(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01L 51/00

(11) 공개번호 10-2004-0004397
(43) 공개일자 2004년01월13일

(21) 출원번호 10-2003-7004988
(22) 출원일자 2003년04월09일
번역문 제출일자 2003년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/031449
(87) 국제공개번호 WO 2002/31896
(86) 국제출원출원일자 2001년10월09일
(87) 국제공개일자 2002년04월18일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 인도, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 콜롬비아, 미국, 에쿠아도르, 필리핀,

AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘, 적도기네,

(30) 우선권주장 60/238,974 2000년10월10일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 페리야사미,무칸
미국19810델라웨어주윌밍톤펜닝톤드라이브2623

그루신,블라디미르
미국19707델라웨어주혹케신룬니미드로드533

페트로브,비아체슬라브,에이.
미국19707델라웨어주혹케신카파코트2

허론,노만
미국19711델라웨어주뉴웍에플로드408

라듀,노라,사비나

미국19350펜실바니아주랜던버그스토니라이쥐로드109

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 부착된 발광성 금속 착물을 갖는 폴리머 및 이러한폴리머로 제조된 장치

요약

본 발명은 일반적으로, 다수의 제 1-타입 작용그룹 (여기에서 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 금속 함유 착물에 배위결합된다)을 갖는 폴리머 물질을 포함하는 폴리머 금속 착물, 전하를 갖는 다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 폴리머 물질, 및 반대 전하를 갖는 적어도 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 폴리머-금속 착물 염에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 폴리머 금속 착물 또는 폴리머-금속 착물 염으로 제조된 장치에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

유기 전자장치, 작용화된 폴리머, 폴리머 금속 착물

명세서

기술분야

본 발명은 부착되어 있는 발광성 금속 착물을 갖는 폴리머 물질에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 전하를 갖는 다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 폴리머 물질, 및 반대 전하를 갖는 적어도 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 폴리머-금속 착물 염에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 활성층이 이러한 폴리머 물질을 포함하는 전자장치에 관한 것이다.

배경기술

표시장치 (display)를 구성하는 광-방출 다이오드 (light-emitting diode)와 같이 빛을 방출하는 유기 전자장치는 다수의 상이한 종류의 전자장비에 존재한다. 이러한 모든 장치에서 유기 활성층은 두개의 전기 접촉층 사이에 삽입된다. 전기 접촉층중의 적어도 하나 이상은 광-투과성이어서 빛이 전기 접촉층을 통과할 수 있다. 유기 활성층은 전기 접촉층을 가로 질러서 전기를 적용하면 광-투과성 전기 접촉층을 통해서 빛을 방출한다.

광-방출 다이오드에서 활성성분으로서 유기 전기발광성 화합물을 사용하는 것은 잘 알려져 있다. 안트라센, 티아디아졸 유도체 및 쿠마린 유도체와 같은 간단한 유기분자는 전기발광성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 반도체성 컨쥬게이트 폴리머도 또한 전기발광성 성분으로 사용되어 왔다. 스틸베닐 또는 옥사디아졸 측쇄를 갖는 폴리머 물질은 미국 특허 제 5,653,914 호 (Holmes et al.)에 기술되었다.

폴리머성 광-방출 화합물은 대부분의 공통용매내에서 주로 불용성이며, 코팅시키기 어려울 수 있다. 이들은 또한, 통상적으로 공기 및/또는 습기에 노출시키면 분해를 일으킬 수 있으며, 코팅공정을 복잡하게 만들 수 있다. 소분자 광-방출물질은 통상적으로 증발기술에 의해서 침착된다. 이러한 방법에 필요한 장비는 매우 고가일 수 있으며, 연속처리에 적용할 수 없을 수도 있다. 소분자 광-방출물질은 용액으로부터 코팅될 수 있다. 그러나, 이들은 코팅용매의 증발에 의해서 결정화하는 경향을 가지며, 이것은 그들의 전기발광성 효과를 감소시킨다.

개선된 효율을 갖는 전기발광성 화합물 및 이들을 제조하는 방법에 대한 필요성이 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명은 다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 폴리머 물질을 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 금속 함유 착물에 배위결합되는 폴리머 금속 착물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 전하를 갖는 제 1-타입 작용그룹을 갖는 폴리머 물질, 및 반대 전하를 갖는 적어도 하나 이상의 금속 착물 반대이온을 포함하는 폴리머-금속 착물 염에 관한 것이다. 한가지 구체예로, 폴리머-금속 착물 또는 폴리머-금속 착물 염에서 금속은 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 또는 디이민 리간드에 더 배위결합된 란탄족 금속이다. N-옥사이드는 질소-함유 리간드이며, 여기에서 질소 원자는 단일 산소 원자에 결합됨으로써 산화된다.

또 다른 구체예에서, 폴리머-물질 착물내의 제 1-타입 작용그룹은 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 및 디이민으로부터 선택되고, 금속은 하나 또는 그 이상의 에놀레이트 리간드에 추가로 배위결합된 란탄족 금속이다.

또 다른 구체예에서, 폴리머-금속 착물 염내의 제 1-타입 작용그룹은 치환된 암모늄 이온이고, 금속 착물 반대이온은 4개의 에놀레이트 리간드에 추가로 배위결합된 란탄족 금속이다.

또 다른 구체예에서, 폴리머 금속 착물 또는 폴리머 금속 착물 염내의 금속은 2-아릴피리딘, 2-아릴피리미딘 또는 2-아릴퀴놀린에 추가로 배위결합된 이리듐이다.

또 다른 구체예에서, 폴리머 금속 착물 또는 폴리머 금속 착물 염내의 금속은 Al 또는 Zn이며, 쉬프염기 (Schiff base) 리간드에 추가로 배위결합된다.

본 발명은 추가로, 폴리머 금속 착물 또는 폴리머-금속 착물 염을 포함하는 적어도 하나 이상의 방출층을 갖는 유기 전자장치에 관한 것이다.

'배위결합된 (coordinated)'은 작용그룹의 하나의 원자가 금속 원자와의 결합을 형성하며, 이 경우에 작용그룹 원자는 루이스염기 공여체 원자이고, 금속 원자는 루이스산 수용체 원자이다. 본 발명에서 사용된 것으로, 용어 '화합물'은 필수적으로 동일한 타입의 분자로 구성된 벌크물질을 의미한다. 용어 '리간드'는 금속이온 또는 원자에 부착된 분자, 이온 또는 원자를 의미한다. 명사로 사용되는 경우에, 용어 '착물'은 적어도 하나 이상의 리간드에 배위결합된 적어도 하나 이상의 금속이온을 갖는 화합물을 의미한다. 용어 '그룹'은 화합물의 일부분, 유기화합물내의 그러한 치환체, 또는 착물내의 리간드를 의미한다. 용어 '부위'는 그룹의 작용적 부분을 의미한다. 용어 '작용화된 폴리머'는 금속과 착물을 형성하기 전에 적어도 하나 이상의 작용그룹(들)을 갖는 폴리머를 의미한다. 용어 '전구체 금속화합물'은 작용화된 폴리머에 부착되기 전의 금속화합물을 의미한다. 용어 '폴리머 금속 착물'은 제 1-타입 작용그룹을 함유하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 금속 함유 착물에 배위결합된 폴리머 물질을 의미한다. 용어 '폴리머-금속 착물 염'은 전하를 갖는 제 1-타입 작용그룹 및 적어도 하나 이상의 금속 착물 반대이온을 갖는 폴리머 물질을 의미한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 광-방출 장치 (light-emitting device; LED)의 개략도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 다수의 제 1-타입 작용그룹을 가지며, 이들 작용그룹중의 적어도 일부분은 금속이온과 결합된 작용화된 폴리머를 포함하는 발광성 폴리머 물질에 관한 것이다. 금속이온은 배위결합에 의해서 결합될 수 있다. 금속이온은 작용화된 폴리머의 제 1-타입 작용그룹에 배위결합하여 폴리머-금속 착물을 형성한다. 금속이온은 또한, 이온결합에 의해서 결합될 수도 있다. 하나의 전하의 이온성 금속 착물은 반대전하의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 작용화된 폴리머에 대한 반대이온으로 존재하여 폴리머-금속 착물 염을 형성한다.

폴리머-금속 착물에서, 제 1-타입 작용그룹은 금속에 배위결합할 수 있는 그룹이다. 유용한 제 1-타입 작용그룹은 일반적으로 적어도 하나 이상의 질소, 산소, 인 또는 황 원자를 함유한다. 적합한 제 1-타입 작용그룹의 예로는 카복실산 그룹, 또는 산 염; 설폰산 그룹 또는 산 염; 알콕시 및 페녹시와 같이 -OH 부위를 갖는 그룹; 일급, 이급 및 삼급 아민; 피리딘, 비피리딘 및 페난트롤린과 같은 이민 및 디이민, 및 이들의 옥사이드를 포함하는 유도체; 포스핀; 포스

핀 옥사이드; β-디카보닐 그룹, 니트릴 및 이소니트릴, 시아네이트, 이소시아네이트, 및 그밖의 다른 배위결합성 그룹이 포함된다. 바람직한 제 1-타입 작용그룹은 카복실산, 설폰산, 알콕시, 비피리딘, 페난트롤린 및 β-디카보닐이다. 본 명세서에서 사용된 것으로서, 용어 'β-디카보닐'은 두개의 케톤 그룹이 CHR 그룹에 의해서 떨어져서 존재하는 중성 화합물을 의미한다. 용어 '에놀레이트'는 CHR 그룹으로부터의 H가 제거된 β-디카보닐의 음이온 형태를 의미한다. 작용화된 폴리머에서 제 1-타입 작용그룹의 조성은 동일한 작용화된 폴리머내의 또 다른 제 1-타입 작용그룹의 조 성과 동일하거나 상이할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

폴리머-금속 착물 염에서, 제 1-타입 작용그룹은 음 또는 양 전하를 갖는 그룹이다. 음으로 하전된 제 1-타입 작용그룹의 예로는 카복실레이트 (RCO_2^-), 설포네이트 (RSO_3^-), 에놀레이트 $[RC(O)CR'C(O)R']^{-1}$, 알콕사이드 (RO^-), 및 탈양자화된 아민 (NRR'^-)이 포함되며, 여기에서 다양한 R 그룹은 폴리머에 대한 부착, 알킬, 아릴 또는 수소를 나타낼 수 있다. 양으로 하전된 제 1-타입 작용그룹의 예로는 수소, 알킬, 아릴 또는 이들의 조합일 수 있는 치환체를 갖는 암모늄 그룹이 포함된다. 이러한 제 1-타입 작용그룹은 또한 피리디늄과 같은 양으로 하전된 N-함유 헤테로사이클릭 그룹으로부터 선택될 수도 있다.

폴리머-금속 착물 및 폴리머-금속 착물 염에서 금속 및 배위결합된 리간드는 금속-대-리간드 전이, 금속-금속 전이, 또는 리간드내 (intraligand) 전이를 통해서 발광을 나타낼 수 있다. 바람직한 금속은 1-18의 그룹을 넘버링하는 IUPAC 넘버링 시스템 (IUPAC numbering system; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81 st Edition, 2000)을 사용한 란탄족 금속, 7, 8, 9, 10 및 11족 전이금속, 및 12 및 13족 금속이다. 특히 바람직한 금속은 유로퓸, 테르븀, 툴륨, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 백금, 팔라듐, 금, 알루미늄 및 아연이다.

폴리머-금속 착물에서 적어도 하나 이상의 금속이온 또는 원자는 다수의 리간드에 배위결합되며, 이들 리간드중의 적어도 하나 이상은 작용화된 폴리머상의 제 1-타입 작용그룹이다. 발광성이 금속-대-리간드 전이에 기인한 것인 경우에, 다른 리간드의 성질은 발광 강도, 파장, 효율성 및 그밖의 성질에 영향을 미칠 수 있다. 그밖의 다른 리간드는 이하에서 더 상세하게 설명한다.

폴리머-금속 착물 염에서 금속은 리간드에 배위결합하여 이온성이며 제 1-타입 작용그룹상의 전하에 대해서 표시가 반대되는 전하를 갖는 착물을 형성한다. 금속 착물은 하전된 작용화된 폴리머에 대한 반대이온이다. 금속 착물 반대이온은 금속 양이온 및 하전되거나 하전되지 않을 수 있는 리간드를 포함한다. 금속상의 전하가 리간드의 총 음전하를 초과하는 경우에는 착물이 양이온이 될 것이다. 그렇게 되면 이것은 음으로 하전된 폴리머에 대한 반대이온으로 작용할 수 있다. 리간드의 총 음전하가 금속의 양전하보다 더 크면, 착물은 음이온이 될 것이다. 따라서, 이것은 양으로 하전된 폴리머에 대한 반대이온으로 작용할 수 있다. 폴리머-금속 착물에 있어서, 발광성이 금속-대-리간드 전이에 기인하는 경우에 금속 착물 반대이온에서 리간드의 성질은 발광특성에 영향을 미칠 수 있다. 금속 착물 반대이온의 구체적인 예는 이하에 기술한다.

본 발명의 폴리머-금속 착물 및 폴리머-금속 착물 염은 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머를 적어도 하나 이상의 전구체 금속화합물과 배합시키는 것으로부터 수득될 수 있다.

I. 작용화된 폴리머

본 발명에서 유용한 작용화된 폴리머 화합물은 일반적으로 (a) 폴리머 골격 (backbone); (b) 다수의 제 1-타입 작용그룹; 임의로 (c) 폴리머 골격구조와 제 1-타입 작용그룹 사이의 스페이서 (spacer) 그룹; 및 임의로 (d) 다수의 하나 또는 그 이상의 제 2-타입 작용그룹(들)을 갖는 것으로 기술될 수 있다. 폴리머 골격구조는 목적하는 특성 및 가공성 (processability)을 가지며, 목적하는 제 1-타입 작용그룹이 부착될 수 있는 어떠한 폴리머 또는 코폴리머라도 될 수 있다. 유용한 폴리머 골격구조의 몇가지 카테고리에는 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트; 폴리스티렌; 폴리에스테르; 폴리이미드; 폴리우레탄; 폴리카바졸; 폴리플루오렌; 폴리비닐렌; 폴리아릴렌 비닐렌; 폴리아미드, 폴리비닐 에테르 및 에스테르; 폴리카보네이트; 폴리옥사졸린; 폴리포스파젠; 플루오로폴리머; 및 이들의 배합물을 포함하는 그밖의 것들이 포함된다.

상기 언급한 바와 같이, 제 1-타입 작용그룹은 금속에 배위결합할 수 있는 것 (폴리머-금속 착물을 형성)이거나, 음으로 또는 양으로 하전된 그룹 (폴리머-금속 착물 염을 형성)이다.

'작용그룹의 밀도'라고 기술될 수도 있는 작용화된 폴리머내의 제 1-타입 작용그룹의 수는 '금속 착물의 최대 부하량' (작용화된 폴리머에 배위결합될 수 있는 금속의 양)을 결정할 수 있다. 본 발명의 폴리머 물질의 경우에, 제 1-타입 작용그룹의 밀도는 폴리머내의 작용그룹을 갖지 않는 모노머 ('비-작용성 모노머')에 대한 제 1-타입 작용그룹을 갖는 모노머 ('제 1-타입 작용성 모노머')의 상대적 비에 의해서 결정된다. 금속 중심은 본 발명의 폴리머 물질에서 발광성을 제공하며, 전하 운반특성을 제공할 수도 있다. 다른 전하 운반물질이 부재하는 경우에는 전 하 운반을 위한 연속적 경로를 제공하기에 충분한 발광성 금속 그룹을 갖는 것이 필수적이다. 다른 전하 운반물질이 존재하면 더 낮은 부하량의 금속 그룹이 필요할 수도 있다. 또한, 제 1-타입 작용그룹이 모두 최종 폴리머 금속 착물내의 금속에 부착될

수 있는 것은 아니라는 것도 고려하여야 한다. 일반적으로, 비-작용성 모노머에 대한 제 1-타입 작용성 모노머의 비는 약 100:0 (비-작용성 모노머가 존재하지 않음) 내지 2:98의 범위일 수 있다. 다른 전하 운반물질이 부재하는 경우에는 비가 95:5 내지 5:95의 범위인 것이 바람직하다. 추가의 전하 운반물질의 존재하에서, 비-작용성 모노머에 대한 제 1-타입 작용성 모노머의 비는 2:98 내지 80:20의 범위일 수 있다. 제 1-타입 작용그룹은 예를들어, 폴리아크릴산 폴리머의 카복실 그룹으로 폴리머 골격구조에 직접 부착될 수 있다. 그러나, 금속 착물은 부피가 클 수 있으며, 이것은 주로 제 1-타입 작용그룹과 폴리머 골격구조 사이에 스페이서 그룹을 갖는 것이 바람직하다. 유용한 스페이서 그룹은 화학적으로 안정하고 발광성에 유해한 영향을 미치지 않는 것이다. 스페이서 그룹은 포화되거나 불포화된 지방족 그룹, 또는 방향족 그룹일 수 있다. 스페이서 그룹은 헤테로 원자, 특히 산소 및 질소를 함유할 수 있다. 몇가지 경우에, 특정의 제 1-타입 작용그룹에 대해서 가장 용이하게 이용할 수 있는 모노머는 스페이서 그룹을 갖기 때문에 스페이서 그룹이 존재한다. 예를들어, 설폰산 작용기를 첨가하기에 편리한 모노머는 4-스티렌설폰산이며, 여기에는 페닐 스페이서 그룹이 존재한다. 스페이서 그룹은 일반적으로 1 내지 50개의 탄소원자, 바람직하게는 5 내지 15개의 탄소원자를 갖는다. 스페이서 그룹은 단순히 폴리머 골격구조와 제 1-타입 작용그룹 사이 에 간격을 제공할 수 있거나, 또는 후술하는 바와 같은 작용기를 제공할 수 있다.

작용화된 폴리머는 또한, 제 2-타입 작용그룹을 가질 수 있다. 제 2-타입 작용그룹은 최종 폴리머 금속 착물 또는 최종 폴리머 금속 착물 염의 물리적 특성을 변형시키도록 존재할 수 있다. 이러한 타입의 그룹의 예로는 알킬렌 옥사이드 그룹과 같은 가소성 그룹, 및 말단 비닐 그룹 및 에폭시 그룹과 같은 반응성 및/또는 교차결합성 그룹이 포함된다.

제 2-타입 작용그룹(들)은 또한 최종 폴리머 금속 착물 또는 최종 폴리머 금속 착물 염의 발광특성을 변형시키거나 개선시키는 작용그룹일 수도 있다. 이러한 제 2-타입 작용그룹의 예로는 전하 운반을 촉진시키는 것 및 광 방출의 색상을 변화시키는 것이 포함된다. 전하 운반을 촉진시키는 제 2-타입 작용그룹에는 아릴아민 부위 또는 카바졸 부위를 갖는 것과 같은 홀 (hole) 운반물질; 및 컨쥬게이트된 불포화 부위와 같은 홀 및 전자 운반물질이 포함된다. 광 방출의 색상을 변화시키는 제 2-타입 작용그룹에는 형광염료가 포함된다. 제 2-타입 작용그룹은 폴리머 골격구조내에, 제 1-타입 작용그룹에 부착된 스페이서 그룹내에, 또는 제 1-타입 작용그룹으로부터 떨어져 있는 펜단트 그룹내에 존재할 수 있다.

작용화된 폴리머는 목적하는 작용그룹(들)을 갖는 모노머를 사용하여 통상적인 중합기술을 이용함으로써 제조될 수 있다. 적합한 아크릴 모노머의 예로는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (하이드록실 작용기); 2-아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (β-디카보닐 작용기); 4-스티렌설폰산 및 그의 염 (설포네이트 작용기); 아크릴 또는 메타크릴산 (카복실 작용기); 4-스티렌카복실산 및 그의 염 (카 복실 작용기); 및 상기 언급된 제 1-타입 작용그룹과 함께 펜단트 그룹을 갖는 아크릴 모노머가 포함된다. 작용그룹은 작용그룹 및 반응성 그룹을 갖는 화합물을 또 다른 반응성 그룹을 갖는 폴리머와 반응시킴으로써 폴리머 골격구조에 첨가될 수 있다. 예를들어, 작용그룹 및 산 클로라이드 그룹을 갖는 화합물을 알콕실 작용그룹을 갖는 폴리머와 반응시켜 에스테르 결합을 형성시킬 수 있다. 또 다른 방식으로는, 산 클로라이드 그룹이 폴리머상의 작용그룹일 수 있으며, 이것을 알콕실 그룹을 갖는 화합물과 반응시킬 수 있다. 다양한 합성경로는 유기화학 문헌에서 이용할 수 있다.

II. 전구체 금속화합물

전구체 금속화합물은 작용화된 폴리머상의 제 1-타입 작용그룹에 배위결합할 수 있고/있거나, 그와 이온결합을 형성할 수 있으며, 경우에 따라서 최종 폴리머-금속 착물 또는 폴리머-금속 착물 염에서 발광성을 제공하는 것이다.

폴리머-금속 착물 염의 경우에, 전구체 금속화합물은 단순한 (비-폴리머성) 평형화 이온 (balancing ion)을 갖는 금속 착물 이온 염이다. 금속 착물 양이온의 예로는 $M(디이민)_3^{2+}$ (여기에서, M은 +2 산화상태의 7-11족 전이금속이다); 및 $Ln(\eta^8\text{-}C_8H_8)(HMPA)_3]^+$ (여기에서, Ln은 란탄족 금속이고, C_8H_8은 1,3,5,7-사이클로옥타테트라엔이며, HMPA는 헥사메틸포스포르아미드이다)가 포함된다. 전구체 금속화 합물에서 평형화 이온은 예를들어, 할라이드, 아세테이트, 설페이트 또는 니트레이트일 수 있다. 금속 착물 음이온의 예로는 에놀레이트, 카복실레이트, 설포네이트, 알콕사이드 및 아미드와 같은 4개의 음성 리간드와 란탄족 +3 금속의 착물이 포함된다. 평형화 양이온은 예를들어, 1 또는 2족 양이온일 수 있다.

폴리머-금속 착물의 경우에, 전구체 금속화합물은 임의로 추가의 리간드의 존재하에서 단순한 금속염일 수 있거나, 또는 이것이 금속 착물일 수도 있다. 본 발명의 폴리머-금속 착물은 3가지 대표적인 타입의 금속, 즉 란탄족 원소, 이리듐 및 알루미늄의 관점에서 기술된다.

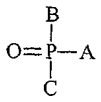
1. 란탄족 금속

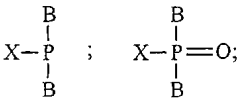
폴리머-금속 착물에서 란탄족 금속은 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 또는 디이민으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 리간드에 배위결합되는 것이 바람직하다. 이들 리간드는 별도로 첨가될 수 있거나, 이들이 폴리머상의 제 1-타입 작용그룹으로 존재할 수 있다. 나머지 배위결합 부위는 바람직하게는 에놀레이트 리간드에 의해서 점유된다. 다른 리

간드에서와 같이, 에놀레이트 리간드는 별도로 존재할 수 있거나, 또는 폴리머상의 제 1-타입 작용그룹으로 존재할 수 있다.

본 명세서에서 사용된 것으로, 용어 '포스핀 옥사이드 리간드'는 모노포스핀 옥사이드, 디포스핀 디옥사이드 등과 같은 하나 또는 그 이상의 포스핀 옥사이드 그룹을 갖는 리간드를 의미한다. 포스핀 옥사이드는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

화학식 1



상기 식에서, A는 폴리머 골격구조에 부착된 스페이서 그룹;  및 B'로부터 선택되며;

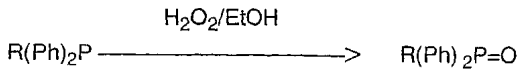
여기에서 B는 분자내의 상이한 부분에서는 상이할 수 있고, $C_6H_nF_{5-n}$ 이며, n은 0 또는 1 내지 5의 정수이고, B'는 C_6F_5 이며, C는 A 또는 B이고, X는 $(CH_2)_m$, $(CF_2)_m$ 또는 헤로센이며, m은 1 내지 10의 정수이다.

적합한 모노포스핀 옥사이드 리간드의 예로는 트리스(펜타플루오로페닐)포스핀 옥사이드 [tpfpO]; (디페닐포스피노메틸)디페닐포스핀 옥사이드 [dppmO]; (디페닐포스피노에틸)디페닐포스핀 옥사이드 [dppeO]; (디페닐포스피노프로필)디페닐포스핀 옥사이드 [dpppO]; (디페닐포스피노부틸)디페닐포스핀 옥사이드 [dppbO]; 비스(디페닐포스피노메틸)페닐포스핀 옥사이드 [bisdppmO]; 및 비스(디페닐포스피노에틸)페닐포스핀 옥사이드 [bisdppeO]가 포함된다.

적합한 디포스핀 디옥사이드 리간드의 예로는 비스(디페닐포스피노)메탄 디옥사이드 [dppmO2]; 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄 디옥사이드 [dppeO2]; 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 디옥사이드 [dpppO2]; 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄 디옥사이드 [dppbO2]; 1,1'-비스(디페닐포스피노)훼로센 디옥사이드 [dppFeO2]; 1,2-비스(디(펜타플루오로페닐)포스피노)에탄 디옥사이드 [F5dppeO2]; 및 비스(디페닐포스피노에틸)페닐포스핀 디옥사이드(들) [bisdppeO2] (여기에서, '옥사이드들 (oxides)'이란 복수적 용어가 사용된 것은 다수의 이성체가 있을 수 있고 존재할 수 있음을 나타낸다)가 포함된다.

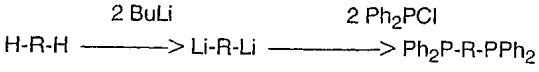
포스핀 옥사이드 리간드는 일반적으로, 이하의 반응식 1에서 모노포스핀 옥사이드에 대하여 예시한 바와 같이, 포스핀 동족체의 산화반응에 의해서 제조된다:

반응식 1

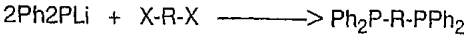


포스핀 동족체가 시판품으로 이용할 수 없는 경우에, 이것은 리튬화 동족체를 클로로디페닐포스핀과 반응시키거나, 디할로 동족체를 리튬화 디페닐포스핀과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이 방법은 이하의 반응식 2 및 2a에서 디포스핀에 대하여 예시하였다:

반응식 2



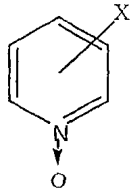
반응식 2a



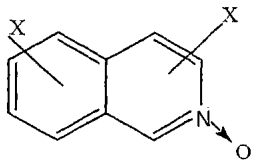
포스핀 옥사이드 그룹은 유기화학 문헌에서 이용할 수 있는 다양한 합성경로에 의해서 폴리머 골격구조에 부착될 수 있다.

N-옥사이드 리간드는 일반적으로 이하의 화학식 2, 화학식 3 또는 화학식 4의 구조를 갖는다:

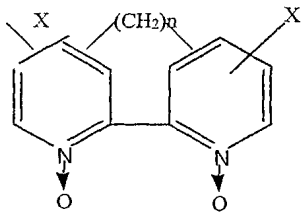
화학식 2



화학식 3



화학식 4



상기 식에서,

X는 폴리머 골격구조에 대한 부착, H, R, OR, C(O)OR, CN, OH, 또는 할라이드이고, 여기에서 X들은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

R은 $C_sH_aF_b$ 이고;

n은 0 또는 1 내지 4의 정수이며;

s는 1 내지 4의 정수이고;

a+b는 2s+1이다.

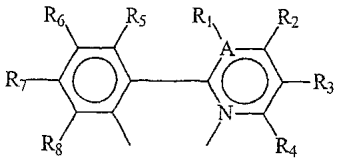
적합한 N-옥사이드 리간드의 예로는 피리딘 N-옥사이드 [pyO]; 3-시아노피리딘 N-옥사이드 [CNpyO]; 및 비피리딘 비스(N-옥사이드) [bipyO2]가 포함되나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

몇가지 N-옥사이드 화합물은 시판품으로 이용할 수 있다. 그밖의 다른 것은 예를들어, 과산화수소와 같은 산화제로 질소 함유 리간드를 산화시킴으로써 제조될 수 있다.

N-옥사이드는 공지의 합성기술을 이용하여 폴리머 골격구조에 부착될 수 있다. 몇가지 경우에는 질소-함유 리간드를 부착시킨 다음에 산화시킬 수도 있다.

디이민 리간드는 바람직하게는 이하에 제시된 화학식 5의 구조를 갖는다:

화학식 5



상기 식에서,

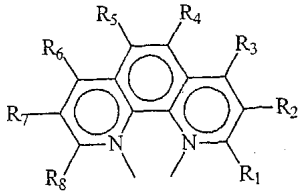
R_1 내지 R_8 중의 인접한 쌍들은 결합하여 5- 또는 6-원 환을 형성할 수 있으며;

R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고 H, 알킬, 아릴, 알킬아릴, C_nF_{2n+1}, OC_nF_{2n+1}, 및 OCF_2X로부터 선택되며, 여기에서 n은 1 내지 6의 정수이고, X는 H, Cl 또는 Br이다.

본 명세서에서 사용된 것으로, 용어 '알킬, 아릴 및 알킬아릴'은 비치환된 그룹 및 치환된 동족체 둘다를 포함하는 것을 의미한다. 치환체 그룹에는 알킬, 아릴, 할로겐, C_nF_{2n+1}, OC_nF_{2n+1}, 및 OCF_2X가 포함될 수 있으며, 여기에서 n은 1 내지 6의 정수이고 X는 H, Cl 또는 Br이다.

적합한 디이민 리간드의 예는 화학식 5의 구조를 갖는 디피리딘 리간드 및 이하의 화학식 6의 구조를 갖는 페난트롤린 리간드이다:

화학식 6



여기에서 R_1 내지 R_8 은 상기 화학식 5에서 정의한 바와 같으며, 이하의 표 1에 제시된 치환체를 갖는다.

[표 1]

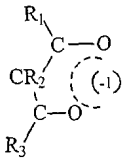
리간드	화학식	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
1-a	5	H	H	H	H	H	H	H	H

1-b	5	H	H	CF_3	H	H	CF_3	H	H
1-c	6	H	Ph	H	H	H	H	Ph	H
1-d	6	H	H	Ph	H	H	Ph	H	H
1-e	6	CH_3	H	Ph	H	H	Ph	H	CH_3

디이민 리간드는 주로 시판품으로 이용할 수 있다. 유도체 화합물은 잘 공지되어 있는 다양한 합성경로에 의해서 제조될 수 있다. 디이민 그룹은 예를들어, 디이민의 산 클로라이드 유도체를 알콜 작용그룹을 갖는 폴리머와 반응시킴으로써 폴리머 골격구조에 부착될 수 있다. 유사하게, 알콜 그룹을 갖는 디이민 유도체를 산 클로라이드 그룹을 갖는 폴리머와 반응시킬 수도 있다. 다양한 합성과정은 유기화학 문헌에서 이용할 수 있다.

에놀레이트 리간드는 일반적으로 하기 화학식 7의 구조를 갖는다:

화학식 7



상기 식에서 R^1, R^2 및 R^3 는 서로 동일하거나 상이하다. R 그룹은 수소, 할로겐, 치환되거나 비치환된 알킬, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로사이클릭 그룹일 수 있다. 인접한 R 그룹들은 결합하여 치환될 수 있으며 N-, O- 또는 S-함유 헤테로사이클릭 환일 수 있는 5- 및 6-원 환을 형성할 수 있다. 바람직한 R^1 및 R^3 그룹은 H, F, $C_nH_aF_b$, 및 알킬, 아릴, 할라이드 또는 이들의 조합에 의해서 치환될 수 있는 C_6H_5, C_4H_3S 및 C_4H_3O로부터 선택되며, 여기에서 n은 1 내지 6의 정수이고, a+b는 2n+1이 다. 바람직한 R^2 그룹은 H, CH_2-아릴, 할라이드 및 $C_nH_aF_b$ 이고, 여기에서 n은 1 내지 6의 정수이며, a+b는 2n+1이다.

적합한 에놀레이트 리간드의 예로는 이하에 언급되는 화합물이 포함된다. 에놀레이트 형태에 대한 약어는 괄호안에 제시한다.

2,4-펜탄디오네이트 [acac];

1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트 [DI];

2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트 [TMH];

4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-1,3-부탄디오네이트 [TTFA];

7,7-디메틸-1,1,1,2,2,3,3-헵타플루오로-4,6-옥탄디오네이트 [FOD];

헵타플루오로-2,4-펜탄디오네이트 [F7acac]; 및

1-페닐-3-메틸-4-i-부티릴-피라졸리노네이트.

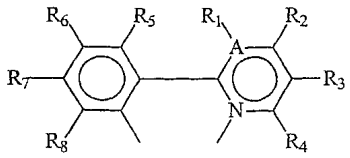
β-디카보닐은 일반적으로 시판품으로 이용할 수 있다. 헵타플루오로-2,4-펜탄디온 $CF_3C(O)CFHC(O)CF_3$ 은 퍼플루오로펜탄-2와 암모니아의 반응에 이은 가수분해 단계를 기본으로 하는 2-단계 합성방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이 화합물은 가수분해를 일으키기가 쉽기 때문에 무수조건하에서 저장하고 반응시켜야 한다.

2. 이리듐

이리듐 금속과의 폴리머-금속 착물은 바람직하게는 2-아릴피리딘, 2-아릴피리미딘 또는 2-아릴퀴놀린인 적어도 하나 이상의 리간드 L을 갖는 착물인 전구체 이리듐 화합물로부터 제조된다. 더욱 바람직하게는, 이리듐 착물은 2개의

L 리간드를 갖는다. 이들 착물은 주로 사이클로금속화 (cyclometalated) 착물이라고 불리운다. 리간드 L은 하기 화학식 8의 구조를 갖는다:

화학식 8



상기 식에서,

R_1-R_4 및 R_5-R_8 중의 인접한 쌍들은 결합하여 5- 또는 6-원 환을 형성할 수 있으며,

A는 C 또는 N이고,

단 A가 N인 경우에, R_1 은 존재하지 않는다.

상기 화학식 8의 R_1 내지 R_8 그룹은 수소, 또는 알킬, 알콕시, 할로겐, 니트로 및 시아노 그룹과 같은 유기화합물에 대한 통상적인 치환체 뿐만 아니라 플루오로, 불소화 알킬 및 불소화 알콕시 그룹으로부터 선택될 수 있다. 그룹들은 부분적으로 또는 완전히 불소화 (과불소화)될 수 있다. 바람직한 리간드 L은 수소, 플루오로, 과불소화 알킬 (C_sF_{2s+1}) 및 과불소화 알콕시 그룹 (OC_sF_{2s+1}) (여기에서 과불소화 알킬 및 알콕시 그룹은 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는다), 또는 화학식 OCF_2X 의 그룹 (여기에서, X는 H, Cl 또는 Br이다)으로부터 선택된 R_1 내지 R_8 치환체 모두를 갖는다. 바람직한 구체예에서, 화학식 8에서 R_1 내지 R_8 중의 적어도 하나 이상은 F, $C_sH_aF_b$, $OC_sH_aF_b$ 및 OCF_2X로부터 선택되며, 여기에서 s는 1 내지 6의 정수이고, a+b는 2s+1이며, X는 H, Cl 또는 Br이다.

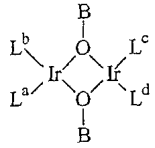
적합한 리간드 L의 예는 이하의 표 2에 제시되어 있다:

[표 2]

리간드	A	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8
2-a	C	H	H	CF_3	H	H	H	H	H
2-b	C	H	H	CF_3	H	H	H	F	H
2-c	C	H	H	CF_3	H	F	H	H	H
2-d	C	H	H	H	H	F	H	H	H
2-e	C	H	H	CF_3	H	H	CF_3	H	H
2-f	C	H	H	H	H	H	CF_3	H	H
2-g	C	H	H	H	H	H	H	F	H
2-h	C	Cl	H	CF_3	H	H	H	H	H
2-i	C	H	H	CF_3	H	H	H	OCH_3	H
2-j	C	H	H	CF_3	H	H	F	H	H
2-k	C	H	H	NO_2	H	H	CF_3	H	H
2-l	C	H	H	CF_3	H	H	H	OCF_3	H
2-m	N	-	CF_3	H	H	H	H	F	H

더욱 바람직한 전구체 이리듐 착물은 하기 화학식 9의 구조를 갖는 이리듐 다이머 (dimer)이다:

화학식 9



상기 식에서,

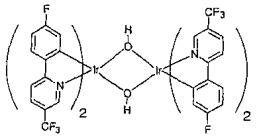
B는 H, CH_3 또는 C_2H_5 이며;

L^a, L^b, L^c 및 L^d 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, L^a, L^b, L^c 및 L^d 의 각각은 상기 화학식 8의 구조를 갖는다.

이리듐 다이머는 일반적으로, 이리듐 트리클로라이드 하이드레이트를 우선 2-페닐피리딘, 2-페닐피리미딘 또는 2-페닐퀴놀린과 반응시키고, NaOB를 첨가함으로써 제조될 수 있다.

한가지 특히 유용한 이리듐 다이머는 하기 화학식 10의 구조를 갖는 하이드록소 이리듐 다이머이다:

화학식 10

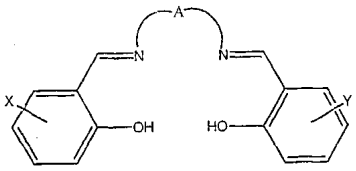


치환된 2-페닐피리딘, 2-페닐피리미딘 및 2-페닐퀴놀린은 문헌 (O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel, *Synlett*, 1999, 45-48)에 기술된 바와 같은 치환된 2-클로로피리딘, 2-클로로피리미딘 또는 2-클로로퀴놀린과 아릴보론산의 수주끼 커플링 (Suzuki coupling)을 사용하여 우수 내지는 탁월한 수율로 제조된다.

3. 알루미늄

바람직한 전구체 알루미늄 화합물은 다자리 (multidentate) 쉬프염기 리간드 를 포함한 착물이다. 쉬프염기는 알데히드 또는 케톤 유도체와 일급 아민 사이의 축합반응에 의해서 제조된 화합물이다. 다양한 상이한 폴리-아민과 알데히드 또는 케톤을 선택함으로써 광범한 배열의 다자리 음이온성 리간드를 생성시킬 수 있다. 바람직한 부류의 쉬프염기 리간드는 하기 화학식 11의 구조를 갖는다:

화학식 11



상기 식에서, A는 폴리-아민 반응물로부터 유도된 가교그룹 (bridging group)을 나타내며, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴일 수 있고; X 및 Y는 살리실알데히드 반응물의 페닐 그룹상의 치환체를 나타내며, 알킬 또는 아릴 그룹일 수 있다. 적합한 쉬프염기 리간드의 예는 이하의 표 3에 제시되어 있다.

[표 3]

리간드	A	X	Y
3-a	1,2-페닐	3,5-디-t-부틸	3,5-디-t-부틸
3-b	시스-1,2-사이클로헥실	3,5-디-t-부틸	3,5-디-t-부틸
3-c	트랜스-1,2-사이클로헥실	3,5-디-t-부틸	3,5-디-t-부틸

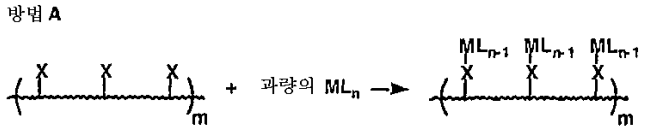
한가지 유용한 전구체 알루미늄 착물은 헥산 또는 톨루엔 용매중의 쉬프염기 화합물에 일당량의 트리에틸알루미늄을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 이것은 에틸알루미늄 쉬프염기 착물을 형성한다.

III. 폴리머-금속 착물

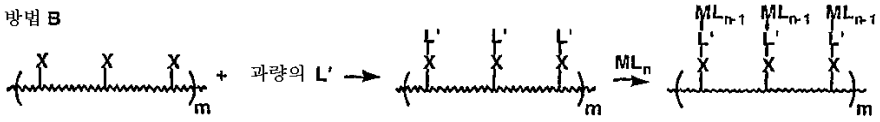
폴리머-금속 착물은 일반적으로 전구체 금속화합물을 이것이 배위결합할 수 있는 작용화된 폴리머에 첨가함으로써 제조된다. 작용화된 폴리머의 특정한 선택은 첨가되는 전구체 금속화합물의 성질에 따라서 좌우된다. 한가지 타입 이상의 금속이 단일의 작용화된 폴리머에 배위결합될 수 있다.

폴리머 골격구조에 금속-리간드 전구체 착물을 부착시키는 일반적인 수단은 두개의 상이한 방법을 포함한다. 두가지 방법은 모두 주 폴리머쇄 (골격구조)에 부가된 루이스염기 작용기 (X)를 함유하는 폴리머 유도체의 사용을 필요로 한다. 이 작용기는 (이하에 나타낸 방법 A) 금속에 직접 배위결합하여 (추가의 리간드 L_n과 함께) 금속 주배위권내에서 리간드를 형성시키는 제 1-타입 작용그룹일 수 있다. 또 다른 것으로, (이하에 나타낸 방법 B) 폴리머 작용기는 (추가의 리간드 L_n과 함께) 주배위권의 성분인 리간드 (L')상의 근위 부위에서 공유적으로 부착될 수 있다.

반응식 A



반응식 B



어떤 방법을 사용하더라도 금속-대-리간드 전하 전이 (MLCT) 방출기 (emitter) (Re-, Ru- 및 Os-디이민 및 Rh-, Ir-, Pd- 및 Pt-페닐피리딜 착물을 포함), 리간드내 전하 전이 방출기 착물 (Al 및 Zn 쉬프염기 착물을 포함), 또는 란탄족 (원자성) 방출기 착물 (Eu 아세틸아세토네이트 착물을 포함)를 부가시킬 수 있다. 예를들어, 폴리머-결합된 루이스염기는 금속에 직접 부착될 수 있거나, 또는 비피리딜 또는 페닐피리딜 리간드로부터 부가된 수용체 작용기를 통해서 부착될 수도 있다.

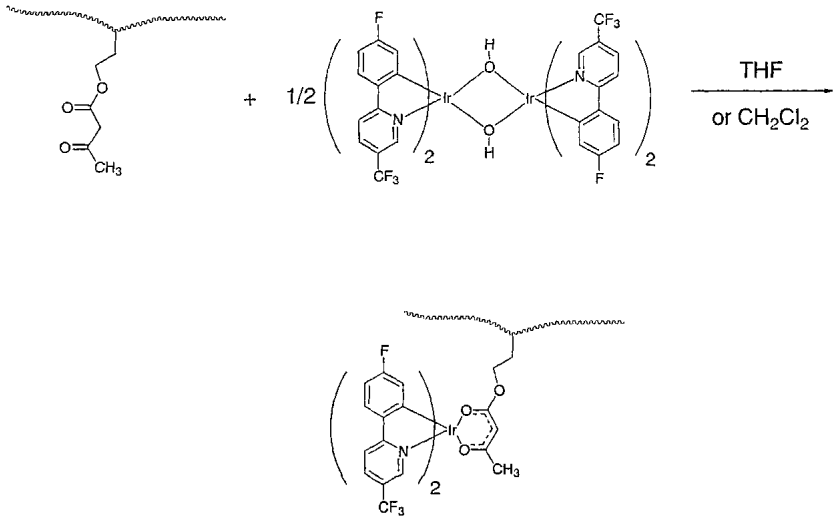
이것은 [$Re(CO)_3$(2,2'-비피리딜)L] 방출기의 부류를 사용하여 더욱 구체적으로 설명될 수 있다. 폴리머-결합된 아릴설포네이트 작용기는 방법 A를 사용하여 Re에 직접 배위결합될 수 있다. 또 다른 방식으로, 방법 B를 사용하여 폴리머-결합된 하이드록시에틸 작용기를 피리딜 탄소원자로부터 부가된 카복실산 작용기를 갖는 2,2'-비피리딜 유도체와 축합시킬 수 있다. 정확한 반응조건은 사용된 특정의 물질에 따라서 달라진다. 일반적으로, 100℃ 또는 그 미만의 비점을 갖는 용매중에서 환류시키는 것과 같은 중등도의 가열이 적용된다. 그후, 반응생성물은 표준 용매제거 및

정제공정에 의해서 회수될 수 있다.

폴리머 란탄족 착물은 일반적으로 할라이드 또는 아세테이트 염과 같은 간단 한 금속 염을 다른 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 또는 디이민 리간드의 존재하에서 β-디카보닐 작용그룹을 갖는 폴리머에 첨가함으로써 제조될 수 있다. 메틸렌 클로라이드와 같은 용매가 사용될 수 있다. 또 다른 방식으로, 란탄족과 β-디카보닐의 착물을 페난트롤린 또는 비피리딘과 같은 디이민 작용그룹; 포스핀 옥사이드 작용그룹; 또는 N-옥사이드 작용그룹을 갖는 폴리머에 첨가할 수 있다.

폴리머 이리듐 착물은 상기 화학식 9 및 10의 전구체 이리듐 다이머, 및 β-디카보닐 작용기를 갖는 폴리머로부터 가장 편리하게 제조된다. 이 방법은 이하의 반응식 3에 예시하였다:

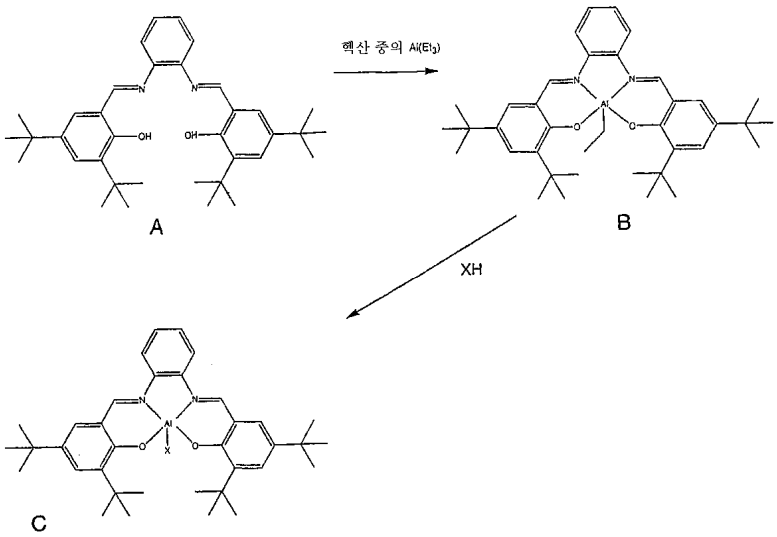
반응식 3



상기의 반응속도는 용매의 성질에 따라서 크게 좌우된다. THF내에서 반응은 수일이 소요되며, 디클로로메탄내에서는 수시간이 소요된다.

폴리머 알루미늄 착물은 에틸 알루미늄 쉬프염기 전구체 착물 및 산성 작용 화된 폴리머로부터 편리하게 제조된다. 이 방법은 이하의 반응식 4로 도시된 반응도식에서 예시된다:

반응식 4



이 반응식에서, XH는 카복실산 또는 설폰산 그룹에 의해서 작용화된 폴리머를 나타낸다. 에틸 착물이 산 작용기와 반응함에 따라서, 에탄이 발생하고 폴리머 산 (X)의 컨쥬게이트 염기가 알루미늄에 결합하게 된다.

본 발명의 폴리머 금속 착물은 일반적으로 통상적인 용매로부터 코팅될 수 있다. 사용된 용매는 폴리머 골격구조의 성질에 따라서 좌우된다. 아크릴 폴리머 골격구조의 경우에는 테트라하이드로푸란, 톨루엔, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 메틸렌 클로라이드, 및 아세톤 등의 케톤과 같은 용매가 사용될 수 있다.

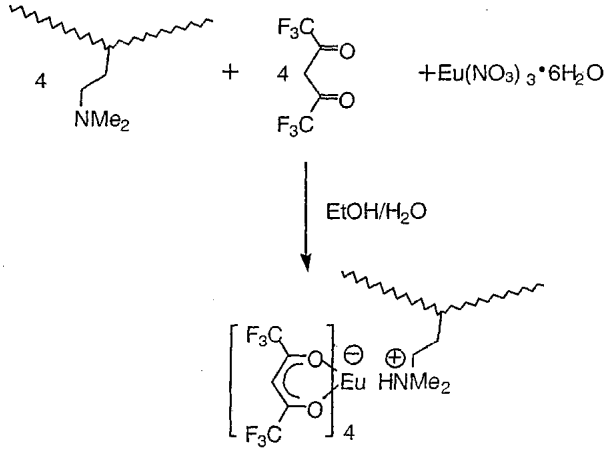
IV. 폴리머-금속 착물 염

작용화된 폴리머에 전구체 금속화합물을 부착시키는 또 다른 경로는 이온결합의 형성을 통해서 폴리머-금속 착물 염을 형성시키는 것이다. 폴리머-금속 착물 염은 각각의 상응하는 금속 착물 반대이온에 대한 작용화된 폴리머의 이온 형태로 이루어진다. 작용화된 폴리머의 이온 형태는 음으로 하전되거나 양으로 하전된 제 1-타입 작용그룹을 가질 수 있다. 음으로 하전된 제 1-타입 작용그룹의 예로는 카복실레이트, 설포네이트, 에놀레이트, 알콕사이드 및 아미드가 포함된다. 양으로 하전된 제 1-타입 작용그룹의 예로는 알킬, 아릴 또는 둘 다일 수 있는 치환체를 갖는 암모늄 그룹이 포함된다. 이러한 제 1-타입 작용그룹은 또한, 피리디늄과 같은 양으로 하전된 N-함유 헤테로사이클릭 그룹으로부터 선택될 수도 있다. 작용화된 폴리머는 이미 형성된 바와 같이 하전될 수 있거나, 중성 형태여서 하전된 상태가 되게 할 수도 있다.

상응하는 금속 착물 반대이온은 하전될 수 있거나 하전되지 않을 수 있는 리간드와 적어도 하나 이상의 금속 양이온으로 이루어진다. 금속상의 전하가 리간드의 총 음전하를 초과하면 착물은 양이온이 된다. 그러면, 이것은 음으로 하전된 폴리머에 대한 반대이온으로 작용할 수 있다. 금속 착물 양이온의 예로는 M(디이민)$_3$$^{2+}$ (여기에서, M은 +2 산화상태의 7-11족 전이금속이다); 및 Ln(η^8-C$_8$H$_8$)(HMPA)$_3$]$^+$ (여기에서, C$_8$H$_8$은 1,3,5,7-사이클로옥타테트라엔이며, HMPA는 헥사메 틸포스포르아미드이다)가 포함된다. 리간드의 총 음전하가 금속의 양전하 보다 큰 경우에는, 착물이 음이온이 된다. 그러면, 이것은 양으로 하전된 폴리머에 대한 반대이온으로 작용할 수 있다. 금속 착물 음이온의 예로는 에놀레이트, 카복실레이트, 설포네이트, 알콕사이드 및 아미드와 같은 4개의 음성 리간드와 란탄족 +3 금속의 착물이 포함된다.

폴리머-금속 착물 염의 형성은 란탄족 디오네이트 화합물에 대하여 이하의 반응식 5로 예시되었다:

반응식 5



이 방법은 이미 예를들어, 문헌 (Melby, L.R.; Rose, N.J.; Abramson, E.; Caris, J. C. *J. Chem. Soc.* 1964, 5117)에서 모노머성 아민에 대하여 보고되었다.

바람직한 금속 착물 염은 란탄족 금속의 테트라키스(에놀레이트) 착물의 염; $Ru(bipy)_3^{2+}$, $Os(bipy)_3^{2+}$, $Tb(terpy)_3^{3+}$, $Pt_2(POP)_4^{4-}$ 이며, 여기에서 bipy는 비피리딘 이고, POP는 아인산의 무수물 ($(HO)_2P-O-P(OH)_2$)이다.

V. 장치

본 발명의 전자장치는 광발광 및/또는 전기발광 특성을 나타내는데 유용하다. 이들은 이하에서 더 설명하는 광-방출 다이오드, 포토다이오드 (photodiodes), 광검출기 (photodetectors)에서, 및 제로그라피 분야 (xerographic applications)에서와 같이 광전도체 (photoconductors)로서 사용될 수 있다.

광-방출 다이오드는 LED로, 또는 활성물질이 유기물질인 경우에는 OLED로 불리운다. 상기 언급한 바와 같이, OLED는 일반적으로 유기 활성층이 두개의 전기 접촉층 사이에 삽입된 구조를 갖는다. 바람직한 구체예에서, 유기 활성층은 광-방출층 이외에도 적어도 하나 이상의 전자 운반층을 포함한다. OLED는 주로 추가의 홀 운반 및 전자 운반층을 갖는다. 대표적인 구조는 도 1에 나타내었다. 장치 (100)은 양극층 (110) 및 음극층 (150)을 갖는다. 양극에 인접하여 홀 운반물질을 포함하는 층 (120)이 있다. 음극에 인접해서는 전자 운반물질을 포함하는 임의의 층 (140)이 있다. 홀 운반층과 전자 운반층 또는 음극 사이에 방출층 (130)이 있다. 도 1에 가장 잘 나타낸 바와 같이 전압이 가해지면 전자 및 홀은 화살표로 표시한 방향으로 이동한다. 전자와 홀은 광-방출층에서 결합하여 때때로 엑사이톤 (exciton)이라고 불리우는 여기된 상태를 형성한다. 엑사이톤으로부터 광양자 (160)이 방출된다. 엑사이톤은 또한 비복사 과정을 통해서 붕괴할 수 있다. 이것 은 퀘칭 (quenching)으로 알려져 있다.

본 발명의 폴리머-금속 착물 및 본 발명의 폴리머-금속 착물 염은 OLED의 방출층에서 활성물질로서 특히 유용하다. 추가의 물질이 폴리머-금속 착물 또는 폴리머-금속 착물 염과 함께 방출층내에 존재할 수 있다. 예를들어, 형광염료가 존재하여 방출의 색상을 변화시킬 수도 있다. 몇몇 경우에는 전하 운반을 촉진시키는 물질을 첨가하는 것이 바람직하다. 물질은 홀 운반물질, 전자 운반물질, 또는 우수한 운반특성을 갖는 그밖의 다른 광-방출물질일 수 있다. 여기에서, 홀 운반물질은 양극으로부터 양전하를 받고, 이것을 물질의 두께를 통해서 비교적 높은 효율 및 낮은 손실로 이동시킬 수 있는 물질로 정의된다. 전자 운반물질은 음극으로부터 음전하를 받고, 이것을 물질의 두께를 통해서 비교적 높은 효율 및 낮은 손실로 이동시킬 수 있는 물질로 정의된다. 몇가지 물질은 전자 및 홀 둘다를 운반할 수 있으며, 사용하기에 더 융통성이 있다.

LED에서 높은 효율을 얻기 위해서 홀 운반물질의 HOMO (최고점유분자궤도함수 (highest occupied molecular orbital))는 양극의 일함수 (work function)와 맞아야 하며, 전자 운반물질의 LUMO (최저비점유분자궤도함수 (lowest unoccupied molecular orbital))는 음극의 일함수와 맞아야 한다. 화학적 상화성 및 물질의 가공성도 또한 전자 및 홀 운반물질을 선택하는데 중요한 고려사항이다.

본 발명의 폴리머-금속 착물 및 폴리머-금속 착물 염의 경우에는 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD) 및 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP)과 같은 홀 운반물질, 및 폴리비닐 카바졸 (PVK), (페닐메틸)폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린 (PANI)과 같은 홀 운반 폴리머; 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 (BCP)와 같은 전자 및 홀 운반물질; 또는 트리스(8-하이드록시

퀴놀레이토)알루미늄 (Alq_3) 등의 킬레이트화 옥시노이드 화합물과 같이 우수한 전자 및 홀 운반특성을 갖는 광-방출물질을 사용하는 것이 바람직하다. 전하 운반물질이 사용되는 경우에, 폴리머-금속 착물은 일반적으로 층의 총중량을 기준으로 하여 약 5-80 중량%, 바람직하게는 10-50 중량%로 존재한다.

몇가지 경우에, 전구체 금속 착물 또는 금속 착물 이온은 하나 이상의 이성체 형태로 존재할 수 있거나, 또는 상이한 착물의 혼합물이 존재할 수도 있다. 상기의 OLED의 설명에서, 용어 '전구체 금속화합물' 또는 '금속 착물 이온'은 이성체 및/또는 화합물의 혼합물을 포함하고자 하는 의미이다.

OLED에서 다른 층들은 이러한 층에 유용한 것으로 공지되어 있는 어떠한 물질로도 만들 수 있다. 양극 (110)은 양전하 캐리어를 주입하는데 특히 효율적인 전극이다. 이것은 예를들어, 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 옥사이드, 또는 혼합-금속 옥사이드를 함유하는 물질로 만들어 질 수 있거나, 이것은 전도성 폴리머일 수 있다. 적합한 금속에는 원소의 주기율표 (현행의 IUPAC 형식)상에 나타낸 11족 금속, 4, 5 및 6족 금속 및 8-10족 전이금속이 포함된다. 양극이 광투과성인 경우에는, 인듐-주석-옥사이드와 같은 2, 3, 4, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 옥사이드, 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 폴리머가 사용될 수 있다. 양극과 음극중의 적어도 하나 이상은 적어도 부분적으로 투명하여서 발생된 빛을 관찰할 수 있도록 하여야 한다.

층 (120)에 대한 홀 운반물질의 예는 예를들어, 문헌 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang)에 요약되어 있다. 홀 운반분자 및 폴리머 둘다가 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 홀 운반물질은 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐하이드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카바졸-9-일)사이클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 및 구리 프탈로시아닌과 같은 포르피린 화합물이다. 통상적으로 사용되는 홀 운반 폴리머는 폴리비닐카바졸 (PVK), (페닐메틸)폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 및 폴리아닐린 (PANI)이다. 또한, 상기 언급한 것과 같은 홀 운반분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 폴리머에 도핑함으로써 홀 운반 폴리머를 수득할 수도 있다.

임의의 층 (140)을 위한 전자 운반물질의 예로는 트리스(8-하이드록시퀴놀레 이토)알루미늄 (Alq_3)과 같은 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DPA)와 같은 페난트롤린-기본 화합물, 및 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD) 및 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ)와 같은 아졸 화합물이 포함된다. 층 (140)은 전자 운반을 촉진시키고, 또한 층 계면에서 엑사이톤의 퀘칭을 방지하기 위한 완충층 또는 제한층 (confinement layer)으로 작용하는 두가지 기능을 다 할 수 있다. 바람직하게는, 이 층은 전자 이동성을 촉진시키고. 엑사이톤 퀘칭을 감소시킨다.

음극 (150)은 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는데 특히 효율적인 전극이다. 음극은 양극 보다 더 낮은 일함수를 갖는 어떠한 금속 또는 비금속이라도 될 수 있다. 음극용 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를들어, Li, Cs), 2족 (알칼리토) 금속, 12족 금속, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨 및 마그네슘과 같은 물질 및 이들의 배합물이 사용될 수 있다. Li-함유 유기 금속화합물은 또한 유기층과 음극층 사이에 침착되어 작동전압 (operating voltage)을 저하시킬 수도 있다.

각각의 작용층은 하나 이상의 층으로 만들어질 수 있는 것으로 이해된다.

OLED는 적합한 기질상에 개개 층들을 순차적으로 침착시킴으로써 제조될 수 있다. 유리 및 폴리머 필름과 같은 기질이 사용될 수 있다. 유기층은 통상적인 코팅기술을 사용하여 적합한 용매중의 용액 또는 분산액으로부터 코팅될 수 있다. 일반적으로, 상이한 층들은 다음 범위의 두께를 갖는다: 양극 110, 500-5000 Å, 바람직하게는 1000-2000 Å; 홀 운반층 120, 50-1000 Å, 바람직하게는 200-800 Å; 광-방출층 130, 10-1000 Å, 바람직하게는 100-800 Å; 전자 운반층 140, 50-1000 Å, 바람직하게는 200-800 Å; 음극 150, 200-10000 Å, 바람직하게는 300-5000 Å. 장치내에서 전자-홀 재조합 영역의 위치, 및 이에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각각의 층의 상대적 두께에 의해서 영향을 받을 수 있다. 따라서, 전자-운반층의 두께는 전자-홀 재조합 영역이 광-방출층에 있도록 선택되어야 한다. 층 두께의 목적하는 비는 사용된 물질의 정확한 성질에 따라 좌우된다.

본 발명의 폴리머-금속 착물 및 폴리머-금속 착물 염으로 만들어진 장치의 효율은 장치내에서 다른 층들을 최적화시킴으로써 더 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를들어, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 더 효율적인 음극이 사용될 수 있다. 작동전압의 감소를 야기시키거나, 또는 양자효율을 증가시키는 성형된 기질 및 신규의 홀 운반물질을 또한 적용할 수 있다. 추가의 층을 또한 부가하여 다양한 층의 에너지 수준을 조정하고 전기발광을 촉진시킬 수도 있다.

실시예

이하의 실시예는 본 발명의 특정한 특징 및 잇점을 설명하는 것이다. 이들은 본 발명을 설명하기 위한 것이며 제한하는 것은 아니다. 모든 백분율은 달리 지적되지 않는 한 중량 기준이다.

장치

실시예 31-33 및 비교실시예 A 및 B에서 박막 (thin film) OLED 장치는 스핀-코팅 (spin-coating)에 의해서 제작되었으며, 다음의 성분들로 구성되었다: 양극, 홀 운반층 (HT 층), 전기 발광층 (EL 층), 및 음극은 스핀 코팅에 의해서 제작되었다. 장치를 이하에 기술하는 공정 1 및 공정 2에 따라서 제조하고 시험하였다.

공정 1

약 1000 내지 1500 Å의 ITO 두께를 갖는 유리상의 이리듐 주석 옥사이드 (ITO)의 기질이 사용되었다. HT 층을 ITO 기질상에 스핀 코팅하였다. HT 층은 500-1000 Å 두께의 PEDOT (바이트론 (Baytron™) P; Bayer, Germany); 약 1000 Å 두께의 폴리비닐카바졸 (PVK); 또는 각각 500-1000 Å 및 약 1000 Å 두께의 PEDOT 및 PVK의 이층이었다. 폴리머 금속 착물 (200 ㎎)를 10 ㎖ 톨루엔 (2.0% w/v)에 용해시키고, 0.22 미크론 필터를 통해서 여과하여, HT 층상에서 다양한 스핀 속도로 스핀 코팅하였다. 생성된 필름의 두께는 텐코 500 표면 프로파일러 (TENCOR 500 Surface Profiler)에 의해서 측정되었다.

음극의 경우에는 Ba 및 Al 층을 1×10^{-6} 토르 (torr)의 진공하에서 EL 층의 상부에 증착시켰다. Ba 층의 최종 두께는 30 Å이었으며, Al 층의 두께는 3000 Å이었다. 장치 성능은 검정된 Si 포토다이오드를 사용하여 드라이 박스 내부에서 시험하였다.

공정 2

이 공정에서 모든 두께는 위코 광학간섭 프로파일로메터 (Wyco optical interference profilometer)를 사용하여 측정되었다.

양극으로 인듐 주석 옥사이드 (ITO) 패드의 패턴을 갖는 50 ㎜×50 ㎜ 유리기질을 사용하였다. 패드는 2×5 어레이 (array), 30 옴 (ohm) ITO에서 3 ㎜×19 ㎜였다. 기질 및 양극은 메탄올/물로 씻어서 세정하고, 건조시키고, 산소 플라즈마 부식제 (oxygen plasma etcher)로 더 세정하였다. 이들은 사용할 때 까지 질소 대기하에서 저장하였다.

HT 층은 바이트론 (Baytron™) P-VP Al4083으로 구입하는 PEDOT였다. 이것을 2000 rpm으로 공급되는 것 (1.3 wt% 고체)으로서 상기로부터의 양극/기질상에 스핀 코팅하였다. 코팅된 HT 층을 질소하에 110℃에서 15분 동안 건조시키고, 질소하에서 냉각시켰다. 최종 두께는 약 80 ㎚였다.

EL 층을 건조된 HT 층상에 스핀 코팅시킨 다음에, 약 110℃에서 건조시켰다. 용액 농도 및 스핀 속도는 실시예에 제시되어 있다. 일반적으로, 1000-4000 rpm에서 스피닝하는 1 wt%의 용액은 약 50-100 ㎚의 두께를 갖는 필름을 제공하였다.

Al의 음극층은 20 ㎜ 새도우 마스크 (shadow mask)를 사용하여 열증착에 의해 EL 층상에 2000 Å의 두께로 증착시켰다.

장치를 시험하기 위해서, 유기물질을 선택된 영역에서 용매로 세정함으로써 우선 접촉패드 (contact pad)를 형성시켰다. 그후에, DC 동력 공급장치로부터 동력을 적용하고, 빛의 출력을 휘도계 (luminance meter)를 사용하여 Cd/㎡로 측정하였다. 전류/전압/휘도 곡선을 사용하여 효율을 Cd/A로 계산하였다.

대조 화합물

비교실시예 A 및 B에서, 대조 폴리머는 작용그룹을 갖지 않는 폴리머였다. 대조 착물은 폴리머에 부착되지 않은 착물이였다.

대조 폴리머 1 (CP-1)

열전대 (thermocouple), 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링 (bubbling)시키기 위한 수단이 장치된 1-리터 플라스크에 이하의 표 4A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 n-부틸메타크릴레이트 (NBMA)와 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 코폴리머를 제조하였다.

[표 4A]

부분 1	중량부 (그람)
n-부틸 메타크릴레이트	48.0
메틸 메타크릴레이트 (MMA)	2.0
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	1.60
테트라하이드로푸란 (THF)	40.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	5.0
테트라하이드로푸란	90.0
부분 3	
n-부틸 메타크릴레이트	132.0
메틸 메타크릴레이트	18.0
테트라하이드로푸란	40.0
총량	362.82

상기 표 4A에 기재된 부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 40 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀 (mantle)에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 90 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 40 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 폴리머 용액을 과량 (2000 그람)의 메탄올에 가하여 폴리머 용액을 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 메탄올로 2회 세정하고, 진공오븐내에서 36 ℃로 48시간 동안 건조시켰다. 특성은 이하의 표 4에 제시하였다.

대조 착물 1 (CC-1)

$Eu(TTFA)_3$ 은 시판품을 이용할 수 있다. 이것은 또한 문헌 (Melby, L.R.; Rose, N.J.; Abramson, E.; Caris, J.C., *J. Am. Chem. Soc.,* 1964, 86, 5117)에 제시된 공정에 따라서 제조할 수도 있다.

대조 착물 2 (CC-2)

이 대조물은 폴리머에 착화합되지 않고, 이하의 실시예 21에서의 화합물로부터 유도된 두개의 리간드 및 하나의 아세틸아세토네이트 리간드를 갖는 이리듐 착 물이다.

실시예 22로부터의 이리듐 하이드록소 다이머 (100 ㎎), 에틸 아세토아세테이트 (0.075 ㎖; 4-배 과량), 및 디클로로메탄 (4 ㎖)의 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 용액을 짧은 실리카 플러그 (plug)를 통해서 여과하고, 증발시켜 오렌지-황색 고체를 수득한 다음, 이 고체를 헥산으로 세척하고 건조시켰다. 착물의 수율은 109 ㎎ (94%)이었다. ^{1}H NMR (CD_2Cl_2): 1.1 (t, CH_3), 3.9 (dm, CH_2), 4.8 (s, CH_3COCH), 5.9 (m), 6.7 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.8 (d). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): -63.1 (s, 3F), -63.2 (s, 3F), -109.1 (ddd, 1F), -109.5 (ddd). 분석: 계산치 C, 44.9; H, 2.6; N, 3.5. 실측치: C, 44.4; H, 2.6; N, 3.3.

대조 착물 3 (CC-3)

이 대조물은 폴리머에 착화합되지 않고, 이하의 실시예 21에서의 화합물로부터 유도된 리간드 및 하나의 설포네이트 리간드를 갖는 알루미늄 착물이다.

건조 질소대기하에서, 실시예 22로부터의 0.594 g (1 Mm)의 에틸알루미늄 쉬프염기 및 0.186 g (1 Mm)의 p-에틸벤젠설폰산을 무수 테트라하이드로푸란중에서 혼합시켰다. 30분 동안 교반한 후에 용액을 증발건조시키고, 생성된 황색 고체를 건조 질소하에서 메틸렌 클로라이드/헥산으로부터 재결정화시켜 X가 p-에틸벤젠설포네이트인 경우의 반응식 4의 착물을 생성시켰다.

실시예 1-15

실시예 1-15는 작용화된 폴리머 및 비-작용화된 대조 폴리머의 제조를 설명하는 것이다. 수평균분자량 (Mn)은 겔 투과 크로마토그라피 (GPC)에 의해서 결정하였다. Mn에 대한 중량평균분자량 (Mw)의 비를 의미하는 다분산성 (PD)은 GPC에 의해서 결정되었다. 폴리머 조성 및 특성의 요약은 이하의 표 4에 제시된다.

실시예 1-4

이들 실시예는 카복실산 작용그룹을 갖는 폴리머의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 1

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 1-리터 플라스크에 이하의 표 5A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 n-부틸 메타크릴레이트 (NBMA)와 메타크릴산 (MAA)의 코폴리머를 제조하였다.

[표 5A]

부분 1	중량부 (그람)
n-부틸 메타크릴레이트	48.0
메타크릴산	2.0
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	0.02
테트라하이드로푸란 (THF)	20.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	2.8
테트라하이드로푸란	100.0
부분 3	
n-부틸 메타크릴레이트	132.0
메타크릴산	18.0
테트라하이드로푸란	40.0
총량	362.82

상기 표 5A의 부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 20 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 100 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 40 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 폴리머 용액을 과량 (300 그람)의 석유 에테르에 가하여 폴리머 용액의 일부분 (100 그람)을 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공오븐내에서 36℃로 48시간 동안 건조시켰다. 폴리머 수율은 91%였다.

실시예 2-4

다양한 양의 모노머를 사용하여 실시예 1의 공정을 반복하였다.

실시예 5-8

이들 실시예는 β-디카보닐 작용그룹을 갖는 폴리머의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 5

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 1-리터 플라스크에 이하의 표 6A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)와 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (AAEM)의 코폴리머를 제조하였다.

[표 6A]

부분 1	중량부 (그람)
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	48.0
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	2.0
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	1.6
테트라하이드로푸란 (THF)	40.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	5.0
테트라하이드로푸란	90.0
부분 3	
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	132.0
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	18.0
테트라하이드로푸란 (THF)	40.0
총량	376.6

상기 표 6A의 부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 40 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 90 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 40 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환 류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 폴리머 용액을 과량 (300 그람)의 석유 에테르에 가하여 폴리머 용액의 일부분 (100 그람)을 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공오븐내에서 36℃로 48시간 동안 건조시켰다. 폴리머 수율은 46.94%였다.

실시예 6-8

다양한 양의 모노머를 사용하여 실시예 5의 공정을 반복하였다.

실시예 9-11

이들 실시예는 알콕시 작용그룹을 갖는 폴리머의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 9

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 2-리터 플라스크에 이하의 표 7A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 메틸 메타크릴레이트 (MMA)와 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)의 코폴리머를 제조하였다.

[표 7A]

부분 1	중량부 (그람)
아세톤	110.0
부분 2	

메틸 메타크릴레이트	360.0
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트	360.0
부분 3	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	6.0
아세톤	125.0
총량	961

상기 표 7A의 부분 1에서 용매 (아세톤)를 반응 플라스크에 가하였다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 메탄올을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 125 그람의 아세톤에 용해된 부분 3의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 부분 2 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 중합반응중에 용액의 점도를 감소시키기 위해서, 공급 (부분 2 및 3)후 150분, 170분, 217분, 253분 및 300분의 매 시점마다 100 ㎖의 아세톤을 가하였다. 개시제 공급 (부분 3)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시킨 다음, 실온으로 냉각시켜 중합반응을 중지시켰다.

실시예 10-11

다양한 양의 모노머를 사용하여 실시예 9의 공정을 반복하였다.

실시예 12

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블 링시키기 위한 수단이 장치된 1-리터 플라스크에 이하의 표 8A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)와 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)의 코폴리머를 제조하였다.

[표 8A]

부분 1	중량부 (그람)
이소부틸 메타크릴레이트	18.0
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트	2.0
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	1.60
테트라하이드로푸란 (THF)	30.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	5.0
테트라하이드로푸란	77.0
부분 3	
이소부틸 메타크릴레이트	162.0
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트	18.0
테트라하이드로푸란	10.0
총량	323.6

상기 표 8A의 부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 26 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 77 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 10 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 폴리머 용액을 과량의 석

유 에테르에 가하여 폴리머 용액의 일부분 (150 그람)을 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공오븐내에서 25℃로 24시간 동안 건조시켰다. 폴리머 수율은 78.3%였다.

실시예 13-14

이들 실시예는 설포네이트 작용그룹을 갖는 폴리머의 제조를 설명하는 것이다.

테트라부틸암모늄 스티렌설포네이트 모노머 (SSATBA)의 합성

표 9A에 기재된 성분들을 배합시켜 SSATBA를 제조하였다.

[표 9A]

부분 1	중량부 (그람)
테트라부틸암모늄 하이드로젠 설페이트 (TBAHS)	136.09
탈이온수	120.24
부분 2	
4-스티렌설폰산 나트륨염 하이드레이트	82.64
탈이온수	330.56

4-스티렌설폰산의 나트륨염을 2-리터 환저 반응 플라스크내에서 탈이온수 (부분 2)에 용해시켰다. 탈이온수 (부분 1)에 용해된 TBAHS 염을 21.8℃에서 깔때기를 통해서 반응 플라스크에 2분에 걸쳐서 가하였다. 반응 플라스크 온도는 24.6℃로 상승하였다. 포트내의 맑은 수용액은 부분 2의 첨가가 완료되기 전에 백색으로 되었다. 수용액을 3시간 동안 교반하였으며, 그 동안에 용액 온도는 23.2℃로 저하하였다. 교반을 중지하고, 용액을 밤새 정치시켰다. 그 동안에 대부분의 모노머는 오일층으로 분리되었다. 오일층을 별도의 플라스크에 분리시켰다. 나머지 수용액을 약 200 ㎖의 메틸렌 클로라이드로 2회 세척하였다. 메틸렌 클로라이드 세척액 및 오일층을 합하여 탈이온수로 세정하였다. 메틸렌 클로라이드 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그후, 메틸렌 클로라이드를 진공하에서 증발시켜 순수한 테트라부틸암모늄 스티렌설포네이트 (SSATBA) 모노머를 백색 고체로 수득하였다.

실시예 13

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 250 ㎖ 플라스크에 이하의 표 10A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)와 테트라부틸암모늄 스티렌설포네이트 (SSATBA)의 코폴리머를 제조하였다.

[표 10A]

부분 1	중량부 (그람)
IBMA	9.10
SSATBA	1.70
메탄올	1.60
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	0.64
테트라하이드로푸란 (THF)	6.30
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	2.0
테트라하이드로푸란	19.4
부분 3	

IBMA	36.4
SSATBA	32.3
메탄올	22.55
테트라하이드로푸란	7.0
총량	144.99

상기 표 10A의 부분 1에서 모노머 및 개시제를 용매에 용해시키고, 반응 플라스크내에 가하였다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 19.4 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 용매에 용해된 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 공급중에, 폴리머 용액이 매우 점성이 있게 될 때 마다 소량의 용매 혼합물 (메탄올 및 THF)을 첨가하였다. 반응중에 첨가된 용매 혼합물의 추가량은 67.6 그람이었다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 폴리머 용액을 과량 (1000 그람)의 석유 에테르에 가하여 폴리머 용액을 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공하에서 건조시켰다. 폴리머 수율은 73.8%였다.

실시예 14

상이한 양의 모노머를 사용하여 실시예 13의 공정을 반복하였다.

실시예 15

본 실시예는 디이민 작용그룹을 갖는 폴리머의 제조를 설명하는 것이다.

[표 11A]

성분	양	MW	Mmol	당량
실시예 12 폴리머	2.00 g		1.537	1.8
4,4'-COCl-2,2'-bpy	237.5 ㎎	281.10	0.845	1.0
Et3N	777 ㎎	101.19	7.69	9
1,2-디클로로에탄	60 ㎖			
4,4'-COCl-2,2'-bpy = 4,4'-비스(클로로카보닐)-2,2'-비피리딘 Et3N = 트리에틸아민				

상기 표 11A에 기재된 반응성분들을 드라이 박스내에서 배합시킨 다음에, 2시간 동안 질소 외기하에서 환류시켰다. 산 클로라이드는 용해하면 비교적 빠르게 용액으로 되었다. 그후, 휘발성 물질을 진공중에서 제거하였다. 잔류물을 톨루엔에 재용해시키고, 셀라이트를 통해서 여과하였다. 여액을 증발건조시키고 진공하에서 밤새 건조시켰다. 1.0 g의 연황색 고체가 수득되었다.

실시예 16-18

이들 실시예는 β-디카보닐 그룹인 제 1-타입 작용그룹 및 전하 운반그룹인 제 2-타입 작용그룹을 갖는 폴리머의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 16

본 실시예에서는 비닐카바졸 그룹이 홀 운반을 제공하는 제 2-타입 작용그룹으로 존재하였다.

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 250 ㎖ 플라스크에 이하의 표 12A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)/9-비닐카바졸 (VC)/아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (AAEM)의 터폴리머를 제조하였다.

[표 12A]

부분 1	중량부 (그람)
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	7.21
9-비닐카바졸 (VC)	7.21
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	0.6
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	0.48
테트라하이드로푸란 (THF)	15.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	1.5
테트라하이드로푸란	32.0
부분 3	
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	19.79
9-비닐카바졸 (VC)	26.9
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	5.4
테트라하이드로푸란 (THF)	18.0
총량	136.68

상기 표 12A의 부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 15 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 32 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 18 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 폴리머 용액을 과량 (800 그람)의 석유 에테르에 가하여 폴리머를 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공 오븐내에서 50℃로 48시간 동안 건조시켰다. 폴리머 수율은 95.4%였다.

실시예 17

본 실시예에서는, 페난트롤린 그룹이 전자 운반을 제공하는 제 2-타입 작용 그룹으로 존재하였다.

이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)/2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)/아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (AAEM)의 터폴리머가 전자 운반 작용기를 부착시키기 위한 전구체 폴리머로 사용되었다. 열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 250 ㎖ 플라스크에 이하의 표 13A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 IBMA/HEMA/AAEM 터폴리머 (46.56/46.57/6.87 m/m/m)를 제조하였다.

[표 13A]

부분 1	중량부 (그람)
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	7.21
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)	6.6
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	0.6
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	0.48

테트라하이드로푸란 (THF)	15.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	1.5
테트라하이드로푸란	32.0
부분 3	
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	19.79
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)	18.12
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	5.4
테트라하이드로푸란 (THF)	18.0
총량	136.68

상기 표 13A의 부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 15 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 32 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 18 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 폴리머 용액을 과량 (800 그람)의 석유 에테르에 가하여 폴리머를 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공 오븐내에서 50℃로 48시간 동안 건조시켰다. 폴리머 수율은 99.0%였다. 터폴리머의 분자량 (Mn) 및 다분산성 (Pd)은 각각 10,284 및 2.15였다.

전자 운반그룹은 실시예 15의 공정을 사용하여 상기의 전구체 폴리머에 부착시킬 수 있다. 전구체 폴리머는 트리에틸아민의 존재하에서 5,6-비스(클로로카보닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린과 반응시킬 수 있다. 폴리머는 용매를 제거함으로써 수득될 수 있다.

실시예 18

본 실시예에서는, 카바졸 그룹이 홀 운반을 제공하는 제 2-타입 작용그룹으로 존재하였으며, 페난트롤린 그룹이 전자 운반을 제공하는 제 2-타입 작용그룹으로 존재하였다.

이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)/9-비닐카바졸/2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)/아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (AAEM)의 테트라폴리머가 전자 운반 작용기를 부착시키기 위한 전구체 폴리머로 사용되었다.

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 250 ㎖ 플라스크에 이하의 표 14A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 IBMA/VC/HEMA/AAEM 테트라폴리머 (33.14/30.0/30.0/6.87 m/m/m)를 제조하였다.

[표 14A]

부분 1	중량부 (그람)
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	4.91
9-비닐카바졸 (VC)	6.04
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)	4.07
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	1.53
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	0.48
테트라하이드로푸란 (THF)	15.0
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	1.5

테트라하이드로푸란	32.0
부분 3	
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	14.31
9-비닐카바졸 (VC)	17.6
2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)	11.85
2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트 (AAEM)	4.46
테트라하이드로푸란 (THF)	18.0
총량	136.68

부분 1에서 모노머 및 개시제를 반응 플라스크내에서 15 그람의 THF에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 32 그람의 THF에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제 및 18 그람의 THF내의 부분 3 모노머를 환류온도에서 각각 5시간 및 4시간에 걸쳐서 균일한 속도로 반응 플라스크에 동시에 공급하였다. 개시제 공급 (부분 2)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 60분 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 폴리머 용액을 과량 (800 그람)의 석유 에테르에 가하여 폴리머를 침전시키고, 용매를 경사시켰다. 폴리머를 석유 에테르로 2회 세정하고, 진공오븐내에서 50℃로 48시간 동안 건조시켰다. 폴 리머 수율은 95%였다. 터폴리머의 분자량 (Mn) 및 다분산성 (Pd)은 각각 13,123 및 2.47이었다.

전자 운반그룹은 실시예 15의 공정을 사용하여 상기의 전구체 폴리머에 부착시킬 수 있다. 전구체 폴리머는 트리에틸아민의 존재하에서 5,6-비스(클로로카보닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린과 반응시킬 수 있다. 폴리머는 용매를 제거함으로써 수득될 수 있다.

[표 4]

실시예	조성 몰%	분자량 (Mn)	PD
1	nBMA/MAA 85.5/15.5	18,347	2.69
2	nBMA/MAA 47.6/52.4	7,691	1.87
3	nBMA/MAA 85.5/15.5	10,302	1.92
4	nBMA/MAA 47.6/52.4		
5	IBMA/AAEM 93.13/6.87	8,712	1.9
6	IBMA/AAEM 93.13/6.87	18,390	2.8
7	IBMA/AAEM 69.32/30.68	17,331	2.08
8	IBMA/AAEM 69.32/30.68	7,749	1.82
9	MMA/HEMA 56.52/43.48	38,361	3.11
10	MMA/HEMA 30.23/69.77	41,258	3.18

11	MMA/HEMA 79.59/20.41	30,308	3.07
12	IBMA/HEMA 89.17/10.83	113,185	2.39
13	IBMA/SSATBA 80/20		
14	IBMA/SSATBA 90/10	116,249	2.43
15	IBMA/HEMA-bipy 89.17/10.83		
16	IBMA/VC/AAEM 46.56/46.47/6.87	11,360	2.81
17	IBMA/HEMA-phen/AAEM		
18	IBMA/VA/HEMA-phen/AAEM		
CP-1	NBMA/MMA 86.3/13.7	9,579	1.53

실시예 19-20

이들 실시예는 란탄족 금속의 폴리머-금속 착물의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 19

본 실시예는 제 1-타입 작용그룹이 디이민인 폴리머 유로퓸 착물의 제조를 설명하는 것이다.

Eu(TTFA) $_3$ (0.150 g)의 CH_2Cl_2 (10 ㎖) 용액을 폴리머 15 (0.500 g)의 CH_2Cl_2 (10 ㎖) 용액에 첨가하였다. TTFA는 4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-1,3-부탄디오네이트이고, 폴리머 15는 비피리딜 그룹이 부착된 IBMA/HEMA의 코폴리머이다. 생성된 혼합물을 실온에서 48시간 동안 교반하였다. 용매를 증발시킨 후에, 연오렌지색 점착성 고체를 수득하였다 (0.440 g). ^{19}F NMR (C_6D_6): δ -80.62 (주피크), -78.84 (소피크).

실시예 20

본 실시예는 제 1-타입 작용그룹이 카복실산인 폴리머 유로퓸 착물의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 4로부터의 폴리머 (1.00 g, THF중의 28 wt%)의 THF (50 ㎖) 용액에 Eu(NO_3)$_3$ (0.72 g, 1.6 mmol)를 가하고, 이어서 Et_3N (0.22 ㎖, 1.6 mmol)을 가하여 점성 용액을 생성시켰다. 반응혼합물을 밤새 교반한 후에 여과하여 용매를 제거하고 백색 고체를 수득하였다. 이 고체를 THF (50 ㎖)에 재용해시키고, 여기에 TTFA의 β-디카보닐 형태 (0.72 g, 1.6 mmol) 및 Et_3N (0.45 ㎖, 3.2 mmol)을 가하여 밤새 교반하였다. 생성된 폴리머를 헥산으로 침전시키고, 여과하여 THF (50 ㎖)에 용해시킨 다음, 헥산으로 재침전시켰다. 여과하여 솜털 모양의 백색 고체 (0.661 g)를 수득하였다. ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): δ -75.56.

실시예 21-23

이들 실시예는 이리듐의 폴리머-금속 착물의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 21

본 실시예는 전구체 이리듐 착물을 형성시키기 위해서 사용되는 2-페닐피리딘 화합물, 즉 2-(4-플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘의 제조를 설명하는 것이다.

사용된 일반적인 공정은 문헌 (O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel *Synlett*, 1999, 45-48)에 기술되었다. 200 ㎖의 탈기된 물, 20 g의 탄산칼륨, 150 ㎖의 1,2-디메톡시에탄, 0.5 g의 $Pd(PPh_3)_4$, 0.05 몰 (mol)의 5-트리플루오로메틸피리딘, 및 0.05 몰의 4-플루오로페닐보론산의 혼합물을 16-30시간 동안 환류시켰다 (80-90℃). 생성된 반응혼합물을 300 ㎖의 물로 희석하고, CH_2Cl_2 (2×100 ㎖)로 추출하였다. 유기층을 합하여 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 용매를 진공에 의해서 제거하였다. 액체 생성물을 분별진공증류에 의해서 정제하였다. 고체물질을 헥산으로부터 재결정화시켰다. 분리된 물질의 전형적인 순도는 > 98%였다. 화합물은 다음 과 같이 특정화되었다:

^{1}H NMR ^{19}F NMR 분석치, 실측치 (계산치) %

7.08 (2H), -62.75 C, 60.39 (59.75),

7.62 (1H), (3F, s) H, 3.38 (2.90),

7.90 (3H), -111.49 N, 5.53 (5.51).

8.80 (1H). (m)

실시예 22

본 실시예는 전구체 금속 착물로서 하이드록소 이리듐 다이머의 제조를 설명하는 것이다. 착물은 실시예 21에서 제조된 2-(4-플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘을 사용하여 제조하였으며, 상기 화학식 10의 구조를 갖는다.

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54% Ir; 510 ㎎), 2-(4-플루오로페닐)-5-트리플루오로메틸피리딘 (725 ㎎), 물 (5 ㎖) 및 2-에톡시에탄올 (20 ㎖)의 혼합물을 환류하에서 4.5시간 동안 격렬히 교반하였다. 물 (5 ㎖)중의 NaOH (2.3 g)의 용액을 가하고, 이어서 20 ㎖의 물을 가한 후에, 혼합물을 2시간 동안 환류하에서 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 50 ㎖의 물로 희석하여 여과하였다. 고체를 30 ㎖의 1,2-디클로로에탄 및 수성 NaOH (8 ㎖의 물중의 2.2 g)와 함께 환류하에서 6시간 동안 격렬하게 교반하였다. 유기용매를 혼합물로부터 증발시켜 수성상중의 오렌지색 고체의 현탁액을 잔류시켰다. 오렌지색 고체를 여과에 의해서 분리하여, 물로 철저하게 세척하고 진공하에서 건조시켜 0.94 g (95%)의 이리듐 하이드록소 다이머 (분광분석적으로 순수함)를 수득하였다. ^{1}H NMR (CD_2Cl_2): -1.0 (s, 1H, IrOH), 5.5 (dd, 2H), 6.6 (dt, 2H), 7.7 (dd, 2H), 7.9 (dd, 2H), 8.0 (d, 2H), 9.1 (d, 2H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): -62.5 (s, 3F), -109.0 (ddd, 1F).

실시예 23

본 실시예는 제 1-타입 작용그룹이 β-디카보닐인 폴리머 이리듐 착물의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 22로부터 제조된 하이드록소 이리듐 다이머 (167 ㎎)를 90:10 w/w IBMA - AAEM 폴리머 (실시예 5에 기술된 바와 같이 제조됨; 517 ㎎)의 THF (5 ㎖) 용액에 첨가하였다. 혼합물을 모든 고체가 용해할 때 까지 1일 동안 교반한 다음, 실온에서 6일 동안 유지시켰다. 반응이 일어남에 따라서 원래의 빛나는 오렌지색의 열등한 광발광성 용액은 오렌지-황색으로 변하였으며, 강한 광발광 (녹색) 특성을 발현하였다. 용액을 증발시키고 잔류물을 25℃의 진공 (2×10^{-3} ㎜Hg)하에서 20시간 동안 건조시켜 균질한 오렌지-황색의 유리상 고체물질로서 생성물을 정량적으로 수득하였다.

상기의 공정으로 제 1-타입 작용그룹 (β-디카보닐)에 Ir 발색단이 100% 부착된 폴리머를 수득하였다. 유사하게, 폴리머 대 Ir 다이머 비를 변화시킴으로써 Ir 착물에 의해서 변형된 아세토아세트산 에스테르 작용기 20%, 25% 및 50%를 갖는 발광성 폴리머를 제조하였다.

실시예 24-27

이들 실시예는 알루미늄의 폴리머-금속 착물의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 24

본 실시예는 쉬프염기 리간드의 전형적인 합성을 설명하는 것이다.

9.38 g의 3,5-디-t-부틸-2-하이드록시벤즈알데히드를 25 ㎖의 메탄올에 용해시키고, 또한 25 ㎖의 메탄올중의 2.3 g의 1,2-디아미노벤젠의 용액과 혼합시켰다. 이 혼합물을 4시간 동안 환류시켰으며, 이 시간 동안에 고체 황색 침전물이 형성되었다. 냉각시킨 후에, 고체를 여과하여 수집하고, 메탄올로 세척한 다음에 흡인여과하여 10.6 g (92%)을

수득하였다. 생성물의 구조는 반응식 4에서 물질 A로 도시되었다.

실시예 25

제 2 쉬프염기 리간드는 디아미노벤젠 대신에 1,2-디아미노사이클로헥산을 사용하여 실시예 24의 공정에 따라서 제조하였다.

실시예 26

본 실시예는 전구체 Al 착물인 에틸알루미늄 쉬프염기 착물의 전형적인 합성을 설명하는 것이다.

실시예 24로부터 제조된 2.2 g의 쉬프염기 리간드를 질소 충진된 글로브 박스 내부에서 무수 톨루엔에 용해시켰다. 그후, 헥산중의 트리에틸알루미늄의 1 M 용액 4 ㎖를 가하고, 혼합물을 온화하게 환류시키면서 1시간 동안 교반하였다. 그후, 용액을 증발건조시키고, 오렌지색 고체를 메틸렌 클로라이드/헥산으로부터 재결정화시켜 반응식 4에서 물질 B로 도시된 바와 같은 구조를 갖는 생성물을 88% 수율로 수득하였다.

실시예 27

제 2 전구체 Al 착물은 실시예 25로부터 제조된 쉬프염기를 사용하여 실시예 26의 공정에 따라서 제조하였다.

실시예 28

본 실시예는 Al 쉬프염기가 설포네이트 작용그룹을 갖는 폴리머에 부착되어 있는 폴리머-금속 착물의 전형적인 합성을 설명하는 것이다.

실시예 13으로부터 제조된 0.5 g의 폴리머를 THF/물중에서 강산 이온교환수지를 사용한 이온교환에 의해서 그의 산성 형태로 전환시켰다. 실시예 26으로부터 제조된 0.395 g의 에틸알루미늄 쉬프염기 물질을 질소하에서 10 ㎖의 무수 THF중의 이 산성 폴리머의 용액에 첨가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. 황색 용액은 반응 이 진행함에 따라서 빛나는 녹색의 광발광성으로 되었으며, 에탄 가스가 서서히 발생하였다. 증발시켜서 유리상 황색 고체를 정량적 수율로 회수하였다. 고체는 스핀-코팅실험에서 사용할 때 까지 대기 습기로부터 보호하였다.

실시예 29

설포네이트 작용그룹을 갖는 폴리머에 부착된 Al 쉬프염기를 갖는 제 2 폴리머-금속 착물은 실시예 27로부터 제조된 전구체 알루미늄 화합물을 사용하여 실시예 27의 공정에 따라서 제조하였다.

실시예 30

실시예 23, 28 및 29로부터 제조된 폴리머-금속 착물을 사용하여 공정 1에 따라서 장치를 제조하고, 시험하였다. 결과는 이하의 표 5에 제시하였다.

[표 5]

폴리머 착물	HT 층	EL 층 두께, Å	전압 e	피크 복사휘도 cd/㎡
실시예 23	PEDOT	790	36	0
	PEDOT	650	25	0
	PEDOT	510	25	157
	PEDOT/PVK	790	60	0.4
	PEDOT/PVK	510	25	1.0
	PEDOT/PVK	460	20	0.3
	PEDOT/PVK	430	20	0.3
	PVK	510	45	673
	PVK	510	40	753

	PVK	460	40	925
	PVK	430	40	610
실시예 28	PEDOT	895	34	11
	PEDOT	700	30	122
	PEDOT/PVK	895	55	91
	PEDOT/PVK	700	55	99
	PEDOT/PVK	560	50	17
	PEDOT/PVK	500	50	38
	PVK	560	45	165
	PVK	500	40	75
실시예 29	PEDOT	820	45	1.4
	PEDOT	670	46	5.4
	PEDOT/PVK	820	67	9.7
	PEDOT/PVK	670	60	13
	PEDOT/PVK	670	50	1.4
	PEDOT/PVK	560	50	1.6
	PVK	670	50	17
	PVK	560	50	21

실시예 31

실시예 23으로부터 제조된 폴리머-금속 착물을 공정 2에 따라서 제조되고 시험되는 장치에서 EL 층으로 사용하였다. EL 폴리머-금속 착물은 클로로벤젠중의 2 wt% 고체 용액을 사용하여 스피닝하였다. 휘도는 1000 rpm으로 스피닝된 EL 물질에 대하여는 20 V에서 약 1 cd/㎡였으며, 4000 rpm으로 스피닝된 EL 물질에 대하여는 20 V에서 약 10 cd/㎡였다.

비교실시예 A

착물 CC-2 (79 ㎎), 대조 폴리머 CP-1 (200 ㎎) 및 디클로로메탄 (8 ㎖)을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 용액을 증발시켰다. 이리듐 Ir의 농도는 실시예 23에서와 같이 배합물의 6.8 중량%를 구성하였다. 용액의 용적이 감소함에 따라서 고체 착물 CC-2가 분리된 결정성 상으로 침전하였다. 모든 휘발성 물질을 제거하고 고체 잔류물을 진공하에서 건조시킨 후에, 생성물을 공정 2에 따라서 클로로포름으로부터 ITO 유리 기질상에 스핀-코팅하였다. 코팅이 건조되면, 이리듐 착물은 폴리머 물질로부터 분리되어 결정을 형성하였다. 이 물질은 장치를 제조하는데 사용될 수 없었다.

실시예 32

실시예 28로부터 제조된 폴리머-금속 착물을 공정 2에 따라서 제조되고 시험하는 장치에서 EL 층으로 사용하였다. EL 폴리머-금속 착물은 클로로포름중의 2 wt% 고체 용액을 사용하여 스핀-코팅하였다. 결과는 이하의 표 6에 제시하였다.

실시예 33

실시예 29의 폴리머-금속 착물을 사용하여 실시예 32의 공정에 따라서 장치를 제조 및 시험하였다. 결과는 이하의 표 6에 제시되어 있다.

비교실시예 B

착물 CC-3을 톨루엔중에서 대조 폴리머 CP-1과 배합시켜 알루미늄 착물이 배 합물의 40 중량%를 구성하도록 하였

다. 용액중의 총 고체함량은 1.7 wt%였다. 배합물은 공정 2에 따라서 제조 및 시험하는 장치에서 EL 층으로 사용되었다. 결과는 이하의 표 6에 제시되었다.

[표 6]

실시예	스핀 속도, rpm	전압	피크 복사휘도, cd/㎡
32	4000	20	34
33	4000	20	0.5
비교실시예 B	4000	20	방출이 없음

실시예 34-35

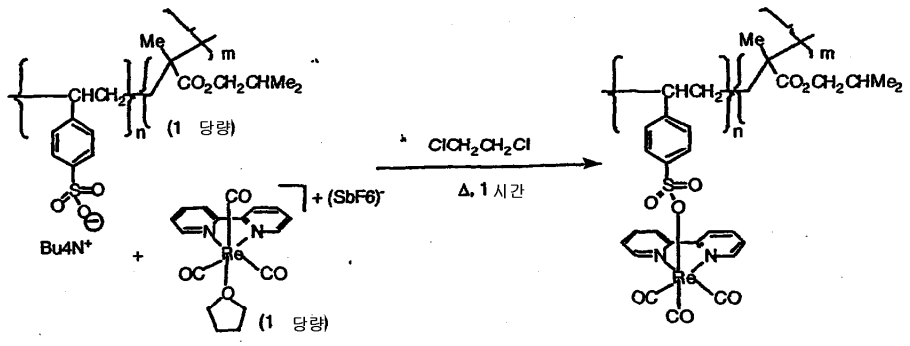
이들 실시예는 레늄의 폴리머-금속 착물의 제조를 설명하는 것이다.

실시예 34

본 실시예에서, 폴리머-금속 착물은 $Re(CO)_3$(2,2'-비피리딘)(폴리머-결합된 페닐설포네이트)이다.

[$Re(CO)_3$(2,2'-비피리딘)(THF)](SbF_6) : 이 착물은 문헌 (T.J. Meyer amp; J. Caspar, *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 952-957)에 보고되어 있는 [$Re(CO)_3$(2,2'-비피리딘)(MeCN)](PF_6)를 제조하는 공정에 따라서, MeCN중의 $AgPF_6$ 대신에 THF중의 $AgSbF_6$ 을 사용하여 제조될 수 있다.

폴리머 레늄 착물은 이하의 반응식에 따라서 제조될 수 있다:



시약 양 MW Mmol Eq

폴리머 13 120 ㎎ 0.118 1.0

[$Re(CO)_3$(2,2'-비피리딘)(THF)](SbF_6) 87 ㎎ 734.27 0.118 1.0

1,2-디클로로에탄 15 ㎖

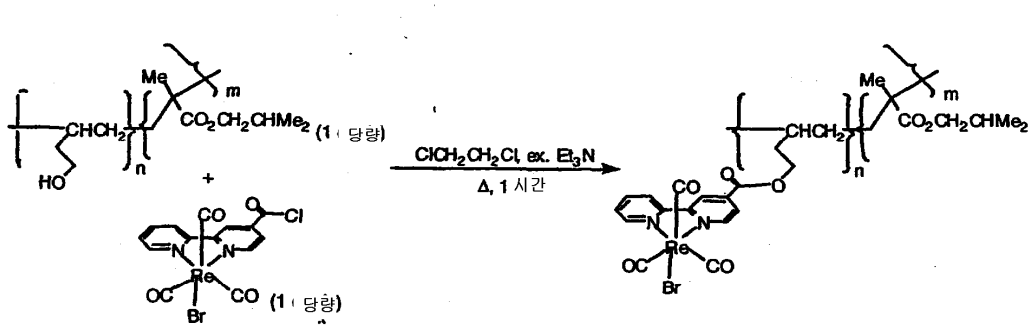
반응성분들을 배합하고, 1시간 동안 교반하면서 질소하에서 환류시켰다. 그후, 휘발성 물질을 진공중에서 제거하여 목적하는 폴리머를 수득하였다. 테트라부틸암모늄 헥사플루오로안티모네이트 부산물은 조 폴리머 레늄 착물의 유기 용매 추출을 통해서 제거될 수 있다.

실시예 35

본 실시예에서, 폴리머-금속 착물은 $Re(CO)_3$(폴리머-결합된-4-카복시-2,2'-비피리딘)Br이다.

[Re(CO) $_3$ (2,2'-비피리딘)Br] : 이 착물은 문헌 (T.J. Meyer amp; J. Caspar, *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 952-957)에 보고되어 있는 [Re(CO) $_3$ (2,2'-비피리딘)Cl]을 제조하는 공정에 따라서, 출발물질의 브로모 동족체를 사용하여 제조될 수 있다.

폴리머 레늄 착물은 이하의 반응식에 따라서 제조될 수 있다:



시약 양 MW Mmol Eq

폴리머 12 2.00 1.537 1.8

[Re(CO) $_3$ (4-클로로카보닐-2,2'-bpy)Br] 481 ㎎ 568.79 0.845 1.0

Et $_3$ N 777 ㎎ 101.19 7.69 9

1,2-디클로로에탄 60 ㎖

반응성분들을 배합하고, 1시간 동안 교반하면서 질소하에서 환류시켰다. 그후, 휘발성 물질을 진공중에서 제거하여 목적하는 폴리머를 수득하였다. 트리에틸암모늄 하이드로클로라이드 부산물은 조 폴리머 레늄 착물의 유기용매 추출을 통해서 제거될 수 있다.

실시예 36

본 실시예는 폴리머-금속 착물 염 Eu(F6acac) $_4$ HNMe $_2$ -IBMA/DMAEMA (P12008-108)의 제조를 설명하는 것이며, 여기에서 F6acac는 헥사플루오로아세틸아세톤 [CF $_3$ C(O)CH $_2$ C(O)CF $_3$]이며, 삼급 아민 작용기를 갖는 폴리머는 IBMA/DMAEMA (60/40 m/m) 코폴리머이다.

열전대, 교반기, 적하 깔때기, 환류 냉각기, 및 반응을 통해서 질소를 버블링시키기 위한 수단이 장치된 2 L 플라스크에 이하의 표 15A에 기재된 성분들을 충전시킴으로써 이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)/2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA) 코폴리머를 제조하였다.

[표 15A]

부분 1	중량부 (그람)
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	24.08
2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA)	17.76
아세톤	266.25
부분 2	
2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴): 바조 (Vazo™)-52	14.72
아세톤	176.63
부분 3	
이소부틸 메타크릴레이트 (IBMA)	218.18
2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA)	159.81

총량	877.49

상기 표 15A의 부분 1에서 모노머를 반응 플라스크내에서 266.25 그람의 아세톤에 용해시켰다. 용액을 환류온도에 도달하도록 맨틀에 의해서 가열하면서 반응 플라스크내의 용액을 통해서 질소를 살포하였다. 그후, 176.63 그람의 아세톤 에 용해된 부분 2의 바조 (Vazo™)-52 개시제, 및 부분 3 모노머를 반응 플라스크내에 동시에 공급하였다. 81.29%의 개시제 용액을 2시간에 걸쳐서 공급하고, 나머지 18.71%의 개시제 용액은 1시간에 걸쳐서 공급하였다. 모노머 용액은 3시간에 걸쳐서 균일하게 공급하였다. 개시제 및 모노머 공급 (부분 2 및 3)이 완료된 후에, 반응용액을 환류온도에서 추가로 2시간 동안 더 유지시켰다. 마지막으로, 실온으로 냉각시킨 후에 진공펌프를 사용하여 용매를 증발시킴으로써 폴리머를 건조시켰다. 폴리머 수율은 95%였다.

폴리머-금속 착물 염, $Eu(F6acac)_4HNMe_2$-IBMA/DMAEMA

상기에서 수득한 폴리머 IBMA/DMAEMA (1.00 g)를 F6acac (0.52 g, 2.5 mmol)의 EtOH (8 ㎖) 용액에 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반하여 맑은 용액을 수득하고, 그후에 $EuNO_3 \cdot 6H_2O$ (0.28 g, .62 mmol)의 물 (5 ㎖) 용액을 가하였다. 생성된 혼합물을 (딘스타크 트랩 (Dean Stark trap)을 통해서) 그의 용적의 약 ~60%가 증발할 때 까지 100℃로 가열하였다. 가열을 제거한 후에 50 ㎖의 물을 가하였다. 이 용액은 적색의 광발광성을 나타내었다.

본 발명의 폴리머-금속 착물은 상술한 공정의 단점을 갖지 않는다. 폴리머 골격구조는 착물이 본 기술분야에서 잘 알려져 있는 다양한 공통용매에 가용성이 되도록 선택될 수 있다. 골격구조 폴리머는 통상적으로 본 기술분야에서 잘 알려 져 있는 다양한 유기용매에 가용성이다. 따라서, 폴리머-금속 착물도 또한 동일한 용매에서 용해도를 가질 수 있다. 폴리머 골격구조 및 금속 착물은 일반적으로 공기 및 습기에 대해서 안정하다. 금속 착물이 폴리머 골격구조에 결합하면 결정화는 억제된다. 또한, 폴리머 골격구조를 변형시켜 코팅의 목적하는 물리적 특성을 수득할 수 있다. 골격구조는 광-방출성 종이 아니기 때문에, 그의 구조에 있어서의 변화는 광방출에 대해서 거의 또는 전혀 영향이 없다. 더구나, 결합된 광-방출성 종은 장치의 조작중에 보다 적게 이동할 수 있다. 이동에 있어서 있을 수 있는 이러한 감소는 광방출 중심의 초기 분산을 유지시킴으로써 장치 성능 및 수명을 개선시킬 수 있다. 폴리머 골격구조에 대한 부착이 없는 경우에 금속 착물 방출기 종은 적용된 전기장의 영향하에서 방출층을 통해서 이동하는 경향을 갖는다. 이러한 이동 및 응집은 일반적으로 물질의 광방출 특성에 부정적인 영향을 갖는다. 본 발명의 폴리머-금속 착물 염도 또한 통상적인 다양한 극성 용매에 가용성이며, 일반적으로 공기 및 습기에 대해서 안정하고, 폴리머의 부피로 인하여 일반적으로 결정화하지 못하며, 목적하는 물리적 특성을 수득하기 위해 변형시킬 수 있다. 금속 착물 이온은 유사하게 결합하여 장치 조작중에 이동할 수 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머를 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 금속에 배위결합되어 있는 방출층을 포함하는 유기 전자장치.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 제 1-타입 작용그룹이 카복실산 그룹; 카복실산 염; 설폰산 그룹; 설폰산 염; OH 부위를 갖는 그룹; 일급, 이급 및 삼급 아민; 이민; 디이민; N-옥사이드; 포스핀; 포스핀 옥사이드; 및 β-디카보닐 그룹으로부터 선택되는 장치.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, 금속이 란탄족 금속, 7족 금속, 8족 금속, 9족 금속, 10족 금속, 11족 금속, 12족 금속 및 13족 금속으로부터 선택되는 장치.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 금속이 유로퓸, 테르븀, 툴륨, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 백금, 팔라듐, 금, 알루미늄 및 아연으로부터 선택되는 장치.

청구항 5.
제 4 항에 있어서, 금속이 유로퓸, 테르븀 및 툴륨으로부터 선택되고, 추가로 에놀레이트, 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 및 디이민으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 리간드에 배위결합되는 장치.

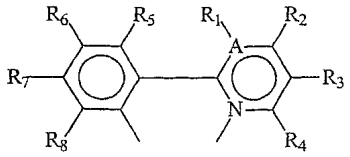
청구항 6.
제 4 항에 있어서, 제 1-타입 작용그룹이 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 및 디이민으로부터 선택되고, 금속이 유로퓸, 테르븀 및 툴륨으로부터 선택되며, 금속은 추가로 적어도 하나 이상의 에놀레이트 리간드에 배위결합된 장치.

청구항 7.
제 5 항 또는 6 항에 있어서, 디이민이 페난트롤린 및 디피리딘으로부터 선택되는 장치.

청구항 8.
제 5 항 또는 6 항에 있어서, N-옥사이드가 피리딘 N-옥사이드, 비피리딘 비스-N-옥사이드 및 이소퀴놀린 N-옥사이드로부터 선택되는 장치.

청구항 9.
제 4 항에 있어서, 금속이 Ir이고, 추가로 화학식 8의 구조를 갖는 2-아릴피리딘, 2-아릴피리미딘 및 2-아릴퀴놀린으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 리간드에 배위결합되는 장치.

[화학식 8]



상기 식에서,

R_1 내지 R_8 의 인접한 쌍들은 결합하여 5- 또는 6-원 환을 형성할 수 있으며,

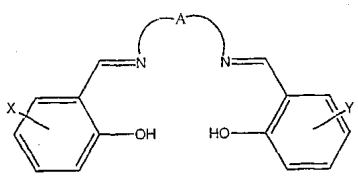
R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 알킬, 아릴, 알킬아릴, $C_sH_aF_b$, $OC_sH_aF_b$ 및 OCF_2X로부터 선택되며, 여기에서 s는 1 내지 6의 정수이고, a+b는 2s+1이며, X는 H, Cl 또는 Br이다.

청구항 10.
제 9 항에 있어서, R_1 내지 R_8 중의 적어도 하나 이상은 F, $C_sH_aF_b$, $OC_sH_aF_b$ 및 OCF_2X로부터 선택되며, 여기에서 s는 1 내지 6이고, a+b는 2s+1이며, X는 H, Cl 또는 Br인 장치.

청구항 11.
제 4 항에 있어서, 금속이 Al이며, 추가로 쉬프염기 리간드에 배위결합되는 장치.

청구항 12.
제 11 항에 있어서, 쉬프염기 리간드가 하기 화학식 11의 구조를 갖는 장치.

[화학식 11]



상기 식에서,

A는 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴이며;

X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하며, 알킬 및 아릴로부터 선택된다.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, A가 1,2-페닐, 1,2-사이클로헥실 및 1,3-프로필로부터 선택된 그룹이며; X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고 3,5-디-t-부틸 및 3-(2-에틸프로필)로부터 선택되는 장치.

청구항 14.
제 11 항에 있어서, 제 1-타입 작용그룹이 설포네이트인 장치.

청구항 15.
제 1 항에 있어서, 방출층이 추가로 전하 운반물질을 포함하는 장치.

청구항 16.
제 15 항에 있어서, 전하 운반물질이 홀 운반물질이며, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD) 및 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP)으로부터 선택되는 장치.

청구항 17.
제 15 항에 있어서, 전하 운반물질이 4,4'-N,N'-디카바졸 비페닐 (BCP), 알루미늄의 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 폴리비닐카바졸 및 폴리아닐린으로부터 선택된 전자 및 홀 운반물질인 장치.

청구항 18.
제 1 항에 있어서, 폴리머가 추가로 적어도 하나 이상의 제 2-타입 작용그룹을 포함하며, 여기에서 제 2-타입 작용그룹은 전하 운반그룹 및 형광그룹으로부터 선택되는 장치.

청구항 19.
제 18 항에 있어서, 제 2-타입 작용그룹이 홀 운반그룹이며, 아릴아민 부위 및 카바졸 부위로부터 선택되는 장치.

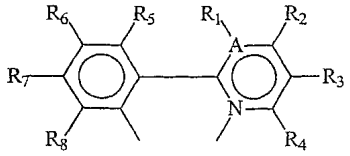
청구항 20.
제 18 항에 있어서, 제 2-타입 작용그룹이 홀 및 전하 운반그룹이며, 컨쥬게이트된 불포화 부위를 포함하는 장치.

청구항 21.
다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머를 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 란탄족 금속이온에 배위결합되고, 적어도 하나 이상의 란탄족 금속이온은 추가로 에놀레이트, 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 및 디이민으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 리간드에 배위결합되는 폴리머 금속 착물.

청구항 22.
에놀레이트, 포스핀 옥사이드, N-옥사이드 및 디이민으로부터 선택된 다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머를 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 란탄족 금속이온에 배위결합되는 폴리머 금속 착물.

청구항 23.
다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머를 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 이리듐 이온에 배위결합되고, 적어도 하나 이상의 이리듐 이온은 추가로 하기 화학식 8의 구조를 갖는 2-아릴피리딘, 2-아릴피리미딘 및 2-아릴퀴놀린으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 리간드에 배위결합되는 폴리머 금속 착물.

[화학식 8]



상기 식에서,

R_1 내지 R_8 의 인접한 쌍들은 결합하여 5- 또는 6-원 환을 형성할 수 있으며,

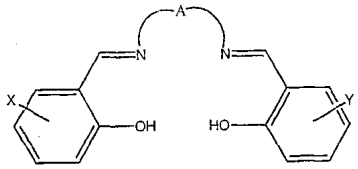
R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, H, 알킬, 아릴, 알킬아릴, $C_sH_aF_b$, $OC_sH_aF_b$ 및 OCF_2X로부터 선택되며, 여기에서 s는 1 내지 6의 정수이고, a+b는 2s+1이며, X는 H, Cl 또는 Br이다.

청구항 24.
제 23 항에 있어서, R_1 내지 R_8 중의 적어도 하나 이상은 F, $C_sH_aF_b$, $OC_sH_aF_b$ 및 OCF_2X로부터 선택되며, 여기에서 s는 1 내지 6이고, a+b는 2s+1이며, X는 H, Cl 또는 Br인 폴리머 금속 착물.

청구항 25.
다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머를 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 알루미늄 이온에 배위결합되고, 적어도 하나 이상의 알루미늄 이온은 추가로 쉬프염기 리간드에 배위결합되는 폴리머 금속 착물.

청구항 26.
제 25 항에 있어서, 쉬프염기 리간드가 하기 화학식 11의 구조를 갖는 폴리머 금속 착물.

[화학식 11]



상기 식에서,

A는 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴이며;

X 및 Y는 서로 동일하거나 상이하며, 알킬 및 아릴로부터 선택된다.

청구항 27.
다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 폴리머 물질을 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹은 디이민이고, 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 레늄 이온에 배위결합되는 폴리머 금속 착물.

청구항 28.
다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 폴리머 물질을 포함하며, 여기에서 제 1-타입 작용그룹의 적어도 일부분은 적어도 하나 이상의 디이민 리간드에 추가로 배위결합된 레늄 이온에 배위결합되는 폴리머 금속 착물.

청구항 29.
전하를 갖는 다수의 제 1-타입 작용그룹을 갖는 적어도 하나 이상의 작용화된 폴리머 및 반대전하를 갖는 적어도 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 방출층을 함유하는 유기 전자장치.

청구항 30.
제 27 항에 있어서, 제 1-타입 작용그룹이 음성이고, 카복실레이트, 설포네이트, 알콕사이드 및 아미드로부터 선택되는 유기 전자장치.

청구항 31.
제 27 항에 있어서, 제 1-타입 작용그룹이 양성이며, 알킬, 아릴 및 이들의 조합으로부터 선택된 유기 치환체를 갖는 암모늄 그룹인 유기 전자장치.

청구항 32.
제 29 항에 있어서, 금속 착물이 4개의 에놀레이트 리간드에 배위결합된 +3 산화상태의 란탄족 금속인 유기 전자장치.

도면

도면1