



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0032292
(43) 공개일자 2019년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0034 (2013.01)
C08G 61/12 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2018-7036955
(22) 출원일자(국제) 2017년07월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/026222
(87) 국제공개번호 WO 2018/021133
국제공개일자 2018년02월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-145263 2016년07월25일 일본(JP)
JP-P-2016-217367 2016년11월07일 일본(JP)

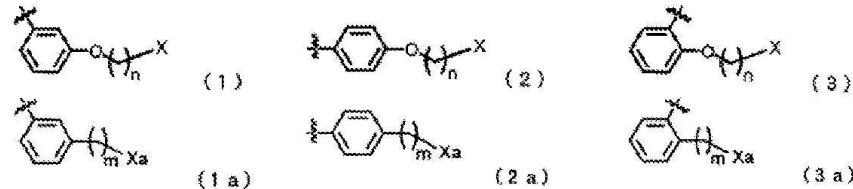
(71) 출원인
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
요시나리 유키
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내
이시쓰카 겐이치
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기 전자 재료 및 그 이용

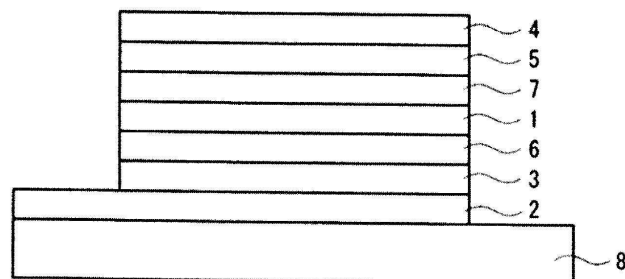
(57) 요약

식(1)-식(3) 또는 식(1a)-식(3a) 중 어느 하나의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는 유기 전자 재료의 제공.



X: (치환) 옥세타닐, (치환) 비닐; n: 1-12; Xa: 중합성 관능기; m: 1-30

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 65/00 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H05B 33/14 (2013.01)

C08G 2261/132 (2013.01)

C08G 2261/51 (2013.01)

C08G 2261/52 (2013.01)

C08G 2261/522 (2013.01)

C08G 2261/95 (2013.01)

H01L 2251/5361 (2013.01)

(72) 발명자

스기오카 도모쓰구

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내

혼나 료

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내

류자키 다이스케

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내

후뉴우 시게아키

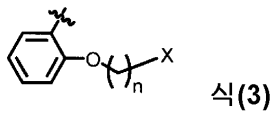
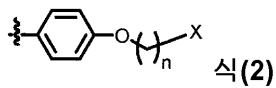
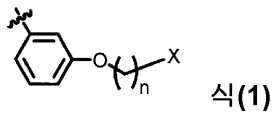
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
히타치가세이가부시끼가이샤내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1), 하기 식(2) 및 하기 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는, 유기 전자 재료:



(상기 식(1)~식(3) 중에서, X는, 치환 또는 비치환의 옥세탄기 및 치환 또는 비치환의 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 관능기이며, n은 1~12의 정수를 나타냄).

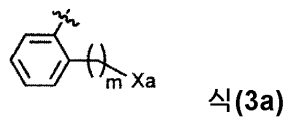
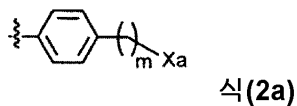
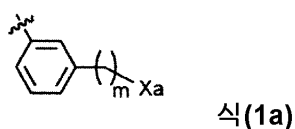
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리머가, 상기 (1), 식(2) 및 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 말단에 가지는, 유기 전자 재료.

청구항 3

하기 식(1a), 하기 식(2a) 및 하기 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는, 유기 전자 재료:



(상기 식(1a)~식(3a) 중에서, Xa는 중합성 관능기이며, m은 1~30의 정수를 나타냄).

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리머가, 상기 식(1a), 식(2a) 및 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 말단에 가지는, 유기 전자 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리머가, 3방향 이상으로 분지된 구조를 가지는 전하 수송성 폴리머이며, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 비티오펜 구조, 벤젠 구조, 복수의 벤젠환이 축합한 다환 방향족 구조, 및 플루오렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 포함하는 3가 이상의 구조 단위를 포함하는, 유기 전자 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리머가, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 비티오펜 구조, 벤젠 구조, 복수의 벤젠환이 축합한 다환방향족 구조, 및 플루오렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 포함하는 2가의 구조 단위를 포함하는, 유기 전자 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리머가 정공 수송 재료인, 유기 전자 재료.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

중합 개시제를 더 포함하는, 유기 전자 재료.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 중합 개시제가 양이온 중합 개시제를 포함하는, 유기 전자 재료.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양이온 중합 개시제가 오늄염을 포함하는, 유기 전자 재료.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전자 재료에 의해 형성된, 유기층.

청구항 12

제11항에 기재된 유기층을 포함하는, 유기 전자 소자.

청구항 13

제11항에 기재된 유기층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

인광 재료를 포함하는 발광층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 15

제13항에 있어서,

지연 형광 재료를 포함하는 발광층을 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
플렉시블 기판을 더 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 17

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
수지 필름 기판을 더 가지는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한, 표시 소자.

청구항 19

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한, 조명 장치.

청구항 20

제19항에 기재된 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한, 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시형태는, 유기 전자 재료, 유기층, 유기 전자 소자, 유기 전계 발광 소자(「유기 EL 소자」라고도 함.), 표시 소자, 조명 장치, 및 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 EL 소자는, 예를 들면, 백열 램프, 가스 충전 램프 등을 대신하여, 대면적 솔리드 스테이트(solid state) 광원 용도로서 주목받고 있다. 또한, 평판 디스플레이(PD) 분야에서의 액정 모니터(LCD)를 대신하는 가장 유력한 자발광 디스플레이로서도 주목받고 있으며, 제품화가 진행되고 있다.

[0003] 유기 EL 소자는, 사용하는 유기 재료에 따라, 저분자 화합물을 사용하는 저분자형 유기 EL 소자와, 고분자 화합물을 사용하는 고분자형 유기 EL 소자의 2개로 대별된다. 유기 EL 소자의 제조 방법은, 주로 진공계에서 성막이 행해지는 건식 프로세스와, 철판(凸版) 인쇄, 요판(凹版) 인쇄 등의 유판 인쇄, 잉크젯 등의 무판 인쇄 등에 의해 성막이 행해지는 습식 프로세스의 2개로 대별된다. 간이 성막이 가능하기 때문에, 습식 프로세스는, 앞으로의 대화면 유기 EL 디스플레이에는 불가결한 방법으로서 기대되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2006-279007호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

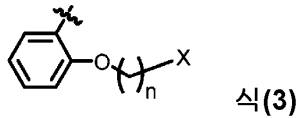
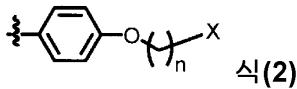
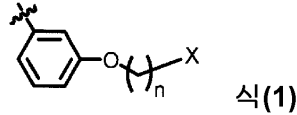
[0005] 일반적으로, 고분자 재료를 사용하여 습식 프로세스에 의해 유기 EL 소자를 구성한 경우, 저비용화, 및 대면적화가 용이한 특징을 가지고 있다. 이 때문에, 최근, 고분자 재료를 사용하여 제작한 유기층을 다층화하고, 각각의 층의 기능을 분리함으로써, 유기 EL 소자의 각종 특성의 향상을 도모하기 위한 다양한 방법이 검토되고 있다. 그러나, 종래의 고분자 재료를 사용하여 제작한 유기층을 가지는 유기 EL 소자에는, 구동 전압, 발광 효율, 및 발광 수명과 같은 특성에 있어서, 더 한층의 개선이 요망되고 있다.

[0006] 본 발명의 실시형태는, 상기한 것을 감안하여, 유기 전자 소자에 바람직하게 사용할 수 있는 유기 전자 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 다른 실시형태는, 상기 유기 전자 재료를 사용하여 형성된 유기

층, 유기 전자 소자, 유기 EL 소자, 표시 소자, 조명 장치, 및 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

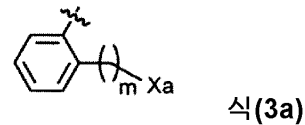
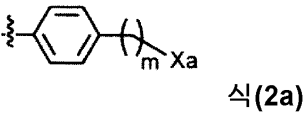
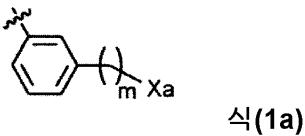
[0007] 본 발명의 실시형태는, 유기 전자 재료에 관한 것이며, 그 하나의 태양은, 하기 식(1), 하기 식(2), 및 하기 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는 유기 전자 재료에 관한 것이다.



[0008]

[0009] 식(1)~식(3) 중, X는, 치환 또는 비치환의 옥세단기 및 치환 또는 비치환의 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 관능기이며, n은, 1~12의 정수를 나타낸다.

[0010] 본 발명의 실시형태 유기 전자 재료의 다른 태양은, 하기 식(1a), 하기 식(2a), 및 하기 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는 유기 전자 재료에 관한 것이다.



[0011]

[0012] 식(1a)~식(3a) 중, Xa는 중합성 관능기이며, m은 1~30의 정수를 나타낸다.

[0013] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기의 어느 하나의 유기 전자 재료에 의해 형성된, 유기층에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 유기층을 포함하는, 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 유기층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자에도 관한 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 유기 전계 발광 소자를 구비한, 표시 소자에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 유기 전계 발광 소자를 구비한, 조명 장치에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 실시형태는, 상기한 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한, 표시 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시형태에 의하면, 유기 전자 소자에 바람직하게 사용할 수 있는 유기 전자 재료를 제공할 수 있다. 또한, 상기 유기 전자 재료를 사용한 유기층, 유기 전자 소자 및 유기 EL 소자, 및 이것을 사용한 표시 소자, 조명 장치, 및 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시형태인 유기 EL 소자의 일례를 나타낸 단면 모식도이다.

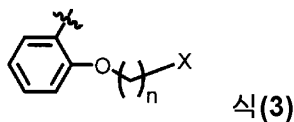
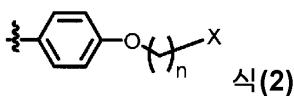
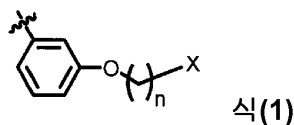
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 실시형태에 대하여 설명하지만, 본 발명이 이들 실시형태로 한정되지 않는다.

[0022] 이하의 기재에 있어서, 아릴기는, 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이다. 헤테로아릴기는, 방향족 복소환으로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이다. 아릴렌기는, 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이다. 헤테로아릴렌기는, 방향족 복소환으로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이다. 아렌트리일기는, 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 3개를 제거한 원자단이다. 헤테로아렌트리일기는, 방향족 복소환으로부터 수소 원자 3개를 제거한 원자단이다. 방향족 탄화 수소로서는, 단환, 축합환, 또는, 단환 및 축합환으로부터 선택되는 2개 이상이 단결합을 통하여 결합한 다환을 예로 들 수 있다. 방향족 복소환으로서는, 단환, 축합환, 또는, 단환 및 축합환으로부터 선택되는 2개 이상이 단결합을 통하여 결합한 다환을 예로 들 수 있다.

[0023] <유기 전자 재료>

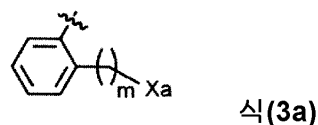
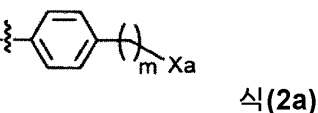
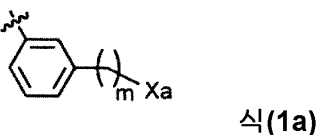
[0024] 실시형태의 유기 전자 재료의 하나의 태양은, 하기 식(1), 하기 식(2), 및 하기 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머(이하, 전하 수송성 폴리머 I이라고 하는 경우도 있음.)를 함유하는 유기 전자 재료(이하, 유기 전자 재료 II라고 하는 경우도 있음.)이다.



[0025]

[0026] 식(1)~식(3) 중, X는, 치환 또는 비치환의 옥세탄기 및 치환 또는 비치환의 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 관능기이며, n은, 1~12의 정수를 나타낸다. 이하, X를 「중합성 관능기 X」라고 하는 경우도 있다.

[0027] 실시형태의 유기 전자 재료의 다른 하나의 태양은, 하기 식(1a), 하기 식(2a), 및 하기 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머(이하, 전하 수송성 폴리머 II라고 하는 경우도 있음.)를 함유하는 유기 전자 재료(이하, 유기 전자 재료 II라고 하는 경우도 있음.)이다.

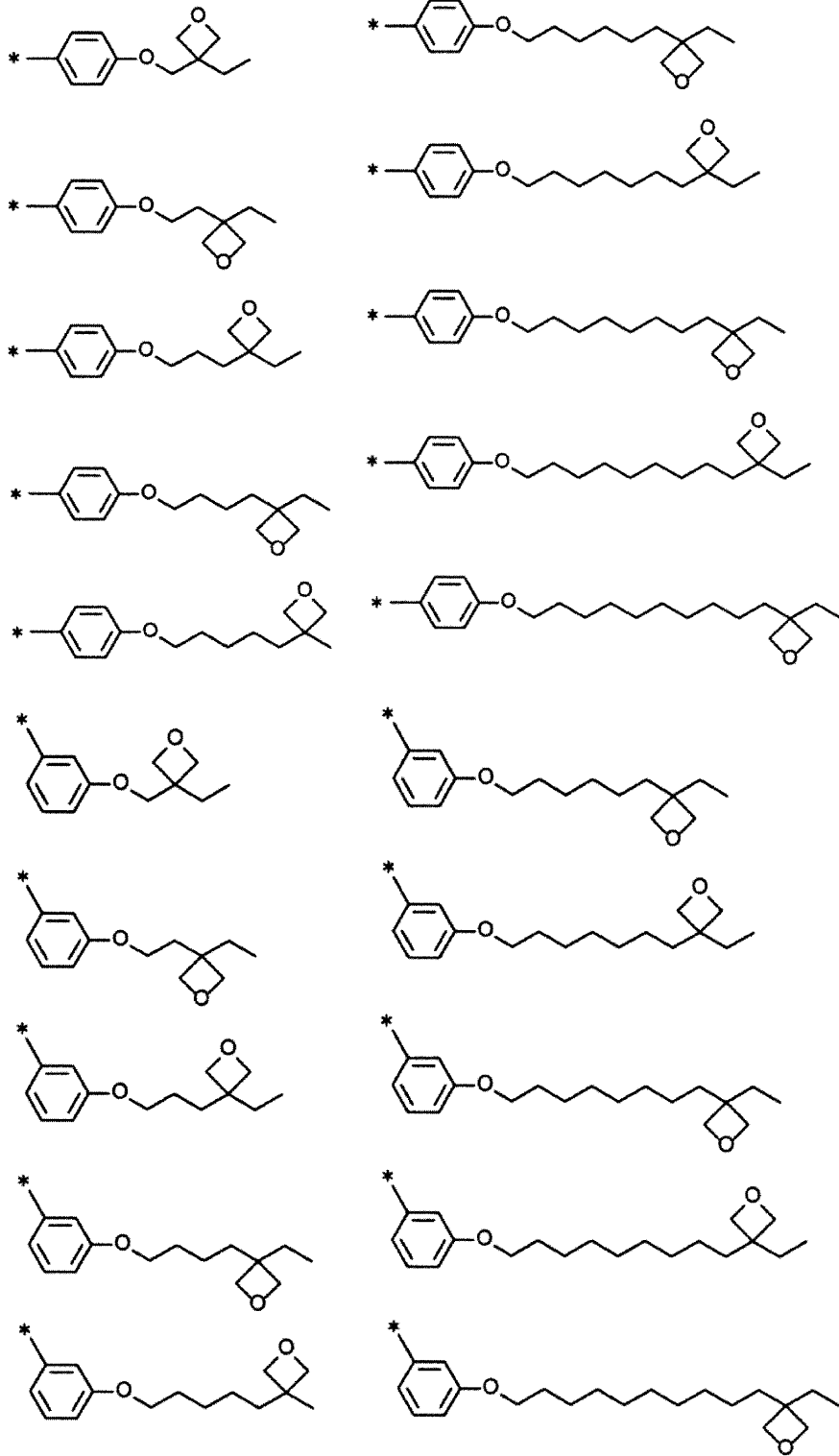


[0028]

[0029] 식(1a)~식(3a) 중, Xa는 중합성 관능기이며, m은 1~30의 정수를 나타낸다. 이하, Xa를 「중합성 관능기 Xa」

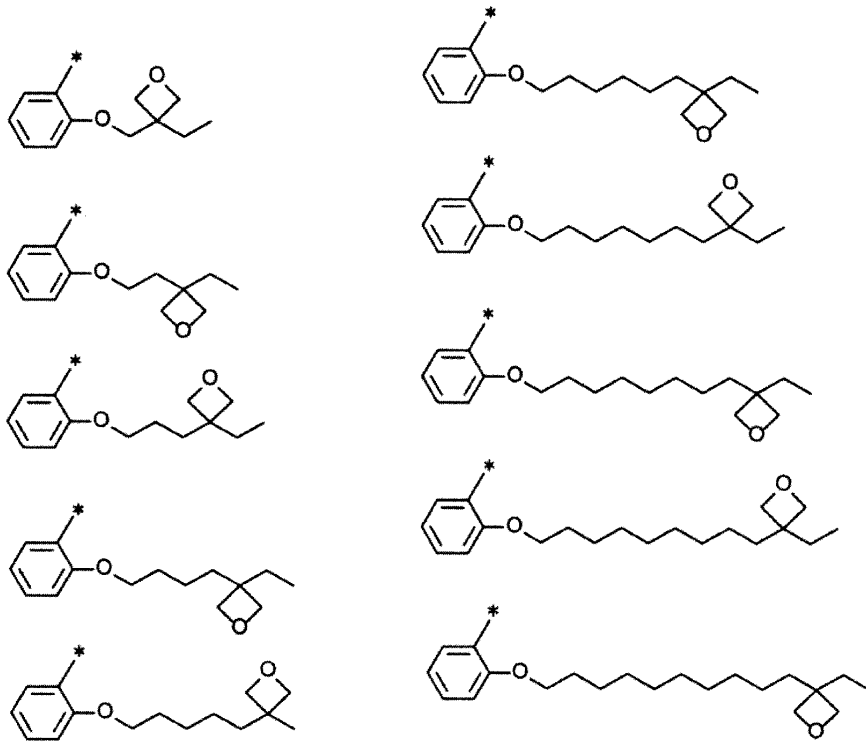
라고 하는 경우도 있다.

- [0030] 실시형태의 유기 전자 재료 I은, 유기 전자 소자에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 실시형태의 유기 전자 재료 I은, 습식 프로세스용의 잉크 조성물로의 적용에 적합하다.
- [0031] 그리고, 놀랍게도, 실시형태의 유기 전자 재료 I을 사용함으로써, 유기 EL 소자의 발광 특성을 향상시키고, 발광 효율의 향상, 및 발광 수명의 향상과 같은 효과가 얻어진다. 추측이지만, 전하 수송성 폴리머 I에 있어서, 중합성 관능기 X가, $-O(CH_2)_n-$ 만을 통하여 벤젠환에 연결함으로써, 화학적 안정성이 향상되었기 때문인 것으로 여겨진다. 또한, 구동 수명이 우수한 유기 전자 소자 등을 제공할 수 있다.
- [0032] 실시형태의 유기 전자 재료 II는, 유기 전자 소자에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 실시형태의 유기 전자 재료 II는, 습식 프로세스용의 잉크 조성물로의 적용에 적합하다.
- [0033] 또한, 놀랍게도, 실시형태의 유기 전자 재료 II를 사용함으로써, 유기 EL 소자의 발광 특성을 향상시키고, 구동 전압의 저감, 발광 효율의 향상, 및 발광 수명의 향상과 같은 효과가 얻어진다. 추측이지만, 전하 수송성 폴리머 II가, 알킬렌기만으로 벤젠환과 중합성 관능기 Xa가 연결되어 있는 구조를 포함함으로써, 폴리머 분자 사이에 알킬쇄의 연결부가 형성되고, 유기 EL 소자의 구동에 따라 발생하는 루이스 염기, 루이스 산 성분의 폴리머로의 공격에 대한 내성(耐性)이 향상되어, 재료 열화가 억제되기 때문인 것으로 여겨진다. 또한, 폴리머 분자 사이에, 극성기를 배제한 알킬쇄의 연결부가 형성됨으로써, 폴리머 분자의 표면이 고LUMO, 또한, 심(深)HOMO 상태가 되어, 정공 또는 전자와 같은 캐리어(carrier)에 대하여 안정적으로 되어, 소자 구동중의 열화가 억제되는 것에 기인하는 것으로 여겨진다.
- [0034] [전하 수송성 폴리머]
- [0035] (전하 수송성 폴리머 I)
- [0036] 전하 수송성 폴리머 I은, 전하를 수송하는 능력을 가진다. 실시형태의 유기 전자 재료 I에 있어서, 전하 수송성 폴리머 I은, 중합성 관능기 X를 가지는, 상기 식(1), 식(2), 및 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함한다(이하, 식(1)의 구조, 식(2)의 구조 및 식(3)의 구조를 각각 식(1)으로 표시되는 구조, 식(2)으로 표시되는 구조 및 식(3)으로 표시되는 구조라고도 함.). 전하 수송성 폴리머 I은, 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조를 복수 포함하고 있어도 된다. 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조를 복수 포함하는 경우에는, 이들의 구조는 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.
- [0037] 식(1)~식(3)에 있어서, X는, 치환 또는 비치환의 옥세탄기 및 치환 또는 비치환의 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 관능기이다. 그리고, 「중합성 관능기」란, 열 및/또는 광을 가함으로써, 서로 결합을 형성할 수 있는 관능기를 일컫는다.
- [0038] 중합성 관능기 X는, 치환 또는 비치환의 옥세탄기 및 치환 또는 비치환의 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 관능기인 것이 바람직하다. 중합성 관능기 X가 치환기를 가지는 옥세탄기 또는 치환기를 가지는 비닐기일 때의 치환기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 탄소수 1~22 개(보다 바람직하게는 탄소수 1~10 개)의 직쇄, 환형 또는 분지 알킬기, 탄소수 2~20 개의 아릴기 또는 헤테로아릴기 등이 있다. 이들 치환기가 치환기를 더욱 가지고 있어도 된다. 치환기를 가지는 비닐기의 예로서, 예를 들면, 치환 또는 비치환의 스티릴기가 있다. 치환기를 가지는 옥세탄기의 예로서, 예를 들면, 탄소수 1~22 개(보다 바람직하게는 탄소수 1~10 개)의 직쇄, 환형 또는 분지 알킬기를 가지는 옥세탄기가 있다. 중합성 관능기 X로서는, 치환 또는 비치환의 옥세탄기가, 보다 바람직하다.
- [0039] 식(1)~식(3)에 있어서, n은 1~12인 것이 바람직하다. 용해성을 확보하는 관점에서는, n은, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 6 이상이 더욱 바람직하다.
- [0040] 폴리머 분자끼리의 결합 거리를 단축하고, 호핑에 의한 캐리어 수송성을 높이는 관점에서는 n은, 그다지 크지 않은 것이 바람직하다. n은, 12 이하가 바람직하지만, 예를 들면, 8 이하라도 되고, 4 이하라도 된다.
- [0041] 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조의 구체예로서, 이하를 들 수 있다. 다만, 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조는 이하로 한정되지 않는다. 그리고, 하기 구체예에 있어서, 「*」는, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

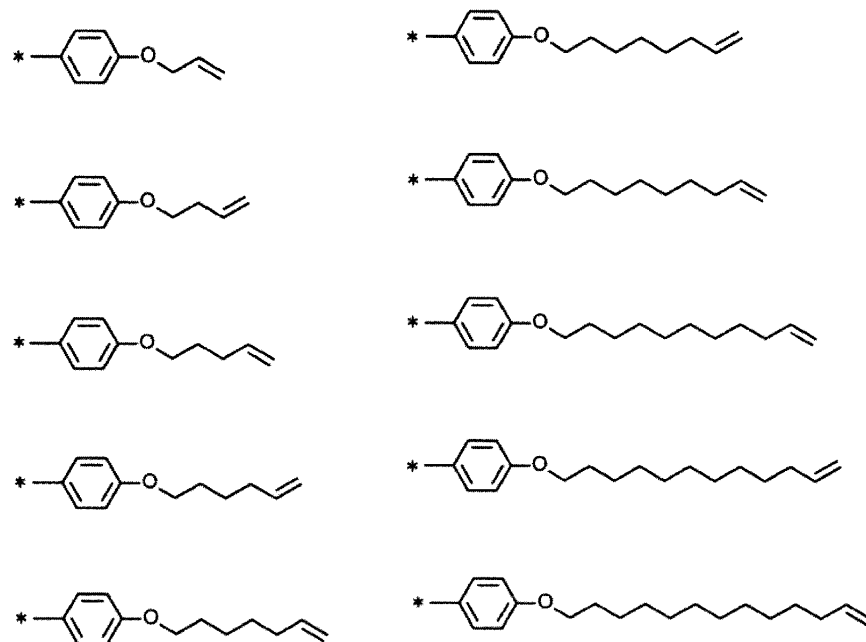


[0042]

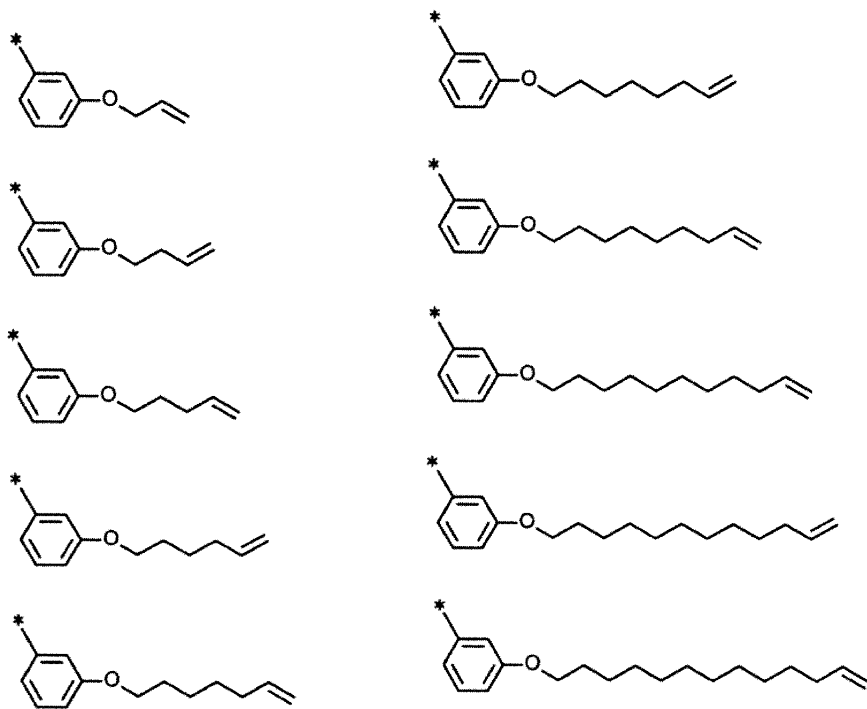
[0043]



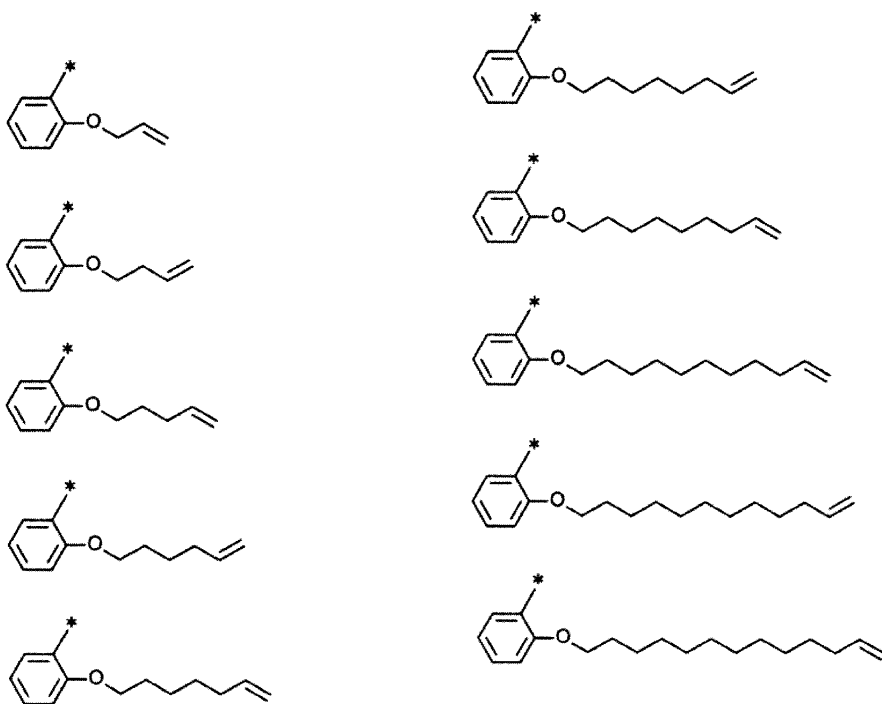
[0044]



[0045]



[0046]



[0047]

[0048]

식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조는, 전하 수송성 폴리머 I의 말단부(즉, 하기에서 설명하는 구조 단위 T)에 도입되어 있어도, 말단부 이외의 부분(즉, 하기에서 설명하는 구조 단위 L 또는 B)에 도입되어 있어도, 말단부와 말단 이외의 부분의 양쪽에 도입되어 있어도 된다. 경화성의 관점에서는, 적어도 말단부에 도입되어 있는 것이 바람직하고, 경화성 및 전하 수송성의 양립을 도모하는 관점에서는, 말단부만에 도입되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I이 분지 구조를 가지는 경우, 중합성 관능기 X를 가지는 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조는, 전하 수송성 폴리머 I의 주쇄(主鎖)에 도입되어 있어도, 측쇄에 도입되어 있어도 되고, 주쇄와 측쇄의 양쪽에 도입되어 있어도 된다.

[0049]

중합성 관능기는, 용해도의 변화에 기여하는 관점에서는, 전하 수송성 폴리머 I 중에 많이 포함되는 것이 바람직하다. 한편, 전하 수송성을 방해하지 않는 관점에서는, 전하 수송성 폴리머 I 중에 포함되는 양이 적은 것이 바람직하다. 식(1), 식(2) 또는 식(3)으로 표시되는 구조, 또는 중합성 관능기 X의 함유량은, 이러한 점을 고려하여, 적절하게 설정할 수 있다.

[0050] 예를 들면, 전하 수송성 폴리머 I의 1분자당의 중합성 관능기 X의 수는, 충분한 용해도의 변화를 얻는 관점에서, 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하다. 또한, 중합성 관능기 X의 수는, 전하 수송성을 유지하는 관점에서, 1,000개 이하가 바람직하고, 500개 이하가 보다 바람직하다.

[0051] 전하 수송성 폴리머 I의 1분자당의 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조의 수는, 전하 수송성 폴리머 I을 합성하기 위해 사용한, 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조의 투입량(모노머의 투입량), 각 구조 단위에 대응하는 모노머의 투입량, 전하 수송성 폴리머 I의 중량 평균 분자량 등을 사용하여, 평균값으로서 구할 수 있다. 또한, 중합성 관능기의 수는, 전하 수송성 폴리머 I의 ^1H NMR(핵자기 공명) 스펙트럼에서의 중합성 관능기에 유래하는 시그널의 적분값과 전체 스펙트럼의 적분값의 비교, 전하 수송성 폴리머 I의 중량 평균 분자량 등을 사용하여, 평균값으로서 산출할 수 있다. 간편한 점에서, 투입량이 명확한 경우에는, 바람직하게는, 투입량을 사용하여 구한 값을 채용한다.

[0052] (전하 수송성 폴리머 II)

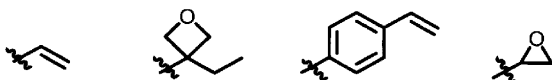
[0053] 전하 수송성 폴리머 II는, 전하를 수송하는 능력을 가진다. 실시형태의 유기 전자 재료 II에 있어서, 전하 수송성 폴리머 II는, 중합성 관능기 Xa를 가지는, 상기 식(1a), 식(2a), 및 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함한다(이하, 식(1a)의 구조, 식(2a)의 구조 및 식(3a)의 구조를 각각 식(1a)으로 표시되는 구조, 식(2a)으로 표시되는 구조 및 식(3a)으로 표시되는 구조라고도 함.). 전하 수송성 폴리머 II는, 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조를 복수 포함하고 있어도 된다. 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조를 복수 포함하는 경우에는, 이들 구조는 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.

[0054] 식(1a)~식(3a)에 있어서, Xa는 중합성 관능기이다. 상기한 바와 같이, 「중합성 관능기」란, 열 및/또는 광을 가함으로써, 서로 결합을 형성할 수 있는 관능기를 일컫는다.

[0055] 중합성 관능기 Xa로서는, 치환 또는 비치환의, 탄소-탄소 다중 결합을 가지는 기(예를 들면, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 에틸닐기, 아크릴로일기, 아크릴로일옥시기, 아크릴로일아미노기, 메타크릴로일기, 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일아미노기, 비닐옥시기, 비닐아미노기, 비닐페닐기 등), 소원환을 가지는 기(예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기 등의 환형 알킬기; 에폭시기(옥시라닐기), 옥세탄기(옥세타닐기) 등의 환형 에테르기; 디케텐기; 에피술퍼드기; 락톤기; 락탐기 등), 복소환기(예를 들면, 퓨란-일기, 피롤-일기, 티오펜-일기, 실롤-일기) 등을 예로 들 수 있다. 이들 기가 치환되어 있는 경우의 치환기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 탄소수 1~22 개(보다 바람직하게는 탄소수 1~10 개)의 직쇄, 환형 또는 분지 알킬기가 있다.

[0056] 중합성 관능기 Xa로서는, 특히, 치환 또는 비치환의, 비닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 에폭시기, 및 옥세탄기가 바람직하고, 반응성 및 유기 전자 소자의 특성의 관점에서, 치환 또는 비치환의, 비닐기, 옥세탄기, 또는 에폭시기가 보다 바람직하고, 치환 또는 비치환의 옥세탄기가 가장 바람직하다. 치환 또는 비치환의 옥세탄기의 예로서는, 하기 중합성 관능기 Xa의 구체예에 나타난 것을 들 수 있다.

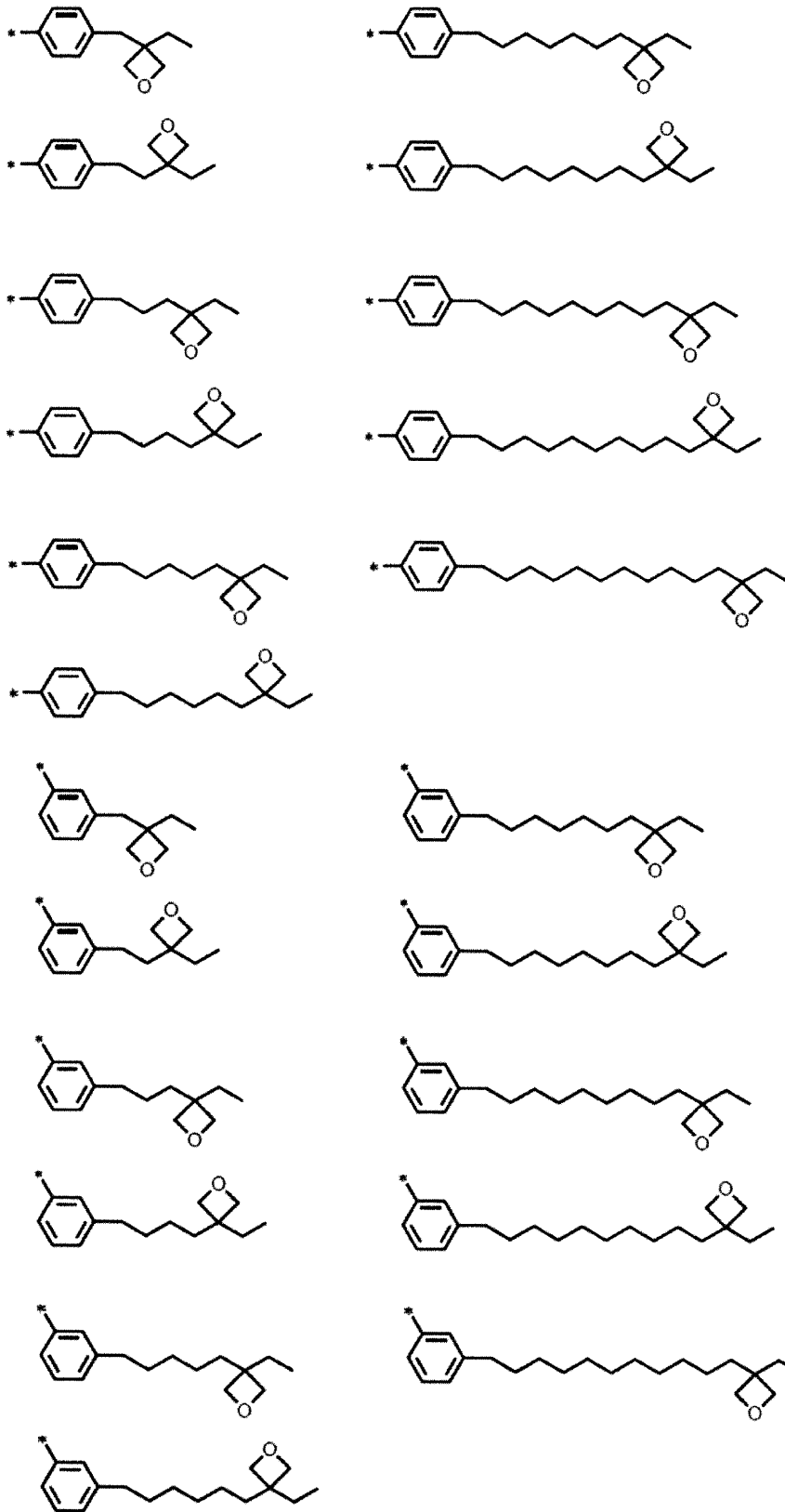
[0057] 중합성 관능기 Xa의 구체예로서, 이하를 들 수 있다. 중합성 관능기 Xa는 이하의 구조로 한정되지 않는다.



[0058]

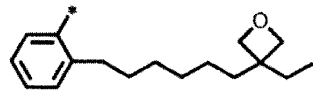
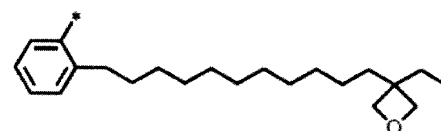
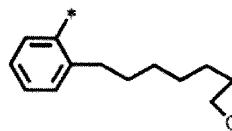
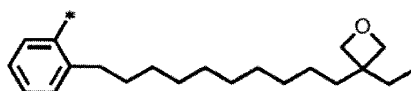
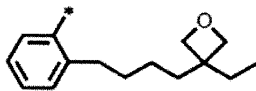
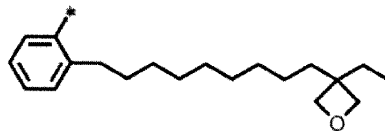
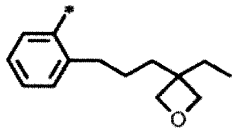
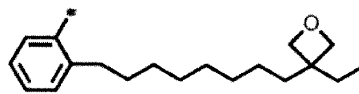
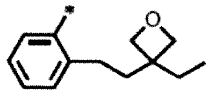
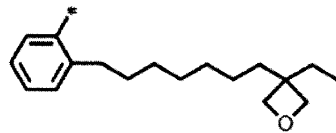
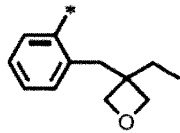
[0059] 식(1a)~식(3a)에 있어서, 중합성 관능기 Xa와 벤젠환을 연결하고 있는 탄소수 m은 1~30이 바람직하다. 폴리머의 용해성을 높이는 관점에서는, m은 4 이상이 바람직하고, 6 이상이 보다 바람직하고, 8 이상이 더욱 바람직하다. 폴리머 분자끼리의 결합 거리를 단축하고, 호핑에 의한 캐리어 수송성을 높이는 관점에서는 8 이하가 바람직하고, 6 이하가 보다 바람직하고, 4 이하가 더욱 바람직하다.

[0060] 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조의 구체예로서 이하를 들 수 있다. 다만, 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조는 이하로 한정되지 않는다. 그리고, 하기 구체예에 있어서, 「*」는, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

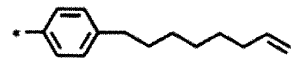
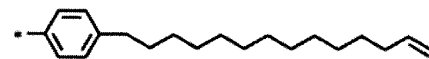
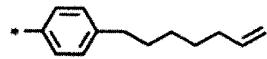
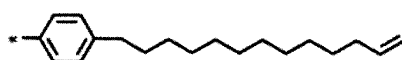
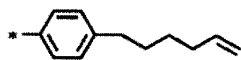
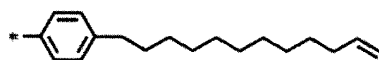
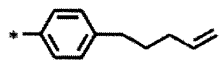
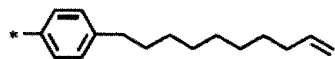
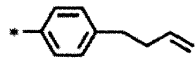
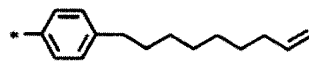
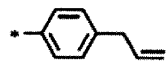


[0061]

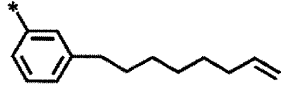
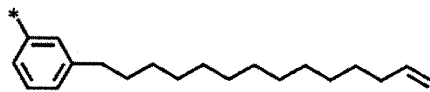
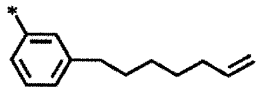
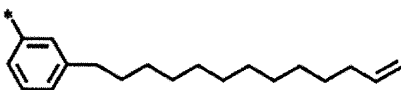
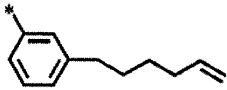
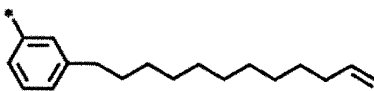
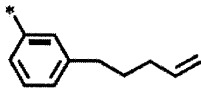
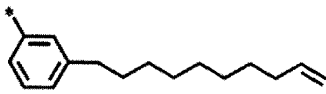
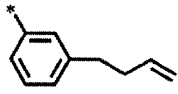
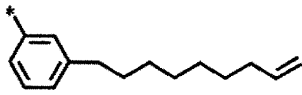
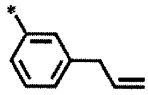
[0062]



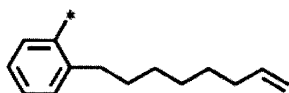
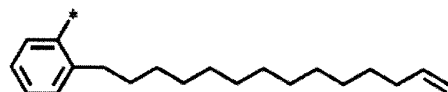
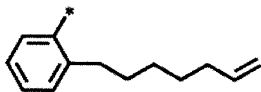
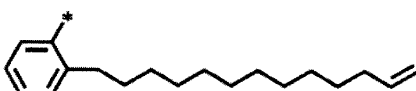
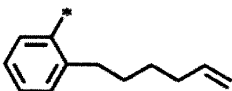
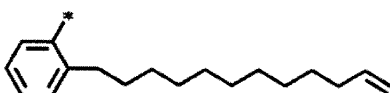
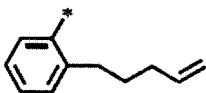
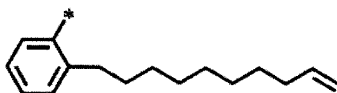
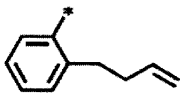
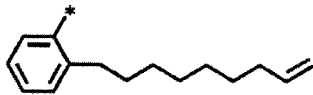
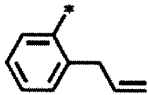
[0063]



[0064]



[0065]



[0066]

[0067]

식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조는, 전하 수송성 폴리머 II의 말단부(즉, 하기에서 설명하는 구조 단위 T)에 도입되어 있어도, 말단부 이외의 부분(즉, 하기에서 설명하는 구조 단위 L 또는 B)에 도입되어 있어도, 말단부와 말단 이외의 부분의 양쪽에 도입되어 있어도 된다. 경화성의 관점에서는, 적어도 말단부에 도입되어 있는 것이 바람직하고, 경화성 및 전하 수송성의 양립을 도모하는 관점에서는, 말단부만에 도입되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 II가 분지 구조를 가지는 경우, 중합성 관능기 Xa를 가지는 식

(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조는, 전하 수송성 폴리머 II의 주쇄에 도입되어 있어도, 측쇄에 도입되어 있어도 되고, 주쇄와 측쇄의 양쪽에 도입되어 있어도 된다.

[0068] 중합성 관능기는, 용해도의 변화에 기여하는 관점에서는, 전하 수송성 폴리머 II 중에 많이 포함되는 것이 바람직하다. 한편, 전하 수송성을 방해하지 않는 관점에서는, 전하 수송성 폴리머 II 중에 포함되는 양이 적은 것이 바람직하다. 식(1a), 식(2a) 또는 식(3a)으로 표시되는 구조, 또는 중합성 관능기 Xa의 함유량은, 이러한 점을 고려하여, 적절하게 설정할 수 있다.

[0069] 예를 들면, 전하 수송성 폴리머 II의 1분자당의 중합성 관능기 Xa의 수는, 충분한 용해도의 변화를 얻는 관점에서, 2개 이상이 바람직하고, 3개 이상이 보다 바람직하다. 또한, 중합성 관능기 Xa의 수는, 전하 수송성을 유지하는 관점에서, 1,000개 이하가 바람직하고, 500개 이하가 보다 바람직하다.

[0070] 전하 수송성 폴리머 II의 1분자당의 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조의 수는, 전하 수송성 폴리머 II를 합성하기 위해 사용한, 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조의 투입량(모노머의 투입량), 각 구조 단위에 대응하는 모노머의 투입량, 전하 수송성 폴리머 II의 중량 평균 분자량 등을 사용하여, 평균값으로서 구할 수 있다. 또한, 중합성 관능기의 수는, 전하 수송성 폴리머 II의 ^1H NMR(핵자기 공명) 스펙트럼에서의 중합성 관능기에 유래하는 시그널의 적분값과 전체 스펙트럼의 적분값의 비교, 전하 수송성 폴리머 II의 중량 평균 분자량 등을 사용하여, 평균값으로서 산출할 수 있다. 간편한 점에서, 투입량이 명확한 경우에는, 바람직하게는, 투입량을 사용하여 구한 값을 채용한다.

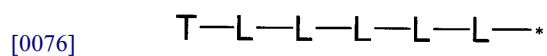
[0071] (전하 수송성 폴리머 I 및 II의 구조)

[0072] 이하에, 실시형태에서의 전하 수송성 폴리머 I 및 II의 구조를 구체적으로 설명한다.

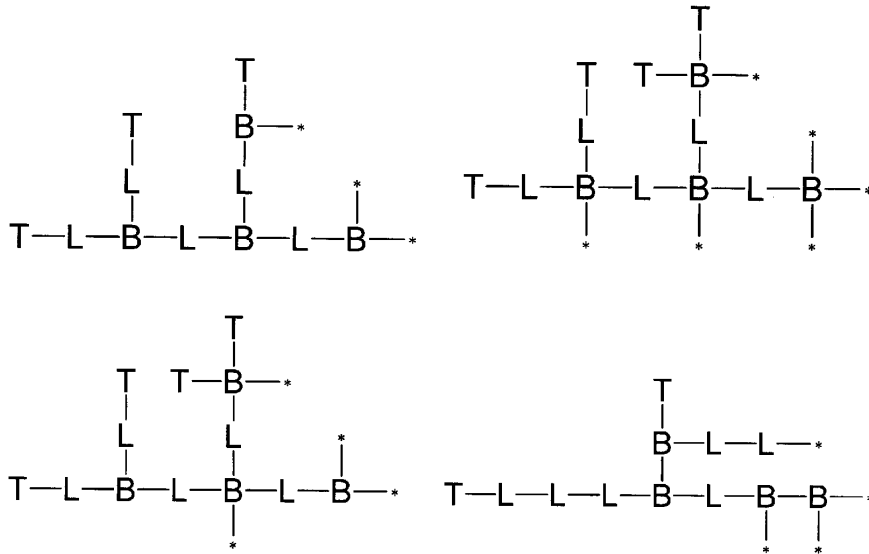
[0073] 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 직쇄형이라도, 또는, 분지 구조를 가지고 있어도 된다. 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 바람직하게는, 전하 수송성을 가지는 2가의 구조 단위 L과 말단부를 구성하는 1가의 구조 단위 T를 적어도 포함하고, 분지부를 구성하는 3가 이상의 구조 단위 B를 더욱 포함해도 된다. 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 각 구조 단위를, 각각 1종만 포함해도, 또는, 각각 복수 종류 포함해도 된다. 전하 수송성 폴리머 I 및 II의 각각에 있어서, 각 구조 단위는, 「1가」~「3가 이상」의 결합 부위에 있어서 서로 결합되어 있다.

[0074] 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 부분 구조 및 전하 수송성 폴리머 II에 포함되는 부분 구조의 각각의 예로서, 이하를 들 수 있다. 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 모두, 이하의 부분 구조를 가지는 것으로 한정되지 않는다. 부분 구조 중, 「L」은 구조 단위 L을, 「T」는 구조 단위 T를, 「B」는 구조 단위 B를 나타낸다. 본 명세서에 있어서 식중의 「*」는, 다른 구조 단위와의 결합 부위를 나타낸다. 이하의 부분 구조 중, 복수의 L은, 서로 동일한 구조 단위라도, 서로 다른 구조 단위라도 된다. T 및 B에 대해서도, 동일하다.

[0075] 직쇄형의 전하 수송성 폴리머



[0077] 분지 구조를 가지는 전하 수송성 폴리머



[0078]

[0079] (구조 단위 L)

[0080] 구조 단위 L은, 전하 수송성을 가지는 2가의 구조 단위이다. 구조 단위 L은, 전하를 수송하는 능력을 가지는 원자단을 포함하고 있으면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 구조 단위 L은, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 플루오렌 구조, 벤젠 구조, 비페닐구조, 터페닐 구조, 나프탈렌 구조, 안트라센 구조, 테트라센 구조, 페난트렌 구조, 디하이드로페난트렌 구조, 피리딘 구조, 피라진 구조, 퀴놀린 구조, 이소퀴놀린 구조, 퀴녹살린 구조, 아크리딘 구조, 디아자페난트렌 구조, 퓨란 구조, 피롤 구조, 옥사졸 구조, 옥사디아졸 구조, 티아졸 구조, 티아디아졸 구조, 트리아졸 구조, 벤조티오펜 구조, 벤즈옥사졸 구조, 벤즈옥사디아졸 구조, 벤조티아졸 구조, 벤조티아디아졸 구조, 벤조트리아졸 구조, 및 이들 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 구조로부터 선택된다. 방향족 아민 구조는, 바람직하게는 트리아릴아민 구조이며, 보다 바람직하게는 트리페닐아민 구조이다.

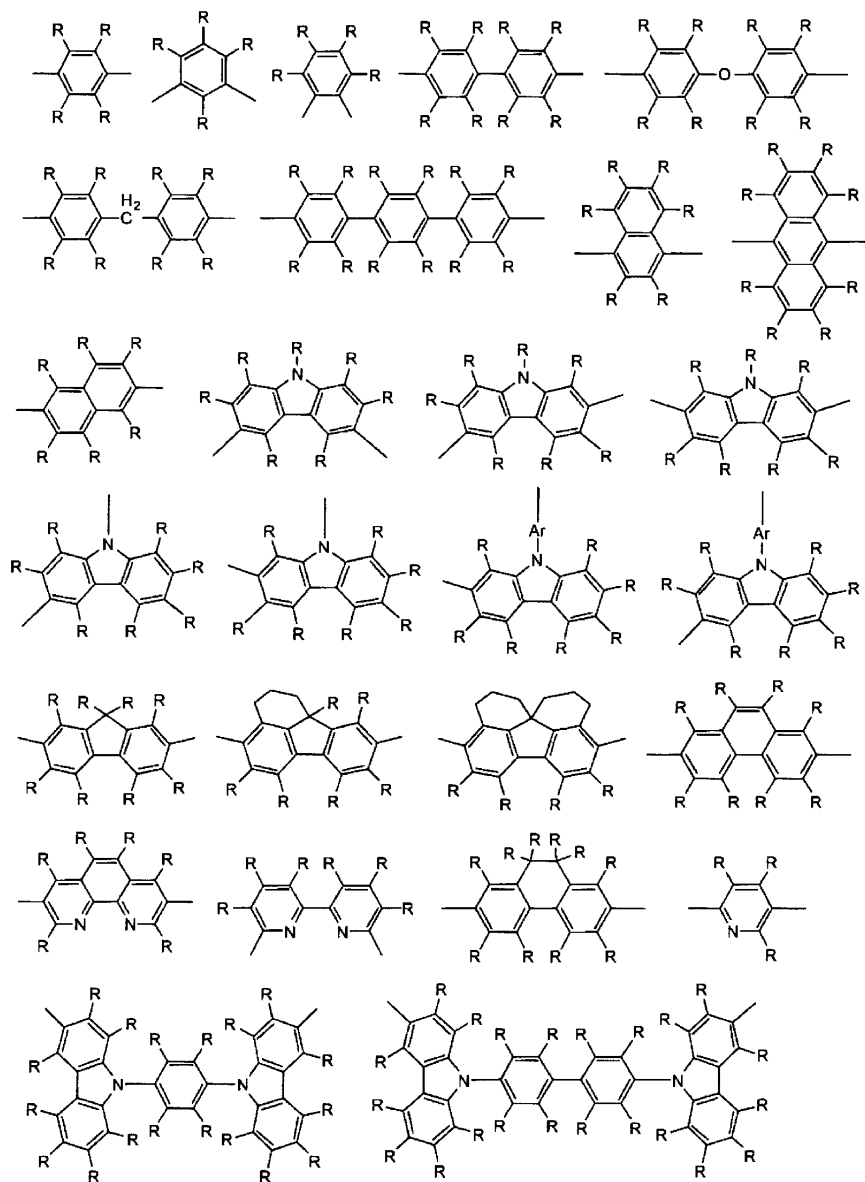
[0081] 일 실시형태에 있어서, 구조 단위 L은, 우수한 정공 수송성을 얻는 관점에서, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 플루오렌 구조, 벤젠 구조, 피롤 구조, 및 이들 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 구조로부터 선택되는 것이 바람직하고, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 및 이들 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 구조로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. 다른 실시형태에 있어서, 구조 단위 L은, 우수한 전자 수송성을 얻는 관점에서, 치환 또는 비치환의, 플루오렌 구조, 벤젠 구조, 페난트렌 구조, 피리딘 구조, 퀴놀린 구조, 및 이들 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 구조로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0082] 일 실시형태에 있어서, 구조 단위 L은, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 비티오펜 구조, 벤젠 구조, 복수의 벤젠환이 축합한 다환방향족 구조, 및 플루오렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 포함해도 된다. 복수의 벤젠환이 축합한 축합 다환방향족의 예로서, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 벤조피렌 등을 예로 들 수 있다.

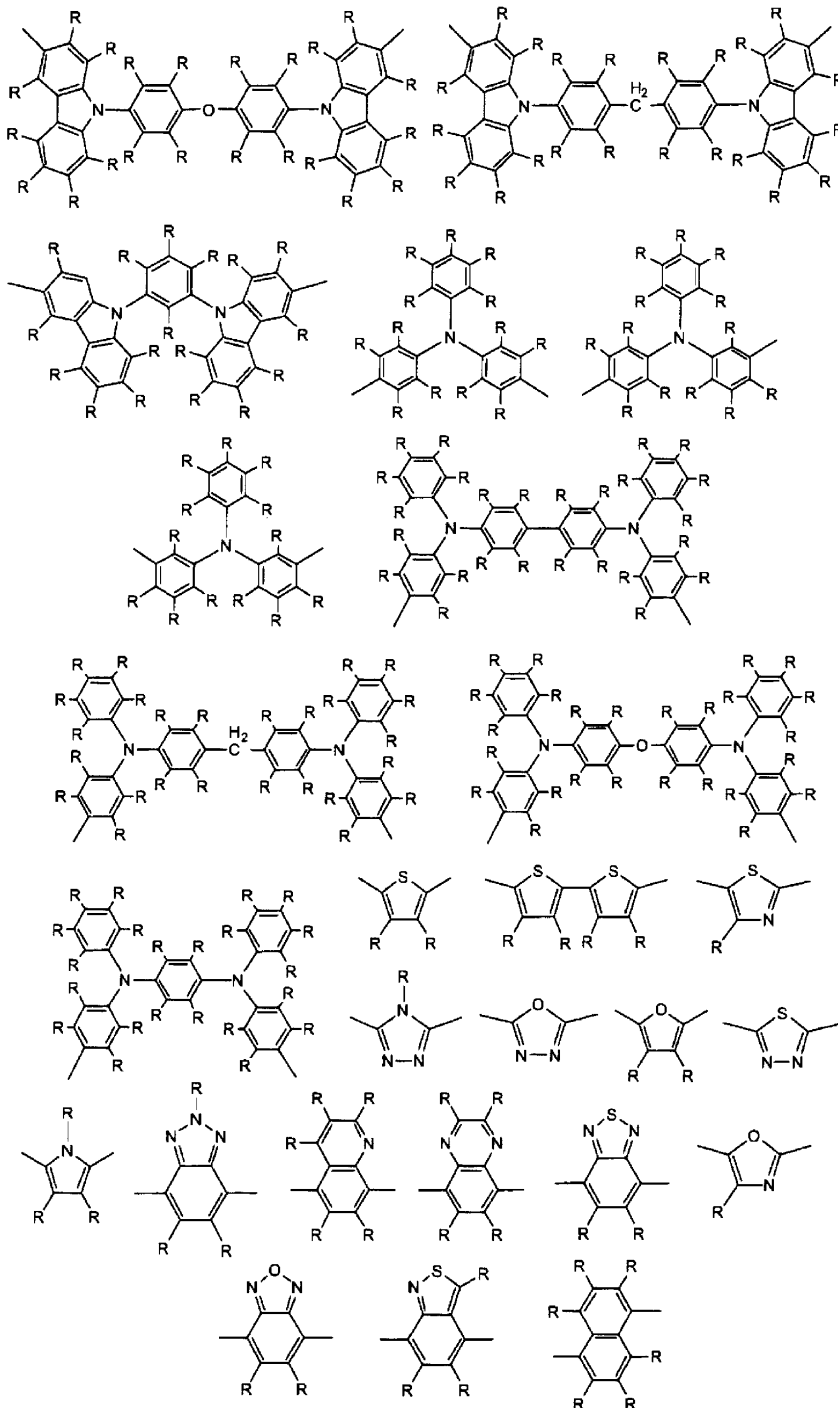
[0083] 일 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머 I은, 식(1), 식(2) 또는 식(3)으로 표시되는 구조를 포함하는 구조 단위 L을 포함해도 된다.

[0084] 일 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머 II는, 식(1a), 식(2a) 또는 식(3a)으로 표시되는 구조를 포함하는 구조 단위 L을 포함해도 된다.

[0085] 구조 단위 L의 구체예로서, 이하를 들 수 있다. 구조 단위 L은, 이하로 한정되지 않는다.



[0086]



[0087]

[0088]

R은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 전하 수송성 폴리머 I에 있어서, 바람직하게는, R은, 각각 독립적으로, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$, 할로겐 원자, 및 식(1), 식(2) 또는 식(3)으로 표시되는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 전하 수송성 폴리머 II에 있어서, 바람직하게는, R은, 각각 독립적으로, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$, 할로겐 원자, 및 중합성 관능기를 포함하는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 중합성 관능기의 예로서는, 중합성 관능기 Xa의 예로서 든 것을 들 수 있고, 중합성 관능기를 포함하는 기로서, 예를 들면, 상기한 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조가 있다.

[0089]

$R^1 \sim R^8$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자; 탄소수 1~22개의 직쇄, 환형 또는 분지 알킬기; 또는, 탄소수 2~30 개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. 알킬기는, 또한 탄소수 2~20 개의 아릴기 또는 헤테로아릴기에 의해 치환되어 있어도 되고, 아릴기 또는 헤테로아릴기는, 또한 탄소수 1~22개의 직쇄, 환형 또는 분지 알킬기에 의해 치환되어 있어도 된다. R은, 바람직하게는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기이다.

[0090]

Ar은, 탄소수 2~30 개의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 나타낸다. Ar은, 바람직하게는 아릴렌기이며, 보다

바람직하게는 페닐렌기이다.

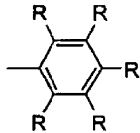
[0091] (구조 단위 T)

[0092] 구조 단위 T는, 전하 수송성 폴리머의 말단부를 구성하는 1개의 구조 단위이다. 구조 단위 T는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 치환 또는 비치환의, 방향족 탄화 수소 구조, 방향족 복소환 구조, 및 이들 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 구조로부터 선택된다. 일 실시형태에 있어서, 구조 단위 T는, 전하의 수송성을 저하시키지 않고 내구성을 부여하는 관점에서, 치환 또는 비치환의 방향족 탄화 수소 구조인 것이 바람직하고, 치환 또는 비치환의 벤젠 구조인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다른 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머가 말단부에 중합성 관능기를 가지는 경우, 구조 단위 T는 중합 가능한 구조(예를 들면, 피롤-일기 등의 중합성 관능기)라고도 된다. 구조 단위 T는, 구조 단위 L과 동일한 구조를 가지고 있어도, 또는, 상이한 구조를 가지고 있어도 된다.

[0093] 일 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머 I은, 식(1), 식(2) 또는 식(3)으로 표시되는 구조를 포함하는 구조 단위 T를 포함하는 것이 바람직하다.

[0094] 일 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머 II는, 식(1a), 식(2a) 또는 식(3a)으로 표시되는 구조를 포함하는 구조 단위 T를 포함하는 것이 바람직하다.

[0095] 구조 단위 T의 구체예로서, 이하를 예로 들 수 있다. 구조 단위 T는, 이하로 한정되지 않는다.

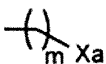


[0096] R은, 구조 단위 L에서의 R과 동일하다.

[0098] 전하 수송성 폴리머 I은, 식(1), 식(2), 또는 식(3)으로 표시되는 구조를 가지는 구조 단위 T를 포함하는 경우, 일 실시형태에 있어서, R 중 어느 하나는 하기 식으로 표시되고, 다른 R은 수소 원자인 것이 바람직하다. 하기 식에 있어서, X 및 n은, 식(1), 식(2), 또는 식(3)에서의 X 및 n과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.



[0099] 전하 수송성 폴리머 II는, 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)으로 표시되는 구조를 가지는 구조 단위 T를 포함하는 경우, 일 실시형태에 있어서, R 중 어느 하나는 하기 식으로 표시되고, 다른 R은 수소 원자인 것이 바람직하다. 하기 식에 있어서, Xa 및 m은, 식(1a), 식(2a), 또는 식(3a)에서의 Xa 및 m과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.



[0101] (구조 단위 B)

[0103] 구조 단위 B는, 전하 수송성 폴리머가 분지 구조를 가지는 경우에, 분지부를 구성하는 3가 이상의 구조 단위이다. 구조 단위 B는, 유기 전자 소자의 내구성 향상의 관점에서, 바람직하게는 6가 이하이며, 보다 바람직하게는 3가 또는 4가이다. 구조 단위 B는, 전하 수송성을 가지는 단위인 것이 바람직하다. 예를 들면, 구조 단위 B는, 유기 전자 소자의 내구성 향상의 관점에서, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 축합다환식 방향족 탄화 수소 구조, 및 이들 중 1종 또는 2종 이상을 함유하는 구조로부터 선택된다. 구조 단위 B는, 구조 단위 L과 동일한 구조를 가지고 있어도, 또는, 상이한 구조를 가지고 있어도 되고, 또한, 구조 단위 T와 동일한 구조를 가지고 있어도, 또는, 상이한 구조를 가지고 있어도 된다.

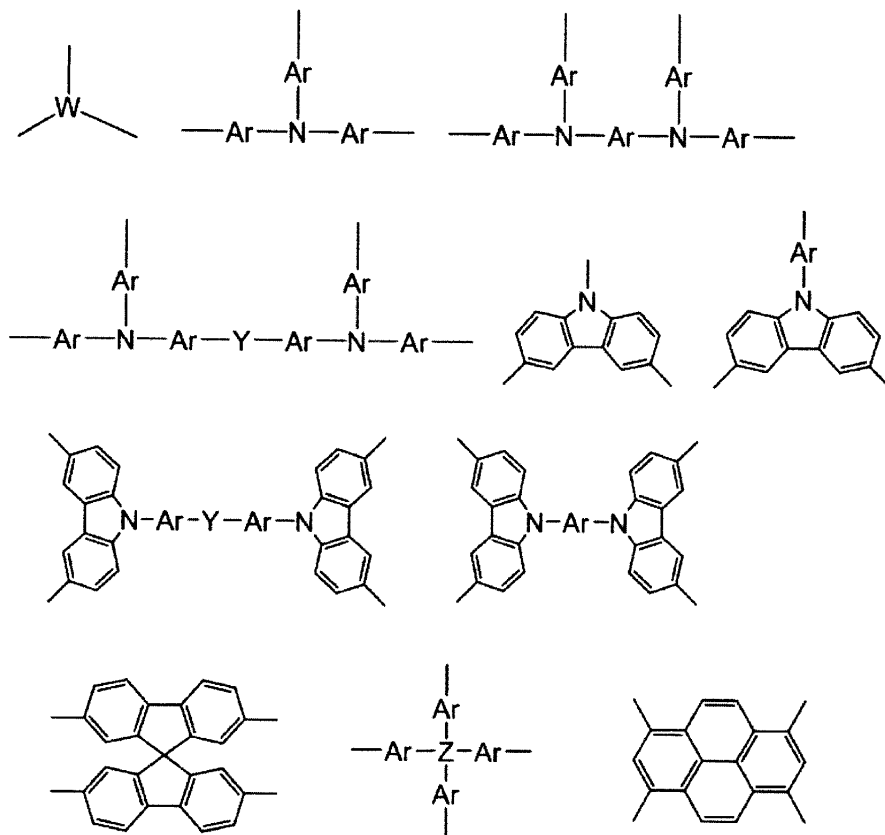
[0104] 일 실시형태에 있어서, 구조 단위 B는, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 비티오펜 구조, 벤젠 구조, 복수의 벤젠환이 축합한 다환방향족 구조, 및 플루오렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 포함해도 된다. 복수의 벤젠환이 축합한 다환방향족의 예로서, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 벤조피렌 등을 들 수 있다.

[0105] 일 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머 I은, 식(1), 식(2) 또는 식(3)으로 표시되는 구조를 포함하는 구조

단위 B를 포함해도 된다.

[0106] 일 실시형태에 있어서, 전하 수송성 폴리머 II는, 식(1a), 식(2a) 또는 식(3a)으로 표시되는 구조를 포함하는 구조 단위 B를 포함해도 된다.

[0107] 구조 단위 B의 구체예로서, 이하를 들 수 있다. 구조 단위 B는, 이하로 한정되지 않는다.



[0108]

[0109] W는, 3가의 연결기를 나타내고, 예를 들면, 탄소수 2~30 개의 아렌트리일기 또는 헤테로아렌트리일기를 나타낸다. Ar은, 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, 예를 들면, 각각 독립적으로, 탄소수 2~30 개의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 나타낸다. Ar은, 바람직하게는 아릴렌기, 보다 바람직하게는 페닐렌기이다. Y는, 2가의 연결기를 나타내고, 예를 들면, 구조 단위 L에서의 R(다만, 중합성 관능기를 포함하는 기를 제외함.) 중 수소 원자를 1개 이상 가지는 기로부터, 1개의 수소 원자를 더욱 제거한 2가의 기가 있다. Z는, 탄소 원자, 규소 원자, 또는 인 원자 중 어느 하나를 나타낸다. 구조 단위 중, 벤젠환, Ar 및 W는, 치환기를 가지고 있어도 되며, 치환기의 예로서, 구조 단위 L에서의 R을 들 수 있다.

[0110] (구조 단위의 비율)

[0111] 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 L의 비율은, 충분한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 전체 구조 단위를 기준으로 하여, 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 보다 바람직하고, 30몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 L의 비율은, 구조 단위 T 및 필요에 따라 도입되는 구조 단위 B를 고려하면, 95몰% 이하가 바람직하고, 90몰% 이하가 보다 바람직하고, 85몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0112] 전하 수송성 폴리머 II에 포함되는 구조 단위 L의 비율의 바람직한 범위는, 전술한 전하 수송 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 L의 비율의 바람직한 범위와 동일하다.

[0113] 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 T의 비율은, 유기 전자 소자의 특성 향상의 관점, 또는, 점도의 상승을 억제하고, 전하 수송성 폴리머의 합성을 양호하게 하는 관점에서, 전체 구조 단위를 기준으로 하여, 5몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하고, 15몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 T의 비율은, 충분한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 60몰% 이하가 바람직하고, 55몰% 이하가 보다 바람직하고, 50몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0114] 전하 수송성 폴리머 II에 포함되는 구조 단위 T의 비율이 바람직한 범위는, 전술한 전하 수송 폴리머 I에 포함

되는 구조 단위 L의 비율의 바람직한 범위와 동일하다.

- [0115] 전하 수송성 폴리머 I이 구조 단위 B를 포함하는 경우, 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 B의 비율은, 유기 전자 소자의 내구성 향상의 관점에서, 전체 구조 단위를 기준으로 하여, 1몰% 이상이 바람직하고, 5몰% 이상이 보다 바람직하고, 10몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I이 구조 단위 B를 포함하는 경우, 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 B의 비율은, 점도의 상승을 억제하고, 전하 수송성 폴리머의 합성을 양호하게 하는 관점, 또는, 충분한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 50몰% 이하가 바람직하고, 40몰% 이하가 보다 바람직하고, 30몰% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0116] 전하 수송성 폴리머 II가 구조 단위 B를 포함하는 경우, 전하 수송성 폴리머 II에 포함되는 구조 단위 B의 비율의 바람직한 범위는, 전술한, 전하 수송성 폴리머 I이 구조 단위 B를 포함하는 경우의 전하 수송성 폴리머 I에 포함되는 구조 단위 L의 비율의 바람직한 범위와 동일하다.
- [0117] 전하 수송성 폴리머 I의 중합성 관능기 X의 비율은, 전하 수송성 폴리머 I을 효율적으로 경화시키는 관점에서, 전체 구조 단위를 기준으로 하여, 0.1몰% 이상이 바람직하고, 1몰% 이상이 보다 바람직하고, 3몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중합성 관능기의 비율은, 양호한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 70몰% 이하가 바람직하고, 60몰% 이하가 보다 바람직하고, 50몰% 이하가 더욱 바람직하다. 그리고, 여기서의 「중합성 관능기의 비율」이란, 중합성 관능기를 가지는 구조 단위의 비율을 일컫는다.
- [0118] 전하 수송성 폴리머 II의 중합성 관능기의 비율은, 전하 수송성 폴리머 II를 효율적으로 경화시키는 관점에서, 전체 구조 단위를 기준으로 하여, 0.1몰% 이상이 바람직하고, 1몰% 이상이 보다 바람직하고, 3몰% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 중합성 관능기의 비율은, 양호한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 70몰% 이하가 바람직하고, 60몰% 이하가 보다 바람직하고, 50몰% 이하가 더욱 바람직하다. 그리고, 여기서의 「중합성 관능기의 비율」이란, 중합성 관능기를 가지는 구조 단위의 비율을 일컫는다.
- [0119] 전하 수송성 폴리머 I에 있어서, 전하 수송성, 내구성, 생산성 등의 밸런스를 고려하면, 구조 단위 L 및 구조 단위 T의 비율(몰비)은, L:T=100:1~70이 바람직하고, 100:3~50이 보다 바람직하고, 100:5~30이 더욱 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I이 구조 단위 B를 포함하는 경우, 구조 단위 L, 구조 단위 T, 및 구조 단위 B의 비율(몰비)은, L:T:B=100:10~200:10~100이 바람직하고, 100:20~180:20~90이 보다 바람직하고, 100:40~160:30~80이 더욱 바람직하다.
- [0120] 전하 수송성 폴리머 II에서의 구조 단위 L 및 구조 단위 T의 비율(몰비)의 바람직한 비율, 및 전하 수송성 폴리머 II가 구조 단위 B를 포함하는 경우의, 구조 단위 L, 구조 단위 T, 및 구조 단위 B의 비율(몰비)의 바람직한 범위는, 전술한, 전하 수송성 폴리머 I에 있어서의 구조 단위 L 및 구조 단위 T의 비율(몰비)의 바람직한 비율, 및 전하 수송성 폴리머 I이 구조 단위 B를 포함하는 경우의, 구조 단위 L, 구조 단위 T, 및 구조 단위 B의 비율(몰비)의 바람직한 범위와 동일하다.
- [0121] 구조 단위의 비율은, 전하 수송성 폴리머를 합성하기 위해 사용한, 각 구조 단위에 대응하는 모노머의 투입량을 사용하여 구할 수 있다. 또한, 구조 단위의 비율은, 전하 수송성 폴리머에 ^1H NMR 스펙트럼에서의 각 구조 단위 에 유래하는 스펙트럼의 적분값을 사용하여, 평균값으로서 산출할 수 있다. 간편한 점에서, 투입량이 명확한 경우에는, 바람직하게는, 투입량을 사용하여 구한 값을 채용한다.
- [0122] (수평균분자량)
- [0123] 전하 수송성 폴리머 I 및 전하 수송성 폴리머 II의 수평균분자량은, 각각, 용제로의 용해성, 성막성 등을 고려하여 적절하게, 조정할 수 있다.
- [0124] 전하 수송성 폴리머 I의 수평균분자량은, 전하 수송성이 우수한 관점에서, 500 이상이 바람직하고, 1,000 이상이 보다 바람직하고, 2,000 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I의 수평균분자량은, 용매로의 양호한 용해성을 유지하고, 잉크 조성물의 조제를 용이하게 하는 관점에서, 1,000,000 이하가 바람직하고, 100,000 이하가 보다 바람직하고, 50,000 이하가 더욱 바람직하다.
- [0125] 전하 수송성 폴리머 II의 수평균분자량의 바람직한 범위는, 전술한, 전하 수송성 폴리머 I의 수평균분자량의 바람직한 범위와 동일하다.
- [0126] (중량 평균 분자량)
- [0127] 전하 수송성 폴리머 I 및 II의 각각에 있어서, 전하 수송성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 용제로의 용해성, 성

막성 등을 고려하여 적절하게, 조정할 수 있다.

- [0128] 전하 수송성 폴리머 I의 중량 평균 분자량은, 전하 수송성이 우수한 관점에서, 1,000 이상이 바람직하고, 5,000 이상이 보다 바람직하고, 10,000 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 전하 수송성 폴리머 I의 중량 평균 분자량은, 용매로의 양호한 용해성을 유지하고, 잉크 조성물의 조제를 용이하게 하는 관점에서, 1,000,000 이하가 바람직하고, 700,000 이하가 보다 바람직하고, 400,000 이하가 더욱 바람직하다.
- [0129] 전하 수송성 폴리머 II의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위는, 전술한, 전하 수송성 폴리머 I의 중량 평균 분자량의 바람직한 범위와 동일하다.
- [0130] 수평균분자량 및 중량 평균 분자량은, 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0131] GPC의 측정 조건으로서, 이하의 조건을 사용할 수 있다.
- [0132] 장치: 고속 액체 크로마토그래프 Prominence (주)시마즈제작소(島津製作所)
- [0133] 송액(送液) 펌프(LC-20AD)
- [0134] 탈기(脫氣) 유닛(DGU-20A)
- [0135] 오토 샘플러(SIL-20AHT)
- [0136] 컬럼 오븐(CTO-20A)
- [0137] PDA 검출기(SPD-M20A)
- [0138] 시차굴절율 검출기(RID-20A)
- [0139] 컬럼: Gelpack(등록상표)
- [0140] GL-A160S/GL-A150S 히타치화학(주)
- [0141] 용리액: 테트라하이드로퓨란(THF)(HPLC용, 안정제 함유) 와코순약공업(和光純藥工業)(주)
- [0142] 유속(流速): 1mL/min
- [0143] 컬럼 온도: 40℃
- [0144] 검출 파장: 254nm
- [0145] 분자량 표준 물질: 표준 폴리스티렌 키트 PStQuick A/B/C 토소(주)
- [0146] (제조 방법)
- [0147] 본 실시형태의 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 정공 수송성을 가지는 구조 단위를 포함하는 모노머의 중합체 또는 공중합체인 것이 바람직하다. 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 바람직하게는, 상기 구조 단위 L을 포함하는 1종 이상의 모노머와, 상기 구조 단위 T를 포함하는 1종 이상의 모노머를 포함하고, 임의로 상기 구조 단위 B를 포함하는 모노머를 포함하는 모노머 혼합물을 사용하여, 이들 모노머를 공중합시킴으로써, 바람직하게 제조할 수 있다. 공중합의 형식은, 교호, 랜덤, 블록 또는 그라프트 공중합체라도 되고, 이들의 중간적인 구조를 가지는 공중합체, 예를 들면, 블록성을 띤 랜덤 공중합체라도 된다.
- [0148] 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 다양한 합성 방법에 의해 제조할 수 있고, 그 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 스즈키 커플링, 네기시 커플링, 소노가시라 커플링, 스틸 커플링, 부흐발트·하트위그 커플링 등의 공지의 커플링 반응을 사용할 수 있다. 스즈키 커플링은, 방향족 보론산 유도체와 방향족 할로젠화물의 사이에, Pd 촉매를 사용한 크로스 커플링 반응을 일으키게 하는 것이다. 스즈키 커플링에 의하면, 원하는 방향환끼리를 결합시킴으로써, 전하 수송성 폴리머 I 및 II의 각각을 간편하게 제조할 수 있다.
- [0149] 커플링 반응에서는, 촉매로서, 예를 들면, Pd(0) 화합물, Pd(II) 화합물, Ni 화합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 트리소(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0), 아세트산 팔라듐(II) 등을 전구체로 하고, 포스핀 배위자와 혼합함으로써 발생시킨 촉매종을 사용할 수도 있다. 전하 수송성 폴리머 I 및 II의 합성 방법에 대해서는, 예를 들면, 국제공개 제W02010/140553호의 기재를 참조할 수 있다.
- [0150] [도펀트]

- [0151] 유기 전자 재료 I 및 II는, 각각, 임의의 첨가제를 포함할 수 있으며, 예를 들면, 도펀트를 더욱 함유할 수도 있다. 도펀트는, 유기 전자 재료에 첨가함으로써 도핑 효과를 발생시키고, 전하의 수송성을 향상시킬 수 있는 것이면 되고, 특별히 제한은 없다. 도핑에는, p형 도핑과 n형 도핑이 있으며, p형 도핑에서는 도펀트로서 전자 수용체로서 작용하는 물질이 사용되고, n형 도핑에서는 도펀트로서 전자 공여체로서 작용하는 물질이 사용된다. 정공 수송성의 향상에는 p형 도핑, 전자 수송성의 향상에는 n형 도핑을 행하는 것이 바람직하다. 유기 전자 재료에 사용되는 도펀트는, p형 도핑 또는 n형 도핑의 어느 쪽의 효과를 발생시키는 도펀트라도 된다. 또한, 1종의 도펀트를 단독으로 첨가해도, 복수 종류의 도펀트를 혼합하여 첨가해도 된다.
- [0152] p형 도핑에 사용되는 도펀트는, 전자 수용성의 화합물이며, 예를 들면, 루이스산, 프로톤(proton)산, 천이금속 화합물, 이온 화합물, 할로젠 화합물, π 공역계 화합물 등이 있다. 구체적으로는, 루이스산으로서는, FeCl_3 , PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_5 , BCl_3 , BBr_3 등; 프로톤산으로서는, HF , HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 등의 무기산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산, 폴리비닐술폰산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 트리플루오로아세트산, 1-부탄술폰산, 비닐페닐술폰산, 캠퍼 술폰산 등의 유기산; 천이 금속 화합물로서는, FeOCl , TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , NbF_5 , AlCl_3 , NbCl_5 , TaCl_5 , MoF_5 ; 이온 화합물로서는, 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산 이온, 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드 이온, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 이온, 헥사플루오로안티몬산 이온, AsF_6^- (헥사플루오로비산 이온), BF_4^- (테트라플루오로붕산 이온), PF_6^- (헥사플루오로인산 이온) 등의 퍼플루오로 음이온을 가지는 염, 음이온으로서 상기 프로톤산의 공역 염기를 가지는 염 등; 할로젠 화합물로서는, Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , ICl_3 , IBr , IF 등; π 공역계 화합물로서는, TCNE(테트라시아노에틸렌), TCNQ(테트라시아노퀴노디메탄) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 일본공개특허 제2000-36390호 공보, 일본공개특허 제2005-75948호 공보, 일본공개특허 제2003-213002호 공보 등에 기재된 전자 수용성 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 바람직하게는, 루이스산, 이온 화합물, π 공역계 화합물 등이다.
- [0153] 또한, 상기 이온 화합물로서, 예를 들면, 오늄염이 있다. 오늄염이란, 요오드알루미늄, 암모늄 등의 양이온과 대(對)음이온으로 이루어지는 화합물을 일컫는다.
- [0154] n형 도핑에 사용되는 도펀트는, 전자 공여성의 화합물이며, 예를 들면, Li, Cs 등의 알칼리 금속; Mg, Ca 등의 알칼리토류 금속; LiF , Cs_2CO_3 등의 알칼리 금속 및/또는 알칼리토류 금속의 염; 금속 착체; 전자 공여성 유기 화합물 등이 있다.
- [0155] 유기층의 용해도의 변화를 용이하게 하기 위하여, 도펀트로서 중합성 관능기에 대한 중합 개시제로서 작용할 수 있는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0156] [다른 임의 성분]
- [0157] 유기 전자 재료 I 및 II는, 각각, 전하 수송성 저분자 화합물, 다른 폴리머 등을 더욱 함유해도 된다.
- [0158] [함유량]
- [0159] 유기 전자 재료 I 중의 전하 수송성 폴리머 I의 함유량은, 양호한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 유기 전자 재료 I의 전체 질량에 대하여 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더욱 바람직하다. 유기 전자 재료 I 중의 전하 수송성 폴리머 I의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100질량%로 하는 것도 가능하다. 도펀트 등의 첨가제를 포함하는 것을 고려하여, 유기 전자 재료 I 중의 전하 수송성 폴리머 I의 함유량을, 예를 들면, 99질량% 이하, 98질량% 이하, 95질량% 이하, 90질량% 이하, 등으로 해도 된다.
- [0160] 유기 전자 재료 II 중의 전하 수송성 폴리머 II의 함유량은, 양호한 전하 수송성을 얻는 관점에서, 유기 전자 재료 II의 전체 질량에 대하여 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하고, 80질량% 이상이 더욱 바람직하다. 유기 전자 재료 II 중의 전하 수송성 폴리머 II의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100질량%로 하는 것도 가능하다. 도펀트 등의 첨가제를 포함하는 것을 고려하여, 유기 전자 재료 II 중의 전하 수송성 폴리머 II의 함유량을, 예를 들면, 99질량% 이하, 98질량% 이하, 95질량% 이하, 90질량% 이하, 등으로 해도 된다.
- [0161] 유기 전자 재료 I이 도펀트를 함유하는 경우, 그 함유량은, 유기 전자 재료 I의 전하 수송성을 향상시키는 관점에서, 유기 전자 재료 I의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하

고, 0.5질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 성막성을 양호하게 유지하는 관점에서, 유기 전자 재료 I의 전체 질량에 대하여, 50질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 20질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0162] 유기 전자 재료 II가 도펀트를 함유하는 경우, 그 함유량은, 유기 전자 재료 II의 전하 수송성을 향상시키는 관점에서, 유기 전자 재료 II의 전체 질량에 대하여, 0.01질량% 이상이 바람직하고, 0.1질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 성막성을 양호하게 유지하는 관점에서, 유기 전자 재료 II의 전체 질량에 대하여, 50질량% 이하가 바람직하고, 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 20질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0163] <잉크 조성물>

[0164] 상기 실시형태의 유기 전자 재료 I 및 II는, 각각, 해당 재료를 용해 또는 분산할 수 있는 용매를 더 함유하는 잉크 조성물이면 된다. 이와 같은 잉크 조성물을 사용함으로써, 도포법과 같은 간편한 방법에 의해 유기층을 용이하게 형성할 수 있다.

[0165] [용매]

[0166] 용매로서는, 물, 유기 용매, 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 유기 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올; 펜탄, 헥산, 옥탄 등의 알칸; 시클로헥산 등의 환형 알칸; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 테트라린, 디페닐메탄 등의 방향족 탄화 수소; 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 등의 지방족 에테르; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르; 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 락트산 에틸, 락트산 n-부틸 등의 지방족 에스테르; 아세트산 페닐, 프로피온산 페닐, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 프로필, 벤조산 n-부틸 등의 방향족 에스테르; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매; 디메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 클로로포름, 염화 메틸렌 등을 예로 들 수 있다. 바람직하게는, 방향족 탄화 수소, 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 지방족 에테르, 방향족 에테르 등이다.

[0167] [중합 개시제]

[0168] 잉크 조성물은, 바람직하게는, 중합 개시제를 함유한다. 중합 개시제로서, 공지의 라디칼 중합 개시제, 양이온 중합 개시제, 음이온 중합 개시제 등을 사용할 수 있다. 잉크 조성물을 간편하게 조제할 수 있는 관점에서, 도펀트로서의 기능과 중합 개시제로서의 기능을 겸하는 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 물질로서, 예를 들면, 상기 이온 화합물이 있다. 또한, 양이온 중합 개시제로서, 상기 오염염을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0169] [첨가제]

[0170] 잉크 조성물은, 임의 성분으로서 첨가제를 더 함유할 수도 있다. 첨가제로서는, 예를 들면, 중합 금지제, 안정제, 증점제(増粘劑), 결화제, 난연제, 산화 방지제, 환원 방지제, 산화제, 환원제, 표면 개질제, 유화제, 소포제(消泡劑), 분산제, 계면 활성제 등이 있다.

[0171] [함유량]

[0172] 잉크 조성물에서의 용매의 함유량은, 다양한 도포 방법에 적용하는 것을 고려하여 정할 수 있다. 예를 들면, 용매의 함유량은, 용매에 대하여 전하 수송성 폴리머의 비율이, 0.1질량% 이상이 되는 양이 바람직하고, 0.2질량% 이상이 되는 양이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상이 되는 양이 더욱 바람직하다. 또한, 용매의 함유량은, 용매에 대하여 전하 수송성 폴리머의 비율이, 20질량% 이하가 되는 양이 바람직하고, 15질량% 이하가 되는 양이 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 되는 양이 더욱 바람직하다.

[0173] <유기층>

[0174] 본 발명의 실시형태인 유기층은, 상기 실시형태의 유기 전자 재료 또는 잉크 조성물을 사용하여 형성된 층이다. 잉크 조성물을 사용함으로써, 도포법에 의해 유기층을 양호하게 또한 간편하게 형성할 수 있다. 도포 방법으로서, 예를 들면, 스핀 코팅법; 캐스트법; 침지법; 철판 인쇄, 요판 인쇄, 오프셋 인쇄, 평판 인쇄, 철판 반전 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 요판 인쇄 등의 유판 인쇄법; 잉크젯법 등의 무판 인쇄법 등의 공지의 방법이 있다. 도포법에 의해 유기층을 형성하는 경우, 도포 후에 얻어진 유기층(도포층)을, 핫 플레이트(hot plate) 또는 오븐을 사용하여 건조시켜, 용매를 제거해도 된다.

- [0175] 전하 수송성 폴리머 I 및 II는, 각각, 중합성 관능기를 가진다. 이 경우에, 광조사, 가열 처리 등에 의해 전하 수송성 폴리머의 중합 반응을 진행시켜, 유기층의 용해도를 변화시킬 수 있다. 용해도를 변화시킨 유기층을 적층함으로써, 유기 전자 소자의 다층화를 용이하게 도모하는 것이 가능하게 된다. 유기층의 형성 방법에 대해서는, 예를 들면, 국제공개 제W02010/140553호의 기재를 참조할 수 있다.
- [0176] 건조 후 또는 경화 후의 유기층의 두께는, 전하 수송의 효율을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.1nm 이상이며, 보다 바람직하게는 1nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 3nm 이상이다. 또한, 유기층의 두께는, 전기 저항을 작게 하는 관점에서, 바람직하게는 300nm 이하이며, 보다 바람직하게는 200nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 100nm 이하이다.
- [0177] <유기 전자 소자>
- [0178] 본 발명의 실시형태인 유기 전자 소자는, 적어도 하나 또는 복수의 상기 실시형태의 유기층을 가진다. 유기 전자 소자로서, 예를 들면, 유기 EL 소자, 유기 광전 소자, 유기 트랜지스터 등이 있다. 유기 전자 소자는, 바람직하게는, 적어도 한 쌍의 전극 사이에 유기층이 배치된 구조를 가진다.
- [0179] <유기 EL 소자>
- [0180] 본 발명의 실시형태인 유기 EL 소자는, 적어도 하나 또는 복수의 상기 실시형태의 유기층을 가진다. 유기 EL 소자는, 통상, 발광층, 양극, 음극, 및 기판을 구비하고 있고, 필요에 따라, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 등의 다른 기능층을 구비하고 있다. 각 층은, 증착법에 의해 형성할 수도 있고, 도포법에 의해 형성할 수도 있다. 유기 EL 소자는, 바람직하게는, 상기 유기층을 발광층 또는 다른 기능층으로서 가지고, 보다 바람직하게는 기능층으로서 가지고, 더욱 바람직하게는 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 한쪽으로서 가진다.
- [0181] 도 1은, 유기 EL 소자의 일 실시형태를 나타낸 단면 모식도이다. 도 1의 유기 EL 소자는, 다층 구조의 소자이며, 기판(8), 양극(2), 정공 주입층(3) 및 정공 수송층(6), 발광층(1), 전자 수송층(7), 전자 주입층(5), 및 음극(4)을 상기 순서로 가지고 있다. 이하, 각 층에 대하여 설명한다.
- [0182] [발광층]
- [0183] 발광층에 사용하는 재료로서, 저분자 화합물, 폴리머, 덴드리머 등의 발광 재료를 사용할 수 있다. 폴리머는, 용매로의 용해성이 높으며, 도포법에 적합하므로 바람직하다. 발광 재료로서는, 형광 재료, 인광 재료, 열활성화 지연 형광 재료(TADF) 등을 예로 들 수 있다.
- [0184] 형광 재료로서, 페릴렌, 쿠마린, 루브렌, 퀴나크리돈, 스틸벤, 색소 레이저용 색소, 알루미늄 착체, 이들의 유도체 등의 저분자 화합물; 폴리플루오렌, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리비닐카르바졸, 플루오렌-벤조티아디아졸 공중합체, 플루오렌-트리페닐아민 공중합체, 이들의 유도체 등의 폴리머; 이들의 혼합물 등을 예로 들 수 있다.
- [0185] 인광 재료로서, Ir, Pt 등의 금속을 포함하는 금속 착체 등을 사용할 수 있다. Ir 착체로서는, 예를 들면, 청색 발광을 행하는 $\text{FIr}(\text{pic})(\text{이리듐(III)비스}[(4,6\text{-디플루오로페닐})\text{-피리디네이트-N,C}^2]\text{피콜리네이트})$, 녹색 발광을 행하는 $\text{Ir}(\text{ppy})_3(\text{팩 트리스}(2\text{-페닐피리딘})\text{이리듐})$, 적색 발광을 행하는 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})(\text{비스}[2\text{-(2'-벤조}[4,5\text{-}\alpha]\text{티에닐})\text{피리디네이트-N,C}^3]\text{이리듐(아세틸-아세토네이트)})$, $\text{Ir}(\text{piq})_3(\text{트리스}(1\text{-페닐이소퀴놀린})\text{이리듐})$ 등이 있다. Pt 착체로서는, 예를 들면, 적색 발광을 행하는 $\text{PtOEP}(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18\text{-옥타에틸-21H, 23H-포르핀플라티나})$ 등이 있다.
- [0186] 발광층이 인광 재료를 포함하는 경우, 인광 재료의 이외에, 호스트 재료를 더 포함하는 것이 바람직하다. 호스트 재료로서는, 저분자 화합물, 폴리머, 또는 덴드리머를 사용할 수 있다. 저분자 화합물로서는, 예를 들면, CBP(4,4'-비스(9H-카르바졸-9-일)비페닐), mCP(1,3-비스(9-카르바졸릴)벤젠), CDBP(4,4'-비스(카르바졸-9-일)-2,2'-디메틸비페닐), 이들의 유도체 등이 있고, 폴리머로서는, 상기 실시형태의 유기 전자 재료, 폴리비닐카르바졸, 폴리페닐렌, 폴리플루오렌, 이들의 유도체 등이 있다.
- [0187] 열활성화 지연 형광 재료로서는, 예를 들면, Adv. Mater., 21, 4802-4906(2009); Appl. Phys. Lett., 98, 083302(2011); Chem. Comm., 48, 9580(2012); Appl. Phys. Lett., 101, 093306(2012); J. Am. Chem. Soc., 134, 14706(2012); Chem. Comm., 48, 11392(2012); Nature, 492, 234(2012); Adv. Mater., 25, 3319(2013);

J. Phys. Chem. A, 117, 5607(2013); Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 15850(2013); Chem. Comm., 49, 10385(2013); Chem. Lett., 43, 319(2014) 등에 기재된 화합물이 있다.

[0188] [정공 주입층, 정공 수송층]

[0189] 상기한 유기 전자 재료를 사용하여 형성된 유기층을, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 한쪽으로서 사용하는 것이 바람직하고, 적어도 정공 수송층으로서 사용하는 것이 한층 바람직하다. 전술한 바와 같이, 유기 전자 재료를 포함하는 잉크 조성물을 사용함으로써, 이들 층을 용이하게 형성할 수 있다.

[0190] 유기 EL 소자가, 상기한 유기 전자 재료를 사용하여 형성된 유기층을 정공 수송층으로서 가지고, 또한 정공 주입층을 가지는 경우, 정공 주입층에는 공지의 재료를 사용할 수 있다. 또한, 유기 EL 소자가, 상기한 유기 전자 재료를 사용하여 형성된 유기층을 정공 주입층으로서 가지고, 또한 정공 수송층을 가지는 경우, 정공 수송층에는 공지의 재료를 사용할 수 있다.

[0191] [전자 수송층, 전자 주입층]

[0192] 전자 수송층 및 전자 주입층에 사용하는 재료로서는, 예를 들면, 페난트롤린 유도체, 비피리딘 유도체, 니트로치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌, 페틸렌 등의 축합환 테트라카르복시산 무수 화합물, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 퀴놀살린 유도체, 알루미늄 착체 등이 있다. 또한, 상기 실시형태의 유기 전자 재료도 사용할 수 있다.

[0193] [음극]

[0194] 음극 재료로서는, 예를 들면, Li, Ca, Mg, Al, In, Cs, Ba, Mg/Ag, LiF, CsF 등의 금속 또는 금속 합금이 사용된다.

[0195] [양극]

[0196] 양극 재료로서는, 예를 들면, 금속(예를 들면, Au) 또는 도전성(導電性)을 가지는 다른 재료를 사용할 수 있다. 다른 재료로서, 예를 들면, 산화물(예를 들면, ITO: 산화 인듐/산화 주석), 도전성 고분자(예를 들면, 폴리티오펜-폴리스티렌 술폰산 혼합물(PEDOT:PSS))가 있다.

[0197] [기관]

[0198] 기관으로서, 유리, 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 기관은, 투명한 것이 바람직하고, 또한, 플렉시블성을 가지는 플렉시블 기관인 것이 바람직하다. 석영 유리, 광투과성 수지 필름 등이 바람직하게 사용된다.

[0199] 수지 필름으로서, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스아세테이트 프로피오네이트 등으로 이루어지는 필름이 있다.

[0200] 수지 필름을 사용하는 경우, 수증기, 산소 등의 투과를 억제하기 위하여, 수지 필름에 산화 규소, 질화 규소 등의 무기물을 코팅하여 사용할 수도 있다.

[0201] [봉지(封止)]

[0202] 유기 EL 소자는, 외기의 영향을 저감시켜 장수명화시키기 위하여, 봉지되어 있어도 된다. 봉지에 사용하는 재료로서는, 유리, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 플라스틱 필름, 또는 산화 규소, 질화 실리콘 등의 무기물을 사용할 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0203] 봉지의 방법도, 특별히 한정되지 않으며, 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0204] [발광색]

[0205] 유기 EL 소자의 발광색은 특별히 한정되는 것은 아니다. 백색의 유기 EL 소자는, 가정용 조명, 차내 조명, 시계 또는 액정의 백라이트 등의 각종 조명 기구에 사용할 수 있으므로 바람직하다.

[0206] 백색의 유기 EL 소자를 형성하는 방법으로서, 복수의 발광 재료를 사용하여 복수의 발광색을 동시에 발광시켜 혼색시키는 방법을 사용할 수 있다. 복수의 발광색의 조합으로서, 특별히 한정되지 않지만, 청색, 녹색 및 적색의 3개의 발광 극대 파장을 함유하는 조합, 청색과 황색, 황녹색과 주황색 등의 2개의 발광 극대 파장을 함유하는 조합 등을 예로 들 수 있다. 발광색의 제어는, 발광 재료의 종류와 양의 조정에 의해 행할 수 있다.

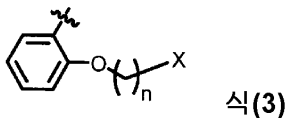
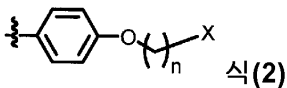
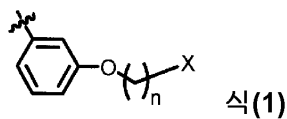
[0207] <표시 소자, 조명 장치, 표시 장치>

[0208] 본 발명의 실시형태인 표시 소자는, 상기 실시형태의 유기 EL 소자를 구비하고 있다. 예를 들면, 적, 녹 및 청(RGB)의 각 화소에 대응하는 소자로서, 유기 EL 소자를 사용함으로써, 컬러 표시 소자를 얻을 수 있다. 화상의 형성 방법에는, 매트릭스형으로 배치한 전극으로 패널에 배열된 각각의 유기 EL 소자를 직접 구동하는 단순 매트릭스형과, 각 소자에 박형 트랜지스트를 배치하여 구동하는 액티브 매트릭스형이 있다.

[0209] 또한, 본 발명의 실시형태인 조명 장치는, 본 발명의 실시형태의 유기 EL 소자를 구비하고 있다. 또한, 본 발명의 실시형태인 표시 장치는, 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비하고 있다. 예를 들면, 표시 장치는, 백라이트로서 본 발명의 실시형태인 조명 장치를 사용하고, 표시 수단으로서 공지의 액정 소자를 사용한 표시 장치, 즉 액정 표시 장치로 할 수 있다.

[0210] 본 발명의 실시형태는, 하기를 포함한다. 그러나, 본 발명은 하기 실시형태로 한정되지 않는다.

[0211] <1> 하기 식(1), 하기 식(2), 및 하기 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는 유기 전자 재료.

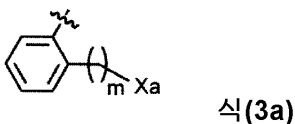
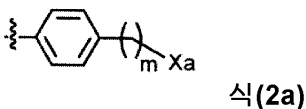
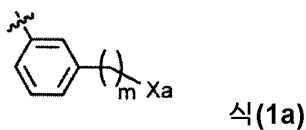


[0212]

[0213] (식(1)~식(3) 중, X는, 치환 또는 비치환의 옥세탄기 및 치환 또는 비치환의 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 관능기이며, n은, 1~12의 정수를 나타낸다.)

[0214] <2> 상기 전하 수송성 폴리머가, 상기 (1), 식(2), 및 식(3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 말단에 가지는, <1>에 기재된 유기 전자 재료.

[0215] <3> 하기 식(1a), 하기 식(2a), 및 하기 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 전하 수송성 폴리머를 함유하는 유기 전자 재료.



[0216]

[0217] (식(1a)~식(3a) 중, Xa는 중합성 관능기이며, m은 1~30의 정수를 나타낸다.)

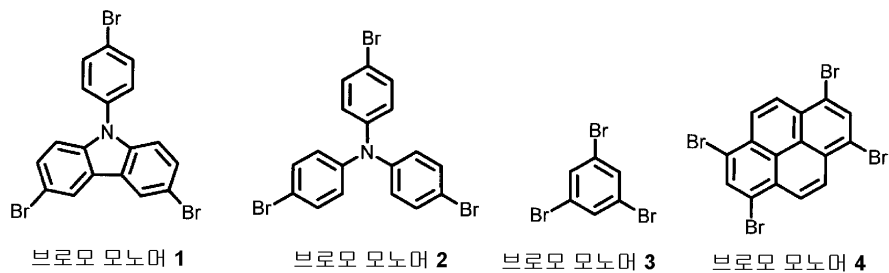
[0218] <4> 상기 전하 수송성 폴리머가, 상기 식(1a), 식(2a), 및 식(3a)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 말단에 가지는, <3>에 기재된 유기 전자 재료.

[0219] <5> 상기 전하 수송성 폴리머가, 3방향 이상으로 분지된 구조를 가지는 전하 수송성 폴리머이며, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 비티오펜 구조, 벤젠 구조, 복수의 벤젠환이 축합한 다환방향족 구조, 및 플루오렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 포함하는 3가 이상의 구조 단위

를 포함하는, <1>~<4> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전자 재료.

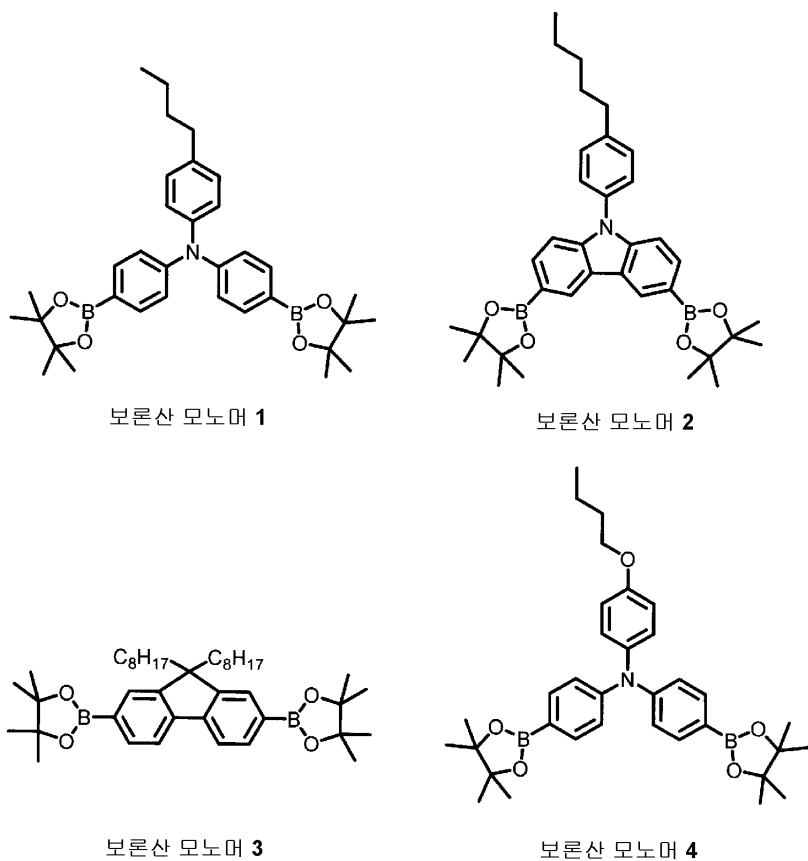
- [0220] <6> 상기 전하 수송성 폴리머가, 치환 또는 비치환의, 방향족 아민 구조, 카르바졸 구조, 티오펜 구조, 비티오펜 구조, 벤젠 구조, 복수의 벤젠환이 축합한 다환방향족 구조, 및 플루오렌 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조를 포함하는 2가의 구조 단위를 포함하는, <1>~<5> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전자 재료.
- [0221] <7> 상기 전하 수송성 폴리머가 정공 수송 재료인, <1>~<6> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전자 재료.
- [0222] <8> 중합 개시제를 더 포함하는, <1>~<7> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전자 재료.
- [0223] <9> 상기 중합 개시제가 양이온 중합 개시제를 포함하는, <8>에 기재된 유기 전자 재료.
- [0224] <10> 상기 양이온 중합 개시제가 오염염을 포함하는, <9>에 기재된 유기 전자 재료.
- [0225] <11> <1>~<10> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전자 재료에 의해 형성된, 유기층.
- [0226] <12> <11>에 기재된 유기층을 포함하는, 유기 전자 소자.
- [0227] <13> <11>에 기재된 유기층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.
- [0228] <14> 인광 재료를 포함하는 발광층을 가지는, <13>에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0229] <15> 지연 형광 재료를 포함하는 발광층을 가지는, <13>에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0230] <16> 플렉시블 기판을 추가로 구비하는, <13>~<15> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0231] <17> 수지 필름 기판을 추가로 구비하는, <13>~<15> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0232] <18> <13>~<17> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한, 표시 소자.
- [0233] <19> <13>~<17> 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 구비한, 조명 장치.
- [0234] <20> <19>에 기재된 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한, 표시 장치.
- [0235] 일본특허출원 제2016-217367호 및 일본특허출원 제2016-145263호의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 받아들여진다.
- [0236] [실시예]
- [0237] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 특별히 한정하지 않는 한, 「%」는 「질량%」를 의미한다.
- [0238] <Pd 촉매의 조제>
- [0239] 질소 분위기 하의 글로브 박스 중에서, 실온 하, 샘플관에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(73.2mg, 80 μ mol)을 칭취하고, 아니솔(15ml)을 가하고, 30분간 교반하였다. 마찬가지로, 샘플관에 트리스(tert-부틸)포스핀(129.6mg, 640 μ mol)을 칭취하고, 아니솔(5mL)를 가하고, 5분간 교반하였다. 이들 용액을 혼합하고, 실온에서 30분간 교반하여, 촉매의 용액을 얻었다. 그리고, 촉매의 조제에 있어서, 모든 용매는, 30분 이상 질소 버블에 의해 탈기한 후에 사용했다.
- [0240] 1. 제1 실시예 및 비교예
- [0241] <전하 수송성 폴리머의 합성>
- [0242] 표 1에 나타낸 전하 수송성 폴리머는 다음 수순으로 합성했다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 하기 브로모 모노머, 하기 보론산 모노머, 하기 중합성 모노머, 하기 말단 모노머를 조합하여 각종 폴리머를 합성했다. 3구 환저(丸底) 플라스크에, 보론산 모노머(4.0mmol), 브로모 모노머(5.0mmol), 중합성 모노머(중합성 모노머100%인 경우: 2.0mmol, 중합성 모노머 50%인 경우: 1.0mmol), 말단 모노머(중합성 모노머 100%의 경우: 0mmol, 중합성 모노머 50%인 경우: 1.0mmol), 및 아니솔(20mL)을 가하고, 상기 조제한 Pd 촉매 용액(7.5mL)을 더 가하였다. 30분 교반한 후, 10% 테트라에틸암모늄 수산화물 수용액(20mL)을 추가했다. 이 혼합물을 2시간, 가열·환류했다. 그리고, 여기까지의 모든 조작은, 질소 기류 하에서 행하였다. 또한, 모든 용매는, 30분 이상 질소 버블에 의해 탈기한 후에 사용했다.

[0243] [브로모 모노머]



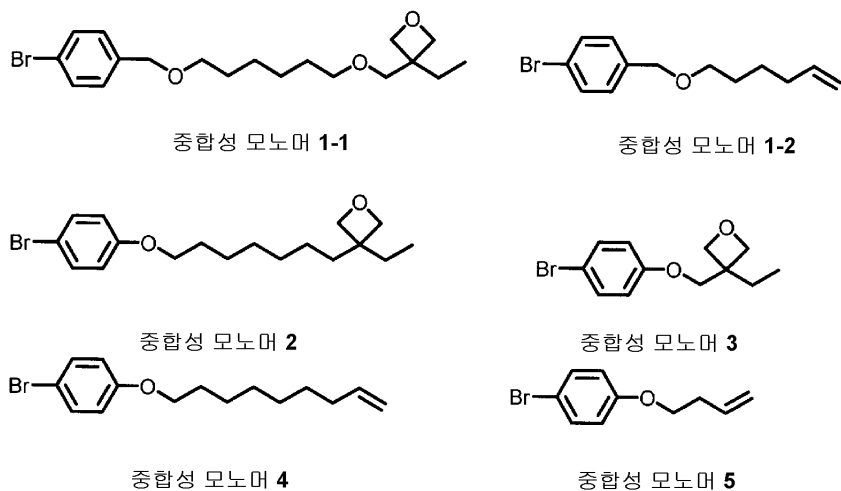
[0244]

[0245] [보론산 모노머]



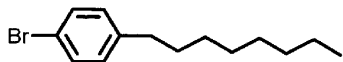
[0246]

[0247] [중합성 모노머]



[0248]

[0249] [말단 모노머]



[0250] 말단 모노머 1

[0251] 표 1에 나타낸 모든 전하 수송성 폴리머의 정제는 다음 순서로 행하였다. 반응 종료 후, 유기층을 수세하고, 유기층을 메탄올-물(9:1)에 부었다. 생긴 침전을 여과에 의해 회수했다. 회수된 고체를 아세트산 에틸 중에서 교반하고, 여과하여 고체를 회수하는 공정을 3회 반복하고 세정했다. 세정 후의 침전을 톨루엔에 용해하고, 메탄올로 재침전했다. 얻어진 침전을 충분히 건조한 후 톨루엔에 용해하고, 10%의 폴리머 용액으로 했다. 이 용액에, 폴리머와 동일 질량의 스카벤저(Strem Chemicals사 제조 「Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer」)를 가하고, 실온에서 5시간 이상 교반하였다. 그 후, 공경(孔徑) 0.2 μ m의 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터(디스믹 25JP020AN)에 의해 스카벤저를 여과하고, 메탄올과 혼합하여 재침전했다. 폴리머를 여과 회수하고, 데시케이터 중에서 진공 건조하여, 저분자량 성분을 제거하고 있지 않은 전하 수송성 폴리머를 얻었다.

[0252] 얻어진 폴리머의 중량 평균 분자량 Mw, 수평균분자량 Mn을, GPC에 의해 측정하여 구하였다. GPC의 측정 조건은, 하기와 같다. 얻어진 값을, 표 2에 나타낸다.

[0253] 장치: 고속 액체 크로마토그래프 Prominence (주)시마즈제작소

[0254] 송액 펌프(LC-20AD)

[0255] 탈기 유닛(DGU-20A)

[0256] 오토 샘플러(SIL-20AHT)

[0257] 컬럼 오븐(CTO-20A)

[0258] PDA 검출기(SPD-M20A)

[0259] 시차 굴절율 검출기(RID-20A)

[0260] 컬럼: Gelpack(등록상표)

[0261] GL-A160S(제조번호: 686-1J27)

[0262] GL-A150S(제조번호: 685-1J27) 히타치화성(주)

[0263] 용리액: 테트라하이드로퓨란(THF)(HPLC용, 안정제 함유) 와코순약공업(주)

[0264] 유속: 1mL/min

[0265] 컬럼 온도: 40℃

[0266] 검출 파장: 254nm

[0267] 분자량 표준 물질: 표준 폴리스티렌 키트 PStQuick A/B/C 토소(주)

[0268] [표 1]

전하수송성 폴리머	브로모 모노머	보론산 모노머	중합성 모노머	말단 모노머
1-0	브로모 모노머 1	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	말단 모노머 1
1-1			중합성 모노머 2 100%	
1-2			중합성 모노머 2 50%	
2-1			중합성 모노머 3 100%	
2-2			중합성 모노머 3 50%	
3-0			중합성 모노머 1-2 100%	
3-1			중합성 모노머 4 100%	
3-2			중합성 모노머 4 50%	
4-1			중합성 모노머 5 100%	
4-2			중합성 모노머 5 50%	
5-0		보론산 모노머 2	중합성 모노머 1-1 50%	
5-1			중합성 모노머 2 50%	
6-1			중합성 모노머 3 50%	
7-0			중합성 모노머 1-2 50%	
7-1			중합성 모노머 4 50%	
8-1			중합성 모노머 5 50%	
9-0		보론산 모노머 3	중합성 모노머 1-1 50%	
9-1			중합성 모노머 2 50%	
10-1			중합성 모노머 3 50%	
11-0			중합성 모노머 1-2 50%	
11-1			중합성 모노머 4 50%	
12-1			중합성 모노머 5 50%	
13-0	브로모 모노머 1	보론산 모노머 4	중합성 모노머 1-1 50%	
13-1			중합성 모노머 2 50%	
14-1			중합성 모노머 3 50%	
15-0			중합성 모노머 1-2 50%	
15-1			중합성 모노머 4 50%	
16-1			중합성 모노머 5 50%	
17-0	브로모 모노머 2	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	
17-1			중합성 모노머 2 50%	
18-1			중합성 모노머 3 50%	
19-0			중합성 모노머 1-2 50%	
19-1			중합성 모노머 4 50%	
20-1			중합성 모노머 5 50%	
21-0	브로모 모노머 3	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	
21-1			중합성 모노머 2 50%	
22-1			중합성 모노머 3 50%	
23-0			중합성 모노머 1-2 50%	
23-1			중합성 모노머 4 50%	
24-1			중합성 모노머 5 50%	
25-0	브로모 모노머 4	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	
25-1			중합성 모노머 2 50%	
26-1			중합성 모노머 3 50%	
27-0			중합성 모노머 1-2 50%	
27-1			중합성 모노머 4 50%	
28-1			중합성 모노머 5 50%	

[0269]

[0270] [표 2]

전하수송성 폴리머	Mn	Mw
1-0	26700	89700
1-1	32600	98700
1-2	21500	69800
2-1	36900	78600
2-2	25400	74600
3-0	32300	96800
3-1	29800	88700
3-2	36500	67800
4-1	34700	88700
4-2	29800	98700
5-0	37100	99800
5-1	39600	92400
6-1	39800	88400
7-0	39900	84200
7-1	45900	90500
8-1	36800	80200
9-0	36400	74900
9-1	43100	88900
10-1	41200	79500
11-0	29200	78200
11-1	32500	96300
12-1	39500	94100
13-0	32600	78100
13-1	37800	75900
14-1	34900	78600
15-0	32200	90100
15-1	28500	89700
16-1	24100	77800
17-0	41200	96300
17-1	39800	78900
18-1	36900	85600
19-0	31100	74100
19-1	26500	84900
20-1	27800	79100
21-0	32100	70900
21-1	33200	80900
22-1	45200	79900
23-0	32500	75900
23-1	23400	82100
24-1	28600	87500
25-0	29100	73600
25-1	23400	70900
26-1	22900	64900
27-0	27800	61100
27-1	23100	59800
28-1	28400	57600

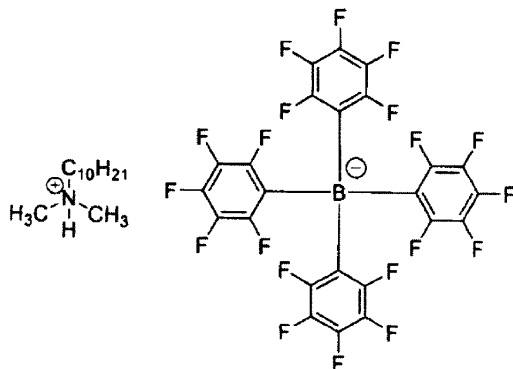
[0271]

[0272] <유기 EL 소자의 제작>

[0273] 표 3의 비교예 1~14, 및 실시예 1~32에 나타낸 유기 EL 소자를 다음 수순으로 제작했다. ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, PEDOT:PSS 분산액(슈타르크·비텍사 제조, AI4083 LVW142)을, 회전 속도 1500min^{-1} 로 스핀 도포하고, 핫 플레이트 상에서 공기 중, $200^{\circ}\text{C}/10\text{분}$ 가열 건조하여, 정공 주입층(40nm)을 형성했다. 이후의 실험은 건조 질소 환경 하에서 행하였다.

[0274] 표 3에 기재된 전하 수송성 폴리머(4.5mg), 하기 이온 화합물 1(0.13mg), 및 톨루엔(1.2mL)을 혼합하여, 정공 수송층 형성용의 잉크 조성물을 조제했다. 이 잉크 조성물을, 상기 얻어진 정공 주입층 상에, 회전속도 3000min^{-1} 로 스핀 코트한 후, 핫 플레이트 상에서 120°C , 10분간 가열하고 경화시켜, 정공 수송층(40nm)을 형성했다.

이온성 화합물 1



[0275]

[0276]

상기에서 얻은 유리 기판을, 진공 증착기 중에 옮기고, 정공 수송층 상에, CBP:Ir(ppy)₃(94:6, 30nm), BAlq(10nm), Alq₃(30nm), LiF(0.8nm), 및 Al(100nm)을 상기 순서로 증착하여 성막하고, 발광층, 정공 블록층, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 음극을 적층하였다.

[0277]

전극 형성 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중으로 상기 적층 유리 기판을 옮기고, 이것을, 0.7mm의 무알칼리 유리에 0.4mm의 카운터보어 가공을 실시한 봉지용 유리와의, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합시킴으로써 봉지하고, 다층 구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제작했다.

[0278]

표 3의 비교예 1~14, 및 실시예 1~32에 나타낸 유기 EL 소자에 전압을 인가하고, 발광 성능을 평가했다. 그 결과, 모두 녹색의 발광이 확인되었다. 각각의 소자에 대하여, 발광 휘도 1000cd/m²일 때의 구동 전압과 발광 효율, 및 초기 휘도 3000cd/m²에서의 발광 수명(휘도 반감 시간)을 측정했다. 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

[0279] [표 3]

비교예 및 실시예	전하수송성 폴리머	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	발광수명 (h)
비교예 1	1-0	7.2	14.4	45
실시예 1	1-1	7.0	26.2	98
실시예 2	1-2	7.2	23.4	78
실시예 3	2-1	7.1	24.6	110
실시예 4	2-2	6.9	25.1	87
비교예 2	3-0	7.0	16.3	51
실시예 5	3-1	6.8	26.3	76
실시예 6	3-2	7.3	24.4	69
실시예 7	4-1	7.4	25.9	120
실시예 8	4-2	7.2	25.6	96
비교예 3	5-0	7.6	16.3	29
실시예 9	5-1	7.9	28.3	80
실시예 10	6-1	8.1	29.8	66
비교예 4	7-0	8.2	12.1	15
실시예 11	7-1	8.2	25.1	78
실시예 12	8-1	7.6	27.3	69
비교예 5	9-0	7.2	15.9	32
실시예 13	9-1	7.3	24.3	92
실시예 14	10-1	7.3	23.9	74
비교예 6	11-0	7.2	17.1	29
실시예 15	11-1	7.4	23.3	88
실시예 16	12-1	7.2	23.4	77
비교예 7	13-0	6.6	15.5	56
실시예 17	13-1	6.5	21.1	102
실시예 18	14-1	6.4	20.0	116
비교예 8	15-0	6.6	14.9	64
실시예 19	15-1	6.5	19.3	142
실시예 20	16-1	6.6	21.0	114
비교예 9	17-0	6.8	13.3	53
실시예 21	17-1	6.8	20.9	146
실시예 22	18-1	6.6	21.0	120
비교예 10	19-0	6.5	14.3	60
실시예 23	19-1	6.4	21.1	136
실시예 24	20-1	6.4	23.7	111
비교예 11	21-0	8.2	19.8	43
실시예 25	21-1	8.0	28.8	76
실시예 26	22-1	7.9	29.2	63
비교예 12	23-0	8.2	17.7	41
실시예 27	23-1	8.2	27.2	92
실시예 28	24-1	8.1	28.4	88
비교예 13	25-0	7.6	18.0	52
실시예 29	25-1	7.6	25.6	114
실시예 30	26-1	7.7	25.1	123
비교예 14	27-0	7.5	17.9	61
실시예 31	27-1	7.9	26.2	128
실시예 32	28-1	7.7	26.4	110

[0280]

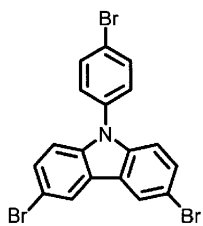
[0281] 2. 제2 실시예 및 비교예

[0282] <전하 수송성 폴리머의 합성>

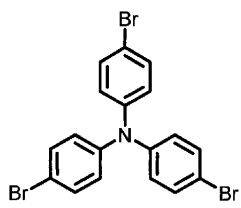
[0283] 표 4에 나타난 전하 수송성 폴리머는 다음 수순으로 합성했다.

[0284] 표 4에 나타난 바와 같이, 하기 브로모 모노머, 하기 보론산 모노머, 하기 중합성 모노머, 하기 말단 모노머를 조합하여 각종 폴리머를 합성했다. 3구 환저 플라스크에, 보론산 모노머(4.0mmol), 브로모 모노머(5.0mmol), 중합성 모노머(중합성 모노머 100%인 경우: 2.0mmol, 중합성 모노머 50%인 경우: 1.0mmol), 말단 모노머(중합성 모노머 100%인 경우: 0mmol, 중합성 모노머 50%인 경우: 1.0mmol, 중합성 모노머 25%인 경우: 1.5mmol), 및 아니솔(20mL)을 가하고, 상기 조제한 Pd 촉매 용액(7.5mL)을 더 가하였다. 30분 교반한 후, 10% 테트라에틸암모늄 수산화물 수용액(20mL)을 추가했다. 이 혼합물을 2시간, 가열·환류했다. 그리고, 여기까지의 모든 조작은, 질소 기류 하에서 행하였다. 또한, 모든 용매는, 30분 이상 질소 버블에 의해 탈기한 후에 사용했다.

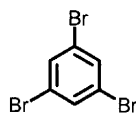
[0285] [브로모 모노머]



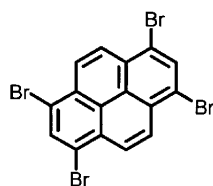
브로모 모노머 1



브로모 모노머 2



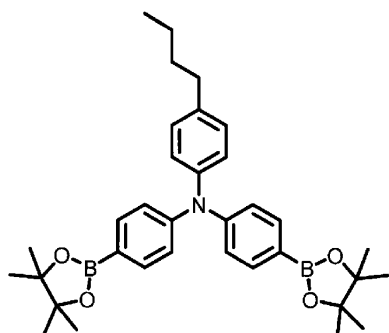
브로모 모노머 3



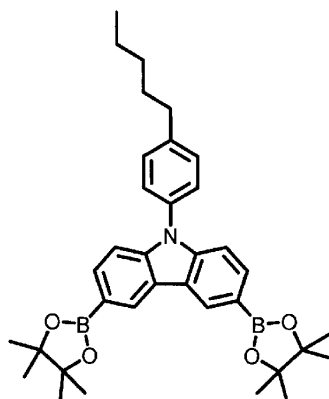
브로모 모노머 4

[0286]

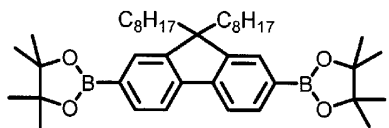
[0287] [보론산 모노머]



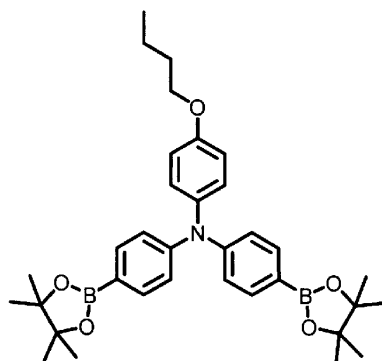
보론산 모노머 1



보론산 모노머 2



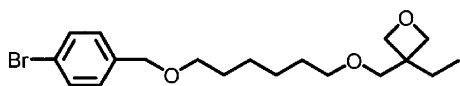
보론산 모노머 3



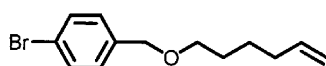
보론산 모노머 4

[0288]

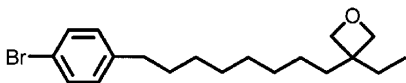
[0289] [중합성 모노머]



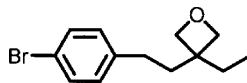
중합성 모노머 1-1



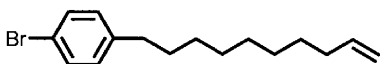
중합성 모노머 1-2



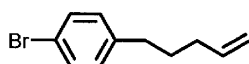
중합성 모노머 2a



중합성 모노머 3a



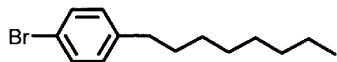
중합성 모노머 4a



중합성 모노머 5a

[0290]

[0291] [말단 모노머]



[0292] 말단 모노머 1

[0293] 표 4에 나타낸 모든 전하 수송성 폴리머의 정제는 다음 순서로 행하였다. 반응 종료 후, 유기층을 수세하고, 유기층을 메탄올-물(9:1)에 부었다. 생긴 침전을 여과에 의해 회수했다. 회수된 고체를 아세트산 에틸 중에서 교반하고, 여과하여 고체를 회수하는 공정을 3회 반복하고 세정했다. 세정 후의 침전을 톨루엔에 용해하고, 메탄올로 재침전했다. 얻어진 침전을 충분히 건조한 후 톨루엔에 용해하고, 10%의 폴리머 용액으로 했다. 이 용액에, 폴리머와 동일 질량의 스카벤저(Strem Chemicals사 제조 「Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer」)를 가하고, 실온에서 5시간 이상 교반하였다. 그 후, 공경 0.2 μ m의 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터(디스믹 25JP020AN)에 의해 스카벤저를 여과하고, 메탄올과 혼합하여 재침전했다. 폴리머를 여과 회수하고, 데시케이터 중에서 진공 건조하여, 저분자량 성분을 제거하고 있지 않은 전하 수송성 폴리머를 얻었다.

[0294] 얻어진 폴리머의 중량 평균 분자량 M_w , 및 수평균분자량 M_n 을, GPC에 의해 측정하여 구하였다. GPC의 측정 조건은, 상기한 제1 실시예 및 비교예에 기재된 바와 같다. 얻어진 값을 표 5에 나타내었다.

[0295]

[표 4]

전하수송성 폴리머	브로모 모노머	보론산 모노머	중합성 모노머	말단 모노머
1-0a	브로모 모노머 1	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	말단 모노머 1
1-1a			중합성 모노머 2a 100%	
1-2a			중합성 모노머 2a 50%	
2-1a			중합성 모노머 3a 100%	
2-2a			중합성 모노머 3a 50%	
3-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
3-1a			중합성 모노머 4a 100%	
3-2a			중합성 모노머 4a 50%	
4-1a			중합성 모노머 5a 100%	
4-2a			중합성 모노머 5a 50%	
5-0a		보론산 모노머 2	중합성 모노머 1-1 50%	
5-1a			중합성 모노머 2a 50%	
6-1a			중합성 모노머 3a 50%	
7-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
7-1a			중합성 모노머 4a 50%	
8-1a			중합성 모노머 5a 50%	
9-0a		보론산 모노머 3	중합성 모노머 1-1 50%	
9-1a			중합성 모노머 2a 50%	
10-1a			중합성 모노머 3a 50%	
11-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
11-1a			중합성 모노머 4a 50%	
12-1a			중합성 모노머 5a 50%	
13-0a		보론산 모노머 4	중합성 모노머 1-1 50%	
13-1a			중합성 모노머 2a 50%	
14-1a			중합성 모노머 3a 50%	
15-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
15-1a			중합성 모노머 4a 50%	
16-1a			중합성 모노머 5a 50%	
17-0a	브로모 모노머 2	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	
17-1a			중합성 모노머 2a 50%	
18-1a			중합성 모노머 3a 50%	
19-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
19-1a			중합성 모노머 4a 50%	
20-1a			중합성 모노머 5a 50%	
21-0a	브로모 모노머 3	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	
21-1a			중합성 모노머 2a 50%	
22-1a			중합성 모노머 3a 50%	
23-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
23-1a			중합성 모노머 4a 50%	
24-1a			중합성 모노머 5a 50%	
25-0a	브로모 모노머 4	보론산 모노머 1	중합성 모노머 1-1 50%	
25-1a			중합성 모노머 2a 50%	
26-1a			중합성 모노머 3a 50%	
27-0a			중합성 모노머 1-2 50%	
27-1a			중합성 모노머 4a 50%	
28-1a			중합성 모노머 5a 50%	

[0296]

[0297] [표 5]

전하수송성 폴리머	수평균분자량 Mn	중량평균분자량 Mw
1-0a	26700	89700
1-1a	36700	98500
1-2a	33700	96900
2-1a	28100	86000
2-2a	38300	92800
3-0a	32300	96800
3-1a	38600	92200
3-2a	32700	94700
4-1a	30300	95900
4-2a	30600	89700
5-0a	37100	99800
5-1a	36000	75800
6-1a	28500	86900
7-0a	39900	84200
7-1a	30900	96200
8-1a	37600	81800
9-0a	36400	74900
9-1a	30500	87800
10-1a	38400	79000
11-0a	29200	78200
11-1a	30700	88700
12-1a	36500	80700
13-0a	29200	78200
13-1a	31700	98100
14-1a	38200	82100
15-0a	32200	90100
15-1a	28500	76100
16-1a	39100	87800
17-0a	41200	96300
17-1a	29300	95200
18-1a	28400	90400
19-0a	31100	74100
19-1a	35700	78100
20-1a	36600	79000
21-0a	32100	70900
21-1a	35900	88300
22-1a	40000	81700
23-0a	32500	75900
23-1a	31900	93500
24-1a	38600	82800
25-0a	29100	73600
25-1a	32100	96900
26-1a	36600	89700
27-0a	27800	61100
27-1a	24000	68500
28-1a	22800	55900

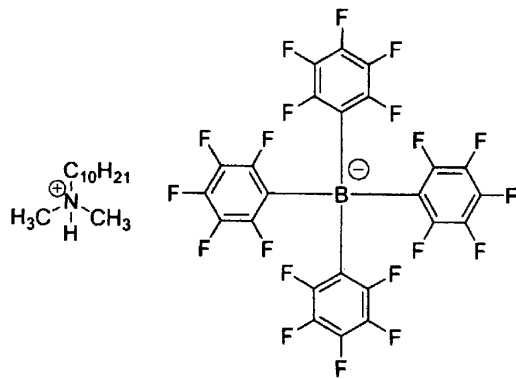
[0298]

[0299] <유기 EL 소자의 제작>

[0300] 표 6의 비교예 1a~14a, 및 실시예 1a~32a에 나타난 유기 EL 소자를 다음 수순으로 제작했다. ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, PEDOT:PSS 분산액(슈타르크·비텍사 제조, AI4083 LVW142)을, 회전속도 1500min⁻¹로 스핀 도포하고, 핫 플레이트 상에서 공기 중, 200℃/10분 가열 건조하여, 정공 주입층(40nm)을 형성했다. 이후의 실험은 건조 질소 환경 하에서 행하였다.

[0301] 표 6에 기재된 전하 수송성 폴리머(4.5mg), 하기 이온 화합물 1(0.13mg), 및 톨루엔(1.2mL)을 혼합하여, 정공 수송층 형성용의 잉크 조성물을 조제했다. 이 잉크 조성물을, 상기 얻어진 정공 주입층 상에, 회전 속도 3000min⁻¹로 스핀 코트한 후, 핫 플레이트 상에서 120℃, 10분간 가열하고 경화시켜, 정공 수송층(40nm)을 형성했다.

이온성 화합물 1



[0302]

[0303]

상기에서 얻은 유리 기판을, 진공 증착기 중에 옮기고, 정공 수송층 상에, CBP:Ir(ppy)₃(94:6, 30nm), BAlq(10nm), Alq₃(30nm), LiF(0.8nm), 및 Al(100nm)을 상기 순서로 증착하여 성막하고, 발광층, 정공 블록층, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 음극을 적층하였다.

[0304]

전극 형성 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중에 상기 적층 유리 기판을 옮기고, 이것을, 0.7mm의 무알칼리 유리에 0.4mm의 카운터보어 가공을 실시한 봉지용 유리wa, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합시킴으로써 봉지하여, 다층구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제작했다.

[0305]

표 6의 비교예 1a~14a, 및 실시예 1a~32a에 나타낸 유기 EL 소자에 전압을 인가하고, 발광 성능을 평가했다. 그 결과, 모두 녹색의 발광이 확인되었다. 각각의 소자에 대하여, 발광 휘도 1000cd/m²일 때의 구동 전압과 발광 효율, 및 초기 휘도 3000cd/m²에서의 발광 수명(휘도 반감 시간)을 측정했다. 측정 결과를 표 6에 나타내었다.

[0306] [표 6]

비교예 및 실시예	전하수송성 폴리머	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	발광수명 (h)
비교예 1a	1-0a	7.2	14.4	45
실시예 1a	1-1a	7.0	27.0	102
실시예 2a	1-2a	7.1	25.1	90
실시예 3a	2-1a	6.9	26.1	126
실시예 4a	2-2a	6.9	25.8	93
비교예 2a	3-0a	7.4	16.3	51
실시예 5a	3-1a	7.2	26.9	86
실시예 6a	3-2a	7.1	25.4	76
실시예 7a	4-1a	7.3	26.2	132
실시예 8a	4-2a	7.2	25.8	109
비교예 3a	5-0a	7.6	16.3	29
실시예 9a	5-1a	7.4	29.3	85
실시예 10a	6-1a	7.3	30.0	71
비교예 4a	7-0a	8.2	12.1	15
실시예 11a	7-1a	7.9	26.1	81
실시예 12a	8-1a	7.4	27.8	76
비교예 5a	9-0a	7.4	15.9	32
실시예 13a	9-1a	7.3	24.7	108
실시예 14a	10-1a	7.3	24.2	83
비교예 6a	11-0a	7.2	17.1	29
실시예 15a	11-1a	7.1	24.1	99
실시예 16a	12-1a	7.1	23.8	84
비교예 7a	13-0a	6.6	15.5	56
실시예 17a	13-1a	6.4	22.1	113
실시예 18a	14-1a	6.4	21.3	122
비교예 8a	15-0a	6.6	14.9	64
실시예 19a	15-1a	6.5	19.9	162
실시예 20a	16-1a	6.4	22.1	127
비교예 9a	17-0a	6.9	13.3	53
실시예 21a	17-1a	6.8	22.5	156
실시예 22a	18-1a	6.7	21.8	133
비교예 10a	19-0a	6.5	14.3	60
실시예 23a	19-1a	6.4	21.6	142
실시예 24a	20-1a	6.4	23.9	122
비교예 11a	21-0a	8.2	19.8	43
실시예 25a	21-1a	8.1	29.3	87
실시예 26a	22-1a	7.9	29.8	73
비교예 12a	23-0a	8.3	17.7	41
실시예 27a	23-1a	8.2	29.2	100
실시예 28a	24-1a	8.0	29.9	98
비교예 13a	25-0a	7.7	18.0	52
실시예 29a	25-1a	7.6	26.3	121
실시예 30a	26-1a	7.6	26.1	132
비교예 14a	27-0a	7.8	17.9	61
실시예 31a	27-1a	7.6	26.5	136
실시예 32a	28-1a	7.7	26.9	120

[0307]

부호의 설명

[0308]

- 1: 발광층
- 2: 양극
- 3: 정공 주입층
- 4: 음극
- 5: 전자 주입층
- 6: 정공 수송층

7: 전자 수송층

8: 기판

도면

도면1

