



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월03일
(11) 등록번호 10-0924672
(24) 등록일자 2009년10월27일

(51) Int. Cl.
H01L 51/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7002743
(22) 출원일자 2002년08월22일
심사청구일자 2007년08월16일
(85) 번역문제출일자 2004년02월24일
(65) 공개번호 10-2004-0049304
(43) 공개일자 2004년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/009382
(87) 국제공개번호 WO 2003/019694
국제공개일자 2003년03월06일
(30) 우선권주장
10141624.5 2001년08월24일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP08003313 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
250
(72) 발명자
슈프라이쎄후베르트
독일68519피어른하임브루노-타우트-슈트라세20
베크하인리히
독일61479글라스휘텐쭈탈블락30
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김주승

(54) 중합체 반도체 용액

(57) 요약

본 발명은 중합체 반도체의 입자 배제 용액을 제조하는 방법 및 중합체 유기 발광 다이오드 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 내의 중합체 반도체 층을 제조하기 위한 동일물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

크로이더빌리

독일55126마인쯔제르토리우스링13

베르크지빌레

독일66294보덴하임라인슈트라쎄11

자우어안드레아스

독일60529프랑크푸르트쉬텔헬름백3

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법:

- A) 적합한 용매 내에 하나 이상의 중합체 유기 반도체를 용해시키는 단계 (STARTING SOLUTION),
- B) 단계 A)로부터의 STARTING SOLUTION 을, 초음파조, 초음파 탐침, 흐름-관통(flow-through) 초음파 장치, 신속 수행 (fast-running) 교반기, 고전단 분산 교반기 및 분쇄기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기계적 후처리에 의하여 후처리하는 단계 (SOLUTION),
- C) 전량 (dead-end) 여과, 십자흐름 (crossflow) 여과, 또는 이들 모두에 의하여 단계 B)로부터의 SOLUTION 을 여과하여, 하나 이상의 중합체 유기 반도체를 포함하는 여과 용액을 수득하는 단계 (FILTERED SOLUTION).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 다수의 중합체 유기 반도체 혼합물 (중합체 배합물) 이 단계 A) 에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 용매 혼합물이 단계 A) 에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 A) 에 있어서, 중합체 유기 반도체를 교반 또는 혼합과 같은 전단력의 작용에 의하여 용매 중에 용해시키는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 A) 로부터의 용액이 여전히 응집물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 B) 에서 수득된 용액이 단계 C) 에서의 여과 전에 사전여과되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 C) 에서 수득된 FILTERED SOLUTION 이 추가의 여과 방법에 의해 여과되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 C) 에서 수득된 FILTERED SOLUTION 의 농도/점도비가 용매 또는 용매 혼합물의 첨가에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 A), 단계 B) 및 단계 C) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단계가 불활성 대기 하에 수행되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 단계 C) 에서의 여과 및 용매 또는 용매 혼합물의 첨가가 청정실(clean-room) 환경 하에 행되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 C) 에서 수득된 용액이 플라스틱 병, 금속 병, 더스트가 없는 세정된 유리 병 또는 더스트가 없는 세정된 용융 실리카 병에 포장되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 포장된 용액이 불활성 대기로 덮이는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 B) 에서의 후처리에 의해 중합체 유기 반도체의 분자량이 감소되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 침층(deep bed) 필터, 멤브레인(membrane) 필터, 또는 이들 모두가 단계 C) 에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 중합체 반도체 용액.

청구항 18

중합체 반도체층을 제조하는데 사용하기 위한, 제 17 항에 따른 중합체 반도체 용액.

청구항 19

닥터 블레이드(doctor blade) 코팅, 스핀 코팅, 메니스쿠스(meniscus) 코팅, 전이 인쇄(transfer printing), 잉크젯 인쇄, 오프셋(offset) 인쇄 또는 스크린 인쇄 공정과 같은 코팅 공정에 사용하기 위한, 제 17 항에 따른 중합체 반도체 용액.

청구항 20

중합체 유기 발광 다이오드(PLED), 유기 집적 회로(O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드(O-레이저) 내의 중합체 반도체층을 제조하는데 사용하기 위한, 제 17 항에 따른 중합체 반도체 용액.

청구항 21

제 17 항에 따른 중합체 반도체 용액으로부터 제조된 중합체 반도체층이 그 소자 내에 형성되어 있는, 중합체 유기 발광 다이오드(PLED), 유기 집적 회로(O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드(O-레이저).

청구항 22

제 2 항에 있어서, 하나 이상의 저분자량 첨가제와 함께 배합된, 다수의 중합체 유기 반도체 혼합물(중합체 배합물)이 단계 A) 에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 중합체 유기 반도체를 포함하는 용액의 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 중합체 반도체 용액 및 전자 산업에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 넓은 의미에서 전자 산업의 일부로서 간주될 수 있는 다양한 분야에서, 유기 반도체의 활성 성분(=기능성 재료)으로서의 용도는 이미 실현되었거나, 곧 실현될 것으로 예측된다. 따라서, 유기 화합물을 기초로 한 전하 운반 물질(일반적으로 트리아릴아민을 기초로 한 홀(hole) 운반 물질)은 수년 동안 복사기에서 사용되어 왔다.
- <3> 그들 중 일부가 스펙트럼의 가시광선 영역에서도 빛을 방출할 수 있는, 특정 반도체 유기 화합물의 용도는, 예를 들면, 유기 또는 중합체 전기발광 소자에서, 최근 상업적으로 도입되기 시작했다.
- <4> 유기 집적 회로(유기 IC) 및 유기 태양 전지와 같은 분야에서 유기 전하 운반층의 용도는 최소한 연구 단계에 있으며, 앞으로 수년 내에 시장에 도입될 것으로 예측될 수 있을 정도로 개발되어 있다.
- <5> 추가적인 가능성의 수는 아주 많지만, 유기 고체상 레이저 다이오드 및 유기 광검출기의 예가 설명하고 있듯이, 종종 전술한 공정의 변형으로서만 간주될 수 있다.
- <6> 이러한 현대적 분야의 일부에서, 이미 오랫동안 개발되어 왔으나, 분야에 따라 기술 개선에 대한 엄청난 요구가 여전히 존재한다.
- <7> 저분자량 유기 반도체 및 중합체 유기 반도체 모두 전술한 다수의 가능한 분야에서의 사용에 적합할 수 있다고 통상 여겨질 수 있다. 분야에 따라, 상기 두 재료 변수 중 하나가 특히 유리하다.
- <8> 그러나, 회석되지 않은 또는 실질적으로 회석되지 않은 반도체의 사용을 요구하는 분야의 경우, 저 분자량 또는 중합체 반도체의 적절한 코팅 방법은 원칙상 하기와 같이 구별될 수 있다는 것이 통상 언급될 수 있다:
- <9> • 저분자량 반도체는 이후 진공 공정에 의해 적절한 층에 통상 적용된다. 예를 들면 마스크 공정에 의해 구조화(structuring)가 진행된다. 용액 공정, 예를 들면 각종 인쇄 공정, 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅 또는 스핀 코팅에 의한 적용은, 회석되지 않은 저분자량 반도체에는 일반적으로 부적합한데, 이들 물질의 경우에는 좀처럼 용액으로부터 발생하지 않는, 무정형 층을 제조할 필요가 종종 있기 때문이다.
- <10> • 중합체 반도체는 통상 용액으로부터만 가공될 수 있다. 이 경우 구조화는 사용된 코팅 방법(예를 들면 각종 인쇄 기술) 또는 후속 처리(예를 들면 광 구조화)에 의해 또는 전형적인 포토레지스트(photoresist) 기술(가교결합, 가교결합되지 않은 영역의 제거, 재코팅 등)의 도움으로 수행될 수 있다.
- <11> 따라서, 저분자량 또는 중합체 반도체를 사용할 경우 중요한 구별 특징은 코팅 방법이다.
- <12> 용액으로부터의 코팅이 규모 확장(scale up)에 보다 현저하게 용이하다. 진공 코팅은 통상 회분식 공정(batch process)이지만, 용액 공정은 적절한 방법을 사용할 경우 연속적으로 조작할 수 있으며, 이는 상당한 비용상 이점을 나타내고, 대량 생산시 유리하다.
- <13> 따라서, 일정한 품질을 갖는, 고 품질의 중합체 반도체 용액을 제공하는 것은 경제적으로 아주 중요하다.
- <14> 그러한 용액의 사용 및 용도는 광범위하게 기술되어 있지만, 지금까지 규모를 확장할 수 있는 방식으로의 실제 용액의 실제 제조에 대한 중요성은 언급되지 않았다. 이것은 특히 대부분의 경우 재현 가능한 공정이 추구되지 않았고, 오히려 연구적인 용도에 먼저 우선권을 두었기 때문이다.
- <15> 가용성 공액 중합체의 용도에 대해 기술하고 있는 선행기술에서는, 이러한 용액의 정밀한 제조에 대해 상세하게 보고되어 있지 않다.
- <16> • EP 443861은 클로로포름 용액으로부터 적용될 수 있는 가용성 PPV 유도체(디헵틸옥시-PPV)에 대해 기술하고 있다. 시험된 PLED에서 달성된 장치 변수는 완전히 불만족스러웠으며, 이들 결과의 재현성에 대해서도 어떠한 언급이 없었다.

- <17> • [Jpn. J. Appl. Phys. 1989, 28, L1433] 은 유사하게 가용성 폴리플루오렌 유도체에 대해 기술하고 있다. 여기서도 역시, 안정한 용액의 제조에 대한 어떠한 정보도 전혀 없었다.
- <18> 유사한 정보는 모든 선행기술에서도 발견될 수 있다. 특히 PLED에 사용되는 경우에, 중합체 반도체 용액에 대해 매우 양호한 사용 특성이 보고되어 왔지만, 그에 상응하는 용액의 재현성, 사용가능성 및 안정성에 대한 정보는 실질적으로 없었다.
- <19> 따라서, 전술한 바와 같이, 일정한 품질을 갖는, 고 품질의 중합체 반도체 용액을 제공하는 것은 상업적 큰 관심이다.
- <20> 우수한 가공성, 재현성 및 사용 특성을 달성하기 위해, 하기 변수가 중요하다.
- <21> 1. 매우 일정한 분자량에 의해 보장될 수 있는 매우 일정한 농도/점도비(회분-회분간 아주 적은 변동)
- <22> 2. 매우 순수한 용매.
- <23> 3. 더스트(dust) 입자 및 통상의 입자가 전혀 없음.
- <24> 4. 산업적으로 적절한 양으로 사용가능성.
- <25> 5. 적절한 시간에 걸친 용액의 안정성.
- <26> 특히 변수 1은 실질적으로 달성하기 어렵다. 반도체 중합체는 종종 고분자량(즉, $M_w > 500,000$, 때로는 $> 1,000,000$, $M_n > 100,000$, 종종 $> 250,000$)을 가지고 있으며, 예를 들면 중합(폴리-p-페닐렌비닐렌 [PPV]의 경우 탈할로겐화수소 중합, 예를 들면 EP-A-944663 참고) 또는 중축합(예를 들면, 폴리플루오렌 [PF]의 경우 스즈키(Suzuki) 중합, 예를 들면 EP-A-1025142 참고)에 의해 수득된다. 이들 방법은 용이하게 통제될 수 있지만, 분자량 및 다분산성의 재현성은 통상 뜻대로 쉽게 달성될 수 없으며, 그 변화는 통상 적어도 $\pm 5\%$, 때로는 약 $\pm 10\%$ (실시에 1 참고)의 범위 내에서 발생한다.
- <27> 그러나, 이러한 변동은, 그 자체는 작지만, 상응하는 용액의 제조시에 하기의 문제를 유발시킨다:
- <28> 예를 들면, 용액의 농도가 고정(예를 들면, 5 g/l)되어 있고, M_w 값이 약 10% 상이한 두개의 중합체(예를 들면, 1,500,000과 1,350,000)가 사용되는 경우, 상당히 다른 점도를 갖는 두개의 용액(예를 들면 25 mPa*s 및 18 mPa*s@40s⁻¹)이 수득된다(실시에 1 참고). 따라서 분자량에서 실제적으로 상대적으로 적은 변동이라도 중합체 용액의 특성(점도 또는 농도/점도비)을 이용하는데 극히 중요한 변수에서 상당한 변화를 유발시킨다.
- <29> 이것은 공업 공정에서 하기의 극적인 결과를 초래한다:
- <30> 새 중합체 회분으로부터 유래하는 용액에 있어서, 코팅 변수를 완전히 다시 세팅해야하고, 이것은 적어도 상당한 비용의 증대를 초래하며, 때로는 상응하는 용액의 공업적인 사용을 중단하게 만든다.
- <31> 변수 3은 또한, 중합체 반도체의 경우 사소한 문제가 아니다. 중합체의 고분자량으로 인해, 그에 상응하는 용액의 여과가 용이하지 않다. 고분자량의 중합체는 종종 용액중 SUPERMOLECULAR 구조(화학적 또는 물리적 응집체)를 형성하며, 이것은 이미 큰 중합체 분자의 크기를 훨씬 더 증가시킨다. 이로 인해, 사용되는 여과기가 매우 빨리 봉쇄되어, 첫 번째 비경제적이 되고, 그리고 두 번째 공정을 매우 느리게(값비싸게) 만들거나 혹은 실질적으로 불가능하게 만든다.
- <32> 놀랍게도, 전술한 특성을 갖는 중합체 반도체의 용액이 간단하고, 효율적이며, 재현성 있게 제조할 수 있다는 것이 발견되었다.

발명의 상세한 설명

- <33> 따라서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 중합체 유기 반도체를 함유하는 용액의 제조 방법을 제공한다:
- <34> A) 적절한 용매 내에 하나 이상의 중합체 유기 반도체를 용해시키는 단계 (STARTING SOLUTION),
- <35> B) 단계 A)로부터 STARTING SOLUTION 을 후처리하는 단계 (SOLUTION),
- <36> C) 전량(dead-end) 여과 및/또는 십자흐름 (crossflow) 여과에 의하여, 단계 B)로부터 SOLUTION 을 여과하고, 하나 이상의 중합체 유기 반도체를 포함하는 여과 용액을 단리하는 단계 (FILTERED SOLUTION).
- <37> 단계 A)에서 STARTING SOLUTION 의 제조는, 필요할 경우 하나 이상의 저분자량 첨가제(예를 들면, 색상 또는 전

도성을 변화시키는 도핑제)와 조합하여, 목적하는 용매 또는 용매 혼합물에, 하나 이상의 중합체 유기 반도체 또는 복수의 중합체 유기 반도체의 혼합물을 용해시킴으로써 수행된다. 이 STARTING SOLUTION 은 분산액 유사형 성분을 추가로 함유할 수 있다. 단계 A)에서 STARTING SOLUTION 의 제조는, 필요할 경우 가열하면서, 예를 들면 교반 또는 혼합과 같은 전단력의 작용하에 수행된다. STARTING SOLUTION 은 통상 광학적으로 투명하다.

- <38> 단계 B)에서 STARTING SOLUTION 의 후처리는 하나 이상의 기계적 후처리(들)에 의해 수행된다. 적합한 기계적 후처리들의 예로는 초음파(예를 들면, 초음파조, 초음파 탐침, 흐름-관통(flow-through) 초음파 장치)에 의한 처리, 신속 수행(fast-running) 교반기, 고전단력 분산 교반기에 의한 처리 또는 분쇄기를 사용한 기계적 처리이다. 처리된 STARTING SOLUTION 은 이후 SOLUTION 으로 지칭된다.
- <39> 단계 C)에서 단계 B)로부터의 SOLUTION 이 여과된다. 적합한 여과 방법은 전량 여과 및 십자흐름 여과 모두를 포함하며, 이들은 또한 서로 조합될 수 있다. 또한, 추가적인 여과 방법이 사용될 수 있다. 이들은 여과된 용액에 의해 충족되는 요건 프로파일에 따라 단계 C) 이전 또는 이후에 사용될 수 있다. 이런 식으로, 보다 높은 처리량이 달성될 수 있으며 미세한 여과기의 봉쇄를 피하거나 감소시킬 수 있다. 이것은 FILTERED SOLUTION 을 제공한다.
- <40> 필요하다면, FILTERED SOLUTION 을, 여과된 용매의 첨가에 의해, 목적하는 농도(+ 점도)로 희석할 수 있다. 상기 방법에 의해, 농도/점도비가 목표하는 방식 및 재현성 있는 방식으로 설정될 수 있다. 여과된 용매 또는 용매의 혼합물의 첨가는 유리하게는 청정실(clean-room), 예를 들면 클래스 100, 특히 클래스 10의 청정실에서 수행된다.
- <41> 첨가된 용매 또는 용매의 혼합물은 사전에 여과에 의해 입자를 제거한 것이다. 사용된 여과기는 적어도 동일한 기공 크기, 바람직하게는 단계 C)에서 사용된 것 이하의 작은 기공 크기를 갖는 것이다.
- <42> 상기 방법은 하기의 장점을 가지고 있다.
- <43> 1. 이 방법은 규모를 확장시킬 수 있으므로, 산업에 사용될 수 있다.
- <44> 2. 이 방법은 용이하게 재현성 있는 결과를 이끌어 낸다.
- <45> 3. 이 방법은 용액의 입자를 배제함으로써, 전형적인 반도체 분야의 사용에 아주 적합한 용액을 이끌어 낸다(하기 참고).
- <46> 4. 재현성으로 인해, 이들 용액의 사용이 복잡하지 않다.(회분의 변경시)
- <47> 5. 이 방법은 장기간 안정한 용액을 제공한다(실시에 6 참고).
- <48> 본 발명의 방법의 바람직한 구현예에서, 모든 공정 단계는 불활성 대기하에 대부분 수행된다. 즉 이들은, 예를 들면, 질소 또는 아르곤하에 수행된다.
- <49> 또한 바람직하게는, 청정실 환경에서 적어도 여과 및 용매의 선택적인 최종 추가를 수행할 수 있다. 이것은 더스트 입자의 후속 유입을 피할 수 있도록 도와 준다.
- <50> 이후, 계획된 분야에 대해 이런 방식으로 직접 제조된 중합체 반도체의 용액을 사용할 수 있다. 즉, 목적하는 용도에 대해 적절한 코팅 방법으로 이들을 직접 이용할 수 있다.
- <51> 일련의 공정의 측면에서 바람직한 또다른 가능성은, 먼저 본 발명의 공정에 의해 제조된 본 발명의 용액을 포장하여, 필요할 경우 이들을 저장하고, 이들을 다른 장소로 운송한 후 마지막으로 특정시간 후에 이들을 사용하는 것이다.
- <52> 이런 경우, 첫번째로, 더스트가 배제된 채로 유지되고, 두번째로, 용액에 다른 효과를 부여하지 않는 적절한 용기를 사용하는 것이 유용하다.
- <53> 따라서, 본 발명은 청정실 조건하에 적합한 용기로, 본 발명에 따라 제조된 용액을 분배하고, 이어서 이들을 확실하게 밀폐하여 보관 및 운송하는 방법을 제공한다. 분배 그 자체는 바람직하게는 클래스 100, 특히 클래스 10의 청정실에서 수행된다.
- <54> 그러한 용기는 공지되어 있다. 예를 들면, 미네소타주 55438 미네폴리스 소재 ATMI Packaging (이전에 Now Technologies Inc.로 공지)은 강력한 플라스틱 또는 금속 병을 포함하고, 예를 들면, PTFE 또는 PTFE/PFA 의 전체 불활성 삽입을 갖는 다양한 크기의 병을 시판하고 있다. 다른 가능성은, 예를 들면, 더스트가 없는

세정된, 유리 또는 용융(fused) 실리카 병이다.

- <55> 이러한 분배 및 보관은 바람직하게는 불활성 기체 대기하에서 수행된다. 전술한 플라스틱 병을 다른 용기에 밀봉하여, 이 용기를 불활성 기체로 채우는 것이 유용할 수 있다.
- <56> 본 발명의 용액의 점도는 가변적이다. 그러나, 특정한 코팅 기술은 특정한 점도 범위의 사용을 요구한다. 예를 들면, 잉크젯 인쇄(IJP)를 통해 코팅하는 경우, 약 4 내지 25mPa*s의 범위가 적당하다. 그러나, 기타 인쇄 방법, 예를 들면, 그라비어(gravure) 인쇄 공정 또는 스크린 인쇄의 경우, 현저하게 높은 점도, 예를 들면, 20 내지 500mPa*s 범위의 점도가 유리할 수 있다.
- <57> 본 발명의 방법은 다수의 중합체 반도체에 대해 사용할 수 있다. 본 발명의 목적상 중합체 반도체는, 일반적인 의미로, 고체로서 또는 컴팩트(compact) 층의 형태에서 반도체 특성을 나타내는, 즉, 전도대와 원자가대 사이의 에너지 갭(gap)이 0.1 내지 4eV 인 중합체 유기 또는 중합체 유기금속 화합물이다.
- <58> 본 발명의 목적상, 중합체 유기 반도체는 특히,
- <59> (i) 유기 용매에 가용성이고 EP-A-0443861, WO 94/20589, WO 98/27136, EP-A-1025183, WO 99/24526, DE-A-19953806 및 EP-A-0964045에 기재된 바와 같은, 치환된 폴리-p-아틸렌-비닐렌(PAV),
- <60> (ii) 유기 용매에 가용성이고 EP-A-0842208, WO 00/22027, WO 00/22026, DE-A-19981010, WO 00/46321, WO 99/54385 및 WO 00/55927에 기재된 바와 같은, 치환된 폴리플루오렌(PF),
- <61> (iii) 유기 용매에 가용성이고 EP-A-0707020, WO 96/17036, WO 97/20877, WO 97/31048 및 WO 97/39045에 기재된 바와 같은, 치환된 폴리스피로비플루오렌(PSF),
- <62> (iv) 유기 용매에 가용성이고 WO 92/18552, WO 95/07955, EP-A-0690086 및 EP-A-0699699에 기재된 바와 같은, 치환된 폴리-파라-페닐렌(PPP),
- <63> (v) 유기 용매에 가용성이고 EP-A-1028136 및 WO 95/05937에 기재된 바와 같은 치환된 폴리티오펜(PT),
- <64> (vi) 유기 용매에 가용성이고 문헌[참조: T. Yamamoto et al., J. Am. Chem. Soc. **1994**, 116, 4832]에 기재된 바와 같은 폴리피리딘(PPy),
- <65> (vii) 유기 용매에 가용성이고 문헌[참조: V. Gelling et al., Polym. Prepr. **2000**, 41, 1770]에 기재된 바와 같은 폴리피롤,
- <66> (viii) 상기 항목(i) 내지 (vii) 중의 둘 이상의 구조 단위를 포함하는 치환된 가용성 공중합체,
- <67> (ix) 유기 용매에 가용성이고 문헌[참조: Proc. of ICSM'98, **Part I & II** (Synth. Met. **1999**, 101 + 102)내의]]에 기재된 공액 중합체,
- <68> (x) 예를 들면, 문헌[참조: R. C. Penwell et al., J. Polym. Sci., Macromol. Rev. **1978**, 13, 63-160]에 기재된 바와 같은, 치환 및 비치환된 폴리비닐카바졸(PVK), 및
- <69> (xi) 바람직하게는, JP 2000-072722에 기재된 바와 같은, 치환 및 비치환된 트리아릴아민 중합체이다.
- <70> 이들 중합체 유기 반도체는 본 발명의 명세서 내에 참조 인용되어 있다.
- <71> 중합체 유기금속 반도체는, 예를 들면, 미공개된 특허출원 DE 10114477.6 에 기술되어 있는데, 중합체 내로 삽입되어 있는 유기금속 착물이다.
- <72> 또한, 본 발명에 따라 사용되는 중합체 유기 반도체는 전술한 바와 같이 도핑된 형태로 혹은 다른 것과의 배합물의 형태로 사용될 수도 있다.
- <73> 본 목적을 위해, 도핑은 하나 이상의 저분자량 물질이 중합체와 혼합된 것을 의미하고; 배합물은 하나 이상의 중합체의 혼합물로서, 반드시 모두가 반도체 특성을 나타내야 하는 것은 아니다.
- <74> 유사하게, 원칙적으로는 다수의 상이한 용매가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 그러나, 실용적인 산업적 사용을 위하여, 하기의 한도 조건이 필수적이다:
- <75> 1. 용매 또는 용매 혼합물은 충분한 양으로 입수할 수 있거나 적어도 이용할 수 있어야 한다.
- <76> 2. 용매 또는 용매 혼합물은 적용에 적절한 순도로 입수할 수 있거나, 적어도 산업적으로 사용 가능한 방법에

의해 상기 순도로 될 수 있어야 한다.

- <77> 3. 용매 또는 용매 혼합물은 적용에 적합한 물성 (예를 들면, 융점, 비점, 증기압, 점도, 환경 용인성, 독성) 을 가져야 한다.
- <78> 사용될 수 있는 용매의 많은 예들이 있다:
- <79> 방향족 용매, 예컨대 치환된 벤젠 (예를 들면, 톨루엔, 아니졸, 크실렌), 헥세로방향족 (예를 들면, 피리딘 및 단순 유도체), 에테르 (예를 들면, 디옥산) 및 추가로 유기 용매가 종종 사용된다.
- <80> 특히, 중합체 반도체 용액용 용매가 또한 여러 특허 출원에 기재되어 있다.
- <81> · EP-A-1083775 는 특히 200 °C 초과와 바람직한 비점을 가지며, 측쇄(들)에 3 개 이상의 탄소 원자를 보유하는 벤젠 유도체인 고비등 방향족 용매를 제안하고 있다. 상기 특허 출원에서는, 테트라린, 시클로헥실벤젠, 도데실벤젠 등과 같은 용매가 바람직한 것으로 언급된다.
- <82> · EP-A-1103590 은 유사하게, (코팅 공정의 온도에서) 통상적으로 500 Pa (5 mbar) 미만, 바람직하게는 250 Pa (2.5 mbar) 미만의 증기압을 갖는 용매를 보고하고 있으며, 주로 (고도로) 치환된 방향족의 용매 또는 용매 혼합물을 다시 한번 기재하고 있다.
- <83> · 한편, 미공개 특허 출원 DE 10111633.0 은, 한가지 용매가 140 내지 200 °C 의 범위에서 비등하는, 2 개 이상의 상이한 용매로 이루어진 용매 혼합물을 언급하고 있다. 통상적으로, 여기에는 또한, 크실렌, 치환된 크실렌, 아니졸, 치환된 아니졸, 벤조니트릴, 치환된 벤조니트릴 또는 루티딘 또는 모르폴린과 같은 헥세로사이클과 같은 유기 용매를 주로 포함하는 용매 혼합물이 기재되어 있다.
- <84> 이들은, 예를 들면, 하기에 기재하는 그룹 A 의 용매와 그룹 B 의 용매의 혼합물일 수 있다.
- <85> 그룹 A:
- <86> o-크실렌, 2,6-루티딘, 2-플루오로-m-크실렌, 3-플루오로-o-크실렌, 2-클로로벤조트리플루오라이드, 디메틸포름아미드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2-플루오로아니졸, 아니졸, 2,3-디메틸피라진, 4-플루오로아니졸, 3-플루오로아니졸, 3-트리플루오로메틸아니졸, 2-메틸아니졸, 페넨톨, 4-메틸아니졸, 3-메틸아니졸, 4-플루오로-3-메틸-아니졸, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로베라트릴, 2,6-디메틸아니졸, 3-플루오로벤조니트릴, 2,5-디메틸아니졸, 2,4-디메틸아니졸, 벤조니트릴, 3,5-디메틸아니졸, N,N-디메틸아닐린, 1-플루오로-3,5-디메톡시벤젠 또는 N-메틸피롤리딘은.
- <87> 그룹 B:
- <88> 3-플루오로벤조트리플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 디옥산, 트리플루오로메톡시벤젠, 4-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로톨루엔, 2-플루오로벤조트리플루오라이드, 3-플루오로톨루엔, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-디플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로벤젠, 1-클로로-2,5-디플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 클로로벤젠, 2-클로로플루오로-벤젠, p-크실렌 또는 m-크실렌.
- <89> · 또한, 미공개 독일 특허 출원 DE 10135640.4 는, 중합체 반도체 및 용매, 추가의 첨가제, 바람직하게는 실록산 함유 첨가제와는 별도로, 전술한 것과 유사한 용매의 용도를 기재하고 있다.
- <90> 본 발명의 방법을 수행하기 위해서, 예컨대 전술한 종류들 중에서 선택되는 (하나 이상의) 중합체 반도체를, 예컨대 전술한 예시들 중에서 선택되는 용매에 용해시킨다.
- <91> 이러한 목적을 위하여, 목적하는 농도에 필요한 중합체의 양, 필요한 경우, 다소 많은 양을 필요한 용매의 양에 먼저 첨가한다. 제조되는 용액은 0.01 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 0.25 내지 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.25 내지 5 중량% 의 중합체 반도체를 함유해야 한다. 또한, 하나 초과와 중합체 반도체의 혼합물/배합물도 본 발명에 따라서 사용될 수 있다.
- <92> 용액 자체는 목적하는 부피에 적합한 용기 내에서 제조된다. 따라서, 소량 (약 500 ml 이하) 은, 예를 들면, 적합한 유리 또는 플라스틱 병에서 문제없이 제조될 수 있다.
- <93> 중간 양 (약 20 l 이하) 은, 예를 들면, 표준 실험실 유리 또는 용합 실리카 장치에서 제조될 수 있다.
- <94> 다량 (20 내지 >1000 l) 은 유기 용매의 위험 잠재성 때문에, 적합한 플랜트 및 적합한 룸에서 제조되어야

한다. 예를 들면, 이는 화학 합성용의 보통의 용기일 수 있다. 그러나, 고순도 요건 때문에, 이들 용기는 특별히 세정되어야 하고, 특별한 내부 표면을 가져야 한다. 특히, 박막을 제조하기 위해서는, 통상적으로 금속 입자 및 이온성 불순물에 의한 오염을 피해야 한다. 따라서, 원칙적으로 고품탄성 및 내마모성 용기 표면이 바람직하다. 또한, 금속 표면이 용액과 접촉하지 않는 것이 유리할 수 있다.

<95> 상기에서 나타낸 바와 같이, 종종 불활성 분위기하에서 방법을 수행하는 것이 유리하다. 특히 비교적 다량의 경우, 매우 많은 용기 용매가 공기와 폭발성 기체 혼합물을 형성하고, 이에 따른 위험은 상온에서 작업하는 경우 제거하기 어렵기 때문에, 이는 또한, 통상적으로 필요한 폭발 보호를 제공한다.

<96> 본 발명에 따르면, STARTING SOLUTION 은 교반 또는 혼합 및 가열에 의해서 제조된다.

<97> 교반 또는 혼합은 여러 가지 상이한 방법에 의해서 수행될 수 있다:

<98> 예를 들면, 표준 교반 장치 (예를 들면, 자성 교반기, 정밀 유리 교반기, 산업용 진탕기) 또는 펌핑 순환 혼합기 (모난 튜브 시스템을 통한 빠른 펌핑에 의한 혼합) 를 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 혼합은 또한, 예를 들면 적절한 장치를 사용하여 진탕함으로써 수행될 수 있다. 용기 선택의 경우에서와 같이, 용액이 혼합 공정에 의해 오염되지 않도록 주의해야 한다. 추가로 가능한 혼합 방법은, 예를 들면, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, WILEY-VCH, 2001] 에서 발견할 수 있다.

<99> 가열은 넓은 온도 범위에서 수행될 수 있다.

<100> 이 온도 범위는 통상적으로 실온 (20 °C) 내지 용매 (또는 혼합물) 의 비점 사이이다. 또한, 대기압 초과/대기압 미만에서 작업함으로써, 사용 가능한 온도 범위를 확대하는 것이 유리할 수 있다.

<101> 그러나, 20 내지 100 °C, 바람직하게는 40 내지 80 °C 의 작업 범위가 실용상 적절한 것으로 확인되었다.

<102> 적절한 시간은 여러 가지 인자, 예를 들면, 목적하는 농도, 중합체 고체의 형태, 중합체의 분자량, 용매, 선택된 실제 온도, 교반기 또는 혼합기의 종류 및 파워, 혼합 파워에 대한 용기 크기의 비 및 또다른 환경에 의존한다. 그러나, 작업 시간은 통상적으로 0.5 내지 100 시간, 바람직하게는 2 내지 40 시간, 특히 바람직하게는 2 내지 25 시간의 범위내 일 것이다.

<103> 이렇게 수득한 STARTING SOLUTION 은, 이어서 기계적 후처리에 주입된다. 이하에서 보다 상세하게 설명되는 상기 처리는, 특히 하기 이유 때문에 수행된다:

<104> · 중합체 반도체의 STARTING SOLUTION 은 종종 상당한 양의 응집물을 함유한다. 이들은 첫째, 필름에서의 반도체의 성질 (예를 들면, 전도성, 색) 을 변경시키고, 둘째, 전술한 바와 같이, 사용되는 필터의 경로 및/또는 기공을 매우 용이하게 봉쇄하기 때문에 각각의 STARTING SOLUTION 의 여과를 더욱 어렵게 한다. 이들 응집물은 기계적 후처리에 의해서 완전히 파괴될 수 있거나, 이들의 비율이 적어도 현저하게 감소될 수 있다 (실시예 2 참조).

<105> · 중요한 점은, 상기 기계적 공정의 목적하는(targeted) 사용에 의해, 적용시에 물질의 성능에 현저한 영향을 미치지 않으면서, 중합체의 분자량이 감소될 수 있다는 것이다. 이는, 합성으로 인한 전술한 회분 변동(batch fluctuation)을 보상하는데 매우 유리하게 사용될 수 있다. 이렇게, 매우 재현성 있는 농도/점도비를 달성하는 것이 또한 가능하다 (실시예 1 참조).

<106> · 더욱이, 예를 들어 특정 적용, 또는 예컨대, 코팅 공정이 분자량에 상한치를 부여하는 경우에, 기계적 후처리 공정은, 목적하는 비교적 큰 분자량 감소를 제공하기 위하여 실제로 사용될 수 있다. 이러한 상한치는, 예를 들어, 잉크젯 인쇄와 같은 인쇄 공정을 위해 기재되어 있다 (US-A-2001/0003602 참조). 보다 상세한 사항에 대해서는, 또한 실시예 3 을 참조할 수 있다.

<107> 기계적 처리는 특히 하기에 기재하는 바와 같이 수행될 수 있다. 모든 방법이 모든 회분 크기에 동일하게 적합한 것은 아님이 지적될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 1000 l 범위의 용액에 대해 표준 초음파조의 사용은 비경제적인 반면, 적절한 흐름 관통 장치의 사용은 높은 비활성 용적 때문에 소량 (예를 들면, <5~20 l) 에 대해 기술적으로 실행 불가능할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 적절한 개조로, 여러 방법들이 비슷한 결과를 제공할 수 있다.

<108> 1. 한가지 단순한 가능성은 상업용 초음파조의 사용이다. 이들은 다양한 크기 및 다양한 파워 등급으로 수득된다. 여기에서 중요 변수는 용적, 초음파 파워 및 초음파 진동수이다. 기계적 처리는 STARTING SOLUTION 을 초음파조 내의 적합한 용기 (예를 들면, 유리 용기, 플라스틱 병) 에 넣고, 특정 시간 (본질적으로

응집도 또는 의도하는 분자량 감소에 의존함) 동안 초음파 처리함으로써 수행된다. 또한, 초음파 처리 동안 온도를 일정하게 유지하거나 특정한 최대 온도 미만에서 유지하는 것이 유리할 수 있다. 마찬가지로, 도입되는 초음파 파워가 용기의 내용물에 균일하게 작용하도록, 초음파 처리 동안에 양호한 혼합을 제공하는 것이 유용할 수 있다. 이와 같이 사용하는데 적합한 시판되는 초음파 장치는, 예를 들면 BANDELIN USR 170D (17 I, 2 x 450 W), BANDELIN RM 75UH (87 I, 2 x 2000 W), BANDELIN RM 210UH (243 I, 2 x 4000 W), BANDELIN RK 514BH (19 I, 2 x 450 W), BANDELIN RK 1050CH (90 I, 2 x 1200 W), BRANSON 8510 DTH (20 I, 320 W), ELMA TS 820H (18 I, 2 x 600 W) 및 전술한 또는 다른 제조업체로부터의 제품이다.

<109> 2. 하나 이상의 초음파 탐침이 또한 기계적 처리를 수행하는데, 유사한 방식으로 사용될 수 있다. 이 경우, 이들은 통상적으로 STARTING SOLUTION 에 직접 도입된다. 상기 1. 에서 언급된 것이 여기에서 유사하게 적용된다: 온도 조절 및 혼합이 유리할 수 있다. 시간은 주로, 달성되는 SOLUTION 의 농도에 의해 다시 한번 결정된다. 적합한 시판되는 초음파 탐침은, 예를 들면 BANDELIN SONOPLUS 2600 (600 W, 20 kHz) 및 BRANSON SONIFIER 450 DIGI (1/2") (400 W, 20 kHz) 및 전술한 또는 다른 제조업체로부터의 제품이다. 이들 탐침을 사용할 때 피하기 매우 어려울 수 있는 단점은, 이들 탐침의 팁(tip) 에서 생성되는 마모된 물질 (티탄 입자) 일 수 있다. 그러나, 이 마모 물질은 다시 이후의 여과에 의해서 완전히 제거될 수 있다.

<110> 3. 또다른 가능한 초음파 사용법은 다양한 흐름 관통 장치에 의해서 제공된다. 예를 들면, 간단한 흐름 관통 셀이 있고, 이를 통해 용액을 펌핑할 수 있으며, 여기에서, 예를 들면, 초음파 탐침이 설치된다. 적합한 흐름 관통 셀은, 예를 들어 BRANSON 에서 수득된다. 또한, 관형 초음파조의 방식으로 기능하는 흐름 관통 튜브도 있고; 그 예는 BRANSON 으로부터의 PENTAGONAL system: PENTAGONAL tubular sonicator LP 6.80-35 + HF generator B-8540 LP-35 (40 kHz, 3 kW) 이다. 상기 장치의 사용은, 첫째로, 상기 공정의 규모 확대의 관점에서 유리하고, 둘째로, 예컨대, 유속의 선택에 의해서 간단한 초음파조 또는 초음파 탐침을 사용하는 경우보다 기계적 효과가 종종 더 양호하게 조절될 수 있다. 그 밖에, 상기 1. 및 2. 에서 언급한 사항들이 적용된다.

<111> 4. 또다른 가능성은 고전단 분산 교반기, 분산기 또는 고속 교반기의 사용이다. 이들은 다양한 디자인 및 파워 등급으로 입수된다. 특히, 이들은 또한 대용적 (>500 l) 에 유리하게 사용될 수 있는데, 이들 교반기가 산업적 크기로 입수되기 때문이다. 초음파에 의한 기계적 처리와 유사한 방식으로, 실제 분산 공정 동안에 온도 조절이 여기에서도 유리할 수 있다. 적합한 교반기는, 예를 들면 HEIDOLPH DIAX 900 (7.5 I 이하, 5000 mPa*s 이하, 495 W, 8000-26000 분⁻¹), KINEMATIC POLYTRON series (30 I 이하, 1600 W 이하, 30000 분⁻¹ 이하), IKA ULTRATURRAX series (50 I 이하, 1100 W 이하, 25000 분⁻¹ 이하), MICCRA D series (50 I 이하, 1300 W 이하, 39000 분⁻¹ 이하), YFSTRAL 의 여러 모델, EKATO 교반기 (1000 I 이하, 5.5 kW, 95-950 분⁻¹) 및 전술한 또는 다른 제조업체로부터의 제품이다.

<112> 5. 기계적 처리를 수행하는 또다른 가능한 방법은 분쇄기의 사용이다. 이들은 통상적으로 하기 원리에 따라서 작동한다: STARTING SOLUTION 을 고압에서 (고속으로) 마이크로챔버를 통해 펌프로 분쇄한다. 이들 챔버의 특정한 구조(geometry)로 인해, 거대한 전단력이 용액에 가해진다. 이것은 초음파와 유사한 효과 (응집물의 파괴, 분자량 감소) 를 달성한다. 전체 공정은 순환 (가능하게는 연속적인 또다른 첨가 및 배출에 의함) 에 의해서 작업될 수 있거나, 보다 긴 공정에서 단일 단계로서 사용될 수 있다. 다양한 초음파 방법 및 분산에 의한 경우에서와 같이, 온도 조절 및 가능한 추가의 혼합이 본원에서 유리할 수 있다. 이 방법은 특히 규모 확대의 면에서 매우 유용하다. 적합한 장치는, 예를 들어 MicroFluidics (예를 들면, 100 μ m 또는 200 μ m 챔버가 장착된 MICRO FLUIDIZER PROZESSOR M-110 EH 이고; 상기 챔버는, 예를 들어 세라믹 또는 다이아몬드에서 수득된다) 에 의해서 공급된다.

<113> 이어서, 본원에 기재된 이들 모든 기계적 처리 방법 및 또한 본원에서 뚜렷하게 나열되지 않은 또다른 유사한 방법의 실용적 실행에 하기의 것이 적용된다:

<114> · 목적하는 농도/점도비를 수득하기 위해서, 먼저 적합한 STARTING SOLUTION 을 제조하고, 이것을 평가하여 상기 언급한 변수 (농도, 점도) 를 결정한다 (실시예 참조). STARTING SOLUTION 의 이들 변수의 값은, 바람직하게는 결국 목적하는 값을 초과해야 하는데, 이는 용액의 증점화가 산업적으로 매우 실용적이지 않고, 입자 오염에 대해 불리하며, 또한, 농도가 적당하더라도 점도가 너무 낮은 경우에는 증점제의 첨가, 점도의 증가 외에는 방법이 없기 때문이다. 이러한 증점제의 첨가는 먼저, 산업적 환경에 바람직하지 않은 각각의 적용에서 상용성이 검토되어야 한다.

- <115> · 상기 STARTING SOLUTION 을 이어서 선택된 기계적 후처리 공정에 도입하고, 농도/점도비의 변화를 온-라인 (ON-LINE) 또는 온고잉 (ongoing) 샘플링에 의해 모니터링한다. 목적하는 값이 달성되었을 때 (또는 측정된 값이 이것에 적어도 근접할 때), 기계적 처리를 중단한다. 대안적으로는, 예를 들면 GPC 를 통해 분자량을 모니터링하거나, 광산란법을 통해 입자 크기를 모니터링하는 것도 가능하다.
- <116> · 전술한 공정이 특정 중합체에 대해서 복수회 수행되는 경우, 통상적으로 첫 번째 실시에서 발견된 처리 시간이 통상적으로 매우 재현성이 있기 때문에, 연속적인 모니터링으로 시행하는 것이 가능하다 (실시예 4 참조).
- <117> 이렇게 수득된 SOLUTION 은 이어서 여과된다. 상기 여과에서, 다양한 기술적 한계 조건에 주의해야 한다:
- <118> · 여과는 경제적이어야 한다. 즉, 여과 속도 (예를 들면, SOLUTION ml 또는 l/분 및 필터 크기) 는 실용적 범위 내이어야 한다. 이것은 특정 수치로 한정될 수 없으나, 확실하게는 하기에 의해서 당업자에게 이해되어야 할 것이다; 예를 들어, 50 l 의 SOLUTION 을 여과하는 경우, 필터 요소는 용적의 손실 (즉, 예를 들면, 필터 요소의 비활성 용적, 필터 수세용 용액 등) 의 합이 5 l 이하, 바람직하게는 2 l 미만 (즉, 10 % 이하, 바람직하게는 4 % 미만) 이 되도록 선택될 수 있어야 한다. 또한, 여과는 허용되는 시간 간격내에서 (예컨대, 작업일 내에서) 수행될 수 있어야 한다.
- <119> · 사용되는 필터 요소는 시판되어야 한다.
- <120> · 사용되는 필터 요소 및 결합된 홀더는 SOLUTION 과 매우 약하게, 바람직하게는 전혀 반응하지 않아야 한다. 이 요건은 사소한 것으로 보일 수 있으나, 실제로는 사소하지 않은 문제를 나타낸다. 따라서, 매우 많은 필터 요소가 중합체 물질로 제조되며, 더군다나 접착제 및 밀봉 고리를 함유한다. 그러나, 전체 필터 요소는, 실질적으로 사용되는 SOLUTION 에 완전한 내성을 가져야 한다. 이것은 통상적으로 완전 불소화 중합체 (예를 들면, PTFE) 또는 무기 물질만으로 전적으로 이루어진 요소의 경우에만 한한다. 그러나, 종종 완전히 안정하지 않은 요소를, 적절한 예비처리에 의해 사용 가능하게 하는 것도 가능하다 (실시예 5 참조).
- <121> · 여과 정도 (즉, 여과 제거되는 입자의 크기 [예를 들면, >99.9 % 의 가능성을 가짐]) 는 적용에 실용적이어야 하며, 또한 전술한 점들 (예를 들면, 경제적 실행 가능성) 을 충족시킬 수 있어야 한다.
- <122> · 예를 들어, 입자 계수법 또는 또다른 품질 조절법이 여과된 SOLUTION 의 품질을 입증할 때까지, 동일한 여과 요소를 통해 다수회 용액을 순환시키는 것이 유용할 수 있다.
- <123> 여과 자체는 원칙적으로 다양한 기구에서 수행될 수 있다. 그러나, 구체적인 경계 조건들 (예를 들어, 불활성 대기 하에서 SOLUTION 의 바람직한 처리, 여과 SOLUTION 의 더스트 오염 방지) 이 수반되기 때문에, 하기가 적절하다:
- <124> · 불활성 조건을 효과적으로 얻기 위해서, 폐쇄된 시스템으로서 (SOLUTION 용 용기, 펌프 시스템, 필터 성분, 압력 평형을 포함하는 여과 SOLUTION 의 수집을 위한 용기, 임의의 파이프 및 펌프 순환 시스템을 포함하는) 완전 단위를 사용하는 것이 바람직하다.
- <125> · 더스트 배제 환경 (예를 들어, 청정실) 에서 여과 SOLUTION 용 용기 (및 임의의 배합 또는 현탁 기구) 를 설치하는 것이 또한 바람직하다.
- <126> · 장비 (예를 들어, 펌프, 파이프 등) 선택에 있어서, 적어도 SOLUTION 과 접촉되는 부위의 경우에, 사용되는 용매 또는 SOLUTION 에 대해 화학작용을 일으키지 않도록 주의하여야 한다.
- <127> 이어서, 본 발명의 용액 제조에 원칙적으로 적합한 기구는 하기와 같을 수 있다:
- <128> SOLUTION 이 존재하는 용기는, 파이프 시스템을 통해서 화학적으로 불활성인 펌프에 연결된다. 다음으로, 이것은 최종적으로 추가 파이프 시스템을 통해 수집 용기 안으로 개방되는, (교환가능한) 필터 성분에 연결된다. 수집 용기는 샘플링이 용이하도록 제공되거나, 또는 점도 및 농도 변수가 온라인으로 직접 측정될 수 있는 탐침을 포함한다. 수집 용기는 또한 배합 단위 및 현탁 단위와 연결 가능하다. 전용 여과 시스템은 또한 이들 각각에서 장치될 수 있다.
- <129> 전체 여과 과정은 낮은 허용 압력, 바람직하게는 10 mbar 내지 3 bar 의 범위에서 수행된다.
- <130> 전체 장치는 불활성 대기 하에서 작동될 수 있는 것이 유리하다.
- <131> 장치의 각 부위는 (예를 들어, 순용매의 다중 관통 펌프에 의해) 서로 독립적으로 세척될 수 있는 것이 산업적으로 유리하다.

- <132> 실제 여과는 상기 기준, 다수의 필터 요소들을 사용 및 고려하여 수행할 수 있다:
- <133> 사용될 수 있는 필터 성분의 예로는, 심층 필터 (deep bed filter), 멤브레인(membrane) 필터 및 콤비 필터 (combi filter)가 있고; (용이하게 규모 확장이 가능한) 각종 필터 유형이, 예를 들어, PALL, MILLIPORE, SCHLEICHER & SCHULL, SARTORIUS, ULTRAFILTER 사 및 기타 전문 회사들에 의해 제공된다.
- <134> 유용한 필터 성분은, 예를 들어, 폴리프로필렌 (PP), 셀룰로오스, PTFE, PTFE-PFA 및 유사 플라스틱을 포함할 수 있다.
- <135> 사용가능한 일련의 심층 필터의 예로는, PALL PROFILE II 가 있다. 이 유형의 필터는 길이 1" 내지 40" (직경, 예를 들어, 7 cm), 여과도 $> 5 \mu\text{m}$ 내지 $< 0.3 \mu\text{m}$ 로, 다양한 밀봉 및 연결 시스템을 이용하여 얻을 수 있다. 필터 재료는 PP 로서, 이는 짧은 초기 행균 후에 표준 용매에 대해 실질적으로 불활성이다.
- <136> 사용가능한 멤브레인 필터의 예로는, MILLIPORE FLUOROGARD AT 또는 ATX 이 있다. 이 유형의 필터는 크기 4" 내지 30", 여과도 $1 \mu\text{m}$ 내지 $0.05 \mu\text{m}$ 로, 다양한 밀봉 및 연결 시스템을 사용하여 이용할 수 있다.
- <137> 상기 필터 재료는 통상의 용매에 대해 매우 양호한 안정성을 갖는 PTFE 및 PFA 이다.
- <138> 전술한 바와 같이, 실제 여과는 이 목적에 적합한 플랜트에서 수행되는 것이 바람직하다. 한번 더, 용액은 다양한 방식으로 실제 필터 성분을 통해 흐를 수 있다. 십자흐름 공정, 즉 용액이 필터 평면과 실질적으로 평행하게 흐르도록 하는 공정이 한가지 가능성으로 제공된다. 그러나, 전량 여과 (dead-end filtration), 즉 용액이 필터의 평면과 실질적으로 수직으로 움직이도록 하는 방식 또한 가능하다. 또한, 추가의 여과 방법이 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.
- <139> 여과가 상기 방식 또는 유사 방식으로 수행된 후, 본 발명의 실제 방법이 완료된다.
- <140> 상기 지적된 바와 같이, 농도 및 점도는 여과동안, 예컨대, 개별 중합체 입자가 회수됨으로 인하여, 또는 소량의 용매 증발로 인하여, 용이하게 변할 수 있기 때문에, 제조된 용액을 사용하기 전에 통상적으로 다시 측정될 것이다. 전술한 바와 같이, 최종 농도 및 점도는, 이어서 소량의 여과된 용매의 첨가에 의해 결정될 수 있다.
- <141> 다음으로, 생성된 중합체 반도체의 여과 용액은, 직접 사용되거나 포장되고, 저장되며, 운반되고 (상기 참조), 후에 다른 장소에서 사용될 수 있다.
- <142> 본 발명에 따라 제조된 중합체 반도체의 용액은, 특히, 그들의 품질, 재현가능성, 신뢰성 및 저장 안정성에서 종래기술과는 구별되기 때문에, 그들은 본 발명의 추가적인 대상이다. 따라서, 본 발명은 전술한 방법에 의해 수득된 중합체 반도체 용액을 제공한다.
- <143> 본 발명의 방법에 의한 여과 이외에도, 본 발명에 따라 제조된 용액을 사용 직전 다시 한번 직접 필터를 통과시키는 것이 바람직하다. 이 필터는 (상당히) 큰 기공 크기를 가질 수 있다. 그것은 여과 후 "숨은" 더스트를 제거하는 "사용시점(point-of-use)" 필터로서 작용한다. 따라서, 본 발명의 추가적인 국면은, 본 발명의 용액이 사용 장소에서 한번 더 직접 여과되도록 하는 것이다.
- <144> 전술한 바와 같이, 이어서 본 발명의 용액은 중합체 반도체를 포함하는 피복물(coatings)의 제조를 위해 사용될 수 있다. 이들은, 특히 종래 기술과 비교하여, 공업용으로 매우 중요한, 우수한 재현가능성을 장점으로 한다. 상기 방법은 매우 낮은 입자 함량을 갖는 용액을 만들기 때문에, 신뢰성 또한 통상 더 높다.
- <145> 따라서, 본 발명은 중합체 반도체의 층을 제조하기 위한 본 발명의 용액의 용도를 제공한다.
- <146> 이들 층은 본 발명의 용액에 의해 제조됨으로써, 전체 면적을 덮거나 구조화될 수 있다. 다양한 공업적 코팅 방법이 이 목적을 위해 사용될 수 있다. 전체 면적을 코팅하기 위하여, 예를 들어, 닥터 블레이드 코팅 (doctor blade coating), 스핀 코팅, 메니스쿠스 코팅 (meniscus coating) 또는 다양한 인쇄 방법과 같은 방법을 사용할 수 있다. 특히, 분해 및 구조화된 코팅을 위한 적합한 방법은 다양한 인쇄 방법, 예를 들어, 몇몇 종래의 예시로서 명명된, 전이 인쇄, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄가 있다.
- <147> 따라서, 본 발명은 또한 닥터 블레이드 코팅, 스핀 코팅, 전이 인쇄, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 스크린 인쇄와 같은 코팅 방법을 사용하여 피복물을 제조하기 위한 본 발명의 용액의 용도를 제공한다.
- <148> 전술한 바와 같이, 이들 층은 다양한 용도로 사용될 수 있다.

- <149> 언급될 수 있는 예로는 하기의 전자 부품이 있다: 중합체 유기 발광 다이오드 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저).
- <150> 따라서, 본 발명은 중합체 유기 발광 다이오드 (PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저)에 사용하기 위한 본 발명의 층을 제조하기 위한 본 발명의 용액의 용도를 제공한다.
- <151> 본 발명은 하기 비제한적인 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명된다. 당업자는 명세서 및 실시예에 기초하여 본 발명에 따른 추가적인 용액을 제조하고, 그들을 이용하여 임의의 추가적인 진보 단계 없이 층을 제조할 수 있다.

실시예

<152> 실시예 1

<153> 중합체 회분(polymer batch)의 재현가능성:

<154> 1.1 중합체 고체의 회분:

- <155> 황색 방사 PPV 유도체 (EP-A-1029019 에서 중합체 P6 과 유사한 구조) 7 회분을, 공업용 기구(360 I 에나멜 VA 용기, 교반기, 환류 응축기, 다양한 측정 장치, 온도 조절기, 질소 제어기)를 사용하여 제조하였다. 적절한 워크 업 (work-up) 및 정제 후, 순수 중합체를 수득하였고, 이어서, 용액의 제조에 사용 가능하게 되었다. 이들 중합체는 하기 표에 나타난 특성을 갖는다:

표 1

<156> 중합체 회분 P-1 내지 P-7 에 대한 데이터

회분	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
40 s ⁻¹ 에서 점도 ¹⁾ [mPa*s]	~ 25	~ 22	~ 18	~ 26	~ 21	25.3	10.5
CPC ²⁾ Mw/1000	1495	1440	1355	1615	1550	1510	1250
Mn/1000	405	420	400	380	420	420	300
EL ³⁾ (max. eff.; 100 Cd/m ² 에서 U)	12.3 Cd/A 3.2 V	11.8 Cd/A 3.2 V	11.9 Cd/A 3.6 V	12.4 Cd/A 3.2 V	11.5 Cd/A 3.7 V	11.1 Cd/A 3.7 V	11.8 Cd/A 3.7 V
EL 표준	10.1 Cd/A 3.7 V	10.2 Cd/A 3.9 V	10.4 Cd/A 3.5 V	10.8 Cd/A 4.0 V	9.9 Cd/A 3.6 V	9.9 Cd/A 3.6 V	10.7 Cd/A 3.7 V

- <157> 주의: ¹⁾ 최종 정제 중합체; 톨루엔 내 5 g/L; ²⁾ GPC 측정: THF; 1 mL/분, Plgel 10 μ m 혼합된 B 2 $\times$ 300 $\times$ 7.5 mm², 35 $^{\circ}$ C, IR 검출을 폴리스티렌에 대해 측정하였다; ³⁾ 표준 장치 제조: 예를 들어, DE 10114477.6 (실시예, 파트 C) 에 기재됨; 장치 제조의 품질을 기록하기 위하여, 지시된 표준을 각 제조와 병행하여 시험한다.

<158> 1.2 중합체 용액 회분:

- <159> 이어서, 진술한 회분을 사용하여 중합체 용액을 제조하였다. 목적은 스핀 코팅에 적합한 용액을 제조하는 것이다.

- <160> 예정된 설계는 하기와 같다:

- <161> 용매 : 톨루엔 (MERCK, AR 등급 #108325)

- <162> 농도 (w/v) : 4.25 ±0.25 g/L
- <163> 점도 (40 s⁻¹) 10.0 ±1.2 mPa*s
- <164> 점도 (500 s⁻¹) 9.0 ±1.0 mPa*s
- <165> 이어서, 용액을 하기와 같이 제조하였다:
- <166> 6 L 짜리 유리 플라스크 (환류 응축기, 질소 블랭킷팅(blanketing), 마그네틱 커플링을 가진 정밀 유리 교반기, 내부 온도계가 장착됨)에 톨루엔 5 L 를 채우고, 질소로 30 분 동안 치환하였고; 그 다음 각각의 중합체 25 g (5 g/L)을 도입하고, 혼합물을 약 65 °C 의 내부 온도에서 24 시간 동안 교반하였다. 상기 방법에 의해 제조된 STARTING SOLUTION 을 BANDELIN RK 514BH 초음파조에서 약 10 °C 의 내부 온도에서 일정 시간 동안 (표 참조) 기계적으로 처리한 후, 이어서 청정실 (CR 클래스 100) 에서 PALL PROFILE II 필터 (0.3 µm, 1", 유속 약 15 mL/분)을 통과시켜 여과하였고, 이어서 소량의 톨루엔(미리 여과됨)과 혼합하였다. 상기 방법에 의해 수득된 용액을 포장한 후, 스핀 코팅에 의한 피복물 제조에 사용하였다. 매우 효과적인 중합체 LED 를 그로부터 제조할 수 있었다. 효율 및 전압은, 측정 정확성의 한계 내에서, 표 1 에 나타난 수치에 대응한다. 용액에 대한 추가 데이터는 하기 표에 나타냈다:

표 2

- <167> 중합체P-1 내지P-7 의 용액

용액	P-1 ³⁾	P-2 ⁴⁾	P-3	P-4 ³⁾	P-5 ³⁾	P-6	P-7
초음파 적용 시간 [분]	102	31	20	82	67	35	10
농도 ¹⁾ [g/L]	4.49	4.42	4.45	4.24	4.33	4.46	4.63
40 s ⁻¹ 에서 점도 ¹⁾ [mPa*s]	9.82	9.97	10.1	10.49	10.38	10.40	9.21
500 s ⁻¹ 에서 점도 ¹⁾ mPa*s	8.95	8.85	9.15	9.55	8.83	9.38	8.56
GPC ²⁾ : Mw/1000	1210	1230	1240	1250	1240	1230	1180
Mn/1000	380	390	400	380	390	400	300

- <168> 주의: ¹⁾ 포장된 중합체 용액; ²⁾ GPC 측정: 포장 후와 마찬가지로; 표 1 에 지시된 방법; ³⁾ 수치는 9 개 용액 제제의 평균이다; ⁴⁾ 수치는 4 개 용액 제제의 평균이다.

- <169> 표 1 및 표 2 에서의 데이터 비교로부터 하기의 결론이 도출될 수 있다:

- <170> · 본 발명의 방법을 사용하는 것은, 상대적으로 다른 중합체 회분 (예를 들어, P-3 와 P-4 를 비교)임에도 불구하고, 실질적으로 일정한 품질 (주석: 예를 들어, 농도 측정의 정확도가 ±0.1 g/l 의 범위에 있고, 점도 데이터의 재현가능성이 마찬가지로 최대 ±0.3 mPa*s 의 범위에 있음)을 갖는 균일 용액의 제조를 가능하게 한다.

- <171> · 균일성의 증가는, 특히 M_w 의 감소에 의해 달성된다. 이것은 초기에 아마도 주로 집합체의 파괴에 기인한 것일 것이다 (실시예 2 참조).

- <172> · 기계적 처리 방법을 사용하지 않으면, 점도 변화 (표 1 참조) 가 훨씬 더 커질 것이다.

- <173> · 오직 분리 회분 P-7 의 경우에서, 엄격한 설계를 충족시키지 못하였으나 (제한 초과와 높은 농도), 이 회분도 또한 목적 범위에 매우 근접하게 할 수 있다.

실시예 2

중합체 반도체 용액 내 응집물:

상세한 설명에 지적된 바와 같이, 중합체 반도체의 미처리 용액은 응집물을 높은 비율로 종종 함유한다. 이 비율은 기계적 처리 (예를 들어, 상세한 설명 또는 실시예 1 에서 지적된 바와 같음)에 의해 현저히 감소한다.

이들 응집물은 다양한 시험에 의해 탐지될 수 있다. 두 가지 시험 방법을 아래와 같이 사용하였다.

2.1 중합체 반도체 용액의 여과성:

전술한 바와 같이, 중합체 반도체의 미처리 용액은, 필터 성분의 봉쇄를 유도한다. 이 실시예에서, 중합체 P-1 (실시예 1 참조) 용액을 사용하였고, 상이한 처리 시간에 후에 여과성을 관찰하였다.

결과를 표 3 에 나타낸다.

2.2 중합체 반도체 용액의 광학 시험:

용액 내 입자 크기는 원칙적으로 다양한 산란 방법에 의해 측정될 수 있다. 일반적으로 진하게 착색된 중합체 반도체 용액의 경우에, "비침입적 후방 산란"(NIBS) 방법이 유용한 것으로 알려져 있다. 대응하는 입자 계수 장치는 ALV 에 의해 시판된다. 비록 이 방법에 의해, 본 출원인의 경험상, 절대 입자 크기의 측정이 불가능하다 하더라도, 주위에 대한 정보는 용이하게 얻을 수 있다.

마찬가지로 결과를 표 3 에 나타낸다.

2.1 및 2.2 하에 기재된 시험을 위해서, 중합체 P-1 용액을 제조하였다 (전체 10 L; 실시예 1 과 유사한 제조). 이어서, 초음파의 사용 없이, 초음파를 50 분 동안 적용한 후 및 초음파를 100 분 동안 적용한 후에, 적절한 시험을 수행하였다. 필터 성분으로서, 실시예 1 에서 기재된 1" 카트리지를 사용하였다.

표 3

중합체 P-1 의 초음파 처리

US 시간 [분]	이것 후에 필터가 봉쇄됨 ¹⁾	여과 속도 [mL/분]	NIBS ²⁾		
			중합체의 피크 면적 [%]	중간 피크의 면적 [%]	응집물로 인한 피크 면적 [%]
0	100 mL	3 → 0.2	2	6	92
50	~ 1000 mL	15 → 1	14	20	66
100	> 5 L	일정: 15	35	20	45

주의: ¹⁾ 50 mbar 의 게이지 압력에서의 유속이 1 mL/분 미만으로 급감하였을때 필터가 봉쇄된 것으로 간주된다; > 5 L 는 이 필터가 전혀 봉쇄되지 않았음을 의미한다; ²⁾ NIBS 수치에 관하여: 평가는 항상 3 피크를 제공하며, 그 중 가장 작은 것은 용해된 중합체로 인한 것이고, 가장 큰 것은 응집물로 인한 것이다; 측정된 면적은 상기 비율과 직접적인 상관관계를 갖지 않음에 유의해야 한다; 사용된 방법에서, 측정 부호는 대응 입자의 r^6 에 비례한다, 즉 이 방법은 응집물을 지나치게 강조한다.

결과는 하기와 같다:

· 미처리 용액은 여과하기 어려웠다.

· 응집물의 수는 기계적 처리에 의해 현저하게 감소하였다.

실시예 3

기계적 처리에 의한 분자량의 활발한(active) 감소:

상세한 설명에 지적된 바와 같이, 어떤 코팅 방법은, 표준 방법에 의해 제조된 중합체에 의해 직접 달성될 수 없는 농도/점도 비를 설정할 필요가 있을 수 있다. 게다가, 구체적인 용도 (예를 들어, 잉크젯 인쇄)는 유

동성 요건으로 인하여 분자량에 대한 일정한 상한을 정하거나 제안할 수 있다.

<193> 이어서, 중합체 반도체 용액을 잉크젯 인쇄 방법에 사용하기 위하여 제조하였다.

<194> 용액은 하기의 특성을 가져야 한다:

<195> 용매: 아니솔/o-크실렌 (1:1)

<196> 농도 (w/v): 14 ± 0.5 g/L

<197> 점도 (40 s^{-1}) 10.0 ± 0.6 mPa*s 또는 15-18 mPa*s

<198> 점도 (500 s^{-1}) 10.0 ± 0.6 mPa*s 또는 15-18 mPa*s

<199> 이어서, 황색 방사 PPV 유도체 용액 및 청색 방사 폴리스피로플루오렌 유도체 용액 모두를 제조하였다.

<200> 중합체 **P-7** (실시예 1 참조) 및 중합체 **P-8** (푸른색 방사 폴리스피로 유도체, DE 10114477.6 에서 중합체 P12 와 유사한 구조) 을 사용하였다.

<201> 초기에 용액을 실시예 1 과 유사한 방식으로 제조하였으나, 상당히 긴 초음파 처리 시간이 사용되었다.

<202> 초음파 처리 효과를 점도 측정을 통해 모니터링하였다. 마지막으로, 용액의 GPC 분석을 또한 수행하였다. 결과를 하기 표에 요약한다:

표 4

<203> 중합체**P-7** 의 초음파 처리

초음파 처리 시간 [h] ¹⁾	40 s^{-1} 에서 mPa*s	500 s^{-1} 에서 mPa*s
0	327	133
12	194	110
22	120	88
30	82	68
41	33	30
52	20	18.5
59	17	17
GPC 수치 ²⁾	$M_w/1000$	$M_n/1000$
0 h US	1180	300
59 h US	350	150

<204> 주의: ¹⁾기계적 처리를 처음 30 시간 동안 초음파조에서 수행하였고 (실시예 1 참조), 잔여 시간 동안 초음파 탐침 BRANSON SONIFIER 450 DIGI 를 사용하여 상기 처리를 계속하였다; ²⁾GPC 과정은 실시예 1 에 기재된 바와 같음.

표 5

<205> 중합체**P-8** 의 초음파분해

초음파 처리 시간 [h] ¹⁾	40 s^{-1} 에서 mPa*s	500 s^{-1} 에서 mPa*s
0	115	57
8	15	15
14	11.8	11.8
17	11.0	11.0
22	9.9	9.9

GPC 수치 ²⁾	M _w /1000	M _n /1000
0 h US	1220	260
22 h US	560	260

주의: ¹⁾ 여기에서 기계적 처리는 모두 초음파조 (ultrasonic bath) 에서 수행되었다 (cf. 실시예 1); ²⁾ GPC 절차는 실시예 1 에 기재된 바와 같다.

구조화 PLED 는 상기 방식으로 제조된 용액으로부터의 잉크젯 인쇄에 의해 제조될 수 있었다. 상기 용액은 예를 들어 *Spectra Galaxy* 256/80 또는 256/20 인쇄 헤드를 이용하여 인쇄되었다.

결과로부터 하기를 알 수 있다:

· 본 발명의 공정으로 또한 특수한(unusual) 농도/점도비를 갖는 중합체 반도체 용액을 수득할 수 있다.

· 기계적 처리로 분자량 감소를 조절할 수 있다.

· 비교적 장시간 기계적으로 처리된 용액은 이상적인 NEWTON 용액처럼 행동한다 (즉, 적용되는 전단 (shear) 과 무관하게 점도가 일정히 유지됨).

실시예 4

본 발명의 공정의 재현성:

명세서에서 여러번 강조된 바와 같이, 산업 공정에 있어서 종종 재현성이 결정적 중요성을 갖는다. 본 발명에 있어서, 이는 일차적으로 매우 일정한 용액 품질의 제조를, 이차적으로 생산 파라미터의 매우 높은 일관성을 의미한다.

이를 하기 실험으로 나타내었다:

여러 중합체에 대해 실시예 1 (1.2, 표 2) 에 제시된 바와 같이, 보고된 데이터는 다수 용액 제조물의 평균을 의미한다. 이를 중합체 P-4 에 대해 하기에 보다 자세히 기재하였다:

상기 목적을 위해, 총 9 개 용액 (실시예 1 에서와 유사한 방식으로 제조됨) 을 사용하였다. 용액량은 5 내지 15 ℓ 로 다양하였다.

수득된 값을 하기 표에 나타낸다:

표 6

중합체 P-4 의 일정한 용액 품질의 재현성

용액 번호	초기 농도 [g/l] ¹⁾	US 시간 [h]	최종 농도 [g/l] ¹⁾	점도 ²⁾		EL데이터 ³⁾			
				40s ⁻¹ [mPas] 에서	500s ⁻¹ [mPas] 에서	max. eff. [Cd/A]	100 Cd/m ² 에서 U[V]	Ref. eff. Cd/A]	Ref. U [V]
P-4-01	4.96	0.75	4.32	9.78	9.52	11.8	3.2	10.5	3.4
P-4-02	4.98	1	4.26	10.80	9.34	10.4	3.2	9.7	3.5
P-4-03	5.04	1.6	4.26	10.50	8.97	10.6	3.4	9.7	3.7
P-4-04	4.96	1.5	4.19	10.20	9.45	11.8	3.2	10.1	3.7
P-4-05	5.01	1.5	4.23	10.60	9.82	10.9	3.2	10.7	3.4
P-4-06	4.97	1.5	4.21	10.20	9.71	11.3	3.4	9.7	3.9
P-4-07	4.98	1.5	4.25	10.60	10.00	11.1	3.4	9.8	3.9
P-4-08	5.03	1.5	4.26	10.60	9.93	12.3	3.2	9.8	3.9
P-4-09	5.09	1.5	4.21	11.14	9.23	10.78	3.2	9.67	3.65
평균	5.00	1.37	4.24	10.49	9.55	11.22	3.27	9.96	3.67

주의: ¹⁾ 초기 농도는 STARTING SOLUTION 의 실제 농도이며; 최종 농도는 여과 및 희석된 용액의 실제 농도이다; ²⁾ 여과 및 희석된 용액의 점도 데이터; ³⁾ EL 측정: 개별 용액에 대해, 각각의 경우에 있어서 실시예 1, 표 1 에서와 유사하게 결정됨; 마찬가지로 참조 표본은 상기에 나타낸 바와 같음.

실시예 5

사용된 여과 성분의 안정성:

명세서에 명시된 바와 같이, 다양한 공정에 의해 중합체 반도체 용액 내로 불순물이 도입되지 않는 것이 중요하다. "용해", "기계적 처리" 및 "회석 & 포장 & 저장" 공정 단계에 있어서, 이는 일반적으로 매질 (예컨대, 전기연마 스테인레스 스틸, 유리 또는 용융 실리카 용기, 또는 에나멜화 용기, 또는 PTFE/PFA-코팅 장치) 의 적절한 선택에 의해 어려움 없이 달성될 수 있다. 여과의 경우, 현재 제한된 수의 용매 안정성 시판 여과 성분만이 존재하기 때문에 상황이 약간 다르다. 따라서 일부 성분 (매우 비싼 전체 PTFE/PFA 성분) 을 제외하고, 종종 완전히 안정하지 않은 성분들에 의존해야 한다. 그러나 이들도 적합한 조건 하에서 역시 가능성을 본 실시예로 나타낸다:

상기 실시예에 종종 사용되는 필터 유형 PALL PROFILE II 는 완전히 폴리프로필렌 (PP) 으로 이루어진다. FEP 로 덮인 VITON 으로 제조된 밀봉을 얻을 수 있다. 이러한 밀봉은 용매에 대해 우수한 내성을 갖는다. 그러나, PP 는 완전히 안정하지는 않다.

그러나, 하기가 발견되었다: 용매와의 접촉 시, 필터 성분은 상당량의 물질을 방출한다. 그러나, 이는 필터 농도를 변화시키지 않는다. 또한, 물질의 방출은 상당히 시간 의존적이다. 방출된 물질이 비교적 저분자량을 갖는 PP 임을 확실히 확인할 수 있었다 (참조 표본과 비교한 ^1H NMR, GPC).

하기와 같은 평가를 수행하였다:

용매 (이 경우는 톨루엔) 중 필터 물질 (각각의 경우 100 g) 을 실온 (25°C) 에서 특정 시간 (표 참조) 동안 놓아두어 5 개 용액을 동시에 제조하였다. 시간이 만료된 후, 용매를 증발시켜, 추출량을 결정하고, 각각의 경우의 추출물을 NMR 및 GPC 로 분석하였다. 또한, 전자 현미경을 통해, 필터 표본 일부의 변화에 대하여 추가적으로 조사하였다.

결과를 하기 표에 요약한다:

표 7

PALL PROFILE II 필터 성분의 추출 시험; 여기서 10" 부, 0.5 μm 카트리지.

시간	추출량 [mg]	추출물 동정	추출 후 필터 (EM) ¹⁾
10 분	80 mg	PP, $M_w \sim 5000$	변화 없음
30 분	180 mg	PP, $M_w \sim 5000$	변화 없음
1 h	220 mg	PP, $M_w \sim 5000$	변화 없음
24 h	245 mg	PP, $M_w \sim 5000$	변화 없음
72 h	250 mg	PP, $M_w \sim 5000$	변화 없음

주의: ¹⁾ 전자 현미경 사진 (EM) 을 비처리 필터의 대조 표본과 비교하였다.

상기 실험은 하기를 나타내었다:

- 약 1 시간 만에, 실제로 모든 가용성 물질이 필터로부터 걸러진다.
- 필터 농도는 장시간 용매로의 노출 후에도 유지된다.
- 저분자량 PP 로의 용액 오염을 피하거나 최소화시키기 위해, 필터를 사용 전에 약 1 시간 동안 순수 용매로 세척하는 것이 추천된다 (이는 또한 실시예 1 내지 4 의 평가에서 수행되었다).
- 상기 방법으로 본 발명에 따른 용액의 제조를 위해, 완전히 안정하지 않은 필터 유형도 사용할 수 있게 된다.

실시예 6

본 발명에 따라 제조된 용액의 저장 안정성:

본 발명에 따라 제조된 용액이 장기간 저장될 수 있는지 여부를 확인하기 위해, 하기 실험을 수행하였다:

중합체 P-9 (중합체 P-1 내지 P-7 과 유사한 중합체; 실시예 1 과 유사한 방식으로 톨루엔 중에서 용액 제조)

용액을 ATMI 패키지 (NOW-NP-01-A-GC) 의 1 ℓ 병 내에 분배하였다. 상기 병을 알루미늄을 입힌 PE 백 (ALDRICH #Z18340-7) 에 넣고, 백을 아르곤으로 충전시켜 용접하여 봉했다. 병을 용매 캐비넷 중에 실온에서 저장하였다. 정해진 간격마다 (표 8 참조), 청정실에서 상기 병으로부터 소량의 표본을 채취하고, 상기 표본을 검사하여, PLED 의 농도, 점도 및 이용 특성을 결정하였다. 이어서 병을 재밀봉하였다. 수득한 결과를 하기 표에 요약한다.

표 8

본 발명에 따라 제조된 중합체 P-9 톨루엔 용액의 저장 안정성.

일련 번호	일 수 ¹⁾	농도 [g/L]	점도 40s ⁻¹ [mPas] 에서	E[테이타] ²⁾			
				max. eff. [Cd/A]	100 Cd/m ² 에서 U[V]	Ref. eff. Cd/A]	Ref. U [V]
#1	0	5.19	13.8	9.82	3.3	10.2	3.4
#2	30	5.12	13.5	10.77	3.3	10.5	3.6
#3	59	5.05	13.5	10.10	3.7	10.7	3.5
#4	86	5.25	14.4	10.43	3.2	10.4	3.6
#5	122	5.12	14.3	10.40	3.4	10.9	3.5
#6	147	5.17	15.0	10.10	3.4	11.2	3.4
#7	175	5.14	14.3	9.80	3.4	10.0	3.6
#8	215	5.12	14.5	10.20	3.4	10.5	3.9
#9	317	5.19	15.6	9.90	3.2	9.7	3.7
#10	390	5.25	13.9	10.01	3.1	11.2	3.2
Ø	-	5.16	14.3	10.15	3.3	10.5	3.5

주의: ¹⁾ 병의 최초 포장 및 밀봉 후 시간. ²⁾ EL 측정: 각각의 경우 개별 표본에 대해 실시예 1, 표 1 에
서와 유사하게 결정함; 마찬가지로 참조 표본은 상기에 나타낸 바와 같음.

산업상 이용 가능성

삭제

보고된 결과로 하기 결론이 도출될 수 있다:

· 측정 정확도 한계 내에서, 본 발명의 용액은 1 년을 초과하여, PLED 제조용으로 농도, 점도 및 이용성의 변화 없이 저장가능하다.

专利名称(译)	聚合物半导体溶液		
公开(公告)号	KR100924672B1	公开(公告)日	2009-11-03
申请号	KR1020047002743	申请日	2002-08-22
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	SPREITZER HUBERT 슈프라이저후베르트 BECKER HEINRICH 벡커하인리히 KREUDER WILLI 크로이더빌리 BERG SYBILLE 베르크지빌레 SAUER ANDREAS 자우어안드레아스		
发明人	슈프라이저후베르트 벡커하인리히 크로이더빌리 베르크지빌레 자우어안드레아스		
IPC分类号	H01L51/40 C08J3/11 C08G61/02 H01L51/05 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0004 H01L51/42 H01L51/0003 C08G61/02 H01L51/0508 Y02E10/549 H01L51/0025 Y02P70/521		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	10141624 2001-08-24 DE		
其他公开文献	KR1020040049304A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及聚合物半导体的颗粒截留溶液的制备方法和制备聚合物有机半导体发光二极管 (PLED) , 有机集成电路 (O-IC) , 有机场效应晶体管 (OFET) , 有机薄膜晶体管的方法O-SC) 和有机激光二极管 (O-激光) 。

회분	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
40 s ⁻¹ 에서 점도 ¹⁾ [mPa*s]	~ 25	~ 22	~ 18	~ 26	~ 21	25.3	10.5
CPC ²⁾ Mw/1000	1495	1440	1355	1615	1550	1510	1250
Mn/1000	405	420	400	380	420	420	300
EL ³⁾ (max. eff.; 100 Cd/m ² 에서 U)	12.3 Cd/A 3.2 V	11.8 Cd/A 3.2 V	11.9 Cd/A 3.6 V	12.4 Cd/A 3.2 V	11.5 Cd/A 3.7 V	11.1 Cd/A 3.7 V	11.8 Cd/A 3.7 V
EL 표준	10.1 Cd/A 3.7 V	10.2 Cd/A 3.9 V	10.4 Cd/A 3.5 V	10.8 Cd/A 4.0 V	9.9 Cd/A 3.6 V	9.9 Cd/A 3.6 V	10.7 Cd/A 3.7 V