



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0037607
(43) 공개일자 2010년04월09일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) C07D 209/88 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7001064

(22) 출원일자 2008년05월19일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년01월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/064093

(87) 국제공개번호 WO 2009/023335

국제공개일자 2009년02월19일

(30) 우선권주장

11/764,852 2007년06월19일 미국(US)

(71) 출원인

제너럴 일렉트릭 캄파니

미합중국 뉴욕, 웨벡터디, 원 리버 로우드

(72) 발명자

예 킹

미국 뉴욕주 12309 웨벡터디 로사 로드 2150 아파
트먼트 씨-6-씨

리우 지에

미국 뉴욕주 12309 니스카유나 세이지몬트 코트
1265

리츠 킬레 에릭

미국 뉴욕주 12020 볼스톤 스퀘어 미닛트맨 레인
612

(74) 대리인

김창세, 장성구

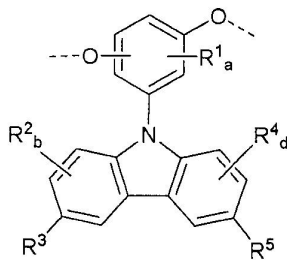
전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 유기 전자 디바이스용 카바졸릴 중합체

(57) 요약

하나 이상의 인광 유기금속 화합물 및 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 조성물은 유기 발광 디바이스에서 유용하다:

화학식 II



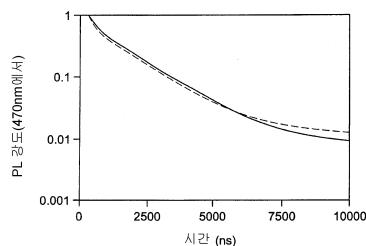
상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 지방족 라디칼, C_3 - C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3 - C_{20} 지환족 라디칼이고,

R^3 및 R^5 는 수소, 트라이페닐실릴, t-부틸, 메시틸, 다이페닐 포스핀 옥사이드 및 다이페닐 포스핀 설파이드로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,

a, b 및 d는 독립적으로 0이거나, 또는 1 내지 3의 정수이다.

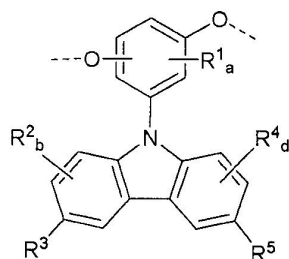
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 인광성 유기금속 화합물 및 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 조성물:
화학식 II



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 지방족 라디칼, C_3 - C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3 - C_{20} 지환족 라디칼이고,

R^3 및 R^5 는 수소, 트라이페닐실릴, t-부틸, 메시틸, 다이페닐 포스핀 옥사이드 및 다이페닐 포스핀 설파이드로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,

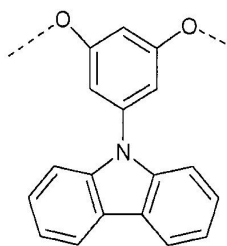
a, b 및 d는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

중합체가 하기 화학식 10의 구조 단위를 포함하는 조성물:

화학식 10



상기 식에서,

R^3 및 R^5 는 독립적으로 수소, 트라이페닐실릴, t-부틸, 메시틸, 다이페닐 포스핀 옥사이드 및 다이페닐 포스핀 설파이드로 구성된 군에서 선택된다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 인광성 유기금속 화합물이 하기 화학식 1a의 화합물인 조성물:

화학식 1a

L_2MZ

상기 식에서,

L 및 Z는 독립적으로 2좌배위자 리간드이고;

M은 Ga, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Eu, Tb, La, Po 또는 이들의 조합이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

M이 Ir인 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

L이 사이클로금속화된 리간드인 조성물.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

L 및 Z가 독립적으로 페닐피리딘, 톨릴피리딘, 벤조티에닐피리딘, 페닐아이소퀴놀린, 다이벤조퀴노잘린, 플루오레닐피리딘, 케토피롤, 피콜리네이트, 아세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리덴, 8-하이드록시퀴놀리네이트, 살리실알데하이드, 이미노아세토네이트, 2-(1-나프틸)벤족사졸, 2-페닐벤족사졸, 2-페닐벤조티아졸, 쿠마린, 티에닐피리딘, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘, 페닐이민, 비닐피리딘, 피리딜나프탈렌, 피리딜피롤, 피리딜이미다졸, 페닐인돌, 이들의 유도체 또는 이들의 조합으로부터 유래되는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

L이 2-(4,6-다이플루오로페닐)피리딘에서 유래되는 조성물.

청구항 8

제 3 항에 있어서,

Z가 피콜리네이트인 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 인광성 유기금속 화합물이 청색 인광 염료인 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 인광성 유기금속 화합물이 녹색 인광 염료인 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

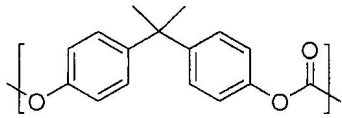
하나 이상의 인광성 유기금속 화합물이 적색 인광 염료인 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

중합체가 하기 화학식 8의 구조 단위를 추가로 포함하는 조성물:

화학식 8

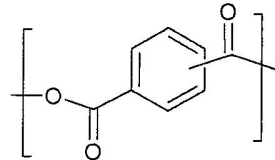


청구항 13

제 1 항에 있어서,

중합체가 하기 화학식 14의 구조 단위를 추가로 포함하는 조성물:

화학식 14

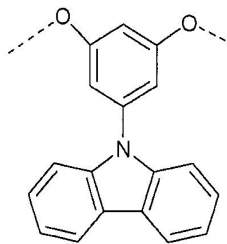


청구항 14

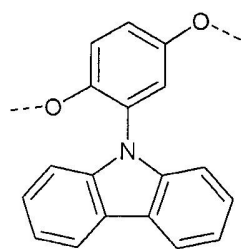
제 1 항에 있어서,

인광성 유기금속 화합물이 이리듐(III)-비스[2-(4,6-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]피콜레이트이고, 중합체가 하기 화학식 10 또는 13의 구조 단위를 포함하는 조성물:

화학식 10



화학식 13



청구항 15

제 1 항의 조성물을 포함하는 광학전자 디바이스.

청구항 16

하기 화학식 1의 중합가능한 인광성 유기금속 화합물로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 축합 중합체:

화학식 1

L'_2MZ'

상기 식에서,

L' 및 Z'는 독립적으로 2좌배위자 리간드이고;

L' 및 Z'중 하나 이상은 하이드록시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알콕시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴옥시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알킬아릴옥시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴알킬옥시, 및 이의 조합에서 선택된 하나 이상의 치환체이고;

M은 Ga, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Eu, Tb, La, Po 또는 이들의 조합이다.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

M이 Ir인 촉합 중합체.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

L' 및 Z'가 독립적으로 페닐피리딘, 톨릴피리딘, 벤조티에닐피리딘, 페닐아이소퀴놀린, 다이벤조퀴노잘린, 플루오레닐피리딘, 케토피롤, 피콜리네이트, 아세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리덴, 8-하이드록시퀴놀리네이트, 아미노산, 살리실알데하이드, 이미노아세토네이트, 2-(1-나프틸)벤조사졸, 2-페닐벤조사졸, 2-페닐벤조티아졸, 쿠마린, 티에닐피리딘, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘, 페닐이민, 비닐피리딘, 피리딜나프탈렌, 피리딜피롤, 피리딜이미다졸, 페닐인돌, 이들의 유도체 또는 이들의 조합으로부터 유래된 촉합 중합체.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

L'이 1-페닐아이소퀴놀린, 2-페닐피리딘, 이의 유도체 또는 이의 조합으로부터 유래된 촉합 중합체.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

L'이 2-(4,6-다이플루오로페닐)피리딘으로부터 유래된 촉합 중합체.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

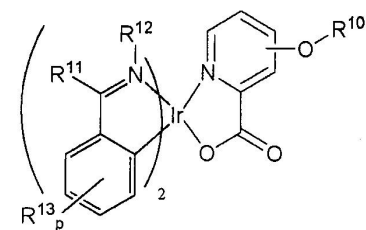
Z'가 피콜리네이트인 촉합 중합체.

청구항 22

제 16 항에 있어서,

중합가능한 인광성 유기금속 화합물이 하기 화학식 12의 화합물인 촉합 중합체:

화학식 12



상기 식에서,

R¹⁰은 수소, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알콕시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴, 하나 이상

의 하이드록시 기로 치환된 알킬아릴, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴알킬 또는 이의 조합이고,

R^{11} 및 R^{12} 는 함께 치환 또는 비치환된 일환식 또는 이환식 헤테로방향족 고리를 형성하고,

R^{13} 은 각각 독립적으로 할로, 니트로, 하이드록시, 아미노, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 치환된 알킬, 치환된 아릴 또는 치환된 아릴알킬이고,

p는 0, 또는 1 내지 4 범위의 정수이다.

청구항 23

제 16 항에 있어서,

폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리에터, 폴리에터이미드, 폴리아릴에터케톤, 폴리아릴에터설폰 또는 폴리에스터 카보네이트인 축합 중합체.

청구항 24

제 16 항에 있어서,

폴리에스터인 축합 중합체.

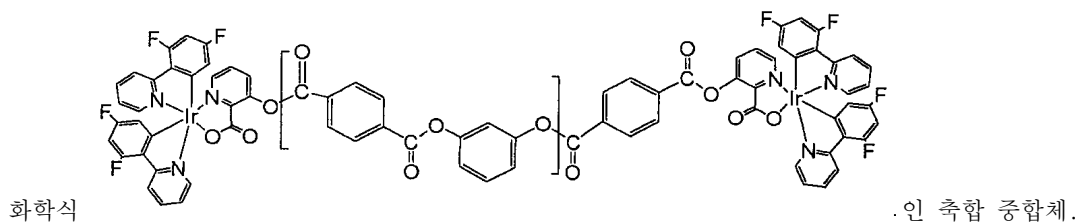
청구항 25

제 16 항에 있어서,

중합가능한 인광성 유기금속 화합물이 이리듐(III)-비스[2-(4,6-다이플루오로페닐)피리디나토-N, $C^{2'}$]피콜리네이트인 축합 중합체.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

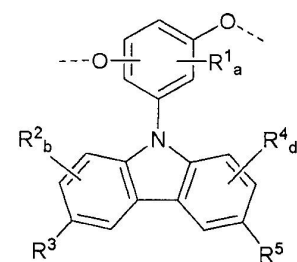


청구항 27

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 II의 구조 단위를 추가로 포함하는 축합 중합체:

화학식 II



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 지방족 라디칼, C_3 - C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3 - C_{20} 치환족 라디칼이고,

R^3 및 R^5 는 수소, 트라이페닐실릴, t-부틸, 메시틸, 다이페닐 포스핀 옥사이드 및 다이페닐 포스핀 설파이드로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,

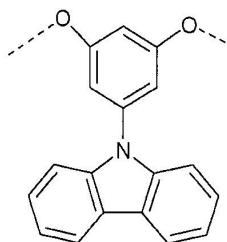
a, b 및 d는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

하기 화학식 10의 구조 단위를 포함하는 축합 중합체:

화학식 10

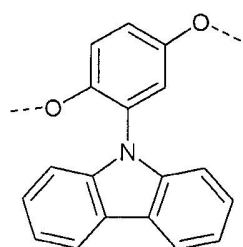


청구항 29

제 27 항에 있어서,

하기 화학식 13의 구조 단위를 포함하는 축합 중합체:

화학식 13

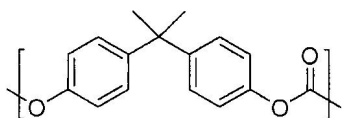


청구항 30

제 27 항에 있어서,

하기 화학식 8의 구조 단위를 추가로 포함하는 축합 중합체:

화학식 8

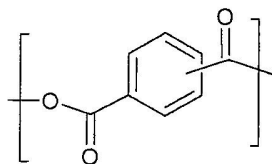


청구항 31

제 27 항에 있어서,

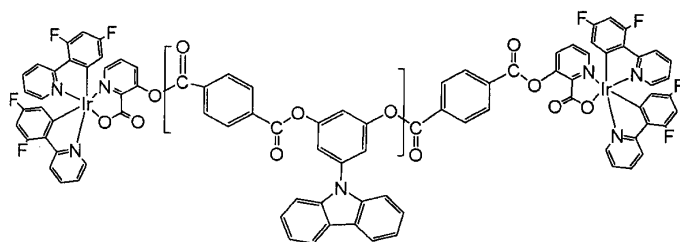
하기 화학식 14의 구조 단위를 추가로 포함하는 축합 중합체:

화학식 14



청구항 32

제 24 항에 있어서,



화학식

의 축합 중합체.

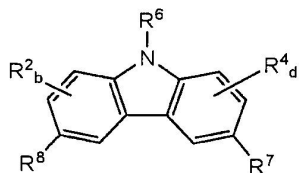
청구항 33

제 16 항의 축합 중합체를 포함하는 광학전자 디바이스.

청구항 34

하나 이상의 하기 화학식 III의 화합물 또는 이로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 광학전자 디바이스:

화학식 III



상기 식에서,

R^2 및 R^4 는 독립적으로 C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_3-C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3-C_{20} 지환족 라디칼이고,

R^6 은 알킬 또는 치환된 알킬이고,

R^7 및 R^8 은 독립적으로 하이드록시, 할로, 하이드록시, 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 알킬아릴옥시, 치환된 알킬아릴옥시 또는 이의 조합이고,

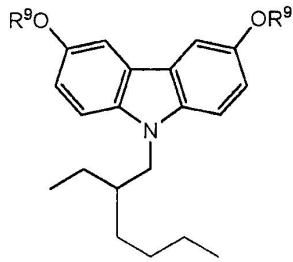
b 및 d는 독립적으로 0이거나, 또는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 35

제 10 항에 있어서,

화학식 III의 화합물이 하기 화학식 15의 화합물인 광학전기 디바이스:

화학식 15



상기 식에서,

R⁹는 H 또는 메틸이다.

청구항 36

프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 이의 에스터, 이의 산 할라이드, 이의 무수물 또는 이의 조합으로부터 유래된 구조 단위를 갖는 폴리에스터를 포함하는 광학전자 디바이스.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

폴리에스터가 정공 수송 단량체로부터 유래된 구조 단위를 추가로 포함하는 광학전자 디바이스.

청구항 38

제 36 항에 있어서,

폴리에스터가 트리아릴아민 또는 카바졸 단량체로부터 유래된 구조 단위를 추가로 포함하는 전자광학 디바이스.

청구항 39

제 36 항에 있어서,

폴리에스터가 전자 수송 단량체로부터 유래된 구조 단위를 추가로 포함하는 전자광학 디바이스.

청구항 40

제 36 항에 있어서,

폴리에스터가 페닐, 피리딘, 트리아진 및 트리아졸로부터 선택된 단량체로부터 유래된 구조 단위를 추가로 포함하는 전자광학 디바이스.

명세서

기술 분야

[0001] 관련된 출원의 상호참조

[0002] 본원은 2006년 12월 11일자 출원된 동시 계류중인 미국 특허 출원 제11/608,924호의 부분 계속 출원으로, 이는 전체가 본원에 참고로 인용되어 있다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 2작용성인 카바졸 단위를 포함하는 화합물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 카바졸 단위를 포함하는 단량체, 이로부터 유도된 중합체, 텐드리머 및 고분지화된 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전압 바이어스에 가해질 때 발광하는 박막 물질을 사용하는 유기 발광 디바이스(OLED)는 점점 인기있는 평면형 패널 디스플레이 기술 형태가 될 것으로 기대된다. 이는 OLED가 일반적 조명용 광원 뿐만 아니라 휴대폰, 개인용 디지털 보조 기기(PDA), 컴퓨터 디스플레이, 차량에서의 정보 디스플레이, 텔레비전 모니터를 포함한 매우 다양한 잠재적 용도를 갖기 때문이다. OLED의 밝은 색, 넓은 시야각, 풀 모션 비디오(full motion video)와의 상용성, 넓은 온도 범위, 얇고 적합한(conformable) 형태 인자, 저전력 요건 및 저비용 제조 공정에 대한 잠재성 때문에, OLED는 음극선관(CRT) 및 액정 디스플레이(LCD)에 대한 미래 대체적 기술로서 보여진다. OLED의 높은 휘도 효율 때문에, OLED는 특정 유형의 제품에서의 백열 램프 및 심지어는 형광 램프를 대체할 잠재성을 가진 것으로 보여진다.

[0005] 풀-컬러(full-color) OLED를 성취하는 하나의 방법은 호스트로부터 발광성 게스트 분자로의 에너지 전달을 포함한다. 이것이 실현되기 위해서는, 호스트의 삼중항 에너지 상태가 게스트 분자보다 높아야 한다. 카바졸 유도체는, 금속 함유 발광성 게스트 분자의 존재 하에 호스트 분자로서 우수하게 기능을 수행함을 보여왔다. 이와 관련하여 종종 폴리(N-비닐 카바졸)이 사용된다. 그러나, 폴리(N-비닐 카바졸)을 사용하는 디바이스의 양자 효율은 여전히 약 60 내지 80% 범위에 있다.

발명의 내용

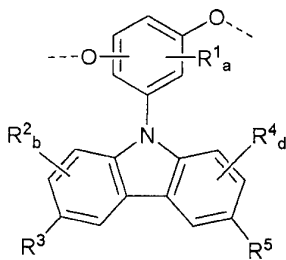
해결하려는 과제

[0006] 따라서, 적색, 녹색 및 청색 발광 작체를 호스팅하는 분자에 대한 잠재성을 여전히 유지하면서, 디바이스 양자 효율을 갖는 OLED를 개발할 필요성이 당업계에 존재한다.

과제의 해결 수단

[0007] 한 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체, 및 중합체를 함유하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다:

[0008] [화학식 II]



[0009]

[0010] 상기 식에서,

[0011] R^1 , R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 지방족 라디칼, C_3 - C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3 - C_{20} 지환족 라디칼이고,

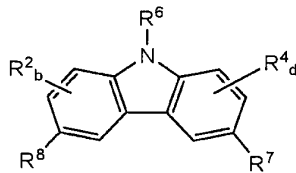
[0012] R^3 및 R^5 는 수소, 트라이페닐실릴, t-부틸, 메틸, 다이페닐 포스핀 옥사이드 및 다이페닐 포스핀 설페이드로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고,

[0013] a, b 및 d는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이다.

[0014] 다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 인광성 유기 금속 화합물 및 화학식 II의 중합체를 포함하는 조성물, 및 조성물을 함유하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다.

[0015] 또다른 양태에서는, 본 발명은 하기 화학식 1의 중합가능한 인광성 유기금속 화합물로부터 유래된 구조를 포함하는 축합 중합체, 및 축합 중합체를 함유하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다:

- [0016] [화학식 1]
- [0017] L'_2MZ'
- [0018] 상기 식에서,
- [0019] L' 및 Z' 는 독립적으로 2좌배위자 리간드이고,
- [0020] L' 및 Z' 중 하나 이상은 하이드록시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알콕시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴옥시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알킬아릴옥시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴알킬옥시, 및 이의 조합이고,
- [0021] M은 Ga, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Eu, Tb, La, Po 또는 이들의 조합이다.
- [0022] 또다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 하기 화학식 III의 화합물 또는 이로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다:
- [0023] [화학식 III]



- [0024]
- [0025] 상기 식에서,
- [0026] R^2 및 R^4 는 독립적으로 C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_3-C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3-C_{20} 지환족 라디칼이고,
- [0027] R^6 은 알킬 또는 치환된 알킬이고,
- [0028] R^7 및 R^8 은 독립적으로 하이드록시, 할로, 하이드록시, 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 알킬아릴옥시, 치환된 알킬아릴옥시 또는 이의 조합이고,
- [0029] b 및 d는 독립적으로 0이거나, 또는 1 내지 3의 정수이다.
- [0030] 또다른 양태에서, 본 발명은 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 이의 에스터, 이의 산 할라이드, 이의 무수물 또는 이의 조합으로부터 유래된 구조 단위를 갖는 폴리에스터를 포함하고, 바람직하게는 정공 수송 단량체로부터 유래된 구조 단위, 바람직하게는 트리아릴아민 또는 카바졸 단량체를 추가로 포함하거나, 또는 전자 수송 단량체로부터 유래된 구조 단위, 바람직하게는 페닐 피리딘, 트리아진 또는 트리아졸을 추가로 포함하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 본 발명의 기술된 및 기타의 특징, 양태 및 장점은 도면 전체에 걸쳐 유사 부호가 유사 부분을 나타내는 첨부 도면을 참고하여 하기 발명의 상세한 설명을 보는 경우 보다 잘 이해될 것이다.

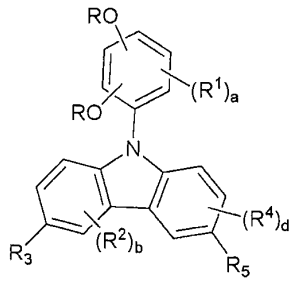
도 1은 실시예 6의 중합체를 포함하는 디바이스(점선) 및 폴리스티렌을 포함하는 디바이스(실선)의 시간 변화에 따른 광루미네스스(photoluminescence) 스펙트럼이다.

도 2는 폴리(N-비닐 카바졸)을 포함하는 디바이스(점선) 및 폴리스티렌을 포함하는 디바이스(실선)의 시간 변화에 따른 광루미네스스 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 한 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물을 제공한다:

[0033] [화학식 I]



[0034]

[0035] 상기 식에서,

[0036] R은 H 또는 알킬이고,

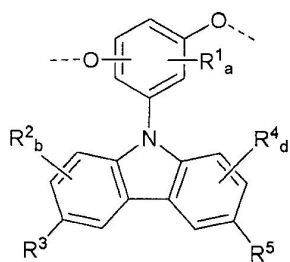
[0037] R^1 , R^2 및 R^4 는 각 경우에서 독립적으로 C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_3-C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3-C_{20} 지환족 라디칼이고,

[0038] R^3 및 R^5 는 각 경우에서 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_3-C_{20} 방향족 라디칼 또는 C_3-C_{20} 지환족 라디칼이고,

[0039] a, b 및 d는 독립적으로 0, 또는 1 내지 3의 정수이다.

[0040] 다른 양태에서, 본 발명은 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , a, b 및 c가 상기 정의된 바와 같은 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다:

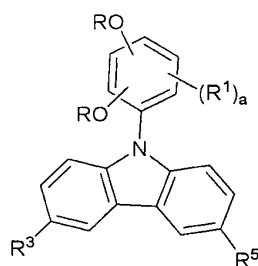
[0041] 화학식 II



[0042]

[0043] 일부 경우, 3-, 6- 위치는 산화적 커플링 반응에 민감하므로, 이들 위치 중 하나 이상을 보호하는 것이 유익할 수 있다. 그러므로, 일부 실시양태에서, R^3 및 R^5 는 3차 부틸 기인 반면, 또 다른 실시양태에서는, R^3 및 R^5 는 트라이알킬실릴 기 및 트리아릴실릴 기이고, 또 다른 실시양태에서는, 이들은 다이페닐 포스핀 옥사이드 또는 다이페닐 포스핀 설파이드이다. 매우 다양한 다른 기들이 카바졸의 3 및 6번 위치에서의 치환에 사용될 수 있으며, 이들은 메틸, 에틸, 메톡시, 톨릴, 메틸사이클로헥실 및 할로메틸을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다. 특정 양태에서, 본 발명은 b 및 d가 0인 화학식 I의 단량체, 즉 하기 화학식 2의 단량체에 관한 것이다:

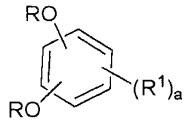
[0044] [화학식 2]



[0045]

[0046] 본 발명은 하기 화학식 3의 방향족 기로 N-치환된 카바졸 화합물에 관한 것이다:

[0047] [화학식 3]

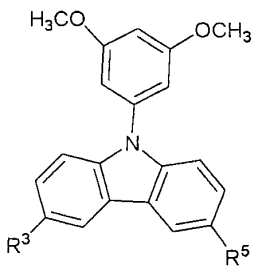


[0048]

[0049] 상기 식에서, R, R¹ 및 a는 상기 정의된 바와 같다. 상기 방향족 기는 적합한 방향족 할라이드와 카바졸의 반응에 의해 상기 카바졸 단위에 결합되어 고수율로 생성물을 수득할 수 있다. 상기 반응은 불활성 용매 중에서, 및 임의적으로 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0050] 하나의 양태에서, 본 발명은, R이 알킬 기인 화학식 I의 화합물을 제공한다. 따라서, 하나의 예시적 실시양태에서, R이 메틸 기이고, a, b 및 d가 모두 0이고, 알콕시 기가 3 및 5번 위치에 존재하여, 생성 화합물이 하기 화학식 4의 9-(3,5-다이메톡시페닐)카바졸이 된다:

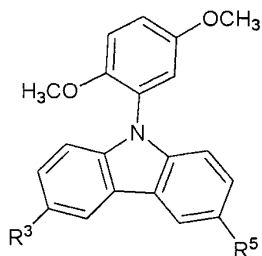
[0051] [화학식 4]



[0052]

[0053] 다른 양태에서, 본 발명은, R이 알킬 기인 화학식 I의 화합물을 제공한다. 따라서, 하나의 예시적 실시양태에서, R이 메틸 기이고, a, b 및 d가 모두 0이고, 알콕시기가 2 및 5번 위치에 존재하여, 생성 화합물이 하기 화학식 5의 9-(2,5-다이메톡시페닐)카바졸이 된다:

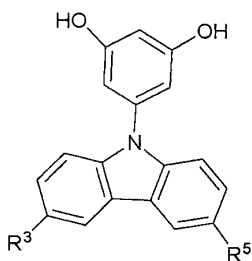
[0054] [화학식 5]



[0055]

[0056] 다른 양태에서, 본 발명은, R이 수소인 화학식 I의 단량체를 제공하며, 생성 화합물은 다이하이드록시 작용성 화합물이다. 하이드록실 기는 페닐 고리 상의 임의의 위치, 예를 들면, 카바졸 단위의 위치에 대해 3 및 5번 위치 또는 오르토 및 메타 위치에 존재할 수 있다. 하나의 특정 예에서, R이 수소이고, a, b 및 d가 모두 0인 경우, 화합물은 하기 화학식 6의 9-(3,5-다이하이드록시페닐)카바졸이다:

[0057] [화학식 6]

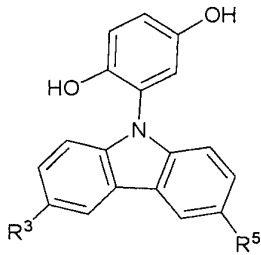


[0058]

[0059] 또 다른 양태에서, R이 수소이고, a, b 및 d가 모두 0이면 화합물은 하기 화학식 7의 9-(2,5-다이하이드록시페

닐)카바졸이다:

[화학식 7]

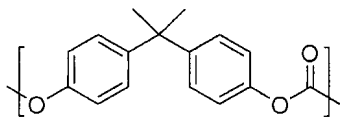


본 발명의 화합물은 유기 발광 디바이스의 정공 수송층에서 사용하기에 매우 적합하다. 하나의 실시양태에서, 본 발명은 본질적으로 상기 화합물들로 이루어진 정공 수송층을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 유기 발광 디바이스의 정공 수송층의 성분으로서 상기 화합물들을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다.

다른 양태에서, 본 발명은 화학식 II의 구조 단위를 갖는 중합체에 관한 것이다. 중합체는 화학식 I의 단량체 하나 이상을 하나 이상의 공단량체와 공중합시켜 랜덤, 블록 또는 그래프트 공중합체의 형태의 폴리카보네이트, 코폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 코폴리아릴레이트, 코폴리에스터카보네이트, 폴리에터, 폴리에터 설폰, 폴리에터 이미드 및 이들의 조합물, 또는 텐드리머 또는 고분지화된 물질을 생성함으로써 제조된다.

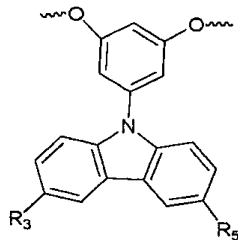
따라서, 일부 실시양태에서, 화학식 I의 단량체는 포스젠, 또는 포스젠 및 비스페놀, 또는 다이아릴 카보네이트 또는 비스할로포르메이트와 공중합되어 폴리카보네이트를 제공할 수 있다. 폴리카보네이트를 제조하는 예시적 단량체는 다이페닐 카보네이트, 비스(메틸살리실) 카보네이트, 비스페놀 A 비스클로로포르메이트, 레소시놀 비스클로로포르메이트 및 이들의 조합물을 포함한다. 예를 들면, 포스젠 및 비스페놀 A와의 공중합에 의해, 화학식 II의 구조 단위에 추가하여 하기 화학식 8의 구조 단위를 포함하는 중합체가 수득된다:

[화학식 8]

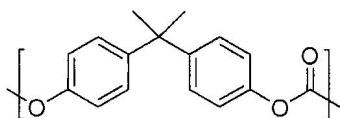


따라서, 한 특정한 양태에서, 생성된 중합체는 하기 화학식 9 및 8의 구조 단위를 포함한다:

[화학식 9]



화학식 8



예를 들면, 화학식 I의 단량체는 미량의 염기성 촉매, 예를 들면, 수산화나트륨의 존재 하에 약 150 내지 300℃ 범위의 온도 및 대기압 미만의 압력에서 비스페놀 A 및 다이페닐 카보네이트와 반응될 수 있다.

다른 실시양태에서, 화학식 I의 단량체는 카복실레이트 에스터, 카복실산 무수물 또는 카복실산 할라이드와 공

중합되어 폴리에스터를 수득할 수 있다. 폴리에스터를 제조하는데 사용될 수 있는 예시적 공단량체는 테레프탈로일 클로라이드, 테레프탈산 무수물, 나프토산 이무수물, 숙신산 무수물, 다이메틸 옥살레이트 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0074] 또 다른 실시양태에서, 화학식 I의 단량체는 하나 이상의 다이할로아릴설포 단량체와 공중합되어 폴리에터 설포를 수득할 수 있다. 다이할로아릴설포는 비스(4-플루오로페닐)설포, 비스(4-클로로페닐)설포, 4,4'-비스((4-클로로페닐)설포닐)-1,1'-바이페닐 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

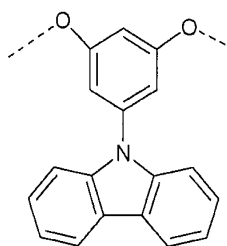
[0075] 다른 실시양태에서, 화학식 I의 단량체는 하나 이상의 다이할로아릴 단량체와 공중합되어 폴리에터를 수득할 수 있다. 예시적 다이할로아릴 단량체는 1,6-다이클로로벤젠, 4,4'-다이클로로바이페닐, 4,4'-다이클로로다이페닐 설파이드, 1,6-다이플루오로벤젠, 4,4'-다이플루오로바이페닐, 4,4'-다이플루오로다이페닐 설파이드 및 이들의 조합물을 포함한다. 예를 들면, 화학식 I의 단량체는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중에서 염기, 예를 들면, 탄산칼륨의 존재 하에 약 100 내지 약 250℃의 온도에서 데카플루오로바이페닐과 공중합될 수 있다.

[0076] 다른 실시양태에서, 화학식 I의 단량체는 다이할로벤조페논 단량체와 공중합되어 폴리에터케톤을 수득할 수 있다. 다른 다이할로벤조페논 단량체는 1,4-비스(4'-클로로벤조일)벤젠, 1,4-비스(4'-플루오로벤조일)벤젠, 1-(4'-클로로벤조일)-4-(4'-플루오로벤조일)벤젠 및 이들의 조합물을 포함한다. 예를 들면, 화학식 I의 단량체는 비스페놀 A의 이나트륨 염과 함께 오르토다이클로로벤젠 중에서 약 100 내지 약 250℃의 온도에서 상 전이 촉매, 예를 들면, 헥사에틸 구아니디늄 클로라이드의 존재 하에 4,4'-다이클로로벤조페논과 반응될 수 있다.

[0077] 다른 실시양태에서, 화학식 I의 단량체는 비스(할로프탈이미드), 예를 들면, 비스(4-클로로프탈이미드)와 공중합되어 폴리에터이미드를 수득할 수 있다. 다른 비스(할로프탈이미드)는 1,3-비스[N-(4-플루오로프탈이미도)]벤젠, 1,4-비스[N-(4-플루오로프탈이미도)]벤젠, 1,3-비스[N-(3-플루오로프탈이미도)]벤젠, 1,4-비스[N-(3-플루오로프탈이미도)]벤젠, 4,4'-비스[N-(4-플루오로프탈이미도)]페닐 에터, 4,4'-비스[N-(3-플루오로프탈이미도)]페닐 에터, 4,4'-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]페닐 에터, 4,4'-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]페닐 에터, 1,3-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠, 1,4-비스[N-(4-클로로프탈이미도)]벤젠, 1,3-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠, 1,4-비스[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠, 1-[N-(4-클로로프탈이미도)]-3-[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠, 1-[N-(4-클로로프탈이미도)]-4-[N-(3-클로로프탈이미도)]벤젠 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0078] 또다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 인광성 유기금속 화합물 및 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함한다. 특정한 양태에서, 중합체는 하기 화학식 10의 구조 단위를 포함할 수 있다:

[0079] [화학식 10]



[0080]

[0081] 인광성 유기금속 화합물은 화학식 1a의 화합물이다:

[0082] [화학식 1a]

[0083] L_2MZ

[0084] 상기 식에서,

[0085] L 및 Z는 독립적으로 2좌배위자 리간드이고;

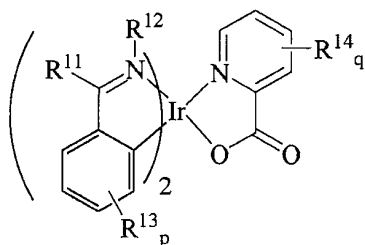
[0086] M은 Ga, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Eu, Tb, La, Po 또는 이들의 조합이다. 일부 양태에서, M은 이리듐이다.

[0087] L은 바람직하게는 사이클로금속화된 리간드이다. 보다 바람직하게는, L 및 Z는 독립적으로 페닐피리딘, 톨릴피리딘, 벤조티에닐피리딘, 페닐아이소퀴놀린, 다이벤조퀴노잘린, 플루오레닐피리딘, 케토피롤, 피콜리네이트, 아

세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리덴, 8-하이드록시퀴놀리네이트, 아미노산, 살리실알데하이드, 이미노아세토네이트, 2-(1-나프틸)벤족사졸, 2-페닐벤족사졸, 2-페닐벤조티아졸, 쿠마린, 티에닐피리딘, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘, 페닐이민, 비닐피리딘, 피리딜나프탈렌, 피리딜피롤, 피리딜이미다졸, 페닐인돌, 이들의 유도체 또는 이들의 조합으로부터 유도된다.

[0088] 몇몇 실시양태에서, 인광성 유기금속 화합물은 하기 화학식 11의 화합물이다:

[0089] [화학식 11]



[0090]

[0091] 상기 식에서,

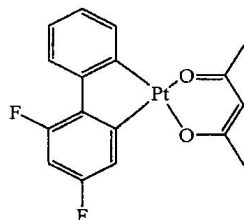
[0092] R^{11} 및 R^{12} 는 함께 치환 또는 비치환된 일환식 또는 이환식 헤테로방향족 고리를 형성하고;

[0093] R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 할로, 나이트로, 하이드록시, 아미노, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 치환된 알킬, 치환된 아릴 또는 치환된 아릴알킬이고;

[0094] p 및 q는 독립적으로 0, 또는 1 내지 4 범위의 정수이다.

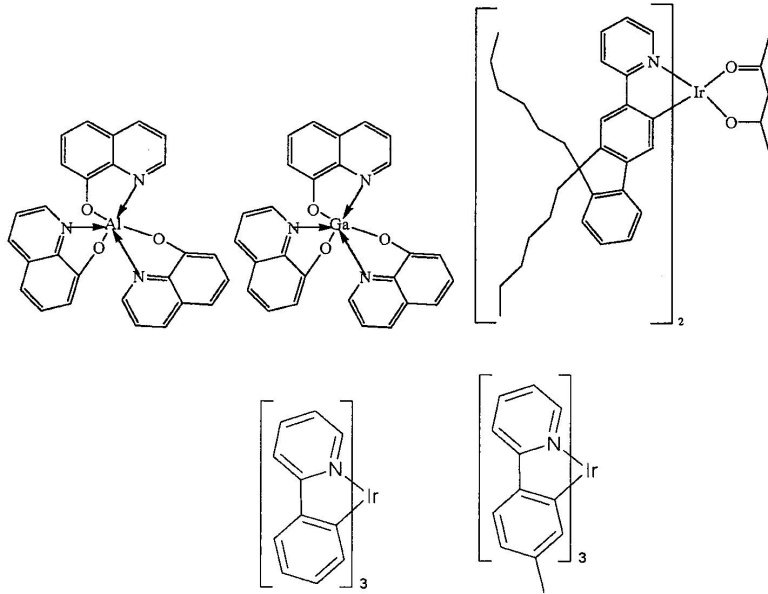
[0095] 특정 실시양태에서, L은 페닐 피리딘으로부터 유도되고/되거나 Z는 피콜리네이트로부터 유도된다. 하나의 특정 실시양태에서, M은 이리듐이고, L은 2-(4,6-다이플루오로페닐)피리딘으로부터 유도되고, Z는 피콜린산으로부터 유도되며, 인광성 유기금속 화합물은 상업적으로 이용가능한 청색 인광 염료인 이리듐(III)-비스[2-(4,6-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]-피콜리네이트(FIrpic)이다.

[0096] 다양한 양태에서, 인광 염료는 적색 인광 염료, 녹색 인광 염료 또는 청색 인광 염료일 수 있다. FIrpic 이외



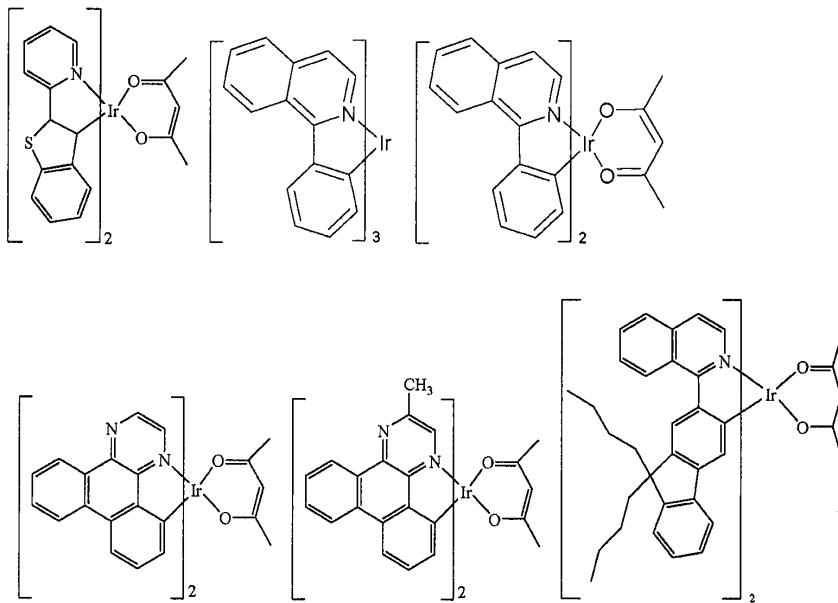
의 예시적인 청색 인광 염료는 이다.

[0097] 예시적인 녹색 인광 염료는 다음의 것들을 포함한다:



[0098]

[0099] 예시적인 적색 인광 염료는 다음의 것들을 포함한다:



[0100]

[0101] 본원에 기재된 인광성 유기금속 화합물은 당해 분야에 공지되어 있는 다른 기법에 의해 합성될 수 있다. 다르게는, 본 발명의 인광성 유기금속 화합물은 캐나다 퀘벡주 소재 아메리칸 다이 소시즈와 같은 상업적 공급처로부터 입수가가능하다.

[0102] 하나의 실시양태에서, 상기 하나 이상의 인광성 유기금속 화합물은, 화학식 I의 단량체로부터 유도되는 구조 단위의 몰수에 대해, 약 0.01 몰% 내지 약 25 몰% 범위의 양으로 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 인광성 유기금속 화합물은 약 0.1 몰% 내지 약 10 몰% 범위의 양으로 존재한다. 다르게는, 상기 유기금속 화합물의 양은 상기 중합체의 총 중량에 대한 중량%로 표시될 수 있고, 이 경우, 상기 유기금속 화합물의 양은 약 0.1 중량% 내지 약 40 중량% 범위이다.

[0103] 또 다른 양태에서, 본 발명은 화학식 I의 단량체로부터 유도되는 구조 단위 및 하기 화학식 1의 중합가능한 인광성 유기금속 화합물을 포함하는 중합체에 관한 것이다:

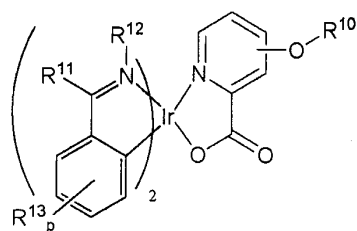
[0104] 화학식 1

- [0105] L'_2MZ'
- [0106] 상기 식에서,
- [0107] L' 및 Z' 은 독립적으로 2좌배위자 리간드이고;
- [0108] L' 및 Z' 중 하나 이상은 하이드록시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알콕시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴옥시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알킬아릴옥시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴알킬옥시, 및 이의 조합이고,
- [0109] M 은 Ga, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Eu, Tb, La, Po 또는 이들의 조합이다.
- [0110] 본 발명에서, 축합 중합체는 2개의 분자 또는 잔기가 조합되어 물, 염화수소, 메탄올 또는 아세트산과 같은 작은 분자를 손실하면서 단일 분자를 형성하는 축합 반응을 통해 형성되는 중합체이다. 축합 중합체는 불포화 단량체의 반응이 포함되는 부가 중합체와는 상이하다. 본 발명에 따른 축합 중합체는 폴리에스터, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리에터, 폴리에터이미드, 폴리아릴에터케톤, 폴리아릴에터설폰 및 폴리에스터카보네이트, 바람직하게는 폴리에스터를 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다.
- [0111] 바람직하게는, M 은 Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt 또는 이들의 조합이다. 보다 바람직하게는, M 은 Ru, Pd, Os, Ir, Pt 또는 이들의 조합이다. 가장 바람직하게는, M 은 Ir이고, 상기 중합가능한 인광성 유기금속 화합물은 유기 이리듐 조성물이다.

- [0112] 바람직하게는, L' 은 사이클로금속화된 리간드이다. 보다 바람직하게는, L' 및 Z' 은 독립적으로 페닐피리딘, 톨릴피리딘, 벤조티에닐피리딘, 페닐아이소퀴놀린, 다이벤조퀴노잘린, 플루오레닐피리딘, 케토피롤, 피콜리네이트, 아세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리텐, 8-하이드록시퀴놀리네이트, 아미노산, 살리실알데하이드, 이미노아세토네이트, 2-(1-나프틸)벤조사졸, 2-페닐벤조사졸, 2-페닐벤조티아졸, 쿠마린, 티에닐피리딘, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘, 페닐이민, 비닐피리딘, 피리딜나프탈렌, 피리딜피롤, 피리딜이미다졸, 페닐인돌, 이들의 유도체 또는 이들의 조합으로부터 유도된다. 일부 다른 특정 실시양태에서, L' 은 1-페닐아이소퀴놀린, 2-페닐피리딘, 이들의 유도체 또는 이들의 조합으로부터 유도된다.

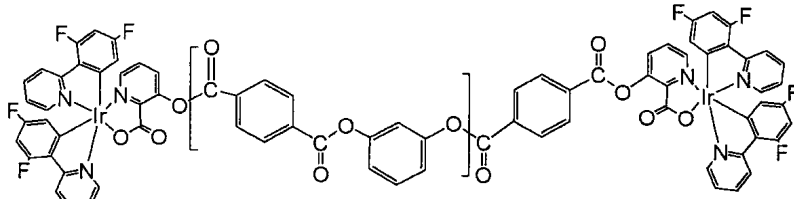
- [0113] 특히, 중합가능한 유기금속 화합물은 하기 화학식 12의 화합물이다:

- [0114] [화학식 12]



- [0115]
- [0116] 상기 식에서,
- [0117] R^{10} 은 수소, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알콕시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알킬아릴, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴알킬 또는 이의 조합이고,
- [0118] R^{11} 및 R^{12} 는 함께 치환 또는 비치환된 일환식 또는 이환식 헤테로방향족 고리를 형성하고,
- [0119] R^{13} 은 각각 독립적으로 할로, 니트로, 하이드록시, 아미노, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 알콕시, 치환된 알콕시, 치환된 알킬, 치환된 아릴 또는 치환된 아릴알킬이고,
- [0120] p 는 0, 또는 1 내지 4 범위의 정수이다.
- [0121] 특정 양태에서, L' 은 페닐 피리딘으로부터 유도되고/되거나 Z' 은 피콜리네이트로부터 유도되고, 하이드록시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알콕시, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 알킬아릴, 하나 이상의 하이드록시 기로 치환된 아릴알킬에서 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한

다. 하나의 특정 양태에서, M은 이리듐이고, L은 2-(4,6-다이플루오로페닐)피리딘으로부터 유도되고, Z는 하이드록시피콜린산으로부터 유도되고, 상기 중합가능한 인광성 유기금속 화합물은 FIrpic이다. 본 발명에 따른 축합 중합체의 예시적인 양태는 하기 화학식의 중합체이다:

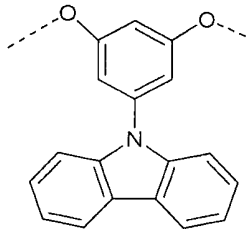


상기 식에서,

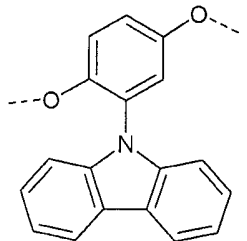
괄호 안의 기는 반복 기이다.

중합가능한 유기금속 화합물에서 유래된 구조 단위에 추가하여, 본 발명에 따른 축합 중합체는 화학식 II의 구조 단위, 특히 하기 화학식 10 또는 13의 구조 단위 및 하기 화학식 8 또는 14의 구조 단위를 추가로 포함한다:

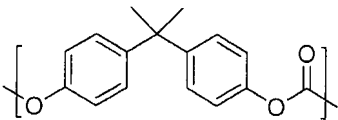
화학식 10



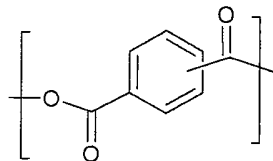
[화학식 13]



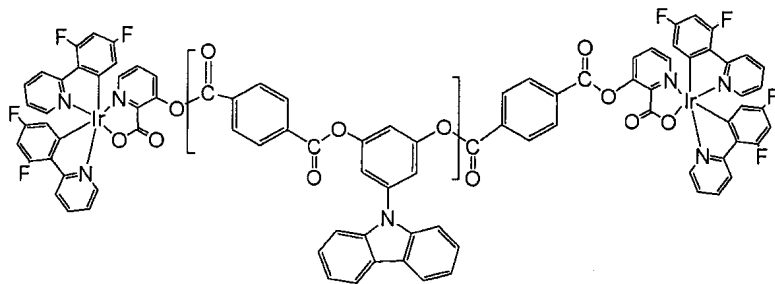
화학식 8



[화학식 14]



[0134] 본 발명에 따른 축합 중합체의 예시적인 양태는 하기 화학식의 중합체이다:



[0135]

[0136] 상기 식에서,

[0137] 괄호 안의 기는 반복 기이다.

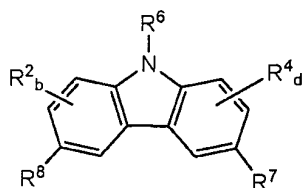
[0138] 본 발명의 중합가능한 인광성 유기금속 화합물은 다단계 공정으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 제 1 중간체는 수성 2-메톡시에탄올과 같은 용매의 존재 하에 2-(4,6-다이플루오로페닐)피리딘과 같은 리간드 전구체를 IrCl_3 와 같은 금속 할라이드와 함께 가열하여 클로라이드-가교되고 사이클로금속화된 이리듐 이량체 중간체(예를 들면, $\{(\text{Fppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\}_2$)를 제공함으로써 제조될 수 있다. 상기 클로라이드-가교되고 사이클로금속화된 이리듐 이량체 중간체는 염기의 존재 하에 4-하이드록시 피롤린산과 같은 작용화된 보조 리간드와 반응하여 그 상응하는 작용화된 유기 이리듐 복합체를 제공할 수 있다. 이어서, 상기 유기 이리듐 복합체는 상기 작용화된 유기 이리듐 복합체와 반응할 수 있는 작용기 및 비닐 기를 포함하는 적합한 유기 반응물과 반응하여 상기 중합가능한 인광성 유기금속 화합물을 제공한다. 본원에 기재된 중간체 중 몇몇은 또한 위스콘신주 밀워키 소재 알드리치 케미칼 캄파니 또는 캐나다 퀘벡주 소재 아메리칸 다이 소시즈와 같은 상업적 공급처로부터 입수가능할 수 있다.

[0139] 중합가능한 인광성 유기금속 화합물은, 화학식 I을 갖는 단량체의 총 몰수에 대해, 약 0.1 몰% 내지 약 25 몰% 범위의 양, 바람직하게는 약 1 몰% 내지 약 10 몰% 범위의 양으로 존재한다.

[0140] 중합 반응은 적합한 단작용성 반응물(또한 "말단-캡핑제" 또는 "쇄 종결제"로서 당업계에서 지칭됨)의 첨가에 의해 조절될 수 있다.쇄 종결제는 중합체 분자량을 제한하는 역할을 한다. 적합한 페놀계쇄 종결제는 페놀, p-쿠밀페놀 등을 포함한다. 적합한 방향족 할라이드쇄 종결제는 4-클로로페닐 페닐 설편, 4-플루오로페닐 페닐 설편, 4-클로로페닐 페닐 케톤 등을 포함한다.

[0141] 또다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 화학식 III의 화합물 및 이로부터 유래되는 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다:

[0142] [화학식 III]



[0143]

[0144] 상기 식에서,

[0145] R^2 및 R^4 는 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 지방족 라디칼, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 방향족 라디칼 또는 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 지환족 라디칼이고,

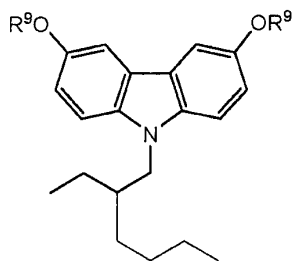
[0146] R^6 은 알킬 또는 치환된 알킬이고,

[0147] R^7 및 R^8 은 독립적으로 하이드록시, 할로, 하이드록시, 알콕시, 치환된 알콕시, 아릴옥시, 치환된 아릴옥시, 알킬아릴옥시, 치환된 알킬아릴옥시 또는 이의 조합이고,

[0148] b 및 d는 독립적으로 0이거나 또는 1 내지 3의 정수이다.

[0149] 특정한 양태에서, 화학식 III의 화합물은 하기 화학식 15의 화합물이다:

[0150] [화학식 15]



[0151]

[0152] 상기 식에서, R⁹는 H 또는 메틸이다.

[0153] 또다른 양태에서, 본 발명은 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산 및 이의 에스터, 이의 산 할라이드, 이의 무수물 또는 이의 조합으로부터 유래된 구조 단위를 갖는 폴리에스터를 포함하는 광학전자 디바이스에 관한 것이다. 폴리에스터는 정공 수송층, 전자 수송층 및/또는 발광층에 존재할 수 있다. 폴리에스터는 정공 수송 단량체, 예를 들면 트리아릴아민 또는 카바졸로부터 유래된 구조 단위, 또는 전자 수송 단량체, 예를 들면 페닐 피리딘, 트리아진 또는 트리아졸로부터 유래된 구조 단위를 추가로 포함한다. 본 발명의 광학전자 디바이스에 사용하기 위한 폴리에스터의 용해성은 용액 공정에 의해 전자활성 층의 후속적인 도포를 허용하도록 중합체 조성을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 구축된 다층 디바이스에 사용하기 위한 상용성 전자활성 유기 물질 및 용매는 미국 특허 출원 제20050136285호에 개시된 방법에 따라 선택될 수 있다. 특히, 폴리에스터 조성물은 테레프탈산 대 아이소프탈산 및/또는 프탈산 공단량체의 비를 변화시킴으로써 서로 다른 용해성을 생성하도록 조절될 수 있다. 예를 들면, 테레프탈산 공단량체만이 이용되는 경우, 생성되는 중합체는 전형적으로 헥산, 톨루엔, 자일렌, 메틸렌 클로라이드 및 클로로벤젠과 같은 흔한 유기 용매에서 제한된 용해성을 갖고, 과불화된 용매, 예를 들면 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 또는 HFIP를 함유하는 용매에서는 가용성이다. 테레프탈산 공단량체 및 아이소프탈산 공단량체를 함유하는 폴리에스터는 전형적으로 더 넓은 용해성 창을 갖고, 메틸렌 클로라이드와 같은 염화된 용매에서 가용성일 수 있다.

[0154] 본 발명에 제공된 조성물 및 중합체는 발광 전기화학적 전지, 광 검출기, 광 전도 전지, 광 스위치, 디스플레이 디바이스 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는 매우 다양한 용도에서 사용될 수 있다. 따라서, 한 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 전극, 하나 이상의 정공 주입층, 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 발광 디바이스를 제공하며, 여기서, 발광 층은 하나 이상의 인광성 유기금속 화합물 및 화학식 I의 하나 이상의 단량체로부터 유래되는 구조 단위를 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 조성물을 포함한다. 다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 전극, 하나 이상의 정공 주입층, 및 하나 이상의 발광층을 포함하는 발광 디바이스를 제공하며, 여기서, 발광 층은 화학식 I의 하나 이상의 단량체로부터 유래된 구조 단위 및 중합가능한 인광성 유기금속 화합물로부터 유래된 구조 단위를 갖는 하나 이상의 중합체를 포함하는 조성물을 포함한다.

[0155] 본 발명의 중합체 조성물은 특히 유기 발광 디바이스의 전기활성층(electroactive layer)에서의 사용에 매우 적합하다. 하나의 실시양태에서, 본 발명은 본질적으로 본 발명의 중합체 또는 조성물로 이루어진 전기활성층을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 유기 발광 디바이스의 전기활성층의 성분으로서 본 발명의 중합체 또는 조성물을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 하나의 실시양태에서, 본 발명은 유기 발광 디바이스의 발광 전기활성층의 성분으로서 본 발명의 중합체 또는 조성물을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다.

[0156] 본 발명에 의해 제공된 중합체 조성물의 제조에 유용한 반응 조건은 극성 용매 및 적합한 강도의 염기의 사용을 포함한다. 예시적 용매는 클로로포름, 메틸렌 클로라이드, 오르토다이클로로벤젠, 베라트릴, 아니솔 등 및 이의 조합을 포함한다. 예시적 염기는 트리아에틸아민, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등 및 이들의 조합물을 포함한다. 적합한 촉매가 중합 반응을 수행하기 위해 또한 사용될 수 있다.

[0157] 특정 실시양태에서, 중합 반응은 대략적으로 실온 내지 대략적으로 선택 용매의 비등점 범위의 적합한 온도에서 수행될 수 있다. 중합은 또한 대기압, 대기압 미만의 압력 또는 대기압 초과 압력에서 수행될 수 있다. 중합 반응은 적합한 분자량의 중합체를 달성하는데 필요한 시간 동안 수행된다. 중합체의 분자량은 당업자에게 공지된 임의의 기법에 의해 측정될 수 있고, 이는 점도 측정법, 광 산란법, 삼투압법 등을 포함한다. 중합체의

분자량은 전형적으로 수 평균 분자량(M_n) 또는 중량 평균 분자량(M_w)으로 나타낸다. 평균 분자량을 측정하는 특히 유용한 기법은 수 평균 및 중량 평균 분자량이 모두 수득되는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)이다. 일부 실시양태에서, 30,000 g/mol 초과 중합체 M_n 가 바람직하고, 다른 실시양태에서는, 50,000 g/mol 초과 중합체 M_w 가 바람직한 반면, 또 다른 실시양태에서는, 80,000 g/mol 초과 중합체 M_w 가 바람직하다.

[0158] 본 발명에서 제공되는 중합체는, 발광 전기화학적 전지, 광 검출기, 광 전도 전지, 광 스위치, 디스플레이 디바이스 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는 매우 다양한 용도에서 사용될 수 있다. 따라서, 한 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 전극, 하나 이상의 정공 주입층, 및 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 발광층 하나 이상을 포함하는 발광 디바이스를 제공한다.

[0159] 본 발명의 중합체 조성물은 특히 유기 발광 디바이스의 전기활성층에서의 사용에 매우 적합하다. 하나의 실시양태에서, 본 발명은 본질적으로 상기 중합체 조성물로 이루어진 전기활성층을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 다른 실시양태에서, 본 발명은 유기 발광 디바이스의 전기활성층의 성분으로서 상기 중합체 조성물을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 하나의 실시양태에서, 본 발명은 유기 발광 디바이스의 발광 전기활성층의 성분으로서 상기 중합체 조성물을 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다.

[0160] 전형적으로 유기 발광 디바이스는 가장 단순한 경우 애노드층 및 상응하는 캐소드 층과 함께 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기 전기발광층을 포함하는 다층을 포함한다. 전압 바이어스가 상기 전극들을 가로질러 인가되는 경우, 캐소드에 의해 전기발광층으로 전자가 주입되는 반면, 애노드로부터 전기발광층에서 전자가 제거(또는 "정공"이 전기발광층으로 "주입")된다. 발광은 상기 전기발광층 내부에서 정공이 전자와 조합하여 단일항 또는 삼중항 여기를 형성하면서 발생하고, 단일항 여기가 복사 감쇠(radiative decay)에 의해 환경으로 에너지를 전이시킴에 따라 발광이 일어난다.

[0161] 애노드, 캐소드 및 발광 물질에 추가하여 유기 발광 디바이스에 존재할 수 있는 다른 구성요소들은 정공 주입층, 전자 주입층 및 전자 수송층을 포함한다. 전자 수송층은 캐소드와 접할 필요는 없고, 종종 전자 수송층은 효율적인 정공 수송체가 아니므로, 따라서 이는 정공이 캐소드로 이동하는 것을 차단하는 역할을 한다. 전자 수송층을 포함하는 유기 발광 디바이스의 작동 동안, 전자 수송층에 존재하는 전하 캐리어(즉, 정공 및 전자)의 대부분은 전자이고, 발광은 정공과 전자 수송층에 존재하는 전자의 재조합을 통해 일어난다. 또한, 유기 발광 디바이스에 존재할 수 있는 부가적 구성요소는 정공 수송층, 정공 수송 발광층 및 전자 수송 발광 층을 포함한다.

[0162] 화학식 I의 화합물은, 매우 효율적인 디바이스를 생성할 수 있는 유기 발광 디바이스(OLED)와 같은 용도에서 유용한 삼중항 에너지 상태를 갖는다. 또한, 이들 화합물의 삼중항 에너지는, 디바이스에 사용된 게스트 염료의 삼중항 에너지보다 클 수 있도록 충분히 높을 수 있고, 따라서 호스트 분자로서 작용할 수 있다. 본 발명의 화합물은 특히 유기 발광 디바이스에서의 정공 수송층에서 사용하기에 매우 적합하다. 하나의 실시양태에서, 본 발명은 유기 발광 디바이스의 정공 수송층의 성분으로서 상기 화합물을 포함하는 유기 발광 디바이스에 관한 것이다.

[0163] 유기 전기발광층은, 작동 시에 상당한 농도의 전자 및 정공을 모두 함유하는 유기 발광 디바이스 내부의 층이고, 여기가 형성되어 발광하는 부위를 제공한다. 정공 주입층은 애노드로부터 OLED의 내부 층으로의 정공의 주입을 촉진하는, 애노드와 접한 층이고, 전자 주입층은 캐소드로부터 OLED로 전자의 주입을 촉진하는, 캐소드와 접한 층이고, 전자 수송층은 캐소드로부터 전하 재조합 부위로 전자의 전도를 촉진하는 층이다. 상기 전자 수송층은 캐소드와 접할 필요는 없고, 종종 전자 수송층은 효율적인 정공 수송체가 아니므로, 따라서 이는 정공이 캐소드로 이동하는 것을 차단하는 역할을 한다. 전자 수송층을 포함하는 유기 발광 디바이스의 작동 동안, 전자 수송층에 존재하는 전하 캐리어(즉, 정공 및 전자)의 대부분은 전자이고, 발광은 전자 수송층에 존재하는 정공과 전자의 재조합을 통해 일어난다. 정공 수송층은, OLED가 작동하는 경우 애노드로부터 정공을 전하 재조합 부위로 전달하는 것을 촉진하는 층이고, 이는 애노드와 접할 필요는 없다. 정공 수송 발광층은, OLED가 작동하는 경우 정공을 전하 재조합 사이트로 전달하는 것을 촉진하는 층이고, 여기서 전하 캐리어의 대부분은 정공이고, 잔류 전자와의 재조합을 통해서 뿐만 아니라 디바이스 내의 다른 곳의 전하 재조합 구역으로부터의 에너지의 전달을 통해서도 발광이 일어나는 층이다. 전자 수송 발광층은, OLED가 작동하는 경우 전자를 전하 재조합 부위로 전달하는 것을 촉진하는 층이고, 여기서 전하 캐리어의 대부분이 전자이고, 잔류 정공과의 재조합을 통해서 뿐만 아니라 디바이스 내의 다른 곳의 전하 재조합 구역으로부터의 에너지의 전달을 통해서도 발광이 일어나는 층이다.

- [0164] 애노드로서 사용하기에 적합한 물질은 4-점 프로브 기법에 의해 측정 시에 약 100 옴/스퀘어(ohm per square) 이상의 벌크 전도도를 갖는 물질을 포함한다. 인듐 주석 산화물(ITO)이, 광투과에 대해 실질적으로 투명하므로 전기활성 유기층으로부터 방출되는 광의 탈출을 촉진하기 때문에 종종 애노드로서 사용된다. 애노드 층으로서 사용될 수 있는 다른 물질은 산화 주석, 산화 인듐, 산화 아연, 인듐 아연 산화물, 아연 인듐 주석 산화물, 산화 안티모니 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0165] 캐소드로서 사용하기에 적합한 물질은 OLED의 내부 층(들)으로 음 전하 캐리어(전자)를 주입할 수 있는 0가 금속을 포함한다. 캐소드(20)로서 사용하기 적합한 다양한 0가 금속은 K, Li, Na, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ag, Au, In, Sn, Zn, Zr, Sc, Y, 란탄계 원소, 이들의 합금, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 캐소드층으로서 사용하기 적합한 합금 물질은 Ag-Mg, Al-Li, In-Mg, Al-Ca 및 Al-Au 합금을 포함한다. 적층된 비-합금 구조물, 예를 들면, 0가 금속 예를 들면, 알루미늄 또는 은의 두꺼운 층으로 피복된 금속 예를 들면, 칼슘, 또는 불화 금속 예를 들면, LiF의 박층이 또한 캐소드에 사용될 수 있다. 특히, 캐소드는 단일 0가 금속으로, 특히 본질적으로 알루미늄 금속으로 구성될 수 있다.
- [0166] 본 발명에 따른 발광 디바이스는 정공 주입층 중에 화학식 II를 갖는 중합체를 포함한다. 상기 중합체들은 통상적 물질 예를 들면, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(에이치. 씨. 스타크 인코포레이티드(H.C. Stark, Inc.)로부터 베이트론(BAYTRON)(등록상표)으로 시판됨) 및 티에노[3,4b]티오펜(TT) 단량체계 중합체(에어 프로덕츠 코포레이션(Air Products Corporation)에서 시판됨)를 대신하여 또는 이들에 부가하여 사용될 수 있다. 특히, 상기 중합체들은 PEDOT와 블렌딩되어 정공 주입층을 형성할 수 있다.
- [0167] 정공 수송층에 사용하기 적합한 물질은 1,1-비스((다이-4-톨릴아미노)페닐)사이클로헥산, N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-(1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐)-4,4'-다이아민, 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민, 페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌, p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존, 트라이페닐아민, 1-페닐-3-(p-(다이에틸아미노)스티릴)-5-(p-(다이에틸아미노)페닐)피라졸린, 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄, N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민, 구리 프탈로시아닌, 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT), 폴리아닐린, 폴리비닐카바졸, 트리아릴다이아민, 테트라페닐다이아민, 방향족 3차 아민, 하이드라존 유도체, 카바졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 아미노기를 갖는 옥사다이아졸 유도체, 및 미국 특허 제6,023,371호에 개시된 폴리티오펜을 포함한다.
- [0168] 전자 수송층으로서 사용하기에 적합한 물질은 폴리(9,9-다이옥틸 플루오렌), 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄(Alq_3), 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,1'-페난트롤린, 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-3차 부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-3차 부틸페닐)-1,2,4-트리아아졸, 1,3,4-옥사다이아졸-함유 중합체, 1,3,4-트리아아졸-함유 중합체, 퀴놀살린-함유 중합체 및 시아노-PPV를 포함한다.
- [0169] 발광층에 사용하기에 적합한 물질은 전기발광성 중합체, 예를 들면, 폴리(9,9-다이옥틸 플루오렌) 및 이들의 공중합체, 예를 들면, F8-TFB를 포함한다.
- [0170] 하나의 양태에서, 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체는 정공 수집층의 일부를 형성할 수 있는 반면, 다른 양태에서, 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체는 정공 주입층의 일부를 형성한다. 따라서, 하나의 양태에서, 본 발명은 화학식 II의 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 보다 효율적인 유기 발광 디바이스에 관한 것이다.
- [0171] 정의
- [0172] 본원에서 사용된 용어 "방향족 라디칼"은 하나 이상의 방향족 기를 포함하는 1가 이상의 원자의 배열을 의미한다. 하나 이상의 방향족 기를 포함하는 1가 이상의 원자의 배열은 질소, 황, 셀레늄, 규소 및 산소와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있거나, 전적으로 탄소 및 수소로 구성될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "방향족 라디칼"은 페닐, 피리디, 푸라닐, 티에닐, 나프틸, 페닐렌 및 바이페닐 라디칼을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 기재된 바와 같이, 방향족 라디칼은 하나 이상의 방향족 기를 함유한다. 방향족 기는 $4n+2$ "탈국소화된" 전자(여기서 "n"은 1 이상의 정수이다)를 갖는 비가변적 환형 구조체로서, 페닐 기($n=1$), 티에닐 기($n=1$), 푸라닐 기($n=1$), 나프틸 기($n=2$), 아줄레닐 기($n=2$), 안트라센일 기($n=3$) 등으로 예시된다. 또한 방향족 라디칼은 비방향족 성분을 포함할 수도 있다. 예를 들면, 벤질기는 페닐 고리(방향족기) 및 메틸렌기(비방향족 성분)를 포함하는 방향족 라디칼이다. 유사하게, 테트라하이드로나프틸 라디칼은 비방향족 성분 $-(CH_2)_4-$ 에 융합된 방향

족 기(C_6H_3)을 포함하는 방향족 라디칼이다. 편의상, 용어 "방향족 라디칼"은 본원에서 광범위한 작용기 예를 들면, 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 할로알킬 기, 할로방향족 기, 공액 다이에닐 기, 알콜 기, 에터 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 카복실 기, 아실 기(예를 들면, 카복실산 유도체 예를 들면 에스터 및 아마이드), 아민 기, 니트로 기 등을 포함하는 것으로 정의된다. 예를 들면, 4-메틸페닐 라디칼은 메틸 기를 포함하는 C_7 방향족 라디칼로서, 상기 메틸 기는 알킬 기인 작용기이다. 유사하게, 2-니트로페닐 기는 니트로 기를 포함하는 C_6 방향족 라디칼로서, 상기 니트로 기가 작용기이다. 방향족 라디칼은 할로젠화된 방향족 라디칼 예를 들면, 4-트라이플루오로메틸페닐, 헥사플루오로아이소프로필리덴비스(4-펜-1-일옥시)(즉, $-OPhC(CF_3)_2PhO-$), 4-클로로메틸펜-1-일, 3-트라이플루오로비닐-2-티에닐, 3-트라이클로로메틸펜-1-일(즉, $3-CCl_3Ph-$), 4-(3-브로모프로프-1-일)펜-1-일(즉, $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$) 등을 포함한다. 방향족 라디칼의 추가의 예는 4-알릴옥시펜-1-옥시, 4-아미노펜-1-일(즉, $4-H_2NPh-$), 3-아미노카보닐펜-1-일(즉, NH_2COPh-), 4-벤조일펜-1-일, 다이시아노메틸리덴비스(4-펜-1-일옥시)(즉, $-OPhC(CN)_2PhO-$), 3-메틸펜-1-일, 메틸렌비스(4-펜-1-옥시)(즉, $-OPhCH_2PhO-$), 2-에틸펜-1-일, 페닐에테닐, 3-포르밀-2-티에닐, 2-헥실-5-푸라닐, 헥사메틸렌-1,6-비스(4-펜-1-일옥시)(즉, $-OPh(CH_2)_6PhO-$), 4-하이드록시메틸펜-1-일(즉, $4-HOCH_2Ph-$), 4-머캅토메틸펜-1-일(즉, $4-HSCH_2Ph-$), 4-메틸티오펜-1-일(즉, $4-CH_3SPh-$), 3-메톡시펜-1-일, 2-메톡시카보닐펜-1-일옥시(예: 메틸 살리실), 2-니트로메틸펜-1-일(즉, $2-NO_2CH_2Ph$), 3-트라이메틸실릴펜-1-일, 4-3차 부틸다이메틸실릴펜-1-일, 4-비닐펜-1-일, 비닐리덴비스(페닐) 등을 포함한다. 용어 " C_3-C_{10} 방향족 라디칼"은 3 이상 10 이하의 탄소 원자를 함유하는 방향족 라디칼을 포함한다. 방향족 라디칼 1-이미다졸릴($C_3H_2N_2-$)은 C_3 방향족 라디칼을 의미한다. 벤질 라디칼(C_7H_7-)은 C_7 방향족 라디칼을 의미한다.

[0173]

본원에 사용된 용어 "지환족 라디칼"은 환형이지만 방향족은 아닌 1가 이상의 원자의 배열을 포함한다. 본원에서 정의된 "지환족 라디칼"은 방향족 기를 함유하지 않는다. "지환족 라디칼"은 하나 이상의 비환형 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 사이클로헥실메틸 기($C_6H_{11}CH_2-$)는 사이클로헥실 고리(환형이지만 방향족은 아닌 원자의 배열) 및 메틸렌 기(비환형 성분)를 포함하는 지환족 라디칼이다. 지환족 라디칼은 헤테로원자 예를 들면, 질소, 황, 셀레늄, 규소 및 산소를 포함할 수 있거나, 전적으로 탄소 및 수소로 구성될 수 있다. 편의상, 용어 "지환족 라디칼"은 본원에서 광범위한 작용기 예를 들면, 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 할로알킬 기, 공액 다이에닐 기, 알콜 기, 에터 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 카복실 기, 아실 기(예를 들면, 카복실산 유도체 예를 들면 에스터 및 아마이드), 아민 기, 니트로 기 등을 포함하는 것으로 정의된다. 예를 들면, 4-메틸사이클로펜트-1-일 라디칼은 메틸 기를 포함하는 C_6 지환족 라디칼로서, 상기 메틸 기는 알킬 기인 작용기이다. 유사하게, 2-니트로사이클로부트-1-일 라디칼은 니트로 기를 포함하는 C_4 지환족 라디칼로서, 상기 니트로 기가 작용기이다. 지환족 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 할로겐 원자는 예를 들면, 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 지환족 라디칼은 2-트라이플루오로메틸사이클로헥스-1-일, 4-브로모다이플루오로메틸사이클로옥트-1-일, 2-클로로다이플루오로메틸사이클로헥스-1-일, 헥사플루오로아이소프로필리덴-2,2-비스(사이클로헥스-4-일)(즉, $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$), 2-클로로메틸사이클로헥스-1-일, 3-다이플루오로메틸렌사이클로헥스-1-일, 4-트라이클로로메틸사이클로헥스-1-일옥시, 4-브로모다이클로로메틸사이클로헥스-1-일티오, 2-브로모메틸사이클로펜트-1-일, 2-브로모프로필사이클로헥스-1-일옥시(예: $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$) 등을 포함한다. 지환족 라디칼의 추가의 예는 4-알릴옥시사이클로헥스-1-일, 4-아미노사이클로헥스-1-일(즉, $H_2NC_6H_{10}-$), 4-아미노카보닐사이클로펜트-1-일(즉, $NH_2COC_5H_8-$), 4-아세틸옥시사이클로헥스-1-일, 2,2-다이시아노아이소프로필리덴비스(사이클로헥스-4-일옥시)(즉, $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$), 3-메틸사이클로헥스-1-일, 메틸렌비스(사이클로헥스-4-일옥시)(즉, $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$), 1-에틸사이클로부트-1-일, 사이클로프로필에테닐, 3-포르밀-2-테트라하이드로푸라닐, 2-헥실-5-테트라하이드로푸라닐, 헥사메틸렌-1,6-비스(사이클로헥스-4-일옥시)(즉, $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$), 4-하이드록시메틸사이클로헥스-1-일(즉, $4-HOCH_2C_6H_{10}-$), 4-머캅토메틸사이클로헥스-1-일(즉, $4-HSCH_2C_6H_{10}-$), 4-메틸티오사이클로헥스-1-일(즉, $4-CH_3SC_6H_{10}-$), 4-메톡시사이클로헥스-1-일, 2-메톡시카보닐사이클로헥스-1-일옥시($2-CH_3OCOC_6H_{10}O-$), 4-니트로메틸사이클로헥스-1-일(즉, $NO_2CH_2C_6H_{10}-$), 3-트라이메틸실릴사이클로헥스-1-일, 2-3차 부틸다이메틸실릴사이클로펜

트-1-일, 4-트라이메톡시실릴에틸사이클로헥스-1-일(예: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$), 4-비닐사이클로헥센-1-일, 비닐리텐비스(사이클로헥실) 등을 포함한다. 용어 " $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 지환족 라디칼"은 3 이상 10 이하의 탄소 원자를 함유하는 지환족 라디칼을 포함한다. 지환족 라디칼 2-테트라하이드로푸라닐($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}-$)은 C_4 지환족 라디칼을 의미한다. 사이클로헥실메틸 라디칼($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2-$)은 C_7 지환족 라디칼을 의미한다.

[0174]

본원에 사용된 용어 "지방족 라디칼"은 환형이 아닌 선형 또는 분지형의 원자 배열로 이루어지며 1가 이상의 유기 라디칼을 의미한다. 지방족 라디칼은 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 것으로 정의된다. 지방족 라디칼을 포함하는 원자의 배열은 헤테로원자 예를 들면, 질소, 황, 규소, 셀레늄 및 산소를 포함할 수 있거나, 전적으로 탄소 및 수소로 구성될 수 있다. 편의상, 용어 "지방족 라디칼"은 본원에서, "환형이 아닌, 선형 또는 분지형의 원자 배열"의 일부로서, 광범위한 작용기 예를 들면, 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 할로알킬 기, 공액 다이에닐 기, 알콜 기, 에터 기, 알데하이드 기, 케톤 기, 카복실 기, 아실 기(예를 들면, 카복실산 유도체 예를 들면 에스터 및 아마이드), 아민 기, 니트로 기 등으로 치환된 유기 라디칼을 포함하는 것으로 정의된다. 예를 들면, 4-메틸펜트-1-일 라디칼은 메틸 기를 포함하는 C_6 지방족 라디칼로서, 상기 메틸 기는 알킬 기인 작용기이다. 유사하게, 4-니트로부트-1-일 라디칼은 니트로 기를 포함하는 C_4 지방족 라디칼로서, 상기 니트로 기가 작용기이다. 지방족 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 할로젠 원자를 포함하는 할로알킬 기일 수 있다. 할로젠 원자는 예를 들면, 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 하나 이상의 할로젠 원자를 포함하는 지방족 라디칼은 알킬 할라이드, 트라이플루오로메틸, 브로모다이플루오로메틸, 클로로다이플루오로메틸, 헥사플루오로아이스프로필리덴, 클로로메틸, 다이플루오로비닐리덴, 트라이클로로메틸, 브로모다이클로로메틸, 브로모에틸, 2-브로모트라이메틸렌(예: $-\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2-$) 등을 포함한다. 지방족 라디칼의 추가의 예는 알릴, 아미노카보닐(즉, $-\text{CONH}_2$), 카보닐, 2,2-다이시아노아이스프로필리덴(즉, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2-$), 메틸(즉, $-\text{CH}_3$), 메틸렌(즉, $-\text{CH}_2-$), 에틸, 에틸렌, 포밀(즉, $-\text{CHO}$), 헥실, 헥사메틸렌, 하이드록시메틸(즉, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 머캅토메틸(즉, $-\text{CH}_2\text{SH}$), 메틸티오(즉, $-\text{SCH}_3$), 메틸티오메틸(즉, $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$), 메톡시, 메톡시카보닐(즉, $\text{CH}_3\text{OCO}-$), 니트로메틸(즉, $-\text{CH}_2\text{NO}_2$), 티오카보닐, 트라이메틸실릴(즉, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$), 3차 부틸다이메틸실릴, 3-트라이메톡시실릴프로필(즉, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 비닐, 비닐리덴 등을 포함한다. 추가의 예로서, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 지방족 라디칼은 1 이상 10 이하의 탄소 원자를 함유한다. 메틸 기(즉, CH_3-)는 C_1 지방족 라디칼의 예이다. 데실 기(즉, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$)는 C_9 지방족 라디칼의 예이다.

[0175]

본원에서 "알킬"은 저급 알킬 및 고급 알킬을 포함하는 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소 구조 및 이들의 조합을 포함하는 것으로 의도된다. 바람직한 알킬 기는 C_{20} 이하의 것들이다. 저급 알킬이란 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자의 알킬 기를 말하며, 메틸, 에틸, n -프로필, 아이소프로필, 및 n -, s - 및 t -부틸을 포함한다. 고급 알킬이란 7개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 7 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 말하며, n -, s - 및 t -헵틸, 옥틸, 및 도데실을 포함한다. 사이클로알킬은 알킬의 부분집합이며, 3 내지 8개의 탄소 원자의 환형 탄화수소 기를 포함한다. 사이클로알킬 기의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸 및 노보닐을 들 수 있다. 알케닐 및 알키닐이란 각각 둘 이상의 수소 원자가 이중 또는 삼중 결합에 의해 치환된 알킬 기를 일컫는다.

[0176]

"아릴" 및 "헤테로아릴"이란 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 함유하는 5- 또는 6-원 방향족 또는 헤테로방향족 고리; 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 함유하는 2환 9- 또는 10-원 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템; 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 함유하는 3환 13- 또는 14-원 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 의미한다. 상기 방향족 6- 내지 14-원 탄소환식 고리로는 예를 들면 벤젠, 나프탈렌, 인단, 테트라린 및 플루오렌을 들 수 있고; 상기 5- 내지 10-원 방향족 헤테로환식 고리로는 예를 들면 이미다졸, 피리딘, 인돌, 티오펜, 벤조피라논, 티아졸, 푸란, 벤즈이미다졸, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 퀴놀살린, 피리미딘, 피라진, 테트라졸 및 피라졸을 들 수 있다.

[0177]

아릴알킬이란 아릴 고리에 부착된 알킬 잔기를 의미한다. 예로는 벤질 및 펜에틸이 있다. 헤테로아릴알킬이란 헤테로아릴 고리에 부착된 알킬 잔기를 의미한다. 예로는 피리디닐메틸 및 피리미디닐메틸이 있다. 알킬아릴이란 하나 이상의 알킬 기가 부착된 아릴 잔기를 의미한다. 예로는 톨릴 및 메시틸이 있다.

[0178]

알콕시 또는 알콕실이란 산소를 통해 모 구조에 부착된, 선형, 분지형, 환형 구조 및 이들의 조합의 1 내지 8개

의 탄소 원자를 갖는 기를 일컫는다. 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 아이소프로폭시, 사이클로프로필옥시 및 사이클로헥실옥시를 들 수 있다. 저급 알콕시란 1 내지 4개의 탄소를 함유하는 기를 일컫는다.

[0179] 아실이란 카보닐 작용기를 통해 모 구조에 부착된, 선형, 분지형, 환형 구조의, 포화, 불포화 및 방향족 및 이들의 조합의 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 기를 일컫는다. 아실 잔기 내 하나 이상의 탄소는, 모 구조와의 부착 지점이 카보닐로 유지되는 한, 질소, 산소 또는 황으로 치환될 수 있다. 예로는 아세틸, 벤조일, 프로피오닐, 아이소부틸릴, *t*-부톡시카보닐 및 벤질옥시카보닐을 들 수 있다. 저급-아실이란 1 내지 4개의 탄소를 함유하는 기를 일컫는다.

[0180] 헤테로사이클이란 그 탄소 중 1 또는 2개가 헤테로원자 예를 들면, 산소, 질소 또는 황으로 치환된 사이클로알킬 또는 아릴 잔기를 의미한다. 본 발명의 범위에 드는 헤테로사이클의 예로는 피롤리딘, 피라졸, 피롤, 인돌, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 테트라하이드로아이소퀴놀린, 벤조푸란, 벤조다이옥산, 벤조다이옥솔(치환기로 작용하는 경우, 흔히 메틸렌다이옥시페닐이라 함), 테트라졸, 모폴린, 티아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 티오펜, 푸란, 옥사졸, 옥사졸린, 아이속사졸, 다이옥산 및 테트라하이드로푸란을 들 수 있다.

[0181] 치환된이라고 함은 알킬, 알킬아릴, 아릴, 아릴알킬 및 헤테로아릴을 포함하나, 이들로 국한되지 않고, 이때 상기 잔기 중 3개 이하의 H 원자가 저급 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 할로알킬, 알콕시, 카보닐, 카복시, 카복스알콕시, 카복스아미도, 아실옥시, 아미디노, 니트로, 할로, 하이드록시, $\text{OCH}(\text{COOH})_2$, 시아노, 1차 아미노, 2차 아미노, 아실아미노, 알킬티오, 설폰사이드, 설폰, 페닐, 벤질, 펜옥시, 벤질옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시로 치환된다.

[0182] "할로알킬"이란 하나 이상의 H 원자가 할로젠 원자로 치환된 알킬 잔기를 일컬으며; 할로알킬이란 용어는 퍼할로알킬을 포함한다. 본 발명의 범위에 드는 할로알킬 기의 예로는 CH_2F , CHF_2 및 CF_3 를 들 수 있다.

[0183] 본원에 개시된 많은 화합물은 하나 이상의 비대칭 중심을 포함할 수 있고, 따라서, 절대 입체화학적 측면에서 (R)- 또는 (S)-로 정의될 수 있는 거울상이성질체, 부분입체이성질체 및 다른 입체이성질체 형태를 생성할 수 있다. 본 발명은 모든 이런 가능한 이성질체 및 이들의 라세미 혼합물 및 광학적으로 순수한 형태를 포함하고자 한다. 광학 활성 (R)- 및 (S)- 이성질체는 키랄 신티온(synthon)을 이용하여 제조되거나, 종래의 기법을 이용하여 분리될 수 있다. 본원에 개시된 화합물이 올레핀 이중 결합 또는 다른 기하학적 비대칭 중심을 함유하는 경우, 달리 규정되어 있지 않은 한, 화합물이 E 및 Z 기하학적 이성질체 둘 모두를 포함하고자 한다. 유사하게, 모든 토모머 형태 또한 포함되고자 한다.

[0184] 옥사알킬은 하나 이상의 탄소가 산소로 대체된 알킬 잔기를 의미한다. 이는 알킬 잔기를 통해 모 구조에 부착된다. 예는 메톡시프로폭시, 3,6,9-트라이옥사데실 등을 포함한다. 용어 옥사알킬은 문헌[Naming and indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts, published by the American Chemical Society, 196, 그러나, 127(a)의 제한을 받지 않는다]에서 이해되는 바와 같고, 즉, 산소가 그의 인접 원자에 단일 결합을 통해 결합(에터 결합을 형성)되어 있는 화합물을 의미하지만, 이는 카보닐 기에서 발견되는 바와 같은 이중 결합된 산소를 의미하지 않는다.

[0185] 유사하게, 티아알킬 및 아자알킬은 하나 이상의 탄소가 각각 황 또는 질소로 대체된 알킬 잔기를 의미한다. 예는 에틸아미노에틸 및 메틸티오프로필을 포함한다.

[0186] 실릴이란 탄소들 중 1 내지 3개가 4가 규소로 치환되고 규소 원자를 통해 모 구조에 부착된 알킬 잔기를 의미한다. 실록시는 탄소들 둘 모두가 알킬 잔기, 아릴 잔기 또는 사이클로알킬 잔기에 의해 말단-개방된 4가 규소로 치환되고 산소 원자를 통해 모 구조에 부착된 알콕시 잔기이다.

[0187] "2좌배위자 리간드"는 두 부위를 통해 금속에 결합할 수 있는 리간드이다. 유사하게, 3좌배위자 리간드는 세 부위를 통해 금속에 결합할 수 있는 리간드이다. 사이클로금속화된 리간드란 탄소-금속 단일 결합 및 하나 또는 두 개의 금속-헤테로원자 결합에 의해 금속 원자에 결합되어 환형 구조를 형성하는 2좌배위자 또는 3좌배위자 리간드를 의미하며, 여기서 상기 헤테로원자는 N, S, P, As 또는 O일 수 있다.

[0188] 본원에 기재된 임의의 수치 값은 하한값으로부터 상한값에 이르기까지 한 단위만큼 증가하는 모든 값을 포함하며, 단 임의의 하한값과 임의의 상한값 사이에는 두 단위 이상 분리되어 있는 것으로 한다. 예로써, 성분의 양 또는 공정 변수 값 예를 들면, 온도, 압력, 시간 등이 예를 들면 1 내지 90이고, 바람직하게는 20 내지 80이고, 더욱 바람직하게는 30 내지 70이라고 한다면, 15 내지 85, 22 내지 68, 43 내지 51, 30 내지 32 등과 같은 값들도 본원 명세서에 명백히 열거되어 있는 것으로 의도된다. 1 미만의 값인 경우, 한 단위는 경우에 따라

0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 간주된다. 이들은 단지 명확히 의도된 것만을 예시한 것뿐이고 열거된 하한값과 상한값 사이의 모든 가능한 수치 값의 조합도 유사한 방식으로 본원에 명백히 기재되어 있는 것으로 간주되어야 한다.

[0189] 실시예

[0190] 화학물질 및 시약

[0191] 화학물질 및 시약은 알드리치(Aldrich)로부터 입수한다. 플래시 크로마토그래피는 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific, 100-200 메쉬) 또는 알드리치(60-350 메쉬) 실리카 겔로써 실시하고, 이스코(Isco)의 실리카 겔 컬럼에 예비패킹하였다. 박층 크로마토그래피를 시판 중인 예비-코팅된 유리판(어널테크(Analtech), GF, 250 마이크론)에서 실시하였다.

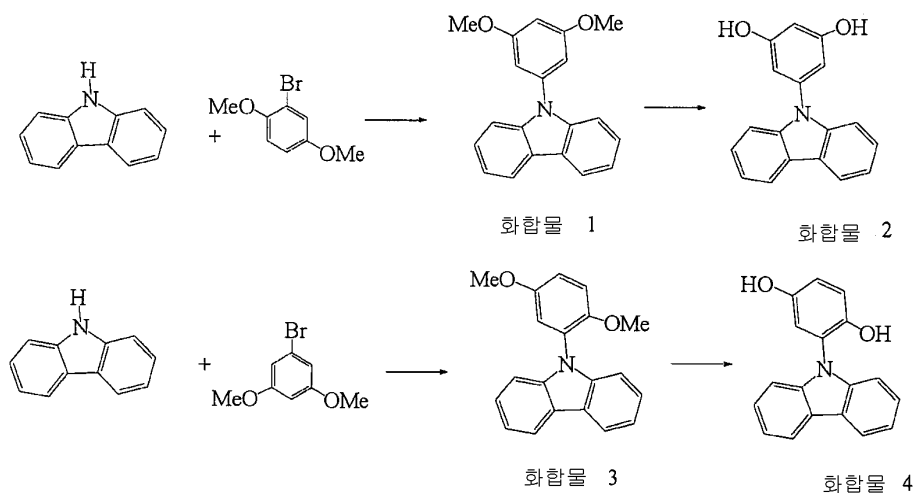
[0192] 일반적 방법

[0193] 이동상으로 3.6% v/v 아이소프로판올을 갖는 클로로포름을 사용하여 폴리머 라보라토리즈(Polymer Laboratories) 크기 배제 컬럼(PLgel 5 μ m MIXED-C, 300x7.5 mm, 40℃에서 유지됨)을 구비한 퍼킨 엘머 시리즈(Perkin Elmer Series) 200 GPC에서 폴리스티렌 표준물에 대해 상대적으로 분자량을 측정하였다. NMR 스펙트럼은 브루커(Bruker) 400 또는 브루커 어드밴스(Bruker Advance) 500 분광계에서 측정하였다.

[0194] 합성

[0195] 반응식 1에 도시된 바와 같이, 브로모다이메톡시 벤젠을 카바졸에 첨가한 후 메톡시기를 탈보호시켜 다이하이드록시 화합물을 수득하는 2-단계 공정으로 N-(1,3-레소시놀)카바졸 및 N-하이드로퀴논 카바졸을 합성하였다. N-아릴화는 Pd 접촉식 방법에 의해 또는 촉매로서 CuI를 사용하여 실시될 수 있다. 축합 중합은 전형적 방법에 의해 합성되었다.

[0196] [반응식 1]



[0197]

[0198] 실시예 1

[0199] 화합물 1: 9-(3,5-다이메톡시페닐)-카바졸의 합성

[0200] 브로모-3,5-다이메톡시벤젠(1.54 g, 7.1 mmol), 카바졸(1.186 g, 7.1 mmol), 인산 칼륨(3 g, 14.2 mmol) 및 요오드화 구리(0.14 g, 0.7 mmol)를 3구 환저 플라스크에 충전시켰다. 다이옥산(40 ml)을 상기 반응 플라스크에 첨가하였다. 상기 플라스크를 배기시키고, 아르곤으로 플러싱하였다. 이후 다이메틸에틸렌 다이아민(0.14 g, 1.6 mmol)을 강한 아르곤 퍼지 하에 상기 반응 플라스크에 첨가하였다. 그후 상기 반응 혼합물을 아르곤 하에서 95℃에서 48시간 동안 가열하였다. 상기 반응 후에 TLC를 하였다. 상기 반응이 완료된 후, 그 용액을 실온으로 냉각시키고, 10 mL의 H₂O를 첨가하였다. 그 반응 혼합물을 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 유기 및 수성 상을 분리하였다. 유기 상은 100 mL의 물(x2)로 2회 및 100 mL의 염수(x1)로 1회 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건

조시켰다. 진공 하에 용매를 제거한 후, 조질 생성물을 수득하였다. 조질 생성물을 CH_2Cl_2 에 용해시키고, 유색 잔류물이 침전되어 나올 때까지 헥산을 첨가하였다. 그 용액을 여과하여 착색된 잔류물을 제거하였다. 모액을 농축시켜 1.0 g(46.5%)의 밝은 황색 오일을 생성물로서 수득하였다. ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.98 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.11 (t, 2H), 6.6 (s, 2H), 6.43 (s, 1H), 3.65 (s, 6H). EI-MS: 303(M⁺).

[0201] 실시예 2

[0202] 화합물 2: 9-(3,5-다이하이드록시페닐)-카바졸의 합성

[0203] 교반 바(bar)가 구비된 500 mL 환저 플라스크에서, 31.3 g의 화합물 1(103 mmol)을 200 mL의 무수 CH_2Cl_2 에 첨가하였다. 용액을 드라이 아이스-아세톤 욕에서 냉각시켰다. 삼브롬화붕소(180 mmol, CH_2Cl_2 중 1M 용액 180 mL)를 주사기를 통해 상기 용액에 적가하였다. 상기 플라스크를 드라이 아이스 욕에서 더 냉각시키고, 밤새 실온으로 평형화시켰다. 반응이 완료된 후, 그 용액을 교반하면서 100 mL의 빙수로 디칸팅하였다. 30분의 가수분해 후, 유기 상을 200 mL의 CH_2Cl_2 로 2회 추출하였다. 이후 그 유기 층을 200 mL의 빙수로 2회 세척하여 임의의 과잉 BBr_3 를 중화시켰다. 용액을 황산 나트륨으로 건조시키고, 회전식 증발기를 사용하여 용매를 증발시켜 조질 생성물을 수득하였다. THF/헥산으로부터의 재결정화에 의해 12.74 g(44.98%)의 생성물을 수득하였고, 이를 후속적으로 중합 반응에서 사용하였다. ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.15 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.32 (t, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.47 (s, 1H).

[0204] 실시예 3

[0205] 화합물 3: 9-(2,5-다이메톡시페닐)-카바졸의 합성

[0206] 브로모-2,5-다이메톡시벤젠을 반응물 중 하나로서 사용하여 실시예 1에 기재된 절차에 따라 제조하였다.

[0207] 실시예 4

[0208] 9-(2,5-하이드록시페닐)-카바졸(화합물 3)의 합성

[0209] 화합물 3을 출발 물질로서 사용하여 실시예 2에 기재된 절차에 따라 제조하였다.

[0210] 실시예 5

[0211] 테레프탈로일 다이클로라이드를 이용한 화합물 2의 중합

[0212] 0.3969 g(1.441 mmol)의 화합물 2, 0.2956 g(1.456 mmol)의 1,4-테레프탈로일 다이클로라이드 및 4 mL의 무수 CHCl_3 를 질소 분위기 하에 마그네틱 교반 바가 구비된 무수 환저 플라스크에 충전시켰다. 생성된 우유빛 용액을 15분 동안 빙-염(ice-salt) 욕에 함침시킨 후, 주사기를 통해 0.533 mL의 무수 트라이에틸아민을 첨가하였다. 용액은 즉시 투명해졌다. 그 혼합물을 0 내지 5°C에서 1시간 동안 교반하면서 유지시키고, 실온으로 가온시키고, 추가 시간 동안 교반하였다. 이후, 0.0032 g의 쿠밀페놀을 첨가하였다. 이후 그 혼합물을 5 mL의 CH_2Cl_2 로 희석하고, 연속적으로 동일 체적의 1N HCl 및 물로 2회 세척하였다. 그 용액을 40 mL의 메탄올로 침전시켰다. 수집된 중합체를 10 mL의 CH_2Cl_2 에 재용해시키고, 이 용액을 100 mL의 끓는 탈이온수에 천천히 첨가하였다. 고형분을 다시 수집하고, 공기-건조시키고, 신선한 CH_2Cl_2 (4 mL)에 재용해시키고, 메탄올로 재침전시켰다. 생성 중합체(0.3747 g)을 80°C에서 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. GPC 분석은, 상기 중합체가 4241의 중량 평균 분자량(Mw) 및 1.61의 다분산 지수(PDI)를 가짐을 나타내었다.

[0213] 실시예 6

[0214] 비스페놀 A 비스클로로포르메이트를 이용한 화합물 2의 중합

[0215] 화합물 2(0.2750 g, 1 mmol), BPA-비스클로로포르메이트(0.353 g, 1 mmol) 및 4 mL의 무수 CH_2Cl_2 를 질소 분위기 하에 마그네틱 교반 바가 구비된 건조 환저 플라스크에 충전시켰다. 생성된 우유빛 용액을 15분 동안 빙-염 욕에 함침시킨 후, 주사기를 통해 0.37 mL의 무수 트라이에틸아민을 충전시켰다. 용액은 즉시 투명해졌다. 그 혼합물을 0 내지 5°C에서 1시간 동안 교반하면서 유지시키고, 실온으로 가온시키고, 밤새 교반하였다. 이후 그 혼합물을 10 mL의 CH_2Cl_2 로 희석하고, 15 mL의 10% NaHCO_3 를 첨가하고, 그 혼합물을 10분 동안 교반한 후, 분리

깔대기로 이동시켰다. 수성 상을 버리고, 유기 상을 연속적으로 동일 체적의 1N HCl로 1회 및 물로 2회 세척하였다. 이후 그 용액을 40 mL의 메탄올로 침전시켰다. 수집된 중합체를 10 mL의 CH_2Cl_2 에 재용해시키고, 이 용액을 1000 mL의 끓는 탈이온수에 천천히 첨가하였다. 고형분을 다시 수집하고, 공기-건조시키고, 신선한 CH_2Cl_2 (12 mL)에 재용해시키고, 메탄올로 재침전시켰다. 생성 중합체(0.26 g)을 80℃에서 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. GPC 분석은, 상기 중합체가 7362의 중량 평균 분자량(Mw) 및 1.68의 다분산 지수(PDI)를 가짐을 나타내었다.

[0216] 실시예 7

[0217] 다이플루오로다이페닐설폰을 이용한 화합물 2의 중합

[0218] 0.5506 g(20 mmol)의 화합물 2 및 0.4146 g의 K_2CO_3 를, 7 mL의 DMAc 및 4 mL의 톨루엔이 충전된 50 mL의 3구 원저 플라스크에 넣었다. 상기 반응 플라스크는 오버헤드 교반자 및 딥-스타크 트랩(Dean-stark trap)이 구비되었다. 반응 혼합물을 130℃로 가열하여 톨루엔을 제거하였다. 모든 톨루엔이 제거된 후, 다이플루오로다이페닐설폰(0.5085 g, 20 mmol)을 4 mL의 톨루엔과 함께 첨가하였다. 톨루엔 증류를 계속하였다. 모든 톨루엔이 제거된 후, 반응 온도가 150℃로 증가되었다. 4시간 후, 반응을 정지하고, 반응 혼합물을 메탄올(1:10 v/v 비)로 침전시켰다. 분말을 수집하고, 10 mL의 CHCl_3 에 재용해시키고, 메탄올로 침전시켰다. 110 mg의 분말이 수집되었다. GPC 분석은, 상기 중합체가 4103의 중량 평균 분자량(Mw) 및 1.26의 다분산 지수(PDI)를 가짐을 나타내었다.

[0219] 수명 감쇠(life time decay) 측정을 위한 일반 절차

[0220] 삼중항 여기된 상태의 수명은 냉각된 R928 광 증폭관(photo multiplier tube)이 구비된 에딘버그(Edinburgh) CD920 분광계를 사용하여 측정하였다. 전형적 절차는 진공 듀어(dewer)에 샘플을 놓은 후, 4×10^{-5} 로 펌핑하는 것이다. 이후 그 샘플을 펄스 다이오드 레이저(클래스 HIB, 390-420 nm, 5 mW의 최대 전력)에 의해 394 nm에서 광학적으로 여기시켰다. 시간 경과에 따른 발광 스펙트럼은 470 nm에서 측정되었다. 이 작업에서 사용된 폴리스티렌(PS)은 알드리치로부터 입수된 GPC 표준($M_w=18,700$)이고, 수령된 그대로 사용되었다. 폴리(9-비닐카바졸)(PVK)($M_w \sim 1,100,000$)은 알드리치로부터 입수하였다. 이리듐(III) 비스(2-(4,6-다이플루오로페닐)피리디네이트-N, C^2)(FIrpic)는 캐나다 퀘벡 소재의 아메리칸 다이 소시스 인코포레이티드(American Dye Sources Inc.)에서 입수하였다.

[0221] 샘플 제조:

[0222] 본 실험용 샘플을 다음과 같이 제조하였다.

[0223] 실시예 8

[0224] 0.020 mL의 0.5중량% FIrpic(2 mL THF 중 10 mg의 FIrpic)을 THF 중 1중량% PS 1.0 mL과 혼합시킴에 의해 PS 중 1중량% FIrpic의 혼합물을 제조하였다. 미리-세정된 석영 기판에 상기 용액을 스핀-코팅하여 박막 샘플 [PS:FIrpic]을 수득하였다.

[0225] 실시예 9

[0226] 0.020 mL의 0.5중량% FIrpic(1 mL THF 중 10 mg의 FIrpic)을 1.0 mL의 1중량% 62-90(1mL THF 중 10 mg의 62-90)과 혼합시킴에 의해 실시예 6의 중합체 중의 1중량% FIrpic의 혼합물을 제조하였다. 미리-세정된 석영 기판에 상기 용액을 스핀-코팅하여 박막 샘플을 수득하였다.

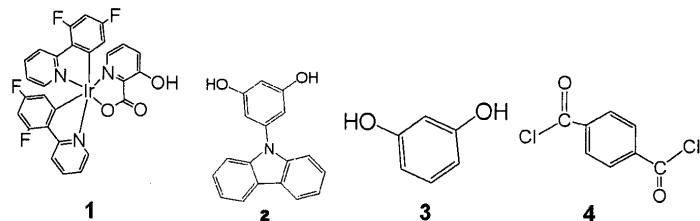
[0227] 비교예 1

[0228] 0.020 mL의 0.5중량% FIrpic(1 mL THF 중 10 mg의 FIrpic)을 THF 중의 1중량% PVK 1.0 mL과 혼합시킴에 의해 폴리(N-비닐 카바졸) 중의 1중량% FIrpic의 혼합물을 제조하였다. 미리-세정된 석영 기판에 상기 용액을 스핀-코팅하여 박막 샘플을 수득하였다.

[0229] 도 1은 실시예 6의 코폴리카보네이트를 포함하는 디바이스 및 폴리스티렌을 포함하는 디바이스의 시간 경과에 따른 광루미네스스 스펙트럼을 도시한다. 인광 염료 FIrpic은 실시예 6의 코폴리카보네이트에 분산되는 경우 절연 폴리스티렌(실선)에 필적할만한 삼중항 감쇠 프로파일(또는 등가의 감쇠 수명)을 가지며, 이는 염료 FIrpic로부터 중합체 호스트로의 에너지 역 전달(back transfer)이 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 따라서,

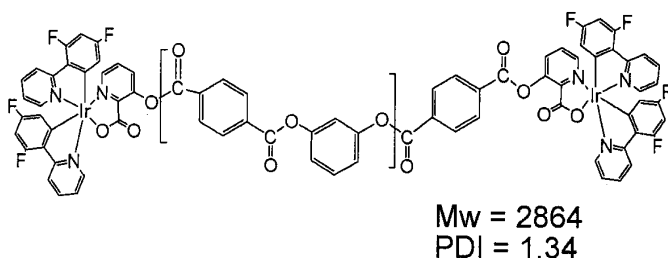
본 발명의 중합체는 청색 인광 OLED에서 FIrpic에 대한 호스트 물질로서 적합하다. 도 2는 폴리(N-비닐 카바졸)을 포함하는 디바이스 및 폴리스티렌을 포함하는 디바이스의 시간 경과에 따른 광루미네스스 스펙트럼을 도시한다. 폴리(N-비닐 카바졸)을 포함하는 디바이스(점선)에서의 스펙트럼은 폴리스티렌을 포함하는 디바이스(실선)보다 훨씬 더 빠른 감쇠 프로파일을 보였고, 이는 FIrpic로부터 폴리(N-비닐 카바졸)로의 에너지 역 전달이 존재하는 것을 의미한다.

[0230] 실시예 10 및 11: 중합체 결합된 염료의 합성



[0231]

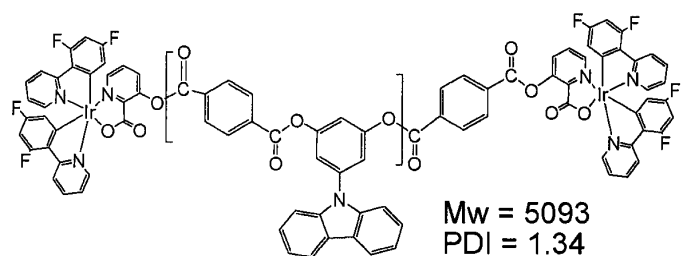
[0232] 실시예 10: 폴리에스터 결합된 염료의 합성



[0233]

[0234] 25ml들이 무수 3목 환저 플라스크에 0.05628g(0.095mmol)의 페놀 FIrpic 유도체(1)를 0.2505g(1.234mmol)의 테레프탈로일 클로라이드(4)와 함께 첨가한 후, 5ml의 무수 CHCl_3 를 첨가하였다. 현탁액을 N_2 하에서 퍼징하고, 얼음-염 수용액에서 10분동안 냉각시켰다. 이 용액에 주사기를 이용하여 0.45ml의 무수 트라이에틸아민(TEA)을 적가식으로 첨가하였다. TEA를 첨가하면, 우유빛 용액이 투명해지기 시작했다. 용액을 1시간동안 빙수 온도에서 교반한 후, N_2 하에서 하룻밤동안 실온으로 가온하였다. 용액을 CHCl_3 (10ml)로 희석한 후, 다음 날 동량의 NaHCO_3 및 물로 3회 세척하였다. 용액을 3ml로 농축시키고, 50ml의 메탄올로 항-용매 침전시켰다. M-크기의 프릿(fritted) 필터를 통해 여과함으로써 중합체를 수집하였다. Mw=2864, PDI=1.34.

[0235] 실시예 11: 카바졸-작용성 폴리에스터에 결합된 염료의 합성



[0236]

[0237] 25ml들이 무수 3목 환저 플라스크에 0.3320g(1.206mmol)의 카바졸 레소시놀(2), 0.06748g(0.095mmol)의 페놀 FIrpic 유도체(1)를 0.2545g(1.253mmol)의 테레프탈로일 클로라이드(4)와 함께 첨가한 후, 11ml의 무수 CHCl_3 를 첨가하였다. 현탁액을 N_2 하에서 퍼징하고, 얼음-염 수용액에서 10분동안 냉각시켰다. 이 용액에 주사기를 이용하여 0.45ml의 무수 트라이에틸아민을 적가식으로 첨가하였다. TEA를 첨가하면, 우유빛 용액이 투명해지기 시작했다. 용액을 1시간동안 빙수 온도에서 교반한 후, N_2 하에서 하룻밤동안 실온으로 가온하였다. 용액을 CHCl_3 (22ml)로 희석한 후, 다음 날 동량의 NaHCO_3 및 물로 3회 세척하였다. 용액을 7ml로 농축시키고, 50ml의 메탄올로 항-용매 침전시켰다. M-크기의 프릿(fritted) 필터를 통해 여과함으로써 중합체를 수집하였다. Mw=5093, PDI=1.34.

[0238] 실시예 12: 서로 다른 용해성을 통한 다층 OLED 가공

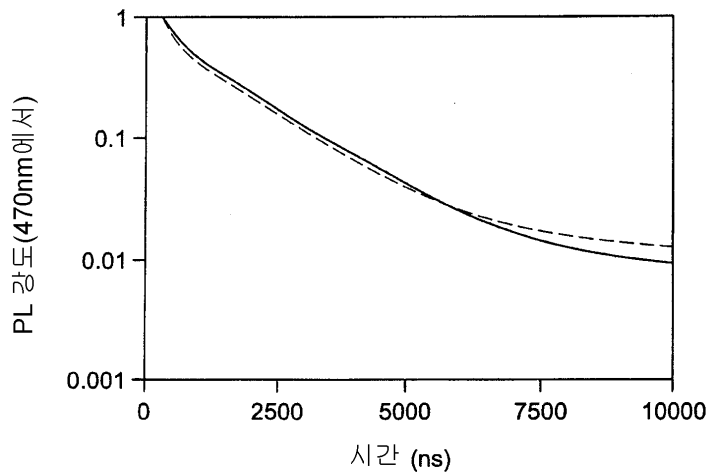
[0239] 물질은 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP)에 용해되었고, 따라서, 용액 가공될 수 있고; 물질은 POLED의 제조에 흔히 이용되는 다른 유기 용매(예를 들면 톨루엔, 자일렌 및 클로로벤젠 등)에 불용성이어서, 따라서, 미리 배치된 레소시놀계 물질의 상부에 다른 전기활성 층의 후속적인 도포를 가능하게 한다.

[0240] 세척 시험:

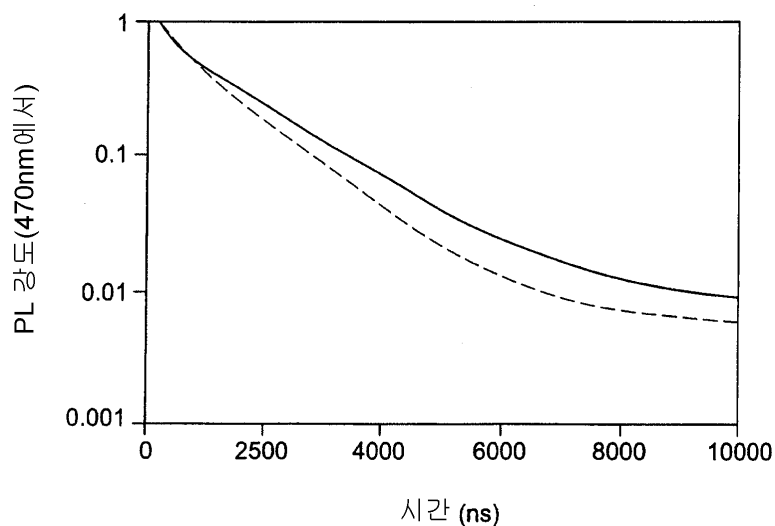
[0241] 용액 제조: 실시예 10의 중합체(6.5mg)를 HFIP(0.65ml)에 용해시켜 투명한 용액 필름 제제를 생성하였다: 용액을 미리 세정된 석영 기관 상에서 공기 중에서(RT=24℃ 및 RH=32%) 스핀 코팅시킨 후, 1ppm 미만의 산소 및 습도를 갖는 글로브박스에서 10분동안 70℃에서 구웠다. 필름의 광루미네스(PL) 스펙트럼을 에딘버그 분광계(370nm에서 여기)에서 측정한 후, 필름을 톨루엔으로 세정하였다. PL 스펙트럼을 측정하고, 필름을 THF로 세정하고, PL 스펙트럼을 다시 측정하였다. 물질은 370nm에서의 여기서 FIrpic의 특징적인 하늘색 광을 방출하였다. 톨루엔으로 필름을 세정하여도 PL 강도에는 유의한 변화를 야기하지 않고(또는 필름 두께에 유의한 변화를 야기하지 않고), 이는 물질이 톨루엔에는 적어도 부분적으로 불용성임을 제안한다. THF를 이용하여 필름을 세정하면 PL 강도/필름 두께가 약간 감소되었다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	用于有机电子器件的咔唑基聚合物		
公开(公告)号	KR1020100037607A	公开(公告)日	2010-04-09
申请号	KR1020107001064	申请日	2008-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	博科技集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	博科技集团股份有限公司		
[标]发明人	YE QING 예깅 LIU JIE 리우지에 LITZ KYLE ERIK 리츠킬레에릭		
发明人	예깅 리우지에 리츠킬레에릭		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/00 C07D209/88		
CPC分类号	C07D209/88 C08G64/12 C08G64/14 C08G65/4037 C08G75/20 C08K5/0091 H01L51/0042 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/5016		
代理人(译)	Yangyoungjun		
优先权	11/764852 2007-06-19 US		
其他公开文献	KR101691669B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包含含有一种或多种磷光有机金属化合物和式(II)结构单元的聚合物的组合物可用于有机发光器件：式II 在这个公式中， $1 \leq 4$ R，R和R各自独立地为C1-C20脂族基团，C3-C20芳族基团或C3-C20脂环族基团，和3 5 R和R独立地选自氢，三苯基甲硅烷基，叔丁基，均三甲苯基，二苯基氧化磷和二苯基膦硫化物，a，b和d独立地为0或1至3的整数；

