



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월15일  
(11) 등록번호 10-1117048  
(24) 등록일자 2012년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)  
C08G 73/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-7011292  
(22) 출원일자(국제) 2003년11월24일  
심사청구일자 2008년11월21일  
(85) 번역문제출일자 2005년06월17일  
(65) 공개번호 10-2005-0085751  
(43) 공개일자 2005년08월29일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/037532  
(87) 국제공개번호 WO 2004/060970  
국제공개일자 2004년07월22일  
(30) 우선권주장  
10/324,270 2002년12월19일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002069161 A\*  
US05879821 A1\*  
US06255449 B1\*  
J. Org. Chem. Vol. 49, pp. 1905-1908.(1984)  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
(72) 발명자  
인바세카란, 마이클  
미국 48640 미시건주 미들랜드 왈텐우즈 코트 2614  
첵, 양  
미국 48603 미시건주 사기나우 와이즈 로드 5915  
아파트 제이-2호  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 장수길

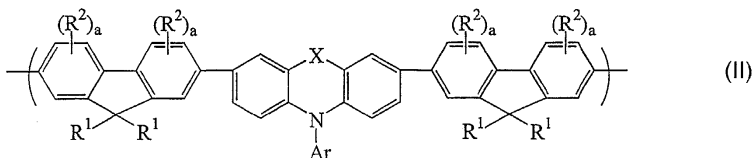
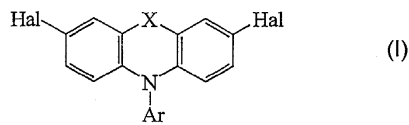
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 정두영

(54) 발명의 명칭 트리시클릭 아릴아민 단량체와 중합체 및 그의 소자

(57) 요약

본 발명은 화학식 (I)의 화합물에 관한 것으로, 여기서 X는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, N-R<sup>3</sup> 또는 Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> (여기서, R<sup>3</sup>은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 아랄킬, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬임)이고; Ar은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴 또는 헤테로아릴기이고; Ar은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴 또는 헤테로아릴이고; Hal은 Br, Cl 또는 I이다. 이 화합물은 화학식 (II)의 반복 유닛을 함유하는 반도체 중합체에 대한 전구체로서 유용하다. 중합체는 전자발광 소자 및 장 효과 트랜지스터에 대한 중간층으로서 유용하다. 플루오렌계 광전자적 중합체의 주쇄에 트리시클릭 아릴아민을 포함시키면 낮은 전압에서의 개선된 전도성, 뿐만 아니라 아크릴 트리아릴아민과 같은 기타 전하 수송기를 갖는 폴리플루오렌에 비해 높은 소자 효율을 제공한다.



(72) 발명자

**게이노르, 스코트**

미국 48640 미시건주 미들랜드 파트리시 레인 4211

**후덕, 미셸, 엘.**

미국 48439 미시건주 그랑 블랑 수멀린 드라이브  
1199

**왕, 춘**

미국 48642 미시건주 미들랜드 이스트 로운 드라이브  
2111 아파트36

**웰쉬, 딘, 엠.**

미국 48642 미시건주 미들랜드 로빈후드 테라스  
3615

**우, 웨이쉬**

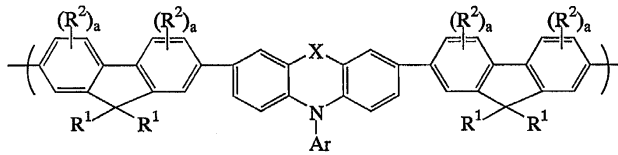
미국 48642 미시건주 미들랜드 타일러 스트리트  
5413

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 I의 반복 유닛을 갖는 골격을 포함하는 중합체.

<화학식 I>



상기 식에서, R<sup>1</sup>은 각각의 경우에서 독립적으로 H, C<sub>1-40</sub>히드로카르빌 또는 C<sub>3-40</sub>히드로카르빌 (S, N, O, P 또는 Si 원자 중 하나 이상을 함유)이거나, 두 R<sup>1</sup>이 플루오렌 상의 9-탄소와 함께 S, N 또는 O 원자 중 하나 이상을 함유하는 C<sub>5-20</sub> 고리 구조를 형성하고;

R<sup>2</sup>는 각각의 경우에서 독립적으로 C<sub>1-20</sub>히드로카르빌, C<sub>1-20</sub>히드로카르빌옥시, 티오에테르, C<sub>1-20</sub>히드로카르빌옥시카르보닐, C<sub>1-20</sub>히드로카르빌카르보닐옥시, 또는 시아노이고;

a는 각각의 경우에서 독립적으로 0 또는 1이고;

X는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, N-R<sup>3</sup>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>이며, 여기서 R<sup>3</sup>은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬이고;

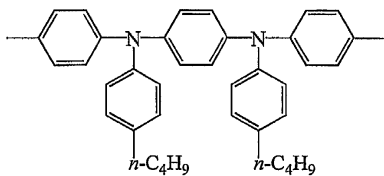
Ar은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴 또는 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>13</sub>의 헤테로아릴기이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, a가 0이고; R<sup>1</sup>이 각각의 경우에서 독립적으로 n-헥실, n-옥틸, n-헥실옥시페닐, 4-에톡시에톡시페닐, 페닐 또는 비페닐이고, X가 S 또는 O이고, Ar이 4-알킬페닐, 4-알콕시페닐 또는 4-아미노페닐인 중합체.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식의 반복 유닛을 추가로 포함하는 중합체.

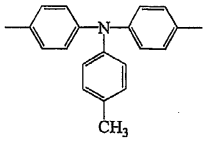


**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 벤조티아디아졸, 디티오벤조티아디아졸, 또는 양자 모두의 반복 유닛을 추가로 포함하는 중합체.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 구조의 트리아릴아민 반복 유닛을 추가로 포함하는 중합체.



**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, Ar이 4-n-부틸페닐, (9,9-디부틸)-2-플루오레닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐 또는 4-디톨릴아미노페닐인 중합체.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항의 중합체, 상기 중합체에 대한 용매, 및 임의로 기타 공액 중합체 중 하나 이상을 포함하는 조성물.

**청구항 8**

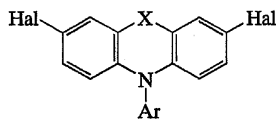
공급 전압하에서 전자발광 소자의 투명한 외부 부분을 통해 투과되는 가시 광선을 방출하도록 애노드와 캐소드의 사이에 배치된 제1항 또는 제2항의 중합체의 필름을 포함하는 전자발광 소자.

**청구항 9**

장 효과 트랜지스터를 위한 반도체 층으로서 제1항 또는 제2항의 중합체를 포함하는 소자.

**청구항 10**

하기 화학식의 화합물.



상기 식에서, X는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, 또는 N-R<sup>3</sup>이며, 여기서 R<sup>3</sup>은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬이고; Ar은 치환된 또는 비치환된, 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>13</sub>의 헤테로아릴, 또는 4-n-부틸페닐, 또는 알콕시페닐 또는 아미노페닐이고; Hal은 Br, Cl 또는 I이다.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 트리시클릭 아릴아민 단량체와 중합체, 그로부터 제조된 조성물, 및 상기 중합체와 조성물의 필름을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 플루오렌계 공액 중합체는 광전자적 성질을 갖는 것으로 알려져 있다. 다수의 보고들, 예를 들어 문헌들 [A. W. Grice; D. D. C. Bradley, M. T. Bernius; M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo; *Appl. Prep. Lett.* 1998, 73, Y. Young and Q. Pei; *J. Appl. Prep.* 81, 3294 (1997)]에 따르면, 플루오렌 단독 중합체로부터는 청색광이 방출되는 것으로 입증되었다.

[0003] 플루오렌 함유 중합체를 개질하여 소자의 효율을 증가시키기 위한 시도가 있었다. 또한, 폴리플루오렌계 소자의 방출에 있어서 바람직하지 못한 적색 이동을 조절하기 위한 시도도 있어왔다.

[0004] WO 01/81294 A1은 전하 수송 트리시클릭 아릴아민으로 말단-캡핑된 플루오렌 중합체를 교시하고 있다. 이 문헌은 하나 이상의 전하 수송 잔기로의 말단-캡핑이 장점을 제공하는 것으로 기재하고 있다. 알려져 있는 장점으로는 폴리플루오렌 중합체 주쇄의 전자적 성질에는 변화가 없는 보다 높은 효율 및 색 안정성이 포함된다. 상기 문헌은 또한, 폴리플루오렌 주쇄 내에 혼입된 화학적 잔기 또는 다른 단량체와의 공중합반응을 포함하는 접근법들이 필연적으로 주쇄의 본질적인 성질을 변화시킨다고 기술하고 있다.

[0005] 미국특허 제5,874,179호 (Kreuder et al)는, 폴리페닐렌비닐렌에 기초한 질소 함유 공단량체와의 광전자적 중합체를 교시하고 있다. 또한, 크루더 (Kreuder)는 플루오렌이 폴리페닐렌비닐렌계 중합체에서 용합된 질소 함유 고리 구조의 일부일 수 있음을 교시하고 있다.

[0006] 미국특허 제5,879,821호 (Hsieh)는 함께 결합되거나 2가 원자 또는 잔기 "G"의 한 쪽 상의 비스 구조에 배열된 2개의 트리시클릭 아릴아민의 반복 유닛을 함유하는 중합체를 교시하고 있다. G는 O, S, N-페닐, 비닐렌, 아세틸렌, p-페닐렌, m-페닐렌, o-페닐렌, 또는 -CH=CH-페닐-CH=CH-일 수 있다.

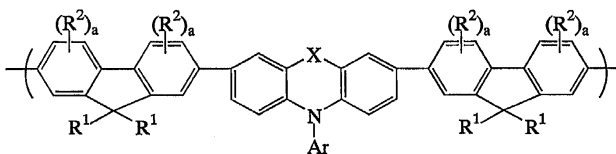
[0007] 우수한 전도성, 개선된 효율을 갖고, 다양한 색의 빛을 방출하며, 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 갖는 광전자적 물질 및 소자에 대한 필요성은 여전히 존재한다.

**발명의 상세한 설명**

[0008] 놀랍게도, 본 발명자들은 플루오렌계 광전자적 중합체의 주쇄 내에 트리시클릭 아릴아민을 포함시키면, 낮은 전압에서 개선된 전도성을 제공할 뿐만 아니라 기타 전하 수송기, 예를 들어 아크릴릭 트리아릴아민을 갖는 폴리플루오렌에 비해 보다 높은 소자 효율을 제공한다는 것을 발견했다.

[0009] 따라서, 첫번째 실시태양에서 본 발명은 하기 화학식 I의 반복 유닛을 포함하는 중합체에 관한 것이다.

**화학식 I**



[0010]

[0011] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 각각의 경우에 독립적으로 H, C<sub>1-40</sub>히드رو카르빌 또는 C<sub>3-40</sub>히드رو카르빌 (S, N, O, P 또는 Si 원자 중 하나 이상을 함유)이거나, 두 R<sup>1</sup>이 플루오렌 상의 9-탄소와 함께 S, N 또는 O 원자 중 하나 이상을 함유하는 C<sub>5-20</sub> 고리 구조를 형성하고;

[0012] R<sup>2</sup>는 각각의 경우에 독립적으로 C<sub>1-20</sub>히드رو카르빌, C<sub>1-20</sub>히드رو카르빌옥시, 티오에테르, C<sub>1-20</sub>히드رو카르빌옥시카르보닐, C<sub>1-20</sub>히드رو카르빌카르보닐옥시, 또는 시아노이고;

[0013] a는 각각의 경우에 독립적으로 0 또는 1이고;

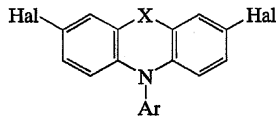
[0014] X는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, N-R<sup>3</sup>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>이며, 여기서 R<sup>3</sup>은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬이다. 바람직하게는, R<sup>3</sup>은 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 아릴기이고, 보다 바람직하게는 R<sup>3</sup>은 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 아랄킬기이다.

[0015] Ar은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴 또는 헤테로아릴기, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, 가장 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>이다.

[0016] 다른 면에서, 본 발명은 공급 전압하에서 필름이 소자의 투명한 외부 부분을 통해 투과되는 가시 광선을 방출하도록 애노드와 캐소드의 사이에 배치된 본 발명의 중합체의 필름을 포함하는 전자발광 소자에 관한 것이다.

[0017] 다른 면에서, 본 발명은 장 효과 트랜지스터를 위한 반도체 층으로서 배치된 본 발명의 중합체를 포함하는 소자에 관한 것이다.

[0018] 다른 면에서, 본 발명은 하기 화학식의 조성물에 관한 것이다.

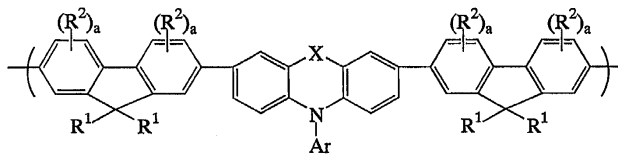


[0019]

[0020] 상기 식에서, X는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, N-R<sup>3</sup> 또는 Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>이며, 여기서 R<sup>3</sup>은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub>-아랄킬, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>24</sub>-알킬이고; Ar은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴 또는 헤테로아릴이고; Hal은 Br, Cl 또는 I이다. 바람직하게는, Hal은 Cl 또는 Br, 보다 바람직하게는 Br이다.

[0021] 바람직한 실시태양에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 반복 유닛을 포함하는 중합체에 관한 것이다.

[0022] <화학식 I>



[0023]

[0024] 상기 식에서, R<sup>1</sup>은 각각의 경우에서 독립적으로 H, C<sub>1-40</sub>히드رو카르빌 또는 C<sub>3-40</sub>히드رو카르빌 (S, N, O, P 또는 Si 중 하나 이상의 헤테로원자를 함유)이다. 다르게는, 두 R<sup>1</sup>이 플루오렌 상의 9-탄소와 함께 S, N 또는 O 중 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있는 C<sub>5-20</sub> 지방족 또는 방향족 고리 구조 또는 C<sub>4-20</sub> 지방족 또는 방향족 고리 구조를 형성할 수 있다. 바람직하게는, R<sup>1</sup>은 C<sub>1-12</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>6-40</sub> 히드رو카르빌옥시아릴 또는 알킬-치환된 아릴, C<sub>4-16</sub> 히드رو카르빌 카르복실레이트 또는 C<sub>9-16</sub> 아릴 트리알킬실록시 잔기이다. 보다 바람직하게는, R<sup>1</sup>은 n-헥실, n-옥틸, n-헥실옥시페닐, 4-에톡시에톡시페닐, 페닐 또는 비페닐이고; 가장 바람직하게는, R<sup>1</sup>은 n-헥실, n-옥틸, n-헥실옥시페닐 또는 4-에톡시에톡시페닐이다.

[0025] 2개의 R<sup>1</sup>이 플루오렌 고리의 9-탄소 원자와 고리 구조를 형성하는 실시태양에서, 형성된 고리 구조는 바람직하게는 S, N 또는 O 중 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 C<sub>5-20</sub> 직선- 또는 분지된-고리 구조, 또는 C<sub>4-20</sub> 직쇄- 또는 분지쇄 고리 구조이고; 더욱 더 바람직하게는 S 또는 O 중 하나 이상을 함유하는 C<sub>5-10</sub> 지방족 또는 방향족 고리, 또는 C<sub>4-10</sub> 지방족 또는 방향족 고리이며; 가장 바람직하게는 산소를 함유하는 C<sub>5-10</sub> 시클로알킬 또는 C<sub>4-10</sub> 시클로알킬이다.

[0026] R<sup>2</sup>는 각각의 경우에서 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 히드رو카르빌, C<sub>1-20</sub> 히드رو카르복실옥시, C<sub>1-20</sub> 티오에테르, C<sub>1-20</sub> 히드로카르빌옥시카르보닐, C<sub>1-20</sub> 히드رو카르빌카르보닐옥시 또는 시아노이다. R<sup>2</sup>는 바람직하게는 C<sub>1-12</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴 또는 알킬-치환된 아릴, C<sub>6-10</sub> 아릴옥시 또는 알킬-치환된 아릴옥시, C<sub>1-12</sub> 알콕시카르보닐, C<sub>6-10</sub> 아릴옥시카르보닐 또는 알킬-치환된 아릴옥시카르보닐, C<sub>1-12</sub> 알콕시, C<sub>1-12</sub> 알킬카르보닐옥시, C<sub>6-10</sub> 아릴카르보닐옥시 또는 알킬-치환된 아릴카르보닐옥시, 시아노 또는 C<sub>1-20</sub> 알킬티오이다.

[0027] "a"는 각각의 경우에서 독립적으로 0 내지 1이다. 바람직하게는, a는 0이다.

[0028] 본원에서 "히드رو카르빌"이라는 용어는 1가 방향족, 지방족 또는 지환족 기, 또는 이들의 임의의 조합을 지칭하기 위해 사용한다.

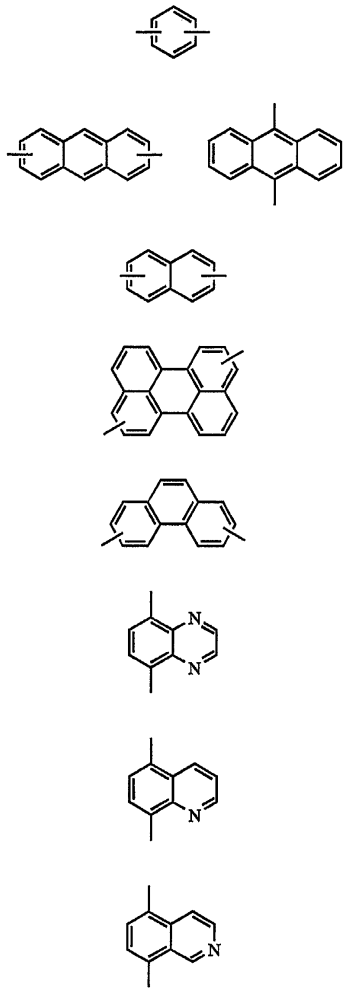
[0029] X는 바람직하게는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, N-R<sup>3</sup>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>이다.

[0030] R<sup>3</sup>은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 아랄킬, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>24</sub> 알킬이다. 바람직하게는, R<sup>3</sup>

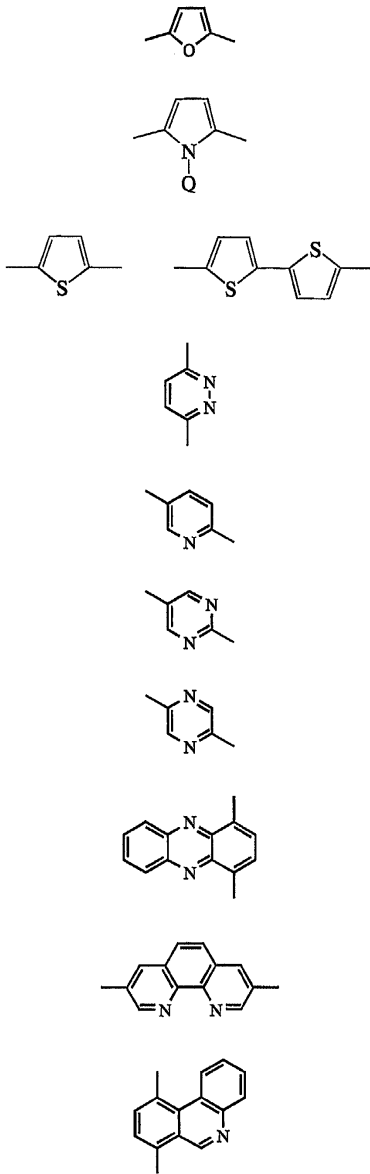
은 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 아릴기이고, 보다 바람직하게는 R<sup>3</sup>은 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>24</sub> 아릴킬기이다.

[0031] Ar은 치환된 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>40</sub> 아릴 또는 헤테로아릴기이다. 적합한 Ar기는 예를 들어 페닐, 알킬화 페닐, 9,9-디알킬-2-플루오레닐, 안트라닐, 페난트릴, 피레닐, 피리디닐, 이소퀴놀리닐, 퀴놀리닐, 트리아지닐, 트리아졸릴, 벤조트리아졸릴 또는 페난트리디닐이 포함된다.

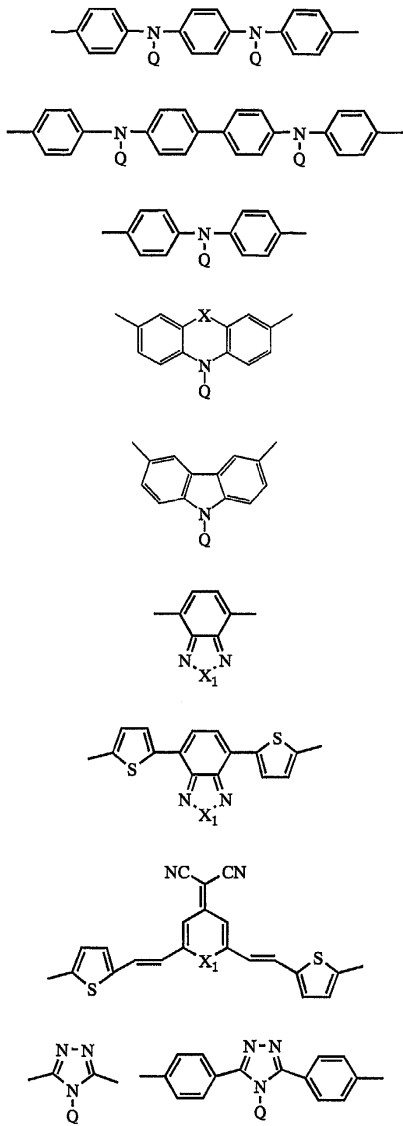
[0032] 바람직한 실시태양에서, 정공 수송 잔기, 전자 수송 잔기, 및(또는) 발광 잔기를 비롯한 추가의 공액 유닛이 존재한다. 추가적인 유닛은 전하 주입, 전하 수송, 전자발광 소자 효율 및 수명 중 하나 이상을 최적화하기 위해 사용된다. 추가의 유닛은 이하를 포함한다.



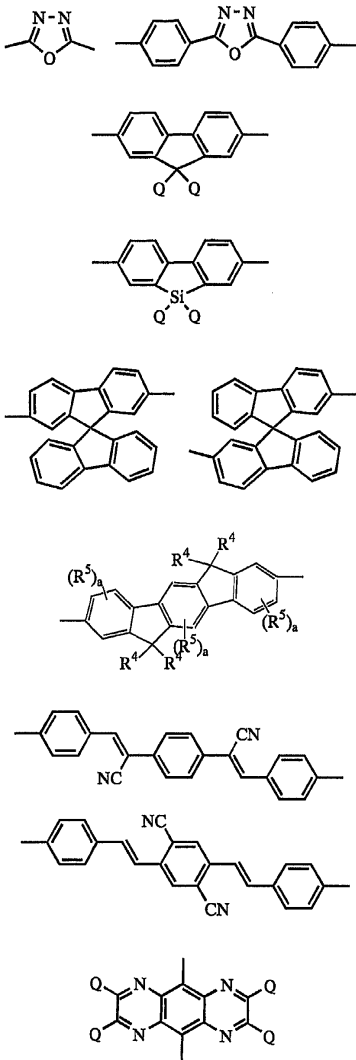
[0033]



[0034]



[0035]



[0036]

[0037]

상기 식에서, 공액 유닛은 각각의 경우에서 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 히드록아르빌, C<sub>1-20</sub> 히드록아르실옥시, C<sub>1-20</sub> 티오에테르, C<sub>1-20</sub> 히드록아르복시카르복실, C<sub>1-20</sub> 히드록아르빌카르보닐옥시, 시아노 또는 플루오로기인 치환기를 포함할 수 있고;

[0038]

X<sub>1</sub>은 0 또는 S이고;

[0039]

Q는 R 또는 Ar이고;

[0040]

R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>이고;

[0041]

R<sup>4</sup>는 각각의 경우에서 독립적으로 H, C<sub>1-40</sub> 히드록아르빌 또는 C<sub>3-40</sub> 히드록아르빌 (S, N, O, P 또는 Si 원자 중 하나 이상을 함유)이거나, 두 R<sup>4</sup>가 이들이 모두 결합된 탄소와 함께 S, N 또는 O 원자 중 하나 이상을 함유할 수 있는 C<sub>5-20</sub> 고리 구조를 형성할 수 있다. R<sup>5</sup>는 독립적으로 C<sub>1-20</sub> 히드록아르빌, C<sub>1-20</sub> 히드록아르빌옥시, C<sub>1-20</sub> 티오에테르, C<sub>1-20</sub> 히드록아르빌옥시카르보닐, C<sub>1-20</sub> 히드록아르빌카르보닐옥시 또는 시아노이다.

[0042]

본 발명의 중합체는 바람직하게는 10,000 달톤 이상, 보다 바람직하게는 20,000 달톤 이상, 더욱 더 바람직하게는 50,000 달톤 이상; 바람직하게는 1,000,000 달톤 이하, 보다 바람직하게는 500,000 달톤 이하, 가장 바람직하게는 400,000 달톤의 중량평균 분자량을 갖는다. 분자량은 내부 기준으로서 폴리스티렌을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정된다.

[0043]

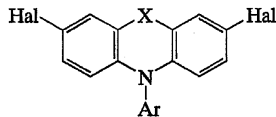
바람직하게는 중합체는 10 이하, 보다 바람직하게는 5 이하, 더욱 더 바람직하게는 4 이하, 가장 바람직하게는

3 이하의 다분산도 (Mw/Mn)를 나타낸다.

[0044] 본 발명의 중합체 및 공중합체 배합물은, 묽은 용액 또는 고체 상태에서 강한 광발광을 나타낸다. 상기 물질을 360-500 나노미터 (nm) 파장의 빛에 노출시킬 경우, 물질은 400-700 nm 파장 범위의 빛을 방출한다. 보다 바람직하게는, 상기 물질은 380-450 nm 파장의 빛을 흡수하고 420-680 nm 파장의 빛을 방출한다.

[0045] 본 발명의 중합체는 방향족 화합물을 제조하기 위한 임의의 공지된 커플링 반응으로 조합될 수 있다. 바람직하게는, 스즈키 (Suzuki) 커플링 반응이 사용된다. 스즈키 반응에서는 이보론화 방향족 잔기 및 이할로겐화 방향족 잔기를 사용하여 방향족 화합물을 커플링시킨다. 반응은 장쇄인 고분자량의 중합체를 생성시킨다. 또한, 첨가 순서를 조절함으로써 불규칙 또는 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[0046] 바람직하게는, 스즈키 반응은 이보론화 플루오렌 단량체 또는 이보론화 치환된 플루오렌 단량체, 및 하기 화학식을 갖는 이할로겐화 공액 단량체로 시작된다.



[0047]

[0048] 상기 식에서, X는 O, S, SO<sub>2</sub>, C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, N-R<sup>3</sup>, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, 바람직하게는 O 또는 S이고; Ar은 상기 정의된 바와 같으며, 바람직하게는 4-알킬페닐, 4-알콕시페닐, 4-아미노페닐이다. 보다 바람직한 Ar은 4-n-부틸페닐, (9,9-디부틸)-2-플루오레닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐, 또는 4-디톨릴아미노페닐이다.

[0049] 임의로, 추가의 이할로겐화 공액 단량체가 사용될 수 있다. 중합체 구조는 플루오렌-공액 단량체, 플루오렌-공액 단량체 등의 구조를 가질 것이다.

[0050] 임의로, 공액 이할로겐화된 잔기, 예를 들어 페닐렌디아민, 치환된 페닐렌디아민, 벤지딘, 치환된 벤지딘, 트리아릴아민, 치환된 트리아릴아민, 벤조티아디아졸, 티오펜, 비스-티오펜-벤조티아디아졸, 디시아노비닐렌피란 또는 티오피란의 이할로겐화 형태를 사용할 수도 있다.

[0051] 스즈키 반응은 미국특허 제5,777,070호에 교시되어 있고, 이는 명시적으로 본원에 참고자료로 포함된다.

[0052] 톨루엔 또는 크실렌은 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 스즈키 반응에 대해 바람직한 용매이다. 물 중의 탄산나트륨이 바람직한 염기이고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐이 바람직한 촉매이며, 상이동 촉매, 바람직하게는 4차 암모늄염이 단시간에 높은 분자량을 달성하기 위해 반응을 가속화하는데 사용된다.

[0053] 질소 원자 상에서 비치환된 트리시클릭 아민은, 알드리치 케미칼 캄파니를 비롯한 다수의 상업적 공급원으로부터 시판되고 있다. 아릴 치환된 트리시클릭 아민은 N-치환된 전구체를 브롬화 또는 요오드화 아릴 또는 치환된 아릴 화합물과 반응시킴으로써 제조된다. 디아릴아민의 브로모아릴 또는 요오도아릴, 또는 치환된 브로모 또는 요오도 아릴에 대한 비율은 1 대 1.2 - 2이다. 물질은 촉매의 존재하에 반응시킨다. 바람직하게는, 촉매는 팔라듐 아세테이트 및 트리-o-톨릴포스핀이다. 바람직하게는, 소듐 tert-부톡사이드가 염기로서 사용될 수 있다. 물질을 80-110°C에서 15시간 동안, 톨루엔 중에서 가열 및 환류한다. 용액은 냉각한다. 트리시클릭 아민은 단리되고, 당업자에게 공지된 브롬화 기술로 추가로 브롬화한다. 가장 바람직한 브롬화제는 용매 (예를 들어 DMF, 메틸렌 클로라이드 등) 중의 N-브로모숙신이미드이다.

[0054] 본 발명의 다른 면은 중합체 배합물에 관한 것이다. 배합물은 하나 이상의 기타 공액 중합체와 배합된 화학식 I, 또는 화학식 I과 화학식 II의 반복 유닛을 함유하는 중합체를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "공액 중합체"는 중첩되는 pi 오비탈의 골격을 갖는 중합체를 의미한다. 본 발명의 배합물에 사용할 수 있는 공액 중합체는, 상기 임의의 공액 중합체의 단독 중합체, 공중합체, 또는 치환된 단독 중합체 및(또는) 공중합체를 비롯한 폴리플루오렌, 폴리(아릴렌비닐렌), 폴리페닐렌, 폴리인덴노플루오렌 및 폴리티오펜을 포함한다.

[0055] 바람직하게는, 중합체 배합물은 화학식 I, 또는 화학식 I과 화학식 II의 유닛을 함유하는 중합체 10% 이상, 그리고 90%의 다른 공액 중합체로 구성된다. 바람직하게는, 공액 중합체의 밴드 갭은 화학식 I, 또는 화학식 I과 화학식 II의 유닛을 포함하는 중합체의 밴드 갭보다 좁다. 가장 바람직한 중합체 배합물은 높은 광발광 및 전자발광 효율을 갖는다. 기타의 첨가제, 예를 들어 점도 개질제, 항산화제, 및 코팅 개선제를 임의로 첨가할 수 있다. 또한, 유사한 조성이지만 분자량이 상이한 낮은 다분산도의 중합체 둘 이상의 배합물도 제제화될 수 있다.

- [0056] 본 발명의 다른 면은 본 발명의 중합체로 형성된 필름이다. 이러한 필름은 중합성 발광 다이오드, 광기전력 전지 및 장 효과 트랜지스터에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 필름은 방출층 또는 전하 운반체 수송층으로서 사용된다. 필름은 전자 소자에 대한 보호 코팅으로서, 그리고 형광 코팅으로서도 사용될 수 있다. 필름 또는 코팅의 두께는 용도에 따라 좌우된다.
- [0057] 통상적으로, 상기 두께는 0.005 내지 200 마이크로일 수 있다. 코팅이 형광 코팅으로서 사용되는 경우, 코팅 또는 필름 두께는 50 내지 200 마이크로일 수 있다. 코팅이 전자적 보호층으로서 사용되는 경우, 코팅의 두께는 5 내지 20 마이크로일 수 있다. 코팅이 중합성 발광 다이오드에서 사용되는 경우, 형성된 층의 두께는 0.005 내지 0.2 마이크로일 수 있다. 본 발명의 중합체는 우수한 편광 및 무결점 필름을 형성한다.
- [0058] 필름은 중합체 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 본 발명의 다른 실시태양의 중합체 조성물을 코팅함으로써 용이하게 형성된다. 바람직한 용매는 지방족 탄화수소, 염소화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤, 에테르, 및 이들의 혼합물이다. 사용될 수 있는 추가적인 용매는 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,2,3,4-테트라메틸 벤젠, 펜틸벤젠, 메시틸렌, 쿠멘, 시멘, 시클로헥실벤젠, 디에틸벤젠, 테트라린, 데칼린, 2,6-루티딘, 2-플루오로-*m*-크실렌, 3-플루오로-*o*-크실렌, 2-클로로벤조트리플루오라이드, 디메틸포름아미드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2-플루오로아니솔, 아니솔, 2,3-디메틸피라진, 4-플루오로아니솔, 3-플루오로아니솔, 3-트리플루오로-메틸아니솔, 2-메틸아니솔, 페넨톨, 4-메틸아니솔, 3-메틸아니솔, 4-플루오로-3-메틸아니솔, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로베라트릴, 2,6-디메틸아니솔, 3-플루오로벤조니트릴, 2,5-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 벤조니트릴, 3,5-디메틸아니솔, *N,N*-디메틸아닐린, 에틸 벤조에이트, 1-플루오로-3,5-디메톡시벤젠, 1-메틸나프탈렌, *N*-메틸피롤리딘, 3-플루오로벤조트리플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 디오산, 트리플루오로메톡시벤젠, 4-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로톨루엔, 4-이소프로필비페닐, 페닐 에테르, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-디플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로벤젠, 3-클로로플루오로벤젠, 1-클로로-2,5-디플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 클로로벤젠, *o*-디클로로벤젠, 2-클로로플루오로벤젠, *p*-크실렌, *m*-크실렌, *o*-크실렌, 또는 *o*-, *m*- 및 *p*-이성질체의 혼합물을 포함한다. 상기 용매는 상대적으로 낮은 극성을 갖는 것이 바람직하다. 높은 보일러 및 용매 혼합물이 잉크 분사에 보다 더 좋지만, 스펀 코팅에는 크실렌 및 톨루엔이 가장 좋다. 바람직하게는, 용액은 화학식 I의 반복 유닛 및(또는) 화학식 II의 반복 유닛 및 화학식 III의 반복 유닛을 포함하는 1 내지 5%의 중합체를 함유한다.
- [0059] 필름은 스펀-코팅, 스프레이-코팅, 침지-코팅, 롤-코팅, 오프셋 인쇄, 잉크 젯 인쇄, 스크린 인쇄, 스탬프-코팅 또는 닥터블레이딩을 비롯한 당 분야에 잘 알려진 방법들로 제조될 수 있다.
- [0060] 바람직한 실시태양에서, 본 발명은 용매 중의 본 발명의 중합체 또는 중합체 배합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 사용될 수 있는 용매는 크실렌, 톨루엔, 또는 크실렌의 *o*, *m* 및 *p*-이성질체의 혼합물, 메시틸렌, 디에틸벤젠, 에틸벤젠 또는 벤젠 유도체 또는 보다 높은 치환 수준의 벤젠 유도체를 포함한다. 바람직하게는, 용액은 0.1 내지 10 중량%의 조성물을 함유한다. 얇은 코팅을 위해서는, 조성물이 0.5 내지 5.0 중량%의 조성물을 함유하는 것이 바람직하다. 조성물은 목적하는 방법에 의해 적절한 기판에 적용되고, 용매는 증발된다. 잔류 용매는 진공, 열에 의해 및(또는) 질소와 같은 불활성 기체로 스위핑함으로써 제거될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 중합체는 광발광 이외에 강한 전자발광을 나타냈다. 따라서, 본 발명의 다른 면은 본 발명의 중합체를 포함하는 필름을 갖는 유기 전자발광 (EL) 소자에 관한 것이다. 본 발명의 중합체에 기초한 EL 소자는, 전자발광 중합체 필름이 트리시클릭 아민을 포함하는 반복 유닛을 함유하지 않는 소자에 비해 개선된 효율을 나타낸다. 바람직하게는, 본 발명의 EL 소자는 바람직하게는 20 볼트 이하, 바람직하게는 10 볼트 이하, 가장 바람직하게는 6 볼트 이하의 공급 전압을 가했을 때 광을 방출한다.
- [0062] 유기 EL 소자는 통상적으로, 애노드와 캐소드 사이에 샌드위치된 유기 필름으로 구성된다. 소자에 양의 (positive) 바이어스를 가한 경우 정공이 애노드로부터 유기 필름 내로 주입되고, 전자는 캐소드로부터 유기 필름 내로 주입된다. 정공 및 전자의 조합은, 광자를 방출하여 바닥 상태로 복사성 붕괴되는 엑시톤 (exciton)을 발생시킬 수 있다.
- [0063] 실제로, 애노드는 그의 전도성 및 투명도를 위해 주석 및 인듐의 혼합 산화물이다. 유기 필름에 의해 방출되는 광이 흡수될 수 있도록 하기 위해 혼합 산화물 (ITO)은 투명 기판, 예를 들어 유리 또는 플라스틱 상에 증착된다. 유기 필름은 각각 상이한 기능을 갖도록 지정된 수 개의 개별적인 층의 복합물일 수 있다. 정공은 애노드로부터 주입되기 때문에, 애노드 옆의 층은 정공을 수송하는 기능성을 가져야 한다. 이와 마찬가지로, 캐소드

옆의 층은 전자를 수송하는 기능을 가져야 한다. 다수의 경우, 전자 또는 정공 수송층은 방출층으로서도 작용할 수 있다. 일부 경우에는, 단일층이 정공 및 전자의 수송과 광 방출이 결합된 기능을 수행할 수 있다.

- [0064] 금속 캐소드는 열 증발 또는 스퍼터링에 의해 증착될 수 있다. 캐소드의 두께는 1 nm 내지 10.00 nm일 수 있다. 바람직한 금속은 칼슘, 마그네슘, 인듐, 알루미늄 및 바륨이다. 알칼리 또는 알칼리 금속 할라이드, 예를 들어 LiF, NaF, CsF 또는 RbF의 박층 (1-10 nm)은 발광 중합체와 캐소드, 칼슘, 바륨 또는 마그네슘 간에서 완충층으로 사용될 수 있다. 상기 금속의 합금도 사용될 수 있다. 1 내지 5%의 리튬을 함유하는 알루미늄 합금 및 80% 이상의 마그네슘을 함유하는 마그네슘 합금이 바람직하다.
- [0065] 바람직한 실시태양에서, 전자발광 소자는 하나 이상의 정공 주입 중합체 필름 (예를 들어, PEDOT 필름) 및 본 발명의 조성물을 포함하는 발광 중합체 필름을 포함하고, 상기 필름은 애노드 물질과 캐소드 물질의 사이에 배열되어 공급 전압하에서 정공이 정공-주입 중합체 필름에 의해 애노드 물질로부터 발광 중합체로 주입되며, 소자가 순방향으로 바이어스되었을 때 전자가 캐소드 물질로부터 발광 중합체 필름으로 주입됨으로써, 발광층으로부터 광이 방출된다. 다른 바람직한 실시태양에서, 정공-수송 중합체 층은 애노드에 가장 근접한 층이 가장 낮은 산화 전위를 갖고, 인접 층이 점진적으로 보다 높은 산화 전위를 갖도록 배열된다. 이러한 방법으로, 단위 전압 당 상대적으로 높은 광 출력을 갖는 전자발광 소자를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 다른 실시태양은 단일층 필름 또는 다층 필름으로서 제공되는 본 발명의 중합체를 하나 이상 포함하고, 조합된 두께가 10 nm 내지 1000 nm의 범위, 바람직하게는 25 nm 내지 500 nm의 범위, 가장 바람직하게는 50 nm 내지 300 nm의 범위인 광전지에 관한 것이다. 둘 이상의 중합체가 사용되는 경우, 이들은 상이한 층으로 개별적으로 증착되거나 소정의 중합체 배합물을 함유하는 용액으로부터 한 층으로 증착될 수 있다.
- [0067] "광전지"는 입사광 에너지를 전기 에너지로 전환할 수 있는 광전자 소자 군을 의미한다. 예시적인 광전지는 광기전력 소자, 태양 전지, 광다이오드 및 광검출기이다. 광전지는 통상적으로, 투명 기관 상에 증착된 투명 또는 반투명의 제1 전극을 포함한다. 그 다음, 중합체 필름이 제1 전극 상에 형성되며, 이는 그 다음에 제2 전극으로 코팅된다. 기관 및 제1 전극을 통과해 투과된 입사광은 중합체 필름에 의해 엑시톤으로 전환되고, 이는 적절한 환경하에서 전자 및 정공으로 해리되어 전류를 생성할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 다른 실시태양은 반도체 중합체로서 작용하는 본 발명의 하나 이상의 중합체를 포함하는, 금속-절연체-반도체 장 효과 트랜지스터에 관한 것이다. 장 효과 트랜지스터는 5개의 요소를 포함한다. 제1 요소는 절연체 층이다. 절연체 층은 제1 면 및 제2 면을 갖는 전기적 절연체이다. 제2 요소는 게이트이다. 게이트는 전기적 전도체이다. 게이트는 절연체 층의 제1 면에 인접하여 배치된다.
- [0069] 제3 요소는 반도체 층이다. 반도체 층은 트리시클릭 아릴아민에 결합된 다음 플루오렌 또는 치환된 플루오렌에 결합되고, 그 다음 공액 잔기에 결합되는 플루오렌 또는 치환된 플루오렌의 반복 유닛을 포함하는 중합체를 포함한다. 반도체 층은 제1 면, 제2 면, 제1 말단 및 제2 말단, 절연체 층의 제2 면에 인접한 반도체 층의 제2 면을 갖는다. 중합체는 절연체 상에 증착되는데, 여기서 중합체는 단층 필름 또는 다층 필름으로서 제공되며, 그 결합 두께는 10 nm 내지 1000 nm의 범위, 바람직하게는 25 nm 내지 500 nm의 범위, 가장 바람직하게는 50 nm 내지 300 nm의 범위이다.
- [0070] 장 효과 트랜지스터의 제4 요소는 공급원 (source)이다. 공급원은 전기적 전도체이다. 공급원은 반도체 층의 제1 말단과 전기적으로 접촉되어 있다. 제5 요소는 배출구 (drain)이다. 배출구는 전기적 전도체이다. 배출구는 반도체 층의 제2 말단과 전기적으로 접촉되어 있다. 게이트에 음전압 바이어스를 가하면, 공급원으로부터 배출구에 연결하는 반도체 층에 정공 전도 채널이 형성된다. 게이트에 양의 바이어스를 가하면, 반도체 층에 전자-전도 채널이 형성된다.
- [0071] 전자발광 소자에서와 같이, 반도체 층을 포함하는 중합체 필름은 용매계 처리 기술, 예를 들어 스핀-코팅, 롤러-코팅, 침지-코팅, 스프레이-코팅 및 닥터-블레이딩 및 잉크젯 인쇄로 형성될 수 있다. 둘 이상의 중합체가 사용되는 경우, 이들은 상이한 층으로서 개별적으로 증착되거나 소정의 중합체 배합물을 함유하는 용액으로부터 한 층으로 증착될 수 있다.
- [0072] 두 전극 (공급원 및 배출구)은 절연체의 반대 표면 상의 제3 전극 (게이트) 및 반도체 중합체에 결합된다. 단일 반도체 중합체가 정공을 수송한다면 (즉, 대부분의 운반체가 양의 정공임), 게이트 전극에 DC 음전압을 가하여 중합체-절연체 계면 근처에 정공이 축적되도록 유도하여 전도 채널을 생성하고, 이를 통해 공급원과 배출구 간에 전류가 흐를 수 있다. 트랜지스터는 "온" 상태이다. 게이트 전압을 역으로 하면, 축적 지대에서 정공의 고갈 및 정전이 유도된다. 트랜지스터는 "오프" 상태이다.

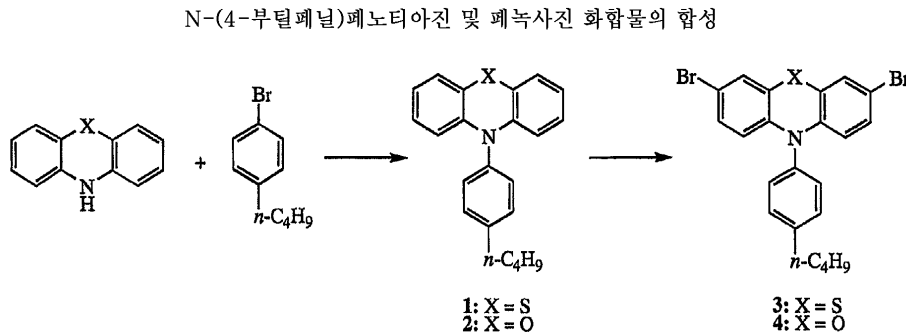
실시예

[0073] 하기 실시예는 단지 예시 목적으로 포함되며 청구범위의 영역을 한정하지 않는다.

[0074] 실시예 1

[0075] 디브로모트리시클릭 아릴아민의 합성

반응식 1



a) Pd(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 트리-*o*-톨릴포스핀, *t*-BuONa<sup>+</sup>, 톨루엔, 환류  
 b) N-브로모숙신이미드, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C-r.t.

[0076]

[0077] N-(4-*n*-부틸페닐)페노티아진 (1: X=S)

[0078] 탑정 교반기, 환류 응축기 및 질소 라인을 장착한 2 L의 3구 둥근바닥 플라스크에, 0.948 g (4.216 mmol)의 팔라듐 아세테이트 및 2.647 g (8.746 mmol)의 트리-*o*-톨릴포스핀 및 50 ml의 톨루엔을 채웠다. 오렌지-적색 용액이 형성될 때까지 혼합물을 상온에서 20분 동안 교반했다. 이 때, 페노티아진 (19.93 g, 100 mmol), 1-브로모-4-부틸 벤젠 (23.6 g, 110 mmol) 및 소듐 *t*-부톡사이드 (10.71 g, 100 mmol)를 1000 mL의 톨루엔과 함께 첨가했다. 반응물을 오일조에 넣고 15시간 동안 가열 환류했다. 모든 출발 물질이 사라졌음을 HPLC로 증명하기 위해 시료를 채취했다. 체류 시간 8.6분에서 주요 피크가 나타났다. 용액을 냉각했다. 15 mL의 농축 HCl을 첨가했다. 용액을 추가로 1시간 동안 교반했다. 그리고, 중성 알루미늄나 킬럼 (750 g)으로 용액을 통과시켰다. 킬럼을 톨루엔으로 세정했다. 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거하여 황색 고체를 얻었다. 고체를 톨루엔/MeOH로부터 재결정화했다. 19.6 g의 백색 고체를 99% 순도로 얻었다. 수율은 60.6%였다.

[0079]

<sup>1</sup>H NMR (DMSO) δ 0.92 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 2.73 (t, 2H), 6.13 (d, 2H), 6.87(m, 4H), 7.05 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.47 (d, 2H).

[0080] N-(4-*n*-부틸페닐)페녹사진 (2: X=O)

[0081] 이 화합물은 실질적으로 1의 제조에 대한 상기 방법에 따라 제조했다. 조생성물을 톨루엔/MeOH로부터 재결정화하여, 8.1 g의 광택이 나는 백색 고체를 ~100% 순도로 수득했다. 수율은 51.24%였다.

[0082] 3,7-디브로모-N-(4-*n*-부틸페닐)페노티아진 (3: X=S)

[0083] 탑정 교반기, 환류 응축기 및 질소 라인을 장착한 500 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 1 (9.1 g, 27.5 mmol) 및 140 mL의 메틸렌 클로라이드를 채웠다. 용액을 얼음조에 보관했다. 교반하고 있는 혼합물에, 20 mL의 디메틸 포름아미드 ("DMF") 중의 N-브로모숙신이미드 (10.26 g, 57.0 mmol) 용액을 10분 주기에 걸쳐 주사기로 적가했다. 반응 혼합물을 실온으로 만들고 2시간 동안 교반했다. HPLC로 모든 출발 물질 (8.6분)이 사라진 것으로 나타났을 때 시료를 채취했고, 체류 시간 10.3분에서 주요 피크가 나타났다. 반응 혼합물을 2 N의 HCl 200 mL로 3회 세척한 다음, 물 층이 중성으로 될 때까지 200 mL의 물로 2회 세척했다. 유기 부분을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 여과 제거한 다음, 용액을 중성 알루미늄나 킬럼에 통과시켰다. 킬럼을 톨루엔으로 세정했다. 용매를 회전 증발기로 제거하여 96.7% 순도의 연황색 고체를 얻었다. 헥산으로부터 3회 재결정화한 후 5.6 g (41.2%)의 최종 생성물을 99.5% 순도로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO): δ 0.95 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 2.75 (t, 2H), 5.97 (d, 2H), 7.08 (dd, 2H), 7.26 (m 4H), 7.48 (d, 2H).

[0084]

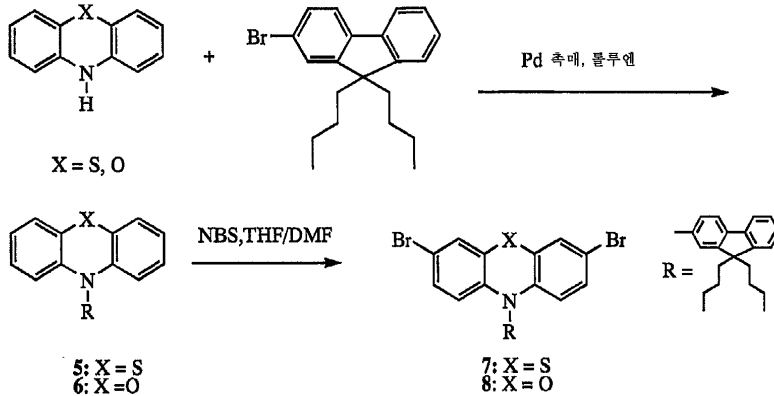
[0085] 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)페녹사진 (4: X=O)

[0086] 이 화합물은 실질적으로 3의 제조 방법에 따라 제조했다. 조생성물을 톨루엔/메탄올로부터 재결정화하고, 5.1 g의 광택이 나는 백색 고체를 99.8% 순도로 얻었다. 수율은 85%였다.

[0087] 실시예 2

반응식 2

펜던트기로서 플루오렌 유닛을 갖는 페노티아진 및 페녹사진 화합물의 합성



[0088]

[0089] N-(9,9-디-n-부틸플루오렌)페노티아진 (5: X=S)

[0090] 팔라듐 아세테이트 (180 mg, 0.81 mmol), 트리-o-톨릴포스핀 (530 mg, 1.74 mmol) 및 톨루엔 (12 mL)의 혼합물을, 균일한 황색 용액이 형성될 때까지 상온에서 30분 동안 교반했다. 반응 혼합물을 질소로 덮었다. 페노티아진 (3.99 g, 20 mmol), 2-브로모-9,9-디부틸플루오렌 (7.85 g, 22 mmol), 소듐 tert-부톡사이드 (2.88 g, 30 mmol) 및 추가의 톨루엔 (175 mL)을 이 혼합물에 첨가했다. 반응 용기를 오일조에 넣고 밤새 가열 환류했다. HPLC 결과 반응은 완료되지 않은 것으로 나타났다. 추가로 800 mg의 2-브로모-9,9-디부틸플루오렌을 반응 플라스크에 첨가했다. 혼합물을 추가로 6시간 동안 환류했다. 그 다음, 혼합물을 상온으로 냉각하여 염산 (10 mL)으로 처리하고, 중성 알루미나 컬럼 (브록만 액티비티 I (Brockman Activity I))에 통과시켜 톨루엔으로 용리했다. 감압하 회전 증발기 상에서 용매를 제거했다. 조생성물을 톨루엔/에탄올로부터 재결정화했다. 최종적으로 4.75 g (50%)의 생성물을 수득했다. HPLC 분석 결과 생성물은 98% 순도였다.

[0091]

[0092] N-(9,9-디-n-부틸플루오렌)페녹사진 (6: X=O)

[0093] 이 화합물은 실질적으로 5의 합성 방법에 따라 제조했다. 페노티아진 대신 페녹사진을 사용했다. 14.9 g (64%)의 생성물 6을 얻었다. HPLC 분석 결과 생성물은 98% 순도였다. NMR은 구조와 일치했다.

<sup>1</sup>H NMR (THF) δ 8.00 (d, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.5-7.3 (m, 5H), 6.62 (m, 6H), 6.00 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.10 (m, 4H), 0.69 (m, 10H).

[0094]

[0095] 3,7-디브로모-N-(9,9-디-n-부틸플루오렌)페노티아진 (7: X=S)

[0096] 4.28 g (9 mmol)의 5, 40 mL의 DMF 및 40 mL의 테트라히드로푸란 ("THF")을 교반 바가 설치된 500 mL 플라스크에 채웠다. 혼합물을 질소로 커버했다. 이 혼합물에, 10 mL DMF 중의 3.20 g (18 mmol)의 NBS를 0°C에서 천천히 첨가했다. 혼합물을 실온으로 가온하고 6시간 동안 교반했다. 200 mL의 H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1)를 반응 혼합물에 첨가했다. 백색 고체를 침전시켰다. 결과 혼합물을 여과했다. 고체를 뜨거운 이소-프로판올 및 CH<sub>3</sub>CN으로 세

척했다. 조생성물을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 으로부터 2회 재결정화했다. 2 g (35%)의 생성물을 연황색 고체로서 수득했다. HPLC 분석 결과 생성물은 99% 순도였다.

<sup>1</sup>H NMR

(THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.5-7.3 (m, 6H), 7.18 (m, 2H), 6.74 (m, 2H), 6.10 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69 (m, 10H).

3,7-디브로모-N-(9,9-디-n-부틸플루오렌)페녹사진 (8:X=O)

이 화합물은 실질적으로 7에 대해 기술한 방법에 따라 제조했다. 페노티아진 대신 페녹사진을 사용했다. 12.2 g (66%)의 생성물을 수득했다. HPLC 분석 결과 생성물은 99% 순도였다. NMR 및 질량 분광법 측정 결과는 구조와 일치했다.

<sup>1</sup>H NMR (THF) δ 8.02 (d, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.5-

7.3 (m, 6H), 6.88 (m, 1H), 6.75 (m, 2H), 5.90 (d, 2H), 2.06 (m, 4H), 1.12 (m, 4H), 0.69 (m, 10H).

실시예 3

청색광 방출 중합체 1의 제조

2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디핵실플루오렌 (3.554 g, 7.4857 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디핵실플루오렌 (3.074 g, 6.2381 mmol), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)페노티아진 (0.193 g, 0.3669 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디비페닐플루오렌 (0.231 g, 0.3669 mmol) 및 N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-n-부틸페닐)페닐렌디아민 (0.253 g, 0.3669 mmol), אליקוא트 336<sup>®</sup> (Aliquat 336<sup>®</sup>) 상이동 시약 (1.21 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (10.9 mg), 및 50 mL의 톨루엔을 교반축, 유리 마개 및 환류 응축기가 설치된 250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가했다. 고체를 톨루엔에 용해시킨 다음, 2 M의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액 15.5 mL를 첨가했다. 혼합물의 총 부피는 65.5 mL였다. 전체 시스템을 환류 응축기를 통해 질소 라인에 연결시켜, 반응 지속 동안 질소의 동적 블랭킷(blanket)으로 용액 위를 덮었다. 모든 고체는 4시간 5분 안에 용액으로 용해되었다. 중합반응은 100°C에서 5시간 25분이 소요되었다. 중합반응 후 0.202 g의 페닐 보론산을 첨가한 다음, 20 mL의 톨루엔을 첨가하여 반응을 캡핑했다. 밤새 100°C에서 교반한 후 반응 용기를 84°C로 냉각하고, 3 g의 디에틸디티오카르바미드 나트륨염 삼수화물을 중합체 용액에 직접 첨가한 다음 30 mL의 물을 첨가했다. 반응물을 5시간 동안 교반한 다음, 오일조 밖으로 꺼내 냉각했다. 중합체 용액을 2 L의 분리 깔대기로 옮겨 15분 동안 그대로 방치했다. 물 층이 중합체 용액으로부터 분리된 후, 중합체 용액을 2%의 아세트산 (100 mL)으로 2회, 물 (100 mL)로 2회 세척했다. 그 다음, 중합체 용액을 셀라이트 컬럼, 실리카겔, 염기성 알루미늄, 및 셀라이트에 통과시켰다. 컬럼을 따뜻한 톨루엔 (2X 부피의 중합체 용액)으로 용리했다. 단리된 중합체를 55°C 진공 오븐에 넣어 밤새 건조시켰다. 조중합체를 톨루엔 (3% wt/vol 용액)에 재용해하고 과량의 메탄올로부터 재침전시켰다. 중합체를 여과 수집하고 55°C 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 수집된 총 중합체는 다음과 같았다: 3.95g;  $n_{\text{inh}} = 2.07 \text{ dL/g}$  (THF, 25°C, 0.5 g/dL); Mw: 234,723; PDI (다분산도 지수): 3.182.

청색광 방출 중합체 2의 제조

9,9-디핵실플루오렌-2,7-보론산 에틸렌 글리콜 에스테르 (~99.9%, 3.518 g, 7.408 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디핵실플루오렌 (~99.9%, 3.043 g, 6.174 mmol), N,N'-비스(4-n-부틸벤젠)-N,N'-비스(4-브로모페닐)-1,4-페닐렌디아민 (~98.8%, 0.251 g, 0.363 mmol), 3,7-디브로모-N-(9,9-디-n-부틸플루오렌)페노티아진 (~99%, 0.233 g, 0.363 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디비페닐플루오렌 (~100%, 0.228 g, 0.363 mmol), 톨루엔 (50 mL), אליקוא트 336 상이동 시약 (1.07 g, 2.600 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (7.6 mg, 0.007 mmol), 및 2 M의 탄산나트륨 수용액 (15 mL)을 탭정 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL의 3구 플라스크에 넣었다. 계를 질소 퍼지했다. 혼합물을 밤새 부드럽게 환류했다. 중합반응 마지막에는 점성 혼합물이 관찰되었다. 중합반응을 종결시키기 위해, 0.2 g의 벤젠 보론산 (2 mL의 THF에 용해) 및 50 mL의 톨루엔을 첨가하고 반응을 8시간 더 지속시켰다. 냉각 후, 혼합물을 톨루엔으로 희석하고 분리 깔대기로 옮겼다. 수성상을 제거하고 유기상을 물로 세척했다. 그 다음, 톨루엔 층을 500 mL의 3구 플라스크로 옮기고, 소듐 디에틸디티오카르바메이트 삼수화물 수용액 (DDC, 30 물 중의 3 g)을 첨가했다. 혼합물을 ~88°C에서 밤새 교반했다. 수성층을 제거했다. 유기상을 2% AcOH 및 물로 세척한 다음 셀라이트 컬럼, 실리카겔 및 염기성 알루미늄에 통과시키고 톨루엔으로 용리했

다. 용리액을 회전 증발기로 농축했다. 메탄올/물로부터 중합체를 먼저 침전시키고 진공하 45℃에서 건조시켰다. 조중합체를 가열하면서 톨루엔에 재용해한 다음, 메탄올로부터 침전시켰다. 중합체를 여과하고 메탄올로 세척했다. 진공하 45℃에서 밤새 건조시킨 후 3.8 g (76%)의 중합체를 수득했다:  $\eta_{inh} = 2.93$  dL/g (THF, 25℃, 0.5 g/dL).

[0106] **청색광 방출 중합체 3의 제조**

[0107] 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-보론산 에틸렌 글리콜 에스테르 (3.089 g, 5.8186 mmol), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)페녹사진 (0.545 g, 4.6088 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디(4-헥실옥시페닐)플루오렌 (3.134 g, 4.6088 mmol) 및 엘리카트 336 (1.14 g, 2.0619 mmol) 및 35 mL의 톨루엔을 교반축, 유리 마개 및 환류 응축기가 장착된 250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 첨가했다. 고체를 톨루엔에 용해시키고 2 M의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 14 mL를 첨가했다. 그 다음, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (6.9 mg, 0.0056 mmol)을 첨가하고 15 mL의 톨루엔으로 세정했다. 그 다음, 전체 시스템을 환류 응축기를 통해 질소 라인에 연결시켜, 반응 지속 동안 질소의 동적 블랭킷(blanket)으로 용액 위를 덮었다. 교반하면서 반응을 개시했다. 굵은 막대로 인해 교반은 부드럽지 못했고, 고체가 플라스크 상의 전체에 튀었다. 교반 막대를 교체했다. 고체 중 일부를 아래로 누르고 110℃에서 640 RPM으로 교반했다. 4시간 50분 후, 일부 고체를 용액 아래로 환류했다. 약수저를 사용하여 일부 고체를 더 아래로 밀었다. 그 다음, 35 mg의 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-보론산 에틸렌 글리콜 에스테르 및 2 mg의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 및 10 mL의 톨루엔을 첨가했다. 혼합물을 700 RPM, 110℃에서 교반했다. 30분 후, 반응물은 겔처럼 되었다. 0.52 g의 브로모벤젠을 첨가한 다음 25 mL의 톨루엔 및 40 mL의 THF를 첨가하여 중합반응을 캡핑했다. 색이 갈색에서 청색으로 변했다. 그 다음, 반응물을 340 RPM, 110℃에서, 그 다음 밤새 교반했다. 다음날 아침, 반응을 GPC로 샘플링했다. Mw는 560,000이었다. 반응을 0.58 g의 페닐 보론산으로 캡핑한 후, 20 mL의 테트라히드로푸란으로 캡핑했다. 그 다음, 반응물을 300 RPM에서 교반했다. 105℃에서 14시간 교반한 후 반응 용기를 84℃로 냉각하고, 5 g의 디에틸디티오카르바산 나트륨염 삼수화물을 중합체에 직접 첨가했다. 그리고, 40 mL의 물을 첨가했다. 반응을 밤새 교반했다. 100 mL의 톨루엔을 첨가한 후, 반응을 오일조에서 꺼내 냉각했다 (전체 유기물 부피는 200 mL였다). 중합체 용액을 2 L의 분리 깔대기로 옮긴 다음, 15분 동안 그대로 두었다. 물 층이 중합체 용액으로부터 분리된 후, 중합체 용액을 2% 아세트산 (4 X 250 mL), 물 (4 x 250 mL)로 세척한 다음 2.5 L의 메탄올 내로 침전시켰다. 섬유양 중합체를 여과하여 밤새 건조시켰다. 중합체를 150 mL의 톨루엔에 용해한 다음, 염기성 산화 알루미늄 (3 인치)-실리카겔 (3 인치) 컬럼에 통과시켰다 (컬럼은 사용하기 전에 1 L의 톨루엔으로 세정했다.). 컬럼을 1.5 L의 톨루엔으로 세정했다. 중합체 침전물을 수집하고 60℃에서 1시간 동안 회전 증발기 상에서 건조시켰다. 그 다음, 150 mL의 톨루엔으로 재용해하고 2.5 L의 메탄올 내로 3회 침전시켰다. 섬유양 중합체를 55℃ 오븐에서 밤새 건조시켰다. 수집된 총 중합체는 다음과 같았다: 4.3 g;  $\eta_{inh} = 2.52$  dL/g (THF, 25℃, 0.5 g/dL); Mw: 669,000; PDI (다분산도 지수): 3.40

[0108] **청색광 방출 중합체 4의 제조**

[0109] 질소 라인에 연결된 환류 응축기 및 탐정 교반기가 장착된 500 mL의 3구 둥근바닥 플라스크를 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디헥실플루오렌 (6.037 g, 12.73 mmol, 2 mol% 과량), 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌 (4.914 g, 9.98 mmol), POZ (0.591 g, 1.25 mmol), 1,4-디브로모-2,5-디플루오로벤젠 (0.339 g, 1.25 mmol), 엘리카트 336 상-이동 시약 (1.5 g) 및 톨루엔 (125 mL)으로 채웠다. 균일한 용액이 관찰될 때까지 혼합물을 교반했다. 이 용액에 수성 탄산나트륨 (2 M, 30 mL)을 첨가하고, 계를 교반하여 질소로 10분 동안 퍼지했다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (14.7 mg, 0.1 mol%)을 첨가하여 반응물을 교반하고, 95℃ 오일조에서 6시간 동안 가열하여 점성이 매우 강한 황색 혼합물을 얻었다. 혼합물을 100 mL의 톨루엔으로 희석하고, 15 mL의 THF에 용해된 1.0 g의 페닐 보론산을 첨가하여 혼합물을 밤새 교반했다. 혼합물을 250 mL의 톨루엔으로 희석하고, 1 L 플라스크로 옮겨 80℃에서 24시간 동안 디에틸디티오카르바산 나트륨염 삼수화물 (15 g/300 mL) 수용액과 교반했다. 수성층을 분리하고, 톨루엔 층을 뜨거운 물은 아세트산 (2%, 3 x 300 mL) 및 따뜻한 물 (1 x 300 mL)로 세척했다. 중합체를 메탄올 (3.0 L)로부터 침전시키고, 여과 수집하여 메탄올로 세척했다. 생성물을 2 L 둥근바닥 플라스크로 옮기고, 잔류 메탄올을 회전 증발기 상에서 진공 제거했다. 고체를 800 mL의 톨루엔에 용해하고, 실리카겔 (4 x 8 cm), 염기성 알루미늄 (1 x 8 cm)로 긴밀하게 패키징하고 여과지로 위를 덮은 컬럼에 통과시켰다. 중합체 함유 분획을 수집하여 부피를 ~400 mL로 줄였다. 중합체를 메탄올로부터 침전시키고 메탄올로 세척했다. 용해, 침전 과정을 1번 더 수행하고 중합체를 진공 오븐에서 밤새 건조시켜, 6.3 g (79%)의 연황색 섬유성 물질을 얻었다.  $\eta_{inh} = 2.15$  dL/g (THF, 25℃, 0.5 g/dL), Mw 250,900, Mn 92,800, PDI (다분산도 지수): 2.7; Tg = 117.64℃.

[0110] 황색광 방출 중합체 5의 제조

[0111] 질소 라인에 연결된 환류 응축기 및 탐정 교반기가 장착된 250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 2,7-비스(1,3,2-디옥소보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌 (99.7%, 7.26 mmol, 3.864 g), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸 (99.8%, 5.69 mmol, 1.678 g), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)페노티아진 (99.0%, 1.42 mmol, 0.704 g), 수성 탄산나트륨 (2 M, 15 mL), 엘리콰트 336 상이동 시약 (1 g, 알드리치), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 (7.7 mg, 0.10 mol%, 스트렘) 및 톨루엔 (40 mL, 피셔 HPLC급)을 채웠다. 반응물을 교반하고 105°C 오일조에서 15시간 동안 가열 환류했다. 10 mL의 톨루엔을 첨가하고 반응물을 추가로 1시간 동안 가열했다. 오렌지색 점성 용액이 관찰되었다. 이 때, 페닐보론산 (0.6 g, 알드리치), 톨루엔 (10 mL) 및 THF (10 mL)를 첨가하고, 93°C에서 추가로 8시간 동안 교반을 지속했다. 60°C로 냉각한 후, 유기층을 분리하고 물로 세척했다 (2 x 100 mL). 그 다음, 용액을 82°C에서 18시간 동안 디에틸디티오카르바미산 나트륨염 삼수화물 (5%, 60 mL) 수용액과 교반했다. 냉각 후, 수성상을 분리하고 유기 용액을 2%의 아세트산 (3 x 200 mL) 및 물 (2 x 200 mL)로 세척했다. 유기층을 긴밀하게 패킹된 셀라이트 (1")-알루미나, 염기성 (1")-실리카겔 (3")-셀라이트 (1") 컬럼에 통과시켜 톨루엔으로 용리했다. (컬럼은 사용하기 전에 1 L의 톨루엔으로 용리했다.) 중합체 함유 분획을 수집하고 회전 증발로 용액의 부피를 ~100 mL로 농축했다. 중합체를 메탄올/물 (2 L/100 mL)로부터 침전시키고, 여과 수집하여 55°C 진공 오븐에서 4시간 동안 건조시켰다. 중합체를 톨루엔 (150 mL)에 재용해하고 메탄올 (2 L)로부터 침전시켰다. 생성물을 수집하여 메탄올로 세척하고 55°C 진공 오븐에서 밤새 건조시켜, 오렌지-황색 섬유성 물질을 얻었다. 3.2 g (80%)의 중합체를 수득했다.  $n_{inh} = 1.31$  dL/g (THF, 25°C, 0.5 g/dL); Mw: 143,000; PDI (다분산도 지수): 2; DSC 측정 결과 Tg는 129°C였다.

[0112] 적색광 방출 중합체 6의 제조

[0113] 질소 라인에 연결된 환류 응축기 및 탐정 교반기가 장착된 250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 2,7-비스(1,3,2-디옥소보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌 (99.7%, 6.59 mmol, 3.506 g), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸 (99.8%, 3.83 mmol, 1.128 g), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)페노티아진 (99.0%, 0.479 mmol, 0.236 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 (100%, 1.915 mmol, 1.049 g), 4,7-비스(2-브로모-5-티오펜일)벤조티아디아졸 (99.4%, 0.2394 mmol, 0.111 g), 수성 탄산나트륨 (2 M, 14 mL), 엘리콰트 336<sup>®</sup> 상이동 시약 (행켈의 등록상표, 0.95 g, 알드리치), 테트라키스(트리페닐-포스핀)팔라듐 촉매 (7.4 mg, 0.10 mol%, 스트렘) 및 톨루엔 (40 mL, 피셔 HPLC급)을 채웠다. 반응물을 교반하고 102°C 오일조에서 15시간 동안 가열 환류했다. 20 mL의 톨루엔을 첨가하고 반응을 1시간 45분 동안 추가로 가열했다. 적-오렌지색 점성 용액이 관찰되었다. 이 때, 페닐보론산 (0.68 g, 알드리치) 및 THF (20 mL)를 첨가하고, 93°C에서 8시간 동안 추가로 교반을 지속했다. 60°C로 냉각한 후, 유기층을 분리하고 물로 세척했다 (2 x 100 mL). 그 다음, 용액을 디에틸디티오카르바미산 나트륨염 삼수화물 (5%, 60 mL) 수용액과 81°C에서 18시간 동안 교반했다. 냉각 후, 수성상을 분리하고 유기 용액을 2%의 아세트산 (3 x 200 mL) 및 물 (2 x 200 mL)로 세척했다. 유기층을 긴밀하게 패킹된 셀라이트 (1")-알루미나, 염기성 (1")-실리카겔 (3")-셀라이트 (1") 컬럼에 통과시키고, 톨루엔으로 용리했다. (컬럼은 사용하기 전에 1 L의 톨루엔으로 용리했다.) 중합체 함유 분획을 수집하고 회전 증발로 용액의 부피를 약 150 mL로 농축했다. 중합체를 메탄올/물 (2 L/100 mL)로부터 침전시키고, 여과 수집하여 55°C 진공 오븐에서 4시간 동안 건조시켰다. 중합체를 톨루엔 (150 mL)에 재용해하고 메탄올 (2 L)로부터 침전시켰다. 생성물을 수집하여 메탄올로 세척하고 55°C 진공 오븐에서 밤새 건조시켜, 오렌지-적색 섬유성 물질을 얻었다. 3.31 g (83%)의 중합체를 수득했다.  $n_{inh} = 2.35$  dL/g (THF, 25°C, 0.5 g/dL); Mw: 333,000; PDI (다분산도 지수): 2.58; DSC 측정 결과 Tg는 106°C였다.

[0114] 녹색광 방출 중합체 7의 제조

[0115] 질소 라인에 연결된 환류 응축기 및 탐정 교반기가 장착된 500 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 2,7-비스(1,3,2-디옥소보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌 (1.84 g, 3.44 mmol), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸 (1.01 g, 3.44 mmol), 수성 탄산나트륨 (2 M, 5.0 mL), DI 물 (3.0 mL), 엘리콰트 336<sup>®</sup> 상이동 시약 (0.3 g), 테트라키스(트리페닐-포스핀)팔라듐 (3.0 mg) 및 톨루엔 (40 mL)을 채웠다. 반응물을 교반하고, 95°C 오일조에서 16시간 동안 가열했다. 적-오렌지색 용액이 관찰되었다. 반응에 2,7-비스(1,3,2-디옥소보롤란-2-일)-9,9-디헥실플루오렌 (7.43 g, 15.7 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌 (5.78 g, 11.73 mmol) 및 N-(4-부틸페닐)-3,7-디브로모페노티아진 (1.78 g, 3.63 mmol), 수성 탄산나트륨 (2 M, 31 mL), 엘리콰트 336 상이동 시약 (2.5 g) 및 테트라키스(트리페닐-포스핀)팔라듐 (14 mg) 및 톨루엔 (100 mL)을 채웠다. 반응을 8시간 동안 진행시켜 점

성이 매우 강한 물질이 관찰되었다. 브로모벤젠 (0.32 g) 및 톨루엔 (50 mL)을 첨가했다. 교반을 4시간 동안 지속했다. 그 다음, 페닐보론산 (1.22 g)을 첨가하고 교반을 14시간 동안 더 지속시켰다. 냉각 후, 혼합물을 톨루엔 (200 mL)으로 희석하고 2 L의 3구 둥근바닥 플라스크로 옮겼다. 수성층을 분리하고 유기층을 3구 둥근바닥 플라스크로 옮겼다. 그 다음, 용액을 디에틸디티오카르바미산 나트륨염 삼수화물 (5%, 250 mL) 수용액과 80 °C에서 8시간 동안 교반했다. 냉각 후, 수성상을 분리하고 유기 용액을 물 (3 x 300 mL)로 세척한 다음, 1%의 AcOH (3 x 300 mL)로 세척했다. 잔여 부분의 물을 회전 증발로 공비했다. 용액의 부피를 350 mL로 맞추고, 중합체를 메탄올 (3 L)로부터 침전시켜 여과 수집했다. 조중합체를 부드럽게 가열하면서 톨루엔 (500 mL)에 용해했다. 그 다음, 용액을 톨루엔으로 용리하면서 실리온 겔 컬럼에 통과시켰다. 중합체 함유 분획을 수집하고, 용액의 부피를 350 mL로 농축했다. 중합체를 메탄올 (3 L)로부터 침전시키고 여과 수집했다. 중합체를 톨루엔 (300 mL)에 재용해하고 메탄올 (3 L)로부터 재침전시켰다. 생성물을 메탄올로 세척하고 60 °C 진공 오븐에서 밤새 건조시켜, 황색 섬유성 물질 11.88 g (99%)을 얻었다. 고유 점도  $\eta_{inh} = 3.52$  dL/g (THF, 25 °C, 0.5 g/dL),  $T_g = 120.30$  °C.

[0116] 백색광 방출 중합체 8의 제조

[0117] 환류 응축기 및 탐정 교반기가 장착된 1-리터의 3구 둥근바닥 플라스크에 다음의 단량체를 첨가했다: 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-보론산 에틸렌 글리콜 에스테르 (13.627 g, 25.692 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 (12.403 g, 22.615 mmol), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)-페녹사진 (0.595 g, 1.256 mmol), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸 (8.2 mg, 0.028 mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸 (1.2 mg, 0.003 mmol), N,N'-디(4-브로모페닐)-N,N'-비스-(9,9-디부틸)플루오렌-1,4-페닐렌디아민 (1.220 g, 1.256 mmol) 및 비스(4-브로모페닐)-4-메틸페닐아민 (1.1 mg, 0.003 mmol). 톨루엔 (10.8 mL) 중의 0.74 M의 엘리카트 336<sup>®</sup> 상이동 시약 용액을 첨가하고, 190 mL의 톨루엔을 첨가했다. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 촉매를 첨가한 후, 모든 단량체가 용해될 때까지 오일조 (105 °C)에서 15분 동안 혼합물을 교반했다. 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 48 mL)을 첨가하고, 오일조 (105 °C)에서 16.5시간 동안 반응물을 교반했다. 그 다음, 페닐 보론산 (1.0 g)을 첨가하고 반응물을 7시간 동안 교반했다. 수성층을 제거하고 유기층을 물로 세척했다 (100 mL). 유기층을 반응 플라스크에 다시 넣고, 5.0 g의 소듐 디에틸디티오카르바메이트 및 50 mL의 물을 첨가했다. 반응물을 오일조 (85 °C)에서 16시간 동안 교반했다. 수성층을 제거하고 유기층을 물로 세척한 다음 (3 X 100 ml), 실리카겔 및 염기성 알루미늄의 컬럼에 통과시켰다. 그 다음, 톨루엔/중합체 용액을 메탄올 내로 침전시키고 (2회), 중합체를 진공하 60 °C에서 건조시켰다. 수율 = 10.37 g (56.1%)  $M_w = 167,000$ ;  $M_w/M_n = 2.4$

[0118] 백색광 방출 중합체 9의 제조

[0119] 환류 응축기 및 탐정 교반기가 장착된 1-리터의 3-구 둥근바닥 플라스크에 다음의 단량체를 첨가했다: 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-보론산 에틸렌 글리콜 에스테르 (3.541 g, 6.677 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 (2.7786 g, 5.066 mmol), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)-페노티아진 (0.6969 g, 1.473 mmol), 4,7-비스(5-브로모-2-티에닐)-2,1,3-벤조티아디아졸 (3.0 mg, 0.007 mmol). 톨루엔 (2.9 mL) 중의 0.74 M의 엘리카트 336<sup>®</sup> 상이동 시약 용액을 첨가하고, 100 mL의 톨루엔을 첨가했다. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 촉매를 첨가한 후 (7.6 mg), 모든 단량체가 용해될 때까지 오일조 (105 °C)에서 15분 동안 혼합물을 교반했다. 탄산나트륨 수용액 (2.0 M, 13 mL)을 첨가하고, 오일조 (105 °C)에서 22시간 동안 반응물을 교반했다. 그 다음, 페닐 보론산 (1.0 g)을 첨가하고 반응물을 7시간 동안 교반했다. 수성층을 제거하고 유기층을 물로 세척했다 (100 mL). 유기층을 반응 플라스크에 다시 넣고, 2.0 g의 소듐 디에틸디티오카르바메이트 및 50 mL의 물을 첨가했다. 반응물을 오일조 (85 °C)에서 15시간 동안 교반했다. 수성층을 제거하고 유기층을 물로 세척한 다음 (3 X 100 ml), 실리카겔 및 염기성 알루미늄의 컬럼에 통과시켰다. 그 다음, 톨루엔/중합체 용액을 메탄올 내로 침전시키고 (2회), 중합체를 진공하 60 °C에서 건조시켰다. 수율 = 3.01 g (60.2%)  $M_w = 80,445$ ;  $M_w/M_n = 2.4$

[0120] 청색광 방출 중합체 10의 제조

[0121] 탐정 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL의 3구 플라스크에 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-보론산 에틸렌 글리콜 에스테르 (99.9%, 3.105 g, 5.850 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디(4'-에톡시에톡시페닐)플루오렌 (99.6%, 3.415 g, 5.213 mmol), 3,7-디브로모-N-(4-n-부틸페닐)페녹사진 (99.9%, 0.274 g, 0.5792 mmol), 톨루엔 (50 mL), 엘리카트 336 상이동 시약 (0.86 g), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스핀)-팔라듐(II) (3.8 mg), 및 2 M의 탄산나트륨 수용액 (12 mL)을 넣었다. 계를 질소로 퍼지했다. 점성 혼합물이 관찰될 때까지 혼합물을 ~2.5시간 동안

부드럽게 환류했다 (105°C). 중합반응을 종결시키기 위해, THF 및 10 mL의 톨루엔 중의 0.2 g의 페닐 보론산을 첨가했다. 혼합물을 16시간 동안 환류했다. 소듐 디에틸디티오카르바메이트 삼수화물 수용액 (DDC, 35 mL의 물 중의 3.5 g)을 첨가했다. 혼합물을 ~84°C에서 5시간 동안 질소하에서 교반했다. 혼합물을 분리 깔대기로 옮기고 수성층을 제거했다. 유기상을 2%의 아세트산 (수성)으로 2회, 그리고 따뜻한 증류수로 3회 세척하고, 셀라이트 (~1"), 실리카겔 (~3") 및 염기성 알루미늄 (~1") 컬럼에 통과시켜 톨루엔으로 용리했다. 회석된 중합체 용액을 회전 증발기 상에서 ~2 중량% 용액으로 농축했다. 중합체를 메탄올/물로부터 침전시키고 진공하 55°C에서 건조시켰다. 조중합체를 가열하면서 톨루엔 (CMOS급)에 재용해하고, 메탄올 (CMOS급)로부터 2회 침전시켰다. 중합체를 여과하고, 메탄올 (CMOS급)로 세척하여 55°C 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 3.5 g (70%)의 중합체를 수득했다: Mw = 281,000; PDI (다분산도 지수) = 2.2.

[0122] **전자발광 소자 제조 및 성능**

[0123] 전자발광 소자를 다음의 방법으로 제조했다: ITO (인듐 주석 산화물)-코팅된 유리 기판을 깨끗하게 하고, 폴리 에틸렌 디옥시티오펜 (PEDOT) 및 방출 중합체의 적절한 크실렌 용액으로 코팅했다. 건조 후, 캐소드 금속 (칼슘)을 발광성 중합체 필름 상에 기상 증착했다.

[0124] 1000 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도에서 소자 조작 매개변수는, 화학식 L/(10J) (여기서, L은 1000 Cd/m<sup>2</sup>임)에 따라 얻어진 광 효율 (Cd/A)의 측정과 함께 표 1에 나타났다. 바이어스 전압 (V)는 1000 Cd/m<sup>2</sup>의 휘도가 얻어진 전압이고, 이와 마찬가지로 전류 밀도 (J)는 1000 Cd/m<sup>2</sup>에서 소자의 단위 면적 당 전류이며 mA/cm<sup>2</sup>로 주어진다. 최대 휘도 (Cd/m<sup>2</sup>), 효율 및 CIE (1931) 색 좌표는 표 2에 나타났다.

[0125] 표 3, 4, 5 및 6은 본 발명의 중합체를 함유하는 소자의 전류 밀도를, 트리시클릭 아민보다 트리아릴아민의 반복 유닛을 갖는 유사한 중합체를 함유하는 소자와 비교하고 있다. 표 3, 4, 5 및 6에 나타난 데이터는 반복 유닛 중에 트리시클릭 아릴아민을 포함하는 중합체가 트리아릴 아민을 포함하지만 트리시클릭 아릴 아민을 포함하지는 않는 중합체에 비해, 보다 전도성이 높고 소자 효율이 개선되었음을 보여주고 있다.

[0126] 일반 기본 유닛으로서, 표 3, 4, 5 및 6에 나타난 중합체는 다른 공액 잔기에 결합된 플루오렌 유닛을 보여주고 있다. 이러한 기본 유닛은 플루오렌계 잔기가 반복 유닛의 일부로서 나타난 임의의 공액 잔기의 양쪽 모두에 존재함을 의미하는 것으로 받아들여야 한다.

표 1

1000 Cd/m<sup>2</sup> 의 휘도에서 EL 성능 데이터(ITO/PEDOT/발광 중합체/Ca/Al)

중합체 실시예	전압 (V)	전류 밀도 J (mA/cm <sup>2</sup> )	광 효율 (Cd/A)
중합체 1 (청색)	9.67	33.80	2.98
중합체 2 (청색)	9.50	32.65	3.01
중합체 3 (청색)	7.07	67.04	1.53
중합체 4 (청색)	8.22	93.50	1.09
중합체 5 (황색)	7.97	218.1	0.46
중합체 6 (적색)	8.75	199.9	0.50
중합체 7 (녹색)	4.51	38.61	2.59
중합체 8 (백색)	8.15	23.78	4.21
중합체 9 (백색)	9.8	176	0.56
중합체 10* (청색)	7.27	20.72	4.83

\* 캐소드로서 Ba/Al을 사용하는 소자 데이터

[0127]

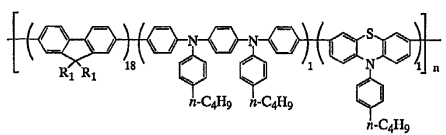
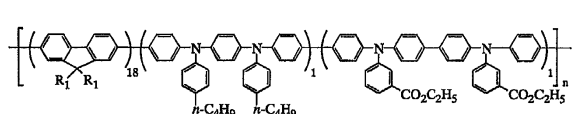
표 2

중합체	최대 휘도 (Cd/m <sup>2</sup> )	효율 (200Cd/m <sup>2</sup> 에서 Cd/A)	색 좌표 CIE (1931) (X, Y)
중합체 1	9,179	3.11	0.18, 0.34
중합체 2	9,952	3.00	0.17, 0.31
중합체 3	8,909	0.96	0.15, 0.21
중합체 4	5,916	0.68	0.15, 0.18
중합체 5	1,445	0.47	0.54, 0.46
중합체 6	1,580	0.68	0.67, 0.33
중합체 7	12,957	2.19	0.42, 0.56
중합체 8	15,600	3.9	0.26, 0.36
중합체 9	2,400	0.38	0.31, 0.38
중합체 10*	102 mA/cm <sup>2</sup> 에서 4,143	5.28	0.15, 0.24

\* 캐소드로서 Ba/Al을 사용하는 소자 데이터

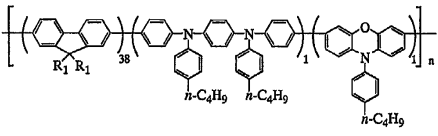
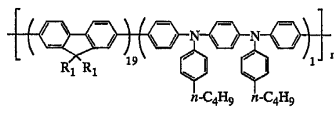
[0128]

표 3

중합체	전류 밀도 8V에서 mA/cm <sup>2</sup>	전류 밀도 10V에서 mA/cm <sup>2</sup>
 <p>R1 = 헥실 또는 비페닐</p>	29.8	104.1
 <p>R1 = 헥실 또는 비페닐</p>	8.0	44.3

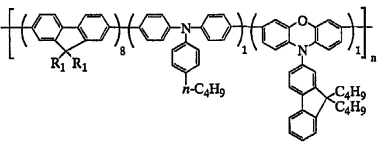
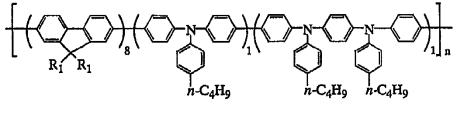
[0129]

표 4

중합체	전류 밀도 8V에서 mA/cm <sup>2</sup>	전류 밀도 10V에서 mA/cm <sup>2</sup>
 <p>R1 = 옥틸</p>	27.6	91.0
 <p>R1 = 옥틸</p>	2.3	11.8

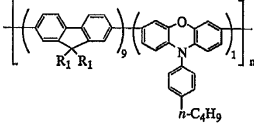
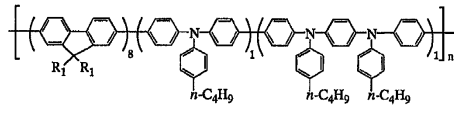
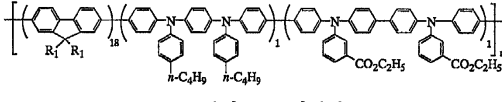
[0130]

표 5

중합체	전류 밀도 8V에서 mA/cm <sup>2</sup>	전류 밀도 10V에서 mA/cm <sup>2</sup>
 <p>R1 = 옥틸 또는 페닐</p>	68.7	194.9
 <p>R1 = 옥틸 또는 페닐</p>	47.0	126.0

[0131]

표 6

중합체	전류 밀도 8V에서 mA/cm <sup>2</sup>	전류 밀도 10V에서 mA/cm <sup>2</sup>
 <p>R1 = 옥틸</p>	194.9	332.0
 <p>R1 = 옥틸 또는 페닐</p>	46.0	131.7
 <p>R1 = 헥실 또는 비페닐</p>	8.0	44.3

[0132]