(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월25일
(11) 등록번호 10-1624371
(24) 등록일자 2016년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C08G 61/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7004247
(22) 출원일자(국제) 2009년07월29일
심사청구일자 2014년04월30일
(85) 번역문제출일자 2011년02월24일
(65) 공개번호 10-2011-0043717
(43) 공개일자 2011년04월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/063456
(87) 국제공개번호 WO 2010/013723
국제공개일자 2010년02월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-194522 2008년07월29일 일본(JP)
JP-P-2009-037660 2009년02월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007528916 A
JP2008106241 A*
US20050146263 A1
US20070102695 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

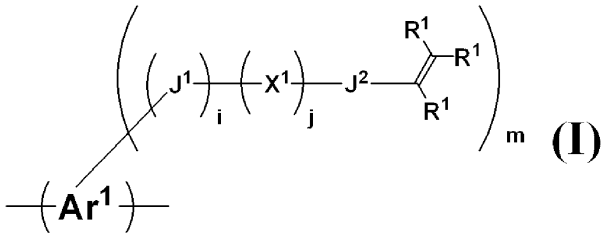
(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 쥬오꾸 신카와 2쪼메 27반 1고
(72) 발명자
나까따니, 도모야
일본 3050821 이바라끼껭 츠꾸바시 가스가 1-6-2-505
가와구찌, 게이꼬
일본 8470832 사가껭 가라쯔시 이시시 2998-6
(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 지무근

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

(57) 요 약

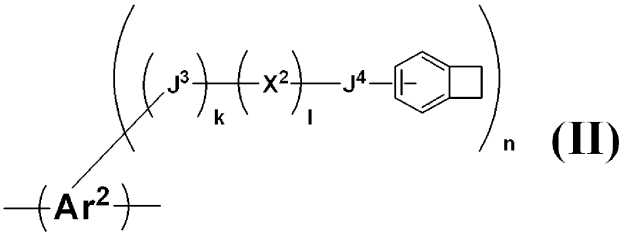
본 발명은 하기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 및 하기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물에 관한 것이다.



(I)

(화학식 (I) 중, Ar^1은 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 2가의 방향족 아민을 나타내고, J^1 및 J^2는 각각 독립적으로 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, X^1은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, i는 0 내지 3의 정수이고, j는 0 또는 1이고, m은 1 또는 2이고, R^1은 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 등을 나타냄)

(뒷면에 계속)



(II)

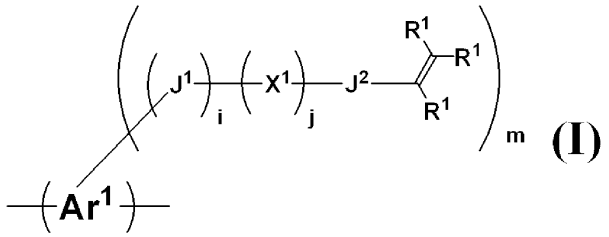
(화학식 (II) 중, Ar^2는 플루오렌-디일기를 나타내고, J^3 및 J^4는 각각 독립적으로 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, X^2는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, k는 0 내지 3의 정수이고, l은 0 또는 1이고, n은 1 또는 2임)

명 세 서

청구범위

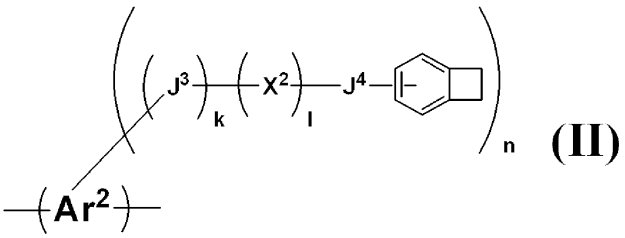
청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 및 하기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물.



(I)

(화학식 (I) 중, Ar^1은 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 2가의 방향족 아민을 나타내고, J^1 및 J^2는 각각 독립적으로 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, X^1은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, i는 0 내지 3의 정수이고, j는 0 또는 1이고, m은 1 또는 2이고, R^1은 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고, 복수 존재하는 R^1은 동일하거나 상이할 수도 있고, J^1, J^2, X^1, i 및 j가 복수 존재하는 경우, 이들은 각각 동일하거나 상이할 수도 있음)



(II)

(화학식 (II) 중, Ar^2는 플루오렌-디일기를 나타내고, J^3 및 J^4는 각각 독립적으로 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, X^2는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, k는 0 내지 3의 정수이고, l은 0 또는 1이고, n은 1 또는 2이고, J^3, J^4, X^2, k 및 l이 복수 존재하는 경우, 이들은 각각 동일하거나 상이할 수도 있음)

청구항 2

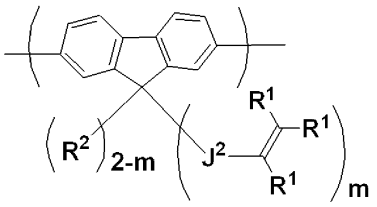
제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)에서, Ar^1이 플루오렌-디일기인 고분자 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)에서, i 및 j가 0인 고분자 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 (III)으로 표시되는 반복 단위인 고분자 화합물.



(III)

(화학식 (III) 중, J^2, R^1 및 m은 상기와 동일 의미를 갖고, R^2는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타냄)

청구항 5

제1항에 있어서, m이 2인 고분자 화합물.

청구항 6

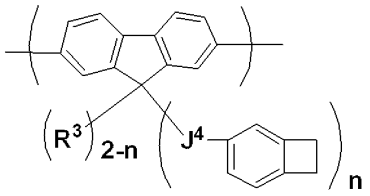
제1항에 있어서, J^2가 알킬렌기인 고분자 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 (II)에서, k 및 l이 0인 고분자 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 화학식(II)로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 (IV)로 표시되는 반복 단위인 고분자 화합물.



(IV)

(화학식 (IV) 중, J^4 및 n은 상기와 동일 의미를 갖고, R^3은 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타냄)

청구항 9

제1항에 있어서, n이 2인 고분자 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서, J^4가 직접 결합 또는 알킬렌기인 고분자 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서, 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 1×10^3 내지 1×10^8인 고분자 화합물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 함유하는 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물과 용매를 함유하는 액상 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 함유하는 박막.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 박막.

청구항 16

양극 및 음극을 포함하는 전극과, 이 전극 사이에 설치되고 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 발광층 및/또는 이 전극 사이에 설치되고 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 포함하는 전하 수송층을 갖는 발광 소자.

청구항 17

양극 및 음극을 포함하는 전극과, 이 전극 사이에 설치되고 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 발광층 및/또는 이 전극 사이에 설치되고 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 전하 수송층을 갖는 발광 소자.

청구항 18

제16항에 기재된 발광 소자를 구비한 면상 광원.

청구항 19

제16항에 기재된 발광 소자를 구비한 표시 장치.

청구항 20

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 이루어지는 유기 트랜지스터.

청구항 21

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 화합물을 이용하여 이루어지는 유기 광전 변환 소자.

청구항 22

제17항에 기재된 발광 소자를 구비한 면상 광원.

청구항 23

제17항에 기재된 발광 소자를 구비한 표시 장치.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자 화합물(특히는, 플루오렌계 고분자 화합물) 및 그것을 이용한 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고분자량의 발광 재료나 전하 수송 재료는 발광 소자에 있어서의 유기층에 이용되는 재료 등으로서 유용한 점에서, 여러가지로 검토되고 있다. 그 중에서도, 적층형 발광 소자를 제작하기 위해서, 벤조시클로부텐 잔기만을 가교기로서 갖고, 분자내·분자간 가교시킴으로써, 상기 유기층을 경화시킬 수 있는 고분자 화합물이 제안되어 있다(특허 문헌 1 및 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2005/035221호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-106241호 공보

발명의 내용

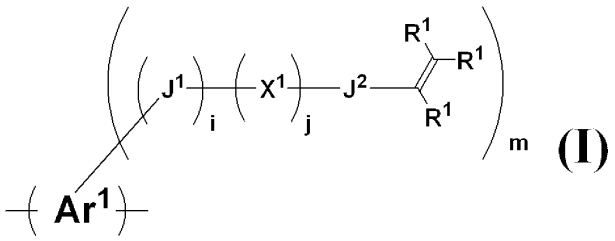
해결하려는 과제

[0004] 그러나, 상기 고분자 화합물은 경화성이 충분하지 않다.

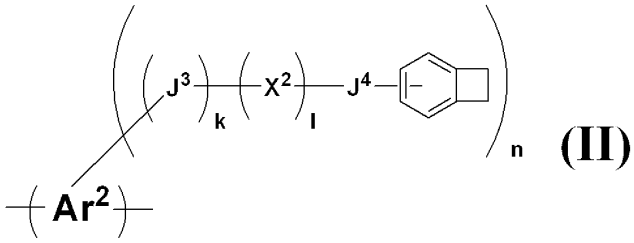
[0005] 따라서, 본 발명은 충분한 경화성을 나타내는 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 첫째로, 하기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 및 하기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물을 제공한다.

[0007] 

[0008] (화학식 (I) 중, Ar^1은 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 2가의 방향족 아민을 나타내고, J^1 및 J^2는 각각 독립적으로 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, X^1은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, i는 0 내지 3의 정수이고, j는 0 또는 1이고, m은 1 또는 2이고, R^1은 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고, 복수 존재하는 R^1은 동일하거나 상이할 수도 있고, J^1, J^2, X^1, i 및 j가 복수 존재하는 경우, 이들은 각각 동일하거나 상이할 수도 있음)



(II)

[0009]

[0010] (화학식 (II) 중, Ar^2는 플루오렌-디일기를 나타내고, J^3 및 J^4는 각각 독립적으로 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, X^2는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, k는 0 내지 3의 정수이고, l은 0 또는 1이고, n은 1 또는 2이고, J^3, J^4, X^2, k 및 l이 복수 존재하는 경우, 이들은 각각 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0011] 본 발명은 둘째로, 상기 고분자 화합물을 함유하는 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명은 셋째로, 상기 고분자 화합물과 용매를 함유하는 액상 조성물을 제공한다.

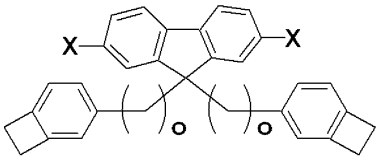
[0013] 본 발명은 넷째로, 상기 고분자 화합물을 함유하는 박막 및 상기 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 박막을 제공한다.

[0014] 본 발명은 다섯째로, 양극 및 음극을 포함하는 전극과, 이 전극 사이에 설치되고 상기 고분자 화합물을 포함하는 발광층 및/또는 이 전극 사이에 설치되고 상기 고분자 화합물을 포함하는 전하 수송층을 갖는 발광 소자, 및 양극 및 음극을 포함하는 전극과, 이 전극 사이에 설치되고 상기 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 발광층 및/또는 이 전극 사이에 설치되고 상기 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 전하 수송층을 갖는 발광 소자를 제공한다.

[0015] 본 발명은 여섯째로, 상기 발광 소자를 구비한 면상 광원 및 표시 장치를 제공한다.

[0016] 본 발명은 일곱째로, 상기 고분자 화합물을 이용하여 이루어지는 유기 트랜지스터 및 유기 광전 변환 소자를 제공한다.

[0017] 본 발명은 여덟째로, 하기 화학식 (XII)로 표시되는 화합물을 제공한다.

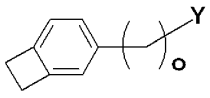


(XII)

[0018]

[0019] (화학식 중, X는 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산 잔기 또는 붕산 에스테르 잔기를 나타내고, o는 4 내지 10의 정수이고, 2개 존재하는 o는 동일하거나 상이할 수도 있고, 2개 존재하는 X는 동일하거나 상이할 수도 있음)

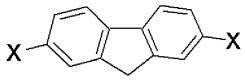
[0020] 본 발명은 아홉째로, 하기 화학식 (XIII)으로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 (XIV)로 표시되는 화합물을 염기 중에서 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 (XII)로 표시되는 화합물의 제조 방법을 제공한다.



(XIII)

[0021]

[0022] (화학식 중, Y는 할로겐 원자를 나타내고, o는 상기와 동일 의미를 가짐)

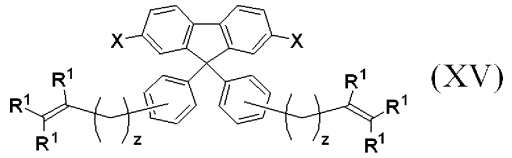


(XIV)

[0023]

[0024] (화학식 중, X는 상기와 동일 의미를 가짐)

[0025] 본 발명은 열째로, 하기 화학식 (XV)로 표시되는 화합물을 제공한다.

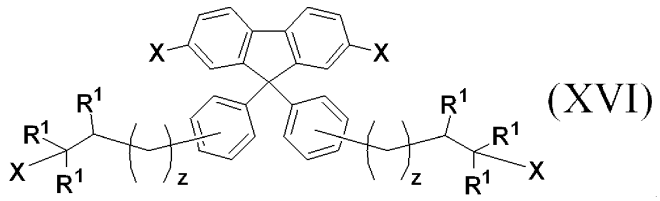


(XV)

[0026]

[0027] (화학식 중, z는 1 내지 10의 정수를 나타내고, X 및 R^1은 상기와 동일 의미를 가짐)

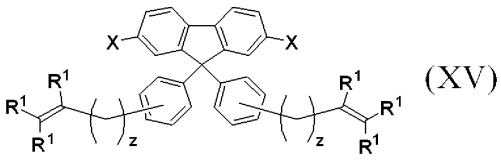
[0028] 본 발명은 열한번째로, 하기 화학식 (XVI)으로 표시되는 화합물을 염기 중에서 반응시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 (XV)로 표시되는 화합물의 제조 방법을 제공한다.



(XVI)

[0029]

[0030] (화학식 중, X, R^1 및 z는 상기와 동일 의미를 가짐)



(XV)

[0031]

[0032] (화학식 중, z는 1 내지 10의 정수를 나타내고, X 및 R^1은 상기와 동일 의미를 가짐)

발명의 효과

[0033] 본 발명의 고분자 화합물은 우수한 경화성(예를 들면, 열 경화성)을 나타내는 고분자 화합물이다. 또한, 바람직한 실시 형태로서는, 본 발명의 화합물은 우수한 수명도 나타내는 고분자 화합물이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명의 고분자 화합물은 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 및 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물이다. 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위는 각각 1종만 포함되어 있거나 2종 이상 포함되어 있을 수도 있다.

[0035] <고분자 화합물>

[0036] 본 발명의 화합물은 상기 화학식 (I) 및 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물이지만, 경화성의 관점에서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위를 2종 이상 가질 수도 있고, 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 2종 이상 가질 수도 있다.

[0037] -화학식 (I)로 표시되는 반복 단위-

[0038] 상기 화학식 (I) 중, Ar^1로서는, 내구성의 관점에서는 아릴렌기가 바람직하고, 전하 수송성의 관점에서는 2가의 복소환기가 바람직하고, 정공 수송의 관점에서는 2가의 방향족 아민이 바람직하다.

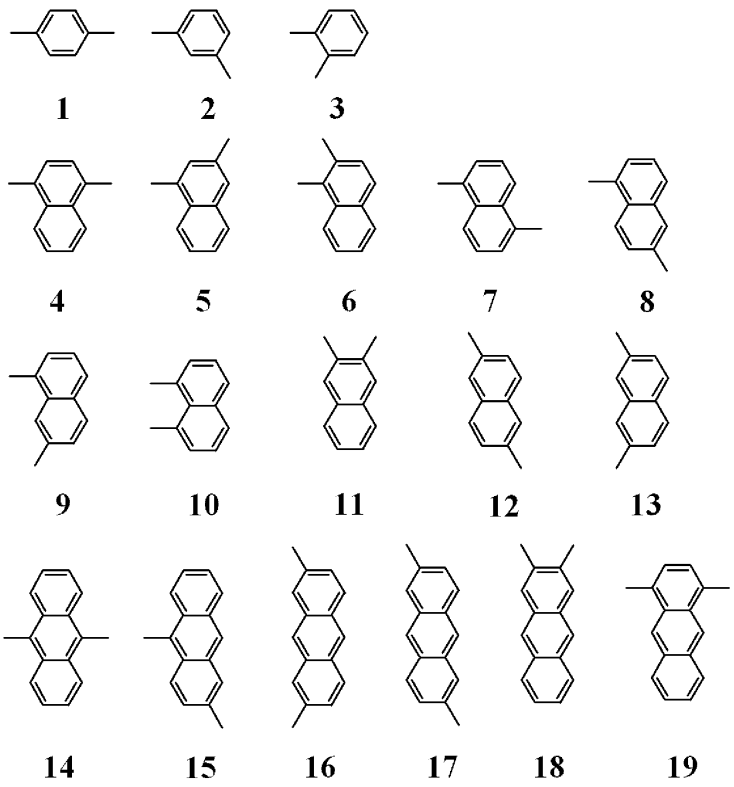
[0039] 상기 화학식 (I) 중, Ar^1로 표시되는 아릴렌기는 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단이고, 축합환을 갖는 것, 독립한 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌기 등을 통해 결합된 기도 포함한다. 상기 아릴렌기는 치환기를 가질 수도 있다. 상기 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산

이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있고, 얻어지는 화합물의 용해성, 형광 특성, 합성의 행하기 용이함, 소자로 한 경우의 특성 등의 관점에서, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐 원자 및 시아노기가 바람직하다.

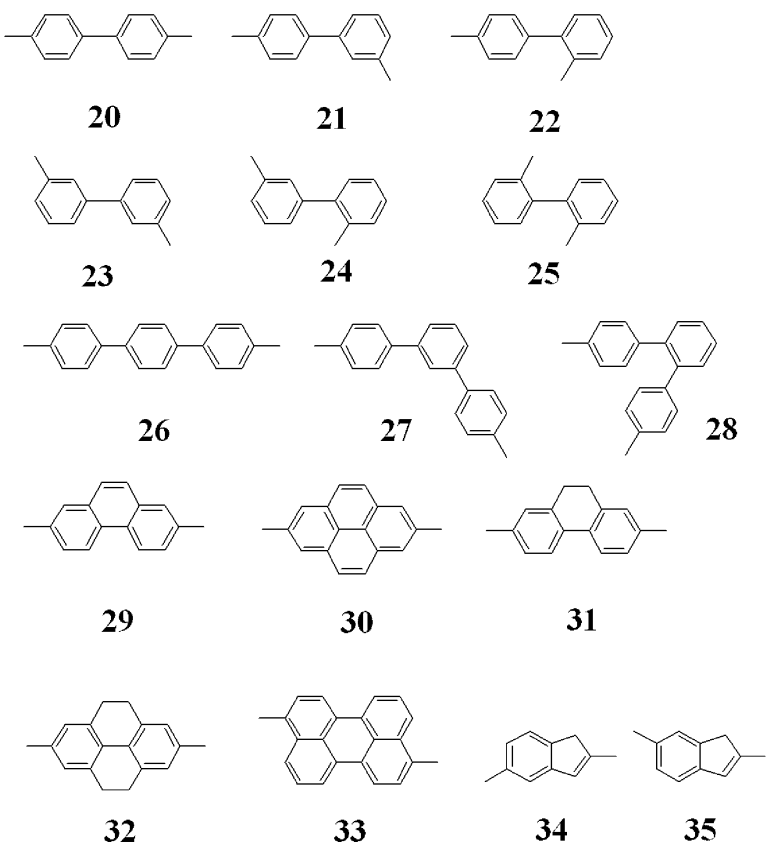
[0040] Ar^1로 표시되는 아릴렌기에 있어서, 치환기를 제외한 부분의 탄소수는 통상 6 내지 60이고, 바람직하게는 6 내지 20이고, 치환기를 포함시킨 전체 탄소수는 통상 6 내지 100이다.

[0041] Ar^1로 표시되는 아릴렌기로서는, 예를 들면 페닐렌기(하기 화학식 1 내지 3), 나프탈렌디일기(하기 화학식 4 내지 13), 안트라센-디일기(하기 화학식 14 내지 19), 비페닐-디일기(하기 화학식 20 내지 25), 터페닐-디일기(하기 화학식 26 내지 28), 축합환 화합물기(하기 화학식 29 내지 35), 플루오렌-디일기(하기 화학식 36 내지 38), 벤조플루오렌-디일(하기 화학식 39 내지 46) 등을 들 수 있으며, 내구성의 관점에서는 페닐렌기, 나프탈렌디일기, 안트라센-디일기, 비페닐-디일기, 플루오렌-디일기, 벤조플루오렌-디일기가 바람직하고, 나프탈렌디일기, 안트라센-디일기, 비페닐-디일기, 플루오렌-디일기, 벤조플루오렌-디일기가 보다 바람직하고, 나프탈렌디일기, 안트라센-디일기, 플루오렌-디일기, 벤조플루오렌-디일기가 더욱 바람직하고, 플루오렌-디일기, 벤조플루오렌-디일기가 특히 바람직하고, 플루오렌-디일기가 가장 바람직하다. 또한, Ar^1로 표시되는 아릴렌기로서는, 얻어지는 화합물의 합성의 용이함의 관점에서는 페닐렌기, 플루오렌-디일기가 바람직하고, p-페닐렌, m-페닐렌, 2,7-플루오렌-디일기가 보다 바람직하고, p-페닐렌, 2,7-플루오렌-디일기가 특히 바람직하다. 또한, 이하의 기는 치환기를 가질 수도 있다.

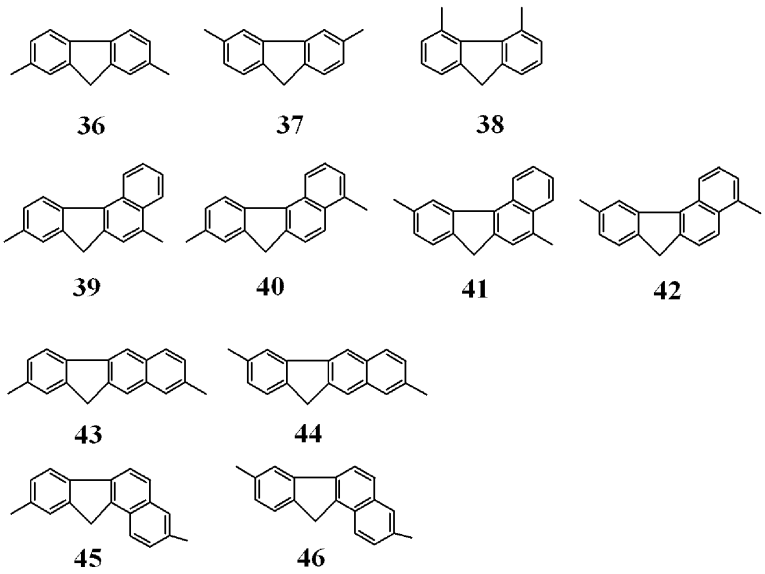
[0042]



[0043]



[0044]



[0045] 상기 치환기인 알킬기는 직쇄, 분지, 환상 중 어느 것일 수도 있고, 치환기를 가질 수도 있다. 상기 알킬기는 탄소수가 통상 1 내지 20이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 라우릴기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기 등이다.

[0046] 상기 치환기인 알콕시기는 직쇄, 분지, 환상 중 어느 것일 수도 있고, 치환기를 가질 수도 있다. 상기 알콕시기는 탄소수가 통상 1 내지 20이고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, 이소부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기, 라우릴옥시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로헥실옥시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 메톡시메틸옥시기, 2-메톡

시에틸옥시기 등이다.

[0047] 상기 치환기인 알킬티오기는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 것일 수도 있고, 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 구체적으로는 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 이소프로필티오기, 부틸티오기, 이소부틸티오기, t-부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 시클로헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 노닐티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기, 라우릴티오기, 트리플루오로메틸티오기 등이 예시된다.

[0048] 상기 치환기인 아릴기는 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제외한 원자단이고, 축합환을 갖는 것, 독립한 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합된 것을 포함한다. 상기 아릴기는 탄소수가 통상 6 내지 60이고, 바람직하게는 7 내지 48이고, 예를 들면 페닐기, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐기(「C_1 내지 C_{12}알콕시」는 알콕시 부분의 탄소수가 1 내지 12인 것을 나타내고, 이하 동일함), C_1 내지 C_{12}알킬페닐기(「C_1 내지 C_{12}알킬」은 알킬 부분의 탄소수가 1 내지 12인 것을 나타내고, 이하 동일함), 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 펜타플루오로페닐기 등이고, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐기가 바람직하다.

[0049] C_1 내지 C_{12}알콕시페닐기로서는 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 프로필옥시페닐기, 이소프로필옥시페닐기, 부톡시페닐기, 이소부톡시페닐기, t-부톡시페닐기, 펜틸옥시페닐기, 헥실옥시페닐기, 시클로헥실옥시페닐기, 헵틸옥시페닐기, 옥틸옥시페닐기, 2-에틸헥실옥시페닐기, 노닐옥시페닐기, 데실옥시페닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시페닐기, 라우릴옥시페닐기 등을 들 수 있다.

[0050] C_1 내지 C_{12}알킬페닐기로서는 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 프로필페닐기, 메시틸기, 메틸에틸페닐기, 이소프로필페닐기, 부틸페닐기, 이소부틸페닐기, t-부틸페닐기, 펜틸페닐기, 이소아밀페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 도데실페닐기 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 치환기인 아릴옥시기는 탄소수가 통상 6 내지 60이고, 바람직하게는 7 내지 48이다. 상기 아릴옥시기로서는 페녹시기, C_1 내지 C_{12}알콕시페녹시기, C_1 내지 C_{12}알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 펜타플루오로페닐옥시기 등을 들 수 있으며, C_1 내지 C_{12}알콕시페녹시기, C_1 내지 C_{12}알킬페녹시기가 바람직하다.

[0052] C_1 내지 C_{12}알콕시페녹시기로서는 메톡시페녹시기, 에톡시페녹시기, 프로필옥시페녹시기, 이소프로필옥시페녹시기, 부톡시페녹시기, 이소부톡시페녹시기, t-부톡시페녹시기, 펜틸옥시페녹시기, 헥실옥시페녹시기, 시클로헥실옥시페녹시기, 헵틸옥시페녹시기, 옥틸옥시페녹시기, 2-에틸헥실옥시페녹시기, 노닐옥시페녹시기, 데실옥시페녹시기, 3,7-디메틸옥틸옥시페녹시기, 라우릴옥시페녹시기 등을 들 수 있다.

[0053] C_1 내지 C_{12}알킬페녹시기로서는 메틸페녹시기, 에틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 프로필페녹시기, 1,3,5-트리메틸페녹시기, 메틸에틸페녹시기, 이소프로필페녹시기, 부틸페녹시기, 이소부틸페녹시기, t-부틸페녹시기, 펜틸페녹시기, 이소아밀페녹시기, 헥실페녹시기, 헵틸페녹시기, 옥틸페녹시기, 노닐페녹시기, 데실페녹시기, 도데실페녹시기 등을 들 수 있다.

[0054] 상기 치환기인 아릴티오기는 방향환 상에 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐티오기, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐티오기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기, 펜타플루오로페닐티오기 등이 예시된다.

[0055] 상기 치환기인 아릴알킬기는 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 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, 2-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬기 등이 예시된다.

[0056] 상기 치환기인 아릴알콕시기는 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 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, 2-나프틸-C_1 내지 C_{12}알콕시기 등이 예시된다.

[0057] 상기 치환기인 아릴알킬티오기는 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 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}알킬티

오기, 1-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬티오기, 2-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬티오기 등이 예시된다.

[0058] 상기 치환기인 아릴알케닐기는 탄소수가 통상 8 내지 60 정도이고, 그의 구체예로서는 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, 2-나프틸-C_2 내지 C_{12}알케닐기 등이 예시되고, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐-C_2 내지 C_{12}알케닐기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐-C_2 내지 C_{12}알케닐기가 바람직하다.

[0059] 상기 치환기인 아릴알키닐기는 탄소수가 통상 8 내지 60 정도이고, 그의 구체예로서는 페닐-C_2 내지 C_{12}알키닐기, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐-C_2 내지 C_{12}알키닐기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐-C_2 내지 C_{12}알키닐기, 1-나프틸-C_2 내지 C_{12}알키닐기, 2-나프틸-C_2 내지 C_{12}알키닐기 등이 예시되고, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐-C_2 내지 C_{12}알키닐기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐-C_2 내지 C_{12}알키닐기가 바람직하다.

[0060] 상기 치환기인 치환 아미노기는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 1가의 복소환기로부터 선택되는 1 또는 2개의 기로 치환된 아미노기를 들 수 있고, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 치환 아미노기의 탄소수는 상기 치환기의 탄소수를 포함시키지 않고 통상 1 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 48이다.

[0061] 구체적으로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, 이소프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 부틸아미노기, s-부틸아미노기, 이소부틸아미노기, t-부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 시클로헥실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 라우릴아미노기, 시클로펜틸아미노기, 디시클로펜틸아미노기, 디시클로헥실아미노기, 피롤리딜기, 피페리딜기, 디트리플루오로메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐아미노기, 디(C_1 내지 C_{12}알콕시페닐)아미노기, 디(C_1 내지 C_{12}알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기, 펜타플루오로페닐아미노기, 피리딜아미노기, 피리다지닐아미노기, 피리미딜아미노기, 피라질아미노기, 트리아질아미노기, 페닐-C_1 내지 C_{12}알킬아미노기, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐-C_1 내지 C_{12}알킬아미노기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐-C_1 내지 C_{12}알킬아미노기, 디(C_1 내지 C_{12}알콕시페닐-C_1 내지 C_{12}알킬)아미노기, 디(C_1 내지 C_{12}알킬페닐-C_1 내지 C_{12}알킬)아미노기, 1-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬아미노기, 2-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬아미노기 등이 예시된다.

[0062] 상기 치환기인 치환 실릴기는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 1가의 복소환기로부터 선택되는 1, 2 또는 3개의 기로 치환된 실릴기를 들 수 있다. 치환 실릴기의 탄소수는 통상 1 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 48이다. 또한 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

[0063] 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리-이소프로필실릴기, 디메틸-이소프로필실릴기, 디에틸-이소프로필실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기, 헵틸디메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기, 2-에틸헥실-디메틸실릴기, 노닐디메틸실릴기, 데실디메틸실릴기, 3,7-디메틸옥틸-디메틸실릴기, 라우릴디메틸실릴기, 페닐-C_1 내지 C_{12}알킬실릴기, C_1 내지 C_{12}알콕시페닐-C_1 내지 C_{12}알킬실릴기, C_1 내지 C_{12}알킬페닐-C_1 내지 C_{12}알킬실릴기, 1-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬실릴기, 2-나프틸-C_1 내지 C_{12}알킬실릴기, 페닐-C_1 내지 C_{12}알킬디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 트리-p-크실릴실릴기, 트리벤질실릴기, 디페닐메틸실릴기, t-부틸디페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기 등이 예시된다.

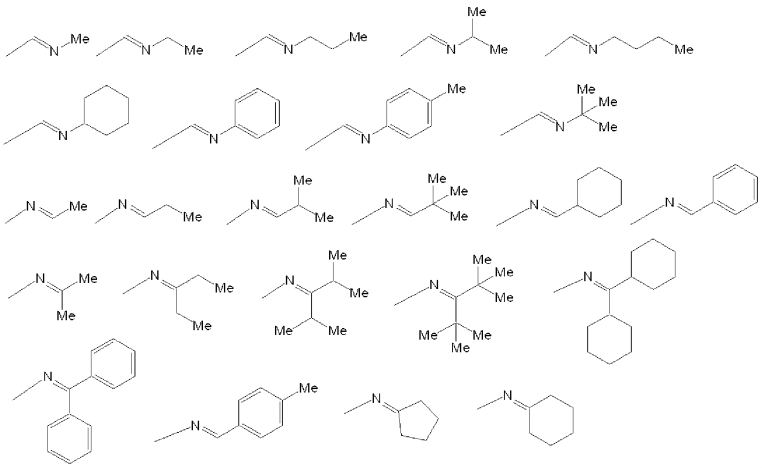
[0064] 상기 치환기인 할로겐 원자는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자가 예시된다.

[0065] 상기 치환기인 아실기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이고, 그의 구체예로서는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 벤조일기, 트리플루오로아세틸기, 펜타플루오로벤조일기등이 예시된다.

[0066] 상기 치환기인 아실옥시기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이고, 그의 구체예로서는 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기, 펜타플루오로벤조일옥시기 등이 예시된다.

[0067] 상기 치환기인 이민 잔기는 이민 화합물(분자 내에, -N=C-를 갖는 유기 화합물인 것을 말하고, 그의 예로서, 알

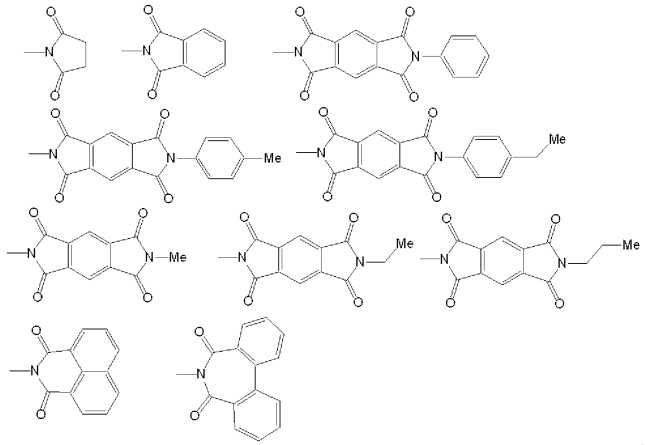
디민, 케티민 및 이들의 N 상의 수소 원자가 알킬기 등으로 치환된 화합물을 들 수 있음)로부터 수소 원자 1개를 제외한 잔기를 들 수 있고, 통상 탄소수 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다. 구체적으로는 이하의 구조식으로 표시되는 기 등이 예시된다.



[0068]

[0069] 상기 치환기인 카르바모일기는 탄소수가 통상 2 내지 20이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이고, 그의 구체예로서는, 예를 들면 포름아미드기, 아세트아미드기, 프로피오아미드기, 부티로아미드기, 벤즈아미드기, 트리플루오로아세트아미드기, 펜타플루오로벤즈아미드기, 디포름아미드기, 디아세트아미드기, 디프로피오아미드기, 디부티로아미드기, 디벤즈아미드기, 디트리플루오로아세트아미드기, 디펜타플루오로벤즈아미드기를 들 수 있다.

[0070] 상기 치환기인 산 이미드기는 산 이미드로부터 그의 질소 원자에 결합된 수소 원자를 제외하고 얻어지는 잔기를 들 수 있고, 탄소수가 4 내지 20 정도이고, 구체적으로는 이하에 나타내는 기 등이 예시된다.



[0071]

[0072] 상기 치환기인 1가의 복소환기는 복소환 화합물로부터 수소 원자 1개를 제외한 나머지의 원자단을 말하며, 탄소수는 통상 4 내지 60 정도이고, 바람직하게는 4 내지 20이다. 1가의 복소환기 중에서는 1가의 방향족 복소환기가 바람직하다. 또한, 복소환기의 탄소수에는 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다. 여기서 복소환 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐만 아니라, 산소, 황, 질소, 인, 붕소 등의 헤테로 원자를 환내에 포함하는 것을 말한다. 구체적으로는 티에닐기, C_1 내지 C_{12}알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기, C_1 내지 C_{12}알킬피리딜기, 피페리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기 등이 예시되고, 티에닐기, C_1 내지 C_{12}알킬티에닐기, 피리딜기, C_1 내지 C_{12}알킬피리딜기가 바람직하다.

[0073] 상기 치환기인 치환 카르복실기는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로 치환된 카르복실기를 말하며, 탄소수가 통상 2 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 48이고, 그의 구체예로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기, 이소부톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, 펜틸옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, 헵틸옥시카르보닐기, 옥틸옥시카르보닐기, 2-에틸헥실옥시카르보닐기, 노닐옥시카르보닐기, 데실옥시카르보닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시카르보닐기, 도데실옥시카르보닐기, 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로에톡시카르보닐기, 퍼

플루오로부톡시카르보닐기, 퍼플루오로헥실옥시카르보닐기, 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기, 페녹시카르보닐기, 나프톡시카르보닐기, 피리딜옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 또한 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다. 상기 치환 카르복실기의 탄소수에는 상기 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다.

[0074] 상기 화학식 (I) 중, Ar^1로 표시되는 2가의 복소환기는 복소환식 화합물로부터 수소 원자 2개를 제외한 나머지의 원자단을 말한다. 상기 2가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

[0075] 상기 복소환식 화합물은 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐만 아니라, 산소, 황, 질소, 인, 붕소, 비소 등의 헤테로 원자를 환내에 포함하는 것을 말한다. 2가의 복소환기로서는 2가의 방향족 복소환기가 바람직하다. 상기 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있고, 얻어지는 고분자 화합물의 용해성, 형광 특성, 합성의 행하기 용이함, 소자로 한 경우의 특성 등의 관점에서, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐 원자 및 시아노기가 바람직하다. 이들 기, 원자는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0076] Ar^1로 표시되는 2가의 복소환기에 있어서, 치환기를 제외한 부분의 탄소수는 통상 3 내지 60이고, 치환기를 포함시킨 전체 탄소수는 통상 3 내지 100이다.

[0077] Ar^1로 표시되는 2가의 복소환기로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다. 또한, 이하의 기는 치환기를 가질 수도 있다.

[0078] 헤테로 원자로서 질소 원자를 포함하는 2가의 복소환기: 피리딘-디일기(하기 화학식 101 내지 104), 디아자페닐렌기(하기 화학식 105 내지 108), 트리아진-디일기(하기 화학식 109), 퀴놀린-디일기(하기 화학식 110 내지 114), 퀴녹살린-디일기(하기 화학식 115 내지 119), 아크리딘디일기(하기 화학식 120 내지 123), 비피리딜-디일기(하기 화학식 124 내지 126), 페난트롤린디일기(하기 화학식 127 내지 128).

[0079] 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 규소 원자 등을 포함하고 플루오렌 구조를 갖는 기(하기 화학식 129 내지 136).

[0080] 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 규소 원자 등을 포함하는 5원환 복소환기(하기 화학식 137 내지 140).

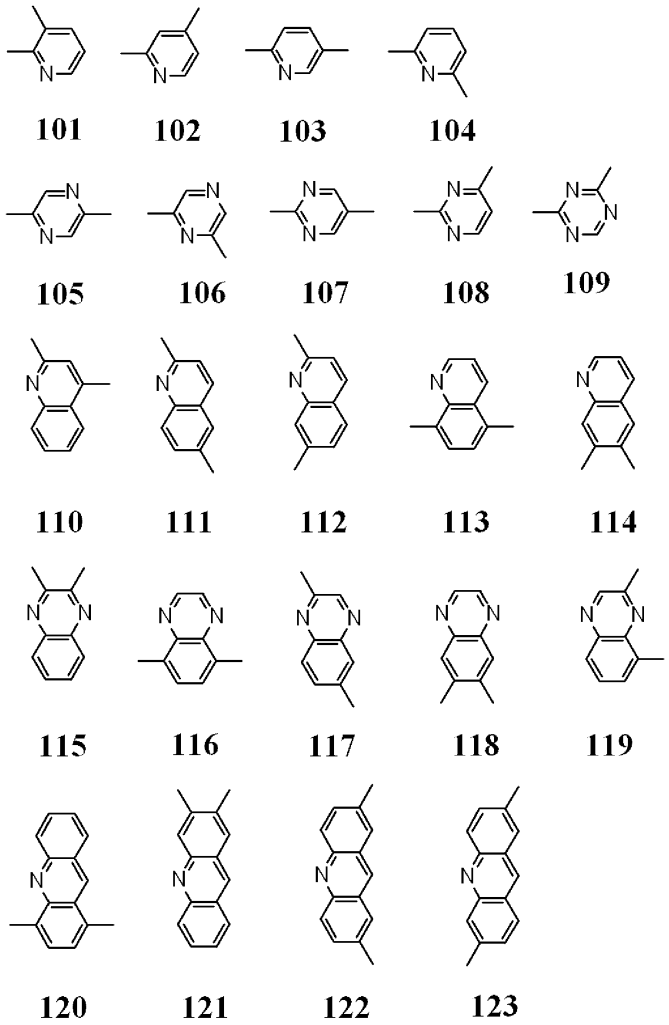
[0081] 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 규소 원자 등을 포함하는 5원환 축합 복소환기(하기 화학식 141 내지 158).

[0082] 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 규소 원자 등을 포함하는 5원환 복소환기로, 그의 헤테로 원자의 α 위치에서 결합하여 2량체나 올리고머가 되어 있는 기(하기 화학식 159 내지 160).

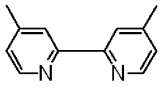
[0083] 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 규소 원자 등을 포함하는 5원환 복소환기로, 그의 헤테로 원자의 α 위치에서 페닐기에 결합하고 있는 기(하기 화학식 161 내지 166).

[0084] 헤테로 원자로서 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등을 포함하는 5원환 축합 복소환기로 페닐기나 푸릴기, 티에닐기가 치환된 기(하기 화학식 167 내지 172).

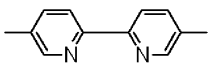
[0085] 헤테로 원자로서 산소 원자, 질소 원자 등을 포함하는 6원환 복소환기(하기 화학식 173 내지 176).



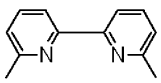
[0086]



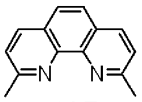
124



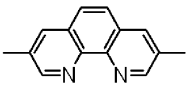
125



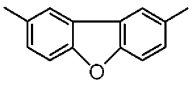
126



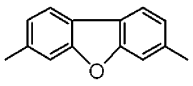
127



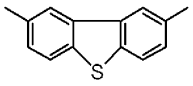
128



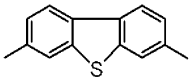
129



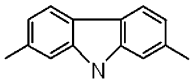
130



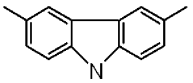
131



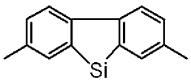
132



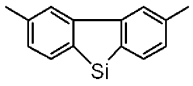
133



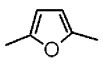
134



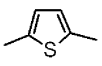
135



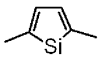
136



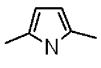
137



138

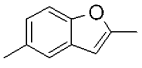


139

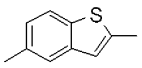


140

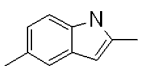
[0087]



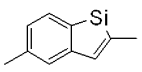
141



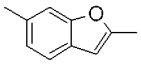
142



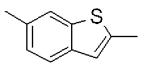
143



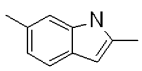
144



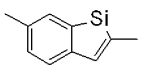
145



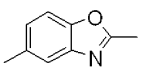
146



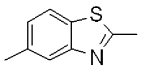
147



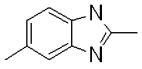
148



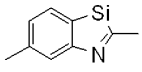
149



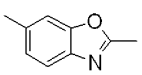
150



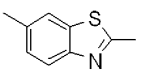
151



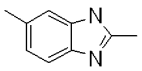
152



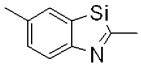
153



154



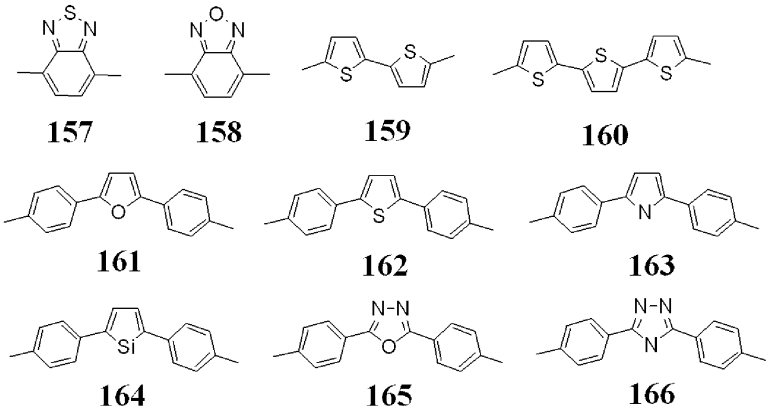
155



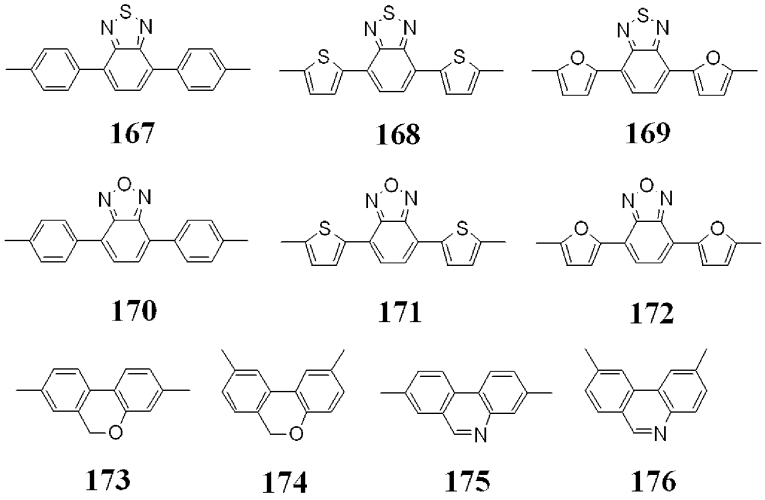
156

[0088]

[0089]

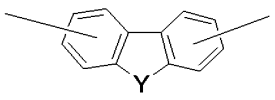


[0090]



[0091] Ar^1로 표시되는 2가의 복소환기로서는 전하 수송성의 관점에서, 하기 화학식 (I)-X로 표시되는 2가의 기가 바람직하다.

[0092]



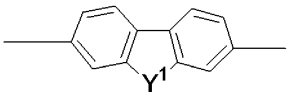
(I)-X

[0093] (화학식 중, Y는 산소 원자, 황 원자, $-N(R^a)-$, $-O-C(R^b)(R^c)-$ 또는 $-Si(R^d)(R^e)-$를 나타내고, R^a, R^b, R^c, R^d 및 R^e는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 아릴알킬기를 나타내고, 상기 화학식은 치환기를 가질 수도 있음)

[0094] 상기 화학식 (I)-X가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있고, 얻어지는 고분자 화합물의 용해성, 형광 특성, 합성의 행하기 용이함, 소자로 한 경우의 특성 등의 관점에서, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐 원자 및 시아노기가 바람직하다. 이들 기는 상기와 동일 의미를 가진다.

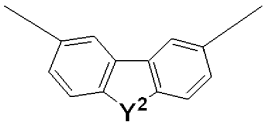
[0095] 상기 화학식 (I)-X 중, Y는 본 발명의 화합물의 합성의 용이함의 관점에서, 산소 원자, 황 원자, $-N(R^a)-$가 바람직하고, 산소 원자, $-N(R^a)-$가 보다 바람직하다.

[0096] 상기 화학식 (I)-X로 표시되는 2가의 기는 특히 높은 전하 수송성을 얻을 수 있는 점에서, 하기 화학식 (I)-Y 또는 하기 화학식 (I)-Z로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하다.

[0097] 

(I)-Y

[0098] (화학식 중, Y^1은 산소 원자, 황 원자, $-N(R^a)-$, $-O-C(R^b)(R^c)-$ 또는 $-Si(R^d)(R^e)-$를 나타내고, 상기 화학식은 치환기를 가질 수도 있음)

[0099] 

(I)-Z

[0100] (화학식 중, Y^2는 산소 원자, 황 원자, $-N(R^a)-$, $-O-C(R^b)(R^c)-$ 또는 $-Si(R^d)(R^e)-$를 나타내고, 상기 화학식은 치환기를 가질 수도 있음)

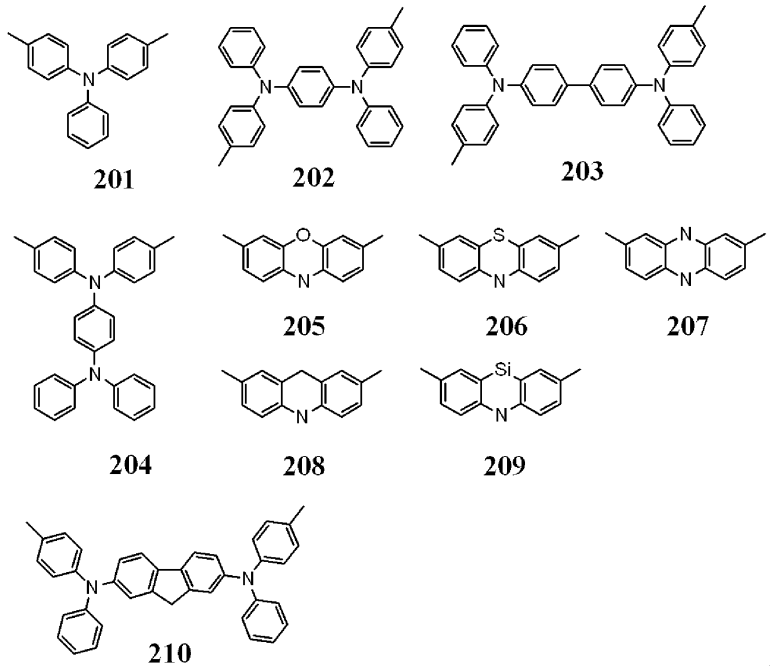
[0101] 상기 화학식 (I)-Y 및 (I)-Z가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있고, 얻어지는 고분자 화합물의 용해성, 형광 특성, 합성의 행하기 용이함, 소자로 한 경우의 특성 등의 관점에서, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐 원자 및 시아노기가 바람직하다. 이들 기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0102] 상기 화학식 (I)-Y 중, Y^1은 본 발명의 화합물의 합성의 용이함의 관점에서, 산소 원자, 황 원자, $-N(R^a)-$가 바람직하고, 산소 원자, $-N(R^a)-$가 보다 바람직하고, 산소 원자가 특히 바람직하다.

[0103] 상기 화학식 (I)-Z 중, Y^2는 본 발명의 화합물의 합성의 용이함의 관점에서, 산소 원자, 황 원자, $-N(R^a)-$가 바람직하고, 황 원자, $-N(R^a)-$가 보다 바람직하고, $-N(R^a)-$가 특히 바람직하다.

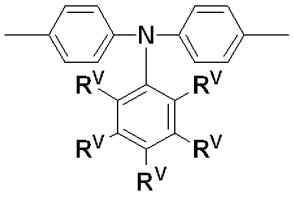
[0104] Ar^1로 표시되는 2가의 방향족 아민기는 방향족 아민으로부터 수소 원자 2개를 제외한 나머지의 원자단을 말하며, 그의 탄소수는 통상 5 내지 100이고, 바람직하게는 15 내지 60이다. 상기 2가의 방향족 아민기는 치환기를 가질 수도 있다. 또한, 방향족 아민의 탄소수에는 치환기의 탄소수는 포함하지 않는다. 상기 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있고, 얻어지는 고분자 화합물의 용해성, 형광 특성, 합성의 행하기 용이함, 소자로 한 경우의 특성 등의 관점에서, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐 원자 및 시아노기가 바람직하다. 이들 기, 원자는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0105] Ar^1로 표시되는 2가의 방향족 아민기로서는 이하의 화학식 201 내지 210으로 표시되는 2가의 기를 들 수 있다. 또한, 이하의 기는 치환기를 가질 수도 있다.



[0106]

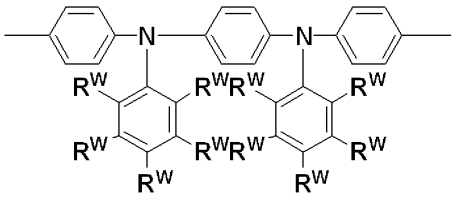
[0107] Ar^1로 표시되는 2가의 방향족 아민기로서는 정공 수송성의 관점에서, 하기 화학식 (I)-V로 표시되는 2가의 기, 또는 하기 화학식 (I)-W로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하다.



(I)-V

[0108]

[0109] (화학식 중, R^V는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 또는 치환 아미노기를 나타내고, 5개 존재하는 R^V는 동일하거나 상이할 수도 있음)



(I)-W

[0110]

[0111] (화학식 중, R^W는 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 또는 치환 아미노기를 나타내고, 10개 존재하는 R^W는 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0112] 상기 화학식 (I)-V 및 (I)-W 중, R^V 및 R^W로 표시되는 알킬기, 알콕시기 및 치환 아미노기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0113] 상기 화학식 (I) 중, J^1 및 J^2로 표시되는 알킬렌기는 직쇄이거나 분지일 수도 있고, 예를 들면 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,3-부틸렌, 1,4-부틸렌, 1,3-펜틸렌, 1,4-펜틸렌, 1,5-펜틸렌, 1,4-헥실렌, 1,6-헥실렌, 1,7-헵틸렌, 1,6-옥틸렌 또는 1,8-옥틸렌 등이다.

[0114] 상기 화학식 (I) 중, J^1 및 J^2로 표시되는 페닐렌기는 치환기를 가질 수도 있고, 예를 들면 o-페닐렌, m-페닐렌, p-페닐렌 등이다. 상기 페닐렌기가 가질 수도 있는 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기를 들 수 있다. 또한, 치환기인 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0115] 상기 화학식 (I) 중, J^1은 원료 화합물의 합성의 용이함의 관점에서 직접 결합 또는 페닐렌기인 것이 바람직하다.

[0116] 상기 화학식 (I) 중, J^2는 원료 화합물의 합성의 용이함의 관점에서 직접 결합 또는 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0117] 상기 화학식 (I) 중, X^1은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, 원료 화합물의 합성의 용이함의 관점에서 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0118] 상기 화학식 (I) 중, R^1은 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 또는 니트로기를 나타내지만, 고분자 화합물의 경화성의 관점에서, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐 원자가 바람직하고, 수소 원자, 알킬기, 할로겐 원자가 보다 바람직하고, 수소 원자, 알킬기가 더욱 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다. 이들 기는 상기와 동일 의미를 가진다.

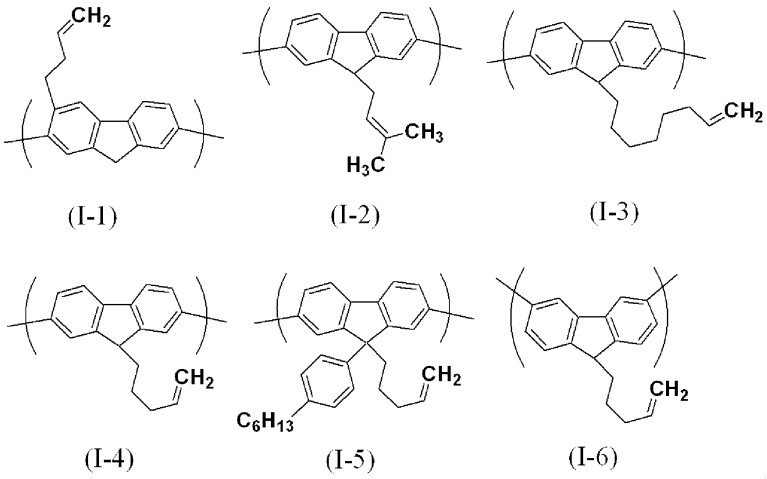
[0119] 상기 화학식 (I) 중, m은 1 또는 2이지만, 원료가 되는 단량체의 합성의 행하기 용이함의 관점에서, 2가 바람직하다.

[0120] 상기 화학식 (I) 중, i는 0 내지 3의 정수이지만, 원료가 되는 단량체의 합성의 행하기 용이함의 관점에서, 0 내지 1이 바람직하고, 0이 특히 바람직하다.

[0121] 상기 화학식 (I) 중, j는 0 또는 1이지만, 원료가 되는 단량체의 합성의 행하기 용이함의 관점에서, 0이 바람직하다.

[0122] 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위로서는 하기 화학식 (I-1) 내지 (I-38)로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

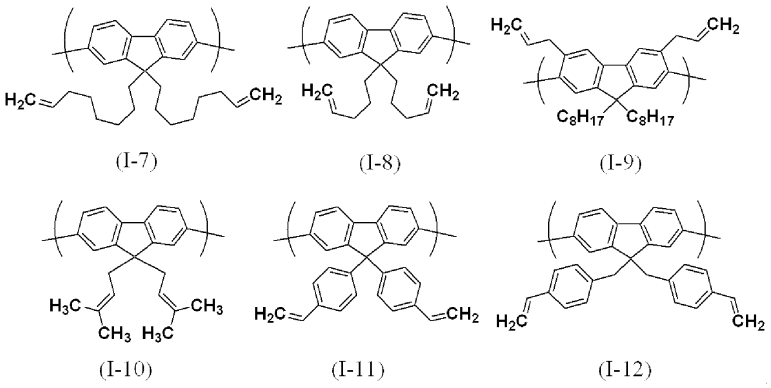
[0123]



(I-1) (I-2) (I-3)

(I-4) (I-5) (I-6)

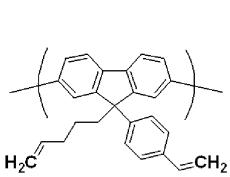
[0124]



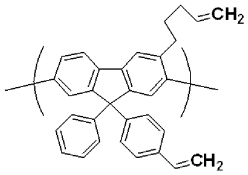
(I-7) (I-8) (I-9)

(I-10) (I-11) (I-12)

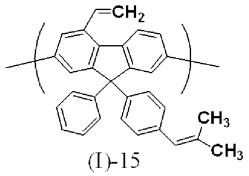
[0125]



(I)-13

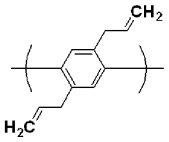


(I)-14

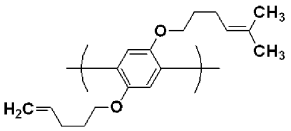


(I)-15

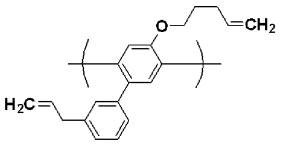
[0126]



(I)-16

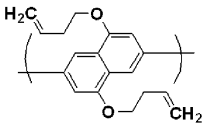


(I)-17

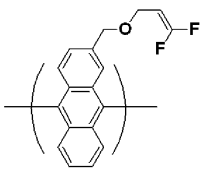


(I)-18

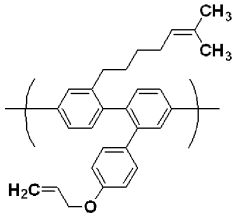
[0127]



(I)-19

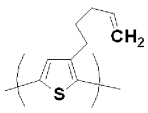


(I)-20

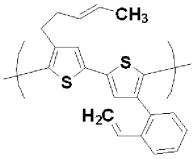


(I)-21

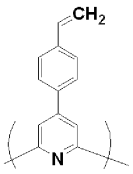
[0128]



(I)-22

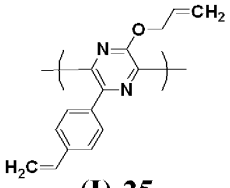


(I)-23

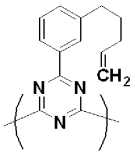


(I)-24

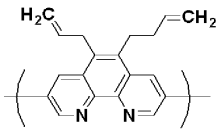
[0129]



(I)-25

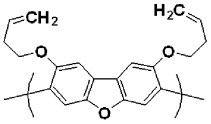


(I)-26

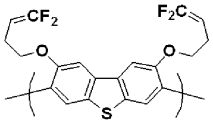


(I)-27

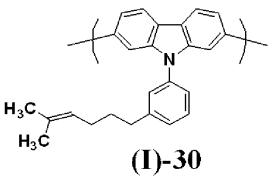
[0130]



(I)-28

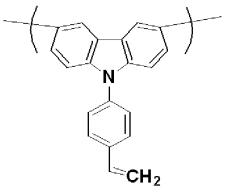


(I)-29

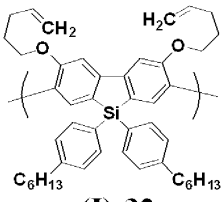


(I)-30

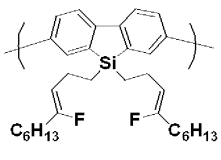
[0131]



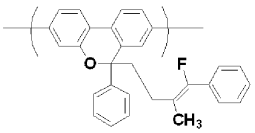
(I)-31

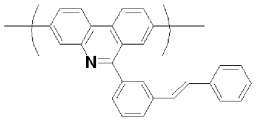


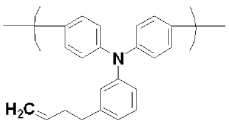
(I)-32

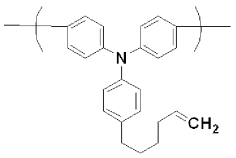


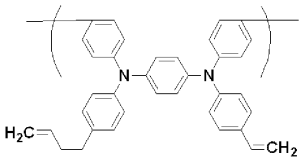
(I)-33

[0132] 
(I)-34

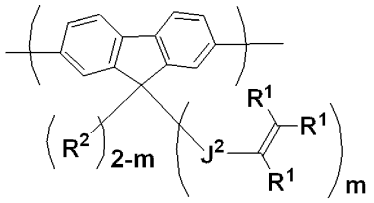

(I)-35


(I)-36

[0133] 
(I)-37


(I)-38

[0134] 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위는 고분자 화합물의 전하 수송성의 관점에서, 하기 화학식 (III)으로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.

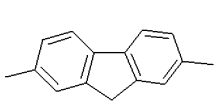
[0135] 
(III)

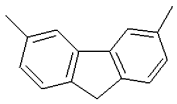
[0136] (화학식 중, J^2, R^1 및 m은 상기와 동일 의미를 갖고, R^2는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타냄)

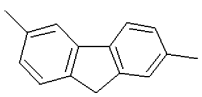
[0137] 상기 화학식 (III) 중, R^2로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

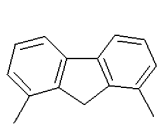
[0138] -화학식 (II)로 표시되는 반복 단위-

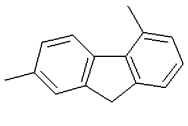
[0139] 상기 화학식 (II) 중, Ar^2로 표시되는 플루오렌-디일기란, 플루오렌 골격으로부터 2개의 결합손을 갖는 2가의 기이다. 플루오렌-디일기로서는 하기 화학식 (Ar^2-1) 내지 (Ar^2-6)으로 표시되는 기를 들 수 있다.

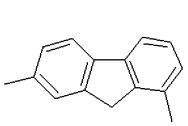
[0140] 
(Ar^2-1)


(Ar^2-2)


(Ar^2-3)


(Ar^2-4)


(Ar^2-5)


(Ar^2-6)

[0141] 상기 화학식 (Ar^2-1) 내지 (Ar^2-6)으로 표시되는 기는 상기 화학식 (IIa)로 표시되는 기 이외에, 치환기를 가질 수도 있다. 이 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있고, 고분자 화합물의 용매로의 용해성이나 내구성의 관점에서 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 할로겐 원자 또는 시아노기가 바람직하고, 알킬기, 아릴기 또는 아릴알킬기가 더욱 바람직하다.

[0142] 상기 화학식 (II) 중, J^3은 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내지만, 원료 화합물의 입수의 용이함의 관점에서 페닐렌기인 것이 바람직하다. J^3으로 표시되는 알킬렌기, 페닐렌기는 상기와 동일 의미를 가진다.

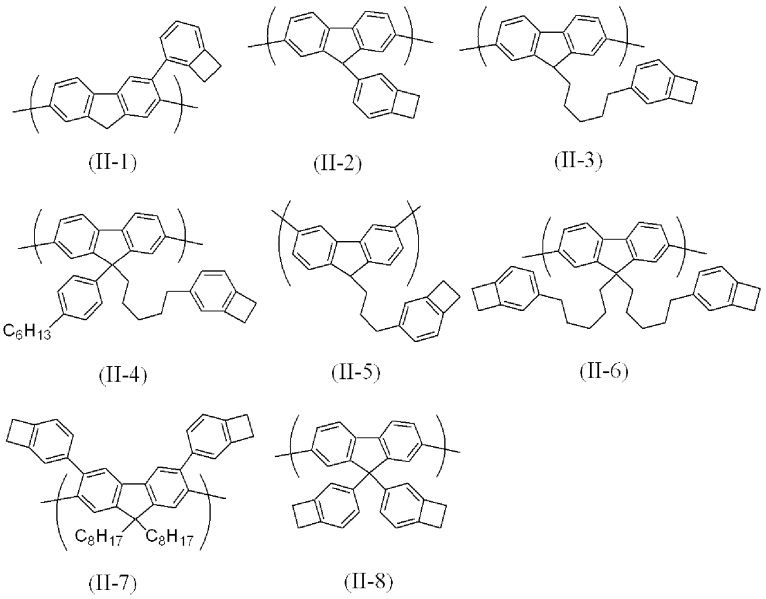
[0143] 상기 화학식 (II) 중, J^4는 직접 결합, 알킬렌기 또는 페닐렌기를 나타내지만, 고분자 화합물의 경화성의 관점에서, 직접 결합, 알킬렌기가 바람직하고, 알킬렌기가 보다 바람직하고, 직쇄의 알킬렌기가 특히 바람직하다. J^4로 표시되는 알킬렌기, 페닐렌기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0144] 상기 화학식 (I) 중, k는 0 내지 3의 정수이지만, 원료가 되는 단량체의 합성의 행하기 용이함의 관점에서, 0 내지 1이 바람직하고, 0이 특히 바람직하다.

[0145] 상기 화학식 (I) 중, l은 0 또는 1이지만, 원료가 되는 단량체의 합성의 행하기 용이함의 관점에서, 0이 바람직하다.

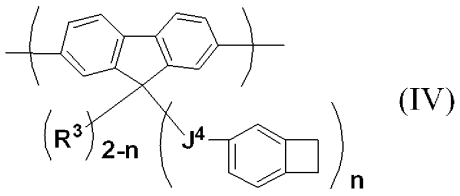
[0146] 상기 화학식 (II) 중, n은 1 또는 2이지만, 원료가 되는 단량체의 합성의 행하기 용이함의 관점에서, 2가 바람직하다.

[0147] 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위로서는 하기 화학식 (II-1) 내지 (II-8)로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.



[0148]

[0149] 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위는 고분자 화합물의 전하 수송성의 관점에서, 하기 화학식 (IV)로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.



(IV)

[0150]

[0151] (화학식 중, J^4 및 n은 상기와 동일 의미를 갖고, R^3은 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타냄)

[0152] 상기 화학식 (IV) 중, R^3으로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0153] -반복 단위의 비율-

[0154] 본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 상기 고분자 화합물을 구성하는 모든 반복 단위에 대한 상기 화학식 (I)로

표시되는 반복 단위의 몰비의 상한은 소자의 안정성의 관점에서 통상 0.5이고, 0.3이 바람직하고, 0.2가 특히 바람직하고, 몰비의 하한은 가교성의 관점에서 통상 0.01이고, 0.02가 바람직하고, 0.03이 더욱 바람직하고, 0.05가 특히 바람직하다.

[0155] 본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 상기 고분자 화합물을 구성하는 모든 반복 단위에 대한 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위의 몰비의 상한은 소자의 안정성의 관점에서 통상 0.5이고, 0.3이 바람직하고, 0.2가 더욱 바람직하고, 0.1이 특히 바람직하고, 몰비의 하한은 가교성의 관점에서 통상 0.01이고, 0.02가 바람직하고, 0.03이 특히 바람직하다.

[0156] 본 발명의 고분자 화합물에 있어서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위와의 비율(몰비)는, 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위 1몰에 대하여 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위가 통상 1 내지 30몰이고, 1 내지 20몰이 바람직하고, 1 내지 10몰이 보다 바람직하고, 1 내지 5몰이 더욱 바람직하고, 1 내지 4몰이 특히 바람직하다.

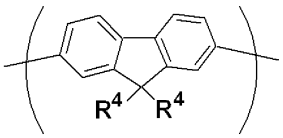
[0157] -그 밖의 반복 단위-

[0158] 본 발명의 고분자 화합물은 고분자 화합물의 가교성의 관점에서, 상기 화학식 (I) 및 (II)로 표시되는 반복 단위의 이외에 추가로 가교기를 포함하는 반복 단위를 가질 수도 있다.

[0159] 가교기란 열이나 광 등의 자극에 대하여 가교 반응을 일으키는 치환기인 것을 말한다.

[0160] 가교기로서는 옥시라닐기, 옥세타닐기, 신나모일기, 디에노필기, 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0161] 본 발명의 고분자 화합물은 고분자 화합물의 전하 수송성의 관점에서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위 이외에, 하기 화학식 (A)로 표시되는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.



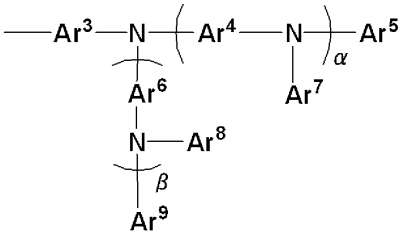
(A)

[0162]

[0163] (화학식 중, R^4는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타내고, 2개 존재하는 R^4는 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0164] 상기 화학식 (A) 중, R^4로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

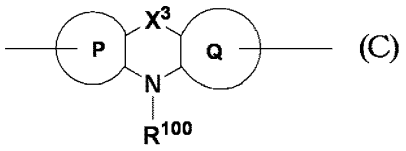
[0165] 본 발명의 고분자 화합물은 고분자 화합물의 정공 수송성의 관점에서, 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위에 더하여, 하기 화학식 (B)로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 (C)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.



(B)

[0166]

[0167] (화학식 (B) 중, Ar^3, Ar^4, Ar^5 및 Ar^6은 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타내고, Ar^7, Ar^8 및 Ar^9는 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타내고, α 및 β는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6, Ar^7, Ar^8 및 Ar^9는 치환기를 가질 수도 있음)



(C)

[0168]

[0169] (화학식 (C) 중, P환 및 Q환은 각각 독립적으로 방향족 탄화수소환을 나타내고, X^3은 단결합, 산소 원자 및 황 원자를 나타내고, R^{100}은 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 또는 니트로기를 나타냄)

[0170] 상기 화학식 (B) 중, 아릴렌기, 2가의 복소환기, 아릴기 및 1가의 복소환기는 상기와 동일 의미를 가진다.

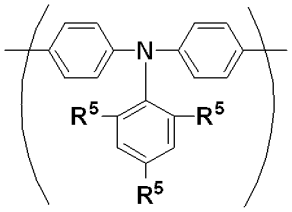
[0171] Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6, Ar^7, Ar^8 및 Ar^9가 가질 수도 있는 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기를 들 수 있다.

[0172] 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0173] 상기 화학식 (C) 중, 방향족 탄화수소환이란, 상기 아릴렌기로부터 2개의 결합손을 제외한 것을 나타낸다.

[0174] 상기 화학식 (C) 중, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 카르바모일기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기, 시아노기 및 니트로기는 상기와 동일 의미를 가진다.

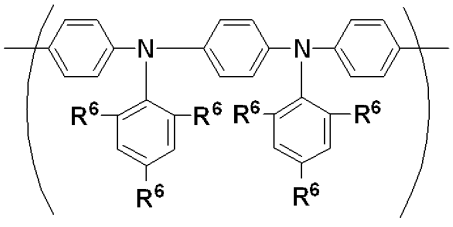
[0175] 상기 화학식 (B)로 표시되는 반복 단위는 정공 수송성의 관점에서, 하기 화학식 (B)-1 또는 (B)-2로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.



(B)-1

[0176]

[0177] (화학식 중, R^5는 수소 원자, 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, 3개 존재하는 R^5는 동일하거나 상이할 수도 있음)



(B)-2

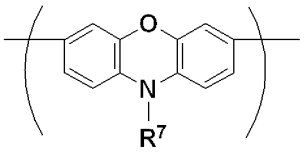
[0178]

[0179] (화학식 중, R^6은 수소 원자, 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, 6개 존재하는 R^6은 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0180] 상기 화학식 (B)-1 중, R^5로 표시되는 알킬기, 알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0181] 상기 화학식 (B)-2 중, R^6으로 표시되는 알킬기, 알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0182] 상기 화학식 (C)로 표시되는 반복 단위는 정공 수송성의 관점에서, 하기 화학식 (C)-1로 표시되는 반복 단위인 것이 바람직하다.

[0183] 

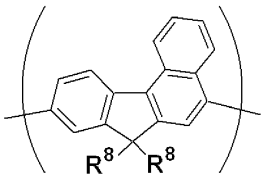
(C)-1

[0184] (화학식 중, R^7은 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타냄)

[0185] 상기 화학식 (C)-1 중, R^7로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

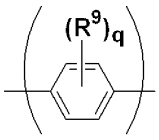
[0186] 본 발명의 고분자 화합물은 발광 효율의 관점에서, 상기 화학식 (A)로 표시되는 반복 단위에 더하여, 상기 화학식 (B), (C)로 표시되는 반복 단위 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0187] 또한, 본 발명의 고분자 화합물은 고분자 화합물의 전하 수송성의 관점에서, 상기 화학식 (A) 내지 (C)로 표시되는 적어도 1종의 반복 단위, 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위, 및 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위에 더하여, 하기 화학식 (E) 내지 (H)로 표시되는 반복 단위를 가질 수도 있다.

[0188] 

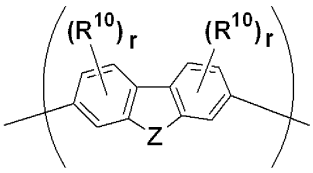
(E)

[0189] (화학식 중, R^8은 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타내고, 2개 존재하는 R^8은 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0190] 

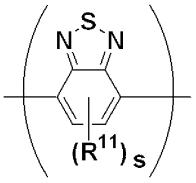
(F)

[0191] (화학식 중, R^9는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타내고, q는 0 내지 4의 정수이고, R^9가 복수 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0192] 

(G)

[0193] (화학식 중, R^{10}은 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타내고, Z는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, r은 0 내지 3의 정수이고, R^{10}이 복수 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음)



(H)

[0194]

[0195] (화학식 중, R^{11}은 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 아릴알콕시기를 나타내고, s는 0 내지 2의 정수이고, R^{11}이 복수 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수도 있음)

[0196] 상기 화학식 (E) 중, R^{8}로 표시되는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0197] 상기 화학식 (F) 중, R^{9}로 표시되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

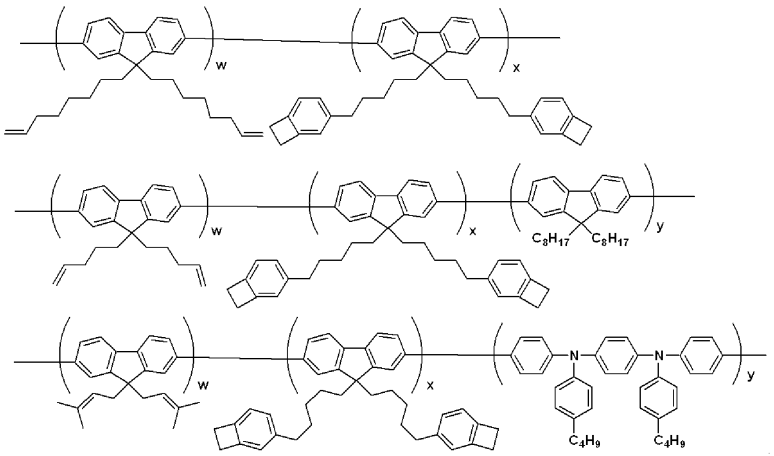
[0198] 상기 화학식 (G) 중, R^{10}으로 표시되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

[0199] 상기 화학식 (H) 중, R^{11}로 표시되는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기는 상기와 동일 의미를 가진다.

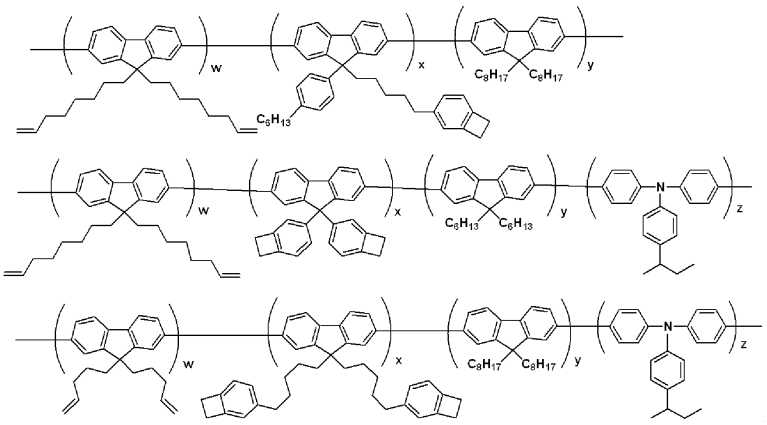
[0200] -고분자 화합물의 구체예-

[0201] 본 발명의 고분자 화합물의 구체예로서는 이하의 화학식으로 표시되는 고분자 화합물을 들 수 있다. 또한, 화학식 중, w, x, y, z는 각 반복 단위의 조성비를 나타낸다.

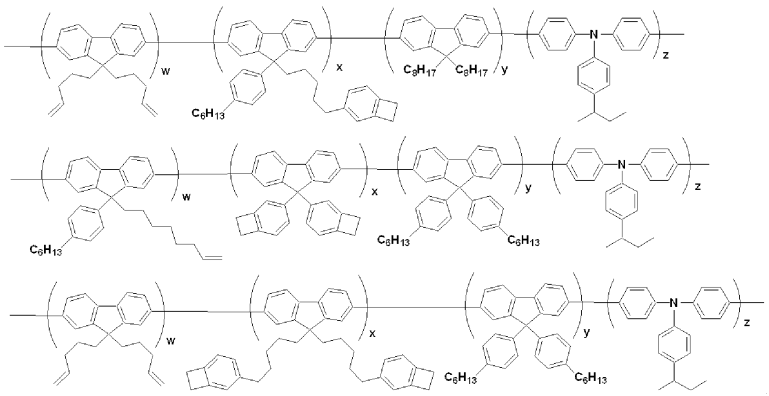
[0202]



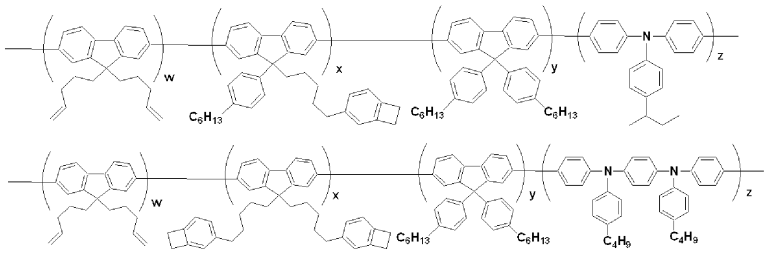
[0203]



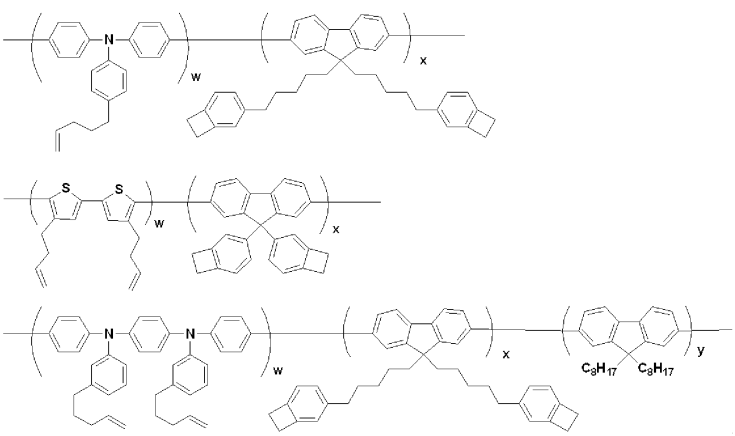
[0204]



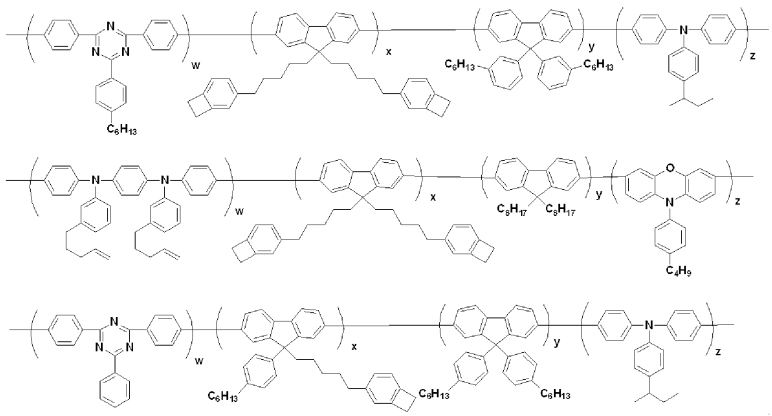
[0205]

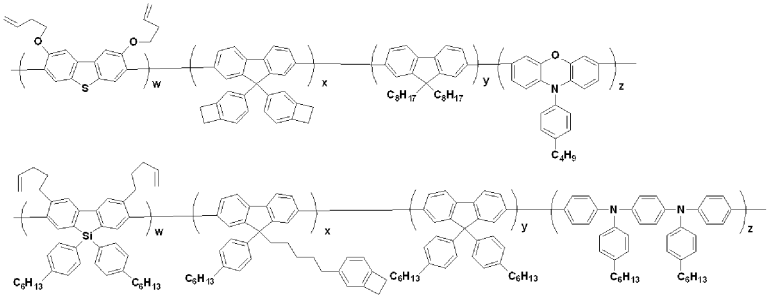


[0206]



[0207]



[0208] 

[0209] 본 발명의 고분자 화합물은 발광 소자의 제작에 사용한 경우에 있어서의 상기 발광 소자의 수명 특성의 관점에서, 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 1×10^3 내지 1×10^8인 것이 바람직하고, 1×10^3 내지 1×10^7인 것이 보다 바람직하고, 1×10^4 내지 1×10^7인 것이 특히 바람직하다.

[0210] 본 명세서에 있어서, 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC)(시마즈 세이사꾸쇼 제조, 상품명: LC-10Avp)에 의해 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 구하였다. SEC 중 이동상이 유기 용매인 겔 침투 크로마토그래피를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)라고 한다. 측정하는 중합체는 약 0.5 중량%의 농도로 테트라히드로푸란에 용해시켜, GPC에 30 μL 주입하였다. GPC의 이동상은 테트라히드로푸란을 이용하여, 0.6 mL/분의 유속으로 흘렸다. 칼럼은 TSKgel SuperHM-H(도소 제조) 2개와 TSKgel SuperH2000(도소 제조) 1개를 직렬로 연결하였다. 검출기에는 시차 굴절률 검출기(시마즈 세이사꾸쇼 제조, 상품명: RID-10A)를 이용하였다. 측정은 40 ℃에서 행하였다.

[0211] 또한, 본 발명의 고분자 화합물은 교대 공중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 하나일 수도 있고, 이들의 중간적인 구조를 갖는 고분자 화합물, 예를 들면 블록성을 띤 랜덤 공중합체일 수도 있다. 본 발명의 고분자 화합물은 형광 또는 인광의 양자 수율의 관점에서는, 완전한 랜덤 공중합체보다 블록성을 띤 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체가 바람직하다. 본 발명의 고분자 화합물은 주쇄에 분지가 있고, 말단부가 3개 이상 있는 경우나 덴드리머도 포함한다.

[0212] 본 발명의 고분자 화합물의 말단기는 중합 활성기가 그대로 남아 있으면, 발광 소자의 제작에 이용했을 때에, 얻어지는 발광 소자의 발광 특성이나 수명이 저하되는 경우가 있기 때문에, 안정된 기로 보호되어 있을 수도 있다. 상기 말단기로서는 주쇄의 공액 구조와 연속한 공액 결합을 갖고 있는 기가 바람직하고, 예를 들면 탄소-탄소 결합을 통해 아릴기 또는 1가의 복소환기와 결합하고 있는 기를 들 수 있고, 일본 특허 공개 (평)9-45478호 공보의 화 10에 기재된 치환기 등도 들 수 있다.

[0213] <고분자 화합물의 제조 방법>

[0214] 다음으로, 본 발명의 고분자 화합물의 제조 방법을 설명한다.

[0215] 본 발명의 고분자 화합물은 어떠한 방법으로 제조할 수도 있지만, 예를 들면 화학식 Y^1-A^1-Y^2로 표시되는 화합물과, 화학식 Y^3-A^2-Y^4로 표시되는 화합물을 축합 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 화학식 중, A^1은 상기 화학식 (I)로 표시되는 반복 단위를 나타내고, A^2는 상기 화학식 (II)로 표시되는 반복 단위를 나타낸다. 또한, 상기 화학식 중, Y^1, Y^2, Y^3 및 Y^4는 각각 독립적으로 중합 반응성기를 나타낸다.

[0216] 또한, 본 발명의 고분자 화합물이 상기 화학식 (A) 내지 (H)로 표시되는 반복 단위를 갖는 경우에는, 해당 반복 단위에 대응하는 화학식 Y^5-A^3-Y^6으로 표시되는 화합물도 축합 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 화학식 중, Y^5 및 Y^6은 각각 독립적으로 중합 반응성기를 나타낸다.

[0217] 상기 중합 반응성기로서는 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산 에스테르 잔기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로겐화메틸기, 붕산 잔기($-B(OH)_2$), 포르밀기, 시아노기, 비닐기 등을 들 수 있다.

[0218] 상기 중합 반응성기인 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

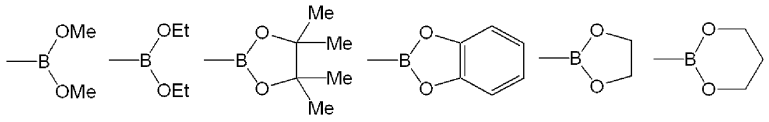
[0219] 상기 중합 반응성기인 알킬술포네이트기로서는 메탄술포네이트기, 에탄술포네이트기, 트리플루오로메탄술포네이

트기 등을 들 수 있다.

[0220] 상기 중합 반응성기인 아릴술포네이트기로서는 벤젠술포네이트기, p-톨루엔술포네이트기 등을 들 수 있다.

[0221] 상기 중합 반응성기인 아릴알킬술포네이트기로서는 벤질술포네이트기 등을 들 수 있다.

[0222] 상기 중합 반응성기인 붕산 에스테르 잔기로서는 하기 화학식으로 표시되는 기를 들 수 있다.



[0223]

[0224] (화학식 중, Me는 메틸기, Et는 에틸기를 나타냄)

[0225] 상기 중합 반응성기인 술포늄메틸기로서는 하기 화학식으로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0226] $-CH_2S^+Me_2X'^-$, $-CH_2S^+Ph_2X'^-$

[0227] (화학식 중, X'은 할로겐 원자를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타냄)

[0228] 상기 중합 반응성기인 포스포늄메틸기로서는 하기 화학식으로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0229] $-CH_2P^+Ph_3X'^-$

[0230] (화학식 중, X'은 할로겐 원자를 나타냄)

[0231] 상기 중합 반응성기인 포스포네이트메틸기로서는 하기 화학식으로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0232] $-CH_2PO(OR')_2$

[0233] (화학식 중, R'은 알킬기, 아릴기 또는 아릴알킬기를 나타냄)

[0234] 상기 중합 반응성기인 모노할로겐화메틸기로서는 불화메틸기, 염화메틸기, 브롬화메틸기, 요오드화메틸기를 들 수 있다.

[0235] 상기 중합 반응성기는, 예를 들면 야마모또(Yamamoto) 커플링 반응 등의 0가 니켈 착체를 이용하는 경우에는 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기 등이고, 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응 등의 니켈 촉매 또는 팔라듐 촉매를 이용하는 경우에는 알킬술포네이트기, 할로겐 원자, 붕산 에스테르 잔기, 붕산 잔기 등이다.

[0236] 본 발명의 고분자 화합물의 제조는 단량체가 되는 중합 반응성기를 복수 갖는 화합물을, 필요에 따라서 유기 용매에 용해시키고, 예를 들면 알칼리나 적절한 촉매를 이용하여, 유기 용매의 융점 이상 비점 이하의 온도에서 행할 수 있고, 예를 들면 문헌["오르가닉 리액션즈(Organic Reactions)", 제14권, 270-490 페이지, 존 와일리 앤드 선즈(John Wiley & Sons, Inc.) 1965년; "오르가닉 신세시스(Organic Syntheses)", 콜렉티브 제6권(Collective Volume VI), 407-411 페이지, 존 와일리 앤드 선즈(John Wiley & Sons, Inc.), 1988년; 케미컬 리뷰(Chem. Rev.), 제95권, 2457 페이지(1995년); 저널 오브 오르가노메탈릭 케미스트리(J. Organomet. Chem.), 제576권, 147 페이지(1999년); 매크로몰큘러 케미스트리 매크로몰큘러 심포지움(Macromol. Chem., Macromol. Symp.), 제12권, 229 페이지(1987년)] 등에 기재된 방법을 사용할 수 있다.

[0237] 본 발명의 고분자 화합물의 제조 방법에 있어서, 상기 중합 반응성기의 종류에 따라서 기지의 축합 반응을 사용할 수 있고, 예를 들면 대응하는 단량체를 스즈끼 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리냐르(Grignard) 반응에 의해 중합하는 방법, Ni(0) 착체에 의해 중합하는 방법, $FeCl_3$ 등의 산화제에 의해 중합하는 방법, 전기 화학적으로 산화 중합하는 방법, 적절한 이탈기를 갖는 중간체 고분자의 분해에 의한 방법 등을 들 수 있다.

[0238] 이들 중에서, 스즈끼 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리냐르 반응에 의해 중합하는 방법, 및 니켈 0가 착체에 의해 중합하는 방법이 구조 제어의 관점에서 바람직하다.

[0239] 본 발명의 고분자 화합물의 제조 방법 중에서, 중합 반응성기가 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이

트기 및 아릴알킬술포네이트기로부터 선택되고, 니켈 0가 착체의 존재하에서 축합 중합하는 제조 방법이 바람직하다.

[0240] 본 발명의 고분자 화합물의 원료가 되는 화합물로서는 디할로겐화 화합물, 비스(알킬술포네이트) 화합물, 비스(아릴술포네이트) 화합물, 비스(아릴알킬술포네이트) 화합물, 할로겐-알킬술포네이트 화합물, 할로겐-아릴술포네이트 화합물, 할로겐-아릴알킬술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물, 및 아릴술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물을 들 수 있다. 또한, 시퀀스를 제어한 고분자 화합물을 제조하는 경우에는, 상기 화합물로서는 할로겐-알킬술포네이트 화합물, 할로겐-아릴술포네이트 화합물, 할로겐-아릴알킬술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물, 아릴술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0241] 본 발명의 고분자 화합물의 제조 방법으로서는 고분자 화합물의 합성의 용이함의 관점에서, 중합 반응성기, 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산 잔기 및 붕산 에스테르 잔기로부터 선택되고, 전체 원료 화합물이 갖는 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 및 아릴알킬술포네이트기의 몰수의 합계 (J)와 붕산 잔기 및 붕산 에스테르 잔기의 몰수의 합계 (K)의 비가 실질적으로 1(통상, K/J는 0.7 내지 1.2)이고, 니켈 촉매 또는 팔라듐 촉매를 이용하여 축합 중합하는 제조 방법이 바람직하다.

[0242] 상기 원료가 되는 화합물의 조합(즉, 화학식 Y^1-A^1-Y^2로 표시되는 화합물과, 화학식 Y^3-A^2-Y^4로 표시되는 화합물)으로서는 디할로겐화 화합물, 비스(알킬술포네이트) 화합물, 비스(아릴술포네이트) 화합물 또는 비스(아릴알킬술포네이트) 화합물과, 디붕산 화합물 또는 디붕산 에스테르 화합물과의 조합을 들 수 있다.

[0243] 또한, 시퀀스를 제어한 고분자 화합물을 제조하는 경우에는, 상기 화합물로서는 할로겐-붕산 화합물, 할로겐-붕산 에스테르 화합물, 알킬술포네이트-붕산 화합물, 알킬술포네이트-붕산 에스테르 화합물, 아릴술포네이트-붕산 화합물, 아릴술포네이트-붕산 에스테르 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산 에스테르 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0244] 상기 축합 중합에 이용되는 유기 용매는 부반응을 억제하기 위해서, 충분히 탈산소 처리, 탈수 처리를 실시하여 놓은 것이 바람직하다. 단, 스즈끼 커플링 반응과 같은 물과의 2상계에서의 반응의 경우에는 그것만은 아니다.

[0245] 상기 축합 중합에 이용되는 유기 용매로서는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 포화탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 불포화탄화수소, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 클로로부탄, 브로모부탄, 클로로펜탄, 브로모펜탄, 클로로헥산, 브로모헥산, 클로로시클로헥산, 브로모시클로헥산 등의 할로겐화 포화탄화수소, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 불포화탄화수소, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, t-부틸알코올 등의 알코올류, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등의 카르복실산류, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 등의 에테르류, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘 등의 아민류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸모르폴린옥시드 등의 아미드류 등을 들 수 있으며, 에테르류가 바람직하고, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르가 특히 바람직하다. 이들 유기 용매는 1종 단독으로 이용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0246] 상기 축합 중합에 있어서, 반응을 촉진시키기 위해서, 적절하게 알칼리나 적절한 촉매를 첨가할 수도 있다. 상기 알칼리, 촉매는 반응에 이용하는 용매에 충분히 용해되는 것이 바람직하다. 알칼리 또는 촉매를 혼합하기 위해서는 반응액을 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기하에서 교반하면서 천천히 알칼리 또는 촉매의 용액을 첨가하거나, 반대로 알칼리 또는 촉매의 용액에 반응액을 천천히 첨가할 수 있다.

[0247] 본 발명의 고분자 화합물을 발광 소자 등의 제작에 이용하는 경우, 그의 순도가 발광 특성 등의 발광 소자의 성능에 영향을 주기 때문에, 중합 전의 원료가 되는 화합물을 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제한 후에 중합하는 것이 바람직하다. 또한 중합 후, 재침전 정제, 크로마토그래피에 의한 분별 등의 순화 처리를 하는 것이 바람직하다.

[0248] <화합물>

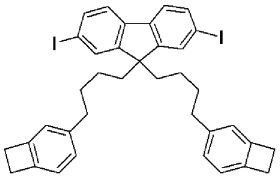
[0249] 본 발명의 고분자 화합물의 제조에 있어서, 상기 화학식 (XII)로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용된다.

[0250] 상기 화학식 (XII) 중, X로 표시되는 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산 잔기 또는 붕산 에스테르 잔기는 상기와 동일하지만, 화합물의 합성의 용이함의 관점에서, 할로겐 원자, 붕산 에스테르 잔기인 것이 바람직하고, 할로겐 원자인 것이 바람직하다.

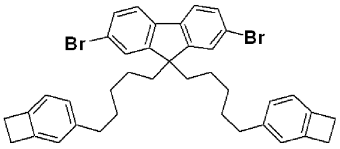
[0251] 또한 할로겐 원자는 축합 중합의 행하기 용이함의 관점에서, 브롬 원자, 요오드 원자가 바람직하고, 브롬 원자가 특히 바람직하다.

[0252] 상기 화학식 (XII) 중, o는 4 내지 10의 정수이지만, 원료의 입수 용이성의 관점에서, 4 내지 8의 정수가 바람직하고, 5 내지 8의 정수가 특히 바람직하다.

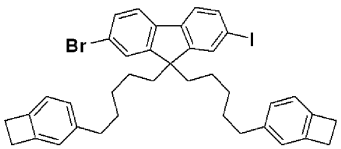
[0253] 상기 화학식 (XII)로 표시되는 화합물로서는 이하의 화학식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



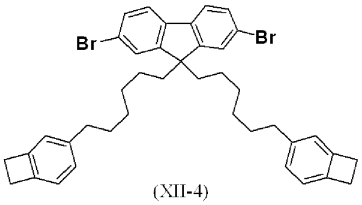
(XII-1)



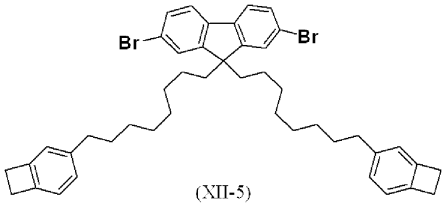
(XII-2)



(XII-3)



(XII-4)



(XII-5)

[0254]

[0255] 또한, 상기 화학식 (XII)로 표시되는 화합물은 어떠한 방법으로 제조할 수도 있지만, 예를 들면 상기 화학식 (XIII)으로 표시되는 화합물과, 상기 화학식 (XIV)로 표시되는 화합물을 염기 중에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0256] 상기 반응에서 이용되는 염기로서는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 무기 염기, 트리에틸아민 등의 유기 염기를 상기 화학식 (XIII)에 대하여 1 당량 이상, 바람직하게는 1 내지 20 당량 가하여 반응시킨다.

[0257] 상기 반응에서는 통상 용매가 이용되고, 상기 용매로서는 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 톨루엔, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

[0258] 상기 반응의 반응 온도는, 통상 0 ℃ 내지 용매의 비점이고, 50 내지 150 ℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응의 반응 시간은 0.5 내지 100시간이다.

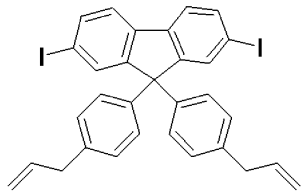
[0259] 또한 본 발명의 고분자 화합물의 제조에 있어서, 상기 화학식 (XV)로 표시되는 화합물이 바람직하게 이용된다.

[0260] 상기 화학식 (XV) 중, X로 표시되는 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산 잔기 또는 붕산 에스테르 잔기는 상기와 동일하지만, 화합물의 합성의 용이함의 관점에서, 할로겐 원자, 붕산 에스테르 잔기인 것이 바람직하고, 할로겐 원자인 것이 바람직하다.

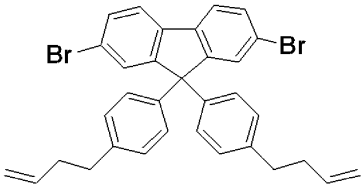
[0261] 또한 할로겐 원자는 축합 중합의 행하기 용이함의 관점에서, 브롬 원자, 요오드 원자가 바람직하고, 브롬 원자가 특히 바람직하다.

[0262] 상기 화학식 (XV) 중, z는 1 내지 10의 정수이지만, 원료의 입수 용이성의 관점에서, 1 내지 5의 정수가 바람직하고, 1 내지 3의 정수가 특히 바람직하다.

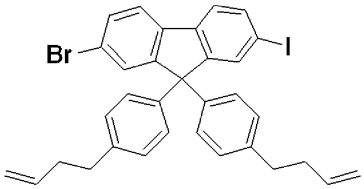
[0263] 상기 화학식 (XV)로 표시되는 화합물로서는 이하의 화학식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



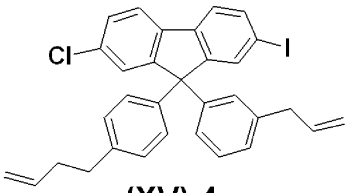
(XV)-1



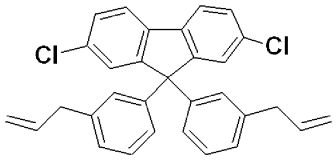
(XV)-2



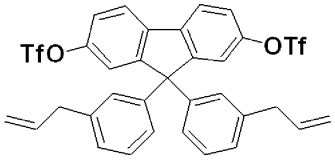
(XV)-3



(XV)-4



(XV)-5



(XV)-6

[0264]

[0265] 화학식 (XV)-6 중, OTf는 트리플루오로메탄술포네이트기이다.

[0266] 또한, 상기 화학식 (XV)로 표시되는 화합물은 어떠한 방법으로 제조할 수도 있지만, 예를 들면 상기 화학식 (XVI)로 표시되는 화합물을 염기 중에서 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0267] 상기 반응에서 이용되는 염기로서는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 나트륨터셔리부톡시드 등의 무기 염기, 트리에틸아민 등의 유기 염기를 상기 화학식 (XVI)에 대하여 당량 이상, 바람직하게는 1 내지 20 당량 가하여 반응시킨다.

[0268] 상기 반응에서는 통상 용매가 이용되고, 상기 용매로서는 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 톨루엔, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

[0269] 상기 반응의 반응 온도는, 통상 -78 ℃ 내지 용매의 비점이고, -20 ℃ 내지 100 ℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응의 반응 시간은 0.5 내지 100시간이다.

[0270] <용도>

[0271] 본 발명의 고분자 화합물은 발광 재료로서 유용할 뿐만 아니라, 박막, 유기 반도체 재료, 유기 트랜지스터, 광학 재료, 유기 광전 변환 소자 또는 도핑에 의해 도전성 재료로서도 유용하다.

[0272] <조성물>

[0273] 본 발명의 조성물은 본 발명의 고분자 화합물을 함유하는 조성물이고, 예를 들면 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 및 발광 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, 상기 고분자 화합물을 함유하는 조성물 등을 들 수 있다.

[0274] 또한, 본 발명의 조성물은 추가로 용매를 함유함으로써, 액상 조성물로 할 수도 있다. 즉, 본 발명의 액상 조성물은 상기 고분자 화합물과 용매를 함유하는 액상 조성물이다.

[0275] 본 발명의 액상 조성물은 발광 소자 등의 발광 소자나 유기 트랜지스터의 제작에 유용하다. 본 명세서에 있어서, 「액상 조성물」이란, 소자 제작시에서 액상인 조성물을 의미하고, 전형적으로는 상압(즉, 1기압), 25 ℃에서 액상인 것을 의미한다. 또한, 액상 조성물은, 일반적으로는 잉크, 잉크 조성물, 용액 등이라고 불리는 경우가 있다. 이하, 본 발명의 조성물과, 본 발명의 액상 조성물을 총칭하여, 「액상 조성물」이라고 한다.

[0276] 본 발명의 액상 조성물은 상기 고분자 화합물 이외에, 저분자 발광 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료, 안

정제, 점도 및/또는 표면 장력을 조절하기 위한 첨가제, 산화 방지제 등을 포함하고 있을 수도 있다. 이들 임의 성분은 각각 1종 단독으로 이용하거나 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0277] 상기 저분자 발광 재료로서는 나프탈렌 유도체, 안트라센, 안트라센 유도체, 페릴렌, 페릴렌 유도체, 폴리메틴계 색소, 크산텐계 색소, 쿠마린계 색소, 시아닌계 색소, 8-히드록시퀴놀린의 금속 착체를 배위자로서 갖는 금속 착체, 8-히드록시퀴놀린 유도체를 배위자로서 갖는 금속 착체, 그 밖의 형광성 금속 착체, 방향족 아민, 테트라페닐시클로펜타디엔, 테트라페닐시클로펜타디엔 유도체, 테트라페닐시클로부타디엔, 테트라페닐시클로부타디엔 유도체, 스틸벤계, 규소 함유 방향족계, 옥사졸계, 푸록산계, 티아졸계, 테트라아릴메탄계, 티아디아졸계, 피라졸계, 메타시클로판계, 아세틸렌계 등의 저분자 화합물의 형광성 재료를 들 수 있고, 일본 특허 공개 (소)57-51781호 공보, 일본 특허 공개 (소)59-194393호 공보 등에 기재되어 있는 재료도 들 수 있다.

[0278] 상기 정공 수송 재료로서는 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스틸벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 및 그의 유도체 등을 들 수 있다.

[0279] 상기 전자 수송 재료로서는 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, 폴리퀴녹살린 및 그의 유도체, 폴리플루오렌 및 그의 유도체 등을 들 수 있다.

[0280] 상기 안정제로서는 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0281] 상기 점도 및/또는 표면 장력을 조절하기 위한 첨가제로서는 점도를 높이기 위한 고분자량의 화합물(증점제)이나 빈용매, 점도를 낮추기 위한 저분자량의 화합물, 표면 장력을 낮추기 위한 계면활성제 등을 적절하게 조합하여 사용할 수 있다.

[0282] 상기 고분자량의 화합물로서는 발광이나 전하 수송을 저해하지 않는 것이면 좋고, 통상 액상 조성물의 용매에 가용성인 것이다. 고분자량의 화합물로서는 고분자량의 폴리스티렌, 고분자량의 폴리메틸메타크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 상기 고분자량의 화합물의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 50만 이상이 바람직하고, 100만 이상이 보다 바람직하다. 또한, 빈용매를 증점제로서 이용할 수도 있다.

[0283] 상기 산화 방지제로서는 발광이나 전하 수송을 저해하지 않는 것이면 좋고, 조성물이 용매를 포함하는 경우에는 통상 상기 용매에 가용성인 것이다. 산화 방지제로서는 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 등이 예시된다. 산화 방지제를 이용함으로써, 상기 고분자 화합물, 용매의 보존 안정성을 개선할 수 있다.

[0284] 본 발명의 액상 조성물이 정공 수송 재료를 함유하는 경우에는, 상기 액상 조성물 중의 정공 수송 재료의 비율은 통상 1 내지 80 중량%이고, 바람직하게는 5 내지 60 중량%이다. 또한, 본 발명의 액상 조성물이 전자 수송 재료를 함유하는 경우에는, 상기 액상 조성물 중의 전자 수송 재료의 비율은 통상 1 내지 80 중량%이고, 바람직하게는 5 내지 60 중량%이다.

[0285] 발광 소자의 제작시에, 이 액상 조성물을 이용하여 성막하는 경우, 상기 액상 조성물을 도포한 후 건조에 의해 용매를 제거하는 것만일 수도 있고, 또한 전하 수송 재료나 발광 재료를 혼합한 경우에 있어서도 동일한 수법을 적용할 수 있기 때문에, 제조상 매우 유리하다. 또한, 건조시에는 50 내지 150 ℃ 정도로 가온한 상태에서 건조할 수도 있고, 또한 10^{-3} Pa 정도로 감압하여 건조시킬 수도 있다.

[0286] 액상 조성물을 이용한 성막에는 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 슬릿 코팅법, 캡 코팅법, 모세관 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 노즐 코팅법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

[0287] 액상 조성물 중의 용매의 비율은 상기 액상 조성물의 전체 중량에 대하여, 통상 1 내지 99.9 중량%이고, 바람직하게는 60 내지 99.9 중량%이고, 보다 바람직하게는 90 내지 99.8 중량%이다. 액상 조성물의 점도는 인쇄법에 따라서 다르지만, 25 ℃에서 0.5 내지 500 mPa·s가 바람직하고, 잉크젯 인쇄법 등 액상 조성물이 토출 장치를 경유하는 것인 경우에는 토출시의 클로깅이나 비행 굴곡을 방지하기 위해서 점도가 25 ℃에서 0.5 내지 20 mPa·s가 바람직하다.

[0288] 액상 조성물에 포함되는 용매로서는 상기 액상 조성물 중 상기 용매 이외의 성분을 용해 또는 분산할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 용매로서는 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메틸벤조에이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시에탄, 프로필렌글리콜, 디에톡시메탄, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 글리세린, 1,2-헥산디올 등의 다가 알코올 및 그의 유도체, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 시클로헥산올 등의 알코올계 용매, 디메틸술폭시드 등의 술폭시드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매가 예시된다. 또한, 이들 용매는 1종 단독으로 이용하거나 복수 조합하여 이용할 수도 있다. 상기 용매 중, 벤젠환을 적어도 1개 이상 포함하는 구조를 갖고, 융점이 0 ℃ 이하, 비점이 100 ℃ 이상인 유기 용매를 1종 이상 포함하는 것이 점도, 성막성 등의 관점에서 바람직하다. 용매의 종류로서는 액상 조성물 중 용매 이외의 성분의 유기 용매로의 용해성, 성막시의 균일성, 점도 특성 등의 관점에서, 방향족 탄화수소계 용매, 지방족 탄화수소계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매가 바람직하고, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메시틸렌, n-프로필벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 이소부틸벤젠, s-부틸벤젠, 아니솔, 에톡시벤젠, 1-메틸나프탈렌, 시클로헥산, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 비시클로헥실, 시클로헥세닐시클로헥사논, n-헵틸시클로헥산, n-헥실시클로헥산, 메틸벤조에이트, 2-프로필시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-옥타논, 2-노나논, 2-데카논, 디시클로헥실케톤이 바람직하고, 크실렌, 아니솔, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 비시클로헥실메틸벤조에이트 중 적어도 1종을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0289] 액상 조성물에 포함되는 용매의 종류는 성막성의 관점이나 소자 특성 등의 관점에서, 2종 이상이 바람직하고, 2 내지 3종이 보다 바람직하고, 2종이 특히 바람직하다.

[0290] 액상 조성물에 2종의 용매가 포함되는 경우, 그 중 1종의 용매는 25 ℃에서 고체 상태일 수도 있다. 성막성의 관점에서, 1종의 용매는 비점이 180 ℃ 이상이고 다른 1종의 용매는 비점이 180 ℃ 미만인 것이 바람직하며, 1종의 용매는 비점이 200 ℃ 이상이고 다른 1종의 용매는 비점이 180 ℃ 미만인 것이 보다 바람직하다. 또한, 점도의 관점에서, 60 ℃에서 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용매에 용해되는 것이 바람직하고, 2종의 용매 중 1종의 용매에는 25 ℃에서 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용해되는 것이 바람직하다.

[0291] 액상 조성물에 3종의 용매가 포함되는 경우, 그 중 1 내지 2종의 용매는 25 ℃에서 고체 상태일 수도 있다. 성막성의 관점에서, 3종의 용매 중 적어도 1종의 용매는 비점이 180 ℃ 이상인 용매이고 적어도 1종의 용매는 비점이 180 ℃ 미만인 용매인 것이 바람직하며, 3종의 용매 중 적어도 1종의 용매는 비점이 200 ℃ 이상 300 ℃ 이하인 용매이고 적어도 1종의 용매는 비점이 180 ℃ 미만인 용매인 것이 보다 바람직하다. 또한, 점도의 관점에서, 3종의 용매 중 2종의 용매에는 60 ℃에서 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용매에 용해되는 것이 바람직하고, 3종의 용매 중 1종의 용매에는 25 ℃에서 액상 조성물로부터 용매를 제외한 성분의 0.2 중량% 이상이 용매에 용해되는 것이 바람직하다.

[0292] 액상 조성물에 2종 이상의 용매가 포함되는 경우, 점도 및 성막성의 관점에서, 가장 비점이 높은 용매가 액상 조성물에 포함되는 전체 용매의 중량의 40 내지 90 중량%인 것이 바람직하고, 50 내지 90 중량%인 것이 보다 바람직하고, 65 내지 85 중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0293] <박막>

[0294] 본 발명의 박막을 설명한다. 이 박막은 상기 고분자 화합물을 이용하여 이루어지는 것이다. 박막의 종류로서는 발광성 박막, 도전성 박막, 유기 반도체 박막 등이 예시된다. 또한, 본 발명의 제2 박막은 상기 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 것이고, 통상 열 또는 광에 의한 외부 자극에 의해 가교에 의해 경화된 것이다.

[0295] 박막을 경화시키는 열은 특별히 한정되는 것은 없지만, 일반적으로는 실온 내지 300 ℃의 범위이며, 그의 상한은 박막 제조의 용이함의 관점에서 250 ℃인 것이 바람직하고, 190 ℃인 것이 더욱 바람직하고, 170 ℃인 것이 가장 바람직하다. 또한 하한은 실온에서의 박막의 안정성의 관점에서, 50 ℃가 바람직하고, 70 ℃가 더욱 바람직하고, 100 ℃가 가장 바람직하다.

[0296] 박막을 경화시키는 광은 특별히 한정되는 것은 없지만, 일반적으로는 자외광, 근자외광, 가시광이 사용되지만,

자외광, 근자외광이 바람직하다.

[0297] 발광성 박막은 소자의 휘도나 발광 전압 등의 관점에서, 발광의 양자 수율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0298] 도전성 박막은 표면 저항이 1 KΩ/□ 이하인 것이 바람직하다. 박막에 루이스산, 이온성 화합물 등을 도핑함으로써, 전기 전도도를 높일 수 있다. 표면 저항이 100 Ω/□ 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 Ω/□ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0299] 유기 반도체 박막은 전자 이동도 또는 정공 이동도 중 어느 큰 쪽이, 바람직하게는 10^{-5} ㎠/V/초 이상이고, 보다 바람직하게는 10^{-3} ㎠/V/초 이상이고, 더욱 바람직하게는 10^{-1} ㎠/V/초 이상이다. 또한, 유기 반도체 박막을 이용하여, 유기 트랜지스터를 제작할 수 있다. 구체적으로는 SiO_2 등의 절연막과 게이트 전극을 형성한 Si 기판 상에 유기 반도체 박막을 형성하고, Au 등으로 소스 전극과 드레인 전극을 형성함으로써, 유기 트랜지스터로 할 수 있다.

[0300] <유기 트랜지스터>

[0301] 본 발명의 유기 트랜지스터는 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 트랜지스터이다. 이하, 유기 트랜지스터의 일양태인 고분자 전계 효과 트랜지스터를 설명한다.

[0302] 본 발명의 고분자 화합물은 고분자 전계 효과 트랜지스터의 재료로서, 그 중에서도 활성층으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 고분자 전계 효과 트랜지스터의 구조로서는, 통상은 소스 전극 및 드레인 전극이 고분자로 이루어지는 활성층에 접하여 설치되어 있고, 또한 활성층에 접한 절연층을 사이에 두고 게이트 전극이 설치되어 있을 수 있다.

[0303] 고분자 전계 효과 트랜지스터는, 통상은 지지 기판 상에 형성된다. 지지 기판으로서는 유리 기판이나 플렉시블 필름 기판이나 플라스틱 기판도 사용할 수 있다.

[0304] 고분자 전계 효과 트랜지스터는 공지된 방법, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-110069호 공보에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0305] 활성층을 형성할 때에, 유기 용매 가용성의 고분자 화합물을 이용하는 것이 제조상 유리하고 바람직하다. 유기 용매 가용성의 고분자 화합물을 용매에 용해시켜 이루어지는 용액으로부터의 성막에는 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 슬릿 코팅법, 캡 코팅법, 모세관 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 노즐 코팅법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

[0306] 고분자 전계 효과 트랜지스터를 제작 후, 밀봉하여 이루어지는 밀봉 고분자 전계 효과 트랜지스터가 바람직하다. 이에 따라, 고분자 전계 효과 트랜지스터가 대기로부터 차단되어, 고분자 전계 효과 트랜지스터의 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0307] 밀봉 방법으로서는 자외선(UV) 경화 수지, 열 경화 수지나 무기의 SiONx막 등으로 커버하는 방법, 유리판이나 필름을 UV 경화 수지, 열 경화 수지 등으로 접합시키는 방법 등을 들 수 있다. 대기와의 차단을 효과적으로 행하기 위해서 고분자 전계 효과 트랜지스터를 제작 후, 밀봉하기까지의 공정을 대기에 노출시킴 없이(예를 들면, 건조한 질소 분위기 중, 진공 중 등에서) 행하는 것이 바람직하다.

[0308] <유기 광전 변환 소자>

[0309] 본 발명의 유기 광전 변환 소자(예를 들면, 태양 전지 등)는 상기 고분자 화합물을 포함하는 유기 광전 변환 소자이다.

[0310] 본 발명의 고분자 화합물은 유기 광전 변환 소자의 재료로서, 그 중에서도 유기 반도체와 금속과의 계면을 이용하는 숏키 장벽형 소자의 유기 반도체층으로서, 또한 유기 반도체와 무기 반도체 또는 유기 반도체끼리의 계면을 이용하는 pn 헤테로 접합형 소자의 유기 반도체층으로서, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0311] 또한, 도너·억셉터의 접촉 면적을 증대시킨 벌크 헤테로 접합형 소자에 있어서의 전자 공여성 고분자, 전자 수용성 고분자로서, 또한 고분자·저분자 복합계를 이용하는 유기 광전 변환 소자, 예를 들면 전자 수용체로서 풀러렌 유도체를 분산한 벌크 헤테로 접합형 유기 광전 변환 소자의 전자 공여성 공액계 고분자(분산

지지체)로서, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0312] 유기 광전 변환 소자의 구조로서는, 예를 들면 pn 헤테로 접합형 소자에서는 오옴성 전극, 예를 들면 ITO 상에 p형 반도체층을 형성하고, 추가로 n형 반도체층을 적층하고, 그 위에 오옴성 전극이 설치되어 있을 수 있다.

[0313] 유기 광전 변환 소자는 통상은 지지 기판 상에 형성된다. 지지 기판으로서는 유리 기판이나 플렉시블 필름 기판이나 플라스틱 기판도 사용할 수 있다.

[0314] 유기 광전 변환 소자는 공지된 방법, 예를 들면 문헌[Synth.Met., 102, 982(1999)]에 기재된 방법이나 문헌[Science, 270, 1789(1995)]에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0315] <발광 소자>

[0316] 다음으로, 본 발명의 발광 소자에 대해서 설명한다.

[0317] 본 발명의 발광 소자는 양극 및 음극을 포함하는 전극과, 이 전극 사이에 설치되고 본 발명의 고분자 화합물을 포함하는 발광층 및/또는 이 전극 사이에 설치되고 본 발명의 고분자 화합물을 포함하는 전하 수송층을 갖는 발광 소자이다. 또한, 본 발명의 제2 발광 소자는 양극 및 음극을 포함하는 전극과, 이 전극 사이에 설치되고 본 발명의 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 발광층(통상, 가교함으로써 경화되어 있음) 및/또는 이 전극 사이에 설치되고 본 발명의 고분자 화합물을 가교하여 이루어지는 전하 수송층(통상, 가교함으로써 경화되어 있음)을 갖는 발광 소자이다. 본 발명의 발광 소자로서는 (1) 음극과 발광층과의 사이에 전자 수송층을 설치한 발광 소자, (2) 양극과 발광층과의 사이에 정공 수송층을 설치한 발광 소자, (3) 음극과 발광층과의 사이에 전자 수송층을 설치하고, 양극과 발광층과의 사이에 정공 수송층을 설치한 발광 소자 등을 들 수 있다.

[0318] 보다 구체적으로는 이하의 a) 내지 d)의 구조가 예시된다.

[0319] a) 양극/발광층/음극

[0320] b) 양극/정공 수송층/발광층/음극

[0321] c) 양극/발광층/전자 수송층/음극

[0322] d) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극

[0323] (여기서, /는 각 층이 인접하여 적층되어 있는 것을 나타내고, 이하 동일)

[0324] 상기 발광층이란, 발광하는 기능을 갖는 층이고, 정공 수송층이란, 정공을 수송하는 기능을 갖는 층이고, 전자 수송층이란, 전자를 수송하는 기능을 갖는 층이다. 또한, 전자 수송층과 정공 수송층을 총칭하여 전하 수송층이라고 부른다. 발광층, 정공 수송층, 전자 수송층은 각각 독립적으로 2층 이상 이용할 수도 있다. 또한, 발광층에 인접한 정공 수송층을 인터레이어층이라고 부르는 경우도 있다.

[0325] 발광층의 성막 방법으로서는 용액으로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다. 용액으로부터의 성막에는 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 슬릿 코팅법, 캡 코팅법, 모세관 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 노즐 코팅법 등의 도포법을 사용할 수 있다. 또한, 이 용액으로부터의 성막은 후술하는 정공 수송층, 전자 수송층의 성막에도 유용하다.

[0326] 발광 소자의 제작시에, 본 발명의 고분자 화합물을 이용함으로써 용액으로부터 성막하는 경우, 이 용액을 도포 후 건조에 의해 용매를 제거하는 것만일 수도 있고, 또한 전하 수송 재료나 발광 재료를 혼합한 경우에 있어서도 동일한 수법을 적용할 수 있고, 제조상 유리하다.

[0327] 발광층의 막 두께는 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있고, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이고, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

[0328] 본 발명의 발광 소자에 있어서, 발광층에 상기 고분자 화합물 이외의 발광 재료를 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 본원 발명의 발광 소자에 있어서는 상기 고분자 화합물 이외의 발광 재료를 포함하는 발광층이 상기 고분자 화합물을 포함하는 발광층과 적층되어 있을 수도 있다.

[0329] 상기 고분자 화합물 이외의 발광 재료로서는 나프탈렌 유도체, 안트라센 및 그의 유도체, 페릴렌 및 그의 유도체, 폴리메틴계, 크산텐계, 쿠마린계, 시아닌계 등의 색소류, 8-히드록시퀴놀린 및 그의 유도체의 금속 착체, 방향족 아민, 테트라페닐시클로펜타디엔 및 그의 유도체, 테트라페닐부타디엔 및 그의 유도체 등의 저분자 화합

물 등을 들 수 있으며, 일본 특허 공개 (소)57-51781호, 동 59-194393호 공보에 기재되어 있는 것 등도 들 수 있다.

[0330] 본 발명의 발광 소자가 정공 수송층을 갖는 경우, 사용되는 정공 수송 재료는 액상 조성물의 항에서 설명한 정공 수송 재료와 동일하지만, 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민 화합물기를 갖는 폴리실록산 유도체, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 및 그의 유도체 등의 고분자 정공 수송 재료가 바람직하고, 폴리비닐카르바졸 및 그의 유도체, 폴리실란 및 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체가 보다 바람직하다. 저분자의 정공 수송 재료의 경우에는 고분자 결합제에 분산시켜 이용하는 것이 바람직하다.

[0331] 정공 수송층의 성막 방법으로서는, 저분자 정공 수송 재료에서는 고분자 결합제와의 혼합 용액으로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다. 또한, 고분자 정공 수송 재료에서는 용액으로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다.

[0332] 혼합하는 고분자 결합제로서는 전하 수송을 극도로 저해하지 않는 것이 바람직하고, 또한 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 이용된다. 상기 고분자 결합제로서, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리실록산 등이 예시된다.

[0333] 정공 수송층의 막 두께는 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있고, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이고, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

[0334] 본 발명의 발광 소자가 전자 수송층을 갖는 경우, 사용되는 전자 수송 재료는 액상 조성물의 항에서 설명한 전자 수송 재료와 동일하지만, 옥사디아졸 유도체, 벤조퀴논 및 그의 유도체, 안트라퀴논 및 그의 유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴녹살린 및 그의 유도체, 폴리플루오렌 및 그의 유도체가 바람직하고, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄, 폴리퀴놀린이 보다 바람직하다.

[0335] 전자 수송층의 성막 방법으로서는, 저분자 전자 수송 재료에서는 분말로부터의 진공 증착법, 용액 또는 용융 상태로부터의 성막에 의한 방법을, 고분자 전자 수송 재료에서는 용액 또는 용융 상태로부터의 성막에 의한 방법을 들 수 있다. 용액 또는 용융 상태로부터의 성막시에는 고분자 결합제를 병용할 수도 있다.

[0336] 혼합하는 고분자 결합제로서는 전하 수송을 극도로 저해하지 않는 것이 바람직하고, 또한 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 이용된다. 상기 고분자 결합제로서는 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 및 그의 유도체, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리실록산 등이 예시된다.

[0337] 전자 수송층의 막 두께는 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있고, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이고, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

[0338] 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.

[0339] 또한, 전극과의 밀착성 향상이나 전극으로부터의 전하 주입의 개선을 위해, 전극에 인접하여 상기한 전하 주입층 또는 절연층을 설치할 수도 있고, 또한 계면의 밀착성 향상이나 혼합의 방지 등을 위해 전하 수송층이나 발광층의 계면에 얇은 버퍼층을 삽입할 수도 있다.

[0340] 적층하는 층의 순서나 수, 및 각 층의 두께에 대해서는 발광 효율이나 소자 수명을 감안하여 적절하게 선택할 수 있다.

[0341] 본 발명에 있어서, 전하 주입층을 설치한 발광 소자로서는 음극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 발광 소자, 양극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 발광 소자를 들 수 있다.

[0342] 예를 들면, 구체적으로는 이하의 e) 내지 p)의 구조를 들 수 있다.

[0343] e) 양극/전하 주입층/발광층/음극

[0344] f) 양극/발광층/전하 주입층/음극

[0345] g) 양극/전하 주입층/발광층/전하 주입층/음극

[0346] h) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/음극

[0347] i) 양극/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극

[0348] j) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극

[0349] k) 양극/전하 주입층/발광층/전하 수송층/음극

[0350] l) 양극/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극

[0351] m) 양극/전하 주입층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극

[0352] n) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전하 수송층/음극

[0353] o) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극

[0354] p) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극

[0355] 전하 주입층으로서는 도전성 고분자를 포함하는 층, 양극과 정공 수송층과의 사이에 설치되고 양극 재료와 정공 수송층에 포함되는 정공 수송 재료와의 중간의 값의 이온화 포텐셜을 갖는 재료를 포함하는 층, 음극과 전자 수송층과의 사이에 설치되고 음극 재료와 전자 수송층에 포함되는 전자 수송 재료와의 중간의 값의 전자 친화력을 갖는 재료를 포함하는 층 등을 들 수 있다.

[0356] 상기 전하 주입층이 도전성 고분자를 포함하는 층인 경우, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도는 10^{-5} 내지 10^{3} S/cm인 것이 바람직하고, 발광 화소 사이의 누설 전류를 작게 하기 위해서는 10^{-5} 내지 10^{2} S/cm가 보다 바람직하고, 10^{-5} 내지 10^{1} S/cm가 더욱 바람직하다. 통상은 상기 도전성 고분자의 전기 전도도를 10^{-5} 내지 10^{3} S/cm로 하기 위해서, 상기 도전성 고분자에 적량의 이온을 도핑한다.

[0357] 도핑하는 이온의 종류는 정공 주입층이면 음이온, 전자 주입층이면 양이온이다. 음이온의 예로서는 폴리스티렌술폰산 이온, 알킬벤젠술폰산 이온, 캄포술폰산 이온 등을 들 수 있으며, 양이온의 예로서는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 테트라부틸암모늄 이온 등을 들 수 있다.

[0358] 전하 주입층의 막 두께는, 예를 들면 1 nm 내지 100 nm이고, 2 nm 내지 50 nm가 바람직하다.

[0359] 전하 주입층에 이용하는 재료로서는 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), 카본 등을 들 수 있다.

[0360] 절연층은 전하 주입을 용이하게 하는 기능을 갖는 것이다. 이 절연층의 평균 두께는, 통상 0.1 내지 20 nm이고, 바람직하게는 0.5 내지 10 nm, 보다 바람직하게는 1 내지 5 nm이다. 절연층의 재료로서는 금속 불화물, 금속 산화물, 유기 절연 재료 등을 들 수 있다. 절연층을 설치한 발광 소자로서는 음극에 인접하여 절연층을 설치한 발광 소자, 양극에 인접하여 절연층을 설치한 발광 소자를 들 수 있다.

[0361] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 q) 내지 ab)의 구조를 들 수 있다.

[0362] q) 양극/절연층/발광층/음극

[0363] r) 양극/발광층/절연층/음극

[0364] s) 양극/절연층/발광층/절연층/음극

[0365] t) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/음극

[0366] u) 양극/정공 수송층/발광층/절연층/음극

[0367] v) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/절연층/음극

[0368] w) 양극/절연층/발광층/전자 수송층/음극

[0369] x) 양극/발광층/전자 수송층/절연층/음극

[0370] y) 양극/절연층/발광층/전자 수송층/절연층/음극

[0371] z) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극

[0372] aa) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극

[0373] ab) 양극/절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/절연층/음극

[0374] 본 발명의 발광 소자를 형성하는 기판은 전극을 형성하고, 유기물의 층을 형성할 때에 변화되지 않는 것일 수 있고, 예를 들면 유리, 플라스틱, 고분자 필름, 실리콘 등의 기판을 들 수 있다. 불투명한 기판인 경우에는 반대의 전극이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.

[0375] 본 발명에 있어서, 통상은 양극 및 음극을 포함하는 전극의 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명하고, 양극측이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.

[0376] 양극의 재료로서는 도전성의 금속 산화물막, 반투명의 금속 박막 등이 이용되고, 산화인듐, 산화아연, 산화주석, 및 이들의 복합체인 인듐·주석·옥시드(ITO), 인듐·아연·옥시드 등으로 이루어지는 도전성 유리를 이용하여 제작된 막(NESA 등)이나, 금, 백금, 은, 구리 등이 이용되고, ITO, 인듐·아연·옥시드, 산화주석이 바람직하다. 제작 방법으로서는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 도금법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 양극으로서, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체 등의 유기의 투명 도전막을 이용할 수도 있다.

[0377] 양극의 막 두께는 광의 투과성과 전기 전도도를 고려하여, 예를 들면 10 nm 내지 10 μm이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1 μm이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.

[0378] 또한, 양극 상에 전하 주입을 용이하게 하기 위해서, 프탈로시아닌 유도체, 도전성 고분자, 카본 등으로 이루어지는 층, 또는 금속 산화물이나 금속 불화물, 유기 절연 재료 등으로 이루어지는 층을 설치할 수도 있다.

[0379] 음극의 재료로서는 일함수가 작은 재료가 바람직하고, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 이테르븀 등의 금속, 및 이들 중 2종 이상의 합금, 또는 이들 중 1종 이상과, 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐, 주석 중 1종 이상과의 합금, 흑연 또는 흑연 층간 화합물 등이 이용된다. 합금의 예로서는 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 인듐-은 합금, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-마그네슘 합금, 리튬-인듐 합금, 칼슘-알루미늄 합금 등을 들 수 있다. 음극을 2층 이상의 적층 구조로 할 수도 있다.

[0380] 음극의 막 두께는 전기 전도도나 내구성을 고려하여, 예를 들면 10 nm 내지 10 μm이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1 μm이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.

[0381] 음극의 제작 방법으로서는 진공 증착법, 스퍼터링법, 또한 금속 박막을 열 압착하는 라미네이트법 등이 이용된다. 또한, 음극과 유기물층과의 사이에, 도전성 고분자로 이루어지는 층, 또는 금속 산화물이나 금속 불화물, 유기 절연 재료 등으로 이루어지는 층을 설치할 수도 있고, 음극 제작 후 상기 발광 소자를 보호하는 보호층을 장착하고 있을 수도 있다. 상기 발광 소자를 장기간 안정적으로 이용하기 위해서는 소자를 외부에서 보호하기 위해서, 보호층 및/또는 보호 커버를 장착하는 것이 바람직하다.

[0382] 이 보호층으로서는 수지, 금속 산화물, 금속 불화물, 금속 붕화물 등을 사용할 수 있다. 또한, 보호 커버로서는 유리판, 표면에 저투수율 처리를 실시한 플라스틱판 등을 사용할 수 있고, 상기 커버를 열 경화 수지나 광경화 수지로 소자 기판과 접합시켜 밀폐하는 방법이 바람직하게 이용된다. 스페이서를 이용하여 공간을 유지하면, 소자에 흠집이 나는 것을 막는 것이 용이하다. 상기 공간에 질소나 아르곤과 같은 불활성의 가스를 봉입하면, 음극의 산화를 방지할 수 있고, 또한 산화바륨 등의 건조제를 상기 공간 내에 설치함으로써 제조 공정에서 흡착된 수분이 소자에 손상을 제공하는 것을 억제하는 것이 용이해진다. 이들 중에서, 어느 1종 이상의 방책을 취하는 것이 바람직하다.

[0383] 본 발명의 발광 소자는 면상 광원, 세그먼트 표시 장치, 도트 매트릭스 표시 장치, 액정 표시 장치(예를 들면, 백 라이트 등), 평판 디스플레이 등의 표시 장치 등에 사용할 수 있다.

[0384] 본 발명의 발광 소자를 이용하여 면상의 발광을 얻기 위해서는 면상의 양극과 음극이 중첩되도록 배치할 수 있다. 또한, 패턴상의 발광을 얻기 위해서는 상기 면상의 발광 소자의 표면에 패턴상의 창을 설치한 마스크를 설치하는 방법, 비발광부의 유기물층을 극단적으로 두껍게 형성하여 실질적으로 비발광으로 하는 방법, 양극 또는

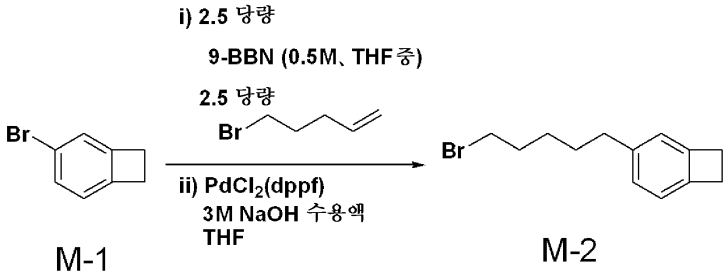
음극 중 어느 한쪽 또는 양쪽의 전극을 패턴상으로 형성하는 방법이 있다. 이들 중 어느 하나의 방법으로 패턴을 형성하고, 몇개의 전극을 독립적으로 ON/OFF할 수 있도록 배치함으로써, 숫자나 문자, 간단한 기호 등을 표시할 수 있는 세그먼트 타입의 표시 소자가 얻어진다. 또한, 도트 매트릭스 소자로 하기 위해서는 양극과 음극을 함께 스트라이프상으로 형성하여 직교하도록 배치할 수 있다. 복수의 종류의 발광색이 다른 고분자 화합물을 분할 도포하는 방법이나, 컬러 필터 또는 형광 변환 필터를 이용하는 방법에 의해, 부분 컬러 표시, 멀티 컬러 표시가 가능해진다. 도트 매트릭스 소자는 패시브 구동도 가능하고, TFT 등과 조합하여 액티브 구동할 수도 있다. 이들 표시 소자는 컴퓨터, 텔레비젼, 휴대 단말, 휴대 전화, 차 내비게이션, 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 사용할 수 있다.

[0385] 또한, 상기 면상의 발광 소자는 자발광 박형이고, 액정 표시 장치의 백 라이트용의 면상 광원, 또는 면상의 조명용 광원으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면 조명용 광원에는 백색 발광, 적색 발광, 녹색 발광 또는 청색 발광 등의 발광색을 들 수 있다. 또한, 플렉시블 기판을 이용하면, 곡면상의 광원이나 표시 장치로서도 사용할 수 있다.

[0386] <실시예>

[0387] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해서 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

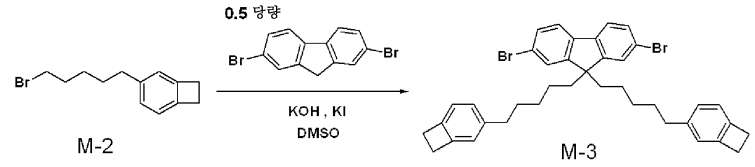
[0388] <합성예 1>(화합물 M-2의 합성)

[0389] 

[0390] 아르곤 분위기하, 300 mL의 4구 플라스크 중에서 5-브로모-1-펜텐(7.45 g)과 THF(20 ml)를 혼합하여, 얻어진 용액에 0.5M의 9-BBN/THF 용액(100 ml)을 1시간 걸쳐 적하한 후, 12시간 실온에서 교반하였다. 얻어진 반응 용액에 상기 화학식 M-1로 표시되는 화합물 M-1(3.66 g), (디페닐포스피노페로센)팔라듐디클로라이드(0.82 g), 및 THF(32 ml)와 3M의 수산화나트륨 수용액(27 ml)을 혼합하고, 4시간 환류시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 용액을 실온까지 냉각하고 헥산(40 ml)을 가한 후, 빙냉하면서, 거기에 과산화수소수(6 ml)를 천천히 적하하고, 1시간 교반하였다. 반응 용액을 분액한 후, 유기층을 이온 교환수(50 ml)로 5회 세정하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 전개 용매에 헥산, 충전제에 실리카 겔을 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-2로 표시되는 화합물 M-2를 얻었다.

[0391] GC-MS: 253[M]$^{+}$

[0392] <실시예 1>(화합물 M-3의 합성)

[0393] 

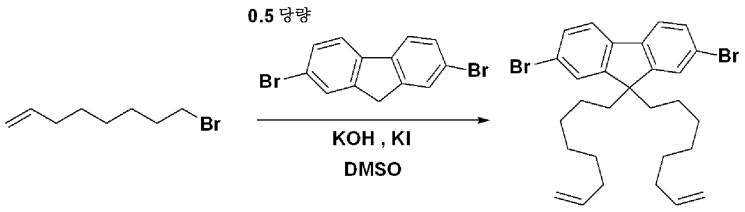
[0394] 아르곤 분위기하, 50 ml의 3구 플라스크 중에서, 2,7-디브로모플루오렌(0.65 g), 상기 화학식 M-2로 표시되는 화합물 M-2(1.1 g), 수산화칼륨(0.48 g), 요오드화칼륨(0.03 g) 및 디메틸술폭시드(5 ml)를 혼합하고, 4시간, 80 ℃로 가온하였다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 거기에 물(10 ml)과 톨루엔(10 ml)을 혼합하고, 분액한 후, 얻어진 유기층을 염화나트륨 포화 수용액(10 ml)으로 5회 세정하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 전개 용매에 헥산, 충전제에 실리카 겔을 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-3으로 표시되는 화합물 M-3을 얻었다.

LC-MS (APPI-MS (posi)) : 668 [M]+

1H-NMR (270MHz, CDCl3) ; δ=0.59 (tt, 4H), 1.08 (tt, 4H), 1.35 (tt, 4H), 1.89 (t, 4H), 2.38 (t, 4H), 3.11 (t, 8H), 6.77 (s, 2H), 6.89 (dd, 4H), 7.41-7.52 (m, 6H).

[0395]

[0396] <합성예 2>(화합물 M-4의 합성)



M-4

[0397]

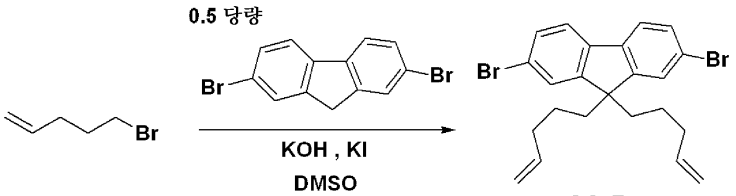
[0398] 아르곤 분위기하, 300 ml의 3구 플라스크 중에서, 2,7-디브로모플루오렌(8.1 g), 8-브로모-1-옥텐(10.0 g), 수산화칼륨(6.0 g), 요오드화칼륨(0.42 g) 및 디메틸술폭시드(60 ml)를 혼합하고, 4시간, 80 ℃로 가온하였다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 거기에 물(100 ml)과 톨루엔(100 ml)을 혼합하고, 분액한 후, 얻어진 유기층을 염화나트륨 포화 수용액(100 ml)으로 5회 세정하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 전개 용매에 헥산, 충전제에 실리카 겔을 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-4로 표시되는 화합물 M-4를 얻었다.

ESI-MS : 544 [M]+

1H-NMR (270MHz, CDCl3) ; δ=0.58 (m, 4H), 1.06 (m, 8H), 1.18 (m, 4H), 1.92 (m, 8H), 4.90 (d, 4H), 5.73 (m, 2H), 7.43-7.52 (m, 6H)

[0399]

[0400] <합성예 3>(화합물 M-5의 합성)



M-5

[0401]

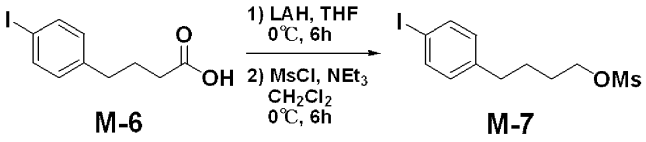
[0402] 아르곤 분위기하, 500 ml의 4구 플라스크 중에서, 2,7-디브로모플루오렌(22.7 g), 5-브로모-1-옥텐(21.9 g), 수산화칼륨(16.7 g), 요오드화칼륨(1.2 g) 및 디메틸술폭시드(170 ml)를 혼합하고, 4시간, 80 ℃로 가온하였다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각하고, 거기에 물(300 ml)과 톨루엔(300 ml)을 혼합하고, 분액한 후, 얻어진 유기층을 염화나트륨 포화 수용액(300 ml)으로 5회 세정하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조시킨 후, 전개 용매에 헥산, 충전제에 실리카 겔을 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5를 얻었다.

ESI-MS : 460 [M]+

1H-NMR (270MHz, CDCl3) ; δ=0.69 (t, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 4.85 (d, 4H), 5.56 (m, 2H), 7.44-7.53 (m, 6H).

[0403]

[0404] <합성예 4>(화합물 M-7의 합성)



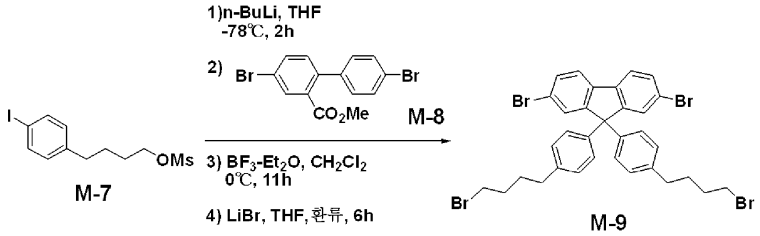
[0405]

[0406] 아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크 중에서, 상기 화학식 M-6으로 표시되는 화합물 M-6(8.1 g) 및 테트라히드로푸란(20 mL)을 혼합하고, 0 ℃로 냉각하였다. 거기에 리튬알루미늄하이드라이드의 테트라히드로푸란 용액(1M)을 적하하였다. 그 후, 4시간 0 ℃에서 교반하였다. 반응 종료 후, 수산화나트륨 수용액(20 mL)을 가하고, 분액한 후, 얻어진 유기층을 황산나트륨에 의해 건조하여, 농축 건고하였다. 이것을 염화메틸렌(150 ml)에 용해하고, 0 ℃로 냉각하였다. 거기에 트리에틸아민(6 mL) 및 메실클로라이드(2.6 mL)를 가하였다. 6시간 교반한 후, 물(50 mL)을 가하고, 클로로포름에 의해 추출하고, 유기층을 황산나트륨에 의해 건조하여, 농축 건고하였다. 그 후, 전개 용매에 헥산:클로로포름=5:1을, 충전제에 알루미나를 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-7로 표시되는 화합물 M-7을 얻었다.

^{1}H－NMR（３００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）；δ＝７．３１－７．１７（ｍ，４Ｈ），４．２３（ｔ，２Ｈ），２．６６（ｔ，２Ｈ），１．８１－１．７６（ｍ，４Ｈ）．

[0407]

[0408] <합성예 5>(화합물 M-9의 합성)



[0409]

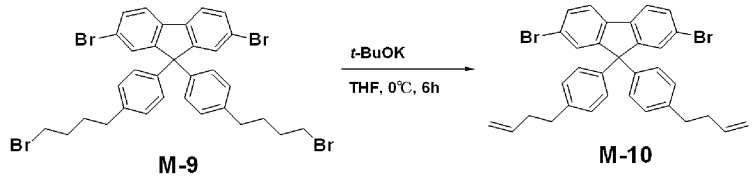
[0410] 아르곤 분위기하, 200 mL의 3구 플라스크 중에서, 상기 화학식 M-7로 표시되는 화합물 M-7(8.1 g) 및 테트라히드로푸란(30 mL)을 혼합하고, -78 ℃로 냉각하였다. 거기에 노르말부틸리튬의 헥산 용액(1.6M)을 적하하였다. 그 후, 2시간 -78 ℃에서 교반하였다. 계속해서, 반응 용액에 상기 화학식 M-8로 표시되는 화합물 M-8(2-메톡시카르보닐-4,4'-디브로모비페닐)(6.4 g)의 테트라히드로푸란 용액을 가하고, 추가로 -78 ℃에서 1시간 교반한 후, 실온까지 승온하였다. 반응 종료 후, 물(20 mL)을 가하고, 분액한 후, 얻어진 유기층을 황산나트륨에 의해 건조하여, 농축 건고하였다. 이것을 염화메틸렌(150 mL)에 용해하고, 0 ℃로 냉각하였다. 거기에 3불화 붕소 에틸에테르 착체(17 mL)를 가하였다. 11시간 교반한 후, 물(50 mL)을 가하고, 클로로포름에 의해 추출하고, 유기층을 황산나트륨에 의해 건조하여, 농축 건고하였다. 이것을 테트라히드로푸란(30 mL)에 용해하고, 리튬브로마이드(1.2 g)를 가하고, 가열 환류를 6시간 행하였다. 그 후, 분액한 후, 얻어진 유기층을 황산나트륨에 의해 건조하여, 농축 건고하였다. 계속해서, 전개 용매에 헥산:클로로포름=4:1을, 충전제에 알루미나를 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-9로 표시되는 화합물 M-9를 얻었다.

^{1}H－NMR（３００MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）；δ＝７．３２－６．９９（ｍ，１４Ｈ），３．４２（ｔ，４Ｈ），２．６５（ｔ，４Ｈ），１．９５－１．７３（ｍ，８Ｈ）．

[0411]

[0412] 또한, 상기 화학식 M-8로 표시되는 화합물은 문헌[Journal of the American Chemical Society(1956), 78, 3196-3198]에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0413] <실시예 2>(화합물 M-10의 합성)



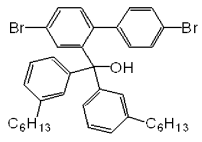
M-9 M-10

[0414]

[0415] 아르곤 분위기하, 100 mL의 3구 플라스크 중에서, tert-부톡시칼륨(808 mg) 및 테트라히드로푸란(3 mL)을 혼합하고, 0 ℃로 냉각하였다. 거기에 상기 화학식 M-9로 표시되는 화합물 M-9(3.6 g)의 테트라히드로푸란 용액(0.5M)을 적하하였다. 그 후, 6시간 0 ℃에서 교반하고, 실온까지 승온한 후, 추가로 12시간 교반하였다. 반응 종료 후, 물(20 mL)을 가하고, 분액한 후, 얻어진 유기층을 황산나트륨에 의해 건조하여, 농축 건고하였다. 계속해서, 전개 용매에 헥산:클로로포름=4:1을, 충전제에 알루미나를 이용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 화학식 M-10으로 표시되는 화합물 M-10을 얻었다.

[0416] ^{1}H－NMR（300MHz, $CDCl_3$）; δ＝7.30－7.18（m, 14H）, 5.93－5.80（m, 2H）, 5.07－4.96（m, 4H）, 3.35（t, 4H）, 2.63（t, 4H）

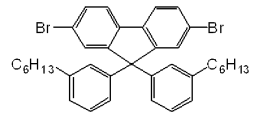
[0417] <합성예 6>(화합물 MM-X의 합성)



[0418] 화합물 MM－X

[0419] 5 L 3구 플라스크를 질소 치환하고, 1-브로모-3-n-헥실벤젠 226 g을 칭량하여, 2.5 L의 탈수 THF에 용해시켰다. 이 용액을 -75 ℃ 이하로 냉각하고, 2.5M n-부틸리튬/헥산 용액 358 ml를 적하하고, -75 ℃ 이하로 유지하면서 5시간 교반하였다. 이 용액에 2-메톡시카르보닐-4,4'-디브로모비페닐 150 g을 400 ml의 탈수 THF에 용해시킨 용액을 -70 ℃ 이하로 유지하면서 적하하였다. 이 용액을 실온까지 천천히 승온 후, 철야 교반하였다. 반응 용액을 0 ℃에서 교반하면서, 150 ml의 물을 적하하였다. 용매를 증류 제거한 후, 잔사에 물 200 ml를 가하고 1 L의 헥산 1회와 100 ml의 헥산으로 2회로 추출하였다. 유기층을 합하고, 포화 식염수 200 ml로 세정하고, 수층을 100 ml의 헥산으로 재추출한 후, 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 증류 제거한 바, 264 g의 화합물 MM-X의 조 생성물을 얻었다. 정제는 행하지 않고, 다음 공정에 이용하였다.

[0420] <합성예 7>(화합물 MM-Y의 합성)

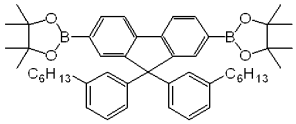


[0421] 화합물 MM－Y

[0422] 3 L 3구 플라스크에 상기에서 합성한 화합물 MM-X를 264 g 취하고, 900 ml의 디클로로메탄에 용해시키고, 질소 치환하였다. 이 용액을 0 ℃ 이하로 냉각하고, 5 ℃ 이하로 유지하면서 3불화 붕소디에틸에테르 착체 245 ml를 적하하였다. 실온까지 천천히 승온 후, 철야 교반하였다. 이 반응 용액을 2 L의 얼음물 중에 교반하면서 붓고, 30분 교반하였다. 분액하고, 수층을 100 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 합하고, 10% 인산칼륨 수용액 1 L 가하고 분액하고, 유기층을 1 L의 물 2회로 세정하였다. 황산마그네슘으로 건조 후, 용매를 증류 제거하여 얻어진 오일을 200 ml의 톨루엔에 용해시키고, 실리카 겔을 깐 글라스 필터를 통과시켜, 여과하였다. 용매를 증류 제거한 후, 500 ml의 메탄올을 가하고 격하게 교반하였다. 얻어진 결정을 여과하고, 메탄올로 세정하였다. 헥산/아세트산부틸 혼합 용매계에서 재결정을 행하여, 화합물 MM-Y를 121 g 얻었다.

[0423] ^{1}H－NMR（300MHz，$CDCl_3$）；δ0．86（6H，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）ppm

[0424] <합성예 8>(화합물 MM-2의 합성)

[0425] 

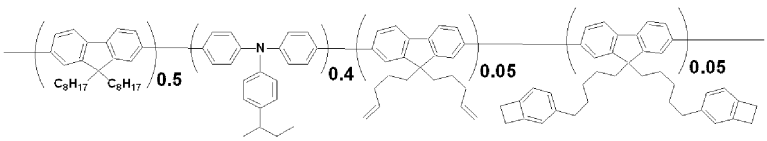
화합물 MM－2

[0426] 2 L 3구 플라스크에 화합물 MM-Y를 50 g 취하고, 질소 치환하였다. 탈수 THF 500 ml를 가하고, -70 ℃ 이하로 냉각하였다. 이 용액을 -70 ℃ 이하로 유지하면서 2.5M n-부틸리튬/헥산 용액 68 ml를 적하하였다. 적하 후, 온도를 유지하면서 4시간 교반하였다. 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 44 ml를 가한 후, 실온까지 천천히 승온하고 철야 교반하였다. -30 ℃로 냉각하고, 2M 염산/디에틸에테르 용액 78 ml를 적하한 후, 실온까지 승온하였다. 용매를 증류 제거한 후, 톨루엔 400 ml를 가하여 용해하고, 실리카 겔을 깐 글라스 필터를 통해서 여과하고, 얻어진 용액의 용매를 증류 제거한 바 50 g의 조 생성물이 얻어졌다. 질소 분위기하에서 톨루엔/아세토니트릴 용매로부터 재결정하여, 34 g의 화합물 MM-2를 얻었다.

[0427] ^{1}H－NMR（300MHz，$CDCl_3$）；δ0．86（6H，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）ppm.

[0428] <실시예 3>(고분자 화합물 P-1의 합성)

[0429] 불활성 분위기하, 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.06 g), 비스(4-브로모페닐)-(4-세컨더리부틸페닐)-아민(0.73 g), 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5(0.09 g), 상기 화학식 M-3으로 표시되는 화합물 M-3(0.13 g), 비스트리페닐포스핀팔라듐디클로라이드(1.4 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(0.25 g), 및 톨루엔(40 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(6 ml)을 적하하고, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 거기에 페닐붕산(240 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(10 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식으로 표시되는 고분자 화합물 P-1을 0.7 g 얻었다. 고분자 화합물 P-1은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 1.2×10^5이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 3.8×10^5였다.

[0430] 

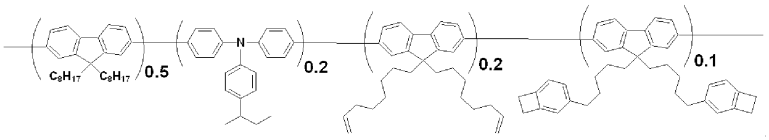
[0431] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0432] 또한, 비스(4-브로모페닐)-(4-sec-부틸페닐)-아민은 WO2002/045184에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0433] <실시예 4>(고분자 화합물 P-2의 합성)

[0434] 불활성 분위기하, 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.06 g), 비스(4-브로모페닐)-(4-sec-부틸페닐)-아민(0.37 g), 상기 화학식 M-4로 표시되는 화합물 M-4(0.44 g), 상기 화학식 M-3으로 표시되는

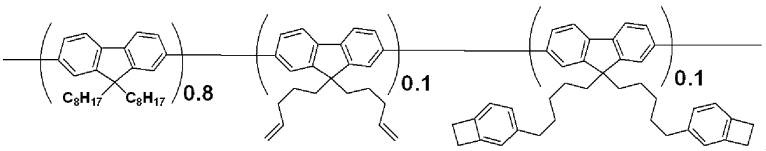
화합물 M-3(0.27 g), 비스트리페닐포스핀팔라듐디클로라이드(1.4 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(0.25 g), 및 톨루엔(40 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(6 ml)을 적하하고, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(240 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(10 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고 건조시킨 바, 하기 화학식으로 표시되는 고분자 화합물 P-2를 0.8 g 얻었다. 고분자 화합물 P-2는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 4.3×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 2.1×10^5였다.

[0435] 

[0436] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0437] <실시예 5>(고분자 화합물 P-3의 합성)

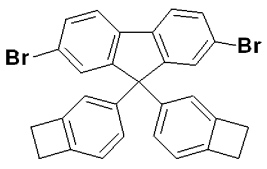
[0438] 불활성 분위기하, 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.06 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.66 g), 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5(0.18 g), 상기 화학식 M-3으로 표시되는 화합물 M-3(0.27 g), 비스트리페닐포스핀팔라듐디클로라이드(1.4 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(0.25 g), 및 톨루엔(40 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 이 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(6 ml)을 적하하고, 10시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(240 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(10 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식으로 표시되는 고분자 화합물 P-3을 1.1 g 얻었다. 고분자 화합물 P-3은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 1.5×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 3.4×10^4였다.

[0439] 

[0440] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0441] <실시예 6>(고분자 화합물 P-4의 합성)

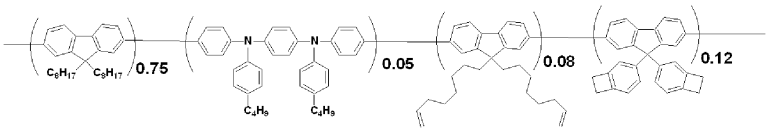
[0442] 불활성 분위기하, 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.06 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.55 g), N,N'-(4-브로모페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)-1,4-페닐렌디아민(0.14 g), 상기 화학식 M-4로 표시되는 화합물 M-4(0.17 g), 하기 화학식 MM-1

[0443] 

MM-1

[0444] 로 표시되는 화합물 MM-1(0.25 g), 아세트산팔라듐(0.4 mg), 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(2.8 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(0.25 g), 및 톨루엔(40 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가

열하였다. 얻어진 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(6 ml)을 적하하고, 18시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(240 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(10 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식 P-4로 표시되는 고분자 화합물 P-4를 0.9 g 얻었다. 고분자 화합물 P-4는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 6.9×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 2.2×10^5였다.

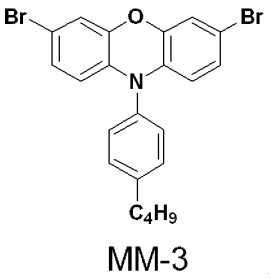
[0445] 

[0446] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

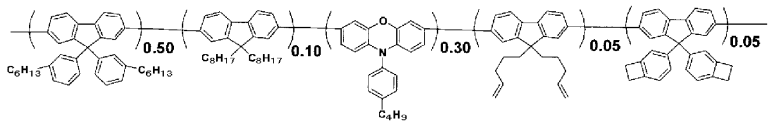
[0447] 또한, 상기 화학식 MM-1로 표시되는 화합물 MM-1은 일본 특허 공개 제2008-106241호 공보에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0448] <실시예 7>(고분자 화합물 P-5의 합성)

[0449] 불활성 분위기하, 상기 화학식 MM-2로 표시되는 화합물 MM-2(1.48 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.22 g), 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5(0.09 g), 상기 화학식 MM-1로 표시되는 화합물 MM-1(0.11 g), 하기 화학식 MM-3

[0450] 
MM-3

[0451] 으로 표시되는 화합물 MM-3(0.57 g), 아세트산팔라듐(0.4 mg), 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(2.8 mg), 및 톨루엔(44 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 20%의 수산화트리에틸암모늄 수용액(7 ml)을 적하하고, 5시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(244 mg)을 가하고, 추가로 18시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(20 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식 P-5로 표시되는 고분자 화합물 P-5를 1.3 g 얻었다. 고분자 화합물 P-5는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 2.1×10^5이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 6.8×10^5였다.

[0452] 

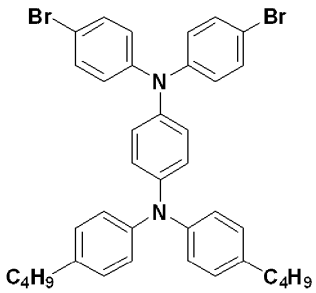
[0453] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0454] 또한 상기 화학식 MM-3으로 표시되는 화합물 MM-3은 US20040127666에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0455] <실시예 8>(고분자 화합물 P-6의 합성)

[0456] 불활성 분위기하, 상기 화학식 MM-2로 표시되는 화합물 MM-2(3.69 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.55 g), 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5(0.23 g), 상기 화학식 M-3으로 표시되는 화합물 M-3(0.33 g), 하

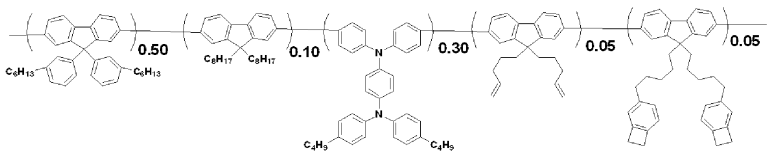
기 화학식 MM-4



MM-4

[0457]

[0458] 로 표시되는 화합물 MM-4(2.04 g), 아세트산팔라듐(1.1 mg), 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(7.0 mg), 및 톨루엔(110 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 20%의 수산화트리에틸암모늄 수용액(17 ml)을 적하하고, 4시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(600 mg)을 가하고, 추가로 20시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(55 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(70 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(70 ml)으로 3회, 물(70 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(800 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식 P-6으로 표시되는 고분자 화합물 P-6을 4.1 g 얻었다. 고분자 화합물 P-6은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 9.1×10^{4}이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 4.3×10^{5}였다.



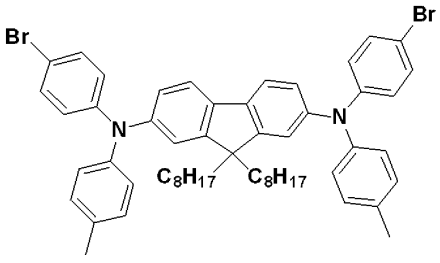
[0459]

[0460] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0461] 또한, 상기 화학식 MM-4로 표시되는 화합물 MM-4는 일본 특허 공개 제2003-226744호 공보에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0462] <실시예 9>(고분자 화합물 P-7의 합성)

[0463] 불활성 분위기하, 상기 화학식 MM-2로 표시되는 화합물 MM-2(1.48 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.22 g), 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5(0.09 g), 상기 화학식 M-3으로 표시되는 화합물 M-3(0.11 g), 하기 화학식 MM-5

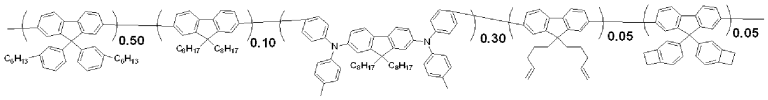


MM-5

[0464]

[0465] 로 표시되는 화합물 MM-5(1.09 g), 아세트산팔라듐(0.4 mg), 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(2.8 mg), 및 톨루엔(44 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 20%의 수산화트리에틸암모늄 수용액(7 ml)을 적하하고, 4시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(244 mg)을 가하고, 추가로 20시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(20 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리

카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식 P-7로 표시되는 고분자 화합물 P-7을 1.7 g 얻었다. 고분자 화합물 P-7은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 5.4×10^5이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 1.1×10^6이었다.



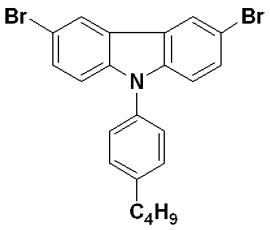
[0466]

[0467] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0468] 또한, 상기 화학식 MM-5로 표시되는 화합물 MM-5는 WO2005049548에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0469] <실시예 10>(고분자 화합물 P-8의 합성)

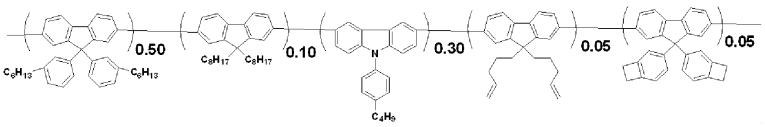
[0470] 불활성 분위기하, 상기 화학식 MM-2로 표시되는 화합물 MM-2(1.48 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.22 g), 상기 화학식 M-5로 표시되는 화합물 M-5(0.09 g), 상기 화학식 M-3으로 표시되는 화합물 M-3(0.11 g), 하기 화학식 MM-6



MM-6

[0471]

[0472] 으로 표시되는 화합물 MM-6(0.58 g), 아세트산팔라듐(0.4 mg), 트리스(o-메톡시페닐)포스핀(2.8 mg), 및 톨루엔(44 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 20%의 수산화트리에틸암모늄 수용액(7 ml)을 적하하고, 4시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(244 mg)을 가하고, 추가로 20시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(20 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고, 건조시킨 바, 하기 화학식 P-8로 표시되는 고분자 화합물 P-8을 1.2 g 얻었다. 고분자 화합물 P-8은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 7.2×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 3.61×10^5였다.



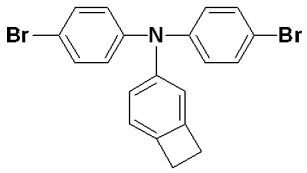
[0473]

[0474] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0475] 또한, 상기 화학식 MM-6으로 표시되는 화합물 MM-6은 WO2006126439에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0476] <비교예 1>(고분자 화합물 C-1의 합성)

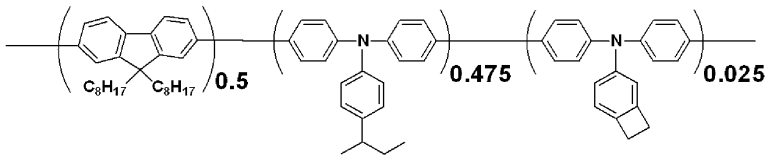
[0477] 불활성 분위기하, 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.06 g), 비스(4-브로모페닐)-(4-세컨더리부틸페닐)-아민(0.87 g), 하기 화학식 MM-7



MM-7

[0478]

[0479] 로 표시되는 화합물 MM-7(0.04 g), 비스트리페닐포스핀팔라듐디클로라이드(1.4 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(0.25 g), 및 톨루엔(40 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 얻어진 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(6 ml)을 적하하고, 7시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(240 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(10 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고 건조시킨 바, 하기 화학식으로 표시되는 고분자 화합물 C-1을 0.8 g 얻었다. 고분자 화합물 C-1은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 3.4×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 6.7×10^4였다.



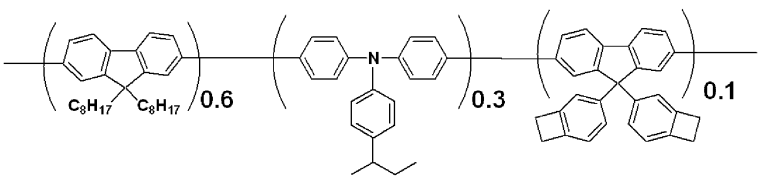
[0480]

[0481] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0482] 또한, 상기 화학식 MM-7로 표시되는 화합물 MM-7은 US2004/035221에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0483] <비교예 2>(고분자 화합물 C-2의 합성)

[0484] 불활성 분위기하, 2,7-비스(1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(1.06 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.22 g), 비스(4-브로모페닐)-(4-세컨더리부틸페닐)-아민(0.55 g), 상기 화학식 MM-1로 표시되는 화합물 MM-1(0.21 g), 비스트리페닐포스핀팔라듐디클로라이드(1.4 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(0.25 g), 톨루엔(40 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 이 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(6 ml)을 적하하고, 7시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(240 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(10 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(30 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(30 ml)으로 3회, 물(30 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(300 ml)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고 건조시킨 바, 하기 화학식으로 표시되는 고분자 화합물 C-2를 0.9 g 얻었다. 고분자 화합물 C-2는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 8.4×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 2.0×10^5였다.

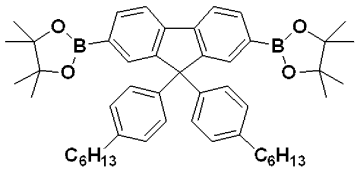


[0485]

[0486] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0487] <합성예 2>(고분자 화합물 P-9의 합성)

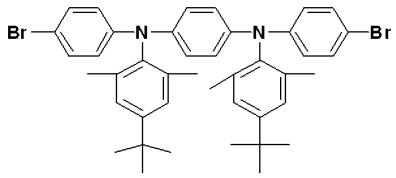
[0488] 불활성 분위기하, 하기 화학식 MM-8



MM-8

[0489]

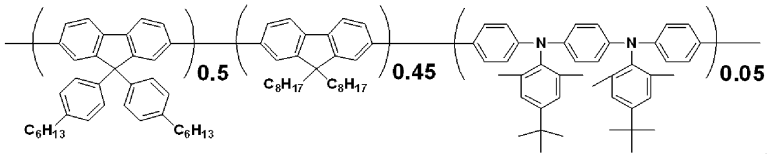
[0490] 로 표시되는 화합물 MM-8(7.28 g), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(4.94 g), 하기 화학식 MM-9



MM-9

[0491]

[0492] 로 표시되는 화합물 MM-9(0.74 g), 비스트리페닐포스핀팔라듐디클로라이드(7.0 mg), 트리옥틸메틸암모늄클로라이드(상품명: Aliquat 336, 알드리치 제조)(1.30 g), 톨루엔(100 ml)을 혼합하고, 105 ℃로 가열하였다. 이 반응 용액에 2M의 탄산나트륨 수용액(27 ml)을 적하하고, 2시간 환류시켰다. 반응 후, 페닐붕산(120 mg)을 가하고, 추가로 4시간 환류시켰다. 이어서, 1.8M의 디에틸디티아카르밤산나트륨 수용액(60 ml)을 가하고, 80 ℃에서 4시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 물(130 ml)로 3회, 3 중량%의 아세트산 수용액(130 ml)으로 3회, 물(130 ml)로 3회 세정하고, 알루미나 칼럼, 실리카 겔 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 얻어진 톨루엔 용액을 메탄올(1.5 L)에 적하하고, 1시간 교반한 후, 얻어진 고체를 여과 취출하고 건조시킨 바, 하기 화학식으로 표시되는 고분자 화합물 C-9를 8.0 g 얻었다. 고분자 화합물 C-9는 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량이 5.1×10^4이고, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 1.4×10^5였다.



[0493]

[0494] (화학식 중, 괄호 밖에 첨가한 숫자는 각 반복 단위의 몰비를 나타냄)

[0495] 또한, 상기 화학식 MM-8로 표시되는 화합물 MM-8은 WO2008111658에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0496] 또한, 상기 화학식 MM-9로 표시되는 화합물 MM-9는 EP1394188에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0497] <측정>(액상 조성물의 제조, 유리 기판 상에서의 잔막률의 평가)

[0498] 고분자 화합물 P-1 내지 P-8, C-1 내지 C-2를 각각 크실렌에 용해함으로써, 각각의 고분자 화합물에 대해서 약 1 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0499] 이렇게 해서 제조한 액상 조성물을 유리 기판 상에 적하하고, 스핀 코터(상품명: MS-A100형, Misawa사 제조)를 이용하여, 1000 rpm에서 15초의 조건으로 성막하였다. 얻어진 막에 대해서, 프로파일러(상품명: P-16+, KLA-Tencor사 제조)를 이용하여 막 두께(H_1)를 측정하였다.

[0500] 이어서, 질소 치환된 글로브 박스 중에서, 하이 파워 핫 플레이트(상품명: HP-ISA, 아즈원 제조)를 이용하여, 상기 유리 기판 상의 막을 각 베이킹 온도에서 20분간 베이킹하였다. 상기 유리 기판 상의 막을 실온까지 냉각 후, 크실렌 용액에 침지한 후, 스핀 코터(상품명: MS-A100형, Misawa사 제조)를 이용하여, 1000 rpm에서 15초의 조건으로 린스를 행하였다. 제작한 막을 프로파일러(상품명: P-16+, KLA-Tencor사 제조)를 이용하여 막 두께(H_2)를 측정하였다. 그리고, $(H_2/H_1)\times100(\%)$를 잔막률로 하여, 그의 값을 표 1에 나타내었다.

표 1

	고분자 화합물	베이킹 온도 170℃에서의 잔막률	베이킹 온도 190℃에서의 잔막률
실시예 11	P-1	56%	99%
실시예 12	P-2	99%	99%
실시예 13	P-3	20%	82%
실시예 14	P-4	70%	95%
실시예 15	P-5	89%	93%
실시예 16	P-6	66%	96%
실시예 17	P-7	69%	82%
실시예 18	P-8	63%	82%
비교예 3	C-1	0%	10%
비교예 4	C-2	0%	53%

[0501]

[0502] <평가>

[0503] 고분자 화합물 P-1 내지 P-8은 고분자 화합물 C-1 내지 C-2에 비하여, 높은 잔막률을 나타내는 점에서, 높은 경화성을 갖는다고 확인되었다.

[0504] <전계 발광(EL) 소자의 제작과 평가>

[0505] <실시예 19>

[0506] 고분자 화합물 <P-2> 용액의 제조

[0507] 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-2>를 크실렌에 용해하여, 중합체 농도 1.2 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0508] 고분자 화합물 <P-9> 용액의 제조

[0509] 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-9>를 크실렌에 용해하여, 중합체 농도 1.2 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0510] EL 소자의 제작

[0511] 스퍼터법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 붙인 유리 기판 상에, 폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산(Bayer 제조, BaytronP AI4083)의 현탁액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 70 nm의 두께로 박막을 형성하고, 핫 플레이트 상에서 200 ℃, 10분간 건조하였다. 다음으로, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-2>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1600 rpm의 회전 속도로 성막하고, 핫 플레이트 상에서 190 ℃, 20분간 가열함으로써 박막을 경화시켰다. 성막 후의 막 두께는 약 20 nm였다. 또한, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-9>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1500 rpm의 회전 속도로 성막하였다. 성막 후의 막 두께는 약 60 nm였다. 또한, 이것을 감압하 130 ℃에서 10분간 건조한 후, 음극으로서 바륨을 약 5 nm 증착하고, 이어서 알루미늄을 약 100 nm 증착하여 EL 소자를 제작하였다. 또한 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후에 금속의 증착을 개시하였다.

[0512] EL 소자의 성능

[0513] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 이 소자로부터 460 nm에 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다.

[0514] 초기 휘도 100 cd/㎡에서의 휘도 50%까지의 감소 시간(수명)은 120시간으로 긴 수명이었다.

[0515] <실시예 20>

[0516] 고분자 화합물 <P-5> 용액의 제조

[0517] 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-5>를 크실렌에 용해하여, 중합체 농도 1.2 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0518] EL 소자의 제작

[0519] 스퍼터법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 붙인 유리 기판 상에, 폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산(Bayer 제조, BaytronP AI4083)의 현탁액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 70 nm의 두께로 박막을 형성하고, 핫 플레이트 상에서 200 ℃, 10분간 건조하였다. 다음으로, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-5>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1600 rpm의 회전 속도로 성막하고, 핫 플레이트 상에서 190 ℃, 20분간 가열함으로써 박막을 경화시켰다. 성막 후의 막 두께는 약 20 nm였다. 또한, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-9>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1500 rpm의 회전 속도로 성막하였다. 성막 후의 막 두께는 약 60 nm였다. 또한, 이것을 감압하 130 ℃에서 10분간 건조한 후, 음극으로서 바륨을 약 5 nm 증착하고, 이어서 알루미늄을 약 100 nm 증착하여 ＥＬ 소자를 제작하였다. 또한 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후에 금속의 증착을 개시하였다.

[0520] ＥＬ 소자의 성능

[0521] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 이 소자로부터 475 nm에 피크를 갖는 ＥＬ 발광이 얻어졌다.

[0522] 초기 휘도 100 cd/㎡에서의 휘도 50%까지의 감소 시간(수명)은 16시간으로 긴 수명이었다.

[0523] <실시예 21>

[0524] 고분자 화합물 <P-6> 용액의 제조

[0525] 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-6>을 크실렌에 용해하여, 중합체 농도 1.2 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0526] ＥＬ 소자의 제작

[0527] 스퍼터법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 붙인 유리 기판 상에, 폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산(Bayer 제조, BaytronP AI4083)의 현탁액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 70 nm의 두께로 박막을 형성하고, 핫 플레이트 상에서 200 ℃, 10분간 건조하였다. 다음으로, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-6>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1600 rpm의 회전 속도로 성막하고, 핫 플레이트 상에서 190 ℃, 20분간 가열함으로써 박막을 경화시켰다. 성막 후의 막 두께는 약 20 nm였다. 또한, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-9>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1500 rpm의 회전 속도로 성막하였다. 성막 후의 막 두께는 약 60 nm였다. 또한, 이것을 감압하 130 ℃에서 10분간 건조한 후, 음극으로서 바륨을 약 5 nm 증착하고, 이어서 알루미늄을 약 100 nm 증착하여 EL 소자를 제작하였다. 또한 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후에 금속의 증착을 개시하였다.

[0528] ＥＬ 소자의 성능

[0529] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 이 소자로부터 470 nm에 피크를 갖는 ＥＬ 발광이 얻어졌다.

[0530] 초기 휘도 100 cd/㎡에서의 휘도 50%까지의 감소 시간(수명)은 18시간으로 긴 수명이었다.

[0531] <비교예 5>

[0532] 고분자 화합물 <C-1> 용액의 제조

[0533] 상기에서 얻은 고분자 화합물 <C-1>을 크실렌에 용해하여, 중합체 농도 1.2 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0534] ＥＬ 소자의 제작

[0535] 스퍼터법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 붙인 유리 기판 상에, 폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산(Bayer 제조, BaytronP AI4083)의 현탁액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 70 nm의 두께로 박막을 형성하고, 핫 플레이트 상에서 200 ℃, 10분간 건조하였다. 다음으로, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <C-1>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1600 rpm의 회전 속도로 성막하고, 핫 플레이트 상에서 190 ℃, 20분간 가열함으로써 박막을 경화시켰다. 성막 후의 막 두께는 약 20 nm였다. 또한, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-9>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1500 rpm의 회전 속도로 성막하였다. 성막 후의 막 두께는 약 60 nm였다. 또한, 이것을 감압하 130 ℃에서 10분간 건조한 후, 음극으로서 바륨을 약 5 nm 증착하고, 이어서 알루미늄을 약 100 nm 증착하여 ＥＬ 소자를 제작하였다. 또한 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후에 금속의 증착을 개시하였다.

[0536] ＥＬ 소자의 성능

[0537] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 이 소자로부터 460 nm에 피크를 갖는 ＥＬ 발광이 얻어졌다.

[0538] 초기 휘도 100 cd/㎡에서의 휘도 50%까지의 감소 시간(수명)은 5시간이었다.

[0539] <비교예 6>

[0540] 고분자 화합물 <C-2> 용액의 제조

[0541] 상기에서 얻은 고분자 화합물 <C-2>를 크실렌에 용해하여, 중합체 농도 1.2 중량%의 크실렌 용액을 제조하였다.

[0542] ＥＬ 소자의 제작

[0543] 스퍼터법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 붙인 유리 기판 상에, 폴리(3,4)에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산(Bayer 제조, BaytronP AI4083)의 현탁액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 70 nm의 두께로 박막을 형성하고, 핫 플레이트 상에서 200 ℃, 10분간 건조하였다. 다음으로, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <C-2>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1600 rpm의 회전 속도로 성막하고, 핫 플레이트 상에서 190 ℃, 20분간 가열함으로써 박막을 경화시켰다. 성막 후의 막 두께는 약 20 nm였다. 또한, 상기에서 얻은 고분자 화합물 <P-9>의 크실렌 용액을 이용하여, 스핀 코팅에 의해 1500 rpm의 회전 속도로 성막하였다. 성막 후의 막 두께는 약 60 nm였다. 또한, 이것을 감압하 130 ℃에서 10분간 건조한 후, 음극으로서 바륨을 약 5 nm 증착하고, 이어서 알루미늄을 약 100 nm 증착하여 ＥＬ 소자를 제작하였다. 또한 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후에 금속의 증착을 개시하였다.

[0544] ＥＬ 소자의 성능

[0545] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 이 소자로부터 460 nm에 피크를 갖는 ＥＬ 발광이 얻어졌다.

[0546] 초기 휘도 100 cd/㎡에서의 휘도 50%까지의 감소 시간(수명)은 9시간이었다.

산업상 이용가능성

[0547] 본 발명의 고분자 화합물은 발광 소자 등의 성분으로서 이용할 수 있다.