



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월22일

(11) 등록번호

10-0671725

(24) 등록일자

2007년01월15일

(21) 출원번호 10-2000-0049588
 (22) 출원일자 2000년08월25일
 심사청구일자 2005년08월25일

(65) 공개번호 10-2001-0050214
 (43) 공개일자 2001년06월15일

(30) 우선권주장 99810773.4 1999년08월26일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
 스위스 체하-4057 바젤 클라이맥스트라쎄 141

(72) 발명자 티케베른트
 독일50321브륄페테르스베르크슈트라쎄12

베이어라인토마스
 독일50737쾰른노이씨슈트라쎄548

브뤼팅볼프강
 독일91344바이센펠트난켄도르프18

포레로-렌게르슈테판
 독일95448바이로이트브란덴부르거슈트라쎄30

(74) 대리인 이병호
 김영관
 홍동오

심사관 : 손창호

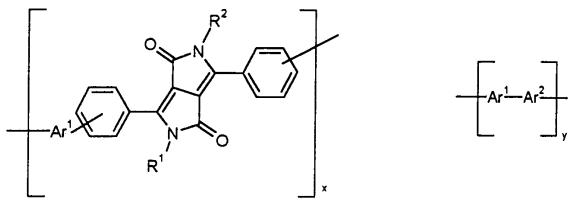
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) D P P -함유 결합된 중합체 및 전기발광 장치

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1의 단위체를 포함하는 디케토피롤로피롤(DPP)계 중합체 및 공중합체, 당해 중합체 및 공중합체와 다른 중합체와의 혼합물, 전기발광("EL") 장치의 제조에 있어서의 이들의 용도 및 당해 중합체 또는 공중합체를 포함하는 EL 장치에 관한 것이다.

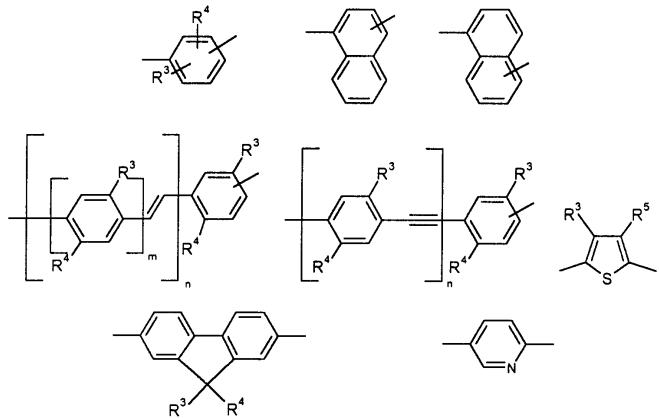
화학식 1



상기 화학식 1에서,

x 는 0.005 내지 1의 범위에서 선택되고, y 는 0.995 내지 0의 범위에서 선택되며, $x+y$ 는 1이고,

Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로, 하기의 그룹을 나타내며,



m 및 n 은 1 내지 10의 수이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, H, C_1-C_{18} 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 알킬, 퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬, 치환되지 않은 C_6-C_{12} 아릴이거나, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C_6-C_{12} 아릴, C_1-C_{12} 알킬- C_6-C_{12} 아릴 또는 C_6-C_{12} 아릴- C_1-C_{12} 알킬을 나타내며,

R^3 및 R^4 는 바람직하게는 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, 치환되지 않은 C_6-C_{12} 아릴이거나, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬을 나타내고,

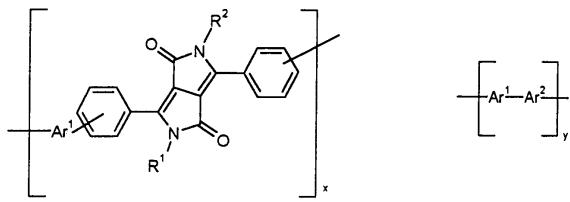
R^5 는 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, 치환되지 않은 C_6-C_{12} 아릴이거나, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬을 나타낸다.

특허청구의 범위

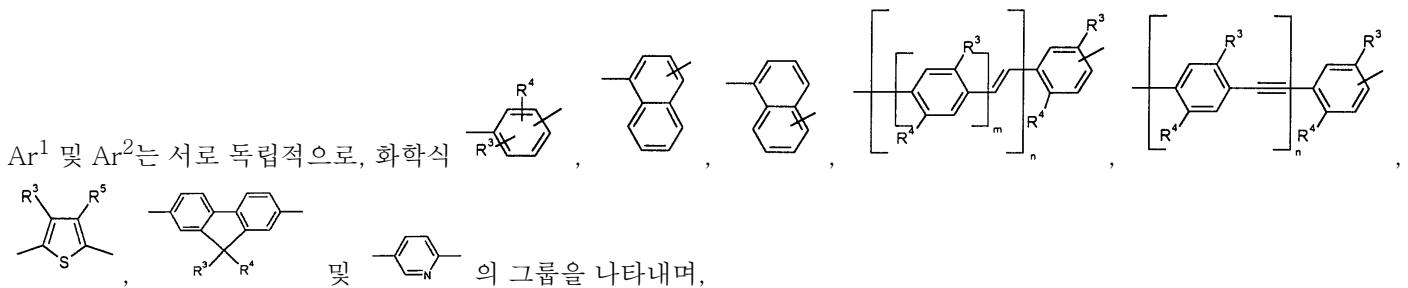
청구항 1.

하기 화학식 1의 단위체를 포함하는 디케토피롤로피롤(DPP)계 중합체 및 공중합체.

화학식 1



x는 0.005 내지 1의 범위에서 선택되고, y는 0.995 내지 0의 범위에서 선택되며, x+y는 1이고,



m 및 n은 1 내지 10의 수이고,

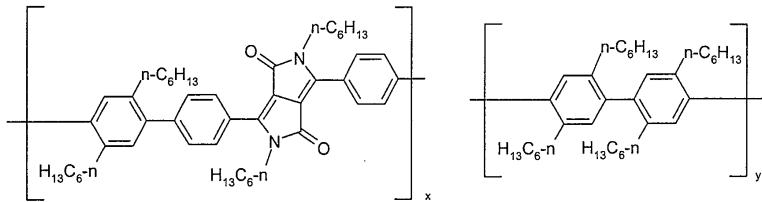
R¹ 및 R²는 서로 독립적으로, H, C₁-C₁₈ 알킬, -C(O)O-C₁-C₁₈ 알킬, 퍼플루오로-C₁-C₁₂ 알킬, 치환되지 않은 C₆-C₁₂ 아릴이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂ 아릴, C₁-C₁₂ 알킬-C₆-C₁₂ 아릴 또는 C₆-C₁₂ 아릴-C₁-C₁₂ 알킬을 나타내며,

R³ 및 R⁴는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 치환되지 않은 C₆-C₁₂ 아릴이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂ 아릴 또는 퍼플루오로-C₁-C₁₂ 알킬을 나타내고,

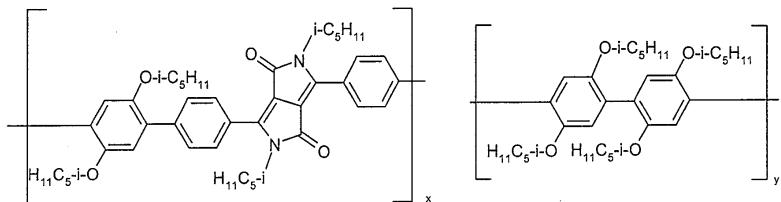
R⁵는 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 치환되지 않은 C₆-C₁₂ 아릴이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂ 아릴 또는 퍼플루오로-C₁-C₁₂ 알킬을 나타낸다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 하기 단위체를 포함하는 디케토피롤로피롤계 공중합체.



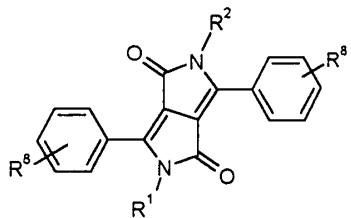
또는



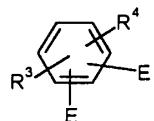
청구항 3.

화학식 2의 DPP 유도체를 화학식 3의 보론산 유도체와, 또는 R⁸이 할로겐이 아닌 경우에는, 화학식 3a의 보론산 유도체, 및 임의로 화학식 4의 디할로페닐 화합물과 반응시킴을 포함하는, 제1항에 따르는 DPP 중합체의 제조 방법.

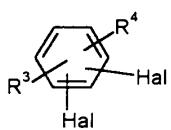
화학식 2



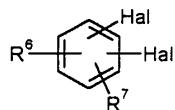
화학식 3



화학식 3a

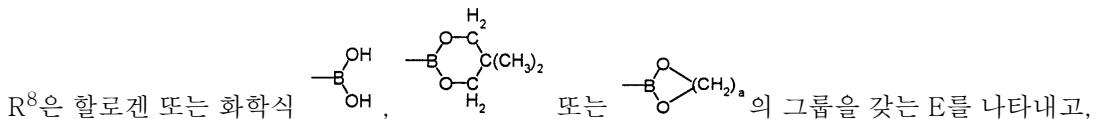


화학식 4



상기 화학식 2, 3, 3a 및 4에서,

R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 제1항에서 정의한 바와 같으며,



a 는 2 또는 3이며,

Hal은 할로겐을 나타내고,

R^6 및 R^7 은 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, 치환되지 않은 C_6-C_{12} 아릴이거나, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬을 나타낸다.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 따르는 DPP계 중합체를 포함하는, 전자 또는 광자 장치.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 따르는 DPP계 중합체 및 이와 혼화성인 하나 이상의 다른 중합체의 혼합물.

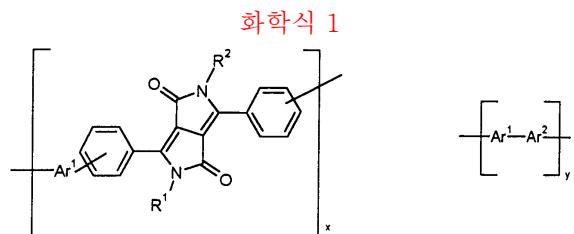
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

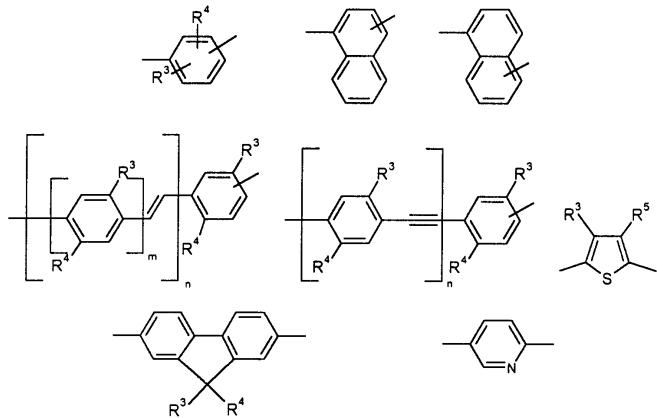
본 발명은 하기 화학식 1의 단위체를 포함하는 디케토피롤로파롤(DPP)을 기본으로 하는 중합체 및 공중합체, 당해 중합체 및 공중합체와 다른 중합체와의 혼합물, 전기발광("EL") 장치의 제조에 있어서의 이들의 용도 및 당해 중합체 또는 공중합체를 포함하는 EL 장치에 관한 것이다.



상기 화학식 1에서,

x 는 0.005 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 1의 범위에서 선택되고, y 는 0.995 내지 0, 바람직하게는 0.99 내지 0의 범위에서 선택되며, $x+y$ 는 1이고,

Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로, 하기의 그룹을 나타내며,



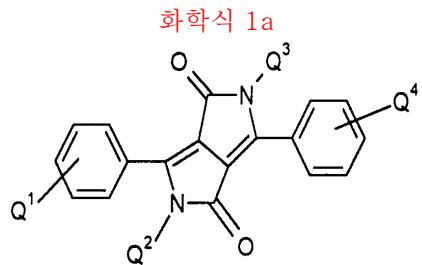
m 및 n 은 1 내지 10의 수이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, H , $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 퍼플루오로- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, 치환되지 않은 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴이거나, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬- $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴 또는 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬을 나타내며,

R^3 및 R^4 는 바람직하게는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 치환되지 않은 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴이거나, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴 또는 퍼플루오로- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬을 나타내고,

R^5 는 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, 치환되지 않은 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴이거나, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴 또는 퍼플루오로- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬을 나타낸다.

EP A 제787,730호는 하기 화학식 1a의 DPP의 중합에 의해 수득되는 폴리아크릴레이트 및 폴리우레탄을 기술하고 있다.



상기 화학식 1a에서,

Q_1 및 Q_4 는 서로 독립적으로, 중합가능한 반응성 그룹을 나타내며, Q_2 및 Q_3 는 서로 독립적으로, 수소, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ 알킬, O 또는 S 에 의해 1회 이상 차단되는 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 알킬이거나, 화학식 $-\text{CO}-\text{Q}_5$ 의 그룹을 나타내고,

Q_5 는 $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 사이클로알킬이다.

상기 화학식 1a의 화합물이 광- 및 전기전도성 중합체의 제조에 사용될 수 있다고 언급되지만, 이에 상응하는 예는 제시되지 않고 있다. 또한, DPP계 중합체를 포함하는 EL 장치의 제조 방법 및 적절한 DPP-단량체/DPP-중합체의 선택 방법에 대해 교시하지 않고 있다.

문헌[참조: Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 106-112]은 이작용성 단량체성 DPP-유도체(이때, 작용기는 DPP-분자의 N-원자에 결합된다)와 디이소시아네이트 또는 디올이나 디산과의 공중합에 의해 수득될 수 있는 형광 DPP-중합체를 기술하고 있다. 기술된 중합체가 EL 장치에 사용될 수 있는 지의 여부는 교시하지 않고 있다.

문헌(참조: JACS 115 (1993) 11735-11743)은 광물질률을 나타내는, 즉 광전도성 및 2차 비선형 광학 활성을 나타내는 DPP-중합체를 기술하고 있다. 광전도성은 EL 장치와 유사한 장치를 사용하여 측정하는데, 즉 장치에 레이저 비임을 조사한 다음, 이러한 조사로부터 생성되는 전류를 측정하는데, 전기발광에 대해서는 측정을 수행하지 않는다. 또한, 다른 DPP-중합체의 선택 방법은 교시하지 않고 있다.

문헌(참조: Adv. Mater. 4 (1992) 36-37)은 청색 광을 방출하는 폴리(p-페닐렌)계 EL 장치를 기술하고 있다. 그러나, 사용된 중합체의 개질 방법을 교시하거나 이에 대한 동기 부여도 기술하고 있지 않다. 또한, 전기발광의 λ_{max} 는 청색 영역에 속한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

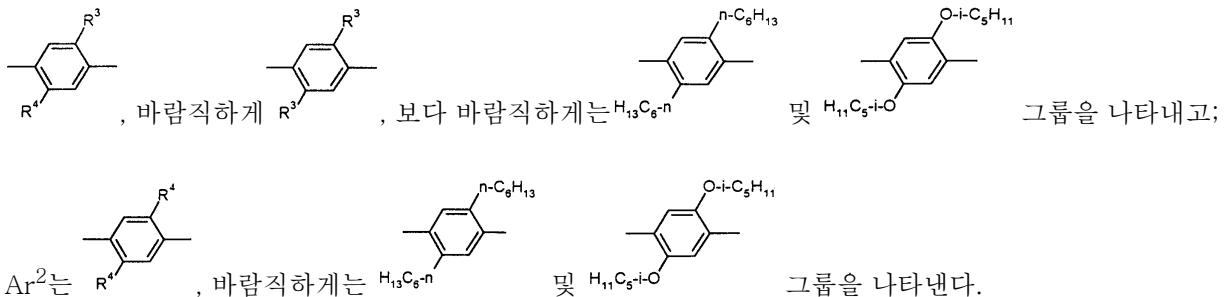
따라서, 본 발명의 목적은 바람직하게는 청색 영역에 존재하지 않는, 즉 400 내지 470 nm가 아니라, 바람직하게는 500 내지 800 nm, 보다 바람직하게는 600 내지 750 nm의 범위인 전기발광의 λ_{max} 를 나타내는 신규의 DPP계 중합체 및 공중합체 와, 다이오드, 발광 다이오드, 광다이오드, 전계 효과 트랜지스터, 중합체 그리드 트리오드, 발광 전기화학 전지, 광결합기 및 레이저 등의 전자 및 광자 장치에 있어서의 이의 용도를 제공하는 것이다. 또한 신규 중합체의 전기발광 강도는 폴리(1,4-페닐렌)에 비해 개선되어야 한다. 추가로, 신규 중합체가 스핀-피복 및 용액 피복에 의해 박막으로 가공되는 능력이 폴리(1,4-페닐렌)에 비해 개선되어야 한다.

따라서, 상기 언급한 DPP계 중합체가 발견되었다.

또한, 본 발명의 중합체를 포함하는 혼합물, 당해 중합체를 포함하는 EL 장치 및 화학식 1의 DPP와 이의 중합체의 용도가 밝혀졌다.

발명의 구성

바람직하게는, Ar¹은



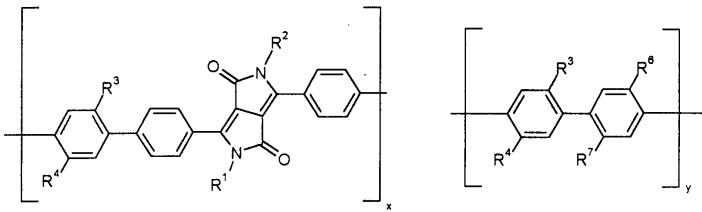
바람직하게는, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로, H, C₁-C₁₂ 알킬, -C(O)O-C₁-C₁₂ 알킬, 페플루오로-C₁-C₁₂ 알킬, 치환되지 않은 C₆-C₁₂ 아릴이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂ 아릴, C₁-C₁₂ 알킬-C₆-C₁₂ 아릴 또는 C₆-C₁₂ 아릴-C₁-C₁₂ 알킬을 나타내며,

R³ 및 R⁴는 바람직하게는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 치환되지 않은 C₆-C₁₂ 아릴이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂ 아릴 또는 페플루오로-C₁-C₁₂ 알킬을 나타내고,

R⁵는 바람직하게는 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, 치환되지 않은 C₆-C₁₂ 아릴이거나, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C₆-C₁₂ 아릴 또는 페플루오로-C₁-C₁₂ 알킬을 나타낸다.

바람직한 양태는 하기 화학식 1의 단위체를 포함하는 공중합체에 관한 것이다.

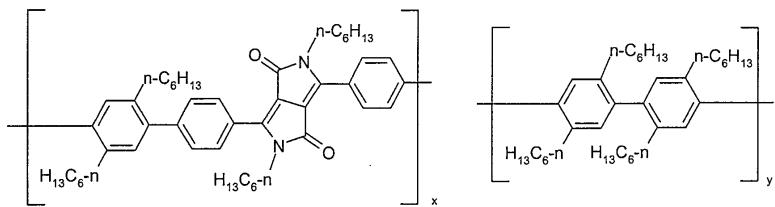
화학식 1



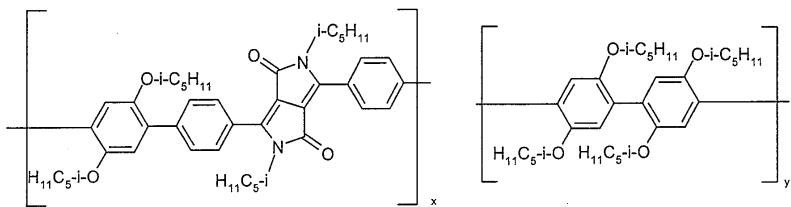
상기 화학식 1에서,

R^6 및 R^7 은 서로 독립적으로, 수소, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시, 치환되지 않은 C_6-C_{12} 아릴이거나, C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로겐에 의해 1 내지 3회 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬을 나타낸다.

보다 바람직하게는, 하기 단위체를 포함하는 공중합체에 관한 것이다.



또는



C_1-C_{18} 알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, 3,7-디메틸옥틸, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실을 나타내고, 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, 3,7-디메틸옥틸, n-운데실 또는 n-도데실을 나타낸다.

퍼플루오로- C_1-C_{12} 알킬은 완전 또는 부분적으로 플루오르화된 C_1-C_{12} 알킬, 예를 들면, 플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 헵타플루오로프로필 또는 노나플루오로부틸을 나타낸다.

C_1-C_{12} 알콕시는 메톡시, 에톡시, n-프로포록시, 이소프로포록시, n-부톡시, 이소부톡시, 2급 부톡시, 3급 부톡시, n-펜톡시, 이소펜톡시, n-헥속시, n-헵속시, n-옥속시, 2-에틸헥속시, n-노녹시, n-데속시, 3,7-디메틸옥속시, n-운데속시, n-도데속시를 나타내며, 바람직하게는 C_4-C_{12} 알콕시, 예를 들면, n-부톡시, 이소부톡시, 2급 부톡시, 3급 부톡시, n-펜톡시, 이소펜톡시, n-헥속시, n-헵속시, n-옥속시, 2-에틸헥속시, n-노녹시, n-데속시, 3,7-디메틸옥속시, n-운데속시 또는 n-도데속시를 나타낸다.

C_6-C_{12} 아릴은 통상, 폐닐, 1-나프틸, 2-나프틸 또는 4-비페닐이다.

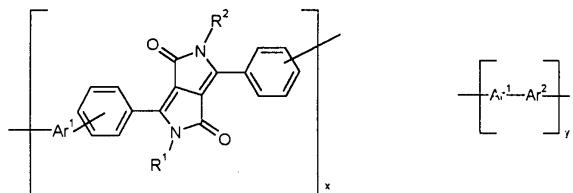
C_1-C_{12} 알킬- C_6-C_{12} 아릴은, 예를 들면, 2-, 3-, 4-메틸페닐, 2-, 3-, 4-에틸페닐, 2-, 3-, 4-n-프로필페닐, 2-, 3-, 4-이소프로필페닐, 2-, 3-, 4-n-부틸페닐, 2-, 3-, 4-3급 부틸페닐, 1-, 2-메틸나프틸, 1-, 2-에틸나프틸, 1-, 2-n-프로필나프틸, 1-, 2-이소프로필나프틸, 1-, 2-n-부틸나프틸, 1-, 2-3급 부틸페닐을 나타낸다.

C_6-C_{12} 아릴- C_1-C_{12} 알킬은, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐에틸, α,α -디메틸벤질, ω -페닐부틸, ω,ω -디메틸- ω -페닐부틸, ω -페닐도데실, ω -페닐에이코실 또는 ω -페닐도코실을 나타내고, 바람직하게는 C_7-C_{18} 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐에틸, α,α -디메틸벤질, ω -페닐부틸, ω,ω -디메틸- ω -페닐부틸, ω -페닐도데실 또는 ω -페닐옥타데실 및 특히 바람직하게는, C_7-C_{12} 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐에틸, α,α -디메틸벤질, ω -페닐부틸 또는 ω,ω -디메틸- ω -페닐부틸을 나타낸다.

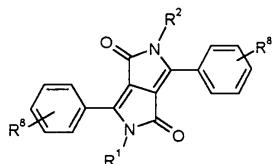
본 발명의 중합체 및 공중합체(이후에는, 용어 중합체는 용어 공중합체를 포함한다)는 대개 분자량 $M_w \approx 1,000$ 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 2,000 내지 100,000 g/mol 및 가장 바람직하게는 2,000 내지 50,000 g/mol이다.

본 발명의 바람직한 양태는 화학식 2의 DPP 유도체를 화학식 3의 보론산 유도체와, 또는 R^8 이 할로겐이 아닌 경우에는, 화학식 3a의 보론산 유도체, 및 임의로 화학식 4의 디할로페닐 화합물과 반응시킴을 포함하는, 하기 단위체를 포함하는 DPP 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

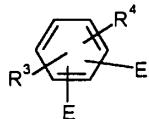
화학식 1



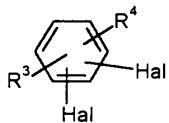
화학식 2



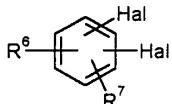
화학식 3



화학식 3a

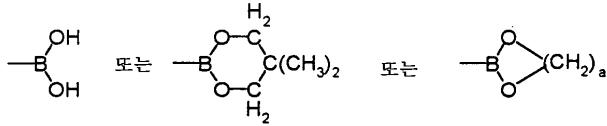


화학식 4



상기 화학식 2 및 4에서,

R^8 은 할로겐, 예를 들면, 클로로 또는 브로모, 바람직하게는 브로모를 나타내거나, 화학식



의 그룹을 갖는 E를 나타내고,

a는 2 또는 3이며,

Hal은 상기 정의한 바와 같은 할로겐, 바람직하게는 브로모를 나타낸다.

바람직하게는, 반응은 유기 용매(예: 방향족 탄화수소) 또는 통상의 극성 유기 용매(예: 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산이거나, 이들의 혼합물), 가장 바람직하게는 툴루엔의 존재하에 수행한다. 대개, 용매의 양은 화학식 3의 보론산 유도체 mol 당 1 내지 10 ℓ의 범위로 선택된다.

또한, 바람직하게는, 반응은 불활성 대기(예: 질소 또는 아르곤)하에 수행한다.

알칼리 금속 수산화물 또는 탄산염(예: NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 등) 등과 같은 수성 염기의 존재하에 반응을 수행하는 것이 또한 바람직하다. 바람직하게는, K_2CO_3 수용액이 선택된다. 대개, 화학식 3의 화합물에 대한 염기의 몰 비는 0.5:1 내지 50:1의 범위로 선택된다.

일반적으로, 반응 온도는 바람직하게는 환류 조건하에 40 내지 180 °C의 범위에서 선택된다.

반응 시간은 바람직하게는 1 내지 80시간, 보다 바람직하게는 20 내지 72시간의 범위로 선택된다.

바람직한 양태에 있어서, 커플링 반응 또는 중축합 반응을 위한 통상의 촉매가 사용되며, 바람직하게는 Pd계 촉매, 예를 들면, 공지된 테트라카이스(트리아릴포스포늄)팔라듐, 바람직하게는 $(Ph_3P)_4Pd$ 및 이의 유도체가 사용된다. 통상적으로, 촉매는 100:1 내지 10:1, 바람직하게는 50:1 내지 30:1의 범위인 촉매에 대한 본 발명의 DPP 중합체의 몰 비로 가한다.

촉매는 용액 또는 혼탁액으로서 가하는 것이 또한 바람직하다. 바람직하게는, 상기 기술한 것과 같은 적절한 유기 용매, 바람직하게는 벤젠, 툴루엔, 크실렌, THF, 디옥산, 보다 바람직하게는 툴루엔이나, 이들의 혼합물이 사용된다. 통상적으로 용매의 양은 화학식 3의 보론산 유도체 몰당 1 내지 10 ℓ의 범위로 선택된다. 수득된 본 발명의 DPP 중합체는 널리 공지된 방법에 의해 분리할 수 있다. 바람직하게는, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후에, 아세톤에 부어, 생성된 침전을 바람직하게는 여과하고 세척하여 건조시킨다.

화학식 2의 DPP 유도체는 공지되어 있으며, 당해 분야에 공지된 방법에 따라, 예를 들면, 미국 특허 제4,579,949호 또는 제4,585,878호에 기술된 방법에 따라, 즉 적절한 니트릴 또는 쉬프 염기 2 몰과 석신산 디에스테르 1 몰을 염기 및 유기 용매의 존재하에 반응시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 다른 양태는 본 발명의 중합체를 포함하는 전기발광 장치에 관한 것이다.

최근 유기 전기발광 장치의 통상적인 구조는 다음과 같다:

(i) 본 발명의 중합체가 발광 및 홀 수송층을 형성하는데 사용되는 포지티브-홀 수송 화합물로서 또는, 발광 및 전자 수송층을 형성하는데 사용될 수 있는 전자 수송 화합물로서 사용되는, 양극/홀 수송층/전자 수송층/음극 및

(ii) 본 발명의 중합체가 이들 구조에서 이들이 포지티브 홀 또는 전자 수송 특성을 나타내는지와 무관하게 발광 층을 형성하는, 양극/홀 수송층/발광 층/임의의 전자 수송층/음극.

발광 층은 에너지 공여체(들) 및 전자 수용체(들)을 위하여 두 개 이상의 본 발명의 중합체로 이루어질 수 있다.

장치는 몇 가지 방법으로 제조될 수 있다. 통상적으로, 진공 증발이 제조를 위하여 광범위하에 사용된다. 바람직하게는, 유기층은 실온으로 유지된 시판중인 인듐-주석 산화물("ITO") 또는 플루오르화 주석-산화물("FTO") 유리 기판에 상기 순서

로 적층되며, 이는 구조물에서 양극으로서 작용한다. 막 두께는 바람직하게는 1 내지 10,000 nm, 보다 바람직하게는 1 내지 5,000 nm이며, 보다 바람직하게는 1 내지 1,000 nm이고, 보다 바람직하게는 1 내지 500 nm의 범위이다. 30 내지 200 nm의 Al, Ca, Mg/Ag 합금 및 Li-Al 이원(binary) 시스템 등의 음극 금속을 유기층 상부에 적층시킨다. 침착 도중 진공은 바람직하게는 $0.1333 \text{ Pa} (1 \times 10^{-3} \text{ 토르})$, 보다 바람직하게는 $1.333 \times 10^{-3} \text{ Pa} (1 \times 10^{-5} \text{ 토르})$ 이며, 보다 바람직하게는 $1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa} (1 \times 10^{-6} \text{ 토르})$ 이다.

양극으로서, 기판으로서의 유리 위에서 금속(예: 금, 은, 구리, 알루미늄, 인듐, 철, 아연, 주석, 크롬, 티탄, 바나듐, 코발트, 니켈, 납, 망간 및 텉스텐 등), 금속 합금(예: 마그네슘/구리, 마그네슘/은, 마그네슘/알루미늄 및 알루미늄/인듐 등), 반도체(예: Si, Ge, GaAs 등), 금속 산화물(예: ITO, FTO, ZnO 등), 금속성 화합물(예: CuI 등) 및 더욱이, 전기전도성 중합체(예: 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌 등), 바람직하게는 ITO 또는 FTO, 가장 바람직하게는 ITO 또는 FTO와 같이 일 함수가 높은 통상의 양극 물질이 사용될 수 있다.

이들 전극 물질 중에서, 금속, 금속 합금, 금속 산화물 및 금속성 화합물이, 예를 들면, 스퍼터링 법에 의해 전극으로 변형될 수 있다. 전극용 물질로서 금속 또는 금속 합금을 사용하는 경우에, 전극은 진공 침착법(vacuum deposition method)에 의해 또한 형성될 수 있다. 전극을 형성하는 물질로서 금속 또는 금속 합금을 사용하는 경우에, 전극은 또한 화학적 도금법(참조: Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985)에 의해 형성할 수 있다. 전기전도성 중합체를 사용하는 경우에, 전극은 이를 양극 산화 중합법에 의해 이미 전기전도성 피복이 제공된 기판 위에 필름으로 형성함으로써 제조할 수 있다. 기판 위에 형성된 전극의 두께는 특정 값으로 제한되지 않지만, 기판이 발광 판으로서 사용되는 경우에는, 전극의 두께는 투명성을 보장하기 위하여 바람직하게는 1 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 50 nm의 범위이다.

바람직한 양태에 있어서, ITO는 ITO 필름 두께가 10 nm(100 \AA) 내지 1 μ (10000 \AA), 바람직하게는 20 nm(200 \AA) 내지 500 nm(5000 \AA)인 기판 위에 사용된다. 일반적으로, ITO 필름의 쉬트(sheet) 저항은 $100 \Omega/\text{cm}^2$ 이하, 바람직하게는 $50 \Omega/\text{cm}^2$ 이하의 범위로 선택된다. 이러한 양극은, 예를 들면, 일본의 제조업자(예: Geomatech Co. Ltd., Sanyo Vacuum Co. Ltd., Nippon Sheet Glass Co. Ltd.)로부터 시판되고 있다.

기판으로서, 전기전도성 또는 전기 절연성 물질이 사용될 수 있다. 전기전도성 기판을 사용하는 경우에, 발광 층 또는 포지티브 홀 수송층이 그 위에 직접 형성되는 반면에, 전기 절연성 기판을 사용하는 경우에는, 전극이 그 위에 먼저 형성된 다음, 발광 층 또는 포지티브 홀 수송층이 겹쳐진다.

기판은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 그러나, 계기판으로서 기판을 사용하는 경우에, 기판은 투명하거나 반투명해야 한다

투명한 전기 절연성 기판은, 예를 들면, 무기 화합물(예: 유리, 석영 등) 또는 유기 중합체성 화합물(예: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세테이트 등)이다. 이들 기판은 각각 여기에 상기 기술한 방법중 하나에 따라 전극에 제공하여 투명한 전기전도성 기판으로 변형시킬 수 있다.

반투명한 전기 절연성 기판의 예로서, 무기 화합물(예: 알루미나, YSZ(이트륨 안정화된 지르코니아) 등), 유기 중합체성 화합물(예: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 에폭시 수지 등)이 있다. 이들 기판은 각각 여기에 상기 언급한 방법중 하나에 따라 전극에 제공하여 반투명한 전기전도성 기판으로 변형시킬 수 있다.

불투명한 전기전도성 기판의 예로서, 금속(예: 알루미늄, 인듐, 철, 니켈, 아연, 주석, 크롬, 티탄, 구리, 은, 금, 백금 등), 다양한 전기 도금된 금속, 금속 합금(예: 동, 스테인레스강 등), 반도체(예: Si, Ge, GaAs 등) 및 전기전도성 중합체(예: 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌 등)가 있다.

기판은 상기 열거된 기판 물질중 하나를 원하는 치수로 형성하여 수득할 수 있다. 기판은 매끄러운 표면을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 심지어 거친 표면을 가질지라도, 실제 사용에는 문제가 유발되지 않는데, 단 곡률이 $20 \mu\text{m}$ 이상인 원형 불균일성을 가져야 한다. 기판의 두께에 대해서는, 충분한 기계적 강도가 보장되는 한 제한되지 않는다. 음극으로서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 은 및 구리 뿐만 아니라, 이들의 합금 또는 혼합물(예: 나트륨, 리튬, 칼륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-구리 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄, 알루미늄-알루미늄 산화물 합금, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 칼슘) 및 전기전도성 중합체(예: 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 등)와 같은 EP-A 499,011에 예시된 물질, 바람직하게는 Al, Ca, Mg/Ag 합금 또는 Li-Al 조성물과 같은 일 함수가 낮은 통상의 음극 물질이 사용될 수 있다.

이러한 음극은 상기 기술한 공지된 진공 침착 기술에 의해 상기의 전자 수송층에 침착시킬 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 발광 층은 홀 수송층과 전자 수송층(임의의)/음극 사이에 사용될 수 있다. 통상적으로, 홀 수송층 위에 본 발명의 DPP 중합체의 박막을 형성함으로써 제조된다.

박막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 진공 침착법, 스픬 피복법, 주조법 및 랑그무어-블로드겟(Langmuir-Blodgett; "LB") 방법 등이 있다. 이들 방법중에서, 진공 침착법, 스픬 피복법 및 주조법이 작동의 용이성 및 비용면에서 특히 바람직하다.

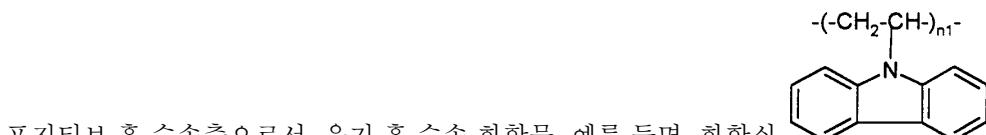
진공 침착법에 의해 본 발명의 DPP 중합체를 사용하여 박막을 형성하는 경우에, 진공 침착이 수행되는 조건은 통상적으로 화합물의 특성, 형태 및 결정 상태에 따라 상당히 좌우된다. 그러나, 최적의 조건은, 예를 들면, 가열 보트용 온도가 100 내지 400 °C, 기관 온도는 -100 내지 350 °C, 압력은 1.33×10^4 내지 1.33×10^{-4} Pa(1×10^2 내지 1×10^{-6} 토르) 및 침착 속도는 1 pm 내지 6 nm/초의 범위에서 선택될 수 있다.

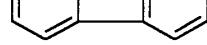
유기 EL 성분에서, 이의 발광 층의 두께는 이의 발광 특성을 결정하는 인자중 하나이다. 예를 들면, 발광 층이 충분히 두껍지 않으면, 짧은 회로가 발광 층을 샌드위칭하는 두 개의 전극 사이에 아주 용이하게 생성될 수 있으므로, EL 방출이 유발되지 않는다. 한편, 발광 층이 지나치게 두꺼우면, 이의 높은 전기 저항으로 인하여 발광 층 내부에 전위차가 크게 하강되어, EL 방출에 대한 임계 전압이 증가된다. 따라서, 유기발광 층의 두께를 5 nm 내지 5 μm의 범위로 제한해야 한다. 바람직한 두께는 10 내지 500 nm의 범위이다.

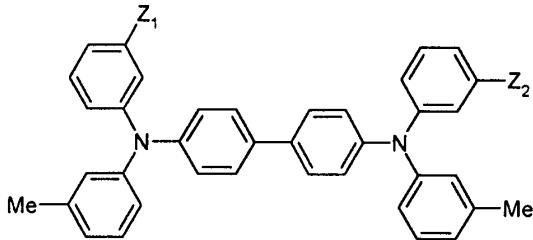
스핀 피복법 및 주조법을 사용하여 발광 층을 형성하는 경우에, 피복은 본 발명의 DPP 중합체를 0.0001 내지 90 중량%의 농도로 적절한 유기 용매(예: 벤젠, 틀루엔, 크실렌, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 디클로로메탄 및 디메틸설픰포시드 등)에 용해시켜 제조한 용액을 사용하여 수행할 수 있다. 이때, 본 발명의 DPP 중합체의 농도가 보다 높으면, 생성된 필름의 두께는 보다 두꺼워지는 반면에, 농도가 보다 낮으면, 생성된 필름은 보다 얇아진다. 그러나, 농도가 90 중량%를 초과하는 경우에, 용액은 통상적으로 너무 점성이 되어 더 이상 매끄럽고 균질한 필름을 형성할 수 없게 된다. 한편, 실제로 농도가 0.0001 중량% 미만이면, 필름의 형성 효율은 너무 낮아져서 경제적이지 못하다. 따라서, 본 발명의 DPP 중합체의 바람직한 농도는 0.01 내지 80 중량%의 범위이다.

상기 스픬 피복법 또는 주조법을 사용하는 경우에, 발광 층을 형성하기 위한 용액에 중합체 결합제를 가하여 생성된 층의 균질성 및 기계적 강도를 또한 개선시킬 수 있다. 주로, 중합체 결합제가 사용될 수 있지만, 단 이는 화학식 1의 DPP가 용해되는 용매에 가용성이어야 한다. 이러한 중합체 결합제의 예로는 폴리카보네이트, 폴리비닐알콜, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리비닐아세테이트 및 에폭시 수지 등이 있다. 발광 층 형성을 위한 용액은 특정 농도의 본 발명의 DPP 중합체, 중합체 결합제 및 용매를 가질 수 있다. 그러나, 중합체 결합제 및 본 발명의 DPP 중합체로 구성된 고체 함량이 99 중량%를 초과하는 경우에, 용액의 유동성은 일반적으로 너무 낮아져서 균질성이 우수한 발광 층을 형성할 수 없게 된다. 한편, 본 발명의 DPP 중합체의 함량이 중합체 결합제의 것보다 실질적으로 적은 경우에, 일반적으로 층의 전기 저항은 매우 커서 높은 전압이 이에 적용되지 않는다면 발광하지 않는다. 더욱이, 층에서 본 발명의 DPP 중합체의 농도가 이 경우에 작으므로, 이의 발광 효율은 비교적 낮다. 따라서, 중합체 결합제 대 본 발명의 DPP 중합체의 바람직한 조성비는 중량기준으로 10:1 내지 1:50의 범위에서 선택되며, 용액중 두 성분으로 구성된 고체 함량은 바람직하게는 0.01 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 60 중량%의 범위이다.

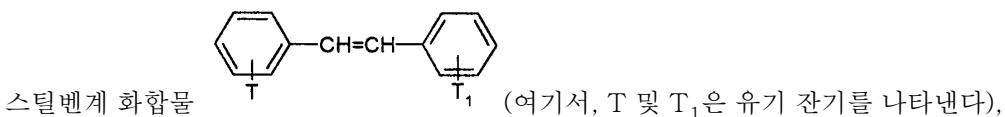
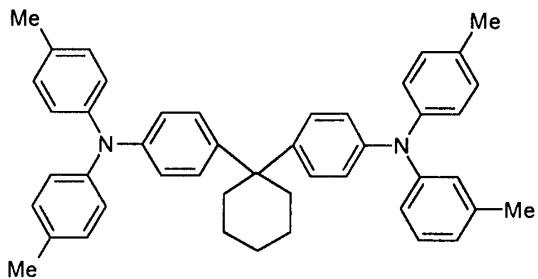
스핀 피복법 또는 주조법에 의해 발광 층을 형성하는 경우에, 층의 두께는 진공 침착법에 의한 발광 층의 형성시와 동일한 방법으로 선택될 수 있다. 즉, 층의 두께는 바람직하게는 5 nm 내지 5 μm, 보다 바람직하게는 10 내지 500 nm의 범위에서 선택된다.



 포지티브 홀 수송층으로서, 유기 홀 수송 화합물, 예를 들면, 화학식  의 폴리비닐 카바졸, 문헌(참조: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 3925)에 기술된 하기 화학식의 트리페닐아민 유도체("TPD"),



(여기서, Z_1 및 Z_2 는 각각 수소 원자 또는 메틸 그룹을 나타낸다); 문현(참조: J. Appl. Phys. 65(9) (1989) 3610)에 기술된 하기 화학식의 화합물,



폴리(디옥시에틸렌 티에닐렌)("PEDOT") 및 히드라존계 화합물 $\text{R}_x=\text{N}-\text{N}^{\text{R}_y}\text{R}_z$ 등이 공지되어 있다.

포지티브 훌 수송 물질로서 사용된 화합물이 상기 제시된 화합물로 제한되지 않는다. 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 폐닐렌 디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환된 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스틸베닐안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 아닐린 유도체의 공중합체, 전기전도성 올리고머, 특히 티오펜 올리고머, 포르피린 화합물, 방향족 3급 아민 화합물, 스틸벤 아민 화합물 등과 같은 포지티브 훌을 수송하는 특성을 갖는 화합물이 포지티브 훌 수송 물질로서 사용될 수 있다. 특히, $N,N,N'N'$ -테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, N,N' -디페닐- N,N' -비스(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD), 2,2'-비스(디-p-토릴아미노페닐)프로판, 1,1'-비스(4-디-토릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산, 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메탄, 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐-메탄, N,N' -디페닐- N,N' -디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐, $N,N,N'N'$ -테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-비스(디페닐아미노)쿼터페닐, N,N,N -트리(p-톨릴)아민, 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4-(디-p-톨릴아미노)스틸릴]스틸벤, 4-N,N-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠, 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스틸벤, N -페닐카바졸 등과 방향족 3급 아민 화합물이 바람직하다.

더욱이, 4,4'-비스[N -(1-나프틸)- N -페닐아미노]비페닐은 미국 특허 제5,061,569호에 기술되어 있고, 3개의 트리페닐 아민 단위체가 "별-파열(star-burst)" 구조처럼 질소 원자에 결합된 화합물, 예를 들면, 4,4',4"-트리스[N -(3-메틸페닐)- N -페닐아미노]트리페닐아민이 EP-A 508,562에 기술되어 있다.

포지티브 훌 수송층은 하나 이상의 포지티브 훌 수송 물질을 함유하는 유기 필름을 양극 위에 제조하여 형성할 수 있다. 포지티브 훌 수송층은 진공 침착법, 스플 피복법, 주조법 및 LB 법 등에 의해 형성할 수 있다. 이들 방법중에서, 진공 침착법, 스플 피복법 및 주조법이 용이성 및 비용면에서 특히 바람직하다.

진공 침착법을 사용하는 경우에, 침착 조건은 발광 층의 형성을 위하여 기술된 것과 동일한 방법으로 선택할 수 있다(상기 참조). 하나 이상의 포지티브 훌 수송 물질을 포함하는 포지티브 훌 수송층을 형성하는 것이 바람직한 경우에, 목적하는 화합물을 사용하는 공중발법이 사용될 수 있다.

스핀 피복법 또는 주조법에 의해 포지티브 훌 수송층을 형성하는 경우, 층은 발광 층의 형성을 위하여 기술된 조건하에 형성될 수 있다(상기 참조).

중합체 결합제를 함유하는 용액을 사용하여 발광 층을 형성하는 경우에, 보다 매끄럽고 균질한 포지티브 훌 수송층은 결합제 및 하나 이상의 포지티브 훌 수송 물질을 함유하는 용액을 사용하여 형성될 수 있다. 상기 용액을 사용한 피복은 중합체 결합제를 사용하는 발광 층의 형성시와 동일한 방법으로 수행할 수 있다. 중합체 결합제가 사용될 수 있지만, 단 하나 이상의 포지티브 훌 수송 물질이 용해되는 용매에 가용성이어야 한다. 적절한 중합체 결합제 및 적절하고 바람직한 농도의 예가 발광 층의 형성을 기술하는 상기 부분에 제시되어 있다. 포지티브 훌 수송층의 두께는 바람직하게는 0.5 내지 1000 nm, 바람직하게는 1 내지 100 nm 및 보다 바람직하게는 2 내지 50 nm의 범위에서 선택된다.

전자 수송층을 위한 전자 수송 물질로서, 음극으로부터의 전자 주입 효율 및 전자 이동도가 높은 것이 바람직하다. 다음 물질이 전자 수송 물질로 예시될 수 있다: 트리스(8-하이드록시퀴놀리노에이토)-알루미늄(III) 및 이의 유도체, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리놀레이토)베릴륨(II) 및 이의 유도체, 옥사디아졸 유도체(예: 2-(4-비페닐)-5-(4-3급 부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸) 및 이의 이랑체 시스템(예: 1,3-비스(4-3급 부틸페닐-1,3,4)-옥사디아졸릴)-비페닐렌 및 1,3-비스(4-3급 부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸릴)페닐렌), 문헌[참조: Appl. Phys. Lett. 48(2) (1986) 183]에 기술된 바와 같은 트리아졸 유도체, 폐난트롤린 유도체 또는 폐릴렌 테트라카복실산 유도체.

전자 수송층은 하나 이상의 전자 수송 물질을 함유하는 유기 필름을 훌 수송층 위에 또는 발광 층 위에 제조하여 형성할 수 있다. 전자 수송층은 진공 침착법, 스핀 피복법, 주조법 및 LB 법 등에 의해 형성할 수 있다.

중합체 결합제를 함유하는 용액을 사용하여 발광 층 또는 포지티브 훌 수송층을 형성하는 경우, 결합제 및 하나 이상의 전자 수송 물질을 함유하는 용액을 사용하여 보다 매끄럽고 균질한 전자 수송층을 형성할 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 중합체는 10^3 내지 10^6 [$10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$]의 범위인 몰 흡수 계수를 나타낸다.

다른 바람직한 양태는 다이오드, 발광 다이오드, 광다이오드, 전계 효과 트랜지스터, 중합체 그리드 트리오드, 발광 전기화학 전지, 광결합기 및 레이저 등의 전자 및 광자 장치에 있어서의 본 발명의 중합체의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 다른 양태는 본 발명의 중합체를 포함하는 다이오드, 발광 다이오드, 광다이오드, 전계 효과 트랜지스터, 중합체 그리드 트리오드, 발광 전기화학 전지, 광결합기 및 레이저 등의 전자 및 광자 장치에 관한 것이다.

본 발명의 중합체는 폴리(1,4-페닐렌)에 비해 10^2 내지 10^4 의 인자만큼 개선된 가공성 및 개선된 전기발광 강도를 나타낸다.

실시예

실시예 1

1,4-디케토-2,5-디(*n*-헥실)-3,6-디(4-브로모페닐)피롤로-[3,4-*c*]피롤(미국 특허 제4,579,949호의 실시예 25 또는 44에 기술된 방법에 따라 제조) x 몰, 2,5-디-*n*-헥실벤젠-1,4-비스(보론산)[문헌(참조: Makromol. Chem. 191 (1990) 1991)에 따라 제조] ($x+y$) 몰 및 2,5-디브로모-1,4-디-*n*-헥실벤젠(참조: Synthesis (1988) 386-388) y 몰을 질소하에 톨루엔(5 mL/mmol 보론산 유도체)중에 용해시키고, 물(5 mL/mmol 보론산 유도체) 중 1N 탄산칼륨 용액을 가한다. 용액을 환류하에 가열하고, 톨루엔(5 mL/mmol 보론산 유도체) 중 테트라카스트리페닐-포스피노-Pd(O)($x/35$ mole)를 가한다. 혼합물을 24시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시킨 후에 아세톤에 뜯는다. 여과 후에, 중합체를 아세톤 및 수성 HCl로 계속해서 세척한다. 마지막으로, 클로로포름, 톨루엔 및 크실렌에 가용성인 고체 분말을 수득한다. 열적 특성: 용점 없음, 250 °C 이상에서 서서히 분해. 조성 및 독특한 특성에 대한 상세한 내용은 하기의 표 1을 참조한다.

¹H-NMR;(CDCl₃): δ(ppm): 0.7-1.8(CH₂, *n*-헥실의 CH₃), 2.63(DPP에 인접한 페닐렌에서 *n*-헥실의 α-CH₂), 2.42(다른 페닐렌에 인접한 페닐렌에서 *n*-헥실의 α-CH₂), 3.84(DPP에서 *n*-헥실의 α-CH₂), 7.19(m, 페닐렌의 CH), 7.55(d, DPP의 CH), 7.93(d, DPP의 CH).

UV/VIS 흡수(CHCl_3): $\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$.

광 발광(CHCl_3): $\lambda_{\max} = 544 \text{ nm}$.

실시예 2

1,4-디 케토-2,5-디(i-펜틸)-3,6-디(4-브로모페닐)페롤로-[3,4-c]페롤 433.9 mg, 2,5-디-i-펜톡시벤젠-1,4-비스(보론산) 500.0 mg 및 2,5-디브로모-1,4-디-i-펜톡시벤젠 302.0 mg을 질소 대기하에 테트라하이드로푸란 20 mL에 용해시키고, 물중 NaHCO_3 의 1N 용액 20mL을 가한다. 용액을 환류하여 가열하고, 테트라하이드로푸란 5 mL 중 테트라카스트리페닐포스피노-Pd(O) 17 mg을 가한다. 혼합물을 72시간 동안 환류시키고, 실온으로 냉각시킨 후에 메탄올에 뜯는다. 여과 후에, 중합체를 물로 세척하고, 메탄올을 부가하여 클로로포름으로부터 재결정화한다. 분자량 M_w 가 4500 g/mol인 암적색 분말을 수득한다(중합체 11, 하기 표 참조).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 0.7~1.6(CH_2 , i-펜틸의 CH_3), 3.89(DPP의 i-펜틸의 $\alpha\text{-CH}_2$), 3.95(페닐렌에서 i-펜톡시의 $\alpha\text{-CH}_2$), 6.9 및 7.0, 7.6, 7.76 및 7.9(DPP 및 페닐렌의 방향족 양성자);

UV/VIS 흡수율(CHCl_3): $\lambda_{\max} = 493, 305 \text{ nm}$.

형광: $\lambda_{\max} = 558 \text{ nm}$.

[표 1]
(공)중합체의 조성 및 독특한 특성

중합체	x	수율(%)	$M_w[\text{g/mol}]$	P_w	색상
1	1	69	5400	8	진한 오렌지색
2	0.65	73	6400	10	오렌지색
3	0.50	84	21000	36	오렌지색
4	0.45	79	19000	33	오렌지색
5	0.25	71	6100	11	오렌지색
6	0.10	65	9800	19	연한 오렌지색
7	0.05	62	3000	6	연한 오렌지색
8	0.01	58	2900	6	갈색을 띤 오렌지색
9	0.005	57	2700	6	담갈색
10	0	87	39000	80	담갈색
11	0.50	63	4500	7	진한 적색

P_w 는 M_w/M 으로서 정의되며, 여기서 M은 x 및 y에 따라 좌우되는 상응하는 단량체 단위의 분자량/중량을 젠 단량체 단위이다.

x는 CDCl_3 중 본 발명의 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분광계로 측정한다.

분자량은 워터스/밀리포어(Waters/Millipore) UV 검출기 481 및 SEC 칼럼(Latek/styragel 50/1000 nm 기공 크기)이 조합된 것을 사용하여 크기 배척 크로마토그래피(size exclusion chromatography; "SEC")로 측정한다. 모든 측정은 45 °C에서 테트라하이드로푸란 중에서 수행한다. 칼럼은 시판중인 폴리스티렌 표준물에 대하여 보정한다.

실시예 3

중합체(1) 83 mg을 클로로포름 4.5 mL에 용해시킨다. 인듐-주석-산화물 (ITO)(100 nm) 및 폴리(디옥시에틸렌 티에닐렌) ("PEDOT")/PSS(Baytron P^R; 제조원 : Bayer AG)(50 nm)으로 피복된 유리 기판이 사용되며, 스판 피복법을 사용하여 중합체(1)(필름 두께: 100 nm)의 필름으로 피복시키며, 피복 조건은 10초 동안 분당 1500회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 2000회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: 6×10^{-6} mbar).

전기발광 측정은 질소 대기하에 수제 샘플 홀더가 있는 HP 16442A 시험 고정구를 사용하여 수행한다. 전압은 0 내지 20 V의 범위로 선택하며, 전류는 HP 4155A 반도체 파라미터 분석기로 검출하고, 광력은 Hamamatsu S2281-01 실리콘 광다이오드를 사용하여 측정한다. 전기발광 스펙트럼은 150 g/mm²의 광학 격자가 장착된 LN/CCD 검출기를 사용하여 측정한다. 15 V에서, 광력은 3×10^{-2} mW/cm²이며, 전류 밀도는 2×10^{-1} A/cm²이고, λ_{max} 는 623 nm이다.

실시예 4

중합체(2) 120 mg을 클로로포름 5.5 mL에 용해시킨다. 스판 피복법을 사용하여, 두께가 100 nm인 필름을 ITO(100 nm) 및 PEDOT(50 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1500회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 2000회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: 6×10^{-6} mbar).

전기발광 특성은 실시예 2에 기술된 바와 같이 측정한다: 15 V에서, 광력은 8×10^{-2} mW/cm²이며, 전류 밀도는 5×10^{-2} A/cm²이고, λ_{max} 는 623 nm이다.

실시예 5

중합체(3) 80 mg을 클로로포름 6 mL에 용해시킨다. 스판 피복법을 사용하여, 두께가 100 nm인 필름을 ITO(100 nm) 및 PEDOT(50 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1200회 회전시키고, 가속화 시간은 3초이며, 20초 동안 분당 1800회 회전시키고, 가속화 시간은 3초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: 6×10^{-6} mbar).

전기발광 특성은 실시예 2에 기술된 바와 같이 측정한다: 15 V에서, 광력은 5×10^{-3} mW/cm²이며, 전류 밀도는 5.5×10^{-2} A/cm²이고, λ_{max} 는 623 nm이다.

실시예 6

중합체(5) 83 mg을 클로로포름 6 mL에 용해시킨다. 스판 피복법을 사용하여, 두께가 100 nm인 필름을 ITO(100 nm) 및 PEDOT(50 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1800회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 2200회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: 6×10^{-6} mbar).

전기발광 특성은 실시예 2에 기술된 바와 같이 측정한다: 15 V에서, 광력은 8×10^{-4} mW/cm²이며, 전류 밀도는 2×10^{-3} A/cm²이고, λ_{max} 는 623 nm이다.

실시예 7

중합체(6) 120 mg을 클로로포름 6 mL에 용해시킨다. 스판 피복법을 사용하여, 두께가 100 nm인 필름을 ITO(100 nm) 및 PEDOT(50 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1500회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 2000회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: 6×10^{-6} mbar).

전기발광 특성은 실시예 2에 기술된 바와 같이 측정한다: 15 V에서, 광력은 $5 \times 10^{-4} \text{ mW/cm}^2$ 이며, 전류 밀도는 $1.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 이고, λ_{\max} 는 623 nm이다.

실시예 8

실시예 3과 동일한 방법을 적용하되, 단 Al 대신에 Ca(100 nm)를 침착시킨다.

전기발광 특성은 실시예 2에 기술된 바와 같이 측정한다: 15 V에서, 광력은 $4 \times 10^{-3} \text{ mW/cm}^2$ 이며, 전류 밀도는 $3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 이고, λ_{\max} 는 623 nm이다.

실시예 9

중합체(1) 85 mg을 클로로포름 5 mL에 용해시킨다. 스펀 피복법을 사용하여, 두께가 50nm인 필름을 FTO(100 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1800회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 2200회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$).

14 V에서 전기발광 특성(N_2 하에): λ_{\max} 는 623 nm이고, 광력은 $3 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 이며, 전류 밀도는 $9 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 이다.

실시예 10

중합체(3) 70 mg을 클로로포름 6 mL에 용해시킨다. 스펀 피복법을 사용하여, 두께가 75nm인 필름을 FTO로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1500회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 200회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$).

20 V에서 전기발광 특성(N_2 하에): λ_{\max} 는 623 nm이고, 광력은 $4 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2$ 이며, 전류 밀도는 $4 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 이다.

실시예 11

중합체(2) 100 mg을 클로로포름 5.5 mL에 용해시킨다. 스펀 피복법을 사용하여, 두께가 75nm인 필름을 FTO로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1800회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 20초 동안 분당 2200회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$).

20 V에서 전기발광 특성(N_2 하에): λ_{\max} 는 623 nm이고, 광력은 $2 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2$ 이며, 전류 밀도는 $6 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 이다.

실시예 12

중합체(11) 88 mg을 클로로포름 4 mL에 용해시킨다. 스펀 피복법을 사용하여, 두께가 100nm인 필름을 ITO(100 nm) 및 PEDOT(~50 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1500회 회전시키고, 가속화 시간은 3초이며, 20초 동안 분당 2000회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$).

20 V에서 전기발광 특성(N_2 하에): λ_{\max} 는 727 nm인 브로드 EI-스펙트럼, 광력은 $2 \times 10^{-4} \text{ mW/cm}^2$ 이며, 전류 밀도는 $1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 이다.

실시예 13

중합체(11) 88 mg을 클로로포름 4 mL에 용해시킨다. 스판 피복법을 사용하여, 두께가 100nm인 필름을 ITO(100 nm)로 피복된 유리 기판 위에 제조하고, 피복 조건은 10초 동안 분당 1500회 회전시키고, 가속화 시간은 3초이며, 20초 동안 분당 2000회 회전시키고, 가속화 시간은 1초이며, 30초 동안 분당 1000회 회전시키고, 지연 시간은 2초임을 포함한다. 이어서, 필름은 진공 침착법을 사용하여 두께가 50 nm인 Al 층으로 피복시킨다(압력: 6×10^{-6} mbar).

20 V에서 전기발광 특성(N_2 하aze): λ_{max} 는 727 nm인 브로드 EI-스펙트럼. 광력은 1.5×10^{-4} mW/cm²이며, 전류 밀도는 3×10^{-1} A/cm²이다.

발명의 효과

본 발명의 DPP계 중합체 함유 전기발광장치는 전기발광 강도가 선행 기술에서 보다 개선되었고 DPP계 중합체는 스판-피복 및 용액 피복에 의해 박막으로 가공되는 능력이 우수하다.

专利名称(译)	含DPP的粘合聚合物和电致发光器件		
公开(公告)号	KR100671725B1	公开(公告)日	2007-01-22
申请号	KR1020000049588	申请日	2000-08-25
[标]申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司 您希望控股的大		
申请(专利权)人(译)	您希望控股的大		
当前申请(专利权)人(译)	您希望控股的大		
[标]发明人	TIEKE BERND 티케베른트 BEYERLEIN THOMAS 베이어라인토마스 BRUTTING WOLFGANG 브뤼팅볼프강 FORERO LENGER STEFAN 포레로렌게르슈테판		
发明人	티케베른트 베이어라인토마스 브뤼팅볼프강 포레로 렌게르슈테판		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0035 Y10S428/917 C09K11/06		
代理人(译)	李，何炳 KIM，YOUNG关 香港		
优先权	1999810773 1999-08-26 EP		
其他公开文献	KR1020010050214A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

基于二酮吡咯并吡咯 (DPP) 的聚合物和共聚物包含下列单元，其中x在0.005至1的范围内，y在0.995至0的范围内，并且其中 $x + y = 1$ ，并且其中Ar1和Ar2彼此独立地代表这些聚合物和与其它聚合物的共聚物，它们用于制备电致发光 (“EL”) 器件和包含这种聚合物或共聚物的EL器件。

