



등록특허 10-2197367



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월04일

(11) 등록번호 10-2197367

(24) 등록일자 2020년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 313/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0146797
(22) 출원일자 2013년11월29일
심사청구일자 2018년11월21일
(65) 공개번호 10-2014-0070449
(43) 공개일자 2014년06월10일
(30) 우선권주장
1221623.0 2012년11월30일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010109374 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국, 피이29 2엑스지, 캠브리지셔,
고드맨체스터, 카디널 웨이, 카디널 파크 유닛 12
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
제이콥슨 프레드릭
영국 씨비23 6디더블유 캠브리지셔 캠버튼 비지니
스 파크 빌딩 2020 캠브릿지 디스플레이 테크놀로
지 리미티드
닐슨 크리스티안
영국 더블유14 9알엘 런던 퀸스 클럽 가든스 헤버
맨션스 6
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 20 항

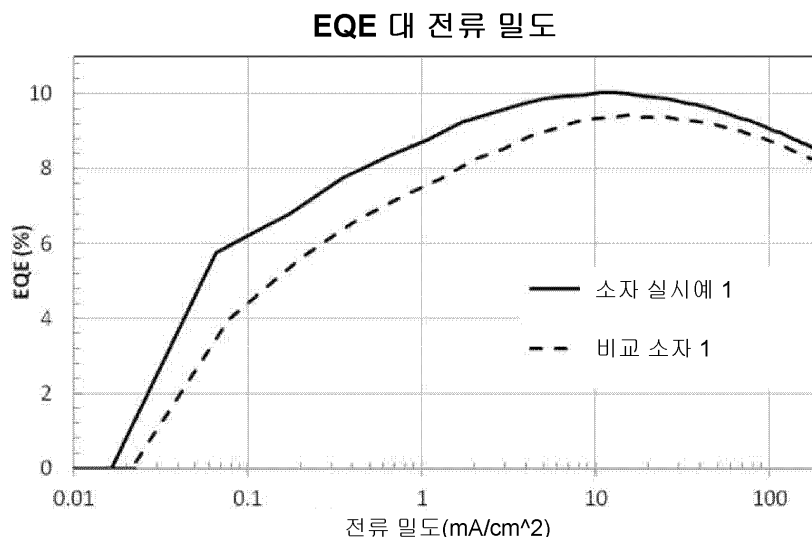
심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 유기 발광 조성물, 소자 및 방법

(57) 요약

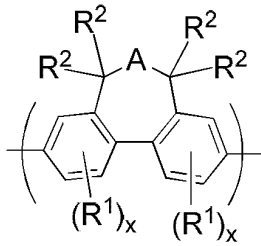
본 발명은 형광 발광 물질, 및 삼중항-수용 반복 단위체 및 하기 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 삼중항-수
(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



용 공중합체의 혼합물을 포함하는 발광 조성물에 관한 것이다:

[화학식 I]



상기 식에서,

A는 2가 기이고;

R¹은 각 경우에 독립적으로 치환체이고;

R²는 각 경우에 H 또는 치환체이고;

x는 각 경우에 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다.

(72) 발명자

필로우 조나단

영국 씨비23 6더블유 캠프리지셔 캠퍼튼 비지니스 파크 빌딩 2020 캠프리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드

디스타시오 프란체스코

이탈리아 16153 게노아 파소 그라지엘라 벨라르디 5/2

스넬든 에드워드

영국 더블유에이12 9더블유에이 뉴튼-르-윌로우스 마커필드 드라이브 47

(56) 선행기술조사문헌

JP2008523636 A*

JP2004115587 A*

KR1020070069022 A*

WO2011161425 A1*

WO2012049462 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

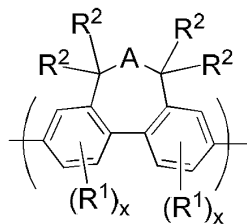
명세서

청구범위

청구항 1

형광 발광 물질, 및 삼중항-수용 반복 단위체 및 하기 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 삼중항-수용 공중합체의 혼합물을 포함하는 발광 조성물로서, 상기 삼중항-수용 공중합체는 상기 형광 발광 물질의 최저 삼중항 여기 상태 에너지 준위보다 낮은 최저 삼중항 여기 상태 에너지를 갖는, 발광 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

A는 화학식 $-CR_2^2-$ 의 2가 기이고;

R^1 은 각 경우에서 독립적으로 치환체이고;

R^2 는 각 경우에서 H 또는 치환체이고;

x는 각 경우에서 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

각 R^2 가 독립적으로 H 및 C_{1-40} 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택되는, 발광 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

각 R^2 가 독립적으로 H 및 C_{1-20} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 발광 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

존재하는 경우 각 R^1 이 독립적으로 C_{1-40} 하이드로카빌로부터 선택되는, 발광 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 삼중항-수용 반복 단위체가, 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 폴리사이클릭 방향족 공-반복 단위체를 포함하는, 발광 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

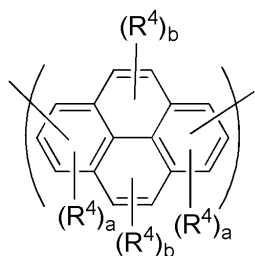
상기 삼중항-수용 반복 단위체가, 안트라센 및 피렌으로부터 선택되고, 이들 각각은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는, 발광 조성물.

청구항 7

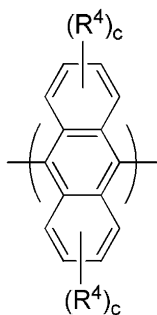
제 6 항에 있어서,

상기 삼중항-수용 반복 단위체가 하기 화학식 II의 반복 단위체 및 하기 화학식 III의 반복 단위체로부터 선택되는, 발광 조성물:

[화학식 II]



[화학식 III]



상기 식에서,

R^4 는 각 경우에서 독립적으로 치환체이고;

각 a 는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

각 b 는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

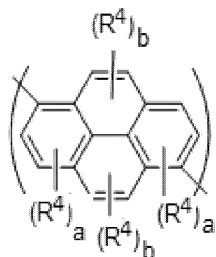
각 c 는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 화학식 II의 반복 단위체가 하기 화학식 IIa의 구조를 갖는, 발광 조성물:

[화학식 IIa]



청구항 9

제 7 항에 있어서,

하나 이상의 a 및/또는 하나 이상의 b가 1 이상이고,

각 R⁴가 독립적으로 C₁₋₄₀ 하이드로카빌로부터 선택되는, 발광 조성물.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

하나 이상의 a 및/또는 하나 이상의 b가 1 이상이고, 각 R⁴가 독립적으로 C₁₋₂₀ 알킬로부터 선택되고, 이때 C₁₋₂₀ 알킬의 비-인접 C 원자는 O, S, C=O, COO 또는 NR¹¹로 대체될 수 있고, R¹¹은 치환체인, 발광 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

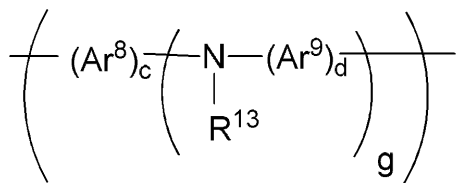
상기 형광 발광 물질이 중합체인, 발광 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

형광 발광 중합체가 하기 화학식 IX의 반복 단위체를 포함하는, 발광 조성물:

[화학식 IX]



상기 식에서,

Ar⁸ 및 Ar⁹은 각 경우에서 독립적으로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고,

g는 1 이상이고,

R¹³은 H 또는 치환체이고,

c 및 d는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고;

동일한 N 원자에 직접 결합된 Ar⁸, Ar⁹ 및 R¹³ 중 어느 2개는 직접 결합 또는 2가 연결 기에 의해 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 형광 발광 중합체가 페닐렌, 플루오렌 및 다이하이드로펜안트렌 반복 단위체로부터 선택되는 공-반복 단위체를 하나 이상 포함하고, 이들 각각은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는, 발광 조성물.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

형광 발광 물질 : 삼중항-수용 공중합체 중량비가 99.5 : 0.5 내지 70 : 30 범위 내에 있는, 발광 조성물.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

형광 발광 물질 및 삼중항-수용 공중합체로 이루어진 발광 조성물.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 조성물은 형광 에미터(emitter) 단독으로부터 방출된 광의 피크 파장과 동일하거나 10 nm 이하로 긴 피크 파장을 갖는, 발광 조성물.

청구항 17

제 1 항에 따른 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 배합물(formulation).

청구항 18

애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 발광층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 발광층이 제 1 항에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 소자.

청구항 19

애노드 및 캐소드 중 하나 위에 발광층을 형성하는 단계, 및

상기 발광층 위에 상기 애노드 및 캐소드 중 다른 하나를 형성하는 단계

를 포함하는, 제 18 항에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 발광층이, 상기 애노드 및 캐소드 중 하나 위에 제 17 항에 따른 배합물을 침착시키고, 하나 이상의 용매를 증발시킴으로써 형성되는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 유기 발광 조성물, 이를 함유하는 소자 및 상기 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 유기 물질을 포함하는 전자 소자는 유기 발광 다이오드, 유기광전 소자, 유기 광센서, 유기 트랜지스터 및 메모리 어레이 소자와 같은 소자에서 사용하기 위해 관심이 증가하고 있다. 유기 물질을 포함하는 소자는, 저-중량, 저 전력 소비 및 가요성과 같은 장점을 제공한다. 게다가, 가용성 유기 물질을 사용하면, 소자 제조에서의 용액 가공, 예를 들어 잉크젯 인쇄 또는 스핀-코팅을 사용하는 것이 허용된다.

[0003] 전형적인 유기 발광 소자("OLED")는 예를 들어, 인듐-주석-옥사이드("ITO")와 같은 투명 애노드로 코팅된 유리 또는 플라스틱 기판 상에 제작된다. 하나 이상의 전기발광 유기 물질의 박막의 층이 제 1 전극 위에 제공된다. 마지막으로, 전기발광 유기 물질의 층의 위에 캐소드가 제공된다. 전하 수송층, 전하 주입층 또는 전하 차단층이 애노드와 전기발광층 사이 및/또는 캐소드와 전기발광층 사이에 제공될 수 있다.

[0004] 작동 중, 애노드를 통해 정공이 소자에 주입되며, 캐소드를 통해 전자가 소자에 주입된다. 정공 및 전자는 유기 전기발광층에서 조합되어 여기자를 형성하고, 그다음 이 여기자는 방사성 붕괴를 겪어서 광을 방출한다.

[0005] 국제특허 공개공보 제 W090/13148 호에서, 유기 발광 물질은 공액결합 중합체, 예를 들어 폴리(페닐렌비닐렌)이다. 미국특허 제 4,539,507 호에서, 유기 발광 물질은 작은 분자 물질, 예를 들어

트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄("Alq₃")으로 공지된 부류의 물질이다.

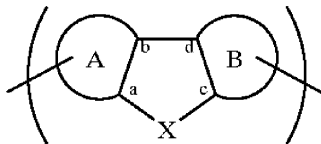
[0006] 이러한 물질은 단일항 여기자의 방사성 붕괴에 의해 전기발광(형광)되지만, 스핀 통계학으로 보면 75%까지의 여기자는 삼중항 여기자이고, 이는 비-방사성 붕괴를 겪어서, 즉 형광 OLED의 경우 양자 효율은 25% 정도로 낮을 수 있다. 예를 들어, 문헌[Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61], 문헌[Nature (London), 2001, 409, 494], 문헌[Synth. Met., 2002, 125, 55] 및 이의 참고문헌을 참고한다.

[0007] 상대적으로 긴-수명을 갖는 삼중항으로 여기된 상태를 가질 수 있는 삼중항 여기자의 존재는, 삼중항-삼중항 또는 삼중항-단일항 상호작용의 결과로서 OLED 성능에 해로울 수 있음이 상정되어 왔다.

[0008] 국제특허 공개공보 제 W02005/043640 호는, 페릴렌 유도체를 유기 발광 소자 내의 유기 발광 물질과 블렌딩시키는 것은 소자의 수명을 약간 증가시킬 수 있다고 개시하고 있다. 그러나, 보다 높은 농도의 페릴렌 유도체는 수명에 있어서 보다 큰 개선을 제공하지만, 이는 발광 스펙트럼에서 상당한 적색-편이(red-shift)를 제공한다.

[0009] 미국특허출원 공개 제 2007/145886 호는, 삼중항-삼중항 또는 삼중항-단일항 상호작용을 억제 또는 감소시키기 위한 삼중항-쿼칭(quenching) 물질을 포함하는 OLED를 개시하고 있다.

[0010] 미국 특허 제 6,949,291 호는 하기 화학식의 반복 단위체를 갖는 발광 중합체를 개시한다:



[0011]

[0012] 상기 식에서,

[0013] A 및 B는, 동일하거나 상이하며, 각각 전체적으로 또는 부분적으로 아릴 잔기 또는 헤테로아릴 잔기를 포함하며, 상기 A의 잔기는 결합 a-b에 융합되고, 상기 B의 잔기는 결합 c-d에 융합되고;

[0014] X는 연결 단위체이며, 결합 b-d 주위의 결합 a-b와 결합 c-d 사이에 5° 이상의 비틀림 각이 존재하도록 되어 있다.

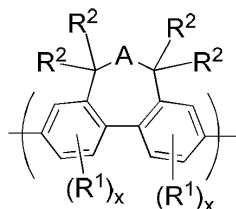
[0015] 국제특허 공개공보 WO 2012/086670 호 및 WO 2012/086671 호는 발광 물질 및 특정 중합체의 조성물을 개시한다.

[0016] 미국특허출원 공개 제 2005/095456 호는, 호스트 물질, 염료 또는 안료, 및 에너지 준위가 상기 염료 또는 안료의 흡수 엣지보다 높은 첨가제를 포함하는 발광층을 갖는 OLED를 개시한다.

발명의 내용

[0017] 제 1 양태에서, 본 발명은, 형광 발광 물질; 및 삼중항-수용 반복 단위체 및 하기 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 삼중항-수용 공중합체의 혼합물을 포함하는 발광 조성물을 제공한다:

[0018] [화학식 I]



[0019]

[0020] 상기 식에서,

[0021] A는 2가 기이고;

[0022] R¹은 각 경우에서 독립적으로 치환체이고;

[0023] R²는 각 경우에서 H 또는 치환체이고;

- [0024] x는 각 경우에서 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이다.
- [0025] 제 2 양태에서, 본 발명은, 제 1 양태에 따른 조성물 및 하나 이상의 용매를 포함하는 배합물(formulation)을 제공한다.
- [0026] 제 3 양태에서, 본 발명은, 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 발광층을 포함하되, 상기 발광층이 제 1 양태에 따른 조성물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0027] 제 4 양태에서, 본 발명은, 애노드 및 캐소드 중 하나 위에 발광층을 형성하는 단계, 및 상기 발광층 위에 상기 애노드 및 캐소드 중 다른 하나를 형성하는 단계를 포함하는, 제 3 양태에 따른 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 유기 발광 소자를 예시한다.
- 도 2는 삼중항 켄칭의 개략도이다.
- 도 3은 제 1 삼중항-삼중항 소멸 기작을 도시한 개략도이다.
- 도 4는 제 2 삼중항-삼중항 소멸 기작을 도시한 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시양태에 따른 소자 및 비교 소자에 대한 효율 대 전압의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 OLED를 예시한다.
- [0030] OLED(100)는 애노드(101), 캐소드(105) 및 상기 애노드와 캐소드 사이의 형광 발광층(103)을 포함한다. 상기 소자는 기판(107), 예컨대 유리 또는 플라스틱 상에 지지된다.
- [0031] 애노드(101)와 캐소드(105) 사이에 하나 이상의 추가의 층, 예컨대 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 차단층 및 전자 차단층이 제공될 수 있다. 상기 소자는 하나 초과 발광층을 포함할 수도 있다.
- [0032] 예시적 소자 구조는 하기를 포함한다:
- [0033] 애노드 / 정공 주입층 / 발광층 / 캐소드,
- [0034] 애노드 / 정공 수송층 / 발광층 / 캐소드,
- [0035] 애노드 / 정공 주입층 / 정공 수송층 / 발광층 / 캐소드, 또는
- [0036] 애노드 / 정공 주입층 / 정공 수송층 / 발광층 / 전자 수송층 / 캐소드.
- [0037] 바람직하게는, 정공 수송층 및 정공 주입층 중 하나 이상이 존재한다. 바람직하게는, 정공 수송층 및 정공 주입층 모두가 존재한다.
- [0038] 발광 물질은 적색, 녹색 및 청색 발광 물질을 포함한다.
- [0039] 청색 발광 물질은 400 내지 490 nm, 임의적으로 420 내지 490 nm 범위의 피크를 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0040] 녹색 발광 물질은 490nm 초과 내지 580 nm 이하, 임의적으로 490 nm 초과 내지 540 nm 이하 범위의 피크를 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0041] 적색 발광 물질은 580 nm 초과 내지 630 nm 이하, 임의적으로 585 내지 625 nm 범위의 피크를 갖는 광발광 스펙트럼을 가질 수 있다.
- [0042] 형광 발광층(103)은 형광 발광 물질 및 삼중항-수용 중합체의 혼합물을 함유한다. 발광층(103)은 상기 발광 중합체 및 상기 삼중항 수용 중합체로 단독적으로 구성될 수 있거나, 또는 이들 물질을 하나 이상의 추가의 물질, 예컨대 정공 및/또는 전자 수송 물질과 조합하여 포함할 수도 있다.
- [0043] 작동 시에, 정공 및 전자가 상기 소자에 주입되어 단일항 및 삼중항 여기자를 형성한다. 상기 형광 발광 물질

상의 단일항 여기자는 방사성 붕괴를 진행하여 형광을 생성할 수 있다. 삼중항 여기자는, 삼중항-수용 중합체 상에서 형성되거나 이로 전달될 수 있고, 비-방사성 삼중항 여기자 켄칭 또는 삼중항-삼중항 소멸로부터 일어나는 지연 형광에 의해 제거될 수 있다.

[0044] 이들 기작은 각각 이후에 설명된다.

[0045] 삼중항 켄칭

[0046] 도 2는 예시적인 OLED에 대한 제 1 에너지 전달 기작을 도시한다. 어떠한 의심도 피하기 위해서, 도 2를 포함하는 본원의 에너지 준위 다이어그램은 어떠한 척도로도 도시되지 않았다.

[0047] 도 2는, 단일항 여기 상태 에너지 준위 S_{1E} 및 단일항 바닥 상태 에너지 준위 S_{0E} 를 갖는 발광 물질을 포함하는 OLED에 대한 에너지 전달을 도시한다. 형광 $h\nu$ 의 방출에 의한 에너지 S_{1E} 붕괴를 갖는 단일항 여기자는 도 2에서 S_{1E} 및 S_{0E} 사이의 직선 화살표에 의해 도시된다. 삼중항-삼중항 여기자 상호작용 또는 삼중항-단일항 여기자 상호작용은 발광 물질 상에 "초-여기된" 상태를 유발할 수 있다. 어떠한 이론으로 구속하고자 함은 아니지만, 발광 물질 상의 이러한 매우 에너지적인(energetic) "초-여기" 상태의 형성은 상기 물질의 작동 수명에 악영향을 미칠 수 있는 것으로 여겨진다. 그러나, T_{1E} 미만의 여기된 삼중항 상태 에너지 준위 T_{1A} 를 갖는, 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 삼중항-수용 중합체를 제공함으로써, 삼중항 여기자가, 도 2에서 점선으로 도시한, 스핀-금지 과정인 T_{1E} 로부터 S_{0E} 로의 방사성 붕괴의 대안으로서 삼중항-수용 중합체로의 켄칭을 위해 전달되는 것이 가능해진다.

[0048] 물질의 S_1 및 T_1 준위는, 각각 형광 스펙트럼 및 게이트(gated) 저온 인광 스펙트럼으로부터 측정될 수 있다.

[0049] 삼중항-수용 중합체는, S_{1E} 로부터 S_{1A} 로의 단일항 여기자의 전달을 실질적으로 또는 완전히 억제하도록, 최저 단일항 여기자 상태 에너지 준위 S_{1E} 보다 높은 최저 단일항 여기 상태 에너지 준위 S_{1A} 를 갖는다. 바람직하게는, S_{1A} 는 여기자의 어떠한 실질적 역-전달(back-transfer) 및 삼중항-수용 중합체로부터의 형광을 방지하기 위하여, 에너지 측면에서 S_{1E} 보다 kT 이상 높다. 유사하게, T_{1E} 는, 에너지 측면에서 T_{1A} 보다 kT 이상 높다. 에너지 준위 S_{1A} 가 S_{1E} 보다 큰 것이 바람직할 수 있지만, 이는 삼중항 흡수가 일어나기 위해 필수적인 것은 아님을 이해할 것이다. 삼중항-수용 중합체로부터의 약간의 발광이 관찰될 수 있다. 임의적으로, 상기 조성물로부터 방출된 광은 형광 에미터(emitter) 단독으로부터 방출된 광의 피크 파장과 동일하거나 이보다 10 nm 이하로 긴 피크 파장을 갖는다.

[0050] 삼중항-삼중항 소멸

[0051] 도 3은 예시적인 OLED에 대한 제 2 에너지 전달 기작을 도시한다.

[0052] 이러한 실시양태에 따르면, 2개의 삼중항-수용 단위체 사이의 상호작용에 의해 유발되는 삼중항-삼중항 소멸(TTA)은, $2 \times T_{1A}$ 이하의 에너지를 갖는 삼중항-삼중항 소멸 단일항 여기자를 유발하며, 여기서 T_{1A} 는 삼중항-수용 중합체의 삼중항 여기 상태 에너지 준위를 나타낸다. 2개의 삼중항-수용 단위체 상에 형성된 이러한 단일항 여기자는, 에너지 측면에서 S_{1A} 및 S_{1E} 보다 높은 에너지 준위인 S_{nA} 를 갖고, 그래서 이것은 S_{1A} 로 전달되고, 그다음 S_{1E} 로 전달되고, 이로부터 광 $h\nu$ 가 지연된 형광으로 발광될 수 있다. 2개의 삼중항-수용 단위체 중 두 번째 위의 삼중항 여기자는 바닥 상태인 T_{0A} 로 붕괴될 수 있다.

[0053] 초기에, T_{1E} 에서 형성된 삼중항 여기자는 T_{1A} 로 전달된다. T_{1E} 보다 낮은 에너지 준위인 T_{1A} 를 갖는 삼중항-수용 중합체를 제공함으로써, T_{1E} 로부터 T_{1A} 까지의 여기자의 신속한 전달이 발생할 수 있다. 이러한 전달은, 스핀-금지 과정인, 도 2에서 점선 화살표로 표시한, T_{1E} 로부터 S_{0E} 로의 삼중항 여기자의 붕괴 속도에 비해 상대적으로 신속하다. T_{1E} 와 T_{1A} 사이의 에너지 갭은, T_{1A} 로부터 T_{1E} 로의 여기자의 역-전달을 피하기 위해서, kT 보다 큰 것이 바람직하다. 유사하게, S_{1A} 와 S_{1E} 사이의 에너지 갭은, S_{1E} 로부터 S_{1A} 로의 여기자의 역-전달을 피하기 위해서, kT 보다 큰 것이 바람직하다.

[0054] 삼중항-삼중항 소멸과의 경쟁에서, T_{1A} 에서의 삼중항 여기자의 붕괴를 위한 경로는, 도 2를 참고하여 전술한 S_{0A}

로의 비-방사선(켄칭) 경로이다. 그러나, 본 발명자들은 삼중항 수용 물질로서 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 중합체를 함유하는 시스템에서 TTA가 일어남을 확인하였다. 어떠한 이론으로 구속하고자 함은 아니지만, 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 중합체의 T_{1A} 상의 삼중항 여기자는 비교적 긴 수명 τ_{TA} 을 갖는 것으로 여겨진다. 비교적 긴 수명은 S_{0A} 로의 붕괴 속도가 비교적 느림을 의미할 뿐만 아니라, TTA의 가능성이 비교적 높다는 점도 의미한다.

[0055] 삼중항 수용 중합체 상에 있는 여기된 상태의 삼중항의 수명은 임의적으로 1 마이크로초 이상, 임의적으로 10 마이크로초 이상, 임의적으로 100 마이크로초 이상이다. 삼중항 여기자의 수명은 이의 반감기(half-life)로서, 이는 본원에 참고로 인용되는 문헌[Handbook of Photochemistry, 2nd Edition, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug] 및 이의 참고문헌에 기재된, 단분자 삼중항 수명을 측정하는 플래쉬 광분해법에 의해 측정될 수 있다.

[0056] 인광 도판트와는 달리, 삼중항-수용 중합체는, 방사성 붕괴를 진행하여 인광을 생성하는, 삼중항에 대한 에너지 친향적(energetically favourable) 경로를 제공하지 않고, 결과로서, 삼중항-수용 중합체에 의해 흡수된 삼중항 여기자의 에너지가 삼중항-수용 중합체로부터의 인광 발광의 형태로 삼중항-수용 중합체로부터 손실되는 것은 실질적으로 없음을 이해할 것이다.

[0057] 도 3은 예시적인 OLED의 제 3 에너지 전달 기작을 도시한다.

[0058] 이러한 경우에, 삼중항-수용 단위체 상에 위치한 에너지 T_{1A} 의 삼중항 여기자와, 발광 중합체 위에 위치한 에너지 T_{1E} 의 삼중항 여기자 사이에서 삼중항-삼중항 소멸이 발생한다. $T_{1E} + T_{1A}$ 이하의 에너지를 갖는 삼중항-삼중항 소멸 단일항 여기자(TTAS)를 유발함을 이해할 것이다. 이러한 단일항 여기자의 에너지 준위인 S_{HA} 는 S_{1E} 보다 높을 것이며, 이는 그의 에너지를 S_{1A} 로, 이로부터 S_{1E} 로, 이로부터 광 $h\nu$ 가 지연된 형광으로 방출될 수 있음을 이해할 것이다.

[0059] 도 2 및 3에서, 에너지 준위 S_{1A} 이 S_{1E} 보다 높은 것이 바람직할 수 있지만, 이는 삼중항 흡수가 일어나기 위해 필수적인 것이 아님을 이해할 것이다.

[0060] 어떠한 이론으로 구속하고자 함은 아니지만, OLED 구동 중 형성된 발광 물질 상의 초-여기 상태의 형성을 피함으로써, 소자의 수명이 개선될 수 있는 것으로 여겨진다. 게다가, 안정한 지연된 형광을 생성하기 위해서 TTA를 사용함으로써, 모든 삼중항 여기자가 켄칭되는 소자에 비해 또는 지연된 형광의 밀도가 초기 OLED 구동 이후에 급격하게 강화될 수 있는 어떠한 삼중항-수용 단위체도 없는 소자에 비해, 효율을 개선시키는 것이 가능하다(도 2에서 도시한 바와 같음).

[0061] 전술한, 2개 또는 모든 3개의 삼중항-켄칭 기작 및 2개의 TTA 기작이 동일한 소자에서 발생하는 것이 가능하다는 점, 및 TTA의 2개의 기작 각각으로부터의 지연된 형광의 양이 발광 물질의 농도, 삼중항-수용 단위체의 농도, 및 발광 단위체 및 삼중항-수용 단위체 상의 삼중항 여기자의 여기 상태 수명과 같은 인자에 좌우될 것이라는 점이 이해될 것이다.

[0062] 발광 물질로부터 삼중항-수용 중합체로의 삼중항 여기자의 전달에 대한 속도 상수는 삼중항 여기자의 켄칭에 대한 속도 상수보다 높도록 선택될 수 있다.

[0063] 본 발명의 발광 조성물로부터 방출된 광은 전술된 지연 형광뿐만 아니라, 발광 물질 상에서의 정공 및 전자 재조합에 의해 형성되는 단일항 여기자의 방사성 붕괴로부터 직접적으로 발생하는 형광("즉각적 형광")을 포함할 수 있다.

[0064] 당업자는, 발광 조성물로부터 방출된 광에서의 지연된 형광의 존재를 측정하는 방법, 예컨대 즉각적 형광 후에 발광 조성물로부터의 광 방출을 측정하는 방법을 알 것이다.

[0065] 상기 발광 조성물을 포함하는 OLED의 경우에서, 지연 형광은 TTA 공정 또는 비교적 긴 수명을 갖는 포획된 전하들의 재조합으로부터 기원할 수 있다. TTA 공정은, 문헌[PoPovic, Z.D. & Aziz, H. Delayed electroluminescence in small molecule based organic light emitting diodes: evidence for triplet-triplet annihilation and recombination centre mediated light generation mechanism. J. Appl. Phys. 98, 013510-5 (2005)]에 상세하게 기재된 바와 같이 음의 바이어스의 짧은 스파이크를 적용하면서 지연 형광의 강도를 측정함에 의해 포획된 전하 재조합 공정과는 구별할 수 있다. 음의 바이어스가 지연 형광의 강도에 대한 지

속 효과가 없는 경우, TTA로 나타낸다(상기 바이어스의 제거 이후 지연 형광이 감소되는, 포획된 전자들의 재조합으로부터 발생되는 비-즉각적 형광과 반대됨).

[0066] 삼중항-수용 중합체

[0067] 삼중항-수용 중합체는 형광 발광 물질, 및 발광층을 형성하는 발광 조성물의 임의의 다른 성분과 혼합된다.

[0068] 삼중항-수용 중합체는 형광 발광 물질의 삼중항 여기자 집단을 감소시킨다. 발광 물질의 삼중항 여기자 집단에 대한 물질의 효과는 퀴지(quasi)-연속 파장 여기 상태 흡수에 의해 측정될 수 있다.

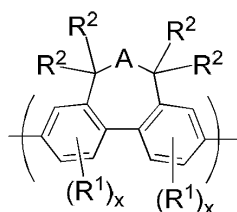
[0069] 삼중항-수용 물질은, 삼중항 여기자 켄칭 또는 TTA에 의해 발광층 내의 삼중항 여기자 밀도를 감소시킬 것이고, 삼중항-수용 물질이 발광 물질과 함께 사용될 때에 삼중항 여기자 집단에서의 감소가 관찰되는 경우, 발광 물질 단독의 경우에서 측정된 삼중항 여기자 집단에 비해 발광 물질보다 낮은 최저 삼중항 여기 상태를 갖는 삼중항-수용 물질이 존재함을 이해할 것이다.

[0070] 삼중항 집단의 프로브는, 폴리플루오렌 삼중항 집단의 프로브가 780nm에서 사용되었음을 기재하는 문헌[King, S., Rothe, C. & Monkman, A. "Triplet build in and decay of isolated polyspirobifluorene chains in dilute solution" *J. Chem. Phys.* **121**, 10803-10808 (2004)], 및 [Rothe, C., King, S.M., Dias, F. & Monkman, A.P. "Triplet exciton state and related phenomena in the beta-phase of poly(9,9-dioctyl)fluorene" *Physical Review B* **70**, (2004)]에 기재된 바와 같이 사용될 수 있다. 당분야의 숙련자는 이러한 물질의 여기 상태 흡광도 특징부에 기초하여 다른 발광 물질에 대해 이러한 프로브를 어떻게 변형하는지 이해할 것이다.

[0071] 형광 발광 물질 : 삼중항 수용 중합체 중량비는 99.5 : 0.5 이상 내지 약 70 : 30일 수 있고, 약 99 : 1 내지 약 80 : 20 범위일 수 있다. 보다 높은 농도의 삼중항-수용 중합체는 TTA의 가능성을 증가시킨다.

[0072] 삼중항 수용 중합체는 하기 화학식 I의 반복 단위체를 포함한다:

[0073] [화학식 I]



[0074]

[0075] 상기 식에서,

[0076] A, R¹, R² 및 x는 전술된 바와 같다.

[0077] 화학식 I의 반복 단위체의 중심 고리는 적어도 7-원 고리이다. 이런 중앙 고리는, 화학식 I의 반복 단위체의 2개의 페닐 고리가 각각에 대해 평면으로부터 트위스트되게 하여서, 상기 중합체의 공액 결합 정도(extent of conjugation)를 제한한다. 어떠한 이론으로 구속하고자 함은 아니지만, 이러한 트위스트는 삼중항 여기자의 확산을 억제할 수 있어서, TTA를 진행하기 이전에 삼중항 여기자가 켄칭 부위와 만날 가능성을 감소시키는 것으로 여겨진다. 또한, 화학식 I의 반복 단위체에 의해 제공된 트위스트는, 형광 발광 물질로부터 화학식 I의 반복 단위체를 포함하는 중합체로의 단일항 여기자의 전달을 최소화 또는 방지할 수 있는 높은 최저 단일항 여기 상태 에너지 준위 S₁을 상기 중합체가 유지하는 것을 도울 수 있다.

[0078] A는 O, S, -NR²- 및 -CR²₂-로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0079] 각 R²는 독립적으로 H 및 C₁₋₄₀ 하이드로카빌로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0080] 존재하는 경우 각 R¹은 독립적으로 C₁₋₄₀ 하이드로카빌로부터 선택될 수 있다.

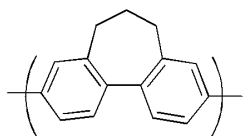
[0081] 예시적 C₁₋₄₀ 하이드로카빌 기는 분지형, 선형 또는 사이클릭 C₁₋₂₀ 알킬; 비치환된 아릴; 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬기로 치환된 아릴; 및 분지형 또는 선형 쉘의 아릴 기(이때, 각 아릴은 독립적으로 하나 이상의 치환체로 치환

되거나 비치환됨), 예컨대 3,5-다이페닐벤젠을 포함한다. C_{1-40} 하이드로카빌 기의 예시적 아릴 기는 페닐이다.

[0082] 각 R^2 는 독립적으로 C_{1-20} 알킬로부터 선택될 수 있고, 이때 C_{1-20} 알킬의 비-인접 C 원자는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예컨대 페닐; O; S; C=O; COO 또는 NR^{11} (여기서, R^{11} 은 치환체, 예컨대 C_{1-10} 알킬임)로 대체될 수 있다.

[0083] A가 $-CR^2_2-$ 인 경우, $-CR^2_2-$ 의 하나 이상의 R^2 는 바람직하게는 C_{1-20} 알킬 또는 C_{10-20} 알킬이다.

[0084] 화학식 I의 예시적 기는 하기를 포함하며, 이들 각각은 하나 이상의 치환체 R^1 및/또는 R^2 로 치환되거나 비치환될 수 있다:



[0085]

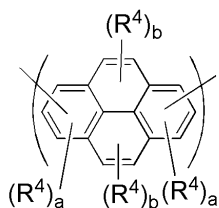
[0086] 예시적 삼중항-수용 반복 단위체는 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 폴리사이클릭 방향족 탄화수소로부터 선택된다. 본원에 사용된 "폴리사이클릭 방향족 탄화수소"는 2개 이상의 융합 고리의 탄화수소 구조체를 의미하며, 이때 융합 고리의 모든 원자들은 sp^2 혼성화되어 있다. 예시적 폴리사이클릭 방향족 탄화수소는, 예컨대, 안트라센 및 피렌을 포함한다. 플루오렌은 본원에 사용된 "폴리사이클릭 방향족 탄화수소"가 아니다.

[0087] 삼중항-수용 반복 단위체는, 형광 발광 물질로부터의 삼중항 여기자의 전달을 가능케 하기에 충분히 낮은 T_1 에너지 준위 및 형광 발광 물질로부터 삼중항-수용 중합체로의 단일항 여기자의 실질적 전달을 방지하기에 충분히 높은 s_1 에너지 준위를 갖는 중합체를 제공한다.

[0088] 임의적으로, 상기 폴리사이클릭 방향족 탄화수소는 4개 이하의 융합 벤젠 고리를 함유한다.

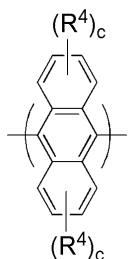
[0089] 예시적 폴리사이클릭 방향족 탄화수소 반복 단위체는 안트라센 및 피렌 반복 단위체, 예컨대 화학식 II의 반복 단위체 및 화학식 III의 반복 단위체를 포함한다:

[0090] [화학식 II]



[0091]

[0092] [화학식 III]



[0093]

[0094] 상기 식에서,

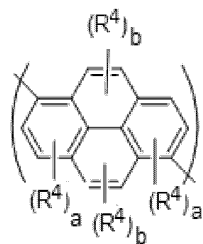
[0095] R^4 는 각 경우에서 독립적으로 치환체이고;

[0096] 각 a는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

[0097] 각 b는 독립적으로 0, 1 또는 2이고; 각 c는 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

[0098] 상기 화학식 II의 반복 단위체는 하기 화학식 IIa의 구조를 가질 수 있다.

[0099] [화학식 IIa]



[0100]

[0101] 임의적으로, 하나 이상의 a 및/또는 하나 이상의 b는 1 이상이고, 각 R^4 는 독립적으로 C_{1-40} 하이드로카빌로부터 선택된다.

[0102] 임의적으로, 하나 이상의 a 및/또는 하나 이상의 b는 1 이상이고, 각 R^4 는 독립적으로 C_{1-20} 알킬로부터 선택되며, 이때 상기 C_{1-20} 알킬의 비-인접 C 원자는 O, S, C=O, COO 또는 NR^{11} 로 대체될 수 있고, R^{11} 은 치환체, 임의적으로 C_{1-20} 알킬이다.

[0103] 삼중항-수용 중합체가 공중합체인 경우, 상기 공중합체가 적어도 0.5 내지 50 mol %의 화학식 I의 반복 단위체, 임의적으로 10 내지 40 mol %의 화학식 I의 반복 단위체를 함유할 수 있다.

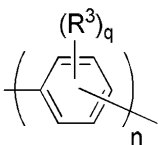
[0104] 삼중항-수용 중합체는 30-50 mol %의 삼중항-수용 반복 단위체를 함유할 수 있다.

[0105] 삼중항-수용 중합체는 하나 이상의 추가 공-반복 단위체를 함유할 수 있다. 예시적 추가 공-반복 단위체는 페닐렌, 플루오렌 및 다이하이드로벤조트렌 반복 단위체를 포함하고, 이들 각각은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있다. 추가 공-반복 단위체는 0.5 내지 49.5 mol %, 임의적으로는 상기 중합체의 5 내지 40 mol %의 상기 반복 단위체를 형성할 수 있다.

[0106] 임의적으로, 삼중항-수용 중합체는 화학식 I의 반복 단위체 또는 (존재하는 경우) 추가 공-반복 단위체에 의해서 분리된 삼중항 수용 반복 단위체를 함유한다. 임의적으로, 상기 중합체는 교호형 AB 반복 단위체 구조체를 함유하며, 이때 A는 삼중항-수용 반복 단위체이고 B는 화학식 I의 반복 단위체 또는 추가 공-반복 단위체이다. 이런 유형의 중합체는 스즈키 중합에 의해 제조될 수 있다.

[0107] 하나의 바람직한 부류의 공-반복 단위체는 하기 화학식 VI의 구조를 갖는다:

[0108] [화학식 VI]



[0109]

[0110] 상기 식에서,

[0111] q는 각 경우에서 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 임의적으로 1 또는 2 이고;

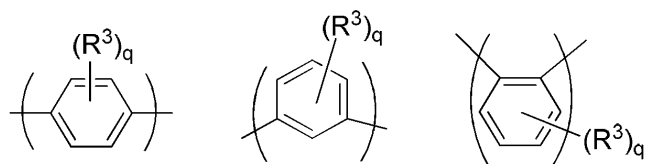
[0112] n은 1, 2 또는 3이고;

[0113] R^3 은 각 경우에서 독립적으로 치환체이다.

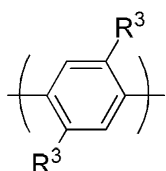
[0114] 존재하는 경우 각 R^3 은 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0115] - 알킬, 임의적으로 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);

- [0116] - 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있는 아릴 및 헤테로아릴 기, 바람직하게는 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐;
- [0117] - 선형 또는 분지형 쇄의 아릴 또는 헤테로아릴 기(이때, 이들 각각은 독립적으로 치환될 수 있음), 예컨대 화학식 $-(Ar^3)_r$ 의 기(이때, 각 Ar^3 은 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, r 은 2 이상임), 바람직하게는 분지형 또는 선형 쇄의 페닐 기(이때, 이들 각각은 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환되거나 비치환될 수 있음); 및
- [0118] - 가교결합성-기, 예컨대 이중 결합을 포함하는 기, 예를 들면 비닐 또는 아크릴레이트 기, 또는 벤조사이클로부탄 기.
- [0119] R^3 이 아릴 또는 헤테로아릴 기, 또는 선형 또는 분지형 쇄의 아릴 또는 헤테로아릴 기를 포함하는 경우, 상기 또는 각각의 아릴 또는 헤테로아릴 기는,
- [0120] 알킬, 예컨대 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있고, 상기 알킬 기의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음);
- [0121] NR^9_2 , OR^9 , SR^9 , SiR^9_3 및
- [0122] 불소, 니트로 및 시아노
- [0123] 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체 R^7 으로 치환될 수 있고;
- [0124] 여기서 각 R^9 은 독립적으로 알킬, 바람직하게는 C_{1-20} 알킬; 및 아릴 또는 헤테로아릴, 바람직하게는 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0125] 존재하는 경우 치환된 N은 $-NR^9-$ (이때, R^9 은 전술된 바와 같음)일 수 있다.
- [0126] 바람직하게는, 존재하는 경우 각 R^3 은 독립적으로 C_{1-40} 하이드로카빌로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 C_{1-20} 알킬; 비치환된 페닐; 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환된 페닐; 선형 또는 분지형 쇄의 페닐 기(이때 각 페닐은 하나 이상의 치환체로 치환되거나 비치환될 수 있음); 및 가교결합성 기로부터 선택된다.
- [0127] n 이 1인 경우, 예시적인 화학식 VI의 반복 단위체는 하기를 포함한다:

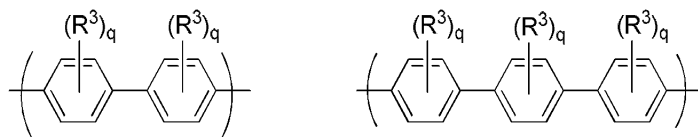


- [0128]
- [0129] 특히 바람직한 화학식 VI의 반복 단위체는 하기 화학식 VIa의 구조를 갖는다.
- [0130] [화학식 VIa]



- [0131]
- [0132] 화학식 VIa의 치환체 R^3 은 상기 반복 단위체의 연결 위치에 인접하며, 이는 화학식 VIa의 반복 단위체와 인접 반복 단위체 사이의 입체 장애를 생성할 수 있어서, 하나의 또는 양(both) 인접 반복 단위체에 대한 평면으로부터 트위스팅되어 있는 화학식 VIa의 반복 단위체를 제공할 수 있다.

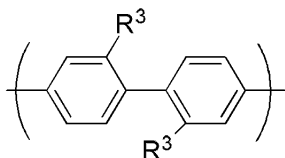
[0133] n이 2 또는 3인 예시적 반복 단위체는 하기를 포함한다.



[0134]

[0135] 바람직한 반복 단위체는 하기 화학식 VIb의 구조를 갖는다.

[0136] [화학식 VIb]

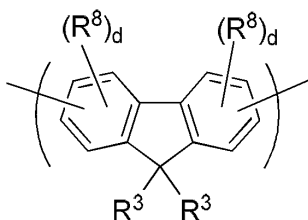


[0137]

[0138] 화학식 VIb의 2개의 R³ 기는 이들의 결합된 페닐 고리들 사이에서 입체 장애를 생성할 수 있어서, 서로에 대해 2개의 페닐 고리의 트위스팅을 제공할 수 있다.

[0139] 공-반복 단위체의 추가의 부류는 임의적으로 치환된 플루오렌 반복 단위체, 예컨대 하기 화학식 VII의 반복 단위체이다:

[0140] [화학식 VII]



[0141]

[0142] 상기 식에서,

[0143] R³은 각 경우에서 동일하거나 상이하며, 화학식 VI에 대해 기재된 치환체이고, 2개의 R³ 기는 연결되어 비치환되거나 치환된 고리를 형성할 수 있고;

[0144] R⁸은 치환체이고;

[0145] d는 0, 1, 2 또는 3이다.

[0146] 플루오렌 반복 단위체의 방향족 탄소 원자는 비치환될 수 있거나, 하나 이상의 치환체 R⁸로 치환될 수 있다. 예시적 치환체 R⁸은 알킬, 예컨대 C₁₋₂₀ 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 O, S, NH 또는 치환된 N, C=O 및 -COO-로 대체될 수 있음), 임의적으로 치환된 아릴, 임의적으로 치환된 헤테로아릴, 알콕시, 알킬티오, 불소, 시아노 및 아릴알킬이다. 특히 바람직한 치환체는 C₁₋₂₀ 알킬 및 치환되거나 비치환된 아릴, 예컨대 페닐을 포함한다. 아릴에 대한 임의적 치환체는 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기를 포함한다.

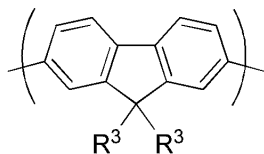
[0147] 존재하는 경우 치환된 N은 -NR⁵-일 수 있고, 이때, R⁵은 C₁₋₂₀ 알킬; 비치환된 페닐; 또는 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환된 페닐이다.

[0148] 인접 반복 단위체의 아릴 또는 헤테로아릴 기에 대한 화학식 VII의 반복 단위체의 공액 결합 정도는, (a) 상기 반복 단위체를 3- 및/또는 6-위치를 통해 연결하여 상기 반복 단위체를 가로지르는 공액결합의 정도를 제한하거나/하고, (b) 인접 반복 단위체(들)과 트위스트를 생성하기 위해 상기 반복 단위체를 하나 이상의 인접 연결 위치에서 하나 이상의 치환체 R⁸로, 예컨대 3- 및 6-위치 중 하나 또는 이들 모두에서 C₁₋₂₀ 알킬 치환체를 함유하

는 2,7-연결된 플루오렌으로 치환시킴에 제거될 수 있다.

[0149] 화학식 VII의 반복 단위체는 임의적으로 치환된 화학식 VIIa의 2,7-연결된 반복 단위체일 수 있다:

[0150] [화학식 VIIa]

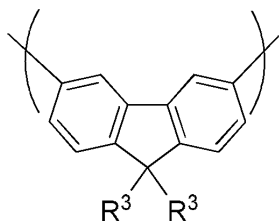


[0151]

[0152] 임의적으로, 화학식 VIIa의 반복 단위체는 2- 또는 7-위치에 인접한 위치에서 치환되지 않는다. 2- 및 7-위를 통한 연결부, 및 이들 연결 위치에 인접한 치환체의 부재는 반복 단위체를 가로지르는 공액결합을 비교적 높은 정도로 제공할 수 있는 반복 단위체를 제공한다.

[0153] 화학식 VII의 반복 단위체는 임의적으로 치환된 화학식 VIIb의 3,6-연결된 반복 단위체일 수 있다.

[0154] [화학식 VIIb]

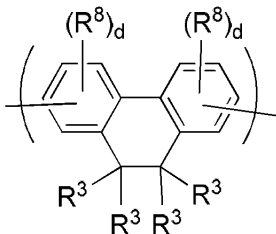


[0155]

[0156] 화학식 VIIb의 반복 단위체를 가로지르는 공액결합 정도는 화학식 VIIa의 반복 단위체에 비해 비교적 낮을 수 있다.

[0157] 또 다른 예시적 공-반복 단위체는 하기 화학식 VIII의 구조를 갖는다:

[0158] [화학식 VIII]



[0159]

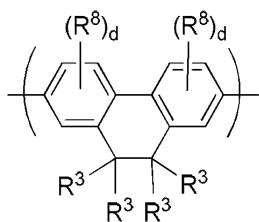
[0160] 상기 식에서,

[0161] R^3 , R^8 및 d는 상기 화학식 VI 및 VII에 대해 기재된 바와 같다.

[0162] 임의의 R^3 기는 임의의 다른 R^3 기에 연결되어 고리를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 고리는 하나 이상의 치환체, 임의적으로 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

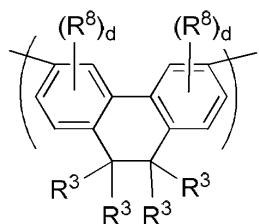
[0163] 화학식 VIII의 반복 단위체는 화학식 VIIIa 또는 VIIIb의 구조를 가질 수 있다.

[0164] [화학식 VIIIa]



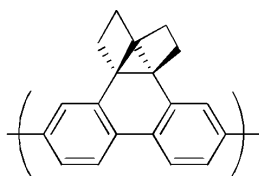
[0165]

[0166] [화학식 VIIIb]



[0167]

[0168] 예시적인 화학식 VIII의 반복 단위체는 하기의 구조를 갖고, 여기서 방향족 탄소 원자는 각각 독립적으로 치환체 R^8 로 치환되거나 비치환될 수 있고, 사이클로펜틸 기는 각각 독립적으로 하나 이상의 치환체, 예컨대 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환되거나 비치환될 수 있다:



[0169]

[0170] 본원에 기재된 중합체의 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 폴리스티렌-등가(equivalent) 수-평균 분자량(M_n)은 약 1×10^3 내지 1×10^8 , 바람직하게는 1×10^4 내지 5×10^6 의 범위일 수 있다. 본원에 기재된 중합체의 폴리스티렌-등가 중량-평균 분자량(M_w)은 1×10^3 내지 1×10^8 , 바람직하게는 1×10^4 내지 1×10^7 일 수 있다.

[0171] 본원에 기재된 중합체는 적합하게는 비정질이다.

[0172] 발광 물질

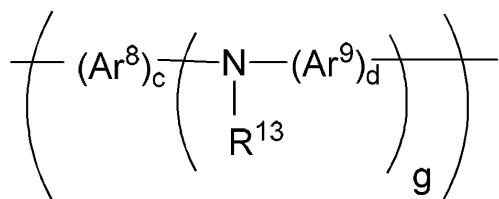
[0173] 발광 물질은 비제한적으로 소분자, 덴드리머 및 중합체 형광 물질을 비롯한 임의의 형태의 유기 형광 물질일 수 있다.

[0174] 발광 중합체는 발광 반복 단위체를 포함하는 발광 단독중합체일 수 있거나, 이것은 발광 반복 단위체 및 추가의 반복 단위체, 예를 들어 정공 수송 및/또는 전자 수송 반복 단위체(예를 들어, 국제특허 공개공보 제 00/55927 호에 개시된 것들)를 포함하는 공중합체일 수 있다. 각각의 반복 단위체는 중합체의 주쇄 또는 측쇄 내에 제공될 수 있다.

[0175] 발광 중합체는 함께 공액결합된 중합체 골격 내에 반복 단위체를 함유할 수 있다.

[0176] 발광 중합체는 아릴아민 반복 단위체, 예컨대 하기 화학식 IX의 반복 단위체를 함유할 수 있다:

[0177] [화학식 IX]



[0178]

[0179] 상기 식에서,

[0180] Ar^8 및 Ar^9 는 각 경우에서 독립적으로 치환되거나 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고,

[0181] g 는 1 이상이고, 바람직하게는 1 또는 2이고,

[0182] R^{13} 은 H 또는 치환체이고, 바람직하게는 치환체이고,

[0183] c 및 d 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

[0184] $g > 1$ 인 각 경우에서 동일하거나 상이할 수 있는 R^{13} 은, 바람직하게는 알킬, 예컨대 C_{1-20} 알킬, Ar^{10} , 예컨대 분지형 또는 선형 쇠의 Ar^{10} 기, 또는 화학식 IX의 N 원자에 직접 결합되거나 스페이서 기에 의해 이로부터 이격된 가교결합성 단위체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때, Ar^{10} 은 각 경우에서 독립적으로 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 예시적 스페이서 기는 C_{1-20} 알킬, 페닐 및 페닐- C_{1-20} 알킬이다.

[0185] 화학식 IX의 반복 단위체의 임의의 Ar^8 , Ar^9 및, 존재하는 경우 Ar^{10} 은 직접 결합, 2가 연결 원자 또는 기에 의해 Ar^8 , Ar^9 및 Ar^{10} 중 임의의 다른 하나에 연결될 수 있다. 바람직한 2가 연결 원자 및 기는 O, S; 치환된 N; 및 치환된 C를 포함한다.

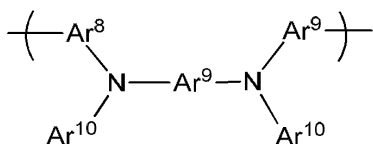
[0186] 임의의 Ar^8 , Ar^9 및, 존재하는 경우 Ar^{10} 은 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. 예시적 치환체는 치환체 R^{10} 이며, 이때 각 R^{10} 은 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0187] - 치환되거나 비치환된 알킬, 임의적으로 C_{1-20} 알킬(이때, 하나 이상의 비-인접 C 원자는 임의적으로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, O, S, 치환된 N, C=O 또는 -COO-로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있음); 및

[0188] - 플루오렌 단위체에 직접 연결되거나 또는 스페이서 기(예컨대 이중 결합을 포함하는 기, 예를 들면 비닐 또는 아크릴레이트 기) 또는 벤조사이클로부탄 기에 의해 이로부터 이격된 가교결합성 기.

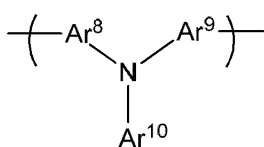
[0189] 바람직한 화학식 IX의 반복 단위체는 하기 화학식 1 내지 3의 구조를 갖는다.

[0190] [화학식 1]



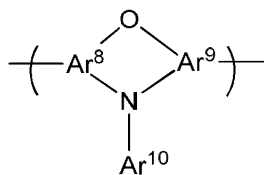
[0191]

[0192] [화학식 2]



[0193]

[0194] [화학식 3]



[0195]

[0196] 상기 중합체는 1개, 2개 또는 그 이상의 상이한 화학식 IX의 반복 단위체를 함유할 수 있다.

[0197] 하나의 임의적 배열에서, 예컨대 화학식 1에서와 같이 2개의 N원자에 연결된 중심 Ar⁹ 기는 하나 이상의 치환체 R¹⁰로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐렌이다.

[0198] 또 다른 임의적 배열에서, 화학식 1의 중심 Ar⁹ 기는 하나 이상의 치환체 R¹⁰로 치환되거나 비치환될 수 있는 폴리사이클릭 방향족이다. 예시적 폴리사이클릭 방향족 기는 나프탈렌, 페틸렌, 안트라센, 플루오렌, 펜안트렌 또는 다이하이드로펜안트렌이다. 이들 폴리사이클릭 방향족 기는 각각 하나 이상의 치환체 R¹⁰로 치환될 수 있다. 2개의 치환체 R¹⁰은 연결되어 치환되거나 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0199] 임의적으로, Ar⁸은 하나 이상의 치환체 R¹⁰로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐이다.

[0200] 임의적으로, 화학식 IX의 반복 단위체의 단지 하나의 N 원자에만 연결된 Ar⁹ 기는 하나 이상의 치환체 R¹⁰로 치환되거나 비치환될 수 있는 페닐이다.

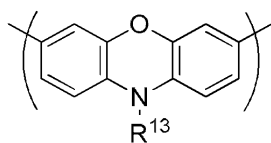
[0201] 화학식 IXa의 R¹³은 바람직하게는 하이드로카빌, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬, 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환되거나 비치환된 페닐, 또는 분지형 또는 선형 쇠의 페닐 기이며, 여기서 상기 페닐 기는 각각 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환되거나 비치환된다.

[0202] 임의적으로, R¹³은 Ar¹⁰, 예컨대 페닐이거나, 또는 -(Ar¹⁰)_r(이때, r은 2 이상임)이고, 여기서 상기 기 -(Ar¹⁰)_r은 선형 또는 분지형 쇠의 방향족 또는 헤테로방향족 기, 예컨대 3,5-다이페닐벤젠을 형성하고, 각 페닐은 하나 이상의 치환체 R¹⁰, 예컨대 하나 이상의 C₁₋₂₀ 알킬 기로 치환될 수 있다.

[0203] 임의적으로, c, d 및 g는 각각 1이고, Ar⁸ 및 Ar⁹은 산소 원자에 의해 연결되어 페녹사진 고리를 형성하는 페닐이다.

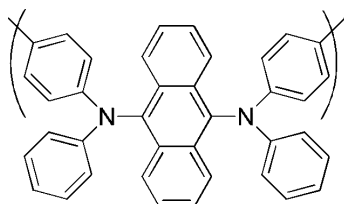
[0204] 아민 반복 단위체는 정공 수송 및/또는 발광 작용기를 제공할 수 있다. 예시적 발광 아민 반복 단위체는 하기 화학식 IXa의 청색 발광 반복 단위체 및 하기 화학식 IXb의 녹색 발광 반복 단위체를 포함한다:

[0205] [화학식 IXa]



[0206]

[0207] [화학식 IXb]



[0208]

- [0209] 화학식 IXa 및 IXb의 반복 단위체는 비치환될 수 있거나, 또는 화학식 IXb의 반복 단위체의 고리들 중 하나 이상은 하나 이상의 치환체 R^{15} , 바람직하게는 하나 이상의 C_{1-20} 알킬 기로 치환될 수 있다.
- [0210] 아민 반복 단위체는 하나 이상의 공-반복 단위체를 갖는 공중합체에 제공될 수 있고, 발광 공중합체의 0.5 mol % 내지 약 50 mol % 이하, 임의적으로 약 1 내지 25 mol %, 임의적으로 약 1 내지 10 mol %의 반복 단위체를 형성할 수 있다.
- [0211] 예시적 공-반복 단위체는, 비제한적으로, 플루오렌, 페닐렌, 인데노플루오렌, 다이하이드로벤조안트라렌 반복 단위체를 포함한다. 발광 중합체의 공-반복 단위체는 상기 삼중항-수용 중합체에 대해 전술된 화학식 VI, VII 및 VIII의 공-반복 단위체; 펜안트렌 반복 단위체; 나프탈렌 반복 단위체; 안트라센 반복 단위체; 및 페릴렌 반복 단위체 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 이들 반복 단위체는 각각 이들 단위체의 방향족 탄소 원자들 중 임의의 2개를 통해 인접 반복 단위체에 연결될 수 있다. 구체적인 예시적 연결기는 9,10-안트라센; 2,6-안트라센; 1,4-나프탈렌; 2,6-나프탈렌; 2,7-펜안트렌; 및 2,5-페릴렌을 포함한다. 이들 반복 단위체는 각각 치환되거나 비치환될 수 있고, 예컨대 하나 이상의 C_{1-40} 하이드로카빌 기로 치환될 수 있다.
- [0212] 중합체 합성
- [0213] 공액결합된 중합체의 바람직한 제조 방법은 "금속 삽입(metal insertion)"을 포함하며, 이때 금속 착체 촉매의 금속 원자는 아릴 또는 헤테로아릴 기와 단량체의 이탈기 사이에 삽입된다. 전형적인 금속 삽입 방법은, 예를 들면 WO 00/53656에 기재된 스즈키(Suzuki) 중합 및 예를 들면 문헌[T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugate Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205]에 기재된 야마모토(Yamamoto) 중합이다. 야마모토 중합의 경우에는 니켈 착체 촉매가 사용되고, 스즈키 중합의 경우에는 팔라듐 착체 촉매가 사용된다.
- [0214] 예를 들면, 야마모토 중합에 의한 선형 중합체의 합성에서는, 2개의 반응성 할로젠 기를 갖는 단량체가 사용된다. 유사하게, 스즈키 중합 방법에 따르면, 하나 이상의 반응성 기는 보론 유도체, 예컨대 보론산 또는 보론산 에스테리이고, 다른 반응성 기는 할로젠이다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 및 요오드이고, 가장 바람직하게는 브롬이다.
- [0215] 따라서, 본원 전체에 걸쳐 예시된 반복 단위는 적합한 이탈기를 갖는 단량체로부터 유도될 수 있다. 마찬가지로, 말단 기 또는 측부 기는 적합한 이탈기의 반응에 의해 상기 중합체와 결합될 수 있다.
- [0216] 스즈키 중합은 위치규칙성, 블록 및 랜덤 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 특히, 단독중합체 또는 랜덤 공중합체는 하나의 반응성 기가 할로젠이고 다른 반응성 기가 보론 유도체인 경우에 제조될 수 있다. 다르게는, 블록 또는 위치규칙성, 특히 AB, 공중합체는 제 1 단량체의 2개의 모든 반응성 기가 보론이고 제 2 중합체의 2개의 모든 반응성 기가 할로젠인 경우에 제조될 수 있다.
- [0217] 할라이드에 대한 대안으로, 금속 삽입에 참여할 수 있는 다른 이탈기는 토실레이트, 메실레이트 및 트라이플레이트를 포함한다.
- [0218] 전하 수송층 및 전하 차단층
- [0219] OLED의 경우, 정공 수송층은 애노드와 발광층(들) 사이에 제공될 수 있다. 유사하게, 전자 수송층은, 캐소드와 발광층(들) 사이에 제공될 수 있다.
- [0220] 유사하게, 전자 차단층은 애노드와 발광층 사이에 제공될 수 있고, 정공 차단층은 캐소드와 발광층 사이에 제공될 수 있다. 수송층 및 차단층은 함께 사용될 수 있다. 그의 HOMO 및 LUMO 준위에 따라, 단일층이 정공 및 전자 중 하나를 수송하는 것 및 정공 및 전자 중 다른 하나를 차단하는 것을 둘다 할 수 있다.
- [0221] 전하 수송층 또는 전하 차단층은, 특히 상기 전하 수송층 또는 전하 차단층 위에 존재하는 층이 용액으로부터 침착되는 경우 가교결합될 수 있다. 이러한 가교결합에 사용되는 가교결합성 기는 반응성 이중 결합, 예컨대 비닐 또는 아크릴레이트 기, 또는 벤조사이클로부탄 기를 포함하는 가교결합성 기일 수 있다.
- [0222] 존재하는 경우 애노드와 발광층 사이에 위치한 정공 수송층은, 순환 전압전류법으로 측정 시 바람직하게는 5.5 eV 이하, 보다 바람직하게는 약 4.8 내지 5.5 eV 또는 5.1 내지 5.3 eV의 HOMO 준위를 갖는다. 정공 수송층의 HOMO 준위는, 이들 층들 사이의 정공 수송에 대한 작은 장벽을 제공하기 위해 인접 층(예컨대 발광층)의 0.2 eV 이내, 임의적으로 0.1 eV 이내가 되도록 선택될 수 있다.

- [0223] 존재하는 경우 발광층과 캐소드 사이에 위치한 전자 수송층은, 순환 전압전류법으로 측정 시 바람직하게는 약 2.5 내지 3.5 eV의 LUMO 준위를 갖는다. 예를 들어, 0.2 내지 2nm 의 범위의 두께를 갖는 규소 모노옥사이드 또는 규소 다이옥사이드의 층 또는 기타 얇은 유전체층이 캐소드에 최근접한 발광층과 캐소드 사이에 제공될 수 있다. HOMO 및 LUMO 준위는 순환 전압전류법을 이용하여 측정될 수 있다.
- [0224] 정공 수송층은 전술된 화학식 IX의 반복 단위체를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체, 예컨대 하나 이상의 화학식 IX의 아민 반복 단위체 및 하나 이상의 아릴렌 반복 단위체, 예컨대 화학식 VI, VII 및 VIII로부터 선택되는 하나 이상의 아릴렌 반복 단위체를 포함하는 공중합체를 함유할 수 있다.
- [0225] 전자 수송층은 임의적으로 치환된 아릴렌 반복 단위체의 쇄, 예컨대 플루오렌 반복 단위체의 쇄를 포함하는 중합체를 함유할 수 있다.
- [0226] 정공 또는 전자 수송층이, 인광 물질을 함유하는 발광층에 인접하는 경우, 그 층의 물질의 T_1 에너지 준위는 바람직하게는 인접 발광층에서의 인광 에미터보다 높다.
- [0227] 정공 주입층
- [0228] 전도성 유기 또는 무기 물질로 형성될 수 있는, 전도성 정공 주입층은, 도 1에 예시된 OLED의 애노드(101)와 발광층(103) 사이에 제공될 수 있어서, 애노드로부터 반도체 중합체의 층 또는 층들의 정공 주입을 보조할 수 있다. 도핑된 유기 정공 주입 물질의 예는, 임의적으로 치환된, 도핑된 폴리(에틸렌 다이옥시티오펜)(PEDT), 특히 전하-균형 다가산으로 도핑된 PEDT, 예를 들어 폴리스티렌 설프로네이트(PSS)(예를 들어, 유럽특허 제 0901176 호 및 유럽특허 제 0947123 호에 개시됨), 폴리아크릴산 또는 불소화된 셀론산, 예를 들어 나피온(Nafion, 등록 상표); 폴리아닐린(미국특허 제 5,723,873 호 및 미국특허 제 5,798,170 호에 개시됨); 및 임의적으로 치환되는 폴리티오펜 또는 폴리(티에노티오펜)을 포함한다. 전도성 무기 물질의 예는, 전이 금속 옥사이드, 예를 들어 VO_x , MoO_x 및 RuO_x (문헌[Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29(11), 2750-2753]에 개시됨)를 포함한다.
- [0229] 캐소드
- [0230] 캐소드(105)는 전자들을 OLED의 발광층에 주입하는 것을 허용하는 일함수를 갖는 물질 중에서 선택된다. 예를 들어, 캐소드와 발광 물질 사이의 부정적인 상호작용의 가능성과 같은 다른 인자들이 캐소드의 선택에 영향을 미친다. 캐소드는 알루미늄의 층과 같은 단일 물질로 구성될 수 있다. 다르게는, 이것은 복수개의 전도성 물질(예컨대, 금속), 예를 들어 저 일함수 물질 및 고 일함수 물질(예를 들어 칼슘 및 알루미늄)의 이중층(예컨대, 국제특허 공개공보 제 WO 98/10621 호에 개시됨)을 포함할 수 있다. 캐소드는 바륨 원소(예컨대, 국제특허 공개공보 제 WO 98/57381 호, 문헌[Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634] 및 국제특허 공개공보 제 WO 02/84759 호에 개시됨)을 포함할 수 있다. 캐소드는, 소자의 유기 층과 하나 이상의 전도성 캐소드 층 사이에서 전자 주입을 보조하는 금속 화합물, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 옥사이드 또는 플루오라이드(예를 들어 리튬 플루오라이드(국제특허 공개공보 제 WO 00/48258 호에 개시됨), 바륨 플루오라이드(문헌[Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001]에 개시됨), 및 바륨 옥사이드)의 박층(예컨대 1 내지 5 nm)을 포함할 수 있다. 소자로의 전자의 효율적인 주입을 제공하기 위해서, 캐소드는 바람직하게는 3.5eV 미만, 보다 바람직하게는 3.2eV 미만, 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는 예를 들어, 문헌[J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977]에서 확인할 수 있다.
- [0231] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명 캐소드가 능동 매트릭스 소자를 위해 특히 유리한데, 그 이유는 이러한 소자내 투명 애노드를 통한 발광이 발광 픽셀 밑에 위치한 구동 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명 캐소드는 투명하도록 충분히 얇은 전자 주입 물질의 층을 포함할 것이다. 전형적으로, 이러한 층의 측면 전도도는 그의 두께의 결과로서 낮을 수 있다. 이러한 경우, 전자 주입 물질의 층은 인듐 주석 옥사이드와 같은 투명 전도 물질의 두꺼운 층과 함께 사용된다.
- [0232] 투명 캐소드 소자는 투명 애노드를 가질 필요가 없고(그렇지 않으면, 물론 완전히 투명한 소자가 바람직하다), 따라서 바닥-발광 소자를 위해 사용된 투명 애노드가 알루미늄의 층과 같은 반사 물질의 층으로 치환되거나 보충될 수 있음을 이해할 것이다. 투명 캐소드 소자의 예는, 예를 들어, 영국특허 제 2348316 호에 개시되어 있다.
- [0233] 밀봉처리
- [0234] 유기 전기광학 소자는 습기 및 산소에 대해 민감한 경향이 있다. 따라서, 기판은 바람직하게는 습기 및 산소의

소자로의 진입을 예방하기 위해서 우수한 장벽 특성을 갖는다. 상기 기판은 일반적으로 유리지만, 특히 소자의 가요성이 바람직한 경우, 대안의 기판들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판은 하나 이상의 플라스틱 층을 포함할 수 있으며, 예컨대 교호식 플라스틱 및 유전체 장벽 층의 기판 또는 얇은 유리 및 플라스틱의 적층체를 들 수 있다.

[0235] 상기 소자는 밀봉처리제(도시하지 않음)에 의해 밀봉처리되어 습기 및 산소의 유입을 예방한다. 적합한 밀봉처리제는, 유리 시트, 규소 다이옥사이드, 규소 모노옥사이드, 실리콘 니트라이드 또는 중합체와 유전체의 교호스택 또는 공기밀폐식 용기를 포함한다. 투명 캐소드 소자의 경우에, 투명 밀봉처리 층, 예를 들어 규소 모노옥사이드 또는 규소 다이옥사이드는 마이크론 수준의 두께로 침착될 수 있지만, 하나의 바람직한 실시양태에서, 이러한 층의 두께는 20 내지 300 nm이다. 기판 또는 밀봉처리제를 통해 침투할 수 있는 임의의 대기의 습기 및/또는 산소의 흡수를 위한 게터(getter) 물질은 상기 기판과 밀봉처리제 사이에 배치될 수 있다.

[0236] 배합물(formulation) 가공

[0237] 발광층 제조에 적합한 배합물은 본 발명의 조성물 및 하나 이상의 적합한 용매로부터 제조될 수 있다.

[0238] 상기 배합물은 하나 이상의 용매 중의 상기 조성물의 용액일 수 있거나, 또는 하나 이상의 용매 중의 분산액(하나 이상의 성분이 용해되지 않은 상태)일 수 있다. 바람직하게는, 상기 배합물은 용액이다.

[0239] 본 발명의 조성물, 특히 알킬 치환체를 포함하는 중합체를 함유하는 조성물을 용해시키기에 적합한 용매는, 하나 이상의 C₁₋₁₀ 알킬 또는 C₁₋₁₀ 알콕시 기로 치환된 벤젠류, 예컨대 톨루엔, 자일렌 및 메틸아니올을 포함한다.

[0240] 특히 바람직한 용액 침착 기법은, 인쇄 및 코팅 기법, 바람직하게는 스핀-코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다.

[0241] 스핀-코팅은, 발광층의 패턴화가 불필요한 장치, 예를 들어 조명 제품 또는 단순 흑백 분절 디스플레이(simple monochrome segmented display)에 특히 적합하다.

[0242] 잉크젯 인쇄는 고 정보 콘텐츠 디스플레이, 특히 풀 칼라 디스플레이에 특히 적합하다. 소자는, 제 1 전극 위에 패턴화된 층을 제공하고 하나의 색상(흑백 소자의 경우에) 또는 여러개의 색상들(다중 색상, 특히 풀 칼라 소자의 경우에)의 인쇄를 위한 웰을 한정함으로써 잉크젯 인쇄될 수 있다. 패턴화된 층은 전형적으로, 예를 들어 유럽특허 제 0880303 호에서 기술한 바와 같은 웰을 한정하기 위해서 패턴화된 포토레지스트의 층이다.

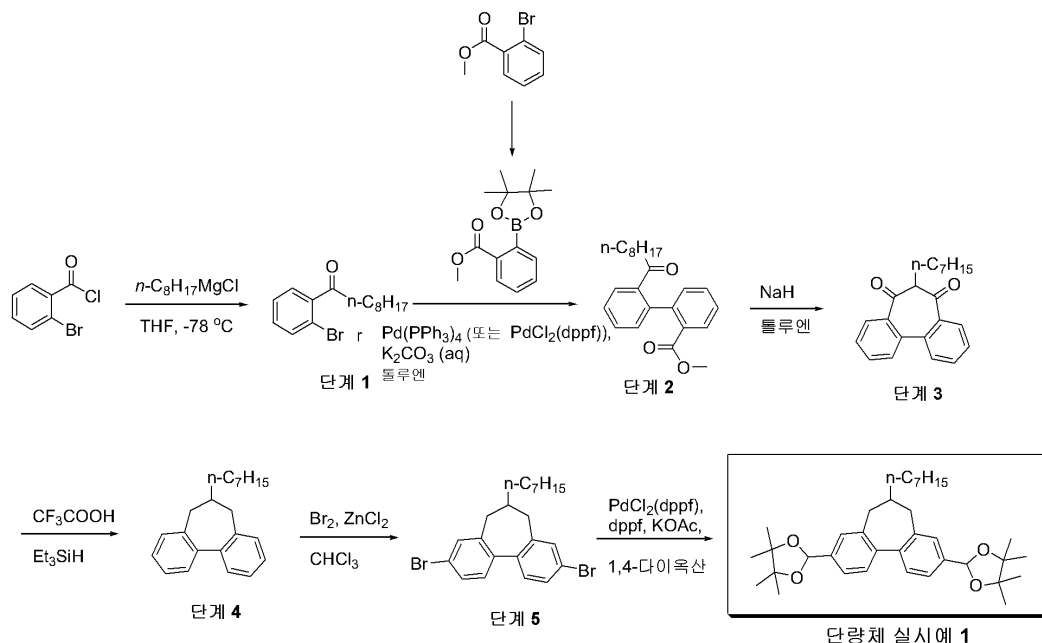
[0243] 웰에 대한 대안으로서, 잉크는 패턴화된 층 내에 한정된 채널로 인쇄될 수 있다. 특히, 포토레지스트는 패턴화되어 채널을 형성할 수 있고, 웰과는 다르게 복수개의 픽셀 위로 연장되고 채널 말단에서 밀폐되거나 개방될 수 있다.

[0244] 다른 용액 침착 기법은 침지-코팅, 롤 인쇄 및 스크린 인쇄를 포함한다.

[0245] 실시예

[0246] 단량체 실시예 1

[0247] 단량체 실시예 1을 하기 반응식 및 방법에 따라 제조하였다:



[0248]

[0249] 실험

[0250] 단계 1: 1-(2'-브로모페닐)노난-1-온

[0251] 2-브로모벤조일 클로라이드(585g, 2.67mol)를 질소 분위기 하에 무수 테트라하이드로퓨란(6.81t)에 용해시키고, -70℃로 냉각시켰다. *N*-옥틸마그네슘 클로라이드(테트라하이드로퓨란 중 2M, 1330ml)를 -65 내지 -70℃에서 4 시간에 걸쳐 적가하였다. 반응을 주위 온도에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 10% 수성 암모늄 클로라이드 용액(2.5L)에 붓고, 두 층을 분리하고, 유기 층을 10% 수성 암모늄 클로라이드(2L)로 세척하였다. 합친 유기물을 마그네슘 설페이트 상에서 건조시키고, 셀라이트(Celite)를 통해 여과시켰다. 여액을 진공 하에 농축시켜 연한 황색/녹색 오일 808g을 수득하였다. 그 오일을 GF/F 섬유 패드를 통해 여과시켜 고체를 제거하여 785g의 액체를 수득하였다. 이를 헥산으로 용리하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물을 수집하고, 농축시켜 547g의 생성물을 수득하였다. GC 순도 87.2%. 생성물을 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0252] 단계 2: 메틸 2'-노노일바이페닐-2-카복실레이트

[0253] 1-(2-메톡시카보닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란의 합성:

[0254] 메틸 2-브로모벤조에이트(477g, 2.22mol) 및 비스(피나콜레이트)다이보론(620g, 2.44mol)을 1,4-다이옥산(4.8L)에 용해시키고, 그 용액을 교반하고, 1시간 동안 질소로 퍼지하였다. 1,1'-비스(다이페닐포스피노)다이클로로팔라듐 다이클로로메탄 착체(19g, 0.026mol, 1.17mol%)를 첨가하고, 그 혼합물을 추가 1시간 동안 질소로 퍼지하였다. 칼륨 아세테이트(무수)(644g, 6.56mol)를 첨가하고, 혼합물을 5분 동안 퍼지하였다. 반응을 110℃에서 질소 하에 밤새 교반한 후, 반응을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트를 통해 여과하고, 톨루엔(4L)으로 세척하였다. 여액을 감압 하에 농축시켜 흑색 오일(837g)을 수득하였다. 이 오일을, 헥산, 이어서 9:1 헥산 / 에틸 아세테이트로 용리하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하여 황색 오일을 수득하였다. 그 오일을 결정화시키고, 그 액체를 배수시켜 생성물을 저융점 고체(약 100% 수율)로서 수득하였다. GC 순도 96.4%.

[0255] 메틸 2'-노노일바이페닐-2-카복실레이트의 합성:

[0256] 1-(2-메톡시카보닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(630g, 2.4mol), 및 1-(2'-브로모페닐)노난-1-온(505g, 1.70mol)을 톨루엔(9.7L)에 용해시키고, 혼합물을 교반하고, 질소로 1시간 동안 탈기시켰다. 동시에, 칼륨 카보네이트(795g, 5.75mol)를 물(1260ml)에 용해시키고, 질소로 탈기시켰다. 상기 두 용액을 함께 혼합하고, 추가 1시간 동안 탈기시켰다. 1,1'-비스(다이페닐포스피노)페로센 다이클로로팔라듐 다이클로로메탄 착체(25g, 0.034mol)를 첨가하고, 질소로 추가 5분 동안 탈기시켰다. 혼합물을 교반하고, 환류 온도에서 밤새 가열하였다. 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 셀라이트를 통해 여과시켰다. 수성 층을 분리해 내고,

톨루엔 층을 마그네슘 설페이트 상에서 건조시켰다. 건조된 용액을 셀라이트를 통해 여과하고, 용매를 회수하여 녹색 오일(836g)을 수득하였다. GC 순도 63.5%. 그 오일을 헥산, 이어서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트로 용리하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하여 황색/녹색 오일(381g, 1.08mol, 44.3%)을 수득하였다. GC 순도 93.4%.

[0257] 단계 3: 6-헵틸다이벤조[a,c]사이클로헵탄-5,7-다이온

[0258] 메틸 2'-노노일바이페닐-2-카복실레이트(381g, 1.08mol)를 톨루엔(8.5L)에 용해시키고, 질소 분위기 하에 교반하였다. 나트륨 하이드라이드(166g, 4당량)를 4 등분획으로 10분 간격으로 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반하고, 115℃로 3 내지 4시간 동안 가열한 후, 밤새 실온으로 냉각시켰다. GC는 약 20% 출발 물질이 남아있음을 지시하였고, 추가 분획의 나트륨 하이드라이드(38g)를 첨가하고, 혼합물을 115℃로 3시간 동안 재가열하였고, 이 시점에서 GC는 완료를 나타내었다. 반응 혼합물을 -5℃로 냉각시키고, 다이에틸 에터(2L) 중 염화 수소 포화 용액을 첨가하고, 혼합물을 수 시간 동안 주위 온도에서 교반하였다. 산성 반응 혼합물을 여과하고, 톨루엔(1L)으로 세척하였다. 여액을 농축시켜 갈색 오일(500g, 100%으로 추정, 약 348g)을 수득하였다. GC 순도 76%, 불순물 없음(>1%), 주로 나트륨 하이드라이드로부터의 미네랄 오일.

[0259] 단계 4: 6-헵틸다이벤조[a,c]사이클로헵탄

[0260] 6-헵틸다이벤조[a,c]사이클로헵탄-5,7-다이온(공칭 348g, 1.09mol)을 트라이플루오로아세트산(4Kg) 및 헥산(300ml)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물을 질소 분위기 하에 주위 온도에서 교반하였다. 트라이에틸실란(200ml, 1.25mol)을 신속하게 첨가하고, 반응을 40℃로 가온시켰다. 10분 동안 첨가 후 중단하였다. 추가 트라이에틸실란(670ml, 4.2mol)을 약 2시간에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 밤새 주위 온도에서 교반하였다. 반응을, 물(2L)을 첨가함으로써 정지하였다. 유기 층을 분리해 내고, 수성 층을 헥산(3 x 1L)으로 추출하였다. 합친 유기 추출물을 10% 수성 칼륨 포스페이트 용액(1L)과 함께 2시간 동안 교반한 후, 분리하였다. 그 후 합친 유기 추출물을 10% 수성 칼륨 포스페이트 용액(1L)과 함께 추가 2시간 동안 교반한 후, 분리하였다. 유기 층을 나트륨 설페이트 상에서 건조시키고, 셀라이트를 통해 여과시켰다. 여액을 황색 액체(830g)로 농축시키고, 헥산으로 용리하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. 그 물질을 헥산으로 용리하는 실리카 겔 크로마토그래피로 정제하였다. 그 물질을 GF/F 섬유 패드를 통해 여과하여 황색 오일을 수득하였다.

[0261] HPLC 순도: 97.8%.

[0262] GLC 순도: 96.6%.

[0263] 잔류 용매: 0.04%.

[0264] 굴절률: 1.5596

[0265] ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.4 (d, 2H, 방향족), 7.35 (t, 2H, 방향족), 7.30 (t, 2H, 방향족), 7.20 (d, 2H, 방향족), 2.60 (q, 2H, CH₂), 2.3 (Sept, 1H, CH), 1.35 (m, 14H, 7 x CH₂), 0.9 (t, 3H, CH₃).

[0266] 단계 5: 3,9-다이브로모-6-헵틸다이벤조[a,c]사이클로헵탄

[0267] 6-헵틸다이벤조[a,c]사이클로헵탄(108.5g, 0.371mol, 1당량)을 클로로폼(1L)에 용해시키고, 무수 아연 클로라이드(17g, 0.125mol, 0.34당량)를 상기 혼합에 첨가하였다. 반응을 교반하고, -10℃로 냉각시켰다. 브롬(42ml, 130.2g, 0.815mol, 2.2당량)을 클로로폼(200ml)에 용해시키고, 온도를 0℃ 미만으로 유지시키면서 이를 2시간에 걸쳐 반응에 첨가하였다. 반응을 실온에서 교반한 후, GC를 수행하였다. 40, 64, 및 88시간 후에 아연 클로라이드(2g, 0.015mol, 0.04당량)를 더 첨가하였다. 사용된 아연 클로라이드의 총량은 23g, 0.169 mol, 0.46당량이었다. 180시간 후, 포화 나트륨 카보네이트 용액(400ml)을 주의 깊게 첨가하여 반응을 정지하고, 15분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리시키고, 추가 400ml의 포화 나트륨 카보네이트 용액으로 세척한 후, 물(4 x 400ml)로 세척하였다. 그 용액을 나트륨 설페이트 상에서 건조시키고, 셀라이트를 통해 여과하고, 스트리핑하여 오렌지색/갈색 오일(171g)을 수득하였다. 그 오일을 다이클로로메탄(약 500ml)에 용해시키고, 다이클로로메탄(4L)으로 용리하는 실리카 겔(500g) 플러그를 통과시켰다. 그 용액을 스트리핑 건조시켜 오렌지색 오일(170g)

을 수득하였다. 이 물질을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0268] 단량체 실시예 1

[0269] 3,9-다이브로모-6-헵틸다이벤조[a,c]사이클로헵탄(150g, 0.333mol, 1당량) 및 비스(피나콜레이트)다이보론(195g, 0.768mol, 2.30당량)을 1,4-다이옥산(1500ml)에 용해시켰다. 혼합물을 교반하고, 질소로 30분 동안 탈기하였다. [1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센]팔라듐(II)클로라이드 착체(5g, 0.0061mol, 0.79mol%), 및 1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센(3g, 0.0054mol, 0.70mol%)을 첨가하였다. 혼합물을 질소로 추가 30분 동안 퍼지시켰다. 칼륨 아세테이트(무수)(200g, 2.04mol, 6.13 당량)를 첨가하고, 그 혼합물을 5분 동안 퍼지하였다. 혼합물을 교반하고, 환류 온도에서 밤새 질소 하에 가열하였다(욕 온도 120℃). 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 실리카 겔 상 마그네슘 실리케이트 플러그를 통해 여과하고, 톨루엔(약 4L)으로 세척하였다. 그 용액을 갈색 오일로 스트리핑하고, 그 오일을 최소의 톨루엔(약 200ml)에 용해시키고, 제 2 실리카 겔(500g) 상 마그네슘 실리케이트(500g) 플러그를 통과시켰다. 생성물을 톨루엔(10L)으로 용리시켜 연황색 용액을 수득하였다. 그 용액을 농축 건조시켜 오렌지색 오일을 수득하고, 이를 천천히 결정화시켰다. 이 고체를 아세토니트릴(약 150ml)로 마쇄하고, 백색 고체를 여과로 회수하고, 아세토니트릴(50ml)로 세척하고, 건조시켰다. 그 고체를 80 내지 90℃에서 톨루엔에 용해시켜 투명 용액을 수득하였다. 아세토니트릴을 상기 용액이 흐려질 때까지 첨가한 후, 교반하면서 밤새 실온으로 냉각시키고, 그 고체를 여과에 의해 회수하고, 아세토니트릴로 세척하고, 건조시켰다. 그 고체를 80 내지 90℃에서 톨루엔에 용해시키고, 아세토니트릴을 첨가하고, 혼합물을 교반하고, 밤새 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 여과에 의해 회수하고, 아세토니트릴로 세척하고, 건조시켰다. 이전 단계를 추가 3회 반복하였다. 모든 결정화 여액을 합치고, 스트리핑하여 제 2 크롭(crop)을 수득하였다.

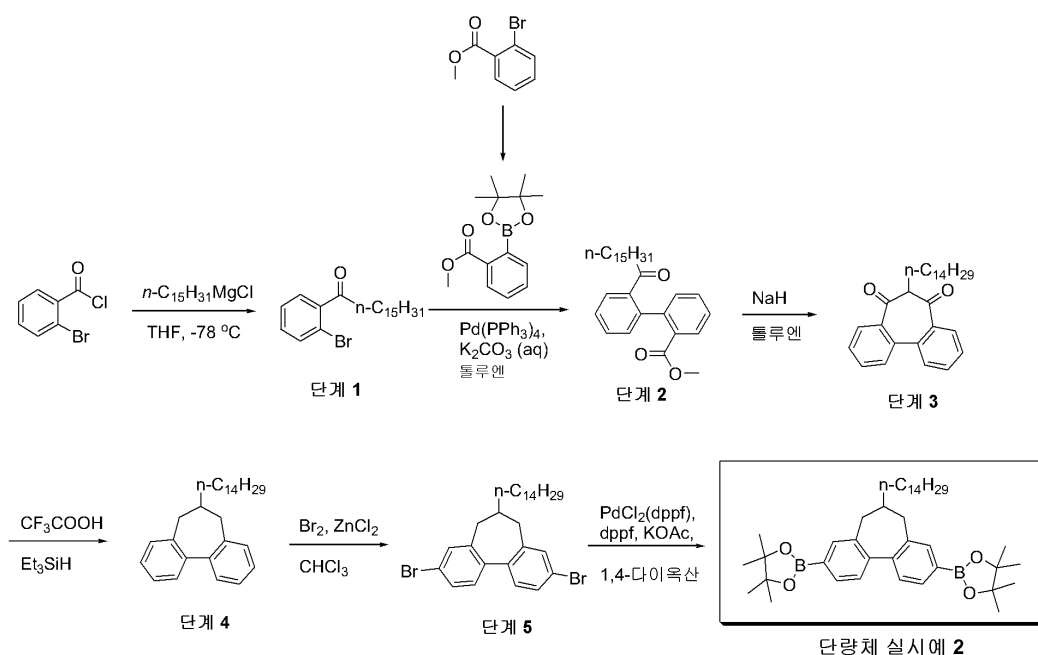
[0270] HPLC 순도: 99.88%.

[0271] 융점: 178 - 180℃.

[0272] ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.79 (d, 2H, 방향족), 7.66 (d, 2H, 방향족), 7.41 (d, 2H, 방향족) 2.60 (q, 2H, CH₂), 2.3 (m, 1H, CH) 1.35 (s, 24H, 8 x CH₃), 1.27 (m, 12H, 6 x CH₂), 0.91 (t, 3H, CH₃).

[0273] 단량체 실시예 2

[0274] 단량체 실시예 2를 하기 반응식 및 방법에 따라 제조하였다:



[0275]

[0276] 단계 1: 1-(2'-브로모페닐)헥사데칸-1-온

[0277] 10 L 4-구 환저 플라스크에 기계적 오버헤드 교반기, 콘텐서, 질소 주입구 및 배출구를 장착하였다. THF(3750 mL) 중 요오드-활성화된 마그네슘(19.69 g, 0.82 mol)의 교반 현탁액에 1-브로모 펜타데칸(199.15 g, 0.683 mol)을 적가하여 그리냐르 시약을 제조하였다. 별도의 10 L 4-구 환저 플라스크 내에서, THF(2000 mL) 중 LiBr(173.9 g, 2.003 mol)을 THF(1750 mL) 중 CuBr(107.8 g, 0.752 mol)의 교반 현탁액에 첨가하여 연녹색 현탁액을 형성하였다. 톨루엔/액체 질소 욕을 사용하여 이 혼합물을 -100℃로 냉각시켰다. 반응 혼합물의 온도를 -75℃ 미만으로 제어함에 의해 캐놀러를 사용하여 그리냐르 시약을 LiBr/CuBr 현탁액에 천천히 첨가하였다. 그 후 2-브로모 벤조일 클로라이드(150 g, 0.683 mol)를 시린지를 통해 천천히 첨가하여 -75℃ 미만으로 온도를 유지시켰다. 혼합물을 -90℃ 내지 -95℃에서 60 분 동안 교반한 후, 16시간 동안 실온을 유지시켰다. 반응 혼합물을 10 % 수성 NH₄Cl 용액(500 mL)으로 켄칭하였다. 유기 층을 분리시키고, 수성 층을 에틸 아세테이트(500 mL x 2)로 반복적으로 추출하였다. 합친 유기 층을 무수 나트륨 셀레이트 상에서 건조시키고, 농축시켜 220 g의 조질 생성물을 수득하였다. 조질 화합물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔 230-400 메쉬)로 정제하여 185 g(69 %)의 생성물을 무색 점성 오일로서 수득하였다.

[0278] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 0.90 (t, J = 8.56 Hz, 3H), 1.18-1.42 (m, 24H), 1.69-1.78 (m, 2H), 2.92 (t, J = 8.76 Hz, 2H), 7.28-7.34 (m, 1H), 7.36-7.39 (m, 2H), 7.62 (d, J = 7.88 Hz, 1H)

[0279] 단계 2: 메틸 2'-헥사데코일바이페닐-2-카복실레이트

[0280] 1-(2-메톡시카보닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란의 합성:

[0281] 2 L 3-구 환저 플라스크에 기계적 오버헤드 교반기, 콘텐서, 질소 주입구 및 배출구를 장착하였다. 메틸 2-브로모벤조에이트(105 g, 0.488 mol), 비스(피나콜레이트)다이보론(161.2 g, 0.634 mol) 및 칼륨 아세테이트(114.8 g, 1.172 mol)를 톨루엔에 취하고, N₂ 가스를 30분 동안 상기 혼합물에 퍼지시켰다. PdCl₂(dppf)(15.9 g, 0.019 mol)를 첨가하고, N₂ 가스를 추가 30분 동안 상기 혼합물에 퍼지시켰다. 반응 혼합물을 110℃로 가열하고, 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트 베드를 통해 여과시켰다. 여액을 농축시키고, 잔류물을 에틸 아세테이트(500 mL)에 용해시키고, 물(400 mL) 및 염수(300 mL)로 세척하였다. 합친 유기 층을 나트륨 셀레이트 상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시켜 136 g의 조질 생성물 1-(2-메톡시카보닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란을 흑색 검질(gummy) 고체로서 수득하였다. 조질 생성물을, 용리제로서 헥산 중 2 % EtOAc를 사용하는 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔 60-120 메쉬)로 정제하여 109 g(85 %)의 1-(2-메톡시카보닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란을 희백색 고체로서 수득하였다.

[0282] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 1.27 (s, 6H), 1.43 (s, 6H), 3.92 (s, 3H), 7.39-7.45 (m, 1H), 7.49-7.53 (m, 2H), 7.94 (dd, J = 0.87, 7.71 Hz, 1H).

[0283] 메틸 2'-헥사데코일바이페닐-2-카복실레이트의 합성:

[0284] 5 L 3-구 환저 플라스크에 오버헤드 교반기, 질소 주입구, 콘텐서 및 배출구를 장착하였다. 톨루엔(1800 mL) 중 1-(2'-브로모페닐)헥사데칸-1-온(185 g, 0.4667 mol) 용액을 실온에서 1-(2-메톡시카보닐페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(171.1 g, 0.6533 mol)을 첨가한 후, 물(600 mL) 중 수성 K₂CO₃(1.68 mol, 3.6 당량)을 첨가하였다. N₂ 가스를 90분 동안 상기 용액에 버블링시켰다. Pd(PPh₃)₄(21.56 g, 0.0186 mol)를 혼합물에 첨가한 후, N₂ 가스를 추가 45분 동안 상기 용액에 버블링시켰다. 반응 혼합물을 120℃에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 그 후 얼음으로 켄칭시키고, 에틸 아세테이트(750 mL)로 추출하였다. 유기 층을 물(1000 mL), 염수 용액(750 mL)으로 세척하고, 나트륨 셀레이트 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켜 210 g의 생성물을 조질 생성물로서 수득하였다. 조질 화합물을, 용리제로서 헥산 중 0.2 % 에틸 아세테이트를 사용하는 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 230-400 메쉬)로 정제하여 153 g(73 %)의 생성물 메틸 2'-헥사데코일바이페닐-2-카복실레이트를 수득하였다.

[0285] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 0.89 (t, J = 6.99 Hz, 3H), 1.18-1.39 (m, 24H), 1.42-1.51 (m, 2H), 2.45-2.54 (m, 2H), 3.65 (s, 3H), 7.16-7.22 (m, 2H), 7.41-7.58 (m, 4H), 7.65 (dd, J = 1.77, 7.41 Hz, 1H), 7.98 (dd, J = 1.41, 7.78 Hz, 1H).

[0286] 단계 3: 6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄-5,7-다이온

[0287] 3L 4-구 환저 플라스크에 기계적 오버헤드 교반기, 콘덴서, 질소 주입구 및 배출구를 장착하였다. 무수 톨루엔 (810 mL) 중 메틸 2'-헥사데코일바이페닐-2-카복실레이트(81 g, 0.18 mol)의 용액을 4 등분획의 나트륨 하이드라이드(미네랄 오일 중 60 % 분산액, 12.69 g, 0.54 mol, 3 당량)로 처리하였다. 백색 현탁액을 16시간 동안 110°C의 외부 온도로 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 빙/수 욕에서 추가 냉각시켜 30분에 걸쳐 에터(300 mL) 중 2M 염산의 적가에 의해 켄칭하였다. 침전된 산성 반응 혼합물을 여과하고, 회수된 고체를 톨루엔(200 mL)으로 세척하였다. 여액을 농축시켜 황색 오일(78 g)을 수득하고, 이를 추가 정제 없이 사용하였다.

[0288] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 0.89 (t, J = 7.40 Hz, 3H), 1.15-1.42 (m, 24H), 1.95-2.01 (m, 2H), 3.86 (t, J = 6.92 Hz, 1H), 7.44-7.56 (m, 6H), 7.59-7.62 (m, 2H).

[0289] 단계 4: 6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄

[0290] 3 L 4-구 환저 플라스크에 기계적 오버헤드 교반기, 콘덴서, 질소 주입구 및 배출구를 장착하였다. 트라이플루오로아세트산(1862 mL) 및 헥산 (244 mL) 중 6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄-5,7-다이온(140 g, 0.3349 mol)의 용액을 질소 블랭킷 하에 주위 온도에서 교반하였다. 트라이에틸실란(233.1 g, 2.0095 mol)을 1 시간에 걸쳐 상기 용액에 적가하였다. 생성된 흐릿한(cloudy) 황색 용액을 밤새 16시간 동안 주위 온도에서 교반하였다. 반응 혼합물을 물(1 L)로 켄칭하고, 헥산(500 mL)으로 희석하였다. 유기 층을 2시간 동안 10 % (w/v) 칼륨 포스페이트 용액(500 mL)으로 격렬하게 교반하였다. 유기 층을 분리시키고, 나트륨 셀레이트 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켜 148 g의 조질 생성물을 수득하였다. 조질 화합물을, 용리체로서 헥산 중 0.1 % 에틸 아세테이트를 사용하는 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 230-400 메쉬)로 정제하여 92 g(71%)의 6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄을 수득하였다.

[0291] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 0.92 (t, J = 6.18 Hz, 3H), 1.21-1.49 (m, 26H), 2.16-2.24 (m, 2H), 2.32-2.41 (m, 1H), 2.55-2.61 (m, 2H), 7.22 (d, J = 6.72 Hz, 2H), 7.25-7.45 (m, 6H).

[0292] 단계 5: 3,9-다이브로모-6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄

[0293] 2L 3-구 환저 플라스크에 기계적 오버헤드 교반기, 질소 주입구 및 배출구를 장착하였다. 클로로폼(250 mL) 중 6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄(32 g, 0.082 mol)의 용액을 무수 아연 클로라이드(에터 중 1M 용액)(20.5 mL, 0.021 mol, 0.25 당량)로 처리하고, 혼합물을 -8°C로 냉각시켰다. 상기 플라스크를 알루미늄 호일로 래핑하여 광에 대한 노출을 방지하였다. 클로로폼(70 mL) 중 브롬(14.1 g, 0.177 mol, 2.16 당량) 용액을 2시간 동안 적가한 후, 반응 혼합물을 48시간 동안 교반하였다. GCMS에 의한 반응 모니터링은 11.79 %의 다이브로모 이성질체 및 73.64%의 상응하는 모노브로마이드를 나타내었다. 클로로폼(30 mL) 중 무수 아연 클로라이드(2.05 mL, 0.025 당량) 및 브롬(1.41g 0.216 당량)을 추가로 첨가하고, 64시간 동안 교반한 후, GCMS에 의한 반응 모니터링은 19.10%의 다이브로마이드 이성질체를 나타내었다. 클로로폼(30 mL) 중 무수 아연 클로라이드(2.05 mL, 0.025 당량) 및 브롬(1.41g 0.216 당량)을 추가로 첨가하고, 48시간 동안 교반한 후, GCMS에 의한 반응 모니터링은 41.87%의 다이브로마이드 이성질체를 나타내었다. 클로로폼(30 mL) 중 무수 아연 클로라이드(2.05mL, 0.025 당량) 및 브롬(1.41 g 0.216 당량)을 추가로 첨가하고, 48시간 동안 교반한 후, GCMS에 의한 반응 모니터링은 65.51%의 다이브로마이드 이성질체를 나타내었다. 클로로폼(30 mL) 중 무수 아연 클로라이드(2.05 mL, 0.025 당량) 및 브롬(1.41 g 0.216 당량)을 추가로 첨가하고, 64시간 동안 교반한 후, GCMS에 의한 반응 모니터링은 71.62%의 다이브로마이드 이성질체를 나타내었다. 냉각된 반응 혼합물을 20% (w/v) 수성 나트륨 티오설페이트 용액(500 mL)으로 켄칭하였다. 회수된 유기 층을 20% (w/v) 수성 나트륨 티오설페이트 용액

(700 mL), 이어서 물(750 mL)로 세척하였다. 유기 층을 나트륨 설페이트 상에서 건조시키고, 진공 하에 농축시켜 40 g의 3,9-다이브로모-6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄을 조질 물질로서 수득하였다. 조질 화합물을, 용리제로서 100 % 헥산을 사용하는 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 230-400 메쉬)로 정제하여 35 g(77.9 %)의 3,9-다이브로모-6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄을 수득하였다.

[0294] 단량체 실시예 2

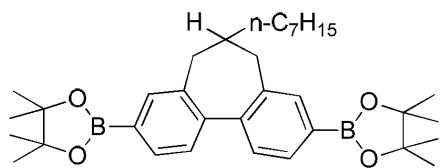
[0295] 2L 3-구 환저 플라스크에 기계적 오버헤드 교반기, 콘덴서, 질소 주입구 및 배출구를 장착하였다. 3,9-다이브로모-6-테트라테실다이벤조[a,c]사이클로헥탄(37 g, 0.067 mol), 비스(피나콜레이트)다이보란(37.7 g, 0.148 mol) 및 KOAc(37.3 g, 0.404 mol)를 다이옥산에 취하고, 30분 동안 상기 혼합물을 N₂ 가스로 퍼지하였다. PdCl₂ (dppf) 착체(0.88 g, 0.001 mol), 이어서 dppf(0.59 g, 0.001 mol)를 첨가하고, 상기 혼합물을 N₂ 가스로 추가 45분 동안 퍼지하였다. 반응 혼합물을 120℃로 가열하고, 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 셀라이트 베드를 통해 여과시켰다. 여액을 농축시키고, 잔류물을 에틸 아세테이트(500 mL)에 용해시키고, 물(400 mL) 및 염수(300 mL)로 세척하였다. 합친 유기 층을 나트륨 설페이트 상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시켜 51.5 % HPLC 순도를 갖는 49 g의 단량체 실시예 2를 수득하였다. 조질 화합물을, 용리제로서 100% 다이클로로메탄을 사용하는 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 230-400 메쉬)로 정제하여 57.12% HPLC 순도를 갖는 단량체 실시예 2(35 g)를 수득하였다. 상기 화합물을, 16시간 동안 아세토니트릴(400 mL)에서 교반함에 의해 마쇄하여 81.05% HPLC 순도를 갖는 27 g의 단량체 실시예 2를 수득하였다. 이를 100℃에서 톨루엔(30 mL)에 용해시킨 후, 아세토니트릴(300 mL)을 첨가하고, 밤새 교반하여 고체를 수득하고, 이를 여과하고, 공기 중에서 건조시켰다. 이 절차를 반복적으로 수행하여(4회) 99.6 % HPLC 순도를 갖는 20 g(46 %)의 단량체 실시예 2를 수득하였다.

[0296] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] δ 0.88 (t, J = 8.48 Hz, 3H), 1.23-1.31 (m, 24H), 1.37-1.48 (m, 2H), 1.38 (s, 24H), 2.13-2.26 (m, 2H), 2.31-2.40 (m, 1H), 2.61 (dd, J = 6.16, 12.72 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 7.56 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.80 (d, J = 7.52 Hz, 2H).

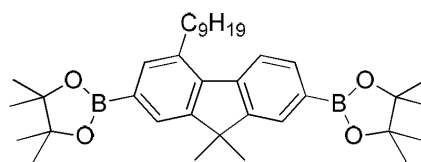
[0297] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 14.15, 22.71, 24.90, 27.40, 29.39, 29.69, 29.73, 31.95, 34.60, 44.76, 83.78, 127.55, 133.15, 135.42, 143.84.

[0298] 중합체 실시예 1

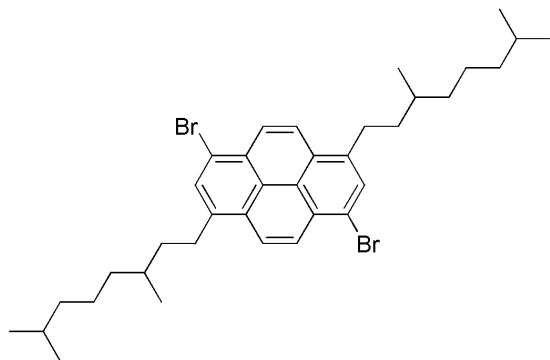
[0299] WO 00/53656에 기재된 바와 같이 하기 단량체들을 스즈키 중합시켜 중합체를 제조하였다:



35 mol %



15 mol %

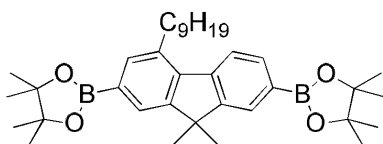


50 mol %

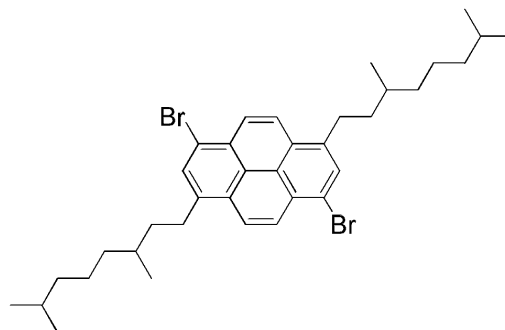
[0300]

[0301] 비교 중합체 1

[0302] 비교를 위해, 단량체 실시예 1을 더 많은 플루오렌 단량체로 대체한 것을 제외하고는, 중합체 실시예 1에 기재된 바와 같이 중합체를 제조하였다.



50 mol %

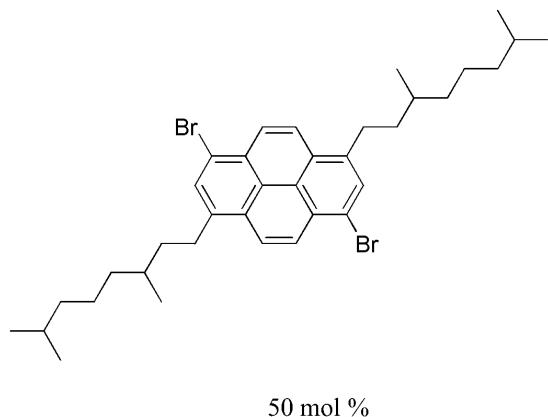
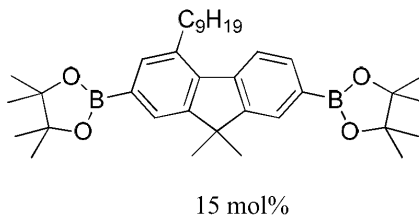
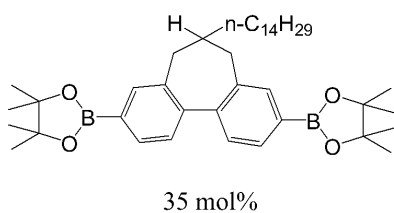


50 mol %

[0303]

[0304] 중합체 실시예 2

[0305] WO 00/53656에 기재된 바와 같이 하기 단량체들을 스크지 중합시켜 중합체를 제조하였다:



[0306]

[0307] 소자 실시예 1

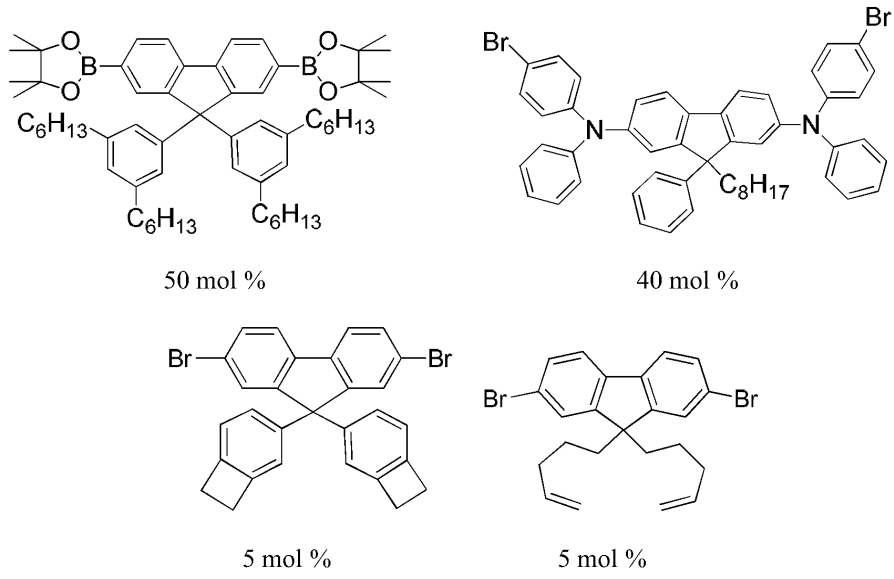
[0308] 하기 구조를 갖는 청색 유기 발광 소자를 제조하였다:

[0309] ITO / HIL (35 nm) / HTL (22 nm) / LE (65 nm) / 캐소드,

[0310] 상기에서, ITO는 인듐-주석 옥사이드 애노드이고; HIL은 정공 주입층이고; HTL은 정공 수송층이고; LE는 발광층이고; 상기 캐소드는 상기 발광층과 접촉하는 금속 플루오라이드 층, 및 은 층 및 알루미늄 층을 포함한다.

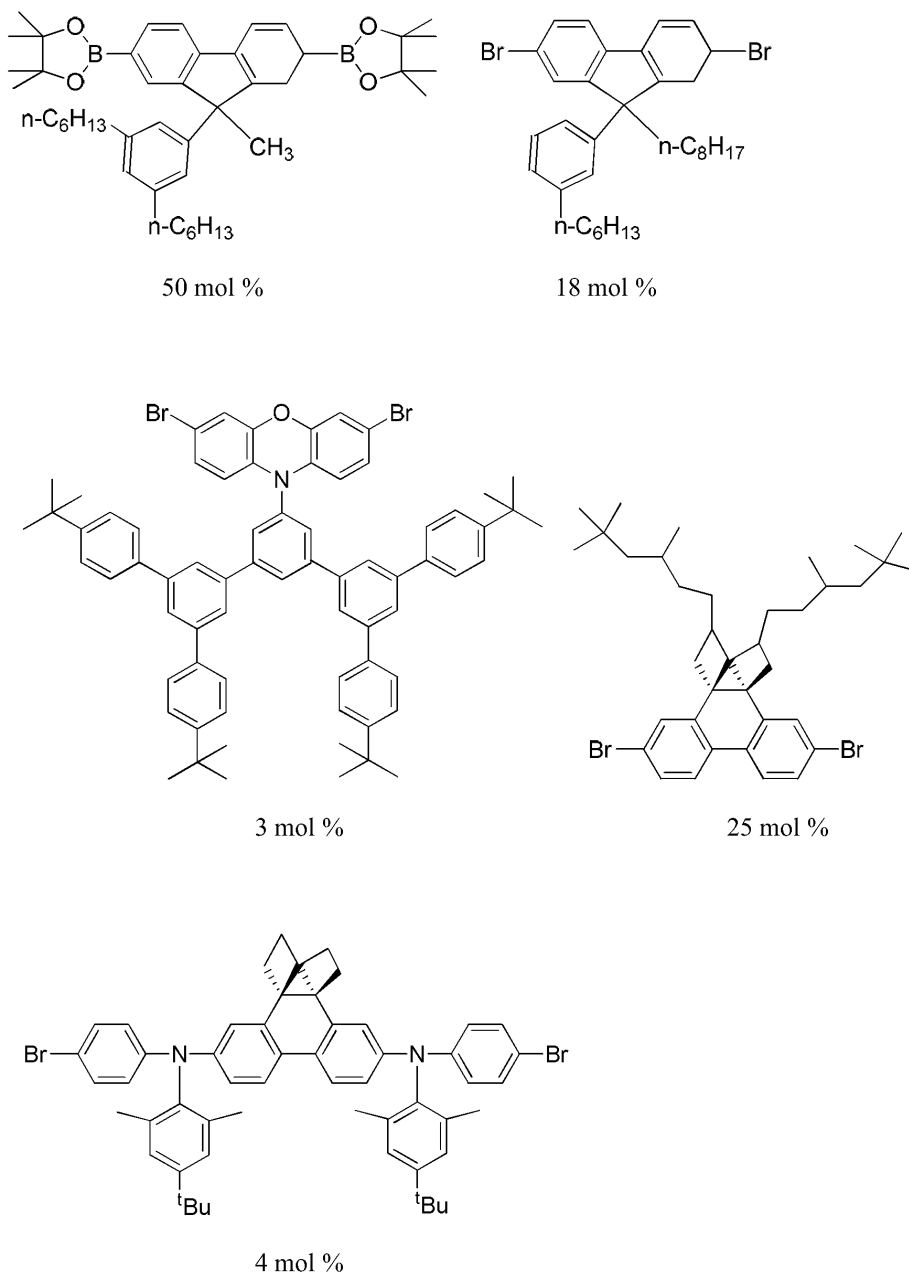
[0311] 상기 소자를 제조하기 위해, ITO를 함유하는 기판을 UV / 오존을 사용하여 세정하였다. 정공 주입층을, 플렉스 트로닉스 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 정공 주입 물질의 수성 배합물을 스핀-코팅함으로써 제조하였다. 정공 수송층을, 정공 수송 중합체 1을 스핀-코팅하고 열로 상기 중합체를 가교결합시킴에 의해 21 nm 두께로 제조하였다. 발광층을, 발광 중합체 1과 중합체 실시예 1의 혼합물을 스핀-코팅함에 의해 제조하였다. 캐소드를, 금속 플루오라이드의 제 1 층을 약 2 nm의 두께로, 알루미늄의 제 2 층을 약 100 nm의 두께로, 은의 제 3 층을 약 100 nm의 두께로 증발시켜 제조하였다.

[0312] 정공 수송 중합체 1은 WO 00/53656에 기재된 바와 같이 하기 단량체들을 스프키 중합시켜 제조하였다:



[0313]

[0314] 발광 중합체 1은 WO 00/53656에 기재된 바와 같이 하기 단량체들을 스프키 중합시켜 제조하였다:



[0315]

[0316] 비교 소자 1

[0317] 중합체 실시예 1 대신에 비교 중합체 1을 사용한 것을 제외하고는, 소자 실시예 1에 기재된 바와 같이 소자를 제조하였다.

[0318] 도 4를 참고하면, 소자 실시예 1의 효율은 비교 소자 1보다 높다. 어떠한 이론으로 구속하고자 함은 아니지만, 중합체 실시예 1의 화학식 I의 반복 단위체가 비교 중합체 1에 비해 삼중항 여기자의 확산을 감소시킬 수 있는 중합체 골격을 따른 트위스트를 생성한 것으로 여겨진다. 이런 방식으로 삼중항 여기자를 제한함에 의해 TTA 가능성은 삼중항 여기자의 보다 큰 확산을 가능케 하는 물질에서 더 클 수 있고, 이는 삼중항-삼중항 소멸보다는 삼중항 퀸칭의 가능성을 증가시킬 수 있다.

[0319] 표 1을 참고하면, 소자 실시예 1은 비교 소자 1보다 낮은 CIE y 값(보다 진한 청색 색상)을 갖는 청색 광을 생성한다. 어떠한 이론으로 구속하고자 함은 아니지만, 이러한 더욱 청색의 색상은 중합체 실시예 1의 감소된 공액결합 정도에 기인하는 것으로 여겨진다.

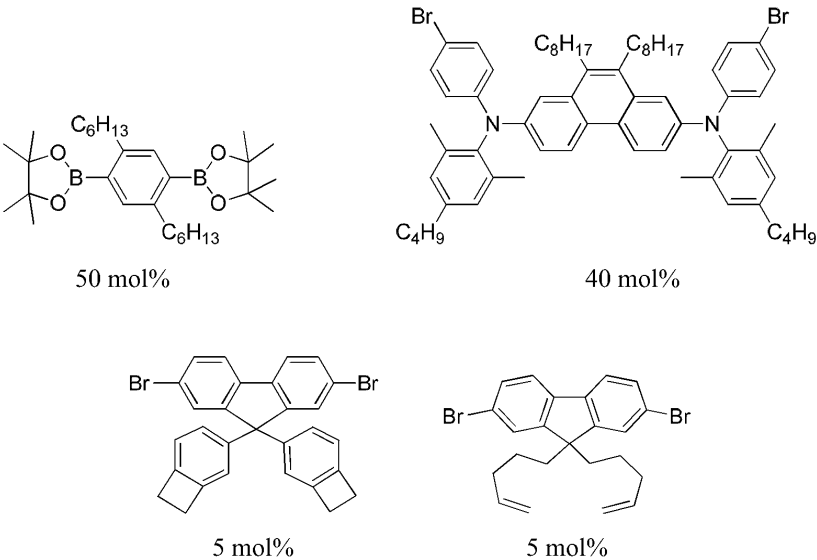
[0320] [표 1]

소자	CIE x	CIE y
소자 실시예 1	0.138	0.122
비교 소자 1	0.137	0.134

[0322] 소자 실시예 2 및 3

[0323] 정공 수송층을, 정공 수송 중합체 2를 스핀-코팅함에 의해 제조하고, 발광층을, 발광 중합체 1과 중합체 실시예 1(소자 실시예 2) 또는 중합체 실시예 2(소자 실시예 3)의 혼합물을 스핀-코팅함에 의해 제조한 것을 제외하고는, 소자 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 청색 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0324] 정공 수송 중합체 2는 WO 00/53656에 기재된 바와 같이 하기 단량체들을 스키 중합시켜 제조하였다:



[0325]

[0326] 소자 실시예 2의 수명 및 효율은 소자 실시예 3과 매우 유사하다.

[0327] 미놀타 CS200 색도계를 사용하여 CIE 좌표를 측정하였다. 표 2를 참고하면, 소자 실시예 3은 소자 실시예 2보다 낮은 CIE y 값(보다 진한 청색 색상)을 갖는 청색 광을 생성한다. 중합체 실시예 2의 화학식 I의 반복 단위체는, 중합체 실시예 1의 화학식 I의 반복 단위체(A = CH(n-C₇H₁₅))에 비해 보다 긴 알킬 쇠(A = CH(n-C₁₄H₂₉))를 포함한다.

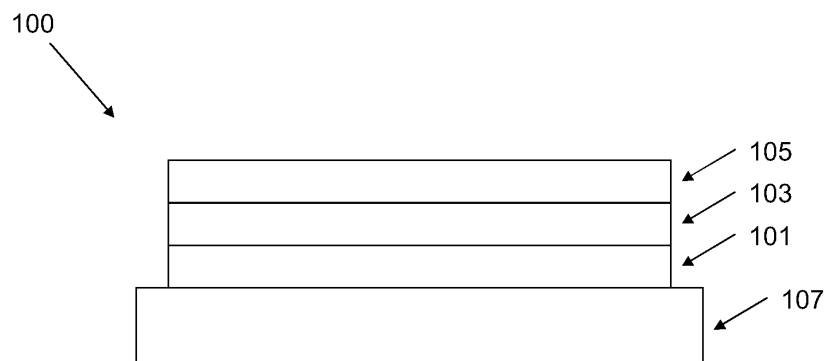
[0328] [표 2]

소자	CIE x	CIE y
소자 실시예 2	0.137	0.124
소자 실시예 3	0.137	0.120

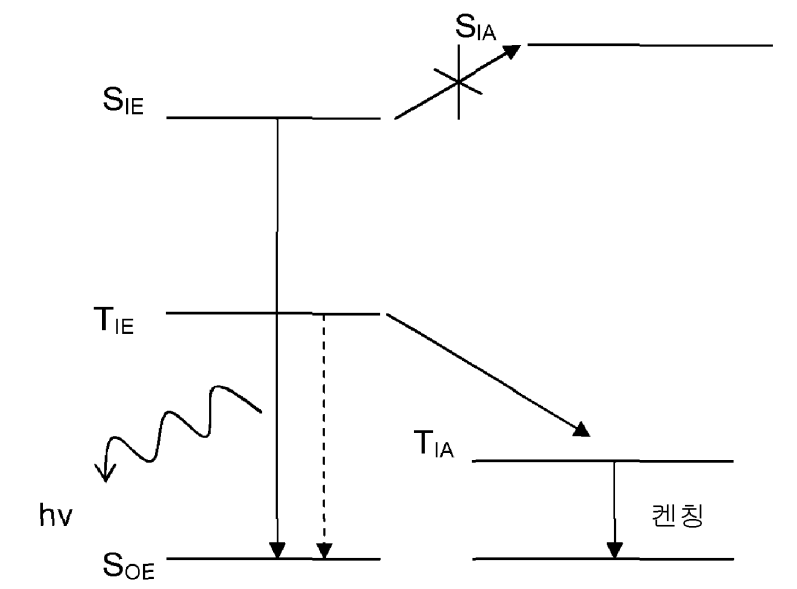
[0330] 본 발명은 구체적인 예시적 실시양태의 관점에서 기술되었지만, 본원에서 개시된 특징부들의 다양한 개질, 변형 및/또는 조합이, 하기 특허청구범위에서 설명하는 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 당업계의 숙련자들에게 명백할 것임을 이해할 것이다.

도면

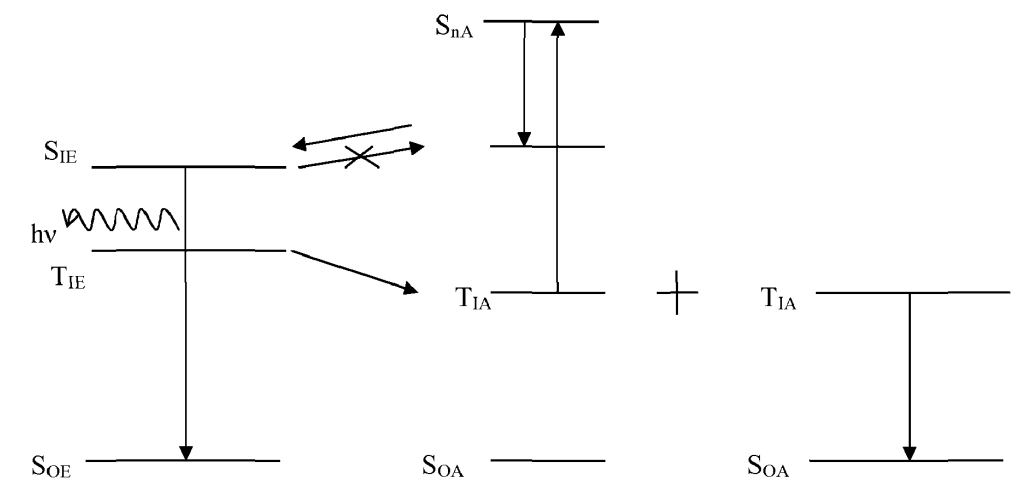
도면1



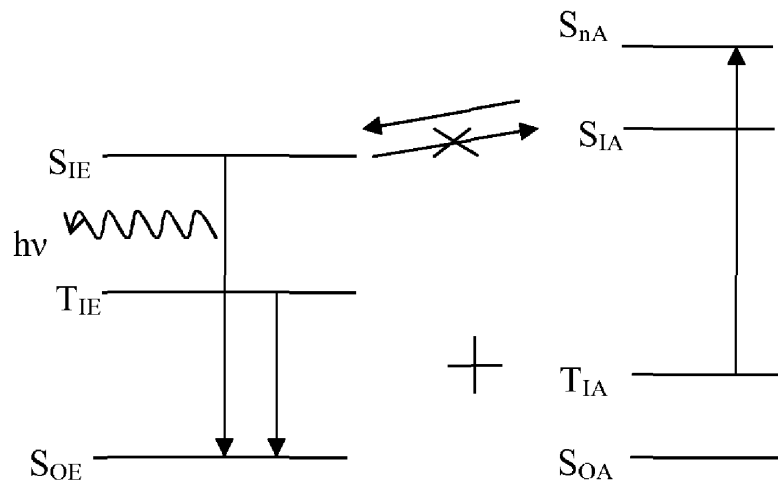
도면2



도면3



도면4



도면5

