



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0042838  
(43) 공개일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인
<i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01)	<i>스미또모 가가꾸 가부시키가이샤</i> 일본국 도쿄도 츠오구 신카와 2조메 27반 1고
<i>C07C 69/618</i> (2006.01) <i>C08G 61/10</i> (2006.01)	
(21) 출원번호 10-2012-7000984	(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2010년07월12일	<i>우에파니, 야스노리</i> 일본 3050045 이바라끼 츠꾸바시 우메조노 2-13-1-2-301
심사청구일자 없음	
(85) 번역문제출일자 2012년01월13일	(74) 대리인
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/062027	<i>장수길, 이석재</i>
(87) 국제공개번호 WO 2011/007851	
국제공개일자 2011년01월20일	
(30) 우선권주장	
JP-P-2009-165364 2009년07월14일 일본(JP)	
JP-P-2010-010742 2010년01월21일 일본(JP)	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 고분자 발광체 조성물

### (57) 요 약

본 발명은 양극 및 음극을 포함하는 한쌍의 전극과, 상기 전극 사이에 설치되는 발광층을 구비하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 발광층은 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와, 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체를 함유하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

양극 및 음극을 포함하는 한쌍의 전극과, 상기 전극 사이에 설치되는 발광층을 구비하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광층은 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와,

풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체를 함유하는 발광층인 유기 전계 발광 소자.

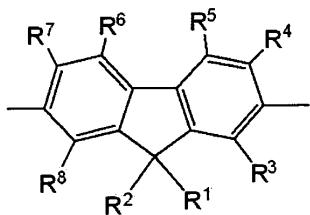
### 청구항 2

제1항에 있어서, 풀러렌의 유도체가 메타노풀러렌 유도체, 페닐부티르산메틸에스테르 유도체, 티에닐부티르산메틸에스테르 유도체, 프라토 유도체, 빈겔 유도체, 디아졸린 유도체, 아자풀러로이드 유도체, 케토락탐 유도체 또는 딜스 앤더 유도체인 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기가 화학식 1로 표시되는 기인 유기 전계 발광 소자.

<화학식 1>

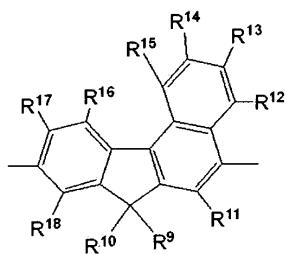


(화학식 1 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이를 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기가 하기 화학식 2로 표시되는 기인 유기 전계 발광 소자.

<화학식 2>



(화학식 2 중, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이를 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 발광체가 공액계 고분자인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 발광층에서의 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.001 내지 5 중량부인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 발광층에서의 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.01 내지 1 중량부인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비하는 발광 장치.

**청구항 9**

비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와, 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체를 함유하는 고분자 발광체 조성물.

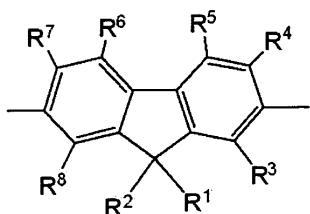
**청구항 10**

제9항에 있어서, 풀러렌의 유도체가 메타노풀러렌 유도체, 페닐부티르산메틸에스테르 유도체, 티에닐부티르산메틸에스테르 유도체, 프라토 유도체, 빈겔 유도체, 디아졸린 유도체, 아자풀러로이드 유도체, 케토락탐 유도체 또는 딜스 앤더 유도체인 고분자 발광체 조성물.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기가 화학식 1로 표시되는 기인 고분자 발광체 조성물.

<화학식 1>

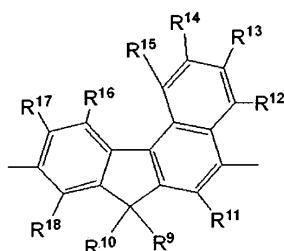


(화학식 1 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기가 하기 화학식 2로 표시되는 기인 고분자 발광체 조성물.

<화학식 2>



(화학식 2 중,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이를 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

### 청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 발광체가 공액계 고분자인 고분자 발광체 조성물.

### 청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.001 내지 5 중량부인 고분자 발광체 조성물.

### 청구항 15

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.01 내지 1 중량부인 고분자 발광체 조성물.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 하는 경우가 있음), 이 유기 EL 소자에 이용되는 고분자 발광체 조성물 및 발광 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 유기 EL 소자는 양극 및 음극을 포함하는 한쌍의 전극과, 상기 전극 사이에 설치되는 발광층을 구비하는 발광 소자이다. 유기 EL 소자의 전극 사이에 전압을 인가하면, 양극으로부터 정공이 주입됨과 동시에, 음극으로부터 전자가 주입되고, 발광층에서 이를 정공과 전자가 결합함으로써 발광한다.

[0003] 유기 EL 소자는 발광층에 포함되는 발광체로서 유기물을 이용하고 있다. 고분자 발광체(고분자량의 발광 재료)는 비교적 용매에 녹기 쉽기 때문에, 발광층을 형성하는 방법으로서 도포법을 사용할 수 있다. 도포법은 대면적의 발광층을 형성하는 것이 가능한 성막 방법이고 공정이 간이하기 때문에, 소자의 대면적화 및 공정의 간이화의 요구에 합치하고 있다. 이 때문에 최근에 여러가지의 고분자 발광체가 제안되어 있다(예를 들면, 문헌 [Advanced Materials Vol.12 1737-1750 (2000)]).

### 발명의 내용

[0004] 유기 EL 소자에는 구동에 따른 휘도의 경시적인 저하의 정도가 적을 것, 환연하면 소자 수명이 길 것이 요망되고 있다. 그러나 고분자 발광체를 이용한 유기 EL 소자의 수명은 아직 충분한 것이 아니어서, 소자 수명의 한 충더 향상이 요구되고 있다.

[0005] 본 발명의 목적은 소자 수명이 긴 유기 EL 소자, 및 이 유기 EL 소자에 이용되는 고분자 발광체 조성물을 제공하는 데에 있다.

[0006] 본 발명은 이하의 유기 EL 소자 및 고분자 발광체 조성물을 제공한다.

[0007] [1] 양극 및 음극을 포함하는 한쌍의 전극과, 상기 전극 사이에 설치되는 발광층을 구비하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

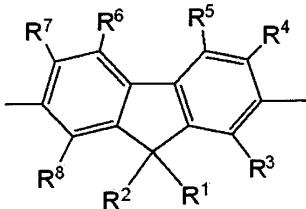
[0008] 상기 발광층은 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와,

[0009] 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체를 함유하는 발광층인 유기 전계 발광 소자.

[0010] [2] 폴리렌의 유도체가 메타노폴리렌 유도체, 페닐부티르산메틸에스테르 유도체, 티에닐부티르산메틸에스테르 유도체, 프라토 유도체, 빈겔 유도체, 디아졸린 유도체, 아자폴리로이드 유도체, 케토락탐 유도체 또는 딜스 앤더 유도체인, [1]에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0011] [3] 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기가 화학식 1로 표시되는 기인, [1] 또는 [2]에 기재된 유기 전계 발광 소자.

### 화학식 1



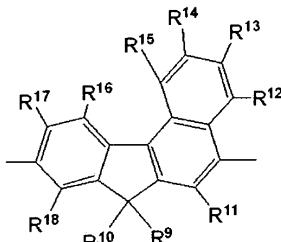
[0012]

[0013] (화학식 1 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

[0014]

[4] 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기가 하기 화학식 2로 표시되는 기인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자.

### 화학식 2



[0015]

[0016] (화학식 2 중, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

[0017]

[5] 고분자 발광체가 공액계 고분자인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0018]

[6] 발광층에 있어서의 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.001 내지 5 중량부인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0019]

[7] 발광층에 있어서의 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.01 내지 1 중량부인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0020]

[8] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비하는 발광 장치.

[0021]

[9] 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와, 풀러렌 및/또는 풀러렌의 유도체를 함유하는 고분자 발광체 조성물.

[0022]

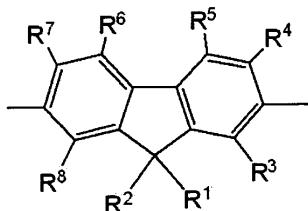
[10] 풀러렌의 유도체가 메타노풀러렌 유도체, 페닐부티르산메틸에스테르 유도체, 티에닐부티르산메틸에스테르 유도체, 프라토 유도체, 빈겔 유도체, 디아졸린 유도체, 아자풀러로이드 유도체, 케토락탐 유도체 또는 딜스 앤더 유도체인, [9]에 기재된 고분자 발광체 조성물.

[0023]

[11] 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기가 화학식 1로 표시되는 기인, [9] 또는 [10]에 기재된 고분자 발광체 조성물.

[0024]

&lt;화학식 1&gt;



[0025]

[0026]

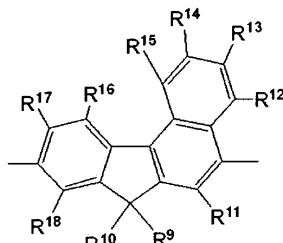
(화학식 1 중,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  및  $R^8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

[0027]

[12] 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기가 하기 화학식 2로 표시되는 기인, [9] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광체 조성물.

[0028]

&lt;화학식 2&gt;



[0029]

[0030]

(화학식 2 중,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

[0031]

[13] 고분자 발광체가 공액계 고분자인, [9] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광체 조성물.

[0032]

[14] 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.001 내지 5 중량부인, [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광체 조성물.

[0033]

[15] 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 함유량이 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 0.01 내지 1 중량부인, [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 고분자 발광체 조성물.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

본 발명의 유기 EL 소자는 양극 및 음극을 포함하는 한쌍의 전극과, 상기 전극 사이에 설치되는 발광층을 구비한다.

[0035]

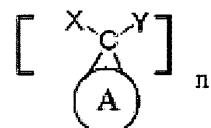
발광층은 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와, 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체를 함유한다. 폴리렌 및 폴리렌의 유도체는 각각 2종 이상 함유되어 있을 수도 있다.

[0036]

발광층에 포함되는 폴리렌으로서는  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , 카본나노튜브를 들 수 있다. 폴리렌의 유도체의 예로서는 메타노폴리렌 유도체, PCBM 유도체(페닐부티르산메틸에스테르 유도체), ThCBM 유도체(티에닐부티르산메틸에스테르 유도체), 프라토 유도체, 빙겔 유도체, 디아졸린 유도체, 아자풀러로이드 유도체, 케토락탐 유도체, 및 딜스 앤더 유도체 등을 들 수 있다(예를 들면, 일본 특허 공표 2009-542725 참조).

[0037]

메타노폴리렌 유도체:

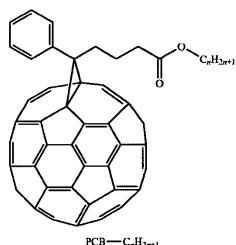
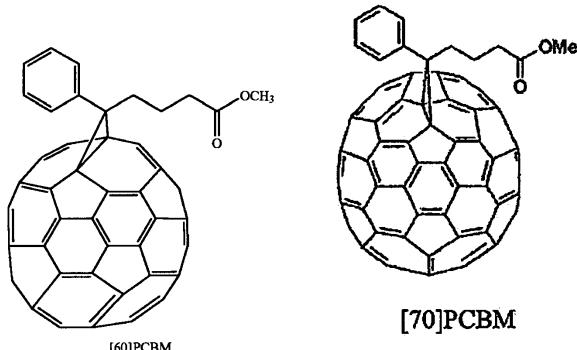


[0038]

[0039] 여기서, A는 풀러렌 골격(바람직하게는  $C_{60}$  풀러렌 골격,  $C_{70}$  풀러렌 골격)을 나타내고,  $-C(X)(Y)-$ 기는 메타노 가교를 통해 풀러렌 골격과 결합한다. X 및 Y는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 다른 화학기(예를 들면 탄소수 3 내지 20의 알콕시카르보닐알킬기)를 나타낸다. n은 1 또는 2를 나타낸다.

[0040] 구체예로서, X가 비치환 아릴이고, Y가 부티르산-메틸-에스테르인 화합물(PCBM) 등을 들 수 있다.

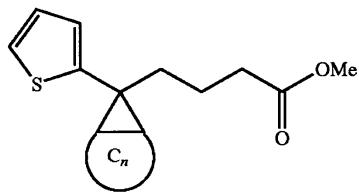
[0041] PCBM 유도체:



[0042]

[0043] 여기서, n은 1 내지 20의 정수를 나타낸다

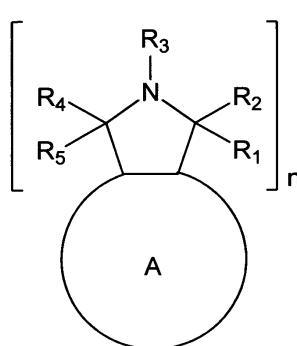
[0044] ThCBM 유도체:



[0045]

[0046] 여기서,  $C_n$ 은 풀러렌 골격(바람직하게는  $C_{60}$  풀러렌 골격,  $C_{70}$  풀러렌 골격)을 나타낸다.

[0047] 프라토 유도체:



[0048]

[0049] 여기서,

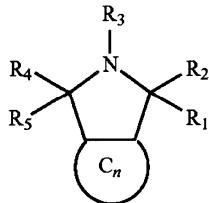
[0050] A는  $-\text{C}(\text{R}_4\text{R}_5)-\text{N}(\text{R}_3)-\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2)-$ 에 결합한 폴리렌 골격(바람직하게는  $\text{C}_{60}$  폴리렌 골격,  $\text{C}_{70}$  폴리렌 골격)이고;

[0051]  $\text{R}_1$ 은 치환될 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴 또는 탄소수 7 내지 60의 아르알킬이고;

[0052]  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 독립적으로 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 치환될 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬, 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬, 치환될 수도 있는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 시클로알킬, 치환될 수도 있는 탄소수 1 내지 20의 알케닐, 치환될 수도 있는 탄소수 7 내지 60의 아르알킬이고,

[0053]  $n$ 은 1 내지 40이다.

[0054] 그 중에서도,



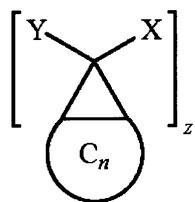
[C<sub>n</sub>]프라토

[0055]

가 바람직하다. 여기서,  $\text{C}_n$ 은 폴리렌 골격(바람직하게는  $\text{C}_{60}$  폴리렌 골격,  $\text{C}_{70}$  폴리렌 골격)을 나타낸다.

[0056]

빈겔 유도체:



빈겔 유도체

[0057]

여기서,

[0058]

$\text{C}_n$ 은 폴리렌 골격(바람직하게는  $\text{C}_{60}$  폴리렌 골격,  $\text{C}_{70}$  폴리렌 골격)을 나타낸다.

[0059]

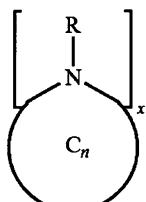
$z$ 는 1 내지 40이고;

[0060]

$\text{X}$ 는 탄소수 1 내지 20의 에스테르, 니트릴, 니트로, 시아노, 탄소수 1 내지 20의 케톤, 탄소수 2 내지 20의 디알킬포스페이트, (치환)페리딘,  $\text{C} \equiv \text{C}-\text{R}$  (별칭 아세틸렌) 등의 전자 구인기(EWG)이고,  $\text{R}$ 은  $\text{Si}-(\text{R})_3$ , 또는 삼치환 실릴기(동일 또는 상이함)이고,  $\text{Y}$ 는 H, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 치환 알킬이다.

[0061]

아자폴리로이드 유도체:



아자폴리로이드

[0062]

여기서,

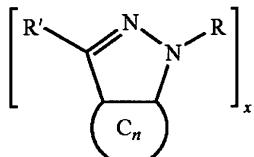
[0063]

$\text{C}_n$ 은 폴리렌 골격(바람직하게는  $\text{C}_{60}$  폴리렌 골격,  $\text{C}_{70}$  폴리렌 골격)을 나타내고,

[0067] x는 1 내지 40이고,

[0068] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 치환 알킬, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴,  $\text{SO}_2\text{-R}'$ 이다. R'은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수의 아릴, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴이다.

[0069] 디아졸린 유도체:



디아졸린

[0070]

[0071] 여기서,  $\text{C}_n$ 은 폴리렌 골격(바람직하게는  $\text{C}_{60}$  폴리렌 골격,  $\text{C}_{70}$  폴리렌 골격)을 나타내고,

[0072]

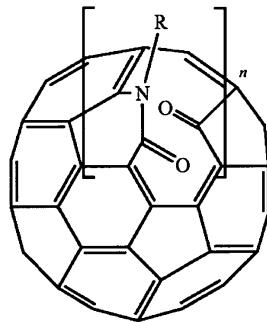
R 및 R'은 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 아릴이고,

[0073]

x는 1 내지 40이다.

[0074]

케토락탐 유도체:



케토락탐

[0075]

[0076] 여기서,

[0077]

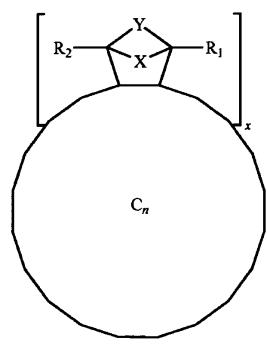
R은 알킬 또는 치환 알킬이고,

[0078]

n은 1 내지 40이다.

[0079]

딜스 엘더 유도체:



딜스 엘더 유도체

[0080]

[0081] 여기서,

[0082]

x는 1 내지 40이고;

[0083]

$\text{C}_n$ 은 폴리렌 골격(바람직하게는  $\text{C}_{60}$  폴리렌 골격,  $\text{C}_{70}$  폴리렌 골격)을 나타내고;

[0084]

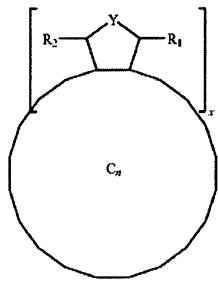
$\text{R}_1$ 은 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 1 내지 20

의 치환 알킬, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 6 내지 60의 헤테로아릴 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 헤테로아릴이고;

[0085]  $R_2$ 는 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 1 내지 20의 치환 알킬, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 6 내지 60의 헤�테로아릴 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 헤�테로아릴이고;

[0086] X는 0, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 치환 알킬, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 5 내지 60의 헤�테로아릴 또는 탄소수 5 내지 60의 치환 헤�테로아릴이고;

[0087] Y는 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 5 내지 60의 헤�테로아릴, 탄소수 5 내지 60의 치환 헤�테로아릴, 비닐렌 또는 탄소수 2 내지 20의 치환 비닐렌을 나타낸다.



델스 앤더 유도체

[0088]

여기서,

[0089]

$x$ 는 1 내지 40이고;

[0090]

$C_n$ 은 폴리렌 골격(바람직하게는  $C_{60}$  폴리렌 골격,  $C_{70}$  폴리렌 골격)을 나타내고;

[0091]

$R_1$ 은 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 1 내지 20의 치환 알킬, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 5 내지 60의 헤�테로아릴 또는 탄소수 5 내지 60의 치환 헤�테로아릴이고;

[0092]

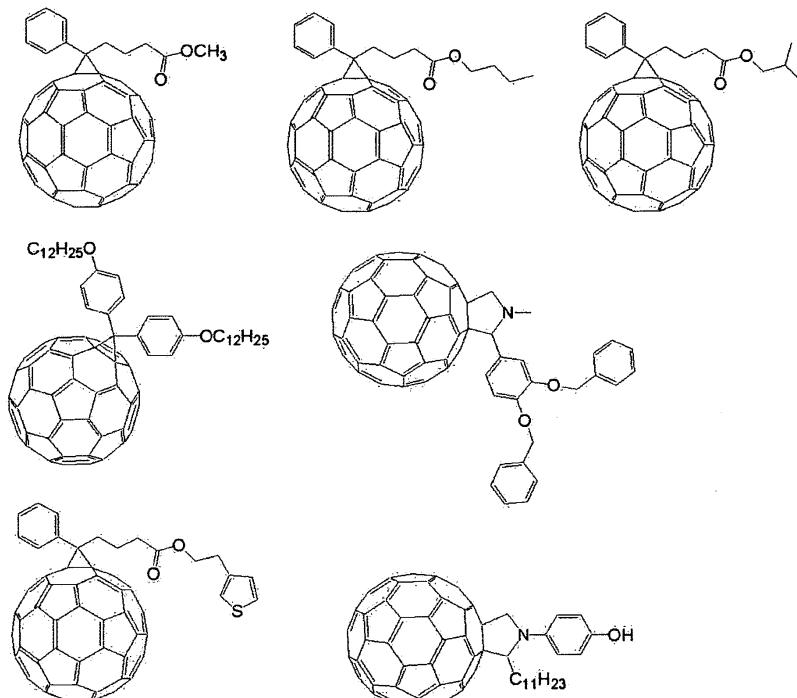
$R_2$ 는 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시, 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 1 내지 20의 치환 알킬, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 5 내지 60의 헤�테로아릴 또는 탄소수 5 내지 60의 치환 헤�테로아릴이고;

[0093]

Y는 탄소수 6 내지 60의 아릴, 탄소수 6 내지 60의 치환 아릴, 탄소수 5 내지 60의 헤�테로아릴, 탄소수 5 내지 60의 치환 헤�테로아릴, 비닐렌 또는 탄소수 2 내지 20의 치환 비닐렌이다.

[0095]

구체적으로는 이하와 같은 것을 들 수 있다.



[0096]

[0097]

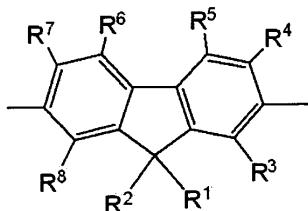
다음으로 본 발명에 이용하는 고분자 발광체에 대해서 설명한다. 본 발명에 이용하는 고분자 발광체는 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는다.

[0098]

비치환 또는 치환된 플루오렌디일기의 반복 단위는 예를 들면 하기 화학식 1으로 표시된다.

[0099]

<화학식 1>



[0100]

[0101]

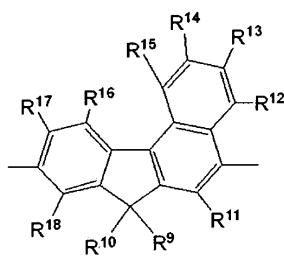
(화학식 1 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있음)

[0102]

비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기의 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시된다.

[0103]

<화학식 2>



[0104]

[0105]

(화학식 2 중, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, 이들 기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있

음)

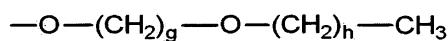
[0106] 화학식 1, 2 중의  $R^1$  내지  $R^{18}$ 로 표시되는 알킬기로서는 직쇄상이거나 분지상일 수도 있고, 시클로알킬기일 수도 있다. 알킬기의 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이다.

[0107] 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, s-부틸기, 3-메틸부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 2-에틸헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 3,7-디메틸옥틸기, n-라우릴기 등을 들 수 있다. 알킬기 중의 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있다. 불소 원자로 치환된 알킬기의 예로서는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0108] 화학식 1, 2 중의  $R^1$  내지  $R^{18}$ 로 표시되는 알콕시기는 직쇄상이거나 분지상일 수도 있고, 시클로알킬옥시기일 수도 있다. 알콕시기의 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이다. 알콕시기의 예로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, 3,7-디메틸옥시기, n-라우릴옥시기 등을 들 수 있다. 알콕시기 중의 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있다. 불소 원자로 치환된 알콕시기의 예로서는 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥시기 등을 들 수 있다.

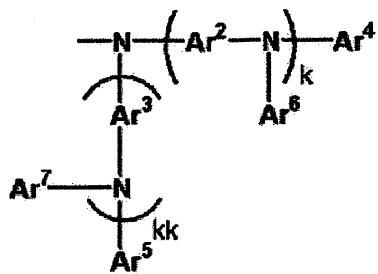
[0109] 화학식 1, 2 중의  $R^1$  내지  $R^{18}$ 로 표시되는 아릴기는 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이다. 아릴기에는 축합환을 갖는 것, 독립한 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합한 것도 포함된다. 아릴기는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도이고, 바람직하게는 6 내지 48이다. 아릴기는 치환기를 가질 수도 있다. 치환기로서는 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기를 그의 구조 중에 포함하는 알콕시기, 하기 화학식 3으로 표시되는 기, 하기 화학식 4로 표시되는 기를 들 수 있다. 아릴기의 예로서는 폐닐기,  $C_1$  내지  $C_{12}$  알콕시페닐기( $C_1$  내지  $C_{12}$ 는 탄소수 1 내지 12인 것을 나타내고, 이하도 동일함),  $C_1$  내지  $C_{12}$  알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 펜타플루오로페닐기 등을 들 수 있으며,  $C_1$  내지  $C_{12}$  알콕시페닐기,  $C_1$  내지  $C_{12}$  알킬페닐기가 바람직하다.  $C_1$  내지  $C_{12}$  알콕시페닐기로서 구체적으로는 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, n-프로필옥시페닐기, 이소프로필옥시페닐기, n-부톡시페닐기, 이소부톡시페닐기, s-부톡시페닐기, t-부톡시페닐기, n-펜틸옥시페닐기, n-헥실옥시페닐기, 시클로헥실옥시페닐기, n-헵틸옥시페닐기, n-옥틸옥시페닐기, 2-에틸헥실옥시페닐기, n-노닐옥시페닐기, n-데실옥시페닐기, 3,7-디메틸옥시페닐기, n-라우릴옥시페닐기 등을 들 수 있다.  $C_1$  내지  $C_{12}$  알킬페닐기로서 구체적으로는 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, n-프로필페닐기, 메시틸기, 메틸에틸페닐기, 이소프로필페닐기, n-부틸페닐기, 이소부틸페닐기, s-부틸페닐기, t-부틸페닐기, n-펜틸페닐기, 이소아밀페닐기, 헥실페닐기, n-헵틸페닐기, n-옥틸페닐기, n-노닐페닐기, n-데실페닐기, n-도데실페닐기 등을 들 수 있다. 아릴기 중의 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있다.

### 화학식 3



[0110] (화학식 3 중, g는 1 내지 6의 정수를 나타내고, h는 0 내지 5의 정수를 나타냄)

## 화학식 4



[0112]

[0113] [식 중, Ar<sup>2</sup> 및 Ar<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 아릴렌기, 또는 동일 또는 상이한 2개 이상의 아릴렌기가 단결합으로 결합한 2가의 기를 나타내고, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup>로 표시되는 기로부터 선택되는 기는 상기 기와 동일한 질소 원자에 결합하는 Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup>로 표시되는 기로부터 선택되는 기와 서로 단결합으로 또는 -0-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>19</sup>)-, -C(=O)-N(R<sup>19</sup>)- 또는 -C(R<sup>19</sup>)(R<sup>19</sup>)-으로 결합하여 5 내지 7원환을 형성할 수도 있고, R<sup>19</sup>는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 1가의 방향족 복소환기를 나타내고, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup> 및 R<sup>19</sup>로 표시되는 기는 각각 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 치환 카르보닐기, 치환 카르복실기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아르알킬기, 1가의 방향족 복소환기, 불소 원자 또는 시아노기로 치환될 수도 있고, k 및 kk는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수인데, k 및 kk 중 적어도 한쪽은 1 내지 3의 정수이다. Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> 및 R<sup>19</sup> 중 복수 존재하는 것은 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0114]

화학식 1, 2, 4 중의 1가의 방향족 복소환기는 탄소수가 통상 3 내지 60 정도이고, 바람직하게는 3 내지 20이다. 탄소수에는 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다. 1가의 방향족 복소환기로서는 2-옥사디아졸기, 2-티아디아졸기, 2-티아졸기, 2-옥사졸기, 2-티에닐기, 2-피롤릴기, 2-푸릴기, 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기, 2-피라질기, 2-피리미딜기, 2-트리아질기, 3-피리다질기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 2-페녹사지닐기, 3-페녹사지닐기, 2-페노티아지닐기, 3-페노티아지닐기 등을 들 수 있다.

[0115]

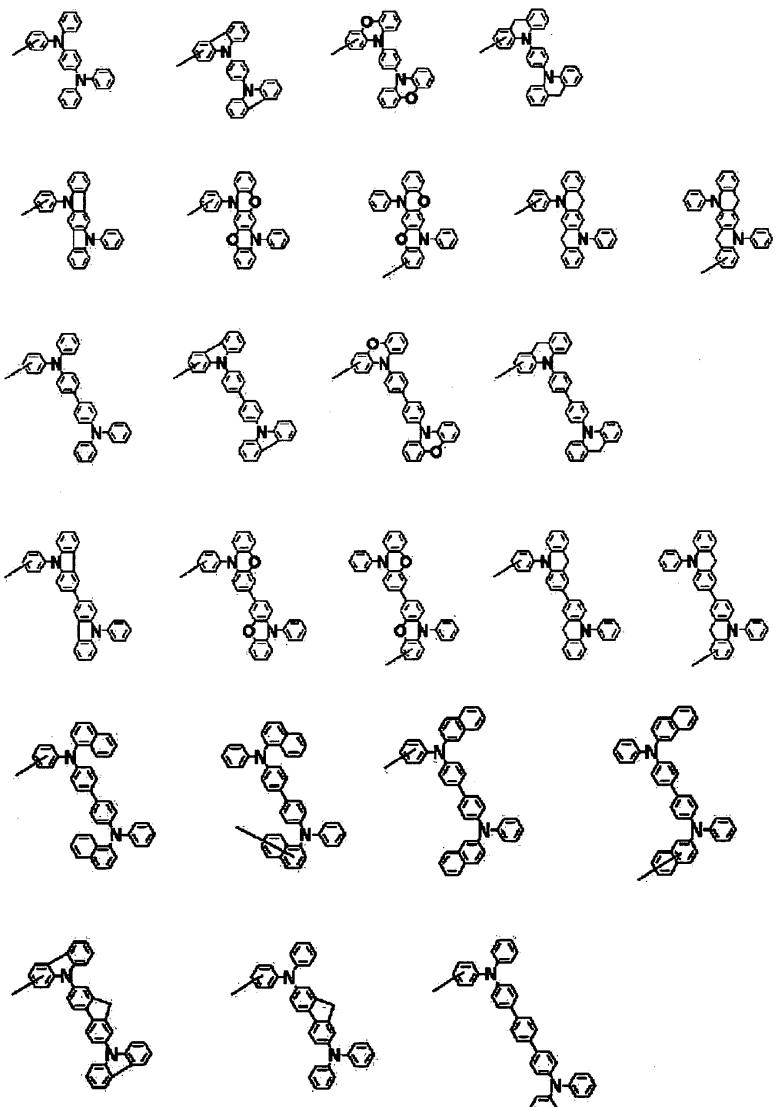
R<sup>1</sup> 내지 R<sup>18</sup>로 표시되는 아릴기는 치환기를 가질 수도 있고, EL 발광의 색순도의 관점, 특히 청색의 색순도의 향상의 관점에서는 아릴기는 화학식 4로 표시되는 치환기를 갖는 것이 바람직하다.

[0116]

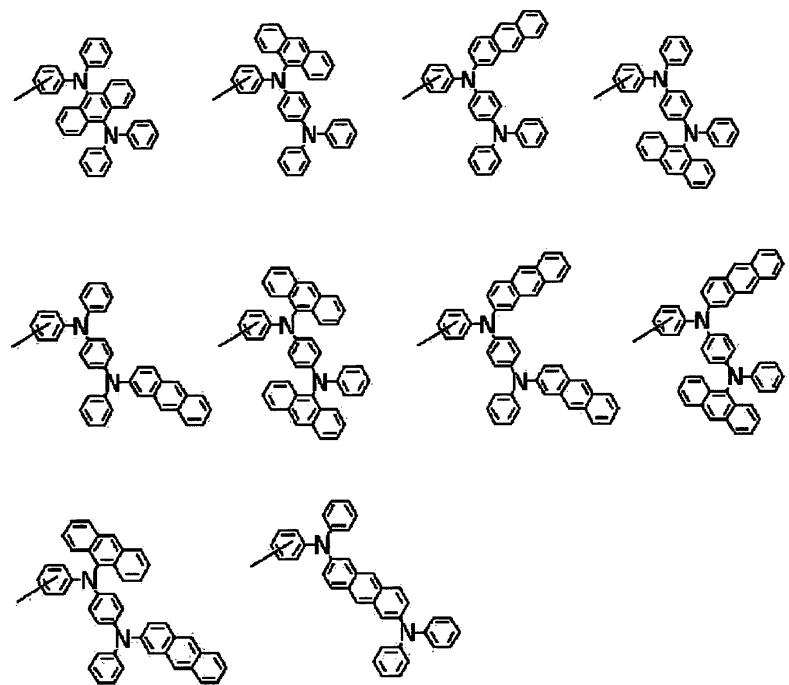
아릴기가 화학식 4로 표시되는 치환기를 갖는 경우, 상기 아릴기는 화학식 4 중의 Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>로 표시되는 기로부터 선택되는 기와 서로 단결합으로 또는 -0-, -S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>19</sup>)-, -C(=O)-N(R<sup>19</sup>)- 또는 -C(R<sup>19</sup>)(R<sup>19</sup>)-으로 결합하여 5 내지 7원환을 형성할 수도 있다.

[0117]

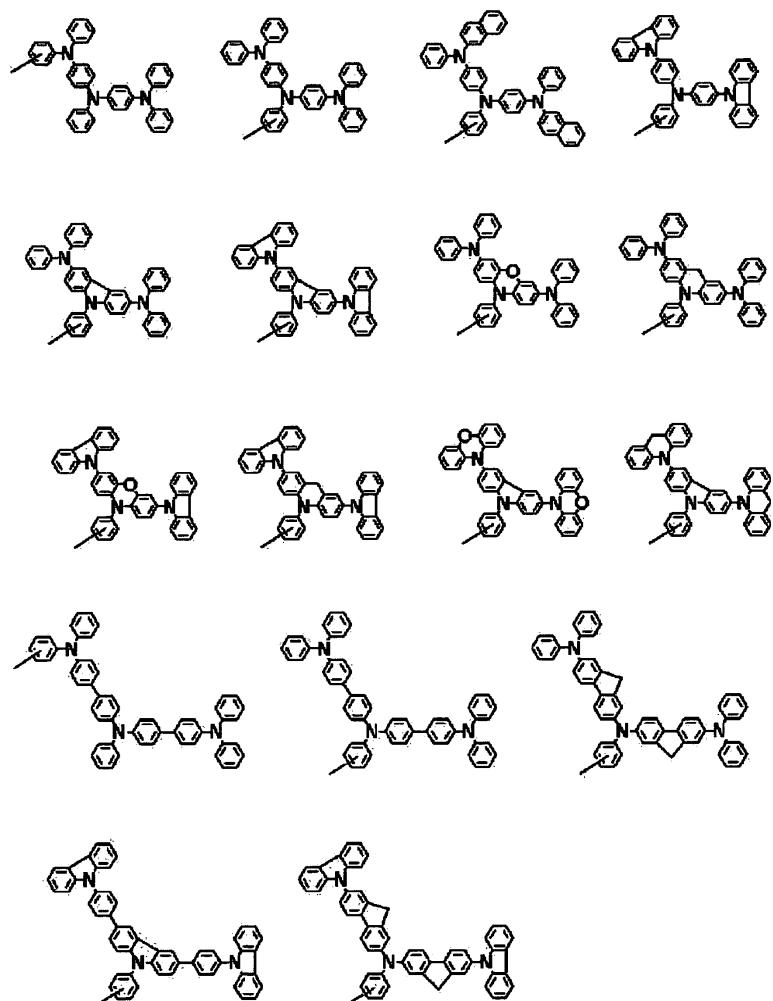
화학식 4로 표시되는 치환기를 갖는 아릴기의 예로서는 이하의 식으로 표시되는 것, 및 이들이 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 치환 카르보닐기, 치환 카르복실기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아르알킬기, 1가의 방향족 복소환기, 불소 원자 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택된 기로 치환된 것 등을 들 수 있다.



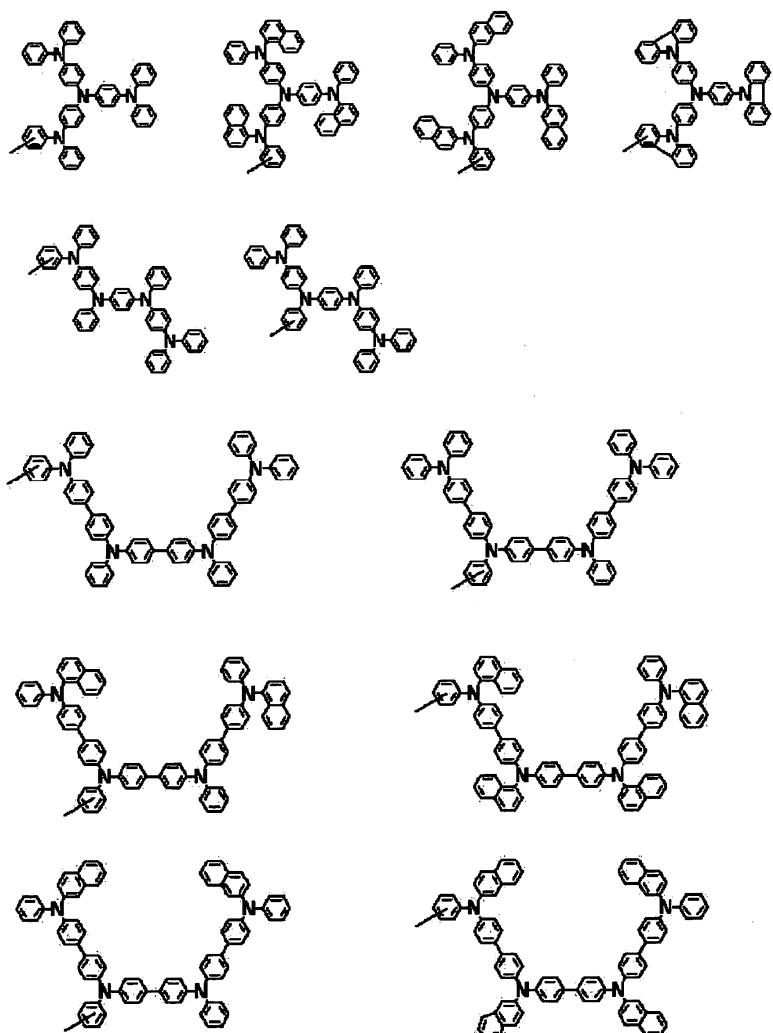
[0118]



[0119]



[0120]



[0121]

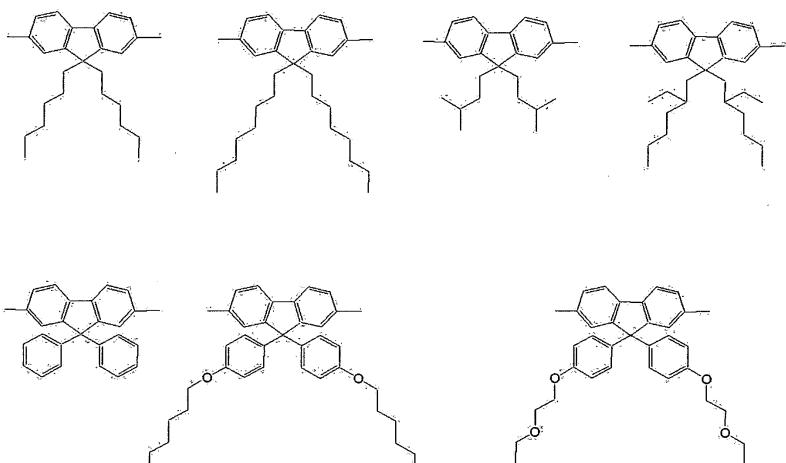
(식 중, 방향환으로부터 나온 결합손은 그대로 결합손을 나타내거나, 아릴렌기를 통한 결합손을 나타냄)

[0123]

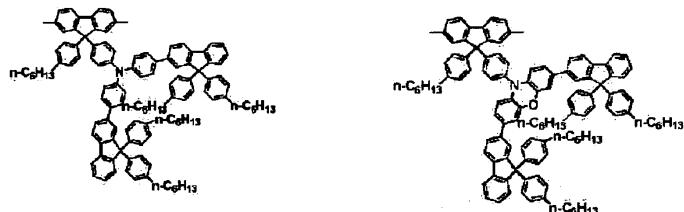
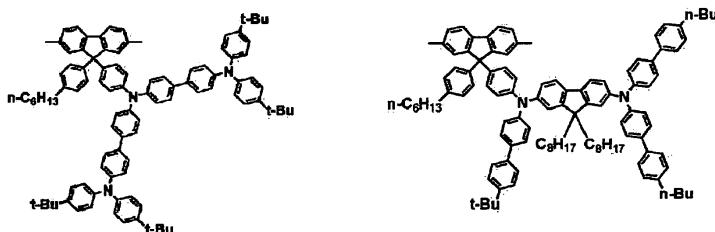
유기 용매에 대한 용해성의 관점에서는 화학식 1, 2 중의  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^9$  및  $R^{10}$ 은 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기인 것이 바람직하고, 알킬기 또는 아릴기인 것이 보다 바람직하다.

[0124]

화학식 1로 표시되는 디일기로서는 예를 들면 하기의 디일기를 들 수 있다.

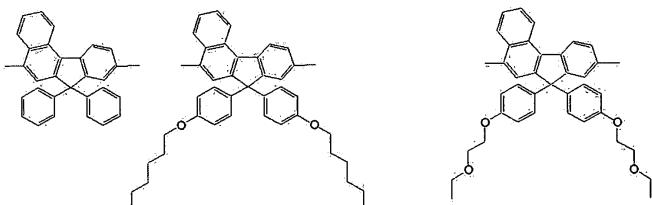
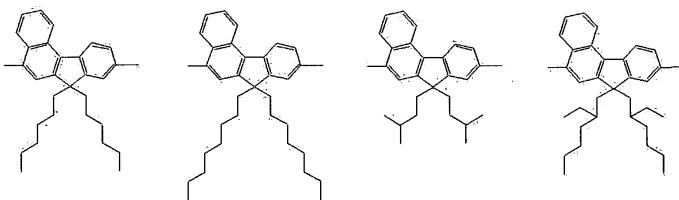


[0125]



[0126]

[0127] 화학식 2로 표시되는 디일기로서는 예를 들면 하기의 디일기를 들 수 있다.



[0128]

[0129] 본 발명에 이용하는 고분자 발광체는 단독 중합체이거나 공중합체일 수도 있다.

[0130]

본 발명에 이용하는 고분자 발광체의 수 평균 분자량은 막형성능, 용제에 대한 용해성의 관점에서, 폴리스티렌 환산으로  $10^3$  내지  $10^8$  정도인 것이 바람직하고, 폴리스티렌 환산으로  $10^3$  내지  $10^6$  정도인 것이 보다 바람직하다. 발명에 이용하는 고분자 발광체의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로  $10^3$  내지  $1 \times 10^8$ 인 것이 바람직하고, 폴리스티렌 환산으로  $1 \times 10^3$  내지  $1 \times 10^6$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0131]

본 발명의 고분자 발광체 중의 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기의 합계량은 상기 고분자 발광체가 갖는 전체 반복 단위의 양에 대하여 통상 10 mol% 이상, 바람직하게는 20 mol% 이상이다.

[0132]

본 발명에 이용하는 고분자 발광체는 공액계 고분자이거나 비공액계 고분자일 수도 있고, 공액계 고분자인 것이 바람직하다.

[0133]

공액계 고분자는 (1) 이중 결합과 단결합이 교대로 배열된 구조로 실질적으로 이루어지는 고분자, (2) 이중 결합과 단결합이 질소 원자를 통해 배열된 구조로 실질적으로 이루어지는 고분자, (3) 이중 결합과 단결합이 교대로 배열된 구조 및 이중 결합과 단결합이 질소 원자를 통해 배열된 구조로 실질적으로 이루어지는 고분자 등을 의미하며, 본 명세서에 있어서는 구체적으로는 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 적어도 반복 단위로서 갖고, 상기 반복 단위끼리가 직접 또는 연결기를 통해 결합한 고분자이다. 공액계 고분자는 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상에 추가로, 예를 들면 디벤조푸란디일기, 비치환 또는 치환된 디벤조티오펜디일기, 비치환 또는 치환된 카르바졸디일기, 비치환 또는 치환

된 티오펜디일기, 비치환 또는 치환된 푸란디일기, 비치환 또는 치환된 피롤디일기, 비치환 또는 치환된 벤조티아디아졸디일기, 비치환 또는 치환된 폐닐렌비닐렌디일기, 비치환 또는 치환된 티에닐렌비닐렌디일기 및 비치환 또는 치환된 트리페닐아민디일기, 폐녹사진디일기, 폐노티아진디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 반복 단위로서 가질 수도 있으며, 상술한 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기에 추가로, 이들 반복 단위끼리가 직접 또는 연결기를 통해 결합한 고분자일 수도 있다.

[0134] 공액계 고분자에 있어서, 상기 반복 단위끼리가 연결기를 통해 결합하고 있는 경우, 상기 연결기로서는 예를 들면 폐닐렌, 비페닐렌, 나프탈렌디일, 안트라센디일 등을 들 수 있다.

[0135] 공액계 고분자의 수 평균 분자량은 막형성능, 용제에 대한 용해성의 관점에서, 폴리스티렌 환산으로  $10^3$  내지  $10^8$  정도인 것이 바람직하고, 폴리스티렌 환산으로  $10^3$  내지  $10^6$  정도인 것이 보다 바람직하다. 상기 공액계 고분자의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로  $10^3$  내지  $1 \times 10^8$ 인 것이 바람직하고, 폴리스티렌 환산으로  $1 \times 10^3$  내지  $1 \times 10^6$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0136] 공액계 고분자를 구성하는 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기와 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기의 합계 분자량의 공액계 고분자에 있어서의 비율은, 공액계 고분자의 분자량을 1로 하면, 통상 0.3 이상이고, 바람직하게는 0.5 이상이다.

[0137] 공액계 고분자는 이용하는 중합 반응에 적합한 관능기를 갖는 단량체를 합성한 후에, 필요에 따라서 유기 용매에 용해하고, 예를 들면 알칼리나 적당한 촉매, 배위자를 이용한 공지된 아릴 커플링 등의 중합 방법에 의해 중합함으로써 합성할 수 있다.

[0138] 아릴 커플링에 의한 중합 방법은 특별히 한정되지 않는다. 상기 중합 반응에 적합한 관능기로서는 예를 들면 붕산기 또는 붕산에스테르기를 갖는 단량체와, 관능기로서 브롬 원자, 요오드 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자 또는 트리플루오로메탄술포네이트기, p-톨루엔술포네이트기 등의 술포네이트기를 갖는 단량체를, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 인산삼칼륨, 불화칼륨 등의 무기 염기, 불화테트라부틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄 등의 유기 염기의 존재 하, 팔라듐[테트라키스(트리페닐포스핀)], [트리스(디벤질리덴아세톤)]디팔라듐, 팔라듐아세테이트, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐디클로라이드, 비스(시클로옥타디엔)니켈 등의 Pd 또는 Ni 착체와, 필요에 따라 추가로 트리페닐포스핀, 트리(2-메틸페닐)포스핀, 트리(2-메톡시페닐)포스핀, 디페닐포스피노프로판, 트리(시클로헥실)포스핀, 트리(tert-부틸)포스핀 등의 배위자를 포함하는 촉매를 이용한 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법; 할로겐 원자 또는 트리플루오로메탄술포네이트기 등의 술포네이트기를 갖는 단량체끼리를 비스(시클로옥타디엔)니켈 등의 니켈 0가 착체와 비피리딜 등의 배위자를 포함하는 촉매를 이용하거나, 또는 [비스(디페닐포스피노)에탄]니켈디클로라이드, [비스(디페닐포스피노)프로판]니켈디클로라이드 등의 Ni 착체와, 필요에 따라 추가로 트리페닐포스핀, 디페닐포스피노프로판, 트리(시클로헥실)포스핀, 트리(tert-부틸)포스핀 등의 배위자를 포함하는 촉매와 아연, 마그네슘 등의 환원제를 이용하여, 필요에 따라서 탈수 조건으로 반응시키는 야마모또(Yamamoto) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법; 할로겐화마그네슘기를 갖는 화합물과 할로겐 원자를 갖는 화합물을 [비스(디페닐포스피노)에탄]니켈디클로라이드, [비스(디페닐포스피노)프로판]니켈디클로라이드 등의 Ni 촉매를 이용하여, 탈수 조건으로 반응시키는, 아릴 커플링 반응에 의해 중합하는 구마다-다마오(Kumada-Tamao) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 수소 원자를 관능기로 하여  $\text{FeCl}_3$  등의 산화제에 의해 중합하는 방법, 전기 화학적으로 산화 중합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0139] 반응 용매는 이용하는 중합 반응, 단량체 및 중합체의 용해성 등을 고려하여 선택된다. 구체적으로는 테트라히드로푸란, 톨루엔, 1,4-디옥산, 디메톡시에탄, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 이들의 2종 이상의 혼합 용매 등의 유기 용매, 또는 이들과 물의 2상계가 예시된다.

[0140] 스즈끼 커플링 반응에 있어서는 테트라히드로푸란, 톨루엔, 1,4-디옥산, 디메톡시에탄, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 이들의 2종 이상의 혼합 용매 등의 유기 용매, 또는 이들과 물과의 2상계가 바람직하다. 반응 용매는 일반적으로 부반응을 억제하기 위해서 탈산소 처리를 행하는 것이 바람직하다.

[0141] 야마모또 커플링 반응에 있어서는 테트라히드로푸란, 톨루엔, 1,4-디옥산, 디메톡시에탄, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 이들의 2종 이상의 혼합 용매 등의 유기 용매가 바람직하다. 반응 용매는 일반적으

로 부반응을 억제하기 위해서 탈산소 처리를 행하는 것이 바람직하다.

- [0142] 상기 아릴 커플링 반응 중에서도, 반응성의 관점에서, 스스끼 커플링 반응, 야마모또 커플링 반응이 바람직하고, 스스끼 커플링 반응과 니켈 0가 치체를 이용한 야마모또 커플링 반응이 보다 바람직하다. 스스끼 커플링에 의한 중합에 관하여 보다 상세하게는 예를 들면 문헌 [Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.39, 1533-1556(2001)]에 기재되어 있는 공지된 방법을 참고로 할 수 있다. 야마모또 커플링에 의한 중합에 관해서는 예를 들면 문헌 [Macromolecules 1992, 25, 1214-1223]에 기재되어 있는 공지된 방법을 참고로 할 수 있다.
- [0143] 이들 반응에 있어서의 반응 온도는 반응 용액이 액상을 유지하는 온도 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 그의 하한은 반응성의 관점에서 바람직하게는  $-100^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $-20^{\circ}\text{C}$ , 특히 바람직하게는  $0^{\circ}\text{C}$ 이고, 그의 상한은 상기 공액계 고분자 및 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물의 안정성의 관점에서, 바람직하게는  $200^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $150^{\circ}\text{C}$ , 특히 바람직하게는  $120^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0144] 상기 공액계 고분자의 취출은 공지된 방법에 준하여 행할 수 있다. 예를 들면, 메탄올 등의 저급 알코올에 반응 용액을 가하여 석출시킨 침전을 여과, 건조함으로써 상기 공액계 고분자를 얻을 수 있다. 얻어진 공액계 고분자의 순도가 낮은 경우에는 재결정, 속슬랫 추출기에 의한 연속 추출, 컬럼 크로마토그래피 등의 통상의 방법으로 정제할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 고분자는 발광체 조성물은 상기 고분자 발광체와 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체에 추가로 용매 또는 분산매를 추가로 함유할 수도 있다. 환연하면 본 발명의 고분자 발광체 조성물은 상기 고분자 발광체와, 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체가 용매에 용해된, 또는 분산된 액체상의 조성물일 수도 있다.
- [0146] 상기 용매는 상기 고분자 발광체 및 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체를 균일하게 용해 내지 분산할 수 있는 안정적인 것을 공지된 용매로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 용매로서는 알코올류(메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 등), 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤 등), 유기 염소류(클로로포름, 1,2-디클로로에탄 등), 방향족 탄화수소류(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 지방족 탄화수소류(노르말헥산, 시클로헥산 등), 아미드류(디메틸포름아미드 등), 솔폭시드류(디메틸솔폭시드 등) 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1종 단독으로 이용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0147] 발광층에 있어서의 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 함유량은 상기 고분자 발광체를 100 중량부로 했을 때에 통상 0.001 내지 10 중량부이고, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량부이고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1 중량부이고, 더욱 바람직하게는 0.05 중량부 내지 1 중량부이다.
- [0148] 본 발명의 고분자 발광체 조성물이 용매를 함유하는 경우, 상기 고분자 발광체와 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 합계량 100 중량부에 대하여 고분자 발광체 조성물에 있어서의 용매의 양은 통상 1000 내지 100000 중량부 정도이다.
- [0149] 본 발명의 고분자 발광체 조성물에는 전하 수송성, 전하 주입성을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 고분자 발광체, 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체에 추가로, 그 밖의 성분을 함유시킬 수도 있다. 유기 EL 소자 중에 있어서, 고분자 발광체와 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체의 합계량은 발광층 100 중량부에 대하여 통상 30 중량부 이상이고, 50 중량부 이상이 바람직하고, 70 중량부 이상이 더욱 바람직하다.
- [0150] 본 발명의 유기 EL 소자는 상술한 바와 같이 한쌍의 전극과, 이 전극 사이에 설치되는 발광층을 구비하며, 발광층은 비치환 또는 치환된 플루오렌디일기 및 비치환 또는 치환된 벤조플루오렌디일기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 발광체와, 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체를 함유한다.
- [0151] 유기 EL 소자는 전극 사이에 발광층에 추가로 소정의 층을 구비하고 있을 수도 있고, 또한 2층 이상의 발광층을 구비하고 있을 수도 있다.
- [0152] 본 실시 형태의 유기 EL 소자는 양극과, 음극과, 양극 및 음극 사이에 배치되는 발광층을 필수적인 구성 요건으로서 가지며, 양극과 발광층 사이 및/또는 발광층과 음극 사이에 발광층과는 상이한 다른 층을 가질 수도 있다. 양극과 음극 사이에는 1층의 발광층에 한하지 않고서, 복수의 발광층이 배치될 수도 있다.
- [0153] 음극과 발광층 사이에 설치되는 층으로서는 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 블록층 등을 들 수 있다. 음극과 발광층 사이에 전자 주입층과 전자 수송층 양쪽의 층이 설치되는 경우, 음극에 접하는 층을 전자 주입층이라고 하고, 이 전자 주입층을 제외하는 층을 전자 수송층이라고 한다.

- [0154] 전자 주입층은 음극으로부터의 전자 주입 효율을 개선하는 기능을 갖는다. 전자 수송층은 음극측의 표면에 접하는 층으로부터의 전자 주입을 개선하는 기능을 갖는다. 정공 블록층은 정공의 수송을 막는 기능을 갖는다. 또한 전자 주입층 및/또는 전자 수송층이 정공의 수송을 막는 기능을 갖는 경우에는 이들 층이 정공 블록층을 겹친 경우가 있다.
- [0155] 정공 블록층이 정공의 수송을 막는 기능을 갖는 것은, 예를 들면 홀 전류만을 흐르게 하는 소자를 제작하고, 그의 전류치의 감소로 막는 효과를 확인하는 것이 가능하다.
- [0156] 양극과 발광층 사이에 설치되는 층으로서는 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 블록층 등을 들 수 있다. 양극과 발광층 사이에 정공 주입층과 정공 수송층 양쪽의 층이 설치되는 경우, 양극에 접하는 층을 정공 주입층이라고 하고, 이 정공 주입층을 제외하는 층을 정공 수송층이라고 한다.
- [0157] 정공 주입층은 양극으로부터의 정공 주입 효율을 개선하는 기능을 갖는다. 정공 수송층은 양극측의 표면에 접하는 층으로부터의 정공 주입을 개선하는 기능을 갖는다. 전자 블록층은 전자의 수송을 막는 기능을 갖는다. 또한 정공 주입층 및/또는 정공 수송층이 전자의 수송을 막는 기능을 갖는 경우에는 이들 층이 전자 블록층을 겹친 경우가 있다.
- [0158] 전자 블록층이 전자의 수송을 막는 기능을 갖는 것은, 예를 들면 전자 전류만을 흐르게 하는 소자를 제작하고, 그의 전류치의 감소로 막는 효과를 확인하는 것이 가능하다.
- [0159] 전자 주입층 및 정공 주입층을 총칭하여 전하 주입층이라고 하는 경우가 있고, 전자 수송층 및 정공 수송층을 총칭하여 전하 수송층이라고 하는 경우가 있다.
- [0160] 본 실시 형태의 유기 EL 소자가 취할 수 있는 층 구성의 일례를 이하에 나타내었다.
- [0161] a) 양극/발광층/음극
- [0162] b) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- [0163] c) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극
- [0164] d) 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극
- [0165] e) 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0166] f) 양극/정공 수송층/발광층/음극
- [0167] g) 양극/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0168] h) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0169] i) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0170] j) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/음극
- [0171] k) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0172] l) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0173] m) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0174] n) 양극/발광층/전자 주입층/음극
- [0175] o) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- [0176] p) 양극/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0177] (여기서, 기호 「/」는 기호 「/」를 사이에 둔 각 층이 인접하여 적층되어 있는 것을 나타내고, 이하 동일)
- [0178] 본 실시 형태의 유기 EL 소자는 2층 이상의 발광층을 가질 수도 있다. 상기 a) 내지 p)의 층 구성 중 어느 하나에 있어서, 양극과 음극에 협진된 적층체를 「구조 단위 A」로 하면, 2층의 발광층을 갖는 유기 EL 소자의 구성으로서 하기 q)에 나타내는 층 구성을 들 수 있다. 또한 2개 있는 (구조 단위 A)의 층 구성을 서로 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- [0179] q) 양극/(구조 단위 A)/전하 발생층/(구조 단위 A)/음극

- [0180] 「(구조 단위 A)/전하 발광층」을 「구조 단위 B」로 하면, 3층 이상의 발광층을 갖는 유기 EL 소자의 구성으로서, 하기 r)에 나타내는 층 구성을 들 수 있다.
- [0181] r) 양극/(구조 단위 B)x/(구조 단위 A)/음극
- [0182] 또 기호 「x」는 2 이상의 정수를 나타내고, (구조 단위 B)x는 구조 단위 B가 x단 적층된 적층체를 나타낸다. 복수 존재하는 (구조 단위 B)의 층 구성을 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- [0183] 유기 EL 소자는 통상, 상술한 유기 EL 소자를 구성하는 각 층을 순서대로 소정의 방법으로 지지 기판 상에 적층함으로써 제작할 수 있고, 예를 들면 상술한 a) 내지 r)의 구성에 있어서, 우측으로부터 좌측, 또는 좌측으로부터 우측으로 순서대로 각 층을 지지 기판 상에 적층함으로써 제작할 수 있다.
- [0184] <양극>
- [0185] 발광층으로부터 방사되는 광이 양극을 통과하여 소자의 밖으로 출사하는 구성의 유기 EL 소자의 경우, 양극에는 광투과성을 나타내는 전극이 이용된다. 광투과성을 나타내는 전극으로서는 금속 산화물, 금속 황화물 및 금속 등의 박막을 사용할 수 있고, 전기 전도도 및 광투과율이 높은 것이 바람직하게 이용된다. 구체적으로는 산화인듐, 산화아연, 산화주석, ITO, 인듐아연 산화물(Indium Zinc Oxide: 약칭 IZO), 금, 백금, 은 및 구리 등을 포함하는 박막이 이용되고, 이를 중에서도 ITO, IZO 또는 산화주석을 포함하는 박막이 바람직하게 이용된다. 양극의 제작 방법으로서는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 도금법 등을 들 수 있다. 양극으로서, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등의 유기의 투명 도전막을 이용할 수도 있다.
- [0186] 양극의 막두께는 요구되는 특성 및 공정의 간이성 등을 고려하여 적절히 설정되며, 예를 들면 10 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.
- [0187] <음극>
- [0188] 음극의 재료로서는 일함수가 작고, 발광층에의 전자 주입이 용이하고, 전기 전도도가 높은 재료가 바람직하다. 양극측으로부터 광을 취출하는 구성의 유기 EL 소자에서는 발광층으로부터 방사되는 광을 음극에서 양극측으로 반사하기 위해서, 음극의 재료로서는 가시광 반사율이 높은 재료가 바람직하다. 음극에는 예를 들면 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 전이 금속 및 주기표의 13족 금속 등을 사용할 수 있다. 음극의 재료로서는 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨, 류비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 이테르븀 등의 금속, 상기 금속 중의 2종 이상의 합금, 상기 금속 중의 1종 이상과, 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텉스텐, 주석 중의 1종 이상과의 합금, 또는 흑연 또는 흑연 층간 화합물 등이 이용된다. 합금의 예로서는 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 인듐-은 합금, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-마그네슘 합금, 리튬-인듐 합금, 칼슘-알루미늄 합금 등을 들 수 있다. 음극으로서는 도전성 금속 산화물 및 도전성 유기물 등을 포함하는 투명 도전성 전극을 사용할 수 있다. 구체적으로는 도전성 금속 산화물로서 산화인듐, 산화아연, 산화주석, ITO 및 IZO를 들 수 있고, 도전성 유기물로서 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등을 들 수 있다. 또한 음극은 2층 이상을 적층한 적층체로 구성되어 있을 수도 있다. 또한 전자 주입층이 음극으로서 이용되는 경우도 있다.
- [0189] 음극의 막두께는 요구되는 특성 및 공정의 간이성 등을 고려하여 적절하게 설계되며, 예를 들면 10 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.
- [0190] 음극의 제작 방법으로서는 진공 증착법, 스퍼터링법, 또한 금속 박막을 열압착하는 라미네이트법 등을 들 수 있다.
- [0191] <발광층>
- [0192] 발광층은 도포법에 의해서 형성되는 것이 바람직하다. 도포법은 제조 공정을 간략화할 수 있는 점, 생산성이 우수한 점에서 바람직하다. 도포법으로서는 캐스팅법, 스플 코팅법, 바 코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 그라비아 인쇄, 스크린 인쇄, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 상기 도포법을 이용하여 발광층을 형성하는 경우, 우선 상기 고분자 발광체와 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체와 용매를 함유하는 용액 상태의 조성물을 도포액으로서 제조하고, 이 도포액을 상술한 소정의 도포법에 의해서 원하는 층 또는 전극 상에 도포하고, 또한 이것을 건조함으로써 소기의 막두께의 발광층을 형성할 수 있다.
- [0193] <다른 층>

[0194] 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층 등의 재료는 특별히 제한되지 않고, 도포법, 진공 증착법, 스퍼터링법 및 라미네이트법 등의 소정의 성막 방법에 의해서 형성된다.

[0195] 이상 설명한 유기 EL 소자는 곡면상이나 평면상의 조명 장치, 예를 들면 스캐너의 광원으로서 이용되는 면상 광원 및 표시 장치 등의 발광 장치에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0196] 유기 EL 소자를 구비하는 표시 장치로서는 세그먼트 표시 장치, 도트 매트릭스 표시 장치 등을 들 수 있다. 도트 매트릭스 표시 장치에는 액티브 매트릭스 표시 장치 및 패시브 매트릭스 표시 장치 등이 있다. 유기 EL 소자는 액티브 매트릭스 표시 장치, 패시브 매트릭스 표시 장치에 있어서, 각 화소를 구성하는 발광 소자로서 이용된다. 유기 EL 소자는 세그먼트 표시 장치에 있어서, 각 세그먼트를 구성하는 발광 소자 또는 백 라이트로서 이용되고, 액정 표시 장치에 있어서, 백 라이트로서 이용된다.

[0197] [실시예]

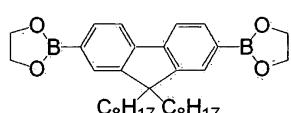
[0198] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해서 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0199] - 분자량의 측정 방법 -

[0200] 실시예에서, 수 평균 분자량( $M_n$ ) 및 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 환산의 것을 구하였다. 구체적으로는 GPC(도소제조, 상품명: HLC-8220 GPC)에 의해, TSK겔 수퍼 HM-H(도소 제조) 3개를 직렬로 연결한 컬럼을 이용하고, 전개 용매로서 테트라히드로푸란을 0.5 mL/분의 유속으로 흐르게 하고, 40°C에서 측정하였다. 검출기에는 시차 굴절률 검출기를 이용하였다.

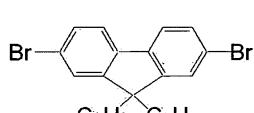
[0201] <합성 예 1> (고분자 화합물 1의 합성)

[0202] 500 mL의 4구 플라스크에 트리스카프릴릴메틸암모늄클로라이드(Triscaprylylmethylammoniumchloride, 상품명: 알리퀴트(Aliquat) 336) 1.72 g, 하기 식:



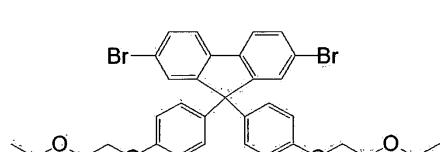
화합물 A

[0203] 으로 표시되는 화합물 A 6.2171 g, 하기 식:



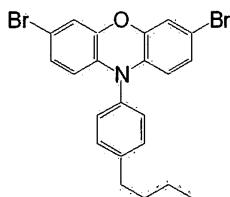
화합물 B

[0204] 으로 표시되는 화합물 B 0.5085 g, 하기 식:



화합물 C

[0208] 으로 표시되는 화합물 C 6.2225 g, 및 하기 식:

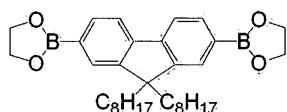


화합물 D

[0210] 으로 표시되는 화합물 D 0.5487 g을 취하고, 질소 치환하였다. 틀루엔 100 ml를 가하고, 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 7.6 mg, 탄산나트륨 수용액 24 ml를 가하고, 환류 하에서 3시간 교반한 후, 페닐붕산 0.40 g을 가하고, 철야 교반하였다. 나트륨 N,N-디에틸디티오카르바메이트 수용액을 가하고, 추가로 환류 하에서 3시간 교반하였다. 얻어진 반응액을 분액하고, 유기상을 아세트산 수용액 및 물로 세정한 후, 메탄올 중에 적하한 바, 침전이 생겼다. 얻어진 침전을 여과하고, 감압 건조한 후, 틀루엔에 용해시키고, 실리카겔-알루미나 컬럼을 통과시키고, 틀루엔으로 세정하였다. 얻어진 틀루엔 용액을 메탄올 중에 적하한 바, 침전이 생겼다. 얻어진 침전을 여과하고, 감압 건조한 후, 틀루엔에 용해시키고, 메탄올에 적하한 바, 침전이 생겼다. 얻어진 침전을 여과하고, 감압 건조하여, 7.72 g의 고분자 화합물 1(공액계 고분자)을 얻었다. 고분자 화합물 1의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 Mn은  $1.2 \times 10^5$ 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 Mw는  $2.9 \times 10^5$ 였다.

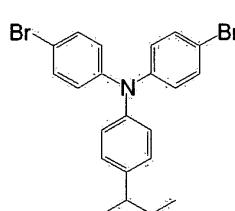
[0211] <합성 예 2> (고분자 화합물 2의 합성)

[0212] 5 L 세페러블 플라스크에 트리스카프릴릴메틸암모늄클로라이드(Triscaprylylmethylammoniumchloride, 상품명: 알리쿼트 336) 40.18 g, 하기 식:



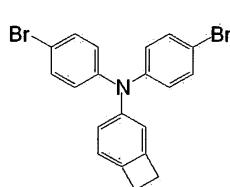
화합물 A

[0213] 으로 표시되는 화합물 A 234.06 g, 하기 식:



화합물 E

[0214] 으로 표시되는 화합물 E 172.06 g, 및 하기 식:



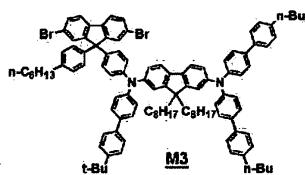
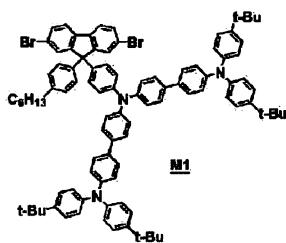
화합물 F

[0215] 으로 표시되는 화합물 F 28.5528 g을 취하고, 질소 치환하였다. 아르곤 베블링한 틀루엔 2620 g을 가하고, 교반하면서 추가로 30분간 베블링하였다. 아세트산팔라듐 99.1 mg, 트리스(o-톨릴)포스핀 937.0 mg을 가하고, 158 g의 틀루엔으로 씻어 버리고, 95°C로 가열하였다. 17.5 중량% 탄산나트륨 수용액 855 g을 적하후, 배온도 110°C로 승온하고, 9.5시간 교반한 후, 페닐붕산 5.39 g을 틀루엔 96 ml에 용해하여 가하고, 14시간 교반

하였다. 200 ml의 톨루엔을 가하고, 반응액을 분액하고, 유기상을 3 중량% 아세트산 수용액 850 ml로 2회, 추가로 850 ml의 물과 나트륨 N,N-디에틸디티오카르바메이트 19.89 g을 가하고, 4시간 교반하였다. 분액 후, 실리카겔-알루미나 컬럼을 통과시키고, 톨루엔으로 세정하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올 50 L에 적하한 바, 침전이 생겼다. 얻어진 침전을 메탄올로 세정하였다. 감압 건조 후, 11 L의 톨루엔에 용해시키고, 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올 50 L에 적하한 바, 침전이 생겼다. 얻어진 침전을 여과하고, 감압 건조하여 278.39 g의 고분자 화합물 2를 얻었다. 고분자 화합물 2의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 Mn은  $7.7 \times 10^4$ 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 Mw는  $3.8 \times 10^5$ 였다.

[0219] 상기 화합물 A 내지 F는 예를 들면 WO2005/52027에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.

[0220] 하기 단량체 화합물 M1, M3, 및 하기에 나타내는 합성예 3의 고분자 화합물 P9에 대해서는 일본 특허 공개 제2009-149850호 공보에 기재되어 있는 방법으로 합성할 수 있다.



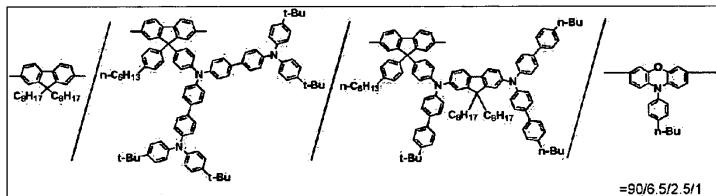
[0221]

[0222] <합성예 3> (고분자 화합물 P9의 합성)

[0223] 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.0675 g, 2.012 mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.8873 g, 1.618 mmol), 화합물 M1(0.3782 g, 0.263 mmol), 화합물 M3(0.1622 g, 0.101 mmol), N-(4-n-부틸페닐)-3,7-디브로모페녹사진(화합물 D)(0.0191 g, 0.040 mmol), 및 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(알드리치(Aldrich)사 제조, 상품명: 알리쿼트 336)(0.26 g, 0.65 mmol)을 아르곤 가스분위기 하, 톨루엔(20 ml)에 용해시켰다. 용액 중에 아르곤 가스를 버블링한 후, 80°C까지 승온한 후, 디클로로비스트리페닐포스핀팔라듐(2.8 mg, 4.0  $\mu$ mol), 및 17.5 중량% 탄산나트륨 수용액(5.5 ml, 9.1 mmol)을 가하고, 환류 하에서 7시간 반응시켰다. 일단 냉각한 후에, 페닐붕산(0.02 g, 0.2 mmol), 및 디클로로비스트리페닐포스핀팔라듐(1.4 mg, 2.0  $\mu$ mol)을 가하고, 추가로 환류 하에서 2시간 반응시켰다. 톨루엔(20 ml)을 가하여 희석한 후에, 수증을 제거하고, 9 중량% N,N-디에틸디티오카르밥산나트륨 수용액(12 ml)을 가하고, 90°C에서 2시간 교반한 후, 유기층을 이온교환수(26 ml)로 2회, 3 중량% 아세트산 수용액(26 ml)으로 2회, 이온 교환수(26 ml)로 2회 순차 세정하고, 이어서 메탄올(300 ml)에 적하하고, 30분 교반한 후, 석출한 중합체를 여과 취출하고, 메탄올(60 ml)로 세정하고, 감압 건조하여 조 중합체를 얻었다.

[0224] 이 조 중합체를 톨루엔(80 ml)에 용해하고, 컬럼에 충전한 알루미나(14 g), 실리카겔(31 g)에 통액시켰고, 또한 톨루엔(50 ml)을 통액시켰다. 얻어진 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 30분 교반한 후, 석출한 중합체를 여과 취출하고, 메탄올(60 ml)로 세정하고, 감압 건조하여, 중합체인 고분자 화합물 P9를 얻었다(1.38 g, 수율 72 %). 고분자 화합물 P9의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 Mn은  $1.2 \times 10^5$ 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 Mw는  $3.3 \times 10^5$ 이고, 유리 전이 온도는 109°C이고, 박막의 형광 피크 파장은 446 nm 및 462 nm였다.

[0225] 고분자 화합물 P9는 투입 원료로부터 하기 반복 단위를 하기 비율(몰비)로 포함하는 것이라고 추측된다.



[0226]

<도포 용액 A1의 제조>

[0228] 고분자 화합물 1을 1.0 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 A1을 제조하였다.

[0229]

<도포 용액 B의 제조>

[0230] 고분자 화합물 2를 0.5 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 B를 제조하였다.

[0231]

<도포 용액 A2의 제조>

[0232] 고분자 화합물 1을 1.0 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 또한 폴리렌 유도체로서 [6,6]-페닐C<sub>61</sub>-부티르산 메틸에스테르(PCBM)(아메리칸 다이 소스사 제조의 ADS61BFB)를 용해{고분자 화합물 1:PCBM=100:0.2(중량비)}시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 A2를 제조하였다.

[0233]

<도포 용액 A3의 제조>

[0234] 고분자 화합물 1을 1.0 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 또한 폴리렌 유도체로서 [6,6]-페닐C<sub>61</sub>-부티르산 메틸에스테르(PCBM)(아메리칸 다이 소스사 제조의 ADS61BFB)를 용해{고분자 화합물 1:PCBM=100:0.1(중량비)}시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 A3를 제조하였다.

[0235]

<도포 용액 A4의 제조>

[0236] 고분자 화합물 1을 1.0 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 또한 폴리렌 유도체로서 [6,6]-페닐C<sub>61</sub>-부티르산 메틸에스테르(PCBM)(아메리칸 다이 소스사 제조의 ADS61BFB)를 용해{고분자 화합물 1:PCBM=100:0.01(중량비)}시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 A4를 제조하였다.

[0237]

<도포 용액 A5의 제조>

[0238] 고분자 화합물 P9를 1.0 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 A5를 제조하였다.

[0239]

<도포 용액 A6의 제조>

[0240] 고분자 화합물 P9를 1.0 중량%의 농도로 크실렌에 용해시키고, 또한 폴리렌 유도체로서 [6,6]-페닐C<sub>61</sub>-부티르산 메틸에스테르(PCBM)(아메리칸 다이 소스사 제조의 ADS61BFB)를 용해{고분자 화합물 1:PCBM=100:0.1(중량비)}시키고, 그 후 상기 용액을 공경 0.2  $\mu\text{m}$ 의 테플론(등록상표) 필터로 여과하여 도포 용액 A6를 제조하였다.

[0241]

(유기 EL 소자의 제작, 평가)

[0242]

<실시예 1>

[0243] 스퍼터링법에 의해 양극으로서의 ITO 막(막두께: 150 nm)가 표면에 형성된 유리 기판 상에 정공 주입층 형성용 용액(플렉스트로닉스(Plextronics)사 제조, 상품명: HIL764)을 스핀 코팅하고, 또한 이것을 대기 중 핫플레이트 상에서 170°C에서 15분간 건조함으로써 정공 주입층(막두께: 50 nm)을 형성하였다. 다음으로, 도포 용액 B를 정공 주입층 상에 스핀 코팅하고, 글로브박스 중에서 질소 분위기 하에서 180°C에서 60분간 베이킹함으로써 정공 수송층(막두께: 20 nm)을 형성하였다. 또한 상기 도포 용액 A2를 정공 수송층 상에 스핀 코팅하여 발광층을 형성하였다. 발광층의 형성에서는 그의 막두께가 80 nm가 되도록 조정하였다.

[0244]

그 후, 질소 분위기 하에서 130°C의 핫 플레이트로 10분간 베이킹하고, 또한 NaF를 4 nm의 두께로 증착하고, 이

어서 Al을 100 nm의 두께로 증착하여, 음극을 형성하였다.

[0245] 증착 시의 진공도는  $1 \times 10^{-4}$  Pa 내지  $9 \times 10^{-3}$  Pa의 범위였다. 소자의 형상은 2 mm×2 mm의 정사각형이었다. 얻어진 소자를 초기 휘도 5000 cd/m<sup>2</sup>로 정전류 구동하여 수명 시험을 행하였다. 초기 휘도가 4000 cd/m<sup>2</sup>(초기 휘도의 80%)로 저하되기까지의 시간(이것을 LT80이라고 함)을 측정하였다. 휘도가 100 cd/m<sup>2</sup>일 때의 EL 발광의 색도, 즉 색도 좌표(C.I.E.1931) 상에서의 좌표치를 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0246] <실시예 2>

[0247] 도포 용액 A2 대신에 도포 용액 A3을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 유기 EL 소자의 LT80과 색도를 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0248] <실시예 3>

[0249] 도포 용액 A2 대신에 도포 용액 A4를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 유기 EL 소자의 LT80과 색도를 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0250] <실시예 4>

[0251] 도포 용액 A2 대신에 도포 용액 A6을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 유기 EL 소자의 LT80과 색도를 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0252] <비교예 1>

[0253] 도포 용액 A2 대신에 도포 용액 A1을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 유기 EL 소자의 LT80과 색도를 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0254] <비교예 2>

[0255] 도포 용액 A2 대신에 도포 용액 A5를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 유기 EL 소자의 LT80과 색도를 측정하였다. 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	발광층	LT80 (시간)	색도 색도 좌표(x, y)
실시예 1	고분자 화합물 1/P C BM =1 0 0/0. 2 (증량 비율)	1 2	0. 1 4, 0. 1 9
실시예 2	고분자 화합물 1/P C BM =1 0 0/0. 1 (증량 비율)	7	0. 1 4, 0. 2 0
실시예 3	고분자 화합물 1/P C BM =1 0 0/0. 0 1 (증량 비율)	0. 7 5	0. 1 5, 0. 2 1
실시예 4	고분자 화합물 P 9/P C BM =1 0 0/0. 1 (증량 비율)	3	0. 1 4, 0. 1 4
비교예 1	고분자 화합물 1	0. 6	0. 1 6, 0. 2 2
비교예 2	고분자 화합물 P 9	0. 4	0. 1 5, 0. 1 7

[0256]

[0257] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 고분자 발광체(고분자 화합물 1)과 폴리렌 및/또는 폴리렌의 유도체를 함유하는 발광층을 구비하는 유기 EL 소자는 고분자 발광체만을 포함하는 발광층을 구비하는 유기 EL 소자에 비교하여 초기 휘도를 동일하게 한 경우의 LT80 수명이 현저히 향상하였다. 따라서 본 발명의 고분자 발광체 조성물을 함유하는 발광층을 구비하는 유기 EL 소자는 소자 수명이 우수한 것이 인정되었다. 화학식 4로 표시되는 치환기를 갖는 고분자 발광체를 함유하는 발광층을 형성함으로써 색순도가 높은 청색 발광의 유기 EL 소자를 얻을 수 있었다.

### 산업상 이용가능성

[0258] 본 발명에 따르면 소자 수명이 향상한 유기 EL 소자를 실현할 수 있다.

专利名称(译)	有机电致发光器件和聚合物发光组合物		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020120042838A</a>	公开(公告)日	2012-05-03
申请号	KR1020127000984	申请日	2010-07-12
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司 另一位家长住友化学有限公司是分租		
申请(专利权)人(译)	住友化学(株)制		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学(株)制		
[标]发明人	UETANI YASUNORI 우에따니야스노리		
发明人	우에따니, 야스노리		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C69/618 C08G61/10		
CPC分类号	B82Y10/00 H01L51/5012 H01L51/006 C08L65/00 C08G2261/3142 C08G2261/411 C09K19/32 C09K2019/0433 C08G2261/3162 H01L51/0039 C09K2211/1416 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/0043 H01L51/0046 C09K2211/1433		
代理人(译)	Jangsugil Yiseokjae		
优先权	2009165364 2009-07-14 JP 2010010742 2010-01-21 JP		
其他公开文献	KR101861385B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

本发明涉及含有高分子发光体衍生物的有机电致发光器件，其中发光层对于配备有一对电极的有机电致发光器件具有一种以上的二基，并且发光层安装在电极之间作为重复单元，选自由非取代或芴二和非取代或苯并芴二基取代的取代和富勒烯和/或包含阳极和阴极的富勒烯组成的组。

