



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0061361
(43) 공개일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7002002
(22) 출원일자(국제) 2012년07월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년01월24일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051552
(87) 국제공개번호 WO 2013/005026
국제공개일자 2013년01월10일
(30) 우선권주장
1111360.2 2011년07월04일 영국(GB)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼
른 비즈니스 파크 캠퍼른 빌딩 2020
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
험프리스 마틴 제이
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼
른 비즈니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이
테크놀로지 리미티드
부셰 플로랑스
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼
른 비즈니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이
테크놀로지 리미티드
주베리 쉬나
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼
른 비즈니스 파크 빌딩 2020 캠브리지 디스플레이
테크놀로지 리미티드
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 43 항

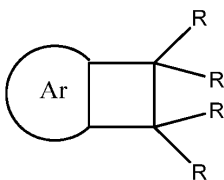
(54) 발명의 명칭 **중합체, 단량체 및 중합체의 형성 방법**

(57) 요약

중합체의 존재 하에서 교차결합가능한 기를 반응시키는 단계를 포함하는 교차결합된 중합체의 형성 방법으로서, 이때,

상기 교차결합가능한 기가, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위로 치환된 중심(core) 단위를 포함하고,

상기 교차결합가능한 기가 상기 중합체에 결합되어 있거나, 또는 상기 중합체와 혼합된 교차결합가능한 화합물인, 방법:



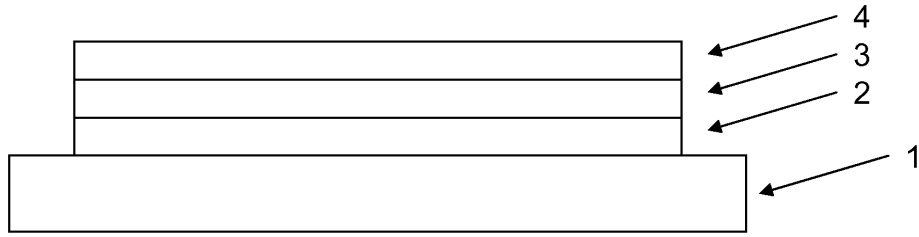
(I)

상기 식에서,

Ar은, 1가 치환체 및 상기 화학식 (I)의 단위를 상기 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

R은, 각각의 경우 독립적으로, H, 1가 치환체, 또는 상기 화학식 (I)의 단위를 상기 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기이고, 단, 하나 이상의 R이 H가 아니다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

1111372.7 2011년07월04일 영국(GB)
1111375.0 2011년07월04일 영국(GB)
1120131.6 2011년11월22일 영국(GB)

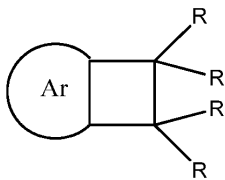
특허청구의 범위

청구항 1

중합체의 존재 하에서 교차결합가능한 기를 반응시키는 단계를 포함하는 교차결합된 중합체의 형성 방법으로서, 이때,

상기 교차결합가능한 기가, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위로 치환된 중심(core) 단위를 포함하고,

상기 교차결합가능한 기가, 상기 중합체에 결합되어 있거나, 또는 상기 중합체와 혼합된 교차결합가능한 화합물인, 방법:



(I)

상기 식에서,

Ar은, 1가 치환체 및 상기 화학식 (I)의 단위를 상기 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

R은, 각각의 경우 독립적으로, H, 1가 치환체, 또는 상기 화학식 (I)의 단위를 상기 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기이고, 단, 하나 이상의 R이 H가 아니다.

청구항 2

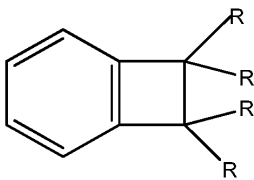
제 1 항에 있어서,

Ar이 페닐인, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

하나 이상의 화학식 (I)의 단위가 하기 화학식 (Ia)를 갖는, 방법:



(Ia)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 R이 전자-공여 기인, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

하나 이상의 R이 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬 및 C₁₋₂₀ 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된, 방법.

청구항 6

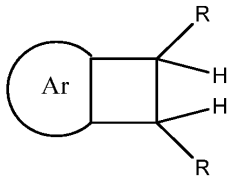
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

단지 하나의 R이 H가 아닌, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 (I)의 단위가 하기 화학식 (Ib)를 갖는, 방법:



청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 교차결합가능한 기가 단지 하나의 화학식 (I)의 단위를 갖는, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 교차결합가능한 기가 2개 이상의 화학식 (I)의 단위를 포함하는, 방법.

청구항 10

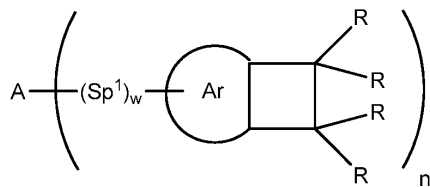
제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

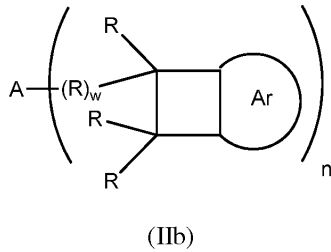
상기 교차결합가능한 기가, 상기 중합체와 혼합된 교차결합가능한 화합물인, 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 교차결합가능한 화합물이 하기 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물인, 방법:





상기 식에서,

A는 중심 단위를 나타내고;

Sp^1 은 스페이서 기를 나타내고;

n은 2 이상이고;

w는, 각각의 경우 독립적으로, 0 또는 1이고;

Sp^1 , Ar 및 R은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

A가, $-CH_{(4-n)}-$ 및 하나 이상의 친다이엔체를 포함하는 기로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

Sp^1 이 C_{1-20} 의 n-알킬 쇠 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고, 이때, n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, $-C=O$ 또는 $-COO-$ 로 대체될 수 있고, 알킬의 하나 이상의 H 원자가 C_{1-5} 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있다.

청구항 14

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 교차결합가능한 기가 상기 중합체에 공유결합된, 방법.

청구항 15

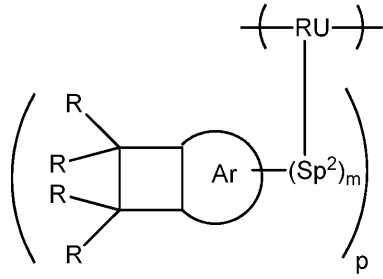
제 14 항에 있어서,

상기 교차결합가능한 기가 상기 중합체의 반복 단위인, 방법.

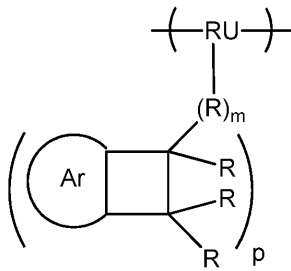
청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 반복 단위가 하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)를 갖는, 방법:



(IIIa)



(IIIb)

상기 식에서,

RU는 중합체의 골격에 포함된 중심 반복 단위를 나타내고;

Sp²는 스페이서 기를 나타내고;

m은 0 또는 1이고;

p는 1 이상, 임의적으로 1 또는 2이다.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

RU가 공액 기(conjugated group)인, 방법.

청구항 18

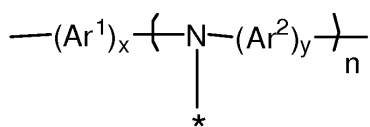
제 17 항에 있어서,

RU가 인접한 반복 단위 1개 또는 2개에 대해 적어도 부분적으로 공액 결합된, 방법.

청구항 19

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

RU가 하기 화학식 (XV)인, 방법:



(XV)

상기 식에서,

Ar¹ 및 Ar²는, 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고,

n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고,

x 및 y는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

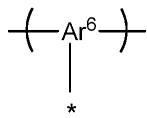
*은 Sp², Ar 또는 R에 대한 결합을 나타내고;

Ar¹ 및 Ar²은 임의적으로, 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결되는, 방법.

청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서,

RU가 하기 화학식 (XVI)을 갖는, 방법:



(XVI)

상기 식에서,

Ar⁶는 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고,

*은 Sp², Ar 또는 R에 대한 결합을 나타낸다.

청구항 21

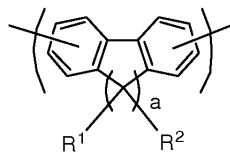
제 20 항에 있어서,

Ar⁶가, 각각 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐, 플루오렌 및 인데노플루오렌으로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 22

제 16 항 내지 제 18 항, 제 20 항 및 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 반복 단위가 하기 화학식 (IIIc)을 갖는, 방법:



(IIIc)

상기 식에서,

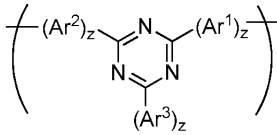
R¹ 및 R²는, 각각의 경우 독립적으로, H 또는 치환체이고, 단 R¹ 및 R² 중 하나 이상은 화학식 -(Sp²)_n-XL를 갖고; XL은 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위이고;

a는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다.

청구항 23

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 반복 단위가 하기 화학식 (IIId)을 갖는, 방법:



(IIId)

상기 식에서,

Ar¹, Ar² 및 Ar³는, 각각 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 선택되고,

z는 각각의 경우 1 이상이고,

하나 이상의 기 Ar³는 식 -(Sp²)_m-XL의 치환체 하나 이상으로 치환되고, 이때 XL은 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위이다.

청구항 24

제 16 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

Sp²가 C₁₋₂₀의 n-알킬 쇠 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, -C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있고, 알킬의 하나 이상의 H 원자는 C₁₋₅ 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있는, 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

반응이, 반응물을 가열하거나 반응물을 UV 광에 노출시킴으로써 수행되는, 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

반응이 180℃ 미만, 임의적으로 160℃ 미만의 온도에서 수행되는, 방법.

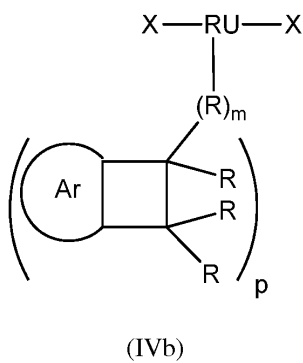
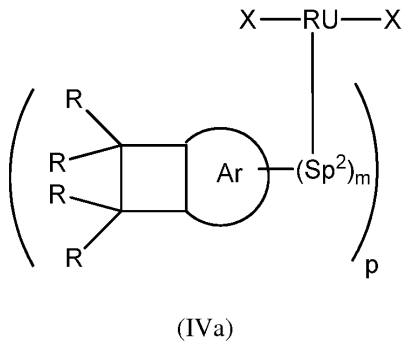
청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 교차결합가능한 기가 25 몰 % 이하, 임의적으로 2.5 몰 % 내지 25 몰 % 범위의 양으로 조성물에 제공되는, 방법.

청구항 28

하기 화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 단량체:



상기 식에서,

RU, Sp², m 및 p는 제 16 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고,

X는 독립적으로 중합성 기이다.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

각각의 X가 독립적으로, 전이 금속-매개된 교차-결합 중합에 참여할 수 있는 이탈기인, 단량체.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

각각의 X가 독립적으로 할로젠, 보론산 및 보론산 에스터로 이루어진 군으로부터 선택된, 단량체.

청구항 31

제 28 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 따른 단량체를 중합하는 단계를 포함하는, 교차결합가능한 중합체를 형성하는 방법.

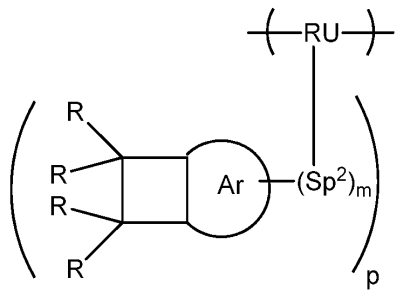
청구항 32

제 31 항에 있어서,

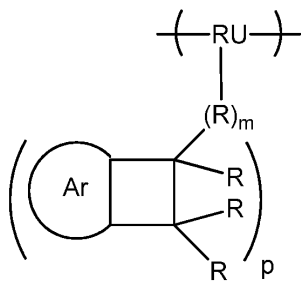
화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 단량체가 하나 이상의 공-단량체의 존재 하에서 중합되는, 방법.

청구항 33

하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 반복 단위를 포함하는 중합체:



(IIIa)



(IIIb)

상기 식에서,

RU, Sp^2 , m 및 p는 제 16 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같다.

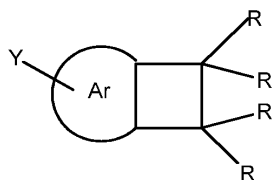
청구항 34

제 33 항에 있어서,

하나 이상의 공-반복 단위를 포함하는 공중합체인 중합체.

청구항 35

하기 화학식 (XIII)의 화합물:



(XIII)

상기 식에서,

Ar 및 R은 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같고,

Y는 이탈기이다.

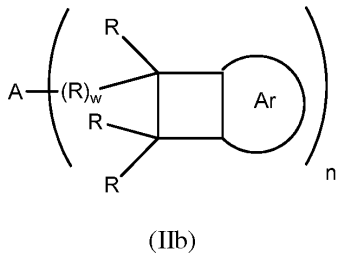
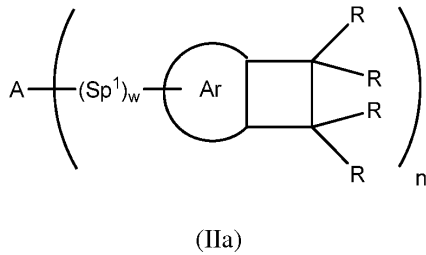
청구항 36

제 35 항에 있어서,

Y가 할로겐, 바람직하게는 브롬 또는 요오드인, 화합물.

청구항 37

하기 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물:



상기 식에서,

Ar은, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 경우 하나 이상의 치환체로 치환되거나 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

R은, 각각의 경우 독립적으로, H, 1가 치환체, 또는 화학식 (I)의 단위를 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기이고, 단, 하나 이상의 R은 H가 아니고;

A는 중심 단위를 나타내고;

Sp¹은, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있는 스페이서 기를 나타내고;

n은 2 이상이고;

w는 각각의 경우 독립적으로 0 또는 1이다.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

A가, -CH_(4-n) 및 하나 이상의 친다이엔체를 포함하는 기로 구성된 군으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 39

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서,

Sp¹이 C₁₋₂₀의 n-알킬 쇠 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, -C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬의 하나 이상의 H 원자는 C₁₋₅ 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있는, 화합물.

청구항 40

제 37 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 중합체의 형성 방법.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

상기 중합이 교차결합된 중합체를 형성하는, 방법.

청구항 42

제 40 항에 있어서,

상기 중합이 실질적으로 교차결합이 없는 중합체를 형성하는, 방법.

청구항 43

제 40 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서,

화합식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물이 하나 이상의 공-단량체의 존재 하에서 공중합되는, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 교차결합된 중합체를 비롯한 중합체를 형성하는 물질 및 방법, 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 소자는 소자, 예컨대 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광반응성 소자(특히 유기 광전지 소자 및 유기 광센서), 유기 트랜지스터 및 메모리 정렬 소자에서의 용도에서 점점 더 주목받고 있다. 유기 물질을 포함하는 소자는 예컨대 저 중량, 저 전력 소비 및 유연성과 같은 이점을 제공한다. 또한, 가용성 유기 물질의 사용은 소자 제조에서의 용액 공정, 예컨대 잉크젯 프린팅 또는 스핀-코팅의 사용을 가능하게 한다.

[0003] OLED는 양극, 음극 및 양극 및 음극 사이의 하나 이상의 유기 발광층을 갖는 기판을 포함할 수 있다. 하나 이상의 유기 전하 수송 및/또는 하나 이상의 전하 블로킹 층이 또한 양극과 음극 사이에 제공될 수 있다.

[0004] 소자의 작동 중에 정공은 양극을 통해 소자에 주입되고 전자는 음극을 통해 주입된다. 발광 물질의 최고 준위 분자 오비탈(HOMO) 내의 정공 및 최저 준위 분자 오비탈(LUMO) 내의 전자가 합쳐져 이의 에너지를 광으로 방출하는 엑시톤(exiton)을 형성한다.

[0005] 적합한 발광 물질은 소 분자, 중합체성 및 덴드리머성 물질을 포함한다. 적합한 발광 중합체는 폴리(아릴렌 비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 및 폴리아릴렌, 예컨대 폴리플루오렌을 포함한다.

[0006] 발광 층은, 반도체성 호스트 물질 및 발광 도판트(이때 에너지는 상기 호스트 물질에서 발광 도판트로 전달된다)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989]은 형광성 발광 도판트(즉, 단일항 엑시톤의 붕괴를 통해 광이 방출되는 발광 물질)로 도핑된 호스트 물질을 개시하고, 문헌[Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904]은 인광성 발광 도판트(즉, 삼중항 엑시톤의 붕괴를 통해 광이 방출되는 발광 물질)로 도핑된 호스트 물질을 개시한다.

[0007] OLED의 하나 이상의 유기 층은, 용매 중 용액으로부터 이들 층들을 형성하기 위해 사용된 물질을 증착시킨 후 용매를 증발시킴으로써 형성될 수 있다. 적합한 용액 공정 방법의 예는 코팅 방법, 예컨대 스핀-코팅 또는 딥-코팅, 및 프린팅 방법, 예컨대 잉크젯 프린팅 또는 롤투롤(roll-to-roll) 프린팅을 포함한다.

[0008] 다중 유기 층을 포함하는 소자에서는, 추가의 유기층의 용액 처리에 의한 형성에 사용되는 용매에 의해 첫번째 증착된 유기층이 용해되는 것을 방지하기 위해, 용액 처리 공정에 의해 추가의 유기층을 증착시키기 이전에 첫 번째 증착된 유기층을 교차결합함으로써 불용성이 되게 할 수 있다.

[0009] WO 2005/049689는, 이중 결합, 3중 결합을 포함하는 교차결합가능한 기, 동일반응계에서 이중 결합의 형성이 가능한 전구체, 또는 헤테로환형 첨가 중합성 기로 치환된 플루오렌 반복 단위를 포함하는 중합체를 개시한다. 벤조사이클로부탄(BCB)이 예시적인 교차결합가능한 기로서 개시되어 있다.

[0010] WO 2010/013723는 이중 결합 기 및 BCB 기를 포함하는 중합체를 개시한다.

[0011] 문헌[Mariet et al, Tetrahedron 60, 2004, 2829-2835]은 상응하는 벤조사이클로부탄으로부터 자일일렌의 형성

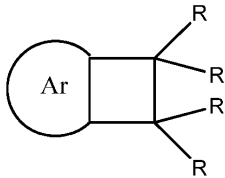
을 위해 측정된 형성 에너지를 개시한다.

발명의 내용

[0012] 제 1 양태에서, 본 발명은 중합체의 존재 하에서 교차결합가능한 기를 반응시키는 단계를 포함하는 교차결합된 중합체의 형성 방법을 제공하고, 이때,

[0013] 상기 교차결합가능한 기는, 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위로 치환된 중심(core) 단위를 포함하고,

[0014] 상기 교차결합가능한 기는 상기 중합체에 결합되거나, 또는 상기 중합체와 혼합된 교차결합가능한 화합물이다:



(I)

[0015]

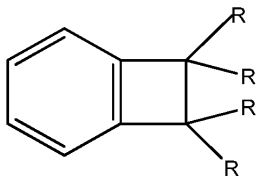
[0016] 상기 식에서,

[0017] Ar은, 1가 치환체 및 상기 화학식 (I)의 단위를 상기 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴이고;

[0018] R은, 각각의 경우 독립적으로, H, 1가 치환체, 또는 상기 화학식 (I)의 단위를 상기 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기이고, 단, 하나 이상의 R은 H가 아니다.

[0019] 임의적으로, Ar은 페닐이다.

[0020] 임의적으로, 화학식 (I)의 하나 이상의 단위는 하기 화학식 (Ia)를 갖는다:



(Ia)

[0021]

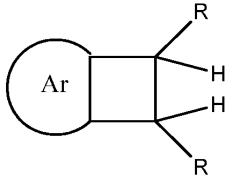
[0022] 임의적으로, 하나 이상의 R은 전자-공여 기이다.

[0023] 임의적으로, 하나 이상의 R은 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬; C₁₋₂₀ 알콕시; 하나 이상의 치환체, 예를 들어 하나 이상의 C₁₋₁₀ 알킬기로 치환되거나 비치환된, 아릴 또는 헤테로아릴, 예를 들어 페닐; 및 치환된 실리콘, 예를 들어 트라이(하이드로카빌)실릴로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 하이드로카빌은 각각의 경우 임의적으로, C₁₋₁₀ 알킬, 비치환된 페닐, 및 하나 이상의 C₁₋₁₀ 알킬 기로 치환된 페닐로부터 선택된다. 바람직하게는, 하나 이상의 R은 선형 또는 분지형 C₁₋₂₀ 알킬 또는 C₁₋₂₀ 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0024] 하나 이상의 R이 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 아릴 또는 헤테로아릴 기는 하나 이상의 전자-당김 기로 치환된다. 예시적인 전자-당김 기는 불소 및 C₁₋₅ 플루오로알킬, 특히 C₁₋₅ 퍼플루오로알킬, 예컨대 트라이플루오로메틸을 포함한다.

[0025] 임의적으로, 단지 하나의 R이 H가 아니다.

[0026] 임의적으로, 화학식 (I)의 단위는 하기 화학식 (Ib)를 갖는다:



(Ib)

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

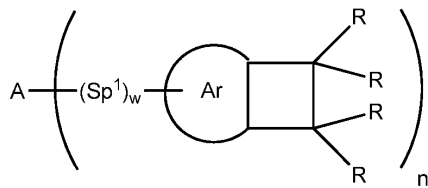
[0031]

임의적으로, 상기 교차결합가능한 기는 단지 하나의 화학식 (I)의 단위를 갖는다.

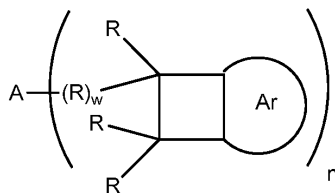
임의적으로, 상기 교차결합가능한 기는 2개 이상의 화학식 (I)의 단위를 포함한다.

임의적으로, 상기 교차결합가능한 기는, 상기 중합체와 혼합된 교차결합가능한 화합물이다.

임의적으로, 상기 교차결합가능한 화합물은 하기 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물이다:



(IIa)



(IIb)

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

상기 식에서,

A는 중심 단위를 나타내고;

Sp^1 은 스페이서 기를 나타내고;

n은 2 이상이고;

w는, 각각의 경우 독립적으로, 0 또는 1이고;

Sp^1 , Ar 및 R은 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있다.

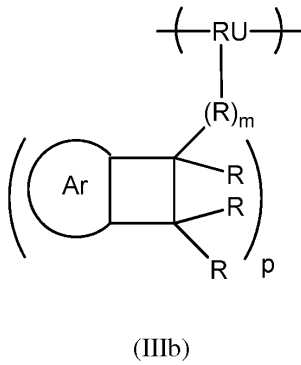
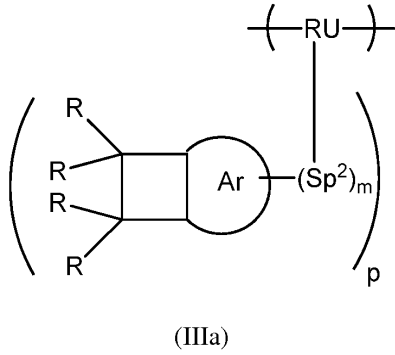
임의적으로, A는 임의적으로 치환된 하이드로카빌 기, 예를 들어 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 기, 임의적으로 $-CH_{(4-n)}$ -이다.

임의적으로, Sp^1 은 C_{1-20} 의 n-알킬 쇠 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고, 이때, n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, $-C=O$ 또는 $-COO-$ 로 대체될 수 있고, 알킬의 하나 이상의 H 원자는 C_{1-5} 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있다.

임의적으로, 상기 교차결합가능한 기는 상기 중합체에 공유결합된다.

임의적으로, 상기 교차결합가능한 기는 상기 중합체의 반복 단위이다.

[0043] 임의적으로, 상기 반복 단위는 하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)를 갖는다:



[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

상기 식에서,

RU는 중합체의 골격에 포함된 중심 반복 단위를 나타내고;

Sp²는 스페이서 기를 나타내고;

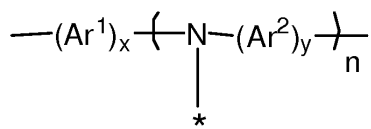
m은 0 또는 1이고;

p는 1 이상, 임의적으로 1 또는 2이다.

임의적으로, RU는 공액 기(conjugated group)를 나타낸다.

임의적으로, RU는 인접한 반복 단위 1개 또는 2개에 대해 적어도 부분적으로 공액 결합된다.

임의적으로, RU는 하기 화학식 (XV)를 갖는다:



[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

(XV)

상기 식에서,

Ar¹ 및 Ar²는, 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고,

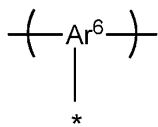
n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고,

x 및 y는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

*은 Sp², Ar 또는 R에 대한 결합을 나타내고;

[0059] Ar¹ 및 Ar²은 임의적으로, 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결된다.

[0060] 임의적으로, RU는 하기 화학식 (XVI)을 갖는다:



(XVI)

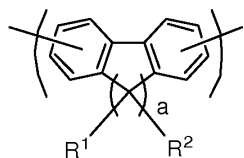
[0061] 상기 식에서,

[0062] Ar⁶는 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내고,

[0063] *은 Sp², Ar 또는 R에 대한 결합을 나타낸다.

[0064] 임의적으로, Ar⁶는, 각각 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐, 플루오렌 및 인데노플루오렌으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0065] 임의적으로, 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 반복 단위는 하기 화학식 (IIIc)을 갖는다:



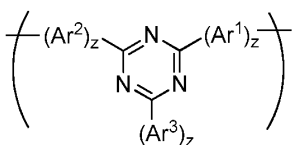
(IIIc)

[0066] 상기 식에서,

[0067] R¹ 및 R²는, 각각의 경우 독립적으로, H 또는 치환체이고, 단 R¹ 및 R² 중 하나 이상은 화학식 -(Sp²)_m-XL를 갖고; XL은 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위이고;

[0068] a는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다.

[0069] 임의적으로, 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 반복 단위는 하기 화학식 (IIId)을 갖는다:



(IIId)

[0070] 상기 식에서,

[0071] Ar¹, Ar² 및 Ar³는, 각각 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 선택되고,

[0072] z는 각각의 경우 1 이상이고,

[0073] 하나 이상의 기 Ar³는 식 -(Sp²)_m-XL의 치환체 하나 이상으로 치환되고, 이때 XL은 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위이다.

[0074] 임의적으로, Sp²는 C₁₋₂₀의 n-알킬 쇠 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, -C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있고, 알킬의 하나 이상의 H 원자는 C₁₋₅ 알킬, F 또는 아릴

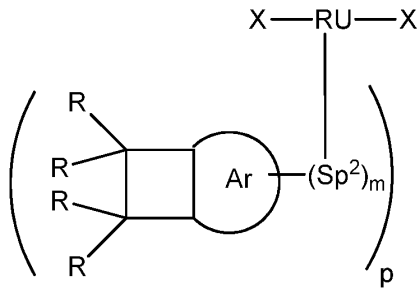
또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있다.

[0078] 임의적으로, 상기 반응은 반응물을 가열하거나 반응물을 UV 광에 노출시킴으로써 수행된다.

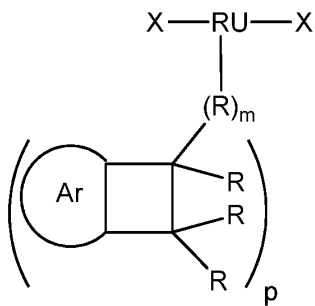
[0079] 임의적으로, 상기 반응은 180 °C 미만, 임의적으로 160°C 미만의 온도에서 수행된다.

[0080] 임의적으로, 상기 교차결합가능한 기는 25 몰 % 이하, 임의적으로 2.5 몰 % 내지 25 몰 % 범위의 양으로 조성물에 제공된다.

[0081] 제2 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 단량체를 제공한다:



(IVa)



(IVb)

[0082]

[0083] 상기 식에서,

[0084] RU, Sp², m 및 p는 제1 양태에서 정의된 바와 같고,

[0085] X는 독립적으로 중합성 기이다.

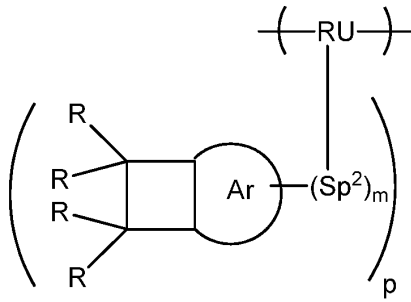
[0086] 임의적으로, 각각의 X는 독립적으로, 전이 금속-매개된 교차-결합 중합에 참여할 수 있는 이탈기이다.

[0087] 임의적으로, 각각의 X는 독립적으로 할로젠, 보론산 및 보론산 에스터로 이루어진 군으로부터 선택된다.

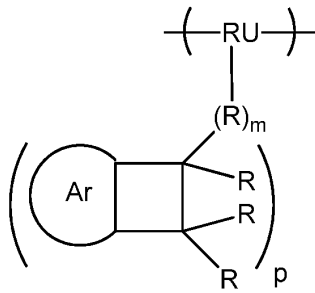
[0088] 제3 양태에서, 본 발명은 제2 양태에 따른 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 교차결합가능한 중합체를 형성하는 방법을 제공한다.

[0089] 임의적으로, 화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 단량체가 하나 이상의 공-단량체의 존재 하에서 중합된다.

[0090] 제4 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (IIIa) 또는 (IIIb)의 반복 단위를 포함하는 중합체를 제공한다:



(IIIa)



(IIIb)

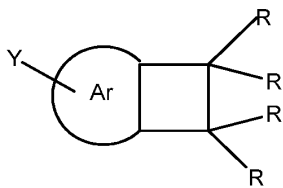
[0091]

[0092] RU, Sp^2 , m 및 p는 제1 양태에서 정의된 바와 같다.

[0093] 임의적으로 제4 양태에 따르면, 중합체가 하나 이상의 공-반복 단위를 포함하는 공중합체이다.

[0094] 제4 양태에 따른 교차결합가능한 중합체는 제1 양태의 방법에서도 사용될 수 있다.

[0095] 제5 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (XIII)의 화합물을 제공한다:



(XIII)

[0096]

[0097] 상기 식에서,

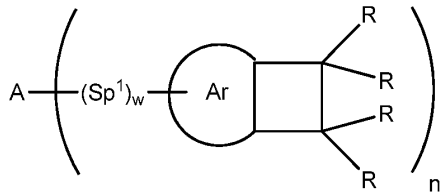
[0098] Ar 및 R은 제1 양태에서 정의된 바와 같고,

[0099] Y는 이탈기이다.

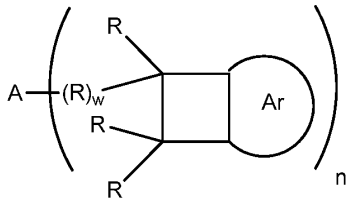
[0100] 임의적으로, Y는 할로겐, 바람직하게는 브롬 또는 요오드이다.

[0101] 화학식 (XIII)의 화합물은 Ar-Y 결합을 통해 반응하여 본 발명의 제1 양태에서 기술된 바와 같이 사용될 수 있는 교차결합가능한 중합체를 형성할 수 있다.

[0102] 제6 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물을 제공한다:



(IIa)



(IIb)

- [0103]
- [0104] 상기 식에서,
- [0105] Ar은, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있고, 각각의 경우 하나 이상의 치환체로 치환되거나 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴이고;
- [0106] R은, 각각의 경우 독립적으로, H, 1가 치환체, 또는 화학식 (I)의 단위를 중심 단위에 연결하는 2가 연결 기이고, 단, 하나 이상의 R은 H가 아니고;
- [0107] A는 중심 단위를 나타내고;
- [0108] Sp¹은, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있는 스페이서 기를 나타내고;
- [0109] n은 2 이상이고;
- [0110] w는 각각의 경우 독립적으로 0 또는 1이다.
- [0111] 제6 양태에 따라 임의적으로, A는 -CH_{(4-n)-} 및 하나 이상의 친다이엔체를 포함하는 기로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0112] 제6 양태에 따라 임의적으로, Sp¹은 C₁₋₂₀의 n-알킬 쇠 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, -C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 알킬의 하나 이상의 H 원자는 C₁₋₅ 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체될 수 있다.
- [0113] 제7 양태에서, 본 발명은 제6 양태에 따른 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 중합체를 형성하는 방법을 제공한다. 제7 양태에 의해 형성된 중합체는 교차결합되거나 또는 교차결합되지 않을 수 있다. n = 2 이고, 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물이 단지 2개의 반응성 기, 예를 들어 2개의 친다이엔체 기를 포함하는 단량체와 중합하는 경우, 상기 중합체는 실질적으로 교차결합이 없을 수도 있다. n이 3 이상인 경우 및/또는 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물이 3개 이상의 반응성 기를 포함하는 단량체와 중합하는 경우, 형성된 중합체는 교차결합될 수 있다.
- [0114] 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물은 단독으로 또는 하나 이상의 공-단량체, 예를 들어 친다이엔체 기를 포함하는 공-단량체의 존재 하에서 중합될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0115] 하기 도면을 참조로 본 발명을 더욱 구체적으로 기술한다.
도 1은 본 발명에 따른 실시양태에 따른 OLED의 도식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

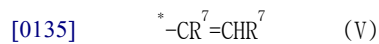
- [0116] 도 1은, 임의의 축적으로 작도된 것이 아니며, 본 발명의 실시양태에 따른 OLED를 개략적으로 설명한다. OLED는 기관(1) 상에 놓여있고, 양극(2), 음극(4), 및 양극 및 음극 사이의 발광 층(3)을 포함한다.
- [0117] OLED는, 양극 및 음극 사이에 하나 이상의 추가의 층(도시되지 않음), 예컨대 하나 이상의 추가의 발광 층 및/또는 하나 이상의 전하 수송 층, 전하 차단 층 및/또는 엑시톤 차단 층을 구비할 수 있다. 백색광을 방출하는 OLED를 형성하기 위해 다수의 발광 층, 특히 2개 또는 3개의 발광 층이 제공될 수 있다.
- [0118] 발광 층(3), 및 임의의 추가의 유기 전하 수송 및/또는 발광 층은 교차결합 될 수 있다.
- [0119] OLED의 하나 이상의 유기층은, 용액으로부터 증착되는 상부 층을 형성하기 전에 교차결합될 수 있다. 이는, 용액의 용매(들)가 비교차결합된 층의 용해를 야기하는 것을 방지하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 양극(2) 위에 형성된 정공-수송 층이 교차결합된 후, 양극(2)를 덮는 발광 층(3)이 형성될 수 있다. 발광 층 또한 교차결합될 수 있다. 예를 들어, 다수의 발광 층이 존재하는 경우(예를 들어 함께 백색 광을 생성하는 2개 이상의 발광 층), 하나의 발광 층이 교차결합된 후 상부 발광 층이 증착될 수 있다.
- [0120] **교차결합가능한 조성물**
- [0121] 교차결합가능한 조성물은 중합체 및 교차결합가능한 기를 포함할 수 있다. 상기 교차결합가능한 기는 하나 이상의 유형의 교차결합가능한 단위를 포함할 수 있고, 이중 하나 이상은 화학식 (I)을 갖는다.
- [0122] 상기 교차결합가능한 기는 중합체 주쇄에 공유결합될 수 있거나, 중합체와 혼합된 개별적인 화합물일 수 있다.
- [0123] 상기 교차결합가능한 기가 중합체 주쇄에 공유결합되는 경우, 상기 교차결합가능한 기는 중합체성 말단-기 또는 화학식 (I)의 하나 이상의 교차결합가능한 단위로 치환된 중합체성 반복 단위일 수 있다. 화학식 (I)의 하나 이상의 교차결합가능한 단위가 상기 말단-기 또는 중합체성 반복 단위에 직접 연결될 수 있거나, 각각의 하나 이상의 스페이서 기에 의해 상기 말단-기 또는 중합체성 반복 단위로부터 이격될 수 있다.
- [0124] 예시적인 스페이서 기는 하기를 포함한다:
- [0125] - 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예를 들어 하나 이상의 C₁₋₁₀ 알킬 기로 임의적으로 치환된 페닐 기; 및
- [0126] - n-알킬 쇠의 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자가 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, 치환된 Si, -C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있고, n-알킬 쇠의 하나 이상의 H 원자가 C₁₋₅ 알킬, F 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기로 치환 될 수 있는 C₁₋₂₀의 n-알킬 쇠.
- [0127] 치환된 N 및 치환된 Si에 대한 예시적인 치환체는 C₁₋₁₀ 알킬을 포함한다. C 원자가 아릴 또는 헤테로아릴 기로 대체되는 경우, 상기 아릴 또는 헤테로아릴 기는 바람직하게는, 하나 이상의 C₁₋₁₀ 알킬 기로 임의적으로 치환된 페닐이다.
- [0128] 바람직한 스페이서 기는 분지형 또는 선형 C₁₋₂₀ 알킬 및 페닐알킬을 포함한다.
- [0129] 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위는, 직접 또는 스페이서 기를 통해, 교차결합가능한 단위의 임의의 원자를 통해, 중합체 주쇄에 있는 반복 단위에 결합된다. 한 배열에서, 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위는 화학식 (I)의 기 Ar의 방향족 고리 원자를 통해 중합체에 결합된다. 또 다른 배열에서, 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위는, 직접 또는 2가 연결 기 R을 통해, 화학식 (I)의 사이클로부틸 기의 sp³-혼성의 탄소 원자 중 하나를 통해 중합체에 결합된다. 이 경우, 사이클로부틸 기는 2가 연결 기 R 이외에 아무런 추가의 치환체를 함유하지 않거나, 또는 하나 이상의 1가 치환체 R을 함유할 수도 있다.
- [0130] 중합체가 형성된 후에 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위가 중합체 주쇄에 결합될 수도 있으나, 중합체를 형성하는데 사용되는 단량체가 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 중합체를 형성하는데 사용되는 단량체의 몰비율, 및 중합체 내에서 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 중합체성 반복 단위의 몰 비율은, 임의적으로 25 몰 % 이하, 예를 들어 2.5 내지 25 몰 % 이다.
- [0131] 상기 교차결합가능한 기가 중합체와 별도의 화합물인 경우, 상기 화합물은 각각의 2개 이상의 스페이서 기를 통

해 중심 기에 결합된 2개 이상의 교차결합가능한 단위와 함께, 중심 기, 예를 들어 C 원자 또는 페닐 기를 가질 수 있다. 이러한 화합물의 경우 스페이서 기는 상술된 스페이서 기로부터 선택될 수 있다. 중합체는 교차결합 가능한 화합물의 교차결합가능한 단위와 함께 반응할 수 있는 기를 구비하여, 교차결합시, 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 화합물에 중합체가 공유결합되도록 할 수 있다. 달리, 상기 중합체는 교차결합가능한 화합물의 교차결합가능한 단위와 반응할 수 있는 기가 실질적으로 없을 수 있으며, 이 경우 상기 화합물의 교차결합은 중합체 및 교차 결합된 화합물의 상호침투 네트워크를 생성할 수 있다.

[0132] 한 배열에서, 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위는, 화학식 (I)의 기 Ar의 방향족 고리 원자를 통해, 화합물의 스페이서 기 또는 중합체 반복 단위에, 또는 중합체 주쇄에 결합된다. 또 다른 배열에서, 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위는 화학식 (I)의 사이클로부틸 기의 sp^3 -혼성된 탄소 원자 중 하나를 통해, 화합물의 스페이서 기 또는 중합체 반복 단위에, 또는 중합체 주쇄에 결합된다.

[0133] 한 배열에서, 조성물에서의 모든 또는 실질적으로 모든 교차결합가능한 단위는 화학식 (I)의 단위일 수 있다. 또 다른 배열에서, 교차결합가능한 조성물은 화학식 (I)의 단위와 다른 교차결합가능한 단위, 예를 들어 화학식 (I)에서 각각의 R이 H인 교차결합가능한 단위 및/또는 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함하는 교차결합가능한 단위를 함유할 수도 있다.

[0134] 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함하는 교차결합가능한 단위의 예는 하기 화학식 (V)의 단위를 포함한다:



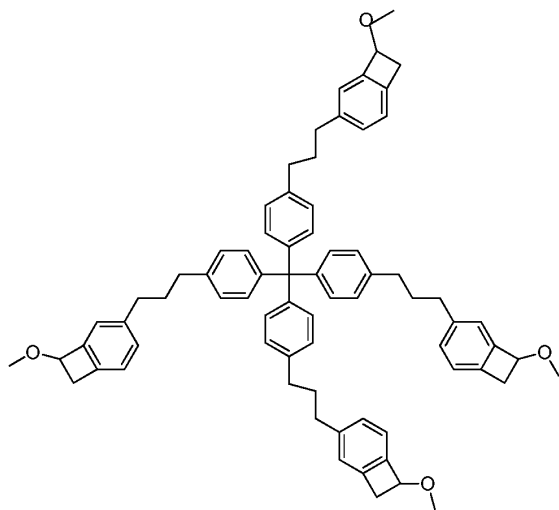
[0136] 이때, R^7 은 각각의 경우 독립적으로, H 또는 치환체이고, *은 H 또는 치환체에 대한 상기 단위의 부착 또는 중합체에 대한 상기 단위의 부착을 나타낸다.

[0137] 화학식 (V)의 단위는 중합체 주쇄에 직접적으로 결합될 수 있거나, 또는 스페이서 기, 예를 들어 C_{1-20} 알킬 쇠에 의해 주쇄에서 이격될 수 있다.

[0138] 예시적인 치환체 R^7 은 C_{1-20} 알킬 및 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 예를 들어 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다. 한 바람직한 실시양태에서, 각각의 R^7 은 H이다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 하나의 R^7 은 H이고, 또 다른 R^7 은 치환체이다.

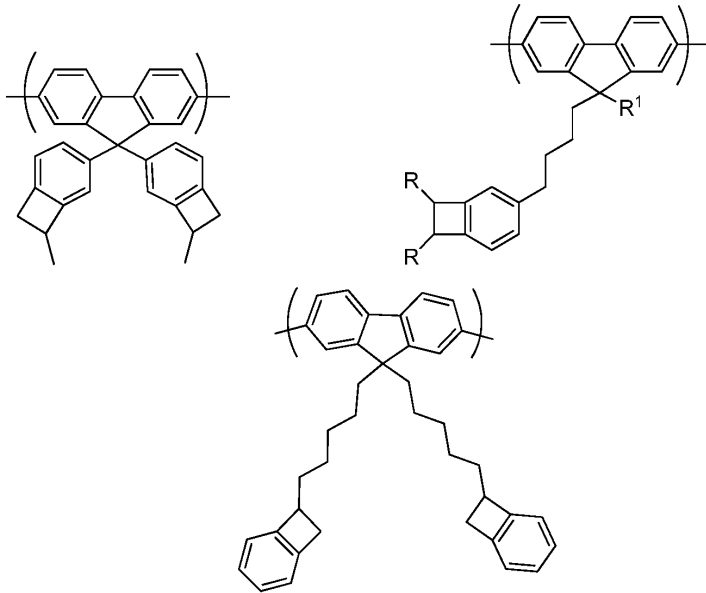
[0139] 화학식 (I)의 사이클로부탄 고리는 개환되어, 디엘스-알더(Diels-Alder) 반응에서 친다이엔체와 반응할 수 있는 다이엔을 형성할 수 있다. 친다이엔체는 예를 들어, 화학식 (V)의 교차결합가능한 단위이다.

[0140] 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 화합물의 예는 하기와 같다:



[0141]

[0142] 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위로 치환된 반복 단위의 예는 하기와 같다:



[0143]

[0144] 상기 식에서, R은 화학식 (I)에 관련하여 전술되어 있고, R¹은 화학식 (VII)과 관련하여 하기 기술되어 있다.

[0145] 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위에서 치환체 R의 수, 치환 위치 및 정체성은, 교차결합가능한 단위의 교차결합 반응성에 치환체가 미치는 영향에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 교차결합가능한 단위의 교차결합 반응성에서 큰 증가를 야기하여 매우 낮은 온도(예컨대 < 100°C) 교차결합을 가능하게 하는 치환체 R, 예컨대 알콕시는, 중합체와 혼합되는 화합물에 교차결합가능한 단위가 제공되는 용도로 적합할 수 있다. 한편, 하나 이상의 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 단량체가 중합되는 경우, 단량체의 중합 중에 교차결합이 발생하도록 하는 수준으로 교차결합 온도를 낮추지 않고도, 비치환된 사이클로부탄에 비해 더 낮은 온도 교차결합을 제공하는 치환체 R을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 알킬 치환체가, 하나 이상의 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하는 단량체에서 적합한 치환체 R일 수 있다.

[0146] **교차결합 조건**

[0147] 교차결합 기는, 예를 들어 열처리 및/또는 교차결합을 위한 과장 및 강도를 갖는 광(예컨대, UV 광) 노출에 의해 교차결합될 수 있다. 열처리에 의한 교차결합은 약 180°C 이하의 온도, 임의적으로 약 160°C 이하, 임의적으로 약 140°C 또는 120°C 이하일 수 있다. 처리 시간은 약 60 분 이하일 수 있다. 처리 시간은 처리 온도에 의존할 수 있다. 예를 들어, 180°C 초과 온도에서의 처리는 약 10 분 미만으로 수행할 경우에 적합할 수 있다.

[0148] 열 교차결합 처리에 추가하여 소자는 하나 이상의 추가의 열처리 단계에 노출될 수 있다. 추가의 열처리 단계는, 상부 층이 형성되기 전의 정공 주입 층의 어닐링을 포함하고, 본 발명 방법이 정공 수송 층을 교차결합하기 위해 사용되는 경우는, 음극의 형성 이전 및/또는 이후의 발광 층의 어닐링을 포함한다. 본 발명에 따른 교차결합 후 열처리 단계는 180°C 이하, 임의적으로 160°C 이하, 임의적으로 140°C 또는 120°C 이하의 온도에서 수행된다.

[0149] **중합체**

[0150] 본 발명이 유기 전자 소자, 예를 들어 유기 발광 소자 분야에 적용될 경우, 동종 중합체 또는 2개 이상의 상이한 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있는 중합체가, 이의 주쇄를 따라 적어도 부분적으로 공액결합될 수 있다.

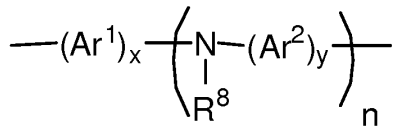
[0151] 상기 중합체는 중합체성 반복 단위의 형태로 교차결합가능한 기를 포함할 수 있으며, 이때 각각의 반복 단위는, 하나 이상의 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위로 치환된 중합체 주쇄 내의 코어를 포함한다.

[0152] 공액 중합체의 예시적인 반복 단위는, 제한 없이, 하기 (i) 내지 (iv)에 기술된 단위를 포함하고, 이들 각각은 하나 이상의 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위로 치환될 수 있다.

[0153] 각각의 반복 단위 (i) 내지 (iv)는 교차결합가능한 단위를 포함하지 않거나; 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위가 아닌 교차결합가능한 단위, 예컨대 말단 이중 결합을 포함하는 기, 예를 들어 화학식 (V)의 단위를 포함하는 교차결합가능한 기를 하나 이상 포함하거나; 또는 하나 이상의 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함한다.

[0154] 화학식 (I)의 교차결합가능한 단위를 포함하지 않는 반복 단위의 경우, 이 단위는 중합체의 또 다른 반복 단위의 치환체로서 및/또는 중합체와 혼합되는 화합물에 제공될 수 있다.

[0155] (i) 임의적으로 치환된 (헤테로)아릴아민 반복 단위, 예를 들어 하기 화학식 (VI)의 반복 단위:



(VI)

[0156]

[0157] 상기 식에서, Ar¹ 및 Ar²는, 각각의 경우, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택되고, n은 1 이상, 바람직하게는 1 또는 2이고, R⁸은 H 또는 치환체, 바람직하게는 치환체이고, x 및 y는 각각 독립적으로, 1, 2 또는 3이다.

[0158] n > 1일 때, 각각의 경우 동일하거나 상이할 수 있는 R⁸은, 바람직하게는 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬, Ar³, Ar³ 기의 분지형 또는 선형 쇠, 또는 화학식 (VI)의 N 원자에 직접 결합되거나 또는 스페이서 기에 의해 이로부터 이격된 교차결합가능한 단위로 구성된 군으로부터 선택되고, 이때 Ar³은, 각각의 경우 독립적으로, 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 예시적인 스페이서 기는 상술된 바와 같고, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬, 페닐 및 페닐-C₁₋₂₀ 알킬이다.

[0159] Ar³ 기는 하기 기술된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. Ar³ 기의 예시적인 분지형 또는 선형 쇠는 화학식 -(Ar³)_r을 갖고, 이때 Ar³은 각각의 경우 독립적으로, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고, r은 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다. Ar³ 기의 예시적인 분지형 쇠는 3,5-다이페닐벤젠이다.

[0160] R⁸이 교차결합가능한 단위를 포함하는 경우, 교차결합가능한 단위는 화학식 (I)의 단위이거나 아닐 수 있다. 교차결합가능한 단위가 화학식 (I)의 단위가 아닌 경우, 교차결합가능한 단위는, 중합체의 또 다른 반복 단위의 치환체로서 또는 중합체와 혼합되는 화합물에 제공될 수 있는, 화학식 (I)의 단위와 반응하는 단위일 수 있다.

[0161] Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 임의의 것은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 바람직한 치환체는 하기로 이루어진 기 R³로부터 선택될 수 있다:

[0162] 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있고, 알킬 기의 하나 이상의 H 원자가 F 또는 하나 이상의 기 R⁴로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 대체될 수 있는, 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬,

[0163] 하나 이상의 기 R⁴로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴(이때, 각각의 R⁴는 독립적으로, 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있고, 알킬기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다),

[0164] NR⁵, OR⁵, SR⁵(이때, 각각의 R⁵는 독립적으로, 알킬 및 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다),

[0165] 불소, 나이트로 및 시아노.

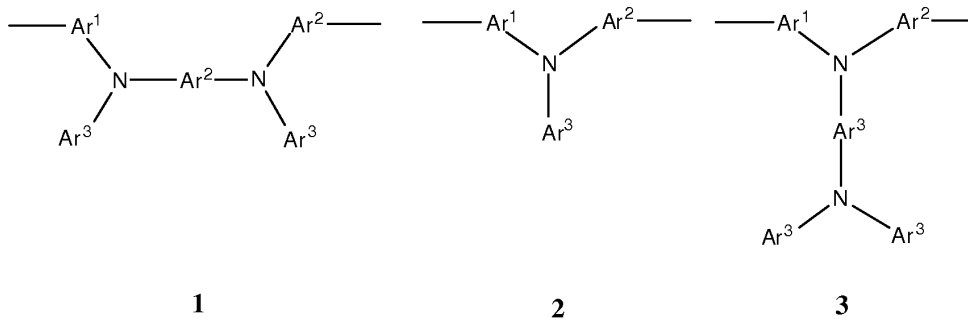
[0166] 화학식 (VI)의 반복 단위에서 Ar¹, Ar² 및, 존재하는 경우, Ar³ 중 임의의 것은, 직접 결합, 또는 2가 연결 원자

또는 기에 의해, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 중 다른 것에 연결될 수 있다. 바람직한 2가 결합 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

[0167] 존재하는 경우, R^3 , R^4 또는 2가 연결 기의 치환된 N 또는 치환된 C는 독립적으로, 각각의 경우 각각 NR^6 또는 CR_2^6 일 수 있고, 이때 R^6 는 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기 R^6 에 대한 임의적인 치환체는 R^4 또는 R^5 로부터 선택될 수 있다.

[0168] 한 바람직한 배열에서, R^8 은 Ar^3 이고, 각각의 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기에 의해 독립적으로 및 임의적으로 치환된다.

[0169] 화학식 (VI)을 만족시키는 특히 바람직한 단위는 화학식 1 내지 3의 단위를 포함한다:



[0170] 상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2 는 상기 기술된 바와 같고; Ar^3 는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다.

[0172] 존재하는 경우, Ar^3 에 대한 바람직한 치환체는 Ar^1 및 Ar^2 로 정의된 바와 같은 치환체, 특히 알킬 및 알콕시 기를 포함한다.

[0173] Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 바람직하게는 페닐이고, 각각은 상술된 하나 이상의 치환체로 독립적으로 치환될 수 있다.

[0174] 또 다른 바람직한 배열에서, 화학식 (VI)의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 페닐이고, 각각의 페닐 기는 하나 이상의 알킬 기로 임의적으로 치환된다.

[0175] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 페닐이고, 이들 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환되고, $r = 1$ 이다.

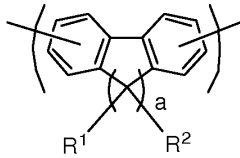
[0176] 또 다른 바람직한 배열에서, Ar^1 및 Ar^2 는 페닐이고, 이들 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있고, R^8 은 3,5-다이페닐벤젠이고, 이때 각각의 페닐은 하나 이상의 알킬 기로 치환될 수 있다.

[0177] 또 하나의 바람직한 배열에서, n , x 및 y 는 각각 1이고, Ar^1 및 Ar^2 는, 산소 원자에 의해 연결되어 폐쇄사진 고리를 형성하는 페닐이다.

[0178] 화학식 (VI)의 반복 단위가 공중합체의 반복 단위로서 제공되는 경우, 화학식 (VI)의 반복 단위는 공중합체의 반복 단위의 0.1 내지 99 몰 %를 차지할 수 있다. 상기 공중합체가 발광 중합체 또는 정공-수송 중합체로서 사용되는 경우, 화학식 (VI)의 반복 단위는 50 몰% 미만, 임의적으로 20 몰% 미만의 양으로 제공될 수 있다.

[0179] (ii) 임의적으로 치환된 (헤테로)아릴렌 반복 단위, 예를 들어 페닐, 플루오렌 및 인데노플루오렌 반복 단위(이들 각각은 하나 이상의 치환체, 예컨대 알킬 또는 알콕시 기로 임의적으로 치환될 수 있다).

[0180] 예시적인 플루오렌 및 플루오렌 유사체 반복 단위는 하기 화학식 (VII)의 반복 단위를 포함한다:

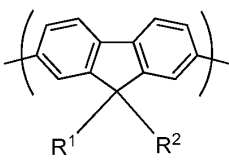


(VII)

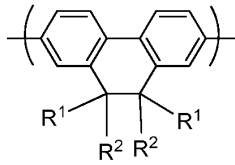
[0181]

[0182] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 각각의 경우 독립적으로, H 또는 치환체이고, a는 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이고, 이때 동일한 C 원자에 부착된 R¹ 및 R²는 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0183] 화학식 (VII)의 예시적인 반복 단위는 a가 1인 하기 화학식 (VIIa)의 단위, a가 2인 하기 화학식 (VIIb)의 반복 단위를 포함한다:



(VIIa)



(VIIb)

[0184]

[0185] 여기서, R¹ 및 R²는 임의적으로, 수소; 임의적으로 치환된 Ar³ 또는 Ar³ 기의 선형 또는 분지형 쇠(이때, Ar³는 화학식 (VI)과 관련하여 상술된 바와 같음); 임의적으로 치환된 알킬, 예를 들어 C₁₋₂₀ 알킬(이때, 알킬 기의 하나 이상의 인접하지 않은 C원자는 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있음); 및 플루오렌 단위에 직접 결합되거나 또는 상술된 스페이서 기에 의해 플루오렌 단위로부터 이격될 수 있는 교차결합 단위로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0186] R¹ 또는 R²가 교차결합가능한 단위를 포함하는 경우, 교차결합가능한 단위는 화학식 (I)의 단위이거나 아닐 수 있다. 교차결합가능한 단위가 화학식 (I)의 단위가 아닌 경우, 교차결합가능한 단위는, 중합체의 또 다른 반복 단위의 치환체로서 또는 중합체와 혼합되는 화합물에 제공될 수 있는, 화학식 (I)의 단위와 반응하는 단위일 수 있다.

[0187] R¹ 또는 R²가 알킬을 포함하는 경우, 알킬 기의 임의적인 치환체는 F, CN, 나이트로, 및 임의적으로 하나 이상의 기 R⁴로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴(이때, R⁴는 상술된 바와 같음)을 포함한다.

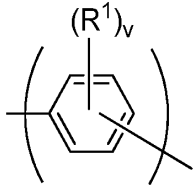
[0188] R¹ 또는 R²는 아릴 또는 헤테로아릴을 포함하는 경우, 각각의 아릴 또는 헤테로아릴 기는 독립적으로 치환될 수 있고, 아릴 또는 헤테로아릴 기는 바람직하게는 페닐이다. 아릴 또는 헤테로아릴 기에 대한 바람직한 임의적인 치환체는 화학식 (VI)과 관련하여 상술된 하나 이상의 치환체 R³를 포함한다.

[0189] 치환체 R¹ 및 R²가 아닌, 플루오렌 단위에 대한 임의적인 치환체는, 바람직하게는, 하나 이상의 인접하지 않은 C 원자가 O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-으로 대체될 수 있는 알킬, 임의적으로 치환된 아릴, 임의적으로 치환된 헤테로아릴, 불소, 시아노 및 나이트로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0190] 존재하는 경우, 화학식 (VII)의 반복 단위에 있는 치환된 N은 각각의 경우 독립적으로, NR⁵ 또는 NR⁶이다.

[0191] 한 바람직한 배열에서, R¹ 및 R² 중 하나 이상은 임의적으로 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬 또는 임의적으로 치환된 아릴 기, 특히 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환된 페닐을 포함한다.

[0192] 예시적인 페닐렌 반복 단위는 하기 화학식 (VIII)의 반복 단위를 포함한다:



(VIII)

[0193]

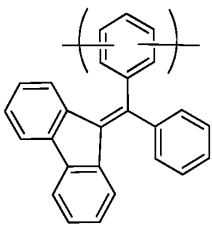
[0194] 상기 식에서, R¹은 화학식 (VII)과 관련하여 상술된 바와 같고; v는 0,1,2,3 또는 4이고; v가 2, 3 또는 4인 경우 각각의 R¹은 동일하거나 상이하고; 인접한 기 R¹은 연결되어 고리를 형성한다. 임의적으로, v는 1 또는 2이다. 임의적으로, 각각의 경우 R¹은 임의적으로 치환된 C₁ 내지 C₂₀ 알킬이다. 임의적으로, 화학식 (VIII)의 단위는 1,4-연결된다.

[0195] 한 바람직한 배열에서, 화학식 (VIII)의 반복 단위는 1,4-연결되며, 치환체 R¹은 2- 위치 및 임의적으로 또한 5- 위치에 존재한다.

[0196] 하나 이상의 치환체 R¹이 교차결합가능한 단위를 포함하는 경우, 교차결합가능한 단위는 화학식 (VIII)의 페닐렌에 직접적으로 연결되거나 스페이서 기, 예를 들어 상술된 스페이서 기에 의해 이로부터 이격될 수 있다. 교차결합가능한 단위는 화학식 (I)의 단위이거나 아닐 수 있다. 교차결합가능한 단위가 화학식 (I)의 단위가 아닌 경우, 교차결합가능한 단위는 중합체의 또 다른 반복 단위의 치환체로서 또는 중합체와 혼합되는 화합물에 제공될 수 있는, 화학식 (I)의 단위와 반응하는 단위일 수 있다.

[0197] (iii) 삼중항 켄칭 반복 단위(삼중항 켄칭 반복 단위는, 중합체에 도입되는 경우, 삼중항-켄칭 반복 단위가 부재하는 중합체에 비해 중합체의 감소된 삼중항 에너지 준위를 제공하는 단위이다). 삼중항 켄칭 반복 단위는, 삼중항 엑시톤에 대한 경로를 제공하여, 비-방사성으로 붕괴되게하여 소자 성능에 치명적일 수 있는 삼중항-삼중항 상호 교환의 가능성을 감소시킬 수 있다.

[0198] 예시적인 삼중항 켄칭 반복 단위는 하기 화학식 (IX)를 갖는다:

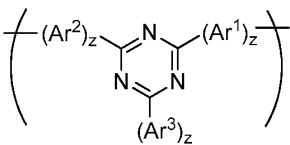


(IX)

[0199]

[0200] 화학식 (IX)의 반복 단위는 치환되거나 비치환될 수 있다. 예시적인 치환체는 화학식 (VI)과 관련하여 상술한 하나 이상의 치환체 R³, 바람직하게는 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기를 포함한다.

[0201] (iv) 호스트 중합체의 예시적인 트리아진 반복 단위는 하기 화학식 (XIV)이다:



(XIV)

[0202]

[0203] 상기 식에서, Ar¹, Ar² 및 Ar³는 상기 화학식 (VI)과 관련하여 기술된 바와 같고, 각각 독립적으로, Ar¹, Ar² 및

Ar³ 과 관련하여 기술된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있고, z는 각각의 경우 독립적으로, 1 이상, 임의적으로 1, 2 또는 3이다. 바람직하게는, 화학식 (XIV)의 Ar¹ 및 Ar² 및 Ar³는 각각 페닐이고, 각각의 페닐은 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 임의적으로 및 독립적으로 치환된다.

[0204] 화학식 (XIV)의 Ar³는 바람직하게는 페닐이고, 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기 또는 교차결합가능한 단위로 임의적으로 치환된다. 교차결합가능한 단위는 Ar³에 직접 결합되거나 스페이서 기, 예를 들어 상술된 스페이서 기에 의해 Ar³로부터 이격된 화학식 (I)의 단위일 수 있거나 아닐 수 있다. 교차결합가능한 단위가 화학식 (I)의 단위가 아닌 경우, 교차결합가능한 단위는, 중합체의 또 다른 반복 단위의 치환체로서 또는, 중합체와 혼합되는 화합물에 제공될 수 있는, 화학식 (I)의 단위와 반응하는 단위일 수 있다.

[0205] 중합체는, 중합체 쇄를 따라 공액을 막거나 감소시키는 반복 단위를 포함하고, 이로써 중합체 밴드갭을 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 중합체는 중합체 주쇄의 면 외부에서 꼬여 중합체 주쇄를 따르는 공액결합을 감소시키는 단위를 포함하거나, 중합체 주쇄에 따르는 임의의 공액 경로를 제공하지 않는 단위를 포함할 수 있다. 중합체 주쇄를 따르는 공액 결합을 감소시키는 반복 단위의 예는, 2- 및/또는 5-위치에서 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환된, 화학식 (VIII)의 치환되거나 비치환된 1,3-치환된 페닐렌 반복 단위 및 화학식 (VIII)의 1,4-페닐렌 반복 단위이다.

[0206] **중합체 합성**

[0207] 공액 중합체. 예컨대 상술된 화학식 (IIIa), (IIIb), (VI), (VII), (VIII), (IX) 및 (XIV)의 반복 단위를 하나 이상 포함하는 중합체를 제조하기에 바람직한 방법은 금속 착물 촉매의 금속 원자가 단량체의 아릴 또는 헤테로아릴 기와 이탈기 사이에 삽입되는 "금속 삽입"을 포함한다. 예시적인 금속 삽입 방법은 예를 들어, WO 00/53656에 기술된 바와 같은 스프리 중합 및 예를 들어, 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable p - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기술된 바와 같은 야마모토(Yamamoto) 중합이다. 야마모토 중합의 경우, 니켈 착물 촉매가 사용되고; 스프리 중합의 경우, 팔라듐 착물 촉매가 사용된다.

[0208] 예를 들어, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에는, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스프리 중합 방법에 따르면, 하나 이상의 반응성 기는 보론 유도체 기, 예컨대 보론산 또는 보론산 에스터이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드이고, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0209] 따라서 본원 전체에서 설명된 반복 단위가 적합한 이탈기를 갖는 단량체로부터 유도될 수 있음을 이해해야 할 것이다. 또한, 말단기 또는 측부기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 중합체에 결합될 수 있다.

[0210] 스프리 중합은 위치규칙형, 블록 및 랜덤 공중합체들을 제조하는데 사용될 수 있다. 특히, 동중중합체 또는 랜덤 공중합체는, 1개의 반응성 기가 할로젠이고 또 다른 반응성 기가 보론 유도체 기인 경우 제조될 수 있다. 달리, 블록 또는 위치 규칙형 공중합체는 제 1 단량체의 반응성 기 둘 모두가 붕소이고 제2 단량체의 반응성 기 둘 모두가 할로젠인 경우에 제조될 수 있다.

[0211] 할라이드에 대한 대체물로서, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 설펜산 및 설펜산 에스터, 예컨대 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.

[0212] **전하 수송 및 전하 차단 층**

[0213] 양극 및 발광 층 또는 층들 사이에 정공 수송 층이 제공될 수 있다. 또한, 음극 및 발광 층 또는 층들 사이에 전자 수송 층이 제공될 수 있다.

[0214] 유사하게, 전자 차단 층이 양극 및 발광 층 사이에 제공될 수 있고, 정공 차단 층이 음극 및 발광 층 사이에 제공될 수 있다. 수송 및 차단 층들은 조합되어 사용될 수 있다. 그의 HOMO 및 LUMO 준위에 따라서, 단일 층이 정공 및 전자 중 하나를 수송하면서 정공 및 전자 중 나머지 하나를 차단할 수도 있다.

[0215] 전하-수송층 또는 전하-차단 층은, 이 전하-수송 또는 전하-차단 층을 덮는 층이 용액으로부터 증착되는 경우, 교차결합될 수 있다. 이 교차결합에 사용되는 교차결합가능한 기는 화학식 (I)의 단위를 포함하는 교차결합가능한 기일 수 있다.

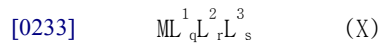
- [0216] 존재하는 경우, 양극 및 발광 층 사이에 위치한 정공 수송 층은 광전자 분광법에 의해 측정시 바람직하게는 5.5 eV 이하, 더욱 바람직하게는 대략 4.8 내지 5.5 eV의 HOMO 준위를 갖는다. 정공 수송 층의 HOMO 준위는, 이 층들 사이의 정공 수송에 대한 작은 장벽을 제공하기 위해 인접한 층 (예컨대, 발광 층)의 0.2 eV 이내, 임의적으로 0.1 eV 이내이도록 선택될 수 있다.
- [0217] 존재하는 경우, 발광 층 사이에 위치한 전자 수송 층 및 음극은, 방형과 순환 전압전류법에 의해 측정시 바람직하게는 대략 3 내지 3.5 eV의 LUMO 준위를 갖는다. 예를 들어, 0.2 내지 2nm 범위의 두께를 갖는 일산화 규소 또는 이산화 규소의 층 또는 다른 박막 유전체 층이 음극 및 음극과 최대로 가까운 발광 층 사이에 제공될 수 있다. HOMO 및 LUMO 준위는 순환 전압전류법을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0218] 정공 수송 층은 정공-수송 (헤테로)아릴아민, 예컨대 화학식 (VI)의 정공 수송 반복 단위를 포함하는 동중중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다. 예시적인 공중합체는 상술된 바와 같이 화학식 (VI)의 반복 단위 및 임의적으로 치환된 (헤테로)아릴렌 공-반복 단위, 예컨대 페닐, 플루오렌 또는 인데노플루오렌 반복 단위를 포함하며, 이때 상기 (헤테로)아릴렌 반복 단위 각각은 임의적으로 하나 이상의 치환체, 예컨대 알킬 또는 알콕시기로 치환될 수 있다. 특정 공-반복 단위는 상술된 바와 같이 화학식 (VII)의 플루오렌 반복 단위 및 화학식 (VIII)의 임의적으로 치환된 페닐렌 반복 단위를 포함한다.
- [0219] 전자 수송 층은, 임의적으로 치환된 아릴렌 반복 단위의 쇠, 예컨대 플루오렌 반복 단위의 쇠를 포함하는 중합체를 포함할 수 있다.
- [0220] **발광 층**
- [0221] OLED의 발광 층 또는 층들에서 사용하기 적합한 발광 물질은 소 분자, 중합체성 및 덴드리머성 물질, 및 이의 조성물을 포함한다. 적합한 발광 중합체는 공액 중합체, 예를 들어 치환되거나 비치환된 폴리(아릴렌 비닐렌), 예컨대 폴리(p-페닐렌 비닐렌) 및 치환되거나 비치환된 폴리아릴렌, 예컨대 폴리플루오렌, 특히 2,7-연결된 9,9-다이알킬 폴리플루오렌 또는 2,7-연결된 9,9-다이아릴 폴리플루오렌; 폴리스피로플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리-9,9-스피로플루오렌; 폴리인데노플루오렌, 특히 2,7-연결된 폴리인데노플루오렌; 폴리페닐렌, 특히 알킬 또는 알콕시 치환된 폴리-1,4-페닐렌을 포함한다. 이러한 중합체는 예를 들어, 문헌[Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750] 및 이 문헌의 참고문헌에 기술되어 있다.
- [0222] 본 발명에 따른 소자에서 발광 물질로 사용하기 위한 중합체는, 상술된 화학식 (VI)의 치환되거나 비치환된 아민 반복 단위 및/또는 치환되거나 상술된 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 반복 단위, 특히 화학식 (VII)의 플루오렌 반복 단위 및/또는 상술된 화학식 (VIII)의 페닐렌 반복 단위로부터 선택된 반복 단위를 포함할 수 있다. 발광 층이 중합체를 포함하는 경우에, 발광 층은, 예를 들어 발광 층에 제공된 화학식 (I)의 교차결합 가능한 단위의 교차결합에 의해 교차결합될 수 있다.
- [0223] 발광 층은 발광 물질 단독으로 이루어질 수 있거나, 또는 이 물질을 하나 이상의 추가의 물질과 조합하여 포함할 수 있다. 특히, 발광 물질은 정공 및/또는 전자 수송 물질과 블렌딩될 수 있거나 또는 달리 예를 들어, WO 99/48160에 기술된 바와 같이 정공 및/또는 전자 수송 물질에 공유결합될 수 있다.
- [0224] 발광 공중합체는, 예를 들어 WO 00/55927 및 US 6353083에 개시된 바와 같이, 발광 영역과 정공 수송 영역 및 전자 수송 영역 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 정공 수송 영역 및 전자 수송 영역 중 단지 하나가 제공되는 경우, 전기발광 영역은 또한 정공 수송 및 전자 수송 기능 중 다른 것을 제공할 수도 있다(예를 들어, 상술된 화학식 (VI)의 아민 단위는 정공 수송 및 발광 기능 모두를 제공할 수 있음). 발광 반복 단위 및 정공 수송 반복 단위 및 전자 수송 반복 단위 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 발광 공중합체는, US 6353083에 따르면, 중합체 주쇄 내, 또는 중합체 주쇄에 매달린 중합체 측부기에 상기 단위를 제공한다.
- [0225] 적합한 발광 물질은 전자기파 스펙트럼의 자외선, 가시선 및/ 또는 적외선 영역에서 발광될 수 있다. OLED는 적색, 녹색 및 청색 발광 물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0226] 청색 발광 물질은 480 nm 이하의 범위, 예컨대, 400 내지 480 nm의 범위의 피크 파장을 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0227] 녹색 발광 물질은 480 nm 내지 560 nm 초과 범위의 피크 파장을 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0228] 적색 발광 물질은 560 nm 내지 630 nm 초과 범위의 피크 파장을 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0229] 1개 초과 발광 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 적색, 녹색 및 청색 발광 도판트가 사용되어 백색 발광을

수득할 수 있다.

[0230] 발광 층은 호스트 물질 및 하나 이상의 발광 도판트를 포함할 수 있다. 호스트 물질은, 도판트의 부재 하에서 자체적으로 광을 방출시킬 수 있는 상술된 물질일 수 있다. 호스트 물질 및 도판트가 소자에 사용되는 경우, 도판트 홀로 광을 방출시킬 수 있다. 달리, 호스트 물질 및 하나 이상의 도판트가 광을 방출시킬 수 있다. 백색광은, 다중 광원으로부터의 방출, 예컨대 호스트 및 하나 이상의 도판트 모두로부터의 방출, 또는 다중 도판트로부터의 방출에 의해 발생될 수 있다.

[0231] 형광성 발광 도판트의 경우, 단일항 엑시톤이 호스트 물질에서 형광성 발광 도판트로 수송될 수 있도록, 호스트 물질의 단일항 여기된 상태 에너지 준위 (S_1)는 형광성 발광 도판트의 준위보다 더 높아야 한다. 또한, 인광성 발광 도판트의 경우, 삼중항 엑시톤이 호스트 물질에서 형광성 발광 도판트로 수송될 수 있도록, 호스트 물질의 삼중항 여기된 상태 에너지 준위 (T_1)가 인광성 발광 도판트의 준위보다 더 높아야 한다.

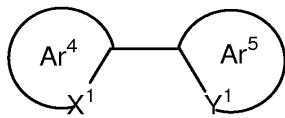
[0232] 예시적인 인광성 발광 도판트는 하기 화학식 (X)의 치환되거나 비치환된 착물을 포함하는 금속 착물을 포함한다:



[0234] 상기 식에서, M은 금속이고; 각각의 L^1 , L^2 및 L^3 은 배위 기이고; q는 정수이고; r 및 s는 각각 독립적으로, 0 또는 정수이고; (a. q) + (b. r) + (c. s)의 합은 M 상에서 이용 가능한 배위 위치의 수와 같고, 이때 a는 L^1 상의 배위 위치의 수이고, b는 L^2 상의 배위 위치의 수이고, c는 L^3 상의 배위 위치의 수이다.

[0235] 무거운 원소 M은 강한 스핀-궤도 커플링을 유도하여 빠른 시스템내 횡단 및 삼중항 또는 더 높은 상태로부터의 방출(인광)을 가능하게 한다. 적합한 중금속 M은 특히 2 열 및 3 열에 있는 d-블록 금속 즉, 39 내지 48 및 72 내지 80번 원소, 특히 루테튬, 로튬, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 플라티늄 및 금을 포함한다. 이리듐이 특히 바람직하다.

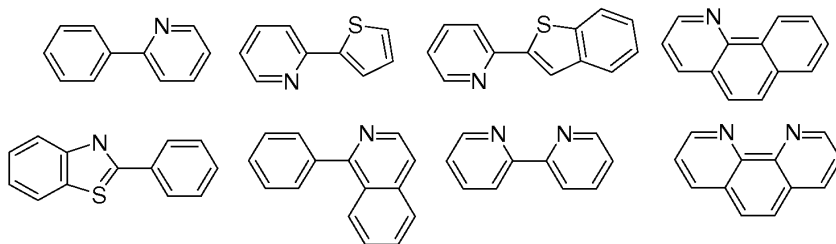
[0236] 예시적인 리간드 L^1 , L^2 및 L^3 은 탄소 또는 질소 공여체, 예컨대 포피린 또는 하기 화학식 (XI)의 바이덴테이트 리간드를 포함한다:



(XI)

[0237] 상기 식에서, Ar^4 및 Ar^5 는 동일하거나 상이할 수 있고, 독립적으로, 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고; X^1 및 Y^1 은 동일하거나 상이할 수 있고, 독립적으로 탄소 또는 질소로부터 선택되고; Ar^4 및 Ar^5 는 함께 융합될 수 있다. X^1 이 탄소이고 Y^1 이 질소인 리간드가 특히 바람직하다.

[0239] 바이덴테이트 리간드의 예가 하기에 예시되어 있다:



[0240] 각각의 Ar^4 및 Ar^5 는 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다. 이러한 치환체 둘 이상이 연결되어 고리, 예를 들어 방향족 고리를 형성할 수도 있다.

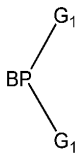
[0242] d-블록 원소와 함께 사용하기 적합한 또 다른 리간드는 다이케토네이트, 특히 아세틸아세토네이트 (acac); 트라

이아릴포스핀 및 피리딘을 포함하고, 이들 각각은 치환될 수도 있다.

[0243] 예시적인 치환체는 화학식 (VI)과 관련하여 상술된 기 R^3 을 포함한다. 특히 바람직한 치환체는, 예를 들어 WO 02/45466, WO 02/44189, US 2002-117662 및 US 2002-182441에 개시된 바와 같이 착물의 방출의 청색-이동에 사용될 수 있는 불소 또는 트라이플루오로메틸; JP 2002-324679에 개시된 바와 같은 알킬 또는 알콕시 기, 예를 들어 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시; 예를 들어 WO 02/81448에 개시된 바와 같이, 발광 물질로서 사용될 경우, 착물로의 정공 수송을 돕기위해 사용될 수 있는 카바졸; 예를 들어 WO 02/68435 및 EP 1245659에 개시된 바와 같이 추가의 기의 부착을 위해 리간드를 작용성화할 수 있는 브롬, 염소 또는 요오드; 및 예를 들어 WO 02/66552에 개시된 바와 같이 금속 착물의 용액 공정 가공성을 수득하거나 향상시키는데 사용될 수 있는 덴드론을 포함한다.

[0244] 발광 덴드리머는 전형적으로 하나 이상의 덴드론에 결합된 발광 중심을 포함하고, 이때 각각의 덴드론은 분지점 및 2개 이상의 덴드라이트 분지를 포함한다. 바람직하게는, 덴드론은 적어도 부분적으로 공액되어있고, 분지점 및 덴드라이트 분지 중 하나 이상은 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예를 들어 페닐 기를 포함한다. 하나의 배열에서, 분지점 및 분지 기는 모두 페닐이고, 각각의 페닐은 독립적으로, 하나 이상의 치환체, 예를 들어 알킬 또는 알콕시로 치환될 수 있다.

[0245] 덴드론은 임의적으로 치환된 하기 화학식 (XII)을 포함한다:



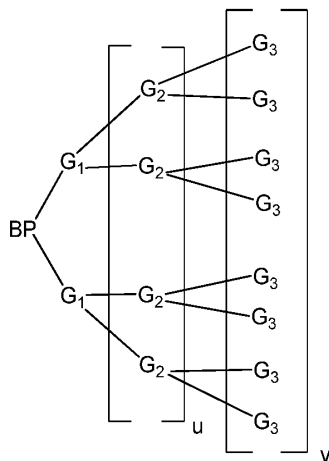
(XII)

[0246]

상기 식에서, BP는 중심에 부착되는 분지점을 나타내고, G_1 은 1세대 분지 기를 나타낸다.

[0247]

[0248] 덴드론은 1 세대, 2 세대, 3 세대 또는 이보다 더 높은 세대의 덴드론일 수 있다. G_1 은, 임의적으로 치환된 하기 화학식 (XIIa)에서와 같이, 둘 이상의 제2 세대 분지 기 G_2 등으로 치환될 수 있다:



(XIIa)

[0249]

[0250] 상기 식에서, u 는 0 또는 1이고; u 가 0인 경우 v 는 0이거나 u 가 1인 경우 v 는 0 또는 1이고; BP는 중심에 부착되는 분지점을 나타내고, G_1 , G_2 및 G_3 는 1 세대, 2 세대, 3 세대 덴드론 분지 기를 나타낸다.

[0251]

BP 및/또는 임의의 기 G 는 하나 이상의 치환체, 예를 들어 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 또는 알콕시 기로 치환될 수 있다.

[0252]

사용되는 경우, 발광 도판트는 이의 호스트 물질 대비 0.05 몰% 내지 약 20 몰 %의 양, 임의적으로 약 0.1 내지 10 몰 %의 양으로 존재할 수 있다.

[0253] 발광 도판트는 물리적으로 호스트 물질과 혼합되어 있거나, 전하 수송 물질에 발광 도판트를 결합하는 것에 대하여 상술된 것과 동일한 방식으로 호스트 물질에 화학적으로 결합될 수 있다.

[0254] 하나 초과 발광 층이 존재할 수 있다. 다중 발광 층들이 함께 백색광을 생성할 수도 있다.

[0255] 발광 층은 패터닝되거나 되지 않을 수 있다. 패터닝되지 않은 층을 포함하는 소자는 예를 들어 조명원으로 사용될 수 있다. 백색 발광 소자가 이 목적에 특히 적합하다. 패터닝된 층을 포함하는 소자는, 예를 들어, 능동 매트릭스 디스플레이 또는 수동 매트릭스 디스플레이일 수 있다. 능동 매트릭스 디스플레이의 경우, 패터닝된 전기발광 층은 전형적으로 패터닝된 양극 층 및 비패터닝된 음극과 함께 사용된다. 수동 매트릭스 디스플레이의 경우, 양극 층은 양극 물질의 평행 스트라이프, 및 양극 물질에 대해 수직으로 정렬된 전기발광 물질 및 음극 물질의 평행 스트라이프로 형성되며, 이때 전기발광 물질 및 음극 물질의 스트라이프들은 전형적으로 사진식각에 의해 형성된 절연 물질("음극 분리기")의 스트라이프에 의해 분리된다.

[0256] **정공 주입 층**

[0257] 전도성 유기 또는 무기 물질로부터 형성될 수 있는 전도성 정공 주입 층은, 양극 및 발광 층 또는 층들 사이에 제공되어 양극으로부터 정공을 반도체성 중합체의 층 또는 층들에 주입하는 것을 도울 수 있다. 정공 수송 층이 정공 주입 층과 함께 사용될 수 있다.

[0258] 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는, 임의적으로 치환된, 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시테오펜)(PEDT), 특히 EP 0901176 및 EP 0947123에 개시된 전하-균형화 폴리산, 예컨대 폴리스티렌 설포네이트(PSS), 폴리 아크릴산 또는 플루오르화된 설포산, 예를 들어 나피온(Nafion®)으로 도핑된 PEDT; US 5723873 및 US 5798170에 개시된 폴리 아닐린; 및 임의적으로 치환된 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는 문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시된 전이 금속 옥사이드, 예컨대 VOx, MoOx, 및 RuOx를 포함한다.

[0259] **음극**

[0260] 음극은 발광 층 또는 층들 내로 전자를 주입하게 하는 일함수를 갖는 물질로부터 선택된다. 다른 요인들, 예컨대 양극 및 발광 물질 사이의 역 상호작용의 가능성이 음극의 선택성에 영향을 미친다. 음극은 단일 물질, 예컨대 알루미늄 층으로 구성될 수 있다. 달리, WO 98/10621에 기술된 바와 같이, 다수의 금속, 예를 들어 저 일함수 물질 및 고 일함수 물질, 예컨대 칼슘 및 알루미늄의 이중층을 포함할 수 있다. 음극은 WO 98/57381, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 WO 02/84759에 기술된 바와 같이 원소 바륨을 함유하는 층, 예를 들어 하나 이상의 추가의 전도성 층, 예컨대, 알루미늄 및/또는 은으로 캡핑된 바륨 층을 포함할 수 있다. 음극은, OLED의 발광 층 및 음극의 하나 이상의 전도성 층, 예를 들어 하나 이상의 금속 층 사이에 금속 화합물, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드의 박막을 포함할 수 있다. 이러한 금속 화합물은 전자 주입을 도울 수 있고, 예를 들어 WO 00/48258에 기술된 바와 같은 리튬 플루오라이드; 문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 바륨 옥사이드가 있다. 소자 내 전자의 효율적인 주입을 위하여, 음극은 바람직하게는 3.5 eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는, 예를 들어, 문헌[Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 찾을 수 있다.

[0261] 음극은 발광 층에 직접 접촉할 수 있거나, 하나 이상의 추가의 층, 예를 들어 반도체 전자-수송 층에 의해 발광 층으로부터 분리될 수 있다.

[0262] 음극은 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 음극은, 소자 내 투명한 양극을 통한 방출이 방출 픽셀 밑에 위치한 구동 회로에 의해 부분적으로 차단되기 때문에, 특히 능동 매트릭스 장치에 이롭다. 투명한 음극은 투명할 정도로 충분히 얇은 전자 주입 물질 층을 포함한다. 전형적으로, 상기 층은 얇기 때문에 이의 측방향 전도도가 낮을 것이다. 이 경우, 전자 주입 물질 층은 투명한 전도성 물질, 예컨대 인듐 주석 옥사이드의 더 두꺼운 층과 함께 사용될 수 있다.

[0263] 투명한 음극 소자는 투명한 양극을 가질 필요가 없으며(물론, 완전 투명한 소자를 원하는 것이 아니라면), 따라서 하부-발광 소자에 사용되는 투명한 양극은 반사 물질 층, 예컨대 알루미늄 층으로 대체되거나 보충될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 투명한 음극 소자의 예는, 예를 들어, GB 2348316에 기술되어 있다.

[0264] **밀봉**

[0265] 유기 광전자 소자는 수분과 산소에 민감한 경향이 있다. 따라서, 기관(1)은 바람직하게는 기관으로의 수분과

산소의 침투를 막기 위해 우수한 장벽 성질을 갖는다. 기관은 유리일 수 있지만, 특히 소자의 유연성이 바람직한 경우 대체 기관이 사용될 수 있다. 예를 들어, 기관은, 플라스틱을 단독으로 포함하거나 또는 다른 기관 층과 함께 조합되어 예컨대 플라스틱 층과 세라믹 층이 교대로 있는 기재 또는 박막 유리와 플라스틱의 라미네이트를 포함할 수 있다(예컨대 EP 0949850에 개시되어있음).

[0266] 소자는 밀봉재(도시되지 않음)로 밀봉되어 수분 및 산소의 침투를 막을 수 있다. 적합한 밀봉재는 유리 시트, 적합한 장벽 특성을 갖는 필름, 예컨대 이산화 규소, 일산화 규소, 질화 규소 또는 예를 들어 WO 01/81649에 개시된 중합체와 유전체의 교번 스택(alternating stack) 또는, 예를 들어, WO 01/19142에 개시된 기밀 용기를 포함한다. 투명한 음극 소자의 경우, 투명한 밀봉 층, 예컨대 일산화 규소 또는 이산화 규소는 마이크론 두께 수준으로 증착될 수 있으며, 하나의 바람직한 실시양태에서 상기 층의 두께는 20 내지 300 nm 범위이다. 기관 또는 밀봉재를 통해 침투될 수 있는 임의의 대기 수분 및/ 또는 산소의 흡수를 위해 게터 물질이 기관 및 밀봉재 사이에 배치될 수 있다.

[0267] **용액 공정**

[0268] 조성물의 공정가능한 제형을 형성하는데 적합한 용매는 통상적인 유기 용매, 예컨대 모노- 또는 폴리-알킬벤젠, 예컨대 톨루엔 및 자일렌으로부터 선택될 수 있다.

[0269] 예시적인 용액 증착 기술은 프린팅 및 코팅 기술, 예컨대 스�핀-코팅, 딥-코팅, 롤투롤 코팅 또는 롤투롤 프린팅, 닥터 블레이드 코팅, 슬롯 다이 코팅, 그라비아(gravure) 프린팅, 스크린 프린팅 및 잉크젯 프린팅을 포함한다.

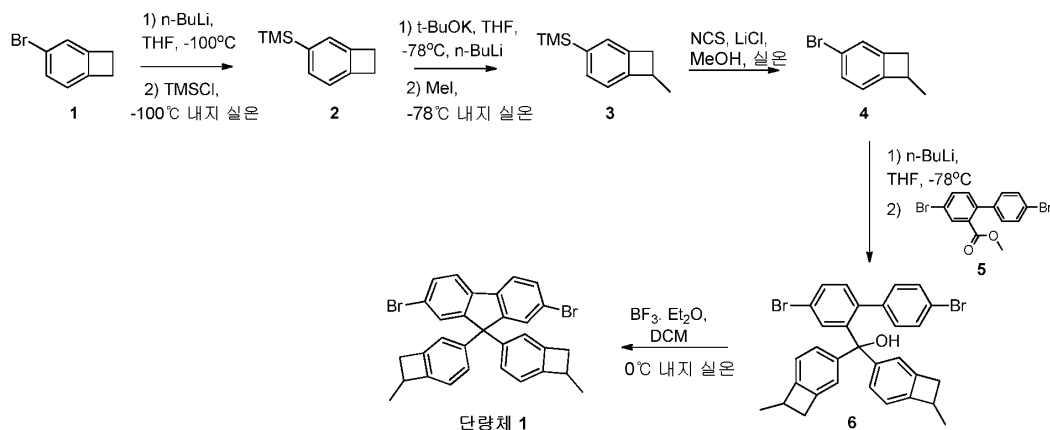
[0270] 예컨대 상술된 코팅 방법은 특히 발광 층 또는 층의 패터닝이 불필요한 소자, 예를 들어 조명 제품 또는 간단한 단색 분절형 디스플레이에 적합하다.

[0271] 프린팅은 특히 고 정보 함유 디스플레이, 특히 풀 컬러 디스플레이에 적합하다. 소자는, 제1 전극 상에 패터닝된 층을 제공하고 1개의 컬러(단색 소자의 경우) 또는 다중 컬러(다중 컬러의 경우, 특히 풀 컬러 소자)의 프린팅을 위한 웰을 정의함으로써 잉크젯 프린트될 수 있다. 패터닝된 층은 전형적으로, 예를 들어 EP 0880303에 기술된 바와 같이, 패터닝되어 웰을 정의하는 감광 수지층일 수 있다.

[0272] 웰의 대체물로서, 잉크는 패터닝된 층 내에서 정의된 채널로 프린트될 수 있다. 특히, 감광 수지는 패터닝되어, 웰이 아니라, 다수의 픽셀 상에서 연장되고 채널 말단에서 폐쇄 또는 개방될 수 있는 채널을 형성할 수 있다.

[0273] **실시예**

[0274] **단량체 실시예 1**



[0275] **3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2)**

[0277] n-BuLi (2.5M, 115 ml, 0.29 mol)을 -100°C에서 THF (500 ml) 중의 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (1) (50.0 g, 0.27 mol)의 용액에 적가하여 내부 온도를 -95°C 미만으로 유지되게 하였다. 혼합물을 -100°C에서 3 시간 동안 교반시키고, 트라이메틸 실릴 클로라이드 (36.7 ml, 0.29 mol)를 적가하여 내부 온도가 -95°C 미만으로 유지되게 하였다. 혼합물을 밤새 실온으로 가온시켰다.

- [0278] 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, H₂O (200 ml)로 켄칭하고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 헥산 (3 x 200 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2)을 오렌지색 오일 (56 g, GC-MS: $M^{\dagger}=176$)로서 수득하고, 이를 다음 단계에서 추가의 정제없이 사용하였다.
- [0279] **7-메틸-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (3)**
- [0280] 3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2) (48.2 g, 0.27 mol)을 -74℃에서 THF (1000 ml) 중의 t-BuOK (45.9 g, 0.41 mol)의 용액에 첨가한 후, n-BuLi (164 ml, 0.41 mol)을 첨가하고, 수득된 용액을 1 시간 동안 -74℃에서 교반시켰다. 이후 메틸 아이오다이드 (50.2 ml, 0.30 mol)를 용액에 적가하여 반응 혼합물을 밤새 실온으로 가온시켰다.
- [0281] 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, NH₄Cl (400 ml, 10% w/v)의 수용액으로 켄칭하고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 헥산 (3 x 200 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 오렌지색 오일을 제공하였다. 오일을 플러그 (실리카, 헥산)를 통해 여과시켜 48.1 g의 7-메틸-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (3)을 무색의 오일 (48.1g, GC-MS: $M^{\dagger}=190$, 92.8% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0282] **3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4)**
- [0283] N-클로로석신이미드 (37.1 g, 0.28 mol)를 25℃에서 MeOH (1000 ml) 중의 7-메틸-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (3) (48.1 g, 0.25 mol)의 용액에 첨가한 후, 리튬 브로마이드 (24.1 g, 0.28 mol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 상기 온도에서 2시간 동안 교반시켰다. 이후 H₂O (200 ml)로 켄칭하고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 헥산 (200 ml x4)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 연한 황색 오일로서 수득하였다. 오일을 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 헥산)로 정제하여 목적 생성물 3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4)를 무색의 오일 (42.6 g, GC-MS: $M^{\dagger}=196$, $M^{-}=198$, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0284] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (d, J=7.1 Hz, 3H), 2.68 (d, J=14.2 Hz, 1H), 3.36 (dd, J=14.1 Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.49 (m, 1H), 6.92 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.33 (d, J=7.7 Hz, 1H).
- [0285] **1-(4,4'-다이브로모바이페닐-2-일)-1,1-비스(7''-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-3''-일)메탄올 (6)**
- [0286] n-BuLi (2.5M, 82.6 ml, 0.21 mol)을 -74℃에서 THF (365 ml) 중의 3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4) (42.6 g, 0.21 mol)의 용액에 적가하고, 혼합물을 상기 온도에서 3 시간 동안 교반시켰다. THF (60 ml) 중의 용액 중의 4-4'-다이브로모-바이페닐-2-카복실산 메틸 에스터 (5) (34.4 g, 0.09 mol)를 적가하고, 혼합물을 밤새 실온으로 가온시켰다.
- [0287] 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, HCl (2M, 90 ml)로 켄칭하고, 감압하에서 농축시키고, 잔여물을 헥산 (3 x 200 ml)으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고 감압하에서 농축시켜 황색 오일을 제공하였다. 오일을 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 45% 톨루엔 : 헥산)로 정제하여 목적 생성물 1-(4,4'-다이브로모바이페닐-2-일)-1,1-비스(7''-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-3''-일)메탄올 (6)을 백색의 거품(24.1 g, 45.1% 수율)으로서 수득하였다.
- [0288] **1-(4,4'-다이브로모바이페닐-2-일)-1,1-비스(7''-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-3''-일)메탄올 (6)**
- [0289] n-BuLi (2.5M, 82.6 ml, 0.21 mol)을 -74℃에서 THF (365 ml) 중의 3-브로모-7-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4) (42.6 g, 0.21 mol)의 용액에 적가하고, 혼합물을 상기 온도에서 3 시간 동안 교반시켰다. THF (60 ml) 중의 용액 중의 4-4'-다이브로모-바이페닐-2-카복실산 메틸 에스터 (5) (34.4 g, 0.09 mol)를 적가하고, 혼합물을 밤새 실온으로 가온시켰다.
- [0290] 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, HCl (2M, 90 ml)로 켄칭하고, 감압하에서 농축시키고, 잔여물을 헥산 (3 x

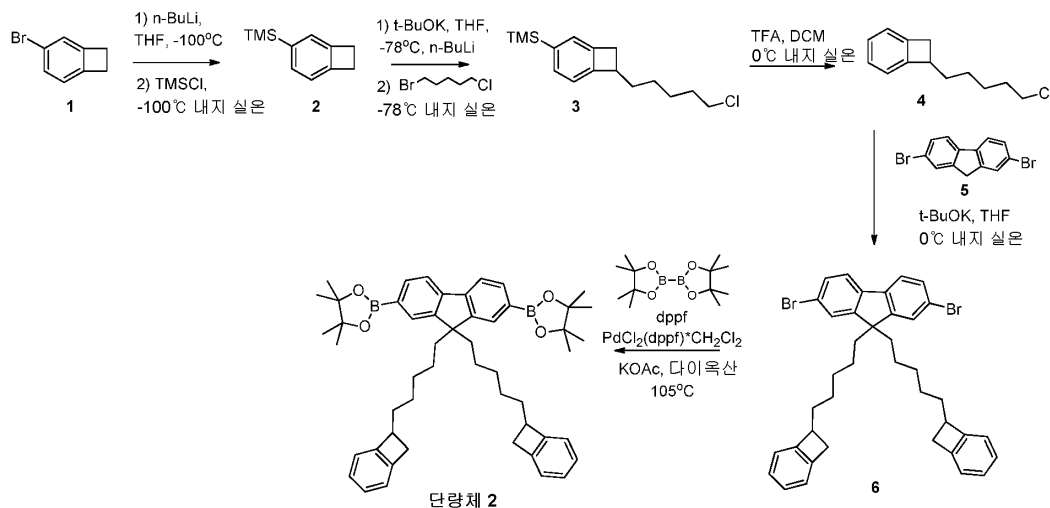
200 ml)으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조하고 감압하에서 농축시켜 황색 오일을 제공하였다. 오일을 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 45% 톨루엔 : 헥산)로 정제하여 목적 생성물 1-(4,4'-다이브로모바이페닐-2-일)-1,1-비스(7'-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-3''-일)메탄올 (6)을 백색의 거품(24.1 g, 45.1% 수율)으로서 수득하였다.

[0291] **2,7-다이브로모-9,9-비스(7'-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1',3',5'-트라이엔-3'-일)플루오렌 (단량체 1):**

[0292] 보론 트라이플루오라이드 다이에틸 에테레이트 (25.8 ml, 0.21 mol)를 -5°C에서 DCM (80 ml) 중의 1-(4,4'-다이브로모바이페닐-2-일)-1,1-비스(7'-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-3''-일)메탄올 (6) (24.1 g, 0.04 mol)의 용액에 적가하고, 혼합물을 밤새 실온으로 가온하였다. 반응 혼합물을 얼음/물 (200 ml)의 혼합물 중에 붓고, 30 분 동안 교반시켰다. 유기 상을 분리시키고, 칼륨 포스페이트 3염기의 수용액 (80ml, 10% w/v) 상에서 1 시간 동안 교반시켰다. 유기 상을 분리시키고, H₂O (3 x 80 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 황색 고체로서 수득하였다. 고체를 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 96% 헥산 : DCM)에 의해 정제하고, 이후 1 g을 제조용 HPLC에 의해 추가로 정제하여 2,7-다이브로모-9,9-비스(7'-메틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1',3',5'-트라이엔-3'-일)플루오렌 (단량체 1)을 백색 고체 (0.3 g, HPLC에 의한 95.98% 순도, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.

[0293] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ=1.36 (d, J=7.1 Hz, 6H), 2.62 (dd, J=14.1 Hz, 1.7Hz, 2H), 3.28 (dd, J=14.1 Hz, 5.3Hz, 2H), 3.49 (m, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.91 (d, J=7.7 Hz, 2H), 6.99 (d, J=7.7 Hz, 2H), 7.45 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.56 (d, J=8.1 Hz, 2H).

[0294] 단량체 실시예 2



[0295]

[0296] **3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2)**

[0297] n-BuLi (2.5M, 117 ml, 0.291 mol)을 -100°C에서 THF (500 ml) 중의 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (1) (50.8 g, 0.278 mol)의 용액에 적가하여 내부 온도가 -95°C 미만으로 유지되도록 하였다. 혼합물을 3 시간 동안 -100°C에서 교반시키고, 트라이메틸 실릴 클로라이드 (37.2 ml, 0.291 mol)를 적가하여 내부 온도가 -95°C 미만으로 유지되도록 하였다. 혼합물을 밤새 실온으로 가온시켰다.

[0298] 반응 혼합물을 0°C로 냉각시키고, H₂O (200 ml)로 켄칭하고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 헥산 (3 x 200 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2)을 무색의 오일 (53 g)로서 수득하였다.

[0299] GC-MS: M⁺=176, ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ=0.26 (s, 9H), 3.19 (m, 4H), 7.07 (d, J=7.3 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.38 (d, J=7.3 Hz, 1H).

[0300] **7-(5'-클로로-펜틸)-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (3)**

[0301] 3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2) (47.9 g, 0.272 mol)을 -74°C에서 THF (200 ml)

중의 칼륨 3급-부톡사이드 (45.7 g, 0.408 mol)의 용액에 적가한 후, n-BuLi (2.5M, 163 ml, 0.408 mol)을 적가하고, 수득된 용액을 실온으로 가온시켰다. 이후 -74℃에서 THF (440 ml) 중의 1-브로모-5-클로로펜탄 (37.6 ml, 0.285 mol)의 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 밤새 실온으로 가온시켰다.

[0302] 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, H₂O (250 ml)로 켄칭하고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 헥산 (3 x 200 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H₂O (3 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 오렌지색 용액을 수득하였다. 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 10% 다이클로로메탄 : 헥산)로 정제하여 48.1 g의 7-(5'-클로로-펜틸)-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (3)을 무색의 액체 (48.1g, 68% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.

[0303] GC-MS: M⁺=280

[0304] 7-(5'-클로로-펜틸)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4)

[0305] 트라이플루오로 아세트산 (18.0 ml, 0.242 mol)을 0℃에서 다이클로로메탄 (220 ml) 중의 7-(5'-클로로-펜틸)-3-트라이메틸실릴바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (3) (51.7 g, 0.184 mol)의 용액에 적가하고, 반응 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고, H₂O (200 ml)로 켄칭하였다. 수성 상을 다이클로로메탄 (200 ml x 2)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 H₂O (4 x 200 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 황색 액체로서 수득하였다. 액체를 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 10% 다이클로로메탄 : 헥산)로 정제하여 목적 생성물 7-(5'-클로로-펜틸)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4)을 무색의 액체 (27.1 g, 70% 수율)로서 수득하였다.

[0306] GC-MS: M⁺=208, ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ=1.52 (m, 4H), 1.70 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 3.49 (m, 1H), 2.73 (dd, J=13.9 Hz, J=2.4 Hz, 1H), 3.32 (dd, J=13.9 Hz, J=5.2 Hz, 1H), 3.46 (m, 1H), 3.56 (t, J=6.7 Hz, 2H), 7.07 (m, 2H), 7.19 (m, 2H).

[0307] 2,7-다이브로모-9,9-비스(5'-펜틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-7''-일)플루오렌 (6)

[0308] 칼륨 3급-부톡사이드 (19.9 g, 0.177 mol)를 THF (270ml) 중의 2,7-다이브로모플루오렌 (5) (19.1 g, 0.059 mol)의 용액에 첨가하고, 혼합물을 1 시간 동안 실온에서 교반시키고, 7-(5'-클로로-펜틸)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4) (27.1 g, 0.130 mol)를 수득하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다.

[0309] 반응 혼합물을 (알루미늄 옥사이드, 50% 헥산 : 다이클로로메탄)로 여과시키고, 여과액을 감압 하에서 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피 (실리카, 헥산 : 다이클로로메탄의 구배)로 정제하여 무색의 오일을 수득하였다. 오일을 다이클로로메탄 (200 ml)에 용해시키고, 황산(95-97%, 20 ml)을 첨가하고, 혼합물을 30 분 동안 교반시켰다. 유기 추출물을 황산(95-97%, 20 ml x 2), 아세트산 나트륨(10% wt/v, 100 ml)으로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 플러그 (실리카, 30 % 다이클로로메탄 : 헥산)를 통해 여과시키고, 감압하에서 농축시켜 목적 생성물 2,7-다이브로모-9,9-비스(5'-펜틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-7''-일)플루오렌 (6)을 무색의 오일 (14.0 g, 36% 수율, HPLC에 의한 순도: 95.4%)로서 수득하였다.

[0310] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ=0.61 (m, 4H), 1.14 (m, 4H), 1.28 (m, 4H), 1.52 (m, 4H), 1.94 (m, 4H), 2.64 (dd, J=13.9 Hz, 2.2Hz, 2H), 3.24 (dd, J=13.9 Hz, 5.2 Hz, 2H), 3.33 (m, 2H), 7.01 (d, J=6.5 Hz, 2H), 7.03 (d, J=6.7 Hz, 2H), 7.15 (m, 4H), 7.45 (m, 4H), 7.53 (m, 2H).

[0311] 2,7-브론산 피나콜 에스터-9,9-비스(5'-펜틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-7''-일)플루오렌 (단량체 2):

[0312] 1,4-다이옥산 (140 ml) 중의 2,7-다이브로모-9,9-비스(5'-펜틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-7''-일)플루오렌 (6) (14.0 g, 0.021 mol)의 용액을 1 시간 동안 탈기시키고, 1,1'-비스(다이페닐포스피노)페로센 (0.174 g, 0.0003 mol) 및 1,1'-비스(다이페닐포스피노)페로센 다이클로로 팔라듐 (II) (0.257 g, 0.0003 mol)을 첨가하였다. 혼합물을 30 분 동안 탈기시키고, 칼륨 아세테이트 (12.3 g, 0.126 mol)를 첨가하고, 혼합물을 105℃에서 밤새 교반시켰다.

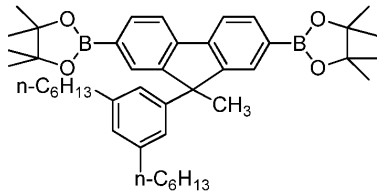
[0313] 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, (실리카/플로실(florsil)®/셀라이트, 다이클로로메탄)으로 여과하고, 여

과액을 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 다이클로로메탄 : 헥산의 혼합물에 용해시키고, (실리카/플로실®, 80% 다이클로로메탄 : 헥산)으로 추출하고, 용매를 감압하에서 증발시켜 목적 생성물 2,7-보론산 피나콜 에스터-9,9-비스(5'-펜틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-7''-일)플루오렌 (**단량체 2**)을 얻은 황색 거품으로서 수득하였다. 재결정에 의해 정제(아세트나이트릴/톨루엔 및 아이소프로판올/톨루엔)한 후, 다이클로로메탄 및 메탄올로부터 침전시켜 생성물 2,7-보론산 피나콜 에스터-9,9-비스(5'-펜틸-바이사이클로[4.2.0]옥타-1'',3'',5''-트라이엔-7''-일)플루오렌 (**단량체 2**)을 백색 고체 (11.05 g, 69% 수율, HPLC에 의한 순도: 96.67%)로서 수득하였다.

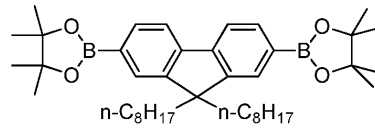
[0314] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3): δ =0.58 (m, 4H), 1.09 (m, 4H), 1.20 (m, 4H), 1.38 (s, 24H), 1.47 (m, 4H), 2.03 (m, 4H), 2.61 (d, J=13.9 Hz, 2H), 3.21 (dd, J=13.9 Hz, 5.2 Hz, 2H), 3.29 (m, 2H), 6.97 (d, J=6.8 Hz, 2H), 7.01 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.12 (m, 4H), 7.73 (d, J=7.5 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.82 (d, J=7.5 Hz, 2H).

[0315] 중합체 실시예 1

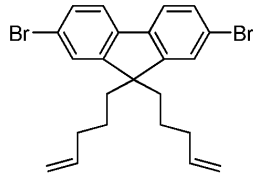
[0316] WO 00/53656에 기술된 방법에 따라 하기 몰 비율로 하기 단량체들을 스즈키(Suzuki) 중합하여 중합체를 제조하였다:



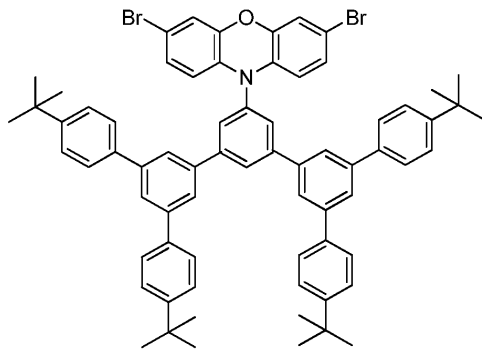
36 몰 %



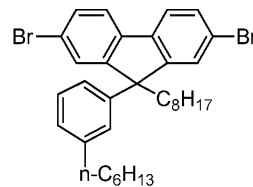
14 몰 %



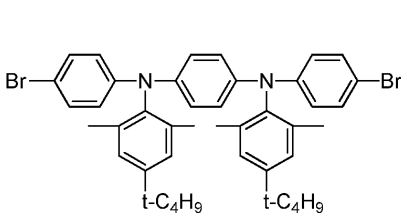
5 몰 %



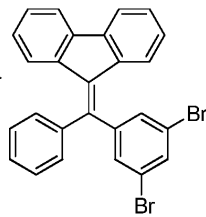
1 몰 %



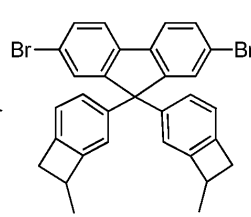
33.8 몰 %



5 몰 %



0.2 몰 %



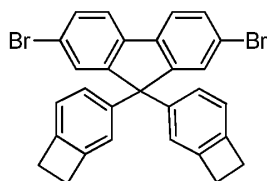
단량체 1, 5 몰 %

[0317]

[0318] 상기 중합체는 1,096,000의 피크 분자량 (Mp)을 갖는다.

[0319] 비교용 중합체 1

[0320] 단량체 1 대신에 하기 기재된 2,7-다이브로모-9,9-비스(바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-3-일)플루오렌을 사용한 것을 제외하고는, 중합체 실시예 1에 기술된 바와 같이 중합체를 제조하였다:

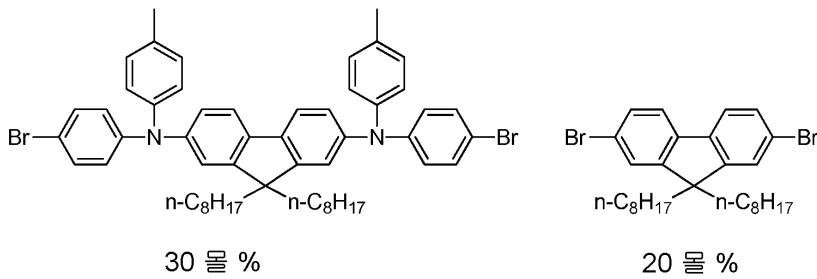
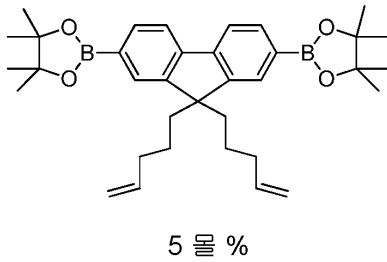
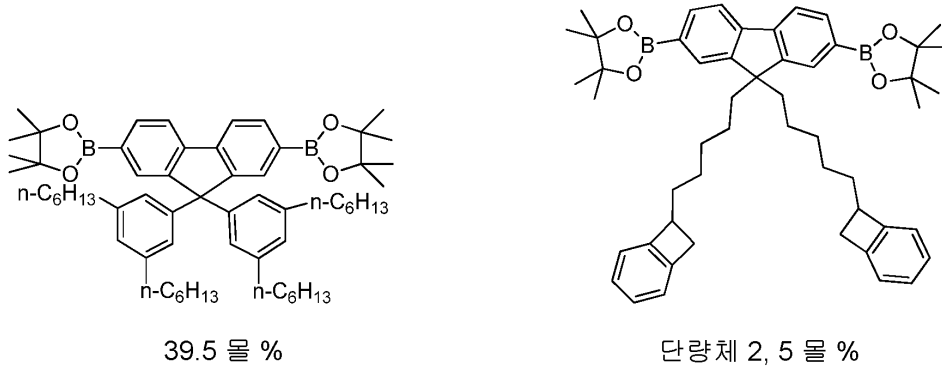


[0321]

[0322] 상기 중합체는 1,011,000의 피크 분자량 (Mp)을 가졌다.

[0323] 중합체 실시예 2

[0324] WO 00/53656에 기술된 방법에 따라 하기 몰 비율로 하기 단량체들을 스프키 중합하여 중합체를 제조하였다:

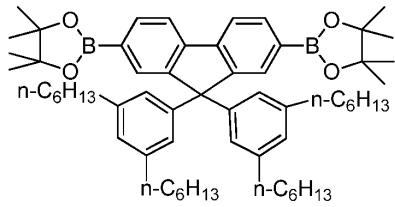


[0325]

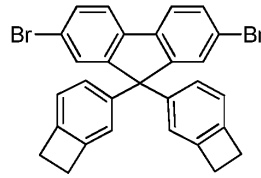
[0326] 상기 중합체는 609,000의 피크 분자량 (Mp)을 가졌다.

[0327] 비교용 중합체 2

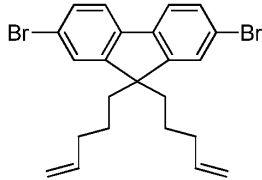
[0328] 중합체 실시예 2와 비교하기 위한 목적으로 WO 00/53656에서 기술된 방법에 따라 하기 몰 비율로 하기 단량체들을 스프키 중합하여 중합체를 제조하였다:



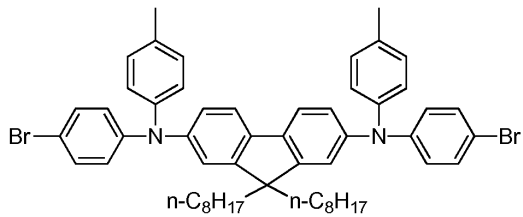
49.5 몰 %



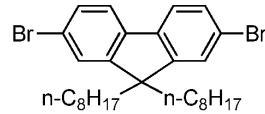
5 몰 %



5 몰 %



30 몰 %



10 몰 %

[0329]

[0330]

상기 중합체는 701,000의 피크 분자량 (Mp)을 가졌다.

[0331]

중합체 실시예 3

[0332]

중합체가 305,000의 더 낮은 중량 평균 분자량 (Mw)으로 제조되는 것을 제외하고, 중합체 실시예 2에 기술된 바와 같이 중합체를 제조하였다.

[0333]

비교용 중합체 3

[0334]

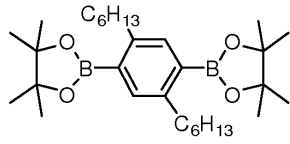
중합체가 376,000의 더 낮은 중량 평균 분자량 (Mw)으로 제조되는 것을 제외하고, 비교용 중합체 2에 기술된 바와 같이 중합체를 제조하였다.

[0335]

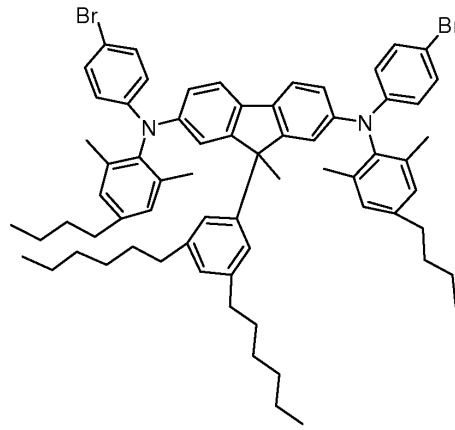
중합체 실시예 4

[0336]

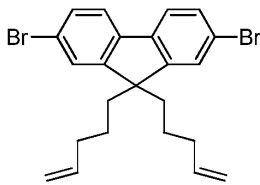
WO 00/53656에서 기술된 방법에 따라 하기 몰 비율로 하기 단량체들을 스프레이 중합하여 중합체 실시예 4를 제조하였다:



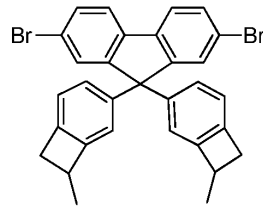
50 몰 %



40 몰 %



5 몰 %



단량체 1, 5 몰 %

[0337]

[0338]

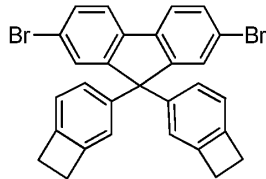
상기 중합체는 분자량 265,000의 중량 평균 분자량, 199,000의 피크 평균 분자량 및 43,000의 수 평균 분자량을 가졌다.

[0339]

비교용 중합체 4

[0340]

하기 설명된 2,7-다이브로모-9,9-비스(바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-3-일)플루오렌을 단량체 1 대신에 사용하는 것을 제외하고, 중합체 실시예 4에서 기술된 바와 같이 중합체를 제조하였다:



[0341]

[0342]

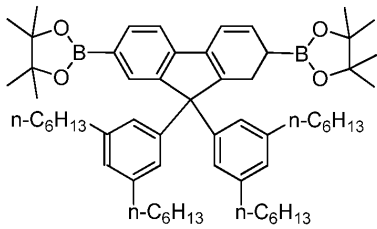
상기 중합체는 153,000의 중량 평균 분자량, 139,000의 피크 평균 분자량 및 37,000의 수 평균 분자량을 가졌다.

[0343]

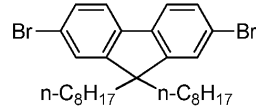
중합체 실시예 6

[0344]

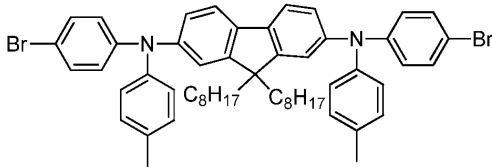
WO 00/53656에 기술된 방법에 따라 하기 몰 비율로 하기 단량체들을 스프키 중합하여 중합체 실시예 6을 제조하였다:



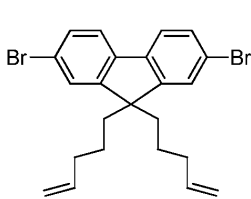
49.5 몰 %



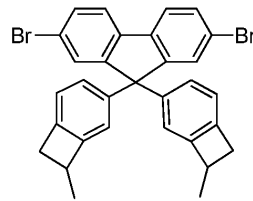
10 몰 %



30 몰 %



5 몰 %



단량체 1, 5 몰 %

[0345]

[0346]

중합체 실시예 6은 600,000의 점도 평균 분자량, 302,000의 중량 평균 분자량, 248,000의 피크 평균 분자량, 67,000의 수평균 분자량 및 4.50의 다분산도를 가졌다.

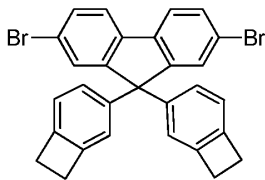
[0347]

비교용 중합체 6

[0348]

단량체 1을 5 몰 %의 하기 단량체로 대체하는 것을 제외하고는, 중합체 실시예 6에 기술된 바와 같이 중합체를 제조하였다:

[0349]



[0350]

비교용 중합체 6은 634,000의 점도 평균 분자량, 287,000의 중량 평균 분자량, 188,000의 피크 평균 분자량, 72,000의 수평균 분자량 및 3.99의 다분산도를 가졌다.

[0351]

중합체 교차결합 실시예

[0352]

(A) 중합체 실시예 1

[0353]

플렉스트로닉스(Plextronics, Inc)로부터 입수가 가능한, 인듐 주석 옥사이드 층 및 35 nm의 정공 주입 물질 층을 포함하는 유리 기판 상에, 약 1 w/v %의 혼합된 자일렌 용액으로부터 스핀코팅에 의해 중합체 실시예 1의 막 (film)을 증착시켰다. 스핀 코팅된 막을 이후 가열하여 상기 교차결합가능한 기를 교차결합시켰다. 가열 후, 스피너(spinner) 내에서 막을 혼합된 자일렌 용매로 헹구어, 잔여 가용성 물질을 제거하였다. 용매를 헹구기 전 및 후의 교차결합된 막의 두께로부터 교차결합 정도에 대한 % 값을 유도하였다.

[0354]

비교용 중합체 1의 막을 동일한 방법으로 스핀코팅하고 가열하였다.

[0355]

하기 표는 중합체 실시예 1 및 비교용 중합체 1 둘 모두에 대한 교차결합 정도 및 상이한 시간 및 온도를 보여

준다.

표 1

160℃에서 60분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 1	50.9	45.5	89.3
	58.3	48.9	83.9
	61.2	53.8	88.0
중합체 실시예 1	68.2	65.5	95.9
	67.2	66.2	98.5
	69.3	66.1	95.4

[0356]

표 2

160℃에서 10분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 1	70.3	51.9	73.9
	64.4	39.8	61.8
	66.5	38.4	57.8
중합체 실시예 1	76.1	68.2	89.7
	77.9	66.8	85.7
	72.9	65.3	89.6

[0357]

표 3

140℃에서 60분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 1	71.3	39.6	55.6
	60.3	32.3	53.6
	61.8	35.7	57.8
중합체 실시예 1	64.0	45.2	70.6
	66.3	56.3	85.0
	67.2	61.5	91.4

[0358]

표 4

140℃에서 10분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 1	55.3	18.9	34.1
	66.6	18.7	28.1
	61.5	15.0	24.3
중합체 실시예 1	68.7	50.6	73.7
	66.8	50.4	75.4

[0359]

[0360] 모든 경우에서 교차결합의 정도는 비교용 중합체 1보다 중합체 실시예 1이 더 크고, 교차결합의 정도의 차이는 더 낮은 온도 및/또는 더 짧은 하소 시간에서 더 크다.

[0361] (B) 중합체 실시예 2

[0362] 상술된 중합체 실시예 1의 교차 결합 실시예를 참조하여 중합체 실시예 2 및 비교용 중합체 2의 막을 제조하였다.

표 5

140℃에서 10분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 2	51.6	43.5	84.2
	55.1	39.3	71.3
	58.9	38.8	65.8
중합체 실시예 2	55.5	40.0	72.1
	53.9	36.0	66.7
	56.4	41.8	74.1

[0363]

표 6

140℃에서 60분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 2	52.6	36.2	68.9
	52.0	37.4	72.0
	51.8	37.2	71.9
중합체 실시예 2	55.8	45.0	80.6
	53.4	46.9	87.9
	54.8	42.3	77.2

[0364]

표 7

160℃에서 10분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 2	29.9	15.0	50.0
	29.8	17.5	58.7
	31.7	19.6	61.7
중합체 실시에 2	25.5	16.3	63.8
	22.7	15.0	66.1
	24.6	16.1	65.6

[0365]

표 8

160℃에서 60분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 2	31.0	22.9	73.8
	34.7	27.4	79.0
	35.2	27.3	77.6
중합체 실시에 2	26.7	23.8	89.1
	22.3	20.1	90.1
	22.5	20.0	88.9

[0366]

[0367] (C) 중합체 실시예 3

[0368] 상술된 중합체 실시예 1의 교차 결합 실시예를 참조하여 중합체 실시예 3 및 비교용 중합체 3의 막을 제조하였다.

표 9

160℃에서 10분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 3	18.4	1.8	10.0
	23.0	2.8	12.3
	18.7	2.2	11.6
중합체 실시에 3	18.5	5.6	30.4
	23.2	5.9	25.5
	19.6	4.8	24.4

[0369]

표 10

160℃에서 60분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 3	17.7	7.5	42.5
	18.3	2.7	14.8
	17.4	4.7	27.2
중합체 실시에 3	19.0	11.6	60.8
	20.5	12.2	59.4
	22.4	11.9	53.2

[0370]

표 11

180℃에서 10분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 3	18.2	9.1	49.8
	24.0	9.7	40.6
	20.5	9.3	45.1
중합체 실시에 3	20.4	8.5	41.7
	20.4	8.6	42.1
	17.8	10.6	59.7

[0371]

표 12

180℃에서 60분 동안 가열 후 교차결합의 정도

중합체	가열후 평균 두께	행군 후 평균 두께	교차 결합의 범위 (%)
비교용 중합체 3	20.3	9.8	48.4
	32.8	19.4	59.2
중합체 실시에 3	19.3	15.9	82.2
	22.2	13.7	61.8
	20.5	15.8	77.1

[0372]

[0373] 중합체 실시예 2 및 3에 대한 교차결합의 정도는 비교용 중합체 2 및 3 각각의 경우에 비해 더 크거나 적어도 비슷하다.

[0374] (D) 중합체 실시예 4

[0375] 상술된 중합체 실시예 1의 교차 결합 실시예를 참조하여 중합체 실시예 4 및 비교용 중합체 4의 막을 제조하였다.

표 13

	중합체 실시예 4	비교용 중합체 4
층 형성 180℃ 10 분	76%	14%
층 형성 180℃ 60 분	100%	48%

[0376]

[0377]

[0378]

[0379]

[0380]

[0381]

[0382]

[0383]

[0384]

[0385]

[0386]

표 13에서 나타난 바와 같이, 중합체 실시예 4에 대한 교차결합의 정도는, 상대적으로 긴 교차결합 처리 시간 및 상대적으로 짧은 교차결합 처리 시간 둘 다의 경우 훨씬 더 높다.

본 발명의 중합체의 높은 교차 결합 정도는, 후속의 용액 공정 단계에서 행귀낼 수 있는 교차결합되지 않은 중합체의 폐기물을 덜 야기한다.

상대적으로 짧은 처리 시간에 달성된 상대적으로 높은 교차결합 정도는 생산 라인에서 더 빠른 OLED의 제조를 가능하게 한다.

저 분자량 중합체성 물질의 층은 특히 용매에 노출에 의해 제거되기 쉬울 수 있지만, 본 발명의 중합체의 교차 결합 단위는 이러한 중합체의 더 큰 교차결합을 제공한다.

소자 실시예 1

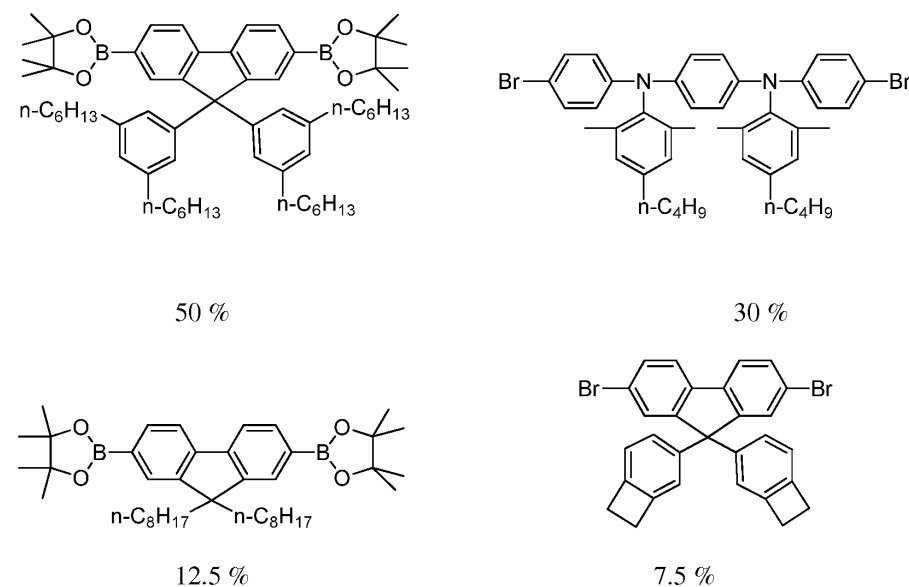
하기 구조를 갖는 소자를 형성하였다:

ITO / HIL / HTL / LEL / 양극

이때, ITO는 유리 기판 상에 지지된 인듐-주석 옥사이드 양극이고; HIL은 플렉스트로닉스로부터 입수가능한 정공-주입 물질의 층이고; HTL은 하기 기술된 정공 수송 중합체 1의 정공 수송 층이고; LEL은 중합체 실시예 1의 청색 발광층이고; 음극은, 금속 플루오라이드 층, 은 층 및 알루미늄 층을 포함하는 음극이다.

상기 정공 주입 층, 정공-수송 층 및 발광층은 각각 스핀-코팅에 의해 형성하였다. 정공-수송 층을 180℃에서 가열함으로써 교차결합하여 중합체 실시예 1의 스핀-코팅 이전에 정공 수송 중합체 1의 교차결합가능한 기가 교차결합되게 하고, 발광층을 180℃에서 가열함으로써 교차결합하여 중합체 실시예 1의 교차결합가능한 단위가 교차결합되게 하였다.

정공 수송 중합체 1은 WO 00/53656에서 기술된 바와 같은 방법에 따라 하기 몰 비율로 하기 단량체들을 스즈키 중합하여 형성된다:



[0387]

[0388]

비교용 소자 1

[0389] 중합체 실시예 1 대신에 비교용 중합체 1를 사용하는 것을 제외하고는, 소자 실시예 1에서 기술된 바와 같이 소자를 제조하였다.

[0390] 소자 실시예 1 및 비교용 소자 1의 전자발광 스펙트라, 전류 밀도, 외부 양자 효율 및 수명은 동일하거나 상이하다(본원에서 사용된 "수명"은, 정전류에서 휘도가 출발 값의 50%로 떨어지는데 걸리는 시간을 의미한다).

[0391] 소자 실시예 4

[0392] 하기 구조를 갖는 소자를 제조하였다:

[0393] ITO / HIL / HTL / LEL / 음극

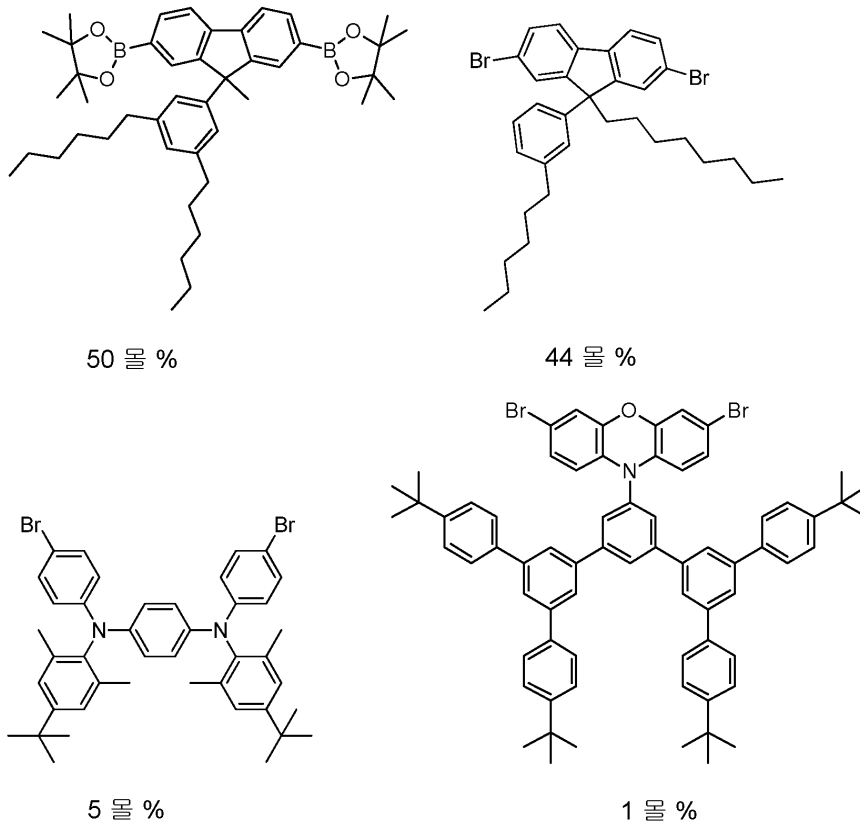
[0394] 이때, ITO는 유리 기판 상에 지지된 인듐-주석 옥사이드 양극이고; HIL은 35nm 두께의, 플렉스트로닉스로부터 입수가능한 정공-주입 물질의 층이고; HTL은 22nm 두께의 중합체 실시예 4의 정공 수송 층이고; LEL은 65nm 두께의 하기 기술된 중합체를 포함하는 청색 발광층이고; 음극은, 금속 플루오라이드 층, 은 층 및 알루미늄 층을 포함하는 음극이다.

[0395] 상기 정공 주입 층, 정공-수송 층 및 발광층은 각각 스핀-코팅에 의해 형성하였다. 정공-수송 층을 180℃에서 10 분 동안 가열함으로써 발광층의 물질의 스핀-코팅 이전에 중합체 실시예 4의 교차결합가능한 기가 교차결합되게 하였다.

[0396] 정공-수송 층이 형성되기 전, 정공 주입 층을 170℃에서 15 분 동안 가열하였다. 발광층은 100℃에서 10 분 동안 가열하였다.

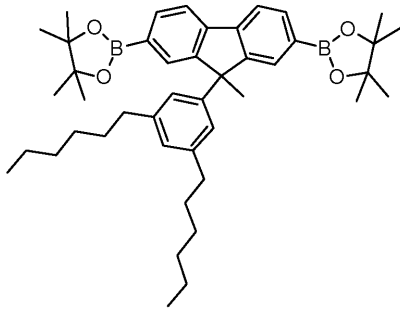
[0397] 청색 발광층은 청색 중합체 1 (90 몰 %) 및 첨가제 중합체 1 (10 몰 %)을 스핀-코팅함으로써 형성한 후, 100℃에서 10 분 동안 가열하였다.

[0398] 청색 중합체 1은 하기 단량체들을 WO 00/53656에 기술된 바와 같이 스프키 중합하여 형성하였다:

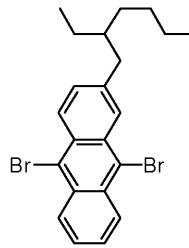


[0399]

[0400] 첨가제 중합체 1은 하기 단량체들을 WO 00/53656에 기술된 바와 같이 스프레이 중합하여 형성하였다:



50 몰 %



50 몰 %

[0401]

[0402] 비교용 소자 4

[0403] 중합체 실시예 4 대신에 비교용 중합체 4를 사용하는 것을 제외하고는, 소자 실시예 4에서 기술된 바와 같이 중합체를 제조하였다.

표 14

	소자 실시예 4 (첫번째 시험)	소자 실시예 4 (두번째 시험)	비교용 소자 4
CIE(1931) 좌표	0.141, 0.126	0.142, 0.123	0.143, 0.113
EQE (%)	8.6	8.8	5.7
T50 (시간)	180	135	50

[0404]

[0405] 표 14에 나타난 바와 같이, 소자 실시예 4 및 비교용 소자 4의 색상 좌표가 동일하거나 비슷하다. 소자 실시예 4의 외부 양자 효과는 실질적으로 더 높고, 휘도가 출발 값의 50%로 떨어지는데 걸리는 시간이 소자 실시예 4의 경우 훨씬 더 길다.

[0406] 이론에 열매이기를 원하는 것은 아니지만, 비교용 중합체 4에 비해 개선된 소자 실시예 4의 성능은, 중합체를 교차결합하는데 10 분의 상대적으로 짧은 가열 시간 후의 중합체 실시예 4의 더 높은 교차결합 정도에 기인하는 것으로 여겨진다.

[0407] 소자 실시예 6A

[0408] 중합체 실시예 4 대신에 중합체 실시예 6을 사용하여 정공-수송 층을 형성하고 이를 180°C에서 10분 동안 가열한 것을 제외하고는 소자 실시예 4에서 기술된 바와 같이 소자를 제조하였다.

[0409] 정공 주입 층은 35nm의 두께로 형성하고; 정공 수송 층은 22 nm의 두께로 형성하고; 발광층은 65 nm의 두께로 형성하였다.

[0410] 소자 실시예 6B

[0411] 정공-수송 층을 180°C에서 60 분 동안 가열하는 것을 제외하고는, 소자 실시예 6A에서 기술된 바와 같이 소자를 제조하였다.

[0412] 비교용 소자 6A 및 6B

[0413] 중합체 실시예 6 대신에 비교용 중합체 6을 사용하는 것을 제외하고는, 비교용 소자 6A 및 6B를 각각 소자 실시예 6A 및 6B에서 기술된 바와 같이 제조하였다.

[0414] 소자 실시예 6A 및 6B 및 비교용 소자 6A 및 6B에 대한 데이터를 표 15에 수록하였으며, 여기서 색상 및 효율 데이터는 1,000 cd/m²의 휘도에서 측정된 것이다.

표 15

	비교용 중합체 6	중합체 실시예 6
층 형성 (%) 10 분	15% (비교용 소자 6A)	27% (소자 실시예 6A)
층 형성 (%) 60 분	75% (비교용 소자 6B)	95% (소자 실시예 6B)
색 (CIEx) 10 분	0.142 (비교용 소자 6A)	0.141 (소자 실시예 6A)
색 (CIEx) 60 분	0.141 (비교용 소자 6B)	0.142 (소자 실시예 6B)
색 (CIEy) 10 분	0.119 (비교용 소자 6A)	0.128 (소자 실시예 6A)
색 (CIEy) 60 분	0.127 (비교용 소자 6B)	0.134 (소자 실시예 6B)
EQE (%) 10 분	6.25 (비교용 소자 6A)	7.7 (소자 실시예 6A)
EQE (%) 60 분	7.55 (비교용 소자 6B)	7.95 (소자 실시예 6B)
t65 (5k cd/m ² 로부터)(시간) 10 분	53 (비교용 소자 6A)	82 (소자 실시예 6A)
t65 (5k cd/m ² 로부터)(시간) 60 분	80 (비교용 소자 6B)	83 (소자 실시예 6B)

[0415]

[0416]

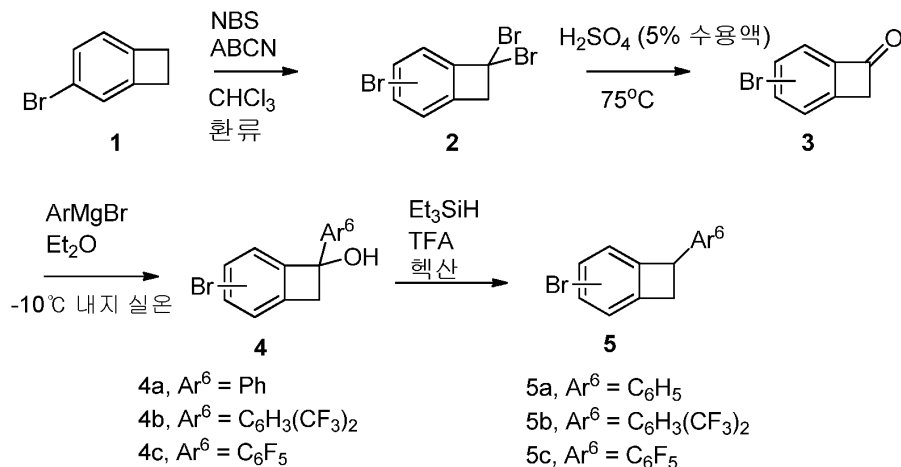
10 분 및 60 분의 처리 시간 모두에서, 중합체 실시예 6을 이용한 층 형성은 비교용 중합체 6보다 더 높으며, 이로부터 더 높은 외부 양자 효율 및 더 긴 T65 수명(5,000 cd/m²의 출발 휘도의 65 %로 떨어지는 수명에 걸리는 시간)을 획득하였다.

[0417]

모델 화합물 합성

[0418]

치환체 R의 범위 또는 벤조사이클로부탄의 반응성의 효과를 보여주기 위해, 모델 화합물 5a 내지 5c를 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0419]

[0420] 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2)

[0421] N-브로모석신이미드 (233.4 g, 1.311 mol)를 실온에서 클로로포름 (2000 ml) 중의 3-브로모바이사이클로 [4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (1) (100.0 g, 0.546 mol)의 현탁액에 첨가한 후 1,1'-아조비스(시아노사이클로헥산) (ABCN) (13.3 g, 0.054 mol)를 첨가하였다. 혼합물을 밤새 교반시켰다.

[0422] 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, H₂O (500 ml)로 켄칭하였다. 상을 분리시키고, 유기 추출물을 H₂O (3 x 500 ml)로 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 250 g의 오렌지색 오일을 수득하였다. 오일을 플러그(실리카, 90% 헥산 : 다이클로로메탄)를 통해 여과시켜 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로 [4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2)을 연한 황색 오일 (178 g, GC-MS: M³⁺=337, M⁺=339, M⁻=441, M³⁻=443, 3-브로모-7-브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 및 3-브로모-7,7,8-트라이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔의 혼합물에 있는 주 이성질체)로서 수득하고, 이를 다음 단계에서 추가의 정제없이 사용하였다.

[0423] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온 (3)

[0424] H₂O (1000 ml) 중의 3-브로모-7,7-다이브로모-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (2) (186.2 g, 0.546 mol, 이론상)의 현탁액에 황산(97%, 50 ml)을 15°C에서 첨가하였다. 수득된 혼합물을 75°C에서 4.5 일 동안 교반시켰다.

[0425] 실온으로 냉각시킨 반응 혼합물을 헥산 (3 x 400 ml)으로 추출하고, 합친 유기 추출물을 NaOAc (3wt% 수용액, 300ml) 및 H₂O (2 x 300 ml)로 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켜 황색 오일을 제공하였다. 오일을 플러그(실리카, 헥산 : 다이클로로메탄의 구배)를 통해 여과하여 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온 (3)을 연한 황색 오일 (55.7 g, GC-MS: M⁺=196, M⁻=198, 51% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.

[0426] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ=3.99 (s, 2H), 7.22 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.58 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.72 (s, 1H).

[0427] 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5)의 합성에 대한 일반적인 방법:

[0428] 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4):

[0429] 아릴 그리나드(Grignard)를 -10°C에서 다이에틸 에터 (20ml) 중의 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-온 (3) (2.0 g, 10.1 mmol)의 용액에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 1 시간 동안 실온에서 교반시키고, HCl (2M aq., 10ml)로 0°C에서 켄칭하였다. 유기층을 분리시키고, 유기 추출물을 H₂O (3 x 20 ml)로 세정하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 플러그(실리카, 헥산 : 다이클로로메탄의 구배)를 통해 여과시켜 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4)을 이성질체의 혼합물로서 수득하였다.

[0430] 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5):

- [0431] 트라이에틸실란 (1.5 eq.)을 0℃에서 hexan 중의 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4) (1 eq.)의 현탁액에 첨가한 후, 트라이플루오로 아세트산 (5 eq.)을 첨가하였다. 수득된 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반시키고, 얼음/물 (20 ml)에 부었다. 상을 분리시키고, 유기 추출물을 NaOAc (10wt% 수용액, 20 ml), H₂O (4 x 20 ml)로 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 감압하에서 농축시켰다. 잔여물을 플러그 (실리카, hexan)를 통해 여과시켜 3-브로모-7-아릴-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5)을 이성질체의 혼합물로서 수득하였다.
- [0432] **특정 물질**
- [0433] **3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4a):**
- [0434] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (3) (2.0 g, 10.1 mmol), 다이에틸 에터 (20ml), 페닐 마그네슘 브로마이드 (다이에틸 에터 중의 3M, 3.4 ml, 10.1 mmol)를 사용하여 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4a)을 연한 황색 오일 (2.1 g, GC-MS: M^+ =274, M^- =276, 75% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0435] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ = 2.65 (s, 1H), 3.57 (d, J=14.3 Hz, 1H), 3.64 (d, J=14.3 Hz, 1H), 7.16 (d, J=7.9 Hz, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.45 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.47 (d, J= 7.8 Hz, 1H).
- [0436] **3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4b):**
- [0437] 다이에틸 에터 (3.8 ml) 중의 용액 중의 3,5-비스(트라이플루오로메틸)-브로모벤젠 (3.27 g, 11.7 mmol)으로부터 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐 마그네슘 브로마이드를 제조하였다. 마그네슘 터닝 (0.30 g, 12.2 mmol)에 첨가하고, 요오드의 촉매량을 첨가하였다. 1 시간 동안 교반시키고, 상온으로 냉각시키고, 이러한 혼합물을 사용하였다.
- [0438] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (3) (2.0 g, 0.015 mol), 다이에틸 에터 (20ml), 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐 마그네슘 브로마이드 (다이에틸 에터 중의 3M, 3.8 ml, 11.7 mmol)를 사용하여 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4b) (3.17 g, GC-MS: M^+ =410, M^- =412, 76% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)을 수득하였다.
- [0439] **3-브로모-7-펜타플루오로 페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4c):**
- [0440] 다이에틸 에터 (12 ml) 중의 용액 내의 브로모펜타플루오로벤젠 (2.88 g, 11.7 mmol)으로부터 펜타플루오로페닐 마그네슘 브로마이드를 제조하였다. 마그네슘 터닝 (0.30 g, 12.2 mmol)에 첨가하고, 요오드의 촉매량을 첨가하였다. 1 시간 동안 교반시키고, 상온으로 냉각시키고, 이러한 혼합물을 사용하였다.
- [0441] 3-브로모바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (3) (2.0 g, 0.015 mol), 다이에틸 에터 (10ml), 펜타플루오로페닐 마그네슘 브로마이드 (다이에틸 에터 중의 1M, 12 ml, 11.7 mmol)를 이용하여 3-브로모-7-펜타플루오로 페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4c)을 오일(3.2 g, GC-MS: M^+ =364, M^- =366, 86% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0442] **3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5a):**
- [0443] 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4a) (2.1 g, 7.6 mmol), hexan (10 ml), 트라이에틸실란 (1.3 g, 11.5 mmol), 트라이플루오로 아세트산 (4.3 g, 38.2 mmol)을 사용하여 3-브로모-7-페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5a)을 연한 황색 오일 (1.5 g, GC-MS: M^+ =258, M^- =260, 76% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)로서 수득하였다.
- [0444] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ = 3.06 (dd, J=14.2 Hz, 1.8 Hz, 1H), 3.71 (dd, J=14.2 Hz, 5.6 Hz, 1H), 4.62 (m, 1H), 7.03 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.23 (m, 3H), 7.31 (m, 3H), 7.42 (d, J=7.8 Hz, 1H).
- [0445] **3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5b):**
- [0446] 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (4b) (3.2 g,

7.7 mmol), 헥산 (10 ml), 트라이에틸실란 (1.3 g, 11.5 mmol), 트라이플루오로 아세트산 (4.4 g, 38.6 mmol)을 사용하여 3-브로모-7-(3',5'-비스(트라이플루오로메틸)벤질)-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5b) (0.8 g, GC-MS: M^+ =394, M^- =396, 26% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)을 수득하였다.

[0447] $^1\text{H NMR}$ (600MHz, CDCl_3): δ = 3.11 (dd, J =14.3 Hz, 2.5 Hz, 1H), 3.81 (dd, J =14.3 Hz, 5.7 Hz, 1H), 4.72 (m, 1H), 7.05 (d, J =7.9 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.48 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.76 (s, 1H).

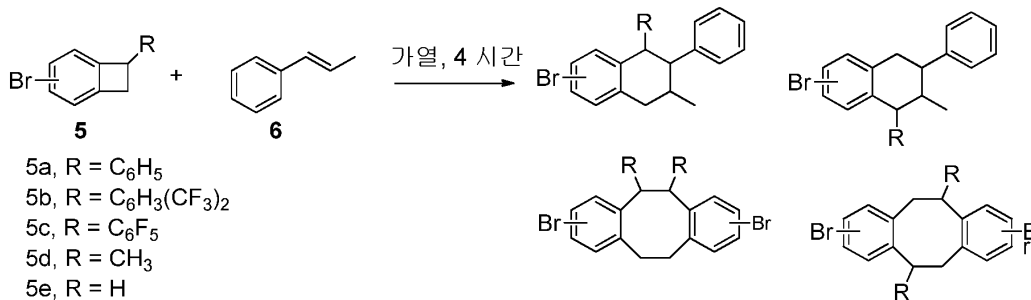
[0448] 3-브로모-7-펜타플루오로 페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5c):

[0449] 3-브로모-7-펜타플루오로 페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔-7-올 (4c) (3.1 g, 8.5 mmol), 헥산 (15 ml), 트라이에틸실란 (1.08 g, 9.34 mmol), 트라이플루오로 아세트산 (9.7 g, 84.9 mmol)을 사용하여 3-브로모-7-펜타플루오로 페닐-바이사이클로[4.2.0]옥타-1,3,5-트라이엔 (5c) (2.7 g, GC-MS: M^+ =348, M^- =351, 73% 수율, 이성질체의 혼합물로서 단리됨)을 수득하였다.

[0450] $^1\text{H NMR}$ (600MHz, CDCl_3): δ = 3.43 (dd, J =14.3 Hz, 2.8 Hz, 1H), 3.76 (dd, J =14.3 Hz, 5.7 Hz, 1H), 4.86 (m, 1H), 6.99 (d, J =7.9 Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.41 (d, J =7.8 Hz, 1H).

[0451] 모델 화합물의 반응성

[0452] 하기 반응식의 디엘스-알더-유형 반응에서의 모델 화합물의 화합물 6과의 상대적인 반응성을 측정하였다:



[0453] 상기 반응은 모델 화합물 (0.1 mmol) 및 트랜스-베타-메틸스티렌(0.1 mmol, 0.118 g, 화합물 6)을 혼합함으로써 수행되었다. 반응 혼합물을 하기 표에서 주어진 바와 같이 질소 분위기 하에서 4시간 동안 실온에서 교반시켰다.

[0455] 상대적인 반응성은 GC-MS에 의해 반응된 모델 화합물의 %를 측정함으로써 측정되었다.

이름	5a (R= C_6H_5)	5b (R= $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)	5c (R= C_6F_5)	5d (R= CH_3)	5e (R=H)
구조					
160°C	100%	-	-	13.4-15.1%	0.5-0.6%
140°C	100%	91%	76%	1.6%	-
120°C	65%	-	29%	-	-

[0456] 160°C에서의 결과값은 치환된 모델 화합물 5a 및 5d가 비치환된 모델 화합물 5e보다 더 반응성이 있는 것을 보여준다.

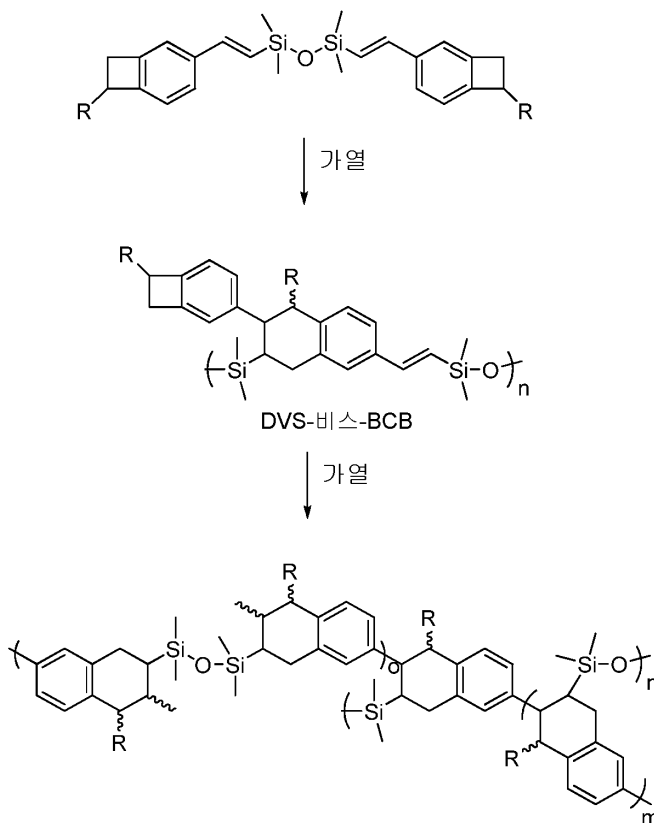
[0458] 더 낮은 온도에서의 결과값은 치환된 모델 화합물, 특히 페닐 (비치환된 및 치환된 페닐을 둘다 포함)에 의해 치환된 모델 화합물의 특히 높은 반응성을 보여준다.

[0459] 교차결합된 중합체 및 이의 OLED에서의 용도를 위한 형성을 참조하여 본 발명을 상술하였지만, 본 발명은, 제한 없이, 유기 광 반응 소자, 예컨대 광전지 소자 및 광센서; 유기 박막 트랜지스터; 및 유기 메모리 소자를 비롯한, 교차결합된 중합체를 포함하는 다른 전자 소자에 적용 가능하다는 것을 이해할 것이다.

[0460] 또한, 본 발명은 유기 전자 소자의 분야 밖에도 적용가능하다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 본 발명의 방법은, 높은 내변형성을 필요로 하는 제품에 사용되는 중합체, 예를 들어 케블러(Kevlar)를 교차결합하는데 사용될 수 있다. 화학식 (I)의 2개 이상의 교차결합가능한 기를 포함하는 화합물, 예를 들어 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물은, 이러한 제품을 위해, 중합체와 반응되어 교차결합된 중합체를 형성할 수 있다.

[0461] 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물은 또한 단량체일 수 있다. 이러한 단량체는 화학식 (I)의 기와 반응할 수 있는 반응성 기를 포함하는 하나 이상의 공단량체, 예를 들어 친다이엔체 기를 포함하는 공단량체와 중합될 수 있다. 달리, 화학식 (I)의 사이클로부탄 고리의 개환반응에 의해 형성된 다이엔과의 반응을 위해 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물이 하나 이상의 친다이엔체를 포함하는 경우, 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물은 서로 직접 중합될 수 있다. 하나 이상의 친다이엔체 단위는 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 기 A로서 제공될 수 있고, 각각의 친다이엔체 단위는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 기일 수 있다. 단독으로 또는 공단량체와 함께 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물의 중합에 의해 형성된 중합체는, 화학식 (I)의 기의 수 및/또는 존재하는 친다이엔체 기의 수에 따라 교차결합되거나 되지 않을 수 있다.

[0462] 화학식 (IIa) 또는 (IIb)의 화합물의 중합에 의해 형성된 중합체는, 예를 들어, 유기 박막 필름 트랜지스터의 게이트 유전체로서 사용되거나 또는 디스플레이 후면, 예를 들어 OLED 또는 LCD 후면의 평탄화 층을 형성하는데 사용될 수 있다. 이는, 플라스틱 기판, 특히 고온에서 가공하기에 적합하지 않을 수 있는 플라스틱 상에 평탄화 층을 형성하는 것(예컨대, 가요성(flexible) 소자의 형성을 위해)을 가능하게 한다. 이 유형의 예시적인 단량체는 하기에 기재되어 있다:



[0463]

[0464] 본 발명을 특정 예시적인 실시양태로써 기술하였지만, 하기 청구범위에 기재된 바와 같은 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서도 본원에 개시된 특징들의 다양한 수정, 개조 및/또는 조합이 당업계 숙련자에게는 명백할 것임이 이해될 것이다.

도면

도면1

