



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월29일  
(11) 등록번호 10-1259194  
(24) 등록일자 2013년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07C 15/00 (2006.01)  
C08G 61/10 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7013780  
(22) 출원일자(국제) 2005년12월16일  
심사청구일자 2010년12월15일  
(85) 번역문제출일자 2007년06월18일  
(65) 공개번호 10-2007-0091293  
(43) 공개일자 2007년09월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/013610  
(87) 국제공개번호 WO 2006/063852  
국제공개일자 2006년06월22일

(30) 우선권주장  
04030093.1 2004년12월18일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP2004335415 A

전체 청구항 수 : 총 22 항

(73) 특허권자  
메르크 파텐트 게엠베하  
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250  
(72) 발명자  
뷔징 아르네  
독일 65929 프랑크푸르트 리테르바히슈트라쎄 5  
슈퇴셀 필립  
독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진링 17  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 전자발광 중합체 및 이의 용도

(57) 요약

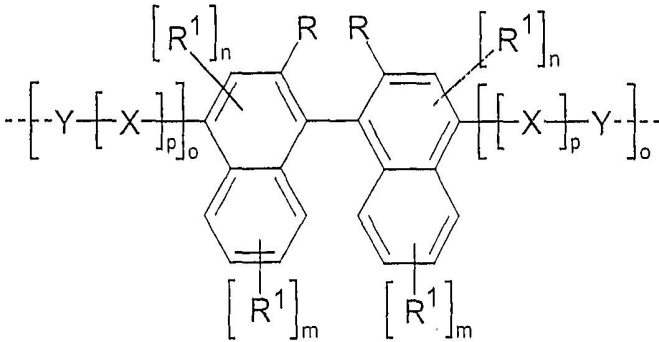
본 발명은 화학식 1 의 신규한 구조적 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다. 상기 물질은 중합체 유기 광-방출 다이오드에서 사용되는 경우, 더 나은 가용성 및 향상된 효율을 나타낸다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

1 몰% 이상의 하기 화학식 1 의 제1의 반복단위를 포함하고, 화학식 1 의 반복단위와 동일하거나 상이한 1 몰% 이상의 제2의 반복단위를 또한 포함하는 중합체:

[화학식 1]



[식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기와 같이 정의된다:

R 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, 1 내지 40의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 사슬 또는 3 내지 40의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 또는 고리형 알킬 사슬 (여기서, 이들 각각은  $R^1$ 으로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 탄소원자가  $N-R^1$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  로 또한 대체될 수 있고, 단, 상기 헤테로원자가 나프틸 단위에 직접 결합되지 않으며, 하나 이상의 수소원자가 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 2 개의 R 라디칼은 함께 추가로 고리 시스템을 또한 형성할 수 있으며; 단, 2 개의 R 라디칼 중 하나 이상은 H 가 아니며,

X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  또는 N-Ar 이고;

Y 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나 하나 이상의  $R^1$  라디칼로 치환될 수 있는 2가의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고,

$R^1$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, F, Cl, Br, I, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(R^2)_2$ , 1 내지 40의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시 사슬 또는 3 내지 40의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시 사슬 (여기서 하나 이상의 비인접 탄소원자는  $N-R^2$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  으로 또한 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴기이고; 2 이상의  $R^1$  라디칼은 함께 고리 시스템을 또한 형성할 수 있고;

$R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H 또는 1 내지 20의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

Ar 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나  $R^1$  으로 치환될 수 있는 1가 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고;

n 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;

m 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고;

p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;

파선 결합은 중합체내의 연결임].

## 청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체가 공액된 또는 부분-공액된 중합체인 것을 특징으로 하는 중합체.

## 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1의 단위에서 하기를 특징으로 하는 중합체:

R 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, 1 내지 10의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 사슬 또는 3 내지 10의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 또는 고리형 알킬 사슬 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소원자는  $-\text{CH}=\text{CH}-$  또는  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  로 또한 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소원자가 F 또는 CN 으로 또한 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $\text{R}^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 2 개의 R 라디칼은 함께 추가로 고리 시스템을 또한 형성할 수 있으며, 단, 하나 이상의 R 라디칼은 H 가 아니며,

Y 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나 하나 이상의  $\text{R}^1$  라디칼로 치환될 수 있는 2가의 아릴 또는 헤테로아릴기이고;

Ar 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나  $\text{R}^1$  으로 치환될 수 있는 1가 아릴 또는 헤테로아릴기이고;

$\text{R}^1$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, F,  $\text{N}(\text{R}^2)_2$ , 1 내지 10의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 3 내지 10의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 알킬 사슬 (여기서 하나 이상의 비인접 탄소원자는  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$  또는  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  으로 또한 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소원자는 F 로 또한 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $\text{R}^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고; 2 이상의  $\text{R}^1$  라디칼은 함께 고리 시스템을 또한 형성할 수 있고;

n 은 각각의 경우 0 이고;

m 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고;

o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;

추가 기호 및 지수는 제 1 항에서 정의된 것과 같음.

## 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 2 개의 R 라디칼이 동일한 것을 특징으로 하는 중합체.

## 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 2 개의 R 라디칼 중 하나가 H 이고, 다른 하나가 5 내지 15의 방향족 고리원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템인 것을 특징으로 하는 중합체.

## 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체가 비치환되거나  $\text{R}^1$  으로 치환될 수 있는 플루오렌 유도체, 스피로비플루오렌 유도체, 디히드로페난트렌 유도체, cis- 또는 trans-인덴노플루오렌 유도체, 1,4-페닐렌 유도체, 4,4'-비페닐렌 유도체, 4,4''-터페닐렌 유도체, 2,7- 또는 3,6-페난트렌 유도체, 디히드로피렌 또는 테트라히드로피렌 유도체의 군으로부터 선택된 구조적 요소를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체.

## 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체가 6 내지 40의 탄소원자를 갖는 비치환되거나  $\text{R}^1$ -치환된 융합 방향족

구조 또는 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아릴렌 유도체의 군으로부터 선택된 구조적 요소를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 중합체가 비치환되거나  $R^1$ -치환된 트리아릴아민, 벤지딘, N,N,N',N'-테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹시아진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-*p*-디옥신, 페녹시아티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤, 푸란 및 고-배위 HOMO를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로고리로부터 선택된 구조적 요소를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 중합체가 비치환되거나  $R^1$ -치환된 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린 또는 페나진, 트리아릴보란 및 저-배위 LUMO를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로고리로부터 선택된 구조적 요소를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합체가 서로 직접 연결된 비치환되거나  $R^1$ -치환된 트리아릴아민, 벤지딘, N,N,N',N'-테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹시아진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-*p*-디옥신, 페녹시아티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤, 푸란 및 고-배위 HOMO를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로고리로부터 선택된 구조적 요소 및 비치환되거나  $R^1$ -치환된 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린 또는 페나진, 트리아릴보란 및 저-배위 LUMO를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로고리로부터 선택된 구조적 요소를 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 삼중항 상태(triplet state)로부터 상온에서 고 효율로 빛을 방출하고 전자형광 대신 전자인광을 나타내고, 36 이상의 원자번호를 갖는 하나 이상의 중원자를 포함하는 추가의 구조적 요소가 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 삼중항 방출기에 추가로, 카르바졸, 가교된 카르바졸 이량체, 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드, 술폰 또는 실란의 군으로부터 선택된 구조적 요소가 존재하는 중합체.

#### 청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1의 단위의 비율이 5 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1의 단위가 중합체 골격으로서 또는 중합체 골격과 조합하여 사용되고, 각각의 경우  $p$  가 0 인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1의 단위가 정공수송 단위 (hole-transporting unit)로 사용되고,

$p$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고, 여기서 하나 이상의  $p = 1$  이고,

$o$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고, 여기서 대응하는  $p = 1$  인 경우  $o$  는 0 이 아니고,

$X$  는 각각의 경우 N-Ar

인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화학식 1의 단위가 방출기로 사용되고,

p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고, 하나 이상의 p = 1 이고,

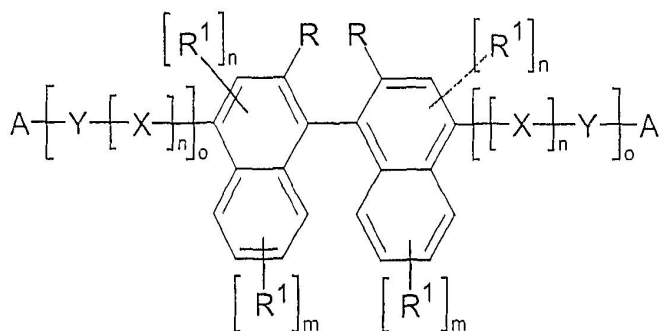
o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고, 대응하는 p = 1 인 경우 o 는 0 이 아니고,

X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  또는  $N-Ar$  이고, 여기서 하나 이상의 X 가  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  인 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 17

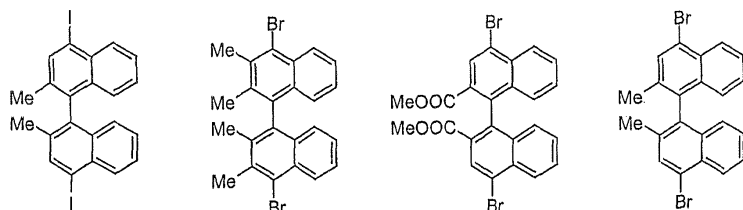
화학식 2의 이관능성 단량체 화합물:

[화학식 2]



식 중, 각각의 경우 동일 또는 상이한, 2 개의 관능성 A 기가 C-C 또는 C-N 결합 형성의 조건하에 공중합하고, Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트,  $O-SO_2R^2$ ,  $B(OR^2)_2$  및  $Sn(R^2)_3$ 로부터 선택되고, 여기서  $R^2$  는 제 1 항에서 정의된 것과 같고, 2 이상의  $R^2$  라디칼은 함께 고리 시스템을 또한 형성할 수 있고; 추가의 기호 및 지수는 제 1 항에서 기재된 바와 같이 각각 정의된 것을 특징으로 하며,

다만, 하기의 화합물들은 본 발명으로부터 배제됨:



#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

제 1 항에 따른 하나 이상의 중합체와, 추가의 중합체성, 올리고머성, 수지상성 또는 저분자량 물질과의 혼합물.

#### 청구항 20

제 19 항에 있어서, 상온에서 삼중항 상태에서부터 빛을 방출할 수 있는 화합물이 첨가된 것을 특징으로 하는 혼합물.

#### 청구항 21

하나 이상의 용매 내에서 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는 제 19 항 또는 제 20 항에 따

른 하나 이상의 혼합물로 조성된 제형물.

## 청구항 22

삭제

## 청구항 23

하나 이상의 활성층을 갖는 유기 전자 디바이스로서, 상기 활성층의 하나 이상이 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 중합체 또는 제 19 항 또는 제 20 항에 따른 하나 이상의 혼합물을 함유하는 유기 전자 디바이스.

## 청구항 24

제 23 항에 있어서, 중합체 광-방출 다이오드 (PLEDs), 유기 집적 회로 (O-ICs), 유기 전장 효과 트랜지스터 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFTs), 유기 태양 전지 (O-SCs), 유기 전장 커패시터 디바이스 (O-FQDs), 유기 광-방출 트랜지스터 (O-LETs) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-lasers)의 군으로부터 선택된 유기 전자 디바이스.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 수년 동안, 광범위한 연구는 중합체 (유기) 광-방출 다이오드 (PLEDs) 를 기재로 한 디스플레이 및 조명 요소의 상용화로 발전해왔다. 이러한 발전은 WO 90/13148 에 개시된 근본적 발전에 의해 촉진되었다. 최근에는, 첫 번째 제품 (PHILIPS N.V. 사제, 면도기 및 휴대폰내의 소형 디스플레이) 까지도 판매할 수 있게되었다. 그러나, 현재의 시장 주도 액정 디스플레이 (LCDs) 에 진정한 경쟁력을 제공하기 위해서, 여전히 사용되는 재료의 명확한 개선이 이러한 디스플레이에 대하여 필요하다.

[0002] 다양한 종류의 재료가 완전-컬러 디스플레이 요소를 위한 중합체로서 개발되어 왔다. 유용한 재료의 종류의 예로는 폴리플루오렌, 폴리스피로비플루오렌, 폴리디히드로페난트렌, 폴리인테노플루오렌 및 폴리페난트렌 유도체, 또는 이러한 구조적 요소의 조합을 포함하는 다른 중합체를 포함한다. 일반적으로, 폴리-파라-페닐렌 (PPP) 을 구조적 요소로서 포함하는 중합체는 그러한 용도로 사용가능하다.

[0003] 선행 기술에 따른 중합체 중 일부는 이미 양호한 성질을 나타낸다. 그러나, 이미 달성한 진보에도 불구하고, 아직 고-가의 PLED 적용을 위한 이들에 대한 수요를 만족시킬 수 없다. 특히, 방출 중합체의 효율은 아직도 많은 적용에 대하여 충분하지 않다. 삼중항 방출기와 중합체의 조합은 또한 특히 녹색 방출에서 기대되는 고 효율을 이끌어내지 못한다. 선행기술에 따른 중합체의 추가적 문제는 그들의 빈번하게 낮은 가용성이다. 따라서, 상기 언급한 중합체 종류를 갖는 가용성 중합체를 수득하는 것은 그들이 알킬 및/또는 알콕시 사슬에 의해 가용화되는 경우에만 가능하다. 이러한 치환에도 불구하고, 상기 단위의 몇몇, 특히 디히드로페난트렌 및 페난트렌 단위는, 전형적으로 사용된 용매내에서 낮은 가용성을 갖는다. 그러므로, 그것들은 오직 산업적인 공정 단계에서 사용될 수 없는 생태학적으로 논쟁이 되는 용매, 예컨대 클로로벤젠으로부터 처리될 수 있거나, 또는 적합한 용매가 아예 없기 때문에, 여기서 구제책이 필요하다. 긴 알킬 및/또는 알콕시 사슬에 의한 치환은, 그것들이 어떠한 전자적 기능도 수행하지 않는 반면 중합체 사슬간의 전하수송을 방해할 가능성이 있고, 중합체 내의 관능성 단위의 농도를 감소시키기 때문에 또한 바람직하지 않다. 또한, 긴 알킬 및 알콕시 사슬은 중합체의 유리 전이 온도를 낮추는 가소제로서 기능하고, 이는 유기 전자 디바이스에 적용하기에 적합하지 않다.

[0004] 특정 이론에 연결되는 것을 바라지 않고, 우리는 선행기술에 따라 완전히 공액된 중합체의 전자적 성질이 아직 균형있는 전하 수송에 적합하지 않다고 생각한다. 그 결과, 디바이스에서 전자 흐름 또는 정공 흐름이 너무 클 수 있고, 균형있는 전하 평형이 형성될 수 없다. 또한 몇몇의 적용에 있어서, 중합체 내의 상이한 단위의 작용, 즉 예를 들면, 다른 하나로부터 전하 수송 및 방출을 전체적 또는 부분적으로 분리하는 것을 알 수 있다. 이것은 EP 1263834 에 기재된 것과 같이, 완전히 공액된 중합체 내에서, 예를 들면 전하 수송 단위가 중합체의 측쇄로 주입됨에 의해 가능하다. 그러나, 측쇄내의 이러한 기능은, 또한 좋은 전하 수송을 위해 항상 충분하지 않은, 관능 단위 그 자체를 제외한 어떠한 공액 부분도 갖지 않는다.

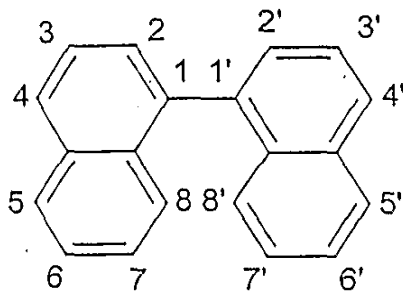
[0005] 놀랍게도, 공액이 특정 신규 단량체 단위의 사용에 의해 감소되는 반면, 전체적으로 방해되지 않는, 신규한 종류의 중합체가 상기 언급한 선행기술을 뛰어넘는 매우 양호한 성질을 갖는다는 것이 이제 발견되었다. 그러므로 상기의 중합체 및 그들의 PLEDs 에서 용도는 본 발명의 주제의 일부를 형성한다. 신규한 구조적 단위

는, 특히 신규한 단위의 사용을 통해 명백하게 더 나은 가용성을 갖는 다른 중합체 골격과 함께 또는 또다른 삼중항 방출기와 함께, 중합체 골격으로서 특히 적합하다.

## 배경 기술

- [0006] 중합체에서 특정 비나프틸 단위의 사용은 문헌에 기재되어 있다: 따라서, X, Wu 등 (*Synth. Metals* **2001**, 121, 1699-1700) 은 6,6'-결합된 2,2'-치환된 1,1'-비나프틸 단위 및 치환된 페닐렌 단위로 조성된 교대(altering) 공중합체를 기재하고 있다. 중합체의 양호한 가용성은 4 개의 n-헥실옥시 측쇄의 존재에 기인하고, 이는 대응하는 비치환된 단위가 가용성 중합체를 유도하지 않는다는 것을 나타낸다. 전자발광 결과물은 존재하지 않는다. L. Zheng 등 (*Chem. Mater.* **2000**, 12, 13-15) 은 1,1'-비나프틸 단위가 중합체 내에 6,6'-위치를 통해 다시 결합된 폴리(비나프틸비닐렌-페닐렌비닐렌)을 기재하고 있다. 여기서 또한, 알콕시 사슬은 중합체의 가용성을 위해 다시 요구된다. 상기 중합체는 용액에서 광 청색 형광을 나타내는 반면 필름에서 장파장쪽으로 이동된 녹색-청색 방출을 나타내므로, 청색 방출에는 적합하지 않다. 또한, 외부의 양자 효율도 0.1% 로 매우 낮고 사용 전압도 6 V 로 매우 높다. 추가로 유사한 중합체가 문헌에 공지되어 있다 (예를 들어, K. Y. Musick 등, *Macromolecules* **1998**, 31, 2933; Q.-S. Hu 등, *Macromolecules* **1996**, 29, 1082; Q.-S. Hu 등, *Macromolecules* **1996**, 29, 5075; L. Ma 등 *Macromolecules* **1996**, 29, 5083; A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3745). 6,6'-결합된, 1,1'-비나프틸 단위는 일반적으로 상기의 중합체의 가용성이 불충분하고 양호한 가용성이 오직 긴 알킬 또는 알콕시 사슬의 도입에 의해서만 달성된다는 약점을 갖는 것으로 나타난다. 이미 상기 언급한 것처럼, 이들은 중합체의 전자적 기능에 어떤것도 기여하지 않고, 심지어 중합체 사슬간의 전하 수송 및 유리 전이 온도에 방해되는 효과를 가질 수 있다.
- [0007] U. Anton 및 K.Mullen (*Macromolecules* **1993**, 26, 1248) 은 사용된 단량체가 비치환된 4,4'-비나프틸 및 알킬-치환된 1,5-디브로모나프탈렌인 폴리나프탈렌을 기재하고 있다. 디브로모나프탈렌 상의 치환체로서 헥실 사슬의 존재에도, 가용성은 여전히 매우 낮아서 중합체가 아닌 올리고머만이 수득된다. 2 개의 도데옥실 사슬을 가지고도, 낮은 분자량 ( $M_w = 5900 \text{ g/mol}$ ) 만이 수득된다. 유기 전자 디바이스 내에서 상기 올리고머의 용도는 기재되지 않았다.
- [0008] DE 4024647 은 열적 절연체용 재료로서 및 전극 재료로서 적합한 4,4'-결합된 올리고- 및 폴리나프탈렌을 기재하고 있다. 2,2'-위치에서 치환의 선호는 명백하지 않다. 유기 광-방출 다이오드 내에서 또는 다른 유기 전자 디바이스에서 반도체 재료로서 상기 중합체의 용도는 기재되지 않았다.
- [0009] P. V. Bedworth 및 J. M. Tour (*Macromolecules* **1994**, 27, 622-624) 는 거울상으로 순수한 치환된 4,4'-결합된 2,2'-디메톡시-1,1'-비나프틸렌 ( $M_w = 14700 \text{ g/mol}$ )을 기재로 한 나선형 올리고머를 기재하고 있다. 메톡시기 1차로 중합체의 열적 안정성을 낮추는 것으로 나타나고 2차로 방출 색을 장파장쪽으로 이동시키기 때문에, 유기 전자 디바이스에 대한 적합성이 명백하지 않고, 또한 디메톡시 치환의 장점으로써 기대되지 않기 때문에, 상기 중합체는 많은 적용에 부적합할 것이다. 그러나, 메톡시기의 존재는 상기 중합체의 합성적 수득 가능성 위해 필수적인 것으로 나타난다.
- [0010] V. Percec 등 (*Polymer Bulletin* **1992**, 29, 271-276) 은 비치환된 4,4'-(1,1'-비나프틸) 및 4,4'-(3,3'-디페닐)비페닐로 조성된 교대 중합체를 기재하고 있다. 그러나, 10 이하의 중합도 만이 달성되고, 따라서 결과적인 구조는 오히려 올리고머인 것으로 나타날 것이다. 유기 전자 디바이스에서 용도는 기재되어 있지 않으나, 상기 낮은 분자량을 갖는 올리고머가 이를 위해 적합한 것으로 생각되지는 않는다.
- [0011] X. Zhan 등 (*Chem. Mater* **2003**, 15, 1963-1969) 는 3,3'-(1,1'-비나프틸)에 의해 결합된 시아노스틸벤 기체의 청색-방출 중합체를 기재하고 있다. 가용성은 비나프틸의 2,2'-위치에서 헥소옥시 사슬을 도입함으로써 달성된다. 그러나, 상기의 중합체들은 유기 전자 디바이스에서 불량한 결과 만을 나타낸다. 따라서, 최상의 디바이스를 위해서는, 낮은 명도 만이 전압 18 V, 및 양자 효율 0.2% 에서 얻어진다. 그러므로, 상기 중합체는 산업적 적용에 부적합하다.
- [0012] 2- 또는 2,2'-위치에서 비나프틸 단위의 알킬 또는 아릴기로 치환 및 중합체에서 4,4'-위치에서 결합은 놀랍게도, 비치환된 또는 다르게 치환된 비나프틸 단위 의 사용에 비교하여 및 다른 위치를 통한 결합에 대하여 특히 적합한 것으로 밝혀졌다. 이는 더 나은 광학적 및 전자적 성질을 갖는 가용성 중합체가 특히 효율적으로 합성되도록 한다. 그러므로, 상기 단위를 포함하는 중합체는 본 발명의 주제의 일부를 형성한다.

[0013] 명확하게, 1,1'-비나프틸의 위치는 하기의 그림에 나타낸다:

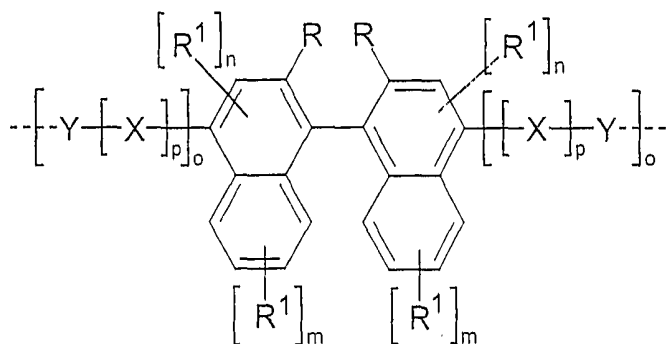


[0014]

### 발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명은 1 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 10 몰% 이상의 화학식 1 의 첫 번째 반복 단위 및 화학식 1 의 반복단위와 동일하거나 상이한 1 몰% 이상의 두 번째 반복단위를 포함하는 중합체를 제공한다:

### 화학식 1



[0016]

[0017] [식 중, 사용된 기호 및 지수는 하기와 같이 정의된다:

[0018] R 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, 1 내지 40의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 사슬 또는 3 내지 40의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 또는 고리형 알킬 사슬 (여기서, 이들 각각은  $R^1$ 으로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 탄소원자가  $N-R^1$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  로 또한 대체될 수 있고, 단, 상기 헤테로원자가 나프틸 단위에 직접 결합되지 않으며, 하나 이상의 수소원자가 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 2 개의 R 라디칼은 함께 추가로 고리 시스템을 형성할 수 있으며; 단, 2 개의 R 라디칼 중 하나 이상은 H 가 아니며;

[0019] X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  또는 N-Ar 이고;

[0020] Y 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나 하나 이상의  $R^1$  라디칼로 치환될 수 있는 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고;

[0021]  $R^1$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, F, Cl, Br, I, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_3$ ,  $B(R^2)_2$ , 1 내지 40의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시 사슬 또는 3 내지 40의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 또는 고리형 알킬 또는 알콕시 사슬 (여기서 하나 이상의 비인접 탄소원자는  $N-R^2$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  으로 또한 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아



릴기이고; 2 이상의  $R^1$  라디칼은 함께 고리 시스템을 또한 형성할 수 있고;

[0022]  $R^2$  는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H 또는 1 내지 20의 탄소원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

[0023] Ar 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 40의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나  $R^1$  으로 치환될 수 있는 1가 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고;

[0024] n 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;

[0025] m 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0026] o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고;

[0027] p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;

[0028] 화학식 1 뿐만 아니라 모든 추가의 화학식에서 파선 결합은 중합체내의 연결임].

[0029] 본 발명의 명세서에서,  $C_1$ - 내지  $C_{40}$ -알킬기 (여기서 각각의 수소원자 또는  $CH_2$  기는 또한 상기 언급한 기로 치환될 수 있음)는 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.  $C_1$ - 내지  $C_{40}$ -알콕시기는 더욱 바람직하게는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 이해된다. 1 내지 30 의 탄소원자를 갖고 각각의 경우 상기 언급한  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있고 방향족 또는 헤테로방향족의 어떠한 위치에 부착될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 시스템은 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤즈피렌, 비페닐, 비페닐렌, 터페닐, 터페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, cis- 또는 trans-인데노플루오렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤지미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이소옥사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 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, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0030] 본 발명의 명세서에서, 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 방향족 또는 헤테로방향족 기를 필수적으로 함유할 뿐만 아니라, 여기서 복수의 방향족 또는 헤테로방향족 고리가 짧은 비방향족 단위 (H 를 제외한 원자를 10 % 미만, 바람직하게는 H 를 제외한 원자를 5 % 미만), 예를 들면  $sp^3$ -혼성 C, N 등이 개입될 수 있는 시스템을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 예를 들면, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 등과 같은 시스템이 또한 방향족 고리 시스템인 것으로 이해되어야 한다. 방향족 기는 6 이상의 탄소원자를 포함하고, 헤테로방향족 기는 2 이상의 탄소원자 및 1 이상의 헤테로원자를 포함하고, 탄소 원자 및 헤테로 원자의 합은 5 이상이다.

[0031] 화학식 1 의 단위는 2 개의 거울상 이성질체 형태로 존재한다. 본 발명에 따라, 라세미화합물, 즉, 2 개의 거울상 이성질체의 1:1 혼합물, 또는 2 개의 거울상 이성질체 중 하나를, 농축 또는 분리된 형태로 사용하는 것은 동일하다. 중합체 내에서 입체중심의 시퀀스를 입체규칙성이라 한다.

[0032] 본 발명의 하나의 국면은 공액 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 국면은 부분-공액 중합체에 관한 것이다. 그러나, 본 발명의 추가적 국면은 비공액 중합체에 관한 것이다. 공액 또는 부분-공액 중합체가 바람직하다.

- [0033] 본 발명의 명세서에서 공액 중합체는, 주요 사슬에서, 대응하는 헤테로원자에 의해 대체될 수 있는  $sp^2$ -혼성 탄소원자를 주로 포함하는 중합체이다. 가장 단순한 경우, 이는 주요 사슬에서 이중 (또 다르게는 삼중) 및 단일 결합의 교차 존재를 의미한다. "주로"는 공액 내에서 자연적으로 발생하고 방해물 주도하는 결점이 "공액 중합체"라는 용어를 무효로 하지 않는다는 것을 의미한다. 또한, 이와 같은 출원 텍스트는, 예를 들면, 아릴아민 단위 및/또는 공액 헤테로사이클 (즉, N, O 또는 S 원자를 통한 공액) 및/또는 유기금속 착물 (즉, 금속 원자를 통한 공액) 이 주요 사슬에 존재하는 경우, 공액되는 중합체를 나타낸다. 반대로, 단순 알킬 가교, (티오)에스테르, 에스테르, 아마이드 또는 이미드 연결과 같은 단위는, 예를 들어, 비공액 부분으로 명백하게 정의될 것이다. 부분-공액 중합체는 주요 사슬에서 연장된 공액 섹션이 비공액 섹션으로 방해되거나, 주요 사슬에서 비공액 중합체의 측쇄에서 연장된 공액 섹션을 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0034] 그러나, 2 개의 나프틸 단위가 60 내지 120° 의 크기정도에서 서로 각을 형성하기 때문에, 여기서 화학식 1 의 단위는 전체적으로 공액된 것과는 달리 중합체 사슬의 공액을 감소시킨다는 점을 주목하여야 한다. 그러나, 공액은 상기 단위에 의해 전체적으로 방해되지는 않는다.
- [0035] 화학식 1 의 단위에 있어서, 하기와 같은 본 발명의 중합체를 제공하는 것이 바람직하다:
- [0036] R 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, 1 내지 10의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 사슬 또는 3 내지 10의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 또는 고리형 알킬 사슬 (여기서 하나 이상의 비인접 탄소원자는  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  로 또한 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소원자가 F 또는 CN으로 또한 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 2 개의 R 라디칼은 함께 추가로 고리 시스템을 또한 형성할 수 있으며, 단, 하나 이상의 R 라디칼은 H 가 아니며;
- [0037] Y 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 25의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나 하나 이상의  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 2가의 아릴 또는 헤테로아릴기이고;
- [0038] Ar 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 비치환되거나  $R^1$  으로 치환될 수 있는 단가 아릴 또는 헤테로아릴기이고;
- [0039]  $R^1$  은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H, F,  $N(R^2)_2$ , 1 내지 10 의 탄소원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 3 내지 10의 탄소원자를 갖는 분지쇄형 알킬 사슬 (여기서 하나 이상의 비인접 탄소원자는  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  으로 또한 대체될 수 있고 하나 이상의 수소원자는 F 로 또한 대체될 수 있음), 또는 5 내지 20의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고; 2 이상의  $R^1$  라디칼은 함께 고리 시스템을 또한 형성할 수 있고;
- [0040] n 은 각각의 경우 0 이고;
- [0041] m 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고;
- [0042] o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;
- [0043] 추가의 기호 및 지수는 상기 화학식 1 아래에서 정의된 것과 같음.
- [0044] 화학식 1 의 단위에 있어서, 하기와 같은 본 발명의 중합체를 제공하는 것이 특히 바람직하다:
- [0045] R 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, H 또는 5 내지 15의 방향족 고리원자를 갖고 하나 이상의 비방향족  $R^1$  라디칼로 또한 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족기이고; 2 개의 R 라디칼은 함께 추가로 고리 시스템을 또한 형성할 수 있으나; 단, 하나 이상의 R 라디칼은 H 가 아니며;
- [0046] X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$  또는  $N-Ar$  이고;
- [0047] Y 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 6 내지 15의 탄소 원자 갖고 하나 이상의 비방향족  $R^1$  라디칼로 치환될 수 있는 2가의 아릴 또는 헤테로아릴기이고;
- [0048] Ar 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 5 내지 15의 방향족 고리원자를 갖고 비방향족  $R^1$  라디칼로 치환될

수 있는 1가 아틸 또는 헤테로아틸기이고;

[0049] n 은 각각의 경우 0 이고;

[0050] m 은 각각의 경우 0 이고;

[0051] o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고;

[0052] 추가의 기호 및 지수는 상기에서 정의된 것과 같음.

[0053] 방향족 R 라디칼이 바람직한 이유는 중합체의 더 나은 전자적 성질 및 더 높은 열적 안정성 때문이다.

[0054] 본 발명의 바람직한 구현에서, 2 개의 R 라디칼은 동일하다. 본 발명의 추가로 바람직한 구현예에서, 2 개의 R 라디칼 중 하나가 H 이고, 다른 하나가 상기 기재된 것과 같은 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이다.

[0055] X 및 Y 치환체는 각각 동일 또는 상이하거나, 하나의 측에서만 나타나는 것이 동일하게 가능하다.

[0056] 화학식 1 의 단위에 추가로, 화학식 1 의 단위와 다른 추가의 구조적 요소를 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 추가의 구조적 요소는 바람직하게는 공액된다. 여기서 특히 WO 02/077060, WO 05/014689 및 그 안에서 인용된 참조 내의 비교적 종합적인 리스트를 참조한다. 추가의 구조적 단위는 바람직하게는 하기에 기재된 종류로부터 선택된 것이다:

[0057] 그룹 1 : 전형적으로 중합체 골격을 구성하는 방향족 단위:

[0058] 중합체 골격은 중합체 내의 관능적 단위 예를 들면 전하 수송 또는 방출 단위에 대한 "매트릭스" 로서 일반적으로 작용한다. 상기 그룹의 단위는 6 내지 40 의 탄소원자를 갖고 치환 또는 비치환 (가능한 치환체가 상기 언급한  $R^1$  인) 될 수 있는 방향족, 카르보시클릭 구조이다. 플루오렌 유도체 (예를 들면, EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321) 가 여기서 유용하다. 또한, 스피로비플루오렌 유도체 (예를 들면 EP 0707020, EP 0894107, WO 03/020790) 또한 가능하다. 상기 2 개의 단량체 단위의 조합을 포함하는 중합체는 또한 이미 제안되어 있다 (WO 02/077060). WO 05/014689 는 디히드로페난트렌 유도체를 기재하고 있다. 또한, cis- 또는 trans-인덴노플루오렌 유도체 (예를 들면 WO 04/041901, WO 04/113412) 뿐만 아니라, 1,4-페닐렌 유도체, 4,4'-비페닐릴렌 유도체, 4,4'-터페닐릴렌 유도체, 2,7-페난트렌 유도체 (예를 들면, DE 0102004020298.2), 디히드로피렌 또는 테트라히드로피렌 유도체 및 상세하게 예시하지 않은 추가의 방향족 구조들이 유용하다. 그룹 1 으로부터의 단위는 따라서 플루오렌 유도체, 스피로비플루오렌 유도체, 디히드로페난트렌 유도체, cis- 또는 trans-인덴노플루오렌 유도체, 1,4-페닐렌 유도체, 4,4'-비페닐릴렌 유도체, 4,4'-터페닐릴렌 유도체, 2,7-페난트렌 유도체, 디히드로피렌 또는 테트라히드로피렌 유도체의 군으로부터 선택된 것이 바람직하다. 상기 군으로부터의 단위는 스피로비플루오렌, 플루오렌, 디히드로페난트렌, cis-인덴노플루오렌, trans-인덴노플루오렌 및 2,7-페난트렌으로부터 선택된 것이 특히 바람직하고, 이는  $R^1$  으로 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0059] 그룹 2 : 형태 또는 방출 색이 변하는 단위:

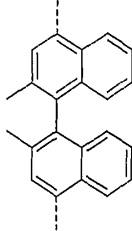
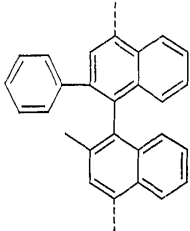
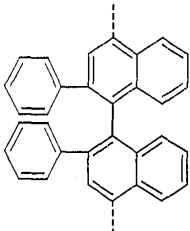
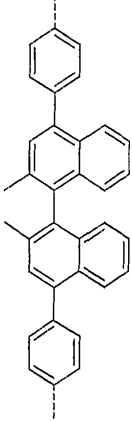
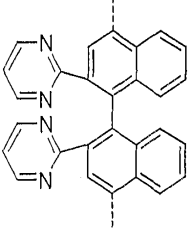
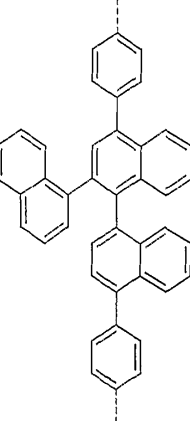
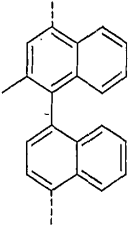
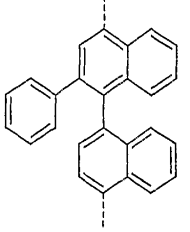
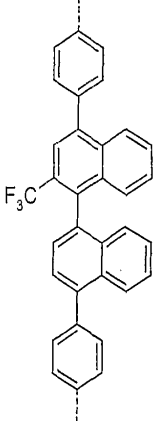
[0060] 상기 단위는 6 내지 40 의 탄소원자를 갖는  $R^1$ -치환 또는 비치환된 융합 방향족 구조 또는 톨란, 스틸벤 또는 비스스티릴아틸렌 유도체, 특히 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트릴렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피레닐렌, 3,9- 또는 3,10- 페릴레닐렌, 4,4'-톨라닐렌, 4,4'-스티베닐렌 또는 4,4'-비스스티릴아틸렌 유도체의 군에서 선택된 것이 바람직하다.

[0061] 그룹 3 : 중합체의 정공 주입 및/또는 수송 성질을 증가시키는 단위

[0062] 상기는 일반적으로 방향족 아민 또는 포스핀 또는 전자-풍부 헤테로고리이다. 이는  $R^1$ -치환 또는 비치환된 트리아릴아민, 벤지딘, N,N,N',N'-테트라아릴-파라-페닐렌디아민, 트리아릴포스핀, 페노티아진, 페녹시아진, 디히드로페나진, 티안트렌, 디벤조-*p*-디옥신, 페녹시아티인, 카르바졸, 아줄렌, 티오펜, 피롤, 푸란 및 추가로 고-배위 HOMO (HOMO =최고점유궤도함수, highest occupied molecular orbital) 를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로고리의 군으로부터 선택된 것이 바람직하다. 상기의 단위는 중합체의 주요 사슬 또는 측쇄 내로 주입될 수 있다. 구조에 따라, 중합체 골격은 심지어 그룹 3 으로부터의 단위가 필수적으로 존재할 필요가 없는 정공 전도를 충분히 잘 수행한다.

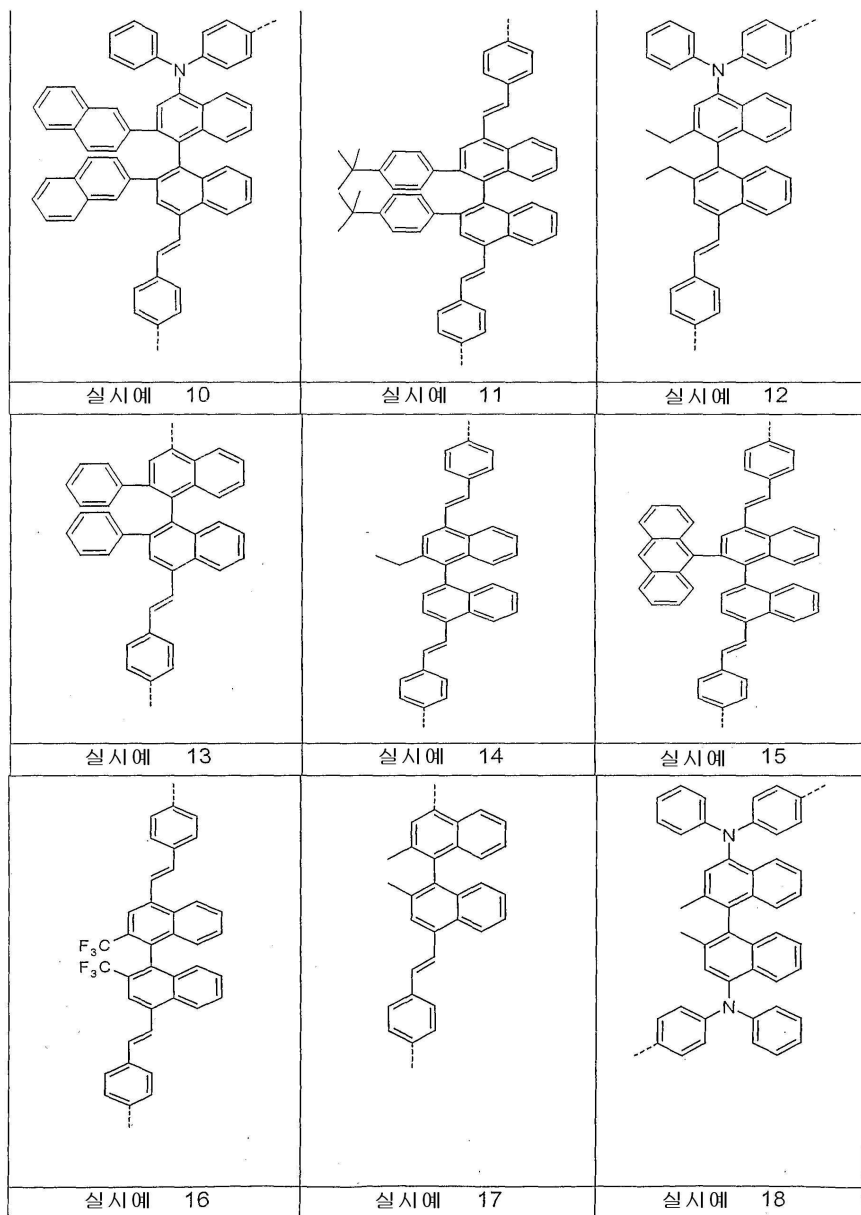
- [0063] 그룹 4 : 중합체의 전자 주입 및/또는 수송 성질을 증가시키는 단위:
- [0064] 상기는 일반적으로 전자-부족 방향족 또는 헤테로고리이다. 이는  $R^1$ -치환 또는 비치환된 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴놀살린 또는 페나진의 군으로부터 선택된 것이 바람직하나, 트리아릴보란 및 추가로 저-배위 LUMO(LUMO =최저비점유궤도함수, lowest unoccupied molecular orbital)를 갖는 O-, S- 또는 N-함유 헤테로고리와 같은 화합물도 유용하다. 구조에 따라, 중합체 골격 자체는 심지어 그룹 4 으로부터의 단위가 필수적으로 존재할 필요가 없는 전자 전도를 충분히 잘 수행한다.
- [0065] 그룹 5 : 그룹 3 및 그룹 4 의 각각의 단위의 조합을 갖는 단위:
- [0066] 본 발명의 중합체 내에 정공 수송 성질을 갖는 구조 및 전자 수송 성질을 갖는 구조, 즉, 상기 언급한 그룹 3 및 4 로부터의 구조가 서로 직접 연결된 단위가 존재하는 경우가 바람직할 수 있다. 상기 단위의 다수는 방출 색을 녹색, 황색 또는 적색으로 이동시키고; 따라서 그것의 용도는 원래 청색-방출 중합체로부터 다른 방출 색을 수득하는데 적합하다.
- [0067] 그룹 6 : 삼중항 상태(triplet state)로부터 빛을 방출하는 단위:
- [0068] 상기 그룹으로부터의 구조적 단위는 삼중항 상태에서부터 고 효율로 심지어 상온에서 빛을 방출할 수 있고 전자형 광 대신 전자인광을 나타낸다. 36 이상의 원자 번호를 갖는 중원자를 함유하는 화합물이 상기 목적에 제일 적합하다. 특히 바람직한 화합물은 이러한 조건을 수행하는 d 또는 f 전이 금속을 포함한다. 8 내지 10 족의 원소 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), 특히 Ir 또는 Pt 를 포함하는 구조적 단위가 특히 매우 바람직하다. 상기 금속 착물은 중합체의 주요 사슬 및/또는 측쇄로 결합될 수 있다. 또한, 예를 들면, DE 102004032527.8 에 기재된 것과 같이 중합체내 분지점에서 상기 금속 착물을 주입하는 것이 적합하다고 밝혀졌다. 그룹 6 으로부터의 단위가 존재하는 경우, 동시에 그룹 7 으로부터의 단위를 또한 사용하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 그룹 7 으로부터의 상기 단위없이도, 삼중항 방출기로 매우 고 효율을 달성하는 것이 가능하다.
- [0069] 그룹 7 : 단일 상태에서 삼중항 상태로 이동을 촉진하는 단위:
- [0070] 삼중항 방출기의 용도를 위하여, 촉진하는 역할로 추가적 구조적 요소를 사용하는 것이 바람직할 수 있으며, 이는 단일 상태에서 삼중항 상태로 전이 및 전자인광 성질을 향상시킨다. 예를 들면, WO 04/070772 및 WO 04/113468 에 기재된 것과 같은 카르바졸 단위 뿐만 아니라, 비공개출원 DE 10349033.7 에 기재된 것과 같은 케토, 포스핀 옥시드, 술폭시드 또는 술폰 단위, 또는 WO 05/040302 에 기재된 것과 같은 실란 단위가 상기 목적을 위해 유용하다. 그룹 7 으로부터의 단위는 따라서 카르바졸, 가교된 카르바졸 이량체, 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드, 술폰 또는 실란의 군으로부터 선택된 것이 바람직하다.
- [0071] 화학식 1 의 구조적 단위 뿐만 아니라 그룹 1 내지 7 로부터 선택된 하나 이상의 단위를 추가로 포함하는 중합체가 바람직하다. 그룹 1 내지 7 의 하나로부터의 하나 이상의 구조적 단위가 동시에 존재하는 경우 역시 유리할 수 있다.
- [0072] 화학식 1 의 단위 뿐만 아니라, 또한 그룹 1 로부터의 단위, 가장 바람직하게는 상기 단위의 30 몰% 이상의 상기 단위를 포함하는 중합체가 특히 바람직하다. 화학식 1 의 단위 뿐만 아니라, 또한 그룹 3 및/또는 4 로부터의 단위, 더 바람직하게는 그룹 3 으로부터, 가장 바람직하게는 5 몰% 이상의 상기 단위를 포함하는 중합체가 또한 바람직하다.
- [0073] 화학식 1 의 단위의 비율은 바람직하게는 5 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 10 몰% 이상, 가장 바람직하게는 20 몰% 이상이다. 이는 화학식 1 의 단위가 중합체 골격인 경우에 특히 바람직하게 적용한다. 다른 관능의 경우, 다른 비율이 바람직할 수 있다. 다른 적용, 예를 들어 유기 트랜지스터에 있어서, 정공-전도 단위가 화학식 1 에 있는 경우, 바람직한 비율은, 예를 들어 100 몰% 이하로 또한 상이할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 중합체는 일반적으로 10 내지 10000, 바람직하게는 50 내지 5000, 더 바람직하게는 50 내지 2000 의 반복 단위를 갖는다.
- [0075] 중합체의 가용성은 부분적으로 존재하는 추가의 구조적 단위 상에서 치환체  $R^1$  에 의해 보장된다. 그러나, 이미 상기에 언급한 것처럼, 중합체 내의 긴 알킬 또는 알콕시 치환체는 항상 바람직하지는 않고 또한 항상 원하는 가용성을 이끌지는 않는다.

- [0076] 화학식 1 상의 치환체 R 및, 존재한다면  $R^1$  은 또한 중합체의 가용성에 기여한다. 그러나, 화학식 1 자체의 기본적 구조만으로도 상당히 나은 중합체의 가용성을 제공하기 때문에, 나프틸 단위 상에 긴-사슬 치환체  $R^1$  의 존재가 필수적이지도 바람직하지도 않다.
- [0077] 1 또는 2 개의 R 기의 존재는 양호한 가용성에 충분하고, 또한 전체 중합체의 가용성을 명백히 증가시킨다. R 은 긴 알킬 사슬을 포함할 필요가 없고, 오히려 순수한 방향족 치환체, 또는 오직 짧은 알킬 사슬, 예를 들어 tert-부틸로 치환된 방향족 치환체, 또는 짧은 사슬 알킬 치환체가 중 하나가 여기서 사용되는 경우도 충분하다. 하나의 R 라디칼 만이 수소를 제외한 다른 기를 구성하는 중합체는 또한 매우 양호한 가용성을 갖는다.
- [0078] 치환체의 패턴에 따라, 화학식 1 의 단위는 중합체 내의 다양한 관능에 적합하다. 상기 단위는 가용성을 증가시키기 위해 상기 기재된 바와 같이 중합체 골격으로서 또는 중합체 골격과 조합하여, 또다르게는 다른 정공 전도기(conductor)로서 또는 방출기로서 바람직하게 사용될 수 있다. 중합체 골격은 일반적으로 중합체 내의 관능 단위, 예를 들면 전하 수송 또는 방출 단위에 대한 "매트릭스"로서 작용한다. 어떤 기능에 있어서 어떤 화합물이 특별히 적합한지는 특히, X 및 Y 기에 의해 설명된다. 치환체 R 및  $R^1$  은 화학식 1 의 단위의 기능에 대하여 덜 두드러진 영향을 갖는다.
- [0079] 예를 들어, 가용성을 증가시키기 위해 중합체 골격으로서 또는 중합체 골격과 조합하는 사용을 위해, 바람직하게는:
- [0080] p 는 각각의 경우 0 이고,
- [0081] 즉, 이는 순수하게 방향족 구조적 단위이다.
- [0082] 예를 들어, 정공-수송 단위로서 화학식 1 의 단위의 사용을 위해, 바람직하게는:
- [0083] p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고, 여기서 하나 이상의 p = 1 이고;
- [0084] o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고, 여기서 대응하는 p = 1 인 경우 o 는 0 이 아니고;
- [0085] X 는 각각의 경우 N-Ar 이고,
- [0086] 즉, 이들은 트리아릴아민 유도체 또는 비나프틸이다.
- [0087] 예를 들어, 방출기로서 화학식 1 의 단위의 사용을 위해, 바람직하게는:
- [0088] p 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고, 여기서 하나 이상의 p = 1 이고;
- [0089] o 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 0, 1 또는 2 이고, 여기서 대응하는 p = 1 인 경우 o 는 0 이 아니고;
- [0090] X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  또는 N-Ar 이고, 여기서 하나 이상의 X 가  $-CR^1=CR^1-$  또는  $-C\equiv C-$  이고,
- [0091] 즉, 이는 가장 넓은 범위에서 비나프틸의 디아릴비닐렌 또는 디아릴아세틸렌 유도체이고, 여기서 추가로 트리아릴아민 단위를 또한 포함할 수 있다.
- [0092] 화학식 1 의 바람직한 단위의 예는 나타낸 실시예 (1) 내지 (21) 에 따라 묘사된 구조이고, 각각의 경우에서 중합체 내의 결합은 파선결합으로 나타낸것과 같이 비나프틸 단위의 4,4'-위치에 있다. 가능한 추가의 치환체  $R^1$  은 더 나은 명료함을 위해 일반적으로 나타내지 않거나, 항상 나타내지는 않았다. 실시예 (1) 내지 (9) 는 골격 단위의 예이고, 실시예 (10) 내지 (17)은 방출단위의 예이고, 실시예 (18) 내지 (21)은 정공-전도 단위의 예이다.

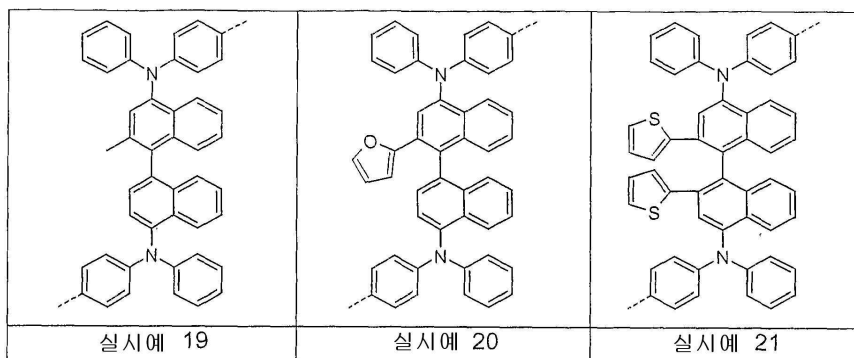
		
실시예 1	실시예 2	실시예 3
		
실시예 4	실시예 5	실시예 6
		
실시예 7	실시예 8	실시예 9

[0093]





[0094]



[0095]

[0096]

본 발명의 중합체는 단일중합체 또는 공중합체이다. 본 발명의 중합체는 화학식 1의 하나 이상의 구조뿐만 아니라, 예를 들면 상기 언급한 그룹 1 내지 7로부터의 하나 이상의 추가의 구조를 가질 수 있다.

[0097]

본 발명의 공중합체는 무작위, 교대 또는 블록-형 구조를 가질 수 있거나, 또 다르게는 교대로 상기의 구조의 다수를 포함한다. 이는 또한 입체 규칙성과 관련될 수 있다. 블록-형 구조를 갖는 공중합체가 수득될 수 있는 방법은, 예를 들어 WO 05/014688에 상세히 기재되어 있다. 상이한 구조적 요소의 사용은 용해도,

고체-상 형태, 색, 전하-주입 및 -수송 성질, 전자광학적 특성 등과 같은 성질을 조정할 수 있게 한다. 중합체는 이처럼 선형 또는 분지쇄형 구조를 갖거나 또다르게는 수지상 구조를 포함할 수 있다.

[0098] 중합체의 세부 구조 및 중합체 내의 반복 단위의 정교한 배열은 기능을 위해 중요할 수 있다. 특정 이론에 연결되는 것을 바라지 않고, 우리는, 다수의 완전히 공액된 중합체 내에서, 정공 및/또는 전자 중 어느 하나에 대한 전하 이동이 너무 높기 때문에, 균형있는 전하 평형이 전체적으로 형성되지 못한다고 생각한다. 그결과, 하나의 전하 담체가 불필요하게 너무 높은 비율로 존재하고, 이는 교대로 중합체내 또는 디바이스내에서 높은 전류 및 부 반응의 결과로 온도 증가를 초래하고, 이는 디바이스의 수명을 감소시킨다. 균형이 불량한 전하 수송은 또한, 균형있는 정공 및 전자 수송의 경우에서 보다 효율이 낮아진다. 화학식 1 의 본 발명의 단위의 도입 및 중합체내로 각각의 관능기의 통제된 주입은 상기 문제의 구체책이 될 수 있다: 화학식 1의 단위를 통한 공액 및 이같은 전하 수송의 전체 방해가 아닌 감소는 대응되는 전하 담체에 대한 전하 담체 이동성이 통제된 방법으로 조정될 수 있게 하고, 따라서 전자 디바이스에서 전하 균형이 개선될 수 있게 한다. 상기 구조는 통제된 방법, Suzuki 커플링에 의해 주입될 수 있고, 이 경우 할로젠과 보론산 유도체의 선택적 반응이 정교하게 단량체의 배열을 조정할 수 있다.

[0099] 상기 구조는 (여기서, 중합체의 방출 섹션은 대략 화학식 1 의 2 개의 단위 사이에서 제한됨) 또한, 덜 넓은밴드 방출 및 더 큰 색 순도를 교대로 유도하는 공액 길이가 여기에 정의된다는 이점이 있다.

[0100] 특히 삼중항 상태로부터 빛을 방출하는 중합체에 있어서, 완전히 공액되지 않은 중합체를 사용하는 것이 바람직한 것으로 나타난다. 특정 이론에 연결되는 것을 바라지 않고, 우리는, 공액된 중합체 내에서, 삼중항 방출기로 에너지 이동은 빈번하게 불완전하거나, 삼중항 방출기로부터 중합체로 이동이 일어난다고 생각한다. 이러한 문제점은 화학식 1 의 단위를 사용함으로써 감소될 수 있다.

[0101] 본 발명의 중합체는 일반적으로, 하나 이상의 단량체 유형을 중합함으로써 제조되고, 여기서 중합체 내의 하나 이상의 단량체가 화학식 1 의 단위를 유도한다. C-C 또는 C-N 결합 형성을 유도하는 몇몇 중합 반응은 여기서 특히 유용한 것으로 밝혀졌다:

[0102] (A) SUZUKI 에 따른 중합;

[0103] (B) YAMAMOTO 에 따른 중합;

[0104] (C) STILLE 에 따른 중합;

[0105] (D) HARTWIG-BUCHWALD 에 따른 중합.

[0106] 중합이 상기의 방법에 의해 수행될 수 있고 중합체가 반응 매질로부터 제거되어 정제될 수 있는 과정은, 예를 들어 WO 03/048225 및 WO 04/022622 에 기재되어 있다. 특히 순수한 중합체가 수득될 수 있는 방법이 비공개출원 EP 04023475.9 에 기재되어 있다.

[0107] 본 발명의 중합체내의 화학식 1 의 구조적 단위를 유도하는 단량체는, 2- 및/또는 2'-위치 및 4,4'-위치 (또는 존재한다면 Y 그룹 상의 적합한 위치) 에서 적합하게 치환되고, 중합체 내로 상기 단량체 단위를 주입할 수 있도록 하는 비나프틸 유도체이다. 상기 단량체는, 예를 들어 하기의 방법으로 수득할 수 있다: 시판되는 2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸이 대응하는 트리플레이트로 전환되고 이는 Grignard 가교-커플링 반응에서 대응적으로 치환된 비나프틸로 전환된다 (그림 1). 이어서, 생성물은 4,4'-위치에서 위치선택적으로 브롬화되고, 브로마이드는 예를 들어 Suzuki 중합에 필요한 보론산으로 전환된다.

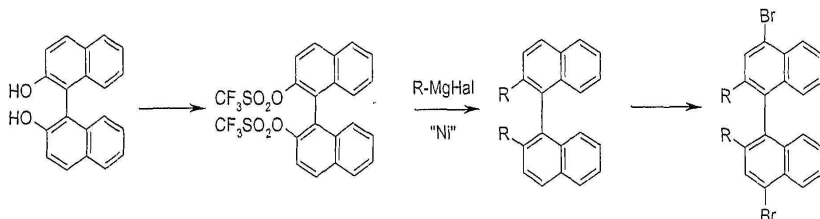


그림 1

[0108]



[0109] 추가의 경로를 그림 2에 나타내었다:

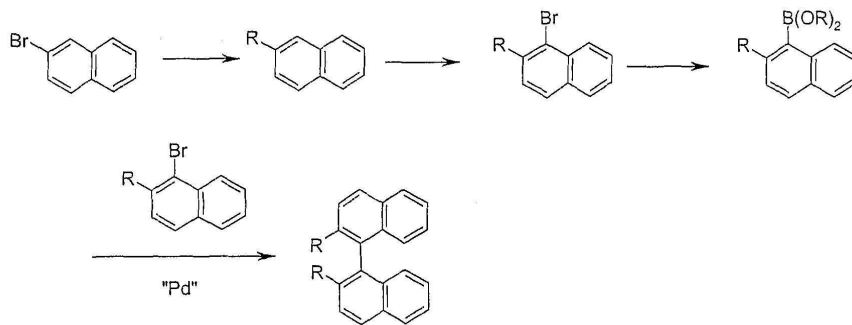


그림 2

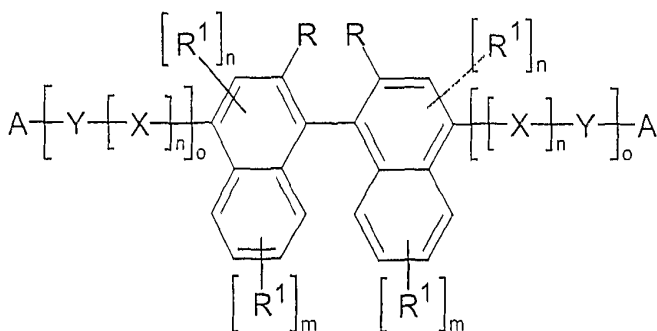
[0110]

[0111] 그림 2에서 몇몇의 더 큰 합성적인 복잡성은 원료의 더 낮은 비용 및 비대칭 비나프틸이 상기 경로에 의해 수득될 수 있다는 사실에 의해 정당화된다.

[0112] 중합체 내의 화학식 1의 단위를 유도하는 단량체는 신규하다.

[0113] 본 발명은 추가로 화학식 2의 이관능성 단량체 화합물의 용도를 추가로 제공한다:

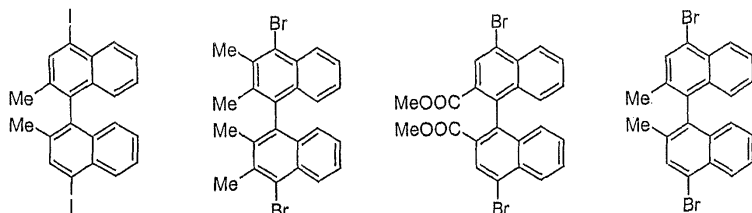
## 화학식 2



[0114]

[0115] 각각의 경우 동일 또는 상이한 2개의 관능성 A기가 C-C 또는 C-N 결합 형성의 조건하에 중축합에 의해 공중합하고, Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> 및 Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>로부터, 바람직하게는 Br, I 및 B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>로부터 선택되고, 여기서 R<sup>2</sup>는 상기에 정의된 것과 같고, 2 이상의 R<sup>2</sup> 라디칼은 함께 고리 시스템을 또한 형성할 수 있음; 추가로 기호 및 지수의 각각은 화학식 1에서 기재된 것과 같이 정의되는 것을 특징으로 한다.

[0116] 본 발명은 더욱 추가로 하기의 화합물들이 본 발명으로부터 배제된 것을 조건으로 하는, 상기에 나타난 화학식 2의 이관능성 단량체 화합물을 제공한다:



[0117]

[0118] C-C 결합 형성은 바람직하게는 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링의 군으로부터 선택된 것이고; C-N 결합 형성은 바람직하게는 HARTWIG-BUCHWALD에 따른 커플링이다. 특히 SUZUKI 커플링이 바람직하다.

[0119] 화학식 2의 이관능성 단량체 화합물에 있어서, 화학식 1의 구조적 단위와 동일하게 적용하는 것이 바람직하다.

- [0120] 화학식 2 의 단량체는 2 개의 거울상 이성질체 형태로 존재한다. 본 발명은 2 개의 거울상 순수 형태 및 라세미화합물 모두, 및 2 개의 거울상 중 하나가 풍부한 형태의 혼합물을 포함한다.
- [0121] 본 발명의 중합체를 순수 물질로서가 아닌 오히려 추가로 중합체성, 올리고머성, 수지상 또는 저분자량 물질과 함께 혼합물(블렌드)로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 이것은 전자적 성질을 향상시키고, 단일 상태에서 삼중항 상태로 이동에 영향을 주거나, 스스로 빛을 방출할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 바람직한 구현은 실온에서 삼중항 상태에서부터 빛을 방출할 수 있는 화합물의 첨가이고, 따라서 혼합물은 고 효율로 삼중항 상태에서부터 빛을 방출할 수 있다. 그러한 화합물은 이미 중합체에 대한 추가의 구조적 요소로서 상기에 기재되어 있다. 이러한 첨가된 삼중항 방출기에 대하여, 이미 상기에 기재한 것을 동일하게 적용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 형성된 중합체 필름의 형태성 또는 중합체 용액의 점성에 영향을 주기 위해, 전자적으로 불활성인 물질이 타당하다. 그러므로 상기 혼합물은 본 발명의 주제의 일부를 형성한다.
- [0122] 본 발명은 하나 이상의 용매에 하나 이상의 본 발명의 중합체 또는 블렌드로 조성된 용액 및 제형을 추가로 제공한다. 중합체 용액이 제조될 수 있는 방법은, 예를 들어 WO 02/072714, WO 03/019694 및 그 안에서 인용된 문헌에 기재되어 있다.
- [0123] 본 발명의 중합체는 PLEDs 에 사용될 수 있다. 이는 양극, 음극, 방출 층 및 광학 추가 층, 예를 들어 바람직하게는 정공 주입 층 및 임의적으로는 정공 주입 층 및 방출 층 사이의 중간층을 포함한다. PLEDs 가 제조될 수 있는 방법은 WO 04/037887 에 특별한 경우에 적합하게 적용할 수 있는 일반적 공정으로써 상세히 기재되어 있다.
- [0124] 상기 기재된 것처럼, 본 발명의 중합체는 이러한 방법으로 제조된 PLEDs 또는 디스플레이에서 전자발광 물질로서 매우 특히 적합하다.
- [0125] 본 발명의 명세서에서, 전자발광 물질은 PLED 에서 활성층으로서 용도를 발견할 수 있는 물질로서 고려된다. 활성층은 전장의 적용에서 빛을 방출할 수 있는 층 (광-방출층), 및/또는 주입 및/또는 양전하 및/또는 음전하의 수송 (전하 주입 또는 전하 수송층) 을 개선하는 것을 의미한다. 이는 또한 정공 주입 층 및 방출층 사이의 중간층이 될 수 있다. 바람직하게는 방출층이다.
- [0126] 그러므로, 본 발명은 또한, 특히 전자발광 물질로서 PLED 에서 본 발명의 중합체 또는 블렌드의 용도를 제공한다.
- [0127] 이와 같이 본 발명은 하나 이상의 활성층, 즉 하나 이상의 본 발명의 중합체 또는 블렌드를 함유하는 이러한 활성층의 하나 이상을 갖는 PLED 를 제공한다. 예를 들어, 활성층은 광-방출 층 및/또는 수송 층 및/또는 전하 주입 층 및/또는 중간층일 수 있다.
- [0128] 여기서 가장 근접한 선행기술로서 설명된, WO 03/020790 에 기재된 폴리스피로비플루오렌 및 WO 02/077060 에 기재된 폴리플루오렌에 비하여, 본 발명의 중합체는 하기의 놀라운 장점을 갖는다:
- [0129] (1) 다른 기초적 구조적 단위에 더하여 화학식 1 의 단위를 포함하는 본 발명의 중합체는 명백하게 더 나은 가용성을 갖는다는 것을 발견하였다. 이는 광범위한 용매에 가용성인 중합체를 수득하고, 지금까지 필수적인 몇몇 경우에, 용매로서 산업적인 처리 단계에서 사용될 수 없고 생태학적으로 논쟁이 되는 클로로벤젠의 사용을 배제하는 것을 가능하게 한다. 중합체의 전자적 관능에 아무런 기여도 없고 중합체의 관능적 단위의 농도를 낮추는 긴 알킬 또는 알콕시 사슬이 화학식 1 의 단위에 필요하지 않다는 특별한 이점을 발견하였다.
- [0130] (2) 또한, 놀랍게도, 직접 비교에서, 삼중항 방출기와 조합한 본 발명의 중합체는 고 효율을 갖는다는 것을 발견하였다. 이는 특히 또한 녹색 삼중항 방출기에 관한 것이다. 또한, 오직 삼중항 방출기의 방출이 본 발명의 중합체에서 관찰되나, 몇몇의 선행 기술 중합체에서 아직 남아있는, 중합체 골격의 잔류 방출은 관찰되지 않기 때문에, 더 큰 색 순도를 갖는 삼중항 방출을 얻을 수 있다.
- [0131] (3) 색의 수득성 및 달성은 선행기술과 비교하여 본 발명의 중합체에 대하여 그 이상이다. 특히, 청색-방출 중합체의 경우에, 개선된 색 자취 및 더 포화된 청색 방출이 관찰된다. 방출 밴드는 또한 더 날카롭고, 이는 아마도 중합체의 감소된 공액 때문이다.
- [0132] (4) 화학식 1 자체의 신규한 중합체 골격이 진한 청색 방출을 유도하기 때문에, 중합체내의 청색 방출을 유도하는 특정 방출 단위를 도입하는 것이 용이하게 가능하다. 이것은 중합체의 전하 수송 및 방출 특성을 분리하는 것을 가능하게 한다. 우리는 이것은 안정한 중합체를 수득하는 데 필수적이라고 생각한다. 지금까지,

이것은 중합체 골격 자체가 항상 동시에 방출되기 때문에 어려움이 있었다.

[0133] 본 발명의 명세서에서 및 하기하는 실시예에서도, 목적은 PLEDs 및 상응하는 디스플레이와 관련한 본 발명의 중합체 또는 블렌드의 사용이다. 기술상의 이러한 제한에도 불구하고, 당업자는 어떠한 발명적 활동 없이도, 다른 전자 디바이스, 예를 들면, 유기 집적 회로 (O-ICs), 유기 전장 효과 트랜지스터 (O-FETs), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFTs), 유기 태양 전지 (O-SCs), 유기 전장 켄치 디바이스 (O-FQDs), 유기 광-방출 트랜지스터 (O-LETs) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-lasers)에 추가 용도로 본 발명의 중합체를 이용하고, 단지 약간의 적용을 할 수 있다.

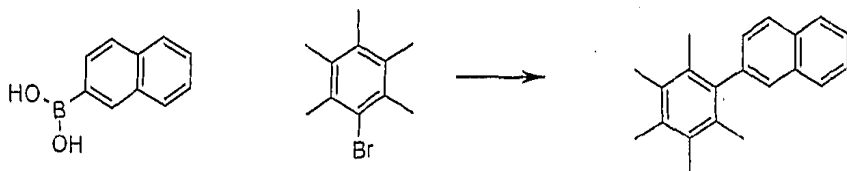
[0134] 이와 같이 대응하는 디바이스, 이러한 디바이스 그 자체에서, 본 발명의 중합체의 용도는 이와 같이 본 발명의 주제의 일부를 형성한다.

## 실시예

[0135] 실시예 1 : 중합체내의 화학식 1 의 단위를 유도하는 단량체의 합성

[0136] 1.1 2,2-치환된 4,4'-연결가능 1,1'-비나프탈렌의 제조

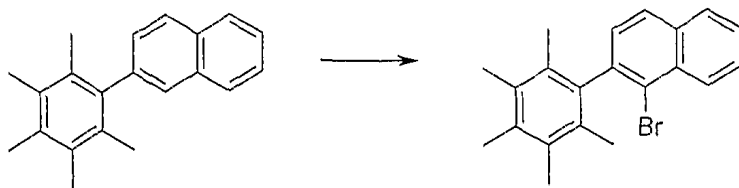
[0137] 1.1.1 2-(펜타메틸페닐)나프탈렌의 제조



[0138]

[0139] 44.3 g (195 mmol) 의 브로모펜타메틸벤젠, 45.2 g (263 mmol) 의 나프탈렌-2-보론산 및 120 g (522 mmol) 의 인산 칼륨을 120 ml 의 톨루엔, 120 ml 의 디옥산 및 240 ml 의 물에 현탁시키고, 30 분 동안  $N_2$  로 포화시킨다. 연속적으로, 5 분 동안 교반한후, 2.96 g (9.71 mmol) 의 o-톨릴포스핀 및 365 g (1.62 mmol) 의  $Pd(OAc)_2$  를 첨가한다. 반응 혼합물은 1 시간 동안 환류하에 가열한다. RT 로 냉각한 후, 혼합물을 에틸 아세테이트로 신장시키고, 유기 상을 제거하고, 물로 세척하고,  $Na_2SO_4$  로 건조시키고, 회전 증발로 농축시킨다. 추가의 정제를 위해, 잔류물을 EtOH 으로부터 재결정한다. 수율은 40 g (75 %) 이다.

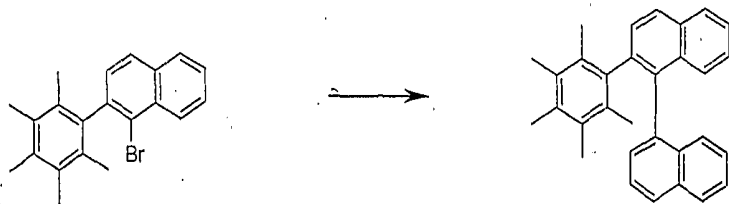
[0140] 1.1.2 1-브로모-2-(펜타메틸페닐)나프탈렌의 제조



[0141]

[0142] 46.1 g (168 mmol) 의 2-(펜타메틸페닐)나프탈렌을 350 ml 의  $CHCl_3$  에 용해시키고, 5  $^{\circ}C$  로 냉각하였다. 40 ml 의  $CHCl_3$  에 8.6 ml (168 mmol) 의 브로민 용액을 1 시간 이내에 상기 온도에서 적가한다. 1 시간 후, 50 ml 의 포화된  $Na_2SO_3$  용액을 적가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두번 세척하고,  $Na_2SO_4$  로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거한다. EtOH/톨루엔으로부터 재결정한 후, 브로마이드가 무색의 결정의 형태로 수득된다 (52.2 g, 88%).

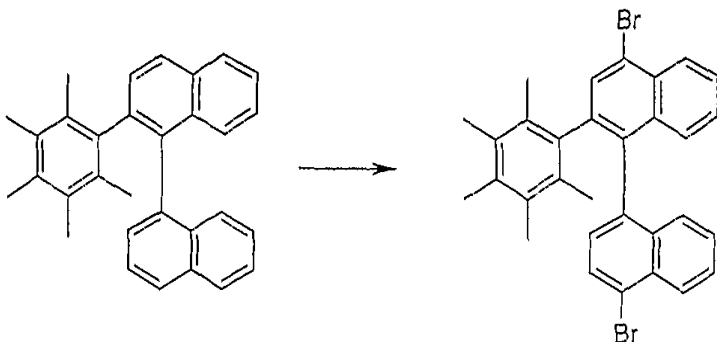
[0143] 1.1.3 2-펜타메틸페닐-1-(1-나프틸)나프탈렌의 제조



[0144]

[0145] 10.2 g (59 mmol) 의 1-나프틸브론산, 10.4 g (29.4 mmol) 의 1-브로모-2-(펜타메틸페닐)나프탈렌 및 29.9 g (130 mmol) 의 인산 칼륨을 35 ml 의 톨루엔, 35 ml 의 디옥산 및 70 ml 의 물에 현탁시키고, 30 분 동안  $N_2$  로 포화시킨다. 연속적으로, 5 분 동안 교반한후, 550 mg (1.8 mmol) 의 o-톨릴포스핀 및 67 mg (0.3 mmol) 의  $Pd(OAc)_2$  를 첨가한다. 반응 혼합물은 2 시간 동안 환류하에 가열한다. RT 로 냉각한후, 혼합물을 에틸 아세테이트로 신장시키고, 유기 상을 제거하고, 물로 세 번 세척하고,  $Na_2SO_4$  로 건조시키고, 진공에서 용매를 증발시킨다. 잔류 오일은 i-PrOH 로부터 결정화된다. 무색의 가루의 형태로 10 g (82 %) 을 수득하였다.

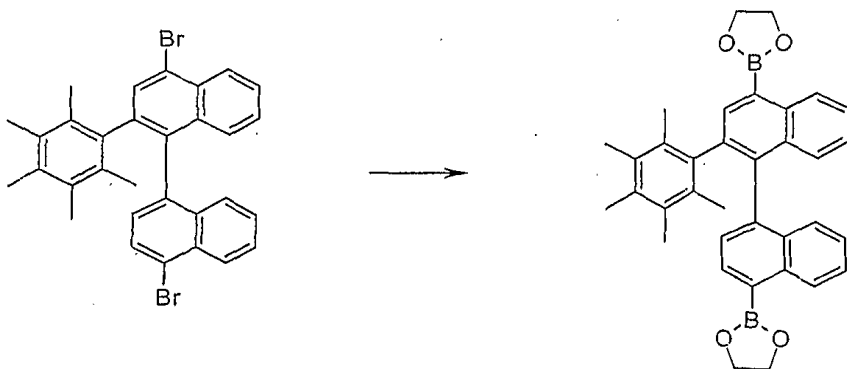
[0146] 1.1.4 4,4'-디브로모-2-펜타메틸페닐-1-(1-나프틸)-나프탈렌 (M1) 의 제조



[0147]

[0148] 9 g (22 mmol) 의 2-(펜타메틸페닐)-1-(1-나프틸)나프탈렌을 100 ml 의  $CHCl_3$  에 용해시키고, 5  $^{\circ}C$  로 냉각하였다. 10 ml 의  $CHCl_3$  에 2.2 ml (44 mmol) 의 브로민 용액을 1 시간 이내에 상기 온도에서 적가한다. 1 시간 후, 20 ml 의 포화된  $Na_2SO_3$  용액을 적가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두번 세척하고,  $Na_2SO_4$  로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거한다. EtOH/톨루엔으로부터 세 번 재결정한 후, 브로마이드가 무색의 결정의 형태로, HPLC 순도 99.8 % 초과로 수득된다 (8.3 g, 66 %).

[0149] 1.1.5 4,4'-(2-[1,3,2]디옥사보로라닐)2-펜타메틸페닐-1-(1-나프틸)나프탈렌 (M2) 의 제조

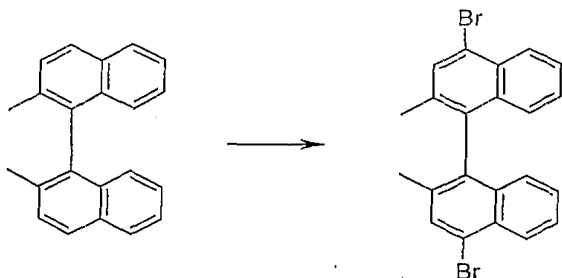


[0150]

[0151] 5.8 g 의 마그네슘 (235 mmol) 을 초기에 건조된 장치에서 충전하고, Grignard 시약을 67.7 g (112 mmol) 의 디브로마이드(실시에 1.1.4 로부터)로부터 환류하에 340 ml 의 THF 내에서 제조한다. 3 시간 후, 용액을 냉

각하고,  $-75^{\circ}\text{C}$  에서 250 ml 의 THF 에서 38 ml (336 mmol) 의 트리메틸 보레이트의 용액에 적가한다. 반응 혼합물을 6 시간에 걸쳐 RT 에 이르게 하고, 100 ml 의 에틸 아세테이트, 30 ml 의 빙상 아세트산 및 60 ml 의  $\text{H}_2\text{O}$  를 첨가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두 번 세척하고,  $\text{NaSO}_4$  로 건조시킨다. 용매의 제거 후 남은 고체를 200 ml 의 톨루엔에 현탁시키고, 12.5 ml 의 무수 에틸렌 글리콜을 첨가하고, 상기 현탁액을 4 시간 동안 수분 분리기 상에서 강하게 가열한다. 용매를 다시 제거한 후, 남은 고체를 아세토니트릴로부터 네 번 재결정한다. 디에스테르가 무색의 결정으로 순도 99.9 % 초과로 수득되고; 수율은 36 g (58 %) 이다.

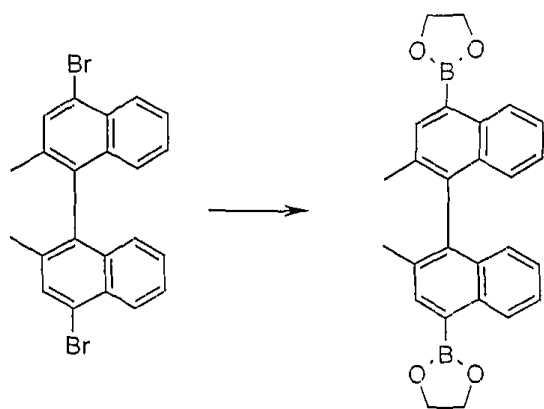
[0152] 1.1.6 4,4'-디브로모-2,2'-디메틸-1,1'-비나프틸 (M3) 의 제조



[0153]

[0154] 59.2 g (200 mmol) 의 2,2'-디메틸비나프틸 (N. Maigrot, J.P. Mazaleyrat, *Synthesis* **1958**, 317 과 동일하게 제조됨)을 1000 ml 의  $\text{CHCl}_3$  에 용해시키고,  $5^{\circ}\text{C}$  로 냉각하였다. 90 ml 의  $\text{CHCl}_3$  에 20 ml (400 mmol) 의 브로민 용액을 1 시간 이내에 상기 온도에서 적가한다. 1 시간 후, 180 ml 의 포화된  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  용액을 적가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두 번 세척하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거한다. i-PrOH 로부터 재결정을 반복 수행한 후, 브로마이드가 무색의 결정의 형태로 HPLC 순도 99.7 % 초과로 수득된다 (50.9 g, 56 %).

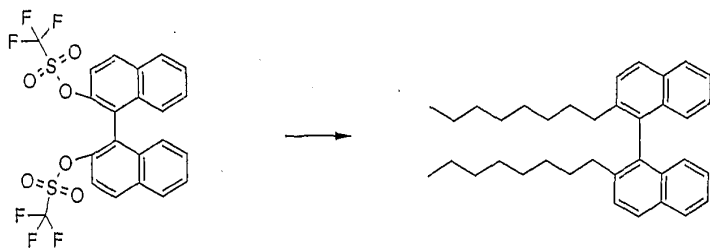
[0155] 1.1.7 4,4'-(2-[1,3,2]디옥사보로라닐)-2,2'-디메틸-1,1'-비나프틸 (M4) 의 제조



[0156]

[0157] 5.8 g 의 마그네슘을 (235 mmol) 초기에 건조된 장치에서 충전하고, Grignard 시약을 50.8 g (112 mmol)의 디브로마이드(실시예 1.1.6로부터)로부터 환류하에 340 ml 의 THF 에서 제조한다. 3 시간 후, 용액을 냉각하고,  $-75^{\circ}\text{C}$  에서 250 ml 의 THF 내에서 38 ml (336 mmol) 의 트리메틸 보레이트의 용액에 적가된다. 반응 혼합물은 6 시간에 걸쳐 RT 에 이르게하고, 100 ml 의 에틸 아세테이트, 30 ml 의 빙상 아세트산 및 60 ml 의  $\text{H}_2\text{O}$  를 첨가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두 번 세척하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 건조시킨다. 용매의 제거 후 남은 고체를 200 ml 의 톨루엔에 현탁시키고, 12.5 ml 의 무수 에틸렌 글리콜을 첨가하고, 상기 현탁액을 4 시간 동안 수분 분리기 상에서 강하게 가열한다. 용매를 다시 제거한 후, 남은 고체를 아세토니트릴로부터 네 번 재결정한다. 디에스테르가 무색의 결정으로 순도 99.8 % 초과로 수득되었고; 수율은 67.5 g (62 %) 이다.

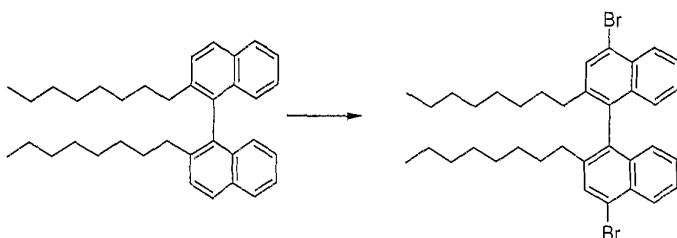
[0158] 1.1.8 2,2'-디옥틸-1,1'-비나프틸의 제조



[0159]

[0160] 350 ml THF 에서 70 g (364 mmol) 의 옥틸 브로마이드 및 8.85 g (364 mmol) 의 마그네슘으로부터 제조된 Grignard 시약을 RT 에서, 50 g (91 mmol) 의 2,2'-비스(트리플루오로메탄술포닐)-1,1'-비나프틸에 적가하고, 4.88 g (9.1 mmol) 의  $\text{NiCl}_2\text{dppp}$  를 첨가하고 혼합물을 24 시간 동안 환류하에 가열한다. 이어서, 20 ml 의 아세트산을 얼음 냉각과 함께 적가하고, 혼합물을 헵탄 및 물로 추출되도록 만들고, 유기 상을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  를 통해 건조시킨다. 헵탄으로 실리카 겔 상에서 컬럼 여과 후, 용매의 제거 후 남은 유성 잔류물을 단-경로 증류로 정제한다. 38.3 g (88 %) 의 황색의 고 점도의 오일이 수득된다.

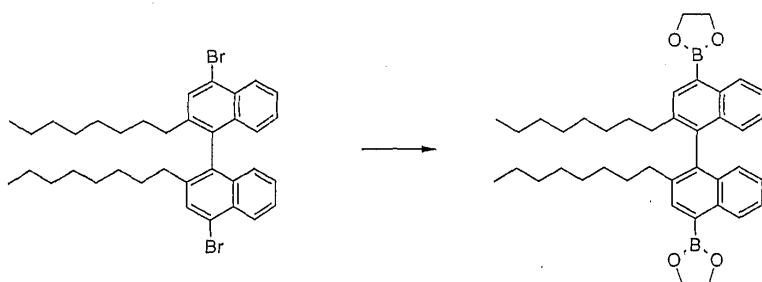
[0161] 1.1.9 4,4'-디브로모-2,2'-디옥틸-1,1'-비나프틸 (M5) 의 제조



[0162]

[0163] 38 g (79 mmol) 의 2,2'-디옥틸-1,1'-비나프틸을 400 ml 의  $\text{CHCl}_3$  에 용해시키고, 5 °C 로 냉각한다. 35 ml 의  $\text{CHCl}_3$  에 8 ml (160 mmol) 의 브로민 용액을 1 시간 이내에 상기 온도에서 적가한다. 1 시간 후, 75 ml 의 포화된  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  용액을 적가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두 번 세척하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 건조시키고, 용매를 진공에서 제거한다. 예비적 HPLC 로 남은 잔류물을 정제한다. 이어서, 디브로마이드를 무색의, 점성의 오일의 형태로 순도 99.8 % 초과로 수득하고, 수율은 38 g (76 %)이다.

[0164] 1.1.10 4,4'-(2-[1,3,2]-디옥사보로라닐)-2,2'-디옥틸-1,1'-비나프틸 (M6) 의 제조



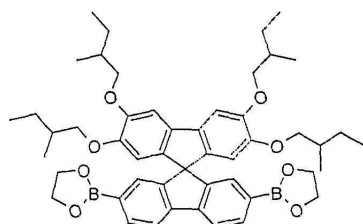
[0165]

[0166] 2.9 g 의 마그네슘 (118 mmol) 을 초기에 건조된 장치에서 충전하고, Grignard 시약을 35.7 g (56 mmol) 의 디브로마이드(실시예 1.1.9 로부터)로부터 환류하에 170 ml 의 THF 에서 제조한다. 3 시간 후, 용액을 냉각하고, -75 °C 에서 125 ml 의 THF 내에서 19 ml (168 mmol) 의 트리메틸 보레이트의 용액에 적가한다. 반응 혼합물은 6 시간에 걸쳐 RT 에 이르게하고, 50 ml 의 에틸 아세테이트, 15 ml 의 빙상 아세트산, 30 ml 의  $\text{H}_2\text{O}$  를 첨가하고, 유기 상을 제거하고, 물로 두 번 세척하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  로 건조시킨다. 용매의 제거 후 남은 고체를 100 ml 의 톨루엔에 현탁시키고, 6.5 ml 의 무수 에틸렌 글리콜을 첨가하고, 상기 용액을 4 시간 동안 수분 분리기 상에서 강하게 가열한다. 용매를 다시 제거한 후, 남은 고체를 일단 끓는 아세트니트릴로부터 추출하고, 펜탄으로부터 세 번 재결정한다. 디에스테르가 무색의 결정으로 순도 99.6 % 초과로 수득되고; 수율

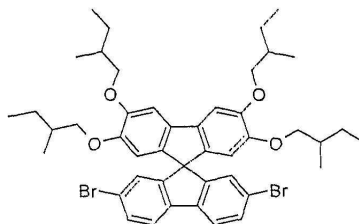
은 25.6 g (74 %) 이다.

[0167] 실시예 2 : 추가의 단량체의 합성

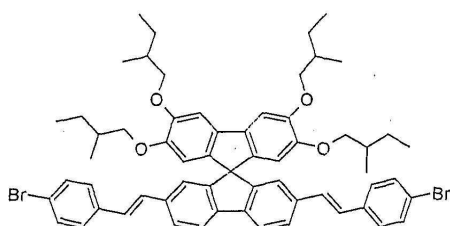
[0168] 단량체 M7 및 M10 의 합성은 WO 03/020790 및 그 안에서 인용된 문헌에 기재되어 있다.



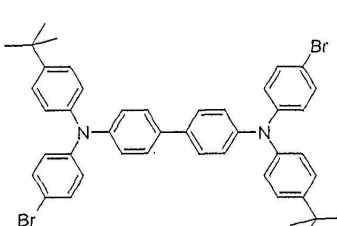
단량체 M7



단량체 M8



단량체 M9



단량체 M10

[0169]

[0170] 실시예 3 : 중합체의 합성

[0171] 중합체는 WO 03/048225 에 따른 SUZUKI 커플링에 의해 합성되었다. 합성된 중합체 P1 내지 P5 의 조성은 표 1 에 나타난다. 또한, 중합체 내에서 화학식 1 의 단위를 유도하는 단량체 M1-6 대신에, 단량체 M8 또는/및 M7 를 포함하는 비교 중합체 C1 및 C2 을 합성하였다. 상기 비교 중합체의 조성은 표 1 에 리스트된 바와 같다.

[0172] 실시예 4 : PLEDs 의 제조

[0173] 중합체는 PLEDs 에서 사용을 위해 연구되었다. PLEDs 는 각각 2-층 체계, 즉 기질//ITO//PEDOT//중합체//양극 이다. PEDOT 는 폴리티오펜 유도체이다 (H.C. Starck 로부터 Baytron P, Goslar). 모든 경우에 사용되는 양극은 Ba/Ag (Aldrich) 이었다. PLEDs 가 제조될 수 있는 방법은 WO 04/037887 및 그 안에서 인용된 문헌에 상세히 기재되어 있다.

[0174] 실시예 5 내지 11 : 디바이스 실시예

[0175] PLED 에서 중합체, P1 내지 P5 의 사용으로 수득된 결과물을 표 1 에 나타낸다. 또한, 비교 중합체 C1 내지 C2 를 사용하여 수득된 전자발광 결과물을 나열하였다.

[0176] 결과로부터 보는 바와 같이, 본 발명의 중합체의 방출 색은 더 진한 청색으로 이동되고, 특히 방출 색을 기준으로 한 수명은 명백히 개선된다. 이는 본 발명의 중합체가 선행 기술의 중합체 보다 디스플레이에서 더 적합하다는 것을 나타낸다.

표 1

실시예	종합체	화학적 1의 단위들 갖는 단량체	추가의 단량체	Max. Eff. / cd/A	U @ 100 cd/m <sup>2</sup> / V	CIE xy <sup>a</sup>	수명 <sup>b</sup> / h
5	P1	10% M3	50% M7, 30% M8, 10% M10	2.70	4.6	0.15/0.15	100
6	P2	10% M3	50% M7, 20% M8, 10% M10, 10% M9	4.50	4.0	0.16/0.27	610
7	P3	50% M6	30% M8, 10% M10, 10% M9	2.64	5.1	0.15/0.18	400
8	P4	50% M2, 40% M5	10% M10	1.91	5.5	0.14/0.12	78
9	P5	50% M2, 30% M5	10% M10, 10% M9	2.32	4.8	0.14/0.16	354
10 (비교예)	C1	—	50% M7, 40% M8, 10% M10	2.86	4.4	0.16/0.18 <sup>*</sup>	80
11 (비교예)	C2	—	50% M7, 30% M8, 10% M10, 10% M9	4.66	3.9	0.17/0.30	530

표 1: 본 발명의 종합체 및 비교 종합체 를 갖는 디바이스

<sup>a</sup> CIE 좌표 : Commission Internationale de l'Eclairage 1931 의 색상 좌표.

<sup>b</sup> 수명 : 초기 명도로부터 50 % 의 명도 감소 까지의 시간, 초기 명도 400 cd/m<sup>2</sup>.

[0177]



专利名称(译)	电致发光聚合物及其用途		
公开(公告)号	<a href="#">KR101259194B1</a>	公开(公告)日	2013-04-29
申请号	KR1020077013780	申请日	2005-12-16
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	BUESING ARNE 뷔징아르네 STOESSEL PHILLIP 슈퇴셀 필립		
发明人	뷔징아르네 슈퇴셀 필립		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/10 H01L51/30 C07C15/00		
CPC分类号	C07C15/24 C07C17/12 C07C22/08 C07C43/225 C08G61/02 C08G61/10 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 C09K2211/1466 C09K2211/1475 C09K2211/1483 H05B33/14		
优先权	2004030093 2004-12-18 EP		
其他公开文献	KR1020070091293A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及聚合物，其包含新的式(1)结构单元。所述材料在聚合物有机发光二极管中的应用具有改善的溶解性和改进的效率。

