



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년04월28일
 (11) 등록번호 10-0954779
 (24) 등록일자 2010년04월19일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7017530
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월28일
 심사청구일자 2008년04월24일
 (85) 번역문제출일자 2004년10월30일
 (65) 공개번호 10-2005-0007358
 (43) 공개일자 2005년01월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2003/005437
 (87) 국제공개번호 WO 2003/094578
 국제공개일자 2003년11월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2002-00129608 2002년05월01일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001244079 A
 JP2002056985 A
 WO200172926 A1
 WO199305077 A1
 전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤
 일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1
 (72) 발명자
야마다도모히사
 일본 274-8507 치바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반지 1 닛산 가가쿠고교 가부시키가이샤 텐시 자료 켄큐쇼 내
요시모토다쿠지
 일본 274-8507 치바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반지 1 닛산 가가쿠고교 가부시키가이샤 텐시 자료 켄큐쇼 내
 (74) 대리인
김정욱, 박종혁, 정삼영

심사관 : 오현식

(54) 유기 일렉트로루미네스스 소자 및 그 재료

(57) 요약

본 발명은 유기 일렉트로루미네스스 소자의 장수명화에 중요한 저전압 구동화, 고휘도화의 문제점을 해결할 수 있는, 우수한 유기 일렉트로루미네스스 소자로서, 양극과 음극 사이에, 1층 또는 복수층의 유기 화합물 박막으로 이루어지는 발광층을 구비한 유기 일렉트로루미네스스 소자에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층을 적어도 1층 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자 및 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전하수송성 재료(예를 들면 유기 일렉트로루미네스스 소자용의 정공수송성 재료 등)를 제공한다.

특허청구의 범위

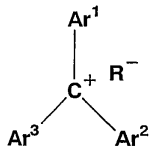
청구항 1

한쌍의 전극사이에, 1층 또는 복수층의 유기 화합물 박막으로 이루어지는 발광층을 구비한 유기 일렉트로루미네스스 소자에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층을 적어도 1층 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

청구항 2

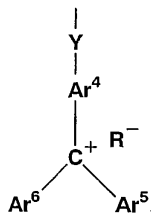
제 1 항에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물이 하기의 화학식 1로 나타내어지는 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

(화학식 1)



식중, Ar¹~Ar³는, 동일하여도 각각 상이하여도 좋은 치환 또는 무치환된 방향족기 또는 Ar¹~Ar³중 적어도 하나는 화학식 2

(화학식 2)



로 나타내어지는 1가의 치환기이며, Ar⁴~Ar⁶는, Ar¹~Ar³와 동일, 또는, Ar⁴~Ar⁶는, Ar¹~Ar³와 각각 상이하여도 좋은 치환 또는 무치환된 방향족기이며, Y는 단결합, -O-, 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기, -COO-, -CONH-, 9H-플루오레닐렌기 또는 9,9-디메틸-9H-플루오레닐렌기로부터 선택되는 2가의 유기기이며, R⁻는 음이온 종을 나타낸다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층이 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층이 정공주입층인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층이 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층이 전자주입층인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전하수송성 재료.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 정공수송성 재료.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 정공주입 재료.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항의 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자수송성 재료.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자주입재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 일렉트로루미네스스 소자 및 그 재료에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전압을 인가하여 광을 방출하는 유기 일렉트로루미네스스 소자 및 그 전하수송성 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 일렉트로루미네스스 소자로서는, 예를 들면 1987년 이스트만 코닥사의 Tang 등에 의해, 10V 이하의 구동 전압으로 1000cd/m² 정도의 특성을 보이는 유기 일렉트로루미네스스 소자가 보고된 어플라이드 · 피직스 · 레터스 (Appl. Phys. Lett.), 51권, 913쪽, 1987년)가 알려져 있다.

[0003] Tang 등은 소자의 발광 효율을 높이기 위해서, 전극과 유기 화합물의 최적화를 행하고, 정공수송층으로서 방향족 아민계 화합물, 전자수송성 발광층으로서 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착체를 사용한 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 이 소자에 직류전압을 인가함으로써 양극으로부터 정공, 음극으로부터 전자가 주입되고, 발광층중에서 재결합되어, 발광이 발생하는 것이다.

[0004] 이 경우, 정공수송성 재료로서는, 방향족 디아민 유도체(예를 들면 일본 특개평 8-20771호 공보, 일본 특개평 8-40995호 공보, 일본 특개평 8-40997호 공보 등), 방향족 아민함유 고분자 등(일본 특개평 11-283750호 공보, 일본 특개 2000-36390호 공보 등)이 알려져 있다.

[0005] 정공주입재료로서는, 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트형 방향족 트리아민 등이 잘 알려져 있다(일본 특개소 63-295695호 공보, 일본 특개평 4-308688호 공보).

[0006] 현재의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 과제로서는, 소자 수명, 저전압 구동, 정전류시에 있어서의 전압 상승의 억제, 휘도 저하의 억제 등을 들 수 있다. 이것들의 원인으로서는 상세하게는 밝혀져 있지 않지만, 소자를 구성하는 유기 재료의 유리전이 온도나 용점 등의 특성의 관여가 보고되어 있다. 특히 내열성이 뒤떨어지는 유기 재료를 사용한 경우, 연속구동시에 소자 파괴가 일어난다.

[0007] 소자 수명이 짧거나, 구동 전압이 높으면, 팩스밀리, 복사기, 액정 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로서는 문제가 있다. 특히 디스플레이로서 사용할 때에 바람직하지 못하다.

[0008] 따라서, 본 발명은 장수명화에 중요한 저전압 구동화, 고휘도화의 문제점을 해결할 수 있는 우수한 유기 일렉트로루미네스스 소자 및 그 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명자는, 상기의 과제를 해결하기 위해, 예의 연구를 거듭한 결과, 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자 및 그 재료를 발견하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은, 한쌍의 전극(양극과 음극) 사이에, 1층 또는 복수층의 유기 화합물 박막으로 이루어지는 발광층을 구비한 유기 일렉트로루미네스스 소자에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층을 적어도 1층 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제공한다.

[0011] 이 경우, 본 발명에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층을 적어도 1층 갖는 층이란, 전하수송층이고, 예를 들면 전자주입층, 전자수송층, 정공수송층 및 정공주입층이며, 또한 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 유기 일렉트로루미네스스 소자의 전하수송성 재료란, 상기의 각 층을 형성하는 재료이며, 구체적으로는 전자주입 재료, 전자수송성 재료, 정공수송성 재료 및 정공주입 재료로서 사용할 수 있다. 바람직하게는 정공수송성 재료 및 정공주입 재료로서 사용할 수 있다.

실시예

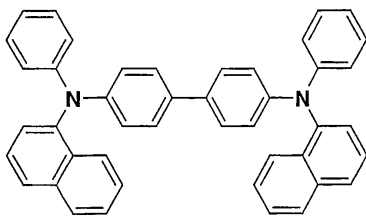
[0059] (실시예, 비교예)

[0060] 다음에 본 발명의 비교예, 실시예에 대해 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 비교예 1

[0062] ITO부착 유리 기판을 중성 세제에 의해 세정하고, 물, 아세톤, 이소프로판올의 순으로 초음파 세정 했다. 이소프로판올에 의해 보일링, UV-오존 세정을 행한 기판을 사용했다. 다음에 유기층과 음극을 진공증착 방법에 의해 성막하여 소자를 제작했다.

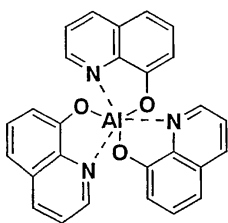
[0063] 정공수송성 재료는, 시판의 α -나프틸페닐디아민(α -NPD: 승화 정제품)을 사용했다. 진공증착 장치의 진공도는 8×10^{-4} Pa 이하에 유지하고, 정공수송성 재료의 증착 속도 0.3nm/S로 50nm의 두께로 성막했다.



α -NPD

[0064]

[0065] 다음에 정공수송성층의 위에, 발광층 재료로서 시판의 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(Alq_3)(승화 정제품)을 사용했다. 진공증착 장치의 진공도는 8×10^{-4} Pa 이하에 유지하고, 발광 재료의 증착 속도 0.3nm/S로 50nm의 두께로 성막했다.



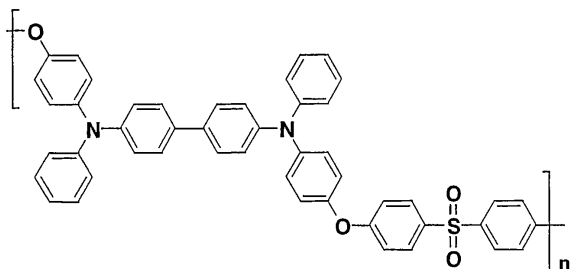
Alq_3

[0066]

[0067] 또한 전자주입층으로서 리튬플루오라이드(LiF)를 사용했다. 진공증착 장치의 진공도는 8×10^{-4} Pa 이하에 유지하고, 전자주입 재료의 증착 속도 0.01nm/S로 0.5nm의 두께로 성막했다. 최후에 음극전극으로서 알루미늄을 사용했다. 진공증착 장치의 진공도는 8×10^{-4} Pa 이하에 유지하고, 알루미늄을 증착 속도 0.2nm/S로 100nm 성막하여

소자를 제작했다. 이 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

- [0068] 실시예 1
- [0069] 정공주입층(3)으로서 상기 화합물번호 A-6을 사용하여, ITO 기판상에, 이하의 조건으로 스핀 코팅에 의해 도포했다.
- [0070] (스핀 코팅 조건)
- [0071] 용매; 클로로포름
- [0072] 고형분; 0.2질량%
- [0073] 스피너 회전수; 3500rpm
- [0074] 스핀 코팅 시간; 5sec
- [0075] 도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하여, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다. 또한, 상기 A-6의 화합물은 이하와 같이 하여 합성했다.
- [0076] 300ml의 3구 플라스크에 4,4'-디메톡시트리틸 클로라이드 5g(0.014mol 도쿄카세고교사제의 시약)을 탈수 클로로포름 150ml에 용해시켰다(질소분위기하). 5염화 안티몬 5g(0.0168mol)을 천천히 적하하고, 실온에서 3시간 반응시켰다. 반응종료 후, 이 용액을 헥산 1000ml중에 적하하고, 석출물을 여과에 의해 회수하여, A-6를 8g(0.0126mol) 얻었다(수율 90%).
- [0077] 실시예 2
- [0078] 정공주입층(3)으로서 A-6를 사용하고, ITO 기판상에 이하의 조건으로 스핀 코팅에 의해 도포했다.
- [0079] (스핀 코팅 조건)
- [0080] 용매; 프로필렌글리콜 모노메틸에테르
- [0081] 고형분; 0.2질량%
- [0082] 스피너 회전수; 3500rpm
- [0083] 스핀 코팅 시간; 5sec
- [0084] 도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하고, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성은 실시예 1과 동일했다.
- [0085] 비교예 2
- [0086] 정공주입층(3)으로서 하기 식으로 나타내어지는 트리페닐아민 함유 폴리에테르(Mw=29000)를 ITO 유리 기판상에 이하의 조건으로 스핀 코팅에 의해 도포했다.



- [0087]
- [0088] 이 화합물의 합성은, 예를 들면 키도 들의 방법(폴리머 for Advanced Technologies, 7권, 31쪽, 1996년; 일본 특개평 9-188756호 공보에 개시되어 있는 경로)에 의해 합성했다.
- [0089] (스핀 코팅 조건)
- [0090] 용매; 클로로포름

[0091] 농도; 0.01g/ml

[0092] 스피너 회전수; 3100rpm

[0093] 스피너 코팅 시간; 5sec

[0094] 도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하고, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

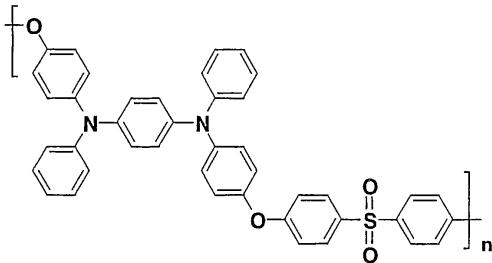
[0095] 실시예 3

[0096] 정공주입층(3)로서 비교예 2에서 이용한 트리페닐아민 함유 폴리에테르에 실시예 1에 기재된 방법으로 얻은 A-6를 30질량% 함유시킨 재료를 ITO 유리 기판상에, 비교예 1과 동일한 조건으로 스피너 코팅에 의해 도포했다.

[0097] 도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 전자수송성 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하여, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

[0098] 실시예 4

[0099] 정공주입층(3)으로서 하기 식으로 나타내어지는 트리페닐아민 함유 폴리에테르(Mw=12000)에 A-6을 30질량% 함유시킨 재료를 ITO 유리 기판상에 비교예 1과 동일한 조건으로 스피너 코팅에 의해 도포했다. 이 트리페닐아민 함유 폴리에테르의 합성은, 앞서 기술한 키도들의 방법에 따랐다.

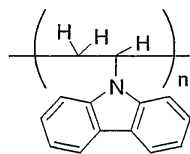


[0100]

[0101] 도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 전자수송성 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하고, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

[0102] 비교예 3

[0103] 정공주입층(3)으로서 하기 식으로 나타내어지는 폴리비닐카르바졸(간토카가쿠사제의 시약)을 ITO 유리 기판상에 비교예 1과 동일한 조건으로 스피너 코팅에 의해 도포했다.

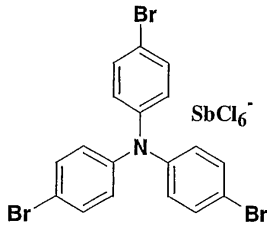


[0104]

[0105] 도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 전자수송성 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하고, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

[0106] 비교예 4

[0107] 정공주입층(3)으로서 비교예 3에서 사용한 폴리비닐카르바졸에, 일본 특개평 11-283750호 공보에 기재된 하기 식으로 나타내어지는 화합물을 5질량% 함유시켜 성막하고자 했지만, 첨가한 직후에 폴리머가 겔화해 버려 성막할 수 없었다.



[0108]

[0109]

실시예 5

[0110]

정공주입층(3)으로서 비교예 3에서 사용한 폴리비닐카르바졸에 A-6을 5질량% 함유시킨 재료를 ITO 유리 기판상에, 비교예 1과 동일한 조건으로 스핀 코팅에 의해 도포했다.

[0111]

도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 전자수송성 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하고, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

[0112]

실시예 6~8

[0113]

정공주입층(3)으로서 비교예 2에서 사용한 트리페닐아민 함유 폴리에테르에 A-5, A-7 및 A-8을 각각 5질량% 함유시킨 재료를 ITO 유리 기판상에, 비교예 1과 동일한 조건으로 스핀 코팅에 의해 도포했다.

[0114]

도포후, 비교예 1과 동일한 방법으로 정공수송층, 전자수송성 발광층, 전자주입층 및 음극을 성막하고, 유기 일렉트로루미네스스 소자를 3종류 제작했다. 그 소자 특성을 표 1에 나타낸다.

[0115]

또한, A-5, A-7 및 A-8의 합성방법은 실시예 1과 동일한 방법으로 합성했다.

표 1

	화합물번호	발광개시 전압 (V)	100cd/m ² 의 전압 (V)	500cd/m ² 의 전압 (V)
비교예 1		6	10.5	11
비교예 2		5	10	11.5
비교예 3		10.5	16	17
실시예 1	A-6	3.5	8	9.5
실시예 3	A-6	3	6	8
실시예 4	A-6	3	6.5	8.5
실시예 5	A-6	3.5	11.5	13.5
실시예 6	A-5	3	6	8
실시예 7	A-7	3	6.5	9
실시예 8	A-8	3	6.5	9

[0116]

산업상 이용 가능성

[0117]

본 발명에 의하면, 저전압화, 고휘도화, 장수명화 및 무결합화를 도모할 수 있는 유기 일렉트로루미네스스 소자를 용이하게 얻을 수 있다. 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자는 예를 들면 표시기기 등의 디스플레이 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태의 1예를 도시하는 모식적인 단면도이다.

[0013]

도 2는 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태의 다른 예를 도시하는 모식적인 단면도이다.

[0014]

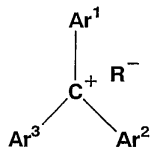
도 3은 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태의 다른 예를 도시하는 모식적인 단면도이다.

[0015]

도 4는 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태의 다른 예를 도시하는 모식적인 단면도이다.

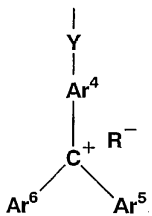
- [0016] 도 5는 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태의 다른 예를 도시하는 모식적인 단면도이다.
- [0017] 발명을 실시하기 위한 최량의 형태
- [0018] 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자는, 한쌍의 전극간에, 1층 또는 복수층의 유기 화합물 박막으로 이루어지는 발광층을 구비한 유기 일렉트로루미네스스 소자에 있어서, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 함유하는 층(예를 들면 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층 등)을 적어도 1층 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 여기에서, 도 1~5를 참조하여 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태를 설명한다. 단, 본 발명에서 기재한 소자 구조의 모식도는 1예이며, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 도 1~5는 본 발명의 유기 일렉트로루미네스스 소자의 실시형태를 도시하는 모식적인 도면이다. 1은 음극, 2는 발광층, 3은 정공수송층, 4는 양극, 5는 기판, 6는 정공주입층, 7은 전자주입층, 8은 전자수송층을 각각 나타낸다.
- [0021] 한쌍의 전극의 사이에 끼워진 유기 화합물층의 구성은 도면에 도시한 바와 같이 발광층과 전하수송층(전자주입층, 전자수송층, 정공수송층, 정공주입층)으로 구성되어 있다. 이 전하수송층의 적어도 1층에는, 카르베늄 이온을 갖는 화합물이 함유되어 있는 것이 필요하다.
- [0022] 본 발명에서의 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 전하수송층으로서 사용함으로써 발광층에의 전자, 정공주입 효율이 향상되어, 저전압으로 유기 일렉트로루미네스스 소자를 발광시킬 수 있다.
- [0023] 바람직하게는, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 갖는 층을 정공수송층(3)으로서 사용함으로써 발광층(2)에의 정공주입 효율이 향상되고, 저전압으로 유기 일렉트로루미네스스 소자를 발광시킬 수 있고, 또는, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 도 2, 도 3에 도시하는 정공수송층(3)과 정공주입층(6)의 2층에, 또는 정공수송층(3) 또는 정공주입층(6)중 어느 한쪽에 사용함으로써 발광층(2)에의 정공주입 효율이 향상되어, 저전압으로 유기 일렉트로루미네스스 소자를 발광시킬 수 있다.
- [0024] 본 발명에 사용하는 카르베늄 이온을 갖는 화합물로서는, 하기 화학식 1

화학식 1



- [0025]
- [0026] (식중, Ar¹~Ar³는, 동일하여도 각각 상이하여도 좋은 치환 또는 무치환된 방향족기 또는 Ar¹~Ar³중 적어도 하나는 화학식 2

화학식 2



- [0027]
- [0028] 로 나타내어지는 1가의 치환기이며, Ar⁴~Ar⁶는, Ar¹~Ar³와 동일, 또는, Ar⁴~Ar⁶는, Ar¹~Ar³와 각각 상이하여도 좋은 치환 또는 무치환된 방향족기이며, Y는 단결합, -O-, 또는 탄소수 1~6의 알킬렌기, -COO-, -CONH-, 9H-플루오레닐렌기 또는 9,9-디메틸-9H-플루오레닐렌기로부터 선택되는 2가의 유기기이며, R⁻는 음이온 종을 나타낸다.)로 나타내어지는 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 양이온을 갖는 화합물이 된다.
- [0029] 상기 화학식 1의 화합물에서의 Ar¹~Ar⁶는, 동일하여도 각각 상이하여 좋은 치환 또는 무치환된 방향족기인데, 무치환된 방향족기로서는, 페닐기, 비페닐기, 트리페닐기, 테트라페닐기, 나프틸기, 페난토레닐기, 플루오레닐

기 또는 안트라닐기 등을 들 수 있다.

[0030] 상기 치환 방향족기의 치환기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 아미노기, 탄소수 1~4의 모노 또는 디알킬 치환 아미노기, 탄소수 1~6의 티오알킬기 또는 시아노기를 들 수 있다. 바람직하게는 전자 공급성 기인, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~4의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기 등의 탄소수 1~4의 알콕시기, 아미노기, 메틸 아미노기, 디메틸 아미노기, 에틸 아미노기 또는 디에틸 아미노기를 들 수 있다. 이들 치환기의 수는 통상 1~3개이다.

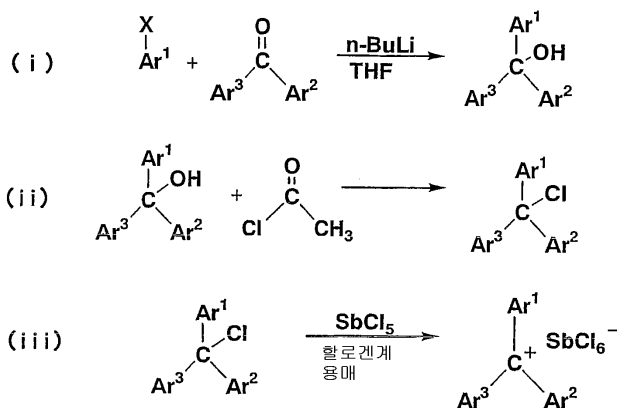
[0031] Ar¹~Ar⁶의 보다 바람직한 방향족기로서는, 페닐기, o-, m- 및 p-톨릴기, 크실릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, o-, m- 및 p-톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 4-메톡시-페닐기, 9H-플루오레닐기 또는 9,9-디메틸-9H-플루오레닐기 등을 들 수 있다.

[0032] 화학식 2로 나타내어지는 치환기에서의 Y는, 단결합, 탄소수 1~6의 알킬렌기, -O-, -COO-, -CONH-, 9H-플루오레닐렌기 또는 9,9-디메틸-9H-플루오레닐렌기로부터 선택되는 2가의 유기기인데, 바람직하게는, 단결합, 탄소수 1~4의 알킬렌기, -O-, 9H-플루오레닐렌기 또는 9,9-디메틸-9H-플루오레닐렌기로부터 선택되는 2가의 유기기이다.

[0033] 더욱이, 화학식 2로 나타내어지는 치환기가, Ar⁵, Ar⁶에 반복하여 결합하고, 주쇄에 화학식 1의 구조를 갖는 올리고머, 중합체, 또는 측쇄에 화학식 2의 치환기를 갖는 올리고머, 중합체도, 본 발명의 카르베늄 양이온을 갖는 화합물이 된다.

[0034] 화학식 1에 있어서의 카르베늄 양이온과 쌍을 이루는, R⁻로 나타내어지는 음이온 종으로서, SbX₆⁻, PX₆⁻, TaX₆⁻, ClO₄⁻, ReO₄⁻, BX₄⁻, AsX₆⁻ 및 AlX₆⁻를 들 수 있다. 이들 음이온 종중에서, 바람직한 것은 SbX₆⁻이다(X는 할로젠 원자를 나타낸다.). 할로젠 원자로서는 불소원자, 염소원자, 질소원자 및 브롬원자를 들 수 있고, 바람직하게는 불소원자 또는 염소원자이다.

[0035] 화학식 1의 화합물의 합성법은 특별히 한정되지 않지만, 음이온 종을 SbCl₆⁻로 하고, Ar¹을 모노 할로겐화 페닐 화합물(X-Ar¹; X=Cl, Br, I)로 한 경우, 이하의 3공정의 구성으로 나타내어진다.

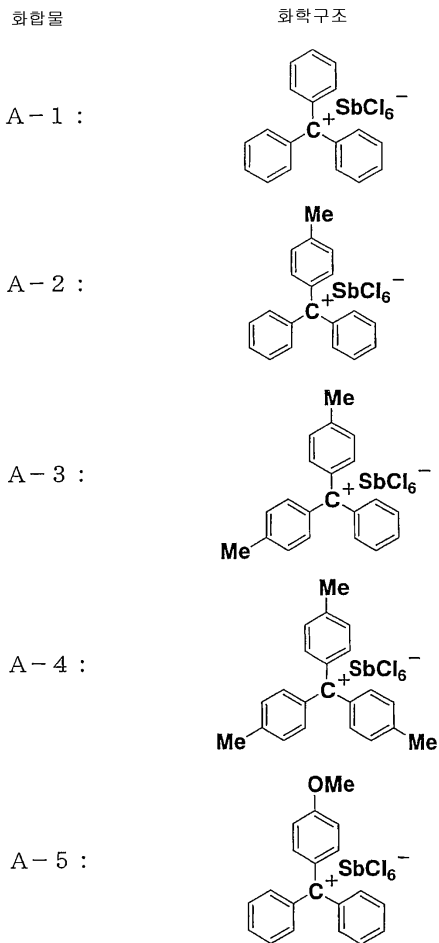


[0036]

[0037] (i) 공정은, 질소분위기하에서 모노 할로겐화 페닐 화합물을 THF 등의 용매에 용해하고, 드라이아이스 냉각하의 -78℃ 부근에 냉각하고, n-부틸리튬 등의 저급 알킬 리튬화합물을, 모노 할로겐화페닐 화합물과 등몰 적하하고, 30분~1시간 교반후, 이 용액에 모노 할로겐화 페닐화합물과 등몰의 벤조페논 화합물을 THF 등의 용매에 용해한 용액을 적하하고, 반응시킨다. 적하 종료후, 방냉하면서 실온으로 되돌리고, 반응을 종료시킨다. 이 동안의 반응시간은 다른 조건에도 좌우되지만, 통상 3~24 시간이다. 반응종료후, 수·메탄올 용매 등으로 잔존하는 저급 알킬리튬 화합물을 처리하고, 용매를 제거하고, 트리페닐메탄을 화합물을 얻는다. 얻어진 트리페닐메탄을 화합물은 컬럼 크로마토그래피 등으로 정제한다.

[0038] 다음에, (ii) 공정에서는, 질소기류하에서 트리페닐메탄을 화합물과 과잉량의 염화아세틸을 용매로 하여, 교반함으로써 히드록실기를 클로르화한다.

- [0039] 이때의 반응온도는, 실온~60℃의 범위이고, 반응시간은 3~7 시간이다. 반응종료후, 염화 아세틸을 제거하고, 트리페닐클로로메탄 화합물을 얻는다.
- [0040] 그리고 (iii) 공정은, 질소기류하에서 얻어진 트리페닐클로로메탄 화합물을 할로젠계 용매에 용해시키고, 5염화 안티몬을 트리페닐클로로메탄 화합물과 등몰 용해한 할로젠 용매를 천천히 적하한다. 석출해 온 것을 여과 등으로 회수하고, 헥산, 클로로포름 용매로 수회 세정하고, 목적물을 여과에 의해 회수한다. 회수 후, 진공건조로 건조시켜 목적물을 얻을 수 있다.
- [0041] 또한, 다른 화합물도 동일하게 하여 합성할 수 있다. 또, 트리페닐클로로메탄 화합물의 일부는 시약으로서 입수가 가능하다.
- [0042] 화학식 1로 나타내어지는 화합물의 구체적인 예를 이하에 나타내는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니다. 또한, 하기 예에서 Me는 메틸기를 나타낸다.

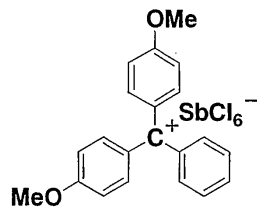


[0043]

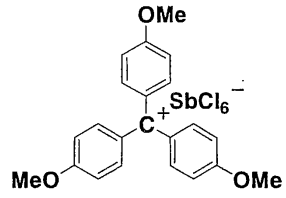
화합물

화학구조

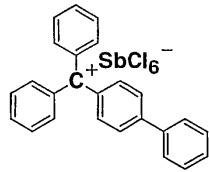
A-6 :



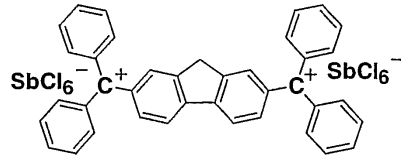
A-7 :



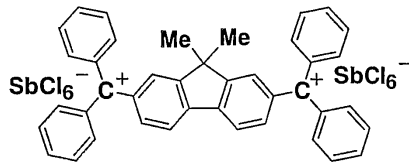
A-8 :



A-9 :



A-10 :

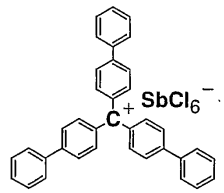


[0044]

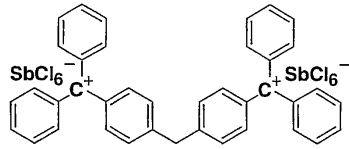
화합물

화학구조

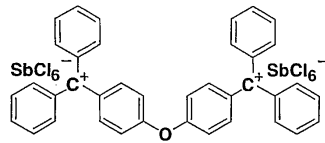
A-11 :



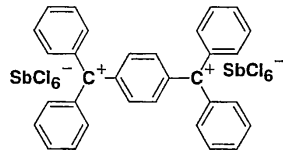
A-12 :



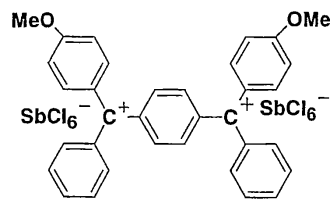
A-13 :



A-14 :



A-15 :

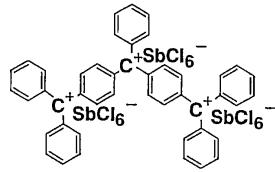


[0045]

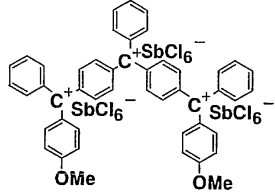
화합물

화학구조

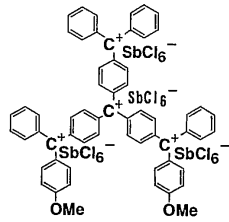
A-16 :



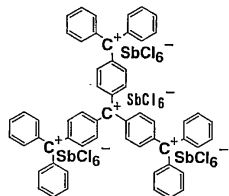
A-17 :



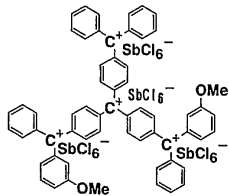
A-18 :



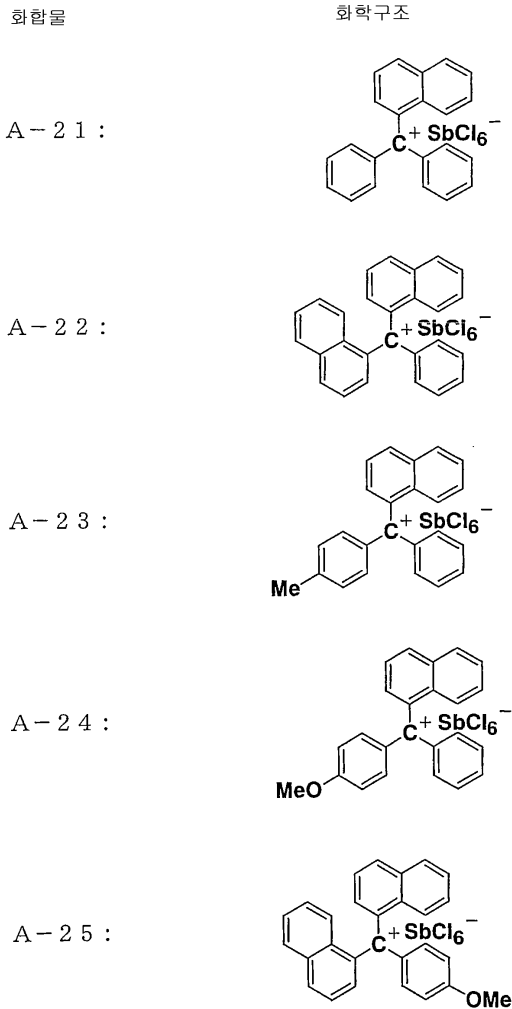
A-19 :



A-20 :



[0046]



[0047]

[0048]

본 발명에서는, 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 단독으로 전하수송성 재료로서 사용해도 좋고, 또 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 측쇄 또는 주쇄에 함유하는 중합체를 단독으로 사용해도 좋고, 또 2종류 이상 병용해도 좋다. 또한, 카르베늄 이온을 갖는 화합물과, 다른 전하수송성 재료를 혼합해도 좋고, 전하수송성 능력이 있는 화합물과 카르베늄 이온을 갖는 화합물로 이루어지는 중합체이어도 좋다. 이들 재료를 단독 또는 2종류 이상 병용해도 좋다.

[0049]

카르베늄 이온 함유층을 형성하는 경우는, 이 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 용매에 녹이고, 용매에 용해한 도포액을, 기판상 또는 것 다른 층상에 도포하여 건조시키는 용액 도포법에 의해 형성할 수 있다. 도포법으로서 는, 스핀 코팅법, 인쇄법 등을 들 수 있다.

[0050]

이 용매로서는, 클로로포름, 디클로로 메탄, 디클로로 에탄, 트리클로로 에틸렌, 2염화 에틸렌, 테트라클로로 에탄, 클로로벤젠 등의 할로젠계 용매, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸 술폭시드(DMSO) 등의 비프로톤성 극성 용매, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르 등의 알콕시 알콜 등의 극성 용매를 사용할 수 있다.

[0051]

카르베늄 이온을 갖는 화합물은, 단독으로 정공수송성 재료로서 사용해도 좋고, 또 카르베늄 이온을 갖는 화합 물을 다른 정공수송성 재료와 혼합시킴으로써 그 특성을 향상시킬 수 있다.

[0052]

다른 정공수송성 재료로서는, 예를 들면 1,1-비스(4-디-p-트리페닐아미노페닐)시클로hex산 등의 3차 방향족 아민 유닛을 연결한 방향족 아민 화합물(일본 특개소 59-194393호 공보), 4,4'-비[N-(나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는 2개 이상의 3차 아민을 포함하고 2개 이상의 축합 방향족 환이 질소원자를 치환한 방향족 아민(일본 특개평 5-234681호 공보), 트리페닐벤젠의 유도체에서 스타버스트 구조를 갖는 방향족 트리 아민(미국특허 제 4,923,774호 명세서), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)비페닐-4,4'-디아민 등의 방향족 디아민(미국특허 제 4,764,625호 명세서), 분자전체로서 입체적으로 비대칭한 트리페닐아민 유도체(일본 특개평 4-129271호 공보),

피레닐기를 방향족 디아민기가 복수개 치환한 화합물(일본 특개평 4-175395호 공보), 에틸렌기로 3차 방향족 아민 유닛을 연결한 방향족 디아민(일본 특개평 4-264189호 공보), 스티릴 구조를 갖는 방향족 디아민, 티오펜기로 방향족 3차 아민 유닛을 연결한 것(일본 특개평4-304466호공보), 스타버스트형 방향족 트리 아민(일본 특개평 4-308688호 공보), 벤질페닐 화합물(일본 특개평 4-364153호 공보), 플루오렌기로 3차 아민을 연결한 것(일본 특개평 5-25473호 공보), 트리아민 화합물(일본 특개평 5-239455호 공보) 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 이들 재료는, 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상 혼합해서 사용해도 좋다.

[0053] 또, 별도의 정공수송성 재료로서, 폴리비닐카르바졸, 폴리실란, 폴리포스파젠(일본 특개평 5-310949호 공보), 폴리아미드, 폴리비페닐아민, 트리페닐아민 골격을 갖는 고분자 재료도 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 이들 재료는 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상 혼합해도 좋다.

[0054] 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 단독으로 전자수송성 재료로서 사용해도 좋고, 또 카르베늄 이온을 갖는 화합물을 다른 전자수송성 재료와 혼합시킴으로써 그 특성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 다른 전자수송성 재료로서는, 예를 들면 니트로치환 플루오레논 유도체, 니트로치환 플루오렌 유도체, 티오피란 디옥사이드 유도체, 디페논 유도체, 페틸렌 테트라카르복실 유도체, 안토라퀴노노 디메탄 유도체, 플루오로닐리덴 메탄 유도체, 페틸렌 유도체, 옥사디아졸 유도체 및 중합체, 퀴놀린 유도체, 트리아졸 유도체 및 중합체, 이미다졸 유도체 등의 화합물 및 이들 유도체를 함유하는 중합체를 들 수 있는데, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 이들 재료는 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상 혼합하고 있어도 좋다.

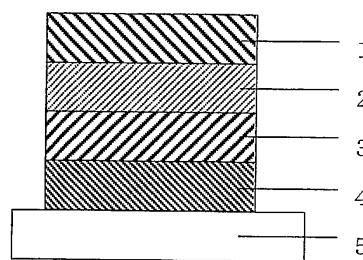
[0056] 양극(4)은, 통상, 표면 저항 1~50Ω/□, 가시광선 투과율 80% 이상의 투명 전극을 사용한다. 예를 들면, 인듐-주석-산화물(ITO)이나 산화아연 알루미늄의 비정질 또는 미결정 투명 전극막, 또는 저저항화를 위해 10nm 정도의 두께의 은, 크롬, 구리, 또는 은과 구리의 합금을 ITO, 산화티탄, 산화주석 등의 비정질 또는 미결정 투명 전극막으로 끼운 구조의 막을 진공증착이나 스퍼터링법 등으로 유리나 플라스틱 필름 등의 투명절연성의 기관(1)상에 형성한 투명 전극으로서 사용하는 것이 바람직하다. 그 밖에, 금이나 백금을 얇게 증착한 반투명 전극이나 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 고분자를 피막한 반투명 전극과도 사용할 수 있다.

[0057] 발광층(2)로서는, 방향족 아민으로 이루어지는 화합물, 레이저-색소 유도체인 쿠마린계 화합물, 페틸렌 유도체, 안트라센 유도체, 루부렌 유도체, 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄 금속 착체 등을 들 수 있다.

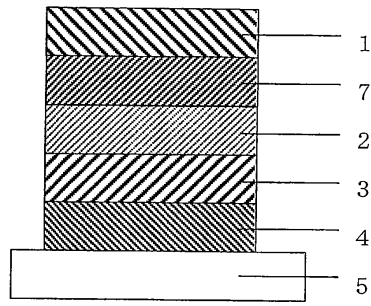
[0058] 음극(1)으로서는, 일함수가 작은 금속, 합금, 전기도전성 화합물 또는 이들 혼합물로 이루어지는 것을 들 수 있다. 예를 들면, Na, K, Mg, Li, In 등을 들 수 있다. 음극 전극은 진공증착법, 스퍼터링법 등에 의해 형성할 수 있다.

도면

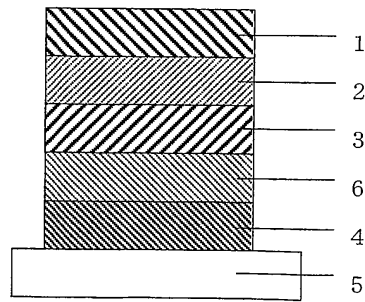
도면1



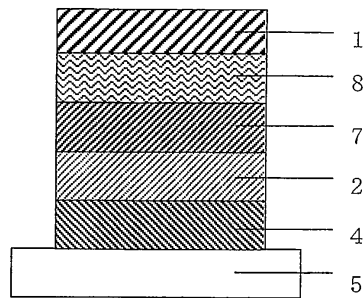
도면2



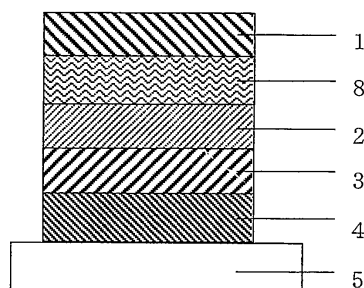
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	有机电致发光器件及其材料		
公开(公告)号	KR100954779B1	公开(公告)日	2010-04-28
申请号	KR1020047017530	申请日	2003-04-28
申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区 ,		
当前申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区 ,		
[标]发明人	YAMADA TOMOHISA 야마다도모히사 YOSHIMOTO TAKUJI 요시모토다쿠지		
发明人	야마다도모히사 요시모토다쿠지		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/005 H01L51/002 H01L51/0035 H01L51/0042 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L2251/308 Y10S428/917		
代理人(译)	郑周金 Jeongsamyong Bakjonghyeok		
优先权	2002129608 2002-05-01 JP		
其他公开文献	KR1020050007358A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种能够解决实现低压驱动和高亮度问题的有机电致发光器件，其对于延长其寿命是重要的，该有机电致发光器件包括由单个或多个有机化合物薄膜组成的发光层介于正极和负极之间，其特征在于，在其中配置至少一层含有具有碳鎇离子的化合物的层。和电荷传输材料（例如，用于有机电致发光器件的空穴传输材料），其特征在于其中含有具有碳鎇离子的化合物。©KIPO和WIPO 2007

