



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월18일
 (11) 등록번호 10-1274442
 (24) 등록일자 2013년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/00 (2006.01) *C08G 61/10* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7019097
 (22) 출원일자(국제) 2006년02월22일
 심사청구일자 2011년02월18일
 (85) 번역문제출일자 2007년08월21일
 (65) 공개번호 10-2007-0108381
 (43) 공개일자 2007년11월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/006565
 (87) 국제공개번호 WO 2006/091799
 국제공개일자 2006년08월31일
 (30) 우선권주장
 60/655,678 2005년02월22일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 W01996029356 A1
 EP0745658 A
 전체 청구항 수 : 총 37 항

(73) 특허권자
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
 일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2쵸메 27-1
 (72) 발명자
마로코 매튜 엘
 미국 캘리포니아주 91016 폰타나 스테이지코치 드
 라이브 5512
리 버질 제이
 미국 캘리포니아주 91786 업랜드 메이우드 애비뉴
 1593
모타메디 파쉴드 제이
 미국 캘리포니아주 91711 클레어몬트 오후오 드라
 이브 2341
 (74) 대리인
제일특허법인

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **고 밴드갭 아릴렌 중합체**

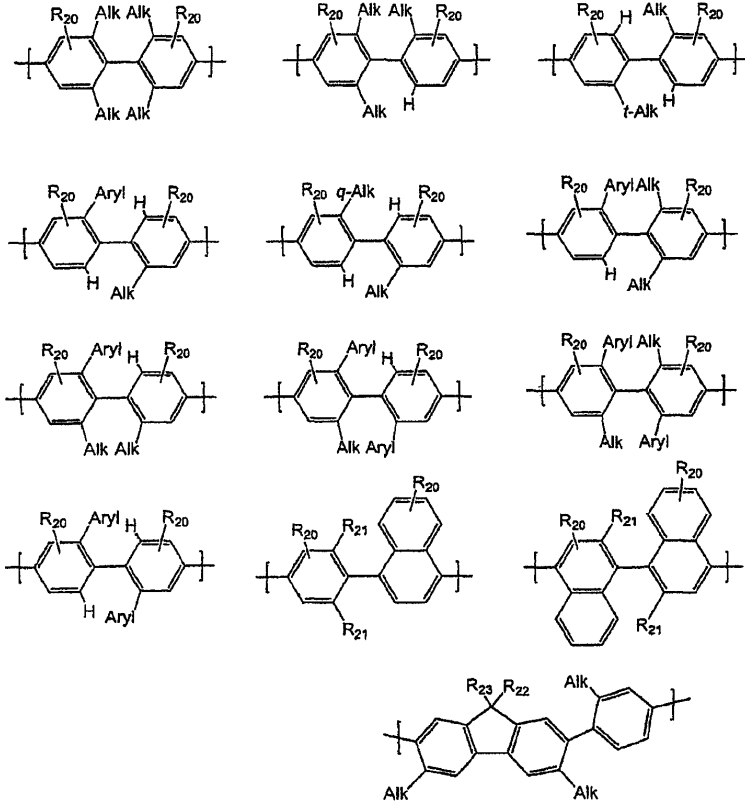
(57) 요약

전기발광 중합체로서 특히 적합한, 입체적으로 비틀린 아릴렌 반복 단위를 갖는 발광 중합체를 제공한다. 상기 입체적으로 비틀린 폴리아릴렌의 합성에 필요한 단량체 및 상기 중합체를 사용하는 전기발광 디바이스를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 반복 단위 중 하나 이상의 유형을 포함하는 입체적으로 비틀린(sterically twisted) 중합체로서, 이때 상기 중합체에 하나 이상의 발광 그룹이 공유 결합되거나 이온 결합되거나 수소 결합에 의해 결합되거나 또는 이들의 일부 조합에 의해 결합되는, 입체적으로 비틀린 중합체:



상기 식에서,

Alk는 임의로 플루오로 치환된 알킬 그룹이고,

t-Alk는 아릴 반복 단위에 3급 탄소 α를 갖는 임의로 플루오로 치환된 알킬 그룹이고,

q-Alk는 아릴 반복 단위에 4급 탄소 α를 갖는 임의로 플루오로 치환된 알킬 그룹이고,

Aryl은 임의로 플루오로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이고,

R₂₀은 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 알콕시, 및 아릴옥시로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 임의적인 그룹이고,

R₂₁ 중 하나 이상은 수소가 아니고,

R₂₁은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 알콕시 및 아릴옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택되고,

R₂₂ 및 R₂₃은 각각 독립적으로 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴 및 치환된 헤테로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

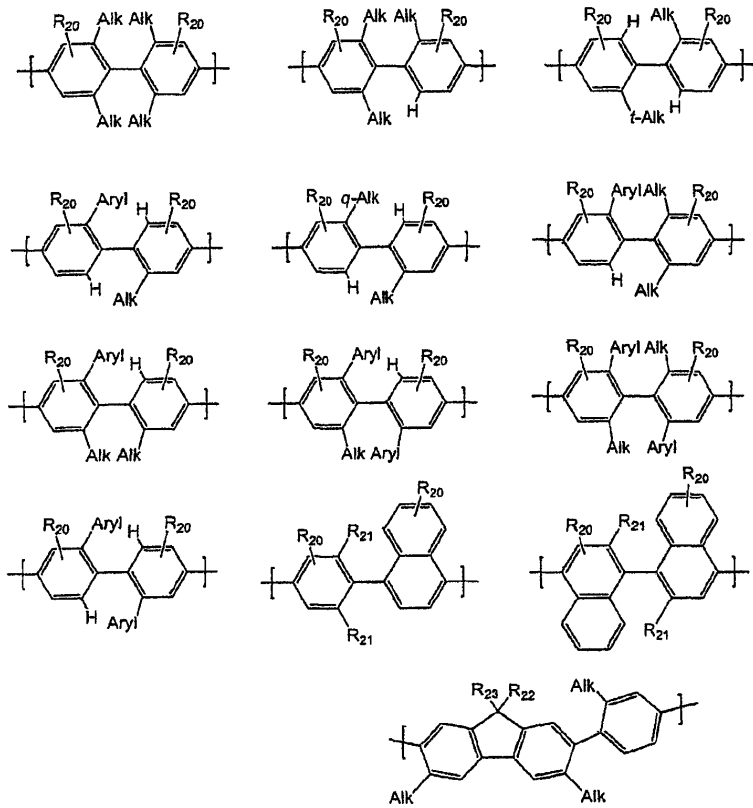
상기 유형의 반복 단위 중 2 개 이상의 유형을 포함하는 중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중합체가,

1 내지 99 중량%의, 하기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 반복 단위 중 하나의 유형:



[상기 식에서,

Alk는 임의로 플루오로 치환된 알킬 그룹이고,

t-Alk는 아릴 반복 단위에 3급 탄소 α를 갖는 임의로 플루오로 치환된 알킬 그룹이고,

q-Alk는 아릴 반복 단위에 4급 탄소 α를 갖는 임의로 플루오로 치환된 알킬 그룹이고,

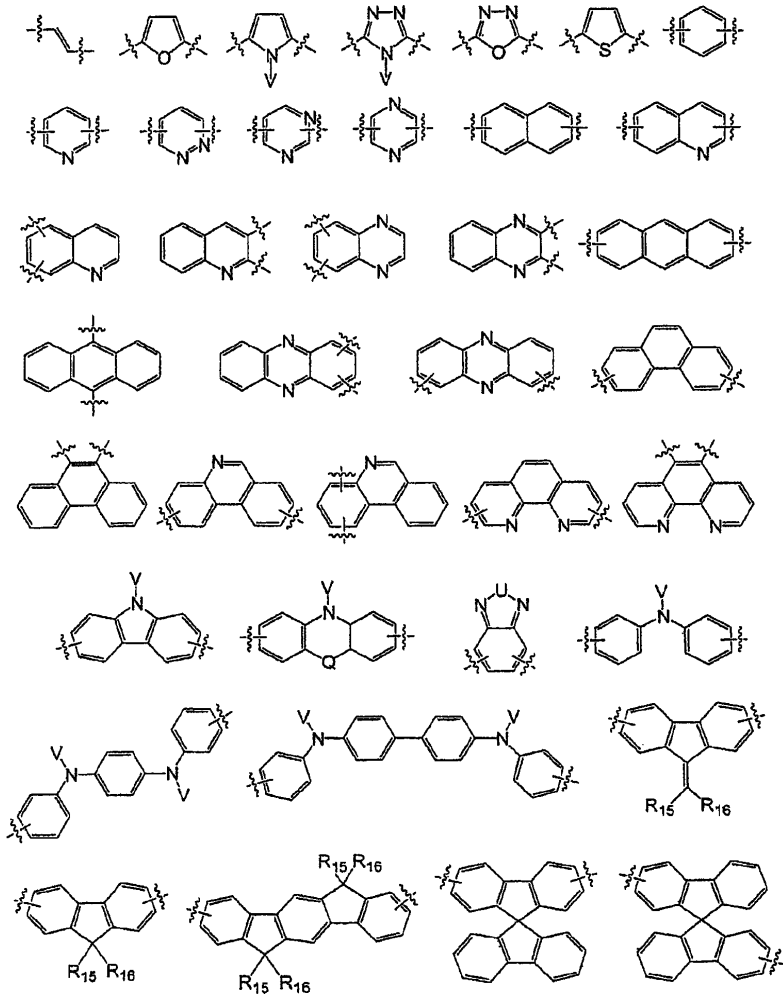
Aryl은 임의로 플루오로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 그룹이고,

R₂₀은 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 알콕시, 및 아릴옥시로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 임의적인 그룹이고,

R₂₁ 중 하나 이상은 수소가 아니고,

R₂₁은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 알콕시 및 아릴옥시로 이루어진 그룹 중에서 선택된다]; 및

1 내지 99 중량%의, 하기 화학식의 공액 단위의 그룹 중에서 독립적으로 선택된 반복 단위 중 하나 이상의 유형:



[상기 식에서,

공액 단위는 알킬, 치환된 알킬, 퍼플루오로 알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 알킬 카보닐옥시, 시아노 및 플루오로로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된 치환체를 가질 수 있고,

U는 -O- 또는 -S-이고,

V, R₁₅ 및 R₁₆은 각각 독립적으로 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 아릴 알킬, 치환된 아릴알킬, 헤테로아릴알킬 및 치환된 헤테로아릴알킬로 이루어진 그룹 중에서 선택된다]

을 포함하는 공중합체인, 중합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 하나의 유형의 반복 단위 중 2 개 이상을 포함하는 중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알킬 그룹 Alk, t-Alk 및 q-Alk 중 하나 이상 또는 아릴 그룹 Aryl이 하나 이상의 위치에서 플루오로로 단일 치환되거나 다중 치환되거나 과잉 치환된, 중합체.

청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

V, R₁₅ 및 R₁₆ 중 하나 이상이 하나 이상의 위치에서 플루오로로 단일 치환되거나 다중 치환되거나 과잉 치환된, 중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
방향족 그룹을 포함하는 단부캡핑(endcapping) 그룹을 추가로 포함하는 중합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체가 선형, 분지형, 고분지형, 별형, 빗형, 수지상(dendritic) 또는 이들의 일부 조합형인 구조를 갖는, 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체가 교번형(alternating), 랜덤형, 블록형 또는 이들의 일부 조합형인 구조를 갖는, 중합체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체가 가교결합성 작용기를 함유하는, 중합체.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체가 물질의 분자량을 증가시키는데 사용될 수 있는 화학적으로 반응성인 단부 그룹을 함유하는, 중합체.

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 금속이 상기 중합체에 킬레이트화되거나 공유 결합되거나 이온 결합되거나 수소 결합에 의해 결합되거나 또는 이들의 일부 조합에 의해 결합된, 중합체.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 금속이 전이 금속들로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된, 중합체.

청구항 14

하나 이상의 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 중합체와 하나 이상의 다른 중합체들과의 블렌드를 포함하는 중합체.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

1 중량% 이상의, 하나 이상의 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 중합체, 및 99 중량% 이하의 다른 중합체 또는 첨가제를 함유하는 중합체.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 15 항에 있어서,

상기 다른 중합체 또는 첨가제가 발광 분자, 발광 올리고머 또는 발광 중합체인, 중합체.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 16 항에 있어서,

상기 다른 중합체 또는 첨가제가 약 100 nm 미만의 평균 직경을 갖는 발광 입자 또는 나노입자인, 중합체.

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 아릴 아민인, 중합체.

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 정공 운반 단위인, 중합체.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 0.2 내지 2.2 V의 산화 전위를 갖는, 중합체.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 0.5 내지 1.5 V의 산화 전위를 갖는, 중합체.

청구항 22

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 0.08 V 미만의 피크 대 피크 분리를 보이는 순환 전류전압 곡선에 의해 측정 시 가역적(reversible)이거나 반-가역적(semi-reversible)인 산화를 갖고, 양의(애노드성(anodic)) 스캔시 통과하는 전하의 75% 이상이 역(reverse) 스캔시 되돌아가는, 중합체.

청구항 23

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 전자 운반 단위인, 중합체.

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 0.08 V 미만의 피크 대 피크 분리를 보이는 순환 전류전압 곡선에 의해 측정 시 가역적이거나 반-가역적인 환원을 갖고, 음의(캐소드성(cathodic)) 스캔시 통과하는 전하의 75% 이상이 역 스캔시 되돌아가는, 중합체.

청구항 25

청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 -1 내지 -3 V의 환원 전위를 갖는, 중합체.

청구항 26

청구항 26은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 -1.5 내지 -2.5 V의 환원 전위를 갖는, 중합체.

청구항 27

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 옥사다이아졸, 티아다이아졸, 벤조티아다이아졸, 벤조트리아아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린, 피라진, 피라졸, 트리아아졸, 벤조트리아아졸, 다이옥소 티오펜, 테트라플루오로페닐렌, 펜안트롤린, 아자펜안트롤린 및 다이아자펜안트롤린의 임의의 이성체들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는, 중합체.

청구항 28

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 중합체로부터 제조된 필름 또는 코팅.

청구항 29

제 1 항의 중합체를 포함하는 전자 디바이스.

청구항 30

하나 이상의 유기층을 포함하는 다층 전기발광 디바이스로서,

상기 유기층 중 하나 이상이 애노드 물질과 캐소드 물질 사이에 배열된 전기발광 유기층이고,

상기 애노드 및 캐소드 중 하나 이상이 인가 전압 하에서 가시광을 발광하는 투명하거나 반투명한 전극이고,

상기 유기층 중 하나 이상이 제 1 항의 중합체로 구성되는, 디바이스.

청구항 31

청구항 31은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

하나의 전극에 전도성 중합체를 함유하는 층이 인접하도록 적어도 전극과 발광 층 사이에 전도성 중합체를 함유하는 층이 배치된, 디바이스.

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

하나의 전극에 4 nm 이하의 두께를 갖는 절연 층이 인접하도록 적어도 전극과 발광 층 사이에 절연 층이 배치된, 디바이스.

청구항 33

청구항 33은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

발광 층에 전자 운반 층이 인접하도록 캐소드와 발광 층 사이에 전자 운반 층이 배치된, 디바이스.

청구항 34

청구항 34은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

발광 층에 정공 운반 층이 인접하도록 애노드와 발광 층 사이에 정공 운반 층이 배치된, 디바이스.

청구항 35

청구항 35은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

발광 층에 전자 운반 층이 인접하도록 캐소드와 발광 층 사이에 전자 운반 층이 배치되고, 발광 층에 정공 운반 층이 인접하도록 애노드와 발광 층 사이에 정공 운반 층이 배치된, 디바이스.

청구항 36

청구항 36은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

발광 층에 정공 차단 층이 인접하도록 캐소드와 발광 층 사이에 정공 차단 층이 배치된, 디바이스.

청구항 37

청구항 37은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

발광 층에 전자 차단 층이 인접하도록 애노드와 발광 층 사이에 전자 차단 층이 배치된, 디바이스.

청구항 38

청구항 38은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

발광 층에 정공 차단 층이 인접하도록 캐소드와 발광 층 사이에 정공 차단 층이 배치되고, 발광 층에 전자 차단 층이 인접하도록 애노드와 발광 층 사이에 전자 차단 층이 배치된, 디바이스.

청구항 39

청구항 39은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 29 항 또는 제 30 항에 있어서,

상기 디바이스가 평면 광원, 세그먼트 디스플레이, 도트-매트릭스 디스플레이 또는 액정 디스플레이인, 디바이스.

청구항 40

청구항 40은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 전계 효과 트랜지스터의 반도체층, 광전지 디바이스의 전기활성층, 광검출기 디바이스의 전기활성층, 전기 스위칭 디바이스, 광전자 디바이스 또는 유기 박막 트랜지스터 디바이스 내에 포함되는, 중합체.

청구항 41

청구항 41은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 30 항에 있어서,

상기 전기발광 유기층이 편광을 방출하는, 디바이스.

청구항 42

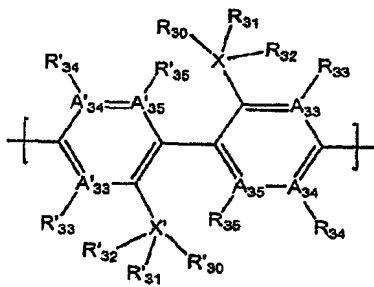
청구항 42은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

후면 광(back light)으로서 제 30 항의 디바이스를 사용하고 액정 층으로 들어가는 빛을 편광시키는 추가적인 편광기를 사용하지 않는 액정 디스플레이.

청구항 43

쇄당 평균 하나 이상의 하기 화학식 7의 다이어드(dyad)를 포함하는 입체적으로 비틀린 중합체로서, 이때 상기 중합체에 하나 이상의 발광 그룹이 공유 결합되거나 이온 결합되거나 수소 결합에 의해 결합되거나 또는 이들의 일부 조합에 의해 결합되는, 입체적으로 비틀린 중합체:

[화학식 7]



상기 식에서,

R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R'₃₀, R'₃₁, R'₃₂, R'₃₃, R'₃₄ 및 R'₃₅는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 알킬케톤, 아릴 케톤, 알콕시 및 아릴옥시로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되고,

X 및 X'는 C, N, O, Si, P 및 S로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되고,

X가 C이고 R₃₅ 및 R'₃₅가 H인 경우, R₃₀ 및 R₃₁은 H가 아니고,

X가 N 또는 P인 경우, R₃₀은 없고 R₃₁은 X에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,

X'가 N 또는 P인 경우, R'₃₀은 없고 R'₃₁은 X'에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,

X가 O 또는 S인 경우, R₃₀ 및 R₃₁은 없고 R₃₂는 X에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,

X'가 O 또는 S인 경우, R'₃₀ 및 R'₃₁은 없고 R'₃₂는 X'에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,

A₃₃, A₃₄, A₃₅, A'₃₃, A'₃₄ 및 A'₃₅는 C 및 N 중에서 독립적으로 선택되고, 이때 A가 N인 경우 상응하는 R은 없고,

R₃₀ 내지 R₃₃ 중 어느 것이든 독립적으로 서로 가교될 수 있고,

R₃₄는 R₃₅와 가교될 수 있고,

R'₃₀ 내지 R'₃₃ 중 어느 것이든 독립적으로 서로 가교될 수 있고,

R'₃₄는 R'₃₅와 가교될 수 있고,

R_{33} , R_{34} , R'_{33} 및 R'_{34} 중 어느 것이든 상기 다이애드에 인접한 반복 단위와 가교될 수 있다.

청구항 44

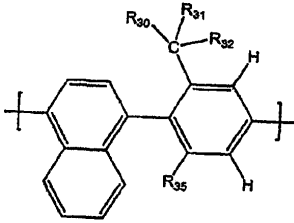
제 43 항에 있어서,

R'_{34} 및 R'_{35} 가 가교되어 축합된 방향족 고리를 형성하는, 중합체.

청구항 45

제 44 항에 있어서,

상기 다이애드가 하기 구조를 갖는, 중합체.



청구항 46

제 44 항에 있어서,

X가 C이고 R_{30} 내지 R_{35} 가 가교 고리 구조의 일부가 아닌, 중합체.

청구항 47

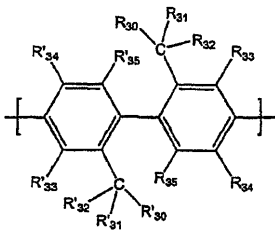
제 43 항에 있어서,

X 및 X'가 C이고; R_{32} 가 H이고, R'_{32} 가 H이고; R_{30} , R_{31} , R'_{30} 및 R'_{31} 이 알킬인, 중합체.

청구항 48

제 43 항에 있어서,

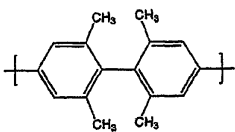
상기 다이애드가 하기 구조를 갖는, 중합체.



청구항 49

제 43 항에 있어서,

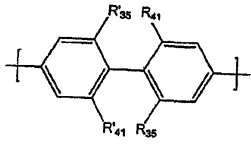
상기 다이애드가 하기 구조를 갖는, 중합체.



청구항 50

제 43 항에 있어서,

상기 다이애드가 하기 구조를 갖는, 중합체:



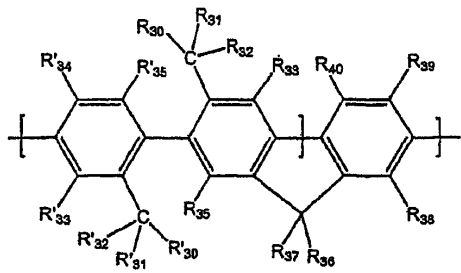
상기 식에서,

R₃₅, R₄₁, R'₃₅ 및 R'₄₁은 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬 및 플루오로아릴로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된다.

청구항 51

제 43 항에 있어서,

상기 다이애드 및 인접한 반복 단위가 하기 구조를 갖는, 중합체:



상기 식에서,

R₃₆ 내지 R₄₀은 알킬 및 아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고;

R₃₆ 및 R₃₇은 독립적으로, R₃₅ 및 R₃₈과 서로 가교될 수 있다.

청구항 52

제 43 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 아릴 아민인, 중합체.

청구항 53

제 43 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 정공 운반 단위인, 중합체.

청구항 54

청구항 54은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 53 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 0.2 내지 2.2 V의 산화 전위를 갖는, 중합체.

청구항 55

청구항 55은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 53 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 0.5 내지 1.5 V의 산화 전위를 갖는, 중합체.

청구항 56

청구항 56은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 53 항에 있어서,

상기 중합체가 0.08 V 미만의 피크 대 피크 분리를 보이는 순환 전류전압 곡선에 의해 측정 시 가역적이거나 반-가역적인 산화를 갖고, 양의(애노드성) 스캔시 통과하는 전하의 75% 이상이 역 스캔시 되돌아가는, 중합체.

청구항 57

제 43 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 전자 운반 단위인, 중합체.

청구항 58

청구항 58은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 57 항에 있어서,

상기 중합체가 0.08 V 미만의 피크 대 피크 분리를 보이는 순환 전류전압 곡선에 의해 측정 시 가역적이거나 반-가역적인 환원을 갖고, 음의(캐소드성) 스캔시 통과하는 전하의 75% 이상이 역 스캔시 되돌아가는, 중합체.

청구항 59

청구항 59은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 57 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 -1 내지 -3 V의 환원 전위를 갖는, 중합체.

청구항 60

청구항 60은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 57 항에 있어서,

상기 중합체가 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 1.5 내지 2.5 V의 환원 전위를 갖는, 중합체.

청구항 61

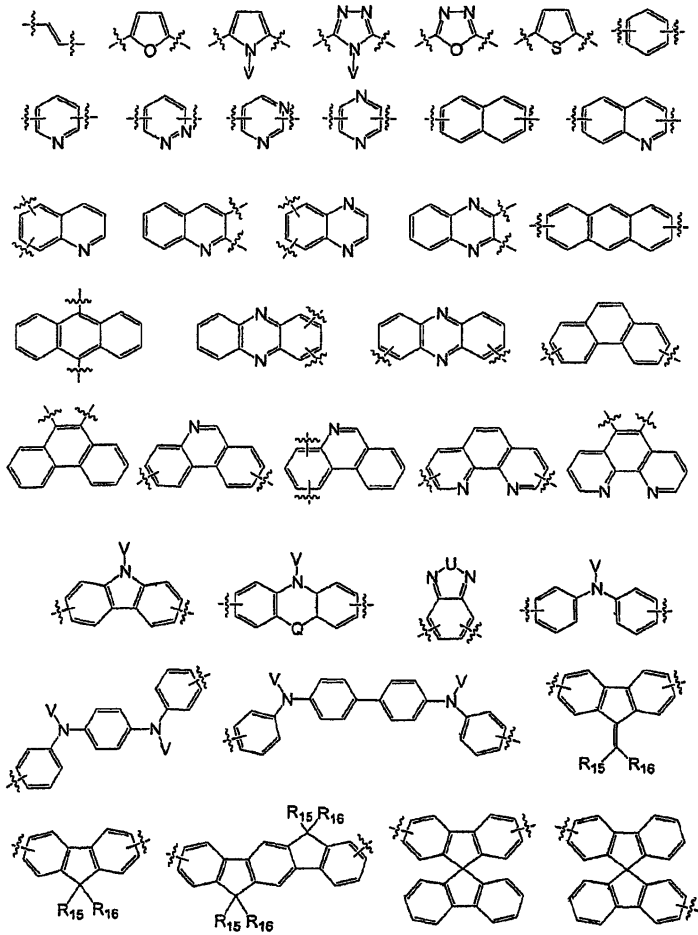
제 43 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체이고 상기 반복 단위들 중 하나 이상이 옥사다이아졸, 티아다이아졸, 벤조티아다이아졸, 벤조트리아아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신놀린, 피라진, 피라졸, 트리아아졸, 벤조트리아아졸, 다이옥소티오펜, 테트라플루오로페닐렌, 펜안트롤린, 아자펜안트롤린 및 다이아자펜안트롤린의 임의의 이성체들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는, 중합체.

청구항 62

제 43 항에 있어서,

1 내지 99 중량%의, 하기 화학식의 공액 단위의 그룹 중에서 독립적으로 선택된 반복 단위 중 하나 이상의 유형을 포함하는, 중합체:



상기 식에서,

공액 단위는 알킬, 치환된 알킬, 퍼플루오로 알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴, 치환된 아릴, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 알킬 카보닐옥시, 시아노 및 플루오로로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택된 치환체를 가질 수 있고,

U는 -O- 또는 -S-이고,

V, R₁₅ 및 R₁₆은 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 아릴알킬, 치환된 아릴알킬, 헤테로아릴알킬 및 치환된 헤테로아릴알킬로 이루어진 그룹 중에서 각각 독립적으로 선택된다.

청구항 63

제 43 항의 중합체를 포함하는 전자 디바이스.

청구항 64

제 43 항의 중합체를 포함하는 전기발광 디바이스.

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

명세서

배경기술

[0001] 우선권 정보

[0002] 본 출원은 2005년 2월 22일자로 출원된 미국 가 출원 제 60/655,678 호로부터 우선권을 주장하며, 상기 출원은 내용 전체가 본 발명에 참고로 인용된다.

[0003] 발명의 배경

[0004] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전자 디스플레이, 건물 조명, 도로표지, 및 유효한 경량의 얇은 폼 팩터(form-factor) 광원이 필요한 다른 용도들에 유용하다. OLED는 2 개의 전극 사이에 형광 또는 인광 유기 필름을 샌드위치시켜 형성되며, 상기 전극 중 하나 이상은 투명하다. 애노드로부터의 정공 및 캐소드로부터의 전자는 유기 필름에서 재결합하여 빛을 생성시킨다. 상기 유기 필름이 중합체 필름인 경우, 상기 디바이스는 중합체-OLED 또는 p-OLED이다. 상기 샌드위치 구조에 다양한 다른 층들, 예를 들어 비 제한적으로 정공 주입 층, 정공 운반 층, 완충 층, 전자 주입 층, 전자 운반 층, 정공 차단 층, 전자 차단 층, 여기자 차단 층, 광 추출 효율을 증가

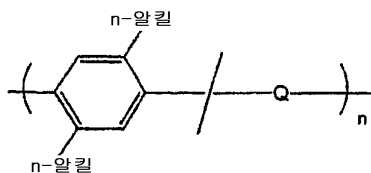
시키기 위한 광학 층 등을 포함시킴으로써 OLED 및 p-OLED의 효율을 개선시키는 방법이 당해 분야에 공지되어 있다. 또한, 상기 유기 필름 또는 발광 층의 성질을 1) 정공 운반을 허용하고, 2) 전자 운반을 허용하며, 3) 여기된 상태의 비 방사성 붕괴를 방지하고, 4) 디바이스 작동 중 비가역적인 화학 반응이 일어나지 않도록 주의 하여 디자인해야 함이 당해 분야에 공지되어 있다. 상기 필요조건 1) 내지 3)은 디바이스 효율에 관한 것이고 상기 필요조건 4)는 디바이스 수명에 관한 것이다. 상기 발광 층은 종종 여러 물질 또는 소자들, 예를 들어 하나 이상의 전하 캐리어, 형광 또는 인광 물질, 및 다소 불활성인 기질로 구성될 것이다.

[0005] 이론은 OLED 및 p-OLED가 높은 효율을 가질 수 있음을 암시하지만, 상업적인 디바이스들은 여전히 통상적인 형광 전구보다 더 낮은 효율을 갖는다. 실제로, 디바이스의 효율은 색상에 의존하며 육안의 감도와 관련이 있고, 따라서 녹색 디바이스가 본질적으로 적색 또는 청색 발광 디바이스보다 더 효율적이거나, 모든 색상의 효율 개선이 필요하다. 낮은 효율의 한 가지 원인은 여기된 발광 화합물(상기가 형광이든 인광이든, 작은 분자든 중합체 든지 간에)로부터 보다 낮은 에너지 여기된 상태를 갖는 물질로의 에너지 전달이다. 보다 낮은 에너지 여기된 상태의 물질은 예를 들어 불순물, 결함 또는 엑시머일 수 있다. 종종 기질은 에너지가 보다 낮거나 또는 발광 물질의 여기된 상태보다 단지 약간 더 위에 있는 제 1 삼중항(triplet) 여기된 상태 및 상기 발광 물질의 여기된 상태보다 더 높은 제 1 단일항(singlet) 여기된 상태를 갖는 일이 일어난다. 목적하는 여기된 상태에서부터 다른 보다 낮은 에너지 여기된 상태로의 에너지 전달을 제거하고 목적하는 여기된 상태에서부터 기질 물질의 삼중항 상태로의 에너지 전달을 제거하는 것이 바람직할 것이다.

[0006] 시간의 함수로서 감소하는 OLED 및 p-OLED의 밝기는 상업적인 용도에 큰 장애이다. 많은 인자들이 수명에 영향을 미친다. 중요한 인자는 발광 층의 산화환원 안정성(즉, 발광 층 중의 물질들의 환원 및 산화된 상태의 안정성)인 것으로 보인다. 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 정공들이 발광 층을 통해 전파됨에 따라 이들은 양이온 또는 라디칼 양이온의 형태를 취하는 것으로 여겨진다. 라디칼은 홀수의 전자를 갖는 분자이며 하전되거나(음이온 또는 양이온) 또는 중성(유리 라디칼)일 수 있다. 라디칼은 일반적으로 짝수의 전자를 갖는 분자보다 더 반응성이다. 전자들은 발광 층을 통해 전파되므로, 이들은 음이온 또는 라디칼 음이온의 형태를 취한다. 라디칼 양이온은 양이온과 유리 라디칼로 해리될 수 있는 반면, 라디칼 음이온은 음이온과 유리 라디칼로 해리될 수 있으며, 양이온, 라디칼 양이온, 음이온, 라디칼 음이온, 및 유리 라디칼은 모두 반응성 종들이고 서로 또는 근처의 중성 분자들과 불필요한 화학 반응들을 겪을 수 있다. 상기와 같은 화학 반응들은 발광 층의 전자 성질을 변경시키고 밝기, 효율을 감소시키고, (궁극적으로는) 디바이스를 파손시킬 수 있다. 이러한 이유로 인해, OLED 및 p-OLED에서 상기 활성 종들의 화학 반응들을 감소 또는 제거하는 것이 바람직할 것이다.

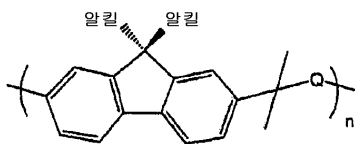
[0007] 대부분의 유망한 p-OLED 물질들조차 짧은 수명에 의해 제한된다. 예를 들어, 메틸렌-가교된 폴리페닐렌(또한 폴리플루오렌이라 지칭됨)과 다른 아릴렌 단위, Q(예를 들어 4,4'-트라이페닐아민, 3,6-벤조티아졸, 2,5(1,4-다이알콕시페닐렌), 또는 제 2의 가교된 바이페닐 단위)와의 공중합체들이 흔히 p-OLED 용도에 사용된다. 상기와 같은 폴리플루오렌 공중합체를 기본으로 하는 녹색 발광 p-OLED는 10,000 시간 이상의 수명을 갖는 것으로 보고되었지만, 이러한 시스템을 기본으로 하는 적색 및 청색 발광 p-OLED는 더 짧은 수명을 갖는다. 수명은 일반적으로 100 cd/m²에서 출발하여, 지정된 전류 밀도에서 절반 밝기까지의 시간으로서 측정된다. 실제로, 최고의 폴리플루오렌 청색 인광체의 수명은 상업적인 p-OLED 용도에 적합하지 않다. 이러한 이유로 인해, 발광 물질, 특히 청색 색상 범위에서 발광하는 물질을 개선시키는 것이 바람직할 수 있다.

화학식 1



[0008]

화학식 2



[0009]

- [0010] 상기 화학식 1 및 2는 각각 폴리페닐렌 및 메틸렌 가교된 폴리페닐렌에 대한 것이며, 여기에서 Q는 아릴렌이다.
- [0011] 폴리아릴렌 유형의 녹색 및 적색 발광 중합체(폴리아릴렌의 하위 부류로서 폴리플루오렌을 포함한다)에서, 발광 중심은 전형적으로는 녹색 또는 적색을 발광하는 적절한 에너지의 제 1 단일항 여기된 상태를 갖도록 선택된 특정한 반복 단위이다. 폴리아릴렌 유형의 청색 발광 중합체(폴리플루오렌 포함)에서, 발광 중심은 전형적으로는 하나 이상의 인접한 페닐렌(또는 가교된 바이페닐렌) 반복 단위이다. 이 경우에, 페닐렌(또는 가교된 바이페닐렌) 주쇄는 존재하는 모든 반복 단위 또는 다른 물질들 중에서 최저의 단일항 여기된 상태를 갖는다. 즉, 대다수 반복 단위는 이미터이다. 이는 여기된 상태들이 그들 시간의 대부분을 상기 대다수 반복 단위 상태로 보냄을 의미한다. 여기된 상태가 기저 상태보다 더 반응성이므로, 상기 대다수 반복 단위는 바람직하지 못한 반응들을 겪는 경향이 있다.
- [0012] 발명의 요약
- [0013] 본 발명에서 제공된 하나의 태양은 입체적으로 비틀린 구조가 결여된 유사한 중합체에 비해 제 1 단일항- 및 삼중항-여기된 상태를 증가시키는 비틀린 바이아릴렌 단위를 갖는 중합체 물질이다.
- [0014] 본 발명에서 제공된 또 다른 태양은 p-OLED 용도에 사용하기 위한 형광 및 인광 이미터에 호스트 기질로서 적합한 입체적으로 비틀린 바이아릴렌 단위를 갖는 중합체 물질이다.
- [0015] 본 발명에서 제공된 또 다른 태양은 p-OLED 용도에 사용하기 위한 형광 및 인광 이미터에 호스트 기질로서 적합한 입체적으로 비틀린 바이아릴렌 단위로 구성된 올리고머성 물질이다.
- [0016] 본 발명에서 제공된 또 다른 태양은 입체적으로 비틀린 바이아릴렌 반복 단위 및 형광 또는 인광 반복 단위로 구성된 공중합체 물질이다.
- [0017] 본 발명에서 제공된 또 다른 태양은 1) 입체적으로 비틀린 바이아릴렌 반복 단위, 2) 형광 또는 인광 반복 단위, 및 3) 정공 및/또는 전자 운반 반복 단위로 구성된 공중합체이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 개선된 밝기 및/또는 수명을 갖는 OLED 및 p-OLED 디바이스를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

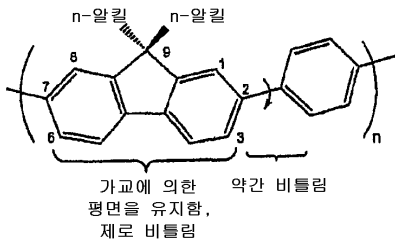
- [0019] 본 발명의 하나의 목적은 긴 수명을 갖는 청색 발광 중합체를 제공하는 것이다. 100 cd/m²에서 출발하여 절반 밝기까지의 수명은 1,000 시간 초과, 바람직하게는 2,000 시간 초과, 보다 바람직하게는 5,000 시간 초과, 훨씬 더 바람직하게는 10,000 시간 초과, 더욱 더 바람직하게는 20,000 시간 초과이어야 한다. p-OLED 디바이스는 종종 가속화된 노화 시험으로서 보다 큰 초기 밝기에서 시험된다. 1,000 cd/m²에서 출발하여 절반 밝기까지의 수명은 100 시간 초과, 바람직하게는 200 시간 초과, 보다 바람직하게는 500 시간 초과, 훨씬 더 바람직하게는 1,000 시간 초과, 더욱 더 바람직하게는 2,000 시간 초과이어야 한다.
- [0020] 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 현 기술수준의 청색 발광 폴리페닐렌 및 가교된 폴리페닐렌의 짧은 수명은 발광 중심으로서 작용하는 중합체에 기인하는 듯하다. 상기 중합체 자체가 최저로 놓인 단일항 수준을 갖는 경우, 이 중합체는 중합체가 그의 에너지를 보다 낮은 수준을 갖는 이미터로 전달하는 경우보다 더 긴 기간 동안 여기자(여기된 상태)를 운반해야 한다. 상기 여기자가 상기 중합체 상에 보다 오랜 기간 동안 존재하는 경우는 여러 가지 해로운 효과를 갖는다. 먼저, 상기 여기된 상태는 매우 화학적으로 반응성인 종이므로, 상기 중합체 주쇄의 반복 단위 대부분이 비가역적으로 반응할 기회가 제공된다. 두 번째로, 상기 여기된 상태가 상기 주요 중합체 반복 단위 상태로 보내는 시간이 증가하며, 이는 부 반응 기회를 추가로 증가시킨다. 세 번째로, 때때로(전형적으로는 10 몰% 내지 1 몰% 이하) 발광 반복 단위 상에서 단리된 것보다 전체 중합체 주쇄 전체를 통해 퍼져있는 여기된 상태를 보호하기가 더욱 어렵다. 마지막으로, 소수의 중합체 반복 단위가 발광되는 경우보다 다수의 중합체 반복 단위가 발광되는 경우 발광 색상을 변화시키는 것(즉 상이한 색상을 발광하도록 개질시킨 중합체를 제조하는 것)이 더욱 어렵다.
- [0021] 상기 주쇄 구조의 부피가 p-OLED 용도에서 발광 단위로서 작용하지 않는 유용한 중합체를 디자인하는 것은 제한된 성공으로 충족되었다. 보다 낮은 에너지의 녹색 및 적색 인광체는 메틸렌-가교된 폴리페닐렌 공중합체로부터 성취되었는데, 그 이유는 상기 개별적인 중합체 단위의 최저로 놓인 보다 낮은 에너지의 단일항 에너지 수준이 상기 발광 반복 단위의 경우보다 더 높기 때문이다. 이는 상기 녹색 또는 적색 시스템 내의 중합체 단위 상에 형성된 여기자가 그의 에너지를 상기 보다 낮은 에너지의 발광 반복 단위로 급속히 전달하여 보다 긴 수명을

생성시키기 때문에 짧은 수명을 가짐을 암시한다. 이는 상기 개별적인 중합체 단위의 최저 단일항 에너지 수준이 상기 발광 반복 단위의 수준에 필적할만하기 때문에 보다 높은 에너지의 청색 인광체의 경우가 아니다. 이는 여기자가 청색 인광체의 주쇄 단위 상에서 더 오래 존재하여 유해한 부 반응을 이끌어냄을 의미하며, 이는 상기 시스템의 보다 짧은 수명의 원인이 된다.

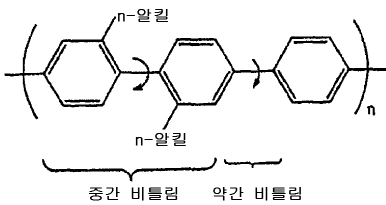
[0022] 전자 공액(conjugation)은 중합체 반복 단위의 에너지 수준에 대한 중요 요소이며, 이때 보다 많이 공액된 시스템은 보다 낮은 에너지를 갖는다. 이와 관련하여, 공액에 대한 2 가지 기여 인자가 존재한다: 1) 반복 단위 자체의 공액, 및 2) 상기 반복 단위와 인접한 방향족 단위와의 공액. 이러한 기여 인자들을 모두 폴리플루오렌 공중합체(하기 화학식 3 및 4 비교)에서 찾을 수 있다. 이러한 시스템에서, 상기 플루오렌 단위의 메틸렌 가교는 2 개의 인접한 페닐렌 단위들을 평면 형태로(제로 비틀림) 유지시켜 이들 2 개의 단위 사이에 최대한 공액과 최저로 가능한 에너지를 생성시킨다. 또한, 상기 시스템에서 플루오렌 단위는 일반적으로 중합체 주쇄에 대해 오쏘 위치에서 단지 작은 수소 치환체만을 가지며, 이는 또한 증가된 공액과 보다 낮은 에너지를 생성시킨다.

[0023] 폴리플루오렌(화학식 3)과 폴리페닐렌(화학식 4)의 공중합체
(중합체 비틀림 강조)

화학식 3



화학식 4



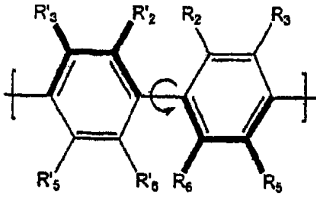
[0024] 삭제

[0025] 삭제

[0026] 전형적인 폴리페닐렌 시스템에서, 4 개의 오쏘 위치들 중 하나 또는 2 개는 직쇄 알킬 또는 알콕시 그룹에 의해 치환되어 약간의 비틀림을 일으킨다. 본 발명의 실시에서 n-알킬보다 큰 그룹들이 사용되거나, 또는 상기 오쏘 위치들 중 3 또는 4 개가 치환되고, 90° 에 근접한 보다 큰 비틀림이 발생하며, 밴드갭의 현저한 증가가 생성된다.

[0027] 본 발명의 중요 태양은 보다 큰 에너지 반복 단위를 제공하는 입체적으로 비틀린 폴리아릴렌 중합체 시스템이다. 이는 인접한 아릴 그룹들을 강제로 평면 밖으로 밀어내어 폴리아릴렌 반복부의 공액을 모두 감소 시킴으로써 성취된다. 화학식 5에서 도시된 고리 사이의 비틀림 각은 치환체 R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆의 크기에 따라 변한다.

화학식 5



[0028]

[0029] 화학식 5는 2 개의 아릴 반복 단위를 나타낸다.

[0030] 상기 고리들은 하기의 경우 본 발명의 실시예 유용하기에 충분히 큰 비틀림(본 발명에서 "입체적으로 비틀린 바이아릴렌"(STB) 그룹, 단위 또는 반복 단위라 칭한다)을 가질 것이다:

[0031] 1) R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆ 중 2 개 이상은 -H가 아니고

[0032] R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆ 중 하나 이상은 -CR₇R₈R₉, -OR₁₀-NR₁₀R₁₁, -SR₁₀, -SiR₁₁R₁₂R₁₃으로 이루어지고 각각 R₃, R'₃, R₅ 및 R'₅ 중 어느 하나와 가교되는 그룹 중에서 선택되며, 이때 R₇은 -H, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로, 클로로, 알콕시, 아릴옥시, 시아노, 플루오로알킬, 플루오로아릴로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, R₈ 및 R₉는 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로, 클로로, 알콕시, 아릴옥시, 시아노, 플루오로알킬, 플루오로아릴로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되며, R₁₀은 -CR₇R₈R₉로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, R₁₂ 및 R₁₃은 -H, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 및 플루오로아릴로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되거나, 또는

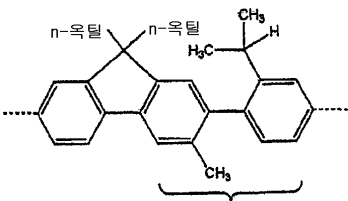
[0033] 2) R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆ 중 3 개 이상은 -H가 아니고

[0034] 임의로, R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆ 중 어느 것이든 각각 R₃, R'₃, R₅ 및 R'₅와 하나의 가교 또는 다수의 가교를 형성할 수 있으며, 임의의 R₃, R'₃, R₅ 및 R'₅는 화학식 1에 나타난 것들에 인접한 반복 단위 상의 R 그룹과 하나의 가교 또는 다수의 가교를 형성할 수 있고, 화학식 1의 고리들 중 임의의 탄소 원자 및 그의 회합된 R 그룹은 질소에 의해 치환되어 헤테로사이클을 형성할 수 있으며, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 중 어느 것이든 임의의 다른 R 그룹과 하나의 가교 또는 다수의 가교를 형성할 수 있고, 여기 및 전체를 통해 플루오로알킬 및 플루오로아릴은 일, 이, 다중 또는 과잉 플루오르화될 수 있다.

[0035] R₃, R'₃, R₅ 및 R'₅는 임의의 그룹, 예를 들어 비 제한적으로 H, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로, 클로로, 알콕시, 아릴옥시, 시아노, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 에스터, 아마이드, 이미드, 티오알킬, 티오아릴, 알킬케톤 및 아릴케톤일 수 있다. R₂와 R₃, R'₂와 R'₃, R₅와 R₆, 및 R'₅와 R'₆ 사이의 가교 그룹의 예는 -CR₇=CR₇-CR₇=CR₇-, -CR₇=CR₇-CR₇=N-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -OCH₂CH₂O-, =N-S-N=(즉 아릴렌 그룹은 벤조티아다리아졸이다), 및 -S-CH=CH-이다.

[0036] 인접한 반복 단위에 가교되는 R₃의 비 제한적인 예는 하기와 같다:

화학식 6



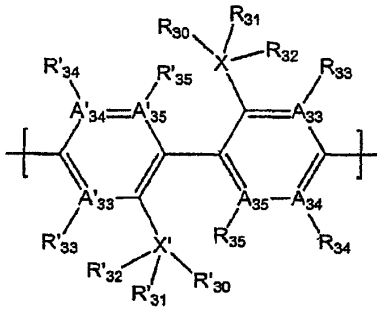
[0037]

[0038] 상기 식에서,

[0039] R₆은 메틸이고, R'₂는 아이소프로필이다.

[0040] 본 발명의 하나의 실시태양에서 쇠당 평균 하나 이상의 하기 화학식 7의 다이애드(dyad)를 포함하는 중합체를 제공한다:

화학식 7

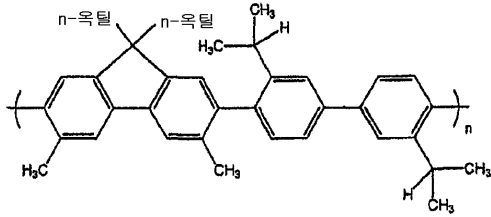


- [0041]
- [0042] 상기 식에서,
- [0043] R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R'₃₀, R'₃₁, R'₃₂, R'₃₃, R'₃₄ 및 R'₃₅는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 플루오로알킬, 플루오로아릴, 알킬케톤, 아릴 케톤, 알콕시 및 아릴옥시로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되고,
- [0044] X 및 X'는 C, N, O, Si, P 및 S로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되고,
- [0045] X가 C이고 R₃₅ 및 R'₃₅가 H인 경우, R₃₀ 및 R₃₁은 H가 아니고,
- [0046] X가 N 또는 P인 경우, R₃₀은 없고 R₃₁은 X에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,
- [0047] X'가 N 또는 P인 경우, R'₃₀은 없고 R'₃₁은 X'에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,
- [0048] X가 O 또는 S인 경우, R₃₀ 및 R₃₁은 없고 R₃₂는 X에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,
- [0049] X'가 O 또는 S인 경우, R'₃₀ 및 R'₃₁은 없고 R'₃₂는 X'에 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가지며,
- [0050] A₃₃, A₃₄, A₃₅, A'₃₃, A'₃₄ 및 A'₃₅는 독립적으로 C 및 N 중에서 선택되고, A가 N인 경우 상응하는 R은 없고,
- [0051] R₃₀ 내지 R₃₃ 중 어느 것이든 독립적으로 서로 가교될 수 있고,
- [0052] R₃₄는 R₃₅와 가교될 수 있고,
- [0053] R'₃₀ 내지 R'₃₃ 중 어느 것이든 독립적으로 서로 가교될 수 있고,
- [0054] R'₃₄는 R'₃₅와 가교될 수 있고,
- [0055] R₃₃, R₃₄, R'₃₃ 및 R'₃₄ 중 어느 것이든 상기 다이애드에 인접한 반복 단위와 가교될 수 있다.
- [0056] 상기 실시태양에서, R 그룹들은 포화되거나 불포화된 축합된 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, 나프틸 또는 펜안트릴 반복 단위를 형성할 수 있다. 충분한 비틀림을 유지하기 위해서 중심 다이애드 결합에 대해 오쏘인 R 그룹의 수는 3 또는 4이거나, 또는 단지 2 개인 경우 상기 R 그룹들 중 하나 이상은 단순한 직쇄 알킬보다 더 커야 하며, X=C의 경우 X로서 3급 또는 4급 탄소를 가져야 하고, O, N, S 또는 P의 경우 X에(즉 각각 O, N, S 또는 P에) 결합된 2급 또는 3급 탄소를 가져야 한다.
- [0057] 양호한 전하 운반 성질을 유지하기 위해서, 상기 반복 단위의 상당 부분이 아릴렌 또는 다른 공액 단위(예를 들어 에틸렌, 아세틸렌, 아릴아민, 티오펜)인 것이 바람직하며, 바람직하게는 상기 단위의 25% 초과, 보다 바람직하게는 45% 초과, 및 가장 바람직하게는 65% 초과가 아릴렌 또는 다른 공액 단위일 것이다.
- [0058] 높은 밴드갭을 유지하기 위해서, 상기 다이애드의 상당 부분, 바람직하게는 상기 다이애드의 10% 초과, 보다 바람직하게는 20% 초과, 훨씬 더 바람직하게는 30% 초과, 훨씬 더 바람직하게는 40% 초과가 화학식 7로 나타내는 입체적으로 비틀린 다이애드이어야 한다. 보다 많은 양의 입체적으로 비틀린 다이애드, 예를 들어 비 제한적으로

로 상기 다이애드의 50%, 상기 다이애드의 75%, 및 심지어 상기 다이애드의 100%를 본 발명의 중합체에 통합시킬 수 있다. 단독중합체가 비틀린 다이애드의 50% 또는 그 이상을 가질 수 있음에 주목한다. 단독중합체가, 모든 다이애드가 머리-머리 또는 머리-꼬리인 것은 아니고 비틀린 다이애드의 수가 통계학적 분포를 가질 수 있도록 랜덤한 위치 화학을 가질 수 있음에 주목한다.

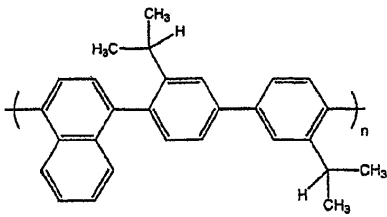
[0059] 입체적으로 비틀린 바이아릴렌 중합체의 특정한 비 제한적인 예를 하기에 나타낸다:

화학식 8



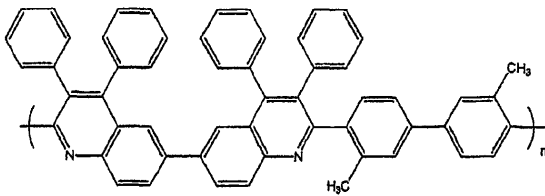
[0060]

화학식 9



[0061]

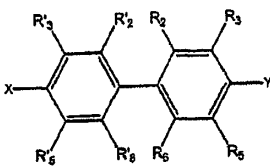
화학식 10



[0062]

[0063] 바로 위의 예에서와 같이, 아릴렌 그룹은 바이사이클릭 또는 폴리사이클릭 축합된 고리 그룹일 수 있으며 헤테로원자를 함유할 수 있다. 상기 중합체들을 임의의 다양한 아릴-아릴 커플링 방법에 의해, 바람직하게는 스즈키 커플링에 의해 제조할 수 있다. 일반적인 단량체 구조는 하기와 같다:

화학식 11



[0064]

[0065] 상기 식에서,

[0066] X 및 Y는 독립적으로 Cl, Br, I, B(OH)₂, B(OR₁₂)₂ 및 OS(O)₂R₁₃ 중에서 선택되고, 이때 R₁₂는 알킬, 아릴이고, 2개의 R₁₂는 가교되어 고리를 형성할 수 있고, R₁₃은 알킬, 아릴, 플루오로알킬 및 플루오로아릴, 바람직하게는 플루오로알킬이다.

[0067] X 및 Y는 또한 MgX, ZnX, Li, Sn(R₁₄)₃ 등 중에서 선택될 수 있고, 이때 X는 예를 들어 야마모토 커플링 공중합, 네기쉬 커플링 중합, 또는 스틸 커플링 중합에 사용하는 경우 할로젠이며, R₁₄는 H, 할라이드 및 알킬 중에서 독립적으로 선택된다.

[0068] 입체적으로 비틀린 아릴렌 반복 단위를 포함하는 중합체의 단일항 및 삼중항 상태는 통상적인 폴리아릴렌, 폴리

페닐렌 및 폴리플루오렌의 상태들보다 더 높다. 상기 단일항 에너지는 대략 3 eV(413 nm) 초과, 바람직하게는 약 3.1 eV(400 nm) 초과, 및 보다 바람직하게는 약 3.2 eV(388 nm) 초과일 수 있다.

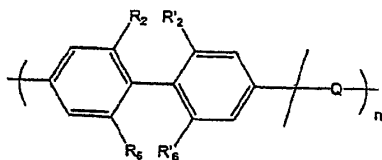
[0069] 입체적으로 비틀린 바이아릴렌 분절을 포함하는 중합체는 가시, IR 또는 UV 범위에서 단일항 에너지를 갖는 발광 반복 단위를 또한 함유할 수 있다. 예를 들어, 상기 발광 반복 단위는 청색 광을 발광하는 약 410 내지 450 nm의 피크 발광을 가질 수 있다. 이러한 청색 발광 반복 단위는 비교적 작은 몰 분율, 바람직하게는 10 몰% 미만, 보다 바람직하게는 8 몰% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 약 6 몰% 미만, 더욱 더 바람직하게는 5 몰% 미만으로 존재할 수 있다. 보다 낮은 수준의 청색 발광 반복 단위, 예를 들어 4 몰% 미만, 2 몰% 미만, 1 몰% 미만, 및 심지어 0.5 몰% 미만이 또한 실용적일 수 있다.

[0070] 제안된 발명의 발광 단위의 안정성을 개선시키는데 다양한 방법들이 존재한다. 상기와 같은 발광 반복 단위를 당해 분야에 공지된 방법을 사용하여 보호하여 상기 단위들이 서로 또는 발광 층의 다른 성분들과 반응하는 것을 방지할 수 있다. 예를 들어, 상기 발광 반복 단위는 큰 불활성 치환체, 예를 들어 비 제한적으로 알킬, 아릴, 헤테로알킬 및 헤테로아릴을 가질 수 있다. 상기와 같은 불활성 치환체의 특정한 예로는 비 제한적으로 t-부틸, 페닐, 피리딜, 사이클로헥실옥시 및 트라이메틸실릴이 있다. 상기 단위 상의 반응성 위치에서 불활성 치환체를 결합시키는 것도 또한 발광 단위를 안정화시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 트라이페닐아민 양이온은 주로 페닐렌 단위의 4, 4', 및 4"-위치(질소에 대해 파라 위치)에서 반응하는 것으로 공지되어 있다. 상기 위치들을 예를 들어 알킬 그룹으로 치환시키는 것은 상기 반응을 방지하며 라디칼 양이온의 수명을 크게 증가시킴이 또한 공지되어 있다. 당해 분야의 숙련가는 화학적 모델 화합물을 제조 및 시험하거나 컴퓨터 모델링에 의해 상기 반응성 위치들을 찾는 방법, 및 상기 반응성 위치들을 불활성 치환체, 예를 들어 알킬(예를 들어 메틸, t-부틸) 또는 플루오로로 치환시키거나 반응성 -CH= 그룹을 -N=으로 치환(예를 들어 페닐을 피리딜로 치환)시키는 방법을 알 것이다. 발광 단위를 또한 상기가 보다 큰 수의 원자들에 걸쳐 전하를 편재시킬 수 있는 경우 안정하게 만들 수 있다. 예를 들어, 트라이페닐아민 양이온은 알킬다이페닐아민 양이온보다 더 안정한데, 그 이유는 상기 트라이페닐아민 상의 전하가 상기 알킬다이페닐아민 중의 단지 2 개의 페닐 고리와 반대로, 3 개의 페닐 고리에 걸쳐 편재되기 때문이다. 마지막으로, 인접한 반복 단위들 상에 별키한 그룹들을 결합시키는 것은 발광 반복 단위를 보호할 수 있다.

[0071] 이러한 인접한 아릴렌 단위의 비틀림, 소수 발광성 반복 단위로의 에너지 전달, 및 발광 단위의 보호의 조합은 OLED 및 p-OLED 디바이스 수명을 보다 길어지게 한다. 또한, 입체적인 비틀림에 의해 상기 중합체 또는 올리고머의 단일항- 및 삼중항-에너지 수준을 상승시키는 것은 비 방사성 경로를 감소 또는 제거하고 밝기 및 효율을 증가시킨다.

[0072] 본 발명의 하나의 실시태양은 하기 화학식 12의 비틀린 바이페닐 단위를 포함하는 약 1,000 초과 분자량을 갖는 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다:

화학식 12



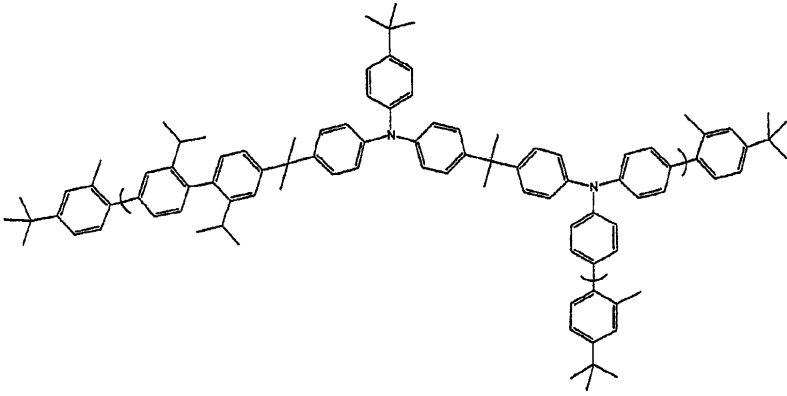
[0073] 상기 식에서,
 [0074]

[0075] R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆은 상기 정의한 바와 같고, 예를 들어 R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆은 모두 i-프로필이다.

[0076] 본 발명의 하나의 태양에서, 입체적으로 비틀린 바이아릴렌(STB) 중합체는 비선형이고 분지점을 함유한다. 비선형 중합체의 한 가지 이점은 중합체 혼합물 또는 블렌드가 제조하기 더 용이하다는 것이다. 예를 들어, 2 개의 덴드리머 또는 고분지된 중합체가 유사하지 않은 코어를 갖지만 외피는 유사한 경우, 상기는 혼화성인 경향이 있다. 또 다른 이점은 상기 중심 코어가 외부 외피 구조에 의해 보호된다는 것이다. 추가의 이점은 상기 코어 및 하나 이상의 외피의 전자 성질을 독립적으로 변화시킬 수 있다, 예를 들어 고분지된 중합체는 발광 코어, 정공 운반 내부 외피, 및 전자 운반 외부 외피를 가질 수도 있다는 것이다. 가벼운 분지화 또는 가교결합은 또한 MW 및 점도의 조절에 유리할 수 있다.

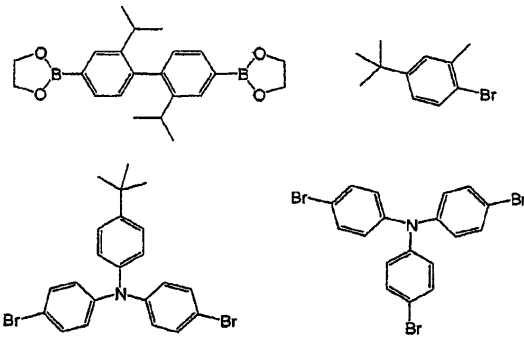
[0077] 분지된 구조를 갖는 STB 중합체의 비 제한적인 예를 하기 화학식 13으로 나타낸다:

화학식 13



[0078]

[0079] 본 발명의 분지된 중합체를, 삼작용성 또는 다작용성 단량체를 이작용성 단량체와 함께 포함시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 화학식 13을 하기 단량체들과 단부캡핑제와의 스프키 커플링에 의해 제조할 수 있다:



[0080]

[0081] 분지화 정도를 트라이브로모페닐아민의 상대적인 양을 조절함으로써 조절할 수 있다. 분자량을 단부캡핑제의 상대적인 양 및 다이보론산 에스터 단량체와 다이브로모 단량체의 비에 의해 조절함을 또한 이해할 것이다. 스프키 중합의 한 가지 특이한 특징은 최고의 MW를 제공하는 단량체 비가 종종 다이보론산 에스터를 위해 상쇄된다는 것이다. 이는 보론산 에스터의 일부 동중커플링에 기인하는 듯하다. 당해 분야의 합리적인 숙련가는 상기 단량체 비, 단부캡핑제의 양, 및 보다 높거나 보다 낮은 MW를 획득하기 위한 가교결합 단량체의 양을 조절하는 방법을 알 것이다.

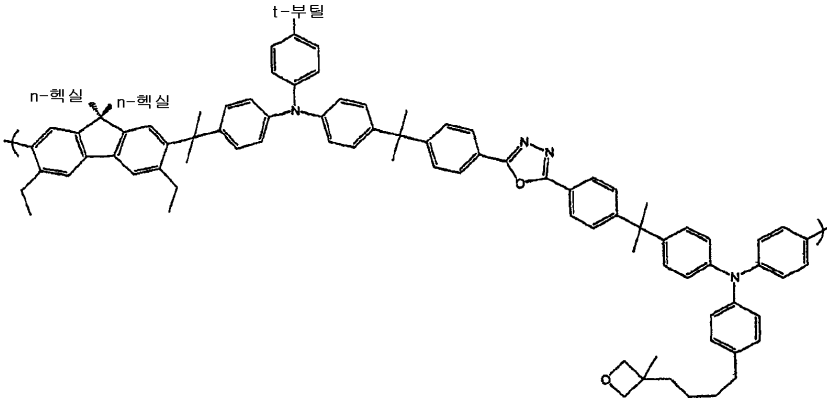
[0082]

본 발명은 또한 입체적으로 비틀린 아릴렌 단위 및 반응성 단부 그룹 또는 측 그룹에서의 반응을 통해 비선형 구조의 형성을 유도할 수 있는 상기 반응성 단부 그룹 또는 측 그룹을 포함하는 선형 중합체에 관한 것이다. 반응성 측 그룹을 갖는 중합체는 미국 특허 제 5,539,048 호 및 5,830,945 호(본 발명에 내용 전체가 참고로 인용된다)에 개시되어 있다. 반응성 단부 그룹을 갖는 중합체는 미국 특허 제 5,670,564; 5,824,744; 5,827,927; 및 5,973,075 호에 개시되어 있으며, 이들 특허는 모두 본 발명에 내용 전체가 참고로 인용된다.

[0083]

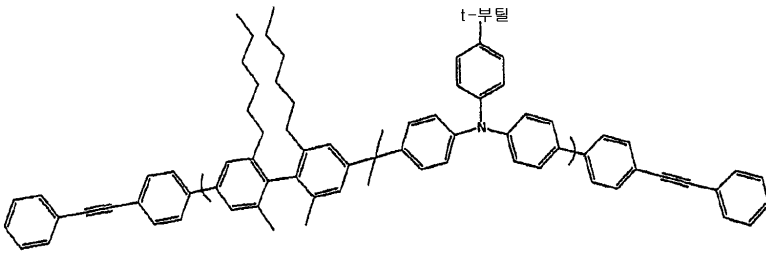
반응성 측 그룹을 갖는 STB 중합체의 비 제한적인 예를 하기 화학식 14 및 15로 나타낸다:

화학식 14



[0084]

화학식 15



[0085]

[0086] 분지형, 고분지형 및 수지상 중합체는 또한 반응성 그룹들을 가질 수 있다.

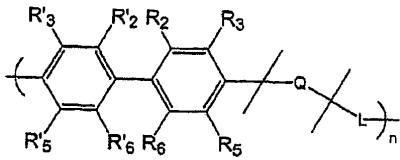
[0087] 분지된 구조의 형성 이외에, 반응성 측 그룹 또는 반응성 단부 그룹을 갖는 중합체를 불용성 네트워크로 가교결합시킬 수 있다(때때로 열경화라 칭한다). 가교결합된 중합체는 특히 OLED 및 p-OLED 분야의 용도에 대해, 가교결합되지 않은 중합체에 비해 여러 가지 이점들을 제공한다. 예를 들어, p-OLED는 전형적으로는 다수의 중합체 층들로 이루어지며, 이들은 각각 매우 얇다, 전형적으로는 50 내지 1,000 nm이다. 제조 도중, 중합체 층들을 앞서 형성된 중합체 층들 위에 침착시켜야 한다. 하부의 층은 상부 층을 형성하도록 적용되는 중합체 용액에 용해되거나 상기 용액에 의해 방해받지 않아야 한다. 하부 층의 침해를 방지하는 한 가지 방법은 하부 층을 상부 층의 적용 전에 가교결합시키는 것이다. 상기 비선형의 가교결합된 층은 용매 및 후속의 가공 단계에 둔감하다.

[0088] 본 발명의 중합체 및 공중합체는 선형, 분지형, 고분지형, 수지상, 그래프트층형, 별형, 이들의 조합형 또는 임의의 다른 중합체 구조일 수 있다. 본 발명의 중합체는 위치규칙성, 위치 무작위성 또는 이들의 조합일 수 있다. 본 발명의 중합체는 머리-머리형, 머리-꼬리형, 또는 혼합된 머리-머리/머리-꼬리형일 수 있다. 본 발명의 공중합체는 교번형, 랜덤형, 블록형 또는 이들의 조합형일 수 있다. 본 발명의 중합체는 키랄이거나 키랄 반복 단위를 함유할 수 있다. 키랄 반복 단위의 임의의 조합, 예를 들어 한쪽으로 도는 모든 키랄 단위, 단위들의 라세미 혼합물, 또는 혼합물(예를 들어 부분적으로 분리된 키랄 단량체들)이 고려된다. 키랄 단위는 방출된 광의 편광을 유도하는 것이 바람직할 수 있다. 편광된 OLED 및 p-OLED는 LCD 후면 광(back light)에 용도를 갖는데, 이는 LCD 디스플레이 편광기들 중 하나의 필요성을 제거한다. 편광기들은 입사광의 일부를 흡수하기 때문에 편광기의 생략은 효율을 증가시킬 수 있다.

[0089] 본 발명의 하나의 실시태양에서, 중합체는 하나 이상의 입체적으로 비틀린 바이아릴렌(STB) 반복 단위, 하나 이상의 발광 화합물 L 및 임의의 다른 반복 단위 Q를 포함한다.

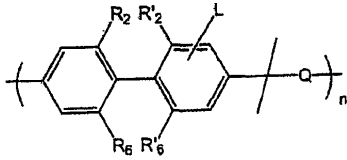
[0090] 발광 염료를 임의의 방식으로 상기 중합체에 결합시킬 수 있다. 비 제한적인 화학식 유형의 예로는 하기의 것들이 있다:

화학식 I



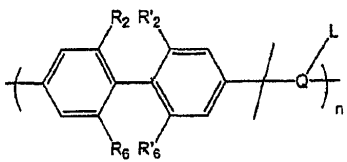
[0091]

화학식 II



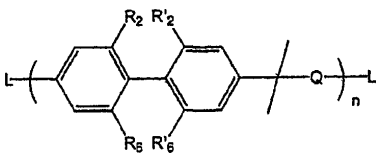
[0092]

화학식 III



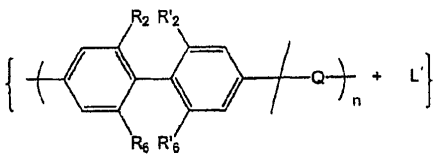
[0093]

화학식 IV



[0094]

화학식 V



[0095]

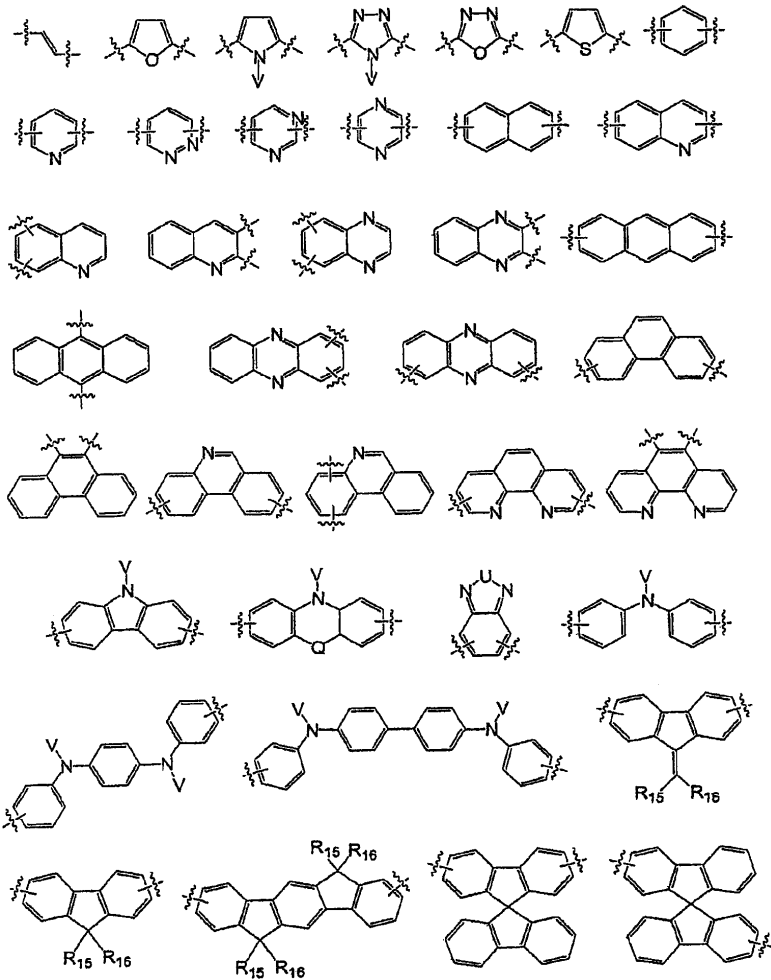
[0096] 상기 식들에서,

[0097] X는 상기 정의한 바와 같고,

[0098] Q는 없거나, 또는 임의의 공액된 반복 단위이고,

[0099] 화학식 I 내지 V가 공중합체인 경우, 이들은 교전형, 블록형 또는 랜덤형의 임의의 조합일 수 있으며, L은 임의의 발광 화합물 또는 그룹이고, L이 화학식 I에서와 같이 중합체 주쇄의 일부인 경우 L은 2가이고, L이 화학식 II 내지 V에서와 같이 중합체에 결합되는 경우 L은 1가이고, 화학식 V에서와 같이 블렌드의 일부인 경우 0가이고(즉 STB 중합체 쇠와 어떠한 결합도 공유하지 않고), 화학식 II에서 L은 방향족 고리 또는 R₂, R'₂, R₆ 및 R'₆ 중 임의의 것에 직접 화학적으로 결합될 수 있다. 상기 화학식은, 예를 들어 상기 STB 단위와 Q 만이 교번되는 단독중합체를 나타내거나, 랜덤형, 블록형, 위치 규칙성, 위치 무작위성, 그래프트형, 빗형, 분지형, 고분지형, 수지상, 가교결합형, 또는 상기 구조들의 임의의 조합형의 반복 단위 유형을 임의의 개수로 포함하는 공중합체를 나타낼 수 있다.

[0100] 공역된 반복 단위 Q의 비 제한적인 예는 하기와 같다:



[0101]

[0102] 화학식 I에서 발광 단위 L은 2가 단위이고 주쇄의 일부이다. 화학식 II에서 발광 단위 L은 바이아릴렌 잔기 상의 임의의 위치 및 가교 잔기를 중 임의의 잔기 상의 임의의 위치를 포함하여 상기 STB 단위의 임의의 위치로부터 매달린 1가 단위이다. 화학식 III에서 발광 단위 L은 반복 단위 Q 중 하나 이상으로부터 매달린 1가 단위이다. 화학식 IV에서 발광 단위 L은 단부 그룹이다. 화학식 V에서 발광 화합물은 중합체에 화학적으로 결합되지 않고 중합체 블렌드 또는 혼합물의 성분으로서 존재한다. 화학식 V에서 발광 화합물은 중합체 기질에 용해되는 작은 분자일 수 있다. 화학식 V의 또 다른 실시태양에서 발광 화합물은 STB 함유 중합체와 블렌딩된 올리고머 또는 중합체이다. L이 블렌드 또는 혼합물의 일부인 경우 다른 화합물들은 L의 STB 함유 중합체에 대한 용해성 또는 상기와의 혼화성을 증가시키기 위해 존재할 수 있다. L은 제조 방법이 비평형 상태를 생성시키는 경우(이때 L은 중합체 중에 포착되어 동역학적으로 결정화 또는 분리를 방지한다) 상기 STB 함유 중합체에 완전히 용해성이거나 상기와 혼화성일 필요는 없다.

[0103] 각 중합체 쇄 중에 평균 하나 이상, 바람직하게는 10 몰% 이상, 보다 바람직하게는 20 몰% 이상, 가장 바람직하게는 25 몰% 이상의 STB 단위가 존재할 것이다. 99.99 몰% 이하의 STB 단위가 존재할 수도 있다. 어디든지 0 내지 99 몰%, 바람직하게는 0 내지 50 몰%의 Q 단위가 존재할 수 있다. 0.01 내지 50 몰%, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 25 몰%, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.2 내지 15 몰%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 5 몰%의 발광 L 단위가 존재할 수 있다.

[0104] 본 발명의 조성물에서 발광 성분 L은 상기 STB 중합체 성분보다 더 긴 파장(보다 낮은 에너지)에서 발광될 것이다. 당해 분야에 공지된 바와 같이(예를 들어 문헌[M.D. MaGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov, and A.J. Heeger, Adv. Materials, 1999, 11(6), 1349-1354] 참조), 보다 낮은 에너지의 발광 물질이 보다 높은 에너지(L의 부재 하에서)에서 발광성인 기질 중에 매몰되어 있는 경우, 에너지는 상기 기질에서 상기 발광 물질로 이동하고 상기 발광 물질로부터의 발광이 우세하다. 이는 심지어 기질과 L 모두로부터의 발광이 광발광 스펙트럼 중에 존재하는 경우에조차도 기질로부터의 발광이 전적으로 존재하지 않을 수 있는(고 효율로 L로 이동한다) EL 디바이스에서 특히 유효한 것으로 보인다. 때때로 상기

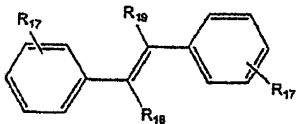
기질의 발광이 L에 의해 소멸된다고 한다.

[0105] 본 발명의 실시를 위해서 상기 기질의 발광 전체 또는 일부를 L에 의해 소멸시킬 수 있으며, 바람직하게는 상기 기질 발광의 20%, 보다 바람직하게는 40%, 훨씬 더 바람직하게는 60%, 더욱 더 바람직하게는 80%, 훨씬 더 바람직하게는 90%, 훨씬 더 바람직하게는 95%, 가장 바람직하게는 99%가 L의 존재에 의해 소멸된다(또는 달리 감소된다). 실험 오차 내에서 상기 기질 발광의 100%가 L에 의해 소멸될 수 있다.

[0106] 발광 성분으로의 에너지 전달은 1) 상기 발광 성분을 보호하여 여기된 상태의 화학 반응들을 감소시키거나 제거할 수 있고, 2) 에너지가 대다수 주쇄 반복 단위 상에 존재하지 않으며 이는 상기 대다수 반복 단위의 바람직하지 않은 화학 반응을 덜 가능하게 만들고, 3) 단일 기질 반복 단위를 다양한 발광 반복 단위와 함께 사용하여 다수의 색상들을 생성시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

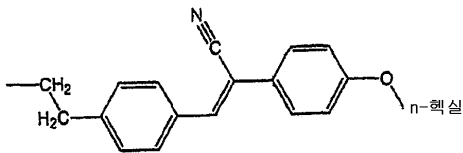
[0107] 발광 물질, 그룹, 염료 또는 안료를 당해 분야에 공지된 임의의 발광 물질, 그룹, 염료 및 안료 중에서 선택할 수 있다. 발광 염료의 비 제한적인 예는 하기 화학식의 스틸벤이다:

화학식 16



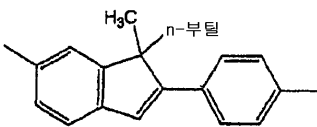
- [0108]
- [0109] 상기 식에서,
- [0110] 각각의 고리는 1가 또는 2가일 수 있는 0 내지 5 개의 R₁₇ 그룹을 갖거나, 또는 중합체에 결합을 제공할 수 있고,
- [0111] 임의의 2 개의 R₁₇ 내지 R₁₉는 함께 가교될 수 있다.
- [0112] 1가 R은 그룹 R이 단지 하나의 연결 결합을 가짐을 의미한다. 1가 R의 비 제한적인 예는 메틸, 헥실옥시, 및 4-t-부틸페닐이다. 2가 R은 그룹 R이 2 개의 연결 결합을 가짐을 의미한다. 2가 R의 비 제한적인 예는 -CH₂- (메틸렌), -CH₂CH₂CH₂- (1,3-프로필렌), 1,2-페닐렌, 및 -OCH₂CH₂O- (에틸렌다이옥시)이다. 예를 들어, 특정한 1가 스틸벤은 (R₁₇이 알킬옥시이고, R₁₈이 시아노이고, 두 번째 R₁₇이 2가 알킬이어서 중합체 쇠에 대한 결합을 제공하는) 하기 화학식 17이고:

화학식 17



- [0113]
- [0114] 2가 R 중 2 개가 가교되는 특정한 2가 스틸벤은 (R₁₇ 및 R₁₈이 가교되고 추가적인 2 개의 R₁₇이 중합체 쇠에 결합을 제공하는) 하기 화학식 18이다:

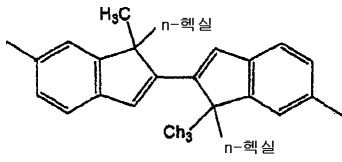
화학식 18



- [0115]
- [0116] 유사하게, 발광 염료의 다른 비 제한적인 예는 안트라센, 테트라센, 펜안트렌, 나프탈렌, 플루오렌, 비스나프탈렌, 바이페닐, 터페닐, 4급페닐, 비스티오펜, 비스퀴놀린, 비스인덴 등이고, 이때 상기 수소들 중 어느 것이든 1가 또는 2가 R에 의해 독립적으로 치환되거나, 또는 중합체에 결합을 제공할 수 있으며, 이때 임의의 2 개의 R은 함께 가교될 수 있다.

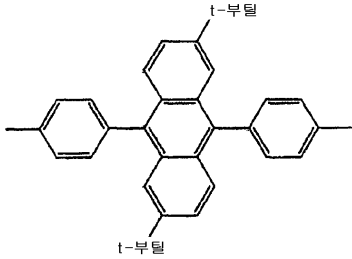
[0117] 발광 염료의 비 제한적인 구체적인 예로는 하기의 것들이 있다:

화학식 19



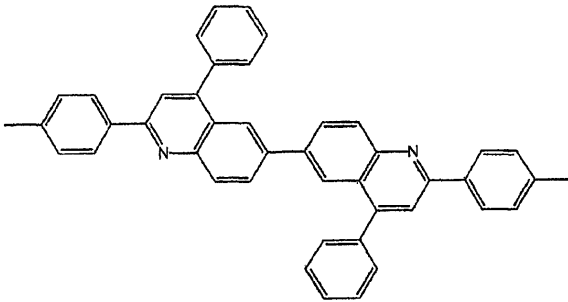
[0118]

화학식 20



[0119]

화학식 21

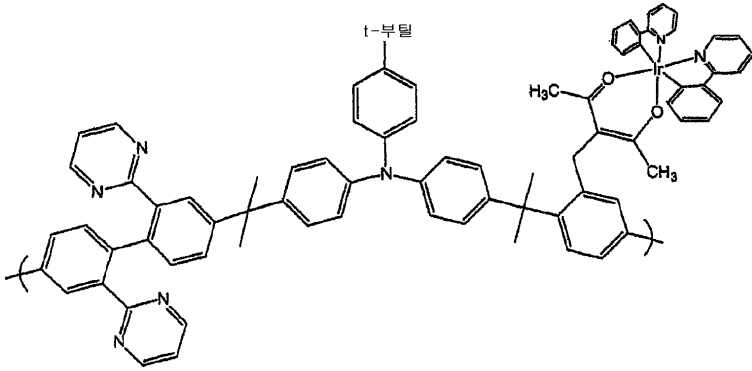


[0120]

[0121] 추가적인 발광 염료들이 본 발명에 참고로 인용된 미국 특허 제 6,723,811 호에 개시되어 있다.

[0122] 인광성인 발광 물질, 즉 삼중항 준위로부터 발광되는 물질의 경우, STB 중합체의 적당한 에너지 준위가 또한 삼중항 준위임은 당해 분야의 합리적인 숙련자에게 이해될 것이다. 즉, 상기 STB 중합체의 최저 삼중항 준위는 상기 발광 물질의 삼중항보다 더 높은 에너지를 가져야 한다. 이러한 삼중항 준위에 대한 제한은 훨씬 더 제한적인데, 그 이유는 상기 삼중항이 단일항 준위보다 거의 항상 더 낮기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 상기 삼중항 준위는 단일항 준위에 따라 증가하는 것으로 예상되며, "보다 청색이거나" 또는 보다 높은 에너지 삼중항 이미터는 상응하는 덜 비틀리거나 비틀리지 않은 중합체에 의해서보다 본 발명의 STB 중합체에 의해 지탱될 수 있다. 예를 들어, 상기 상응하는 비틀리지 않거나 덜 비틀린 중합체가 그의 삼중항이 너무 낮기 때문에 할 수 없는 경우 STB 중합체에 의해 녹색 삼중항 이미터를 실현시키는 것이 가능할 수 있다. 따라서 본 발명의 하나의 실시태양에서 인광 이미터를 STB 중합체에 결합시키거나 상기와 혼합한다. 예를 들어, 녹색 발광 이리듐 비스페닐피리딘 이미터를 STB 중합체에 결합된 아세틸아세톤 그룹에 배위시켜 녹색 발광 EL 인광체를 제공한다:

화학식 22



- [0123]
- [0124] 상기 식에서,
- [0125] STB/트라이페닐아민/Ir 반복 단위의 몰 비는 74/22/4이고, STB 및 Ir 함유 반복 단위는 위치 무작위성이다.
- [0126] 발광 화합물이 본 발명의 실시예에 유용한지를 측정하는 한 가지 방식은 L 존재 하의 상기 중합체의 가시 발광 스펙트럼을 L 부재 하의 상기 중합체의 경우와 비교하는 것이다. 유용한 L은 중합체 기질 광발광 또는 전기발광을 유효하게 소멸시킬 것이다. 따라서, L 존재 하의 상기 중합체의 발광 스펙트럼은 L 부재 하의 중합체로부터 4 nm 이상, 보다 바람직하게는 8 nm 이상, 훨씬 더 바람직하게는 12 nm 이상, 및 가장 바람직하게는 20 nm 이상까지 적색 이동된 가시 범위(400 내지 650 nm)에서 평균 에너지를 가질 것이다. 상기 과정 규모는 에너지가 선형이 아니므로, L 존재 하의 상기 중합체의 발광 스펙트럼이 L 부재 하의 중합체로부터 0.025 eV 이상, 보다 바람직하게는 0.050 eV 이상, 훨씬 더 바람직하게는 0.075 eV 이상, 및 가장 바람직하게는 0.125 eV 이상까지 적색 이동된 가시 범위(400 내지 650 nm)에서 평균 에너지를 갖는 에너지 단위를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0127] 상기와 같은 비교의 예는 맥기(McGehee) 등에 의해 제공되는데, 여기에서 유로퓸 착체는 폴리페닐렌 중합체의 발광을 소멸시킨다. 광발광의 불충분한 소멸 및 필수적으로 완전한 소멸의 예가 제공된다(맥기 등의 도 3을 참조하시오).
- [0128] 즉, 상기 발광 화합물은 STB 반복 단위보다 더 낮은 에너지에서 발광하므로, 여기된 STB 반복 단위는 그의 에너지를 상기 발광 화합물로 운반할 것이다. 상기 역전 과정은 열역학적으로 불리할 수 있으며 따라서 상기 여기 상태 에너지는 상기 발광 화합물로 집중된다. 상기 STB 반복 단위가쇄 중의 반복 단위 중 임의의 단위의 최저 여기 상태 에너지를 갖는 경우 상기는 발광할 수 있다.
- [0129] L이 화합물 또는 반복 단위인 경우, 상기를 상기 블렌드 또는 중합체 조성물로부터 단순히 생략시킬 수 있다. L이 상기 중합체의 일부인 경우(예를 들어 반복 단위, 측 그룹 또는 단부 그룹으로서) 임의의 L 그룹 또는 단위가 결여된 상이한 중합체에 대해 비교가 필요할 것임에 주목한다. 예를 들어 L이 측 그룹 또는 단부 그룹인 경우, 상기를 H 또는 페닐로 치환시킬 수 있다. L이 상기 중합체의 일부인 경우 상기 발광 스펙트럼, 예를 들어 분자량, 또는 STB 단위들 간의 거리에 또한 영향을 미칠 수 있는 다른 불가피한 변화가 있을 수 있으나, 전형적으로는 L 몰%는 낮을 것이며 상기와 같은 영향은 미미할 것이다.
- [0130] 본 발명의 실시예에 유용한 발광 화합물, 그룹 또는 반복 단위 L의 능력을 측정하는 또 다른 방식은 페닐 그룹을 갖는 발광 모델 화합물 L'(이때 발광 화합물은 중합체 쇠에 결합되었다)의 가시적인 발광 스펙트럼을 페닐 그룹에 의해 종결된 단일 STB 단위를 갖는 STB 모델 화합물 Ph-STB-Ph의 가시적인 발광 스펙트럼과 비교하는 것이다. L'는 L과 동일할 것이며, 이때 L은 상기 STB 중합체 쇠에 결합되지 않은 화합물이다. 유용하기 위해서는 L은 Ph-STB-Ph보다 더 낮은 발광 에너지를 가져야 한다.
- [0131] 더욱 또 다른 방법은 L"와 H-STB-H의 스펙트럼을 비교하는 것으로, 이때 L"는 H에 의해 종결된 L의 모델이고, H-STB-H는 H에 의해 종결된 STB 단위의 모델이다. L"의 스펙트럼은 H-STB-H의 스펙트럼보다 에너지가 더 낮아야 한다.
- [0132] L 화합물이 본 발명의 실시예에 유용한 지를 측정하기 위한 상기 방법들은 EL 디바이스 작동의 임의의 특정한 이론이나 기전에 의존하지 않는다. 한 가지 이론적인 논의는 고 에너지 이미터 및 저 에너지 이미터로 구성된 EL 디바이스에서, 오로지 저 에너지 이미터로부터의 방사가 고 에너지 이미터로부터 저 에너지 이미터로의 여기 상

태 에너지의 운반으로부터 생성될 수 있음을 제시한다. 또 다른 이론적인 논의된 오로지 저 에너지 이미터로부터의 방사가 직접 상기 저 에너지 이미터 상의 정공 및 전자의 재결합으로부터 생성될 수 있고 고 에너지 이미터에서 저 에너지 이미터로의 여기 상태 에너지의 운반은 중요하지 않음을 제시한다. 이론(존재하는 경우)이 정확한지는 관계없이, 유용한 L을 상술한 방법들에 의해 선택할 수 있다.

[0133] 또 다른 실시태양에서, 상기 발광 화합물, 단위 또는 그룹 L을 입체적으로 벌키한 그룹의 결합을 통해 보호할 것이다. 상기 벌키 그룹들은 또 다른 L 또는 중합체 쇄에의 가까운 접근을 방지함으로써 L을 보호한다. 벌키 그룹들의 안정화 효과는 잘 공지되어 있으며 분자 L이 어떻게 입체 부피를 갖도록 디자인하는지는 당해 분야의 합리적인 숙련가에 의해 이해될 것이다.

[0134] 또 다른 실시태양에서, 상기 발광 화합물, 단위 또는 그룹 L을 활성 위치에서의 불활성 그룹의 치환을 통해 보호할 것이다. 예를 들어, 트라이페닐아민의 라디칼 양이온이 매우 반응성이며 상기가 중성 트라이페닐아민과 급속히 반응하여 테트라페닐벤지덴을 형성함은 잘 공지되어 있다. 그러나, 상기 질소에 대해 파라 위치인 3 개의 수소를 메틸로 치환시키면 매우 안정한 트라이-p-톨릴아민 라디칼 양이온이 생성된다.

[0135] 물질 중의 활성 위치들을, 예를 들어 알킬화 및 상기 알킬 그룹의 위치에 의해 측정하고 상기 물질의 보호된 형태를 제조하는 방법은 당해 분야의 합리적인 숙련가에 의해 이해될 것이다. 보호 그룹으로는 비 제한적으로 알킬, 아릴, 할로(바람직하게는 F 및 Cl), 시아노, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로알킬, 및 헤테로아릴이 있다.

[0136] 분해는, 상기 디바이스를 사용하는 동안 상기 중합체가 T_g 미만인 경우 저하될 것이다. 따라서 L은, 비교적 강성(stiff)의 반복 단위 및 측쇄의 사용에 의해서, 및 유연성(flexible) 그룹, 예를 들어 긴 알킬 쇄를 포함으로써, 보호될 것이다.

[0137] 본 발명의 STB 중합체는 전하 운반을 돕는 반복 단위, 측 그룹 또는 단부 그룹을 가질 수 있다. 이들 반복 단위 또는 그룹은 전자 운반 또는 정공 운반을 도울 수 있다. 상기 정공 운반 단위의 비 제한적인 예는 트리아릴아민, 벤지덴 및 다이알콕시아렌이다. 상기 나타낸 반복 단위 Q의 일부 비 제한적인 예는 양호한 정공 운반 단위이다. 전자 운반 단위의 비 제한적인 예는 옥사디아아졸, 벤즈옥사졸, 퍼플루오로아렌, 및 퀴놀린이다. 상기 나타낸 반복 단위 Q의 일부 비 제한적인 예는 양호한 전자 운반 단위이다. Q에 대해 나타낸 2가 구조들 중 임의의 것을, 예를 들어 2 개의 결합 중 하나를 -H 또는 -Ph(즉 페닐)로 치환시킴으로써 1가 그룹, 예를 들어 단부 그룹 또는 측 그룹으로서 사용할 수 있다. 상기 전하 운반 단위 또는 그룹의 양은 0 내지 99%, 바람직하게는 75% 미만, 보다 바람직하게는 50% 미만으로 변할 수 있다. 유용한 전하 운반 그룹의 양은 약 5 몰%, 10 몰%, 15 몰%, 20 몰%, 25 몰%, 30 몰%, 및 35 몰%를 포함한다. 당해 분야의 숙련가는 다양한 양의 전하 운반 단위를 갖는 일련의 중합체를 제조하고 이들의 성질을 예를 들어 비행 시간 측정에 의한 전하 이동성의 측정에 의해, 또는 상기로부터 제조된 p-OLED의 효율을 측정함으로써 시험하는 방법을 알 것이다. 상기는 양호한 발광 층이 전자 및 정공을 동등하게 잘 운반할 것이며, 정공 및 전자 이동성을 전하 운반 단위 또는 그룹의 첨가 또는 제거를 통해 균등하게 조절하는 것이 바람직함을 암시한다.

[0138] 본 발명의 STB 중합체를 발광 층, 예를 들어 전하 운반 층보다는 OLED 및 p-OLED의 층에 사용할 수 있다. 당해 분야에 공지된 바와 같이, 공액 중합체의 전하 운반 능력을 쉽게 환원 가능한 반복 단위(전자 운반을 향상시킴) 또는 쉽게 산화 가능한 반복 단위(정공 운반을 향상시킴), 또는 이들 모두의 결합에 의해 향상시킬 수 있다. 쉽게 산화 가능한 트리아릴아민을 포함하는 중합체 조성물이 미국 특허 제 6,309,763 호에 개시되어 있으며, 상기 특허는 본 발명에 참고로 인용된다. 전자 운반 단위를 포함하는 중합체 조성물은 미국 특허 제 6,353,083 호에 개시되어 있으며, 상기 특허는 본 발명에 참고로 인용된다. 본 발명의 실시예에 유용한 추가의 캐리어 운반 반복 단위가 본 발명에 참고로 인용된 미국 제 2002/0064247 호 및 2003/0068527 호에 개시되어 있다.

[0139] OLED 및 p-OLED의 전하 운반 층은 추가적인 작용성, 예를 들어 비 제한적으로 반대 유형의 전하 캐리어 차단, 여기자 차단, 구조의 평탄화, 빛을 디바이스로부터 이탈시키는 수단의 제공을 가질 수 있으며, 완충 층으로서 작용할 수 있다.

[0140] OLED 또는 p-OLED에서 임의의 층으로서 사용되는 경우, 본 발명의 중합체 및 올리고머를 다른 물질들, 예를 들어 비 제한적으로 중합체성 또는 작은 분자 전하 캐리어, 광 산란제, 가교결합제, 계면활성제, 습윤제, 레벨화제, T_g 변경제 등과 블렌딩 또는 혼합할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 발광 중합체를 정공 운반 중합체와 블렌딩하는 것이 바람직할 수 있다. 또는 비교적 높은 에너지에서 발광하는 본 발명의 중합체를 또한 전자 운반 물질로서 작용하는 중합체성 이미터 또는 작은 분자 이미터와 블렌딩하는 것이 바람직할 수 있다.

[0141] 본 발명의 단량체들을 당해 분야에 공지된 임의의 방법에 의해 제조할 수 있다. 미국 특허 출원 제 2004/0135131 호에는 다수의 아릴 화합물 및 이들의 합성이 개시되어 있으며 상기 출원은 본 발명에 참고로 인용된다.

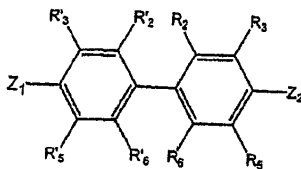
[0142] 본 발명의 중합체를 아릴 커플링 중합, 예를 들어 비 제한적으로 니켈 또는 다른 전이 금속에 의해 촉진되는 아릴다이할라이드와 아연 또는 다른 환원성 금속과의 콜론 환원 커플링, 아릴다이할라이드와 등가의 니켈(0)과의 야마모토 환원 커플링, 아릴 할라이드 및 아릴 그리냐르와 니켈 촉매와의 야마모토 커플링, 전형적으로는 Pd에 의해 촉진되는 아릴 할라이드와 아릴 주석 시약과의 스틸 커플링, Pd 금속, Pd 착체 또는 염에 의해 촉진되는 아릴 할라이드와 아릴 보론산 또는 에스터와의 스즈키 커플링, 전형적으로는 Pd에 의해 촉진되는 아릴 할라이드와 아릴 아연 시약과의 네기쉬 커플링, 아릴 할라이드와 아릴 그리냐르 또는 아릴 리튬 시약과의 쿠마다 접촉 커플링, 예를 들어 문헌[Kovacic and Jones, Chemical Reviews, 1987, vol. 87, pp 357-379]에 개시된 바와 같은 전자 풍부 아릴의 산화 커플링 등 중 임의의 방법에 의해 제조할 수 있다. 야마모토와 콜론 커플링의 예는 본 발명에 참고로 인용된 미국 제 2004/0170839 호 및 제 2002/0177687 호에 개시되어 있다.

[0143] 본 발명의 중합체를 또한 임의의 다른 방법들, 예를 들어 비 제한적으로 문헌[Schilling et al., Macromolecules, Vol. 2, pp 85-88, 1969](본 발명에 참고로 인용된다)에 개시된 바와 같은 비스-다이엔과 비스-다이에노필과의 딜스-알더 유형 축합에 의해 제조할 수 있다.

[0144] 본 발명의 중합체를 또한 그래프트와 블록 방법에 의해 제조할 수 있으며, 예를 들어 상기 방법에서 중간체 중합체 또는 올리고머를 먼저 제조하고 또 다른 유형의 중합체의 가지 또는 쇠 연장을 상기 중간체 중합체로부터 성장시킨다. 그래프트 공중합체 및 블록 공중합체는 예를 들어 상기 중합체 형태를 조절하거나, 또는 중합체 쇠의 가까운 접근 또는 결정화를 방지하는데 유용할 수 있다. 그래프트 및 블록을 또한 예를 들어 정공 및/또는 전자 운반 쇠의 그래프트 또는 블록의 결합에 의해 전하 운반을 조절하는데 사용할 수 있으며, 발광 그룹을 그래프트화 또는 블록 공중합의 사용을 통해 결합시킬 수 있다.

[0145] 본 발명의 실시예에 유용한 단량체에는 비 제한적으로 하기 화학식 23으로 나타내어지는 것이 있다:

화학식 23



[0146]

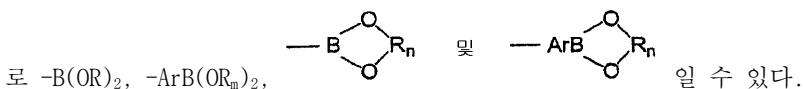
[0147] 상기 식에서,

[0148] R₂, R₃, R₅, R₆, R'₂, R'₃, R'₅ 및 R'₆은 상기 정의한 바와 같고,

[0149] R_n은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 및 치환된 헤테로아릴일 수 있고;

[0150] R_n은 독립적으로 알킬렌, 치환된 알킬렌, 및 1,2-아릴렌일 수 있고;

[0151] Z₁ 및 Z₂는 할로젠 원자, -ArCl, -ArBr, -ArI, -COR_m, ArCOR_m, 붕소 다이할라이드, 붕소트라이할라이드 염, 보론산, 보론산 에스터로 이루어진 그룹 중에서 독립적으로 선택되고, 이때 상기 보론산 또는 에스터는 비 제한적으로



[0152] 삭제

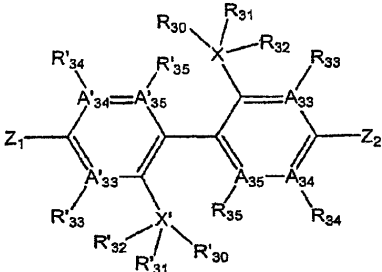
[0153] 삭제

[0154] 삭제

[0155] R_m 의 비 제한적인 예는 에틸, 페닐 및 2-피리딜이다. R_n 의 비 제한적인 예는 에틸렌(-CH₂CH₂-), 프로필렌(-CH₂CH₂CH₂-), 테트라메틸에틸렌 및 1,2-페닐렌이다. 보론트라이할라이드 염의 비 제한적인 예는 -BF₃(-)의 테트라부틸암모늄 염이다.

[0156] 본 발명의 중합체의 제조에 유용한 단량체는 하기 화학식 24의 것을 포함한다:

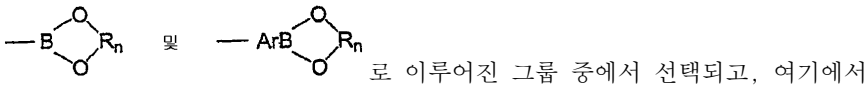
화학식 24



[0157]

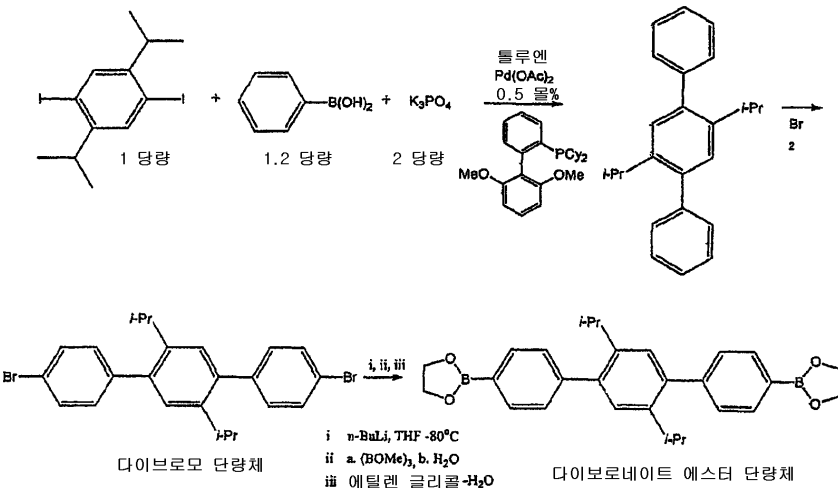
[0158] 상기 식에서,

[0159] Z₁ 및 Z₂는 독립적으로 할로겐 원자, -ArCl, -ArBr-, -ArI, -COR_m, ArCOR_m, B(OR_m)₂, -ArB(OR_m)₂,



[0160] m, n, Ar, X, X', A₃₃-A₃₅, A'₃₃-A'₃₅, R₃₀-R₃₅ 및 R'₃₀-R'₃₅는 상기 정의한 바와 같다.

[0161] 단량체들은 임의의 방법에 의해 제조할 수 있다.



[0162]

[0163] 예를 들어, 터페닐 단량체는 스즈키 커플링에 이어서 다이하로모단량체로의 브롬화 및 상기 다이하로마이드의 다이보론산 에스테르로의 전환에 의해 제조할 수 있다. 공지된 1,4-다이요오도-2,5-다이아이소프로필벤젠을 또한 단량체로서 사용할 수 있으며, 다이보론산 또는 에스테르로 전환시킬 수 있다. 공지된 4,4"-다이하로모터페닐을 알킬화 또는 다이알킬화시켜 다이하로모 단량체를 제공할 수 있으며, 상기를 다이보론산 또는 에스테르 단량체로 전환시킬 수 있다. 다른 단량체 및 그의 제조 방법은 당해 분야의 합리적인 숙련자에게 자명할 것이다.

[0164] 상기 다이하로모-단량체들 중 임의의 것을 예를 들어 톨루엔/물 또는 다이메틸아세트아미드 중의 Pd(PPh₃)₄(0.5 몰%) 및 Na₂CO₃(2 당량)를 사용하여 톨루엔 2,5-비스(1,3,2-다이옥사보로란-2-일) 및 4-t-부틸-4',4"-다이하로모트라이페닐아민(전형적으로는 5 내지 20 몰%)과 중합시킬 수 있다. 단부캡으로서 벤젠 보론산을 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0165] 본 발명의 중합체는 양호한 전자 및 정공 운반 성질을 갖는 것이 바람직하다. 따라서 STB 단위 및 양호한 정공 운반 및/또는 전자 운반 단위를 포함하는 공중합체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 양호한 정공 운반 단위는 비교적 산화가 용이하고, 가역적인 전기화학을 보이며, 산화된 상태에서 비교적 안정할 것이다. 정공 운반 단위는 이미터보다 더 높은 밴드갭을 가져야 한다. 바람직하게는 상기 정공 운반 단위는 상기 중합체에 대해, 예를 들어 용액 중에서 또는 필름을 팽창시킬 수 있는 전해질(예를 들어 아세트나이트릴) 중의 필름으로서 및 약 10 mV/초의 스캔 속도에서 순환 전압전류법(CV)에 의해 측정 시 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 0.2 내지 2 V(통상적인 수소 전극(NHE)에 대해 약 1 내지 2.8 V) 범위의 가역적인 산화를 부여할 것이다. 바람직하게는, 상기 CV 피크 대 피크 분리는 80 mV 미만, 보다 바람직하게는 70 mV 미만, 및 가장 바람직하게는 60 mV 미만일 것이다.
- [0166] 전자 운반 단위는 비교적 환원이 용이하고, 가역적인 전기화학을 나타내며, 이미터보다 더 큰 밴드갭을 갖고, 환원된 상태에서 비교적 안정해야 한다. 바람직하게는 상기 정공 운반 단위는 상기 중합체에 대해, 예를 들어 용액 중에서 또는 필름을 팽창시킬 수 있는 전해질 중의 필름으로서 및 약 10 mV/초의 스캔 속도에서 순환 전압전류법(CV)에 의해 측정 시 Ag/AgNO₃ 기준 전극에 대해 -1.3 내지 -2.8 V(NHE에 대해 약 -0.5 내지 -2 V) 범위의 가역적인 산화를 부여할 것이다. Ag/AgNO₃에 대해 -1.5 내지 -2.5 V의 범위가 보다 바람직하다. 바람직하게는, 상기 CV 피크 대 피크 분리는 80 mV 미만, 보다 바람직하게는 70 mV 미만, 및 가장 바람직하게는 60 mV 미만일 것이다.
- [0167] 본 발명에 사용된 "발광"은 자극 시 빛을 방출하는 성질을 의미한다. 자극은 임의의 주파수의 전자기선, 예를 들어 가시광(광발광), X-선, 감마선, 적외선 및 자외선에 의하거나, 전자선에 의하거나, 열에 의하거나 또는 임의의 다른 에너지원에 의한 것일 수 있다. 발광 및 광발광은 형광 및 인광을 포함한다. 형광은 짧은 붕괴시간을 갖는 발광이며, 일반적으로는 여기된 단일항 상태에서 기저 상태, 또는 임의의 고도로 허용되는 전이로의 발광을 지칭한다. 인광은 긴 붕괴시간을 갖는 발광이며, 일반적으로는 여기된 삼중항 상태에서 단일항 기저 상태, 또는 금지된 전이로의 발광을 지칭한다.
- [0168] 본 발명에 사용된 바와 같이 전이 금속이란 용어는 IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB 및 IIB 족 원소를 포함한다.
- [0169] 당해 분야에 널리 공지된 바와 같이, 대부분의 중합체들을 한 가지 방식보다 많은 방식으로 반복 단위들로 세분할 수 있다. 본 발명의 폴리아릴렌의 경우 상기 중합체를 간단한 아릴렌 단위, 및 때때로 바이아릴 단위로 분할하는 것이 때때로 편리하다. 체험적인 바이아릴 단위의 분할은 2 개의 인접한 아릴 단위의 오쏘 치환체에 의한 비틀림을 가시화하는데 일조한다. 본 발명의 범위는 본 발명에서 논의된 반복 단위의 특정한 선택에 의해 결코 제한되지 않는다. 마찬가지로, 주어진 중합체는 종종 한 세트 초과와 단량체들로부터 생성될 수 있다. 본 발명의 범위는 예로서 사용된 단량체들의 특정한 선택에 의해 결코 제한되지 않는다.
- [0170] 본 발명에 사용된 다이어드는 2 개의 아릴 반복 단위를 지칭하며, 이때 오쏘 치환체는 상기 2 개의 아릴 단위를 결합시키는 결합에 대해 오쏘인 것들이다. 폴리아릴렌에서 다이어드를 카운트함에 있어서, 각각의 아릴 단위는 2 개의 다이어드로 나타날 것이다.
- [0171] 2급 탄소는 정확히 2 개의 다른 탄소 원자들에 직접 결합된 것이고; 3급 탄소는 정확히 3 개의 다른 탄소 원자들에 직접 결합된 것이다. 4급 탄소는 정확히 4 개의 다른 탄소 원자들에 직접 결합된 것이다.
- [0172] 본 발명을 바람직하고 대체의 실시태양들에 의해 개시하였지만, 본 발명은 본 발명의 내용을 고려하여 당해 분야의 숙련자들에게 떠오르는 모든 변경 및 변화를 포함하고자 하며, 상기 실시태양들은 청구의 범위의 가장 광범위한 적합한 설명 및 그의 요구조건 내에 있다.