

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.		(45) 공고일자	2006년07월25일
C08G 61/00 (2006.01)		(11) 등록번호	10-0604500
G02B 1/04 (2006.01)		(24) 등록일자	2006년07월18일

(21) 출원번호	10-2005-7008051	(65) 공개번호	10-2006-0011819
(22) 출원일자	2005년05월06일	(43) 공개일자	2006년02월03일
번역문 제출일자	2005년05월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB2003/004753	(87) 국제공개번호	WO 2004/041902
국제출원일자	2003년11월04일	국제공개일자	2004년05월21일

(30) 우선권주장 0225869.7 2002년11월06일 영국(GB)

(73) 특허권자 캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드  
영국 캠브리지셔 씨비3 0티엑스 캠브리지 매딩리 로드 매딩리라이즈 그  
린위치 하우스 캠브리지 디스플레이 테크놀로지리미티드 2020

(72) 발명자 버로우즈 예레미  
영국 캠브리지셔 씨비3 0티엑스 캠브리지 매딩리 로드 매딩리라이즈 그  
린위치 하우스 캠브리지 디스플레이 테크놀로지리미티드 내

프렌드 리차드  
영국 캠브리지셔 씨비3 0티엑스 캠브리지 매딩리 로드 매딩리라이즈 그  
린위치 하우스 캠브리지 디스플레이 테크놀로지리미티드 내

포텐 클레어  
영국 캠브리지셔 씨비3 0티엑스 캠브리지 매딩리 로드 매딩리라이즈 그  
린위치 하우스 캠브리지 디스플레이 테크놀로지리미티드 내

(74) 대리인 장성구  
김창세

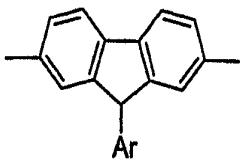
심사관 : 김성수

**(54) 9-아릴 및 비스아릴 치환된 폴리플루오렌**

**요약**

하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 제 1 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

Ar은 (a) 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환된 방향족 탄화수소 및 (b) 전자 끄는 헤테로아릴로부터 선택된다. 상기 중합체는 전기발광 소자에 사용된다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 반전도성(semiconductive) 중합체, 그들의 합성 및 광학 소자에서의 그의 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

전기활성 중합체는 현재 국제특허 공개공보 제 WO 90/13148 호에 개시된 중합체 발광 다이오드(polymeric light emitting diode; PLED), 제 WO 96/16449 호에 개시된 광기전 소자 및 미국 특허 제 5523555 호에 개시된 광검출기와 같은 많은 광학 소자에 자주 사용된다.

전형적인 PLED는 애노드와 캐쓰드 사이에 위치한 유기 전기발광 층을 포함한다. 작동시, 정공들은 애노드를 통해 소자 안으로 주입되고, 전자들은 캐쓰드를 통해 상기 소자 안으로 주입된다. 정공들은 전기발광 중합체의 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital; "HOMO")로 들어가고 전자들은 최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital; "LUMO")로 들어가며, 이어서 서로 결합하여 엑시톤을 형성하고, 이것이 방사성 붕괴를 거쳐 광을 발생한다. 전기발광 중합체로부터 방출된 광의 색상은 그의 HOMO-LUMO 밴드갭에 달려있다.

전자 수송 물질은 통상적으로 캐쓰드로부터 전기발광 중합체의 LUMO까지 전자의 수송을 보조하는데 사용되어 소자 효율을 증가시킨다. 적절한 전자 수송 물질은 전기발광 중합체의 LUMO 레벨과 캐쓰드의 일함수 사이의 LUMO 레벨을 갖는 것이다. 마찬가지로, 애노드의 일함수와 방출 물질의 HOMO 레벨 사이의 HOMO 레벨을 갖는 정공 수송 물질이 통상 사용된다. 예를 들면, 제 WO 99/48160 호에는 정공 수송 중합체, 전자 수송 중합체 및 전기발광 중합체의 블렌드가 개시되어 있다. 선택적으로, 전자 수송 기능 및 방출 기능은 제 WO 00/55927 호에 개시된 바와 같은 블록 공중합체의 상이한 블록에 의해 제공될 수 있다.

PLED 분야에서는 적색, 녹색 및 청색 전기발광 중합체가 요구되는 전색(full colour) 디스플레이의 개발에 초점이 맞춰지고 있다. 예를 들면, 문헌 [Synthetic Metals 111-112(2000), 125-128]을 참조한다. 이러한 목적으로, PAL 표준 1931 CIE 좌표에 의해 정의된 바와 같은 적색, 녹색 및 청색 방출의 삼색 각각을 위한 전기발광 중합체의 개발에 대해 대규모의 연구가 보고되었다.

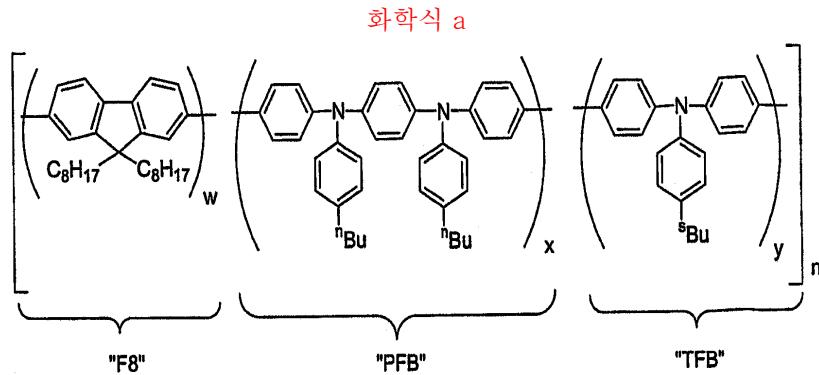
청색 전기발광 중합체와 관련된 어려움은 그들의 수명(즉, 고정 전류에서 소정의 출발 밝기로부터 밝기가 절반이 되는 시간)이 상응하는 적색 또는 녹색 물질에 비해 짧다는 것이다. 청색 물질의 더욱 신속한 열화에 기여하는 것으로 제안된 인자들중 하나는, 그들의 LUMO 레벨, 및 결과적으로 LUMO로의 전자의 주입 후 대전된 상태의 에너지 레벨이 상응하는 적색 또는 녹색 물질의 그것보다 덜 깊은 경향이 있다는 것이다. 따라서 이들 더 낮은 전자 친화력을 포함하는 물질은 전기화학적으로 덜 안정하고 따라서 더욱 열화되는 경향이 있을 수 있다.

간단히 말하면, 전색 디스플레이에는 바람직하게는 모든 3개의 전기발광 물질에 대해 동일한 캐쓰드 물질을 가질 것이다. 이는 또한 일반적 청색 전기발광 중합체의 LUMO와 캐쓰드의 일함수 사이의 에너지 갭이 일반적인 적색 또는 녹색 전기발광 중합체에 대한 것보다 크다는 문제점을 낳는다. 이는 더 낮은 효율에 기여할 수 있다.

분명히, 청색 전기발광 중합체로의 보조된 전자 주입이 바람직하지만, 전자 수송 물질의 선택은 방출 물질이 일반적으로 최소 밴드갭을 갖는다는 사실에 의해 제한된다. 이러한 제한은 청색 발광에 요구되는 밴드갭이 적색, 녹색 및 청색 중 가장 큰 것이기 때문에 청색 전기발광 중합체의 경우 특히 제한적이다.

다이알킬플루오렌 반복 단위를 포함하는 단독중합체 또는 복록 공중합체와 같은 플루오렌 반복 단위의 사슬을 전자 수송 물질로서 사용할 수 있다. 그의 전자 수송 성질에 덧붙여, 폴리플루오レン은 통상적인 유기 용매에 가용성인 장점 및 양호한 막형성 성질을 갖는다. 또한, 플루오렌 단량체는 생성된 중합체의 위치규칙성을 높은 정도로 조절할 수 있는 야마모토(Yamamoto) 중합반응 또는 스즈키(Suzuki) 중합반응을 거칠 수 있다.

폴리플루오렌계 중합체의 한가지 예는 제 WO 00/55927 호에 개시된 화학식 a의 청색 전기발광 중합체이다:



상기 식에서,

$$w + x + y = 1 \text{이고, } w \text{는 } 0.5 \text{ 이상이고, } x + y \text{는 } 0 \text{ 이상 } 0.5 \text{ 이하이며, } n \text{은 } 2 \text{ 이상이다.}$$

이러한 중합체에서, F8로 표시되는 다이옥틸플루오렌 사슬은 전자 수송 물질로서 기능하고; TFB로 표시되는 트라이페닐아민은 정공 수송 물질로서 기능하고, PFB로서 표시되는 비스(다이페닐아미노)벤젠 유도체는 방출 물질로서 기능한다.

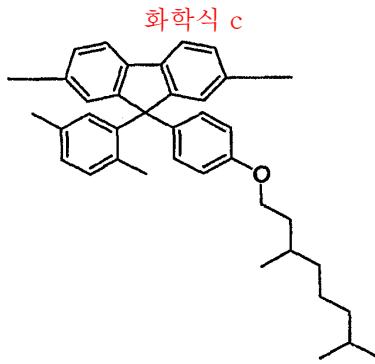
제 WO 94/29883 호는 전자 끄는 기, 특히 나이트라일 기를, 높은 일함수 전극과 전기발광 중합체 사이의 전자 주입에 대한 장벽을 감소시키기 위한, 전기발광 중합체상의 치환체로서 사용하는 것을 개시한다. 상기 문헌은 단지 폴리(아릴렌 비닐렌)상에 이러한 치환체를 사용하는 것만 교시하고 있다.

문헌[J. Poly. Sci. Part A:Polym. Chem. Vol. 39 (2001)]은 하기 화학식 b의 반복 단위의 중합체를 개시한다:



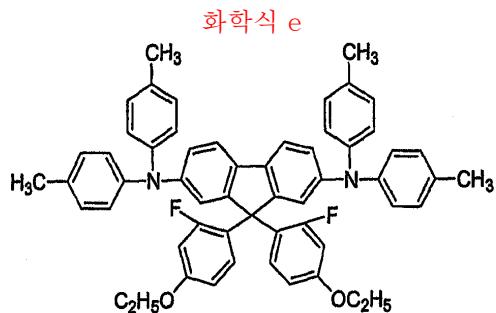
상기 문헌은 폴리플루오렌의 응집을 유발하는 것으로 보고된 사슬간 상호작용을 감소시키는 수단으로서 불화 측쇄를 사용하는 것을 개시하고, 전자 친화력을 증가시키기 위한 수단으로서 전자 결핍 치환체를 사용하는 것에 대한 논의는 전혀 없다. 이러한 중합체는 광자발광을 전혀 나타내지 않는 것으로 기술된다.

페닐기가 치환체를 수반하는 다이페닐플루오렌에 대한 기술이 있지만, 이러한 치환체들은 그들의 해멧 시그마 상수(Hammett sigma constant)에 의해 측정될 때 전자 주는 기이다. 예를 들면, 제 WO 00/22026 호에는 하기 화학식 c의 반복 단위를 갖는 단독중합체가 개시되어 있다:



이 문헌에는 다이알킬플루오렌 반복 단위 및 트라이아릴아민 반복 단위를 갖는 화학식 c의 공중합체가 기술되어 있다. 중합체 응집을 피하기 위한 플루오렌의 9-위치의 비대칭 치환체 개시되어 있다. 이 문헌에서는 플루오렌 주체의 향상된 전자 삽입을 위해 사용된 9-치환체에 대한 교시는 전혀 없다. 유사하게, 제 WO 99/20675 호에는 9,9-다이-n-옥틸플루오렌 및 9,9-다이(4-메톡시페닐)플루오렌의 1:1 공중합체가 개시되어 있고, 제 WO 01/62822 호에는 트라이아릴아민 9-치환체를 갖는 폴리플루오렌이 개시되어 있다.

JP 10095972 호에는 화학식 e의 분자가 개시되어 있다:



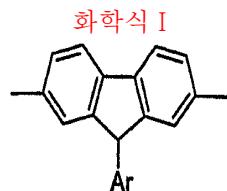
여기에는 상기 기술된 중합체보다는 "작은 분자"로서 공지된 유형의 방출 물질이 개시되어 있다. 이 분자는 별도의 전자 수송 분자와 함께 사용된다. 페닐 고리상의 불소 치환체의 용도는 플루오렌 고리의 전자 친화력을 증가하기 위한 것으로 기술되지 않았다. 불소 치환체는 이 문헌에 개시된 페닐 고리를 위한 단지 다수의 가능한 치환체 중 하나이다.

본 발명의 목적은 청색 전기발광 물질을 위한 전자 수송 물질로서 기능할 수 있는 높은 전자 친화력 물질을 제공하는 것이다. 상기 설명된 이유 때문에, 이러한 물질은 적색 또는 녹색 물질을 위한 전자 수송 물질로서 작용할 수도 있다. 또한, 이러한 물질은 그 큰 HOMO-LUMO 밴드갭의 결과로서 청색 전기발광 물질로서 사용될 수 있다.

### 발명의 요약

본 발명의 발명자들은 향상된 전자 주입 및 그에 따른 향상된 PLED 성능이, 공지된 폴리플루오렌의 전자 친화력을 증가시킴으로써 달성될 수 있다고 판단하였다.

따라서, 제 1 양태에서 본 발명은 하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 제 1 반복 단위를 포함하는 중합체를 제공한다:



상기 식에서,

Ar은 (a) 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환된 방향족 탄화수소 및 (b) 전자 끄는 헤테로아릴로부터 선택된다.

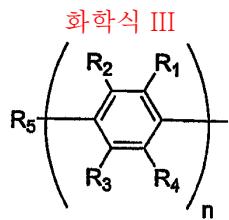
바람직하게는, 중합체는 하기 화학식 II의 반복 단위를 포함한다:



상기 식에서,

각각의 Ar은 (a) 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환된 방향족 탄화수소 및 (b) 전자 끄는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

(a)에 따른 바람직한 Ar기는 하기 화학식 III의 단위로부터 독립적으로 선택된다:



상기 식에서,

n은 1 내지 3이고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 수소; 알킬, 알콕시, 아릴알킬 및 헤테로아릴알킬로부터 선택된 가용성 기; 및 전자 끄는 기로부터, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나 이상이 전자 끄는 기가 되도록 독립적으로 선택된다. 가장 바람직하게는 n=1, 즉 Ar은 폐닐이다.

(a)에 따른 또 다른 바람직한 세트의 Ar기는 접합 방향족 탄화수소, 예를 들면 나프탈렌 및 안트라센이다.

바람직하게는, 전자 끄는 기는 불소, 사이아노, 나이트로, 카복실, 아마이드, 케톤, 포스피노일, 포스포네이트, 셀론 및 에스터를 포함하는 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 전자 끄는 기는 불소 원자, 플루오로알킬, 플루오로아릴 및 플루오로헤테로아릴로부터 선택된다.

(b)에 따른 바람직한 전자 끄는 헤테로아릴은 임의적으로 치환된 N-함유 헤�테로아릴, 특히 임의적으로 치환된 피리딘, 가장 특별하게는 피리딘-4-일; 피라진; 피리미딘; 피리다진; 트라이아진, 가장 특별하게는 1,3,5-트라이아진-2-일 및 옥사다이아졸이다. 전자 끄는 헤�테로아릴은 그의 전자 끄는 효과를 추가로 증가시키기 위해 상기 개략적으로 설명한 바와 같은 전자 끄는 기로 치환될 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 중합체는 제 2 반복 단위를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 제 2 반복 단위는 트라이아릴아민 및 헤테로방향족으로부터 선택된다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 중합체는 전자를 수송할 수 있다. 게다가, 상기 중합체는 바람직하게는 정공 수송 및/또는 방출이 가능한 하나 이상의 분절을 갖는다. 정공 수송, 전자 수송 및 방출중 2개 이상의 기능은 동일한 분절에 의해 제공될 수 있다. 특히, 단일 분절은 전자 수송체 및 방출체 모두로서 기능할 수 있다.

제 2 양태에서, 본 발명은 상기 기술한 바와 같은 중합체를 포함하는 광학 소자, 바람직하게는 전기발광 소자를 제공한다.

제 2 양태의 제 1 실시태양에서,

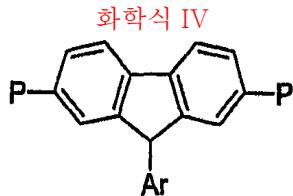
- 제 1 유형의 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 1 전극;

- 제 2 유형의 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 2 전극; 및

- 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 본 발명의 제 1 양태에 따른 중합체를 포함하는 방출층을 포함하는, 전기발광 소자가 제공된다.

상기 발광층 안의 발광 물질은 본 발명의 제 1 양태에 따른 중합체 또는 그와 혼합된 다른 물질, 바람직하게는 다른 중합체일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 제 1 양태에 따른 중합체는 이러한 소자에서 전자를 수송할 수 있다.

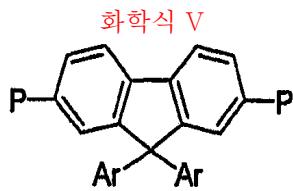
제 3 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 IV의 임의적으로 치환된 화합물을 포함하는 단량체를 제공한다:



상기 식에서,

각각의 P는 독립적으로 중합가능한 기이고, Ar은 상기 정의된 바와 같다.

바람직하게는, 단량체는 하기 화학식 V의 임의적으로 치환된 화합물을 포함한다:



바람직하게는, 각각의 P는 봉소산 기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 반응성 봉소 유도체 기 및 반응성 할라이드 기로부터 독립적으로 선택된다.

제 4 양태에서, 본 발명은 상기 설명한 바와 같은 제 1 단량체를 제 1 단량체와 동일하거나 상이할 수 있는 제 2 단량체와 단량체들을 중합시키기 위한 조건하에 반응시키는 단계를 포함하는, 중합체의 제조방법을 제공한다.

바람직하게는, 상기 방법은

(a) 본 발명의 제 3 양태에 따른 단량체(이때 각각의 P는 봉소산 기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 봉소 유도체 작용기이다)와, 2개 이상의 반응성 할라이드 작용기를 갖는 방향족 단량체; 또는

(b) 본 발명의 제 3 양태에 따른 단량체(이때 각각의 P는 반응성 할라이드 작용기이다)와, 봉소산기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 2개 이상의 봉소 유도체 작용기를 갖는 방향족 단량체; 또는

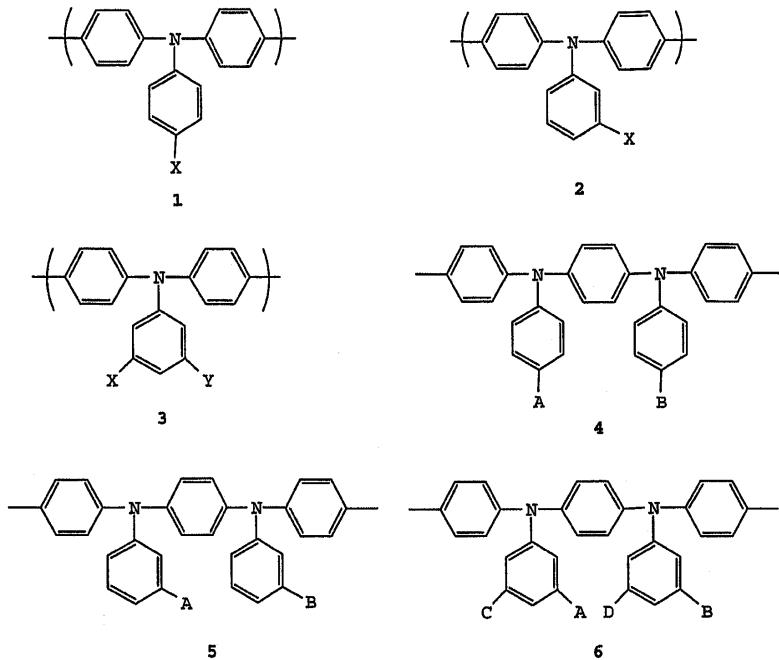
(c) 본 발명의 제 3 양태에 따른 단량체(이때 하나의 P는 반응성 할라이드 작용기이고 하나의 P는 봉소산기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 봉소 유도체 작용기이다)를, 방향족 단량체의 중합을 촉매화하기에 적절한 촉매량의 촉매, 및 봉소 유도체 작용기를 보로네이트 음이온성 기로 전환시키기에 충분한 양의 염기를 포함하는 반응 혼합물 중에서, 중합시키는 것을 포함한다.

본 발명의 발명자들은, 본 발명에 따른 중합체가 퍼플루오로알킬과 같은 지방족 전자 끄는 9-치환체를 갖는 시스템에 대해 발견된 바와 같이 소자 특성에 악영향을 미치지 않으면서 적색, 녹색 또는 청색 전기발광 중합체를 위한 전자 수송 물질로서 효과적으로 작용한다는 것을 발견하였다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 단량체를 사용하여 제조된 중합체는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 본 발명의 단량체들과 중합하기 위한 넓은 범위의 공단량체들이 숙련인에게 명백할 것이다. 공단량체의 예는 예를 들면 제 WO 99/54385 호에 개시된 바와 같은 트라이아릴아민 및 제 WO 00/46321 호 및 제 WO 00/55927 호에 개시된 바와 같은 헤테로아릴 단위를 포함한다.

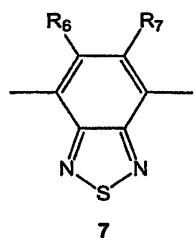
이러한 공중합체를 위한 특히 바람직한 트라이아릴아민 반복 단위는 하기 화학식 1 내지 6의 단위를 포함한다:



상기 식에서,

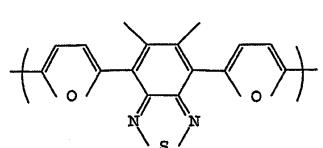
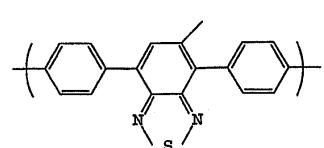
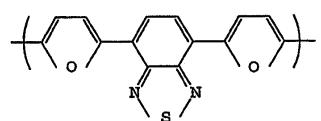
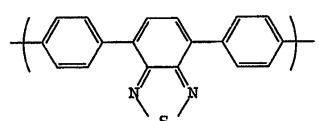
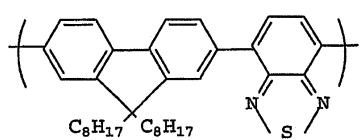
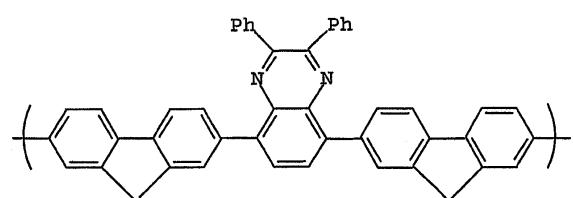
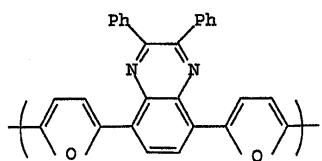
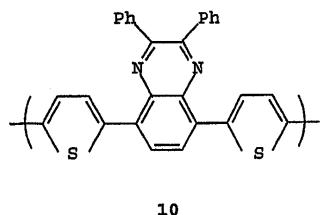
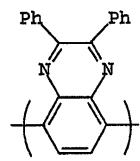
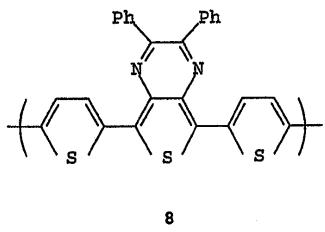
X 및 Y는 동일하거나 상이하고 치환기이다. A, B, C 및 D는 동일하거나 상이하고 치환기이다. X, Y, A, B, C 및 D중 하나 이상이 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 사이아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것이 바람직하다. X, Y, A, B, C 및 D중 하나 이상은 또한 수소이다. X, Y, A, B, C 및 D중 하나 이상은, HOMO 레벨의 선택을 돋고/돕거나 중합체의 가용성을 향상시키기에 적절하기 때문에, 독립적으로 비치환된, 아이소부틸 기, n-알킬, n-알콕시 또는 트라이플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

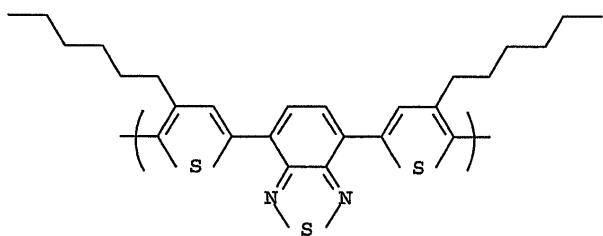
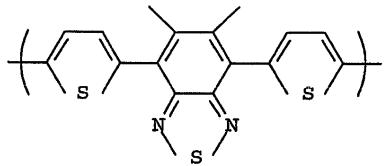
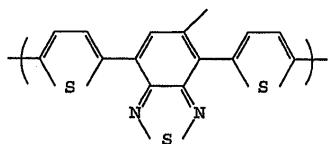
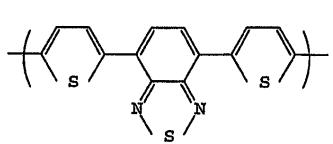
특히 이러한 공중합체를 위해 바람직한 헤�테로아릴 반복 단위는 하기 화학식 7 내지 21의 단위를 포함한다:



[상기 식에서,

R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환기이다. 바람직하게는, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>중 하나 또는 모두는 수소, 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 사이아노, 알콕시, 헤테로아릴, 알킬아릴 및 아릴알킬기로부터 선택된다. 이를 기는 상기 X, Y, A, B, C 및 D와 관련하여 논의된 바와 동일한 이유 때문에 바람직하다. 바람직하게는, 제조의 편의상, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 동일하다. 더욱 바람직하게는, 이들은 동일하고 각각 페닐기이다]





본 발명에 따른 화학식 I의 단량체 및 반복 단위에 적절한 전자 끄는 기/헤테로아릴은 숙련인에게 명백할 것이다. 특히, 포지티브 헤멧 시그마 상수를 갖는 이들 치환체/헤테로아릴이 적절하다. 전자 끄는 기/헤테로아릴은 바람직하게는, 예를 들면 입체 장애에 의해, 단량체의 중합이 간섭받지 않도록 선택되어야 한다. (a) 또는 (b)에 따른 전자 끄는 기 Ar은 가용성 기와 함께 제공될 수 있다. 가용성 기로서 특히 바람직한 것은 임의적으로 치환된 분지형 또는 선형 C<sub>1-20</sub> 알킬 또는 알콕시, 더욱 바람직하게는 C<sub>4-10</sub> 알킬이다.

본 발명에 따른 중합체는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체인 경우 1:1 공중합체, 랜덤 또는 블록 공중합체일 수 있다. 본 발명에 따른 블록 공중합체는 정공 수송 영역, 전자 수송 영역, 방출 영역으로부터 선택된 2개 이상의 영역을 포함할 수 있다.

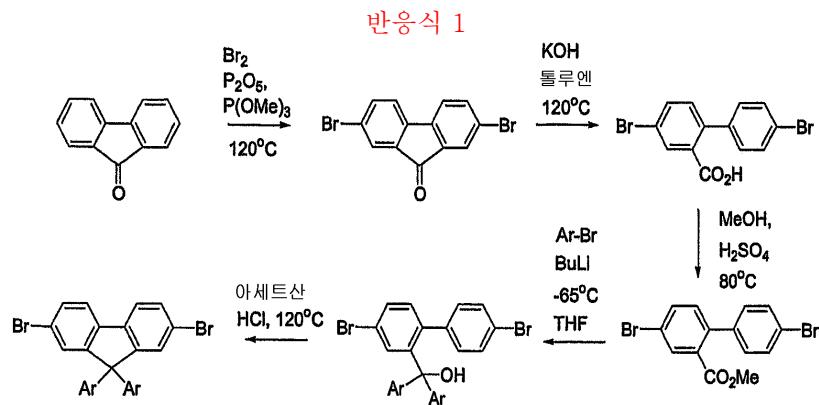
전하 수송 및 방출의 기능은 예를 들면 제 WO 00/55927 호 또는 미국 특허 제 6353083 호에 개시된 바와 같이 숙련인에게 명백한 잔기들의 범위에 의해 제공될 수 있다.

본 발명에 따른 단량체의 바람직한 중합방법은 제 WO 00/53656 호에 개시된 바와 같은 스즈키 중합반응 및 예를 들면 문헌 [T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π-Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 개시된 바와 같은 야마모토 중합반응이다.

### 실시예

#### 단량체 실시예

본 발명에 따른 단량체는 하기 반응식 1에 따라 제조될 수 있다:



### 모델 실시예

9,9-다이페닐플루오レン 반복 단위 HOMO 및 LUMO 레벨의 페닐 고리에 다양한 기들을 부가하는 효과는 앰팩(AMPAC) 소프트웨어 팩키지(1)로부터 AM1을 사용하여 그리고 가우시안(Gaussian) 소프트웨어 팩키지(2)로부터 ZINDO 계산을 사용하여 계산하였다.

(1) AM1, 앰팩 프로그램 팩키지 [Ampac 5.0 User's Manual, © 1994 Semichem, 7128 Summit, Shawnee, KS 66216]

(2) 가우시안 소프트웨어로부터 ZINDO[Gaussian 98, Revision A. 9; M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria; M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr.; R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam; A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi; V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo; S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui; K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari; J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A.G. Baboul; B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi; R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham; C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill; B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez; M. Head-Gordon, E. S. Replogle, 및 J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998].

결과를 아래 표에 요약한다:

구조	명칭	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	F8	-7.84	0.04
	dpf	-7.79	-0.06
	pdpf	-8.16	-0.40
	mdpf	-8.08	-0.30
	dmdpf	-8.36	-0.72
	fldpf	-8.25	-1.10
	C1dpf	-7.70	-0.01
	C8dpf	-7.68	0.00
	hadpf	-7.69	0.04

이들 실시예로부터 알 수 있듯이, 옥틸을 페닐로 대체하면 LUMO 레벨에 비교적 작은 영향이 있지만, 상당한 변화는 볼소 또는 퍼플루오로알킬과 같은 전자 끄는 기에 의한 치환에 의해서만 일어난다. 비치환된 다이페닐플루오렌과 비교함으로써, 파라 위치에서 치환된 알콕시 기는 선행 기술분야에 따르면 전자 끄는 특성을 나타낼 것으로 전혀 예측하지 못했던 것임을 알 수 있다. 이는 이러한 치환체의 공지된 전자 끄는 특성, 특히 그들의 네가티브 해멧 시그마 상수와 양립한다.

### 중합체 실시 예

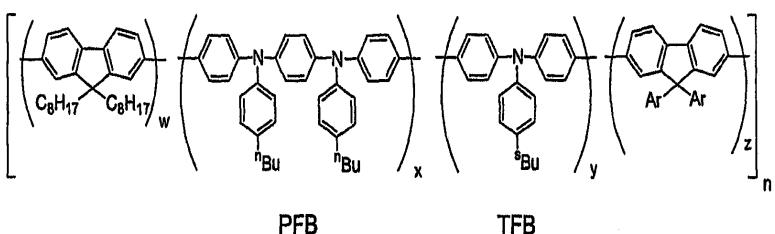
화학식 P1을 갖는 본 발명에 따른 중합체는 제 WO 00/53656 호에 개시된 방법에 따라 스스키 중합반응에 의해, 하기 표에 설명된 비율로 하기 단량체들의 반응에 의해 제조되었다:

2,7-다이옥살라보레인-9,9-다이-(n-옥틸)플루오렌

2,7-다이옥살라보레인-9,9-다이-(4-트라이플루오로메틸페닐)플루오렌

N,N-다이(4-브로모페닐)-N-(4-sec-부틸페닐)아민(아래 나타낸 "TFB" 반복 단위를 제조하기 위해)

다이[N-(4-브로모페닐)-N-(4-n-부틸페닐)]-페닐렌-1,4-다이아민(아래 나타낸 "PFB" 반복 단위를 제조하기 위해)



상기 식에서,

w + x + y + z=1이고, w+ z는 0.5 이상이고, x + y는 0 이상 0.5 이하이고, z는 0보다 크고 n은 2 이상이다.

특정 실시태양은 다음과 같다:

실시예	w	x	y	z
1	50	10	10	30
2	50	0	10	40
3	0	0	50	50
4	0	0	0	100
5	50	0	0	50

실시예 1에서와 같이 TFB 및 PFB가 존재하는 경우, 중합체는 제 WO 00/55927 호에 개시된 바와 같이 청색 전자발광 중합체로서 기능할 수 있다.

TFB는 존재하고 PFB는 존재하지 않는 경우, 중합체는 정공 및 전자 수송 분절과의 블록 공중합체(실시예 2) 또는 1:1 위치규칙성 정공 수송 공중합체(실시예 3)일 수 있다. 이는 또한 청색 전기발광을 나타낸다.

TFB 및 PFB이 부재하는 경우, 중합체는 적색, 녹색 또는 청색 전기발광 물질을 위한 전자 수송 중합체로서 사용될 수 있다(실시예 4 및 5).

### 소자 실시예

본 발명에 따른 소자는 다음과 같이 제조되었다:

1) 바이엘(Bayer)®로부터 Baytron P®로서 시판되는 폴리(에틸렌다이옥시티오펜)/폴리스타이렌 설포네이트(PEDT/PSS)을, 스펀 코팅에 의해, 유리 기판상에 지지된 인듐 주석 산화물 애노드(미국 콜로라도주 소재의 어플라이드 필름즈(Applied Films)로부터 입수가능함)상에 침착.

- 2) 중합체 P1을 PEDT/PSS상에 2 % w/v의 농도를 갖는 자일렌 용액으로부터 스펀 코팅에 의해 침착.
- 3) 칼슘의 제 1 층 및 알루미늄의 제 2 층을 포함하는 캐쏘드를 증발에 의해 중합체 P1상에 침착.

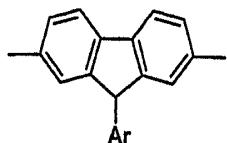
본 발명을 특정 예시적 실시태양과 관련하여 기술하였지만, 하기 청구의 범위에 설명된 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 본원에 개시된 특성들의 다양한 변형, 대안 및/또는 결합이 당해 기술분야의 숙련인들에게 명백할 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

하기 화학식 I의 임의적으로 치환된 제 1 반복 단위를 포함하는 중합체:

화학식 I



상기 식에서,

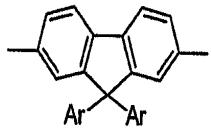
Ar은 (a) 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환된 방향족 탄화수소 및 (b) 전자 끄는 헤테로아릴로부터 선택된다.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 II의 반복 단위를 포함하는 중합체:

화학식 II



상기 식에서,

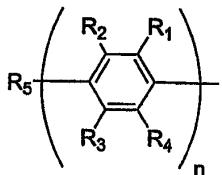
각각의 Ar은 (a) 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환된 방향족 탄화수소 및 (b) 전자 끄는 헤�테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

각각의 Ar이 하기 화학식 III의 단위로부터 독립적으로 선택된 중합체:

화학식 III



상기 식에서,

n은 1 내지 3이고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub>는 수소; 알킬, 알콕시, 아릴알킬 및 헤테로아릴알킬로부터 선택된 가용성 기; 및 전자 끄는 기로부터, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나 이상이 전자 끄는 기가 되도록 독립적으로 선택된다.

## 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

Ar이 하나 이상의 전자 끄는 기로 치환된 폐닐 또는 올리고페닐이고, 하나 이상의 전자 끄는 기가 불소, 사이아노 및 나이트로를 포함하는 군으로부터 선택된 중합체.

### 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

하나 이상의 전자 끄는 기가 불소 원자, 플루오로알킬, 플루오로아릴 및 플루오로헵테로아릴로부터 선택된 중합체.

### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

Ar이 임의적으로 치환된 피리딘 및 트라이아진으로부터 선택된 전자 끄는 헵테로아릴인 중합체.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

제 2 반복 단위를 포함하는 중합체.

### 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

제 2 반복 단위가 트라이아릴아민 및 헵테로방향족으로부터 선택된 중합체.

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

전자를 수송할 수 있는 중합체.

### 청구항 10.

제 9 항에 있어서,

정공 수송 및/또는 방출이 가능한 하나 이상의 분절을 포함하는 중합체.

### 청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항중 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 광학 소자.

### 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

전기발광 소자인 광학 소자.

### 청구항 13.

제 1 유형의 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 1 전극;

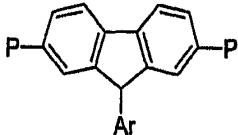
제 2 유형의 전하 캐리어를 주입하기 위한 제 2 전극; 및

상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 제 1 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 방출층을 포함하는 전기 발광 소자.

### 청구항 14.

하기 화학식 IV의 임의적으로 치환된 화합물을 포함하는 단량체:

화학식 IV



상기 식에서,

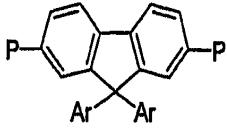
각각의 P는 독립적으로 중합가능한 기이고, Ar은 제 1 항 내지 제 6 항중 어느 한 항에 정의된 바와 같다.

### 청구항 15.

제 14 항에 있어서,

하기 화학식 V의 임의적으로 치환된 화합물을 포함하는 단량체:

화학식 V



상기 식에서,

각각의 P는 독립적으로 중합가능한 기를 나타낸다.

### 청구항 16.

제 14 항에 있어서,

각각의 P가 봉소산 기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 반응성 봉소 유도체 기 및 반응성 할라이드 기로부터 독립적으로 선택된 단량체.

### 청구항 17.

제 14 항에 정의된 제 1 단량체를 상기 제 1 단량체와 동일하거나 상이할 수 있는 제 2 단량체와 단량체들의 중합 조건하에 반응시키는 단계를 포함하는 중합체의 제조방법.

### 청구항 18.

제 17 항에 있어서,

- (a) 제 16 항에 따른 단량체(이때 각각의 P는 봉소산 기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 봉소 유도체 작용기이다)와, 2개 이상의 반응성 할라이드 작용기를 갖는 방향족 단량체; 또는
- (b) 제 16 항에 따른 단량체(이때 각각의 P는 반응성 할라이드 작용기이다)와, 봉소산기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 2개 이상의 봉소 유도체 작용기를 갖는 방향족 단량체; 또는
- (c) 제 16 항에 따른 단량체(이때 하나의 P는 반응성 할라이드 작용기이고 하나의 P는 봉소산기, 봉소 에스터 기 및 보레인 기로부터 선택된 봉소 유도체 작용기이다)

를, 방향족 단량체의 중합을 촉매화하기에 적절한 촉매량의 촉매, 및 봉소 유도체 작용기를 보로네이트 음이온성 기로 전환시키기에 충분한 양의 염기를 포함하는 반응 혼합물중에서, 중합시키는 것을 포함하는 중합체의 제조방법.