



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월20일
(11) 등록번호 10-1157681
(24) 등록일자 2012년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7007013
(22) 출원일자(국제) 2004년09월10일
심사청구일자 2009년08월21일
(85) 번역문제출일자 2006년04월12일
(65) 공개번호 10-2006-0133530
(43) 공개일자 2006년12월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/013589
(87) 국제공개번호 WO 2005/026289
국제공개일자 2005년03월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00321520 2003년09월12일 일본(JP)
JP-P-2003-00337306 2003년09월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20010019782 A1*
US20030165713 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27번 1고
(72) 발명자
세킨, 치주
일본 3004249 이바라키켄 츠쿠바시 호라지
100-19
아키노, 노부히코
일본 3430807 사이타마켄 고시가야시 아카야마쵸
4-9-1-에이-317
미카미, 사토시
일본 3050045 이바라키켄 츠쿠바시 우메조노
2-13-1-5-302
(74) 대리인
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **발광 재료 및 그것을 이용한 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)를 포함하는 발광 재료이며, 고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO) 준위의 에너지 차가 1.3 eV이거나, 또는 실험적으로 측정된, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO) 준위의 에너지 차가 2.2 eV 이상이고, 또한 이하에 기재한 (조건 1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 발광 재료에 관한 것이다.

(조건 1) 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 에너지(ES_{A0}), 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_A), 화합물 (B)의 기저 상태의 에너지(ES_{B0}), 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_B)가 $ET_A - ES_{A0} > ET_B - ES_{B0}$ 의 관계를 충족한다.

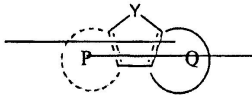
특허청구의 범위

청구항 1

주쇄가 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위로 이루어지거나, 또는 주쇄가 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와 함께 하기 화학식 6, 7, 8, 9, 10 또는 11로 표시되는 반복 단위로 이루어진 공역계 고분자 화합물 (A) 및 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)를 포함하는 발광 재료이며,

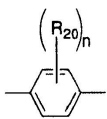
고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO) 준위의 에너지 차가 1.3 eV 이상 또는 실험적으로 측정된, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO)의 에너지 차가 2.2 eV 이상이고, 또한 이하에 기재된 (조건 1) 또는 (조건 2) 중 어느 하나 또는 양쪽을 충족하는 것을 특징으로 하는 발광 재료.

<화학식 1>



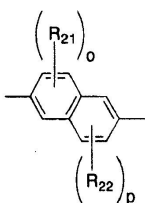
(식 중, P환 및 Q환은 각각 독립적으로 방향환을 나타내지만, P환은 존재하거나 또는 존재하지 않을 수 있으며, 2개의 연결 결합은 P환이 존재하는 경우에는 각각 P환 및(또는) Q환 상에 존재하고, P환이 존재하지 않는 경우에는 각각 Y를 포함하는 5원환 상 및(또는) Q환 상에 존재한다. 또한, 방향환 상 및(또는) Y를 포함하는 5원환 상에 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있다. Y는 -O-, -S-, -Si(R₁)(R₂)-, -P(R₃)- 또는 -PR₄(=O)-를 나타내며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 실릴옥시기, 치환 실릴옥시기, 1가의 복소환기 또는 할로겐 원자를 나타낸다.)

<화학식 6>



(식 중, R₂₀은 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. n은 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R₂₀이 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

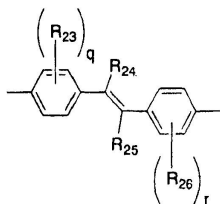
<화학식 7>



(식 중, R₂₁ 및 R₂₂는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실

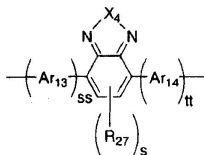
기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. o 및 p는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다. R₂₁ 및 R₂₂가 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

<화학식 8>



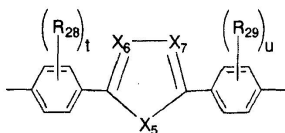
(식 중, R₂₃ 및 R₂₆은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아마이드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R₂₄ 및 R₂₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. R₂₃ 및 R₂₆이 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

<화학식 9>



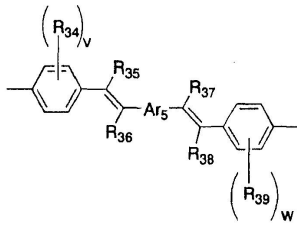
(식 중, R₂₇은 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아마이드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. s는 0 내지 2의 정수를 나타낸다. Ar₁₃ 및 Ar₁₄는 각각 독립적으로 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. ss 및 tt는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X₄는 O, S, SO, SO₂, Se 또는 Te를 나타낸다. R₂₇이 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

<화학식 10>



(식 중, R₂₈ 및 R₂₉는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아마이드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. t 및 u는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. X₅는 O, S, SO₂, Se, Te, N-R₃₀ 또는 SiR₃₁R₃₂를 나타낸다. X₆ 및 X₇는 각각 독립적으로 N 또는 C-R₃₃을 나타낸다. R₃₀, R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. R₂₈, R₂₉ 및 R₃₃이 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

<화학식 11>



(식 중, R₃₄ 및 R₃₉는 각각 독립적으로 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 또는 시아노기를 나타낸다. v 및 w는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R₃₅, R₃₆, R₃₇ 및 R₃₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. Ar₅는 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. R₃₄ 및 R₃₉가 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

(조건 1) 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 에너지(ES_{A0}), 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_A), 화합물 (B)의 기저 상태의 에너지(ES_{B0}) 및 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_B)가 하기 수학적 식 Eq1을 충족한다.

<수학적 식 Eq1>

$$ET_A - ES_{A0} > ET_B - ES_{B0}$$

(조건 2) 고분자 화합물 (A)의 광 발광 강도(PL_A)와 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)의 광 발광 강도(PL_B)의 비 PL_A/PL_B가 0.16 이하이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 ET_A와 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 ET_B의 에너지 차 ET_{AB}와, 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 최고 점유 궤도(HOMO) 에너지 EH_A와 화합물 (B)의 기저 상태의 HOMO 에너지 EH_B의 차 EH_{AB}가 하기 수학적 식 Eq2의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 발광 재료.

<수학적 식 Eq2>

$$ET_{AB} \geq EH_{AB}$$

청구항 3

제1항에 있어서, 고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 최저 여기 일중항 상태의 에너지 ES_{A1}과 화합물 (B)의 최저 여기 일중항 상태의 에너지 ES_{B1}의 에너지차 ES_{AB1}과, 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 HOMO 에너지 EH_A와 화합물 (B)의 기저 상태의 HOMO 에너지 EH_B의 차 EH_{AB}가 하기 수학적 식 Eq3의 관계를 만족하는 것을 특징으로 하는 발광 재료.

<수학적 식 Eq3>

$$ES_{AB1} \geq EH_{AB}$$

청구항 4

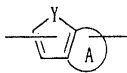
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 ET_A가 2.6 eV 이상이거나, 또는 그의 EL 발광 피크 파장이 550 nm 이하인 것을 특징으로

하는 발광 재료.

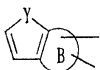
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 1-1, 1-2 또는 1-3으로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

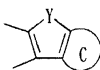
<화학식 1-1>



<화학식 1-2>



<화학식 1-3>

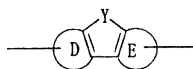


(식 중, A환, B환 및 C환은 각각 독립적으로 방향환을 나타낸다. 화학식 1-1, 1-2 및 1-3은 각각 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있다. Y는 상기과 동일한 의미를 나타낸다.)

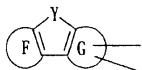
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 1-4 또는 하기 화학식 1-5로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

<화학식 1-4>



<화학식 1-5>



(식 중, D환, E환, F환 및 G환은 각각 독립적으로 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 군으로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있는 방향환을 나타낸다. Y는 상기과 동일한 의미를 나타낸다.)

청구항 7

제1항에 있어서, Y가 O 원자 또는 S 원자인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

청구항 8

제1항에 있어서, P환 및 Q환이 방향족 탄화수소환인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

청구항 9

제5항에 있어서, A환, B환 및 C환이 방향족 탄화수소환인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

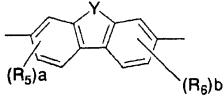
청구항 10

제6항에 있어서, D환, E환, F환 및 G환이 방향족 탄화수소환인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 화학식 1-4로 표시되는 반복 단위가 하기 화학식 1-6으로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 발광 재료.

<화학식 1-6>



(식 중, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기 또는 치환 카르복실기를 나타낸다. a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다. R₅ 및 R₆이 각각 복수개인 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. Y는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

청구항 12

제1항에 있어서, 추가로, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 및 발광 재료로부터 선택되는 1종 이상의 재료를 포함하는 발광 재료.

청구항 13

제1항에 기재된 발광 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 점도가 25 °C에서 1 내지 100 mPa·s인 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.

청구항 15

양극 및 음극으로 이루어진 전극 사이에, 제1항에 기재된 발광 재료를 포함하는 층을 갖는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 소자.

청구항 16

제1항에 기재된 발광 재료를 함유하는 발광성 박막.

청구항 17

제1항에 기재된 발광 재료를 함유하는 도전성 박막.

청구항 18

제1항에 기재된 발광 재료를 함유하는 유기 반도체 박막.

청구항 19

양극 및 음극으로 이루어진 전극 사이에 유기층을 가지며, 상기 유기층이 제1항에 기재된 발광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서, 유기층이 발광층인 것을 특징으로 하는 고분자 발광 소자.

청구항 21

제20항에 있어서, 발광층이 추가로 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 또는 발광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 소자.

청구항 22

제19항에 기재된 고분자 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 면상 광원.

청구항 23

제19항에 기재된 고분자 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 세그먼트 표시 장치.

청구항 24

제19항에 기재된 고분자 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 도트 매트릭스 표시 장치.

청구항 25

제19항에 기재된 고분자 발광 소자를 백 라이트로 하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

청구항 26

제19항에 기재된 고분자 발광 소자를 이용한 것을 특징으로 하는 조명.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광 재료 및 고분자 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 발광 소자의 발광층에 사용하는 발광 재료로서 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물(이하, 삼중항 발광 화합물이라고도 함)을 발광층에 사용한 소자가 알려져 있다.

[0003] 또한, 삼중항 발광 화합물을 발광층에 사용하는 경우, 통상은 이 화합물에 추가하여 매트릭스를 첨가한 조성물을 발광 재료로서 사용한다. 매트릭스로서는 폴리비닐카르바졸과 같은 비공액계 고분자가 바람직하게 사용될 수 있다는 것이 알려져 있다(예를 들면, 일본 특허 공개 제2002-50483호).

[0004] 공액계 고분자는 캐리어 이동도가 높고, 이것을 매트릭스로서 사용하면 낮은 구동 전압을 기대할 수 있지만, 공액계 고분자는 일반적으로 최저 여기 삼중항 에너지가 작기 때문에, 매트릭스로서의 사용에 적합하지 않고 여겨지고 있었다(예를 들면, 일본 특허 공개 제2002-241455호). 실제, 예를 들면, 공액계 고분자인 폴리플루오렌과 삼중항 발광 화합물로 이루어진 발광 재료(문헌 [APPLIED PHYSICS LETTERS, 80, 13, 2308(2002)])는 발광 효율이 매우 낮았다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명의 목적은 공액계 고분자와 삼중항 화합물을 포함하며 그것을 발광 소자의 발광층에 이용한 소자가 발광 효율 등이 우수한 발광 재료를 제공하는 데 있다.

[0006] 즉, 본 발명은 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타

내는 화합물 (B)를 포함하며, 고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO) 준위의 에너지 차가 1.3 eV 이상이거나, 또는 실험적으로 측정된, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO)의 에너지 차가 2.2 eV 이상이고, 또한 이하의 (조건 1) 또는 (조건 2) 중 어느 하나 또는 양쪽을 충족하는 발광 재료를 제공하는 것이다.

[0007] (조건 1) 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 에너지(ES_{A0}), 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_A), 화합물 (B)의 기저 상태의 에너지(ES_{B0}) 및 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_B)가 하기 수학적 식 Eq1의 관계를 충족한다.

수학적 식 Eq1

[0008] $ET_A - ES_{A0} > ET_B - ES_{B0}$

[0009] (조건 2) 고분자 화합물 (A)의 광 발광 강도(PL_A)와 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)의 광 발광 강도(PL_B)의 비 PL_A/PL_B 가 0.8 이하이다.

[0010] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0011] 본 발명의 발광 재료는, 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)를 포함하는 발광 재료이다.

[0012] 본 발명의 발광 재료에 사용되는 공액계 고분자 화합물 (A)는 계산 화학적 수법으로 산출한, 진공 준위와 기저 상태의 최저 비점유 궤도(LUMO)의 에너지 차가 1.3 eV 이상이거나, 또는 실험적으로 측정된 최저 비점유 궤도(LUMO)의 에너지가 2.2 eV 이상인 것을 필요로 한다.

[0013] 매트릭스는 전하 주입 및 수송의 역할을 한다고 여겨지고 있으며, 전자 주입용이성의 기준이 되는, 진공 준위와 기저 상태의 LUMO의 에너지차가 구동 전압이나 발광 효율에 영향을 미친다.

[0014] 공액계 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 LUMO의 에너지(진공 준위와 기저 상태의 LUMO 준위의 에너지차)를 실험적으로 측정하는 경우, 예를 들면 순환 전압-전류법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 측정 대상인 발광 재료의 박막을 전극 상에 형성하여 환원과를 측정하고, 그의 제1 환원과의 전위로부터 기저 상태의 LUMO를 구할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 발광 재료는 이하의 (조건 1) 또는 (조건 2) 중 어느 하나 또는 양쪽을 충족하는 것을 필요로 한다.

[0016] (조건 1) 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 에너지(ES_{A0}), 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_A), 화합물 (B)의 기저 상태의 에너지(ES_{B0}) 및 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_B)가 하기 수학적 식 Eq1의 관계를 충족한다.

[0017] <수학적 식 Eq1>

[0018] $ET_A - ES_{A0} > ET_B - ES_{B0}$

[0019] (조건 2) 고분자 화합물 (A)의 광 발광 강도(PL_A)와 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)의 광 발광 강도(PL_B)의 비 PL_A/PL_B 가 0.8 이하이다.

[0020] 본 발명의 발광 재료로서는 (조건 1) 및 (조건 2)의 양쪽을 충족하는 것이 바람직하다.

[0021] (조건 1)의 (Eq1)에서의 공액계 고분자 화합물 (A), 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B) 각각에 대한 기저 상태와 최저 여기 삼중항 상태의 에너지차(순서대로 $ET_A - ES_{A0}$, $ET_B - ES_{B0}$)는 실제로 결정하는 방법이 있지만, 본 발명에서는, 화합물 (B)의 상기 에너지차와 매트릭스로서 사용하는 공액계 고분자 (A)의 상기 에너지차의 상대적인 대소 관계가 보다 높은 발광 효율을 얻는 데 있어서 중요하기 때문에, 통상은 계산 과학적 수법으로 결정한다.

[0022] 또한, (조건 2)에서의 공액계 고분자 화합물 (A), 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B) 각각의 광 발광 강도는 시판 중인 형광, 인광 측정 장치 등으로 측정할 수 있다.

[0023] 시료는 측정 대상인 발광 재료를 유기 용매에 용해한 용액을 사용하여, 석영 기판 상에 스핀 코팅법에 의해 박막을 형성함으로써 얻을 수 있다.

[0024] 광 발광 강도를 측정하는 여기광의 파장은, 통상 공액계 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B) 양쪽의 흡수 스펙트럼이 겹치는 파장 영역에서, 또한 각각의 흡수 스펙트럼 피크 중 더 장파장인 피크 파장 부근 영역의 파장 범위로부터 선택된다.

[0025] 본 발명의 발광 재료로서는, 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)를 포함하며, 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 에너지(ES_{A0}), 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_A), 화합물 (B)의 기저 상태의 에너지(ES_{B0}) 및 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지(ET_B)가 하기 수학적 식 Eq1의 관계를 충족하고, 고분자 화합물 (A)의 계산 화학적 수법으로 산출한, 진공 준위와 LUMO의 에너지차가 1.3 eV 이상인 발광 재료; 및 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)를 포함하며, 고분자 화합물 (A)의 광 발광 강도(PL_A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)의 광 발광 강도(PL_B)의 비 PL_A/PL_B 가 0.8 이하이고, 고분자 화합물 (A)의 실험적으로 측정된, 진공 준위와 최저 비점유 궤도(LUMO)의 에너지 차가 2.2 eV 이상인 발광 재료를 들 수 있다.

[0026] <수학적 식 Eq1>

[0027] $ET_A - ES_{A0} > ET_B - ES_{B0}$

[0028] 본 발명의 발광 재료 중에서, 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 ET_A 와 화합물 (B)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 ET_B 의 에너지차 ET_{AB} 와, 고분자 화합물 (A)의 기저 상태의 최고 점유 궤도(HOMO) 에너지 EH_A 와 화합물 (B)의 기저 상태의 HOMO 에너지 EH_B 의 차 EH_{AB} 가 하기 수학적 식 Eq2의 관계를 충족하는 것; 및 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 일중항 준위 ES_{A1} 과 화합물 (B)의 최저 여기 일중항 준위 ES_{B1} 이 하기 수학적 식 Eq3의 관계를 충족하는 것이 보다 높은 발광 효율을 얻는다는 점에서 바람직하다.

수학적 식 Eq2

[0029] $ET_{AB} \geq EH_{AB}$

수학적 식 Eq3

[0030] $ES_{A1} \geq ES_{B1}$

[0031] 또한, 고분자 화합물 (A)의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 ET_A 가 2.6 eV 이상인 것, 및 EL 발광 피크 파장이 550 nm 이하인 것이 보다 높은 발광 효율을 얻는다는 점에서 바람직하다.

[0032] 고분자 화합물 (A)와 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)의 혼합 비율은, 조합하는 고분자 화합물의 종류나 최적화하고자 하는 특성에 따라 상이하기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 고분자 화합물 (A)의 양을 100 중량부라고 했을 때, 통상 0.01 내지 80 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 60 중량부이다.

[0033] 상기한 진공 준위와 LUMO의 에너지차를 구하기 위해 이용하는 계산 과학적 방법으로서, 반경험적 수법 및 비경험적 수법에 기초한 분자 궤도법이나 밀도 범함수법 등이 알려져 있다. 예를 들면, 여기 에너지를 구하기 위해서, 하트리-포크(Hartree-Fock(HF))법 또는 밀도 범함수법을 이용할 수 있다. 통상은 양자 화학 계산 프로그램 Gaussian 98을 이용하여, 삼중항 발광 화합물 및 공액계 고분자 화합물의 기저 상태와 최저 여기 삼중항 상태의 에너지차(이하, 최저 여기 삼중항 에너지라고 함), 기저 상태와 최저 여기 일중항 상태의 에너지차(이하, 최저 여기 일중항 에너지라고 함), 기저 상태의 HOMO 에너지 준위 및 기저 상태의 LUMO 에너지 준위를 구하였다.

[0034] 공액계 고분자 화합물에 대한 최저 여기 삼중항 에너지, 최저 여기 일중항 에너지, 기저 상태의 HOMO 에너지 준위 및 기저 상태의 LUMO 에너지 준위의 계산은 단량체(n=1), 2량체(n=2) 및 3량체(n=3)에 대하여 행하고, 공액계 고분자에서의 여기 에너지는 n=1 내지 3에서의 결과를 1/n의 함수 E (1/n)(여기서, E는 최저 여기 일중항 에너지 또는 최저 여기 삼중항 에너지 등, 구하고자 하는 여기 에너지값임)로 하고, 선형적으로 n=0으로

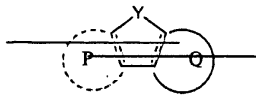
외삽함으로써 산출하는 수법을 이용하였다. 또한, 공액계 고분자의 반복 유닛 중에, 예를 들면 쇠 길이가 긴 측쇄 등이 포함되는 경우에는, 계산 대상으로 하는 화학 구조를 측쇄 부분을 최소 단위로 간략화(예를 들면, 측쇄로서 옥틸기를 갖는 경우, 측쇄를 메틸기로서 계산함)할 수 있다. 또한, 공중합체에서의 HOMO, LUMO, 일중항 여기 에너지 및 삼중항 여기 에너지에 있어서는, 공중합 비로부터 평가되는 최소 단위를 유닛으로 하여, 상기한 단독 중합체에서의 경우와 동일한 계산 수법에 의해 구할 수 있다.

[0035] 본 발명의 발광 재료가 포함하는, 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)에 대하여 설명한다.

[0036] 공액계 고분자 화합물이란, 예를 들면 「유기 EL의 설명」(요시노 가즈미 저서, 일간 공업 신문사) 23쪽에 기재되어 있는 바와 같은 다중 결합과 단결합이 반복하여 길게 연결되어 있는 분자이며, 본 발명에 사용되는 공액계 고분자 화합물 (A)는 주쇄에 방향환을 포함하고 계산 화학적 수법으로 산출한 진공 준위와 기저 상태의 LUMO의 에너지차가 1.3 eV 이상이거나, 또는 실험적으로 측정된 최저 비점유 궤도(LUMO)의 에너지가 2.2 eV 이상인 것이다.

[0037] 공액계 고분자 화합물 (A) 중에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 갖는 것이 고발광 효율이라는 점에서 바람직하다.

화학식 1

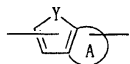


[0038] (식 중, P환 및 Q환은 각각 독립적으로 방향환을 나타내지만, P환은 존재하거나 또는 존재하지 않을 수 있으며, 2개의 연결 결합은 P환이 존재하는 경우에는 각각 P환 및(또는) Q환 상에 존재하고, P환이 존재하지 않는 경우에는 각각 Y를 포함하는 5원환 상 및(또는) Q환 상에 존재한다. 또한, 방향환 상 및(또는) Y를 포함하는 5원환 상에 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있다. Y는 -O-, -S-, -Si(R₁)(R₂)-, -P(R₃)- 또는 -PR₄(=O)-를 나타내며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 실릴옥시기, 치환 실릴옥시기, 1가의 복소환기 또는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0040] 상기 화학식 1에서의 방향환으로서는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 테트라센환, 펜타센환, 피렌환, 페난트렌환 등의 방향족 탄화수소환; 피리딘환, 비피리딘환, 페난트롤린환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 티오펜환, 푸란환, 피롤환 등의 복소 방향환을 들 수 있다.

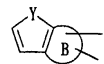
[0041] 상기 화학식 1로 표시되는 구조로서는, 하기 화학식 1-1, 1-2 또는 1-3으로 표시되는 구조, 하기 화학식 1-4 또는 1-5로 표시되는 구조를 들 수 있으며, 하기 화학식 1-4 또는 1-5로 표시되는 구조가 바람직하다.

화학식 1-1



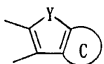
[0042]

화학식 1-2



[0043]

화학식 1-3

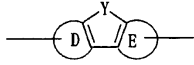


[0044]

[0045] (식 중, A환, B환 및 C환은 각각 독립적으로 방향환을 나타낸다. 화학식 1-1, 1-2 및 1-3은 각각 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있다. Y는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

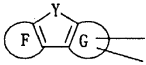
화학식 1-4

[0046]



화학식 1-5

[0047]

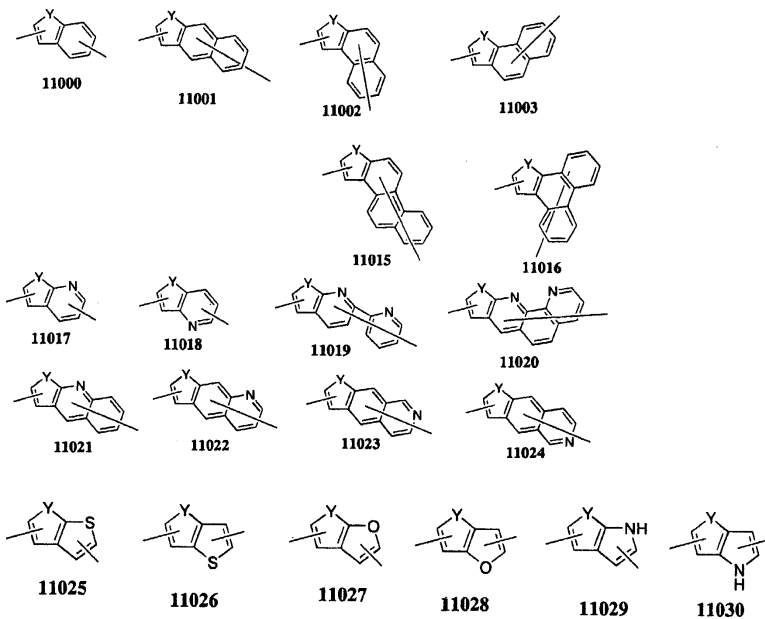


[0048] (식 중, D환, E환, F환 및 G환은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 가질 수 있는 방향환을 나타낸다. Y는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0049] 또한, Y는 S 원자 또는 O 원자인 것이 고발광 효율을 얻는다는 점에서 바람직하다.

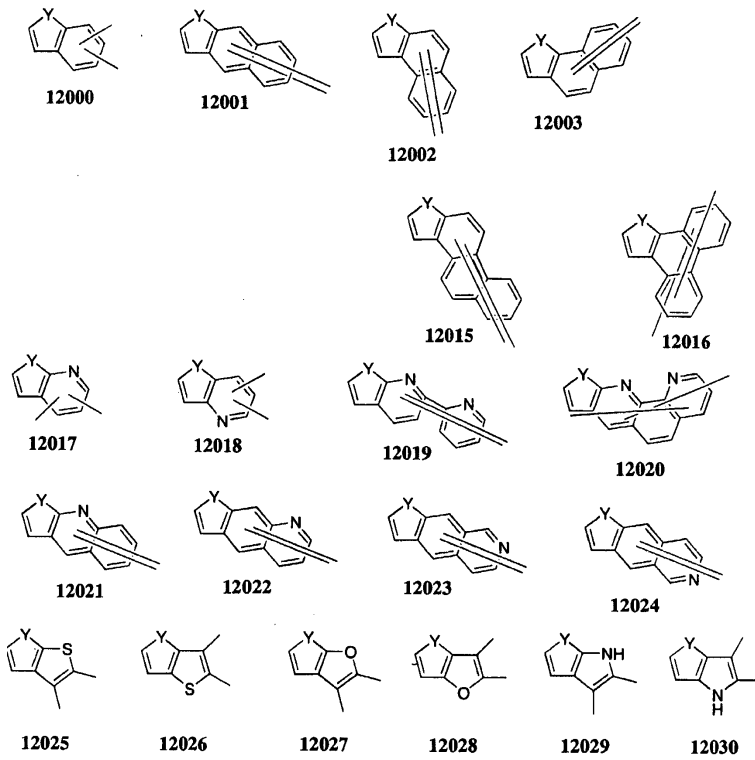
[0050] 상기 화학식 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5에서의 방향환으로서는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 테트라센환, 펜타센환, 피렌환, 페난트렌환 등의 방향족 탄화수소환; 피리딘환, 비피리딘환, 페난트롤린환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 티오펜환, 푸란환, 피롤환 등의 복소 방향환을 들 수 있다.

[0051] 화학식 1-1의 구체예 중 비치환 구조로서는, 다음과 같은 예를 들 수 있다.



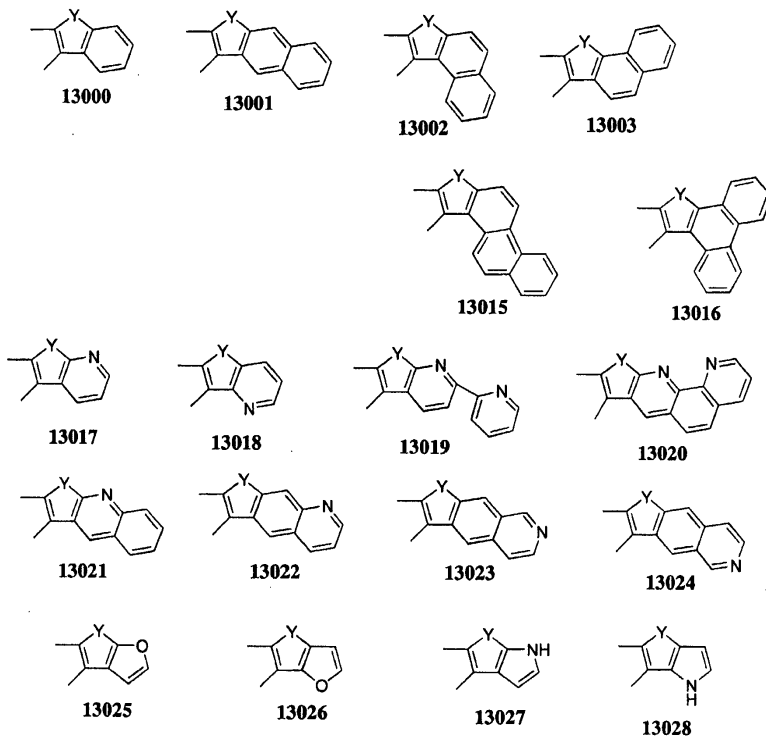
[0052]

[0053] 화학식 1-2의 구체예로서, 비치환 구조로서는 다음과 같은 예를 들 수 있다.



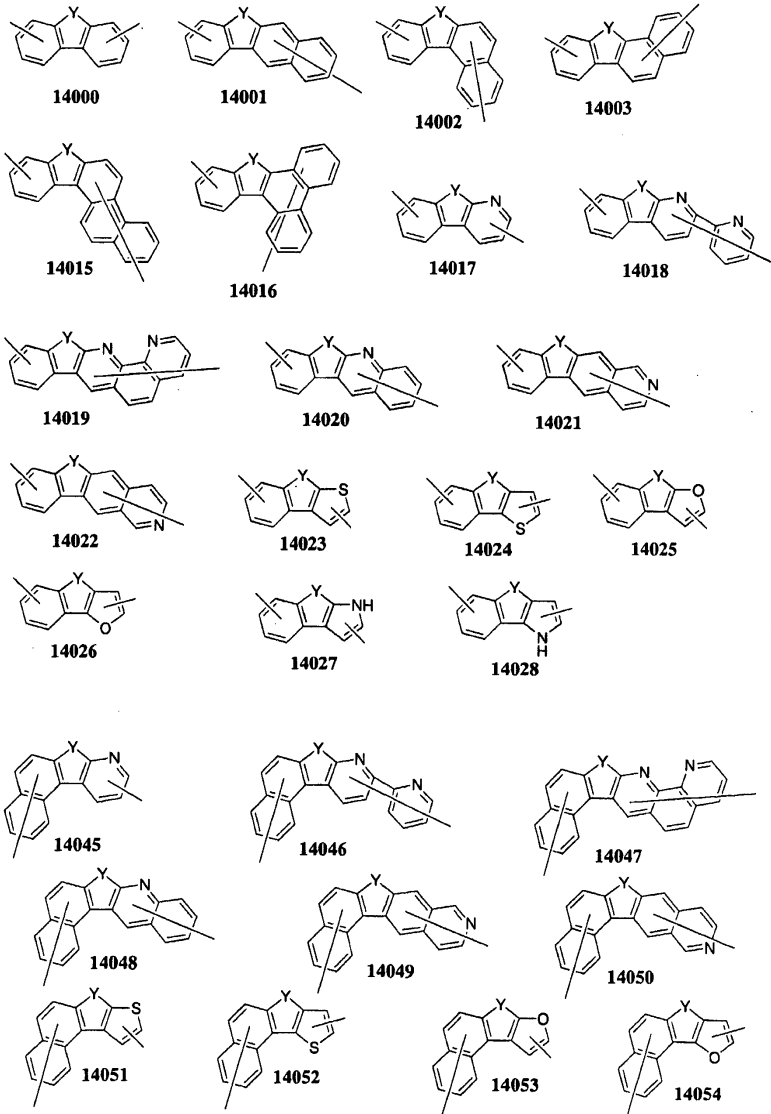
[0054]

[0055] 화학식 1-3의 구체예로서, 비치환 구조로서는 다음과 같은 예를 들 수 있다.

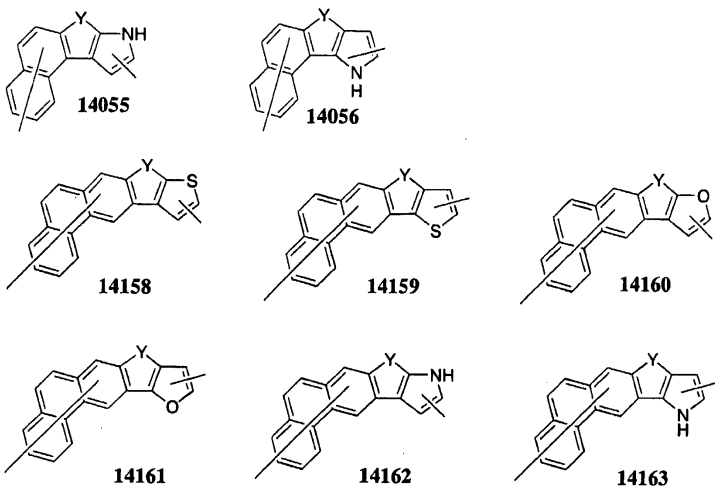


[0056]

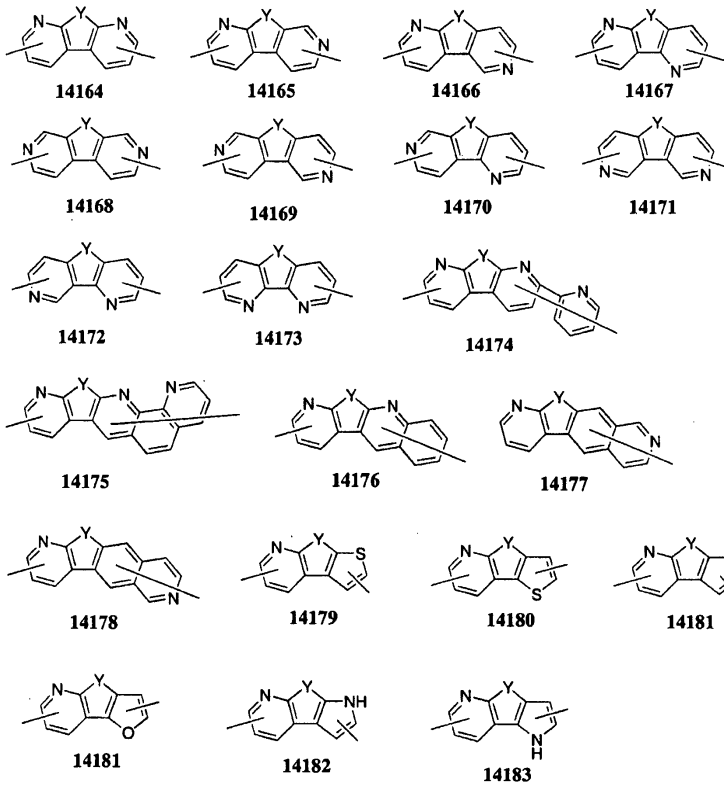
[0057] 화학식 1-4의 구체예로서, 비치환 구조로서는 다음과 같은 예를 들 수 있다.



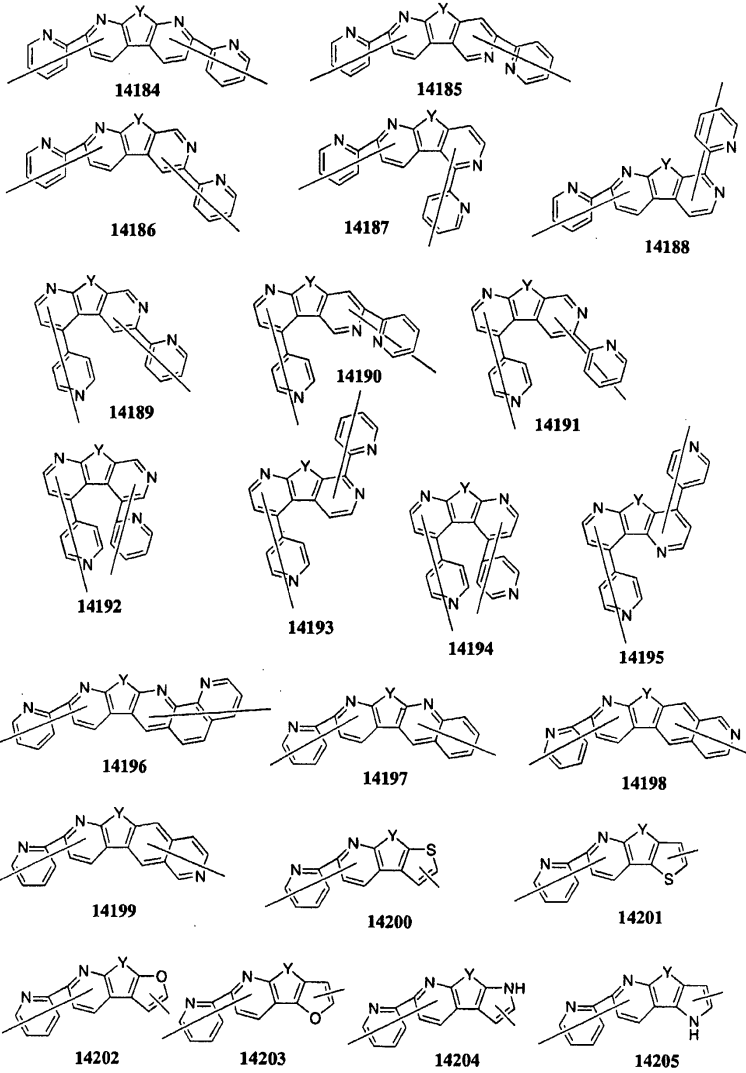
[0058]



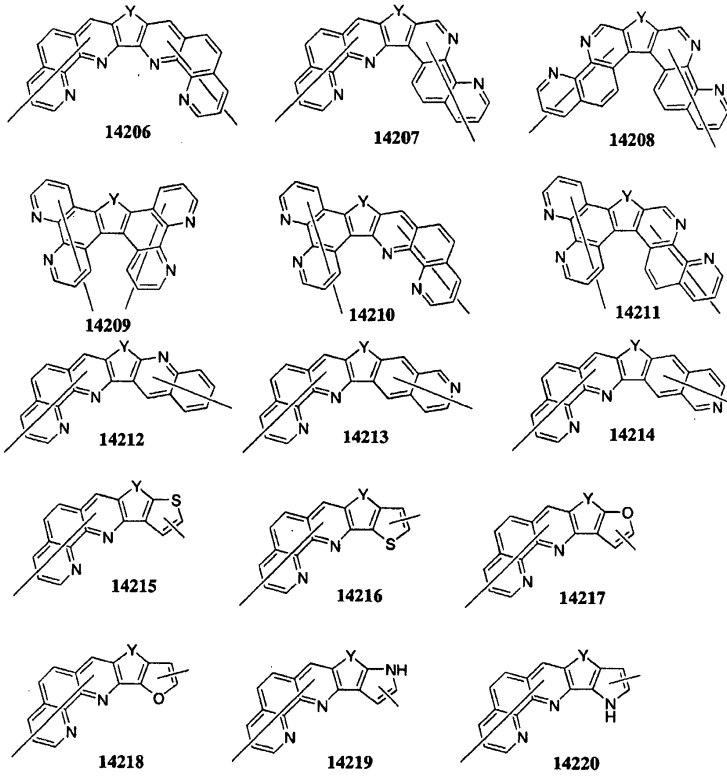
[0059]



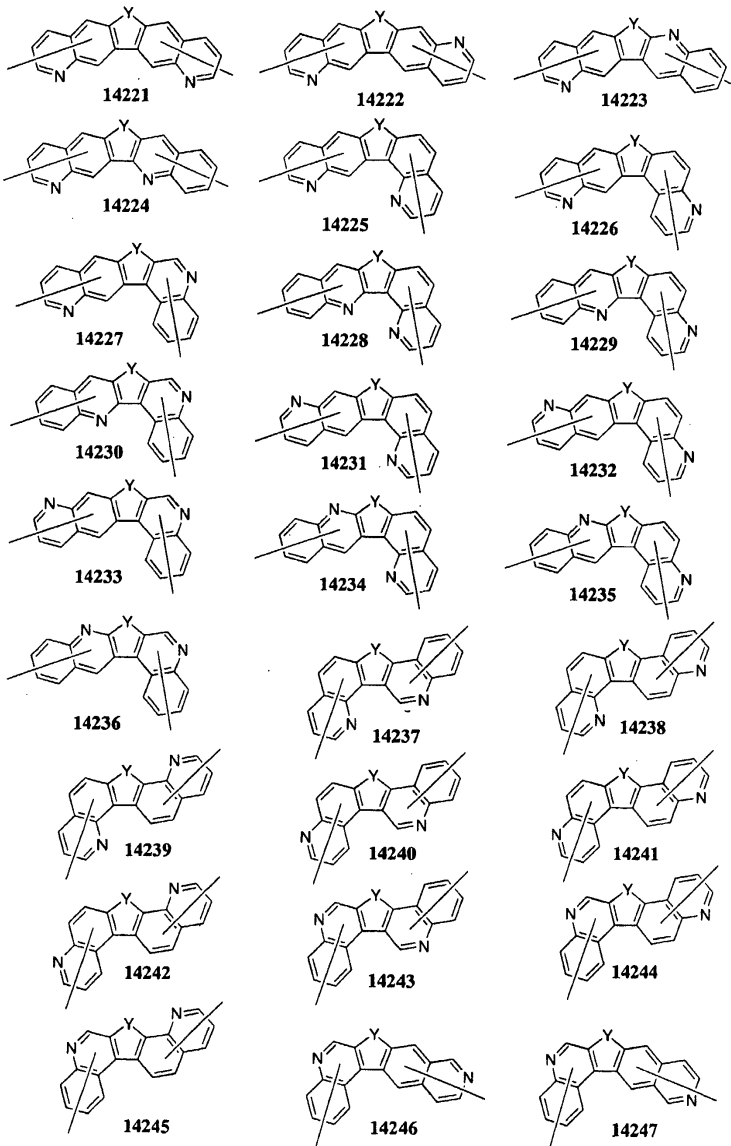
[0060]



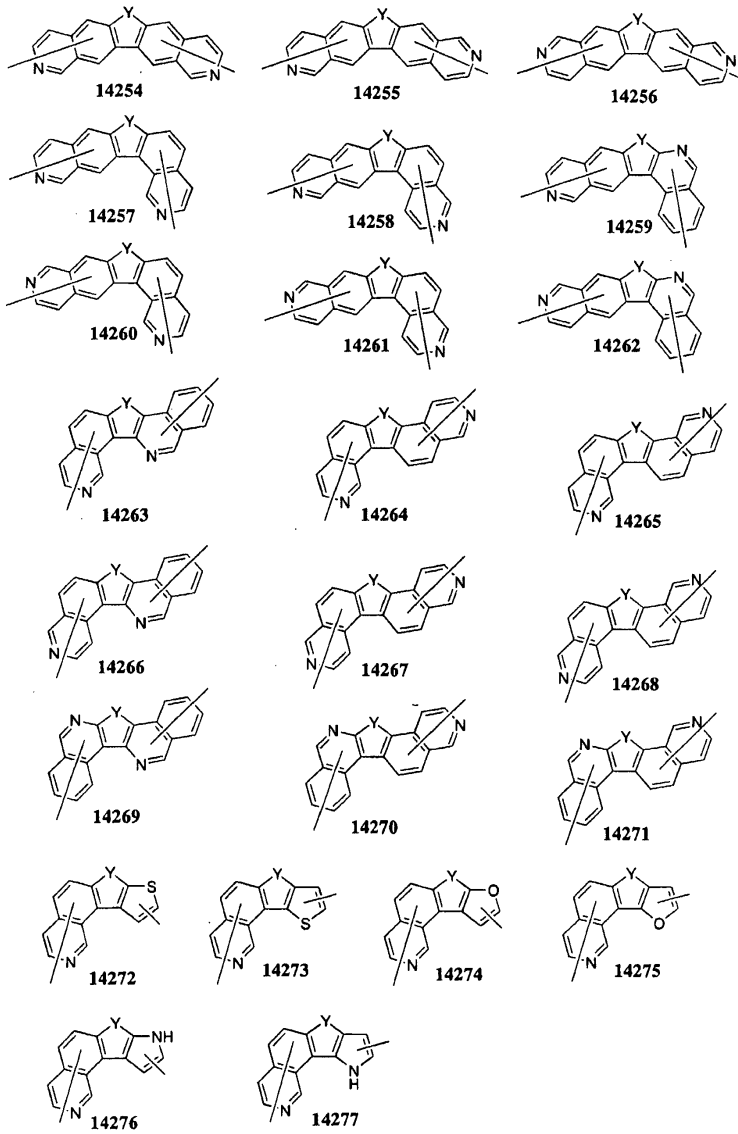
[0061]



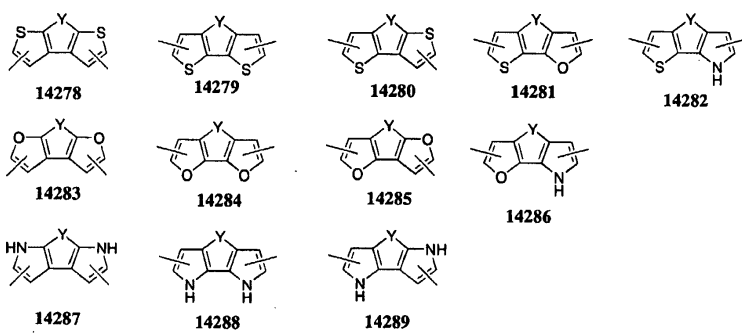
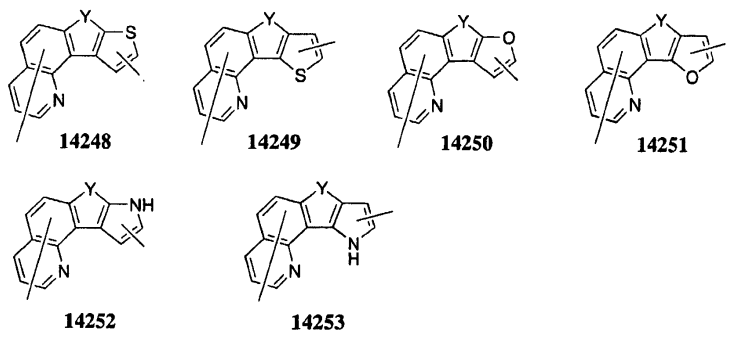
[0062]



[0063]

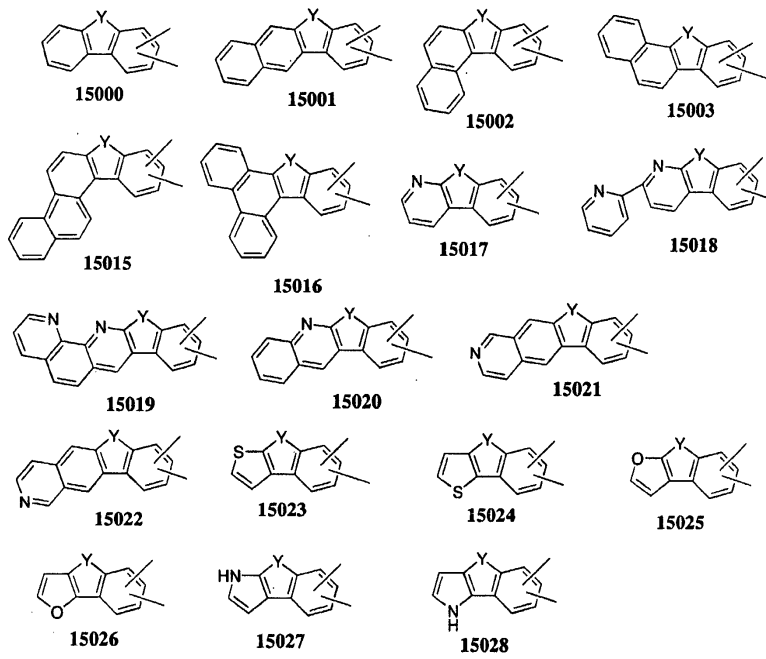


[0064]

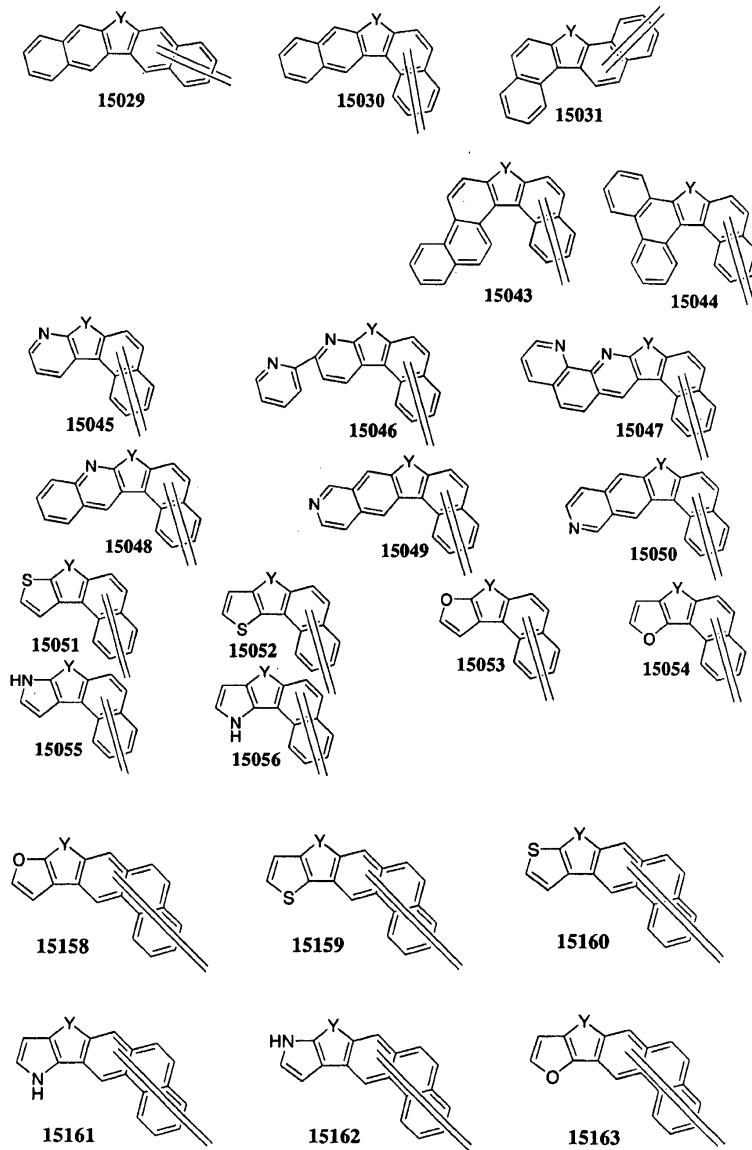


[0065]

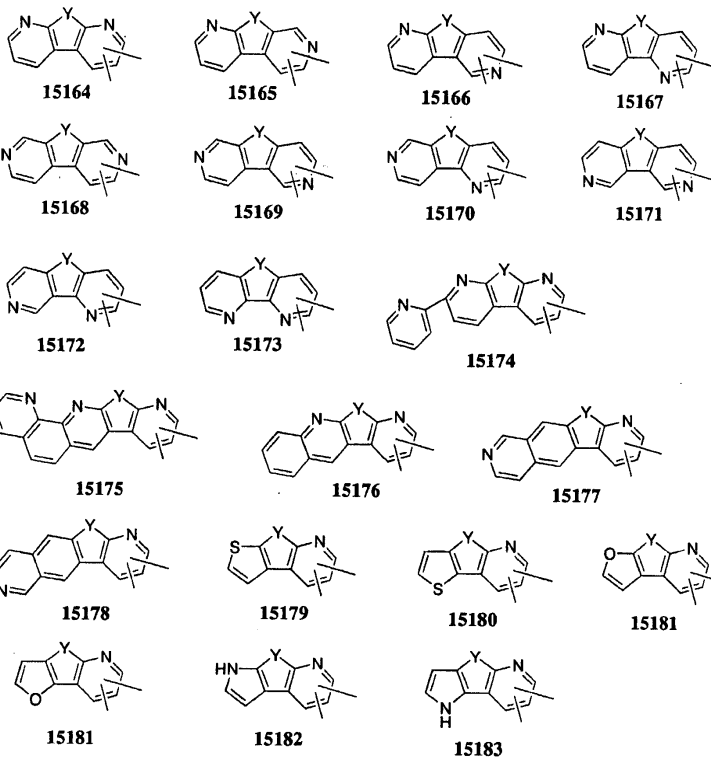
[0066] 화학식 1-5의 구체예 중 비치환 구조로서는, 다음과 같은 예를 들 수 있다.



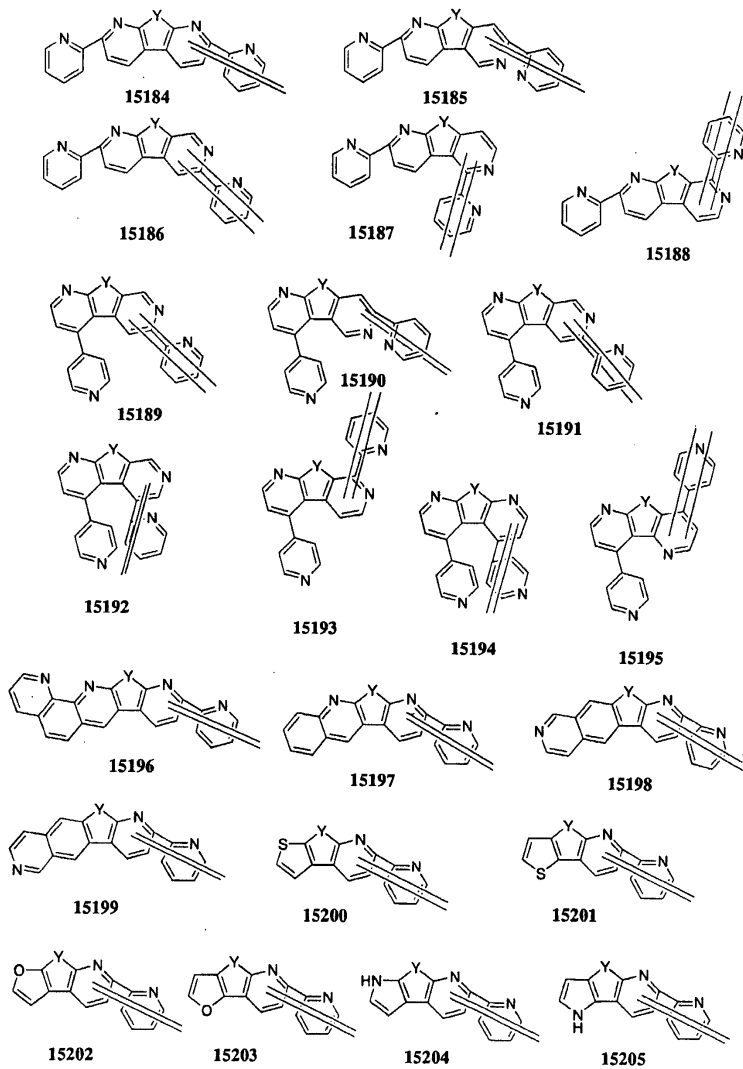
[0067]



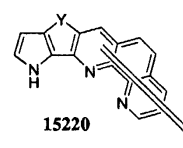
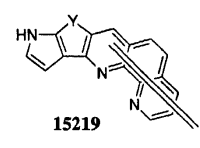
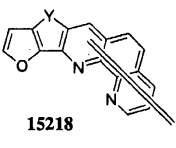
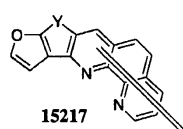
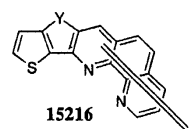
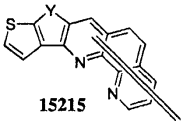
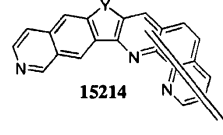
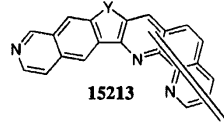
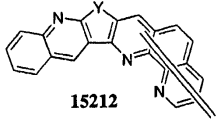
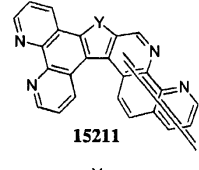
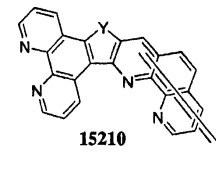
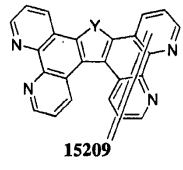
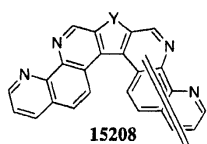
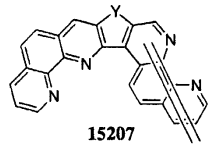
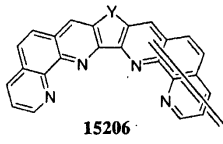
[0068]



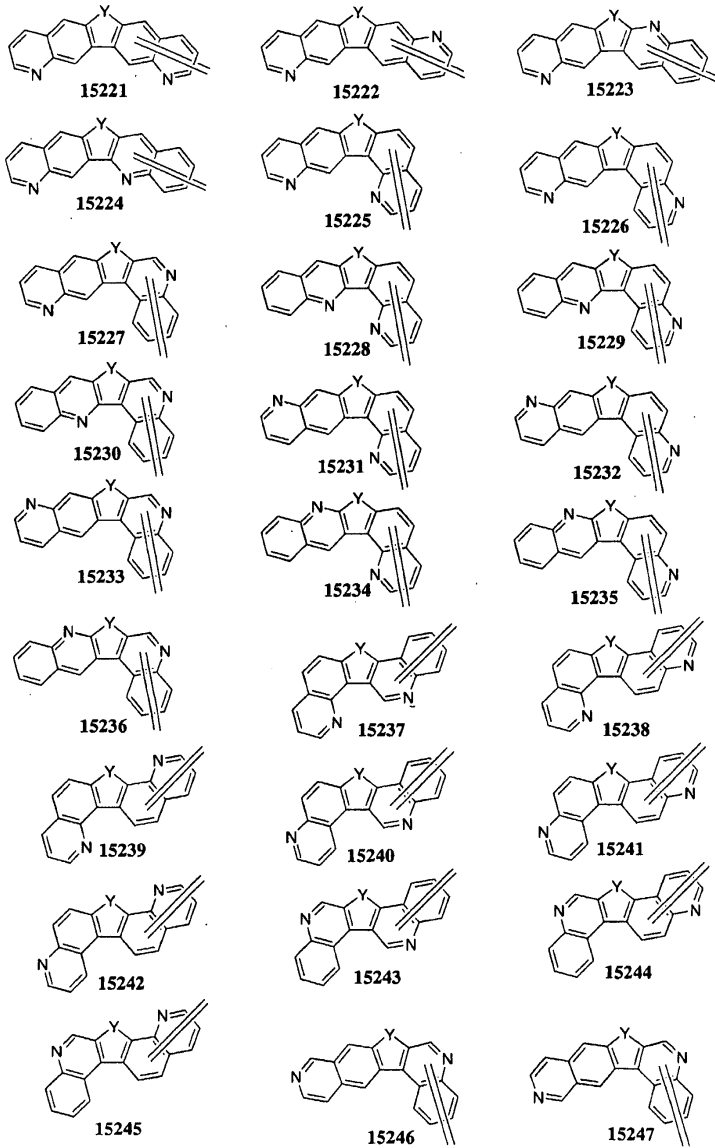
[0069]



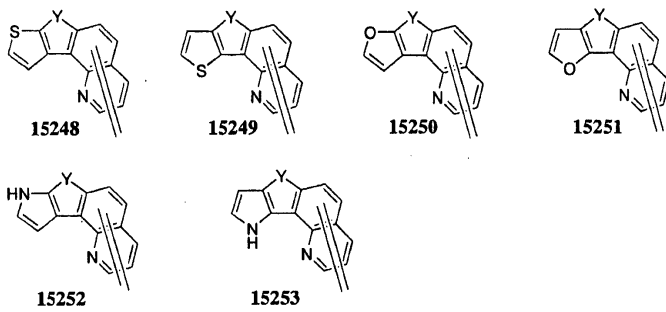
[0070]



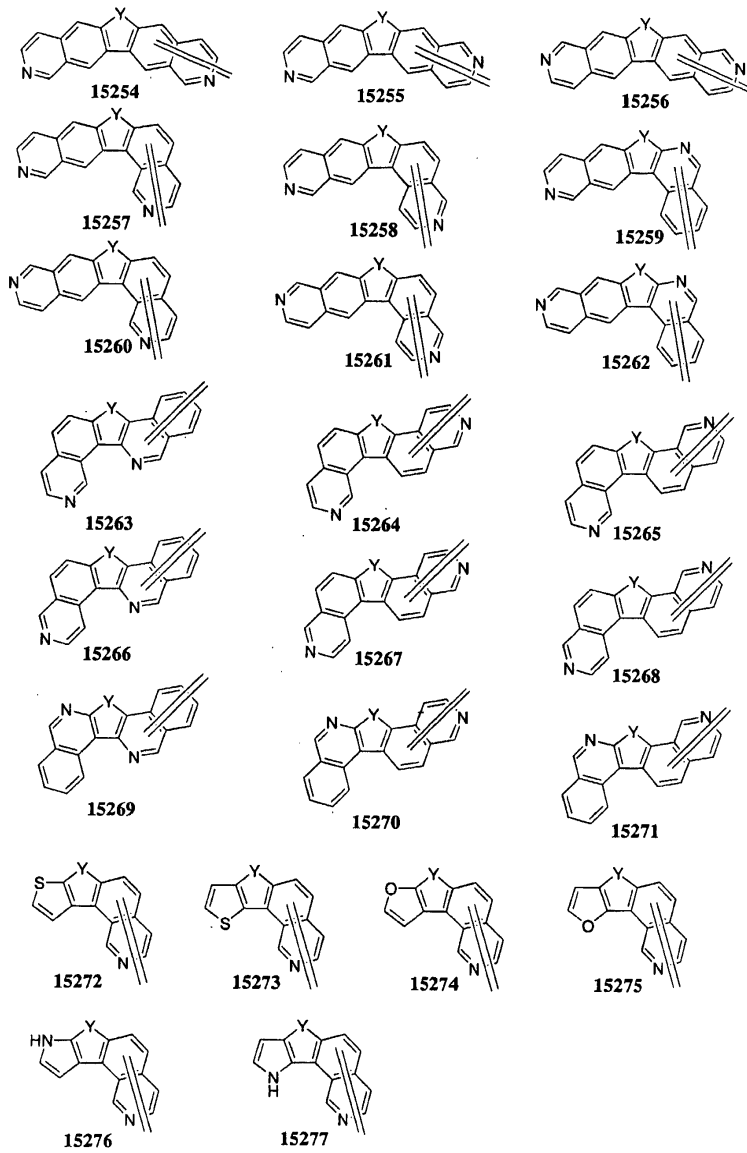
[0071]



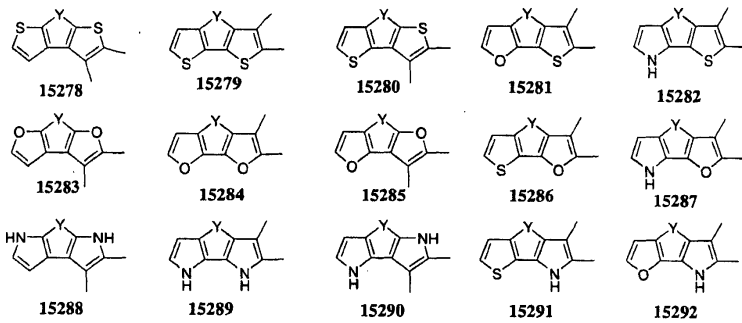
[0072]



[0073]



[0074]

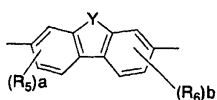


[0075]

[0076]

상기 화학식 1 중에서 화학식 1-4 및 1-5가 바람직하고, 화학식 1-4가 보다 바람직하며, 하기 화학식 1-6으로 표시되는 구조가 더욱 바람직하다.

화학식 1-6



[0077]

[0078]

(식 중, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알

킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기 또는 치환 카르복실기를 나타낸다. a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다. R₅ 및 R₆이 각각 복수개인 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다. Y는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0079] 또한, 화학식 1-6 중에서, Y가 O 또는 S인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 또한, 용매에 대한 용해성의 관점에서 a+b는 1 이상이 바람직하다.

[0081] 본 발명의 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물은 하기 화학식 2, 3, 4 또는 5로 표시되는 반복 단위를 더 가질 수 있다.

화학식 2

[0082] -Ar₁-

화학식 3

[0083] $\text{---}(\text{Ar}_2\text{---X}_1\text{---})_f\text{---Ar}_3\text{---}$

화학식 4

[0084] -Ar₄-X₂-

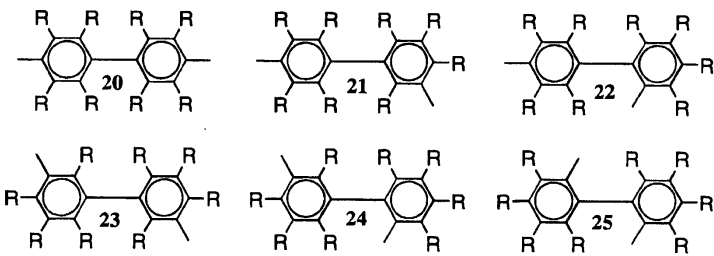
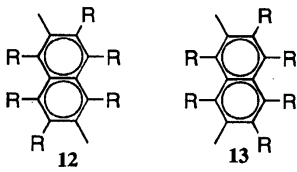
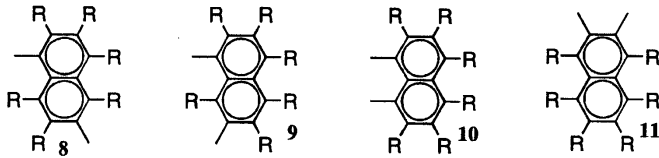
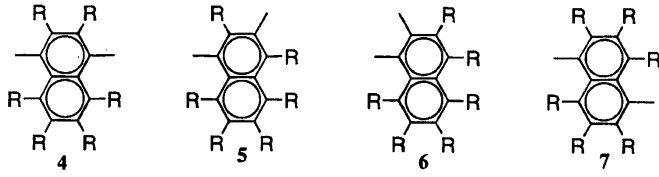
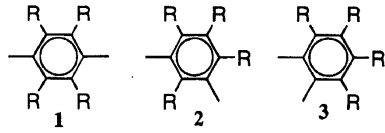
화학식 5

[0085] -X₃-

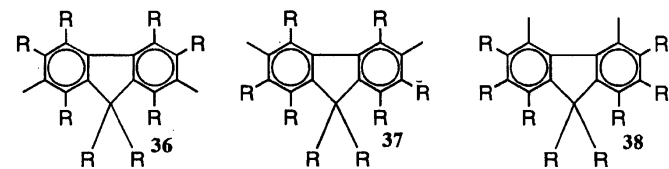
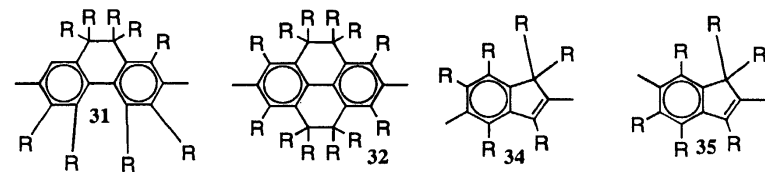
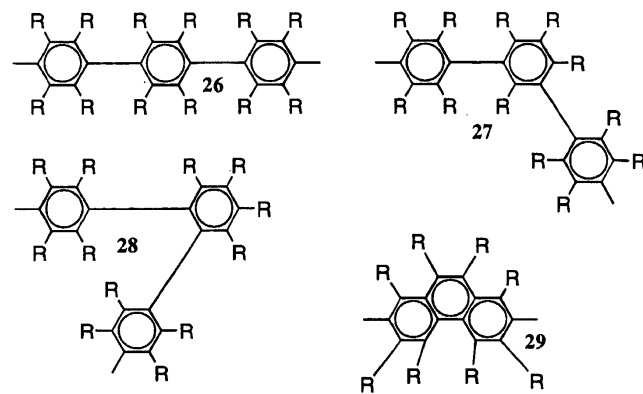
[0086] (식 중, Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 -CR₁₅=CR₁₆-, -C≡C-, -N(R₁₇)- 또는 -(SiR₁₈R₁₉)_m-을 나타낸다. R₁₅ 및 R₁₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. R₁₇, R₁₈ 및 R₁₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 아릴알킬기 또는 치환 아미노기를 나타낸다. ff는 1 또는 2를 나타낸다. m은 1 내지 12의 정수를 나타낸다. R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ 및 R₁₉가 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

[0087] 여기서, 아릴렌기란 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이며, 통상 탄소수는 6 내지 60 정도이고, 바람직하게는 6 내지 20이다. 여기서, 방향족 탄화수소로서는 축합환을 갖는 것, 독립된 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합한 것이 포함된다.

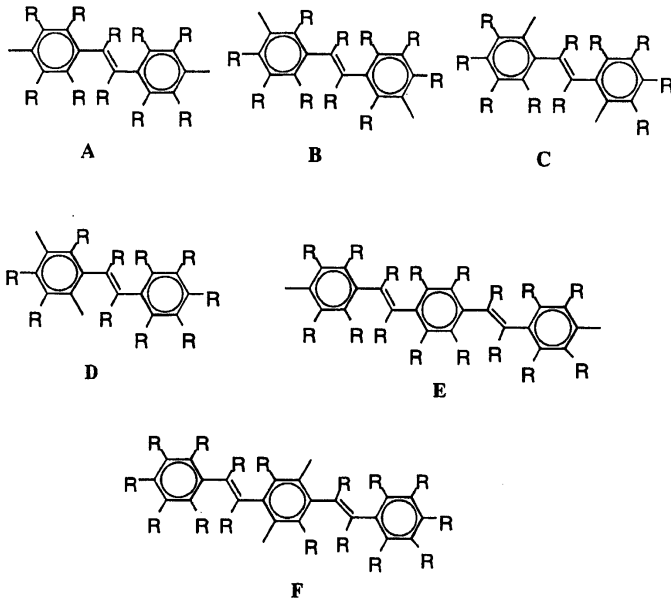
[0088] 아릴렌기로서는 페닐렌기(예를 들면, 하기 도면의 화학식 1 내지 3), 나프탈렌디일기(하기 도면의 화학식 4 내지 13), 비페닐렌기(하기 도면의 화학식 20 내지 25), 테르페닐-디일기(하기 도면의 화학식 26 내지 28), 축합환 화합물기(하기 도면의 화학식 29 내지 35), 플루오렌-디일기(하기 도면의 화학식 36 내지 38), 스티벤-디일(하기 도면의 화학식 A 내지 D), 디스티벤-디일(하기 도면의 화학식 E, F) 등이 예시된다. 그 중에서도 페닐렌기, 비페닐렌기, 스티벤-디일기가 바람직하다.



[0089]



[0090]



[0091]

[0092]

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

[0093]

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

[0094]

2가의 복소환기로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.

[0095]

헤테로 원자로서 질소를 포함하는 2가의 복소환기; 피리딘-디일기(하기 도면의 화학식 39 내지 44), 디아자페닐렌기(하기 도면의 화학식 45 내지 48), 퀴놀린디일기(하기 도면의 화학식 49 내지 63), 퀴놀살린디일기(하기 도면의 화학식 64 내지 68), 아크리딘디일기(하기 도면의 화학식 69 내지 72), 비피리딘디일기(하기 도면의 화학식 73 내지 75), 페난트롤린디일기(하기 도면의 화학식 76 내지 78) 등.

[0096]

헤테로 원자로서 규소, 질소, 셀레늄 등을 포함하고 플루오렌 구조를 갖는 기(하기 도면의 화학식 79 내지 93).

[0097]

헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기(하기 도면의 화학식 94 내지 98).

[0098]

헤테로 원자로서 규소, 질소, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 축합 복소환기(하기 도면의 화학식 99 내지 110).

[0099]

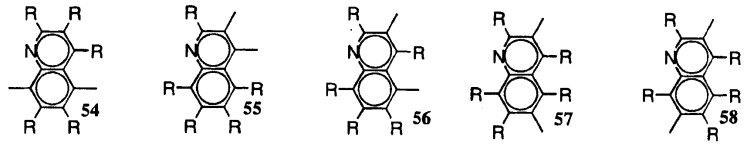
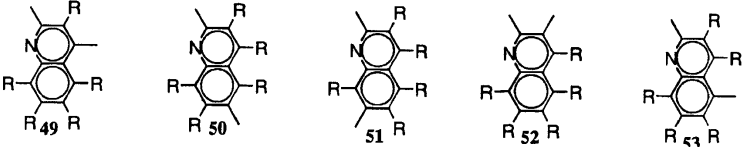
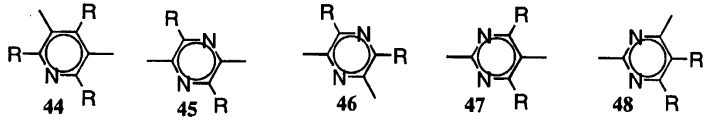
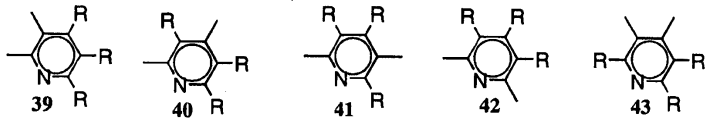
헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기이며, 헤테로 원자의 α 위치에서 결합하여 2량체나 올리고머를 형성하는 기(하기 도면의 화학식 111 내지 112).

[0100]

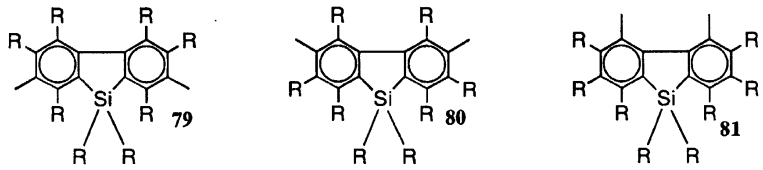
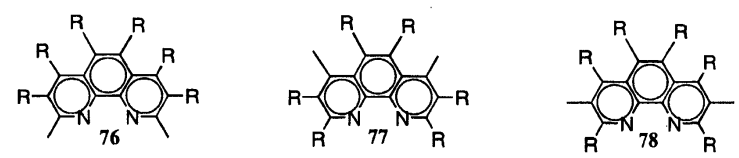
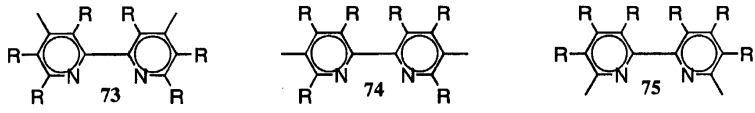
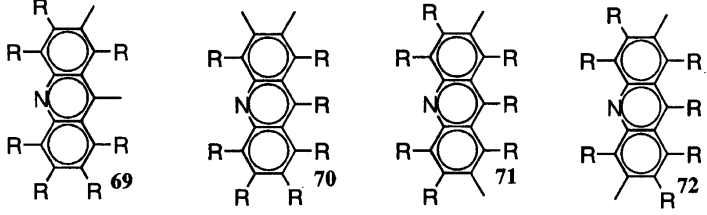
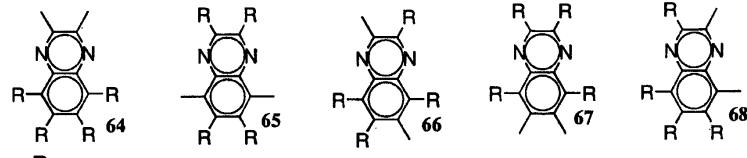
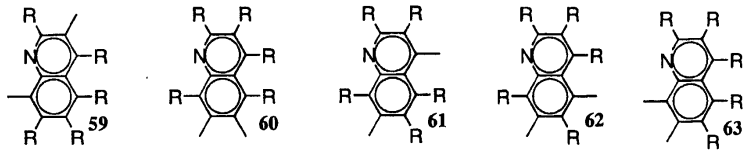
헤테로 원자로서 규소, 질소, 황, 셀레늄 등을 포함하는 5원환 복소환기이며, 헤테로 원자의 α 위치에서 페닐기와 결합되어 있는 기(하기 도면의 화학식 113 내지 119).

[0101]

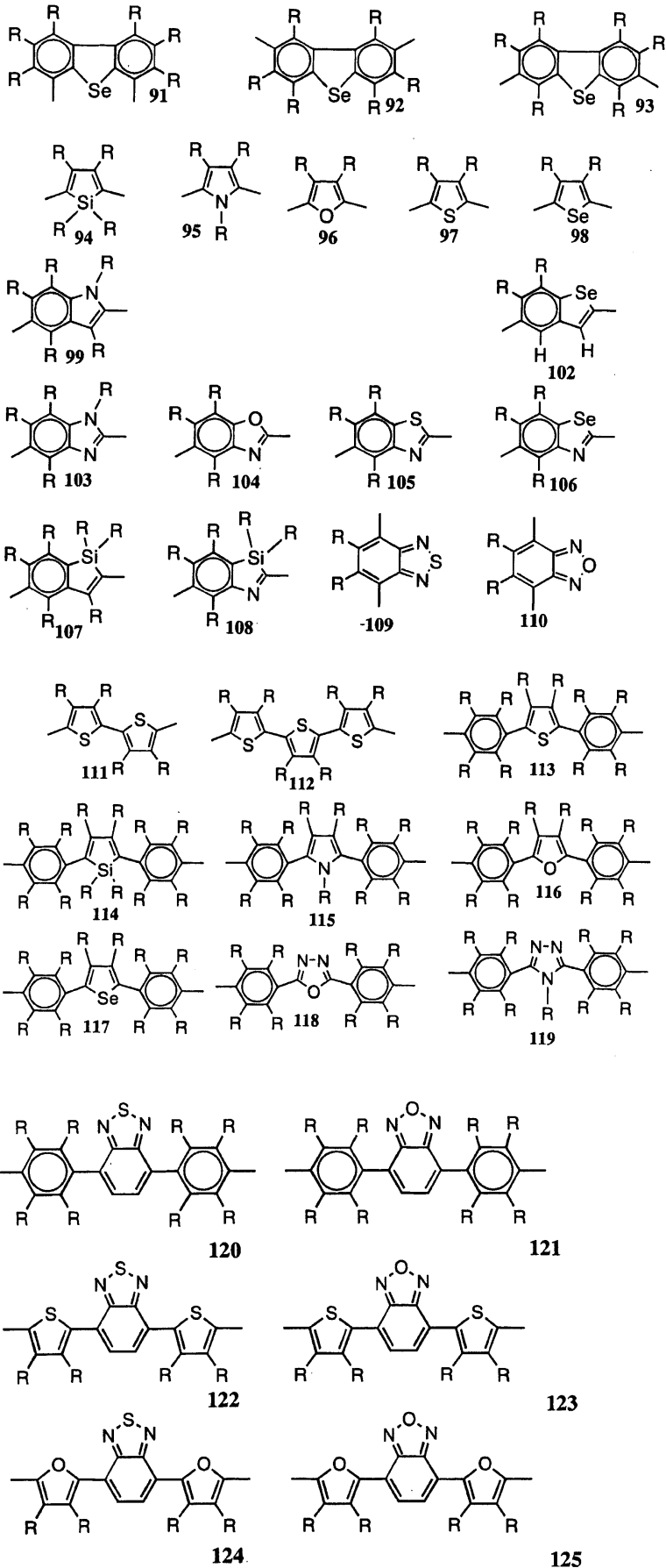
헤테로 원자로서 산소, 질소, 황 등을 포함하는 5원환 축합 복소환기에 페닐기나 푸릴기, 티에닐기가 치환된 기(하기 도면의 화학식 120 내지 125).



[0102]



[0103]



[0104]

[0105]

[0106]

상기한 도면의 화학식 1 내지 125에 있어서, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알킬닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산

이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. 또한, 화학식 1 내지 125의 기가 갖는 탄소 원자는 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자로 치환될 수 있으며, 수소 원자는 불소 원자로 치환될 수 있다.

- [0107] 상기 화학식 1 내지 12, 1-1 내지 1-10 및 상기 예시한 식 중에서 표시되는 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 치환 아미노기, 치환 실릴기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기는 모두 동일한 의미를 나타낸다.
- [0108] 알킬기로서는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 20이다. 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 등을 들 수 있으며, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기가 바람직하다.
- [0109] 알콕시기는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 20이다. 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, 퍼플루오로헥실옥시기, 퍼플루오로옥틸옥시기, 메톡시메틸옥시기, 2-메톡시에틸옥시기 등을 들 수 있으며, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기가 바람직하다.
- [0110] 알킬티오기는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 20이다. 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 등을 들 수 있으며, 펜틸티오기, 헥실티오기, 옥틸티오기, 2-에틸헥실티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기가 바람직하다.
- [0111] 아릴기는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도이고, 바람직하게는 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기(여기서, C₁ 내지 C₁₂는 탄소수 1 내지 12인 것을 나타내며, 이하도 동일함), C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 펜타플루오로페닐기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기가 바람직하다. 여기서, 아릴기란 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이다. 여기서, 방향족 탄화수소로서는 축합환을 갖는 것, 독립된 벤젠환 또는 축합환 2개 이상이 직접 또는 비닐렌 등의 기를 통해 결합한 것이 포함된다.
- [0112] C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기로서, 구체적으로는 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 프로필옥시페닐기, i-프로필옥시페닐기, 부톡시페닐기, i-부톡시페닐기, t-부톡시페닐기, 펜틸옥시페닐기, 헥실옥시페닐기, 시클로헥실옥시페닐기, 헵틸옥시페닐기, 옥틸옥시페닐기, 2-에틸헥실옥시페닐기, 노닐옥시페닐기, 데실옥시페닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시페닐기, 라우릴옥시페닐기 등이 예시된다.
- [0113] C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기로서, 구체적으로는 메틸페닐기, 에틸페닐기, 디메틸페닐기, 프로필페닐기, 메시틸기, 메틸에틸페닐기, i-프로필페닐기, 부틸페닐기, i-부틸페닐기, t-부틸페닐기, 펜틸페닐기, 이소아밀페닐기, 헥실페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기, 데실페닐기, 도데실페닐기 등이 예시된다.
- [0114] 아릴옥시기로서는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도이고, 바람직하게는 7 내지 48이다. 구체적으로는 페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 펜타플루오로페닐옥시기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기가 바람직하다.
- [0115] C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기로서, 구체적으로는 메톡시페녹시기, 에톡시페녹시기, 프로필옥시페녹시기, i-프로필옥시페녹시기, 부톡시페녹시기, i-부톡시페녹시기, t-부톡시페녹시기, 펜틸옥시페녹시기, 헥실옥시페녹시기, 시클로헥실옥시페녹시기, 헵틸옥시페녹시기, 옥틸옥시페녹시기, 2-에틸헥실옥시페녹시기, 노닐옥시페녹시기, 데실옥시페녹시기, 3,7-디메틸옥틸옥시페녹시기, 라우릴옥시페녹시기 등이 예시된다.

- [0116] C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기로서, 구체적으로는 메틸페녹시기, 에틸페녹시기, 디메틸페녹시기, 프로필페녹시기, 1,3,5-트리메틸페녹시기, 메틸에틸페녹시기, i-프로필페녹시기, 부틸페녹시기, i-부틸페녹시기, t-부틸페녹시기, 펜틸페녹시기, 이소아밀페녹시기, 헥실페녹시기, 헵틸페녹시기, 옥틸페녹시기, 노닐페녹시기, 데실페녹시기, 도데실페녹시기 등이 예시된다.
- [0117] 아릴티오기로서는 탄소수가 통상 6 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기, 펜타플루오로페닐티오기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐티오기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐티오기가 바람직하다.
- [0118] 아릴알킬기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이며, 바람직하게는 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기가 바람직하다.
- [0119] 아릴알콕시기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐메톡시기, 페닐에톡시기, 페닐부톡시기, 페닐펜톡시기, 페닐헥톡시기, 페닐헵톡시기, 페닐옥톡시기 등의 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기가 바람직하다.
- [0120] 아릴알킬티오기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬티오기가 바람직하다.
- [0121] 아릴알케닐기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, 1-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기, 2-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알케닐기가 바람직하다.
- [0122] 아릴알킬닐기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 7 내지 48이다. 구체적으로는 페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, 1-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기, 2-나프틸-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐기가 바람직하다.
- [0123] 치환 아미노기는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1개 또는 2개의 기로 치환된 아미노기를 말하며, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수 있다. 탄소수는 상기 치환기의 탄소수를 포함시키지 않고 통상 1 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 48이다.
- [0124] 구체적으로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, i-프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 부틸아미노기, i-부틸아미노기, t-부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 시클로헥실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 라우릴아미노기, 시클로펜틸아미노기, 디시클로펜틸아미노기, 시클로헥실아미노기, 디시클로헥실아미노기, 피롤리딘기, 피페리딘기, 디트리플루오로메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐)아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기, 펜타플루오로페닐아미노기, 피리딘아미노기, 피리다지닐아미노기, 피리미딘아미노기, 피라질아미노기, 트리아질아미노기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂

알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기 등이 예시된다.

[0125] 치환 실릴기는 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로부터 선택되는 1, 2 또는 3개의 기로 치환된 실릴기를 말하며, 탄소수는 통상 1 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 3 내지 48이다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수 있다.

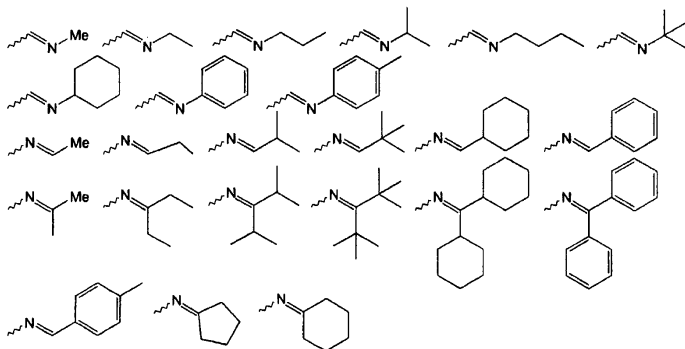
[0126] 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리-*i*-프로필실릴기, 디메틸-*i*-프로필실릴기, 디에틸-*i*-프로필실릴기, *t*-부틸실릴디메틸실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기, 헵틸디메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기, 2-에틸헥실-디메틸실릴기, 노닐디메틸실릴기, 데실디메틸실릴기, 3,7-디메틸옥틸-디메틸실릴기, 라우릴디메틸실릴기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 트리-*p*-크실릴실릴기, 트리벤질실릴기, 디페닐메틸실릴기, *t*-부틸디페닐실릴기, 디메틸페닐실릴기 등이 예시된다.

[0127] 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자가 예시된다.

[0128] 아실기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다. 구체적으로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 벤조일기, 트리플루오로아세틸기, 펜타플루오로벤조일기 등이 예시된다.

[0129] 아실옥시기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다. 구체적으로는 아세트옥시, 프로피오닐옥시, 부티릴옥시, 이소부티릴옥시, 피발로일옥시, 벤조일옥시, 트리플루오로아세틸옥시, 펜타플루오로벤조일옥시 등이 예시된다.

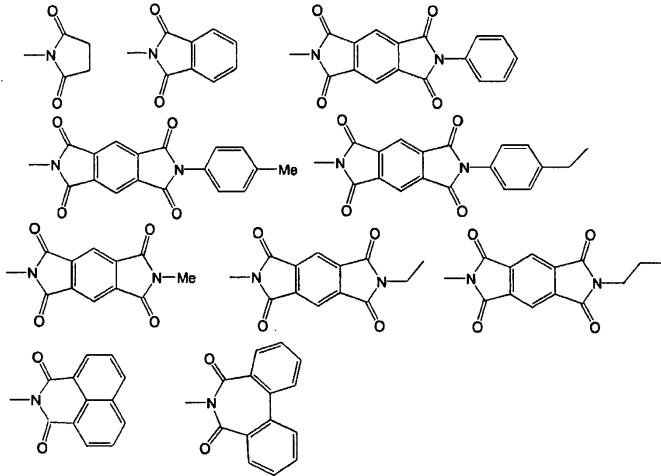
[0130] 이민 잔기로서는 이민 화합물(분자 내에 -N=C-를 갖는 유기 화합물을 말함, 그 예로서 알디민, 케티민 및 이들의 N 상의 수소 원자가 알킬기 등으로 치환된 화합물을 들 수 있음)로부터 수소 원자 1개를 제거한 잔기를 들 수 있으며, 통상 탄소수 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다. 구체적으로는, 이하의 구조식으로 표시되는 기 등이 예시된다.



[0131]

[0132] 아미드기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 18이다. 구체적으로는 포름아미드기, 아세트아미드기, 프로피오아미드기, 부티로아미드기, 벤즈아미드기, 트리플루오로아세트아미드기, 펜타플루오로벤즈아미드기, 디포름아미드기, 디아세트아미드기, 디프로피오아미드기, 디부티로아미드기, 디벤즈아미드기, 디트리플루오로아세트아미드기, 디펜타플루오로벤즈아미드기 등이 예시된다.

[0133] 산 이미드기로서는, 산 이미드로부터 그 질소 원자에 결합한 수소 원자를 제거하고 얻어지는 잔기를 들 수 있으며, 통상 탄소수 2 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 48이다. 구체적으로는 이하에 나타내는 기가 예시된다.



[0134]

[0135]

1가의 복소환기란 복소환 화합물로부터 수소 원자 1개를 제거하고 남은 원자단을 말하며, 탄소수는 통상 4 내지 60 정도이고, 바람직하게는 4 내지 20이다. 또한, 복소환기의 탄소수에는 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다. 여기서, 복소환 화합물이란, 환식 구조를 갖는 유기 화합물 중 환을 구성하는 원소가 탄소 원자 뿐만 아니라, 산소, 황, 질소, 인, 붕소 등의 헤테로 원자를 환 내에 포함하는 것을 말한다. 구체적으로는 티에닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜기, 피페리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기 등이 예시되고, 티에닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐기, 피리딜기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜기가 바람직하다.

[0136]

치환 카르복실기는 통상 탄소수가 2 내지 60 정도이고, 바람직하게는 탄소수가 2 내지 48이다. 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기로 치환된 카르복실기를 말하며, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기, i-부톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기, 펜틸옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, 헵틸옥시카르보닐기, 옥틸옥시카르보닐기, 2-에틸헥실옥시카르보닐기, 노닐옥시카르보닐기, 데실옥시카르보닐기, 3,7-디메틸옥틸옥시카르보닐기, 도데실옥시카르보닐기, 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로에톡시카르보닐기, 퍼플루오로부톡시카르보닐기, 퍼플루오로헥실옥시카르보닐기, 퍼플루오로옥틸옥시카르보닐기, 페녹시카르보닐기, 나프톡시카르보닐기, 피리딜옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기는 치환기를 가질 수 있다. 치환 카르복실기의 탄소수에는 상기 치환기의 탄소수는 포함되지 않는다.

[0137]

상기한 것 중 알킬쇄를 포함하는 기에 있어서, 이들은 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나 또는 이들의 조합일 수 있으며, 직쇄가 아닌 경우, 예를 들면 이소아밀기, 2-에틸헥실기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로헥실기, 4-C₁ 내지 C₁₂ 알킬시클로헥실기 등이 예시된다. 또한, 2개의 알킬쇄의 선단이 연결되어 환을 형성할 수 있다. 또한, 알킬쇄의 일부 메틸기나 메틸렌기가 헤테로 원자를 포함하는 기나 하나 이상의 불소로 치환된 메틸기나 메틸렌기로 치환될 수 있으며, 이들의 헤테로 원자로서는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등이 예시된다.

[0138]

또한, 치환기의 예 중 아릴기나 복소환기를 그 일부에 포함하는 경우에는, 이들이 하나 이상의 치환기를 더 가질 수 있다.

[0139]

유기 용매에 대한 용해성을 높이기 위해서는 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄가 치환기를 갖는 것이 바람직하고, 하나 이상에 환상 또는 장쇄가 있는 알킬기 또는 알콕시기가 포함되는 것이 바람직하며, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 펜틸기, 이소아밀기, 헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 펜틸옥시기, 이소아밀옥시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 데실옥시기 및 3,7-디메틸옥틸옥시기가 예시된다.

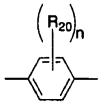
[0140]

또한, 2개의 치환기가 연결되어 환을 형성할 수 있다. 또한, 알킬쇄의 일부 탄소 원자가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환될 수 있으며, 이들의 헤테로 원자로서는 산소 원자, 황 원자, 질소 원자 등이 예시된다.

[0141]

상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위로서는 하기 화학식 6, 7, 8, 9, 10 또는 11로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

화학식 6

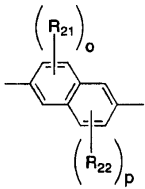


[0142]

[0143]

(식 중, R₂₀은 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 또는 시아노기를 나타낸다. n은 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R₂₀이 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

화학식 7

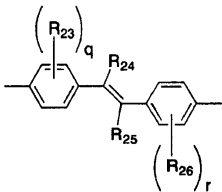


[0144]

[0145]

(식 중, R₂₁ 및 R₂₂는 각각 독립적으로 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 또는 시아노기를 나타낸다. o 및 p는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타낸다. R₂₁ 및 R₂₂가 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

화학식 8

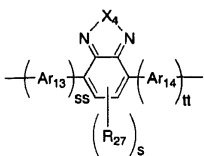


[0146]

[0147]

(식 중, R₂₃ 및 R₂₆은 각각 독립적으로 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 또는 시아노기를 나타낸다. q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R₂₄ 및 R₂₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. R₂₃ 및 R₂₆이 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

화학식 9



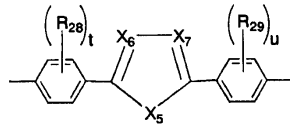
[0148]

[0149]

(식 중, R₂₇은 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 또는 시아노기를 나타낸다. s는 0 내지 2의 정수를 나타낸다. Ar₁₃ 및 Ar₁₄는 각각 독립적으로 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. ss 및 tt는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. X₄는 O, S, SO, SO₂, Se 또는 Te를 나타낸다. R₂₇이 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

화학식 10

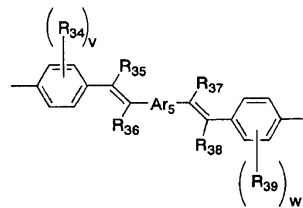


[0150]

[0151]

(식 중, R₂₈ 및 R₂₉는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. t 및 u는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. X₅는 O, S, SO₂, Se, Te, N-R₃₀ 또는 SiR₃₁R₃₂를 나타낸다. X₆ 및 X₇은 각각 독립적으로 N 또는 C-R₃₃을 나타낸다. R₃₀, R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. R₂₈, R₂₉ 및 R₃₃이 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

화학식 11



[0152]

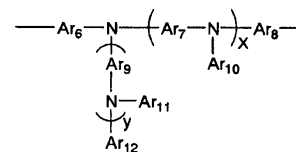
[0153]

(식 중, R₃₄ 및 R₃₉는 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 실릴기, 치환 실릴기, 할로겐 원자, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 산 이미드기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. v 및 w는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. R₃₅, R₃₆, R₃₇ 및 R₃₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 1가의 복소환기, 카르복실기, 치환 카르복실기 또는 시아노기를 나타낸다. Ar₅는 아릴렌기, 2가의 복소환기 또는 금속 착체 구조를 갖는 2가의 기를 나타낸다. R₃₄ 및 R₃₉가 각각 복수개 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.)

[0154]

또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로서, 하기 화학식 12로 표시되는 반복 단위를 들 수 있다.

화학식 12



[0155]

[0156]

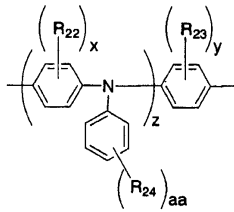
(식 중, Ar₆, Ar₇, Ar₈ 및 Ar₉는 각각 독립적으로 아릴렌기 또는 2가의 복소환기를 나타낸다. Ar₁₀, Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 각각 독립적으로 아릴기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. Ar₆, Ar₇, Ar₈, Ar₉ 및 Ar₁₀은 치환기를 가질 수 있다. x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내며, 0 ≤ x+y ≤ 1이다.)

[0157]

본 발명에 있어서, 상기 화학식 2 내지 5로 표시되는 구조 중에서, 하기 화학식 13으로 표시되는 구조가 바람

직하다.

화학식 13



[0158]

[0159]

(식 중, R₂₂, R₂₃ 및 R₂₄는 각각 독립적으로 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 또는 시아노기를 나타낸다. x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타낸다. z는 1 내지 2의 정수를 나타낸다. aa는 0 내지 5의 정수를 나타낸다.)

[0160]

상기 화학식 13에서의 R₂₄로서는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 치환 아미노기가 바람직하다. 치환 아미노기로서는 디아릴아미노기가 바람직하며, 디페닐아미노기가 더욱 바람직하다.

[0161]

상술한 것 중에서 바람직한 조합은, 상기 화학식 1-6과 화학식 5, 7, 8 또는 11의 조합이 바람직하고, 화학식 1-6과 화학식 8 또는 화학식 11의 조합이 더욱 바람직하다.

[0162]

상기 화학식 1-6으로 표시되는 구조에 있어서, Y가 S 원자 또는 O 원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0163]

또한, 본 발명에 사용되는 고분자 화합물의 말단기는, 중합 활성기가 그대로 남아 있으면 소자로 했을 때의 발광 특성이나 수명이 저하할 가능성이 있기 때문에, 안정한 기로 보호될 수 있다. 주쇄의 공액 구조와 연속된 공액 결합을 갖는 것이 바람직하며, 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.

[0164]

또한, 본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 랜덤, 블록 또는 그래프트 공중합체일 수 있고, 이들의 중간적인 구조를 갖는 고분자, 예를 들면 블록성을 띤 랜덤 공중합체일 수도 있다. 양자 수용이 높은 고분자 화합물을 얻는다는 관점에서, 완전한 랜덤 공중합체보다 블록성을 띤 랜덤 공중합체나 블록 또는 그래프트 공중합체가 바람직하다. 주쇄에 분지 구조가 있고, 말단부가 3개 이상인 경우나 덴드리머도 포함된다.

[0165]

본 발명에 사용되는 고분자 화합물은 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량이 10³ 내지 10⁸인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10⁴ 내지 10⁷이다.

[0166]

본 발명의 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물의 제조 방법은, 구체적으로는 단량체가 되는 반응성 치환기를 복수개 갖는 화합물을 필요에 따라 유기 용매에 용해하고, 예를 들면 알칼리나 적당한 촉매를 사용하여 유기 용매의 용점 이상 비점 이하에서 행할 수 있다. 예를 들면, 문헌 ["오르가닉 리액션즈(Organic Reactions)", 제14권, 270-490쪽, 존 윌리 앤드 선즈(John Wiley & Sons, Inc.), 1965년; "오르가닉 신세스(Organic Syntheses)", 컬렉티브 제6권(Collective Volume VI), 407-411쪽, 존 윌리 앤드 선즈, 1988년; 케미컬 리뷰(Chem. Rev.), 제95권, 2457쪽(1995년); 저널 오브 오르가노메탈릭 케미스트리(J. Organomet. Chem.), 제576권, 147쪽(1999년); 매크로모레큘러 케미스트리 매크로모레큘러 심포지움(Makromol. Chem., Macromol. Symp.), 제12권, 229쪽(1987년)] 등에 기재된 공지 방법을 이용할 수 있다.

[0167]

본 발명의 발광 재료에 사용되는 고분자 화합물의 제조 방법에 있어서, 축합 중합시키는 방법으로서 공지된 축합 반응을 이용함으로써 제조할 수 있다. 축합 중합에 있어서, 이중 결합을 생성하는 경우에는, 예를 들면 일본 특허 공개 (평)5-202355호 공보에 기재된 방법을 들 수 있다. 즉, 포르밀기를 갖는 화합물과 포스포늄 메틸기를 갖는 화합물, 또는 포르밀기와 포스포늄메틸기를 갖는 화합물의 비티히(Wittig) 반응에 의한 중합, 비닐기를 갖는 화합물과 할로젠 원자를 갖는 화합물의 헤크(Heck) 반응에 의한 중합, 모노할로젠화 메틸기를 2개 또는 2개 이상 갖는 화합물의 탈할로젠화 수소법에 의한 중축합, 술포늄메틸기를 2개 또는 2개 이상 갖는 화합물의 술포늄염 분해법에 의한 중축합, 포르밀기를 갖는 화합물과 시아노기를 갖는 화합물의 크너베나겔

(Knoevenagel) 반응에 의한 중합, 포르밀기를 2개 또는 2개 이상 갖는 화합물의 맥머리(McMurry) 반응에 의한 중합 등의 방법이 예시된다.

- [0168] 본 발명의 고분자 화합물이 축합 중합에 의해 주쇄에 삼중 결합을 생성하는 경우에는, 예를 들면 헤크 반응이 이용될 수 있다.
- [0169] 또한, 이중 결합이나 삼중 결합을 생성하지 않는 경우에는, 예를 들면 해당하는 단량체로부터 스즈끼(Suzuki) 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리나드 반응에 의해 중합하는 방법, Ni(O) 착체에 의해 중합하는 방법, FeCl₃ 등의 산화제에 의해 중합하는 방법, 전기 화학적으로 산화 중합하는 방법, 적당한 이탈기를 갖는 중간체 고분자의 분해에 의한 방법 등이 예시된다.
- [0170] 이들 중에서 비티히 반응에 의한 중합, 헤크 반응에 의한 중합, 크뇌베나젤 반응에 의한 중합 및 스즈끼 커플링 반응에 의해 중합하는 방법, 그리나드 반응에 의해 중합하는 방법, 니켈 제로가 착체에 의해 중합하는 방법이 구조 제어가 용이하기 때문에 바람직하다.
- [0171] 본 발명에 사용되는 고분자 화합물의 원료 단량체가 갖는 반응성 치환기가 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 또는 아릴알킬술포네이트기인 경우에는, 니켈 제로가 착체의 존재하에서 축합 중합하는 제조 방법이 바람직하다.
- [0172] 원료 화합물로서는 디할로겐화 화합물, 비스(알킬술포네이트) 화합물, 비스(아릴술포네이트) 화합물, 비스(아릴알킬술포네이트) 화합물 또는 할로겐-알킬술포네이트 화합물, 할로겐-아릴술포네이트 화합물, 할로겐-아릴알킬술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴술포네이트 화합물, 알킬술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물, 아릴술포네이트-아릴알킬술포네이트 화합물을 들 수 있다.
- [0173] 또한, 본 발명에 사용되는 고분자 화합물의 원료 단량체가 갖는 반응성 치환기가 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기, 아릴알킬술포네이트기, 붕산기 또는 붕산에스테르기인 경우에는, 할로겐 원자, 알킬술포네이트기, 아릴술포네이트기 및 아릴알킬술포네이트기의 물수의 합계와 붕산기 및 붕산에스테르기의 물수의 합계의 비가 실질적으로 1(통상 0.7 내지 1.2의 범위)이고, 니켈 촉매 또는 팔라듐 촉매를 이용하여 축합 중합하는 제조 방법이 바람직하다.
- [0174] 구체적인 원료 화합물의 조합으로서는 디할로겐화 화합물, 비스(알킬술포네이트) 화합물, 비스(아릴술포네이트) 화합물 또는 비스(아릴알킬술포네이트) 화합물과 디붕산 화합물 또는 디붕산에스테르 화합물의 조합을 들 수 있다.
- [0175] 또한, 할로겐-붕산 화합물, 할로겐-붕산에스테르 화합물, 알킬술포네이트-붕산 화합물, 알킬술포네이트-붕산에스테르 화합물, 아릴술포네이트-붕산 화합물, 아릴술포네이트-붕산에스테르 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산 화합물, 아릴알킬술포네이트-붕산에스테르 화합물을 들 수 있다.
- [0176] 유기 용매로서는 사용하는 화합물이나 반응에 따라서 상이하지만, 일반적으로 부반응을 억제하기 위해, 사용하는 용매는 충분히 탈산소 처리를 실시하고, 불활성 분위기하에서 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 또한, 마찬가지로 탈수 처리를 행하는 것이 바람직하다. 단, 스즈끼 커플링 반응과 같은 물과의 2상계에서의 반응인 경우에는 그러하지 아니한다.
- [0177] 반응시키기 위해 적절하게 알칼리나 적당한 촉매를 첨가한다. 이들은 이용하는 반응에 따라 선택하면 된다. 상기 알칼리 또는 촉매는, 반응에 사용하는 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.
- [0178] 본 발명에 사용되는 고분자 화합물을 고분자 LED 등에 사용하는 경우, 그 순도가 발광 특성 등의 소자 성능에 영향을 주기 때문에, 중합 전의 단량체를 증류, 승화 정제, 재결정 등의 방법으로 정제한 후에 중합하는 것이 바람직하다. 또한, 중합 후 재침전 정제, 크로마토그래피에 의한 분별 등의 순화 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0179] 이어서, 본 발명의 발광 재료에 사용되는 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)(삼중항 발광 화합물)에 대하여 설명한다. 여기서, 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물로서는, 예를 들면 인광 발광이나, 이 인광 발광에 추가하여 형광 발광이 관측되는 화합물도 포함된다.
- [0180] 본 발명의 발광 재료에 사용하는 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 화합물(삼중항 발광 화합물)에

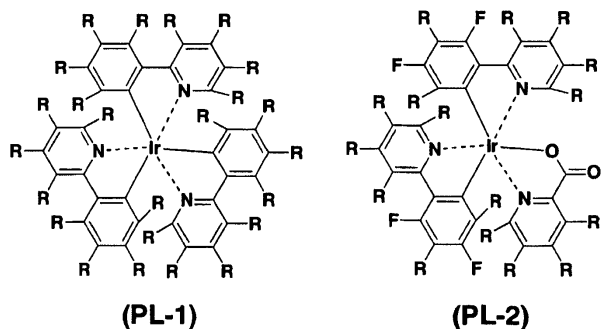
대하여 설명한다. 여기서, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물로서는, 예를 들면 인광 발광이 나, 이 인광 발광에 추가하여 형광 발광이 관측되는 착체도 포함된다.

[0181] 삼중항 발광 화합물 중에서 착체 화합물로서는(삼중항 발광 착체 화합물), 예를 들면 중래부터 저분자계 EL 발광성 재료로서 사용되어 온 금속 착체 화합물을 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.

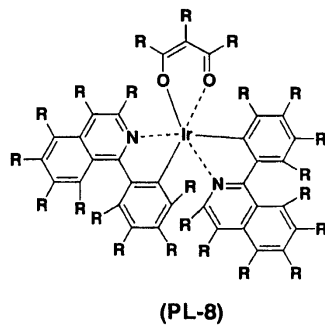
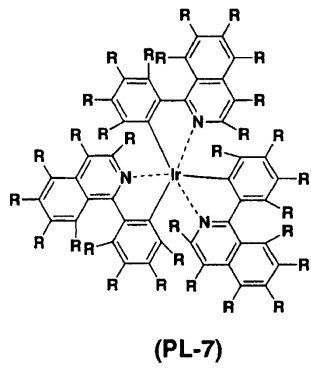
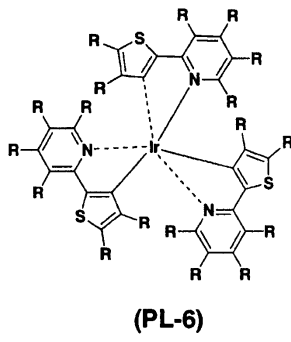
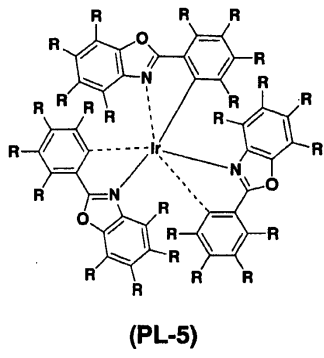
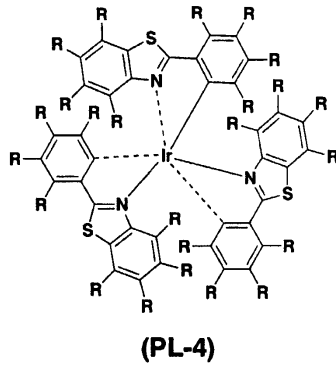
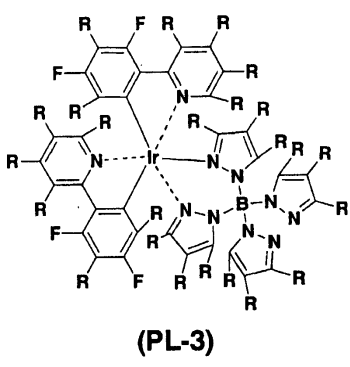
[0182] 삼중항 발광 착체 화합물의 중심 금속으로서는 통상 원자 번호 50 이상의 원자이고, 상기 착체에 스핀-궤도 상호 작용이 있으며 일중항 상태와 삼중항 상태간의 항간 교차를 일으킬 수 있는 금속이고, 그 예로서는 레늄, 이리듐, 오스뮴, 스칸듐, 이트륨, 백금, 금 및 란타노이드류의 유로퓸, 테르븀, 툴륨, 디스프로슘, 사마륨, 프라세오디뮴, 가돌리늄 등을 들 수 있으며, 레늄, 이리듐, 백금, 금, 유로퓸, 테르븀이 바람직하다.

[0183] 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.

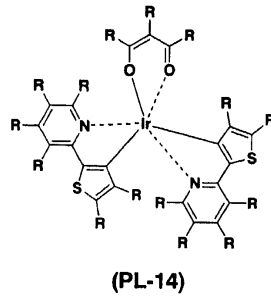
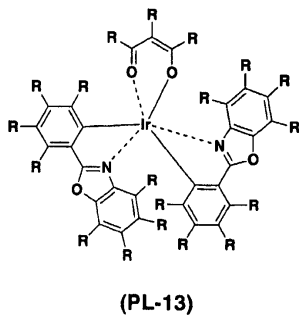
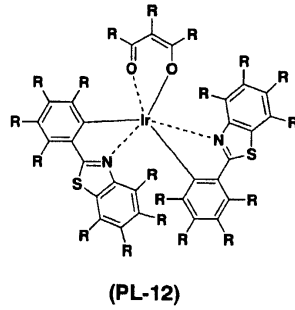
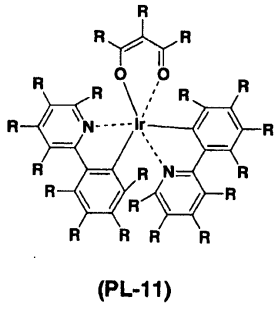
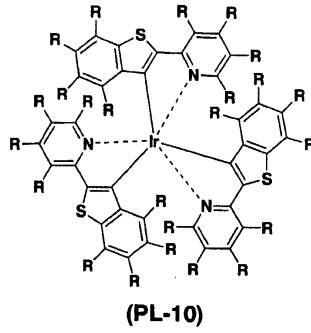
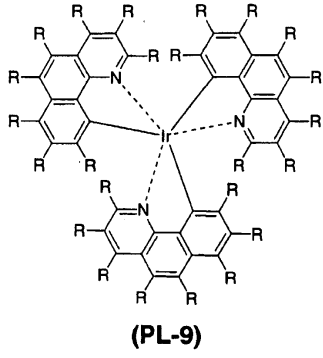
[0184] 삼중항 발광 착체 화합물로서는, 예를 들면 이하의 것을 들 수 있다.



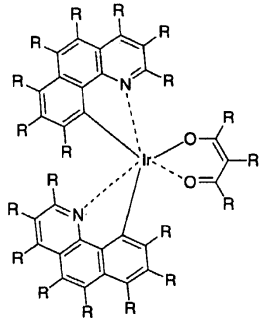
[0185]



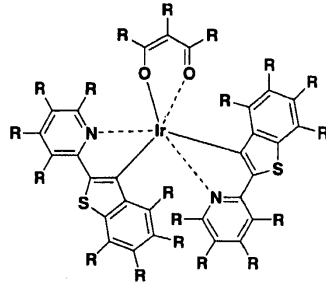
[0186]



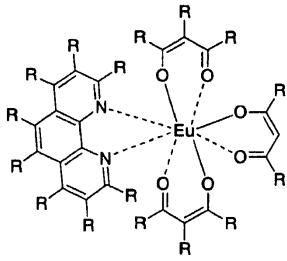
[0187]



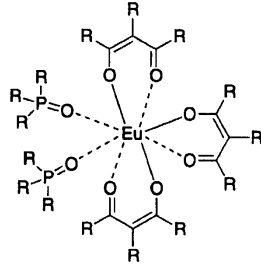
(PL-15)



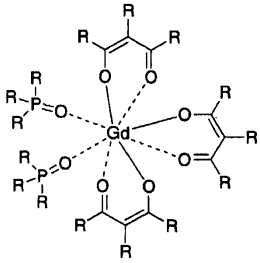
(PL-16)



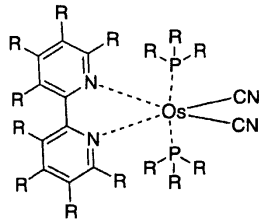
(PL-17)



(PL-18)

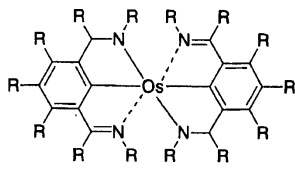


(PL-19)

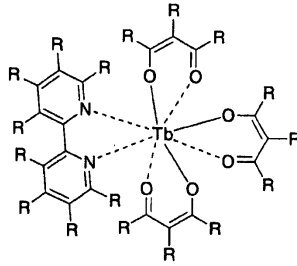


(PL-20)

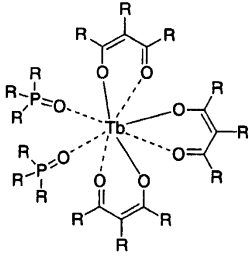
[0188]



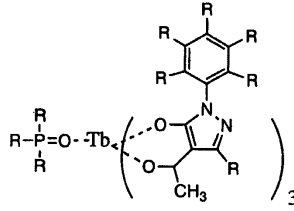
(PL-21)



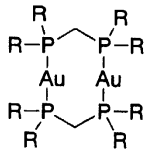
(PL-22)



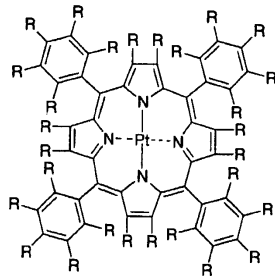
(PL-23)



(PL-24)

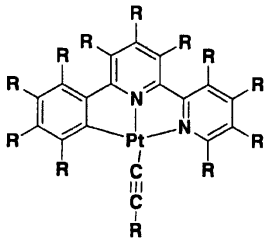


(PL-25)

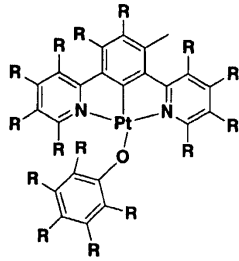


(PL-26)

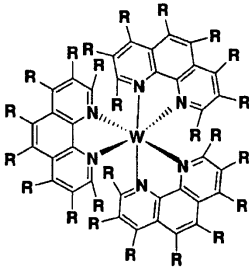
[0189]



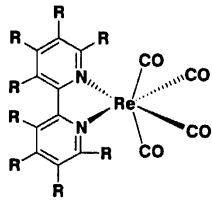
(PL-27)



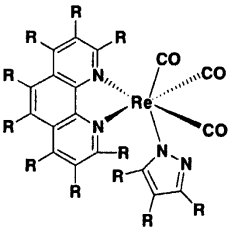
(PL-28)



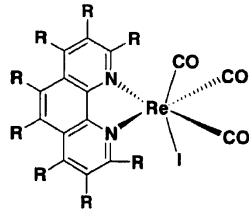
(PL-29)



(PL-30)

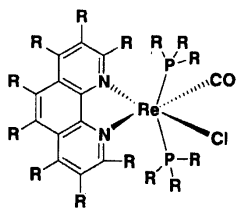


(PL-31)

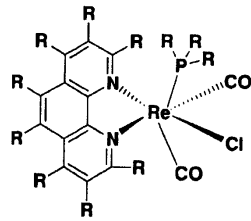


(PL-32)

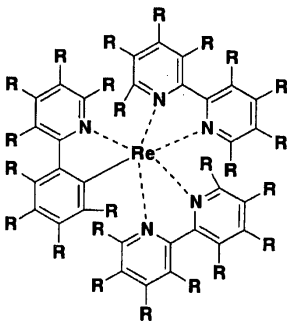
[0190]



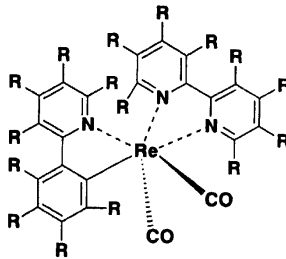
(PL-33)



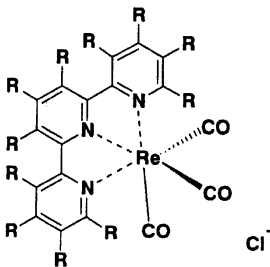
(PL-34)



(PL-35)



(PL-36)



(PL-37)

[0191]

[0192]

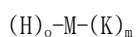
식 중, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬실릴기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 아릴아미노기, 1가의 복소환기 및 시아노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기를 나타낸다. 용매에 대한 용해성을 높이기 위해서는 알킬기 및 알콕시기가 바람직할 뿐만 아니라, 치환기를 포함시킨 반복 단위 형상의 대칭성이 적은 것이 바람직하다.

[0193]

삼중항 발광 착체 화합물로서 더욱 상세하게 예를 들면, 하기 화학식 15로 표시되는 구조를 들 수 있다.

화학식 15

[0194]



[0195]

(식 중, K는 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 하나 이상의 M과 결합하는 원자를 포함하는 배위자, 할로젠 원자 또는 수소 원자를 나타낸다. o는 0 내지 5의 정수, m은 1 내지 5의 정수를 나타낸다.)

[0196]

여기서, 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 하나 이상의 M과 결합하는 원자를 포함하는 배위자로서는, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 술포네이트기, 시아노기, 복소환 배위자, 카르보닐 화합물, 에테르, 아민, 이민, 포스핀, 포스파이트 및 술폰드를 들 수 있다. 이 배위자의 M과의 결합은 배위 결합이거나 또는 공유 결합일 수 있다. 또한, 이들을 조합한 다위치 배위자일 수 있다.

[0197]

알킬기로서는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있으며, 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, 부틸기, i-부틸기, t-부틸기, 펜틸

기, 핵실기, 시클로핵실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸핵실기, 노닐기, 데실기, 3,7-디메틸옥틸기, 라우틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로핵실기 및 퍼플루오로옥틸기 등을 들 수 있으며, 펜틸기, 핵실기, 옥틸기, 2-에틸핵실기, 데실기 및 3,7-디메틸옥틸기가 바람직하다.

[0198] 알콕시기로서는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있으며, 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, i-프로필옥시기, 부톡시기, i-부톡시기, t-부톡시기, 펜틸옥시기, 핵실옥시기, 시클로핵실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸핵실옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 3,7-디메틸옥틸옥시기, 라우틸옥시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로핵실기, 퍼플루오로옥틸기, 메톡시메틸옥시기 및 2-메톡시에틸옥시기 등을 들 수 있으며, 펜틸옥시기, 핵실옥시기, 옥틸옥시기, 2-에틸핵실옥시기, 데실옥시기 및 3,7-디메틸옥틸옥시기가 바람직하다.

[0199] 아실옥시기는 탄소수 2 내지 20 정도이며, 구체적으로는 아세틸옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기 및 벤조일옥시기가 예시된다. 술포옥시기로서는 벤젠술포옥시기, p-톨루엔술포옥시기, 메탄술포옥시기, 에탄술포옥시기 및 트리플루오로메탄술포옥시기가 예시된다.

[0200] 알킬티오기는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있으며, 치환기를 가질 수도 있다. 탄소수는 통상 1 내지 20 정도이고, 구체적으로는 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, i-프로필티오기, 부틸티오기, i-부틸티오기, t-부틸티오기, 펜틸티오기, 핵실티오기, 시클로핵실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기, 2-에틸핵실티오기, 노닐티오기, 데실티오기, 3,7-디메틸옥틸티오기, 라우틸티오기 및 트리플루오로메틸티오기 등을 들 수 있으며, 펜틸티오기, 핵실티오기, 옥틸티오기, 2-에틸핵실티오기, 데실티오기 및 3,7-디메틸옥틸티오기가 바람직하다.

[0201] 알킬아미노기는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있으며, 모노알킬아미노기이거나 또는 디알킬아미노기일 수 있다. 탄소수는 통상 1 내지 40 정도이고, 구체적으로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 프로필아미노기, 디프로필아미노기, i-프로필아미노기, 디이소프로필아미노기, 부틸아미노기, i-부틸아미노기, t-부틸아미노기, 펜틸아미노기, 핵실아미노기, 시클로핵실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸핵실아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기, 3,7-디메틸옥틸아미노기, 라우틸아미노기, 시클로헵틸아미노기, 디시클로헵틸아미노기, 시클로핵실아미노기, 디시클로핵실아미노기, 피롤리딘기, 피페리딘기 및 디트리플루오로메틸아미노기 등을 들 수 있고, 펜틸아미노기, 핵실아미노기, 옥틸아미노기, 2-에틸핵실아미노기, 데실아미노기 및 3,7-디메틸옥틸아미노기가 바람직하다.

[0202] 아릴기는 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기(여기서, C₁ 내지 C₁₂는 탄소수 1 내지 12인 것을 나타내며, 이하도 동일함), C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 펜타플루오로페닐기, 피리딘기, 피리다지닐기, 피리미딜기, 피라질기 및 트리아질기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐기가 바람직하다.

[0203] 아릴옥시기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 펜타플루오로페닐옥시기, 피리딘옥시기, 피리다지닐옥시기, 피리미딜옥시기, 피라질옥시기 및 트리아질옥시기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페녹시기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페녹시기가 바람직하다.

[0204] 아릴티오기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐티오기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기, 펜타플루오로페닐티오기, 피리딘티오기, 피리다지닐티오기, 피리미딜티오기, 피라질티오기 및 트리아질티오기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐티오기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐티오기가 바람직하다.

[0205] 아릴아미노기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐)아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐)아미노기, 1-나프틸아미노기, 2-나프틸아미노기, 펜타플루오로페닐아미노기, 피리딘아미노기, 피리다지닐아미노기, 피리미딜아미노기, 피라질아미노기 및 트리아질아미노기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐아미노기 및 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐)아미노기가 바람직하다.

[0206] 아릴알킬기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐-

C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬기가 바람직하다.

[0207] 아릴알콕시기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기가 바람직하다.

[0208] 아릴알킬티오기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이고, 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 등이 예시되며, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기가 바람직하다.

[0209] 아릴알킬아미노기로서는, 탄소수는 통상 7 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기, 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬아미노기 및 디(C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬)아미노기가 바람직하다.

[0210] 술포네이트기로서는 벤젠술포네이트기, p-톨루엔술포네이트기, 메탄술포네이트기, 에탄술포네이트기 및 트리플루오로메탄술포네이트기가 예시된다.

[0211] 복소환 배위자로서는 피리딘환, 피롤환, 티오펜환, 옥사졸 및 푸란환 등의 복소환류 또는 벤젠환이 결합하여 구성된 배위자이며, 구체적으로는 페닐피리딘, 2-(파라페닐페닐)피리딘, 7-브로모벤조[h]퀴놀린, 2-(4-티오펜-2-일)피리딘, 2-(4-페닐티오펜-2-일)피리딘, 2-페닐벤즈옥사졸, 2-(파라페닐페닐)벤즈옥사졸, 2-페닐벤조티아졸, 2-(파라페닐페닐)벤조티아졸, 2-(벤조티오펜-2-일)피리딘, 1,10-페난트롤린 및 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린 등이 예시되고, 배위 결합이거나 또는 공유 결합일 수 있다.

[0212] 카르보닐 화합물로서는 산소 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 일산화탄소 또는 아세톤 및 벤조페논 등의 케톤류, 아세틸아세톤 및 아세나프토퀴논 등의 디케톤류가 예시된다.

[0213] 에테르로서는 산소 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 및 1,2-디메톡시에탄 등이 예시된다.

[0214] 아민으로서는 질소 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리벤질아민, 트리페닐아민, 디메틸페닐아민 및 메틸디페닐아민 등의 모노아민, 1,1,2,2-테트라메틸에틸렌디아민, 1,1,2,2-테트라페닐에틸렌디아민 및 1,1,2,2-테트라메틸-o-페닐렌디아민 등의 디아민이 예시된다.

[0215] 이민으로서는 질소 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 벤질리덴아닐린, 벤질리덴벤질아민 및 벤질리덴메틸아민 등의 모노이민, 디벤질리덴에틸렌디아민, 디벤질리덴-o-페닐렌디아민 및 2,3-비스(아닐리노)부탄 등의 디이민이 예시된다.

[0216] 포스핀으로서 인 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 트리페닐포스핀, 디페닐포스피노에탄 및 디페닐포스피노프로판이 예시된다. 포스파이트로서는 인 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트 및 트리페닐포스파이트가 예시된다.

[0217] 술피드로서는 황 원자에 의해 M과 배위 결합하는 것이며, 예를 들면 디메틸술피드, 디에틸술피드, 디페닐술피드 및 티오아니솔이 예시된다.

[0218] M은 원자 번호 50 이상이며, 스핀-궤도 상호 작용에 의해 본 화합물에서 일중항 상태와 삼중항 상태간의 항간 교차를 일으킬 수 있는 금속 원자를 나타낸다.

[0219] 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기,

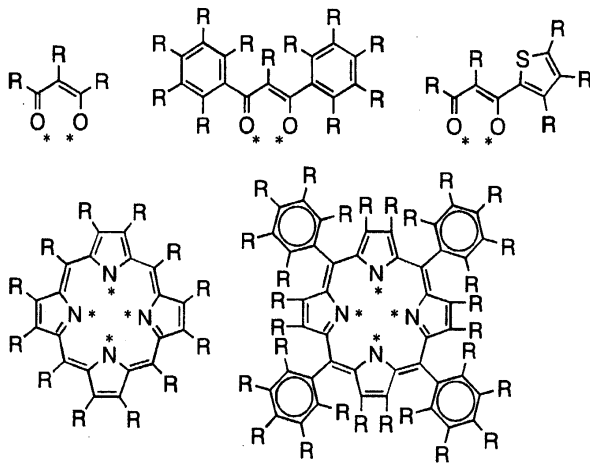
아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 술포네이트기, 시아노기, 복소환 배위자, 카르보닐 화합물, 에테르, 아민, 이민, 포스핀, 포스파이트 및 술피드를 조합한 다위치 배위자로서는, 아세틸아세토네이트, 디벤조메틸레이트 및 테노일트리플루오로아세토네이트 등의 아세토네이트류 등이 예시된다.

[0220] M으로 표시되는 원자로서는 레늄 원자, 오스뮴 원자, 이리듐 원자, 백금 원자, 금 원자, 란탄 원자, 세륨 원자, 프라세오디뮴 원자, 네오디뮴 원자, 프로메튬 원자, 사마륨 원자, 유로퓸 원자, 가돌리늄 원자, 테르븀 원자 및 디스프로슘 원자 등이 예시되며, 바람직하게는 레늄 원자, 오스뮴 원자, 이리듐 원자, 백금 원자, 금 원자, 사마륨 원자, 유로퓸 원자, 가돌리늄 원자, 테르븀 원자 및 디스프로슘 원자이고, 발광 효율 면에서 보다 바람직하게는 이리듐 원자, 백금 원자, 금 원자 및 유로퓸 원자이다.

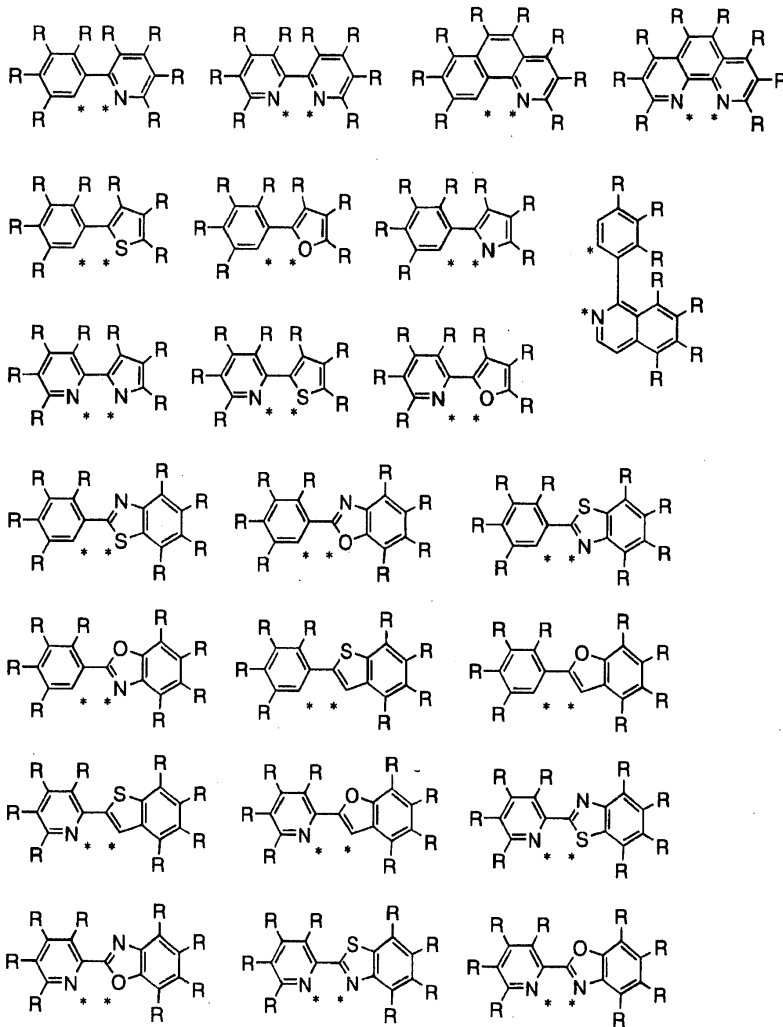
[0221] H는 M과 결합하는 원자로서 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 배위자를 나타낸다.

[0222] M과 결합하는 원자로서 질소 원자, 산소 원자, 탄소 원자, 황 원자 및 인 원자로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 포함하는 배위자는 K에 대하여 예시한 것과 동일하다.

[0223] H로서는 이하의 것이 예시된다. 식 중, *은 M과 결합하는 부위를 나타낸다.



[0224]



[0225]

[0226]

식 중, R은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 알킬실릴기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴실릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아릴알킬실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알키닐기, 시아노기 또는 1가의 복소환기를 나타낸다. R은 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다. 용매에 대한 용해성을 높이기 위해, R 중 하나 이상이 장쇄의 알킬기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0227]

여기서, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기 및 아릴알킬아미노기의 구체에는 상기 Y와 동일하다.

[0228]

할로겐 원자로서는 불소, 염소, 브롬 및 요오드가 예시된다.

[0229]

알킬실릴기는 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나일 수 있으며, 탄소수는 통상 1 내지 60 정도이고, 구체적으로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리-*i*-프로필실릴기, 디메틸-*i*-프로필실릴기, 디에틸-*i*-프로필실릴기, *t*-부틸실릴디메틸실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기, 헵틸디메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기, 2-에틸헥실-디메틸실릴기, 노닐디메틸실릴기, 데실디메틸실릴기, 3,7-디메틸옥탈-디메틸실릴기 및 라우릴디메틸실릴기 등을 들 수 있으며, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기, 2-에틸헥실-디메틸실릴기, 데실디메틸실릴기 및 3,7-디메틸옥틸디메틸실릴기가 바람직하다.

[0230]

아릴실릴기는 방향환 상에 치환기를 가질 수 있으며, 탄소수는 통상 3 내지 60 정도이고, 트리페닐실릴기, 트리-*p*-크실릴실릴기, 트리벤질실릴기, 디페닐메틸실릴기, *t*-부틸디페닐실릴기 및 디메틸페닐실릴기 등이 예시된다.

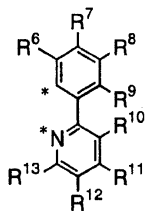
[0231]

아릴알킬실릴기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기, 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기 및 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬디메틸실릴기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂

알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬실릴기가 바람직하다.

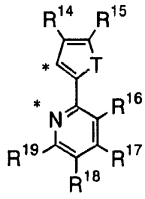
- [0232] 아실기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이며, 구체적으로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 벤조일기, 트리플루오로아세틸기 및 펜타플루오로벤조일기 등이 예시된다.
- [0233] 아실옥시기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이며, 구체적으로는 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기 및 펜타플루오로벤조일옥시기 등이 예시된다.
- [0234] 이민 잔기의 정의 및 구체예는 상기한 바와 같다.
- [0235] 아마이드기는 탄소수가 통상 2 내지 20 정도이며, 구체적으로는 포름아מיד기, 아세트아מיד기, 프로피오아מיד기, 부티로아מיד기, 벤즈아מיד기, 트리플루오로아세트아מיד기, 펜타플루오로벤즈아מיד기, 디포름아מיד기, 디아세트아מיד기, 디프로피오아מיד기, 디부티로아מיד기, 디벤즈아מיד기, 디트리플루오로아세트아מיד기, 디펜타플루오로벤즈아מיד기, 숙신이מיד기 및 프탈산 이미드기 등이 예시된다.
- [0236] 아릴알케닐기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알케닐기가 바람직하다.
- [0237] 아릴알킬닐기는 탄소수가 통상 7 내지 60 정도이며, 구체적으로는 페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기, 1-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기 및 2-나프틸-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기 등이 예시되고, C₁ 내지 C₁₂ 알콕시페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬페닐-C₁ 내지 C₁₂ 알킬닐기가 바람직하다.
- [0238] 1가의 복소환기란 복소환 화합물로부터 수소 원자 1개를 제거하고 남은 원자단을 말하며, 탄소수는 통상 4 내지 60 정도이고, 구체적으로는 티에닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐기, 피롤릴기, 푸릴기, 피리딜기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜기 등이 예시되며, 티에닐기, C₁ 내지 C₁₂ 알킬티에닐기, 피리딜기 및 C₁ 내지 C₁₂ 알킬피리딜기가 바람직하다.
- [0239] 화합물의 안정성 면에서, H가 하나 이상의 질소 원자 또는 탄소 원자에 의해 M과 결합하는 것이 바람직하며, H가 M과 다위치에서 결합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0240] H가 하기 화학식 H-1, H-2, H-3 또는 H-4로 표시되는 것이 보다 바람직하다.

화학식 H-1



- [0241]
- [0242] (식 중, R⁶ 내지 R¹³은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 알킬실릴기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴실릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아릴알킬실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아마이드기, 아릴알케닐기, 아릴알킬닐기, 시아노기 및 1가의 복소환기를 나타내며, *은 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)

화학식 H-2

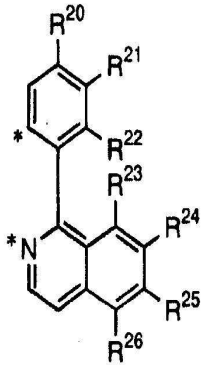


[0243]

[0244]

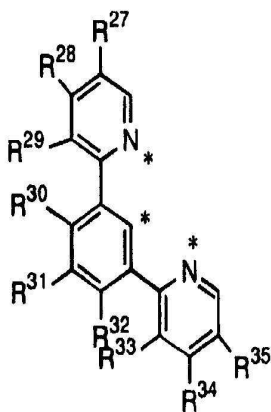
(식 중, T는 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. R¹⁴ 내지 R¹⁹는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 알킬실릴기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴실릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아릴알킬실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알킬닐기 및 시아노기를 나타내며, *은 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)

화학식 H-3



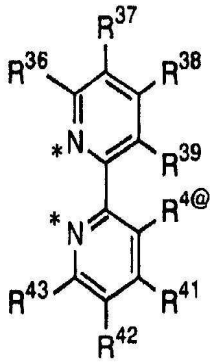
[0245]

화학식 H-4



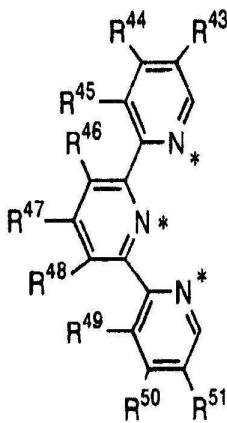
[0246]

화학식 H-5



[0247]

화학식 H-6



[0248]

[0249] (식 중, R²⁰ 내지 R⁵¹은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 알킬실릴기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기, 아릴실릴기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 아릴알킬아미노기, 아릴알킬실릴기, 아실기, 아실옥시기, 이민 잔기, 아미드기, 아릴알케닐기, 아릴알킬닐기 및 시아노기를 나타내며, *은 M과 결합하는 부위를 나타낸다.)

[0250] 본 발명의 발광 재료에 있어서의 삼중항 발광 화합물 (B)의 양은, 조합하는 고분자 화합물 (A)의 종류나 최적 화하고자 하는 특성에 따라 상이하기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 고분자 화합물의 양을 100 중량부로 했을 때, 통상 0.01 내지 80 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 60 중량부이다.

[0251] 또한, 본 발명의 발광 재료는 주쇄에 방향환을 포함하는 공액계 고분자 화합물 (A)가 분자 내에, 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 나타내는 화합물 (B)에 유래하는 구조를 가질 수 있다.

[0252] 이어서, 본 발명의 고분자 발광 소자(고분자 LED)에 대하여 설명한다. 양극 및 음극으로 이루어진 전극 사이에 본 발명의 발광 재료를 포함하는 층을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0253] 본 발명의 발광 재료를 포함하는 층이 발광층인 것이 바람직하다.

[0254] 또한, 본 발명의 고분자 LED로서는 음극과 발광층의 사이에 전자 수송층을 설치한 고분자 LED, 양극과 발광층의 사이에 정공 수송층을 설치한 고분자 LED, 및 음극과 발광층의 사이에 전자 수송층을 설치할 뿐만 아니라, 양극과 발광층의 사이에 정공 수송층을 설치한 고분자 LED 등을 들 수 있다.

[0255] 또한, 상기 한쪽 이상의 전극과 발광층의 사이에 상기 전극에 인접하여 도전성 고분자를 포함하는 층을 설치한 고분자 LED; 한쪽 이상의 전극과 발광층의 사이에 상기 전극에 인접하여 평균 막 두께 2 nm 이하의 완충층을 설치한 고분자 LED를 들 수 있다.

[0256] 구체적으로는, 이하의 a) 내지 d)의 구조가 예시된다.

[0257] a) 양극/발광층/음극

- [0258] b) 양극/정공 수송층/발광층/음극
- [0259] c) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- [0260] d) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0261] (여기서, /는 각 층이 인접하여 적층되어 있는 것을 나타내며, 이하 동일함)
- [0262] 여기서, 발광층이란 발광하는 기능을 갖는 층이며, 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 층이고, 전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 층이다. 또한, 전자 수송층과 정공 수송층을 총칭하여 전하 수송층이라고 부른다.
- [0263] 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 각각 독립적으로 2층 이상 이용될 수 있다.
- [0264] 또한, 전극에 인접하여 설치한 전하 수송층 중, 전극으로부터의 전하 주입 효율을 개선하는 기능을 가지며 소자의 구동 전압을 내리는 효과를 갖는 것은, 특히 전하 주입층(정공 주입층 및 전자 주입층)이라고 일반적으로 불리는 경우가 있다.
- [0265] 또한, 전극과의 밀착성 향상이나 전극으로부터의 전하 주입의 개선을 위해, 전극에 인접하여 상기 전하 주입층 또는 막 두께 2 nm 이하의 절연층을 설치할 수 있을 뿐만 아니라, 계면의 밀착성 향상이나 혼합의 방지 등을 위해 전하 수송층이나 발광층의 계면에 얇은 완충층을 삽입할 수 있다.
- [0266] 또한, 전자를 수송할 뿐만 아니라 정공을 막기 위해 발광층과의 계면에 정공 저지층을 삽입할 수 있다.
- [0267] 적층하는 층의 순서나 수 및 각 층의 두께에 대해서는, 발광 효율이나 소자 수명을 감안하여 적절하게 이용할 수 있다.
- [0268] 본 발명에 있어서, 전하 주입층(전자 주입층 및 정공 주입층)을 설치한 고분자 LED로서는, 음극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 고분자 LED 및 양극에 인접하여 전하 주입층을 설치한 고분자 LED를 들 수 있다.
- [0269] 예를 들면, 구체적으로는 이하의 e) 내지 p)의 구조를 들 수 있다.
- [0270] e) 양극/전하 주입층/발광층/음극
- [0271] f) 양극/발광층/전하 주입층/음극
- [0272] g) 양극/전하 주입층/발광층/전하 주입층/음극
- [0273] h) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/음극
- [0274] i) 양극/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극
- [0275] j) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전하 주입층/음극
- [0276] k) 양극/전하 주입층/발광층/전자 수송층/음극
- [0277] l) 양극/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0278] m) 양극/전하 주입층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0279] n) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0280] o) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0281] p) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0282] 전하 주입층의 구체적인 예로서는 도전성 고분자를 포함하는 층, 양극과 정공 수송층의 사이에 설치되며 양극 재료와 정공 수송층에 포함되는 정공 수송 재료의 중간값의 이온화 포텐셜을 갖는 재료를 포함하는 층, 및 음극과 전자 수송층의 사이에 설치되며 음극 재료와 전자 수송층에 포함되는 전자 수송 재료의 중간값의 전자 친화력을 갖는 재료를 포함하는 층 등이 예시된다.
- [0283] 상기 전하 주입층이 도전성 고분자를 포함하는 층인 경우, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도는 10^{-5} S/cm 이상 10^3 S/cm 이하인 것이 바람직하며, 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.

- [0284] 통상은 상기 도전성 고분자의 전기 전도도를 10^{-5} S/cm 이상 10^3 S/cm 이하로 하기 위해, 상기 도전성 고분자에 적량의 이온을 도핑한다.
- [0285] 도핑하는 이온의 종류는 정공 주입층이면 음이온, 전자 주입층이면 양이온이다. 음이온의 예로서는 폴리스티렌술폰산 이온, 알킬벤젠술폰산 이온 및 캄포술폰산 이온 등이 예시되며, 양이온의 예로서는 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 및 테트라부틸암모늄 이온 등이 예시된다.
- [0286] 전하 주입층의 막 두께로서는 예를 들면 1 nm 내지 100 nm이며, 2 nm 내지 50 nm가 바람직하다.
- [0287] 전하 주입층에 이용하는 재료는 전극이나 인접하는 층의 재료와의 관계에서 적절하게 선택할 수 있으며, 폴리아닐린 및 그의 유도체, 폴리티오펜 및 그의 유도체, 폴리피롤 및 그의 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그의 유도체, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체, 폴리퀴녹살린 및 그의 유도체, 방향족 아민 구조를 주쇄 또는 측쇄에 포함하는 중합체 등의 도전성 고분자, 금속 프탈로시아닌(구리 프탈로시아닌 등) 및 탄소 등이 예시된다.
- [0288] 막 두께 2 nm 이하의 절연층은 전하 주입을 용이하게 하는 기능을 갖는다. 상기 절연층의 재료로서는 금속 불화물, 금속 산화물 및 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 및 양극에 인접하여 막 두께 2 nm 이하의 절연층을 설치한 고분자 LED를 들 수 있다.
- [0289] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 q) 내지 ab)의 구조를 들 수 있다.
- [0290] q) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/음극
- [0291] r) 양극/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0292] s) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0293] t) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/음극
- [0294] u) 양극/정공 수송층/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0295] v) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0296] w) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/전자 수송층/음극
- [0297] x) 양극/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0298] y) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0299] z) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- [0300] aa) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0301] ab) 양극/막 두께 2 nm 이하의 절연층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/막 두께 2 nm 이하의 절연층/음극
- [0302] 정공 저지층은 전자를 수송할 뿐만 아니라, 양극으로부터 수송된 정공을 막는 기능을 가지며, 발광층의 음극 측의 계면에 설치되고, 발광층의 이온화 포텐셜보다도 큰 이온화 포텐셜을 갖는 재료, 예를 들면 바소쿠프로인, 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체 등으로부터 구성된다.
- [0303] 정공 저지층의 막 두께로서는 예를 들면 1 nm 내지 100 nm이며, 2 nm 내지 50 nm가 바람직하다.
- [0304] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 ac) 내지 an)의 구조를 들 수 있다.
- [0305] ac) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/음극
- [0306] ad) 양극/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극
- [0307] ae) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극
- [0308] af) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/음극
- [0309] ag) 양극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극
- [0310] ah) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전하 주입층/음극

- [0311] ai) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/전하 수송층/음극
- [0312] aj) 양극/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0313] ak) 양극/전하 주입층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0314] al) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/음극
- [0315] am) 양극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0316] an) 양극/전하 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전하 주입층/음극
- [0317] 본 발명의 발광 재료는 잉크 조성물 내에 함유될 수 있다. 이 잉크 조성물은 점도가 25 °C에서 1 내지 100 mPa·s인 것일 수 있다. 고분자 LED를 제조할 때, 본 발명의 착체 조성물 또는 고분자 착체 화합물을 이용함으로써 용액으로부터 성막하는 경우, 이 용액을 도포 후 건조에 의해 용매를 제거하는 것만으로도 충분하며, 전하 수송 재료나 발광 재료를 혼합한 경우에 있어서도 동일한 방법을 적용할 수 있고, 제조상 매우 유리하다. 용액으로부터의 성막 방법으로는 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법 및 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 이용할 수 있다.
- [0318] 발광층의 막 두께로서는 이용하는 재료에 따라 최적값이 상이하며, 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 nm이다.
- [0319] 본 발명의 고분자 LED에 있어서는, 발광층에 본 발명의 발광 재료 또는 고분자 착체 화합물 이외의 발광 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 고분자 LED에 있어서는, 본 발명 이외의 발광 재료를 포함하는 발광층이 본 발명의 발광 재료를 포함하는 발광층과 적층되어 있을 수 있다.
- [0320] 상기 발광 재료로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 저분자 화합물로는, 예를 들면 나프탈렌 유도체, 안트라센 또는 그의 유도체, 페릴렌 또는 그의 유도체; 폴리메틴계, 크산틴계, 쿠마린계 및 시아닌계 등의 색소류; 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 방향족 아민, 테트라페닐시클로펜타디엔 또는 그의 유도체, 또는 테트라페닐부타디엔 또는 그의 유도체 등을 이용할 수 있다.
- [0321] 구체적으로는, 예를 들면 일본 특허 공개 (소)57-51781호 및 동 59-194393호 공보에 기재되어 있는 것 등 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0322] 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, 스틸벤 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.
- [0323] 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 및 동 3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등이 예시된다.
- [0324] 이들 중에서 정공 수송층에 이용하는 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 그의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체, 또는 폴리(2,5-티에닐렌비닐렌) 또는 그의 유도체 등의 고분자 정공 수송 재료가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체, 폴리실란 또는 그의 유도체 및 측쇄 또는 주쇄에 방향족 아민을 갖는 폴리실록산 유도체이다. 저분자의 정공 수송 재료의 경우에는, 고분자 결합체에 분산시켜 이용하는 것이 바람직하다.
- [0325] 폴리비닐카르바졸 또는 그의 유도체는, 예를 들면 비닐 단량체로부터 양이온 중합 또는 라디칼 중합에 의해 얻어진다.
- [0326] 폴리실란 또는 그의 유도체로서는, 문헌 [케미컬·리뷰(Chem. Rev.) 제89권, 1359 페이지(1989년)] 및 영국 특허 GB 2300196호 공개 명세서에 기재된 화합물 등이 예시된다. 합성 방법도 이들에 기재된 방법을 이용할 수 있지만, 특히 키핑법이 바람직하게 이용된다.

- [0327] 폴리실록산 또는 그의 유도체는, 실록산 골격 구조에는 정공 수송성이 거의 없기 때문에, 측쇄 또는 주쇄에 상기 저분자 정공 수송 재료의 구조를 갖는 것이 바람직하게 이용된다. 특히, 정공 수송성의 방향족 아민을 측쇄 또는 주쇄에 갖는 것이 예시된다.
- [0328] 정공 수송층의 성막 방법에 제한은 없지만, 저분자 정공 수송 재료에서는, 고분자 결합제와의 혼합 용액으로부터의 성막에 의한 방법이 예시된다. 또한, 고분자 정공 수송 재료에서는, 용액으로부터의 성막에 의한 방법이 예시된다.
- [0329] 용액으로부터의 성막에 이용되는 용매로서는, 정공 수송 재료를 용해시키는 것이면 특별히 제한은 없다. 상기 용매로서 클로로포름, 염화메틸렌 및 디클로로에탄 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤 및 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸 및 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매가 예시된다.
- [0330] 용액으로부터의 성막 방법으로서, 용액으로부터의 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법 및 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 이용할 수 있다.
- [0331] 혼합되는 고분자 결합제로서는, 전하 수송을 최대한 저해하지 않는 것이 바람직할 뿐만 아니라, 가시광에 대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 이용된다. 상기 고분자 결합제로서 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐 및 폴리실록산 등이 예시된다.
- [0332] 정공 수송층의 막 두께로서는, 이용하는 재료에 따라 최적값이 상이하며, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있지만, 적어도 편홀이 발생하지 않는 두께가 필요하고, 너무 두꺼우면 소자의 구동 전압이 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 상기 정공 수송층의 막 두께로서는, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이며, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이고, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.
- [0333] 본 발명의 고분자 LED가 전자 수송층을 갖는 경우, 사용되는 전자 수송 재료로서는 공지된 것을 사용할 수 있으며, 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, 폴리퀴놀살린 또는 그의 유도체 및 폴리플루오렌 또는 그의 유도체 등이 예시된다.
- [0334] 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, 동3-37992호 공보 및 동 3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등이 예시된다.
- [0335] 이들 중에서 옥사디아졸 유도체, 벤조퀴논 또는 그의 유도체, 안트라퀴논 또는 그의 유도체, 또는 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체, 폴리퀴놀린 또는 그의 유도체, 폴리퀴놀살린 또는 그의 유도체 및 폴리플루오렌 또는 그의 유도체가 바람직하며, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄 및 폴리퀴놀린이 더욱 바람직하다.
- [0336] 전자 수송층의 성막법으로서 특별히 제한은 없지만, 저분자 전자 수송 재료에서는 분말로부터의 진공 증착법 또는 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법이, 고분자 전자 수송 재료에서는 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막에 의한 방법이 각각 예시된다. 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막시에는, 고분자 결합제를 병용할 수 있다.
- [0337] 용액으로부터의 성막에 이용하는 용매로서는, 전자 수송 재료 및(또는) 고분자 결합제를 용해시키는 것이면 특별히 제한은 없다. 상기 용매로서 클로로포름, 염화메틸렌 및 디클로로에탄 등의 염소계 용매, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 아세톤 및 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸 및 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에스테르계 용매가 예시된다.
- [0338] 용액 또는 용융 상태에서부터의 성막 방법으로서, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 침지 코팅법, 분무 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법 및 잉크젯 인쇄법 등의 도포법을 이용할 수 있다.
- [0339] 혼합하는 고분자 결합제로서는, 전하 수송을 극도로 저해시키지 않는 것이 바람직할 뿐만 아니라, 가시광에

대한 흡수가 강하지 않은 것이 바람직하게 이용된다. 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 또는 폴리실록산 등이 예시된다.

[0340] 전자 수송층의 막 두께로서는, 이용하는 재료에 따라 최적값이 상이하며, 구동 전압과 발광 효율이 적절한 값이 되도록 선택할 수 있지만, 적어도 핀홀이 발생하지 않는 두께가 필요하고, 너무 두꺼우면 소자의 구동 전압이 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 상기 전자 수송층의 막 두께로서는, 예를 들면 1 nm 내지 1 μm이며, 바람직하게는 2 nm 내지 500 nm이고, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 200 nm이다.

[0341] 본 발명의 고분자 LED를 형성하는 기판은 전극을 형성하며, 상기 고분자 LED의 각 층을 형성할 때 변화하지 않는 것일 수 있고, 예를 들면 유리, 플라스틱, 고분자 필름 및 실리콘 기판 등이 예시된다. 불투명한 기판인 경우에는, 반대의 전극이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.

[0342] 통상, 양극 및 음극을 포함하는 전극 중 하나 이상이 투명 또는 반투명하며, 양극측이 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.

[0343] 상기 양극의 재료로서는, 도전성의 금속 산화물 막 및 반투명의 금속 박막 등이 이용된다. 구체적으로는, 산화인듐, 산화아연, 산화주석 및 이들의 복합체인 인듐·주석·옥시드(ITO) 및 인듐·아연·옥시드 등을 포함하는 도전성 유리를 이용하여 제조된 막(NESA 등)이나, 금, 백금, 은, 구리 등이 이용되며, ITO, 인듐·아연·옥시드 및 산화주석이 바람직하다. 제조 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 및 도금법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 양극으로서 폴리아닐린 또는 그의 유도체 및 폴리티오펜 또는 그의 유도체 등의 유기 투명 도전막을 이용할 수 있다.

[0344] 양극의 막 두께는 빛의 투과성과 전기 전도도를 고려하여 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 10 nm 내지 10 μm이며, 바람직하게는 20 nm 내지 1 μm이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.

[0345] 또한, 양극 상에 전하 주입을 용이하게 하기 위해, 프탈로시아닌 유도체, 도전성 고분자 및 탄소 등을 포함하는 층, 또는 금속 산화물이나 금속 불화물 및 유기 절연 재료 등을 포함하는 평균 막 두께 2 nm 이하의 층을 설치할 수 있다.

[0346] 본 발명의 고분자 LED로 이용되는 음극의 재료로서는, 일 함수가 작은 재료가 바람직하다. 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀 및 이테르븀 등의 금속, 이들 중의 2개 이상의 합금, 또는 이들 중 하나 이상과 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐 및 주석 중 하나 이상의 합금, 흑연 또는 흑연층간 화합물 등이 이용된다. 합금의 예로서는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 인듐-은 합금, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-마그네슘 합금, 리튬-인듐 합금 및 칼슘-알루미늄 합금 등을 들 수 있다. 음극을 2층 이상의 적층 구조로 할 수도 있다.

[0347] 음극의 막 두께는 전기 전도도나 내구성을 고려하여 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 10 nm 내지 10 μm이며, 바람직하게는 20 nm 내지 1 μm이고, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm이다.

[0348] 음극의 제조 방법으로서, 진공 증착법, 스퍼터링법, 또는 금속 박막을 열 압착하는 적층법 등이 이용된다. 또한, 음극과 유기물층의 사이에 도전성 고분자를 포함하는 층 또는 금속 산화물이나 금속 불화물 및 유기 절연 재료 등을 포함하는 평균 막 두께 2 nm 이하의 층을 설치할 수 있으며, 음극 제조 후, 상기 고분자 LED를 보호하는 보호층을 장착할 수도 있다. 상기 고분자 LED를 장기 안정적으로 이용하기 위해서는, 소자를 외부로부터 보호하기 위해 보호층 및(또는) 보호 커버를 장착하는 것이 바람직하다.

[0349] 상기 보호층으로서, 고분자 화합물, 금속 산화물, 금속 불화물 및 금속 붕화물 등을 이용할 수 있다. 또한, 보호 커버로서는, 유리판 및 표면에 저투수율 처리를 실시한 플라스틱판 등을 사용할 수 있으며, 상기 커버를 열 효과 수지나 광 경화 수지로 소자 기판과 접합시켜 밀폐하는 방법이 바람직하게 이용된다. 스페이서를 이용하여 공간을 유지하면, 소자가 손상되는 것을 용이하게 막을 수 있다. 상기 공간에 질소나 아르곤과 같은 불활성인 가스를 봉입하면, 음극의 산화를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 산화바륨 등의 건조제를 상기 공간 내에 설치함으로써 제조 공정에서 흡착한 수분이 소자에 손상을 주는 것을 억제하기 용이해진다. 이들 중에서 어느 하나 이상의 방법을 취하는 것이 바람직하다.

[0350] 본 발명의 고분자 발광 소자는 면상 광원, 세그먼트 표시 장치, 도트 매트릭스 표시 장치 또는 액정 표시 장

치의 백 라이트에 이용할 수 있다.

[0351] 본 발명의 고분자 LED를 이용하여 면상의 발광을 얻기 위해서는, 면상의 양극과 음극이 중첩되도록 배치할 수 있다. 또한, 패턴상의 발광을 얻기 위해서는, 상기 면상의 발광 소자의 표면에 패턴상의 창을 설치한 마스크를 설치하는 방법, 비발광부의 유기물층을 극단적으로 깊게 형성하여 실질적으로 비발광으로 하는 방법, 양극 또는 음극 중 어느 하나 또는 양쪽의 전극을 패턴상으로 형성하는 방법이 있다. 이들 중 어느 하나의 방법으로 패턴을 형성하며, 몇 개의 전극을 독립적으로 온/오프할 수 있도록 배치함으로써, 숫자나 문자 및 간단한 기호 등을 표시할 수 있는 세그먼트형의 표시 소자가 얻어진다. 또한, 도트 매트릭스 소자로 하기 위해서는, 양극과 음극을 함께 스트라이프상으로 형성하여 직교하도록 배치할 수 있다. 복수 종류의 발광색이 상이한 발광 재료를 분할 도포하는 방법이나, 컬러 필터 또는 발광 변환 필터를 이용하는 방법에 의해 부분 컬러 표시 및 멀티 컬러 표시가 가능해진다. 도트 매트릭스 소자는 패시브 구동도 가능하며, TFT 등과 조합하여 액티브 구동할 수도 있다. 이들의 표시 소자는 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 단말, 휴대 전화, 자동차 네비게이션 및 비디오카메라의 뷰 파인더 등의 표시 장치로서 이용할 수 있다.

[0352] 또한, 상기 면상의 발광 소자는 자발광 박형이며, 액정 표시 장치의 백 라이트용 면상 광원 또는 면상의 조명용 광원으로서 바람직하게 이용할 수 있다. 또한, 연성 기판을 이용하면, 곡면상의 광원이나 표시 장치로서도 사용할 수 있다.

실시예

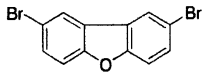
[0353] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위해 실시예를 도시하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0354] 여기서, 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량은 테트라히드로푸란 또는 클로로포름을 용매로 하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC: HLC-8220 GPC, 도소(TOSOH)제 또는 SCL-10 A, 시마즈세이사쿠조제)에 의해 구하였다.

[0355] 칼럼: 도소 TSKgel Super HM-H(2개)+TSKgel Super H2000(4.6 mm I.d.×15 cm), 검출기: RI(시마즈 RID-10A)를 사용.

[0356] 합성예 1 내지 5: 고분자 화합물 1-1의 합성

[0357] 합성예 1 (화합물 A의 합성)



화합물 A

[0358]

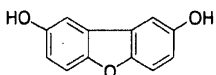
[0359] 불활성 분위기하 1 l의 3구 플라스크에 벤조푸란(23.2 g, 137.9 mmol)과 아세트산(232 g)을 넣고, 실온에서 교반 및 용해한 후, 75 °C까지 승온시켰다. 승온 후, 브롬(92.6 g, 579.3 mmol)을 아세트산(54 g)으로 희석한 것을 적하하였다. 적하 종료 후, 온도를 유지한 상태로 3 시간 동안 교반하고, 방냉하였다. TLC로 원료의 소실을 확인한 후, 티오황산나트륨수를 첨가하여 반응을 종료시키고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 교반 후, 여과를 행하여 케이크를 여과 분별할 뿐만 아니라 티오황산나트륨수 및 물로 세정한 후, 건조하였다. 얻어진 조 생성물을 헥산으로 재결정하여, 목적물을 얻었다. (수량: 21.8 g, 수율: 49 %)

¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 7.44 (d, 2H) , 7.57 (d, 2H) , 8.03 (s, 2H)

[0360]

[0361] 합성예 2 (화합물 B의 합성)



화합물 B

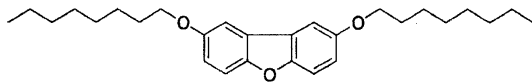
[0362]

[0363] 불활성 분위기하에서 500 ml의 4구 플라스크에 화합물 A(16.6 g, 50.9 mmol)와 테트라히드로푸란(293 g)을 넣고, -78 °C까지 냉각하였다. n-부틸리튬(80 ml<1.6 몰 헥산 용액>, 127.3 mmol)을 적하한 후, 온도를 유지한 상태로 1 시간 동안 교반하였다. 이 반응액을 불활성 분위기하에서 1000 ml의 4구 플라스크에 트리메톡시붕소산(31.7 g, 305.5 mmol)과 테트라히드로푸란(250 ml)을 넣고 -78 °C까지 냉각한 것에 적하하였다. 적하 중

료 후, 천천히 실온까지 되돌려 2 시간 동안 실온에서 교반 후, TLC로 원료의 소실을 확인하였다. 반응이 종료된 물질을 2000 ml 비커에 농황산(30 g)과 물(600 ml)을 넣은 것에 주입하고, 반응을 종료시켰다. 톨루엔(300 ml)을 첨가하고, 유기층을 추출할 뿐만 아니라 물을 첨가하여 세정하였다. 용매를 증류 제거 후, 그 중 8 g과 아세트산에틸(160 ml)을 300 ml의 4구 플라스크에 넣고, 계속해서 30 % 과산화수소수(7.09 g)를 첨가하여, 40 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 이 반응액을 1000 ml의 비커에 황산암모늄염(II)(71 g)와 물(500 ml)의 수용액에 주입하였다. 교반 후, 유기층을 추출하여, 유기층을 물로 세정하였다. 용매를 제거함으로써, 화합물 B 조제물 6.72 g을 얻었다.

[0364] MS 스펙트럼: M⁺ 200.0

[0365] 합성예 3 (화합물 C의 합성)



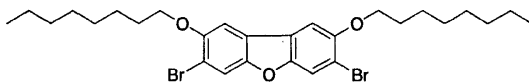
화합물 C

[0366]

[0367] 불활성 분위기하에서 200 ml의 4구 플라스크에 합성예 2와 동일한 방법으로 합성한 화합물 B(2.28 g, 11.4 mmol)와 N,N-디메틸포름아미드(23 g)를 넣고, 실온에서 교반 및 용해한 후, 탄산칼륨(9.45 g, 68.3 mmol)을 넣고 60 °C까지 승온시켰다. 승온 후, 브롬화 n-옥틸(6.60 g, 34.2 mmol)을 N,N-디메틸포름아미드(11 g)로 희석한 것을 적하하였다. 적하 종료 후, 60 °C까지 승온시키고, 온도를 유지한 상태로 2 시간 동안 교반하여, TLC로 원료의 소실을 확인하였다. 물(20 ml)을 첨가하여 반응을 종료시키고, 계속해서 톨루엔(20 ml)을 첨가하고, 유기층을 추출하여, 유기층을 물로 2회 세정하였다. 황산나트륨 무수물로 건조 후, 용매를 증류 제거하였다. 얻어진 조 생성물을 실리카 겔 칼럼으로 정제함으로써, 목적물을 얻었다. (수량: 1.84 g, 수율: 38 %)

[0368] MS 스펙트럼: M⁺ 425.3

[0369] 합성예 4 (화합물 D의 합성)



화합물 D

[0370]

[0371] 불활성 분위기하 500 ml 4구 플라스크에 합성예 3과 동일한 방법으로 합성한 화합물 C(7.50 g, 17.7 mmol)와 N,N-디메틸포름아미드를 넣고, 실온에서 교반 및 용해한 후, 빙욕에서 냉각하였다. 냉각 후, N-브로모숙신이미드(6.38 g, 35.9 mmol)를 N,N-디메틸포름아미드(225 ml)로 희석한 것을 적하하였다. 적하 종료 후, 빙욕에서 1 시간, 실온에서 18.5 시간, 40 °C까지 승온시키고, 온도를 유지한 상태로 6.5 시간 동안 교반하여, 액체 크로마토그래피로 원료의 소실을 확인하였다. 용매를 제거하고, 톨루엔(75 ml)을 첨가하여 용해한 후, 유기층을 물로 3회 세정하였다. 황산나트륨 무수물로 건조 후, 용매를 증류 제거하였다. 얻어진 조 생성물의 약 반량을 실리카 겔 칼럼 및 액체 크로마토그래피 분취로 정제함으로써, 목적물을 얻었다. (수량: 0.326 g)

¹H-NMR (300MHz/CDC1₃) :

δ 0.90 (t, 6H), 1.26~1.95 (m, 24H), 4.11 (t, 4H), 7.34 (s, 2H), 7.74 (s, 2H)

MS 스펙트럼: M⁺ 582.1

[0372]

[0373] 합성예 5 <고분자 화합물 1-1의 합성>

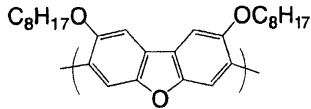
[0374] 화합물 D 6.26 g과 2,2'-비피리딜 4.7 g을 반응 용기에 넣은 후, 반응계 내를 질소 가스로 치환하였다. 이것에, 미리 아르곤 가스로 버블링하여 탈기한 테트라히드로푸란(THF)(탈수 용매) 350 g을 첨가하였다. 이어서, 이 혼합 용액에 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0){Ni(COD)₂}을 8.3 g 첨가하고, 실온에서 10분간 교반한 후, 60 °C에서 3 시간 동안 반응하였다. 또한, 반응은 질소 가스 분위기 중에서 행하였다.

[0375] 반응 후, 이 용액을 냉각한 후, 25 % 암모니아수 40 ml/메탄올 200 ml/이온 교환수 200 ml 혼합 용액을 붓고, 약 1 시간 동안 교반하였다. 이어서, 생성된 침전물을 여과함으로써 회수하였다. 이 침전물을 감압

건조한 후, 톨루엔 600 g에 용해하였다. 이 용액을 여과하고, 불용물을 제거한 후, 이 용액을 알루미늄을 충전한 칼럼을 통과시킴으로써 정제하였다. 이어서, 이 용액을 1N 염산으로 세정하였다. 분액 후, 톨루엔상을 약 3 % 암모니아수로 세정하였다. 분액 후, 톨루엔상을 이온 교환수로 세정하였다. 분액 후, 톨루엔 용액을 회수하였다. 이어서, 이 톨루엔 용액에 교반하에 메탄올을 붓고, 재침전 정제하였다. 생성된 침전을 회수한 후, 이 침전을 메탄올로 세정하였다. 이 침전을 감압 건조하여, 중합체 2.6 g을 얻었다.

[0376] 이 중합체의 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량은 $M_n=1.1 \times 10^5$ 이며, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량은 $M_w=2.7 \times 10^5$ 였다.

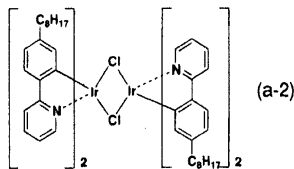
[0377] 고분자 화합물 1-1: 실질적으로 하기 반복 단위를 포함하는 단독 중합체



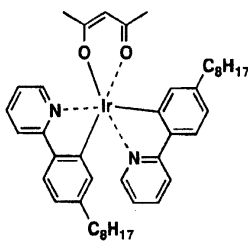
[0378]

[0379] 합성예 6 (이리듐 착체 A의 합성)

[0380] 300 ml의 4구 플라스크를 아르곤 치환한 후, 하기 화합물 (a-2) 760 mg(1.0 mmol), 아세틸아세톤 400 mg(4.0 mmol), 트리에틸아민 505 mg(4.0 mmol)에 탈수 메탄올 50 ml를 첨가하였다. 욕 온도 80 °C에서 9 시간 동안 환류한 후 방냉하며, 농축 건조 후, 톨루엔을 용매로서 이용하여 실리카 겔 칼럼크로마토그래피에 의해 정제하고, 용매를 증류 제거함으로써 이리듐 착체 A를 603 g 얻었다.



이리듐 착체 A



[0381]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ 8.47 (2H, d), 7.78 (2H, d), 7.68 (2H, dd), 7.42 (2H, d), 7.08 (2H, dd), 6.61 (2H, d), 6.02 (2H, s), 5.19 (1H, s), 2.26 (4H, t), 1.78 (6H, s), 1.12~1.36 (24H, m), 0.87 (6H, t).

[0382] MS (ESI-양성, KCl첨가) m/z : 824.39 ($[\text{M}+\text{K}]^+$).

[0383] 실시예 1

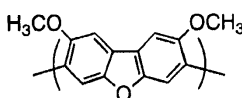
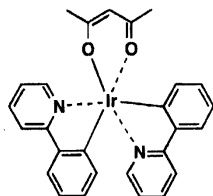
[0384] 상기 고분자 화합물 1-1에 상기 이리듐 착체 A를 5 중량% 첨가한 혼합물의 1.5 중량% 톨루엔 용액을 제조하였다.

[0385] 스퍼터법에 의해 150 nm의 두께로 ITO막을 부착한 유리 기판에, 폴리(에틸렌디옥시테오펜)/폴리스티렌술포산의 용액(바이엘사, Baytron P)을 이용하여 스핀 코팅에 의해 50 nm의 두께로 성막하고, 핫 플레이트 상에서 200 °C에서 10분간 건조하였다. 이어서, 상기 제조한 클로로포름 용액을 이용하여 스핀 코팅에 의해 1000 rpm의 회전 속도로 성막하였다. 막 두께는 약 100 nm였다. 또한, 이것을 감압하 80 °C에서 1 시간 동안 건조한 후, 음극 원층층으로서 LiF를 약 4 nm, 음극으로서 칼슘을 약 5 nm, 이어서 알루미늄을 약 80 nm 증착하

여, EL 소자를 제조하였다. 또한, 진공도가 1×10^{-4} Pa 이하에 도달한 후, 금속의 증착을 개시하였다. 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 520 nm에서 피크를 갖는 EL 발광이 일어났다. 상기 소자는 약 13 V에서 100 cd/m^2 의 발광을 나타내었다. 또한, 최대 발광 효율은 3.5 cd/A 였다.

[0386] 또한, 계산 과학적 수법으로 산출한, 고분자 화합물 1-1과 이리듐 착체 A의 최저 여기 삼중항 에너지는 각각 2.82 eV 및 2.70 eV였다. 또한, 고분자 화합물 1-1의 진공 준위와 기저 상태의 LUMO 에너지 준위의 차는 1.76 eV였다.

[0387] 또한, 계산 대상으로 한 화학 구조는



[0388] [0389] 였으며, 계산은 발명의 상세한 설명에 기재한 방법으로 실시하였다.

[0390] 구체적으로는, 우선 이리듐 착체 A 및 고분자 화합물 1-1에 대하여, 하트리-포크(HF)법에 의해 구조를 최적화 하였다. 이 때, 기저 함수로서는, 이리듐 착체 A에 포함되는 이리듐에 대해서는 1an12dz를, 이리듐 착체 A에서의 이외의 원자 및 고분자 화합물 1-1에 대해서는 6-31g*을 이용하였다. 또한, 최적화된 구조에 대하여, 구조 최적화와 동일한 기저를 사용하고, b3P86 수준의 시간 의존형 밀도 범함수(TDDFT)법에 의해, 최저 여기 일중항 에너지, 최저 여기 삼중항 에너지, HOMO값 및 LUMO값을 구하였다. 또한, 계산을 실시한 화학 구조를 상기한 바와 같이 간략화한 것의 타당성은 하기와 같이 하여 사전에 확인하였다.

[0391] 고분자 화합물 1-1의 측쇄 OC_8H_{17} 대신에, 측쇄로서 OCH_3 , OC_3H_7 , OC_5H_{11} , OC_8H_{17} 를 가정하여, 상기에 기재한 기저함수 6-31g*을 이용한 HF법에 의한 계산에 의해 얻어진, 기저 상태의 HOMO값, 기저 상태의 LUMO값, 최저 여기 일중항 에너지 및 최저 여기 삼중항 에너지는 이하와 같았다.

표 1

	OC_3H_7	OC_5H_{11}	OC_8H_{17}
HOMO (eV)	-6.15	-6.10	-6.07
LUMO (eV)	-1.44	-1.39	-1.37
최저 여기 일중항 에너지 (eV)	4.17	4.16	4.16
최저 여기 삼중항 에너지 (eV)	3.20	3.19	3.19

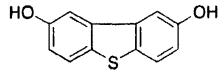
[0392] [0393] 이에 따라, 상기 계산 수법에 의한 계산에서는, HOMO값, LUMO값, 최저 일중항 여기 에너지, 최저 삼중항 여기 에너지에서의 측쇄 길이 의존성은 작다고 생각된다. 따라서, 고분자 화합물 1-1에 대해서는, 계산 대상으로 하는 화학 구조의 측쇄를 OCH_3 으로 간략화하여 계산하였다.

[0394] 합성에 7-12: 고분자 화합물 1-2의 합성

[0395] 여기서, 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량은 테트라히드로푸란을 용매로 하여, 겔 투과 크로마토그래피(GPC: HLC-8220 GPC, 도소제 또는 SCL-10 A, 시마즈세이사쿠조제)에 의해 구하였다.

[0396] 칼럼: 도소 TSKgel Super HM-H(2개)+TSKgel Super H2000(4.6 mmI.d.×15 cm), 검출기: RI(시마즈 RID-10A)를 사용. 이동상은 클로로포름 또는 테트라히드로푸란(THF)을 이용하였다.

[0397] 합성예 7 (화합물 E의 합성)



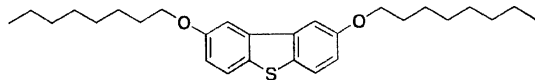
화합물 E

[0398]

[0399] 불활성 분위기하 1 l의 4구 플라스크에 2,8-디브로모디벤조티오펜 7 g과 THF 280 ml를 넣고, 실온에서 교반 및 용해한 후, -78 °C까지 냉각하였다. n-부틸리튬 29 ml(1.6 몰 핵산 용액)을 적하하였다. 적하 종료 후, 온도를 유지한 상태로 2 시간 동안 교반하고, 트리메톡시붕소산 13 g을 적하하였다. 적하 종료 후, 천천히 실온까지 되돌렸다. 3 시간 동안 실온에서 교반 후, TLC로 원료의 소실을 확인하였다. 5 % 황산 100 ml를 첨가하여 반응을 종료시키고, 실온에서 12 시간 동안 교반하였다. 물을 첨가하여 세정하고, 유기층을 분액하였다. 용매를 아세트산에틸로 치환한 후, 30 % 과산화수소수 5 ml를 첨가하여, 40 °C에서 5 시간 동안 교반하였다. 그 후 유기층을 분액하고, 10 % 황산암모늄철(II) 수용액으로 세정 후 건조, 용매를 증류 제거함으로써, 갈색의 고체 4.43 g을 얻었다. LC-MS 측정으로부터는 이량체 등의 부 생성물도 생성되고 있으며, 화합물 E의 순도는 77 %이었다(LC 기준).

[0400] MS(APCI(-)): (M-H)⁻ 215

[0401] 합성예 8 (화합물 F의 합성)



화합물 F

[0402]

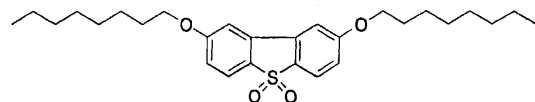
[0403] 불활성 분위기하에서 200 ml의 3구 플라스크에 화합물 E 4.43 g과 브롬화 n-옥틸 25.1 g 및 탄산칼륨 12.5 g(23.5 mmol)을 넣고, 용매로서 메틸이소부틸케톤 50 ml를 첨가하여 125 °C에서 6 시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 용매를 증류 제거, 클로로포름과 물을 첨가하여 유기층을 분액할 뿐만 아니라 물로 2회 세정하였다. 황산나트륨 무수물로 건조 후, 실리카 겔 칼럼(전개 용매: 톨루엔/시클로헥산=1/10)로 정제함으로써, 8.49 g(LC 기준 97 %, 수율 94 %)의 화합물 F를 얻었다.

¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 0.91 (t, 6H) , 1.31~1.90 (m, 24H) , 4.08 (t, 4H) , 7.07 (dd, 2H) , 7.55 (d, 2H) , 7.68 (d, 2H)

[0404]

[0405] 합성예 9 (화합물 G의 합성)



화합물 G

[0406]

[0407] 100 ml 3구 플라스크에 화합물 F 6.67 g과 아세트산 40 ml를 넣고, 유욕에서 욱 온도 140 °C까지 승온시켰다. 계속해서, 30 % 과산화수소수 13 ml를 냉각관으로부터 첨가하고, 1 시간 동안 강하게 교반한 후, 냉수 180 ml에 부어 반응을 종료시켰다. 클로로포름으로 추출, 건조 후 용매를 증류 제거함으로써, 6.96 g(LC 기준 90 %, 수율 97 %)의 화합물 G를 얻었다.

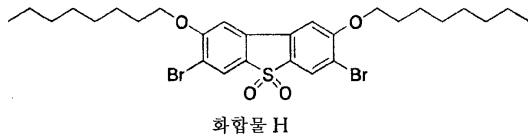
¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 0.90 (t, 6H) , 1.26~1.87 (m, 24H) , 4.06 (t, 4H) , 7.19 (dd, 2H) , 7.69 (d, 2H) , 7.84 (d, 2H)

[0408]

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 473

[0409] 합성예 10 (화합물 H의 합성)



[0410]

[0411] 불활성 분위기하 200 ml 4구 플라스크에 화합물 G 3.96 g과 아세트산/클로로포름=1:1 혼합액 15 ml를 첨가하여, 70 °C에서 교반하고 용해시켰다. 계속해서, 브롬 6.02 g을 상기의 용매 3 ml에 용해하여 첨가하고, 3 시간 동안 교반하였다. 티오황산나트륨 수용액을 첨가하여 미반응의 브롬을 제거하고, 클로로포름과 물을 첨가하여, 유기층을 분액하고 건조하였다. 용매를 증류 제거하고, 실리카 겔 칼럼(전개 용매: 클로로포름/헥산=1/4)으로 정제함으로써, 4.46 g(LC 기준 98 %, 수율 84 %)의 화합물 H를 얻었다.

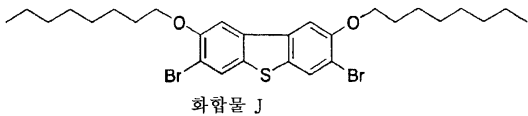
¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 0.95 (t, 6H), 1.30~1.99 (m, 24H), 4.19 (t, 4H), 7.04 (s, 2H), 7.89 (s, 2H)

MS (FD⁺) M⁺ 630

[0412]

[0413] 합성예 11 (화합물 J의 합성)



[0414]

[0415] 불활성 분위기하 200 ml 3구 플라스크에 화합물 H 3.9 g과 디에틸에테르 50 ml를 넣고, 40 °C까지 승온 및 교반하였다. 수소화 알루미늄리튬 1.17 g을 소량씩 첨가하여, 5 시간 동안 반응시켰다. 물을 소량씩 첨가함으로써 과잉된 수소화 알루미늄리튬을 분해하고, 36 % 염산 5.7 ml로 세정하였다. 클로로포름 및 물을 첨가하여, 유기층을 분액하고 건조하였다. 실리카 겔 칼럼(전개 용매: 클로로포름/헥산=1/5)으로 정제함으로써, 1.8 g(LC 기준 99 %, 수율 49 %)의 화합물 J를 얻었다.

¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 0.90 (t, 6H), 1.26~1.97 (m, 24H), 4.15 (t, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.94 (s, 2H)

MS (FD⁺) M⁺ 598

[0416]

[0417] MS (APCI(+))법에 의하면, 615 및 598에서 피크가 검출되었다.

[0418]

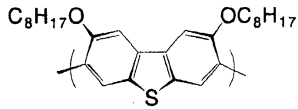
[0419] 합성예 12 (고분자 화합물 1-2의 합성)

[0419] 화합물 J 400 mg 및 2,2'-비피리딜 180 mg을 탈수한 테트라히드로푸란 20 ml에 용해한 후, 질소 분위기하에서 이 용액에 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0){Ni(COD)₂} 320 mg 첨가하여, 60 °C까지 승온시키고, 3 시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 이 반응액을 실온까지 냉각하여, 25 % 암모니아수 10 ml/메탄올 120 ml/이온 교환수 50 ml 혼합 용액 중에 적하하고 30분 동안 교반한 후, 석출한 침전을 여과하여 2 시간 동안 감압 건조하고, 톨루엔 30 ml에 용해시켰다. 1 N 염산 30 ml을 첨가하여 3 시간 동안 교반한 후, 수층을 제거하여 유기층에 4 % 암모니아수 30 ml를 첨가하고, 3 시간 동안 교반한 후에 수층을 제거하였다. 유기층을 메탄올 150 ml에 적하하여 30분 동안 교반하고, 석출한 침전을 여과하여 2 시간 동안 감압 건조하고, 톨루엔 30 ml에 용해시켰다. 그 후, 알루미늄 칼럼(알루미나량 20 g)을 통해 정제를 행하며, 회수한 톨루엔 용액을 메탄올 100 ml에 적하하여 30분 동안 교반하고, 침전을 석출시켰다. 석출한 침전을 여과하여 2 시간 동안 감압 건조시켰다. 얻어진 고분자 화합물 1-2의 수량은 120 mg이었다.

[0420]

고분자 화합물 1-2의 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량은 Mn=1.3×10⁵, 중량 평균 분자량은 Mw=2.8×10⁵이었다.

[0421] 고분자 화합물 1-2: 실질적으로 하기 반복 단위를 포함하는 단독 중합체



[0422]

[0423] 실시예 2

[0424] 상기 고분자 화합물 1-2에 이리듐 착체 A를 5 중량% 첨가한 혼합물의 0.8 중량% 클로로포름 용액을 제조하여, 실시예 1과 동일하게 소자를 제조하였다. 제막시의 스핀 코터 회전수는 2400 rpm, 막 두께는 약 84 nm였다.

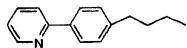
[0425] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 520 nm에서 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 약 11 V에서 100 cd/m²의 발광을 나타내었다. 또한, 최대 발광 효율은 2.7 cd/A였다.

[0426] 고분자 화합물 1-2와 이리듐 착체 A의 광 발광 강도비는 0.16이었다. 또한, 광 발광은 PR(JOBINYVON-SPEX사 제조)를 이용하여 측정하며, 여기 광원은 350 nm 이하에서 휘선을 갖는 자외선 램프를 이용하였다.

[0427] 합성예 13

[0428] 이리듐 착체 B는 하기와 같이 합성하여 얻었다.

[0429] 1) 배위자 1의 합성



[0430]

[0431] 아르곤 분위기하, 2-브로모피리딘 4.74 g(30 mmol), 4-부틸페닐붕소산 4.81 g (27 mmol), 탄산칼륨 5.18 g(37.5 mmol), 이온 교환수 18 ml, 탈수 톨루엔 20 ml를 넣고, 아르곤 버블링을 행하였다. Pd(PPh₃)₄ 0.17 g(0.15 mmol)를 넣고, 추가로 아르곤 버블링을 행하였다. 7 시간 동안 가열 환류하여 실온까지 냉각 후, 반응 물질을 이온 교환수 50 ml에 첨가하고, 톨루엔으로 추출 및 포화식염수로 세정하며, 유기층을 황산나트륨 무수물로 건조, 농축하여 6.30 g의 조 생성물을 얻었다. 실리카 겔 칼럼 정제(용출액: 시클로헥산/톨루엔 =1/4→1/6)를 행하여, 목적물 4.20 g을 얻었다(수율 66.2 %).

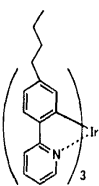
¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 0.94 (t, 3H), 1.36~1.43 (m, 2H), 1.58~1.69 (m, 2H), 2.66 (t, 2H), 7.16~7.21 (m, 1H), 7.25~7.30 (m, 2H), 7.68~7.75 (m, 2H), 7.90~7.92 (m, 2H), 8.67 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 212

[0432]

[0433] 2) 이리듐 착체 B의 합성



[0434]

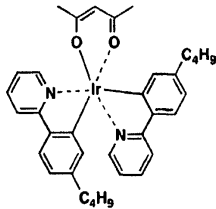
[0435] 아르곤 분위기하, 글리세롤 30 ml를 130 °C에서 가열하고, 아르곤 버블링을 행하였다. 배위자 1 4.23 g(20 mmol), Ir(acac)₃ 2.45 g(5 mmol) 및 2-에톡시에탄올(분자체로 탈수) 10 ml를 넣고, 180 °C로 가열하였다. 47 시간 동안 반응시키고 실온으로 냉각 후, 1N HCl 300 ml에 반응 물질을 넣고, 석출한 황색 분체를 여과하여, 조 반응물 4.75 g을 얻었다. 실리카 겔 칼럼 정제(용출액: 톨루엔)하여, 목적물 0.72 g을 얻었다(수율 16.4 %).

¹H-NMR (300MHz/CDCl₃) :

δ 0. 84 (t, 9H) , 1. 18~1. 30 (m, 6H) , 1. 41~1. 50 (m, 6H) , 2. 28~2. 43 (m, 6H) , 6. 69 (bs, 3H) , 6. 71 (bs, 6H) , 6. 77~6. 81 (m, 3H) , 7. 47~7. 54 (m, 9H) , 7. 78 (bd, 3H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 824

[0436]



이리듐 착체 B

[0437]

[0438]

실시예 3

[0439]

상기 고분자 화합물 1-1에 상기 이리듐 착체 B를 20중량% 첨가한 혼합물의 2.0 중량% 톨루엔 용액을 제조하여, 실시예 1과 동일하게 소자를 제조하였다. 제막시의 스핀 코터 회전수는 700 rpm, 막 두께는 약 87 nm였다.

[0440]

얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 516 nm에서 피크를 갖는 EL 발광이 일어났다. 상기 소자는 약 9 V에서 100 cd/m²의 발광을 나타내었다. 또한, 최대 발광 효율은 6.0 cd/A였다.

[0441]

고분자 화합물 1-1과 이리듐 착체 B의 계산으로 구한 최저 여기 삼중항 에너지는 각각 2.82 eV 및 2.70 eV였다. 계산 대상 화합물은 실시예 1과 동일한 것이었다.

[0442]

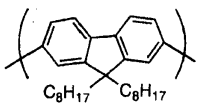
비교예 1

[0443]

고분자 화합물 R1(폴리스티렌 환산 수 평균 분자량은 Mn=8.0×10⁴, 중량 평균 분자량은 Mw=3.0×10⁵)에 이리듐 착체 A를 5 중량% 첨가한 혼합물의 0.6 % 클로로포름 용액을 제조하여, 실시예 1과 동일하게 소자를 제조하였다. 제막시의 스핀 코터 회전수는 2600 rpm, 막 두께는 약 90 nm였다. 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 508 nm에서 피크를 갖는 EL 발광이 일어났지만, 상기 소자의 최대 발광 효율은 0.12 cd/A로 낮았다.

[0444]

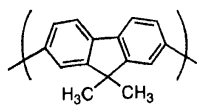
고분자 화합물 R1: 실질적으로 하기 반복 단위를 포함하는 단독 중합체



[0445]

[0446]

또한, 실시예 1과 동일하게 하여 구한 고분자 화합물 R-1의 최저 여기 삼중항 에너지는 2.55 eV로, 이리듐 착체 A의 계산값 2.76 eV보다 작은 값이었다. 계산 대상으로 한 화학 구조는, 실시예 1과 동일하게,



[0447]

였다.

[0448]

또한, 실시예 2와 동일하게 구한, 고분자 화합물 R1과 이리듐 착체 A의 광 발광 강도비는 26.7이었다.

[0449]

또한, 고분자 화합물 R1은 US 6512083호 공보에 기재된 방법으로 합성하였다.

[0450]

합성예 14

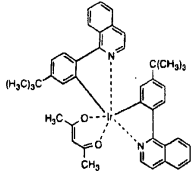
[0451]

이리듐 착체 C는 하기와 같이 합성하여 얻었다.

[0452] 실시예 4

[0453] 상기 고분자 화합물 1-1에 상기 이리듐 착체 C를 1 중량% 첨가한 혼합물의 1.2 중량% 톨루엔 용액을 제조하여, 실시예 1과 동일하게 소자를 제조하였다. 제막시의 스핀 코터 회전수는 1000 rpm, 막 두께는 약 80 nm였다.

이리듐 착체 C

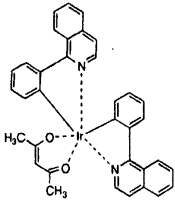


[0454]

[0455] 얻어진 소자에 전압을 인가함으로써, 625 nm에서 피크를 갖는 EL 발광이 얻어졌다. 상기 소자는 약 11 V에서 100 cd/m²의 발광을 나타내었다. 또한, 최대 발광 효율은 2.3 cd/A였다.

[0456] 고분자 화합물 1-1과 이리듐 착체 C의 계산으로 구한 최저 여기 삼중항 에너지는 각각 2.82 eV 및 2.26 eV였다. 이리듐 착체 C의 최저 여기 삼중항 에너지는, 실시예 1의 이리듐 착체 A와 동일하게, 하기 비치환체로서 계산을 행하였다.

[0457] 또한, 이리듐 착체 C는 WO 03/040256 A2에 기재된 방법으로 합성하였다.



[0458]

산업상 이용 가능성

[0459] 본 발명의 발광 재료를 발광층에 이용한 발광 소자는 발광 효율이 우수하다. 따라서, 본 발명의 발광 재료는 고분자 LED의 발광 재료 등에 바람직하게 이용할 수 있으며, 고분자 발광 소자와 그것을 이용한 유기 EL 장치 등의 재료로서 이용할 수 있다.