



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월13일  
(11) 등록번호 10-0921161  
(24) 등록일자 2009년10월05일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7000322

(22) 출원일자 2002년07월10일

심사청구일자 2007년07월10일

(85) 번역문제출일자 2004년01월09일

(65) 공개번호 10-2004-0028914

(43) 공개일자 2004년04월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/022308

(87) 국제공개번호 WO 2003/007395

국제공개일자 2003년01월23일

(30) 우선권주장

60/304,336 2001년07월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W0200046321 A1

W0200055927 A1

전체 청구항 수 : 총 34 항

심사관 : 정명주

(54) 전기활성 중합체 및 이로부터 제조된 장치

(57) 요약

본 발명은 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 방사성 중합체 블록(예: 2,7-결합된 9,9-디옥틸 플루오렌과 4,7-결합된 2,1,3-벤조티아디아졸의 공중합체), 및 양전하 캐리어를 상기 방사성 중합체 블록으로 수송하여 양전하 캐리어가 음전하 캐리어와 합하여져 광을 발생시킬 수 있도록 하는, 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 양전하 캐리어 중합체 블록(예: 2,7-결합된 9,9-디옥틸 플루오렌과 4,4'-결합된 N,N'-디(3-카복소메톡시페닐)벤지딘의 공중합체)을 포함하는, 전기발광 중합체 장치(또는 중합체 전계 효과 트랜지스터)에 유용한 유기 블록 중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

**버니우스마크티.**

미국미시간주48640미들랜드메이필드레인401

**오브리엔제임스제이.**

미국미시간주48640미들랜드하이브릿지코트5002

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 방사성 중합체 블록(emissive polymer block)(a)과,

양전하 캐리어(positive charge carrier)를 상기 방사성 중합체 블록으로 수송하여 양전하 캐리어가 음전하 캐리어(negative charge carrier)와 합하여져 광을 발생시킬 수 있도록 하는, 주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 양전하 캐리어 중합체 블록(b), 음전하 캐리어를 상기 방사성 중합체 블록으로 수송하여 음전하 캐리어가 양전하 캐리어와 합하여져 광을 발생시킬 수 있도록 하는, 주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 음전하 캐리어 중합체 블록(c) 및 포스터 에너지(Forster energy)를 전달하고 농도 켄칭 효과(concentration quenching effect)를 최소화시키는 에미터(emitter)용 매트릭스를 제공하기 위한, 호스트 블록(host block)의 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 호스트 중합체 블록(d) 중의 하나 이상을 포함하는, 전기발광 중합체 장치에 유용한 유기 블록 중합체로서,

여기서, 상기 방사성 중합체 블록(a)은 제1 단량체 및 제2 단량체를 포함하고, 제1 단량체는 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌 비닐렌, 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 또는 치환되거나 치환되지 않은 플루오렌을 포함하고, 제2 단량체는 치환되거나 치환되지 않은 폴리사이클릭 방향족 그룹, 또는 벤젠 또는 티오펜 그룹에 융합된 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 디아진 그룹을 포함하고,

상기 양전하 캐리어 중합체 블록(b)은 제3 단량체 및 제4 단량체를 포함하고, 제3 단량체는 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌 비닐렌, 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 또는 치환되거나 치환되지 않은 플루오렌을 포함하고, 제4 단량체는 전자 구인성 치환체(electron-withdrawing substituent)를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 또는 티오펜/푸란/피롤을 포함하고,

상기 호스트 중합체 블록(d)은 제5 단량체 및 제6 단량체를 포함하고, 제5 단량체는 치환되거나 치환되지 않은 아릴렌 비닐렌, 치환되거나 치환되지 않은 티오펜 또는 치환되거나 치환되지 않은 플루오렌을 포함하고, 제6 단량체는 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 또는 티오펜/푸란/피롤을 포함하고,

상기 음전하 캐리어 중합체 블록(c)은 전자 구인성 그룹을 갖는 단량체를 포함하고, 당해 단량체는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 또는 티오펜/푸란/피롤을 포함한다.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서, 제1 단량체가 치환되거나 치환되지 않은 플루오렌 그룹을 포함하는 유기 블록 중합체.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 제1 단량체가 2,7-결합된 디알킬 플루오렌 그룹을 포함하는 유기 블록 중합체.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 2,7-결합된 디알킬 플루오렌 그룹이 9,9-디옥틸 플루오렌 그룹 및 9,9-디헥실 플루오렌 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 유기 블록 중합체.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

제1항에 있어서, 제2 단량체가 치환되거나 치환되지 않은 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함하는 유기 블록 중합

체.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 치환되거나 치환되지 않은 폴리사이클릭 방향족 그룹이 나프탈렌 또는 안트라센인 유기 블록 중합체.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 제2 단량체가 벤젠 또는 티오펜 그룹에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 디아진 그룹을 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 벤젠 또는 티오펜 그룹에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 디아진 그룹이 2,7-결합된 2,1,3-벤조티아디아졸인 유기 블록 중합체.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 제3 단량체가 치환되거나 치환되지 않은 플루오렌 그룹을 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 제3 단량체가 2,7-결합된 디알킬 플루오렌 그룹을 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 2,7-결합된 디알킬 플루오렌 그룹이 9,9-디옥틸 플루오렌 그룹 및 9,9-디헥실 플루오렌 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 제4 단량체가 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 및 티오펜/푸란/피롤로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 제4 단량체가 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체로 치환되고, 여기서 상기 각각의 알킬, 아릴 및 알킬아릴이 C<sub>1-6</sub> 알콕시 및 C<sub>6-12</sub> 아릴옥시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 18

제1항에 있어서, 제4 단량체가 화학식 -Ar<sub>3</sub>N-의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함한다)을 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 트리아릴아민 그룹이 N,N'-디(3-카복소메톡시페닐)벤지딘인 유기 블록 중합체.

#### 청구항 20

제18항에 있어서, 트리아릴아민 그룹이 N,N'-디(3-옥시메톡시페닐)벤지딘인 유기 블록 중합체.

#### 청구항 21

제1항 또는 제3항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 호스트 중합체 블록을 추가로 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 22

삭제

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 제5 단량체가 2,7-결합된 디알킬 플루오렌 그룹을 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 2,7-결합된 디알킬 플루오렌 그룹이 9,9-디옥틸 플루오렌 그룹 및 9,9-디헥실 플루오렌 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 25

삭제

#### 청구항 26

제1항에 있어서, 제6 단량체가 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 및 티오펜/푸란/피롤로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 27

제26항에 있어서, 제6 단량체가 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체로 치환되고, 여기서 상기 각각의 알킬, 아릴 및 알킬아릴이 C<sub>1-6</sub> 알콕시 및 C<sub>6-12</sub> 아릴옥시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 추가로 치환될 수 있는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 28

제26항에 있어서, 제6 단량체가 화학식 -Ar<sub>3</sub>N-의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함한다)을 포함하는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 트리아릴아민 그룹이 N,N'-디(3-카보메톡시페닐)벤지딘인 유기 블록 중합체.

#### 청구항 30

제28항에 있어서, 트리아릴아민 그룹이 N,N'-디(4-메톡시페닐)페닐렌디아민인 유기 블록 중합체.

#### 청구항 31

제1항에 있어서, 제6 단량체가 전자 구인성 그룹으로 치환되는 유기 블록 중합체.

#### 청구항 32

제31항에 있어서, 전자 구인성 그룹이 F, 시아노, 설포닐, 카복시; 이민 결합 함유 잔기, 아세나프텐, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 피렌, 페틸렌, 루브렌, 크리센 및 코렌을 포함하는 축합된 폴리사이클릭 방향족류; 옥사졸/이소옥사졸, N-치환된-이미다졸/피라졸, 티아졸/이소티아졸, 옥사디아졸 및 N-치환된-트리아졸을 포함하는 이민 결합 함유 5원 헤테로사이클; 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진 및 테트라젠을 포함하는 이민 결합 함유 6원 헤테로사이클; 및 벤즈옥사졸, 벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신

놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 프탈라진, 벤조티아디아졸, 벤조트리아진, 페나진, 페난트리딘 및 아크리딘을 포함하는 이민 결합 함유 벤조 융합된 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 유기 블록 중합체.

### 청구항 33

제1항 또는 제3항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 방사성 중합체 블록의 단량체 그룹이, 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 티오펜/푸란/피롤로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로 본질적으로 구성되지 않는 유기 블록 중합체.

### 청구항 34

제1항 또는 제3항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 방사성 중합체 블록의 단량체 그룹이 화학식  $-Ar_3N-$ 의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함한다)으로 본질적으로 구성되지 않는 유기 블록 중합체.

### 청구항 35

제21항에 있어서, 방사성 중합체 블록의 단량체 그룹이, 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란 및 티오펜/푸란/피롤로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로 본질적으로 구성되지 않는 유기 블록 중합체.

### 청구항 36

제21항에 있어서, 방사성 중합체 블록의 단량체 그룹이 화학식  $-Ar_3N-$ 의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함한다)으로 본질적으로 구성되지 않는 유기 블록 중합체.

### 청구항 37

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 위치하고 제1항 또는 제3항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 따르는 전기발광 중합체를 포함하는 전기발광 중합체 장치.

### 청구항 38

드레인(drain)과 소스(source) 사이에 위치하고 이들과 전기 접촉하고 있는 반도체 중합체를 포함하는 중합체 전계 효과 트랜지스터(polymer field effect transistor)로서, 상기 반도체 중합체가 주채를 따라 일관되게 공액화된 블록 공중합체를 포함하는 중합체 전계 효과 트랜지스터.

### 청구항 39

개별 블록들을 개별적으로 생성시키는 조건하에 단량체들을 반응시킨 후, 개별 블록들을 합하고 반응시켜 단일 성분 블록 중합체를 형성하는, 제1항에 따르는 유기 블록 중합체의 제조방법.

### 청구항 40

단량체의 제1 부분을 반응시켜 제1 블록을 형성시킨 후, 각각의 후속 블록을 위해 단량체의 추가 부분을 연속적으로 가하고 반응시켜 단일 성분 블록 중합체를 형성시키는, 제1항에 따르는 유기 블록 중합체의 제조방법.

## 명 세 서

<1>

발명의 분야

<2>

본 발명은 전기활성 중합체, 특히 블록 중합체인 전기발광 중합체 및 당해 블록 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

<3>

발명의 배경

- <4> 고도로 공액화된 중합체성 재료는 반도체로서 유용한 것으로 교시되어 있다[참조: 미국 특허 제6,204,515호]. 부로우(Burroughes) 등은 특정한 공액화된 중합체성 재료, 구체적으로 폴리페닐렌 비닐렌(PPV)이 전기발광성이어서 발광 다이오드에 사용될 수 있음을 발견하였다[참조: Burroughes et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" Nature, vol. 347, pp. 539-541, October 1990].
- <5> 이러한 초기 발견 이후로 연구가 확대되었다. 이러한 연구로는 PPV의 변형체 뿐만 아니라 다른 유형의 공액화된 중합체(예: 폴리티오펜, 폴리플루오렌)의 용도가 포함된다[참조: Fukuda, "Synthesis of Fusible and Soluble Conducing polyfluorene Derivatives and their Characteristics", J. of Poly. Sci., vol. 31, pp. 2465-2471, 1993; 및 미국 특허 제5,708,130호]. 하나 이상의 유형의 단량체 단위를 함유하는 중합체가 또한 문헌[참조: 국제 공개공보 제WO 00/46321호]에 교시되어 있다. 마지막으로, 공액화된 중합체들의 혼합물은 전체 조성을 방사 과장, 효율, 수명 등과 같은 목적하는 각종 특성을 조정할 수 있기 때문에 이들은 특히 유효한 것으로 교시되어 있다[참조: Yu et al., "Enhanced electroluminescence from semiconducting polymer blends", Syn. Met. 72(1995) pp. 249-252; Kim et al., "LED Characterization of an Alternating Copolymer and its Blends" SPIE vol. 3148, pp. 151-158; Tasch et al., "Efficient red- and orange-light emitting diodes realized by excitation energy transfer from blue-light-emitting conjugated polymers" Physical Review B, The American Physical Society, vol. 56, no. 8(1997) pp. 4479-4483; 및 미국 특허 제6,169,163호].
- <6> 블록 공중합체를 사용한 일부 연구가 수행되었지만, 이들 블록 공중합체는 (당해 중합체의 주쇄의 적어도 일부 분이 포화되기 때문에) 당해 중합체의 주쇄를 따라서 일관되게 공액화되지 않은 블록을 포함한다[참조: Heischkel et al., "Synthesis of ABC-triblock copolymers for light emitting diodes" Macromol. Chem. Phys., 199, 869-880 (1998) and Chen et al., "Improved efficiencies of light-emitting diodes through incorporation of charge transporting components in tri-block polymers", Syn. Met. 107(1999) pp. 203-207 및 미국 공개특허공보 제2001/0024738 A1호].
- <7> 전기발광 중합체 장치는 적층 시스템으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 전기 전도성 인듐-주석 산화물의 투명층을 당해 장치의 양극으로서 유리판(pane of glass) 위에 부착시킬 수 있다. 그 다음, 예를 들면, 폴리에틸렌 디옥시티오펜(바이엘 코포레이션(Bayer Corp.)이 바이트론 피(Baytron P)라는 상품명으로 시판하고 있음)의 "호울 주입(hole injection)" 층을 양극 위에 형성시킬 수 있다. 그 다음, 전기발광 중합체를 호울 주입 층 상부에 형성시킬 수 있다. 그 다음, 적합한 일함수(work function)가 낮은 금속(예: 칼슘)층을 장치의 음극으로서 전기발광 중합체 층 상부에 형성시킬 수 있다. 전위를 음극과 양극 사이에 인가하는 경우, 전자 또는 음전하 캐리어(carrier)가 음극으로부터 전기발광 중합체 층으로 주입되는 동안, 호울 또는 양전하 캐리어가 호울 주입 층으로부터 전기발광 중합체 층으로 주입된다. 음전하 캐리어는 전기발광 중합체 층 속의 양전하 캐리어와 합하여져 광을 발생시킬 수 있다.
- <8> 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,204,515호에 기재되어 있는 바와 같이, 반도체 중합체 전계 효과 트랜지스터(semiconducting polymer field effect transistor)는 전기 전도성 게이트 층 위에 전기 절연 재료의 층을 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 반도체 중합체 층을 전기 절연 재료 층 위에 형성시키는데, 상기 반도체 중합체 층은 트랜지스터의 소스(source)와 드레인(drain) 사이에 위치한 이들과 전기 접촉하고 있다.
- <9> 본원에 참고로 인용된 타운즈(Towns) 등의 국제 공개공보 제WO 00/55927호에는, 중합체 주쇄의 길이를 따라서 적어도 2개 이상의 영역(region)으로 이루어진, 전기발광 장치에 사용하기 위한 공중합체가 교시되어 있다. 제 1 영역은 음전하 캐리어를 수송하기 위한 영역이다. 제 2 영역은 양전하 캐리어를 수송하기 위한 영역이다. 제 3 영역은 양전하 캐리어와 음전하 캐리어를 수송하고 합하여 광을 발생시키기 위한 영역이다. 하기 식별번호 <15>에서, 이러한 성분들은 주쇄, 측쇄, 블록 또는 랜덤 공중합체 형태로 합해질 수 있다고 언급되어 있지만, 타운즈는 랜덤 공중합체의 제조방법만을 교시하고 있고 단지 랜덤 공중합체와 2개의 상이한 단량체들의 중합체만을 예시하고 있다[참조: 실시예 5]. 타운즈는 또한 제 3 성분은 상기 공중합체의 일부분으로서 또는 개별 혼합된 성분으로서 존재할 수 있다고 기재하고 있고, 실시예 6에서는 실시예 5의 랜덤 공중합체와 또 다른 공중합체와의 혼합물이 기재되어 있다.
- <10> 타운즈 등의 다양한 최적화된 중합체 및 중합체 혼합물은 당해 중합체 및 중합체 혼합물의 에너지 준위 및 밴드 갭(bandgap)을 최적화하는 경향이 있기 때문에 당해 기술분야에서는 진보된 것이다. 그러나, 전기발광 중합체로부터 제조된 전기발광 장치의 휘도, 에너지 효율 및 수명이 추가로 향상될 수 있다면 전기발광 중합체 분야에서 더욱 진보된 것일 것이다.

- <11> 발명의 개요
- <12> 본 출원인은 몇몇 특정하게 구성된 블록 중합체가 놀랍게도 전기발광 장치에서 동일한 단량체의 랜덤 중합체(a) 또는 동일한 단량체의 랜덤 중합체들의 혼합물(b)보다도 우수한 작용(우수한 휘도, 에너지 효율 및 수명)을 함을 밝혀냈다.
- <13> 보다 구체적으로, 본 발명은 주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 방사성 중합체 블록(emissive polymer block)(a)(예: 2,7-결합된 9,9-디옥틸 플루오렌과 4,7-결합된 2,1,3-벤조티아디아졸의 공중합체)과 양전하 캐리어를 상기 방사성 중합체 블록으로 수송하여 양전하 캐리어가 음전하 캐리어와 합하여져 광을 발생시킬 수 있도록 하는, 주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 양전하 캐리어 중합체 블록(b)(예: 2,7-결합된 9,9-디옥틸플루오렌과 4,4'-결합된 N,N'-디(3-카보메톡시페닐)벤지딘), 음전하 캐리어를 상기 방사성 중합체 블록으로 수송하여 음전하 캐리어가 양전하 캐리어와 합하여져 광을 발생시킬 수 있도록 하는, 주쇄를 따라서 일관되게 공액화된 음전하 캐리어 중합체 블록(c) 및 포스터 에너지(Forster energy)를 전달하고 농도 켄칭 효과(concentration quenching effect)를 최소화시키는 에미터(emitter)용 매트릭스를 제공하기 위한, 호스트 블록(host block)의 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 호스트 중합체 블록(d) 중의 하나 이상을 포함하는, 전기발광 중합체 장치에 유용한 유기 블록 중합체에 관한 것이다.
- <14> 또 다른 양태에서, 본 발명은 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 위치하는 전기발광 중합체를 포함하는 개선된 전기발광 중합체 장치로서, 상기 전기발광 중합체가, 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 방사성 중합체 블록과, 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 양전하 캐리어 중합체 블록을 포함하는 유기 블록 중합체임을 특징으로 하는 전기발광 중합체 장치이다.
- <15> 또 다른 양태에서, 본 발명은 드레인과 소스 사이에 위치하고 이들과 전기 접촉하는 반도체 중합체를 포함하는 개선된 반도체 중합체 전계 효과 트랜지스터로서, 상기 반도체 중합체가 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 방사성 중합체 블록과, 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 양전하 캐리어 중합체 블록을 포함하는 유기 블록 중합체임을 특징으로 하는 트랜지스터이다.
- <16> 또 다른 양태에서, 본 발명은 블록들을 적합한 때 순차적으로 합성하거나, 블록들을 개별적으로 합성한 후, 블록들을 합하거나 반응시킴으로써 상기 공중합체들을 제조하는 방법이다.

### 발명의 상세한 설명

- <17> 가장 광범위한 양태에서, 본 발명은, 여기된 싱글렛(singlet) 상태[엑시톤(exciton)]를 형성하는 전하 캐리어들을 재조합한 후, 엑시톤을 바닥 상태(ground state)로 이완시켜 광을 방출시키는 것을 용이하게 하는, 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 방사성 중합체 블록(a) 및 양전하 캐리어를 상기 방사성 중합체 블록으로 수송하여 양전하 캐리어가 음전하 캐리어와 합하여져 광을 발생시킬 수 있도록 하는, 주쇄를 따라 일관되게 공액화된 양전하 캐리어 중합체 블록(b)을 포함하는, 전기발광 중합체 장치에 유용한 유기 블록 중합체이다. 용어 "블록 중합체"는 중합체 주쇄가, 하나의 화학적 조성의 하나 이상의 부분 또는 블록이 상이한 화학적 조성의 적어도 또 다른 부분(section) 또는 블록과 연결되어 이루어진 중합체를 의미한다. 각각의 이러한 부분 또는 블록은 하나 이상의 단량체 그룹으로 이루어질 수 있다. 용어 "일관되게 공액화된"이란 블록의 주쇄에 공액 이중 결합을 함유하지 않는 단량체 그룹이 본질적으로 존재하지 않음을 의미한다.
- <18> 본원에서 "블록 중합체"는 또한 이를 제조하는 데 사용되는 방법에 의해 정의된다. 블록 공중합체의 블록들은 상이한 때에 중합되거나, 동시에 또는 상이한 때에 상이한 위치에서 중합된다. 대조적으로, 하나 이상의 단량체 그룹들로 구성되는 랜덤 중합체는 일반적으로 동일한 때에 동일한 위치에서 중합된다.
- <19> 본 발명의 방사성 중합체 블록은 이러한 작용으로 당해 기술분야에 공지되어 있는 단량체 그룹으로부터 선택된 적어도 제1 단량체를 포함하고[참조: 본원에 참고로 인용된 국제 공개공보 제WO 00/55927호, 국제특허출원 제PCT/GB99/00741호, 미국 특허 제5,777,070호, 미국 특허 제6,169,163호, 미국 특허 제5,962,631호 및 미국 특허 제5,708,130호], 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함하고, 보다 특히 폴리아릴렌 비닐렌, 티오펜 및 플루오렌이 단독으로 또는 배합되어 사용된다. 플루오렌 단량체 그룹, 및 플루오렌[예: 2,7-결합된 디알킬 플루오렌(예: 9,9-디옥틸 플루오렌 또는 9,9-디헥실 플루오렌)]과 제2 단량체인 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 단량체 그룹[예: 폴리스아이클릭 방향족 그룹(예: 나프탈렌 또는 안트렌)] 또는 벤젠 또는 티오펜 그룹에 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 디아진 그룹(예: 2,7-결합된 2,1,3-



벤조티아디아졸)과의 교호 공중합체 또는 랜덤 공중합체가 특히 바람직하다. 이러한 특히 바람직한 방사성 블록을 선택하는 경우, 제1 단량체 대 제2 단량체의 중량비는 1:99 이상, 보다 바람직하게는 3:97 이상, 보다 바람직하게는 5:95 이상, 가장 바람직하게는 15:85 이상이어야 한다. 그러나, 이러한 특히 바람직한 방사성 블록을 선택하는 경우, 제1 단량체 대 제2 단량체의 중량비는 50:50 이하, 보다 바람직하게는 40:60 이하, 가장 바람직하게는 30:70 이하이어야 한다. 제1 단량체 대 제2 단량체의 몰 비는 바람직하게는 10:90 이상, 보다 바람직하게는 20:80 이상이다. 제1 단량체 대 제2 단량체의 몰 비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만이다. 다수의 예에서, 교호 공중합체가 방사성 블록으로서 우수하게 작용한다.

<20>

본 발명의 양전하 캐리어 중합체 블록은 이러한 작용으로 당해 기술분야에 공지되어 있는 단량체 그룹으로부터 선택된 제3 단량체를 포함하고[참조: 국제특허출원 제PCT/GB00/00911호, 국제특허출원 제PCT/GB99/00741호, 미국 특허 제5,777,070호, 미국 특허 제6,169,163호, 미국 특허 제5,962,631호 및 미국 특허 제5,708,130호], 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함하고, 보다 특히 폴리아릴렌 비닐렌, 티오펜 및 플루오렌이 단독으로 또는 배합되어 사용된다. 플루오렌 단량체 그룹, 및 플루오렌[예: 2,7-결합된 디알킬 플루오렌(예: 9,9-디옥틸 플루오렌 또는 9,9-디헥실 플루오렌)]과 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족의 제4 단량체[예: 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤, 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된-카바졸, 디아릴실란 및 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 티오펜/푸란/피롤]와의 교호 공중합체 또는 랜덤 공중합체가 특히 바람직하다. 제4 단량체 그룹을 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체로 치환시키는 것이 바람직할 수 있는데, 상기 각각의 알킬, 아릴 및 알킬아릴은 C<sub>1-6</sub> 알콕시 및 C<sub>6-12</sub> 아릴옥시로 임의로 치환된다. 바람직한 제4 단량체는 화학식 -Ar<sub>3</sub>N-의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함한다)을 포함한다. 바람직한 제4 단량체 그룹은 N,N'-디(3-카복소메톡시페닐)벤지딘이다. 또 다른 바람직한 제4 단량체 그룹은 N,N'-디(4-메톡시페닐)-1,4-페닐렌디아민이다. 이러한 특히 바람직한 양전하 캐리어 블록을 선택하는 경우, 제3 단량체 대 제4 단량체의 중량비는 5:95 이상, 보다 바람직하게는 10:90 이상, 가장 바람직하게는 15:85 이상이어야 한다. 그러나, 이러한 특히 바람직한 양전하 캐리어 블록을 선택하는 경우, 제3 단량체 대 제4 단량체의 중량비는 50:50 미만, 보다 바람직하게는 40:60 미만, 가장 바람직하게는 20:80 미만이어야 한다. 제3 단량체 대 제4 단량체의 몰 비는 바람직하게는 10:90 이상, 보다 바람직하게는 20:80 이상이다. 제3 단량체 대 제4 단량체의 몰 비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만이어야 한다. 다수의 예에서, 교호 공중합체는 양전하 캐리어 블록으로서 우수하게 작용한다.

<21>

본 발명의 또 다른 양태에서, 위에서 논의된 유기 블록 중합체는 주쇄를 따라 일관되게 공액화된, 밴드 갭이 넓은 호스트 중합체 블록을 추가로 포함할 수 있다. 호스트 중합체 블록은 다음 기능 중 하나 이상을 수행할 수 있다: 포스터 에너지 전달을 이용하여 방사성 중합체 블록의 밴드 갭을 좁힐 수 있고, 전하 캐리어(전자 또는 홀)의 수송을 용이하게 할 수 있고, 농도 켄칭(이는 또한 쌍극자-쌍극자 유도된 광 켄칭으로도 공지되어 있음)을 억제하거나 제한할 수 있고, 인접 층(예: 양극, 음극, 홀 수송 층 등)으로부터의 전하 주입을 용이하게 할 수 있고, 홀과 전자의 균형을 용이하게 이루게 할 수 있고, 형태 조절(예: 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>; 상 분리 등)을 용이하게 할 수 있고, 색 변화를 개선시킬 수 있다. 본 발명의 호스트 중합체 블록은 이러한 작용으로 당해 기술분야에 공지되어 있는 단량체 그룹으로부터 선택된 제5 단량체를 포함하고[참조: 국제특허출원 제PCT/GB00/00911호, 국제특허출원 제PCT/GB99/00741호, 미국 특허 제5,777,070호, 미국 특허 제6,169,163호, 미국 특허 제5,962,631호 및 미국 특허 제5,708,130호], 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함하고, 보다 특히 폴리아릴렌 비닐렌, 티오펜 및 플루오렌이 단독으로 또는 배합되어 사용된다. 플루오렌 단량체, 및 플루오렌[예: 2,7-결합된 디알킬 플루오렌(예: 9,9-디옥틸 플루오렌 또는 9,9-디헥실 플루오렌)]과 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족의 제6 단량체[예: (양전하 캐리어 특성이 요구되는 경우) 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티벤 또는 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란, 및 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 티오펜/푸란/피롤]와의 교호 공중합체 또는 랜덤 공중합체가 특히 바람직하다. 제6 단량체 그룹을 C<sub>1-20</sub> 알킬, C<sub>6-20</sub> 아릴 및 알킬아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체로 치환시키는 것이 바람직할 수 있는데, 상기 각각의 알킬, 아릴 및 알킬아릴은 C<sub>1-6</sub> 알콕시 및 C<sub>6-12</sub> 아릴옥시로 임의로 치환된다. 바람직한 제6 단량체는 화학식 -Ar<sub>3</sub>N-의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹을 포함한다)을 포함한다. 바람직한 제6 단량체 그룹은 N,N'-디(3-카복소메톡시페닐)벤지딘이다. 또 다른 바람직한 제6 단량체 그룹은 N,N'-디(4-메톡시페닐)-1,4-페닐렌디아민이다. 이러한 특히 바

람직한 호스트 블록을 선택하는 경우, 제5 단량체 대 제6 단량체의 중량비는 5:95 이상, 보다 바람직하게는 10:90 이상, 가장 바람직하게는 15:85 이상이어야 한다. 그러나, 이러한 특히 바람직한 호스트 블록을 선택하는 경우, 제5 단량체 대 제6 단량체의 중량비는 50:50 미만, 보다 바람직하게는 40:60 미만, 가장 바람직하게는 20:80 미만이어야 한다. 제5 단량체 대 제6 단량체의 몰 비는 바람직하게는 10:90 이상, 보다 바람직하게는 20:80 이상이다. 제5 단량체 대 제6 단량체의 몰 비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만이다.

<22> 음전하 캐리어 특성이 요구되는 경우, 호스트 중합체 블록은 전자 구인성 그룹을 갖는 제6 단량체를 대신 가질 수 있거나, 전자 구인성 그룹을 포함하는 음전하 수송 블록이 사용될 수 있다. 이러한 전자 구인성 그룹은 F, 시아노, 설폰, 카복시; 이민 결합 함유 잔기, 및 축합된 폴리사이클릭 방향족류(예: 아세나프텐, 페난트렌, 안트라센, 플루오란텐, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 크리센 및 코렌) 뿐만 아니라 이민 결합 함유 5원 헤테로사이클(예: 옥사졸/이소옥사졸, N-치환된-이미다졸/피라졸, 티아졸/이소티아졸, 옥사디아졸 및 N-치환된-트리아졸) 및 이민 결합 함유 6원 헤테로사이클(예: 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진 및 테트라젠), 및 이민 결합 함유 벤조 융합된 헤테로사이클(예: 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴놀살린, 프탈라진, 벤조티아디아졸, 벤조트리아진, 페나진, 페난트리딘 및 아크리딘)으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

<23> 바람직하게는, 본 발명의 방사성 블록 중합체의 단량체 그룹은 본질적으로 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 스티렌 또는 1,4-디엔, 3급 아민, N,N,N',N'-테트라아릴-1,4-디아미노벤젠, N,N,N',N'-테트라아릴벤지딘, N-치환된 카바졸, 디아릴실란, 및 전자 구인성 치환체를 갖지 않는 티오펜/푸란/피롤로 구성되지 않는다. 바람직하게는, 방사성 중합체 블록의 단량체 그룹은 본질적으로 화학식  $-Ar_3N-$ 의 트리아릴아민 그룹(여기서, 각각의 Ar은 동일하거나 상이하지 않고 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 그룹, 예를 들면, N,N'-디(3-카복소메톡시페닐)벤지딘 또는 N,N'-디(4-메톡시페닐)-1,4-페닐렌디아민을 포함한다)으로 구성되지 않는다. 이러한 특히 바람직한 음전하 캐리어 블록을 선택하는 경우, 제5 단량체 대 제6 단량체의 중량비는 5:95 이상, 보다 바람직하게는 10:90 이상, 가장 바람직하게는 15:85 이상이어야 한다. 그러나, 이러한 특히 바람직한 호스트 블록을 선택하는 경우, 제5 단량체 대 제6 단량체의 중량비는 50:50 미만, 보다 바람직하게는 40:60 미만, 가장 바람직하게는 20:80 미만이어야 한다. 제5 단량체 대 제6 단량체의 몰 비는 바람직하게는 10:90 이상, 보다 바람직하게는 20:80 이상이다. 제5 단량체 대 제6 단량체의 몰 비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만이다. 제1 단량체 대 제2 단량체의 몰 비는 10:90 이상, 보다 바람직하게는 20:80 이상이다. 제1 단량체 대 제2 단량체의 몰 비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만이다.

<24> 방사성 블록 대 양전하 캐리어 블록의 중량비는 바람직하게는 5:95 이상, 보다 바람직하게는 10:90 이상, 가장 바람직하게는 15:85 이상이다. 한편, 방사성 블록 대 양전하 캐리어 블록의 중량비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만, 가장 바람직하게는 70:30 미만이다. 본 발명에 사용되는 호스트 블록 대 블록 중합체의 총 중량의 중량비는 바람직하게는 5:95 이상, 보다 바람직하게는 10:90 이상, 가장 바람직하게는 15:85 이상이다. 한편, 이러한 호스트 블록 대 블록 중합체의 총 중량의 중량비는 바람직하게는 90:10 미만, 보다 바람직하게는 80:20 미만, 가장 바람직하게는 70:30 미만이다.

<25> 호스트 블록은, 사용되는 경우, 블록 공중합체 중의 단량체성 단위를 바람직하게는 10mol% 이상, 보다 바람직하게는 30mol% 이상, 가장 바람직하게는 40mol% 이상 포함한다. 호스트 중합체는 블록 공중합체 중의 단량체성 단위를 바람직하게는 99mol% 미만, 보다 바람직하게는 90mol% 미만, 보다 바람직하게는 80mol% 미만, 가장 바람직하게는 70mol% 미만 포함한다. 추가의 블록은 점증적으로 블록 공중합체 중의 단량체성 단위를 총 mol의 바람직하게는 89mol% 이하, 보다 바람직하게는 50mol% 이하, 가장 바람직하게는 30mol% 이하로 포함한다.

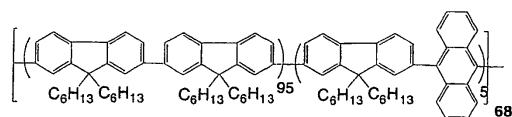
<26> 본 발명의 유기 블록 중합체는 방향족 커플링 중합에 적합한 제조방법을 변형시킴으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,777,070호에 기재되어 있는 스즈키(Suzuki) 중합법이 본 발명의 블록 부분 및 블록 중합체를 형성시키는 데 바람직한 방법이다. 당해 방법에서, 디브로모 관능화 단량체를 염기, 상 전이 촉매 및 촉매량의 팔라듐 착체의 존재하에 디보로네이트 관능성 단량체와 반응시킨다. 먼저 하나의 블록을 형성시킨 후, 제2 블록을 위한 단량체를 반응 혼합물에 가하고, 경우에 따라, 추가 블록용 단량체를 연속 가함으로써 블록을 조립할 수 있다. 또는, 각각의 블록을 먼저 개별적으로 조립한 후, 동일한 방식으로 제조된 다른 블록들과 반응시켜, 2개 이상의 별개의 블록 영역을 갖는 목적하는 블록 중합체를 형성시킬 수 있다. 이들 방법들 중 하나에서, 평균 블록 길이는 단량체 화학량론의 조절, 염기 첨가 또는 산 첨가에 의해 변화시킬 수 있다.

<27> 본 발명의 유기 블록 중합체는 중합체성 광 방출 다이오드에서 사용되거나, 포토다이오드에서 포토컨버터

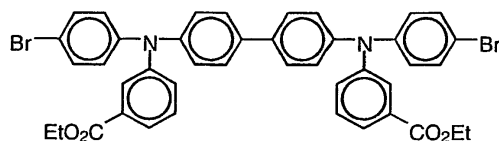
(photoconverter)로서 사용되거나, 중합체 전계 효과 트랜지스터에서 반도체로서 사용될 수 있다.

<28> 실시예 1(디블록 블루 에미터)

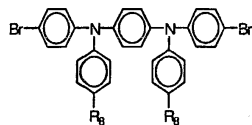
<29> 톨루엔 60ml 속의 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌(3.18g, 6.46mmol), 9,10-디브로모안트라센(114mg, 0.34mmol) 및 9,9-디헥실플루오렌-2,7-비스보로네이트(3.32g, 7mmol)의 교반 용액에 질소하에 알리콴트(Aliquat) 336[상 전이 촉매, 헨켈 코포레이션(Henkel Corporation)의 등록상표명](1.5g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8.6mg) 및 2M 탄산나트륨(20ml)을 가한다. 24시간 동안 환류시키고 교반한 후, 톨루엔 50ml를 추가로 가하고, 3시간 동안 추가로 가열하여 AN5 방사성 블록을 톨루엔 속의 투명한 용액으로서 수득한다. 다음 화학식은 AN5 방사성 블록에 대한 것이다.



<30>



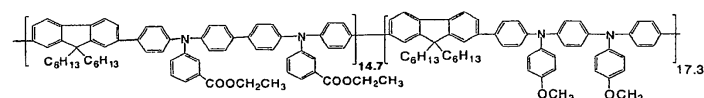
<31> 위의 용액에 화학식 1의 화합물(1.162g, 1.47mmol), 화학식 2의 화합물(1.091g, 1.73mmol) 및 9,9-디헥실플루오렌-2,7-비스보로네이트(1.518g)을 알리콴트 336(상 전이 촉매)(0.6g)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8mg)과 함께 가하고, 반응을 13시간 동안 계속한다.



R<sub>g</sub> = 메톡시

위의 화합물(1.091g, 1.73mmol) 및 9,9-디헥실플루오렌-2,7-비스보로네이트(1.518g)을 알리콴트 336(상 전이 촉매)(0.6g)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8mg)과 함께 가하고, 반응을 13시간 동안 계속한다.

<32> 디블록 중합체를 8시간 동안 환류시키면서 페닐보론산 0.5g으로 말단 캡핑시키고, 메탄올 2L로 침전시켜 담황색 침유(6g)를 분리한다. 추가로 정제하고 침전시켜 순수한 중합체를 수득하는데, 이는 중량이 5.74g이고 고유 점도가 2.04dL/g(THF, 25℃, 0.5g/dL)이다. 다음 화학식은 양전하 캐리어 블록에 대한 것이다.



<33>

<34> 상기 블록 중합체를, 베이트론 피 폴리에틸렌 디옥시티오펜 층을 인듐-주석 산화물 피복된 유리판 위에 위치시키고, 당해 실시예에서 제조한 블록 중합체의 층을 위치시킨 후, 칼슘 층을 위치시켜 제조한 표준화 중합체 광 방출 다이오드 장치에 사용한다. 당해 장치의 100Cd/m<sup>2</sup> 휘도에서의 효율은 1.3Cd/A이다. 당해 장치의 반감기는 100Cd/m<sup>2</sup>에서 50시간이다. 2,170Cd/m<sup>2</sup>의 최대 휘도를 18V 및 전류 밀도 400mA/cm<sup>2</sup>에서 수득한다.

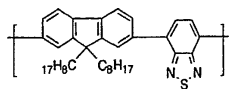
<35> 비교 실시예 1(랜덤 블루)

<36> 실시예 1을 반복하는데, 단 모든 단량체는 36시간 동안 1회 반응시킨다. 생성된 랜덤 공중합체의 고유 점도는 0.85dL/g이다. 랜덤 공중합체는, 폴리에틸렌 디옥시티오펜 층을 인듐-주석 산화물 피복된 유리판 위에 위치시키고, 블록 중합체 층을 위치시킨 후, 칼슘 층을 위치시켜 제조한 표준화 중합체 광 방출 다이오드 장치에 사용된다. 100Cd/m<sup>2</sup>의 휘도에서의 당해 장치의 효율은 0.4Cd/A이다. 당해 장치의 반감기는 100Cd/m<sup>2</sup>에서 1분 미만이다. 1190Cd/m<sup>2</sup>의 최대 휘도는 15V 및 전류 밀도 400mA/cm<sup>2</sup>에서 수득된다.

<37> 실시예 2(트리블록 그린)

<38> 톨루엔(38ml) 속의 2,7-비스(1,3,2-디옥사보로로안-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(99.4%, 2.45g, 4.59mmol) 및

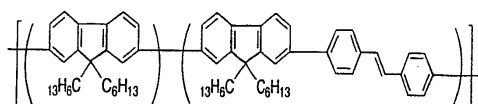
4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸(1.35g, 4.59mmol)의 교반 용액에 질소하에 알리콴트 336(0.64g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(6.0mg, 5.2micromol, 0.11mol%) 및 수성 탄산나트륨(2M, 4.8ml)을 가한다. 반응물을 95℃ 오일 욕 속에서 16시간 동안 교반하고 가열한다. 방사성 중합체 블록의 오렌지색 점성 용액이 수득된다. 다음 화학식은 방사성 블록에 대한 것이다:



<39>

<40>

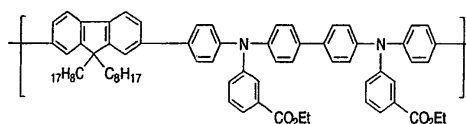
위의 용액에 2,7-비스(1,3,2-디옥사보로로안-2-일)-9,9-디헥실플루오렌(7.43g, 15.57mmol), 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌(7.30g, 14.83mmol), 4,4'-디브로모스티벤(0.25g, 0.74mmol), 수성 탄산나트륨(2M, 32ml), 상전이 시약 알리콴트 336(2.2g) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(9.0mg, 7.8micromol) 및 톨루엔(100ml)을 가한다. 8시간 동안 반응시킨다. 호스트 블록의 화학식은 다음과 같다:



<41>

<42>

상기 용액에 2,7-비스(1,3,2-디옥사보로로안-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(99.4%, 2.01g, 3.77mmol), N,N'-디(4-브로모페닐)-N,N'-디(3-에톡시카보닐페닐)벤지딘(99.4%, 2.62g, 3.30mmol), 수성 탄산나트륨(2M, 8ml), 상전이 시약 알리콴트 336(0.6g) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(3mg, 0.0026mmol) 및 톨루엔(25ml)을



가한다. 14시간 동안 반응시켜, 화학식 의 호스트 블록에 양전하 캐리어를 가한다.

<43>

트리블록 중합체를 8시간 동안 환류시키면서 페닐보론산 0.25g으로 말단 캡핑시키고, 메탄올 4L로 침전시켜 황색 섬유로서 분리시킨다. 추가로 정제하고 침전시켜 순수한 중합체를 수득하는데, 이의 중량은 11.4g이고 고유점도는 2.06dL/g(THF, 25℃, 0.5g/dL)이다.

<44>

상기 블록 중합체는, 폴리에틸렌 디옥시티오펜 층을 인듐-주석 산화물 피복된 유리판 위에 위치시키고, 블록 중합체 층을 위치시킨 후, 칼슘 층을 위치시켜 제조한 표준화 중합체 광 방출 다이오드 장치에 사용한다.  $200\text{Cd/m}^2$  휘도에서의 당해 장치의 효율은 5.0Cd/A이다.

<45>

실시에 3(트리블록 그린)

<46>

250ml 플라스크에 2,7-비스(1,3,2-디옥사보로로안-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(99.4%, 2.45g, 4.59mmol), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸(1.35g, 4.59mmol), 알리콴트 336(0.6g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(6.0mg, 5.2micromol), 수성 탄산나트륨(2M, 4.6ml) 및 톨루엔(40ml)을 넣는다. 반응물을 95℃ 오일욕 속에서 질소하에 14시간 동안 교반하고 가열한다. 적색-오렌지색 점성 용액이 관찰된다. 이어서, 교반을 멈추고, 방사성 블록 중합체 용액을 50℃에서 질소하에 유지시킨다.

<47>

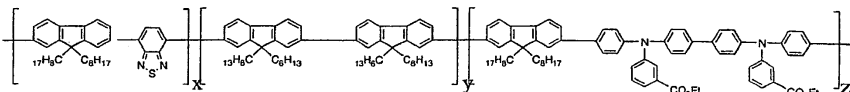
별도의 250ml 플라스크에 2,7-비스(1,3,2-디옥사보로로안-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(BF9914, 99.4%, 1.76g, 3.30mmol), N,N'-디(4-브로모페닐)-N,N'-디(3-에톡시카보닐페닐)-벤지딘(99.4%, 2.62g, 3.30mmol), 알리콴트 336(0.5g), 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(4.3mg, 3.7micromol), 톨루엔(30ml) 속의 수성 탄산나트륨(2M, 3.3ml) 및 톨루엔(30ml)을 넣는다. 반응물을 95℃ 오일욕 속에서 질소하에 14시간 동안 교반하고 가열한다. 양전하 캐리어 블록 중합체의 연갈색 점성 용액이 관찰된다. 이어서, 교반을 멈추고, 용액을 50℃에서 질소하에 유지시킨다.

<48>

500ml 플라스크에 2,7-비스(1,3,2-디옥사보로로안-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(99.4%, 7.11g, 13.33mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(7.31g, 13.33mmol), 수성 탄산나트륨(2M, 33ml), 알리콴트 336(2.2g) 및 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(9.5mg, 8.2micromol) 및 톨루엔(90ml)을 넣는다. 14시간 동안 반응시킨다. 호스

트 중합체 블록의 연갈색 점성 용액이 관찰된다.

<49> 각각 톨루엔 15ml와 보다 많은 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤로안-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(99.4%, 0.23g, 0.42mmol)을 포함하는 상기 방사성 블록 중합체 용액 및 양전하 캐리어 블록 중합체 용액을 호스트 중합체 블록 플라스크로 옮기고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.0mg)을 가한다. 16시간 동안 반응시킨다. 그 다음, 페닐보론산(0.2g) 및 톨루엔(50ml)을 가하고, 8시간 동안 추가로 계속 교반한다. 반응 말기에 트리블록 중합체의 매우 점성 오렌지색 용액이 관찰된다. 메탄올 4L로 침전시켜, 생성물을 황색 침유로서 분리시킨다. 추가로 정제하고 침전시켜 순수한 중합체를 수득하는데, 이의 중량은 12.0g이다. 트리블록 중합체의 화학식은 다음과 같다:



<50>

<51> 상기 블록 중합체는, 폴리에틸렌 디옥시티오펜 층을 인듐-주석 산화물 피복된 유리판 위에 위치시키고, 블록 중합체 층을 위치시킨 후, 칼슘 층을 위치시켜 제조한 표준화 중합체 광 방출 다이오드 장치에 사용된다.  $200\text{Cd/m}^2$  휘도에서의 당해 장치의 효율은  $6.0\text{Cd/A}$ 이다.

<52> 실시예 5(디블록 그린)

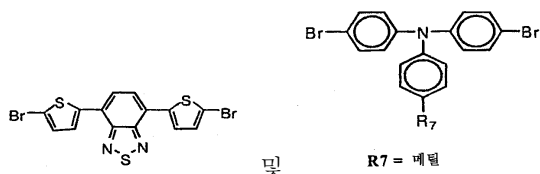
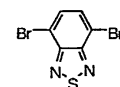
<53> 실시예 2의 실험을 반복하는데, 단 호스트 단량체 및 양전하 캐리어 단량체를 동시에 함께 넣는다. 생성된 디블록 중합체는, 폴리에틸렌 디옥시티오펜 층을 인듐-주석 산화물 피복된 유리판 위에 위치시키고, 블록 중합체 층을 위치시킨 후, 칼슘 층을 위치시켜 제조한 표준화 중합체 광 방출 다이오드 장치에 사용된다.  $200\text{Cd/m}^2$  휘도에서의 당해 장치의 효율은  $6.5\text{Cd/A}$ 이다.

<54> 비교 실시예 2(랜덤 그린)

<55> 실시예 2의 실험을 반복하는데, 단 모든 단량체를 동시에 함께 넣는다. 생성된 랜덤 중합체는, 폴리에틸렌 디옥시티오펜을 인듐-주석 산화물 피복된 유리판위에 위치시키고, 블록 중합체 층을 위치시킨 후, 칼슘 층을 위치시켜 제조한 표준화 중합체 광 방출 다이오드 장치에 사용된다.

<56> 실시예 6

<57> 랜덤 및 블록 공중합체 적색 에미터를 다음 단량체들로부터 제조한다: 9,9-알킬 치환된 플루오렌,



및

R7 = 메틸

. 이들 중합체로 제조된 장치는 유사한 초기 발광값을 나타내지만, 블록 공중합체는 랜덤 공중합체보다 가공하기가 보다 쉽고 상당한 수명 잇점을 나타낸다.



专利名称(译)	电活性聚合物和由其制成的装置		
公开(公告)号	<a href="#">KR100921161B1</a>	公开(公告)日	2009-10-13
申请号	KR1020047000322	申请日	2002-07-10
[标]申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏全球科技厄尔尼诺elssi		
当前申请(专利权)人(译)	陶氏全球科技厄尔尼诺elssi		
[标]发明人	WU WEISHI 우웨이스 INBASEKARAN MICHAEL 인바세카란마이클 BERNIUS MARKT 버니우스마크티 OBRIEN JAMESJ 오브리엔제임스제이		
发明人	우웨이스 인바세카란마이클 버니우스마크티. 오브리엔제임스제이.		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08G61/00 H01B1/12 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1425 H01L51/0059 H01B1/124 H01L51/0036 C09K11/06 H01L51/0038 C09K2211/1458 C09K2211/1483 H01L51/0043 H01L51/0039 C09K2211/1433 C09K2211/1416		
代理人(译)	李, 何炳 李昌勋		
优先权	60/304336 2001-07-10 US		
其他公开文献	KR1020040028914A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及可用于电致发光聚合物器件(或聚合物场效应晶体管)的有机嵌段聚合物,其包含发光聚合物嵌段(2,1,3-苯并噻二唑与4,7-和9,9-二辛基芴的共聚物)结合实例:2,7-),其始终与主链和正电荷载体聚合物嵌段共轭(N,N'-二(3-汽车配合物甲氧基苯基)联苯的共聚物与4,4'-和9,9-二辛基芴结合实例:2,7-)产生光,正电荷载体与负电荷载体相加,它将正电荷载体传输到发射聚合物嵌段,并始终沿主电荷共轭链。有机嵌段聚合物,发光聚合物嵌段,正电荷载体聚合物嵌段,电致发光聚合物器件,聚合物场效应晶体管。

