



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월21일
(11) 등록번호 10-2157997
(24) 등록일자 2020년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/02 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/0266 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7008575
(22) 출원일자(국제) 2014년10월02일
심사청구일자 2019년08월27일
(85) 번역문제출일자 2016년03월31일
(65) 공개번호 10-2016-0067847
(43) 공개일자 2016년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/076459
(87) 국제공개번호 WO 2015/050232
국제공개일자 2015년04월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-209111 2013년10월04일 일본(JP)
JP-P-2014-013358 2014년01월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011506626 A
W02012087977 A1
KR1020110039444 A
KR1020110008021 A

(73) 특허권자
미쓰비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
이이다 고이치로
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시기가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기류즈겐큐센타 나이
리 안준
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시기가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기류즈겐큐센타 나이
우메모토 도모카즈
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시기가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기류즈겐큐센타 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

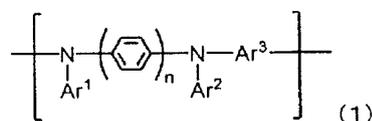
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **중합체, 유기 전계 발광 소자용 조성물, 유기 전계 발광 소자, 유기 EL 표시 장치 및 유기 EL 조명**

(57) 요약

하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 중합체. 식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, n 은 4 이상의 정수를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 직접 또는 연결기를 통해서, 복수 개 연결한 것이어도 된다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

H01L 51/0035 (2013.01)

H01L 51/0043 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

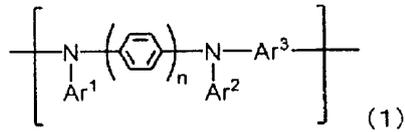
H01L 51/5088 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 중합체.



(식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, n 은 4 이상의 정수를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 직접 또는 연결기를 통해서, 복수 개 연결한 것이어도 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 1 개 이상에 치환기로서 가교성기를 갖는 중합체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

가교성기가, 벤조시클로부텐 고리를 포함하는 기인 중합체.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 2 종 이상 갖고, 적어도 1 종의 반복 단위에는 가교성기를 포함하고, 적어도 1 종의 반복 단위에는 가교성기를 포함하지 않는, 중합체.

청구항 5

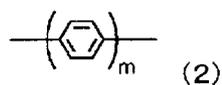
제 1 항에 있어서,

Ar¹ 및 Ar² 중 적어도 일방이, 치환기를 가져도 되는 2-플루오레닐기인 중합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

Ar³ 이, 하기 식 (2) 로 나타내는 기인 중합체.

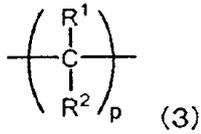


(식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

청구항 7

제 1 항에 있어서,

Ar³ 이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 연결기를 통해서 복수 개 연결된 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리 기인 중합체.



(식 중, p 는 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다. R^1 , R^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. R^1 , R^2 가 복수 개 존재하는 경우, 동일하거나 상이하여도 된다.)

청구항 8

제 1 항에 있어서,

중량 평균 분자량 (Mw) 이 20,000 이상이고, 분산도 (Mw/Mn) 가 2.5 이하인 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체를 함유하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 10

기관 상에, 양극, 음극, 및 그 양극과 그 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서,

그 유기층이, 제 9 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여, 습식 막 형성법으로 형성된 층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 습식 막 형성법으로 형성된 층이, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 하나인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

양극과 음극의 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을 포함하고, 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층은, 모두 습식 막 형성법에 의해 형성된 것인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

제 10 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 유기 EL 표시 장치.

청구항 14

제 10 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 유기 EL 조명.

청구항 15

기관 상에, 양극, 음극, 및 그 양극과 그 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서,

그 유기층에 포함되는 층을, 제 9 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여, 습식 막 형성법으로 형성하는 것을 포함하는, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 습식 막 형성법으로 형성하는 층이, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 하나인, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

양극과 음극의 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을 포함하고, 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을, 모두 습식 막 형성법에 의해 형성하는, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합체에 관한 것이며, 특히, 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층으로서 유용한 중합체, 그 중합체를 함유하는 유기 전계 발광 소자용 조성물, 그리고, 이 유기 전계 발광 소자를 갖는 유기 EL 디스플레이 및 유기 EL 조명에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전계 발광 소자에 있어서의 유기층의 형성 방법으로는, 진공 증착법과 습식 막 형성법을 들 수 있다. 진공 증착법은 적층화가 용이하기 때문에, 양극 및/또는 음극으로부터의 전하 주입의 개선, 여기자의 발광층 봉입이 용이하다는 이점을 갖는다. 한편으로, 습식 막 형성법은 진공 프로세스가 필요하지 않고, 대면적화가 용이하고, 다양한 기능을 가진 복수의 재료를 혼합한 도포액을 사용함으로써, 용이하게, 다양한 기능을 가진 복수의 재료를 함유하는 층을 형성할 수 있는 등의 이점이 있다.

[0003] 그러나, 습식 막 형성법은 적층화가 곤란하기 때문에, 진공 증착법에 의한 소자에 비해 구동 안정성이 떨어지고, 일부를 제외하고 실용 레벨에 이르지 않은 것이 현상이다.

[0004] 그래서, 습식 막 형성법에 의한 적층화를 실시하기 위해서, 가교성기를 갖는 전하 수송성 폴리머가 소망되고, 또 그 개발이 실시되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 ~ 5 에는, 특정한 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하고, 습식 막 형성법에 의해 적층화된 유기 전계 발광 소자가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2009/123269호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2010/018813호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2011/078387호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2011/093428호
- (특허문헌 0005) 일본 특허공보 제5246386호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1 ~ 5 에 기재된 이들 소자는 구동 전압이 높고, 발광 휘도가 낮고, 구동 수명이 짧다는 문제점이 있었다. 그 때문에, 전하 수송 재료의 전하 주입 수송능이나 내구성의 향상이 요구되고 있었다.

[0007] 그래서, 본 발명은, 정공 주입 수송능이 높고, 내구성이 높은 중합체 및 그 중합체를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 또 본 발명은, 휘도가 높고, 구동 수명이 긴 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

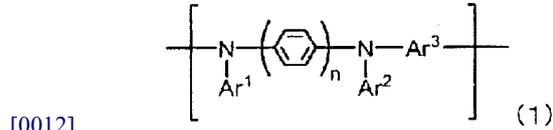
[0008] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 특정한 반복 단위를 갖는 중합체를 사용함으로써, 상기 과제를 해결하는 것

을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은 이하에 관한 것이다.

[0010] [1] 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 중합체.

[0011] [화학식 1]



[0013] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, n 은 4 이상의 정수를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 직접 또는 연결기를 통해서, 복수 개 연결한 것이어도 된다.)

[0014] [2]

[0015] Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 1 개 이상에 치환기로서 가교성기를 갖는 [1] 에 기재된 중합체.

[0016] [3]

[0017] 가교성기가, 벤조시클로부텐 고리를 포함하는 기인 [2] 에 기재된 중합체.

[0018] [4]

[0019] 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 2 종 이상 갖고, 적어도 1 종의 반복 단위에는 가교성기를 포함하고, 적어도 1 종의 반복 단위에는 가교성기를 포함하지 않는, [2] 또는 [3] 에 기재된 중합체.

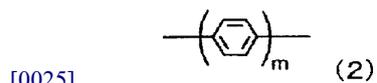
[0020] [5]

[0021] Ar¹ 및 Ar² 중 적어도 일방이, 치환기를 가져도 되는 2-플루오레닐기인 [1] ~ [4] 어느 한 항에 기재된 중합체.

[0022] [6]

[0023] Ar³ 이, 하기 식 (2) 로 나타내는 기인 [1] ~ [5] 어느 한 항에 기재된 중합체.

[0024] [화학식 2]

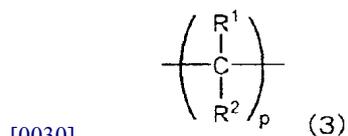


[0026] (식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

[0027] [7]

[0028] Ar³ 이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 연결기를 통해서 복수 개 연결된 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리 기인 [1] ~ [5] 어느 한 항에 기재된 중합체.

[0029] [화학식 3]



[0031] (식 중, p 는 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다. R¹, R² 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. R¹, R² 가 복수 개 존재하는 경우, 동일하거나 상이하여도 된다.)

- [0032] [8]
- [0033] 중량 평균 분자량 (Mw) 이 20,000 이상이고, 분산도 (Mw/Mn) 가 2.5 이하인 [1] ~ [7] 어느 한 항에 기재된 중합체.
- [0034] [9]
- [0035] [1] ~ [8] 중 어느 한 항에 기재된 중합체를 함유하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.
- [0036] [10]
- [0037] 기관 상에, 양극, 음극, 및 그 양극과 그 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서,
- [0038] 그 유기층이, [9] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여, 습식 막 형성법으로 형성된 층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.
- [0039] [11]
- [0040] 상기 습식 막 형성법으로 형성된 층이, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 하나인, [10] 에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0041] [12]
- [0042] 양극과 음극의 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을 포함하고, 상기 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층은, 모두 습식 막 형성법에 의해 형성된 것인, [10] 또는 [11] 에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0043] [13]
- [0044] [10] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 유기 EL 표시 장치.
- [0045] [14]
- [0046] [10] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 유기 EL 조명.

발명의 효과

- [0047] 본 발명의 중합체는, 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 질소 원자의 사이에, 4 개 이상의 연속된 p-페닐렌기를 갖고, HOMO 가 충분히 넓게 비국재화하기 때문에, 정공 수송능이 우수하다. p-페닐렌기에 치환기를 가지면, 입체 장애에 의해 각 p-페닐렌기간의 2 면각이 커지고, 궤도의 비국재화가 방해되기 때문에, 높은 정공 수송능은 얻어지지 않지만, 본 발명의 중합체 중의 p-페닐렌기는 치환기를 갖지 않기 때문에, 충분히 궤도가 비국재화하고, 높은 정공 수송능을 갖는다.
- [0048] 또한, 본 발명의 중합체는, 2 개의 질소 원자의 사이에 p-페닐렌기를 4 개 이상 갖기 때문에, p-페닐렌기가 3 개 이하에 비해, 질소 원자간의 상호 작용이 작고, 이온화 포텐셜이 커지고, 발광층으로의 정공 주입이 우수하다. 정공 수송층으로부터 발광층으로의 정공 주입이 향상되면, 정공 수송층, 발광층간의 정공의 축적이 억제되기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 내구성이 향상된다.
- [0049] 또, 본 발명의 중합체는, 4 개 이상의 연속된 p-페닐렌기를 갖고, LUMO 가 충분히 넓게 비국재화하기 때문에, 전자나 여기자에 대한 내구성이 우수하다. 4 개 이상의 연속된 p-페닐렌기 중, 2 개의 질소 원자로부터 먼 위치에 있는 2 개 이상의 연속된 p-페닐렌기에 LUMO 가 분포함으로써, 전자나 여기자에 약한 질소 원자 주변에는 상대적으로 LUMO 가 분포하지 않게 되기 때문에 내구성이 우수하다. p-페닐렌기에 치환기를 가지면, 입체 장애에 의해 각 p-페닐렌기간의 2 면각이 커지고, 궤도의 비국재화가 방해되기 때문에, 높은 내구성은 얻어지지 않지만, 본 발명의 중합체 중의 p-페닐렌기는 치환기를 갖지 않기 때문에, 충분히 궤도가 비국재화하여, 높은 내구성을 갖는다.
- [0050] 또, 본 발명의 중합체를 함유하는 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 막 형성함으로써 얻어지는 층은, 크랙 등이 발생하는 일이 없고, 평탄하다. 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자에 의하면, 휘도가 높고, 구동 수명이 길다.
- [0051] 또, 본 발명의 중합체는, 전기 화학적 안정성이 우수하기 때문에, 그 중합체를 사용하여 형성된 층을 포함하는 소자는, 플랫 패널·디스플레이 (예를 들어, OA 컴퓨터용이나 벽걸이 텔레비전), 차재 표시 소자, 휴대 전화 표시나 면 발광체로서의 특징을 살린 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광

원), 표시판, 표지등으로의 응용이 생각되며, 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조예를 나타내는 단면의 모식도이다.

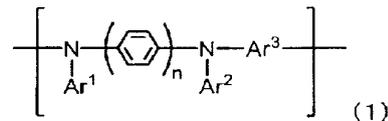
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하에 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명하는데, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시양태의 일례 (대표예) 이며, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이들 내용에 특정되지 않는다.

[0054] 본 명세서에 있어서 “질량%” 와 “중량%” 는 동일한 의미이다.

[0055] 본 발명의 중합체는, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 중합체이다.

[0056] [화학식 4]



[0057] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, n 은 4 이상의 정수를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 직접 또는 연결기를 통해서, 복수 개 연결한 것이어도 된다.)

[0058] [Ar¹, Ar² 에 대하여]

[0059] Ar¹, Ar² 는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0060] 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의, 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리의 1 개의 기를 들 수 있다.

[0061] 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아졸렌 고리 등의, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리의 1 개의 기를 들 수 있다.

[0062] 진하 수송성이 우수한 점, 내구성이 우수한 점에서, Ar¹, Ar² 는, 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 그 중에서도 벤젠 고리, 플루오렌 고리의 1 개의 기, 즉, 페닐기, 플루오레닐기가 보다 바람직하고, 플루오레닐기가 더욱 바람직하며, 2-플루오레닐기가 특히 바람직하다.

[0063] 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기로는, 본 중합체의 특성을 현저하게 저감시키지 않는 것이면, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 하기 치환기군 Z 에서 선택되는 기를 들 수 있으며, 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.

[0064] [치환기군 Z]

[0065] 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, 도데실기 등의, 탄소수가 통상적으로 1 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인, 직사슬, 분기, 또는 고리형의 알킬기 ;

[0066] 예를 들어 비닐기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 알케닐기 ;

[0067] 예를 들어 에틸닐기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 알키

닐기 ;

- [0069] 예를 들어 메톡시기, 에톡시기 등의, 탄소수가 통상적으로 1 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 알콕시기 ;
- [0070] 예를 들어 페녹시기, 나프톡시기, 피리딜옥시기 등의, 탄소수가 통상적으로 4 이상, 바람직하게는 5 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 아릴옥시기 ;
- [0071] 예를 들어 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 알콕시카르보닐기 ;
- [0072] 예를 들어 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 디알킬아미노기 ;
- [0073] 예를 들어 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기, N-카르바졸릴기 등의, 탄소수가 통상적으로 10 이상, 바람직하게는 12 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 디아릴아미노기 ;
- [0074] 예를 들어 페닐메틸아미노기 등의, 탄소수가 통상적으로 7 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 아릴알킬아미노기 ;
- [0075] 예를 들어 아세틸기, 벤조일기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 아실기 ;
- [0076] 예를 들어 불소 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자 ;
- [0077] 예를 들어 트리플루오로메틸기 등의, 탄소수가 통상적으로 1 이상이고, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 할로알킬기 ;
- [0078] 예를 들어 메틸티오기, 에틸티오기 등의, 탄소수가 통상적으로 1 이상이고, 통상적으로 24 이하, 바람직하게는 12 이하인 알킬티오기 ;
- [0079] 예를 들어 페닐티오기, 나프틸티오기, 피리딜티오기 등의, 탄소수가 통상적으로 4 이상, 바람직하게는 5 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 아릴티오기 ;
- [0080] 예를 들어 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 바람직하게는 3 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 실릴기 ;
- [0081] 예를 들어 트리메틸실록시기, 트리페닐실록시기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 바람직하게는 3 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 실록시기 ;
- [0082] 시아노기 ;
- [0083] 예를 들어 페닐기, 나프틸기 등의, 탄소수가 통상적으로 6 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 방향족 탄화수소기 ;
- [0084] 예를 들어 티에닐기, 피리딜기 등의, 탄소수가 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상이고, 통상적으로 36 이하, 바람직하게는 24 이하인 방향족 복소 고리기.
- [0085] 이들 치환기 중에서도, 용해성의 점에서, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 및 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기가 바람직하다.
- [0086] 또, 상기 각 치환기가 또한 치환기를 갖고 있어도 되며, 그 예로는 상기 (치환기군 Z) 의 항에 예시한 기에서 선택된다.
- [0087] [Ar³ 에 대하여]
- [0088] Ar³ 은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 복수 개 결합한 것이어도 된다.
- [0089] 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등의, 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리의 2 개의 기를 들 수 있다.

[0090] 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴놀살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리의 2 개의 기를 들 수 있다.

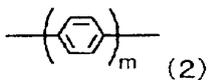
[0091] 전하 수송성이 우수한 점, 내구성이 우수한 점에서, Ar³ 에 대해서는, 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 그 중에서도 벤젠 고리, 플루오렌 고리의 2 개의 기, 즉, 페닐렌기, 플루오레닐렌기가 보다 바람직하고, 1,3-페닐렌기, 1,4-페닐렌기, 2,7-플루오레닐렌기가 더욱 바람직하다.

[0092] 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기로는, 본 중합체의 특성을 현저하게 저감시키지 않는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 상기 치환기군 Z 에서 선택되는 기를 들 수 있으며, 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.

[0093] Ar³ 이 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기가 복수 개 결합한 기인 경우, 전하 수송성이 우수한 점, 내구성이 우수한 점에서, 그들 기가 2 ~ 6 개 연결되어 있는 것이 바람직하다. 연결되는 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기는, 1 종이어도 되고, 복수 종이어도 된다.

[0094] Ar³ 은, 하기 식 (2) 로 나타내는 p-페닐렌기가 1 ~ 3 개 결합한 기인 것이, 전하 수송성, 내구성 외에, 양극 측으로부터의 정공 주입이 우수한 점에서, 특히 바람직하다.

[0095] [화학식 5]

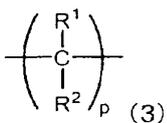


[0096] (식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다.)

[0098] 또, Ar³ 이 상기 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기가 복수 개 결합한 기인 경우, 연결기를 통해서 결합하고 있어도 된다. 이 경우, 연결기로는, -CR¹R²-, -O-, -CO-, -NR³-, 및 -S- 로 이루어지는 군에서 선택되는 기, 및 그것들을 2 ~ 10 연결한 기가 바람직하다. 또, 2 이상 연결되는 경우, 연결기는 1 종이어도 되고, 복수 종이어도 된다. 여기서 R¹ ~ R³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소 고리기로는, 전술한 치환기군 Z 에 기재되어 있는 기와 동일한 기가 바람직하다. 연결기로는, 내구성의 점에서 -CR¹R²-, 및, 2 ~ 6 연결한 -CR¹R²- 가 특히 바람직하고, -CR¹R²- 가 보다 바람직하다.

[0099] Ar³ 은, 하기 식 (3) 으로 나타내는 연결기를 통해서 복수 개 연결된 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기인 것이 내구성의 점에서 특히 바람직하다.

[0100] [화학식 6]



[0101] (식 중, p 는 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다. R¹, R² 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 알킬기, 방향족 탄화수소기, 또는 방향족 복소 고리기로는, 전술한 치환기군 Z 에 기재되어 있는 기와 동일한 기가 바람직하다. R¹, R² 가 복수 개 존재하는 경우, 동일하거나 상이하여도 된다.)

[0103] [n 에 대하여]

[0104] n 은 4 이상의 정수를 나타낸다. 정공 수송능이 높고 양극측으로부터의 정공 주입이 우수한 점에서, n 은 4 가 바람직하다. 정공 수송능이 높고 발광층으로 정공 주입이 우수한 점에서, n 은 5 가 바람직하다.

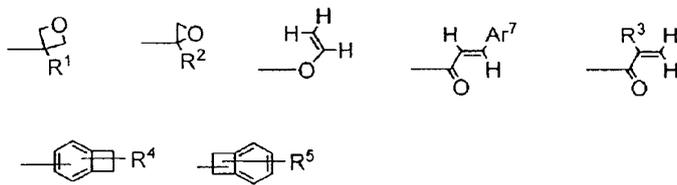
[0105] [가교성기에 대하여]

[0106] 본 발명의 중합체는, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 적어도 1 개 이상에 치환기로서 가교성기를 갖는 것이 바람직하다. 가교성기를 가짐으로써, 열 및/또는 활성 에너지선의 조사에 의해 일어나는 반응 (난용화 반응) 전후로, 유기 용매에 대한 용해성에 큰 차를 발생시킬 수 있다. 내구성의 점에서, Ar³ 의 치환기로서 가교성기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0107] 가교성기란, 열 및/또는 활성 에너지선의 조사에 의해, 그 가교성기의 근방에 위치하는 다른 분자를 구성하고 있는 기와 반응하여, 신규 화학 결합을 생성하는 기를 말한다. 이 경우, 반응하는 기는 가교성기와 동일한 기여도 되고 상이한 기여도 된다. 가교성기로는, 예를 들어, 이하의 가교성기군 T 에 나타내는 기를 들 수 있다.

[0108] <가교성기군 T>

[0109] [화학식 7]



[0110]

[0111] (식 중, R¹ ~ R³ 은, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R⁴, R⁵ 는, 수소 원자, 알킬기 또는 알콕시기를 나타낸다. Ar⁷ 은 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0112] R¹ ~ R⁵ 의 알킬기로는, 통상적으로, 탄소수가 6 이하인 직사슬 또는 분기의 사슬형 알킬기가 바람직하고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기 등이다. 보다 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다. R¹ ~ R⁵ 의 탄소수가 6 이하이면, 가교 반응을 입체적으로 저해하는 일도 없고, 막의 불용화가 일어나기 쉬운 경향이 있다.

[0113] R⁴, R⁵ 의 알콕시기로는, 통상적으로, 탄소수가 6 이하인 직사슬 또는 분기의 사슬형 알콕시기가 바람직하고, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 2-프로폭시기, n-부톡시기 등이다. 보다 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기이다. R⁴, R⁵ 의 탄소수가 6 이하이면, 가교 반응을 입체적으로 저해하는 일도 없고, 막의 불용화가 일어나기 쉬운 경향이 있다.

[0114] 또, Ar⁷ 의 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 1 개의 유리 원자기를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등의 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리를 들 수 있다. 특히 1 개의 유리 원자기를 갖는 벤젠 고리가 바람직하다. 또, Ar⁷ 은, 이들 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 2 이상 결합시킨 기여도 된다. 이와 같은 기로는, 비페닐렌기, 터페닐렌기 등을 들 수 있고, 4,4'-비페닐렌기가 바람직하다.

[0115] 이들 중, 에폭시기, 옥세탄기 등의 고리형 에테르기, 비닐에테르기 등의 카티온 중합에 의해 가교 반응하는 기가, 반응성이 높고, 가교에 의한 불용화가 용이한 점에서 바람직하다. 그 중에서도, 카티온 중합의 속도를 제어하기 쉬운 점에서 옥세탄기가 보다 바람직하고, 카티온 중합시에 소자의 열화를 초래할 우려가 있는 하이드록실기가 잘 생성되지 않는 점에서 비닐에테르기가 바람직하다.

[0116] 또, 신나모일기 등 아릴비닐카르보닐기, 1 개의 유리 원자기를 갖는 벤조시클로부텐 고리 등의 고리화 부가 반응하는 기가, 소자의 전기 화학적 안정성을 더욱 향상시키는 점에서 바람직하다.

- [0117] 또, 가교성기 중에서도, 가교 후의 구조가 특히 안정적인 점에서, 1 개의 유리 원자기를 갖는 벤조시클로부텐 고리가 특히 바람직하다.
- [0118] 본 발명의 중합체에 있어서, 가교성기는, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기, 및/또는, 연결기에 직접 결합하고 있어도 되고, 방향족 탄화수소기 및/또는 방향족 복소 고리기 이외의 기에 직접 결합해도 되며, 이들 기에 임의의 2 개의 기를 개재하여 결합해도 된다. 임의의 2 개의 기로는, -O- 기, -C(=O)- 기 및 (치환기를 갖고 있어도 된다) -CH₂- 기에서 선택되는 기를 임의의 순번으로 1 ~ 30 개 연결하여 이루어지는 기가 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 중합체가 갖는 가교성기는, 가교함으로써 충분히 불용화하고, 그 위에 습식 막 형성법으로 다른 층을 형성하기 쉬워지는 점에서는, 많은 쪽이 바람직하다. 한편으로, 형성된 층에 크랙이 잘 발생하지 않고, 미반응 가교성기가 잘 남지 않고, 유기 전계 발광 소자 (유기 EL 소자) 가 장수명이 되기 쉬운 점에서는, 가교성기는 적은 것이 바람직하다.
- [0120] 본 발명의 중합체에 있어서의, 1 개의 폴리머 사슬 중에 존재하는 가교성기는, 통상적으로 평균 1 이상, 바람직하게는 평균 2 이상, 또 통상적으로 200 이하, 바람직하게는 100 이하이다.
- [0121] 또, 본 발명의 중합체가 갖는 가교성기의 수는, 중합체의 분자량 1000 당의 수로 나타낼 수 있다.
- [0122] 본 발명의 중합체가 갖는 가교성기의 수를, 중합체의 분자량 1000 당의 수로 나타낸 경우, 분자량 1000 당, 통상적으로 3.0 개 이하, 바람직하게는 1.0 개 이하, 보다 바람직하게는 0.5 개 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 개 이하, 또 통상적으로 0 개 이상, 바람직하게는 0.01 개 이상, 보다 바람직하게는 0.02 개 이상, 더욱 바람직하게는 0.05 개 이상이다.
- [0123] 가교성기의 수가 상기 범위 내이면, 크랙 등이 잘 발생하지 않고, 평탄한 막이 얻어지기 쉽다. 또, 가교 밀도가 적당하기 때문에, 가교 반응 후의 층내에 남는 미반응의 가교성기가 적어, 얻어지는 소자의 수명에 영향을 미치지 어렵다.
- [0124] 또한, 가교 반응 후의, 유기 용매에 대한 난용성이 충분하기 때문에, 습식 막 형성법에 의한 다층 적층 구조가 형성하기 쉽다.
- [0125] 여기서, 중합체의 분자량 1000 당 가교성기의 수는, 중합체로부터 그 말단기를 제외하고, 합성시의 투입 모노머의 몰비와 구조식으로부터 산출할 수 있다.
- [0126] 예를 들어, 후술하는 합성에 1 에서 합성한 목적 폴리머 1 의 경우로 설명하면, 목적 폴리머 1 에 있어서, 말단기를 제외한 반복 단위의 분자량은 평균 1148.69 이며, 또 가교성기는, 1 반복 단위당 평균 0.1156 개 이다. 이것을 단순 비례에 의해 계산하면, 분자량 1000 당 가교성기의 수는, 0.10 개로 산출된다.
- [0127] [중합체의 분자량에 대하여]
- [0128] 본 발명의 중합체의 중량 평균 분자량은, 통상적으로 3,000,000 이하, 바람직하게는 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 500,000 이하, 더욱 바람직하게는 200,000 이하이며, 또 통상적으로 2,500 이상, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 더욱 바람직하게는 30,000 이상이다.
- [0129] 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 상한값을 초과하면, 용매에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 막 형성성이 손상될 우려가 있다. 또, 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 하한값을 하회하면, 중합체의 유리 전이 온도, 용점 및 기화 온도가 저하되기 때문에, 내열성이 저하되는 경우가 있다.
- [0130] 또, 본 발명의 중합체에 있어서의 수평균 분자량 (Mn) 은, 통상적으로 2,500,000 이하, 바람직하게는 750,000 이하, 보다 바람직하게는 400,000 이하이며, 또 통상적으로 2,000 이상, 바람직하게는 4,000 이상, 보다 바람직하게는 8,000 이상, 더욱 바람직하게는 20,000 이상이다.
- [0131] 또한, 본 발명의 중합체에 있어서의 분산도 (Mw/Mn) 는, 바람직하게는 3.5 이하이며, 더욱 바람직하게는 2.5 이하, 특히 바람직하게는 2.0 이하이다. 또한, 분산도는 값이 작을수록 좋기 때문에, 하한값은 이상적으로는 1 이다. 그 중합체의 분산도가 상기 상한값 이하이면, 정제가 용이하고, 또 용매에 대한 용해성이나 전하 수송능이 양호하다.
- [0132] 통상적으로, 중합체의 중량 평균 분자량은 SEC (사이즈 배제 크로마토그래피) 측정에 의해 결정된다. SEC 측정에서는 고분자량 성분일수록 용출 시간이 짧고, 저분자량 성분일수록 용출 시간이 길어지지만, 분자량 이미

알려진 폴리스티렌 (표준 시료) 의 용출 시간으로부터 산출한 교정 곡선을 이용하여, 샘플의 용출 시간을 분자량으로 환산함으로써, 중량 평균 분자량이 산출된다.

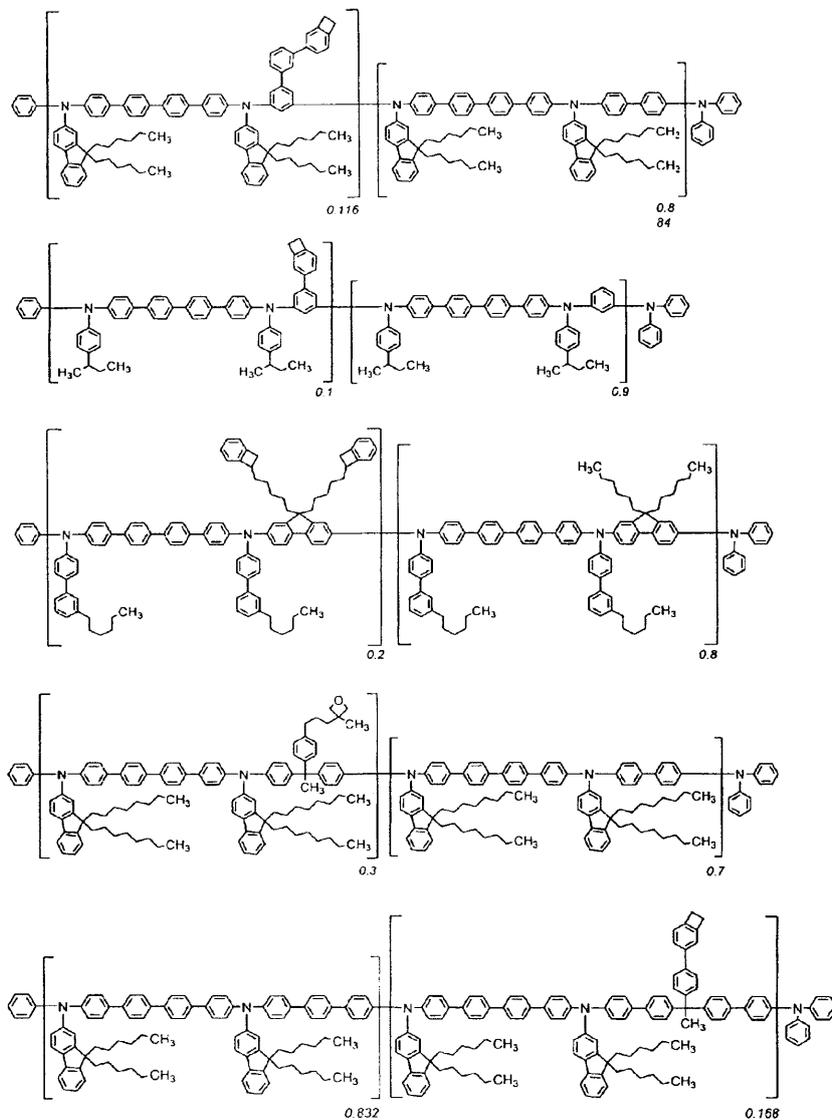
[0133] [구체예]

[0134] 본 발명의 중합체의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명의 중합체는 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화학식 중의 숫자는 반복 단위의 몰비를 나타낸다.

[0135] 화학식 중의 숫자는 반복 단위의 몰비에 관해서, 예를 들어, 상기 식 (1) 에 있어서, 가교성기를 갖는 반복 단위와 가교성기를 갖지 않는 반복 단위가 포함되는 중합체의 경우, 몰비는, 가교성기를 갖는 반복 단위에 대해, 가교성기를 갖지 않는 반복 단위가 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 5 이상이며, 또 통상적으로 100 이하, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다. 가교성기를 갖는 반복 단위의 몰비가 지나치게 작으면, 가교 반응 후의, 유기 용매에 대한 난용성이 충분하지 않고, 습식 막 형성법에서의 다층 적층 구조가 곤란해지는 경향이 있고, 지나치게 크면, 크랙 등이 일어나기 쉽고, 평탄한 막이 잘 얻어지지 않게 되는 경향이 있다.

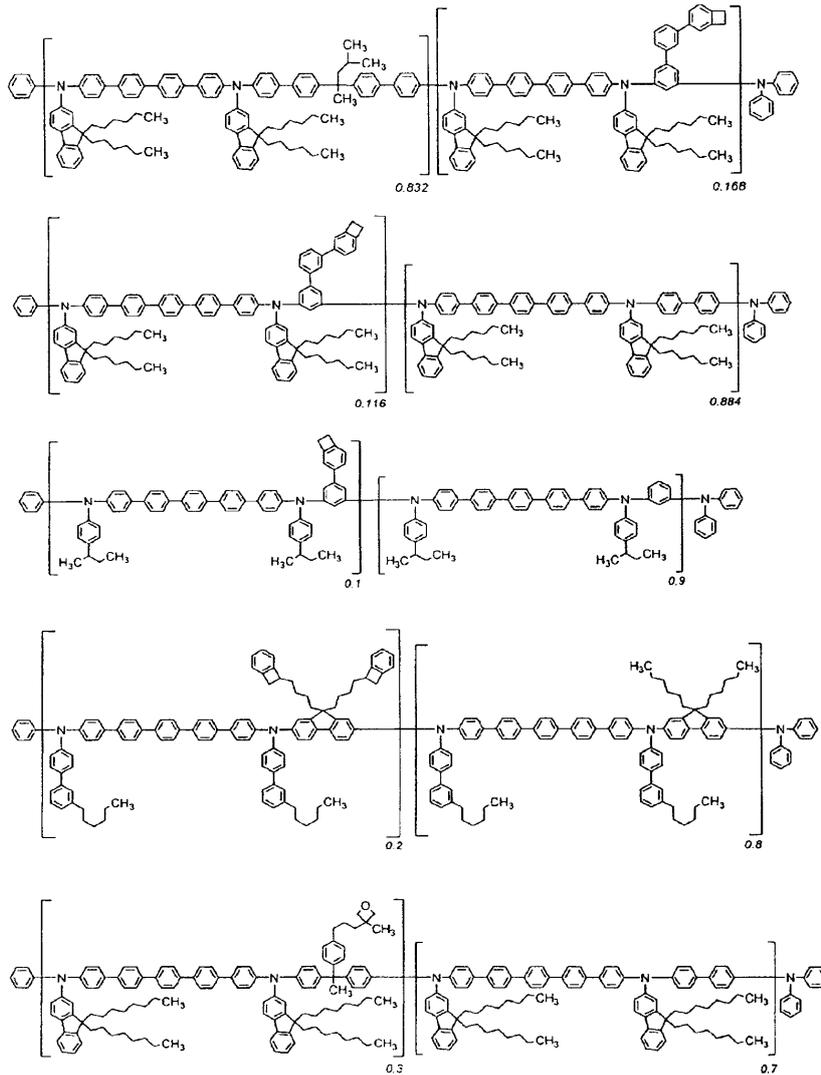
[0136] 이들 중합체는, 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 블록 공중합체, 또는 그래프트 공중합체 등 중 어느 것이어도 되고, 단량체의 배열 순서에는 한정되지 않는다.

[0137] [화학식 8]



[0138]

[0139] [화학식 9]



[0140]

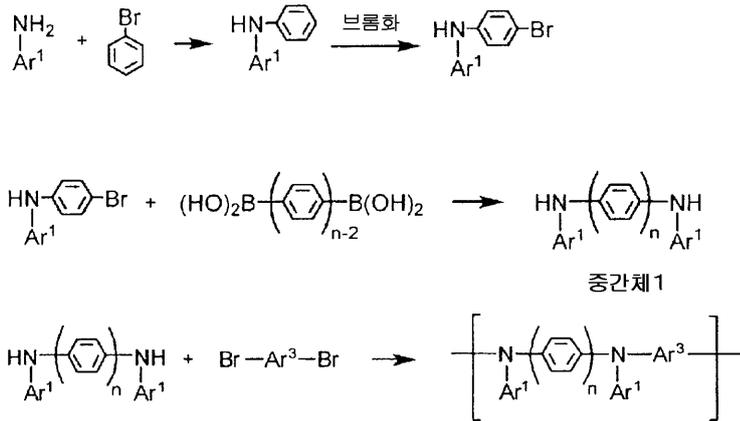
[0141] <중합체의 제조 방법>

[0142] 본 발명의 중합체의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 본 발명의 중합체가 얻어지는 한 임의이다. 예를 들어, 스즈키 (Suzuki) 반응, 그리나드 (Grignard) 반응, 울만 (Ullmann) 반응, 부흐발트-하트위그 (Buchwald-Hartwig) 반응 등의 C-C 결합 형성 반응 및 C-N 결합 형성 반응을 조합함으로써 제조할 수 있다. 단, 본 발명의 중합체의 특징인, 4 개 이상의 연속된 p-페닐렌기의 부분은, 용해성이 부족한 구조이기 때문에, Ar¹ 및/또는 Ar² 에 용해성을 높이는 치환기를 도입한 후에, 4 개 이상의 연속된 p-페닐렌기의 부분을 구축한다고 하는 연구를 실시하는 것이 바람직하다. 이와 같은 연구에 의해, 단량체 (반복 단위) 의 순도가 높아지고, 원하는 중합도 및 분자량 분포의 중합체가 얻어지기 쉬워진다.

[0143] 구체적으로는, 9,9-디알킬-2-아미노플루오렌 등의 용해성이 높은 1 급 아민과 브로모벤젠을 반응시켜, 2 급 아민을 얻은 후, 아미노기의 p-위치, N-브로모숙신이미드 등으로 브롬화하고, 또한, 4,4'-비페닐디보론산, 4,4''-p-터페닐디보론산 또는 그들의 에스테르 유도체 등으로 반응시켜, 중간체 1 을 구축하는 것이 바람직하다. 중간체 1 과 디할로겐화물을 반응시킴으로써 본 발명의 중합체가 얻어진다.

[0144] 4,4'-비페닐디보론산, 4,4''-p-터페닐디보론산 또는 그들의 에스테르 유도체 등과 브롬화물의 반응을 편측씩 실시함으로써, 중간체 1 의 2 개의 Ar¹을 서로 상이한 기로 할 수 있다.

[0145] [화학식 10]

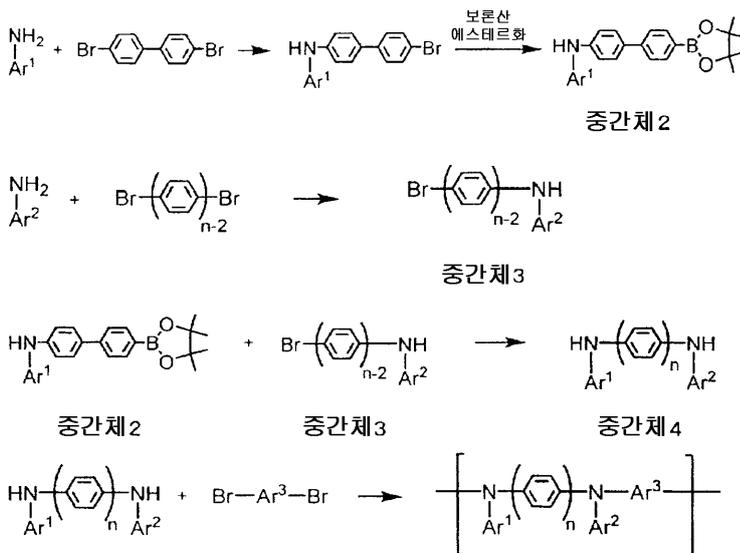


중간체 1

[0146]

[0147] 또한, 9,9-디알킬-2-아미노플루오렌 등의 용해성이 높은 1 급 아민과 4,4'-디브로모비페닐을 반응시켜, 2 급 아민 부위를 갖는 모노 브롬화물을 얻은 후, 비스(피나콜라토)디보론 등으로 보론산에스테르로 변환하여 중간체 2 를 얻고, 또한, 용해성이 높은 1 급 아민과 4,4'-디브로모비페닐, 4,4''-디브로모-p-터페닐 등의 디할로겐화물을 반응시켜 중간체 3 을 얻고, 중간체 2 와 중간체 3 을 반응시켜 중간체 4 를 구축하는 것이 바람직하다. 이 중간체 4 와 디할로겐화물을 반응시킴으로써 본 발명의 중합체가 얻어진다.

[0148] [화학식 11]



중간체 4

[0149]

[0150] 또한, 통상적으로, 1 급 또는 2 급 아민 화합물과 할로겐화물의 반응 공정은, 예를 들어 탄산칼륨, tert-부톡시 나트륨, 트리에틸아민 등의 염기 존재하에서 실시한다. 또, 예를 들어 구리나 팔라듐 착물 등의 천이 금속 촉매 존재하에서 실시할 수도 있다.

[0151] 또한, 통상적으로, 붕소 유도체와 할로겐화물의 반응 공정은 예를 들어 탄산칼륨, tert-부톡시나트륨, 트리에틸 아민 등의 염기 존재하에서 실시한다. 또, 필요에 따라, 예를 들어 구리나 팔라듐 착물 등의 천이 금속 촉매 존재하에서 실시할 수도 있다. 또한 붕소 유도체와의 반응 공정에서는, 예를 들어, 탄산칼륨, 인산칼륨, tert-부톡시나트륨, 트리에틸아민 등의 염기, 또는, 팔라듐 착물 등의 천이 금속 촉매의 존재하에서 실시할 수 있다.

[0152] <유기 전계 발광 소자 재료>

[0153] 본 발명의 중합체는, 유기 전계 발광 소자 재료로서 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 중합체는 유기 전계 발광 소자 재료인 것이 바람직하다.

- [0154] 본 발명의 중합체가 유기 전계 발광 소자 재료로서 사용되는 경우에는, 유기 전계 발광 소자에 있어서의 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 일방을 형성하는 재료, 즉 전하 수송 재료로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0155] 전하 수송 재료로서 사용하는 경우, 본 발명의 중합체를 1 종류 함유하는 것이어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 임의의 비율로 함유하는 것이어도 된다.
- [0156] 본 발명의 중합체를 사용하여 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 일방을 형성하는 경우, 정공 주입층 및/또는 정공 수송층 중의 본 발명의 중합체의 함유량은, 통상적으로 1 ~ 100 질량%, 바람직하게는 5 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 10 ~ 100 질량% 이다. 상기의 범위이면, 정공 주입층 및/또는 정공 수송층의 전하 수송성이 향상되고, 구동 전압이 저감하고, 구동 안정성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0157] 본 발명에 관련된 중합체가, 상기 정공 주입층 및/또는 정공 수송층 중에서 100 질량% 가 아닌 경우에, 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 구성하는 성분으로는 후술하는 정공 수송성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0158] 또, 유기 전계 발광 소자를 간편하게 제조할 수 있기 때문에, 본 발명의 중합체는, 습식 막 형성법으로 형성되는 유기층에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0159] [유기 전계 발광 소자용 조성물]
- [0160] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 본 발명의 중합체를 함유하는 것이다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 본 발명의 중합체를 1 종류 함유하는 것이어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 임의의 비율로 함유하는 것이어도 된다.
- [0161] {중합체의 함유량}
- [0162] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물 중의 본 발명의 중합체의 함유량은, 통상적으로 0.01 ~ 70 질량%, 바람직하게는 0.1 ~ 60 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 50 질량% 이다.
- [0163] 상기 범위 내이면, 형성한 유기층에 결함이 잘 발생하지 않고, 또 막두께 불균일이 잘 발생하지 않기 때문에 바람직하다.
- [0164] 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 본 발명에 관련된 중합체 이외에 용매 등을 포함할 수 있다.
- [0165] {용매}
- [0166] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 통상적으로 용매를 함유한다. 이 용매는, 본 발명의 중합체를 용해하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 발명의 중합체를, 실온에서 통상적으로 0.05 질량% 이상, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상 용해하는 용매가 적합하다.
- [0167] 용매의 구체예로는, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠 등의 방향족계 용매; 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 할로젠계 용매; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등의 에테르계 용매; 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 락트산에틸, 락트산n-부틸 등의 지방족 에스테르; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산이소프로필, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르 등의 에스테르계 용매; 등의 유기 용매, 그 외, 후술하는 정공 주입층 형성용 조성물이나 정공 수송층 형성용 조성물에 사용되는 유기 용매를 들 수 있다.
- [0168] 또한, 용매는, 1 종류를 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 임의의 비율로 병용해도 된다.
- [0169] 그 중에서도, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물에 함유되는 용매로는, 20 ℃ 에 있어서의 표면 장력이, 통상적으로 40 dyn/cm 미만, 바람직하게는 36 dyn/cm 이하, 보다 바람직하게는 33 dyn/cm 이하인 용매가 바람직하다.
- [0170] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 도막을 형성하고, 본 발명의 중합체를 가교시켜 유기층을 형성하는 경우, 용매와 하지(下地)의 친화성이 높은 것이 바람직하다. 이것은, 막질의 균일성이 유기 전계 발광 소자의 발광의 균일성 및 안정성에 크게 영향을 미치기 때문이다. 따라서, 습식 막 형성법에 사용하는 유기 전계 발광 소자용 조성물에는, 보다 레벨링성이 높고 균일한 도막을 형성할 수

있도록 표면 장력이 낮은 것이 요구된다. 그래서 상기와 같은 낮은 표면 장력을 갖는 용매를 사용함으로써, 본 발명의 중합체를 함유하는 균일한 층을 형성할 수 있고, 나아가서는 균일한 가교층을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0171] 저표면 장력의 용매의 구체예로는, 전술한 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠 등의 방향족계 용매, 벤조산에틸 등의 에스테르계 용매, 아니솔 등의 에테르계 용매, 트리플루오로메톡시아니솔, 펜타플루오로메톡시벤젠, 3-(트리플루오로메틸)아니솔, 에틸(펜타플루오로벤조에이트) 등을 들 수 있다.

[0172] 또 한편으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물에 함유되는 용매로는, 25 °C 에 있어서의 증기압이, 통상적으로 10 mmHg 이하, 바람직하게는 5 mmHg 이하이며, 통상적으로 0.1 mmHg 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 용매를 사용함으로써, 유기 전계 발광 소자를 습식 막 형성법에 의해 제조하는 프로세스에 적합하고, 본 발명의 중합체의 성질에 적합한 유기 전계 발광 소자용 조성물을 조제할 수 있다.

[0173] 이와 같은 용매의 구체예로는, 전술한 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등의 방향족계 용매, 에테르계 용매 및 에스테르계 용매를 들 수 있다.

[0174] 그런데, 수분은 유기 전계 발광 소자의 성능 열화를 일으킬 가능성이 있으며, 그 중에서도 특히 연속 구동시의 휘도 저하를 촉진할 가능성이 있다. 그래서, 습식 막 형성 중에 잔류하는 수분을 가능한 한 저감하기 위해서, 상기 용매 중에서도, 25 °C 에 있어서의 물의 용해도가 1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이하인 용매가 보다 바람직하다.

[0175] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물에 함유되는 용매의 함유량은, 통상적으로 10 질량% 이상, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상, 특히 바람직하게는 80 질량% 이상이다. 용매의 함유량이 상기 하한 이상임으로써, 형성되는 층의 평탄함 및 균일함을 양호하게 할 수 있다.

[0176] <전자 수용성 화합물>

[0177] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 정공 주입층을 형성하기 위해서 사용하는 경우, 저저항화하는 점에서, 또한 전자 수용성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

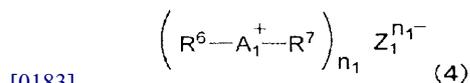
[0178] 전자 수용성 화합물로는, 산화력을 갖고, 본 발명의 중합체로부터 1 전자 수용하는 능력을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 전자 친화력이 4 eV 이상인 화합물이 바람직하고, 5 eV 이상인 화합물이 더욱 바람직하다.

[0179] 이와 같은 전자 수용성 화합물로는, 예를 들어, 트리아릴붕소 화합물, 할로젠화 금속, 루이스산, 유기산, 오늄염, 아릴아민과 할로젠화 금속의 염, 및, 아릴아민과 루이스산의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물 등을 들 수 있다.

[0180] 구체적으로는, 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트 등의 유기기가 치환된 오늄염(국제 공개 제2005/089024호); 염화철(III)(일본 공개특허공보 평11-251067호); 피옥소2황산암모늄 등의 고원자가의 무기 화합물; 테트라시아노에틸렌 등의 시아노 화합물; 트리스(펜타플루오로페닐)보란(일본 공개특허공보 2003-31365호) 등의 방향족 붕소 화합물; 풀러렌 유도체 및 요오드 등을 들 수 있다.

[0181] 이와 같은 화합물로서, 장주기형 주기표(이하, 특별히 단서(但書)가 없는 한 「주기표」라고 하는 경우에는, 장주기형 주기표를 가리키는 것으로 한다.)의 제 15 ~ 17 족에 속하는 원소에, 적어도 하나의 유기기가 탄소 원자로 결합한 구조를 갖는 이온 화합물인 것이 바람직하고, 특히, 하기 식(4)로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0182] [화학식 12]



[0184] 식(4) 중, R⁶ 은, A₁ 과 탄소 원자로 결합하는 유기기를 나타내고, R⁷ 은, 임의의 치환기를 나타낸다. R⁶ 및 R⁷ 은, 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

- [0185] R^6 으로는, A_1 과의 결합 부분에 탄소 원자를 갖는 유기기이면, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. R^6 의 분자량은, 치환기를 포함한 값으로, 통상적으로 1000 이하, 바람직하게는 500 이하의 범위이다.
- [0186] R^6 의 바람직한 예로는, 정전하를 비국재화시키는 점에서, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기를 들 수 있다. 그 중에서도, 정전하를 비국재화시킴과 함께 열적으로 안정적이기 때문에, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 바람직하다.
- [0187] 방향족 탄화수소기로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 원자 고리 혹은 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리이며, 정전하를 당해 기 상에 의해 비국재화시키는 기를 들 수 있다. 그 구체예로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다.
- [0188] 방향족 복소 고리기로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 원자 고리 혹은 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리이며, 정전하를 당해 기 상에 의해 비국재화시키는 기를 들 수 있다. 그 구체예로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등을 들 수 있다.
- [0189] 알킬기로는, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기로서, 그 탄소수가 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 것을 들 수 있다. 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0190] 알케닐기로는, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 것을 들 수 있다. 구체예로는, 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기 등을 들 수 있다.
- [0191] 알키닐기로는, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 것을 들 수 있다. 구체예로는, 에틸닐기, 프로파르길기 등을 들 수 있다.
- [0192] R^7 은, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. R^7 의 분자량은, 치환기를 포함한 값으로, 통상적으로 1000 이하, 바람직하게는 500 이하의 범위이다.
- [0193] R^7 의 예로는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 술폰닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 시아노기, 수산기, 티올기, 실릴기 등을 들 수 있다.
- [0194] 그 중에서도, R^6 과 마찬가지로, 전자 수용성이 큰 점에서, A_1 과의 결합 부분에 탄소 원자를 갖는 유기기가 바람직하고, 예로는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기가 바람직하다. 특히, 전자 수용성이 큼과 함께 열적으로 안정적인 점에서, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 바람직하다.
- [0195] R^7 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기로는, R^6 에 대해 앞서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0196] 아미노기로는, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아실아미노기 등을 들 수 있다.
- [0197] 알킬아미노기로는, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 알킬기를 1 개 이상 갖는 알킬아미노기를 들 수 있다. 구체예로는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기 등을 들 수 있다.
- [0198] 아릴아미노기로는, 탄소수가 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 1 개 이상 갖는 아릴아미노기를 들 수 있다. 구체

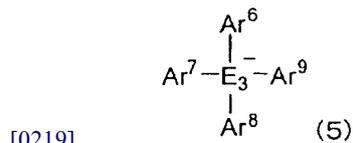
예로는, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 톨릴아미노기, 피리딜아미노기, 티에닐아미노기 등을 들 수 있다.

- [0199] 아실아미노기로는, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 또, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 아실기를 1 개 이상 갖는 아실아미노기를 들 수 있다. 구체예로는, 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있다.
- [0200] 알콕시기로는, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 알콕시기를 들 수 있다. 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있다.
- [0201] 아릴옥시기로는, 탄소수가 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 갖는 아릴옥시기를 들 수 있다. 구체예로는, 페닐옥시기, 나프틸옥시기, 피리딜옥시기, 티에닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0202] 아실기로는, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 아실기를 들 수 있다. 구체예로는, 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등을 들 수 있다.
- [0203] 알콕시카르보닐기로는, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 또, 통상적으로 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 알콕시카르보닐기를 들 수 있다. 구체예로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0204] 아릴옥시카르보닐기로는, 탄소수가 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 갖는 것을 들 수 있다. 구체예로는, 페녹시카르보닐기, 피리딜옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0205] 알킬카르보닐옥시기로는, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 또, 통상적으로 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 알킬카르보닐옥시기를 들 수 있다. 구체예로는, 아세톡시기, 트리플루오로아세톡시기 등을 들 수 있다.
- [0206] 알킬티오기로는, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 또, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 알킬티오기를 들 수 있다. 구체예로는, 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있다.
- [0207] 아릴티오기로는, 탄소수가 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 14 이하인 아릴티오기를 들 수 있다. 구체예로는, 페닐티오기, 나프틸티오기, 피리딜티오기 등을 들 수 있다.
- [0208] 알킬술폰닐기 및 아릴술폰닐기의 구체예로는, 메실기, 토실기 등을 들 수 있다.
- [0209] 술폰닐옥시기의 구체예로는, 메실옥시기, 토실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0210] 실릴기의 구체예로는, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다.
- [0211] 이상, R^6 및 R^7 로서 예시한 기는, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한에 있어서, 또한 다른 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예로는, 상기 R^6 및 R^7 로서 각각 예시한 기 외에, 할로겐 원자, 시아노기, 티오시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 이온 화합물(전자 수용성 화합물)의 내열성 및 전자 수용성의 방해가 되지 않는 관점에서, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기가 바람직하다.
- [0212] 식 (4) 중, A_1 은, 주기표의 제 17 족에 속하는 원소인 것이 바람직하고, 전자 수용성 및 입수 용이성의 관점에서, 주기표의 제 5 주기 이전(제 3 ~ 제 5 주기)의 원소가 바람직하다. 즉, A_1 로는 요오드 원자, 브롬 원자, 염소 원자 중 어느 것이 바람직하다.
- [0213] 특히, 전자 수용성, 화합물의 안정성의 면에서, 식 (4) 에 있어서의 A_1 이 브롬 원자 또는 요오드 원자인 이온 화합물이 바람직하고, 요오드 원자인 이온 화합물이 가장 바람직하다.
- [0214] 식 (4) 중, Z_1^{n1-} 는, 카운터 아니온을 나타낸다. 카운터 아니온의 종류는 특별히 제한되지 않고, 단원자 이온이어도 되고 착이온이어도 된다. 단, 카운터 아니온의 사이즈가 클수록 부전하가 비국재화하고, 그에 수반하여 정전하도 비국재화하여 전자 수용능이 커지기 때문에, 단원자 이온보다 착이온의 쪽이 바람직하다.
- [0215] n_1 은, 카운터 아니온 Z_1^{n1-} 의 이온가에 상당하는 임의의 양의 정수이다. n_1 의 값은 특별히 제한되지 않지만, 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 가장 바람직하다.
- [0216] Z_1^{n1-} 의 구체예로는, 수산화물 이온, 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온, 시안화물 이

온, 질산 이온, 아질산 이온, 황산 이온, 아황산 이온, 과염소산 이온, 과브롬산 이온, 과요오드산 이온, 염소산 이온, 아염소산 이온, 차아염소산 이온, 인산 이온, 아인산 이온, 차아인산 이온, 붕산 이온, 이소시아산 이온, 황화수소 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 헥사플루오로인산 이온, 헥사클로로안티몬산 이온; 아세트산 이온, 트리플루오로아세트산 이온, 벤조산 이온 등의 카르복실산 이온; 메탄술폰산 이온, 트리플루오로메탄술폰산 이온 등의 술폰산 이온; 메톡시 이온, t-부톡시 이온 등의 알콕시 이온 등을 들 수 있으며, 테트라플루오로붕소산 이온 및 헥사플루오로붕소산 이온이 바람직하다.

[0217] 또, 카운터 아니온 Z_1^{n1-} 로는, 화합물의 안정성, 용매에 대한 용해성의 점 및 사이즈가 크다는 점에서, 부전하가 비국재화하고, 그에 수반하여 정전하도 비국재화하여 전자 수용능이 커지기 때문에, 하기 식 (5) 로 나타내는 착이온이 특히 바람직하다.

[0218] [화학식 13]



[0220] 식 (5) 중, E_3 은, 각각 독립적으로, 장주기형 주기표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타낸다. 그 중에서도 붕소 원자, 알루미늄 원자, 갈륨 원자가 바람직하고, 화합물의 안정성, 합성 및 정제하기 쉬움의 점에서, 붕소 원자가 바람직하다.

[0221] 식 (5) 중, $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^9$ 는 각각 독립적으로, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기의 예시로는, R^6 에 대해 앞서 예시한 것과 동일한, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 원자 고리 혹은 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성, 내열성의 점에서, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리가 바람직하다.

[0222] $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^9$ 로서 예시한 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리기는, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한에 있어서, 또한 다른 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 임의의 치환기가 적용 가능하지만, 전자 흡인성의 기인 것이 바람직하다.

[0223] $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^9$ 가 가져도 되는 치환기로서 바람직한 전자 흡인성의 기를 예시한다면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 시아노기; 티오시아노기; 니트로기; 메실기 등의 알킬술폰닐기; 토실기 등의 아릴술폰닐기; 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등의, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 통상적으로 12 이하, 바람직하게는 6 이하의 아실기; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상적으로 2 이상, 통상적으로 10 이하, 바람직하게는 7 이하의 알콕시카르보닐기; 페녹시카르보닐기, 피리딜옥시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상적으로 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 통상적으로 25 이하, 바람직하게는 15 이하의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 갖는 아릴옥시카르보닐기; 아미노카르보닐기; 아미노술폰닐기; 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등의, 탄소수가 통상적으로 1 이상, 통상적으로 10 이하, 바람직하게는 6 이하의 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 알킬기에 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자가 치환된 할로알킬기, 등을 들 수 있다.

[0224] 그 중에서도, $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^9$ 중 적어도 1 개의 기가, 불소 원자 또는 염소 원자를 치환기로서 1 개 또는 2 개 이상 갖는 것이 보다 바람직하다. 특히, 부전하를 효율적으로 비국재화하는 점, 및, 적당한 승화성을 갖는 점에서, $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^9$ 의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로아릴기인 것이 가장 바람직하다. 퍼플루오로아릴기의 구체예로는, 펜타플루오로페닐기, 헵타플루오로-2-나프틸기, 테트라플루오로-4-피리딜기 등을 들 수 있다.

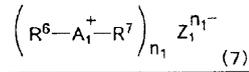
[0225] 본 발명에 있어서의 전자 수용성 화합물의 분자량은, 통상적으로 100 ~ 5000, 바람직하게는 300 ~ 3000, 더욱 바람직하게는 400 ~ 2000 이다.

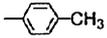
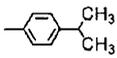
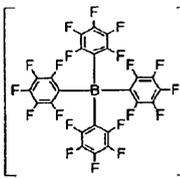
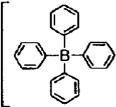
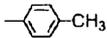
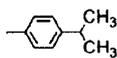
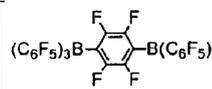
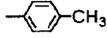
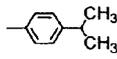
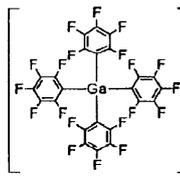
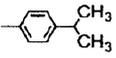
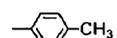
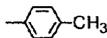
[0226] 상기 범위 내이면, 정전하 및 부전하가 충분히 비국재화하고, 전자 수용능이 양호하고, 또 전하 수송의 방해가 되기 어려운 점에서 바람직하다.

[0227]

이하에, 본 발명에 적합한 전자 수용성 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

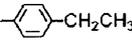
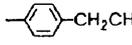
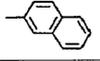
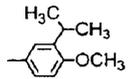
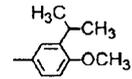
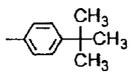
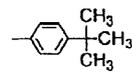
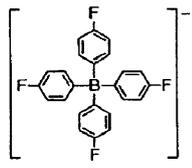
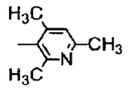
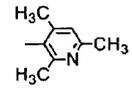
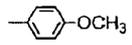
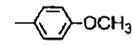
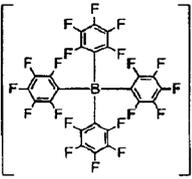
표 1



번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ^{n₁-}
A-1	I			
A-2	I			
A-3	I			
A-4	I			
A-5	I			PF ₆ ⁻
A-6	I			SbF ₆ ⁻
A-7	I			BF ₄ ⁻
A-8	I			ClO ₄ ⁻
A-9	I			I ⁻

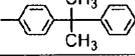
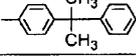
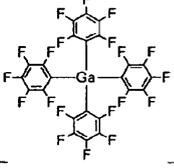
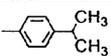
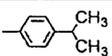
[0228]

표 2

번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-10	I			CF ₃ SO ₃ ⁻
A-11	I			CH ₃ CO ₂ ⁻
A-12	I			AsF ₆ ⁻
A-13	I			BF ₄ ⁻
A-14	I			
A-15	I			NO ₃ ⁻
A-16	I			CH ₃ O-SO ₂ ⁻
A-17	I			PF ₆ ⁻
A-18	I			
A-19	I			
A-20	I			GaF ₄ ⁻

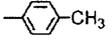
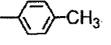
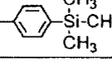
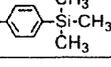
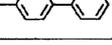
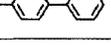
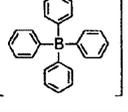
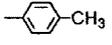
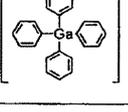
[0229]

표 3

번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-21	I			IO ₃ ⁻
A-22	I			Cl ⁻
A-23	I			Br ⁻
A-24	I			PF ₆ ⁻
A-25	I			CF ₃ CO ₂ ⁻
A-26	I			F ⁻
A-27	I			SO ₄ ²⁻
A-28	I			NO ₃ ⁻
A-29	I			BF ₄ ⁻
A-30	I			ClO ₄ ⁻
A-31	I			
A-32	I			NO ₃ ⁻
A-33	I			PF ₆ ⁻

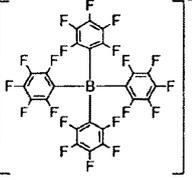
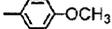
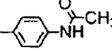
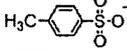
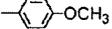
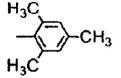
[0230]

표 4

번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-34	I			Cl ⁻
A-35	I			CF ₃ CF ₂ SO ₃ ⁻
A-36	I			
A-37	I	-CH ₃		
A-38	I			NO ₃ ⁻
A-39	I		-CH=CH ₂	ClO ₄ ⁻
A-40	I		-CH ₂ -C≡CH	
A-41	I			PF ₆ ⁻
A-42	I	-CF ₂ CF ₃		
A-43	I			I ⁻
A-44	I	-CF ₃		BF ₄ ⁻
A-45	I		-CF ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
A-46	I		-CF ₃	GaF ₄ ⁻

[0231]

표 5

번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-47	I		-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	
A-48	I		-CH ₃	Br ⁻
A-49	I			BrO ₄ ⁻
A-50	I	-CH ₂ CH ₃		NO ₂ ⁻
A-51	I			CF ₃ SO ₃ ⁻
A-52	I	-CH ₂ -CH=CH ₂		PO ₄ ³⁻
A-53	I	-CH ₂ O-CH ₃		OH ⁻
A-54	I			CF ₃ CO ₂ ⁻
A-55	I			CH ₃ CO ₂ ⁻
A-56	I		-OH	
A-57	I	-OCH ₂ CH ₃		BF ₄ ⁻
A-58	I			PF ₆ ⁻
A-59	I	-OH		OH ⁻

[0232]

표 6

번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-60	I			CF ₃ CO ₂ ⁻
A-61	I			NO ₃ ⁻
A-62	I			H ₃ C-C ₆ H ₄ -SO ₂ ⁻
A-63	I	-CH ₂ CH ₃		SbF ₆ ⁻
A-64	I		-OCH ₃	
A-65	Br			BF ₄ ⁻
A-66	Br			PF ₆ ⁻
A-67	Br			Br ⁻
A-68	Br			CF ₃ CF ₂ SO ₃ ⁻
A-69	Br			
A-70	Br			ClO ₄ ⁻
A-71	Br		-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	GaF ₄ ⁻

[0233]

표 7

번호	A ₁	-R ⁶	-R ⁷	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-72	Br		-CF ₂ CF ₂ CF ₃	SO ₄ ²⁻
A-73	Br			CF ₃ CO ₂ ⁻
A-74	Br		-CH=CH ₂	
A-75	Cl			PF ₆ ⁻
A-76	Cl	-CH ₂ CH ₃		Cl ⁻
A-77	Cl			CF ₃ CO ₂ ⁻

[0234]

표 8

번호	$[R^6-A^1-R^7]^+$	Z_1^{n1-}
A-78		SO_4^{2-}
A-79		
A-80		BF_4^-
A-81		PF_6^-
A-82		$CF_3CO_2^-$
A-83		

[0235]

[0236]

본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 상기와 같은 전자 수용성 화합물의 1 종을 단독으로 포함하고 있어도 되고, 또 2 종 이상을 임의의 조합, 및 비율로 포함하고 있어도 된다.

[0237]

본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물이 전자 수용성 화합물을 포함하는 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 전자 수용성 화합물의 함유량은 통상적으로 0.0005 질량% 이상, 바람직하게는 0.001 질량% 이상이고, 통상적으로 20 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하이다. 또, 유기 전계 발광 소자용 조성물 중의 본 발명의 중합체에 대한 전자 수용성 화합물의 비율은, 통상적으로 0.5 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상이며, 통상적으로 80 질량% 이하, 바람직하게는 60 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

[0238]

유기 전계 발광 소자용 조성물 중의 전자 수용성 화합물의 함유량이 상기 하한 이상이면, 중합체로부터 전자 수용체가 전자를 수용하고, 형성한 유기층이 저저항화하기 때문에 바람직하고, 상기 상한 이하이면, 형성한 유기층에 결함이 잘 발생하지 않고, 또 막두께 불균일이 잘 발생하지 않기 때문에 바람직하다.

[0239]

<카티온 라디칼 화합물>

[0240]

본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은 또한 카티온 라디칼 화합물을 함유하고 있어도 된다.

[0241]

카티온 라디칼 화합물로는, 정공 수송성 화합물로부터 1 전자 제거한 화학종인 카티온 라디칼과, 카운터 아니온으로 이루어지는 이온 화합물이 바람직하다. 단, 카티온 라디칼이 정공 수송성의 고분자 화합물 유래인 경우, 카티온 라디칼은 고분자 화합물의 반복 단위로부터 1 전자 제거한 구조가 된다.

[0242]

카티온 라디칼로는, 정공 수송성 화합물로서 전술한 화합물로부터 1 전자 제거한 화학종인 것이 바람직하다. 정공 수송성 화합물로서 바람직한 화합물로부터 1 전자 제거한 화학종인 것이, 비정질성, 가시광의 투과율, 내열성, 및 용해성 등의 점에서 적합하다.

[0243]

여기서, 카티온 라디칼 화합물은, 전술한 정공 수송성 화합물과 전술한 전자 수용성 화합물을 혼합함으로써 생성시킬 수 있다. 즉, 전술한 정공 수송성 화합물과 전술한 전자 수용성 화합물을 혼합함으로써, 정공 수송성 화합물로부터 전자 수용성 화합물로 전자 이동이 일어나, 정공 수송성 화합물의 카티온 라디칼과 카운터 아

니온으로 이루어지는 카티온 이온 화합물이 생성된다.

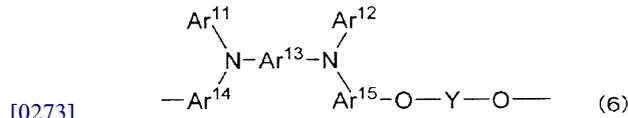
- [0244] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물이 카티온 라디칼 화합물을 포함하는 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 카티온 라디칼 화합물의 함유량은 통상적으로 0.0005 질량% 이상, 바람직하게는 0.001 질량% 이상이고, 통상적으로 40 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하이다. 카티온 라디칼 화합물의 함유량이 상기 하한 이상이면, 형성한 유기층이 저저항화하기 때문에 바람직하고, 상기 상한 이하이면, 형성한 유기층에 결함이 잘 발생하지 않고, 또 막두께 불균일이 잘 발생하지 않기 때문에 바람직하다.
- [0245] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물에는, 상기 성분 이외에, 후술하는 정공 주입층 형성용 조성물이나 정공 수송층 형성용 조성물에 포함되는 성분을, 후술하는 함유량으로 함유하고 있어도 된다.
- [0246] [유기 전계 발광 소자]
- [0247] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 기판 상에, 양극 및 음극과, 그 양극과 그 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 유기층이, 본 발명의 중합체를 포함하는 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성된 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0248] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 습식 막 형성법에 의해 형성된 층은, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 일방인 것이 바람직하고, 특히, 이 유기층이 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을 구비하고, 이들 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층 전부가 습식 막 형성법에 의해 형성된 층인 것이 바람직하다.
- [0249] 본 발명에 있어서 습식 막 형성법이란, 막 형성 방법, 즉, 도포 방법으로서, 예를 들어, 스핀 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 바 코트법, 블레이드 코트법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 캐필러리 코트법, 잉크젯법, 노즐 프린팅법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 플렉소 인쇄법 등의 습식으로 막 형성시키는 방법을 채용하고, 이 도포막을 건조시켜 막 형성을 실시하는 방법을 말한다. 이들 막 형성 방법 중에서도, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법, 노즐 프린팅법 등이 바람직하다.
- [0250] 이하에, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 층 구성 및 그 일반적 형성 방법 등의 실시형태의 일례를 도 1 을 참조하여 설명한다.
- [0251] 도 1 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자 (10) 의 구조예를 나타내는 단면의 모식도이며, 도 1 에 있어서, 1 은 기판, 2 는 양극, 3 은 정공 주입층, 4 는 정공 수송층, 5 는 발광층, 6 은 정공 지지층, 7 은 전자 수송층, 8 은 전자 주입층, 9 는 음극을 각각 나타낸다.
- [0252] {기판}
- [0253] 기판 (1) 은, 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것이며, 통상적으로, 석영이나 유리의 판, 금속판이나 금속 박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 이들 중, 유리판이나, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지의 판이 바람직하다. 기판은, 외기에 의한 유기 전계 발광 소자의 열화가 잘 일어나지 않기 때문에 가스 배리어성이 높은 재질로 하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 특히 합성 수지계 기판 등과 같이 가스 배리어성이 낮은 재질을 사용하는 경우에는, 기판의 적어도 편면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성하여 가스 배리어성을 올리는 것이 바람직하다.
- [0254] {양극}
- [0255] 양극 (2) 은, 발광층 (5) 측의 층에 정공을 주입하는 기능을 담당한다.
- [0256] 양극 (2) 은, 통상적으로, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속; 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 금속 산화물; 요오드화구리 등의 할로겐화 금속; 카본 블랙 및 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다.
- [0257] 양극 (2) 의 형성은, 통상적으로, 스퍼터링법, 진공 증착법 등의 건식법에 의해 실시되는 경우가 많다. 또, 은 등의 금속 미립자, 요오드화구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자, 도전성 고분자 미분말 등을 사용하여 양극을 형성하는 경우에는, 적당한 바인더 수지 용액에 분산시켜, 기판 상에 도포함으로써 형성할 수도 있다. 또, 도전성 고분자의 경우에는, 전해 중합에 의해 직접 기판 상에 박막을 형성하거나, 기판 상에 도전성 고분자를 도포하여 양극을 형성할 수도 있다 (Appl. Phys. Lett., 60 권, 2711 페이지, 1992 년).
- [0258] 양극 (2) 은, 통상적으로 단층 구조이지만, 적절히 적층 구조로 해도 된다. 양극 (2) 이 적층 구조인 경우,

1 층째의 양극 상에 상이한 도전 재료를 적층해도 된다.

- [0259] 양극 (2) 의 두께는, 필요한 투명성과 재질 등에 따라 정하면 된다. 특히 높은 투명성이 필요한 경우에는, 가시광의 투과율이 60 % 이상이 되는 두께가 바람직하고, 80 % 이상이 되는 두께가 더욱 바람직하다. 양극 (2) 의 두께는, 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 또, 통상적으로 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하로 하는 것이 바람직하다. 한편, 투명성이 불필요한 경우에는, 양극 (2) 의 두께는 필요한 강도 등에 따라 임의로 두께로 하면 되고, 이 경우, 양극 (2) 은 기관과 동일한 두께여도 된다.
- [0260] 양극 (2) 의 표면에 다른 층을 막 형성하는 경우에는, 막 형성 전에, 자외선/오존, 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마 등의 처리를 실시함으로써, 양극 (2) 상의 불순물을 제거함과 함께, 그 이온화 포텐셜을 조정하여 정공 주입성을 향상시켜 두는 것이 바람직하다.
- [0261] {정공 주입층}
- [0262] 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측에 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층은, 통상적으로 정공 주입 수송층 또는 정공 수송층이라고 불린다. 그리고, 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측에 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이 2 층 이상 있는 경우에, 보다 양극측에 가까운 쪽의 층을 정공 주입층 (3) 이라고 부르는 경우가 있다. 정공 주입층 (3) 은, 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 측에 정공을 수송하는 기능을 강화하는 점에서, 형성하는 것이 바람직하다. 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우, 통상적으로 정공 주입층 (3) 은 양극 (2) 상에 형성된다.
- [0263] 정공 주입층 (3) 의 막두께는, 통상적으로 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상, 또, 통상적으로 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하이다.
- [0264] 정공 주입층의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 막 형성법이어도 된다. 막 형성성이 우수한 점에서는, 습식 막 형성법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0265] 정공 주입층 (3) 은, 정공 수송성 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 정공 수송성 화합물과 전자 수용성 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 나아가서는, 정공 주입층 중에 카티온 라디칼 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 카티온 라디칼 화합물과 정공 수송성 화합물을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0266] 이하에, 일반적인 정공 주입층의 형성 방법에 대하여 설명하지만, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 정공 주입층은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성되는 것이 바람직하다.
- [0267] <정공 수송성 화합물>
- [0268] 정공 주입층 형성용 조성물은, 통상적으로, 정공 주입층 (3) 이 되는 정공 수송성 화합물을 함유한다. 또, 습식 막 형성법의 경우에는, 통상적으로, 또한 용매도 함유한다. 정공 주입층 형성용 조성물은, 정공 수송성이 높고, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 것이 바람직하다. 이 때문에, 정공 이동도가 크고, 트랩이 되는 불순물이 제조시나 사용시 등에 잘 발생하지 않는 것이 바람직하다. 또, 안정성이 우수하고, 이온화 포텐셜이 작고, 가시광에 대한 투명성이 높은 것이 바람직하다. 특히, 정공 주입층이 발광층과 접하는 경우에는, 발광층으로부터의 발광을 소광하지 않는 것이나 발광층과 엑시플렉스를 형성하여, 발광 효율을 저하시키지 않는 것이 바람직하다.
- [0269] 정공 수송성 화합물로는, 양극으로부터 정공 주입층으로의 전하 주입 장벽의 관점에서, 4.5 eV ~ 6.0 eV 의 이온화 포텐셜을 갖는 화합물이 바람직하다. 정공 수송성 화합물의 예로는, 방향족 아민계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 포르피린계 화합물, 올리고 티오펜계 화합물, 폴리티오펜계 화합물, 벤질페닐계 화합물, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 하이drazone계 화합물, 실라잔계 화합물, 퀴나크리돈계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0270] 상기 서술한 예시 화합물 중, 비정질성 및 가시광 투과성의 점에서, 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 방향족 3 급 아민 화합물이 특히 바람직하다. 여기서, 방향족 3 급 아민 화합물이란, 방향족 3 급 아민 구조를 갖는 화합물로서, 방향족 3 급 아민 유래의 기를 갖는 화합물도 포함한다.
- [0271] 방향족 3 급 아민 화합물의 종류는, 특별히 제한되지 않지만, 표면 평활화 효과에 의해 균일한 발광을 얻기 쉬운 점에서, 중량 평균 분자량이 1000 이상, 1000000 이하의 고분자 화합물 (반복 단위가 이어지는 중합형 화합물) 을 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 바람직한 예로는, 하기 식 (6) 으로

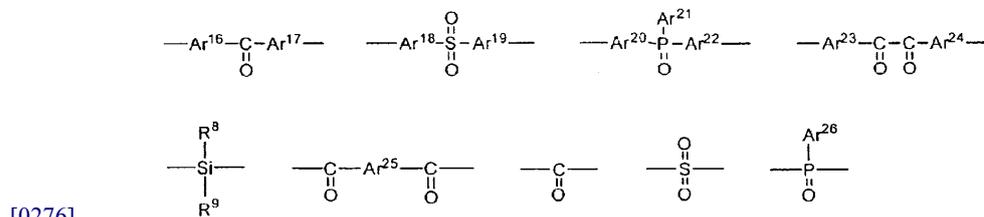
나타내는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0272] [화학식 14]



[0274] (식 (6) 중, Ar¹¹ 및 Ar¹² 는 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar¹³ ~ Ar¹⁵ 는 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Y 는, 하기에 나타내는 연결기군 중에서 선택되는 연결기를 나타낸다. 또, Ar¹¹ ~ Ar¹⁵ 중, 동일한 N 원자에 결합하는 2 개의 기는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.)

[0275] [화학식 15]



[0277] (상기 각 식 중, Ar¹⁶ ~ Ar²⁶ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다. R⁸ 및 R⁹ 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다.)

[0278] Ar¹⁶ ~ Ar²⁶ 의 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소 고리기로는, 고분자 화합물의 용해성, 내열성, 정공 주입 수송성의 점에서, 1 개 또는 2 개의 유리 원자기를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리가 바람직하고, 1 개 또는 2 개의 유리 원자기를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리가 더욱 바람직하다.

[0279] 식 (6) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 구체예로는, 국제 공개 제2005/089024 호에 기재된 것 등을 들 수 있다.

[0280] 정공 주입층 (3) 에는, 정공 수송성 화합물의 산화에 의해, 정공 주입층의 도전율을 향상시킬 수 있기 때문에, 전술한 전자 수송성 화합물이나, 전술한 카티온 라디칼 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0281] PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000년, 12 권, 481 페이지) 나 에머랄딘염산염 (J. Phys. Chem., 1990년, 94 권, 7716 페이지) 등의 고분자 화합물 유래의 카티온 라디칼 화합물은, 산화 중합 (탈수소 중합) 함으로써 생성된다.

[0282] 여기서 말하는 산화 중합은, 모노머를 산성 용액 중에서, 퍼옥소2황산염 등을 사용하여 화학적으로, 또는, 전기 화학적으로 산화하는 것이다. 이 산화 중합 (탈수소 중합) 의 경우, 모노머가 산화됨으로써 고분자화됨과 함께, 산성 용액 유래의 아니온을 카운터 아니온으로 하는, 고분자의 반복 단위로부터 1 전자 제거된 카티온 라디칼이 생성된다.

[0283] <습식 막 형성법에 의한 정공 주입층의 형성>

[0284] 습식 막 형성법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우, 통상적으로, 정공 주입층이 되는 재료를 가용인 용매 (정공 주입층용 용매) 와 혼합하여 막 형성용의 조성물 (정공 주입층 형성용 조성물) 을 조제하고, 이 정공 주입층 형성용 조성물을 정공 주입층의 하층에 해당하는 층 (통상적으로는, 양극) 상에 도포하여 막 형성하고, 건조시킴으로써 형성한다.

[0285] 정공 주입층 형성용 조성물 중에 있어서의 정공 수송성 화합물의 농도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 막두께의 균일성의 점에서는, 낮은 쪽이 바람직하고, 또, 한편, 정공 주입층에 결합이 잘

발생하지 않는 점에서는, 높은 쪽이 바람직하다. 구체적으로는, 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 또, 한편, 70 질량% 이하인 것이 바람직하고, 60 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0286] 용매로는, 예를 들어, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 아미드계 용매 등을 들 수 있다.
- [0287] 에테르계 용매로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르 및 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등을 들 수 있다.
- [0288] 에스테르계 용매로는, 예를 들어, 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0289] 방향족 탄화수소계 용매로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥실벤젠, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 메틸나프탈렌 등을 들 수 있다. 아미드계 용매로는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.
- [0290] 이들 외에, 디메틸술폰시드 등도 사용할 수 있다.
- [0291] 정공 주입층 (3) 의 습식 막 형성법에 의한 형성은, 통상적으로, 정공 주입층 형성용 조성물을 조제 후에, 이것을 정공 주입층 (3) 의 하층에 해당하는 층 (통상적으로는, 양극 (2)) 상에 도포 막 형성하고, 건조시킴으로써 실시된다.
- [0292] 정공 주입층 (3) 은, 통상적으로, 막 형성 후에, 가열이나 감압 건조 등에 의해 도포막을 건조시킨다.
- [0293] <진공 증착법에 의한 정공 주입층의 형성>
- [0294] 진공 증착법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 통상적으로, 정공 주입층 (3) 의 구성 재료 (전술한 정공 수송성 화합물, 전자 수용성 화합물 등) 의 1 종류 또는 2 종류 이상을 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣고 (2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상적으로 각각을 다른 도가니에 넣고), 진공 용기 내를 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한 후, 도가니를 가열하여 (2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상적으로 각각의 도가니를 가열하여), 도가니 내의 재료의 증발량을 제어하면서 증발시키고 (2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상적으로 각각 독립적으로 증발량을 제어하면서 증발시키고), 도가니에 마주 보고 놓여진 기관 상의 양극 상에 정공 주입층을 형성한다. 또한, 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 그들의 혼합물을 도가니에 넣고, 가열, 증발시켜 정공 주입층을 형성할 수도 있다.
- [0295] 증착시의 진공도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상적으로 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 이상, 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 이하이다. 증착 속도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상적으로 0.1 Å/초 이상, 5.0 Å/초 이하이다. 증착시의 막 형성 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 °C 이상, 50 °C 이하에서 실시된다.
- [0296] 또한, 정공 주입층 (3) 은, 후술하는 정공 수송층 (4) 과 마찬가지로 가교되어 있어도 된다.
- [0297] {정공 수송층}
- [0298] 정공 수송층 (4) 은, 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측에 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이다. 정공 수송층 (4) 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에서는, 필수 층은 아니지만, 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 에 정공을 수송하는 기능을 강화하는 점에서는, 이 층을 형성하는 것이 바람직하다. 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우, 통상적으로, 정공 수송층 (4) 은, 양극 (2) 과 발광층 (5) 의 사이에 형성된다. 또, 상기 서술한 정공 주입층 (3) 이 있는 경우에는, 정공 주입층 (3) 과 발광층 (5) 의 사이에 형성된다.
- [0299] 정공 수송층 (4) 의 막두께는, 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 또, 한편, 통상적으로 300 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0300] 정공 수송층 (4) 의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 막 형성법이어도 된다. 막 형성성이 우수

한 점에서는, 습식 막 형성법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

- [0301] 이하에 일반적인 정공 수송층의 형성 방법에 대하여 설명하는데, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 정공 수송층은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 막 형성법에 의해 형성되는 것이 바람직하다.
- [0302] 정공 수송층 (4) 은, 통상적으로, 정공 수송성 화합물을 함유한다. 정공 수송층 (4) 에 포함되는 정공 수송성 화합물로는, 특히, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는, 2 개 이상의 3 급 아민을 포함하고 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4''-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민 화합물 (J. Lumin., 72-74 권, 985 페이지, 1997년), 트리페닐아민의 4 량체로 이루어지는 방향족 아민 화합물 (Chem. Commun., 2175 페이지, 1996년), 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 스피로 화합물 (Synth. Metals, 91 권, 209 페이지, 1997년), 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 등의 카르바졸 유도체 등을 들 수 있다. 또, 예를 들어 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐트리페닐아민 (일본 공개특허공보 평7-53953호), 테트라페닐벤지딘을 함유하는 폴리아릴렌에테르술폰 (Polym. Adv. Tech., 7 권, 33 페이지, 1996년) 등도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0303] <습식 막 형성법에 의한 정공 수송층의 형성>
- [0304] 습식 막 형성법으로 정공 수송층을 형성하는 경우에는, 통상적으로, 상기 서술한 정공 주입층을 습식 막 형성법으로 형성하는 경우와 동일하게 하여, 정공 주입층 형성용 조성물 대신에 정공 수송층 형성용 조성물을 사용하여 형성시킨다.
- [0305] 습식 막 형성법으로 정공 수송층을 형성하는 경우에는, 통상적으로 정공 수송층 형성용 조성물은, 또한 용매를 함유한다. 정공 수송층 형성용 조성물에 사용하는 용매는, 상기 서술한 정공 주입층 형성용 조성물에서 사용하는 용매와 동일한 용매를 사용할 수 있다.
- [0306] 정공 수송층 형성용 조성물 중에 있어서의 정공 수송성 화합물의 농도는, 정공 주입층 형성용 조성물 중에 있어서의 정공 수송성 화합물의 농도와 동일한 범위로 할 수 있다.
- [0307] 정공 수송층의 습식 막 형성법에 의한 형성은, 진술한 정공 주입층 막 형성법과 동일하게 실시할 수 있다.
- [0308] <진공 증착법에 의한 정공 수송층의 형성>
- [0309] 진공 증착법으로 정공 수송층을 형성하는 경우에 대해서도, 통상적으로, 상기 서술한 정공 주입층을 진공 증착법으로 형성하는 경우와 동일하게 하여, 정공 주입층 형성용 조성물 대신에 정공 수송층 형성용 조성물을 사용하여 형성시킬 수 있다. 증착시의 진공도, 증착 속도 및 온도 등의 막 형성 조건 등은, 상기 정공 주입층의 진공 증착시와 동일한 조건으로 막 형성할 수 있다.
- [0310] {발광층}
- [0311] 발광층 (5) 은, 1 쌍의 전극간에 전계가 부여되었을 때에, 양극 (2) 으로부터 주입되는 정공과 음극 (9) 으로부터 주입되는 전자가 재결합함으로써 여기되고, 발광하는 기능을 담당하는 층이다. 발광층 (5) 은, 양극 (2) 과 음극 (9) 의 사이에 형성되는 층이며, 발광층은, 양극 상에 정공 주입층이 있는 경우에는, 정공 주입층과 음극의 사이에 형성되고, 양극 상에 정공 수송층이 있는 경우에는, 정공 수송층과 음극의 사이에 형성된다.
- [0312] 발광층 (5) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 막에 결함이 잘 발생하지 않는 점에서는 두꺼운 쪽이 바람직하고, 또, 한편, 얇은 쪽이 저구동 전압으로 하기 쉬운 점에서 바람직하다. 이 때문에, 3 nm 이상인 것이 바람직하고, 5 nm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 또, 한편, 통상적으로 200 nm 이하인 것이 바람직하고, 100 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0313] 발광층 (5) 은, 적어도, 발광의 성질을 갖는 재료 (발광 재료) 를 함유함과 함께, 바람직하게는, 전하 수송성을 갖는 재료 (전하 수송성 재료) 를 함유한다.
- [0314] <발광 재료>
- [0315] 발광 재료는, 원하는 발광 파장으로 발광하고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한은 특별히 제한은 없고, 공지된 발광 재료를 적용 가능하다. 발광 재료는, 형광 발광 재료여도 되고, 인광 발광 재료여도 되지만, 발광 효율이 양호한 재료가 바람직하며, 내부 양자 효율의 관점에서 인광 발광 재료가 바람직하다.

- [0316] 형광 발광 재료로는, 예를 들어, 이하의 재료를 들 수 있다.
- [0317] 청색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (청색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, 나프탈렌, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 쿠마린, 크리센, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0318] 녹색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (녹색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, 퀴나크리돈 유도체, 쿠마린 유도체, $Al(C_6H_5NO)_3$ 등의 알루미늄 착물 등을 들 수 있다.
- [0319] 황색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (황색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, 루브렌, 페리미돈 유도체 등을 들 수 있다.
- [0320] 적색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (적색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, DCM (4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란) 계 화합물, 벤조피란 유도체, 로다민 유도체, 벤조티오잔텐 유도체, 아자벤조티오잔텐 등을 들 수 있다.
- [0321] 또, 인광 발광 재료로는, 예를 들어, 장주기형 주기표의 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속을 포함하는 유기 금속 착물 등을 들 수 있다. 주기표의 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서, 바람직하게는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 등을 들 수 있다.
- [0322] 유기 금속 착물의 배위자로는, (헤테로)아릴피리딘 배위자, (헤테로)아릴피라졸 배위자 등의 (헤테로)아릴기와 피리딘, 피라졸, 페난트롤린 등이 연결한 배위자가 바람직하고, 특히 페닐피리딘 배위자, 페닐피라졸 배위자가 바람직하다. 여기서, (헤테로)아릴이란, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.
- [0323] 바람직한 인광 발광 재료로서, 구체적으로는, 예를 들어, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄 등의 페닐피리딘 착물 및 옥타에틸백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타에틸팔라듐포르피린, 옥타페닐팔라듐포르피린 등의 포르피린 착물 등을 들 수 있다.
- [0324] 고분자계의 발광 재료로는, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일), 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-코-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐))디페닐아민)], 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-코-(1,4-벤조-2(2,1'-3)-트리아졸)] 등의 폴리플루오렌계 재료, 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] 등의 폴리페닐렌비닐렌계 재료를 들 수 있다.
- [0325] <전하 수송성 재료>
- [0326] 전하 수송성 재료는, 정전하 (정공) 또는 부전하 (전자) 수송성을 갖는 재료이며, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 특별히 제한은 없고, 공지된 발광 재료를 적용 가능하다.
- [0327] 전하 수송성 재료는, 종래, 유기 전계 발광 소자의 발광층에 이용되고 있는 화합물 등을 사용할 수 있으며, 특히, 발광층의 호스트 재료로서 사용되고 있는 화합물이 바람직하다.
- [0328] 전하 수송성 재료로는, 구체적으로는, 방향족 아민계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 포르피린계 화합물, 올리고 티오펜계 화합물, 폴리티오펜계 화합물, 벤질페닐계 화합물, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 하이드라존계 화합물, 실라잔계 화합물, 실라나민계 화합물, 포스파민계 화합물, 퀴나크리돈계 화합물 등의 정공 주입층의 정공 수송성 화합물로서 예시한 화합물 등을 들 수 있는 것 외에, 안트라센계 화합물, 피렌계 화합물, 카르바졸계 화합물, 피리딘계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 실롤계 화합물 등의 전자 수송성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0329] 또, 예를 들어, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는 2 개 이상의 3 급 아민을 포함하고 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4''-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민계 화합물 (J. Lumin., 72-74 권, 985 페이지, 1997년), 트리페닐아민의 4 량체로 이루어지는 방향족 아민계 화합물 (Chem. Commun., 2175 페이지, 1996년), 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 플루오렌계 화합물 (Synth. Metals, 91 권, 209 페이지, 1997년), 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 등의 카르바졸계 화합물 등의 정공 수송층의 정공 수송성 화합물로서 예시한 화합물 등도 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 이 외에, 2-(4-비페닐릴)-5-(p-터설부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (tBu-PBD), 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸 (BND) 등의 옥사디아졸계 화합물, 2,5-비스(6'-(2',2''-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 (PyPySPyPy) 등의 실롤계 화합물, 바소페난트롤린 (BPhen), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP, 바소큐프로인) 등의

페난트롤린계 화합물 등도 들 수 있다.

- [0330] <습식 막 형성법에 의한 발광층의 형성>
- [0331] 발광층의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 막 형성법이어도 되지만, 막 형성성이 우수한 점에서, 습식 막 형성법이 바람직하고, 스핀 코트법 및 잉크젯법이 더욱 바람직하다. 특히, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여, 발광층의 하층이 되는 정공 주입층 또는 정공 수송층을 형성하면, 습식 막 형성법에 의한 적층화가 용이하기 때문에, 습식 막 형성법을 채용하는 것이 바람직하다. 습식 막 형성법에 의해 발광층을 형성하는 경우에는, 통상적으로, 상기 서술한 정공 주입층을 습식 막 형성법으로 형성하는 경우와 동일하게 하여, 정공 주입층 형성용 조성물 대신에, 발광층이 되는 재료를 가용인 용매 (발광층용 용매) 와 혼합하여 조제한 발광층 형성용 조성물을 사용하여 형성한다.
- [0332] 용매로는, 예를 들어, 정공 주입층의 형성에 대해서 예시한 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 방향족 탄화수소계 용매, 아미드계 용매 외에, 알칸계 용매, 할로겐화 방향족 탄화수소계 용매, 지방족 알코올계 용매, 지환족 알코올계 용매, 지방족 케톤계 용매 및 지환족 케톤계 용매 등을 들 수 있다. 이하에 용매의 구체예를 들지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0333] 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르계 용매; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르계 용매; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르계 용매; 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 테트라린, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매; n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린, 비시클로헥산 등의 알칸계 용매; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠의 할로겐화 방향족 탄화수소계 용매; 부탄올, 헥산올 등의 지방족 알코올계 용매; 시클로헥산올, 시클로옥타올 등의 지환족 알코올계 용매; 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤계 용매; 시클로헥산논, 시클로옥타논, 펜콘 등의 지환족 케톤계 용매 등을 들 수 있다. 이들 중, 알칸계 용매 및 방향족 탄화수소계 용매가 특히 바람직하다.
- [0334] {정공 저지층}
- [0335] 발광층 (5) 과 후술하는 전자 주입층 (8) 의 사이에, 정공 저지층 (6) 을 형성해도 된다. 정공 저지층 (6) 은, 발광층 (5) 상에, 발광층 (5) 의 음극 (9) 측의 계면에 접하도록 적층되는 층이다.
- [0336] 이 정공 저지층 (6) 은, 양극 (2) 으로부터 이동해 오는 정공을 음극 (9) 에 도달하는 것을 저지하는 역할과, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송하는 역할을 갖는다. 정공 저지층 (6) 을 구성하는 재료에 요구되는 물성으로는, 전자 이동도가 높고 정공 이동도가 낮은 것, 에너지 갭 (HOMO, LUMO 의 차) 이 큰 것, 여기 삼중항 준위 (T1) 가 높은 것을 들 수 있다.
- [0337] 이와 같은 조건을 만족하는 정공 저지층의 재료로는, 예를 들어, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)(페놀라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)(트리페닐실라놀라토)알루미늄 등의 혼합 배위자 착물, 비스(2-메틸-8-퀴놀라토)알루미늄- μ -옥소-비스-(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄 2 핵 금속 착물 등의 금속 착물, 디스티릴비페닐 유도체 등의 스티릴 화합물 (일본 공개특허공보 평11-242996호), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체 (일본 공개특허공보 평7-41759호), 바소큐프로인 등의 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평10-79297호) 등을 들 수 있다. 또한, 국제 공개 제2005/022962호에 기재된 2, 4, 6 위치가 치환된 피리딘 고리를 적어도 1 개 갖는 화합물도, 정공 저지층의 재료로서 바람직하다.
- [0338] 정공 저지층 (6) 의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 습식 막 형성법, 증착법이나, 그 밖의 방법으로 형성할 수 있다.
- [0339] 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 통상적으로 0.3 nm 이상, 바람직하게는 0.5 nm 이상이며, 또, 통상적으로 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하이다.
- [0340] {전자 수송층}
- [0341] 전자 수송층 (7) 은 소자의 전류 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 발광층 (5) 과 전자 주입층 (8) 의 사이에 형성된다.

- [0342] 전자 수송층 (7) 은, 전계가 부여된 전극간에 있어서 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다. 전자 수송층 (7) 에 사용되는 전자 수송성 화합물로는, 음극 (9) 또는 전자 주입층 (8) 으로부터의 전자 주입 효율이 높고, 또한, 높은 전자 이동도를 갖고, 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물인 것이 필요하다.
- [0343] 전자 수송층에 사용하는 전자 수송성 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물 (일본 공개특허공보 소59-194393호), 10-하이드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3-하이드록시플라본 금속 착물, 5-하이드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸틸벤젠 (미국 특허 제5645948호), 퀴녹살린 화합물 (일본 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n 형 수소화 비정질 탄화실리콘, n 형 황화아연, n 형 셀렌화아연 등을 들 수 있다.
- [0344] 전자 수송층 (7) 의 막두께는, 통상적으로 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상이며, 또, 통상적으로 300 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0345] 전자 수송층 (7) 은, 상기와 동일하게 하여 습식 막 형성법, 혹은 진공 증착법에 의해 정공 저지층 (6) 상에 적층함으로써 형성된다. 통상적으로는, 진공 증착법이 이용된다.
- [0346] {전자 주입층}
- [0347] 전자 주입층 (8) 은, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로, 전자 수송층 (7) 또는 발광층 (5) 으로 주입하는 역할을 완수한다.
- [0348] 전자 주입을 효율적으로 실시하려면, 전자 주입층 (8) 을 형성하는 재료는, 일함수가 낮은 금속이 바람직하다. 예로는, 나트륨이나 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨이나 칼슘 등의 알칼리 토금속 등이 사용된다. 그 막두께는 통상적으로 0.1 nm 이상, 5 nm 이하가 바람직하다.
- [0349] 또한, 바소페난트롤린 등의 함질소 복소 고리 화합물이나 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물로 대표되는 유기 전자 수송 재료에, 나트륨, 칼륨, 세슘, 리튬, 루비듐 등의 알칼리 금속을 도프하는 (일본 공개특허공보 평10-270171호, 일본 공개특허공보 2002-100478호, 일본 공개특허공보 2002-100482호 등에 기재) 것도, 전자 주입·수송성이 향상되고 우수한 막질을 양립시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다.
- [0350] 전자 주입층 (8) 의 막두께는 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상, 또, 통상적으로 200 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하의 범위이다.
- [0351] 전자 주입층 (8) 은, 습식 막 형성법 혹은 진공 증착법에 의해, 발광층 (5) 또는 그 위의 정공 저지층 (6) 이나 전자 수송층 (7) 상에 적층함으로써 형성된다.
- [0352] 습식 막 형성법의 경우의 상세한 내용은, 전술한 발광층의 경우와 동일하다.
- [0353] {음극}
- [0354] 음극 (9) 은, 발광층 (5) 측의 층 (전자 주입층 또는 발광층 등) 에 전자를 주입하는 역할을 완수한다.
- [0355] 음극 (9) 의 재료로는, 상기의 양극 (2) 에 사용되는 재료를 이용하는 것이 가능하지만, 효율적으로 전자 주입을 실시하는 데에 있어서는, 일함수가 낮은 금속을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 등의 금속 또는 그들의 합금 등이 사용된다. 구체예로는, 예를 들어, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등의 저일함수의 합금 전극 등을 들 수 있다.
- [0356] 소자의 안정성의 점에서는, 음극 상에, 일함수가 높고, 대기에 대해 안정적인 금속층을 적층하여, 저일함수의 금속으로 이루어지는 음극을 보호하는 것이 바람직하다. 적층하는 금속으로는, 예를 들어, 알루미늄, 은, 동, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속을 들 수 있다.
- [0357] 음극의 막두께는 통상적으로 양극과 동일하다.
- [0358] {그 밖의 층}
- [0359] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않으면, 또한 다른 층을 갖고 있어도 된다. 즉, 양극과 음극의 사이에, 상기 서술한 다른 임의의 층을 갖고 있어도 된다.

[0360] {그 밖의 소자 구성}

[0361] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 상기 서술한 설명과는 반대 구조, 즉, 기관 상에 음극, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 저지층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서로 적층하는 것도 가능하다.

[0362] 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 유기 전계 발광 장치에 적용하는 경우에는, 단일의 유기 전계 발광 소자로서 사용해도 되고, 복수의 유기 전계 발광 소자가 어레이상으로 배치된 구성으로 하여 사용해도 되고, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구성으로 하여 사용해도 된다.

[0363] [유기 EL 표시 장치]

[0364] 본 발명의 유기 전계 발광 소자 표시 장치 (유기 EL 표시 장치) 는, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용한 것이다. 본 발명의 유기 EL 표시 장치의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.

[0365] 예를 들어, 「유기 EL 디스플레이」 (오옴사, 헤세이 16년 8월 20일 발행, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저) 에 기재되어 있는 바와 같은 방법으로, 본 발명의 유기 EL 표시 장치를 형성할 수 있다.

[0366] [유기 EL 조명]

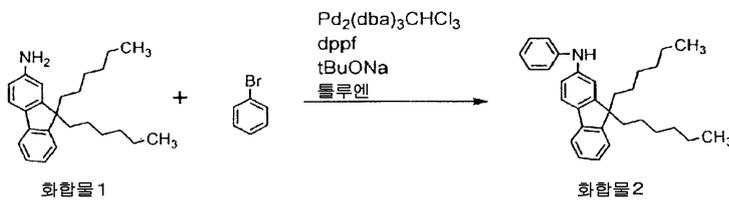
[0367] 본 발명의 유기 전계 발광 소자 조명 (유기 EL 조명) 은, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용한 것이다. 본 발명의 유기 EL 조명의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.

[0368] 실시예

[0369] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니라, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 한 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

[0370] <모노머의 합성>

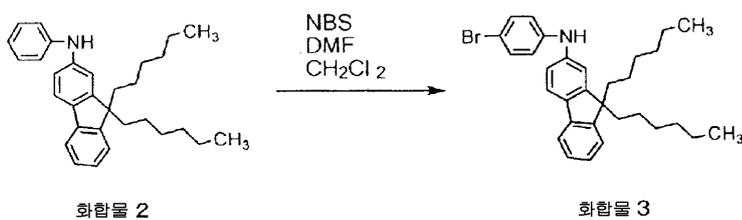
[0371] [화학식 16]



[0372]

[0373] 화합물 1 (10.0 g, 28.61 mmol), 브로모벤젠 (4.27 g, 27.18 mmol) 및 tert-부톡시나트륨 (7.4 g, 77.25 mmol), 톨루엔 (150 ml) 을 투입하고, 계내를 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리텐 아세톤)디플라듐클로로포름 착물 (0.089 g, 0.086 mmol) 의 톨루엔 15 ml 용액에, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센 (0.19 g, 0.344 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 3.0 시간, 가열 환류하였다. 실온까지 방랭한 후, 반응액을 아세트산에틸 (300 ml) 및 식염수 (100 ml) 를 첨가하고 교반 후, 분액하고, 수층을 아세트산에틸 (100 ml × 2 회) 로 추출하고, 유기층을 합하여, 황산마그네슘으로 건조 후, 농축하였다. 또한, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산/염화메틸렌 = 3/1) 로 정제함으로써, 담황색 유상의 화합물 2 (10.4 g) 를 얻었다.

[0374] [화학식 17]

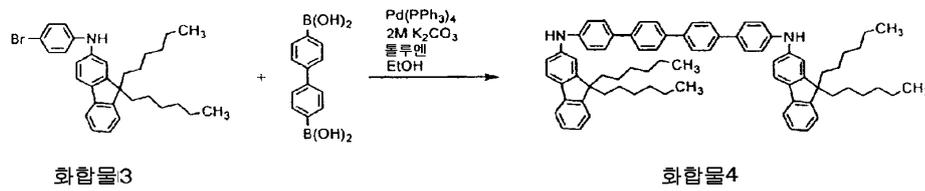


[0375]

[0376] 화합물 2 (10.4 g, 24.43 mmol) 에 N,N-디메틸포름아미드 (200 ml) 및 염화메틸렌 (200 ml) 을 첨가하고, 빙욕에서 냉각시켰다. 여기에 N-브로모숙신아미드 (4.35 g, 24.43 mmol) 의 N,N-디메틸포름아미드 (50 ml) 및 염

화메틸렌 (50 ml) 용액을 적하하고, 교반하면서 3 시간 걸쳐 실온까지 승온하였다. 반응액에 물을 첨가하고, 염화메틸렌으로 추출을 실시하였다. 유기층을 농축하고, 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 헥산/염화메틸렌 = 3/1) 로 정제함으로써, 담황색 유상의 화합물 3 (10.8 g) 을 얻었다.

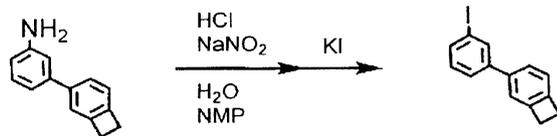
[0377] [화학식 18]



[0378]

[0379] 화합물 3 (15.95 g, 31.61 mmol), 4,4'-비페닐디보론산 (3.9 g, 16.13 mmol), 탄산칼륨 (10.9 g, 79.03 mmol), 및 톨루엔 (120 ml), 에탄올 (60 ml), 물 (40 ml) 을 플라스크에 투입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여 80 °C 까지 가온하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (1.8 g, 1.58 mmol) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 교반하였다. 반응액에 물을 첨가하고, 톨루엔으로 추출을 실시하였다. 유기층을 농축하고, 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 헥산/톨루엔 = 2/1) 에 의해 정제하였다. 계속해서 재차 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : THF/아세트니트릴 = 1/2) 에 의해 정제하였다. 화합물 4 (8.5 g, 수율 52.6 %) 를 얻었다. 화합물 4 의 HPLC 순도는 99.7 면적% 였다.

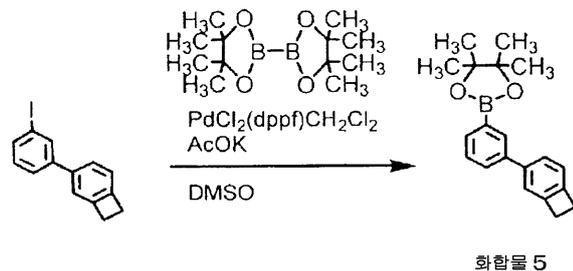
[0380] [화학식 19]



[0381]

[0382] 4-(3-아미노페닐)벤조시클로부텐 (8.77 g, 45 mmol) 및 N-메틸피롤리돈 (60 ml) 을 혼합하고, -5 °C 까지 냉각시켰다. 농염산 (8.59 ml, 99 mmol), 탈염수 (30 ml) 를 첨가하고, 30 분 교반하였다. 계속해서, -5 °C 까지 냉각시킨 아질산나트륨 (3.20 g, 46.35 mmol) 수용액 (30 ml) 을 5 °C 이하에서 첨가하고, 30 분 교반하고, 디아조늄염 용액으로 하였다. 60 °C 로 가열한 요오드화칼륨 (2263 g, 136.35 mmol) 수용액 (400 ml) 에, 상기 디아조늄염 용액을 적하하고, 2 시간 교반하였다. 반응액에, 디클로로메탄을 첨가하여, 추출하고, 물 세정, 티오황산나트륨 용액에 의한 세정 후, 황산마그네슘을 첨가하고, 교반 후, 여과하고, 여과액을 농축하였다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : n-헥산) 에 의해 정제하고, 4-(3-요오드페닐)벤조시클로부텐 (7.8 g, 수율 56.6 %) 을 얻었다.

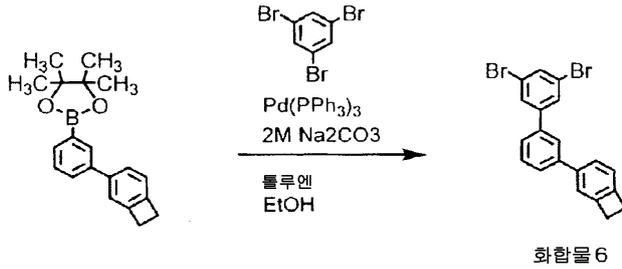
[0383] [화학식 20]



[0384]

[0385] 질소 기류하, 디메틸술폭시드 (100 ml), 4-(3-요오드페닐)벤조시클로부텐 (5.00 g, 16.3 mmol), 비스(피나콜라토)디보론 (5.39 g, 21.2 mmol), 아세트산칼륨 (4.00 g, 40.8 mmol) 을 플라스크에 투입하고, 60 °C 에서 30 분간 교반하였다. 계속해서, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드-디클로로메탄 [PdCl2(dppf)CH2Cl2] (0.33 g, 0.41 mmol) 을 첨가하고, 85 °C 에서 8 시간 가열 교반하였다. 반응액에 톨루엔을 첨가하고, 물 세정하고, 황산마그네슘을 첨가하고, 교반 후, 여과하였다. 여과액에 활성 백토를 첨가하고, 교반 후, 여과하였다. 여과액을 농축하고, 무색 고체의 화합물 6 (4.71 g, 수율 94.2 %) 을 얻었다.

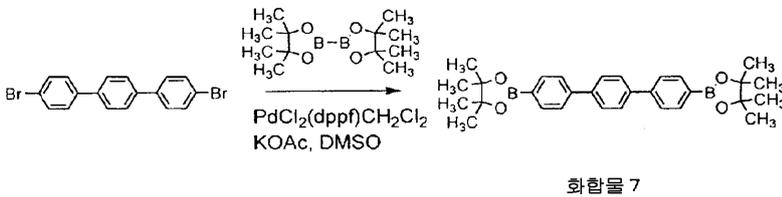
[0386] [화학식 21]



[0387]

[0388] 질소 기류하, 톨루엔 (100 ml), 에탄올 (50 ml), 화합물 6 (4.00 g, 13.1 mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠 (4.11 g, 13.1 mmol), 2 M 의 탄산나트륨 수용액 (50 ml) 을 플라스크에 투입하고, 60 °C 에서 30 분간 가열 교반하였다. 계속해서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.30 g, 0.26 mmol) 을 첨가하고, 2 시간 환류하였다. 반응액에 물을 첨가하고, 톨루엔으로 추출하고, 황산마그네슘 및 활성 백토를 첨가하고, 교반 후, 여과하고, 여과액을 농축하였다. 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : n-헥산 : 톨루엔 = 5 : 1) 에 의해 정제하고, 무색 오일의 화합물 7 (3.89 g, 수율 71.9 %) 을 얻었다.

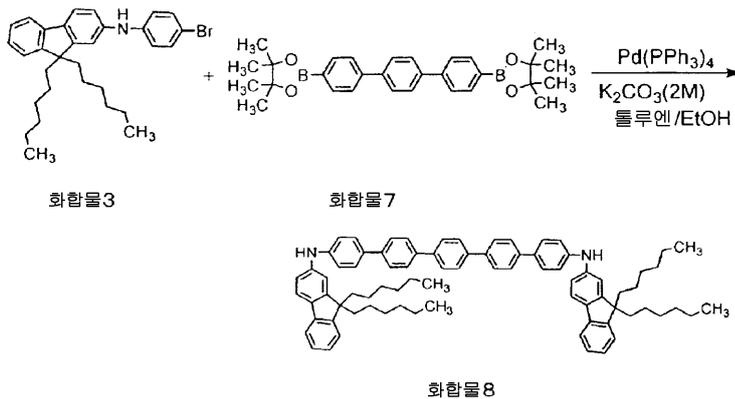
[0389] [화학식 22]



[0390]

[0391] 질소 기류하, 디메틸술폭시드 (300 ml), 4,4''-디브로모-p-터페닐, 3.0 g (7.73 mmol), 비스(피나콜라토)디보론 4.71 g (18.55 mmol), 아세트산칼륨 4.55 g (46.38 mmol) 을 투입하고, 계내를 질소 치환하여, 60 °C 에서 30 분간 교반하였다. 계속해서, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센팔라듐(II)디클로라이드디클로로메탄 부가물 0.32 g (0.387 mmol) 을 첨가하고, 83 °C 에서 4 시간 반응하였다. 반응액을 감압 여과하고, 여과액에 물을 첨가하고, 톨루엔으로 추출을 실시하였다. 유기층에 무수 황산마그네슘, 활성 백토를 첨가하고, 교반한 후, 감압 여과하고, 여과액을 농축하였다. 석출한 고체를 메탄올로 현탁 세정하고, 무색 고체의 화합물 7 을 얻었다 (수량 2.8 g, 수율 75 %).

[0392] [화학식 23]

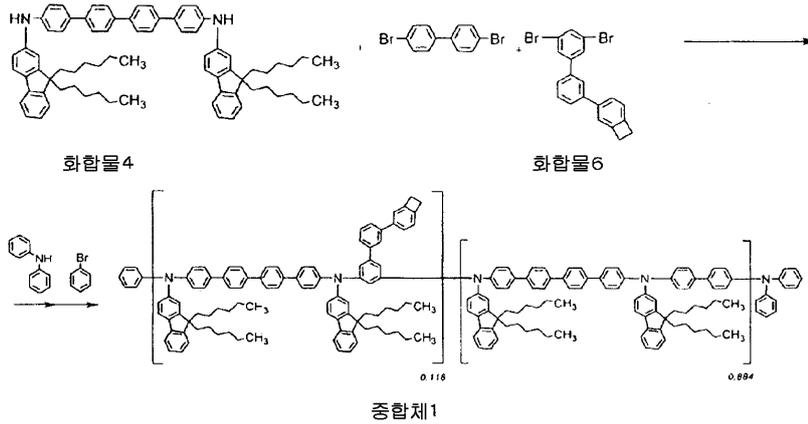


[0393]

[0394] 화합물 3 (4.95 g, 9.95 mmol), 화합물 7 (2.36 g, 4.97 mmol), 탄산칼륨 (5.53 g, 40.0 mmol), 및 톨루엔 (60 ml), 에탄올 (20 ml), 물 (20 ml) 을 투입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여 60 °C 까지 가온하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.29 g, 0.25 mmol) 을 첨가하고, 80 °C 에서 4 시간 교반하였다. 반응액에 물을 첨가하고, 톨루엔으로 추출을 실시하였다. 유기층을 농축하고, 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 헥산/염화메틸렌 = 2/1) 에 의해 정제하고, 화합물 8 (2.77 g, 수율 51.7 %) 을 얻었다.

[0395] <중합체 1 의 합성>

[0396] [화학식 24]



[0397]

[0398] 화합물 4 (2.0 g, 1.997 mmol), 화합물 6 (0.095 g, 0.2296 mmol), 및 tert-부톡시나트륨 (1.48 g, 15.38 mmol), 톨루엔 (30 ml) 을 투입하고, 계내를 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.042 g, 0.0399 mmol) 의 톨루엔 용액 (5 ml) 에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.085 g, 0.3195 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 1.0 시간, 가열 환류하였다. 계속해서, 4,4'-디브로모비페닐 (0.52 g, 1.667 mmol) 을 첨가하였다. 1.0 시간, 가열 환류 후, 4,4'-디브로모비페닐 (0.025 g, 0.08 mmol) 을 추가 첨가하였다. 30 분 후, 반응액을 방랭하여, 반응액을 에탄올 500 ml 중에 적하하고, 미정제 폴리머를 정출시켰다.

[0399] 얻어진 미정제 폴리머를 톨루엔 (90 ml) 에 용해시키고, N,N-디페닐아민 (0.068 g, 0.403 mmol), tert-부톡시나트륨 (0.74 g, 7.7 mmol) 을 투입하고, 계내를 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 C). 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.021 g, 0.0203 mmol) 의 톨루엔 용액 (3 ml) 에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.043 g, 0.1598 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 D). 질소 기류 중, 용액 C 에 용액 D 를 첨가하고, 3 시간, 가열 환류하였다. 이 반응액에, 브로모벤젠 (0.35 g, 0.2229 mmol) 을 첨가하였다. 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.021 g, 0.0203 mmol) 의 톨루엔 용액 (3 ml) 에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.043 g, 0.1598 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 E). 질소 기류 중, 반응액에 용액 E 를 첨가하고, 3 시간, 가열 환류하였다. 반응액을 방랭하고, 에탄올/물 (1500 ml/100 ml) 용액에 적하하고, 엔드 캡한 미정제 폴리머를 얻었다.

[0400] 이 엔드 캡한 미정제 폴리머를 톨루엔에 용해하고, 아세톤으로 재침전시키고, 석출한 폴리머를 톨루엔에 재용해시키고, 희염산으로 세정하고, 암모니아 함유 에탄올로 재침전하였다. 여과 채취한 폴리머를 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 중합체 1 (1.0 g) 을 얻었다.

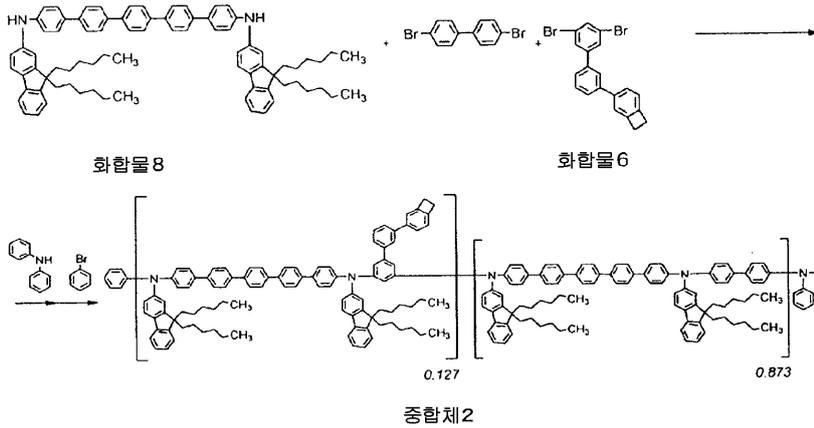
[0401] 중량 평균 분자량 (Mw) = 47100

[0402] 수평균 분자량 (Mn) = 33400

[0403] 분산도 (Mw/Mn) = 1.41

[0404] <중합체 2 의 합성>

[0405] [화학식 25]



[0406]

[0407] 화합물 8 (2.155 g, 2.00 mmol), 화합물 6 (0.095 g, 0.23 mmol), 및 tert-부톡시나트륨 (1.48 g, 15.4 mmol), 톨루엔 (35 ml) 을 투입하고, 계내를 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.041 g, 0.041 mmol) 의 톨루엔 용액 (5 ml) 에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.085 g, 0.32 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 1.0 시간, 가열 환류하였다. 계속해서, 4,4'-디브로모비페닐 (0.493 g, 1.58 mmol) 을 첨가하였다. 1.0 시간, 가열 환류 후, 반응액을 방랭하여, 반응액을 에탄올 500 ml 중에 적하하고, 미정제 폴리머를 정출시켰다.

[0408]

얻어진 미정제 폴리머를 톨루엔 (150 ml) 에 용해시키고, N,N-디페닐아민 (0.068 g, 0.040 mmol), tert-부톡시나트륨 (0.74 g, 7.7 mmol) 을 투입하고, 계내를 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 C). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.021 g, 0.0203 mmol) 의 톨루엔 용액 (3 ml) 에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.043 g, 0.16 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 D). 질소 기류 중, 용액 C 에 용액 D 를 첨가하고, 3 시간, 가열 환류하였다. 이 반응액에, 브로모벤젠 (0.35 g, 0.223 mmol) 을 첨가하였다. 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.021 g, 0.0203 mmol) 의 톨루엔 용액 (3 ml) 에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.043 g, 0.1598 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 E). 질소 기류 중, 반응액에 용액 E 를 첨가하고, 3 시간, 가열 환류하였다. 반응액을 방랭하고, 에탄올/물 (1500 ml/100 ml) 용액에 적하하고, 엔드 캡한 미정제 폴리머를 얻었다.

[0409]

이 엔드 캡한 미정제 폴리머를 톨루엔에 용해하고, 아세톤으로 재침전시키고, 석출한 폴리머를 톨루엔에 재용해시키고, 희염산으로 세정하고, 암모니아 함유 에탄올로 재침전하였다. 여과 채취한 폴리머를 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 중합체 2 를 얻었다 (1.2 g).

[0410]

중량 평균 분자량 (Mw) = 110000

[0411]

수평균 분자량 (Mn) = 48200

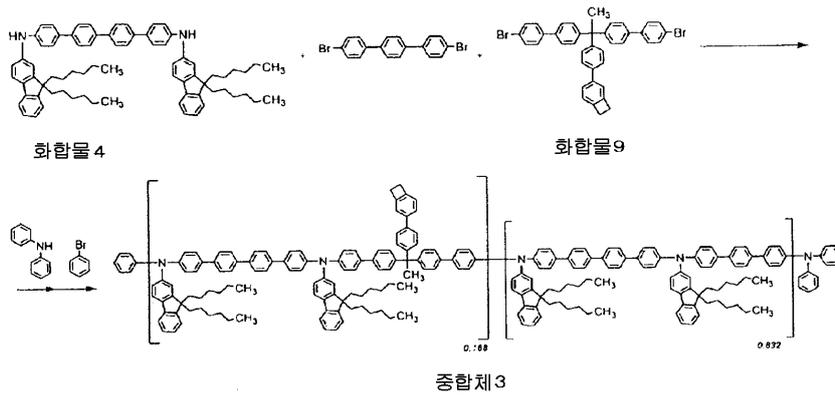
[0412]

분산도 (Mw/Mn) = 2.28

[0413]

<중합체 3 의 합성>

[0414] [화학식 26]



[0415]

[0416] 화합물 4 (9.0 g, 8.99 mmol), 화합물 9 (0.911 g, 1.36 mmol), 및 tert-부톡시나트륨 (6.66 g, 69.3 mmol), 톨루엔 (187 ml) 을 투입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.186 g, 1.8 mmol) 의 톨루엔 31 ml 용액에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.382 g, 1.4 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 1.0 시간, 가열 환류 반응하였다. 계속해서, 4,4"-디브로모-p-터페닐 (2.546 g, 6.56 mmol) 을 첨가하였다. 1.0 시간 가열 환류하였다. 반응액을 방랭하여, 톨루엔 (125 ml) 을 넣고, 반응액을 에탄올 1250 ml 중에 적하하고, 미정제 폴리머를 정출시켰다.

[0417] 얻어진 미정제 폴리머를 톨루엔 224 ml 에 용해시키고, N,N-디페닐아민 (0.573 g, 3.4 mmol), tert-부톡시나트륨 (3.125 g, 32.5 mmol) 을 투입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 C). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.088 g, 0.1 mmol) 의 톨루엔 12.5 ml 용액에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.18 g, 0.7 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 D). 질소 기류 중, 용액 C 에 용액 D 를 첨가하고, 3 시간, 가열 환류 반응하였다. 이 반응액에, 브로모벤젠 (2.659 g, 16.9 mmol) 을 첨가하였다. 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.088 g, 0.1 mmol) 의 톨루엔 12.5 ml 용액에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.18 g, 0.7 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 E). 질소 기류 중, 반응액에 용액 E 를 첨가하고, 3 시간, 가열 환류 반응하였다. 반응액을 방랭하고, 에탄올/물 (1120 ml/108 ml) 용액에 적하하고, 엔드 캡한 미정제 폴리머를 얻었다.

[0418] 이 엔드 캡한 미정제 폴리머를 톨루엔에 용해하고, 아세톤으로 재침전시키고, 석출한 폴리머를 톨루엔에 재용해시키고, 희염산으로 세정하고, 암모니아 함유 에탄올로 재침전하였다. 여과 채취한 폴리머를 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 중합체 3 을 얻었다 (4.3 g).

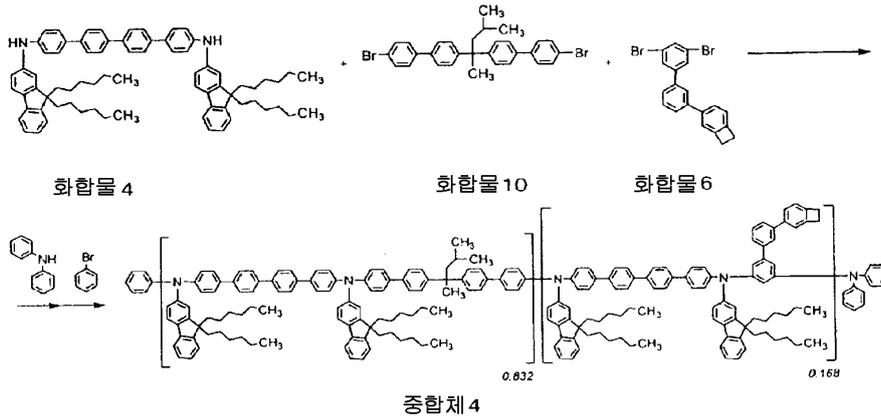
[0419] 중량 평균 분자량 (Mw) = 35900

[0420] 수평균 분자량 (Mn) = 27600

[0421] 분산도 (Mw/Mn) = 1.30

[0422] <중합체 4 의 합성>

[0423] [화학식 27]



[0424]

[0425] 화합물 4 (5.0 g, 4.99 mmol), 화합물 6 (0.313 g, 0.756 mmol), 및 tert-부톡시나트륨 (3.699 g, 38.5 mmol), 톨루엔 (104 ml) 을 투입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.103 g, 0.1 mmol) 의 톨루엔 17 ml 용액에, [4-(N,N-디메틸아미노)페닐]디-tert-부틸포스핀 (0.212 g, 0.8 mmol) 을 첨가하고, 60 °C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 1.0 시간, 가열 환류 반응하였다. 계속해서, 화합물 10 (2.053 g, 3.74 mmol) 을 첨가하였다. 1.0 시간 가열 환류하였다.

[0426] N,N-디페닐아민 (0.338 g, 2.0 mmol) 을 첨가하고, 1 시간, 가열 환류 반응하였다. 이 반응액에, 브로모벤젠 (1.568 g, 10 mmol) 을 첨가하였다. 2 시간, 가열 환류 반응하였다. 반응액을 방랭하고, 에탄올/물 (342 ml/100 ml) 용액에 적하하고, 엔드 캡한 미정제 폴리머를 얻었다.

[0427] 이 엔드 캡한 미정제 폴리머를 톨루엔에 용해하고, 아세톤으로 재침전시키고 석출한 폴리머를 톨루엔에 재용해시키고, 희염산으로 세정하고, 암모니아 함유 에탄올로 재침전하였다. 여과 채취한 폴리머를 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하고, 중합체 4 를 얻었다 (2.1 g).

[0428] 중량 평균 분자량 (Mw) = 38800

[0429] 수평균 분자량 (Mn) = 29800

[0430] 분산도 (Mw/Mn) = 1.30

[0431] <유기 전계 발광 소자의 제조>

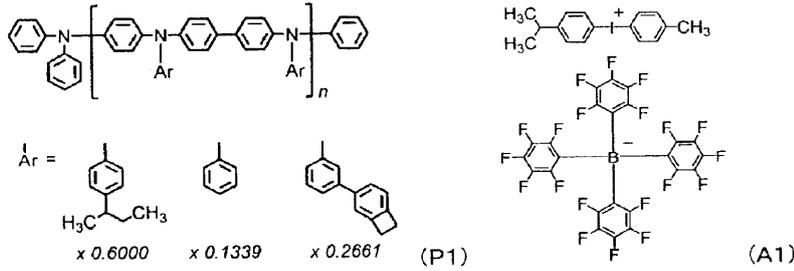
[0432] (실시예 1)

[0433] 도 1 에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0434] 유리 기판 (1) 상에, 인듐·주석 산화물 (ITO) 투명 도전막을 스퍼터 막 형성에 의해 퇴적한 것을, 통상적인 포토리소그래피 기술과 염산 에칭을 이용하여 2 mm 폭의 스트라이프로 패터닝하여 막두께 70 nm 의 양극 (2) 을 형성하였다. 패턴 형성한 ITO 기판을, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 물 세정, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 물 세정의 순서로 세정 후, 압축 공기로 건조시키고, 마지막으로 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0435] 다음으로, 아래의 구조식 (P1) 에 나타내는 아릴아민 폴리머, 구조식 (A1) 에 나타내는 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 벤조산에틸을 함유하는 정공 주입층 형성용 도포액을 조제하였다. 이 도포액을 하기 조건으로 양극 (2) 상에 스핀 코트에 의해 막 형성하여, 막두께 31 nm 의 정공 주입층을 얻었다.

[0436] [화학식 28]



[0437]

[0438] <정공 주입층 형성용 도포액>

[0439] 용매 벤조산에틸

[0440] 도포액 농도 P1 : 2.5 중량%

[0441] A1 : 0.5 중량%

[0442] <정공 주입층 (3) 의 막 형성 조건>

[0443] 스피너 회전수 3100 rpm

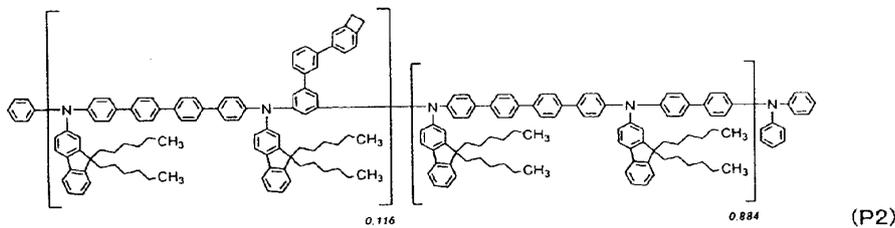
[0444] 스피너 회전 시간 30 초

[0445] 스핀 코트 분위기 대기 중

[0446] 가열 조건 대기 중 240 °C 1 시간

[0447] 계속해서, 하기에 나타내는 구조식을 갖는 중합체 1 (P2) 를 함유하는 정공 수송층 형성용 도포액을 조제하고, 하기의 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트에 의해 막 형성, 가열하여 막두께 20 nm 의 정공 수송층을 형성하였다.

[0448] [화학식 29]



[0449]

[0450] <정공 수송층 형성용 도포액>

[0451] 용매 시클로헥실벤젠

[0452] 도포액 농도 1.5 중량%

[0453] <정공 수송층 (4) 의 막 형성 조건>

[0454] 스피너 회전수 1950 rpm

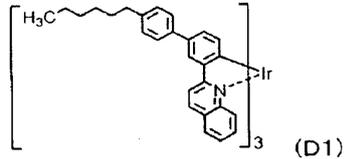
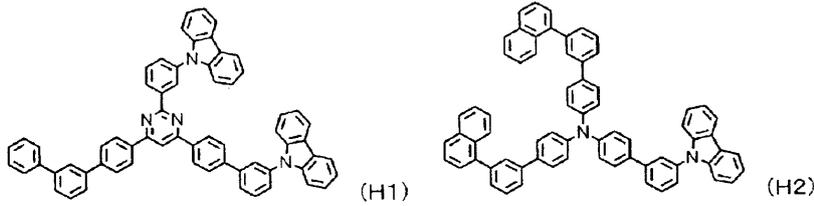
[0455] 스피너 회전 시간 120 초

[0456] 스핀 코트 분위기 질소 중

[0457] 가열 조건 질소 중 230 °C 1 시간

[0458] 다음으로, 이하의 구조식에 나타내는, 화합물 (H1), (H2), 및 (D1) 을 함유하는 발광층 형성용 도포액을 조제하고, 하기의 조건으로 스핀 코트에 의해 막 형성을 실시하고, 가열함으로써 막두께 50 nm 의 발광층을 정공 수송층 (4) 상에 형성하였다.

[0459] [화학식 30]



[0460]

[0461] <발광층 형성용 도포액>

[0462] 용매 시클로헥실벤젠

[0463] 도포액 농도 H1 : 1.2 중량%

[0464] H2 : 3.6 중량%

[0465] D1 : 0.48 중량%

[0466] <발광층 (5) 의 막 형성 조건>

[0467] 스피너 회전수 2050 rpm

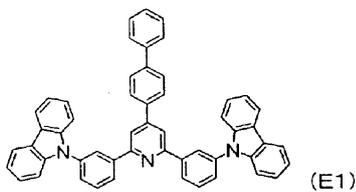
[0468] 스피너 회전 시간 120 초

[0469] 스피너 코트 분위기 질소 중

[0470] 가열 조건 질소 중 130 °C 10 분

[0471] 여기서, 발광층까지를 막 형성한 기판을, 진공 증착 장치 내로 옮기고, 장치 내의 진공도가 2.0×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기한 후, 하기에 나타내는 구조를 갖는 유기 화합물 (E1) 을 진공 증착법으로 증착 속도를 0.9 ~ 1.0 Å/초의 범위로 제어하고, 발광층 (5) 상에 적층시켜, 막두께 10 nm 의 정공 저지층 (6) 을 얻었다.

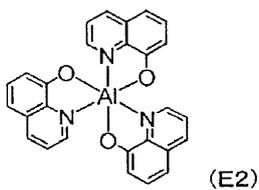
[0472] [화학식 31]



[0473]

[0474] 다음으로, 하기에 나타내는 구조를 갖는 유기 화합물 (E2) 를 진공 증착법으로 증착 속도를 0.9 ~ 1.9 Å/초의 범위로 제어하고, 정공 저지층 (6) 상에 적층시켜, 막두께 20 nm 의 전자 수송층 (7) 을 얻었다.

[0475] [화학식 32]



[0476]

[0477] 여기서, 전자 수송층 (7) 까지의 증착을 실시한 소자를 다른 진공 증착 장치로 옮기고, 음극 증착용의 마스크로서 2 mm 폭의 스트라이프상 세도우 마스크를, 양극 (2) 의 ITO 스트라이프와는 직교하도록 소자에 밀착시키고,

장치 내의 진공도가 3.1×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기하였다.

[0478] 전자 주입층 (8) 으로서, 먼저 불화리튬 (LiF) 을, 몰리브덴 보트를 이용하여, 증착 속도 0.1 Å/초로 제어하고, 0.5 nm 의 막두께로 전자 수송층 (7) 상에 막 형성하였다. 다음으로, 음극 (9) 으로서 알루미늄을 마찬가지로 몰리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 1.1 ~ 8.8 Å/초의 범위로 제어하여 막두께 80 nm 의 알루미늄층을 형성하였다. 이상의 2 층의 증착시의 기판 온도는 실온으로 유지하였다.

[0479] 계속해서, 소자가 보관 중에 대기 중의 수분 등으로 열화하는 것을 방지하기 위해서, 이하에 기재된 방법으로 봉지 (封止) 처리를 실시하였다.

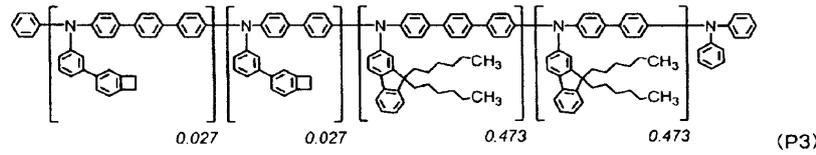
[0480] 질소 글로브 박스 중에서, 23 mm × 23 mm 사이즈의 유리관의 외주부에, 약 1 mm 의 폭으로 광 경화성 수지 (쓰리 본드 파인 케미컬 주식회사 제조 30Y-437) 를 도포하고, 중앙부에 수분 게터 시트 (다이닉 주식회사 제조) 를 설치하였다. 이 위에, 음극 형성을 종료한 기판을, 증착된 면이 건조제 시트와 대향하도록 접합 (貼合) 하였다. 그 후, 광 경화성 수지가 도포된 영역에만 자외광을 조사하고, 수지를 경화시켰다.

[0481] 이상과 같이 하여, 2 mm × 2 mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다. 이 소자의 특성을 표 9 에 나타낸다.

[0482] (비교예 1)

[0483] 정공 수송층 (4) 을, 하기에 나타내는 구조식으로 나타내는 (P3) 을 함유하는 정공 수송층 형성용 도포액을 조제하고, 하기의 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트에 의해 막 형성, 가열하여 막두께 19 nm 의 정공 수송층을 형성한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 표 9 에 나타낸다.

[0484] [화학식 33]



[0485] <정공 수송층 형성용 도포액>

[0486] 용매 시클로헥실벤젠

[0487] 도포액 농도 1.5 중량%

[0488] <정공 수송층 (4) 의 막 형성 조건>

[0489] 스피너 회전수 1850 rpm

[0490] 스피너 회전 시간 120 초

[0491] 스핀 코트 분위기 질소 중

[0492] 가열 조건 질소 중 230 °C 1 시간

[0493]

표 9

	정공 수송층4	10mA/cm ² 통전시의 전압 /V
실시예 1	P2	6.6
비교예 1	P3	6.9

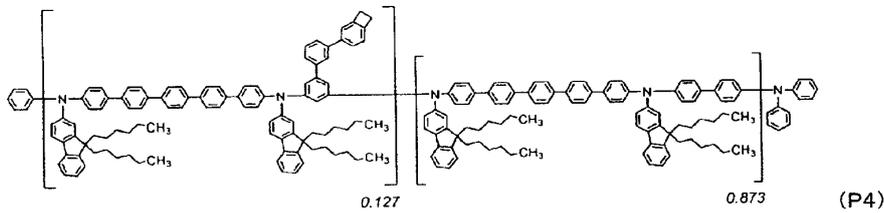
[0494]

[0495] 표 9 로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 중합체를 사용한 유기 전계 발광 소자는 전압이 낮다.

[0496] (실시예 2)

[0497] 정공 수송층 (4) 을, 하기에 나타내는 구조식으로 나타내는 중합체 2 (P4) 를 함유하는 정공 수송층 형성용 도포액을 조제하고, 하기의 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트에 의해 막 형성, 가열하여 막두께 20 nm 의 정공 수송층을 형성하였다.

[0498] [화학식 34]



[0499]

[0500] <정공 수송층 형성용 도포액>

[0501] 용매 시클로헥실벤젠

[0502] 도포액 농도 1.5 중량%

[0503] <정공 수송층 (4) 의 막 형성 조건>

[0504] 스피너 회전수 3000 rpm

[0505] 스피너 회전 시간 120 초

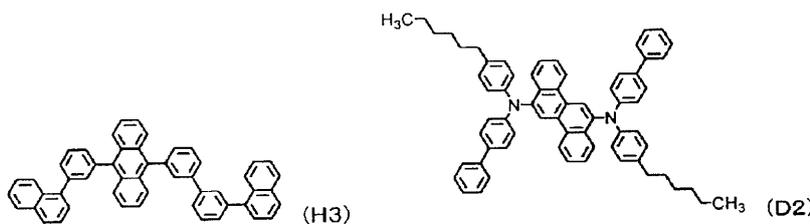
[0506] 스핀 코트 분위기 질소 중

[0507] 가열 조건 질소 중 230 °C 1 시간

[0508] 발광층 (5) 을, 이하의 구조식에 나타내는, 화합물 (H3) 및 (D2) 를 함유하는 발광층 형성용 도포액을 조제하고, 하기의 조건으로 스핀 코트에 의해 막 형성을 실시하고, 가열함으로써 막두께 41 nm 의 발광층을 정공 수송층 (4) 상에 형성하였다.

[0509] 그 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 표 10 에 나타낸다.

[0510] [화학식 35]



[0511] (H3)

[0512] <발광층 형성용 도포액>

[0513] 용매 시클로헥실벤젠

[0514] 도포액 농도 H3 : 3.5 중량%

[0515] D2 : 0.35 중량%

[0516] <발광층 (5) 의 막 형성 조건>

[0517] 스피너 회전수 1850 rpm

[0518] 스피너 회전 시간 120 초

[0519] 스핀 코트 분위기 질소 중

[0520] 가열 조건 질소 중 130 °C 10 분

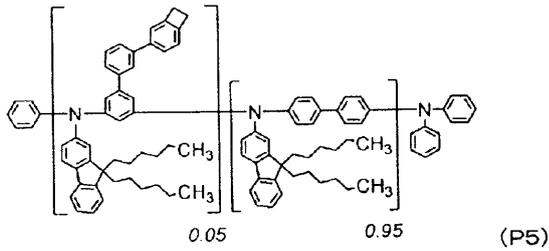
[0521] (비교예 2)

[0522] 정공 수송층 (4) 을, 구조식 (P3) 의 화합물을 함유하는 정공 수송층 형성용 도포액을 비교예 1 과 동일하게 막 형성, 가열하여 막두께 19 nm 의 정공 수송층을 형성한 것 외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 표 10 에 나타낸다.

[0523] (비교예 3)

[0524] 정공 수송층 (4) 을, 하기에 나타내는 구조식으로 나타내는 (P5) 를 함유하는 정공 수송층 형성용 도포액을 조제하고, 하기의 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트에 의해 막 형성, 가열하여 막두께 20 nm 의 정공 수송층을 형성한 것 외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 표 10 에 나타낸다.

[0525] [화학식 36]



[0526] <정공 수송층 형성용 도포액>
 [0527] 용매 시클로헥실벤젠

[0528] 도포액 농도 1.5 중량%

[0529] <정공 수송층 (4) 의 막 형성 조건>

[0530] 스피너 회전수 1850 rpm

[0531] 스피너 회전 시간 120 초

[0532] 스핀 코트 분위기 질소 중

[0533] 가열 조건 질소 중 230 °C 1 시간

표 10

	정공 수송층4	1, 000cd/m ² 시의 전압 /V	1, 000cd/m ² 시의 전류 효율/cd/A
실시예2	P4	7.3	4.3
비교예2	P3	7.7	1.7
비교예3	P5	7.6	1.5

[0535]

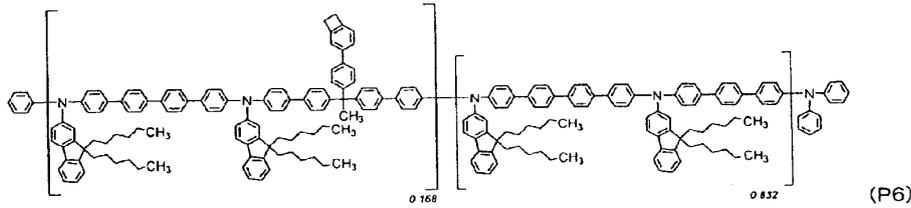
[0536] 표 10 으로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 중합체를 사용한 유기 전계 발광 소자는 전압이 낮고, 고효율이다.

[0537] <정공 이동도의 측정>

[0538] (실시예 3)

[0539] 비행 시간 (Time of Flight (TOF)) 법을 이용하여, 일본 공개특허공보 2014-51667호에 기재된 방법과 동일하게 하여, 중합체 3 (P6) 의 정공 이동도를 측정하였다.

[0540] [화학식 37]



[0541]

[0542] 먼저, 유리 기판 상에, ITO 투명 도전막 (ITO 스트라이프) 을 70 nm 의 두께로 퇴적한 기판 (지오마텍사 제조) 에 대해, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 물 세정, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 물 세정의 순서로 세정 후, 압축 공기로 건조시킨 후, 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0543] 톨루엔과 실리콘 오일 (신에즈 실리콘사 제조 : KF-96) 을 혼합시킨 용매에, (P6) 을 10 질량% 의 농도로 용해시킨 용액을 제조하고, 이 세정한 기판 상에 스핀 코트법으로 막 형성하였다. 또한, 막 형성은 모두 질소 분위기 중에서 실시하였다. 이상에 의해, 막두께 2 μm 의 목적 폴리머 1 의 막을 얻었다. 다음으로, 진공 증착 장치의 진공 챔버로 샘플을 반송하였다. 음극 증착용의 마스크로서 2 mm 폭의 스트라이프상 세도우 마스크를, ITO 스트라이프와 직교하도록 소자에 밀착시켜 설치하였다. 그 후, 장치 내를 진공도가 8.0 × 10⁻⁴ Pa 이하가 될 때까지 배기한 후, 알루미늄을 몰리브덴 보트를 이용하여 가열함으로써, 샘플 상에 두께 80 nm 의 전극을 형성하였다. 또한, 알루미늄의 막 형성 중에는, 챔버 내의 진공도를 2.0 × 10⁻³ Pa 이하, 또한 증착 속도 0.6 ~ 10.0 Å/초로 유지하였다.

[0544] 상기 샘플에 대해, ITO 막이 양극, 알루미늄 전극이 음극이 되도록 전계 강도를 가한 상태에서, 스펙트라 피직스사 제조 「VSL-337ND-S (질소 레이저)」 (여기 파장 337 nm, 펄스폭 < 4 ns) 를 사용하여 과도 광 전류의 측정을 실시하였다. 또한, 광 조사 에너지는 반사형의 ND 필터로 10 μJ 로 1 펄스당 광량을 조정하고, ITO 전극측으로부터 조사하였다. 과도 광 전류 파형은 오실로스코프 (테크트로닉스사 제조 「TDS2022」) 를 사용하여 측정하고, 굴곡점으로부터 전하 이동도를 산출하였다. 이 측정은, 전계 강도 160 kV/cm 를 인가한 상태에서 실시하였다.

[0545] 정공 이동도의 산출 결과는, 후술하는 구조식 (P7) 의 화합물의 정공 이동도의 산출 결과를 「1.0」 으로 했을 때의 상대값 (규격화 정공 이동도) 으로 나타내었다. 결과를 표 11 에 나타낸다.

[0546] (비교예 4)

[0547] 구조식 (P6) 의 화합물을, 구조식 (P7) 의 화합물로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여, (P7) 의 측정을 실시하고, 산출된 정공 이동도를 1.0 으로 하였다.

표 11

	샘플	규격화 정공 이동도
실시예3	P6	1.4
비교예4	P7	1.0

[0548]

[0549] 표 11 로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 중합체는 정공 이동도가 크다.

[0550] 본 발명을 상세하게 또 특정한 실시양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하는 일 없이 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어 분명하다. 본 출원은 2013년 10월 4일 출원의 일본 특허출원 (일본 특허출원공보 2013-209111), 및 2014년 1월 28일 출원의 일본 특허출원 (일본 특허출원공보 2014-013358) 에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

부호의 설명

[0551] 1 : 기판

- 2 : 양극
- 3 : 정공 주입층
- 4 : 정공 수송층
- 5 : 발광층
- 6 : 정공 저지층
- 7 : 전자 수송층
- 8 : 전자 주입층
- 9 : 음극

도면

도면1

