(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0161502
(43) 공개일자 2023년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 22/40 (2006.01) *C08F 12/32* (2006.01)
C09D 125/00 (2006.01) *C09D 135/00* (2006.01)
H10K 50/14 (2023.01) *H10K 85/10* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C08F 22/40 (2013.01)
C08F 12/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7036905
(22) 출원일자(국제) 2022년03월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/011837
(87) 국제공개번호 WO 2022/209891
국제공개일자 2022년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-054944 2021년03월29일 일본(JP)

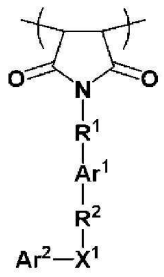
(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
데라타니 코헤이
일본 2740052 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488 반지 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료 카가쿠 겐큐쇼 내
모리모토 유다이
일본 2740052 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488 반지 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료 카가쿠 겐큐쇼 내
슈토 케이스케
일본 2740052 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488 반지 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료 카가쿠 겐큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 10 항

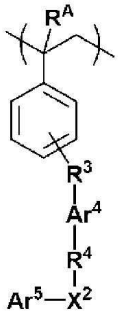
(54) 발명의 명칭 **폴리머 및 그 이용**

(57) 요 약

하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식(2)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 폴리머를 제공한다.



(1)



(2)

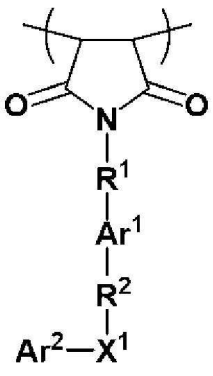
(52) CPC특허분류
C09D 125/00 (2013.01)
C09D 135/00 (2013.01)
H10K 50/14 (2023.02)
H10K 85/141 (2023.02)

명 세 서

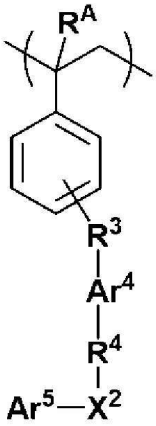
청구범위

청구항 1

하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식(2)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 폴리머.



(1)



(2)

[식 중, R^A는 수소 원자 또는 메틸기이다. R^1~R^4는 각각 독립적으로 단결합 또는 페닐렌기이며, 이 페닐렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

X^1은 -N(Ar^3)-, -S- 또는 -O-이다.

X^2는 -N(Ar^6)-, -S- 또는 -O-이다.

Ar^1 및 Ar^4는 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 3~20의 헤테로아릴렌기 또는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 2개 제거하여 얻어지는 2가의 기이며, 이들 기의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

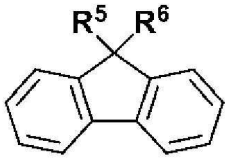
Ar^2, Ar^3, Ar^5 및 Ar^6은 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴기 또는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 1개 제거하여 얻어지는 1가의 기이며, 이들 기의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

X^1이 -N(Ar^3)-일 때, Ar^2와 Ar^3이 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 되고, X^2가 -N(Ar^6)-일 때, Ar^5와 Ar^6이 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

R^2가 페닐렌기일 때, R^2와 Ar^2가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자, 유황 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성해도 되고, R^4가 페닐렌기일 때, R^4와 Ar^5가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자, 유황 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

단, Ar^1~Ar^3의 적어도 1개는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 제거하여 얻어

지는 기이며, Ar^4~Ar^6의 적어도 1개는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이다.

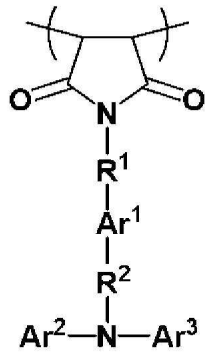


(3)

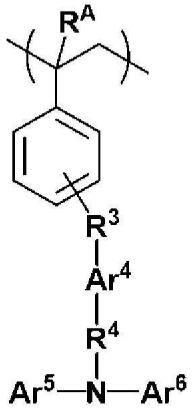
(식 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 또는 적어도 1개의 에테르 구조를 포함하는 탄소수 2~20의 알킬기이다.)]

청구항 2

제1항에 있어서, 식(1)으로 표시되는 반복 단위가 하기 식(1A)으로 표시되는 것이며, 식(2)으로 표시되는 반복 단위가 하기 식(2A)으로 표시되는 것인 폴리머.



(1A)



(2A)

(식 중, R^A, R^1~R^4, Ar^1~Ar^6은 상기와 동일하다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R^1 및 R^3이 단결합인 폴리머.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R^2 및 R^4가 페닐렌기인 폴리머.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, Ar^1 및 Ar^4가 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일기인 폴리머.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 폴리머로 이루어지는 전하수송성 물질.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 폴리머를 포함하는 전하수송성 물질, 및 유기 용매를 포함하는 전하수송성 바니시.

청구항 8

제7항에 있어서, 추가로 도펀트를 포함하는 전하수송성 바니시.

청구항 9

제7항 또는 제8항의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 전하수송성 박막.

청구항 10

제9항의 전하수송성 박막을 갖추는 유기 일렉트로루미네선스 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리머 및 그 이용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 일렉트로루미네선스(EL) 소자에는, 발광층이나 전하주입층으로서, 유기 화합물로 이루어지는 전하수송성 박막이 사용된다. 특히, 정공주입층은 양극과, 정공수송층 또는 발광층과의 전하의 수수를 담당하고, 유기 EL 소자의 저전압 구동 및 고휘도를 달성하기 위해 중요한 기능을 한다.

[0003] 지금까지, 유기 EL 소자를 고성능화하기 위해 다양한 궁리가 이루어져오고 있는데, 광 취출 효율을 향상시키는 등의 목적으로, 사용하는 기능막의 굴절률을 조정하는 대응이 이루어지고 있다. 구체적으로는 소자의 전체 구성이나 인접하는 다른 부재의 굴절률을 고려하여, 상대적으로 높거나 또는 낮은 굴절률의 정공주입층이나 정공수송층을 사용함으로써, 소자의 고효율화를 도모하는 시도가 이루어지고 있다(특허문헌 1, 2). 이와 같이, 굴절률은 유기 EL 소자의 설계상 중요한 요소이며, 유기 EL 소자용 재료에서는 굴절률도 고려해야 할 중요한 물성값으로 생각되고 있다.

[0004] 또 유기 EL 소자에 사용되는 전하수송성 박막의 착색은, 유기 EL 소자의 색순도 및 색재현성을 저하시키는 등의 사정으로부터, 최근 유기 EL 소자용의 전하수송성 박막은 가시 영역에서의 투과율이 높고, 고투명성을 가지는 것이 요망되고 있다(특허문헌 3 참조).

[0005] 유기 EL 소자는 높은 내열성을 가지는 것이 요구되는 점에서, 유기 EL 소자에 사용되는 전하수송성 재료에는 고내열성이 요구되고 있다.

[0006] 정공주입층의 형성 방법은 증착법으로 대표되는 드라이 프로세스와 스핀 코트법으로 대표되는 웨트 프로세스로 크게 구별된다. 이들 각 프로세스를 비교하면, 웨트 프로세스쪽이 대면적에 평탄성이 높은 박막을 효율적으로 제조할 수 있다. 그 때문에, 유기 EL 디스플레이의 대면적화가 진행되고 있는 현재, 웨트 프로세스 로 형성 가능하며, 굴절률, 투명성 및 내열성도 우수한 전하수송성 박막을 부여하는 웨트 프로세스용 재료가 항상 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특표 2007-536718호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특표 2017-501585호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2013/042623호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 높은 내열성을 가지고, 전하수송성이 양호하며, 고굴절률이고 고투명성의 박막을 부여하고, 이 박막을 정공주입층 등에 적용한 경우에 우수한 특성을 가지는 유기 EL 소자

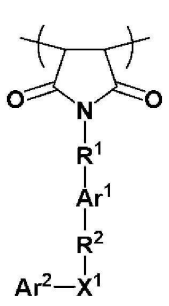
를 실현할 수 있는 폴리머를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

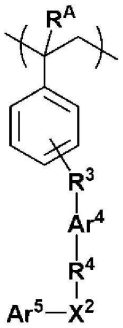
[0009] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 트리아릴아민 구조, 디아릴에테르 구조 또는 디아릴술피드 구조와, 디알킬플루오렌 구조를 측쇄에 가지는 폴리머를 포함하는 전하수송성 바니시가, 내열성이 높고, 우수한 전하수송성을 나타내며, 또한 고투명성 및 고굴절률의 박막을 부여하고, 이 박막을 정공주입층 등에 적용한 경우에 우수한 특성을 가지는 유기 EL 소자를 부여하는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 즉, 본 발명은 하기 폴리머 및 그 이용을 제공한다.

[0011] 1. 하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식(2)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 폴리머.



(1)



(2)

[0012]

[0013] [식 중, R^A는 수소 원자 또는 메틸기이다. R^1~R^4는 각각 독립적으로 단결합 또는 페닐렌기이며, 이 페닐렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

[0014] X^1은 -N(Ar^3)-, -S- 또는 -O-이다.

[0015] X^2는 -N(Ar^6)-, -S- 또는 -O-이다.

[0016] Ar^1 및 Ar^4는 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 3~20의 헤테로아릴렌기 또는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 2개 제거하여 얻어지는 2가의 기이며, 이들 기의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

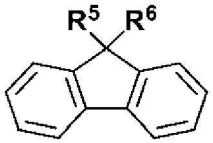
[0017] Ar^2, Ar^3, Ar^5 및 Ar^6은 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴기 또는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 1개 제거하여 얻어지는 1가의 기이며, 이들 기의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

[0018] X^1이 -N(Ar^3)-일 때, Ar^2와 Ar^3이 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 되고, X^2가 -N(Ar^6)-일 때, Ar^5와 Ar^6이 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

[0019] R^2가 페닐렌기일 때, R^2와 Ar^2가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자, 유황 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성해도 되고, R^4가 페닐렌기일 때, R^4와 Ar^5가 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자, 유황 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성해도 된다.

[0020] 단, Ar^1~Ar^3의 적어도 1개는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 제거하여 얻어

지는 기이며, Ar^4~Ar^6의 적어도 1개는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이다.

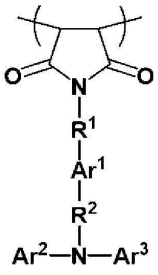


(3)

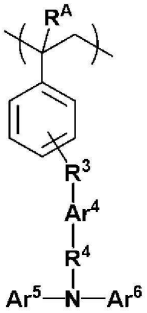
[0021]

[0022] (식 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 또는 적어도 1개의 에테르 구조를 포함하는 탄소수 2~20의 알킬기이다.)]

[0023] 2. 식(1)으로 표시되는 반복 단위가 하기 식(1A)으로 표시되는 것이며, 식(2)으로 표시되는 반복 단위가 하기 식(2A)으로 표시되는 것인 1의 폴리머.



(1A)



(2A)

[0024]

[0025] (식 중, R^A, R^1~R^4, Ar^1~Ar^6은 상기와 동일하다.)

[0026] 3. R^1 및 R^3이 단결합인 1 또는 2의 폴리머.

[0027] 4. R^2 및 R^4가 페닐렌기인 1 내지 3 중 어느 하나의 폴리머.

[0028] 5. Ar^1 및 Ar^4가 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일기인 1 내지 4 중 어느 하나의 폴리머.

[0029] 6. 1 내지 5 중 어느 하나의 폴리머로 이루어지는 전하수송성 물질.

[0030] 7. 1 내지 5 중 어느 하나의 폴리머를 포함하는 전하수송성 물질, 및 유기 용매를 포함하는 전하수송성 바니시.

[0031] 8. 또한 도펀트를 포함하는 7의 전하수송성 바니시.

[0032] 9. 7 또는 8의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 전하수송성 박막.

[0033] 10. 9의 전하수송성 박막을 갖추는 유기 EL 소자.

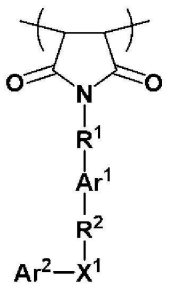
발명의 효과

[0034] 본 발명의 폴리머는 내열성이 높고, 높은 투명성 및 높은 굴절률을 갖추며, 트리아릴아민 구조, 디아릴에테르 구조 또는 디아릴술피드 구조와, 디알킬플루오렌 구조를 측쇄에 가지는 점에서, 우수한 전하수송성을 갖춘다. 이와 같은 폴리머를 포함하는 본 발명의 전하수송성 바니시를 사용함으로써, 내열성이 높고, 고투명성 및 고굴절률의 박막을 제작할 수 있다. 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 전하수송성 박막은, 유기 EL 소자를 비롯한 전자 소자용 박막으로서 적합하게 사용할 수 있고, 유기 EL 소자의 정공주입층이나 정공수송층, 특히 정공주입층으로서 사용함으로써, 특성이 우수한 유기 EL 소자가 얻어진다.

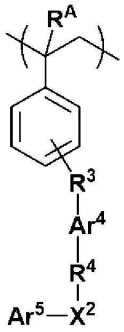
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] [폴리머]

[0036] 본 발명의 폴리머는 하기 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 하기 식(2)으로 표시되는 반복 단위로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이다.



(1)



(2)

[0037]

[0038] 식(1) 및 (2) 중, R^A는 수소 원자 또는 메틸기이다. R^1~R^4는 각각 독립적으로 단결합 또는 페닐렌기이며, 이 페닐렌기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다.

[0039] 페닐렌기로서는 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 및 1,4-페닐렌기를 들 수 있는데, 1,4-페닐렌기가 바람직하다.

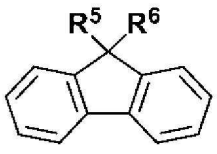
[0040] 상기 탄소수 1~20의 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기, 비시클로부틸기, 비시클로펜틸기, 비시클로헥실기, 비시클로헵틸기, 비시클로옥틸기, 비시클로노닐기, 비시클로데실기 등의 탄소수 3~20의 환상 알킬기를 들 수 있다.

[0041] 상기 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기는 상기 탄소수 1~20의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로서는 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로필기, 4,4,4-트리플루오로부틸기, 3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸기, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸기, 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부틸기 등을 들 수 있다.

[0042] R^1 및 R^3으로서는 단결합이 바람직하고, R^2 및 R^4로서는 페닐렌기가 바람직하다.

[0043] 식(1) 및 (2) 중, X^1은 -N(Ar^3)-, -S- 또는 -O-이다. X^2는 -N(Ar^6)-, -S- 또는 -O-이다.

[0044] 식(1) 및 (2) 중, Ar^1 및 Ar^4는 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 3~20의 헤테로아릴렌기 또는 하기 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 2개 제거하여 얻어지는 2가의 기이며, 이들 기의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다. 상기 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기의 구체예로서는 상기 서술한 것과 마찬가지의 것을 들 수 있다.



(3)

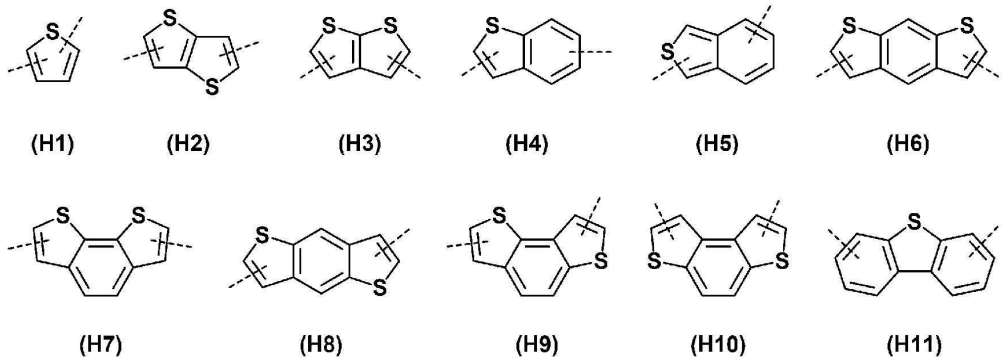
[0045]

[0046] (식 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 또는 적어도 1개의 에테르 구조를 포함하는 탄소수 2~20의 알킬기이다.)

[0047] 상기 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기, 1,2-나프탈렌-디일기, 2,3-나프탈렌디일기, 1,4-나프탈렌디일기, 1,5-나프탈렌디일기, 2,6-나프탈렌디일기, 2,7-나프탈렌디일기, 1,8-나프탈렌디일기, 1,2-안트라센디일기, 1,3-안트라센디일기, 1,4-안트라센디일기, 1,5-안트라센디일기, 1,6-안트라센디일기, 1,7-안트라센디일기, 1,8-안트라센디일기, 2,3-안트라센디일기, 2,6-안트라센디일기, 2,7-안트라센디일기, 2,9-안트라센디일기, 2,10-안트라센디일기, 9,10-안트라센디일기 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 탄소수 3~20의 헤테로아릴렌기로서는, 9-페닐카르바졸-3,6-디일기, 9-페닐카르바졸-2,7-디일기, 9-페닐카르바졸-3,6-디메틸-2,7-디일기, 하기 식(H1)~(H33)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.

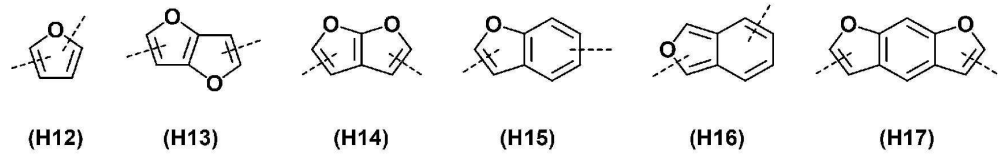
[0049]



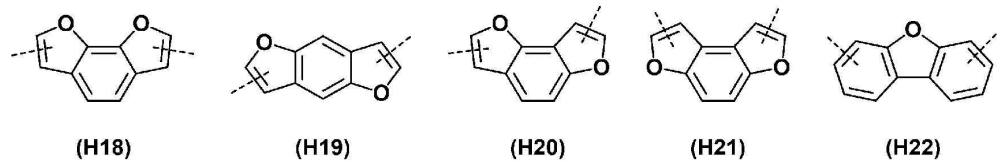
(H1) (H2) (H3) (H4) (H5) (H6)

(H7) (H8) (H9) (H10) (H11)

[0050]

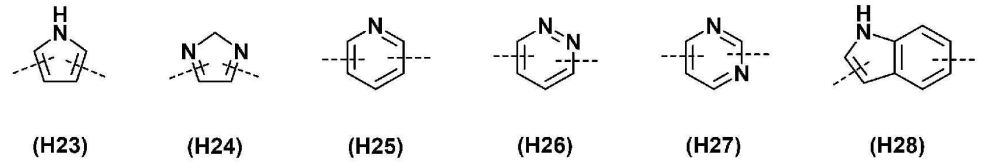


(H12) (H13) (H14) (H15) (H16) (H17)

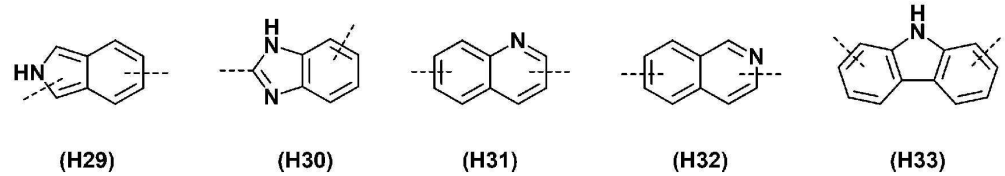


(H18) (H19) (H20) (H21) (H22)

[0051]



(H23) (H24) (H25) (H26) (H27) (H28)



(H29) (H30) (H31) (H32) (H33)

[0052] 식(3) 중, R^5 및 R^6은 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 또는 적어도 1개의 에테르 구조를 포함하는 탄소수 2~20의 알킬기이다.

[0053] 상기 탄소수 1~20의 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기, 비시클로부틸기, 비시클로펜틸기, 비시클로헥실기, 비시클로헵틸기, 비시클로옥틸기, 비시클로노닐기, 비시클로데실기 등의 탄소수 3~20의 환상 알킬기를 들 수 있다. 이들 중, 메틸기, 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0054] 상기 탄소수 1~20의 알콕시기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메톡시기, 에톡

시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, n-펜틸기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기 등의 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기; 시클로프로필옥시기, 시클로부틸옥시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 시클로노닐옥시기, 시클로데실옥시기, 비시클로부틸옥시기, 비시클로펜틸옥시기, 비시클로헥실옥시기, 비시클로헵틸옥시기, 비시클로옥틸옥시기, 비시클로노닐옥시기, 비시클로데실옥시기 등의 탄소수 3~20의 환상 알콕시기를 들 수 있다.

[0055] 상기 적어도 1개의 에테르 구조를 포함하는 탄소수 2~20의 알킬기로서는, 적어도 1개의 메틸렌기가 산소 원자로 치환된 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 들 수 있다. 단, 플루오렌 골격에 결합하는 메틸렌기가 산소 원자로 치환된 것이 아니며, 또한 인접하는 메틸렌기가 동시에 산소 원자에 치환된 것이 아니다. 이와 같은 기로서는 원료 화합물의 입수 용이성을 고려하면, 식(A)으로 표시되는 기가 바람직하고, 이 중 식(B)으로 표시되는 기가 보다 바람직하다.

$$-(R^7O)_p-R^8 \qquad (A)$$

[0056] $$-(CH_2CH_2O)_p-CH_3 \qquad (B)$$

[0057] (식 중, R^7은 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기를 나타내고, R^8은 탄소수 1~[20-(R의 탄소수)×p]의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기를 나타내고, p는 1~9의 정수이다. p는 도펀트와의 상용성의 관점에서, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상이며, 원료 화합물의 입수 용이성의 관점에서, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4 이하이다.)

[0058] 적어도 1개의 에테르 구조를 포함하는 탄소수 2~20의 알킬기로서는, $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2OCH(CH_3)_2$, $-CH_2O(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2OCH_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2OC(CH_3)_3$, $-CH_2O(CH_2)_4CH_3$, $-CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_5CH_3$, $-CH_2OCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_3CH(CH_3)_2$, $-CH_2OC(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2OCH(CH_2CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2OC(CH_3)_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2O(CH_2)_6CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_7CH_3$, $-CH_2OCH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_8CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_9CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{10}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{11}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{12}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{13}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{14}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{15}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{16}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{17}CH_3$, $-CH_2O(CH_2)_{18}CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2OC(CH_3)_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_4CH_3$, $-CH_2CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2OC(CH_3)_3$, $-CH_2CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_3CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2OC(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2OCH(CH_2CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2OC(CH_3)_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_6CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_7CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_8CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_9CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{10}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{11}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{12}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{13}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{14}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{15}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{16}CH_3$, $-CH_2CH_2O(CH_2)_{17}CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2OC(CH_3)_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_4CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2OC(CH_3)_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_5CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_3CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2OC(CH_3)_2(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH(CH_2CH_3)(CH_2)_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OC(CH_3)_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_6CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_7CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_3$,

$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_3$,

$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$,

$-CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$,

$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$,

$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$,

$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_8CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_9CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{10}CH_3$,

$-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{11}CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{12}CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{13}CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{14}CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{15}CH_3$,

$-CH_2CH_2CH_2O(CH_2)_{16}CH_3$ 등을 들 수 있다.

[0059] 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 2개 제거하여 얻어지는 2가의 기로서는, 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디프로필-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디부틸-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디헥실-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-비스(2-에틸헥실)-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디메톡시-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-디에톡시-9H-플루오렌-2,7-디일기, 9,9-비스[2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸]-9H-플루오렌-2,7-디일기 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0060] 이들 중, Ar^1 및 Ar^4로서는 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 2개 제거하여 얻어지는 기가 바람직하고, 특히 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2,7-디일기가 바람직하다.

[0061] 식(1) 및 (2) 중, Ar^2, Ar^3, Ar^5 및 Ar^6은 각각 독립적으로 탄소수 6~20의 아릴기 또는 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 1개 제거하여 얻어지는 1가의 기이며, 이들 기의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자, 비닐기, 트리플루오로비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 옥세탄기, 에폭시기, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로 치환되어 있어도 된다. 상기 탄소수 1~20의 알킬기 및 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기의 구체예로서는, 상기 서술한 것과 마찬가지의 것을 들 수 있다.

[0062] 상기 탄소수 6~20의 아릴기로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 비페닐-2-일기, 비페닐-3-일기, 비페닐-4-일기 등을 들 수 있다.

[0063] 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 1개 제거하여 얻어지는 1가의 기로서는, 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디메틸-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디에틸-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디프로필-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디프로필-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디부틸-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디부틸-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디헥실-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디헥실-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디옥틸-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-비스(2-에틸헥실)-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-비스(2-에틸헥실)-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디메톡시-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디메톡시-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-디에톡시-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-디에톡시-9H-플루오렌-3-일기, 9,9-비스[2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸]-9H-플루오렌-2-일기, 9,9-비스[2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸]-9H-플루오렌-3-일기 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

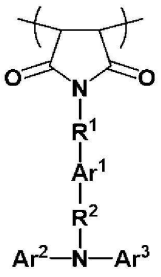
[0064] X^1이 $-N(Ar^3)-$일 때, Ar^2 및 Ar^3은 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 된다. X^2가 $-N(Ar^6)-$일 때, Ar^5 및 Ar^6은 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 이 때, 상기 환의 구조로서는 카르바졸환이 바람직하다.

[0065] R^2가 페닐렌기일 때, R^2 및 Ar^2는 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자, 유황 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성해도 된다. R^4가 페닐렌기일 때, R^4 및 Ar^5는 서로 결합하여 이들이 결합하는 질소 원자, 유황 원자 또는 산소 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 이 때, 상기 환의 구조로서는 카르바졸환, 디벤조티오펜환 또는 디벤조푸란환이 바람직하다.

[0066] 단, Ar^1~Ar^3의 적어도 1개는 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 제거하여 얻어지는

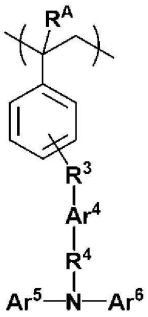
기이며, Ar^4~Ar^6의 적어도 1개는 식(3)으로 표시되는 디알킬플루오렌의 방향환 상의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이다.

[0067] 식(1)으로 표시되는 반복 단위로서는 X^1이 -N(Ar^3)-인 것이 바람직하고, 식(2)으로 표시되는 반복 단위로서는 X^2가 -N(Ar^6)-인 것이 바람직하다. 즉, 식(1)으로 표시되는 반복 단위로서는 하기 식(1A)으로 표시되는 것이 바람직하고, 식(2)으로 표시되는 반복 단위로서는 하기 식(2A)으로 표시되는 것이 바람직하다.



(1A)

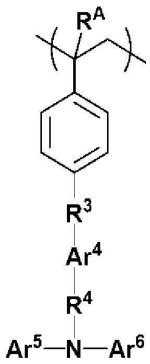
[0068]



(2A)

[0069] (식 중, R^A, R^1~R^4, Ar^1~Ar^6은 상기와 동일하다.)

[0070] 또한 식(2A)으로 표시되는 반복 단위로서는 하기 식(2B)으로 표시되는 것이 바람직하다.



(2B)

[0071]

[0072] (식 중, R^3, R^4 및 Ar^4~Ar^6은 상기와 동일하다.)

[0073] 본 발명의 폴리머는 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위의 한쪽을 포함하는 것이어도 되고, 이들의 양쪽을 포함하는 것이어도 된다.

[0074] 또 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함해도 된다. 그 밖의 반복 단위로서는 아크릴로일기, 아크릴아미드기, 메타크릴로일기, 메타크릴아미드기, 비닐에테르기, 무수 말레인산 등의 중합성 관능기를 포함하는 화합물을 들 수 있다. 또한 복수의 반복 단위를 포함하는 경우, 본 발명의 폴리머는 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체의 어느 것이어도 된다.

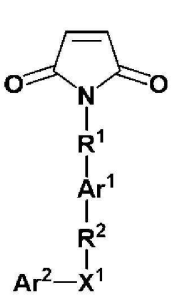
[0075] 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위의 함유량은, 폴리머에 포함되는 전체 반복 단위 중 50몰% 이상이 바람직하고, 80몰% 이상이 보다 바람직하며, 90몰% 이상이 한층 더 바람직하고, 95몰% 이상이 더욱 바람직하며, 100몰%가 가장 바람직하다. 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위의 양쪽을 포함하는 경우, 이들 단위의 함유비는 몰비로 식(1)으로 표시되는 반복 단위:식(2)으로 표시되는 반복 단위=1:99~99:1이 바람직하고, 5:95~95:5가 보다 바람직하며, 10:90~90:10이 한층 더 바람직하다. 또한 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위의 함유량이 100몰%라는 표현은, 원료 중의 불순물 모노머나 폴리머 합성시의 부반응에 기인하는 미량 포함되는 불순물 반복 단위의 존재도 부정하는 것은 아니며, 예를 들면 원료로서 식(1)으로 표시되는 반복 단위를 부여하는 모노머 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위를

부여하는 모노머만을 사용하여 폴리머를 합성한 경우에, 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위의 함유량이 100몰%인 폴리머를 얻을 수 있다.

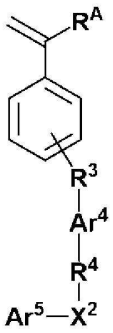
[0076] 본 발명의 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 통상적으로 2,000~1,000,000인데, 폴리머의 용해성을 향상시키고, 균일성이 우수한 바니시를 재현성 좋게 얻는 관점에서, 바람직하게는 500,000 이하, 보다 바람직하게는 200,000 이하이다. 또 그 분산도(Mw/Mn)는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 1.0~10.0이며, 바람직하게는 1.1~5.0이며, 보다 바람직하게는 1.2~3.0이다. 또한 본 발명에 있어서, 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 예를 들면 (주)시마즈세이사쿠쇼제 GPC 장치, 오토샘플러 SIL-10AF, 데구사 DGU-20As, 칼럼 오븐 CTO-20A, 시차 굴절률 검출기 RID-10A(칼럼:쇼와덴코(주)제, Shodex GPC KF-805L 및 KF-804L, 칼럼 온도 40℃, 검출기:UV 검출기(254nm), 용리액:테트라히드로푸란(THF), 칼럼 유속:1.0mL/분)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0077] [폴리머의 제조 방법]

[0078] 본 발명의 폴리머는 하기 식(1')으로 표시되는 모노머 및 하기 식(2')으로 표시되는 모노머로부터 선택되는 적어도 1개를 중합시킴으로써 제조할 수 있다.



(1')



(2')

[0079]

[0080] (식 중, R^A, R^1~R^4, X^1, X^2, Ar^1, Ar^2, Ar^4 및 Ar^5는 상기와 동일하다.)

[0081] 중합 반응은 특별히 한정되지 않고, 래디컬 중합, 아니온 중합, 카티온 중합 등을 채용할 수 있다. 이들 중, 특히 래디컬 중합이 바람직하고, 구체적으로는 용매 중 상기 모노머를 중합개시제의 존재하에서 가열하고 중합시키면 된다.

[0082] 상기 중합개시제로서는 종래 공지의 것으로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면 과산화벤조일, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 과산화물; 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염; 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스메틸부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴 등의 아조계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0083] 중합개시제의 사용량은 상기 모노머 1mol에 대하여 0.01~0.05mol정도가 바람직하다. 반응 온도는 0℃로부터 사용하는 용매의 비점까지에서 적절하게 설정하면 되는데, 20~100℃정도가 바람직하다. 반응 시간은 0.1~30시간정도가 바람직하다.

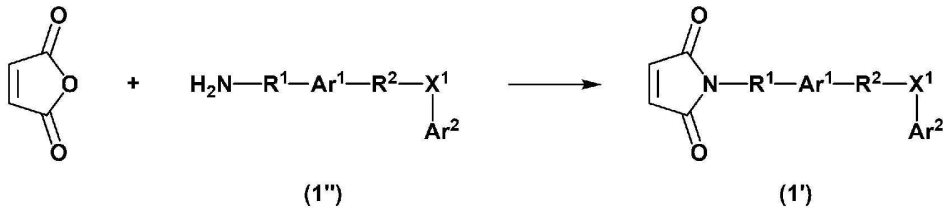
[0084] 중합 반응에 사용되는 용매는 이러한 종류의 반응에서 일반적으로 사용되고 있는 각종 용매로부터 적절하게 선택하면 된다. 구체적으로는 물; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 이소펜탄올, tert-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 2-옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 벤질알코올, 시클로헥산올 등의 알코올류; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류; 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 사염화탄소 등의 할로겐화탄화수소류; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 이소프로필셀로솔브, 부틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에테르알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로피온산에틸, 셀로솔브아세테이트 등의 에스테르류; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 아니솔 등의 지방족 또는 방향족 탄화수소류; 메틸알, 디에틸아세탈 등의 아세탈류; 포름산, 아세트산, 프로피온산 등의 지방산류; 니트로프로판, 니트로벤젠, 디메틸아민, 모노

에탄올아민, 피리딘, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 아세토니트릴 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0085] 또한 본 발명의 폴리머가 식(1)으로 표시되는 반복 단위 및 식(2)으로 표시되는 반복 단위 이외의 다른 반복 단위를 포함하는 경우, 그 합성 방법으로서는 중합시에 상기 모노머와 다른 반복 단위를 부여하는 모노머를 공존시켜 중합하면 된다.

[0086] 식(1')으로 표시되는 모노머는 종래 공지의 반응을 이용하여 합성할 수 있다. 그 합성 방법의 일례로서는, 예를 들면 하기 스킴 A에 나타내는 바와 같이 무수 말레인산과 식(1'')으로 표시되는 아민 화합물을 용매 중에서 필요에 따라 촉매의 존재하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0087] 스킴 A



(1'') (1')

[0088]

[0089] (식 중, R^1, R^2, X^1, Ar^1 및 Ar^2는 상기와 동일하다.)

[0090] 상기 용매로서는 아세트산, 톨루엔, 아세트산에틸, 테트라히드로푸란, 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 촉매로서는 아세트산, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 톨루엔술폰산, 캄퍼술폰산 등을 들 수 있다. 상기 촉매의 사용량은 식(1'')으로 표시되는 아민 화합물에 대하여, 몰비로 1.0~10.0이 바람직하고, 2.0~5.0이 보다 바람직하다. 또한 상기 용매로서 아세트산을 사용하는 경우에는 촉매는 사용하지 않아도 된다.

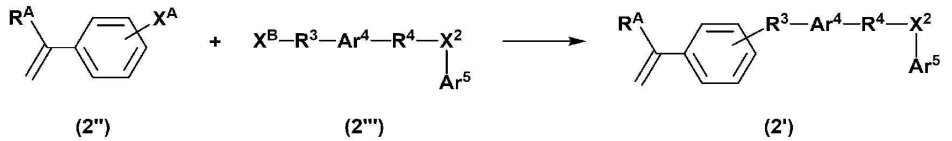
[0092] 상기 반응에 있어서, 무수 말레인산과 식(1'')으로 표시되는 아민 화합물의 도입비는, 무수 말레인산에 대하여, 식(1'')으로 표시되는 아민 화합물이 몰비로 0.5~3.0이 되는 양이 바람직하고, 1.0~1.5가 되는 양이 보다 바람직하다.

[0093] 반응 온도는 사용하는 원료 화합물이나 촉매의 종류나 양을 고려하면서, 용매의 융점으로부터 비점까지의 범위에서 적절하게 설정되는데, 통상적으로 40~150℃정도이며, 바람직하게는 80~120℃이다. 또 반응 시간은 사용하는 원료 화합물이나 반응 온도 등에 따라 상이하기 때문에 일괄하여 규정할 수는 없지만, 통상적으로 2~24시간 정도이다.

[0094] 반응 종료 후에는 정법에 따라 후처리를 하여, 목적으로 하는 모노머를 얻을 수 있다.

[0095] 식(2')으로 표시되는 모노머는 각종 커플링 반응을 조합함으로써 합성할 수 있다. 그 합성 방법의 일례로서는, 예를 들면 하기 스킴 B에 나타내는 바와 같이 식(2'')으로 표시되는 스티렌 화합물과 하기 식(2''')으로 표시되는 아민 화합물을 커플링 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0096] 스킴 B



(2'') (2''') (2')

[0097]

[0098] (식 중, R^A, R^3, R^4, X^2, Ar^4 및 Ar^5는 상기와 동일하다.)

[0099] 스킴 B 중 X^A는 커플링 반응에 사용되는 임의의 기이다. 이와 같은 기의 구체예로서는 예를 들면 스즈키·미야우라 커플링 반응을 이용하는 경우에는, $-B(OH)_2$ 등의 보론산기나 보론산에스테르기를 들 수 있다.

[0100] 스킴 B 중 X^B는 각각 독립적으로 할로겐 원자 또는 유사할로겐기이다. X^B로 표시되는 할로겐 원자로서는 불소 원

자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있는데, 브롬 원자 또는 요오드 원자가 바람직하다. X^B로 표시되는 유사할로겐기로서는 메탄술포닐옥시기, 트리플루오로메탄술포닐옥시기, 노나플루오로부탄술포닐옥시기 등의 플루오로알킬술포닐옥시기; 벤젠술포닐옥시기, 톨루엔술포닐옥시기 등의 방향족 술포닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0101] 상기 커플링 반응에 있어서 사용하는 용매로서는, 반응에 악영향을 끼치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 지방족 탄화수소(펜탄, n-헥산, n-옥탄, n-데칸, 데칼린 등), 할로겐화 지방족 탄화수소(클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 사염화탄소 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌 등), 에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르, tert-부틸메틸에테르, THF, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등), 아미드(N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드 등), 락탐 및 락톤(N-메틸피롤리돈, γ-부티로락톤 등), 요소 유도체(N,N-디메틸이미다졸리디논, 테트라메틸우레아 등), 술폭시드(디메틸술폭시드, 술포란 등), 니트릴(아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴 등) 등을 들 수 있다. 이들 중, 목적물을 효율적으로 얻는 관점에서, 바람직한 용매는 지방족 탄화수소(펜탄, n-헥산, n-옥탄, n-데칸, 데칼린 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌 등), 에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르, tert-부틸메틸에테르, THF, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등)이며, 보다 바람직하게는 방향족 탄화수소(벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메시틸렌 등), 에테르(디에틸에테르, 디이소프로필에테르, tert-부틸메틸에테르, THF, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등)이다.

[0102] 상기 커플링 반응에 있어서 사용하는 촉매로서는, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II)디클로리드($PdCl_2(dppf)$), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($Pd(PPh_3)_4$), 비스(트리페닐포스핀)디클로로팔라듐($Pd(PPh_3)_2Cl_2$), 비스(벤질리덴아세톤)팔라듐($Pd(dba)_2$), 트리스(벤질리덴아세톤)디팔라듐($Pd_2(dba)_3$), 비스(트리-tert-부틸포스핀)팔라듐($Pd(P\text{-}t\text{-}Bu_3)_2$), 아세트산팔라듐(II)($Pd(OAc)_2$) 등의 팔라듐 촉매 등을 들 수 있다. 이들 촉매는 공지의 적절한 배위자와 함께 사용해도 된다.

[0103] 촉매의 사용량은, 식(2''')으로 표시되는 아민 화합물에 대하여, 몰비로 0.01~0.2가 되는 양이 바람직하고, 0.03~0.1이 되는 양이 보다 바람직하다. 또 배위자를 사용하는 경우, 그 사용량은 사용하는 금속 착체에 대하여 0.1~3.0당량으로 할 수 있지만, 0.8~1.5당량이 적합하다.

[0104] 또 상기 커플링 반응에 있어서는 염기를 사용해도 된다. 상기 염기로서는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 수산화 알칼리 금속; tert-부톡시리튬, tert-부톡시나트륨, tert-부톡시칼륨 등의 알콕시 알칼리 금속; 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 탄산 알칼리 금속; 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 탄산수소 알칼리 금속; 탄산칼슘 등의 탄산알칼리 토류 금속; n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬 등의 유기 리튬; 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 트리에틸렌디아민, 피리딘 등의 아민류 등을 들 수 있는데, 이러한 종류의 반응에 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 특히, 취급이 용이한 점에서, 탄산나트륨, 탄산칼륨이 적합하다. 상기 염기의 사용량은 식(2''')으로 표시되는 아민 화합물에 대하여, 몰비로 통상적으로 1~20정도이며, 바람직하게는 4~8이다.

[0105] 상기 커플링 반응에 있어서, 식(2'')으로 표시되는 스티렌 화합물과 하기 식(2''')으로 표시되는 아민 화합물의 도입비는, 식(2'')으로 표시되는 스티렌 화합물에 대하여, 식(2''')으로 표시되는 아민 화합물이 몰비로 0.2~2.0이 되는 양이 바람직하고, 0.5~1.0이 되는 양이 보다 바람직하다.

[0106] 상기 커플링 반응에 있어서, 반응 온도는 사용하는 원료 화합물이나 촉매의 종류나 양을 고려하면서, 용매의 융점으로부터 비점까지의 범위에서 적절하게 설정되는데, 통상적으로 20~120℃정도이며, 바람직하게는 60~100℃이다. 또 반응 시간은 사용하는 원료 화합물이나 반응 온도 등에 따라 상이하기 때문에 일괄하여 규정할 수 없지만, 통상적으로 0.5~12시간정도이다.

[0107] 반응 종료 후에는 정법에 따라 후처리를 하여, 목적으로 하는 모노머를 얻을 수 있다.

[0108] [전하수송성 물질]

[0109] 본 발명의 폴리머는 전하수송성 물질로서 특히 정공수송성 물질로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 전하수송성이란 도전성과 동의이다. 전하수송성 물질이란 그 자체에 전하수송성이 있는 것이다. 또 전하수송성 바니시란 그 자체에 전하수송성이 있는 것이어도 되고, 그것에 의해 얻어지는 고체막이 전하수송성을 가지는 것이어도 된다.

[0110] [전하수송성 바니시]

[0111] 본 발명의 전하수송성 바니시는 상기 폴리머로 이루어지는 전하수송성 물질 및 유기 용매를 포함하는 것이다. 상기 전하수송성 물질은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 상기 전하수송성 물질은 상기 폴리머 이외의 전하수송성 폴리머 화합물이나, 전하수송성 저분자 화합물, 전하수송성 올리고머-화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0112] [유기 용매]

[0113] 상기 유기 용매로서는 상기 폴리머를 양호하게 용해할 수 있는 고극성 용매를 사용할 수 있다. 또 필요에 따라, 고극성 용매보다 프로세스 적합성이 우수한 점에서 저극성 용매를 사용해도 된다. 본 발명에 있어서, 저극성 용매란 주파수 100kHz에서의 비유전율이 7 미만인 것으로 정의하고, 고극성 용매란 주파수 100kHz에서의 비유전율이 7 이상인 것으로 정의한다.

[0114] 상기 저극성 용매로서는, 예를 들면 클로로포름, 클로로벤젠 등의 염소계 용매; 톨루엔, 크실렌, 테트랄린, 시클로헥실벤젠, 데실벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 1-옥탄올, 1-노난올, 1-데칸올 등의 지방족 알코올계 용매; 테트라히드로푸란, 디옥산, 아니솔, 4-메톡시톨루엔, 3-페녹시톨루엔, 디벤질에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르 등의 에테르계 용매; 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산부틸, 벤조산이소아밀, 프탈산비스(2-에틸헥실), 프탈산디메틸, 말론산디이소프로필, 말레인산디부틸, 옥살산디부틸, 아세트산헥실, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.

[0115] 상기 고극성 용매로서는, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸이소부틸아미드, N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 등의 아미드계 용매; 에틸메틸케톤, 이소포론, 시클로헥산온 등의 케톤계 용매; 아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴 등의 시아노계 용매; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올 등의 다가 알코올계 용매; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 벤질알코올, 2-페녹시에탄올, 2-벤질옥시에탄올, 3-페녹시벤질알코올, 테트라히드로푸르푸릴알코올 등의 지방족 알코올 이외의 1가 알코올계 용매; 디메틸술폭시드 등의 술폭시드계 용매 등을 들 수 있다.

[0116] 상기 유기 용매의 사용량은, 전하수송성 물질의 석출을 억제하면서 충분한 막두께를 확보하는 관점에서, 본 발명의 바니시 중의 고형분 농도가 통상적으로 0.1~20질량%정도, 바람직하게는 0.5~10질량%가 되는 양이다. 또한 본 발명에 있어서 고형분이란 바니시에 포함되는 성분 중 용매 이외의 성분을 의미한다. 상기 유기 용매는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

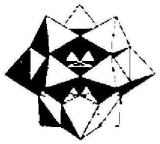
[0117] 본 발명의 전하수송성 바니시는 용매로서 물도 포함할 수 있지만, 통상적으로 용매로서 유기 용매만을 포함한다. 또한 「유기 용매만」이란 용매로서 의도적으로 사용되는 것이 유기 용매만이라는 의미이며, 화합물의 수화수나 고형분이나 유기 용매에 미량 포함되는 수분의 존재마저도 부정하는 것은 아니다.

[0118] [도펀트(전하수용성 도펀트)]

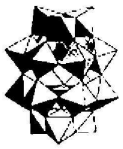
[0119] 본 발명의 전하수송성 바니시는 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 박막의 전하수송성을 향상시키거나 할 목적에서 도펀트를 포함해도 된다. 도펀트로서는 바니시에 사용하는 적어도 1종의 용매에 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 무기계의 도펀트, 유기계의 도펀트의 어느 것이나 사용할 수 있다. 또한 도펀트는 바니시로부터 고체막인 전하수송성 박막을 얻는 과정에서, 예를 들면 소성시의 가열과 같은 외부로부터의 자극에 의해, 분자 내의 일부가 빠짐으로써 도펀트로서의 기능이 비로소 발현 또는 향상되게 되는 물질, 예를 들면 술폰산기가 탈리하기 쉬운 기로 보호된 아릴술폰산에스테르 화합물이어도 된다.

[0120] 상기 무기계 도펀트로서는, 헤테로폴리산이 바람직하고, 그 구체예로서는 인몰리브덴산, 규몰리브덴산, 인텅스텐산, 인텅스토몰리브덴산, 규텅스텐산 등을 들 수 있다.

[0121] 헤테로폴리산이란 대표적으로 하기 식(HPA1)으로 표시되는 Keggin형 또는 하기 식(HPA2)으로 표시되는 Dawson형의 화학 구조로 표시되는, 헤테로 원자가 분자의 중심에 위치하는 구조를 가지고, 바나듐(V), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W) 등의 산소산인 이소폴리산과, 이종 원소의 산소산이 축합하여 이루어지는 폴리산이다. 이와 같은 이종 원소의 산소산으로서는 주로 규소(Si), 인(P), 비소(As)의 산소산을 들 수 있다.



(HPA1)



(HPA2)

[0122]

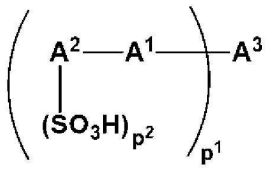
[0123] 상기 헤테로폴리산으로서는 인몰리브덴산, 규몰리브덴산, 인텅스텐산, 규텅스텐산, 인텅스토몰리브덴산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한 본 발명에서 사용하는 헤테로폴리산은 시판품으로서 입수 가능하며, 또 공지의 방법에 의해 합성할 수도 있다. 특히, 1종류의 헤테로폴리산을 사용하는 경우, 그 1종류의 헤테로폴리산은 인텅스텐산 또는 인몰리브덴산이 바람직하고, 인텅스텐산이 최적이다. 또 2종류 이상의 헤테로폴리산을 사용하는 경우, 그 2종류 이상의 헤테로폴리산의 하나는 인텅스텐산 또는 인몰리브덴산이 바람직하고, 인텅스텐산이 보다 바람직하다.

[0124] 또한 헤테로폴리산은 원소 분석 등의 정량 분석에 있어서, 일반식으로 표시되는 구조로부터 원소의 수가 많은 것 또는 적은 것이어도, 그것이 시판품으로서 입수한 것, 또는 공지의 합성 방법에 따라 적절하게 합성한 것인 한, 본 발명에 있어서 사용할 수 있다.

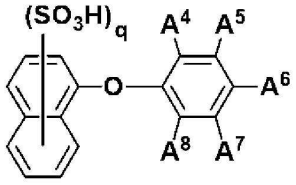
[0125] 즉, 예를 들면 일반적으로 인텅스텐산은 화학식 $H_3(PW_{12}O_{40})\cdot nH_2O$이며, 인몰리브덴산은 화학식 $H_3(PMo_{12}O_{40})\cdot nH_2O$로 각각 표시되는데, 정량 분석에 있어서, 이 식 중의 P(인), O(산소) 또는 W(텅스텐) 혹은 Mo(몰리브덴)의 수가 많은 것 또는 적은 것이어도, 그것이 시판품으로서 입수한 것, 또는 공지의 합성 방법에 따라 적절하게 합성한 것인 한, 본 발명에 있어서 사용할 수 있다. 이 경우, 본 발명에 규정되는 헤테로폴리산의 질량이란 합성물이나 시판품 중에 있어서의 순수한 인텅스텐산의 질량(인텅스텐산 함량)이 아니라, 시판품으로서 입수 가능한 형태 및 공지식의 합성법으로 단리 가능한 형태에 있어서, 수화수나 그 밖의 불순물 등을 포함한 상태에서의 전체 질량을 의미한다.

[0126] 상기 유기계 도펀트로서는, 아릴술폰산 화합물, 아릴술폰산에스테르, 소정의 아니온과 그 쌍 카티온으로 이루어지는 이온 화합물 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 아릴술폰산 화합물로서는, 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 박막의 투명성의 점에서, 하기 식(A) 또는 (B)으로 표시되는 것이 바람직하다.



(A)



(B)

[0128]

[0129] 식(A) 중, A^1은 -O- 또는 -S-이지만, -O-가 바람직하다. A^2는 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 유도되는 (p^2+1)가의 기(즉, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 (p^2+1)개의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기)이지만, 나프탈렌으로부터 유도되는 기가 바람직하다. A^3은 2~4가의 퍼플루오로비페닐기이다. p^1은 A^1과 A^3과의 결합수이며, $2\leq p^1\leq 4$를 만족시키는 정수이지만, A^3이 2가의 퍼플루오로비페닐기이며, 또한 p^1이 2인 것이 바람직하다. p^2는 A^2에 결합하는 술폰산기수이며, $1\leq p^2\leq 4$를 만족시키는 정수이지만, 2가 적합하다.

[0130] 식(B) 중, A^4~A^8은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기 또는 탄소수 2~20의 할로겐화알케닐기인데, A^4~A^8 중 적어도 3개는 할로겐 원자이다. q는 나프탈렌환에 결합하는 술폰산기수이며, $1\leq q\leq 4$를 만족시키는 정수이지만, 2~4가 바람직하고, 2가 보다 바람직하다.

[0131] 상기 탄소수 1~20의 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사

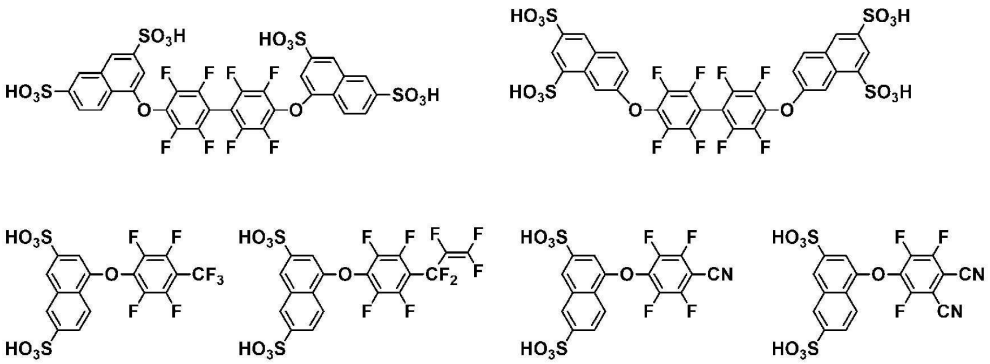
데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-에이코사닐기 등의 직쇄상 또는 분기상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기, 비시클로부틸기, 비시클로펜틸기, 비시클로헥실기, 비시클로헵틸기, 비시클로옥틸기, 비시클로노닐기, 비시클로데실기 등의 탄소수 3~20의 환상 알킬기 등을 들 수 있다.

[0132] 상기 탄소수 1~20의 할로겐화알킬기로서는, 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 퍼플루오로프로필기, 4,4,4-트리플루오로부틸기, 3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸기, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸기, 퍼플루오로부틸기 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 2~20의 할로겐화알케닐기로서는, 퍼플루오로에테닐기, 1-퍼플루오로프로페닐기, 퍼플루오로알릴기, 퍼플루오로부테닐기 등을 들 수 있다.

[0133] 상기 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있는데, 불소 원자가 바람직하다.

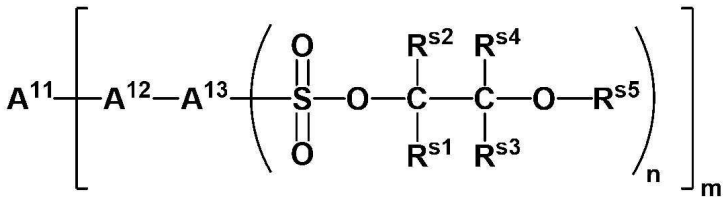
[0134] 이들 중, A^4~A^8로서는 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 할로겐화알킬기 또는 탄소수 2~10의 할로겐화알케닐기이며, 또한 A^4~A^8 중 적어도 3개는 불소 원자인 것이 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 시아노기, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 불화알킬기 또는 탄소수 2~5의 불화알케닐기이며, 또한 A^4~A^8 중 적어도 3개는 불소 원자인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 시아노기, 탄소수 1~5의 퍼플루오로알킬기 또는 탄소수 1~5의 퍼플루오로알케닐기이며, 또한 A^4, A^5 및 A^8이 불소 원자인 것이 한층 더 바람직하다. 또한 퍼플루오로알킬기란 알킬기의 수소 원자 전부가 불소 원자에 치환된 기이며, 퍼플루오로알케닐기란 알케닐기의 수소 원자 전부가 불소 원자에 치환된 기이다.

[0135] 적합한 아릴술폰산 화합물의 구체예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

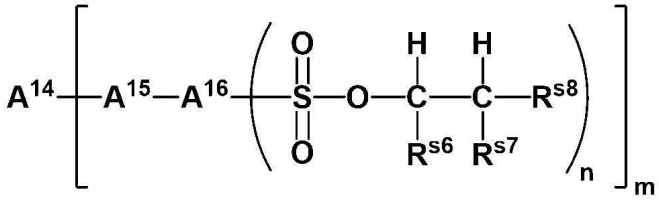
[0136] 

[0137] 상기 아릴술폰산에스테르 화합물로서는, 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 박막의 투명성의 점에서, 국제공개 제2017/217455호에 개시된 아릴술폰산에스테르 화합물, 국제공개 제2017/217457호에 개시된 아릴술폰산에스테르 화합물, 일본 특원 2017-243631에 기재된 아릴술폰산에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

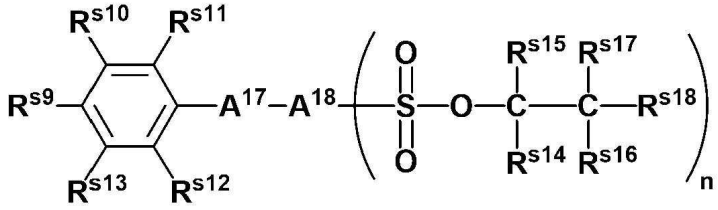
[0138] 구체적으로는 저극성 용매로의 용해성의 관점에서, 아릴술폰산에스테르 화합물로서는 하기 식(C)~(E) 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하다.



(C)



(D)



(E)

[0139]

[0140] 식(C)~(E) 중, m은 1≤m≤4를 만족시키는 정수이지만, 2가 바람직하다. n은 1≤n≤4를 만족시키는 정수이지만, 2가 바람직하다.

[0141] 식(C) 중, A^{11}은 퍼플루오로비페닐로부터 유도되는 m가의 기(즉, 퍼플루오로비페닐로부터 m개의 불소 원자를 제거하여 얻어지는 기)이다. A^{12}는 -O- 또는 -S-인데, -O-가 바람직하다. A^{13}은 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 유도되는 (n+1)가의 기(즉, 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 (n+1)개의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기)이지만, 나프탈렌으로부터 유도되는 기가 바람직하다. R^{s1}~R^{s4}는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~6의 알킬기이며, R^{s5}는 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~20의 1가 탄화수소기이다.

[0142] R^{s1}~R^{s4}로 표시되는 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하다. 특히, R^{s1}~R^{s4} 중, R^{s1} 또는 R^{s3}이 탄소수 1~3의 직쇄 알킬기이며, 나머지가 수소 원자이거나, R^{s1}이 탄소수 1~3의 직쇄 알킬기이며, R^{s2}~R^{s4}가 수소 원자인 것이 바람직하다. 이 경우, 탄소수 1~3의 직쇄 알킬기로서는 메틸기가 바람직하다.

[0143] R^{s5}로 표시되는 탄소수 2~20의 1가 탄화수소기는, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 페닐, 나프틸, 페난트릴기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 또 R^{s5}로서는 탄소수 2~4의 직쇄 알킬기 또는 페닐기가 바람직하다.

[0144] 식(D) 중, A^{14}는 치환되어 있어도 되는, 1개 이상의 방향환을 포함하는 탄소수 6~20의 m가의 탄화수소기이며, 이 탄화수소기는 1개 이상의 방향환을 포함하는 탄소수 6~20의 탄화수소 화합물로부터 m개의 수소 원자를 제거하여 얻어지는 기이다. 상기 탄화수소 화합물로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 등을 들 수 있다. 이들 중, A^{14}로서는 벤젠, 비페닐 등으로부터 유도되는 기가 바람직하다.

[0145] 또한 A^{14}로 표시되는 탄화수소기는, 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 또한 치환기로 치환되어 있어도 되고, 이와 같은 치환기로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 실란올기, 티올기, 카르복시기, 술폰산에스테르기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 1가 탄화수소기, 오르가노옥시기, 오르가노아미노기, 오르가노실릴기, 오르가노티오

기, 아실기, 술포기 등을 들 수 있다.

[0146] 식(D) 중, A^{15}는 -O- 또는 -S-인데, -O-가 바람직하다.

[0147] 식(D) 중, A^{16}은 탄소수 6~20의 (n+1)가의 방향족 탄화수소기이며, 이 방향족 탄화수소기는 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물의 방향환 상의 수소 원자를 (n+1)개 제거하여 얻어지는 기이다. 상기 방향족 탄화수소 화합물로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등을 들 수 있다. 이들 중, A^{16}으로서는 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 유도되는 기가 바람직하고, 나프탈렌으로부터 유도되는 기가 보다 바람직하다.

[0148] 식(D) 중, R^{s6} 및 R^{s7}은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 직쇄상 혹은 분기상의 1가 지방족 탄화수소기이며, R^{s8}은 직쇄상 또는 분기상의 1가 지방족 탄화수소기이다. 단, R^{s6}, R^{s7} 및 R^{s8}의 탄소수의 합계는 6 이상이다. R^{s6}, R^{s7} 및 R^{s8}의 탄소수의 합계의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.

[0149] R^{s6}, R^{s7} 및 R^{s8}로 표시되는 직쇄상 또는 분기상의 1가 지방족 탄화수소기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기 등의 탄소수 1~20의 알킬기; 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~20의 알케닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, R^{s6}은 수소 원자가 바람직하고, R^{s7} 및 R^{s8}은 각각 독립적으로 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다.

[0150] 식(E) 중, R^{s9}~R^{s13}은 각각 독립적으로 수소 원자, 니트로기, 시아노기, 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 할로겐화알킬기 또는 탄소수 2~10의 할로겐화알케닐기이다.

[0151] R^{s9}~R^{s13}으로 표시되는 탄소수 1~10의 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

[0152] R^{s9}~R^{s13}으로 표시되는 탄소수 1~10의 할로겐화알킬기는, 탄소수 1~10의 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로서는 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로필기, 4,4,4-트리플루오로부틸기, 3,3,4,4,4-펜타플루오로부틸기, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸기, 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부틸기 등을 들 수 있다.

[0153] R^{s9}~R^{s13}으로 표시되는 탄소수 2~10의 할로겐화알케닐기로서는, 탄소수 2~10의 알케닐기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자로 치환된 기이면 특별히 한정되지 않고, 그 구체예로서는 퍼플루오로비닐기, 퍼플루오로-1-프로페닐기, 퍼플루오로-2-프로페닐기, 퍼플루오로-1-부테닐기, 퍼플루오로-2-부테닐기, 퍼플루오로-3-부테닐기 등을 들 수 있다.

[0154] 이들 중, R^{s9}로서는 니트로기, 시아노기, 탄소수 1~10의 할로겐화알킬기, 탄소수 2~10의 할로겐화알케닐기가 바람직하고, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1~4의 할로겐화알킬기, 탄소수 2~4의 할로겐화알케닐기가 보다 바람직하며, 니트로기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 퍼플루오로프로페닐기가 한층 더 바람직하다. R^{s10}~R^{s13}으로서는 할로겐 원자가 바람직하고, 불소 원자가 보다 바람직하다.

[0155] 식(E) 중, A^{17}은 -O-, -S- 또는 -NH-이지만, -O-가 바람직하다.

[0156] 식(E) 중, A^{18}은 탄소수 6~20의 (n+1)가의 방향족 탄화수소기이며, 이 방향족 탄화수소기는 탄소수 6~20의 방향족 탄화수소 화합물의 방향환 상의 수소 원자를 (n+1)개 제거하여 얻어지는 기이다. 상기 방향족 탄화수소 화합물로서는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 등을 들 수 있다. 이들 중, A^{18}로서는 나프탈렌 또는 안트라센으로부터 유도되는 기가 바람직하고, 나프탈렌으로부터 유도되는 기가 보다 바람직하다.

[0157] 식(E) 중, R^{s14}~R^{s17}은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~20의 1가 지방족 탄화수

소기이다. 상기 1가 지방족 탄화수소기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기 등의 탄소수 1~20의 알킬기; 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~20의 알케닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~8의 알킬기가 한층 더 바람직하다.

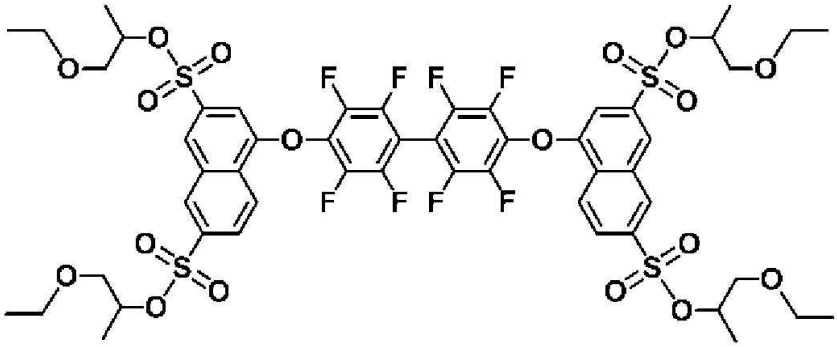
[0158] 식(E) 중, R^{s18}은 직쇄상 혹은 분기상의 탄소수 1~20의 1가 지방족 탄화수소기, 또는 $-OR^{s19}$이다. R^{s19}는 치환되어 있어도 되는 탄소수 2~20의 1가 탄화수소기이다.

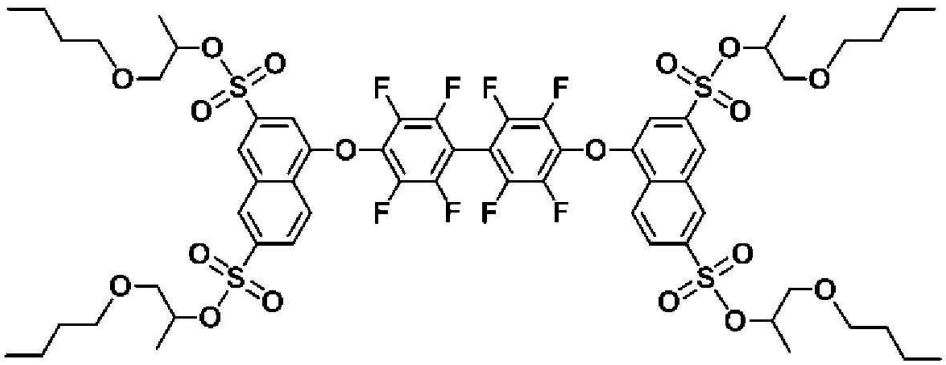
[0159] R^{s18}로 표시되는 직쇄상 또는 분기상의 탄소수 1~20의 1가 지방족 탄화수소기로서는, R^{s14}~R^{s17}의 설명에 있어서 예시한 것과 마찬가지의 것을 들 수 있다. R^{s18}이 1가 지방족 탄화수소기인 경우, R^{s18}은 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~8의 알킬기가 한층 더 바람직하다.

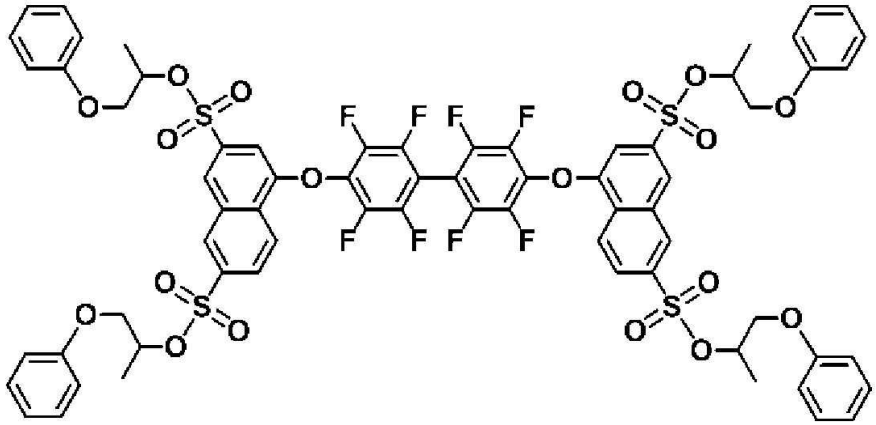
[0160] R^{s19}로 표시되는 탄소수 2~20의 1가 탄화수소기로서는, 상기 서술한 1가 지방족 탄화수소기 중 메틸기 이외의 것 외에, 페닐, 나프틸, 페난트릴기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중, R^{s19}는 탄소수 2~4의 직쇄 알킬기 또는 페닐기가 바람직하다.

[0161] 또한 상기 1가 탄화수소기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는, 불소 원자, 탄소수 1~4의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 등을 들 수 있다.

[0162] 적합한 아릴술폰산에스테르 화합물의 구체예로서는, 이하에 나타내는 것을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

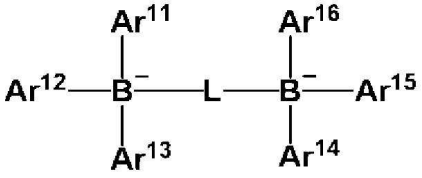






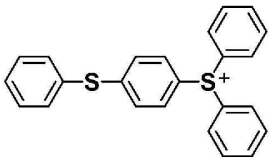
[0163]

[0164] 상기 소정의 아니온과 그 쌍 카티온으로 이루어지는 이온 화합물로서는, 하기 식(F1)으로 표시되는 1가 또는 2가의 아니온과 식(F2)~(F6) 중 어느 하나로 표시되는 쌍 카티온으로 이루어지는 전기적으로 중성인 오늄보레이트염이 바람직하다.

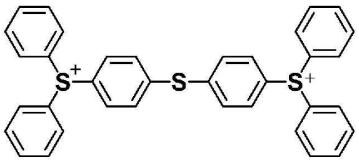


(F1)

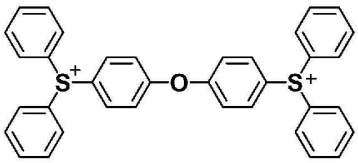
[0165]



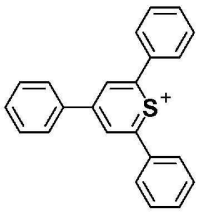
(F2)



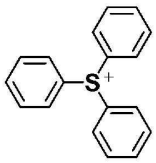
(F3)



(F4)



(F5)



(F6)

[0166]

[0167] 식(F1) 중, A^{r11}~A^{r16}은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 되는 아릴기 또는 치환기를 가져도 되는 헤테로아릴기이다. L은 알킬렌기, -NH-, 산소 원자, 유황 원자 또는 $-CN^{+}-$이다.

[0168] 상기 아릴기로서는 탄소수 6~20의 아릴기 등을 들 수 있다. 그 구체예로서는 페닐기, 톨릴기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기 등을 들 수 있다. 이들 중, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기가 바람직하다.

[0169] 상기 헤테로아릴기로서는 탄소수 2~20의 헤테로아릴기 등을 들 수 있다. 그 구체예로서는 2-티에닐기, 3-티에닐기, 2-푸라닐기, 3-푸라닐기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 3-이소옥사졸릴기, 4-이소옥사졸릴기, 5-이소옥사졸릴기, 2-티아졸릴기, 4-티아졸릴기, 5-티아졸릴기, 3-이소티아졸릴기, 4-이소티아졸릴기, 5-이소티아졸릴기, 2-이미다졸릴기, 4-이미다졸릴기, 2-피리딜기, 3-피리딜기, 4-피리딜기, 2-피라질기, 3-피라질기, 5-피라질기, 6-피라질기, 2-피리미딜기, 4-피리미딜기, 5-피리미딜기, 6-피리미딜기, 3-피리다질기, 4-피리다질기, 5-피리다질기, 6-피리다질기, 1,2,3-트리아진-4-일기, 1,2,3-트리아진-5-일기, 1,2,4-트리아진-3-일기, 1,2,4-트리아진-5-일기, 1,2,4-트리아진-6-일기, 1,3,5-트리아진-2-일기, 1,2,4,5-테트라진-3-일기, 1,2,3,4-테트라진-5-일기, 2-퀴놀리닐기, 3-퀴놀리닐기, 4-퀴놀리닐기, 5-퀴놀리닐기, 6-퀴놀리닐기, 7-퀴놀리닐기, 8-퀴놀리닐기, 1-이소퀴놀리닐기, 3-이소퀴놀리닐기, 4-이소퀴놀리닐기, 5-이소퀴놀리닐기, 6-이소퀴놀리닐기, 7-이소퀴놀리닐기, 8-이소퀴놀리닐기, 2-퀴녹사닐기, 5-퀴녹사닐기, 6-퀴녹사닐기, 2-퀴나졸리닐기, 4-퀴나졸리닐기, 5-퀴나졸리닐기, 6-퀴나졸리닐기, 7-퀴나졸리닐기, 8-퀴나졸리닐기, 3-신놀리닐기, 4-신놀리닐기, 5-신놀리닐기, 6-신놀리닐기, 7-신놀리닐기, 8-신놀리닐기 등을 들 수 있다.

[0170] 상기 치환기로서는 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 2~20의 알케닐기 및 탄소수 2~20의 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0171] 상기 탄소수 1~20의 알킬기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등의 탄소수 3~20의 환상 알킬기를 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~18의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0172] 상기 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0173] 상기 탄소수 2~20의 알케닐기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 에테닐기, n-1-프로페닐기, n-2-프로페닐기, 1-메틸에테닐기, n-1-부테닐기, n-2-부테닐기, n-3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, n-1-펜테닐기, n-1-데세닐기 등을 들 수 있다.

[0174] 상기 탄소수 2~20의 알키닐기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 에티닐기, n-

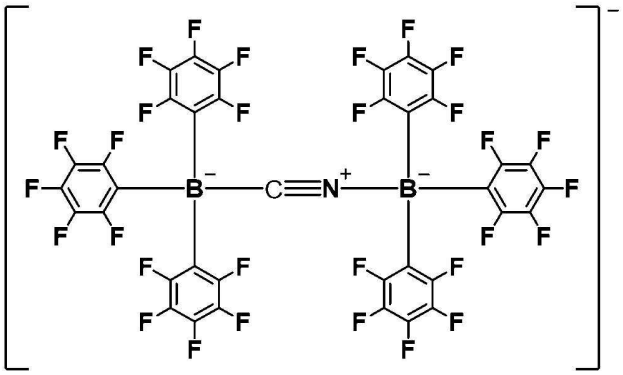
1-프로피닐기, n-2-프로피닐기, n-1-부티닐기, n-2-부티닐기, n-3-부티닐기, 1-메틸-2-프로피닐기, n-1-펜티닐기, n-2-펜티닐기, n-3-펜티닐기, n-4-펜티닐기, 1-메틸-n-부티닐기, 2-메틸-n-부티닐기, 3-메틸-n-부티닐기, 1,1-디메틸-n-프로피닐기, n-1-헥시닐기, n-1-데시닐기 등을 들 수 있다.

[0175] 상기 아릴기 및 헤테로아릴기로서는 치환기로서 1 또는 2 이상의 전자 흡인성 기를 가지는 것이 바람직하다. 상기 서술한 치환기 중 전자 흡인성 기로서는 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기 등을 들 수 있고, 할로겐 원자가 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

[0176] 식(F1) 중, L은 알킬렌기, -NH-, 산소 원자, 유황 원자 또는 $-CN^{+}-$이지만, $-CN^{+}-$가 바람직하다.

[0177] 상기 알킬렌기는 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 들 수 있다. 그 구체예로서는 메틸렌기, 메틸메틸렌기, 디메틸메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0178] 본 발명에서 적합하게 사용할 수 있는 식(F1)으로 표시되는 아니온으로서는, 식(F1')으로 표시되는 것을 들 수 있는데, 이것에 한정되지 않는다.

[0179] 

(F1')

[0180] 본 발명에 있어서, 상기 오늄보레이트염은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또 필요에 따라 공지의 그 밖의 오늄보레이트염을 병용해도 된다. 또한 상기 오늄보레이트염은 예를 들면 일본 특개 2005-314682호 공보 등에 기재된 공지의 방법을 참고로 합성할 수 있다.

[0181] 상기 오늄보레이트염은 전하수송성 바니시로의 용해를 용이하게 하기 위해서, 바니시의 조제시에 미리 유기 용매에 녹여두어도 된다. 이와 같은 유기 용매로서는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 1,2-부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 메틸이소아밀케톤, 2-헵탄온 등의 케톤류; 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노아세테이트의 모노메틸에테르, 모노에틸에테르, 모노프로필에테르, 모노부틸에테르 또는 모노페닐에테르 등의 다가 알코올 및 그 유도체류; 디옥산 등의 환식 에테르류; 포름산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루빈산메틸, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 피루빈산에틸, 에톡시아세트산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트 등의 에스테르류; 톨루엔, 크실렌, 3-페녹시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 벤조산메틸, 시클로헥실벤젠, 테트랄린, 이소포론 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들의 용매는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 사용량은 상기 오늄보레이트염 100질량부에 대하여, 15~1,000질량부가 바람직하고, 30~500질량부가 보다 바람직하다.

[0182] 상기 도펀트의 함유량은 도펀트의 종류나 소망하는 전하수송성의 정도에 따라 상이하기 때문에 일괄하여 규정할 수 없지만, 통상적으로 전하수송성 물질에 대하여 질량비로 0.0001~1000의 범위이다.

[0183] 본 발명의 전하수송성 바니시는 얻어지는 전하수송성 박막의 막 물성의 조정 등을 목적으로 하여, 추가로 유기 실란 화합물을 포함해도 된다. 상기 유기 실란 화합물로서는 디알콕시실란 화합물, 트리알콕시실란 화합물 또는 테트라알콕시실란 화합물을 들 수 있다. 특히, 유기 실란 화합물로서는 디알콕시실란 화합물 또는 트리알콕시실란 화합물이 바람직하고, 트리알콕시실란 화합물이 보다 바람직하다. 유기 실란 화합물은 1종 단독으로 사용해

도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0184] 유기 실란 화합물의 함유량은, 전하수송성 물질 및 도펀트의 총질량에 대하여, 통상적으로 0.1~50질량%정도이지만, 얻어지는 박막의 전하수송성의 저하를 억제하고, 또한 본 발명의 전하수송성 박막으로 이루어지는 정공주입층에 접하도록 양극과는 반대측에 적층되는 층(예를 들면 정공수송층이나 발광층)으로의 정공주입능을 높이는 것을 고려하면, 바람직하게는 0.5~40질량%정도, 보다 바람직하게는 0.8~30질량%정도, 한층 더 바람직하게는 1~20질량%정도이다.

[0185] 전하수송성 바니시의 조제 방법으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 상기 폴리머 및 필요에 따라 도펀트 등을 임의인 순서로 또는 동시에 유기 용매에 가하는 방법을 들 수 있다. 또 유기 용매가 복수 있는 경우에는, 우선 상기 폴리머 및 필요에 따라 도펀트 등을 1종의 유기 용매에 용해시키고, 그것에 다른 유기 용매를 가해도 되고, 복수의 유기 용매의 혼합 용매에 상기 폴리머 및 필요에 따라 도펀트 등을 순차적으로 또는 동시에 용해시켜도 된다.

[0186] 본 발명의 전하수송성 바니시는 보다 평탄성이 높은 박막을 재현성 좋게 얻는 관점에서, 상기 폴리머 및 필요에 따라 도펀트 등을 유기 용매에 용해시킨 후, 서브마이크로미터 오더의 필터 등을 사용하여 여과하는 것이 바람직하다.

[0187] 본 발명의 전하수송성 바니시의 점도는 통상적으로 25℃에서 1~50mPa·s이다. 또 본 발명의 전하수송성 바니시의 표면장력은 통상적으로 25℃에서 20~50mN/m이다. 또한 점도는 도키산교(주)제 TVE-25형 점도계로 측정한 값이다. 표면장력은 교와카이멘카가쿠(주)제, 자동 표면 장력계 CBVP-Z형으로 측정한 값이다. 바니시의 점도와 표면장력은 소망하는 막두께 등의 각종 요소를 고려하여, 상기 서술한 용매의 종류나 그들의 비율, 고형분 농도 등을 변경함으로써 조정 가능하다.

[0188] 본 발명의 전하수송성 바니시에 있어서, 고형분은 통상적으로 유기 용매에 균일하게 분산 또는 용해하고 있다.

[0189] [전하수송성 박막]

[0190] 본 발명의 전하수송성 박막은 본 발명의 전하수송성 바니시를 기재 상에 도포하고 소성함으로써 형성할 수 있다.

[0191] 바니시의 도포 방법으로서는 딥법, 스핀 코트법, 전사인쇄법, 롤 코트법, 솔칠, 잉크젯법, 스프레이법, 슬릿 코트법 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다. 도포 방법에 따라, 바니시의 점도 및 표면장력을 조절하는 것이 바람직하다.

[0192] 또 도포 후의 전하수송성 바니시의 소성 분위기도 특별히 한정되지 않고, 대기 분위기 뿐만아니라, 질소 등의 불활성 가스나 진공 중이이라도 균일한 성막면 및 높은 전하수송성을 가지는 박막을 얻을 수 있다. 함께 사용하는 도펀트의 종류에 따라서는 바니시를 대기 분위기하에서 소성함으로써 전하수송성을 가지는 박막이 재현성 좋게 얻어지는 경우가 있다.

[0193] 소성 온도는 얻어지는 박막의 용도, 얻어지는 박막에 부여하는 전하수송성의 정도, 용매의 종류나 비점 등을 감안하여, 100~260℃정도의 범위 내에서 적절하게 설정되며, 얻어지는 박막을 유기 EL 소자의 정공주입층으로서 사용하는 경우, 140~250℃정도가 바람직하고, 145~240℃정도가 보다 바람직하다. 또한 소성시 보다 높은 균일성막성을 발현시키거나, 기재 상에서 반응을 진행시키거나 할 목적으로, 2단계 이상의 온도 변화를 두어도 되고, 가열은 예를 들면 핫플레이트나 오븐 등 적당한 기기를 사용하여 행하면 된다.

[0194] 전하수송성 박막의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 유기 EL 소자의 정공주입층, 정공수송층 또는 정공주입수송층 등의 양극과 발광층 사이에 마련되는 기능층으로서 사용하는 경우, 5~300nm가 바람직하다. 막두께를 변화시키는 방법으로서는 바니시 중의 고형분 농도를 변화시키거나, 도포시의 기판 상의 액량을 변화시키거나 하는 등의 방법이 있다.

[0195] 본 발명의 전하수송성 박막은 400~800nm의 파장 영역의 평균값으로, 1.6 이상의 굴절률과 0.030 이하의 소쇠계수를 나타내는데, 어느 태양에 있어서는 1.65 이상의 굴절률을, 그 밖의 어느 태양에 있어서는 1.70 이상의 굴절률을 나타내고, 또 어느 태양에 있어서는 0.020 이하의 소쇠계수를, 그 밖의 어느 태양에 있어서는 0.015 이하의 소쇠계수를 나타낸다. 또한 본 발명에 있어서, 굴절률 및 소쇠계수는 예를 들면 제이·에이·울람사제, 다입사각 분광 엘립소미터 VASE를 사용하여 측정할 수 있다.

[0196] [유기 EL 소자]

[0197] 본 발명의 유기 EL 소자는 한 쌍의 전극을 가지고, 이들 전극 사이에 본 발명의 전하수송성 박막으로 이루어지는 기능층을 가지는 것이다.

[0198] 유기 EL 소자의 대표적인 구성으로서는, 이하의 (a)~(f)를 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다. 또한 하기 구성에 있어서, 필요에 따라, 발광층과 양극 사이에 전자블록층 등을, 발광층과 음극 사이에 홀(정공)블록층 등을 마련할 수도 있다. 또 정공주입층, 정공수송층 또는 정공주입수송층이 전자블록층 등으로서의 기능을 겸비하고 있어도 되고, 전자주입층, 전자수송층 또는 전자주입수송층이 홀블록층 등으로서의 기능을 겸비하고 있어도 된다. 또한 필요에 따라 각 층 사이에 임의의 기능층을 마련하는 것도 가능하다.

[0199] (a)양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극

[0200] (b)양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자주입수송층/음극

[0201] (c)양극/정공주입수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극

[0202] (d)양극/정공주입수송층/발광층/전자주입수송층/음극

[0203] (e)양극/정공주입층/정공수송층/발광층/음극

[0204] (f)양극/정공주입수송층/발광층/음극

[0205] 「정공주입층」, 「정공수송층」 및 「정공주입수송층」이란 발광층과 양극 사이에 형성되는 층으로서, 정공을 양극으로부터 발광층으로 수송하는 기능을 가지는 것이다. 발광층과 양극 사이에 정공수송성 재료의 층이 1층만 마련되는 경우, 그것이 「정공주입수송층」이며, 발광층과 양극 사이에 정공수송성 재료의 층이 2층 이상 마련되는 경우, 양극에 가까운 층이 「정공주입층」이며, 그 이외의 층이 「정공수송층」이다. 특히, 정공주입(수송)층은 양극으로부터의 정공수용성 뿐만아니라, 정공수송(발광)층으로의 정공주입성도 우수한 박막이 사용된다.

[0206] 「전자주입층」, 「전자수송층」 및 「전자주입수송층」이란 발광층과 음극 사이에 형성되는 층으로서, 전자를 음극으로부터 발광층으로 수송하는 기능을 가지는 것이다. 발광층과 음극 사이에 전자수송성 재료의 층이 1층만 마련되는 경우, 그것이 「전자주입수송층」이며, 발광층과 음극 사이에 전자수송성 재료의 층이 2층 이상 마련되는 경우, 음극에 가까운 층이 「전자주입층」이며, 그 이외의 층이 「전자수송층」이다.

[0207] 「발광층」이란 발광 기능을 가지는 유기층으로서, 도핑 시스템을 채용하는 경우, 호스트 재료와 도펀트 재료를 포함하고 있다. 이 때, 호스트 재료는 주로 전자와 정공의 재결합을 촉진시키고, 여기자를 발광층 내에 가두는 기능을 가지며, 도펀트 재료는 재결합으로 얻어진 여기자를 효율적으로 발광시키는 기능을 가진다. 인광 소자의 경우, 호스트 재료는 주로 도펀트에서 생성된 여기자를 발광층 내에 가두는 기능을 가진다.

[0208] 본 발명의 전하수송성 박막은 유기 EL 소자에 있어서 양극과 발광층 사이에 마련되는 기능층으로서 적합하게 사용할 수 있고, 정공주입층, 정공수송층, 정공주입수송층으로서 보다 적합하게 사용할 수 있으며, 정공주입층으로서 한층 더 적합하게 사용할 수 있다.

[0209] 본 발명의 전하수송성 바니시를 사용하여 유기 EL 소자를 제작하는 경우의 사용 재료나 제작 방법으로서는, 하기와 같은 것을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0210] 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 얻어지는 전하수송성 박막으로 이루어지는 정공주입층을 가지는 유기 EL 소자의 제작 방법의 일례는 이하와 같다. 또한 전극은 전극에 악영향을 주지 않는 범위에서, 알코올, 순수 등에 의한 세정이나, UV 오존 처리, 산소-플라즈마 처리 등에 의한 표면 처리를 미리 행하는 것이 바람직하다.

[0211] 양극 기판 상에, 상기 방법에 의해 본 발명의 전하수송성 바니시를 사용하여 정공주입층을 형성한다. 이것을 진공 증착 장치 내에 도입하고, 정공수송층, 발광층, 전자수송층/홀블록층, 전자주입층, 음극 금속을 순차적으로 증착한다. 또는 당해 방법에 있어서 증착으로 정공수송층과 발광층을 형성하는 대신에, 정공수송성 고분자를 포함하는 정공수송층 형성용 조성물과 발광성 고분자를 포함하는 발광층 형성용 조성물을 사용하여 웨트 프로세스에 의해 이들 층을 형성한다. 또한 필요에 따라, 발광층과 정공수송층 사이에 전자블록층을 마련하면 된다.

[0212] 상기 양극 재료로서는 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)로 대표되는 투명 전극이나, 알루미늄으로 대표되는 금속, 또는 이들의 합금 등으로 구성되는 금속 양극을 들 수 있고, 평탄화 처리를 행한 것이 바람직하다. 고전하 수송성을 가지는 폴리티오펜 유도체나 폴리아닐린 유도체를 사용할 수도 있다. 또한 금속 양극을 구성하는 그 밖의 금속으로서는 금, 은, 구리, 인듐이나 이들의 합금 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되

지 않는다.

[0213] 상기 정공수송층을 형성하는 재료로서는 (트리페닐아민)다이머 유도체, [(트리페닐아민)다이머]스피로다이머, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(α-NPD), 4,4',4''-트리스[3-메틸페닐(페닐)아미노]트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4''-트리스[1-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민(1-TNATA) 등의 트리아릴아민류, 5,5''-비스-{4-[비스(4-메틸페닐)아미노]페닐}-2,2':5',2''-터티오펜(BMA-3T) 등의 올리고티오펜류 등을 들 수 있다.

[0214] 상기 발광층을 형성하는 재료로서는 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착체 등의 금속 착체, 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착체, 비스스티릴벤젠 유도체, 비스스티릴아릴렌 유도체, (2-히드록시페닐)벤조티아졸의 금속 착체, 실롤 유도체 등의 저분자 발광 재료; 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리(3-알킬티오펜), 폴리비닐카르바졸 등의 고분자 화합물에 발광 재료와 전자 이동 재료를 혼합한 계 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0215] 또 증착으로 발광층을 형성하는 경우, 발광성 도펀트와 공증착해도 되고, 상기 발광성 도펀트로서는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)($Ir(ppy)_3$) 등의 금속 착체나, 루브렌 등의 나프타센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 페릴렌 등의 축합 다환 방향족환 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0216] 상기 전자수송층/홀블록층을 형성하는 재료로서는 옥시디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 페닐퀴녹살린 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 피리미딘 유도체 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0217] 상기 전자주입층을 형성하는 재료로서는 산화리튬(Li_2O), 산화마그네슘(MgO), 알루미나(Al_2O_3) 등의 금속 산화물, 불화리튬(LiF), 불화나트륨(NaF)의 금속 불화물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0218] 상기 음극 재료로서는 알루미늄, 마그네슘-은 합금, 알루미늄-리튬 합금 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다.

[0219] 상기 전자블록층을 형성하는 재료로서는 트리스(페닐피라졸)이리듐 등을 들 수 있는데, 이것에 한정되지 않는다.

[0220] 상기 정공수송성 고분자로서는 폴리[(9,9-디헥실플루오레닐-2,7-디일)-co-(N,N'-비스{p-부틸페닐}-1,4-디아미노페닐렌)], 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일)-co-(N,N'-비스{p-부틸페닐}-1,1'-비페닐렌-4,4-디아민)], 폴리[(9,9-비스{1'-펜텐-5'-일}플루오레닐-2,7-디일)-co-(N,N'-비스{p-부틸페닐}-1,4-디아미노 페닐렌)], 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘]-엔드 캡드 위드 폴리실세스퀴옥산, 폴리[(9,9-디디옥틸플루오레닐-2,7-디일)-co-(4,4'-(N-(p-부틸페닐))디페닐아민)] 등을 들 수 있다.

[0221] 상기 발광성 고분자로서는 폴리(9,9-디알킬플루오렌)(PDAF) 등의 폴리플루오렌 유도체, 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥속시)-1,4-페닐렌비닐렌)(MEH-PPV) 등의 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리(3-알킬티오펜)(PAT) 등의 폴리티오펜 유도체, 폴리비닐카르바졸(PVCz) 등을 들 수 있다.

[0222] 양극, 음극 및 이들 사이에 형성되는 층을 구성하는 재료는, 바텀 에미션 구조, 탑 에미션 구조의 어느 것을 갖추는 소자를 제조할지에 따라 상이하기 때문에, 그 점을 고려하여 적절하게 재료를 선택한다.

[0223] 통상적으로 바텀 에미션 구조의 소자에서는, 기판측에 투명 양극이 사용되고, 기판측으로부터 광이 취출되는 것에 대해, 탑 에미션 구조의 소자에서는, 금속으로 이루어지는 반사 양극이 사용되고, 기판과 반대 방향에 있는 투명 전극(음극)측으로부터 광이 취출된다. 그 때문에 예를 들면 양극 재료에 대해서 서술하면, 바텀 에미션 구조의 소자를 제조할 때는 ITO 등의 투명 양극을, 탑 에미션 구조의 소자를 제조할 때는 Al/Nd 등의 반사 양극을 각각 사용한다.

[0224] 본 발명의 유기 EL 소자는 특성 열화를 막기 위해서, 정법에 따라, 필요에 따라 포수제 등과 함께 밀봉해도 된다.

[0225] (실시예)

[0226] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다. 또한 사용한 장치는 이하와 같다.

[0227] (1)^{1}H-NMR:브루커 · 바이오스핀(주)제, 핵자기 공명 분광계 AVANCE III HD 500MHz

[0228] (2)기판 세정:조슈산교(주)제, 기판 세정 장치(감압 플라즈마 방식)

[0229] (3)바니시의 도포:미카사(주)제, 스핀 코터 MS-A100

[0230] (4)막두께 측정:(주)고사카켄큐쇼제, 미세 형상 측정기 서프코더 ET-4000

[0231] (5)단층 소자(SLD) 및 홀 온리 소자(HOD)의 제작:조슈산교(주)제, 다기능 증착 장치 시스템 C-E2L1G1-N

[0232] (6)SLD 및 HOD의 전기 특성 등의 측정:(주)이에이치씨제, 다채널 IVL 측정 장치

[0233] (7)굴절률 및 소쇠계수의 측정:제이·에이·울람사제, 다입사각 분광 엘립소미터 VASE

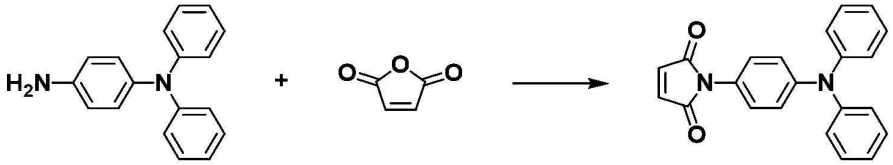
[0234] (8)TG-DTA의 측정:(주)리가쿠제, 시차열 열중량 분석계 TG8120

[0235] (9)중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn) 측정:(주)시마즈세이사쿠쇼제 GPC 장치, 오토샘플러 SIL-10AF, 데구사 DGU-20As, 칼럼 오븐 CTO-20A, 시차 굴절률 검출기 RID-10A(칼럼:쇼와덴코(주)제, Shodex GPC KF-805L 및 KF-804L, 칼럼 온도 40℃, 검출기:UV 검출기(254nm), 용리액:THF, 칼럼 유속:1.0mL/분)

[0236] 합성에 사용한 시약 및 용매로서는, $Pd(dba)_2$, $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$, 아세트산칼륨, 비스(피나콜라토)디보론, 2-아미노-N-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N-(4-브로모페닐)-9,9디메틸플루오렌, 붕산트리메틸, 리튬비스(트리메틸실릴)아미드 1.3mol/L 테트라히드로푸란 용액, 무수 말레인산, 트리에틸아민, 4-비닐페닐보론산, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 및 아니솔은 도쿄카세이코교(주)제의 것을, 톨루엔, 헥산, 아세트산에틸, 에탄올, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드 및 메탄올 준세이카가쿠(주)제의 것을, AIBN 및 트리-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보라토는 후지필름와코케미컬(주)제의 것을, 탄산나트륨, 디옥산, 부틸리튬 1.56mol/L 헥산 용액, 디클로로메탄 및 실리카겔 N60은 간토카가쿠(주)제의 것을, 1-브로모-4-(1-프로펜-2-일)벤젠은 Merck사제의 것을, 3-(7-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸 및 2-브로모-7-요오도-9,9-디메틸-9H-플루오렌은 Suna Tech Inc사제의 것을 사용했다.

[0237] [1] 모노머의 합성

[0238] [비교합성예 1] 모노머 M-X의 합성

[0239] 

M-X

[0240] 국제공개 제2014/132834호의 합성예 1의 방법에 준한 방법에 의해, 4-아미노트리페닐아민을 합성했다. 또한 배위자로서, 트리(tert-부틸)포스핀 대신에 트리페닐-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보라토를 사용했다.

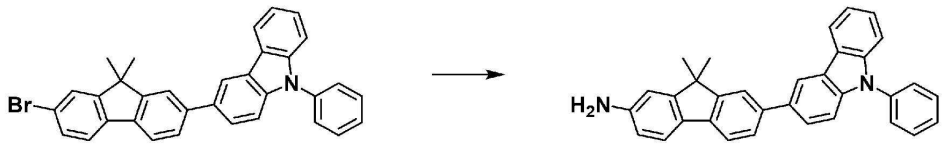
[0241] 가지가 있는 플라스크에, 4-아미노트리페닐아민 5.00g 및 무수 말레인산 2.06g을 가하여 잘 교반하고, 그것에 아세트산 35mL를 천천히 가하여, 혼합물이 균일하게 분산될 때까지 추가로 교반을 계속했다.

[0242] 이어서, 얻어진 혼합물을 120℃까지 승온시켜 20시간 가열 환류하고, 반응 혼합물을 방랭했다. 방랭한 반응 혼합물을 물 300mL에 가하고, 그것에 아세트산에틸 300mL를 가하여 분액 처리를 행하고, 유기층을 회수했다.

[0243] 회수한 유기층을 물, 포화 식염수를 사용하여 순차적으로 세정한 후, 세정한 유기층으로부터 용매를 감압하에서 제거하여, 조생성물을 얻었다. 이 조생성물을 실리카 칼럼 크로마토그래피(전개 용매:헥산/아세트산에틸=4/1(v/v))로 정제하여, 목적으로 하는 모노머 M-X를 얻었다(수량 5.00g, 수율 76%).

[0244] [합성예 1] 모노머 M-A의 합성

[0245] (1) 3-(7-아미노-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸의 합성

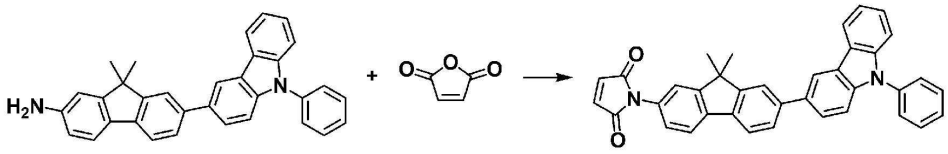
[0246] 

[0247] 반응 용기에, 3-(7-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸 10g, $Pd(dba)_2$ 0.89g 및 트리페닐-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보라토 0.45g을 가하고, 반응 용기 내를 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0248] 이어서, 반응 용기 내에, 톨루엔 74mL를 가하고, 플라스크 내의 혼합물을 교반하면서, 그것에 천천히 리튬비스(트리메틸실릴)아미드 1.3mol/L 테트라히드로푸란 용액 26.1mL(리튬비스(트리메틸실릴)아미드 33.93mmol 상당)를 가했다. 그리고, TLC에 의해 반응을 추적하면서 플라스크 내의 혼합물을 20시간 교반하고, 원료인 4-브로모-N,N-디페닐아닐린의 소실을 확인한 후, 반응 혼합물을 0℃로 냉각했다. 냉각한 반응 혼합물에 1규정의 염산 수용액 100mL를 가하여, 혼합물의 pH를 3으로 조정하고, 이어서, 염화나트륨 수용액(농도 2mol/L)을 가하여, 혼합물의 pH를 12로 조정했다.

[0249] 이 pH를 조정한 혼합물을 KC 플록을 사용하여 흡인 여과하고, KC 플록을 톨루엔으로 세정하고, 이 톨루엔도 여과액으로서 회수했다. 여과액의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 여과액의 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 칼럼 크로마토그래피(칼럼:SiO_2, 전개 용매:헥산/아세트산에틸=4/1(트리에틸아민, 1%))로 정제하여, 3-(7-아미노-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸을 얻었다(수량 7.52g, 수율 94%).

[0250] (2) 모노머 M-A의 합성

[0251] 

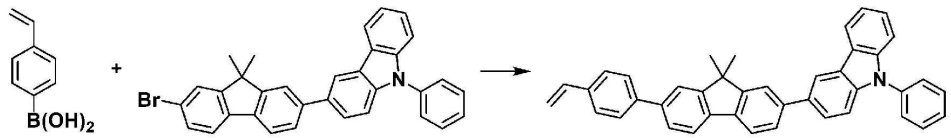
M-A

[0252] 4-아미노트리페닐아민 대신에 3-(7-아미노-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸을 사용한 것 이외에는 비교합성예 1과 동일한 방법으로 모노머 M-A를 얻었다(수량 3.24g, 수율 50%). 모노머 M-A의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 이하에 나타낸다.

[0253] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500Hz) σ 8.41 (1H, d, J=1.5), 8.23 (1H, d, J=7.7), 7.83 (2H, dd, J=8.1, 2.3), 7.77 (1H, d, J=1.2), 7.73-7.70 (2H, m), 7.66-7.60 (4H, m), 7.51-7.48 (2H, m), 7.44 (2H, d, J=3.6), 7.42 (1H, d, J=7.42), 7.34-7.31 (2H, m), 6.89 (2H, s), 1.60 (6H, s)

[0254]

[0255] [합성예 1-2] 모노머 M-B의 합성

[0256] 

M-B

[0257] 가지가 있는 플라스크에, 4-비닐페닐보론산 4.6g, 3-(7-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸 8g, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.54g, 탄산나트륨 4.94g, 톨루엔 105mL, 에탄올 25mL 및 물 23mL를 가하여 잘 교반하고, 얻어진 혼합물을 80℃로 승온하여, 2시간 교반했다.

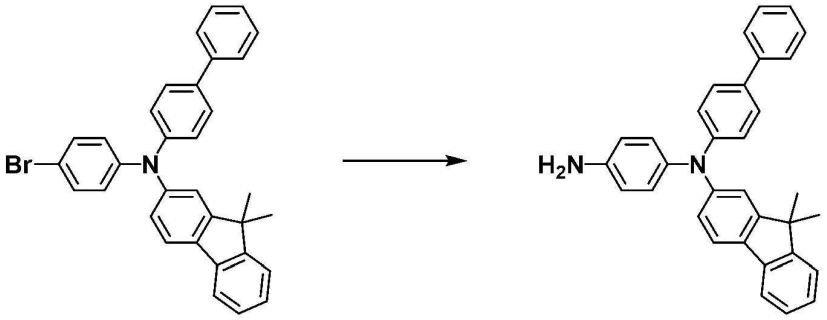
[0258] 실온까지 방랭한 후, 2층의 분리된 반응 혼합물의 수층을 회수하고, 회수한 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 회수한 톨루엔과 반응 혼합물의 유기층을 합쳐, 이것을 포화 식염수로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 아세토니트릴에 가하여 실온에서 1시간 잘 교반하고, 녹고 남은 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 모노머 M-B를 얻었다(수량 5.49g, 수율 66%). 모노머 M-B의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 이하에 나타낸다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500Hz) σ 8.42 (1H, d, J=1.5), 8.24 (1H, d, J=7.7), 7.84-7.78 (3H, m), 7.72 (2H, ddd, J=8.3, 8.3, 1.7), 7.68-7.60 (8H, m), 7.52-7.48 (4H, m), 7.44-7.43 (2H, m), 7.34-7.25 (1H, m), 6.78 (1H, q, J=17.6, 10.9), 5.81 (1H, d, J=17.7), 5.29 (1H, d, J=11.0), 1.63 (6H, s)

[0259]

[0260] [합성예 1-3] 모노머 M-C의 합성

[0261] (1) 1,4-디아미노벤젠-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌의 합성



[0262]

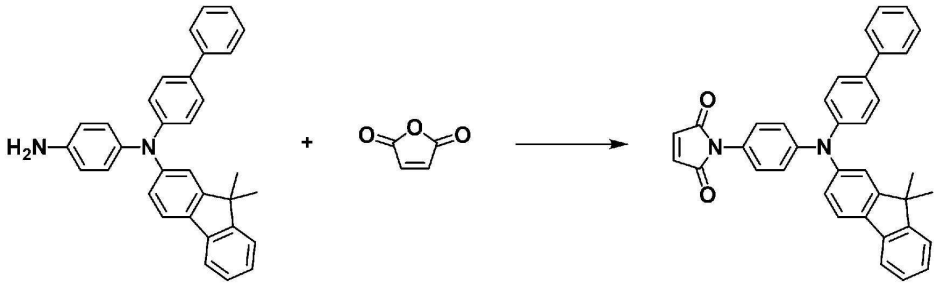
[0263] 반응 용기에, 2-아미노-N-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N-(4-브로모페닐)-9,9디메틸플루오렌 7g, $Pd(dba)_2$ 0.39g 및 트리페닐-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보라토 0.20g을 가하고, 반응 용기 내를 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0264] 이어서, 반응 용기 내에, 톨루엔 130mL를 가하고, 플라스크 내의 혼합물을 교반하면서, 그것에 천천히 리튬비스(트리메틸실릴)아미드 1.3mol/L 테트라히드로푸란 용액 11.5mL(리튬비스(트리메틸실릴)아미드 14.91mmol 상당)를 가했다. 그리고, TLC에 의해 반응을 추적하면서 플라스크 내의 혼합물을 30시간 교반하고, 원료인 2-아미노-N-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N-(4-브로모페닐)-9,9디메틸플루오렌의 소실을 확인한 후, 반응 혼합물을 0℃로 냉각했다. 냉각한 반응 혼합물에 1규정의 염산 수용액 100mL를 가하여, 혼합물의 pH를 3으로 조제하고, 이어서 염화나트륨 수용액(농도 2mol/L)을 가하여, 혼합물의 pH를 12로 조제했다.

[0265] 이 pH를 조제한 혼합물을 KC 플록을 사용하여 흡인 여과하고, KC 플록을 톨루엔으로 세정하고, 이 톨루엔도 여과액으로서 회수했다. 여과액의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 여과액의 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 톨루엔 5g에 용해시켜, 헥산 100g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0266] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 1,4-디아미노벤젠-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9디메틸플루오렌을 얻었다(수량 4.84g, 수율 79%).

[0267] (2) 모노머 M-C의 합성



M-C

[0268]

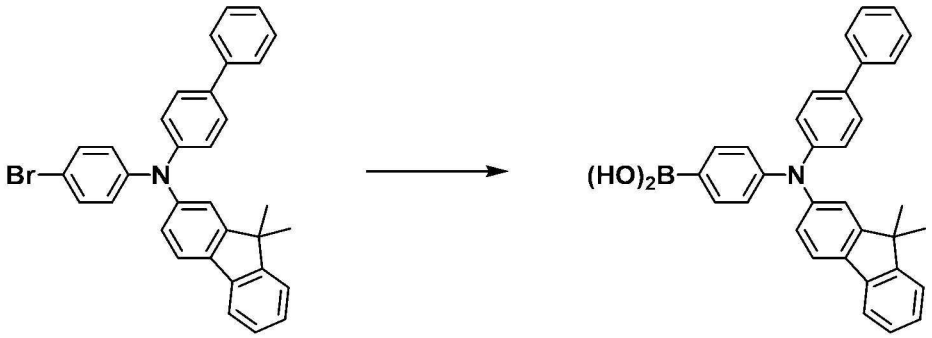
[0269] 4-아미노트리페닐아민 대신에 1,4-디아미노벤젠-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌(4.84g)을 사용

한 것 이외에는 비교합성예 1과 동일한 방법으로 모노머 M-C를 얻었다(수량 2.61g, 수율 46%). 모노머 M-C의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 이하에 나타낸다.

[0270] ^{1}H-NMR (DMSO, 500Hz) σ 7.80 (1H, d, J=8.1), 7.76 (1H, d, J=7.3), 7.67-7.64 (4H, m), 7.52 (1H, d, J=7.4), 7.45 (2H, t, J=7.6), 7.35-7.25 (6H, m), 7.18 (2H, s), 7.17-7.14 (4H, m), 7.07 (1H, d, J=8.1, 2.0), 1.40 (6H, s)

[0271] [합성예 1-4] 모노머 M-D의 합성

[0272] (1) (4-([1,1'-비페닐]-4-일(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐)보론산의 합성

[0273] 

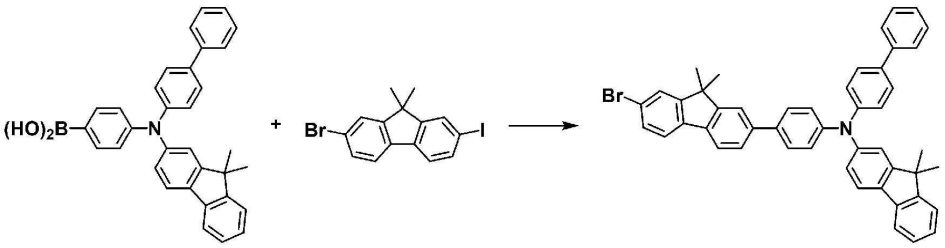
[0274] 반응 용기에, 2-아미노-N-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N-(4-브로모페닐)-9,9-디메틸플루오렌 5g 및 테트라히드로푸란 20g을 가하고, 반응 용기 내를 -78℃까지 차게 하고, 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0275] 이어서, 반응 용기 내의 혼합물을 교반하면서, 천천히 부틸리튬 1.56mol/L 헥산 용액 7.15mL(부틸리튬 11.13mmol 상당)를 가했다. 그리고, 반응 용기 내를 -78℃로 유지하면서 혼합물을 1시간 교반했다. 그 후, 반응 용기 내의 혼합물을 교반하면서, 천천히 붕산트리메틸 1.3mL를 가했다. 그리고, 반응 용기 내를 -78℃로부터 실온으로 되돌리고, 혼합물을 2시간 교반했다. 반응 혼합물에 1규정의 염산 수용액을 혼합물의 pH가 3이 될 때까지 가했다.

[0276] 반응 혼합물의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 디클로로메탄과 잘 섞어 이 디클로로메탄을 회수하고, 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 디클로로메탄 5g에 용해시켜, 헥산 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0277] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, (4-([1,1'-비페닐]-4-일-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐)보론산을 얻었다(수량 3.26g, 수율 70%).

[0278] (2) 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌의 합성

[0279] 

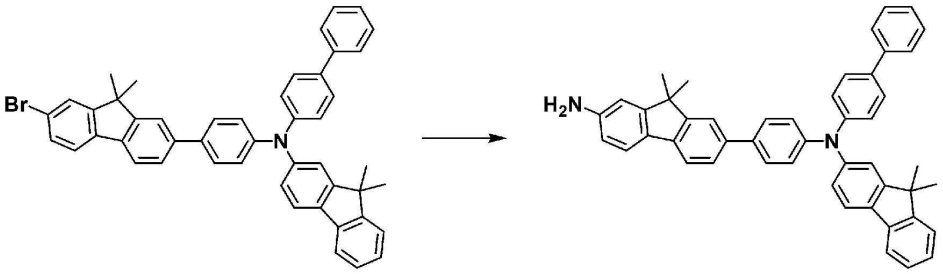
[0280] 반응 용기에, (4-([1,1'-비페닐]-4-일-(9,9디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐)보론산 3.26g, 2-브로모-7-요오도-9,9-디메틸-9H-플루오렌 2.71g, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.24g 및 톨루엔과 에탄올의 혼합 용매(4/1(V/V))를 가하고, 반응 용기 내를 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0281] 이어서, 반응 용기 내의 혼합물을 교반하면서, 미리 조제해둔 2M 탄산나트륨 수용액 10mL를 가했다. 그리고, 반응 용기 내의 혼합물을 환류시키면서 3시간 교반했다.

[0282] 반응 혼합물의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 톨루엔 5g에 용해시켜, 메탄올 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0283] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌을 얻었다(수량 3.26g, 수율 70%).

[0284] (3) 2-아미노-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌의 합성



[0285]

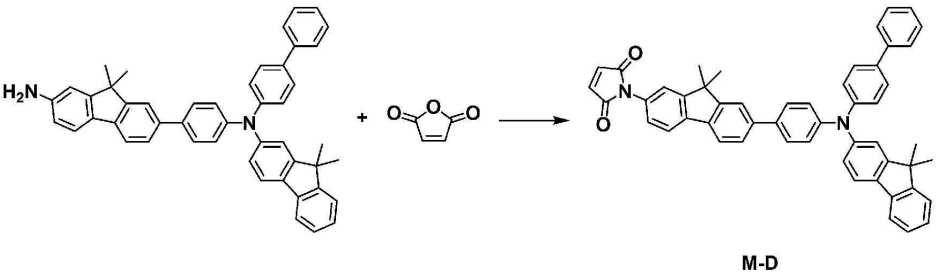
[0286] 반응 용기에, 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌 5.0g, $Pd(dba)_2$ 0.20g 및 트리페닐-tert-부틸포스포늄테트라플루오로보라토 0.10g을 가하고, 반응 용기 내를 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0287] 이어서, 반응 용기 내에, 톨루엔 70mL를 가하고, 플라스크 내의 혼합물을 교반하면서, 그것에 천천히 리튬비스(트리메틸실릴)아미드 1.3mol/L 테트라히드로푸란 용액 6.0mL(리튬비스(트리메틸실릴)아미드 7.82mmol 상당)를 가했다. 그리고, TLC에 의해 반응을 추적하면서 플라스크 내의 혼합물을 20시간 교반하고, 원료인 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌의 소실을 확인한 후, 반응 혼합물을 0℃로 냉각했다. 냉각한 반응 혼합물에 1규정의 염산 수용액 20mL를 가하여, 혼합물의 pH를 3으로 조제하고, 이어서 염화나트륨 수용액(농도 2mol/L)을 가하여, 혼합물의 pH를 12로 조제했다.

[0288] 이 pH를 조제한 혼합물을 KC 플록을 사용하여 흡인 여과하고, KC 플록을 톨루엔으로 세정하고, 이 톨루엔도 여과액으로서 회수했다. 여과액의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 여과액의 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물을 톨루엔 5g에 용해시켜, 헥산 100g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0289] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 2-아미노-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌을 얻었다(수량 4.81g, 수율 100%).

[0290] (2) 모노머 M-D의 합성



M-D

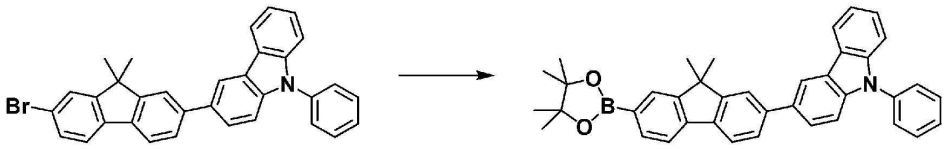
[0291]

[0292] 4-아미노트리페닐아민 대신에 2-아미노-9,9-디메틸-9H-플루오렌-N^1-[(1,1'-비페닐)-4-일]-N^1-9,9-디메틸플루오렌(4.8g)을 사용한 것 이외에는 비교합성예 1과 동일한 방법으로 모노머 M-D를 얻었다(수량 3.28g, 수율 61%). 모노머 M-D의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 이하에 나타낸다.

[0293] ^{1}H-NMR (DMSO, 500Hz) σ 7.96-7.90 (2H, m), 7.81-7.74 (4H, m), 7.68-7.65 (6H, m), 7.53 (1H, d, J=7.3), 7.46 (2H, t, J=7.7), 7.37-7.27 (6H, m), 7.22 (2H, s), 7.20-7.16 (4H, m), 7.08 (1H, dd, J=8.1, 2.1), 1.41 (12H, s)

[0294] [합성예 1-5] 모노머 M-E의 합성

[0295] (1) 3-(9,9-디메틸-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸의 합성

[0296] 

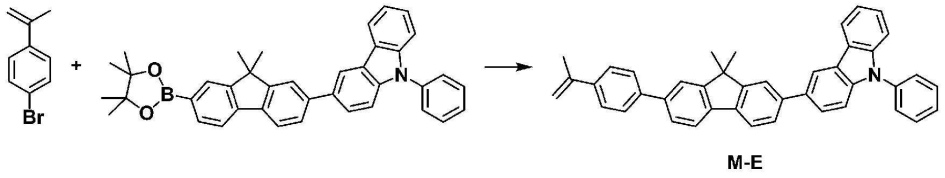
[0297] 반응 용기에, 3-(7-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸 10g, 비스(피나콜라토)디보론 5.4g, Pd(dppf)Cl_2·CH_2Cl_2 0.32g, 아세트산칼륨 4.8g 및 디옥산 80mL를 가하고, 반응 용기 내를 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0298] 이어서, 반응 용기 내를 100℃로 승온했다. 그리고, TLC에 의해 반응을 추적하면서 플라스크 내의 혼합물을 5시간 교반하고, 원료인 3-(7-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸의 소실을 확인한 후, 반응 혼합물을 실온으로 방랭했다.

[0299] 이 방랭한 반응 혼합물을 KC 플록을 사용하여 흡인 여과하고, KC 플록을 톨루엔으로 세정하고, 이 톨루엔도 여과액으로서 회수했다. 여과액의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 여과액의 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 고체로서 얻었다.

[0300] 얻어진 조생성물을 유발에서 갈아으깨어, 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(4/1(V/V)) 250g에 가하고, 실온에서 교반했다. 마지막으로 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 3-(9,9-디메틸-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸을 얻었다(수량 10.57g, 수율 97%).

[0301] (2) 모노머 M-E의 합성

[0302] 

[0303] 반응 용기에 1-브로모-4-(1-프로펜-2-일)벤젠 4.0g, 3-(9,9-디메틸-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸 10.57g, 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 0.65g, 탄산나트륨 5.6g 및 톨루엔 200mL를 가하고 반응 용기 내를 탈기한 후에 질소 분위기로 했다.

[0304] 이어서, 반응 용기 내를 80℃로 승온했다. 그리고, TLC에 의해 반응을 추적하면서 반응 용기 내의 혼합물을 5시간 교반하고, 원료인 3-(9,9-디메틸-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9H-플루오렌-2-일)-9-페닐-9H-카르바졸의 소실을 확인한 후, 반응 혼합물을 실온으로 방랭했다.

[0305] 이 방랭한 반응 혼합물을 KC 플록을 사용하여 흡인 여과하고, KC 플록을 톨루엔으로 세정하고, 이 톨루엔도 여과액으로서 회수했다. 여과액의 수층과 유기층을 나누고, 수층을 톨루엔과 잘 섞어 이 톨루엔을 회수하고, 여과액의 유기층과 합쳐, 이것을 물로 세정한 후, 감압하여 용매를 제거하고, 조생성물을 고체로서 얻었다.

[0306] 얻어진 조생성물을 유발에서 갈아으깨어, 아세토니트릴 200g에 가하고, 실온에서 교반했다. 마지막으로 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 모노머 M-E를 얻었다(수량 6.73g, 수율 65%). 모노머 M-

E의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 이하에 나타낸다.

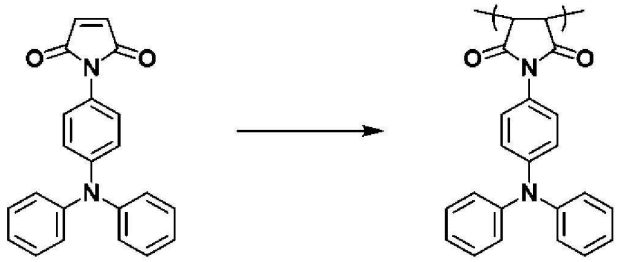
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500Hz) σ 8.42 (1H, d, J=1.4), 8.24 (1H, d, J=7.7), 7.83 (2H, dd,J=10.7, 7.8), 7.78 (1H, d, J=1.1), 7.72 (2H, ddd, J=8.7, 8.7, 1.7), 7.68-7.57 (10H, m), 7.50-7.48 (2H, m), 7.44 (2H, d, J=3.1), 7.34-7.30 (1H, m), 5.46 (1H, s), 5.13 (1H, s), 2.21 (3H, s), 1.63 (6H, s)

[0307]

[0308] [2] 폴리머의 합성 및 그 평가

[0309] (1) 폴리머의 합성

[0310] [비교예 1] 폴리머 P-X의 합성



M-X P-X

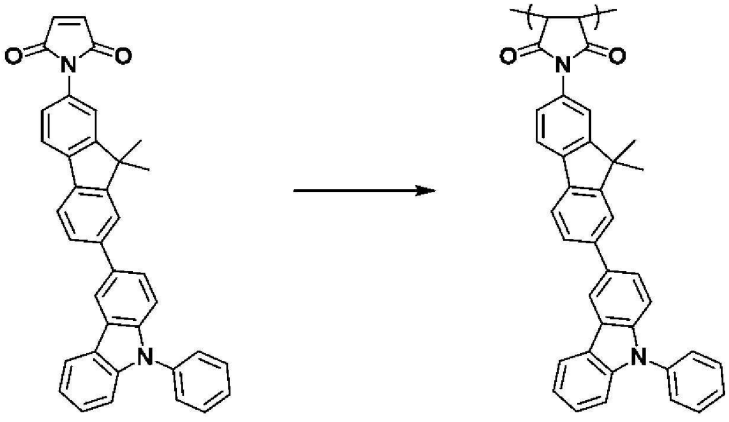
[0311]

[0312] 반응 용기에, 모노머 M-X 2.0g, AIBN 0.10g 및 디메틸포름아미드 11.9g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0313] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(5/2(V/V)) 140g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0314] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 폴리머 X를 얻었다(수량:1.8g, 수율:90%). GPC 측정의 결과, 폴리머 X의 Mn은 2,600이며, Mw는 3,300이었다.

[0315] [실시예 1-1] 폴리머 P-A의 합성



M-A P-A

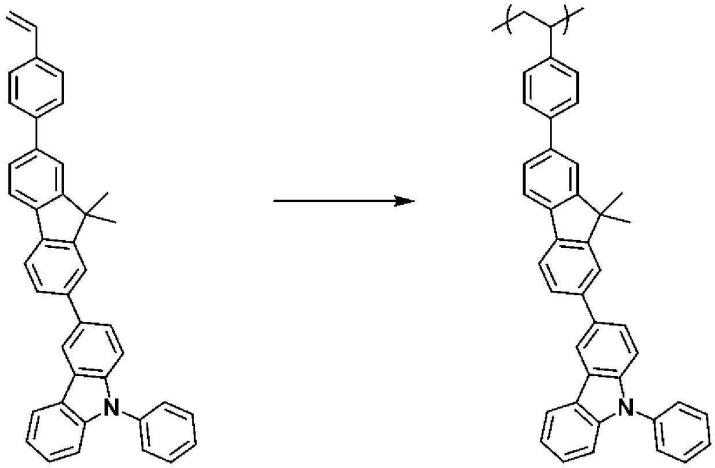
[0316]

[0317] 반응 용기에, 모노머 M-A 3.0g, AIBN 0.150g 및 디메틸포름아미드 13g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0318] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(1/1(V/V)) 150g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0319] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 폴리머 A를 얻었다(수량:2.1g, 수율:71%). GPC 측정의 결과, 폴리머 A의 Mw는 3,900이며, 분산도 Mw/Mn은 1.26이었다.

[0320] [실시예 1-2] 폴리머 P-B의 합성



M-B P-B

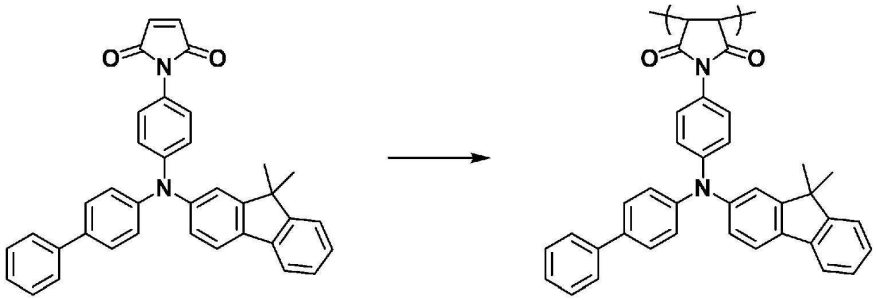
[0321]

[0322] 반응 용기에, 모노머 M-B 1.0g, AIBN 0.030g 및 아니솔 7.6g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 7시간 교반했다.

[0323] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 아세트산에틸 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0324] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 폴리머 P-B를 얻었다(수량:0.62g, 수율:62%). GPC 측정의 결과, 폴리머 P-B의 Mw는 15,400이며, 분산도 Mw/Mn은 1.57이었다.

[0325] [실시예 1-3] 폴리머 P-C의 합성



M-C P-C

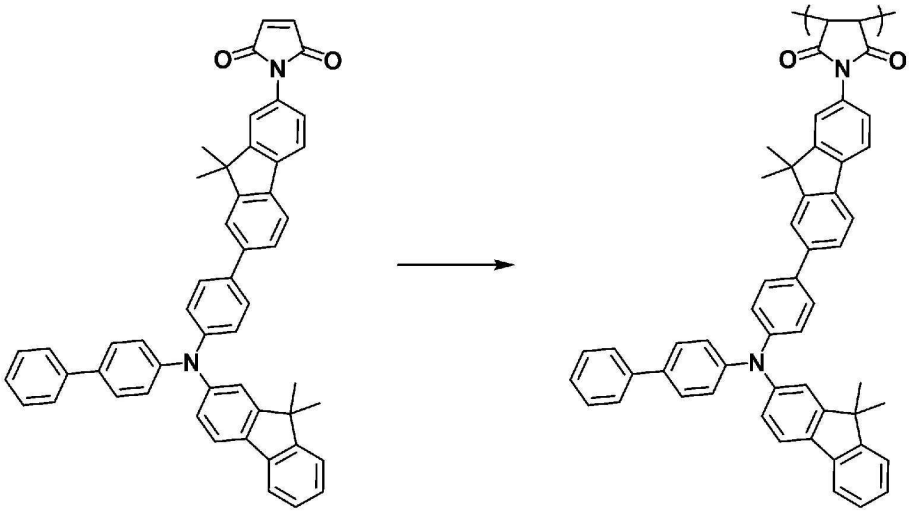
[0326]

[0327] 반응 용기에, 모노머 M-C 1.0g, AIBN 0.050g 및 디메틸포름아미드 5.3g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0328] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 아세트산에틸과 디메틸포름아미드의 혼합 용매(5/1(V/V)) 75g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0329] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 폴리머 P-C를 얻었다(수량:0.87g, 수율:87%). GPC 측정의 결과, 폴리머 P-C의 Mw는 4,700이며, 분산도 Mw/Mn은 1.50이었다.

[0330] [실시예 1-4] 폴리머 P-D의 합성



M-D P-D

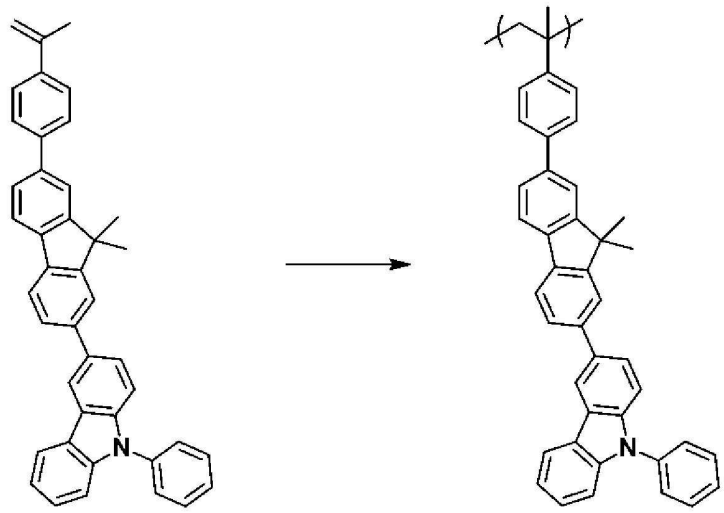
[0331]

[0332] 반응 용기에, 모노머 M-D 1.0g, AIBN 0.080g 및 디메틸포름아미드 5.3g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0333] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 아세트산에틸과 디메틸포름아미드의 혼합 용매(5/1(V/V)) 75g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0334] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 폴리머 P-D를 얻었다(수량:0.42g, 수율:42%). GPC 측정의 결과, 폴리머 P-D의 Mw는 4,000이며, 분산도 Mw/Mn은 1.12였다.

[0335] [실시예 1-5] 폴리머 P-E의 합성



M-E P-E

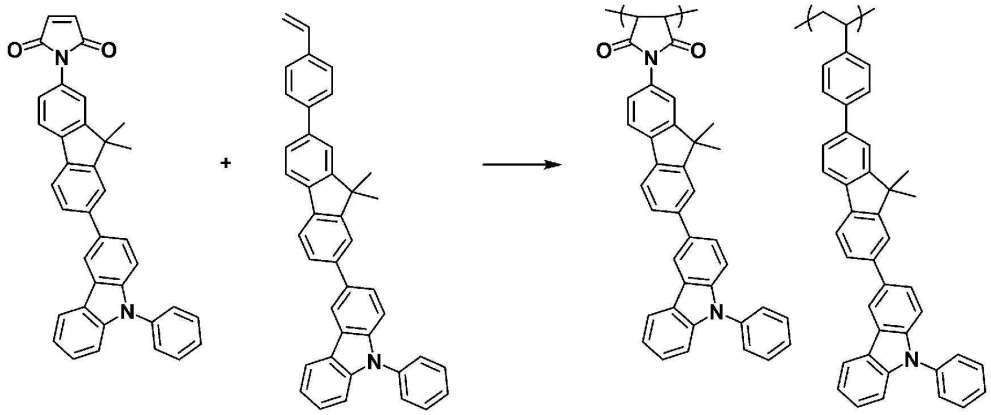
[0336]

[0337] 반응 용기에, 모노머 M-E 1.5g, AIBN 0.150g 및 아니솔 8.3g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0338] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 아세트산에틸 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0339] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 폴리머 P-E를 얻었다(수량:0.50g, 수율:33%). GPC 측정의 결과, 폴리머 P-E의 Mw는 2,000이며, 분산도 Mw/Mn은 1.05였다.

[0340] [실시예 1-6] 코폴리머 P-AB의 합성



M-A M-B P-AB

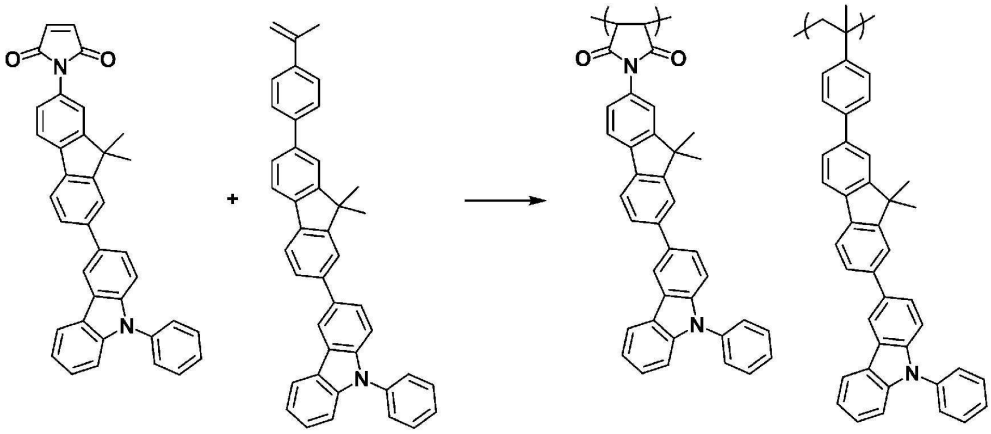
[0341]

[0342] 반응 용기에, 모노머 M-A 0.5g, 모노머 M-B 0.5g, AIBN 0.050g 및 아니솔 4. 1g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0343] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(1/4(V/V)) 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0344] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 코폴리머 P-AB를 얻었다(수량:0.78g, 수율:78%). GPC 측정의 결과, 코폴리머 P-AB의 Mw는 147,000이며, 분산도 Mw/Mn은 2.26이었다.

[0345] [실시예 1-7] 코폴리머 P-AE의 합성



M-A M-E P-AE

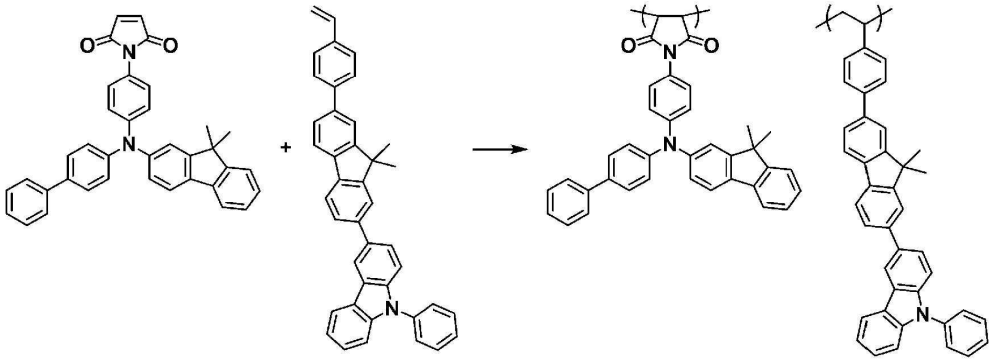
[0346]

[0347] 반응 용기에, 모노머 M-A 0.72g, 모노머 M-E 0.75g, AIBN 0.147g 및 아니솔 8.1g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0348] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(1/4(V/V)) 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0349] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 코폴리머 P-AB를 얻었다(수량:1.18g, 수율:73%). GPC 측정의 결과, 코폴리머 P-AB의 Mw는 33,000이며, 분산도 Mw/Mn은 5.19였다.

[0350] [실시예 1-8] 코폴리머 P-CB의 합성



M-C M-B P-CB

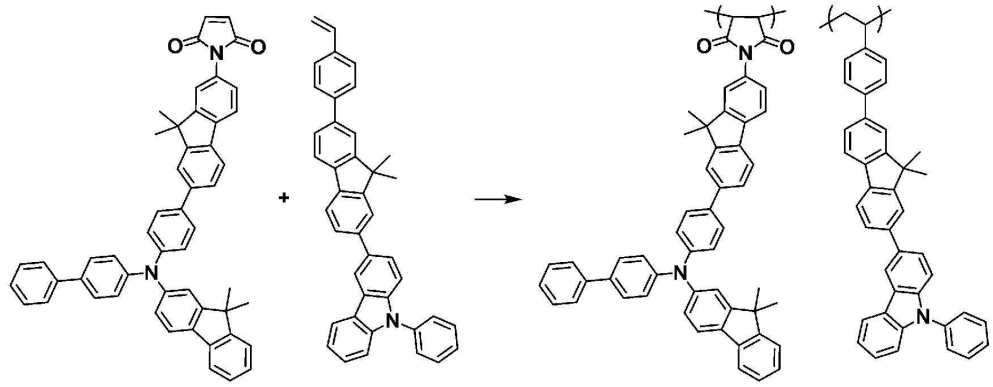
[0351]

[0352] 반응 용기에, 모노머 M-C 0.5g, 모노머 M-B 0.5g, AIBN 0.050g 및 아니솔 7.0g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0353] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(1/4(V/V)) 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0354] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 코폴리머 P-CB를 얻었다(수량:0.42g, 수율:42%). GPC 측정의 결과, 코폴리머 P-CB의 Mw는 277,000이며, 분산도 Mw/Mn은 3.38이었다.

[0355] [실시예 1-9] 코폴리머 P-DB의 합성



M-D M-B P-DB

[0356]

[0357] 반응 용기에, 모노머 M-D 0.6g, 모노머 M-B 0.45g, AIBN 0.050g 및 아니솔 5.49g을 넣고, 반응 용기 내를 질소로 치환한 후, 80℃에서 20시간 교반했다.

[0358] 반응 혼합물을 실온까지 방랭한 후, 방랭한 반응 혼합물을 메탄올과 아세트산에틸의 혼합 용매(1/4(V/V)) 50g에 적하하고, 실온에서 교반했다.

[0359] 마지막으로, 석출된 고체를 여과로 회수하고, 회수한 고체를 감압하에서 건조시켜, 코폴리머 P-DB를 얻었다(수량:0.25g, 수율:24%). GPC 측정의 결과, 코폴리머 P-DB의 Mw는 74,000이며, 분산도 Mw/Mn은 3.10이었다.

[0360] (2) 내열성의 평가

[0361] 모노머 M-A, 폴리머 P-A, 폴리머 P-B, 폴리머 P-C, 폴리머 P-D, 폴리머 P-E, 코폴리머 P-AE 및 폴리머 P-X를 사용하여, TG의 측정을 행했다. 대기하에서, 10℃/1분의 승온 속도로 500℃까지 승온하고, 5% 중량 감소했을 때의 온도를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 500℃에서 중량 감소가 5% 미만인 경우에는, >500이라고 기재했다.

표 1

[0362]

화합물	5% 중량 감소 온도(℃)
M-A	>500
P-A	>500
P-B	431
P-C	413
P-D	431
P-E	389
P-AE	418
P-X	370

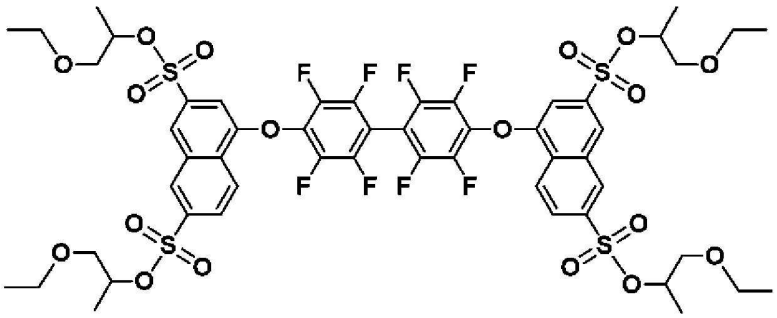
[0363] 본 발명의 폴리머는 비교예의 폴리머보다 우수한 내열성을 나타냈다. 또 본 발명의 폴리머의 모노머도 우수한 내열성을 나타냈다.

[0364] [3] 전하수송성 바니시의 조제 및 그 평가

[0365] (1) 전하수송성 바니시의 조제

[0366] [실시예 2-1]

[0367] 폴리머 P-A 124mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 292mg을, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르 5g, 벤조산부틸 3g 프탈산디메틸 2g의 혼합 용매에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2μm의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 A를 얻었다. 또한 아릴술폰산에스테르 SE-A는 국제공개 제2017/217455호에 기재된 방법에 따라 합성했다. 또 아릴술폰산에스테르 SE-A의 구조를 이하에 나타낸다.



SE-A

[0368]

[0369] [실시예 2-2]

[0370] 폴리머 P-B 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 278mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2μm의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 B를 얻었다.

[0371] [실시예 2-3]

[0372] 코폴리머 P-AB 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 292mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2μm의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 C를 얻었다.

[0373] [실시예 2-4]

[0374] 폴리머 P-C 208mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 208mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2μm의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 D를 얻었다.

[0375] [실시예 2-5]

[0376] 폴리머 P-D 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 278mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2μm의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 E를 얻었다.

[0377] [실시예 2-6]

[0378] 폴리머 P-E 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 278mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시

켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2㎛의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 F를 얻었다.

[0379] [실시예 2-7]

[0380] 코폴리머 P-AE 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 278mg을, 4-메톡시톨루엔10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2㎛의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 G를 얻었다.

[0381] [실시예 2-8]

[0382] 코폴리머 P-CB 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 278mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2㎛의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 H를 얻었다.

[0383] [실시예 2-9]

[0384] 코폴리머 P-DB 139mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 278mg을, 4-메톡시톨루엔 10g에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2㎛의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 I를 얻었다.

[0385] [비교예 2]

[0386] 폴리머 P-X 186mg과 아릴술폰산에스테르 SE-A 340mg을, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르 5g, 벤조산부틸 3g 및 프탈산디메틸 2g의 혼합 용매에 넣고, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 얻어진 용액을 구멍 직경 0.2㎛의 PTFE제 필터를 사용하여 여과하고, 전하수송성 바니시 J를 얻었다.

[0387] (2)굴절률(n) 및 소쇠계수(k)의 평가

[0388] 전하수송성 바니시 A~D를 각각 스핀 코터를 사용하여 석영 기판에 도포한 후, 대기 분위기하, 120℃에서 1분간, 200℃에서 15분간 순차적으로 가열하여, 석영 기판 상에 50nm의 균일한 박막을 형성했다.

[0389] 얻어진 박막 부착 석영 기판을 사용하여, 파장 400~800nm에 있어서의 평균 굴절률(n) 및 파장 400~800nm에 있어서의 평균 소쇠계수(k)의 측정을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0390]

	전하수송성 바니시	n	k
실시예2-1	A	1.655	0.016
실시예2-2	B	1.725	0.010
실시예2-3	C	1.716	0.011
비교예2	J	1.629	0.023

[0391] 표 2에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 전하수송성 박막은 비교예에 비해 굴절률이 높고, 소쇠계수가 낮은 값이었다. 또 그 값은 굴절률이 1.65 이상으로 높고, 소쇠계수가 0.020 이하로 낮았다. 이것은 알킬플루오렌을 포함하는 골격이 고굴절, 고투명이기 때문이다.

[0392] [4] SLD의 제작 및 특성 평가

[0393] [실시예 3]

[0394] 전하수송성 바니시 A를 스핀 코터를 사용하여 ITO 기판 상에 도포한 후, 대기 분위기하, 120℃에서 1분간, 230℃에서 15분간 순차적으로 가열하여, ITO 기판 상에 막두께 50nm의 전하수송성 박막을 형성했다. 또한 ITO 기판으로서는 패터닝된 두께 50nm의 ITO막이 표면에 형성된, 25㎜×25㎜×0.7t의 유리 기판을 사용하고, 사용 전에 O_2 플라즈마 세정 장치(150W, 30초간)에 의해 표면 상의 불순물을 제거했다.

[0395] 이 위에, 증착 장치(진공도 1.0×10^{-5}Pa)를 사용하여 0.2nm/초로 막두께 80nm의 알루미늄 박막을 형성했다. 그 후, 공기 중의 산소, 물 등의 영향에 따른 특성 열화를 방지하기 위해서, 밀봉 기판에 의해 밀봉했다. 밀봉은 이하의 순서로 행했다. 산소 농도 2ppm 이하, 노점 -76℃ 이하의 질소 분위기 중에서, SLD를 밀봉 기판 사이에 넣고, 밀봉 기판을 접착제((주)MORESCO제, 모레스코모이스처컷트 WB90US(P))에 의해 첩합했다. 이 때, 포수제(다이닉(주)제 HD-071010W-40)를 SLD와 함께 밀봉 기판 내에 넣었다. 첩합한 밀봉 기판에 대하여, UV광을 조사(파장:365nm, 조사량:6,000mJ/cm^2)한 후, 80℃에서 1시간 어닐링 처리하여 접착제를 경화시켰다.

[0396] 제작한 SLD에 전압 4V를 가했을 때의 전류밀도를 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0397]

	전류밀도 (mA/cm^3)
실시예3	213

[0398] 표 3에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 제작한 전하수송성 박막은 양호한 전하수송성을 나타냈다.

[0399] [5] HOD의 제작 및 특성 평가

[0400] [실시예 4-1~4-6]

[0401] 전하수송성 바니시 C, D, E, G, H 및 I를 각각 스핀 코터를 사용하여 ITO 기판 상에 도포한 후, 대기 분위기하, 120℃에서 1분간, 180℃에서 15분간 순차적으로 가열하여, ITO 기판 상에 막두께 50nm의 전하수송성 박막을 형성했다. 또한 ITO 기판으로서는 패터닝된 두께 150nm의 ITO막이 표면에 형성된, 25mm×25mm×0.7t의 유리 기판을 사용하고, 사용 전에 O_2 플라즈마 세정 장치(150W, 30초간)에 의해 표면 상의 불순물을 제거했다.

[0402] 이 위에, 증착 장치(진공도 1.0×10^{-5}Pa)를 사용하여, 0.2nm/초로 막두께 30nm의 α-NPD의 박막을 형성하고, 또한 이 위에, 0.2nm/초로 막두께 80nm의 알루미늄의 박막을 형성했다. 실시예 1-1과 마찬가지의 방법으로 밀봉 기판에 의해 밀봉하고, HOD를 얻었다.

[0403] 제작한 HOD에 전압 4V를 가했을 때의 전류밀도를 측정했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0404]

	전하수송성 바니시	전류밀도 (mA/cm^3)
실시예4-1	C	1394
실시예4-2	D	1030
실시예4-3	E	250
실시예4-4	G	276
실시예4-5	H	1180
실시예4-6	I	163

[0405] 표 4에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 전하수송성 바니시로부터 제작한 전하수송성 박막은, 정공수송층으로서 자주 사용되는 α-NPD에 대한 양호한 홀 주입성을 나타냈다.