



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0029563
 (43) 공개일자 2017년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 51/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 H01L 51/0035 (2013.01)
 C09K 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7003340
- (22) 출원일자(국제) 2015년07월08일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2015/051982
- (87) 국제공개번호 WO 2016/005750
 국제공개일자 2016년01월14일
- (30) 우선권주장
 1412238.6 2014년07월09일 영국(GB)

- (71) 출원인
 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
 영국, 피어29 2엑스지, 캠브리지셔,
 고드맨체스터, 카디널 웨이, 카디널 파크 유닛 12
 수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
 일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
- (72) 발명자
 캄데카 키란
 영국 고드맨체스터 캠브리지셔 피어29 2엑스지 카
 디날 웨이 카디날 파크 유닛 12 캠브리지 디스플
 레이 테크놀로지 리미티드
 부르세트 플로렌스
 영국 고드맨체스터 캠브리지셔 피어29 2엑스지 카
 디날 웨이 카디날 파크 유닛 12 캠브리지 디스플
 레이 테크놀로지 리미티드
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

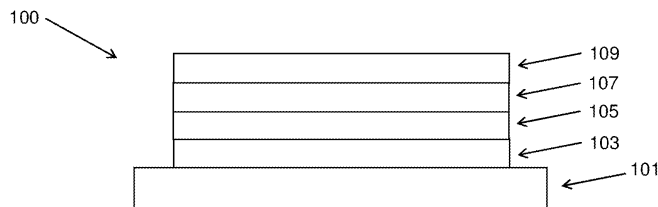
(54) 발명의 명칭 **정공 수송용 사이클로부텐 화합물**

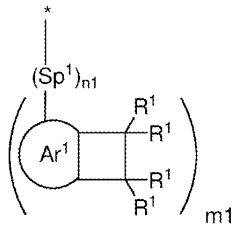
(57) 요약

하기 화학식 I의 기로 치환된 물질:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





(I)

상기 식에서, Ar¹은 아릴 또는 헤테로아릴 기이고; Sp¹은 제 1 스페이서 기를 나타내고; n1은 0 또는 1이고; n1이 0인 경우, m1은 1이고, n1이 1인 경우, m1은 1 이상이며; R¹은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기이되, 단, 적어도 하나의 R¹은, 화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자에 직접 결합된 3급 탄소 원자를 포함하는 알킬; 분지쇄 알킬(이때, 상기 분지쇄 알킬의 2급 또는 3급 탄소 원자는 하나 이상의 -CH₂- 기에 의해 화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자로부터 이격됨); 및 환형 알킬 기를 포함하는 알킬로부터 선택되는 R¹¹ 기이거나; 또는 단, 적어도 2개의 R¹ 기가 연결되어 고리를 형성한다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0039 (2013.01)

H01L 51/0043 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

쿠글러 토마스

영국 고드맨체스터 캠프리지셔 피이29 2엑스지 카
디날 웨이 카디날 파크 유닛 12 캠프리지 디스플레이
이 테크놀로지 리미티드

(72) 발명자

주베리 타니아

영국 고드맨체스터 캠프리지셔 피이29 2엑스지 카
디날 웨이 카디날 파크 유닛 12 캠프리지 디스플레이
이 테크놀로지 리미티드

주베리 쉬나

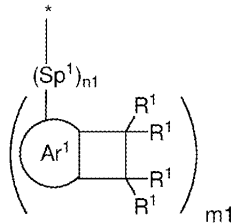
영국 고드맨체스터 캠프리지셔 피이29 2엑스지 카
디날 웨이 카디날 파크 유닛 12 캠프리지 디스플레이
이 테크놀로지 리미티드

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 기로 치환된 물질:



(I)

상기 식에서,

Ar¹은, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고;

Sp¹은 제 1 스페이서 기를 나타내고;

n1은 0 또는 1이고; n1이 0인 경우, m1은 1이고, n1이 1인 경우, m1은 1 이상이며;

R¹은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기이되,

단, 적어도 하나의 R¹은,

화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자에 직접 결합된 3급 탄소 원자를 포함하는 알킬;

분지쇄 알킬(이때, 상기 분지쇄 알킬의 2급 또는 3급 탄소 원자는, 하나 이상의 -CH₂- 기에 의해 화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자로부터 이격됨); 및

환형 알킬 기를 포함하는 알킬

로부터 선택되는 R¹¹ 기이거나; 또는

단, 적어도 2개의 R¹ 기가 연결되어 고리를 형성하고;

*는 상기 물질에 대한 부착 지점을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

n1은 1이고,

Sp¹은 -(R¹²)_t-의 기이고, 이때 t는 1 이상이고,

R¹²는 각각 독립적으로,

- C₁₋₂₀ 알킬(이때, 상기 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, 또는 SiR¹⁴₂로 대체될 수 있고, R¹⁴는 각각의 경우 독립적으로 치환기, 또는 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기임); 및

- 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는, 물질.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
적어도 하나의 R¹ 기가 H인, 물질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
3개의 R¹ 기가 H인, 물질.

청구항 5

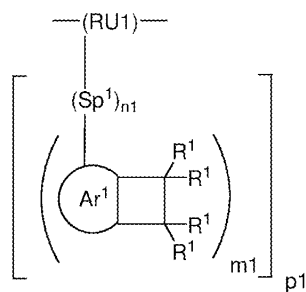
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
Ar¹이, 비치환되거나 치환된 페닐인, 물질.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 물질이 비-중합체성 물질인, 물질.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 물질이, 하기 화학식 IIIb의 제 1 반복 단위를 포함하는 중합체인, 물질:



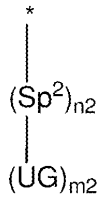
상기 식에서,
RU1은 제 1 중합체 골격 반복 기이고,
p1은 1 이상이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
RU1이, 비치환되거나 치환된 아릴렌 기인, 물질.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 물질 및 하기 화학식 II의 하나 이상의 기로 치환된 제 2 물질을 포함하는 조성물:



(II)

상기 식에서,

Sp^2 는 제 2 스페이서 기를 나타내고;

$n2$ 는 0 또는 1이고;

$n2$ 가 0인 경우, $m2$ 는 1이고, $n2$ 가 1인 경우, $m2$ 는 1 이상이며;

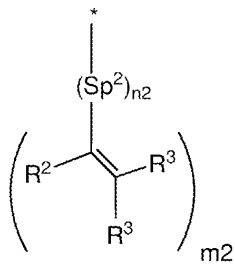
UG는 반응성 불포화 기를 포함하는 기이고;

*는 상기 제 2 물질에 대한 부착 지점을 나타낸다.

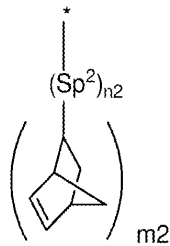
청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 화학식 II의 기가, 각각의 경우 독립적으로, 하기 화학식 XIa 및 XIb로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물:



(XIa)



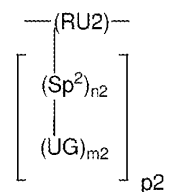
(XIb)

상기 식에서, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 H 또는 치환기를 나타내고, 이때 화학식 XIb의 노보넨 기는 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 제 2 물질이 하기 화학식 IVb의 중합체 반복 단위인, 조성물:



(IVb)

상기 식에서,

RU2는 제 2 반복 단위이고,

p2는 1 이상이다.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 물질 및 상기 제 2 물질이, 동일한 중합체의 반복 단위인, 조성물.

청구항 13

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,
상기 제 2 물질이 비-중합체성 화합물인, 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 물질 또는 제 9 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을
침착하고 반응시키는 것을 포함하는, 유기 전자 디바이스의 층을 형성하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 반응이 200℃ 미만의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,
상기 물질 또는 상기 조성물이 용매 또는 용매 혼합물 중의 용액으로부터 침착되고, 이어서 상기 용매 또는 용
매들이 증발되는, 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,
상기 물질 또는 상기 조성물이 잉크젯 인쇄되는, 방법.

청구항 18

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,
반응된 상기 물질 또는 상기 조성물을 포함하는 층 상에 용액 침착 방법에 의해 추가의 층이 형성되는, 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
상기 추가의 층이 잉크젯 인쇄에 의해 형성되는, 방법.

청구항 20

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 유기 전자 디바이스가 유기 발광 디바이스인, 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
상기 층이, 유기 발광 디바이스의 애노드와 발광 층 사이에 제공된 정공-수송 층인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정공 수송용 사이클로부텐 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 유기 물질을 함유하는 전자 디바이스는 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광반응 디바이스(특히, 유기 광전 디바이스 및 유기 광센서), 유기 트랜지스터 및 메모리 배열 디바이스와 같은 디바이스에서의 사용에 대해 점점 더 관심을 끌고 있다. 활성 유기 물질을 함유하는 디바이스는 낮은 중량, 낮은 전력 소모 및 가요성과 같은 이점을 제공한다. 또한, 가용성 유기 물질의 사용은 디바이스 제조에서 용액 가공(예컨대, 잉크젯 인쇄 또는 스프레이-코팅)의 사용을 가능하게 한다.

[0003] OLED는, 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이의 하나 이상의 유기 발광 층을 수반하는 기관을 포함할 수 있다.

[0004] 정공은 애노드를 통해 상기 디바이스 내로 주입되며, 전자는 상기 디바이스의 작동 동안 캐소드를 통해 주입된다. 발광 물질의 최고 점유 분자 궤도(HOMO)에서의 정공과 최저 점유 분자 궤도(LUMO)에서의 전자가 조합되어, 에너지를 광으로서 방출하는 여기자를 형성한다.

[0005] 발광 층은 반전도성 호스트 물질 및 발광 도판트를 포함할 수 있으며, 이때 에너지는 호스트 물질로부터 발광 도판트로 전달된다. 예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989]은, 형광 발광 도판트(즉, 단일항 여기자의 감쇠를 통해 광이 방출되는 발광 물질)로 도핑된 호스트 물질을 개시하고 있다.

[0006] 인광 도판트(즉, 삼중항 여기자의 감쇠를 통해 광이 방출되는 발광 도판트) 역시 공지되어 있다.

[0007] 애노드와 발광 층 사이에 정공-수송 층이 제공될 수 있다.

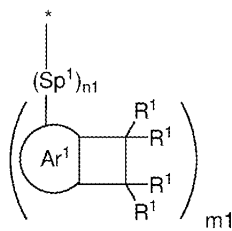
[0008] 미국 특허 출원 공개 제 2012/0256537 호는, 가교결합성 기를 갖는 발광 또는 전하-수송 중합체 및 가교결합성 기를 갖는 발광 또는 전하-수송 저분자량 화합물을 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

[0009] 국제 특허 출원 공개 제 WO 2013/005026 호는, 치환된 벤조사이클로부텐 기를 갖는 정공-수송 중합체를 개시하고 있다. 상기 중합체를 OLED의 정공-수송 층으로서 사용하는 것도 개시되어 있다. 상기 치환된 벤조사이클로부텐 기는 가교결합되어 상기 층을 불용성으로 만든다. 상기 벤조사이클로부텐 기들은 서로 반응하거나 이중 결합 기와 반응할 수 있다.

[0010] 본 발명의 목적은 유기 전자 디바이스, 특히 유기 발광 디바이스의 성능을 개선하는 것이며, 이때 상기 디바이스의 하나 이상의 층은, 용액 침착 방법에 의해 상기 디바이스의 반전도성 층을 침착함으로써 형성된다.

발명의 내용

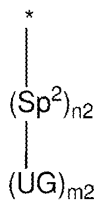
[0011] 본 발명의 제 1 양태는, 하기 화학식 I의 기로 치환된 물질을 제공한다:



(I)

- [0012] 상기 식에서,
- [0013] 상기 식에서,
- [0014] Ar¹은, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고;
- [0015] Sp¹은 제 1 스페이서 기를 나타내고;
- [0016] n1은 0 또는 1이고; n1이 0인 경우, m1은 1이고, n1이 1인 경우, m1은 1 이상이며;
- [0017] R¹은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기이되,

- [0018] 단, 적어도 하나의 R¹은,
- [0019] 화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자에 직접 결합된 3급 탄소 원자를 포함하는 알킬;
- [0020] 분지쇄 알킬(이때, 상기 분지쇄 알킬의 2급 또는 3급 탄소 원자는, 하나 이상의 -CH₂- 기에 의해 화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자로부터 이격됨); 및
- [0021] 환형 알킬 기를 포함하는 알킬
- [0022] 로부터 선택되는 R¹¹ 기이거나; 또는
- [0023] 단, 적어도 2개의 R¹ 기가 연결되어 고리를 형성하고;
- [0024] *는 상기 물질에 대한 부착 지점을 나타낸다.
- [0025] 본 발명의 제 2 양태는, 상기 제 1 양태에 따른 물질 및 하기 화학식 II의 하나 이상의 기로 치환된 제 2 물질을 포함하는 조성물을 제공한다:



- [0026] (II)
- [0027] 상기 식에서,
- [0028] Sp²는 제 2 스페이서 기를 나타내고;
- [0029] n2는 0 또는 1이고; n2가 0인 경우, m2는 1이고, n2가 1인 경우, m2는 1 이상이며;
- [0030] UG는 반응성 불포화 기를 포함하는 기이고;
- [0031] *는 상기 제 2 물질에 대한 부착 지점을 나타낸다.
- [0032] 본 발명의 제 3 양태는, 상기 제 1 양태에 따른 물질 또는 상기 제 2 양태에 따른 조성물을 반응시키는 단계를 포함하는, 유기 전자 디바이스의 층을 형성하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 더 자세히 기술될 것이다.
- 도 1은, 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 OLED를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2a는, 비치환된 BCB를 함유하는 비교용 화합물의 반응에 의해 수득된 생성물 혼합물의 HPLC 트레이스(trace)를 도시하는 것이다.
- 도 2b는, 메틸-치환된 BCB를 함유하는 비교용 화합물의 반응에 의해 수득된 생성물 혼합물의 HPLC 트레이스를 도시하는 것이다.
- 도 2c는, 네오펜틸-치환된 BCB를 함유하는 본 발명의 실시양태에 따른 화합물의 반응에 의해 수득된 생성물 혼합물의 HPLC 트레이스를 도시하는 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시양태에 따른 중합체 및 비교용 중합체의, 가열 후 제거된 가용성 물질 대 가열 온도의 그래프이다.
- 도 4는, 본 발명의 실시양태에 따른 디바이스 및 비교용 디바이스의 전기발광 스펙트럼을 도시하는 것이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시양태에 따른 디바이스 및 비교용 디바이스의, 전류 밀도 대 전압의 그래프를 도시하는 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시양태에 따른 디바이스 및 비교용 디바이스의, 휘도 대 전압의 그래프를 도시하는 것이다.

도 7은, 본 발명의 실시양태에 따른 디바이스 및 비교용 디바이스의, 외부 양자 효율 대 전압의 그래프를 도시하는 것이다.

도 8은, 잉크젯 인쇄된, 본 발명의 실시양태에 따른 OLED의 휘도 대 시간의 그래프이다.

도 9는, 잉크젯 인쇄된 비교용 OLED의 휘도 대 시간의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 임의의 크기로 도시되지 않은 도 1은, 애노드(103), 캐소드(109), 상기 애노드와 상기 캐소드 사이의 발광 층(107), 및 상기 애노드와 상기 발광 층 사이의 정공-수송 층(105)을 포함하는, 본 발명의 실시양태에 따른 OLED(100)를 예시하는 것이다. 상기 디바이스(100)는 기판(101), 예를 들어 유기 또는 플라스틱 기판 상에 지지된다.
- [0035] 발광 층(107)은 패터닝되지 않거나, 패터닝되어 개별적인 픽셀을 형성할 수 있다. 각각의 픽셀은 하위픽셀로 추가로 나뉘어질 수 있다. 발광 층은, 예를 들어 단색(monochrome) 디스플레이 또는 다른 단색 디바이스의 경우 단일 발광 물질을 함유할 수 있거나, 전색 디스플레이의 경우 상이한 색상을 방출하는 물질(특히, 적색, 녹색 및 청색 발광 물질)을 함유할 수 있다. 발광 층(107)이 패터닝되고 이어서 정공-수송 층(105)이 상기 발광 층과 동일한 방식으로 패터닝될 수 있거나, 패터닝된 발광 층(107)이, 비-패터닝된 정공-수송 층(105) 상에 형성될 수 있다.
- [0036] 정공-수송 층(105)은 정공-수송 물질을 함유한다. 상기 정공-수송 층은, 화학식 I의 기를 함유하는 제 1 물질을 반응시킴으로써 형성된다.
- [0037] 상기 제 1 물질은 그 자체로 반응하거나, 화학식 II의 기를 함유하는 제 2 물질과 반응할 수 있다.
- [0038] 바람직하게는 상기 제 1 물질이 상기 제 2 물질과 반응한다.
- [0039] 상기 반응성 불포화 기 UG는 반응성 이중 결합 또는 삼중 결합일 수 있다. 바람직하게는, UG의 상기 반응성 이중 결합 또는 삼중 결합은 공액결합되지 않는다.
- [0040] 정공-수송 층(105)을 형성하기 위해, 상기 제 1 물질을 애노드 위쪽에 침착한다. 이어서, 화학식 I의 기를 그 자체로, 또는 화학식 II의 기(존재하는 경우)와 반응시키고, 이어서 발광 층(107)을 정공-수송 층(105) 상에 형성한다.
- [0041] 바람직하게는, 상기 발광 층은, 용매 또는 용매 혼합물에 용해되거나 분산된 발광 층의 물질(들)의 조성물을 침착하고, 이어서 상기 용매(들)을 증발시킴으로써 형성된다. 바람직하게는, 정공-수송 층(105)은, 상기 발광 층을 형성하는데 사용되는 용매(들)에 의해 상기 정공-수송 층이 약간 용해되거나 용해되지 않도록, 또한 상기 정공-수송 층의 물질과 상기 발광 층의 물질(들)이 약간 상호혼합되거나 상호혼합되지 않도록, 화학식 I의 기의 반응에 의해 불용성이 된다. 바람직하게는, 상기 화학식 I의 제 1 기는 그 자체로 또는 제 2 물질의 화학식 II의 기와 반응하여, 가교결합된 정공-수송 층을 형성한다.
- [0042] 애노드(103)와 캐소드(109) 사이에 하나 이상의 추가의 층이 제공될 수 있다. 이러한 추가의 층은 하나 이상의 추가의 발광 층, 정공-주입 층, 정공-수송 층, 전자 수송 층, 정공 차단 층 및 전자 차단 층으로부터 선택될 수 있다.
- [0043] 바람직한 디바이스 구조는 하기를 포함한다:
- [0044] 애노드 / 정공-수송 층 / 발광 층 / 캐소드,
- [0045] 애노드 / 정공-주입 층 / 정공-수송 층 / 발광 층 / 캐소드,
- [0046] 애노드 / 정공-주입 층 / 정공-수송 층 / 발광 층 / 전자-수송 층 / 캐소드.
- [0047] 바람직하게는, 정공-주입 층 및 정공-수송 층이 둘 다 존재한다.
- [0048] OLED(100)의 발광 물질은 형광 물질, 인광 물질, 또는 형광 물질과 인광 물질의 혼합물일 수 있다. 발광 물질은 중합체성 및 비-중합체성 발광 물질로부터 선택될 수 있다. 예시적인 발광 중합체는 공액결합된 중합체, 예

를 들어 폴리페닐렌 및 폴리플루오렌이며, 이의 예는 문헌[Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J. and Wu, W., Progress with Emitting Polymers. Adv. Mater., 12: 1737-1750, 2000]에 기술되어 있고, 상기 문헌의 내용을 본원에 참고로 인용한다. 발광 층(107)은 호스트 물질 및 형광 또는 인광 발광 도판트를 포함할 수 있다. 예시적인 인광 도판트는 2열(row) 또는 3열의 전이 금속 착물, 예를 들어 루테튬, 로튬, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금의 착물이다.

[0049] 발광 층(107)이 상기 디바이스의 유일한 발광 층일 수 있거나, 상기 디바이스의 하나 이상의 추가의 층으로부터 광이 방출될 수 있다. 발광 도판트는, 상기 디바이스가 사용될 경우 정공-수송 층(105)이 광을 방출하도록 정공-수송 층(105)에 제공될 수 있다.

[0050] OLED는 백색-발광 OLED일 수 있다. 백색-발광 OLED는 단일의 백색-발광 층을 함유할 수 있거나, 조합되어 백색 광을 생성하는 상이한 색상들을 방출하는 2개 이상의 층을 함유할 수 있다. 백색 광은, 단일 발광 층 내에 제공되거나 2개 이상의 발광 층 내에 분포된, 적색, 녹색 및 청색 발광 물질로부터 생성될 수 있다. 바람직한 배열에서, 상기 디바이스는 적색 발광 물질을 포함하는 발광 층, 및 녹색 및 청색 발광 물질을 포함하는 발광 층을 가진다.

[0051] 백색-발광 OLED로부터 방출된 광은, 2500 내지 9000K 범위의 온도에서 흑체에 의해 방출되는 것과 동일한 CIE x 좌표, 및 흑체에 의해 방출되는 상기 광의 CIE y 좌표, 및 임의적으로 2700 내지 4500K 범위의 온도에서 흑체에 의해 방출되는 것과 동일한 CIE x 좌표를 가질 수 있다.

[0052] 청색 발광 물질은 420 내지 490 nm, 더욱 바람직하게는 420 내지 480 nm 범위의 피크를 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.

[0053] 녹색 발광 물질은 490 nm 초과 580 nm 이하, 임의적으로 490 nm 초과 540 nm 이하 범위의 피크를 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.

[0054] 적색 발광 물질은 임의적으로 580 nm 초과 630 nm 이하, 임의적으로 585 내지 625 nm의 이의 광발광 스펙트럼 내에 피크를 가질 수 있다.

[0055] 또다른 실시양태(미도시)에서, 발광 층(107)은, 본원에 기술된 바와 같은 화학식 I의 기 그 자체의 반응 또는 화학식 I의 기와 화학식 II의 기와의 반응에 의해 형성될 수 있으며, 이 경우 정공-수송 층(105)은 존재하거나 존재하지 않을 수 있다. 이러한 실시양태의 발광 층(107)은 애노드와 캐소드 사이의 유일한 층일 수 있거나, 예를 들어, 전술된 바와 같은 하나 이상의 추가의 층이 애노드와 캐소드 사이에 제공될 수 있다.

[0056] 또다른 실시양태(미도시)에서, 전자-수송 층 또는 전자 주입 층이 발광 층(107)과 캐소드(109) 사이에 제공될 수 있으며, 이때 상기 전자-수송 또는 전자-주입 층은 제 1 물질의 가교결합에 의해 형성된다. 상기 제 1 물질은 그 자체로 반응할 수 있거나, 또는 상기 전자-수송 또는 전자-주입 층은, 제 1 물질 및 제 2 물질을 포함하는 조성물을 반응시켜 형성될 수 있다. 이러한 실시양태의 디바이스는 애노드와 캐소드 사이에 발광 층(107) 및 상기 전자-수송 또는 전자-주입 층만 함유할 수 있거나, 또는 예를 들어, 전술된 바와 같은 하나 이상의 추가의 층이 애노드와 캐소드 사이에 제공될 수 있다.

[0057] 화학식 I

[0058] 예시적인 알킬 기 R¹¹은 C₄₋₂₀ 알킬 기로부터 선택될 수 있다.

[0059] R¹¹이, 화학식 I의 사이클로부텐 고리의 탄소 원자에 직접 결합된 3급 탄소 원자를 함유하는 경우, R¹¹은 2개 이상의 3급 탄소 원자를 함유하는 알킬일 수 있다.

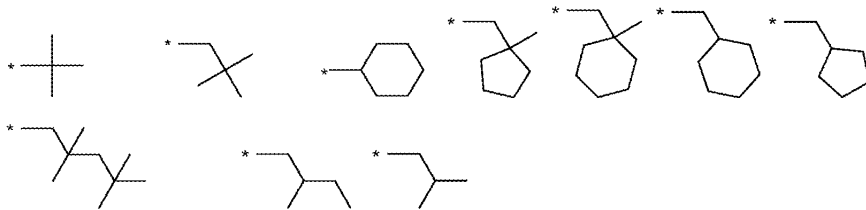
[0060] R¹¹이 환형 알킬을 포함하는 경우, R¹¹은 환형 알킬 기로 이루어질 수 있거나, 하나 이상의 C₁₋₅ 알킬 기로 치환된 환형 알킬 기일 수 있다. 상기 환형 알킬 기는 화학식 I의 사이클로부텐 고리에 직접 결합될 수 있거나, 또는 하나 이상의 -CH₂- 기, 임의적으로 1, 2 또는 3개의 -CH₂- 기에 의해 서로 이격될 수 있다.

[0061] R¹¹이, 화학식 I의 사이클로부텐 고리로부터 이격된 2급 또는 3급 탄소 원자를 포함하는 경우, 상기 2급 또는 3급 탄소 원자는 하나 이상의 -CH₂- 기, 임의적으로 1, 2 또는 3개의 -CH₂- 기에 의해 화학식 I의 사이클로부텐 고리로부터 이격될 수 있다. 화학식 I의 사이클로부텐 고리로부터 이격된 2급 또는 3급 탄소 원자를 포함하는

R^{11} 은, 2급 및 3급 탄소 원자로부터 선택되는 1개, 2개 또는 그 이상의 탄소 원자를 함유할 수 있다.

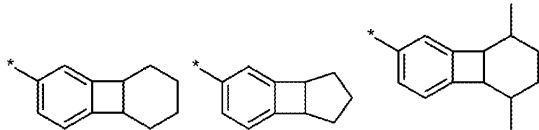
[0062] 2개의 R^1 기가 연결되어 고리를 형성하는 경우, 상기 고리는 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 예시적인 치환기는 C_{1-20} 알킬이다. 상기 고리는 단환형 또는 다환형 고리일 수 있다. 2개의 R^1 기의 연결에 의해 형성된 예시적인 고리는 C_{1-10} 사이클로알킬 기이다.

[0063] 예시적인 R^{11} 기는 하기를 포함하며, 이때 *는 화학식 I의 기의 사이클로부텐 고리에 대한 상기 환형 알킬 기의 부착 지점이다:



[0064]

[0065] R^1 기들이 연결되어 고리를 형성하는 예시적인 구조가 하기에 예시된다. 벤조사이클로부틸($Ar^1 =$ 벤젠)에 융합된 상기 고리가 도시된다:



[0066]

[0067] 1, 2, 3 또는 4개의 모든 R^1 기가 R^{11} 기일 수 있다. 임의적으로, R^1 기 중 단지 하나만 R^{11} 기이다.

[0068] 다른 R^1 기는 하기로부터 선택될 수 있다:

[0069] - H;

[0070] - 선형 C_{1-20} 알킬;

[0071] - C_{1-20} 알콕시;

[0072] - 트라이(하이드로카빌)실릴; 및

[0073] - 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴, 임의적으로, 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-10} 알킬 또는 C_{1-10} 알콕시 기로 치환될 수 있는 페닐.

[0074] 바람직하게는, 3개의 R^1 기가 H이다.

[0075] Sp^1 은 구조식 $-(R^{12})_t-$ 의 기일 수 있으며, 이때 t는 1 이상, 임의적으로 1, 2, 3, 4 또는 5이고, R^{12} 는 각각 독립적으로, 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0076] - C_{1-20} 알킬(이때, 상기 알킬의 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, 또는 SiR^{14}_2 로 대체될 수 있고, 각각의 경우 R^{14} 는 독립적으로 치환기, 또는 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기임); 및

[0077] - 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴.

[0078] Sp^1 은 하나 이상의 아릴사이클로부텐 기로 치환될 수 있다. Sp^1 은, 2개 이상의 분지를 갖는 분지 기일 수 있으며, 이때 상기 분지 중 적어도 2개는 아릴사이클로부텐 기로 치환된다.

[0079] R^{14} 는 각각의 경우 독립적으로 하이드로카빌 기, 임의적으로, 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-10} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐 및 C_{1-20} 알킬로부터 선택되는 하이드로카빌 기일 수 있다.

[0080] 아릴 또는 헤테로아릴 기 Sp^1 또는 Sp^1 의 형성 부분은 바람직하게는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C_{6-20} 아릴 기; 바람직하게는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기, 임의적으로 하나 이상의 C_{1-10} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐로부터 선택된다.

[0081] 예시적인 스페이서 기 Sp^1 은 C_{1-20} 알킬, C_{3-20} 환형 알킬, C_{1-20} 알콕시, 페닐, 페닐- C_{1-20} 알킬; 페닐- C_{1-20} 알콕시; 폴리에터 단위를 함유하는 기, 예를 들어 구조식 $-(C_2H_5O)_p-$ 또는 -페닐- $(OC_2H_5)_p-$ 의 스페이서(이때, p는 2 이상, 임의적으로 2 내지 10이고, 페닐은 비치환되거나 하나 이상의 치환기, 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환됨); 및 $-(R^{10})_q-Si(R^{14})_2-(R^{10})_q-$ (이때, R^{14} 는 전술된 바와 같고, R^{10} 은 각각의 경우 C_{1-20} 하이드로카빌이고, q는 각각의 경우 0 또는 1임)를 포함한다. R^{10} 은 각각의 경우 독립적으로 C_{1-20} 알킬, 및 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-10} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐로부터 선택될 수 있다.

[0082] 임의적으로, Ar^1 은 아릴 기, 임의적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C_{6-20} 아릴 기이다.

[0083] 바람직하게는, Ar^1 은, 비치환되거나 하나 이상의 치환기, 임의적으로 하나 이상의 C_{1-10} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐이다.

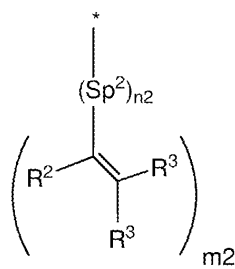
[0084] 화학식 II

[0085] Sp^2 는, 각각의 경우 독립적으로, 전술된 Sp^1 기로부터 선택될 수 있다.

[0086] Sp^2 는 하나 이상의 반응성 불포화 기 UG로 치환될 수 있다. Sp^2 는, 2개 이상의 분지를 갖는 분지 기일 수 있으며, 상기 분지 중 적어도 2개는 UG 기로 치환된다.

[0087] UG는 비환형, 환형 또는 다환형 기일 수 있다.

[0088] 비환형 기를 갖는 화학식 II의 예시적인 기는 하기 화학식 XIa를 가진다:

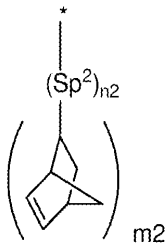


(XIa)

[0089]

[0090] 상기 식에서, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, H 또는 치환기이다. 치환기 R^2 및 R^3 은 임의적으로, C_{1-20} 하이드로카빌, 더욱 바람직하게는 C_{1-10} 알킬로부터 선택된다. 바람직하게는, R^3 은 각각 H이다. 바람직하게는, n2는 1이고, m2는 1이다.

[0091] 예시적인 다환형 기 UG는, 비치환되거나 치환될 수 있는 노보넨이다. 노보넨 기 UG를 갖는 화학식 II의 예시적인 기는 하기 화학식 XIb를 가지며, 이때 상기 또는 각각의 노보넨은 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다:



(XIb)

[0092]

[0093] 환형 또는 다환형 기 UG(예를 들어, 노보넨)의 예시적인 치환기는 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, S-O, C=O 또는 COO로 대체될 수 있음); 방향족 기, 임의적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 페닐; 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 헤테로방향족 기; 나이트릴; 및 나이트로이다. C_{1-20} 알킬 기는 선형, 분지형 또는 환형 알킬 기일 수 있다. 방향족 또는 헤테로방향족 기의 치환기는, 존재하는 경우, C_{1-20} 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0094]

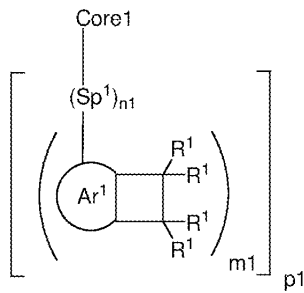
제 1 및 제 2 물질

[0095]

화학식 I의 기로 치환된 물질은 비-중합체성 물질이거나, 또는 화학식 I의 기로 치환된 반복 단위를 포함하는 중합체일 수 있다.

[0096]

상기 비-중합체성 물질은 하기 화학식 IIIa를 가질 수 있다:



(IIIa)

[0097]

상기 식에서,

[0098]

Core1은 비-중합체성 제 1 코어 기이고;

[0099]

Ar¹은, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고;

[0100]

Sp¹은 제 1 스페이서 기이고;

[0101]

n1은 0 또는 1이고; n1이 0인 경우, m1은 1이고; n1이 1인 경우, m1은 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이고;

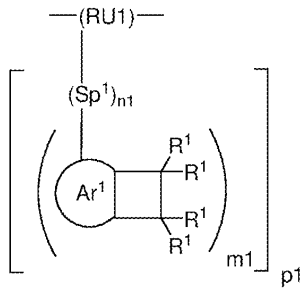
[0102]

p1은 1 이상, 임의적으로 1, 2, 3 또는 4이다.

[0103]

[0104] 본원에서 "비-중합체성"은, 1의 다분산도를 갖는 물질을 의미하며, 1의 다분산도를 갖는 덴드리머성 또는 올리고머성 화합물을 포함한다. 상기 올리고머는, 비제한적으로, 이량체, 삼량체, 사량체 또는 오량체를 포함한다. 바람직하게는, 상기 비-중합체성 물질은 약 5000 돌턴 미만의 분자량을 가진다.

[0105] 화학식 I의 기로 치환된 중합체는, 하기 화학식 IIIb의 반복 단위를 포함하는 중합체일 수 있다:



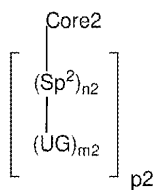
(IIIb)

[0106] 상기 식에서, RU1은 제 1 반복 단위이고, p1은 1 이상이다.
 [0107]

[0108] 화학식 IIIb의 반복 단위는 상기 중합체의 반복 단위의 0.5 내지 50 mol%, 임의적으로 상기 반복 단위의 1 내지 20 mol%를 형성할 수 있다.

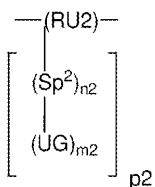
[0109] 화학식 IIIa 또는 IIIb의 Ar¹은, 직접 또는 Sp¹을 통해, Ar¹의 임의의 위치를 통해 각각 Core1 또는 RU1에 결합될 수 있다. 바람직하게는, Ar¹은, 상기 사이클로부텐 고리의 원자에 인접한 Ar1의 고리 원자를 통해 결합되지 않는다.

[0110] 비-중합체성 제 2 물질은 하기 화학식 IVa를 가질 수 있다:



(IVa)

[0111] 상기 식에서,
 [0112] Core2는 비-중합체성 제 2 코어 기이고;
 [0113] Sp²는 제 2 스페이서 기이고;
 [0114] n2는 0 또는 1이고; n2가 0이면, m2는 1이고; n2가 1이면, m2는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이고;
 [0115] UG는 반응성 불포화 기이고;
 [0116] p2는 1 이상, 임의적으로 1, 2, 3 또는 4이다.
 [0117] 화학식 II의 기로 치환된 중합체는 하기 화학식 IVb의 반복 단위를 포함하는 중합체일 수 있다:

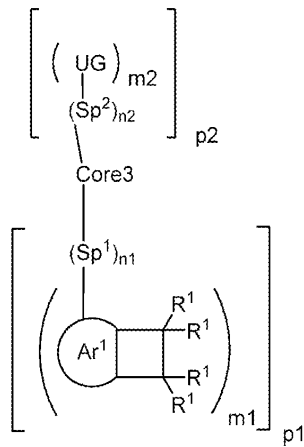


(IVb)

[0119] 상기 식에서, RU2는 제 2 반복 단위이다. 화학식 IVb의 반복 단위는 상기 중합체의 반복 단위의 0.5 내지 50 mol%, 임의적으로 상기 반복 단위의 1 내지 20 mol%를 형성할 수 있다.

[0121] 화학식 IIIb의 반복 단위 및 화학식 IVb의 반복 단위는 동일한 중합체의 반복 단위일 수 있다.

[0122] 비-중합체성 화합물은 화학식 I(이때, p1은 1 이상임)의 하나 이상의 기 및 화학식 II(이때, p2는 1 이상임)의 하나 이상의 기를 함유할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식 XII의 화합물이며, 이때 Core3는, Core1 또는 Core2와 관련하여 본원에 기술된 임의의 코어 기로부터 선택될 수 있는 비-중합체성 제 3 코어 기이다:



(XII)

[0123]

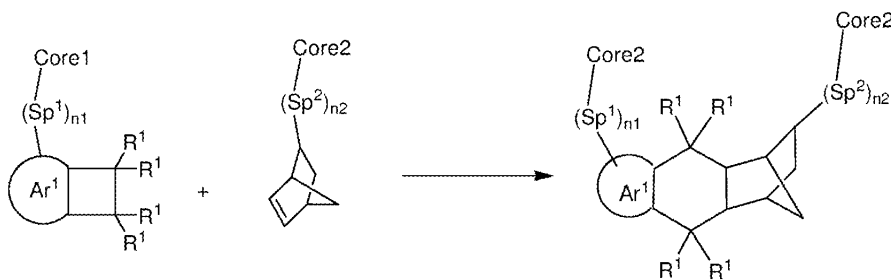
[0124] 이러한 경우, 상기 제 1 물질 및 제 2 물질은, 화학식 I의 기(들) 및 화학식 II의 기(들)로 치환된 동일한 코어 물질이다.

[0125] 본 발명자들은, 화학식 I의 기가, 사이클로부텐 고리가 비치환된 상기 화합물(각각, R¹ = H)과 더 용이하게 반응함을 발견하였다. 이는, 화학식 I의 기가 더 낮은 온도에서 반응할 수 있도록 하고/하거나, R¹이 각각 H인 경우보다 더 짧은 반응 시간을 필요로 할 수 있다. 본 발명자들은 또한, 제 2 물질과 반응하는 경우, R¹¹ 기 또는 2개의 R¹ 기의 연결부의 존재가, 화학식 I의 기들이 서로 반응함으로써 유래된 삼량체 또는 그 이상의 올리고머의 형성을 억제함을 발견하였다.

[0126] 상기 제 1 물질은 열처리에 의해 및/또는 조사(예컨대, UV 조사)에 의해, 그 자체로 반응하거나, 또는 제 2 물질의 반응성 불포화 기(존재하는 경우)와 반응할 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 열 처리에 의해 반응한다. 바람직하게는, 상기 열처리는 180°C 미만, 더욱 바람직하게는 160°C 미만의 온도에서 수행된다. 상기 열처리는 130°C 이상, 임의적으로 140°C 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 상기 제 1 제 물질과 상기 2 물질이 반응한다.

[0127] 상기 제 1 물질이, 화학식 I의 기를 하나만 갖는(m1 및 p1가 각각 1임) 비-중합체성 물질이고, 제 2 물질이, 화학식 II의 기를 하나만 갖는(m2 및 p2가 각각 1임) 비-중합체성 물질인 경우, 이들 물질이 반응하여, 하기 반응식 1에 도시되는 바와 같은 디일스-알더(Diels-Alder) 부가물을 제공할 수 있으며, 이 경우, UG는 노보넨 기이다:

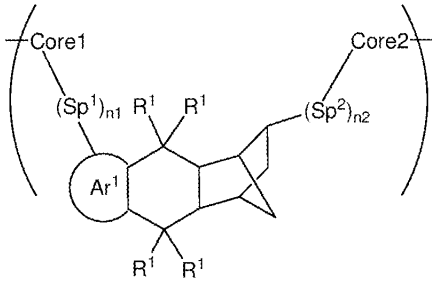
[0128] [반응식 1]



[0129]

[0130] 상기 제 1 비-중합체성 물질이 2개의 화학식 I의 기로 치환되는 경우, 예를 들어 m1이 1이고, p1이 2인 경우; 및 상기 제 2 비-중합체성 물질이 2개의 화학식 II의 기로 치환되는 경우, 예를 들어 m2가 1이고, p2가 2인 경

우, 상기 제 1 및 제 2 물질이 반응하여, 하기 반복 구조를 갖는 선형 중합체를 형성할 수 있다:



[0131]

[0132]

상기 제 1 비-중합체성 물질이 2개 초과 (헤테로)아릴사이클로부텐 기를 갖는 경우, 및/또는 상기 제 2 비-중합체성 물질이 2개 초과 반응성 불포화 기로 치환되는 경우, 상기 제 1 및 제 2 물질이 반응하여, 가교결합된 중합체를 형성할 수 있다.

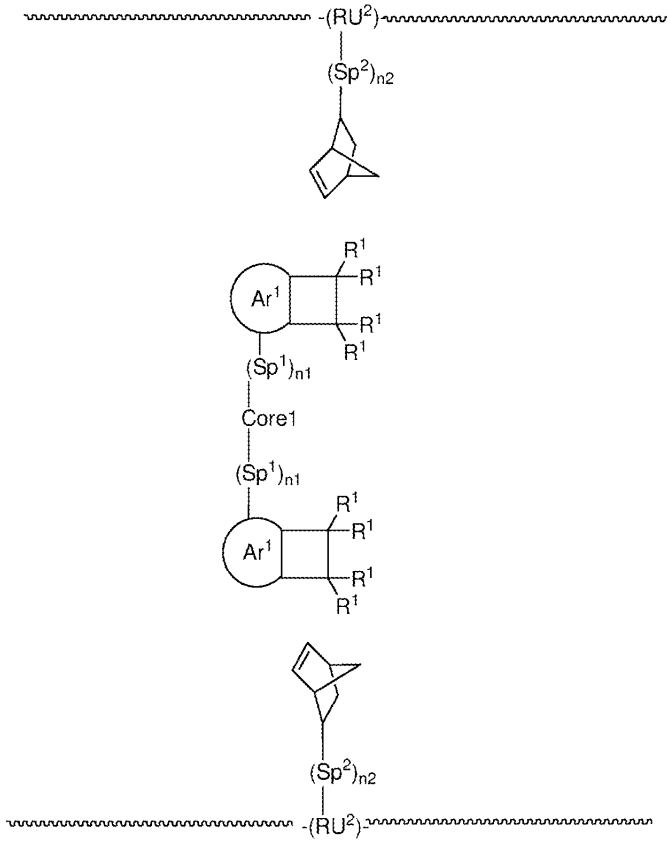
[0133]

상기 제 1 및 제 2 물질 중 적어도 하나가 중합체의 반복 단위인 경우, 상기 반응은 가교결합 반응이 될 수 있다.

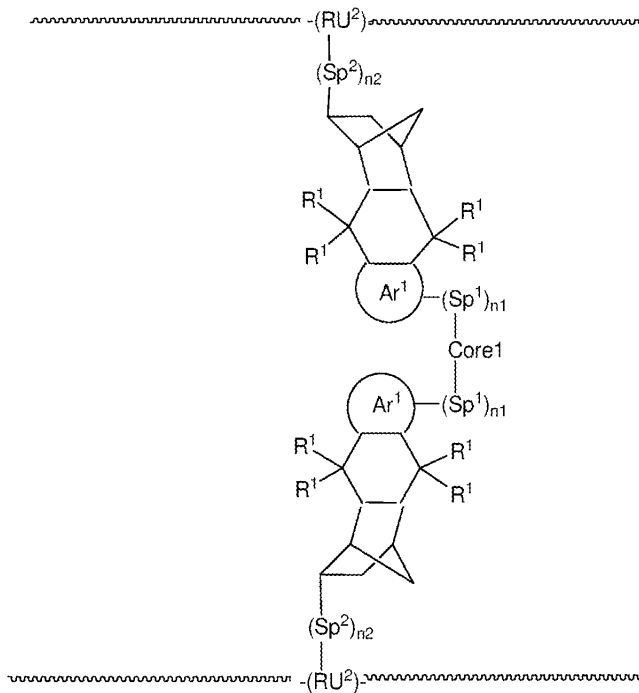
[0134]

하기 반응식 2는, 화학식 IVb의 반복 단위를 포함하는 중합체(이때, UG는 노보넨임)의 2개의 쇠와, 화학식 IIIa의 비-중합체성 화합물(이때, m1은 1이고, p1은 2임)과의 가교결합 반응을 예시하는 것이지만, m1이 1 초과일 수 있고/있거나, p1이 2 초과, 예를 들어 3 또는 4일 수 있음이 이해될 것이다:

[0135] [반응식 2]



[0136]

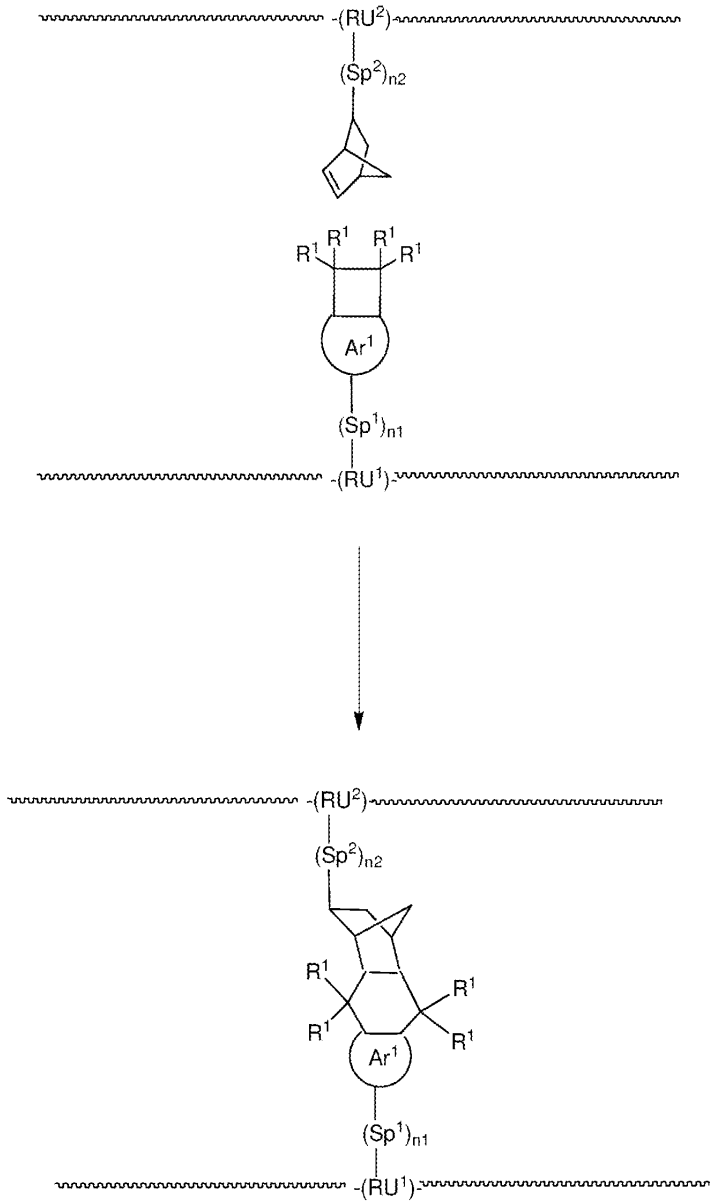


[0137]

[0138] 또다른 실시양태에서, 화학식 IVa의 비-중합체성 화합물(이때, p1은 2 이상이고/이거나, m1은 2 이상임)은 화학식 IIIb의 반복 단위를 포함하는 중합체와 반응한다.

[0139] 하기 반응식 3은, 화학식 IVb의 반복 단위를 포함하는 중합체와, 화학식 IIIb의 반복 단위를 포함하는 중합체와의 가교결합 반응을 예시하는 것이다:

[0140] [반응식 3]



[0141] 반응식 1, 2 및 3의 반응이, 반응성 불포화 기로서 노보넨을 포함하는 제 2 물질을 사용하여 예시되었지만, 본원에 기술된 바와 같은 임의의 반응성 불포화 기를 사용할 수 있음이 이해될 것이다.

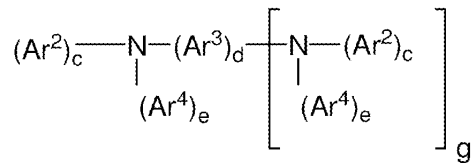
[0143] 단일 중합체는 화학식 IIIb의 반복 단위 및 화학식 IVb의 반복 단위를 둘 다 포함할 수 있으며, 이 경우, 상기 제 1 및 제 2 물질은 동일한 중합체의 반복 단위이고, 가교결합 반응은 상기 중합체의 쇠들 간에 일어날 수 있다. 따라서, 본원에 기술된 바와 같은 조성물은 화학식 IIIb의 반복 단위 및 화학식 IVb의 반복 단위를 둘 다 포함하는 단일 중합체일 수 있다. 상기 중합체에 더하여, 하나 이상의 추가의 가교결합 물질, 예를 들어 화학식 I 및 II로부터 선택되는 하나 이상의 기를 수반하는 하나 이상의 비-중합체성 또는 중합체성 가교결합 물질이 존재할 수 있다.

[0144] 코어 기

[0145] 비-중합체성 제 1 물질의 Core1은 하나 이상의 화학식 I의 기로만 치환될 수 있거나, 하나 이상의 추가의 치환

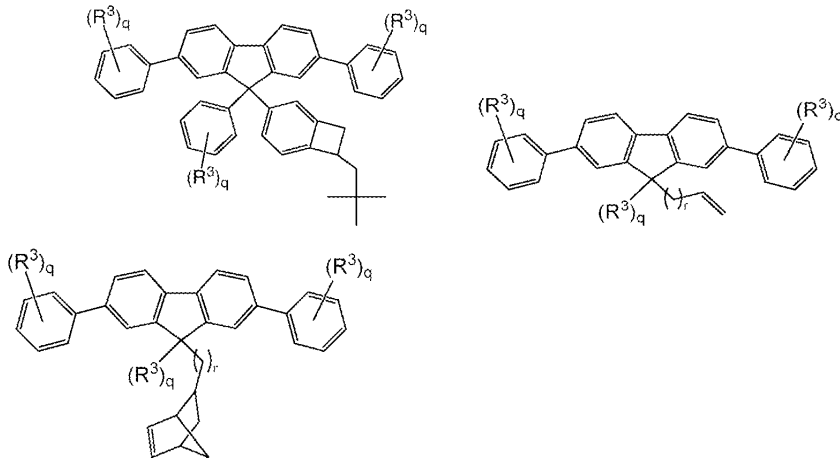
기로 치환될 수 있다.

- [0146] 비-중합체성 제 2 물질의 Core2는, 화학식 II로부터 선택되는 하나 이상의 기로만 치환될 수 있거나, 하나 이상의 추가의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0147] 예시적인 추가의 치환기는 C₁₋₄₀ 하이드로카빌 기, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬, 비치환된 페닐, 및 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다.
- [0148] Core1 및 Core2는, 이들이 존재하는 층의 기능에 따라 선택될 수 있다. 임의적으로, Core1 및 Core2는 각각 독립적으로, 정공-수송 기, 전자-수송 기 및 발광 기로부터 선택된다.
- [0149] 예시적인 Core1 및 Core2 기는 아릴렌 기, 예를 들어 벤젠 및 플루오렌, 및 아민 기를 포함한다.
- [0150] 제 1 비-중합체성 화합물 또는 제 2 비-중합체성 화합물은 하기 화학식 V를 가질 수 있다:



(V)

- [0151]
- [0152] 상기 식에서,
- [0153] Ar², Ar³ 및 Ar⁴는, 각각의 경우 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴; 및 n1이 0인 화학식 I의 기로부터 선택되고;
- [0154] g는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이고;
- [0155] c, d 및 e는 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이고,
- [0156] Ar², Ar³ 및 Ar⁴ 중 적어도 하나는 화학식 I 또는 II의 하나 이상의 기로 치환되고/되거나, Ar² 및 Ar⁴ 중 적어도 하나는, n1이 0인 화학식 I의 기이다.
- [0157] 동일한 N 원자에 직접 결합되는, Ar², Ar³, Ar⁵, 및 존재하는 경우, Ar⁴로부터 선택되는 임의의 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 기는 직접 결합 또는 2가 연결 원자 기에 의해 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O; S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.
- [0158] 바람직하게는, Ar², Ar³ 및 Ar⁴는 각각 독립적으로, 화학식 I 및/또는 II의 기에 더하여, 비치환되거나 또는 하나 이상의 치환기, 임의적으로 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 또는 C₁₋₂₀ 알콕시 기로 치환될 수 있는 아릴 기이다.
- [0159] 바람직하게는, Ar² 및 Ar⁴는 각각 독립적으로, 페닐, 또는 n1이 0인 화학식 I의 기이다.
- [0160] g가 1인 경우, Ar³는 바람직하게는 C₆₋₂₀ 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐 또는 다환형 방향족 기, 예를 들어 나프탈렌, 페릴렌, 안트라센 또는 플루오렌이다. Ar³가 다환형 방향족 기인 경우, d는 바람직하게는 1이다.
- [0161] 예시적인 비-중합체성 제 1 및 제 2 화합물은 하기 예시되는 화합물이며, 이때 R³은 각각의 경우 독립적으로 치환기, 임의적으로 C₁₋₂₀ 알킬이고, q는 0, 1, 2, 3 또는 4이다:



[0162]

[0163] 상기 식에서, r은 1 내지 10이다.

[0164] 반복 단위

[0165] 반복 단위 RU1 및/또는 RU2를 포함하는 중합체는 바람직하게는, RU1 및/또는 RU2 및 하나 이상의 공-반복 단위를 포함하는 공중합체이다. 상기 공-반복 단위는 바람직하게는 가교결합성기를 포함하지 않는다.

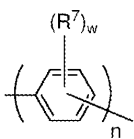
[0166] 바람직하게는, RU1 및 RU2는 하나 이상의 방향족 또는 헤테로방향족기, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 방향족기를 포함한다. 바람직하게는, 반복 단위 RU1 및/또는 RU2를 포함하는 중합체는 공액결합된 중합체이다.

[0167] 임의적으로, RU1 및 RU2는 정공-수송 반복 단위, 전자-수송 반복 단위 및 발광 반복 단위로부터 선택된다.

[0168] RU1 및 RU2는, 이들이 존재하는 층의 기능에 따라 선택될 수 있거나, 상기 공-반복 단위와 조합으로 사용되어, 요구되는 작용기를 제공할 수 있다. 예를 들어, 정공-수송 층에 사용하기 위한 정공-수송 중합체는 정공-수송 반복 단위 RU1 또는 RU2를 포함할 수 있거나, 정공-수송 공-반복 단위를 포함할 수 있다.

[0169] 공액결합된 중합체의 예시적인 반복 단위는 아릴렌 반복 단위, 아릴렌비닐렌 반복 단위 및 아릴아민 반복 단위이고, 이들은 각각 공-반복 단위 또는 화학식 IIIb 또는 IVb의 반복 단위일 수 있으며, 이때 RU1 또는 RU2는 아릴렌, 아릴렌비닐렌 또는 아릴아민이다.

[0170] 아릴렌 반복 단위의 하나의 바람직한 부류는 페닐렌 반복 단위, 예컨대 하기 화학식 VI의 페닐렌 반복 단위이다:



[0171] (VI)

[0172] 상기 식에서,

[0173] w는 각각의 경우 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 임의적으로 1 또는 2이고;

[0174] n은 1, 2 또는 3이고;

[0175] R⁷은 각각의 경우 독립적으로 치환기이다.

[0176] 존재하는 경우, R⁷은 각각 독립적으로, 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0177] - 알킬, 임의적으로 C₁₋₂₀ 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있으며, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);

[0178] - 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 및 헤테로아릴기, 바람직하게는 하나 이상의 C₁₋₂₀

알킬 기로 치환된 페닐;

[0179] - 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형 쇠(상기 기들은 각각 독립적으로, 예를 들어 구조식 $-(Ar^7)_r$ 의 기로 치환될 수 있으며, 이때 Ar^7 은 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, r 은 2 이상이고, 바람직하게는 상기 기들의 페닐 기의 분지형 또는 선형 쇠는 비치환되거나, 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있음); 및

[0180] - 화학식 I 또는 II의 기.

[0181] R^7 이 아릴 또는 헤테로아릴 기, 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형 쇠를 포함하는 경우, 상기 아릴 또는 헤테로아릴 기는 각각, 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기 R^8 로 치환될 수 있다:

[0182] 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 상기 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);

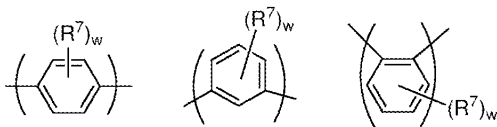
[0183] NR^9 , OR^9 , SR^9 , 및 SiR^9_3 (이때, R^9 는 각각 독립적으로, 알킬, 바람직하게는 C_{1-20} 알킬; 아릴 또는 헤테로아릴, 바람직하게는 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐로 이루어진 군으로부터 선택됨); 및

[0184] 불소, 나이트로 및 시아노.

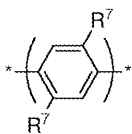
[0185] 치환된 N은, 존재하는 경우, $-NR^6$ -일 수 있으며, 이때 R^6 은 치환기이고, 임의적으로 C_{1-40} 하이드로카빌 기, 임의적으로 C_{1-20} 알킬 기이다.

[0186] 바람직하게는, R^7 은, 존재하는 경우, 각각 독립적으로, 화학식 I 또는 II의 기, 및 C_{1-40} 하이드로카빌로부터 선택된다. 바람직한 C_{1-40} 하이드로카빌 기는 C_{1-20} 알킬; 비치환된 페닐; 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐; 및 페닐 기의 선형 또는 분지형 쇠이며, 이때 페닐은 각각 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[0187] n 이 1인 경우, 화학식 VI의 예시적인 반복 단위는 하기를 포함한다:



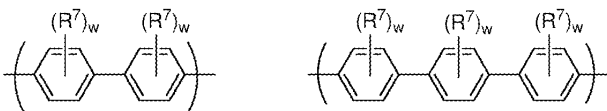
[0188] 화학식 VI의 특히 바람직한 반복 단위는 하기 화학식 VIa를 가진다:



(VIa)

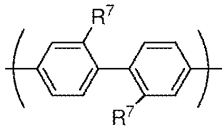
[0191] 화학식 VIa의 치환기 R^7 은 상기 반복 단위의 연결 위치에 인접하며, 이는, 화학식 VIa의 반복 단위와, 인접한 반복 단위 간에 입체 장애(steric hindrance)를 유발하여, 화학식 VIa의 반복 단위가, 인접한 반복 단위 중 하나 또는 둘 다에 대해 평면으로부터 벗어나 비틀리게 된다.

[0192] n 이 2 또는 3인 예시적인 반복 단위는 하기를 포함한다:



[0193]

[0194] 바람직한 반복 단위는 하기 화학식 VIb를 가진다:

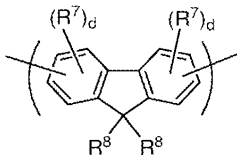


(VIb)

[0195]

[0196] 화학식 VIb의 2개의 R^7 기는, 이들이 결합된 페닐 고리들 간에 입체 장애를 유발하여, 상기 2개의 페닐 고리가 서로에 대해 비틀리게 된다.

[0197] 아릴렌 반복 단위의 다른 부류는 임의적으로 치환된 플루오렌 반복 단위, 예컨대 하기 화학식 VII의 반복 단위이다:



(VII)

[0198]

[0199] 상기 식에서,

[0200] R^8 은 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 치환기이고, 이때 2개의 R^8 기는 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0201] R^7 은 전술된 바와 같은 치환기이고;

[0202] d는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0203] R^8 은 각각 독립적으로, 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0204] - 알킬, 임의적으로 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);

[0205] - 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 및 헤테로아릴 기, 바람직하게는 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐;

[0206] - 아릴 또는 헤테로아릴 기의 선형 또는 분지형 쇠(상기 기들은 각각 독립적으로, 예를 들어 구조식 $-(Ar^7)_r$ 의 기로 치환될 수 있으며, 이때 Ar^7 은 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, r은 2 이상, 임의적으로 2 또는 3이고, 바람직하게는 이들의 페닐 기의 분지형 또는 선형 쇠는 각각 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있음); 및

[0207] - 화학식 I 또는 II의 기.

[0208] 바람직하게는, R^8 은 각각 독립적으로 화학식 I 또는 II의 기 또는 C_{1-40} 하이드로카빌 기이다. 바람직한 C_{1-40} 하이드로카빌 기는 C_{1-20} 알킬; 비치환된 페닐; 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐; 및 페닐 기의 선형 또는 분지형 쇠이고, 이때 페닐은 각각 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

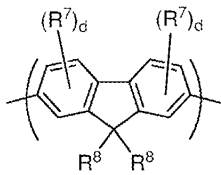
[0209] 치환된 N은, 존재하는 경우, $-NR^6$ -일 수 있으며, 이때 R^6 은 전술된 바와 같다.

[0210] 상기 플루오렌 반복 단위의 방향족 탄소 원자는 비치환되거나, 화학식 VI에 기술된 바와 같은 하나 이상의 치환 기 R^7 로 치환될 수 있다.

[0211] 예시적인 치환기 R^7 은 알킬, 예를 들어 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음), 임의적으로 치환된 아릴, 임의적으로 치환된 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬이다. 특히 바람직한 치환기는 C_{1-20} 알킬 및 치환되거나 비치환된 아릴, 예를 들어 페닐을 포함한다. 상기 아릴에 대한 임의적 치환기는 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기를 포함한다.

[0212] 상기 중합체 골격 내의 인접한 반복 단위의 아릴 또는 헤테로아릴 기에 대한 화학식 VII의 반복 단위의 공액결합 정도는, 상기 반복 단위에 걸쳐 공액결합의 정도를 제한하기 위해 3- 및/또는 6-위치를 통해 상기 반복 단위를 연결함, 및/또는 (b) 인접한 반복 단위(들)와의 비틀림을 형성하기 위해, 상기 연결 위치에 인접한 하나 이상의 위치에서 상기 반복 단위를 하나 이상의 치환기 R^7 로 치환함(예를 들어, 3- 및 6-위치 중 하나 또는 둘 다에서 C_{1-20} 알킬 치환기를 수반하는 2,7-연결된 플루오렌)으로써 제어될 수 있다.

[0213] 화학식 VII의 반복 단위는 화학식 VIIa의 2,7-연결된 반복 단위일 수 있다:



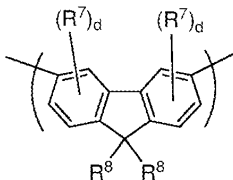
(VIIa)

[0214]

[0215] 화학식 VIIa의 반복 단위에 걸쳐 비교적 높은 정도의 공액결합은, d가 각각 0인 경우, 또는 임의의 치환기 R^7 이, 화학식 VIIa의 2- 또는 7- 연결 위치에 인접한 위치에 존재하지 않는 경우에 제공될 수 있다.

[0216] 화학식 VIIa의 반복 단위에 걸쳐 비교적 낮은 정도의 공액결합은, 하나 이상의 d가 1 이상인 경우, 및 임의의 치환기 R^7 이, 화학식 VIIa의 2- 또는 7- 연결 위치에 인접한 위치에 존재하는 경우에 제공될 수 있다. 임의적으로, d는 각각 1이고, 화학식 VIIa의 반복 단위의 3- 및/또는 6-위치는 치환기 R^7 로 치환되어, 상기 반복 단위에 걸쳐 비교적 낮은 정도의 공액결합을 제공한다.

[0217] 화학식 VII의 반복 단위는 하기 화학식 VIIb의 3,6-연결된 반복 단위일 수 있다:

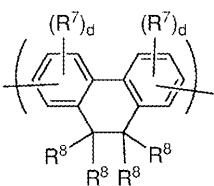


(VIIb)

[0218]

[0219] 화학식 VIIb의 반복 단위에 걸쳐 공액결합의 정도는, 화학식 VIIa의 대응 반복 단위에 비해 비교적 낮을 수 있다.

[0220] 또다른 예시적인 아릴렌 반복 단위는 하기 화학식 VIII을 가진다:



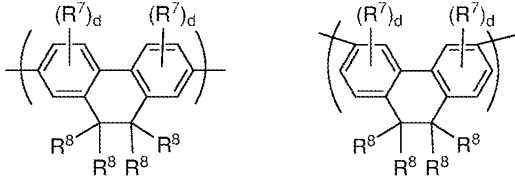
(VIII)

[0221]

[0222] 상기 식에서, R^7 , R^8 및 d 는 상기에서 구조식 VI 및 VII에 대해 기술된 바와 같다.

[0223] 임의의 R^7 기는 임의의 다른 R^7 기에 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 고리는 비치환되거나, 하나 이상의 치환기, 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있다.

[0224] 화학식 VIII의 반복 단위는 하기 화학식 VIIIa 또는 VIIIb를 가질 수 있다:



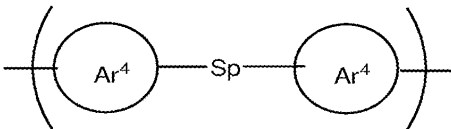
(VIIIa)

(VIIIb)

[0225]

[0226] 하나 이상의 공-반복 단위는 공액결합-과피 반복 단위(이는, 상기 공액결합-과피 반복 단위에 인접한 반복 단위들 사이에 임의의 공액결합 경로를 제공하지 않는 반복 단위임)를 포함할 수 있다.

[0227] 예시적인 공액결합-과피 공-반복 단위는 하기 화학식 IX의 공-반복 단위를 포함한다:



(IX)

[0228]

[0229] 상기 식에서,

[0230] Ar^4 는, 각각의 경우 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고;

[0231] Sp 는, 하나 이상의 탄소 또는 규소 원자를 포함하는 스페이서 기를 나타낸다.

[0232] 바람직하게는, 스페이서 기 Sp 는 Ar^4 기를 분리하는 하나 이상의 sp^3 -혼성화된 탄소 원자를 포함한다.

[0233] 바람직하게는 Ar^4 가 아릴 기이고, Ar^4 기들은 동일하거나 상이할 수 있다. 더욱 바람직하게는, Ar^4 가 각각 페닐이다.

[0234] Ar^4 는 각각 독립적으로 비치환되거나, 1, 2, 3 또는 4개의 치환기로 치환될 수 있다. 하나 이상의 치환기는 하기로부터 선택될 수 있다:

[0235] - C_{1-20} 알킬(이때, 상기 알킬 기의 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, COO, C=O, NR^6 또는 SiR^6_2 로 대체될 수 있고, 상기 C_{1-20} 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있고, 여기서 R^6 은 치환기이고, 각각의 경우 임의적으로, C_{1-40} 하이드로카빌 기, 임의적으로 C_{1-20} 알킬 기임); 및

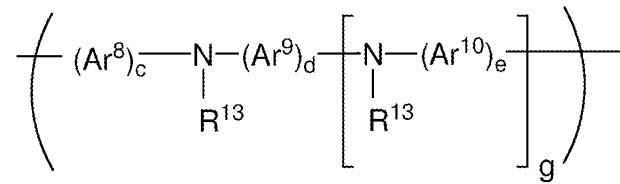
[0236] - 아릴 또는 헤테로아릴, 임의적으로 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있는 페닐.

[0237] Ar^4 의 바람직한 치환기는 C_{1-20} 알킬 기이고, 이는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있다.

[0238] 예시적인 기 Sp 는 C_{1-20} 알킬 쇄를 포함하고, 이때 상기 쇄의 하나 이상의 비인접 C 원자는 O, S, $-NR^6-$, $-SiR^6_2-$, $-C(=O)-$ 또는 $-COO-$ 로 대체될 수 있고, R^6 은 각각의 경우 치환기이고, 각각의 경우 임의적으로, C_{1-40} 하이드로

카빌 기, 임의적으로 C₁₋₂₀ 알킬 기이다. 바람직하게는, Sp는, 2개의 Ar⁴ 기의 간격을 띄우는 하나 이상의 sp³-혼성화된 탄소 원자를 포함한다.

[0239] 반복 단위 RU1 및/또는 RU2를 포함하는 중합체는, 공-반복 단위 또는 화학식 IIIb 또는 IVb의 반복 단위로서 하기 화학식 X의 아릴아민 반복 단위를 포함할 수 있다:



(X)

[0240]

상기 식에서,

[0241]

Ar⁸, Ar⁹ 및 Ar¹⁰은 각각의 경우 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 및 헤테로아릴로부터 선택되고,

[0242]

g는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1이고,

[0243]

R¹³은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기, 바람직하게는 치환기이고,

[0244]

c, d 및 e는 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이다.

[0245]

화학식 X의 반복 단위는, 정공-수송 층 또는 발광 층에 사용하기 위한 정공-수송 특성, 및/또는 발광 층에 사용하기 위한 발광 특성을 갖는 중합체를 제공한다.

[0246]

R¹³(이는, g가 1 또는 2인 경우, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있음)은 바람직하게는, 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬, Ar¹¹, Ar¹¹ 기의 분지형 또는 선형 쇠, 및 화학식 I 또는 II의 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 Ar¹¹은 각각의 경우 독립적으로, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다.

[0247]

동일한 N 원자에 직접 결합된, Ar⁸, Ar⁹, 및 존재하는 경우, Ar¹⁰ 및 Ar¹¹로부터 선택되는 임의의 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 기는, 직접 결합 또는 2가 연결 원자 또는 기에 의해 또다른 Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰ 및 Ar¹¹에 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O; S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0248]

Ar⁸ 및 Ar¹⁰은 바람직하게는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C₆₋₂₀ 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐이다.

[0249]

g가 0인 경우, Ar⁹는 바람직하게는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C₆₋₂₀ 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐이다.

[0250]

g가 1인 경우, Ar⁹는 바람직하게는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 C₆₋₂₀ 아릴, 더욱 바람직하게는, 페닐 또는 다환형 방향족 기, 예를 들어 나프탈렌, 페릴렌, 안트라센 또는 플루오렌이다.

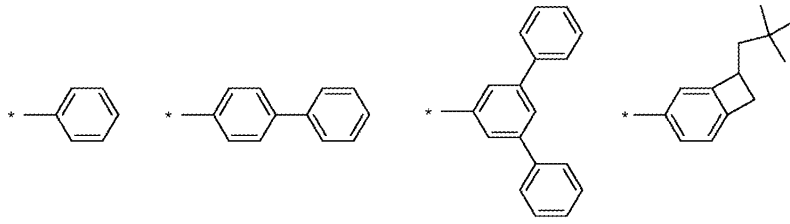
[0251]

R¹³은 바람직하게는 Ar¹¹, 또는 Ar¹¹ 기의 분지형 또는 선형 쇠이다. Ar¹¹은 각각의 경우 바람직하게는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 페닐이다.

[0252]

예시적인 기 R¹³은 하기 화합물을 포함하며, 이들은 각각 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 여기서 *는 N에 대한 부착 지점을 나타낸다:

[0253]



[0254]

[0255] c, d 및 e는 바람직하게는 각각 1이다.

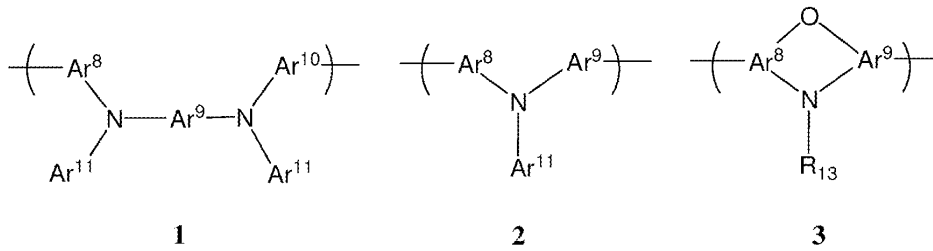
[0256] Ar⁸, Ar⁹, 및 존재하는 경우, Ar¹⁰ 및 Ar¹¹은, 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상, 임의적으로 1, 2, 3 또는 4개의 치환기로 치환된다. 예시적인 치환기는 하기로부터 선택될 수 있다:

[0257] - 치환되거나 비치환된 알킬, 임의적으로 C₁₋₂₀ 알킬(이때, 하나 이상의 비인접 C 원자는, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴(바람직하게는 페닐), O, S, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및

[0258] - 화학식 I 또는 II의 기.

[0259] Ar⁸, Ar⁹, 및 존재하는 경우, Ar¹⁰ 및 Ar¹¹의 바람직한 치환기는 C₁₋₄₀ 하이드로카빌, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬 또는 화학식 I 또는 II의 기이다.

[0260] 화학식 X의 바람직한 반복 단위는 하기 화학식 1 내지 3의 비치환되거나 치환된 단위를 포함한다:



[0261]

[0262] 바람직하게는, 구조식 1의 반복 단위의 Ar⁸, Ar¹⁰ 및 Ar¹¹은 페닐이고, Ar⁹는 페닐 또는 다환형 방향족 기이다.

[0263] 바람직하게는, 화학식 2 및 3의 반복 단위의 Ar⁸, Ar⁹ 및 Ar¹¹은 페닐이다.

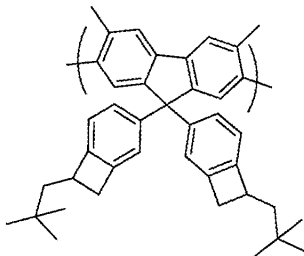
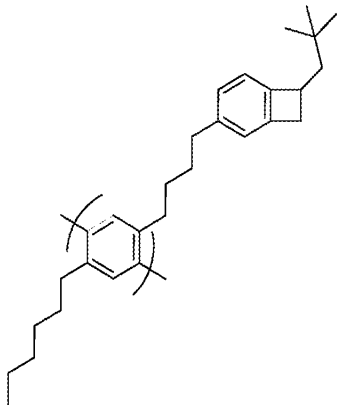
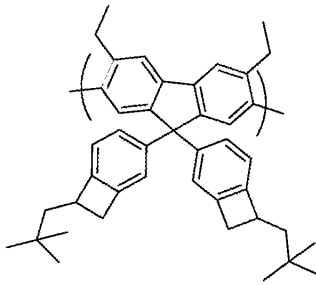
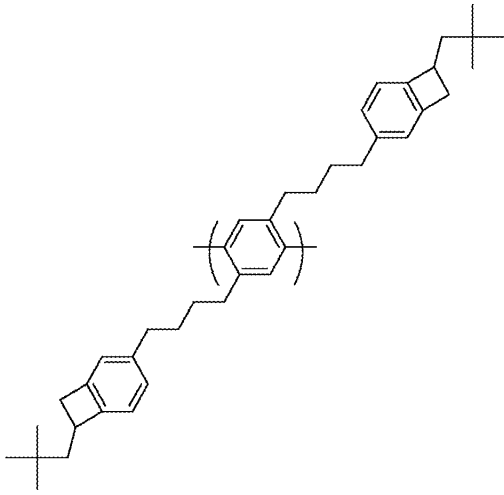
[0264] 바람직하게는, 구조식 3의 반복 단위의 Ar⁸ 및 Ar⁹는 페닐이고, R¹³은 페닐, 또는 페닐 기의 분지형 또는 선형쇄이다.

[0265] 화학식 X의 반복 단위를 포함하는 정공-수송 중합체는 단독중합체, 또는 화학식 X의 반복 단위 및 하나 이상의 공-반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다.

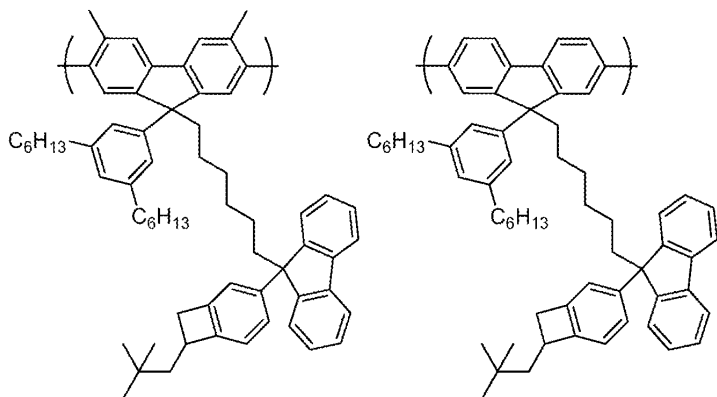
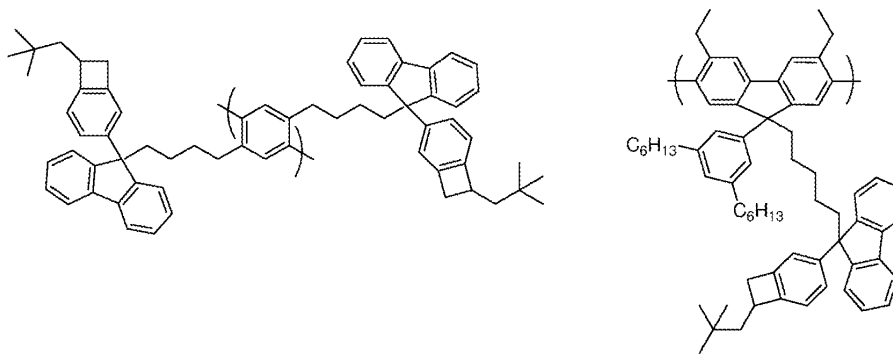
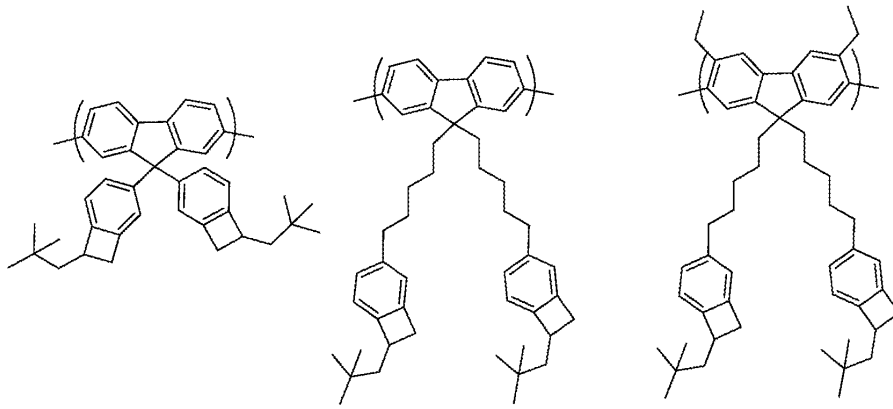
[0266] 화학식 X의 반복 단위는 약 10 mol% 내지 약 95 mol% 이하, 임의적으로 약 10 내지 75 mol%, 또는 약 10 내지 50 mol% 범위의 몰 양으로 제공될 수 있다.

[0267] 상기 중합체는 화학식 X의 2개 이상의 상이한 반복 단위를 포함할 수 있다.

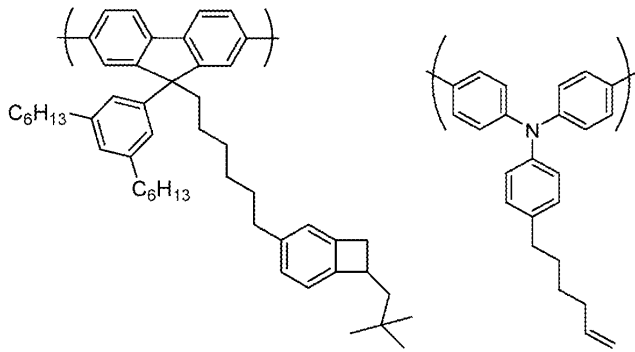
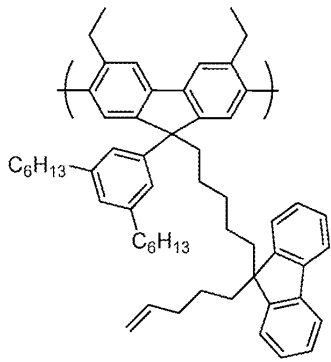
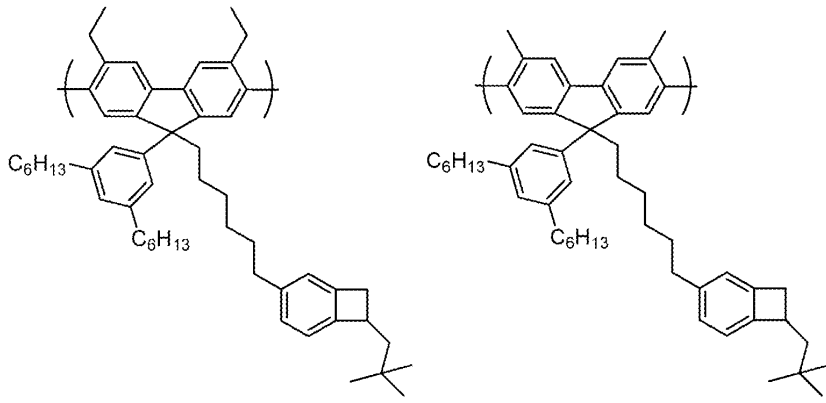
[0268] 화학식 IIIb 및 IVb의 예시적인 중합체 반복 단위가 하기에 예시된다:



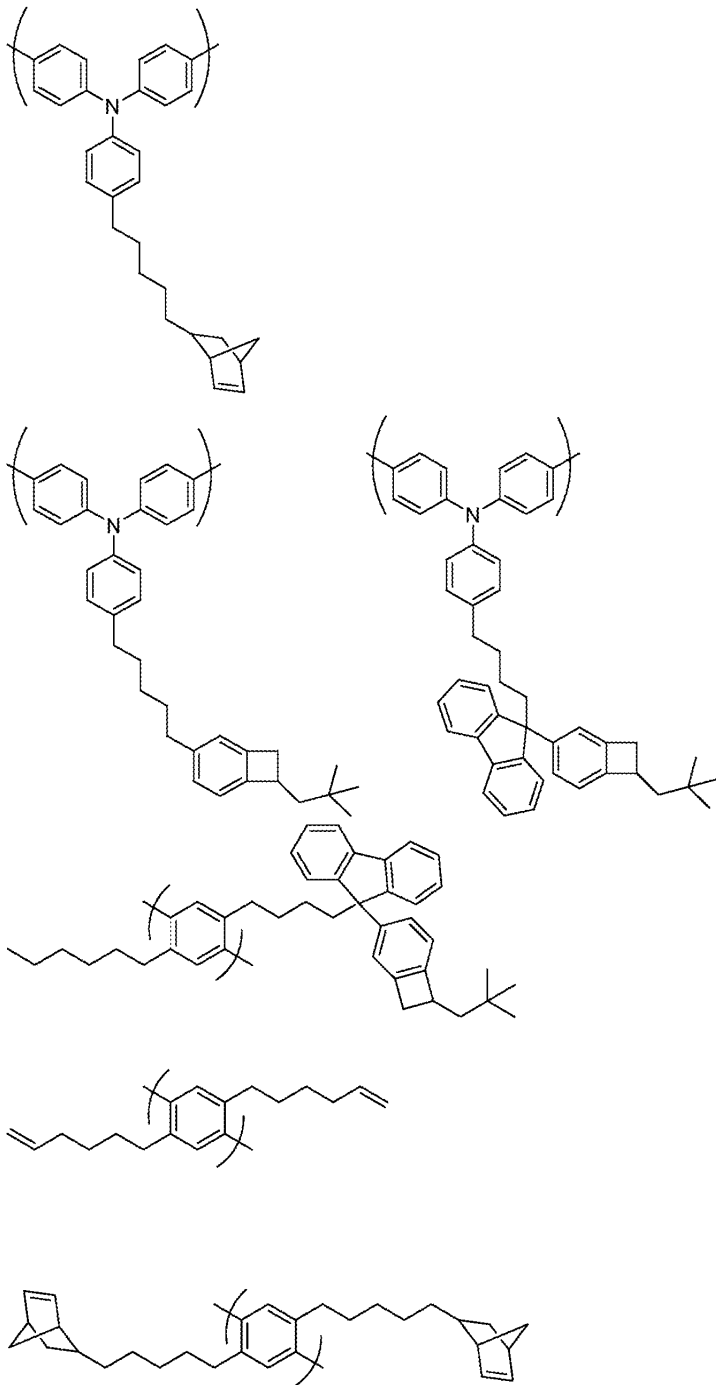
[0269]



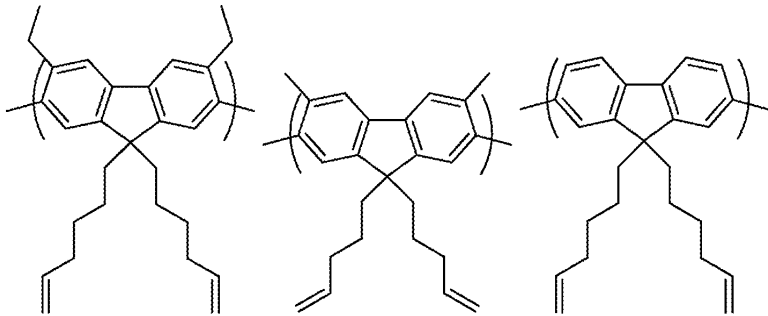
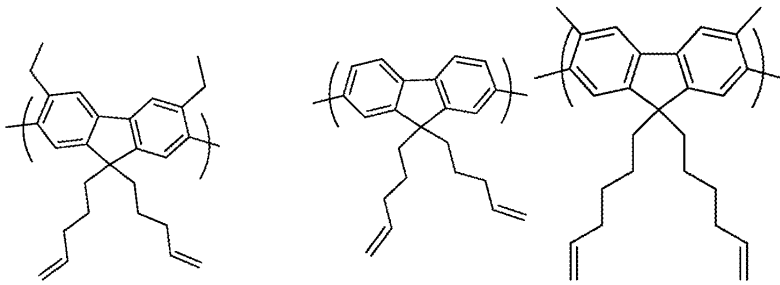
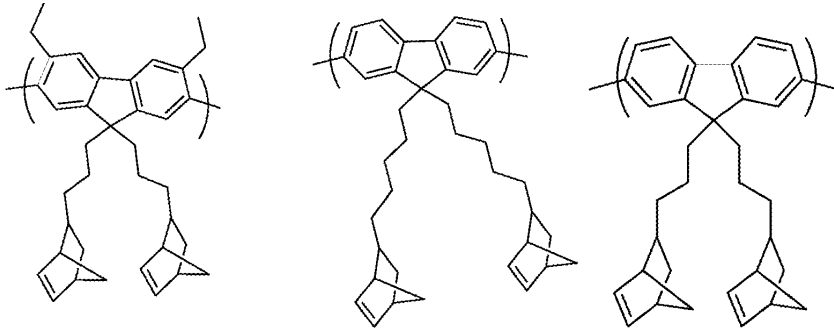
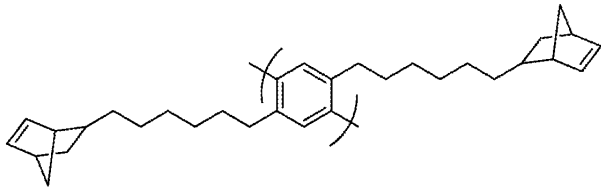
[0270]



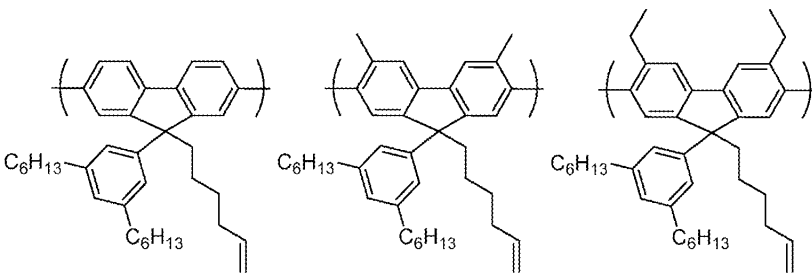
[0271]



[0272]



[0273]



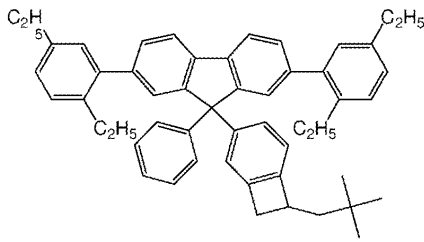
[0274]

[0275] 본원에 기술된 바와 같은 중합체는 적합하게는, 겔 투과 크로마토그래피로 측정시 약 1×10^3 내지 1×10^8 , 바람직하게는 1×10^3 내지 5×10^6 범위의 폴리스타이렌-등가 수-평균 분자량(Mn)을 가진다. 본원에 기술된 중합체의 폴리스타이렌-등가 중량-평균 분자량(Mw)은 1×10^3 내지 1×10^8 , 바람직하게는 1×10^4 내지 1×10^7 일 수 있다.

- [0276] 본원에 기술된 중합체는 적합하게는 비결정질 중합체이다.
- [0277] 중합체 합성
- [0278] 상기 공액결합된 중합체의 제조에 바람직한 방법은 "금속 삽입"을 포함하며, 여기서는 금속 착물 촉매의 금속 원자가 아릴 또는 헤테로아릴 기와 단량체의 이탈 기 사이에 삽입된다. 예시적인 금속 삽입 방법은, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO 00/53656 호에 기술된 바와 같은 스즈키(Suzuki) 중합, 및 예를 들어 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기술된 바와 같은 야마모토(Yamamoto) 중합이다. 야마모토 중합의 경우, 니켈 착물 촉매가 사용되고, 스즈키 중합의 경우, 팔라듐 착물 촉매가 사용된다.
- [0279] 예를 들어, 야마모토 중합에 의해 선형 중합체를 합성 시, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합 방법에 따르면, 하나 이상의 반응성 기는 붕소 유도체 기, 예컨대 보론산 또는 보론산 에스테리이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0280] 따라서, 본원 전체에 걸쳐 예시되는 반복 단위는, 적합한 이탈 기를 수반하는 단량체로부터 유도될 수 있음이 이해될 것이다. 마찬가지로, 말단 기 또는 측부 기는 적합한 이탈 기의 반응에 의해 상기 중합체에 결합될 수 있다.
- [0281] 스즈키 중합을 사용하여, 위치규칙적 블록 및 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다. 특히, 하나의 반응성 기가 할로젠이고, 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 경우, 단독중합체 또는 랜덤 공중합체가 제조될 수 있다. 다르게는, 제 1 단량체의 반응성 기가 둘 다 붕소이고, 제 2 단량체의 반응성 기가 둘 다 할로젠인 경우, 블록 또는 위치규칙적(특히, AB) 공중합체가 제조될 수 있다.
- [0282] 할로젠에 대한 대안으로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈 기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.
- [0283] 정공-주입 층
- [0284] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공-주입 층은, 도 1에 도시된 바와 같은 OLED의 애노드(103)와 정공-수송 층(105) 사이에 제공되어, 애노드로부터 반전도성 중합체 층(들)으로의 정공 주입을 도울 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는, 임의적으로 치환되고 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시테오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 폴리산, 예컨대 유럽 특허 제 0901176 호 및 제 0947123 호에 개시된 바와 같은 폴리스타이렌 설포네이트(PSS), 폴리아크릴산 또는 불화된 설포산, 예컨대 나피온(Nafion, 등록상표)으로 도핑된 PEDT; 미국 특허 제 5,723,873 호 및 제 5,798,170 호에 개시된 바와 같은 폴리아닐린; 및 임의적으로 치환된 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 전이 금속 옥사이드, 예컨대 문헌 [Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 바와 같은 VO_x , MoO_x 및 RuO_x 를 포함한다.
- [0285] 캐소드
- [0286] 캐소드(109)는, OLED의 발광 층 내로 전자의 주입을 허용하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 캐소드와 발광 물질 간의 불리한 상호작용 가능성과 같은 기타 요인이 캐소드 선택에 영향을 준다. 캐소드는 단일 물질, 예컨대 알루미늄 층으로 이루어질 수 있다. 다르게는, 캐소드는 복수개의 전도성 물질(예컨대, 금속), 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO 98/10621 호에 개시된 바와 같이 낮은 일함수 물질과 높은 일함수 물질의 2층(예컨대, 칼슘 및 알루미늄)을 포함할 수 있다. 캐소드는, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제 특허 출원 공개 제 WO 02/84759 호에 개시된 바와 같이, 바륨 원소를 포함할 수 있다. 캐소드는 상기 디바이스의 유기 층과 하나 이상의 전도성 캐소드 층 사이에 금속 화합물(특히, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드, 예를 들어 국제 특허 출원 공개 제 WO 00/48258 호에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드)의 얇은(예컨대, 1 내지 5 nm) 층을 포함하여, 전자 주입을 도울 수 있다. 상기 디바이스 내로의 효율적인 전자 주입을 제공하기 위해, 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 가진다. 금속의 일함수는, 예를 들어 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 발견할 수 있다.

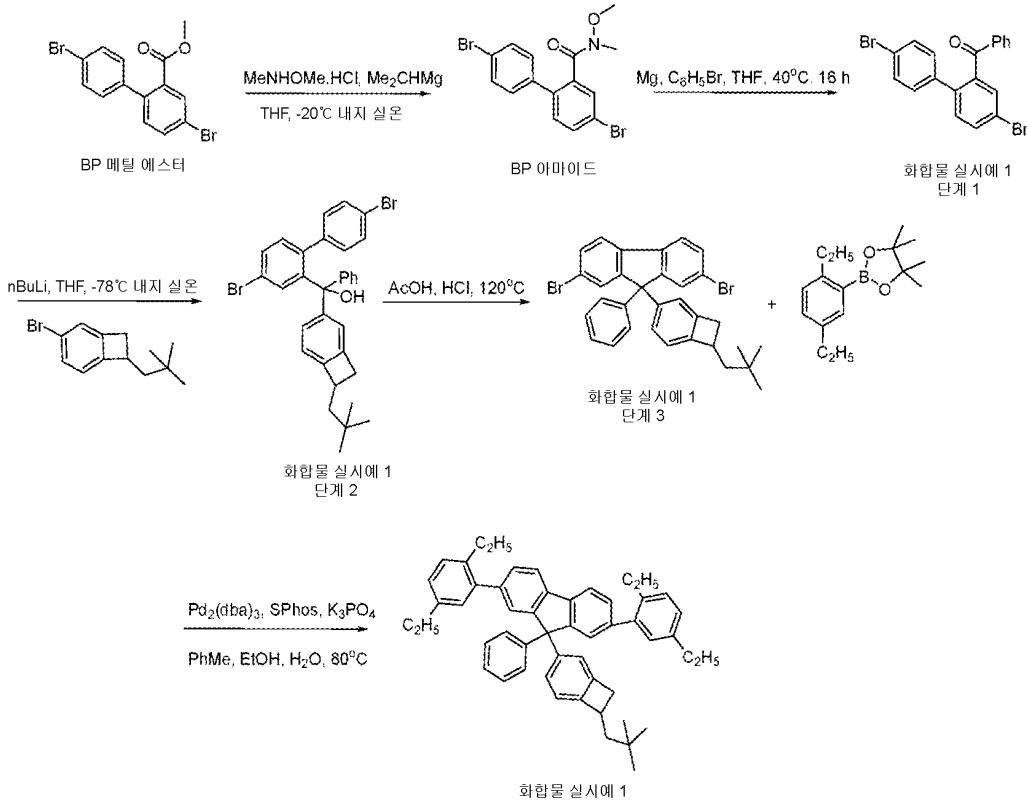
- [0287] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 캐소드는 특히 활성 매트릭스 디바이스에 유리하며, 그 이유는, 상기 디바이스 내의 투명한 애노드를 통한 발광이, 발광 픽셀 아래쪽에 위치한 드라이브 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명한 캐소드는, 투명하게 되기에 충분히 얇은 전자 주입 물질 층을 포함한다. 전형적으로, 상기 층의 측방향 전도도는, 상기 층이 얇기 때문에 낮을 것이다. 이 경우, 전자 주입 물질 층은 투명한 전도성 물질(예컨대, 인듐 주석 옥사이드)의 더 두꺼운 층과 조합으로 사용된다.
- [0288] 투명한 캐소드 디바이스가 투명한 애노드를 가질 필요는 없으며(물론, 완전히 투명한 디바이스가 요구되지 않는 경우), 이에 따라 하부-발광 디바이스에 사용되는 투명한 애노드가 반사성 물질 층(예컨대, 알루미늄 층)으로 대체되거나 보충될 수 있음이 이해될 것이다. 투명한 캐소드 디바이스의 예는, 예를 들어 영국 특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.
- [0289] 캡슐화
- [0290] 유기 광전자 디바이스는 수분 및 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는, 수분 및 산소가 상기 디바이스 내로 침투하는 것을 방지하기 위해 우수한 장벽 특성을 가진다. 기판은 통상적으로 유리이지만, 특히 상기 디바이스의 가요성이 바람직한 경우, 대안적 기판을 사용할 수 있다. 예를 들어, 기판은 하나 이상의 플라스틱 층, 예를 들어 교대하는 플라스틱 및 유전체 장벽 층의 기판 또는 박형 유리와 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다.
- [0291] 상기 디바이스는, 수분 및 산소의 침투를 방지하기 위해 캡슐화제(미도시)로 캡슐화될 수 있다. 적합한 캡슐화제는 유리 시트, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름(예컨대 규소 다이옥사이드, 규소 모노옥사이드, 규소 나이트라이드), 또는 중합체와 유전체의 교대 스택, 또는 기밀 용기를 포함한다. 투명한 캐소드 디바이스의 경우, 투명한 캡슐화 층, 예컨대 규소 모노옥사이드 또는 규소 다이옥사이드를 마이크론 수준의 두께로 침착할 수 있지만, 하나의 바람직한 실시양태에서, 상기 층의 두께는 20 내지 300 nm 범위이다. 기판 또는 캡슐화제를 투과할 수 있는 임의의 대기 수분 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질이 기판과 캡슐화제 사이에 배치될 수 있다.
- [0292] 조성물 처리
- [0293] 유기 전자 디바이스의 층, 바람직하게는 OLED의 층, 더욱 바람직하게는 OLED의 정공-수송 층을 형성하기에 적합한 조성물은, 화학식 I의 치환기를 갖는 물질 및 하나 이상의 적합한 용매를 포함할 수 있다. 상기 조성물은 본질적으로 상기 제 1 물질 및 하나 이상의 용매로 이루어지거나, 또는 하나 이상의 추가의 성분, 예를 들어 화학식 II의 치환기를 갖는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0294] OLED 정공-수송 층의 경우, 발광 층은 본원에 기술된 바와 같은 용액 침착 기술에 의해 정공-수송 층 상에 형성될 수 있다.
- [0295] 상기 조성물은, 하나 이상의 용매 중의 화학식 I의 치환기를 갖는 물질의 용액이거나, 하나 이상의 성분이 용해되지 않는 하나 이상의 용매 중의 분산액일 수 있다. 바람직하게는, 상기 조성물은 용액이다.
- [0296] 화학식 I의 치환기를 갖는 물질을 용해시키기에 적합한 용매, 특히 알킬 치환기를 포함하는 중합체를 함유하는 조성물은, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시 및 염소로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 벤젠, 예를 들어 톨루엔, 자일렌 및 메틸아니솔을 포함한다.
- [0297] 특히 바람직한 용액 침착 기술은 인쇄 및 코팅 기술, 예컨대 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다. 잉크젯 인쇄가 바람직하다.
- [0298] 스핀-코팅은, 발광 층의 패턴화가 불필요한 디바이스, 예컨대, 조명 제품 또는 단순 단색 디스플레이에 특히 적합하다.
- [0299] 잉크젯 인쇄는 고급 정보 내용 디스플레이, 특히 전색 디스플레이에 특히 적합하다. 상기 디바이스는, 상기 제 1 전극 위쪽에 패턴화된 층을 제공하고, 하나의 칼라(단색 디바이스의 경우) 또는 다중 칼라(멀티칼라, 특히 전색 디바이스의 경우)의 인쇄를 위한 웰을 정의함으로써 잉크젯 인쇄될 수 있다. 상기 패턴화된 층은 바람직하게는, 예를 들어 유럽 특허 제 0880303 호에 기술된 바와 같이 웰을 정의하기 위해 패턴화된 포토레지스트 층이다. 정공-수송 층은, 화학식 I의 치환기를 갖는 물질을 상기 패턴화된 층의 웰 내로 잉크젯 인쇄하고, 상기 물질을 반응(바람직하게는, 가교결합)시킴으로써 형성될 수 있다. 이어서, 발광 물질(들)을 상기 정공-수송 층 상의 웰 내로 잉크젯 인쇄할 수 있다.

- [0300] 웰에 대한 대안으로서, 패터화된 층 내에 한정된 채널 내로 잉크를 인쇄할 수 있다. 특히, 상기 포토레지스트를 패터화하여 채널을 형성할 수 있으며, 이는, 웰과 달리, 복수개의 픽셀 위쪽으로 연장되고, 채널 말단에서 폐쇄되거나 개방될 수 있다.
- [0301] 다른 용액 침착 기술은 침지-코팅, 플렉소그래픽 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함한다.
- [0302] 적용
- [0303] 본원에 기술된 바와 같은 제 1 물질 및 이의 조성물을 사용하여, 유기 전자 디바이스의 하나 이상의 층을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 상기 제 1 물질을 사용하여, 가교결합된 층을 형성하며, 이의 상부에는 용액 침착 방법에 의해 추가의 층을 형성한다.
- [0304] 본원에 기술된 바와 같은 제 1 물질 및 층 형성 방법을 사용하여, OLED의 전하-수송 층 또는 발광 층; 유기 광반응성 디바이스(예컨대, 광센서 또는 광전 디바이스)의 반전도성 층; 및 유기 박막 트랜지스터의 반전도성 층 또는 유전체 층을 형성할 수 있다.
- [0305] 유기 광반응성 디바이스는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이의, 본원에 기술된 조성물로부터 형성된 반전도성 층을 포함할 수 있다. 유기 반전도성 층은 전자 수용 층, 전자-공여 층, 또는 애노드와 캐소드 사이의 추가의 층일 수 있다. 전자-수용 물질과 전자-공여 물질의 블렌드를 함유하는 단일 층이, 별도의 수용 층 및 공여 층 대신 제공될 수 있으며, 상기 단일 층은, 상기 단일 층의 하나 이상의 성분을 하나 이상의 화학식 I의 치환기 및 임의적으로 하나 이상의 화학식 II의 치환기로 치환함으로써 가교결합될 수 있다.
- [0306] 유기 박막 트랜지스터는 소스 전극 및 드레인 전극; 소스 전극 및 드레인 전극 사이에서 연장되어 이들과 전기 접촉하는 유기 반도체 층; 게이트 전극; 및 유기 반전도성 층과 게이트 전극 사이의 유전체 층을 포함할 수 있다.
- [0307] 실시예
- [0308] 화합물 실시예 1
- [0309] 비-중합체성 화합물 실시예 1을 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0310]

화합물 실시예 1



[0311]

[0312] BP 이미이드

[0313] -20°C 에서 질소 하에, THF(1250 ml) 중의 BP 메틸 에스터(250 g, 0.68 mol) 및 N,O-다이메틸 하이드록실아민·HCl(102.1 g, 1.05 mol)의 용액에, 내부 온도를 -5°C 미만으로 유지하도록 이소프로필마그네슘 클로라이드의 용액(THF 중 2 M)(1047 ml, 2.09 mol)을 적가하고, 이 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 추가로 16시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 0°C 로 냉각하고, 묽은 염산(1.5 M)으로 켄칭하고, 에틸 아세테이트(3 L)로 희석하고, 에틸 아세테이트 층을 분리하고, 건조하고(Na_2SO_4), 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성된 백색 고체를 메탄올로 마쇄하고, 여과하고, 뜨거운 메탄올 및 뜨거운 ACN으로 세척하여, 상기 BP 이미이드(196 g, 73% 수율, 98.4%의 HPLC 순도)를 수득하였다.

[0314] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 3.12 (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 7.25-7.35 (m, 3H), 7.52-7.54 (m, 2H), 7.60-7.62 (m, 2H).

[0315] $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 32.45, 61.29, 121.30, 122.19, 129.81, 129.93, 130.82, 131.63, 132.54, 136.43, 137.31, 138.34, 169.79.

[0316] 화합물 실시예 1, 단계 1

[0317] 건조 다이에틸 에터(650 ml) 중의 마그네슘 단편(25g, 1.04 mol), 요오드 및 1,2-다이브로모에탄의 현탁액에 실온에서 질소 하에 브로모 벤젠(14.5 ml, 0.14 mol)을 가하고, 개시된 후, 나머지 브로모 벤젠(29 ml, 0.28 mol)을 적가하고, 이 반응 혼합물을 40°C 에서 16시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 냉각하였다. 생성된 그

리나르 시약을 건조 THF(750 ml) 중의 상기 BP 아마이드(75 g, 0.19 mol)의 용액에 -20℃에서 적가하고, 이 온도에서 추가로 30분 동안 계속 교반하였다. 이어서, 0℃로 냉각하고, 묽은 염산(1L, 1.5 M)으로 켄칭하고, 실온으로 가온하고, 에틸 아세테이트로 회석하고, 유기 층을 분리하고, 건조하고(Na₂SO₄), 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성된 백색 고체를 메탄올로 2회 마쇄하고, 여과하고, 뜨거운 메탄올로 세척하여, 화합물 실시예 1, 단계 1(68 g, 87% 수율, HPLC 순도: 97.7%)을 수득하였다.

[0318] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 7.07-7.10 (m, 2H), 7.25-7.35 (m, 5H), 7.45-7.49 (m, 1H), 7.61-7.68 (m, 3H), 7.69-7.70 (m, 1H).

[0319]

[0320] 화합물 실시예 1, 단계 2

[0321] -78℃에서 질소 하에, 건조 테트라하이드로퓨란(150 ml) 중의 실시예 1, 단계 2의 단량체(18.2 g, 0.072 mol)의 용액에, -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하도록 n-부틸 리튬의 용액(헥산 중 2.5 M, 28.8 ml, 0.072 mol)을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하고, 이어서, 내부 온도를 -74℃로 유지하도록 상기 BP 아마이드(20 g, 0.048 mol)의 용액을 적가하고, 이 혼합물을 상기 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 밤새도록 천천히 실온으로 가온하였다. 이어서, 이를 5℃로 냉각하고, 묽은 HCl 용액(50 ml, 1.5 M)을 적가하여 켄칭하고, 에틸 아세테이트(500 ml)로 추출하고, 건조하고(Na₂SO₄), 용매를 감압 하에 제거하였다. 실리카 칼럼 크로마토그래피(헥산 중 2% EtOAc)로 정제하여, 표제 화합물(18.2 g, 68% 수율)을 수득하였다.

[0322] 화합물 실시예 1, 단계 3

[0323] 실시예 1, 단계 2의 화합물(16.3 g, 0.028 mol), 빙(glacial) AcOH(245 ml) 및 진한 HCl(4.9 ml)의 용액을 질소 하에 120℃에서 1시간 동안 가열하였다. 이 혼합물을 냉각하고, 빙수 용액(500 ml)에 조심스럽게 붓고, 생성된 고체를 여과에 의해 단리하고, 건조하였다. 수성 상을 다이클로로메탄으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 건조하고(Na₂SO₄), 용매를 감압 하에 제거하였다. 실리카 칼럼 크로마토그래피(헥산 중 5% EtOAc)로 정제하여, 표제 화합물(14.3 g, 48% 수율, HPLC 순도: 54%)을 수득하였다.

[0324] 화합물 실시예 1

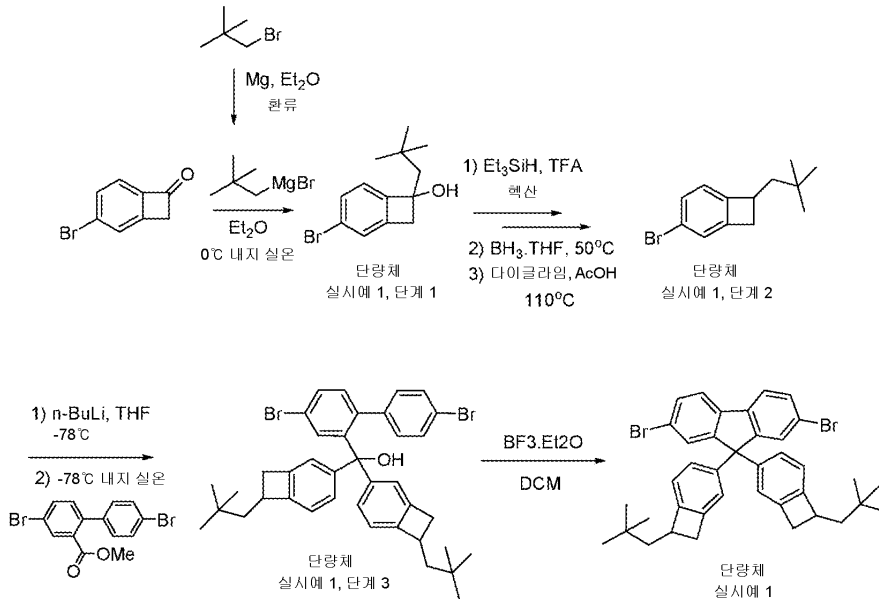
[0325] 실시예 1, 단계 3의 화합물(14.3 g, 0.025 mol), 2-(2,5-다이에틸페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(19.5 g, 0.075 mol), 제 3 인산 칼륨(23 g, 0.1 mmol), 톨루엔(170 ml), 에탄올(57 ml) 및 증류수(57 ml)의 용액을 아르곤으로 30분 동안 퍼지하고, Pd₂(dba)₃(0.195 g, 0.0002 mol) 및 SPhos(0.195 g, 0.0004 mol)를 가하고, 이 반응 혼합물을 100℃에서 16시간 동안 가열하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하고, 셀라이트 플러그를 통해 여과하고(에틸 아세테이트 500 ml), 물(500 ml)로 회석하고, 유기 상을 분리하고, 염수(500 ml)로 세척하고, 건조하고(Na₂SO₄), 용매를 감압 하에 제거하였다. 실리카 칼럼 크로마토그래피(헥산)로 정제하고, 이어서 에틸 아세테이트 중의 Pd/C와 반응시키고, 역상 크로마토그래피(아세트나이트릴:THF)를 사용하여 정제하여, 화합물 실시예 1을 백색 고체로서 수득하였다(4 g, 24% 수율, HPLC 순도: 99.3%).

[0326] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.94 (s, 9H), 1.06 (t, J = 7.48 Hz, 6H), 1.28 (t, J = 7.60 Hz, 6H), 1.51-1.58 (m, 2H), 1.72-1.76 (m, 1H), 2.56 (q, J = 7.44 Hz, 4H), 2.68 (q, J = 7.64 Hz, 4H), 3.26-3.29 (m, 1H), 3.46-3.49 (m, 1H), 6.89-6.94 (m, 2H), 7.09-7.15 (m, 3H), 7.18-7.26 (m, 8H), 7.28-7.30 (m, 1H), 7.36 (d, J = 7.76 Hz, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.83 (d, J = 7.76 Hz, 2H).

[0327] ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 15.52, 15.79, 25.89, 28.35, 29.79, 29.87, 31.04, 38.03, 39.93, 48.38, 65.94, 119.71, 121.52, 122.62, 126.42, 126.73, 126.89, 127.36, 128.07, 128.21, 128.56, 128.81, 129.51, 138.51, 138.97, 141.29, 141.44, 141.64, 143.64, 144.82, 146.48, 148.56, 151.35

[0328] 단량체 실시예 1

[0329] 단량체 실시예 1을 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0330]

[0331] 단량체 실시예 1, 단계 1

[0332] 건조 다이에틸 에터(10 ml) 중의 중의 마그네슘 단편(15.42 g, 634 mmol) 및 요오드(3개의 펠릿)의 현탁액에, 온화한 환류를 유지하도록, 실온에서 질소 하에 건조 다이에틸 에터(290 ml) 중의 네오펜틸 브로마이드(77 ml, 601 mmol)의 용액을 2시간에 걸쳐 적가하고, 이어서 이 혼합물을 1시간 동안 환류시키고, 이어서 실온으로 냉각하였다. 생성된 그리냐르 시약을, 약 0°C의 내부 온도를 유지하도록 건조 다이에틸 에터(1000 ml) 중의 3-브로모모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온(100 g, 510 mmol)의 용액에 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 밤새도록 가운하고, 이어서 이를 0°C로 냉각하고, 묽은 염산(340 ml, 2M 수성)으로 켄칭하고, 실온으로 가운하였다. 유기 상을 분리하고, 물(3 x 120 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 용매를 감압 하에 제거하여, 오렌지색 오일(134 g)을 수득하였다. 이 오일을 실리카 플러그(헥산:에틸 아세테이트(95:5%)로 용리)로 정제하여, 2개의 이성질체들의 혼합물로서의 표제 화합물을 오렌지색 오일로서 수득하였다(111.1 g, 0.40 mol, 78% 수율, ¹H NMR에 의한 91.8% 순도).

[0333] MS (EI) *m/z* 270 ((Br⁸¹)M⁺, 2%), 268 ((Br⁷⁹)M⁺, 2), 255 ((Br⁸¹)M⁺-OH, 11), 253 ((Br⁷⁹)M⁺-OH, 11), 199 ((Br⁸¹)M⁺-네오펜틸, 100), 197 ((Br⁷⁹)M⁺-네오펜틸, 99)

[0334] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 1.10 (9H, s), 1.81 (d, *J*=14.7 Hz, 1H), 1.94 (d, *J*=14.7 Hz, 1H), 3.16 (d, *J*=14.4 Hz, 1H), 3.48 (d, *J*=14.4 Hz, 1H), 7.07 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.37 (d, *J*=7.6 Hz, 1H),

[0335] 단량체 실시예 1, 단계 2

[0336] 트라이플루오로아세트산(159 ml, 2062 mmol)을 0°C에서 질소 하에 1시간의 기간에 걸쳐 헥산(325 ml) 중의 실시예 1, 단계 1의 단량체(111 g, 395 mmol) 및 트라이에틸실란(67 ml, 416 mmol)의 용액에 적가하였다. 이 반응물을 실온으로 가운하고, 24시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 빙수 용액(2.3 L)에 붓고, 얼음이 녹아서 층이 분리될 때까지 1시간 동안 교반하였다. 수성 상을 헥산(500 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 물(3 x 600 ml), 나트륨 아세테이트(10% 중량:부피, 500 ml), 및 물(3 x 600 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 용매를 감압 하에 제거하여, 오렌지색 오일(152.7 g)을 수득하였다. 이 오일을 실리카 플러그로 정제하여(헥산으로 용리), 표제 화합물을 황색 오일로서 수득하였다(103.64 g, 376 mmol, ¹H NMR에 의한 91.8% 순도(2개의 이성질체들의 혼합물로서; 2%의 알켄 불순물 함유)).

[0337] 보란·THF 복합체(123 ml, 123 mmol)의 용액을 건조 테트라하이드로퓨란(1 L) 중의 실시예 1, 단계 2의 단량체(103.64 g, 376 mmol)의 용액에 천천히 가하고, 이 혼합물을 50°C로 18시간 동안 가열하였다. 이 반응 혼합물

을 실온으로 냉각하고, 다이클로림(1.3 L)을 가하고, 이 혼합물을 0°C로 냉각하고, 아세트산(610 ml)을 적가하였다(거품발생이 관찰됨). 이 반응 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하고, 이어서 110°C로 가열하고, 테트라하이드로푸란을 증발 제거하고, 이어서 이 혼합물을 110°C에서 추가로 4시간 동안 가열하고, 이후에 이를 실온으로 냉각하고, 밤새도록 교반하였다. 이 반응 혼합물에 물(200 ml)을 가하고, 이를 헥산(4 x 1 L)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 물(6 x 1 L)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 용매를 감압 하에 제거하여, 표제 화합물을 무색 오일로서 수득하였다. 이 오일을 실리카 플러그로 정제하여(헥산으로 용리), 표제 화합물을 무색 오일로서 수득하였다(92.87 g, 345 mmol, ¹H NMR에 의한 93.9% 순도; 2개의 이성질체들의 혼합물로서).

[0338] MS (EI) *m/z* 254 ((Br⁸¹)M⁺, 3%), 252 ((Br⁷⁹)M⁺, 2), 57 (100).

[0339] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.99 (s, 9H), 1.55 (dd, *J*=14.0 Hz, 8.8 Hz 1H), 1.75 (dd, *J*=14.0 Hz, 5.2 Hz, 1H), 2.78 (dd, *J*=14.2 Hz, 2.5 Hz, 1H), 3.36 (dd, *J*=14.2 Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.47 (dtd, *J*=8.8 Hz, 5.2 Hz, 2.5 Hz, 1H), 6.93 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.32 (d, *J*=8.0 Hz, 1H),

[0340] 단량체 실시예 1, 단계 3

[0341] -78°C에서 질소 하에, 건조 테트라하이드로푸란(70ml) 중의 단량체 실시예 1, 단계 2(7.2g, 26.4 mmol)의 용액에, -74°C 미만의 내부 온도를 유지하도록 *n*-부틸 리튬의 용액(헥산 중 2.5 M, 11.0 ml, 27.5 mmol)을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 20분 동안 교반하고, 분취량을 물로 쉐킹하고, GC-MS(BCBNp/BrBCBNp = 80/20)로 분석하였다. BP 메틸 에스터(4.35 g, 11.7 mmol)를, -74°C 미만의 내부 온도를 유지하도록, 고체로서 분획들로 나누어 가했다. 이 혼합물을 밤새도록 천천히 실온으로 가온하였다. 이어서, 이를 5°C로 냉각하고, HCl(2M 수용)을 적가하여 쉐킹하였다. 용매를 감압 하에 제거하고, 잔사를 헥산으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 물로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 감압 하에 농축 건조하였다. 실시예 1, 단계 3의 조질 단량체를 추가의 정제 없이 다음 단계로 보냈다.

[0342] 단량체 실시예 1

[0343] 0°C에서 질소 하에, 건조 다이클로로메탄(40 ml) 중의 실시예 1, 단계 3의 단량체(9.19 g, 13.4 mmol)의 용액에, 5°C 미만의 내부 온도를 유지하도록 붕소 트라이플루오라이드 다이에틸 에터레이트의 용액(8.23 ml, 66.9 mmol)을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온까지 가온하고, 밤새도록 교반하고, 이어서 조심스럽게 빙수 용액(200 ml)에 부었다. 얼음이 녹으면, 상들을 분리하고, 수성 상을 다이클로로메탄으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 제 3 인산 칼륨 용액의 수용액(10% 중량:부피, 40 ml) 상에서 30분 동안 교반하였다. 유기 상을 분리하고, 물(50 ml x 3)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하고, 이솔루트(Isolute, 등록상표) 상에 흡착시켰다. 건조된 이솔루트(등록상표)를 실리카/플로리실(Florisil, 등록상표) 플러그 상에 적재하고, 헥산:다이클로로메탄의 혼합물(9:1 및 6:4)로 용리하여, Frac 1로서의 단량체 실시예 1 및 Frac 2로서의 단량체 실시예 1, 단계 3을 수득하였다.

[0344] 0°C에서 질소 하에, 건조 다이클로로메탄(12 ml) 중의 Frac 2(3.0 g, 4.3 mmol)의 용액에, 5°C 미만의 내부 온도를 유지하도록 붕소 트라이플루오라이드 다이에틸 에터레이트의 용액(2.8 ml, 22.8 mmol)을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 실온까지 가온하고, 밤새도록 교반하고, 이어서 조심스럽게 빙수 용액(50 ml)에 부었다. 얼음이 녹으면, 상들을 분리하고, 수성 상을 다이클로로메탄으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 제 3 인산 칼륨 용액의 수용액(10% 중량:부피, 10 ml) 위쪽에서 30분 동안 교반하였다. 유기 상을 분리하고, 물(20 ml x 3)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고, 여과하고, 이솔루트(등록상표) 상에 흡착시켰다. 건조된 이솔루트(등록상표)를 실리카/플로리실(등록상표) 플러그 상에 적재하고, 헥산:다이클로로메탄의 혼합물(9:1)로 용리하였다. 단량체 실시예 1을 함유하는 분획들을 합치고, 감압 하에 건조시키고, Frac 1과 합쳤다.

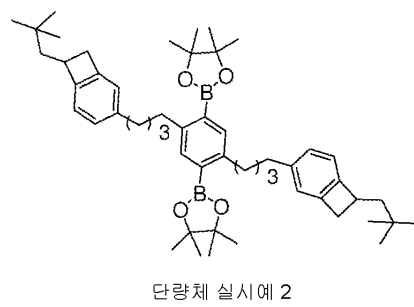
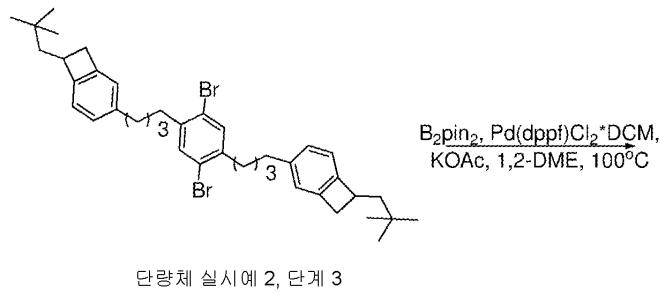
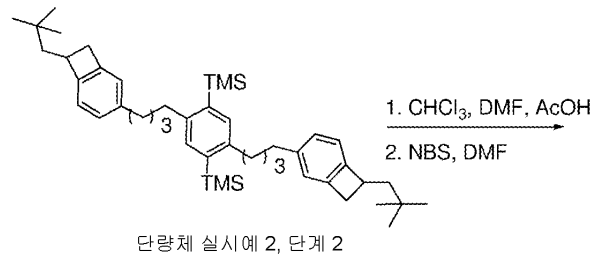
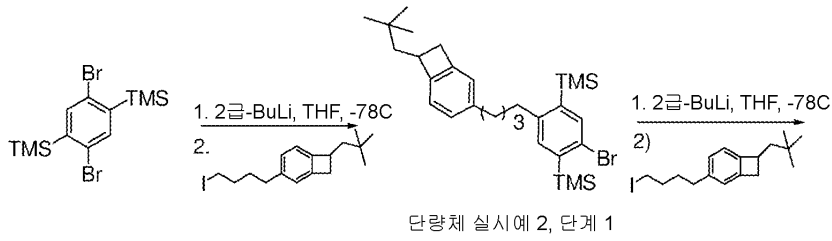
[0345] 생성된 고체를 *n*-부틸 아세테이트:메탄올 및 이어서 톨루엔:메탄올로부터 순차적으로 재결정화하여, 백색 고체로서 단량체 실시예 1을 수득하였다(1.93 g, 22% 수율, HPLC에 의한 100% 순도, 2개의 이성질체들의 혼합물로서).

[0346] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.97 (s, 18H). 1.56 (dd, *J*=14.0 Hz, 8.7 Hz, 2H), 1.75 (dd, *J*=14.0 Hz, 5.3 Hz, 2H), 2.71 (dd, *J*=14.2 Hz, 2.3 Hz, 2H), 3.28 (dd, *J*=14.2 Hz, 5.2 Hz, 2H), 3.48 (m, 2H), 6.79 (s, 2H), 6.92 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 6.98 (dd, *J*=7.8 Hz, 0.96 Hz, 2H), 7.45 (dd, *J*=8.1 Hz, 1.6 Hz,

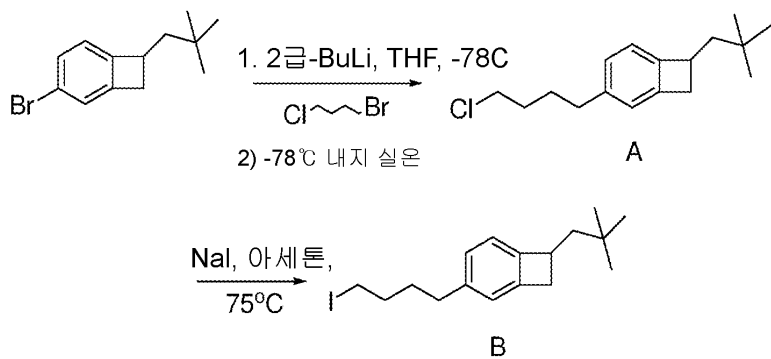
2H), 7.49 (d, $J=1.3$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=8.1$ Hz, 2H)

[0347] 단량체 실시예 2

[0348] 단량체 실시예 2를 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0349]



[0350]

[0351] 3-(4-클로로부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(A)

- [0352] -78℃에서 질소 하에, 건조 THF(400 ml) 중의 3-브로모-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(33.7 g, 123.8 mmol, GC-MS에 의한 93% 순도, 2개의 이성질체들의 혼합물로서)의 용액에, -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하도록 2-부틸 리튬의 용액(118 ml, 164.4 mmol, 사이클로헥산 중 1.4 M)을 적가하고, 이 반응 혼합물을 -78℃에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이어서 -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하도록 1-브로모-4-클로로부탄의 용액(13.5 ml, 117.7 mmol)을 적가하고, 이 혼합물을 밤새도록 실온으로 가온하였다. 이어서, 이를 0℃로 냉각하고, 2M HCl(100ml)을 적가하여 켄칭하고, 진동 하에 농축하였다. 2상 잔사를 헥산(3 x 120 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 물(3 x 200 ml)로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 진공 하에 농축 건조하였다. 생성된 오일을 실리카 플러그(헥산, 헥산: DCM 9:1)를 사용하여 정제하여, 3-(4-클로로부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔을 무색 오일로서 수득하였다(28 g, 87% 수율).
- [0353] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 1.0 (s, 9H), 1.57 (dd, J=8.6Hz, 13.9Hz, 1H), 1.72-1.84 (m, 5H), 2.61 (t, J=7.6Hz, 2H), 2.75 (dd, J=2.5Hz, 13.9Hz, 1H), 3.34 (dd, J=5.3Hz, 13.9Hz, 1H), 3.50 (m, 1H), 3.55 (t, J=6.5Hz, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.98 (m, 2H).
- [0354] 3-(4-요오도부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(B)
- [0355] 아세톤(300 ml) 중의 3-(4-클로로부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(28.0 g, 105.7 mmol) 및 나트륨 요오다이드(79.2 g, 528.6 mmol)의 혼합물을 25시간 동안 환류시켰다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하고, 물(250 ml)을 가하고, 이 혼합물을 진공 하에 농축하였다. 2상 잔사를 헥산(3 x 110 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 물(5 x 100 ml)로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 진공 하에 농축하여, 3-(4-요오도부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔을 무색 오일로서 수득하였다(36.3 g, 96% 수율, 95.8% HPLC 순도: 2개의 이성질체들의 혼합물로서).
- [0356] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 1.0 (s, 9H), 1.57 (dd, J=8.6Hz, 13.9Hz, 1H), 1.71 (오중선, 2H), 1.77 (dd, J=5.2Hz, 13.9Hz, 1H), 1.86 (오중선, 2H), 2.60 (t, J=7.6Hz, 2H), 2.75 (dd, J=2.3Hz, 13.9Hz, 1H), 3.20 (t, J=7.0Hz, 2H), 3.34 (dd, J=5.2Hz, 13.9Hz, 1H), 3.50 (m, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.98 (m, 2H).
- [0357] 단량체 실시예 2, 단계 1
- [0358] -78℃ 질소 하에, 건조 THF(200 ml) 중의 1,4-다이브로모-3,6-(트라이메틸실릴) 벤젠(20.0 g, 52.6 mmol)의 용액에, -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하도록 2-부틸 리튬의 용액(47.8 ml, 68.4 mmol, 사이클로헥산 중 1.4 M)을 적가하였다. 이 반응 혼합물을 -78℃에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이어서, -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하면서, THF(20 ml) 중의 3-(4-요오도부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(19.7 g, 55.2 mmol)의 용액을 적가하고, 이 혼합물을 밤새도록 실온으로 가온하였다. 이어서, 이를 0℃로 냉각하고, 2M HCl(50 ml)을 적가하여 켄칭하고, 진공 하에 농축하고, 2상 잔사를 헥산(3 x 70 ml)으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 물(3 x 100 ml)로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 진공 하에 농축하였다. 생성된 오일을 실리카 플러그(헥산)를 사용하여 정제하여, 단량체 실시예 2, 단계 1의 단량체를 무색 오일로서 수득하였다(18.2 g, 65% 수율, 85.8% HPLC 순도: 2개의 이성질체들의 혼합물로서).
- [0359] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.29 (s, 9H), 0.38 (s, 9H), 1.0 (s, 9H), 1.53-16.3 (m, 3H), 1.71 (오중선, 2H), 1.76 (dd, J=5.3Hz, 13.9Hz, 1H), 2.63 (m, 4H), 2.74 (dd, J=2.3Hz, 13.9Hz, 1H), 3.33 (dd, J=5.2Hz, 13.9Hz, 1H), 3.50 (m, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.96 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.00 (d, J=7.5Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.35 (s, 1H).
- [0360] 단량체 실시예 2, 단계 2
- [0361] -78℃에서 질소 하에, 건조 THF(200 ml) 중의 단량체 B, 단계 1(18.2 g, 34.4 mmol)의 용액에, -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하도록 2-부틸 리튬의 용액(29.4 ml, 41.2 mmol, 사이클로헥산 중 1.4 M)을 적가하고, 이 반응 혼합물을 -78℃에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 이어서, -74℃ 미만의 내부 온도를 유지하면서 THF(20 ml) 중의 3-(4-요오도부틸)-7-네오펜틸바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔(12.9 g, 36.1 mmol)의 용액을 적가하고, 이 혼합물을 밤새도록 실온으로 가온하였다. 이어서, 이를 0℃로 냉각하고, 2M HCl(25 ml)을 적가하여 켄칭하고, 진공 하에 농축하고, 톨루엔(100 ml)으로 희석하였다. 상들을 분리하고, 수성 층을 물(50 ml)로 희석하고, 톨루엔(2 x 50 ml)으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 물(3 x 100 ml)로 세척하고, 건조하고

(MgSO₄), 진공 하에 농축하였다. 생성된 고체를 아세트나이트릴(250 ml) 중에서 3시간 동안 교반하고, 여과하고, 40℃의 진공 오븐에서 68시간 동안 건조하여, 실시예 2, 단계 2의 단량체를 백색 고체로서 수득하였다(17.8 g, 76% 수율, 95.5% HPLC 순도).

[0362] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.28 (s, 18H), 1.0 (s, 18H), 1.56 (dd, J=8.7Hz, 13.9Hz, 2H), 1.63 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.76 (dd, J=5.3Hz, 13.9Hz, 2H), 2.63 (t, J=7.5Hz, 4H), 2.67 (m, 4H), 2.75 (dd, J=2.0Hz, 13.9Hz, 2H), 3.33 (dd, J=5.2Hz, 13.9Hz, 2H), 3.49 (m, 2H), 6.89 (s, 2H), 6.96 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.00 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.35 (s, 2H).

[0363] 단량체 실시예 2, 단계 3

[0364] 5℃에서 질소 하에, 광으로부터 차폐된 클로로폼(180 ml) 중 단량체 B, 단계 2(17.8 g, 26.2 mmol)의 용액에, 10℃ 미만의 온도를 유지하도록 아세트산(32 ml) 및 이어서 DMF(71 ml)를 적가하였다. 이 혼합물을 실온으로 가온하고, 30분 동안 질소로 퍼지하였다. 질소로 30분 동안 퍼지된 DMF(33 ml) 중 N-브로모석신이미드(9.6 g, 53.7 mmol)의 용액을, 5℃에서 단량체 B, 단계 2의 용액에 적가하고, 생성 혼합물을 실온으로 가온하고, 3시간 동안 추가로 교반하였다. 5℃에서 N-브로모석신이미드(0.4 g, 2.25 mmol)의 추가의 분획을 고체로서 가하고, 이 반응물을 실온에서 밤새도록 교반하였다. 이 혼합물을 10℃로 냉각하고, 물(170 ml)을 이 반응 혼합물에 가하고, 상들을 분리하고, 수성 층을 DCM(2 x 100 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 물(5 x 100 ml)로 세척하고, 건조하고(MgSO₄), 진공 하에 농축하였다. 생성된 고체를 아세트나이트릴(250 ml) 중에서 3시간 동안 교반하고, 여과하고, 50℃의 진공 오븐 내에서 18시간 동안 건조하여, 실시예 2, 단계 3의 단량체를 백색 고체로서 수득하였다(16.7 g, 92% 수율, HPLC에 의한 95.6% 순도).

[0365] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.99 (s, 18H), 1.57 (dd, J=8.6Hz, 13.9Hz, 2H), 1.65 (m, 8H), 1.77 (dd, J=5.3Hz, 13.9Hz, 2H), 2.61 (t, J=7.4Hz, 4H), 2.67 (t, J=7.4Hz, 4H), 2.75 (dd, J=2.3Hz, 13.9Hz, 2H), 3.34 (dd, J=5.2Hz, 13.9Hz, 2H), 3.50 (m, 2H), 6.88 (s, 2H), 6.96 (d, J=7.4Hz, 2H), 7.00 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.33 (s, 2H).

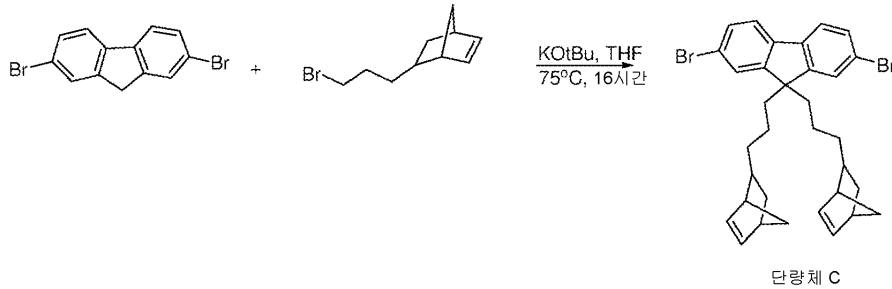
[0366] 단량체 실시예 2

[0367] 1,2-다이메톡시 에탄(200 ml) 중의 실시예 2, 단계 3의 단량체(16.7 g, 24.1 mmol) 및 비스(피나콜레이트)이부소(13.5 g, 53.0 mmol)의 용액을 질소로 1시간 동안 퍼지하고, 칼륨 아세테이트(14.2 g, 144.7 mmol)를 가하고, 이 혼합물을 추가로 20분 동안 퍼지하였다. 여기에 1,1'-비스(다이페닐포스피노) 페로센 팔라듐 다이클로라이드 다이클로로메탄 부가물(0.59 g, 0.72 mmol)을 가하고, 이 혼합물을 100℃에서 밤새도록 교반하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하고, 실리카-플로리실-셀라이트 플러그(DCM:헥산(1:1))를 통해 여과하고, 진공 하에 농축하였다. 생성 잔사를 DCM에 용해시키고, 헥산을 가하고, DCM을 진공 하에 제거하여, DCM:헥산의 혼합물(1:1)을 수득하였다. 이 용액을 실리카-플로리실 플러그(DCM:헥산(1:1))를 통해 여과하고, 감압 하에 농축 건조하였다. 생성된 고체를 톨루엔:아세트나이트릴, 톨루엔:헥산 및 톨루엔:아세트나이트릴:이소프로판올로부터 반복적으로 재결정화하고, 이어서 칼럼 크로마토그래피(헥산:DCM(7:3 내지 6:4))로 정제하고, 생성된 고체를 톨루엔에 용해시키고, 이 혼합물에 아세트나이트릴을 가하고, 생성 슬러리를 여과하여, 실시예 2의 단량체를 백색 고체로서 수득하였다(9.6 g, 50% 수율, HPLC에 의한 99.8% 순도).

[0368] ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.99 (s, 18H), 1.31 (s, 24H), 1.58 (m, 6H), 1.66 (오중선, 4H), 1.76 (dd, J=5.3Hz, 13.9Hz, 2H), 2.59 (t, J=7.7Hz, 4H), 2.74 (dd, J=2.0Hz, 13.9Hz, 2H), 2.84 (t, J=7.9Hz, 4H), 3.32 (dd, J=5.2Hz, 13.9Hz, 2H), 3.48 (m, 2H), 6.87 (s, 2H), 6.94 (d, J=7.5Hz, 2H), 6.99 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.53 (s, 2H).

[0369] 단량체 C

[0370] 단량체 C를 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0371]

[0372] 건조 THF(20 ml) 중의 2,7-다이브로모-9H-플루오렌(2 g, 6.17 mmol)의 용액에 질소 하에 칼륨 3급-부톡사이드(3.4 g, 30.86 mol)를 가하고, 이 혼합물을 70°C에서 2시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 건조 THF(5 ml) 중의 5-(3-브로모프로프-1-일)-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔(3.9 g, 18.52 mol)을 적가하고, 이어서 이 혼합물을 75°C에서 16시간 동안 교반하였다. 이를 냉각하고, 물(50 ml)을 가하고, 이 용액을 다이클로로메탄(2 x 50 ml)으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 물(50 ml) 및 염수(50 ml)로 세척하고, 건조하고(Na₂SO₄), 감압 하에 농축하여, 황색 고체를 수득하였다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(헥산)로 정제하여, 고체를 수득하고, 이를 MeOH/EtOAc의 혼합물(5ml:3 ml)로 50°C에서 30분 동안 마쇄하였다. 고체를 여과하고, 메탄올로 세척하여, 단량체 C를 백색 고체로서 수득하였다(1.16 g, 32% 수율, HPLC에 의한 99.8% 순도).

[0373] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H [ppm] 0.26-0.30 (m, 2H), 0.57-0.63 (m, 4H), 0.82-0.87 (m, 4H), 1.09-1.19 (m, 2H), 1.27-1.29 (m, 2H), 1.64-1.69 (m, 2H), 1.71-1.76 (m, 2H), 1.86-1.92 (m, 4H), 2.50 (m, 2H), 2.66 (m, 2H), 5.72 (dd, J=2.8 Hz, 5.6 Hz, 2H), 6.03 (dd, J=2.9 Hz, 5.6 Hz, 2H), 7.45-7.49 (m, 4H), 7.54-7.56 (m, 2H).

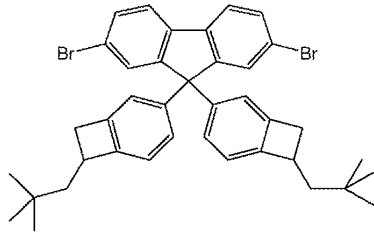
[0374] 중합체 실시예

[0375] 하기 예시되는 단량체를 하기 표 1에 제시된 양으로, 국제 특허 출원 공개 제 WO 00/53656 호에 기술된 바와 같이 스즈키 중합하여 중합체를 제조하였다.

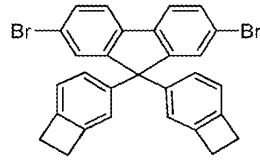
[0376] [표 1]

중합체	다이에스터 단량체(mol %)	다이브로모 단량체(mol %)
비교용 중합체 1	A (50)	비교용 단량체 1 (5) D (40), B (5)
중합체 실시예 1	A (50)	단량체 실시예 1 (5) D (40), B (5)
중합체 실시예 2	A (50)	단량체 실시예 1 (5) D (40), C (5)
중합체 실시예 3	A (45) 단량체 실시예 2 (5)	D (40), E (5), C (5)
비교용 중합체 3	A (45) 비교용 단량체 2 (5)	D (40), E (5), C (5)
중합체 실시예 4	A (45), F (5)	D (40) E (5), 단량체 실시예 1 (5)

[0377]

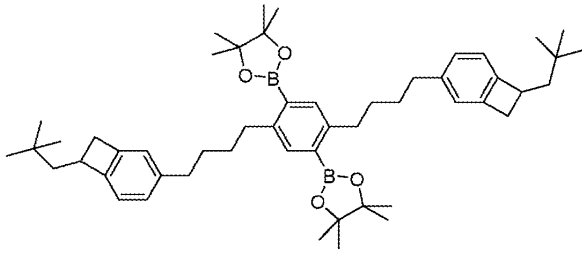


단량체 실시예 1

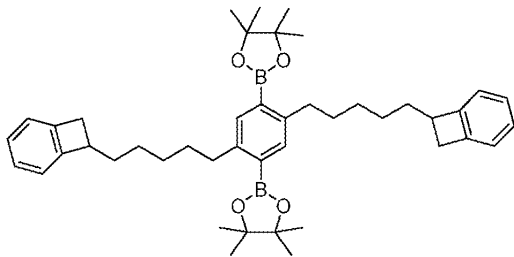


비교용 단량체 1

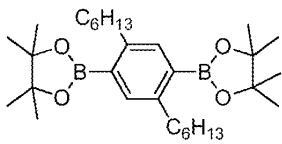
[0378]



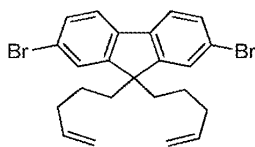
단량체 실시예 2



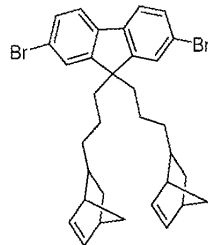
비교용 단량체 2



단량체 A

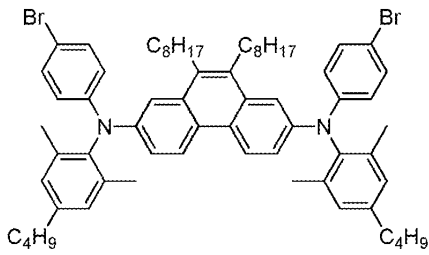


단량체 B

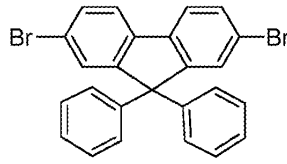


단량체 C

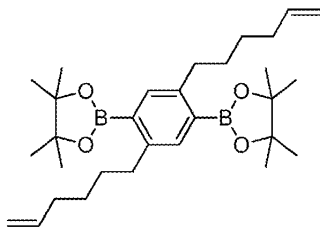
[0379]



단량체 D



단량체 E



단량체 F

[0380]

[0381]

비-중합체성 화합물 반응 실시예 1

[0382]

30 내지 40 mg의 화합물 실시예 1을 칭량하여, 유리 디스크에 넣었다. 상기 유리 디스크를 글로브박스 ($O_2 < 0.1 \text{ ppm}$) 내에서 가열하고, 이 혼합물을 자석 교반 막대를 사용하여 1시간 동안 교반하였다.

[0383]

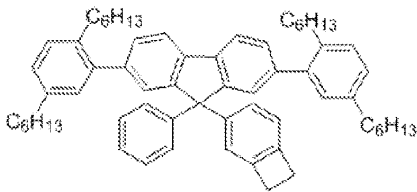
생성 혼합물을 용해시키고, HPLC 및 LC-MS로 분석하였으며, 이때 출발 물질에 대응하는 피크를 100%로 표준화하였다.

[0384]

비-중합체성 화합물 반응 비교예 1

[0385]

화합물 실시예 1 대신, 하기 예시되는 비교용 화합물 1을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 반응을 수행하였다.



[0386]

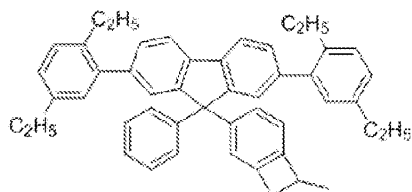
비교용 화합물 1

[0387]

비-중합체성 화합물 반응 비교예 2

[0388]

화합물 실시예 1 대신, 하기 예시되는 비교용 화합물 2를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 기술된 반응을 수행하였다.



[0389]

비교용 화합물 2

[0390]

도 2a 내지 2c를 참조하면, 비교용 화합물 1 및 2(각각, 도 2a 및 2b)를 반응시켜, 상당량의 삼량체 및 더 고차

의 올리고머를 형성하였지만, 화합물 실시예 1(도 2c)의 반응 생성물이 이량체 형성보다 우세하였으며, 더 적은 삼량체 또는 더 고차 올리고머가 형성되었다. 임의의 이론에 구속되지 않더라도, 화합물 실시예 1의 부피가 큰 네오펜틸 치환기가 삼량체 또는 더 고차의 올리고머의 형성을 억제하고, 화학식 II의 기(존재하는 경우)와의 반응에 대한 우호성을 증가시키는 것으로 생각된다.

[0391] 중합체 반응 실시예

[0392] 니산 케미칼 인더스트리즈(Nissan Chemical Industries)로부터 입수가 가능한 정공-주입 물질을 유리 기판 상에 스핀-코팅하고, 어닐링함으로써, 35nm 정공-주입 층을 형성하였다.

[0393] 상기 표 1의 중합체의 22 nm 층을 스핀-코팅에 의해 상기 정공-주입 층 상에 형성하고, 120℃ 내지 230℃의 온도로 1시간 동안 가열하였다.

[0394] 이어서, 상기 중합체 층을 오르쏘-자일렌 용매에 5분 동안 침지시켰다.

[0395] 오르쏘 자일렌 침지 전후의 376 nm에서의 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 비교함으로써, 침지시 용해되는 중합체의 양을 결정하였다.

[0396] 도 3을 참조하면, 네오펜틸-치환된 BCB를 함유하는 중합체 실시예 1 및 4의 가교결합은, 비치환된 BCB 기를 함유하는 비교용 중합체 1의 가교결합에 비해 가용성 물질이 상당히 적었다.

[0397] 디바이스 실시예 - 스핀-코팅된 정공-수송 층

[0398] 하기 구조를 갖는 청색 유기 발광 디바이스를 제조하였다:

[0399] ITO / HIL (35 nm) / HTL (22 nm) / LE (65 nm) / 캐소드

[0400] 상기 식에서, ITO는 인듐-주석 옥사이드 애노드이고; HIL은 정공-주입 층이고; HTL은 정공-수송 층이고; LE는 발광 층이고; 캐소드는 상기 발광 층과 접촉하는 나트륨 플루오라이드 층, 알루미늄 층 및 은 층을 포함한다.

[0401] 상기 디바이스를 형성하기 위해, ITO를 수반하는 기판을 UV/오존을 사용하여 세척하였다. 정공-주입 층은, 니산 케미칼 인더스트리즈로부터 입수가 가능한 정공-주입 물질의 수성 조성물을 스핀-코팅하고, 생성 층을 가열함으로써 형성하였다. 정공-수송 층은, 표 1의 중합체를 스핀-코팅하고, 상기 중합체를 가열하여 가교결합시킴으로써 형성하였다. 발광 층은, 화학식 VII, VIII 및 X의 반복 단위를 포함하는 청색 발광 중합체의 조성물을 스핀-코팅함으로써 형성하였다. 캐소드는, 나트륨 플루오라이드의 제 1 층을 약 2 nm의 두께로 증발시키고, 알루미늄의 제 2 층을 약 100 nm로 증발시키고, 은의 제 3 층을 약 100 nm로 증발시켜 형성하였다.

[0402] 정공-수송 층은, 비교용 중합체 1를 170℃에서 1시간 동안 어닐링시키는 것을 제외하고는, 160℃에서 1시간 동안 어닐링하였다.

[0403] 도 4를 참조하면, 상이한 정공-수송 층을 사용한 스펙트럼들이 매우 유사하다.

[0404] 도 5를 참조하면, 제시된 전압에서의 전류 밀도가, 상이한 디바이스에 대해 유사하다. 10 mA/cm²의 전류 밀도를 달성하는데 필요한 전압은 모든 경우 3.7 V였다.

[0405] 도 6을 참조하면, 상기 디바이스에 대한 휘도 대 전압 트레이스가 매우 유사하다. 1000 cd/m²의 휘도를 달성하는데 필요한 전압은 모든 경우 3.7 V였다.

[0406] 도 7을 참조하면, 중합체 실시예 1 및 4를 포함하는 디바이스의 외부 양자 효율은 비교용 중합체 1을 포함하는 디바이스보다 높다.

[0407] 디바이스 실시예 - 잉크젯 인쇄된 정공-수송 층

[0408] 하기 구조를 갖는 청색 유기 발광 디바이스를 제조하였다:

[0409] ITO / HIL (35 nm) / HTL (22 nm) / LE (65 nm) / 캐소드

[0410] 상기 식에서, ITO는 인듐-주석 옥사이드 애노드; HIL은 정공-주입 층이고; HTL은 정공-수송 층이고; LE는 발광 층이고; 캐소드는 상기 발광 층과 접촉하는 나트륨 플루오라이드 층 및 알루미늄 층을 포함한다.

[0411] 상기 디바이스를 형성하기 위해, ITO를 수반하는 기판을 UV/오존을 사용하여 세척하였다. 포토레지스트 층을 상기 ITO 상에 형성하고, 패터닝하여, 잉크젯 웰을 형성하였다. 정공-주입 층은, 니산 케미칼 인더스트리즈로

부터 입수가 가능한 정공-주입 물질의 수성 조성물을 상기 웰 내로 잉크젯 인쇄하고, 생성 층을 가열함으로써 형성하였다. 정공-수송 층은, 사이클로헥실벤젠:4-메틸아니솔의 80:20 부피% 블렌드에 용해된 중합체(화학식 VIIa의 플루오렌 반복 단위, 화학식 X-1의 아민 반복 단위, 및 비교용 단량체 1 및 단량체 B로부터 유도된 각각의 반복 단위 5 mol% 포함)를 상기 웰 내로 잉크젯 인쇄하고, 상기 중합체를 170℃에서 1시간 동안 가열하여 가교결합시킴으로써 형성하였다. 발광 층은, 사이클로헥실벤젠:4-메틸아니솔의 80:20 부피%의 블렌드에 용해된 발광 중합체(화학식 VIIa, VIII 및 X의 반복 단위 포함)를 포함하는 조성물을 잉크젯 인쇄함으로써 형성하였다. 캐소드는, 나트륨 플루오라이드의 제 1 층을 약 2 nm의 두께로 증발시키고, 알루미늄의 제 2 층을 약 100 nm의 두께로 증발시켜 형성하였다.

[0412] 발광 층의 형성 이전에 정공-수송 층을 용매로 세척하는 것을 제외하고는, 전술된 바와 같이 잉크젯 인쇄함으로써 디바이스를 형성하였다.

[0413] 도 8을 참조하면, 휘도가 초기 값의 95%로 떨어질 때 수득되는 시간은, 상기 디바이스의 경우 정공-수송 층의 세척시(실선)와 미세척시(점선)가 유사하다

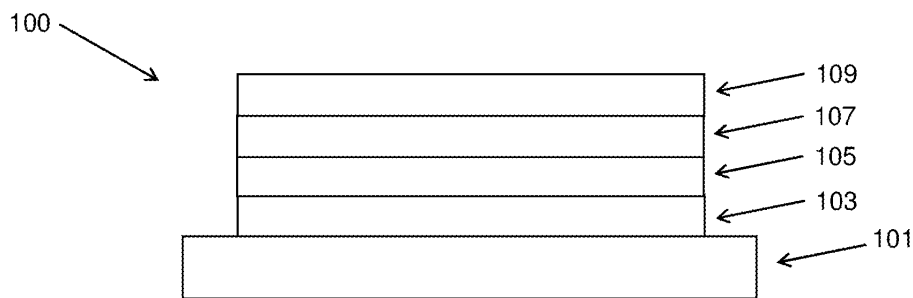
[0414] 비교를 위해, 전술된 바와 같은 잉크젯 인쇄에 의해 2개의 비교용 디바이스를 형성하였으며, 이때 하나의 디바이스의 정공-수송 층은 발광 층 형성 이전에 용매로 세척하고, 다른 디바이스는 세척하지 않되, 단량체 실시예 1로부터 유도된 반복 단위 대신에 비교용 단량체 1로부터 유도된 반복 단위를 사용하였다. 비교용 디바이스의 정공-수송 중합체는, 아니솔:3-페녹시톨루엔의 50:50 부피% 블렌드에 용해된 상기 중합체의 화합물을 잉크젯 인쇄함으로써 침착하였다.

[0415] 도 9를 참조하면, 휘도가 초기 값의 95%로 떨어질 때 수득되는 시간은, 세척된 정공-수송 층을 갖는 비교용 디바이스(실선)가 정공-수송 층의 세척 없이 형성된 비교용 디바이스(점선)보다 더 길다. 임의의 이론에 구속되지 않되, 미세척된 정공-수송 층을 포함하는 디바이스의 비교적 짧은 수명은, 적어도 부분적으로, 세척된 디바이스에서 제거되는 비-가교결합된 정공-수송 중합체의 존재에 기인한 것으로 생각된다.

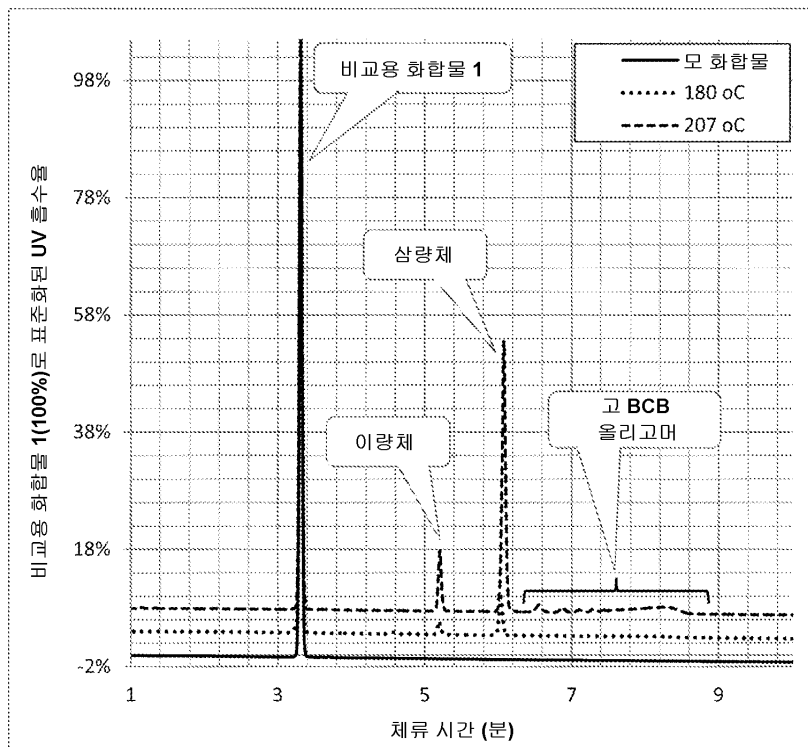
[0416] 본 발명이 특정한 예시적인 실시양태 면에서 기술되었지만, 첨부된 청구범위에 개시된 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않는, 본원에 개시된 특징의 다양한 변형, 변화 및/또는 조합이 당업자에게 자명할 것임이 이해될 것이다.

도면

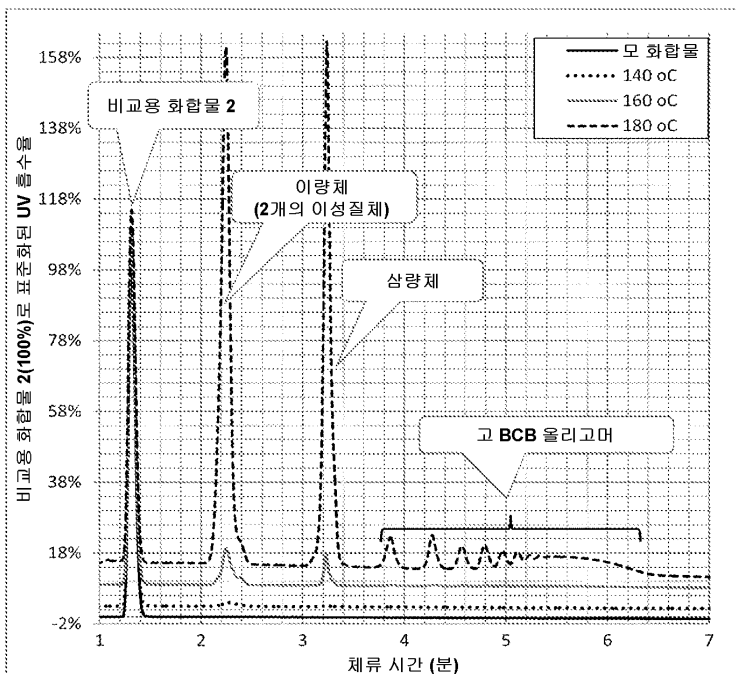
도면1



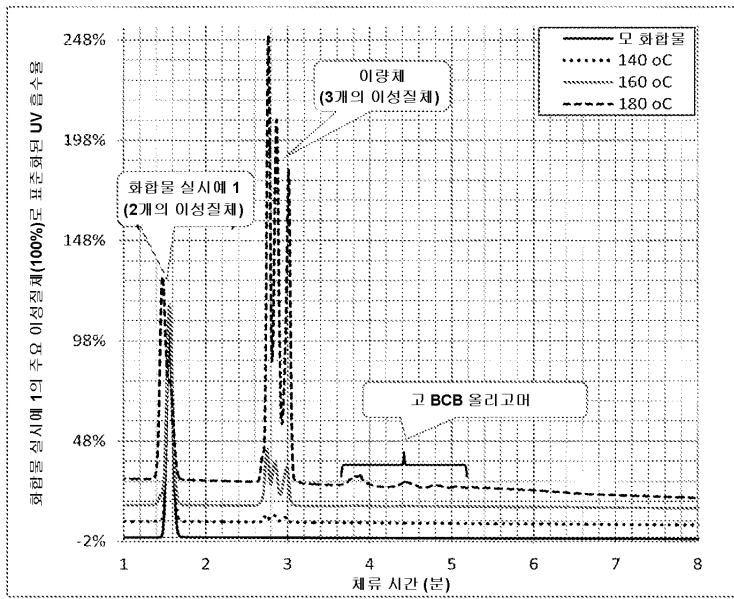
도면2a



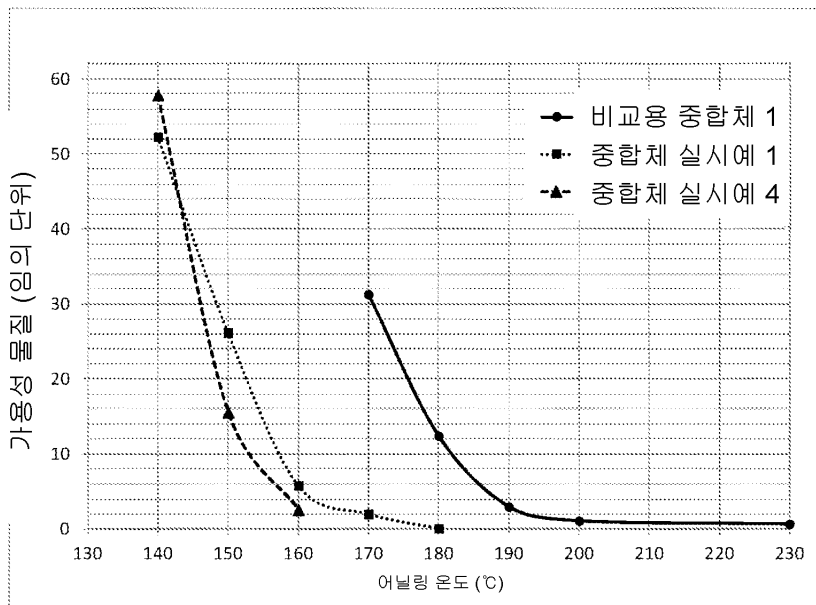
도면2b



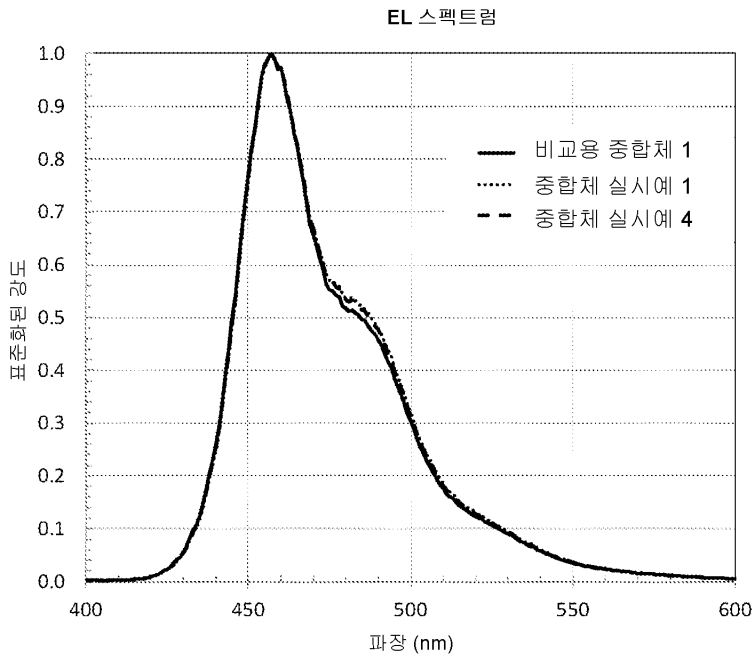
도면2c



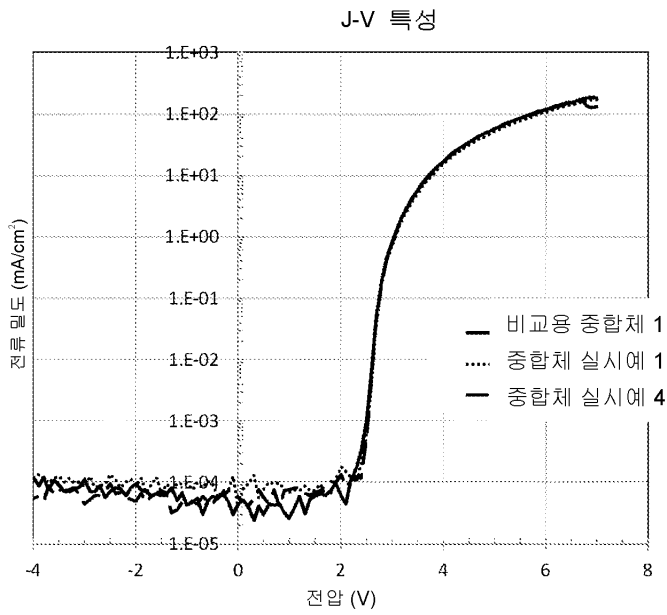
도면3



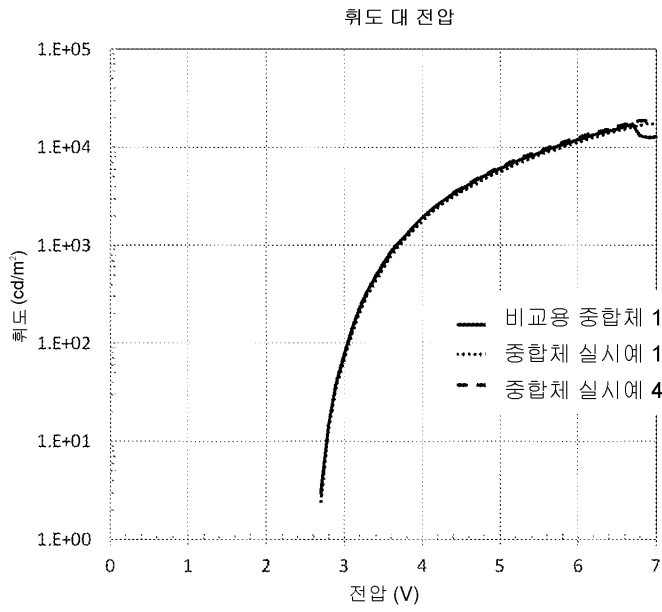
도면4



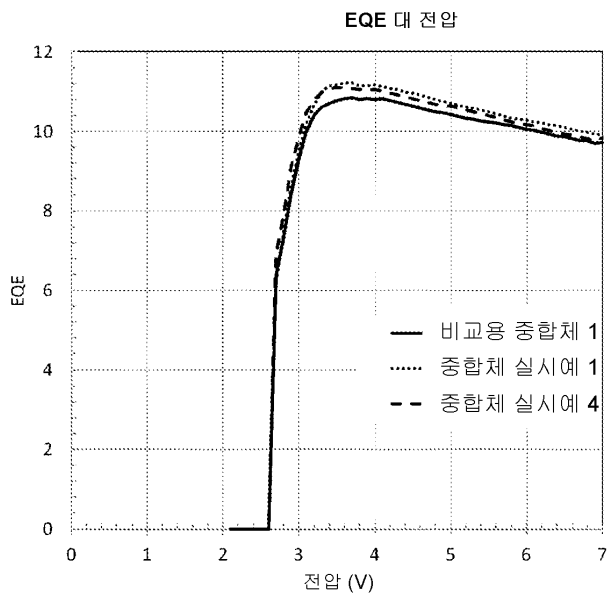
도면5



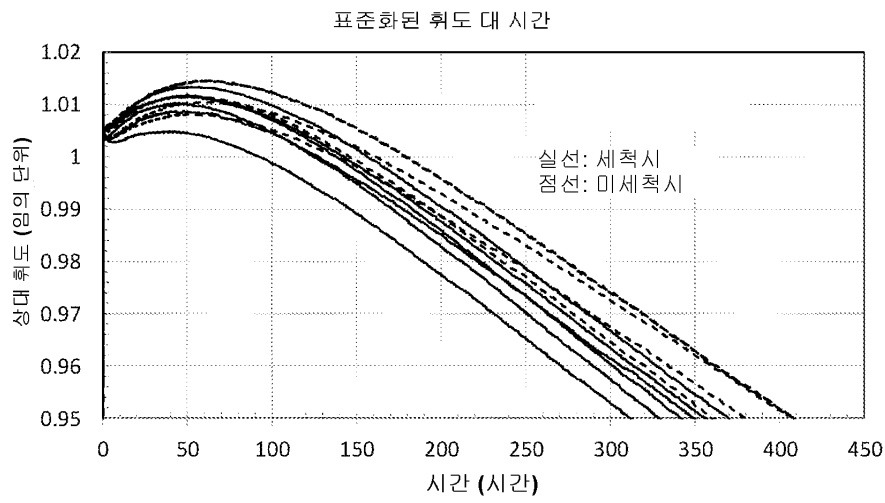
도면6



도면7



도면8



도면9

