



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0092009
 (43) 공개일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7012660
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년06월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/072077
 (87) 국제공개번호 WO 2009/075223
 국제공개일자 2009년06월18일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-319787 2007년12월11일 일본(JP)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
 (72) 발명자
미즈키 유미코
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
이토 미츠노리
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
 (74) 대리인
김창세

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 고분자 화합물 및 그것을 사용한 유기 전기발광 소자

(57) 요약

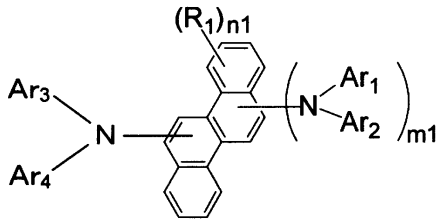
도펀트로서의 기능을 갖는 반복 단위와 호스트로서의 기능을 갖는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물, 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 전기발광용 재료, 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극에 협지된 적어도 1층으로 이루어지는 유기 화합물층을 포함하여 이루어지고, 상기 유기 화합물층 중 적어도 1층이 발광층이고, 상기 유기 화합물층이 상기 유기 전기발광용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자이며, 발광 재료로서 유용하고, 수명, 발광 효율 등의 소자 특성이 우수한 고분자 전기발광 소자를 실현할 수 있는 고분자 화합물을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

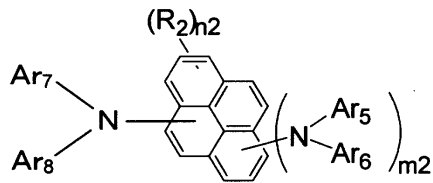
하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2개의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A와, 하기 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B를 포함하는 고분자 화합물.

[화학식 1]



(상기 식에서, Ar₁ 내지 Ar₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 같거나 다를 수 있다. R₁은, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 7 내지 31의 아르알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. m₁은 1 내지 11, n₁은 0 내지 10의 정수이다.)

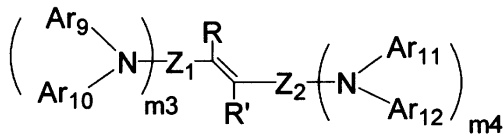
[화학식 2]



(상기 식에서, Ar₅ 내지 Ar₈은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₅ 내지 Ar₈은 각각 같거나 다를 수 있다. R₂는, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 7 내지 31의 아르알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. m₂는 1 내지 9, n₂는 0 내지 8의 정수이다.)

단, m₂=1이고, -NAr₇Ar₈이 피렌환의 2위치(또는 7위치)에 결합하고 -NAr₅Ar₆이 피렌환의 7위치(또는 2위치)에 결합하는 경우, 및 m₂=1이고, -NAr₇Ar₈이 피렌환의 4위치(또는 10위치)이고 -NAr₅Ar₆이 피렌환의 10위치(또는 4위치)인 경우는 없다.)

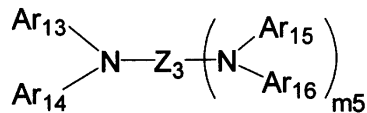
[화학식 3]



(상기 식에서, Ar₉ 내지 Ar₁₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₉ 내지 Ar₁₂는 각각 같거나 다를 수 있다. Z₁ 및 Z₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 60의 방향족 헤테로환기이다. R 및 R'는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기이다. m₃ 및 m₄는 각각 0 내지 3의 정수이다.

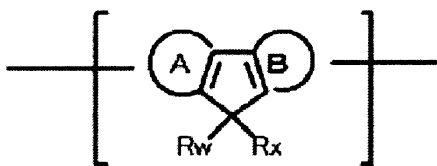
한편, 중심의 2중 결합에 대하여, R, R' 또는 Z₁, Z₂는, 시스 위치 또는 트랜스 위치 중 어느 쪽의 결합 위치일 수도 있고, 화학식 3은 시스체 및 트랜스체의 혼합물일 수도 있다.)

[화학식 4]



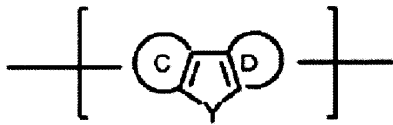
(상기 식에서, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆은 각각 같거나 다를 수 있다. Z₃은, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 60의 방향족 헤테로환기이다. m₅는 0 내지 3의 정수이다. 단, m₅=1인 경우는 Z₃이 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기이고, 또한 Ar₁₃ 내지 Ar₁₆의 모두가 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기인 경우는 없다.)

[화학식 5]



(상기 식에서, A 환 및 B 환은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소환, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환을 나타낸다. Rw 및 Rx는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[화학식 6]



(상기 식에서, C 환 및 D 환은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소환, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환을 나타낸다. Y는, 산소 원자, 치환 또는 비치환의 질소 원자, 치환 또는 비치환의 규소 원자, 치환 또는 비치환의 인 원자, 황 원자, -O-C(Rk)₂- 및 -N(R1)-C(Rm)₂-를 나타낸다. Rk 및 Rm은, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. 2개의 Rk 및 Rm은 각각 같거나 다를 수 있다. R1은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반복 단위 A가, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상인 고분자 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 반복 단위 A가, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상인 고분자 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반복 단위 A가, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상인 고분자 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

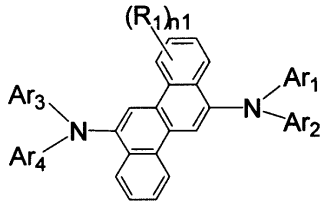
상기 반복 단위 A가, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상인 고분자 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 1-a로 표시되는 화합물인 고분자 화합물.

[화학식 1-a]



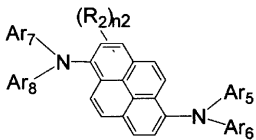
(화학식 1-a에서, Ar₁ 내지 Ar₄, R₁ 및 n₁은 각각 상기와 같다.)

청구항 7

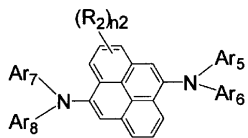
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 하기 화학식 2-a 또는 2-b로 표시되는 화합물인 고분자 화합물.

[화학식 2-a]



[화학식 2-b]



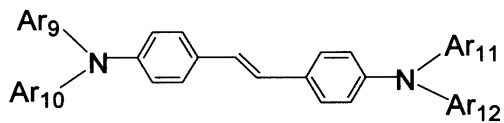
(화학식 2-a 및 2-b에서, Ar₅ 내지 Ar₈, R₂ 및 n₂는 각각 상기와 같다.)

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 화학식 3-a로 표시되는 화합물인 고분자 화합물.

[화학식 3-a]



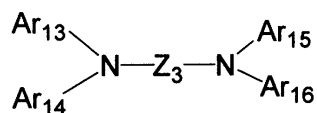
(상기 식에서, Ar₉ 내지 Ar₁₂는 각각 독립적으로 상기와 같다. 단, Ar₉ 내지 Ar₁₂는 모두 같은 기를 나타낸다.)

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 하기 화학식 4-a로 표시되는 화합물인 고분자 화합물.

[화학식 4-a]



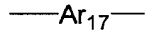
(상기 식에서, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆ 및 Z₃은 각각 독립적으로 상기와 같다. 단, 적어도 1의 원자가가 중심의 Z₃에 있다.)

청구항 10

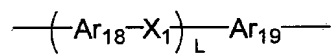
제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 하기 화학식 7, 8, 9 및 10으로부터 선택되는 1종류 이상의 반복 단위 C를 포함하는 고분자 화합물.

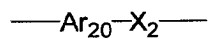
[화학식 7]



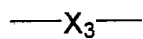
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



(상기 식에서, Ar₁₇, Ar₁₈, Ar₁₉ 및 Ar₂₀은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 2가 방향족 헤테로환기 또는 금속 착체를 갖는 2가의 기를 나타낸다. X₁, X₂ 및 X₃은, 각각 독립적으로, -CR₃=CR₄-, -C≡C-, 또는 N(R₅)-를 나타낸다. R₃ 및 R₄는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 카복실기, 또는 사이아노기를 나타낸다. R₅는, 수소 원자, 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 7 내지 60의 아르알킬기 또는 치환 아미노기를 포함하는 기를 나타낸다. L은 1 또는 2를 나타낸다. R₃, R₄ 및 R₅가 각각 복수 존재하는 경우, 그들은 같거나 다를 수 있다.)

청구항 11

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 화학식 2, 2-a, 2-b에서의 R₂가 3위치와 8위치에 결합하고 있는 고분자 화합물.

청구항 12

제 1 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 화학식 2, 2-a, 2-b에서의 R₂가 알킬기 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기인 고분자 화합물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1, 2, 3, 4에서의 Ar₁ 내지 Ar₁₆이 치환 또는 비치환의 페닐기인 고분자 화합물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A가, 1분자 중에 0.1 이상 99.9몰% 이하의 비율로 포함되는 고분자 화합물.

청구항 15

제 1 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 유기 전기발광용 재료.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

제 1 항에 기재된 고분자 화합물에 더하여, 제 1 항에 기재된 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A로 이루어지는 단독중합체, 또는 상기 반복 단위 A를 포함하는 공중합체, 제 1 항에 기재된 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B로 이루어지는 단독중합체, 및 상기 반복 단위 B를 포함하는 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 추가로 함유하는 유기 전기발광용 재료.

청구항 17

양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극에 협지된 적어도 1층으로 이루어지는 유기 화합물층을 포함하여 이루어지고, 상기 유기 화합물층 중 적어도 1층이 발광층이며, 상기 유기 화합물층이 제 15 항에 기재된 유기 전기발광용 재료를 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 발광층이 제 1 항에 기재된 고분자 화합물을 발광 재료로서 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 발광층이 인광성 도펀트 및/또는 형광성 도펀트를 추가로 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 발광층이 아릴아민 화합물 및/또는 스타이릴아민 화합물을 추가로 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 발광층이 금속 착체 화합물을 추가로 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 22

제 1 항에 기재된 고분자 화합물을 함유하는 용액.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

2종류 이상의 유기 용매를 함유하는 용액.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

25℃에서 1 내지 20mPa·s의 점도를 갖는 용액.

청구항 25

제 22 항에 기재된 용액을 잉크젯법에 의해 성막하는 박막의 제막 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 도펀트로서의 기능을 갖는 반복 단위와 호스트로서의 기능을 갖는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물, 그것을 사용한 유기 전기발광(EL)용 재료, 유기 EL 소자, 용액, 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고분자 전기발광 재료는 그의 용액을 도포, 인쇄하는 방법에 의해 성막할 수 있는 이점이 있어, 다양하게 검토되고 있다. 예를 들면, 다이아릴아미노기를 갖는 방향족 단위와 플루오렌, 다이벤조퓨란, 다이벤조싸이오펜 등의 구조를 갖는 단위를 포함하는 고분자 화합물이 보고되어 있다(특허문헌 1 및 2). 그러나, 상기의 고분자 화합물을 사용한 발광 소자는, 수명(반감 수명), 발광 효율 등의 소자 특성이 반드시 충분하지는 않다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2007-162009호 공보
(특허문헌 0002) 국제공개 WO 2005/049546호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은, 발광 재료로서 유용하고, 수명, 발광 효율 등의 소자 특성이 우수한 고분자 EL 소자를 실현할 수 있는 고분자 화합물, 그것을 사용한 유기 EL용 재료, 유기 EL 소자, 용액, 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

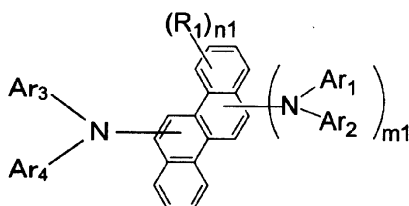
과제의 해결 수단

[0005] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A와, 하기 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B를 포함하는 고분자 화합물을 유기 EL 재료로서 사용하는 것에 의해, 상기 목적을 달성하는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0006] 즉, 본 발명은, 이하의 고분자 화합물, 유기 EL용 재료, 유기 EL 소자, 용액, 박막의 제막 방법에 따른 발명을 제공하는 것이다.

[0007] (1) 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A와, 하기 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B를 포함하는 고분자 화합물.

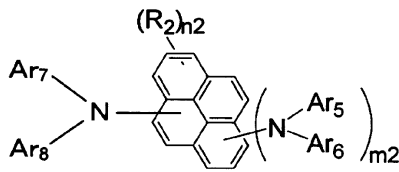
화학식 1



[0008]

[0009] (상기 식에서, Ar₁ 내지 Ar₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 같거나 다를 수 있다. R₁은, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 7 내지 31의 아르알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. m1은 1 내지 11, n1은 0 내지 10의 정수이다.)

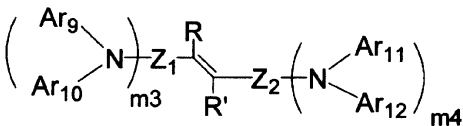
화학식 2



[0010] (상기 식에서, Ar₅ 내지 Ar₈은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₅ 내지 Ar₈은 각각 같거나 다를 수 있다. R₂는, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 7 내지 31의 아르알킬기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. m2는 1 내지 9, n2는 0 내지 8의 정수이다.)

[0012] 단, m2=1이고, -NAr₇Ar₈이 피렌환의 2위치(또는 7위치)에 결합하고 -NAr₅Ar₆이 피렌환의 7위치(또는 2위치)에 결합하는 경우, 및 m2=1이고, -NAr₇Ar₈이 피렌환의 4위치(또는 10위치)이고 -NAr₅Ar₆이 피렌환의 10위치(또는 4위치)인 경우는 없다.)

화학식 3

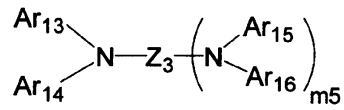


[0013] (상기 식에서, Ar₉ 내지 Ar₁₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₉ 내지 Ar₁₂는 각각 같거나 다를 수 있다. Z₁ 및 Z₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 60의 방향족 헤테로환기이다. R 및 R'는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기이다. m3 및 m4는 각각 0 내지 3의 정수이다.)

[0015] 한편, 중심의 2중 결합에 대하여, R, R' 또는 Z₁, Z₂는, 시스 위치 또는 트랜스 위치 중 어느 쪽의 결합 위치일

수도 있고, 화학식 3은 시스체 및 트랜스체의 혼합물일 수도 있다.)

화학식 4

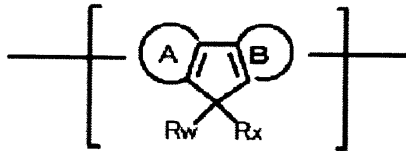


[0016]

[0017]

(상기 식에서, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆은 각각 같거나 다를 수 있다. Z₃은, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 60의 방향족 헤테로환기이다. m₅는 0 내지 3의 정수이다. 단, m₅=1인 경우는 Z₃이 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기이고, 또한 Ar₁₃ 내지 Ar₁₆의 모두가 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기인 경우는 없다.)

화학식 5

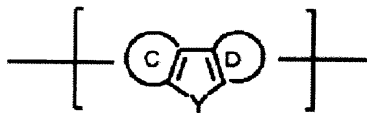


[0018]

[0019]

(상기 식에서, A 환 및 B 환은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타낸다. Rw 및 Rx는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

화학식 6



[0020]

[0021]

(상기 식에서, C 환 및 D 환은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타낸다. Y는, 산소 원자, 치환 또는 비치환의 질소 원자, 치환 또는 비치환의 규소 원자, 치환 또는 비치환의 인 원자, 황 원자, -O-C(Rk)₂- 및 -N(R1)-C(Rm)₂-를 나타낸다. Rk 및 Rm은, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. 2개의 Rk 및 Rm은 각각 같거나 다를 수

있다. R1은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기를 나타낸다.)

- [0022] (2) 상기 (1)에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 유기 EL용 재료.
- [0023] (3) 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극에 협지된 적어도 1층으로 이루어지는 유기 화합물층을 포함하여 이루어지고, 상기 유기 화합물층 중 적어도 1층이 발광층이며, 상기 유기 화합물층이 상기 (2)에 기재된 유기 EL용 재료를 함유하는 유기 EL 소자.
- [0024] (4) 상기 (1)에 기재된 고분자 화합물을 함유하는 용액.
- [0025] (5) 상기 (4)에 기재된 용액을 잉크젯법에 의해 성막하는 박막의 제막 방법.

발명의 효과

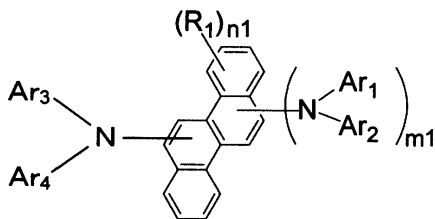
[0026] 본 발명의 고분자 화합물은, 발광 재료로서 유용하고, 수명, 발광 효율 등의 성능이 우수한 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 고분자 화합물은, 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2개의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A와, 하기 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B를 포함한다.

[0028] 이하, 화학식 1에 대하여 설명한다.

[0029] [화학식 1]



- [0030]
- [0031] 화학식 1에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₄는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60, 바람직하게는 6 내지 40, 더 바람직하게는 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40, 바람직하게는 3 내지 20의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 같거나 다를 수 있다.
- [0032] Ar₁ 내지 Ar₄의 치환 또는 비치환의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 바이페닐-2-일기, 바이페닐-3-일기, 바이페닐-4-일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐-4-일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기 등을 들 수 있고, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기가 바람직하다.
- [0033] Ar₁ 내지 Ar₄의 치환 또는 비치환의 방향족 헤테로환기로서는, 예를 들면, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난

트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 3-푸라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기, 5-메틸싸이엔일기, 2-다이벤조퓨란일기, 4-다이벤조퓨란일기 등을 들 수 있다.

[0034] 이들 중에서도 바람직하게는, 2-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 3-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 4-메틸-1-인돌릴기, 5-메틸싸이엔일기, 2-다이벤조퓨란일기, 4-다이벤조퓨란일기이다.

[0035] 화학식 1에 있어서, R₁은, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 7 내지 31의 아르알킬기(아릴 부분의 환 형성 탄소수가 6 내지 30), 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0036] 이들 중에서도 바람직하게는, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 사이아노기이다.

[0037] 한편, 각 기의 탄소수, 원자수는 치환기의 것을 포함하지 않은 수이다.

[0038] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기, 트라이플루오로메틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기가 바람직하다.

[0039] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 바이페닐기, 4-메틸바이페닐기, 4-에틸바이페닐기, 4-사이클로헥실바이페닐기, 터페닐기, 3,5-다이클로로페닐기, 나프틸기, 5-메틸나프틸기, 안트릴기, 피렌일기 등을 들 수 있고, 페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 바이페닐기, 나프틸기가 바람직하다.

[0040] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 아미노기로서는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 모노 또는 다이알킬아미노기, 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 모노 또는 다이아릴아미노기 등이 있고, 구체적으로는, 상

기 알킬기 또는 아릴기로 치환된 아미노기를 들 수 있다.

[0041] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 실릴기로서는, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸다이메틸실릴기, 바이닐다이메틸실릴기, 프로필다이메틸실릴기, 트라이페닐실릴기 등을 들 수 있고, 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, t-뷰틸다이메틸실릴기가 바람직하다.

[0042] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 아이소프로폭시기, 뷰톡시기, 아이소뷰톡시기, s-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 펜틸옥시기(이성체를 포함함), 헥실옥시기(이성체를 포함함), 페녹시기 등을 들 수 있고, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 아이소프로폭시기가 바람직하다.

[0043] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 아릴옥시기 및 아릴싸이오기는, 각각 -OX 및 -SX라고 표시되고, X의 예로서는, 상기 R₁의 치환 또는 비치환의 아릴기와 마찬가지로의 예를 들 수 있다.

[0044] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 알콕시카보닐기는 -COOZ라고 표시되고, Z의 예로서는 상기 R₁의 치환 또는 비치환의 알킬기와 마찬가지로의 예를 들 수 있다.

[0045] R₁이 나타내는 치환 또는 비치환의 아르알킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐 아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α-나프틸메틸기, 1-α-나프틸에틸기, 2-α-나프틸에틸기, 1-α-나프틸아이소프로필기, 2-α-나프틸아이소프로필기, β-나프틸메틸기, 1-β-나프틸에틸기, 2-β-나프틸에틸기, 1-β-나프틸아이소프로필기, 2-β-나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-시아노벤질기, m-시아노벤질기, o-시아노벤질기, α-페녹시벤질기, α, α-다이메틸벤질기, α, α-메틸페닐벤질기, α, α-다이트라이플루오로메틸벤질기, 트라이페닐메틸기, α-벤질옥시벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.

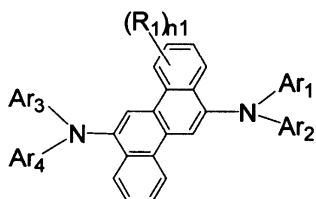
[0046] 화학식 1에 있어서, m₁은 1 내지 11이고, 1 내지 3이 바람직하며, 1이 보다 바람직하다. 또한, n₁은 0 내지 10이다.

[0047] 화학식 1에 있어서, 적어도 1의 원자가가 중심의 크라이센에 있으면 바람직하다.

[0048] Ar₁ 내지 Ar₄의 치환 또는 비치환에서의 치환기로서는, 상기 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0049] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이, 하기 화학식 1-a로 표시되는 화합물이면 바람직하다.

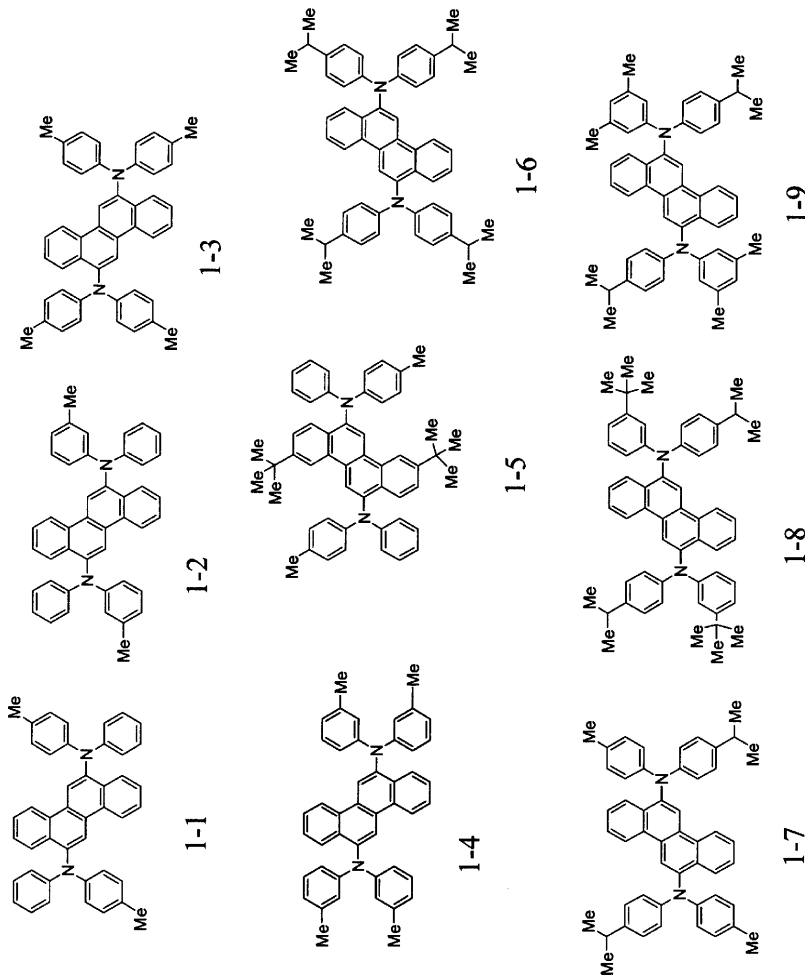
[0050] [화학식 1-a]



[0051]

[0052] 화학식 1-a에서, Ar₁ 내지 Ar₄, R₁ 및 n₁은, 각각 상기와 같다.

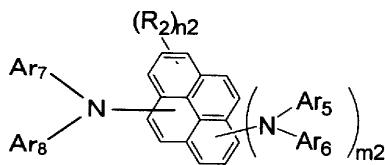
[0053] 화학식 1의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



[0054]

[0055] 이하, 화학식 2에 대하여 설명한다.

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 화학식 2에 있어서, Ar₅ 내지 Ar₈는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₅ 내지 Ar₈은 각각 같거나 다를 수 있다.

[0059] 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0060] 화학식 2에 있어서, R₂는, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0061] 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0062] 화학식 2에 있어서, m_2 는 1 내지 9이고, 1 내지 3이 바람직하며, 1이 보다 바람직하다. 또한, n_2 는 0 내지 8이다.

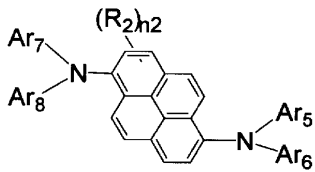
[0063] 화학식 2에 있어서, 적어도 1의 원자가가 중심의 피렌에 있으면 바람직하다.

[0064] 단, 화학식 2에 있어서, $m_2=1$ 이고, $-NAr_7Ar_8$ 이 피렌환의 2위치(또는 7위치)에 결합하고 $-NAr_5Ar_6$ 이 피렌환의 7위치(또는 2위치)에 결합하는 경우, 및 $m_2=1$ 이고, $-NAr_7Ar_8$ 이 피렌환의 4위치(또는 10위치)이고 $-NAr_5Ar_6$ 이 피렌환의 10위치(또는 4위치)인 경우는 없다.

[0065] Ar_5 내지 Ar_8 의 치환 또는 비치환에서의 치환기로서는, 상기 R_1 과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

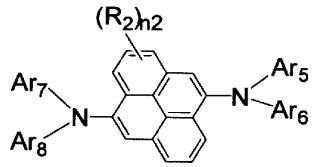
[0066] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이, 하기 화학식 2-a 또는 2-b로 표시되는 화합물이면 바람직하다.

[0067] [화학식 2-a]



[0068]

[0069] [화학식 2-b]

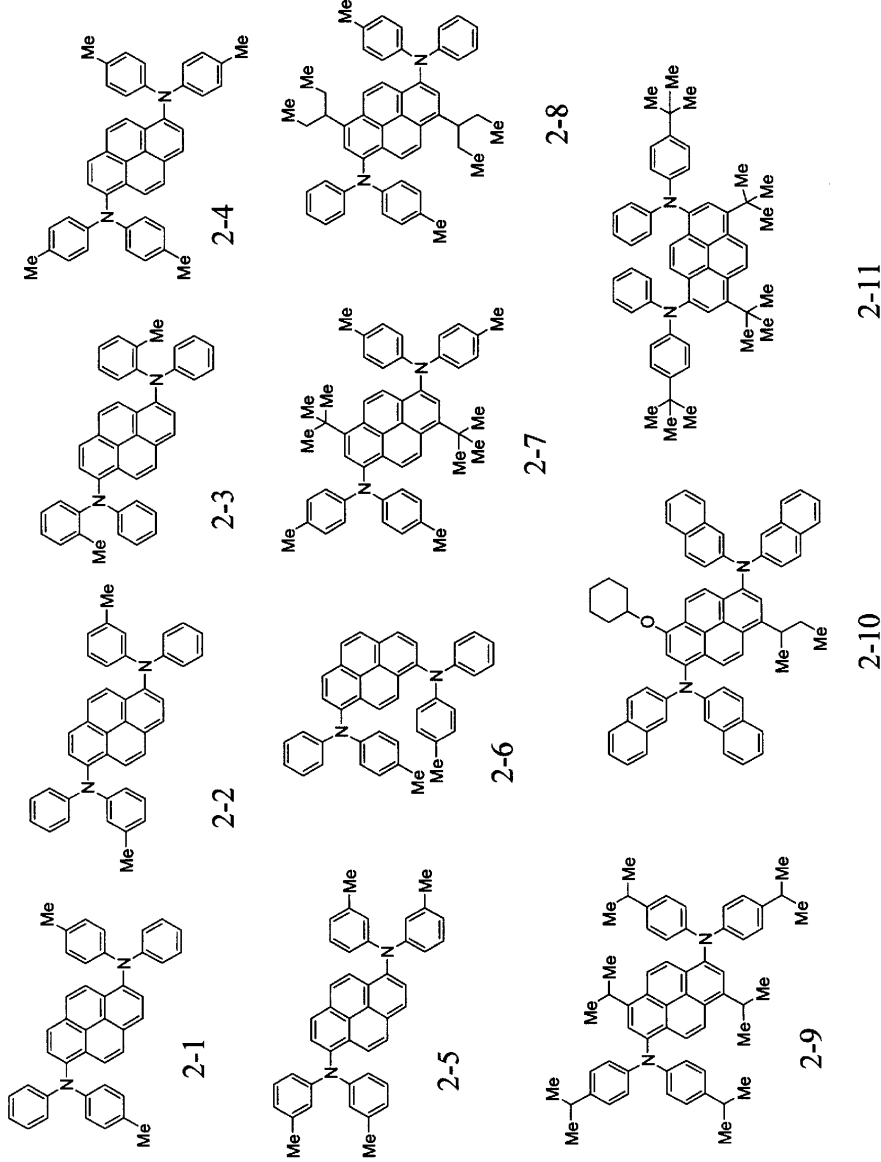


[0070]

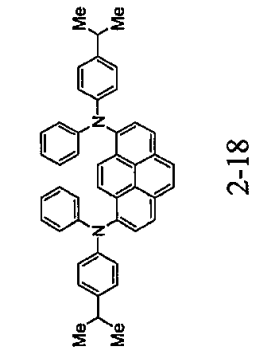
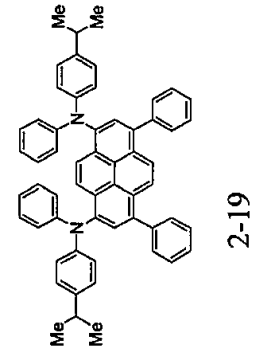
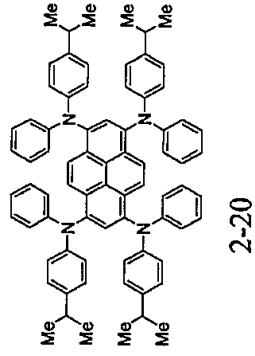
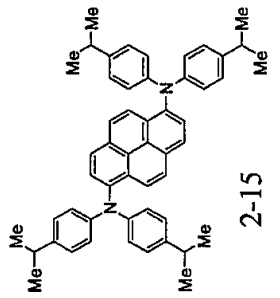
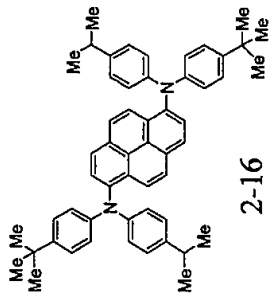
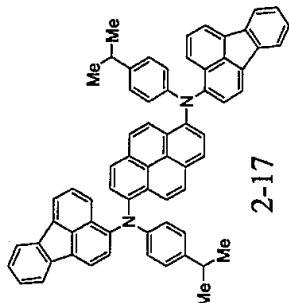
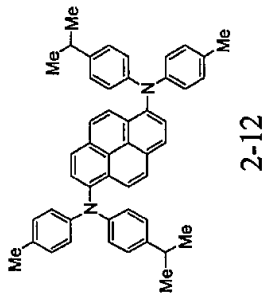
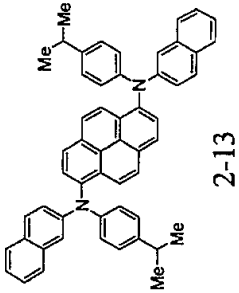
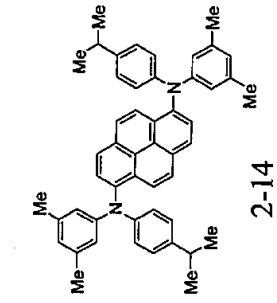
[0071] 화학식 2-a 및 2-b에 있어서, Ar_5 내지 Ar_8 , R_2 및 n_2 는, 각각 상기와 같다.

[0072] 화학식 2, 2-a, 2-b에 있어서, R_2 가, 3위치와 8위치에 결합하고 있으면 바람직하다. 또한, 상기 화학식 2, 2-a, 2-b에 있어서, R_2 가, 알킬기 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기이면 바람직하다.

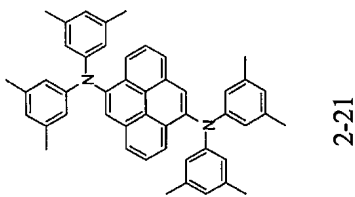
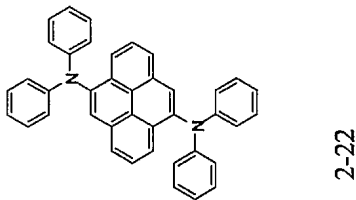
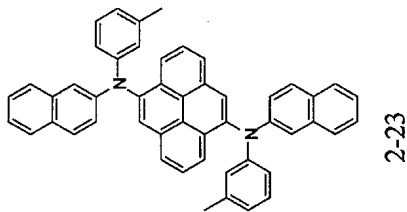
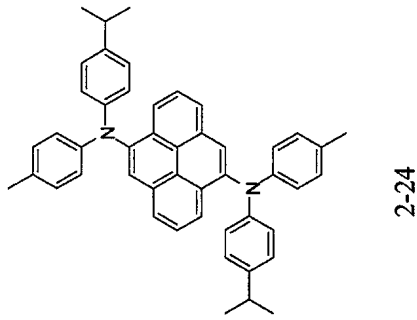
[0073] 화학식 2의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



[0074]



[0075]



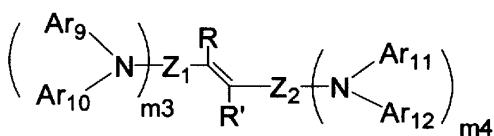
[0076]

[0077]

이하, 화학식 3에 대하여 설명한다.

[0078]

[화학식 3]



[0079]

[0080]

화학식 3에 있어서, Ar₉ 내지 Ar₁₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₉ 내지 Ar₁₂는 각각 같거나 다를 수 있다.

[0081]

이들 각 기의 구체에 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 및 Ar₂와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0082]

화학식 3에 있어서, Z₁ 및 Z₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 60의 방향족 헤테로환기이다.

[0083]

방향족 탄화수소기의 구체에로서는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄의 아릴기를 1 내지 4개로 한 예를 들 수 있고, 방향족 헤테로환기의 구체에로서는, Ar₁ 내지 Ar₄의 방향족 헤테로환기를 1 내지 4개로 한 예 중 원자수가 적합한 것을 들 수 있다.

[0084]

화학식 3에 있어서, R 및 R'는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기를 나타내고, 이들 각 기의 구체에 및 바

람직한 기는, 상기 화학식 1의 R₁과 마찬가지로 것을 들 수 있다.

[0085] 화학식 3에 있어서, m₃ 및 m₄는 각각 0 내지 3이며, 1이 바람직하다.

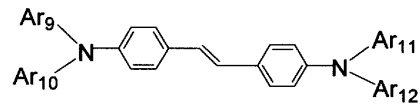
[0086] 화학식 3에 있어서, 적어도 1의 원자가가 중심의 Z₁ 또는 Z₂에 있으면 바람직하다.

[0087] 한편, 화학식 3에 있어서, 중심의 이중 결합에 대하여, R, R' 또는 Z₁, Z₂는, 시스 위치 또는 트랜스 위치 중 어느 쪽의 결합 위치일 수도 있고, 화학식 3은 시스체 및 트랜스체의 혼합물일 수도 있다.

[0088] Ar₉ 내지 Ar₁₂의 치환 또는 비치환에서의 치환기로서는, 상기 R₁과 마찬가지로 것을 들 수 있다.

[0089] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 하기 화학식 3-a로 표시되는 화합물이면 바람직하다.

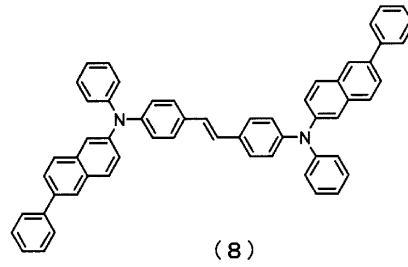
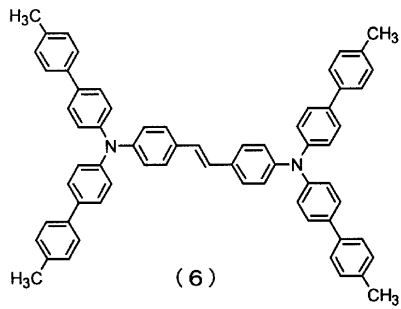
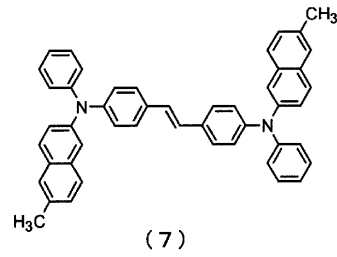
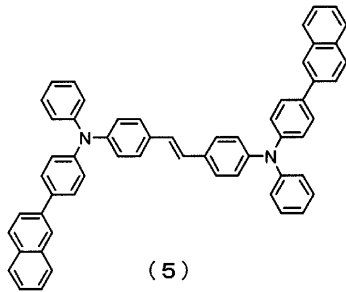
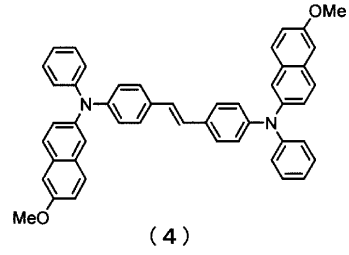
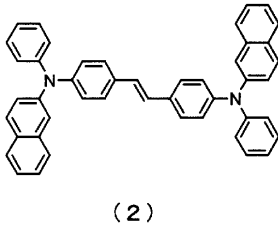
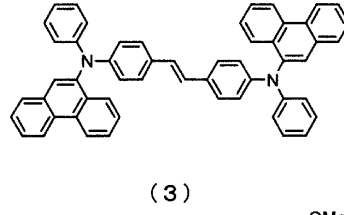
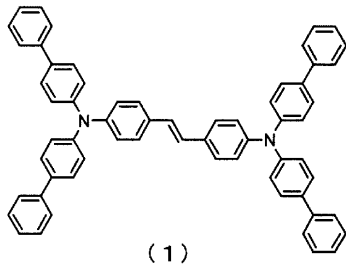
[0090] [화학식 3-a]



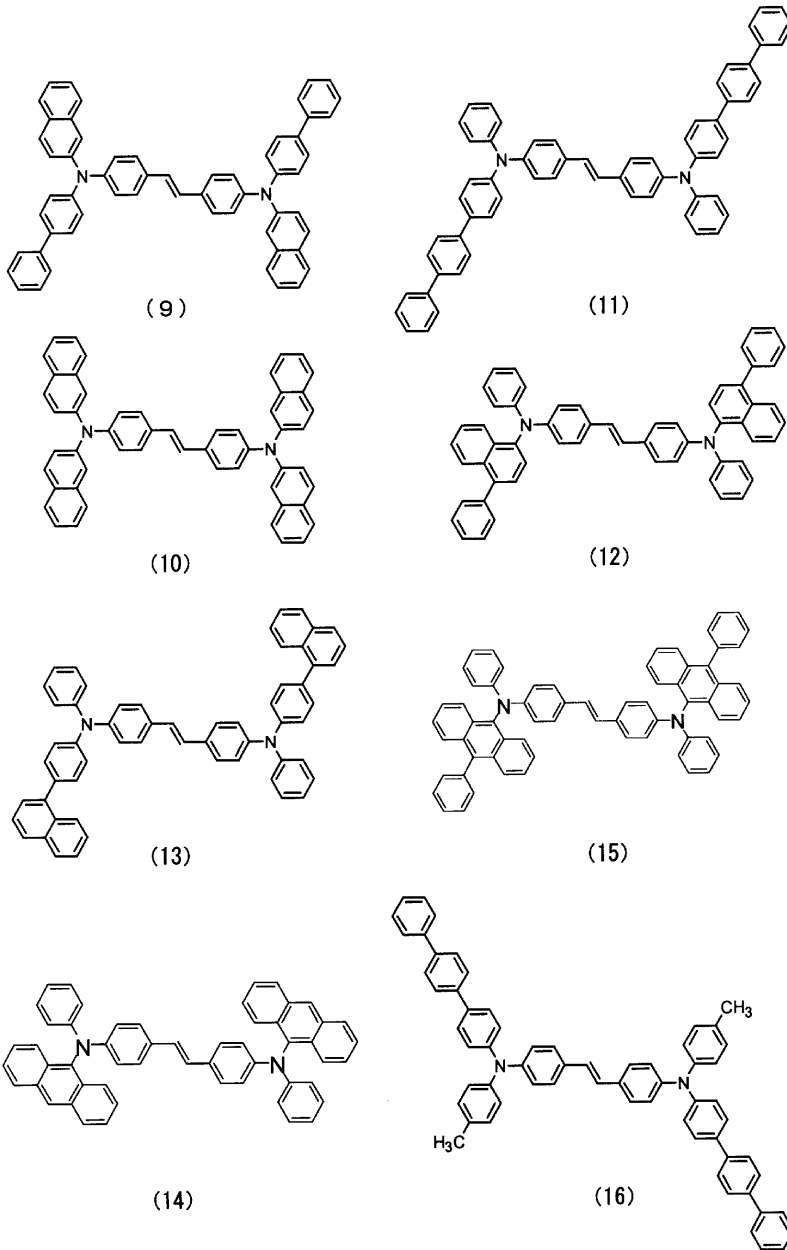
[0091]

[0092] 화학식 3-a에 있어서, Ar₉ 내지 Ar₁₂는, 각각 독립적으로 상기와 같다. 단, Ar₉ 내지 Ar₁₂는 모두 같은 기를 나타낸다.

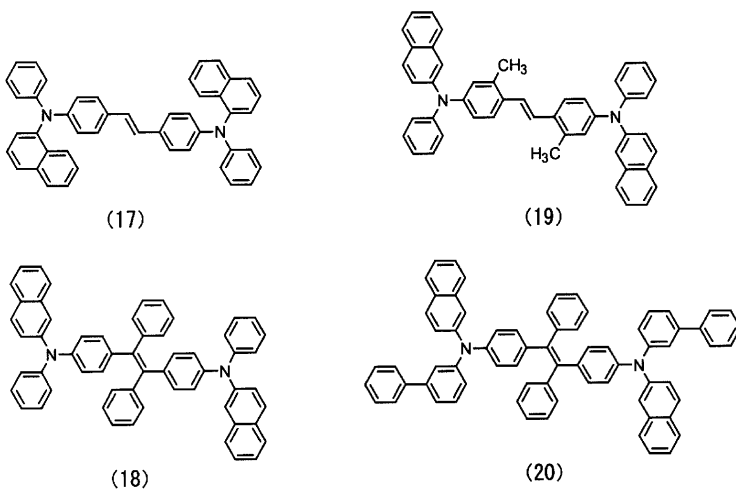
[0093] 화학식 3의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



[0094]

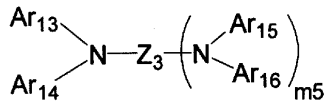


[0095]



[0096]

[0097] [화학식 4]



[0098]

[0099] 화학식 4에 있어서, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기를 나타내고, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆은 각각 같거나 다를 수 있다.

[0100] 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0101] 화학식 4에 있어서, Z₃은, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 5 내지 60의 방향족 헤테로환기이다.

[0102] 방향족 탄화수소기의 구체예로서는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄의 아릴기를 1 내지 4개로 한 예를 들 수 있고, 방향족 헤테로환기의 구체예로서는, Ar₁ 내지 Ar₄의 방향족 헤테로환기를 1 내지 4개로 한 예 중 원자수가 적합한 것을 들 수 있다.

[0103] 화학식 4에 있어서, m₅는 0 내지 3이며, 1이 바람직하다.

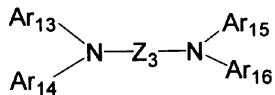
[0104] 화학식 4에 있어서, 적어도 1의 원자가가 중심의 Z₃에 있으면 바람직하다.

[0105] 단, 화학식 4에 있어서, m₅=1인 경우는 Z₃이 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기이고, 또한 Ar₁₃ 내지 Ar₁₆의 모두가 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기인 경우는 없다.

[0106] Ar₁₃ 내지 Ar₁₆의 치환 또는 비치환에서의 치환기로서는, 상기 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0107] 화학식 4로 표시되는 화합물이 하기 화학식 4-a로 표시되는 화합물이면 바람직하다.

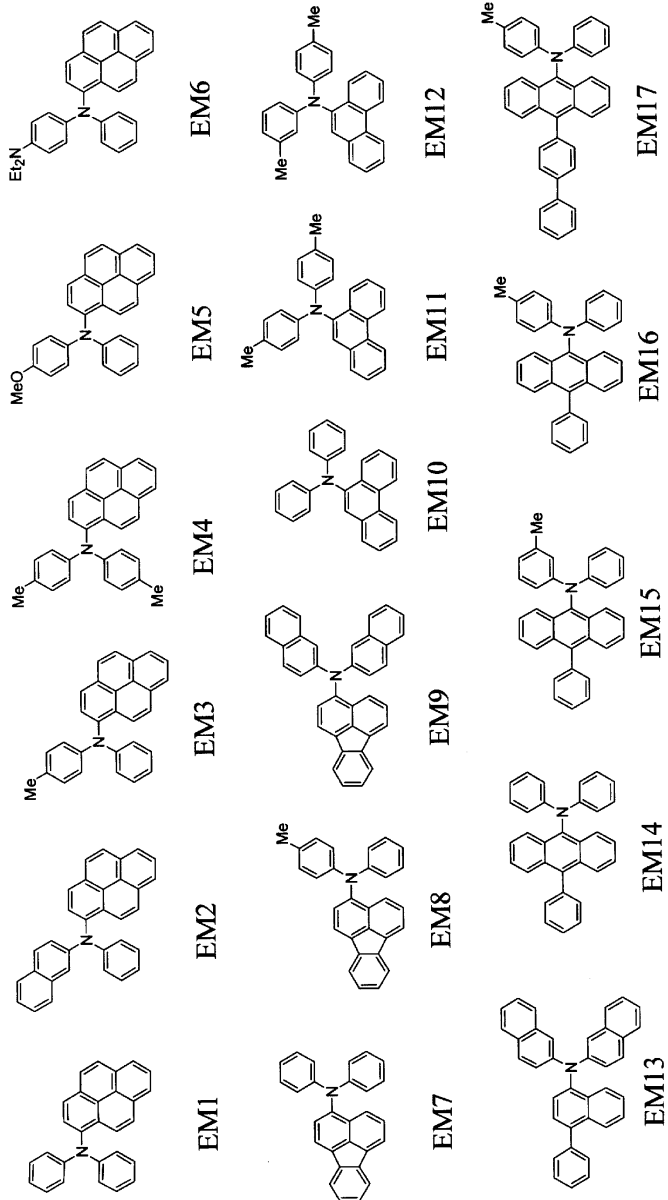
[0108] [화학식 4-a]



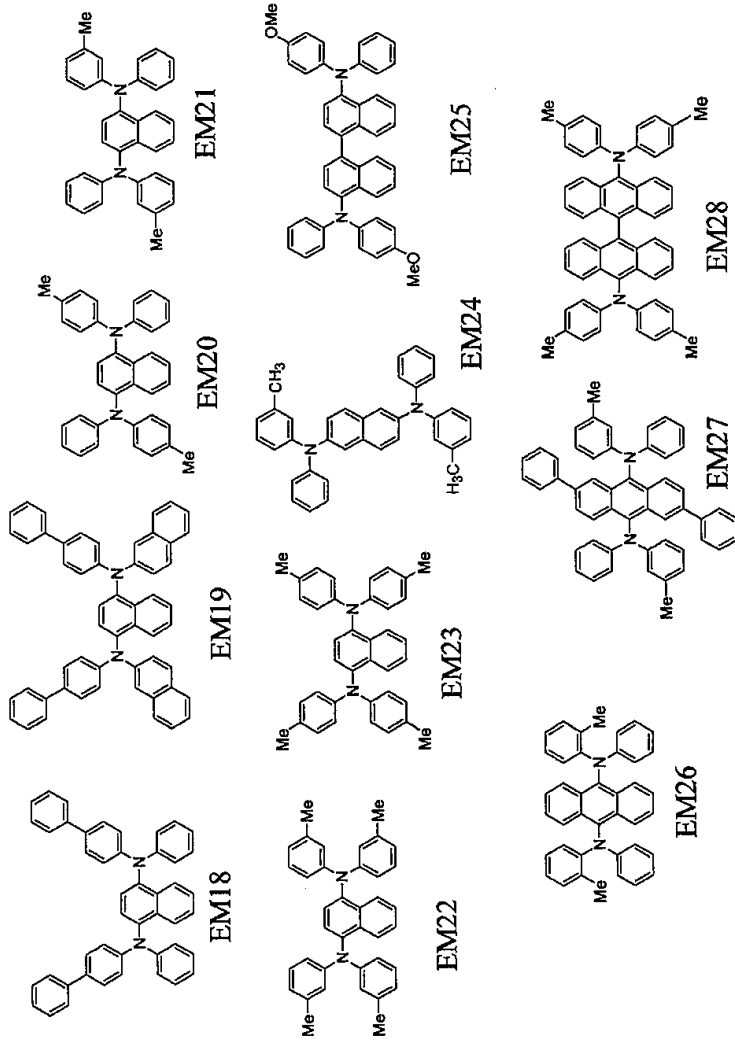
[0109]

[0110] 화학식 4-a에 있어서, Ar₁₃ 내지 Ar₁₆ 및 Z₃은, 각각 독립적으로 상기와 같다. 단, 적어도 1의 원자가가 중심의 Z₃에 있고, 1 또는 2의 원자가가 Z₃에 있으면 바람직하다.

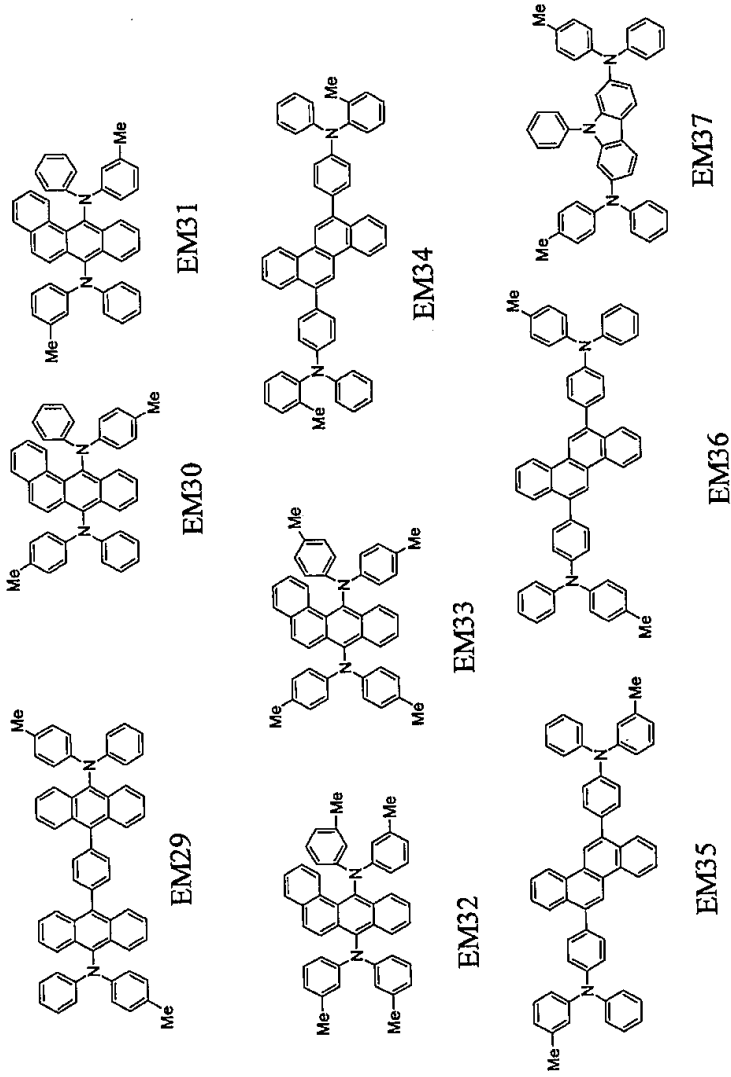
[0111] 화학식 4의 구체예로서는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



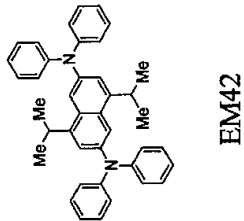
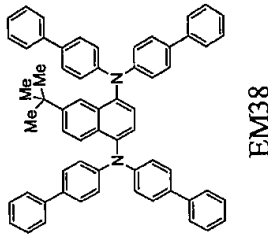
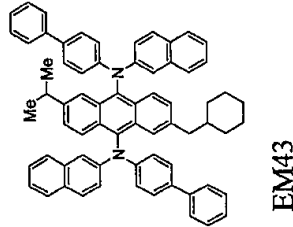
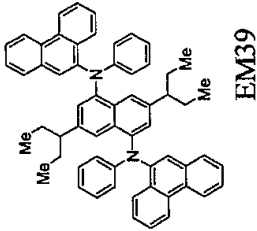
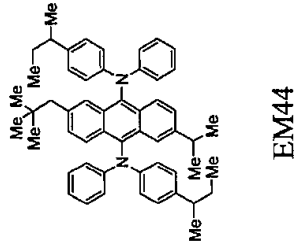
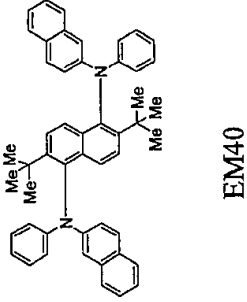
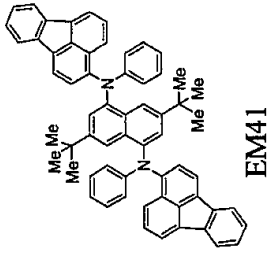
[0112]



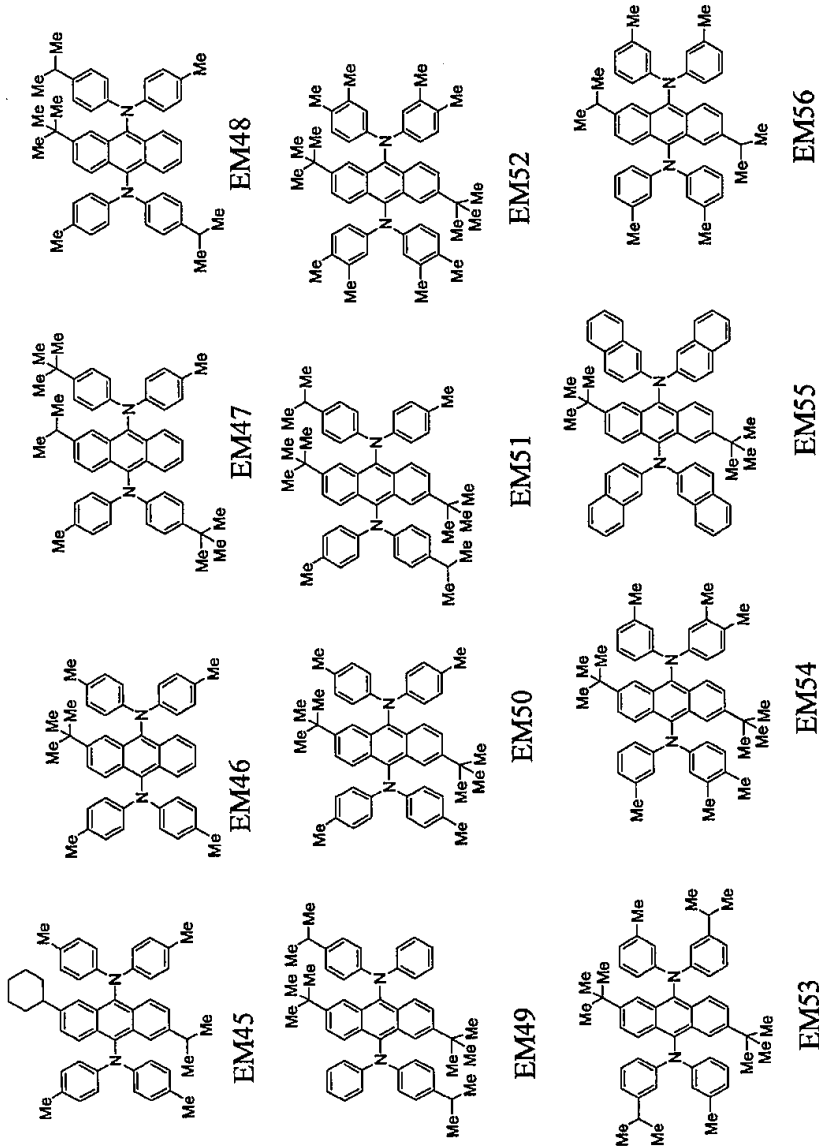
[0113]



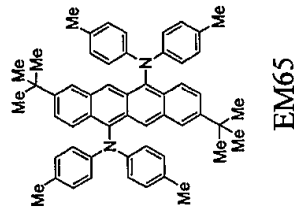
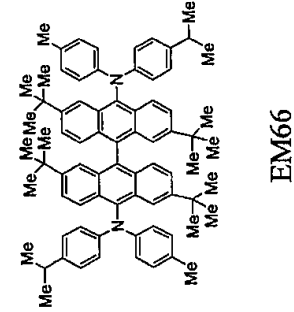
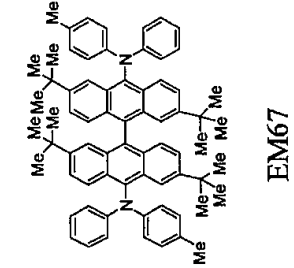
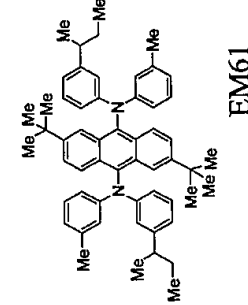
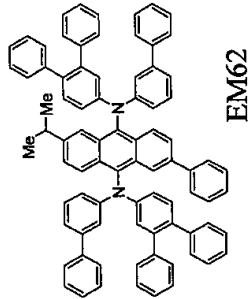
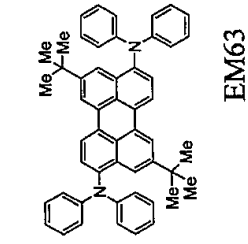
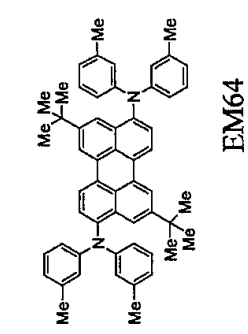
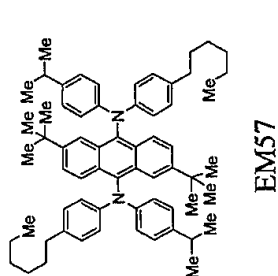
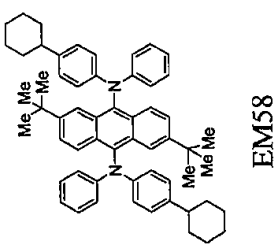
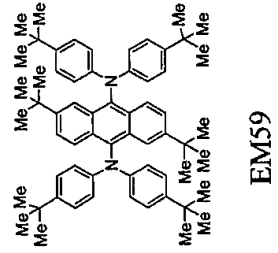
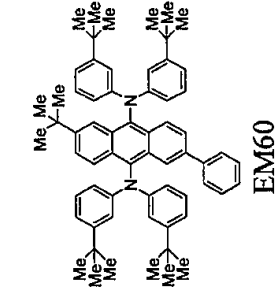
[0114]



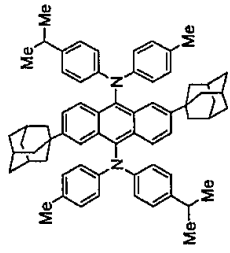
[0115]



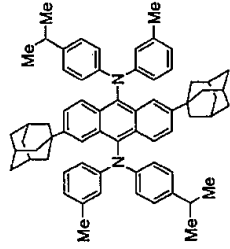
[0116]



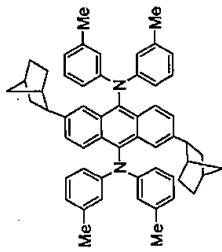
[0117]



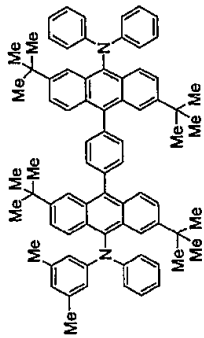
EM71



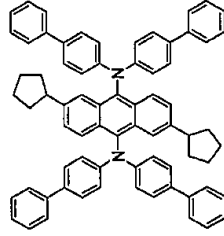
EM70



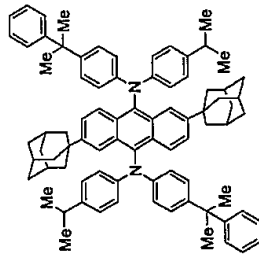
EM69



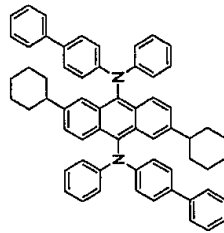
EM68



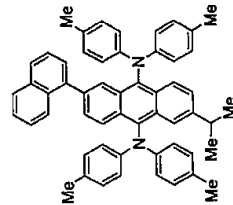
EM74



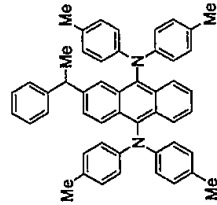
EM73



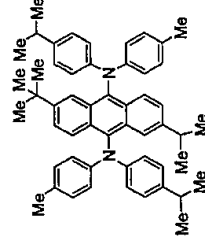
EM72



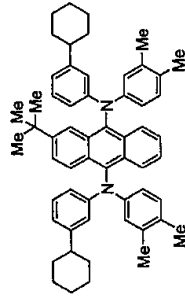
EM75



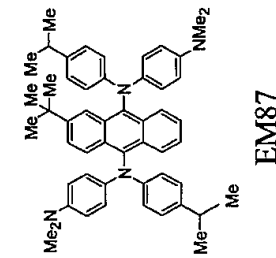
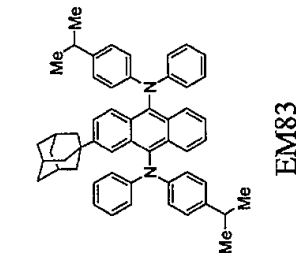
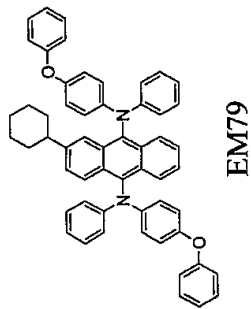
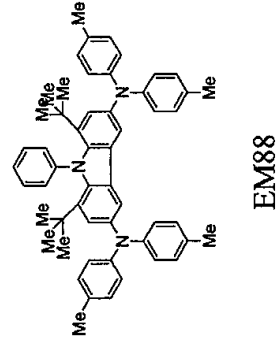
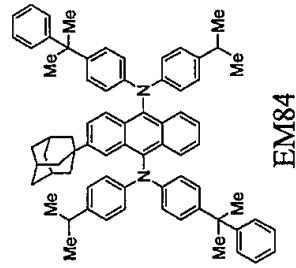
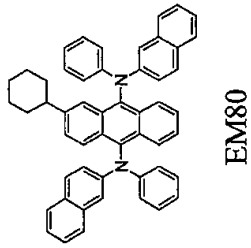
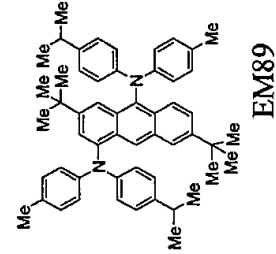
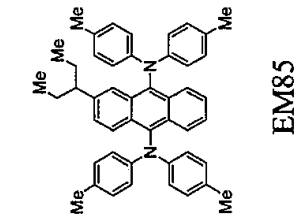
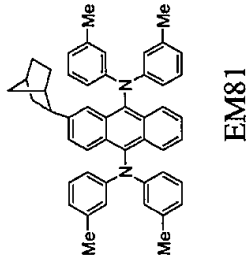
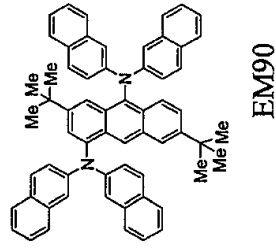
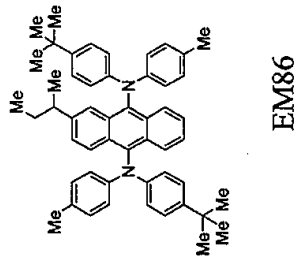
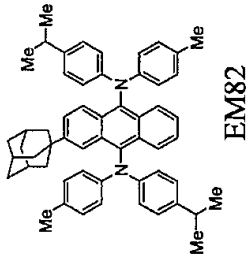
EM76



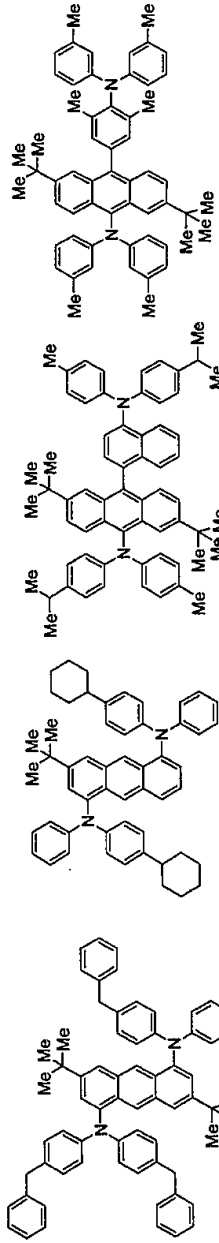
EM77



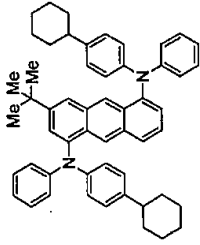
EM78



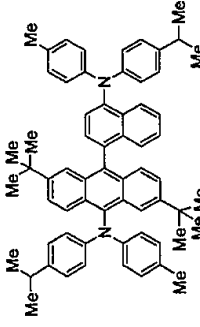
[0119]



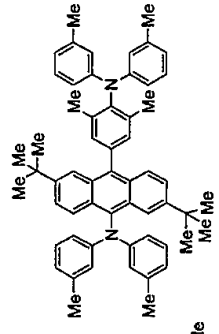
EM91



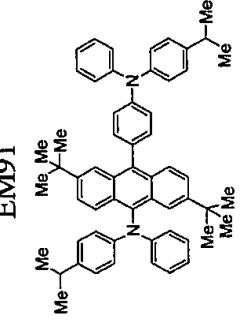
EM92



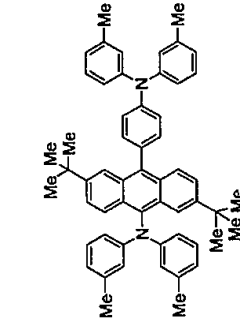
EM93



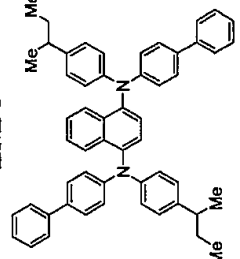
EM94



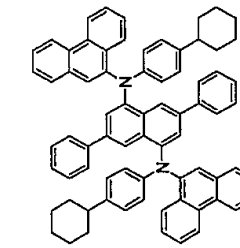
EM95



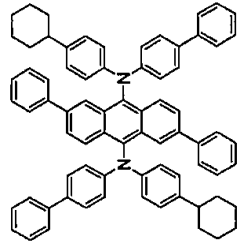
EM96



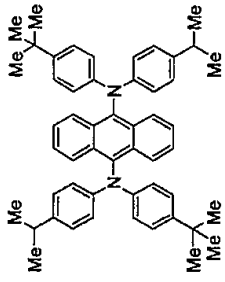
EM97



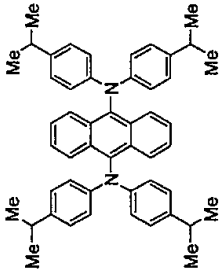
EM98



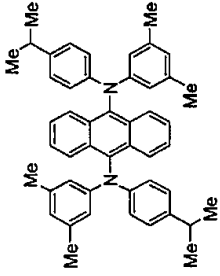
EM99



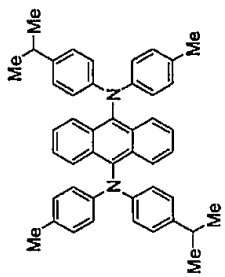
EM103



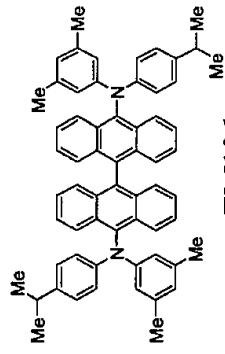
EM102



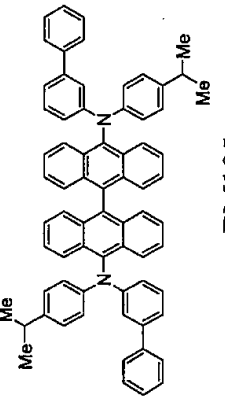
EM101



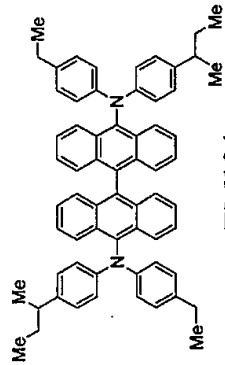
EM100



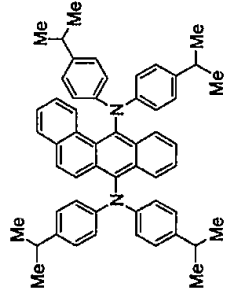
EM106



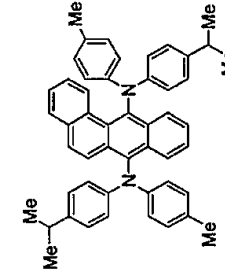
EM105



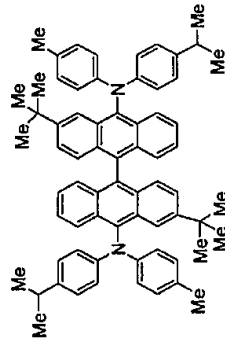
EM104



EM109

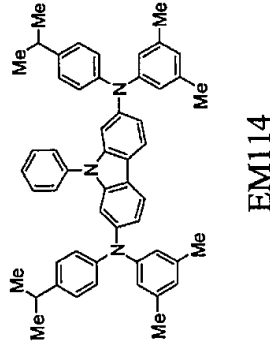
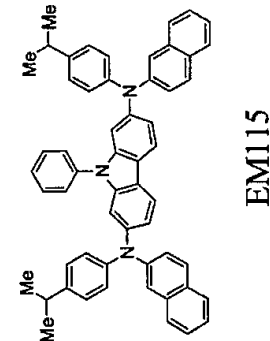
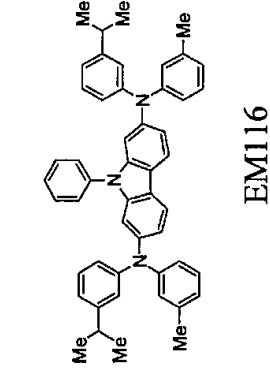
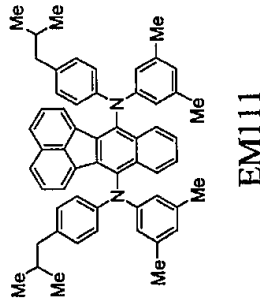
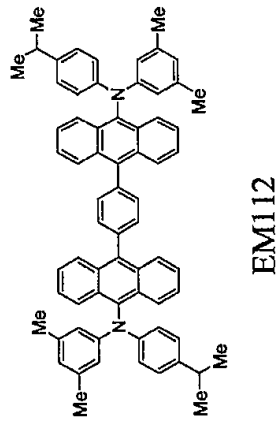
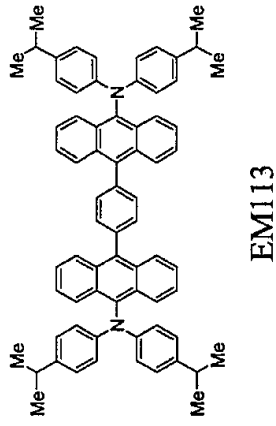
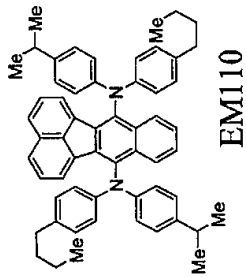


EM108

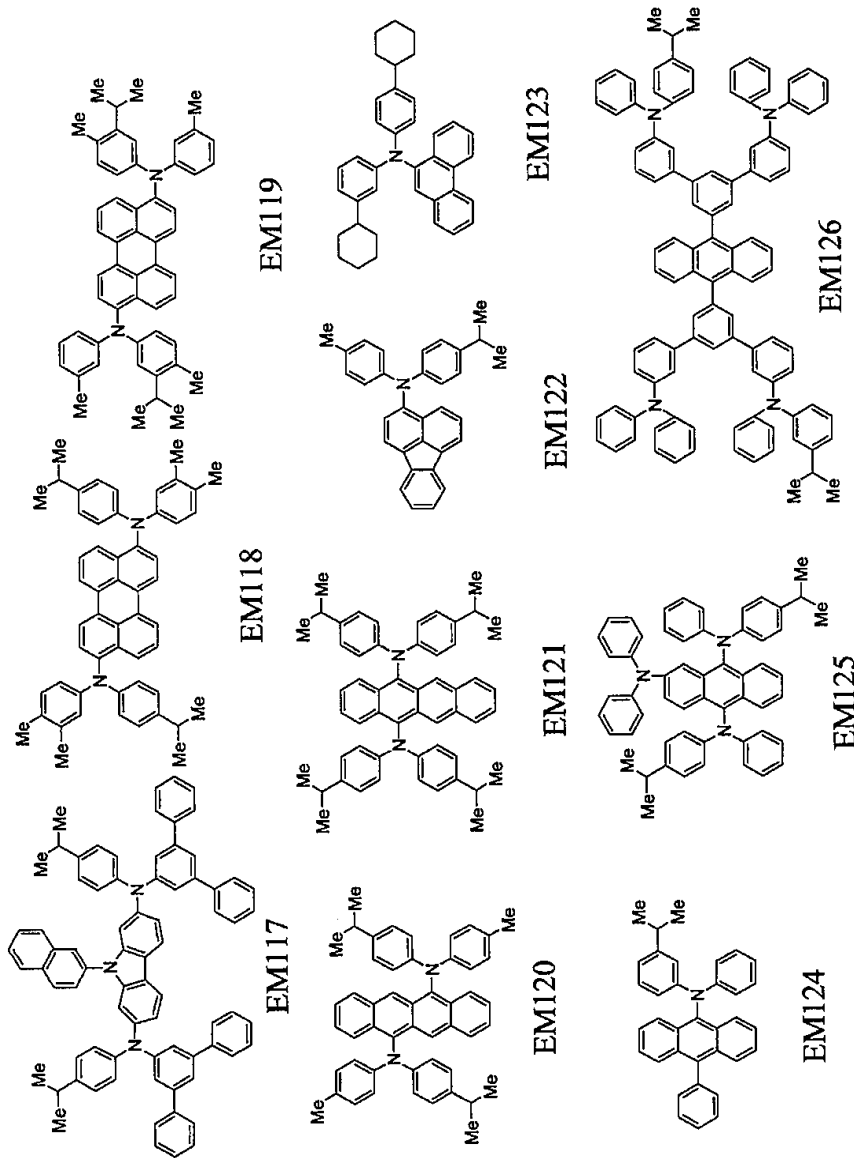


EM107

[0121]



[0122]



[0123]

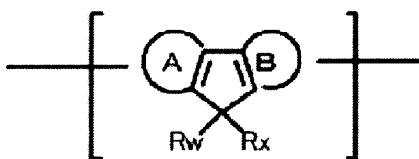
[0124] 화학식 1, 2, 3, 4에 있어서, Ar₁ 내지 Ar₁₆이 치환 또는 비치환의 페닐기이면 바람직하고, 화학식 3, 4에 있어서, Z₁ 내지 Z₃이 치환 또는 비치환된 페닐기이면 바람직하다.

[0125] 또한, 화학식 1, 2, 3, 4에 있어서, m₁, m₂, m₃, m₄, m₅가 각각 2이면 바람직하다.

[0126] 상기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A가, 고분자 화합물 1분자 중에 0.1 이상 99.9몰% 이하의 비율로 포함되면 바람직하고, 1분자 중에 0.1 이상 10.0몰% 이하의 비율로 포함되면 더 바람직하다.

[0127] 이하, 화학식 5에 대하여 설명한다.

[0128] [화학식 5]



[0129]

[0130] 화학식 5에 있어서, A 환 및 B 환은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소환, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환을 나타낸다.

[0131] 방향족 탄화수소환 및 방향족 헤테로환의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄가 나타내는 아릴기, 방향족 헤테로환기를 0개로 한 것을 들 수 있다.

[0132] 화학식 5에 있어서, R_w 및 R_x는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다.

[0133] 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

[0134] 이하, 화학식 6에 대하여 설명한다.

[0135] [화학식 6]



[0136] 화학식 6에 있어서, C 환 및 D 환은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소환, 또는 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환을 나타낸다.

[0138] 방향족 탄화수소환 및 방향족 헤테로환의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄가 나타내는 아릴기, 방향족 헤테로환기를 0개로 한 것을 들 수 있다.

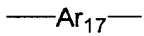
[0139] 화학식 6에 있어서, Y는, 산소 원자, 치환 또는 비치환의 질소 원자, 치환 또는 비치환의 규소 원자, 치환 또는 비치환의 인 원자, 황 원자, -O-C(R_k)₂ 및 -N(R_l)-C(R_m)₂-를 나타낸다.

[0140] R_k 및 R_m은, 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아미노기, 치환 또는 비치환의 실릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 또는 카복실기를 나타내며, 이들 각 기는 서로 결합하여 환을 형성하고 있을 수도 있다. 2개의 R_k 및 R_m은 각각 같거나 다를 수 있다. R_l은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기를 나타낸다.

[0141] R_k, R_l 및 R_m이 나타내는 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.

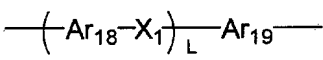
[0142] 또한, 본 발명의 고분자 화합물은, 하기 화학식 7, 8, 9 및 10으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 C를 포함하고 있으면 바람직하다.

[0143] [화학식 7]



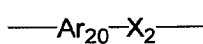
[0144]

[0145] [화학식 8]



[0146]

[0147] [화학식 9]

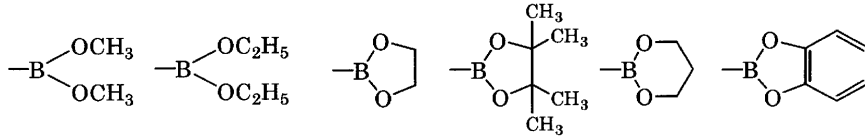


[0148]

- [0149] [화학식 10]
- [0150] $\text{---X}_3\text{---}$
- [0151] 화학식 7 내지 10에 있어서, Ar₁₇, Ar₁₈, Ar₁₉ 및 Ar₂₀은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 2가 방향족 헤테로환기 또는 금속 착체를 갖는 2가의 기를 나타낸다.
- [0152] 이들 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 Ar₁ 내지 Ar₄가 나타내는 아릴기, 방향족 헤테로환기를 2가로 한 것을 들 수 있다.
- [0153] 화학식 8 내지 10에 있어서, X₁, X₂ 및 X₃은, 각각 독립적으로, -CR₃=CR₄-, -C≡C-, 또는 N(R₅)-를 나타낸다. R₃ 및 R₄는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 카복실기, 또는 사이아노기를 나타낸다. R₅는, 수소 원자, 알킬기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 환 형성 원자수 3 내지 40의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환의 환 형성 탄소수 7 내지 60의 아르알킬기 또는 치환 아미노기를 포함하는 기를 나타낸다. R₃, R₄ 및 R₅가 각각 복수 존재하는 경우, 그들은 같거나 다를 수 있다.
- [0154] R₃, R₄ 및 R₅가 나타내는 각 기의 구체예 및 바람직한 기는, 상기 화학식 1의 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0155] 화학식 8에 있어서, L은 1 또는 2를 나타낸다.
- [0156] Ar₁₇ 내지 Ar₂₀의 치환 또는 비치환에서의 치환기로서는, 상기 R₁과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0157] 한편, 상기 각 화학식의 각 기의 탄소수, 원자수는 치환기의 것을 포함하지 않은 수이다.
- [0158] 상기 각 화학식의 「치환 또는 비치환의 ···기」에 있어서, 임의의 치환기로서는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알콕시기, 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 31의 아르알킬기(아릴 부분의 환 형성 탄소수가 6 내지 30), 환 형성 탄소수 3 내지 30의 헤테로환기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 모노 또는 다이알킬아미노기, 환 형성 탄소수 6 내지 30의 아릴기를 갖는 모노 또는 다이아릴아미노기, 할로젠 원자, 나이트로기, 사이아노기, 하이드록실기 등을 들 수 있다.
- [0159] 본 발명의 고분자 화합물은, 반복 단위 A와 반복 단위 B를 포함하는 랜덤 공중합체(-ABBABBBAAABA-), 교호 공중합체(-ABABABABAB-), 블록 공중합체(-AAAAABBBBB-), 그래프트 공중합체(반복 단위 A와 반복 단위 B 중 어느 쪽이 주쇄일 수도 있고, 어느 쪽이 측쇄일 수도 있음) 중 어느 하나일 수도 있다. 또한, 반복 단위 C는 임의의 위치에 삽입되어 있을 수도 있다.
- [0160] 본 발명의 고분자 화합물의 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 10³ 내지 10⁸, 보다 바람직하게는 10⁴ 내지 10⁶이다. 또한, 중량평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 10³ 내지 10⁸, 보다 바람직하게는 10⁵ 내지 10⁶이다. 한편, 양 분자량은, 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 사용하여, 표준 폴리스타이렌으로 검량하여 구했다.
- [0161] 본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 반복 단위 A와 반복 단위 B의 몰비는, 0.1:99.9 내지 99.9:0.1이 바람직하고, 1:99 내지 30:70이 보다 바람직하며, 3:97 내지 20:80이 특히 바람직하다.
- [0162] 본 발명의 고분자 화합물은, 예를 들면, 하기 화학식 A로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 B로 표시되는 화합물을 축합 중합하는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0163] [화학식 A]
- [0164] Y¹-(반복 단위 A)-Y²
- [0165] [화학식 B]
- [0166] Y¹-(반복 단위 B)-Y²

[0167] 화학식 A 및 B에 있어서, Y^1 및 Y^2 는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자(염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 설포네이트기($-OSO_2R^1$, R^1 은 Ar_1 내지 Ar_4 에 관하여 나타낸 치환 또는 비치환의 아틸기 및 치환 또는 비치환의 알킬기로부터 선택되는 기), 메톡시기, 봉산에스터기, 봉산기($-B(OH)_2$), $-MgX^1$ (X^1 은 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자), $-ZnX^1$ (X^1 은 상기와 같음), $-SnR^1$ (R^1 은 상기와 같음), 바람직하게는, 할로젠 원자, 봉산에스터기, 봉산기를 나타낸다.

[0168] 상기 봉산에스터기로서는, 하기의 기가 예시된다.



[0169]

[0170] 축합 중합은 필요에 따라 촉매, 염기의 존재하에서 행해진다. 상기 촉매로서는, 예를 들면, 팔라듐[테트라키스(트라이페닐포스핀)], [트리스(다이벤질리덴아세톤)]다이팔라듐, 팔라듐아세테이트 등의 팔라듐 착체, 니켈[테트라키스(트라이페닐포스핀)], [1,3-비스(다이페닐포스피노)프로페인]다이클로로니켈, [비스(1,4-사이클로옥타다이엔)]니켈 등의 니켈 착체 등의 전이 금속 착체와, 필요에 따라, 추가로 트라이페닐포스핀, 트라이(t-부틸포스핀), 트라이사이클로헥실포스핀, 다이페닐포스피노프로페인, 바이피리딜 등의 리간드로 이루어지는 촉매를 들 수 있다. 상기 촉매를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 촉매의 사용량은, 화학식 A와 B의 화합물의 합계 몰수에 대하여, 0.001 내지 300몰%가 바람직하고, 0.01 내지 20몰%가 보다 바람직하다.

[0171] 상기 염기로서는, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 불화칼륨, 불화세슘, 인산3칼륨 등의 무기 염기, 불화테트라부틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄 등의 유기 염기를 들 수 있다. 상기 염기의 사용량은, 화학식 A와 B의 화합물의 합계 몰수에 대하여, 0.5 내지 20당량이 바람직하고, 1 내지 10당량이 보다 바람직하다.

[0172] 축합 중합은 유기 용매 존재하에서 행할 수도 있다. 유기 용매로서는, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이메톡시에테인, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드 등을 들 수 있다. 이러한 유기 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 사용할 수도 있다. 유기 용매의 사용량은, 모노머(화학식 A와 B의 화합물)의 농도가 0.1 내지 90중량%가 되도록 하는 양이 바람직하고, 1 내지 50중량%가 되는 양이 보다 바람직하다.

[0173] 축합 중합 온도는, 반응 매체가 액상을 유지하는 범위라면, 특별히 한정되지 않는다. -100 내지 200℃가 바람직하고, 0 내지 120℃가 보다 바람직하다. 반응 시간은, 반응 온도 등의 반응 조건으로 변하지만, 1시간 이상이 바람직하고, 2 내지 500시간이 보다 바람직하다.

[0174] 축합 중합 생성물은, 공지된 방법에 의해, 예를 들면, 메탄올 등의 저급 알코올에 반응 용액을 가하여 석출시킨 침전을 여과, 건조함으로써, 목적으로 하는 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 고분자 화합물의 순도가 낮은 경우는, 재결정, 속슬렛-연속 추출, 컬럼 크로마토그래피 등의 보통의 방법으로 정제하면 바람직하다.

[0175] 본 발명의 유기 EL용 재료는, 본 발명의 고분자 화합물을 포함하는 것이다.

[0176] 고분자 화합물에 더하여, 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A로 이루어지는 단독중합체, 또는 상기 반복 단위 A를 포함하는 공중합체, 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B로 이루어지는 단독중합체, 및 상기 반복 단위 B를 포함하는 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 추가로 함유하면 바람직하다.

[0177] 본 발명의 유기 EL 소자는, 한 쌍의 전극 사이에 적어도 1층으로 이루어지는 유기 화합물층이 형성되어 있다. 유기 화합물층 중 적어도 1층은 발광층이다. 발광층의 두께는, 5 내지 200nm가 바람직하고, 소자의 인가 전압을 낮게 할 수 있다는 점에서, 10 내지 40nm가 보다 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물은 유기 화합물층 중 적어도 1층, 바람직하게는 발광층에 포함된다. 상기 전극과 이 유기 화합물층 사이에 다양한 중간층을 개재시키는 것이 바람직하다. 이러한 중간층으로서, 예를 들면, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층 등을 들 수 있다. 이러한 층을 형성하는 재료로서는, 유기, 무기의 다양한 화합물이 알려져 있다. 이러한 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로서,는,

- [0178] (1) 양극/발광층/음극
- [0179] (2) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- [0180] (3) 양극/발광층/전자 주입층/음극
- [0181] (4) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극
- [0182] (5) 양극/유기 반도체층/발광층/음극
- [0183] (6) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극
- [0184] (7) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극
- [0185] (8) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0186] (9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- [0187] (10) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0188] (11) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- [0189] (12) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0190] (13) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0191] 등의 구조를 들 수 있다. 이들 중에서 보통 (8)의 구성이 바람직하게 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0192] 유기 EL 소자는, 보통 투광성 기판상에 제작한다. 이 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판으로, 그 투광성에 관해서는, 400 내지 700nm의 가시 영역의 빛의 투과율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 평활한 기판을 사용하는 것이 더 바람직하다. 이러한 투광성 기판으로서, 예를 들면, 유리판, 합성 수지판 등이 적합하게 사용된다. 유리판으로서, 특히 소다석회 유리, 바륨스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄규산 유리, 붕규산 유리, 바륨붕규산 유리, 석영 등으로 성형된 판을 들 수 있다. 또한, 합성 수지판으로서, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에테르설파이드 수지, 폴리설폰 수지 등의 판을 들 수 있다.
- [0193] 양극으로서, 일함수가 큰(4eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서, Au 등의 금속, CuI, ITO(인듐 틴 옥사이드), SnO, ZnO, In-Zn-O 등의 도전성 재료를 들 수 있다. 양극은, 이러한 전극 물질을, 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 형성된다. 상기 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 추출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10% 보다 큰 것이 바람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은, 수백Ω/square 이하가 바람직하다. 또한, 양극의 막 두께는, 재료에도 의하지만 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.
- [0194] 음극으로서, 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, Al/Li₂O, Al/LiO₂, Al/LIF, 알루미늄리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 음극은, 이러한 전극 물질을 증착이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 형성된다. 유기 화합물층으로부터의 발광을 음극으로부터 추출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10% 보다 큰 것이 바람직하다. 또한, 음극의 시트 저항은 수백Ω/square 이하가 바람직하고, 막 두께는 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.
- [0195] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 이렇게 하여 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에, 칼코게나이드층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층(이하, 이들을 표면층이라고 하는 경우가 있음)으로부터 선택되는 적어도 한 층을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유기 화합물층 측의 양극 표면에 규소나 알루미늄 등의 금속 칼코게나이드(산화물을 포함함)층을, 또한 유기 화합물층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 좋다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 피할 수 있다. 상기 칼코게나이드로서, 예를 들면, SiOx(1≤x≤2), AlOx(1≤x≤1.5), SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있고, 할로젠화 금속으로서, 예를 들면, LIF, MgF₂, CaF₂, 불화희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있고, 금속 산화물로서, 예를 들면,

Cs₂O, Li₂O, MgO, SrO, BaO, CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

- [0196] 또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 이렇게 하여 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도펀트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도펀트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이렇게 하면, 전자 전달 화합물이 환원되어, 음이온이 되어 혼합 영역이 발광 매체에 전자를 주입, 전달하기 더 쉬워진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어, 양이온이 되어 혼합 영역이 발광 매체에 정공을 주입, 전달하기 더 쉬워진다. 바람직한 산화성 도펀트로서는, 각종 루이스산이나 억셉터 화합물이 있다. 바람직한 환원성 도펀트로서는, 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 화합물이 있다.
- [0197] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 발광층은,
- [0198] (i) 주입 기능: 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능,
- [0199] (ii) 수송 기능: 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능,
- [0200] (iii) 발광 기능: 전자와 정공의 재결합 장소를 제공하여, 이것을 발광에 연결하는 기능을 갖는다.
- [0201] 본 발명의 고분자 화합물을 함유하는 층(유기 화합물층, 특히 발광층)을 형성하는 방법으로서, 고분자 화합물을 함유하는 본 발명의 용액을 사용하여 성막하는 방법을 들 수 있다.
- [0202] 이 성막용 용액은, 1종류 이상의 본 발명의 고분자 화합물을 함유하고 있으면 되고, 또한 상기 고분자 화합물 이외에 정공 수송 재료, 전자 수송 재료, 발광 재료, 용매, 안정제 등의 첨가제를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0203] 성막용 용액의 점도는 인쇄법에 따라 다르지만, 잉크젯 프린트법 등 잉크 조성물 중이 토출 장치를 경유하는 것인 경우에는, 토출시의 눈 막힘이나 비행 구부러짐을 방지하기 위해 점도가 25℃에서 1 내지 20mPa·s의 범위인 것이 바람직하다.
- [0204] 성막용 용액은, 점도 및/또는 표면 장력을 조절하기 위한 첨가제, 예를 들면, 증점제(고분자량 화합물, 본 발명의 고분자 화합물의 빈(貧)용매 등), 점도 강하제(저분자량 화합물 등), 계면 활성제 등을 함유하고 있을 수도 있다. 또한, 보존 안정성을 개선하기 위해, 폐놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 등, 유기 EL 소자의 성능에 영향받지 않는 산화 방지제를 함유하고 있을 수도 있다.
- [0205] 성막용 용액의 용매로서는, 클로로폼, 염화메틸렌, 1,2-다이클로로에테인, 1,1,2-트라이클로로에테인, 클로로벤젠, o-다이클로로벤젠 등의 염소계 용매, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 아니솔 등의 에터계 용매; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인, n-펜테인, n-헥세인, n-헵테인, n-옥테인, n-노네인, n-데케인 등의 지방족 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 벤조페논, 아세토페논 등의 케톤계 용매; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀룰로오브아세테이트, 벤조산메틸, 아세트산페닐 등의 에스터계 용매; 에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이메톡시에테인, 프로필렌글라이콜, 다이에톡시메테인, 트라이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 글리세린, 1,2-헥세인다이올 등의 다가 알코올 및 그의 유도체; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 사이클로헥산올 등의 알코올계 용매; 다이메틸설폭사이드 등의 설폭사이드계 용매; N-메틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸폼아마이드 등의 아마이드계 용매가 예시된다. 또한, 이러한 유기 용매는, 단독으로, 또는 복수 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중, 용해성, 성막의 균일성, 점도 특성 등의 관점에서, 방향족 탄화수소계 용매, 에터계 용매, 지방족 탄화수소계 용매, 에스터계 용매, 케톤계 용매가 바람직하고, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 다이에틸벤젠, 트라이메틸벤젠, n-프로필벤젠, 아이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 아이소부틸벤젠, 5-부틸벤젠, n-헥실벤젠, 사이클로헥실벤젠, 1-메틸나프탈렌, 테트라린, 아니솔, 에톡시벤젠, 사이클로헥세인, 바이사이클로헥실, 사이클로헥센일사이클로헥산온, n-헵틸사이클로헥세인, n-헥실사이클로헥세인, 데칼린, 벤조산메틸, 사이클로헥산온, 2-프로필사이클로헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 2-옥탄온, 2-노난온, 2-데칸온, 다이사이클로헥실케톤, 아세토페논, 벤조페논이 보다 바람직하다.
- [0206] 용액 중의 용매의 종류는, 성막성의 관점이나 소자 특성 등의 관점에서, 2종류 이상인 것이 바람직하고, 2 내지 3종류인 것이 보다 바람직하며, 2종류인 것이 더 바람직하다.
- [0207] 용액 중에 두 종류의 용매가 포함되는 경우, 그 중 1종류의 용매는 25℃에서 고체 상태일 수도 있다. 성막성의 관점에서, 1종류의 용매는 비점이 180℃ 이상의 용매인 것이 바람직하고, 200℃ 이상의 용매인 것이 보다 바람

직하다. 또한, 점도의 관점에서, 2종류의 용매 모두, 60℃에서 1wt% 이상의 방향족 중합체가 용해하는 것이 바람직하고, 2종류의 용매 중 1종류의 용매에는, 25℃에서 1wt% 이상의 방향족 중합체가 용해하는 것이 바람직하다.

- [0208] 용액 중에 2종류 이상의 용매가 포함되는 경우, 점도 및 성막성의 관점에서, 가장 비점이 높은 용매가, 용액 중의 전체 용매 중량의 40 내지 90중량%인 것이 바람직하고, 50 내지 90중량%인 것이 보다 바람직하며, 65 내지 85중량%인 것이 더 바람직하다.
- [0209] 용액 중에 포함되는 본 발명의 방향족 중합체는, 1종류일 수도 2종류 이상일 수도 있고, 소자 특성 등을 손상하지 않는 범위에서 본 발명의 방향족 중합체 이외의 고분자 화합물을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0210] 본 발명의 용액에는, 물, 금속 및 그의 염을 1 내지 1000ppm의 범위로 포함할 수도 있다. 금속으로서는, 구체적으로는 리튬, 나트륨, 칼슘, 칼륨, 철, 구리, 니켈, 알루미늄, 아연, 크롬, 망간, 코발트, 백금, 이리듐 등을 들 수 있다. 또한, 규소, 인, 불소, 염소 및/또는 브롬을 1 내지 1000ppm의 범위로 포함하고 있을 수도 있다.
- [0211] 본 발명의 용액을 사용하여, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래피어 코팅법, 그래피어 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 프렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 프린트법 등에 의해 박막을 제작할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 용액을 스크린 인쇄법, 프렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 프린트법에 의해 성막하는 용도에 사용하는 것이 바람직하고, 잉크젯법으로 성막하는 용도에 사용하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 박막의 제작 방법은 잉크젯법에 의한다.
- [0212] 본 발명의 용액을 사용하여 박막을 제작하는 경우, 용액에 포함되는 고분자 화합물의 유리전이온도가 높기 때문에, 100℃ 이상의 온도에서 베이킹하는 하는 것이 가능하고, 130℃의 온도에서 베이킹하더라도 소자 특성의 저하가 매우 작다. 또한, 고분자 화합물의 종류에 따라서는, 160℃ 이상의 온도에서 베이킹하는 것도 가능하다.
- [0213] 본 발명의 용액을 사용하여 제작할 수 있는 박막으로서는, 발광성 박막, 도전성 박막 및 유기 반도체 박막이 예시된다.
- [0214] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서, 소망에 의해 발광층에, 상기 고분자 화합물 이외의 유기 화합물을 함유시킬 수도 있고, 또한 본 발명의 고분자 화합물을 포함하는 발광층에, 공지된 유기 화합물을 포함하는 다른 발광층을 적층할 수도 있다.
- [0215] 예를 들면, 발광층이, 본 발명의 고분자 화합물에 더하여, 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로부터 유도되는 2가의 기로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 A로 이루어지는 단독중합체, 또는 상기 반복 단위 A를 포함하는 공중합체, 화학식 5 및 6으로부터 선택되는 1종 이상의 반복 단위 B로 이루어지는 단독중합체, 및 상기 반복 단위 B를 포함하는 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 본 발명의 고분자 화합물에 포함하고 있을 수도 있다.
- [0216] 또한, 발광층은 공지된 형광성 또는 인광성 도펀트를 상기 고분자 화합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 20중량부 포함하고 있을 수도 있다. 이것에 의해, 발광 휘도, 발광 효율이 더욱 개선된다. 상기 형광성 도펀트는, 아민계 화합물, 트리스(8-퀴놀린올라토)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등으로부터, 요구되는 발광색에 맞춰 선택된다. 또한, 상기 인광성 도펀트로서는, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 금속 착체 화합물인 것이 바람직하고, 리간드는, 페닐피리딘 골격, 바이피리딜 골격 및 페난트롤린 골격으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 금속 착체 화합물의 구체에는, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타에틸팔라듐포르피린, 옥타페닐팔라듐포르피린 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니고, 요구되는 발광색, 소자 성능, 고분자 화합물과의 관계로부터 적절한 착체가 선택된다.
- [0217] 또한, 발광층은 아릴아민 화합물 및/또는 스타이릴아민 화합물을 상기 고분자 화합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 50중량부 포함하고 있을 수도 있다. 이것에 의해, 발광 휘도, 발광 효율이 더욱 개선된다. 상기 아릴아민 화합물로서는, 예를 들면, WO 02/20459호 공보, 일본 특허공개 제2006-140235호 공보, 동 제2006-306745호 공보, WO 2004/09211호 공보, WO 2004/044088호 공보, 일본 특허공개 제2006-256979호 공보, 동 제2007-230960호 공보, WO 2004/083162호 공보, 일본 특허공개 제2006-298793호 공보, WO 02/20460호 공보, WO 02/20460호 공보, 일본 특허공개 제2007-137824호 공보, 동 제2007-45725호 공보, 동 제2005-068087호 공보 등에 개시된

화합물, 또한 상기 스타이릴아민 화합물로서는, 예를 들면, WO 02/20459호 공보에 개시된 화합물을 들 수 있다.

[0218] 또한, 발광층은 금속 착체 화합물을 상기 고분자 화합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 50중량부 포함하고 있을 수도 있다. 이것에 의해, 발광 휘도, 발광 효율이 더욱 개선된다.

[0219] 정공 주입 수송층은, 발광층에의 정공 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층으로, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 55eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입 수송층으로서, 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층으로 수송하는 재료가 바람직하고, 추가로 정공의 이동도가, 예를 들면, 10^4 내지 10^6 V/cm의 전계 인가시에, 적어도 10^{-6} cm²/V·초인 것이 바람직하다. 이러한 재료로서는, 종래 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입층에 사용되고 있는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 그리고, 이 정공 주입 수송층을 형성하기 위해서는, 정공 주입 수송 재료를, 예를 들면, 진공 증착법, 스�핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화하면 좋다. 이 경우, 정공 주입 수송층의 막 두께는, 특별히 제한은 없지만, 보통은 5nm 내지 5μm이다.

[0220] 전자 주입 수송층은, 발광층에의 전자의 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층으로, 전자 이동도가 크고, 또한 부착 개선층은, 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다. 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체가 적합하다. 상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥사이드 화합물, 예를 들면, 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄을 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자는, 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 리크나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이를 방지하기 위해, 한 쌍의 전극 사이에 절연성 박막층을 삽입할 수도 있다.

[0221] 절연층에 사용되는 재료로서는, 예를 들면, 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화갈륨, 불화갈륨, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화저마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다. 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수도 있다.

[0222] 상기한 바와 같이, 본 발명의 유기 EL 소자는, 예를 들면, 상기한 재료 및 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 및 필요에 따라 전자 주입층을 형성하고, 최후에 음극을 형성하는 것에 의해 제조된다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 반대의 순서로 제조할 수도 있다.

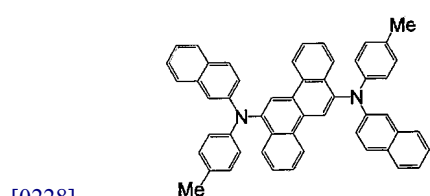
[0223] [실시예]

[0224] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

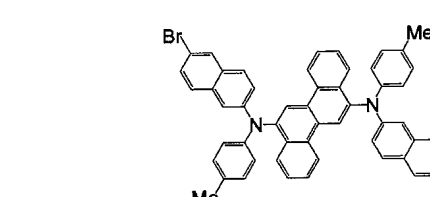
[0225] [실시예 1]

[0226] (1) 모노머의 합성

[0227] [중간체 a]



[0229] [중간체 b]

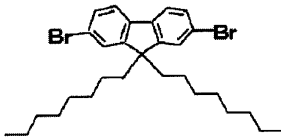


[0231] 아르곤 분위기 하, 냉각관 부착 300ml 3구 플라스크 중에, 6,12-다이브로모크라이센 3.8g(10mmol), 톨릴나프틸 아민 5.83g(25mmol), 아세트산팔라듐 0.03g(1.5몰%), 트라이-t-부틸포스핀 0.06g(3몰%), t-부톡시나트륨 2.4g(25mmol), 건조 톨루엔 100ml를 가한 후, 100℃에서 하룻밤 가열 건조했다. 반응 종료 후, 석출된 결정을 여취하여, 톨루엔 50ml, 메탄올 100ml로 세정하여, 담황색 분말 5.9g을 얻었다(중간체 a, 수율 85%).

[0232] 이어서, 아르곤 분위기 하, 3구 플라스크에(중간체 a) 5.9g(8.54mmol), N,N-다이메틸폼아마이드 150ml를 가하고, 이어서 N-브로모석신이미드 3.11g(17.5mmol)을 건조 N,N'-다이메틸폼아마이드 10ml에 용해한 용액을 25 내지 35℃에서 적하했다. 적하 후, 반응액을 가열 환류시켜 2시간 반응했다. 그 후, 실온이 될 때까지 방냉하여, 25℃ 이하가 되었을 때, 메탄올 150ml를 적하하고, 석출된 결정을 여취하여 메탄올로 세정했다. 그 후, 감압 건조함으로써, 목적으로 하는 화합물, 중간체 b(모노머 1)를 5.4g(6.36mmol, 수율 78%, HPLC 99.5%) 얻었다.

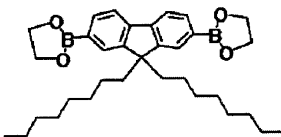
[0233] (2) 고분자 화합물의 합성

[0234] [모노머 2]



[0235]

[0236] [모노머 3]



[0237]

[0238] 아르곤 분위기 하, 냉각관 부착 300ml 3구 플라스크 중에, 중간체 b 0.203g(0.24mmol), 모노머 2 2.06g(3.76mmol), 모노머3 2.10g(3.96mmol), 아세트산팔라듐 2.7mg, 트리스(2-메톡시페닐)포스핀 29.6mg, Aliquat 336(0.52g, 알드리치제), 건조 톨루엔 40ml를 혼합하여, 105℃로 가열했다. 이 반응 용액에 2M Na₂CO₃ 수용액(10.9ml)을 적하하여, 8시간 환류했다. 반응 후, 페닐붕산 50mg을 가하고, 추가로 2시간 환류 반응시켰다. 이어서, 다이에틸다이싸이아칼바딘산나트륨 수용액을 가하여 80℃에서 2시간 교반했다. 냉각 후, 추출과 유기 용매의 농축에 의해 화합물을 석출·여취하여, 이온 교환수, 3% 아세트산 수용액, 이온 교환수, 메탄올의 순서로 세정했다. 얻어진 석출물을, 톨루엔에 가열, 용해시키고, 실리카겔 컬럼에 통과시켜 정제했다. 얻어진 톨루엔 용액을 농축하여, 메탄올 용액에 적하하고, 재침전 처리를 하고, 석출물을 여취, 건조하여 고분자 화합물 1을 얻었다(1.98g).

[0239] 얻어진 고분자 화합물 1의 분자량은 Mn=28,000, Mw=52,000(표준 폴리스타일렌으로 검량)이었다.

[0240] 고분자 화합물 1의 1.2wt% 자일렌 용액을 조제했다. 스퍼터법에 의해 150nm의 두께로 ITO 막을 붙인 유리 기판에, 정공 수송층으로서 PEDOT/PSS 수용액(베이어사, Bayton P)을 사용하여 스핀 코팅에 의해 50nm의 두께로 성막하여, 핫 플레이트 상에서 200℃로 10분간 건조했다. 다음으로, 발광층으로서 상기 조제한 자일렌 용액을 사용하여 스핀 코팅에 의해 900rpm으로 성막했다. 막 두께는 약 100nm였다. 이것을 아르곤 분위기 하 130℃에서 1시간 건조한 후, 추가로 진공 건조했다. 이어서, 전자 수송층으로서 Alq를 20nm, 음극으로서 불화리튬을 약 1nm, 이어서 알루미늄을 약 150nm 증착하여, 유기 EL 소자를 제작했다.

[0241] 얻어진 소자에 대하여, 피크 파장, 발광 최대 효율, 및 초기 발광 휘도 1000nit에서의 반감 수명을 측정하고, 발광색을 관찰한 결과를 표 7에 나타내었다.

[0242] [실시예 2]

[0243] (1) 모노머의 합성

[0244] 실시예 1과 마찬가지로 하여, 표 1에 나타낸 모노머 1을 조제했다.

[0245] (2) 고분자 화합물의 합성

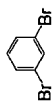
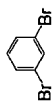
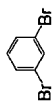
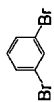
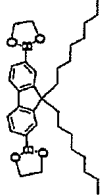
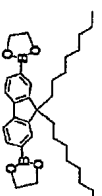
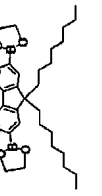
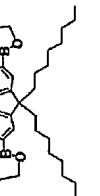
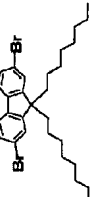
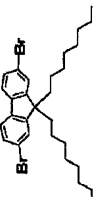
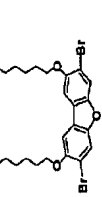
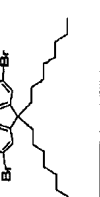
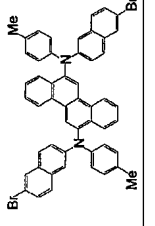
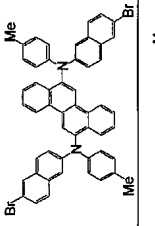
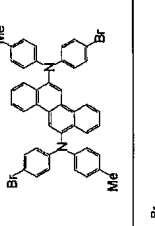
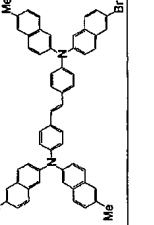
[0246] 아르곤 분위기 하, 냉각관 부착 300ml 3구 플라스크 중에, 중간체 b 0.203g(0.24mmol), 표 1에 나타내는 모노머 2 1.80g(3.28mmol), 모노머 3 2.10g(3.96mmol), 모노머 4 0.104g(0.44mmol), 아세트산팔라듐 2.7mg, 트리스(2-메톡시페닐)포스핀 29.6mg, Aliquat 336(0.52g, 알드리치제), 건조 톨루엔 40ml를 혼합하여, 105℃로 가열했다. 이 반응 용액에 2M Na₂CO₃ 수용액(10.9ml)을 적하하여 8시간 환류했다. 반응 후, 페닐붕산 50mg을 가하여, 추가로 2시간 환류 반응시켰다. 이어서, 다이에틸다이싸이아칼바민산나트륨 수용액을 가하여 80℃에서 2시간 교반했다. 냉각 후, 추출과 유기 용매의 농축에 의해 화합물을 석출·여취하여, 이온 교환수, 3% 아세트산 수용액, 이온 교환수, 메탄올의 순서로 세정했다. 얻어진 석출물을, 톨루엔에 가열, 용해시켜, 실리카겔 컬럼에 통과시켜 정제했다. 얻어진 톨루엔 용액을 농축하여, 메탄올 용액에 적하하고, 재침전 처리를 하여 석출물을 여취, 건조하여 고분자 화합물 2를 얻었다(1.88g).

[0247] 소자 작성은 실시예 1과 마찬가지로 행했다. 고분자 화합물의 분석과 소자 평가는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 결과를 표 7에 정리하여 나타내었다.

[0248] [실시예 3 내지 20, 비교예 1 내지 2]

[0249] 표 1 내지 6에 기재된 모노머 1 내지 4를 사용하여, 실시예 1 또는 2와 마찬가지로 고분자 화합물 3 내지 20, 및 비교 화합물 1, 2를 합성했다. 합성한 고분자 화합물의 분석과 소자 평가는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 결과를 표 7 내지 8에 정리하여 나타내었다.

표 1

모노머 4				
모노머 3				
모노머 2				
모노머 1				
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4

※ Me는 메틸기

[0250]

표 2

	모노머 1	모노머 2	모노머 3	모노머 4
실시예 5				
실시예 6				
실시예 7				
실시예 8				

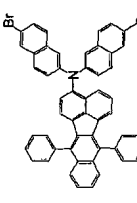
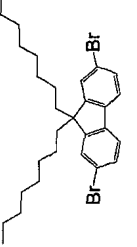
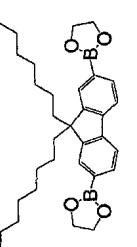
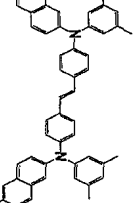
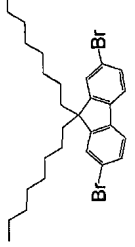
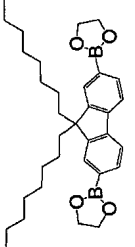
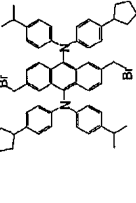
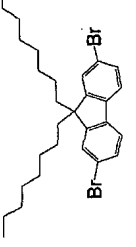
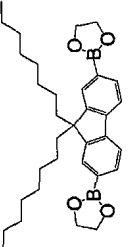
[0251]

표 3

실시예 9	모노머 1	모노머 2	모노머 3	모노머 4
실시예 9				없음
실시예 10				
실시예 11				없음

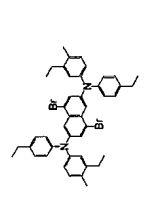
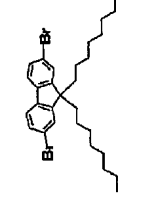
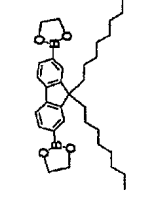
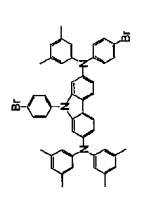
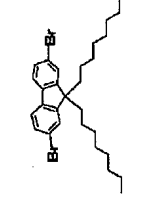
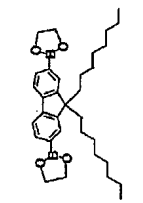
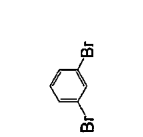
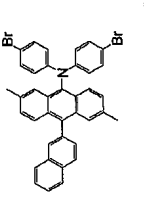
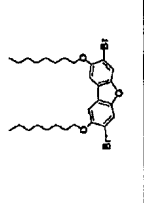
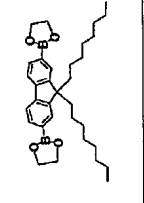
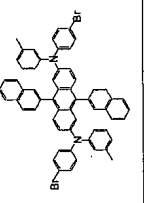
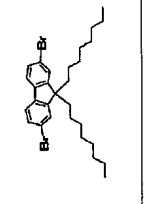
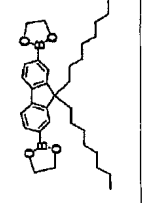
[0252]

표 4

	모노머 1	모노머 2	모노머 3	모노머 4
실시예 12				<p>없음</p>
실시예 13				<p>없음</p>
실시예 14				<p>없음</p>

[0253]

표 5

	모노머 1	모노머 2	모노머 3	모노머 4
실시예 15				없음
실시예 16				
실시예 17				없음
실시예 18				없음

[0254]

표 6

	모노머 1	모노머 2	모노머 3	모노머 4
실시예 19				없음
실시예 20				없음
비교예 1				없음
비교예 2				없음

[0255]

표 7

	Mn	Mw	발광색	피크 파장 (nm)	최대 효율 (cd/A)	반감 수명 (@1000nit)
실시예 1	28,000	52,000	청	453	4.2	145
실시예 2	45,000	103,500	청	448	3.9	115
실시예 3	35,000	105,000	청	447	3.5	100
실시예 4	60,000	144,000	청	450	4	130
실시예 5	48,000	110,000	청	445	3.6	105
실시예 6	39,000	99,000	청	450	3.4	110
실시예 7	43,000	104,000	청	450	3.8	105
실시예 8	61,000	140,300	청	445	3.1	95
실시예 9	49,000	115,000	녹	535	13.5	425
실시예 10	55,000	136,000	녹	532	12.9	390
실시예 11	54,000	132,000	녹	536	11.5	270
실시예 12	59,000	140,000	녹	534	12	295

[0256]

표 8

	Mn	Mw	발광색	피크 파장 (nm)	최대 효율 (cd/A)	반감 수명 (@1000nit)
실시예 13	57,000	146,000	청	451	4.1	140
실시예 14	60,000	15,000	녹	535	10.1	400
실시예 15	40,000	108,000	청	443	3.4	100
실시예 16	38,000	104,400	청	444	3.3	105
실시예 17	45,000	177,000	청	443	3.5	110
실시예 18	61,000	160,000	녹	536	10	410
실시예 19	39,000	155,000	녹	535	9.9	390
실시예 20	38,000	97,000	청	463	3.5	160
비교예 1	110,000	330,000	녹	530	9.7	180
비교예 2	28,000	52,000	청	460	3	5

[0257]

[0258]

[산업상 이용 가능성]

[0259]

이상 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 고분자 화합물은, 도펀트로서의 기능을 갖는 반복 단위와 호스트로서의 기능을 갖는 반복 단위를 포함하고, 특히 발광 재료로서 유용하여, 수명, 발광 효율 등의 성능이 우수한 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

专利名称(译)	高分子化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020100092009A	公开(公告)日	2010-08-19
申请号	KR1020107012660	申请日	2008-12-04
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	MIZUKI YUMIKO 미즈키유미코 ITO MITSUNORI 이토미츠노리		
发明人	미즈키유미코 이토미츠노리		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/12 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0035 C09K2211/1011 H01L51/5012 C09B57/008 C09K2211/1029 C08G2261/3142 C08G2261/5222 C09B23/148 H01L51/0039 C08G2261/3162 H01L51/5088 H01L51/5092 C09B57/00 C09K2211/1007 C09B1/00 C09K11/06 C09B57/001 H01L51/0043 C09K2211/14 C09K2211/1014 C08G61/12 H01L2251/30		
优先权	2007319787 2007-12-11 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

制备包括由有机电致发光材料，阳极和至少一层夹在阴极中的材料组成的有机化合物层，阳极和阴极包括配备有具有重复单元和主体功能的重复单元的聚合物，和聚合化合物。其中至少一层可以实现聚合物发光器件的聚合物，其具有优异的器件特性，包括寿命，发光效率等。作为发光材料，它是发光层是有用的并且它是有机在有机化合物层中提供有机化合物层包含用于有机电致发光的材料的电致发光器件。

