



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월24일
 (11) 등록번호 10-1411789
 (24) 등록일자 2014년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 61/02 (2006.01) C08G 61/00 (2006.01)
 C08L 65/00 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7008204
 (22) 출원일자(국제) 2007년09월20일
 심사청구일자 2012년08월06일
 (85) 번역문제출일자 2009년04월22일
 (65) 공개번호 10-2009-0055044
 (43) 공개일자 2009년06월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/068909
 (87) 국제공개번호 WO 2008/038747
 국제공개일자 2008년04월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-258449 2006년09월25일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2005049689 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 스미토모 가가꾸 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쥬메 27만 1고
 (72) 발명자
 교바야시, 시게야
 일본 305-0005 이바라끼켄 츠쿠바시 아마꾸보
 2-13-10-405
 가끼모토, 히데노부
 일본 305-0821 이바라끼켄 츠쿠바시 가스가
 1-6-2-305
 (74) 대리인
 이석재, 장수길

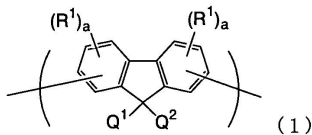
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **고분자 화합물 및 그것을 이용한 고분자 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물 (1)에 관한 것이다.

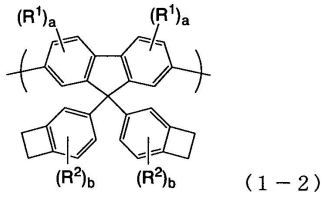


[여기서, R¹은 치환기를 나타내고, Q¹ 및 Q²는 벤조시클로부탄 구조를 포함하는 기를 나타내고, a는 0 내지 3의 정수를 나타내고, R¹이 복수개 존재하는 경우 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음]

특허청구의 범위

청구항 1

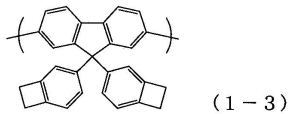
하기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물.



[여기서, R^1 및 R^2 는 치환기를 나타내고, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, R^1 및 R^2 가 각각 복수개 존재하는 경우 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 (1-3)으로 표시되는 반복 단위인 고분자 화합물.



청구항 3

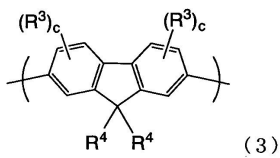
제1항에 있어서, 하기 화학식 (2)로 표시되는 반복 단위를 더 갖는 고분자 화합물.



[여기서, Ar_1 는 아릴렌기, 2개의 방향족 아민기 또는 2개의 복소환기를 나타내고, 다만, 아릴렌기에는 상기 화학식 (1-2)로 표시되는 기는 포함되지 않음]

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 (2)로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 (3)으로 표시되는 반복 단위인 고분자 화합물.



[여기서, R^3 은 치환기를 나타내고, R^4 는 수소 원자 또는 치환기(다만, 벤조시클로부탄 구조를 포함하는 기를 제외함)를 나타내고, c는 0 내지 3의 정수를 나타내고, R^3 이 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, 2개의 R^4 는 동일하거나 상이할 수도 있음]

청구항 5

제4항에 있어서, c가 0이고, R^4 가 C_6 내지 C_{20} 의 알킬기인 고분자 화합물.

청구항 6

제4항에 있어서, c 가 0이고, R^4 가 치환기를 가질 수도 있는 아릴기인 고분자 화합물.

청구항 7

제6항에 있어서, 아릴기가 페닐기인 고분자 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이 10^3 내지 10^8 인 고분자 화합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 고분자 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물 또는 상기 고분자 화합물을 포함하는 고분자 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액상 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 층을 제조하고, 상기 층을 50°C 이상으로 가열하는 박막의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 제조된 박막.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 층과 유기 화합물을 함유하는 층을 적층하는 공정과, 적층된 것을 50°C 이상으로 가열하는 공정을 포함하는 적층체의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 15

제14항에 있어서, 층의 수가 3 이상인 적층체.

청구항 16

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 제조된 박막 또는 상기 고분자 화합물을 이용하여 제조된 적층체를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 트랜지스터.

청구항 17

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 제조된 박막 또는 상기 고분자 화합물을 이용하여 제조된 적층체를 갖는 것을 특징으로 하는 태양 전지.

청구항 18

양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 층을 갖는 고분자 발광 소자.

청구항 19

양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 제조된 박막 또는 상기 고분자 화합물을 이용하여 제조된 적층체를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 소자.

청구항 20

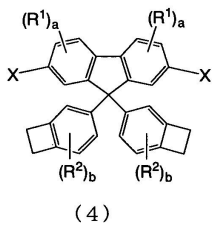
제18항에 있어서, 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 발광층과 전하 수송층을 갖고, 상기 전하 수송층이 상기 고분자 화합물로부터 얻어지는 층인 고분자 발광 소자.

청구항 21

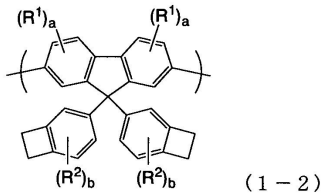
제18항에 있어서, 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 발광층과 전하 수송층을 갖고, 상기 전하 수송층과 전극 사이에 전하 주입층을 갖고, 상기 전하 주입층이 상기 고분자 화합물로부터 얻어지는 고분자 발광 소자.

청구항 22

하기 화학식 (4)로 표시되는 화합물을 중합하는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 (1-2)로 표시되는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물의 제조 방법.



[여기서, X는 중합에 관여할 수 있는 치환기를 나타내고, 2개의 X는 동일하거나 상이할 수도 있으며, R¹ 및 R²는 치환기를 나타내고, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, R¹ 및 R²가 각각 복수개 존재하는 경우 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음]



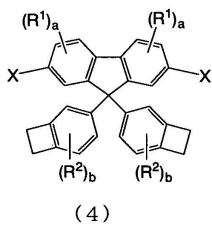
[여기서, R¹, R², a 및 b는 상기와 동일한 의미를 나타냄]

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 화학식 (4)에 있어서, X가 -B(OH)₂, 봉산에스테르기, 할로젠화마그네슘, 스타닐기, 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 또는 아릴알킬술포네이트기인 제조 방법.

청구항 24

하기 화학식 (4)로 표시되는 화합물.



[여기서, X는 중합에 관여할 수 있는 치환기를 나타내고, 2개의 X는 동일하거나 상이할 수도 있으며, R¹ 및 R²는 치환기를 나타내고, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, R¹ 및 R²가 각각 복수개 존재하는 경우 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음]

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 화합물 및 그것을 이용한 고분자 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

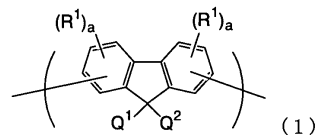
[0002] 용매에 가용인 고분자량의 발광 재료는 도포법에 의해 발광 소자에 있어서의 유기층을 형성할 수 있어, 소자의 대면적화 등의 요구에 합치하고 있다. 이 때문에, 최근 다양한 고분자 발광 재료가 될 수 있는 고분자 화합물, 및 그것을 이용한 고분자 발광 소자(예를 들면, 문헌[Advanced Materials Vol.12 1737-1750 (2000)(제1742 내지 1745페이지)], 가교성 치환기를 갖는 고분자 화합물이 제안되어 있다. (예를 들면, W02005/49689호 공보(제2 내지 14 및 20 내지 27페이지))

[0003] 그러나, 종래의 고분자 화합물에는, 발광 소자 제조 시에, 정공 수송층으로서 이용한 경우, 얻어지는 발광 소자의 발광 효율(즉, 전류당의 발광 휘도)가 충분하지 않다는 문제가 있었다.

[0004] <발명의 개시>

[0005] 따라서, 본 발명은 정공 수송층에 이용한 경우, 얻어지는 발광 소자의 발광 효율(즉, 전류당의 발광 휘도)가 양호한 발광 소자가 얻어지는 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 즉, 본 발명은 하기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 제공하는 것이다.



[0007] [여기서, R¹은 치환기를 나타내고, Q¹ 및 Q²는 벤조시클로부탄 구조를 포함하는 기를 나타내고, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, a는 0 내지 3의 정수를 나타내고, R¹이 복수개 존재하는 경우 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음]

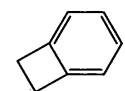
발명의 상세한 설명

[0009] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0010] 본 발명의 고분자 화합물은 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위를 갖는다.

[0011] 화학식 (1) 중, 벤조시클로부탄 구조를 포함하는 기란, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등의 방향환에 시클로부탄이 축환된 골격 구조를 포함하는 1가의 유기기를 말한다.

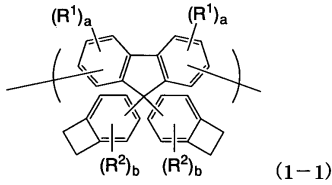
[0012] 상기 유기기로서, 구체적으로는, 벤조시클로부탄 골격을 포함하는 1가의 유기기, 나프토시클로부탄 골격을 포함하는 1가의 유기기, 안트라세노시클로부탄 골격을 포함하는 1가의 유기기, 피레노시클로부탄 골격을 포함하는 1가의 유기기를 들 수 있고, 벤조시클로부탄 골격을 포함하는 1가의 유기기가 바람직하다. 상기 유기기는 치환기를 가질 수도 있다.



벤조시클로부탄 골격

[0014] 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위로서는, 고분자 화합물의 합성의 용이함, 소자 특성 등 측면에서, 하기

화학식 (1-1)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0015]

[0016]

[여기서, R^1 및 R^2 는 치환기를 나타내고, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, R^1 및 R^2 가 각각 복수개 존재하는 경우 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0017]

상기 화학식 (1), (1-1) 중, R^1 , R^2 로 표시되는 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산아미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 니트로기, 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 치환기에 포함되는 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수도 있다. 이들 치환기 중에서는, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 고분자 화합물의 합성의 용이성의 관점에서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 1가의 복소환기가 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 1가의 복소환기가 보다 바람직하다.

[0018]

상기 화학식 (1-1) 중, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내지만, a, b가 각각 0 또는 1인 것이 바람직하다. R^1 , R^2 가 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있다.

[0019]

알킬기는, 직쇄, 분지 또는 환상 중의 어느 것일 수도 있고, 탄소수가 통상 1 내지 20 정도, 바람직하게는 3 내지 20이다. 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 이소아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 라우릴기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면과 내열성의 균형으로부터는, 펜틸기, 이소아밀기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기가 바람직하다.

[0020]

알콕시기는, 직쇄, 분지 또는 환상 중의 어느 것일 수도 있고, 탄소수가 통상 1 내지 20 정도, 바람직하게는 3 내지 20이다. 알콕시기의 구체예로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, i-프로필옥시기, 부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기, 라우릴옥시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로헥실옥시기, 퍼플루오로옥틸옥시기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면과 내열성의 균형으로부터는, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기가 바람직하다. 또한, 치환알콕시기로서는 예를 들면 메톡시메틸옥시기, 2-메톡시에틸옥시기 등을 들 수 있다.

[0021]

알킬티오기는, 직쇄, 분지 또는 환상 중의 어느 것일 수도 있고, 탄소수가 통상 1 내지 20 정도, 바람직하게는 3 내지 20이다. 알킬티오기의 구체예로서는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, i-프로필티오기, 부틸티오기, i-부틸티오기, s-부틸티오기, t-부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 시클로헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 노닐티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기, 라우릴티오기, 트리플루오로메틸티오기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면과 내열성의 균형으로부터는, 펜틸티오기, 헥실티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기가 바람직하다.

[0022]

아릴기는, 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제외한 원자단이고, 축합환을 갖는 것, 독립한 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합한 것도 포함된다. 아릴기는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도, 바람직하게는 6 내지 48이다. 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐기(「 C_1 내지 C_{12} 알콕시」는 알콕시 부분의 탄소수가 1 내지 12인 것을 의미하고, 이하, 동일함), C_1 내지 C_{12} 알킬페닐기(「 C_1 내지 C_{12} 알킬」은 알킬 부분의 탄소수가 1 내지 12인 것을 의미하고, 이하, 동일함), 1-나프틸기, 2-나프틸

기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 펜타플루오로페닐기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기가 바람직하다. C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기로서 구체적으로는, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 프로필옥시페닐기, i-프로필옥시페닐기, 부톡시페닐기, i-부톡시페닐기, t-부톡시페닐기, 펜틸옥시페닐기, 헥실옥시페닐기, 시클로헥실옥시페닐기, 헵틸옥시페닐기, 옥틸옥시페닐기, 2-에틸헥실옥시페닐기, 노닐옥시페닐기, 데실옥시페닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시페닐기, 라우릴옥시페닐기 등이 예시된다. C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기로서 구체적으로는 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 프로필페닐기, 메시틸기, 메틸에틸페닐기, i-프로필페닐기, 부틸페닐기, i-부틸페닐기, s-부틸페닐기, t-부틸페닐기, 펜틸페닐기, 이소아밀페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 도데실페닐기 등이 예시된다.

[0023] 아릴옥시기는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도, 바람직하게는 6 내지 48이다. 아릴옥시기의 구체예로서는, 페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 펜타플루오로페닐옥시기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기가 바람직하다. C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기로서 구체적으로는, 메톡시페녹시기, 에톡시페녹시기, 프로필옥시페녹시기, i-프로필옥시페녹시기, 부톡시페녹시기, i-부톡시페녹시기, s-부톡시페녹시기, t-부톡시페녹시기, 펜틸옥시페녹시기, 헥실옥시페녹시기, 시클로헥실옥시페녹시기, 헵틸옥시페녹시기, 옥틸옥시페녹시기, 2-에틸헥실옥시페녹시기, 노닐옥시페녹시기, 데실옥시페녹시기, 3,7-디메틸옥틸옥시페녹시기, 라우릴옥시페녹시기 등이 예시된다. C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기로서 구체적으로는, 메틸페녹시기, 에틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 프로필페녹시기, 1,3,5-트리메틸페녹시기, 메틸에틸페녹시기, i-프로필페녹시기, 부틸페녹시기, i-부틸페녹시기, t-부틸페녹시기, 펜틸페녹시기, 이소아밀페녹시기, 헥실페녹시기, 헵틸페녹시기, 옥틸페녹시기, 노닐페녹시기, 데실페녹시기, 도데실페녹시기 등이 예시된다.

[0024] 아릴티오기는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도이다. 아릴티오기의 구체예로서는, 페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기, 펜타플루오로페닐티오기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐티오기가 바람직하다.

[0025] 아릴알킬기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도, 바람직하게는 7 내지 48이다. 아릴알킬기의 구체예로서는, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기가 바람직하다.

[0026] 아릴알콕시기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도, 바람직하게는 7 내지 48이다. 아릴알콕시기의 구체예로서는, 페닐메톡시기, 페닐에톡시기, 페닐부톡시기, 페닐펜틸옥시기, 페닐헥실옥시기, 페닐헵틸옥시기, 페닐옥틸옥시기 등의 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기가 바람직하다.

[0027] 아릴알킬티오기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도, 바람직하게는 7 내지 48이다. 아릴알킬티오기의 구체예로서는, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기가 바람직하다.

[0028] 아릴알케닐기는 탄소수가 통상 8 내지 60 정도이다. 아릴알케닐기의 구체예로서는, 페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기

(「C₂ 내지 C₁₂ 알케닐」은 알케닐 부분의 탄소수가 2 내지 12인 것을 의미하고, 이하, 동일함), C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, 1-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, 2-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, C₂ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기가 바람직하다.

[0029] 아릴알킬닐기는 탄소수가 통상 8 내지 60 정도이다. 아릴알킬닐기의 구체예로서는, 페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기 (「C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐」은 알킬닐 부분의 탄소수가 2 내지 12인 것을 의미하고, 이하, 동일함), C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, 1-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, 2-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기가 바람직하다.

[0030] 치환 아미노기로서는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 1가의 복소환기 중에서 선택되는 1개 또는 2개의 기로 치환된 아미노기를 들 수 있다. 이들 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 치환 아미노기의 탄소수는 상기 치환기의 탄소수를 포함시키지 않고, 통상, 1 내지 60 정도, 바람직하게는 2 내지 48이다. 치환 아미노기의 구체예로서는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, i-프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 부틸아미노기, i-부틸아미노기, s-부틸아미노기, t-부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 시클로헥실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 라우릴아미노기, 시클로헵틸아미노기, 디시클로헵틸아미노기, 시클로헥실아미노기, 디시클로헥실아미노기, 피롤리딘기, 피페리딘기, 디트리플루오로메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐)아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기, 펜타플루오로페닐아미노기, 피리딘아미노기, 피리다지닐아미노기, 피리미딘아미노기, 피라질아미노기, 트리아질아미노기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기 등을 들 수 있다.

[0031] 치환 실릴기로서는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 1가의 복소환기 중에서 선택되는 1개, 2개 또는 3개의 기로 치환된 실릴기를 들 수 있다. 치환 실릴기의 탄소수는 통상 1 내지 60 정도, 바람직하게는 3 내지 48이다. 이들 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 치환 실릴기의 구체예로서는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리-i-프로필실릴기, 디메틸-i-프로필실릴기, 디에틸-i-프로필실릴기, t-부틸실릴디메틸실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기, 헵틸디메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기, 2-에틸헥실-디메틸실릴기, 노닐디메틸실릴기, 데실디메틸실릴기, 3,7-디메틸옥틸-디메틸실릴기, 라우릴디메틸실릴기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 트리-p-크실릴실릴기, 트리벤질실릴기, 디페닐메틸실릴기, t-부틸디페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기 등을 들 수 있다.

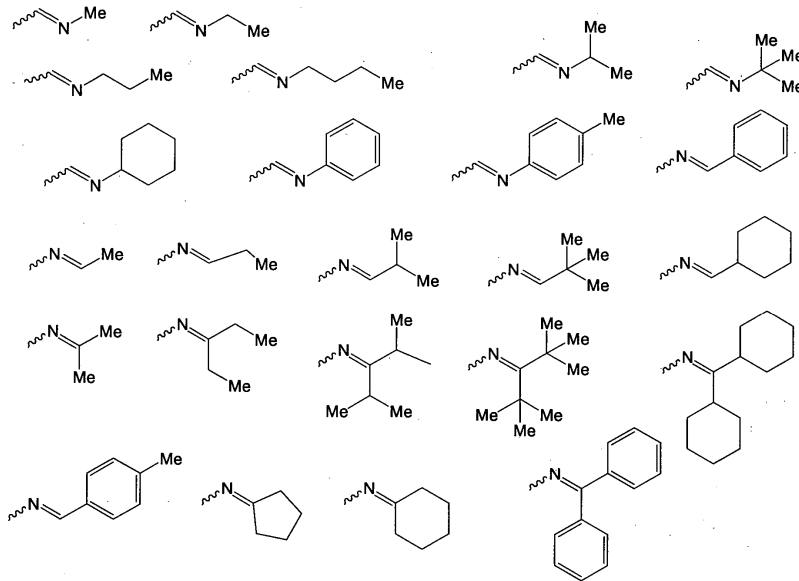
[0032] 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자가 예시된다.

[0033] 아실기는 탄소수가 통상, 2 내지 20 정도, 바람직하게는 2 내지 18이다. 아실기의 구체예로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 벤조일기, 트리플루오로아세틸기, 펜타플루오로벤조일기 등을 들 수 있다.

[0034] 아실옥시기는 탄소수가 통상, 2 내지 20 정도, 바람직하게는 2 내지 18이다. 아실옥시기의 구체예로서는, 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기, 펜타플루오로벤조일옥시기 등을 들 수 있다.

[0035]

이민 잔기로서는, 이민 화합물(즉, 분자 내에, $-N=C-$ 를 갖는 유기 화합물의 것을 말하고, 그 예로서, 알디민, 케티민 및 이들의 N 상의 수소 원자가, 알킬기 등으로 치환된 화합물 등을 들 수 있음)로부터 수소 원자 1개를 제외한 잔기를 들 수 있다. 이민 잔기의 탄소수는 통상, 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 2 내지 18이다. 이민 잔기의 구체예로서는, 이하의 구조식으로 표시되는 것 등을 들 수 있다.



[0036]

[0037]

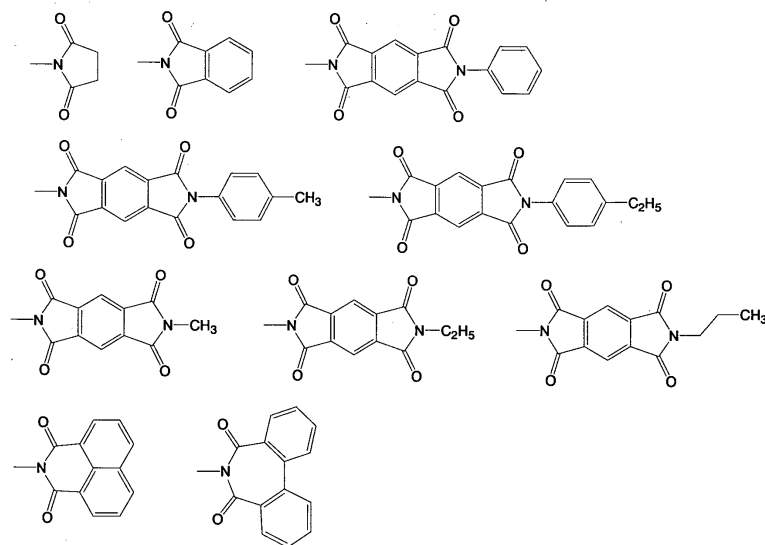
(식 중, Me는 메틸기를 나타내고, 파선은 결합손을 나타내고, 이민 잔기의 종류에 따라서는 시스체, 트랜스체 등의 기하 이성체를 갖는 경우가 있는 것을 의미함)

[0038]

아미드기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도, 바람직하게는 2 내지 18이다. 아미드기의 구체예로서는, 포름아미드기, 아세트아미드기, 프로피오아미드기, 부티로아미드기, 벤즈아미드기, 트리플루오로아세트아미드기, 펜타플루오로벤즈아미드기, 디포름아미드기, 디아세트아미드기, 디프로피오아미드기, 디부티로아미드기, 디벤즈아미드기, 디트리플루오로아세트아미드기, 디펜타플루오로벤즈아미드기 등을 들 수 있다.

[0039]

산아미드기로서는, 산아미드로부터 그 질소 원자에 결합한 수소 원자 1개를 제외하고 얻어지는 잔기를 들 수 있고, 탄소수가 4 내지 20 정도이다. 산아미드기의 구체예로서는, 이하에 나타내는 것 등을 들 수 있다.



[0040]

[0041]

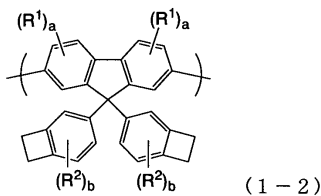
1가의 복소환기란, 복소환 화합물로부터 수소 원자 1개를 제외한 나머지의 원자단을 말한다. 1가의 복소환기의 탄소수는 통상 4 내지 60 정도, 바람직하게는 4 내지 20이다. 또한, 1가의 복소환기의 탄소수에는 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다. 상기 복소환 화합물이란 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중, 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐만 아니라, 산소, 황, 질소, 인, 붕소, 규소 등의 헤테로 원자를 고리 내에 포함하는 것을 말한다. 1

가의 복소환기의 구체예로서는, 티에닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜기, 피페리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기 등을 들 수 있으며, 티에닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐기, 피리딜기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜기가 바람직하다.

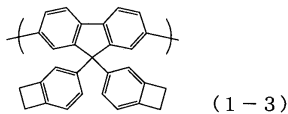
[0042] 치환 카르복실기로서는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로 치환된 카르복실기를 들 수 있다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 치환 카르복실기의 탄소수는 통상 2 내지 60 정도, 바람직하게는 2 내지 48이다. 또한, 치환 카르복실기의 탄소수에는 상기 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다. 치환 카르복실기의 구체예로서는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기, i-부톡시카르보닐기, s-부톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, 펜틸옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, 헵틸옥시카르보닐기, 옥틸옥시카르보닐기, q2-에틸헥실옥시카르보닐기, 노닐옥시카르보닐기, 데실옥시카르보닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시카르보닐기, 도데실옥시카르보닐기, 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로에톡시카르보닐기, 퍼플루오로부톡시카르보닐기, 퍼플루오로헥실옥시카르보닐기, 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기, 페녹시카르보닐기, 나프톡시카르보닐기, 피리딜옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0043] 상기 고분자 화합물은 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하고 있을 수도 있다. 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위는 발광 효율 측면에서는 상기 고분자 화합물 중의 전체 반복 단위의 0.1 내지 99몰%인 것이 바람직하고, 1 내지 30몰%인 것이 보다 바람직하다.

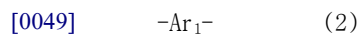
[0044] 상기 화학식 (1-1)로 표시되는 반복 단위로서는, 고분자 화합물의 합성의 용이성, 소자 특성 등 측면에서, 하기 화학식 (1-2)로 표시되는 것이 바람직하고, 하기 화학식 (1-3)으로 표시되는 것이 더욱 바람직하다.



[0045] [여기서, R¹, R², a 및 b는, 상기와 동일한 의미를 나타냄]



[0047] 본 발명의 고분자 화합물은, 추가로 하기 화학식 (2)로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

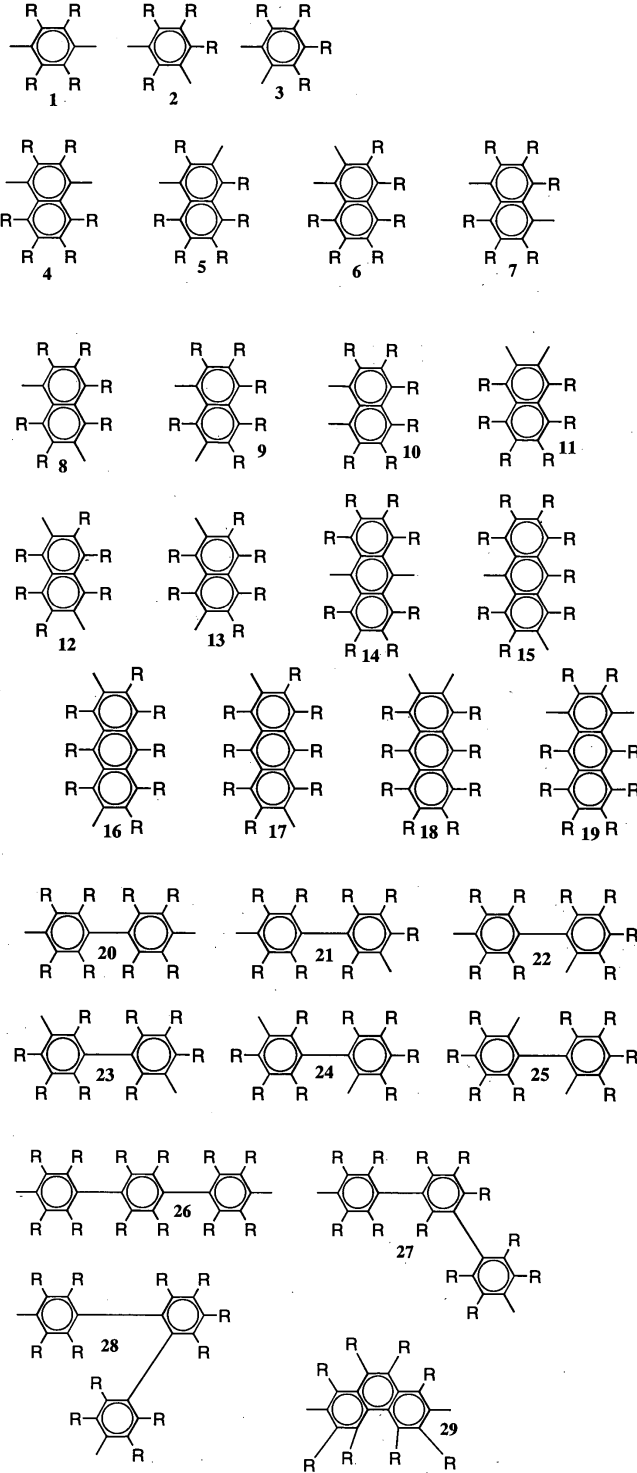


[0050] [여기서, Ar₁는 아릴렌기, 2가의 방향족 아민기 또는 2가의 복소환기를 나타내고, 다만, 아릴렌기에는 상기 화학식 (1)로 표시되는 기는 포함되지 않음]

[0051] 상기 화학식 (2) 중, Ar₁로 표시되는 아릴렌기란, 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단이고, 축합환을 갖는 것, 독립한 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합한 것도 포함된다. 아릴렌기는 치환기를 가질 수도 있다. 아릴렌기에 있어서의 치환기를 제외한 부분의 탄소수는 통상 6 내지 60 정도이고, 바람직하게는 6 내지 20이다. 또한, 아릴렌기의 치환기를 포함시킨 전체 탄소수는 통상 6 내지 100 정도이다.

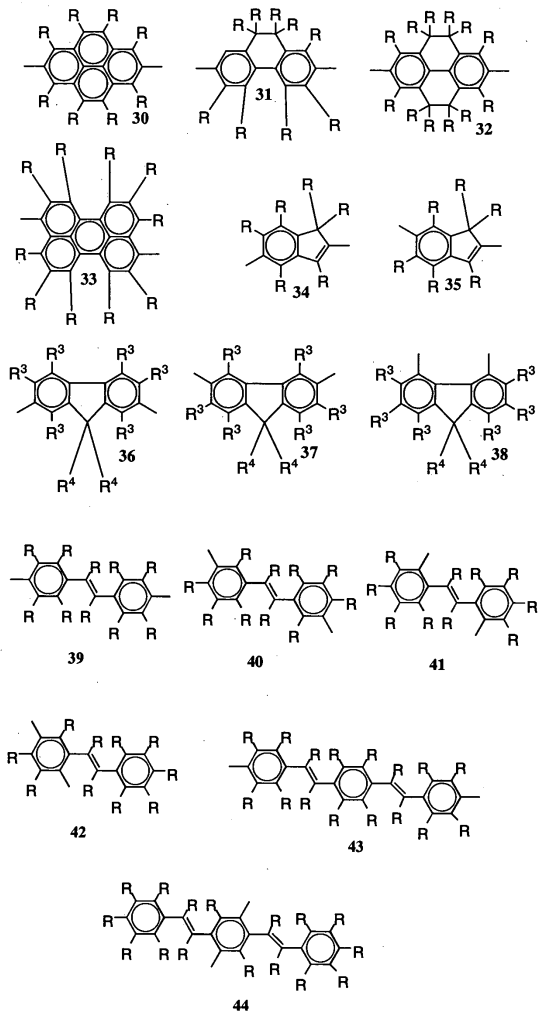
[0052] Ar₁로 표시되는 아릴렌기로서는, 페닐렌기(예를 들면, 하기 화학식 1 내지 3), 나프탈렌디일기(예를 들면, 하기 화학식 4 내지 13), 안트라센-디일기(예를 들면, 하기 화학식 14 내지 19), 비페닐-디일기(예를 들면, 하기 화학식 20 내지 25), 터페닐-디일기(예를 들면, 하기 화학식 26 내지 28), 축합환 화합물기(예를 들면, 하기 화학식 29 내지 35), 플루오렌-디일기(예를 들면, 하기 화학식 36 내지 38), 스틸벤-디일기(하기 화학식 39 내지 42), 디스틸벤-디일기(예를 들면, 하기 화학식 43, 44), 벤조플루오렌-디일기(예를 들면, 하기 화학식 A-1 내지

A-3), 디벤조플루오렌-디일기(예를 들면, 하기 화학식 A-4) 등이 예시된다.

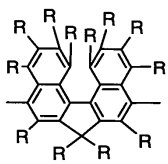
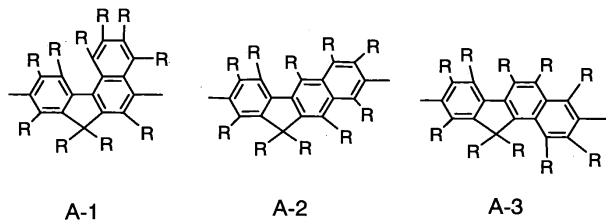


[0053]

[0054]



[0055]



[0056]

[0057]

(식 중, R은 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R³은 치환기를 나타내고, R⁴는 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, R³ 및 R⁴로 표시되는 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산아미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 니트로기, 시아노기를 들 수 있고, 다만, R⁴는 벤조시클로부탄 구조를 포함하는 기가 아니고, R³, R⁴로 표시되는 치환기는 구체적으로는 전술에서 R¹로서 설명하고 예시한 것과 동일함)

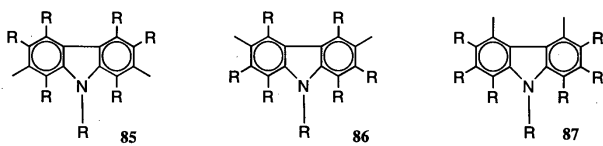
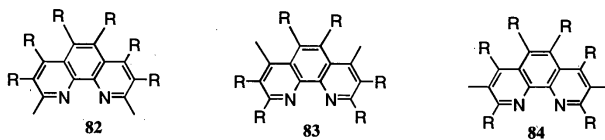
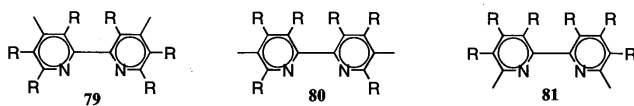
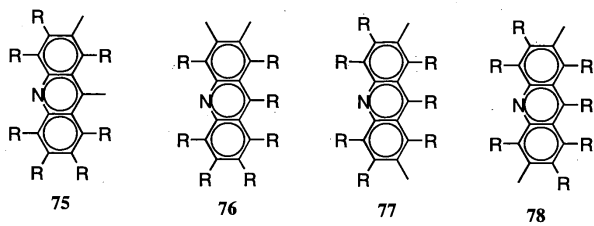
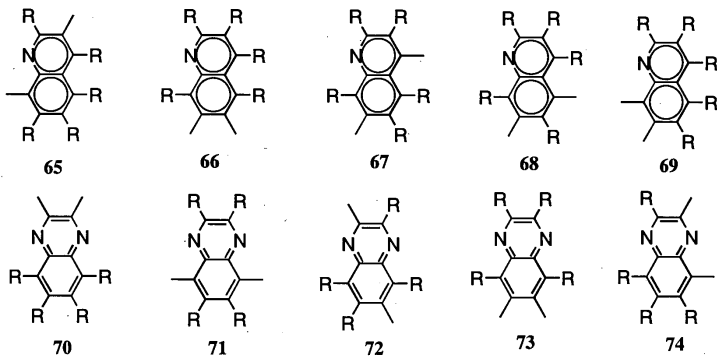
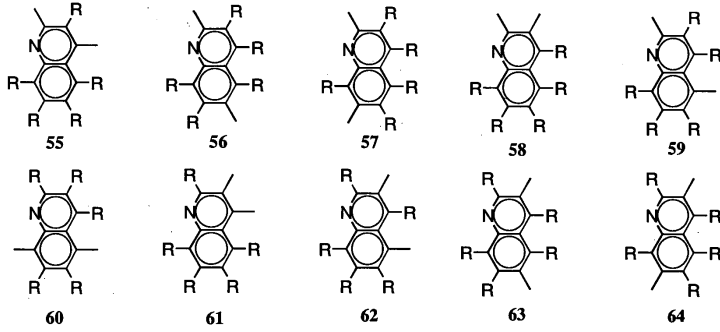
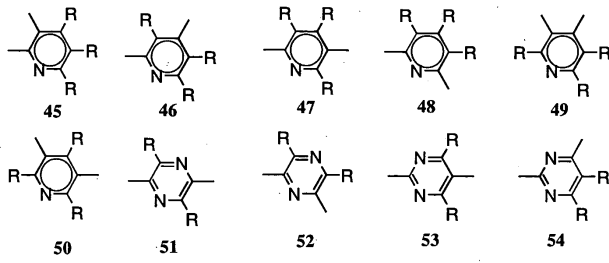
[0058]

상기 화학식 1 내지 35, 39 내지 44 및 A-1 내지 A-4 중, R로 표시되는 치환기로서는 예를 들면 알킬기, 알콕시

기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알킬닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산아미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 치환기에 포함되는 수소 원자는, 불소 원자로 치환될 수도 있다. 이들의 기, 잔기, 원자는, 상기 R¹로 표시되는 치환기의 항에서 설명하고 예시한 것과 동일하다. R로 표시되는 치환기는 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성 측면에서, 적어도 1개의 R이 수소 원자 이외인 것이 바람직하다. 또한, R로 표시되는 치환기는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 1가의 복소환기가 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기가 보다 바람직하다.

[0059] Ar₁로 표시되는 2가의 복소환기란, 복소환 화합물로부터 수소 원자 2개를 제외한 나머지의 원자단을 말한다. 2가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 상기 복소환 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중, 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐만 아니라, 산소, 황, 질소, 인, 붕소, 비소 등의 헤테로 원자를 고리 내에 포함하는 것을 말한다. 2가의 복소환기 중에서는, 방향족 복소환기가 바람직하다. 2가의 복소환기에 있어서의 치환기를 제외한 부분의 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이다. 또한, 2가의 복소환기의 치환기를 포함시킨 전체 탄소수는 통상 3 내지 100 정도이다.

[0060] Ar₁로 표시되는 2가의 복소환기로서는 예를 들면 피리딘-디일기(예를 들면, 하기 화학식 45 내지 50), 디아자페닐렌기(예를 들면, 하기 화학식 51 내지 54), 퀴놀린디일기(예를 들면, 하기 화학식 55 내지 69), 퀴놀살린디일기(예를 들면, 하기 화학식 70 내지 74), 아크리딘디일기(예를 들면, 하기 화학식 75 내지 78), 비피리딘디일기(예를 들면, 하기 화학식 79 내지 81), 페난트롤린디일기(예를 들면, 하기 화학식 82 내지 84), 카르바졸 구조를 갖는 기(예를 들면, 하기 화학식 85 내지 87) 등의, 헤테로 원자로서 질소를 포함하는 2가의 복소환기; 헤테로 원자로서 산소, 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기(예를 들면, 하기 화학식 88 내지 92); 헤테로 원자로서 산소, 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 축합 복소환기(예를 들면, 하기 화학식 93 내지 103); 헤테로 원자로서 산소, 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기로 그 헤테로 원자의 α 위치에서 결합하여 2량체나 올리고머로 되어 있는 기(예를 들면, 하기 화학식 104 내지 105); 헤테로 원자로서 산소, 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기로 그의 헤테로 원자의 α 위치에서 페닐기에 결합하고 있는 기(예를 들면, 하기 화학식 106 내지 112); 헤테로 원자로서 산소, 질소, 황 등을 포함하는 5원환 축합복소환기에 페닐기나 푸릴기, 티에닐기가 치환된 기(예를 들면, 하기 화학식 113 내지 118) 등을 들 수 있다.



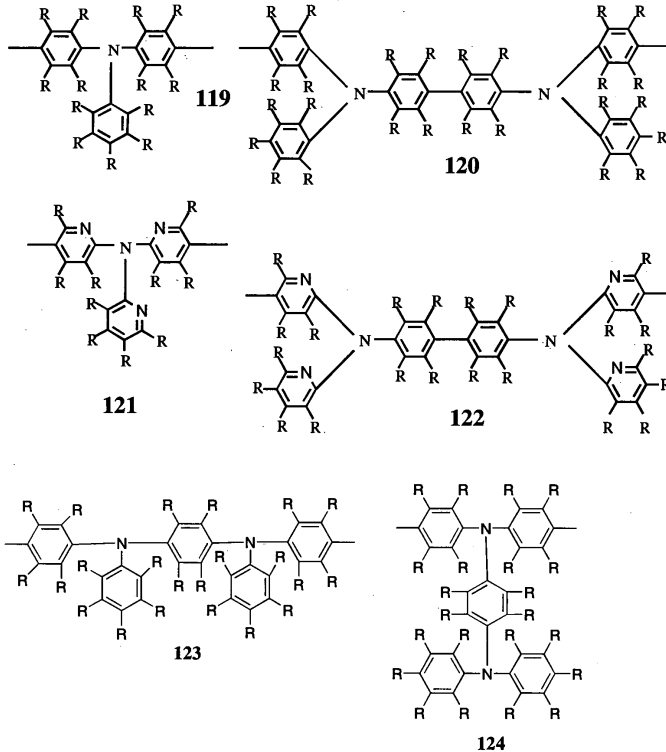
[0061]

[0062]

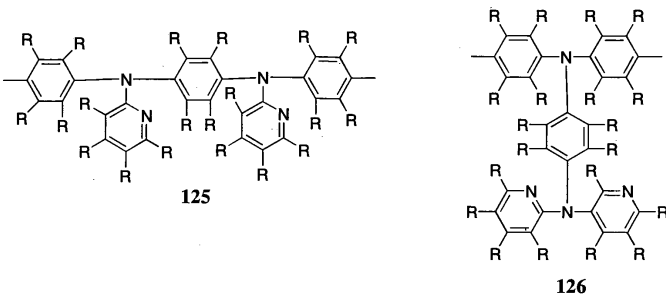
[0068] [식 중, Ar₃, Ar₄, Ar₅ 및 Ar₆은 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타내고, Ar₇, Ar₈ 및 Ar₉는 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타내고, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, Ar₇, Ar₈ 및 Ar₉는 치환기를 가질 수도 있고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 양의 정수임]

[0069] 상기 화학식 (5) 중, x는 수명 등의 소자 특성이나 고분자 화합물의 합성의 용이성으로부터, 0 내지 2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 화학식 (5) 중, y는 수명 등의 소자 특성이나 고분자 화합물의 합성의 용이성으로부터, 0 내지 2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다.

[0070] 상기 화학식 (5)로 표시되는 기의 구체예로서는, 이하의 화학식 119 내지 127로 표시되는 것을 들 수 있다.



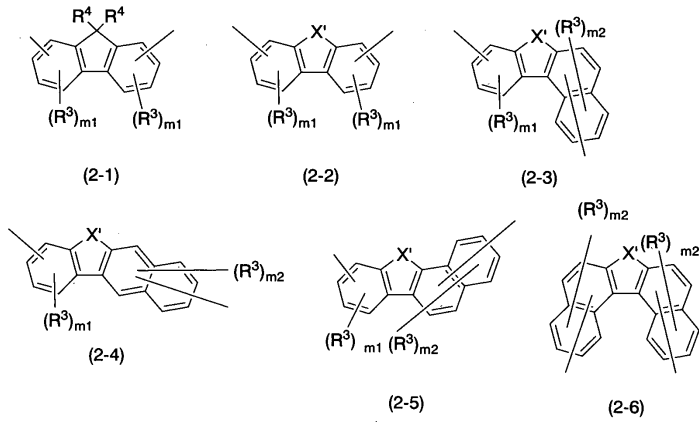
[0071]



[0072]

[0073] (식 중, R은 독립적으로, 상기에서 정의한 바와 같음)

[0074] Ar₁ 중에서는, 하기 화학식 (2-1) 내지 (2-6)으로 표시되는 반복 단위, 및 상기 화학식 102, 103, 113 내지 116으로 표시되는 기(상기 기를 반복 단위로 하는 것)가 발광 효율 등의 소자 특성 측면에서 바람직하다.



[0075]

[0076]

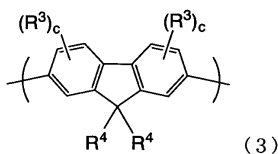
[식 중, R^3 및 R^4 는 전술과 것과 동일한 의미를 나타내고, m_1 은 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, m_2 는 독립적으로 0 내지 5의 정수를 나타내고, 화학식 (2-2)에 있어서, X' 는 $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-Si(R^B)_2-Si(R^B)_2-$, $-Si(R^B)_2-$, $-B(R^B)-$, $-P(R^B)-$, $-P(=O)(R^B)-$, $-O-C(R^B)_2-$ 또는 $-N=C(R^B)-$ 를 나타내고, 화학식 (2-3), (2-4), (2-5) 및 (2-6)에 있어서, X' 는 $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-C(R^B)_2-$, $-Si(R^B)_2-Si(R^B)_2-$, $-Si(R^B)_2-$, $-B(R^B)-$, $-P(R^B)-$, $-P(=O)(R^B)-$, $-O-C(R^B)_2-$, $-C(R^B)_2-O-$, $-C(R^B)=N-$ 또는 $-N=C(R^B)-$ 를 나타내고, (2-6)에 있어서, X' 는 $-O-$, $-S-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-C(R^B)_2-$, $-Si(R^B)_2-Si(R^B)_2-$, $-Si(R^B)_2-$, $-B(R^B)-$, $-P(R^B)-$, $-P(=O)(R^B)-$, $-O-C(R^B)_2-$ 또는 $-N=C(R^B)-$ 를 나타내고, R^B 는 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타냄]

[0077]

R^B 는 치환기인 것이 바람직하고, R^B 로 표시되는 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산아미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 니트로기, 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 기, 잔기에 포함되는 수소 원자는, 불소 원자로 치환될 수도 있다. 상기 R^B 중에서는, 휘도 반감 수명 등의 소자 특성 측면에서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 1가의 복소환기가 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 1가의 복소환기가 보다 바람직하고, 알킬기, 아릴기가 특히 바람직하다. 이들 기는, 구체적으로는, R^1 로 표시되는 치환기로서 설명하고 예시한 것과 동일하다.

[0078]

본 발명의 고분자 화합물에 포함되는 반복 단위는, 소자 특성 측면에서, 바람직하게는 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위와, 하기 화학식 (3)으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것으로서, 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위와, c 가 0이고, 또한 R^4 가 탄소수 6 내지 20의 알킬기인 하기 화학식 (3)으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것, 또는 c 가 0이고, 또한 R^4 가 치환기를 가질 수도 있는 아릴기인 하기 화학식 (3)으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이다.



[0079]

[0080]

[여기서, R^3 은 치환기를 나타내고, R^4 는 수소 원자 또는 치환기를 나타내고, c 는 0 내지 3의 정수를 나타내고, R^3 이 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, 2개의 R^4 는 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0081]

R^3 으로 표시되는 치환기로서는, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 고분자 화합물의 합성의 용이성의 관점에서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 1가의 복소환기가 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 1가의 복소환기가 보다 바람직하다.

[0082] R⁴로 표시되는 치환기는, 바람직하게는 치환기를 가질 수도 있는 알킬기이고, 독립적으로, 탄소수가, 통상, 1 내지 20이고, 소자 특성 등 측면에서, 보다 바람직하게는 6 내지 20이고, 더욱 바람직하게는 6 내지 8이다. 이 치환기를 가질 수도 있는 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 이소아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 1-운데카닐기, 1-도데카닐기, 1-트리데카닐기, 1-테트라데카닐기, 1-펜타데카닐기, 1-헥사데카닐기 등을 들 수 있으며, 소자 특성 등 측면에서, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기가 바람직하다.

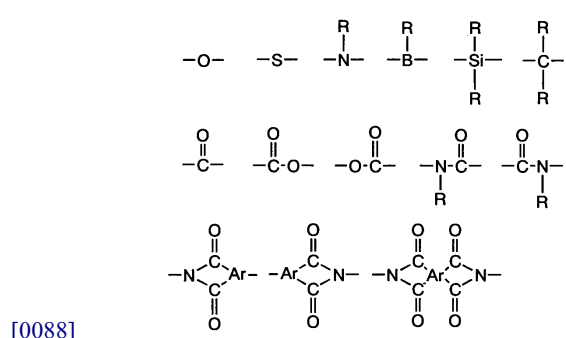
[0083] 또한, R⁴로 표시되는 치환기는, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기일 수도 있고, 바람직하게는 치환기를 가질 수도 있는 페닐기이다. 아릴기는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도, 바람직하게는 6 내지 48이다. 아릴기의 구체예로서는, 페닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기(「C₁ 내지 C₁₂ 알콕시」는 알콕시 부분의 탄소수가 1 내지 12인 것을 의미하고, 이하, 동일함), C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기(「C₁ 내지 C₁₂ 알킬」은 알킬 부분의 탄소수가 1 내지 12인 것을 의미하고, 이하, 동일함), 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 펜타플루오로페닐기 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물의 합성의 용이성 등 측면에서는, 치환기를 가질 수도 있는 페닐기가 바람직하고, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성, 소자 특성 측면에서, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기가 바람직하다. C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기로서 구체적으로는, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 프로필옥시페닐기, i-프로필옥시페닐기, 부톡시페닐기, i-부톡시페닐기, t-부톡시페닐기, 펜틸옥시페닐기, 헥실옥시페닐기, 시클로헥실옥시페닐기, 헵틸옥시페닐기, 옥틸옥시페닐기, 2-에틸헥실옥시페닐기, 노닐옥시페닐기, 데실옥시페닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시페닐기, 라우릴옥시페닐기 등을 들 수 있다. C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기로서 구체적으로는 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 프로필페닐기, 메시틸기, 메틸에틸페닐기, i-프로필페닐기, 부틸페닐기, i-부틸페닐기, s-부틸페닐기, t-부틸페닐기, 펜틸페닐기, 이소아밀페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 도데실페닐기 등을 들 수 있으며, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기가 더욱 바람직하다.

[0084] 상기 [화학식 (3):화학식 (1)], [화학식 (3):화학식 (1-1)] 및 [화학식 (3):화학식 (1-2)]의 반복 단위의 비는, 모두, 몰비로, 통상, 10:90 내지 99:1이고, 소자 특성 측면에서, 바람직하게는 30:70 내지 98:2이다.

[0085] 상기 고분자 화합물은 상기 화학식 (1)을 2종 이상 포함하고 있을 수도 있고, 또한 상기 화학식 (3)으로 표시되는 반복 단위를 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0086] 상기 고분자 화합물은 발광 특성이나 전하 수송 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 또한 상기 화학식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하고 있을 수도 있다.

[0087] 상기 고분자 화합물 중의 반복 단위는 비공액 구조로 연결되어 있을 수도 있고, 상기 반복 단위 중에 상기 비공액 구조가 포함되어 있을 수도 있다. 이 비공액 구조로서는, 이하에 나타내는 것, 및 이들을 2개 이상 조합한 것 등이 예시된다.



[0089] (식 중, R은 독립적으로, 상기에서 정의한 바와 같고, Ar은 헤테로 원자를 포함하고 있을 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 탄화수소기를 나타냄)

[0090] 상기 식 중, 상기 헤테로 원자로서는, 산소, 황, 질소, 규소, 붕소, 인, 셀레늄 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 고분자 화합물은 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체, 교대 공중합체, 블록 공중합체 중의 어느 것일 수도 있다. 또한, 이들의 중간적인 구조를 갖는 고분자 예를 들면 블록성을 띤 랜덤 공중합체일 수도 있다. 또한,

주쇄에 분지가 있고, 말단부가 3개 이상 있는 경우나 덴드리머도 포함된다.

- [0092] 상기 고분자 화합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은, 통상, 1×10^3 내지 1×10^8 정도이고, 바람직하게는 1×10^4 내지 1×10^6 이다. 또한, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 통상, 3×10^3 내지 1×10^8 정도이고, 성막성 측면 및 소자로 한 경우의 발광 효율 측면에서, 바람직하게는 5×10^4 이상이고, 1×10^5 이상이 더욱 바람직하지만, 고분자 화합물의 유기 용매에 대한 용해성 측면에서는, 1×10^5 내지 5×10^6 인 것이 바람직하다. 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 이러한 범위의 고분자 화합물을 1종 단독으로 소자에 이용한 경우에도 상기 고분자 화합물의 2종 이상을 병용하여 소자에 이용한 경우에도, 얻어지는 소자는 고발광 효율이다. 또한, 본 발명의 조성물의 성막성을 향상시키는 관점에서, 중량 평균 분자량/수평균 분자량으로 규정되는 분산도가 3 이하인 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 고분자 화합물의 분자쇄 말단에 위치하는 기(즉, 말단기)에 중합에 관여하는 기(통상, 중합 활성기라고 불림)가 남아 있으면, 상기 조성물을 발광 소자에 이용했을 때의 발광 특성, 수명이 저하될 가능성이 있기 때문에, 중합에 관여하지 않는 안정적인 기로 보호되어 있는 것이 바람직하다. 이 말단기로서는, 분자쇄 주쇄의 공액 구조와 연속한 공액 결합을 갖고 있는 것이 바람직하고 예를 들면 탄소-탄소 결합을 통해 아릴기 또는 복소환기와 결합되어 있는 구조가 예시된다. 구체적으로는, 일본 특허 공개 (평)9-45478호 공보의 화학식 10에 기재된 치환기 등이 예시된다.
- [0094] 상기 고분자 화합물은 그 분자쇄 말단의 적어도 한쪽을 1가의 복소환기, 1가의 방향족 아민기, 복소환 배위 금속 착체로부터 유도되는 1가의 기, 및 아릴기 중에서 선택되는 방향족 말단기로 밀봉함으로써, 다양한 특성을 부가하는 것이 기대된다. 구체적으로는, 소자의 휘도 저하에 요하는 시간을 길게 하는 효과, 전하 주입성, 전하 수송성, 발광 특성 등을 높이는 효과, 고분자 화합물 사이의 상용성이나 상호 작용을 높이는 효과, 앵커적인 효과 등을 들 수 있다.
- [0095] 상기 고분자 화합물의 제조 방법으로서 예들 들면 스즈끼(Suzuki) 반응에 의해 중합하는 방법(문헌[케미컬 리뷰(Chem.Rev.), 제95권, 2457페이지(1995년)]), 그리나드(Grignard) 반응에 의해 중합하는 방법(문헌[고우리즈 슛판, 고분자 기능 재료 시리즈 제2권, 고분자의 합성과 반응(2), 432 내지 433페이지]), 야마모토 중합법에 의해 중합하는 방법(문헌[프로그래시브 중합체 사이언스(Prog.Polym.Sci.), 제17권, 1153 내지 1205페이지, 1992년]), $FeCl_3$ 등의 산화제에 의해 중합하는 방법, 전기 화학적으로 산화 중합하는 방법(문헌[마루젠, 실험 화학 강좌 제4판, 28권, 339 내지 340페이지]) 등이 예시된다.
- [0096] 본 발명의 고분자 화합물을 고분자 발광 소자 등에 이용하는 경우, 상기 고분자 화합물의 순도가 발광 특성 등의 소자의 성능에 영향을 주기 때문에, 중합 전의 단량체를 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제한 후에 중합하는 것이 바람직하다. 또한, 합성 후, 재침전 정제, 크로마토그래피에 의한 분별 등의 순화 처리를 하는 것이 바람직하다.
- [0097] 또한, 본 발명의 고분자 화합물을 이용하여 제막했을 때의 제막성, 소자 특성을 개량하는 관점에서, 본 발명의 고분자 화합물과, 다른 저분자 유기 화합물, 및/또는 고분자 화합물을 혼합한 고분자 조성물로서 이용할 수도 있다.
- [0098] 본 발명의 고분자 조성물은 본 발명의 고분자 화합물을 1종 이상 포함하는 것으로서, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료, 발광 재료, 안정제, 산화 방지제 등을 포함하고 있을 수도 있다. 이들 임의 성분은, 각각, 1종 단독으로 이용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0099] 조합하는 저분자 유기 화합물, 고분자 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 정공 주입·수송성(정공 수송 재료), 전자 주입·수송성(전자 수송 재료)을 갖는 것이 바람직하게 이용된다.
- [0100] 구체적으로는, 본 발명의 고분자 조성물이 함유할 수도 있는 정공 수송 재료로서는 예를 들면 저분자 유기 화합물로서는, 트리페닐아민, 테트라페닐디아민, 비스카르바졸릴비페닐 및 이들 유도체 등을 들 수 있으며, 고분자 화합물로서는, 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스틸벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 및 그의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0101] 본 발명의 고분자 조성물이 함유할 수도 있는 전자 수송 재료로서는 예를 들면 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노

디메탄 및 그의 유도체, 벤조퀴논 및 그의 유도체, 나프토퀴논 및 그의 유도체, 안트라퀴논 및 그의 유도체, 테트라시아노안트라퀴논디메탄 및 그의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 및 그의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴놀살린 및 그의 유도체, 폴리플루오렌 및 그의 유도체 등을 들 수 있다.

[0102] 상기 재료의 함유 비율은 용도에 따라서 결정하면 되는데, 본 발명의 고분자 조성물이 정공 수송 재료를 함유하는 경우에는, 상기 조성물 중의 정공 수송 재료의 비율은 통상 1 중량% 내지 80 중량%이고, 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%이다. 본 발명의 조성물이 전자 수송 재료를 함유하는 경우에는, 상기 조성물 중의 전자 수송 재료의 비율은 통상 1 중량% 내지 80 중량%이고, 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%이다. 본 발명의 고분자 조성물이 발광 재료를 함유하는 경우에는, 상기 조성물 중의 발광 재료의 비율은 통상 1 중량% 내지 80 중량%이다.

[0103] 본 발명의 고분자 조성물이 함유할 수도 있는 안정제로서는 예를 들면 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0104] 본 발명의 고분자 화합물 및 고분자 조성물은, 특히 액상 조성물로서 고분자 발광 소자 등의 발광 소자나 유기 트랜지스터, 태양 전지의 제조에 유용하다. 액상 조성물은 본 발명의 조성물이 필요에 따라서 용매를 포함하여 이루어지는 것이다. 본 명세서에 있어서, 「액상 조성물」이란 소자 제조 시에 액상인 것을 의미하고, 전형적으로는, 상압(즉, 1기압), 25℃에서 액상의 것을 의미한다. 또한, 액상 조성물은, 일반적으로는, 잉크, 잉크 조성물, 용액 등이라고 불리는 경우가 있다

[0105] 고분자 발광 소자의 제조 시에, 이 액상 조성물 (예를 들면, 용액 상태의 조성물)을 이용하여 성막하는 경우, 상기 액상 조성물을 도포한 후, 건조에 의해 용매를 제거하기만 하여도 되고, 또한 전하 수송 재료나 발광 재료를 혼합한 경우에 있어서도 동일한 수법을 적용할 수 있기 때문에, 제조상 매우 유리하다. 또한, 건조 시에는, 50 내지 150℃ 정도로 가온한 상태에서 건조시킬 수도 있고, 또한 10^{-3} Pa 정도로 감압하여 건조시킬 수도 있다.

[0106] 액상 조성물을 이용한 성막 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

[0107] 액상 조성물 중의 용매의 비율은, 상기 액상 조성물의 전체 중량에 대하여 통상, 1 중량% 내지 99.9 중량%이고, 바람직하게는 60 중량% 내지 99.9 중량%이고, 더욱 바람직하게는 90 중량% 내지 99.9 중량%이다. 액상 조성물의 점도는 인쇄법에 따라서 다르지만, 25℃에서 0.5 내지 500 mPa·s의 범위가 바람직하고, 잉크젯 인쇄법 등 액상 조성물이 토출 장치를 경유하는 것인 경우에는, 토출 시의 블로킹이나 비행 구부러짐을 방지하기 위해서 점도가 25℃에서 0.5 내지 20 mPa·s의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물 또는 상기 고분자 화합물을 1종 이상 포함하는 고분자 조성물이 액상 조성물로부터 용매를 제외한 전체 성분의 합계 중량에 대하여 통상은 20 중량% 내지 100 중량%이고, 바람직하게는 40 중량% 내지 100 중량%이다.

[0108] 액상 조성물에 포함되는 용매로서는, 상기 조성물 중의 상기 용매 이외의 성분을 용해 또는 분산할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 용매로서는, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메틸벤조에이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시에탄, 프로필렌글리콜, 디에톡시메탄, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린, 1,2-헥산디올 등의 다가 알코올 및 그의 유도체, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 알코올계 용매, 디메틸술폰옥시드 등의 술폰옥시드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매가 예시된다. 또한, 이들 용매는, 1종 단독으로 이용하거나 복수 조합하여 이용할 수도 있다. 상기 용매 중, 벤젠환을 적어도 1개 이상 포함하는 구조를 갖고, 또한 융점이 0℃ 이하, 비점이 100℃ 이상인 유기 용매를 1종 이상 포함하는 것이 점도, 성막성 등 측면에서 바람직하다.

[0109] 용매의 종류로서는, 액상 조성물 중의 용매 이외의 성분의 유기 용매에 대한 용해성, 성막시의 균일성, 점도 특

성 등 측면에서, 방향족 탄화수소계 용매, 지방족 탄화수소계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매가 바람직하고, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메시틸렌, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, n-부틸벤젠, i-부틸벤젠, s-부틸벤젠, 아니솔, 에톡시벤젠, 1-메틸나프탈렌, 시클로헥산, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 비시클로헥실, 시클로헥세닐시클로헥사논, n-헵틸시클로헥산, n-헥실시클로헥산, 메틸벤조에이트, 2-프로필시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-옥타논, 2-노나논, 2-데카논, 디시클로헥실케톤이 바람직하고, 크실렌, 아니솔, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 비시클로헥실메틸벤조에이트 중 1종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0110] 액상 조성물에 포함되는 용매의 종류는, 성막성 측면이나 소자 특성 등 측면에서, 2종 이상인 것이 바람직하고, 2 내지 3종인 것이 보다 바람직하고, 2종인 것이 더욱 바람직하다.

[0111] 액상 조성물에 2종의 용매가 포함되는 경우, 그 중의 1종의 용매는 25℃에서 고체 상태일 수도 있다. 성막성 측면에서, 1종의 용매는 비점이 180℃ 이상인 것이고, 다른 1종의 용매는 비점이 180℃ 이하인 것이 바람직하고, 1종의 용매는 비점이 200℃ 이상인 것이고, 다른 1종의 용매는 비점이 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 점도 측면에서, 60℃에서, 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용매에 용해되는 것이 바람직하고, 2종의 용매 중의 1종의 용매에는, 25℃에서, 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용해되는 것이 바람직하다.

[0112] 액상 조성물에 3종의 용매가 포함되는 경우, 그 중의 1 내지 2종의 용매는 25℃에서 고체 상태일 수도 있다. 성막성 측면에서, 3종의 용매 중의 1종 이상의 용매는 비점이 180℃ 이상의 용매이고, 1종 이상의 용매는 비점이 180℃ 이하의 용매인 것이 바람직하고, 3종의 용매 중의 1종 이상의 용매는 비점이 200℃ 이상 300℃ 이하의 용매이고, 1종 이상의 용매는 비점이 180℃ 이하의 용매인 것이 보다 바람직하다. 또한, 점도 측면에서, 3종의 용매 중의 2종의 용매에는, 60℃에서, 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용매에 용해되는 것이 바람직하고, 3종의 용매 중의 1종의 용매에는, 25℃에서, 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용매에 용해되는 것이 바람직하다.

[0113] 액상 조성물에 2종 이상의 용매가 포함되는 경우, 점도 및 성막성 측면에서 가장 비점이 높은 용매가 액상 조성물에 포함되는 전체 용매의 중량의 40 내지 90 중량%인 것이 바람직하고, 50 내지 90 중량%인 것이 보다 바람직하고, 65 내지 85 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0114] 액상 조성물에 포함되는 용매로서는, 점도 및 성막성 측면에서, 아니솔 및 비시클로헥실의 조합, 아니솔 및 시클로헥실벤젠의 조합, 크실렌 및 비시클로헥실의 조합, 크실렌 및 시클로헥실벤젠의 조합, 메시틸렌 및 메틸벤조에이트의 조합이 바람직하다.

[0115] 액상 조성물에 포함되는 용매 이외의 성분의 용매에 대한 용해성 측면에서, 용매의 용해도 매개 변수와, 본 발명의 고분자 조성물에 포함되는 고분자 화합물의 용해도 매개 변수의 차가 10 이하인 것이 바람직하고, 7 이하인 것이 보다 바람직하다. 이들 용해도 매개 변수는, 「용제 핸드북(고단샤 간, 1976년)」에 기재된 방법으로 구할 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명의 액상 조성물은 점도 및/또는 표면 장력을 조절하기 위한 첨가제, 산화 방지제를 포함하고 있을 수도 있다.

[0117] 본 발명의 조성물이 함유할 수도 있는 점도 및/또는 표면 장력을 조절하기 위한 첨가제로서는 예를 들면 점도를 높이기 위한 고분자량의 화합물(증점제)나 빈용매, 점도를 낮추기 위한 저분자량의 화합물, 표면 장력을 낮추기 위한 계면 활성제 등을 적절하게 조합하여 사용하면 된다.

[0118] 상기 고분자량의 화합물로서는, 발광이나 전하 수송을 저해하지 않는 것이면 되고, 조성물이 용매를 포함하는 경우에는, 통상, 상기 용매에 가용성의 것이다. 고분자량의 화합물로서는 예를 들면 고분자량의 폴리스티렌, 고분자량의 폴리메틸메타크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 상기 고분자량의 화합물의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 50만 이상이 바람직하고, 100만 이상이 보다 바람직하다. 또한, 빈용매를 증점제로서 이용할 수도 있다. 즉, 본 발명의 조성물이 용매를 포함하는 경우(즉, 후술한 액상 조성물인 경우), 상기 조성물 중의 고형분에 대하여 소량의 빈용매를 첨가함으로써 상기 조성물의 점도를 높일 수 있다. 이 목적으로 빈용매를 첨가하는 경우, 상기 조성물 중의 고형분이 석출되지 않는 범위에서 빈용매의 종류와 첨가량을 선택하면 된다. 보존 시의 안정성도 고려하면, 빈용매의 양은 조성물 전체에 대하여 50 중량% 이하인 것이 바람직하고, 30 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0119] 본 발명의 조성물이 함유할 수도 있는 산화 방지제로서는, 발광이나 전하 수송을 저해하지 않는 것이면 된다.

산화 방지제로서는, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 등이 예시된다. 산화 방지제를 이용함으로써, 본 발명의 액상 조성물의 보존 안정성을 개선할 수 있다.

- [0120] 이어서, 본 발명의 박막에 관해서 설명한다.
- [0121] 이 박막은 상기 고분자 화합물을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0122] 바람직하게는, 상기 고분자 화합물을 포함하는 층을 제조하고, 상기 층을 통상 50℃ 이상으로 가열하여 제조하는 것이고, 보다 바람직하게는, 가열 온도가 50℃ 이상 300℃ 이하에서 제조하는 것이고, 더욱 바람직하게는, 50℃ 이상 200℃ 이하에서 제조되는 것이다.
- [0123] 가열은 박막 상에 용매를 스핀 코팅한 경우에 박막의 막두께의 감소가 10% 이하가 될 때까지 행하는 것이 바람직하고, 5% 이하가 될 때까지 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0124] 가열하여 제조된 상기 층은 용매에 용해되기 어렵기 때문에, 상기 층의 위에, 화합물과 용매를 포함하는 액을 이용하여 용이하게 상기 화합물을 포함하는 층을 형성할 수 있다.
- [0125] 가열 온도가 너무 낮으면 경화가 불충분해지는 경향이 있고, 너무 높으면 상기 박막을 전계 발광 소자에 이용한 경우에 소자 특성이 저하되는 경향이 있다.
- [0126] 또한, 가열 시간은 통상 15분 내지 1시간 정도이고, 가열 방법으로는 오븐이나 핫 플레이트를 이용하여 가열하는 방법을 들 수 있다. 가열은 불활성 기체 분위기 하 또는 진공 중에서 행할 수 있고, 바람직하게는 질소 분위기 하이다.
- [0127] 박막의 종류로서는, 발광성 박막, 도전성 박막, 유기 반도체 박막이 예시된다.
- [0128] 발광성 박막은 소자의 휘도나 발광 전압 등의 측면에서, 발광의 양자 수율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0129] 도전성 박막은 표면 저항이 1 KΩ/□ 이하인 것이 바람직하다. 박막에, 루이스산, 이온성 화합물 등을 도핑함으로써, 전기 전도도를 높일 수 있다. 표면 저항이 100 Ω/□ 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 Ω/□ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0130] 유기 반도체 박막은, 전자 이동도 또는 정공 이동도 중 큰 쪽이, 바람직하게는 10⁻⁵ cm²/V초 이상이고, 보다 바람직하게는 10⁻³ cm²/V초 이상이고, 더욱 바람직하게는 10⁻¹ cm²/V초 이상이다. 또한, 유기 반도체 박막을 이용하여 유기 트랜지스터를 제조할 수 있다. 구체적으로는, SiO₂ 등의 절연막과 게이트 전극을 형성한 Si 기판 상에 유기 반도체 박막을 형성하여, Au 등으로 소스 전극과 드레인 전극을 형성함으로써 유기 트랜지스터로 할 수 있다.
- [0131] 이어서, 적층체에 관해서 설명한다. 이 적층체는 상기 박막을 1종 이상 포함하고, 또한 층의 수가 2 이상인 것을 나타내고, 층의 수가 3 이상인 것이 바람직하다. 이 적층체는 상기 고분자 화합물을 이용하여 제조할 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 화합물을 포함하는 층과, 유기 화합물을 함유하는 층을 적층하는 공정과, 적층된 것을 통상 50℃ 이상으로 가열하는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조한다. 보다 바람직하게는, 가열 온도가 50℃ 이상 300℃ 이하에서 제조하는 것이고, 더욱 바람직하게는, 50℃ 이상 200℃ 이하에서 제조되는 것이다. 유기 화합물은 저분자 화합물이거나 고분자 화합물일 수도 있고, 전술한 정공 수송 재료 또는 전자 수송 재료가 예시된다.
- [0132] 가열 온도가 너무 낮으면 경화가 불충분해지는 경향이 있고, 너무 높으면 상기 적층체를 전계 발광 소자에 이용한 경우에 소자 특성이 저하되는 경향이 있다.
- [0133] 또한, 가열 시간은 통상 15분 내지 1시간 정도이고, 가열 방법으로는, 오븐이나 핫 플레이트를 이용하여 가열하는 방법을 들 수 있다. 가열은, 불활성 기체 분위기 하 또는 진공 중에서 행할 수 있고, 바람직하게는 질소 분위기 하이다.
- [0134] 본 발명의 적층체는 고분자 발광 소자, 유기 트랜지스터, 태양 전지에 사용할 수 있다.
- [0135] 본 발명의 적층체를 고분자 발광 소자에 이용하는 경우, 상기 고분자 화합물을 포함하는 층은 발광층, 전자 수송층, 정공 수송층, 전자 주입층, 정공 주입층 등으로서 사용할 수 있다.

- [0136] <용도>
- [0137] 다음으로 본 발명의 고분자 화합물의 용도에 관해서 설명한다.
- [0138] 본 발명의 고분자 화합물은 통상 고체 상태에서 형광을 발하고, 고분자 발광체(즉, 고분자량의 발광 재료)로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 화합물은 우수한 전하 수송능을 갖고 있어, 고분자 발광 소자용 재료나 전하 수송 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 고분자 발광체를 이용한 고분자 발광 소자는 저전압, 고발광 효율로 구동할 수 있는 고성능의 고분자 발광 소자이다. 따라서, 본 발명의 고분자 화합물은 곡면상 광원, 평면상 광원 등의 면상 광원(예를 들면, 조명 등); 세그먼트 표시 장치(예를 들면, 세그먼트 타입의 표시 소자 등), 도트 매트릭스 표시 장치(예를 들면, 도트 매트릭스의 평면 표시 장치 등), 액정 표시 장치(예를 들면, 액정 표시 장치, 액정 디스플레이의 백라이트 등) 등의 표시 장치 등의 재료로서 유용하다. 또한, 본 발명의 고분자 화합물은 레이저용 색소, 유기 태양 전지용 재료, 유기 트랜지스터용의 유기 반도체, 도전성 박막, 유기 반도체 박막 등의 전도성 박막용 재료, 형광을 발하는 발광성 박막 재료 등으로서도 사용할 수 있다. 유기 트랜지스터는 바이폴라 트랜지스터로서 이용하는 것도, 고분자 전계 효과 트랜지스터 등의 전계 효과 트랜지스터로서 이용할 수도 있다.
- [0139] <고분자 발광 소자>
- [0140] 다음으로, 본 발명의 고분자 발광 소자에 관해서 설명한다.
- [0141] 본 발명의 고분자 발광 소자는 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 본 발명의 고분자 화합물을 포함하는 층을 갖는 고분자 발광 소자이다.
- [0142] 또한, 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 본 발명의 박막 또는 본 발명의 적층체를 갖는 고분자 발광 소자이다.
- [0143] 또한, 본 발명의 고분자 발광 소자는 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 발광층과 전하 수송층을 갖고, 상기 전하 수송층이 본 발명의 고분자 화합물로부터 얻어지는 층인 고분자 발광 소자이다.
- [0144] 또한, 본 발명의 고분자 발광 소자는 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에 발광층과 전하 수송층을 갖고, 상기 전하 수송층과 전극 사이에 전하 주입층을 갖고, 상기 전하 주입층이 본 발명의 고분자 화합물로부터 얻어지는 층이다.
- [0145] 상기 본 발명의 고분자 화합물을 포함하는 층은, 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층 등 중의 어느 것일 수도 있지만, 유기층이 발광층인 것이 바람직하다.
- [0146] 발광층이란 발광하는 기능을 갖는 층을 말한다. 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 층을 말한다. 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 층을 말한다. 또한, 정공 수송층과 전자 수송층을 총칭하여 전하 수송층이라고 한다. 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층은 각각 독립적으로 2층 이상 존재할 수도 있다.
- [0147] 본 발명의 고분자 발광 소자가 발광층을 갖는 경우, 상기 발광층의 두께는 이용하는 재료에 따라서 최적치가 다르고, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택하면 되는데, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.
- [0148] 발광층의 형성 방법으로는 예를 들면 액상 조성물로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다. 액상 조성물로부터의 성막 방법으로는, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다. 패턴 형성이나 다색의 분할 도포가 용이하다는 점에서, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 인쇄법이 바람직하다.
- [0149] 본 발명의 고분자 발광 소자는, 소자의 휘도 등 측면에서 양극과 음극 사이에 전압을 인가했을 때의 최대 외부 양자 수율이 1% 이상인 것이 바람직하고, 1.5% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0150] 본 발명의 고분자 발광 소자로서는 예를 들면 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 설치한 고분자 발광 소자, 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을 설치한 고분자 발광 소자, 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 설치하고, 또한 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을 설치한 고분자 발광 소자 등을 들 수 있다.
- [0151] 본 발명의 고분자 발광 소자로서는, 구체적으로는, 이하의 a) 내지 d)의 구조가 예시된다.
- [0152] a) 양극/발광층/음극

- [0153] b) 양극/정공 수송층/발광층/음극
- [0154] c) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- [0155] d) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0156] (여기서, /는 각 층이 인접하여 적층되어 있는 것을 나타내고, 이하 동일함)
- [0157] 본 발명의 고분자 화합물이 정공 수송층에 이용되는 경우에는, 본 발명의 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물이 상기 정공 수송성 기를 갖는 것이 바람직하다. 정공 수송성 기를 포함하는 고분자 화합물의 구체예로서는, 방향족 아민을 포함하는 중합체, 스티벤을 포함하는 중합체 등을 들 수 있다.
- [0158] 본 발명의 고분자 화합물이 전자 수송층에 이용되는 경우에는, 본 발명의 고분자 화합물인, 상기 화학식 (1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물이 상기 전자 수송성 기를 갖는 것이 바람직하다. 전자 수송성 기를 포함하는 고분자 화합물의 구체예로서는, 옥사디아졸을 포함하는 중합체, 트리아졸을 포함하는 중합체, 퀴놀린을 포함하는 중합체, 퀴놀살린을 포함하는 중합체, 벤조티아디아졸을 포함하는 중합체 등을 들 수 있다.
- [0159] 본 발명의 고분자 발광 소자가 정공 수송층을 갖는 경우, 통상, 상기 정공 수송층에는 정공 수송 재료(저분자, 고분자의 것이 있음)가 이용된다. 이 정공 수송 재료로서는, 전술한 본 발명의 조성물이 함유할 수도 있는 정공 수송 재료로 예시한 것을 들 수 있다.
- [0160] 상기 정공 수송 재료로서는, 구체적으로는, 일본 특허 공개 (소)63-70257호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-175860호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-135359호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-135361호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-209988호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-37992호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등이 예시된다.
- [0161] 이들 중에서, 정공 수송층에 이용하는 정공 수송 재료로서는, 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민 화합물기를 갖는 폴리실록산 유도체, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 및 그의 유도체 등의 고분자의 정공 수송 재료가 바람직하고, 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체가 더욱 바람직하다.
- [0162] 또한, 저분자의 정공 수송 재료로서는, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스티벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체가 예시된다. 저분자의 정공 수송 재료의 경우에는, 고분자 결합체에 분산시켜 이용하는 것이 바람직하다.
- [0163] 고분자 결합체로서는, 전하 수송을 극도로 저해하지 않는 것이 바람직하고, 또한 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 이용된다. 고분자 결합체로서는, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리실록산 등이 예시된다.
- [0164] 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체는 예를 들면 비닐 단량체로부터 양이온 중합 또는 라디칼 중합에 의해서 얻어진다.
- [0165] 폴리실란 및 그의 유도체로서는, 문헌[케미컬 리뷰(Chem.Rev.) 제89권, 1359페이지(1989년)], 영국 특허 GB2300196호 공개 명세서에 기재된 화합물 등이 예시된다. 합성 방법도 이들에 기재된 방법을 사용할 수 있는데, 특히 키핑법이 바람직하게 이용된다.
- [0166] 폴리실록산 및 그의 유도체는 실록산 골격 구조에는 정공 수송성이 거의 없기 때문에, 측쇄 또는 주쇄에 상기 저분자의 정공 수송 재료의 구조를 갖는 것이 바람직하게 이용된다. 특히 정공 수송성의 방향족 아민을 측쇄 또는 주쇄에 갖는 것이 예시된다.
- [0167] 정공 수송층의 성막의 방법에 제한은 없지만, 저분자의 정공 수송 재료로서는, 고분자 결합체와의 혼합 용액으로부터의 성막에 의한 방법이 예시된다. 고분자의 정공 수송 재료로서는, 용액(즉, 정공 수송 재료를 용매와 혼합한 것)으로부터의 성막에 의한 방법이 예시된다.
- [0168] 용액으로부터의 성막에 이용하는 용매로서는, 정공 수송 재료를 용해 또는 균일하게 분산할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 용매로서는, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-

디클로로벤젠 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시에탄, 프로필렌글리콜, 디에톡시메탄, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린, 1,2-헥산디올 등의 다가알코올 및 그의 유도체, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 알코올계 용매, 디메틸술폭사이드 등의 술폭사이드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매가 예시된다. 이들 유기 용매는 일종 단독으로 이용하거나 이종 이상을 병용할 수도 있다.

[0169] 용액으로부터의 성막 방법으로서, 용액으로부터의 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

[0170] 정공 수송층의 막두께는 이용하는 재료에 따라서 최적치가 다르고, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택하면 되는데, 적어도 핀홀이 발생하지 않는 두께가 필요하고, 너무 두꺼우면 소자의 구동 전압이 높아지는 경우가 있어 바람직하지 않다. 따라서, 정공 수송층의 막두께는 통상, 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

[0171] 본 발명의 고분자 발광 소자가 전자 수송층을 갖는 경우, 통상, 상기 전자 수송층에는 전자 수송 재료(저분자, 고분자의 것이 있음)가 이용된다. 이 전자 수송 재료로서는, 전술한 본 발명의 조성물이 함유할 수도 있는 전자 수송 재료로 예시한 것을 들 수 있다.

[0172] 상기 전자 수송 재료로서는, 구체적으로는, 일본 특허 공개 (소)63-70257호 공보, 일본 특허 공개 (소)63-175860호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-135359호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-135361호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-209988호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-37992호 공보, 일본 특허 공개 (평)3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등이 예시된다.

[0173] 이들 중에서, 옥사디아졸 유도체, 벤조퀴논 및 그의 유도체, 안트라퀴논 및 그의 유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리플루오렌 및 그의 유도체가 바람직하고, 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논, 트리스(8-퀴놀리놀) 알루미늄, 폴리퀴놀린이 더욱 바람직하다.

[0174] 전자 수송층의 성막법으로서 특별히 제한은 없지만, 저분자의 전자 수송 재료로서는, 분말로부터의 진공 증착법, 및 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법이 예시되고, 고분자 전자 수송 재료로서는 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법이 예시된다. 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막 시에는, 상기 고분자 결합제를 병용할 수도 있다.

[0175] 용액으로부터의 성막에 이용하는 용매로서는, 전자 수송 재료 및/또는 고분자 결합제를 용해 또는 균일하게 분산할 수 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 정공 수송층의 향에서 정공 수송층의 용액으로부터의 성막에 이용하는 용매로서 예시한 것을 들 수 있다. 이 용매는, 일종 단독으로 이용하거나 이종 이상을 병용할 수도 있다.

[0176] 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막 방법으로서, 상기 정공 수송층의 향에서 정공 수송층의 용액으로부터의 성막 방법으로서 예시한 것을 들 수 있다.

[0177] 전자 수송층의 막두께로서는, 이용하는 재료에 따라서 최적치가 다르고, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택하면 되는데, 적어도 핀홀이 발생하지 않는 두께가 필요하고, 너무 두꺼우면, 소자의 구동 전압이 높아져서 바람직하지 않다. 따라서, 전자 수송층의 막두께는, 통상, 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

[0178] 또한, 전극에 인접하여 설치한 정공 수송층, 전자 수송층 중, 전극으로부터의 전하 주입 효율을 개선하는 기능을 갖고, 소자의 구동 전압을 낮추는 효과를 갖는 것은, 각각, 특히 정공 주입층, 전자 주입층(이하, 이들 총칭을 「전하 주입층」이라고 하는 경우가 있음)이라고 일반적으로 불리는 경우가 있다

[0179] 또한 전극과의 밀착성 향상이나 전극으로부터의 전하 주입의 개선을 위해, 전극에 인접하여 상기 전하 주입층 또는 절연층을 설치할 수도 있고, 또한 계면의 밀착성 향상이나 혼합의 방지 등을 위해 전하 수송층이나 발광층

의 계면에 얇은 버퍼층을 삽입할 수도 있다.

- [0180] 적층하는 층의 순서나 수, 및 각 층의 두께에 관해서는, 발광 효율이나 소자수명을 감안하여 적절하게 사용할 수 있다.
- [0181] 본 발명에 있어서, 전하 주입층을 설치한 고분자 발광 소자로서는 예를 들면 음극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 고분자 발광 소자, 양극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 고분자 발광 소자를 들 수 있다. 구체적으로는, 이하의 e) 내지 p)의 구조를 들 수 있다.
- [0182] e) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- [0183] f) 양극/발광층/전자 주입층/음극
- [0184] g) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극
- [0185] h) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/음극
- [0186] i) 양극/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0187] j) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- [0188] k) 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극
- [0189] l) 양극/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0190] m) 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0191] n) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0192] o) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0193] p) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- [0194] 본 발명의 고분자 발광 소자로서는, 전술한 바와 같이, 본 발명의 고분자 화합물이 정공 수송층 및/또는 전자 수송층에 포함되어 있는 것도 포함한다. 또한, 본 발명의 고분자 발광 소자로서는, 본 발명의 고분자 화합물이 정공 주입층 및/또는 전자 주입층에 포함되어 있는 것도 포함한다.
- [0195] 본 발명의 고분자 화합물이 정공 주입층에 이용되는 경우에는, 전자 수용성 화합물과 동시에 이용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물이 전자 수송층에 이용되는 경우에는, 전자 공여성 화합물과 동시에 이용되는 것이 바람직하다. 여기서, 동시에 이용하기 위해서는, 공중합, 측쇄로서의 도입 등의 방법이 있다.
- [0196] 전하 주입층의 구체예로서는, 도전성 고분자를 포함하는 층, 양극과 정공 수송층 사이에 설치되고, 양극 재료와 정공 수송층에 포함되는 정공 수송 재료의 중간의 값의 이온화 포텐셜을 갖는 재료를 포함하는 층, 음극과 전자 수송층 사이에 설치되고, 음극 재료와 전자 수송층에 포함되는 전자 수송 재료의 중간의 값의 전자 친화력을 갖는 재료를 포함하는 층 등을 들 수 있다.
- [0197] 전하 주입층이 도전성 고분자를 포함하는 층인 경우, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도는, 10^{-5} S/cm 이상 10^3 S/cm 이하인 것이 바람직하고, 발광 화소 사이의 누설 전류를 작게 하기 위해서는, 10^{-5} S/cm 이상 10^2 S/cm 이하가 보다 바람직하고, 10^{-5} S/cm 이상 10^1 S/cm 이하가 더욱 바람직하다. 통상, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도를 10^{-5} S/cm 이상 10^3 S/cm 이하로 하기 위해서, 상기 도전성 고분자에 적량의 이온을 도핑한다.
- [0198] 도핑하는 이온의 종류는, 정공 주입층이면 음이온, 전자 주입층이면 양이온이다. 음이온의 예로서는, 폴리스티렌술폰산 이온, 알킬벤젠술폰산 이온, 캄포술폰산 이온 등을 들 수 있다. 양이온의 예로서는, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 테트라부틸암모늄 이온 등을 들 수 있다.
- [0199] 전하 주입층의 막두께는 통상, 1 nm 내지 100 nm이고, 2 nm 내지 50 nm가 바람직하다.
- [0200] 전하 주입층에 이용하는 재료는, 전극이나 인접하는 층의 재료와의 관계로 적절하게 선택하면 되고, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴놀살린 및 그의 유도체, 방향족 아민 구조를 주쇄 또는 측쇄에 포함하는 중합체 등의 도전성 고분자, 금속 프탈로시아닌(구리 프탈로시아닌 등), 카본

등이 예시된다.

- [0201] 절연층은, 통상, 막두께 0.5 내지 4.0 nm이고, 전하 주입을 쉽게 하는 기능을 갖는 것이다. 절연층의 재료로서는, 금속불화물, 금속산화물, 유기 절연 재료 등을 들 수 있다.
- [0202] 절연층을 설치한 고분자 발광 소자로서는, 음극에 인접하여 절연층을 설치한 고분자 발광 소자, 양극에 인접하여 절연층을 설치한 고분자 발광 소자를 들 수 있다. 구체적으로는 예를 들면 이하의 q) 내지 ab)의 구조를 들 수 있다.
- [0203] q) 양극/절연층/발광층/음극
- [0204] r) 양극/발광층/절연층/음극
- [0205] s) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- [0206] t) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/음극
- [0207] u) 양극/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0208] v) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0209] w) 양극/절연층/발광층/전자 수송층/음극
- [0210] x) 양극/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0211] y) 양극/절연층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0212] z) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0213] aa) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0214] ab) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0215] 본 발명의 고분자 발광 소자는, 상기 a) 내지 ab)에 예시한 소자 구조에 있어서, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 중 어느 하나에 본 발명의 조성물을 포함한다.
- [0216] 본 발명의 고분자 발광 소자는, 통상, 기관 상에 형성된다. 이 기관은 전극을 형성하고, 유기물의 층을 형성할 때에 변화하지 않는 것이면 된다. 기관의 재료로서는 예를 들면 유리, 플라스틱, 고분자 필름, 실리콘 기관 등을 들 수 있다. 불투명한 기관의 경우에는, 반대의 전극(즉, 기관으로부터 먼 쪽의 전극)이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다. 통상, 본 발명의 고분자 발광 소자가 갖는 양극 및 음극의 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명하다. 양극측이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.
- [0217] 양극의 재료로서는, 도전성의 금속산화물막, 반투명의 금속 박막 등이 이용된다. 구체적으로는, 산화인듐, 산화아연, 산화주석, 및 이들의 복합체인 인듐 주석 옥사이드(ITO), 인듐 아연 옥사이드 등을 포함하는 도전성 유리를 이용하여 제조된 막(NESA 등)이나, 금, 백금, 은, 구리 등이 이용되고, ITO, 인듐 아연 옥사이드, 산화주석이 바람직하다. 양극의 제조 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 도금법 등을 들 수 있다. 또한, 양극으로서, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체 등의 유기 투명한 도전막을 이용할 수도 있다.
- [0218] 양극의 막두께는, 광의 투과성과 전기 전도도를 고려하여 적절하게 조정할 수가 있는데, 통상, 10 nm 내지 10 μ m이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1 μ m, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.
- [0219] 양극 상에, 전하 주입을 쉽게 하기 위해서, 프탈로시아닌 유도체, 도전성 고분자, 카본 등을 포함하는 층, 또는 금속산화물이나 금속불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 층을 설치할 수도 있다.
- [0220] 음극의 재료로서는 일함수가 작은 재료가 바람직하다. 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 이테르븀 등의 금속, 및 이들 중 2개 이상의 합금, 또는 이들 중 1개 이상과, 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐, 주석 중 1개 이상과의 합금, 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. 음극을 2층 이상의 적층 구조로 할 수도 있다.

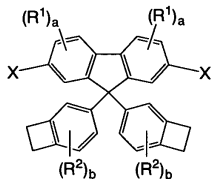
- [0221] 음극의 막두께는 전기 전도도나 내구성을 고려하여 적절하게 조정할 수가 있는데 예를 들면 10 nm 내지 10 μm이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1 μm, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.
- [0222] 음극의 제조 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 또한 금속 박막을 열압착하는 라미네이트법 등이 이용된다. 또한, 음극과 유기층 사이에 도전성 고분자를 포함하는 층, 또는 금속산화물이나 금속불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 층을 설치할 수도 있고, 음극 제조 후, 상기 고분자 발광 소자를 보호하는 보호층을 설치할 수도 있다. 고분자 발광 소자를 장기간 안정적으로 이용하기 위해서는, 소자를 외부로부터 보호하기 위해서 보호층 및/또는 보호 커버를 설치하는 것이 바람직하다.
- [0223] 보호층으로서, 고분자 화합물, 금속산화물, 금속불화물, 금속붕화물, 금속질화물, 유기무기 혼성 재료 등을 사용할 수 있다. 보호 커버로서는, 유리판, 표면에 저투수율 처리를 실시한 플라스틱판 등을 사용할 수 있고, 상기 커버를 열경화 수지나 광경화 수지로 소자 기판과 접합시켜 밀폐하는 방법이 바람직하게 이용된다. 스페이서를 이용하여 공간을 유지하면, 소자에 흡집이 생기는 것을 방지하는 것이 용이하다. 상기 공간에 질소나 아르곤과 같은 불활성인 가스를 봉입하면, 음극의 산화를 방지할 수가 있고, 또한 산화바륨 등의 건조제를 상기 공간 내에 설치함으로써 제조 공정에서 흡착한 수분이 소자에 손상을 주는 것을 억제하는 것이 용이해진다. 이들 중에서, 어느 하나 하나 이상의 방법을 취하는 것이 바람직하다.
- [0224] 본 발명의 고분자 발광 소자는 예를 들면 곡면상 광원, 평면상 광원 등의 면상 광원(예를 들면, 조명 등); 세그먼트 표시 장치(예를 들면, 세그먼트 타입의 표시 소자 등), 도트 매트릭스 표시 장치(예를 들면, 도트 매트릭스의 평면 표시 장치 등), 액정 표시 장치(예를 들면, 액정 표시 장치, 액정 디스플레이의 백라이트 등) 등의 표시 장치 등에 사용할 수 있다.
- [0225] 본 발명의 고분자 발광 소자를 이용하여 면상의 발광을 얻기 위해서는, 면상의 양극과 음극이 중첩되도록 배치하면 된다. 패턴상의 발광을 얻기 위해서는, 면상의 발광 소자의 표면에 패턴상의 창을 형성한 마스크를 설치하는 방법, 비발광부의 유기물층을 극단적으로 두껍게 형성하여 실질적으로 비발광으로 하는 방법, 양극 또는 음극 중 어느 한쪽, 또는 양쪽의 전극을 패턴상으로 형성하는 방법이 있다. 이들 중 어느 하나의 방법으로 패턴을 형성하고, 몇개의 전극을 독립적으로 On/OFF할 수 있도록 배치함으로써, 숫자나 문자, 간단한 기호 등을 표시할 수 있는 세그먼트 타입의 표시 소자가 얻어진다. 또한, 도트 매트릭스 소자로 하기 위해서는, 양극과 음극을 모두 스트라이프상으로 형성하여 직교하도록 배치하면 된다. 복수 종류의 발광색이 서로 다른 고분자 형광체를 분할 도포하는 방법이나, 컬러 필터 또는 형광 변환 필터를 이용하는 방법에 의해, 부분 컬러 표시, 멀티 컬러 표시가 가능해진다. 도트 매트릭스 소자는 패시브 구동도 가능하고, TFT 등과 조합하여 액티브 구동할 수도 있다. 이들 표시 소자는 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 단말, 휴대 전화, 카 내비게이션, 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 사용할 수 있다.
- [0226] 면상의 발광 소자는 자발광 박형으로서, 액정 표시 장치의 백라이트용의 면상 광원, 또는 면상의 조명용 광원으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 플렉시블한 기판을 이용하면, 곡면상의 광원이나 표시 장치로서도 사용할 수 있다.
- [0227] <유기 트랜지스터(고분자 전계 효과 트랜지스터)>
- [0228] 다음으로, 유기 트랜지스터의 일 양태인 고분자 전계 효과 트랜지스터를 설명한다.
- [0229] 본 발명의 고분자 화합물은 고분자 전계 효과 트랜지스터의 재료로서, 그 중에서도 활성층으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 고분자 전계 효과 트랜지스터의 구조로서는, 통상은, 소스 전극 및 드레인 전극이 고분자를 포함하는 활성층에 접하여 설치되어 있고, 또한 활성층에 접한 절연층을 사이에 두고 게이트 전극이 설치되면 된다.
- [0230] 고분자 전계 효과 트랜지스터는 통상은 지지 기판 상에 형성된다. 지지 기판으로서의 전계 효과 트랜지스터로서의 특성을 저해하지 않으면 재질은 특별히 제한되지 않지만, 유리 기판이나 플렉시블한 필름 기판이나 플라스틱 기판도 사용할 수 있다.
- [0231] 고분자 전계 효과 트랜지스터는, 공지된 방법 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-110069호 공보 기재의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0232] 활성층을 형성할 때에, 유기 용매 가용성의 중합체를 포함하는 조성물을 이용하는 것이 제조상 매우 유리하고 바람직하다. 유기 용매 가용성의 중합체를 포함하는 조성물이 용매를 포함하여 이루어지는 액상 조성물로부터의 성막 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코

팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

[0233] 고분자 전계 효과 트랜지스터를 제조한 후, 밀봉하여 이루어지는 밀봉 고분자 전계 효과 트랜지스터가 바람직하다. 이에 따라, 고분자 전계 효과 트랜지스터가, 대기로부터 차단되어, 고분자 전계 효과 트랜지스터의 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0234] 밀봉하는 방법으로서, 자외선(UV) 경화 수지, 열경화 수지나 무기의 SiON_x막 등으로 커버하는 방법, 유리판이나 필름을 UV 경화 수지, 열경화 수지 등으로 접합시키는 방법 등을 들 수 있다. 대기와 차단 효과를 효과적으로 행하기 위해서 고분자 전계 효과 트랜지스터를 제조한 후, 밀봉하기까지의 공정을 대기에 노출시키지 않고(예를 들면, 건조한 질소 분위기 중, 진공 중 등에서) 행하는 것이 바람직하다.

[0235] 본 발명의 고분자 화합물은 하기 화학식 (4)로 표시되는 화합물을 원료로서 이용하여 중합하는 방법에 의해 제조할 수 있다.



(4)

[0236]

[0237] 식 중, X는 각각 중합에 관여할 수 있는 치환기를 나타낸다. R¹, R² 및 a, b는 독립적으로, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

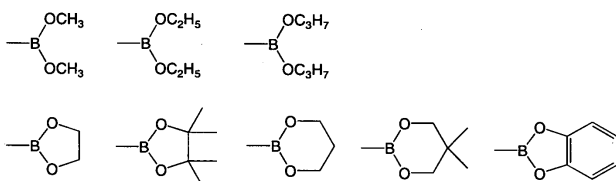
[0238] 중합에 관여할 수 있는 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화메틸기, 할로젠화마그네슘기, 스타닐기, -B(OH)₂, 포르밀기, 시아노기, 비닐기 등을 들 수 있다.

[0239] 그 중에서도, -B(OH)₂, 붕산에스테르기, 할로젠화마그네슘, 스타닐기, 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 또는 아릴알킬술포네이트기가 바람직하다.

[0240] 여기에, 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있고, 바람직하게는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이다. 더욱 바람직하게는 브롬 원자이다.

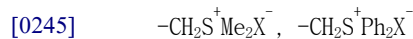
[0241] 알킬술포네이트기로서는 메탄술포네이트기, 에탄술포네이트기, 트리플루오로메탄술포네이트기 등이 예시되고, 아릴술포네이트기로서는 벤젠술포네이트기, p-톨루엔술포네이트기 등이 예시되고, 아릴알킬술포네이트기로서는 벤질술포네이트기 등이 예시된다.

[0242] 붕산에스테르기로서는 디알킬에스테르, 디아릴에스테르, 디아릴알킬에스테르를 들 수 있고, 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.



[0243]

[0244] 술포늄메틸기로서는, 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.

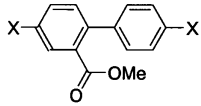


[0246] (X는 할로젠 원자를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타냄)

[0247] 포스포늄메틸기로서는, 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.

- [0248] $-\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$ (X는 할로젠 원자를 나타냄)
- [0249] 포스포네이트메틸기로서는 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.
- [0250] $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OR}')_2$
- [0251] (X는 할로젠 원자를 나타내고, R'는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기를 나타냄)
- [0252] 모노할로젠화메틸기로서는, 불화메틸기, 염화메틸기, 브롬화메틸기, 요오드화메틸기가 예시된다.
- [0253] 할로젠화마그네슘기로서는, 염화마그네슘기, 브롬화마그네슘기, 요오드화마그네슘기가 예시된다.
- [0254] 스타닐기로서는, 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기 및 아릴알킬기 중에서 선택되는 3개의 치환기를 갖는 스타닐기를 나타내고, 스타닐기, 트리클로로스타닐기, 트리메틸스타닐기, 트리에틸스타닐기, 트리-n-부틸스타닐기, 트리페닐스타닐기, 트리벤질스타닐기가 예시된다.
- [0255] 중합에 관여할 수 있는 치환기로서 바람직한 치환기는 중합 반응의 종류에 따라서 다르지만, 예를 들면 야마모토(Yamamoto) 커플링 반응 등 0가 니켈 착체를 이용하는 경우에는, 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 또는 아릴알킬술포네이트기를 들 수 있다. 또한 스즈키 커플링 반응 등 니켈 촉매 또는 팔라듐 촉매를 이용하는 경우에는 알킬술포네이트기, 할로젠 원자, 봉산에스테르기, $-\text{B}(\text{OH})_2$ 등을 들 수 있다.
- [0256] 본 발명의 제조 방법은, 구체적으로는, 단량체가 되는, 중합에 관여하는 치환기를 복수 갖는 화합물을, 필요에 따라 유기 용매에 용해하고, 예를 들면 알칼리나 적당한 촉매를 이용하여, 유기 용매의 용점 이상 비점 이하에서 행할 수 있다. 예를 들면, "문헌[오거닉 리액션즈(Organic Reactions)", 제14권, 270-490페이지, 존 윌리 앤드선즈(John Wiley&Sons, Inc.), 1965년], ["오거닉 신세스(Organic Syntheses)", 콜렉티브 제6권 (Collective Volume VI), 407-411페이지, 존 윌리 앤드선즈(John Wiley&Sons, Inc.), 1988년], [케미컬 리뷰 (Chem.Rev.), 제95권, 2457페이지(1995년)], [저널 오브 오르가노메탈릭 케미스트리(J.Organomet.Chem.), 제 576권, 147페이지(1999년)], [매크로몰리콜러 케미스트리 매크로몰리콜러 심포지움(Makromol.Chem., Macromol.Symp.), 제12권, 229페이지(1987년)] 등에 기재된 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0257] 본 발명의 고분자 화합물의 제조 방법에 있어서, 중합시키는 방법으로서, 상기 화학식 (4)로 표시되는 화합물의 중합에 관여할 수 있는 치환기에 따라서, 기지의 축합 반응을 이용함으로써 제조할 수 있다.
- [0258] 또한, 중합에 관여할 수 있는 치환기를 2개 이상 갖는 화합물의 공존 하에서 중합을 실시함으로써 공중합체를 제조할 수 있다. 중합에 관여할 수 있는 치환기를 3개 이상 갖는 화합물을 공중합함으로써 분지 구조를 갖는 고분자 화합물을 제조할 수 있다.
- [0259] 본 발명의 고분자 화합물이 중합에 있어서, 이중 결합을 생성하는 경우에는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-202355호 공보에 기재된 방법을 들 수 있다. 즉, 포르밀기를 갖는 화합물과 포스포늄메틸기를 갖는 화합물과의, 또는 포르밀기와 포스포늄메틸기를 갖는 화합물의 비티그(wittig) 반응에 의한 중합, 비닐기를 갖는 화합물과 할로젠 원자를 갖는 화합물과의 헤크(Heck) 반응에 의한 중합, 모노할로젠화메틸기를 2개 또는 2개 이상 갖는 화합물의 탈할로젠화소법에 의한 중축합, 술포늄메틸기를 2개 또는 2개 이상 갖는 화합물의 술포늄염 분해법에 의한 중축합, 포르밀기를 갖는 화합물과 시아노기를 갖는 화합물과의 크노에베나겔(Knoevenagel) 반응에 의한 중합 등의 방법, 포르밀기를 2개 또는 2개 이상 갖는 화합물의 맥머리(McMurry) 반응에 의한 중합 등의 방법이 예시된다.
- [0260] 본 발명의 고분자 화합물이 축합 중합에 의해서 주쇄에 3중 결합을 생성하는 경우에는 예를 들면 헤크 반응, 소노가시라(Sonogashira) 반응을 이용할 수 있다.
- [0261] 또한, 이중 결합이나 3중 결합을 생성하지 않는 경우에는, 예를 들면 해당하는 단량체로부터 스즈키 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리나드 반응에 의해 중합하는 방법, Ni(0) 착체에 의해 중합하는 방법, FeCl₃ 등의 산화제에 의해 중합하는 방법, 전기 화학적으로 산화 중합하는 방법, 또는 적당한 이탈기를 갖는 중간체 고분자의 분해에 의한 방법 등이 예시된다.
- [0262] 이들 중에서, 비티그 반응에 의한 중합, 헤크 반응에 의한 중합, 크노에베나겔 반응에 의한 중합, 및 스즈키 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리나드 반응에 의해 중합하는 방법 및 니켈 제로가 착체에 의해 중합하는 방법이, 분자량 제어의 용이성 측면, 공중합의 경우의 조성비 제어의 용이성 측면에서 바람직하다.

- [0263] 본 발명의 제조 방법 중에서, 중합에 관여할 수 있는 치환기가 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 또는 아릴알킬술포네이트기 중에서 선택되고, 니켈 제로가 착체 또는 팔라듐 촉매 존재 하에서 축합 중합하는 제조 방법이 바람직하다.
- [0264] 원료 화합물로서는, 디할로젠화 화합물, 비스(알킬술포네이트) 화합물, 비스(아릴술포네이트) 화합물, 비스(아릴알킬술포네이트) 화합물 또는 할로젠-알킬술포네이트 화합물, 할로젠-아릴술포네이트 화합물, 할로젠-아릴알킬술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물, 아릴술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물을 들 수 있다.
- [0265] 이 경우, 예를 들면 원료 화합물로서 할로젠-알킬술포네이트 화합물, 할로젠-아릴술포네이트 화합물, 할로젠-아릴알킬술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물, 아릴술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물을 이용함으로써, 반복 단위의 방향이나 시퀀스를 제어한 고분자 화합물을 제조하는 방법을 들 수 있다.
- [0266] 또한, 본 발명의 제조 방법 중에서, 중합에 관여할 수 있는 치환기가 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, $-B(OH)_2$ 또는 붕산에스테르기 중에서 선택되고, 전체 원료 화합물이 갖는, 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 및 아릴알킬술포네이트기의 몰수의 합계(J)와, $-B(OH)_2$ 및 붕산에스테르기의 몰수의 합계(K)의 비가 실질적으로 1(통상 K/J 는 0.7 내지 1.2의 범위)이고, 니켈 촉매 또는 팔라듐 촉매를 이용하여 축합 중합하는 제조 방법이 바람직하다.
- [0267] 구체적인 원료 화합물의 조합으로서, 디할로젠화 화합물, 비스(알킬술포네이트) 화합물, 비스(아릴술포네이트) 화합물 또는 비스(아릴알킬술포네이트) 화합물과 디붕산 화합물 또는 디붕산에스테르 화합물의 조합을 들 수 있다.
- [0268] 또한, 할로젠-붕산 화합물, 할로젠-붕산에스테르 화합물, 알킬술포네이트-붕산 화합물, 알킬술포네이트-붕산에스테르 화합물, 아릴술포네이트-붕산 화합물, 아릴술포네이트-붕산에스테르 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산에스테르 화합물을 들 수 있다.
- [0269] 이 경우, 예를 들면 원료 화합물로서 할로젠-붕산 화합물, 할로젠-붕산에스테르 화합물, 알킬술포네이트-붕산 화합물, 알킬술포네이트-붕산에스테르 화합물, 아릴술포네이트-붕산 화합물, 아릴술포네이트-붕산에스테르 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산에스테르 화합물을 이용함으로써, 반복 단위의 방향이나 시퀀스를 제어한 고분자 화합물을 제조하는 방법을 들 수 있다.
- [0270] 유기 용매로서는, 이용하는 화합물이나 반응에 따라서도 다르지만, 일반적으로 부반응을 억제하기 위해서, 이용하는 용매는 충분히 탈산소 처리를 실시하여, 불활성 분위기 하에서 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 또한, 마찬가지로 탈수 처리를 행하는 것이 바람직하다. 단, 스즈끼 커플링 반응과 같은 물과의 2상계에서의 반응의 경우에는 그에 한정되는 것은 아니다.
- [0271] 용매로서는, 이용하는 화합물이나 반응에 따라서 다르지만, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 포화탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 불포화 탄화수소, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 클로로부탄, 브로모부탄, 클로로펜탄, 브로모펜탄, 클로로헥산, 브로모헥산, 클로로시클로헥산, 브로모시클로헥산 등의 할로젠화포화탄화수소, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로젠화 불포화 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, t-부틸알코올 등의 알코올류, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등의 카르복실산류, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 등의 에테르류, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘 등의 아민류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸모르폴린옥사이드 등의 아미드류 등이 예시되고, 단일 용매 또는 이들의 혼합 용매를 이용할 수도 있다.
- [0272] 반응시키기 위해서 적절하게 알칼리나 적당한 촉매를 첨가한다. 이들은 이용하는 반응에 따라서 선택하면 된다. 상기 알칼리 또는 촉매는 반응에 이용하는 용매에 충분히 용해되는 것이 바람직하다. 알칼리 또는 촉매를 혼합하는 방법으로서, 반응액을 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기 하에서 교반하면서 천천히 알칼리 또는 촉매의 용액을 첨가하거나, 반대로 알칼리 또는 촉매의 용액에 반응액을 천천히 첨가하는 방법이 예시된다.
- [0273] 본 발명의 상기 화학식 (4)로 표시되는 화합물은 하기 화학식 (6)으로 표시되는 화합물로부터 제조할 수 있다.



(6)

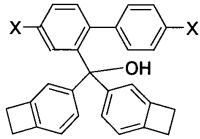
[0274]

[0275]

식 중, X는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0276]

상기 화학식 (6)으로 표시되는 화합물과 3-브로모벤조시클로부텐을 용매에 녹이고 알킬리튬 또는 알킬마그네슘의 존재 하에서, -78℃에서 반응시키면, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물이 제조된다. 용매로서는, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매 또는 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매가 이용된다.



(7)

[0277]

[0278]

식 중, X는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0279]

상기 화학식 7로 표시되는 화합물을 용매에 녹이고 루이스산 또는 알킬술폰산 또는 톨루엔술폰산의 존재 하에서, 0℃에서 반응시키면, 상기 화학식 (4)로 표시되는 화합물이 제조된다. 용매로서는, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매 또는 디클로로메탄 등의 할로젠 함유계 용매가 이용된다.

[0280]

본 발명의 고분자 화합물을 고분자 LED 등에 이용하는 경우, 그 순도가 발광 특성 등의 소자의 성능에 영향을 주기 때문에, 중합 전의 단량체를 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제한 후에 중합하는 것이 바람직하다. 또한 중합 후, 재침전 정제, 크로마토그래피에 의한 분별 등의 순화 처리를 하는 것이 바람직하다.

[0281]

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해서 실시예를 기술하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0282]

- 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량의 측정 방법 -

[0283]

실시예에 있어서, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 시마즈 세이사쿠쇼 제조, 상품명: LC-10Avp)에 의해 구하였다. 측정하는 중합체는 약 0.5 중량%의 농도가 되도록 테트라히드로푸란에 용해시키고, GPC에 50 μL 주입하였다. GPC의 이동상은 테트라히드로푸란을 이용하고, 0.6 mL/분의 유속으로 흘렸다. 칼럼은, TSK겔 슈퍼(gel Super) HM-H(도소 제조) 2개와 TSK겔 슈퍼 H2000(도소 제조) 1개를 직렬로 연결하였다. 검출기에는 시차 굴절률 검출기(시마즈 세이사쿠쇼 제조, 상품명: RID-10A)를 이용하였다.

[0284]

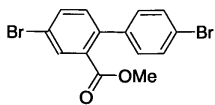
<실시예 1> 화합물 C의 합성

[0285]

[화합물 B의 합성]

[0286]

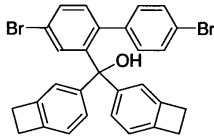
삼구 둥근 바닥 플라스크(100 ml)에 교반자를 넣고, 컨텐서, 열전쌍을 부착하였다. 3-브로모벤조시클로부텐(4.1 g), 테트라히드로푸란(69 ml)을 투입하고, 드라이아이스-아세톤 배스에서 -78℃까지 냉각하였다. n-BuLi(16.9 ml)를 첨가하고 2시간 교반하고, 화합물 A:



[0287]

[0288]

(4.1 g)를 테트라히드로푸란(12 ml)에 녹인 용액을 적하하였다. 2시간 -78℃에서 교반한 후, 다시 실온에서 4시간 교반하였다. 빙욕으로 식히면서 물(50 ml)을 천천히 첨가하고, 분액 로트에 옮겨 세정하고, 다시 물 30 ml로 두번 세정하였다. 얻어진 유기층은 황산마그네슘을 이용하여 탈수하고, 고체를 여과하여 용액을 농축하였다. 그 결과 화합물 B:

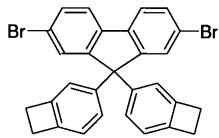


[0289]

[0290] 를 포함하는 고체를 8.1 g(수율 99.9%, LC 순도 73.0%) 얻었다.

[0291] [화합물 C의 합성]

[0292] 둥근 바닥 플라스크(100 ml)에 화합물 B를 투입하고, 디클로로메탄(24 ml)을 첨가하여 용액으로 하였다. 빙욕으로 0°C로 냉각한 후, BF₃Et₂O(7.0 ml)를 적하 깔때기로부터 적하하였다. 1시간 교반 후, 추가로 BF₃Et₂O(7.0 ml)을 첨가하여 1시간 교반하고, 실온에서 5시간 교반하였다. 물(100 ml)을 첨가하여 교반한 후, 분액 로트에 옮기고, 클로로포름(50 ml)으로 3회 추출하였다. 얻어진 유기층은 황산나트륨으로 건조한 후, 용액을 농축하고, 클로로포름(30 ml)을 첨가하였다. 가열 환류하면서 메탄올(300 ml)을 첨가하여 결정화를 행하고, 얻어진 결정을 여과하였다. 이 결정을 클로로포름(20 ml)에 첨가하여 가열하고, 메탄올(200 ml)을 첨가하여 실온에서 2시간 교반하였다. 생성된 결정을 여과하여 건조하였다. 목적으로 하는 화합물 C:



[0293]

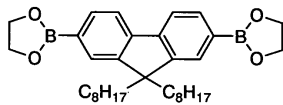
[0294] 를 백색 고체로서 2.0 g(수율 35.0%, LC 순도 99.5%) 얻었다. 구조는 ¹HNMR의 측정 결과에 의해 결정하였다.

¹HNMR (300MHz, CDCl₃) : δ 7.56(d, 8.1Hz, 2H), 7.49(d, 1.2Hz, 2H), 7.45(dd, 8.1, 1.2Hz, 2H), 7.01(d, 7.8Hz, 2H), 6.92(d, 7.8Hz, 2H), 6.81(s, 2H), 3.11(s, 4H)

[0295]

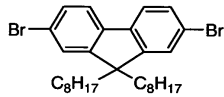
[0296] <실시예 2> 중합체 1의 합성

[0297] 디모스를 접속한 200 mL 3구 플라스크에 교반자를 넣고, 컨테이너, 열전쌍을 부착하고, 화합물 D:



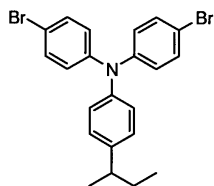
[0298]

[0299] 0.536 g(1.0 mmol), 화합물 E:



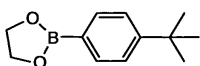
[0300]

[0301] 0.110 g(0.2 mmol), 화합물 C 0.105 g(0.2 mmol), 화합물 F:



[0302]

[0303] 0.275 g(0.6 mmol), 톨루엔 10 ml를 첨가하였다. 질소 분위기 하에서, 단량체 용액을 가열하여 50°C에서 아세트산팔라듐 0.4 mg, 트리스(2-메톡시페닐)포스핀 2.7 mg, 20 중량% 테트라에틸암모늄 히드록시드 수용액 3.4 g을 주입 첨가하였다. 105°C로 가열한 후, 30 hr 교반하였다. 다음으로 톨루엔 0.5 mL에 용해한 화합물 G:



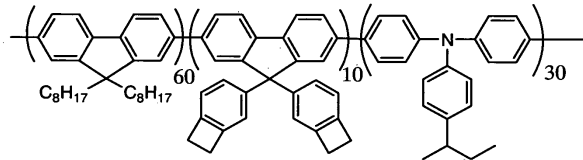
[0304]

[0305] 89 mg을 첨가하고 105°C에서 2 hr 교반하였다. 추가로 N,N-디에틸티오펜카르복산나트륨삼수화물 0.2 g, 이온 교환수 3 mL를 첨가하고 65°C에서 2 hr 교반하였다.

[0306] 유기층을 수층과 분리한 후, 유기층을 2 M 염산 약 20 mL(1회), 10 중량% 아세트산나트륨 수용액 약 20 mL(1회), 이온 교환수 약 20 mL(3회)의 순서로 세정하였다. 유기층을 메탄올 약 270 mL에 적하하여 중합체를 침전시키고, 침전물을 여과한 후 건조하여 고체를 얻었다. 이 고체를 톨루엔 약 30 mL에 용해시키고, 미리 톨루엔을 통액한 실리카겔/알루미나 칼럼에 용액을 통액하고, 이 용액을 메탄올 약 270 mL에 적하하여 중합체를 침전시키고, 침전물을 여과한 후 건조하여 중합체 1을 0.49 g 얻었다.

[0307] 중합체 1의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각 $M_n=3.2 \times 10^4$, $M_w=7.8 \times 10^4$ 였다.

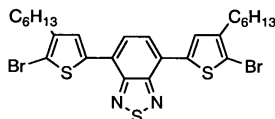
[0308] 출발 원료의 투입비로부터, 중합체 1은 하기 화학식으로 표시되는 비율로 상기 단위를 갖는 것이라고 추측된다.



[0309]

[0310] <합성예 1> 중합체 2의 합성

[0311] 불활성 분위기 하에서 화합물 D(620 mg, 1.17 mmol), 화합물 H:



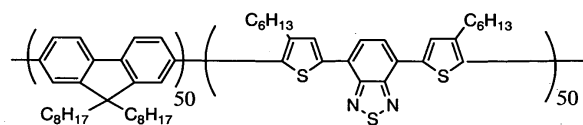
[0312]

[0313] (733 mg, 1.17 mmol)를 톨루엔(21.6 g)에 용해시키고, 이것에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(27 mg, 0.0234 mmol)을 첨가하고, 실온에서 10분간 교반하였다. 계속해서 테트라에틸암모늄히드록시드 20% 수용액(4.2 g)을 가하여 승온하고, 약 17시간 가열 환류하였다. 반응 후, 페닐보론산(214 mg)을 첨가하고 추가로 1시간 가열 환류하였다. 그 후 실온까지 냉각하고, 반응 매스를 메탄올(204 ml)에 적하하고, 석출된 침전을 여과 분별하였다. 얻어진 침전은 메탄올로 세정하고 감압 건조를 행하여 고형물을 얻었다.

[0314] 다음으로, 얻어진 고형물을 톨루엔(51 ml)에 용해시켜, 실리카 및 알루미나를 충전한 칼럼으로 통액한 후, 농축하였다. 농축액을 메탄올(204 ml)에 첨가하고 1시간 교반하고, 석출된 침전을 여과 분별하였다. 얻어진 침전을 메탄올로 세정하고 감압 건조를 행하여 중합체 2를 780 mg 얻었다.

[0315] 중합체 2의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 $M_w=8.3 \times 10^4$, $M_n=3.7 \times 10^4$ 였다.

[0316] 출발 원료의 투입비로부터, 중합체 2는, 하기 화학식으로 표시되는 비율로 상기 단위를 갖는 것이라고 추측된다.



[0317]

[0318] <실시예 3>

[0319] - 발광 소자의 제조 -

[0320] 스퍼터링법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 붙인 유리 기판에, 폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산(바이엘(Bayer) 제조, 바이트론(Baytron) P AI4083)의 현탁액을, 스핀 코팅에 의해 약 80 nm의 두께가 되도록 성막하고, 핫 플레이트 상에서 200°C, 10분간 건조하였다. 다음으로, 중합체 1을 크실렌에 1.5 중량%의 농도로 용해시키고, 얻어진 크실렌 용액을 이용하여 스핀 코팅에 의해 약 20 nm의 두께가 되도록 제막하였다. 그리고, 산소 농도 및 수분 농도가 모두 10 ppm 이하(중량 기준)의 질소 분위기 하에서, 180°C 15분간 건조하였다. 다음에 중합체 2를 크실렌에 1.5 중량%의 농도로 용해시키고, 얻어진 크실렌 용액을 이용하여 스핀 코팅에 의해 약 80 nm의 두께가 되도록 제막하였다. 그리고, 산소 농도 및 수분 농도가 모두 10 ppm 이하(중량 기준)의

질소 분위기 하에서, 130℃ 1시간 건조하였다. 음극으로서, 바륨을 약 5 nm, 이어서 알루미늄을 약 80 nm 증착하여 고분자 발광 소자를 제조하였다. 소자 구성은, ITO/바이트론 P(약 80 nm)/중합체 1(약 20 nm)/중합체 2(약 80 nm)/Ba/Al이었다. 또한, 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후, 금속의 증착을 개시하였다.

[0321] 얻어진 고분자 발광 소자에 9.0 V의 전압을 걸면, 형광 파장의 피크톱이 650 nm인 형광을 발하고, 그 때의 휘도는 972 cd/m^2 였다. 또한 발광 효율은 6 V에서 최대치를 나타내고, 0.155 cd/A였다.

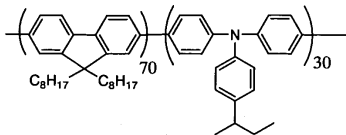
[0322] <합성예 2>

[0323] 덩로스를 접속한 200 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에, 화합물 D 1.60 g(3.0 mmol), 화합물 E 0.66 g(1.2 mmol), 화합물 F 0.83 g(1.8 mmol), 톨루엔 23 ml를 첨가하였다. 질소 분위기 하, 단량체 용액을 가열하여 50℃에서 아세트산팔라듐 1.2 mg, 트리스(2-메톡시페닐)포스핀 9.5 mg, 20 중량% 테트라에틸암모늄히드록시드 수용액 10.2 g을 주입 첨가하였다. 105℃로 가열한 후, 4 hr 교반하였다. 다음으로 톨루엔 1.5 mL에 용해한 화합물 G 267 mg을 첨가하고 105℃에서 2 hr 교반하였다. 추가로 N,N-디에틸티오카르바미산나트륨삼수화물 0.6 g, 이온 교환수 9 mL를 첨가하고 65℃에서 2 hr 교반하였다.

[0324] 유기층을 수층과 분리한 후, 유기층을 2 M 염산 약 70 mL(1회), 10 중량% 아세트산나트륨 수용액 약 70 mL(1회), 이온 교환수 약 70 mL(3회)의 순서로 세정하였다. 유기층을 메탄올 약 800 mL에 적하하여 중합체를 침전시키고, 침전물을 여과한 후 건조하여 고체를 얻었다. 이 고체를 톨루엔 약 90 mL에 용해시키고, 미리 톨루엔을 통액한 실리카겔/알루미나 칼럼에 용액을 통액하고, 이 용액을 메탄올 약 800 mL에 적하하여 중합체를 침전시키고, 침전물을 여과한 후 건조하여 중합체 3을 1.80 g 얻었다.

[0325] 중합체 3의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각 $M_n=9.9 \times 10^4$, $M_w=2.4 \times 10^5$ 였다.

[0326] 출발 원료의 투입비로부터, 중합체 3은, 하기 화학식으로 표시되는 비율로 상기 단위를 갖는 것이라고 추측된다.



[0327]

[0328] <비교예 1>

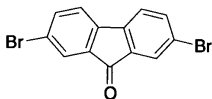
[0329] - 발광 소자의 제조 -

[0330] 실시예 3에 있어서, 중합체 1 대신에 중합체 3을 이용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 고분자 발광 소자를 제조하였다.

[0331] 얻어진 고분자 발광 소자에 9.0 V의 전압을 걸면, 형광 파장의 피크톱이 650 nm인 형광을 발하고, 그 때의 휘도는 706 cd/m^2 였다. 또한 발광 효율은 6 V에서 최대치를 나타내고, 0.120 cd/A였다.

[0332] <합성예 3> 화합물 I의 합성

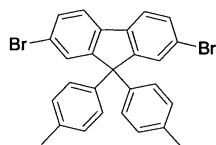
[0333] 삼구 반응 용기(5 L)에 2,7-디브로모-9-플루오레논:



[0334]

[0335] (338 g, 1 mol), 3-머캅토프로판-1-술폰산나트륨(20 g, 0.1122 mol) 및 톨루엔(2.5 L)을 투입하였다. 열전쌍 및 컨덴서를 부착하고 메카니컬 교반기와 교반 날개를 부착하였다. 트리플루오로메탄술폰산(165.01 g, 1.1 mol)을 투입한 적하 깔때기를 부착하고 질소 가스 분위기 하로 하였다. 실온에서 교반하여 슬러리를 만들고, 적하 깔때기로부터 트리플루오로메탄술폰산을 53분에 걸쳐서 적하하였다. 57분에 걸쳐서 45℃로 승온하고, 20 시간 그 온도를 유지하였다. 이소파르(Isopar)C(2L)를 첨가하여 실온까지 냉각하였다. 얻어진 슬러리를 유리 필터(용량 2L)을 이용하여 감압 여과하고, 탈이온수(1.25 L), 에탄올(500 ml)의 순서로 세정하였다. 얻어진 결정을 그대로 공기 속에서 건조하여 432.7 g의 조정제물을 얻었다. 이것을 5L의 반응 용기에 옮기고, 메카니컬 교반기를 부착하고, 활성탄(40 g), 디클로로메탄(4 L)을 첨가하여 1시간 가열 환류하였다. 실리카겔을 깐 유리

필터를 이용하여 열시 여과하고, 열 디클로로메탄(1.5 L)으로 세정하였다. 얻어진 디클로로메탄 용액을 200 ml 까지 농축하고, 생성된 결정을 여과하고 건조하였다. 동일한 활성탄 처리를 반복하여, 화합물 I:



[0336]

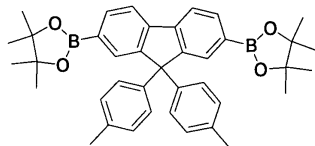
[0337] 을 백색 고체로서 389.82 g(수율 77.3%) 얻었다. 구조는 ¹HNMR의 측정 결과에 의해 결정하였다.

¹HNMR (300MHz, CDCl₃) : δ 7.56(d, 8.10Hz, 2H), 7.47(s, 2H), 7.45(d, 8.10Hz, 2H), 6.93-7.10(m, 8H), 2.30(s, 6H)

[0338]

[0339] <합성예 4> 화합물 J의 합성

[0340] 삼구 둥근 바닥 플라스크(300 ml)에 교반자를 넣고, 컨덴서, 열전쌍을 부착하였다. 화합물 I(10.0 g), 비스피나콜레이트디보란(11.1 g), 아세트산칼륨(11.7 g) 및 1,4-디옥산(169 ml)을 투입하였다. 실온에서 교반하고, 1,1'-비스(디페닐포스포노페로센)디클로로팔라듐(0.97 g), 디페닐포스포노페로센을 첨가하고 110℃로 승온하여, 8시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 여과한 용액을 농축하고, 톨루엔을 첨가하여 용액으로 하였다. 실리카겔을 채운 유리 필터를 통과시킨 후, 농축하였다. 톨루엔(50 ml)을 첨가하고 가열하여 용해하고, 메탄올(150 ml)을 첨가하고 실온까지 방치하였다. 생성된 결정을 여과하고 건조하여, 목적으로 하는 화합물 J:



[0341]

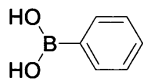
[0342] 를 담황색 고체로서 9.8 g(수율 84.3%, LC 순도 99.0%) 얻었다. 구조는 ¹HNMR의 측정 결과에 의해 결정하였다.

¹HNMR (300MHz, CDCl₃) : δ 7.74-7.85(m, 6H), 7.05(d, 7.58Hz, 4H), 7.02(d, 7.58Hz, 4H), 2.28(s, 6H) , 1.30(s, 24H)

[0343]

[0344] <실시에 4> 중합체 4의 합성 방법

[0345] 100 ml 반응관에 교반자를 투입하고, 화합물 J(1.1968 g, 0.0020 mmol), 화합물 I(0.2017 g, 0.0004 mmol), 화합물 C(0.2113 g, 0.0004 mmol), 화합물 F(0.5511 g, 0.0012 mmol) 및, 알리퀴트(Aliquat)336(0.26 g, 0.0006 mmol)을 투입하였다. 질소 분위기 하에서 톨루엔(20 ml)을 첨가하고, 교반하면서 100℃로 가열하였다. 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드를 투입하고, 30분 교반한 후, 17.5% 탄산나트륨 수용액(5.4 ml)을 적하하였다. 12시간 가열 환류하여, 톨루엔 1 mL에 용해한 화합물 K

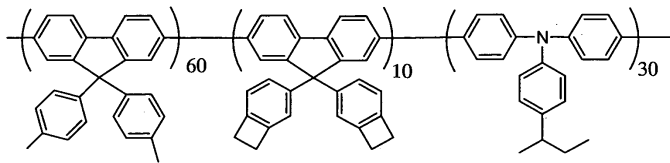


[0346]

[0347] (0.0244 g, 0.0002 mmol)를 첨가하고 4시간 교반하였다. 80℃까지 냉각하고, 9.2% N,N-디에틸티오카르바미나트륨삼수화물 수용액을 첨가하고 2 hr 교반하였다. 유기층을 수층과 분리한 후, 유기층에 이온 교환수(26 ml, 2회), 3% 아세트산수(26 ml, 2회), 이온 교환수(26 ml, 2회)의 순서로 세정하였다. 유기층을 메탄올(310 ml)에 적하하여, 중합체를 침전시키고, 침전물을 여과한 후, 건조하여 고체를 얻었다. 이 고체를 톨루엔(62 ml)에 용해시키고, 미리 톨루엔을 통액한 실리카겔/알루미나 칼럼에 용액을 통액하고, 이 용액을 메탄올(310 ml)에 적하하여 중합체를 침전시키고, 침전물을 여과한 후 건조하여 중합체 4를 1.05 g 얻었다.

[0348] 중합체 4의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각 Mn=7.8×10³, Mw=2.2×10⁴였다.

[0349] 출발 원료의 투입비로부터, 중합체 4는 하기 화학식으로 표시되는 비율로 상기 단위를 갖는 것이라고 추측된다.



[0350]

[0351] <실시예 5>

[0352] - 발광 소자의 제조 -

[0353] 실시예 3에서, 중합체 1 대신에 중합체 4를 이용한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 고분자 발광 소자를 제조하였다.

[0354] 얻어진 고분자 발광 소자에 9.0 V의 전압을 걸면, 형광 파장의 피크톱이 665 nm인 형광을 발하고, 그 때의 휘도는 1050 cd/m²였다. 또한 발광 효율은 6 V에서 최대치를 나타내고, 0.141 cd/A였다.

산업상 이용 가능성

[0355] 본 발명의 고분자 화합물은 발광 소자의 제조 시에, 정공 수송층에 이용한 경우에 얻어지는 발광 소자의 발광 효율(즉, 전류당의 발광 휘도)가 양호한 발광 소자가 얻어지는 것으로서, 또한 발광층으로서 이용한 경우, 발광층의 상층부에 용액 도포법에 의한 적층이 가능해진다. 또한, 본 발명의 고분자 화합물을 가열하여 제조한 박막 및 적층체는 열안정성이 우수한 특징을 갖는다. 그 때문에, 본 발명의 고분자 화합물은 전하 수송 재료 및 발광 재료로서 유용하다.

[0356] 따라서, 본 발명의 고분자 화합물을 이용하여 이루어지는 발광 소자는, 곡면상 광원, 평면상 광원 등의 면상 광원(예를 들면, 조명 등); 세그먼트 표시 장치(예를 들면, 세그먼트 타입의 표시 소자 등), 도트 매트릭스 표시 장치(예를 들면, 도트 매트릭스의 평면 표시 장치 등), 액정 표시 장치(예를 들면, 액정 표시 장치, 액정 디스플레이의 백라이트 등) 등의 표시 장치 등에 유용하다.

[0357] 본 발명의 고분자 화합물은 이들의 제조에 이용되는 재료로서 바람직한 이외에도, 레이저용 색소, 유기 태양 전지용 재료, 유기 트랜지스터용의 유기 반도체, 도전성 박막, 유기 반도체 박막 등의 전도성 박막용 재료, 형광을 발하는 발광성 박막 재료, 고분자 전계 효과 트랜지스터의 재료 등으로서도 바람직하다.