



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월11일

(11) 등록번호 10-1726002

(24) 등록일자 2017년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C08G 2/06* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7029603
(22) 출원일자(국제) 2009년08월04일
심사청구일자 2014년08월01일
(85) 번역문제출일자 2010년12월29일
(65) 공개번호 10-2011-0047173
(43) 공개일자 2011년05월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/005639
(87) 국제공개번호 WO 2010/022847
국제공개일자 2010년03월04일
(30) 우선권주장
10 2008 044 868.0 2008년08월29일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070011229 A*
Synthetic Metals 155 (2005) 73-79*
KR1020030015594 A
US20060199943 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
호인 주잔네
독일 65812 바트 조텐 암 칼루스바움 23
루데망 옐리
독일 60322 프랑크푸르트 멜렘슈트라세 12
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **전계발광 중합체, 이의 제조 방법 및 이의 용도**

(57) 요약

본 발명은 반복단위로서 2-비닐티오펜일벤젠 유도체를 포함하는 전계발광 중합체, 이의 제조 방법, 이러한 중합체를 포함하는 배합물 및 제형, 및 전자 소자, 특히 유기 발광 다이오드 (이른바 OLED) 에서의 이러한 중합체의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

아네미앙 르미 마누크

독일 60316 프랑크푸르트 잔드백 64

슐데 닐스

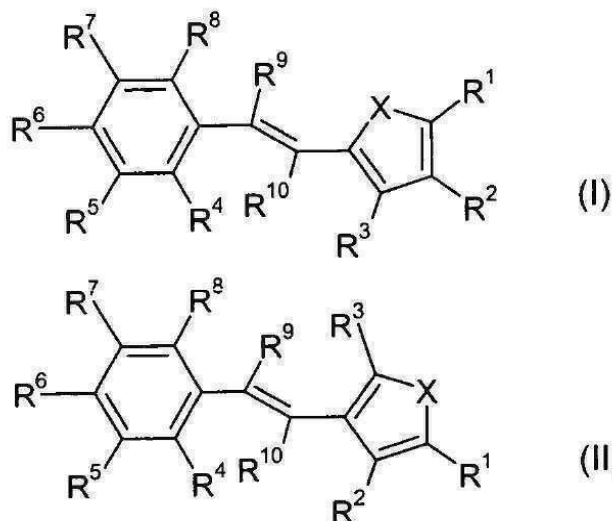
독일 65779 켈크하임 프랑크푸르터 슈트라쎈 69

명세서

청구범위

청구항 1

1 내지 25 mol% 의 하기 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 중합체:



[식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기 의미를 가짐:

R¹ 내지 R¹⁰ 은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하게, H 또는 1 내지 22 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 3 내지 22 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (또한, 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O- 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 불소로 대체될 수 있음), 5 내지 40 개의 C 원자를 갖는 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R¹⁻¹⁰ 으로 치환될 수 있음) 이고, 또한 라디칼 R¹⁻¹⁰ 중 둘 이상의 라디칼은 서로 지방족 또는 방향족 모노- 또는 폴리시클릭 고리 시스템 (또한 이는 화학식 (I) 및/또는 (II) 내의 벤젠 고리 또는 티오펜 고리와 축합 고리 시스템을 형성할 수 있음) 을 형성할 수 있고,

X 는 S 또는 O 이고,

R¹ 내지 R¹⁰ 라디칼 중 하나 이상은 중합체 내의 연결을 나타냄].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 단위 외에 추가적인 구조 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 단위가 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 갖는 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 단위가 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 갖는 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페릴렌, 벤지미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 옥시드 및 페나진 유도체, 및 트리아릴보란의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 단위가 전계형광 대신 전계인광이 수득될 수 있을 정도로 방사 특성을 변형시키는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 단위가 단일항 상태에서 삼중항 상태로의 수송을 증진시키는 카르바졸 및 가교 카르바졸 이량체 단위, 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드, 술폰 및 실란 유도체의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 단위가 중합체의 방사 색채에 영향을 주는 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6-, 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-비페닐틸렌, 4,4"-터페닐틸렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸틸렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스틸베닐렌, 4,4"-비스스티릴아릴렌, 벤조티아디아졸 및 상응하는 산소 유도체, 퀴녹살린, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 비스(티오페닐)아릴렌, 올리고(티오페닐렌), 페나진, 루브렌, 펜타센 및 페틸렌 유도체의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 8

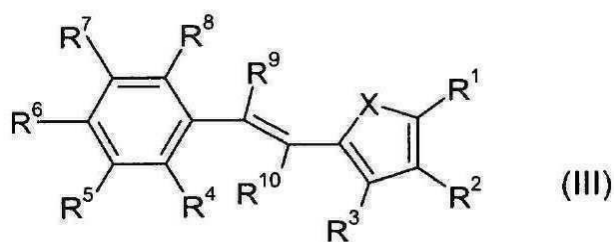
제 2 항에 있어서, 추가적인 구조 단위가 주쇄로서 사용되는 4,5-디히드로피렌, 4,5,9,10-테트라히드로피렌, 플루오렌, 9,9'-스피로비플루오렌, 페난트렌, 9,10-디히드로페난트렌, 5,7-디히드로디벤족세핀 및 시스- 및 트랜스-인덴노플루오렌 유도체의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 9

스즈키 (SUZUKI) 중합, 야마모토 (YAMAMOTO) 중합, 스틸 (STILLE) 중합 또는 하트위그-부흐발드 (HARTWIG-BUCHWALD) 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 중합체의 제조 방법.

청구항 10

라디칼 R^1 내지 R^{10} 중 두 개가 동일하거나 상이하게, C-C 또는 C-N 연결 반응의 조건 하에 공중합되는 관능기이고, 다른 기호 및 지수가 구조 단위 (I) 및 (II) 에 관하여 제 1 항에 나타낸 바와 동일한 의미를 갖는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 (III) 의 화합물:



청구항 11

제 10 항에 있어서, 관능기가 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R², B(OR²)₂ 및 Sn(R²)₃ (R² 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며, 라디칼 R² 중 둘 이상이 또한 서로 고리 시스템을 형성할 수 있음) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 (III) 의 화합물.

청구항 12

추가적인 중합체성, 올리고머성, 수지상 및/또는 저분자량 물질과 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체와의 배합물.

청구항 13

하나 이상의 용매 중에 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하거나 추가적인 중합체성, 올리고머성, 수지상 및/또는 저분자량 물질과 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체와의 배합물을 포함하는 제형.

청구항 14

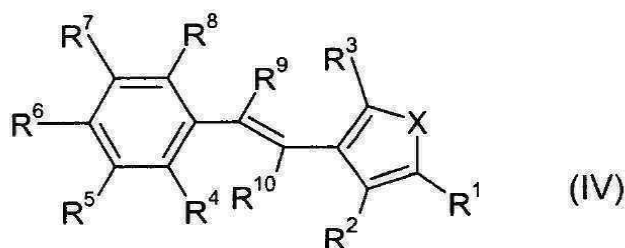
활성층 중 하나 이상이 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는 추가적인 중합체성, 올리고머성, 수지상 및/또는 저분자량 물질과 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체와의 배합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 하나 이상의 활성층을 갖는 유기 전자 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 유기 또는 중합체성 발광 다이오드 (OLED, PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 유기 광전지 (OPV) 구성 요소 또는 소자 또는 유기 광수용체 (OPC) 인 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 16

라디칼 R^1 내지 R^{10} 중 두 개가 동일하거나 상이하게, C-C 또는 C-N 연결 반응의 조건 하에 공중합되는 관능기이고, 다른 기호 및 지수가 구조 단위 (I) 및 (II) 에 관하여 제 1 항에 나타난 바와 동일한 의미를 갖는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 (IV) 의 화합물:



청구항 17

제 16 항에 있어서, 관능기가 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R², B(OR²)₂ 및 Sn(R²)₃ (R² 는 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며, 라디칼 R² 중 둘 이상이 또한 서로 고리 시스템을 형성할 수 있음) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 (IV) 의 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 0.01 내지 100 mol% 의 하나 이상의 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 포함하는 전계발광 중합체, 이의 제조 방법, 이러한 중합체를 포함하는 배합물 및 제형, 및 전자 소자, 특히 유기 발광 다이오드 (이른바 OLED) 에서의 이러한 중합체의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 특히 OLED 에서 사용시에, 개선된 효율성 및 더 긴 수명을 나타낸다.

배경 기술

[0002] 이미 공역 중합체는 OLED 에서 매우 잠재성 있는 물질로서 장시간 동안 집중적으로 조사되어 왔다. 유기 물질로서 중합체를 포함하는 OLED 는 종종 PLED (PLED = 중합체 발광 다이오드) 로 또한 공지된다. 이의 간단한 제조는 상응하는 발광 다이오드의 저렴한 생산을 보장한다.

[0003] 통상적으로 PLED 는 하나의 발광층으로만 이루어지므로, 그 자체 내에 OLED 의 모든 기능 (전하 주입, 전하

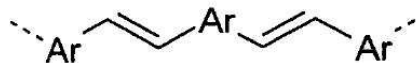
수송, 재조합) 을 조합할 수 있을 정도까지 가능한 중합체가 요구된다. 이러한 요구를 만족시키기 위해서, 상응하는 기능을 맡는 상이한 단량체가 중합 동안 사용된다. 따라서, 세 개의 방사 색채 모두의 발생을 위해 일반적으로 특정 공단량체를 상응하는 중합체로 공중합하는 것이 필요하다 (예를 들어 WO 00/46321 A1, WO 03/020790 A2 및 WO 02/077060 A1 참조). 따라서, 예를 들어 청색-방사 기재 중합체 ("주쇄")로부터 출발하여 다른 2 개의 원색 적색 및 녹색을 발생시킬 수 있다.

[0004] 물질의 다양한 부류, 예를 들어 폴리-파라-페닐렌 (PPP) 이 이미 제안되거나 완전-색채 디스플레이 구성 요소 (완전-색채 디스플레이) 용의 중합체로서 제안되거나 개발되었다. 따라서, 예를 들어 폴리플루오렌, 폴리스피로비플루오렌, 폴리페난트렌, 폴리디히드로페난트렌 및 폴리인테노플루오렌 유도체가 고려될 수 있다. 상기 구조적 구성 요소의 조합물을 포함하는 중합체가 또한 이미 제안되었다.

[0005] OLED 의 가장 중요한 특징은 효율성, 색채 및 수명이다. 이러한 특성은 사용된 방사체(들) 에 의해 결정적으로 정해지므로, 선행 기술로부터 공지된 물질에 비교하여 방사체에서의 개선이 계속 요구된다.

[0006] 특히, 녹색- 및 특히 청색-방사 중합체의 수명은 아직 많은 용도에 대하여 이상적이지 않다. 동일한 것을 적색-방사 중합체의 효율성에 적용한다.

[0007] WO 2005/030827 A1 은 백색광을 방사하는 중합체를 개시한다. 특히, 여기에서 제안된 녹색-방사 공단량체는 하기 화학식의 비닐아릴렌 단위이다:

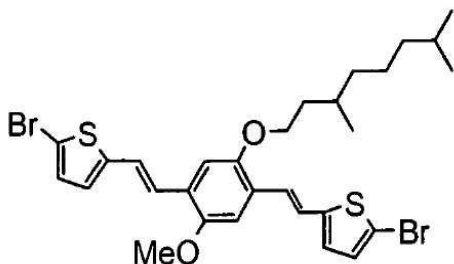


[0008]

[0009] [식 중,

[0010] Ar 은 임의로는 치환, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템임].

[0011] 이러한 단위는 하나 이상의 전자-풍부 고리 시스템 Ar, 또는 알콕시, 아릴옥시 또는 아미노기로 치환되는 전자-풍부 치환기, 예를 들어 티오펜, 푸란, 피롤 또는 페닐을 갖는 고리 시스템 Ar 을 포함하여야 한다. WO 2005/030827 A1 의 특정 실시예는 2 개의 티오펜-2,5-디일기 및 하나의 1,4-디알콕시페닐기를 함유하는 하기 화학식의 단량체를 개시한다:



[0012]

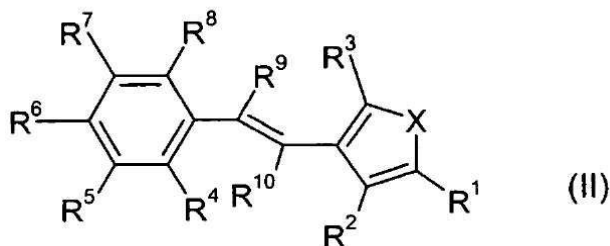
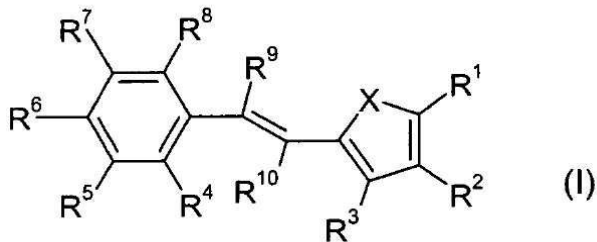
[0013] 더 짧은 파장에 대해서, 선행 기술로부터의 비닐아릴렌 화합물은 중합체에서 비교적 고농도의 사용시에 황색으로의 방사 색채의 변화를 또한 나타내는 녹색 방사체 단위만 제조할 수 있게 한다. 기타 색채, 특히 청색은 선행기술로부터 공지된 방사체로 달성될 수 없다. 또한, 선행 기술로부터의 방사체는 용액 내에서 증가된 산화 민감성을 나타내므로 정제하기 어렵다.

[0014] 따라서, 본 발명의 주제 중 하나는 개선된 효율성 및 더 긴 수명을 갖고, 특히 중합체에서의 청색 방사 색채를 또한 촉진시키는 전계발광 중합체를 제공하는 것이다. 이러한 목적은 0.01 내지 100 mol% 의 하나 이상의 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 포함하는 전계발광 중합체를 제공함으로써 본 발명에 따라 달성된다.

[0015] 놀랍게도, 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 포함하는 전계발광 중합체가 매우 양호한 특성을 갖는다는 것이 발견되었다. 특히, 이는 오늘날까지의 참조 시스템에 비해 매우 높은 효율성 및 수명의 증가를 차수 크기로 나타낸다. 신규한 구조 단위는 특히 방사체, 및 치환기 패턴에 따라 중합체 주쇄, 정공 전도체 또는 전자 전도체로 적합하다.

발명의 내용

[0016] 따라서, 본 발명은 0.01 내지 100 mol%, 바람직하게는 0.01 내지 50 mol%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 25 mol% 의 하나 이상의 하기 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다:



[0017]

[0018] [식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기의 의미를 가짐:

[0019] R^1 내지 R^{10} 은 서로 독립적으로 동일하거나 상이하게, H, 할로젠 (F, Cl, Br, I), -CN, -NO₂, -NCS, -NCO, -OCN, -SCN, -SF₅, -Si(R)₃ 또는 1 내지 22 개의 C 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (또한, 하나 이상의 비인접 C 원자는 -C(R)=C(R)-, -C≡C-, -N(R)-, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O- 로 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자는 불소로 대체될 수 있음), 5 내지 40 개의 C 원자를 갖는 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^{1-10} 으로 치환될 수 있음) 이고, 또한 라디칼 R^{1-10} 중 둘 이상의 라디칼, 바람직하게는 인접 라디칼은 서로 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리시클릭 고리 시스템 (또한 이는 화학식 (I) 또는 (II) 내의 벤젠 고리 또는 티오펜 고리와 축합 고리 시스템을 형성할 수 있음) 을 형성할 수 있고,

[0020] R 은 각 경우에 동일하거나 상이하게, H, 할로젠, 1 내지 22 개의 C 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬쇄 (또한, 이때 하나 이상의 비인접 C 원자는 -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- 또는 -O-CO-O- 로 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 H 원자는 불소로 대체될 수 있음), 5 내지 40 개의 C 원자를 갖는 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시기 (이는 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^{1-10} 으로 치환될 수 있음) 이고, 또한 둘 이상의 라디칼 R 은 서로 및/또는 추가적 라디칼 R^{1-10} 과 방향족 또는 지방족, 모노- 또는 폴리시클릭 고리 시스템 (또한 이는 화학식 (I) 또는 (II) 내의 벤젠 고리 또는 티오펜 고리와 축합 고리 시스템을 형성할 수 있음) 을 형성할 수 있고,

[0021] X 는 S 또는 O, 바람직하게는 S 이고,

[0022] 라디칼 R^1 내지 R^{10} 중 하나 이상은 중합체 내의 연결을 나타냄].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 바람직한 구현예에서, 중합체는 0.01 내지 50 mol% 의 하나 이상의 화학식 (I) 또는 (II) 의 구조 단위, 특히 바람직하게는 0.01 내지 50 mol% 의 화학식 (I) 또는 (II) 의 구조 단위 및 특히 0.01 내지 50 mol% 의 화학식 (I) 의 구조 단위를 포함한다.
- [0024] 추가로 바람직한 구현예에서, 라디칼 R^1 내지 R^{10} 중 1, 2, 3 또는 4 개, 바람직하게는 1, 2 또는 3 개는 중합체에서의 연결을 나타내고, 특히 바람직하게는 R^1 내지 R^{10} 라디칼 중 2 개는 중합체에서의 연결을 나타낸다.
- [0025] 라디칼 R^1 내지 R^{10} 중 2 개가 중합체에서의 연결을 나타내는 경우, 라디칼 R^1 내지 R^3 중 하나가 중합체에서의 연결을 나타내고 라디칼 R^4 내지 R^8 중 하나가 중합체에서의 연결을 나타내는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 두 개의 라디칼 R^1 및 R^6 가 중합체에서의 연결을 나타낸다.
- [0026] 본 출원에서, 중합체라는 용어는 중합체성 화합물, 올리고머성 화합물 및 덴드리머 모두를 의미하도록 선택된다. 본 발명에 따른 중합체성 화합물은 바람직하게는 10 내지 10,000, 특히 바람직하게는 20 내지 5000, 특히 50 내지 2000 개의 반복 단위를 갖는다. 본 발명에 따른 올리고머성 화합물은 바람직하게는 2 내지 9 개의 반복 단위를 갖는다. 여기서의 중합체의 분지화 계수는 0 (선형 중합체, 분지화 지점이 없음) 내지 1 (완전한 분지형 덴드리머) 이다.
- [0027] 본 발명에 따른 중합체는 공액, 일부 공액 또는 비공액 중합체이다. 공액 또는 일부 공액 중합체가 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 따른 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위는, 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입된다. 측쇄 내로의 도입시에, 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위가 중합체 주쇄와 공액되거나, 중합체 주쇄와 비공액될 수 있다. 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위는 바람직하게는 중합체 주쇄에 도입된다.
- [0029] 본 출원의 의미에서의 "공액 중합체" 는 주로 상응하는 헤테로원자로 또한 대체될 수 있는 sp^2 -혼성 (또는 임의로는 또한 sp -혼성) 탄소 원자를 주쇄에 함유하는 중합체이다. 가장 간단한 경우에서, 이는 주쇄에의 이중 및 단일 결합의 교차 존재를 의미하고, 또한 예를 들어 메타-연결된 페닐렌과 같은 단위를 포함하는 중합체는 본 출원의 의미에서의 공액 중합체로 여겨지도록 의도된다. "주로" 는, 공액 방해를 야기하는 자연적으로 (불수의적으로) 발생하는 결합이 "공액 중합체" 라는 용어를 평가 절하시키지 않는 것을 의미한다. 또한, 예를 들어 아릴아민 단위, 아릴포스핀 단위, 특정 헤테로사이클 (즉 N, O 또는 S 원자를 통한 공액) 및/또는 유기금속성 착물 (즉 금속 원자를 통한 공액) 이 주쇄에 위치되는 경우, 본 출원에서 공액이라는 용어가 마찬가지로 사용된다. 유사한 상황을 공액 덴드리머에 적용한다. 대조적으로, 예를 들어 단순 알킬 가교, (티오)에테르, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 연결과 같은 단위는 비공액 부분으로 명백하게 정의된다. 본 출원의 의미에서의 일부 공액 중합체는, 예를 들어 주쇄 내의 비교적 긴 공액 부분이 비공액 부분에 의해 방해되는 비공액 부분, 특정 공액 방해자 (예를 들어 스페이서 기) 또는 분지에 의해 서로 격리되는 공액 영역을 함유하거나, 주쇄에 비공액된 중합체의 측쇄에 비교적 긴 공액 부분을 함유하는 중합체를 의미하게 선택되도록 의도된다. 공액 및 일부 공액 중합체는 또한 공액, 일부 공액 또는 기타 덴드리머를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 출원에서의 "덴드리머" 라는 용어는 나무형 (tree-like) 구조를 야기하는 일반 구조로 분지형 단량체가 결합되는 다관능성 중심 (코어) 로부터 고등 분지형 화합물이 구성되는 것을 의미하게 선택되도록 의도된다. 여기서의 중심 및 단량체 둘 다는 순수한 유기 단위, 및 또한 유기금속성 화합물 또는 배위 화합물 모두로 이루어지는 임의의 원하는 분지형 구조를 채택할 수 있다. 여기서의 "덴드리머" 는 일반적으로 예를 들어 [M. Fischer and F. Vogtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885)] 에 기재된 바와 같이 이해되도록 의도된다.
- [0031] 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 단위는 중합체 주쇄와 공액된다. 이는 한편으로는 상기 기재된 바와 같은 중합체의 공액이 유지되는 것과 같은 방법으로 중합체의 주쇄에 도입되는 상기 단위에 의해 달성될 수 있다. 다른 한편으로는, 이러한 단위는 중합체의 주쇄와의 공액이 존재하는 것과 같은 방법으로 중합체의 측쇄 내로 또한 연결될 수 있다. 예를 들어, 이는 주쇄로의 연결이 탄소 원자의 sp^2 -혼성을 통해서 (또는 임의로는 또한 sp -혼성을 통해서) 만 일어나는 경우, 상응하는 헤테로원자로 또한 대체될 수 있는 경우이다. 그러나, 연결이 예를 들어 단순 (티오)에테르 가교, 에스테르, 아마이드 또는 알킬렌 사슬과 같은 단위를 통해서 일어나는 경우, 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 단위는 주쇄와의 비공액으로 정의된다.

- [0032] 본 발명에 따른 공액, 일부 공액 또는 비공액 중합체 및 덴드리머는 특히 바람직하게는 0.1 내지 25 mol% 및 특히 1 내지 15 mol% 의 하나 이상의 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 단위를 포함한다.
- [0033] "알킬", "아릴", "헤테로아릴" 등과 같은 용어는 또한 다가기, 예를 들어 알킬렌 및 아릴렌 및 헤테로아릴렌을 포함한다.
- [0034] 상기 및 하기의 "탄소 라디칼" 이라는 용어는 하나 이상의 탄소 원자를 함유하는 1 가 또는 다가 유기 라디칼을 나타내고, 이는 추가적인 원자 (예를 들어 $-C\equiv C-$) 를 함유하지 않거나, 임의로는 예를 들어 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 추가적인 원자 (예를 들어 카르보닐) 를 함유한다. "탄화수소 라디칼" 이라는 용어는 추가적으로 하나 이상의 H 원자 및 임의로는 N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge 와 같은 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 탄소 라디칼을 나타낸다.
- [0035] 탄소 또는 탄화수소 라디칼은 포화 또는 불포화기일 수 있다. 예를 들어, 불포화기는 아릴, 알케닐 또는 알킬닐기이다. 3 개 초과 C 원자를 갖는 탄소 또는 탄화수소 라디칼은 직쇄, 분지형 및/또는 시클릭일 수 있고, 스피로 연결 또는 축합 고리일 수 있다.
- [0036] 바람직한 탄소 및 탄화수소 라디칼은 임의로는 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 25, 특히 바람직하게는 1 내지 18 개의 C 원자를 갖는 치환된 알킬, 알케닐, 알킬닐, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 및 알콕시카르보닐옥시, 임의로는 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25 개의 C 원자를 갖는 치환된 아릴 또는 아릴옥시, 또는 임의로는 6 내지 40, 바람직하게는 6 내지 25 개의 C 원자를 갖는 치환된 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬아릴옥시, 아릴알킬옥시, 아릴카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아릴카르보닐옥시 및 아릴옥시카르보닐옥시이다.
- [0037] 또한 바람직한 탄소 및 탄화수소 라디칼은 C_1-C_{40} 알킬, C_2-C_{40} 알케닐, C_2-C_{40} 알킬닐, C_3-C_{40} 알릴, C_4-C_{40} 알킬디에닐, C_4-C_{40} 폴리에닐, C_6-C_{40} 아릴, C_6-C_{40} 알킬아릴, C_6-C_{40} 아릴알킬, C_6-C_{40} 알킬아릴옥시, C_6-C_{40} 아릴알킬옥시, C_3-C_{40} 헤테로아릴, C_4-C_{40} 시클로알킬, C_4-C_{40} 시클로알케닐 등이다. 특히 C_1-C_{22} 알킬, C_2-C_{22} 알케닐, C_2-C_{22} 알킬닐, C_3-C_{22} 알릴, C_4-C_{22} 알킬디에닐, C_6-C_{12} 아릴, C_6-C_{20} 아릴알킬, C_4-C_{20} 헤테로아릴이 바람직하다.
- [0038] 또한 바람직한 탄소 및 탄화수소 라디칼은 비치환되거나 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 단일- 또는 다치환되는 1 내지 40, 바람직하게는 1 내지 22 개의 C 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 시클릭 알킬 라디칼이고, 이때 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 O 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 것과 같은 방법으로 $-C(R)=C(R)-$, $-C\equiv C-$, $-N(R)-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ 및/또는 $-O-CO-O-$ (R 은 상기 나타난 의미를 가짐) 로 각각 서로 독립적으로 대체될 수 있다.
- [0039] 바람직한 알킬기는 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, 2-에틸헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 도데카닐, 트리플루오로메틸, 퍼플루오로-n-부틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 퍼플루오로옥틸 및 퍼플루오로헥실이다.
- [0040] 바람직한 알케닐기는 예를 들어 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐 및 시클로옥테닐이다.
- [0041] 바람직한 알킬닐기는 예를 들어 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 및 옥티닐이다.
- [0042] 바람직한 알콕시기는 예를 들어 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, 2-메틸부톡시, n-펜톡시, n-헥속시, n-헵톡시 및 n-옥톡시이다.
- [0043] 바람직한 아미노기는 예를 들어 디메틸아민, 메틸아민, 메틸페닐아민 및 페닐아민이다.
- [0044] "아릴" 이라는 용어는 방향족 탄소기 또는 이로부터 유도된 기를 나타낸다. "헤테로아릴" 이라는 용어는 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 상기 정의에 따르는 "아릴" 을 나타낸다.
- [0045] 본 발명의 의미에서의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 반드시 방향족 또는 헤테로방향족기만을 함유할 필요는 없지만, 대신에 또한 다수의 방향족 또는 헤테로방향족 기가 짧은 비방향족 단위 (10 % 미만의 H 이외의 원자, 바람직하게는 5 % 미만의 H 이외의 원자), 예를 들어 C (sp^3 -혼성), O 및/또는 N 에 의해 방해될 수 있는

시스템을 의미하게 선택되도록 의도된다. 따라서, 예를 들어 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌 및 트리아릴아민과 같은 시스템이 방향족 고리 시스템이 되게 선택되도록 또한 의도된다.

[0046] 아릴기는 모노시클릭 또는 폴리시클릭일 수 있고, 즉 이는 하나의 고리 (예를 들어 페닐) 또는 또한 축합 되거나 (예를 들어 나프틸) 공유결합적으로 결합된 (예를 들어 비페닐) 둘 이상의 고리, 또는 축합 및 연결된 고리의 조합을 가질 수 있다. 완전히 공액된 아릴기가 바람직하다.

[0047] 바람직한 아릴기는 예를 들어 페닐, 비페닐, 트리페닐, [1,1':3',1"]터페닐-2'-일, 나프틸, 안트라센, 비나프틸, 페난트렌, 디히드로페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 플루오렌, 인덴, 인데노플루오렌 및 스피로비플루오렌이다.

[0048] 바람직한 헤테로아릴기는 예를 들어, 5-원 고리 예를 들어 피롤, 피라졸, 이미다졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 테트라졸, 푸란, 티오펜, 셀레노펜, 옥사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 6-원 고리 예를 들어 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 또는 축합 기 예를 들어 인돌, 이소인돌, 인돌리진, 인다졸, 벤지미다졸, 벤조트리아졸, 푸린, 나프티미다졸, 페난트림이다졸, 피리디미다졸, 피라지니미다졸, 퀴놀살리니미다졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트톡사졸, 페난트톡사졸, 이속사졸, 벤조티아졸, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프테리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 벤즈이소퀴놀린, 아크리딘, 페노티아진, 페녹사진, 벤조피리다진, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트리딘, 페난트롤린, 티에노[2,3b]티오펜, 티에노[3,2b]티오펜, 디티에노티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조-티오펜, 벤조티아디아조티오펜 또는 이러한 기의 조합이다. 헤테로아릴기는 또한 알킬, 알콕시, 티오알킬, 불소, 플루오로알킬 또는 추가적인 아릴 또는 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.

[0049] 아릴, 헤테로아릴, 탄소 및 탄화수소 라디칼은 임의로는 바람직하게는 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기를 갖는다: 실릴, 술포, 술포닐, 포르밀, 아민, 이민, 니트릴, 메르캅토, 니트로, 할로젠, C₁₋₁₂ 알킬, C₆₋₁₂ 아릴, C₁₋₁₂ 알콕시, 히드록실 또는 이러한 기의 조합.

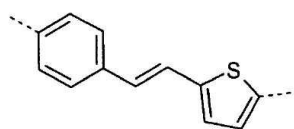
[0050] 바람직한 치환기는 예를 들어 알킬 또는 알콕시와 같은 용해도-촉진기, 불소, 니트로 또는 니트릴과 같은 전자-끌기 기, 또는 중합체의 유리 전이 온도 (T_g) 를 증가시키기 위한 치환기, 특히 벌키한 기, 예를 들어 t-부틸 또는 임의로는 치환된 아릴기이다.

[0051] 특히 바람직한 치환기는 예를 들어 F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R)₂, -C(=O)Y¹, -C(=O)R 및 -N(R)₂ (R 은 상기 나타낸 의미를 갖고, Y¹ 은 할로젠을 나타냄), 4 내지 40, 바람직하게는 6 내지 20 개의 C 원자를 갖는 임의 치환된 실릴, 아릴, 및 1 내지 22 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬, 알콕시, 알킬카르보닐, 알콕시카르보닐, 알킬카르보닐옥시 또는 알콕시카르보닐옥시 (하나 이상의 H 원자는 임의로는 F 또는 Cl 로 대체될 수 있음) 이다.

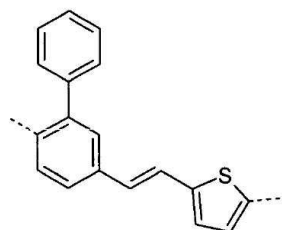
[0052] "할로젠" 은 F, Cl, Br 또는 I 를 나타낸다.

[0053] 아릴(옥시) 및 헤테로아릴(옥시) 라디칼은 바람직하게는 상기 정의된 바와 같이 단일- 또는 다치환된다.

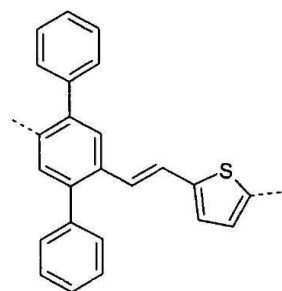
[0054] 하기 하위-화학식 (sub-formulae) 로부터 선택되는 화학식 (I) 의 구조 단위를 포함하는 중합체가 매우 특히 바람직하다:



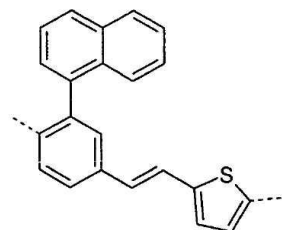
(Ia)



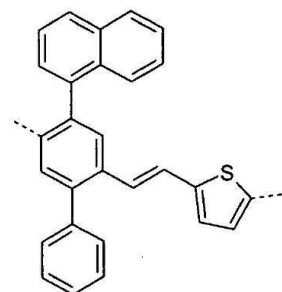
(Ib)



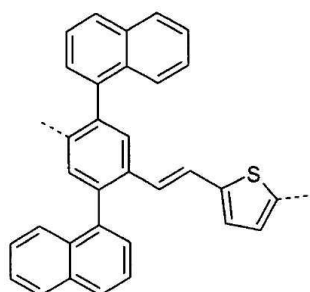
(Ic)



(Id)



(Ie)



(If)

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[식 중, 티오펜 및 페닐 고리 상의 점선은 중합체 내의 연결을 나타냄 (메틸기가 아님)].

가능하고/가능하거나 바람직한 추가적 치환기 R 은 명백함의 이유로 인해 나타내지 않았다.

화학식 (II) 의 구조 단위를 포함하는 중합체의 경우, 화학식 (I) 의 구조 단위에 대하여 상기 표현된 바와 동

일한 하위-화학식이 매우 특히 바람직하다.

- [0060] 하나 이상의 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위 이외에, 본 발명에 따른 중합체는 추가적 구조 단위를 또한 포함할 수 있다. 특히, 이는 예를 들어 WO 02/077060 A1 및 WO 2005/014689 A2 에 개시되고 광범위하게 열거된 것들이다. 이는 본 발명에 참조 인용된다. 추가적인 구조 단위는 예를 들어 하기 부류로부터 기원할 수 있다:
- [0061] 1 군: 중합체의 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성에 영향을 주는 단위;
- [0062] 2 군: 중합체의 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성에 영향을 주는 단위;
- [0063] 3 군: 1 군 및 2 군으로부터의 개별적인 단위의 조합을 갖는 단위;
- [0064] 4 군: 전계인광이 전계형광 대신에 수득될 수 있을 정도로 방사 특성을 변형한 단위;
- [0065] 5 군: 이른바 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 증진시키는 단위;
- [0066] 6 군: 결과로서 생기는 중합체의 방사 색채에 영향을 주는 단위;
- [0067] 7 군: 전형적으로 주채로 사용되는 단위;
- [0068] 8 군: 결과로서 생기는 중합체의 필름-형태학적 특성 및/또는 유동학적 특성에 영향을 주는 단위.
- [0069] 본 발명에 따른 바람직한 중합체는 하나 이상의 구조 단위가 전하-수송 특성을 갖는, 즉 1 및/또는 2 군으로부터의 단위를 포함하는 것들이다.
- [0070] 정공-주입 및/또는 정공-수송 특성을 갖는 1 군으로부터의 구조 단위는 예를 들어 트리아릴아민, 벤지딘, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-파라-디옥신, 페녹사티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤 및 푸란 유도체, 및 또한 높은 HOMO (HOMO = 최고 점유 분자 궤도) 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다. 아릴아민 및 헤테로사이클은 바람직하게는 -5.8 eV (진공 수준에 대해) 초과, 특히 바람직하게는 -5.5 eV 초과의 중합체에서의 HOMO 를 야기한다.
- [0071] 전자-주입 및/또는 전자-수송 특성을 갖는 2 군으로부터의 구조 단위는 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린, 안트라센, 벤즈안트라센, 피렌, 페릴렌, 벤지미다졸, 트리아진, 케톤, 포스핀 옥시드 및 페나진 유도체, 또한 트리아릴보란 및 또한 낮은 LUMO (LUMO = 최저 비점유 분자 궤도) 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로사이클이다. 중합체에서의 이러한 단위는 바람직하게는 -2.5 eV (진공 수준에 대하여) 미만, 특히 바람직하게는 -2.7 eV 미만의 LUMO 를 야기한다.
- [0072] 본 발명에 따른 중합체의 경우, 정공 이동성을 증가시키는 구조와 전자 이동성을 증가시키는 구조 (즉, 1 및 2 군으로부터의 단위) 가 서로 직접적으로 연결되거나, 전공 이동성 및 전자 이동성을 모두 증가시키는 구조를 함유하는 3 군으로부터의 단위를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 단위의 일부는 방사체의 역할을 할 수 있고 방사 색채를 녹색, 황색 또는 적색으로 바꿀 수 있다. 따라서, 이의 사용은 예를 들어 본래의 청색-방사 중합체로부터의 다른 방사 색채의 발생에 적합하다.
- [0073] 4 군으로부터의 구조 단위는 심지어 실온에서도 높은 효율성을 갖는 삼중항 상태에서부터의 빛을 방사할 수 있는, 즉 대체로 에너지 효율성의 증가를 야기하는 전계인광을 전계형광 대신에 나타내는 것들이다. 첫째로 이러한 목적에 적합한 것은 36 초과의 원자 번호를 갖는 중원자를 함유하는 화합물이다. 상기 언급된 조건을 만족시키는 d- 또는 f-전이 금속을 함유하는 화합물이 바람직하다. 여기에서는 8 내지 10 족으로부터의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 를 함유하는 상응하는 구조 단위가 특히 바람직하다. 여기에서의 본 발명에 따른 중합체에 적합한 구조 단위는, 예를 들어 WO 02/068435 A1, WO 02/081488 A1, EP 1239526 A2 및 WO 2004/026886 A2 에 개시된 바와 같은 다양한 착물이다. 상응하는 단량체는 WO 02/068435 A1 및 WO 2005/042548 A1 에 개시된다.
- [0074] 5 군으로부터의 구조 단위는 단일항 상태에서부터 삼중항 상태로의 전이를 증진시키고, 4 군으로부터의 구조적 구성 요소의 지지에 사용되는 이러한 구조적 구성 요소의 인광 특성을 증진시키는 것들이다. 특히, 이러한 목적에 적합한 것은 예를 들어 WO 2004/070772 A2 및 WO 2004/113468 A1 에 개시된 바와 같은 카르바졸 및 가교 카르바졸 이량체 단위이다. 또한 이러한 목적에 적합한 것은 예를 들어 WO 2005/040302 A1 에 개시된 바와 같은 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드, 술폰, 실란 유도체 및 유사 화합물이다.
- [0075] 상기 언급된 것 이외의, 6 군으로부터의 구조 단위는 상기 언급된 기에 해당하지 않는, 즉 전하-담체 이동성에

약간의 영향만을 갖는 하나 이상의 추가적 방향족 구조 또는 또다른 공액 구조를 갖는 것들이며, 유기 금속성 착물이 아니고, 또는 단일항-삼중항 전이에 영향을 주지 않는다. 이러한 유형의 구조적 구성 요소는 결과로서 생기는 중합체의 방사 색채에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 이는 단위에 따라 방사체로서 또한 사용될 수 있다. 상기에서 6 내지 40 개의 C 원자를 갖는 방향족 구조, 및 또한 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R 로 치환될 수 있음) 가 바람직하다. 이 경우 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6-, 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10-페릴레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4"-터페닐릴렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스틸베닐렌, 4,4"-비스스티릴아릴렌, 벤조티아디아졸 및 상응하는 산소 유도체, 퀴녹살린, 페노티아진, 페녹사진, 디히드로페나진, 비스(티오페닐)아릴렌, 올리고(티오페닐렌), 페나진, 루브렌, 펜타센 또는 페릴렌 유도체 (이는 바람직하게는 치환됨), 또는 바람직하게는 공액 푸시-풀 (push-pull) 시스템 (공여 및 수용체 치환기에 의해 치환되는 시스템), 또는 스쿠아린 또는 퀴나크리돈과 같은 시스템 (이는 바람직하게는 치환됨) 을 도입하는 것이 특히 바람직하다.

[0076] 7 군으로부터의 구조 단위는 전형적으로 중합체 주쇄로 사용되는 6 내지 40 개의 C 원자를 갖는 방향족 구조를 함유하는 단위이다. 이는 예를 들어 4,5-디히드로피렌 유도체, 4,5,9,10-테트라히드로피렌 유도체, 플루오렌 유도체, 9,9'-스피로비플루오렌 유도체, 페난트렌 유도체, 9,10-디히드로페난트렌 유도체, 5,7-디히드로디벤족세핀 유도체 및시스- 및 트랜스-인덴오픈플루오렌 유도체이다.

[0077] 8 군으로부터의 구조 단위는 중합체의 필름-형태학적 특성 및/또는 유동학적 특성에 영향을 주는 것, 예를 들어 실록산, 알킬 장쇄 또는 플루오르화기, 또한 특히 경질성 또는 유연성 단위, 예를 들어 액체 결정-형성 단위 또는 가교가능 기이다.

[0078] 동시에 추가적으로 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위 이외에 1 내지 8 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 마찬가지로 하나의 군으로부터의 한 개 초과 구조 단위가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수 있다.

[0079] 그러나, 더 적은 비율의 방사 단위, 특히 녹색- 및 적색-방사 단위가 또한 예를 들어 백색-방사 공중합체의 합성에 바람직할 수 있다. 백색-방사 공중합체가 합성될 수 있는 방법이 예를 들어 WO 2005/030827 A1 및 WO 2005/030828 A1 에 자세하게 개시된다.

[0080] 여기에서는 하나 이상의 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위 이외에 7 군으로부터의 단위를 특히 바람직하게는 50 mol% 이상 또한 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다.

[0081] 마찬가지로 본 발명에 따른 중합체가 전하 수송 또는 전하 주입을 증진시키는 단위, 즉 1 및/또는 2 군으로부터의 단위를 포함하는 것이 바람직하고; 0.5 내지 30 mol% 의 비율의 이러한 단위가 특히 바람직하고; 1 내지 10 mol% 의 비율의 이러한 단위가 매우 특히 바람직하다.

[0082] 또한 본 발명에 따른 중합체가 7 군으로부터의 구조 단위와 1 및/또는 2 군으로부터의 단위, 특히 50 mol% 이상의 7 군으로부터의 단위와 0.5 내지 30 mol% 의 1 및/또는 2 군으로부터의 단위를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0083] 필요한 중합체의 용해도는, 특히 다양한 반복 단위에서의 치환기, 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위에서의 치환기 R^{1-10} 모두 및 또한 기타 반복 단위에서의 치환기에 의해 확실시된다.

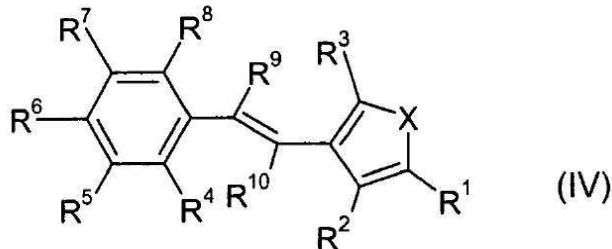
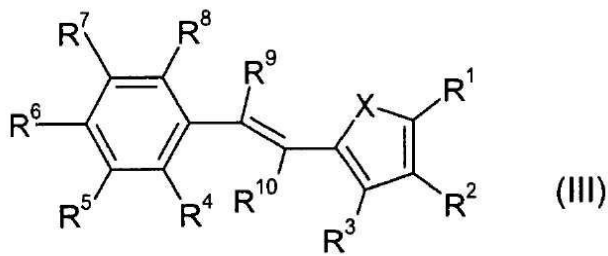
[0084] 본 발명에 따른 중합체는 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 포함하는 단일중합체 또는 공중합체이다. 본 발명에 따른 중합체는 선형, 분지형 또는 가교형일 수 있다. 하나 이상의 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위, 또는 이의 바람직한 하위-화학식 이외에, 본 발명에 따른 공중합체는 잠재적으로 하나 이상의 상기 언급된 1 내지 8 군으로부터의 추가적 구조를 가질 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 공중합체는 무작위, 교대 또는 블록형 구조를 갖거나, 교대 배열로 다수의 이러한 구조를 가질 수 있다. 블록형 구조를 갖는 공중합체가 수득될 수 있고, 추가적인 구조적 구성 요소가 이러한 목적에 특히 바람직한 방법이 예를 들어 WO 2005/014688 A2 에 자세하게 기재되어 있다. 상기는 본 출원에 참조 인용된다. 마찬가지로 이는 중합체가 수지상 구조를 또한 가질 수 있다는 점에서 또다시 강조되어야 한다.

[0086] 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체는 쉽고 고수율로 얻을 수 있다. 이는 바람직하게는 고체 상태로 청색 발광을 나타낸다.

[0087] 본 발명에 따른 중합체는 유리한 특성, 특히 긴 수명, 고 효율성 및 양호한 색채 좌표를 갖는다.

- [0088] 본 발명에 따른 중합체는 일반적으로 단량체 중 하나 이상의 유형의 중합에 의해 제조되며, 이 중 하나 이상의 단량체는 중합체에 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 구조 단위를 야기한다. 적합한 중합은 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 연결을 야기하는 특히 적합하고 바람직한 중합은 하기와 같다:
- [0089] (A) 스즈키 (SUZUKI) 중합;
- [0090] (B) 야마모토 (YAMAMOTO) 중합;
- [0091] (C) 스틸 (STILLE) 중합;
- [0092] (D) Heck (HECK) 중합;
- [0093] (E) 네기시 (NEGISHI) 중합;
- [0094] (F) 소노가시라 (SONOGASHIRA) 중합;
- [0095] (G) 히야마 (HIYAMA) 중합; 및
- [0096] (H) 하트위그-부흐발트 (HARTWIG-BUCHWALD) 중합.
- [0097] 중합이 이러한 방법으로 수행될 수 있는 방법, 및 중합체가 이후 반응매질로부터 분리되고 정제될 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 03/048225 A2, WO 2004/037887 A2 및 WO 2004/037887 A2 의 문헌에 자세하게 기재되어 있다.
- [0098] C-C 연결 반응은 바람직하게는 스즈키 커플링, 야마모토 커플링 및 스틸 커플링의 군으로부터 선택되고, C-N 연결 반응은 바람직하게는 하트위그-부흐발트 커플링이다.
- [0099] 따라서, 본 발명은 또한 스즈키 중합, 야마모토 중합, 스틸 중합 또는 하트위그-부흐발트 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 본 발명에 따른 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0100] 본 발명에 따른 덴드리머는 당업자에게 공지된 방법에 의해 또는 이에 유사하게 제조될 수 있다. 적합한 방법은 예를 들어 [Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive & Functional polymers (1995), 26(1-3), 127-36]; [Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458]; [Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6], WO 02/067343 A1 및 WO 2005/026144 A1 와 같은 문헌에 기재되어 있다.
- [0101] 본 발명에 따른 중합체 합성의 경우, 상응하는 단량체가 요구된다. 본 발명에 따른 중합체에서 화학식 (I) 또는 (II) 의 구조 단위를 야기하는 단량체는 2-비닐티오펜일벤젠 유도체이고, 이는 임의로는 단량체 단위가 중합체에 도입될 수 있게 하는 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 2 위치에 적합한 관능성을 가지며 상응하여 치환된다. 이러한 단량체는 신규하므로 마찬가지로 본 발명의 주제이다.
- [0102] 따라서 본 발명은 또한 라디칼 R^1 내지 R^{10} 중 두 개가 동일하거나 상이하게 C-C 또는 C-N 연결 반응의 조건 하에 중합되는 관능기이고, 다른 기호 및 지수가 화학식 (I) 및 (II) 의 구조 단위와 연관된 바와 동일한 의미를 갖는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 (III) 및 (IV) 의 화합물에 관한 것이다:



[0103]

[0104] 관능기는 바람직하게는 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R², B(OR²)₂ 및 Sn(R²)₃, 특히 바람직하게는 Br, I 및 B(OR²)₂ (R²는 각 경우에 동일하거나 상이하게 H, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고, 둘 이상의 라디칼 R²는 또한 서로 고리 시스템을 형성할 수 있음)로부터 선택된다.

[0105] 동일한 바람직한 사항을 상기 화학식 (I) 및 (II)의 구조 단위에 대해 기재된 바와 같이 화학식 (III) 및 (IV)의 이관능성 단량체 화합물에 적용한다.

[0106] 상기 기재된 1 내지 8 군으로부터의 단위와 추가적 방사 단위의 합성은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2005/014689 A2, WO 2005/030827 A1 및 WO 2005/030828 A1의 문헌에 기재되어 있다. 이러한 상기 인용된 문서 및 문헌은 본 출원에 참조 인용된다.

[0107] 본 발명에 따른 중합체가 순수한 물질로서가 아니라 대신 임의의 원하는 유형의 추가적 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질과 함께 배합물(혼합물)로서 사용되는 것이 또한 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어 전자적 특성 또는 그자체의 방사를 개선할 수 있다. 상기 및 하기의, 배합물은 하나 이상의 중합체성 성분을 포함하는 혼합물을 나타낸다.

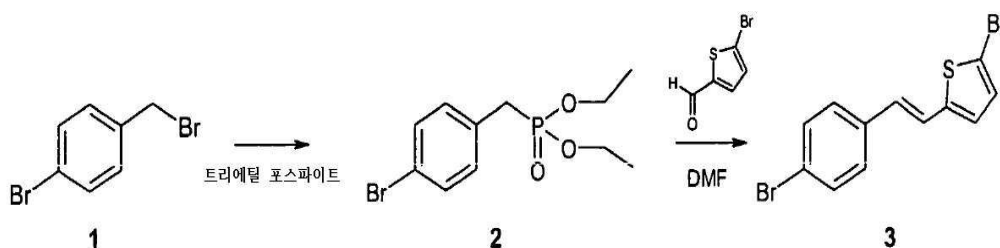
[0108] 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체, 및 하나 이상의 추가적 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질을 포함하는 중합체 배합물에 관한 것이다.

[0109] 본 발명은 또한 하나 이상의 용매 중에 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 또는 배합물을 포함하는 용액 및 제형에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 02/072714 A1, WO 03/019694 A2 및 그안에서 언급된 문헌에 기재되어 있다.

[0110] 이러한 용액은 예를 들어 면적-코팅 방법(area-coating process)(예를 들어 스핀 코팅) 또는 인쇄 방법(예를 들어 잉크-젯 인쇄)에 의해 얇은 중합체 층을 생성하는데 사용될 수 있다.

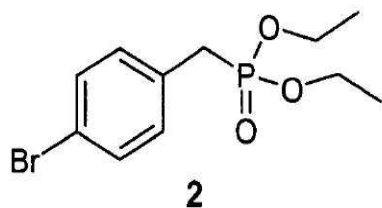
[0111] 하나 이상의 중합가능 및 이에따른 가교가능 기를 함유하는 화학식 (I) 및/또는 (II)의 구조 단위를 포함하는 중합체는 예를 들어 열 또는 광-유도 원위치 중합 및 원위치 가교(예를 들어 UV 광중합화 또는 광패턴화)에 의한 필름 또는 코팅의 제조, 특히 구조화 코팅물의 제조에 특히 적합하다. 이러한 종류의 용도의 경우, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 에폭시 및 옥세탄으로부터 선택되는 하나 이상의 가교가능 기를 함유하는 본 발명에 따른 중합체가 특히 바람직하다. 여기에서는 상응하는 중합체를 순수 물질로서 사용하는 것 뿐만 아니라 상기 기재된 바와 같은 이러한 중합체의 제형 또는 배합물을 또한 사용할 수 있다. 이는 용매 및/또는 결합제의 첨가 또는 첨가 없이 사용될 수 있다. 상기 기재된 방법에 적합한 물질, 방법 및 소자는 예를 들어 WO 2005/083812 A2에 개시되어 있다. 가능한 결합제는 예를 들어 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐부티랄 및 유사체, 오토-전자적 중성 중합체이다.

- [0112] 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어 톨루엔, 아니솔, 자일렌, 메틸 벤조에이트, 디메틸아니솔, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤 및 테트라히드로푸란이다.
- [0113] 본 발명에 따른 중합체, 배합물 및 제형은 전자 또는 오프-전자 소자에서 사용되거나 이의 제조에 사용될 수 있다.
- [0114] 따라서, 본 발명은 전자 또는 오프-전자 소자, 바람직하게는 유기 또는 중합체성 발광 다이오드 (OLED, PLED), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 박막 트랜지스터 (TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 유기 광전지 (OPV) 구성 요소 또는 소자, 또는 유기 광수용체 (OPC), 특히 바람직하게는 유기 또는 중합체성 발광 다이오드 (OLED, PLED), 특히 중합체성 발광 다이오드 (PLED) 에서의 본 발명에 따른 중합체, 배합물 및 제형의 용도에 관한 것이다.
- [0115] OLED 또는 PLED 가 제조될 수 있는 방법은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 WO 2004/070772 A2 에 일반적인 방법으로 자세하게 개시되어 있으며, 이는 개별적 경우에 상응하여 변형되어야 한다.
- [0116] 상기 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 중합체는 이러한 방법으로 제조되는 PLED 또는 디스플레이에서의 전계 발광 물질로 매우 특히 적합하다.
- [0117] 본 발명의 의미 내에서의 전계발광 물질은 활성층으로 사용될 수 있는 물질을 의미하도록 선택된다. 활성층은 층이 전계 (발광층) 의 적용시에 빛을 방사할 수 있고/있거나, 양성 및/또는 음성 전하 (전하-주입 또는 전하-수송층) 의 주입 및/또는 수송을 증진시키는 것을 의미한다.
- [0118] 따라서, 본 발명은 또한 바람직하게는 PLED 에서 특히 전계발광 물질로서의 본 발명에 따른 중합체 또는 배합물의 용도에 관한 것이다.
- [0119] 본 발명은 또한 활성층 중 하나 이상이 하나 이상의 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 하나 이상의 활성층을 갖는, 전자 또는 오프-전자 구성 요소, 바람직하게는 유기 또는 중합체성 발광 다이오드 (OLED, PLED), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 박막 트랜지스터 (TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser), 유기 광전지 (OPV) 구성 요소 또는 소자, 또는 유기 광수용체 (OPC), 특히 바람직하게는 유기 또는 중합체성 발광 다이오드, 특히 중합체성 발광 다이오드에 관한 것이다. 활성층은 예를 들어 발광층, 전하-수송층 및/또는 전하-주입층일 수 있다.
- [0120] 본 출원 내용, 및 또한 하기 실시예는 주로 PLED 및 상응하는 디스플레이에 관한 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다. 이러한 설명의 제한에도 불구하고, 당업자가 추가적 발명 단계 없이 기타 전자 소자에서의 상기 기재된 추가적 용도에 대하여 반도체로서 본 발명에 따른 중합체를 또한 사용할 수 있다.
- [0121] 하기 실시예는 제한 없이 본 발명을 설명하도록 의도된다. 특히, 관련된 실시예가 기준이 될 때에 정의된 화합물의 기재된 특징, 특성 및 이점은 다른 경우에 다른 방법으로 규정되지 않는 한, 자세하게 기재되지 않았으나 청구항의 보호 범위에 있는 기타 화합물에 또한 적용될 수 있다.
- [0122] 실시예 1 및 2: 단량체 실시예
- [0123] 실시예 1
- [0124] 4-(5-브로모-2-비닐티오펜)-1-브로모벤젠 3 의 제조
- [0125] 화합물은 하기와 같이 제조된다:



[0126]

[0127] 1.1 디에틸 (4-브로모벤질)포스포네이트 2

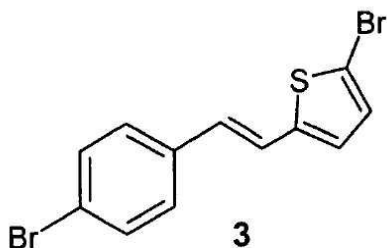


[0128]

[0129] 28.3 ml (1 몰 당량, 163 mmol) 의 트리에틸 포스파이트 중에서 40.69 g (1 몰 당량, 163 mmol) 의 4-브로모벤질 브로마이드 1 을 160 °C 에서 기체의 발생이 완료될 때까지 가열하였다. 배치를 진공 하에서 증류하고, 오일 2 의 형태로 남은 잔여물 (48.87 g, 98%) 을 추가적 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

[0130] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 1.25 (t, 6H, J = 7.1), 3.07 (s, 1H), 3.11 (s, 1H), 4.01 (m, 4H), 7.17 (d, 2H, J = 8.4), 7.43 (d, 2H, J = 8.4).

[0131] 1.2 4-(5-브로모-2-비닐티오펜)-1-브로모벤젠 3



[0132]

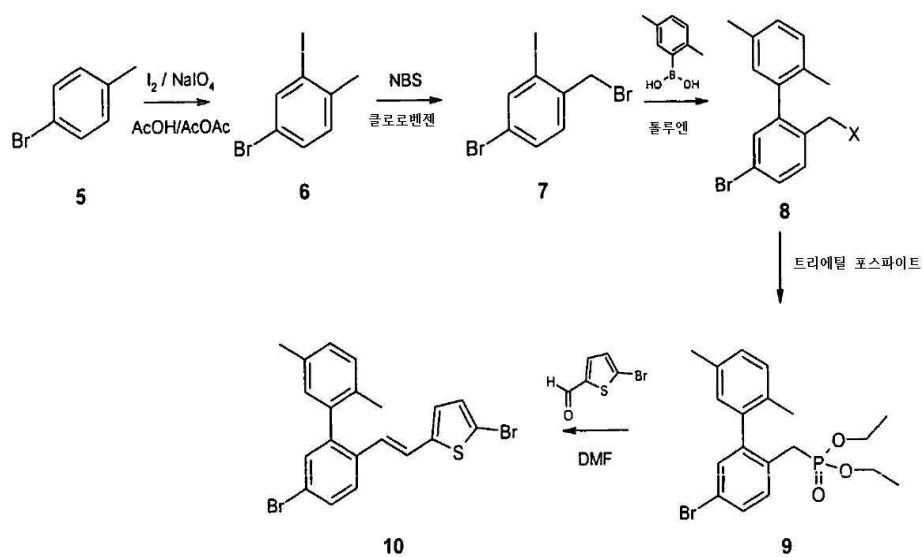
[0133] 500 ml 의 디메틸포름아미드 (DMF) 에 30 g (1 몰 당량, 98 mmol) 의 디메틸 (4-브로모벤질)포스페이트 2 를 먼저 도입하고, 18.78 g 의 나트륨 tert-부톡시드 (2 몰 당량, 196 mmol) 을 약 0 °C 에서 보호 기체 하에 첨가하고, 0 °C 에서 30 분 동안 교반한 후에, 150 ml 의 DMF 중의 21.61 g (1.1 몰 당량, 107 mmol) 의 5-브로모-2-티오펜카르브알데히드 용액을 0 °C 에서 천천히 적가하였다. 1 시간 후에, 200 ml 의 에탄올 및 150 ml 의 물을 5 °C 에서 적가하고, 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하고, 침전물을 흡입으로 여과 제거하고, 메탄올로 세척하고 건조시켰다. 메탄올로부터 재결정화하여 생성물 3 (18.23 g, 54 %) 을 수득하였다.

[0134] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 6.74 (d, 1H, J = 16), 6.81 (d, 1H, J = 3.9), 6.96 (d, 1H, J = 3.9), 7.09 (d, 1H, J = 16), 7.31 (d, 2H, J = 8.5), 7.45 (d, 2H, J = 8.5).

[0135] 실시예 2

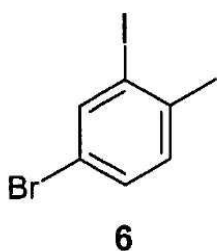
[0136] 4-(5-브로모-2-비닐티오펜)-3-(2,5-디메틸펜-1-일)-1-브로모벤젠 10 의 제조

[0137] 하기와 같이 화합물을 제조하였다:



[0138]

[0139] 2.1 2-요오도-4-브로모톨루엔 6

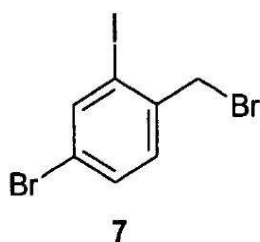


[0140]

[0141] 과요오드화 나트륨 (0.5 몰 당량, 102.5 g, 0.48 mol) 및 요오드 (0.3 몰 당량, 81.6 g, 0.32 mol) 을 아세트산 (700 ml) 및 아세트산 무수물 (340 ml) 에 현탁시켰다. 이후 배치를 10 °C 로 냉각시키고, 이 온도에서 황산 (2.9 몰 당량, 142 ml, 2.66 mol) 을 천천히 적가하였다. 그후에 4-브로모톨루엔 5 (1 몰 당량, 160.7 g, 0.94 mol) 을 실온에서 천천히 적가하고, 배치를 하룻밤 동안 교반하였다. 냉각수 (1000 ml) 및 Na₂SO₃ (1000 ml 중 169 g) 용액을 첨가한 후, 혼합물을 디클로로메탄 (DCM) 으로 진탕함으로써 추출하였다. 유기상을 물로 세척하고, 건조하고 회전 증발기에서 증발시켰다. 생성물 6 (188.0 g, 67%) 을 진공 증류에 의해 액체 형태로 수득하였다.

[0142] ¹H NMR (CDCl₃, δ (ppm), J (Hz)): 2.39 (s, 3H), 7.10 (d, 1H, J = 8.2), 7.37 (dd, 1H, J₁ = 2.0, J₂ = 8.2), 7.95 (d, 1H, J = 2.0).

[0143] 2.2 2-요오도-4-브로모(브로모메틸)벤젠 7



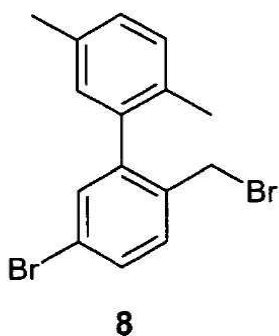
[0144]

[0145] 클로로벤젠 (1200 ml) 중의 2-요오도-4-브로모톨루엔 6 (1 몰 당량, 100.3 g, 338 mmol) 용액에 N-브로모숙시니미드 (NBS) (1.1 몰 당량, 66.5 g, 373 mmol) 및 벤질 퍼옥사이드 (0.006 몰 당량, 450.7 mg, 1.9 mmol) 을

첨가하였다. 이후 배치를 환류 하에 하룻밤 동안 교반하였다. 회전 증발기에서 용매를 제거한 후에, 에틸 아세테이트 및 물을 첨가하였다. 수성상을 에틸 아세테이트로 진탕함으로써 추출하였다. 유기상을 물로 진탕함으로써 세척하고, 건조하고 회전 증발기에서 증발시켰다. 에탄올 (50 ml) 로부터 재결정화함으로써 생성물 7 (30.7 g, 24%) 을 백색 분말의 형태로 수득하였다.

[0146] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 4.54 (s, 2H), 7.34 (d, 1H, J = 8.1), 7.47 (dd, 1H, J_1 = 1.9, J_2 = 8.1), 8.01 (d, 1H, J = 1.9).

[0147] 2.3 4-브로모-2-(2,5-디메틸펜-1-일)브로모메틸벤젠 8

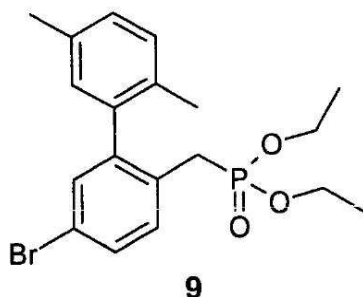


[0148]

[0149] 톨루엔 (420 ml) 및 물 (360 ml) 중의 2-요오도-4-브로모(브로모메틸)벤젠 7 (1 몰 당량, 30.5 g, 81 mmol), 2,5-디메틸페닐보론산 (1 몰 당량, 12.2 g, 81 mmol) 및 탄산칼륨 (5 몰 당량, 56 g, 405 mmol) 용액을 보호 기체 하에 30 분 동안 교반시켰다. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.005 몰 당량, 458 mg, 0.4 mmol) 을 첨가하고, 배치를 환류 하에 17 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 톨루엔으로 진탕함으로써 추출하였다. 유기상을 건조하고 증발 건조기에서 증발시켰다. 실리카겔 컬럼 (용리액: 헵탄) 상에서 정제함으로써 생성물 8 (9.28 g, 32 %) 를 옅은 황색을 띠는 오일의 형태로 수득하였다.

[0150] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 2.06 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 4.08 (d, 1H, J = 9.4), 4.31 (d, 1H, J = 9.4), 6.99 (s, 1H), 7.13 (d, 1H, J = 7.7), 7.18 (d, 1H, J = 7.7), 7.25 (d, 1H, J = 2.0), 7.40 (d, 1H, J = 8.3), 7.44 (dd, 1H, J_1 = 2.0, J_2 = 8.3).

[0151] 2.4 디에틸 [4-브로모-2-(2,5-디메틸펜-1-일)벤질]포스포네이트 9



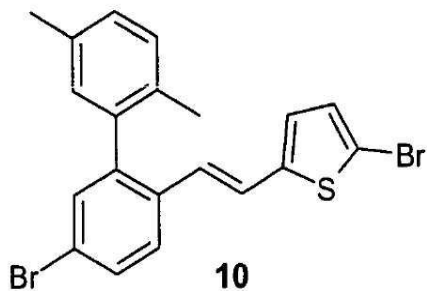
[0152]

[0153] 4.4 ml (1.1 몰 당량, 26 mmol) 의 triethyl phosphite 중에서 8.29 g (1 몰 당량, 23 mmol) 의 4-브로모-2-(2,5-디메틸펜-1-일)브로모메틸벤젠 8 을 180 °C 에서 기체의 발생이 완료될 때까지 가열하였다. 배치를 진공 하에서 증류하고, 무색 오일 9 의 형태로 남은 잔여물 (8.6 g, 89%) 을 추가 정제없이 다음 반응에 사용하였다.

[0154] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 1.20-1.24 (m, 6H), 2.01 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.01-2.83 (m, 2H), 3.97-3.90 (m, 4H), 6.96 (s, 1H), 7.09 (d, 1H, J = 7.9), 7.14 (d, 1H, J = 7.7), 7.30 (s, 1H), 7.44 (dd,

1H, $J_1 = 2.2$, $J_2 = 8.4$), 7.48 (dd, 1H, $J_1 = 2.5$, $J_2 = 8.4$).

[0155] **2.5 4-(5-브로모-2-비닐티오펜일)-3-(2,5-디메틸펜-1-일)-1-브로모벤젠 10**



[0156]

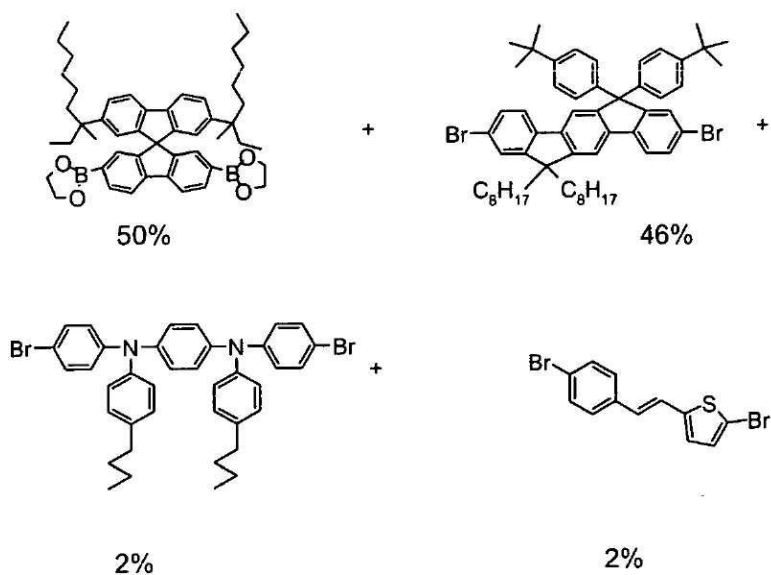
[0157] 70 ml 의 DMF 에 6.06 g (1 몰 당량, 15 mmol) 의 디에틸 [4-브로모-2-(2,5-디메틸펜-1-일)벤질]포스포네이트 9 를 먼저 도입하고, 3.12 g 의 나트륨 tert-부톡사이드 (2.2 몰 당량, 33 mmol) 를 보호 기체 하에 약 0 °C 에서 첨가하고, 0 °C 에서 40 분 동안 교반한 후에, 40 ml 의 DMF 중의 2.99 g (1.1 몰 당량, 16 mmol) 의 5-브로모-2-티오펜카르보알데히드 용액을 0 °C 에서 천천히 적가하였다. 2 시간 후에, 에탄올 및 물을 5 °C 에서 적가하고, 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반시키고, 배치를 DCM 으로 진탕함으로써 추출하였다. 유기상을 분리하고, 물로 세척하고, 건조하고 회전 증발기에서 증발시켰다. 아세토니트릴로부터의 재결정화는 옅은 황색을 띠는 분말의 형태로 생성물 10 (1.29 g, 20%) 을 야기하였다.

[0158] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 2.01 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 6.42 (d, 1H, $J = 16.0$), 6.69 (d, 1H, $J = 3.7$), 6.88 (d, 1H, $J = 3.8$), 6.94 (s, 1H), 6.99 (d, 1H, $J = 16.0$), 7.17-7.12 (m, 2H), 7.34 (d, 1H, $J = 2.0$), 7.46 (dd, 1H, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 2.0$), 7.53 (d, 1H, $J = 8.6$).

[0159] 실시예 3 내지 6: 중합체 실시예

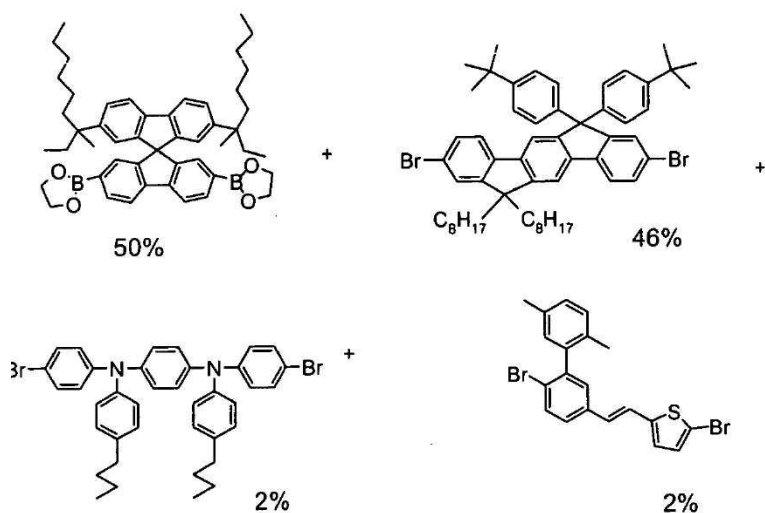
[0160] 본 발명에 따른 중합체 P1 내지 P3 및 비교 중합체 C1 을 하기 단량체 (백분율 데이터 = mol%) 를 사용하여 WO 03/048225 A2 에 따른 스즈키 (SUZUKI) 커플링에 의해 합성하였다.

[0161] 실시예 3 (중합체 P1)



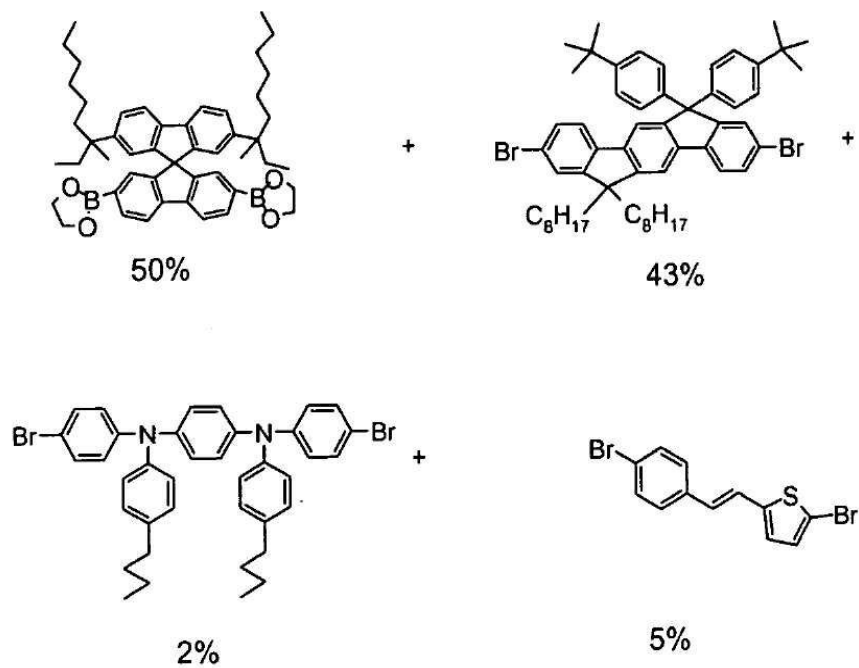
[0162]

[0163] 실시예 4 (중합체 P2)



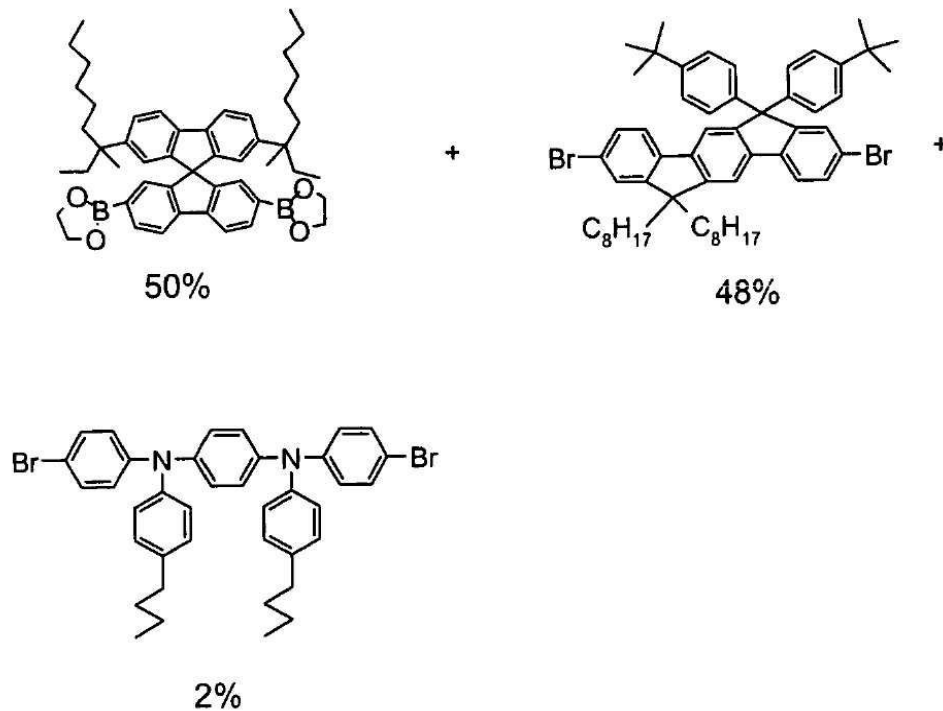
[0164]

[0165] 실시예 5 (중합체 P3)



[0166]

[0167] 실시예 6 (비교 중합체 C1)



[0168]

[0169] 실시예 7 내지 10: 소자 실시예

[0170] PLED 의 제조

[0171] 중합체성 유기 발광 다이오드 (PLED) 를 이미 문헌 (예를 들어 WO 2004/037887 A2) 에 여러번 기재된 바와 같이 제조하였다. 예시적 측면에서 본 발명을 설명하기 위해, PLED 를 중합체 P1 내지 P3 및 비교 중합체 C1 으 로 스핀 코팅에 의하여 제조하였다. 전형적 소자는 도 1 에 표현된 구조를 갖는다.

[0172] 이를 위해, Technoprint 로부터 각별히 생산된 물질을 이러한 목적을 위해 특별히 고안된 설계 (도 2, 왼쪽 도식: 유리 지지체에 적용된 ITO 구조물, 오른쪽 도식: ITO, 증착 캐소드 및 납의 선택적 금속화를 갖는 완전한 전자 구조물) 에 사용하였다. 2×2 mm 를 측정하는 4 픽셀이 제조 과정의 끝에서 증착된 캐소드와 함께 수득되는 것과 같은 패턴으로 스퍼터링 (sputtering) 함으로써 ITO 구조물 (인듐 주석 산화물, 투명, 전도성 애 노드) 을 소다-석회 유리에 적용하였다.

[0173] 청정실에서 물질을 탈염수 및 세정제 (Deconex 15 PF) 로 세척한 후 UV/오존 플라즈마 처리에 의해 활성화시켰 다. 80 nm 의 PEDOT 층 (PEDOT 는 수성 분산물로 공급되는 H. C. Starck, Goslar 로부터의 폴리티오펜 유 도체 (Baytron P VAI 4083sp.) 임) 을 이후 마찬가지로 청정실에서 스핀 코팅에 의해 적용하였다. 요구되는 스핀 속도는 회색도 및 특정 스핀-코터 (spin-coater) 구조에 따라 가변적이다 (전형적으로 80 nm : 4500 rpm). 층으로부터의 잔여수를 제거하기 위해서, 물질을 180 °C 핫플레이트에서 10 분 동안 가열함으로써 건조시켰 다. 이후, 비활성-기체 분위기 (질소 또는 아르곤) 하에서, 20 nm 의 중간층 (전형적으로 정공-우세 중합체, 여기서는 Merck 시판 HIL-012) 을 먼저 적용한 후 65 nm 의 중합체 층을 톨루엔 용액으로부터 적용하였 다 (각 경우에서 중합체 P1 내지 P3 및 C1 8 g/l 에 대해서 중간층의 농도 5 g/l). 모든 층을 180 °C 에 서 10 분 이상 동안 가열함으로써 건조하였다. Ba/Al 캐소드를 이후 증착 마스크를 통해 지시되는 패턴으로 증착 하였다 (Aldrich 로부터의 고순도 금속, 특히 바륨 99.99% (주문 번호 474711); Lesker 또는 기타로부터의 증착 단위, 전형적 진공 수준 5×10^{-6} mbar). 최종적으로, 특히 공기 및 습한 환경에 대항하여 캐소드를 보 호하기 위해 소자를 캡슐화하였다. 통상적으로 픽셀화 범위에 걸쳐 슬립 (slip) 을 피복할 수 있는 점착성 화에 의해 소자를 캡슐화하였다. 그후에 소자를 특징지었다.

[0174] 이를 위해, 소자를 기관 크기에 대하여 특별히 생산되고 스프링 컨택트 (spring contact) 로 제조된 홀더에 죄 어 놓았다. 안구 반응 필터를 갖는 광다이오드는 외래의 빛으로부터의 영향을 배제하기 위해 측정 홀더에 직접적으로 위치될 수 있다. 전형적 측정 설정을 도 3 에 표현하였다.

[0175] 전형적으로 전압을 0 으로부터 최대 20 V 까지 0.2 V 씩 증가시키고, 다시 감소시켰다. 각 측정 지점에 대해서, 소자를 통한 전류 및 얻은 광전류를 광다이오드에 의해 측정하였다. 이러한 방법으로, 시험 소자의 IUL 데이터를 얻었다. 중요한 매개 변수는 측정된 최대 효율성 (cd/A 로의 "최대 효율성") 및 100 cd/m² 에 대해 요구되는 전압이다.

[0176] 또한, 색채 및 시험 소자의 정확한 전계발광 스펙트럼을 알기 위해, 100 cd/m² 에 대해 요구되는 전압을 제 1 측정 후에 다시 적용하고, 스펙트럼 측정 헤드에 의해 광다이오드를 재위치시켰다. 이를 광학 섬유에 의해 분광계 (Ocean Optics) 에 연결하였다. 색채 좌표는 측정 스펙트럼 (CIE: 국제 조명 위원회 (Commission Internationale de l'Eclairage), 1931 년의 표준 관측기) 으로부터 유래될 수 있다.

[0177] 물질의 유용성에 대하여 특히 중요한 것은 소자의 수명이다. 이를 초기 광 밀도 (예를 들어 1000 cd/m²) 을 설정함에 의한 제 1 평가와 매우 유사한 측정 설정으로 측정하였다. 이러한 광 밀도에 대해 요구되는 전류는 일정하게 유지되는 반면, 전압은 전형적으로 증가하고 광 밀도는 전형적으로 감소하였다. 초기 광 밀도가 초기 값의 50 % 로 떨어졌을 때 수명이 다된다.

[0178] PLED 에서 중합체 P1 내지 P3 및 C1 의 사용시에 얻은 결과를 표 1 에 요약하였다.

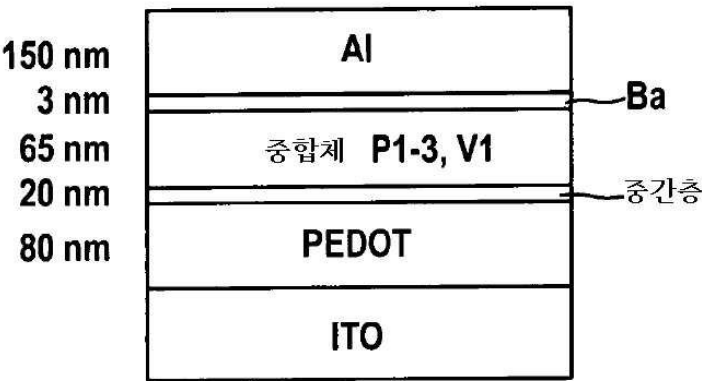
표 1

[0179]	실시예	중합체	최대 효율성 [cd/A]	U @ 100 cd/m ² [V]	CIE [x/y]	수명 [h @ cd/m ²]
	7	P1	8.35	5.29	0.17/0.33	1000 @ 1000
	8	P2	8.85	4.89	0.17/0.30	1200 @ 1000
	9	P3	12.09	4.63	0.19/0.36	1500 @ 1000
	10	C1	4.57	5.04	0.15/0.15	80 @ 1000

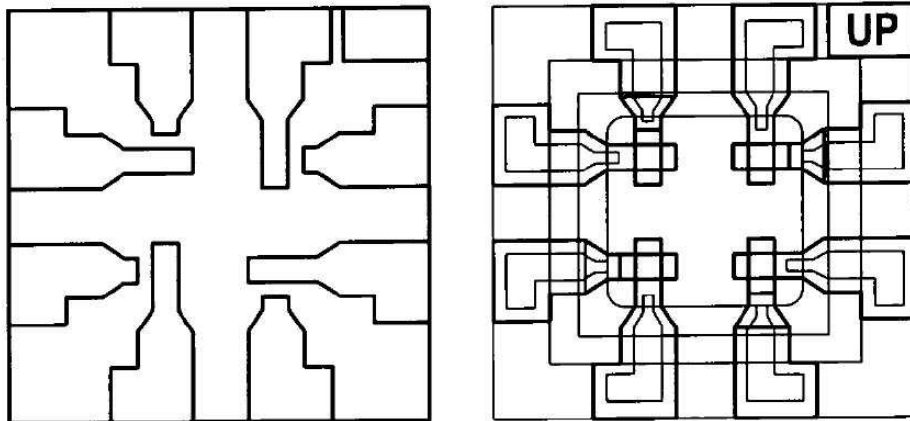
[0180] 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 중합체 P1 내지 P3 는 비교 중합체에 비해 상당히 개선된 효율성 및 수명을 나타냈다. 그 결과 본 발명에 따른 신규 중합체는 선행 기술에 따른 중합체보다 디스플레이 및 조명 용도로의 사용에 상당히 더 적합하다.

도면

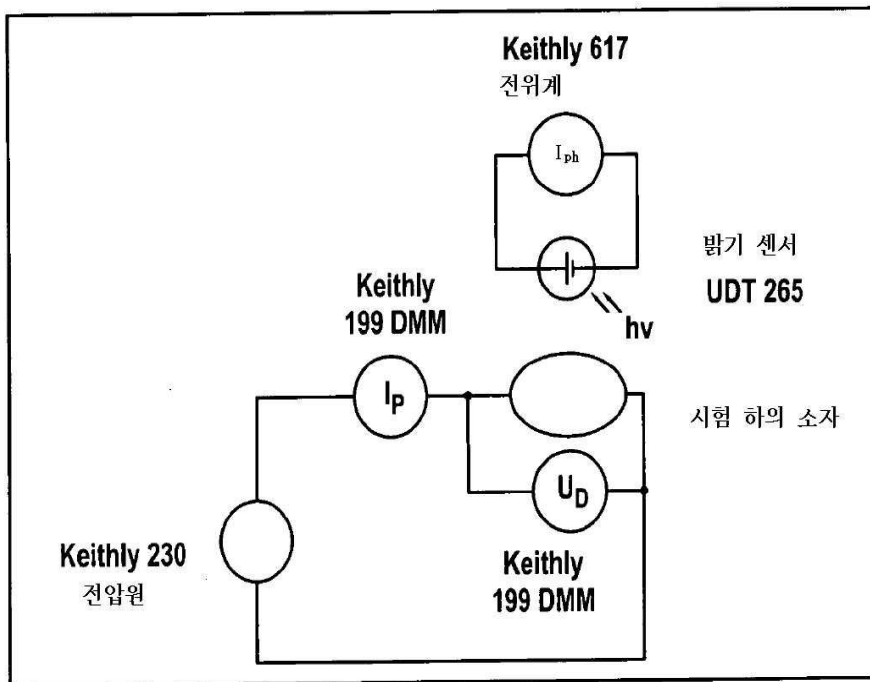
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	电致发光聚合物，其制备方法和用途		
公开(公告)号	KR101726002B1	公开(公告)日	2017-04-11
申请号	KR1020107029603	申请日	2009-08-04
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	HEUN SUSANNE 호인주잔네 LUDEMANN AURELIE 루데망오렐리 ANEMIAN REMI MANOUK 아네미앙르미마누크 SCHULTE NIELS 슐테닐스		
发明人	호인주잔네 루데망오렐리 아네미앙르미마누크 슐테닐스		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 C08G2/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/5048 C09K11/06 C08G61/12 C08G61/126 C08G2261/3223 Y02E10/549 Y02E10/50 Y02B20/36 C08G2261/3422 C08G2261/411 C08G2261/5222 C09K2211/1014 C09K2211/1416 C09K2211/1458		
优先权	102008044868 2008-08-29 DE		
其他公开文献	KR1020110047173A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及含有2-乙烯基苯硫基苯衍生物作为重复单元的电致发光聚合物，包括其制备方法的混合物，以及这种聚合物，配方和电子元件，尤其是这种聚合物在有机光下的用途发光二极管（所谓的OLED）。

