



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0155182  
(43) 공개일자 2024년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 61/12 (2006.01) H10K 50/11 (2023.01)  
H10K 50/15 (2023.01) H10K 50/17 (2023.01)  
H10K 50/18 (2023.01) H10K 85/10 (2023.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 61/12 (2019.01)  
H10K 50/11 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2024-7015836  
(22) 출원일자(국제) 2023년03월01일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년05월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/007667  
(87) 국제공개번호 WO 2023/167253  
국제공개일자 2023년09월07일

(30) 우선권주장  
JP-P-2022-033606 2022년03월04일 일본(JP)

(71) 출원인  
호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고

(72) 발명자  
사에구사 유타  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 나이  
도가시 가즈노리  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 나이  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인코리아나

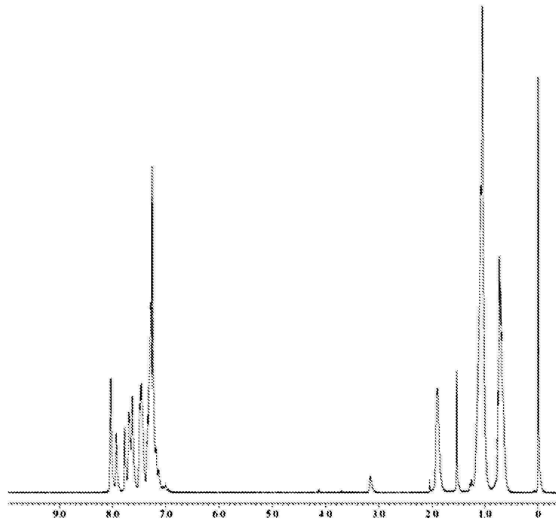
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **트리아릴아민 고분자량 화합물 및 유기 일렉트로 루미네선스 소자**

**(57) 요약**

본 발명의 목적은, 정공의 주입·수송 성능이 우수하고, 전자 저지 능력을 갖고, 박막 상태에서의 안정성이 높은 고분자량 재료를 제공하는 것에 있다. 또한 상기 고분자량 재료에 의해 형성된 유기층(박막)을 갖고, 발광 효율이 높고, 장수명인 유기 EL 소자를 제공하는 것에 있다. 본 발명은, 분자 주사슬에 디페닐나프탈렌 구조를 포함하는 트리아릴아민 구조 단위, 및 디페닐나프탈렌 구조 단위를 포함하는 트리아릴아민 고분자량 화합물에 주목하여, 정공 주입·수송 능력에 더하여, 와이드갭인 신규한 구조의 고분자량 화합물을 알아낸 것이다.

**대표도** - 도5



(52) CPC특허분류

*H10K 50/15* (2023.02)  
*H10K 50/17* (2023.02)  
*H10K 50/181* (2023.02)  
*H10K 85/151* (2023.02)  
*C08G 2261/314* (2013.01)  
*C08G 2261/3162* (2013.01)  
*C08G 2261/50* (2013.01)  
*C08G 2261/512* (2013.01)  
*C08G 2261/52* (2013.01)

(72) 발명자

**기타하라 히데요시**

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반  
2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 나이

**시노다 미카**

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반  
2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 나이

**요시자와 유카**

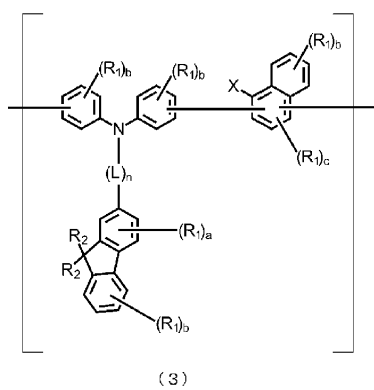
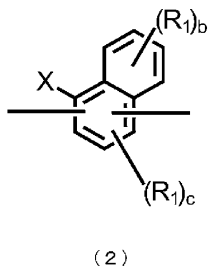
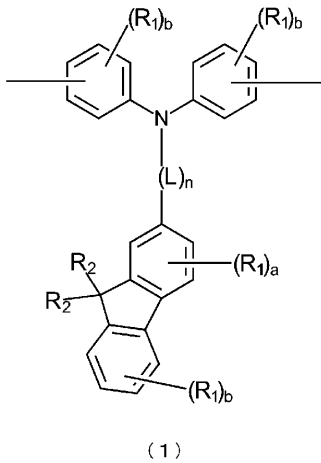
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반  
2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위, 및 하기 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위로 이루어지는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하고, 폴리스티렌 환산으로 10,000 이상 1,000,000 미만의 중량 평균 분자량을 갖고 있는 고분자량 화합물.



식 중, R<sub>1</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수가 1 ~ 8 의 알킬기 혹은 알킬옥시기, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 혹은 시클로알킬옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 또는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴옥시기를 나타낸다.

R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수가 3 ~ 40 인, 알킬기, 시클로알킬기, 또는 알킬옥시기를 나타낸다.

X 는, 수소 원자, 아미노기, 1 개의 아릴기, 또는 1 개의 헤테로아릴기를 나타낸다.

L 은, 2 개의 페닐렌기, 또는 나프틸렌기를 나타내고, n 은 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

a, b 및 c 는,  $R_1$  의 수이고, 이하의 정수이다.

a = 0, 1, 2 또는 3

b = 0, 1, 2, 3 또는 4

c = 0 또는 1

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1), (2) 및 (3) 에 있어서, a, b 및 c 가 0 인 고분자량 화합물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 및 (3) 에 있어서,  $R_2$  가 탄소수 3 ~ 40 의 알킬기인 고분자량 화합물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, X 가 수소 원자, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기, 아릴기, 혹은 헤테로아릴기인 고분자량 화합물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, X 가 수소 원자, 디페닐아미노기, 페닐기, 나프틸기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 인데노카르바졸릴기, 또는 아크리디닐기인 고분자량 화합물.

#### 청구항 6

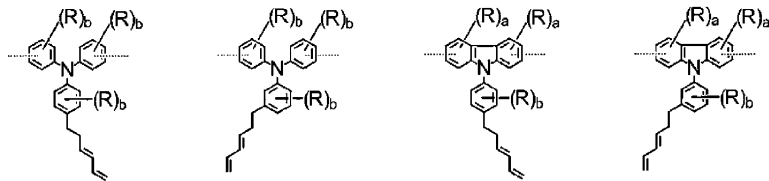
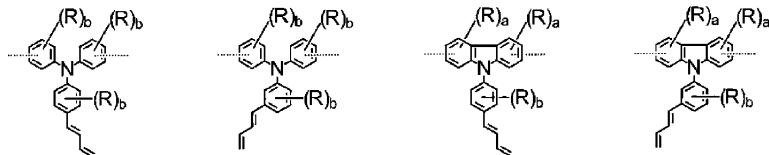
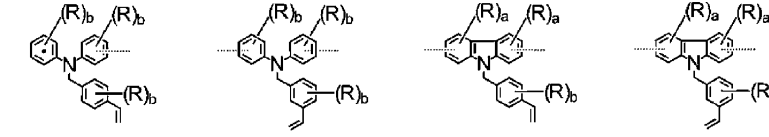
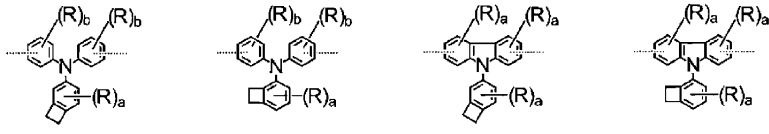
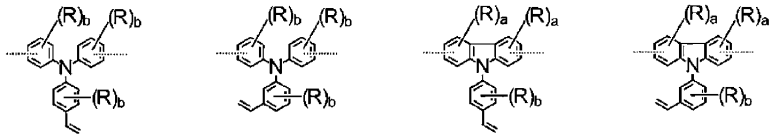
제 1 항에 있어서,

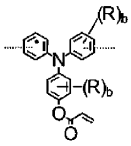
열가교성 구조 단위, 또는 상기 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위와는 상이한 트리아릴아민 구조 단위를 포함하는 고분자량 화합물.

#### 청구항 7

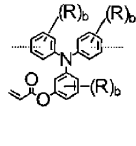
제 6 항에 있어서,

상기 열가교성 구조 단위가 하기 일반식 (4-1) ~ (4-143) 에 나타내는 구조 단위인 고분자량 화합물.

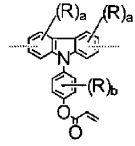




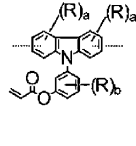
(4-21)



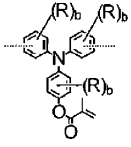
(4-22)



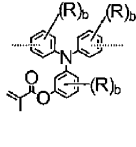
(4-23)



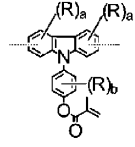
(4-24)



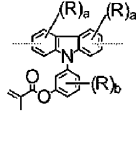
(4-25)



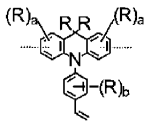
(4-26)



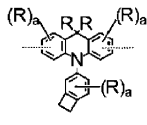
(4-27)



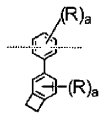
(4-28)



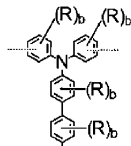
(4-29)



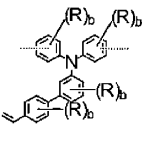
(4-30)



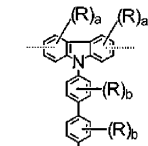
(4-31)



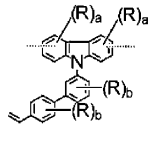
(4-32)



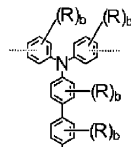
(4-33)



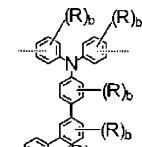
(4-34)



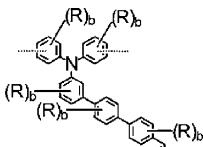
(4-35)



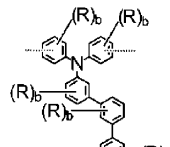
(4-36)



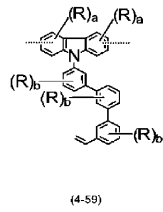
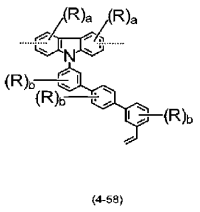
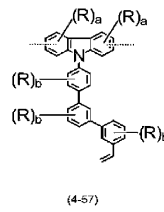
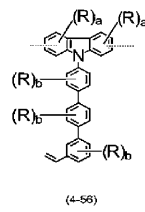
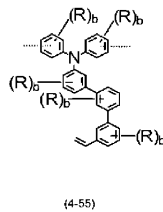
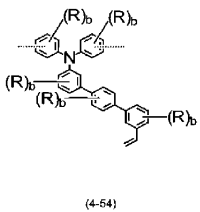
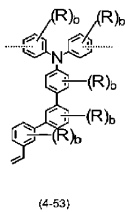
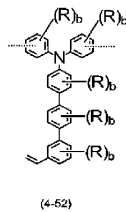
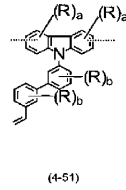
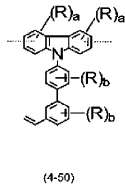
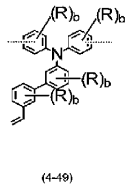
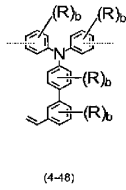
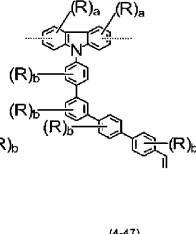
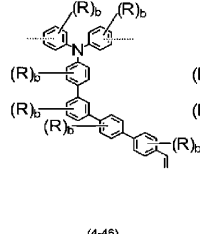
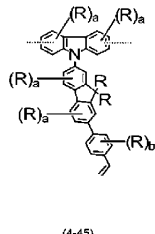
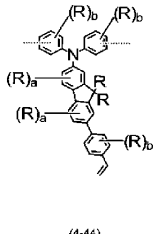
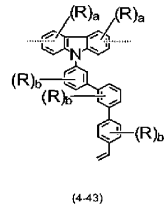
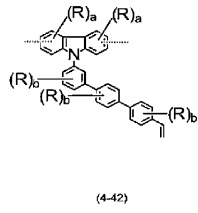
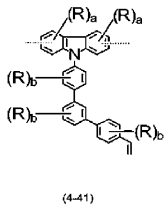
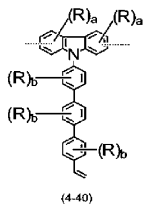
(4-37)

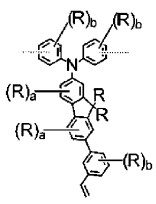


(4-38)

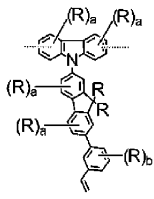


(4-39)

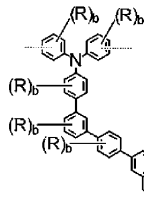




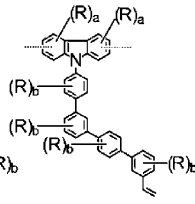
(4-60)



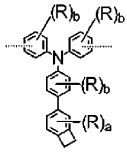
(4-61)



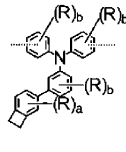
(4-62)



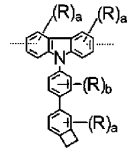
(4-63)



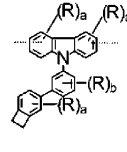
(4-64)



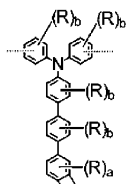
(4-65)



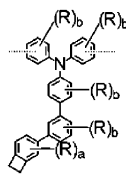
(4-66)



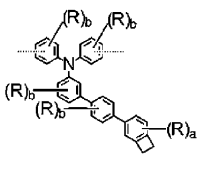
(4-67)



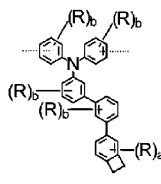
(4-68)



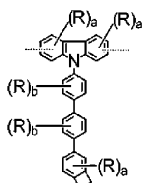
(4-69)



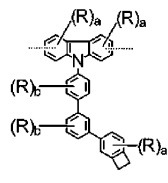
(4-70)



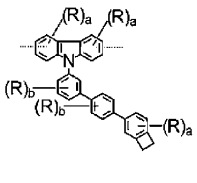
(4-71)



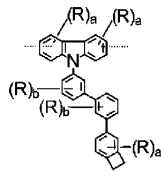
(4-72)



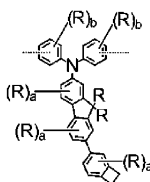
(4-73)



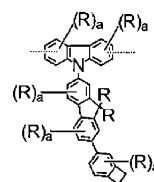
(4-74)



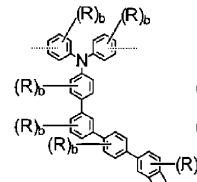
(4-75)



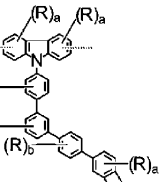
(4-76)



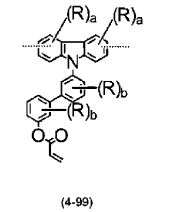
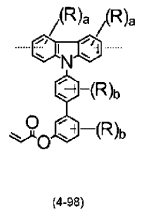
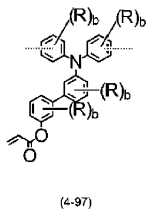
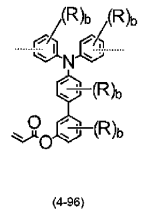
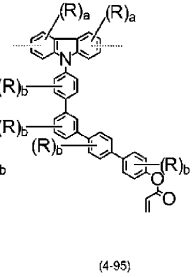
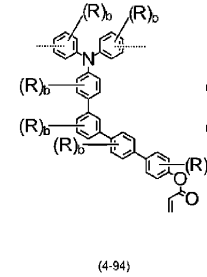
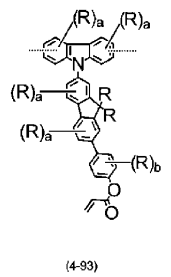
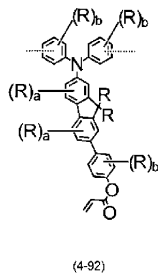
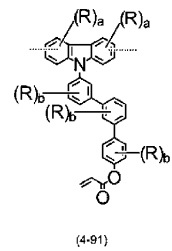
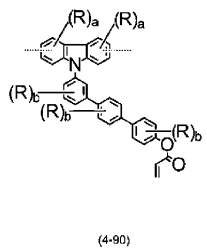
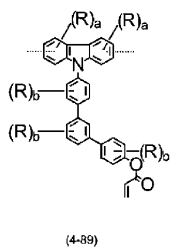
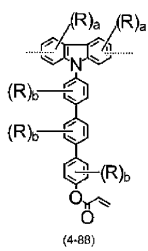
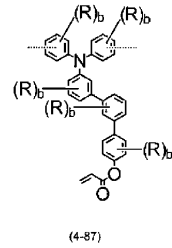
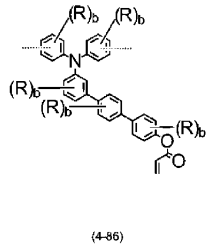
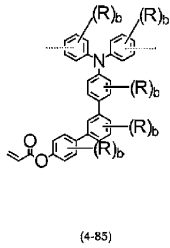
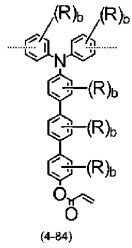
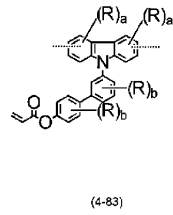
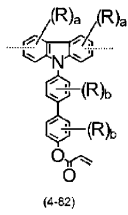
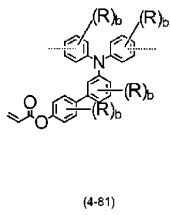
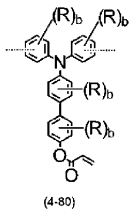
(4-77)

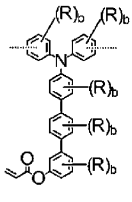


(4-78)

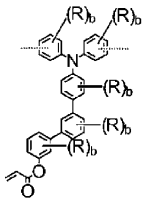


(4-79)

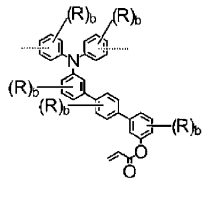




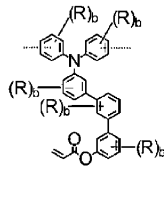
(4-100)



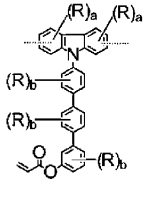
(4-101)



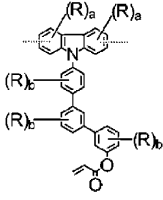
(4-102)



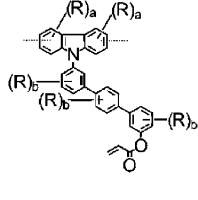
(4-103)



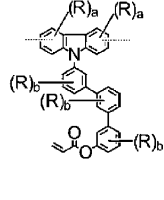
(4-104)



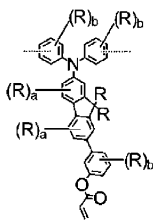
(4-105)



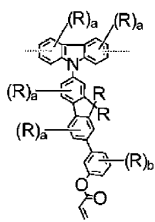
(4-106)



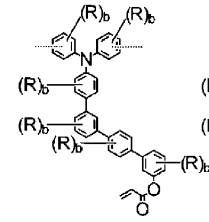
(4-107)



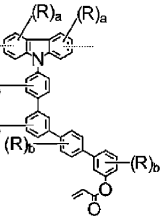
(4-108)



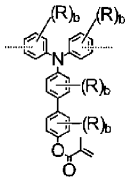
(4-109)



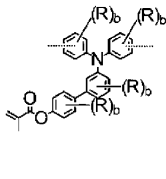
(4-110)



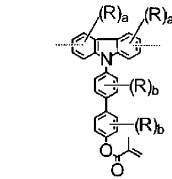
(4-111)



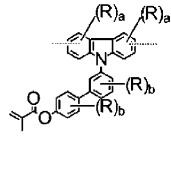
(4-112)



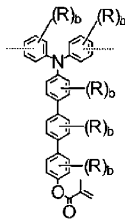
(4-113)



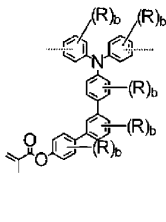
(4-114)



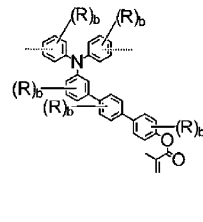
(4-115)



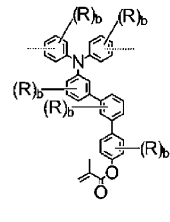
(4-116)



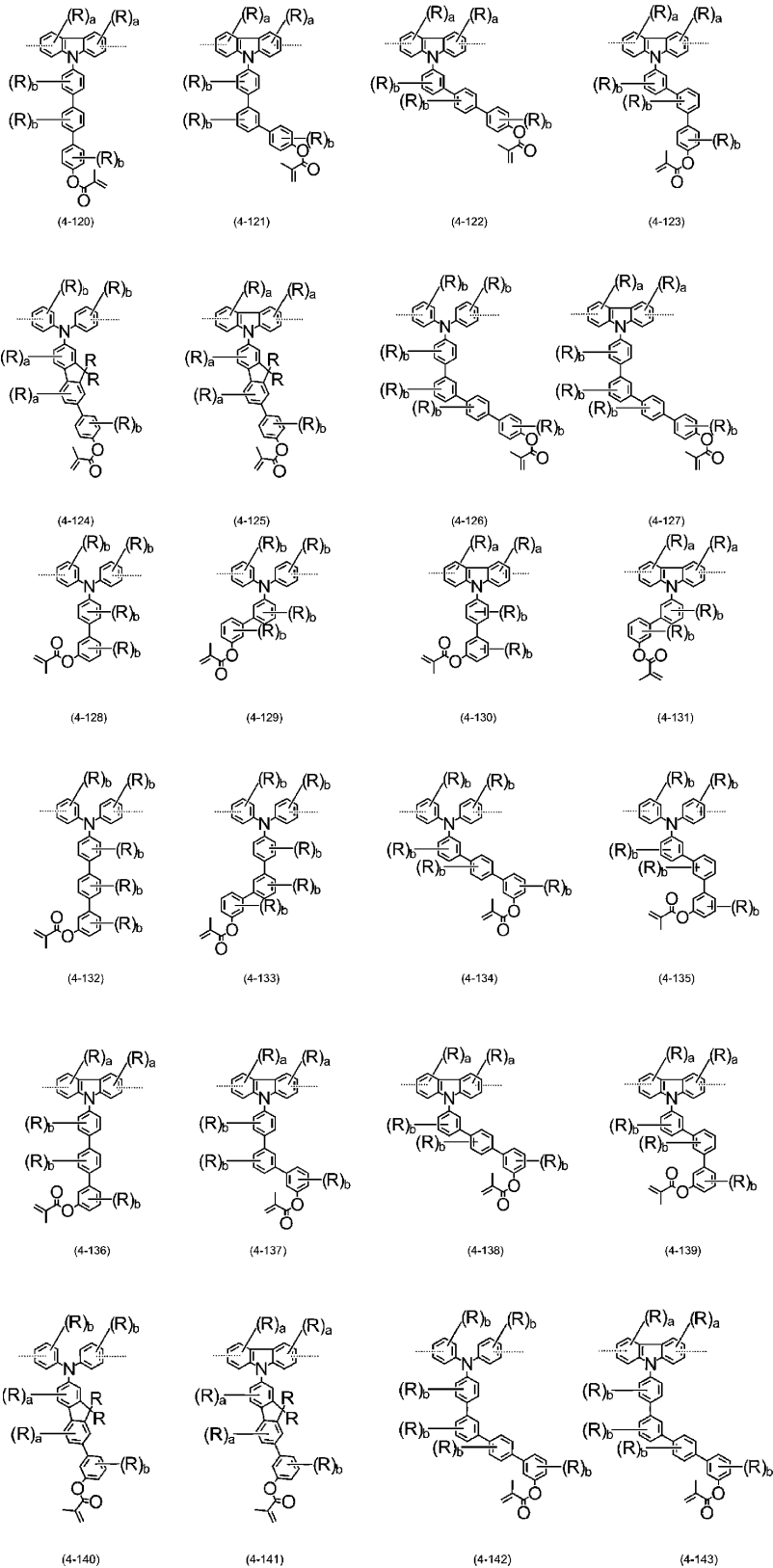
(4-117)



(4-118)



(4-119)



식 중, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 또는 탄소수가 3 ~ 40 인, 알킬기, 시클로알킬기, 알킬옥시기, 시클로알킬옥시기, 알케닐기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다.

a 및 b 는, R 의 수이고, 이하의 정수이다.

a = 0, 1, 2 또는 3

b = 0, 1, 2, 3 또는 4

상기 식 (4-1) ~ (4-143) 에 있어서, 파선은, 인접하는 구조 단위로의 결합손을 나타내고, 고리로부터 연장되어 있는 선단이 프리한 실선은, 그 선단이 메틸기인 것을 나타내고 있다.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 유기층이 정공 수송층인, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

#### 청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 유기층이 전자 저지층인, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

#### 청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 유기층이 정공 주입층인, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

#### 청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 유기층이 발광층인, 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 각종 표시 장치에 바람직한 자발광 소자인 유기 일렉트로 루미네선스 소자 (유기 EL 소자) 에 적절한 고분자량 화합물과 그 소자에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 유기 EL 소자는 자기 발광성 소자이기 때문에, 액정 소자에 비해서 밝아 시인성이 우수하고, 선명한 표시가 가능하기 때문에, 활발한 연구가 이루어져 왔다.

[0003] 유기 EL 소자는, 유기 화합물의 박막 (유기층) 을, 양극과 음극에 끼운 구성을 갖고 있다. 박막의 형성 방법으로는, 진공 증착법과 도포법으로 대별된다. 진공 증착법은, 주로 저분자 화합물을 사용하고, 진공 중에서 기판 상에 박막을 형성하는 수법이고, 이미 실용화되고 있는 기술이다. 한편, 도포법은, 주로 고분자 화합물을 사용하고, 잉크젯이나 인쇄 등, 용액을 사용하여 기판 상에 박막을 형성하는 수법으로서, 재료의 사용 효율이 높고, 대면적화, 고정세화에 적합하여, 향후의 대면적 유기 EL 디스플레이에는 불가결한 기술이다.

[0004] 저분자 재료를 사용한 진공 증착법은, 재료의 사용 효율이 극단적으로 낮고, 대형화하면 새도 마스크의 휨이 커져, 대형 기판으로의 균일한 증착은 곤란해진다. 또 제조 비용도 높아진다는 문제도 떠안고 있다.

[0005] 한편, 고분자 재료는, 유기 용제에 용해시킨 용액을 도포함으로써, 대형 기판에서도 균일한 막을 형성하는 것이 가능하고, 이것을 이용하여 잉크젯법이나 인쇄법으로 대표되는 도포법을 사용할 수 있다. 그 때문에, 재료의 사용 효율을 높이는 것이 가능해져, 소자 제조에 드는 제조 비용을 대폭 삭감할 수 있다.

[0006] 지금까지, 고분자 재료를 사용한 유기 EL 소자가, 여러 가지 검토되어 왔지만, 발광 효율이나 수명 등의 소자 특성은 반드시 충분하지 않다는 문제가 있었다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 5 참조).

[0007] 또, 지금까지 고분자 유기 EL 소자에 사용되어 온 대표적인 정공 수송 재료로는, TFB 로 불리는 플루오렌 폴리

머가 알려져 있었다 (특허문헌 6 ~ 7 참조). 그러나, TFB 는 정공 수송성이 불충분하고, 또한 전자 저지성이 불충분하기 때문에, 전자의 일부가 발광층을 빠져 나가 버려, 발광 효율의 향상을 기대할 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 인접층과의 막 밀착성이 낮은 점에서, 소자의 장수명화도 기대할 수 없다는 문제가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-272834호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-119763호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-162009호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2007-177225호
- (특허문헌 0005) US 7651746 B2
- (특허문헌 0006) 국제 공개 제1999/054385호
- (특허문헌 0007) 국제 공개 제2005/059951호

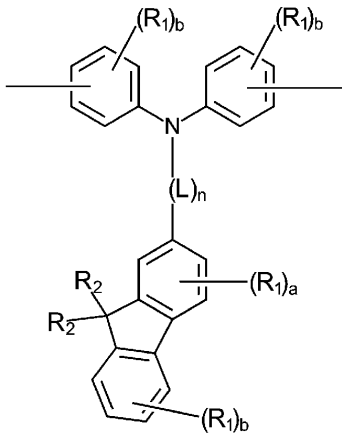
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명은, 정공의 주입·수송 성능이 우수하고, 전자 저지 능력을 갖고, 박막 상태에서의 안정성이 높은 고분자 재료를 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 목적은, 상기 고분자 재료에 의해 형성된 유기층 (박막) 을 갖고 있으며, 발광 효율이 높고, 장수명인 유기 EL 소자를 제공하는 것에 있다.
- [0010] 본 발명자들은 분자 주사슬에 나프탈렌 구조 단위 및 트리아릴아민 구조 단위를 포함하는 트리아릴아민 고분자량 화합물이 높은 정공 주입·수송 능력을 갖고, 또한 와이드갭화도 기대할 수 있는 것에 주목하여, 다양한 트리아릴아민 고분자량 화합물을 합성하여 검토한 결과, 정공 주입·수송 능력에 더하여, 와이드갭인 신규한 구조의 고분자량 화합물을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0011] 본 발명에 의하면, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위 및 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위로 이루어지는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하는 고분자량 화합물이 제공된다.
- [0012] 또, 본 발명에 의하면, 상기의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자가 제공된다.

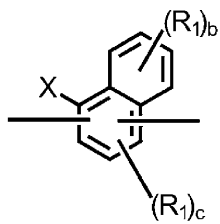
**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 상기 유기층이, 정공 수송층, 전자 저지층, 정공 주입층 또는 발광층인 것이 바람직하다.
- [0014] 즉, 본 발명은 이하에 기재하는 것이다.
- [0015] [1] 하기 일반식 (1) 로 나타내는, 트리아릴아민 구조 단위, 및 하기 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위로 이루어지는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 구조 단위를 포함하고, 폴리스티렌 환산으로 10,000 이상 1,000,000 미만의 중량 평균 분자량을 갖고 있는 고분자량 화합물.



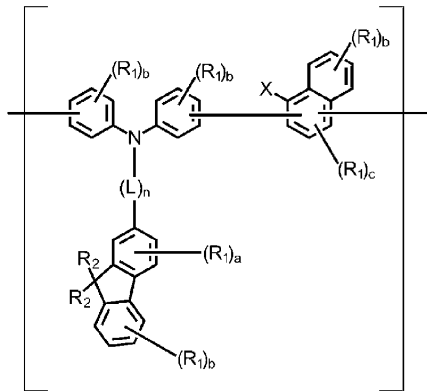
(1)

[0016]



(2)

[0017]



(3)

[0018]

[0019]

상기 식 중,  $R_1$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수가 1 ~ 8 의 알킬기 혹은 알킬옥시기, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 혹은 시클로알킬옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 또는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴옥시기를 나타낸다.

[0020]

$R_2$  는, 각각 독립적으로, 탄소수가 3 ~ 40 인, 알킬기, 시클로알킬기, 또는 알킬옥시기를 나타낸다.

[0021]

X 는, 수소 원자, 아미노기, 1 개의 아릴기, 또는 1 개의 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0022]

L 은, 2 개의 페닐렌기, 또는 나프틸렌기를 나타내고, n 은 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다.

[0023]

a, b 및 c 는  $R_1$  의 수이고, 이하의 정수이다.

[0024]

a = 0, 1, 2 또는 3

[0025]

b = 0, 1, 2, 3 또는 4

[0026]

c = 0 또는 1

[0027]

[2] 상기 일반식 (1), (2) 및 (3) 에 있어서, a, b 및 c 가 0 인 [1] 에 기재된 고분자량 화합물.

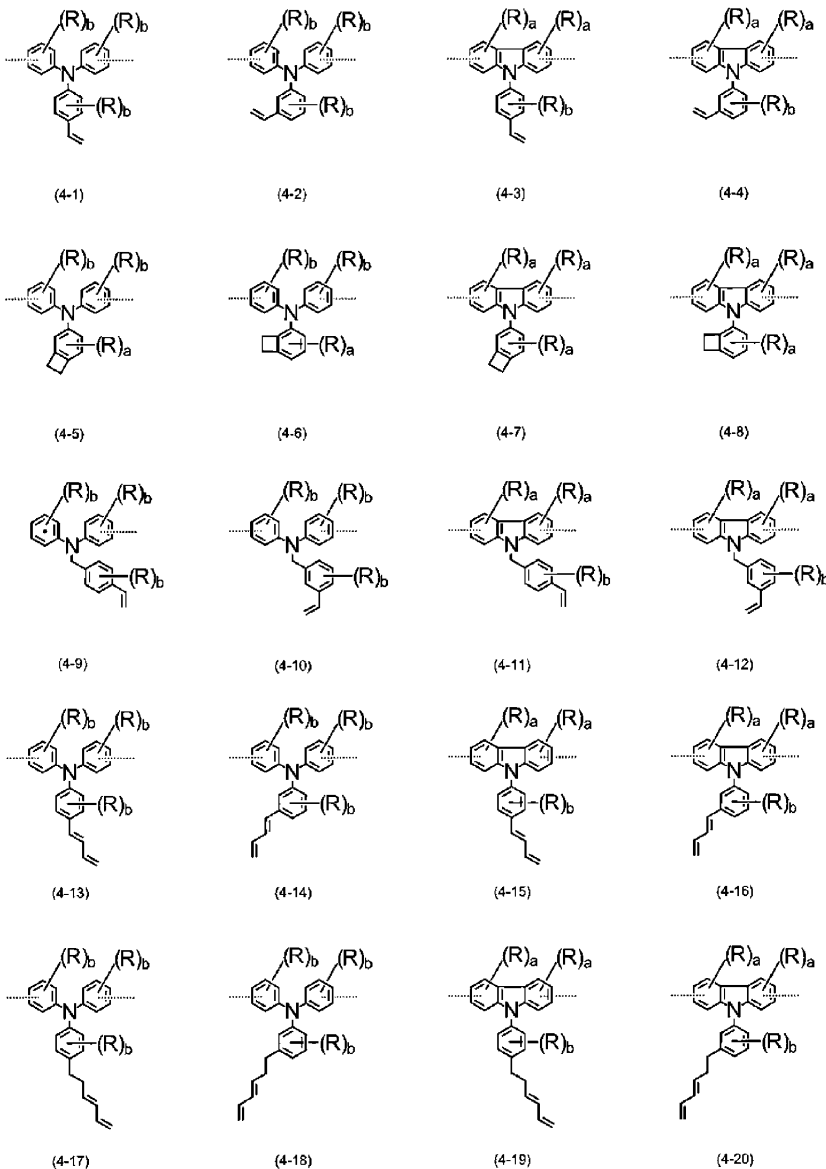
[0028] [3] 상기 일반식 (1) 및 (3) 에 있어서,  $R_2$  가 탄소수 3 ~ 40 의 알킬기인 [1] 또는 [2] 에 기재된 고분자량 화합물.

[0029] [4] 상기 일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, X 가 수소 원자, 또는 치환되어 있어도 되는 아미노기, 아릴기, 혹은 헤테로아릴기인 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 고분자량 화합물.

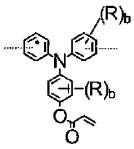
[0030] [5] 상기 일반식 (2) 및 (3) 에 있어서, X 가 수소 원자, 디페닐아미노기, 페닐기, 나프틸기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 인데노카르바졸릴기, 또는 아크리디닐기인 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 고분자량 화합물.

[0031] [6] 열가교성 구조 단위, 또는 상기 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위와는 상이한 트리아릴아민 구조 단위를 포함하는 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 고분자량 화합물.

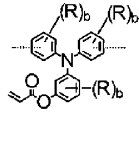
[0032] [7] 상기 열가교성 구조 단위가 하기 일반식 (4-1) ~ (4-143) 에 나타내는 구조 단위인 [6] 에 기재된 고분자량 화합물.



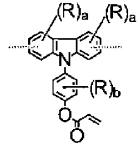
[0033]



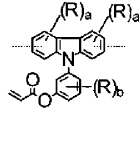
(4-21)



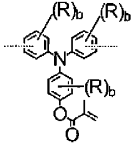
(4-22)



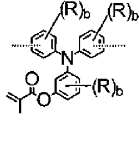
(4-23)



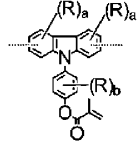
(4-24)



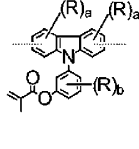
(4-25)



(4-26)



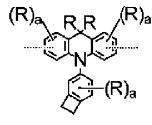
(4-27)



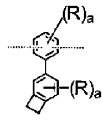
(4-28)



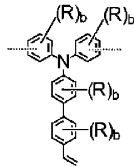
(4-29)



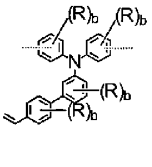
(4-30)



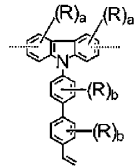
(4-31)



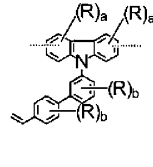
(4-32)



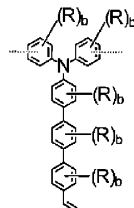
(4-33)



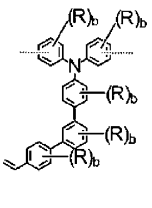
(4-34)



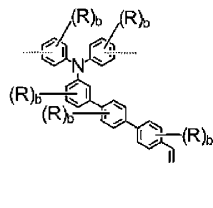
(4-35)



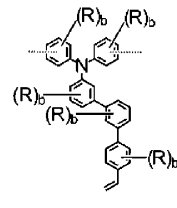
(4-36)



(4-37)

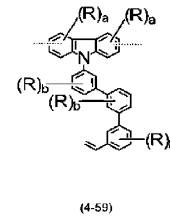
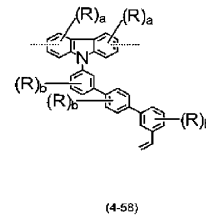
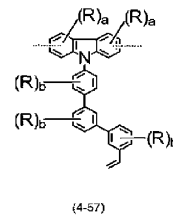
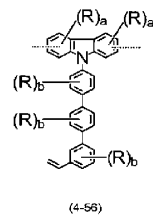
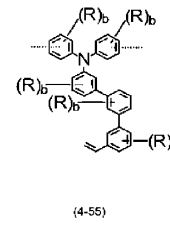
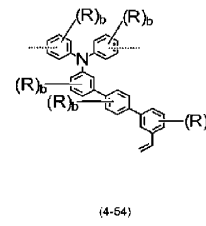
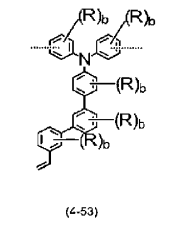
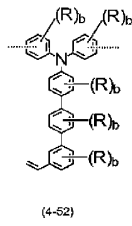
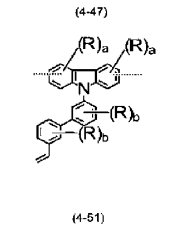
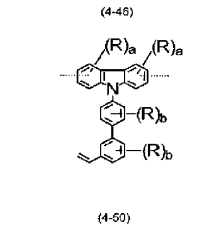
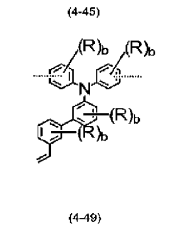
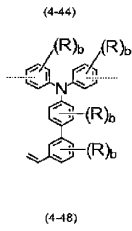
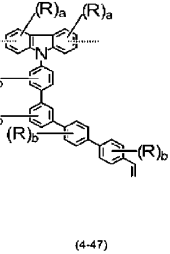
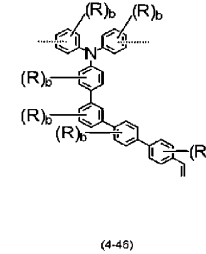
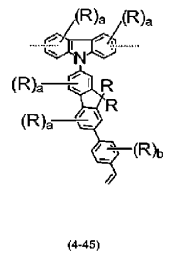
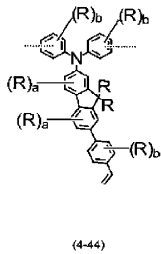
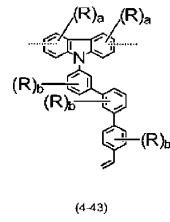
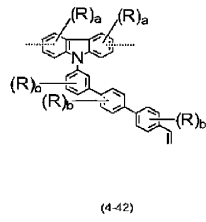
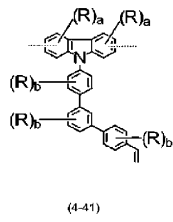
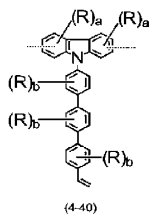


(4-38)

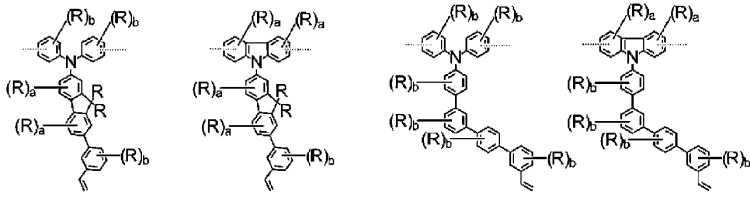


(4-39)

[0034]

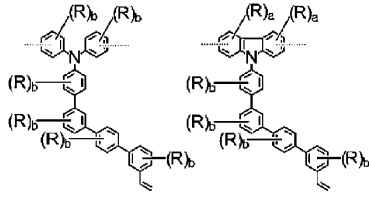


[0035]



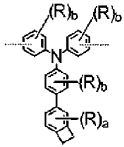
(4-60)

(4-61)

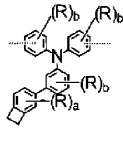


(4-62)

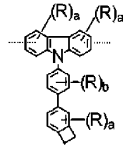
(4-63)



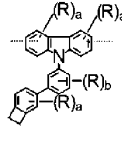
(4-64)



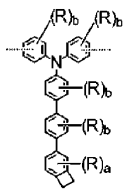
(4-65)



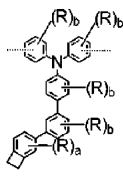
(4-66)



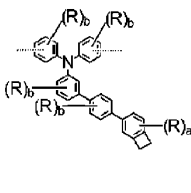
(4-67)



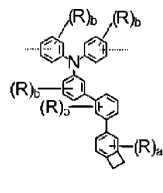
(4-68)



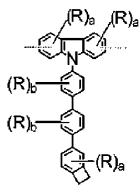
(4-69)



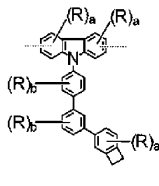
(4-70)



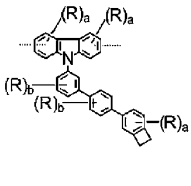
(4-71)



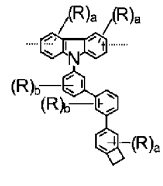
(4-72)



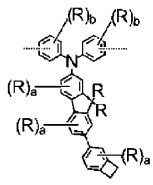
(4-73)



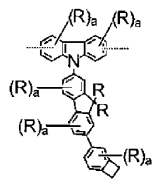
(4-74)



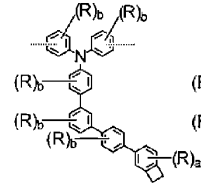
(4-75)



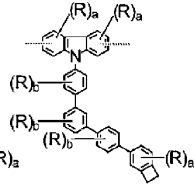
(4-76)



(4-77)

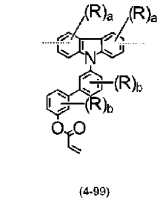
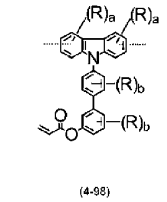
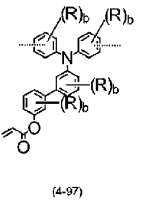
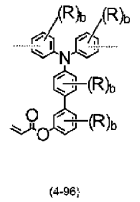
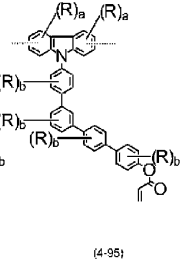
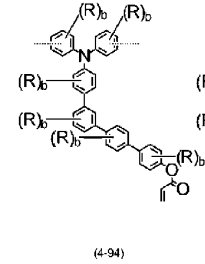
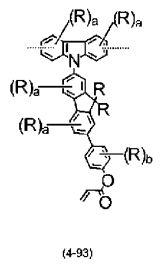
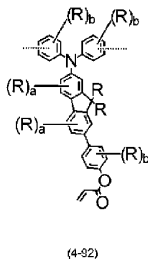
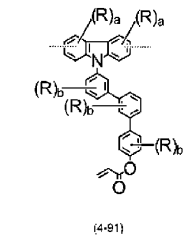
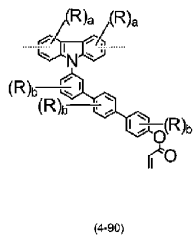
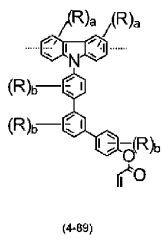
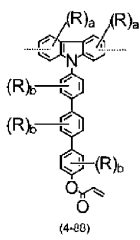
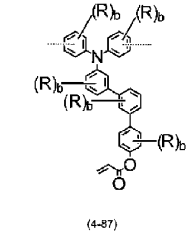
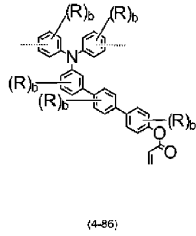
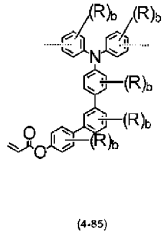
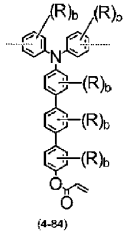
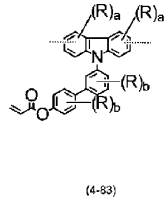
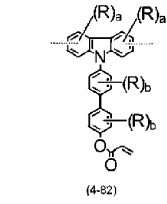
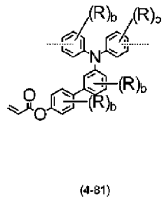
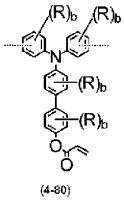


(4-78)

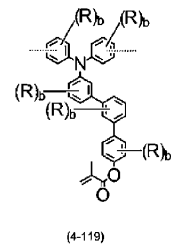
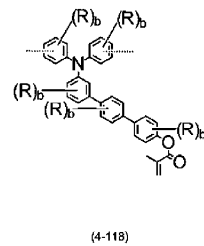
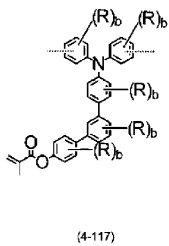
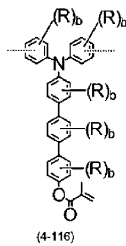
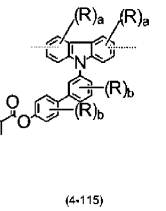
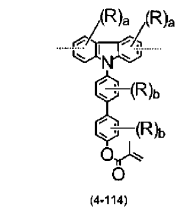
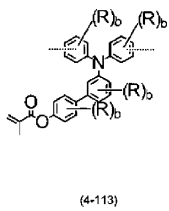
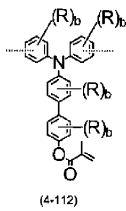
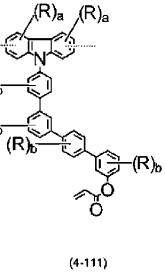
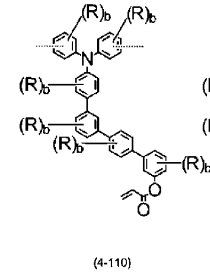
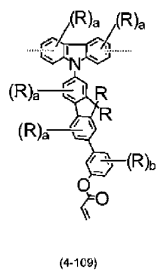
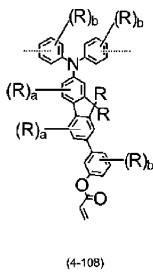
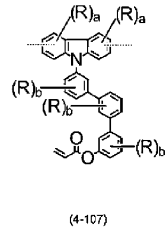
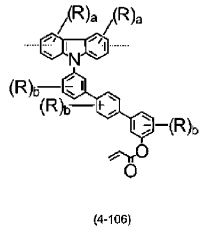
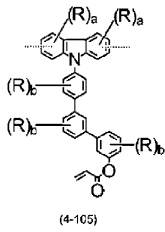
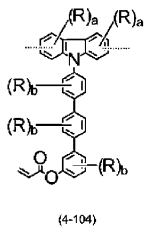
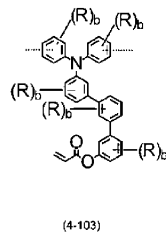
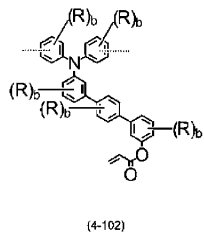
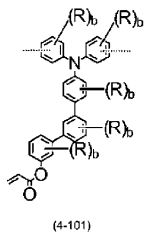
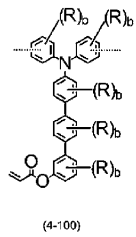


(4-79)

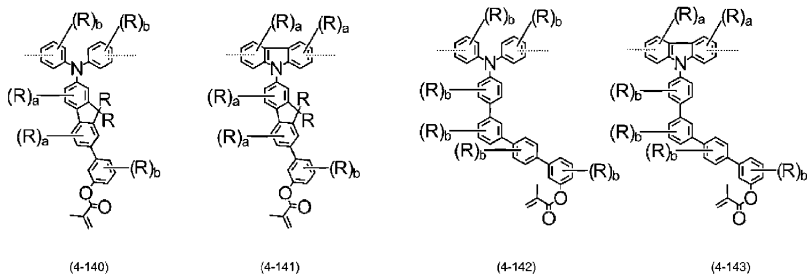
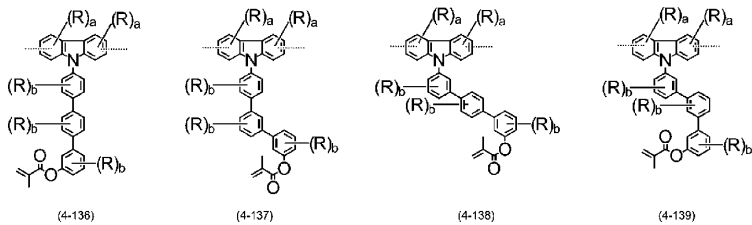
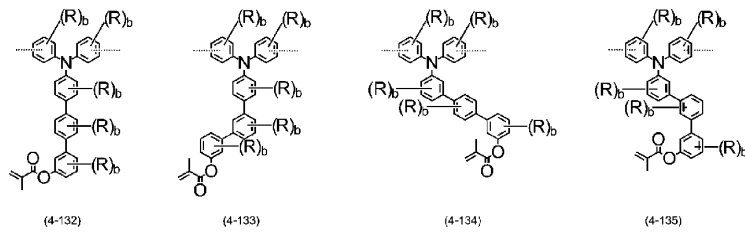
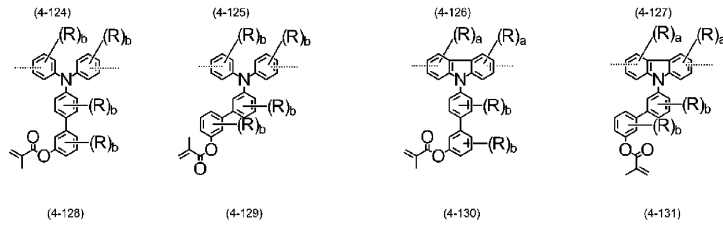
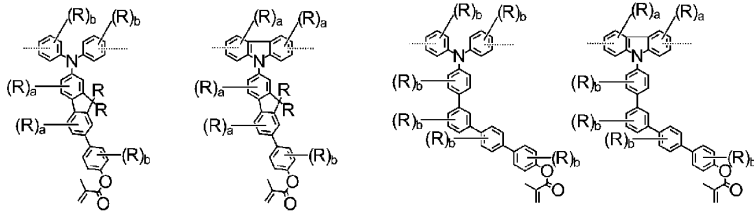
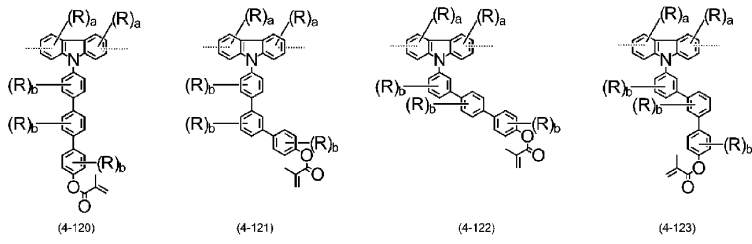
[0036]



[0037]



[0038]



[0039]

[0040]

[0041] 상기 식 (4-1) ~ (4-143) 에 있어서, 파선은, 인접하는 구조 단위로의 결합손을 나타내고, 고리로부터 연장되어 있는 선단이 프리한 실선은, 그 선단이 메틸기인 것을 나타내고 있다.

[0042] 상기 식 (4-1) ~ (4-143) 중, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 또는 탄소수가 3 ~ 40 인, 알킬기, 시클로알킬기, 알킬옥시기, 시클로알킬옥시기, 알케닐기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다.

[0043] a 및 b 는, R 의 수이고, 이하의 정수이다.

- [0044] a = 0, 1, 2 또는 3
- [0045] b = 0, 1, 2, 3 또는 4
- [0046] [8] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 일렉트로 루미네선스 소자.
- [0047] [9] 상기 유기층이 정공 수송층인, [8] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.
- [0048] [10] 상기 유기층이 전자 저지층인, [8] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.
- [0049] [11] 상기 유기층이 정공 주입층인, [8] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.
- [0050] [12] 상기 유기층이 발광층인, [8] 에 기재된 유기 일렉트로 루미네선스 소자.

**발명의 효과**

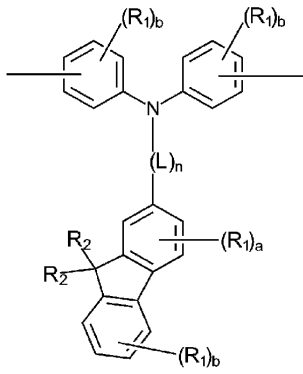
- [0051] 본 발명의 고분자량 화합물은, 상기 서술한 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위 (2 개의 기) 및 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위 (2 개의 기) 로 이루어지는, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 구조 단위로서 갖는 폴리머이고, 바람직하게는, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 로 측정된 폴리스티렌 환산으로의 중량 평균 분자량이 10,000 이상 1,000,000 미만의 범위에 있다.
- [0052] 본 발명의 고분자량 화합물은,
- [0053] (1) 정공의 주입 특성이 양호한 것,
- [0054] (2) 정공의 이동도가 큰 것,
- [0055] (3) 와이드갭이고, 전자 저지 능력이 우수한 것,
- [0056] (4) 박막 상태가 안정화하는 것,
- [0057] 이라는 특성을 갖고 있다.
- [0058] 이와 같은 본 발명의 고분자량 화합물에 의해 형성된 유기층, 예를 들어, 정공 수송층, 전자 저지층, 정공 주입층 또는 발광층이, 1 쌍의 전극간에 형성되어 있는 유기 EL 소자는,
- [0059] (1) 발광 효율 및 전력 효율이 높은 것,
- [0060] (2) 실용 구동 전압이 낮은 것,
- [0061] (3) 장수명인 것,
- [0062] 이라는 이점을 갖고 있다.

**도면의 간단한 설명**

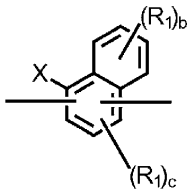
- [0063] 도 1 은, 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위로서 바람직한 구조 단위 1 ~ 12 의 화학 구조이다.
- 도 2 는, 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위로서 바람직한 구조 단위 13 ~ 26 의 화학 구조이다.
- 도 3 은, 본 발명의 유기 EL 소자층 구성의 일례이다.
- 도 4 는, 본 발명의 유기 EL 소자층 구성의 일례이다.
- 도 5 는, 실시예 1 에서 합성된 고분자량 화합물 A 의 <sup>1</sup>H-NMR 차트도이다.
- 도 6 은, 실시예 2 에서 합성된 고분자량 화합물 B 의 <sup>1</sup>H-NMR 차트도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0064] <트리아릴아민 구조 단위 및 연결 구조 단위>
- [0065] 본 발명의 고분자량 화합물이 갖는 트리아릴아민 구조 단위 및 연결 구조 단위는 모두 2 개의 기이고, 각각 하나의 일반식 (1) 및 (2) 로 나타낸다.



(1)



(2)

[0066]

[0067]

[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

상기 일반식 (1) 및 (2) 에 있어서,  $R_1$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수가 1 ~ 8 의 알킬기 혹은 알킬옥시기, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬기 혹은 시클로알킬옥시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 또는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴옥시기를 나타낸다.

상기  $R_1$  로 나타내는 알킬기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 시클로알킬옥시기, 알케닐기, 및 아릴옥시기의 예로는, 이하의 기를 예시할 수 있다.

알킬기 (탄소수가 1 ~ 8) 의 예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, 네오헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, 네오헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, 네오옥틸기 등을 들 수 있다.

알킬옥시기 (탄소수가 1 ~ 8) 의 예로는, 메틸옥시기, 에틸옥시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, tert-부틸옥시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기 등을 들 수 있다.

시클로알킬기 (탄소수가 5 ~ 10) 의 예로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 등을 들 수 있다.

시클로알킬옥시기 (탄소수가 5 ~ 10) 의 예로는, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 1-아다만틸옥시기, 2-아다만틸옥시기 등을 들 수 있다.

알케닐기 (탄소수가 2 ~ 6) 의 예로는, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기 등을 들 수 있다.

아릴옥시기 (탄소수가 6 ~ 10) 의 예로는, 페닐옥시기, 톨릴옥시기 등을 들 수 있다.

본 발명의 고분자량 화합물에 있어서는, a, b 및 c 가 0 이 아닌 경우, 상기의  $R_1$  은, 중수소 원자가 바람직하다. 합성상, a, b 및 c 가 0 인 것이 가장 바람직하다.

상기 일반식 (1) 에 있어서,  $R_2$  는, 각각 독립적으로, 탄소수가 3 ~ 40 인, 알킬기, 시클로알킬기, 또는 알킬옥시기를 나타낸다.

$R_2$  로 나타내는 알킬기, 시클로알킬기, 및 알킬옥시기의 예로는,  $R_1$  에 있어서 나타낸 기와 동일한 기를 들 수 있다.

본 발명의 고분자량 화합물에 있어서는, 상기의  $R_2$  는, 용해성을 높이기 위해, 탄소수 3 ~ 40 의 알킬기인 것

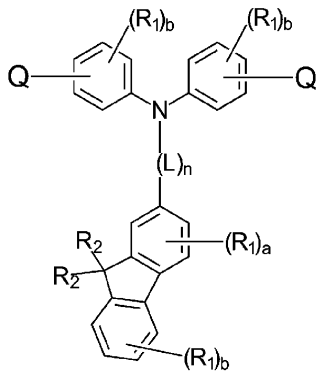
이 바람직하고, n-헥실기 또는 n-옥틸기인 것이 가장 바람직하다.

- [0080] 상기 일반식 (1) 및 (2) 에 있어서, a, b 및 c 는,  $R_1$  의 수이고, 이하의 정수를 나타낸다.
- [0081] a = 0, 1, 2 또는 3
- [0082] b = 0, 1, 2, 3 또는 4
- [0083] c = 0 또는 1
- [0084] 상기 일반식 (2) 에 있어서, X 는 수소 원자, 아미노기, 1 개의 아릴기, 또는 1 개의 헤테로아릴기를 나타낸다.
- [0085] 상기 1 개의 아릴기, 및 1 개의 헤테로아릴기의 예로는, 이하의 기를 예시할 수 있다.
- [0086] 아릴기의 예로는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페틸레닐기, 및 플루오란테닐기 등을 들 수 있다.
- [0087] 헤테로아릴기의 예로는, 피리딜기, 피리미디딜기, 트리아지닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 티에닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 인데노카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴녹살리닐기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 나프티리디딜기, 페난트롤리닐기, 아크리디딜기, 및 카르볼리닐기 등을 들 수 있다.
- [0088] 또, 상기의 아미노기, 아릴기, 및 헤테로아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로는, 중수소 원자, 시아노기, 및 니트로기 등에 더해,
- [0089] 할로젠 원자, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자 ;
- [0090] 알킬기, 특히 탄소수가 1 ~ 8 인 것, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, 네오헥실기, n-헵틸기, 이소헵틸기, 네오헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, 및 네오옥틸기 ;
- [0091] 알킬옥시기, 특히 탄소수 1 ~ 8 인 것, 예를 들어, 메틸옥시기, 에틸옥시기, 및 프로필옥시기 ;
- [0092] 알케닐기, 예를 들어, 비닐기, 및 알릴기 ;
- [0093] 아릴옥시기, 예를 들어, 페닐옥시기, 및 톨릴옥시기 ;
- [0094] 아릴기, 예를 들어, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페틸레닐기, 플루오란테닐기, 및 트리페닐레닐기 ;
- [0095] 헤테로아릴기, 예를 들어, 피리딜기, 피리미디딜기, 트리아지닐기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 인데노카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴녹살리닐기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 및 카르볼리닐기 ;
- [0096] 아릴비닐기, 예를 들어, 스티릴기, 및 나프틸비닐기 ;
- [0097] 아실기, 예를 들어, 아세틸기, 및 벤조일기 등을 들 수 있다.
- [0098] 또, 이들의 치환기는, 상기에서 예시한 치환기를 추가로 갖고 있어도 된다.
- [0099] 또한, 이들의 치환기는, 각각 독립적으로 존재하고 있는 것이 바람직하지만, 이들의 치환기끼리가, 단결합, 치환기를 갖고 있어도 되는 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.
- [0100] 본 발명에 있어서는, X 가 수소 원자, 디페닐아미노기, 페닐기, 나프틸기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 카르바졸릴기, 인데노카르바졸릴기, 또는 아크리디딜기인 것이 바람직하고, 합성상, 수소 원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0101] 예를 들어, 상기의 아릴기 및 헤테로아릴기는, 치환기로서 페닐기를 갖고 있어도 되고, 이 페닐기는, 추가로 치환기로서 페닐기를 갖고 있어도 된다. 즉, 아릴기를 예로 취하면, 이 아릴기는, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 및 트리페닐레닐기여도 된다.
- [0102] 상기 일반식 (1) 에 있어서, L 은 2 개의 페닐렌기, 또는 나프틸렌기를 나타내고, n 은 0 ~ 3 의 정수를 나타

낸다. 본 발명에 있어서는,  $n$  이 0 인 것이 바람직하다.

- [0103] 또, 상기의 L 은 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로는, 상기 서술한 X 가 갖고 있어도 되는 치환기와 동일한 기이고, 이들의 치환기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0104] 본 발명에 있어서, 상기 서술한 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위의 구체예를 구조 단위 1 ~ 26 으로 하여 도 1 및 도 2 에 나타냈다. 또한, 도 1 및 도 2 에 나타낸 화학식에 있어서, 파선은, 인접하는 구조 단위로의 결합손을 나타내고, 고리로부터 연장되어 있는 선단이 프리한 실선은, 그 프리의 선단이 메틸기인 것을 나타내고 있다. 연결 구조 단위로서 바람직한 구체예를 나타냈지만, 본 발명에서 사용되는 연결 구조 단위는 이들의 구조 단위에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] <고분자량 화합물>
- [0106] 상기 서술한 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위 및 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위로 이루어지는, 일반식 (3) 으로 나타내는 반복 단위를 포함하는 본 발명의 고분자량 화합물은, 이미 서술한 바와 같이, 정공의 주입 특성, 정공의 이동도, 전자 저지 능력, 박막 안정성, 내열성 등의 특성이 우수한 것이지만, 이들의 특성을 보다 높이고, 또한 성막성을 확보한다는 관점에서, GPC 로 측정된 폴리스티렌 환산에서의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 10,000 이상 1,000,000 미만, 보다 바람직하게는 10,000 이상 500,000 미만, 더욱 바람직하게는 10,000 이상 200,000 미만의 범위이다.
- [0107] 또, 본 발명의 고분자량 화합물은, 예를 들어 코팅에 의해 유기 EL 소자 중의 유기층의 형성에 적용한 경우의 도포성이나 다른 층과의 밀착성, 내구성을 확보하기 위해서, 다른 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 다른 구조 단위로는, 예를 들어, 열가교성을 높이기 위한 구조 단위 (열가교성 구조 단위), 및 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위와는 상이한 트리아릴아민 구조 단위가 있다.
- [0108] 상기 열가교성 구조 단위의 구체예로는, 상기 일반식 (4-1) ~ (4-143) 으로 나타낸 구조 단위를 들 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 일반식 (4-1) ~ (4-143) 에 있어서, 파선은, 인접하는 구조 단위로의 결합손을 나타내고, 고리로부터 연장되어 있는 선단이 프리한 실선은, 그 선단이 메틸기인 것을 나타내고 있다.
- [0110] 또, 식 중의 a 및 b 는, R 의 수이고, 이하의 정수이다.
- [0111]  $a = 0, 1, 2$  또는 3
- [0112]  $b = 0, 1, 2, 3$  또는 4
- [0113] 상기 일반식 (4-1) ~ (4-143) 에 있어서, R 은, 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 니트로기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 또는 탄소수가 3 ~ 40 인, 알킬기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 시클로알킬옥시기, 알케닐기, 혹은 아릴옥시기를 나타낸다.
- [0114] 상기 R 로 나타내는 알킬기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 시클로알킬옥시기, 알케닐기, 및 아릴옥시기의 예로는, R<sub>1</sub> 에 있어서 나타낸 기와 동일한 기를 들 수 있다.
- [0115] 열가교성 구조 단위로서, 바람직한 구체예를 나타냈지만, 본 발명에서 사용되는 열가교성 구조 단위는 이들의 구조 단위에 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 본 발명의 고분자량 화합물에 있어서, 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위를 「구조 단위 A」, 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위를 「구조 단위 B」, 열가교성 구조 단위를 「구조 단위 C」, 및 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위와는 상이한 트리아릴아민 구조 단위를 「구조 단위 D」로 나타냈을 때, 구조 단위 A 를 1 몰% 이상, 특히 20 몰% 이상 포함하고 있는 것이 바람직하고, 이와 같은 양으로 구조 단위 A 를 포함하고 있는 것을 조건으로 하여 구조 단위 B 를 1 몰% 이상, 특히 30 ~ 70 몰% 의 양으로 포함하고, 나아가서는, 구조 단위 C 를 1 몰% 이상, 특히 5 ~ 20 몰% 의 양으로 포함하고 있는 것이 바람직하고, 이와 같은 조건을 만족하도록 구조 단위 A, B 및 C 를 포함하는 3 원 공중합체인 것이, 유기 EL 소자의 유기층을 형성하는 데에 있어서 가장 바람직하다.
- [0117] 본 발명의 고분자량 화합물은, 스즈키 중합 반응 또는 HARTWIG-BUCHWALD 중합 반응에 의해, 각각 탄소-탄소 결합 또는 탄소-질소 결합을 형성하여 각 구조 단위를 연쇄함으로써 합성된다. 구체적으로는, 각 구조 단위를 갖는 단위 화합물을 준비하고, 이 단위 화합물을 적절히 봉산에스테르화 또는 할로겐화하고, 적절한 촉매를 사용하여 중축합 반응시킴으로써, 본 발명의 고분자량 화합물을 합성할 수 있다.

[0118] 예를 들어, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위를 도입하기 위한 화합물로는, 하기 일반식 (1a) 로 나타내는 트리아릴아민 유도체를 사용할 수 있다.



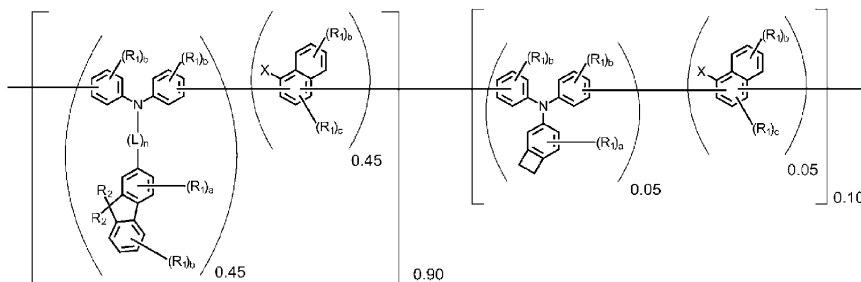
(1a)

[0119]

[0120] 상기 식 (1a) 중, Q 는, 수소 원자 또는 할로겐 원자 (특히 Br 이 바람직하다) 이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 L 은, 모두 상기 일반식 (1) 중에서 정의한 것과 동일하다.

[0121] 즉, 상기 일반식 (1a) 에 있어서, Q 가 수소 원자인 것이, 일반식 (1) 로 나타내는 트리아릴아민 구조 단위를 도입하기 위한 단위 화합물이고, Q 가 할로겐 원자인 것이, 폴리머를 합성하기 위해서 사용되는 할로겐화물이다.

[0122] 예를 들어, 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위 A 를 45 몰%, 일반식 (2) 로 나타내는 구조 단위 B 를 50 몰%, 열가교성 구조 단위 C (열가교성 구조 단위의 일반식 (4-5)) 를 5 몰% 로 포함하는 공중합체는 하기 일반식 (5) 로 나타낸다.



(5)

[0123]

[0124] 단, 구조 단위 A 와 구조 단위 C 를 도입하기 위한 중간체가 봉산에스테르화체이고, 이에 대하여, 구조 단위 B 를 도입하기 위한 중간체가 할로겐화체이거나, 또는, 구조 단위 A 와 구조 단위 C 를 도입하기 위한 중간체가 할로겐화체이고, 이에 대하여, 구조 단위 B 를 도입하기 위한 중간체가 봉산에스테르화체일 필요가 있다. 요컨대, 할로겐화체와 봉산에스테르화체의 몰비율은 동일하지 않으면 안된다.

[0125] 상기 서술한 본 발명의 고분자량 화합물은, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 아니솔 등의 방향족계 유기 용매에 용해시켜 도포액을 조제하고, 이 도포액을 소정의 기재 상에 코팅하고, 가열 건조시킴으로써, 정공 주입성, 정공 수송성 및 전자 저지성 등의 특성이 우수한 박막을 형성할 수 있다.

[0126] 예를 들어, 상기 고분자량 화합물은, 유기 EL 소자의 정공 주입층 및/ 또는 정공 수송층의 구성 재료로서 사용할 수 있다. 이와 같은 고분자량 화합물에 의해 형성된 정공 주입층 및 정공 수송층은, 종래의 재료로 형성된 것에 비하여, 정공의 주입성이 높고, 이동도가 크고, 전자 저지성이 높고, 발광층 내에서 생성된 여기자를 가둘 수 있고, 또한 정공과 전자가 재결합하는 확률을 향상시켜, 고발광 효율을 얻을 수 있음과 함께, 구동 전압이 저하되고, 유기 EL 소자의 내구성이 향상된다는 이점을 실현할 수 있다.

[0127] 또, 상기와 같은 전기 특성을 갖는 본 발명의 고분자량 화합물은, 종래의 재료보다 와이드갭이고, 여기자의 가둠에 유효하기 때문에, 당연히 전자 저지층이나 발광층에도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0128] <유기 EL 소자>

- [0129] 상기 서술한 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자는, 예를 들어 도 3에 나타내는 구조를 갖고 있다. 즉, 유리 기판 (1) (투명 수지 기판 등, 투명 기판이면 된다) 상에, 투명 양극 (2), 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4), 발광층 (5), 전자 수송층 (6) 및 음극 (7) 이 형성되어 있다.
- [0130] 본 발명의 고분자량 화합물이 적용되는 유기 EL 소자는, 상기의 층 구조에 한정되는 것은 아니고, 발광층 (5) 과 전자 수송층 (6) 사이에 정공 저지층을 형성할 수 있고, 또한, 도 4에 나타내는 구조와 같이, 정공 수송층 (11) 과 발광층 (13) 사이에 전자 저지층 (12) 등을 형성할 수 있다. 나아가서는, 음극과 전자 수송층 사이에 전자 주입층을 형성할 수도 있다. 또한, 몇 개의 층을 생략할 수도 있다. 예를 들어, 기판 상에, 양극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극을 형성한 심플한 층 구조로 할 수도 있다. 또한, 동일한 기능을 갖는 층을 중첩한 2 층 구조로 하는 것도 가능하다.
- [0131] 본 발명의 고분자량 화합물은, 그 정공 주입성이나 정공 수송성 등의 특성을 살려, 상기의 양극과 음극 사이에 형성되는 유기층 (예를 들어, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 저지층) 의 형성 재료로서 바람직하게 사용된다.
- [0132] 상기의 유기 EL 소자에 있어서, 투명 양극은, 그 자체 공지된 전극 재료로 형성되어 있어도 되고, ITO 및 금과 같은 일함수가 큰 전극 재료를 기판 (유리 기판 등의 투명 기판) 상에 증착함으로써 형성된다.
- [0133] 또, 투명 양극 상에 형성되어 있는 정공 주입층은, 본 발명의 고분자량 화합물을, 예를 들어 톨루엔, 자일렌 및 아니솔 등의 방향족계 유기 용매에 용해시킨 도포액을 사용하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 이 도포액을, 스핀 코트, 잉크젯 등에 의해, 투명 양극 상에 코팅함으로써, 정공 주입층을 형성할 수 있다.
- [0134] 또, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 상기의 정공 주입층은 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하지 않고, 종래 공지된 재료, 예를 들어 이하의 재료를 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0135] 구리 프탈로시아닌으로 대표되는 포르피린 화합물 ;
- [0136] 스타버스트형의 트리페닐아민 유도체 ;
- [0137] 단결합 또는 헤테로 원자를 포함하지 않는 2 가기로 연결한 구조를 갖는 아릴아민 (예를 들어, 트리페닐아민 3량체 및 4량체) ;
- [0138] 헥사시아노아자트리페닐렌과 같은 억셉터성의 복소 고리 화합물 ;
- [0139] 도포형의 고분자 재료, 예를 들어 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리(스티렌술포네이트) (PSS) 등.
- [0140] 이와 같은 재료를 사용한 층 (박막) 의 형성은, 증착법, 스핀 코트 및 잉크젯 등에 의한 코팅법에 의해 성막할 수 있다. 이들은, 다른 층에 대해서도 동일하고, 막형성 재료의 종류에 따라, 증착법 또는 코팅법에 의해 성막이 실시된다.
- [0141] 상기의 정공 주입층 상에 형성되어 있는 정공 수송층도, 정공 주입층과 마찬가지로, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여, 스핀 코트 및 잉크젯 등에 의한 코팅법에 의해 형성할 수 있다.
- [0142] 또, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 종래 공지된 정공 수송 재료를 사용하여 정공 수송층을 형성할 수도 있다. 이와 같은 정공 수송 재료로서 대표적인 것은, 다음과 같다.
- [0143] 벤지딘 유도체, 예를 들어,
- [0144] N,N'-디페닐-N,N'-디(m-톨릴)벤지딘 (이하, TPD 로 약기한다) ;
- [0145] N,N'-디페닐-N,N'-디( $\alpha$ -나프틸)벤지딘 (이하, NPD 로 약기한다) ;
- [0146] N,N,N',N'-테트라비페닐릴벤지딘 ;
- [0147] 아민계 유도체, 예를 들어,
- [0148] 1,1-비스[4-(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로hex산 (이하, TAPC 로 약기한다) ;
- [0149] 다양한 트리페닐아민 3량체 및 4량체 ;
- [0150] 정공 주입층용으로서도 사용되는 도포형 고분자 재료.

- [0151] 상기 서술한 정공 수송층의 화합물은, 본 발명의 고분자량 화합물을 포함하여 각각 단독으로 성막해도 되지만, 2 종 이상 혼합하여 성막할 수도 있다. 또한, 상기 화합물의 1 종 또는 복수 종을 사용하여 복수의 층을 형성하고, 이와 같은 층이 적층된 다층막을 정공 수송층으로 할 수도 있다.
- [0152] 또, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 정공 주입층과 정공 수송층을 겸한 층으로 할 수도 있고, 이와 같은 정공 주입·수송층은, PEDOT 등의 고분자 재료를 사용하여, 코팅법에 의해 형성할 수 있다.
- [0153] 또한, 정공 수송층 (정공 주입층도 동일) 에 있어서, 그 층에 통상 사용되는 재료에 대하여, 트리스(4-브로모페닐)암모늄일렉사클로로안티모네이트 또는 라디알렌 유도체 (예를 들어, W02014/009310 참조) 등을 P 도핑한 것을 사용할 수 있다. 또한, TPD 기본 골격을 갖는 고분자 화합물 등을 사용하여 정공 수송층 (및 정공 주입층) 을 형성할 수 있다.
- [0154] 또한, 전자 저지층 (도 4 와 같이, 정공 수송층 (11) 과 발광층 (13) 사이에 형성할 수 있다) 도, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여, 스핀 코트 및 잉크젯 등에 의한 코팅법에 의해 형성할 수 있다.
- [0155] 또, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 전자 저지 작용을 갖는 공지된 전자 저지성 화합물, 예를 들어, 카르바졸 유도체나, 트리페닐실릴기를 갖고 또한 트리아릴아민 구조를 갖는 화합물 등을 사용하여 전자 저지층을 형성할 수도 있다. 카르바졸 유도체 및 트리아릴아민 구조를 갖는 화합물의 구체예는, 이하와 같다.
- [0156] 카르바졸 유도체, 예를 들어,
- [0157] 4,4',4''-트리(N-카르바졸릴)트리페닐아민 (이하, TCTA 로 약기한다) ;
- [0158] 9,9-비스[4-(카르바졸-9-일)페닐]플루오렌 ;
- [0159] 1, 3-비스(카르바졸-9-일)벤젠 (이하, mCP 로 약기한다) ;
- [0160] 2,2-비스(4-카르바졸-9-일페닐)아다만탄 (이하, Ad-Cz 로 약기한다) ;
- [0161] 트리아릴아민 구조를 갖는 화합물, 예를 들어,
- [0162] 9-[4-(카르바졸-9-일)페닐]-9-[4-(트리페닐실릴)페닐]-9H-플루오렌.
- [0163] 전자 저지층도, 본 발명의 고분자량 화합물을 포함하여, 각각 단독으로 성막해도 되지만, 2 종 이상 혼합하여 성막할 수도 있다. 또한, 상기 화합물의 1 종 또는 복수 종을 사용하여 복수의 층을 형성하고, 이와 같은 층이 적층된 다층막을 전자 저지층으로 할 수도 있다.
- [0164] 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 발광층은, Alq<sub>3</sub> 을 비롯한 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물 ; 아연, 베릴륨 및 알루미늄 등의 각종 금속 착물 ; 안트라센 유도체 ; 비스스티릴벤젠 유도체 ; 피렌 유도체 ; 옥사졸 유도체 ; 폴리과라페닐렌비닐렌 유도체 등의 발광 재료를 사용하여 형성할 수 있다.
- [0165] 또, 발광층을 호스트 재료와 도펀트 재료로 구성할 수도 있다. 이 경우의 호스트 재료로서, 상기의 발광 재료에 더하여, 티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 및 폴리디알킬플루오렌 유도체 등을 사용할 수 있고, 또한, 전술한 본 발명의 고분자량 화합물을 사용할 수도 있다. 도펀트 재료로는, 퀴나크리돈, 쿠마린, 루브렌, 페틸렌, 및 그것들의 유도체 ; 벤조피란 유도체 ; 로다민 유도체 ; 아미노스티릴 유도체 등을 사용할 수 있다.
- [0166] 이와 같은 발광층도, 각 발광 재료의 1 종 또는 2 종 이상을 사용한 단층 구성으로 할 수도 있고, 복수의 층을 적층한 다층 구조로 할 수도 있다.
- [0167] 또한, 발광 재료로서 인광 발광 재료를 사용하여 발광층을 형성할 수도 있다. 인광 발광 재료로는, 이리듐 및 백금 등의 금속 착물의 인광 발광체를 사용할 수 있다. 예를 들어, Ir(ppy)<sub>3</sub> 등의 녹색의 인광 발광체 ; FIrpic 및 FIr6 등의 청색의 인광 발광체 ; Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 등의 적색의 인광 발광체 등을 사용할 수 있다. 이들의 인광 발광 재료는, 정공 주입·수송성의 호스트 재료나 전자 수송성의 호스트 재료에 도프하여 사용된다.
- [0168] 또한, 인광성의 발광 재료의 호스트 재료로의 도프는 농도 소광을 피하기 위해, 발광층 전체에 대해 1 ~ 30 중

량퍼센트의 범위에서, 공증착에 의해 실시하는 것이 바람직하다.

- [0169] 또, 발광 재료로서 PIC-TRZ, CC2TA, PXZ-TRZ, 및 4CzIPN 등의 CDCB 유도체 등의 지연 형광을 방사하는 재료를 사용하는 것도 가능하다. (Appl. Phys. Let., 98, 083302 (2011) 참조).
- [0170] 본 발명의 고분자량 화합물에, 도펀트로 불리고 있는 형광 발광체, 인광 발광체 또는 지연 형광을 방사하는 재료를 담지시켜 발광층을 형성함으로써, 구동 전압이 저하되고, 발광 효율이 개선된 유기 EL 소자를 실현할 수 있다
- [0171] 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 정공 주입·수송성의 호스트 재료로는, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용할 수 있다. 그 외에, 4,4'-디(N-카르바졸릴)비페닐 (이후, CBP 로 약칭한다), TCTA 및 mCP 등의 카르바졸 유도체 등을 사용할 수도 있다.
- [0172] 또, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 전자 수송성의 호스트 재료로는, p-비스(트리페닐실릴)벤젠 (이후, UGH2 로 약칭한다), 및 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)-트리스(1-페닐-1H-벤조이미다졸) (이후, TPBI 로 약칭한다) 등을 사용할 수 있다.
- [0173] 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 발광층과 전자 수송층 사이에 형성하는 정공 저지층 (도시 생략) 으로는, 그 자체 공지된 정공 저지 작용을 갖는 화합물을 사용하여 형성할 수 있다. 이와 같은 정공 저지 작용을 갖는 공지 화합물의 예로는, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0174] 바소쿠프로인 (이후, BCP 로 약칭한다) 등의 페난트롤린 유도체 ;
- [0175] 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)-4-페닐페놀레이트 (이후, BALq 로 약칭한다) 등의 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물 ;
- [0176] 각종 희토류 착물 ;
- [0177] 트리아졸 유도체 ;
- [0178] 트리아진 유도체 ;
- [0179] 옥사디아졸 유도체.
- [0180] 이들의 재료는, 이하에 서술하는 전자 수송층의 형성에도 사용할 수 있고, 나아가서는, 정공 저지층 겸 전자 수송층으로서 사용할 수도 있다.
- [0181] 이와 같은 정공 저지층도, 단층 또는 다층의 적층 구조로 할 수 있고, 각 층은, 상기 서술한 정공 저지 작용을 갖는 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 사용하여 성막된다.
- [0182] 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 전자 수송층은, 그 자체 공지된 전자 수송성의 화합물, 예를 들어, Alq<sub>3</sub> 및 BALq 를 비롯한 퀴놀리놀 유도체의 금속 착물, 각종 금속 착물, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 카르보다이미드 유도체, 퀴놀살린 유도체, 페난트롤린 유도체, 실롤 유도체 및 벤조이미다졸 유도체 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0183] 이 전자 수송층도, 단층 또는 다층의 적층 구조로 할 수 있고, 각 층은, 상기 서술한 전자 수송성 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 사용하여 성막된다.
- [0184] 또한, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자에 있어서, 필요에 따라 형성되는 전자 주입층 (도시 생략) 도, 그 자체 공지된 것, 예를 들어, 불화리튬 및 불화세슘 등의 알칼리 금속염, 불화마그네슘 등의 알칼리 토금속염, 산화알루미늄 등의 금속 산화물, 및 리튬퀴놀린 등의 유기 금속 착물 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0185] 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되는 유기층을 구비한 유기 EL 소자의 음극으로는, 알루미늄과 같은 일함수가 낮은 전극 재료, 및 마그네슘은 합금, 마그네슘인듐 합금, 혹은 알루미늄마그네슘 합금과 같은, 보다 일함수가 낮은 합금이 전극 재료로서 사용된다.
- [0186] 이상에서 서술한 바와 같이, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 및 전자 저지층 중 적어도 1 개의 층을 형성함으로써, 발광 효율 및 전력 효율이 높고, 실용 구동 전압이 낮고, 발광 개시 전압도 낮으며, 매우 우수한 내구성을 갖는 유기 EL 소자가 얻어진다. 특히, 이 유기 EL 소자에서는,

높은 발광 효율을 가지면서, 구동 전압이 저하되고, 전류 내성이 개선되며, 최대 발광 휘도가 향상되어 있다.

[0187] 실시예

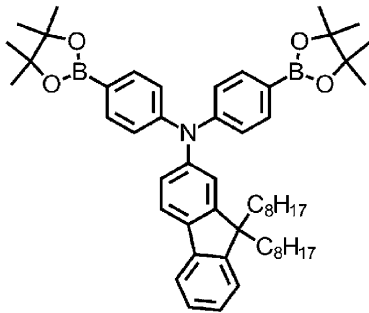
[0188] 이하, 본 발명을 다음의 실험예에 의해 설명한다.

[0189] 또한, 이하의 설명에 있어서, 본 발명의 고분자량 화합물이 갖는 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 「구조 단위 A」, 일반식 (2) 로 나타내는 연결 구조 단위를 「구조 단위 B」, 열가교성 구조 단위를 「구조 단위 C」, 일반식 (1) 과는 상이한 트리아릴아민 구조 단위를 「구조 단위 D」 로서 나타내었다.

[0190] 또, 합성된 화합물의 정제는, 칼럼 크로마토그래프에 의한 정제, 및/ 또는 용매에 의한 정석법에 의해 실시하였다. 화합물의 동정은, NMR 분석에 의해 실시하였다.

[0191] 본 발명의 고분자량 화합물을 제조하기 위해서, 이하의 중간체 1 ~ 3 을 합성하였다.

[0192] <중간체 1 의 합성>



중간체 1

[0193]

[0194] 하기의 성분을, 질소 치환한 반응 용기에 첨가하고, 30 분간 질소 가스를 통기하였다.

[0195] N,N-비스(4-브로모페닐)-9,9-디-n-옥틸-9H-플루오렌-2-아민 : 16.7 g

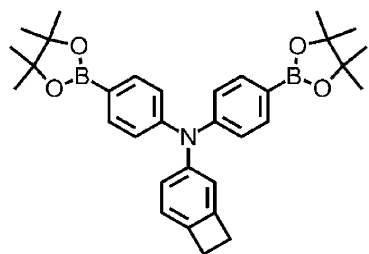
[0196] 비스(피나콜라토)디보론 : 11.9 g

[0197] 아세트산칼륨 : 5.7 g

[0198] 1,4-디옥산 : 170 ml

[0199] 이어서, {1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센}팔라듐(II)디클로라이드의 디클로로메탄 부가물 0.19 g 을 첨가하여 가열하고, 100 °C 에서 7 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 물과 톨루엔을 첨가하고, 분액 조작을 실시함으로써 유기층을 채취하였다. 이 유기층을 무수 황산나트륨으로 탈수한 후, 감압하에서 농축함으로써 조제물을 얻었다. 조제물을 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/n-헥산 = 1/20) 로 정제함으로써 중간체 1 의 백색 분체 7.6 g (수율 40 %) 을 얻었다.

[0200] <중간체 2 의 합성>



중간체 2

[0201]

[0202] 하기의 성분을, 질소 치환한 반응 용기에 첨가하고, 30 분간 질소 가스를 통기하였다.

[0203] N,N-비스(4-브로모페닐)-N-(벤조시클로부텐-4-일)-아민 : 8.0 g

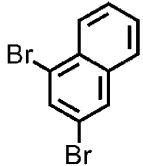
[0204] 비스(피나콜라토)디보론 : 9.9 g

[0205] 아세트산칼륨 : 4.6 g

[0206] 1,4-디옥산 : 80 ml

[0207] 이어서, {1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센}팔라듐(II)디클로라이드의 디클로로메탄 부가물 0.3 g 을 첨가하여 가열하고, 90 °C 에서 11 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 물과 톨루엔을 첨가하고, 분액 조작을 실시함으로써 유기층을 채취하였다. 이 유기층을 무수 황산나트륨으로 탈수한 후, 감압하에서 농축함으로써 조제물을 얻었다. 조제물을 톨루엔/메탄올 = 1/2 에 의해 재결정함으로써, 중간체 2 의 백색 분체 3.4 g (수율 35 %) 을 얻었다.

[0208] <중간체 3 의 합성>



중간체 3

[0209]

[0210] 하기의 성분을, 질소 치환한 반응 용기에 첨가하고 -5 °C 에서 0.5 시간 교반하였다.

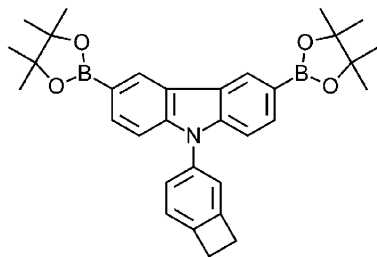
[0211] 1-아미노-2,4-디브로모나프탈렌 : 9.5 g

[0212] 에탄올 : 320 mL

[0213] 농황산 : 8.5 mL

[0214] 1.1 M 아질산나트륨 수용액 52 mL 를 적하하고, -5 °C 에서 1 시간 교반하였다. 그 후 구리 분말 : 2 g 을 첨가하고, 농황산 : 18.5 mL 를 적하하고, 실온에서 1 시간 교반 후, 1 시간 가열하여 환류시켰다. 에탄올을 증류 제거하고, 클로로포름으로 추출을 실시하였다. 얻어진 유기층을 황산나트륨으로 건조 후, 건고시키고, 조제물을 n-헥산을 용리액으로 하는 칼럼 크로마토그래피를 실시하였다. 1 번째의 프랙션을 회수하고, 얻어진 고체에 대해 에탄올을 사용하여 재결정을 실시하여, 중간체 3 을 백색 분체 5.8 g (수율 65 %) 으로서 얻었다.

[0215] <중간체 4 의 합성>



중간체 4

[0216]

[0217] 하기의 성분을, 질소 치환한 반응 용기에 첨가하고, 30 분간 질소 가스를 통기하였다.

[0218] N-(벤조시클로부텐-4-일)-3,6-디브로모카르바졸 : 19.6 g

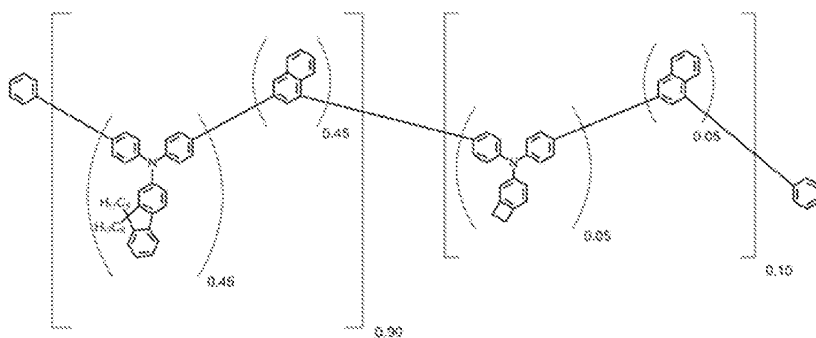
[0219] 비스(피나콜라토)디보론 : 24.5 g

[0220] 아세트산칼륨 : 13.5 g

[0221] 1,4-디옥산 : 120 ml

[0222] 이어서, {1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센}팔라듐(II)디클로라이드의 디클로로메탄 부가물 0.4 g 을 첨가하고 가열하여, 97 °C 에서 5 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 물과 톨루엔을 첨가하고, 분액 조작을 실시함으로써 유기층을 채취하였다. 이 유기층을 무수 황산나트륨으로 탈수한 후, 감압하에서 농축함으로써 조제물을 얻었다. 조제물을 톨루엔/메탄올 = 1/5 에 의해 재결정함으로써, 중간체 4 의 백색 분체 14.5 g (수율 61 %) 을 얻었다.

- [0223] <실시예 1>
- [0224] 고분자량 화합물 A 의 합성 ;
- [0225] 하기의 성분을, 질소 치환한 반응 용기에 첨가하고, 30 분간 질소 가스를 통기하였다.
- [0226] 중간체 1 : 5.6 g
- [0227] 중간체 2 : 0.4 g
- [0228] 중간체 3 : 2.2 g
- [0229] 인산삼칼륨 : 6.9 g
- [0230] 톨루엔 : 9 ml
- [0231] 물 : 5 ml
- [0232] 1,4-디옥산 : 27 ml
- [0233] 이어서, 아세트산팔라듐(II) 을 1.4 mg, 및 트리-*o*-톨릴포스핀 11.5 mg 을 첨가하고 가열하여, 87 °C 에서 14 시간 교반하였다. 이 후, 페닐보론산을 17 mg 첨가하여 1 시간 교반하고, 이어서 브로모벤젠 242 mg 을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 톨루엔 50 ml, 5 wt% N,N-디에틸디티오카르bam산나트륨 수용액 50 ml 를 첨가하고 가열하여, 환류하에서 2 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 분액 조작을 실시함으로써 유기층을 채취하고, 포화 식염수로 3 회 세정하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 탈수한 후, 감압하에서 농축함으로써 조 (粗) 폴리머를 얻었다. 조 폴리머를 톨루엔에 용해시켜, 실리카겔을 첨가하여 흡착 정제를 실시하고, 여과하여 실리카겔을 제거하였다. 얻어진 여과액을 감압하에서 농축하고, 건고물에 톨루엔 100 ml 를 첨가하여 용해시키고, n-헥산 300 ml 중에 적하하여, 얻어진 침전물을 여과 채취하였다. 이 조작을 3 회 반복하고, 건조시킴으로써 고분자량 화합물 A 를 3.6 g (수율 71 %) 얻었다.
- [0234] 고분자량 화합물 A 의 GPC 로 측정된 평균 분자량, 분산도는, 이하와 같았다.
- [0235] 수평균 분자량 Mn (폴리스티렌 환산) : 60,000
- [0236] 중량 평균 분자량 Mw (폴리스티렌 환산) : 108,000
- [0237] 분산도 (Mw/Mn) : 1.8
- [0238] 또, 고분자량 화합물 A 에 대해 NMR 측정을 실시하였다. <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과를 도 5 에 나타냈다. 화학 조성식은 하기와 같았다.



( 고분자량 화합물 A )

- [0239]
- [0240] 상기 화학 조성으로부터 이해되는 바와 같이, 이 고분자량 화합물 A 는, 구조 단위 A 를 45 몰% 포함하고, 구조 단위 B 를 50 몰% 포함하고, 구조 단위 C 를 5 몰% 의 양으로 함유하고 있었다.
- [0241] <실시예 2>
- [0242] 고분자량 화합물 B 의 합성 ;
- [0243] 하기의 성분을, 질소 치환한 반응 용기에 첨가하고, 30 분간 질소 가스를 통기하였다.
- [0244] 중간체 1 : 5.4 g

- [0245] 중간체 3 : 2.2 g
- [0246] 중간체 4 : 0.5 g
- [0247] 인산삼칼륨 : 7.4 g
- [0248] 톨루엔 : 9 ml
- [0249] 물 : 5 ml
- [0250] 1,4-디옥산 : 27 ml

[0251] 이어서, 아세트산팔라듐(II) 을 1.5 mg, 및 트리-*o*-메톡시페닐포스핀 14.4 mg 을 첨가하고 가열하여, 87 °C 에 10 시간 교반하였다. 이 후, 페닐보론산을 163 mg 첨가하여 1 시간 교반하고, 이어서 브로모벤젠 2.1 g 을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 톨루엔 50 ml, 5 wt% N,N-디에틸디티오카르bam산나트륨 수용액 50 ml 를 첨가하고 가열하여, 환류하에서 2 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 분액 조작을 실시함으로써 유기층 을 채취하고, 포화 식염수로 3 회 세정하였다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 탈수한 후, 감압하에서 농축 함으로써 조 폴리머를 얻었다. 조 폴리머를 톨루엔에 용해시켜, 실리카겔을 첨가하여 흡착 정제를 실시하고, 여과하여 실리카겔을 제거하였다. 얻어진 여과액을 감압하에서 농축하고, 건조물에 톨루엔 100 ml 를 첨가하여 용해시키고, *n*-헥산 300 ml 중에 적하하여, 얻어진 침전물을 여과 채취하였다. 얻어진 침전 물에 톨루엔 100 ml 를 첨가하여 용해시키고, *n*-헥산 200 ml 중에 적하하여, 얻어진 침전물을 여과 채취하였다. 이 조작을 이후 1 회 반복하고, 건조시킴으로써 고분자량 화합물 B 를 3.2 g (수율 67 %) 얻었다.

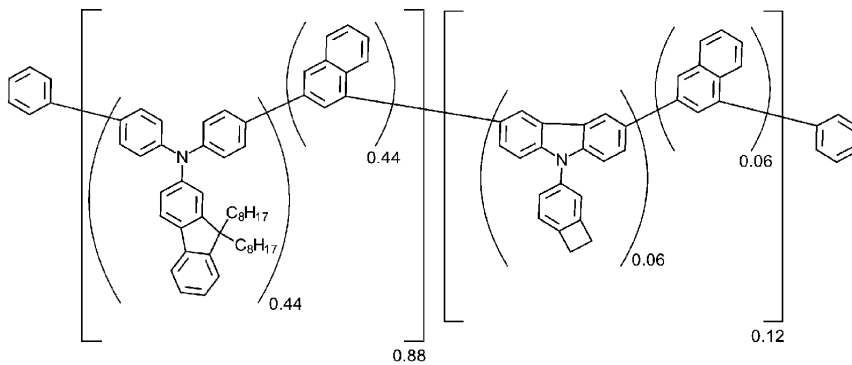
[0252] 고분자량 화합물 B 의 GPC 로 측정된 평균 분자량, 분산도는, 이하와 같았다.

[0253] 수평균 분자량 Mn (폴리스티렌 환산) : 73,000

[0254] 중량 평균 분자량 Mw (폴리스티렌 환산) : 139,000

[0255] 분산도 (Mw/Mn) : 1.9

[0256] 또, 고분자량 화합물 B 에 대해 NMR 측정을 실시하였다. <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과를 도 6 에 나타냈다. 화학 조성식은 하기와 같았다.



( 고분자량 화합물 B )

- [0257]
- [0258] 상기 화학 조성으로부터 이해되는 바와 같이, 이 고분자량 화합물 B 는, 구조 단위 A 를 44 몰% 포함하고, 구조 단위 B 를 50 몰% 포함하고, 구조 단위 C 를 6 몰% 의 양으로 함유하고 있었다.

[0259] <실시예 3>

[0260] 실시예 1 및 2 에서 합성된 고분자량 화합물 A 및 B 를 사용하여, ITO 기관 상에 막두께 80 nm 의 도포막을 제조하고, 이온화 포텐셜 측정 장치 (스미토모 중기계 공업 주식회사 제조, PYS-202 형) 로 일함수를 측정하였다. 그 결과는 이하와 같았다.

[0261] 고분자량 화합물 A : 5.63 eV

[0262] 고분자량 화합물 B : 5.61 eV

[0263] 본 발명의 고분자량 화합물 A 는, NPD, TPD 등의 일반적인 정공 수송 재료가 갖는 일함수 5.4 eV 와 비교하여,

바람직한 에너지 준위를 나타내고 있고, 양호한 정공 수송 능력을 갖고 있는 것을 알 수 있다.

[0264]

<실시에 4>

[0265]

유기 EL 소자의 제조와 평가 ;

[0266]

도 3 에 나타내는 층 구조의 유기 EL 소자를, 이하의 수법에 의해 제조하였다.

[0267]

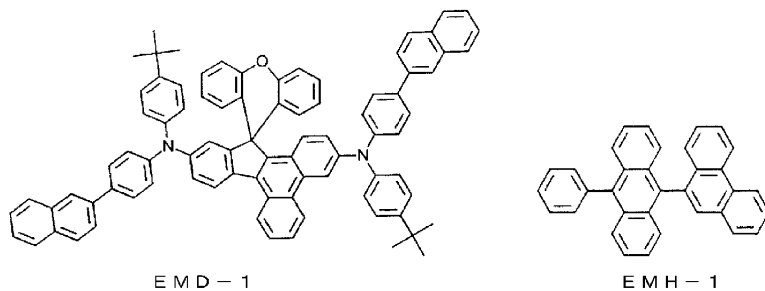
구체적으로는, 막두께 50 nm 의 ITO 를 성막한 유리 기판 (1) 을 유기 용매로 세정한 후에, UV/오존 처리에 의해 ITO 표면을 세정하였다. 이 유리 기판 (1) 에 형성되어 있는 투명 양극 (2) (ITO) 을 닦도록, PEDOT/PSS (Ossila 제조) 를 스핀 코트법에 의해 50 nm 의 두께로 성막하고, 핫 플레이트 상, 200 °C 에서 10 분간 건조시켜 정공 주입층 (3) 을 형성하였다.

[0268]

실시에 1 에서 얻어진 고분자량 화합물 A 를, 톨루엔에 0.6 wt% 용해하여 도포액을 조제하였다. 상기와 같이 하여 정공 주입층 (3) 이 형성되어 있는 기판을, 건조 질소로 치환한 글로브 박스 내로 옮기고, 핫 플레이트 상, 230 °C 에서 10 분간 건조시킨 후에, 정공 주입층 (3) 상에, 상기의 도포액을 사용하여 스핀 코트법에 의해 25 nm 의 두께의 도포층을 형성하고, 추가로, 핫 플레이트 상, 220 °C 에서 30 분간 건조시켜 정공 수송층 (4) 을 형성하였다.

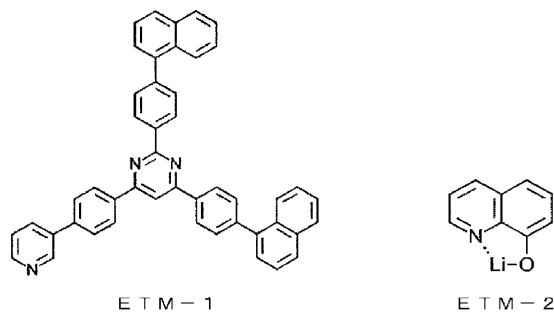
[0269]

상기와 같이 하여 정공 수송층 (4) 이 형성되어 있는 기판을, 진공 증착기 내에 장착하여 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 정공 수송층 (4) 상에, 하기 구조식의 청색 발광 재료 (EMD-1) 와 호스트 재료 (EMH-1) 의 2 원 증착에 의해, 막두께 34 nm 의 발광층 (5) 을 형성하였다. 또한, 2 원 증착에서는, 증착 속도비를, EMD-1 : EMH-1 = 4 : 96 으로 하였다.



[0270]

전자 수송 재료로서, 하기 구조식의 화합물, ETM-1 및 ETM-2 를 준비하였다.



[0272]

상기에서 형성된 발광층 (5) 상에, 상기의 전자 수송 재료 ETM-1 및 ETM-2 를 사용하여, 2 원 증착에 의해 막두께 20 nm 의 전자 수송층 (6) 을 형성하였다. 또한, 2 원 증착에서는, 증착 속도비를, ETM-1 : ETM-2 = 50 : 50 으로 하였다.

[0274]

마지막으로, 알루미늄을 막두께 100 nm 가 되도록 증착하여 음극 (7) 을 형성하였다.

[0275]

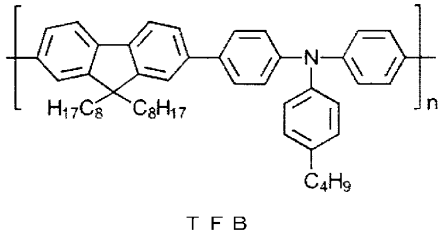
이와 같이, 투명 양극 (2), 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4), 발광층 (5), 전자 수송층 (6) 및 음극 (7) 이 형성되어 있는 유리 기판을, 건조 질소로 치환한 글로브 박스 내로 이동하고, UV 경화 수지를 사용하여 봉지용의 다른 유리 기판을 첩합하여, 유기 EL 소자로 하였다.

[0276]

제조한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 실시하였다. 또한, 제조한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성을 측정하였다. 측정 결과는, 표 1 에 나타냈다.

[0277] <비교예 1>

[0278] 고분자량 화합물 A 대신에, 하기의 TFB (정공 수송성 폴리머) 를 톨루엔에 0.6 wt % 용해시켜 조제된 도포액을 사용하여 정공 수송층 (4) 을 형성한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다.



[0279] TFB (정공 수송성 폴리머) 는, 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일)-co-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐))디페닐아민)] (American Dye Source 사 제조, Hole Transport Polymer ADS259BE) 이다. 이 비교예 1 의 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 4 와 동일하게 각종 특성을 평가하고, 그 결과를 표 1 에 나타냈다.

[0281] 또한, 각종 특성의 평가에 있어서, 전압, 휘도, 발광 효율 및 전력 효율은, 전류 밀도 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류를 흘렸을 때의 것이다. 또한, 소자 수명은, 발광 개시시의 발광 휘도 (초기 휘도) 를 700 cd/m<sup>2</sup> 로 하여 정전류 구동을 실시했을 때, 발광 휘도가 560 cd/m<sup>2</sup> (초기 휘도를 100 % 로 했을 때의 80 % 에 상당 : 80 % 감쇠) 로 감쇠할 때까지의 시간으로서 측정하였다.

**표 1**

	정공 수송층	전압 [V]	휘도 [cd/m <sup>2</sup> ]	발광 효율 [cd/A]	전력 효율 [lm/W]	소자 수명 80%감쇠
실시예4	고분자량 화합물 A	4.06	783	7.83	6.07	248시간
비교예1	TFB	4.08	552	5.52	4.26	6시간

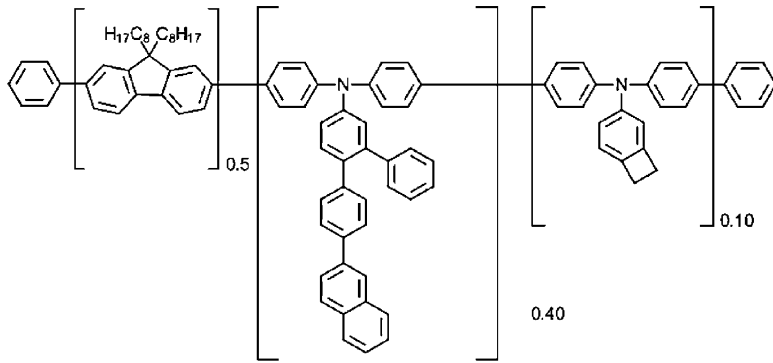
[0282] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 전류 밀도 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류를 흘렸을 때의 발광 효율은, 비교예 1 의 유기 EL 소자의 5.52 cd/A 에 대하여, 실시예 4 의 유기 EL 소자에서는 7.83 cd/A 로 고효율이었다. 또한, 소자 수명 (80 % 감쇠) 에 있어서는, 비교예 1 의 유기 EL 소자의 6 시간에 대하여, 실시예 4 의 유기 EL 소자에서는 248 시간으로 장수명이었다.

[0284] <실시예 5>

[0285] 도 4 에 나타내는 층 구조의 유기 EL 소자를, 이하의 수법에 의해 제조하였다.

[0286] 구체적으로는, 막두께 50 nm 의 ITO 를 성막한 유리 기판 (8) 을 유기 용매로 세정한 후에, UV/오존 처리에 의해 ITO 표면을 세정하였다. 이 유리 기판 (8) 에 형성되어 있는 투명 양극 (9) (ITO) 을 닦도록, PEDOT/PSS (Ossila 제조) 를 스핀 코트법에 의해 50 nm 의 두께로 성막하고, 핫 플레이트 상, 200 °C 에서 10 분간 건조시켜 정공 주입층 (10) 을 형성하였다.

[0287] 하기 구조식의 고분자량 화합물 HTM-1 을, 톨루엔에 0.4 wt % 용해하여 도포액을 조제하였다. 상기와 같이 하여 정공 주입층 (10) 이 형성되어 있는 기판을, 건조 질소로 치환한 글로브 박스 내로 옮기고, 핫 플레이트 상, 230 °C 에서 10 분간 건조시킨 후에, 정공 주입층 (10) 상에, 상기의 도포액을 사용하여 스핀 코트법에 의해 15 nm 의 두께의 도포층을 형성하고, 추가로, 핫 플레이트 상, 220 °C 에서 30 분간 건조시켜 정공 수송층 (11) 을 형성하였다.



HTM-1

- [0288]
- [0289] 실시예 1 에서 얻어진 고분자량 화합물 A 를, 톨루엔에 0.4 wt% 용해하여 도포액을 조제하였다. 정공 수송층 (11) 상에, 상기의 도포액을 사용하여 스핀 코트법에 의해 15 nm 의 두께의 도포층을 형성하고, 추가로, 핫 플레이트 상, 220 °C 에서 30 분간 건조시켜 전자 저지층 (12) 을 형성하였다.
- [0290] 상기와 같이 하여 전자 저지층 (12) 이 형성되어 있는 기판을, 진공 증착기 내에 장착하고 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 전자 저지층 (12) 상에, 청색 발광 재료 (EMD-1) 와 호스트 재료 (EMH-1) 의 2 원 증착에 의해, 막두께 34 nm 의 발광층 (13) 을 형성하였다. 또한, 2 원 증착에서는, 증착 속도비를, EMD-1 : EMH-1 = 4 : 96 으로 하였다.
- [0291] 상기에서 형성된 발광층 (13) 상에, 전자 수송 재료 ETM-1 및 ETM-2 를 사용하여, 2 원 증착에 의해 막두께 20 nm 의 전자 수송층 (14) 을 형성하였다. 또한, 2 원 증착에서는, 증착 속도비를, ETM-1 : ETM-2 = 50 : 50 으로 하였다.
- [0292] 마지막으로, 알루미늄을 막두께 100 nm 가 되도록 증착하여 음극 (15) 을 형성하였다.
- [0293] 이와 같이, 투명 양극 (9), 정공 주입층 (10), 정공 수송층 (11), 전자 저지층 (12), 발광층 (13), 전자 수송층 (14) 및 음극 (15) 이 형성되어 있는 유리 기판을, 건조 질소로 치환한 글로브 박스 내로 이동하고, UV 경화 수지를 사용하여 봉지용의 다른 유리 기판을 첩합하여, 유기 EL 소자로 하였다.
- [0294] 제조한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 실시하였다. 또한, 제조한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성을 측정하였다. 측정 결과는, 표 2 에 나타났다.
- [0295] <실시예 6>
- [0296] 고분자량 화합물 A 대신에, 실시예 2 에서 얻어진 고분자량 화합물 B 를 톨루엔에 0.4 wt% 용해하여 조제한 도포액을 사용하여 전자 저지층 (12) 을 형성한 것 이외에는, 실시예 5 와 완전히 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다. 제조한 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 5 와 마찬가지로 각종 특성을 평가하고, 그 결과를 표 2 에 나타났다.
- [0297] <비교예 2>
- [0298] 도 4 에 나타내는 층 구조의 유기 EL 소자를, 이하의 수법에 의해 제조하였다.
- [0299] 구체적으로는, 막두께 50 nm 의 ITO 를 성막한 유리 기판 (8) 을 유기 용매로 세정한 후에, UV/오존 처리에 의해 ITO 표면을 세정하였다. 이 유리 기판 (8) 에 형성되어 있는 투명 양극 (9) (ITO) 을 닦도록, PEDOT/PSS (Ossila 제조) 를 스핀 코트법에 의해 50 nm 의 두께로 성막하고, 핫 플레이트 상, 200 °C 에서 10 분간 건조시켜 정공 주입층 (10) 을 형성하였다.
- [0300] 고분자량 화합물 HTM-1 을, 톨루엔에 0.6 wt% 용해하여 도포액을 조제하였다. 상기와 같이 하여 정공 주입층 (10) 이 형성되어 있는 기판을, 건조 질소로 치환한 글로브 박스 내로 옮기고, 정공 주입층 (3) 상에, 상기의 도포액을 사용하여 스핀 코트법에 의해 25 nm 의 두께의 도포층을 형성하고, 추가로, 핫 플레이트 상, 220 °C 에서 30 분간 건조시켜 정공 수송층 (11) 을 형성하였다.
- [0301] 상기와 같이 하여 정공 수송층 (11) 이 형성되어 있는 기판을, 진공 증착기 내에 장착하여 0.001 Pa 이하까지 감압하였다. 정공 수송층 (11) 상에, 청색 발광 재료 (EMD-1) 와 호스트 재료 (EMH-1) 의 2 원 증착에

의해, 막두께 34 nm 의 발광층 (13) 을 형성하였다. 또한, 2 원 증착에서는, 증착 속도비를, EMD-1 : EMH-1 = 4 : 96 으로 하였다.

[0302] 상기에서 형성된 발광층 (13) 상에, 전자 수송 재료 (ETM-1) 및 (ETM-2) 를 사용한 2 원 증착에 의해, 막두께 20 nm 의 전자 수송층 (14) 을 형성하였다. 또한, 2 원 증착에서는, 증착 속도비를, ETM-1 : ETM-2 = 50 : 50 으로 하였다.

[0303] 마지막으로, 알루미늄을 막두께 100 nm 가 되도록 증착하여 음극 (15) 을 형성하였다.

[0304] 이와 같이, 투명 양극 (9), 정공 주입층 (10), 정공 수송층 (11), 발광층 (13), 전자 수송층 (14) 및 음극 (15) 이 형성되어 있는 유리 기판을, 건조 질소로 치환한 글로브 박스 내로 이동하고, UV 경화 수지를 사용하여 봉지용의 다른 유리 기판을 첩합하여, 유기 EL 소자로 하였다.

[0305] 제조한 유기 EL 소자에 대하여, 대기 중, 상온에서 특성 측정을 실시하였다. 또한, 제조한 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가했을 때의 발광 특성을 측정하였다. 측정 결과는, 표 2 에 나타냈다.

[0306] 또한, 각종 특성의 평가에 있어서, 전압, 휘도, 발광 효율 및 전력 효율은, 전류 밀도 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류를 흘렸을 때의 것이다. 또한, 소자 수명은, 발광 개시시의 발광 휘도 (초기 휘도) 를 700 cd/m<sup>2</sup> 로 하여 정전류 구동을 실시했을 때, 발광 휘도가 560 cd/m<sup>2</sup> (초기 휘도를 100 % 로 했을 때의 80 % 에 상당 : 80 % 감쇠) 로 감쇠할 때까지의 시간으로서 측정하였다.

**표 2**

	전자 저지층	전압 [V]	휘도 [cd/m <sup>2</sup> ]	발광 효율 [cd/A]	전력 효율 [lm/W]	소자 수명 80%감쇠
실시예5	고분자량 화합물 A	3.95	868	8.68	6.91	408시간
실시예6	고분자량 화합물 B	4.03	608	6.08	4.74	558시간
비교예2	없음	3.89	757	7.56	6.12	20시간

[0307]

[0308] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 전류 밀도 10 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류를 흘렸을 때의 발광 효율은, 비교예 2 의 유기 EL 소자의 7.56 cd/A 에 대하여, 실시예 5 의 유기 EL 소자에서는 8.68 cd/A 로 고효율이었다. 또한, 소자 수명 (80 % 감쇠) 에 있어서는, 비교예 2 의 유기 EL 소자의 20 시간에 비해, 실시예 5 의 유기 EL 소자에서는 408 시간, 실시예 6 의 유기 EL 소자에서는 558 시간으로 모두 장수명이었다.

[0309] 이와 같이, 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 형성되어 있는 유기층을 구비한 유기 EL 소자는, 종래의 유기 EL 소자와 비교하여, 고발광 효율, 장수명의 유기 EL 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0310] 산업상 이용가능성

[0311] 본 발명의 고분자량 화합물은, 정공 수송 능력이 높고, 전자 저지 능력이 우수하고 열가교성이 양호하여, 도포형 유기 EL 소자용의 화합물로서 우수하다. 본 발명의 고분자량 화합물을 사용하여 도포형 유기 EL 소자를 제조함으로써, 높은 발광 효율 및 전력 효율을 얻을 수 있음과 함께, 내구성을 개선시킬 수 있다. 그에 따라, 예를 들어, 가정 전화 제품이나 조명 등의 폭넓은 용도로의 전개가 가능해졌다.

**부호의 설명**

- [0312] 1, 8 : 유리 기판
- 2, 9 : 투명 양극
- 3, 10 : 정공 주입층
- 4, 11 : 정공 수송층
- 5, 13 : 발광층

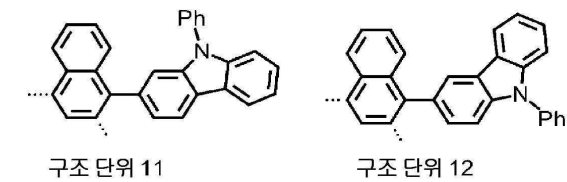
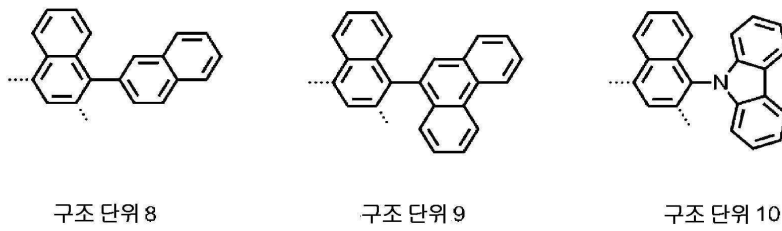
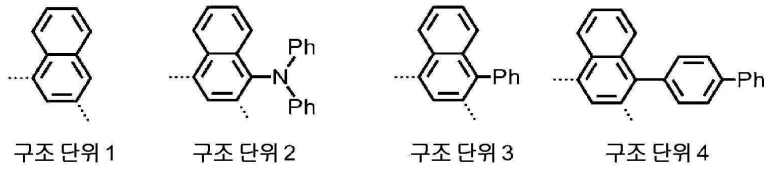
6, 14 : 전자 수송층

7, 15 : 음극

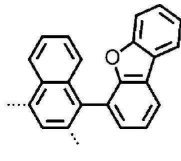
12 : 전자 저지층

**도면**

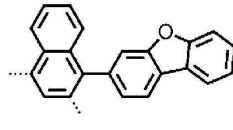
**도면1**



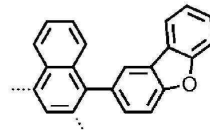
도면2



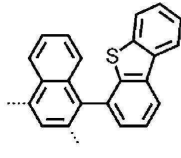
구조 단위13



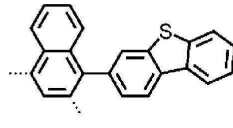
구조 단위14



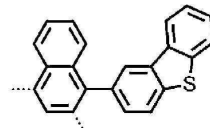
구조 단위15



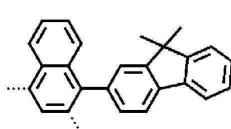
구조 단위16



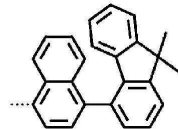
구조 단위17



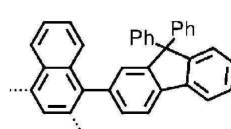
구조 단위18



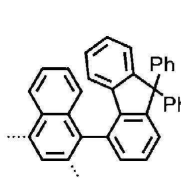
구조 단위19



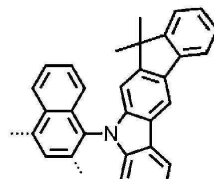
구조 단위20



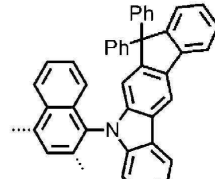
구조 단위21



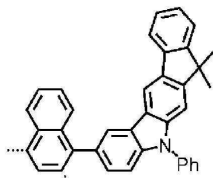
구조 단위22



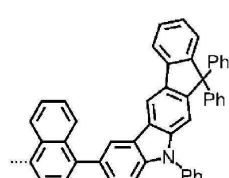
구조 단위23



구조 단위24

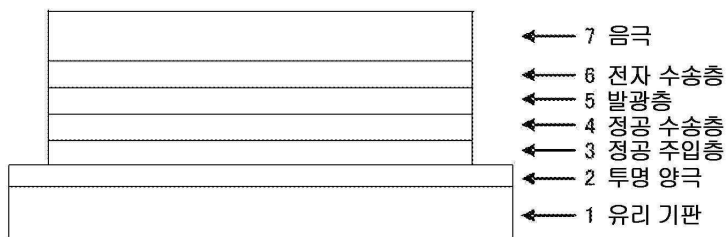


구조 단위25

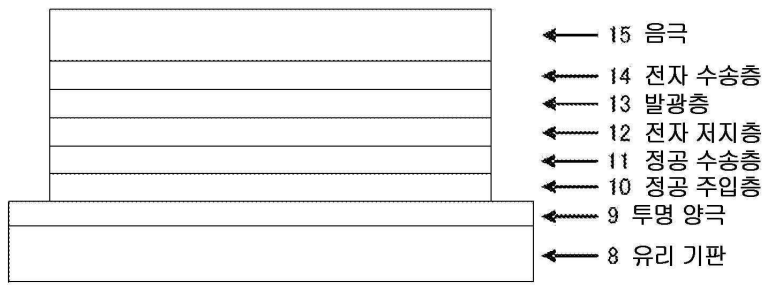


구조 단위26

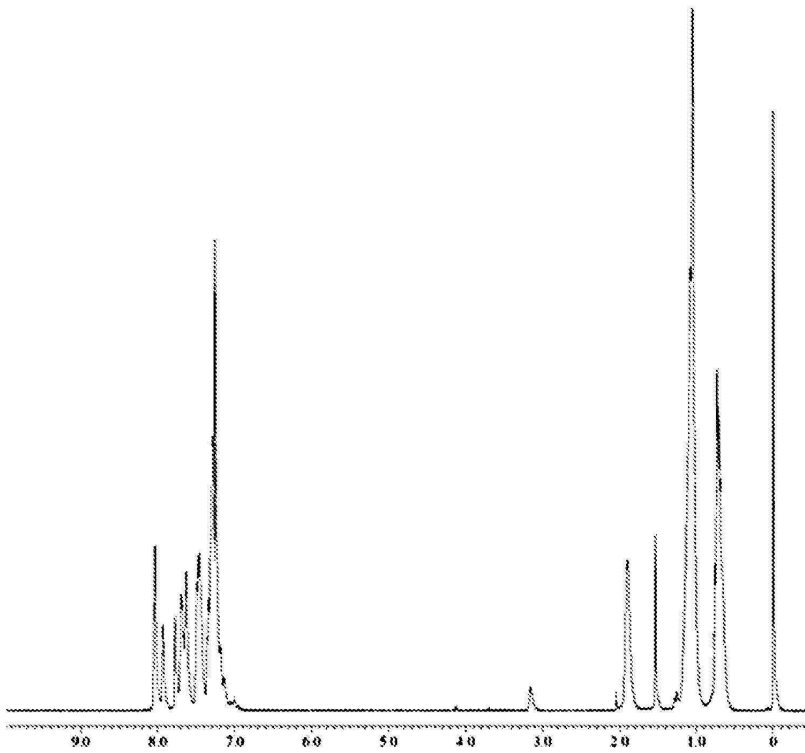
도면3



도면4



도면5



도면6

