

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
C08G 61/12 (2006.01)  
C08G 61/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0115861  
(43) 공개일자 2006년11월10일

(21) 출원번호 10-2006-7008210  
(22) 출원일자 2006년04월28일  
    번역문 제출일자 2006년04월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/014569 (87) 국제공개번호 WO 2005/033174  
    국제출원일자 2004년09월28일 국제공개일자 2005년04월14일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00343243 2003년10월01일 일본(JP)

(71) 출원인 스미또모 가가꾸 가부시킴이샤  
일본국 도쿄토 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1코

(72) 발명자 나카따니, 도모야  
일본 305-0821 이바라끼켄 쓰꾸바시 가수가 1-6-2-505  
세끼네, 치주  
일본 300-4249 이바라끼켄 쓰꾸바시 호라게 100-19  
미까미, 사또시  
일본 305-0045 이바라끼켄 쓰꾸바시 우메조노 2-13-1-5-302  
고바야시, 사또시  
일본 305-0005 이바라끼켄 쓰꾸바시 아마꾸보 2-13-10-201

(74) 대리인 주성민  
위혜숙

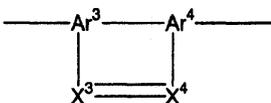
심사청구 : 없음

(54) 고분자 발광 재료 및 고분자 발광 소자

요약

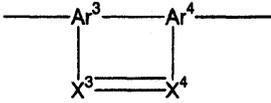
하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>8</sup>인 고분자 화합물을 함유하고, 삼중항 여기 상태 (triplet excited state)로부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료.

<화학식 1>



[식 중, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)을 나타낸다. 또한, X<sup>1</sup>과 Ar<sup>2</sup>는 Ar<sup>1</sup>의 방향환 중의 인접 탄소에 결합하고, X<sup>2</sup>와 Ar<sup>1</sup>은 Ar<sup>2</sup>의 방향환 중의 인접 탄소에 결합하고 있다.]

<화학식 2>



[식 중, Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 N, B, P, C(R<sup>9</sup>) 또는 Si(R<sup>10</sup>)을 나타낸다. 또한, X<sup>3</sup>과 Ar<sup>4</sup>는 Ar<sup>3</sup>의 방향환 상의 서로 인접하는 원자에 결합하고, X<sup>4</sup>와 Ar<sup>3</sup>은 Ar<sup>4</sup>의 방향환 상의 서로 인접하는 원자에 결합하고 있다.]

색인어

고분자 발광 재료, 삼중항 여기 상태, 발광 소자, 유기 EL

명세서

기술분야

본 발명은 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료 및 고분자 발광 소자에 관한 것이다.

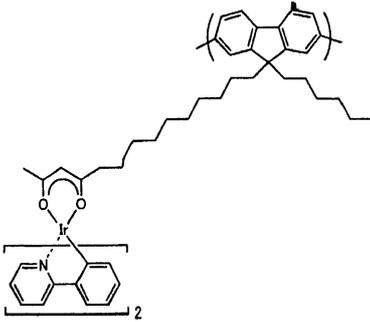
배경기술

발광 소자의 발광층에 사용되는 발광 재료로서, 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료(이하, 삼중항 발광 재료라 하는 경우가 있음)를 발광층에 사용한 소자는 발광 효율이 높은 것이 알려져 있다.

삼중항 발광 재료를 발광층에 사용되는 경우, 상기 재료는 매트릭스로서의 고분자 화합물과 저분자량의 삼중항 발광 화합물을 포함하는 조성물로서 사용하는 경우가 있다. 또한, 고분자의 측쇄, 주쇄 또는 말단에 삼중항 발광 화합물의 구조를 갖는 고분자 착체 화합물로서 사용하는 경우도 있다. 또한, 매트릭스의 고분자 화합물과 고분자 착체 화합물을 포함하는 조성물로서 사용하는 경우도 있다.

저분자량의 삼중항 발광 화합물에 부가적으로, 매트릭스로서 고분자 화합물을 포함하는 조성물로서, 예를 들면 반복 단위로서, 플루오렌디일기를 반복 단위로서 갖는 고분자 화합물에, 저분자량의 삼중항 발광 화합물인 2,8,12,17-테트라에틸-3,7,13,18-테트라메틸포르피린을 첨가하여 얻은 조성물이 개시되어 있다 (문헌 [APPLIED PHYSICS LETTERS, 80, 13, 2308(2002)] 참조).

주쇄에 방향족 탄화수소환을 갖는 고분자 화합물의 측쇄에, 삼중항 발광 화합물의 구조를 함유하는 고분자 착체 화합물에 대한 검토가 행해지고 있고, 그의 예로서, 반복 단위로서, 플루오렌 구조를 갖는 고분자 화합물의 측쇄에, 하기와 같은 저분자량의 삼중항 발광 화합물의 구조를 갖는 화합물이 개시되어 있다 (문헌[J. Am. Chem. Soc., 2003, vol.125, N0.3, 636-637] 참조).



또한, 삼중항 발광 화합물의 구조를 고분자의 주쇄에 포함하는 고분자 착체 화합물에 대한 검토가 행해지고 있고, 그의 예로서, 반복 단위로서, 플루오렌 구조를 갖는 고분자의 주쇄에 삼중항 발광 화합물인 트리(2-페닐피리딘)이리듐 착체 Ir(ppy)<sub>3</sub>의 부분 구조를 갖는 화합물이 알려져 있다. [일본 특허 공개 제2003-73480호]

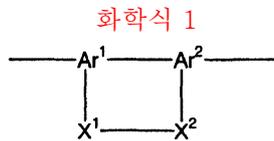
그러나, 상기 조성물 및 고분자 착체 화합물을 발광층에 사용한 소자는, 그의 발광 효율, 휘도 반감 시간 등의 소자의 특성이 아직 불충분하였다.

**발명의 상세한 설명**

<발명의 개시>

본 발명의 목적은, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료이며 그것을 발광 소자의 발광층에 사용한 소자가 발광 효율이 우수하도록 하는 고분자 발광 재료를 제공하는 것에 있다.

즉, 본 발명은, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>8</sup> 인 고분자 화합물을 함유하고, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료를 제공하는 것이다.



[식 중, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)

(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>과 R<sup>4</sup>는 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있음)을 나타낸다. 단, X<sup>1</sup>과 X<sup>2</sup>는 S 또는 Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)인 경우를 제외하고 동일하지 않다. 또한, X<sup>1</sup>과 Ar<sup>2</sup>는 Ar<sup>1</sup>의 방향환 중의 인접 탄소에 결합하고, X<sup>2</sup>와 Ar<sup>1</sup>은 Ar<sup>2</sup>의 방향환 중의 인접 탄소에 결합하고 있다.]



[식 중, Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 N, B, P, C(R<sup>9</sup>) 또는 Si(R<sup>10</sup>)을 나타낸다.

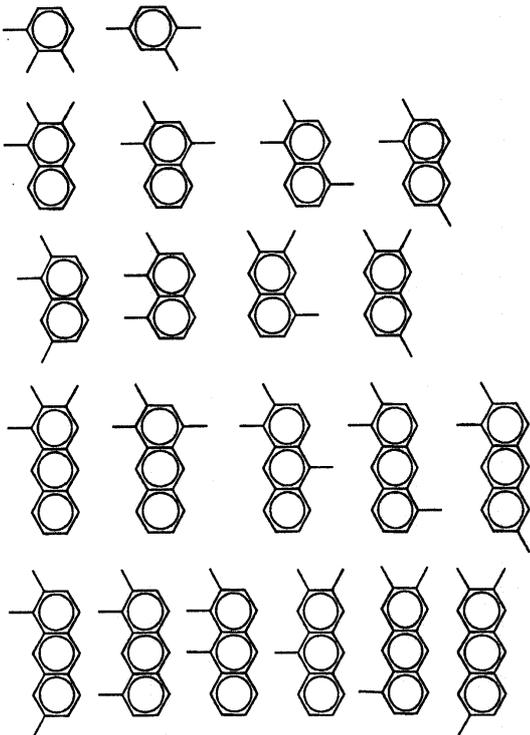
(식 중, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타냄)을 나타낸다. 단, X<sup>3</sup>과 X<sup>4</sup>가 동일하지 않다.

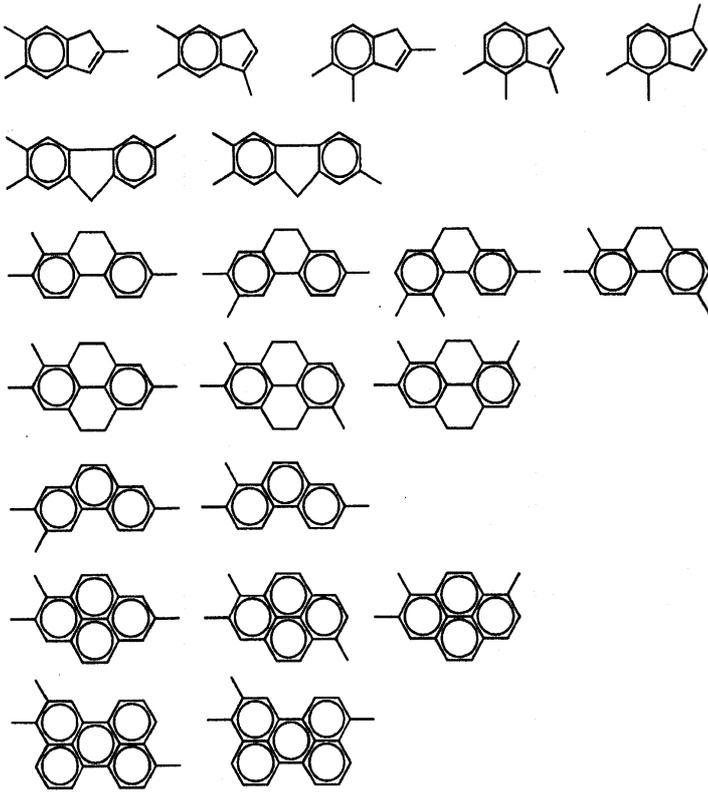
또한, X<sup>3</sup>과 Ar<sup>4</sup>는 Ar<sup>3</sup>의 방향환 상의 서로 인접하는 원자에 결합하고, X<sup>4</sup>와 Ar<sup>3</sup>은 Ar<sup>4</sup>의 방향환 상의 서로 인접하는 원자에 결합하고 있다.]

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함한다. 상기 화학식 1 중, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. 여기서, 3가의 방향족 탄화수소기란, 방향족 탄화수소의 벤젠환 또는 축합환으로부터 수소 원자 3개를 제외한 나머지 원자단을 말하며, 통상 탄소수 6 내지 60, 바람직하게는 6 내지 20이다.

3가의 방향족 탄화수소기 중에서, 비치환된 것으로서는 이하의 것이 예시된다.





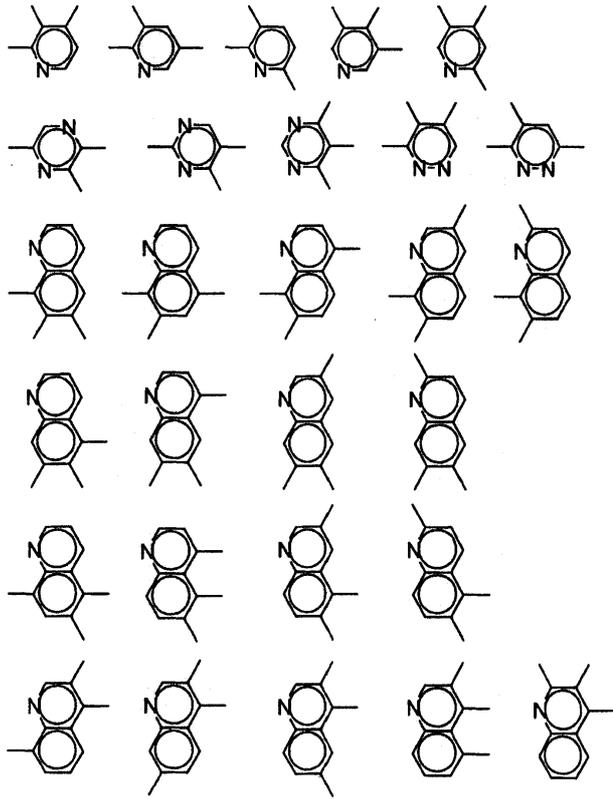
또한, 3개의 방향족 탄화수소기는 방향족 탄화수소기 상에 치환기를 가질 수도 있다. 3개의 방향족 탄화수소기의 탄소수에는, 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다.

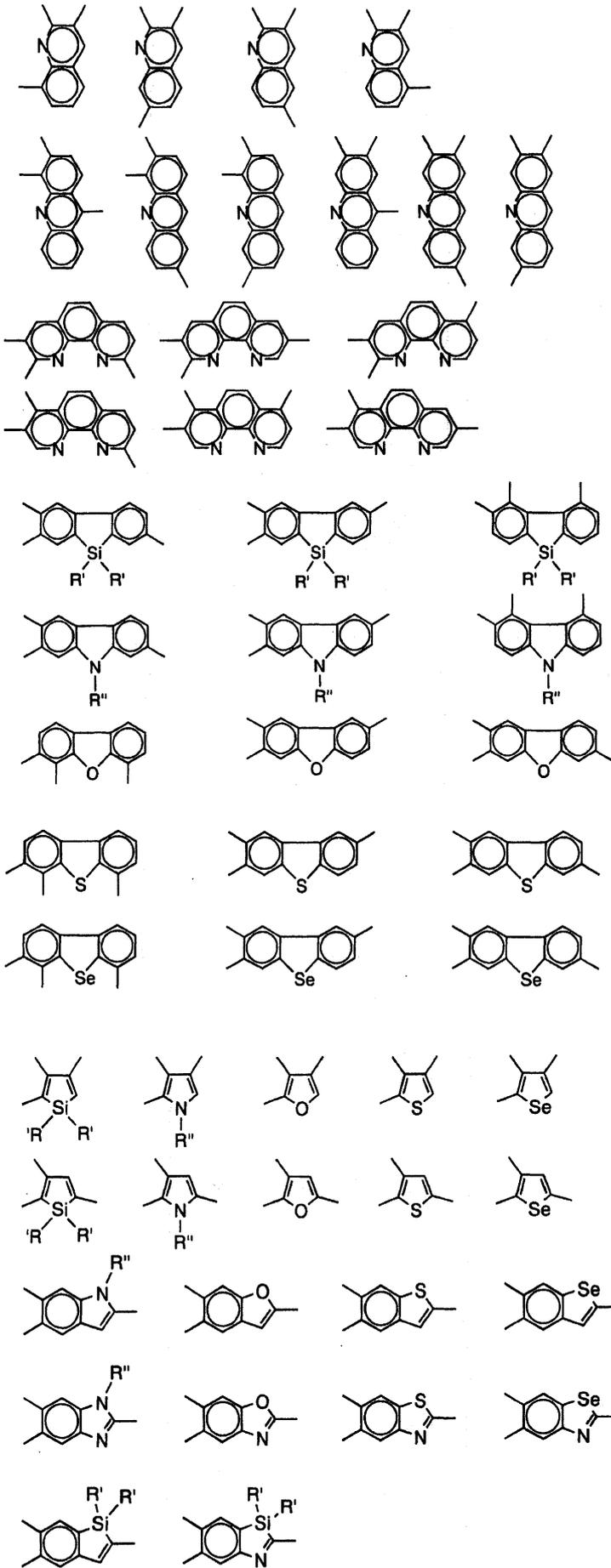
3개의 방향족 탄화수소기가 가질 수도 있는 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1개의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 시아노기 등을 들 수 있다.

또한, 3개의 복소환기란, 복소환 화합물로부터 수소 원자 3개를 제외한 나머지 원자단을 말하며, 탄소수는 통상 4 내지 60, 바람직하게는 4 내지 20이다.

여기서 복소환 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중, 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐 아니라, 산소, 황, 질소, 인, 붕소 등의 하나 이상의 헤테로 원자를 탄소 이외의 원소로서 고리 내에 포함하는 것을 말한다.

3개의 복소환기 중에서, 비치환된 것으로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.





상기 식 중, R'는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실옥시기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기 또는 시아노기를 나타낸다.

R"는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 치환 실릴기, 아실기, 또는 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기를 나타낸다.

또한, 3가의 복소환기는 복소환기 상에 치환기를 가질 수도 있고, 복소환기의 탄소수에는, 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다.

3가의 복소환기가 가질 수도 있는 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기가 예시된다.

3가의 방향족 탄화수소기, 3가의 복소환기가 가질 수도 있는 치환기에 있어서의 할로젠 원자로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드가 예시된다.

알킬기로서는, 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 것일 수도 있고, 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, 부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 라우릴기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기 등이 예시된다.

알킬옥시기로서는, 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 것일 수도 있고, 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, i-프로필옥시기, 부톡시기, i-부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기, 라우릴옥시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 메톡시메틸옥시기, 2-메톡시에틸옥시기 등이 예시된다.

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

아릴기는 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐기 (C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>는 탄소수 1 내지 12인 것을 나타낸다. 이하도 동일함), C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 펜타플루오로페닐기, 피리딜기, 피리다지닐기, 피리미딜기, 피라질기, 트리아질기 등이 예시된다.

아릴옥시기로서는, 방향족 상에 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페녹시기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페녹시기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 펜타플루오로페닐옥시기, 피리딜옥시기, 피리다지닐옥시기, 피리미딜옥시기, 피라질옥시기, 트리아질옥시기 등이 예시된다.

아릴티오기로서는, 방향족 상에 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐티오기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐티오기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기, 펜타플루오로페닐티오기, 피리딜티오기, 피리다지닐티오기, 피리미딜티오기, 피라질티오기, 트리아질티오기 등이 예시된다.

아릴알킬기로서는, 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기, 1-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기, 2-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기 등이 예시된다.

아릴알킬옥시기는 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기, 1-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기, 2-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기 등이 예시된다.

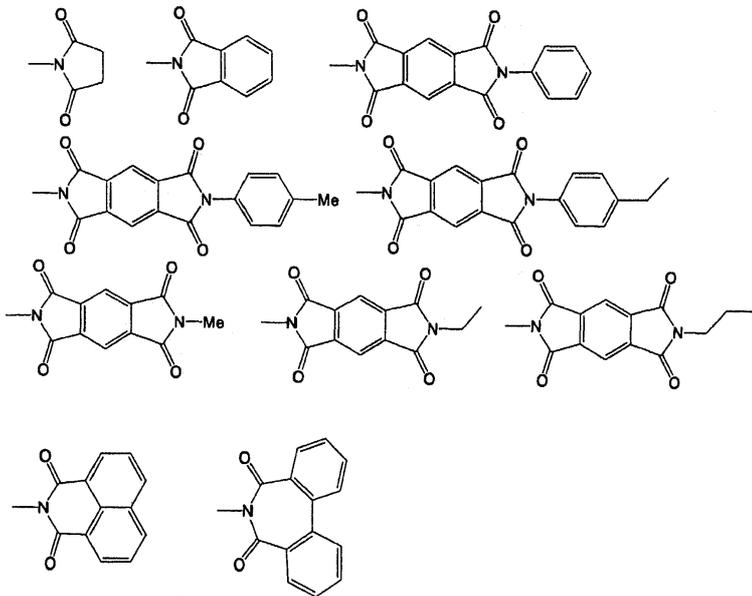
아릴알킬티오기로서는, 치환기를 가질 수도 있고, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티오기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티오기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티오기, 1-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티오기, 2-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티오기 등이 예시된다.

아실기는, 탄소수는 통상 2 내지 20 정도이고, 구체적으로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 벤조일기, 트리플루오로아세틸기, 펜타플루오로벤조일기 등이 예시된다.

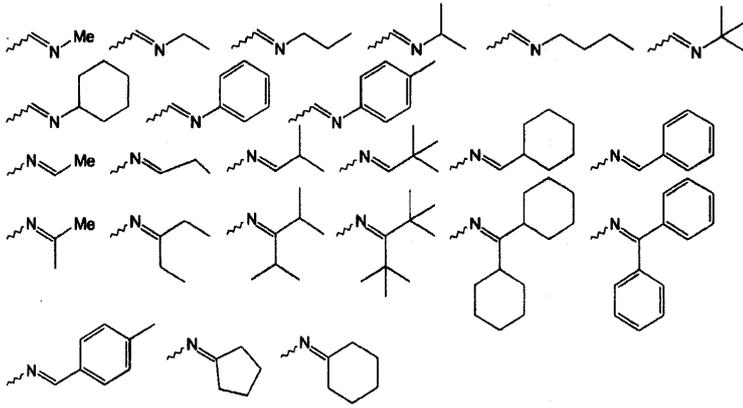
아실옥시기는, 탄소수는 통상 2 내지 20 정도이고, 구체적으로는 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기, 펜타플루오로벤조일옥시기 등이 예시된다.

아미드기는, 탄소수는 통상 2 내지 20 정도이고, 구체적으로는 폼아미드기, 아세트아미드기, 프로피오아미드기, 부티로아미드기, 벤즈아미드기, 트리플루오로아세트아미드기, 펜타플루오로벤즈아미드기, 디폼아미드기, 디아세트아미드기, 디프로피오아미드기, 디부티로아미드기, 디벤즈아미드기, 디트리플루오로아세트아미드기, 디펜타플루오로벤즈아미드기 등이 예시된다.

산 이미드기로서는, 산 이미드로부터 그의 질소 원자에 결합한 수소 원자를 제거하여 얻어지는 잔기를 들 수 있고, 통상 탄소수 2 내지 60 정도이며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 48이다. 구체적으로는 이하에 나타내는 기가 예시된다.



이민 잔기로서는, 이민 화합물(분자 내에 -N=C-를 갖는 유기 화합물의 것을 말한다. 그의 예로서, 알디민, 케티민 및 이들의 N 상의 수소 원자가, 알킬기 등으로 치환된 화합물을 들 수 있음)로부터 수소 원자 1개를 제외한 잔기를 들 수 있고, 통상 탄소수 2 내지 20 정도이며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다. 구체적으로는, 이하의 구조식으로 표시되는 기 등이 예시된다.



치환 아미노기로서는, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1 또는 2개의 기로 치환된 아미노기를 들 수 있고, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

탄소수는 통상 1 내지 40 정도이고, 구체적으로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, 이소프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 부틸아미노기, 이소부틸아미노기, t-부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 시클로헥실아미노기, 헵탈아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 라우릴아미노기, 시클로펜틸아미노기, 디시클로펜틸아미노기, 시클로헥실아미노기, 디시클로헥실아미노기, 피롤리딜기, 피페리딜기, 디트리플루오로메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐아미노기, 디(C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐)아미노기, 디(C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기, 펜타플루오로페닐아미노기, 피리딜아미노기, 피리다지닐아미노기, 피리미딜아미노기, 피라질아미노기, 트리아질아미노기, 페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬아미노기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬아미노기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬아미노기, 디(C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬)아미노기, 디(C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬페닐-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬)아미노기, 1-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬아미노기, 2-나프틸-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬아미노기 등이 예시된다.

치환 실릴기로서는, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1, 2 또는 3개의 기로 치환된 실릴기를 들 수 있고, 탄소수는 통상 1 내지 60 정도이며, 바람직하게는 탄소수 3 내지 30이다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리-n-프로필실릴기, 트리-i-프로필실릴기, t-부틸실릴디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 트리-p-크실릴실릴기, 트리벤질실릴기, 디페닐메틸실릴기, t-부틸디페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기 등이 예시된다.

치환 실릴옥시기로서는, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1, 2 또는 3개의 기로 치환된 실릴옥시기(H<sub>3</sub>SiO-)를 들 수 있고, 탄소수는 통상 1 내지 60 정도이며, 바람직하게는 탄소수 3 내지 30이다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

구체적으로는 트리메틸실릴옥시기, 트리에틸실릴옥시기, 트리-n-프로필실릴옥시기, 트리-i-프로필실릴옥시기, t-부틸실릴디메틸실릴옥시기, 트리페닐실릴옥시기, 트리-p-크실릴실릴옥시기, 트리벤질실릴옥시기, 디페닐메틸실릴옥시기, t-부틸디페닐실릴옥시기, 디메틸페닐실릴옥시기 등이 예시된다.

치환 실릴티오기로서는, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1, 2 또는 3개의 기로 치환된 실릴티오기(H<sub>3</sub>SiS-)를 들 수 있고, 탄소수는 통상 1 내지 60 정도이며, 바람직하게는 탄소수 3 내지 30이다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

구체적으로는 트리메틸실릴티오기, 트리에틸실릴티오기, 트리-n-프로필실릴티오기, 트리-i-프로필실릴티오기, t-부틸실릴디메틸실릴티오기, 트리페닐실릴티오기, 트리-p-크실릴실릴티오기, 트리벤질실릴티오기, 디페닐메틸실릴티오기, t-부틸디페닐실릴티오기, 디메틸페닐실릴티오기 등이 예시된다.

치환 실릴아미노기로서는, N에 결합한 Si 원자가 1개 또는 2개이고, Si 원자에 결합하는 기로서는, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1 내지 6개의 기로 치환된 실릴아미노기( $H_3SiNH-$  또는  $((H_3Si)_2N-)$ )을 들 수 있고, 탄소수는 통상 1 내지 120 정도이며, 바람직하게는 탄소수 3 내지 60이다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수도 있다.

구체적으로는 트리메틸실릴아미노기, 트리에틸실릴아미노기, 트리-n-프로필실릴아미노기, 트리-i-프로필실릴아미노기, t-부틸실릴디메틸실릴아미노기, 트리페닐실릴아미노기, 트리-p-크실릴실릴아미노기, 트리벤질실릴아미노기, 디페닐메틸실릴아미노기, t-부틸디페닐실릴아미노기, 디메틸페닐실릴아미노기, 디(트리메틸실릴)아미노기, 디(트리에틸실릴)아미노기, 디(트리-n-프로필실릴)아미노기, 디(트리-i-프로필실릴)아미노기, 디(t-부틸실릴디메틸실릴)아미노기, 디(트리페닐실릴)아미노기, 디(트리-p-크실릴실릴)아미노기, 디(트리벤질실릴)아미노기, 디(디페닐메틸실릴)아미노기, 디(t-부틸디페닐실릴)아미노기, 디(디메틸페닐실릴)아미노기 등이 예시된다.

1가의 복소환기란, 복소환 화합물로부터 수소 원자 1개를 제외한 나머지 원자단을 말하며, 탄소수는 통상 4 내지 60 정도이고, 구체적으로는 티에닐기,  $C_1$  내지  $C_{12}$ 알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기,  $C_1$  내지  $C_{12}$ 알킬피리딜기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 트리아졸릴기, 옥사졸릴기, 티아졸기, 티아디아졸기 등이 예시된다.

헤테로아릴옥시기( $Q_1-O-$ 로 표시되는 기,  $Q^1$ 은 1가의 복소환기를 나타냄), 헤테로아릴티오기( $Q^2-S-$ 로 표시되는 기,  $Q^2$ 는 1가의 복소환기를 나타냄), 헤테로아릴옥시카르보닐기( $Q^3-O(C=O)-$ 로 표시되는 기,  $Q^3$ 은 1가의 복소환기를 나타냄)에 있어서의 1가의 복소환기로서는, 상기 1가의 복소환기에서 예시된 기가 예시된다.

아릴알케닐기, 아릴에티닐기에 있어서의 아릴기로서는, 상기 아릴기와 동일한 기가 예시된다.

아릴알케닐기에 있어서의 알케닐기는, 탄소수는 통상 2 내지 20 정도이고, 비닐기, 1-프로피레닐기, 2-프로피레닐기, 3-프로피레닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 시클로헥세닐기, 1,3-부타디에닐기 등이 예시된다.

알콕시카르보닐기에 있어서의 알콕시기로서는, 상기 알콕시기로 예시된 기를 들 수 있다.

아릴옥시카르보닐기에 있어서의 아릴옥시기로서는, 상기 아릴옥시기로 예시된 기를 들 수 있다.

아릴알킬옥시카르보닐기에 있어서의 알킬옥시기로서는, 상기 아릴알킬옥시기로 예시된 기를 들 수 있다.

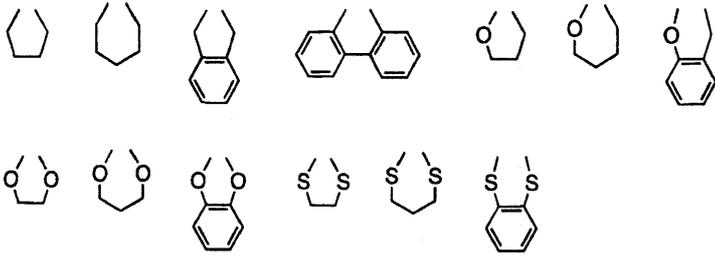
헤테로아릴옥시카르보닐기에 있어서의 헤테로아릴옥시기로서는, 상기 헤테로아릴옥시기로 예시된 기를 들 수 있다.

상기 R'에 있어서의, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실옥시기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 1가의 복소환기, R"에 있어서의 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 치환 실릴기, 아실기, 또는 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기의 정의, 구체예 등은, 상기 3가의 방향족 탄화수소기가 가질 수도 있는 치환기에 대한 각각의 정의, 구체예와 동일하다.

상기 화학식 1 중,  $X^1$  및  $X^2$ 는 각각 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O),  $SO_2$ ,  $C(R^1)(R^2)$ ,  $Si(R^3)(R^4)$ ,  $N(R^5)$ ,  $B(R^6)$ ,  $P(R^7)$  또는  $P(=O)(R^8)$ 을 나타낸다. 단,  $X^1$ 과  $X^2$ 는 S 또는  $Si(R^3)(R^4)$ 인 경우를 제외하고 동일하지 않다.

식 중,  $R^1$  내지  $R^8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타내고,  $R^1$ 과  $R^2$ ,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.

C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)에 있어서 R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우, 또는 Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)에 있어서 R<sup>3</sup>과 R<sup>4</sup>가 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우, 환 구조 부분으로서는 구체적으로는 하기가 예시된다.

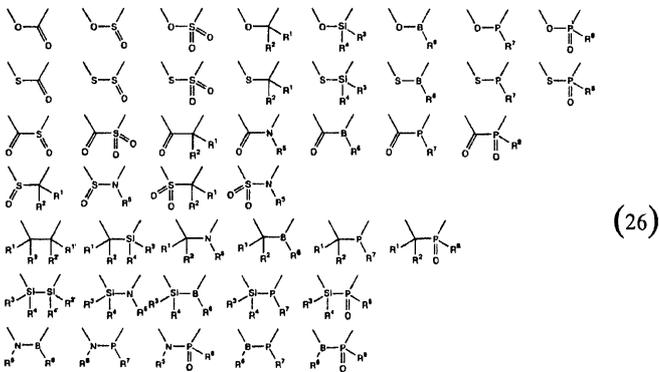


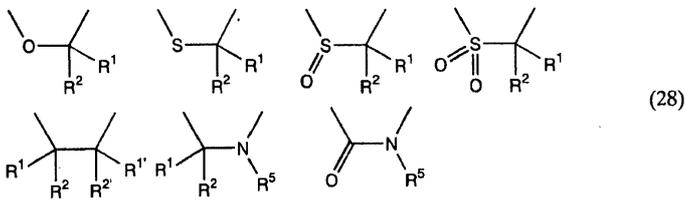
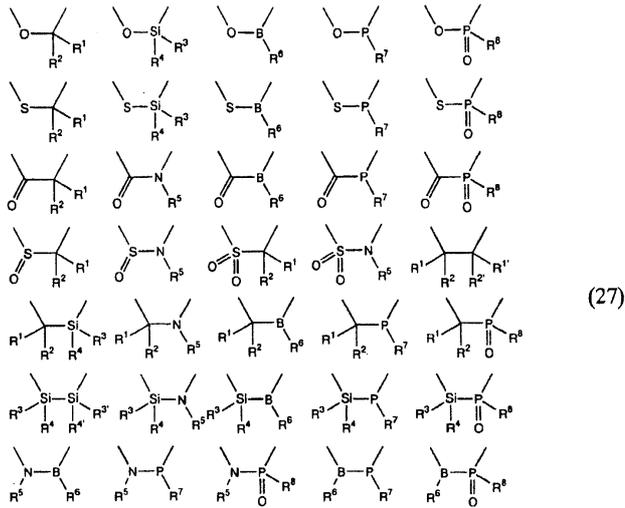
R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>에 있어서의, 할로겐 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기의 정의, 구체예 등은, 상기 3가의 방향족 탄화수소기가 가질 수도 있는 치환기에 대한 각각의 정의, 구체예와 동일하다.

그 중에서도, 화학식 1의 X<sup>1</sup>이 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)(식 중, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 상기와 동일한 의미를 나타냄)인 것이 고발광 효율을 얻는다는 관점에서 바람직하고,

C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)인 것이 보다 바람직하다.

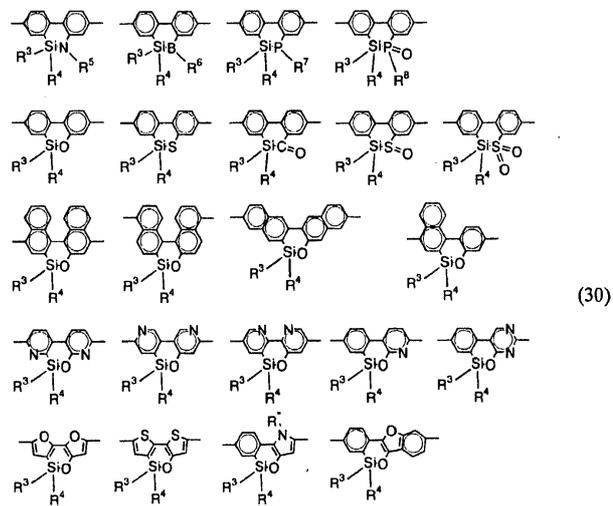
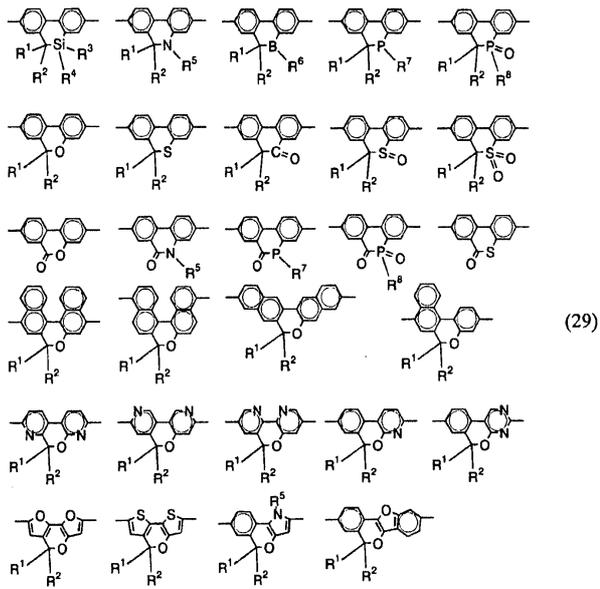
-X<sup>1</sup>-X<sup>2</sup>-로서는, 하기 (26), (27), (28)에 예시된 기가 예시된다.

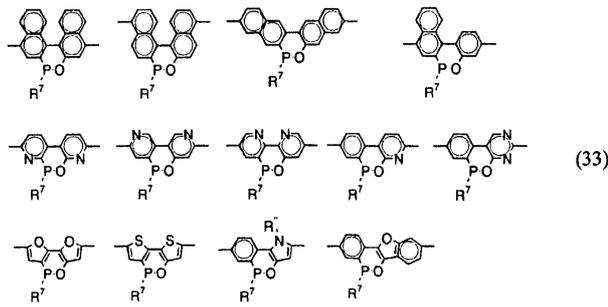
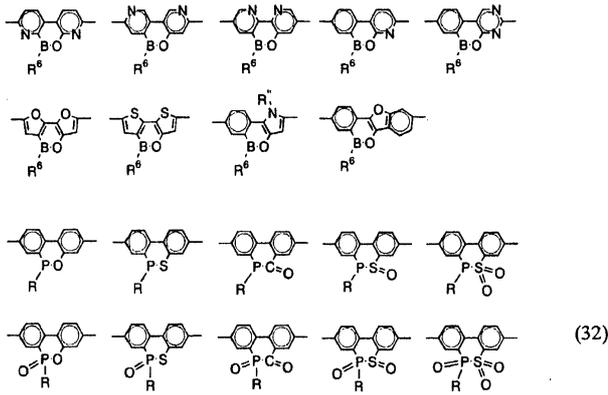
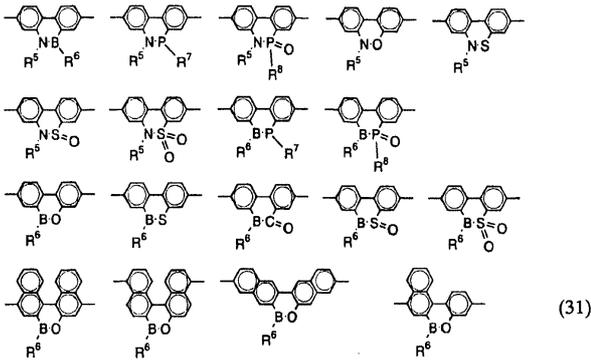




그 중에서도, 화합물의 안정성의 관점에서 (27), (28)로부터 선택되는 기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 (28)로부터 선택되는 기이다.

화학식 1로 표시되는 반복 단위로서 구체적으로는, 이하의 화학식 (29) 내지 (33)으로 표시되는 기, 및 이들의 방향족 탄화수소기 또는 복소환 상에 더 치환기를 갖는 기가 예시된다.



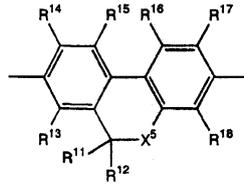


이들 중에서, 화학식 (29) 내지 화학식 (32)로 표시되는 기, 및 이들의 방향족 탄화수소기 또는 복소환 상에 치환기를 더 갖는 기가 바람직하고, 화학식 (29)로 표시되는 기, 및 이들의 방향족 탄화수소기 또는 복소환 상에 더 치환기를 갖는 기가 보다 바람직하다. 치환기로서는, 할로겐 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기가 예시되고, 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.

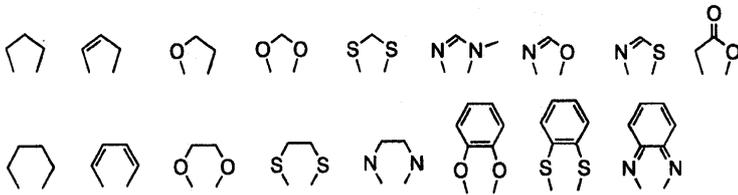
상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 중, 발광 효율의 관점에서 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>는 상기과 동일한 의미를 나타낸다. R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타내고, 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. X<sup>5</sup>는 O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)(식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 상기과 동일한 의미를 나타냄)이고, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위이다.



화학식 4



식 중, X<sup>5</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아마이드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>14</sup>와 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>과 R<sup>17</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. R<sup>14</sup>와 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>과 R<sup>17</sup>은 서로 결합하여 환을 형성하고 있는 경우, 환 구조 부분으로서는 구체적으로는 하기가 예시된다.



합성 용이성, 발광 효율의 관점에서, 더욱 바람직하게는 상기 화학식 4에 있어서 X<sup>5</sup>가 산소 원자인 경우이다.

다음에 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위에 대하여 설명한다.

상기 화학식 2에 있어서의 Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다.

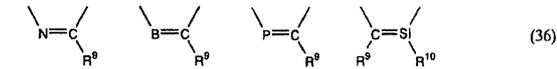
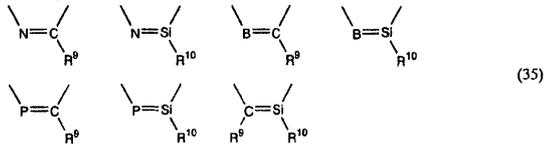
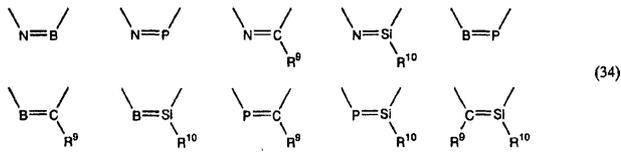
3가의 방향족 탄화수소기, 3가의 복소환기의 정의, 구체예 등은, 화학식 1에 있어서의 각각에 대한 정의, 구체예와 동일하다.

또한, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 N, B, P, C(R<sup>9</sup>) 또는 Si(R<sup>10</sup>)을 나타낸다. 단, X<sup>3</sup>과 X<sup>4</sup>가 동일하지 않다.

식 중, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아마이드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.

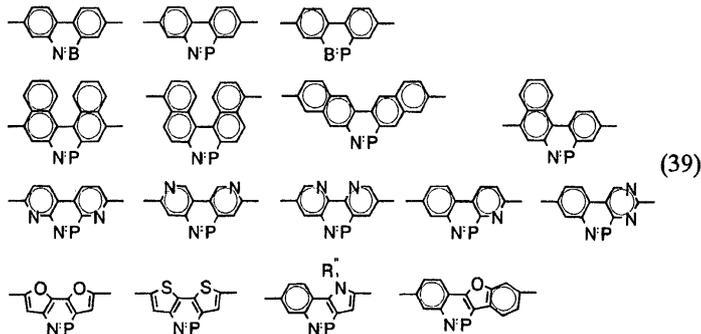
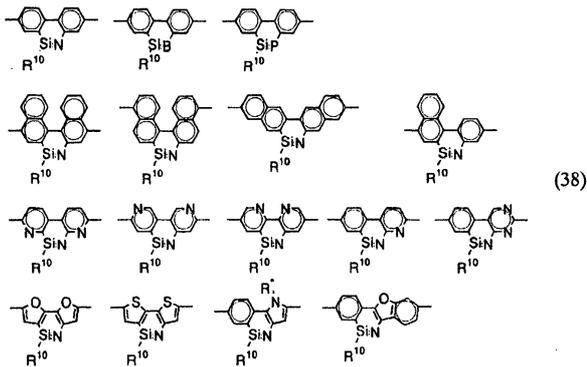
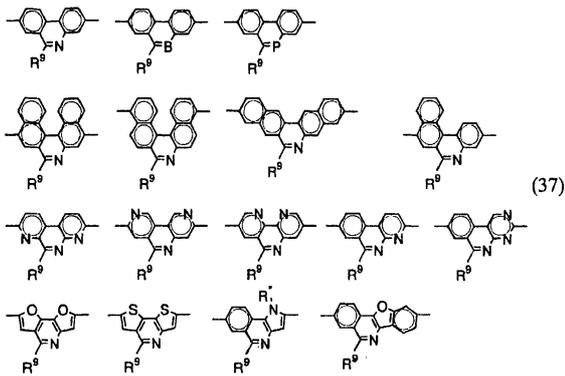
그 중에서도, 화학식 2의 X<sup>3</sup>이 C(R<sup>9</sup>) 또는 Si(R<sup>10</sup>)(식 중, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 상기와 동일한 의미를 나타냄)인 것이 바람직하고, C(R<sup>9</sup>)인 것이 보다 바람직하다.

화학식 2의 -X<sup>3</sup>=X<sup>4</sup>-로서는, 예를 들면 하기 화학식 (34), (35), (36)에 기재된 기를 들 수 있다.



그 중에서도, 화학식 2로 표시되는 것 중 안정성의 관점에서 화학식 (35), (36)의 기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 (36)의 기이다.

화학식 2로 표시되는 반복 단위로서, 구체적으로는 이하의 화학식 (37), (38), (39)로 표시되는 단위, 및 이들의 방향족 탄화수소기 또는 복소환 상에 또한 치환기를 갖는 단위가 예시된다.



상기 화학식 (26) 내지 (33)으로 표시되는 기의 치환기를 갖는 경우의 치환기로서는, 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기가 예시되고, 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 화학식 1, 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 각각 2종 이상 포함할 수도 있다.

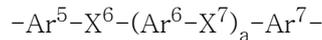
본 발명에 사용되는 고분자 화합물은, 발광 특성이나 전하 수송 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 화학식 1, 화학식 2로 표시되는 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함할 수 있다. 또한, 화학식 1 및 2로 표시되는 반복 단위의 합계가 전체 반복 단위의 10 몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상이다.

본 발명에 사용되는 고분자 화합물은, 발광 효율을 높이는 관점에서, 화학식 1, 2로 표시되는 반복 단위에 부가적으로, 하기 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

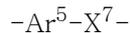
**화학식 5**



**화학식 6**



**화학식 7**



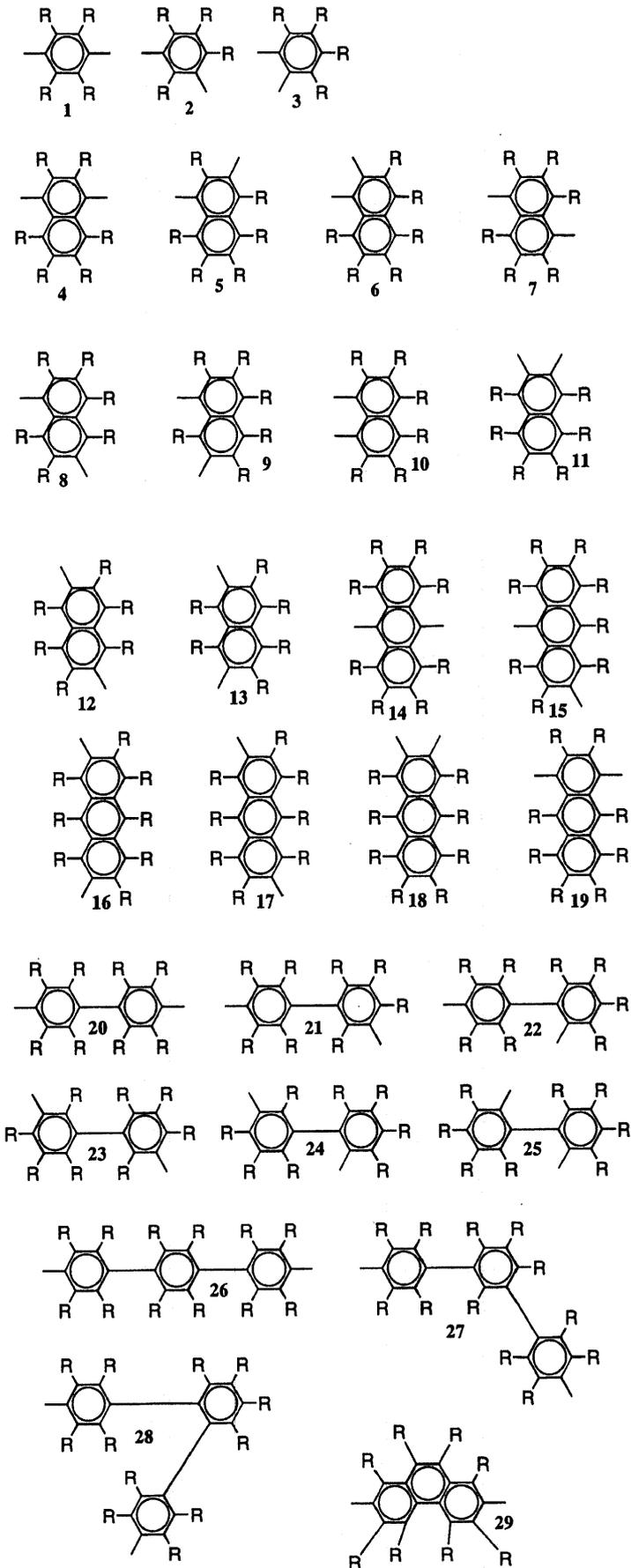
**화학식 8**

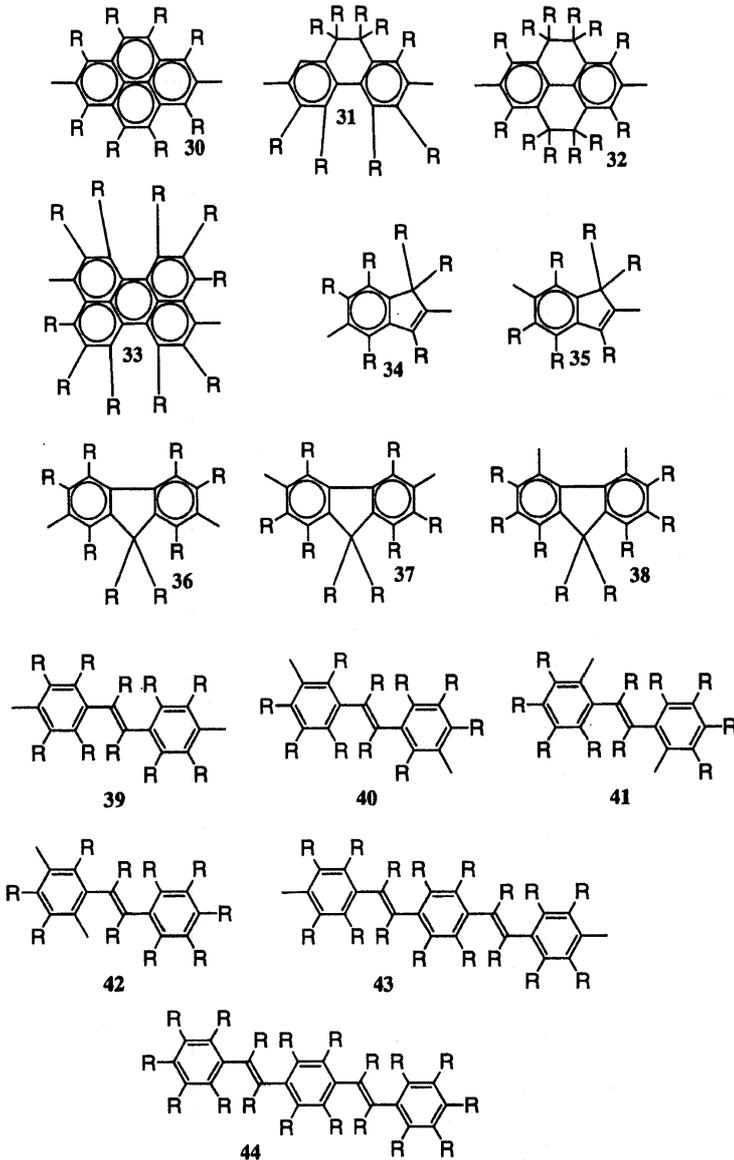


식 중,  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$  및  $\text{Ar}^7$ 은 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다.  $\text{X}^6$ 은  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{21})-$  또는  $-(\text{SiR}^{22}\text{R}^{23})_y-$ 를 나타낸다.  $\text{X}^7$ 은  $-\text{CR}^{19}=\text{CR}^{20}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{21})-$  또는  $-(\text{SiR}^{22}\text{R}^{23})_y-$ 를 나타낸다.  $\text{R}^{19}$  및  $\text{R}^{20}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다.  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  및  $\text{R}^{23}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기 또는 아릴알킬기를 나타낸다. a는 0 내지 1의 정수를 나타낸다. b는 1 내지 12의 정수를 나타낸다.

여기서, 아릴렌기란, 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단이고, 탄소수는 통상 6 내지 60 정도이며, 바람직하게는 6 내지 20이다. 여기서 방향족 탄화수소로서는, 축합환을 갖는 것, 독립된 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합한 것도 포함된다.

아릴렌기로서는, 페닐렌기(예를 들면, 하기 표의 식 1 내지 3), 나프탈렌디일기(하기 표의 식 4 내지 13), 안트라센디일기(하기 표의 식 14 내지 19), 비페닐-디일기(하기 표의 식 20 내지 25), 플루오렌-디일기(하기 표의 식 36 내지 38), 터페닐-디일기(하기 표의 식 26 내지 28), 스틸벤-디일(하기 표의 식 39 내지 42), 디스틸벤-디일(하기 표의 식 43, 44), 축합환 화합물기(하기 표의 식 29 내지 38)등이 예시된다. 그 중에서도 페닐렌기, 비페닐렌기, 플루오렌-디일기, 스틸벤-디일기가 바람직하다.





또한, 2가의 복소환기란, 복소환 화합물로부터 수소 원자 2개를 제외한 나머지 원자단을 말하며, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이다.

여기서 복소환 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중, 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐 아니라 산소, 황, 질소, 인, 붕소, 비소 등의 헤테로 원자를 고리 내에 하나 이상 포함하는 것을 말한다.

2가의 복소환기로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

헤테로 원자로서, 질소를 포함하는 2가의 복소환기; 피리딘-디일기(하기 표의 식 45 내지 50), 디아자페닐렌기(하기 표의 식 51 내지 54), 퀴놀린디일기(하기 표의 식 55 내지 69), 퀴놀살린디일기(하기 표의 식 70 내지 74), 아크리딘디일기(하기 표의 식 75 내지 78), 비피리딘디일기(하기 표의 식 79 내지 84), 페난트롤린디일기(하기 표의 식 82 내지 84) 등.

헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하며 플루오렌 구조를 갖는 기(하기 표의 식 85 내지 96).

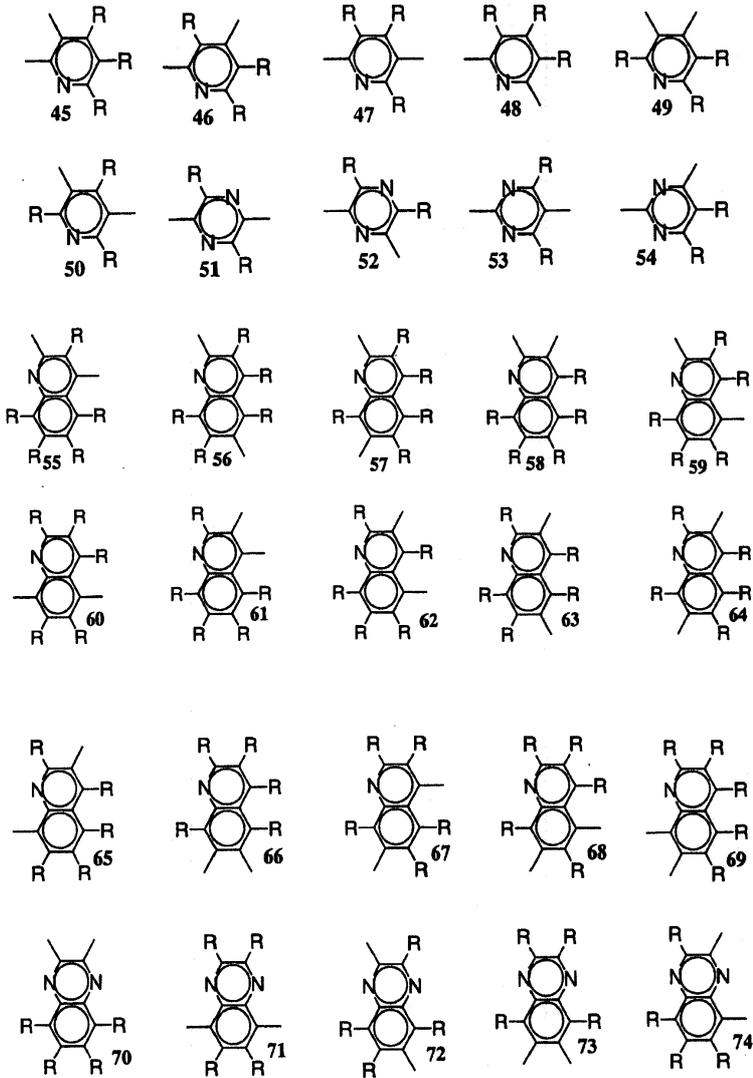
헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기(하기 표의 식 97 내지 101)을 들 수 있다.

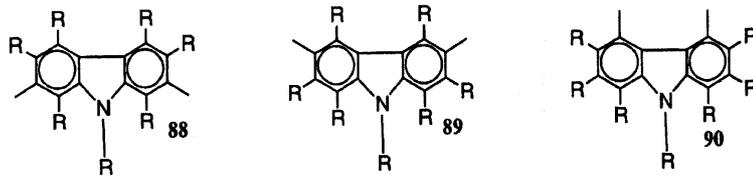
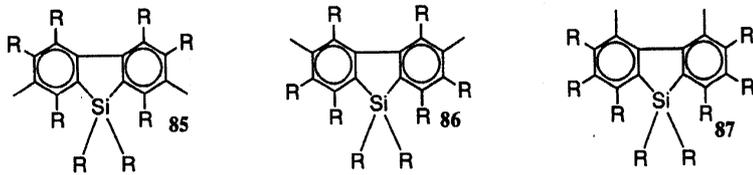
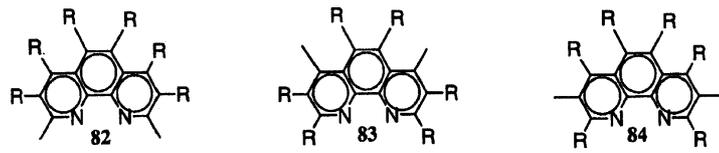
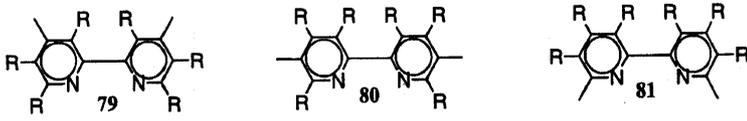
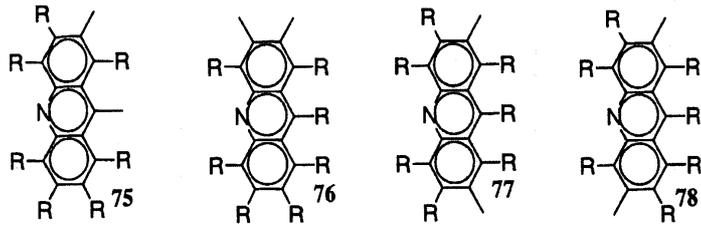
헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 축합 복소기(하기 표의 식 102 내지 111)을 들 수 있다.

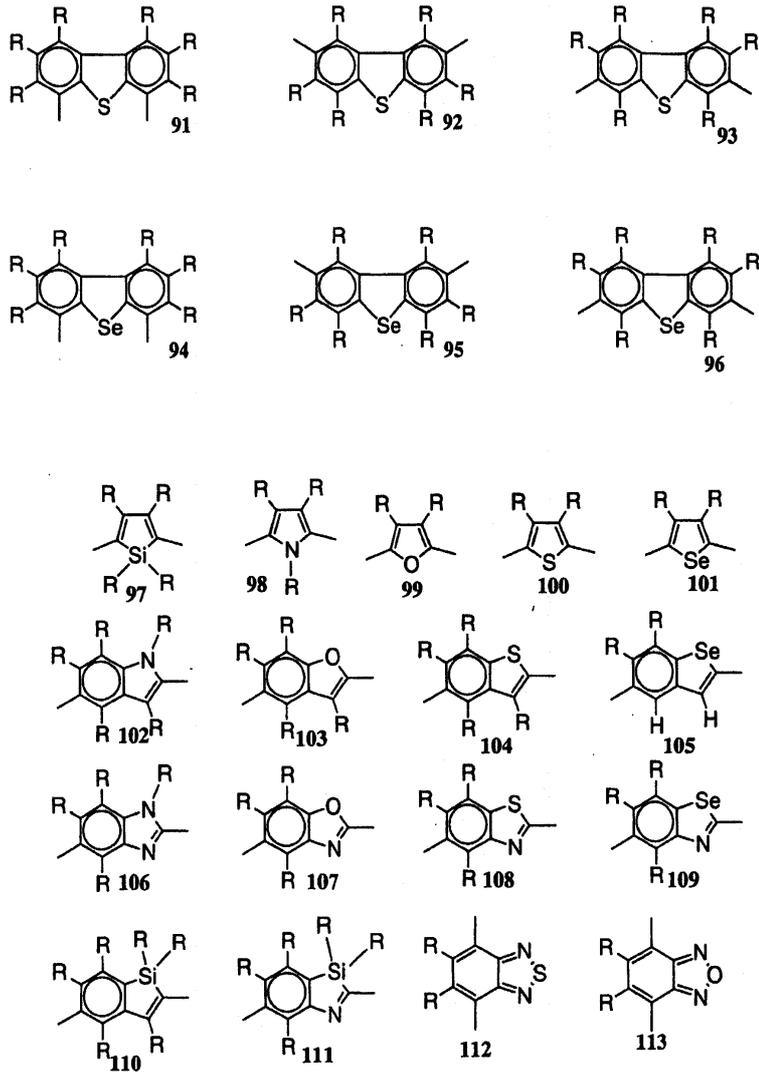
헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기이며 그의 헤테로 원자의 α 위치에 결합하여 2량체나 올리고머가 되어 있는 기:(하기 표의 식 112 내지 115)를 들 수 있다.

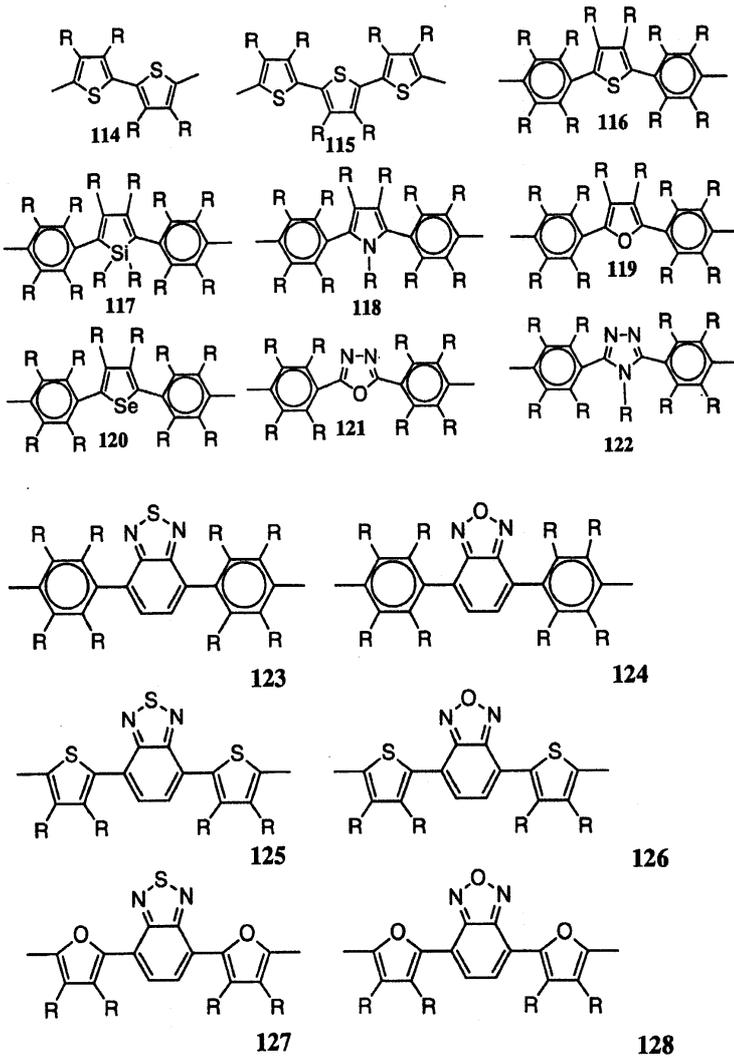
헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기이며 그의 헤테로 원자의 α 위치에서 페닐기와 결합되어 있는 기:(하기 표의 식 116 내지 122)를 들 수 있다.

헤테로 원자로서 산소, 질소, 황 등을 포함하는 5원환 축합 복소환기에 페닐기나 푸릴기, 티에닐기가 치환된 기:(하기 표의 식 123 내지 128)을 들 수 있다.



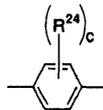






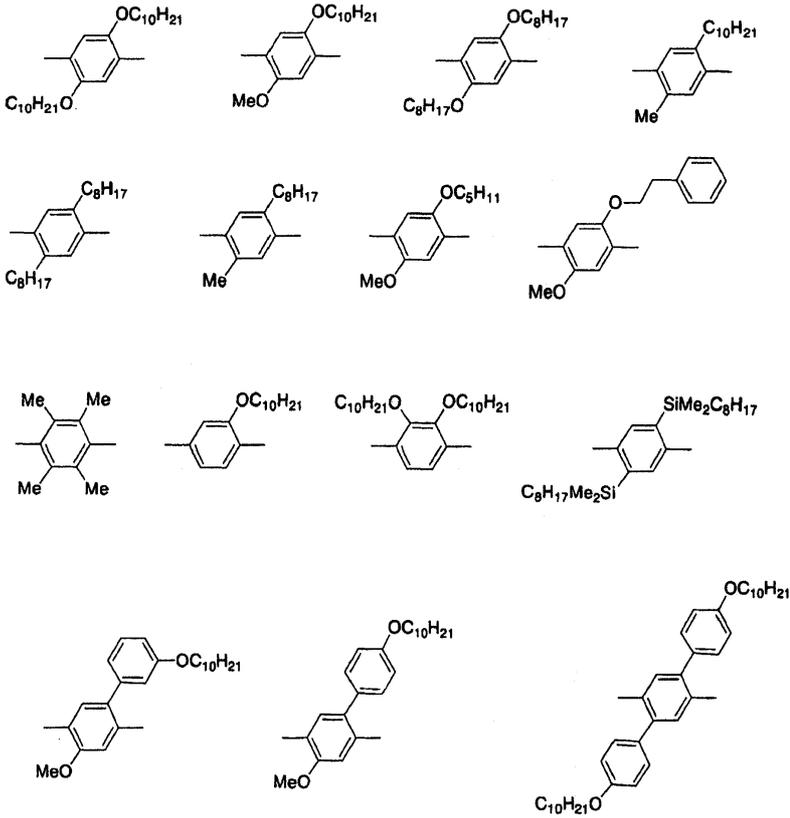
상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 중, 하기 화학식 9, 화학식 10, 화학식 11, 화학식 12, 화학식 13 또는 화학식 14로 표시되는 반복 단위가 발광 강도의 관점에서 바람직하다.

화학식 9

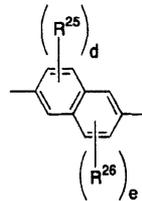


식 중, R<sup>24</sup>는 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이미노기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. c는 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

화학식 9의 구체예로서는, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

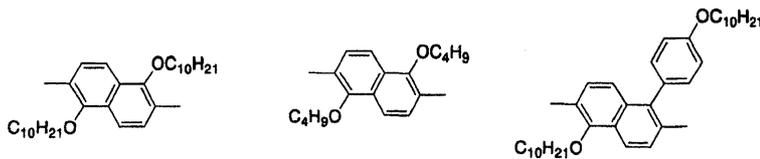


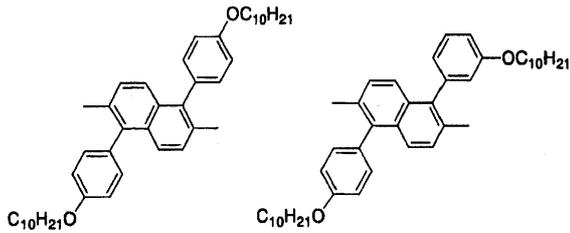
화학식 10



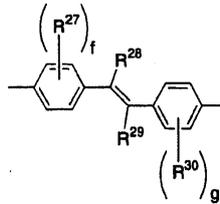
식 중, R<sup>25</sup> 및 R<sup>26</sup>은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이미노기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

화학식 10의 구체예로서는, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.



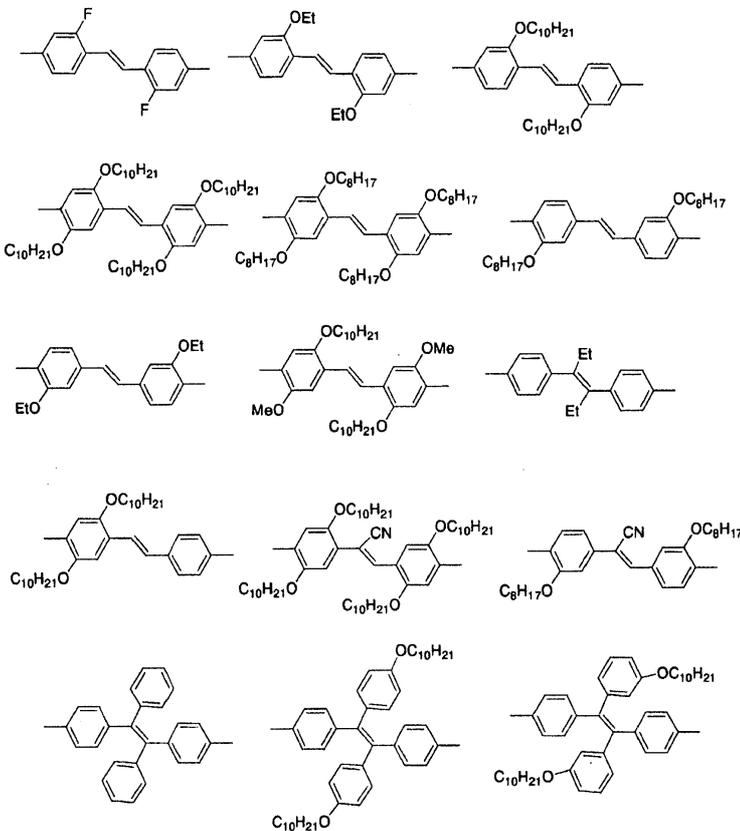


화학식 11

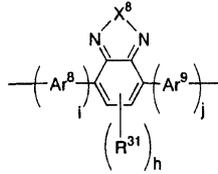


식 중, R<sup>27</sup> 및 R<sup>30</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이미노기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>28</sup> 및 R<sup>29</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.

화학식 11의 구체예로서는, 하기의 반복 단위를 들 수 있다

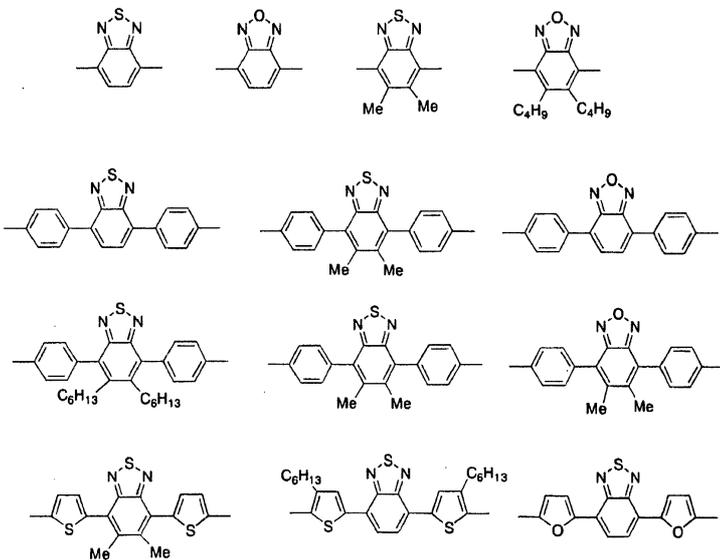


화학식 12

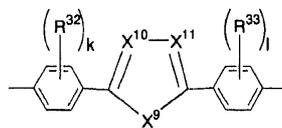


식 중, R<sup>31</sup>은 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이미노기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. h는 0 내지 2의 정수를 나타낸다. Ar<sup>8</sup> 및 Ar<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다. i 및 j는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X<sup>8</sup>은 O, S, SO, SO<sub>2</sub>, Se 또는 Te를 나타낸다.

화학식 12의 구체예로서는, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

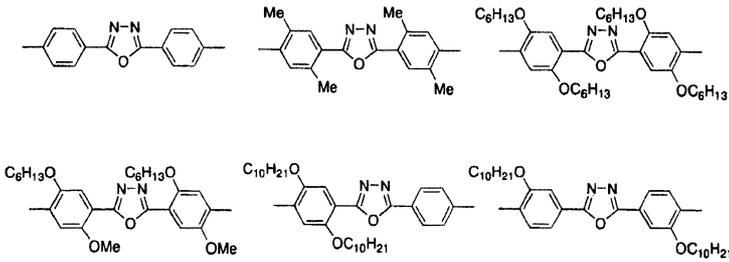


화학식 13

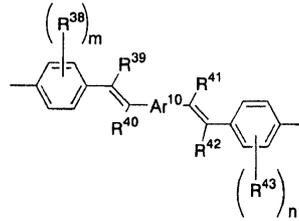


식 중, R<sup>32</sup> 및 R<sup>33</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이미노기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. k 및 l은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. X<sup>9</sup>은 O, S, SO, SO<sub>2</sub>, Se, Te, N-R<sup>34</sup> 또는 SiR<sup>35</sup>R<sup>36</sup>을 나타낸다. X<sup>10</sup> 및 X<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 N 또는 C-R<sup>37</sup>을 나타낸다. R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup> 및 R<sup>37</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다.

화학식 13의 구체예로서는, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.

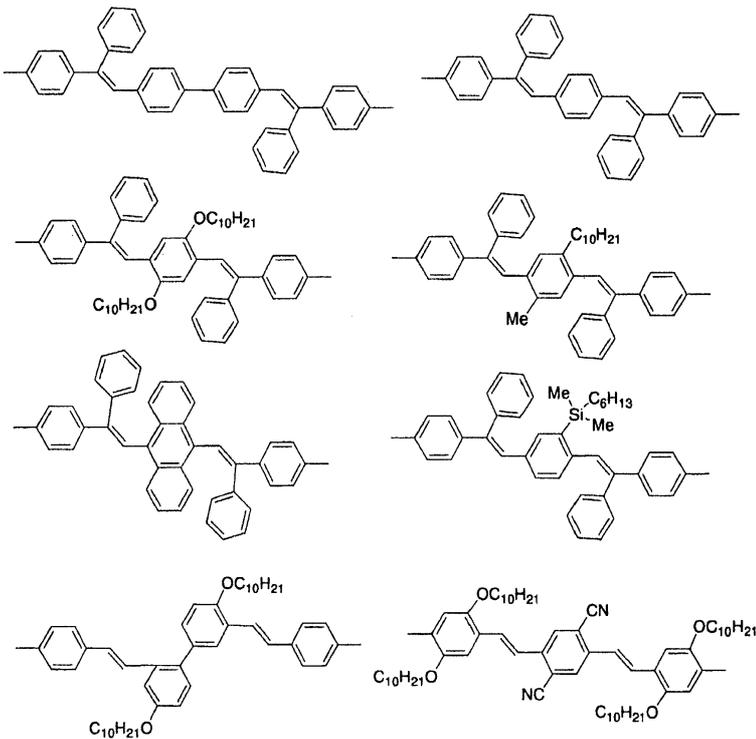


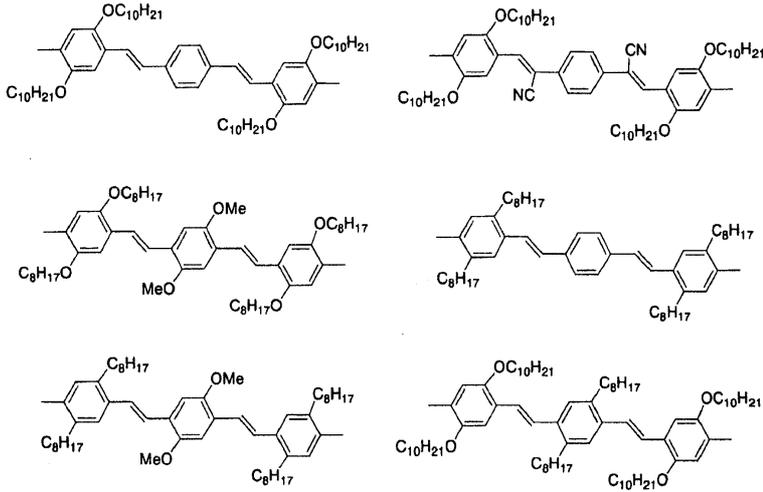
화학식 14



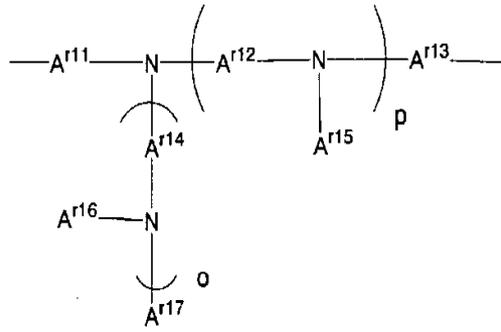
식 중, R<sup>38</sup> 및 R<sup>43</sup>은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이미노기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에틸닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> 및 R<sup>42</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. Ar<sup>10</sup>은 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다.

화학식 14의 구체예로서는, 하기의 반복 단위를 들 수 있다.



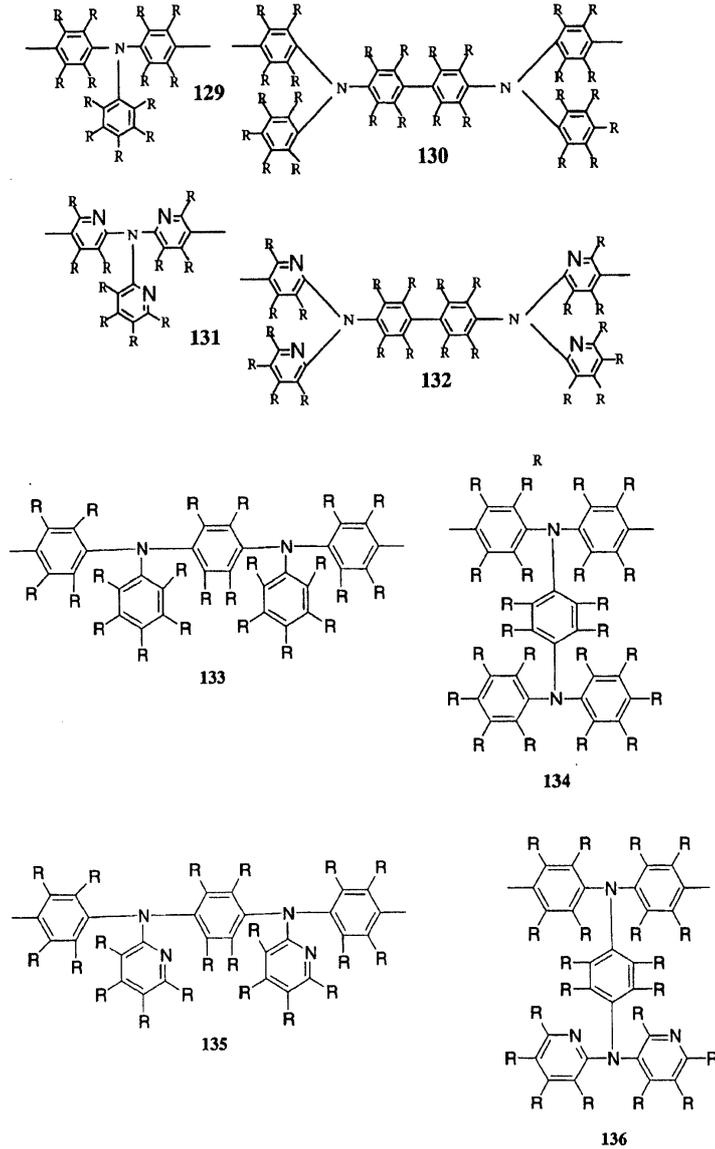


화학식 15



식 중, Ar<sup>11</sup>, Ar<sup>12</sup>, Ar<sup>13</sup> 및 Ar<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다. Ar<sup>15</sup>, Ar<sup>16</sup> 및 Ar<sup>17</sup>은 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, 0 ≤ o + p ≤ 1이다.

상기 화학식 15로 표시되는 반복 단위의 구체예로서는, 이하의 화학식 129 내지 136의 반복 단위를 들 수 있다.



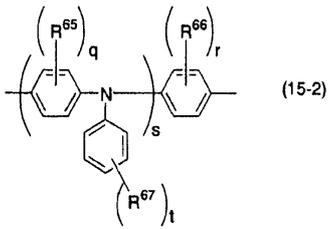
상기 화학식 129 내지 136에 있어서 R은 상기 화학식 1 내지 128의 R과 동일한 정의이다. 상기 예에 있어서, 1개의 구조식 중에 복수개의 R을 가지고 있지만, 이들은 동일할 수도 있고, 상이한 기일 수도 있다. 용매에의 용해성을 높이기 위해서는, 수소 원자 이외를 1개 이상 가지고 있는 것이 바람직하고, 또한 치환기를 포함시킨 반복 단위의 형상의 대칭성이 적은 것이 바람직하다.

또한, 상기 화학식에 있어서 R이 아릴기나 복소환기를 그의 일부에 포함하는 경우에는, 이들이 1개 이상의 치환기를 더 가질 수도 있다.

또한, 상기 화학식에 있어서 R이 알킬쇄를 포함하는 치환기에 있어서는, 이들은 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나 또는 이들의 조합일 수도 있고, 직쇄가 아닌 경우, 예를 들면 이소아밀기, 2-에틸헥실기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로헥실기, 4-C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬시클로헥실기 등이 예시된다. 고분자 화합물의 용매에의 용해성을 높이기 위해서는, 1개 이상에 환상 또는 분지가 있는 알킬쇄가 포함되는 것이 바람직하다.

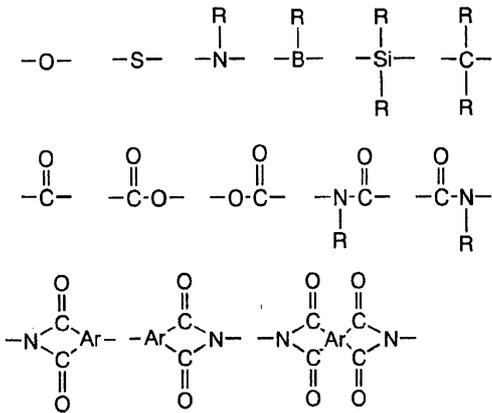
또한, 복수개의 R이 연결되어 환을 형성할 수도 있다. 또한, R이 알킬쇄를 포함하는 기인 경우에는, 상기 알킬쇄는 헤테로 원자를 포함하는 기로 중단되어 있을 수도 있다. 여기서, 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등이 예시된다.

상기 화학식 9 내지 15로 표시되는 반복 단위 중에서는, 상기 화학식 15로 표시되는 반복 단위가 보다 바람직하다. 그 중에서도 하기 화학식 (15-2)로 표시되는 반복 단위가 바람직하다.



식 중, R<sup>65</sup>, R<sup>66</sup> 및 R<sup>67</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이민 잔기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기 또는 시아노기를 나타낸다. q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. s는 1 내지 2의 정수를 나타낸다. t는 0 내지 5의 정수를 나타낸다.

또한, 화학식 5 내지 15에 있어서의 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 이미드기, 1가의 복소환기의 정의, 구체예는 상기 (29) 내지 (33)에 예시된 화합물 등이 가질 수도 있는 치환기의 그것과 동일하다.



또한, 본 발명의 고분자 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물은, 유기 용매에의 용해성이나, 상기 발광 재료에 있어서의 다른 성분과의 상용성을 개선한다는 관점에서, 예를 들면 화학식 1, 2, 3 또는 4로 표시되는 반복 단위로, 다른 구조의 단위를 공중합할 수도 있다.

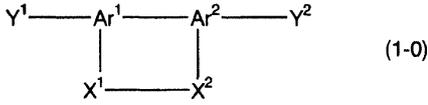
또한, 본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 랜덤, 블록 또는 그래프트 공중합체일 수도 있고, 이들의 중간적인 구조를 갖는 고분자, 예를 들면 블록성을 띤 랜덤 공중합체일 수도 있다. 또한, 주쇄에 분지가 있고, 말단부가 3개 이상인 경우도 포함된다.

또한, 본 발명의 고분자 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물의 말단기는, 중합 활성기가 그대로 남아 있으면, 소자로 만들었을 때의 발광 특성이나 수명이 저하될 가능성이 있기 때문에, 안정한 기로 보호되어 있을 수 있다. 주쇄의 공액 구조와 연속된 공액 결합을 가지는 것이 바람직하고, 예를 들면 탄소-탄소 결합을 통해 아릴기 또는 복소환기와 결합되어 있는 구조가 예시된다. 구체적으로는, 일본 특허 공개 (평)9-45478호 공보의 화학식 10에 기재된 치환기 등이 예시된다.

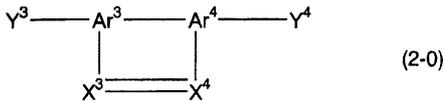
본 발명의 고분자 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물의 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량은 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>8</sup>이고, 바람직하게는 10<sup>4</sup> 내지 10<sup>6</sup>이다. 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>8</sup>이고, 바람직하게는 5×10<sup>4</sup> 내지 5×10<sup>6</sup>이다.

본 발명의 고분자 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물에 대한 양용매로서는, 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 테트라린, 데칼린, n-부틸벤젠 등이 예시된다. 고분자 화합물의 구조나 분자량에도 의하지만, 통상은 이들 용매에 0.1 중량% 이상 용해시킬 수 있다.

다음에 본 발명의 고분자 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 하기 화학식 (1-0) 또는 (2-0)로 표시되는 화합물을 원료의 하나로서 축합 중합함으로써 제조할 수 있다.



(식 중, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 상기와 동일하다. Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 봉산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화 메틸기, 봉산기, 포르밀기 또는 비닐기를 나타낸다.)

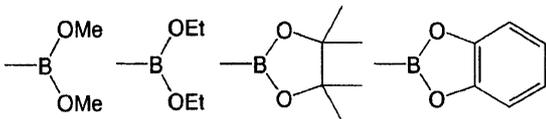


(식 중, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>는 상기와 동일하다. Y<sup>3</sup> 및 Y<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 봉산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화 메틸기, 봉산기, 포르밀기 또는 비닐기를 나타낸다.)

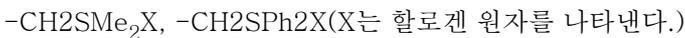
상기 화학식 (1-0) 또는 (2-0)로 표시되는 화합물 중, 합성상 및 관능기 변환 용이성의 관점에서, Y<sup>1</sup> 내지 Y<sup>4</sup>가 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 봉산에스테르기 또는 봉산기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 할로젠 원자이다.

여기서 알킬술포네이트기로서는, 메탄술포네이트기, 에탄술포네이트기, 트리플루오로메탄술포네이트기 등이 예시되며, 아릴술포네이트기로서는, 벤젠술포네이트기, p-톨루엔술포네이트기 등이 예시되고, 아릴알킬술포네이트기로서는, 벤질술포네이트기 등이 예시된다.

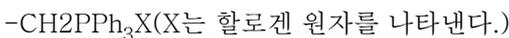
봉산에스테르기로서는, 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.



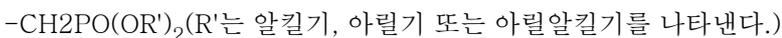
술포늄메틸기로서는, 하기 식으로 표시되는 기가 예시된다.



포스포늄메틸기로서는, 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.



포스포네이트메틸기로서는, 하기 화학식으로 표시되는 기가 예시된다.

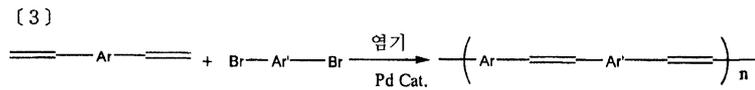
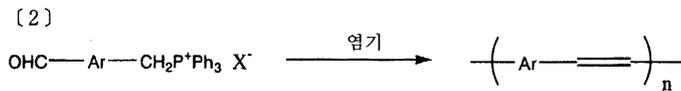
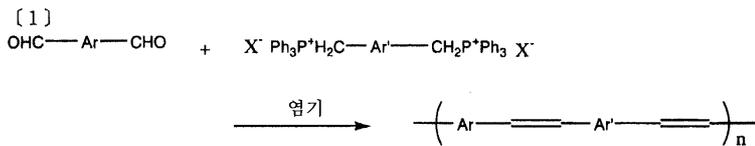


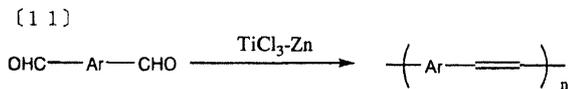
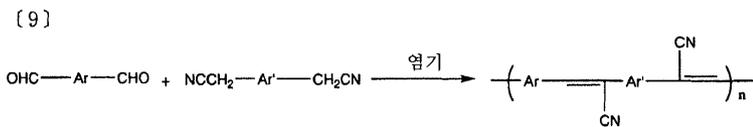
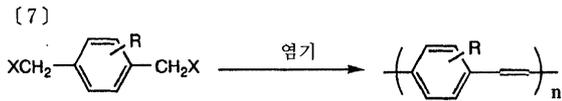
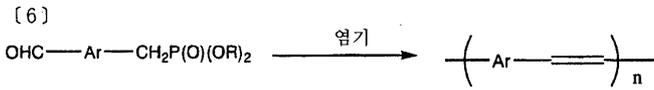
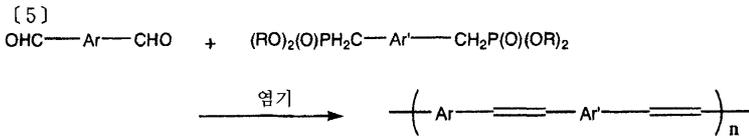
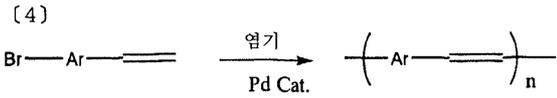
모노할로젠화 메틸기로서는, 불화메틸기, 염화메틸기, 브롬화메틸기, 요오드화메틸기가 예시된다.

축합 중합의 방법으로서, 주쇄에 비닐렌기를 갖는 경우에는, 필요에 따라서 그 밖의 단량체를 사용하고, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-202355호 공보에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

즉, [1] 알데히드기를 갖는 화합물과 포스포늄염기를 갖는 화합물과의 비티그(Wittig) 반응에 의한 중합, [2] 알데히드기와 포스포늄염기를 갖는 화합물의 비티그(Wittig) 반응에 의한 중합, [3] 비닐기를 갖는 화합물과 할로젠 원자를 갖는 화합물과의 헵(Heck) 반응에 의한 중합, [4] 비닐기와 할로젠 원자를 갖는 화합물의 헵(Heck) 반응에 의한 중합, [5] 알데히드기를 갖는 화합물과 알킬포스포네이트기를 갖는 화합물과의 호너-와즈워드-에몬스(호너(Horner)-Wadsworth-Emmons)법에 의한 중합, [6] 알데히드기와 알킬포스포네이트기를 갖는 화합물의 호너-와즈워드-에몬스(호너(Horner)-Wadsworth-Emmons)법에 의한 중합, [7] 할로젠화 메틸기를 2개 이상 갖는 화합물의 탈할로젠화수소법에 의한 중축합, [8] 술포늄염기를 2개 이상 갖는 화합물의 술포늄염 분해법에 의한 중축합, [9] 알데히드기를 갖는 화합물과 아세트니트릴기를 갖는 화합물과의 나베나겔(Knoevenagel) 반응에 의한 중합, [10] 알데히드기와 아세트니트릴기를 갖는 화합물의 나베나겔(Knoevenagel) 반응에 의한 중합 등의 방법, [11] 알데히드기를 2개 이상 갖는 화합물의 맥머리(McMurry) 반응에 의한 중합 등의 방법이 예시된다.

상기 [1] 내지 [11]의 중합에 대하여 이하에 식으로 나타낸다.



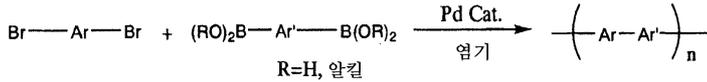


또한, 본 발명에 사용되는 고분자 화합물의 제조 방법으로서, 주쇄에 비닐렌기를 갖지 않는 경우에는, 필요에 따라서 그 밖의 단량체를 사용하고, 예를 들면

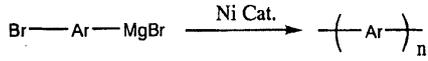
[12] 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, [13] Grignard 반응에 의해 중합하는 방법, [14] Ni(O) 촉매에 의해 중합하는 방법, [15] FeCl<sub>3</sub> 등의 산화제에 의해 중합하는 방법, 전기 화학적으로 산화 중합하는 방법, 또는 [16] 적당한 이탈기를 갖는 중간체 고분자의 분해에 의한 방법 등이 예시된다.

상기 [12] 내지 [16]까지의 중합법에 대하여 이하에 식으로 나타낸다.

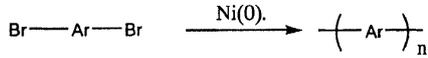
[ 1 2 ]



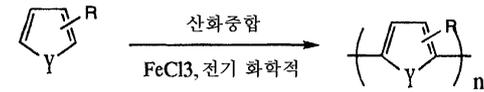
[ 1 3 ]



[ 1 4 ]

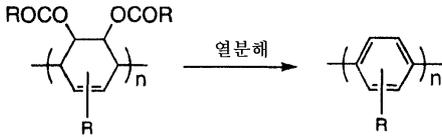


[ 1 5 ]



Y = S, NH

[ 1 6 ]



이들 중, 비티그(Wittig) 반응에 의한 중합, Heck 반응에 의한 중합, 호너-와즈워드-에몬스(호너(Horner)-Wadsworth-Emmons)법에 의한 중합, 나베나겔(Knoevenagel) 반응에 의한 중합 및 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, Grignard 반응에 의해 중합하는 방법, Ni(O) 촉매에 의해 중합하는 방법이, 구조 제어가 용이하기 때문에 바람직하다. 또한, 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, Grignard 반응에 의해 중합하는 방법, Ni(O) 촉매에 의해 중합하는 방법이 원료의 입수 용이성과 중합 반응 조작성의 간편함으로 인해 더욱 바람직하다.

단량체를, 필요에 따라서 유기 용매에 용해시키고, 예를 들면 알칼리나 적당한 촉매를 사용하여, 유기 용매의 용점 이상 비점 이하에서 반응시킬 수 있다. 예를 들면, 문헌["오가닉 리액션즈(Organic Reactions)", 제14권, 270 내지 490 페이지, 존 와일리 앤드 선즈(John Wiley & Sons, Inc.), 1965년, "오가닉 리액션즈(Organic Reactions)", 제27권, 345 내지 390 페이지, 존 와일리 앤드 선즈(John Wiley & Sons, Inc.), 1982년, "오가닉 신세스(Organic Syntheses)", 콜렉티브 제6권(Collective Volume VI), 407 내지 411 페이지, 존 와일리 앤드 선즈(John Wiley & Sons, Inc.), 1988년, 케미컬 리뷰(Chem Rev.), 제95권, 2457 페이지(1995년), 저어널 오브 오가노메탈릭 케미스트리(J. Organomet. Chem.), 제576권, 147 페이지(1999년), 저어널 오브 프랙티칼 케미스트리(J. Prakt. Chem.), 제336권, 247 페이지(1994년), 매크로몰레큘러 케미스트리 매크로몰레큘러 심포지움(Makromol. Chem., Macromol. Symp.), 제12권, 229 페이지(1987년)] 등에 기재된 공지된 방법을 사용할 수 있다.

유기 용매로서는, 사용되는 화합물이나 반응에 따라서도 다르지만, 일반적으로 부반응을 억제하기 위해서, 사용되는 용매는 충분히 탈산소 처리를 실시하고, 불활성 분위기화하여 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 또한, 동일하게 탈수 처리를 행하는 것이 바람직하다.(단, 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응과 같은 물과의 2상계에 의한 반응의 경우에는 적용되지 않음)

반응시키기 위해서 적절하게 알칼리나 적당한 촉매를 첨가한다. 이들은 사용되는 반응에 따라서 선택할 수 있다. 상기 알칼리 또는 촉매는, 반응에 사용되는 용매에 충분히 용해되는 것이 바람직하다. 알칼리 또는 촉매를 혼합하는 방법으로서, 반응액을 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기하에서 교반하면서 천천히 알칼리 또는 촉매의 용액을 첨가하거나, 반대로 알칼리 또는 촉매의 용액에 반응액을 천천히 첨가하는 방법이 예시된다.

본 발명에 사용되는 고분자 화합물을 고분자 LED의 발광 재료로서 사용하는 경우, 그의 순도가 발광 특성에 영향을 주기 때문에, 중합 전의 단량체를 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제한 후에 중합하는 것이 바람직하고, 또한 합성 후, 재침전 정제, 크로마토그래피에 의한 분별 등의 순화 처리를 하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 고분자 화합물의 제조 방법에 있어서, 각각의 단량체는 일괄 혼합하여 반응시킬 수도 있고, 필요에 따라서 분할하여 혼합할 수도 있다.

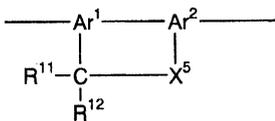
보다 구체적으로, 반응 조건에 대하여 서술하면, 비티그(Wittig) 반응, 호너(Horner) 반응, 나베나겔 반응 등의 경우에는, 단량체의 관능기에 대하여 당량 이상, 바람직하게는 1 내지 3 당량의 알칼리를 사용하여 반응시킨다. 알칼리로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 칼륨-t-부톡시드, 나트륨-t-부톡시드, 나트륨에틸레이트, 리튬메틸레이트 등의 금속 알코올레이트나, 수소화나트륨 등의 수소화 시약, 나트륨아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있다. 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 디옥산, 톨루엔 등이 사용된다. 반응의 온도는 통상 실온 내지 150 °C 정도에서 반응을 진행시킬 수 있다. 반응 시간은, 예를 들면 5 분간 내지 40 시간이지만, 충분히 중합이 진행되는 시간이면 되고, 또한 반응이 종료한 후에 장시간 방치할 필요는 없기 때문에, 바람직하게는 10 분간 내지 24 시간이다. 반응시의 농도는 너무 묽으면 반응의 효율이 나쁘고, 너무 진하면 반응의 제어가 어려워지기 때문에, 약 0.01 중량% 내지 용해되는 최대 농도의 범위에서 적절하게 선택할 수 있고, 통상은 0.1 중량% 내지 20 중량%의 범위이다. Heck(Heck) 반응의 경우에는, 팔라듐 촉매를 사용하고, 트리에틸아민 등의 염기의 존재하에서 단량체를 반응시킨다. N,N-디메틸포름아미드나 N-메틸피롤리돈 등의 비교적 비점이 높은 용매를 사용하고, 반응 온도는 80 내지 160 °C 정도, 반응 시간은 1 시간 내지 100 시간 정도이다.

스즈키(Suzuki) 커플링 반응의 경우에는, 촉매로서, 예를 들면 팔라듐 [테트라키스(트리페닐포스핀)], 팔라듐 아세테이트 류 등을 사용하고, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화바륨 등의 무기 염기, 트리에틸아민 등의 유기 염기, 불화세슘 등의 무기 염을 단량체에 대하여 당량 이상, 바람직하게는 1 내지 10 당량 첨가하여 반응시킨다. 무기염을 수용액으로 하여, 2상계로 반응시킬 수도 있다. 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드, 톨루엔, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등이 예시된다. 용매에도 의존하지만 50 내지 160 °C 정도의 온도가 바람직하게 사용된다. 용매의 비점 가까이까지 승온하여 환류시킬 수도 있다. 반응 시간은 1 시간 내지 200 시간 정도이다.

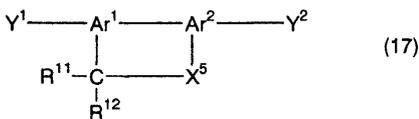
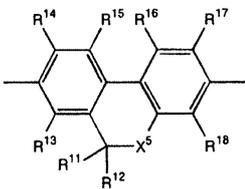
그리나드 반응의 경우에는, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디메톡시에탄등의 에테르계 용매 중에서 할로겐화물과 금속 Mg을 반응시켜 Grignard 시약 용액으로 하고, 이것과 별도로 준비한 단량체 용액을 혼합하며, 니켈 또는 팔라듐 촉매를 과잉 반응에 주의하면서 첨가한 후에 승온하여 환류시키면서 반응시키는 방법이 예시된다. 그리나드 시약은 단량체에 대하여 당량 이상, 바람직하게는 1 내지 1.5당량, 보다 바람직하게는 1 내지 1.2 당량 이용한다. 이들 이외의 방법으로 중합하는 경우에도, 공지된 방법에 따라서 반응시킬 수 있다.

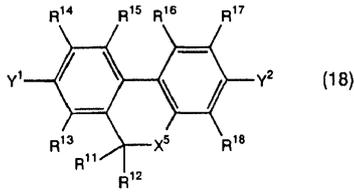
예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물 중, 하기 화학식 3 및 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물은 각각 하기 화학식 (17) 및 (18)로 표시되는 화합물을 원료의 하나로서 축중합함으로써 각각 제조할 수 있다.

<화학식 3>



<화학식 4>

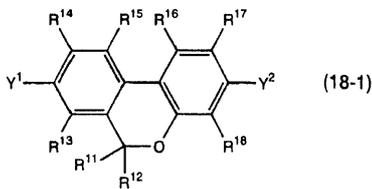




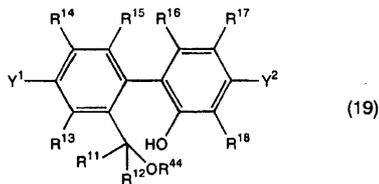
식 중, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 3개의 방향족 탄화수소기 또는 3개의 복소환기를 나타낸다. R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1개의 복소환기를 나타낸다. X<sup>5</sup>는 O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)을 나타낸다. R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1개의 복소환기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>14</sup>와 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>과 R<sup>17</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화 메틸기, 붕산기, 포르밀기 또는 비닐기를 나타낸다.

상기 화학식 (17) 및 (18)로 표시되는 화합물 중, 합성상 및 관능기 변환 용이성의 관점에서, Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>가 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기 또는 붕산기인 것이 바람직하다.

상기 화학식 (18)로 표시되는 화합물 중, 하기 화학식 (18-1)로 표시되는 화합물은 하기 화학식 (19)로 표시되는 화합물을 산의 존재하에 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



(식 중, R<sup>11</sup> 내지 R<sup>18</sup>, Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 상기와 동일하다.)



(식 중, R<sup>11</sup> 내지 R<sup>18</sup>, Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 상기와 동일하다. R<sup>44</sup>는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1개의 복소환기를 나타낸다.)

상기 화학식 (18-1)의 합성에 사용되는 산으로서는, 루이스산, 브뢴스테드산 중 어느 것일 수도 있고, 염산, 브롬산, 불화수소산, 황산, 질산, 포름산, 아세트산, 프록피온산, 옥살산, 벤조산, 불화붕소, 염화알루미늄, 염화주석(IV), 염화철(II), 4 염화티탄 또는 이들의 혼합물이 예시된다.

반응의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 용매의 존재하에 실시할 수 있다. 반응 온도는 -80 °C 내지 용매의 비점이 바람직하다.

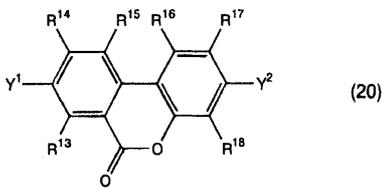
반응에 사용되는 용매로서는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 포화 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 불포화 탄화수소, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 클로로부탄, 브로모부탄, 클로로펜탄, 브로모펜탄, 클로로헥

산, 브로모헥산, 클로로시클로헥산, 브로모시클로헥산 등의 할로젠화 포화 탄화수소, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로젠화 불포화 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, t-부틸알코올 등의 알코올류, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등의 카르복실산류, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 등의 에테르류, 염산, 브롬산, 불화수소산, 황산, 질산 등의 무기산 등이 예시되고, 단일 용매 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

반응 후에는, 예를 들면 물로 켄칭한 후에 유기 용매로 추출하고, 용매를 증류 제거하는 등의 통상의 후처리로 얻을 수 있다. 생성물의 단리 후, 정제는 크로마토그래피에 의한 분취나 재결정 등의 방법에 의해 행할 수 있다.

상기 화학식 (19)로 표시되는 화합물 중, 합성 용이성, 및 관능기 변환 용이성의 관점에서, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>가 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기 또는 붕산기인 것이 바람직하다.

상기 화학식 (19)로 표시되는 화합물은, 하기 화학식 (20)으로 표시되는 화합물과 그리나드 시약 또는 유기 Li 화합물을 반응시킴으로써 합성할 수 있다.



(식 중, R<sup>13</sup> 내지 R<sup>18</sup>, Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

상기 반응에 사용되는 그리나드 시약으로서, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 프로필마그네슘 클로라이드, 프로필마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 헥실마그네슘 브로마이드, 옥틸마그네슘 브로마이드, 데실마그네슘 브로마이드, 알릴마그네슘 클로라이드, 알릴마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 나프틸마그네슘 브로마이드, 톨릴마그네슘 브로마이드 등이 예시된다.

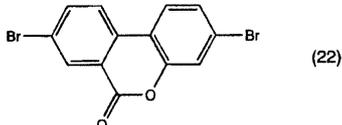
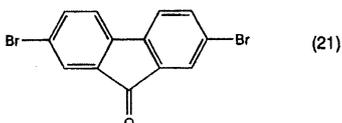
유기 Li 화합물로서는, 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 부틸리튬, 페닐리튬, 나프틸리튬, 벤질리튬, 톨릴리튬 등이 예시된다.

반응 방법은 특별히 한정되지 않지만, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서 용매의 존재하에 실시할 수 있다. 반응 온도는 -80 °C 내지 용매의 비점이 바람직하다.

반응에 사용되는 용매로서는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 포화 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 불포화 탄화수소, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 등의 에테르류 등이 예시되고, 단일 용매 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

반응 후에는, 예를 들면 물로 켄칭한 후에 유기 용매로 추출하고, 용매를 증류 제거하는 등의 통상의 후처리로 얻을 수 있다. 생성물의 단리 후, 정제는 크로마토그래피에 의한 분취나 재결정 등의 방법에 의해 행할 수 있다.

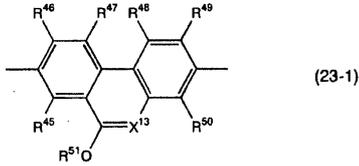
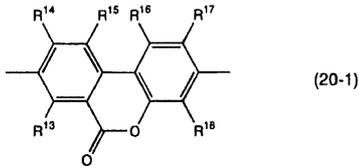
또한, 본 발명은 상기 화학식 (20)으로 표시되는 화합물 중, 하기 화학식 (22)로 표시되는 화합물은 하기 화학식 (21)로 표시되는 화합물과 과붕산나트륨을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.



반응 방법은 아세트산, 트리플루오로아세트산, 프로피온산, 부티르산 등의 카르복실산 용매의 존재하에 실시할 수 있다. 용해성을 높이기 위해서, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 벤젠, 톨루엔 등과의 혼합 용매계에서 행하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 0 °C 내지 용매의 비점이 바람직하다.

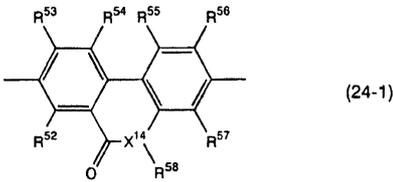
반응 후에는, 예를 들면 물로 켄칭한 후에 유기 용매로 추출하고, 용매를 증류 제거하는 등의 통상의 후처리로 얻을 수 있다. 생성물의 단리 후, 정제는 크로마토그래피에 의한 분취나 재결정 등의 방법에 의해 행할 수 있다.

또한, 하기 화학식 (20-1), (23-1), (24-1) 및 (25-1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물은 각각 상기 화학식 (20), 하기 화학식 (23), (24) 및 (25)로 표시되는 화합물을 원료의 하나로서 축중합함으로써 각각 제조할 수 있다.

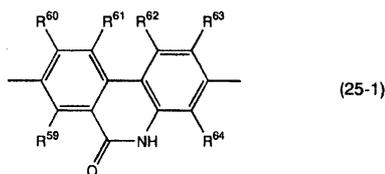


식 중, X<sup>13</sup>은 붕소 원자, 질소 원자 또는 인 원자를 나타낸다. R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup>, R<sup>48</sup>, R<sup>49</sup>, R<sup>50</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다.

R<sup>46</sup>과 R<sup>47</sup>, R<sup>48</sup>과 R<sup>49</sup>는 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다. R<sup>51</sup>은 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다.

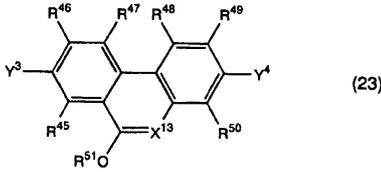


식 중, X<sup>14</sup>는 붕소 원자, 질소 원자 또는 인 원자를 나타낸다. R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup>, R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup> 및 R<sup>57</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>53</sup>과 R<sup>54</sup>, R<sup>55</sup>와 R<sup>56</sup>은 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다. R<sup>58</sup>은 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다.

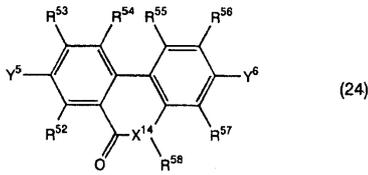


식 중, R<sup>59</sup>, R<sup>60</sup>, R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup>, R<sup>63</sup> 및 R<sup>64</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 이미드기, 이

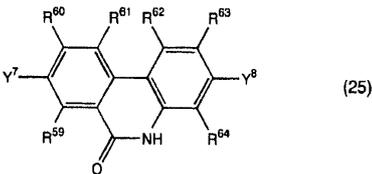
민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>60</sup>과 R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup>와 R<sup>63</sup>은 서로 연결하여 환을 형성할 수도 있다.



식 중, X<sup>13</sup>, R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup>, R<sup>48</sup>, R<sup>49</sup>, R<sup>50</sup> 및 R<sup>51</sup>은 상기와 동일하다. Y<sup>3</sup> 및 Y<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화 메틸기, 붕산기, 포르밀기 또는 비닐기를 나타낸다.



식 중, X<sup>14</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup>, R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup>, R<sup>57</sup> 및 R<sup>58</sup>은 상기와 동일하다. Y<sup>5</sup> 및 Y<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화 메틸기, 붕산기, 포르밀기 또는 비닐기를 나타낸다.



식 중, R<sup>59</sup>, R<sup>60</sup>, R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup>, R<sup>63</sup> 및 R<sup>64</sup>는 상기와 동일하다. Y<sup>7</sup> 및 Y<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산에스테르기, 술포늄메틸기, 포스포늄메틸기, 포스포네이트메틸기, 모노할로젠화 메틸기, 붕산기, 포르밀기 또는 비닐기를 나타낸다.

상기 화학식 (23) 및 (24)로 표시되는 화합물은, 상기 화학식 (25)로 표시되는 화합물과 염기의 존재하에 할로젠화물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

사용되는 염기로서는, 수소화리튬, 수소화나트륨, 수소화칼륨 등의 금속 히드라이드, 메틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 페닐리튬 등의 유기 리튬 시약, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 알릴마그네슘 브로마이드, 알릴마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드 등의 그리나드 약, 리튬디이소프로필아미드, 리튬헥사메틸디실라디드, 나트륨헥사메틸디실라디드, 칼륨헥사메틸디실라디드 등의 알칼리 금속 아마이드, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 무기 염기, 또는 이들의 혼합물이 예시된다.

할로젠화물로서는, 염화메틸, 브롬화메틸, 요오드화메틸, 염화에틸, 브롬화에틸, 요오드화에틸, 염화프로필, 브롬화프로필, 요오드화프로필, 염화부틸, 브롬화부틸, 요오드화부틸, 염화헥실, 브롬화헥실, 염화옥틸, 브롬화옥틸, 염화데실, 염화알릴, 브롬화알릴, 염화벤질, 브롬화벤질, 염화벤질, 브롬화벤질, 염화톨릴, 브롬화톨릴, 요오드화톨릴, 염화아니실, 브롬화아니실, 요오드화아니실 등이 예시된다.

반응은 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에 용매의 존재하에서 실시할 수 있다. 반응 온도는 용매의 용점 내지 비점이 바람직하다.

반응에 사용되는 용매로서는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 등의 포화 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등의 불포화 탄화수소, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 등의 에테르류 등이 예시되고, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘 등의 아민류, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸모르폴린옥시드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류 등이 예시되고, 단일 용매 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

반응 후에는, 예를 들면 물로 켄칭한 후에 유기 용매로 추출하고, 용매를 증류 제거하는 등의 통상의 후처리로 얻을 수 있다. 생성물의 단리 후, 정제는 크로마토그래피에 의한 분취나 재결정 등의 방법에 의해 행할 수 있다.

본 발명에 사용되는 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료(삼중항 발광 재료)에 대하여 설명한다. 여기서 상기 고분자 발광 재료로서는, 예를 들면 인광 발광이나, 상기 인광 발광에 부가적으로 형광 발광이 관측되는 재료도 포함된다.

삼중항 발광 재료를 발광층에 사용되는 경우, 상기 재료에는 매트릭스로서의 고분자 화합물과 저분자량의 삼중항 발광 화합물을 포함하는 조성물이 사용하는 경우가 있다. 또한, 고분자의 측쇄, 주쇄 또는 말단에 삼중항 발광 화합물의 구조를 갖는 고분자 착체 화합물로서 사용하는 경우도 있다. 또한, 매트릭스로서의 고분자 화합물과 고분자 착체 화합물을 포함하는 조성물로서 사용하는 경우도 있다.

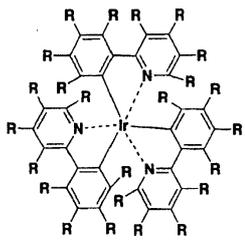
고분자 발광 재료용 조성물의 성분으로서 사용되는 삼중항 발광 화합물로서는, 예를 들면 종래부터 저분자계의 EL 발광성 재료로서 이용되어 온 금속 착체 화합물(삼중항 발광 착체 화합물)을 들 수 있다. 이들은, 예를 들면 문헌[Nature, (1998), 395, 151, Appl. Phys. Lett.(1999), 75(1), 4, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.(2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices IV), 119, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123. 4304, Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596, Syn. Met., (1998), 94(1), 103, Syn. Met., (1999), 99(2), 1361, Adv. Mater., (1999), 11(10), 852] 등에 개시되어 있다.

삼중항 발광 착체 화합물의 중심 금속으로서는, 통상, 원자 번호 50 이상의 원자이며, 상기 착체에 스핀-궤도 상호 작용이 있고, 일중항 상태와 삼중항 상태 사이의 항간 교차를 일으킬 수 있는 금속이다.

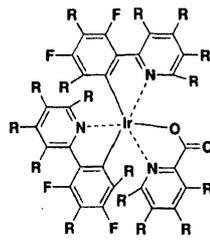
삼중항 발광 착체 화합물의 중심 금속으로서는, 예를 들면 레늄, 이리듐, 오스뮴, 스칸듐, 이트륨, 백금, 금, 및 란타늄족류의 유로피움, 테르븀, 툴륨, 디스프로슘, 사마륨, 프라세오디뮴, 가돌리늄 등을 들 수 있고, 레늄, 이리듐, 백금, 금, 유로피움이 바람직하며, 레늄, 이리듐, 백금, 금이 특히 바람직하다.

삼중항 발광 착체 화합물의 배위자로서는, 예를 들면 8-퀴놀리놀 및 그의 유도체, 벤조퀴놀리놀 및 그의 유도체, 2-페닐-피리딘 및 그의 유도체, 2-페닐-벤조티아졸 및 그의 유도체, 2-페닐-벤조옥사졸 및 그의 유도체, 포르피린 및 그의 유도체 등을 들 수 있다.

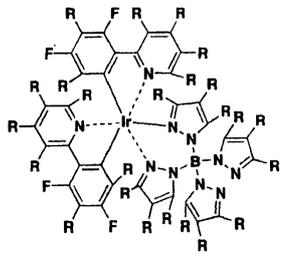
삼중항 발광 착체 화합물로서는, 예를 들면 이하의 것(PL-1 내지 PL-37)을 들 수 있다.



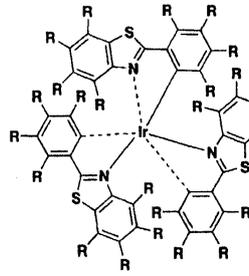
(PL-1)



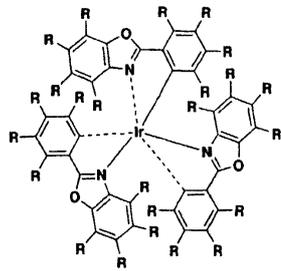
(PL-2)



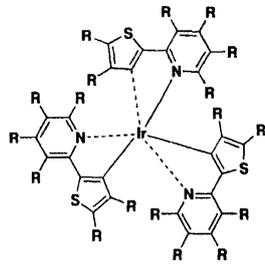
(PL-3)



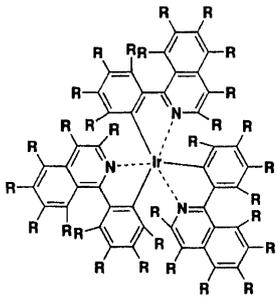
(PL-4)



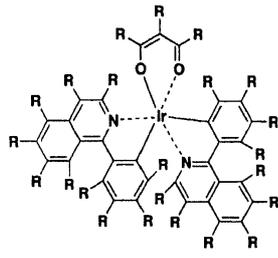
(PL-5)



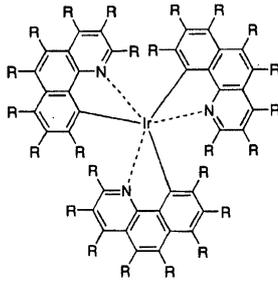
(PL-6)



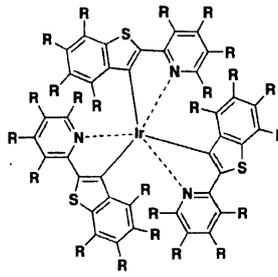
(PL-7)



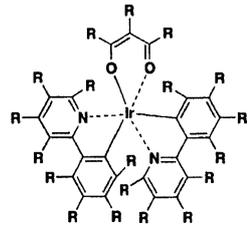
(PL-8)



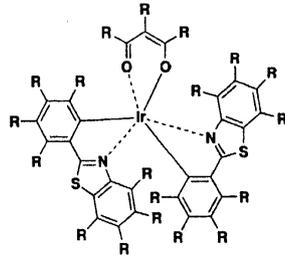
(PL-9)



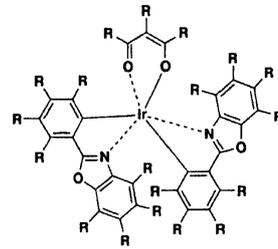
(PL-10)



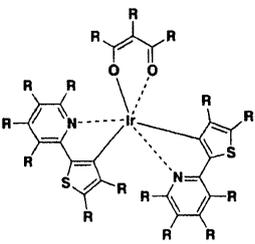
(PL-11)



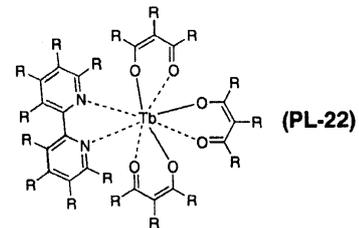
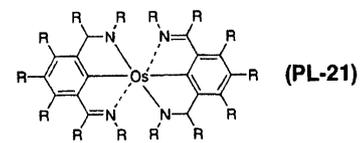
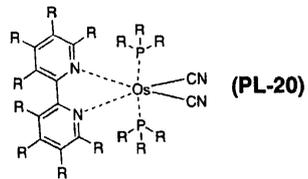
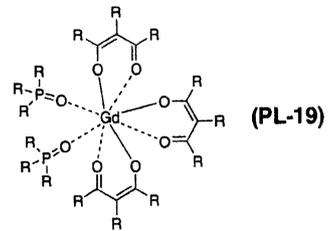
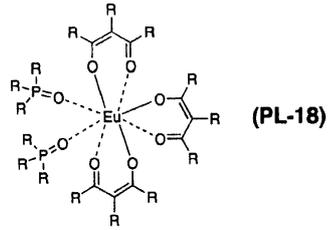
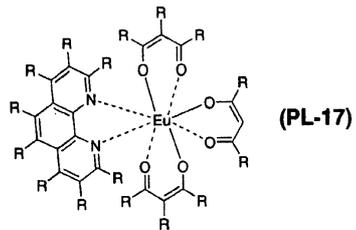
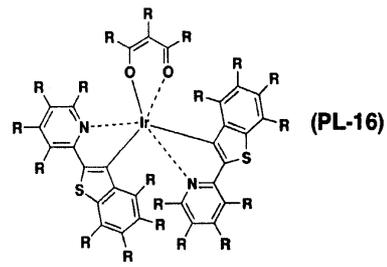
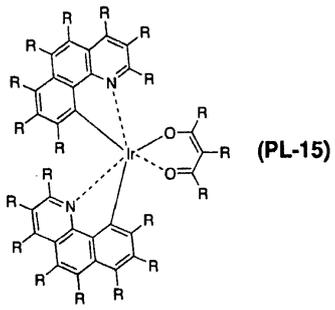
(PL-12)

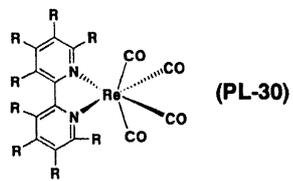
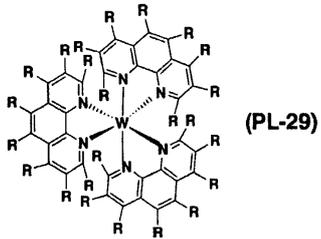
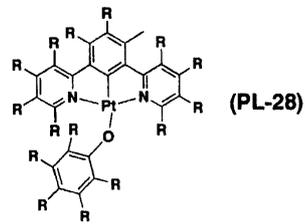
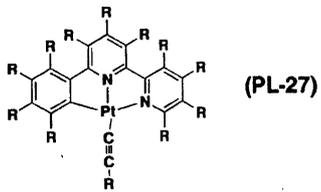
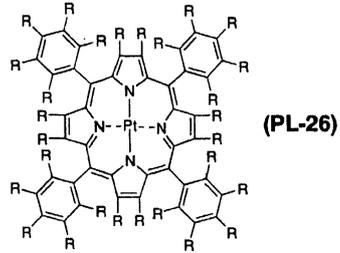
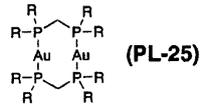
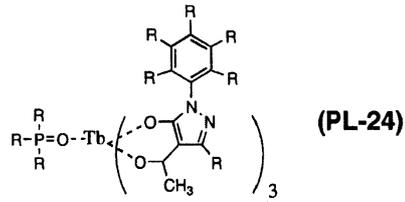
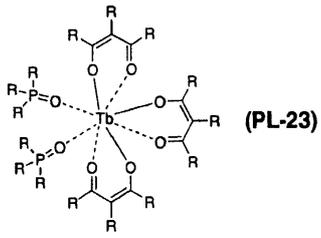


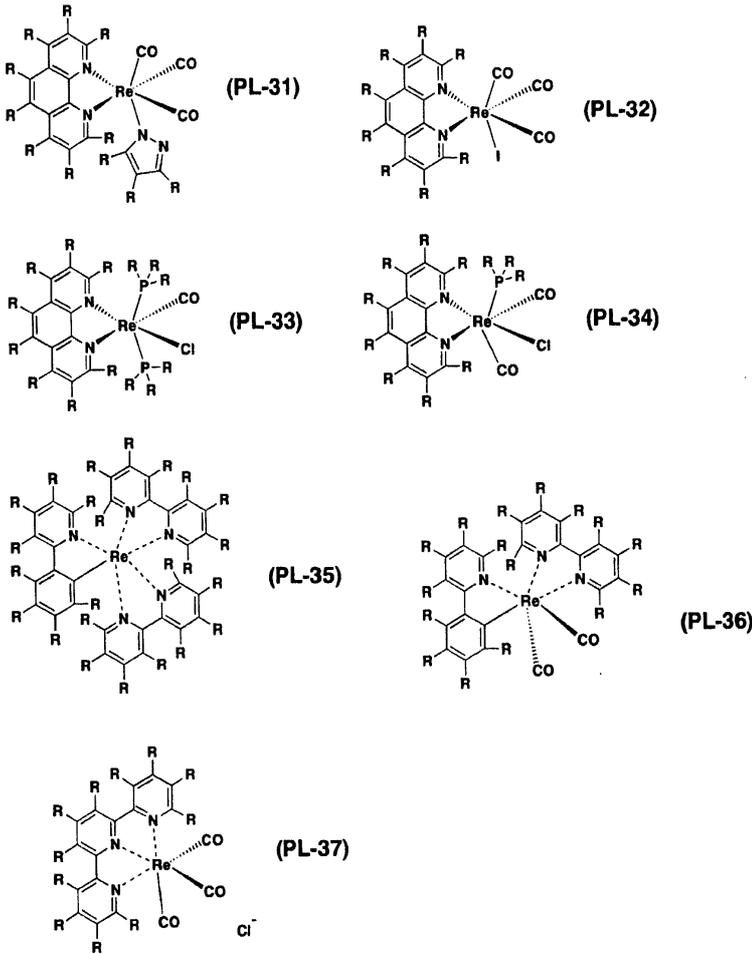
(PL-13)



(PL-14)

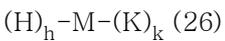






여기서, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아릴아미노기, 1가의 복소환기 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 용매에의 용해성을 높이기 위해서는, 알킬기, 알콕시기가 바람직하고, 또한 치환기를 포함시킨 반복 단위의 형상의 대칭성이 적은 것이 바람직하다.

삼중항 발광 착체로서, 더욱 상세하게 예를 들면, 하기 화학식 (26)으로 표시되는 구조를 들 수 있다.



식 중, K는 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 M과 결합하는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자, 할로젠 원자 또는 수소 원자를 나타낸다. 또한, h는 0 내지 5의 정수, k는 1 내지 5의 정수, h+k는 1 내지 5의 정수를 나타낸다.

여기서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 M과 결합하는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자로서는, 알킬기, 알콕실옥시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 치환 아미노기, 술포네이트기, 시아노기, 1가의 복소환기, 카르보닐 화합물, 에테르, 아민, 이민, 포스핀, 아인산에스테르(포스파이트), 술피드, 알켄 배위자, 알킨 배위자, 이소니트릴 배위자, 포스핀옥시드 배위자, 아인산에스테르, 술폰 배위자, 술폭시드 배위자 및 카르복실기를 들 수 있다. 이 배위자의 M과의 결합은 배위 결합일 수도 공유 결합일 수도 있다. 또한, 이들을 조합한 다좌 배위자일 수도 있다.

알킬기, 알킬옥시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 치환 아미노기, 1가의 복소환기는 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>에 있어서의 설명과 동일하다.

술포네이트기로서는, 탄소수가 2 내지 20인 것이 바람직하고, 벤젠술포네이트기, p-톨루엔술포네이트기, 메탄술포네이트기, 에탄술포네이트기, 트리플루오로메탄술포네이트기가 예시된다.

카르보닐 화합물로서는, 산소 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 20인 것이 바람직하며, 예를 들면 일산화탄소나 아세톤, 벤조페논 등의 케톤류, 아세틸아세톤, 아세나프토퀴논 등의 디케톤류가 예시된다.

에테르로서는 산소 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 40이 바람직하며, 예를 들면 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄 등이 예시된다.

아민으로서는, 질소 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 60인 것이 바람직하며, 예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리벤질아민, 트리페닐아민, 디메틸페닐아민, 메틸디페닐아민 등의 모노아민, 1,1,2,2-테트라메틸에틸렌디아민, 1,1,2,2-테트라페닐에틸렌디아민, 1,1,2,2-테트라메틸-o-페닐렌디아민 등의 디아민이 예시된다.

이민으로서는, 질소 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 30인 것이 바람직하며, 예를 들면 벤질리덴아닐린, 벤질리덴벤질아민, 벤질리덴메틸아민등의 모노이민, 디벤질리덴에틸렌디아민, 디벤질리덴-o-페닐렌디아민, 2,3-비스(아닐리노)부탄 등의 디이민이 예시된다.

포스핀으로서는, 인 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 60인 것이 바람직하며, 예를 들면 트리페닐포스핀, 디페닐포스피노에탄, 디페닐포스피노프로판이 예시된다.

포스파이트로서는, 인 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 60인 것이 바람직하며, 예를 들면 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리페닐포스파이트가 예시된다.

술피드로서는, 황 원자에서 M과 배위 결합하는 것이고, 탄소수가 2 내지 40인 것이 바람직하고, 예를 들면 디메틸술피드, 디에틸술피드, 디페닐술피드, 티오아니솔이 예시된다.

알켄 배위자로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 20인 것이 바람직하고, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센 또는 데센 등을 들 수 있다.

알킨 배위자로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 20인 것이 바람직하고, 예를 들면 아세틸렌, 페닐아세틸렌 또는 디페닐아세틸렌 등을 들 수 있다.

이소니트릴 배위자로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 30인 것이 바람직하고, 예를 들면 t-부틸이소니트릴 또는 페닐이소니트릴 등을 들 수 있다.

포스핀옥시드 배위자로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 30인 것이 바람직하고, 예를 들면, 트리부틸포스핀옥시드 또는 트리페닐포스핀옥시드 등을 들 수 있다.

아인산에스테르로서는, M과 인 원자에서 배위 결합하는 것이며 탄소수가 2 내지 60인 것이 바람직하고, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리벤질포스파이트가 예시된다.

술포 배위자로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 40인 것이 바람직하고, 예를 들면 디메틸술포 또는 디부틸술포 등을 들 수 있다.

술폭시드 배위자로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 40인 것이 바람직하고, 예를 들면 디메틸술폭시드 또는 디부틸술폭시드 등을 들 수 있다.

카르복실기로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 2 내지 20인 것이 바람직하고, 예를 들면 아세트시기, 나프테네이트기 또는 2-에틸헥사노에이트기 등을 들 수 있다.

이들이 결합한 다좌의 배위자(2자리 이상의 기)로서는, 탄소수가 2 내지 60인 것이 바람직하고, 페닐피리딘, 2-(파라페닐페닐)피리딘, 2-페닐벤조옥사졸, 2-(파라페닐페닐)벤조옥사졸, 2-페닐벤조티아졸, 2-(파라페닐페닐)벤조티아졸 등, 복

소환과 벤젠환이 결합한 기, 2-(4-티오펜-2-일)피리딘, 2-(4-페닐티오펜-2-일)피리딘, 2-(벤조티오펜-2-일)피리딘, 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린등, 2개 이상의 복소환이 결합한 기, 아세틸아세토네이트, 디벤조메틸레이트, 테노일트리플루오로아세토네이트 등의 아세토네이트류가 예시된다.

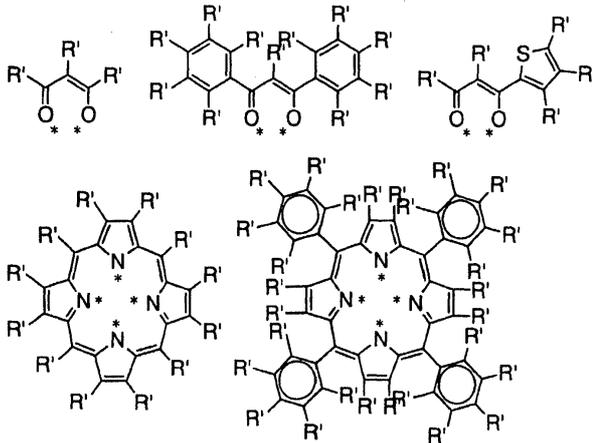
M은 원자 번호 50 이상이며, 스핀-궤도 상호 작용에 의해 본 화합물에 있어서 일중항 상태와 삼중항 상태 사이의 항간 교차를 일으킬 수 있는 금속 원자를 나타낸다.

M으로 표시되는 원자로서는, 레늄 원자, 이리듐 원자, 오스뮴 원자, 스칸듐 원자, 이트륨 원자, 백금 원자, 금 원자, 및 란타넘 족류의 유로피움 원자, 테르븀 원자, 툴륨 원자, 디스프로슘 원자, 사마륨 원자, 프라세오디뮴 원자, 가돌리늄 원자 등이 예시되고, 바람직하게는 레늄 원자, 이리듐 원자, 백금 원자, 금 원자, 유로피움 원자이고, 발광 효율의 점에서 보다 바람직하게는, 레늄 원자, 이리듐 원자, 백금 원자, 금 원자이다.

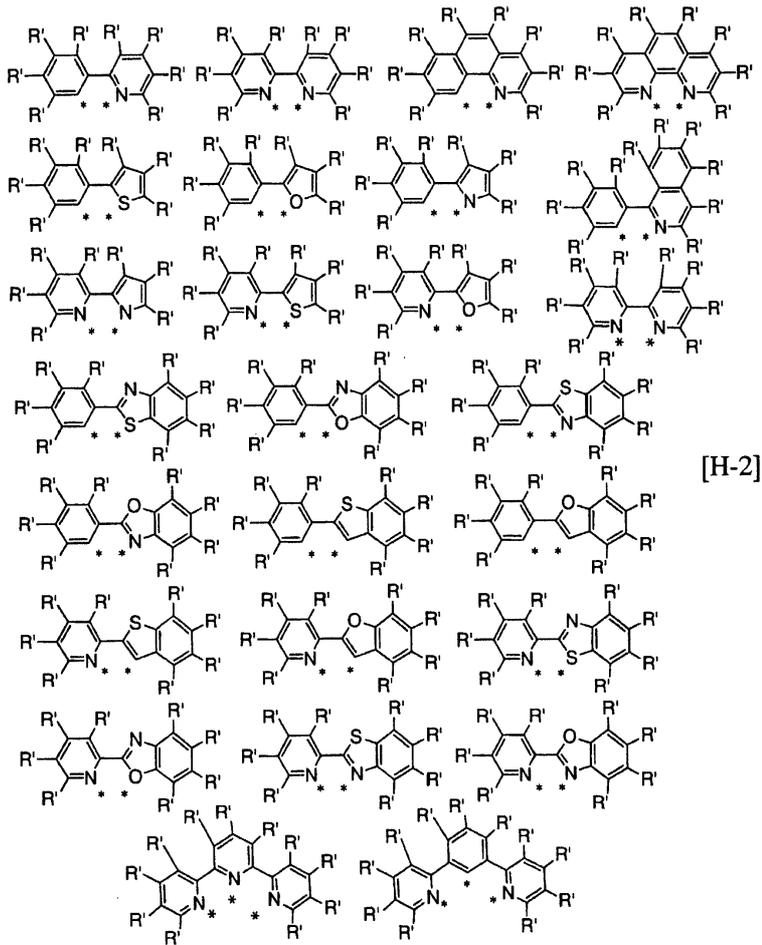
H는 M과 결합하는 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자를 나타낸다.

M과 결합하는 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자는 K에 대하여 예시한 것과 동일하다.

H로서는, 이하의 것이 예시된다. 식 중, \*는 M과 결합하는 원자를 나타낸다.



[H-1]

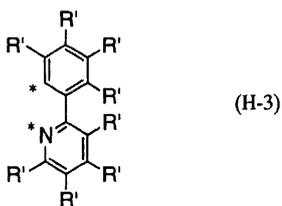


여기서, R'는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 시아노기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. R'는 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. 용매에의 용해성을 높이기 위해서, R'의 1개 이상이 장쇄의 알킬기를 포함하는 것이 바람직하다.

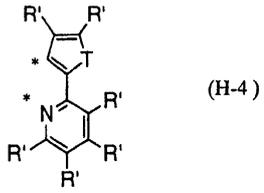
여기서, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기 또는 1가의 복소환기의 구체에는 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>에 있어서의 예시와 동일하다.

화합물의 안정성의 면에서 H가, 1개 이상의 질소 원자 또는 탄소 원자에서 M과 결합하는 것이 바람직하고, H가 M과 다좌에서 결합하는 것이 보다 바람직하다.

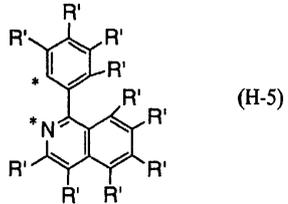
H가 하기 화학식 (H-3) 내지 (H-8)로 표시되는 것이 화합물의 안정성의 면에서 보다 바람직하다.



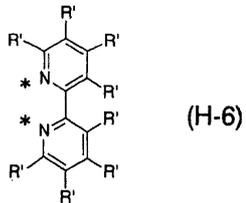
(식 중, R'는 상기와 동일한 기를 나타내고, \*는 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)



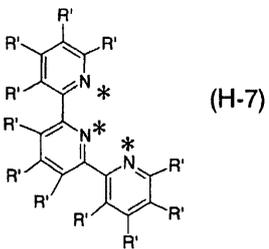
(식 중, R'는 상기와 동일한 기를 나타내고, \*는 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)



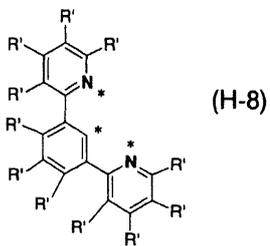
(식 중, R'는 상기와 동일한 기를 나타내고, \*는 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)



(식 중, R'는 상기와 동일한 기를 나타내고, \*는 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)



(식 중, R'는 상기와 동일한 기를 나타내고, \*는 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)



(식 중, R'는 상기와 동일한 기를 나타내고, \*는 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)

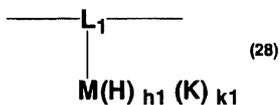
또한 본 발명에 있어서의 고분자 착체 화합물로서는, 하기 화학식 (27), (28), (29) 또는 (30)으로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이  $10^3$  내지  $10^8$ 인 것을 특징으로 하며, 그의 측쇄, 주쇄 또는 말단에 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 구조를 갖는다.

고분자 화합물의 측쇄에 저분자의 삼중항 발광 착체의 구조를 갖는 경우, 그의 구조는, 예를 들면 하기 화학식 (27)로 표시된다.

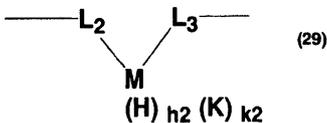


[식 중 Ar<sup>18</sup>은 2가의 방향족 탄화수소기 또는 산소 원자, 규소 원자, 게르마늄 원자, 주석 원자, 인 원자, 붕소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 및 텔루륨 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자를 하나 이상 갖는 2가의 복소환기를 나타내고, 상기 Ar<sup>18</sup>은 -L-X로 표시되는 기 1개 이상 4개 이하를 가지며, X는 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 금속 착체를 포함하는 1가의 기를 나타내고, L은 단결합, -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>68</sup>R<sup>69</sup>-, NR<sup>70</sup>-, -BR<sup>71</sup>-, -PR<sup>72</sup>-, -P(=O)(R<sup>73</sup>)-, 치환될 수도 있는 알킬렌기, 치환될 수도 있는 알케닐렌기, 치환될 수도 있는 알키닐렌기, 치환될 수도 있는 아릴렌기 또는 치환될 수도 있는 2가의 복소환기를 나타내고, 상기 알킬렌기, 상기 알케닐렌기, 상기 알키닐렌기가 -CH<sub>2</sub>-기를 포함하는 경우, 상기 알킬렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상, 상기 알케닐렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상, 상기 알키닐렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상이 각각 -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>74</sup>R<sup>75</sup>-, NR<sup>76</sup>-, -BR<sup>77</sup>-, -PR<sup>78</sup>-, -P(=O)(R<sup>79</sup>)-로 이루어지는 군에서 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있다. R<sup>68</sup>, R<sup>69</sup>, R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>74</sup>, R<sup>75</sup>, R<sup>76</sup>, R<sup>77</sup>, R<sup>78</sup>, R<sup>79</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. Ar<sup>18</sup>은 -L-X로 표시되는 기 이외에 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기를 더 가질 수도 있다. Ar<sup>18</sup>이 복수개의 치환기를 갖는 경우, 이들은 동일할 수도 있고, 각각 상이할 수 있다.]

고분자 화합물의 주쇄에 저분자의 삼중항 발광 착체 화합물의 부분 구조를 갖는 경우, 그 구조는, 예를 들면 하기 화학식 (28) 및 (29)로 표시된다.

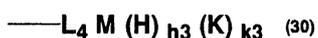


[식 중, M, H, K는 상기 화학식 (26)에 있어서의 기재와 동일한 원자 또는 기를 나타낸다. L<sub>1</sub>은 M과 결합하는 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자로부터 2개의 수소 원자를 제외한 잔기를 나타낸다. h<sub>1</sub>은 0 내지 5의 정수를 나타내고, k<sub>1</sub>은 1 내지 5의 정수를 나타내며, h<sub>1</sub>+k<sub>1</sub>은 1 내지 5의 정수이다.]



[식 중, M, H, K는 상기 화학식 (26)에 있어서의 기재와 동일한 원자 또는 기를 나타낸다. L<sub>2</sub> 및 L<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 M과 결합하는 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자로부터 1개의 수소 원자를 제외한 잔기를 나타낸다. h<sub>2</sub>는 0 내지 5의 정수, k<sub>2</sub>는 1 내지 5의 정수를 나타내며, h<sub>2</sub>+k<sub>2</sub>는 1 내지 5의 정수이다.]

고분자 화합물의 말단에 저분자의 삼중항 발광 착체 화합물의 부분 구조를 갖는 경우, 그 구조는, 예를 들면 하기 화학식 (30)으로 표시된다.

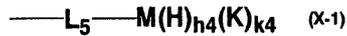


[식 중, M, H, K는 상기 화학식 (26)에 있어서의 기재와 동일한 원자 또는 기를 나타낸다.  $L_4$ 는 M과 결합하는 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자로부터 1개의 수소 원자를 제외한 잔기를 나타낸다.  $h_3$ 은 0 내지 5의 정수,  $k_3$ 은 1 내지 5의 정수를 나타내고,  $h_3+k_3$ 은 1 내지 5의 정수이다.]

상기 화학식 (27) 중,  $Ar^{18}$ 은 2가의 방향족 탄화수소기 또는 산소 원자, 규소 원자, 게르마늄 원자, 주석 원자, 인 원자, 붕소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 및 텔루륨 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자를 하나 이상 갖는 2가의 복소환기를 나타내고, -L-X로 표시되는 기 1개 이상 4개 이하를 갖는다.

-L-X에서의 X는, 저분자의 삼중항 발광 착체 화합물의 부분 구조를 포함하는 1가의 기를 나타낸다.

X로서는, 하기 화학식 (X-1)로 표시되는 것을 들 수 있다.



[식 중, M, H, K는 화학식 (26)에 있어서의 기재와 동일한 원자 또는 기를 나타낸다.  $L_5$ 는 M과 결합하는 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자로부터 1개의 수소 원자를 제외한 잔기이고,  $h_4$ 는 0 내지 5의 정수,  $k_4$ 는 1 내지 5의 정수를 나타내며,  $h_4+k_4$ 는 1 내지 5의 정수이다.]

상기 화학식 (X-1) 중,  $L_5$ 로서는, L과의 결합수를 가지고, 상기 H에 기재된 1개의 R 또는 R 상의 수소 원자를 제외한 잔기를 들 수 있고, 구체적으로는 상기 구조식으로 나타낸 구체예로부터, 1개의 R 또는 R 상의 수소 원자를 제외한 잔기를 들 수 있다.

-L-X에서의 L은 단결합, -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>80</sup>R<sup>81</sup>-, NR<sup>82</sup>-, -BR<sup>83</sup>-, -PR<sup>84</sup>-, -P(=O)(R<sup>85</sup>)-, 치환될 수도 있는 알킬렌기, 치환될 수도 있는 알케닐렌기, 치환될 수도 있는 알키닐렌기, 치환될 수도 있는 아릴렌기 또는 치환될 수도 있는 C 2가의 복소환기를 나타내고, 상기 알킬렌기, 상기 알케닐렌기, 상기 알키닐렌기가 -CH<sub>2</sub>-기를 포함하는 경우, 상기 알킬렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상, 또는 상기 알케닐렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상, 또는 상기 알키닐렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상인 -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>86</sup>R<sup>87</sup>-, NR<sup>88</sup>-, -BR<sup>89</sup>-, -PR<sup>90</sup>-P(=O)(R<sup>91</sup>)-로 이루어지는 군에서 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있다. R<sup>80</sup>, R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup>, R<sup>83</sup>, R<sup>84</sup>, R<sup>85</sup>, R<sup>86</sup>, R<sup>87</sup>, R<sup>88</sup>, R<sup>89</sup>, R<sup>90</sup>, R<sup>91</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

여기서 R<sup>80</sup> 내지 R<sup>91</sup>의 구체예로서는, 상기 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>에서 나타낸 것과 동일한 것이 예시된다.

L이 치환될 수도 있는 알킬렌기의 경우, 그의 탄소수는 통상 1 내지 12 정도이고, 그의 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이미노기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기 등을 들 수 있다.

또한, 상기 알킬렌기가 -CH<sub>2</sub>-기를 2개 이상 포함하는 경우, 상기 알킬렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>-기의 하나 이상인, -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>86</sup>R<sup>87</sup>-, NR<sup>88</sup>-, -BR<sup>89</sup>-, -PR<sup>90</sup>-, -P(=O)(R<sup>91</sup>)-로 이루어지는 군에서 선택되는 기로 치환될 수도 있다. 알킬렌기의 바람직한 예로서는, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-, -C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-, -C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>-, -C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>- 등을 들 수 있다.

L이 치환될 수도 있는 알케닐렌기의 경우, 그의 탄소수는 통상 1 내지 12 정도이고, 그의 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이미노기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기 등을 들 수 있다.

상기 알케닐렌기가 -CH<sub>2</sub>-기를 포함하는 경우, 상기 알케닐렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>기의 하나 이상이, -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>86</sup>R<sup>87</sup>-, NR<sup>88</sup>-, -BR<sup>89</sup>-, -PR<sup>90</sup>-, -P(=O)(R<sup>91</sup>)-로 이루어지는 군에서 선택되는 기로 치환될 수도 있다. 알케닐렌기의 바람직한 예로서는, -CH=CH-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>- 등을 들 수 있다.

L이 알키닐렌기인 경우, 그의 탄소수는 통상 1 내지 12 정도이고, 그의 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이미노기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기 등을 들 수 있다.

상기 알키닐렌기가 -CH<sub>2</sub>-기를 포함하는 경우, 상기 알키닐렌기에 포함되는 -CH<sub>2</sub>기의 하나 이상이, -O-, -S-, -CO-, -CO<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SiR<sup>86</sup>R<sup>87</sup>-, NR<sup>88</sup>-, -BR<sup>89</sup>-, -PR<sup>90</sup>-, -P(=O)(R<sup>91</sup>)-로 이루어지는 군에서 선택되는 기로 치환될 수도 있다. 알키닐렌기의 바람직한 예로서는, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>2</sub>- 등을 들 수 있다.

L이 치환될 수도 있는 아릴렌기의 경우, 이 아릴렌기의 구체예로서는, 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소의 방향환으로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단을 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠환으로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단이 예시되며, 상기 방향환에 치환될 수도 있는 치환기로서는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기가 바람직하다.

L이 치환될 수도 있는 2가의 복소환기의 경우, 상기 복소환기 상에 치환될 수도 있는 치환기로서는 상기 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알콕시기가 바람직하다. 탄소수는 통상 4 내지 60 정도이고, 바람직하게는 4 내지 20이다. 또한, 복소환 화합물기의 탄소수에는, 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다. 여기서 복소환 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중, 환을 구성하는 원소가 탄소 원자뿐 아니라 산소, 황, 질소, 인, 붕소 등의 헤테로 원자를 고리 내에 포함하는 것을 말한다. 구체적으로는, 티에닐기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬피리딜기, 피페리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기 등이 예시되고, 티에닐기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬티에닐기, 피리딜기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>알킬피리딜기가 바람직하다.

또한, L 중에서는, 단결합, -O-, -S-가 바람직하다.

-L-X로 표시되는 기의 구체예로서는, 상기 저분자계의 EL 발광 재료로서 이용되어 온 금속 착체 화합물의 배위자로부터 1개의 수소 원자를 제외한 잔기 또는 배위자 상의 치환기로부터 1개의 수소 원자를 제외한 잔기가 X인 것을 들 수 있다.

또한, 상기 화학식 (X-1)의 구체적인 구조로서는, 상기 구조식으로 나타내는 삼중항 발광 착체의 구체예(PL-1 내지 PL-37)의 각각으로부터, 1개의 R 또는 R 중 1개의 수소를 제외한 잔기를 들 수 있다.

상기 화학식 (28) 내지 (30)에 있어서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 M과 결합하는 1개 이상의 원자를 포함하는 배위자로서는, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아미노기, 치환 아미노기, 알켄, 알킨, 아민, 이민, 아미드기, 산 이미드기, 이소니트릴배위자, 시아노기, 포스핀, 포스핀옥시드 배위자, 아인산에스테르, 술폰 배위자, 술폭시드 배위자, 술포네이트기, 술피드, 복소환 배위자, 카르복실기, 카르보닐 화합물 및 에테르를 들 수 있고, 이들을 조합한 다좌의 배위자일 수도 있다.

M은 상기와 동일한 원자를 나타낸다.

H, K는 상기와 동일한 기를 나타낸다.

$L_1, L_2, L_3$  또는  $L_4$ 로서는, 상기 (H-1), (H-2)에 기재된 기로부터 고분자쇄에의 결합수에 따른 수의 R 또는 R 상의 수소 원자를 제외한 잔기를 들 수 있고, 구체적으로는 상기 구조식으로 나타낸 구체예의 각각으로부터, 고분자쇄에의 결합수에 따른 수의 R 또는 R 상의 수소 원자를 제외한 잔기를 들 수 있다.

$L_1$ 의 경우, 고분자쇄에의 결합수는 2이고,  $L_2, L_3, L_4$ 의 경우, 고분자쇄에의 결합수는 1이다.

본 발명의 고분자 발광 재료는, 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 금속 착체를 2종 이상 포함할 수 있다. 각각의 금속 착체는 서로 동일한 금속을 가질 수도 있고, 상이한 금속을 가질 수도 있다. 또한, 각각의 금속 착체 구조는 서로 다른 발광색을 가질 수도 있다. 예를 들면, 녹색으로 발광하는 금속 착체와, 적색으로 발광하는 금속 착체의 양방(兩方)이 1개의 고분자 착체 화합물에 포함되어 있는 경우 등이 예시된다. 이 때, 적절한 양의 금속 착체가 포함되도록 설계함으로써 발광색을 제어할 수 있기 때문에 바람직하다.

본 발명에 있어서의 고분자 착체 화합물 중에서의 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 금속 착체량은 특별히 한정되지 않지만, 고분자 착체 화합물의 양을 100 중량부로 하였을 때, 통상 0.01 내지 80 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 60 중량부이다.

본 발명에 있어서의 고분자 발광 재료에 사용되는 조성물 중의 삼중항 발광 화합물의 양은, 조합하는 고분자 화합물의 종류나 최적화하고자 하는 특성에 따라서 다르기 때문에, 특별히 한정되지 않지만, 고분자 화합물의 양을 100 중량부로 하였을 때, 통상 0.01 내지 80 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 60 중량부이다.

본 발명의 고분자 발광 재료를 고분자 LED의 발광 재료로서 사용하는 경우, 고분자 화합물의 순도가 발광 특성에 영향을 주기 때문에, 중합 전의 단량체를 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제한 후에 중합하는 것이 바람직하고, 또한 중합 반응 후, 재침전 정제, 크로마토그래피에 의한 분별 등의 순화 처리를 하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 발광 재료로서 사용할 수 있을 뿐 아니라 유기 반도체 재료, 광학 재료, 또는 도핑에 의해 도전성 재료로서 사용할 수도 있다.

다음에, 본 발명의 고분자 발광 소자(고분자 LED)에 대하여 설명한다. 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에, 본 발명의 착체 조성물을 포함하는 층을 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 조성물을 포함하는 층이, 발광층인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 고분자 LED로서는, 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 설치한 고분자 LED, 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을 설치한 고분자 LED, 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 설치하고, 또한 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을 설치한 고분자 LED 등을 들 수 있다.

또한, 상기 적어도 한쪽 전극과 발광층 사이에 상기 전극에 인접하여 도전성 고분자를 포함하는 층을 설치한 고분자 LED; 상기 전극에 인접하여 평균 막 두께 2 nm 이하의 버퍼층을 설치한 고분자 LED를 들 수 있다. 구체적으로는, 이하의 a) 내지 d)의 구조가 예시된다.

a) 양극/발광층/음극

b) 양극/정공 수송층/발광층/음극

c) 양극/발광층/전자 수송층/음극

d) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극(여기서, /는 각 층이 인접하여 적층되어 있는 것을 나타낸다. 이하 동일함)

여기서, 발광층이란, 발광하는 기능을 갖는 층이고, 정공 수송층이란, 정공을 수송하는 기능을 갖는 층이고, 전자 수송층이란, 전자를 수송하는 기능을 갖는 층이다. 또한, 전자 수송층과 정공 수송층을 총칭하여 전하 수송층이라 부른다.

발광층, 정공 수송층, 전자 수송층은 각각 독립적으로 2층 이상 사용할 수도 있다.

또한, 전극에 인접하여 설치한 전하 수송층 중, 전극으로부터의 전하 주입 효율을 개선하는 기능을 가지고, 소자의 구동 전압을 내리는 효과를 갖는 것은, 특히 전하 주입층(정공 주입층, 전자 주입층)이라 일반적으로 불리는 경우가 있다.

또한, 전극과의 밀착성 향상이나 전극으로부터의 전하 주입의 개선을 위해, 전극에 인접하여 상기 전하 주입층 또는 막 두께 2 nm 이하의 절연층을 설치할 수도 있고, 또한 계면의 밀착성 향상이나 혼합의 방지 등을 위해 전하 수송층이나 발광층의 계면에 얇은 버퍼층을 삽입할 수도 있다.

또한, 전자를 수송하고, 또한 정공을 차단하기 위해서 발광층과의 계면에 정공 저지층을 삽입할 수도 있다.

적층하는 층의 순서나 수, 및 각 층의 두께에 대해서는, 발광 효율이나 소자수명을 감안하여 적절하게 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 전하 주입층(전자 주입층, 정공 주입층)을 설치한 고분자 LED로서는, 음극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 고분자 LED, 양극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 고분자 LED를 들 수 있다.

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

- e) 양극/전하 주입층/발광층/음극
- f) 양극/발광층/전하 주입층/음극
- g) 양극/전하 주입층/발광층/전하 주입층/음극
- h) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/음극
- i) 양극/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극
- j) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극
- k) 양극/전하 주입층/발광층/전자 수송층/음극
- l) 양극/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- m) 양극/전하 주입층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- n) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- o) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- p) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극

전하 주입층의 구체적인 예로서는, 도전성 고분자를 포함하는 층, 양극과 정공 수송층 사이에 설치되어, 양극 재료와 정공 수송층에 포함되는 정공 수송 재료와의 중간값의 이온화 포텐셜을 갖는 재료를 포함하는 층, 음극과 전자 수송층 사이에 설치되어, 음극 재료와 전자 수송층에 포함되는 전자 수송 재료와의 중간값의 전자 친화력을 갖는 재료를 포함하는 층 등이 예시되다.

상기 전하 주입층이 도전성 고분자를 포함하는 층인 경우, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도는,  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^3$  S/cm 이하인 것이 바람직하고, 발광 화소간의 누설 전류를 작게 하기 위해서는,  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^2$  S/cm 이하가 보다 바람직하고,  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^1$  S/cm 이하가 더욱 바람직하다.

통상은 상기 도전성 고분자의 전기 전도도를  $10^{-5}$  S/cm 이상  $10^3$  S/cm 이하로 하기 위해서, 상기 도전성 고분자에 적량의 이온을 도핑한다.

도핑하는 이온의 종류는, 정공 주입층이면 음이온, 전자 주입층이면 양이온이다. 음이온의 예로서는, 폴리스티렌술폰산 이온, 알킬벤젠술폰산 이온, 캄포술폰산 이온 등이 예시되고, 양이온의 예로서는, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 테트라부틸암모늄 이온 등이 예시된다.

전하 주입층의 막 두께로서는, 예를 들면 1 nm 내지 100 nm이고, 2 nm 내지 50 nm가 바람직하다.

전하 주입층에 사용되는 재료는 전극이나 인접하는 층의 재료와의 관계에서 적절하게 선택할 수 있고, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴놀살린 및 그의 유도체, 방향족 아민 구조를 주쇄 또는 측쇄에 포함하는 중합체 등의 도전성 고분자, 금속 프탈로시아닌(구리 프탈로시아닌 등), 카본 등이 예시된다.

막 두께 2 nm 이하의 절연층은 전하 주입을 쉽게 하는 기능을 갖는 것이다. 상기 절연층의 재료로서는, 금속 불화물, 금속 산화물, 유기 절연 재료 등을 들 수 있다. 막 두께 2 nm 이하의 절연층을 설치한 고분자 LED로서는, 음극에 인접하여 막 두께 2 nm 이하의 절연층을 설치한 고분자 LED, 양극에 인접하여 막 두께 2 nm 이하의 절연층을 설치한 고분자 LED를 들 수 있다.

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

q) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/음극

r) 양극/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

s) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

t) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/음극

u) 양극/정공 수송층/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

v) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

w) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/전자 수송층/음극

x) 양극/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

y) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

z) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극

aa) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

ab) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극

정공 저지층은 전자를 수송하고, 또한 양극에서 수송된 정공을 막는 기능을 갖는 것이고, 발광층의 음극측 계면에 설치되어, 발광층의 이온화 포텐셜보다도 큰 이온화 포텐셜을 갖는 재료, 예를 들면 바소쿠프로인, 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체 등으로 구성된다.

정공 저지층의 막 두께로서는, 예를 들면 1 nm 내지 100 nm이고, 2 nm 내지 50 nm가 바람직하다.

구체적으로는, 예를 들면 이하의 ac) 내지 an)의 구조를 들 수 있다.

ac) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/음극

ad) 양극/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극

- ae) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극
- af) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/음극
- ag) 양극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극
- ah) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극
- ai) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/전하 수송층/음극
- aj) 양극/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- ak) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- al) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전하 수송층/음극
- am) 양극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- an) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극

고분자 LED 제조시에, 본 발명의 고분자 발광 재료를 사용함으로써, 용액으로부터 막 형성하는 경우, 이 용액을 도포 후 건조에 의해 용매를 제거하는 것만으로 되고, 또한 전하 수송 재료나 발광 재료를 혼합한 경우에 있어서도 동일한 수법을 적용할 수 있어, 제조상 매우 유리하다. 용액으로부터의 막 형성 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크 제트 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

발광층의 막 두께로서는, 사용되는 재료에 의해서 최적값이 다르고, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있지만, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이며, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm 이다.

본 발명의 고분자 LED에서는, 발광층에 본 발명의 고분자 발광 재료 이외의 발광 재료를 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 고분자 LED에서는, 본 발명 이외의 발광 재료를 포함하는 발광층이, 본 발명의 고분자 발광 재료를 포함하는 발광층과 적층되어 있을 수도 있다.

상기 발광 재료로서는, 공지된 것을 사용할 수 있다. 저분자 화합물로서는, 예를 들면 나프탈렌 유도체, 안트라센 또는 그의 유도체, 페릴렌 또는 그의 유도체, 폴리메틴계, 크산틴계, 쿠마린계, 시아닌계 등의 색소류, 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 방향족 아민, 테트라페닐시클로펜타디엔 또는 그의 유도체, 또는 테트라페닐부타디엔 또는 그의 유도체 등을 사용할 수 있다.

구체적으로는, 예를 들면 일본 특허 공개 (소)57-51781호, 동 59-194393호 공보에 기재되어 있는 것 등, 공지된 것이 사용 가능하다.

본 발명의 고분자 LED가 정공 수송층을 갖는 경우, 사용되는 정공 수송 재료로서는, 폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체, 폴리실란 또는 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스티렌 유도체, 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체, 폴리피롤 또는 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 또는 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체 등이 예시된다.

구체적으로는, 상기 정공 수송 재료로서, 일본 특허 공개 (소)63-70257호 공보, 동 63-175860호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-135359호 공보, 동 2-135361호 공보, 동 2-209988호 공보, 동 3-37992호 공보, 동 3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등이 예시된다.

이들 중에서, 정공 수송층에 사용되는 정공 수송 재료로서, 폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체, 폴리실란 또는 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민 화합물기를 갖는 폴리실록산 유도체, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그

의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 또는 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체 등의 고분자 정공 수송 재료가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체, 폴리실란 또는 그의 유도체, 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체이다. 저분자의 정공 수송 재료의 경우에는, 고분자 결합체에 분산시켜 사용하는 것이 바람직하다.

폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체는, 예를 들면 비닐 단량체로부터 양이온 중합 또는 라디칼 중합에 의해서 얻어진다.

폴리실란 또는 그의 유도체로서는, 케미칼·리뷰(Chem. Rev.) 제89권, 1359 페이지(1989년), 영국 특허 GB2300196호 공개 명세서에 기재된 화합물 등이 예시된다. 합성 방법도 이들에 기재된 방법을 사용할 수 있지만, 특히 키핑(Kipping)법이 바람직하게 사용된다.

폴리실록산 또는 그의 유도체는, 실록산 골격 구조에는 정공 수송성이 거의 없기 때문에, 측쇄 또는 주쇄에 상기 저분자 정공 수송 재료의 구조를 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 특히 정공 수송성의 방향족 아민을 측쇄 또는 주쇄에 갖는 것이 예시된다.

정공 수송층의 막 형성 방법에 제한은 없지만, 저분자 정공 수송 재료에서는, 고분자 결합체와의 혼합 용액으로부터의 막 형성에 의한 방법이 예시된다. 또한, 고분자 정공 수송 재료에서는, 용액으로부터의 막 형성에 의한 방법이 예시된다.

용액으로부터의 막 형성에 사용되는 용매로서는, 정공 수송 재료를 용해시키는 것이라면 특별히 제한은 없다. 상기 용매로서, 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀룰로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매가 예시된다.

용액으로부터의 막 형성 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크 제트 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

혼합하는 고분자 결합체로서는, 전하 수송을 극도로 저해하지 않는 것이 바람직하고, 또한 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 사용된다. 상기 고분자 결합체로서, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리실록산 등이 예시된다.

정공 수송층의 막 두께로서는, 사용되는 재료에 의해서 최적값이 다르고, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있지만, 적어도 핀 홀이 발생하지 않는 것과 같은 두께가 필요하고, 너무 두꺼우면, 소자의 구동 전압이 높아지게 되어 바람직하지 않다. 따라서, 상기 정공 수송층의 막 두께로서는, 예를 들면 1 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이며, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

본 발명의 고분자 LED가 전자 수송층을 갖는 경우, 사용되는 전자 수송 재료로서는 공지된 것을 사용할 수 있고, 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 또는 그의 유도체, 벤조퀴논 또는 그의 유도체, 나프토퀴논 또는 그의 유도체, 안트라퀴논 또는 그의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 또는 그의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 또는 그의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 또는 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 또는 그의 유도체, 폴리퀴놀린 또는 그의 유도체, 폴리플루오렌 또는 그의 유도체 등이 예시된다.

구체적으로는, 일본 특허 공개 (소)63-70257호 공보, 동 63-175860호 공보, 일본 특허 공개 (평)2-135359호 공보, 동 2-135361호 공보, 동 2-209988호 공보, 동 3-37992호 공보, 동 3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등이 예시된다.

이들 중에서, 옥사디아졸 유도체, 벤조퀴논 또는 그의 유도체, 안트라퀴논 또는 그의 유도체, 또는 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 또는 그의 유도체, 폴리퀴놀린 또는 그의 유도체, 폴리플루오렌 또는 그의 유도체가 바람직하고, 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄, 폴리퀴놀린이 보다 바람직하다.

전자 수송층의 막 형성법으로서는 특별히 제한은 없지만, 저분자 전자 수송 재료에서는, 분말로부터의 진공 증착법, 또는 용액 또는 용융 상태에서부터의 막 형성에 의한 방법이, 고분자 전자 수송 재료로서는 용액 또는 용융 상태에서부터의 막 형성에 의한 방법이 각각 예시된다. 용액 또는 용융 상태에서부터의 막 형성시에는, 고분자 결합제를 병용할 수도 있다.

용액으로부터의 막 형성에 사용되는 용매로서는, 전자 수송 재료 및(또는) 고분자 결합제를 용해시키는 것이면 특별히 제한은 없다. 상기 용매로서, 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매가 예시된다.

용액 또는 용융 상태에서부터의 막 형성 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래비아 코팅법, 그래비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉스 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크 제트 인쇄법 등의 도포법을 사용할 수 있다.

혼합하는 고분자 결합제로서는, 전자 수송을 극도로 저해하지 않는 것이 바람직하고, 또한 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 사용된다. 상기 고분자 결합제로서, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐 또는 폴리실록산 등이 예시된다.

전자 수송층의 막 두께로서는, 사용되는 재료에 의해서 최적값이 다르고, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있지만, 적어도 핀 홀이 발생하지 않는 것과 같은 두께가 필요하고, 너무 두꺼우면, 소자의 구동 전압이 높아져서 바람직하지 않다. 따라서, 상기 전자 수송층의 막 두께로서는, 예를 들면 1 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이며, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

본 발명의 고분자 LED를 형성하는 기관은 전극 및 유기 재료층을 형성할 때에 변화되지 않는 것이면 되고, 예를 들면 유리, 플라스틱, 고분자 필름, 실리콘 기관 등이 예시된다. 불투명한 기관의 경우에는, 반대 전극이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.

통상, 양극 및 음극으로 이루어지는 전극 중 적어도 하나가 투명 또는 반투명하고, 양극측이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.

상기 양극의 재료로서는, 도전성의 금속 산화물막, 반투명의 금속 박막 등이 사용된다. 구체적으로는, 산화인듐, 산화아연, 산화주석 및 이들의 산화물 복합체인 인듐·주석·옥시드(ITO), 인듐·아연·옥시드 등을 포함하는 도전성 유리를 사용하여 제조된 막(NESA 등)이나, 금, 백금, 은, 구리 등이 사용되고, ITO, 인듐·아연·옥시드, 산화주석이 바람직하다. 제조 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 도금법, 도금법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 양극으로서, 폴리아닐린 또는 그의 유도체, 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등의 유기 투명 도전막을 사용할 수도 있다.

양극의 막 두께는, 빛의 투과성과 전기 전도도를 고려하여 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 10 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.

또한, 양극 상에, 전자 주입을 용이하게 하기 위해서, 프탈로시아닌 유도체, 도전성 고분자, 카본 등을 포함하는 층, 또는 금속 산화물이나 금속 불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 평균 막 두께 2 nm 이하의 층을 설치할 수도 있다.

본 발명의 고분자 LED에서 사용하는 음극의 재료로서는, 일함수가 작은 재료가 바람직하다. 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로피움, 테르븀, 잇테르비움 등의 금속, 및 이들 중 2개 이상의 합금, 또는 이들 중 1개 이상과, 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐, 주석 중 1개 이상과의 합금, 흑연 또는 흑연층간 화합물 등이 사용된다. 합금의 예로서는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 인듐-은 합금, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-마그네슘 합금, 리튬-인듐 합금, 칼슘-알루미늄 합금 등을 들 수 있다. 음극을 2층 이상의 적층 구조로 할 수도 있다.

음극의 막 두께는 전기 전도도나 광투과성을 고려하여 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 10 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 20 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.

음극의 제조 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 또한 금속 박막을 열 압착하는 적층법 등이 사용된다. 또한, 음극과 유기물층 사이에 도전성 고분자를 포함하는 층, 또는 금속 산화물이나 금속 불화물, 유기 절연 재료 등을 포함하는 평균 막 두께 2 nm 이하의 층을 설치할 수도 있고, 음극 제조 후, 상기 고분자 LED를 보호하는 보호층을 장착할 수도 있다. 상기 고분자 LED를 장기 안정적으로 사용하기 위해서는, 소자를 외부로부터 보호하기 위해서 보호층 및(또는) 보호 커버를 장착하는 것이 바람직하다.

상기 보호층으로서, 고분자 화합물, 금속 산화물, 금속 불화물, 금속 붕화물 등을 사용할 수 있다. 또한, 보호 커버로서, 유리판, 표면에 저투수율 처리를 실시한 플라스틱판 등을 사용할 수 있고, 상기 커버를 열 경화 수지나 광 경화 수지로 소자 기판과 접합시켜 밀폐하는 방법이 바람직하게 사용된다. 스페이서를 사용하여 공간을 유지하면, 소자에 흠집이 생기는 것을 방지하는 것이 용이하다. 상기 공간에 질소나 아르곤과 같은 불활성인 가스를 밀봉하면, 음극의 산화를 방지할 수 있고, 또한 산화바륨 등의 건조제를 상기 공간 내에 설치함으로써 제조 공정에서 흡착된 수분이 소자에 손상을 주는 것을 억제하는 것이 용이해진다. 이들 중에서, 어느 하나 이상의 방법을 취하는 것이 바람직하다.

본 발명의 고분자 발광 소자는 면상 광원, 세그먼트 표시 장치, 도트 매트릭스 표시 장치 또는 액정 표시 장치의 백 라이트에 사용할 수 있다.

본 발명의 고분자 LED를 사용하여 면상의 발광을 얻기 위해서는, 면상의 양극과 음극이 겹쳐지도록 배치할 수 있다. 또한, 패턴상의 발광을 얻기 위해서는, 상기 면상의 발광 소자의 표면에 패턴상의 창을 설치한 마스크를 설치하는 방법, 비발광부의 유기물층을 극단적으로 두껍게 형성하여 실질적으로 비발광으로 하는 방법, 양극 또는 음극 중 어느 한쪽 또는 양쪽 전극을 패턴상으로 형성하는 방법이 있다. 이들 어느 하나의 방법으로 패턴을 형성하고, 몇개의 전극을 독립적으로 On/OFF 할 수 있도록 배치함으로써, 숫자나 문자, 간단한 기호 등을 표시할 수 있는 세그먼트 유형의 표시 소자가 얻어진다. 또한, 도트 매트릭스 소자로 하기 위해서는, 양극과 음극을 모두 스트라이프상으로 형성하여 직교하도록 배치할 수 있다. 복수개 종류의 발광색이 다른 발광 재료를 분할 도포하는 방법이나, 컬러 필터 또는 발광 변환 필터를 사용하는 방법에 의해, 부분 컬러 표시, 멀티 컬러 표시가 가능해진다. 도트 매트릭스 소자는 패시브 구동도 가능하고, TFT 등과 조합하여 액티브 구동할 수도 있다. 이들 표시 소자는 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 단말, 휴대 전화, 카 네비게이션, 비디오 카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 사용할 수 있다.

또한, 상기 면상의 발광 소자는 자발광 박형이고, 액정 표시 장치의 백 라이트용의 면상 광원 또는 면상의 조명용 광원으로 사용될 수 있다. 또한, 가요성 기판을 사용하면, 곡면상의 광원이나 표시 장치로서도 사용할 수 있다.

**실시예**

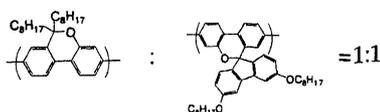
이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해서 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

**실시예 1**

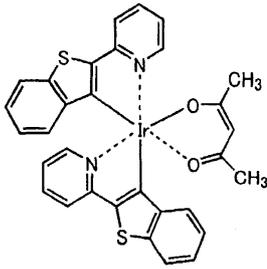
하기 고분자 화합물 1에 이리듐 착체 A(아메리칸 다이소스사 제조)를 5 중량% 첨가하여, 0.8 중량% 클로로포름 혼합물 용액을 제조하였다.

스퍼터링법에 의해 150 nm의 두께로 ITO 막을 형성한 유리 기판에, 폴리(에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌술폰산의 용액(바이엘사, Baytron P)를 사용하여 스핀 코팅에 의해 50 nm의 두께로 막 형성하고, 핫 플레이트 상에서 200 °C에서 10분간 건조시켰다. 다음에, 상기 제조한 클로로포름 용액을 사용하여 스핀 코팅에 의해 2500 rpm의 회전 속도로 막 형성하였다. 막 두께는 약 100 nm였다. 또한, 이것을 감압하에 80 °C에서 1시간 건조시킨 후, 음극 버퍼층으로서 LiF를 약 4 nm, 음극으로서 칼슘을 약 5 nm, 이어서 알루미늄을 약 80 nm 증착하여 EL 소자를 제조하였다. 또한, 진공도가 1×10<sup>-4</sup> Pa 이하에 도달한 후, 금속의 증착을 개시하였다. 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써 620 nm에서 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다.

고분자 화합물 1 하기 반복 단위로부터 실질적으로 되는 중합체



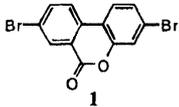
이리듐 착제 A



또한, 고분자 화합물 1은 하기와 같이 하여 합성하였다. 여기서, 수평균 분자량에 대해서는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량을 구하였다. 이동상은 클로로포름 또는 테트라히드로푸란(THF)을 사용하였다.

합성에 1 고분자 화합물 1의 합성

화합물 1의 합성



질소 치환한 500 ml 3구 플라스크에 2,7-디브로모-9-플루오레논 6.65 g (19.9 mmol)을 취하고, 트리플루오로아세트산:클로로포름=1:1의 혼합 용매 140 ml에 용해시켰다. 이 용액에 과불산나트륨 1 수화물을 첨가하여 20 시간 교반하였다. 반응액을 셀라이트 여과하고, 톨루엔으로 세정하였다. 여액을 물, 아황산수소나트륨, 포화 식염수로 세정한 후, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매 증류 제거후, 6.11 g의 조생성물을 얻었다.

이 조생성물을 톨루엔(33 ml)으로 재결정하여 4.99 g의 화합물 1을 얻었다. 또한, 클로로포름(50 ml)으로 재결정하여 1.19 g의 화합물 1을 얻었다.

화합물 3의 합성



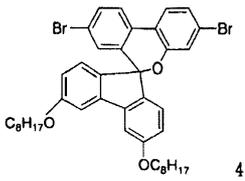
100 ml 3구 플라스크를 질소 치환하고, 마그네슘 3.1 g, THF 33 ml, 화합물 2 8.23 g을 첨가하였다. 1,2-디브로모에탄을 몇 방울 첨가하고, 가열총(heat gun)으로 가열하여 반응을 개시시켰다. 환류하에 5 시간 교반한 후 방냉하고, 데칸테이션으로 과잉의 마그네슘을 제거하고, 100 ml의 THF로 세정하였다. 이 용액에 화합물 2를 5.00 g 현탁시킨 THF 용액(50 ml)를 적하하고, 1.5 시간 교반하였다. 물 100 ml를 첨가하고, 분액 추출하였다. 수상을 아세트산에틸 100 ml로 2회 추출하고, 유기상을 합하여 물, 포화 식염수로 세정하였다. 농축 후, 11.07 g의 조생성물을 얻었다. 정제는 특별히 행하지 않고, 다음 공정에 사용하였다.

MS(ESI (네가티브, KCl 첨가)) m/z: 765, 763, 761(M-H)

또한, 화합물 2는 WO2003062443에 기재된 방법으로 합성하였다.



화합물 4의 합성



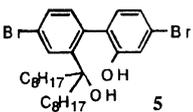
100 ml 가지형 플라스크에 화합물 3 11.0 g, 톨루엔 22 ml, p-톨루엔술폰산 일수화물 1.27 g을 첨가하고, 환류하에 2.5 시간 교반하였다. 방냉 후, 톨루엔 100 ml 첨가하고, 물 50 ml로 세정하였다. 실리카 겔의 쇼트 칼럼을 통과시키고, 농축 후, 조생성물을 얻었다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로써 정제(헥산:톨루엔=5:1) 후, 6.81 g의 화합물 4를 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz / CDCl<sub>3</sub>) :

δ 7.67 (d, 2H), 7.45 (dd, 1H), 7.26~7.06 (m, 6H)  
 , 6.77 (br, 1H), 6.69 (dd, 2H), 4.01 (t, 4H), 1.8  
 1 (m, 4H), 1.48~1.30 (m, 20H), 0.89 (t, 6H)

MS (ESI (네가티브, KCl첨가)) m/z : 747, 745, 743 (M-H)

화합물 5의 합성



· C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgBr의 제조

100 ml 3구 플라스크에 마그네슘 1.33 g(54.2 mmol)을 취하고, 화염 건조, 아르곤 치환하였다. 이것에 THF 10 ml, 1-브로모옥탄 2.3 ml(13.0 mmol)을 첨가하고, 가열하여 반응을 개시시켰다. 2.5 시간 환류한 후에 실온까지 방냉하였다.

· 그리나드 반응

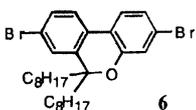
질소 치환한 300 ml 3구 플라스크에 "1" 1.00 g(p.96%, 2.7 mmol)을 취하여 10 ml의 THF에 현탁시켰다. 0 °C로 냉각시키고, 상기에서 제조한 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>MgBr 용액을 첨가하였다. 냉욕을 치우고, 환류하에 5 시간 교반하였다. 반응액을 방냉 후, 물 10 ml, 염산을 첨가하였다. 염산을 첨가하기 전에는 현탁액이었지만, 첨가 후에는 2상의 용액이 되었다. 분액 후, 유기상을 물, 포화 식염수로 세정하였다. 황산나트륨으로 건조시켜 용매를 증류 제거한 결과, 1.65 g의 조생성물을 얻었다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제(헥산:아세트산에틸=20:1)한 결과, 1.30 g의 화합물 5를 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 7.66 (br, 1H), 7.42 (dd, 1H), 7.10~7.06 (m, 2H), 6.91~6.

85 (m, 2H), 5.55 (br, 1H), 1.90~0.86 (m, 34H)

MS (APCI, Negative, m/z) : 583, 581, 579

화합물 6의 합성



질소 치환한 25 ml 2구 플라스크에 화합물 5 0.20 g(0.32 mmol)을 취하고, 4 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 이 용액에 p-톨루엔술폰산·1수화물 0.02 g(0.06 mmol)을 첨가하고, 100 °C에서 11 시간 교반하였다. 반응액을 방냉 후, 물, 4N NaOH 수용액, 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 용매를 증류 제거한 결과, 0.14 g의 화합물 6을 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 7.59(d, 1H), 7.53(d, 1H), 7.47(d, 1H), 7.29(br, 1H), 7.15(s, 1H), 7.13(d, 1H), 1.92 (br, 4H), 1.28(m, 24H), 0.93(t, 6H)  
 FD-MS(m/z) : 566, 564, 562

고분자 화합물 1의 합성

화합물 4를 0.37 g과, 화합물 6을 0.28 g과, 2,2'-비피리딜 0.31 g을 반응 용기에 투입한 후, 반응계 내를 질소 가스로 치환하였다. 이것에, 미리 아르곤 가스로 버블링하여 탈기한 테트라히드로푸란(THF)(탈수 용매) 40 g을 첨가하였다. 다음에, 이 혼합 용액에 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0){Ni(COD)<sub>2</sub>}를 0.55 g 첨가하고, 실온에서 10 분간 교반한 후, 이어서 실온에서 20 시간 반응하였다. 또한, 반응은 질소 가스 분위기 중에서 행하였다.

반응 후, 이 용액에, 메탄올 50 ml/이온 교환수 50 ml 혼합 용액을 넣고, 약 1 시간 교반하였다. 다음에, 생성된 침전물을 여과함으로써 회수하였다. 이 침전물을 감압 건조시킨 후, 톨루엔에 용해시켰다. 이 용액을 여과하여 불용물을 제거한 후, 이 용액을, 알루미늄을 충전한 칼럼을 통과시켰다. 다음에, 이 용액을 약 1 노르말농도의 염산으로 세정하였다. 이 용액을 정지하고, 톨루엔층을 회수하였다. 이 용액을 약 2.5 %의 암모니아수로 세정하였다. 이 용액을 정지하여 톨루엔층을 회수하였다. 이 용액을, 이온 교환수로 세정한 후 톨루엔층을 회수하였다. 다음에, 이 용액을, 메탄올 중에 넣고, 재침전시켜 생성된 침전을 회수하였다. 이 침전을 감압 건조시키고, 고분자 화합물 1을 0.17 g을 얻었다.

고분자 화합물 1의 폴리스티렌 환산 수평균 분자량은 2.8×10<sup>4</sup>이고, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 1.4×10<sup>5</sup>였다.

산업상 이용 가능성

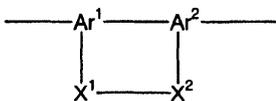
발광층에 본 발명의 고분자 발광 재료를 사용한 발광 소자는 발광 효율이 우수하다. 따라서, 본 발명의 고분자 발광 재료는 고분자 LED의 발광 재료 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 고분자 발광 소자와 그것을 사용한 유기 EL 디바이스 등의 재료로서 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>8</sup>인 고분자 화합물을 함유하고, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 고분자 발광 재료.

<화학식 1>

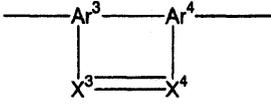


[식 중, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 3가의 방향족 탄화수소기 또는 3가의 복소환기를 나타낸다. X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)

(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르

보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>과 R<sup>4</sup>는 각각 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있음)을 나타낸다. 단, X<sup>1</sup>과 X<sup>2</sup>는 S 또는 Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)인 경우를 제외하고 동일하지 않다. 또한, X<sup>1</sup>과 Ar<sup>2</sup>는 Ar<sup>1</sup>의 방향환 중의 인접 탄소에 결합하고, X<sup>2</sup>와 Ar<sup>1</sup>은 Ar<sup>2</sup>의 방향환 중의 인접 탄소에 결합하고 있다.]

<화학식 2>



[식 중, Ar<sup>3</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 3개의 방향족 탄화수소기 또는 3개의 복소환기를 나타낸다. X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 N, B, P, C(R<sup>9</sup>) 또는 Si(R<sup>10</sup>)(식 중, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1개의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타냄)을 나타낸다. 단, X<sup>3</sup>과 X<sup>4</sup>가 동일하지 않다.

또한, X<sup>3</sup>과 Ar<sup>4</sup>는 Ar<sup>3</sup>의 방향환 상의 서로 인접하는 탄소 원자에 결합하고, X<sup>4</sup>와 Ar<sup>3</sup>은 Ar<sup>4</sup>의 방향환 상의 서로 인접하는 탄소 원자에 결합하고 있다].

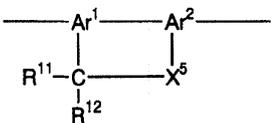
## 청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 1의 X<sup>1</sup>이 C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>), Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)(식 중, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 상기와 동일한 의미를 나타냄)인 고분자 발광 재료.

## 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위인 고분자 발광 재료.

<화학식 3>

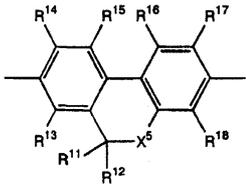


[식 중, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1개의 복소환기를 나타내고, R<sup>11</sup>과 R<sup>12</sup>가 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다. X<sup>5</sup>는 O, S, C(=O), S(=O), SO<sub>2</sub>, Si(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>), N(R<sup>5</sup>), B(R<sup>6</sup>), P(R<sup>7</sup>) 또는 P(=O)(R<sup>8</sup>)(식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 상기와 동일한 의미를 나타냄)을 나타낸다].

## 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위인 고분자 발광 재료.

<화학식 4>



[식 중, X<sup>5</sup>, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>14</sup>와 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>과 R<sup>17</sup>은 서로 결합하여 환을 형성할 수도 있다.]

청구항 5.

제4항에 있어서, X<sup>5</sup>가 산소 원자인 고분자 발광 재료.

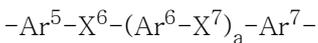
청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 반복 단위를 더 갖는 고분자 발광 재료.

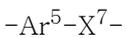
<화학식 5>



<화학식 6>



<화학식 7>



<화학식 8>

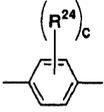


[식 중, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. X<sup>6</sup>은 -C≡C-, -N(R<sup>21</sup>)- 또는 -(SiR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>y</sub>-를 나타낸다. X<sup>7</sup>은 -CR<sup>19</sup>=CR<sup>20</sup>-, -C≡C-, -N(R<sup>21</sup>)- 또는 -(SiR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>y</sub>-를 나타낸다. R<sup>19</sup> 및 R<sup>20</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> 및 R<sup>23</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기 또는 아릴알킬기를 나타낸다. a는 0 내지 1의 정수를 나타낸다. b는 1 내지 12의 정수를 나타낸다.]

청구항 7.

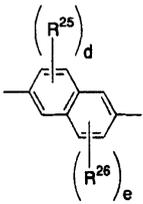
제6항에 있어서, 화학식 5가 하기 화학식 9, 10, 11, 12, 13 또는 14로 표시되는 반복 단위인 고분자 발광 재료.

<화학식 9>



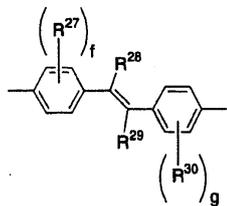
[식 중, R<sup>24</sup>는 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. c는 0 내지 4의 정수를 나타낸다]

<화학식 10>



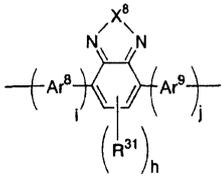
[식 중, R<sup>25</sup> 및 R<sup>26</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다]

<화학식 11>



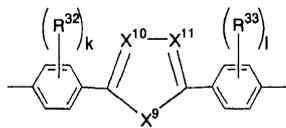
[식 중, R<sup>27</sup> 및 R<sup>30</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. R<sup>28</sup> 및 R<sup>29</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다]

<화학식 12>



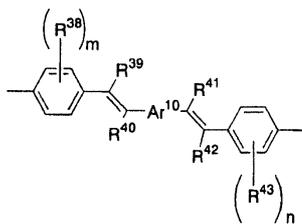
[식 중, R<sup>31</sup>은 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. h는 0 내지 2의 정수를 나타낸다. Ar<sup>8</sup> 및 Ar<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. i 및 j는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X<sup>8</sup>은 O, S, SO, SO<sub>2</sub>, Se 또는 Te를 나타낸다]

<화학식 13>



[식 중, R<sup>32</sup> 및 R<sup>33</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. k 및 l은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. X<sup>9</sup>는 O, S, SO, SO<sub>2</sub>, Se, Te, N-R<sup>34</sup> 또는 SiR<sup>35</sup>R<sup>36</sup>을 나타낸다. X<sup>10</sup> 및 X<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 N 또는 C-R<sup>37</sup>을 나타낸다. R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>36</sup> 및 R<sup>37</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다]

<화학식 14>

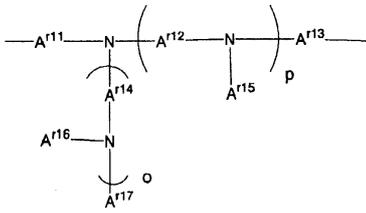


[식 중, R<sup>38</sup> 및 R<sup>43</sup>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알킬옥시기, 아릴알킬티오기, 아실기, 아실옥시기, 아미드기, 산 이미드기, 이민 잔기, 아미노기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 치환 실릴옥시기, 치환 실릴티오기, 치환 실릴아미노기, 1가의 복소환기, 헤테로아릴옥시기, 헤테로아릴티오기, 아릴알케닐기, 아릴에티닐기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> 및 R<sup>42</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴알킬옥시카르보닐기, 헤테로아릴옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다. Ar<sup>10</sup>은 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다].

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 15로 표시되는 반복 단위인 고분자 발광 재료.

<화학식 15>



[식 중, Ar<sup>11</sup>, Ar<sup>12</sup>, Ar<sup>13</sup> 및 Ar<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다. Ar<sup>15</sup>, Ar<sup>16</sup> 및 Ar<sup>17</sup>은 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, 0 ≤ o + p ≤ 1이다].

### 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1 및 2로 표시되는 반복 단위의 합계가 전체 반복 단위의 10 몰% 이상인 고분자 발광 재료.

### 청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 및 발광 재료로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 더 포함하는 고분자 발광 재료.

### 청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물을, 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물과의 조성물의 형태로서 포함하는 고분자 발광 재료.

### 청구항 12.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 구조를 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물의 측쇄에 갖는 고분자 발광 재료.

### 청구항 13.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 구조를 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물의 주쇄에 갖는 고분자 발광 재료.

### 청구항 14.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 구조를 화학식 1 또는 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물의 말단에 갖는 고분자 발광 재료.

**청구항 15.**

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 또는 구조가 금속 착체인 고분자 발광 재료.

**청구항 16.**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 발광 재료를 함유하는 잉크 조성물.

**청구항 17.**

제16항에 있어서, 점도가 25 ℃에서 1 내지 100 mPa · s인 잉크 조성물.

**청구항 18.**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 발광 재료를 함유하는 발광성 박막.

**청구항 19.**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 발광 재료를 함유하는 도전성 박막.

**청구항 20.**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 발광 재료를 함유하는 유기 반도체 박막.

**청구항 21.**

양극 및 음극으로 이루어지는 전극 사이에, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 고분자 발광 재료를 포함하는 층을 갖는 고분자 발광 소자.

**청구항 22.**

제21항에 있어서, 발광층이 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 또는 발광 재료를 더 포함하는 고분자 발광 소자.

**청구항 23.**

제21항 또는 제22항에 기재된 고분자 발광 소자를 포함하는 면상 광원.

**청구항 24.**

제21항 또는 제22항에 기재된 고분자 발광 소자를 포함하는 세그먼트 표시 장치.

**청구항 25.**

제21항 또는 제22항에 기재된 고분자 발광 소자를 포함하는 도트 매트릭스 표시 장치.

**청구항 26.**

제21항 또는 제22항에 기재된 고분자 발광 소자를 포함하는 백 라이트를 포함하는 액정 표시 장치.

**청구항 27.**

제21항 또는 제22항에 기재된 고분자 발광 소자를 포함하는 조명.