



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월07일

(11) 등록번호 10-1827035

(24) 등록일자 2018년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/00 (2006.01) *C08G 61/02* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7018215
(22) 출원일자(국제) 2011년12월21일
심사청구일자 2016년12월15일
(85) 번역문제출일자 2013년07월12일
(65) 공개번호 10-2014-0000300
(43) 공개일자 2014년01월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/079598
(87) 국제공개번호 WO 2012/086671
국제공개일자 2012년06월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-285059 2010년12월21일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20050240011 A1*
JP2009196982 A*
US20100249319 A1
WO2010006852 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27번 1고
(72) 발명자
안류, 마코토
일본 3003294 이바라끼켄 츠쿠바시 기따하라 6 스
미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
후쿠시마, 다이스케
일본 3003294 이바라끼켄 츠쿠바시 기따하라 6 스
미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이석재

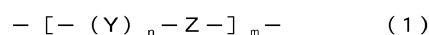
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 고분자 화합물 및 그것을 이용한 유기 EL 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 연쇄를 주쇄에 갖는 고분자 화합물에 관한 것이다.



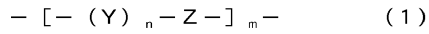
[식 중, Y는 일반식 (Y-1) 또는 (Y-2)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기를 나타내고, Z는 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 또는 (Z-8)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기를 나타내고, m은 4 내지 10000의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내며, 복수의 Y, Z 및 n은 각각 동일하거나 상이할 수도 있다.]

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 주쇄에 갖는 고분자 화합물.



[식 중,

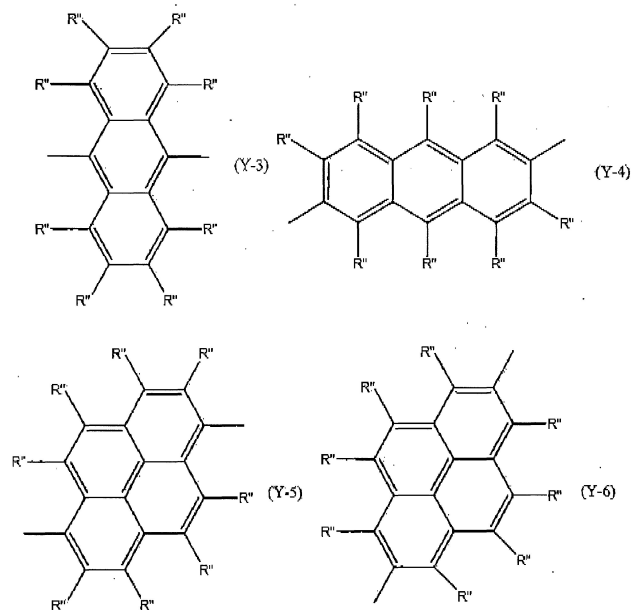
Y는 하기 일반식 (Y-3), (Y-4), (Y-5) 또는 (Y-6)으로 표시되는 2가의 기를 나타내고,

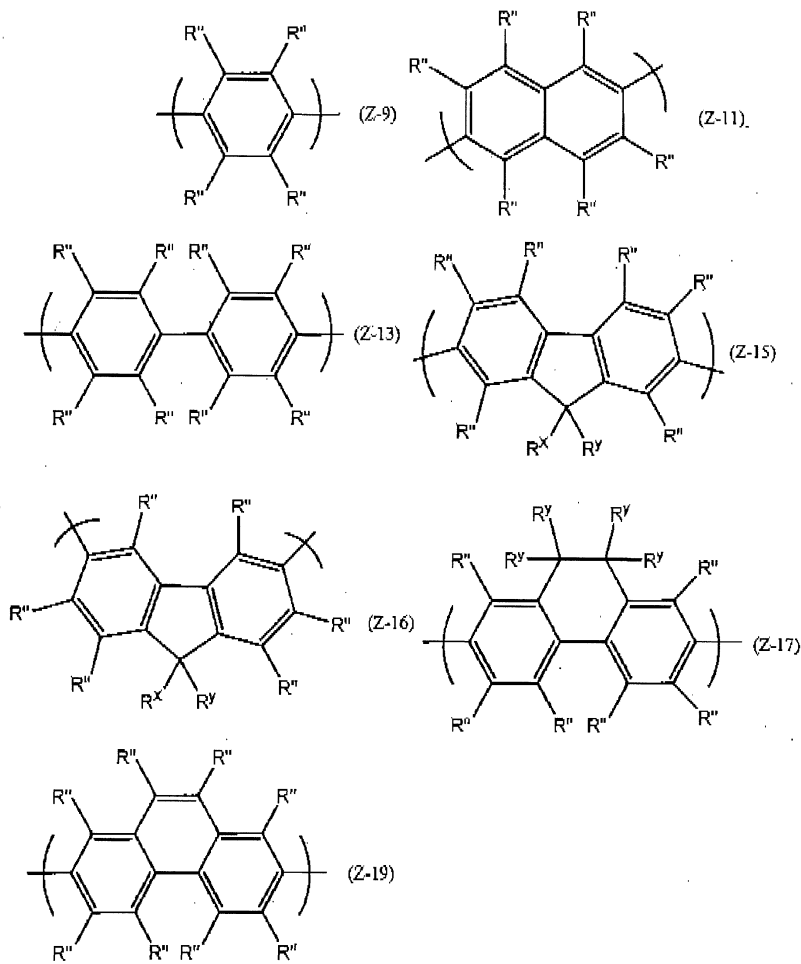
Z는 하기 일반식 (Z-9), (Z-11), (Z-13), (Z-15), (Z-16), (Z-17) 또는 (Z-19)로 표시되는 2가의 기를 나타내고,

m은 4 내지 10000의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고,

복수의 Y, Z 및 n은 각각 동일하거나 상이할 수도 있으며,

Z가 갖는 수소 원자는 R'로 치환되어 있을 수도 있고, R'는 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드 화합물 잔기, 산이미드 잔기, 1가의 복소환기 및 1가의 복소환티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, R'가 복수인 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, 복수의 R'가 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있으며, 상기 관능기가 갖는 수소 원자는 치환기로 더 치환되어 있을 수도 있다.]





[식 (Y-3), (Y-4), (Y-5) 및 (Y-6)에서, R"는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 복수의 R"는 동일하거나 상이할 수도 있고,

식 (Z-9), (Z-11), (Z-13), (Z-15), (Z-16), (Z-17) 또는 (Z-19)에서,

R"는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타내고, 복수의 R"는 동일하거나 상이할 수도 있고,

R^x는 아릴기이고, R^y는 알킬기, 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드 화합물 잔기, 산이미드 잔기, 1가의 복소환기 및 1가의 복소환티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기, 또는 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타내고, 복수의 R^y는 동일하거나 상이할 수도 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있으며, 상기 관능기가 갖는 수소 원자는 치환기로 더 치환되어 있을 수도 있다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자 화합물에는, Y로 표시되는 기 및 Z로 표시되는 기와는 상이한 임의의 추가기가 포함되어 있을 수도 있고,

고분자 화합물에서의 Y, Z 및 임의의 추가기의 몰수를 각각 N_Y, N_Z 및 N_M으로 했을 때에, N_Y, N_Z 및 N_M이 하기 식 (2-1)을 만족시키는 고분자 화합물.

$$40 \leq N_Y \times 100 / (N_Y + N_Z + N_M) \leq 75 \quad (2-1)$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고분자 화합물의 주쇄가 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄만으로 이루어지는 고분자 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 Z가 상기 일반식 (Z-11), (Z-15) 또는 (Z-17)로 표시되는 2가의 기인 고분자 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 화합물에는, 상기 Y로 표시되는 기 및 상기 Z로 표시되는 기가 축합 중합에 의해 도입되어 있고, Y로 표시되는 기 및 Z로 표시되는 기와는 상이한 임의의 추가기가 축합 중합에 의해 도입되어 있을 수도 있고,

고분자 화합물에서의 Y, Z 및 임의의 추가기의 몰수를 각각 N_Y , N_Z 및 N_M 으로 했을 때에, N_Y , N_Z 및 N_M 이 하기 식 (2)를 만족시키는 고분자 화합물.

$$30 \leq N_Y \times 100 / (N_Y + N_Z + N_M) \leq 75 \quad (2)$$

청구항 6

한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 설치된 유기층을 갖고, 상기 유기층이 제1항, 제2항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제6항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 면상 광원.

청구항 8

제6항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근에, 차세대 디스플레이로서, 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자)를 이용한 유기 EL 디스플레이가 주목받고 있다. 이 유기 EL 소자는 발광층, 전하 수송층 등의 유기층을 갖는다. 유기 EL 소자는, 저분자 유기 재료를 이용하여 얻어지는 경우와 고분자 유기 재료를 이용하여 얻어지는 경우가 있다. 고분자 유기 재료를 주된 재료로서 사용하는 경우, 잉크젯 인쇄법 및 스핀 코팅법 등의 도포법을 사용했을 때에 균일한 막을 용이하게 형성할 수 있기 때문에 대형의 유기 EL 디스플레이의 제작에 유리하여, 지금까지 고분자 유기 재료를 유기 EL 소자에 이용하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-56090호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제99/54385호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

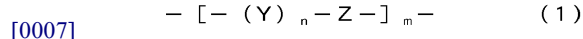
[0004] 그러나, 종래의 고분자 유기 재료, 특히 청색으로 발광하는 재료를 유기 EL 소자의 제작에 이용하는 경우, 유기

EL 소자의 휘도 수명이 충분하다고는 할 수 없었다.

[0005] 따라서, 본 발명은 휘도 수명이 우수한 유기 EL 소자, 이것을 이용한 면상 광원 및 표시 장치, 및 이 소자의 유기층에 이용할 수 있는 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

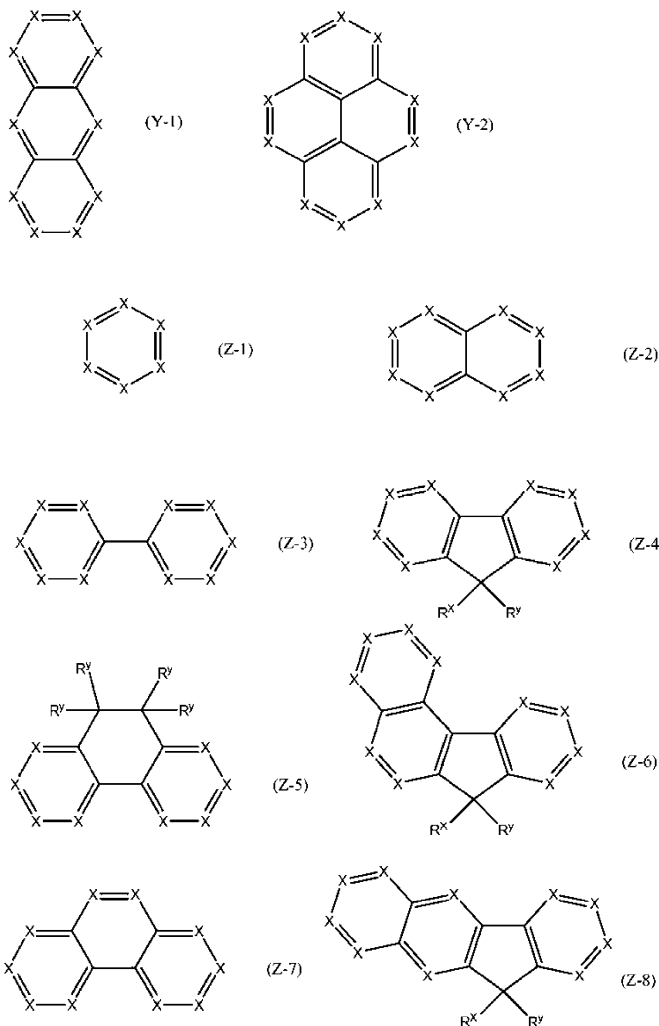
[0006] 즉, 본 발명은 하기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 주쇄에 갖는 고분자 화합물을 제공한다.



[0008] [식 중, Y는 하기 일반식 (Y-1) 또는 (Y-2)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기를 나타내고, Z는 하기 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 또는 (Z-8)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기를 나타내고, m은 4 내지 10000의 정수, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, 복수의 Y, Z 및 n은 각각 동일하거나 상이할 수도 있으며,

[0009] Y 및 Z가 갖는 수소 원자는 R'로 치환되어 있을 수도 있고, R'는 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아마이드 화합물 잔기, 산이미드 잔기, 1가의 복소환기 및 1가의 복소환 티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, R'가 복수인 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, 복수의 R'가 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있으며, 상기 관능기가 갖는 수소 원자는 치환기로 더 치환되어 있을 수도 있다.]

[0010]



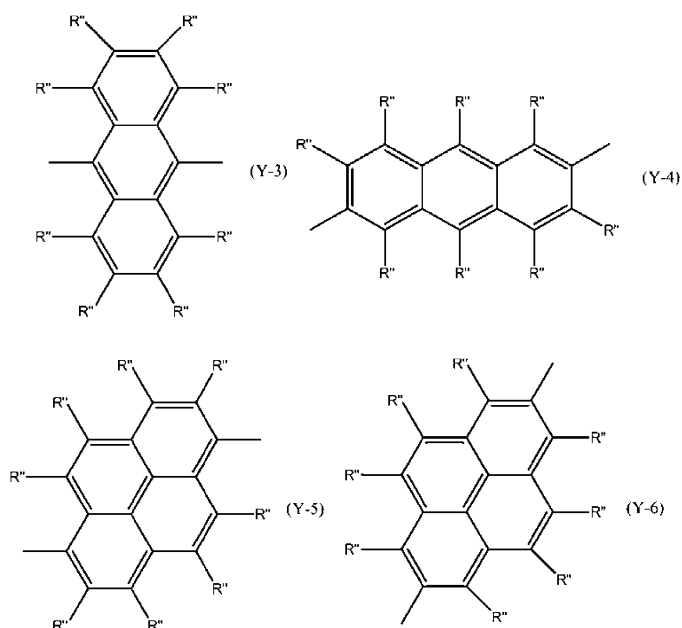
[0011]

[0012] [식 중, X는 -CH= 또는 -N=을 나타내고, 복수의 X는 동일하거나 상이할 수도 있되, 단, X로서의 -N=의 수는 0 내지 2이고,

[0013] R^x 는 아릴기이고, R^y 는 알킬기, 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드 화합물 잔기, 산이미드 잔기, 1가의 복소환기 및 1가의 복소환 티오기로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기, 또는 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내고, 복수의 R^y 는 동일하거나 상이할 수도 있고, 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있으며, 상기 관능기가 갖는 수소 원자는 치환기로 더 치환되어 있을 수도 있다.]

[0014] 이러한 고분자 화합물로부터 얻어지는 유기 EL 소자는 휘도 수명이 우수하다.

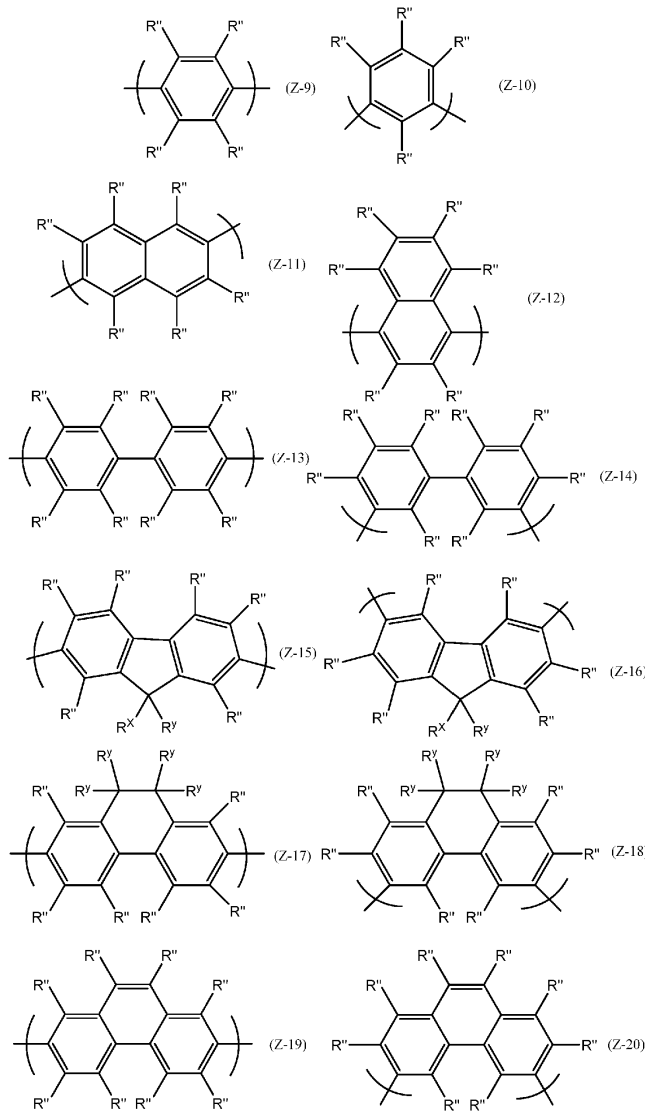
[0015] 상기 고분자 화합물에서, Y는 하기 일반식 (Y-3), (Y-4), (Y-5) 또는 (Y-6)으로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (Y-3), (Y-4) 또는 (Y-5)로 표시되는 2가의 기인 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식 (Y-3) 또는 (Y-5)로 표시되는 2가의 기인 것이 더욱 바람직하고, 하기 일반식 (Y-3)으로 표시되는 2가의 기인 것이 특히 바람직하다.



[0016]

[0017] [식 중, R'' 는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타내고, 복수의 R'' 는 동일하거나 상이할 수도 있다.]

[0018] 상기 고분자 화합물에서, Z는 하기 일반식 (Z-9), (Z-10), (Z-11), (Z-12), (Z-13), (Z-14), (Z-15), (Z-16), (Z-17), (Z-18), (Z-19) 또는 (Z-20)으로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하고, 하기 일반식 (Z-9), (Z-11), (Z-13), (Z-15), (Z-16), (Z-17) 또는 (Z-19)로 표시되는 2가의 기인 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식 (Z-9), (Z-11), (Z-15), (Z-16), (Z-17) 또는 (Z-19)로 표시되는 2가의 기인 것이 더욱 바람직하고, 하기 일반식 (Z-11), (Z-15) 또는 (Z-17)로 표시되는 2가의 기인 것이 특히 바람직하고, 하기 일반식 (Z-15)로 표시되는 2가의 기인 것이 특히 바람직하다.



[0019]

[0020]

[식 중, R''는 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타내고, 복수의 R''는 동일하거나 상이할 수도 있으며, R^x 및 R^y는 상기와 동일한 의미이다.]

[0021]

상기 고분자 화합물에는, Y로 표시되는 기 및 Z로 표시되는 기가 축합 중합에 의해 도입되어 있고, Y로 표시되는 기 및 Z로 표시되는 기와는 상이한 임의의 추가기가 축합 중합에 의해 도입되어 있을 수도 있고,

[0022]

상기 고분자 화합물에서의 Y, Z 및 임의의 추가기의 몰수를 각각 N_Y, N_Z 및 N_M으로 했을 때에, N_Y, N_Z 및 N_M이 하기 식 (2)를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0023]

$$30 \leq N_Y \times 100 / (N_Y + N_Z + N_M) \leq 75 \quad (2)$$

[0024]

본 발명은 또한, 한 쌍의 전극과, 상기 한 쌍의 전극 사이에 설치된 유기층을 갖고, 상기 유기층이 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 EL 소자를 제공한다.

[0025]

본 발명은 또한, 상기 유기 EL 소자를 갖는 면상 광원 및 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0026]

본 발명의 고분자 화합물을 이용함으로써, 얻어지는 유기 EL 소자의 휘도 수명을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 높은 휘도 수명을 갖는 유기 EL 소자, 면상 광원 및 표시 장치, 및 이 소자의 유기층에 이용할 수 있는 고분자 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

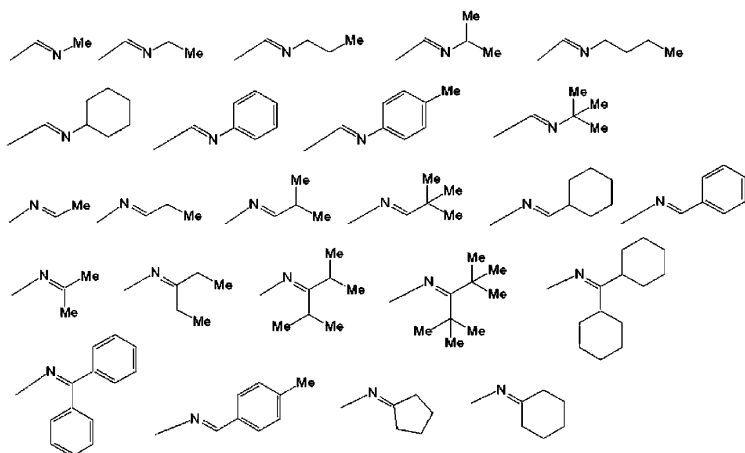
- [0027] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해서 상세히 설명한다. 이하의 설명에서, tert-부틸기를 "t-Bu", 페닐기를 "Ph"라고 각각 표기하는 경우가 있다.
- [0028] [용어의 설명]
- [0029] 이하, 본 명세서에서 공통되게 이용되는 용어에 대해서, 필요에 따라 구체 예를 들어 설명한다.
- [0030] "구성 단위"라는 용어는 고분자 화합물의 분자쇄에 존재하는 원자 또는 원자단을 나타내고, "구성 연쇄"라는 용어는 1종 또는 여러 종류의 구성 단위를 일정한 순서로 포함하는 분자쇄를 나타낸다.
- [0031] 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0032] " C_p 내지 C_q "(p, q 는 $p < q$ 를 만족시키는 양의 정수임)라는 용어는, 이 용어의 직후에 기재된 관능기명에 해당하는 부분 구조의 탄소 원자수가 p 내지 q 개인 것을 나타낸다. 즉, " C_p 내지 C_q "의 직후에 기재된 유기기가, 복수의 관능기명을 조합하여 명명된 유기기(예를 들면, C_p 내지 C_q 알콕시페닐기)인 경우, 복수의 관능기명 중 " C_p 내지 C_q "의 직후에 기재된 관능기명(예를 들면, 알콕시)에 해당하는 부분 구조의 탄소 원자수가 p 내지 q 개인 것을 나타낸다. 예를 들면, " C_1 내지 C_{12} 알킬기"는 탄소 원자수가 1 내지 12개인 알킬기를 나타내고, " C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐기"는 "탄소 원자수가 1 내지 12개인 알콕시기"를 갖는 페닐기를 나타낸다.
- [0033] 알킬기는 치환기를 가질 수도 있고, 직쇄상 알킬기, 분지상 알킬기 및 환상 알킬기(시클로알킬기) 중 어느 것이어도 된다. 알킬기로는, 직쇄상 알킬기 또는 환상 알킬기가 바람직하고, 비치환된 알킬기 또는 할로겐 원자 등으로 치환된 알킬기가 바람직하다.
- [0034] 치환기로는, 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드 화합물 잔기, 산 이미드 잔기, 1가의 복소환기, 1가의 복소환 티오기 및 할로겐 원자 등을 들 수 있으며, 이들 기에 포함되는 수소 원자의 일부 또는 전부는 불소 원자로 치환되어 있을 수도 있다. 또한, 치환기가 탄소쇄를 갖는 경우의 치환기의 탄소 원자수는 1 내지 20인 것이 바람직하다(이하, "치환기"라고 할 때는, 특기하지 않은 한 마찬가지로의 기를 예시할 수 있음).
- [0035] 알킬기의 탄소 원자수는, 직쇄상 알킬기 및 분지상 알킬기에서는 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 15, 더욱 바람직하게는 1 내지 12이고, 환상 알킬기에서는 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 15, 더욱 바람직하게는 3 내지 12이다. 치환기를 가질 수도 있는 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 3,7-디메틸옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 아릴알킬기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기 및 퍼플루오로옥틸기 등을 들 수 있다.
- [0036] 아릴알킬기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는, 비치환된 아릴알킬기 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴알킬기이다. 아릴알킬기의 탄소 원자수는 바람직하게는 7 내지 60, 보다 바람직하게는 7 내지 48, 더욱 바람직하게는 7 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴알킬기로는, 페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬기, 1-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알킬기 및 2-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알킬기 등을 들 수 있다.
- [0037] 알콕시기는 치환기를 가질 수도 있고, 직쇄상 알콕시기, 분지상 알콕시기 또는 환상 알콕시기(시클로알콕시기) 중 어느 것이어도 된다. 알콕시기로는, 직쇄상 알콕시기 또는 환상 알콕시기가 바람직하고, 비치환된 알콕시기 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 알콕시기가 바람직하다.
- [0038] 알콕시기의 탄소 원자수는, 직쇄상 알콕시기 및 분지상 알콕시기에서는 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 15, 더욱 바람직하게는 1 내지 12이고, 환상 알콕시기에서는 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 15, 더욱 바람직하게는 3 내지 12이다. 치환기를 가질 수도 있는 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기, 도데실옥시기, 아릴알콕시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로헥실옥시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 메톡시메틸옥시기 및 2-메톡시에틸옥시기 등을 들 수 있다.

- [0039] 아릴알콕시기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아릴알콕시기 또는 할로젠 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴알콕시기이다. 아릴알콕시기의 탄소 원자수는 바람직하게는 7 내지 60, 보다 바람직하게는 7 내지 48, 더욱 바람직하게는 7 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴알콕시기로는, 페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알콕시기, 1-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알콕시기 및 2-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알콕시기 등을 들 수 있다.
- [0040] 알킬티오기는 치환기를 가질 수도 있고, 직쇄상 알킬티오기, 분지상 알킬티오기 및 환상 알킬티오기(시클로알킬티오기) 중 어느 것이어도 된다. 알킬티오기로는, 직쇄상 알킬티오기 또는 환상 알킬티오기가 바람직하고, 비치환된 알킬티오기, 및 할로젠 원자 등으로 치환된 알킬티오기가 바람직하다.
- [0041] 알킬티오기의 탄소 원자수는, 직쇄상 알킬티오기 및 분지상 알킬티오기에서는 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 15, 더욱 바람직하게는 1 내지 12이고, 환상 알킬티오기에서는 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 15, 더욱 바람직하게는 3 내지 12이다. 치환기를 가질 수도 있는 알킬티오기로는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 이소프로필티오기, 부틸티오기, 이소부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 시클로헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 노닐티오기, 데실티오기, 아릴알킬티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기, 도데실티오기 및 트리플루오로메틸티오기 등을 들 수 있다.
- [0042] 아릴알킬티오기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아릴알킬티오기 또는 할로젠 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴알킬티오기이다. 아릴알킬티오기의 탄소 원자수는 바람직하게는 7 내지 60, 보다 바람직하게는 7 내지 48, 더욱 바람직하게는 7 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴알킬티오기로는, 페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬티오기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬티오기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_1 내지 C_{12} 알킬티오기, 1-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알킬티오기 및 2-나프틸- C_1 내지 C_{12} 알킬티오기 등을 들 수 있다.
- [0043] 아릴기는 방향족 탄화수소로부터 방향환을 구성하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자 1개를 제거한 나머지 원자단이고, 치환기를 가질 수도 있다. 아릴기로는, 방향환만으로 이루어지는 아릴기, 비치환된 아릴기, 또는 할로젠 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴기가 바람직하다. 아릴기로는, 벤젠환을 갖는 기, 축합환을 갖는 기, 벤젠환 및/또는 축합환이 2개 이상, 단결합 또는 2개의 유기기(예를 들면, 비닐렌기 등의 알킬렌기)를 통해 결합한 기 등을 들 수 있다.
- [0044] 아릴기의 탄소 원자수는 바람직하게는 6 내지 60, 보다 바람직하게는 6 내지 48, 더욱 바람직하게는 6 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴기로는, 페닐기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 2-플루오레닐기, 펜타플루오로페닐기, 비페닐릴기, C_1 내지 C_{12} 알콕시비페닐릴기 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬비페닐릴기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도, 페닐기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐기, 비페닐릴기, C_1 내지 C_{12} 알콕시비페닐릴기 및 C_1 내지 C_{12} 알킬비페닐릴기가 바람직하다.
- [0045] C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐기로는, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 프로필옥시페닐기, 이소프로필옥시페닐기, 부틸옥시페닐기, 이소부틸옥시페닐기, tert-부틸옥시페닐기, 펜틸옥시페닐기, 헥실옥시페닐기 및 옥틸옥시페닐기 등을 들 수 있다.
- [0046] C_1 내지 C_{12} 알킬페닐기로는, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 프로필페닐기, 메시틸기, 이소프로필페닐기, 부틸페닐기, 이소부틸페닐기, tert-부틸페닐기, 펜틸페닐기, 이소아밀페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기 및 도데실페닐기 등을 들 수 있다.
- [0047] 아릴옥시기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아릴옥시기 또는 할로젠 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴옥시기이다.
- [0048] 아릴옥시기의 탄소 원자수는 바람직하게는 6 내지 60, 보다 바람직하게는 6 내지 48, 더욱 바람직하게는 6 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴옥시기로는, 페녹시기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페녹시기, C_1 내지 C_{12} 알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기 및 펜타플루오로페닐옥시기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 C_1 내지 C_{12} 알콕시페녹시기 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬페녹시기가 바람직하다.

- [0049] C_1 내지 C_{12} 알콕시페녹시기로는, 메톡시페녹시기, 에톡시페녹시기, 프로필옥시페녹시기, 이소프로필옥시페녹시기, 부틸옥시페녹시기, 이소부틸옥시페녹시기, tert-부틸옥시페녹시기, 펜틸옥시페녹시기, 헥실옥시페녹시기 및 옥틸옥시페녹시기 등을 들 수 있다.
- [0050] C_1 내지 C_{12} 알킬페녹시기로는, 메틸페녹시기, 에틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 프로필페녹시기, 1,3,5-트리메틸페녹시기, 메틸에틸페녹시기, 이소프로필페녹시기, 부틸페녹시기, 이소부틸페녹시기, sec-부틸페녹시기, tert-부틸페녹시기, 펜틸페녹시기, 이소아밀페녹시기, 헥실페녹시기, 헵틸페녹시기, 옥틸페녹시기, 노닐페녹시기, 데실페녹시기 및 도데실페녹시기 등을 들 수 있다.
- [0051] 아릴티오기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아릴티오기, 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴티오기이다. 아릴티오기의 탄소 원자수는 바람직하게는 6 내지 60, 보다 바람직하게는 6 내지 48, 더욱 바람직하게는 6 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴티오기로는, 페닐티오기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐티오기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기 및 펜타플루오로페닐티오기 등을 들 수 있다.
- [0052] 알케닐기는 치환기를 가질 수도 있고, 직쇄상 알케닐기, 분지상 알케닐기 및 환상 알케닐기 중 어느 것이어도 된다. 알케닐기의 탄소 원자수는 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 15, 더욱 바람직하게는 2 내지 10이다. 치환기를 가질 수도 있는 알케닐기로는, 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 1-옥테닐기 및 아릴알케닐기 등을 들 수 있다.
- [0053] 아릴알케닐기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아릴알케닐기, 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴알케닐기이다. 아릴알케닐기의 탄소 원자수는 바람직하게는 8 내지 60, 보다 바람직하게는 8 내지 48, 더욱 바람직하게는 8 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴알케닐기로는, 페닐- C_2 내지 C_{12} 알케닐기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_2 내지 C_{12} 알케닐기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_2 내지 C_{12} 알케닐기, 1-나프틸- C_2 내지 C_{12} 알케닐기 및 2-나프틸- C_2 내지 C_{12} 알케닐기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_2 내지 C_{12} 알케닐기 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_2 내지 C_{12} 알케닐기가 바람직하다.
- [0054] 알킬닐기는 치환기를 가질 수도 있고, 직쇄상 알킬닐기, 분지상 알킬닐기 및 환상 알킬닐기 중 어느 것이어도 된다. 알킬닐기의 탄소 원자수는, 직쇄상 알킬닐기 및 분지상 알킬닐기에서는 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 15, 더욱 바람직하게는 2 내지 10이고, 환상 알킬닐기에서는 바람직하게는 10 내지 20, 보다 바람직하게는 10 내지 15이다. 치환기를 가질 수도 있는 알킬닐기로는, 에틸닐기, 1-프로필닐기, 2-프로필닐기, 1-부틸닐기, 2-부틸닐기, 1-펜틸닐기, 2-펜틸닐기, 1-헥시닐기, 2-헥시닐기, 1-옥틸닐기 및 아릴알킬닐기 등을 들 수 있다.
- [0055] 아릴알킬닐기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아릴알킬닐기, 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기 등으로 치환된 아릴알킬닐기이다. 아릴알킬닐기의 탄소 원자수는 바람직하게는 8 내지 60, 보다 바람직하게는 8 내지 48, 더욱 바람직하게는 8 내지 30이다. 치환기를 가질 수도 있는 아릴알킬닐기로는, 페닐- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기, C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기, C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기, 1-나프틸- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기 및 2-나프틸- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 C_1 내지 C_{12} 알콕시페닐- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬페닐- C_2 내지 C_{12} 알킬닐기가 바람직하다.
- [0056] 1가의 복소환기는, 복소환식 화합물로부터 복소환을 구성하는 원자에 결합한 수소 원자 1개를 제거한 나머지 원자단이고, 치환기를 가질 수도 있다. 1가의 복소환기로는, 비치환된 1가의 복소환기, 또는 알킬기 등의 치환기로 치환된 1가의 복소환기가 바람직하고, 1가의 방향족 복소환기가 바람직하다. 1가의 복소환기의 탄소 원자수는, 치환기의 탄소 원자수를 포함시키지 않고 바람직하게는 4 내지 60, 보다 바람직하게는 4 내지 30, 더욱 바람직하게는 4 내지 20이다. 복소환식 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중, 환을 구성하는 원소로서 탄소 원자뿐만 아니라, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 인 원자, 붕소 원자, 규소 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자, 비소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 것을 말한다. 치환기를 가질 수도 있는 1가의 복소환기로는, 티에닐기, C_1 내지 C_{12} 알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기, C_1 내지 C_{12} 알킬피리딜기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 트리아지닐기, 피롤리딜기, 피페리딜기, 퀴놀릴기 및 이소퀴놀릴기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 티에닐기, C_1 내지 C_{12} 알킬티에닐기, 피리딜기 또는 C_1 내지 C_{12} 알킬피리딜기가 바람직하다.

- [0057] 1가의 복소환 티오기는 머캅토기의 수소 원자가 1가의 복소환기로 치환된 기이고, 치환기를 가질 수도 있다. 1가의 복소환 티오기로는, 예를 들면, 피리딜티오기, 피리다지닐티오기, 피리미디닐티오기, 피라지닐티오기 및 트리아지닐티오기 등을 들 수 있다.
- [0058] 아미노기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아미노기, 또는 알킬기, 아릴기 및 1가의 복소환기에서 선택되는 1 또는 2개의 치환기로 치환된 아미노기(이하, "치환 아미노기"라고 함)이다. 상기 치환기는 치환기(이하, 관능기가 갖는 치환기에 더 함유된 치환기를 "2차 치환기"라고도 함)를 더 가질 수도 있다.
- [0059] 치환 아미노기의 탄소 원자수는, 2차 치환기의 탄소 원자수를 포함시키지 않고 바람직하게는 1 내지 60, 보다 바람직하게는 2 내지 48, 더욱 바람직하게는 2 내지 40이다. 2차 치환기를 가질 수도 있는 치환 아미노기로는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, 이소프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 부틸아미노기, 이소부틸아미노기, sec-부틸아미노기, tert-부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 도데실아미노기, 시클로펜틸아미노기, 디시클로펜틸아미노기, 시클로헥실아미노기, 디시클로헥실아미노기, 디트리플루오로메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, C₁ 내지 C₁₂알콕시페닐아미노기, 비스(C₁ 내지 C₁₂알콕시페닐)아미노기, C₁ 내지 C₁₂알킬페닐아미노기, 비스(C₁ 내지 C₁₂알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기, 펜타플루오로페닐아미노기, 피리딜아미노기, 피리다지닐아미노기, 피리미디닐아미노기, 피라지닐아미노기, 트리아지닐아미노기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬)아미노기, C₁ 내지 C₁₂알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬)아미노기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂알킬아미노기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂알킬아미노기 등을 들 수 있다.
- [0060] 실릴기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 실릴기, 또는 알킬기, 아릴기 및 1가의 복소환기에서 선택되는 1 내지 3개의 치환기로 치환된 실릴기(이하, "치환 실릴기"라고 함)이다. 상기 치환기는 2차 치환기를 가질 수도 있다.
- [0061] 치환 실릴기의 탄소 원자수는, 2차 치환기의 탄소 원자수를 포함시키지 않고 바람직하게는 1 내지 60, 보다 바람직하게는 3 내지 48, 더욱 바람직하게는 3 내지 40이다. 2차 치환기를 가질 수도 있는 치환 실릴기로는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리-이소프로필실릴기, 디메틸-이소프로필실릴기, 디에틸-이소프로필실릴기, tert-부틸디메틸실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기, 헵틸디메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기, 2-에틸헥실-디메틸실릴기, 노닐디메틸실릴기, 데실디메틸실릴기, 3,7-디메틸옥틸-디메틸실릴기, 도데실디메틸실릴기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬실릴기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂알킬실릴기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂알킬실릴기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂알킬디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 트리-p-크실릴실릴기, 트리벤질실릴기, 디페닐메틸실릴기, tert-부틸디페닐실릴기 및 디메틸페닐실릴기 등을 들 수 있다.
- [0062] 아실기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아실기, 또는 할로젠 원자 등으로 치환된 아실기이다. 아실기의 탄소 원자수는 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 2 내지 16이다. 아실기로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 벤조일기, 트리플루오로아세틸기 및 펜타플루오로벤조일기 등을 들 수 있다.
- [0063] 아실옥시기는 치환기를 가질 수도 있고, 바람직하게는 비치환된 아실옥시기, 또는 할로젠 원자 등으로 치환된 아실옥시기이다. 아실옥시기의 탄소 원자수는 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 2 내지 16이다. 아실옥시기로는, 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기 및 펜타플루오로벤조일옥시기 등을 들 수 있다.
- [0064] 이민 잔기는, 일반식: $H-CR^{X1}=N-R^{Y1}$ 또는 일반식: $H-N=C(R^{Y1})_2$ 중 적어도 하나로 표시되는 구조를 갖는 이민 화합물에서, 상기 일반식 중의 수소 원자를 제거한 잔기를 의미한다. 식 중, R^{X1}은 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알케닐기 또는 아릴알키닐기를 나타내고, R^{Y1}은 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알케닐기 또는 아릴알키닐기를 나타낸다. R^{Y1}이 2개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, 2개의 R^{Y1}은 서로 결합하여 일체가 되어 2가의 기, 예를 들면 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기 또는 헥사메틸렌기 등의

탄소 원자수 2 내지 18의 알킬렌기로서 환을 형성할 수도 있다. 이러한 이민 화합물로는, 예를 들면 알디민, 케티민, 또는 알디민 중의 질소 원자에 결합한 수소 원자가 알킬기, 아릴기, 아릴알케닐기 및 아릴알키닐기 등으로 치환된 화합물을 들 수 있다. 이민 잔기의 탄소 원자수는 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 2 내지 16이다. 이민 잔기의 구체예로는, 이하의 구조식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0065]

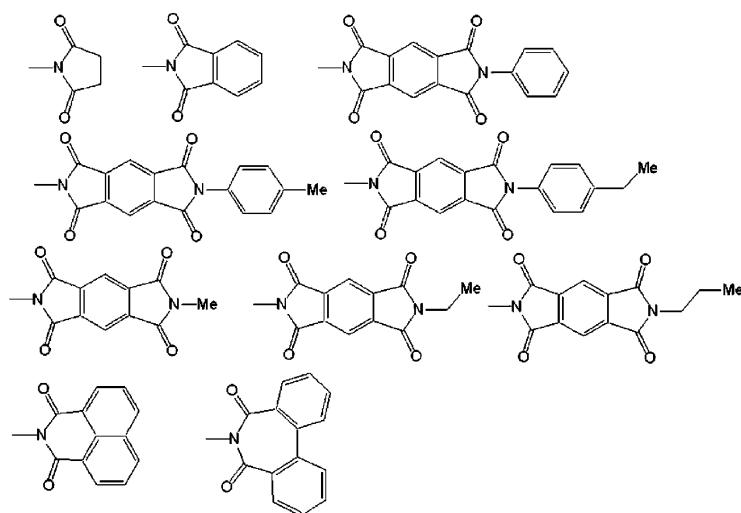
[0066]

아미드 화합물 잔기는, 일반식: $\text{H}-\text{NR}^{\text{X}2}-\text{COR}^{\text{Y}2}$ 또는 일반식: $\text{H}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^{\text{Y}2})_2$ 의 적어도 하나로 표시되는 구조를 갖는

아미드 화합물에서, 상기 일반식 중의 수소 원자를 제거한 잔기를 의미한다. 식 중, $\text{R}^{\text{X}2}$ 및 $\text{R}^{\text{Y}2}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타낸다. 아미드 화합물 잔기의 탄소 원자수는 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 18, 더욱 바람직하게는 2 내지 16이다. 아미드 화합물 잔기로는, 포름아미드기, 아세트아미드기, 프로피오아미드기, 부틸로아미드기, 벤즈아미드기, 트리플루오로아세트아미드기, 펜타플루오로벤즈아미드기, 디포름아미드기, 디아세트아미드기, 디프로피오아미드기, 디부틸로아미드기, 디벤즈아미드기, 디트리플루오로아세트아미드기 및 디펜타플루오로벤즈아미드기 등을 들 수 있다.

[0067]

산이미드 잔기는, 일반식: $\text{R}^{\text{X}3}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{\text{Y}3}$ 으로 표시되는 구조를 갖는 산이미드에서, 상기 일반식 중의 수소 원자를 제거한 잔기를 의미한다. 식 중, $\text{R}^{\text{X}3}$ 및 $\text{R}^{\text{Y}3}$ 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 알킬기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기를 나타내거나, 또는 $\text{R}^{\text{X}3}$ 및 $\text{R}^{\text{Y}3}$ 이 서로 결합하여 형성되는 환 구조를 나타낸다. 산이미드 잔기의 탄소 원자수는 바람직하게는 4 내지 20, 보다 바람직하게는 4 내지 18, 더욱 바람직하게는 4 내지 16이다. 산이미드 잔기로는, 예를 들면 이하에 나타내는 기를 들 수 있다.



[0068]

[0069]

아릴렌기는 방향족 탄화수소에서 방향환을 구성하는 탄소 원자에 결합한 수소 원자 2개를 제거하여 이루어지는

원자단을 의미하며, 독립된 벤젠환 또는 축합환을 갖는 기를 포함하고, 치환기를 가질 수도 있다. 아릴렌기의 탄소 원자수는, 치환기의 탄소 원자수를 포함시키지 않고 바람직하게는 6 내지 60, 보다 바람직하게는 6 내지 48, 더욱 바람직하게는 6 내지 30, 특히 바람직하게는 6 내지 18이다. 상기 탄소 원자수는 치환기의 탄소 원자수를 포함하지 않는다. 아릴렌기로는, 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,2-페닐렌기 등의 페닐렌기; 1,4-나프탈렌디일기, 1,5-나프탈렌디일기, 2,6-나프탈렌디일기 등의 나프탈렌디일기; 1,4-안트라센디일기, 1,5-안트라센디일기, 2,6-안트라센디일기, 9,10-안트라센디일기 등의 안트라센디일기; 2,7-페난트렌디일기 등의 페난트렌디일기; 1,7-나프타센디일기, 2,8-나프타센디일기, 5,12-나프타센디일기 등의 나프타센디일기; 2,7-플루오렌디일기, 3,6-플루오렌디일기 등의 플루오렌디일기; 1,6-피렌디일기, 1,8-피렌디일기, 2,7-피렌디일기, 4,9-피렌디일기 등의 피렌디일기; 3,9-페틸렌디일기, 3,10-페틸렌디일기 등의 페틸렌디일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는, 치환기를 가질 수도 있는 페닐렌기, 치환기를 가질 수도 있는 플루오렌디일기이다.

[0070] 2가의 복소환기는, 복소환식 화합물에서 복소환을 구성하는 탄소 원자 또는 헤테로 원자에 결합한 수소 원자 2개를 제거한 나머지 원자단을 말하며, 치환기를 가질 수도 있다. 2가의 복소환기로는, 비치환된 2가의 복소환기 또는 알킬기 등으로 치환된 2가의 복소환기가 바람직하다.

[0071] 2가의 복소환기의 탄소 원자수는, 치환기의 탄소 원자수를 포함시키지 않고 바람직하게는 4 내지 60, 보다 바람직하게는 4 내지 30, 더욱 바람직하게는 4 내지 12이다. 2가의 복소환기로는, 2,5-피리딘디일기, 2,6-피리딘디일기 등의 피리딘디일기; 2,5-티오펜디일기 등의 티오펜디일기; 2,5-푸란디일기 등의 푸란디일기; 2,6-퀴놀린디일기 등의 퀴놀린디일기; 1,4-이소퀴놀린디일기, 1,5-이소퀴놀린디일기 등의 이소퀴놀린디일기; 5,8-퀴놀살린디일기 등의 퀴놀살린디일기; 2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일기 등의 2,1,3-벤조티아디아졸디일기; 4,7-벤조티아졸디일기 등의 벤조티아졸디일기; 2,7-카르바졸디일기, 3,6-카르바졸디일기 등의 카르바졸디일기; 3,7-페녹사진디일기 등의 페녹사진디일기; 3,7-페노티아진디일기 등의 페노티아진디일기; 2,7-디벤조실롤디일기 등의 디벤조실롤디일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는, 치환기를 가질 수도 있는 2,1,3-벤조티아디아졸-4,7-디일기, 치환기를 가질 수도 있는 페녹사진디일기, 치환기를 가질 수도 있는 페노티아진디일기이다. 2가의 복소환기로는, 2가의 방향족 복소환기가 바람직하다.

[0072] <고분자 화합물>

[0073] 본 실시 형태의 고분자 화합물은 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 주쇄에 갖는다.

[0074] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, $n \geq 2$ 의 경우이며, 복수의 Y가 일반식 (Y-1)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기일 때에는, 복수의 일반식 (Y-1)로 표시되는 구조는 동일하거나 상이할 수도 있는데, 바람직하게는 동일하다.

[0075] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, $n \geq 2$ 의 경우이며, 복수의 Y가 일반식 (Y-1)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기일 때에는, 복수의 일반식 (Y-1)로 표시되는 구조는, 모든 X가 -CH=인 구조만을 포함하고 있을 수도 있고, 모든 X가 -CH=인 구조와 X 중의 1개 또는 2개가 -N=이고 나머지 X가 -CH=인 구조 양쪽을 포함하고 있을 수도 있고, X 중 1개 또는 2개가 -N=이고 나머지 X가 -CH=인 구조만을 포함하고 있을 수도 있는데, 바람직하게는 모든 X가 -CH=인 구조만을 포함한다.

[0076] 또한, Y 및 Z가 갖는 수소 원자가 R'로 치환되어 있는 경우, R'는 바람직하게는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아미노기 및 1가의 복소환기로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기 또는 할로젠 원자이다. R'는 보다 바람직하게는, 알킬기, 아릴기 및 1가의 복소환기로 이루어지는 군에서 선택되는 관능기 또는 할로젠 원자이고, 더욱 바람직하게는 알킬기 또는 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기이다. 또한, R'가 복수인 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있고, 복수의 R'가 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있을 수도 있다. R'가 환 구조를 형성하는 경우, 불포화 결합을 갖지 않는 환 구조인 것이 바람직하고, 그와 같은 환 구조를 형성할 수 있는 R'로는, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아미노기 및 실릴기 등을 들 수 있다.

[0077] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, $n \geq 2$ 인 경우이며, 복수의 Y가 일반식 (Y-2)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기일 때에는, 복수의 일반식 (Y-2)로 표시되는 구조는 동일하거나 상이할 수도 있는데, 바람직하게는 동일하다.

[0078] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, $n \geq 2$ 인 경우이며, 복수의 Y가 일반식 (Y-2)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기일 때에는, 복수의 일반식 (Y-2)로 표시되는 구조는, 모든 X가 -CH=인 구조만을 포함하고 있을 수도 있고, 모든 X가 -CH=인 구조와 X 중의 1개 또는 2개가 -N=이고 나머지 X가 -CH=인 구조 양쪽을 포함하고 있을 수도 있고, X 중 1개 또는 2개가 -N=이고 나머지 X가 -CH=인 구조만을 포함하고 있을 수

도 있는데, 바람직하게는 모든 X가 -CH=인 구조만을 포함한다.

[0079] Y 및 Z가 갖는 수소 원자가 R'로 치환되어 있는 경우, R'의 바람직한 범위는 상기와 동일하다.

[0080] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, m개의 $[-(Y)_n-Z-]$ 로 표시되는 구조는 각각 동일하거나 상이할 수도 있다. 예를 들면, m=4이며, 4개의 n이 좌측 구조부터 순서대로 n=1, 2, 1, 2인 경우, 상기 구성 연쇄는 $[-Y^{01}-Z^{01}-][-Y^{02}-Y^{03}-Z^{02}-][-Y^{04}-Z^{03}-][-Y^{05}-Y^{06}-Z^{04}-]$ 로 나타내는데, 여기서, Y^{01} , Y^{02} , Y^{03} , Y^{04} , Y^{05} 및 Y^{06} 은 동일하거나 상이할 수도 있고, Z^{01} , Z^{02} , Z^{03} 및 Z^{04} 는 동일하거나 상이할 수도 있다. m 및 n이 그 밖의 정수의 조합이어도 동일하다.

[0081] 고분자 화합물이 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 가짐으로써, 이것을 유기 EL 소자의 발광층으로서 이용한 경우의 휘도 수명을 향상시킬 수 있다.

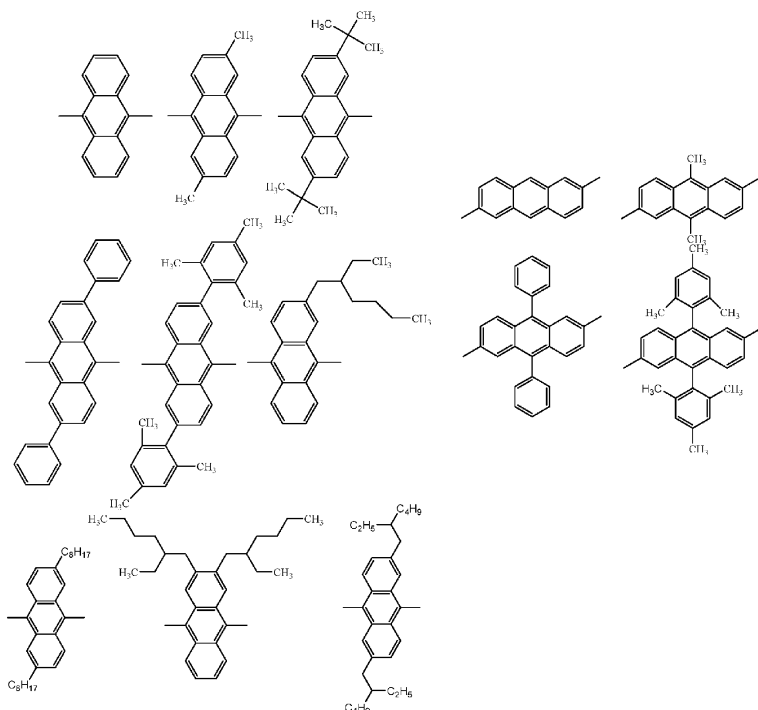
[0082] 일반식 (1)에서, R^y는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기 또는 1가의 복소환기인 것이 바람직하고, 알킬기 또는 아릴기인 것이 보다 바람직하고, 알킬기인 것이 더욱 바람직하다.

[0083] 일반식 (1)에서, m은 4 내지 10000의 정수를 나타낸다. m은 8 내지 10000의 정수인 것이 바람직하고, 30 내지 10000의 정수인 것이 더욱 바람직하고, 50 내지 5000의 정수인 것이 특히 바람직하다. 일반식 (1)에서, 복수의 n은 1 내지 3의 정수를 나타내지만, 동일 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 복수의 n이 전부 1, 또는 전부 2를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

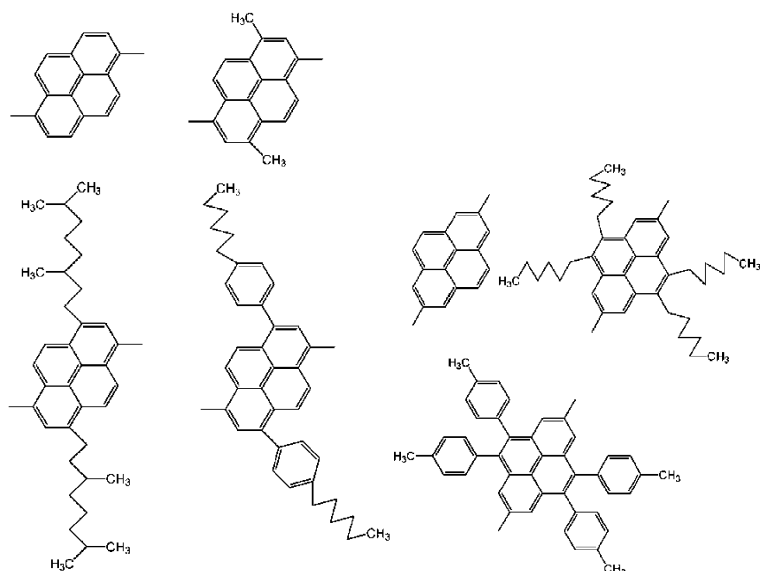
[0084] 일반식 (1)에서, 복수의 Y는 동일하거나 상이하고, 상기 일반식 (Y-3), (Y-4), (Y-5) 또는 (Y-6)으로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하다.

[0085] 상기 일반식 (Y-3), (Y-4), (Y-5) 및 (Y-6)에서, R"는 바람직하게는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬기이고, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

[0086] 일반식 (1)에서의 Y의 바람직한 구조로는, 하기의 기를 들 수 있다.



[0087]



[0088]

[0089]

일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, Z는 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 또는 (Z-8)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기를 나타낸다. 복수의 Z는 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 및 (Z-8)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기 중 어느 하나의 기만을 포함하고 있을 수도 있고, 복수의 기를 포함하고 있을 수도 있는데, 어느 하나의 기만을 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0090]

일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄에 있어서, 복수의 Z 중 2 이상이 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 및 (Z-8)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기 중 어느 하나인 경우, 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 또는 (Z-8)로 표시되는 구조는 동일하거나 상이할 수도 있는데, 바람직하게는 동일하다. Z 중의 복수가 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 또는 (Z-8)로 표시되는 구조에서 수소 원자를 2개 제거한 2가의 기인 경우, 복수의 일반식 (Z-1), (Z-2), (Z-3), (Z-4), (Z-5), (Z-6), (Z-7) 또는 (Z-8)로 표시되는 구조는, 모든 X가 -CH=인 구조만을 포함하고 있을 수도 있고, 모든 X가 -CH=인 구조와 X 중의 1개 또는 2개가 -N=이고 나머지 X가 -CH=인 구조의 양쪽을 포함하고 있을 수도 있고, X 중 1개 또는 2개가 -N=이고 나머지 X가 -CH=인 구조만을 포함하고 있을 수도 있는데, 바람직하게는 모든 X가 -CH=인 구조만을 포함한다.

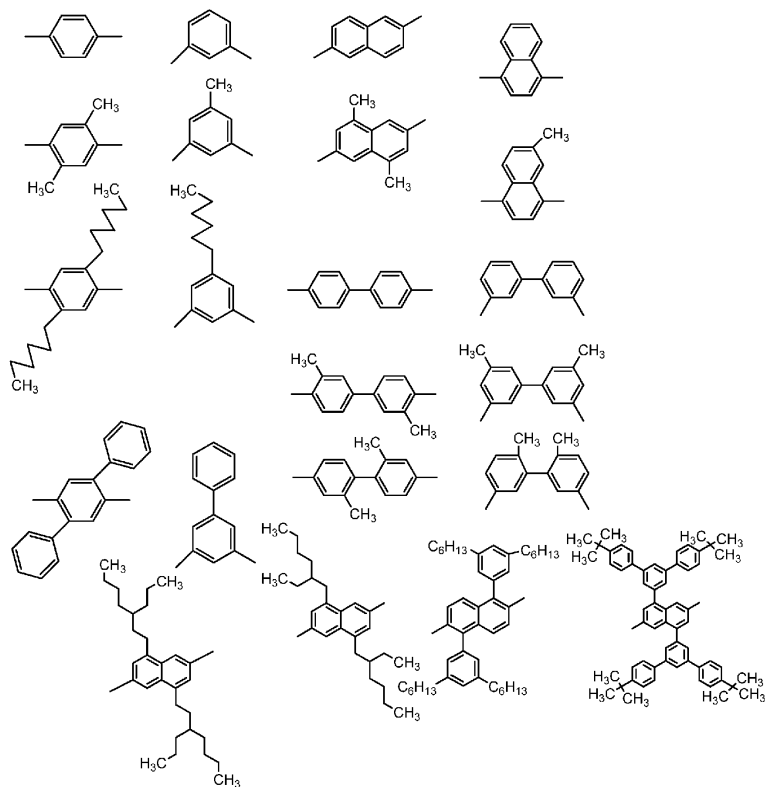
[0091]

일반식 (1)에서의 Z는 상기 일반식 (Z-9), (Z-10), (Z-11), (Z-12), (Z-13), (Z-14), (Z-15), (Z-16), (Z-17), (Z-18), (Z-19) 또는 (Z-20)으로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하다. 복수의 Z는 동일하거나 상이할 수도 있다.

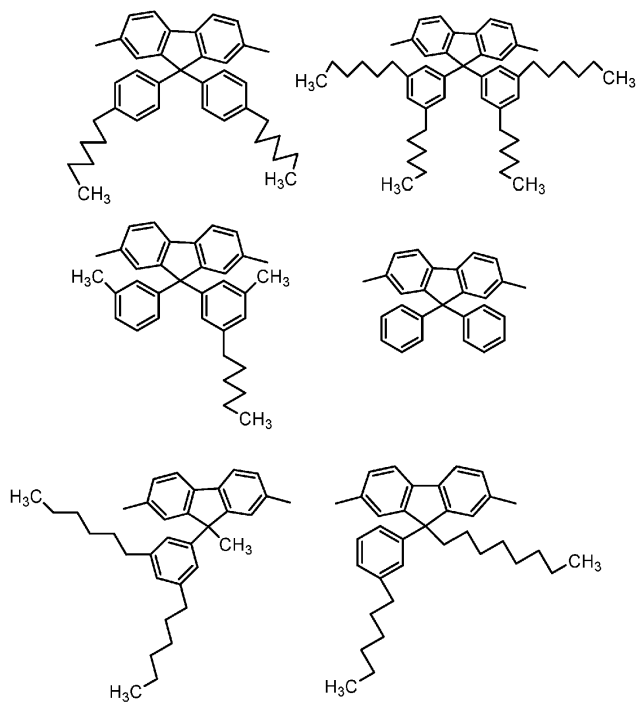
[0092]

Z는 이들 중에서도, 일반식 (Z-9), (Z-11), (Z-13), (Z-15), (Z-16), (Z-17) 또는 (Z-19)로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하고, 일반식 (Z-9), (Z-11), (Z-15), (Z-16), (Z-17) 또는 (Z-19)로 표시되는 2가의 기인 것이 보다 바람직하고, 일반식 (Z-11) 또는 (Z-15) 또는 (Z-17)로 표시되는 2가의 기인 것이 더욱 바람직하고, 일반식 (Z-15)로 표시되는 2가의 기인 것이 특히 바람직하다.

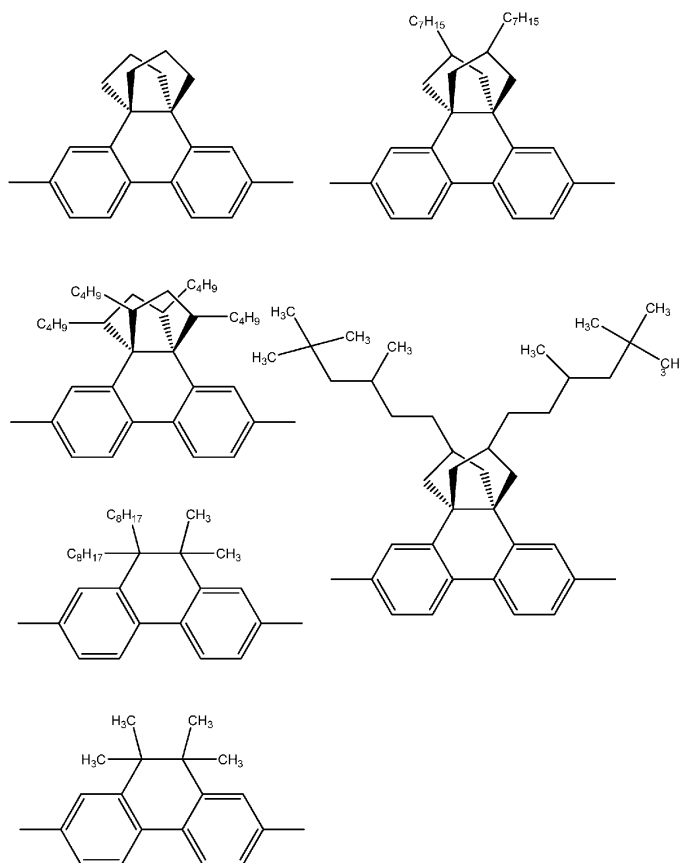
[0093] 일반식 (1)에서의 Z의 바람직한 구조로는, 하기의 구조를 들 수 있다.



[0094]



[0095]



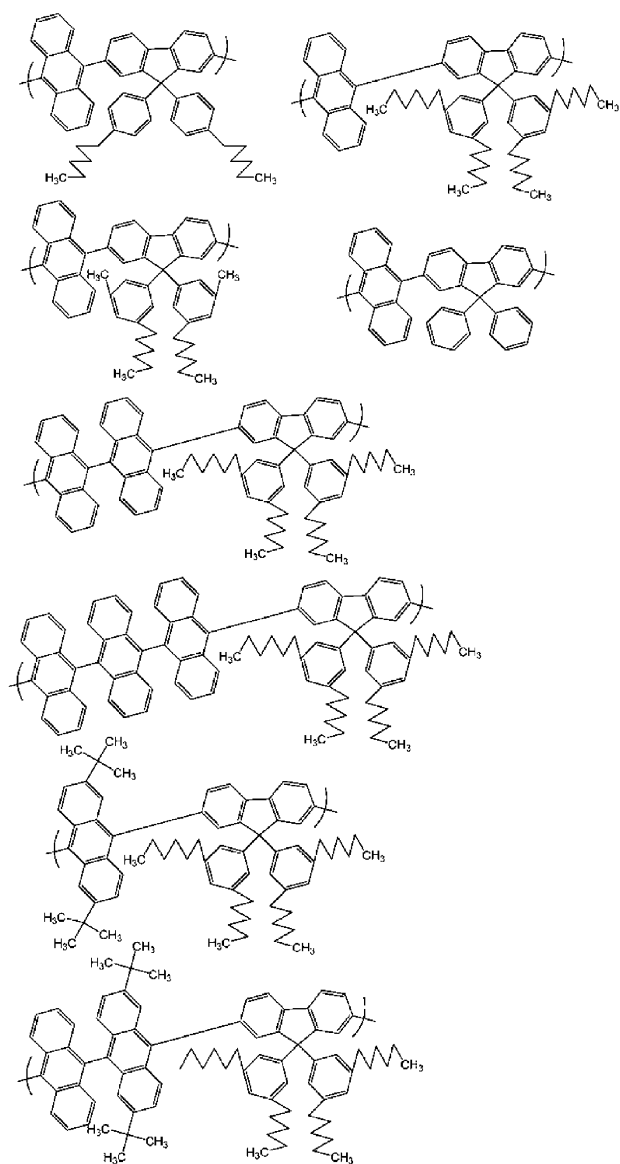
[0096]

[0097]

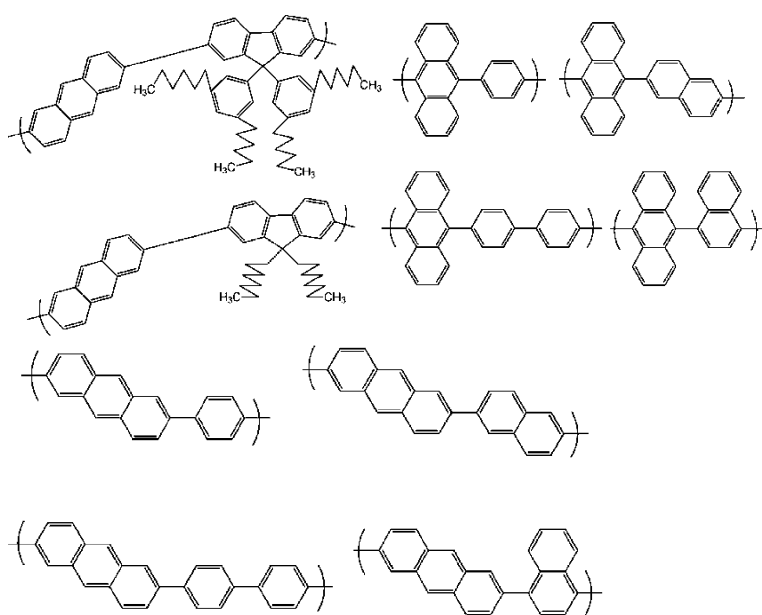
일반식 (1)에서의 Y와 Z의 조합으로는, 예를 들면, 식 (Y-3)으로 표시되는 2가의 기와 식 (Z-9)로 표시되는 2가의 기의 조합(이하, 간단히 "(Y-3)과 (Z-9)"와 같이 말함), (Y-3)과 (Z-11), (Y-3)과 (Z-13), (Y-3)과 (Z-15), (Y-3)과 (Z-16), (Y-3)과 (Z-17), (Y-3)과 (Z-19), (Y-4)와 (Z-9), (Y-4)와 (Z-11), (Y-4)와 (Z-13), (Y-4)와 (Z-15), (Y-4)와 (Z-16), (Y-4)와 (Z-17), (Y-4)와 (Z-19), (Y-5)와 (Z-9), (Y-5)와 (Z-11), (Y-5)와 (Z-13), (Y-5)와 (Z-15), (Y-5)와 (Z-16), (Y-5)와 (Z-17), (Y-5)와 (Z-19), (Y-6)과 (Z-9), (Y-6)과 (Z-11), (Y-6)과 (Z-13), (Y-6)과 (Z-15), (Y-6)과 (Z-16), (Y-6)과 (Z-17) 또는 (Y-6)과 (Z-19)를 들 수 있고, 바람직하게는 (Y-3)과 (Z-9), (Y-3)과 (Z-11), (Y-3)과 (Z-13), (Y-3)과 (Z-15), (Y-3)과 (Z-16), (Y-3)과 (Z-17), (Y-3)과 (Z-19), (Y-4)와 (Z-9), (Y-4)와 (Z-11), (Y-4)와 (Z-13), (Y-4)와 (Z-15), (Y-4)와 (Z-16), (Y-4)와 (Z-17), (Y-4)와 (Z-19), (Y-5)와 (Z-9), (Y-5)와 (Z-11), (Y-5)와 (Z-13), (Y-5)와 (Z-15), (Y-5)와 (Z-16), (Y-5)와 (Z-17) 또는 (Y-5)와 (Z-19)이고, 보다 바람직하게는 (Y-3)과 (Z-9), (Y-3)과 (Z-11), (Y-3)과 (Z-15), (Y-3)과 (Z-16), (Y-3)과 (Z-17), (Y-3)과 (Z-19), (Y-4)와 (Z-9), (Y-4)와 (Z-11), (Y-4)와 (Z-15), (Y-4)와 (Z-16), (Y-4)와 (Z-17), (Y-4)와 (Z-19), (Y-5)와 (Z-9), (Y-5)와 (Z-11), (Y-5)와 (Z-15), (Y-5)와 (Z-16), (Y-5)와 (Z-17) 또는 (Y-5)와 (Z-19)이고, 더욱 바람직하게는 (Y-3)과 (Z-11), (Y-3)과 (Z-15), (Y-3)과 (Z-16), (Y-3)과 (Z-17), (Y-4)와 (Z-11), (Y-4)와 (Z-15), (Y-4)와 (Z-16), (Y-4)와 (Z-17), (Y-5)와 (Z-11), (Y-5)와 (Z-15), (Y-5)와 (Z-16) 또는 (Y-5)와 (Z-17)이다. 특히 바람직하게는 (Y-3)과 (Z-11), (Y-3)과 (Z-15), (Y-3)과 (Z-17), (Y-4)와 (Z-11), (Y-4)와 (Z-15), (Y-4)와 (Z-17), (Y-5)와 (Z-11), (Y-5)와 (Z-15) 또는 (Y-5)와 (Z-17)이다.

[0098]

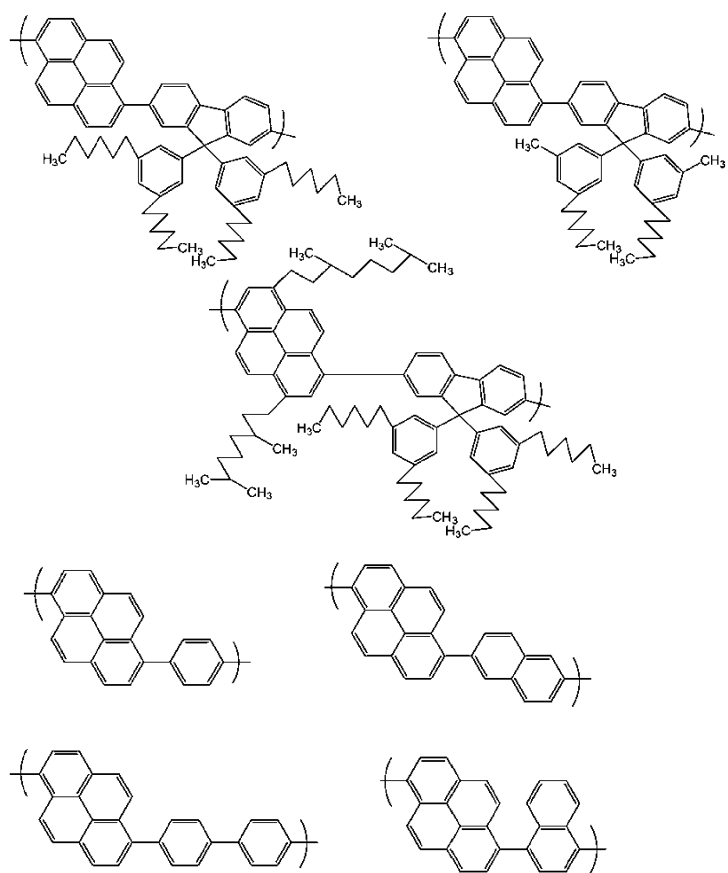
일반식 (1) 중에서 표시되는 구성 연쇄에 있어서, $[-(Y)_n-Z-]$ 로 표시되는 구조의 바람직한 예를 하기에 나타내었다.



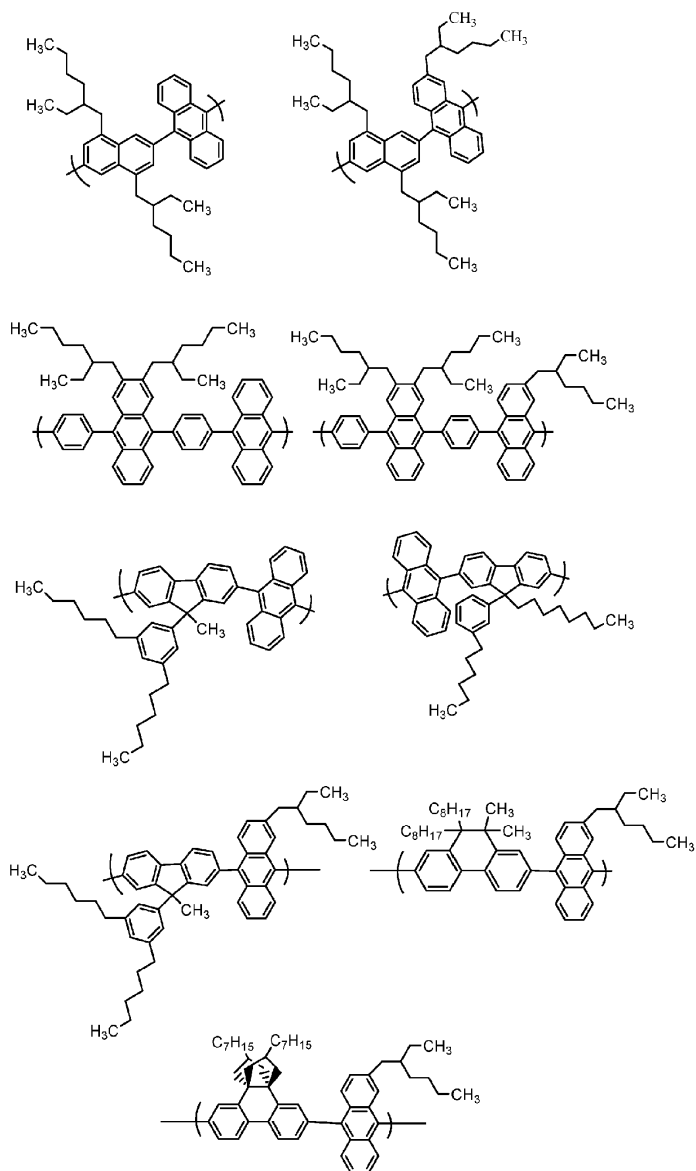
[0099]



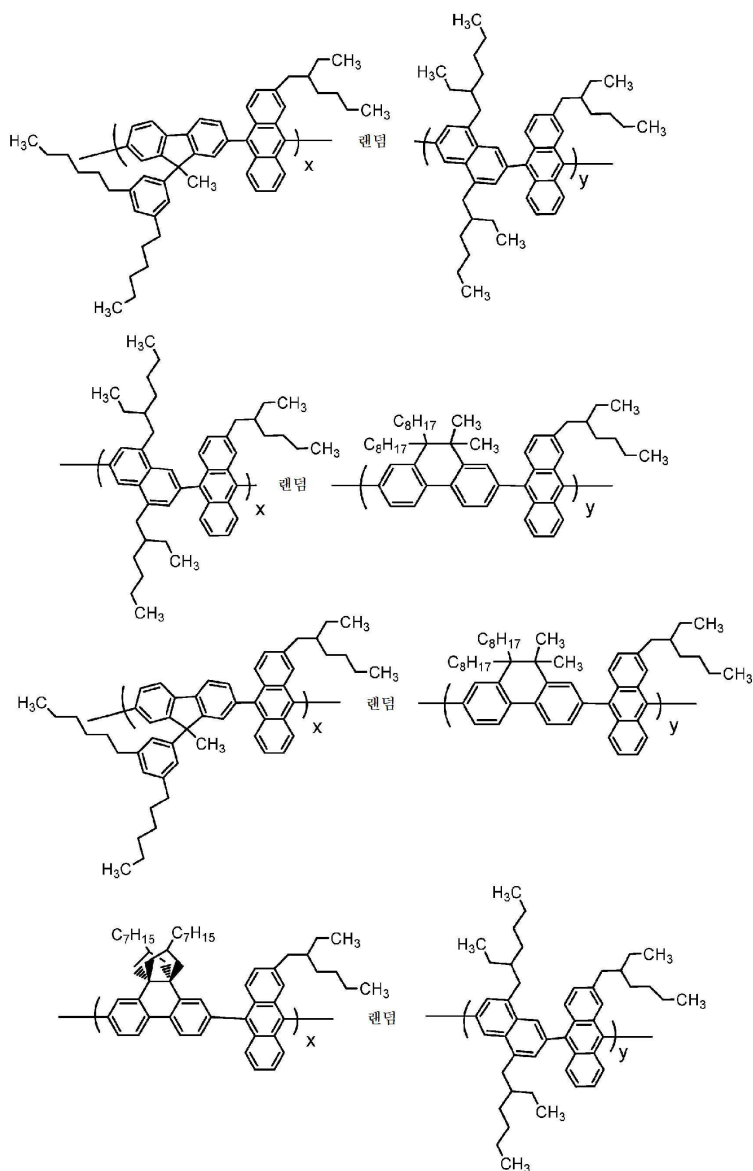
[0100]



[0101]



[0102]



[0103]

[0104] (식 중, x 및 y 는 공중합비를 나타내고, $x+y=1$ 을 만족시키는 수임)

[0105] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄는, 예를 들면 상기 식 $[-(Y)_n-Z-]$ 로 표시되는 구조를 1종 또는 2종 이상 조합하여 함께 m 개 연쇄한 구조일 수도 있다.

[0106] 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 주쇄에 갖는 고분자 화합물의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 바람직하게는 1×10^3 내지 1×10^7 이고, 보다 바람직하게는 1×10^4 내지 5×10^6 이다. 또한, 상기 고분자 화합물의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1×10^4 내지 5×10^7 이고, 보다 바람직하게는 5×10^4 내지 1×10^7 이다.

[0107] 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 상기 하한을 상회하는 경우에는, 전하 이동에 대한 저항이 작아지는 경향이 있고, 도포법에서의 성막성이 향상되는 경향이 있으며, 상기 상한을 하회하는 경우에는, 도포법에 의한 성막성이 양호해지는 경향이 있다.

[0108] 이하에 본 실시 형태의 고분자 화합물의 바람직한 제조 방법을 상세히 설명한다. 본 실시 형태의 고분자 화합물은, 예를 들면 축합 중합에 의해 제조할 수 있다.

[0109] 상기 축합 중합의 방법으로는, 스즈끼(Suzuki) 반응에 의해 중합하는 방법(케미컬 리뷰(Chem. Rev.), 제95권, 2457페이지(1995년)), 그리냐르(Grignard) 반응에 의해 중합하는 방법(교리츠출판, 고분자 기능 재료 시리즈 제2권, 고분자의 합성과 반응(2), 432 내지 433페이지), 또는 야마모토 중합법에 의해 중합하는 방법(프로그램시

브 폴리머 사이언스(Prog. Polym. Sci.), 제17권, 1153 내지 1205페이지, 1992년) 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 고분자 화합물은 축합 중합에 의해 합성되는 것임이 바람직하고, 스즈키 반응에 의해 중합하는 방법에 의해 합성되는 것임이 보다 바람직하다.

[0111] 특히, 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 포함하는 고분자 화합물을 중합하는 경우, $[-(Y)_n-Z-]_m$ 의 구성 단위를 하나의 유닛으로서 합성한 후, 중합체 주쇄에 집어넣는 방법, 및 스즈키 반응에 의해 중합하는 방법 등, 시퀀스를 제어할 수 있는 중합 방법으로 구성 연쇄를 포함하는 중합체를 중합하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 스즈키 반응에 의해 중합하는 방법이 바람직한데, 구성 연쇄를 포함하는 중합체이면 그 합성 방법에 제한은 없다.

[0112] 이하, 스즈키 반응에 의해 중합하는 방법에 대해서 설명한다.

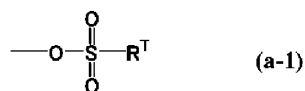
[0113] 고분자 화합물에 있어서, Y 및 Z로 표시되는 기 및 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄는, 예를 들면, 하기 일반식 (M1)로 표시되는 화합물과 하기 일반식 (M2)로 표시되는 화합물을, 또는 하기 일반식 (M3)으로 표시되는 화합물과 하기 일반식 (M4)로 표시되는 화합물을 축합 중합함으로써 도입할 수 있다. 고분자 화합물에는, Y 및 Z로 표시되는 기와는 상이한 임의의 추가기가 축합 중합에 의해 도입되어 있을 수도 있다.

[0114] $A-Y-A$ (M1)

[식 중, Y는 상기와 동일한 의미이고, A는 할로젠 원자를 나타내고, 2개의 A는 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0116] $B'-Z-B'$ (M2)

[식 중, Z는 상기와 동일한 의미이고, B'는 붕산에스테르 잔기, 붕산 잔기($-B(OH)_2$), 하기 식 (a-1)로 표시되는 기, 하기 식 (a-2)로 표시되는 기, 하기 식 (a-3)으로 표시되는 기 또는 하기 식 (a-4)로 표시되는 기를 나타내고, 2개의 B'는 동일하거나 상이할 수도 있음]



[0118]

[식 중, R^T 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되어 있을 수도 있고, X^A 는 할로젠 원자를 나타냄]

[0120] $A-Z-A$ (M3)

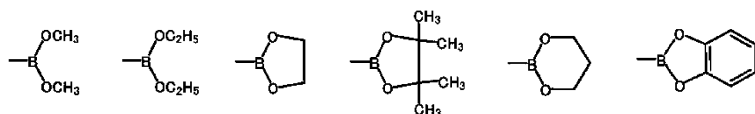
[식 중, Z 및 A는 상기와 동일한 의미이고, 2개의 A는 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0122] $B'-Y-B'$ (M4)

[식 중, Y 및 B'는 상기와 동일한 의미이고, 2개의 B'는 동일하거나 상이할 수도 있음]

[0124] A 및 X^A 로 표시되는 할로젠 원자로는, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0125] B'로 표시되는 붕산에스테르 잔기로는, 하기 식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0126]

[0127] 상기 식 (a-1)에서, R^T 로 표시되는 알킬기는 상술한 [용어의 설명]의 기재 및 예와 동일한데, 비치환된 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-부틸기가 바람직하고, 치환된 알킬기로는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기가 바람직하다.

- [0128] 상기 식 (a-1)에서, R^T 로 표시되는 아틸기는 상술한 [용어의 설명]의 기재 및 예와 동일한데, 페닐기, 4-메틸페닐기, 4-n-부틸페닐기가 바람직하다.
- [0129] 술포네이트기로는, 예를 들면, 메탄술포네이트기, 트리플루오로메탄술포네이트기, 페닐술포네이트기, 4-메틸페닐술포네이트기를 들 수 있다.
- [0130] 상기 식 (a-4)에서, R^T 로 표시되는 비치환된 알킬기로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-부틸기 등을 들 수 있다. R^T 로 표시되는 치환된 알킬기로는, 예를 들면, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기를 들 수 있다.
- [0131] 상기 식 (a-1)에서, R^T 로 표시되는 아틸기로는, 예를 들면, 페닐기, 4-메틸페닐기, 4-n-부틸페닐기 등을 들 수 있다.
- [0132] 상기 식 (a-4)로 표시되는 기로는, 예를 들면, 트리메틸스탄나닐기, 트리에틸스탄나닐기, 트리부틸스탄나닐기를 들 수 있다.
- [0133] 상기 일반식 (M1), (M2), (M3) 또는 (M4)로 표시되는 화합물은, 미리 합성해서 단리한 것을 이용할 수도, 반응계 중에서 제조하여 그대로 이용할 수도 있다.
- [0134] 상기 일반식 (M2) 및 (M4)에서의 B는, 상기 일반식 (M2) 및 (M4)로 표시되는 화합물의 합성이 간편해지고 취급이 쉽다는 점에서, 봉산에스테르 잔기 또는 봉산 잔기인 것이 바람직하다.
- [0135] 상기 축합 중합의 방법으로는, 상기 일반식 (M1), (M2), (M3) 또는 (M4)로 표시되는 화합물을 적절한 촉매나 적절한 염기를 이용하여 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- [0136] 상기 촉매로는, 팔라듐[테트라키스(트리페닐포스핀)], [트리스(디벤질리덴아세톤)]디팔라듐, 팔라듐아세테이트 등의 팔라듐 착체, 니켈[테트라키스(트리페닐포스핀)], [1,3-비스(디페닐포스피노)프로판]디클로로니켈, [비스(1,4-시클로옥타디엔)]니켈 등의 니켈 착체 등의 전이 금속 착체와, 필요에 따라서, 트리페닐포스핀, 트리(tert-부틸포스핀), 트리시클로헥실포스핀, 디페닐포스피노프로판, 비피리딘 등의 배위자를 더 포함하는 촉매를 들 수 있다. 상기 촉매는, 미리 합성한 것을 이용할 수도 있고, 반응계 중에서 제조한 것을 그대로 이용할 수도 있다. 이들 촉매는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0137] 상기 촉매를 이용하는 경우에는, 상기 일반식 (M1), (M2), (M3) 또는 (M4)로 표시되는 화합물의 몰수의 합계에 대한 촉매의 금속 원자의 양은 0.00001 내지 3몰당량인 것이 바람직하고, 0.00005 내지 0.5몰당량인 것이 보다 바람직하고, 0.0001 내지 0.2몰당량인 것이 더욱 바람직하고, 0.0001 내지 0.01몰당량인 것이 특히 바람직하다.
- [0138] 상기 염기로는, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 불화칼륨, 불화세슘 또는 인산삼칼륨 등의 무기 염기, 또는 불화테트라부틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄 또는 수산화테트라부틸암모늄 등의 유기 염기를 들 수 있다. 이들 염기는 1종 단독으로 이용하거나 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0139] 상기 염기를 이용하는 경우에는, 그 사용량은 상기 일반식 (M1), (M2), (M3) 또는 (M4)로 표시되는 화합물의 몰수의 합계에 대하여 0.5 내지 20몰당량인 것이 바람직하고, 1 내지 10몰당량인 것이 보다 바람직하다.
- [0140] 축합 중합은 통상 유기 용매 등의 용매의 존재하에서 행해진다.
- [0141] 상기 유기 용매는, 상기 일반식 (M1), (M2), (M3) 또는 (M4)로 표시되는 화합물의 종류나 반응에 따라 다른데, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 디메톡시에탄, N,N-디메틸아세트아미드 또는 N,N-디메틸포름아미드이다. 부반응을 억제하기 위해서, 이들 용매에 대해 탈산소 처리를 해 두는 것이 바람직하다. 이들 유기 용매는 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0142] 상기 유기 용매의 사용량은, 상기 일반식 (M1), (M2), (M3) 또는 (M4)로 표시되는 화합물의 합계 농도가 통상 0.1 내지 90질량%, 바람직하게는 1 내지 50질량%, 보다 바람직하게는 2 내지 30질량%이 되는 양이다.
- [0143] 축합 중합의 반응 온도는 바람직하게는 -100 내지 200℃이고, 보다 바람직하게는 -80 내지 150℃이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 120℃이다.
- [0144] 상기 반응 시간은 반응 온도 등의 조건에 따라 다르지만, 통상 1시간 이상이고, 바람직하게는 2 내지 500시간이다.
- [0145] 고분자 화합물에 있어서, Y, Z 및 임의의 추가기 M의 몰수를 각각 N_Y , N_Z 및 N_M 으로 했을 때에, N_Y , N_Z 및 N_M 이 하

기 식 (2-0)을 만족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (2)를 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 식 (2-1)을 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.

$$20 \leq N_Y \times 100 / (N_Y + N_Z + N_M) \leq 75 \quad (2-0)$$

$$30 \leq N_Y \times 100 / (N_Y + N_Z + N_M) \leq 75 \quad (2)$$

$$40 \leq N_Y \times 100 / (N_Y + N_Z + N_M) \leq 75 \quad (2-1)$$

[0146]

이때, 고분자 화합물은 주쇄가 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄만으로 이루어지는 것임이 바람직하다. 고분자 화합물의 주쇄가 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄만으로 이루어짐으로써, 휘도 수명이 한층 향상되는 경향이 있다.

[0147]

축합 중합의 후처리인, 메탄올 등의 저급 알코올에 축합 중합으로 얻어진 반응액을 가하여 석출시킨 침전물을 여과, 건조하는 방법 등의 공지된 방법으로 행할 수 있다.

[0148]

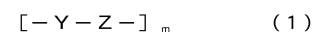
상기한 바와 같이 하여 얻어진 고분자 화합물은, 예를 들면 후술하는 발광 재료와 공지된 방법에 의해 혼합되어 조성물로 할 수 있다.

[0149]

스즈끼 반응에 의해 상술한 고분자 화합물을 중합하는 경우, 사용하는 단량체의 단량체종 및 단량체비를 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

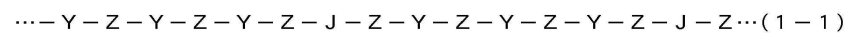
[0150]

예를 들면, 단량체로서, Y의 디브로모체(50mol%) 및 Z의 디불산체(50mol%)를 준비하여 이들을 스즈끼 반응에 의해 중합하는 경우에는, Y 및 Z의 교대 공중합체가 생기기 때문에, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄만으로 이루어지는 중합체를 중합할 수 있다.



[0152]

또한, Y의 디브로모체, Z의 디불산체 및 제3 성분의 단량체(J라 함)를 준비하고, Y의 디브로모체, Z의 디불산체 및 J의 디브로모체를 각각 37.5mol%:50mol%:12.5mol%의 몰비로 사용하여, 이들을 스즈끼 반응에 의해 중합해서 얻어지는 중합체의 경우에는, 하기 일반식 (1-1):



[0154]

과 같이, m이 4 미만인 고분자 화합물이 중합될 가능성이 있다. 한편, Y의 디브로모체가 37.5mol%보다 많고, J의 디브로모체가 12.5mol%보다 적은 경우에는 반드시 m이 4 이상의 구성 연쇄를 갖는 고분자 화합물이 중합된다. 예를 들면, Y의 디브로모체, Z의 디불산체 및 J의 디브로모체를 각각 45mol%:50mol%:5mol%의 몰비로 사용하여, 이들을 스즈끼 반응에 의해 중합하는 경우에도, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 주쇄에 갖는 고분자 화합물을 중합할 수 있다.

[0155]

본 실시 형태에서, 상기한 바와 같이 Y의 디브로모체 및 Z의 디불산체 이외의 단량체를 이용하여 고분자 화합물을 중합하는 경우에는, 반드시 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 포함하는 고분자 화합물이 되도록 각각의 단량체종 및 단량체비를 선택하는 것이 바람직하다.

[0156]

상기한 바와 같이, Y의 디브로모체와 Z의 디불산체 외에, 제3 성분 J의 디브로모체가 존재하는 경우에, Y의 디브로모체, Z의 디불산체 및 J의 디브로모체를 각각 50-t(mol%):50(mol%):t(mol%)의 비율로 사용했을 때, t의 바람직한 범위로는 0<t<12.5이고, 보다 바람직하게는 0<t≤10, 더욱 바람직하게는 0<t≤5이다. 여기서, t는 0을 초과하고 50 미만인 수이다.

[0157]

또한, 스즈끼 반응을 이용하여, 상기 구성 연쇄를 포함하는 본 실시 형태의 고분자 화합물을 합성하는 경우, 중합하는 단량체비에 의해 생기는 구성 연쇄의 평균을 미리 하기의 [중합 시뮬레이션]에 기재된 방법에 의해 구함으로써, 고분자 화합물이 상기 구성 연쇄를 포함하는지 여부를 판단할 수 있다.

[0158]

[중합 시뮬레이션]

[0159]

중합 시뮬레이션은 이하의 기능을 갖는 프로그램을 작성하여 실시하였다.

[0160]

탈리기 A(예를 들면, 봉산에스테르 잔기)를 2개 갖는 k 종류(k는 1 이상의 정수)의 단량체 유닛(이하, "단량체 유닛 A군"이라고 함)을 각각

[0161]

- [0162] $M_1, \dots, M_k (M_1, \dots, M_k \text{는 } 1 \text{ 이상의 정수}),$
- [0163] 탈리기 B(예를 들면, 브롬 원자)를 2개 갖는 v 종류(v 는 1 이상의 정수)의 단량체 유닛(이하, "단량체 유닛 B군"이라고 함)을 각각
- [0164] $N_1, \dots, N_v (N_1, \dots, N_v \text{는 } 1 \text{ 이상의 정수})$
- [0165] 라고 정의한다. 그리고, 다음 2개의 스텝([스텝 1] 및 [스텝 2])을 초기에 존재하는 탈리기수(N_0)에 대한 미반응된 탈리기수(N_F)의 비율(N_F/N_0)이 어느 특정한 값(이하, "R치"라고 함)으로 감소할 때까지 반복되는 프로그램을 작성하였다. 여기서, 미반응된 탈리기수란, 하기의 2개의 스텝([스텝 1] 및 [스텝 2])을 실시한 후에 남아 있는 탈리기의 총 수를 나타낸다.
- [0166] [스텝 1] 2개의 난수에 의해 단량체 유닛 A군 및 단량체 유닛 B군의 각각에서 1개씩 단량체 유닛을 선택하는 스텝.
- [0167] [스텝 2] 스텝 1에서 선택된 2개의 단량체 유닛 사이의 결합을 등록하고, 선택된 단량체 유닛이 갖는 탈리기의 수를 1개씩 감소시키는 스텝.
- [0168] 계산기에 의한 난수의 발생에 대해서는, Hiroshi Haramoto, Makoto Matsumoto, INFORMS Journal on Computing Vol.20, No.3, Summer 2008, pp.385-390)에 기재된 프로그램을 사용하였다.
- [0169] [평균 연쇄 길이의 계산]
- [0170] 평균 연쇄 길이는 이하와 같이 계산하였다. 우선, 단량체 유닛 A군 및 단량체 유닛 B군의 각각에서 1개씩 단량체 유닛을 선택하고, 이것에 동일한 식별 기호 P를 부여한 뒤 [중합 시뮬레이션]을 실시하였다. 중합에 의해서 얻어진 중합체의 배열을 스캔하여, 기호 P로 식별되는 단량체 유닛의 연쇄(이하, "P 연쇄"라고 함)를 구성하는 P의 개수(이하, "P 연쇄 길이"라고 함)를 기록하였다. 기호 P로 식별되는 단량체 유닛이 연쇄를 형성하지 않고 존재하는 경우(즉, P가 미반응 단량체로서 존재하는 경우)와, P에 결합한 단량체 유닛이 모두 P가 아닌 경우를 제외한다. 바꾸어 말하면, P의 연쇄가 존재하지 않은 경우를 제외한다. 그리고, P 연쇄를 구성하는 P의 총합(즉, P 연쇄 길이의 총합)을 P 연쇄의 수로 나눈 값을 평균 연쇄 길이로 하였다. 또한, 상술한 [중합 시뮬레이션]을 하나의 중합 조건에 대하여 독립적으로 5회 실시하여, 얻어진 5회분의 평균 연쇄 길이를 평균해서 목적하는 평균 연쇄 길이로 하였다.
- [0171] 구체적인 계산의 조건은, 이하의 설정으로 하였다.
- [0172] (S1) 중합 시뮬레이션 조건(공통)
- [0173] $k=1, v=2, R\text{치}=0.003$ 및 $M_1=5000$ 으로 하고, 단량체 유닛 A군 및 단량체 유닛 B군 모두 첫번째 종류의 단량체 유닛에 식별기호 P를 부여한다.
- [0174] (S2) 개별 중합 시뮬레이션 조건
- [0175] 중합 조건 1: $N_1=500, N_2=4500$
- [0176] 중합 조건 2: $N_1=1000, N_2=4000$
- [0177] 중합 조건 3: $N_1=1500, N_2=3500$
- [0178] 중합 조건 4: $N_1=2000, N_2=3000$
- [0179] 중합 조건 5: $N_1=2500, N_2=2500$
- [0180] 중합 조건 6: $N_1=3000, N_2=2000$
- [0181] 중합 조건 7: $N_1=3500, N_2=1500$
- [0182] 중합 조건 8: $N_1=4000, N_2=1000$
- [0183] 중합 조건 9: $N_1=4500, N_2=500$

- [0184] 계산에 의해서 얻어진 평균 연쇄 길이는 이하와 같다.
- [0185] 중합 조건 1: 평균 연쇄 길이=3.2
- [0186] 중합 조건 2: 평균 연쇄 길이=3.5
- [0187] 중합 조건 3: 평균 연쇄 길이=3.8
- [0188] 중합 조건 4: 평균 연쇄 길이=4.3
- [0189] 중합 조건 5: 평균 연쇄 길이=5.0
- [0190] 중합 조건 6: 평균 연쇄 길이=5.9
- [0191] 중합 조건 7: 평균 연쇄 길이=7.6
- [0192] 중합 조건 8: 평균 연쇄 길이=10.7
- [0193] 중합 조건 9: 평균 연쇄 길이=19.8
- [0194] 여기서, M_1 , N_1 이 각각 상기 일반식 (1)에서의 Z , $(Y)_n$ 에 해당하는 경우, 상기한 중합 조건에서의 중합체에서는, 상기 일반식 (1)의 m 에 해당하는 값의 평균치(m')는 하기와 같다.
- [0195] 중합 조건 1: $m'=1.6$
- [0196] 중합 조건 2: $m'=1.75$
- [0197] 중합 조건 3: $m'=1.9$
- [0198] 중합 조건 4: $m'=2.15$
- [0199] 중합 조건 5: $m'=2.5$
- [0200] 중합 조건 6: $m'=2.95$
- [0201] 중합 조건 7: $m'=3.8$
- [0202] 중합 조건 8: $m'=5.35$
- [0203] 중합 조건 9: $m'=9.9$
- [0204] 상기에서 구한 m' 에 대하여, 바람직하게는 $m' \geq 3.0$ 이고, 보다 바람직하게는 $m' \geq 3.8$ 이고, 더욱 바람직하게는 $m' \geq 5.35$ 이고, 특히 바람직하게는 $m' \geq 9.9$ 이다.
- [0205] 한편, 상기 [중합 시뮬레이션]의 기재에 기초하여 합성한 고분자 화합물이 상기 일반식 (1)을 만족시키는지 여부를, 예를 들면 핵 자기공명 분광법(NMR)을 이용하여 판단할 수 있다.
- [0206] <발광 재료>
- [0207] 본 실시 형태의 고분자 화합물은, 그 자체만을 이용하여 발광층을 형성할 수 있는데, 일반적인 발광 재료와 혼합하여 발광층을 형성하면 내구성이 높은 유기 EL 소자를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 이러한 발광 재료로는, 바람직하게는, "유기 EL 디스플레이"(도키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 공저, 가부시끼가이샤 오움사, 2004년 8월 20일 제1판 제1쇄 발행) 17 내지 48페이지, 83 내지 99페이지 또는 101 내지 120페이지에 기재된 저분자 형광 재료, 고분자 형광 재료 또는 삼중항 발광 재료를 이용할 수 있다. 저분자 형광 재료(저분자 형광체)로는, 예를 들면 페릴렌 및 그의 유도체, 폴리메틴계, 크산텐계, 쿠마린계 또는 시아닌계 등의 색소류, 8-히드록시퀴놀린의 금속 착체, 8-히드록시퀴놀린 유도체의 금속 착체, 방향족 아민, 테트라페닐시클로펜타디엔 및 그의 유도체, 및 테트라페닐부타디엔 및 그의 유도체 등을 들 수 있으며, 보다 구체적으로는, 일본 특허 공개 (소)57-51781호 공보, 일본 특허 공개 (소)59-194393호 공보에 기재되어 있는 것 등이 사용될 수 있다. 그외에도, 상기 발광 재료로는, 예를 들면 국제 공개 제99/13692호 공보, 국제 공개 제99/48160호 공보, 독일 특허 출원 공개 제2340304호 명세서, 국제 공개 제00/53656호 공보, 국제 공개 제01/19834호 공보, 국제 공개 제00/55927호 공보, 독일 특허 출원 공개 제2348316호 명세서, 국제 공개 제00/46321호 공보, 국제 공개 제00/06665호 공보, 국제 공개 제99/54943호 공보, 국제 공개 제99/54385호 공보, 미국 특허 제5777070호 명세서, 국제 공개 제98/06773호 공보, 국제 공개 제97/05184호 공보, 국제 공개 제00/35987호 공보, 국제 공개 제00/53655호 공보, 국제 공개 제01/34722호 공보, 국제 공개 제99/24526호 공보, 국제 공개 제00/22027호 공보,

국제 공개 제00/22026호 공보, 국제 공개 제98/27136호 공보, 미국 특허 제573636호 명세서, 국제 공개 제98/21262호 공보, 미국 특허 제5741921호 명세서, 국제 공개 제97/09394호 공보, 국제 공개 제96/29356호 공보, 국제 공개 제96/10617호 공보, 유럽 특허 출원 공개 제0707020호 명세서, 국제 공개 제95/07955호 공보, 일본 특허 공개 제2001-181618호 공보, 일본 특허 공개 제2001-123156호 공보, 일본 특허 공개 제2001-3045호 공보, 일본 특허 공개 제2000-351967호 공보, 일본 특허 공개 제2000-303066호 공보, 일본 특허 공개 제2000-299189호 공보, 일본 특허 공개 제2000-252065호 공보, 일본 특허 공개 제2000-136379호 공보, 일본 특허 공개 제2000-104057호 공보, 일본 특허 공개 제2000-80167호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-324870호 공보, 일본 특허 공개 (평)10-114891호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-111233호 공보 또는 일본 특허 공개 (평)9-45478호 공보 등에 개시되어 있는 폴리플루오렌, 그의 유도체의 공중합체, 폴리아릴렌, 그의 유도체의 공중합체, 폴리아릴렌 비닐렌, 그의 유도체의 공중합체, 방향족 아민 및 그의 유도체의 (공)중합체가 예시된다. 발광 재료이며 상기 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄를 주쇄에 갖는 고분자 화합물은, 상기 고분자 화합물로 분류되는 것으로 한다.

[0208] 발광 재료의 함유 비율은 본 실시 형태의 고분자 화합물 100질량부에 대하여, 발광 효율이 양호해지는 점에서 바람직하게는 3 내지 30질량부이고, 보다 바람직하게는 3 내지 20질량부이고, 특히 바람직하게는 3 내지 10질량부이다.

[0209] 본 실시 형태에 따른 고분자 화합물은, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 재료와의 조성물로 해도 좋고, 이것을 발광층 및/또는 전하 수송층으로서 사용할 수 있다. 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료는 주로 전하(정공 및 전자) 균형의 조정 역할을 담당한다.

[0210] 정공 수송 재료로는, 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스티벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 및 폴리(2,5-티오펜비닐렌) 및 그의 유도체 등을 들 수 있다. 그외에도, 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, 또는 일본 특허 공개 (평)3-152184호 공보에 기재된 정공 수송 재료도 들 수 있다.

[0211] 정공 수송 재료의 함유 비율은 이것을 발광층으로서 이용하는 경우, 본 실시 형태의 고분자 화합물 100질량부에 대하여, 전하 균형이 양호해지는 점에서 바람직하게는 3 내지 30질량부이고, 보다 바람직하게는 3 내지 20질량부이고, 특히 바람직하게는 3 내지 10질량부이다.

[0212] 또한, 정공 수송 재료의 함유 비율은 이것을 정공 수송층으로서 이용하는 경우, 본 실시 형태의 고분자 화합물 100질량부에 대하여, 전하 균형이 양호해지는 점에서 바람직하게는 3 내지 95질량부, 보다 바람직하게는 3 내지 90질량부, 특히 바람직하게는 5 내지 80질량부이다.

[0213] 전자 수송 재료로는, 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 그의 유도체, 벤조퀴논 및 그의 유도체, 나프토퀴논 및 그의 유도체, 안트라퀴논 및 그의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 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, 및 폴리플루오렌 및 그의 유도체 등을 들 수 있다. 그외에도, 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, 또는 일본 특허 공개 (평)3-152184호 공보에 기재된 전자 수송 재료도 들 수 있다.

[0214] 전자 수송 재료의 함유 비율은 이것을 발광층으로서 이용하는 경우, 본 실시 형태의 고분자 화합물 100질량부에 대하여, 전하 균형이 양호해지는 점에서 바람직하게는 5 내지 50질량부이고, 보다 바람직하게는 5 내지 30질량부이고, 특히 바람직하게는 5 내지 20질량부이다.

[0215] 또한, 전자 수송 재료의 함유 비율은 이것을 전하 수송층으로서 이용하는 경우, 본 실시 형태의 고분자 화합물 100질량부에 대하여, 전하 균형이 양호해지는 점에서 바람직하게는 3 내지 95질량부, 보다 바람직하게는 3 내지 90질량부, 특히 바람직하게는 5 내지 80질량부이다.

[0216] 본 실시 형태의 고분자 화합물은 유기 용매와 병용함으로써 용액 또는 분산액(이하, 간단히 "용액"이라고 함)으로 할 수 있다. 용액으로 함으로써 도포에 의한 성막을 행할 수 있다. 이 용액은, 일반적으로 잉크 조성물, 액상 조성물 등이라 불린다. 상기 용액에는, 상술한 발광 재료, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료에서 선택되

는 재료가 더 포함되어 있을 수도 있다.

- [0217] 유기 용매로는, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로벤젠 및 o-디클로로벤젠 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란 및 디옥산 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠 및 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난 및 n-데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 시클로헥산 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메틸벤조에이트 및 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시에탄, 프로필렌글리콜, 디에톡시메탄, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린 및 1,2-헥산디올 등의 다가 알코올 또는 그의 유도체, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 시클로헥산을 등의 알코올계 용매, 디메틸술폰 시드 등의 술폰시드계 용매, 및 N-메틸-2-피롤리돈 및 N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매를 들 수 있다. 이들 용매는 1종 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다. 이들 유기 용매 중, 벤젠 환을 포함하는 구조를 갖고 융점이 0℃ 이하, 비점이 100℃ 이상인 유기 용매를 포함하면, 용액의 점도가 적절한 범위로 되고, 그 결과, 성막성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0218] 유기 용매의 함유 비율은 본 실시 형태의 고분자 화합물 1질량부에 대하여, 성막성이 양호해지는 점에서 바람직하게는 10 내지 1000질량부이고, 보다 바람직하게는 20 내지 500질량부이고, 특히 바람직하게는 30 내지 100질량부이다.
- [0219] 본 실시 형태의 고분자 화합물이 유기 용매를 포함하는 경우, 고분자 화합물을 포함하는 박막을 적층·성막시키기 위해서는, 용액을 도포한 후 건조에 의해 유기 용매를 제거하기만 해도 되어 제조상 매우 유리하다. 용액은 50 내지 150℃로 가온하여 건조시켜도 되고, 10^{-3} Pa 정도로 감압하여 건조시킬 수도 있다.
- [0220] 적층·성막에는, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 슬릿 코팅법, 모세관 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 및 노즐 코팅법 등의 도포법을 사용할 수 있다.
- [0221] 본 실시 형태의 고분자 화합물이 유기 용매를 포함하는 경우, 용액의 점도는 인쇄법에 따라 다르지만, 25℃에서 0.5 내지 500mPa·s의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 잉크젯 인쇄법 등, 용액이 토출 장치를 경유하는 것의 경우에는, 토출시의 클로깅(clogging)이나 비행 굴곡을 방지하기 위해서, 용액의 점도는 25℃에서 0.5 내지 20mPa·s의 범위인 것이 바람직하다.
- [0222] [박막]
- [0223] 상기 고분자 화합물은 유기층으로서 박막을 형성한다. 이러한 박막은, 상술한 방법에 의해 상기 용액으로부터 용이하게 제조할 수 있다. 그리고, 이러한 박막은 상기 고분자 화합물을 함유하기 때문에, 유기 EL 소자의 발광층 및/또는 전하 수송층으로서 바람직하며, 해당 박막을 발광층 및/또는 전하 수송층으로서 갖는 유기 EL 소자는 휘도 수명이 향상된다.
- [0224] [유기 EL 소자]
- [0225] 유기 EL 소자는 양극과 음극을 포함하는 한 쌍의 전극, 및 상기 한 쌍의 전극 사이에 설치된 상기 유기층을 갖는다. 여기서, 상기 유기층은 발광층 및/또는 전하 수송층으로서 기능한다. 유기 EL 소자는 바람직하게는, 상기 박막을 포함하는 발광층 및/또는 전하 수송층을 갖는 것이다.
- [0226] 상기 유기 EL 소자의 구성으로는, 이하의 a) 내지 d)의 구성을 들 수 있다.
- [0227] a) 양극/발광층/음극
- [0228] b) 양극/정공 수송층/발광층/음극
- [0229] c) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- [0230] d) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0231] (여기서, "/"는 각 층이 인접해서 적층되어 있는 것을 나타낸다. 이하, 마찬가지로)
- [0232] 발광층이란, 발광하는 기능을 갖는 층이고, 정공 수송층이란, 정공을 수송하는 기능을 갖는 층이고, 전자 수송층이란, 전자를 수송하는 기능을 갖는 층이다. 정공 수송층과 전자 수송층을 총칭하여 전하 수송층이라고 부른

다.

- [0233] 각 층의 적층·성막은 용액으로부터 행할 수 있다. 용액으로부터의 적층·성막에는, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어바 코팅법, 침지 코팅법, 슬릿 코팅법, 모세관 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 및 노즐 코팅법 등의 도포법을 사용할 수 있다.
- [0234] 발광층의 두께는 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택하면 되는데, 통상 1nm 내지 1 μ m이고, 바람직하게는 2nm 내지 500nm이고, 더욱 바람직하게는 5nm 내지 200nm이다.
- [0235] 유기 EL 소자가 정공 수송층을 갖는 경우, 사용되는 정공 수송 재료로는 상기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 정공 수송층의 성막은 어떠한 방법으로 행해도 좋지만, 정공 수송 재료가 저분자 화합물인 경우에는, 고분자 결합제와의 혼합 용액으로부터 성막하는 것이 바람직하다. 정공 수송 재료가 고분자 화합물인 경우에는, 용액으로부터 성막하는 것이 바람직하다.
- [0236] 용액으로부터의 성막에는, 도포법으로서 예시한 방법을 사용할 수 있다.
- [0237] 혼합하는 고분자 결합제는, 전하 수송을 극도로 저해하지 않는 것으로서 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하다. 고분자 결합제로는, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐 및 폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0238] 정공 수송층의 두께는 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택하면 되는데, 적어도 핀홀이 발생하지 않는 두께가 필요하며, 너무 두꺼우면 소자의 구동 전압이 높아져서 바람직하지 않다. 따라서, 정공 수송층의 두께는 통상 1nm 내지 1 μ m이고, 바람직하게는 2nm 내지 500nm이고, 더욱 바람직하게는 5nm 내지 200nm이다.
- [0239] 유기 EL 소자가 전자 수송층을 갖는 경우, 사용되는 전자 수송 재료로는 상기와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 전자 수송층의 성막은 어떠한 방법으로 행해도 좋지만, 전자 수송 재료가 저분자 화합물인 경우에는, 분말로부터의 진공 증착법, 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법이 바람직하다. 전자 수송 재료가 고분자 화합물인 경우에는, 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법이 바람직하다. 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에는, 고분자 결합제를 병용할 수도 있다. 용액으로부터의 성막에는, 도포법으로서 예시한 방법을 사용할 수 있다.
- [0240] 혼합하는 고분자 결합제는, 전하 수송을 극도로 저해하지 않는 것으로서 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하다. 고분자 결합제로는, 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 및 폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0241] 전자 수송층의 두께는 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택하면 되는데, 적어도 핀홀이 발생하지 않는 두께가 필요하며, 너무 두꺼우면 소자의 구동 전압이 높아져서 바람직하지 않다. 따라서, 전자 수송층의 두께는 통상 1nm 내지 1 μ m이고, 바람직하게는 2nm 내지 500nm이고, 더욱 바람직하게는 5nm 내지 200nm이다.
- [0242] 또한, 전극에 인접하여 설치한 전하 수송층 중, 전극으로부터의 전하 주입 효율을 개선하는 기능을 갖고, 소자의 구동 전압을 낮추는 효과를 갖는 것은, 특히 전하 주입층(정공 주입층, 전자 주입층)이라고 부르는 경우가 있다. 또한, 전극과의 밀착성 향상이나 전극으로부터의 전하 주입의 개선을 위해, 전극에 인접해서 상기한 전하 주입층 또는 절연층을 설치할 수도 있고, 계면의 밀착성 향상이나 혼합의 방지 등을 위해 전하 수송층이나 발광층의 계면에 얇은 버퍼층을 삽입할 수도 있다. 적층하는 층의 순서나 수, 및 각 층의 두께에 대해서는, 발광 효율이나 소자 수명을 감안하여 선택하면 된다.
- [0243] 전하 주입층을 설치한 유기 EL 소자로는, 이하의 e) 내지 p)의 구조를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0244] e) 양극/전하 주입층/발광층/음극
- [0245] f) 양극/발광층/전하 주입층/음극
- [0246] g) 양극/전하 주입층/발광층/전하 주입층/음극
- [0247] h) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/음극
- [0248] i) 양극/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극

- [0249] j) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극
- [0250] k) 양극/전하 주입층/발광층/전하 수송층/음극
- [0251] l) 양극/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0252] m) 양극/전하 주입층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0253] n) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전하 수송층/음극
- [0254] o) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0255] p) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0256] 전하 주입층으로는, 도전성 고분자를 포함하는 층, 양극과 정공 수송층 사이에 설치되고, 양극 재료와 정공 수송층에 포함되는 정공 수송 재료의 중간값의 이온화 포텐셜을 갖는 재료를 포함하는 층, 음극과 전자 수송층 사이에 설치되고, 음극 재료와 전자 수송층에 포함되는 전자 수송 재료의 중간값의 전자 친화력을 갖는 재료를 포함하는 층 등을 들 수 있다.
- [0257] 전하 주입층이 도전성 고분자를 포함하는 층인 경우, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도는 10^{-5} S/cm 내지 10^3 S/cm인 것이 바람직하고, 발광 화소 사이의 누설 전류를 작게 하기 위해서는, 10^{-5} S/cm 내지 10^2 S/cm인 것이 보다 바람직하고, 10^{-5} S/cm 내지 10^1 S/cm인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 범위를 만족시키기 위해, 도전성 고분자에 적량의 이온을 도핑할 수도 있다.
- [0258] 도핑하는 이온의 종류는, 정공 주입층이면 음이온, 전자 주입층이면 양이온이다. 음이온으로는 폴리스티렌술폰 산 이온, 알킬벤젠술폰산 이온, 캄포술폰산 이온 등을 들 수 있으며, 양이온으로는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 테트라부틸암모늄 이온 등을 들 수 있다.
- [0259] 전하 주입층의 두께는, 예를 들면 1 내지 100nm이고, 2 내지 50nm가 바람직하다.
- [0260] 전하 주입층에 이용하는 재료로는, 전극이나 인접하는 층의 재료와의 관계에서 선택하면 되며, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴녹살린 및 그의 유도체, 방향족 아민 구조를 주쇄 또는 측쇄에 포함하는 중합체 등의 도전성 고분자, 금속 프탈로시아닌(구리 프탈로시아닌 등), 및 카본 등을 들 수 있다.
- [0261] 절연층은 전하 주입을 용이하게 하는 기능을 갖는 것이다. 이 절연층의 평균 두께는 통상 0.1 내지 20nm이고, 바람직하게는 0.5 내지 10nm, 보다 바람직하게는 1 내지 5nm이다.
- [0262] 절연층에 이용하는 재료로는, 금속 불화물, 금속 산화물, 또는 유기 절연 재료 등을 들 수 있다.
- [0263] 절연층을 설치한 유기 EL 소자로는, 이하의 q) 내지 ab)의 구조를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0264] q) 양극/절연층/발광층/음극
- [0265] r) 양극/발광층/절연층/음극
- [0266] s) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- [0267] t) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/음극
- [0268] u) 양극/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0269] v) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- [0270] w) 양극/절연층/발광층/전자 수송층/음극
- [0271] x) 양극/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0272] y) 양극/절연층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0273] z) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0274] aa) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극

- [0275] ab) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극
- [0276] 유기 EL 소자를 형성하는 기관은 전극 및 유기물의 층을 형성할 때에 화학적으로 변화하지 않는 것이면 되며, 유리, 플라스틱, 고분자 필름, 및 실리콘 등의 기관을 들 수 있다. 불투명한 기관인 경우에는, 상기 기관에 보다 가까운 전극과 반대측의 전극이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.
- [0277] 본 실시 형태에서, 통상은 양극 및 음극을 포함하는 전극 중 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명하며, 양극측이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.
- [0278] 양극의 재료로는, 도전성의 금속 산화물막, 반투명의 금속 박막 등이 이용되며, 구체적으로는, 산화인듐, 산화아연, 산화주석, 및 이들의 복합체인 인듐·주석·옥시드(ITO), 인듐·아연·옥시드 등을 포함하는 도전성 무기 화합물을 이용하여 제작된 막, NESA, 금, 백금, 은, 구리 등이 이용된다. 또한, 양극으로서, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 및 폴리티오펜 및 그의 유도체 등의 유기물 투명한 도전막을 이용할 수도 있다. 또한, 양극 상에, 전하 주입을 용이하게 하기 위해서, 프탈로시아닌 유도체, 도전성 고분자 또는 카본 등을 포함하는 층, 또는 금속 산화물, 금속 불화물 또는 유기 절연 재료 등을 포함하는 층을 설치할 수도 있다.
- [0279] 양극의 제작 방법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 및 도금법 등을 들 수 있다.
- [0280] 양극의 두께는, 광의 투과성과 전기 전도도를 고려하여 선택할 수 있는데, 통상 10nm 내지 10 μ m이고, 바람직하게는 20nm 내지 1 μ m이고, 더욱 바람직하게는 40nm 내지 500nm이다.
- [0281] 음극의 재료로는, 일함수가 작은 재료가 바람직하고, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀 또는 이테르븀 등의 금속, 이들 중 2종 이상의 합금, 또는 이들 중 1종 이상과, 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석 중 1종 이상의 합금, 또는 그래파이트 또는 그래파이트 층간 화합물 등이 이용된다.
- [0282] 음극의 제작 방법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 또는 금속 박막을 열 압착하는 라미네이트법 등이 이용된다.
- [0283] 음극의 두께는, 전기 전도도나 내구성을 고려하여 선택할 수 있는데, 통상 10nm 내지 10 μ m이고, 바람직하게는 20nm 내지 1 μ m이고, 더욱 바람직하게는 50nm 내지 500nm이다.
- [0284] 또한, 음극과 발광층 또는 음극과 전자 수송층 사이에, 도전성 고분자를 포함하는 층, 또는 금속 산화물이나 금속 불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 층을 설치할 수도 있고, 음극 제작 후, 유기 EL 소자를 보호하는 보호층을 장착하고 있을 수도 있다. 상기 유기 EL 소자를 장기간 안정적으로 이용하기 위해서는, 유기 EL 소자를 외부로부터 보호하기 위해, 보호층 및/또는 보호 커버를 장착하는 것이 바람직하다.
- [0285] 보호층으로는, 수지, 금속 산화물, 금속 불화물 또는 금속 붕화물 등을 사용할 수 있다. 또한 보호 커버로는, 유리판, 또는 표면에 저투수율 처리를 실시한 플라스틱판 등을 사용할 수 있고, 이 보호 커버를 열 경화 수지나 광 경화 수지로 소자 기관과 접합시켜 밀폐하는 방법이 바람직하게 이용된다. 스페이서를 이용하여 공간을 유지하면, 소자에 흡집이 나는 것을 방지하기 쉽다. 상기 공간에 질소나 아르곤 등의 불활성 가스를 봉입하면 음극의 산화를 방지할 수 있고, 산화바륨 등의 건조제를 상기 공간 내에 더 설치함으로써, 제조 공정에서 흡착된 수분이 소자에 타격을 주는 것을 억제하는 것이 용이해진다.
- [0286] 본 실시 형태의 고분자 화합물을 함유하는 유기층을 갖는 유기 EL 소자는, 곡면상 광원 및 평면상 광원 등의 면상 광원(예를 들면, 조명); 세그먼트 표시 장치, 도트 매트릭스 표시 장치(예를 들면, 도트 매트릭스의 평면 표시 장치), 및 액정 표시 장치(예를 들면, 액정 표시 장치, 액정 디스플레이의 백 라이트) 등의 표시 장치 등에 유용하다. 또한, 본 실시 형태의 고분자 화합물은, 이들의 제작에 이용되는 재료로서 바람직한 것 이외에도, 레이저용 색소, 유기 태양 전지용 재료, 유기 트랜지스터용의 유기 반도체, 도전성 박막 및 유기 반도체 박막 등의 전도성 박막용 재료, 형광을 발하는 발광성 박막 재료, 및 고분자 전계 효과 트랜지스터의 재료 등으로서도 유용하다.
- [0287] 백색 조명의 일부로서 본 실시 형태의 고분자 화합물을 함유하는 발광층을 이용하는 경우에는, 백색의 색 순도를 얻기 위해서 청색 이외의 발광 재료를 상기 발광층에 조성물로서 함유할 수도 있고, 청색 이외의 발광 재료를 갖는 제2 발광층을 가질 수도 있다.
- [0288] 본 실시 형태의 고분자 화합물을 함유하는 유기층을 갖는 유기 EL 소자를 이용하여 면상의 발광을 얻기 위해서

는, 면상의 양극과 음극이 중첩되도록 배치하면 된다. 또한, 패턴 형상의 발광을 얻기 위해서는, 상기 면상의 유기 EL 소자의 표면에 패턴 형상의 창을 설치한 마스크를 설치하는 방법, 양극 및 음극 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 전극을 패턴 형상으로 형성하는 방법이 있다. 이들 중 어느 하나의 방법으로 패턴을 형성하여, 몇 개의 전극을 독립적으로 ON/OFF할 수 있도록 배치함으로써, 숫자나 문자, 간단한 기호 등을 표시할 수 있는 세그먼트 표시 장치가 얻어진다. 또한, 도트 매트릭스 표시 장치로 하기 위해서는, 양극과 음극을 모두 스트라이프형으로 형성하여 직교하도록 배치하면 된다. 복수 종류의 발광색이 상이한 고분자 화합물을 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 장치는, 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 단말기, 휴대 전화, 차량 내비게이션, 및 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 사용할 수 있다.

[0289] 실시예

[0290] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 전혀 한정되지 않는다.

[0291] (수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량)

[0292] 실시예에 있어서, 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 시마즈 세이사꾸쇼 제조, 상품명: LC-10 Avp)에 의해 폴리스티렌 환산으로 구하였다. 측정하는 화합물을 약 0.5질량%의 농도가 되도록 테트라히드로푸란(이하, "THF"라고 함)에 용해시켜, 용액을 GPC에 30 μ L 주입하였다. GPC의 이동상에는 THF를 이용하여 0.6mL/분의 유속으로 흘렸다. 컬럼에는, TSKgel Super HM-H(도소 제조) 2개와 TSKgel Super H2000(도소 제조) 1개를 직렬로 연결한 것을 이용하였다. 검출기에는 시차 굴절률 검출기(시마즈 세이사꾸쇼 제조, 상품명: RID-10A)를 이용하였다.

[0293] (NMR 측정)

[0294] 실시예에 있어서, 단량체의 NMR 측정은 이하의 조건으로 행하였다.

[0295] 장치: 핵 자기 공명 장치, INOVA300(상품명), 베리안사 제조

[0296] 측정 용매: 중수소화클로로포름 또는 중수소화테트라히드로푸란

[0297] 샘플 농도: 약 1질량%

[0298] 측정 온도: 25℃

[0299] (LC-MS 측정)

[0300] LC-MS의 측정은 이하의 방법으로 행하였다. 측정 시료를 약 2mg/mL의 농도가 되도록 클로로포름 또는 테트라히드로푸란에 용해시키고, LC-MS(애질런트·테크놀로지 제조, 상품명: 1100LCMSD)에 1 μ L 주입하였다. LC-MS의 이동상에는, 이온 교환수, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란 또는 이들의 혼합 용액을 이용하고, 필요에 따라서 아세트산을 첨가하였다. 컬럼은 L-column 2 ODS(3 μ m)(화학 물질 평가 연구 기구 제조, 내경: 2.1mm, 길이: 100mm, 입경 3 μ m)를 이용하였다.

[0301] (중합에 이용되는 화합물의 합성)

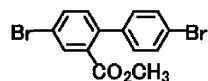
[0302] <합성예 1: 화합물 3A의 합성>

[0303] 4구 플라스크 내의 기체를 질소 치환하고, 상기 플라스크 내에서, 2,7-디브로모플루오레논 16.5질량부를 디페닐 에테르에 현탁시켰다. 현탁액을 120℃까지 가열하여 2,7-디브로모플루오레논을 용해시킨 후, 용액에 수산화칼륨 15.5질량부를 가하여, 160℃까지 승온해서 2.5시간 교반하였다. 용액을 실온까지 방냉한 후, 헥산을 가하여 여과하고, 얻어진 고형분을 헥산으로 세정하였다. 4구 플라스크 내의 기체를 질소 치환하고, 상기 플라스크 내에서, 얻어진 생성물을 탈수 N,N-디메틸포름아미드(이하, "DMF"라고 함)에 용해시켰다. 90℃로 승온한 상기 용액에, 반응을 추적하면서 합계 53.0질량부의 요오드화메틸을 가하였다. 반응 시간은 합계 10시간이었다. 실온까지 방냉한 용액을 0℃로 냉각한 물 속에 적하하고, 반응 생성물을 헥산으로 2회 추출하였다. 실리카 겔을 칸글라스 필터로 여과한 후 농축하였다. 농축물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피에 의해 정제하여, 화합물 1A를 13.3질량부 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ ($300\text{MHz}/\text{CDCl}_3$) : δ (ppm) = 3.68 (s, 3H), 7.15 (d, 2H), 7.20 (d, 1H), 7.52 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 8.00 (brs, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($300\text{MHz}/\text{CDCl}_3$) : δ (ppm) = 52.6, 121.8, 122.2, 130.1, 131.6, 132.3, 132.4, 133.2, 134.7, 139.4, 140.6, 167.8.

[0304]

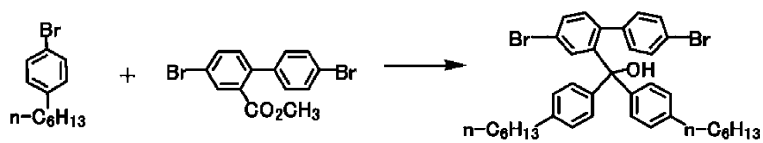


화합물 1A

[0305]

[0306]

3구 둥근 바닥 플라스크에 1-브로모-4-n-헥실벤젠 7.5질량부 및 무수 테트라히드로푸란을 가하고, -78°C 로 냉각하였다. 천천히 1.6M의 n-부틸리튬/헥산 용액(1-브로모-4-n-헥실벤젠에 대하여 1몰당량)을 가하여, -78°C 에서 2시간 교반하였다. 온도를 유지하면서 화합물 1A 4.95질량부를 무수 테트라히드로푸란에 녹여, 적하 깔때기를 이용해서, 상기 용액을 -70°C 이하로 유지하면서 적하하였다. 적하 종료 후, -78°C 에서 2시간 교반하고, 천천히 실온까지 승온하였다. 상기 용액에 염화암모늄 포화 수용액을 가하여 교반하고, 분액 로트에 옮겨 수층을 제거하였다. 용액을 물로 2회 더 세정하고, 얻어진 테트라히드로푸란 용액에 무수 황산나트륨을 가하여 건조하였다. 실리카 겔의 층을 깐 글라스 필터에, 상기 테트라히드로푸란 용액을 통과시켜 여과하고, 테트라히드로푸란으로 세정하였다. 얻어진 용액을 농축하여 건조하였다. 이어서, 헥산 300mL에 현탁시키고 교반한 후, 여과함으로써 세정하여, 화합물 2A를 6.0질량부 얻었다.



화합물 1A

화합물 2A

[0307]

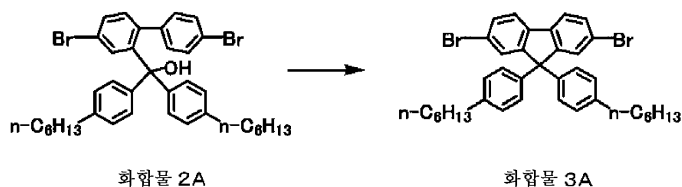
[0308]

3구 플라스크에 화합물 2A(6.0질량부) 및 디클로로메탄을 가하여, 빙욕을 이용해서 0°C 로 냉각하였다. 용액에, 3불화붕소디에틸에테르 착체(27질량부)를 적하 깔때기를 이용하여 적하하였다. 용액을 2시간 0°C 에서 교반한 후, 상기 용액을 물과 얼음이 더해진 비이커에 가하여 반응을 정지시켰다. 용액을 분액 로트에 옮겨 분액하고, 디클로로메탄으로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 물로 2회 세정하고, 무수 황산나트륨을 가하여 건조하였다. 실리카 겔의 층을 깐 글라스 필터를 이용하여 황산나트륨을 여과하고 농축하였다. 얻어진 유상물에 톨루엔을 가하여 가열 환류하고, 70°C 까지 냉각한 후 이소프로필알코올을 가하여 교반하고, 실온까지 방치하여 냉각하였다. 생긴 결정을 여과하여 건조하였다. 얻어진 결정을 가지 플라스크에 가하고, 헥산 및 활성탄을 더 가하여, 가열 환류를 2시간 행하였다. 라디오라이트(쇼와가까부 고교품), 그 위에 셀라이트를 깐 글라스 필터를 가열(70°C)해 두고, 이것을 이용하여 활성탄을 여과해서 제거하였다. 얻어진 여액을 반량 농축하여 가열 환류한 후, 실온에서 1시간 교반하였다. 또한 빙욕을 이용하여 냉각하면서 2시간 교반하여 생긴 결정을 여과해서 모았다. 목적으로 하는 화합물 3A를 5.4질량부 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ ($300\text{MHz}/\text{CDCl}_3$) : δ (ppm) = 0.87 (t, 6H), 1.28~1.37 (m, 12H), 1.50~1.62 (m, 4H), 2.54 (t, 4H), 7.04 (s, 8H), 7.45 (d, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.55 (d, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($300\text{MHz}/\text{CDCl}_3$) : δ (ppm) = 14.4, 22.9, 29.4, 31.6, 32.0, 35.8, 65.4, 121.8, 122.1, 128.1, 128.7, 129.7, 131.1, 138.3, 141.9, 142.1, 153.7.

[0309]



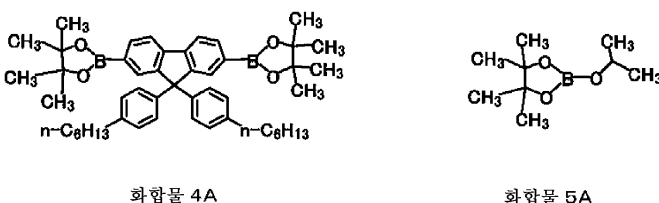
[0310]

[0311]

<합성예 2: 화합물 4A의 합성>

[0312]

불활성 분위기하에, 화합물 3A(6.1질량부) 및 무수 테트라히드로푸란을 포함하는 용액에, -78 내지 -70℃에서 2.5M의 n-부틸리튬/헥산 용액(화합물 3A에 대하여 2.5몰당량)을 적하하여, 6시간 더 교반하였다. 이어서, -70℃ 이하에서 화합물 5A(이소프로필피나콜보레이트)(5.2질량부)를 적하하여, 실온에서 밤새 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물에, 염산에테르 용액을 -30℃에서 적하하였다. 적하 후에 실온까지 복귀하여 감압 농축하고, 톨루엔을 가하여 교반하고, 실리카 겔을 깔아 채운 여과기를 통해 여과하고, 얻어진 여액을 감압 농축하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 아세트니트릴과 톨루엔으로부터 재결정을 행하여, 목적으로 하는 화합물 4A를 4.5질량부 얻었다.



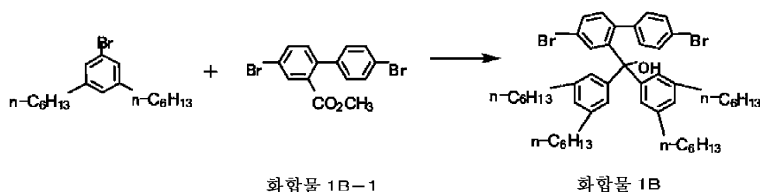
[0313]

[0314]

<합성예 3: 화합물 2B의 합성>

[0315]

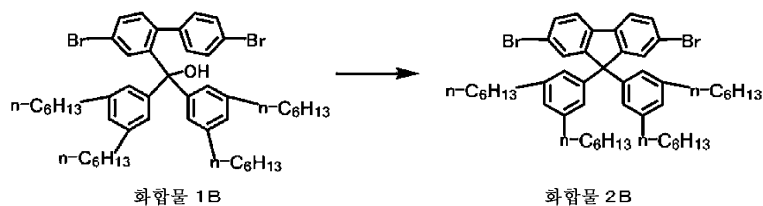
아르곤 기류하에, 반응 용기에 1-브로모-3,5-디-n-헥실벤젠(20.0질량부)과 테트라히드로푸란을 가하여 균일 용액을 제조하고, 상기 용액을 -69℃까지 냉각하였다. 상기 용액에 2.76M의 n-부틸리튬/헥산 용액(1-브로모-3,5-디-n-헥실벤젠에 대하여 1몰당량)을 -68℃에서 1.5시간에 걸쳐 적하하고, 상기 용액을 -70℃에서 1.5시간 더 교반하였다. 이어서, 화합물 1B-1(9.0질량부)과 테트라히드로푸란을 포함하는 용액을 -70℃에서 1시간에 걸쳐 적하하여, -70℃에서 2시간 교반하였다. 이어서, 상기 용액에 -70℃에서 메탄올, 증류수를 가하여 교반한 후, 실온까지 승온하고, 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 여과하고, 여액을 농축하고, 헵탄, 물을 가하여 교반하여, 정치해서 분액한 유기층으로부터 수층을 제거하였다. 상기 유기층에 포화 식염수를 가하여 교반하고, 정치해서 분액한 유기층으로부터 수층을 제거하였다. 유기층에 황산마그네슘을 가하여 교반하고, 여과하여 얻어진 여액을 농축하여, 화합물 1B를 23.4질량부 얻었다.



[0316]

[0317]

아르곤 기류하에, 반응 용기에 화합물 1B(48.0질량부) 및 디클로로메탄을 가해서 균일 용액을 제조하여 -30℃로 냉각하였다. 상기 용액에 3불화붕소디에틸에테르 착체(화합물 1B에 대하여 1몰당량)를 30분간에 걸쳐 적하하고, 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 -20℃로 냉각하고, 증류수를 가하여 1시간 교반한 후, 정치하여 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 이어서, 물을 가하여 교반하고, 정치해서 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 얻어진 유기층에 10질량% 탄산수소나트륨 수용액을 가하여 교반하고, 정치해서 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 상기 유기층을 농축하여 용매를 제거하였다. 이어서, 톨루엔 및 헵탄을 전개 용매로 해서 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 농축하여 용매를 제거하였다. 이어서, 아세트산부틸과 메탄올을 이용하여 재결정함으로써, 목적으로 하는 화합물 2B를 23.2질량부 얻었다.



[0318]

[0319]

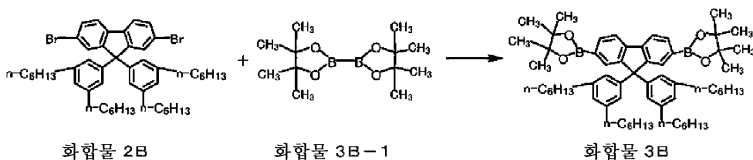
<합성에 4: 화합물 3B의 합성>

[0320]

아르곤 기류하에, 4구 플라스크에 화합물 2B(9.5질량부), 화합물 3B-1(6.6질량부), 1,4-디옥산, 아세트산칼륨 (7.05질량부), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센(dppf, 0.1질량부) 및 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센디클로로팔라듐(II) 염화메틸렌 착체($\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 0.15질량부)를 가하여, 100 내지 102℃에서 5시간 교반하였다. 이어서, 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트 및 실리카 겔을 깔아 채운 여과기로 여과하고, 얻어진 여액을 농축하여 용매를 제거하였다. 이어서, 헥산을 가하여 제조한 용액에 활성탄을 가하여, 헥산이 환류하는 온도에서 1시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 깔아 채운 여과기로 여과하고, 농축하여 용매를 제거하였다.

[0321]

이어서, 톨루엔 및 아세토니트릴로 재결정을 행함으로써, 목적으로 하는 화합물 3B를 10.1질량부 얻었다.



[0322]

[0323]

<합성에 5: 화합물 2C의 합성>

[0324]

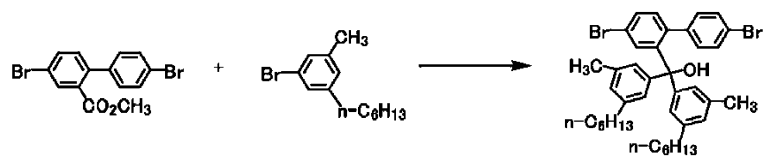
불활성 분위기하에, 3구 플라스크에 3-n-헥실-5-메틸브로모벤젠(26.2질량부) 및 무수테트라히드로푸란을 가하여 균일 용액으로 하고, -70℃로 냉각하였다. 얻어진 용액에, 2.5M의 n-부틸리튬/헥산 용액(3-n-헥실-5-메틸브로모벤젠에 대하여 0.93몰당량)을 용액의 온도가 -70℃로 유지되도록 적하하고, 상기 온도에서 4시간 교반하여, 용액(이하, "용액 A"라고 함)을 제조하였다.

[0325]

별도로, 2구 플라스크에 2-메톡시카르보닐-4,4'-디브로모비페닐(16.0질량부) 및 무수 테트라히드로푸란을 가하여, 용액(이하, "용액 B"라고 함)을 제조하였다.

[0326]

용액 A에 용액 B를 용액 A의 온도가 -70℃로 유지되도록 적하하여 교반하였다. 이어서, 반응액을 실온에서 15시간 교반하였다. 이어서, 반응액에 물을 0℃에서 가하여 교반하였다. 이어서, 감압하 농축 조작에 의해 용매를 증류 제거하고, 잔류물에 헥산 및 물을 가하여 교반하고, 정치하여 생성된 수층을 제거해서 유기층을 얻었다. 이 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에서 농축함으로써, 하기 식으로 표시되는 화합물 1C를 백색 고체로서 얻었다.

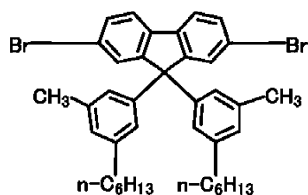


[0327]

[0328]

불활성 분위기하에, 3구 플라스크에 화합물 1C(30.0질량부) 및 무수 디클로로메탄을 가하여 5℃로 냉각하였다. 얻어진 혼합물에, 온도가 0 내지 5℃의 범위 내로 유지되도록, 3불화붕소디에틸에테르 착체(화합물 1C에 대하여 4.2몰당량)를 적하한 후, 실온에서 밤새 교반하였다. 반응액을, 얼음물에 주의 깊게 부어 30분 교반하고, 정치하여 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 이 유기층에 10질량% 인산칼륨 수용액을 가하여 2시간 교반한 후, 정치하여 생성된 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 얻어진 유기층을 물로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 농축함으로써 용매를 증류 제거하여, 오일상의 액체를 얻었다. 이 오일상의 액체에 메탄올을 가하여 고체를 얻었다. 이 고체를 n-부틸아세테이트 및 메탄올로부터 재결정을 행함으로써, 하기 식으로

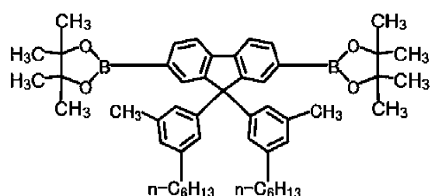
표시되는 화합물 2C를 24.0질량부 얻었다.



화합물 2C

<합성에 6: 화합물 3C의 합성>

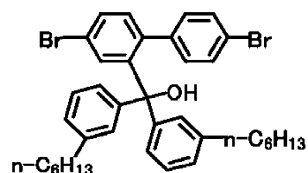
3구 플라스크에 화합물 2C(8.0질량부), 비스(피나콜레이토)디보론(6.6질량부), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센디클로로팔라듐(II) 염화메틸렌 착체($\text{Pd(dppf)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 0.15질량부), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센(0.099질량부), 무수 1,4-디옥산 및 아세트산칼륨(7.0질량부)을 가하여, 100℃에서 20시간 교반하였다. 반응액을 실온으로 냉각한 후, 실리카 겔을 통액시키고, 실리카 겔을 톨루엔으로 세정하여, 얻어진 용액의 용매를 농축함으로써 증류 제거하여, 갈색의 액체를 얻었다. 이 액체를, 헥산을 전개 용매로 하여 실리카 겔 컬럼크로마토그래피에 의해 정제한 후, 농축함으로써 얻어진 액체에 아세토니트릴을 가하여 고체를 얻었다. 이 고체를 아세토니트릴 및 톨루엔으로부터 재결정을 1회 행하고, 디클로로메탄 및 메탄올로부터 재결정을 1회 행하여, 감압하에서 건조시킴으로써, 하기 식으로 표시되는 화합물 3C를 2.9질량부 얻었다.



화합물 3C

<합성에 7: 화합물 2D의 합성>

3구 플라스크 내의 기체를 질소 치환하고, 3구 플라스크 내에서, 1-브로모-3-n-헥실벤젠 22.6질량부를 무수 테트라히드로푸란에 용해시켰다. 얻어진 용액을 -75℃ 이하로 냉각하고, 2.5M n-부틸리튬/헥산 용액(1-브로모-3-n-헥실벤젠에 대하여 0.96몰당량)을 적하하여, -75℃ 이하로 유지하면서 5시간 교반하였다. 거기에, 2-메톡시카르보닐-4,4'-디브로모비페닐 15.0질량부를 무수 테트라히드로푸란에 용해시킨 용액을 -70℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 얻어진 용액을 실온까지 천천히 승온한 후, 밤새 교반하였다. 반응액을 0℃에서 교반하면서 물을 적하하였다. 반응액으로부터 용매를 증류 제거한 후, 잔사에 물을 가하여, 헥산으로 3회 추출하였다. 유기층을 합쳐서 포화 식염수로 세정하고, 수층을 헥산으로 재추출한 후, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 증류 제거한 결과, 26.4질량부의 화합물 1D의 조 생성물을 얻었다.



화합물 1D

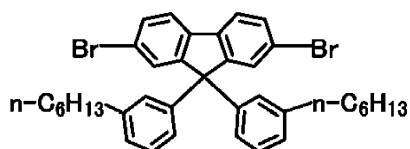
3구 플라스크 내에서, 상기에서 합성한 화합물 1D 26.4질량부를 디클로로메탄에 용해시키고, 상기 플라스크 내의 기체를 질소 치환하였다. 얻어진 용액을 0℃ 이하로 냉각하고, 5℃ 이하로 유지하면서 3불화붕소디에틸에테르 착체(화합물 1D에 대하여 5몰당량)를 적하하였다. 실온까지 천천히 승온한 후, 밤새 교반하였다. 반응액을 빙수 중에 교반하면서 부어, 30분 교반하였다. 반응액을 분액하고, 수층을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 합쳐서 10질량% 인산칼륨 수용액을 가하여 분액하고, 유기층을 물로 2회 세정하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 용매를 증류 제거하여 얻어진 오일을 톨루엔에 용해시키고, 실리카 겔을 깐 글라스 필

터에 통과시켜 여과하였다. 용매를 증류 제거한 후, 메탄올을 가하여 격렬히 교반하였다. 얻어진 결정을 여과하고 메탄올로 세정하였다.

[0337] 헥산/아세트산부틸 혼합 용매로 재결정하여, 화합물 2D를 12.1질량부 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) : δ (ppm) = 0.86 (6 H, t), 1.26 (12H, m), 1.52 (4H, m), 2.51 (4H, t), 6.87 (2H, d), 7.00 (2H, s), 7.04 (2H, d), 7.12 (2H, t), 7.46 (2H, dd), 7.48 (2H, d), 7.55 (2H, d).

[0338]



화합물 2D

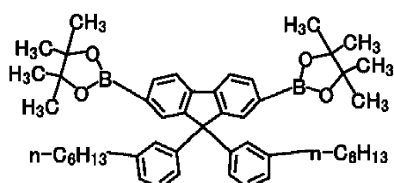
[0339]

[0340] <합성에 8: 화합물 3D의 합성>

[0341] 3구 플라스크에 화합물 2D 5.0질량부를 가하고, 상기 플라스크 내의 기체를 질소 치환하였다. 거기에 무수 테트라히드로푸란을 가하여 -70°C 이하로 냉각하였다. 얻어진 용액을 -70°C 이하로 유지하면서 2.5M n-부틸리튬/헥산 용액(화합물 2D에 대하여 2.2몰당량)을 적하하였다. 적하 후, 온도를 유지하면서 4시간 교반하였다. 거기에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(화합물 2D에 대하여 2.8몰당량)을 가한 후, 실온까지 천천히 승온하여 밤새 교반하였다. 반응액을 -30°C 로 냉각하고, 2M 염산/디에틸에테르 용액을 적하한 후, 실온까지 승온하였다. 그것으로부터 용매를 증류 제거한 후, 톨루엔을 가하여 용해시키고, 실리카 겔을 간 글라스 필터에 통과시켜 여과하고, 얻어진 용액의 용매를 증류 제거하여, 5.0질량부의 조 생성물을 얻었다. 이 조 생성물을 질소 분위기하에서 톨루엔/아세트니트릴 혼합 용매로부터 재결정하여, 화합물 3D를 3.4질량부 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) : δ (ppm) = 0.86 (6 H, t), 1.26-1.29 (12H, m), 1.31 (24H, s), 1.52-1.53 (4H, m), 2.50 (4H, t), 6.92 (2H, d), 7.00 (2H, d), 7.08 (2H, t), 7.13 (2H, s), 7.77 (2H, d), 7.81-7.82 (4H, m).

[0342]



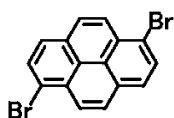
화합물 3D

[0343]

[0344] <합성에 9: 화합물 1E의 합성>

[0345] 피렌(8.8질량부)에 클로로포름을 가하여 제조한 용액에, 브롬(13.4질량부)과 클로로포름을 포함하는 용액을 20 내지 25°C 에서 7시간에 걸쳐 적하하고, 20 내지 25°C 에서 3시간 더 교반하였다. 이어서, 20 내지 25°C 에서 3시간 정치한 후, 석출된 고체를 여과하여 클로로포름으로 세정하고, 감압 건조를 행하여, 고체 A 9.7질량부를 얻었다. 이어서, 얻어진 고체 A(4.0질량부)에 톨루엔을 가하여 30 내지 35°C 에서 1시간 교반하고, 5°C 에서 18시간 정치하였다. 석출된 고체를 여과하여 메탄올로 세정하고, 감압 건조함으로써, 목적으로 하는 화합물 1E(2.66질량부)를 얻었다.

[0346] LC-MS(APPI-MS(posi)): 358 [M]⁺



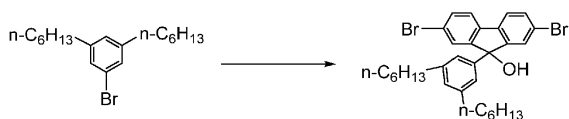
화합물 1E

[0347]

[0348] <합성에 10: 화합물 4I의 합성>

[0349]

반응 용기를 아르곤 분위기하로 하고, 1-브로모-3,5-디-n-헥실벤젠(58.4g) 및 테트라히드로푸란을 가하여 균일 용액을 제조하고, -75℃까지 냉각하였다. 상기 용액에 2.5M의 n-부틸리튬/헥산 용액(1-브로모-3,5-디-n-헥실벤젠에 대하여 1몰당량)(71.2ml)을 -75℃에서 1.5시간에 걸쳐 적하하고, 상기 용액을 -70℃에서 1.5시간 더 교반하였다. 이어서, 2,7-디브로모플루오레논(55.2g)과 테트라히드로푸란을 포함하는 용액을 -75℃에서 1시간에 걸쳐 적하하고, 반응액을 실온까지 승온시켜 4시간 교반하였다. 이어서, 상기 용액을 0℃까지 냉각시키고, 아세트톤, 2mol% 염산수를 천천히 가하여 교반한 후, 실온까지 승온하여 실온에서 정치하였다. 이어서, 반응 혼합물을 여과하여 여액을 농축하고, 헥산, 물을 가하여 교반하고, 정치해서 분액한 유기층으로부터 수층을 제거하였다. 상기 유기층에 포화 식염수를 가하여 교반하고, 정치하여 분액한 유기층으로부터 수층을 제거하였다. 유기층에 황산마그네슘을 가하여 교반하고, 여과해서 얻어진 여액을 농축하여, 화합물 1I(30.2g)를 얻었다.

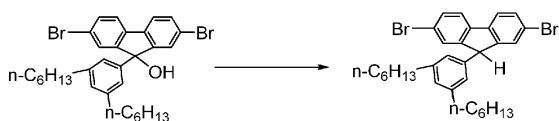


(화합물 1I)

[0350]

[0351]

반응 용기를 아르곤 기류하로 하고, 화합물 1I(27.7g) 및 트리플루오로아세트산(36ml)을 가하였다. 상기 용액에 트리메틸실란(8.4ml)과 헥산(25ml)의 혼합 용액을 30분간에 걸쳐 적하하고, 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 상기 반응액을 10℃로 냉각하고, 헥산과 증류수를 가하여 1시간 교반한 후, 정치하여 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 이어서, 물을 가하여 교반하고, 정치하여 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 상기 유기층에 포화 식염수를 가하여 교반하고, 정치하여 분액한 유기층으로부터 수층을 제거하였다. 유기층에 황산마그네슘을 가하여 교반하고, 여과해서 얻어진 여액을 농축하였다. 이어서, 헥산 및 디클로로메탄을 전개 용매로 해서 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제하고, 농축하여 용매를 제거하였다. 이어서, 메탄올로 세정함으로써, 목적으로 하는 화합물 2I(12.1g)를 얻었다.



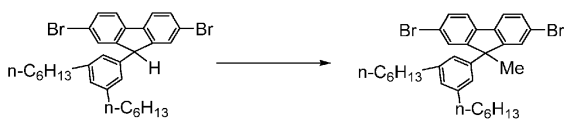
(화합물 1I)

(화합물 2I)

[0352]

[0353]

반응 용기를 아르곤 기류하로 하고, 화합물 2I(12.0g), 디메틸설폭시드(60ml), 물(2ml) 및 수산화칼륨(4.85g)을 가하였다. 상기 용액에 요오드화메틸(4.1ml)을 적하하여 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 상기 반응액을 실온에서 헥산과 증류수를 가하여 1시간 교반한 후, 정치하여 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 이어서, 물을 가하여 교반하고, 정치하여 분액한 수층을 유기층으로부터 제거하였다. 상기 유기층에 포화 식염수를 가하여 교반하고, 정치하여 분액한 유기층으로부터 수층을 제거하였다. 유기층에 황산마그네슘을 가하여 교반하고, 여과해서 얻어진 여액을 농축하였다. 이어서, 메탄올과 아세트산부틸을 이용하여 재결정함으로써, 목적으로 하는 화합물 3I(4.3g)를 얻었다.



(화합물 2I)

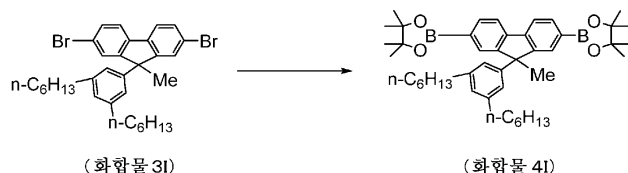
(화합물 3I)

[0354]

[0355]

반응 용기를 아르곤 분위기하로 하고, 화합물 3I(4.2g), 비스(피나콜레이트)디보론(4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메

틸-2,2'-비-1,3,2-디옥사보롤란)(4.0g), 1,4-디옥산(45ml), 아세트산칼륨(4.2g), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센(dppf, 59mg) 및 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센디클로로팔라듐(II) 염화메틸렌 착체($\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 88mg)를 가하여, 100℃에서 20시간 교반하였다. 이어서, 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트 및 실리카 겔을 깔아 채운 여과기로 여과하고, 얻어진 여액을 농축하여 용매를 제거하였다. 이어서, 헥산을 가하여 제조한 용액에 활성탄을 가하여 헥산이 환류하는 온도에서 1시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 깔아 채운 여과기로 여과하고, 농축하여 용매를 제거하였다. 이어서, 톨루엔 및 메탄올로 재결정을 행함으로써, 목적으로 하는 화합물 4I(3.9g)를 얻었다.



<합성에 11: 화합물 1T의 합성>

100mL의 3구 플라스크를 질소 치환하고, 2-에틸헥실마그네슘브로마이드(1.0M 디에틸에테르 용액, 25mL, 25mmol)를 취하여 환류하였다. 이 용액에, 2-브로모안트라센(5.34g, 20.8mmol)과 $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (33mg, 0.04mmol)를 50mL의 탈수 시클로헥실메틸에테르에 현탁시킨 현탁액을 35분간 적하하였다. 1시간 환류 후, 빙욕으로 냉각하고, 2M 염산(5mL)을 적하하였다. 톨루엔 50mL를 가하고, 50mL, 30mL의 물로 분액 세정하였다. 수층을 합쳐서 톨루엔으로 재추출하였다. 톨루엔층을 합쳐서 포화 식염수 30mL로 세정하였다. 실리카 겔 20g을 간 글라스 필터를 통과시켜 여과하고, 톨루엔으로 세정하였다. 여액의 용매를 증류 제거한 결과, 7.45g의 조 생성물을 얻었다.

5.40g의 조 생성물을 이소프로필알코올(54mL)로 재결정을 행하였다. 가열, 용해를 확인한 후 방냉하고, 내온 65℃에서 결정화가 나타나 이 온도에서 2시간 보온하였다. 그 후, 천천히 냉각하여 실온까지 방냉한 후, 여과하고, 이소프로필알코올로 세정하였다. 이소프로필알코올에 의한 재결정을 2회 더 반복하여, 3.81g의 2-(2-에틸헥실)안트라센(수율 67.2%)을 백색 고체로서 얻었다.

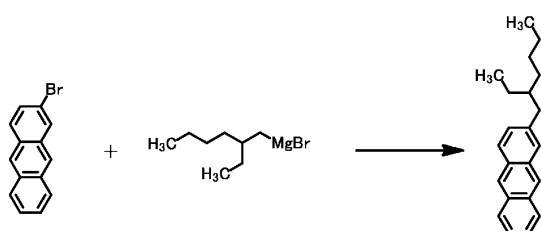
LC-MS (APPI 양성) : 291 ($[\text{M}+\text{H}]^+$,

정확한 질량값 = 290)

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 0.87~0.94 (6H, m), 1.27~1.48 (8H, m), 1.68~1.75 (1H, m), 2.71 (2H, d), 7.29 (1H, d), 7.40~7.46 (2H, m), 7.71 (s, 1H), 7.91 (1H, d), 7.95~7.98 (2H, m), 8.32 (1H, s), 8.36 (1H, s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz/ CDCl_3) :

δ (ppm) = 11.1, 14.4, 23.4, 25.9, 29.2, 32.8, 40.9, 41.0, 125.2, 125.5, 125.6, 126.2, 127.2, 128.2, 128.3, 128.4, 128.5, 131.0, 131.8, 132.2, 139.2.



[0362] 300mL의 4구 플라스크를 질소 치환하고, 2-(2-에틸헥실)안트라센(3.50g, 12.1mmol)을 취하여, 105mL의 탈수 디클로로메탄에 용해시켰다. 반응 매스를 빙욕으로 냉각하고, 20분간 브롬(4.17g, 26.1mmol)을 20분에 걸쳐 적하하였다. 적하 후, 45분 교반한 후, 1% 티오황산나트륨 수용액을 5분간 적하하여 반응을 켜치하였다. 분액하고, 유기층을 클로로포름 100mL로 추출하였다. 유기층을 합쳐서 수세하였다. 실리카 겔 20g을 깐 글라스 필터를 통과시켜 여과하고, 헥산으로 세정하였다. 여과 세정액을 농축하여, 5.47g의 조 생성물을 황색 점성 오일로서 얻었다.

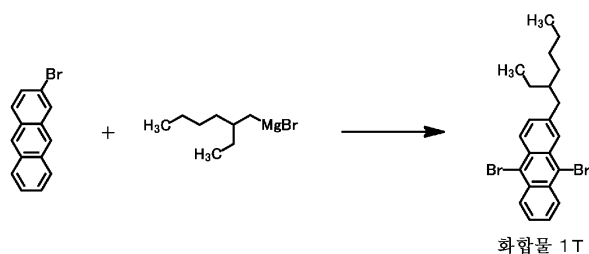
[0363] 실리카 겔 컬럼크로마토그래피(실리카 120g, 전개 용매 헥산)로 정제하여, 4.26g의 황색 점성 오일로서 얻었다. 이어서 메탄올 1L를 가해 가열 용해하고, 밤새 정치해서 결정을 얻었다. 이 슬러리 용액을 약 150mL까지 농축한 후, 여과하여 3.91g의 담황색 고체를 얻었다.

[0364] 얻어진 고체를 헥산(50mL)에 용해시키고, 활성탄 1.00g을 가하여 1시간 교반하였다. 셀라이트 13g을 깐 글라스 필터를 통과시켜 여과하고, 헥산 세정하여 여과 세정액을 농축하였다. 이것에 이소프로필알코올(100mL)을 가하여 가열한 후, 35℃까지 방냉하여 종정(種晶)을 가하였다. 교반 후 여과하고, 이소프로필알코올로 세정하여, 2.76g(수율 51%)의 9,10-디브로모-2-(2-에틸헥실)안트라센(화합물 1T)을 담황색 고체로서 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 0.86~0.97 (6H, m), 1.20~1.40 (8H, m), 1.72~1.77 (1H, m), 2.78 (2H, d), 7.43 (1H, d), 7.55~7.59 (2H, m), 8.28 (1H, s), 8.46 (1H, d), 8.51~8.54 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 11.2, 14.5, 23.3, 25.9, 29.1, 32.7, 40.7, 40.9, 122.8, 123.6, 127.2, 127.3, 127.6, 128.3, 128.4, 128.5, 130.3, 130.8, 131.4, 141.7.

[0365]



[0366]

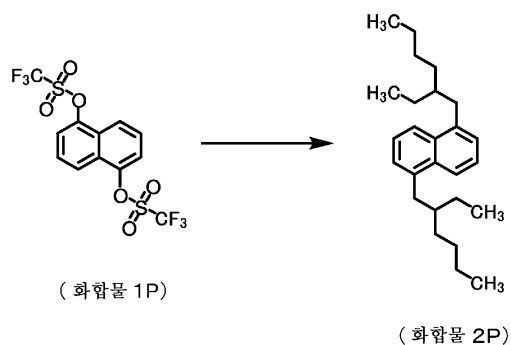
[0367] <합성예 12: 화합물 3P의 합성>

[0368] 질소 분위기하에, 1,5-나프틸비스(트리플루오로메탄술포네이트)(화합물 1P, 25.0g)와 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐(II)디클로로메틸렌 부가체(0.24g)와 tert-부틸메틸에테르(410mL)를 투입하고, 10℃ 이하에서 2-에틸헥실마그네슘브로마이드(1mol/L 디에틸에테르 용액 173mL)를 적하하여, 실온에서 4시간 교반하였다. 반응 종료 후, 물과 2N 염산의 혼합액에 반응액을 가하고, 수층을 아세트산에틸에 의해 추출한 후, 얻어진 유기층을 염화나트륨 수용액으로 세정하였다. 세정한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피(전개 용매 헥산)에 의해 정제를 행하여, 화합물 2P를 담황색 유상물로서 21.3g 얻었다.

MS (ESI, 양성) : $[M^+]$ 353

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 0.75~1.00 (12H, m), 1.10~1.50 (16H, m), 1.69~1.85 (2H, m), 2.90~3.05 (4H, m), 7.24~7.38 (3H, m), 7.35~7.44 (3H, m), 7.90~7.95 (3H, m).

[0369]



[0370]

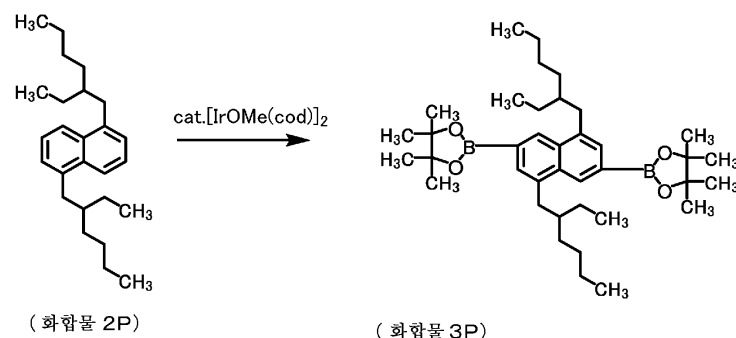
[0371]

질소 분위기하에, 화합물 2P(21.3g), 비스(피나콜레이트)디보론(4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-비-1,3,2-디옥사보롤란)(46.0g), 비스(1,5-시클로옥타디엔)디-μ-메톡시디이리듐(I)(0.24g)(알드리치사 제조), 4,4'-디tert-부틸-2,2'-디피리딜(0.19g) 및 디옥산(140mL)의 혼합물을, 100℃에서 3시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 디옥산을 감압하에서 증류 제거하고, 잔류물에 메탄올을 가하여, 석출된 고체를 여과 취출하여 건조시켰다. 이 고체를 톨루엔에 용해시키고, 활성 백토를 가하여 60℃에서 30분 교반하였다. 그 후, 혼합물을, 실리카 겔을 프리 코팅한 여과기로 열시 여과하여, 여액을 감압하에서 농축하였다. 얻어진 농축 잔사에 메탄올을 가하고, 석출된 고체를 여과 취출하여 건조시켜, 화합물 3P를 백색 분말 고체로서 28.0g 얻었다.

LC-MS (ESI, 양성) : $[M^+]$ 605

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) : δ (ppm) = 0.85-0.95 (12H, m), 1.24-1.50 (16H, m), 1.66-1.85 (2H, m), 2.90-3.18 (4H, m), 7.60 (2H, s), 8.47 (2H, s).

[0372]



[0373]

[0374]

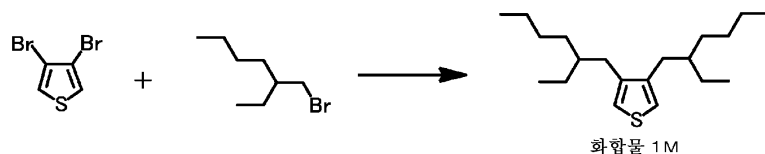
<합성에 13: 화합물 6M의 합성>

[0375]

5L의 3구 플라스크에 마그네슘(60.5g, 2.485mol), 탈수 디에틸에테르(1500mL), 1,2-디브로모에탄(1mL, 0.0115mol)을 가하고, 거기에 2-에틸헥실브로마이드를 천천히 가하여, 40℃에서 2시간 교반하고, 실온으로 복귀시켜 용액 A를 제조하였다. 이어서, 5L의 3구 플라스크에 3,4-디브로모티오펜(100g, 0.4233mol), 비스(디페닐포스피노노프로판)니켈(II) 및 탈수 디에틸에테르(1500mL)를 가하여 용액을 제조하고, 거기에 용액 A를 실온에서 가하여, 실온에서 4시간 교반하고, 40℃에서 14시간 더 교반하였다. 얻어진 반응액을, 1.5N 염산 수용액과 얼음의 혼합물에 가하여 교반하고, 분리한 유기층을 수층과 분리하였다. 상기 유기층을 물(1000mL), 포화 식염수(1000mL)로 세정하고, 농축 건조하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 목적으로 하는 화합물 1M을 얻었다(124g, 수율 97%).

[0376]

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) : δ (ppm) = 0.96~1.03 (12H, m), 1.19~1.38 (16H, m), 1.55~1.60 (2H, m), 2.44 (4H, d), 6.86 (2H, s).



[0377]

[0378]

5L의 3구 플라스크에 화합물 1M(124g, 0.4018mol) 및 디클로로메탄(2.5L)을 가하고, 거기에 교반하면서 메타클로로파벤조산(m-CPBA)을 천천히 가하여, 실온에서 14시간 교반하였다. 이어서, 디클로로메탄(1L)을 가하고, NaHSO₃ 수용액(500mL)으로 2회, NaHCO₃ 수용액(500mL)으로 2회, 포화 식염수(500mL)로 2회 세정하여, 유기층을 농축 건조하여 조 생성물을 얻었다. 상기 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피에 의해 정제하여, 목적으로 하는 화합물 2M을 얻었다(80g, 수율 59%).

[0379]

¹H-NMR (300MHz / CDCl₃) : δ (ppm) = 0.86~0.92 (12H, m), 1.27~1.39 (16H, m), 1.40~1.60 (2H, m), 2.22 (4H, d), 6.20 (2H, s).

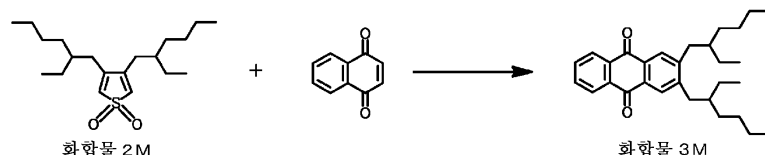
[0380]

[0381]

2L의 3구 플라스크에 화합물 2M(80g, 0.2349mol), 1,4-나프탈렌디온(63.15g, 0.3993mol) 및 디메틸설폭시드(1600mL)를 가하여, 110℃에서 60시간 교반하였다. 이어서, 얻어진 반응액을 실온에서 물(1L)에 천천히 가하여 교반하고, 디클로로메탄(2L)을 가해서 교반하여, 얻어진 유기층을 수층과 분리하였다. 상기 유기층을 물(500mL)로 2회, 포화 식염수(1000mL)로 1회 세정하고, 농축 건조하여 조 생성물을 얻었다. 이어서, 상기 조 생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 목적으로 하는 화합물 3M을 얻었다(51g, 수율 49%).

[0382]

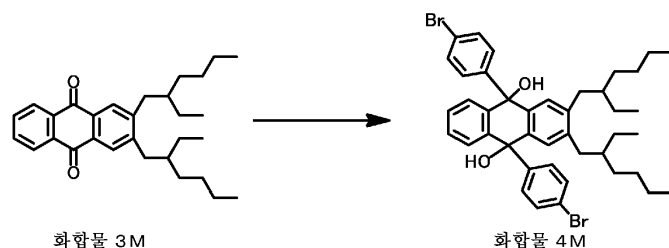
¹H-NMR (300MHz / CDCl₃) : δ (ppm) = 0.92~0.99 (12H, m), 1.26~1.39 (16H, m), 1.66~1.68 (2H, m), 2.71 (4H, d), 7.78 (2H, dd), 8.05 (2H, s), 8.31 (2H, dd).



[0383]

[0384]

1,4-디브로모벤젠(31.20g, 132mmol) 및 탈수 디에틸에테르(279mL)를 포함하는 용액에 1.67M의 n-부틸리튬/n-헥산 용액(79.2mL, 132mmol)을 -78℃에서 적하하고, 상기 온도에서 1시간 교반하여 용액 B를 제조하였다. 이어서, 화합물 3M(14.31g, 33mmol) 및 탈수 디에틸에테르(28mL)를 포함하는 용액에 용액 B를 -78℃에서 적하하고, 상기 온도에서 1시간 교반하였다. 이어서, 실온에서 3시간 교반하고, 0℃에서 물(140mL)을 가하여 교반하였다. 이어서, 아세트산에틸을 가해서 교반하여, 얻어진 유기층을 수층과 분리하였다. 얻어진 유기층을 농축 건조하여, 목적으로 하는 화합물 4M을 얻었다(32.8g).

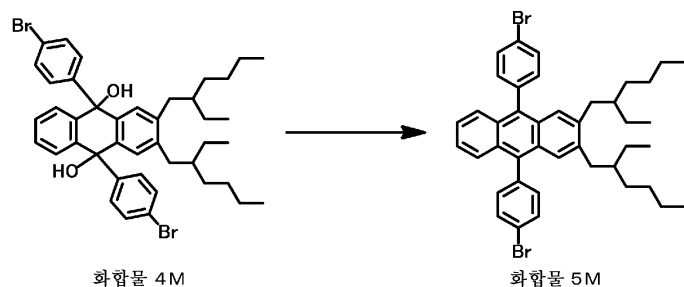


[0385]

[0386]

화합물 4M(24.69g), 아세트산(165mL), 요오드화칼륨(14.27g) 및 NaHPO₄ · H₂O(31.54g)를 125℃에서 3시간 교반하

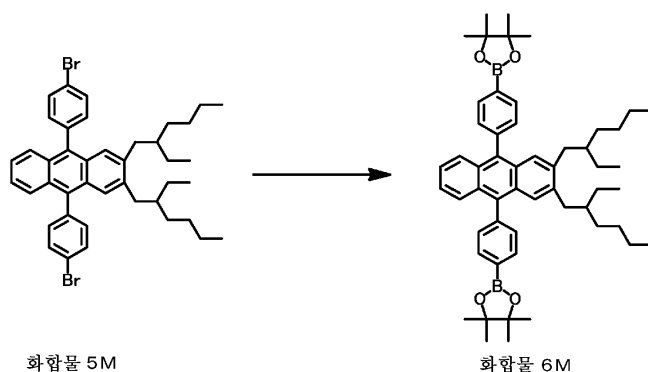
였다. 얻어진 반응액을 얼음물에 가하여 교반하고, 톨루엔을 더 가해서 교반하여, 얻어진 유기층을 수층과 분리하였다. 상기 유기층을 농축 건조하고, 실리카 겔 컬럼크로마토그래피에 의해 정제하여, 목적으로 하는 화합물 5M을 얻었다(21.83g).



[0387]

[0388]

불활성 가스 분위기하에, 화합물 5M(1.70g, 2.39mmol), 비스(피나콜레이트)디보론(4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-비-1,3,2-디옥사보롤란)(1.33g, 5.25mmol), 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센디클로로팔라듐(II)디클로로메탄 착체($\text{Pd}(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 38mg, 0.05mmol), 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센(30mg, 0.05mmol), 무수 1,4-디옥산(20mL) 및 아세트산칼륨(1.4g, 14.31mmol)을 가하여, 환류하에 6시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온으로 복귀시킨 후, 물, 톨루엔을 가해서 교반하고, 얻어진 유기층을 수층과 분리하여 농축 건조하여, 조 생성물을 얻었다. 상기 조 생성물에 헥산(100mL), 활성탄(0.3g)을 가하여 40℃에서 30분 교반하고, 셀라이트를 깔아 채운 여과기로 여과를 행하고, 농축 건조해서 고체를 얻었다. 상기 고체를 헥산으로 재결정을 행하여, 목적으로 하는 화합물 6M을 얻었다(0.43g).



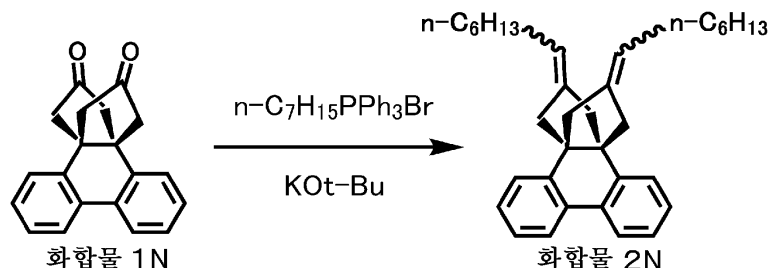
[0389]

[0390]

<합성에 14: 화합물 5N의 합성>

[0391]

우선, 화합물 1N을 이용하여 하기와 같이 화합물 2N을 합성하였다.



[0392]

[0393]

(식 중, 파선은 해당 파선을 갖는 화합물이 기하 이성체 혼합물인 것을 나타냄)

[0394]

교반기를 구비한 1L의 4구 플라스크에 헵틸트리페닐포스포늄브로마이드(115.0g)를 넣고, 플라스크 내의 기체를 아르곤으로 치환하였다. 이 플라스크 내에 톨루엔(375g)을 넣고, 5℃ 이하로 냉각하였다. 칼륨 tert-부톡시드(29.2g)를 넣어 실온까지 승온한 후, 실온에서 3시간 보온 교반하였다. 반응액 내에 생긴 적색 슬러리에 화합물 1N(15.0g)을 넣고, 실온에서 12시간 보온 교반하였다. 반응액에 아세트산(10.0g)을 넣고 15분 교반한 후 여과하여, 여과 잔사를 톨루엔으로 복수회 세정하였다. 복수 회분의 여액을 합쳐서 농축하고, 헥산을 넣은 결과 슬러리가 생겼기 때문에 이 슬러리를 50℃에서 1시간 보온하면서 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각

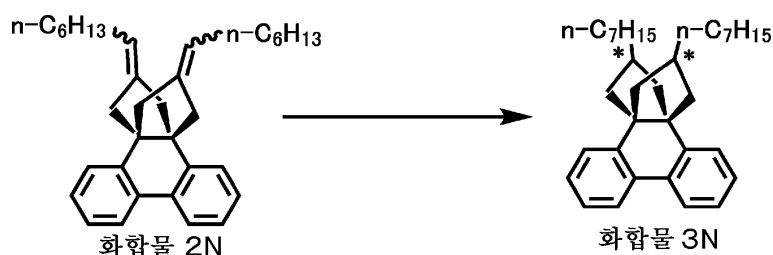
하여 여과하였다. 여과 잔사를 헥산으로 복수회 세정하여, 복수 회분의 여액을 합쳐서 농축함으로써 조 생성물이 얻어졌다. 이 조 생성물을 실리카 겔 컬럼(전개 용매 헥산)을 이용하여 정제함으로써 무색 투명 액체로서 화합물 2N을 21.7g 얻었다.

LC-MS (ESI, 양성) : $[M+K]^+ 491$

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 0.87 (6H, t), 1.20~1.36 (16H, m), 1.82~1.97 (4H, m), 2.57~2.81 (8H, m), 5.20 (2H, br), 7.23~7.32 (4H, m), 7.41~7.48 (2H, m), 7.87~7.90 (2H, m).

[0395]

[0396] 이어서, 화합물 2N을 이용하여 하기와 같이 화합물 3N을 합성하였다.



[0397]

[0398] (식 중, 파선은 해당 파선을 갖는 화합물이 기하 이성체 혼합물인 것을 나타내고, 식 중, *는 그것을 붙인 탄소 원자가 부제 탄소 원자인 것을 나타냄)

[0399]

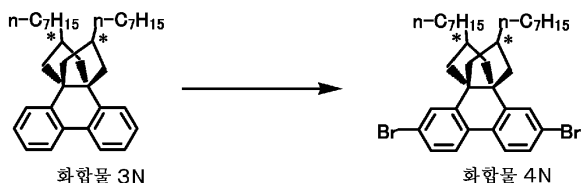
교반기를 구비한 1L의 4구 플라스크에 화합물 2N(21.7g)을 넣은 후, 아세트산에틸(152.4g)과 에탄올(151.6g)을 넣고, 플라스크 내의 기체를 질소로 치환하였다. 5중량% Pd/C(약 50중량% 함수품)(4.3g)를 넣은 후, 플라스크 내의 기체를 수소로 치환하여, 수소 분위기하에 40℃에서 27시간 보온하면서 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각하고, 셀라이트를 프리 코팅한 여과기에 의해 여과하고, 잔사를 아세트산에틸로 복수회 세정하고, 복수 회분의 여액을 합쳐서 농축함으로써 조 생성물을 얻었다. 이 조 생성물을 실리카 겔 컬럼(전개 용매 헥산)을 이용하여 정제함으로써 무색 투명 액체로서 화합물 3N을 21.7g 얻었다.

LC-MS (APPI, 양성) : $[M]^+ 456$

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) : δ (ppm) = 0.66~0.98 (6H, m), 1.00~2.22 (34H, m), 7.13~7.50 (6H, m), 7.80~7.98 (2H, m).

[0400]

[0401] 이어서, 화합물 3N을 이용하여 하기와 같이 화합물 4N을 합성하였다.



[0402]

[0403] (식 중, *는 그것을 붙인 탄소 원자가 부제 탄소 원자인 것을 나타냄)

[0404]

교반기를 구비한 500mL의 4구 플라스크에 화합물 3N(21.7g), 클로로포름(261.1g) 및 트리플루오로아세트산(44g)을 넣고, 플라스크 내의 기체를 아르곤으로 치환하였다. 4구 플라스크 전체를 차광하고, 브롬(19.0g)과 클로로포름(65.3g)의 혼합물을 실온에서 15분에 걸쳐 플라스크 내에 적하하고, 그 후 35℃까지 승온하였다.

[0405]

35℃에서 7시간 보온하면서 교반한 후, 15℃ 이하로 냉각하였다. 반응액에 10중량% 아황산나트륨 수용액(109g)을 넣고 실온까지 승온하였다. 반응액으로부터 수층을 분리하고, 유기층을 물, 5중량% 탄산수소나트륨 수용액, 물의 순서대로 세정하였다. 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하여 여액을 농축함으로써 조 생성물을 얻었다. 이 조 생성물을 에탄올과 헥산의 혼합액으로 2회 재결정을 행하였다. 얻어진 고체

를 헥산에 용해시키고, 실리카 겔 컬럼(전개 용매 헥산)을 이용하여 정제하여, 얻어진 헥산 용액에 활성탄(2.1g)을 가하고, 45℃에서 1시간 보온하면서 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각하고, 셀라이트를 프리 코팅한 여과기에 의해 여과하고, 잔사를 헥산으로 복수회 세정하고, 복수 회분의 여액을 합쳐서 일부 농축하여 헥산 용액을 얻었다. 이 헥산 용액에 에탄올을 가하여 재결정함으로써, 화합물 4N을 백색 고체로서 18.8g 얻었다.

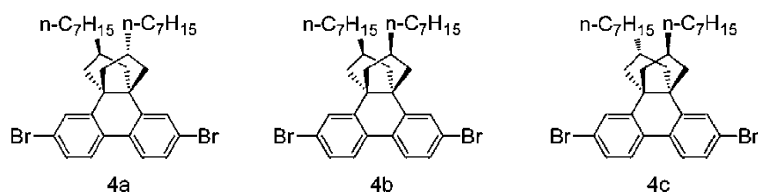
LC-MS (ESI, 음성) : $[M+Cl]^-$ 648

1H -NMR (300MHz / $CDCl_3$) : δ (ppm) = 0.66~0.

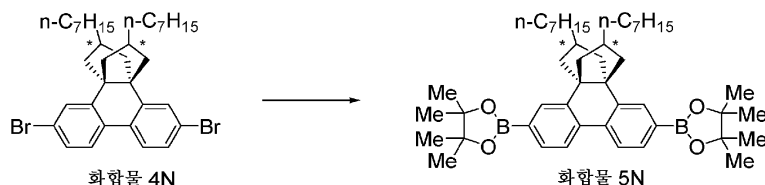
.98 (6H, m), 1.00~2.20 (34H, m), 7.22~7.

78 (6H, m).

1H -NMR의 측정 결과로부터, 화합물 4N이 입체 화학이 상이한 이성체(4a:4b:4c=51:39:10)(몰비)의 혼합물인 것을 확인하였다.



이어서, 화합물 4N을 이용하여 하기와 같이 화합물 5N을 합성하였다.



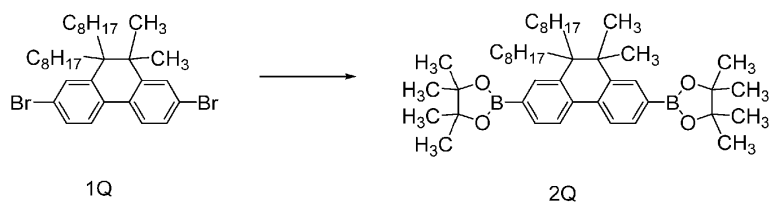
(식 중, *는 그것을 붙인 탄소 원자가 부제 탄소 원자인 것을 나타냄)

200mL의 4구 플라스크에 화합물 4N(9.70g), 비스피나콜레이트디보론(8.82g) 및 아세트산칼륨(9.25g)을 넣은 후, 플라스크 내의 기체를 질소로 치환하였다. 거기에 1,4-디옥산(95mL), 염화팔라듐(디페닐포스포노페로센)디클로로메탄 부가체($PdCl_2(dppf)(CH_2Cl_2)$)(0.195g) 및 디페닐포스포노페로센(dppf)(0.131g)을 가하여, 105℃에서 7시간 교반하였다. 얻어진 용액을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 프리 코팅한 깔때기로 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 얻어진 농축물을 헥산에 용해시킨 후, 활성탄을 가하여 40℃에서 1시간 가열하면서 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 프리 코팅한 깔때기로 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 얻어진 고체를 톨루엔과 아세토니트릴의 혼합 용매로 재결정함으로써 백색 고체로서 화합물 5N을 9.0g 얻었다.

LC-MS(ESI, 양성, KCl 첨가): $[M+K]^+$ 747

<합성예 15: 화합물 2Q의 합성>

하기 화합물 1Q(3.00g), 비스피나콜레이트디보론(2.84g), 아세트산칼륨(2.99g), 1,4-디옥산(30g), 염화팔라듐(디페닐포스포노페로센)디클로로메탄 부가체($PdCl_2(dppf)(CH_2Cl_2)$)(83mg) 및 디페닐포스포노페로센(dppf)(56mg)을 103℃에서 6시간 교반하였다. 얻어진 용액을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 깔아 채운 깔때기로 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 얻어진 농축물을 헥산에 용해시킨 후, 활성탄을 가하여 40℃에서 1시간 가열하면서 교반하였다. 얻어진 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 셀라이트를 깔아 채운 깔때기로 여과하였다. 여액을 감압 농축하여 얻어진 고체를 톨루엔과 아세토니트릴의 혼합 용매로 재결정함으로써 백색 고체로서 화합물 2Q를 2.6g 얻었다.



[0416]

[0417]

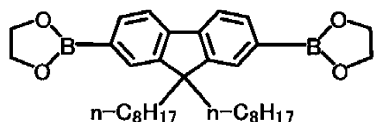
(중합체의 제조)

[0418]

<중합예 1: 중합체 1의 합성>

[0419]

불활성 분위기하에, 화합물 3C(13.380g, 17.45mmol), 하기 식:



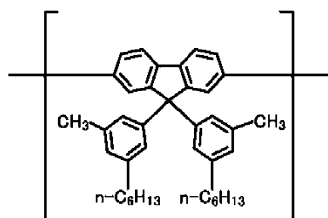
[0420]

[0421]

으로 표시되는 화합물(F8BE: 3.702g, 6.98mmol), 화합물 2D(16.121g, 24.93mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(17.5mg) 및 톨루엔(478mL)을 혼합하여 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(83.7g)을 적하하고, 4.5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(300mg) 및 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(17.5mg)을 가하여, 14시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미늄 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 1(14.75g)을 얻었다. 중합체 1의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 6.1×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 2.1×10^5 였다.

[0422]

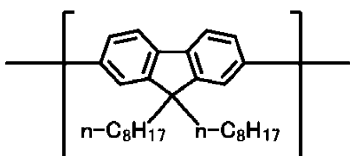
중합체 1은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0423]

[0424]

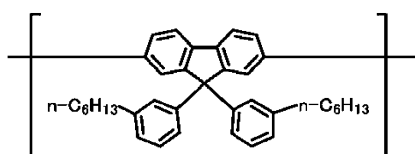
로 표시되는 구성 단위와, 하기 식:



[0425]

[0426]

로 표시되는 구성 단위와, 하기 식:



[0427]

[0428]

으로 표시되는 구성 단위를 36:14:50의 몰비로 갖는 공중합체였다.

[0429]

<중합예 2: 중합 실시예 1이 되는 중합체 2의 합성>

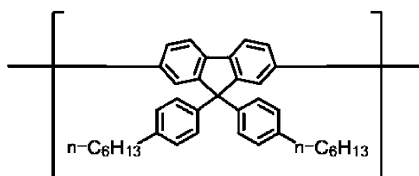
[0430] 불활성 분위기하에, 화합물 3A(2.218g, 3.00mmol), 하기 식:



[0431]

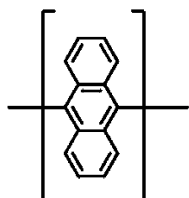
[0432] 로 표시되는 화합물(화합물 1F: 1.008g, 3.02mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 톨루엔(75mL)을 혼합하여, 105℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 적하하고, 5.5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(36.6mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 가하여, 14시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하고, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 2(고분자 화합물: 1.33g)를 얻었다. 중합체 2(고분자 화합물)의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 1.4×10^5 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3.2×10^5 였다.

[0433] 중합체 2는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0434]

[0435] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



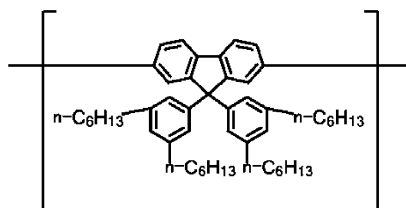
[0436]

[0437] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50:50의 몰비로 가지고 있으며, 상술한 중합 시뮬레이션에 의하면, 일반식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 교대 공중합체였다.

[0438] <중합예 3: 중합 실시예 2가 되는 중합체 3의 합성>

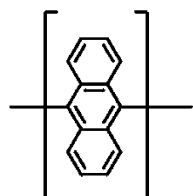
[0439] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(2.694g, 2.97mmol), 화합물 1F(1.008g, 3.00mmol), 페닐보론산(7.3mg), 디클로로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 톨루엔(71mL)을 혼합하여, 105℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 적하하고, 6.5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(36.5mg), 디클로로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 가하여, 16.5시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 3(고분자 화합물: 2.13g)을 얻었다. 중합체 3의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 2.9×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 8.6×10^4 였다.

[0440] 중합체 3은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0441]

[0442] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



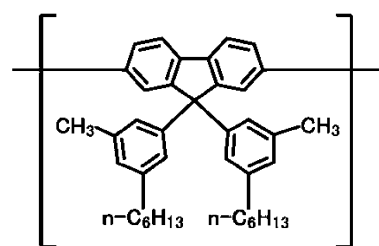
[0443]

[0444] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50:50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 교대 공중합체였다.

[0445] <중합예 4: 중합 실시예 3이 되는 중합체 4의 합성>

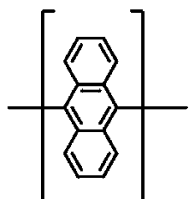
[0446] 불활성 분위기하에, 화합물 3C(2.300g, 3.00mmol), 화합물 1F(1.008g, 3.00mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 톨루엔(71mL)을 혼합하여, 105℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 적하하여 3.5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(37.0mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 가하여, 16시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 4(고분자 화합물: 1.50g)를 얻었다. 중합체 4의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 1.3×10^5 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3.6×10^5 였다.

[0447] 중합체 4는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0448]

[0449] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



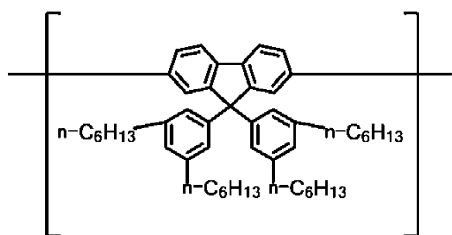
[0450]

[0451] 으로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50:50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 교대 공중합체였다.

[0452] <중합예 5: 중합 실시예 4가 되는 중합체 5의 합성>

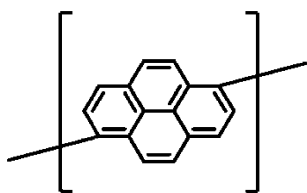
[0453] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(1.785g, 1.97mmol), 화합물 1E(0.720g, 2.00mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.4mg) 및 톨루엔(47mL)을 혼합하여 105℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(7mL)을 적하하여 4시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(24.4mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.3mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(7mL)을 가하고, 19시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 5(고분자 화합물: 1.41g)를 얻었다. 중합체 5의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 6.1×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 1.5×10^5 였다.

[0454] 중합체 5는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0455]

[0456] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:

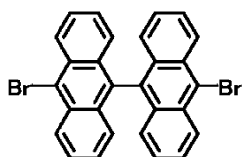


[0457]

[0458] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50:50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 교대 공중합체였다.

[0459] <중합예 6: 중합 실시예 5가 되는 중합체 6의 합성>

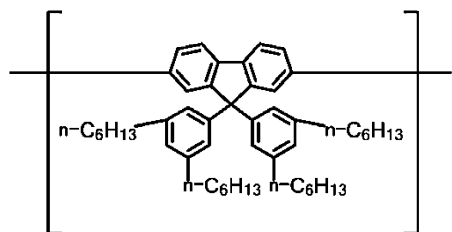
[0460] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(1.805g, 1.99mmol), 하기 식:



[0461]

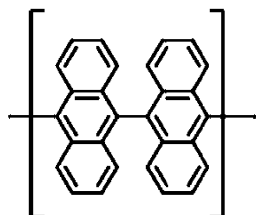
[0462] 으로 표시되는 화합물 1G(1.024g, 2.00mmol), 아세트산팔라듐(0.5mg), 트리스(트리-o-메톡시페닐포스핀)(2.8mg) 및 톨루엔(60mL)을 혼합하여, 105℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(7mL)을 적하하여, 3시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(24.4mg), 아세트산팔라듐(0.5mg), 트리스(트리-o-메톡시페닐포스핀)(2.8mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(7mL)을 가하고, 18.5시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 6(고분자 화합물: 0.87g)을 얻었다. 중합체 6의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 5.6×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3.1×10^5 였다.

[0463] 중합체 6은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0464]

[0465] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:

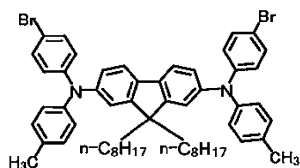


[0466]

[0467] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50:50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=2)만으로 이루어지는 교대 공중합체였다.

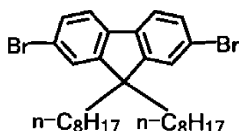
[0468] <중합예 7: 중합체 7의 합성>

[0469] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(2.688g, 2.96mmol), 하기 식:



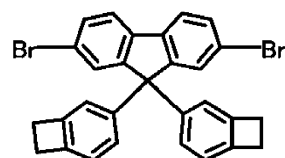
[0470]

[0471] 로 표시되는 화합물 1H(1.640g, 1.80mmol), 하기 식:



[0472]

[0473] 으로 표시되는 화합물(F8BR: 0.411g, 0.75mmol), 하기 식:

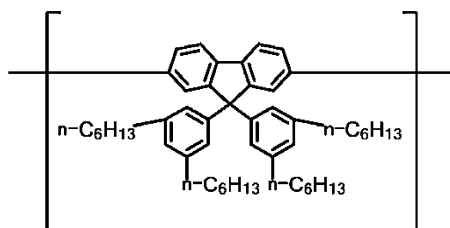


[0474]

[0475] 로 표시되는 화합물 1J(0.238g, 0.45mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 톨루엔(62mL)을 혼합하여, 105℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 적하하여, 3시간 20분 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(36.8mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.1mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 가하여, 16시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물로 2회, 3질량% 아세트산 수용액으로 2회, 물로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 7(3.12g)을 얻었다. 중합체 7의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 8.0×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량

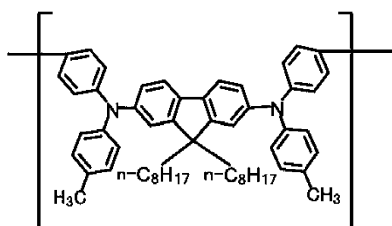
평균 분자량은 2.6×10^5 였다.

[0476] 중합체 7은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



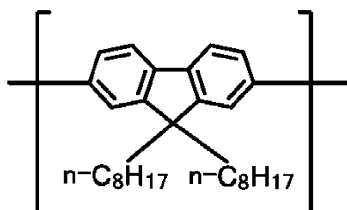
[0477]

[0478] 로 표시되는 구성 단위와, 하기 식:



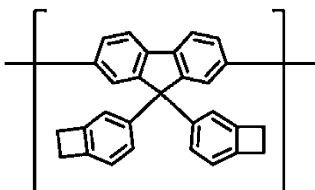
[0479]

[0480] 으로 표시되는 구성 단위와, 하기 식:



[0481]

[0482] 로 표시되는 구성 단위와, 하기 식:



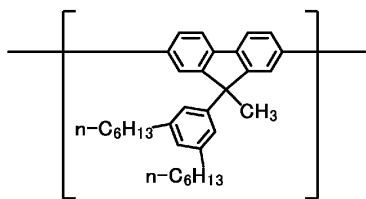
[0483]

[0484] 로 표시되는 구성 단위를 50:30:12.5:7.5의 몰비로 갖는 공중합체였다.

[0485] <중합예 8: 중합 실시예 6이 되는 중합체 8의 합성>

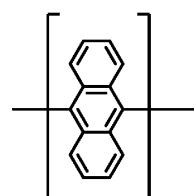
[0486] 불활성 분위기하에, 화합물 4I(1.725g, 2.55mmol), 화합물 1F(0.8401g, 2.50mmol), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 톨루엔(39mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 적하하여 2.5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(30.5mg), 디클로로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 가하여, 12시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(18mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(18mL)으로 2회, 물(18mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(253mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(52mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(253mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 8(고분자 화합물: 6.4g)을 얻었다. 중합체 8의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 1.2×10^5 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 4.8×10^5 였다.

[0487] 중합체 8은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0488]

[0489] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



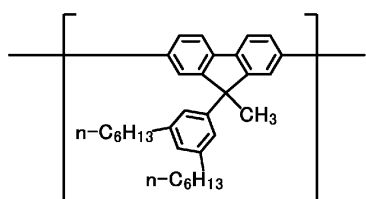
[0490]

[0491] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어 지는 교대 공중합체였다.

[0492] <중합예 9: 중합 실시예 7인 중합체 9의 합성>

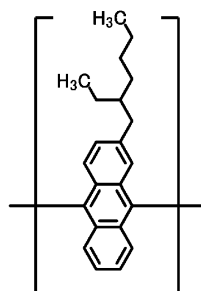
[0493] 불활성 분위기하에, 화합물 4I(1.999g, 3.0mmol), 화합물 1T(1.345g, 3.0mmol), 디클로로비스(트리스-o-메톡시 페닐포스핀)팔라듐(2.7mg) 및 톨루엔(55mL)을 혼합하여, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라 에틸암모늄 수용액(10mL)을 적하하고, 6.5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(37mg), 디클로로비스 (트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.7mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 가하여, 12시 간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(30mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(30mL)으로 2회, 물(30mL)로 2회 세정하 여, 얻어진 용액을 메탄올(360mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(123mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올 (360mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 9(고분자 화합물: 1.37g)를 얻었다. 중합체 9의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 9.4×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평 균 분자량은 2.6×10^5 였다.

[0494] 중합체 9는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0495]

[0496] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0497]

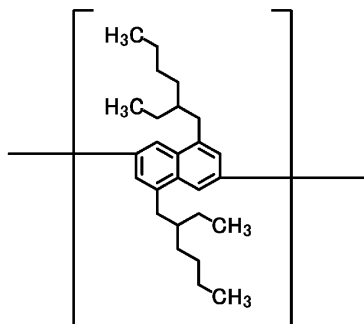
[0498] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어

지는 교대 공중합체였다.

[0499] <중합예 10: 중합 실시예 8인 중합체 10의 합성>

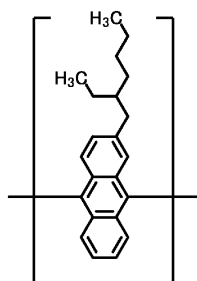
[0500] 불활성 분위기하에, 화합물 3P(1.782g, 2.95mmol), 화합물 1T(1.345g, 3.00mmol), 디클로로비스(트리스-*o*-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.7mg) 및 톨루엔(50mL)을 혼합하여, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 적하하고, 3.0시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(37mg), 디클로로비스(트리스-*o*-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.7mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(10mL)을 가하여, 12시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(27mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(27mL)으로 2회, 물(27mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(323mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(199mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(323mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 10(고분자 화합물: 1.60g)을 얻었다. 중합체 10의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 4.4×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 2.9×10^5 였다.

[0501] 중합체 10은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0502]

[0503] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0504]

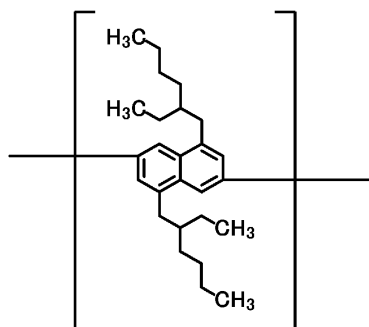
[0505] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 교대 공중합체였다.

[0506] <중합예 12: 중합 실시예 10인 중합체 12의 합성>

[0507] 불활성 분위기하에, 화합물 3P(0.7300g, 1.21mmol), 화합물 5N(0.8858g, 1.25mmol), 화합물 1T(1.1206g, 2.50mmol), 디클로로비스(트리스-*o*-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 톨루엔(45mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 적하하여, 4시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(31mg), 디클로로비스(트리스-*o*-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(24mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(24mL)으로 2회, 물(24mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(292mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(120mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(292mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 12(고분자 화합물: 1.25g)을 얻었다. 중합체 12의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 7.0

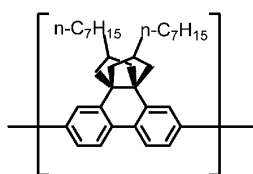
$\times 10^4$ 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 8.0×10^5 였다.

[0508] 중합체 12는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



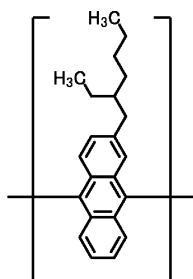
[0509]

[0510] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0511]

[0512] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



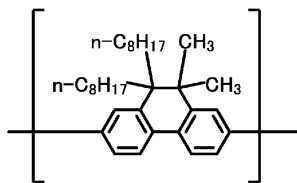
[0513]

[0514] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 25/25/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 공중합체였다.

[0515] <중합예 13: 중합 실시예 11이 되는 중합체 13의 합성>

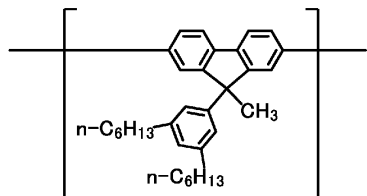
[0516] 불활성 분위기하에, 화합물 2Q(1.3419g, 1.960mmol), 화합물 4I(0.3383g, 0.500mmol), 화합물 1T(1.1206g, 2.50mmol), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 톨루엔(46mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 적하하여, 4시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(31mg), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(25mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(25mL)으로 2회, 물(25mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(303mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(124mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(673mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 13(고분자 화합물: 1.36g)을 얻었다. 중합체 13의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 7.5×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3.0×10^5 였다.

[0517] 중합체 13은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



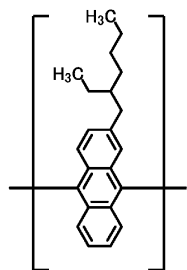
[0518]

[0519] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0520]

[0521] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



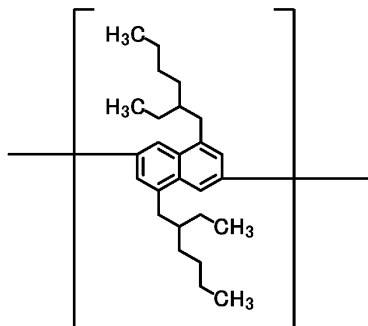
[0522]

[0523] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 40/10/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 공중합체였다.

[0524] <중합예 14: 중합 실시예 12가 되는 중합체 14의 합성>

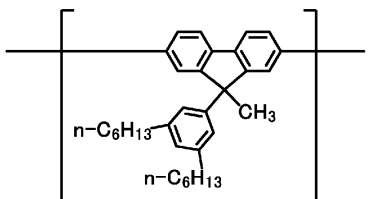
[0525] 불활성 분위기하에, 화합물 3P(0.7330g, 1.213mmol), 화합물 4I(0.8457g, 1.250mmol), 화합물 1T(1.1206g, 2.50mmol), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 톨루엔(44mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 적하하여, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(31mg), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(2.2mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(8.3mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(24mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(24mL)으로 2회, 물(24mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(285mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(117mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(380mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 14(고분자 화합물: 1.14g)를 얻었다. 중합체 14의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 8.0×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 2.6×10^5 였다.

[0526] 중합체 14는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



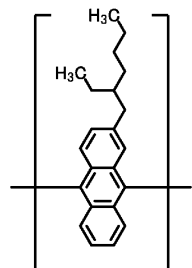
[0527]

[0528] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0529]

[0530] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



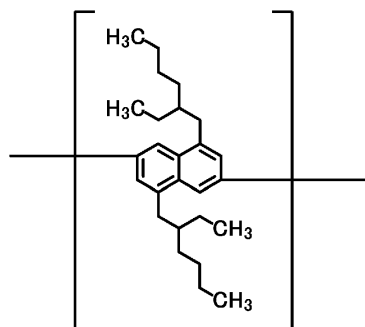
[0531]

[0532] 으로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 25/25/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 공중합체였다.

[0533] <중합예 15: 중합 실시예 13이 되는 중합체 15의 합성>

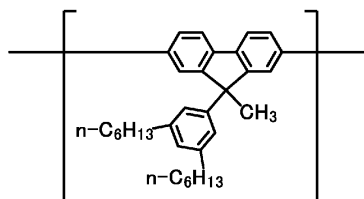
[0534] 불활성 분위기하에, 화합물 3P(4.9955g, 8.264mmol), 화합물 4I(1.4208g, 2.100mmol), 화합물 1T(4.7064g, 10.500mmol), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(9.3mg) 및 톨루엔(177mL)을 혼합하여, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(35mL)을 적하하여, 4시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(128mg), 디클로로비스(트리스-o-메톡시페닐포스핀)팔라듐(9.3mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(35mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(96mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(96mL)으로 2회, 물(96mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(1158mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(237mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(1158mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 15(고분자 화합물: 5.0g)를 얻었다. 중합체 15의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 7.0×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 2.6×10^5 였다.

[0535] 중합체 15는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



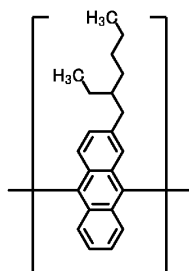
[0536]

[0537] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0538]

[0539] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



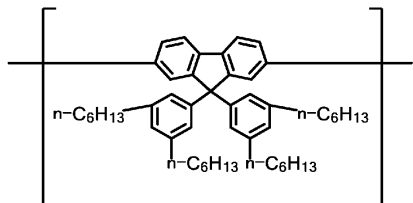
[0540]

[0541] 으로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 40/10/50의 몰비로 가져, 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄(n=1)만으로 이루어지는 공중합체였다.

[0542] <중합예 16: 중합 실시예 14가 되는 중합체 16의 합성>

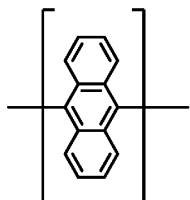
[0543] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(8.888g, 9.80mmol), 화합물 2B(0.813g, 1.00mmol), 화합물 1F(3.024g, 9.00mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(7.0mg) 및 톨루엔(202mL)을 혼합하여, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(33mL)을 적하하여, 6시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(122mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(7.0mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(33mL)을 가하고, 12시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(129mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(129mL)으로 2회, 물(129mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(1560mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(320mL)에 용해시켜, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(1560mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 16(고분자 화합물: 6.4g)을 얻었다. 중합체 16의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 6.9×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 2.1×10^5 였다.

[0544] 중합체 16은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0545]

[0546] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



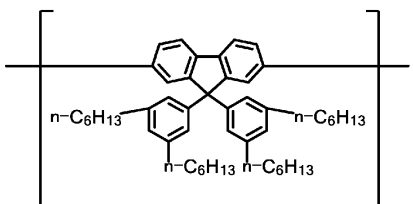
[0547]

[0548] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 55/45의 몰비로 갖는 공중합체였다. 이 공중합체는 상기한 중합 시물레이션을 이용한 경우의 중합 조건 9에 해당하며, 공중합체 중에 포함되는 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄($n=1$, $m'=9.9$)를 포함하는 공중합체였다.

[0549] <중합예 17> (중합 실시예 15가 되는 중합체 17의 합성)

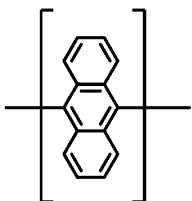
[0550] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(8.888g, 9.80mmol), 화합물 2B(1.6257g, 2.0mmol), 화합물 1F(2.688g, 8.00mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(7.0mg) 및 톨루엔(213mL)을 혼합하여, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(33mL)을 적하하고, 6시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(122mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(7.0mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(33mL)을 가하여, 12시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(129mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(129mL)으로 2회, 물(129mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(1560mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(320mL)에 용해시켜, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(1560mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 17(고분자 화합물: 9.12g)을 얻었다. 중합체 17의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 3.1×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 9.5×10^4 였다.

[0551] 중합체 17은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0552]

[0553] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



[0554]

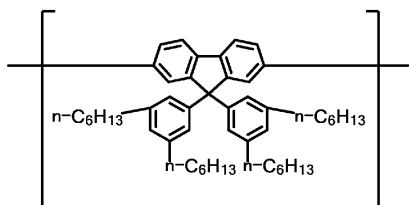
[0555] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 60/40의 몰비로 갖는 공중합체였다. 이 공중합체는 상기한 중합 시물레이션을 이용한 경우의 중합 조건 8에 해당하며, 공중합체 중에 포함되는 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄($n=1$,

$m'=5.35$)를 포함하는 공중합체였다.

[0556] <중합예 18: 중합체 18의 합성>

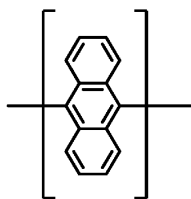
[0557] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(1.796g, 1.98mmol), 화합물 2B(0.650g, 0.80mmol), 화합물 1F(0.403g, 1.2mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.4mg) 및 톨루엔(47mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(6.6mL)을 적하하여, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(24.4mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.4mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(6.6mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(26mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(26mL)으로 2회, 물(26mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(311mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(63mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(311mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 18(1.74g)을 얻었다. 중합체 18의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 1.1×10^5 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3.7×10^5 였다.

[0558] 중합체 18은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0559]

[0560] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



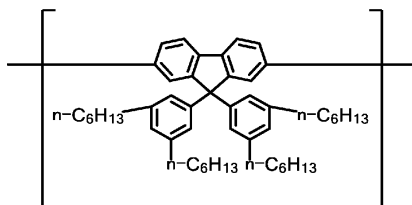
[0561]

[0562] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 70/30의 몰비로 갖는 공중합체였다. 이 공중합체는 상기한 중합 시물레이션을 이용한 경우의 중합 조건 6에 해당하며, 공중합체 중에 포함되는 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄($n=1$, $m'=2.95$)를 포함하는 공중합체였다.

[0563] <중합예 19: 중합체 19의 합성>

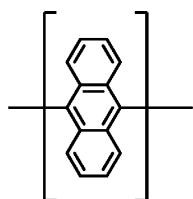
[0564] 불활성 분위기하에, 화합물 3B(1.796g, 1.98mmol), 화합물 3C(1.301g, 1.60mmol), 화합물 1F(0.131g, 0.40mmol), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.4mg) 및 톨루엔(47mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(6.6mL)을 적하하여, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(24.4mg), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(1.4mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(6.6mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(26mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(26mL)으로 2회, 물(26mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(311mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(63mL)에 용해시키고, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(311mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 19(2.07g)를 얻었다. 중합체 19의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 1.1×10^5 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3.4×10^5 였다.

[0565] 중합체 19는 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0566]

[0567] 으로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



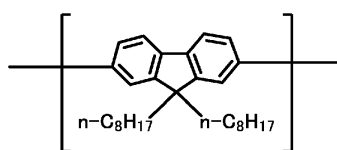
[0568]

[0569] 로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 90/10의 몰비로 갖는 공중합체였다. 이 공중합체는 상기한 중합 시물레이션을 이용한 경우에 중합 조건 2에 해당하며, 공중합체 중에 포함되는 식 (1)로 표시되는 구성 연쇄($n=1$, $m'=1.75$)를 포함하는 공중합체였다.

[0570] <중합예 20: 중합체 20의 합성>

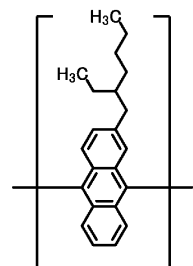
[0571] 불활성 분위기하에, 화합물 F8BE(1.254g, 2.0mmol), 화합물 1T(0.896g, 2.0mmol), 디클로로비스(트리스-*o*-메톡시페닐포스핀)팔라듐(1.8mg) 및 톨루엔(47mL)을 혼합하고, 100℃로 가열하였다. 반응액에 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(6.6mL)을 적하하여, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐보론산(24.4mg), 디클로로비스(트리스-*o*-메톡시페닐포스핀)팔라듐(1.8mg) 및 20질량% 수산화테트라에틸암모늄 수용액(6.6mL)을 가하여, 20시간 더 환류시켰다. 이어서, 거기에 디에틸디티아카르바미산나트륨 수용액을 가하여, 80℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 혼합물을 냉각한 후, 물(26mL)로 2회, 3질량% 아세트산 수용액(26mL)으로 2회, 물(26mL)로 2회 세정하여, 얻어진 용액을 메탄올(311mL)에 적하, 여과 취출함으로써 침전물을 얻었다. 이 침전물을 톨루엔(63mL)에 용해시켜, 알루미나 컬럼, 실리카 겔 컬럼을 순서대로 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 용액을 메탄올(311mL)에 적하하여 교반한 후, 얻어진 침전물을 여과 취출하여 건조시킴으로써, 중합체 20(0.99g)을 얻었다. 중합체 20의 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 5.0×10^4 이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 1.4×10^5 였다.

[0572] 중합체 20은 사용한 원료의 양비로부터 구한 이론치로는, 하기 식:



[0573]

[0574] 로 표시되는 Z에 해당하는 구성 단위와, 하기 식:



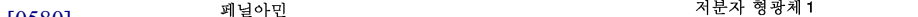
[0575]

[0576] 으로 표시되는 Y에 해당하는 구성 단위를 50/50의 몰비로 갖는 교대 공중합체였다.

[0577] <합성에 16: 저분자 형광체 1의 합성>

[0578] 불활성 가스 분위기하에, 4-옥틸페닐페닐아민(4.92g, 17.48mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0.076g, 0.08mmol), 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보레이트(0.095g, 0.33mmol), 나트륨 tert-부톡시드(2.40g, 24.97mmol)에 톨루엔 11mL를 가하고, 100℃까지 가열 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액에 100℃에서 디브로모피렌(3.00g, 8.33mmol)을 가하여, 100℃에서 5시간 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 반응액에 톨루엔을 가하여 교반하고, 실리카 겔을 적층시킨 여과기를 통액시켜 여액을 농축 건조 고화하였다. 얻어진 고체를 톨루엔과 메탄올로 재결정을 행하고, 추가로 헥산으로 재결정함으로써, 하기 식으로 표시되는 저분자 형광체 1을 얻었다(2.53g, 수율 40%).

[0579] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/CDCl₃) : δ (ppm) = 0.89 (t, 6H), 1.28 (m, 20H), 1.58 (m, 4H), 2.53 (t, 4H), 6.90 (t, 2H), 7.01 (m, 12H), 7.18 (t, 4H), 7.79 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 8.07 (d, 2H), 8.13 (d, 2H).



[0581] (유기 EL 소자의 제조와 평가)

[0582] <실시에 1: 유기 EL 소자 1의 제조와 평가>

[0583] 스퍼터링법에 의해 45nm의 두께로 ITO 막을 붙인 유리 기판에, 폴리티오펜·술폰산계의 정공 주입제인 AQ-1200(Plextronics사 제조)을 스핀 코팅에 의해 50nm의 두께로 성막하고, 핫 플레이트상에서 170℃에서 15분간 건조하여, 유기 EL용 기재를 제작하였다.

[0584] 다음으로, 크실렌 용매 중에 0.7질량%의 농도로 용해시킨 정공 수송성 중합체(중합체 7)의 용액을 스핀 코팅하여, 약 20nm의 두께로 성막하였다. 그 후, 질소 분위기하에서 핫 플레이트상에서 180℃, 60분간 가열하였다.

[0585] 다음으로, 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 중합체 2의 용액과 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 2:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여, 조성물 1을 제조하였다.

[0586] 조성물 1을 스핀 코팅법에 의해 1200rpm의 회전 속도로 상기 기재 상에 성막하여, 두께가 약 60nm의 발광층을 제작하였다. 이것을 질소 분위기하에 130℃에서 10분간 건조한 후, 음극으로서 불화나트륨을 약 3nm, 이어서 알루미늄을 약 80nm 증착하여, 유기 EL 소자 1을 제작하였다. 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후에 금속의 증착을 개시하였다.

[0587] 얻어진 유기 EL 소자 1에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 2.9V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 8.0cd/A였다.

[0588] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 1을 초기 휘도가 5000cd/m²가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 45시간 후에 반감되었다.

[0589] <실시에 2: 유기 EL 소자 2의 제조와 평가>

[0590] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 중합체 3의 용액과 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 3:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 유기 EL 소자 2를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 2에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 4.0V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 5.9cd/A였다.

- [0591] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 2를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 30시간 후에 반감되었다.
- [0592] <실시예 3: 유기 EL 소자 3의 제조와 평가>
- [0593] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 중합체 4의 용액과 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 4:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 3을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 3에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.9V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 5.8cd/A였다.
- [0594] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 3을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 32시간 후에 반감되었다.
- [0595] <실시예 4: 유기 EL 소자 4의 제조와 평가>
- [0596] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 중합체 5의 용액과 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 5:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 4를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 4를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 4에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 2.9V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 7.4cd/A였다.
- [0597] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 4를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 24시간 후에 반감되었다.
- [0598] <실시예 5: 유기 EL 소자 5의 제조와 평가>
- [0599] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 6의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 6:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 5를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 5를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 5에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.1V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 7.1cd/A였다.
- [0600] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 5를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 84시간 후에 반감되었다.
- [0601] <실시예 6: 유기 EL 소자 6의 제조와 평가>
- [0602] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 8의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 8:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 6을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 6을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 6에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.0V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 8.2cd/A였다.
- [0603] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 6을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 22시간 후에 반감되었다.
- [0604] <실시예 7: 유기 EL 소자 7의 제조와 평가>
- [0605] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 9의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 9:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 7을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 7을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 7에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.3V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.2cd/A였다.

- [0606] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 7을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 50시간 후에 반감되었다.
- [0607] <실시예 8: 유기 EL 소자 8의 제조와 평가>
- [0608] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 10의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 10:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 10을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 8을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 8에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 4.0V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 5.0cd/A 였다.
- [0609] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 8을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 50시간 후에 반감되었다.
- [0610] <실시예 9: 유기 EL 소자 9의 제조와 평가>
- [0611] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 12의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 12:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 12를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 9를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 9에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.9V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.4cd/A 였다.
- [0612] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 9를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 20시간 후에 반감되었다.
- [0613] <실시예 10: 유기 EL 소자 10의 제조와 평가>
- [0614] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 13의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 13:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 13을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 10을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 10에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.3V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 8.2cd/A 였다.
- [0615] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 10을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 50시간 후에 반감되었다.
- [0616] <실시예 11: 유기 EL 소자 11의 제조와 평가>
- [0617] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 14의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 14:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 14를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 11을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 11에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.3V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.4cd/A 였다.
- [0618] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 11을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 67시간 후에 반감되었다.
- [0619] <실시예 12: 유기 EL 소자 12의 제조와 평가>
- [0620] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 15의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 15:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 15를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 12를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 12에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래

되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.5V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.3cd/A였다.

[0621] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 12를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 59시간 후에 반감되었다.

[0622] <실시예 13: 유기 EL 소자 13의 제조와 평가>

[0623] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 16의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 16:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 16을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 13을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 13에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 2.8V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.8cd/A였다.

[0624] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 13을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 47시간 후에 반감되었다.

[0625] <실시예 14: 유기 EL 소자 14의 제조와 평가>

[0626] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 17의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 17:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 17을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 14를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 14에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.0V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.7cd/A였다.

[0627] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 14를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 24시간 후에 반감되었다.

[0628] <비교예 1: 유기 EL 소자 C1의 제조와 평가>

[0629] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 중합체 1의 용액과 크실렌 용매 중에 1.2질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 1:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 8을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 C1을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 C1에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 중합체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 2.8V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.5cd/A였다.

[0630] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 C1을 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 8시간 후에 반감되었다.

[0631] <비교예 2: 유기 EL 소자 C2의 제조와 평가>

[0632] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 18의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 18:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 18을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 C2를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 C2에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.2V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 6.4cd/A였다.

[0633] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 C2를 초기 휘도가 5000cd/m^2 가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 10시간 후에 반감되었다.

[0634] <비교예 3: 유기 EL 소자 C3의 제조와 평가>

[0635] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 19의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 19:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 19를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소

자 C3을 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 C3에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.6V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 4.8cd/A였다.

[0636] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 C3을 초기 휘도가 5000cd/m²가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 5시간 후에 반감되었다.

[0637] <비교예 4: 유기 EL 소자 C4의 제조와 평가>

[0638] 실시예 1에서의 조성물 1 대신에, 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 중합체 20의 용액과 클로로벤젠 용매 중에 1.0질량%의 농도로 용해시킨 저분자 형광체 1의 용액을, 질량비로 중합체 20:저분자 형광체 1=95:5가 되도록 혼합하여 얻어지는 조성물 20을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자 C4를 제작하였다. 얻어진 유기 EL 소자 C4에 전압을 인가한 결과, 이 소자로부터 저분자 형광체 1에서 유래되는 465nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 3.3V에서 발광이 개시되고, 최대 발광 효율은 5.7cd/A였다.

[0639] 상기에서 얻어진 유기 EL 소자 C4를 초기 휘도가 5000cd/m²가 되도록 전류치를 설정한 후, 정전류로 구동시켜 휘도의 시간 변화를 측정하였다. 그 결과, 휘도는 17시간 후에 반감되었다.

[0640] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 4의 평가 결과를 통합하여 표 1에 나타내었다.

표 1

| | 조성물 | 혼합 비율 | 유기 EL 소자 번호 | 최대 발광 효율 | 휘도 반감 시간 |
|--------|-----------|-------|-------------|----------|----------|
| | | | | (cd/A) | (시간) |
| 실시예 1 | 중합체 2 | 95 | 유기 EL 소자 1 | 8.0 | 45 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 2 | 중합체 3 | 95 | 유기 EL 소자 2 | 5.9 | 30 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 3 | 중합체 4 | 95 | 유기 EL 소자 3 | 5.8 | 32 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 4 | 중합체 5 | 95 | 유기 EL 소자 4 | 7.4 | 24 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 5 | 중합체 6 | 95 | 유기 EL 소자 5 | 7.1 | 84 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 6 | 중합체 8 | 95 | 유기 EL 소자 6 | 8.2 | 22 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 7 | 중합체 9 | 95 | 유기 EL 소자 7 | 6.2 | 50 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 8 | 중합체 10 | 95 | 유기 EL 소자 8 | 5.0 | 50 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 9 | 중합체 12 | 95 | 유기 EL 소자 9 | 6.4 | 20 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 10 | 중합체 13 | 95 | 유기 EL 소자 10 | 8.2 | 50 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 11 | 중합체 14 | 95 | 유기 EL 소자 11 | 6.4 | 67 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 12 | 중합체 15 | 95 | 유기 EL 소자 12 | 6.3 | 59 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 13 | 중합체 16 | 95 | 유기 EL 소자 13 | 6.8 | 47 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 실시예 14 | 중합체 17 | 95 | 유기 EL 소자 14 | 6.7 | 24 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 비교예 1 | 중합체 1 | 95 | 유기 EL 소자 C1 | 6.5 | 8 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 비교예 2 | 중합체 18 | 95 | 유기 EL 소자 C2 | 6.4 | 10 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 비교예 3 | 중합체 19 | 95 | 유기 EL 소자 C3 | 4.8 | 5 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |
| 비교예 4 | 중합체 20 | 95 | 유기 EL 소자 C4 | 5.7 | 17 |
| | 저분자 형광체 1 | 5 | | | |

[0641]