



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월06일
 (11) 등록번호 10-1359842
 (24) 등록일자 2014년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 **10-2008-7017817**
 (22) 출원일자(국제) **2006년12월18일**
 심사청구일자 **2011년12월16일**
 (85) 번역문제출일자 **2008년07월21일**
 (65) 공개번호 **10-2008-0087007**
 (43) 공개일자 **2008년09월29일**
 (86) 국제출원번호 **PCT/GB2006/004745**
 (87) 국제공개번호 **WO 2007/071957**
 국제공개일자 **2007년06월28일**
 (30) 우선권주장
 0526185.4 2005년12월22일 영국(GB)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002338665 A*
 JP2003226744 A*
 JP2003501795 A*
 JP2004002703 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
 영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캄버
 른 비즈니스 파크 캄버른 빌딩 2020
씨디티 옥스포드 리미티드
 영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캄버른 비지니
 스 파크 빌딩 2020 아이피 디파트먼트 내
 (72) 발명자
맥키어난 매리
 영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캄버른 캄버른
 비즈니스 파크빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테
 크놀로지 리미티드 아이피디파트먼트 내
콘웨이 나타샤
 영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캄버른 캄버른
 비즈니스 파크빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테
 크놀로지 리미티드 아이피디파트먼트 내
윌슨 리차드
 영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캄버른 캄버른
 비즈니스 파크빌딩 2020 캠브리지 디스플레이 테
 크놀로지 리미티드 아이피디파트먼트 내
 (74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 27 항

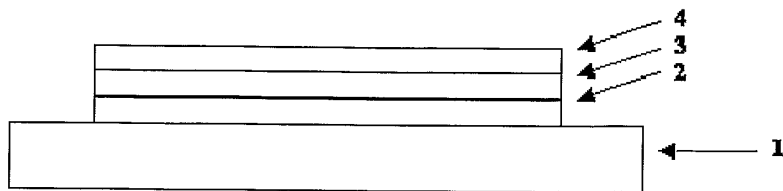
심사관 : 김선근

(54) 발명의 명칭 **아릴 아민 중합체를 사용한 전자 소자**

(57) 요약

본 발명은, 중합체 주쇄의 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 아릴아민의 제 2 질소를 포함하는 제 1 반복 단위를 포함하는 정공 수송 반도체성 중합체를 함유하는 전자 소자에 관한 것이며, 상기 반도체성 중합체는 상기 소자의 반도체 물질로 또는 상기 반도체 물질로부터 정공을 수송하는 기능을 수행함을 특징으로 한다.

대표도 - 도1

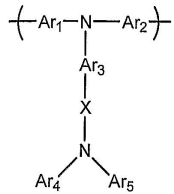


특허청구의 범위

청구항 1

중합체 주쇄의 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 아릴아민의 제 2 질소를 포함하는 하기 화학식 1의 제 1 반복 단위를 포함하는 정공 수송 반도체성 중합체를 함유하고, 청색 광을 방출하는 유기 발광 소자로서, 상기 반도체성 중합체가 상기 소자의 정공 수송 층에 포함되어, 상기 소자의 발광 층 중의 반도체성 발광 물질로 정공을 수송하거나 또는 상기 반도체성 발광 물질로부터 정공을 수송하는 기능을 수행하는 유기 발광 소자:

화학식 1



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고;

X는 임의적인 스페이서 기를 나타낸다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂중 하나 또는 둘 다가, 전자가 풍부한 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내는 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂ 둘 다가 독립적으로 페닐을 나타내는 소자.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 Ar₄ 및 Ar₅중 하나 또는 둘 다가, 전자가 풍부한 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내는 소자.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 Ar₄ 및 Ar₅ 둘 다가 독립적으로 페닐을 나타내는 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 Ar₄ 및/또는 Ar₅가, 하나의 치환기로 치환된 페닐 고리를 나타내고, 상기 하나의 치환기가 파라 위치에 존재하는 소자.

청구항 12

제 1 항에 있어서,
상기 Ar₃이 페닐 또는 그의 융합된 유도체를 나타내는 소자.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 질소를 함유하는 트리아릴아민이, 제 2 질소를 함유하는 아릴아민에 공액결합된 소자.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
상기 반도체성 중합체가 공중합체 또는 더 고차원의(higher-order) 공중합체를 포함하는 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 중합체가 상기 제 1 반복 단위를 15 내지 30몰%로 함유하는 소자.

청구항 16

제 14 항에 있어서,
상기 중합체가, 2,7-연결된 플루오렌기를 포함하는 공-반복(co-repeat) 단위를 함유하는 소자.

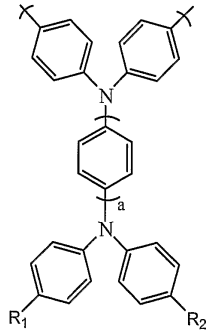
청구항 17

제 1 항에 있어서,
상기 소자가 펄스-구동식(pulse-driven) 디스플레이 내에 포함되는 소자.

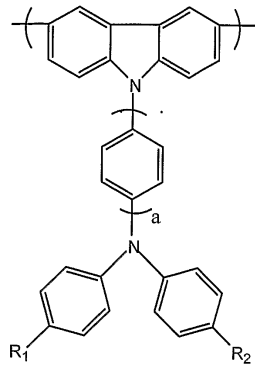
청구항 18

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 12, 13, 14 또는 15를 포함하는 소자:

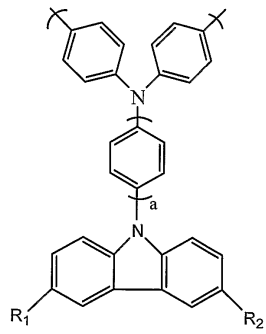
화학식 12



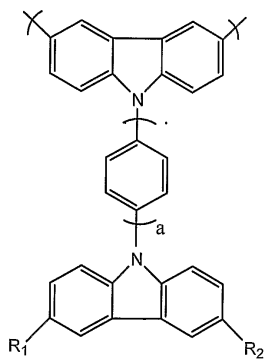
화학식 13



화학식 14



화학식 15



상기 식에서,

a는 1 내지 3이고,

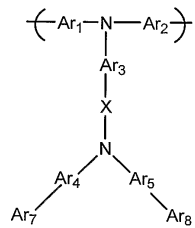
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₂₀ 알킬을 나타낸다.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 17을 포함하는 소자:

화학식 17



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고,

X는 임의적인 스페이서 기를 나타내고,

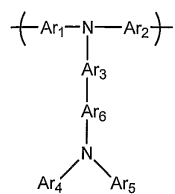
Ar₇ 및 Ar₈은 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타낸다.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 20을 포함하는 소자:

화학식 20



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고,

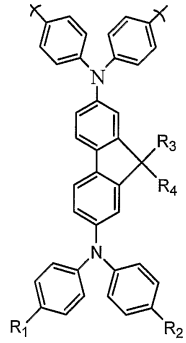
Ar₆은 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타낸다.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 22를 포함하는 소자:

화학식 22



상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₂₀ 알킬이고,

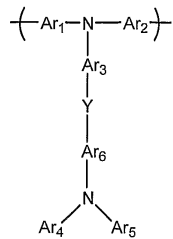
R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴, 헤테로아릴알킬, 치환되거나 비치환된 C₄ 내지 C₂₀ 알킬 또는 아릴기를 나타낸다.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 23의 기를 포함하는 소자:

화학식 23



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고,

Ar₆은 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내며,

Y는 전자 공여 기를 나타낸다.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

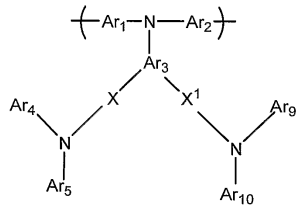
상기 제 1 반복 단위가, 제 3 질소를 함유하는 추가의 아릴아민을 추가로 함유하는 소자.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 28을 포함하는 소자:

화학식 28



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고,

X 및 X¹은 각각 독립적으로, 임의적인 스페이서 기를 나타내고,

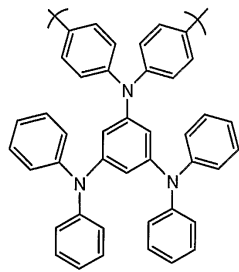
Ar₉ 및 Ar₁₀은 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타낸다.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 29를 포함하는 소자:

화학식 29



청구항 26

제 23 항에 있어서,

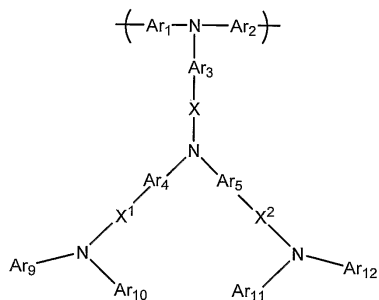
상기 제 1 반복 단위가, 제 4 질소를 함유하는 추가의 아릴아민을 추가로 함유하는 소자.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 30을 포함하는 소자:

화학식 30



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고,

X, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로, 임의적인 스페이서 기를 나타내며,

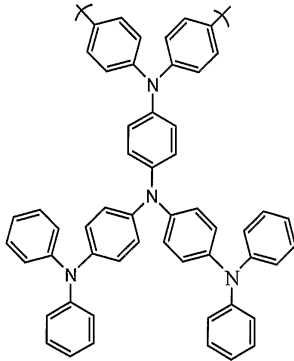
Ar₉, Ar₁₀, Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타낸다.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 31을 포함하는 소자:

화학식 31

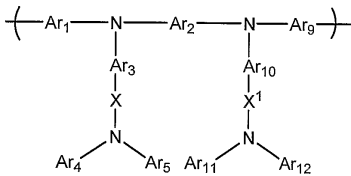


청구항 29

제 26 항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위가 하기 화학식 32를 포함하는 소자:

화학식 32



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타내고,

X 및 X¹은 각각 독립적으로, 임의적인 스페이서 기를 나타내고,

Ar₉, Ar₁₀, Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 각각 독립적으로 아릴 고리 또는 이의 융합된 유도체를 나타낸다.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

제 1 항의 반도체성 중합체의 용액을 용액 공정(solution process)에 의해 침착시켜, 상기 반도체성 중합체를 포함하는 층을 생성시키는 단계를 포함하는, 제 1 항의 유기 발광 소자의 제조 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 반도체성 중합체를 포함하는 층을 가교결합시킨 다음, 후속 층을 그 위에 침착시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 34

제 32 항에 있어서,

상기 반도체성 중합체를 포함하는 층을 열, 진공 또는 주위 건조에 의해 처리하여, 이 층의 전부 또는 일부를 불용성으로 만든 다음, 후속 층을 그 위에 침착시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 35

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전자 소자, 구체적으로는 유기 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전자 소자에 사용하기 위한 정공 수송 물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이러한 전자 소자는 유기 발광 다이오드(OLED)를 포함한다. 소자의 층중 하나 이상은 전형적으로 중합체를 포함한다. 또한, 이러한 소자는 전형적으로, 전극 사이에 위치하는 하나 이상의 반도체성 중합체 층을 포함한다. 반도체성 중합체는 주쇄 및/또는 측쇄에 부분적이거나 상당한 공액결합(conjugation)을 가짐을 그 특징으로 한다.

[0003] 현재 반도체성 중합체는 WO 90/13148 호에 개시된 바와 같은 중합체 발광 소자("PLED"); 전계 효과 트랜지스터("FET"); WO 96/16449 호에 개시되어 있는 광기전 소자; 및 US 5523555 호에 개시되어 있는 광검출기 같은 다수의 광학 소자에 흔히 사용된다.

[0004] 전형적인 LED는 기관을 포함하며, 그 위에는, 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고 하나 이상의 발광 물질을 포함하는 유기 발광 층이 지지된다. 작동시에는, 정공이 애노드를 통해 소자 내로 주입되고, 전자가 캐소드를 통해 소자 내로 주입된다. 정공과 전자는 유기 발광 층에서 합쳐져서 여기자를 형성하고, 이는 이어 방사성 감쇠(radiative decay)를 일으켜 광을 제공한다. LED에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들어, 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)/폴리스타이렌 셀폰에이트(PEDT/PSS) 같은 전도성 유기 정공 주입 물질 층을 애노드와 유기 발광 층 사이에 제공하여, 애노드로부터 유기 발광 층으로의 정공 주입을 도울 수 있다. 또한, 반도체 유기 정공 수송 물질 층을 애노드(또는 존재하는 경우 정공 주입 층)와 유기 발광 층 사이에 제공하여, 유기 발광 층으로의 정공 수송을 도울 수 있다.

[0005] 일반적으로는, 전술한 유기 소자에 사용되는 중합체 또는 중합체들이 통상적인 유기 용매에 가용성이어서 소자 제조 동안 이들의 침착을 용이하게 하는 것이 바람직하다. 이러한 중합체는 다수가 공지되어 있다. 이 가용성의 핵심적인 이점중 하나는 용액 공정(solution process), 예를 들어 회전-캐스팅, 잉크젯 인쇄, 스크린-인쇄, 침지-코팅, 롤 인쇄 등에 의해 중합체 층을 제조할 수 있다는 것이다. 이러한 중합체의 예는 예컨대 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750]에 개시되어 있고, 가용화 기를 갖는 플루오렌, 인데노플루오렌, 페닐렌, 아릴렌 비닐렌, 티오펜, 아졸, 퀴놀살린, 벤조티아디아아졸, 옥사디아아졸, 티오펜 및 트리아아릴아민 같은 방향족 또는 헤테로방향족 단위로부터 제조되는 적어도 부분적인 공액 주쇄를 갖는 중합체, 및 폴리(비닐 카바졸) 같은 비-공액 주쇄를 갖는 중합체를 포함한다. 폴리플루오렌 같은 폴리아릴렌은 우수한 필름 형성 특성을 갖고, 스즈키(Suzuki) 또는 야마모토(Yamamoto) 중합에 의해 용이하게 제조될 수 있는데, 이 덕분에 생성되는 중합체의 입체 규칙성을 고도로 제어할 수 있다.

[0006] 특정 소자에서는, 단일 기관 표면 상에 상이한 물질(전형적으로는 중합체)의 다수개의 층, 즉 적층체를 캐스팅

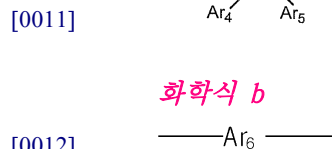
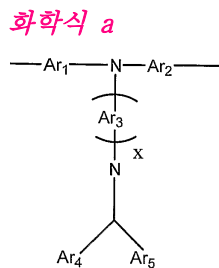
하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 이를 통해 별도의 기능, 예컨대 전자 또는 정공 전하 수송, 발광 제어, 광자-제한, 여기자-제한, 광-유도되는 전하 발생 및 전하 차단 또는 저장을 최적화할 수 있다.

[0007] 이와 관련하여, 물질(예컨대, 중합체)의 다층을 제조하여, 예컨대 소자 전체에 걸쳐 전기적 특성 및 광학 특성을 제어할 수 있는 것이 유리할 수 있다. 이는 최적 소자 성능에 유용할 수 있다. 예를 들어, 전자 및 정공 수송 수준의 오프셋(offset), 광 굴절률 불일치(mismatch), 및 계면을 가로지르는 에너지 간격 불일치에 대한 신중한 디자인에 의해 최적 소자 성능을 달성할 수 있다. 이러한 헤테로 구조는, 예를 들어 하나의 캐리어의 주입은 용이하게 할 수 있으나 반대 캐리어의 추출을 차단하고/하거나 소광 계면으로의 여기자 확산을 방지할 수 있다. 이에 의해, 이러한 헤테로 구조는 유용한 캐리어 및 광자 제한 효과를 제공할 수 있다.

[0008] WO 2004/023573 호는, 제 1 유형의 전하 캐리어를 주입 또는 수용할 수 있는 제 1 전극을 포함하는 기관을 제공하는 단계; 제 1 전극 상에, 가교결합성 비닐 또는 에틴일기를 갖지 않고, 침착시 용매에 가용성인 제 1 반도체 물질을 침착시킴으로써 용매에 적어도 부분적으로 불용성인 제 1 층을 형성하는 단계; 용매중의 용액으로부터 제 2 반도체 물질을 침착시킴으로써 제 1 층과 접촉하고 제 2 반도체 물질을 포함하는 제 2 층을 형성하는 단계; 제 2 층 상에, 제 2 유형의 전하 캐리어를 주입 또는 수용할 수 있는 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하되, 1 반도체 물질의 침착 후 가열, 진공 및 주위 건조 처리중 하나 이상에 의해 제 1 층을 적어도 부분적으로 불용성으로 만드는, 광학 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0009] 제 1 반도체 물질이 중합체 주쇄에 플루오렌 반복 단위를 갖는 중합체이거나 또는 PVK인 경우에는, 전술한 처리 중 하나 이상에 의해 제 1 반도체 물질이 적어도 부분적으로 불용성이 되는 것으로 교시되어 있다. 실시예에서는, "F8-TFB" 정공 수송 중합체(제 1 반도체 물질)가 사용된다. 정공 수송 중합체의 층을 침착시킨 후 불활성 환경에서 가열한다. 가열된 "F8-TFB" 층을 사용하면 소자의 효율이 개선되는 것으로 입증된다. "F8-TFB"중 플루오렌 반복 단위의 존재의 효과에 덧붙여, 13쪽에는 특히 중합체가 WO 2004/023573 호에 기재된 화학식 1 내지 6의 아민 또는 WO 2004/023573 호에 기재된 화학식 7의 영역에 속하는 Het 기 같은 기본 단위(양성자를 수용할 수 있음)를 포함하는 경우에 개선된 효율이 적용되는 것으로 교시되어 있다.

[0010] EP 1310539 호는 발광 소자에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 이 개시내용은 이러한 소자에 사용하기 위한 발광 물질, 즉 하기 화학식 a의 반복 단위 및 하기 화학식 b의 반복 단위를 포함하는 중합체 화합물에 관한 것이다:



[0012] 상기 식에서,

[0013] Ar₁, Ar₂ 및 Ar₆은 각각 독립적으로 아릴렌기, 2가 헤테로환상 화합물 기 등을 나타내고;

[0014] Ar₃은 아릴렌기, 아릴렌 비닐렌 기 또는 2가 헤테로환상 화합물 기이며;

[0015] Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가 헤테로환상 화합물 기이다.

[0016] 정공 수송 층은 예를 들어 EP 1310539 호의 단락 [0111] 및 [0117]에 언급되어 있다. 공지의 정공 수송 물질의 예는 EP 1310539 호의 단락 [0132] 내지 [0137]에 기재되어 있다.

[0017] 상기로 보아, 유기(전형적으로는 중합체) 전자 소자에 사용하기 위한 다른 정공 수송 물질, 바람직하게는 소자의 효율을 높이는 물질의 제공에 대한 요구가 남아 있는 것으로 생각된다.

발명의 상세한 설명

[0022] 따라서, 본 발명의 목적은, 바람직하게는 개선된 효율을 갖는 그의 정공 수송 층을 그 특징으로 하는 신규 유기 전자 소자를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 신규 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 신규 정공 수송 물질 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명자들은 예기치 못하게도, 중합체 주쇄에 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 아릴아민의 제 2 질소를 포함하는 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체를 전자 소자, 구체적으로는 유기 발광 소자(LED)의 정공 수송 물질로서 유리하게 사용할 수 있음을 발견하였다.

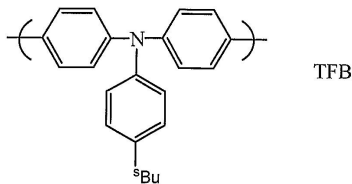
[0024] 그러므로, 본 발명의 제 1 양태는, 중합체 주쇄의 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 아릴아민의 제 2 질소를 포함하는 제 1 반복 단위를 포함하는 정공 수송 반도체성 중합체를 함유하는 전자 소자로서, 상기 반도체성 중합체가 상기 소자의 반도체 물질로 또는 상기 소자의 반도체 물질로부터 정공을 수송하는 기능을 수행함을 그 특징으로 하는 전자 소자를 제공한다.

[0025] 상기 아릴아민은 바람직하게는 트리아릴아민이다.

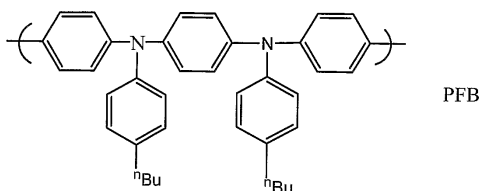
[0026] 바람직하게는, 상기 전자 소자는, 정공 수송 반도체성 중합체가 유기 발광 소자의 발광 층의 반도체성 발광 물질로 정공을 수송하는 기능을 수행하는 유기 발광 소자를 포함한다.

[0027] 정공 수송 반도체성 중합체는 상기 발광 층에 함유될 수 있다. 다르게는, 정공 수송 반도체성 중합체는 상기 소자의 정공 수송 층에 포함될 수 있다.

[0028] 본 발명자들은, 중합체 주쇄 내의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 제 2 질소를 포함하는 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체가 우수한 정공 수송 특성을 갖고 또한 예기치 못하게도 유기 발광 소자로부터의 발광 수명을 증가시킴으로써 소자 성능을 개선함을 발견하였다. 이는 특히 TFB 또는 PFB 반복 단위를 갖는 중합체와 비교할 때 관찰되었다. 본 발명에 따라, 일정한 전류에서 발광이 반으로 감소되는데 걸리는 시간을 측정함으로써 실온(295° K)에서 수명 측정치를 수득한다.



[0029]



[0030]

[0031] 본원에 사용되는 용어 "트리아릴아민"은, 각각 아릴 및 헤테로아릴기로부터 독립적으로 선택되는 3개의 기가 부착된 중심 질소 원자를 갖는 아민을 의미하는 것으로 이해된다.

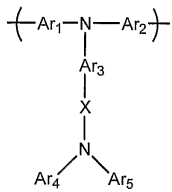
[0032] 본원에 사용되는 용어 "아릴아민"은, 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기가 부착된 중심 질소 원자를 갖는 아민을 의미하는 것으로 이해된다.

[0033] 바람직하게는, 제 1 질소를 함유하는 트리아릴아민은, 제 2 질소를 함유하는 아릴아민과 공액결합된다.

[0034] 제 1 질소를 함유하는 트리아릴아민은, 제 2 질소를 함유하는 아릴아민의 일부를 포함할 수 있다. 구체적으로, 제 1 질소를 함유하는 트리아릴아민은, 제 2 질소를 함유하는 아릴아민의 하나 이상의 아릴 또는 헤테로아릴기를 포함할 수 있다.

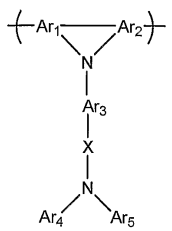
[0035] 상기 제 1 반복 단위는 하기 화학식 1을 포함할 수 있다:

화학식 1



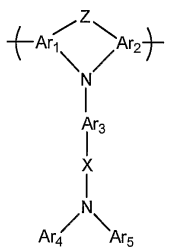
- [0036]
- [0037] 상기 식에서,
- [0038] Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타내고;
- [0039] X는 임의적인 스페이서 기(spacer group)를 나타낸다.
- [0040] 아릴 및 헤테로아릴 고리의 바람직한 융합된 유도체는 융합된 탄소환상 방향족 화합물, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센 및 플루오렌; 및 융합된 헤테로환상 방향족 화합물, 예컨대 벤조티아디아졸을 포함한다.
- [0041] 바람직하게는, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅중 하나 이상은 아릴 또는 헤테로아릴 고리의 융합된 유도체를 나타낸다. 더욱 바람직하게는, Ar₃은 아릴 또는 헤테로아릴 고리의 융합된 유도체를 나타낸다.
- [0042] 상기 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체는 치환되지 않거나 치환될 수 있다.
- [0043] 화학식 1에서, 도시된 연결기에 덧붙여, Ar₁은 직접 결합 또는 가교 기(bridging group) 또는 가교 원자(bridging atom)에 의해 Ar₂에 연결될 수 있다. Ar₁과 Ar₂ 사이에 연결기를 만들면 중합체 주쇄를 따른 평탄도를 제어하게 되어 중합체의 정공 주입 특성을 조정할 수 있게 된다.
- [0044] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 2 또는 3을 포함할 수 있다:

화학식 2



[0045]

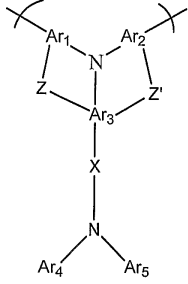
화학식 3



- [0046]
- [0047] 상기 식에서,
- [0048] Ar₁ 내지 Ar₅ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같고,
- [0049] Z는 가교 기 또는 가교 원자를 나타낸다.
- [0050] Ar₁은 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 Ar₃에 연결될 수 있다. Ar₂는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 Ar₃에 연결될 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂는 Ar₃에 연결될 수 있다.

[0051] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 4를 포함할 수 있다:

화학식 4



[0052]

[0053] 상기 식에서,

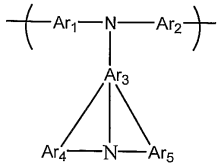
[0054] Ar₁ 내지 Ar₅ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같고,

[0055] Z 및 Z'은 각각 독립적으로 가교 기 또는 가교 원자를 나타낸다.

[0056] X가 존재하는 경우, Ar₄는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 X에 연결될 수 있다. 유사하게, Ar₅는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 X에 연결될 수 있다. Ar₄ 및 Ar₅는 X에 연결될 수 있다. X가 존재하지 않는 경우, Ar₄는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 Ar₃에 연결될 수 있다. 유사하게, Ar₅는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 Ar₃에 연결될 수 있다. Ar₄ 및 Ar₅는 Ar₃에 연결될 수 있다.

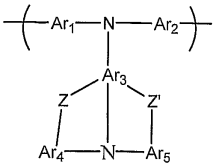
[0057] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 5 또는 6을 포함할 수 있다:

화학식 5



[0058]

화학식 6



[0059]

[0060] 상기 식에서,

[0061] Ar₁ 내지 Ar₅는 본원에서 정의되는 바와 같고,

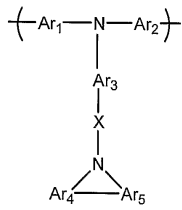
[0062] Z 및 Z'은 각각 독립적으로 가교 기 또는 가교 원자를 나타낸다.

[0063] Z 및/또는 Z'이 가교 원자인 경우, 이들은 바람직하게는 C, N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택된다. C 및 N 가교 원자는 치환되지 않거나(즉, 각각 -CH₂- 및 -NH-), 치환될 수 있다. 알킬이 바람직한 치환기이다. Z는 바람직하게는 헤테로원자이다.

[0064] Ar₄는 직접 결합 또는 가교 기 또는 가교 원자에 의해 Ar₅에 연결될 수 있다.

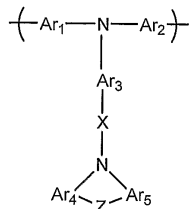
[0065] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 7 또는 8을 포함할 수 있다:

화학식 7



[0066]

화학식 8



[0067]

[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

상기 식에서,

Ar₁ 내지 Ar₅ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같고,

Z는 가교 기 또는 가교 원자를 나타낸다.

아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체중 2개가 제 1 반복 단위에 연결되는 경우, 당해 분야의 숙련자는 이 연결이 직접 결합인 것과 가교 기 또는 가교 원자인 것 중에 어떤 것이 바람직한지의 여부를 알 것이다. 이는 이들 개별적인 선택사양에 따라 제 1 반복 단위에서 야기되는 장력에 따라 달라진다. 바람직하게는, 연결기는 제 1 질소 또는 제 2 질소를 혼입하는 신규의 5원 또는 6원 고리를 형성한다. 더욱 바람직하게는, 연결기는 카바졸 단위에 포함되는 신규의 5원 고리를 형성한다.

적합한 가교 기는 CH₂ 기 또는 CH₂ 기의쇄 같은 알킬기를 포함한다. 적합한 가교 원자는 산소, 황, 질소, 인 및 규소, 바람직하게는 산소를 포함한다.

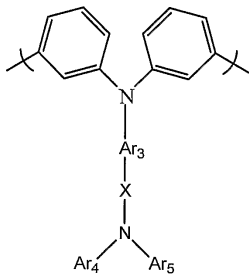
한 실시양태에서는, Ar₁과 Ar₂만이 연결된다. 다른 실시양태에서는, Ar₄와 Ar₅만이 연결된다. 또 다른 실시양태에서는, Ar₁과 Ar₂가 연결되고, Ar₄와 Ar₅가 연결된다. 또 다른 실시양태에서는, Ar₃과 Ar₄가 연결되고 Ar₃과 Ar₅가 연결된다. 다른 실시양태에서는, Ar₁과 Ar₃이 연결되고 Ar₂와 Ar₃이 연결된다.

Ar₁ 및 Ar₂는 반도체성 중합체의 전자 특성을 조정하도록 선택될 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂는 독립적으로 임의의 적합한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다. 바람직하게는, Ar₁ 및 Ar₂중 하나는 둘 다는, 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다. 상기 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리는, 임의적으로 융합되는 페닐, 2,5-연결된 티오펜, 퓨란 및 피롤을 포함한다.

바람직하게는, Ar₁ 및 Ar₂중 하나 또는 둘 다는 5 내지 14원 고리, 더욱 바람직하게는 6원 고리를 나타낸다. Ar₁은 페닐, 바람직하게는 1,3-페닐 또는 1,4-페닐을 나타낼 수 있다. Ar₂는 페닐, 바람직하게는 1,3-페닐 또는 1,4-페닐을 나타낼 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂가 둘 다 페닐을 나타내는 것이 바람직하다. 다른 바람직한 Ar₁ 또는 Ar₂는 임의적으로 치환되는 피리미딘이다.

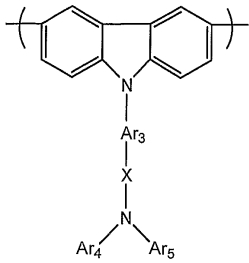
제 1 반복 단위는 하기 화학식 9 또는 10을 포함할 수 있다:

화학식 9



[0077]

화학식 10



[0078]

[0079]

상기 식에서, Ar₃ 내지 Ar₅ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0080]

바람직하게는, Ar₁ 및 Ar₂중 하나 또는 둘 다는 치환되지 않는다.

[0081]

Ar₄ 및 Ar₅는 각각 독립적으로 임의의 적합한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낼 수 있다. 바람직하게는, Ar₄ 및 Ar₅중 하나 또는 둘 다는 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다. 상기 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리는 임의적으로 융합되는 페닐; 2-티에닐, 2-퓨릴 및 N-피롤 또는 2-피롤을 포함한다.

[0082]

바람직하게는, Ar₄ 및 Ar₅중 하나 또는 둘 다는 5 내지 14원 고리, 더욱 바람직하게는 6원 고리를 나타낸다. Ar₄는 페닐을 나타낼 수 있다. Ar₅는 페닐을 나타낼 수 있다. 바람직하게는, Ar₄ 및 Ar₅는 둘 다 페닐을 나타낸다.

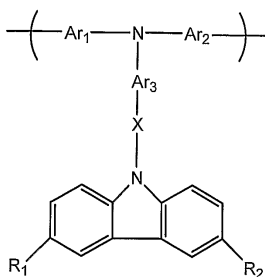
[0083]

바람직하게는, Ar₄ 및 Ar₅중 하나 또는 둘 다는 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체, 더욱 바람직하게는 치환된 페닐 고리를 나타낸다. Ar₄ 및/또는 Ar₅는 치환된 페닐 고리를 나타내고, Ar₄ 및/또는 Ar₅는 5개 이하의 치환기를 가질 수 있다. 파라 위치에 위치하는 하나의 치환기가 바람직하다. 적합한 치환기는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는 알콕시 치환기가 바람직하고, C₄ 내지 C₈이 더욱 바람직하다. 적합한 치환기는 폴리에틸렌 글라이콜기, 티오알킬기 및 사이클로알킬기를 포함한다.

[0084]

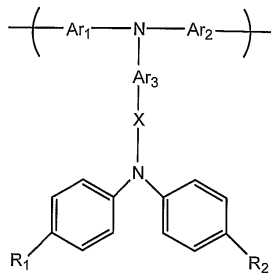
제 1 반복 단위는 하기 화학식 11 또는 11a를 포함할 수 있다:

화학식 11



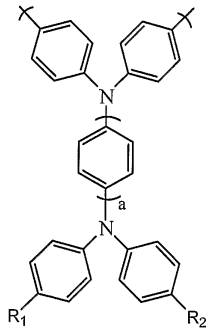
[0085]

화학식 11a



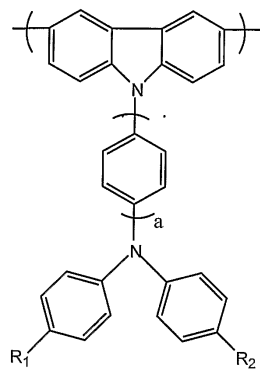
- [0086]
- [0087] 상기 식에서,
- [0088] Ar₁ 내지 Ar₃ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같고,
- [0089] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 본원에 기재되는 임의의 적합한 치환기를 나타낸다.
- [0090] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 12, 13, 14 또는 15를 포함할 수 있다.

화학식 12



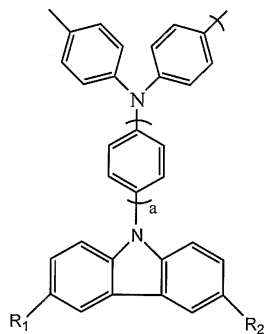
[0091]

화학식 13



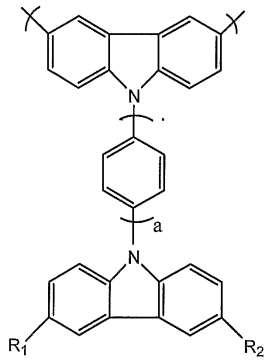
[0092]

화학식 14



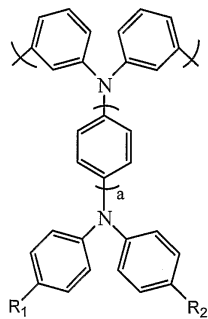
[0093]

화학식 15



- [0094]
- [0095] 상기 식에서,
- [0096] a는 1 내지 3이고,
- [0097] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 본원에 기재되는 임의의 적합한 치환기를 나타낸다.
- [0098] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 16을 포함할 수 있다:

화학식 16

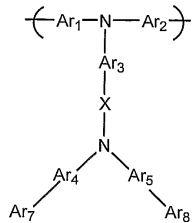


- [0099]
- [0100] 상기 식에서,
- [0101] a는 1 내지 3이고,
- [0102] R₁ 및 R₂는 독립적으로 본원에 기재되는 임의의 적합한 치환기를 나타낸다.
- [0103] R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 동일하다. 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 둘 다 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 더욱 바람직하게는 C₄ 내지 C₈ 알킬을 나타낸다.
- [0104] Ar₄는 다른 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체(Ar₇)에 연결될 수 있다. Ar₇은 바람직하게는 예컨대 본원에 기재되는 바와 같은 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다. Ar₇은 바람직하게는 5 내지 14원 고리, 더욱 바람직하게는 6원 고리를 나타낸다. Ar₇은 페닐을 나타낼 수 있다. Ar₇은 치환될 수 있다. Ar₇은 단일 파라-치환된 페닐을 나타낼 수 있다. 적합한 치환기는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는 알콕시 치환기가 바람직하고, C₄ 내지 C₈ 치환기가 더욱 바람직하다. 적합한 치환기는 폴리에틸렌 글라이콜, 티오알킬 및 사이클로알킬기를 추가로 포함한다.
- [0105] Ar₅는 다른 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체(Ar₈)에 연결될 수 있다. Ar₈은 바람직하게는 예컨대 본원에 기재되는 바와 같은 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다. Ar₈은 바람직하게는 5 내지 14원 고리, 더욱 바람직하게는 6원 고리를 나타낸다. Ar₈은 페닐을 나타낼 수 있다. Ar₈은 치환될 수 있다. Ar₈은 단일 파라-치환된 페닐을 나타낼 수 있다. 적합한 치환기는 알킬, 알

족시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는 알콕시 치환기가 바람직하고, C₄ 내지 C₈ 치환기가 더욱 바람직하다. 적합한 치환기는 폴리에틸렌 글라이콜기, 티오알킬 및 사이클로알킬기를 추가로 포함한다.

[0106] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 17을 포함할 수 있다:

화학식 17

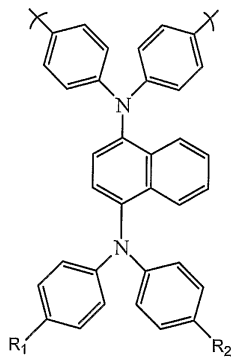


[0107] [0108] 상기 식에서, Ar₁ 내지 Ar₈ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0109] Ar₃은 임의의 적합한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체, 바람직하게는 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낼 수 있다. 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리는, 임의적으로 나프틸렌 또는 안트라센에서와 같이 융합될 수 있는 페닐; 및 2,5-연결된 티오펜, 퓨란 또는 피롤을 포함한다. Ar₃은 바람직하게는 5 내지 14원 고리, 더욱 바람직하게는 6원 고리를 나타낸다. Ar₃은 페닐 또는 그의 융합된 유도체, 예를 들어 1,4- 또는 2,6-나프틸렌 또는 9,10-안트라센을 나타낼 수 있다. Ar₃은 바람직하게는 평면상 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체이다.

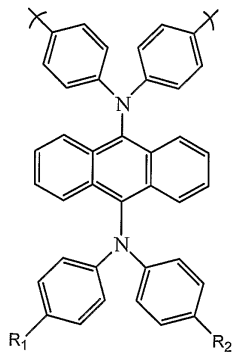
[0110] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 18 또는 19을 포함할 수 있다:

화학식 18



[0111]

화학식 19



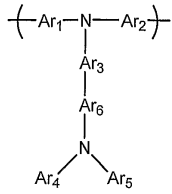
[0112] [0113] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0114] 존재하는 경우, X는 임의의 적합한 스페이서 기를 나타낼 수 있다. 제 1 질소를 함유하는 트리아릴아민은 제

2 질소를 함유하는 아릴아민과 공액결합될 수 있다. 이 경우, X는 공액 스페이서 기일 수 있다.

[0115] X는 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체(Ar₆)를 나타낼 수 있다. 따라서, 제 1 반복 단위는 하기 화학식 20을 포함할 수 있다:

화학식 20

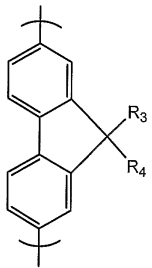


[0116] 상기 식에서, Ar₁ 내지 Ar₆은 본원에서 정의되는 바와 같다.
 [0117] 상기 식에서, Ar₁ 내지 Ar₆은 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0118] Ar₆은 바람직하게는, 예컨대 본원에 기재되는 바와 같은 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 고리를 나타낸다. Ar₆은 바람직하게는 5 내지 14원 고리, 더욱 바람직하게는 6원 고리를 나타낸다. Ar₆은 치환될 수 있다.

[0119] X는 페닐을 나타낼 수 있다. X는 직접 결합에 의한 또는 가교 기 또는 가교 원자를 통한 Ar₃로의 제 2 연결기를 가질 수 있다. 예를 들어, Ar₃이 페닐을 나타내고 X가 페닐을 나타내는 경우, Ar₃과 X는 탄소 가교 원자를 통한 제 2 연결기를 가져서 플루오렌기를 형성할 수 있다. 플루오렌기는 하기 도시되는 화학식 21을 포함할 수 있다:

화학식 21

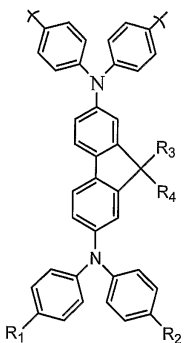


[0120] 상기 식에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 H 또는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴알킬 같은 치환기를 나타낸다.

[0122] 바람직하게는, R₃ 및 R₄중 적어도 하나는, 임의적으로 치환되는 C₄ 내지 C₂₀ 알킬(더욱 바람직하게는 C₄ 내지 C₈ 알킬) 또는 아릴기를 포함한다.

[0123] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 22를 포함할 수 있다:

화학식 22

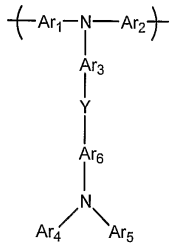


[0124]

[0125] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0126] X는, 제 1 반복 단위가 하기 화학식 23의 기를 포함하도록 화학식 -Ar₆-Y-의 기를 나타낼 수 있다:

화학식 23



[0127]

[0128] 상기 식에서,

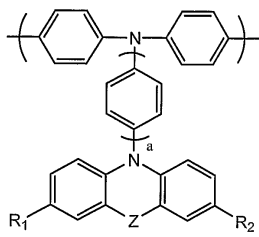
[0129] Ar₁ 내지 Ar₅는 본원에서 정의되는 바와 같고,

[0130] Ar₆은 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타내며,

[0131] Y는 산소 또는 황 같은 전자 공여 기를 나타낸다.

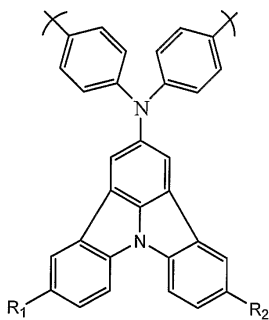
[0132] 본 발명에 따른 제 1 반복 단위의 예는 하기 화학식 24 내지 27의 반복 단위를 포함한다:

화학식 24



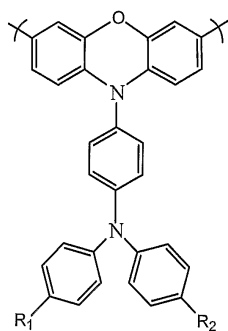
[0133]

화학식 25



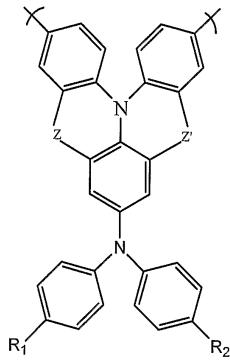
[0134]

화학식 26



[0135]

화학식 27



[0136]

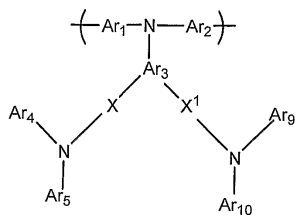
[0137] 상기 식에서, R₁ 및 R₂, Z 및 Z'은 본원에서 정의되는 바와 같다.

[0138] 한 실시양태에서, 제 1 반복 단위는 제 3 질소를 함유하는 다른 아릴아민을 추가로 함유한다. 제 3 질소는 중합체 주쇄 내에 있거나 또는 중합체 주쇄에 매달릴 수 있다. 바람직하게는, 제 3 질소를 함유하는 아릴아민은 트리아릴아민이다.

[0139] 제 3 질소는 직접 또는 간접적으로 Ar₄ 또는 Ar₅에 연결될 수 있다.

[0140] 제 3 질소는 직접 또는 간접적으로 Ar₃ 또는 X에 연결될 수 있다. 제 1 반복 단위는 하기 화학식 28을 포함할 수 있다:

화학식 28



[0141]

[0142] 상기 식에서,

[0143] Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅ 및 X는 본원에서 정의되는 바와 같고,

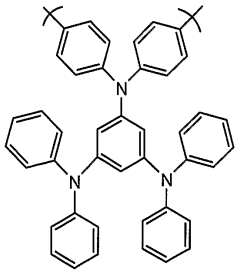
[0144] X¹은 본원에서 정의되는 바와 같은 임의적인 스페이서 기를 나타내며,

[0145] Ar₉ 및 Ar₁₀은 각각 독립적으로, 본원에 정의되는 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체, 바람직하게는 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다.

[0146] Ar₉ 및/또는 Ar₁₀은 함께, 각각 본원에 기재되어 있는 Ar₄, Ar₅, X 및 Ar₃의 연결과 유사한 방식으로 X¹ 또는 Ar₃에 연결될 수 있다.

[0147] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 29를 포함할 수 있다:

화학식 29

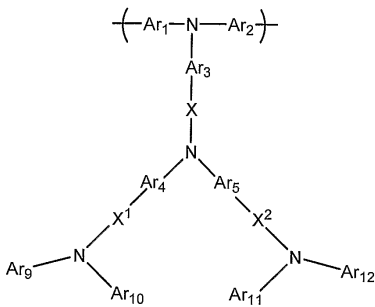


[0148]

[0149] 바람직하게는, 화학식 29는 치환되며, 더욱 바람직하게는 이는 1 내지 5개의 치환기, 가장 바람직하게는 4개 이상의 치환기로 치환된다. 바람직하게는 임의의 치환기가 질소중 하나에 대해 파라 위치에 존재한다. 바람직한 치환기는 R₁ 및 R₂에 대해 본원에 기재된 바와 같다.

[0150] 제 1 반복 단위는 제 4 질소를 함유하는 다른 아릴아민을 추가로 함유할 수 있다. 제 4 질소를 함유하는 아릴아민은 바람직하게는 트리아릴아민이다. 제 3 및 제 4 질소는 직접 또는 간접적으로 각각 Ar₄ 및 Ar₅에 연결될 수 있다. 제 1 반복 단위는 하기 화학식 30을 포함할 수 있다:

화학식 30



[0151]

[0152] 상기 식에서,

[0153] Ar₁ 내지 Ar₅, Ar₉, Ar₁₀, X 및 X¹은 본원에서 정의되는 바와 같고,

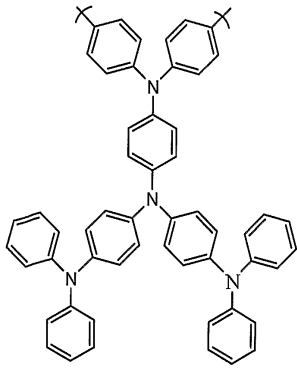
[0154] X²는 본원에서 정의되는 바와 같은 임의적인 스페이서 기를 나타내고;

[0155] Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 각각 독립적으로, 본원에 정의되는 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체, 바람직하게는 전자가 풍부한 아릴 또는 헤테로아릴 고리 또는 이들의 융합된 유도체를 나타낸다.

[0156] Ar₁₁ 및/또는 Ar₁₂는 함께, 각각 본원에 기재된 Ar₄, Ar₅, X 및 Ar₃의 연결과 유사한 방식으로 X² 또는 Ar₅에 연결될 수 있다.

[0157] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 31을 포함할 수 있다:

화학식 31

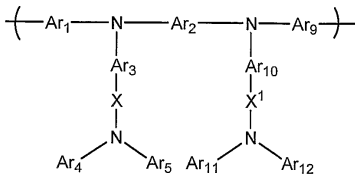


[0158]

[0159] 바람직하게는, 화학식 31은 치환되고, 더욱 바람직하게는 이는 1 내지 5개의 치환기, 가장 바람직하게는 4개 이상의 치환기로 치환된다. 바람직하게는 임의의 치환기가 질소들중 하나에 대해 파라 위치에 존재한다. 바람직한 치환기는 R₁ 및 R₂에 대해 본원에 기재된 바와 같다.

[0160] 제 3 질소가 중합체 주쇄에 존재하는 경우, 제 4 질소는 제 3 질소를 함유하는 아릴아민에 대한 펜던트 기 형태일 수 있으며, 따라서 제 4 질소를 함유하는 아릴아민은 중합체 주쇄에 대한 펜던트 기 형태일 수 있다. 제 1 반복 단위는 하기 화학식 32를 포함할 수 있다:

화학식 32

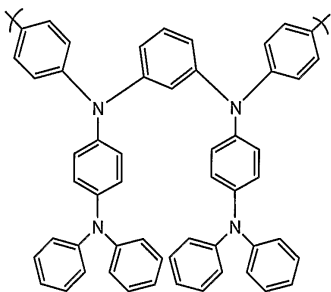


[0161]

[0162] 상기 식에서, Ar₁ 내지 Ar₅, Ar₉ 내지 Ar₁₂, X 및 X'은 화학식 30과 관련하여 정의된 바와 같다.

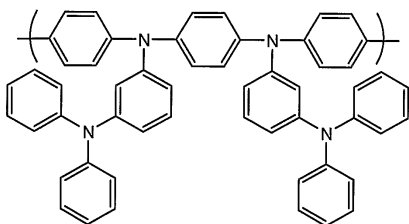
[0163] 제 1 반복 단위는 하기 화학식 33 또는 33a를 포함할 수 있다.

화학식 33



[0164]

화학식 33a



[0165]

[0166] 바람직하게는, 화학식 33 및 33a는 치환되고, 더욱 바람직하게는 이들은 각각 1 내지 5개의 치환기, 가장 바람직하게는 4개 이상의 치환기로 치환된다. 바람직하게는 임의의 치환기가 질소들중 하나에 대해 파라 위치에 존

재한다. 바람직한 치환기는 R_1 및 R_2 에 대해 본원에 기재된 바와 같다.

- [0167] 화학식 9, 10, 12 내지 16, 18, 19, 22, 24 내지 27, 31, 33 및 33a에서, 중합체 주쇄에 있는 1,4 페닐 고리는 1,3 페닐 고리로 대체될 수 있으며, 그 반대도 또한 가능하다.
- [0168] Ar_3 이 페닐을 나타내는 경우, 이는 1,3(메타) 또는 1,4(파라) 연결될 수 있다. 한 바람직한 실시양태에서, Ar_3 은 메타 연결된 페닐이고, Ar_1 및 Ar_2 (및 존재하는 경우 Ar_9)는 각각 파라 연결된 페닐이다.
- [0169] 상기 도시된 제 1 반복 단위의 주쇄에 있는 아릴기는 공액결합을 최대화하기 위하여 파라-연결되지만, 이들 단위의 임의의 주쇄 아릴기는 공액결합을 붕괴시키기 위하여 메타- 또는 파라-연결됨으로써 제 1 반복 단위를 포함하는 중합체의 밴드갭(bandgap)을 증가시킬 수 있다.
- [0170] 바람직하게는, 반도체성 중합체는 알킬화된 벤젠, 특히 자일렌 및 톨루엔 같은 통상적인 유기 용매에 가용성이다.
- [0171] 반도체성 중합체는 바람직하게는 중합체 주쇄를 따라 부분적으로 또는 전체적으로 공액결합된다.
- [0172] 바람직하게는, 반도체성 중합체는 공중합체 또는 더 고차원의 공중합체(예컨대 삼원공중합체)를 포함한다. 중합체는 상기 기재된 바와 같은 제 1 반복 단위를 0.1 내지 100몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 70몰%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30몰%로 함유할 수 있다. 제 1 반복 단위의 최적 비는 반복 단위의 (트라이)아릴아민 단위의 수에 따라 달라지는데, 존재하는 (트라이)아릴아민 단위의 수가 커질수록 최적 비는 낮아진다.
- [0173] 중합체는 임의의 적합한 공-반복(co-repeat) 단위를 함유할 수 있다. 바람직한 공-반복 단위는 아릴 또는 헤테로아릴기(용합된 방향족 화합물 포함)를 포함하는 것, 특히 페닐렌 또는 플루오렌 반복 단위 같이 완전히 공액결합된 공-반복 단위이다. 바람직하게는, 아릴 또는 헤테로아릴기는 중합체 주쇄에 존재한다. 바람직하게는, 중합체는 2,7-연결된 플루오렌기를 포함하는 공-반복 단위를 함유한다. 바람직하게는, 플루오렌기는 9 위치에서 이치환된다. 바람직하게는, 공-반복 단위는 9,9 다이알킬 플루오렌을 포함한다.
- [0174] 바람직한 공중합체는 제 1 반복 단위 및 플루오렌 반복 단위로 구성된다. 반복 단위의 바람직한 비는 상기 논의된 바와 같다.
- [0175] 중합체가 2개의 상이한 플루오렌-함유 공-반복 단위를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 공중합체가 아민기를 포함하는 공-반복 단위를 함유하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0176] 공-반복 단위에 존재하는 바람직한 아릴 및 헤테로아릴기는 플루오렌(특히, 2,7-연결된 플루오렌, 더욱 특히는 2,7-연결된 9,9-다이알킬 또는 다이아릴 플루오렌); 스피로플루오렌(특히, 2,7-연결된 9,9-스피로플루오렌); 인데노플루오렌(특히, 2,7-연결된 인데노플루오렌); 페닐렌(특히, p-연결된 알킬 또는 알콕시 치환된 페닐렌 같은 p-연결된 치환된 페닐렌); 아릴렌비닐렌(예컨대, 페닐렌비닐렌); 티오펜(특히, 2,5-연결된 치환되거나 치환되지 않은 티오펜); 벤조티아디아아졸(특히, 2,5-연결된 벤조티아디아아졸, 더욱 특히 2,5-연결된 이치환된 벤조티아디아아졸 같은 2,5-연결된 치환된 벤조티아디아아졸); 트리아릴아민; 또는 카바졸로부터 선택되는 기를 포함하는 것이다. 이러한 공-반복 단위를 사용하여 중합체의 전자 특성 및 가공 특성을 추가로 조정할 수 있다.
- [0177] 1,4-페닐렌 반복 단위는 예컨대 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시되어 있고; 플루오렌 반복 단위는 예를 들어 EP 0842208 호에 개시되어 있으며; 인데노플루오렌 반복 단위는 예컨대 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시되어 있고; 스피로플루오렌 반복 단위는 예컨대 EP 0707020 호에 개시되어 있다.
- [0178] 임의의 공-반복 단위에 존재하는 아릴 또는 헤테로아릴기(들)는 치환될 수 있다. 치환기의 예는 가용화 기; 플루오렌, 나이트로 또는 사이아노 같은 전자-유인성 기; 및 중합체의 유리전이온도(Tg)를 높이기 위한 치환기를 포함한다. 적합한 가용화 기는 C_1 내지 C_{20} 알킬 또는 알콕시기를 포함한다. 분지된 C_4 내지 C_{20} 알킬 또는 알콕시기가 바람직하다. 분지된 C_4 내지 C_{20} 알킬기가 더욱 바람직하다. 3급 탄소 원자를 포함하는 분지된 C_4 내지 C_{20} 알킬 또는 알콕시기가 더욱 바람직하다.
- [0179] 반도체성 중합체는 AB 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0180] 반도체성 중합체는 가교결합될 수 있다. 이 경우, 반도체성 중합체는 가교결합 기를 함유하는 반복 단위를 함유한다. 가교결합 기는 제 1 반복 단위 또는 존재하는 경우 반도체성 중합체의 공-반복 단위에 존재할 수 있다. 가교결합 기는 바람직하게는 공-반복 단위에 존재한다. 이와 관련하여 특히 바람직한 반복 단위는 R^5 및

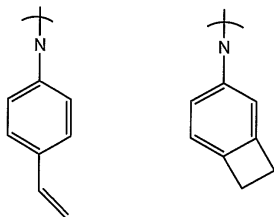
R⁶ 중 적어도 하나가 가교결합 기를 포함하는 하기 화학식 41의 반복 단위이다. 가교결합 반복 단위 및 기는 예를 들어 WO 96/20253 호, WO 2005/052027 호, 문헌[J. Macro. Mol. Sci. - Pure Appl. Chem., A38(4), 353-364 (2001) 및 Nature, Volume 421, 2003, 페이지 829-832]에 개시되어 있다.

[0181] 전형적으로는, 가교결합 반응에 의해 가교결합 기를 형성할 수 있는 가교결합성 기를 함유하는 상응하는 중합체로부터 가교결합된 중합체가 제조된다. 가교결합 반응은 열, UV 또는 화학적 개시제에 의해 개시될 수 있다. 가교결합된 중합체에서 가교결합 기를 형성할 수 있는 적합한 가교결합성 기는 비닐, (메트)아크릴레이트기 및 아지드 같은 불포화 기, 및 옥세테인 및 사이클로뷰테인, 특히 벤조사이클로뷰테인 같은 환상 기를 포함한다. 가교결합 기는 제 1 반복 단위 또는 공-반복 단위에 직접 결합될 수 있거나, 또는 스페이서 기에 의해 제 1 반복 단위 또는 공-반복 단위로부터 이격될 수 있다. 스페이서 기는 포화될 수 있거나(예컨대, C₁₋₁₀ 알킬), 또는 불포화될 수 있다(예컨대, 페닐).

[0182] 바람직하게는, 가교결합 기/가교결합성 기는 중합체 주쇄에 포함되지 않는다.

[0183] 바람직하게는, 가교결합성 기는 말단 기이다.

[0184] 가교결합 기/가교결합성 기가 제 1 반복 단위 상에 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 이들 각각이 예컨대 하기와 같이 질소중 하나에 대해 파라 위치를 점유하도록 존재한다:



[0185]

[0186] 한 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체는 전자 소자의 정공 수송 층에 포함된다. 바람직하게는, 정공 수송 층의 두께는 40nm 미만, 더욱 바람직하게는 10 내지 30nm이다.

[0187] 소자는 광기전 소자를 포함할 수 있다.

[0188] 소자는 바람직하게는 유기 발광 소자(LED), 더욱 바람직하게는 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하고 하나 이상의 발광 물질을 포함하는 유기 발광 층을 포함하는 유기 발광 소자를 포함한다.

[0189] LED의 한 실시양태에서, 본원에 기재된 바와 같은 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체는 애노드와 발광 층 사이에 위치하는 정공 수송 층에 포함된다. 다른 실시양태에서, 반도체성 중합체는 발광 층에 포함된다.

[0190] 반도체성 중합체가 발광 층에 포함되는 경우, 이는 정공 수송 및/또는 방출 기능을 수행할 수 있다. 반도체성 중합체는 청색 광을 방출할 수 있다. "청색 광"이란 400 내지 500nm, 더욱 바람직하게는 430 내지 500nm의 파장을 갖는 광을 의미한다.

[0191] 중요한 파라미터는 소자의 수명이다. LED에 있어서의 부적절한 소자 수명은 청색 발광 중합체의 특별한 문제점이다. 이와 관련하여, 본원에 기재된 바와 같은 제 1 반복 단위를 포함하는 정공 수송 반도체성 중합체를 함유하는 청색 발광 소자에서 소자 수명이 특히 개선되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 바람직하게는 LED는 청색 광을 방출한다.

[0192] 바람직하게는, LED는 펄스-구동식(pulse-driven) 디스플레이에 포함된다. 예기치 못하게도, 본 발명의 제 1 양태에 따른 반도체성 중합체의 정공 수송 층에서의 사용은 다른 정공 수송 층에 비해 펄스-구동식 디스플레이의 수명을 개선하는 것으로 밝혀졌다.

[0193] 다른 실시양태에서, LED는 DC-구동식 디스플레이에 포함된다.

[0194] 본 발명의 제 2 양태는 전자 소자의 반도체 물질, 바람직하게는 발광 물질에 또는 상기 물질로부터 정공을 수송하기 위한, 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 본원에 기재된 바와 같이 중합체 주쇄의 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 아릴아민의 제 2 질소를 포함하는 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체의 용도를 제공한다. 바람직하게는, 상기 소자는 충전연색 소자(즉, 적색, 녹색 및 청색 발광 물질을 포함함)이고, 본 발명의 제 2 양태에 따른 반도체성 중합체는 적색, 녹색 및 청색 물질중 적어도 2개에, 바람직하게는 3개 모두에 정공을 수송한다. 상이한 색상의 방출 물질에 정공을 수송하기 위해 공통된 물질을 사용하

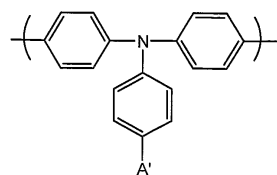
는 것은 소자 제조를 간단하게 만든다. 이러한 소자는 본원에 논의되는 바와 같을 수 있다.

- [0195] 본 발명의 제 3 양태는 본원에 기재되는 바와 같은 전자 소자, 바람직하게는 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [0196] 제 3 양태에 따른 방법에서는, 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체를 용액 공정에 의해 바람직하게 침착시킨다.
- [0197] 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체가 소자의 정공 수송 층에 포함되는 경우, 방법은 소자의 다음 층을 침착시키기 전에 반도체성 중합체를 가교결합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0198] 다르게는, 상기 방법은, WO 2004/023573 호에 기재되어 있는 바와 같이, 소자의 다음 층을 침착하기 전에 상기 정공 수송 층을 열, 진공 또는 주위 건조로 처리하여 상기 층을 적어도 부분적으로 불용성으로 만드는 단계를 포함할 수 있다.
- [0199] 본 발명의 제 4 양태는, 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 기재된 바와 같은 신규의 정공 수송 반도체성 중합체를 제공한다. 특히, 제 4 양태는, 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 본원에 기재된 바와 같으나 단 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄ 및 Ar₅중 적어도 하나가 아릴 또는 헤테로아릴 고리의 융합된 유도체를 나타내는 화학식 1을 포함하는 제 1 반복 단위를 포함하는 반도체성 중합체를 제공한다. 바람직하게는, 아릴 또는 헤테로아릴 고리의 하나 이상의 융합된 유도체는 융합된 탄소환상 방향족 화합물, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센 및 플루오렌; 및 융합된 헤테로환상 방향족 화합물, 예컨대 벤조티아디아아졸로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0200] 본 발명의 제 5 양태는, 중합에 참여하기 적합한 하나 이상의 반응성 이탈기 L을 포함하는 신규 단량체; 및 중합될 때 제 1 질소가 중합체 주쇄 내로 혼입되고 제 2 질소가 중합체 주쇄에 대한 펜던트 기 형태인 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 기재된 바와 같은 제 1 반복 단위를 포함하는 구조 단위를 제공한다.
- [0201] 상기 단량체는, 중합에 참여하기 적합한 2개의 반응성 이탈기 L 및 L¹을 함유할 수 있다. 상기 단량체는, 반응성 이탈기 L 및 L¹이 제 1 반복 단위의 말단에 첨가된 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 본원에 기재된 제 1 반복 단위를 포함할 수 있다. 이는 다음과 같이 예시된다:

화학식 34

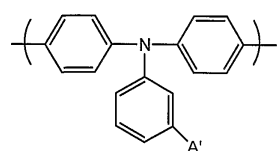
- [0202] L-제 1 반복 단위-L¹
- [0203] 본 발명의 제 6 양태는, 제 5 양태와 관련하여 정의된 복수개의 단량체를 사용하여, 제 4 양태와 관련하여 정의된 반도체성 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0204] 이제, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 기재한다.
- [0205] 상기 반도체성 중합체는 그가 사용되는 소자의 층 및 공-반복 단위의 특성에 따라 전자 수송 및/또는 발광 기능을 추가로 제공할 수 있다.
- [0206] 상기 반도체성 중합체는, 하기 화학식 35 내지 40의 반복 단위로부터 선택되는 공-반복 단위를 함유할 수 있다:

화학식 35



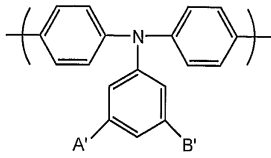
[0207]

화학식 36



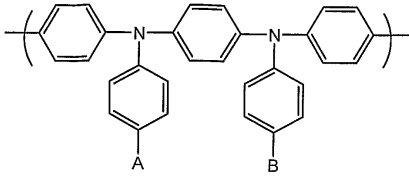
[0208]

화학식 37



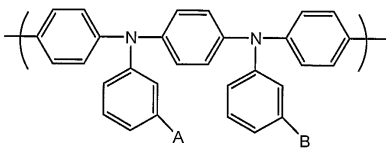
[0209]

화학식 38



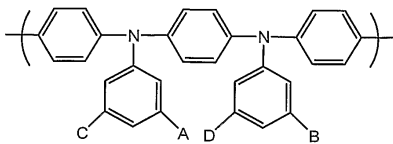
[0210]

화학식 39



[0211]

화학식 40



[0212]

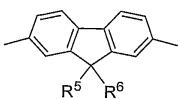
[0213] 상기 식에서, A', B', A, B, C 및 D는 H 또는 치환기로부터 독립적으로 선택된다.

[0214] 더욱 바람직하게는, A', B', A, B, C 및 D중 하나 이상은 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 사이아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는, A', B', A 및 B는 C₁₋₁₀ 알킬이다.

[0215] 반복 단위 35 내지 40의 페닐 기중 하나 이상은 임의적으로 연결될 수 있다.

[0216] 상기 반도체성 중합체는, 임의적으로 치환되는 탄소환상 방향족 반복 단위, 예를 들어 플루오렌 반복 단위, 예컨대 EP 0707020 호에 개시되어 있는 스피로바이폴루오렌 반복 단위, 및 예를 들어 문헌[Adv. Mater. (2001), 13(14), 1096-1099]에 개시되어 있는 인데노플루오렌 반복 단위를 함유할 수 있다. 바람직한 플루오렌 반복 단위는 하기 화학식 41을 포함한다:

화학식 41



[0217]

[0218] 상기 식에서, R⁵ 및 R⁶은 수소 또는 임의적으로 치환되는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴 및 헤테로아릴알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0219] R⁵ 및 R⁶은 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 더욱 바람직하게는, R⁵ 및 R⁶중 적어도 하나는 임의적으로 치환되는 C₄-C₂₀ 알킬 또는 아릴기를 포함한다. 가장 바람직하게는, R⁵ 및 R⁶은 n-옥틸을 나타낸다.

[0220] 바람직하게는, 정공 수송 물질은 5.5eV 이하, 더욱 바람직하게는 약 4.8 내지 6eV, 더욱더 바람직하게는 4.8 내지 5.5eV의 HOMO 수준을 갖는다.

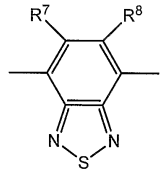
- [0221] 정공 수송 물질에 포함되는 반도체성 중합체는, 각각 다른 영역의 HOMO 및 LUMO 에너지 수준과는 뚜렷이 구별되는 HOMO 에너지 수준 및 LUMO 에너지 수준을 갖는 영역을 포함할 수 있다. 뚜렷이 구별되는 HOMO 및 LUMO 에너지 수준에 비추어, 각 영역은 기능 면에서 상이하다.
- [0222] 상기 반도체성 중합체는, 각각 중합체 주쇄의 트리아릴아민 또는 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체 주쇄에 대한 펜던트 아릴 아민의 제 2 질소를 포함하는 하나 이상의 제 1 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 정공 수송 영역을 함유할 수 있다. 상기 반도체성 중합체 또는 상기 반도체성 중합체의 정공 수송 영역은 4.8eV 이상, 더욱 바람직하게는 4.8 내지 6eV, 더더욱 바람직하게는 4.8 내지 5.5eV의 HOMO 에너지 수준을 바람직하게 갖는다.
- [0223] 상기 반도체성 중합체의 주쇄는 공액결합 영역을 가질 수 있다. 공액결합 영역은 비-공액결합 영역에 의해 파괴될 수 있다. 주쇄는 완전히 공액결합될 수 있다. 공액결합된 영역은 주쇄중의 하나 이상의 공액 결합된 기로 이루어진다.
- [0224] 도 1을 보면, 소자가 LED인 경우, LED는 애노드(2), 캐소드(4) 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 발광 층(3)을 갖는다. 애노드는 예를 들어 투명한 산화주석인듐의 층일 수 있다. 애노드는 기판(1) 상에 위치된다. 캐소드는 예컨대 LiAl일 수 있다. 소자 내로 주입되는 정공 및 전자는 발광 층에서 발광성으로 재결합된다. 정공 수송 층은 애노드와 발광 층 사이에 위치할 수 있다. 임의적으로는, 폴리에틸렌 다이옥시티오펜(PEDOT)의 층 같은 정공 주입 층이 정공 수송 층과 애노드 사이에 존재할 수 있다. 이는 애노드로부터 주입되는 정공이 정공 수송 층 및/또는 발광 층에 도달하도록 돕는 에너지 수준을 제공한다. 특히, 도핑된 유기 물질로 제조되는 전도성 정공 주입 층을 제공하는 것이 바람직하다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 구체적으로는 EP 0901176 호 및 EP 0947123 호에 개시되어 있는 폴리스타이렌 실폰에이트(PSS), 또는 US 5723873 호 및 US 5798170 호에 개시되어 있는 폴리아닐린으로 도핑된 PEDT를 포함한다.
- [0225] LED는 또한, 캐소드와 발광 층 사이에 위치하는 전자 수송 층을 가질 수 있다. 이는, 캐소드로부터 주입되는 전자가 발광 층에 도달하는 것을 돕는 에너지 수준을 제공한다. 전자 수송 층이 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 약 3 내지 3.5eV의 LUMO 수준을 갖는다.
- [0226] 발광 층은 그 자체로 부속 층으로 효율적으로 제조되는 적층체를 포함할 수 있다.
- [0227] 발광 층은 발광 물질 단독으로 구성될 수 있거나 또는 하나 이상의 추가적인 물질과 함께 발광 물질을 포함할 수 있다. 구체적으로는, 발광 물질을 예컨대 WO 99/48160 호에 개시된 정공 및/또는 전자 수송 물질과 블렌딩할 수 있다. 다르게는, 발광 물질을 전하 수송 물질에 공유 결합시킬 수 있다.
- [0228] LED의 발광 층은 형광 물질 및/또는 인광 물질 같은 전기 발광 물질을 포함할 수 있다. 발광 층이 인광 물질을 포함하는 경우, 인광 물질은 전형적으로 호스트 물질과 함께 존재한다.
- [0229] 다수의 공지의 인광 물질은 중금속 착체를 포함한다. 일부 형광 물질은 또한 보다 경질의 금속, 예컨대 Al의 착체도 포함한다.
- [0230] 바람직한 전기 발광 물질은 전기 발광 중합체를 포함한다. 적합하게는, 전기 발광 중합체는 반도체이고, 더욱 적합하게는 전기 발광 중합체는 공액결합되어 있다. 발광 층에 사용하기 적합한 전기 발광 중합체는 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 같은 폴리(아릴렌 비닐렌), 및 폴리플루오렌, 특히 2,7-연결된 9,9-다이알킬 폴리플루오렌 또는 2,7-연결된 9,9-다이아릴 폴리플루오렌; 폴리스피로플루오렌, 구체적으로는 2,7-연결된 폴리-9,9-스피로플루오렌; 폴리인덴노플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인덴노플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌 같은 폴리아릴렌을 포함한다. 이러한 중합체는 예를 들어 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 그의 참조문헌에 개시되어 있다.
- [0231] 전기 발광 중합체 또는 전하 수송 중합체는 아릴렌 반복 단위, 구체적으로는 문헌[J. Appl. Phys. 1996, 79, 934]에 개시되어 있는 1,4-페닐렌 반복 단위; EP 0842208 호에 개시되어 있는 플루오렌 반복 단위; 예를 들어 문헌[Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020]에 개시되어 있는 인덴노플루오렌 반복 단위; 및 예를 들어 EP 0707020 호에 개시되어 있는 스피로플루오렌 반복 단위로부터 선택되는 반복 단위를 바람직하게 포함한다. 이들 반복 단위는 각각 임의적으로 치환된다. 치환기의 예는 C₁₋₂₀ 알킬 또는 알콕시 같은 가용성 기; 플루오르, 나이트로 또는 사이아노 같은 전자 끄는 기; 및 중합체의 유리 전이 온도(T_g)를 높이기 위한 치환기를 포함한다.
- [0232] 특히 바람직한 전기 발광 및 전하 수송 중합체는 임의적으로 치환되는 2,7-연결된 플루오렌, 가장 바람직하게는

상기 정의된 화학식의 반복 단위를 포함한다.

[0233] 구체적으로는, 9,9-다이알킬플루오렌-2,7-다이일의 단독중합체 같은 플루오렌 반복 단위의 단독중합체를 사용하여 전자 수송을 제공할 수 있고; 플루오렌 반복 단위 및 트리아릴아민 반복 단위, 구체적으로는 화학식 35 내지 40으로부터 선택되는 반복 단위를 포함하는 공중합체를 사용하여 정공 수송 및/또는 방출을 제공할 수 있으며; 플루오렌 반복 단위 및 헤테로아릴렌 반복 단위를 포함하는 공중합체를 전자 수송 또는 방출에 사용할 수 있다.

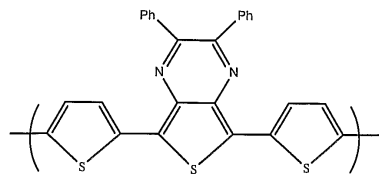
[0234] 바람직한 헤테로아릴렌 반복 단위는 하기 화학식 42 내지 56으로부터 선택된다:

화학식 42



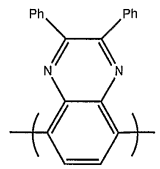
[0235]

화학식 43



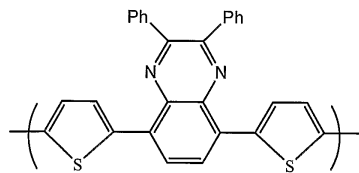
[0236]

화학식 44



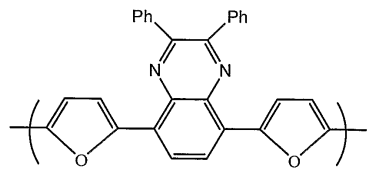
[0237]

화학식 45



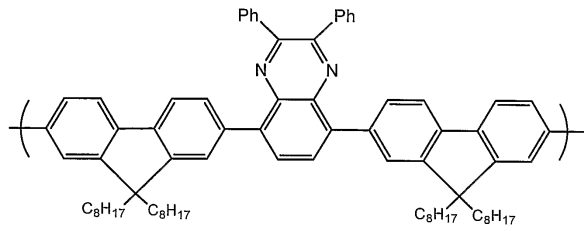
[0238]

화학식 46

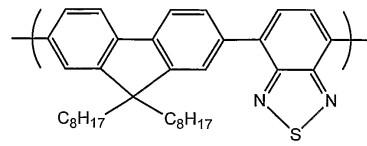


[0239]

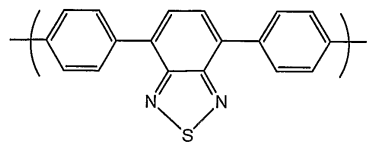
화학식 47



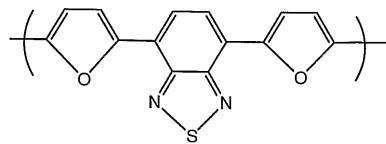
화학식 48



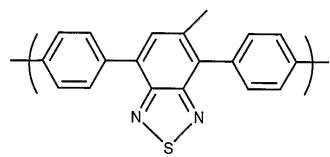
화학식 49



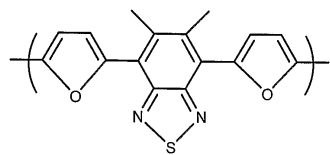
화학식 50



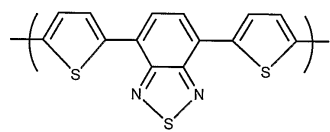
화학식 51



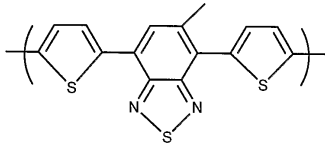
화학식 52



화학식 53

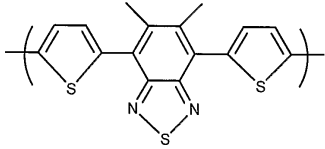


화학식 54



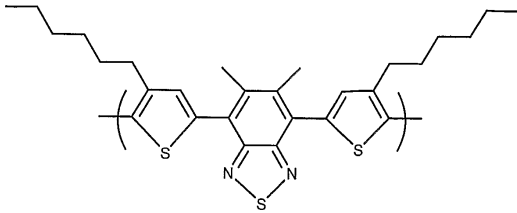
[0247]

화학식 55



[0248]

화학식 56



[0249]

[0250] 상기 식에서,

[0251] R^7 및 R^8 은 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 치환기, 바람직하게는 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 사이아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬이다.

[0252] 제조의 용이성을 위해, R^7 및 R^8 은 바람직하게는 동일하다. 더욱 바람직하게는, 이들은 동일하고 각각 페닐기이다.

[0253] 전기 발광 공중합체는 예를 들어 WO 00/55927 호 및 US 6353083 호에 개시되어 있는 바와 같이 전기 발광 영역 및 정공 수송 영역과 전자 수송 영역중 하나 이상을 포함할 수 있다. 정공 수송 영역과 전자 수송 영역중 하나만이 제공되는 경우에는, 전기 발광 영역이 또한 기능 면에서 정공 수송 및 전자 수송중 다른 하나를 제공할 수 있다.

[0254] 이러한 중합체 내의 상이한 영역은 US 6353083 호에서와 같이 중합체 주쇄를 따라 제공되거나, 또는 WO 01/62869 호에서와 같이 중합체 주쇄에 대한 펜던트 기로서 제공될 수 있다.

[0255] 전기 발광 물질은 금속 착체 같은 전기 발광 소분자(small molecule)를 포함할 수 있다. CBP로 공지되어 있는 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐, 및 이카이(Ikai) 등의 문헌[Appl. Phys. Lett., 79, no.2, 2001, 156]에 개시되어 있는 TCTA로 공지되어 있는 4,4',4"-트리스(카바졸-9-일)트라이페닐아민; 및 MTDATA로 알려져 있는 트리스-4-(N-3-메틸페닐-N-페닐)페닐아민 같은 트리아릴아민 등의 "소분자" 호스트를 비롯한, 금속 착체에 대한 다수의 호스트가 종래 기술에 기재되어 있다. 호스트로서 중합체, 구체적으로는 예컨대 문헌[Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280]에 개시되어 있는 폴리(비닐 카바졸); 문헌[Synth. Met. 2001, 116, 379; Phys. Rev. B 2001, 63, 235206; 및 Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006]에 개시되어 있는 폴리플루오렌; 문헌[Adv. Mater. 1999, 11(4), 285]의 폴리[4-(N-4-비닐벤질옥시에틸, N-메틸아미노)-N-(2,5-다이-3급-뷰틸페닐나프탈리미드)]; 및 문헌[J. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55]의 폴리(파라-페닐렌) 같은 단독중합체가 또한 공지되어 있다. 공중합체도 호스트로서 공지되어 있다.

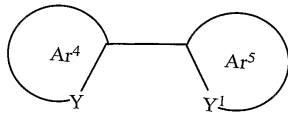
[0256] 바람직한 금속 착체는 하기 화학식 57의 임의적으로 치환되는 착체를 포함한다:

화학식 57

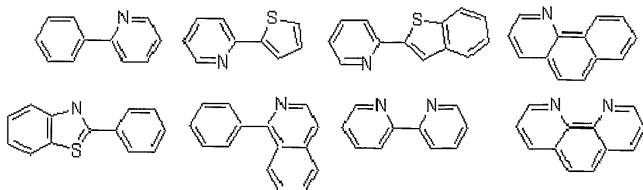


- [0258] 상기 식에서,
- [0259] M은 금속이고;
- [0260] L^1 , L^2 및 L^3 은 각각 배위 기이고;
- [0261] q는 정수이고;
- [0262] r 및 s는 각각 독립적으로 0 또는 정수이며;
- [0263] $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 의 합은 M 상에서 이용가능한 배위 부위의 수이며, 이 때 a는 L^1 상의 배위 부위의 수이고, b는 L^2 상의 배위 부위의 수이며, c는 L^3 상의 배위 부위의 수이다.
- [0264] 중질 원소 M은 강력한 스핀-오비탈 커플링을 유도하여 신속한 시스템간 가교 및 삼중항 상태에서부터의 방출(인광)을 허용한다. 적합한 중금속 M은 하기 금속을 포함한다:
- [0265] - 세륨, 사마륨, 유로퓸, 터븀, 디스프로슘, 툴륨, 에르븀 및 네오디뮴 같은 란타나이드 금속; 및
- [0266] - d-블록 금속, 구체적으로는 원소 주기율표의 2열 및 3열에 있는 금속, 즉 원소 번호 39 내지 48 및 72 내지 80의 원소, 특히 루테튬, 로튬, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금.
- [0267] f-블록 금속에 적합한 배위 기는 산소 또는 질소 공여 시스템, 예를 들어 카복실산, 1,3-다이케톤에이트, 하이드록시 카복실산, 슈프(Schiff) 염기(예컨대, 아실 페놀 및 이미노아실기 포함)을 포함한다. 알려져 있는 바와 같이, 발광 란타나이드 금속 착체는 금속 이온의 제 1 여기 상태보다 더 높은 삼중항 여기 에너지 수준을 갖는 민감성 기(들)를 필요로 한다. 발광은 금속의 f-f 전이로부터 일어나며, 따라서 발광 색상은 금속의 선택에 의해 결정된다. 뚜렷한 발광은 일반적으로 좁아서, 디스플레이 용도에 유용한 순수한 색상의 방출을 야기한다.
- [0268] d-블록 금속은 포피린 또는 하기 화학식 58의 2좌 리간드 같은 탄소 또는 질소 공여체와 유기 금속 착체를 형성한다:

화학식 58



- [0269] 상기 식에서,
- [0270] 상기 식에서,
- [0271] Ar^4 및 Ar^5 는 동일하거나 상이할 수 있고, 임의적으로 치환되는 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되며;
- [0272] Y 및 Y^1 은 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소 또는 질소로부터 독립적으로 선택되고;
- [0273] Ar^4 와 Ar^5 는 함께 융합될 수 있다.
- [0274] Y가 탄소이고 Y^1 이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.
- [0275] 2좌 리간드의 예가 아래 예시된다:



- [0276]
- [0277] Ar^4 및 Ar^5 는 각각 하나 이상의 치환기를 가질 수 있다. 특히 바람직한 치환기는 WO 02/45466 호, WO 02/44189 호, US 2002-117662 호 및 US 2002-182441 호에 개시된 바와 같이 착체의 방출을 청색-이동시키는데 사용될 수 있는 플루오르 또는 트라이플루오로메틸; JP 2002-324679 호에 개시되어 있는 알킬 또는 알콕시기; WO 02/81448

호에 개시되어 있는 바와 같이 방출 물질로서 사용될 때 착체로의 정공 수송을 보조하는데 사용될 수 있는 카바졸; WO 02/68435 호 및 EP 1245659 호에 개시되어 있는 바와 같이 추가의 기를 부착시키기 위하여 리간드를 작용화시키는 역할을 할 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 WO 02/66552 호에 개시된 바와 같이 금속 착체의 용액 공정성을 수득 또는 향상시키는데 사용될 수 있는 덴드론을 포함한다.

- [0278] d-블록 원소와 함께 사용하기 적합한 다른 리간드는 다이케톤에이트, 구체적으로는 아세틸아세토네이트(acac); 트리아릴포스핀 및 피리딘을 포함하며, 이들은 각각 치환될 수 있다.
- [0279] 주요 기 금속 착체는 리간드에 기초한 방출 또는 전하 전달 방출을 나타낸다. 이러한 착체에 있어서, 방출 색상은 리간드 및 금속의 선택에 의해 결정된다.
- [0280] 호스트 물질과 금속 착체는 물리적 블렌드의 형태로 합쳐질 수 있다. 다르게는, 금속 착체를 호스트 물질에 화학적으로 결합할 수 있다. 중합체 호스트의 경우, 금속 착체는 예컨대 EP 1245659 호, WO 02/31896 호, WO 03/18653 호 및 WO 03/22908 호에 개시되어 있는 바와 같이 중합체 주쇄에 부착되는 치환기로서 화학적으로 결합되거나, 중합체 주쇄에 반복 단위로서 혼입되거나, 또는 중합체의 말단기로서 제공될 수 있다.
- [0281] 광범위한 형광성 저분자량 금속 착체가 공지되어 있으며, 특히 트리스-8-(하이드록시퀴놀린)알루미늄이 유기 발광 소자에서 시범적으로 사용된 바 있다[예를 들어, *Macromol. Sym.* 125 (1997) 1-48; US-A 5,150,006 호, US-A 6,083,634 호 및 US-A 5,432,014 호 참조]. 2가 또는 3가 금속에 적합한 리간드는, 예를 들어 산소-질소 공여 원자 또는 산소-산소 공여 원자, 일반적으로는 치환기 산소 원자 또는 치환기 질소 원자를 갖는 고리 질소 원자, 또는 치환기 산소 원자를 갖는 산소 원자를 갖는 옥시노이드, 예컨대 8-하이드록시퀴놀레이트 및 하이드록시퀴놀살리놀-10-하이드록시벤조(h) 퀴놀리네이트(II), 벤즈아졸(III), 쉬프 염기, 아조인돌, 크로몬 유도체, 3-하이드록시플라본 및 카복실산(예컨대, 살리실레이트 아미노 카복실레이트 및 에스터 카복실레이트)을 포함한다. 임의적인 치환기는 발광 색상을 변경시킬 수 있는 (헤테로)방향족 고리 상의 할로겐, 알킬, 알콕시, 할로알킬, 사이아노, 아미노, 아미도, 설포닐, 카본일, 아릴 또는 헤테로아릴을 포함한다.
- [0282] 캐소드는, 전자를 발광 층 내로 주입할 수 있는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 인자, 예를 들어 캐소드와 발광 물질 사이의 유해한 상호작용의 가능성이 캐소드의 선택에 영향을 끼친다. 캐소드는, 알루미늄의 층 같은 단일 물질로 이루어질 수 있다. 다르게는, 이는 복수개의 금속, 예를 들어 WO 98/10621 호에 개시된 바와 같은 칼슘 및 알루미늄의 이중 층, WO 98/57381 호, 문헌[*Appl. Phys. Lett.* 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759 호에 개시된 원소 바륨 또는 전자 주입을 보조하기 위한 유전성 물질의 박층, 예를 들어 WO 00/48258 호에 개시된 플루오르화리튬 또는 문헌[*Appl. Phys. Lett.* 2001, 79(5), 2001]에 개시되어 있는 플루오르화바륨을 포함한다. 전자를 소자 내로 효과적으로 주입하기 위하여, 캐소드는 3.5eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2eV 미만, 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 갖는다.
- [0283] 광학 소자는 수분 및 산소에 대해 민감성인 경향이 있다. 따라서, 기판은 수분 및 산소의 소자 내로의 침투를 방지하기 위하여 우수한 차단 특성을 바람직하게 갖는다. 기판은 통상 유리이지만, 특히 소자의 가요성이 요구되는 경우에는 다른 기판을 사용할 수 있다. 예를 들어, 기판은 플라스틱 층과 차단 층이 교대하는 기판을 개시하는 US 6268695 호에서와 같은 플라스틱, 또는 EP 0949850 호에 개시된 바와 같은 얇은 유리와 플라스틱의 적층체를 포함할 수 있다.
- [0284] 소자는 캡슐화제(도시되지 않음)로 바람직하게 캡슐화되어 수분 및 산소의 침투를 방지한다. 적합한 캡슐화제는 유리 시트, 예컨대 WO 01/81649 호에 개시된 바와 같은 중합체와 유전체가 교대하는 스택(stack) 같은 적합한 차단 특성을 갖는 필름 또는 예컨대 WO 01/19142 호에 개시된 바와 같은 기밀 용기를 포함한다. 기판 또는 캡슐화제를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기중의 수분 및/또는 산소를 흡수하기 위한 게터(getter) 물질을 기판과 캡슐화제 사이에 배치할 수 있다.
- [0285] 실제 소자에서는, 광을 흡수(광반응성 소자의 경우) 또는 방출(OLED의 경우)할 수 있게 하기 위하여 전극중 하나 이상이 반투명하다. 애노드가 투명한 경우, 이는 전형적으로 산화주석인듐을 포함한다. 투명한 캐소드의 예는 예를 들어 GB 2348316 호에 개시되어 있다.
- [0286] 도 1의 실시양태는 먼저 기판 상에 애노드를 생성시킨 다음, 발광 층 및 캐소드를 침착시킴으로써 제조되는 소자를 도시하지만, 또한 먼저 기판 상에 캐소드를 생성시킨 후 발광 층 및 애노드를 침착시킴으로써도 본 발명의 소자를 제조할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0287] LED는 상기 언급된 층에 덧붙여 추가적인 층을 가질 수 있다. 예를 들어, LED는 하나 이상의 전하 또는 여기자

차단 층을 가질 수 있다.

- [0288] 다수의 디스플레이는, 기관 상에 침착되는 횡렬과 종렬의 교차점에 생성되는 화소의 매트릭스로 이루어진다. 각 화소는 중합체 LED(PLED) 같은 발광 다이오드(LED)이다.
- [0289] 적색, 녹색 및 청색 화소의 매트릭스를 서로 매우 근접하게 위치시킴으로써 유색 디스플레이를 제조한다. 화소를 제어하여 요구되는 이미지를 형성시키기 위하여, '수동' 또는 '능동' 매트릭스 드라이버 방법을 이용한다.
- [0290] 능동 매트릭스 디스플레이는, 전류 및 이에 따른 개별 화소의 밝기를 제어하는, 각 화소와 직렬인 트랜지스터(TFT)를 혼입한다. 제어 와이어가 TFT 드라이버만 프로그래밍해야 하기 때문에, 보다 낮은 전류가 제어 와이어를 타고 흐를 수 있고, 그 결과 와이어가 더 가늘어질 수 있다. 또한, 트랜지스터는 다른 제어 신호를 받을 때까지 전류 설정을 유지하여 화소를 요구되는 밝기로 유지할 수 있다. 능동 매트릭스 디스플레이에는 DC 구동 조건을 전형적으로 사용한다.
- [0291] 수동 매트릭스 디스플레이에서, 디스플레이의 각 횡렬 및 각 종렬은 그 고유의 드라이버를 가져서 이미지를 생성시키고, 매트릭스를 신속하게 스캔하여 모든 화소가 요구되는 대로 스위치 온 또는 오프될 수 있도록 한다. 화소가 발광해야 할 때마다 제어 전류가 존재해야 한다. 수동 매트릭스 디스플레이에는 파동 구동 조건을 전형적으로 이용한다.
- [0292] 본 발명에서는, 연속(즉, DC) 및 파동 구동 조건을 이용할 수 있다(즉, 각각 능동 및 수동 처리되는 디스플레이의 경우). 본 발명은 또한 비-디스플레이 용도, 예를 들어 주위 조명의 경우에도 이용될 수 있다.
- [0293] 본 소자는 수동 매트릭스 디스플레이 같은 디스플레이에 포함될 수 있다. 다르게는, 본 소자는 DC 구동 조건에 의해 구동되는 능동 매트릭스 디스플레이에 포함될 수 있다.
- [0294] 중합체 주쇄의 트리아릴아민의 제 1 질소 및 중합체에 대한 펜던트 아릴아민의 제 2 질소를 포함하는 반도체성 중합체의 바람직한 제조 방법은 예컨대 WO 00/53656 호에 기재되어 있는 스즈키 중합, 및 예를 들어 야마모토(T. Yamamoto)의 문헌["Electrically Conducting And Thermally Stable n-Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재되어 있는 야마모토 중합이다. 이들 중합 기법은 둘 다 금속 착체 촉매의 금속 원자가 단량체의 아릴기와 이탈기(L, L¹) 사이에 삽입되는 "금속 삽입"을 통해 작동된다. 야마모토 중합의 경우에는 니켈 착체 촉매를 사용하고, 스즈키 중합의 경우에는 팔라듐 착체 촉매를 사용한다.
- [0295] 예를 들어, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서는, 2개의 반응성 할로젠 기(L 및 L¹)를 갖는 단량체를 사용한다. 유사하게, 스즈키 중합의 방법에 따라, 하나 이상의 반응성 기는 보론산 또는 보론산 에스터 같은 붕소 유도체 기이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0296] 따라서, 본원 전체에 걸쳐 예시된 아릴기를 포함하는 반복 단위는, 각각 적합한 이탈기(들)(L 및 L¹)를 갖는 단량체로부터 유래될 수 있다.
- [0297] 말단 캡핑된 단량체의 경우, 하나의 말단에는 이탈기를 갖고 다른 말단에는 수소 같은 비활성 기를 갖는 제 1 반복 단위에 상기 단량체가 상응할 수 있다.
- [0298] 스즈키 중합을 이용하여 입체 규칙적인 공중합체, 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로는, 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 붕소 유도체 기인 단독중합체 또는 랜덤 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0299] 다르게는, 제 1 단량체의 두 반응성 기가 모두 붕소이고 제 2 단량체의 두 반응성 기가 모두 할로젠인 경우, 블록 또는 입체 규칙적, 특히 AB 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0300] 할라이드에 대한 대체기로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트, 페닐 설폰에이트 및 트라이플레이트를 포함한다.
- [0301] 단일 중합체 또는 복수개의 중합체를 용액으로부터 침착시킬 수 있다. 폴리아릴렌, 구체적으로는 폴리플루오렌 같은 유기 반도체성 중합체에 적합한 용매는 톨루엔 및 자일렌 같은 모노- 또는 폴리-알킬벤젠을 포함한다. 특히 바람직한 용액 침착 기법은 스핀-코팅, 잉크젯 인쇄 및 물 인쇄이다.

[0302] 스프인-코팅은, 발광 물질의 패턴화가 필요하지 않은 소자(예를 들어, 조명 용도 또는 간단한 단색 구획화 디스플레이)에 특히 적합하다.

[0303] 잉크젯 인쇄는, 정보 함량이 높은 디스플레이, 특히 충전연색 디스플레이에 특히 적합하다. OLED의 잉크젯 인쇄는 예컨대 EP 0880303 호에 기재되어 있다.

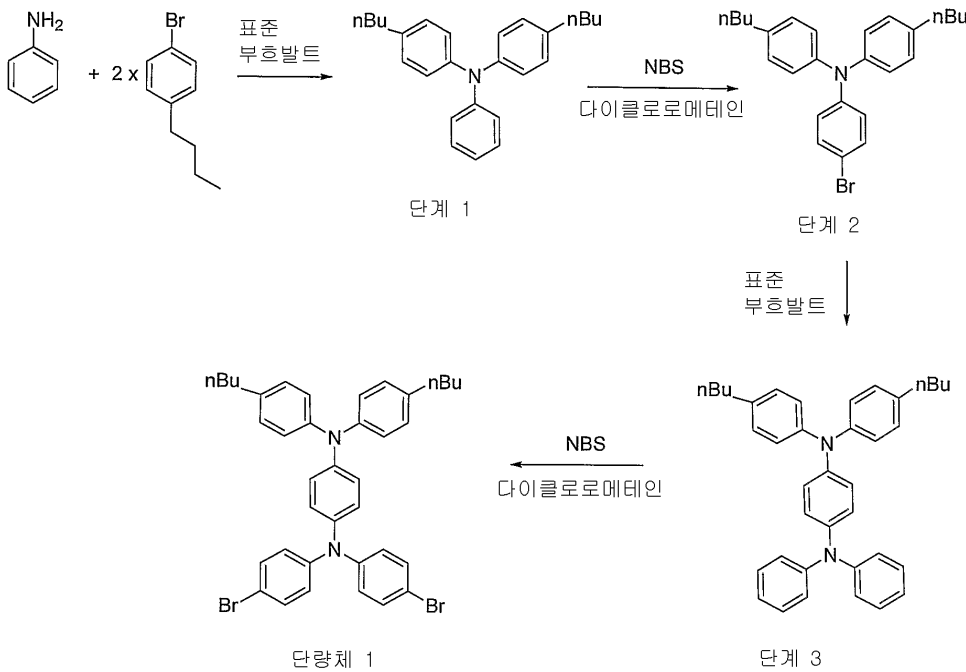
[0304] 용액 공정에 의해 소자의 다중 층을 제조하는 경우, 당해 분야의 숙련자는, 예를 들어 후속 층의 침착 전에 하나의 층을 가교결합시키거나, 또는 이들 층중 제 1 층을 구성하는 물질이 제 2 층을 침착시키는데 사용되는 용매에 불용성이도록 인접한 층의 물질을 선택함으로써 인접한 층의 혼합을 방지하는 기법을 알 것이다.

실시예

[0305] 실시예 1

[0306] 단량체 1 및 중합체 1의 제조

[0307] 단량체 1의 합성 경로:



[0308]

[0309] 1. 단계 1

[0310] 소자-셋업

[0311] 기계적 교반기, 환류 응축기, 질소 유입구 및 배기구가 설치된 3L들이 둥근 바닥 3구 플라스크.

[0312] 아닐린(19.86g, 0.214몰) 및 4-브로모-n-부틸벤젠(100.0g, 0.469몰)을 3L들이 둥근 바닥 3구 플라스크에 넣었다. 톨루엔 1L를 첨가하고 플라스크에 기계적 교반기 및 환류 응축기를 설치하였다. 피펫을 통해 혼합물 중으로 질소를 60분간 폭기시켰다. 촉매인 트리소(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(0.98g, 1.07몰) 및 리간드인 트라이-3급-부틸포스핀 트라이플루오로보레이트(0.465g, 1.6밀리몰)를 첨가하고, 반응 혼합물을 질소 대기하에 15분간 교반하였다. 반응 혼합물을 빙욕으로 냉각시키고, 3급-부톡시화나트륨(61.5g, 0.64몰)을 소량씩 첨가하였다. 반응이 발열성이었기 때문에 주의를 기울였다. 혼합물을 실온에서 4시간동안 교반한 다음, 하룻밤동안 80℃(오일욕 온도)로 가열하였다. 물(1L)을 첨가하여 반응을 급랭시키고, 분별 깔때기에서 상을 분리하였다. 유기 상을 회전 증발기에서 농축시켜 암갈색 오일을 수득하였다. 오일을 톨루엔(100mL)으로 희석시키고 실리카 플러그(φ=10cm, 15cm 높이)를 통해 여과하였다. 플러그를 톨루엔(4.5L)으로 용리시켰다. 여액을 회전 증발기에 의해 농축시켜 유색 오일 122g을 수득하였으며, 이는 비스(4-n-부틸페닐)페닐 아민을 함유하였고, 이를 추가로 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.

- [0313] 2. 단계 2
- [0314] 소자-셋업
- [0315] 홀더가 있는 내부 온도계, 자기 교반기, 질소 유입구 및 배기구가 설치된 5L들이 둥근 바닥 3구 플라스크.
- [0316] 5L들이 둥근 바닥 3구 플라스크에 조절의 N11 단계 1(244.5g, 이론상 0.64몰 함유)을 넣었다. 다이클로로메테인 2.5L를 첨가하고 플라스크를 질소로 플러쉬시켰다. 혼합물을 빙욕에 의해 10℃ 미만으로 냉각시켰다. 온도를 10℃ 미만으로 유지하면서 N-브로모석신이미드(127.8g, 0.72몰)를 소량씩 첨가하였다. 반응 혼합물을 하룻밤동안 실온으로 가온되도록 두었다. 이어, 셀라이트 플러그를 통해 이를 여과하였다. 플러그를 다이클로로메테인(2L)으로 용리시켰다. 여액을 건조할 때까지 증발시켜 조절의 단계 2 물질 250g을 수득하였다.
- [0317] 고진공 증류에 의해 불순물(주로 브로모-n-부틸벤젠)을 제거하고, 잔류물(230g, 78% 수율)을 추가로 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.
- [0318] 3. 단계 3
- [0319] 소자-셋업
- [0320] 환류 응축기, 기계적 교반기, 질소 유입구 및 배기구가 설치된 2L들이 둥근 바닥 3구 플라스크.
- [0321] 환류 응축기, 기계적 교반기, 질소 유입구 및 배기구가 설치된 2L들이 둥근 바닥 3구 플라스크에 단계 2 물질(50g, 0.11몰)을 넣었다. 이를 톨루엔 750mL에 용해시켰다. 피펫을 통해 혼합물 중으로 질소를 60분간 폭기시켰다. 아세트산팔라듐(0.74g, 3.3몰) 및 트라이(o-톨릴)포스핀(2.5g, 6.6밀리몰)을 첨가하고 혼합물을 질소에 15분간 교반하였다. 염기인 3급-부톡시화나트륨(28.8g, 0.30몰)을 소량씩 첨가하고 혼합물을 하룻밤동안 가열하여 환류시켰다. 혼합물을 물(2L)에 부어넣고 혼합물을 셀라이트 플러그를 통해 여과하여 상 분리를 도왔다. 유기 상을 분리하고 황산마그네슘 상에서 건조시킨 다음, 회전 증발에 의해 건조할 때까지 농축시켰다. 수득된 고체를 2-프로판올로부터 재결정화시켜 단계 3 물질 63g을 수득하였는데, 이는 다음 단계에 사용하기에 충분히 순수하였다.
- [0322] 4. 단량체 1
- [0323] 소자-셋업
- [0324] 자기 교반 막대, 질소 유입구 및 배기구가 설치된 2L들이 둥근 바닥 3구 플라스크.
- [0325] 실험
- [0326] 2L들이 둥근 바닥 3구 플라스크에서 단계 3 물질(77.8g, 0.15몰)을 다이클로로메테인(750mL)에 용해시켰다. 이어, 플라스크를 질소로 플러쉬시켰다. 혼합물을 빙욕으로 10℃ 미만으로 냉각시키고, 온도를 10℃ 미만으로 유지하면서 N-브로모석신이미드(52.8g, 0.30몰)를 소량씩 첨가하였다. 혼합물을 하룻밤동안 교반하였다. 혼합물을 실리카 플러그를 통해 여과하고, 다이클로로메테인(2L)으로 용리시켰다. 여액을 증발시켜 오일을 수득하였다. 오일을 2-프로판올 2L에 용해시키고 서서히 실온으로 냉각시켜 침전을 생성시켰다. 침전을 여과해내고, 용해, 냉각 및 여과 단계를 추가로 2회 반복하였다. 생성물을 헥세인으로부터 재결정화시키고 진공에서 40℃에서 건조시켜, 18.33g(18% 수율)을 수득하였다. 합쳐진 여액을 진공하에 농축시키고 재결정화하여 추가의 생성물을 수득하였다.
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] 0.93 (6H, t, $J=7.4$ Hz), 1.32-1.41 (4H, m), 1.55-1.59 (4H, m), 2.56 (4H, t, $J=7.6$ Hz), 6.89-7.06 (16H, m); 7.31 (4H, d, $J=8.8$ Hz).
- [0327]
- [0328] WO 00/53656 호에 기재된 방법에 따라 스텝 증합에 의해, 9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이일 반복 단위 85몰% 및 단량체 1 반복 단위 15몰%를 포함하는 본 발명에 따른 중합체 1을 제조하였다.
- [0329] 실시예 2
- [0330] 발광 소자(소자 1)의 제조
- [0331] 독일 레버쿠젠 소재의 하 체 스타크(H C Starck)에서 베이트론(Baytron) P(등록상표)로서 구입가능한 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)/폴리(스타이렌 설펜에이트)(PEDT/PSS)를 회전 코팅에 의해 유리 기판[어플라이드 필름즈(Applied Films)에서 구입가능함, 미국 콜로라도주] 상에 지지된 산화주석인듐 애노드 상에 침착시켰다. 실시

예 1에서 제조된 중합체 1의 정공 수송 층을 자일렌 용액으로부터 약 30nm의 두께로 회전 코팅함으로써 PEDT/PSS 층 상에 침착시키고, 180℃에서 1시간동안 가열하였다. WO 04/083277 호에 개시되어 있는 청색 전기 발광 중합체를 자일렌 용액으로부터 약 65nm의 두께로 회전 코팅함으로써 중합체 1의 층 상에 침착시켰다. 반도체성 중합체 상에 바륨 제 1 층을 약 10nm의 두께로, 또한 알루미늄 바륨 제 2 층을 약 100nm의 두께로 증발 시킴으로써 전기 발광 중합체 층 상에 Ba/Al 캐소드를 형성시켰다. 마지막으로, 기밀 밀봉을 형성하기 위해 소자 상에 위치되고 기판 상으로 접착된 게터 함유 금속 밀봉재를 사용하여 소자를 밀봉시켰다.

[0332] 비교하기 위하여, WO 99/54385 호에 개시된 바와 같이 다이옥틸플루오렌 반복 단위 85몰% 및 다이아민 "PFB" 반복 단위 15몰%를 포함하는 중합체 2를 중합체 1 대신 사용한 것을 제외하고는 상기 방법에 따라 두번째 소자(소자 2)를 제조하였다.

[0333] 소자 1 및 2의 수명을 측정하였으며, 결과는 아래 표 1에 요약된다.

표 1

소자		휘도(cd/m ²)	수명(시간)
소자 2	중합체 2	1600	277
소자 1	중합체 1	1600	329

[0335] 소자 1은 소자 2보다 16% 더 긴 수명을 나타내었다.

실시예 3

중합체 3과 4를 비교한 데이터

[0338] 실시예 1의 방법에 따라 단량체 1 30몰% 및 다이옥틸플루오렌 70몰%를 함유하는 본 발명에 따른 중합체 3을 제조하였다. 비교하기 위하여, PFB 30몰% 및 다이옥틸플루오렌 70몰%를 함유하는 중합체 4를 제조하였다.

[0339] 소자 3 및 4의 수명을 측정하였으며, 결과는 아래 표 2에 요약된다.

표 2

소자		휘도(cd/m ²)	평균 수명(시간)
3	중합체 3	1600	234.5
4	중합체 4	1600	193.3

[0341] 소자 3은 소자 4보다 16% 더 긴 수명을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 LED를 나타낸다.

[0020] 도 2는 수동(passive) 매트릭스 소자를 도시한다.

[0021] 도 3은 능동(active) 매트릭스 소자를 도시한다.

도면

도면1

