



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월05일
(11) 등록번호 10-1653801
(24) 등록일자 2016년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/02 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
C09D 179/02 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7009489
(22) 출원일자(국제) 2009년10월26일
심사청구일자 2014년10월23일
(85) 번역문제출일자 2011년04월26일
(65) 공개번호 10-2011-0079679
(43) 공개일자 2011년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/062105
(87) 국제공개번호 WO 2010/051259
국제공개일자 2010년05월06일
(30) 우선권주장
61/108,851 2008년10월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030009175 A*
JP2006302636 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
솔베이 유에스에이 인크.
미국 뉴저지 (우편번호 08512) 크랜베리 시더 브
룩 드라이브 8
(72) 발명자
세사드리, 벤카타라마난
미국 15146 펜실베이니아주 먼로빌 도빌 코트 8171
브라운, 크리스토퍼, 티.
미국 15208 펜실베이니아주 피츠버그 에스. 린덴
710
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 12 항

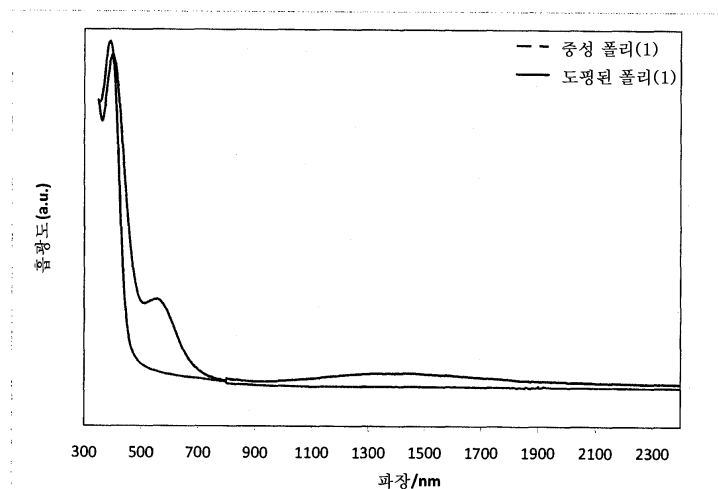
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 폴리아릴아민 케톤

(57) 요약

하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 잔기를 포함하는 주쇄를 포함하고, 여기서 상기 연결 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는 것인 중합체가 개시된다. 잉크 제제 및 유기 전자 소자, 예컨대 OLED 또는 OPV가 상기 중합체 및 도핑된 중합체로부터 형성될 수 있다. 상기 중합체는 정공주입층, 정공수송층, 정공추출층에서, 또는 발광층 내 호스트 물질로서 사용될 수 있다. 유기 전자 소자, 예컨대 OLED 및 OPV에서 개선된 안정성이 달성될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

왕, 정

미국 15044 펜실베이니아주 김소니아 더블유. 바도너
로드 2784

벤슨-스미스, 제시카

미국 15232 펜실베이니아주 피츠버그 하우
스트리트#3 5754

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기를 포함하는 주쇄(backbone)를 포함하는 중합체로서,

여기서, 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다를 포함하고,

아릴아민 반복 잔기는 중합이 완결된 후 아릴아민 반복 잔기를 생산하는 2개 이상의 아민 기를 포함하는 임의의 적합한 단량체로부터 형성될 수 있으며, 상기 아릴아민 반복 잔기는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 및 펜타센을 포함하는 군으로부터 선택된 방향족 기를 포함하고,

아릴아민 반복 잔기 및 연결 반복 잔기는 교차되는(alternating) 잔기이고,

주쇄(backbone)의 기본 사슬이 산소 원자를 갖지 않고,

연결 반복 잔기가 2가 카르보닐 기, 2가 술폰 기, 또는 $>C=C(CN)R$ 기 (식 중, R은 H, CN, F 또는 알킬임)로 이루어지고 아릴 잔기를 포함하지 않으며,

주쇄가 연결 반복 잔기 및 아릴아민의 아민 사이에 단 하나의 아릴 기를 포함하는 것인 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 아릴아민 반복 잔기의 하나 이상의 아릴 기가 치환된 것인 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 아릴아민 반복 잔기의, 중합체 주쇄(backbone)의 기본 사슬에 위치하지 않는 하나 이상의 아릴 기가 치환된 것인 중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 연결 반복 잔기가 카르보닐 기 또는 술폰 기로 이루어진 것인 중합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 연결 반복 잔기가 카르보닐 기로 이루어진 것인 중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 연결 반복 잔기가 술폰 기로 이루어진 것인 중합체.

청구항 7

정공수송층 옆에 배치된 정공주입층을 포함하는 OLED 소자이며, 여기서 정공주입층은

하나 이상의 아릴아민 중합체; 및

하나 이상의 도펀트

를 포함하고, 여기서 아릴아민 중합체는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 중합체인 OLED 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 도펀트가 요오도늄 염 또는 아미늄 염인 OLED 소자.

청구항 9

제7항에 있어서, PHOLED 소자인 OLED 소자.

청구항 10

제7항에 있어서, 정공주입층의 두께가 20 nm 내지 60 nm인 OLED 소자.

청구항 11

제7항에 있어서, 정공수송층이 증착에 의해 적용되는 것인 OLED 소자.

청구항 12

제7항에 있어서, 정공주입층이 용액 공정에 의해 적용되는 것인 OLED 소자.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2008년 10월 27일에 출원된 미국 가출원 일련 번호 제61/108,851호에 대해 우선권을 주장하며, 그의 전문은 참조로 포함된다.

배경 기술

[0002] 도핑된 아릴아민-기재의 정공주입층 ("HIL") 및 또한 정공수송층 ("HTL")은 유기 발광 다이오드 ("OLED")의 작동 안정성을 개선시키는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 문헌 [Meerheim et al., *Applied Physics Letters*, 89, 061111-1 to 061111-3 (2006)]을 참조한다. 도핑은 애노드와 HIL 사이의 전하 주입 장벽을 감소시켜, 작동 전압 및 전기장을 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 게다가, 도핑된 물질의 낮은 에너지는 HTL에서 임의의 원치 않는 여기 상태 형성을 막는 데도 도움을 줄 수 있다.

[0003] 일반적으로, 소자 처리 및 성능을 개선시킬 수도 있는 HIL 및/또는 HTL 층의 개선된 합성 방법이 요구된다. 소자 안정성 뿐만 아니라, 단량체 및 중합체 안정성도 중요한 파라미터가 될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007/0207341호 (Iida et al.) 및 문헌 [Kido, J. et al. *Polym. Adv. Tech.*, 1995, 7, 31]에서 보고된 폴리(아릴아민)이 망라된 제조 방법에서 사용된다. 게다가, 상기 단량체는 주위 조건 하에 가변적인 안정성을 가질 수 있다.

발명의 내용

[0004] <발명의 개요>

[0005] 본 출원은, 예를 들어 아릴아민 중합체, 이들의 제조 방법, 및 중합체를 사용하여 형성된 조성물 및 소자를 기술한다.

[0006] 일 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 잔기를 포함하는 주쇄를 포함하는 중합체를 제공하며, 여기서 상기 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다를 포함하고, 상기 연결 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

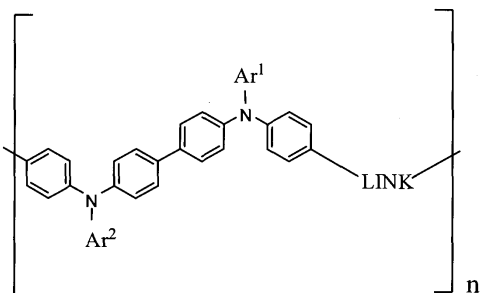
[0007] 또다른 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기를 포함하는 주쇄를 포함하는 중합체, 및 또한 이들 중합체를 포함하는 잉크 제제, 블렌드 및 소자, 및 또한 이들 중합체의 제조 및 사용 방법을 제공하며, 여기서 상기 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다를 포함하고, 상기 연결 반복 잔기 및 아

민은 단 하나의 아릴 잔기에 의해 분리된다.

[0008] 또다른 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기를 포함하는 주쇄를 포함하는 중합체, 및 또한 이들 중합체를 포함하는 잉크 제제, 블렌드 및 소자, 및 또한 이들 중합체의 제조 및 사용 방법을 제공하며, 여기서 상기 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다를 포함하고, 상기 주쇄는 산소 원자를 갖지 않는다.

[0009] 또다른 실시양태는 하기 화학식 I로 나타낸 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0010] <화학식 I>



[0011]

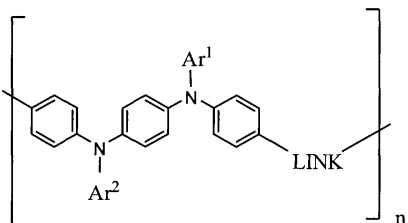
[0012] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수이다.

[0013] Ar¹ 및 Ar²는 용해도, 형태 및 적층 제어, 전자 제어, 예컨대 전자 공여 또는 전자 방출과 같은 특성, 및 중합체 및/또는 주쇄에 대한 다른 특성을 제공하는 데 적용될 수 있다 (Ar¹ 및 Ar² 상의 치환기도 이에 적용됨). 이들은 아릴 기일 수 있다.

[0014] 예를 들어, Ar¹ 및 Ar²는, 예를 들어 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2-10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2-10 단위), 티에노 [2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 기, 및 예를 들어 그의 전문이 본원에 참조로 포함된 미국 가특허 출원 제61/240,137호, 동 제61/241,813호 및 동 제61/248,335호에 개시된 기를 비롯한 다른 융합된 방향족 시스템으로부터 선택될 수 있고; 여기서, Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 치환기로서 수소, C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기를 포함할 수 있고; LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0015] 또다른 실시양태는 하기 화학식 II로 나타낸 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0016] <화학식 II>



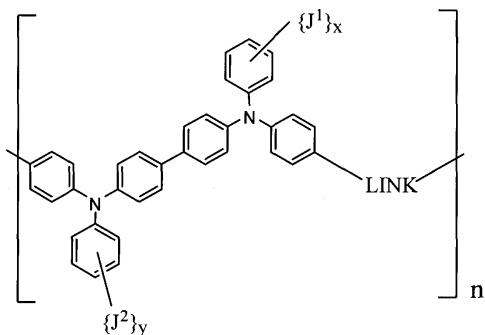
[0017]

[0018] 식 중, n은, 예를 들어 약 10 내지 약 500의 정수일 수 있고; Ar¹ 및 Ar²는, 예를 들어 독립적으로 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 및 페난트라센 기로부터 선택될 수 있으며, 여기서 Ar¹ 및 Ar² 독립적으로 치환기, 예컨대 수소, C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤,

세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴기를 포함할 수 있고; LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0019] 또다른 실시양태는 하기 화학식 III으로 나타낸 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0020] <화학식 III>

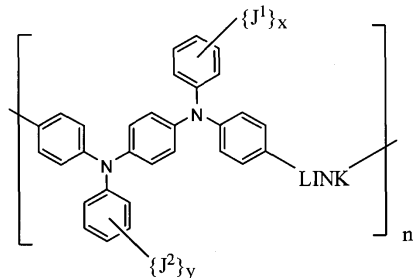


[0021]

[0022] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수일 수 있고; J^1 및 J^2 는 독립적으로 수소, C_1 - C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로겐 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 선택되고; x는 1 내지 5의 정수이고; y는 1 내지 5의 정수이고; LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0023] 또다른 실시양태는 하기 화학식 IV의 중합체를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0024] <화학식 IV>



[0025]

[0026] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수일 수 있고; J^1 및 J^2 는 독립적으로 수소, C_1 - C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로겐 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 선택되고; x는 1 내지 5의 정수이고; y는 1 내지 5의 정수이고; LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0027] 또다른 실시양태는, 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 LINK 잔기 (여기서, 상기 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않음)를 포함하는 주쇄를 포함하는 중합체; 하나 이상의 용매; 및 하나 이상의 도펀트를 포함하는 조성물을 제공한다.

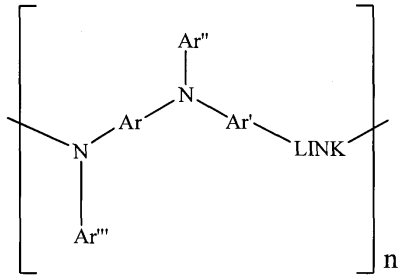
[0028] 또다른 실시양태는, 하나 이상의 아릴아민 중합체; 및 하나 이상의 도펀트를 포함하는 소자를 제공하며; 여기서, 상기 중합체는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 LINK 잔기를 포함하는 주쇄를 포함하며, 상기 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0029] 또다른 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 중합체; 및 하나 이상의 도펀트를 포함하는 소자를 제공하며; 여기서, 상기 소자는 약 3 cd/A 이상의 효율을 갖는다.

[0030] 또다른 실시양태는, 하나 이상의 아릴아민 잔기를 포함하며, 여기서 아릴아민은 중합 부위로서 2개의 2차 아미노기를 갖는 것인 하나 이상의 제1 단량체를 제공하는 단계; 하나 이상의 카르보닐 또는 술폰 잔기를 포함하고, 제1 단량체의 2차 아미노기와 축합하는 데 적용되는 하나 이상의 제2 단량체를 제공하는 단계; 중합체 주쇄가 아릴아민의 아릴기, 아릴아민의 아민기, 및 카르보닐 또는 술폰기를 포함하도록 제1 및 제2 단량체를 축합 중합에 의해 중합하는 단계를 포함하는 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0031] 또다른 실시양태는 하기 화학식 V의 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0032] <화학식 V>



[0033]

[0034] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수일 수 있고; Ar, Ar', Ar'' 및 Ar'''은 각각 독립적으로, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2-10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2-10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸, 및 그의 전문이 본원에 참조로 포함된 미국 가특허 출원 제61/240,137호, 동 제61/241,813호 및 동 제61/248,335호에 개시된 바와 같은 다른 융합된 방향족 시스템으로부터 선택될 수 있고; 이들 각각은 치환기, 예컨대 히드록실, 알콕시, 티오알킬, 아릴옥시, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 퍼플루오로알킬, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 알킬, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴, 아릴옥시실릴 기로 임의로 치환될 수 있고; LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0035] 또다른 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기로 필수적으로 이루어진 주쇄로 필수적으로 이루어진 중합체를 제공하며, 여기서 상기 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다로 필수적으로 이루어지고, 상기 연결 반복 잔기 및 아민은 단 하나의 아릴 잔기에 의해 분리된다.

[0036] 또다른 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기로 필수적으로 이루어진 주쇄로 필수적으로 이루어진 중합체를 제공하며, 여기서 상기 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다로 필수적으로 이루어지고, 상기 주쇄는 산소 원자를 갖지 않는다.

[0037] 또다른 실시양태는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기로 필수적으로 이루어진 주쇄로 필수적으로 이루어진 중합체를 제공하며, 여기서 상기 주쇄는 아릴아민의 아릴 및 아민 둘 다로 필수적으로 이루어지고, 상기 연결 반복 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0038] 본원에 기술된 중합체 중 적어도 일부는 상업적으로 유용한 합성 절차의 이점; 및/또는 안정성의 이점; 및/또는 소자, 예컨대 OLED 소자에서 양호한 성능을 제공하는 능력의 이점을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 중성 및 도핑된 폴리(1)의 UV-가시선-NIR 흡수 스펙트럼을 제시한다 (실시예).

도 2는 중성 및 도핑된 폴리(2)의 UV-가시선-NIR 흡수 스펙트럼을 제시한다 (실시예).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 도입부

[0041] 본 출원은 아릴아민 중합체, 그의 제조 방법, 및 상기 중합체를 사용하여 형성되는 조성물 및 소자를 기술한다. 중합체는 하나 이상의 아릴아민 잔기 및 하나 이상의 연결 잔기를 포함할 수 있고, 여기서 연결 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

- [0042] 중합체의 제조 방법은 아릴아민 기를 포함하는 단량체를 할로겐화된 또는 히드록실화된 아릴 기를 포함하는 단량체와 공중합시키는 단계를 포함할 수 있다. 중합체를 잉크 조성물에서 사용할 수 있고, 다양한 소자에서, 예를 들어 HIL 또는 HTL과 같은 기능층을 형성하는데 추가로 사용할 수 있다.
- [0043] **중합체**
- [0044] 중합체 및 공중합체는 당업계에 일반적으로 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd Ed., 1984] 및 [Allcock, Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, 1981]을 참조한다. 중합체 및 공중합체는 주쇄에 결합된 원자 및 측기(side group)를 추가로 포함하는 중합체 및 공중합체 주쇄를 포함할 수 있다.
- [0045] 중합체 및 공중합체는 가용성 선형 분자일 수 있다. 이는 반복 잔기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서, 공중합체는 하나 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 하나 이상의 연결 반복 잔기를 포함하는 주쇄를 포함한다. 잔기는 변할 수 있다.
- [0046] **단량체 합성**
- [0047] 유기 합성 및 중합체 기술을 포함하는 당업계에 공지된 방법을 사용하여 중합성 또는 반응성 관능기를 포함하는 단량체를 제조한 후, 단량체를 함께 커플링시켜 중합체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [March's *Advanced Organic Chemistry*, 6th Ed, 2007]을 참조한다.
- [0048] 플루오르화된 불포화 화합물 및 중합체가 관여하는 친핵성 부가 반응을 비롯한 반응 및 단량체는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [*Synthetic Fluorine Chemistry*, Ed. Olah, 1992]을 참조한다.
- [0049] 하나의 제1 단량체를 개조하여 정공주입 및/또는 정공수송 기능을 제공할 수 있다. 다수의 상이한 단량체를 사용하여 상기 제1 단량체를 제공할 수 있다. 하나의 제2 단량체를 사용하여 정공주입 및/또는 정공수송 잔기를 분리하기 위한 스페이서 기능을 제공할 수 있다. 다수의 상이한 단량체를 사용하여 상기 제2 단량체를 제공할 수 있다.
- [0050] 제1 단량체는 중합이 완결된 후 아릴아민 반복 잔기를 제공하는 2개 이상의 아민 기를 포함하는 임의의 적합한 단량체일 수 있다. 제1 단량체는 방향족 기, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2-10 단위), 퍼롤, 올리고퍼롤 (2-10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸, 및 그 전체가 본원에 참조로 포함된 미국 특허 출원 제61/240,137호, 제61/241,813호 및 제61/248,335호에 개시된 것과 같은 다른 융합된 방향족 시스템을 포함할 수 있다. 제1 단량체 방향족 기는 비치환되거나, 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 세미플루오로알킬, 아릴 기, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 선택되는 잔기로 치환될 수 있다. 제1 단량체는 1개 초과 방향족 기를 포함할 수 있고, 여기서 각각의 방향족 기는 독립적으로 비치환되거나, 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 세미플루오로알킬, 아릴 기, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 선택되는 잔기로 치환된다. 아릴아민 반복 잔기, 예를 들어 N,N'-디페닐벤지딘, 또는 N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민, N,N'-디나프틸 벤지딘, N,N'-디나프틸-1,4-페닐렌 디아민 또는 디히드로페나진 또는 인돌로카르바졸 또는 디아릴아미노 카르바졸을 제공하는 단량체를 제조하거나 또는 얻을 수 있다. 아릴아민 반복 잔기를 제공하는 단량체를 제조하거나 또는 얻을 수 있고, 여기서 아릴아민 반복 잔기는 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 세미플루오로알킬, 아릴 기, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로 치환된 하나 이상의 아릴 기를 포함한다.
- [0051] 제2 단량체는 청구된 것과 같은 연결 반복 잔기를 제공하는 2개 이상의 할로겐화된 또는 히드록실화된 아릴 기

를 포함하는 임의의 적합한 단량체일 수 있다. 케톤 반복 잔기를 제공할 수 있는 단량체, 예를 들어 4,4'-디플루오로벤조페논을 제조하거나 또는 얻을 수 있다. 술폰 반복 잔기를 제공할 수 있는 단량체, 예를 들어 4,4'-디클로로술폰을 제조하거나 또는 얻을 수 있다.

[0052] 단량체는 이관능성이어서 선형 가용성 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, A 단량체를 B 단량체와 반응시켜 A-B 공중합체를 형성하도록 할 수 있다. 또는 별법으로, A 및 B를 중합 전에 합해서 A-B를 형성한 후, A-B를 중합시킬 수 있다.

[0053] 중합체 합성

[0054] 중합체 합성 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3rd Ed., 1984] 및 [Allcock, Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, 1981]을 참조한다. 예로는, 이들로 한정되지는 않지만, 단계 성장, 축합 중합, 부가 중합, 자유-라디칼 중합, 양이온성 중합, 음이온성 중합 및 배위 중합이 포함된다. 일부 실시양태에서, 중합 반응은 아릴아민을 포함하는 화합물과 할로겐화된 또는 히드록실화된 아릴 기를 포함하는 화합물의 반응을 포함한다.

[0055] 일 실시양태에서, 2개 이상의 아민 기를 포함하는 제1 단량체는 2개 이상의 할로겐화된 또는 히드록실화된 아릴 기를 포함하는 제2 단량체와 공중합되어 1개 이상의 아릴아민 반복 잔기 및 1개 이상의 연결 반복 잔기를 포함하는 주쇄를 포함하는 중합체를 생산하며, 여기서 연결 반복 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다. 또한, 주쇄에는 산소 원자가 없을 수 있다. 또한, 주쇄는 주쇄 질소 원자 및 연결 잔기 사이에 단지 1개의 아릴 기, 예를 들어 페닐 연결을 포함할 수 있다.

[0056] 중합체 주쇄

[0057] 중합체 주쇄는 당업계에 공지되어 있고, 다양한 치환기가 측기로 부착될 수 있는 중합체의 주요 구조를 포함하는 것으로 보통 인식된다. 예를 들어, 문헌 [Jenkins et al., *Pure & Appl. Chem*, Vol. 68, No. 12, pp. 2287-2311, (1996)]을 참조한다.

[0058] 일 실시양태에서, 중합체 주쇄는 산소 원자를 갖지 않는다. 일 실시양태에서, 중합체 주쇄는 단지 아미노 기, 아릴 기 및 연결 잔기만을 포함하며, 여기서 연결 잔기는, 예를 들어 카르보닐 또는 술폰일 수 있다. 기본적인 새로운 실시양태에서, 중합체 주쇄는 2개의 2차 아민을 중합 부위 (중합 부위로서 2차 아민의 -NH)로서 포함하는 아릴아민 단량체를 사용하는 것을 포함하는 축합 중합을 사용하여 제조된다.

[0059] 일 실시양태에서, 당업계에 공지된 것과 같이, 특히 용액 공정 후 중합체는 가교결합될 수 있다. 가교 정도는 특정 적용 분야, 예를 들어 HIL 또는 HTL 층에 대해 맞출 수 있다.

[0060] 일 실시양태에서, 원하는 경우 분지를 도입할 수 있다. 일 실시양태에서, 원하는 경우 하나 이상의 3 관능성 단량체를 사용하여 분지를 도입할 수 있다.

[0061] 아릴아민 반복 잔기

[0062] 아릴아민 반복 잔기는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Lim et al., *Organic Letters*, 2006, 8, 21, 4703-4706] 및 [Fukase et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 601- 604 (2002)]를 참조한다. 아릴아민 잔기는 각각 1개 이상의 질소 원자 및 1개 이상의 벤젠 고리를 포함할 수 있어서, 중합체 주쇄는 아릴아민으로부터 하나 이상의 아릴 기 및 질소 원자를 포함할 수 있다. 아릴 기는 또한 측쇄에 존재할 수 있다. 비제한적인 예로서, 아릴아민 잔기는 질소 원자에 결합된 1개의 벤젠 고리; 질소 원자에 결합된 2개의 벤젠 고리; 또는 질소 원자에 결합된 3개의 벤젠 고리를 포함할 수 있다.

[0063] 아릴아민 반복 잔기는 중합이 완결된 후 아릴아민 반복 잔기를 생산하는 2개 이상의 아민 기를 포함하는 임의의 적합한 단량체로부터 형성될 수 있다. 아릴아민 반복 잔기는 방향족 기, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2-10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2-10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜 및 카르바졸 기, 및 그 전체가 본원에 참조로 포함된 미국 가특허 출원 제61/240,137호, 제61/241,813호 및 제61/248,335호에 개시된 것과 같은 다른 융합된 방향족 시스템을 포함할 수 있다. 아릴아민 반복 잔기 방향족 기는, 예를 들어 비치환될 수 있거나, 또는 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르,

술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 선택되는 잔기로 치환될 수 있다. 아릴아민 반복 잔기는 보통 N,N'-디페닐 벤지딘을 포함할 수 있다. N,N'-디페닐 벤지딘 아릴 기는, 예를 들어 비치환되거나 또는 비제한적인 예로서, 예를 들어 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로 치환될 수 있다. 보통, N,N'-디페닐 벤지딘의 아릴 기의 치환은 중합체 주쇄의 일부가 되지 않는 아릴 기를 포함할 수 있다. 아릴아민 반복 잔기는 보통 N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민을 포함할 수 있다. N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민 아릴 기는, 예를 들어 비치환되거나 또는 비제한적인 예로서, 예를 들어 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로 치환될 수 있다. 보통, N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민의 아릴 기의 치환은 중합체 주쇄의 일부가 되지 않는 아릴 기를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 아릴아민 반복 잔기는 아릴아민 반복 잔기의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0064] **연결 반복 잔기**

[0065] 본원에서 사용된 용어 "연결 반복 잔기", "연결 잔기", "스페이서" 및 "LINK"는 아릴아민 반복 잔기를 연결하기 위해서 사용되는 원자 또는 원자의 집합을 가리킨다. 연결 반복 잔기는 중합이 완결된 후 아릴 잔기를 포함하지 않는 연결 반복 잔기를 생산하는 2개 이상의 할로겐화된 또는 히드록실화된 아릴 기를 포함하는 임의의 적합한 단량체에 의해 형성될 수 있다. 보통, 연결 잔기는, 예를 들어 2가 카르보닐 기 (>C=O) 또는 2가 술포 기 (>S(=O)₂), 또는, 예를 들어 당업계에 공지된 유기 및 중합체 화학 방법에 의한 후-중합체 관능화에 의해 형성되는 이들 기의 유도체를 또한 포함할 수 있다. 실시양태는, 예를 들어 >C=NR (이미노), >C=C(CN)R을 포함하며, 여기서 R은, 예를 들어 H, CN, 알킬, F일 수 있고, 알킬의 예로는 메틸이 있다.

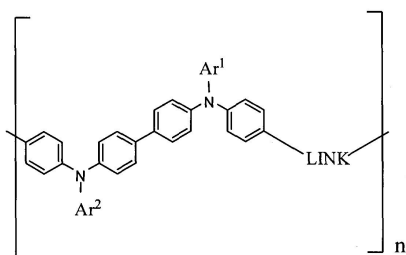
[0066] **후-중합 반응**

[0067] 중합 후, 예를 들어 카르보닐 기 또는 술포 기를 포함하는 연결 잔기를 당업계에 공지된 다른 화학적 반응에 의해 개질시킬 수 있다. 예를 들어, 카르보닐 기를 포함하는 연결 반복 잔기는 공지된 화학, 예를 들어 노베나겔 (Knoevenagel) 반응에 의해 유도체화될 수 있다. 예를 들어, 문헌 [March's Advanced Organic Chemistry, 6th Ed, description of Knoevenagel reactions]을 참조한다. 실시양태는, 예를 들어 카르보닐과 반응하여 탄소-탄소 이중 결합을 형성하는 반응을 포함한다. 다른 실시양태는, 예를 들어 물질 선택에 있어서 더 많은 융통성을 제공하고/거나, 가공성을 향상시키고/거나 중합체의 전자적 특성을 변화시키기 위한, 말로니트릴과의 반응, 환원, 또는 히드라존 형성을 포함한다.

[0068] **구조**

[0069] 일 실시양태에서, 본 출원의 중합체는 하기 화학식 I에 제시된 구조를 가질 수 있다.

[0070] <화학식 I>



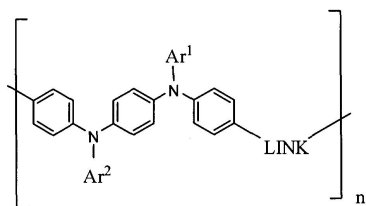
[0071]

[0072] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수이고, Ar¹ 및 Ar²는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2-10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2-10 단위),

티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 기 및, 예컨대 미국 가특허 출원 제61/240,137호, 제61/241,813호 및 제61/248,335호에 개시된 다른 융합된 방향족 시스템으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 Ar^1 및 Ar^2 는 수소, C_1-C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴 기, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴, 아릴옥시실릴 기, 및 임의로 치환된 디아릴아민, 디알킬아민, N-알킬/아릴 카르바졸 기로부터 선택되는 잔기로 독립적으로 치환되며, 여기서 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다. LINK 잔기는 보통, 예를 들어 카르보닐 기, 술포 기, 또는 이미노 기, $>C=NR$ 또는 $>C=C(CN)R$ 을 포함할 수 있고, 여기서 R은 H, CN, F, 또는 알킬, 예컨대 $-CH_3$ 이다.

[0073] 일 실시양태에서, 본 출원의 중합체는 하기 화학식 II에 제시된 구조를 가질 수 있다.

[0074] <화학식 II>

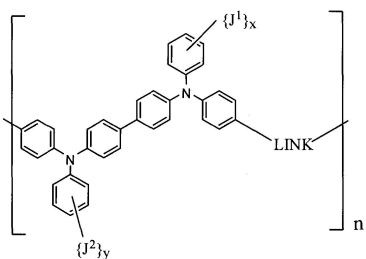


[0075]

[0076] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수이고, Ar^1 및 Ar^2 는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2-10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2-10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 기, 및 미국 가특허 출원 제61/240,137호, 제61/241,813호 및 제61/248,335호에 개시된 다른 융합된 방향족 시스템으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 Ar^1 및 Ar^2 는 수소, C_1-C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 선택되는 잔기로 독립적으로 치환되고, 여기서 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다. LINK 잔기는 보통, 예를 들어 카르보닐 기, 술포 기, 또는 이미노 기, $>C=NR$ 또는 $>C=C(CN)R$ 을 포함할 수 있고, 여기서 R은 H, CN, F, 또는 알킬, 예컨대 $-CH_3$ 이다.

[0077] 일 실시양태에서, 본 출원의 중합체는 하기 화학식 III에 제시된 구조를 가질 수 있다.

[0078] <화학식 III>



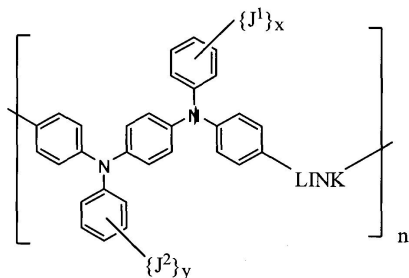
[0079]

[0080] 상기 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수이고, J^1 및 J^2 는 수소, C_1-C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴 및 아릴옥시실릴 기로부터 독립적으로 선택되고, x는 1 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 5의 정수이며, 여기서 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다. LINK 잔기는

보통, 예를 들어 카르보닐 기, 술폰 기, 또는 이미노 기, $>C=NR$ 또는 $>C=C(CN)R$ 을 포함할 수 있고, 여기서 R은 H, CN, F, 또는 알킬, 예컨대 $-CH_3$ 이다.

[0081] 일 실시양태에서, 본 출원의 중합체는 하기 화학식 IV에 제시된 구조를 가질 수 있다.

[0082] <화학식 IV>

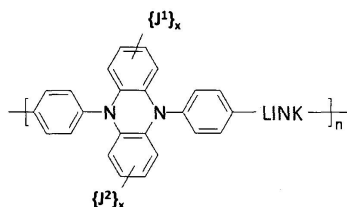


[0083]

[0084] 식 중, n은 약 10 내지 약 500의 정수이고, J^1 및 J^2 는 수소, C_1-C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술폰네이트 에스테르, 술폰네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴, 및 아릴옥시실릴 기로부터 독립적으로 선택되고, x는 1 내지 5의 정수, y는 1 내지 5의 정수이고, 여기서 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다. LINK 잔기는 통상적으로, 예를 들어 카르보닐 기, 술폰 기, 또는 이미노 기, $>C=NR$ 또는 $>C=C(CN)R$ 을 포함할 수 있고, 여기서 R은 H, CN, F, 또는 알킬, 예컨대 $-CH_3$ 이다.

[0085] 다른 실시양태

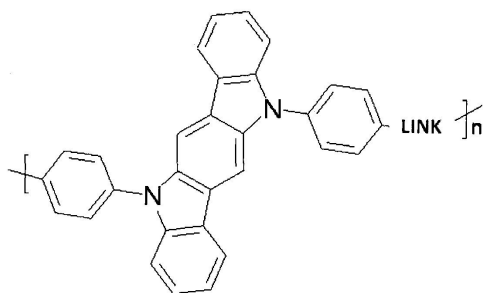
[0086] 추가 실시양태는 예를 들어 하기와 같이 표시되는 구조 (VI) 및 (VII)를 포함한다.



[0087] (VI)

[0088] 여기서, 예를 들어, n은 약 10 내지 약 500의 정수이고, J^1 및 J^2 는 수소, C_1-C_{10} 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술폰네이트 에스테르, 술폰네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴, 및 아릴옥시실릴 기로부터 독립적으로 선택되고, x는 1 내지 5의 정수, y는 1 내지 5의 정수이고, 여기서 LINK 잔기는 아릴 잔기를 포함하지 않는다.

[0089] LINK 잔기는 통상적으로, 예를 들어 카르보닐 기, 술폰 기, 또는 이미노 기, $>C=NR$ 또는 $>C=C(CN)R$ 을 포함할 수 있고, 여기서 R은 H, CN, F, 또는 알킬, 예컨대 $-CH_3$ 이다.



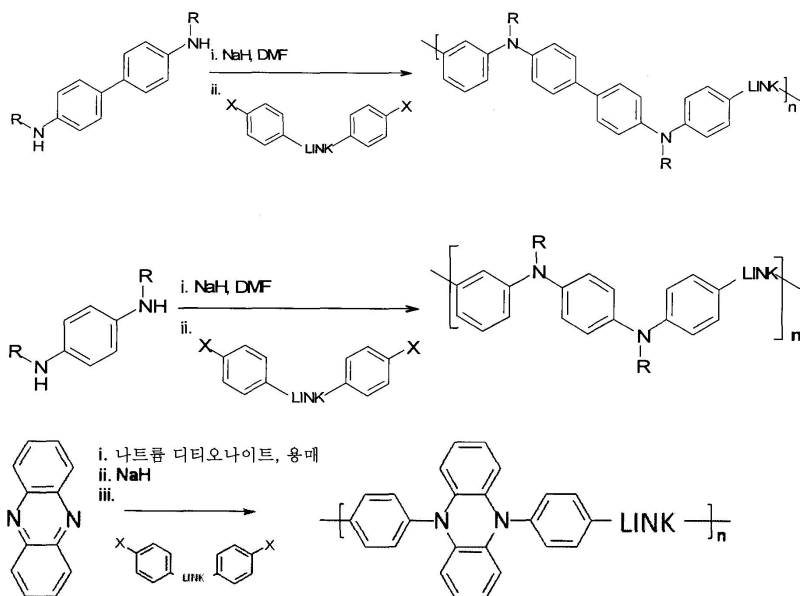
(VII)

구조 VII에서 방향족 단위는, 예를 들어 구조 (I) 내지 (VI)에 대해 본원의 다른 경우에 기재된 바와 같은 치환기로 임의로 치환될 수 있다.

다른 실시양태는 예를 들어, 본원에 기재된 중합체로 포함될 수 있는 헤테로시클릭 구조를 비롯한 다양한 공여체 및 수용체 고리 구조를 기재하는 미국 가특허출원 번호 61/240,137, 61/241,813, 및 61/248,335 (플렉스트로닉스, 인크.(Plextronics, Inc.))에 기재되어 있다.

제조 방법

폴리(아릴아민) 케톤 및 술폰에 대한 일반 합성 반응식을 반응식 1에 나타내었다.



LINK	X	R
C=O	F	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2 내지 10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2 내지 10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 또는 다른 융합된 방향족 시스템, 예컨대 미국 가특허 출원 번호 61/240,137, 61/241,813, 및 61/248,335에 개시된 것들
SO ₂	F, Cl, Br, I	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2 내지 10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2 내지 10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 또는 다른 융합된 방향족 시스템, 예컨대 미국 가특허 출원 번호 61/240,137, 61/241,813, 및 61/248,335에 개시된 것들

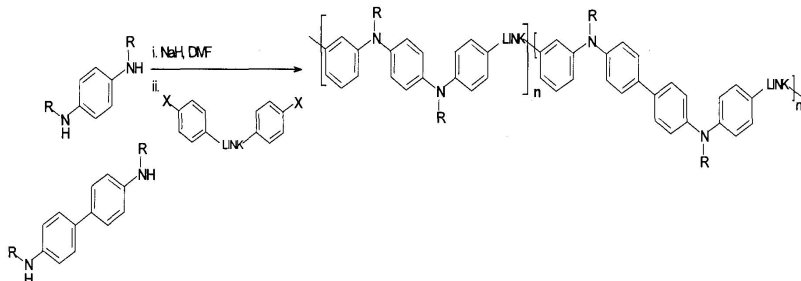
반응식 1 : 폴리(아릴아민) 케톤 및 술폰을 제조하는 일반 합성 방법.

"R" 기 상에서의 치환은 예를 들어, C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 트리알킬실릴옥시, 히드록실, 티오

아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴, 및 아릴옥시실릴 기로의 치환을 포함할 수 있다.

[0099]

본 출원의 다른 실시양태에서, 반응식 2에 나타낸 바와 같이 한 개 초과 아릴아민 단량체가 아릴아민 중합체를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 통상적으로, $n/(n+m)$ 은 약 0.05 내지 약 1의 범위일 수 있다.



[0100]

LINK C=O	X F	R 치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2 내지 10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2 내지 10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 또는 다른 융합된 방향족 시스템, 예컨대 미국 가특허 출원 번호 61/240,137, 61/241,813, 및 61/248,335에 개시된 것들
SO ₂	F, Cl, Br, I	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트라센, 플루오렌, 피렌, 플로란텐, 크리센, 테트라센, 펜타센, 티오펜, 올리고티오펜 (2 내지 10 단위), 피롤, 올리고피롤 (2 내지 10 단위), 티에노[2,3-b]티오펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[3,4-b]티오펜, 티에노디티오펜, 카르바졸 또는 다른 융합된 방향족 시스템, 예컨대 미국 가특허 출원 번호 61/240,137, 61/241,813, 및 61/248,335에 개시된 것들

[0101]

반응식 2.

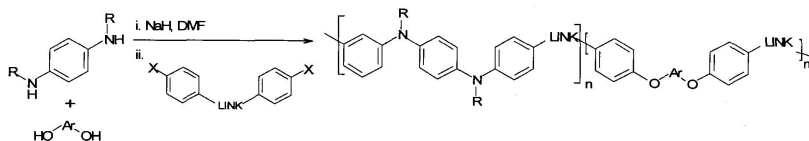
[0102]

[0103]

"R" 기 상에서의 치환은 예를 들어, C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리알킬실릴, 트리알콕시실릴, 및 트리알킬실릴옥시 기로의 치환을 포함할 수 있다.

[0104]

본 출원의 다른 실시양태에서, 디히드록시 아릴 단량체는 단일-용기(one-pot) 합성에서 공-단량체로 사용되어 아릴아민 아릴 에테르 케톤 또는 술포 중합체를 제공할 수 있다. 통상적으로, $n/(n+m)$ 은 약 0.05 내지 약 1의 범위일 수 있다. 디히드록시 아릴 단량체를 사용하는 일반 합성 방법을 반응식 3에 나타내었다.



[0105]

[0106]

Ar(OH)₂=디히드록시벤젠(모든 이성질체), 디히드록시나프탈렌(모든 이성질체), 비스페놀-A, 4,4'-디히드록시디페닐 케톤(및 그의 유도체), 4,4'-디히드록시술포판(및 그의 유도체), 비페놀(및 그의 유도체)

[0107]

여기서 Ar(OH)₂는 디히드록시벤젠, 디히드록시나프탈렌, 디히드록시안트라센, 및 그의 모든 이성질체로부터 선택된다.

LINK	X	R	Ar
C=O	F	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 또는 페난트라센, 트리아릴아민, 티오펜, 티에노티오펜, 플루오르, 카르바졸, 벤조티오펜	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 또는 페난트라센, 트리아릴아민, 티오펜, 티에노티오펜, 플루오르, 카르바졸, 벤조티오펜
SO ₂	F, Cl, Br, I	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 또는 페난트라센, 트리아릴아민, 티오펜, 티에노티오펜, 플루오르, 카르바졸, 벤조티오펜	치환 또는 비치환된 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 또는 페난트라센, 트리아릴아민, 티오펜, 티에노티오펜, 플루오르, 카르바졸, 벤조티오펜

[0108]

[0109]

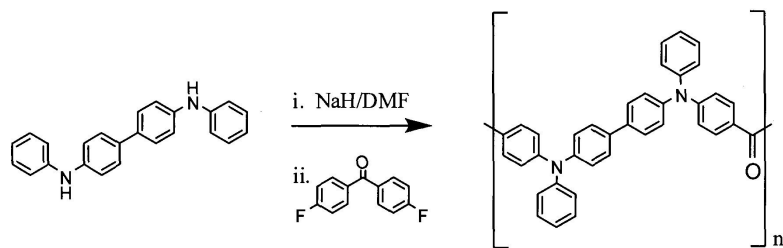
반응식 3.

[0110]

"R" 기 및 "Ar" 기 상에서의 치환은, 예를 들어 C₁-C₁₀ 알킬, 퍼플루오로알킬, 티오알킬, 알콕시, 알킬아릴, 아릴알킬, 아릴옥시, 헤테로아릴, 시아노, 할로, 알킬티오, 트리아릴실릴, 트리아록시실릴, 트리아릴실릴옥시, 히드록실, 티오아릴, 디알킬아민, 디아릴아민, 시아노, 할로젠 (F, Cl, Br, I), 4차 암모늄 염, 술포네이트 에스테르, 술포네이트 염, 카르복실 에스테르, 케톤, 세미플루오로알킬, 퍼플루오로아릴, 세미플루오로아릴, 아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 알콕시실릴, 및 아릴옥시실릴 기로의 치환을 포함할 수 있다.

[0111]

일 실시양태에서, 아릴아민 반복 잔기는 N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘 잔기이고, 연결 잔기는 카르보닐 잔기이고; 상기 폴리(아릴아민) 케톤, 폴리(1)의 합성에 대한 합성 반응식을 반응식 4에 나타내었다.



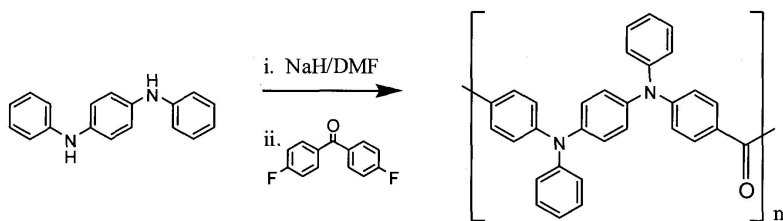
[0112]

[0113]

반응식 4: 폴리(아릴아민) 케톤 중합체 1 ("폴리(1)")의 일반 합성

[0114]

또다른 실시양태에서, 아릴아민 반복 잔기는 N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-페닐렌디아민 잔기이고, 연결 잔기는 카르보닐 잔기이고; 상기 폴리(아릴아민) 케톤, 폴리(2)의 합성에 대한 합성 반응식을 반응식 5에 나타내었다.



[0115]

[0116]

반응식 5: : 폴리(아릴아민) 케톤 중합체 2 ("폴리(2)")의 일반 합성.

[0117]

본 출원의 중합체는 임의의 적합한 용매에서 용해되거나 또는 현탁될 수 있다. 통상적으로, 본 출원의 중합체는 o-디클로로벤젠, 에틸 벤조에이트, 시클로헥사논, 클로로벤젠, 톨루엔, 및 이들의 혼합물에서 용해되거나 또는 현탁될 수 있다.

[0118]

중합체 특성

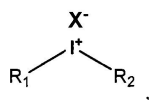
[0119]

중합체는 상대적으로 높은 유리 전이 온도, 예컨대 100℃ 이상, 또는 130℃ 이상, 또는 160℃ 이상, 또는 180℃ 이상을 가질 수 있다. 상한은, 예를 들어 400℃ 미만, 또는 300℃ 미만일 수 있다. 중합체는 일반적으로 용융 온도가 없을 수 있다. 중합체는 예를 들어, 450℃ 이상, 또는 500℃ 이상, 또는 550℃ 이상의 분해 온도를 가질 수 있다. 분해 온도는 예를 들어, 약 800℃ 미만, 또는 약 600℃ 미만일 수 있다.

[0120]

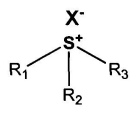
시클릭 전압전류법은 특성, 예컨대 HOMO를 측정하기 위해 사용될 수 있고, -5.0 eV보다 더 음의 값일 수 있다. 산화 개시는 예를 들어, 약 0.25 내지 약 0.75 (단위에 대해서는 실시예 참조)일 수 있다.

- [0121] 도펀트
- [0122] 본 발명의 조성물은 임의로 하나 이상의 도펀트를 포함한다.
- [0123] 도펀트는 전형적으로 HIL 또는 HTL의 중합체 성분에 대해 목적하는 전도 상태를 얻기 위해 사용되고, 흔히 소자 성능을 개선시킨다. 예를 들어, 레독스 도펀트에 의한 접합된 전도성 중합체의 산화 시, 전자는 전도성 중합체의 원자가 밴드로부터 제거된다. 이러한 산화 상태의 변화는 중합체에 대한 신규 에너지 상태를 형성한다. 에너지 수준은 원자가 밴드에서 잔류 전자의 일부에 접근 가능하고, 중합체가 전도체로서 기능하도록 허용한다.
- [0124] 본 발명의 조성물에서, 특히, 아릴아민 중합체는 레독스 도펀트로 도핑될 수 있다. 당업계에 공지되는 적합한 레독스 도펀트의 예는 퀴논, 임의로 치환된 형태를 비롯한 테트라시아노퀴논, 이미노퀴논, 보란, 카르보양이온, 보라-테트라아자펜탈렌, 아미늄 또는 암모늄 염, 술포늄 염, 옥소늄 염, 셀레늄 염, 니트로소늄 염, 아르소늄 염, 포스포늄 염, 요오도늄 염, 선별 금속 (예를 들어 은) 염, 또는 그의 조합물을 포함하지만 이들로만 한정되지는 않는다. 적합한 레독스 도펀트는 전체내용이 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제 5,853,906호 및 동 제 5,968,674호에 개시되는 것을 포함하지만 이들로만 한정되지는 않는다.
- [0125] 레독스 도펀트는 또한 선별되어 적합한 전하 균형 카운터-음이온을 제공할 수 있다. 도펀트 음이온의 유형은 이들 용액으로부터 제조되는 소자에 대한 소자 성능 및 전도성 중합체의 도핑 수준에 영향을 미칠 수 있다.
- [0126] 도펀트 음이온의 크기는 장치의 효율을 강화시키는 중요한 파라미터일 수 있다. 음이온은 보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 안티몬산염, 술포네이트 음이온, 클로라이드 음이온, 브로마이드 음이온, 요오다이드 음이온, 테트라플루오로보레이트 음이온, 헥사플루오로포스페이트 음이온, 임의로 치환된 아릴술포네이트 음이온, 임의로 치환된 알킬술포네이트 음이온, 퍼플루오로알킬술포네이트 음이온, 임의로 치환된 테트라아릴보레이트 음이온, 또는 임의로 치환된 테트라알킬보레이트 음이온일 수 있다.
- [0127] 최종 조성물에서, 조성은 원래 성분의 조합과 뚜렷하게 상이할 수 있다 (즉, 혼합하기 전의 같은 형태의 최종 조성물 중에는 아릴아민 중합체 및/또는 레독스 도펀트가 존재하거나 존재하지 않을 수 있음). 따라서, 아릴아민 중합체 및 도펀트, 또는 레독스 도펀트는, 반응하여 도핑된 아릴아민 중합체를 형성하는 성분을 지칭할 수 있다. 또한, 몇몇 실시양태는 도핑 공정으로부터의 반응 부산물의 제거를 허용한다. 예를 들어, 요오도늄 레독스 도펀트는 도핑된 중합체로부터 세척될 수 있는 유기 부산물을 야기할 수 있다.
- [0128] 일부 실시양태에서, 레독스 도펀트는 광산(photoacid)이다. 적합한 광산의 예는, 예를 들어 전체내용이 본원에 참고로 포함되는 문헌 [Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chem. 37, 4241- 4254, 1999]에 기재된 바와 같은 오늄(onium) 염, 예컨대 술포늄 및 요오도늄 염을 포함하지만 이들로만 한정되지는 않는다.
- [0129] 요오도늄 염은 당업계에 공지되어 있다. 전도성 중합체, 예컨대 중성 폴리(아릴아민)의 도핑은 광산, 예컨대 요오도늄 염 또는 디아릴 요오도늄 염, 특히 디페닐 요오도늄 염을 사용하여 수행될 수 있다. 아릴 기, 예컨대 요오도늄 염에서의 페닐 기는 당업계에 공지된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 예를 들어, 레독스 도펀트는 친유성 요오도늄 염일 수 있다. 전형적으로, 요오도늄 염은 하기 식으로 표시되고:



- [0130]
- [0131] 여기서 독립적으로 R_1 은 임의로 치환된 아릴 기, 독립적으로 R_2 는 임의로 치환된 아릴 기이고, X^- 는 음이온이다.

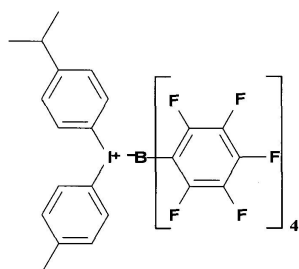
- [0132] 중성 폴리(아릴아민)의 도핑은 또한 광산, 예컨대 술포늄 염을 사용하여 수행될 수 있다. 술포늄 염은 당업계에 공지되어 있다. 술포늄 염에서의 아릴 기는 당업계에 공지된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다. 전형적으로, 술포늄 염은 하기 식으로 표시되고:



- [0133]
- [0134] 여기서 독립적으로 R_1 은 임의로 치환된 아렌, 독립적으로 R_2 는 임의로 치환된 아렌, R_3 은 임의로 치환된 아렌이고, X^- 는 음이온이다.

[0135] 도펀트는 예를 들어, 약 100 g/mol 내지 약 500 g/mol, 또는 대략 300 g/mol의 분자량을 갖는 임의로 치환된 디페닐 요오도늄 염을 포함할 수 있다.

[0136] 일부 실시양태에서, 도펀트는 하기 식으로 표시되는 광산 4-이소프로필-4'- 메틸디페닐요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐보레이트) (IMDPIB(PhF₅)₄)이다



[0137]

[0138] 사용될 수 있는 다른 요오도늄 염의 예는 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 (DPIPF₆), 디페닐요오도늄 파라-톨루엔 술포네이트 (DPITos), 비스-(4-tert-부틸페닐) 요오도늄 트리플루오로메탄 술포네이트 (¹BDPITFSO₃), 및 디페닐요오도늄 퍼플루오로-1-부탄 술포네이트 (DPIPFBSO₃)를 포함하지만 이들로만 한정되지는 않는다. 요오도늄 염은 저분자량 화합물일 수 있거나 또는 고분자 화합물, 예컨대 중합체에 커플링될 수 있다.

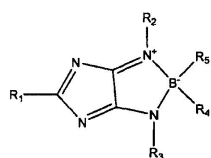
[0139] 레독스 도펀트는 술포늄 염일 수 있다. 적합한 술포늄 염의 예로는, 이들로 한정되지는 않지만, 트리페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐술포늄 파라-톨루엔 술포네이트, 비스-(4-tert-부틸페닐) 술포늄 트리플루오로메탄 술포네이트 및 디페닐술포늄 퍼플루오로-1-부탄 술포네이트를 들 수 있다.

[0140] 다른 오늄 염이, 효과적 도핑이 선택적 반대이온에 대해 달성될 수 있는 경우에 사용될 수 있다.

[0141] 사용될 수 있는 또다른 클래스의 도펀트로는 퀴논을 들 수 있다. 도핑을 실시하기 위해 사용될 수 있는 적합한 퀴논의 예로는, 이들로 한정되지는 않지만, 테트라플루오로테트라시아노-p-퀴노디메탄 (F₄TCNQ), 트리플루오로테트라시아노-p-퀴노디메탄 (F₃TCNQ), 디플루오로테트라시아노-p-퀴노디메탄 (F₂TCNQ), 플루오로테트라시아노-p-퀴노디메탄 (FTCNQ), 디클로로 디시아노퀴닌 (DDQ), o-클로라닐 및 시아닐을 들 수 있다.

[0142] 사용될 수 있는 또다른 클래스의 도펀트로는 아미늄 염을 들 수 있다. 아미늄 라디칼 양이온은, 전자 전달이 일어나는 체제에 대한 레독스 첨가제로서 사용될 수 있다. 형성된 부산물은, 이들이 또한 정공 수송 잔기이고 수송에 불리한 영향을 끼칠 가능성이 적기 때문에 조성물로부터 반드시 제거될 필요는 없다. 적합한 아미늄 염의 예로는, 이들로 한정되지는 않지만, 트리스-(4-브로모페닐)아민 안티모니 헥사클로라이드를 들 수 있다.

[0143] 다른 유용한 레독스 도펀트로는 보라-테트라아자펜탈렌을 들 수 있다. 보라-테트라아자펜탈렌의 예는 다음과 같이 나타낼 수 있고,



[0144]

[0145] 여기서 R₁, R₂, R₃은 독립적으로 수소, 임의로 치환 또는 비치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 융합된 카르보사이클 또는 융합된 헤테로사이클 기이고, 독립적으로 R₄ 및 R₅는 할로젠, 수소, 임의로 치환 또는 비치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 융합된 카르보사이클 또는 융합된 헤테로사이클이거나, 또는 붕소 원자와 함께, 붕소를 함유한 헤테로사이클이다.

[0146] 또다른 클래스의 유용한 도펀트로는 은 염, 예컨대 은 테트라플루오로보레이트, 은 테트라페닐보레이트, 은 헥사플루오로포스페이트가 있다. 은 이온은, 은 금속 및 전도성 중합체 염으로의 또는 이들로부터의 전자 전달을 겪을 수 있다.

[0147] 일부 실시양태에서, 도펀트는 트리스(4-디브로모페닐)-아미늄 헥사클로로안티모네이트 ("TBPAAH")를 포함할 수

있다.

- [0148] 일부 실시양태에서, 도펀트는 트리스(펜타플루오로페닐)보란 ("F5P3B")을 포함할 수 있다.
- [0149] 중합체 및 도펀트의 조합물에 대한 추가의 실시양태는 하기 실시예에 제공된다. 또한, 일 실시양태는 실시예의 중합체 폴리(1)과 TBPAH (트리스-(4-브로모페닐)-아미늄 헥사클로로안티모네이트와의 조합물에 관한 것이다.
- [0150] 잉크 제제
- [0151] 본 발명의 잉크 조성물의 제조시, 도펀트는 전형적으로 전도성 중합체와 조합되어, 전도성 중합체의 도핑이 발생하도록 한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 조성물은, 아릴아민 중합체를 도펀트와 조합하여 중합체-도펀트 혼합물을 형성함으로써 제조되는 잉크 제제이다. 전형적으로, 아릴아민 중합체의 원액 (예를 들어, 아릴아민 중합체를 유기 용매 또는 유기 용매 혼합물 중에 용해 또는 분산시킴으로써 제조된 원액)은 도펀트의 원액과 조합되어 중합체-도펀트 용액을 형성한다.
- [0152] 양
- [0153] 본 발명의 조성물은 약 1 중량% 내지 100 중량% ("wt %," 또는 "% (w/w)")의 아릴아민 중합체를 포함하고, 도펀트가 존재하는 경우, 약 0 중량% 내지 75 중량%의 도펀트를 포함할 수 있다. 각 성분에 대한 중량 백분율은, 조성물 중 모든 고체의 중량을 기준으로 계산된다.
- [0154] 예를 들어, 일부 실시양태에서, 조성물은, 존재하는 아릴아민 중합체 및 도펀트의 총 중량에 대해 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 약 15 중량% 내지 약 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 75 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량% 또는 약 35 중량% 내지 약 65 중량%의 아릴아민 중합체를 포함한다.
- [0155] 일부 실시양태에서, 조성물은 아릴아민 중합체 및 도펀트의 총 중량에 대해 약 10 중량% 내지 약 80 중량%, 약 15 중량% 내지 약 70 중량% 또는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%의 도펀트를 포함한다.
- [0156] 또한, 도펀트는 전도성 공액 중합체의 반복 단위의 몰량에 상응하는 양 (즉, 반복 단위 당 도펀트의 몰수)으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 도펀트는 전형적으로 1 몰의 전도성 중합체 반복 단위 당 약 0.01 몰의 도펀트 ("m/ru") 내지 약 1 m/ru의 양으로 조성물 중에 존재하며, 여기서 m은 도펀트의 몰량이고, ru는 전도성 중합체 반복 단위의 몰량이다. 일부 실시양태에서, 도펀트는 약 0.01 m/ru 내지 약 1 m/ru의 양으로 존재한다.
- [0157] 소자
- [0158] 본 발명의 조성물은 다수의 유기 전자 소자에 포함될 수 있는 HIL/HTL를 제조하는 데 사용될 수 있다. HIL/HTL 층은 예를 들어, 용액 또는 진공 공정뿐만 아니라 프린팅 및 패터닝 공정을 비롯한, 당업계에 공지된 방법을 이용하여 본 발명의 조성물로부터 상기 소자용으로 제조될 수 있다.
- [0159] 본 발명의 조성물로부터 제작될 수 있는 유기 전자 소자의 예로는, 이들로 한정되지는 않지만, OLED, PLED, PHOLED, SMOLED, ESD, 광전지뿐만 아니라 초고용량 축전지, 하이브리드 축전지, 양이온 변환기, 약물 방출 소자, 전기변색소자(electrochromics), 센서, FET, 액추에이터 및 막을 들 수 있다. 또다른 응용물로는 전극 조절자가 있고, 이는 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)를 위한 전극 조절자를 포함한다. 다른 응용물로는 인쇄 전자 분야의 응용물인 인쇄 전자 소자, 및 롤-투-롤(roll-to-roll) 제조 공정의 응용물이 있다. 또한, 본원에서 논의되는 조성물은 전극 상에 코팅될 수 있다.
- [0160] 당업계에 공지된 방법을 이용하여 각각의 상기 전자 소자, 특히 OLED 및 OPV 소자를 제작할 수 있다.
- [0161] 예를 들어, 본 발명의 조성물은 OLED 소자를 위한 HIL을 형성하는 데 사용될 수 있다. OLED 소자는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Organic Light-Emitting Materials and Devices (Ed. Li, Meng), 2007] 및 2006년 4월 13일에 공개된 US 특허 출원 공개 번호 US 2006/00787661 A1을 참고한다. 또한, 하몬드(Hammond) 등에 의해 2006년 8월 10일 "Hole Injection/Transport Layer Compositions and Devices"의 제목으로 공개된 미국 특허 출원 공개 번호 US 2006/0175582 A1을 참고한다. 소자는, 예를 들어 다층 구조를 포함할 수 있으며, 이는 예를 들어, 투명 전도체 (예컨대, ITO)를 유리 또는 PET 또는 PEN 상에 포함하는 애노드; 정공주입층; 전계발광층 (예컨대, 중합체층); 조절층 (예컨대, LiF); 및 예를 들어, Ca, Al 또는 Ba와 같은 캐소드를 포함한다. 미국 특허 번호 4,356,429 및 4,539,507 (코닥(Kodak))을 또한 참고한다.
- [0162] 각각의 상기 층 또는 성분을 제조하기 위한 물질 및 방법은 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들어, OLED에서 전계발광층으로 사용하기 위한 발광 공액 중합체는, 예를 들어 미국 특허 번호 5,247,190 및 5,401,827 (캠

브리지 디스플레이 테크놀로지스(Cambridge Display Technologies))에 기재되어 있다. 또한, 소자 구성, 물리적 원리, 용해 공정, 다층화, 블렌드, 및 물질 합성 및 제제에 관한 내용을 포함하는 문헌 [Kraft et al., "Electroluminescent Conjugated Polymers - Seeing Polymers in a New Light," Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 402-428]을 참고하며, 이의 전문은 본원에 참고로 포함된다. 당업계에 공지 및 시판되는 발광기가 사용될 수 있으며, 이는 다양한 전도성 중합체뿐만 아니라 유기 분자, 예컨대 수메이션(Sumation), 머크 옐로우(Merck Yellow), 머크 블루(Merck Blue), 아메리칸 다이 소스(American Dye Sources (ADS)), 코닥 (예를 들어, A1Q3 등) 및 알드리치(Aldrich) (예컨대, BEHP-PPV)로부터 이용가능한 물질을 포함한다. 이러한 중합체 및 소분자 물질은 당업계에 널리 공지되어 있고, 예를 들어 밴슬라이크(VanSlyke)에게 허여된 미국 특허 번호 5,047,687 및 문헌 [Bredas, J.-L., Silbey, R., eds., Conjugated Polymers, Kluwer Academic Press, Dordrecht (1991)]에 기재되어 있다. 또한, OLED 성분 및 층에 대한 더 자세한 설명은, 문헌 ["Organic Light-Emitting Materials and Devices," Z. Li and H. Meng, Eds., CRC Press (Taylor and Francis Group, LLC), Boca Raton (2007)] 중, 특히 챕터 1 (pp. 1-44), 챕터 2 (pp. 45-294), 챕터 3 (pp. 295-412) 및 챕터 10 (pp. 617-638)을 참고한다.

[0163] 유사하게, 본 발명의 조성물은 유기 광전자 소자(OPV)를 위한 HTL을 형성하는 데 사용될 수 있다. OPV는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 2006년 4월 13일에 공개된 미국 특허 공개 번호 2006/0076050을 참고하고, OPV 활성 층에 대한 설명을 포함한, 2008년 2월 14일에 공개된 WO 2008/018931을 또한 참고한다. 또한, 윌리엄스(Williams) 등에 의해 2008년 4월 9일 "Hole Collection Layer Compositions and Photovoltaic Devices"의 제목으로 출원된 미국 가출원 번호 61/043,654를 참고하며, 이의 전문은 본원에 참고로 포함된다. 소자는, 예를 들어 다층 구조를 포함할 수 있으며, 이는 예를 들어, 투명 전도체 (예컨대, 산화인듐주석(ITO))를 유리 또는 PET 상에 포함하는 애노드; 정공주입층 및/또는 정공수송층; P/N 벌크 이종접합층; 조절층 (예컨대, LiF); 및 예를 들어 Ca, Al 또는 Ba와 같은 캐소드를 포함한다. 예를 들어, 다양한 광활성층이 OPV 소자에 사용될 수 있다. 광전자 소자는, 예를 들어 전도성 중합체, 예컨대 미국 특허 번호 5,454,880 (캘리포니아 유니버시티); 6,812,399; 및 6,933,436에 기재되어 있는 전도성 중합체와 혼합한 플러렌 유도체를 포함하는 광활성층을 이용하여 제조될 수 있다. 또한, 광활성층은 전도성 중합체의 블렌드, 전도성 중합체 및 반전도성 나노입자의 블렌드, 및 소분자 (예컨대, 프탈로시아닌, 플러렌 및 포르피린)의 이종층을 포함할 수 있다. OPV 소자 및 물질의 개시에 대해서는 문헌 [Organic Photovoltaics, (Sun, Sariciftci, Eds.)]을 또한 참고한다.

[0164] 소자 성능 측정

[0165] 제작된 소자는 당업계에 공지된 방법을 이용하여 소자 성능에 대해 시험될 수 있다. 예를 들어, OLED에 대하여, 당업계에 공지된 방법을 이용하여 밝기, 효율 및 수명과 같은 소자 성능 파라미터를 측정할 수 있다.

[0166] 당업계에 공지된 방법을 이용하여 OLED 성능 파라미터를 측정할 수 있다. 소자 성능 측정은 전형적으로 10 mA/cm²에서 수행된다. OLED 소자 성능 파라미터인 전류 밀도 (mA/cm²), 구동 전압 (V), 밝기 (cd/m²) 및 효율 (cd/A)을 측정하는 데 사용될 수 있는 하나의 방법이 기재되며, OLED 소자는 유리 기판 상에 픽셀을 포함할 수 있으며, 이의 전극은 픽셀의 발광 부분을 함유하는 소자의 캡슐화된 면적 밖으로 확장된다. 이러한 소자에서 각 픽셀의 전형적인 면적은 0.05 cm²일 수 있다. 소자를 시험하기 위해, 전극은, 알루미늄 전극이 접지되는 동안 산화인듐주석 전극에 가해지는 바이어스를 갖는 전류 소스 미터, 예컨대 키슬리(Keithley) 2400 소스 미터와 접촉된다. 이러한 절차는, 여기자를 형성하고 광을 발생시키는 소자에 주입되는 양전하의 담체 (정공) 및 음전하의 담체를 생성한다.

[0167] 또다른 키슬리 2400 소스 미터는 넓은 면적의 실리콘 광다이오드를 주소화하는 데 사용될 수 있다. 이러한 광다이오드는 2400 소스 미터에 의해 0 볼트 바이어스에서 유지될 수 있고, OLED 픽셀의 발광 면적 바로 아래의 유리 기판 면적과 직접 접촉하며 배치될 수 있다. 광다이오드는, OLED 소자에 의해 발생된 광을 수집하여 이를 광전류로 변환시키는 데 사용될 수 있으며, 이는 소스 미터에 의해 판독된다. 발생된 광다이오드 전류는, 미놀타(Minolta) CS-200 크로마미터를 이용하여 이를 보정함으로써 광학 단위 (칸델라/평방 미터)로 정량화될 수 있다.

[0168] OLED 픽셀에 대한 OLED 소자의 전압-전류-광 또는 IVL 데이터는 하기와 같이 발생될 수 있다. 소자의 시험 동안, OLED 픽셀을 주소화하는 키슬리 2400 소스 미터는 전압 스위프(sweep)를 소자에 가한다. 그 다음, 픽셀을 통과하는 생성 전류가 측정된다. 동시에, OLED 픽셀을 통과하는 전류는, 발생된 전류를 생성시키고, 그 다음 광다이오드에 연결된 다른 키슬리 2400 소스 미터에 의해 광전류가 판독된다. 그 결과, 이는 다른 소자의 성질, 예컨대 픽셀에 대한 입력 전력 (와트) 당 루멘 및 픽셀 전류 (암페어) 당 칸델라의 측정을 가능하게 한다.

다.

- [0169] 또한, OLED 소자는 그의 수명 성능에 대해 시험될 수 있다. 수명 성능은 수명 시험기를 사용하여 측정될 수 있고, 여기서, 시험되는 소자를 통해 일정 전류가 공급된다. 소자에 대한 전류는 특정의 초기 휘도 값을 제공하도록 조절된다. 수명 성능 시험 동안, 상기 값은 전형적으로 1,000 칸델라/미터²로 설정된다. 그 다음, 시간의 경과에 따른 휘도 감쇠 및 전압 상승이 현저하게 드러난다.
- [0170] 전형적인 OLED 파라미터의 예는 하기와 같다. 전형적인 OLED 소자 전압은, 예를 들어 약 2 내지 약 15, 또는 약 2 내지 약 8, 또는 약 2 내지 5, 또는 약 3 내지 약 14, 또는 약 3 내지 약 7일 수 있다. 전형적인 소자 밝기는, 예를 들어 250 cd/m² 이상, 또는 500 cd/m² 이상, 또는 750 cd/m² 이상, 또는 1,000 cd/m² 이상일 수 있다. 전형적인 소자 효율은, 예를 들어 0.25 cd/A 이상, 또는 0.45 cd/A 이상, 또는 0.60 cd/A 이상, 또는 0.70 cd/A 이상, 또는 1.00 cd/A 이상, 또는 2.5 cd/A 이상, 4.00 cd/A 이상, 또는 5.00 cd/A 이상일 수 있다. 전형적인 소자 수명은 50 mA/cm² 또는 최대 75 mA/cm²에서 시간의 단위로 측정될 수 있고, 예를 들어 50시간 이상, 또는 100시간 이상, 또는 약 900시간 이상, 또는 1,000시간 이상, 또는 1100시간 이상, 또는 2,000시간 이상, 또는 5,000시간 이상, 또는 10,000시간 이상, 또는 20,000시간 이상, 또는 50,000시간 이상일 수 있다.
- [0171] 본 발명의 조성물이 유기 소자에서 HIL 또는 HTL로서 사용되는 경우에, 전형적으로 소자의 파라미터, 예컨대 효율이 증가한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 본 발명의 조성물이 OLED에서 HIL로서 사용되는 경우에, 기존의 HIL를 사용하여 조립된 OLED와 비교하여 효율이 적어도 5%, 또는 적어도 약 10 이상% 또는 그보다 더 크게 증가할 수 있다.
- [0172] 추가의 실시양태는 일련의 비제한적인 실시예로 제공된다.
- [0173] 실시예
- [0174] 청구된 다양한 실시양태는 비제한적인 실시예를 사용하여 추가로 기재된다.
- [0175] 실시예 1 : 중합체 1 ("폴리(1)")의 합성
- [0176] 열건조되고 질소-정화된, 깨끗한 250 mL의 이구 고리 플라스크에 5 g의 N,N'-디페닐 벤지딘 (알드리치, 97%)를 첨가한 후, 150 mL의 무수 N,N-디메틸포름아미드 (아크로스(Acros)의 "DMF")를 첨가하였다. 용매 중에 벤지딘을 용해시키자마자, 0.75 g의 수소화나트륨 분말 (알드리치)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물은 불투명한 오렌지색으로 변하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 질소 흐름하에 실온에서 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물에 3.24 g의 4,4'-디플루오로벤조페논을 첨가하였다. 반응 혼합물은 짙은 붉은색으로 변하였다. 유조를 사용하여 플라스크를 100℃로 가열시키고, 14시간 동안 반응을 지속하였다. 반응 혼합물에 0.16 g의 4,4'-디플루오로벤조페논을 첨가하여 중합을 켜치시키고, 100℃에서 추가로 5시간 동안 가열을 지속하였다. 반응 혼합물에 500 mL의 메탄올 (반-전도체 구매, 알드리치의 푸라날(PURANAL))을 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 생성된 담황색 고체를 흡입하에 친수성 막 필터 (밀리포어(Millipore) #SVLP09050) 상에서 여과시키고, 여과액이 무색이 될 때까지 메탄올로 세척하였다. 세척된 고체를 실온에서 48시간 동안 진공하에 건조시킨 다음, 추출물이 무색이 될 때까지 메탄올 (크로마솔브(Chromasolv), 알드리치)을 사용하여 속슬렛(Soxhlet) 추출을 실행하였다. 속슬렛 추출 후, 고체를 덤블(thimble)과 함께 실온에서 5시간 동안 진공하에 건조시켜, 약 5.7645 g의 중합체를 수득하였다. 그 다음, 약 5.28 g의 건조된 중합체를, 가열 맨틀을 이용하여 약 80 내지 100℃로 가열시키며 170 mL의 무수 o-디클로로벤젠 중에 용해시켰다. 그 다음, 가온된 (약 50℃) 오렌지-붉은색 용액을 흡입하에 유리 미세섬유 필터 (와트만(Whatman) #1810-090)를 통해 여과시켰다. 중합체를 750 mL 메탄올 (크로마솔브, 알드리치) 중으로 침전시켜, 담황색 고체로서 수득하였다. 중합체 고체를 막 필터 (밀리포어 #SVLP09050)를 통해 여과시키고, 150 mL의 메탄올로 2회 세척하였다. 처음에는 필터를 통해 중합체를 건조시켰다. 그 다음, 중합체를 유리 바이알로 옮기고, 75℃에서 14시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켜 4.2 g의 폴리(1)을 수득하였다.
- [0177] 실시예 2: 중합체 2 ("폴리(2)")의 합성
- [0178] 열건조되고 질소-정화된, 깨끗한 250 mL의 이구 고리 플라스크에 5 g의 N,N'-디페닐-1,4-페닐렌디아민 (알드리치, 97%)을 첨가한 후, 150 mL의 무수 N,N-디메틸포름아미드 (아크로스의 "DMF")를 첨가하였다. 용매 중에 페닐렌디아민을 용해시키자마자, 0.97 g의 수소화나트륨 분말 (알드리치)을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물은 짙은 녹색으로 변하였다. 반응 혼합물을 실온에서 30분 동안 질소 흐름하에 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물에 4.19 g의 4,4'-디플루오로벤조페논을 첨가하였다. 반응 혼합물은 짙은 붉은색으로 변하였다. 유조를

사용하여 플라스크를 100℃로 가열시키고, 반응을 14시간 동안 지속하였다. 반응 혼합물에 0.21 g의 4,4'-디플루오로벤조페논을 첨가하여 중합을 켜치고, 100℃에서 추가로 5시간 동안 가열을 지속하였다. 반응 혼합물에 750 mL의 메탄올 (반-전도체 구매, 알드리치의 푸라날)을 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 생성된 담녹황색 고체를 흡입하에 친수성 막 필터 (밀리포어 #SVLP09050) 상에서 여과시키고, 여과액이 무색이 될 때까지 메탄올로 세척하였다. 그 다음, 추출물이 무색이 될 때까지 메탄올 (크로마솔브, 알드리치)을 사용하여 속슬렛 추출을 실행하였다. 속슬렛 추출 후, 고체를 덩블과 함께 실온에서 5시간 동안 진공하에 건조시켜, 약 7.4288 g의 중합체를 수득하였다. 그 다음, 7.4288 g의 건조된 중합체 모두를, 가열 팬틀을 이용하여 약 80 내지 100℃로 가열시키며 170 mL의 무수 o-디클로로벤젠에 용해시켰다. 그 다음, 가온된 (약 50℃) 용액을 흡입하에 유리 미세섬유 필터 (와트만 #1810-090)를 통해 여과시켰다. 중합체를 1 L의 메탄올 (크로마솔브, 알드리치) 중으로 침전시켜 녹황색 고체로서 수득하였다. 중합체 고체를 막 필터 (밀리포어 #SVLP09050)를 통해 여과시키고 500 mL의 메탄올로 세척하였다. 중합체를 1시간 동안 300 mL의 메탄올 (푸라날, 알드리치) 중에 환류시킨 다음, 막 필터 (밀리포어 #SVLP09050)를 통해 여과시켰다. 중합체를 200 mL의 메탄올로 추가로 세척하고, 처음에는 필터를 통해 건조시킨 다음, 최종적으로 75℃에서 14시간 동안 진공 오븐 내에서 건조시켜 5.8 g의 폴리(2)를 수득하였다.

[0179] 실시예 3 : 순환 전압전류법에 의한 NPB, 폴리(1) 및 폴리(2)의 분석

[0180] N-N'-비스(1-나프탈레닐)-N-N'-비스(페닐)벤지딘 (NPB), ("NPB"), 폴리(1) 및 폴리(2)에 대한 산화 전위 및 HOMO 값을 순환 전압전류법을 이용하여 측정하고, 이를 하기 표 1에 나타내었다. 0.1 M의, 아세토니트릴 ("TBAPF₆/ACN") 중 테트라-n-부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 용액 중에 NPB를 용해시켜 5mM의 NPB 용액을 제조하였다. 폴리(1) 및 폴리(2)를 TBAPF₆/ACN 중에서, 버튼형 백금 전극 상에 코팅된 박막으로서 측정하였다.

[0181] <표 1>

NPB, 폴리(1) 및 폴리(2)의 산화 전위 및 HOMO 값

샘플	E _{ox} , 개시 (Fc/Fc ⁺ 에 대한 V)	HOMO (eV)
NPB^a	0.39	-5.2
폴리 (1)^b	0.55	-5.36
폴리 (2)^b	0.34	-5.15

* 0.1 M TBAPF₆/ACN에서 순환 전압 전류법에 의해
a- 0.1M TBAPF₆/ACN 중에 용해된 5mM
b- Pt 버튼형 전극상에 코팅된 박막으로서 측정됨

[0182]

[0183] 실시예 4: 폴리(1) 및 폴리(2)의 열분석

[0184] 폴리(1) 및 폴리(2)에 대한 유리 전이 온도 ("T_g"), 용점 ("T_m") 및 분해 개시 온도 ("T_{분해, 개시}")를 측정하고, 이를 하기 표 2에 나타내었다. 20℃/분의 램프(ramp) 속도로 TA 인스트리먼트(Instruments) (DSCQ200) 시차 주사 열량기를 사용하여 중합체의 유리 전이 온도를 얻었다. 50℃/분의 램프 속도로 (TGAQ500) 열중량 분석기를 사용하여 분해 온도를 얻었다.

[0185] <표 2>

폴리(1) 및 폴리(2)의 열 분석 데이터

중합체	T _g /T _m (°C)	T _{분해, 개시} (°C)
폴리(1)	182.4°C, T_m 없음	563.5°C
폴리(2)	179.4°C, T_m 없음	541.6°C

[0186]

[0187] 실시예 5: 폴리(1) 및 폴리(2)를 이용하여 제조된 HIL 잉크

[0188] 폴리(1) 또는 폴리(2), (IMDPIB(PhF₅)₄), TBPAH 또는 F5P3B를 포함한 도펀트, 및 하기 표 3에 나타난 o-디클로로벤젠 ("o-DCB"), 시클로헥산 ("CHN"), 클로로벤젠 ("CB"), 에틸 벤조에이트 ("EB") 및 톨루엔 ("TOL")을 비롯한 다양한 용매를 함유하는, 일련의 HIL 잉크 제제를 제조하였다.

[0189] <표 3>

[0190] 도펀트로서 IMDPIB(PhF₅)₄를 함유한 폴리(1)을 사용하여 제조된 정공주입 잉크의 조성

HIL #	중합체	중합체 중량%	도펀트 중량%	용매 1	용매 2	용매 1 중량%	용매 2 중량%
1	폴리(1)	0.72	0.28	o-DCB	CB	66	33
2	폴리(1)	0.63	0.37	o-DCB	CB	66	33
3	폴리(1)	0.56	0.44	o-DCB	CB	66	33
4	폴리(1)	0.84	0.16	EB	CB	86.62	12.38
5	폴리(1)	0.72	0.28	EB	CB	86.62	12.38
6	폴리(1)	0.63	0.37	EB	CB	86.62	12.38
7	폴리(1)	0.72	0.18	o-DCB	CB	44.50	44.50
8	폴리(1)	0.63	0.37	o-DCB	CB	44.50	44.50
9	폴리(1)	0.56	0.44	o-DCB	CB	44.50	44.50
10	폴리(1)	1	—	o-DCB	—	99.00	—
11	폴리(1)	0.91	0.09	o-DCB	—	99.00	—
12	폴리(1)	0.84	0.16	o-DCB	—	99.00	—
13	폴리(1)	0.72	0.18	o-DCB	—	99.00	—
14	폴리(1)	0.63	0.37	o-DCB	—	99.00	—
15	폴리(1)	0.56	0.44	o-DCB	—	99.00	—
16	폴리(1)	0.72	0.18	CHN	—	99.00	—
17	폴리(1)	0.63	0.37	CHN	—	99.00	—
18	폴리(1)	0.56	0.44	CHN	—	99.00	—

표시된 %는 조성물의 총 중량에 대한 중량 기준임(%(w/w))

[0191]

[0192] <표 4>

[0193] 도펀트로서 F5P3B를 함유한 폴리(1)을 사용하여 제조된 정공-주입 잉크의 조성

HIL #	중합체	중합체 중량%	도펀트 중량%	용매 1	용매 2	용매 1 중량%	용매 2 중량%
19	폴리(1)	0.83	0.17	o-DCB	—	99.00	—
20	폴리(1)	0.71	0.29	o-DCB	—	99.00	—
21	폴리(1)	0.63	0.37	o-DCB	—	99.00	—
22	폴리(1)	2.00	0.4	EB	97.6	—	—
23	폴리(1)	2.00	0.79	EB	97.2	—	—
24	폴리(1)	2.00	1.19	EB	96.8	—	—

표시된 %는 조성물의 총 중량에 대한 중량 기준임(%(w/w))

[0194]

[0195] <표 5>

[0196] 도펀트로서 IMDPIB(PhF₅)₄를 함유한 폴리(2)를 사용하여 제조된 정공주입 잉크의 조성

HIL #	중합체	중합체 중량%	도펀트 중량%	용매 1	용매 2	용매 1 중량%	용매 2 중량%
25	폴리(2)	0.68	0.32	CHN	TOL	24.75	74.25
26	폴리(2)	0.59	0.41	CHN	TOL	24.75	74.25
27	폴리(2)	0.52	0.48	CHN	TOL	24.75	74.25
28	폴리(2)	2.00	0.47	EB	97.5	—	—
29	폴리(2)	2.00	0.93	EB	97.07	—	—
30	폴리(2)	2.00	1.40	EB	96.4	—	—

표시된 %는 조성물의 총 중량에 대한 중량 기준임(%(w/w))

[0197]

[0198] <표 6>

[0199] 도펀트로서 TBAH를 함유한 폴리(2)를 사용하여 제조된 정공주입 잉크의 조성

HIL #	중합체	중합체 중량%	도펀트 중량%	용매 1	용매 2	용매 1 중량%	용매 2 중량%
31	폴리(2)	0.73	0.27	CHN	TOL	33.00	66.00
32	폴리(2)	0.64	0.36	CHN	TOL	33.00	66.00
33	폴리(2)	0.57	0.43	CHN	TOL	33.00	66.00

[0200] 표시된 %는 조성물의 총 중량에 대한 중량 기준임(%(w/w))

[0201] 하기의 일반적인 절차를 사용하여 잉크 제제를 제조하였다: 용매 시스템 중의 중합체 및 도펀트의 원액을 드라이 박스에서 제조하였고, 도펀트 용액을 중합체 용액에 교반하면서 또는 교반하지 않으면서 첨가하여 제제를 제조하였다. 몇몇 실시예에서, 완전한 용해를 보장하기 위해 상기 중합체 용액을 가열하고, 도펀트를 첨가하기 전에 냉각시킬 필요가 있을 수도 있다.

[0202] 실시예 6: 실시예 5에서 제조된 HIL 제제를 이용한 소자 제조 및 시험

[0203] 하기의 절차를 사용하여 OLED를 제조하였다: 유리 기판 상에 침착시킨 인듐 주석 옥사이드("ITO") 표면 상에서 본원에 기술된 OLED 소자를 제작하였다. 픽셀 영역이 0.05 cm^2 로 한정되도록 ITO 표면을 예비 패터닝화(pre-patterned)하였다. 상기 소자 기판을 회석 비누 용액에서 20분 동안 초음파 세척한 뒤, 이어서 증류수로 세척하였다. 이어서, 이소프로판올에서 20분 동안 초음파처리하였다. 상기 기판을 질소 흐름 하에서 건조시켰고, 이어서 300 W에서 작동하는 UV-오존 챔버에서 20분 동안 처리하였다.

[0204] 이어서 세척된 기판을 HIL 잉크로 코팅하였고, 90-170°C의 온도에서 5-15분 동안 건조시켜 HIL 층을 형성하였다. 건조 필름 두께는 대략 20 nm 내지 60 nm의 범위였다. 상기 코팅 공정을 스핀 코터 상에서 수행하였지만, 스프레이 코팅, 잉크 분사(ink-jetting), 접촉 프린팅(contact printing) 또는 목적하는 두께의 HIL 필름을 얻을 수 있는 임의의 다른 침착 방법으로 유사하게 달성될 수 있다. 이어서 기판을 진공 챔버로 이동시켜 소자 적층체의 나머지 층을 물리적 증착으로 침착시켰다.

[0205] 본 실시예에서, HIL의 상부에 침착된 층은 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 정공차폐층(HBL), 전자수송층(ETL) 및 금속 캐소드를 포함한다. 이러한 실시예에서 사용된 물질은 HTL(40 nm)로서 *N,N'*(디나프탈렌-1-일)-*N,N'*-디페닐-벤지딘(NPB), EML(20 nm)로서 트리스-(1-페닐이소퀴놀린)이리듐 III(Ir(piq)3)으로 도핑된 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토-N1,O8)-(1,1'-비페닐-4-올레이토)알루미늄(BAlq), HBL(10 nm)로서 BAlq, 및 ETL(40 nm)로서 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(Alq3) 또는 일반적으로 등가 물질이었다. 몇몇 경우에 있어서, 전자수송층 및 전자주입층 모두가 사용되었다.

[0206] 또한 본 실시예에서, 열적 증발로 캐소드 층을 제조하였다. ETL로서 Alq3를 함유한 PHOLED가 사용된 경우, 5×10^{-7} Torr의 기저 압력으로 먼저 Ca층을 3 nm 내지 5 nm로 침착(0.1 nm/초)시킨 다음 Al층을 200 nm로 침착(0.5 nm/초)시키는 식으로, 두 금속층을 순차 침착시켜 캐소드를 형성시켰다. E246/EI101로 제조된 PHOLED의 경우, 캐소드는 5×10^{-7} Torr의 기저 압력으로 증발(0.05 nm/초)시킨 200 nm 두께의 알루미늄 단일 층으로 이루어졌다.

[0207] 얻어진 상기 소자가 대기 조건에 노출되지 않도록 하기 위해, 4분 동안 80 W/cm^2 에서 UV 노광하여 경화시킨 UV-광 경화 에폭시 수지를 사용하여 유리 덮개(glass cover slip)로 소자를 인캡슐레이션하였다.

[0208] OLED 시험

[0209] OLED는 픽셀의 발광 부분을 함유하는 소자의 인캡슐레이션된 영역 외부로 전극이 연장된 유리 기판 상에 픽셀을 포함하였다. 각 픽셀의 전형적인 면적은 0.05 cm^2 이다. 알루미늄 전극을 접지시킨 상태로 인듐 주석 옥사이드 전극에 바이어스를 인가하면서 상기 전극을 키슬리 2400 소스 미터(Keithley 2400 source meter)와 같은 전류 소스 미터(current source meter)에 접촉시켰다. 이와 같이 하여, 양으로 대전된 담체(정공) 및 음으로 대전된 담체가 소자 내부로 주입되어, 엑시톤을 형성하고 빛을 발생시켰다. 본 실시예에서, HIL은 전하 담체가 발광층 내부로 주입되는 것을 보조하였다. 이와 같이 하여, 소자의 작동 전압(주어진 전류 밀도가 픽셀을 통해 흐르도록 하는데 요구되는 전압으로 정의됨)이 낮아졌다.

[0210] 동시에, 또다른 키슬리 2400 소스 미터를 사용하여 넓은 영역의 규소 포토다이오드(silicon photodiode)를 주소화하였다. 이러한 포토다이오드를 2400 소스 미터에 의해 0 볼트 바이어스로 유지시켰다. 이를 OLED 픽셀의 발광 영역의 바로 밑에 있는 유리 기판 영역에 직접적으로 접촉되도록 위치시켰다. 상기 포토다이오드는 OLED에 의해 발생하는 빛을 모았고, 이것이 광전류로 전환되었고 이러한 광전류는 다시 소스 미터에 의해 기록된다. 발생한 포토다이오드 전류를 미놀타 씨에스-200 크로마미터(Minolta CS-200 Chromameter)로 보정하여 광도 단위(칸델라/미터²)로 정량화하였다.

[0211] 소자를 시험하는 동안, OLED 픽셀을 주소화하는 키슬리 2400가 픽셀에 전압 스위프(sweep)를 인가하였다. 픽셀을 통과하는 생성된 전류를 측정하였다. 동시에 OLED 픽셀을 통과하는 전류가 빛을 발생시켰고, 이어서 이 빛은 포토다이오드에 연결된 다른 키슬리 2400에 의해 기록되는 광전류를 생성한다. 그러므로 픽셀에 대한 전압-전류-빛 또는 IVL 데이터가 생성되었다. 이로부터 다시 다른 소자 특성, 예컨대 픽셀에 입력되는 전력의 와트당 루멘(lumen per watt) 및 픽셀 전류의 암페어 당 칸델라(candela per ampere)의 측정이 가능하게 된다.

[0212] 다양한 OLED 유형의 실시예에서의 다양한 HIL의 성능이 기술되었다. 전형적으로 성능은 다양한 파라미터, 예컨대 작동 전압(낮아야 함), 니트(nit) 단위의 휘도(밝아야 함), 및 cd/A 단위의 발광 효율(소자로부터 빛을 얻기 위해 요구되는 전하량을 나타냄)의 조합으로 정량화된다는 것을 주목하여야 한다. 따라서, HIL 성능의 비교 평가에 있어서 총체적인 성능은 매우 중요하다.

[0213] 하기 실시예에서, 제공된 전압 및 효율은 30 mA/cm²의 고정 전류 밀도에서 측정된 것이다. 각각의 소자에 대해 수집된 데이터를 하기의 표 7-10에 나타내었다.

[0214] <표 7>

RUN	HIL#	구성	효율 (cd/A)	전압 (V)
3242	비교예	NPB/BAIq:Irpiq/BAIq/ALq3/Ca/Al	3.11	9.62
3242	19		3.40	15.6
3242	21		3.30	16.2

[0215]
[0216] <표 8>

RUN	HIL#	구성	효율 (cd/A)	전압 (V)
3601	비교예	NPB/BAIq:Irpiq/BAIq/ETL/EIL/Al	3.72	8.30
3601	23		3.67	9.99
3601	24		3.33	9.75
3601	22		3.51	11.36

[0217]
[0218] <표 9>

RUN	HIL#	구성	효율 (cd/A)	전압 (V)
3729	비교예	NPB/BAIq:Irpiq/BAIq/ETL/EIL/Al	2.59	11.64
3729	13		3.24	11.31
3729	14		3.0	10.98
3729	15		2.54	10.23

[0219]

[0220] <표 10>

RUN	HIL#	구성	효율 (cd/A)	전압 (V)
3755	비교예	NPB/BAIq:Irpiq/BAIq/ETL/EIL/Al	4.89	11.43
3755	4		4.85	11.53
3755	5		4.65	11.59
3755	6		4.86	11.16

[0221]

[0222] 표 7-10의 비교예 HIL의 제제는 하기와 같다.

물질	중량%
P3MEET-S	0.13
폴리(4-비닐페놀)	1.94
폴리(스티렌술폰산)	0.07
나피온	0.07
물	53.79
부틸 셀로솔브	44.01

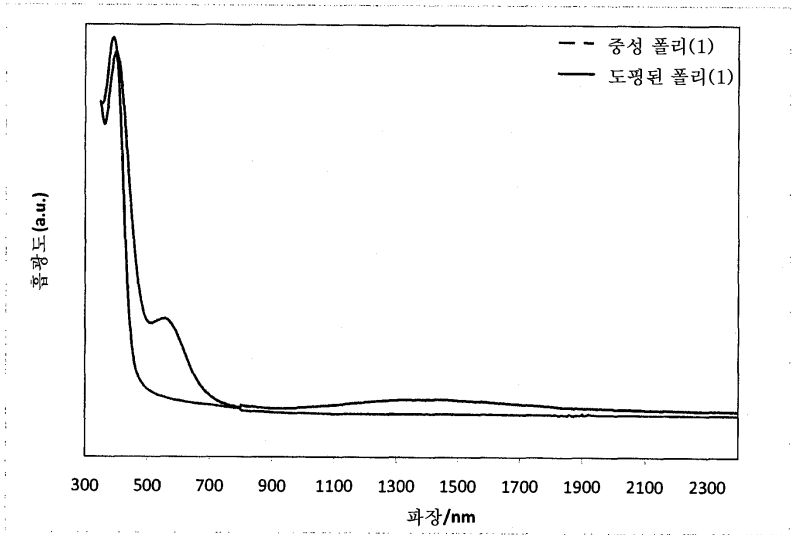
[0223]

[0224] 상기 표에서 P3MEET-S는 예를 들어 2008년 10월 9자로 공개된 US 특허 공개 공보 제2008/0248313호(US 출원번호 제11/826,394호)에 기술된 방법으로 제조된 술폰화 폴리(3-메톡시에톡시에톡시티오펜)이다.

[0225] 본원에 인용된 모든 참고 문헌은 그 전체로 본원에 참고로 포함된다.

도면

도면1



도면2

