(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월14일
(11) 등록번호 10-1430420
(24) 등록일자 2014년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C08G 61/00* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7003077
(22) 출원일자(국제) 2007년07월04일
심사청구일자 2012년07월03일
(85) 번역문제출일자 2009년02월13일
(65) 공개번호 10-2009-0029844
(43) 공개일자 2009년03월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056702
(87) 국제공개번호 WO 2008/006743
국제공개일자 2008년01월17일
(30) 우선권주장
06117196.3 2006년07월14일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP05273618 A*
WO2004099285 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
셰퍼 토마스
스위스 체하-4410 리슈탈 바이트벡 15 데
무러 페터
스위스 체하-4106 오버빌 호헤슈트라쎄 166
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

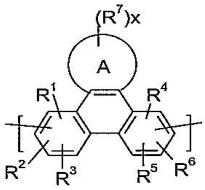
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **전자 적용을 위한 신규한 전계발광 중합체**

(57) 요 약

본 발명은 화학식 I의 반복 단위(들)를 포함하는 신규한 중합체 및 전자 장치에서의 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

치환체 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}-HEI$이고, 여기서 Sp는 스페이서 단위이고, HEI는 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^I), 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^{II}), 또는 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성 및 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^{III})이고, x1은 0, 또는 1이다.

본 발명에 따른 중합체는 유기 용매에서 탁월한 용해도 및 우수한 막-형성 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 중합체가 중합체성 발광 다이오드(PLED)에 사용되는 경우, 높은 전하 캐리어 이동성 및 방출 색의 높은 온도 안정성이 관찰될 수 있다.

(72) 발명자
힌터만 토비아스
스위스 체하-4106 터빌 렘그루벤벡 12

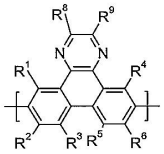
슈미트할터 베아트
스위스 체하-4416 부벤도르프 달린슈트라쎄 25

특허청구의 범위

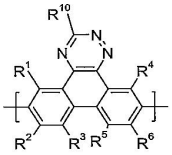
청구항 1

화학식 X, 화학식 XI, 화학식 XII, 화학식 XVI, 화학식 XVII 및 화학식 XVIII의 반복 단위로 이루어진 그룹으로부터 선택된 반복 단위(들)를 포함하는, 중합체.

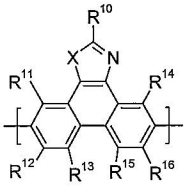
화학식 X



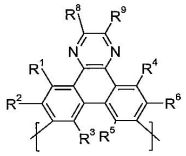
화학식 XI



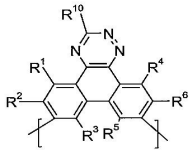
화학식 XII



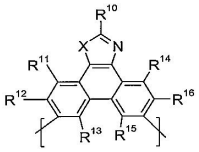
화학식 XVI



화학식 XVII



화학식 XVIII



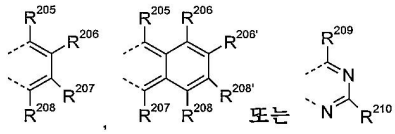
상기 화학식 X, XI, XII, XVI, XVII 및 XVIII에서,

R^1 및 R^4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가

삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

R^2, R^3, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

R^8 및 R^9는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이거나, 또는

R^8과 R^9는 함께 그룹 

을 형성하고, 여기서,

$R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210}은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

R^{10}은 H, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; C_7-C_{25}아르알킬, 또는 -CO-R^{28}이고,

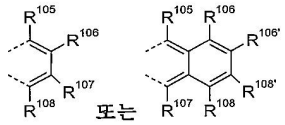
R^{11} 및 R^{14}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

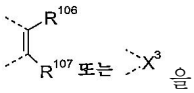
R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

X는 O, S 또는 NR^{17}이고, 여기서,

R^{17}은 H; C_6-C_{18}아릴; C_2-C_{20}헤테로아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴 또는 C_2-C_{20}헤테로아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나, 또는

서로 인접한 2개의 치환체 R^1과 R^2, R^4와 R^6, R^{11}과 R^{12}, R^{14}와 R^{16}, R^2와 R^3, R^5와 R^6, R^{12}와 R^{13} 및 R^{15}과 R^{16}은 서로

독립적으로 함께 그룹  을 형성하거나, 또는

서로 인접한 2개의 치환체 R^{15}과 R^{13} 및 R^{5}와 R^{3}은 서로 독립적으로 함께 그룹  을 형성하고, 여기서,

X^{3}은 O, S, $C(R^{119})(R^{120})$ 또는 NR^{17}이고, 여기서,

R^{17}은 상기 정의한 바와 같고,

R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, $R^{106'}$ 및 $R^{108'}$는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}알콕시; 또는 E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

R^{119}와 R^{120}은 함께 화학식 $=CR^{121}R^{122}$의 그룹을 형성하고,

R^{121} 및 R^{122}는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, 또는 G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴이거나, 또는

R^{119}와 R^{120}은 함께 5원 또는 6원 환을 형성하고, 당해 환은 C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; C_7-C_{25}아르알킬, 또는 $-C(=O)-R^{127}$에 의해 임의로 치환될 수 있고,

R^{127}은 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

D는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, $-SO_2$-, -O-, $-NR^{25}$-, $-SiR^{30}R^{31}$-, $-POR^{32}$-, $-CR^{23}=CR^{24}$- 또는 $-C\equiv C$-이고,

E는 $-OR^{29}$, $-SR^{29}$, $-NR^{25}R^{26}$, $-COR^{28}$, $-COOR^{27}$, $-CONR^{25}R^{26}$, -CN 또는 할로겐이고,

G는 E, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시; 또는 E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

R^{23}, R^{24}, R^{25} 및 R^{26}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나, 또는

R^{25}와 R^{26}은 함께 5원 또는 6원 환을 형성하고,

R^{27} 및 R^{28}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

R^{29}는 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

R^{30} 및 R^{31}은 서로 독립적으로 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{18}아릴, 또는 C_1-C_{18}알킬로 치환된 C_6-C_{18}아릴이고,

R^{32}는 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{18}아릴, 또는 C_1-C_{18}알킬로 치환된 C_6-C_{18}아릴이거나,

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, $R^{106'}$, $R^{108'}$, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{17}은 서로 독립적으로 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이고, 여기서,

x1은 0 또는 1이고,

Sp는 스페이서 단위로서 -Ar-, -ArY-, -YAr-, $-YAr(CR^{147}R^{148})_{n20}-$, -Alk-, $-(Y(CR^{147}R^{148})_{n21})_{n20}-$, $-((CR^{147}R^{148})_{n21}Y)_{n20}-$, -Ar-Alk-, -Alk-Ar- 및 -Alk-Ar-Alk-로부터 선택되고, 여기서,

Y는 NR^{149}, O, S, C=O 또는 C(=O)O이고,

R^{149}는 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

R^{147} 및 R^{148}은 서로 독립적으로 수소, 불소 또는 C_1-C_{20}알킬이고,

n20은 1 내지 20의 정수이고,

n21이 1, 2 또는 3이고,

Ar은 임의로 치환될 수 있는 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 헤테로아릴렌이고,

Alk은 알킬렌이고,

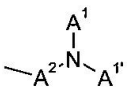
HEI는 중합체의 정공-주입 특성, 정공-수송 특성, 또는 정공-주입 특성과 정공-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^I), 중합체의 전자-주입 특성, 전자-수송 특성, 또는 전자-주입 특성과 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^{II}), 또는 중합체의 정공-주입 특성, 정공-수송 특성, 또는 정공-주입 특성과 정공-수송 특성 및 중합체의 전자-주입 특성, 전자-수송 특성, 또는 전자-주입 특성과 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^{III})이고, 여기서,

HEI^I은 화학식 IIa, 화학식 IIb, 화학식 IIc, 화학식 IId, 화학식 IIe, 화학식 IIf, 화학식 IIg, 화학식 IIh, 화학식 IIi, 화학식 IIj, 화학식 IIk 또는 화학식 III의 그룹이고,

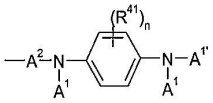
HEI^{II}는 화학식 IIIa, 화학식 IIIb, 화학식 IIIc, 화학식 IIId, 화학식 IIIe, 화학식 IIIf, 화학식 IIIg, 화학식 IIIh, 화학식 IIIi, 화학식 IIIj, 화학식 IIIk 또는 화학식 IIII의 그룹이고,

HEI^{III}은 화학식 IVa, 화학식 IVb, 화학식 IVc, 화학식 IVd, 화학식 IVe, 화학식 IVf, 화학식 IVg, 화학식 IVh, 화학식 IVi, 화학식 IVj, 화학식 IVk, 화학식 IVl, 화학식 IVm, 화학식 IVn, 화학식 IVo, 화학식 IVp, 화학식 IVq, 화학식 IVr 또는 화학식 IVs의 그룹이고,

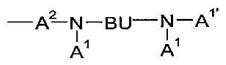
화학식 IIa



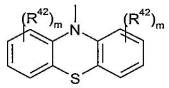
화학식 IIb



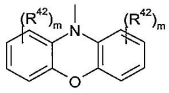
화학식 IIc



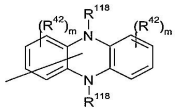
화학식 IId



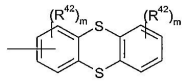
화학식 IIe



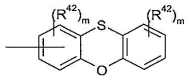
화학식 IIf



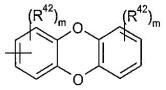
화학식 IIg



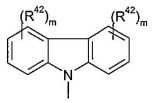
화학식 IIh



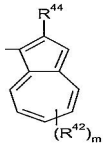
화학식 IIi



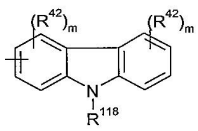
화학식 IIj



화학식 IIk



화학식 IIl



상기 화학식 IIa 내지 화학식 III에서,

BU는 브릿지 단위이고,

R^{41}은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있거나, 또는 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이거나, 또는

2개 이상의 그룹 R^{41}은 환 시스템을 형성하고,

R^{42}는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, CN, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있거나, 또는 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이거나, 또는

2개 이상의 그룹 R^{42}는 환 시스템을 형성하고,

R^{44}는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있거나, 또는 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 치환될 수 있다)이거나, 또는

서로 인접한 2개 이상의 그룹 R^{44}는 환을 형성하고,

R^{118}은 H, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있거나, 또는 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이고,

m은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3이고,

n은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3이고,

A^1 및 $A^{1'}$는 서로 독립적으로 C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_2-C_{30}헤테로아릴 그룹(이들은 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 NO_2로 치환될 수 있다)이고,

A^2는 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{30}아릴렌 그룹 또는 C_2-C_{24}헤테로아릴렌 그룹이거나, 또는

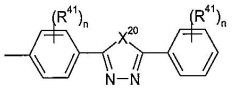
A^1 및 $A^{1'}$는 이들이 결합된 질소원자와 함께 헤테로방향족 환 또는 환 시스템을 형성하거나, 또는

A^1 및 A^2는 이들이 결합된 질소원자와 함께 헤테로방향족 환 또는 환 시스템을 형성하고,

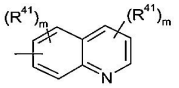
R^{45}는 H, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 -$NR^{45'}$-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있거나, 또는 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 -$NR^{45'}$-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있거나, 또는 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이고,

$R^{45'}$는 H, C_1-C_{25}알킬 그룹 또는 C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹이고,

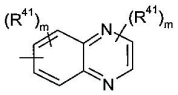
화학식 IIIa



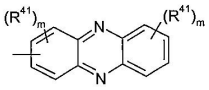
화학식 IIIb



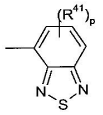
화학식 IIIc



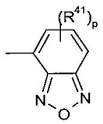
화학식 IIId



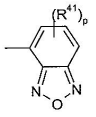
화학식 IIIe



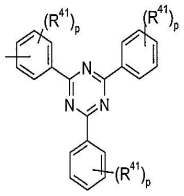
화학식 IIIf



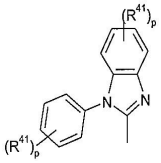
화학식 IIIg



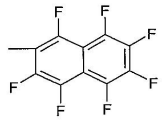
화학식 IIIh



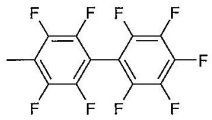
화학식 IIIi



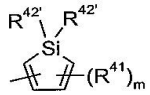
화학식 IIIj



화학식 IIIk



화학식 IIIl



상기 화학식 IIIa 내지 화학식 IIIl에서,

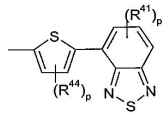
X^{20}은 O, S 또는 NR^{118}이고,

p는 0, 1 또는 2이고,

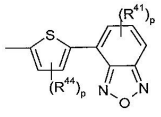
$R^{42'}$는 H 또는 R^{42}이고, 여기서,

R^{118}, R^{41}, R^{42}, m 및 n은 상기 정의한 바와 같고,

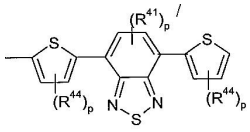
화학식 IVa



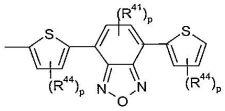
화학식 IVb



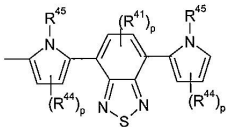
화학식 IVc



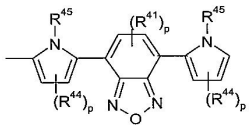
화학식 IVd



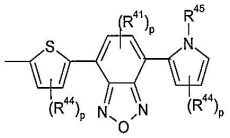
화학식 IVe



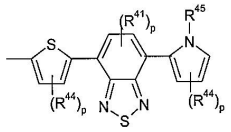
화학식 IVf



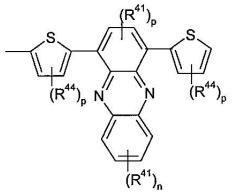
화학식 IVg



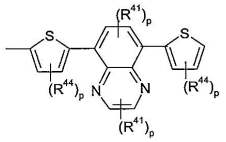
화학식 IVh



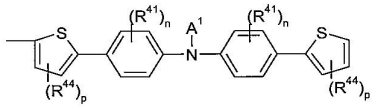
화학식 IVi



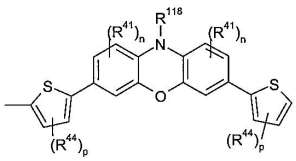
화학식 IVj



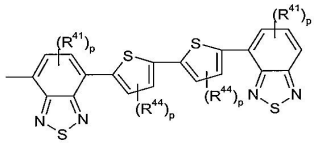
화학식 IVk



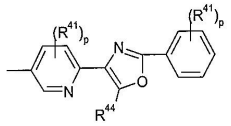
화학식 IVl



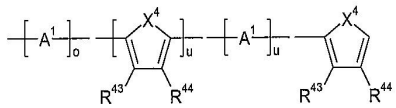
화학식 IVm



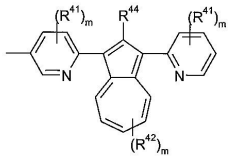
화학식 IVn



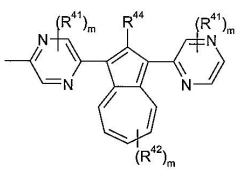
화학식 IVo



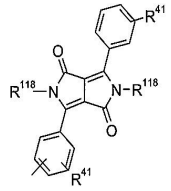
화학식 IVp



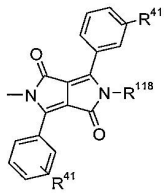
화학식 IVq



화학식 IVr



화학식 IVs



상기 화학식 IVa 내지 화학식 IVs에서,

X^4는 O, S 또는 NR^{45}이고,

R^{43}은 수소원자, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 -NR^{45}-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있거나, 또는 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 -NR^{45}-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 대체될 수 있거나, 또는 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 대체될 수 있다)이거나, 또는

서로 인접한 2개 이상의 그룹 R^{43} 및 R^{44}는 서로 독립적으로 환을 형성하고,

o는 1, 2 또는 3이고,

u는 1, 2, 3 또는 4이고,

A^1, R^{41}, R^{42}, R^{44}, R^{45}, R^{118}, m, n 및 p는 상기 정의한 바와 같고,

단, 치환체 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, $R^{106'}$, $R^{108'}$, R^8, R^9, R^{10} 및 R^{17} 중 하나 이상은 그룹 -$(Sp)_{x1}$-HEI이고,

단, WO 제06/097419호의 실시예 104, 105, 106, 109 및 110에 따라 수득된 중합체는 제외된다.

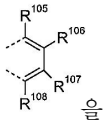
청구항 2

제1항에 있어서,

R^1 및 R^4가 수소이고,

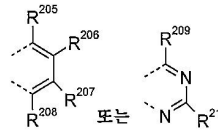
R^2, R^3, R^5 및 R^6이 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, 또는 그룹 -X^2-R^{18}이고,

R^8 및 R^9가 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 -X^2-R^{18}이거나, 또는

서로 인접한 2개의 치환체 R^2와 R^3 및 R^5와 R^6이 서로 독립적으로 함께 그룹  을 형성하거나, 또는

서로 인접한 2개의 치환체 R^5와 R^3이 함께 그룹  을 형성하고, 여기서,

R^{105}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_8알킬이거나, 또는

R^8과 R^9가 함께 그룹  을 형성하고, 여기서,

R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210}은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; 또는 C_1-C_{18}퍼플루오로알킬이고,

R^{10}이 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이고, 여기서,

X^2는 C_6-C_{12}아릴 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴이고, 당해 아릴 및 헤테로아릴은 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시; 또는 E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시에 의해 1회 이상 치환될 수 있고,

R^{18}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$이고,

D가 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, $-SO_2$-, -O-, $-NR^{25}$-, $-CR^{23}=CR^{24}$- 또는 -C≡C-이고, 여기서,

R^{23}, R^{24}, R^{25} 및 R^{26}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬 또는 C_1-C_8알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_8알킬이거나, 또는

R^{25}와 R^{26}은 함께 5원 또는 6원 환을 형성하거나, 또는

R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^8, R^9 및 R^{10}이 서로 독립적으로 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이고, 여기서,

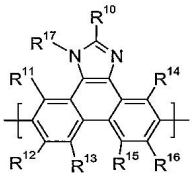
Sp, x1 및 HEI은 제1항에서 정의된 바와 같고,

단, 치환체 R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^8, R^9 및 R^{10} 중 하나 이상이 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI인, 화학식 X 또는 화학식 XI의 반복 단위를 포함하는, 중합체.

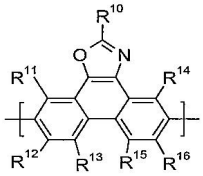
청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 XIIa 및 화학식 XIIb의 반복 단위로 이루어진 그룹으로부터 선택된 반복 단위를 포함하는, 중합체.

화학식 XIIa



화학식 XIIb



상기 화학식 XIIa 및 XIIb에서,

R^{10}은 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시; E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시; 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이고, 여기서,

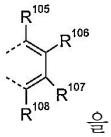
X^2는 C_6-C_{12}아릴 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴이고, 당해 아릴 및 헤테로아릴은 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로 1회 이상 치환될 수 있고,

R^{18}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$-이고,

R^{11} 및 R^{14}는 수소이고,

R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 수소이고,

R^{17}은 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나, 또는

서로 인접한 2개의 치환체 R^{12}와 R^{13} 및 R^{15}와 R^{16}은 서로 독립적으로 함께 그룹  을 형성하거나, 또는

서로 인접한 2개의 치환체 R^{15}와 R^{13}은 함께 그룹  을 형성하고, 여기서,

R^{105}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_8알킬이고,

D는 -S-, -O- 또는 $-NR^{25}$-이고,

E는 $-OR^{29}$, $-SR^{29}$, $-NR^{25}R^{26}$, -CN 또는 F이고,

G는 E, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시; 또는 E로 치환되거나, D가 삽입되거나, E로 치환되고 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

R^{25} 및 R^{26}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬 또는 C_1-C_8알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_8알킬이거나, 또는

R^{25}와 R^{26}은 함께 5원 또는 6원의 환을 형성하고,

R^{29}는 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나, 또는

R^{10} 및 R^{17}은 서로 독립적으로 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이고, 여기서,

Sp, x1 및 HEI은 제1항에서 정의된 바와 같고,

단, 치환체 R^{10} 및 R^{17} 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는, 전자 장치 또는 이의 부품.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합체성 발광 다이오드(PLED)에서 사용되는 중합체.

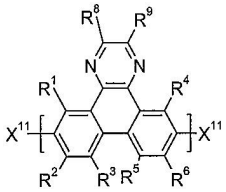
청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는, 중합체성 발광 다이오드(PLED), 유기 집적 회로(O-IC), 유기장 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC), 열전자 장치(thermoelectric device), 전기변색 장치 또는 유기 레이저 다이오드.

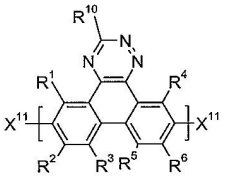
청구항 7

화학식 XIV, XV, XVIb 또는 XXb의 화합물.

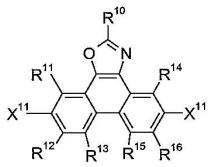
화학식 XIV



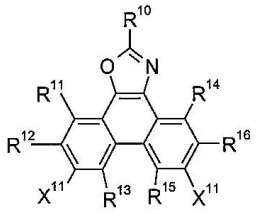
화학식 XV



화학식 XVIb

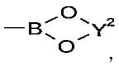


화학식 XXb



상기 화학식 XIV, XV, XVIb 및 XXb에서,

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은 제1항에서 정의된 바와 같고,

X^{11}은 각각 독립적으로 할로겐 원자, $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2$-아릴, $-OS(O)_2CH_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$, , $-BF_4Na$ 또는 $-BF_4K$이고, 여기서,

Y^1은 각각 독립적으로 C_1-C_{10}알킬 그룹이고,

Y^2는 각각 독립적으로 C_2-C_{10}알킬렌 그룹이고,

단, 치환체 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} 및 R^{16} 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이고, 여기서,

Sp, x1 및 HEI은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

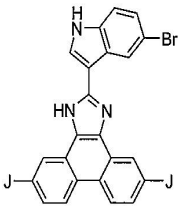
청구항 10

삭제

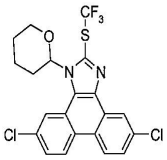
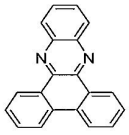
명 세 서

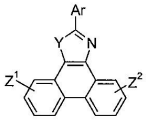
[0001] 본 발명은 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 신규한 중합체 및 전자 장치에서의 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 유기 용매 중에서 탁월한 용해도 및 우수한 막-형성 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 중합체가 중합체성 발광 다이오드(PLED)에 사용되는 경우, 높은 전하 캐리어 이동성 및 방출 색의 높은 온도 안정성이 관찰될 수 있다.

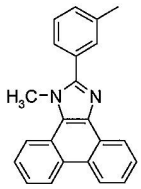
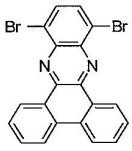
[0002] JP 제05273618호에는 안티인플라맨트(antiinflammant)로서 사용되는 페난트로이미다졸 화합물이 기재되어 있다. WO 제04016086호는 2,4,5-삼치환된 이미다졸의 제조 및 항균제 및/또는 항진균제로서의 이들의 용도에 관한 것

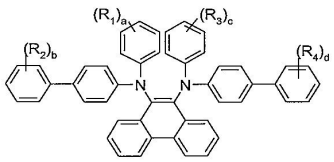


이다. 그 중에서도 특히 다음 화합물이 WO 제04016086호에 명백하게 언급되어 있다: . US-B 제4,215,135호는 소염제로서 유용한 2-치환된-1H-페난트로[9,10-d]-이미다졸에 관한 것이다. 그 중에서도 특히

다음 화합물이 US-B 제4,215,135호에 명백하게 언급되어 있다:  . US 제3 635 544호는 광 흡수 화합물로서 화합물  을 포함하는 광변색성(photochromic) 중합체 매트릭스에 관한 것이다. JP 제09188874호, JP 제09013025호, JP 제07026255호, JP 제06207169호, US 제2004076853호, WO 제2004043937호, US 제6713781호, WO 제2004006352호, WO 제2003058667호 및 WO 제2004006355호에는 페난트렌-융합된 또는 페난트롤린-융합된 페나진 및 EL 장치에서의 이들의 용도가 기재되어 있다.

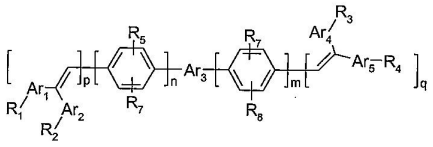
[0003] US 제2004209117호는 화학식  의 아졸 화합물(여기서, Y는 O, S 및 -N(R)-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원자 또는 그룹이고, R은 탄소수 1 내지 약 30의 하이드로카빌 그룹이고; Z^1 및 Z^2는 각각 수소, 탄소수 1 내지 약 25의 알킬 그룹, 탄소수 약 6 내지 약 30의 아릴 그룹, 탄소수 1 내지 약 25의 알콕시 그룹, 할로겐 및 시아노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체이고; Ar은 방향족 성분이다)을 포함하는 EL 장치에 관한 것이다. JP 제2004161892호, JP 제2002050473호 및 JP 제2001023777호에는 페난트로이미다졸 화합물 및 EL 장치에서의 이들의 용도가 기재되어 있다.

[0004] WO 제04/030029호는 말단 쇄 그룹  을 함유하는 중합체를 포함하는 태양광발전(photovoltaic) EL 전지에 관한 것이다. WO 제03/020790호는 스피로비플루오렌 단위를 포함하는 공액 중합체에 관한 것이다. 당해 중합체는 화합물  로부터 유도된 반복 단위를 포함할 수 있다.

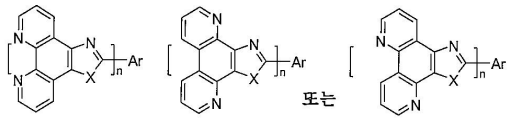
[0005] EP 제0757035 A1호는 화학식  로 나타낸 페난트릴렌디아민 유도체에 관한 것으로, 이는 전하의 이동 능력, 결합 수지와의 혼화성 및 안정성 면에서 탁월하고, 따라서 감수성이 높고 내구성이 탁월한 감광성 재료를 제공한다.

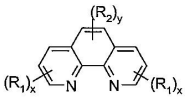
[0006] US 제2001008711호는 발광 층, 또는 한 쌍의 전극 사이에서 형성된 발광 층을 포함하는 복수의 유기 화합물 박막 층을 포함하고, 여기서, 하나 이상의 층이 화학식 $NR_{11}R_{12}R_{13}$의 화합물(여기서, R_{11}, R_{12} 및 R_{13}은 각각 환축합된 다환식 탄화수소 구조를 갖는 그룹이며, 이 때 3개 이상의 환이 환축합된다) 1종 이상을 포함하는 유기 발광 장치, 및 신규한 환축합된 다환식 탄화수소 화합물에 관한 것이다.

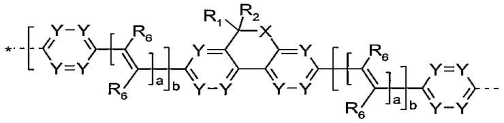
[0007] US 제2004/0028944호는 화학식 $N(Ar_1)(Ar_2)(Ar_3)$의 트리아릴아민 유도체(여기서, Ar_1 내지 Ar_3은 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이고, Ar_1 내지 Ar_3 중의 하나 이상은 9-페난트릴 그룹이다)를 포함하는 유기 전계발광 장치에 관한 것이다.

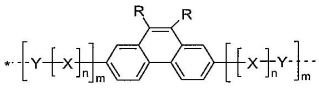
[0008] EP 제1440959 A1호는 화학식  의 신규한 가용성 화합물(여기서, Ar_3은 치환되거나 치환되지 않은 안트라센디일 그룹, 또는 치환되거나 치환되지 않은 플루오렌디일 그룹이다) 및 전계발광 장치에서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0009] WO 제03/064373호는 트리아릴아민 유도체, 및 유기 전계발광 및 전자사진 장치에서 정공 수송 재료로서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0010] US 제2004234809호는 아노드, 캐소드 및 아노드과 캐소드 사이에 끼인 하나 이상의 기능성 층을 포함하고, 상기 기능성 층은 하나 이상의 트리아졸 및 이미다졸과 융합된 페난트롤린 분자를 포함하는 유기 발광 장치에 관한 것이다. 상기 페난트롤린 분자는 화학식  의 구조를 가지며, 여기서, X는 S 또는 NR이고, R은 H, 알킬 그룹 또는 방향족 그룹이고, n은 1 내지 10의 수이고, Ar은 방향족 그룹이다.

[0011] WO 제04/005288호는 화학식  의 페난트롤린 유도체(여기서, R_1 및 R_2는 각각의 경우 동일하거나 상이하고 H, F, Cl, Br, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, $C_nH_aF_b$, $OC_nH_aF_b$, $C_6H_cF_d$ 및 $OC_6H_cF_d$로부터 선택되고, a, b, c 및 d는 0이거나 a + b = 2n + 1, 및 c + d = 5를 만족하는 정수이고, n은 정수이고, x는 0 또는 1 내지 3의 정수이고, y는 0, 1 또는 2이고, 단, F, $C_nH_aF_b$, $OC_nH_aF_b$, $C_gH_cF_d$ 및 $OC_6H_cF_d$로부터 선택된 방향족 그룹에는 하나 이상의 치환체가 존재한다)를 포함하는 전하 수송 조성물에 관한 것이다.

[0012] WO 제05/014689호는 화학식  의 디하이드로페난트렌 단위를 함유하는 공액 중합체 및 중합체 유기 발광 다이오드에서의 이의 용도에 관한 것이다.

[0013] WO 제05/104264호는 화학식  의 구조 단위를 포함하는 중합체에 관한 것으로, 여기서, 그 중에서도 두 그룹 R은 함께 단환식 또는 다환식 지방족 환 시스템을 형성할 수 있다.

[0014] 본 발명보다 우선일이 빠르지만, 본 발명의 우선일 후에 공개될 WO 제06/097419호는 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI를 포함하지 않는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

[0015] 본 발명보다 우선일이 빠르지만, 본 발명의 우선일 후에 공개될 제PCT/EP2007/050934호는 $-(Sp)_{x1}$-[PG']<의 그룹(여기서, Sp는 스페이서 단위이고, PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도된 그룹이고, x1은 0 또는 1이다)을 포함하는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

[0016] 유기 EL 디스플레이의 도입은 이의 성능이 현재의 기술과 비교되는 경우, 수 많은 난제에 직면하게 된다. 특정 지침(즉, NTSC)에 의해 요구되는 정확한 색 좌표(color coordinate)를 수득하는 것이 문제가 되었다. EL 장치의 작업 수명은 음극선관(CRT) 및 액정 디스플레이(LCD)를 위한 현재의 무기 기술과 대조하여 매우 낮다. 또한, 순수한 청색 및 긴 수명을 갖는 재료의 제조는 당해 산업에 있어서 가장 큰 문제 중 하나이다.

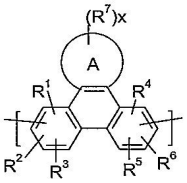
[0017] 따라서, 본 발명의 목적은 전자광학 장치에 도입되어 색 순도, 장치의 효율 및/또는 작업 수명에서 뚜렷한 장점을 나타내는 신규한 물질을 제공하는 것이다.

[0018] 상기 목적은 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 본 발명의 중합체에 의해 해결된다. 본 발명의 중합체를 포함하

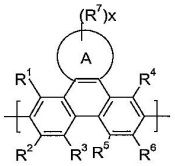
는 유기 발광 장치(OLED)는 색 순도, 장치의 효율 및/또는 작업 수명에서 뚜렷한 장점을 나타낼 수 있다. 또한, 당해 중합체는 열적 및 기계적으로 안정하고 상대적으로 결합이 없는, 피막 및 박막으로의 이의 가공을 촉진하는, 우수한 용해도 특성 및 상대적으로 높은 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 중합체가 가교결합될 수 있는 말단 그룹을 함유하는 경우, 막 또는 피막이 형성된 후 이러한 그룹의 가교결합은 이의 내용매성을 증가시키고, 이는 상기 재료로 이루어진 하나 이상의 용매계 층이 그 위에 침전되는 적용에 유리하다.

[0019] 따라서, 본 발명은 화학식 I, 특히 화학식 Ia 또는 화학식 Ib의 반복 단위(들)를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

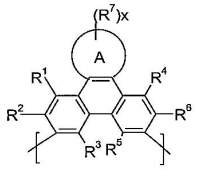
화학식 I

[0020] 

화학식 Ia

[0021] 

화학식 Ib

[0022] 

[0023] 상기 화학식 I, Ia 및 Ib에서,

[0024] A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 특히 하나의 질소원자, 및 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 함유하는 5원, 6원 또는 7원의 헤테로방향족 환이고,

[0025] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 유기 치환체이거나, 서로 인접한 2개의 치환체 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 R^6, 특히 R^1과 R^2, R^4와 R^6, R^2와 R^3, R^5와 R^3 및/또는 R^5와 R^6은 함께, 임의로 치환될 수 있는 방향족 환, 헤테로방향족 환 또는 환 시스템을 형성하고,

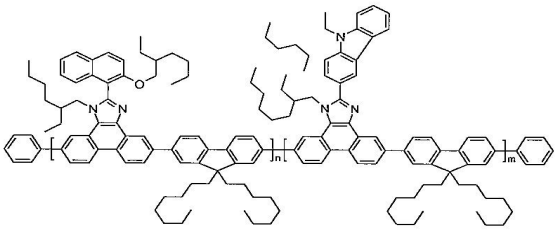
[0026] R^7은 유기 치환체이며, 여기서, 동일한 분자 중의 2개 이상의 치환체 R^7은 상이한 의미를 가질 수 있거나, 이들은 함께 방향족 환, 헤테로방향족 환 또는 환 시스템을 형성할 수 있고,

[0027] x는 0, 또는 1 내지 5의 정수이거나,

[0028] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 또는 R^7은 그룹 $-(Sp)_{x1}-HEI$이고, 여기서, Sp는 스페이서 단위이고, HEI는 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^I), 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^{II}), 또는 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성 및 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹(HEI^{III})이고, x1은 0 또는 1이고,

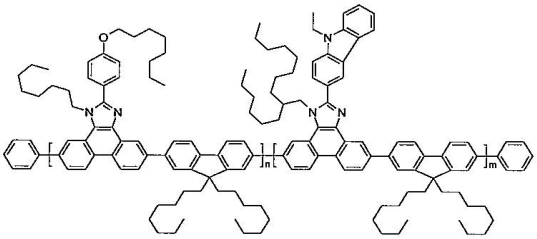
[0029] 단, 치환체 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}-HEI$이거나 이를 포함하고,

[0030] 단, WO 제06/097419호의 실시예 104, 105, 106, 109 및 110에 따라 수득된 중합체는 제외된다:



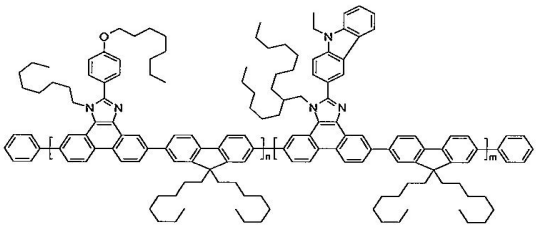
[0031] 실시예 104:

[0032] GPC(폴리스티렌 표준): M_w = 84,101, PD = 3.38. 446nm에서 광발광 방출 최대.



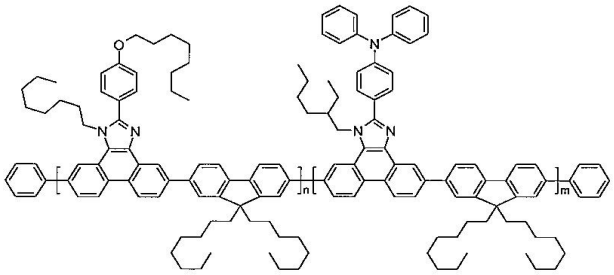
[0033] 실시예 105:

[0034] GPC(폴리스티렌 표준): M_w = 49,177, PD = 3.10. 430nm에서 광발광 방출 최대.



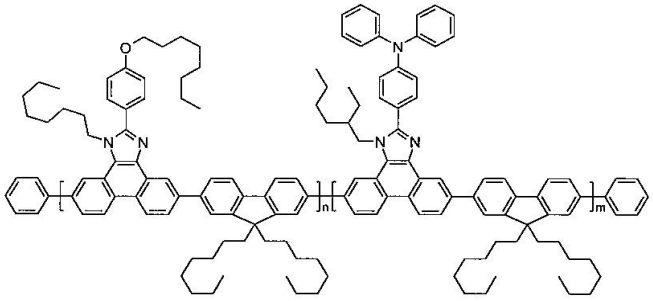
[0035] 실시예 106:

[0036] GPC(폴리스티렌 표준): M_w = 77,760, PD = 3.41.



[0037] 실시예 109:

[0038] GPC(폴리스티렌 표준): M_w = 143,595, PD = 3.42.

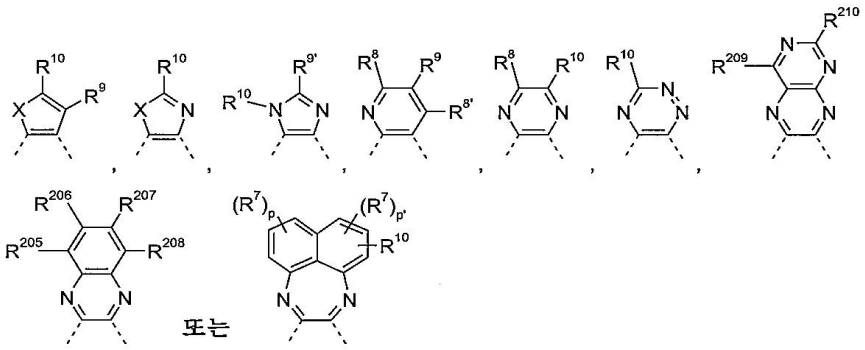


[0039] 실시예 110:

[0040] GPC(폴리스티렌 표준): M_w = 87,924, PD = 3.23.

[0041] 헤테로원자로서 질소원자는 그룹 =N- 또는 -NR^{10}을 포함하고, 여기서, R^{10}은 하기 정의된 바와 같다.

[0042] A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나의 헤테로원자를 함유하는 5원, 6원 또는 7원의 헤테로방향족 환으로서, 이는 치환될 수 있고/있거나 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 환 시스템의 부분일 수 있다. A의 비제한적인 예는



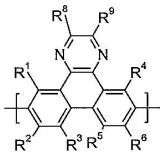
[0043] 이고, 여기서, R^7은 R^8에 대해 정의한 바와 같고, $R^{8'}$는 R^8에 대해 정의한 바와 같고, X는 O, S 또는 N-R^{17}이고, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^8, R^9, $R^{9'}$, R^{10} 및 R^{17}은 하기 정의된 바와 같고, p'는 0, 1 또는 2이고, p는 0, 1, 2 또는 3이고, 점선 --- 은 벤젠 환에 대한 결합을 나타낸다.

[0044] 바람직하게는, A는 하나의 질소원자, 및 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 함유하는 상기 5원, 6원 또는 7원의 헤테로방향족 환 중 하나이다. 헤테로원자가 질소인 경우, 이는 그룹 =N- 또는 -NR-, 특히 -N-R^{17} 또는 -NR^{10}-일 수 있고, 여기서, R은 유기 치환체이고, R^{17} 및 R^{10}은 하기 정의된 바와 같다.

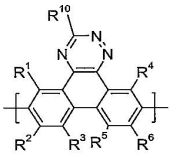
[0045] 본 발명의 중합체는 유리 전이 온도가 100℃를 초과하여야 한다.

[0046] 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 화학식 X, XI, XII, XVI, XVII 및/또는 XVIII의 반복 단위를 포함한다.

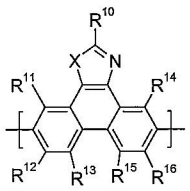
화학식 X

[0047] 

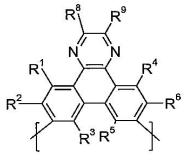
화학식 XI

[0048] 

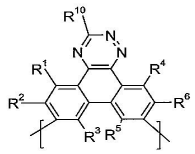
화학식 XII

[0049] 

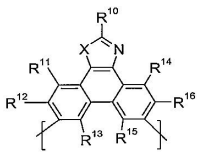
화학식 XVI

[0050] 

화학식 XVII

[0051] 

화학식 XVIII

[0052] 

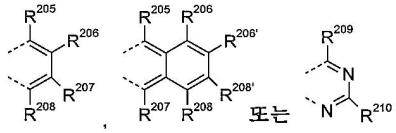
[0053] 상기 화학식 X, XI, XII, XVI, XVII 및 XVIII에서,

[0054] R^1 및 R^4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

[0055] R^2, R^3, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

[0056] R^8 및 R^9는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐,

C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이거나,

[0057] R^8과 R^9는 함께 그룹 

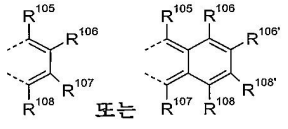
을 형성하고, 여기서, $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210}은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

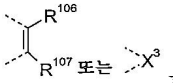
[0058] R^{10}은 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, 또는 -CO-R^{28}이고,

[0059] R^{11} 및 R^{14}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

[0060] R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, CN, 또는 -CO-R^{28}이고,

[0061] X는 O, S 또는 NR^{17}이고, 여기서, R^{17}은 H; C_6-C_{18}아릴; C_2-C_{20}헤테로아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴 또는 C_2-C_{20}헤테로아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나;

[0062] 서로 인접한 2개의 치환체 R^1과 R^2, R^4와 R^6, R^{11}과 R^{12} 및/또는 R^{14}와 R^{16}, R^2와 R^3, R^5와 R^6, R^{12}와 R^{13} 및/또는 R^{15}와 R^{16}은 함께 그룹 

을 형성하거나, 서로 인접한 2개의 치환체 R^{15}와 R^{13} 및/또는 R^5와 R^3은 함께 그룹 

을 형성하고, 여기서, X^3은 O, S, $C(R^{119})(R^{120})$ 또는 NR^{17}이고, 여기서, R^{17}은 상기 정의한 바와 같고, R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, $R^{106'}$ 및 $R^{108'}$는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

[0063] R^{119}와 R^{120}은 함께 화학식 $=CR^{121}R^{122}$의 그룹을 형성하고,

[0064] R^{121} 및 R^{122}는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, 또는 G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴이거나,

[0065] R^{119}와 R^{120}은 함께, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나

D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, 또는 -C(=O)-R^{127}에 의해 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원의 환을 형성하고,

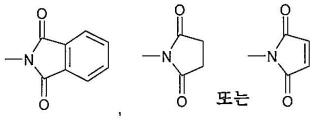
[0066] R^{127}은 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0067] D는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO_2-; -O-; -NR^{25}-; -$SiR^{30}R^{31}$-; -POR^{32}-; -CR^{23}=CR^{24}- 또는 -C≡C-이고,

[0068] E는 -OR^{29}; -SR^{29}; -$NR^{25}R^{26}$; -COR^{28}; -$COOR^{27}$; -$CONR^{25}R^{26}$; -CN 또는 할로겐이고;

[0069] G는 E, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

[0070] R^{23}, R^{24}, R^{25} 및 R^{26}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나,

[0071] R^{25}와 R^{26}은 함께 5원 또는 6원의 환, 특히 

을 형성하고,

[0072] R^{27} 및 R^{28}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0073] R^{29}는 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0074] R^{30} 및 R^{31}은 서로 독립적으로 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{18}아릴, 또는 C_1-C_{18}알킬로 치환된 C_6-C_{18}아릴이고,

[0075] R^{32}는 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{18}아릴, 또는 C_1-C_{18}알킬로 치환된 C_6-C_{18}아릴이거나,

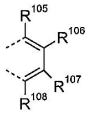
[0076] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, $R^{106'}$, $R^{108'}$, R^8, R^9, R^{10} 및/또는 R^{17}은 그룹 -$(Sp)_{x1}$-HEI이고, 여기서, Sp, x1 및 HEI은 상기 정의한 바와 같고, 단, 치환체 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, $R^{106'}$, $R^{108'}$, R^8, R^9, R^{10} 또는 R^{17} 중 하나 이상은 그룹 -$(Sp)_{x1}$-HEI이다.

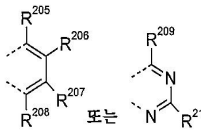
[0077] 본 발명의 하나의 양태에서,

[0078] R^1 및 R^4가 수소이고,

[0079] R^2, R^3, R^5 및 R^6이 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, 또는 그룹 -X^2-R^{18}이고,

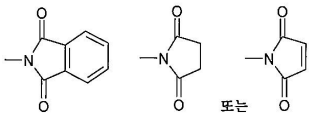
[0080] R^8 및 R^9가 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 -X^2-R^{18}이거나,

[0081] 서로 인접한 2개의 치환체 R^2와 R^3 및/또는 R^5와 R^6이 함께 그룹  을 형성하거나, 서로 인접한 2개의 치환체 R^5와 R^3이 함께 그룹  을 형성하고, 여기서, R^{105}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_8알킬이거나,

[0082] R^8과 R^9가 함께 그룹  을 형성하고, 여기서, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210}은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 C_1-C_{18}퍼플루오로알킬이고,

[0083] R^{10}이 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이고, 여기서, X^2는 스페이서, 예를 들면, C_6-C_{12}아릴 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이고, 이는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시에 의해 1회 이상, 특히 1회 또는 2회 치환될 수 있고, R^{18}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$이고;

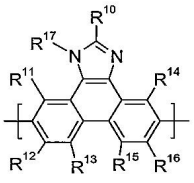
[0084] D가 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; $-SO_2$-; -O-; $-NR^{25}$-; $-CR^{23}=CR^{24}$- 또는 -C≡C-이고,

[0085] R^{23}, R^{24}, R^{25} 및 R^{26}이 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬 또는 C_1-C_8알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_8알킬이거나, R^{25}와 R^{26}이 함께 5원 또는 6원의 환, 특히  를 형성하거나,

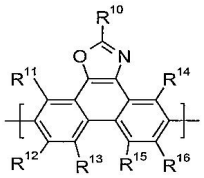
[0086] R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^8, R^9 및/또는 R^{10}이 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이고, 여기서, Sp, x1 및 HEI은 상기 정의한 바와 같고, 단, 치환체 R^{105}, R^{106}, R^{107}, R^{108}, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^8, R^9 또는 R^{10} 중 하나 이상이 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI인, 화학식 X 또는 XI의 반복 단위를 포함하는 중합체가 바람직하다.

[0087] 본 발명의 양태에서, 화학식 XIIa 및/또는 XIIb의 반복 단위를 포함하는 중합체가 바람직하다.

화학식 XIIa

[0088] 

화학식 XIIb

[0089] 

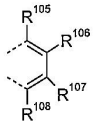
[0090] 상기 화학식 XIIa 및 XIIb에서,

[0091] R^{10}은 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 -X^2-R^{18}이고, 여기서, X^2는 스페이서, 예를 들면, C_6-C_{12}아릴 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이고, 이는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로 1회 이상, 특히 1회 또는 2회 치환될 수 있고, R^{18}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 -$NR^{25}R^{26}$-이고,

[0092] R^{11} 및 R^{14}는 수소이고,

[0093] R^{12}, R^{13}, R^{15} 및 R^{16}은 수소이고,

[0094] R^{17}은 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나,

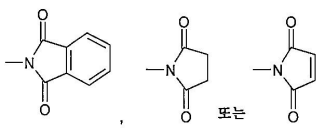
[0095] 서로 인접한 2개의 치환체 R^{12}와 R^{13} 및/또는 R^{15}와 R^{16}은 함께 그룹  을 형성하거나, 서로 인접한 2개의 치환체 R^{15}와 R^{13}은 함께 그룹  을 형성하고, 여기서, R^{105}, R^{106}, R^{107} 및 R^{108}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_8알킬이고,

[0096] D는 -S-; -O- 또는 -NR^{25}-이고,

[0097] E는 -OR^{29}; -SR^{29}; -$NR^{25}R^{26}$; -CN 또는 F이고,

[0098] G는 E, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

[0099] R^{25} 및 R^{26}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬 또는 C_1-C_8알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_8알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_8알킬이거나,

[0100] R^{25}와 R^{26}은 함께 5원 또는 6원의 환, 특히  를 형성하고,

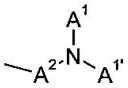
[0101] R^{29}는 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이

거나,

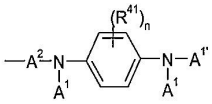
[0102] R^{10} 및/또는 R^{17}은 그룹 $-(Sp)_{x1}-HEI$이고, 여기서, Sp, x1 및 HEI은 상기 정의한 바와 같고, 단, 치환체 R^{10} 또는 R^{17} 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}-HEI$이다.

[0103] 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 증가시키는 바람직한 그룹 HEI^{I}는 화학식 IIa, 화학식 IIb, 화학식 IIc, 화학식 IId, 화학식 IIe, 화학식 IIf, 화학식 IIg, 화학식 IIh, 화학식 IIi, 화학식 IIj, 화학식 IIk 또는 화학식 III이다.

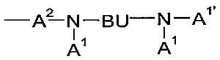
화학식 IIa

[0104] 

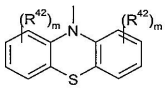
화학식 IIb

[0105] 

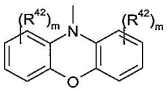
화학식 IIc

[0106] 

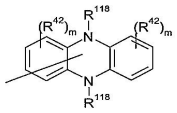
화학식 IId

[0107] 

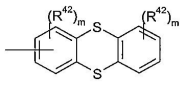
화학식 IIe

[0108] 

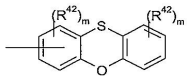
화학식 IIf

[0109] 

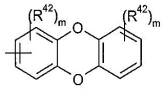
화학식 IIg

[0110] 

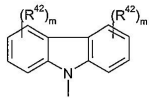
화학식 IIh

[0111] 

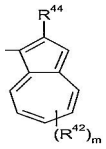
화학식 IIi

[0112] 

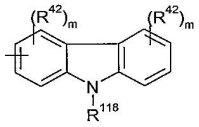
화학식 IIj

[0113] 

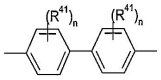
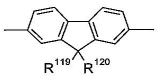
화학식 IIk

[0114] 

화학식 III

[0115] 

[0116] 상기 화학식 IIa 내지 화학식 III에서,

[0117] BU는 브릿지 단위, 예를 들면,  ,  또는  이고,

[0118] R^{41}은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이거나,

[0119] 2개 이상의 그룹 R^{41}은 환 시스템을 형성하고,

[0120] R^{42}는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, CN, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이거나,

[0121] 2개 이상의 그룹 R^{42}는 환 시스템을 형성하고,

[0122] R^{44}는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는, -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시

그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 치환될 수 있다)이거나,

[0123] 서로 인접한 2개 이상의 그룹 R^{44}는 환을 형성하고,

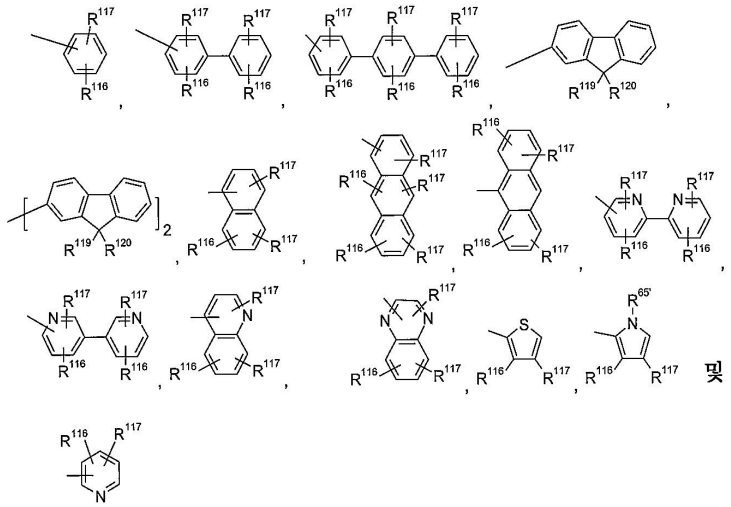
[0124] R^{118}은 H, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이고,

[0125] m은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고,

[0126] n은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고,

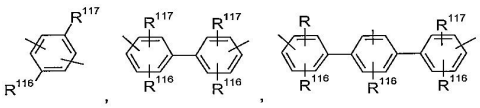
[0127] R^{45}는 H, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45'}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이고, $R^{45'}$는 H, C_1-C_{25}알킬 그룹 또는 C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹이고,

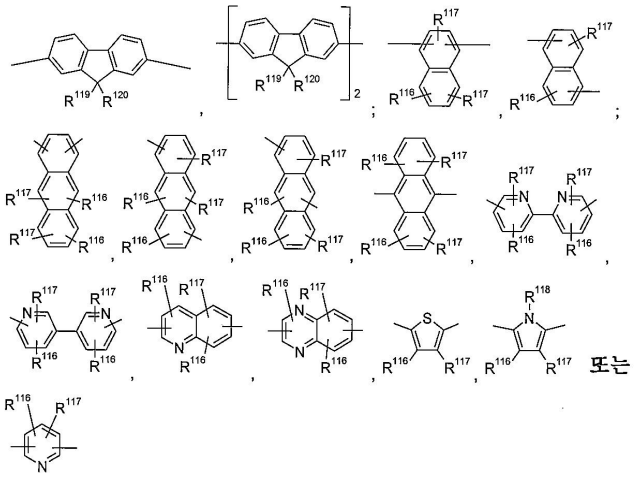
[0128] A^1 및 $A^{1'}$는 서로 독립적으로 C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_2-C_{30}헤테로아릴 그룹(이들은 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 NO_2로 치환될 수 있다), 특히 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐릴, 2-플루오레닐, 페난트릴 또는 페릴레닐(이들은 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다), 예를 들면,

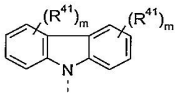
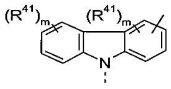


[0129] 이고,

[0130] A^2는 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{30}아릴렌 그룹 또는 C_2-C_{24}헤테로아릴렌 그룹, 특히





[0131] 이거나, A^1과 $A^{1'}$는 이들이 결합된 질소원자와 함께 헤테로방향족 환 또는 환 시스템, 예를 들면,  를 형성하거나; A^1과 A^2는 이들이 결합된 질소원자와 함께 헤테로방향족 환 또는 환 시스템, 예를 들면,  를 형성하고,

[0132] R^{116} 및 R^{117}은 서로 독립적으로 H, 할로겐, -CN, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, $-C(=O)-R^{127}$, $-C(=O)OR^{127}$, 또는 $-C(=O)NR^{127}R^{126}$이고,

[0133] R^{119} 및 R^{120}은 서로 독립적으로 C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 C_7-C_{25}아르알킬이거나,

[0134] R^{119}와 R^{120}은 함께 화학식 $=CR^{121}R^{122}$의 그룹(여기서, R^{121} 및 R^{122}는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, 또는 G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴이다)을 형성하거나,

[0135] R^{119}와 R^{120}은 함께, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, C_7-C_{25}아르알킬, 또는 $-C(=O)-R^{127}$에 의해 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원의 환을 형성하고,

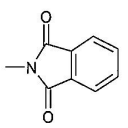
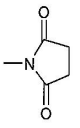
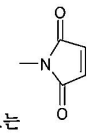
[0136] R^{126} 및 R^{127}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0137] D는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, $-SO_2$-, -O-, $-NR^{65}$-, $-SiR^{70}R^{71}$-, $-POR^{72}$-, $-CR^{63}=CR^{64}$- 또는 -C≡C-이고,

[0138] E는 $-OR^{69}$, $-SR^{69}$, $-NR^{65}R^{66}$, $-COR^{68}$, $-COOR^{67}$, $-CONR^{65}R^{66}$, -CN 또는 할로겐이고,

[0139] G는 E 또는 C_1-C_{18}알킬이고,

[0140] R^{63}, R^{64}, R^{65} 및 R^{66}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이거나,

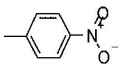
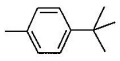
[0141] R^{65}와 R^{66}은 함께 5원 또는 6원의 환, 특히 ,  또는 을 형성하고, $R^{65'}$는 R^{65}이고,

[0142] R^{67} 및 R^{68}은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0143] R^{69}는 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0144] R^{70} 및 R^{71}은 서로 독립적으로 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{18}아릴, 또는 C_1-C_{18}알킬로 치환된 C_6-C_{18}아릴이고,

[0145] R^{72}는 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{18}아릴, 또는 C_1-C_{18}알킬로 치환된 C_6-C_{18}아릴이다.

[0146] A^1은 바람직하게는 C_1-C_4알킬 또는 NO_2로 치환된 페닐 그룹, 특히 , 또는 안트릴 그룹, 특히 안트르-2-일 그룹이다.

[0147] 바람직하게는, R^{116} 및 R^{117}은 서로 독립적으로 H; C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실 또는 n-헵틸; E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 또는 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$; C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴; C_5-C_{12}사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로헥실; G로 치환된 C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, $-C_6H_4OCH_3$, $-C_6H_4OCH_2CH_3$, $-C_6H_3(OCH_3)_2$, $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_3(CH_3)_2$, $-C_6H_2(CH_3)_3$, 또는 $-C_6H_4tBu$이다.

[0148] $R^{65'}$는 바람직하게는 H, C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-헵틸, 또는 C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이다.

[0149] 바람직하게는, R^{119} 및 R^{120}은 서로 독립적으로 C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, $-CH_2(OCH_2CH_2)_wOCH_3$(여기서, w는 1, 2, 3, 또는 4이다), C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴, G로 치환된 C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, $-C_6H_4OCH_3$, $-C_6H_4OCH_2CH_3$, $-C_6H_3(OCH_3)_2$, $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_3(CH_3)_2$, $-C_6H_2(CH_3)_3$ 또는 $-C_6H_4tBu$이거나, R^{119}와 R^{120}은 함께 C_1-C_8알킬로 임의로 치환될 수 있는 4 내지 8원의 환, 특히 5원 또는 6원의 환, 예를 들면, 사이클로헥실 또는 사이클로펜틸을 형성한다.

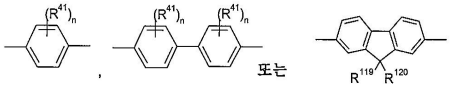
[0150] D는 바람직하게는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, $-SO_2-$, -O- 또는 $-NR^{65}$-이고, 여기서, R^{65}는 C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 2급-부틸, 또는 C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이다.

[0151] E는 바람직하게는 $-OR^{69}$, $-SR^{69}$, $-NR^{65}R^{65}$, $-COR^{68}$, $-COOR^{67}$, $-CONR^{65}R^{65}$ 또는 -CN이고, 여기서, R^{65}, R^{67}, R^{68} 및 R^{69}는 서로 독립적으로 C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸,

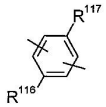
헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실, 또는 C_6-C_{14} 아릴, 예를 들면, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이다.

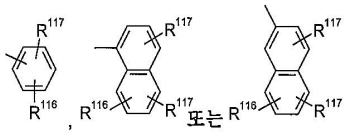
[0152] G는 E의 바람직한 경우와 동일하거나, C_1-C_{18}알킬, 특히 C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실이다.

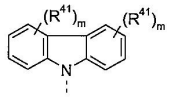
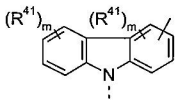
[0153] 본 발명의 바람직한 양태에서, 그룹 HEI^I는 화학식 IIc를 갖는데, 여기서,

[0154] BU는 화학식 

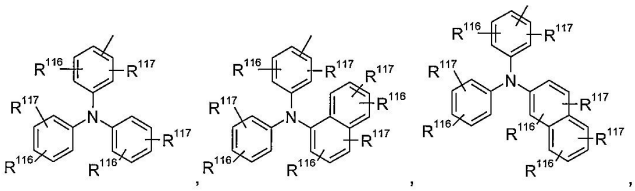
의 그룹이고;

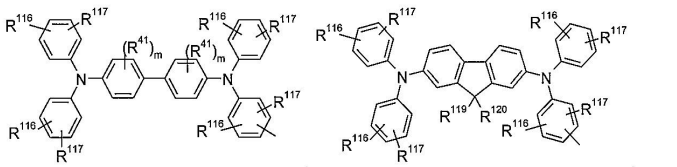
[0155] A^2는 그룹  이고;

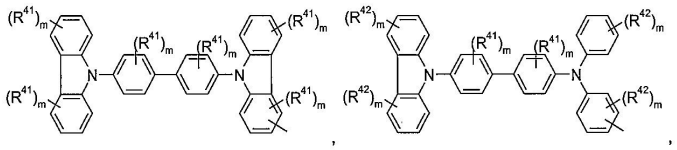
[0156] A^1 및 $A^{1'}$는 서로 독립적으로 

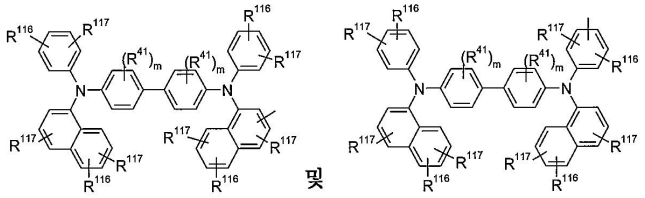
이거나 , A^1과 $A^{1'}$는 이들이 결합된 질소원자와 함께 화학식  의 그룹을 형성하거나, A^1과 A^2는 이들이 결합된 질소원자와 함께 화학식  의 그룹을 형성하고, 여기서, R^{41}, m, n, R^{116}, R^{117}, R^{119} 및 R^{120}은 상기 정의한 바와 같다.

[0157] 하기 그룹 HEI^I가 특히 바람직하다:

[0158] 







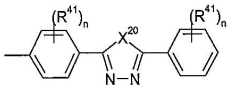
[0159]

[0160] 상기 화학식에서,

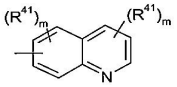
[0161] R^{41}, R^{42}, R^{116}, R^{117}, R^{119}, R^{120} 및 m은 상기 정의한 바와 같다.

[0162] 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증가시키는 바람직한 그룹 HEI^{II}은 화학식 IIIa, 화학식 IIIb, 화학식 IIIc, 화학식 IIId, 화학식 IIIe, 화학식 IIIf, 화학식 IIIg, 화학식 IIIh, 화학식 IIIi, 화학식 IIIj, 화학식 IIIk 또는 화학식 IIIl이다.

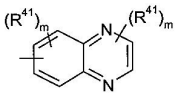
화학식 IIIa

[0163] 

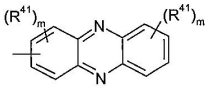
화학식 IIIb

[0164] 

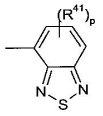
화학식 IIIc

[0165] 

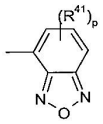
화학식 IIId

[0166] 

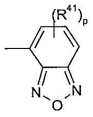
화학식 IIIe

[0167] 

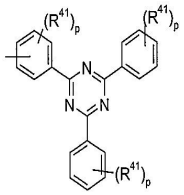
화학식 IIIf

[0168] 

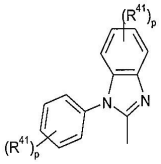
화학식 IIIg

[0169] 

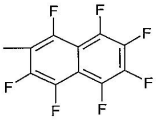
화학식 IIIh

[0170] 

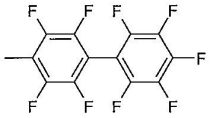
화학식 IIIi

[0171] 

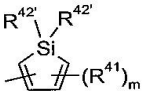
화학식 IIIj

[0172] 

화학식 IIIk

[0173] 

화학식 IIIl

[0174] 

[0175] 상기 화학식 IIIa 내지 화학식 IIIl에서,

[0176] X^{20}은 O, S 또는 NR^{118}이고,

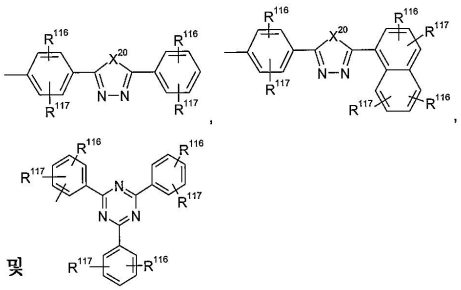
[0177] R^{118}, R^{41}, m 및 n은 상기 정의한 바와 같고,

[0178] p는 0, 1 또는 2, 특히 0 또는 1이고,

[0179] $R^{42'}$는 H 또는 R^{42}이다.

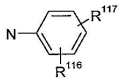
[0180] R^{41} 및 R^{42}는 바람직하게는 H; -O-가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{18}알킬; C_1-C_{18} 알콕시; C_1-C_{12}알콕시에 의해 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{12}아릴; 또는 C_1-C_{12}알킬이다.

[0181] 상기 그룹 HEI^{II} 중에서, 화학식 IIIa, 화학식 IIIc 및 화학식 IIIi의 단위가 보다 바람직하고, 하기 그룹 HEI^{II}가 특히 바람직하다:



[0182] 및

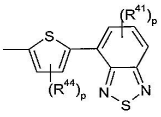
[0183] 상기 화학식에서,

[0184] X^{20}은 O 또는  이고,

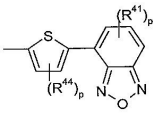
[0185] R^{116} 및 R^{117}은 상기 정의한 바와 같다.

[0186] 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성 및 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 증가시키는 바람직한 그룹 HEI^{III}은, 화학식 IVa, 화학식 IVb, 화학식 IVc, 화학식 IVd, 화학식 IVe, 화학식 IVf, 화학식 IVg, 화학식 IVh, 화학식 IVi, 화학식 IVj, 화학식 IVk, 화학식 IVl, 화학식 IVm, 화학식 IVn, 화학식 IVo, 화학식 IVp, 화학식 IVq, 화학식 IVr 또는 화학식 IVs이다.

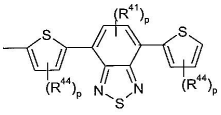
화학식 IVa

[0187] 

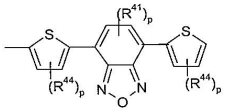
화학식 IVb

[0188] 

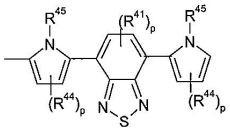
화학식 IVc

[0189] 

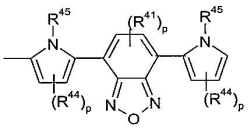
화학식 IVd

[0190] 

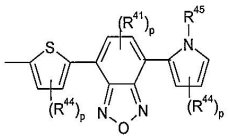
화학식 IVe

[0191] 

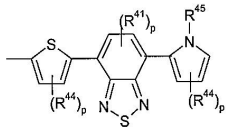
화학식 IVf

[0192] 

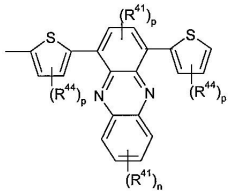
화학식 IVg

[0193] 

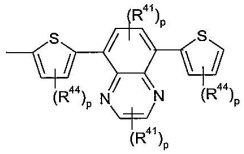
화학식 IVh

[0194] 

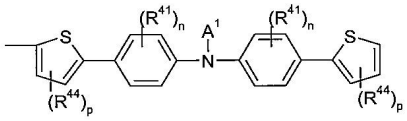
화학식 IVi

[0195] 

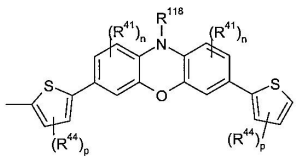
화학식 IVj

[0196] 

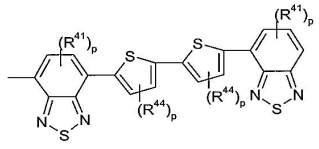
화학식 IVk

[0197] 

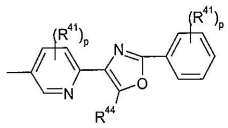
화학식 IVl

[0198] 

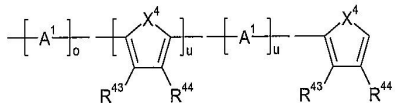
화학식 IVm

[0199] 

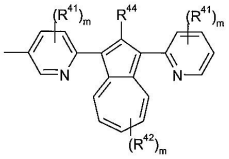
화학식 IVn

[0200] 

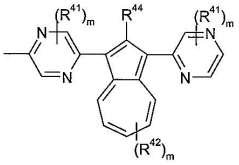
화학식 IVo

[0201] 

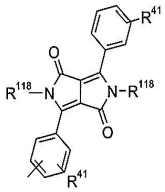
화학식 IVp

[0202] 

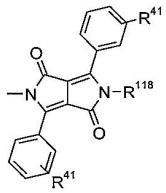
화학식 IVq

[0203] 

화학식 IVr

[0204] 

화학식 IVs

[0205] 

[0206] 상기 화학식 IVa 내지 화학식 IVs에서,

[0207] X^4는 O, S 또는 NR^{45}이고,

[0208] R^{43}은 수소원자, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 대체될 수 있다)이거나,

[0209] 서로 인접한 2개 이상의 그룹 R^{43} 및/또는 R^{44}는 환을 형성하고,

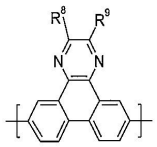
[0210] o는 1, 2 또는 3, 특히 1 또는 2이고,

[0211] u는 1, 2, 3 또는 4이고,

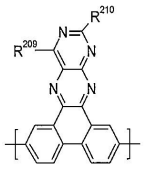
[0212] A^1, R^{41}, R^{42}, R^{44}, R^{45}, m, n 및 p는 상기 정의한 바와 같다.

[0213] 화학식 X, 화학식 XI, 화학식 XII, 화학식 XVI, 화학식 XVII 및 화학식 XVIII의 반복 단위 중에서, 화학식 Xa, 화학식 Xb, 화학식 Xc, 화학식 XIa, 화학식 XIIa, 화학식 XIIb, 화학식 XIIc, 화학식 XVIa, 화학식 XVIb, 화학식 XVIc, 화학식 XVIIa, 화학식 XVIIIa, 화학식 XVIIIb 또는 화학식 XVIIIc가 가장 바람직하다.

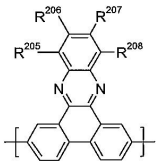
화학식 Xa

[0214] 

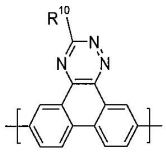
화학식 Xb

[0215] 

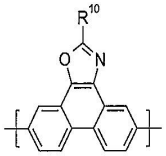
화학식 Xc

[0216] 

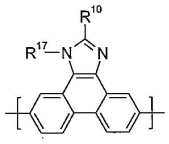
화학식 XIa

[0217] 

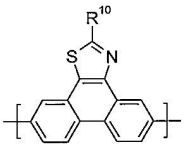
[0218] 화학식 XIIa

[0219] 

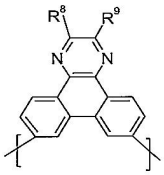
[0220] 화학식 XIIb

[0221] 

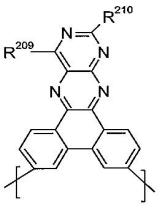
화학식 XIIc

[0222] 

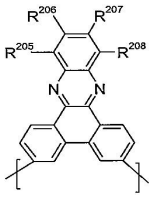
화학식 XVIa

[0223] 

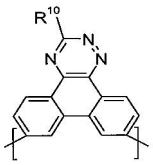
화학식 XVIb

[0224] 

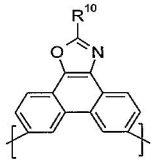
화학식 XVIc

[0225] 

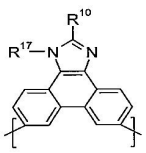
화학식 XVIIa

[0226] 

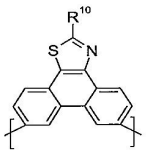
화학식 XVIIIa

[0227] 

화학식 XVIIIb

[0228] 

화학식 XVIIIc

[0229] 

[0230] 상기 화학식 Xa 내지 XVIIIc에서,

[0231] R^8 및 R^9는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이거나,

[0232] R^{10}은 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이고, 여기서, X^2는 스페이서, 예를 들면, C_6-C_{12}아릴 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이고, 이는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로 1회 이상, 특히 1회 또는 2회 치환될 수 있고,

[0233] R^{17}은 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0234] R^{18}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

[0235] R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210}은 서로 독립적으로 H, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고,

[0236] 단, R^8, R^9, R^{10}, R^{17}, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210} 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이다.

[0237] 바람직하게는 R^8, R^9, R^{10}, R^{17}, R^{206}, R^{207}, R^{209} 및 R^{210} 중 하나 이상은 그룹 $-(Sp)_{x1}$-HEI이다.

[0238] Sp는 -Ar-, -ArY-, -YAr-, $-YAr(CR^{147}R^{148})_{n20}-$; -Alk-, 예를 들면, $-(CR^{147}R^{148})_{n20}-$, $-(Y(CR^{147}R^{148})_{n21})_{n20}-$ 또는 $-((CR^{147}R^{148})_{n21}Y)_{n20}-$; -Ar-Alk-, -Alk-Ar- 및 -Alk-Ar-Alk-로부터 선택되고, 여기서, Y는 NR^{149}, O, S, C=O 또는 C(=O)O이고, R^{149}는 H; C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고;

[0239] R^{147} 및 R^{148}은 서로 독립적으로 수소, 불소 또는 C_1-C_{20}알킬이고;

[0240] n20은 1 내지 20의 정수이고,

[0241] n21은 1, 2 또는 3이고;

[0242] Ar은, 임의로 치환될 수 있는 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 헤테로아릴렌이고,

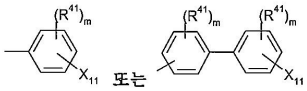
[0243] Alk는 알킬렌이다.

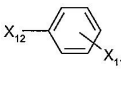
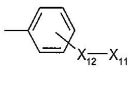
[0244] 바람직한 아릴렌 라디칼은, 임의로 치환될 수 있는 1,4-페닐렌, 2,5-톨릴렌, 1,4-나프틸렌, 1,9 안트라사일렌, 2,7-페난트릴렌 및 2,7-디하이드로페난트릴렌이다.

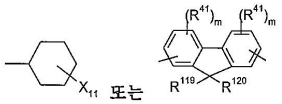
[0245] 바람직한 헤테로아릴렌 라디칼은, 임의로 치환될 수 있는 2,5-피라지닐렌, 3,6-피리다지닐렌, 2,5-피리디닐렌, 2,5-피리미디닐렌, 1,3,4-티아디아졸-2,5-일렌, 1,3-티아졸-2,4-일렌, 1,3-티아졸-2,5-일렌, 2,4-티오페닐렌, 2,5-티오페닐렌, 1,3-옥사졸-2,4-일렌, 1,3-옥사졸-2,5-일렌 및 1,3,4-옥사디아졸-2,5-일렌, 2,5-인데닐렌 및 2,6-인데닐렌이다.

[0246] 용어 "알킬렌(스페이서)"은 통상적으로 C_1-C_{30}알킬렌, 바람직하게는 C_1-C_{18}알킬렌이고, 직쇄 뿐만 아니라 측쇄이고, 예를 들면, $-CH_2-$ 및 C_2-C_{30}알킬렌, 예를 들면, $-(CH_2)_2-$, -CH(Me)-, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(Me)-$, $-C(Me)_2-$,

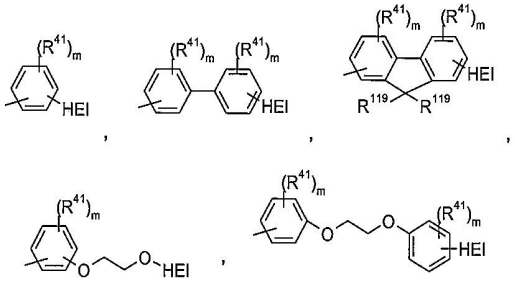
$-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{13}-$, $-(CH_2)_{14}-$, $-(CH_2)_{15}-$, $-(CH_2)_{16}-$, $-(CH_2)_{17}-$, $-(CH_2)_{18}-$, $-(CH_2)_{19}-$, $-(CH_2)_{20}-$, $-(CH_2)_{21}-$, $-(CH_2)_{22}-$, $-(CH_2)_{23}-$, $-(CH_2)_{24}-$, $-(CH_2)_{25}-$, $-(CH_2)_{26}-$, $-(CH_2)_{27}-$, $-(CH_2)_{28}-$, $-(CH_2)_{29}-$, $-(CH_2)_{30}-$, 바람직하게는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{13}-$, $-(CH_2)_{14}-$, $-(CH_2)_{15}-$, $-(CH_2)_{16}-$, $-(CH_2)_{17}-$, $-(CH_2)_{18}-$ 및 또한 $-CH(C_2-C_{30}$알킬렌$)-$일 수 있다. "알킬렌 스페이서"는 연결 그룹으로서 -O-, -S-, $-NR^{45}-$, -CO-, -CONH-, $-CONR^{45}-$ 및 -COO-로부터 선택된 1개 이상, 특히 1 또는 2개의 그룹을 임의로 포함할 수 있고, 예를 들면, $-O-(X_{14})_{n3}-$, 특히 $-OCH_2CH_2O-$, $O(CH_2CH_2O)_2-$, $O(CH_2CH_2O)_3-$ 또는 $-O(CH_2)_{n4}-CHX_{15}-(CH_2)_{n4}O-$이고, 여기서, n4는 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, X_{15}는 C_1-C_{18}알콕시이다. C_1-C_{30}알킬렌에는, 예를 들면, -O-, -S-, -NH- 또는 -C(O)NH-가 수회 삽입될 수 있고, 예를 들면, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH-CH_2-O-(CH_2)_{p1}-$(여기서, p1은 1 내지 10의 정수이다), $-CHX_{13}CH_2-(X_{14})_{n3}-O-$(여기서, X_{13}은 C_1-C_8알킬이고, X_{14}는 알킬렌 옥사이드 단량체, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드, 또는 알킬렌 아미노 단량체, 바람직하게는 아미노 에틸렌 또는 아미노 프로필렌이고, n3은 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이다), $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ 또는 $-(CH_2)_2-C(O)NH-(CH_2)_2-$이다.

[0247] "아릴렌(스페이서)"는 바람직하게는 6 내지 14개의 탄소원자를 함유하는 치환되지 않거나 치환된 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 아릴렌 그룹이고, 통상적으로 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 안트라퀴노닐렌, 피리디닐렌 또는 퀴놀리닐렌, 바람직하게는 그룹  (여기서, R^{41} 및 m은 상기 정의한 바와 같고, X_{11}은 오르토-, 메타- 또는 파라-위치에서의 단일 결합; 오르토-, 메타- 또는 파라-위치에서의 -O-, -S-, $-NR^{43}-$, -CO-, -CONH-, $-CONR^{43}-$ 또는 -COO-; 파라-페닐렌 및 파라-페닐렌옥시이다)가 바람직하다.

[0248] "아르알킬렌(스페이서)"는 바람직하게는 6 내지 14개의 탄소원자를 함유하는 치환되지 않거나 치환된 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 아르알킬렌 그룹이고, 바람직하게는 그룹  이고, 여기서, X_{11}은 오르토-, 메타- 또는 파라-위치에서의 단일 결합; 또는 오르토-, 메타- 또는 파라-위치에서의 -O-, -S-, $-NR^{43}-$, -CO-, -CONH-, $-CONR^{43}-$ 또는 -COO-이고, X_{12}는 알킬렌 또는 그룹  이고, X_{12}는 오르토-, 메타- 또는 파라-위치에서의 알킬렌이고, X_{11}은 단일 결합, -O-, -S-, $-NR^{45}-$, -CO-, -CONH-, $-CONR^{45}-$ 또는 -COO-이다.

[0249] "사이클로알킬렌(스페이서)"은 바람직하게는 6 내지 14개의 탄소원자를 함유하고, 치환되지 않거나 치환되고, C_1-C_8알킬 또는 C_1-C_8알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1회 또는 2회 임의로 축합될 수 있는, 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 사이클로알킬렌 그룹이고, 통상적으로 사이클로펜틸렌 또는 사이클로헥실렌이고, 바람직하게는 그룹  (여기서, R^{120}, R^{119}, R^{41} 및 m은 상기 정의한 바와 같고, X_{11}은 2-, 3- 또는 4-위치에서의 단일 결합; 2-, 3- 또는 4-위치에서의 -O-, -S-, $-NR^{45}-$, -CO-, -CONH-, $-CONR^{45}-$ 또는 -COO-; 4-사이클로헥실렌 및 4-사이클로헥실렌옥시이다)가 바람직하다.

[0250] 하기 그룹 $-(Sp)_{x1}-$HEI가 바람직하다:

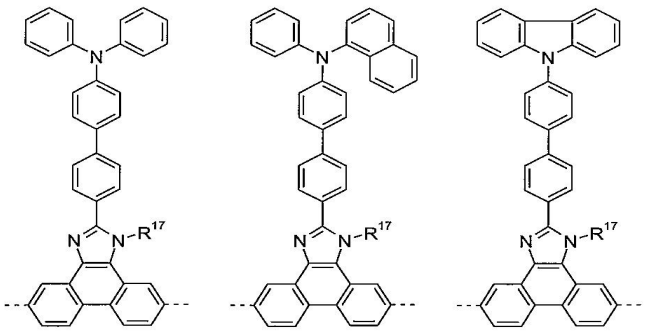
[0251] 
, -OCH2CH2O-HEI, -O(CH2CH2O)2-HEI, -O(CH2CH2O)3-HEI 및 -OCH2CH(OR69)CH2O-HEI(여기서, m, R41, R119 및 HEI는 상기 정의한 바와 같고, R69는 C1-C18알콕시이다).

[0252] 본원에서 사용된 용어 "본 발명의 중합체"는 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, 화학식 XI 및/또는 화학식 XII(화학식 XVI, 화학식 XVII 및 화학식 XVIII)의 반복 단위, 매우 특히 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 및/또는 화학식 XIIb의 반복 단위를 갖는 중합체를 의미한다.

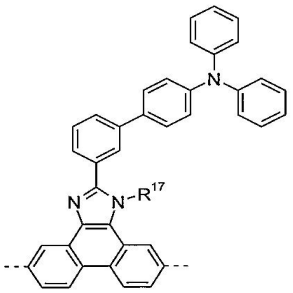
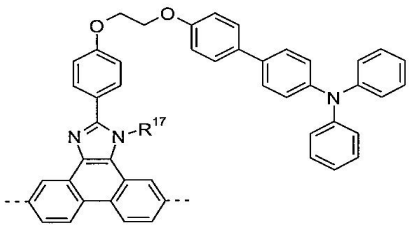
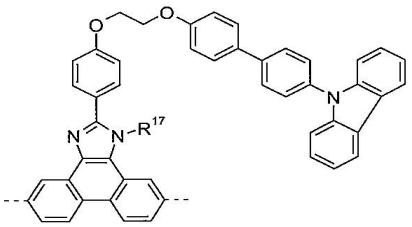
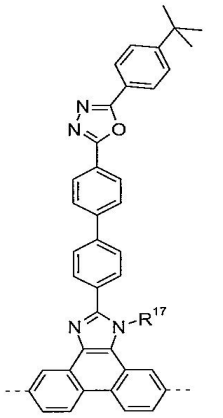
[0253] 바람직한 양태에서, 본 발명은 R10, R17 또는 이들 둘 다가 그룹 -Sp-HEI인 화학식 XII, 특히 화학식 XIIb의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

[0254] 또 다른 바람직한 양태에서, 본 발명은 R8, R9 또는 이들 둘 다가 그룹 -Sp-HEI인 화학식 X, 특히 화학식 Xa의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

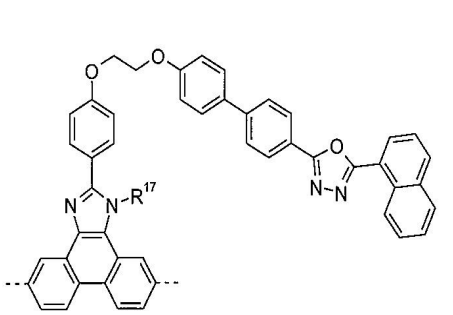
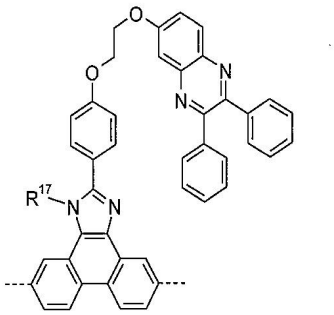
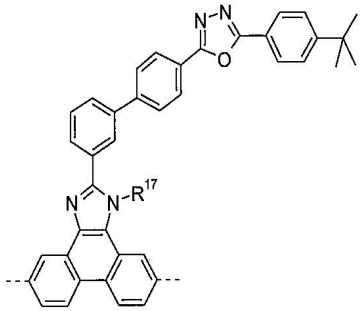
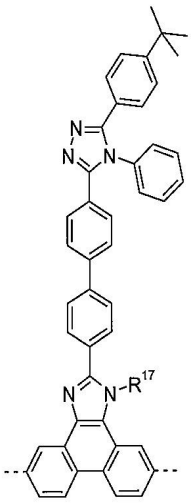
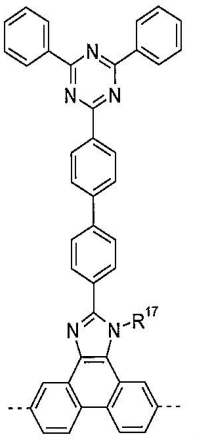
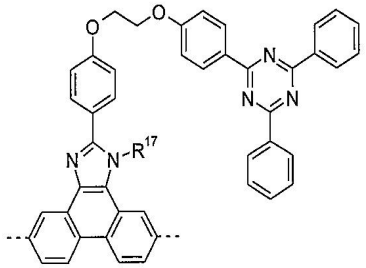
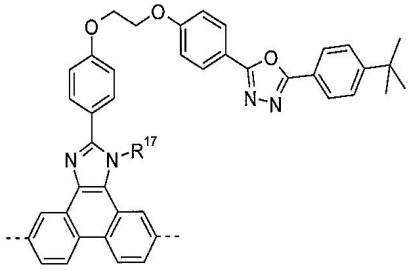
[0255] 하기 화학식 I의 반복 단위가 특히 바람직하다:


,

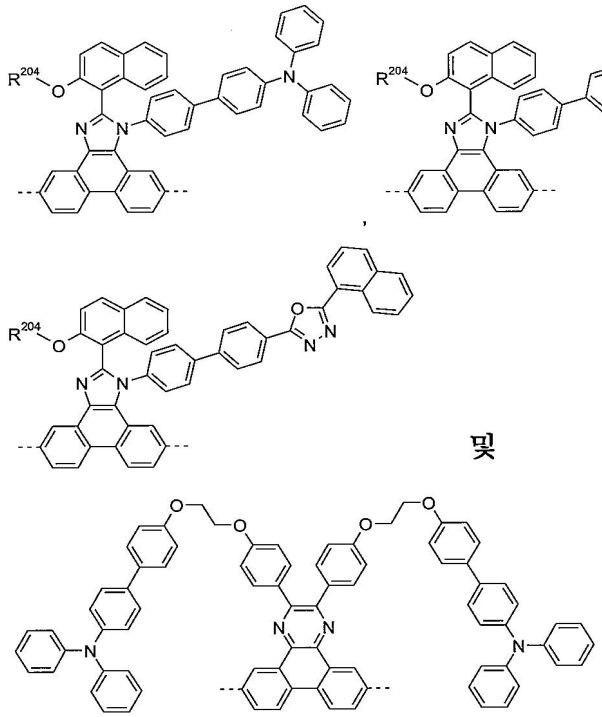
,

,

,

,

,

,

[0256]


,

,

,

,

,

,

,

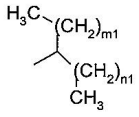
[0257]

[0258] 

[0259] 상기 화학식에서,

[0260] R^{17}은 C_4-C_{25}알킬, 예를 들면, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실, 특히 2-에틸헥실, n-옥틸, 2-헥실데실 또는 1-헥실데실이고,

[0261] R^{204}는 C_4-C_{25}알킬, 예를 들면, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실, 특히 2-에틸헥실, n-옥틸, 2-헥실데실 또는 1-헥실데실이다.

[0262] 유리한 그룹은 화학식 

로 나타낼 수 있고, 여기서, m1은 n1 + 4이고, m1 + n1은 ≤ 22이다.

[0263] 본 발명은 화학식 X, 화학식 XI 및/또는 화학식 XII의 반복 단위를 기본으로 하여 보다 상세히 설명하지만, 이로써 제한되는 것은 아니다.

[0264] 제1 양태에서, 본 발명은 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, 화학식 XI 및/또는 화학식 XII의 반복 단위, 매우 특히 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 및/또는 화학식 XIIb의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

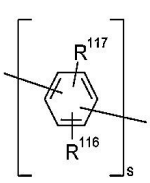
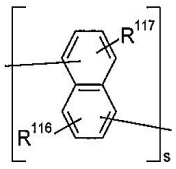
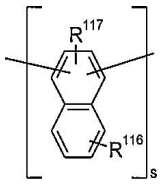
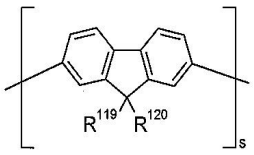
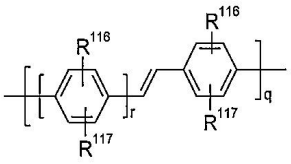
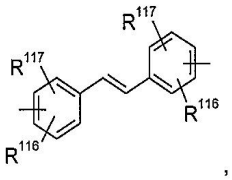
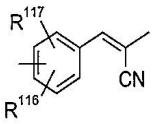
[0265] 화학식 I의 중합체는 화학식 I의 반복 단위(순환 단위) 이외에, 하나 이상의 반복 단위 Ar^3 및/또는 T를 함유할 수 있다. Ar^3은 하기 그룹으로부터 선택된다:

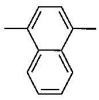
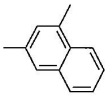
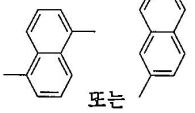
[0266] 그룹 XXII: 중합체의 정공-주입 또는 정공-수송 특성을 증가시키는 단위;

[0267] 그룹 XXIII: 중합체의 전자-주입 또는 전자-수송 특성을 증가시키는 단위;

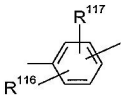
[0268] 그룹 XXIV: 그룹 XXII 및 XXIII 단위의 조합인 단위;

[0269] 그룹 XXV:

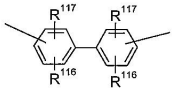








[0270] , 특히 화학식 XXVa, 화학식 XXVb, 화학식 XXVc, 화학식 XXVd, 화학식 XXVe, 화학식 XXVf, 특히 , , , 또는 , 화학식 XXVg, 화학식 XXVh, 화학식 XXVi, 화학식 XXVj, 화학식 XXVk, 화학식 XXVl, 화학식 XXVm 또는 화학식 XXVn이다.

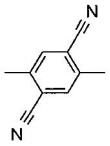
화학식 XXVa

[0271] 

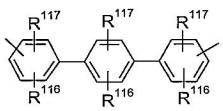
화학식 XXVb

[0272] 

화학식 XXVc

[0273] 

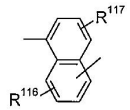
화학식 XXVd

[0274] 

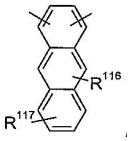
화학식 XXVe

[0275] 

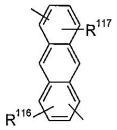
화학식 XXVf

[0276] 

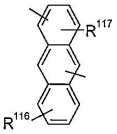
화학식 XXVg

[0277] 

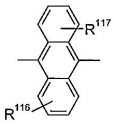
화학식 XXVh

[0278] 

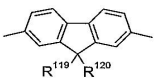
화학식 XXVi

[0279] 

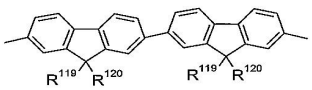
화학식 XXVj

[0280] 

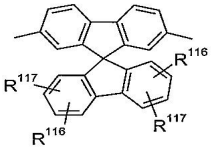
화학식 XXVk

[0281] 

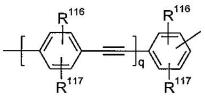
화학식 XXVl

[0282] 

화학식 XXVm

[0283] 

화학식 XXVn

[0284] 

[0285] 상기 화학식 XXVa 내지 XXVn에서,

[0286] r은 1 내지 10의 정수, 특히 1, 2 또는 3이고,

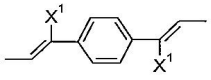
[0287] q는 1 내지 10의 정수, 특히 1, 2 또는 3이고,

[0288] s는 1 내지 10의 정수, 특히 1, 2 또는 3이고,

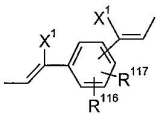
[0289] R^{116}, R^{117}, R^{119} 및 R^{120}은 상기 정의한 바와 같다.

[0290] 그룹 XXV의 상기 단위 중에서, 화학식 XXVe, 특히 XXVa, XXVk 및 XXVm의 단위가 보다 바람직하다.

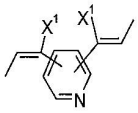
[0291] 반복 단위 T는 하기 그룹 XXVI:

[0292] 화학식 XXVIa, 특히,  , 화학식 XXVIb, 화학식 XXVIc, 화학식 XXVId, 화학식 XXVIe 및 화학식 XXVIf로부터 선택된다.

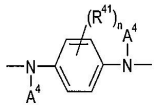
화학식 XXVIa

[0293] 

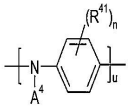
화학식 XXVIb

[0294] 

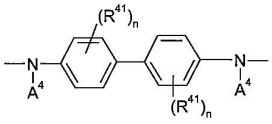
화학식 XXVIc

[0295] 

화학식 XXVId

[0296] 

화학식 XXVIe

[0297] 

화학식 XXVIf

[0298] 

[0299] 상기 화학식 XXVIa 내지 XXVIf에서,

[0300] X^1은 수소원자 또는 시아노 그룹이고,

[0301] R^{116} 및 R^{117}은 상기 정의한 바와 같고,

[0302] R^{41}은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이거나,

[0303] 2개 이상의 그룹 R^{41}은 환 시스템을 형성하고,

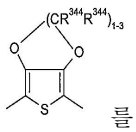
[0304] R^{45}는 H, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45'}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다)이고,

[0305] $R^{45'}$는 H, C_1-C_{25}알킬 그룹 또는 C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹이고,

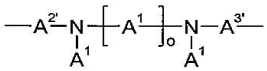
[0306] n은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고,

[0307] u는 1, 2, 3 또는 4이고,

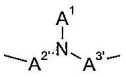
[0308] A^4는 C_6-C_{24}아릴 그룹, C_2-C_{30}헤테로아릴 그룹, 특히 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐릴, 2-플루오레닐, 페난트릴 또는 페릴레닐이고, 이는 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있다.

[0309] 중합체의 정공-주입 또는 정공-수송 특성을 증가시키는 그룹 XXII의 바람직한 단위는 화학식 XXIIa, 화학식 XXIIb, 화학식 XXIIc, 화학식 XXIId, 화학식 XXIIe, 화학식 XXIIf, 화학식 XXIIg, 화학식 XXIIh, 화학식 XXIIi, 화학식 XXIIj, 화학식 XXIIk, 화학식 XXIIl, 화학식 XXIIm, 화학식 XXIIn,  를 포함하는 화학식 XXIIo, 화학식 XXIIp, 화학식 XXIIq, 화학식 XXIIr 또는 화학식 XXIIs이다.

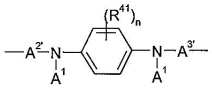
화학식 XXIIa

[0310] 

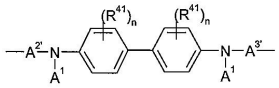
화학식 XXIIb

[0311] 

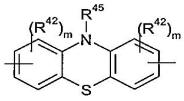
화학식 XXIIc

[0312] 

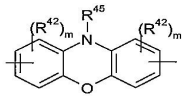
화학식 XXIId

[0313] 

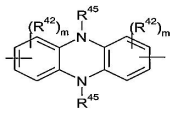
화학식 XXIIe

[0314] 

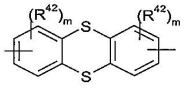
화학식 XXIIf

[0315] 

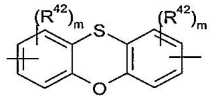
화학식 XXIIg

[0316] 

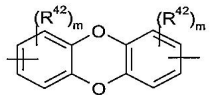
화학식 XXIIh

[0317] 

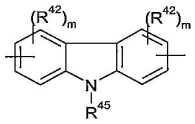
화학식 XXIIi

[0318] 

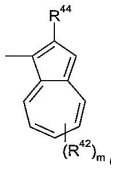
화학식 XXIIj

[0319] 

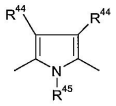
화학식 XXIIk

[0320] 

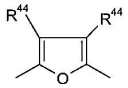
화학식 XXIIl

[0321] 

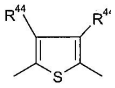
화학식 XXIIm

[0322] 

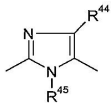
화학식 XXIIn

[0323] 

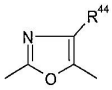
화학식 XXIIo

[0324] 

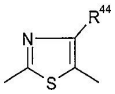
화학식 XXIIp

[0325] 

화학식 XXIIq

[0326] 

화학식 XXIIr

[0327] 

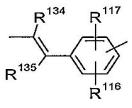
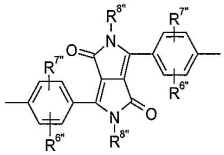
화학식 XXIIs

[0328] 

[0329] 상기 화학식 XXIIa 내지 XXIIs에서,

[0330] R^{344}는 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹 또는 C_1-C_{25} 알콕시 그룹이고,

[0331] o는 1, 2 또는 3, 특히 1 또는 2이고,

[0332] $A^{2'}$ 및 $A^{3'}$는 서로 독립적으로 A^2,  또는  이고, 여기서, R^{116} 및 R^{117}은 상기 정의한 바와 같고,

[0333] $R^{6''}$ 및 $R^{7''}$는 서로 독립적으로 R^{116}에 대해 정의한 바와 같고,

[0334] $R^{8''}$는 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24} 아릴, 또는 G로 임의로 치환된 C_7-C_{25}아르알킬이고,

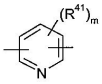
[0335] R^{134} 및 R^{135}는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_6-C_{24}아릴, E로 치환된 C_6-C_{24}아릴, 또는 C_2-C_{20}헤테로아릴, E로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴이고, 여기서, D, E 및 G는 상기 정의한 바와 같다.

[0336] 그룹 XXII의 상기 단위 중에서, 화학식 XXIIa, XXIIb 및 XXIIk의 단위가 보다 바람직하다.

[0337] 바람직하게는, R^{134} 및 R^{135}는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{12}알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸 또는 C_6-C_{14}아릴, 예를 들면, 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴이다.

[0338] 중합체의 전자-주입 또는 전자-수송 특성을 증가시키는 그룹 XXIII의 바람직한 단위는 화학식 XXIIIa, 화학식 XXIIIb, 화학식 XXIIIc, 화학식 XXIIId, 화학식 XXIIIe, 화학식 XXIIIe', 화학식 XXIIIe", 화학식 XXIIIf, 화학식 XXIIIg, 화학식 XXIIIh, 화학식 XXIIIi, 화학식 XXIIIj, 화학식 XXIIIk, 화학식 XXIIIl, 화학식 XXIIIm, 화학식 XXIIIn, 화학식 XXIIIo, 화학식 XXIIIp 또는 화학식 XXIIIq이다.

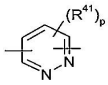
화학식 XXIIIa

[0339] 

화학식 XXIIIb

[0340] 

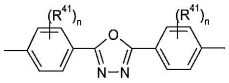
화학식 XXIIIc

[0341] 

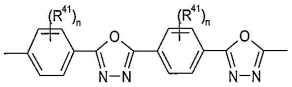
화학식 XXIIId

[0342] 

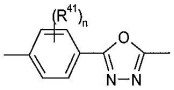
화학식 XXIIIe

[0343] 

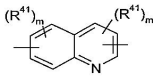
[0344] [화학식 XXIIIe']

[0345] 

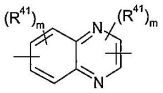
[0346] [화학식 XXIIIe"]

[0347] 

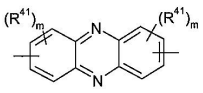
화학식 XXIIIf

[0348] 

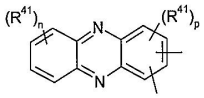
화학식 XXIIIg

[0349] 

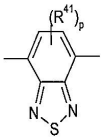
화학식 XXIIIh

[0350] 

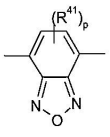
화학식 XXIIIi

[0351] 

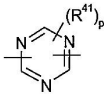
화학식 XXIIIj

[0352] 

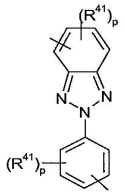
화학식 XXIIIk

[0353] 

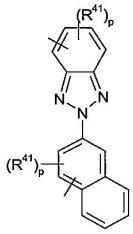
화학식 XXIIIl

[0354] 

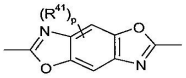
화학식 XXIIIm

[0355] 

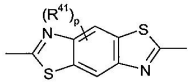
화학식 XXIIIn

[0356] 

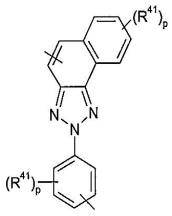
화학식 XXIIIo

[0357] 

화학식 XXIIIp

[0358] 

화학식 XXIIIq

[0359] 

[0360] 상기 화학식 XXIIIa 내지 XXIIIq에서,

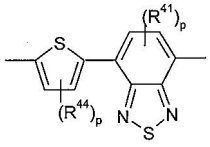
[0361] R^{41}, m 및 n은 상기 정의한 바와 같고,

[0362] p는 0, 1 또는 2, 특히 0 또는 1이다.

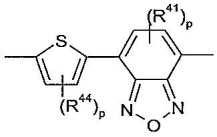
[0363] 그룹 XXIII의 상기 단위 중에서, 화학식 XXIIIe, 화학식 XXIIIj 및 화학식 XXIIIk의 단위가 보다 바람직하다.

[0364] 화학식 XXII 및 XXIII의 단위의 조합인 그룹 XXIV의 바람직한 단위는 화학식 XXIVa, 화학식 XXIVb, 화학식 XXIVc, 화학식 XXIVd, 화학식 XXIVe, 화학식 XXIVf, 화학식 XXIVg, 화학식 XXIVh, 화학식 XXIVi, 화학식 XXIVj, 화학식 XXIVk, 화학식 XXIVl, 화학식 XXIVm, 화학식 XXIVn, 화학식 XXIVo, 화학식 XXIVp 또는 화학식 XXIVq이다.

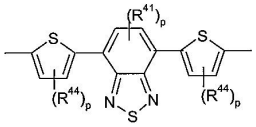
화학식 XXIVa

[0365] 

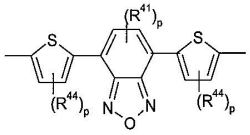
화학식 XXIVb

[0366] 

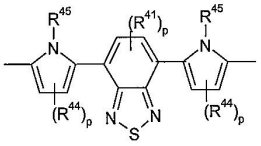
화학식 XXIVc

[0367] 

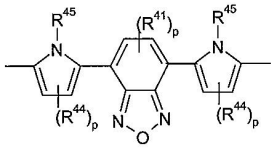
화학식 XXIVd

[0368] 

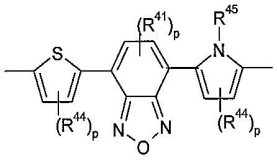
화학식 XXIVe

[0369] 

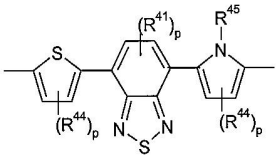
화학식 XXIVf

[0370] 

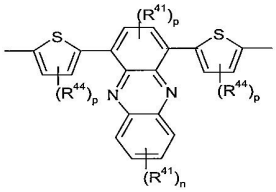
화학식 XXIVg

[0371] 

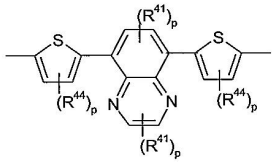
화학식 XXIVh

[0372] 

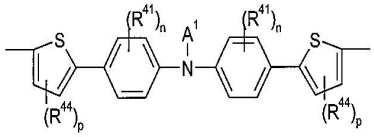
화학식 XXIVi

[0373] 

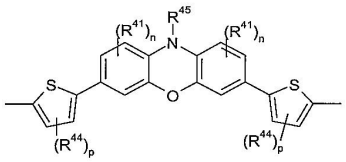
화학식 XXIVj

[0374] 

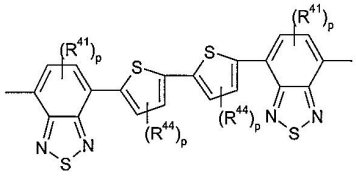
화학식 XXIVk

[0375] 

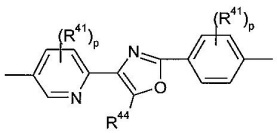
화학식 XXIVl

[0376] 

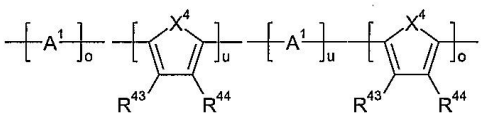
화학식 XXIVm

[0377] 

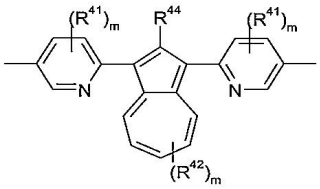
화학식 XXIVn

[0378] 

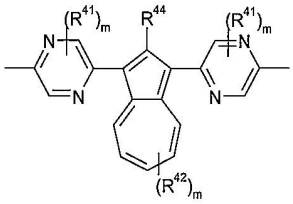
화학식 XXIVo

[0379] 

화학식 XXIVp

[0380] 

화학식 XXIVq

[0381] 

[0382] 상기 화학식 XXIVa 내지 XXIVq에서,

[0383] X^4는 O, S 또는 NR^{45}이고,

[0384] R^{43}은 수소원자, C_1-C_{25}알킬 그룹, C_4-C_{18}사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25}알콕시 그룹(여기서, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소원자는 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소원자는 F로 대체될 수 있다); C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_6-C_{24}아릴옥시 그룹(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 또는 CN으로 치환될 수 있다)이거나,

[0385] 서로 인접한 2개 이상의 그룹 R^{43} 및/또는 R^{44}는 환을 형성하고,

[0386] o는 1, 2 또는 3, 특히 1 또는 2이고,

[0387] u는 1, 2, 3 또는 4이고,

[0388] A^1, R^{41}, R^{42}, R^{44}, R^{45}, m, n 및 p는 상기 정의한 바와 같다.

[0389] 화학식 XXIV의 상기 단위 중에서, 화학식 XXIVa, 화학식 XXIVb, 화학식 XXIVc, 화학식 XXIVd 및 화학식 XXIVe의 단위가 바람직하다.

[0390] 화학식 XXII 내지 화학식 XXV의 반복 단위의 존재는 하기 장점을 야기할 수 있다: 그룹 XXII의 구조, 예를 들면, 화학식 XXIIa 내지 화학식 XXIIr의 반복 단위가 존재하는 경우, 중합체의 개선된 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성이 관찰될 수 있다. PLED에 사용되는 경우, PLED는 주어진 전압에서 더 높은 전류 밀도 및 전계발광을 나타낸다. 이러한 특성은 전력 소비가 감소될 수 있는 경우, 모바일(mobile) 분야, 예를 들면, 휴대 전화 및 PDA용 디스플레이에서 매우 중요하다. 그룹 XXIII의 구조, 예를 들면, 화학식 XXIIIa 내지 화학식 XXIIIk의 반복 단위가 존재하는 경우, 중합체의 개선된 전자-주입 또는 전자-수송 특성이 관찰될 수 있다. 그룹 XXIV의 구조, 예를 들면, 화학식 XXIVa 내지 화학식 XXIVp의 반복 단위의 존재는 전자 밴드갭(band gap)의 변화를 가능하게 하고, 따라서 색 특성의 변화를 가능하게 한다.

[0391] 그룹 XXII, XXIII, XXIV 및 XXV의 단위가 유도된 단량체의 제조는, 예를 들면, WO 제03/020790호에 기재되어 있다.

[0392] 하나의 양태에서, 본 발명에 따른 중합체는 화학식 I의 반복 단위의 하나 이상의 유형으로만 구성된다. 바람직한 양태에서, 본 발명에 따른 중합체는 정확하게 화학식 I의 반복 단위의 한 유형(단독중합체)으로 구성된다.

[0393] 본 발명에 따르면 용어 "중합체"는 중합체 뿐만 아니라 올리고머를 포함하고, 여기서, 중합체는 상대분자질량이 높은 분자이고, 이의 구조는 실질적으로 또는 이론적으로, 상대분자질량이 낮은 분자로부터 유도된 반복 단위를 필수적으로 포함하고, 올리고머는 중간값의 분자질량을 갖는 분자이고, 이의 구조는 실질적으로 또는 이론적으로 상대분자질량이 더 낮은 분자로부터 유도된 적은 복수의 단위를 필수적으로 포함한다. 하나 또는 몇개의 단위를 제거해도 특성에 큰 변화를 보이지 않는다면, 분자는 상대분자질량이 높은 것으로 간주된다. 하나 또는 몇개의 단위를 제거하면 특성에 큰 변화를 보인다면, 분자는 중간값의 분자질량을 갖는 것으로 간주된다.

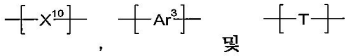
[0394] 본 발명에 따르면 단독중합체는 한 종류의 (실제의, 암시적인 또는 가상의) 단량체로부터 유도된 중합체이다. 많은 중합체가 보완적 단량체의 상호 반응에 의해 제조된다. 이러한 단량체들은 "암시적인 단량체"를 산출하도록 반응시킴에 따라 용이하게 가시화할 수 있으며, 이것을 단독중합하여 단독중합체로서 간주될 수 있는 실제 생성물을 수득하였다. 일부 중합체는 다른 중합체의 화학적 변형에 의해 수득하는 것이어서 생성된 중합체를 구성하는 거대 분자의 구조가 가상의 단량체의 단독중합에 의해 형성되어온 것으로 여겨질 수 있다.

[0395] 따라서, 공중합체는 1종을 초과한 단량체로부터 유도된 중합체이며, 예를 들면, 이원중합체, 삼원중합체, 사원중합체 등이 있다.

[0396] 본 발명의 올리고머는 중량 평균 분자량이 2,000Da 미만이다. 본 발명의 중합체는 중량 평균 분자량이 바람직하게는 2,000Da 이상, 특히 2,000 내지 200,000Da, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000Da, 가장 바람직하게는 20,000 내지 750,000Da이다. 분자량은, 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 따라 측정한다.

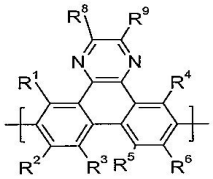
[0397] 본 발명의 하나의 측면에서, 중합체는 화학식 I의 반복 단위 이외에, 동시에 그룹 XXII 내지 XXVI로부터 선택된 하나 이상의 추가의 반복 단위 Ar^3 또는 T를 갖는 중합체가 바람직하다. 상기 측면에서, 본 발명에 따른 중합체는 1 내지 99mol%의 화학식 I의 반복 단위 및 바람직하게는 5 내지 95mol%의 그룹 XXII 내지 XXVI의 반복 단위, 보다 바람직하게는 10 내지 90mol%의 그룹 XXII 내지 XXVI의 반복 단위, 가장 바람직하게는 25 내지 75mol%의 그룹 XXII 내지 XXVI의 반복 단위를 포함한다.

[0398] 본 발명의 상기 측면에서, 중합체는 화학식 I의 반복 단위 이외에, 동시에 두 개 이상의 상이한 그룹 XXII 내지 XXVI로부터 선택된 2개 이상의 추가의 반복 단위를 갖는 중합체가 바람직하다.

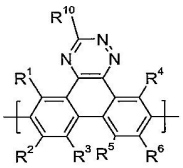
[0399] 따라서, 하나의 바람직한 양태에서, 본 발명은 화학식 

의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이며, 여기서, X^{10}은 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, 화학식 XI 또는 화학식 XII이고, 매우 특히 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 또는 화학식 XIIb이다.

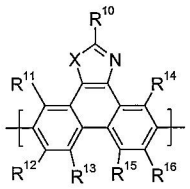
[0400] 화학식 X

[0401] 

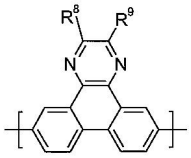
[0402] 화학식 XI

[0403] 

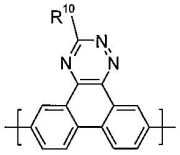
[0404] 화학식 XII

[0405] 

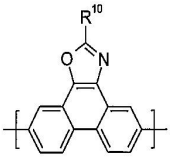
[0406] [화학식 Xa]

[0407] 

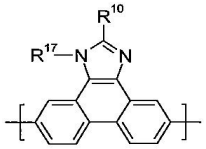
[0408] [화학식 XIa]

[0409] 

[0410] 화학식 XIIa

[0411] 

[0412] 화학식 XIIb

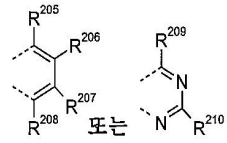
[0413] 

[0414] 상기 화학식 X 내지 XII에서,

[0415] X, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15} 및 R^{16}은 상기 정의한 바와 같고,

[0416] 화학식 Xa 내지 XIIb에서,

[0417] R^8 및 R^9는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이고,

[0418] R^8과 R^9는 함께 그룹  을 형성하고, 여기서, R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209} 및 R^{210}은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 C_1-C_{18}퍼플루오로알킬이고,

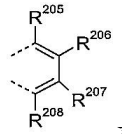
[0419] R^{10}은 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알

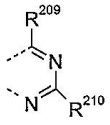
킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^2-R^{18}$이고, 여기서, X^2는 스페이서, 예를 들면, C_6-C_{12}아릴, 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이고, 이는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로 1회 이상, 특히 1회 또는 2회 치환될 수 있고,

[0420] R^{17}은 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고;

[0421] R^{18}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고;

[0422] 단, 화학식 X의 경우, R^8 및 R^9 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이거나,

[0423] R^8과 R^9가 함께 그룹  을 형성하는 경우, R^{206} 및 R^{207} 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이거나,

[0424] R^8과 R^9가 함께 그룹  을 형성하는 경우, R^{209} 및 R^{210} 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이고;

[0425] 화학식 XI의 경우, R^{10}은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이고;

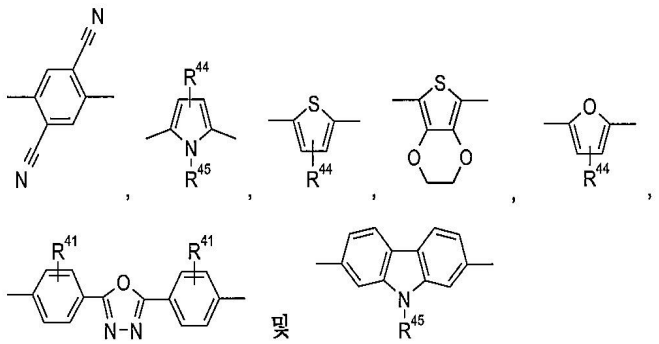
[0426] 화학식 XII의 경우, R^{10}은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이거나,

[0427] X가 그룹 $N-R^{17}$인 경우, R^{10} 및 R^{17} 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이다.

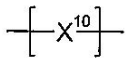
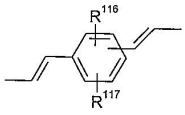
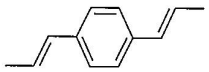
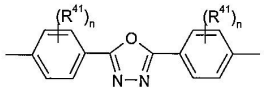
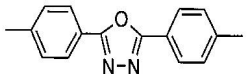
[0428] 상기 양태에서,

[0429] T는 바람직하게는 화학식 XXVIa 또는 XXVIb의 반복 단위이고,

[0430] Ar^3은 바람직하게는 화학식



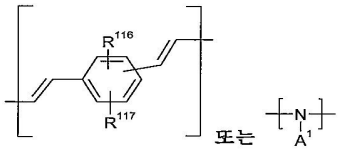
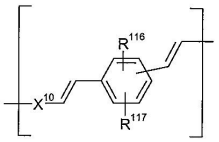
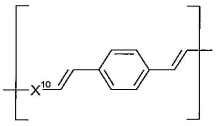
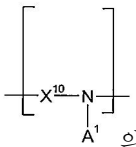
[0431] 의 반복 단위로부터 선택되고, 여기서, R^{44} 및 R^{41}은 수소, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이고, R^{45}는 H, C_1-C_{18}알킬 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, 특히 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고, 여기서, D 및 E는 상기 정의한 바와 같다.

[0432] 본 발명의 상기 측면에서, 화학식  의 반복 단위, 화학식  의 반복 단위, 특히  및 화학식  의 반복 단위, 특히  를 포함하는 삼원중합체가 가장 바람직하고,

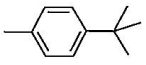
[0433] 여기서, X^{10}은 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, XI 및 XII의 반복 단위, 매우 특히 화학식 Xa, XIa, XIIa 및 XIIb의 반복 단위이고, R^{116} 및 R^{117}은 상기 정의한 바와 같고, 바람직하게는 H, 할로겐, CN, C_1-C_{12}알킬, C_1-C_{12}알콕시 또는 C_6-C_{14}아릴이고, 보다 바람직하게는 H, C_1-C_{12}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이고,

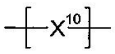
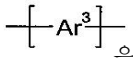
[0434] R^{41}은 Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시 또는 C_6-C_{14}아릴이고,

[0435] n은 0, 1 또는 2이다.

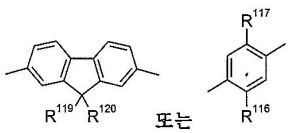
[0436] 또 다른 바람직한 양태에서, 본 발명은 화학식  및 , 특히  또는 , 보다 바람직하게는, , 가장 바람직하게는  또는  의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이고, 여기서, X^{10}은 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, 화학식 XI 및 화학식 XII의 반복 단위, 매우 특히 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 및 화학식 XIIb의 반복 단위이다.

[0437] R^{116} 및 R^{117}은 상기 정의한 바와 같고, 특히 H, 할로겐, CN, C_1-C_{12}알킬, C_1-C_{12}알콕시 또는 C_6-C_{14}아릴이고,

[0438] A^1은 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41}로 치환될 수 있는 C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_2-C_{30}헤테로아릴 그룹, 바람직하게는 C_1-C_4알킬로 치환된 페닐 그룹, 특히  또는 안트릴 그룹, 특히 안트르-2-일 그룹이다.

[0439] 또 다른 바람직한 양태에서, 중합체는 화학식  (I)의 반복 단위 및 반복 단위 을 포함하고,

[0440] 여기서, X^{10}은 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, 화학식 XI 및 화학식 XII의 반복 단위(화학식 XVI, 화학식 XVII 및 화학식 XVIII의 반복 단위), 매우 특히 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 및 화학식 XIIb의 반복 단위(화학식 XVIa, 화학식 XVIIa, 화학식 XVIIIa 및 화학식 XVIIIb의 반복 단위)이고;

[0441] -Ar^3-은 화학식  의 그룹이고,

[0442] R^{116} 및 R^{117}은 서로 독립적으로 H; O가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{18}알킬; 또는 O가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-

C_{18}알콕시이고;

[0443] R^{119} 및 R^{120}은 서로 독립적으로 O가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{18}알킬이거나,

[0444] R^{119}와 R^{120}은 함께 화학식 $=CR^{100}R^{101}$의 그룹을 형성하고,

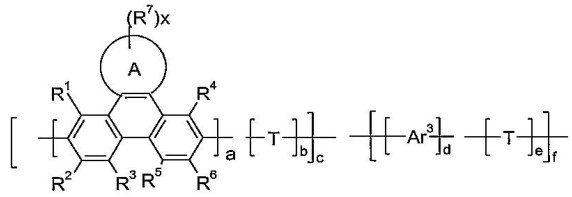
[0445] R^{100} 및 R^{101}은 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_{18}알킬이거나,

[0446] R^{119}와 R^{120}은 함께 C_1-C_{18}알킬로 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원의 환을 형성한다.

[0447] 본 발명은 하기 특히 바람직한 양태를 기본으로 하여 보다 상세히 설명하지만, 이로써 제한되는 것은 아니다.

[0448] 당해 양태에서, 중합체는 화학식 VII의 중합체이다.

화학식 VII

[0449] 

[0450] 상기 화학식 VII에서,

[0451] A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 x는 상기 정의한 바와 같고,

[0452] T 및 Ar^3은 상기 정의한 바와 같고,

[0453] a는 1이고,

[0454] b는 0 또는 1이고,

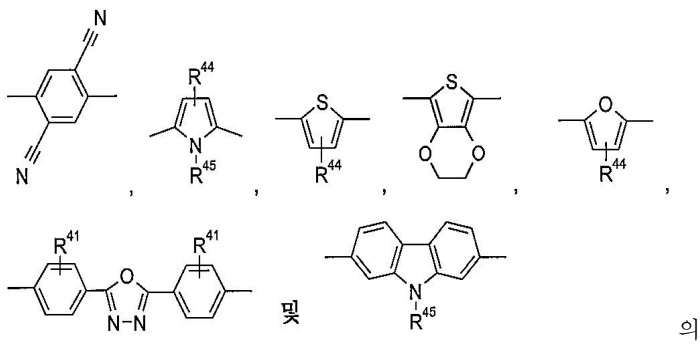
[0455] c는 0.005 내지 1이고,

[0456] d는 0 또는 1이고,

[0457] e는 0 또는 1이고, 이 때 d가 0인 경우, e는 1이 아니고,

[0458] f는 0.995 내지 0이고, 여기서, c와 f의 합은 1이다.

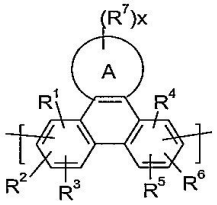
[0459] T는 바람직하게는 화학식 XXVIa, XXVIb 또는 XXVIf의 반복 단위이고, Ar^3은 바람직하게는 화학식

[0460] 

의 반복 단위로부터 선택되고, 여기서, R^{44} 및 R^{41}은 수소, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이고, R^{45}는 H, C_1-C_{18}알킬, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, 특히 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고, D 및 E는 상기 정의한 바와 같다.

[0461] a가 1이고, b가 0이고, c가 1이고, d가 0이고, e가 0이고, f가 0인 화학식 VII의 단독중합체는, 예를 들면, 니켈 커플링 반응, 특히 야마모토(Yamamoto) 반응에 의해 수득된다:

[0462] 화학식 I

[0463] 

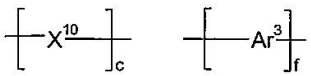
[0464] 상기 화학식 I에서,

[0465] A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 x는 상기 정의한 바와 같다.

[0466] 상기 측면에서, 화학식 X, 화학식 XI 또는 화학식 XII의 반복 단위로 이루어진 단독중합체가 바람직하고, 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 또는 화학식 XIIb의 반복 단위로 이루어진 단독중합체가 가장 바람직하다.

[0467] a가 1이고, c가 0.995 내지 0.005이고, b가 0이고, d가 1이고, e가 0이고, f가 0.005 내지 0.995인 화학식 I의 반복 단위 및 $-Ar^3-$을 포함하는 화학식 VII의 공중합체는 니켈 커플링 반응에 의해 수득할 수 있다:

화학식 VIIb

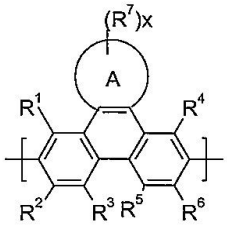
[0468] 

[0469] 상기 화학식 VIIb에서,

[0470] X^{10}, c, f 및 Ar^3은 상기 정의한 바와 같다.

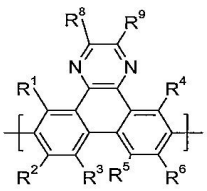
[0471] 특히 바람직한 양태에서, 본 발명은 화학식 I'의 2개 이상의 상이한 반복 단위를 함유하는 공중합체에 관한 것이다.

[0472] [화학식 I']

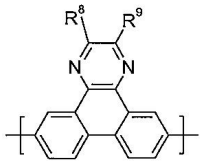
[0473] 

[0474] 당해 양태에서, A이 5원의 헤테로방향족 환인 화학식 I'의 반복 단위 하나 이상 및 A가 6원의 헤테로방향족 환인 화학식 I'의 반복 단위 하나 이상을 포함하는 공중합체가 보다 바람직하다. 6원의 헤테로방향족 환을 포함하는 반복 단위의 적절한 예는 화학식 X, 특히 화학식 Xa, 및 화학식 XI, 특히 화학식 XIa의 화합물이고, 5원의 헤테로방향족 환을 포함하는 반복 단위의 예는 화학식 XII, 특히 화학식 XIIa 또는 화학식 XIIb의 화합물이다.

[0475] 화학식 X

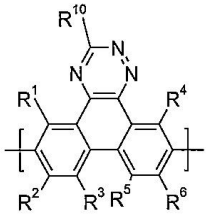
[0476] 

[0477] 화학식 Xa



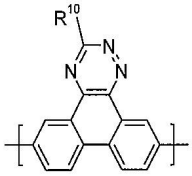
[0478]

[0479] 화학식 XI



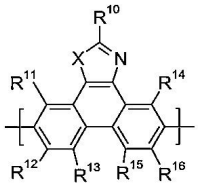
[0480]

[0481] 화학식 XIa



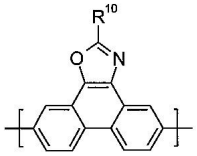
[0482]

[0483] 화학식 XII



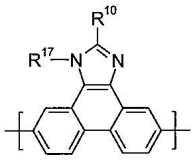
[0484]

[0485] 화학식 XIIa



[0486]

[0487] 화학식 XIIb



[0488]

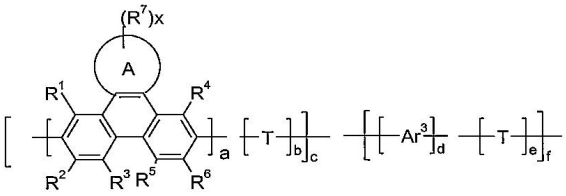
[0489] 상기 화학식에서,

[0490] R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16} 및 R^{17}은 상기 정의한 바와 같다.

[0491] 본 발명의 상기 측면에서, 화학식 Xa 및 화학식 XIIa 및/또는 화학식 XIIa(화학식 Xa 및 화학식 XIIa; 화학식 Xa 및 화학식 XIIa; 화학식 Xa 및 화학식 Xa, 화학식 XIIa 및 화학식 XIIb), 또는 화학식 XIa 및 화학식 XIIa 및/또는 화학식 XIIa(화학식 XIa 및 화학식 XIIa; 화학식 XIa 및 화학식 XIIa; 화학식 XIa 및 화학식 Xa, 화학식 XIIa 및 화학식 XIIb)의 반복 단위를 포함하는 공중합체가 가장 바람직하다.

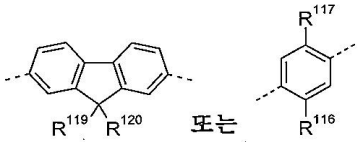
[0492] 또 다른 바람직한 양태에서, 중합체는 화학식 VII의 중합체이다.

[0493] 화학식 VII

[0494] 

[0495] 상기 화학식 VII에서,

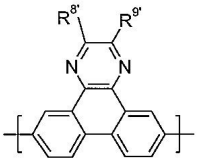
[0496] a, b, c, d, e, f, A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 x는 상기 정의한 바와 같고,

[0497] T'는 화학식  의 그룹이고,

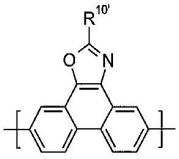
[0498] $Ar^{3'}$는 WO 제06/097419호에 기재된 바와 같은 반복 단위이다.

[0499] 상기 양태에서, 본 발명의 반복 단위는 바람직하게는 화학식 X, 또는 XIIb이고, $Ar^{3'}$는 바람직하게는 화학식 Xa, 화학식 XIIa' 또는 화학식 XIIb'의 반복 단위이다.

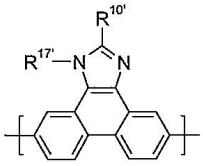
[0500] 화학식 Xa

[0501] 

[0502] 화학식 XIIa'

[0503] 

[0504] 화학식 XIIb'

[0505] 

[0506] 상기 화학식 Xa, XIIa' 및 XIIb'에서,

[0507] $R^{8'}$ 및 $R^{9'}$는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^{2'}-R^{18'}$이고,

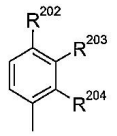
[0508] $R^{10'}$는 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18}아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18}헤테로아릴, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 또는 그룹 $-X^{2'}-R^{18'}$이고, 여기서, $X^{2'}$는 스페이서, 예를 들면, C_6-C_{12}아릴 또는 C_6-C_{12}헤테로아릴, 특히 페닐 또는 나프틸이고, 이는 C_1-

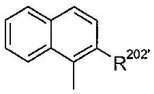
C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로 1회 이상, 특히 1회 또는 2회 치환될 수 있고,

[0509] $R^{17'}$는 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시로 치환된 C_6-C_{18}아릴; C_1-C_{18}알킬; 또는 -O-가 삽입된 C_1-C_{18}알킬이고,

[0510] $R^{18'}$는 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이다.

[0511] $R^{10'}$는 바람직하게는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 및 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로부터 선택된 1 내지 3개의 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{12}아릴; 특히



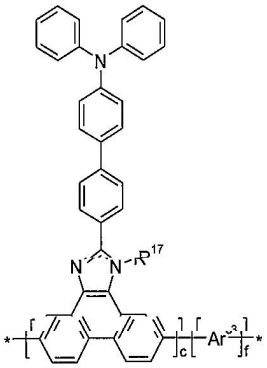
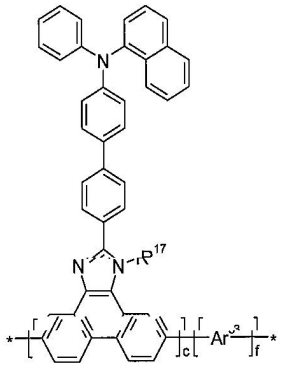
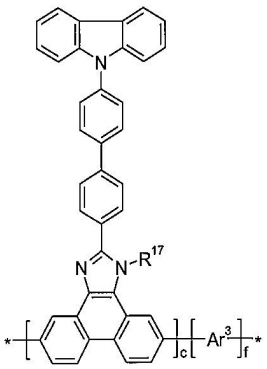
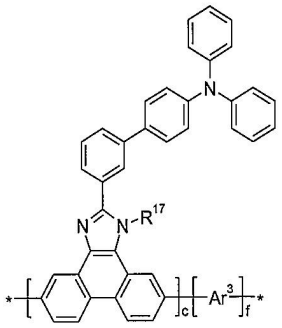
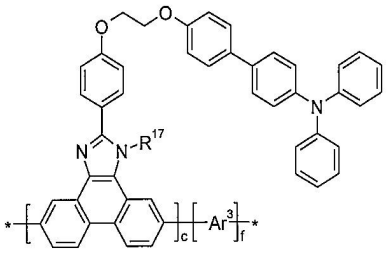
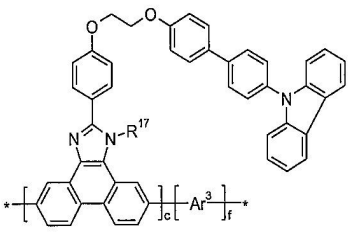
및


이고, 여기서, $R^{202'}$는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 특히 C_1-C_{18}알콕시이고;

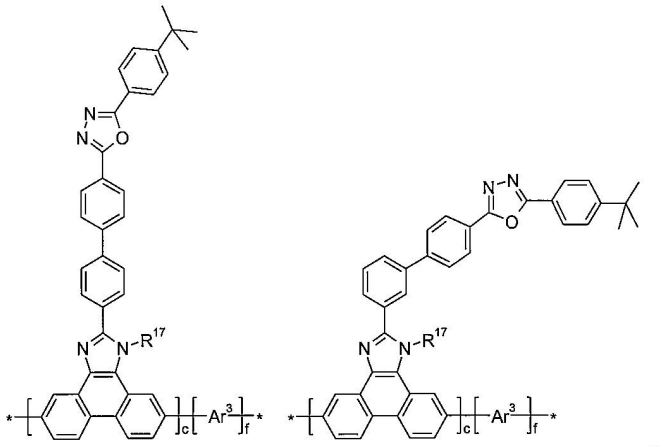
[0512] R^{202}, R^{203} 및 R^{204} 중 하나는 $R^{202'}$이고, 다른 그룹은 H 또는 $R^{202'}$이다.

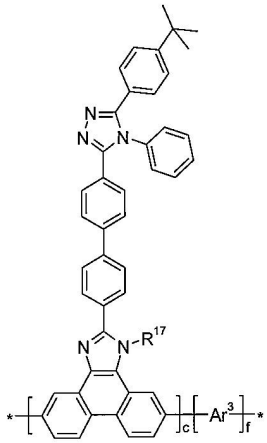
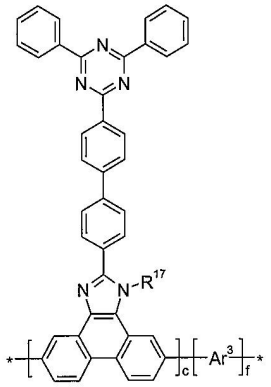
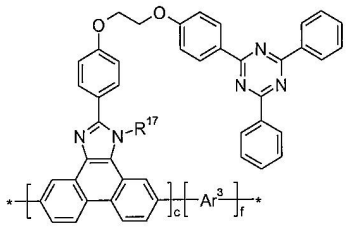
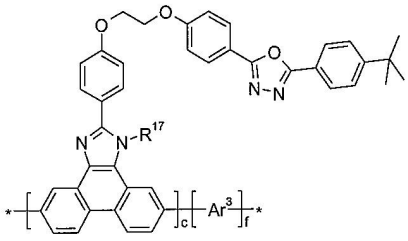
[0513] $R^{17'}$는 바람직하게는 C_1-C_{18}알킬, 특히 C_4-C_{12}알킬, 예를 들면, n-부틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실 및 2-헥사데실이다.

[0514] 하기 중합체가 특히 바람직하다:

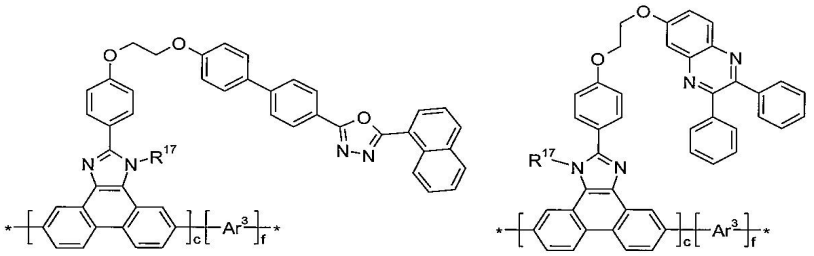

,

,

,

,

,

,

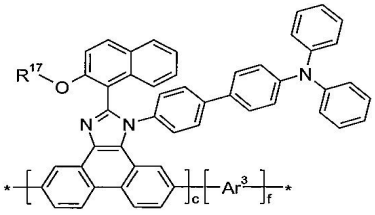
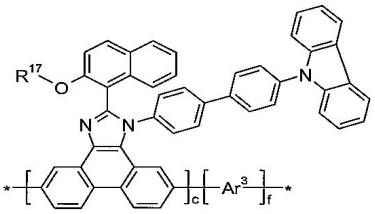
[0515]

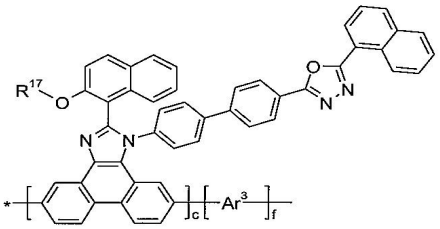

,

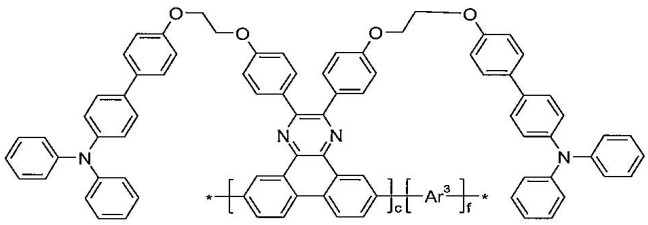
,

,

,

,

,

[0516]


,


,

,

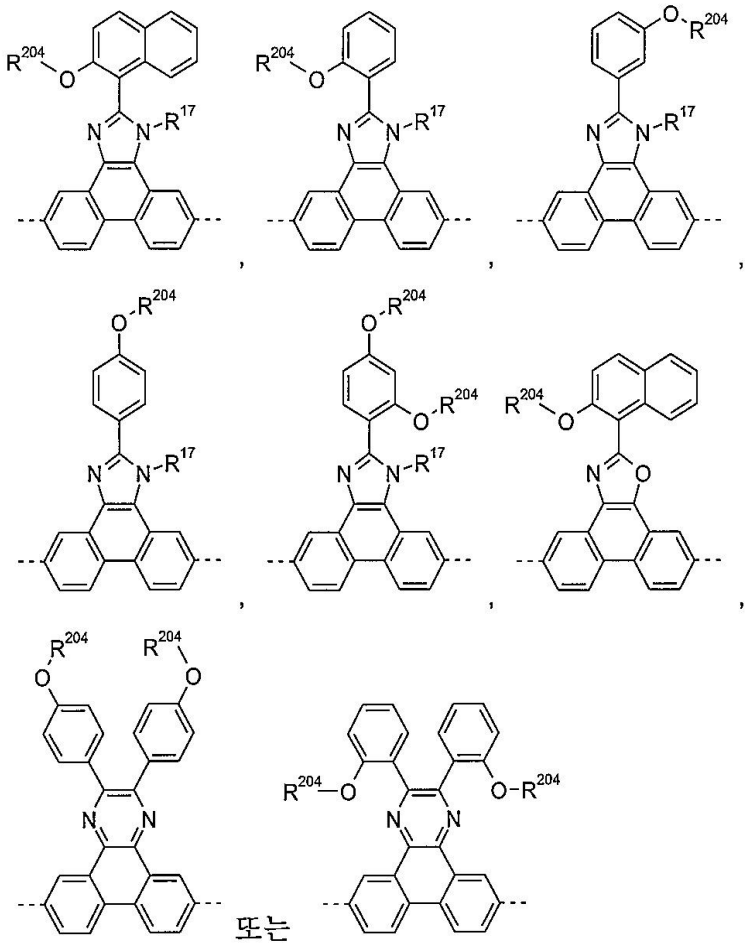

,



[0517]

[0518] 상기 화학식에서,

[0519] Ar^3은

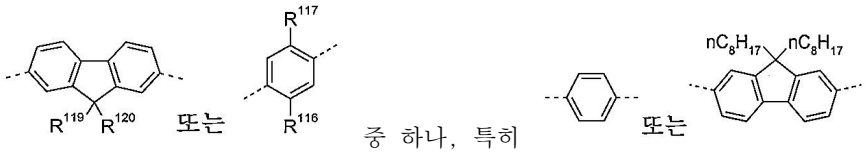


[0520] 이고,

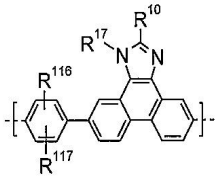
[0521] c는 0.995 내지 0.005이고,

[0522] f는 0.005 내지 0.995이고,

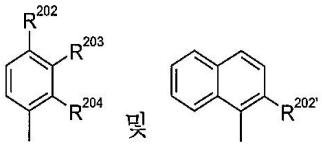
[0523] R^{17}은 C_4-C_{25}알킬, 예를 들면, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실, 또는 펜타코실, 특히 2-에틸헥실, n-옥틸, 2-헥실데실 또는 1-헥실데실이고, R^{204}는 C_4-C_{25}알킬, 예를 들면, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실, 특히 2-에틸헥실, n-옥틸, 2-헥실데실 또는 1-헥실데실이다.

[0524] 또한, 상기 중합체는 반복 단위  중 하나, 특히 를 함유할 수 있고, 여기서, R^{116} 및 R^{117}은 서로 독립적으로 H, O가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{18}알킬, 또는 O가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{18}알콕시이고,

[0525] R^{119} 및 R^{120}은 서로 독립적으로 O가 임의로 삽입될 수 있는 C_1-C_{18}알킬이다.



[0526] 추가의 바람직한 양태에서, 본 발명은 화학식 의 중합체에 관한 것이고, 여기서, R^{10}은 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시로부터 선택된 1 내지 3개의 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{12}아릴; 특히

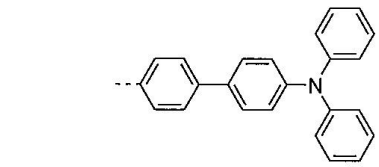
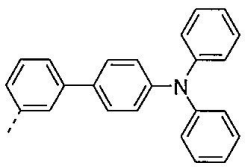
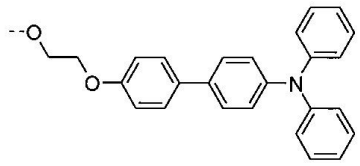
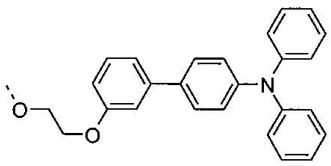
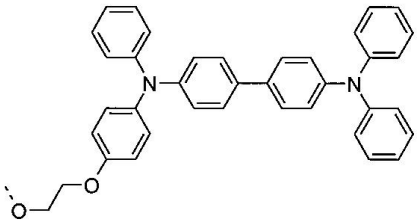
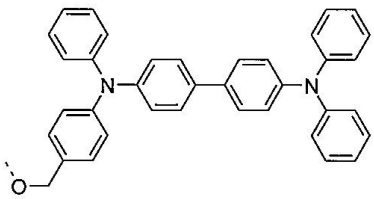
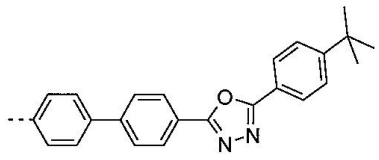
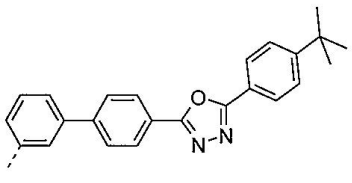
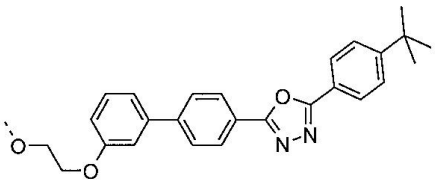
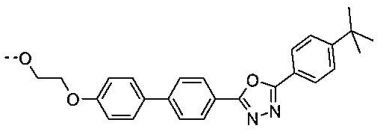
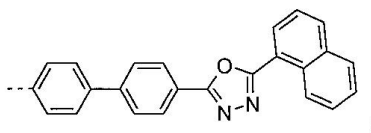


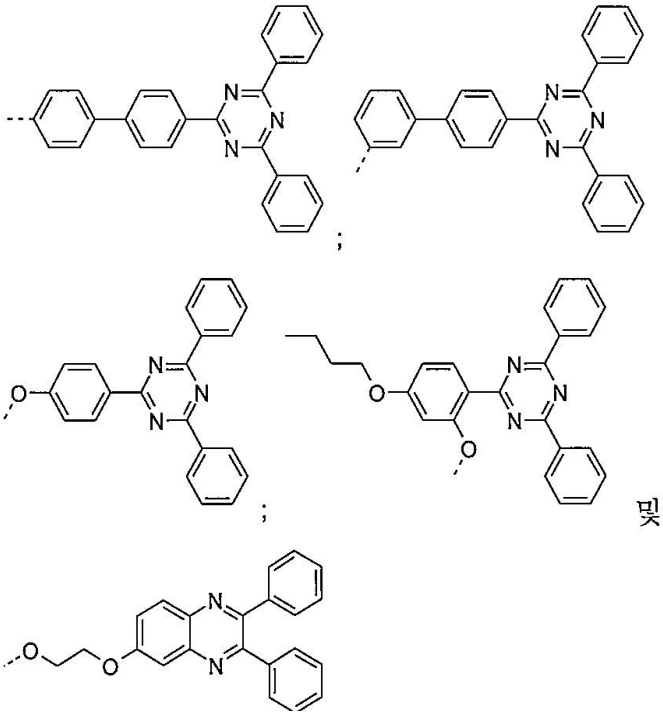
이고, 여기서, $R^{202'}$는 C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 특히 C_1-C_{18}알콕시이고;

[0527] R^{202}, R^{203} 및 R^{204} 중 하나는 $R^{202'}$이고, 다른 그룹은 H 또는 $R^{202'}$이다.

[0528] R^{116} 및 R^{117}은 H, C_1-C_{18}알킬, D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시, 특히 C_1-C_{18}알콕시이고;

[0529] R^{17}은 1 내지 3개의 C_1-C_{18}알콕시 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 C_1-C_{18}알킬 또는 C_6-C_{12}아릴이고, 여기서, 그룹 R^{10} 및 R^{17} 중 하나는 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹, 특히

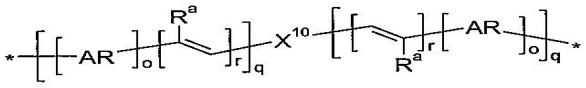

;

;

;

;

;

;

;

;

;

;

;
[0530]



[0531] 이다.

[0532] 추가의 바람직한 양태에서, 본 발명은 화학식 XX의 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

화학식 XX

[0533] 

[0534] 상기 화학식 XX에서,

[0535] X^{10}은 화학식 I, 특히 화학식 X, 화학식 XI 및 화학식 XII(화학식 XVI, 화학식 XVII 및 화학식 XVIII), 매우 특히 화학식 Xa, 화학식 XIa, 화학식 XIIa 및 화학식 XIIb(화학식 XVIa, 화학식 XVIIa, 화학식 XVIIIa 및 화학식 XVIIIb)의 반복 단위이고;

[0536] q는 정수 0, 1 또는 2이고,

[0537] o는 0, 1 또는 2이고,

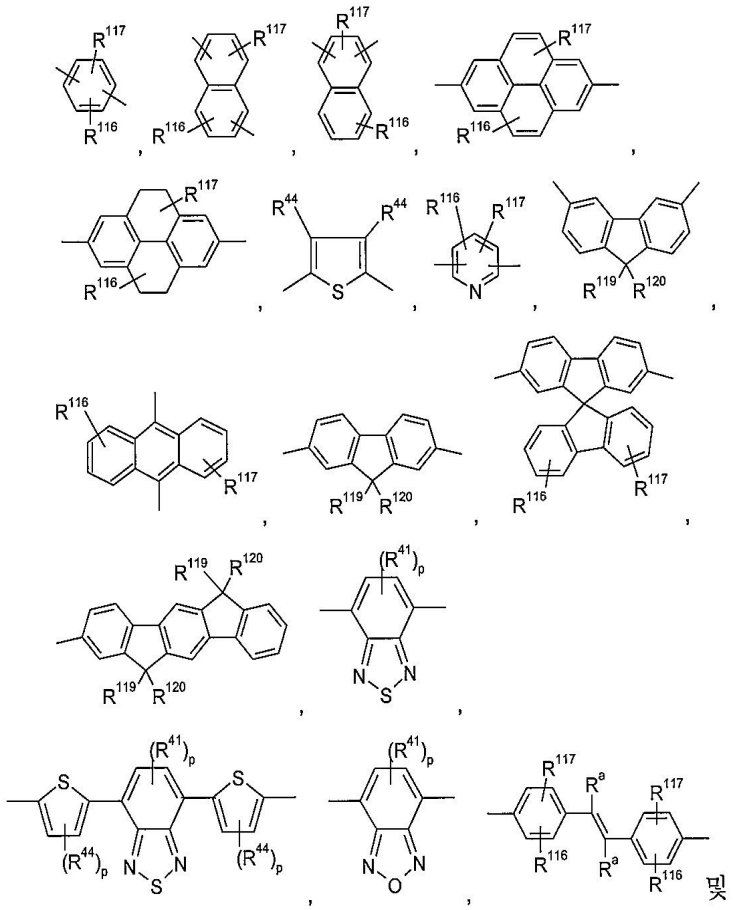
[0538] r은 0 또는 1이고;

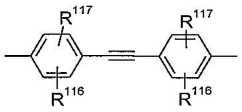
[0539] AR은 C_6-C_{24}아릴, G로 치환된 C_6-C_{24}아릴, C_2-C_{20}헤테로아릴, 또는 G로 치환된 C_2-C_{20}헤테로아릴이고,

[0540] R^a는 H, C_1-C_{18}알킬, E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, C_2-C_{18}알케닐, C_2-C_{18}알키닐, C_1-C_{18}알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 삽입된 C_1-C_{18}알콕시이고, 여기서, E, D 및 G는 상기 정의한 바와 같다.

[0541] AR은 각각의 경우 동일하거나 상이하다. AR은 0 내지 2개의 치환체 R^a에 의해 치환된 티오펜, 2,7-N-알킬카바졸, 2,7-N-아릴카바졸, 3,6-N-알킬카바졸, 3,6-N-아릴카바졸, 벤젠, 피리딘, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 퀴놀린 또는 나프탈렌으로부터 유도될 수 있다.

[0542] 추가의 반복 단위의 예는 특히 오르토-, 메타- 또는 파라-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 9,10-안트라세닐렌, 2,7-페난트레닐렌, 1,6-, 2,7-, 4,9-피렌, 2,7-테트라하이드로피렌, 옥사디아졸릴렌, 2,5-티오페닐렌, 2,5-피롤릴렌; 2,5-푸라닐렌, 2,5-피리딜렌, 2,5-피리미디닐렌, 5,8-신놀리닐렌, 플루오렌, 스피로-9,9'-비플루오렌, 인데노플루오렌, 헤테로인데노플루오렌, 2,7-N-알킬카바졸, 2,7-N-아릴카바졸, 3,6-N-알킬카바졸 및 3,6-N-아릴카바졸로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 추가의 반복 단위의 바람직한 예는

[0543] 

[0544] 

이다

[0545] 본 발명의 중합체는 높은 광발광성 및/또는 전계발광성을 나타낼 수 있다.

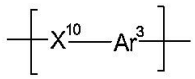
[0546] 단지 디할로-관능성 반응물만을 포함하는 중합 공정은 니켈 커플링 반응을 사용하여 수행할 수 있다. 하나의 이러한 커플링 반응은 문헌[참조: Colon et al., J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367; and Colon et al., J. Org. Chem. 51 (1986) 2627]에 기재되어 있다. 당해 반응은 통상 촉매량의 니켈 염, 실질적인 양의 트리페닐포스핀 및 초과량의 아연 분진을 사용하여 극성 비양성자성 용매(예를 들면, 디메틸 아세트아미드) 속에서 수행된다. 당해 공정의 변형은 문헌[참조: Ioyda et al., Bull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80]에 기재되어 있으며, 여기서, 유기-가용성 요오드화물은 촉진제로서 사용된다.

[0547] 또 다른 니켈-커플링 반응은 문헌[참조: Yamamoto in Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153]에 기재되어 있으며, 여기서, 디할로방향족 화합물의 혼합물은 불활성 용매 중에서 과량의 니켈(1,5-사이클로옥타디엔) 착체로 처리되었다. 두 개 이상의 방향족 디할라이드의 반응 혼합물에 적용되는 모든 니켈 커플링 반응은 필수적으로 랜덤 공중합체를 수득한다. 이러한 중합 반응은 소량의 물을 중합반응 혼합물에 가함으로써 종결될 수 있으며, 이에 의해 말단 할로겐 그룹이 수소 그룹으로 대체될 것이다. 대안으로, 일작용성 아릴 할라이드는 이러한 반응에서 연쇄 정지제(chain-terminator)로서 사용할 수 있으며, 말단 아릴 그룹이 형성된다.

[0548] 니켈-커플링 중합은 필수적으로 화학식 I의 단위 및 기타 공단량체로부터 유도되는 단위를 포함하는 단독중합체 또는 랜덤 공중합체를 수득한다.

[0549] a가 1이고, c가 1이고, b가 0이고, d가 1이고, e가 0이고, f가 1인 화학식 VII의 단독중합체는, 예를 들면, 스즈키 반응(Suzuki reaction)으로 수득할 수 있다.

화학식 VIIc

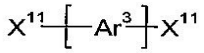
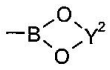


[0550]

[0551] 상기 화학식 VIIc에서,

[0552] X^{10} 및 Ar^3은 상기 정의한 바와 같다.

[0553] 통상적으로 "스즈키 반응"이라고 하는 방향족 보로네이트 및 할로겐화물, 특히 브롬화물의 축합 반응은 문헌[참조: N. Miyaua and A. Suzuki in Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483 (1995)]에 의해 보고된 다양한 유기 작용성 그룹의 존재하에 허용된다. 이러한 반응은 고분자량 중합체 및 공중합체를 제조하는데 적용할 수 있다. 바람직한 촉매는 2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디-알콕시비페닐/팔라듐(II) 아세테이트이다. 특히 바람직한 촉매는 2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디-메톡시비페닐(sPhos)/팔라듐(II) 아세테이트이다.

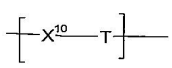
[0554] 화학식 VIIc에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, Pd 및 포스핀 리간드, 특히 트리페닐포스핀의 촉매 작용하에, 이할로겐화물, 예를 들면, 이브롬화물 또는 이염화물, 특히 화학식 $Br-X^{10}-Br$에 상응하는 이브롬화물을 화학식  에 상응하는 등몰량의 디보론산 또는 디보로네이트와 반응시키고, 여기서, X^{11}은 각각 독립적으로 $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$ 또는  이고, 여기서, Y^1은 각각 독립적으로 C_1-C_{10}알킬 그룹이고, Y^2는 각각 독립적으로 C_2-C_{10}알킬렌 그룹, 예를 들면, $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$이고, 여기서, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8, Y^9, Y^{10}, Y^{11} 및 Y^{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{10}알킬 그룹, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$이다. 반응은 전형적으로 방향족 탄화수소 용매, 예를 들면, 톨루엔 중에서 약 70 내지 180 ℃에서 수행된다. 기타 용매, 예를 들면, 디메틸포름아미드 및 테트라하이드로푸란은 또한 단독으로 사용되거나, 방향족 탄화수소와의 혼합물로 사용된다. 수성 염기, 바람직하게는 탄산나트륨, 탄산칼륨, K_3PO_4 또는 중탄산염은 HBr 스캐빈저로서 사용된다. 반응물의 반응성에 따라, 중합 반응은 2 내지 100시간이 걸릴 수 있다. 유기 염기, 예를 들면, 테트라알킬암모늄 하이드록사이드, 및 상 전이 촉매(예를 들면, TBAB)가 붕소의 활성을 촉진시킬 수 있다[문헌(참조: Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42(2003) 1407) 및 본원에 인용된 참조문헌]. 반응 조건의 기타 변형이 문헌[참조: T. I. Wallow and B. M. Novak in J. Org. Chem. 59(1994) 5034-5037; and M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner in Macromol. Rapid Commun. 17(1996) 239-252]에서 제공된다.

[0555] 경우에 따라, 일작용성 아릴 할라이드 또는 아릴 보로네이트는 이러한 반응에서 연쇄 정지제로서 사용할 수 있으며, 이에 의해 말단 아릴 그룹이 형성된다.

[0556] 스즈키 반응에서 단량체 공급물의 순서 및 조성을 조절함으로써, 생성된 공중합체에서 단량체성 단위의 순서를 조절하는 것이 가능하다.

[0557] a가 1이고, c가 1이고, b가 1이고, d가 0이고, e가 0이고, f가 0인 화학식 VII의 단독중합체는, 예를 들면, 헤크 반응(Heck reaction)에 의해 수득할 수 있다:

화학식 VIId



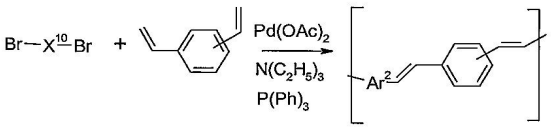
[0558]

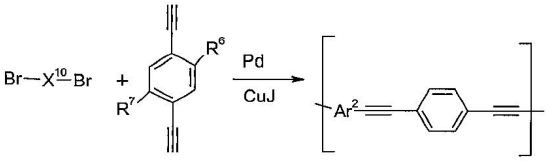
[0559] 상기 화학식 VIId 에서,

[0560] X^{10} 및 T는 상기 정의한 바와 같다.

[0561] 폴리페닐렌테닐렌 유도체 및 폴리페닐렌티닐렌 유도체를 헤크 반응[참조: R. F. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, New York 1985, pp. 179; L. S. Hegedus, Organometalics in Synthesis,

Ed. M. Schlosser, Wiley, Chichester, UK 1994, pp. 383; Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, Macromolecules 26(1993) pp. 5281; W.-K. Chan, L. Yu, Macromolecules 28(1995) pp. 6410; A. Hilberer, H.-J. Brouwer, B.-J. van der Scheer, J. Wildeman, G. Hadziioannou, Macromolecules 1995, 28, 4525] 및 소노가쉬라 반응 [참조: Dmitri Gelman and Stephen L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. 42(2003) 5993-5996; Rik R. Tykwinski, Angew. Chem. 115(2003) 1604-1606; Jason M. Nolan and Daniel L. Comins, J. Org. Chem. 68(2003) 3736-3738; Jiang Cheng et al., J. Org. Chem. 69(2004) 5428-5432; Zolta'n Nova'k et al., Tetrahedron 59(2003) 7509-7513]으로 디비닐 또는 디에티닐 화합물과 디할로겐 화합물의 중합에 의해 수득할 수 있다.

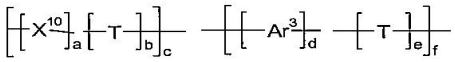




[0562]

[0563] a가 1이고, b가 1이고, c가 0.005 내지 0.995이고, d가 1이고, e가 1이고, f가 0.995 내지 0.005이고, c 및 f의 합이 1인, 화학식 VII의 (랜덤) 공중합체는 또한 헤크 반응에 의해 수득할 수 있다:

화학식 VIIe

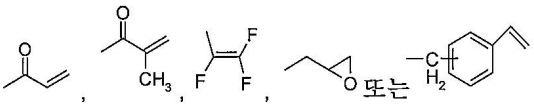
[0564] 

[0565] 상기 화학식 VIIe에서,

[0566] a, b, c, d, e, f, X^{10}, Ar^3 및 T는 상기 정의한 바와 같다.

[0567] 화학식 I의 그룹을 함유하는 중합체는 임의의 적합한 방법으로 제조될 수 있지만, 바람직하게는 상기 기재된 방법으로 제조된다.

[0568] 본 발명의 중합체는 임의로 말단 잔기 E^1을 포함할 수 있고, 여기서, E^1은 쇄 연장 또는 가교결합이 가능한 반응성 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 아릴 잔기, 또는 트리(C_1-C_{18})알킬실록시 그룹이다. 본원에서 사용된 쇄 연장 또는 가교결합이 가능한 반응성 그룹은 중합체를 제조하기 위해 결합을 형성할 수 있도록 동일한 그룹 또는 추가의 그룹의 다른 그룹과 반응할 수 있는 임의의 그룹을 의미한다. 바람직하게는, 이러한 반응성 그룹은 하이드록시, 글리시딜 에테르, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르, 에테닐, 에티닐, 말레이미드, 나프티미드, 트리플루오로비닐 에테르 잔기, 또는 E^1의 방향족 환에 융합된 사이클로부텐 잔기이다.

[0569] E^1이 상기 정의한 바와 같이 반응성 그룹인 본 발명의 중합체는, 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상에서 내용매성의 내열성 막을 형성하도록 가교결합할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 가교결합은 350℃ 이하, 보다 바람직하게는 300℃ 이하, 가장 바람직하게는 250℃에서 일어난다. 본 발명의 가교결합성 중합체는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상에서 안정하다. 본원에서 사용되는 "안정한"은 이러한 중합체가 언급한 온도 이하에서 가교결합 또는 중합 반응을 수행하지 않음을 의미한다. 가교결합성 재료가 바람직한 경우, E^1은 바람직하게는 비닐페닐, 에티닐페닐 또는 4-(또는 3-)벤조사이클로부테닐 라디칼이다. 다른 양태에서, E^1은 화학식 $-C_6H_4-O-Y$의 페놀성 유도체 그룹으로부터 선택된다. 여기서, Y는 -H, -CN, 

이다. 경우에 따라, 가교결합성 그룹은 중합체 쇄의 다른 부

분에 존재할 수 있다. 예를 들면, 공단량체 T의 치환체 중의 하나는 가교결합성 그룹 E^1일 수 있다.

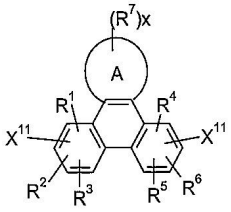
[0570] 말단-캡핑제 E^1-X^{12}(여기서, E^1은 상기 정의한 바와 같고, X^{12}는 Cl 또는 Br이다)는 생성된 중합체가 실질적으로 반응성 그룹 E^1에 의해 캡핑되는 조건하에 본 발명의 중합체로 혼입된다. 이러한 목적을 위해 유용한 당해 반응은 상기 기술된 니켈-커플링, 헤크 반응 및 스즈키 반응이다. 평균 중합도는 말단-캡핑제에 대한 단량체의 몰비로 조절한다.

[0571] 본 발명에 따르는 중합체는, 예를 들면, 문헌[참조: D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, Praktikum der makromolekularen Stoffe, 1st Edn., Wiley VCH, Weinheim 1999, p. 68-79 or R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991]에 기재되어 있는 바와 같이 당업자에게 알려져 있는 공지된 방법으로 후처리할 수 있다. 예를 들면, 반응 혼합물을 여과하고, 수성 산으로 희석시킨 다음, 추출하고, 용매를 건조시키고 스트립핑한 후, 수득한 조악한 생성물을 침전물을 가하면서 적합한 용매로부터 재침전하여 추가로 정제할 수 있다. 잔류하는 팔라듐은 활성탄, 크로마토그래피 등을 사용하여 제거할 수 있다. 유리하게는, 잔류하는 팔라듐은 당해 중합체를 함유하는 조악한 유기 용매 층을 실온 내지 유기 용매의 비점에서 L-시스테인 수용액으로 세척함으로써, 특히 당해 중합체를 함유하는 톨루엔 층을 85 내지 90℃에서 L-시스테인 수용액으로 세척한 다음, 임의로 78 내지 82℃에서 L-시스테인 및 티오황산나트륨의 용액으로 세척함으로써 3ppm 미만으로 감소시킬 수 있다[참조: Mahavir Prashad, Yugang Liu, Oljan Repicoe, Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 533-536; Christine E. Garrett, Kapa Prasad, Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 889-900]. 추가로, Pd는 제US-B 6,956,095호에 기재되어 있는 바와 같이 중합체를 NaCN 수용액으로 세척함으로써 제거할 수 있다. 이후, 중합체-유사 반응은 중합체의 추가의 작용화를 위해 수행할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 말단 할로겐 원자는, 예를 들면, $LiAlH_4$[참조: J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Edn. McGraw-Hill, p. 510]로 환원시켜 환원적으로 제거할 수 있다.

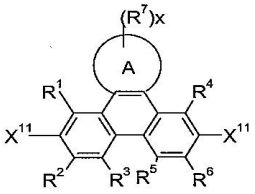
[0572] 본 발명의 다른 양태는 화학식 I의 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체를 1 내지 99%를 함유하는 중합체 블렌드에 관한 것이다. 당해 블렌드의 나머지 1 내지 99%는 쇄 성장 중합체, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리(메틸메타크릴레이트) 및 폴리(에틸렌옥사이드); 단계-성장 중합체, 예를 들면, 페녹시 수지, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리이미드; 및 가교결합된 중합체, 예를 들면, 가교결합된 에폭시 수지, 가교결합된 페놀성 수지, 가교결합된 아크릴레이트 수지, 및 가교결합된 우레탄 수지로부터 선택된 하나 이상의 중합체성 물질로 구성된다. 이러한 중합체의 예는 문헌[참조: Preparative Methods of Polymer Chemistry, W. R. Sorenson and T. W. Campbell, Second Edition, Interscience Publishers (1968)]에서 발견된다. 또한, 당해 블렌드 중에서 공액 중합체, 예를 들면, 폴리(페닐렌 비닐렌), 치환된 폴리(페닐렌 비닐렌), 치환된 폴리페닐렌 및 폴리티오펜이 사용될 수 있다. 이러한 공액 중합체의 예는 문헌[참조: Greenham and Friend in Solid State Physics, Vol. 49, pp. 1-149 (1995)]에 기재되어 있다.

[0573] 본 발명의 추가의 양태는 화학식 XIII, 특히 화학식 XIIIa 또는 화학식 XIIIb의 단량체로 나타낸다.

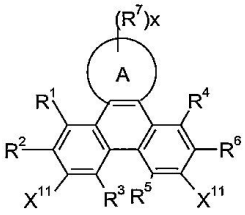
화학식 XIII

[0574] 

화학식 XIIIa

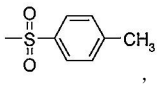
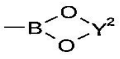
[0575] 

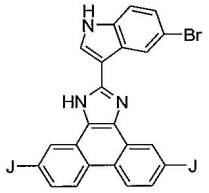
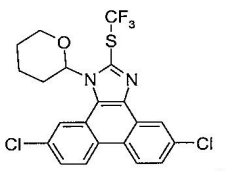
화학식 XIIIb

[0576] 

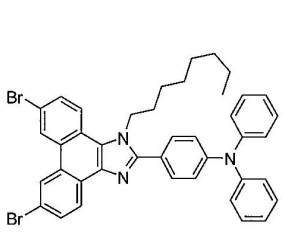
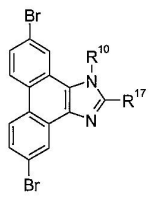
[0577] 상기 화학식 XIII, XIIIa 및 XIIIb에서,

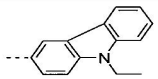
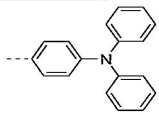
[0578] A, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 및 x는 상기 정의한 바와 같고,

[0579] X^{11}은 각각 독립적으로 할로겐 원자, $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2$-아릴, 특히 , $-OS(O)_2CH_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$, , $-BF_4Na$ 또는 $-BF_4K$이고, 여기서, Y^1은 각각 독립적으로 C_1-C_{10}알킬 그룹이고, Y^2는 각각의 경우 독립적으로 C_2-C_{10}알킬렌 그룹, 예를 들면, $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$이고, 여기서, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8, Y^9, Y^{10}, Y^{11} 및 Y^{12}는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{10}알킬 그룹, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$이고, 단, 하기 화합물은 제외되고:

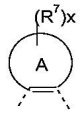
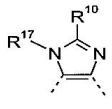
[0580] 7:8(?)-디브로모-3'-니트로페난트리미나졸, 5:10(?)-디브로모-3'-니트로페난트리미나졸, 7:8(?)-디브로모-4'-니트로페난트리미나졸[참조: J. Chem. Soc.(1923) 1560], , ,

65

 및 

R^{10}	R^{17}
	H
"	1-옥틸
"	2-에틸헥실
"	2-헥실데실
	H
"	2-에틸헥실
"	2-헥실데실

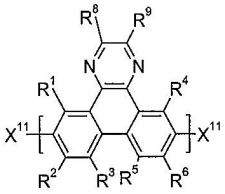
[0581]

[0582] 추가로, 단,  가 그룹  인 경우, R^{10}은 그룹 $-S(O)_{n9}-R'$[여기서, R'는 CF_2CF_2H이고, n9는 0 내지 2이다]와 상이하다(SU1001855).

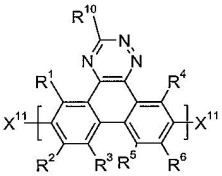
[0583] 본 발명에 따라, 그룹 X^{11}이 2,7위치 또는 3,6위치인 단량체가 바람직하다.

[0584] 화학식 XIV, 화학식 XV 및/또는 화학식 XVI, 특히 화학식 XVIa 및/또는 화학식 XVIb, 화학식 XIX, 특히 화학식 XXa 및/또는 화학식 XXb의 단량체가 바람직하다.

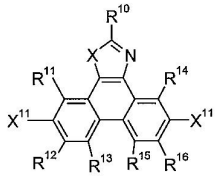
화학식 XIV

[0585] 

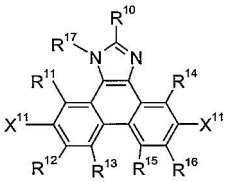
화학식 XV

[0586] 

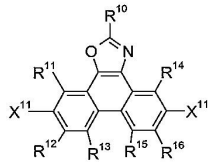
[0587] [화학식 XVI]

[0588] 

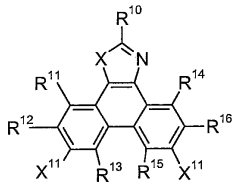
[0589] [화학식 XVIa]

[0590] 

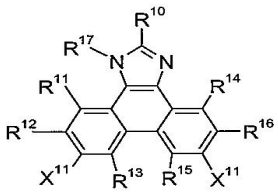
[0591] [화학식 XVIb]

[0592] 

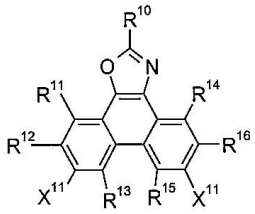
화학식 XIX

[0593] 

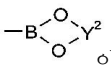
화학식 XXa

[0594] 

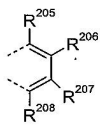
화학식 XXb

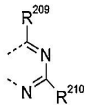
[0595] 

[0596] 상기 화학식 XIV 내지 XXb에서,

[0597] X^{11}은 각각 독립적으로 할로겐, 특히 Br 또는 I, 특히 Br, $-OS(O)_2CF_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$ 또는  이고, 여기서, Y^1은 각각 독립적으로 C_1-C_{10}알킬 그룹이고, Y^2는 각각 독립적으로 C_2-C_{10}알킬렌 그룹, 예를 들면, $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$이고, 여기서, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8, Y^9, Y^{10}, Y^{11} 및 Y^{12}는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{10}알킬 그룹, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$이고;

[0598] 단, 화학식 X의 경우, R^8 및 R^9 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이거나,

[0599] R^8과 R^9가 함께 그룹  을 형성하는 경우, R^{206} 및 R^{207} 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이거나,

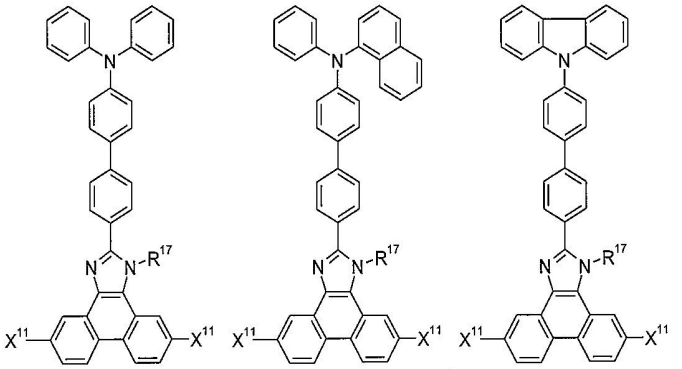
[0600] R^8과 R^9가 함께 그룹  을 형성하는 경우, R^{209} 및 R^{210} 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이고;

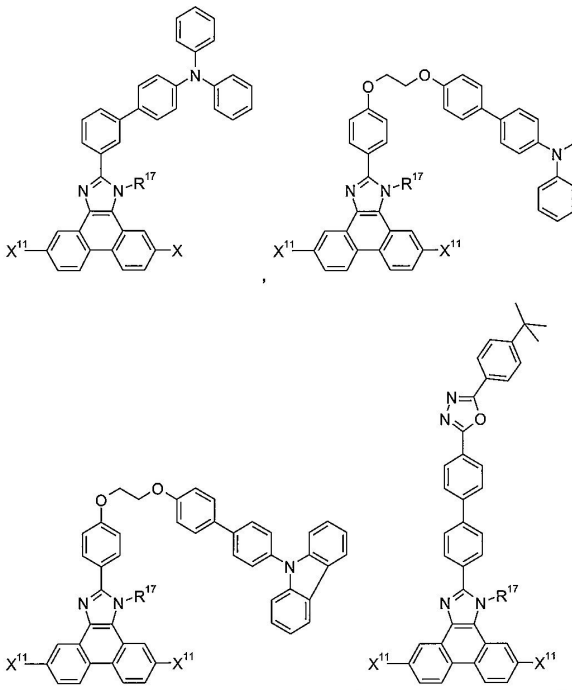
[0601] 화학식 XI의 경우, R^{10}은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이고;

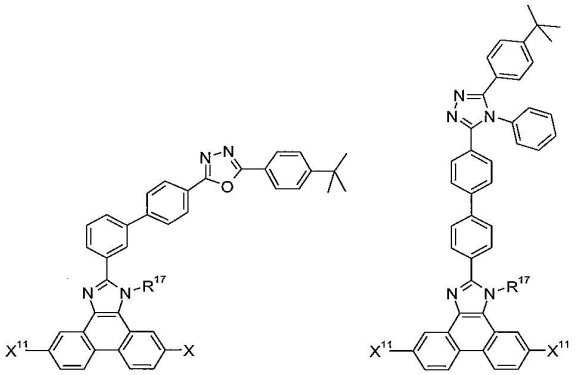
[0602] 화학식 XII의 경우, R^{10}은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이거나,

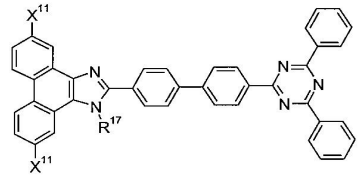
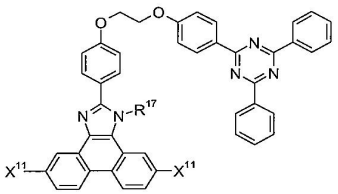
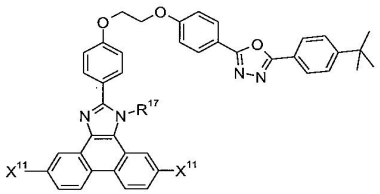
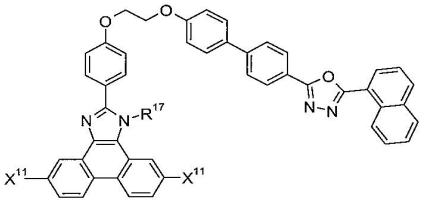
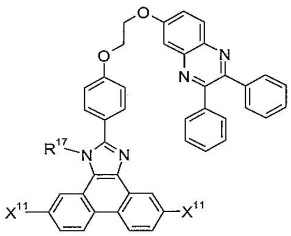
[0603] X가 그룹 $N-R^{17}$인 경우, R^{10} 및 R^{17} 중 하나 이상은 화학식 $-(Sp)_{x1}$-HEI의 그룹이다.

[0604] 하기 단량체가 특히 바람직하다:

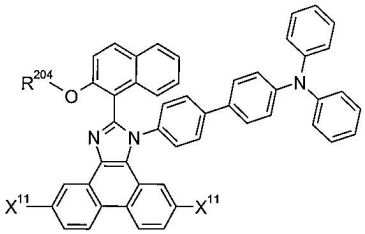
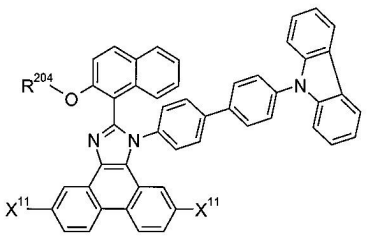
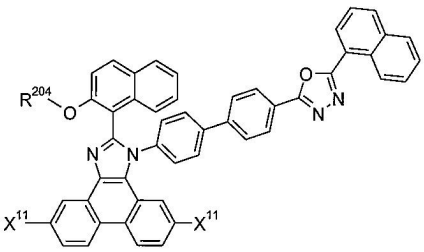
[0605] 

[0606] 

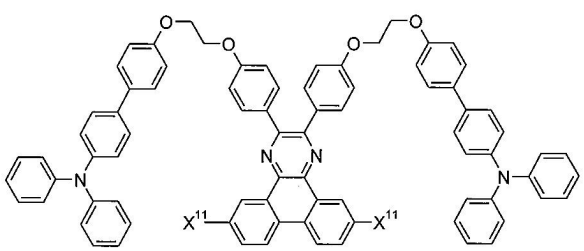


[0607]

및



[0608]

[0609] 상기 화학식에서,

[0610] R^{17}은 C_4-C_{25}알킬, 예를 들면, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실, 특히 2-에틸헥실, n-옥틸, 2-헥실데실 또는 1-헥실데실이고,

[0611] R^{204}는 C_4-C_{25}알킬, 예를 들면, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-헥실데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실, 특히 2-에틸헥실, n-옥틸, 2-헥실데실 또는 1-헥실데실이고,

[0612] X^{11}은 상기 정의한 바와 같다.

[0613] 할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다.

[0614] C_1-C_{25}알킬은 전형적으로, 가능한 경우, 직쇄 또는 측쇄이다. 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이다. C_1-C_8알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라-메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C_1-C_4알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸 또는 3급-부틸이다.

[0615] C_1-C_{25}알콕시 그룹은 직쇄 또는 측쇄 알콕시 그룹, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 3급-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C_1-C_8알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시, n-펜틸옥시, 2-펜틸옥시, 3-펜틸옥시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥실옥시, 바람직하게는 C_1-C_4알콕시, 예를 들면, 전형적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시 및 3급-부톡시이다. 용어 "알킬티오 그룹"은, 에테르 연결의 산소 원자가 황 원자로 교체되는 것을 제외하고, 알콕시 그룹과 동일한 그룹을 의미한다.

[0616] C_2-C_{25}알케닐 그룹은 직쇄 또는 측쇄 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데크-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데크-2-에닐 또는 n-옥타데크-4-에닐이다.

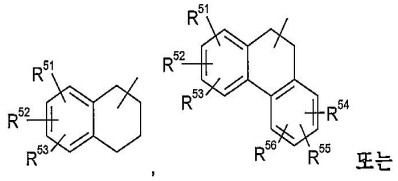
[0617] C_{2-24}알키닐은 직쇄 또는 측쇄이고, 바람직하게는 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_{2-8}알키닐이고, 예를 들면, 에티닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜틴-5-일, 2-메틸-3-부틴-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥틴-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이다.

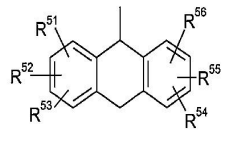
[0618] C_1-C_{18}퍼플루오로알킬, 특히 C_1-C_4퍼플루오로알킬은 측쇄 또는 비측쇄 라디칼, 예를 들면, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_3CF_3$ 및 $-C(CF_3)_3$이다.

[0619] 용어 "할로알킬, 할로알케닐 및 할로알키닐"은 상기 언급된 알킬 그룹, 알케닐 그룹 및 알키닐 그룹이 할로겐으로 일부 또는 전부가 치환된 그룹을 의미하고, 예를 들면, 트리플루오로메틸 등이다. "알데히드 그룹, 케톤 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹 및 아미노 그룹"은 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹으로 치환된 것들을 포함하고, 여기서, 상기 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹 및 헤테로사이클릭 그룹은 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 용어 "실릴 그룹"은 화학식

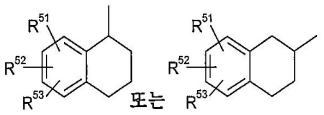
-$SiR^{62}R^{63}R^{64}$의 그룹을 의미하고, 여기서, R^{62}, R^{63} 및 R^{64}는 서로 독립적으로 C_1-C_8알킬 그룹, 특히 C_1-C_4 알킬 그룹, C_6-C_{24}아릴 그룹 또는 C_7-C_{12}아르알킬 그룹, 예를 들면, 트리메틸실릴 그룹이다. 용어 "실록사닐 그룹"은 화학식 -O-$SiR^{62}R^{63}R^{64}$의 그룹을 의미하고, 여기서, R^{62}, R^{63} 및 R^{64}는 상기 정의한 바와 같고, 예를 들면, 트리메틸실록사닐 그룹이다.

[0620] 용어 "사이클로알킬 그룹"은 전형적으로 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_5-C_{12}사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실, 사이클로도데실, 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸이다. 용어 "사이클로알케닐 그룹"은 치환되지 않거나 치환될 수 있는, 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 불포화 지환족 탄화수소 그룹을 의미하고, 예를 들면, 사이클로펜테닐, 사이클로펜타디에닐, 사이클로렉세닐 등이다. 사이클로알킬 그룹, 특히 사이클로헥실 그룹은 C_1-C_4-알킬, 할로겐 및 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있다. 이러한 축합된 사이클로헥실 그룹의 예는





, 특히



이고, 여기서, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55} 및 R^{56}은 서로 독립적으로 C_1-C_8-알킬, C_1-C_8-알콕시, 할로겐 및 시아노, 특히 수소이다.

[0621] 아릴은 일반적으로, 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{30}아릴, 바람직하게는 C_6-C_{24}아릴, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환될 수 있는 페닐, 4-메틸페닐, 4-메톡시페닐, 나프틸, 특히 1-나프틸, 또는 2-나프틸, 비페닐릴, 테르페닐릴, 피레닐, 2- 또는 9-플루오레닐, 페난트릴, 안트릴, 테트라실, 펜타실, 헥사실 또는 쿼데르페닐릴이다.

[0622] 용어 "아르알킬 그룹"은 전형적으로 C_7-C_{24}아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-페닐-에틸, α,α-디메틸벤질, ω-페닐-부틸, ω,ω-디메틸-ω-페닐-부틸, ω-페닐-도데실, ω-페닐-옥타데실, ω-페닐-에이코실 또는 ω-페닐-도코실, 바람직하게는 C_7-C_{18}아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-페닐-에틸, α,α-디메틸벤질, ω-페닐-부틸, ω,ω-디메틸-ω-페닐-부틸, ω-페닐-도데실 또는 ω-페닐-옥타데실, 특히 바람직하게는 C_7-C_{12}아르알킬 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-페닐-에틸, α,α-디메틸벤질, ω-페닐-부틸 또는 ω,ω-디메틸-ω-페닐-부틸이고, 여기서, 지방족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹 둘 다는 치환되지 않거나 치환될 수 있다.

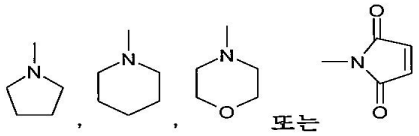
[0623] 용어 "아릴 에테르 그룹"은 전형적으로 O-C_{6-24}아릴이라고 불리는 C_{6-24}아릴옥시 그룹, 예를 들면, 페녹시 또는 4-메톡시페닐이다. 용어 "아릴 티오에테르 그룹"은 전형적으로 S-C_{6-24}아릴이라고 불리는 C_{6-24}아릴티오 그룹, 예를 들면, 페닐티오 또는 4-메톡시페닐티오이다. 용어 "카바모일 그룹"은 전형적으로, 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_{1-18}카바모일 라디칼, 바람직하게는 C_{1-8}카바모일 라디칼, 예를 들면, 카바모일, 메틸카바모일, 에틸카바모일, n-부틸카바모일, 3급-부틸카바모일, 디메틸카바모일옥시, 모르폴리노카바모일 또는 피롤리디노카바모일이다.

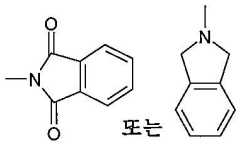
[0624] 알킬아미노 그룹, 디알킬아미노 그룹, 알킬아릴아미노 그룹, 아릴아미노 그룹 및 디아릴 그룹에서 용어 "아릴" 및 "알킬"은 전형적으로 각각 C_1-C_{25}알킬 및 C_6-C_{24}아릴이다.

[0625] 알킬아릴은 알킬-치환된 아릴 라디칼, 특히 C_7-C_{12}알킬아릴을 의미한다. 예는 톨릴, 예를 들면, 3-메틸- 또는 4-메틸페닐, 또는 크실릴, 예를 들면, 3,4-디메틸페닐 또는 3,5-디메틸페닐이다.

[0626] 헤테로아릴은 전형적으로 C_2-C_{26}헤테로아릴, 즉, 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로 원자이고, 전형적으로 6개 이상의 공액 π-전자를 갖는 5 내지 30개 원자의 불포화 헤테로사이클릭 그룹인, 5 내지 7원의 환 원자를 갖는 환 또는 축합된 환 시스템이고, 예를 들면, 치환되지 않거나 치환될 수 있는 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 비피리딜, 트리아지닐, 피리미딜, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지

닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 신놀릴, 이소신놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카바졸릴, 카볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤족사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이다.

[0627] 예를 들면, R^{16} 및 R^{17}, 또는 R^{65} 및 R^{66}에 의해 형성된 5원 또는 6원 환의 예는 각각, 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나의 추가의 헤테로 원자를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 5의 헤테로사이클로알칸 또는 헤테로사이클로알켄, 예를 들면, 

이고, 이는 바이사이클릭 시스템, 예를 들면, 

의 부분일 수 있다.

[0628] 상기 언급된 그룹의 가능한 치환체는 C_1-C_8알킬, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, C_1-C_8알콕시, C_1-C_8알킬티오, 할로겐, 할로-C_1-C_8알킬, 시아노 그룹, 알데히드 그룹, 케톤 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 아미노 그룹, 니트로 그룹 또는 실릴 그룹이다.

[0629] 치환체, 예를 들면, R^7이 그룹 내에서 1회 이상 발생하는 경우, 각각의 경우 상이할 수 있다.

[0630] 용어 "G로 치환된"은 1개 이상, 특히 1 내지 3개의 치환체 G가 존재할 수 있음을 의미한다.

[0631] 상기 정의한 바와 같이, 상기 언급된 그룹이 E로 치환될 수 있고/있거나, 경우에 따라, D가 삽입될 수 있다. 삽입은 물론 서로 단일 결합으로 서로 연결된 2개 이상의 탄소원자를 함유하는 그룹의 경우에만 가능하고, C_6-C_{18}아릴은 삽입되지 않으며, 삽입된 아릴알킬 또는 알킬아릴은 알킬 잔기 중에 단위 D를 함유한다. 하나 이상의 E로 치환되고/되거나 하나 이상의 단위 D가 삽입된 C_1-C_{18}알킬은, 예를 들면, $(CH_2CH_2O)_{1-9}$-R^x[여기서, R^x는 H, C_1-C_{10}알킬 또는 C_2-C_{10}알카노일(예: CO-$CH(C_2H_5)C_4H_9$)이다], CH_2-$CH(OR^{y'})$-CH_2-O-R^y(여기서, R^y는 C_1-C_{18}알킬, C_5-C_{12}사이클로알킬, 페닐 또는 C_7-C_{15}페닐알킬이고, $R^{y'}$는 R^y에 대해 정의한 바와 같거나, H이다); C_1-C_8알킬렌-COO-R^z, 예를 들면, CH_2COOR^z, $CH(CH_3)COOR^z$, $C(CH_3)_2COOR^z$(여기서, R^z는 H, C_1-C_{18}알킬 또는 $(CH_2CH_2O)_{1-9}$-R^x이고, R^x는 상기 기재된 정의를 포함한다); CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2; 또는 $CH_2CH(OH)CH_2$-O-CO-$C(CH_3)$=CH_2이다.

[0632] 바람직한 아릴렌 라디칼은 1,4-페닐렌, 2,5-톨릴렌, 1,4-나프틸렌, 1,9 안트라사일렌, 2,7-페난트릴렌 및 2,7-디하이드로페난트릴렌이다.

[0633] 바람직한 헤테로아릴렌 라디칼은 2,5-피라지닐렌, 3,6-피리다지닐렌, 2,5-피리디닐렌, 2,5-피리미디닐렌, 1,3,4-티아디아졸-2,5-일렌, 1,3-티아졸-2,4-일렌, 1,3-티아졸-2,5-일렌, 2,4-티오페닐렌, 2,5-티오페닐렌, 1,3-옥사졸-2,4-일렌, 1,3-옥사졸-2,5-일렌, 1,3,4-옥사디아졸-2,5-일렌, 2,5-인데닐렌 및 2,6-인데닐렌이다.

[0634] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명의 중합체로부터 형성된 막이다. 이러한 막은 중합체성 발광 다이오드(PLED)로서 사용된다. 바람직하게는, 이러한 막은 발광층으로서 사용된다. 이러한 막은 또한 전자 장치용 보호 피막으로서 및 형광 피막으로서 사용될 수 있다. 피막 또는 막의 두께는 궁극적인 용도에 의존한다. 일반적으로, 이러한 두께는 0.01 내지 200㎛일 수 있다. 피막이 형광 피막으로서 사용되는 양태에서, 피막 또는 막 두께는 10 내지 200㎛이다. 피막이 전자 보호층으로서 사용되는 양태에서, 피막의 두께는 5 내지 20㎛일 수 있다. 피막이 중합체성 발광 다이오드에서 사용되는 양태에서, 형성되는 층의 두께는 0.01 내지 0.5㎛이다. 본 발명의 중합체는 우수한 핀홀- 및 무결점 막을 형성한다. 이러한 막은 스핀-피복, 분무-피복, 침지-피복 및 롤러-피복을 포함하는 분야에서 익히 공지되어 있는 방식으로 제조할 수 있다. 이러한 피막은 조성물을 기판에 도포시키고, 도포된 조성물을 막이 형성되도록 하는 조건에 노출시킴을 포함하는 공정으로 제조한다. 막을 형성하는 조건은 도포 기술에 따른다. 바람직하게는, 당해 용액은 중합체를 0.1 내지 10중량% 함유한다. 당해

조성물을 목적하는 방법으로 적절한 기판에 도포시키고, 용매를 증발시킨다. 잔류 용매는 진공 및/또는 가열-건조에 의해 제거될 수 있다. 막은 바람직하게는 실질적으로 두께가 균일하고, 실질적으로 핀홀이 없다. 또 다른 양태에서, 중합체는 부분적으로 경화시킬 수 있다. 이는 B-스테이징(staging)으로 공지되어 있다.

[0635] 본 발명의 중합체는 인광 화합물용 매트릭스 재료로서 적합하고, 여기서, 발광 화합물은 중합체와 블렌딩되거나 중합체에 공유 결합된다.

[0636] 본 발명의 추가의 양태는 본 발명에 따르는 중합체 및 기판을 포함하는 전자 장치 또는 이의 부품에 관한 것이다.

[0637] 이러한 장치에서, 본 발명에 따르는 중합체는 전계발광 재료로서 사용된다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "전계발광 재료"는 전계발광 장치에서 활성층에서 또는 활성층으로서 사용될 수 있는 재료를 의미한다. 용어 "활성층"은 당해 층이 전기장의 적용에서 광을 방출(발광층)할 수 있고/있거나 양전하 및/또는 음전하의 주입 및/또는 수송(전하 주입 또는 전하 수송 층)을 개선시킴을 의미한다. 따라서, 본 발명은 또한 전계발광 재료로서의 본 발명에 따르는 중합체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명에 따르는 중합체를 포함하는 전계발광 재료에 관한 것이다. 전계발광 장치는, 예를 들면, 자가-조명 디스플레이 소자로서, 예를 들면, 조절용 램프, 문자숫자식 디스플레이(alphanumeric display) 또는 기호로서 및 광전자 커플러(opto-electronic coupler)에서 사용된다.

[0638] 본 발명에 따르는 장치는 전문이 본원에 참고로 인용되어 있는 제WO 99/48160호의 내용에 따라 제조할 수 있다. 본 발명에 따르는 중합체는 정공 및/또는 전자 수송 중합체를 추가로 포함하는 블렌드에서 하나의 성분으로서 또는 단독 발광 중합체로서 당해 장치 내에 존재할 수 있다. 대안으로, 당해 장치는 본 발명의 중합체, 정공 수송 중합체 및/또는 전자 수송 중합체의 분명한 층을 포함할 수 있다.

[0639] 하나의 양태에서, 전자 장치는

[0640] 양전하 캐리어 주입용 전하 주입층(a),

[0641] 음전하 캐리어 주입용 전하 주입층(b),

[0642] 본 발명에 따르는 중합체를 포함하는 층(a)과 층(b) 사이에 위치한 발광층(c)을 포함하는 전계발광 장치를 포함한다.

[0643] 층(a)은 발광층(c)과 아노드 전극층 사이에 위치한 양전하 캐리어 수송층일 수 있거나, 아노드 전극층일 수 있다. 층(b)은 발광층(c)과 캐소드 전극층 사이에 위치한 음전하 캐리어 수송층일 수 있거나, 캐소드 전극층일 수 있다. 임의로, 유기 전하 수송층은 전하 캐리어 주입층(a) 및 (b) 중의 하나와 발광층(c) 사이에 위치할 수 있다.

[0644] EL 장치는 400 내지 780nm, 청색으로는 바람직하게는 430 내지 470nm, 녹색으로는 바람직하게는 520 내지 560nm, 적색으로는 바람직하게는 600 내지 650nm의 가시 전자기 스펙트럼에서 광을 방출한다. 중합체 주쇄에 특정 반복 단위를 혼입함으로써, 방출은 심지어는 근적외선으로 이동할 수 있다(NIR > 780nm).

[0645] 발광층은 본 발명에 따르는 하나 이상의 중합체, 및 임의로 추가의 상이한 중합체를 포함하는 재료의 블렌드 또는 혼합물로부터 형성될 수 있는 것으로 생각된다. 추가의 상이한 중합체는 소위 정공 수송 중합체(즉, 발광 재료에 정공 수송 효율을 개선시키기 위해) 또는 전자-수송 중합체(즉, 발광 재료에 전자 수송 효율을 개선시키기 위해)일 수 있다. 바람직하게는, 블렌드 또는 혼합물은 본 발명에 따르는 중합체를 0.1중량% 이상, 바람직하게는 0.2 내지 50중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 30중량% 포함할 수 있다.

[0646] 유기 EL 장치는 통상적으로 양(positive)의 바이어스가 당해 장치에 인가되는 경우, 정공이 아노드로부터 유기막에 주입되고, 전자가 캐소드로부터 유기막에 주입되는 아노드와 캐소드 사이에 샌드위치된 유기막으로 이루어진다. 정공과 전자의 조합으로 여기 상태에 이를 수 있으며 양성자를 유리시킴으로써 기저 상태로 방사선 붕괴를 수행할 수 있다. 실제로, 아노드는 전형적으로 이의 전도도 및 투명도를 위한 주석과 인듐의 혼합 산화물이다. 혼합 산화물(ITO)은 유리 또는 플라스틱과 같은 투명 기판 위에 증착되어 유기막에 의해 방출된 광이 관찰될 수 있다. 유기막은 식별 기능을 위해 각각 설계된 몇개의 개별 층으로 된 복합체일 수 있다. 정공이 아노드로부터 주입되기 때문에, 아노드 옆의 층은 정공 수송 기능을 가질 것이 요구된다. 유사하게는, 캐소드 옆의 층은 전자 수송 기능을 가질 것이 요구된다. 다수의 경우, 정공-(전자) 수송층은 또한 발광층으로서 작용한다. 몇 가지 경우, 하나의 층은 정공 및 전자 수송과 발광을 합한 기능을 수행할 수 있다. 유기 막의 개별 층은 모두 본래 중합체이거나, 열 증발에 의해 증착된 작은 분자의 막 및 중합체 막의 조합일 수 있다. 유기 막의 총

두께는 1000nm 미만인 것이 바람직하다. 총 두께가 500nm 미만인 것이 보다 바람직하다. 총 두께가 300nm 미만인 것이 가장 바람직하다. 활성(발광) 층의 두께는 400nm 미만인 것이 바람직하다. 두께 범위가 40 내지 160nm인 것이 보다 바람직하다.

[0647] 기판 및 아노드로서 사용하는 ITO-유리는 세제, 유기 용매 및 UV-오존 처리로 통상의 세정 후 피막에 사용할 수 있다. 이는 또한 먼저 정공 주입을 촉진시키기 위해 전도성 재료의 박막층으로 피복될 수 있다. 이러한 재료는 구리 프탈로시아닌, 폴리아닐린(PANI) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(PEDOT)를 포함하며; 이의 (도핑된) 전도성 형태의 마지막 두 개는, 예를 들면, $FeCl_3$ 또는 $Na_2S_2O_8$로 도핑된다. 이는 수용해도를 보장하기 위해 카운터 이온으로서 폴리(스티렌설폰산)(PSS)을 포함한다. 이 층의 두께는 200nm 이하인 것이 바람직하고, 두께가 100nm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0648] 정공-수송층이 사용되는 경우, 미국 특허 제5,728,801호에 기재된 중합체성 아릴아민이 사용될 수 있다. 기타 공지된 정공-전도성 중합체, 예를 들면, 폴리비닐카바졸이 또한 사용될 수 있다. 이후에 도포되는 공중합체 막의 용해에 의한 이러한 층의 내부식성은 다층 장치의 성공적인 제조에 명백하게 중요하다. 이 층의 두께는 500nm 이하, 바람직하게는 300nm 이하, 가장 바람직하게는 150nm 이하일 수 있다.

[0649] 전자-수송층이 사용되는 경우, 기저막에 상당한 손상을 야기하지 않는 용매로 중합체를 용액 피복시킴에 의해 또는 저분자량 재료의 열 증발에 의해 도포될 수 있다.

[0650] 저분자량 물질의 예로는 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착체[참조: Burrows et al., Appl. Phys. Lett. 64(1994) 2718-2720], 10-하이드록시벤조퀴놀린의 금속 착체[참조: Hamada et al., Chem. Lett. (1993) 906-906], 1,3,4-옥사디아졸[참조: Hamada et al., Optoelectronics-Devices and Technologies 7 (1992) 83-93], 1,3,4-트리아졸[참조: Kido et al., Chem. Lett. (1996) 47-48)] 및 페릴렌의 디카복스아미드[참조: Yoshida et al., Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 734-736]를 포함한다.

[0651] 중합체성 전자-수송 재료는 1,3,4-옥사디아졸-함유 중합체[참조: Li et al., J. Chem. Soc. (1995) 2211-2212, Yang and Pei, J. Appl. Phys. 77 (1995) 4807-4809], 1,3,4-트리아졸-함유 중합체[참조: Strukelj et al., Science 267 (1995) 1969-1972], 퀴녹살린-함유 중합체[참조: Yamamoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) L250-L253, O'Brien et al., Synth. Met. 76 (1996) 105-108)], 및시아노-PPV[참조: Weaver et al., Thin Solid Films 273 (1996) 39-47)]로 예시된다. 이 층의 두께는 500nm 이하, 바람직하게는 300nm 이하, 가장 바람직하게는 150nm 이하일 수 있다.

[0652] 캐소드 재료는 열 증발 또는 스퍼터링에 의해 증착될 수 있다. 캐소드 재료의 두께는 1 내지 10,000nm, 바람직하게는 5 내지 500nm일 수 있다.

[0653] 본 발명에 따라 제조되는 OLED는 100%에 이르는 내부 양자 효율을 달성할 수 있는 당해 장치의 방출층에 분산되어 있는 인광 도펀트를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "인광"이란 유기 또는 금속-유기 분자의 삼중항 여기 상태로부터의 방출을 의미한다. 인광 도펀트를 사용하는 고효율 유기 발광 장치는 수개의 상이한 전도성 호스트 재료를 사용함으로써 입증되었다[참조: M.A. Baldo et al., Nature. Vol 395, 151 (1998), C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 77, 904 (2000)].

[0654] 바람직한 양태에서, 전계발광 장치는, 인가 전압하에, 정공이 아노드 재료로부터 정공-수송 중합체 막으로 주입되고 전자가 캐소드 재료로부터 발광 중합체 막으로 주입되도록 아노드 재료와 캐소드 재료 사이에 배열된 본 발명의 중합체로 구성된 발광 중합체 막과 하나 이상의 정공-수송 중합체 막을 포함하며, 장치가 순바이어스되는(forward biased) 경우, 발광층으로부터 발광된다.

[0655] 다른 바람직한 양태에서, 정공-수송 중합체의 층은 아노드에 가장 가까운 층의 산화 전위가 낮으며, 인접한 층은 차츰 산화 전위가 높게 되도록 배열된다. 이러한 방법으로, 단위 전압당 광출력이 비교적 높은 전계발광 장치가 제조될 수 있다.

[0656] 본원에서 사용되는 용어 "정공-수송 중합체 막"은 장이 인가되고 정공이 아노드로부터 주입되는 두 개의 전극 사이에 위치하는 경우, 발광 중합체로 정공의 적절한 수송을 허용하는 중합체 막의 층을 의미한다. 정공-수송 중합체는 통상 트리아릴아민 잔기로 구성되어 있다. 본원에서 사용되는 용어 "발광 중합체 막"은 바람직하게는 여기 상태가 가시 영역에서의 파장에 상응하는 광자를 방출함으로써 기저 상태로 완화될 수 있는 중합체 막의 층을 의미한다. 본원에서 사용되는 용어 "아노드 재료"는 4.5 내지 5.5eV의 일함수를 갖는 반투명 또는 투명 전도성 막을 의미한다. 예로는 금, 은, 구리, 알루미늄, 인듐, 철, 아연, 주석, 크롬, 티탄, 바나듐, 코발트,

니켈, 납, 망간, 텅스텐 등, 금속 합금, 예를 들면, 마그네슘/구리, 마그네슘/은, 마그네슘/알루미늄, 알루미늄/인듐 등, 반도체, 예를 들면, Si, Ge, GaAs 등, 금속 산화물, 예를 들면, 인듐-주석-옥사이드("ITO"), ZnO 등, 금속 화합물, 예를 들면, CuI 등, 및 추가로 전기전도성 중합체, 예를 들면, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌 등이다. 산화물 및 인듐과 주석의 혼합 산화물, 및 금이 바람직하다. 기판으로서, ITO, 특히 유리상, 또는 플라스틱 재료, 예를 들면, 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)상 ITO가 가장 바람직하다.

[0657] 본원에서 사용되는 용어 "캐소드 재료"는 일함수가 2.0 내지 4.5eV인 전도성 막을 의미한다. 예로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 은 및 구리 뿐만 아니라 이들의 합금 또는 혼합물, 예를 들면, 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 불화리튬(LiF), 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-구리 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄, 알루미늄-알루미늄 옥사이드 합금, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 칼슘, 및 유럽공개공보 제499,011호에 기재된 재료, 예를 들면, 전기 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 등이다. 바람직하게는, 리튬, 칼슘, 마그네슘, 인듐, 은, 알루미늄, 또는 이들의 블렌드 및 합금이 사용된다. 전극용 재료로서 금속 또는 금속 합금을 사용하는 경우, 전극은 또한 진공 증착 방법으로 형성될 수 있다. 전극 형성 재료로서 금속 또는 금속 합금을 사용하는 경우, 전극은 추가로 화학 도금법으로 형성될 수 있다[참조: Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985]. 전기 전도성 중합체를 사용하는 경우, 전극은 이전에 전기 전도성 피막이 제공되어 있는 기판 상에 아노드 산화 중합 방법에 의해 막에 형성됨으로써 제조될 수 있다.

[0658] 당해 박막의 형성 방법으로서는, 예를 들면, 진공증착법, 스핀-피복법, 캐스팅법, 랑뮈르-블로제트(Langmuir-Blodgett)("LB") 방법, 잉크젯 인쇄법 등이 있다. 이들 방법 중에서, 조작 용이성 및 비용면에서 진공증착법, 스핀-피복법, 잉크젯 인쇄법 및 캐스팅법이 특히 바람직하다.

[0659] 스핀-피복법, 캐스팅법 및 잉크젯 인쇄법을 사용하여 층을 형성하는 경우, 피복은 조성물을 적절한 유기 용매, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸설폭사이드 및 이들의 혼합물 중에서 0.0001 내지 90중량%의 농도로 용해시킴으로써 제조된 용액을 사용하여 수행할 수 있다.

[0660] 본 발명의 유기 EL 장치는 벽걸이 TV 세트의 플랫 패널 디스플레이, 플랫 발광 장치, 예를 들면, 벽지, 복사기 또는 프린터용 광원, 액정 디스플레이 또는 카운터용 광원, 디스플레이 광고 간판 및 시그널광을 위한 및 심지어는 백열등 및 형광등을 대체하기 위한 미래형 대체 기술로서 보여진다. 본 발명의 중합체 및 조성물은 유기 EL 장치, 광발전 장치, 전자사진 광수용기, 광전변환기, 태양 전지, 이미지 센서 등의 분야에서 사용될 수 있다.

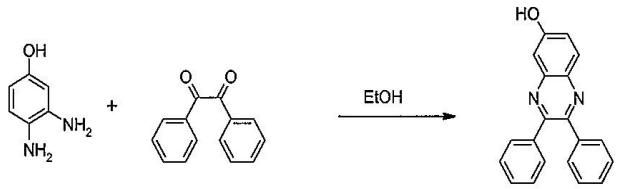
[0661] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 하나 이상의 중합체를 포함하는 PLED, 유기 집적 회로(O-IC), 유기장효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC), 열전자 장치(thermoelectric device), 전기변색 장치 또는 유기 레이저 다이오드에 관한 것이다.

[0662] 다음 실시예는 예시 목적으로만 포함되며, 청구의 범위를 제한하는 것은 아니다. 달리 기재되지 않는 경우, 모든 부 및 백분율(%)은 중량을 기준으로 한다. 중량평균 분자량(M_w) 및 다분산도(M_w/M_n = PD)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된다[장치: 미국 텍사스주 휴스톤에 소재하는 비스코텍(Viscotek)에서 구입한GPCmax + TDA 302, 반응 형태 굴절률(RI), 낮은 각도의 광 산란(LALS: low angle light scattering), 직각 광 산란(RALS: right angle light scattering) 및 시차 점도(DP) 측정값 수득]. 크로마토그래피 조건: 컬럼: 영국 처치 스트렛톤에 소재하는 폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories)에서 분자량 범위 약 1 x 10^3 내지 약 2.5 x 10^6Da의 PL_{gel} 혼합 C(300 x 7.5mm, 5㎛ 입자); 이동상: 나트륨 트리플루오로아세테이트 5g/l를 함유하는 테트라하이드로푸란; 이동상 유량: 0.5 또는 0.7ml/분; 용질 농도: 약 1 내지 2mg/ml; 주입 용적: 100㎕; 검출: RI, LALS, RALS, DP. 분자량 검정 과정: 상대 검정은 분자량 범위 1,930,000Da 내지 5,050Da, 즉, PS 1,930,000, PS 1,460,000, PS 1,075,000, PS 560,000, PS 330,000, PS 96,000, PS 52,000, PS 30,300, PS 10,100, PS 5,050Da에 이르는, 폴리머 라보라토리즈(Church Stretton, UK)에서 수득한 일련의 10 폴리스티렌 검정 표준을 사용하여 수행한다. 절대 검정은 LALS, RALS 및 DP의 반응을 근거로 하여 수행된다. 수많은 연구에서 경험한 바와 같이, 이러한 조합은 분자량 데이타의 최적 산출을 제공한다. 대개, PS 96,000이 분자량 검정 표준으로서 사용되지만, 일반적으로 측정하고자 하는 분자량 범위에 존재하는 일반적인 모든 기타 PS 표준은 이 목적을 위해 선택될 수 있다.

[0663] 하기 실시예에서 제공된 모든 중합체 구조는 언급된 중합 과정을 통해 수득한 중합체 생성물의 이상화된 표현이다. 두 개 이상의 성분이 서로 공중합되는 경우, 중합체에서의 순열은 중합 조건에 따라 변하거나 임의적일 수 있다.

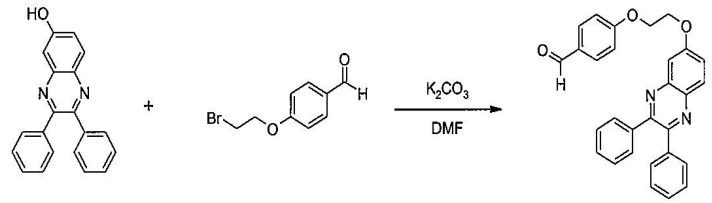
실 시 예

[0664] 실시예 1



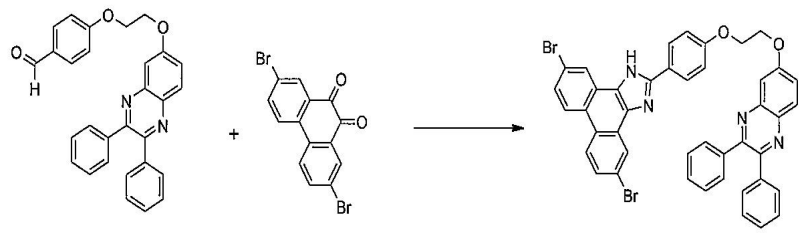
[0665]

[0666] a) 3,4-디아미노페놀 5.00g(40.3mmol)을 에탄올(200㎖) 중의 벤질 7.06g(33.6mmol)의 현탁액에 가한다. 반응 혼합물을 환류하에 교반한다. 3시간 후, 물(200㎖)을 가하고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 에탄올로 세척하여 생성물을 회갈색 고체로서 수득한다(수율: 9.89g(99%)).



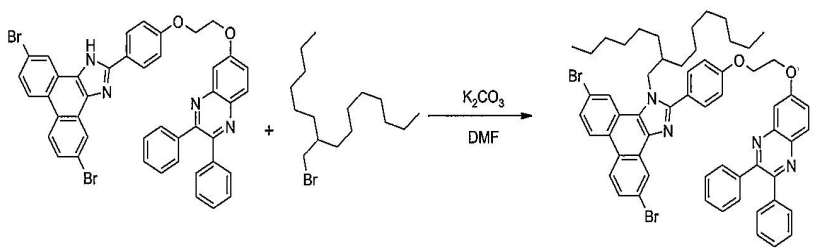
[0667]

[0668] b) 4-(2-브로모-에톡시)-벤즈알데히드 4.14g(18.1mmol), 탄산칼륨 5.21g(37.7mmol) 및 디메틸포름아미드 60㎖를 실시예 1a의 생성물 4.50g(15.1mmol)에 가한다. 반응 혼합물을 질소하에 100℃에서 교반한다. 3.5시간 후, 물(60㎖)을 가하고, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 물로 세척하여 생성물을 담갈색 고체로서 수득한다(수율: 6.61g(98%)).



[0669]

[0670] c) 2,7-디브로모-페난트렌-9,10-디온 2.31g(6.31mmol), 암모늄 아세테이트 4.86g(63.1mmol) 및 아세트산 43㎖를 실시예 1b의 생성물 2.68g(6.01mmol)에 가한다. 반응 혼합물을 질소하에 120℃에서 교반한다. 22시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 물로 세척하여 생성물을 베이지색 고체로서 수득한다(수율: 4.81g(96%).

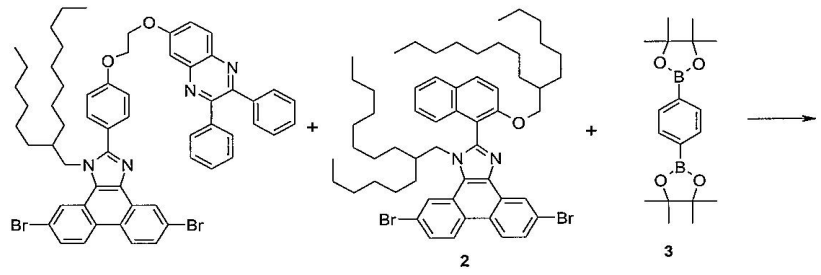


[0671]

[0672] d) 1-브로모-2-헥실데칸 6.06g(19.8mmol), 탄산칼륨 3.13g(22.6mmol) 및 디메틸포름아미드 45㎖를 실시예 1c의 생성물 4.50g(5.68mmol)에 가한다. 반응 혼합물을 질소하에 120℃에서 교반한다. 48시간 후, 혼합물을 실온으

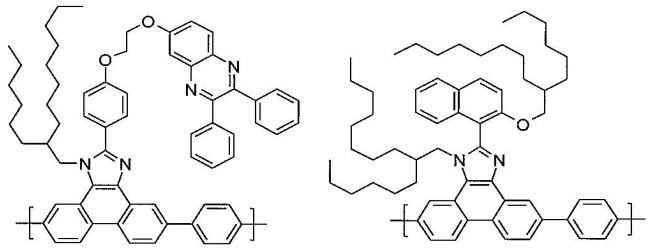
로 냉각시키고, 물에 붓고, CH_2Cl_2로 3회 추출한다. 유기 층을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에 농축시킨다. 섬광 크로마토그래피(사이클로헥산/EtOAc 6:1)로 정제하여 생성물을 담황색 고체로서 수득한다(수율: 3.62g(63%)).

[0673] 실시예 2



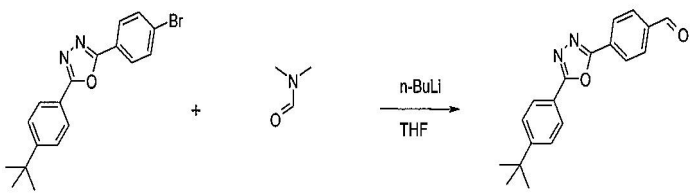
[0674]

[0675]



[0676] 화합물(3) 521.5mg(1.5801mmol, 1당량), 실시예 1d의 생성물 321.4g(0.3216mmol, 0.2당량) 및 화합물(2) 1.2225g(1.2641mmol, 0.8당량)을 톨루엔 5㎖ 및 디옥산 5㎖에 용해시킨다. 당해 혼합물을 아르곤으로 탈기시킨다. 2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디-메톡시비페닐 38.9g(0.0948mmol)을 가한 다음, 팔라듐(II) 아세테이트 35mg(0.0158mmol)을 가한다. 물 3㎖ 중의 인산칼륨 3염기 일수화물 1.915g(7.900mmol)의 탈기시킨 용액을 가한다. 반응 혼합물을 90℃에서 아르곤 대기하에 27시간 동안 교반한다. 반응 동안, 반응 혼합물을 톨루엔 45㎖로 희석시킨다. 탈기시킨 4-브로모아니솔 0.443g(2.3702mmol)을 가하고, 반응 혼합물을 17시간 동안 교반한다. 탈기시킨 톨루엔 3㎖ 중의 2-(4-메톡시-페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 0.925g(3.95mmol)을 가한다. 반응 혼합물을 2시간 동안 교반한 다음, 1% 시안화나트륨 용액 100㎖를 3시간 동안 가한다. 유기 상을 분리하고, 메탄올에 붓는다. 중합체를 여과하고, 메탄올로 세척한다. 당해 과정을 1회 반복한다. 중합체를 테트라하이드로푸란(THF)에 용해시키고, 메탄올에 붓고, 여과한다. M_w(GPC, 폴리스티롤 표준) = 348000g/mol; PD = 2.10.

[0677] 실시예 3

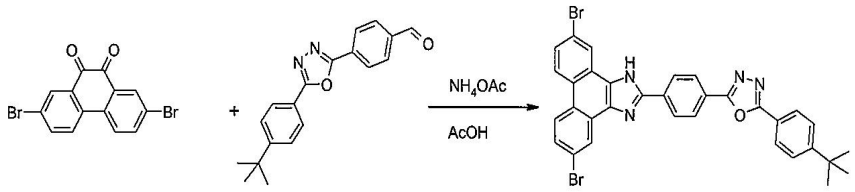


[0678]

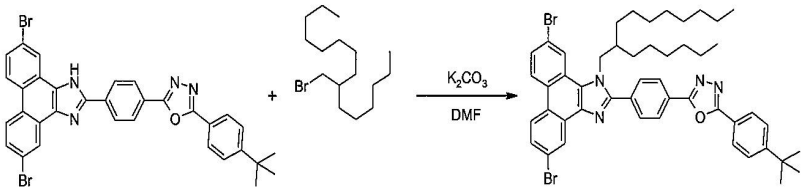
[0679] 2-(4-브로모-페닐)-5-(4-3급-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸을 문헌[참조: Macromolecules 2002, 35, 3, 850-856]에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

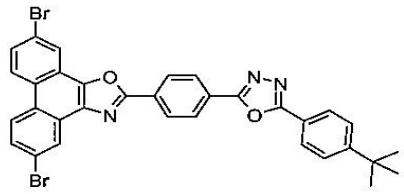
[0680] a) 2-(4-브로모-페닐)-5-(4-3급-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸 5.00g(14mmol)을 아르곤 하에 테트라하이드로푸란(THF) 230㎖에 용해시킨다. 용액을 -78℃로 냉각시키고, 헥산 중의 2.5M의 n-부틸 리튬 용액 5.9㎖(14.7mmol)를 가한다. 반응 혼합물 10분 동안 교반한다. 디메틸포름아미드(DMF) 5.12g(70.0mmol)을 가한다. 반응 혼합물을 25℃로 가온한다. 물 및 디클로로메탄을 가한다. 유기 상을 분리하고, 황산마그네슘으로 건조시킨다. 용매를 진공하에 제거한다. 디에틸에테르를 가하고, 혼합물을 환류시킨다. 혼합물을 25℃로 냉각시

킨 다음, 생성물을 여과한다(수율: 2.83g(66%)).

[0681] 

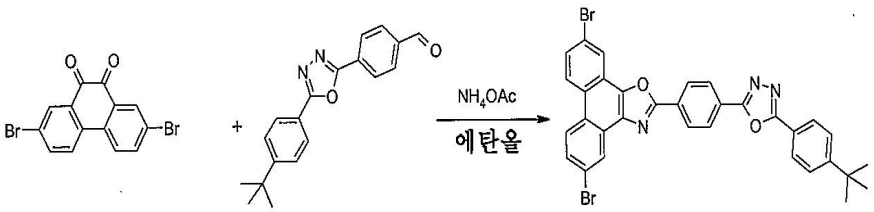
[0682] b) 2,7-디브로모-페난트렌-9,10-디온 2.50g(6.83mmol), 실시예 3a의 생성물 2.51g(8.20mmol) 및 암모늄 아세테이트 2.63g(34.2mmol)에 아세트산 150㎖를 가한다. 반응 혼합물을 1시간 동안 질소하에 환류시키고, 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과한다. 생성물을 아세트산, 물, 탄산수소나트륨 용액 및 메탄올로 세척한다(수율 3.89g(89%)).

[0683] 

[0684] c) 디메틸포름아미드(DMF) 20㎖ 중의 실시예 3b의 생성물 3.90g(5.98mmol), 탄산칼륨 1.65g(12.0mmol) 및 7-브로모메틸-펜타데칸 1.83g(5.98mmol)을 48시간 동안 120℃에서 질소하에 가열한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각하고, 디클로로메탄을 가하고, 용액을 실리카 겔 상에서 여과한다. 용매를 진공하에 제거하고, 사이클로헥산을 가한다. 부산물로 생성된 옥사졸 유도체를 여과한다. 용매를 증류시킨다(수율: 이미다졸 유형의 생성물 1.94g(69%) 및 화학식  의 옥사졸 유도체 0.43g).

[0685] 실시예 4

[0686] 실시예 1d의 생성물 대신에 실시예 3c의 생성물을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2를 반복한다.

[0687] 

[0688] 실시예 5

[0689] 2,7-디브로모-페난트렌-9,10-디온 500mg(1.37mmol), 실시예 3a의 생성물 500mg(1.64mmol) 및 암모늄 아세테이트 530mg(6.83mmol)에 에탄올 40㎖를 가한다. 반응 혼합물을 5시간 동안 질소하에 환류시킨다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과하고, 아세트산, 물, 탄산수소나트륨 용액 및 메탄올로 세척한다(수율: 700mg(78%)).

[0690] 실시예 6

[0691] 실시예 1d의 생성물 대신에 실시예 5의 생성물을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2를 반복한다.