



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월06일
(11) 등록번호 10-0882172
(24) 등록일자 2009년01월30일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H05B 33/12 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7027642(분할)
(22) 출원일자 2007년11월27일
심사청구일자 2007년11월27일
번역문제출일자 2007년11월27일
(65) 공개번호 10-2008-0003449
(43) 공개일자 2008년01월07일
(62) 원출원 특허 10-2006-7021144
원출원일자 2006년10월11일
심사청구일자 2006년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/003920
국제출원일자 2005년03월07일
(87) 국제공개번호 WO 2005/089024
국제공개일자 2005년09월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00068958 2004년03월11일 일본(JP)
JP-P-2005-00021983 2005년01월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP13131185 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 시바 4초메 14방 1고
(72) 발명자
이이다 고이치로
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기쥬즈겐큐센타 나이
오가타 도모유키
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기쥬즈겐큐센타 나이
다나카 아사토
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기쥬즈겐큐센타 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

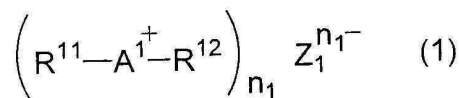
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 손창호

(54) 전하 수송막용 조성물 및 이온 화합물, 이를 이용한 전하수송막 및 유기 전계 발광 장치, 및 유기 전계 발광 장치의제조 방법 및 전하 수송막의 제조 방법

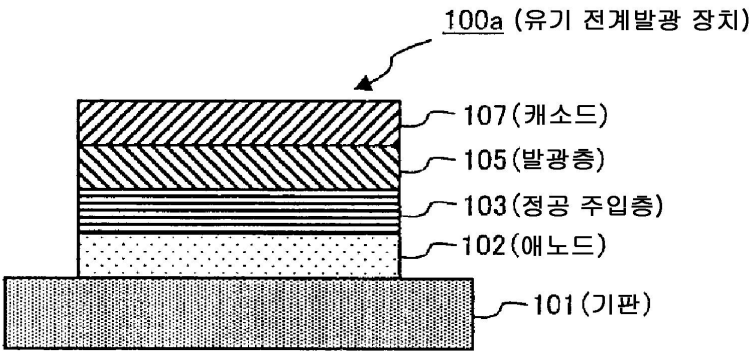
(57) 요약

내열성이 우수하고 높은 정공 주입/수송능을 가지며, 저전압에서 구동가능한 유기 전계 발광 장치를 수득할 수 있게 하는 우수한 전하 수송막용 조성물이 개시된다. 상기 전하 수송막용 조성물은 하기 일반식 (1) 등으로 표시되는 이온 화합물 및 전하 수송성 화합물을 적어도 포함한다.



(상기 일반식 (1) 중, R^{11} 은 A^1 의 탄소 원자에 결합되는 유기기를 나타내고; R^{12} 는 임의의 기를 나타내고; R^{11} 및 R^{12} 는 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있고; A^1 은 장주기형 주기율표의 제 17 족의 제 3 및 그 이후의 주기의 원소이고; $Z_1^{n_1-}$ 은 상대 음이온 (counter anion) 을 나타내고; n_1 은 상기 상대 음이온의 이온가를 나타낸다).

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

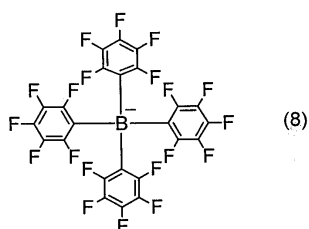
청구항 3

삭제

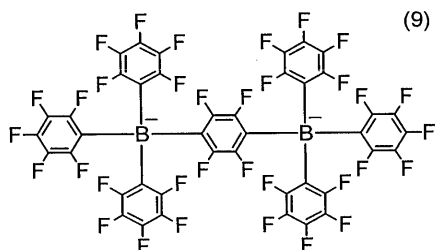
청구항 4

방향족 3 급 아민 화합물로 이루어지는 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼 및 하기 식 (8) 또는 식 (9) 로 표현되는 상대 음이온으로 이루어지는 이온 화합물:

[식 8]



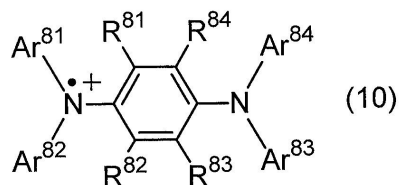
[식 9]



청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼이 하기 식 (10) 으로 표현되는 이온 화합물:

[식 10]



{상기 식 (10) 중:

Ar⁸¹ ~ Ar⁸⁴ 는 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타내고;

R⁸¹ ~ R⁸⁴ 는 서로 독립적으로, 임의의 기를 나타낸다}.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼이, 중량평균 분자량이 1,000 이상 내지 1,000,000 이하인 방향족 3 차 아민 고분자 화합물의 반복 단위로부터 전자 하나를 제거함으로써 수득되는 구조를 가지는 이온 화합물.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 전하 수송막의 성분으로서 사용되는 이온 화합물.

청구항 8

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 이온 화합물을 포함하는 전하 수송막용 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 유기 전계 발광 장치의 전하 수송층용 재료로서 사용되는 전하 수송막용 조성물.

청구항 10

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 이온 화합물을 포함하는 전하 수송막.

청구항 11

하기를 포함하는 유기 전계 발광 장치:

기관;

상기 기관 상에 형성된 애노드 및 캐소드;

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층; 및

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 존재하고, 제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 이온 화합물을 함유하는 층.

청구항 12

하기를 포함하는 유기 전계 발광 장치:

기관;

상기 기관 상에 형성된 애노드 및 캐소드;

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층; 및

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 존재하고, 제 8 항에 정의된 전하 수송막용 조성물을 사용하여 습식 도포법로부터 형성되는 층.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 전하 수송막용 조성물 및 이온 화합물, 이를 이용한 전하 수송막 및 유기 전계 발광 장치, 및 유기 전계 발광 장치의 제조 방법 및 전하 수송막의 제조 방법에 관한 것이다. 자세하게는, 열 안정성이 우수하고, 저전압으로 기능 가능한 유기 전계 발광 장치를 제조하는데 사용될 수 있는 우수한 전하 수송막용 조성물 및 이온 화합물, 상기 조성물 또는 화합물을 이용한 전하 수송막 및 이들의 제조 방법에 관한 것이며, 나아가 상기 조성물 또는 화합물을 이용한 유기 전계 발광 장치 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

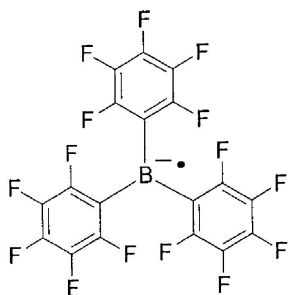
배 경 기 술

- <2> 최근, ZnS 등의 무기 재료 대신, 유기 재료를 이용한 전계 발광 (electroluminescence: EL) 장치 (유기 전계 발광 장치) 의 개발이 행해지고 있다. 유기 전계 발광 장치에 있어서, 중요한 요소 중 하나는 높은 발광 효율을 달성하는 방법이다. 이 점에 대해서는, 방향족 아민을 포함한 정공 수송층과, 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착물을 포함한 발광층을 사용함으로써, 대폭 개선되었다.
- <3> 유기 전계 발광 장치의 수요를 확대시키기 위해 극복되어야 할 중요한 과제는, 구동 전압을 저하시키는 방법이다. 예를 들어, 휴대 기기의 표시 장치에서는 배터리로부터의 저 구동전압에서 작동할 것이 요청된다. 또한, 휴대 용도 이외의 일반적 용도에 있어서도, 구동 IC 의 비용은 구동 전압에 의존하고, 구동 전압이 낮은 편이 저비용이 된다. 또한, 연속 사용시에 서서히 구동 전압이 상승해 가는 것도, 표시 장치의 성능의 안정성을 유지하는데 있어서 큰 과제가 되고 있다.
- <4> 이들 과제를 해결하기 위해서, 정공 수송성 화합물에 전자 수용성 화합물을 혼합하는 시도가 이루어지고 있다.
- <5> 예를 들어, 특허 문헌 1 에는, 정공 수송성 거대분자 화합물에, 전자 수용성 화합물로서 트리스(4-브로모페닐아미늄헥사클로로안티모네이트) (TBPAAH) 를 혼합함으로써, 저전압에서 기능이 가능한 유기 전계 발광 장치가 수득될 수 있음이 개시되어 있다.
- <6> 특허 문헌 2 에는, 정공 수송성 화합물에, 전자 수용성 화합물로서 염 화철 (III)(FeCl₃) 을 진공 증착법에 의해 혼합하는 방법이 개시되어 있다.
- <7> 특허 문헌 3 에는, 정공 수송성 거대분자 화합물에, 전자 수용성 화합물로서 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (PPB) 을, 습식 코팅법에 의해 혼합하여 정공 주입층을 형성하는 것이 개시되어 있다.
- <8> 정공 수송성 화합물에 전자 수용성 화합물을 혼합하면, 전자가 정공 수송성 화합물로부터 전자 수용성 화합물로 이동하고, 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼과 전자 수용성 화합물 유래의 상대 음이온으로 이루어진 이온

화합물이 생성된다.

<9> 특허 문헌 1 에 기재된 TBPAAH 를 전자 수용성 화합물에 사용하는 경우, 상대 음이온은 SbCl_6^- 이다. 특허 문헌 2 에 기재된 FeCl_3 를 전자 수용성 화합물에 사용하는 경우, 상대 음이온은 Cl^- (또는 FeCl_4^-) 이다. 특허 문헌 3 에 기재된 PPB 를 전자 수용성 화합물로서 사용하는 경우, 상대 음이온은 하기 나타낸 음이온 라디칼이다.

<10> [화학식 1]



<11>

<12> (음이온 라디칼은 비(非)쌍전자와 음전하를 갖는 화학종을 의미한다. 음전하는 분자 전체에 퍼져 있는 것으로 생각된다. 그러나, 상기 화학식에서는 가장 기여가 클 것으로 생각되는 공명 구조를 나타냈다.)

<13> 특허 문헌 4 에는, 광기전력 장치 (유기 태양 전지) 의 전하 수송막의 성분으로서 아미늄 양이온 라디칼과 SbF_6^- 또는 BF_4^- 로 이루어진 이온 화합물이 개시되어 있다.

<14> 특허 문헌 5 에는, 도전성 피막 (전하 수송막) 의 성분으로서 아미늄 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 화합물을 이용하는 것이 개시되어 있다. 상대 음이온으로서는, I^- 등의 할라이드 이온, Br_3^- 등의 폴리할라이드 이온, ClO_4^- , PO_3^- 등의 옥소산 이온, BF_4^- , FeCl_4^- , SiF_6^{2-} , RuCl_6^{2-} 등의 중심 원소와 할로젠으로 이루어진 이온, CF_3COO^- 등의 카르복실산 이온, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 등의 술폰산 이온, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4\text{Al}^-$ 등의 술폰산 이온 유래의 에이트 (ate) 착물, C_{60}^- , C_{60}^{2-} , $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 이 예시되어 있다.

<15> 아미늄 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 화합물은 근적외 영역에서 흡수 밴드를 가지며, 특허 문헌 6 에는, 이들 화합물들을 적외선 컷트 필터로서 이용하는 것이 개시되어 있다. 상대 음이온으로서는, 테트라페닐붕산 이온이 예시된다.

<16> [특허 문헌 1] 일본 공개특허공보 평11-283750호

<17> [특허 문헌 2] 일본 공개특허공보 평11-251067호

<18> [특허 문헌 3] 일본 공개특허공보 2003-31365호

<19> [특허 문헌 4] 일본 공개특허공보 2003-197942호

<20> [특허 문헌 5] 미국 특허 제 5853906호

<21> [특허 문헌 6] 일본 공개특허공보 2000-229931호

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<22> 그러나, 특허 문헌 1 에 기재된 TBPAAH 는, 열 안정성이 낮고, 증착시에 열분해되기 때문에, 공증착에 의한 정공 주입층의 형성에 사용하기에는 부적당하다. 이 때문에, 이 화합물을 통상적으로는 습식 코팅법에 의해 정공 수송성 화합물과 혼합시킨다. 그러나, 용해성이 낮기 때문에, 습식 코팅법에도 적합하지 않다. 또한, TBPAAH 의 전자 수용 특성은 약하기 때문에, 정공 수송성 화합물과 혼합하여도, 장치의 구동 전압이 그 이하로

저하될 수 없는 한계가 있다. 또 다른 문제는, TBPAH 에 포함된 안티몬 원자는 강한 독성을 나타내어, 이 점에서 바람직하지 않다는 것이다.

<23> 특허 문헌 2 에 기재된 FeCl_3 은 자연에서 부식성을 갖고, 진공 증착 기기에 손상을 주므로 이 기기와 함께 사용하는 것은 바람직하지 않다. 또한, 유기 전계 발광 장치의 애노드로서 일반적으로 이용되는 ITO (인듐 주석 산화물) 는, 어느 정도의 표면 거칠도 (10nm 정도) 를 가지며, 국소적으로 돌기를 갖는 경우가 많고, 이 특성으로부터 단락 (short circuit) 결함을 일으키기 쉽다. 따라서, 습식 코팅법에 의해 애노드 상에 정공 주입층을 형성하는 것이 바람직하다. 이 맥락에서, FeCl_3 은 용매에 대한 용해성이 매우 낮아, 습식 코팅법에도 적합하지 않다.

<24> 전술한 TBPAH 또는 FeCl_3 를 전자 수용성 화합물로서 사용하는 경우, 생성되는 이온 화합물의 상대 음이온은, SbCl_6^- 또는 Cl^- (또는 FeCl_4^-) 이다. 이들 음이온에는 음전하가 국재 (localization) 하고 있기 때문에, 이들은 정공 수용성 화합물의 라디칼 양이온과 강하게 상호 작용하여, 양전하가 이동하기 어렵고, 그 결과 구동 전압이 충분히 저하되지 않는다.

<25> 특허 문헌 4 또는 특허 문헌 5 에 기재된, I^- 등의 할라이드 이온, Br_3^- 등의 폴리할라이드 이온, ClO_4^- , PO_3^- 등의 옥소산 이온, BF_4^- , FeCl_4^- , SiF_6^{2-} , RuCl_6^{2-} 등의 중심 원소와 할로겐으로 이루어진 이온, CF_3COO^- 등의 카르복실산 상대 음이온, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 등의 술폰산 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 상대 음이온 및 아미늄 양이온 라디칼을 포함하는 이온 화합물을 유기 전계 발광 장치의 정공 주입층의 성분으로서 사용하는 경우에도, 음전하가 음이온 내에 국재하고 있기 때문에, 상기 음이온이 아미늄 양이온 라디칼과 강하게 상호 작용하여, 양전하가 이동하기 어렵고, 그 결과 구동 전압이 충분히 저하되지 않는다.

<26> 특허 문헌 3 에 기재된 PPB 는, 열 안정성이 낮고, 따라서 PPB 를 함유하는 유기 전계 발광 장치 또한 열 안정성이 낮아, 실제 사용에 적당하지 않다. 또한, PPB 는 승화성이 매우 높아서, PPB 를 함유하는 정공 주입층을 습식 코팅법으로부터 형성할 때에, 120℃ 이상의 온도에서 가열/건조를 수행하면, 이 화합물이 승화되어 소실되고, 120℃ 미만의 온도에서 가열/건조를 수행할 때에 비하여, 수득되는 유기 전계 발광 장치의 구동 전압이 보다 높아진다. 유기 전계 발광 장치의 제조에 있어서는, 제조 공정의 간편성 및 장치 특성의 안정성을 위하여, 보다 고온, 예를 들어 200℃ 이상에서 가열/건조될 수 있는 정공 주입층을 사용하는 것이 바람직하다. 이 점에서도 PPB 는 바람직하지 않다. 또한, PPB 는 그 매우 높은 승화성으로 인해, 공증착시의 농도 제어에 곤란하고, 정공 수송 재료와의 공증착에 의한 정공 주입층의 형성에 사용하기에도 부적당하다.

<27> 또한, 특허 문헌 3 에 기재된 PPB 를 전자 수용성 화합물로서 사용하는 경우, 이온 화합물 내에 생성되는 상대 음이온은 전술한 음이온 라디칼이고, 옥텟 규칙을 만족하고 있지 않다. 따라서, 열 역학적으로도 전기 화학적으로도 불안정하고, 코팅 용액 (조성물) 및 장치 특성의 열 안정성을 포함한 안정성에 문제가 있다.

<28> 특허 문헌 5 에 기재된, CF_3COO^- 등의 카르복실산 이온, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 등의 술폰산 이온, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4\text{Al}^-$ 등의 술폰산 이온 유래의 에이트 착물, C_{60}^- , C_{60}^{2-} 및 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 로부터 선택되는 상대 음이온 및 아미늄 양이온 라디칼을 포함하는 이온 화합물을, 유기 전계 발광 장치의 정공 주입층의 성분으로서 사용하는 경우에도, 상기 이온 화합물은 상대 음이온의 구조에 기인하여, 열 역학적으로 및 전기 화학적으로 불안정하고, 코팅 용액 (조성물) 의 열 안정성 및 장치 특성의 열 안정성을 포함한 상기 장치의 안정성이 충분하지 않은 것으로 고려된다.

<29> 본 발명은, 상기 서술한 과제들을 해결하기 위하여 이루어진 것이다. 본 발명의 목적은 하기이다: 열 안정성이 우수하고, 높은 정공 주입/수송능을 가지며, 저 구동전압에서 기능 가능하고, 열 안정성을 포함한 구동 안정성이 우수한 유기 전계 발광 장치를 수득하기 위해 사용될 수 있는, 우수한 전하 수송막용 조성물 및 이온 화합물을 제공하는 것; 상기를 이용하여, 저전압에서 기능 가능하고, 열 안정성을 포함한 구동 안정성이 우수한 유기 전계 발광 장치 및 이의 제조 방법을 제공하는 것; 상기를 이용한 전하 수송막 및 이의 제조 방법을 제공하는 것.

과제 해결수단

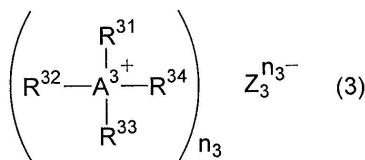
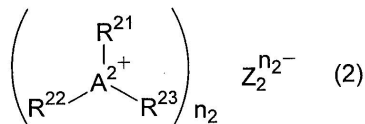
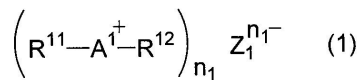
<30> 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 주기율표의 제 15~17 족에 속하는 원소에, 하나 이상의 유기기가 탄소를 통

해 결합되어 있는 이온 화합물을, 전하 수송성 화합물과 혼합함으로써, 열 안정성이 우수하고, 높은 정공 주입/수송능을 갖는 전하 수송막용 조성물을 수득할 수 있음을 발견하였다. 또한 상기 조성물을 이용함으로써, 저전압으로 기능 가능한 유기 전계 발광 장치를 수득할 수 있음도 발견하였다. 상기 발견으로, 상기 과제를 효과적으로 해결할 수 있게 되었다.

<31> 또한, 전자 수용성 화합물과 전하 수송성 화합물을 혼합했을 때에 생성되는, 전하 수송성 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 화합물에 대해, 예의 검토를 수행하였다. 그 결과, 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소 및 상기 원소에 결합한 4 개의 방향족 치환기를 갖는 상대 음이온 및 전하 수송성 양이온 라디칼로 이루어진 이온 화합물을 이용함으로써, 열 안정성이 우수하고, 높은 정공 주입/수송능을 갖는 전하 수송막용 조성물을 수득할 수 있었다. 또한 상기 조성물을 이용함으로써, 저전압에서 기능 가능한 유기 전계 발광 장치를 수득할 수 있었다. 따라서, 상기 제시된 과제를 효과적으로 해결할 수 있는 길을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<32> 본 발명의 한 가지 양상에 따르면, 적어도 하기를 포함하는 전하 수송막용 조성물이 제공된다: 전하 수송성 화합물; 하기 일반식 (1)~(3) 으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 이온 화합물 (이하, 상기 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼을, 후술하는 일반식 (7) 로 표시되는 상대 음이온을 포함하는 이온 화합물과 구별하기 위해, 편의상, "전자 수용성 이온 화합물"이라 칭한다).

<33> [화학식 2]



<34>

<35> {일반식 (1) ~ (3) 중: R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 은 서로 독립적으로, 탄소 원자를 통해 각각 $A^1 \sim A^3$ 과 결합하는 유기기를 나타내고; R^{12} , R^{22} , R^{23} 및 $R^{32} \sim R^{34}$ 는, 서로 독립적으로, 임의의 기를 나타내고; $R^{11} \sim R^{34}$ 중 인접하는 2 개 이상의 기는, 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고; $A^1 \sim A^3$ 각각은 주기율표 제 3 주기 이하에 속하는 원소를 나타내고; A^1 은 장주기형 주기율표의 제 17 족에 속하는 원소를 나타내고; A^2 는 장주기형 주기율표의 제 16 족에 속하는 원소를 나타내고; A^3 은 장주기형 주기율표의 제 15 족에 속하는 원소를 나타내고; $Z_1^{n_1-} \sim Z_3^{n_3-}$ 은 서로 독립적으로, 상대 음이온을 나타내고; $n_1 \sim n_3$ 은 서로 독립적으로, 상대 음이온의 이온가를 나타낸다}.

<36> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 하기를 포함하는 유기 전계 발광 장치가 제공된다: 기판; 상기 기판 상에 형성된 애노드 및 캐소드; 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층; 및 상기 정의된 전하 수송막용 조성물을 사용하여 상기 애노드와 상기 발광층 사이에 형성되는 층.

<37> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 하기를 포함하는 유기 전계 발광 장치가 제공된다: 기판; 상기 기판 상에 형성된 애노드 및 캐소드; 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층; 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하고, 상기 기술한 일반식 (1) ~ (3) 으로 표현되는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 전자 수용성 이온 화합물을 함유하는 층.

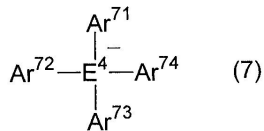
<38> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 상기 전하 수송막용 조성물을 상기 전하 수송성 화합물의 유리전이온도보다 높은 온도에서 가열하여 건조하는 단계를 포함하는, 상기 정의된 바와 같은 유기 전계 발광 장치의 제조 방법이

제공된다.

<39> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 상기 정의된 전하 수송막용 조성물을 사용하는, 습식 코팅법에 의한 전하 수송막의 제조 방법으로서, 상기 전하 수송막용 조성물을 상기 전하 수송성 화합물의 유리전이온도보다 높은 온도에서 가열하여 건조하는 단계를 포함하는 제조 방법이 제공된다.

<40> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼 및 하기 일반식 (7) 로 표현되는 상대음이온으로 이루어지는 이온 화합물 (이하, 상기 서술한 일반식 (1) ~ (3) 으로 표현되는 화합물의 군에서 선택되는 이온 화합물과 구별하기 위해, 편의상, "이온 라디칼 화합물"이라 칭한다) 이 제공된다.

<41> [화학식 3]



<42>

<43> {상기 일반식 (7) 중: E^4 는 장주기형 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타내고; $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 는 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다}.

<44> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 상기 정의된 바와 같은 이온 라디칼 화합물을 적어도 포함하는 전하 수송막용 조성물이 제공된다.

<45> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 상기 정의된 바와 같은 이온 라디칼 화합물을 적어도 포함하는 전하 수송막이 제공된다.

<46> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 상기 정의된 바와 같은 이온 라디칼 화합물을 적어도 포함하는 층이 포함되어 있는 유기 전계 발광 장치가 제공된다.

<47> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 전하 수송성 화합물과 함께 전하 수송막에 함유되는 전자 수용성 화합물로서, 상기 전자 수용성 화합물 및 전하 수송성 화합물로 이루어지는 전하 수송막 1 의 저항률 RR_1 [Ωcm] 과, 전하 수송성 화합물로 이루어지는 전하 수송막 2 의 저항률 RR_0 [Ωcm] 가 하기 관계를 만족하는 전자 수용성 화합물이 제공된다:

<48> $\text{RR}_1/\text{RR}_0 < 8 \times 10^{-2}$

<49> {상기 조건 상에서: 전하 수송막 1 및 전하 수송막 2 에 포함된 전하 수송성 화합물로서는 동일한 화합물이 사용되고; 상기 저항률은, {전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm^2]} 의 값이고, 이때 {전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm^2]} 는, 애노드와 캐소드 사이에 끼어 있으면서 막 두께가 100 ~ 200 nm 이고 통전 면적 (current carrying area) 이 0.04 cm^2 인 막을 가지는 전하 수송막이 $4 \sim 6 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도에 상당하는 전류를 통전할 때 가해지는 전계 강도로부터 취득된다}.

<50> 본 발명의 또 다른 양상에 따르면, 상기 서술한 전자 수용성 화합물 및 전하 수송성 화합물을 포함하는 전하 수송막용 조성물 및 전하 수송막이 제공되고, 상기 전하 수송막을 포함하는 유기 전계 발광 장치가 제공된다.

<51> 발명의 유리한 효과

<52> 본 발명의 전하 수송막용 조성물은, 전하 수송성 화합물에 더하여, 상기 서술한 전자 수용성 이온 화합물을 함유한다. 그 결과, 형성된 전하 수송막은 우수한 내열 특성과 높은 정공 주입/수송능을 나타낸다.

<53> 본 발명의 유기 전계 발광 장치는, 캐소드와 애노드 또는 발광층과의 사이에 존재하는 층에, 상기 서술한 전자 수용성 이온 화합물을 함유한다. 그 결과, 우수한 내열 특성을 나타내고, 저전압에서의 구동이 가능해져, 구동 안정성을 나타낸다.

<54> 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 장치 및 전하 수송막의 제조 방법에 의하면, 상기 서술한 전하 수송막용 조성물을 이용하여 습식 코팅법에 의해 층 또는 막을 형성할 때에, 고온에서의 가열/건조 공정을 포함할 수 있다. 따라서, 제조 공정은 단순해질 것으로 기대되며, 장치 특성 또는 막 특성이 안정성의 면에서 향상될 것으로

기대할 수 있다.

<55> 본 발명의 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물) 은, 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼과, 상기 일반식 (7) 로 표현되는 상대 음이온으로 이루어진다. 일반식 (7) 로 표현되는 상대 음이온은 열 역학적으로도 전기 화학적으로도 안정하다. 따라서, 본 발명의 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물) 은 내열성 및 전기 화학적 내구성이 우수하다. 또한, 일반식 (7) 로 표현되는 상대 음이온에서는 음전하가 흩어져 있고, 비국재화되어 있기 때문에, 양이온과의 상호 작용이 약하고, 전하 수송에 거의 방해가 되지 않는다.

<56> 본 발명의 전하 수송막용 조성물은, 상기 서술한 이온 라디칼 화합물을 함유한다. 그 결과, 형성된 전하 수송막은 우수한 내열 특성, 우수한 전기 화학적 내구성을 가지며, 높은 정공 주입/수송능을 발휘한다.

<57> 본 발명의 전하 수송막은, 상기 서술한 이온 라디칼 화합물을 함유한다. 그 결과, 우수한 내열 특성 및 우수한 전기 화학적 내구성을 가지며, 높은 정공 주입/수송능을 발휘한다.

<58> 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 장치는, 상기 서술한 이온 라디칼 화합물을 적어도 함유하는 층을 포함하고 있다. 그 결과, 상기 장치는 우수한 내열 특성을 나타내고, 저전압에서의 기능이 가능하고, 구동 안정성이 우수하다.

<59> 이하, 본 발명을 한 가지 구현예를 참조하여 상세하게 설명할 것이다. 그러나, 이하의 구성 요건에 관한 설명은 본 발명의 구현예의 대표적인 예로 제시되는 것이며, 본 발명은 이들의 구성 요건에 제한되는 것은 아니다.

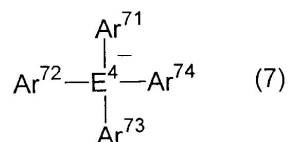
<60> [I . 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)]

<61> 본 발명의 이온 화합물은, 전하 수송성 화합물의 양이온 라디칼과, 후술하는 일반식 (7) 로 표현되는 상대 음이온으로 이루어진다. 이하의 설명에서, 이 이온 화합물을 편의상, "이온 라디칼 화합물"이라 칭한다. 또한, 본 발명에 있어서, 전하 수송성 화합물은, 통상 정공 수송성 화합물이다. 따라서, 본 명세서에서는, 특별히 언급하지 않는 이상, 전하 수송성 화합물은 정공 수송성 화합물인 것으로 가정하고 설명한다.

<62> [I-1. 상대 음이온]

<63> 본 발명의 이온 라디칼 화합물의 음이온인 상대 음이온은, 하기 일반식 (7) 로 표현되는 화학종이다.

<64> [화학식 4]



<65> (일반식 (7) 중, E^4 는 장주기형 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타내고, $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 는 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기, 또는, 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다.)

<66> 일반식 (7) 중, E^4 는, 서로 독립적으로, 장주기형 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타낸다. 붕소 원자, 알루미늄 원자 또는 갈륨 원자가 바람직하다. 화합물의 화학적 안정성, 합성 및 정제의 용이성 면에서, 붕소 원자가 특히 바람직하다.

<67> 일반식 (7) 중, $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 는, 서로 독립적으로, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다.

<68> 방향족 탄화수소기로서는, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~5 개의 축합환을 가지는 화합물 유래의 1 개의기가 바람직하다. 상기 고리 구조의 예로서는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 페릴렌, 테트라센, 피렌, 벤즈피렌, 크리센, 트리페닐렌, 아세나프텐 및 플루오렌을 들 수 있다. 이들 고리 구조 중에서도, 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌 및 플루오렌 유래의 1 개의기가 특히 바람직하는데, 그 이유는 이들이 화학적으로 안정하고, 내열성이 있기 때문이다.

<69> 방향족 복소환기로서는, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~4 개의 축합환을 가지는 화합물 유래의 1 개의기가 바람직하다. 상기 고리 구조의 예로서는, 푸란, 벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 트리아졸, 이미다졸, 옥사디아졸, 인돌, 카르바졸, 피롤로이미다졸, 피롤로피라졸, 피롤로피롤, 티에노피롤, 티에노티오펜, 푸

로피롤, 푸로푸란, 티에노푸란, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸, 벤조이미다졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴녹살린, 페난트리딘, 벤조이미다졸, 페리미딘, 퀴나졸린 및 아졸렌을 들 수 있다. 이들 고리 구조 중에서도, 음전하를 효율적으로 비국재화할 수 있고, 화학적으로 안정하고, 내열성이 있다는 점에서, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린 및 페난트리딘 유래의 1 개의 기가 특히 바람직하다.

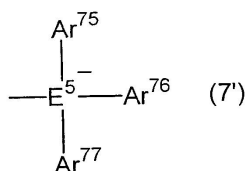
<71> $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 로서 예시한 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는, 본 발명의 영역으로부터 벗어나지 않는 한, 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 임의의 치환기가 가능하다. 그러나, 전자 수용성 기인 것이 바람직하다.

<72> $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 의 치환기로서 바람직한 전자 수용성 기로서는, 하기 예가 있다: 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 시아노기; 티오시아노기; 니트로기; 메실기 등의 알킬술폰닐기; 토실기 등의 아릴술폰닐기; 포르밀기, 아세틸기 및 벤조일기 등의, 탄소수가 통상 1 이상 및 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 아실기; 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상 2 이상 및 통상 10 이하, 바람직하게는 7 이하의 알콕시카르보닐기; 페녹시카르보닐기 및 피리딜옥시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상 및 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 갖는 아릴옥시카르보닐기; 아미노카르보닐기; 아미노술폰닐기; 트리플루오로메틸기 및 펜타플루오로에틸기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 6 이하이고, 불소 원자 또는 염소 원자 등의 할로젠 치환기를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기를 가진 할로알킬기.

<73> 특히, $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 중 하나 이상의 기가, 1 개 이상의 불소 원자 또는 염소 원자를 치환기로서 갖는 것이 바람직하다. 음전하를 효율적으로 비국재화하는 점 및 적당한 승화성을 갖는 점에서, $Ar^1 \sim Ar^4$ 의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로아릴기인 것이 가장 바람직하다. 퍼플루오로아릴기의 예로서는, 펜타플루오로페닐기, 헵타플루오로-2-나프틸기 및 테트라플루오로-4-피리딜기를 들 수 있다.

<74> 또한, $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 는, 하기 식 (7') 로 표현되는 치환기를 갖는 것이 바람직하다.

<75> [화학식 5]



<76> (식 (7') 중, E^5 는 장주기형 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타내 고, $Ar^{75} \sim Ar^{77}$ 은 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다.)

<77> 식 (7') 중, E^5 는, 서로 독립적으로, 장주기형 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타낸다. 붕소 원자, 알루미늄 원자 또는 갈륨 원자가 바람직하다. 화합물의 화학적 안정성, 합성 및 정제의 용이성 면에서, 붕소 원자가 특히 바람직하다.

<78> 식 (7') 중, $Ar^{75} \sim Ar^{77}$ 은, 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다. 구체예, 바람직한 예, 치환기의 예 및 치환기의 바람직한 예는, 전술한 $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 에서와 동일하다.

<79> 식 (7) 로 표시되는 상대 음이온은, 그 구조 중, 식 (7') 로 표현되는 부분 구조를 2 이상 갖고 있는 것이 바람직하다. 2 개 이상의 부분 구조를 갖는 경우, 이들은 2 개의 상이한 구조 또는 동일한 구조일 수 있다. 바람직하게는, 이들은 동일한 구조이다.

<80> $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 의 분자량은, 그 치환기를 포함하여, 통상 1000 이하, 바람직하게는 500 이하, 더욱 바람직하게는 300 이하의 범위이다.

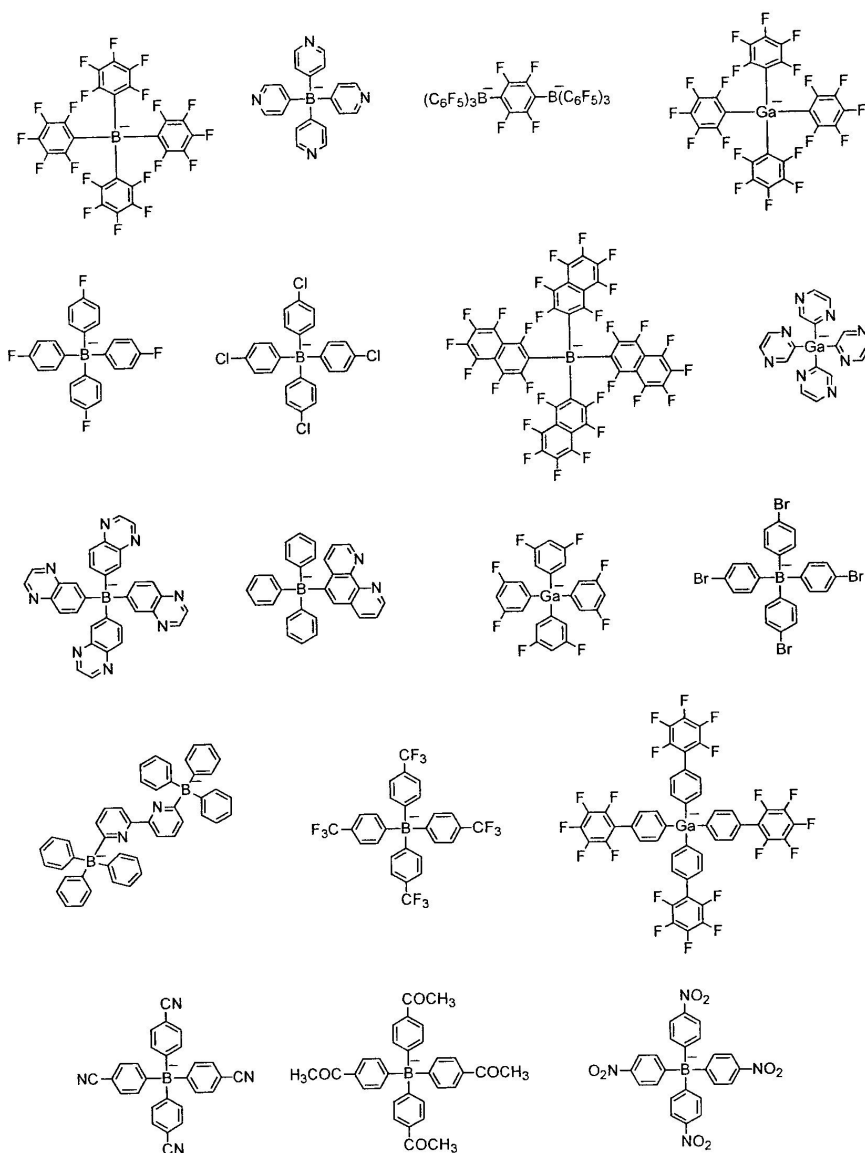
<81> 상대 음이온의 분자량은, 통상 100 이상, 바람직하게는 200 이상, 더욱 바람직하게는 300 이상이다. 이는,

통상 4000 이하, 바람직하게는 2000 이하, 더욱 바람직하게는 1000 이하이다. 상대 음이온의 분자량이 너무 작으면, 음전하의 비국재화가 불충분하고, 양이온과의 상호 작용이 너무 강하여, 전하 수송능이 저하된다. 상대 음이온의 분자량이 너무 크면, 상대 음이온 자체가 전하 수송의 방해가 될 수 있다.

<83> 본 발명에 있어서 "치환기를 가질 수 있다"는 표현은, "치환기를 하나 이상 이상 가질 수 있다"는 것을 의미한다.

<84> 이하에, 본 발명의 이온 라디칼 화합물의 음이온인 상대 음이온을 예시할 것이다. 이들은 예로서 언급되는 것이며, 한정적 수단은 아님을 이해해야 한다.

<85> [화학식 6]



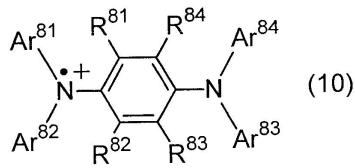
<86>

<87> [I-2. 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼]

<88> 본 발명의 이온 라디칼 화합물의 양이온인 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼은, 후술하는 [II-2. 정공 수송성 화합물]에 나타내는 전기적으로 중성인 화합물로부터, 전자 1 개를 제거한 화학종이다. 정공 수송성 화합물이 거대분자 화합물인 경우에는, 이는 그 반복 단위로부터 전자 1 개를 제거한 화학종이다. 이의 예 및 바람직한 예는 후술하는 정공 수송성 화합물에서의 것들과 동일하다.

<89> 특히, 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼이 하기 일반식 (10) 으로 표현되는 구조인 것이, 상기 양이온 라디칼이 적당한 산화-환원 전위를 가지며, 화학적으로 안정하게 된다는 점에서 바람직하다.

<90> [화학식 7]



<91>

<92> (상기 일반식 (10) 중, $Ar^{81} \sim Ar^{84}$ 는 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타내고, $R^{81} \sim R^{84}$ 는 서로 독립적으로, 임의의 기를 나타낸다.)

<93> $Ar^{81} \sim Ar^{84}$ 의 구체예 및 바람직한 예, 도입될 수 있는 치환기의 예 및 바람직한 치환기의 예는, 후술하는 Ar^{21} 및 Ar^{22} 에서의 것들과 동일하다. $R^{81} \sim R^{84}$ 로서는, 수소 원자, 또는 후술하는 [치환기 군 W] 에 기재되어 있는 치환기가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 방향족 탄화수소기이다.

<94> 또한, 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼이, 중량평균분자량 1000 이상, 1000000 이하의 방향족 3 차 아민 거대분자 화합물의 반복 단위로부터 전자 1 개를 제거한 구조의 화학종인 것이, 열 안정성 및 막형성의 용이성 면에서 바람직하다. 대응 방향족 3 차 아민 거대분자 화합물로서는, 후술하는 [II-2. 정공 수송성 화합물]에 기재된 화합물을 들 수 있다. 이의 바람직한 예도, 후술하는 기재와 동일하다.

<95> [I-3. 기타]

<96> 본 발명의 이온 라디칼 화합물은, 상대 음이온으로서 [I-1. 상대 음이온]에서 나타낸 음이온을 갖는 이온 화합물 (후술하는 "전자 수용성 이온 화합물") 과 [II-2. 정공 수송성 화합물]에서 후술하는 정공 수송성 화합물을 혼합함으로써 합성할 수 있다. 이는 각종 용매에 용이하게 용해된다.

<97> 본 발명의 이온 라디칼 화합물의 분자량은, 양이온 라디칼이 거대분자 화합물 유래인 경우를 제외하고, 통상 300 이상, 바람직하게는 500 이상, 더욱 바람직하게는 700 이상, 또한, 통상 9000 이하, 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 이하이다.

<98> [II. 전하 수송막용 조성물]

<99> 본 발명의 전하 수송막용 조성물은 하기 중 하나이다:

<100> (A) 후술하는 일반식 (1)~(3) 으로 표현되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 이온 화합물과, 전하 수송성 화합물 (정공 수송성 화합물) 을 적어도 함유하는 조성물 (이하, 적절하게 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 라고 칭한다);

<101> (B) 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼과, 전술한 일반식 (7) 로 표현되는 상대 음이온으로 이루어진 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물) 을 적어도 함유하는 조성물 (이하, 적절하게 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B) 라고 칭한다).

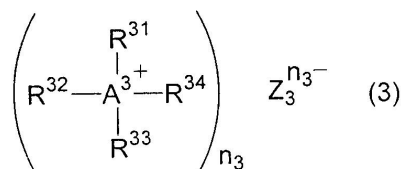
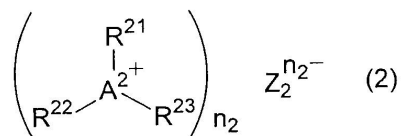
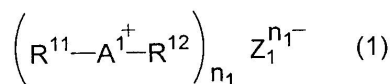
<102> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 및 전하 수송막용 조성물 (B) 는, 전하 수송 재료로서 널리 이용하는 것이 가능한 조성물 (전하 수송 재료용 조성물) 이다. 통상적으로는 이들 재료들을 막으로 형성하여, 전하 수송 재료막, 즉 "전하 수송막"으로서 사용하기 때문에, 본 명세서에서는 이들을 특히 전하 수송막용 조성물이라 칭한다.

<103> 또한, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B) 에 함유되는 전하 수송성 화합물도, 통상적으로는 정공 수송성 화합물이다. 따라서, 본 명세서에서는 특별히 언급하지 않는 한, 전하 수송성 화합물은 정공 수송성 화합물인 것으로 가정하여 설명한다.

<104> [II-1. 이온 화합물]

<105> 본 발명의 전하 수송막용 조성물에 함유되는 이온 화합물은, 하기 일반식 (1)~(3) 으로 표현되는 화합물이다. 이하, 이 이온 화합물을 편의상, "전자 수용성 이온 화합물"이라 칭한다.

<106> [화학식 8]



<107>

<108> 상기 일반식 (1)~(3) 중, R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 은, 서로 독립적으로, 탄소 원자를 통해 각각 $A^1 \sim A^3$ 에 결합하는 유기기를 나타낸다. R^{12} , R^{22} , R^{23} 및 $R^{32} \sim R^{34}$ 는, 서로 독립적으로, 임의의 치환기를 나타내고; $R^{11} \sim R^{34}$ 중 인접하는 2 개 이상의 기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

<109> R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 의 종류로서는, 이들을 $A^1 \sim A^3$ 에 결합시킬 탄소 원자를 갖는 것이면, 본 발명의 영역 내에서, 특별히 제한되지 않는다. R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 의 분자량은, 이들의 치환기를 포함하여, 통상 1000 이하, 바람직하게는 500 이하의 범위이다. R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 의 바람직한 예로서는, 양전하를 비국재화시키는 점에서, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기를 들 수 있다. 양전하의 비국재화 및 열 안정성의 점에서, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 특히 바람직하다.

<110> 방향족 탄화수소기로서는, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~5 개의 축합환을 가지는 화합물 유래의 1 개의 기로서, 양전하가 당해 기 상에 비국재화될 수 있는 기를 들 수 있다. 예로서는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 페틸렌, 테트라센, 피렌, 벤즈피렌, 크리스렌, 트리페닐렌, 아세나프텐 및 플루오렌 유래의 1 개의 기를 들 수 있다.

<111> 방향족 복소환기로서는, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~4 개의 축합환을 포함하는 화합물 유래의 1 개의 기로서, 양전하가 당해 기 상에 비국재화될 수 있는 기를 들 수 있다. 상기 고리 구조의 예로서는, 푸란, 벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 트리아졸, 이미다졸, 옥사디아졸, 인돌, 카르바졸, 피롤로이미다졸, 피롤로피라졸, 피롤로피롤, 티에노피롤, 티에노티오펜, 푸로피롤, 푸로푸란, 티에노푸란, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸, 벤조이미다졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴녹살린, 페난트리딘, 벤조이미다졸, 페리미딘, 퀴나졸린, 퀴나졸리논 및 아줄렌 유래의 1 개의 기를 들 수 있다.

<112> 알킬기로서는, 탄소수가 통상 1 이상, 또한 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기를 들 수 있다. 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 및 시클로헥실기를 들 수 있다.

<113> 알케닐기로서는, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 기를 들 수 있다. 예로서는, 비닐기, 알릴기 및 1-부테닐기 등을 들 수 있다.

<114> 알킬닐기로서는, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 기를 들 수 있다. 예로서는, 에틸닐기 및 프로파르길기를 들 수 있다.

<115> R^{12} , R^{22} , R^{23} 및 $R^{32} \sim R^{34}$ 의 종류는, 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 특별히 제한되지 않는다. R^{12} , R^{22} , R^{23} 및 $R^{32} \sim R^{34}$ 의 분자량은, 그 치환기를 포함하여, 통상 1000 이하, 바람직하게는 500 이하의 범위이다. R^{12} , R^{22} , R^{23} 및 $R^{32} \sim R^{34}$ 의 예로서는, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기, 아미

노기, 알콕시기, 아틸옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아틸옥시카르보닐기, 알킬카르보닐옥시기, 알킬티오기, 아틸티오기, 술폰기, 알킬술폰기, 아틸술폰기, 시아노기, 히드록실기, 티올기 및 실릴기를 들 수 있다. 그 중에서도, R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 의 경우와 마찬가지로, 전자 수용성이 큰 점에서, 이들을 $A^1 \sim A^3$ 과 결합시키는 탄소 원자를 갖는 유기기가 바람직하다. 이들의 바람직한 예로서는, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기가 바람직하다. 전자 수용성이 큰 것에 더하여 열적으로 안정한 점에서, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기가 특히 바람직하다.

- <116> 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기로서는, R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 에 대해 앞서 설명한 것과 동일한 기를 들 수 있다.
- <117> 아미노기의 예로서는, 알킬아미노기, 아릴아미노기 및 아실아미노기를 들 수 있다.
- <118> 알킬아미노기로서는, 탄소수가 통상 1 이상, 또한, 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 알킬기를 1 개 이상 갖는 알킬아미노기를 들 수 있다. 예로서는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 및 디벤질아미노기를 들 수 있다.
- <119> 아릴아미노기로서는, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또한, 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 1 개 이상 갖는 아릴아미노기를 들 수 있다. 예로서는, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 톨릴아미노기, 피리딜아미노기 및 티에닐아미노기를 들 수 있다.
- <120> 아실아미노기로서는, 탄소수가 통상 2 이상, 또한, 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 아실기를 1 개 이상 갖는 아실아미노기를 들 수 있다. 예로서는, 아세틸아미노기 및 벤조일아미노기를 들 수 있다.
- <121> 알콕시기로서는, 탄소수가 통상 1 이상, 또한, 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 알콕시기를 들 수 있다. 예로서는, 메톡시기, 에톡시기 및 부톡시기를 들 수 있다.
- <122> 아틸옥시기로서는, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또한, 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 갖는 아틸옥시기를 들 수 있다. 예로서는, 페닐옥시기, 나프틸옥시기, 피리딜옥시기 및 티에닐옥시기를 들 수 있다.
- <123> 아실기로서는, 탄소수가 통상 1 이상, 또한, 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 아실기를 들 수 있다. 예로서는, 포르밀기, 아세틸기 및 벤조일기를 들 수 있다.
- <124> 알콕시카르보닐기로서는, 탄소수가 통상 2 이상, 또한, 통상 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 알콕시카르보닐기를 들 수 있다. 예로서는, 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기를 들 수 있다.
- <125> 아틸옥시카르보닐기로서는, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또한, 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 갖는 아틸옥시카르보닐기를 들 수 있다. 예로서는, 페녹시카르보닐기 및 피리딜옥시카르보닐기를 들 수 있다.
- <126> 알킬옥시카르보닐기로서는, 탄소수가 통상 2 이상, 또한, 통상 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 알킬옥시카르보닐기를 들 수 있다. 예로서는, 아세톡시기 및 트리플루오로아세톡시기를 들 수 있다.
- <127> 알킬티오기로서는, 탄소수가 통상 1 이상, 또한, 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 알킬티오기를 들 수 있다. 예로서는, 메틸티오기 및 에틸티오기를 들 수 있다.
- <128> 아릴티오기로서는, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 또한, 통상 25 이하, 바람직하게는 14 이하의 아릴티오기를 들 수 있다. 예로서는, 페닐티오기, 나프틸티오기 및 피리딜티오기 등을 들 수 있다.
- <129> 알킬술폰기 및 아릴술폰기의 예로서는, 메실기 및 토실기를 들 수 있다.
- <130> 술폰닐옥시기의 예로서는, 메실옥시기 및 토실옥시기를 들 수 있다.
- <131> 실릴기의 예로서는, 트리메틸실릴기 및 트리페닐실릴기를 들 수 있다.
- <132> 이상, R^{11} , R^{21} , R^{31} 및 R^{12} , R^{22} , R^{23} , $R^{32} \sim R^{34}$ 로서 예시한 기는, 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 추가적인 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예로서는, 상기 R^{11} , R^{21} , R^{31} 및 R^{12} , R^{22} , R^{23} , $R^{32} \sim R^{34}$ 에 대하여 예시된 것들 외에, 할로젠 원자, 시아노기, 티오시아노기 및 니트로기를 들 수 있다. 바람직한 기로서는, 이온 화합물 (전자 수용성 이온 화합물)의 열 안정성 및 전자 수용성의 방해가

되지 않는다는 관점에서, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기를 들 수 있다.

<133> 일반식 (1)~(3) 중, $A^1 \sim A^3$ 은 주기율표의 제 3 주기 이후 (제 3~제 6 주기) 에 속하는 원소이다. A^1 는 장주기형 주기율표의 제 17 족에 속하는 원소를 나타낸다. A^2 는 장주기형 주기율표의 제 16 족에 속하는 원소를 나타낸다. A^3 은 장주기형 주기율표의 제 15 족에 속하는 원소를 나타낸다.

<134> 그 중에서도, 전자 수용성 및 입수 용이성의 관점에서, 주기율표의 제 5 주기 또는 그 이전 (제 3~제 5 주기) 에 속하는 원소가 바람직하다. A^1 로서는 요오드 원자, 브롬 원자 및 염소 원자 중 하나가 바람직하다. A^2 로서는 텔루르 원자, 셀렌 원자 및 황 원자 중 하나가 바람직하다. A^3 으로서는 안티몬 원자, 비소 원자 및 인 원자 중 하나가 바람직하다.

<135> 전자 수용성 및 화학적 안정성의 면에서, 일반식 (1) 에 있어서의 A^1 이 브롬 원자 또는 요오드 원자인 이온 화합물 및 일반식 (2) 에 있어서의 A^2 가 셀렌 원자 또는 황 원자인 이온 화합물이 바람직하다. 일반식 (1) 에 있어서의 A^1 이 요오드 원자인 이온 화합물이 가장 바람직하다.

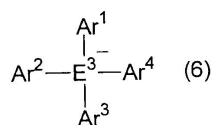
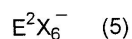
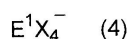
<136> 일반식 (1)~(3) 중, $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 는, 서로 독립적으로, 상대 음이온을 나타낸다. 상대 음이온의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 이는 단원자 이온 또는 착이온일 수 있다. 그러나, 상대 음이온의 크기가 클수록 음전하가 더욱 비국재화되고, 그에 수반하여 양전하도 비국재화되어 전자 수용능이 커지기 때문에, 단원자 이온보다 착이온이 더욱 바람직하다.

<137> 또한, $n1 \sim n3$ 은, 서로 독립적으로, 상대 음이온 $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 의 이온가에 상당하는 임의의 양의 정수이다. $n1 \sim n3$ 의 값은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 모두 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 가장 바람직하다.

<138> $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 의 예로서는, 수산화물 이온, 불화물 이온, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온, 시안화물 이온, 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, 이소시안산 이온, 수황화물 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 헥사플루오로인산 이온, 헥사클로로안티몬산 이온; 아세트산 이온, 트리플루오로아세트산 이온, 벤조산 이온 등의 카르복실산 이온; 메탄술폰산 및 트리플루오로메탄술폰산 이온 등의 술폰산 이온; 및 메톡시 이온 및 t-부톡시 이온 등의 알콕시 이온 등을 들 수 있다.

<139> 상대 음이온 $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 로서는, 화합물의 안정성 및 용매에 대한 용해성 면에서, 하기 일반식 (4)~(6) 으로 표현되는 착이온이 바람직하다. 크기가 크면, 음전하가 비국재화되고, 그에 수반하여 양전하도 비국재화되어 전자 수용능이 커지기 때문에, 일반식 (6) 으로 표현되는 착이온이 특히 바람직하다.

<140> [화학식 9]



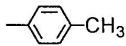
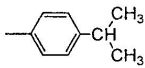
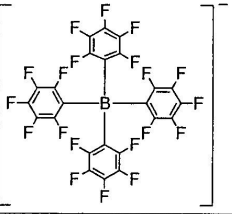
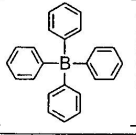
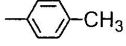
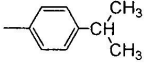
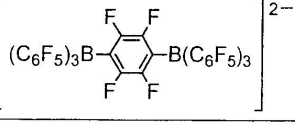
<141>

<142> 일반식 (4) 및 (6) 중, E^1 및 E^3 은, 서로 독립적으로, 장주기형 주기율표의 제 13 족에 속하는 원소를 나타낸다. 그 중에서도 붕소 원자, 알루미늄 원자 및 갈륨 원자가 바람직하다. 화합물의 안정성 및 합성 및 정제의 용이성의 점에서, 붕소 원자가 특히 바람직하다.

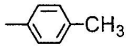
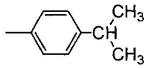
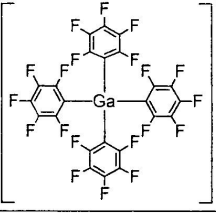
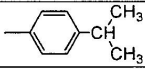
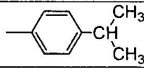
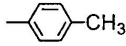
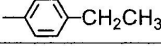
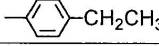
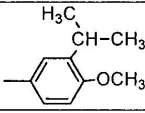
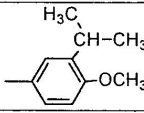
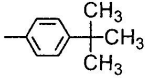
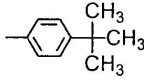
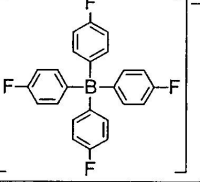
- <143> 일반식 (5) 중, E^2 는, 장주기형 주기율표의 제 15 족에 속하는 원소를 나타낸다. 그 중에서도 인 원자, 비소 원자 및 안티몬 원자가 바람직하다. 화합물의 안정성, 합성 및 정제의 용이성 및 독성의 점에서, 인 원자가 특히 바람직하다.
- <144> 일반식 (4) 및 (5) 중, X 는 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자 등의 할로겐 원자를 나타낸다. 화학적 안정성 및 합성 및 정제의 용이성의 점에서 불소 원자 및 염소 원자가 바람직하다. 불소 원자인 것이 가장 바람직하다.
- <145> 일반식 (6) 중, $Ar^1 \sim Ar^4$ 는, 서로 독립적으로, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 나타낸다. 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기의 예로서는, R^{11} , R^{21} 및 R^{31} 에 대해 앞에 예시한 것과 동일한, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~4 개의 축합환을 포함하는 화합물 유래의 1 개의 기를 들 수 있다. 그 중에서도, 화학적 안정성 및 열 안정성 면에서, 벤젠, 나프탈렌, 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린 또는 이소퀴놀린의 고리 구조 유래의 1 개의 기가 바람직하다.
- <146> $Ar^1 \sim Ar^4$ 로서 예시한 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기는, 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 추가적인 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 종류는 특별히 제한되지 않고, 임의의 치환기가 가능하다. 그러나, 전자 수용성 기인 것이 바람직하다.
- <147> $Ar^1 \sim Ar^4$ 의 치환기로서 바람직한 전자 수용성 기로서는 하기를 들 수 있다: 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 시아노기; 티오시아노기; 니트로기; 메실기 등의 알킬술포닐기; 토실기 등의 아릴술포닐기; 포르밀기, 아세틸기 및 벤조일기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 아실기; 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 알콕시카르보닐기; 페녹시카르보닐기 및 피리딜옥시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 통상 25 이하, 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 갖는 아릴옥시카르보닐기; 아미노카르보닐기; 아미노술포닐기; 트리플루오로메틸기 및 펜타플루오로메틸기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 6 이하이고 불소 원자 또는 염소 원자 등의 할로겐 치환기를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬기를 가진 할로알킬기.
- <148> 특히, $Ar^1 \sim Ar^4$ 중 하나 이상의 기가, 불소 원자 또는 염소 원자를 치환기로서 1 개 이상 갖는 것이 바람직하다. 특히, 음전하를 효율적으로 비국재화하는 점 및 적당한 승화성을 갖는 점에서, $Ar^1 \sim Ar^4$ 의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 퍼플루오로아릴기인 것이 가장 바람직하다. 퍼플루오로아릴기의 예로서는, 펜타플루오로페닐기, 헵타플루오로-2-나프틸기 및 테트라플루오로-4-피리딜기를 들 수 있다.
- <149> 본 발명의 전자 수용성 이온 화합물의 분자량은, 통상 100이상, 바람직하게는 300 이상, 더욱 바람직하게는 400 이상이다. 이는 통상 5000 이하, 바람직하게는 3000 이하, 더욱 바람직하게는 2000 이하이다. 전자 수용성 이온 화합물의 분자량이 너무 작으면, 양전하 및 음전하의 비국재화가 불충분하기 때문에, 전자 수용능이 저하된다. 전자 수용성 이온 화합물의 분자량이 너무 크면, 전자 수용성 이온 화합물 자체가 전하 수송의 방해가 될 수 있다.
- <150> 이하에 본 발명에서 사용되는 전자 수용성 이온 화합물의 예를 들 것이다. 이들은 예로서 인용된 것이고, 한정적 수단은 아님을 이해해야 한다.

표 1

$$\left(R^{11}-A^{1+}-R^{12} \right)_{n_1} Z_1^{n_1-} \quad (1)$$

번호	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ^{n⁻}
A-1	I			
A-2	I			
A-3	I			

<151>

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 ⁻
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			

<152>

*

표 2

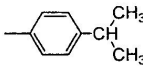
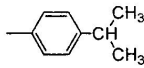
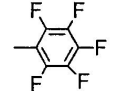
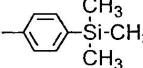
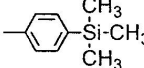
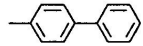
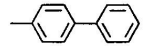
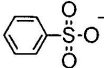
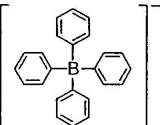
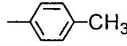
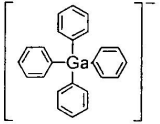
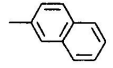
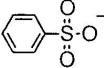
번호	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-15	I			NO ₃ ⁻
A-16	I			CH ₃ O-SO ₃ ⁻

<153>

A-17	I			PF ₆ ⁻
A-18	I			
A-19	I			
A-20	I			GaF ₄ ⁻
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			

<154>

표 3

번호	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-32	I			NO ₃ ⁻
A-33	I			PF ₆ ⁻
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		

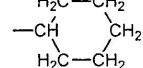
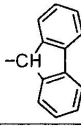
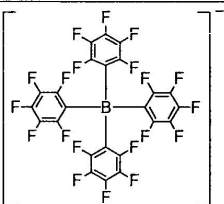
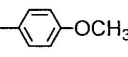
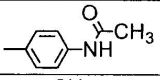
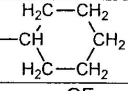
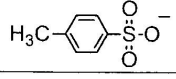
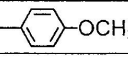
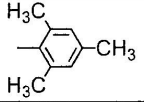
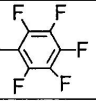
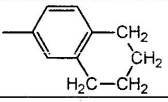
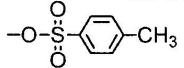
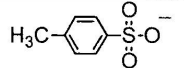
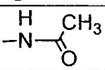
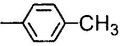
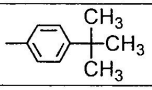
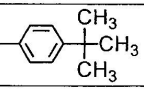
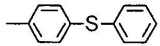
A-43	I			I ⁻
A-44	I	-CF ₃		BF ₄ ⁻
A-45	I		-CF ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
A-46	I		-CF ₃	GaF ₄ ⁻
A-47	I		-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	
A-48	I		-CH ₃	Br ⁻

표 4

번호	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-49	I			BrO_4^-
A-50	I	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		NO_2^-
A-51	I			CF_3SO_3^-
A-52	I	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		PO_4^{3-}
A-53	I	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$		OH^-
A-54	I			CF_3CO_2^-
A-55	I			CH_3CO_2^-
A-56	I		$-\text{OH}$	

<157>

A-57	I	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$		BF_4^-
A-58	I			PF_6^-
A-59	I		$-\text{OH}$	OH^-
A-60	I			CF_3CO_2^-
A-61	I			NO_3^-
A-62	I			
A-63	I	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		SbF_6^-
A-64	I		$-\text{OCH}_3$	$\left[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{F}_4 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \right]^{2-}$
A-65	Br			BF_4^-
A-66	Br			PF_6^-
A-67	Br			Br^-
A-68	Br			$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

<158>

표 5

번호	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-69	Br			

<159>

A-70	Br			ClO_4^-
A-71	Br		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	GaF_4^-
A-72	Br		$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	SO_4^{2-}
A-73	Br			CF_3CO_2^-
A-74	Br	$-\text{CH}=\text{CH}_2$		
A-75	Cl			PF_6^-
A-76	Cl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		Cl^-
A-77	Cl			CF_3CO_2^-

$$\left(\text{R}^{11}-\text{A}^1-\text{R}^{12} \right)_{n_1} \text{Z}_1^{n_1-} \quad (1)$$

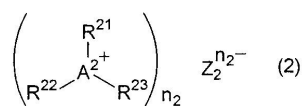
번호	$\text{R}^{11}-\text{A}^1-\text{R}^{12}$	Z ⁿ⁻
A-79		SO_4^{2-}
A-80		
A-81		BF_4^-
A-82		PF_6^-
A-83		CF_3CO_2^-

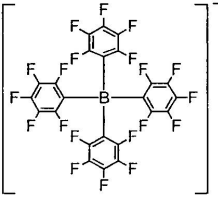
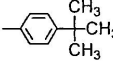
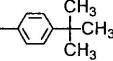
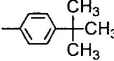
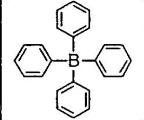
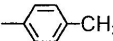
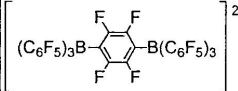
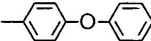
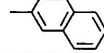
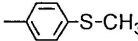
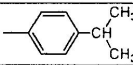
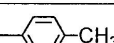
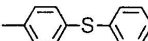
<160>

A-84		
------	--	--

<161>

표 6



번호	A ²⁺	-R ²¹	-R ²²	-R ²³	Z ^{n⁻}
B-1	S				
B-2	S				
B-3	S				
B-4	S				CF ₃ SO ₃ ⁻
B-5	S				PF ₆ ⁻
B-6	S			-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
B-7	S				BF ₄ ⁻
B-8	S				ClO ₄ ⁻
B-9	S				PF ₆ ⁻

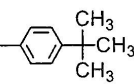
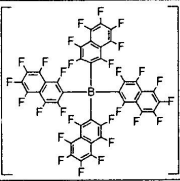
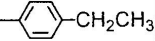
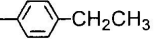
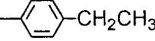
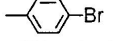
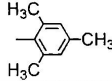
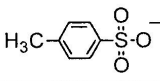
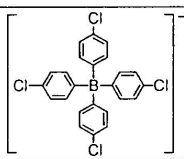
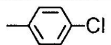
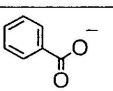
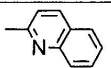
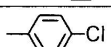
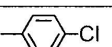
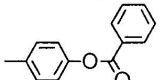
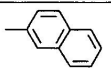
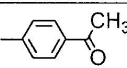
B-10	S				
B-11	S				CH ₃ CO ₂ ⁻
B-12	S				AsF ₆ ⁻
B-13	S				
B-14	S				NO ₃ ⁻

표 7

번호	A ²	-R ²¹	-R ²²	-R ²³	Z ⁿ⁻
B-15	S		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		
B-16	S	-CH ₃	-CH ₃		PF ₆ ⁻
B-17	S				Cl ⁻
B-18	S				
B-19	S				GaF ₄ ⁻
B-20	S				NO ₃ ⁻
B-21	S		-CH ₂ -CH=CH ₂		CF ₃ CO ₂ ⁻
B-22	S			-CH=CH ₂	Cl ⁻
B-23	S			-CH ₃	SbF ₆ ⁻
B-24	S				PF ₆ ⁻

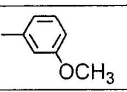
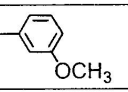
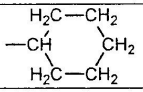
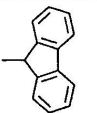
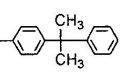
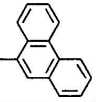
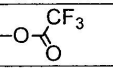
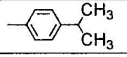
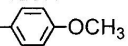
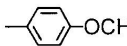
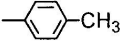
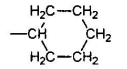
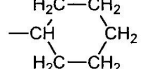
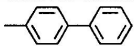
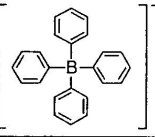
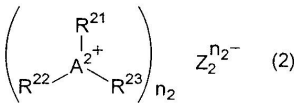
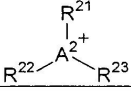
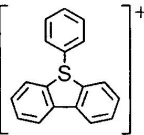
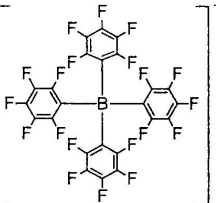
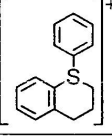
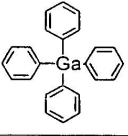
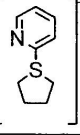
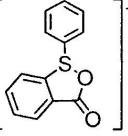
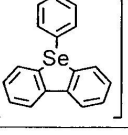
B-25	S				SO ₄ ²⁻
B-26	S	-CH ₂ CH ₃		-CH ₂ CH ₃	NO ₃ ⁻
B-27	S				PF ₆ ⁻
B-28	S		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	BF ₄ ⁻
B-29	S	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NH ₂	I ⁻
B-30	S				BF ₄ ⁻
B-31	S				CF ₃ CO ₂ ⁻
B-32	Se				ClO ₄ ⁻
B-33	Se				PF ₆ ⁻
B-34	Se		-CH ₃	-CH ₃	I ⁻
B-35	Se				CF ₃ CF ₂ SO ₃ ⁻

표 8

번호	A ²	-R ²¹	-R ²²	-R ²³	Z ⁿ⁻
B-36	Te				PF ₆ ⁻
B-37	Te	-CH ₃		-CH ₃	
B-38	Te				NO ₃ ⁻

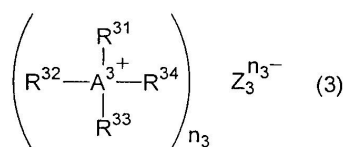
<166>



번호		Z ⁿ⁻
B-39		
B-40		
B-41		PF ₆ ⁻
B-42		BF ₄ ⁻
B-43		NO ₃ ⁻

<167>

표 9



번호	A ³	-R ³¹	-R ³²	-R ³³	-R ³⁴	Z ⁿ⁻
C-1	P					

C-2	P					PF ₆ ⁻
C-3	P					
C-4	P					CF ₃ SO ₃ ⁻
C-5	P	-CH ₃				BF ₄ ⁻
C-6	P		-CH ₂ -CH=CH ₂			ClO ₄ ⁻
C-7	P			-CH ₂ -C≡CH		PF ₆ ⁻
C-8	P					AsF ₆ ⁻
C-9	P					
C-10	P					
C-11	P					Cl ⁻
C-12	P					AsF ₆ ⁻
C-13	P					Br ⁻
C-14	P					NO ₃ ⁻

표 10

번호	A ³	-R ³¹	-R ³²	-R ³³	-R ³⁴	Z ⁿ⁻
C-15	P				-CH=CH ₂	CF ₃ CF ₂ SO ₃ ⁻

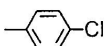
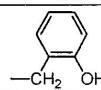
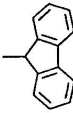
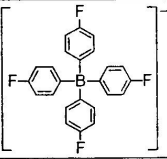
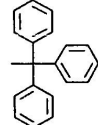
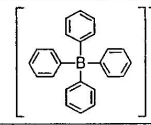
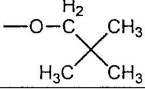
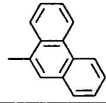
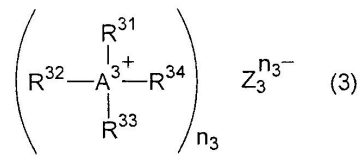
C-16	P	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$				PF_6^-
C-17	P					I^-
C-18	P	$-\text{CH}_3$			$-\text{CH}_3$	I^-
C-19	P					
C-20	P					NO_3^-
C-21	P					
C-22	P			$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	SO_4^{2-}
C-23	P					PF_6^-
C-24	P					ClO_4^-
C-25	As					BF_4^-
C-26	As					NO_3^-
C-27	As					PF_6^-
C-28	As					BF_4^-
C-29	Sb	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$			I^-
C-30	Sb					BF_4^-

표 11



번호	$\begin{array}{c} R^{31} \\ \\ R^{32}-A^{3+}-R^{34} \\ \\ R^{33} \end{array}$	Z^{n-}
C-31		
C-32		NO_3^-
C-33		
C-34		BF_4^-

<172>

<173>

상기 예 중, 전자 수용성, 열 안정성 및 용해성의 점에서, A-1~A-48, A-54, A-55, A-60~A-62, A-64~A-75, A-79~A-83, B-1~B-20, B-24, B-25, B-27, B-30~B-37, B-39~B-43, C-1~C-10, C-19~C-21, C-25~C-27, C-30 및 C-31 과 같은 화합물이 바람직하다. 보다 바람직하게는, A-1~A-9, A-12~A-15, A-17, A-19, A-24, A-29, A-31~A-33, A-36, A-37, A-65, A-66, A-69, A-80~A-82, B-1~B-3, B-5, B-7~B-10, B-16, B-30, B-33, B-39, C-1~C-3, C-5, C-10, C-21, C-25 및 C-31 의 화합물이다. 가장 바람직하게는, A-1~A-7 및 A-80 이다.

<174>

이상 설명한 전자 수용성 이온 화합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 각종 방법을 이용할 수 있다. 예로서는, 문헌 [Chem. Rev., 66 권, 243 페이지 (1966)], 및 [J. Org. Chem., 53 권, 5571 페이지 (1988)] 에 기재된 방법을 들 수 있다.

<175>

본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 는, 상기 서술한 전자 수용성 이온 화합물 중 어느 1 종을 단독으로 함유할 수 있고, 2 종 이상의 전자 수용성 이온 화합물을 임의의 조합 및 비율로 함유할 수도 있다. 2 종 이상의 전자 수용성 이온 화합물을 함유하는 경우에는, 상기 조성물을 일반식 (1)~(3) 중 어느 하나에 해당하는 2 종 이상의 화합물을 함유할 수 있고, 또는 일반식 (1)~(3) 중 상이한 식에 해당하는 2 종 이상의 화합물을 함유할 수도 있다.

<176>

본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 에 있어서의 전자 수용성 이온 화합물의 함유량은, 후술하는 정공 수송성 화합물에 대하여, 통상 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 또한 통상 100 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하이다. 전자 수용성 이온 화합물의 함유량이 너무 적으면 프리캐리어 (free carrier) (정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼) 가 충분히 생성되지 않는다. 한편, 전자 수용성 이온 화합물의 함유량이 너무 많으면 전하 수송능이 저하되는 경향이 있기 때문에 역시 바람직하지 않다. 2 종 이상의 전자 수용성 이

은 화합물을 병용하는 경우에는, 이들의 합계의 함유량이 상술한 범위에 포함되도록 한다.

[Ⅱ-2. 정공 수송성 화합물]

다음에, 본 발명의 전하 수송막용 조성물에 포함되는 정공 수송성 화합물 (이하, 적절하게 본 발명의 정공 수송성 화합물이라 약칭한다) 에 대해 설명한다.

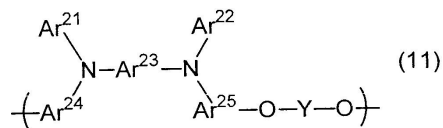
상기의 정공 수송성 화합물로서는, 4.5eV~5.5eV 의 이온화 포텐셜을 갖는 화합물이 정공 수송능의 점에서 바람직하다. 예로서는, 방향족 아민 화합물, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 또는 올리고티오펜 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도 비정질성, 용매에 대한 용해도 및 가시 광선의 투과율 면에서, 방향족 아민 화합물이 특히 바람직하다.

방향족 아민 화합물 중에서도, 본 발명에서는 특히, 방향족 3 차 아민 화합물이 바람직하다. 본 발명에서의 방향족 3 차 아민 화합물이란, 방향족 3 차 아민 구조를 갖는 화합물로서, 방향족 3 차 아민 유래의 기를 갖는 화합물이 포함된다.

방향족 3 차 아민 화합물의 종류로는 특별한 제한이 없다. 그러나, 표면 평활화 효과 면에서, 중량평균분자량이 1000 이상, 1000000 이하의 거대분자 화합물이 더욱 바람직하다.

바람직한 방향족 3 차 아민 거대분자 화합물의 예로서, 하기 식 (11) 로 표현되는 반복 단위를 갖는 거대분자 화합물을 들 수 있다.

[화학식 10]



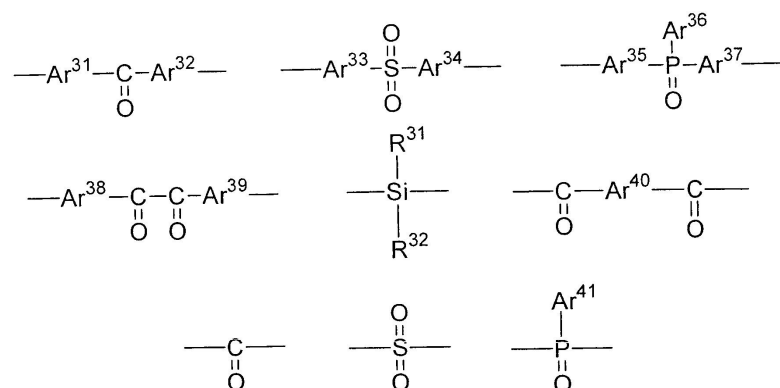
(식 (11) 중, Ar^{21} 및 Ar^{22} 는 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다.

$\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 는, 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다.

Y 는, 하기의 연결기 군 Y^1 중에서 선택되는 연결기를 나타낸다.)

[화학식 11]

연결기 Y^1



(상기 식 중, $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ 은, 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소환 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환 유래의 1 개 또는 2 개의 기를 나타낸다.

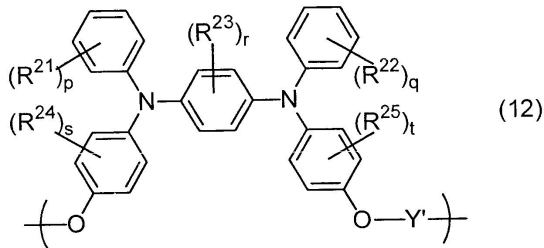
R^{31} 및 R^{32} 는, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다.)

- <193> $Ar^{21} \sim Ar^{25}$ 및 $Ar^{31} \sim Ar^{41}$ 로서는, 임의의 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환 유래의, 1 가 또는 2 가의 기가 적용 가능하다. 이들은 하나의 동일한 기일 수 있고, 서로 상이할 수도 있다. 이들은 임의의 치환기를 가질 수 있다.
- <194> 방향족 탄화수소환으로서는, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~5 개의 축합환을 가진 고리 구조를 들 수 있다. 예로서는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 페릴렌, 테트라센, 피렌, 벤즈피렌, 크리센, 트리페닐렌, 아세나프텐, 플루오란텐 및 플루오렌 고리를 들 수 있다.
- <195> 방향족 복소환기로서는, 5 또는 6 원의 단환 또는 2~4 개의 축합환을 가진 고리 구조를 들 수 있다. 상기 고리 구조의 예로서는, 푸란, 벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 옥사디아졸, 인돌, 카르바졸, 피롤로이미다졸, 피롤로피라졸, 피롤로피롤, 티에노피롤, 티에노티오펜, 푸로피롤, 푸로푸란, 티에노푸란, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸, 벤조이미다졸, 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴녹살린, 페난트리딘, 벤즈이미다졸, 페리미딘, 퀴나졸린, 퀴나졸린 및 아졸렌 고리를 들 수 있다.
- <196> 또한, $Ar^{23} \sim Ar^{25}$, $Ar^{31} \sim Ar^{35}$ 및 $Ar^{37} \sim Ar^{40}$ 으로서는, 1 종류 또는 그 이상의 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환 유래의 2 가의 기를 2 개 이상 연결하여 형성된 기를 사용할 수 있다.
- <197> $Ar^{21} \sim Ar^{41}$ 의 방향족 탄화수소환 및/또는 방향족 복소환은, 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 추가로 치환기를 가질 수도 있다. 치환기의 분자량은, 통상 400 이하, 바람직하게는 250 이하이다. 치환기의 종류로는 특별한 제한은 없다. 예로서는, 하기의 치환기 군 W 에서 선택되는 1 종 이상의 치환기를 들 수 있다.
- <198> [치환기 군 W]
- <199> 메틸기 및 에틸기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 8 이하인 알킬기; 비닐기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 11 이하, 바람직하게는 5 이하인 알케닐기; 에티닐기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 11 이하, 바람직하게는 5 이하인 알키닐기; 메톡시기 및 에톡시기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 6 이하인 알콕시기; 페녹시기, 나프톡시기 및 피리딜옥시기 등의, 탄소수가 통상 4 이상, 바람직하게는 5 이상, 통상 25 이하, 바람직하게는 14 이하인 아릴옥시기; 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 11 이하, 바람직하게는 7 이하인 알콕시카르보닐기; 디메틸아미노기 및 디에틸아미노기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 20 이하, 바람직하게는 12 이하인 디알킬아미노기; 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기 및 N-카르바질기 등의, 탄소수가 통상 10 이상, 바람직하게는 12 이상, 통상 30 이하, 바람직하게는 22 이하인 디아릴아미노기; 페닐메틸아미노기 등의, 탄소수가 통상 6 이상, 바람직하게는 7 이상, 통상 25 이하, 바람직하게는 17 이하인 아릴알킬아미노기; 아세틸기 및 벤조일기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 아실기; 불소 원자 및 염소 원자 등의 할로젠 원자; 트리플루오로 메틸기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 8 이하, 바람직하게는 4 이하인 할로알킬기; 메틸티오기 및 에틸티오기 등의, 탄소수가 통상 1 이상, 통상 10 이하, 바람직하게는 6 이하인 알킬티오기; 페닐티오기, 나프틸티오기 및 피리딜티오기 등의, 탄소수가 통상 4 이상, 바람직하게는 5 이상, 통상 25 이하, 바람직하게는 14 이하인 아릴티오기; 트리메틸실릴기 및 트리페닐실릴기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 통상 33 이하, 바람직하게는 26 이하인 실릴기; 트리메틸실록시기 및 트리페닐실록시기 등의, 탄소수가 통상 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 통상 33 이하, 바람직하게는 26 이하인 실록시기; 시아노기; 페닐기 및 나프틸기 등의, 탄소수가 통상 6 이상, 통상 30 이하, 바람직하게는 18 이하인 방향족 탄화수소기; 티에닐기 및 피리딜기 등의, 탄소수가 통상 3 이상, 바람직하게는 4 이상, 통상 28 이하, 바람직하게는 17 이하인 방향족 복소환기.
- <200> Ar^{21} 및 Ar^{22} 로서는, 거대분자 화합물의 용해성, 열 안정성 및 정공 주입/수송성 면에서, 벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 티오펜 및 피리딘의 고리 구조 유래의 1 가의 기가 바람직하다. 페닐기 및 나프틸기가 특히 바람직하다.
- <201> 또한, $Ar^{23} \sim Ar^{25}$ 로서는, 열 안정성 및 산화/환원 전위를 포함한 정공 주입/수송성 면에서, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 및 페난트렌의 고리 구조 유래의 2 가의 기가 바람직하다. 페닐렌기, 바이페닐렌기 및 나프틸렌기가 특히 바람직하다.
- <202> R^{31} 및 R^{32} 로서는, 수소 원자 또는 임의의 치환기가 적용 가능하다. 이들은 하나의 동일한 치환기이거나 상이한 치환기일 수 있다. 치환기의 종류는, 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 특별히 제한되지 않는다.

적용 가능한 치환기를 예시하자면, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 실릴기, 실록시기, 방향족 탄화수소기 및 방향족 복소환기를 들 수 있다. 예로서는, [치환기 군 W] 에서 예시한 각종 치환기를 들 수 있다.

<203> 식 (11) 로 표현되는 반복 단위를 갖는 거대분자 화합물 중에서도, 하기 식 (12) 로 표현되는 반복 단위를 갖는 화합물이, 정공 주입/수송성이 우수하므로 특히 바람직하다.

<204> [화학식 12]



<205>

<206> (식 (12) 중,

<207> $R^{21} \sim R^{25}$ 는 서로 독립적으로, 임의의 치환기를 나타내고, $R^{21} \sim R^{25}$ 의 치환기의 예는, 식 (11) 의 $Ar^{21} \sim Ar^{25}$ 가 가질 수 있는 치환기 (즉, [치환기 군 W] 에 기재되어 있는 치환기) 와 동일하고;

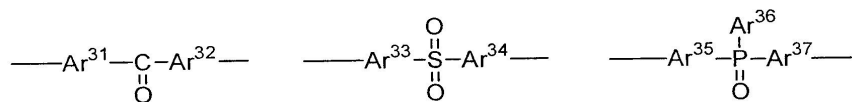
<208> p 및 q 는 서로 독립적으로, 0 이상, 5 이하의 정수를 나타내고;

<209> r, s 및 t 는 서로 독립적으로, 0 이상, 4 이하의 정수를 나타낸다).

<210> Y' 는, 하기의 연결기 Y^2 중에서 선택되는 연결 부분을 나타낸다.

<211> [화학식 13]

<212> 연결기 Y^2



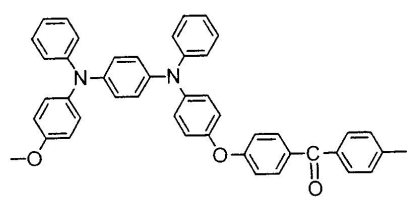
<213>

<214> 상기 식 중, $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ 은, 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환 유래의 1 가 또는 2 가의 기를 나타낸다. $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ 은, 상기 기술한 $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ 과 동일하다.

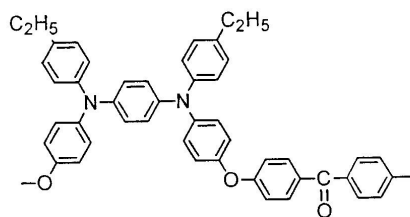
<215> 이하에, 본 발명에 있어서 적용 가능한, 식 (11) 로 표현되는 반복 단위의 바람직한 구체예를 설명할 것이다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<216>

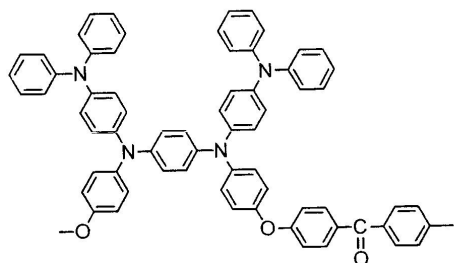
[화학식 14]



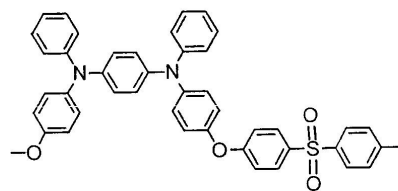
(P-1)



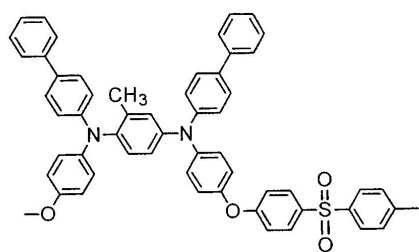
(P-2)



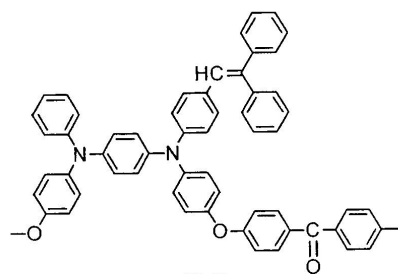
(P-3)



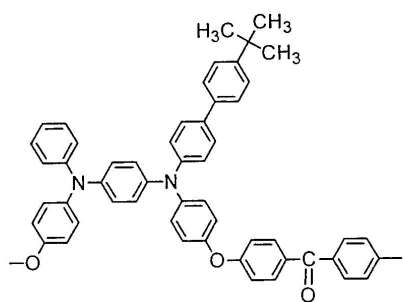
(P-4)



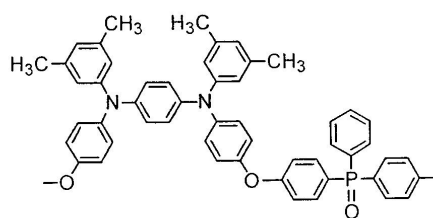
(P-5)



(P-6)



(P-7)

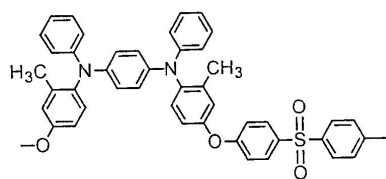


(P-8)

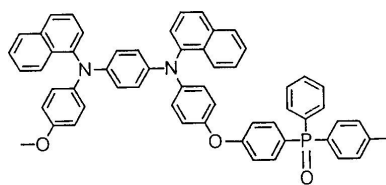
<217>

<218>

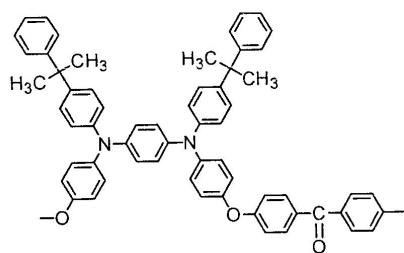
[화학식 15]



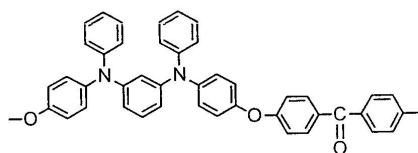
(P-9)



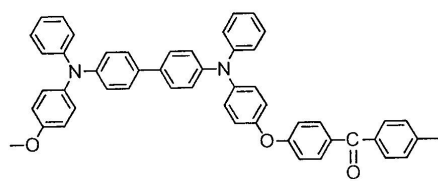
(P-10)



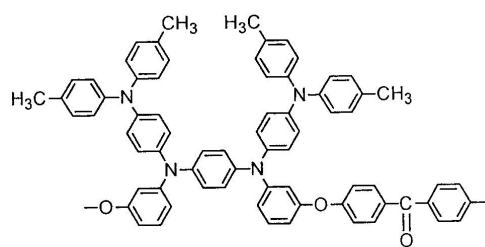
(P-11)



(P-12)



(P-13)

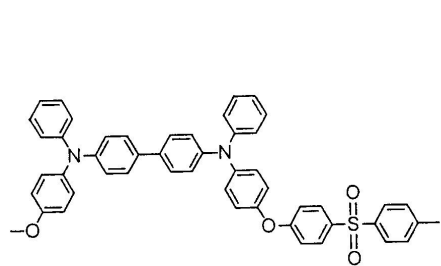


(P-14)

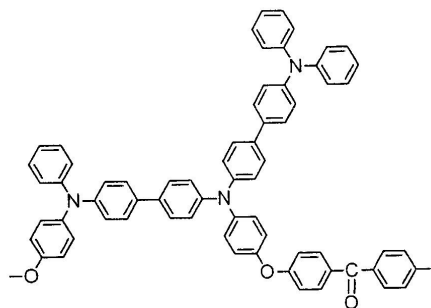
<219>

<220>

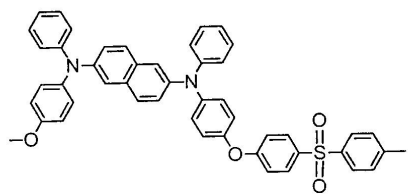
[화학식 16]



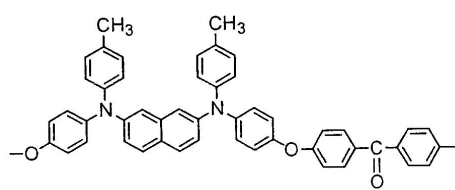
(P-15)



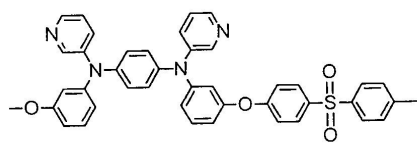
(P-16)



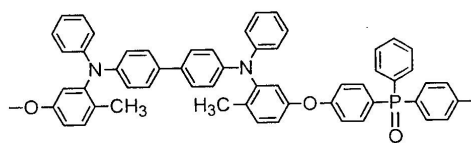
(P-17)



(P-18)



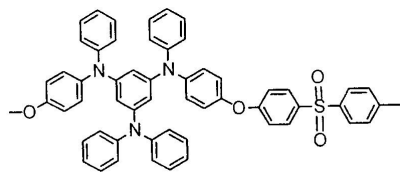
(P-19)



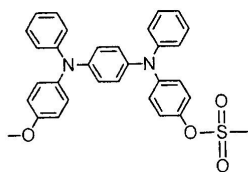
(P-20)

<221>

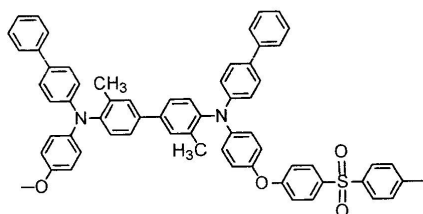
<222> [화학식 17]



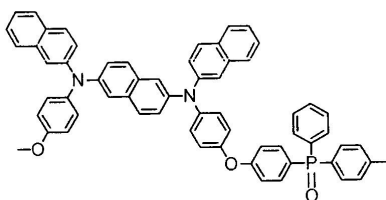
(P-21)



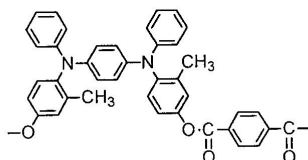
(P-22)



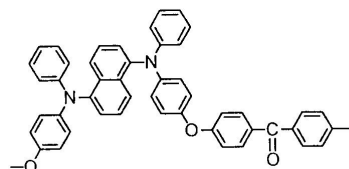
(P-23)



(P-24)



(P-25)



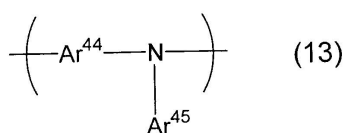
(P-26)

<223>

<224> 상기 예 중, 열 안정성 및 전하 수송능의 면에서, P-1~P-11, P-13~P-18, P-20, P-21, P-23, P-25 및 P-26 의 반복 단위가 보다 바람직하다. 더욱 바람직한 것은, P-1, P-3, P-4, P-6, P-9 및 P-10 의 반복 단위이다.

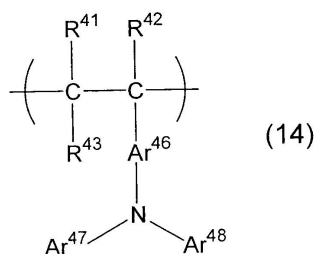
<225> 방향족 3 차 아민 거대분자 화합물의 또 다른 바람직한 예로서, 하기 식 (13) 및/또는 (14) 로 표현되는 반복 단위를 포함한 거대분자 화합물을 들 수 있다.

<226> [화학식 18]



<227>

<228> [화학식 19]



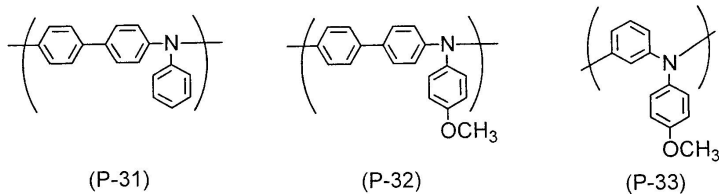
<229>

<230> (식 (13) 및 (14) 중, Ar^{45} , Ar^{47} 및 Ar^{48} 은 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다. Ar^{44} 및 Ar^{46} 는 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가질 수 있는 2 개의 방향족 복소환기를 나타낸다. $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 는 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다.)

<231> Ar^{45} , Ar^{47} , Ar^{48} 및 Ar^{44} , Ar^{46} 의 구체예, 바람직한 예, 도입될 수 있는 치환기의 예 및 바람직한 치환기의 예는, 각각 Ar^{21} , Ar^{22} 및 $Ar^{23} \sim Ar^{25}$ 에 대하여 기술된 것들과 동일하다. $R^{41} \sim R^{43}$ 으로서는, 수소 원자 또는 [치환기 군 W]에 기재되어 있는 치환기가 바람직하다. 더욱 바람직한 것은, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 방향족 탄화수소기이다.

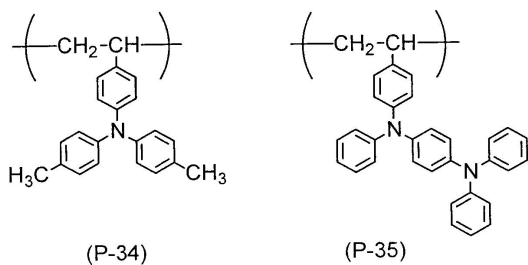
<232> 이하에, 본 발명에 있어서 적용 가능한, 식 (13) 및 (14)로 표현되는 반복 단위의 바람직한 예를 설명할 것이다. 이들 예들은 대표적인 것으로 제시되며, 한정하는 것으로 의도된 것은 아니다.

<233> [화학식 20]



<234>

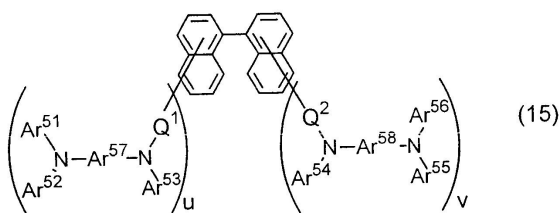
<235> [화학식 21]



<236>

<237> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A)을 습식 코팅법에 의한 막 형성에 사용하는 경우에는, 다양한 용매에 용해되기 쉬운 정공 수송성 화합물이 바람직하다. 방향족 3차 아민 화합물로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (15)로 표현되는 바이나프틸계 화합물이 바람직하다. 또한, 종래, 유기 전계 발광 장치에 있어서의 정공 주입/수송성 막 형성 재료로서 이용되어 온 화합물 중에서, 다양한 용매에 용해되기 쉬운 화합물을 적절하게 선택하는 것도 가능하다.

<238> [화학식 22]



<239>

<240> 일반식 (15) 중, $Ar^{51} \sim Ar^{58}$ 은 서로 독립적으로, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가질 수 있는 방향족 복소환기를 나타낸다. Ar^{51} 과 Ar^{52} , 또한 Ar^{55} 와 Ar^{56} 은, 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. $Ar^{51} \sim Ar^{58}$ 의 구체예, 바람직한 예, 도입될 수 있는 치환기의 예 및 바람직한 치환기의 예는, $Ar^{21} \sim Ar^{25}$ 에 대하여 기술된 것들과 동일하다.

<241> 또한, u 및 v 는, 각각, 0 이상, 4 이하의 정수를 나타낸다. 이들은, 관계식 $u+v \geq 1$ 을 만족하여야 한다. 특히 바람직한 조합은, $u=1$ 및 $v=1$ 이다.

<242> Q^1 및 Q^2 는 서로 독립적으로, 직접 결합 또는 2개의 연결 부분을 나타낸다.

<243> 일반식 (15) 중의 나프탈렌 고리는, 치환기 $-(Q^1NAr^{53}Ar^{57}(NAr^{51}Ar^{52}))$ 및 $-(Q^2NAr^{54}Ar^{58}(NAr^{55}Ar^{56}))$ 에 추가하여, 임의의 치환기를 가질 수 있다. 또한, 이들 치환기 $-(Q^1NAr^{53}Ar^{57}(NAr^{51}Ar^{52}))$ 및 $-(Q^2NAr^{54}Ar^{58}(NAr^{55}Ar^{56}))$ 는, 나

프탈렌 고리의 어느 위치에 있어도 된다. 특히, C-4 및 C-4' 위치에서 치환기를 가진 바이나프틸계 화합물이 더욱 바람직하다.

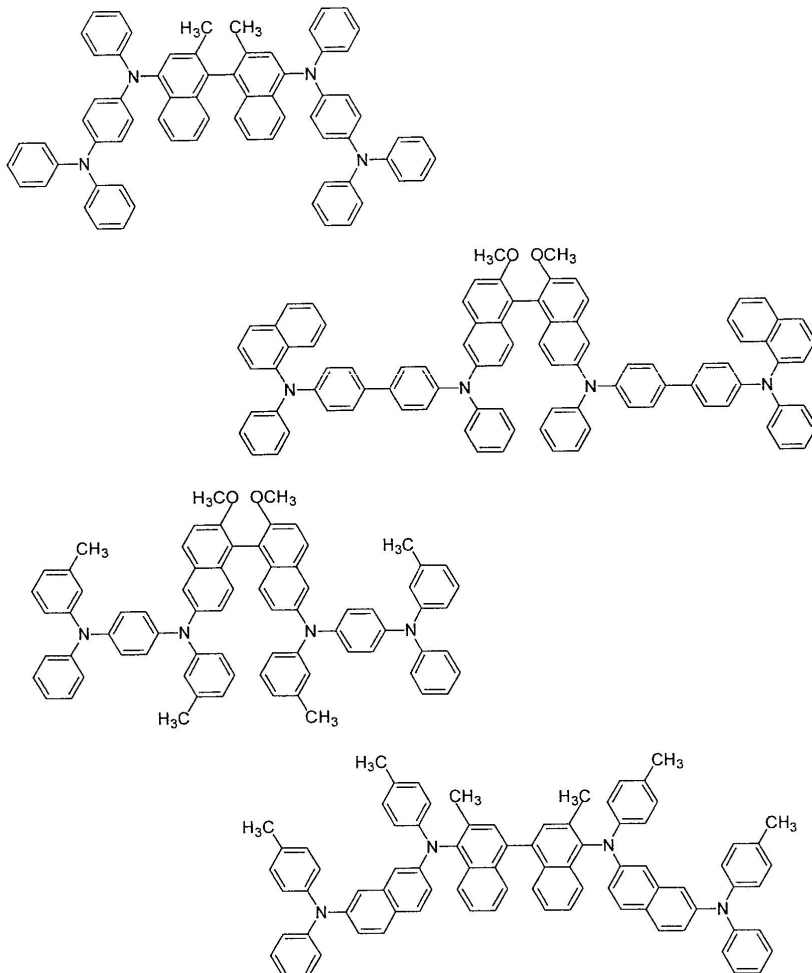
<244> 또한, 일반식 (15) 로 표현되는 화합물의 바이나프틸렌 구조는, C-2 및 C-2' 에서 치환기를 갖는 것이 바람직하다. C-2 및 C-2' 에서의 치환기로서는, 치환기를 가질 수 있는 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 알케닐기 및 치환기를 가질 수 있는 알콕시카르보닐기를 들 수 있다.

<245> 또한, 일반식 (15) 로 표현되는 화합물의, 바이나프틸렌 구조는 C-2 및 C-2' 의 위치에서 임의의 치환기를 가질 수 있다. 그 치환기로서는, C-2 및 C-2' 에 대하여 상기 기술된 동일한 치환기를 들 수 있다. 일반식 (15) 로 표현되는 화합물에서, 2 개의 나프탈렌은 C-2 및 C-2' 위치에 치환기를 가짐으로써, 비틀어진 배치가 되기 때문에, 상기 화합물의 용해성이 향상되는 것으로 생각된다.

<246> 일반식 (15) 로 표현되는 바이나프틸계 화합물의 분자량은, 통상 2000 미만, 바람직하게는 1200 미만이며, 통상 500 이상, 바람직하게는 700 이상이다.

<247> 이하에, 본 발명에 있어서 적용 가능한, 일반식 (15) 로 표현되는 바이나프틸계 화합물의 바람직한 예를 설명할 것이다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<248> [화학적 23]



<249> 기타, 본 발명의 정공 수송성 화합물로서 적용 가능한 방향족 아민 화합물로서는, 유기 전계 발광 장치에 있어서의 정공 주입/수송성의 층 형성 재료로서 이용되어 온, 종래 공지된 화합물을 들 수 있다. 예로서는 하기가 있다: 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산 등의 3 차 방향족 아민 단위가 연결된 방향족 디아민 화합물 (일본 공개특허공보 소59-194393호); 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐로 대표되는 2 개 이상의 3 차 아민이 포함되어 있고, 질소가 2 개 이상의 축합 방향족환을 가지는 방향족 아민 (일본 공개특허공보 평5-234681호); 스타버스트 (star-burst) 구조를 갖는 트리페닐벤젠 유도체의 방향족 트리아민 (미국 특허 제 4,923,774호); N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)바이페닐-4,4'-디아민 등의 방향족 디아민 (미국 특허 제 4,764,625호); α, α, α', α'-테트라메틸-α, α'-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-p-자일렌 (일본 공개특허공보 평

3-269084호); 분자 전체로서 입체적으로 비대칭인 트리페닐아민 유도체 (일본 공개특허공보 평4-129271호); 피레닐기가 방향족 디아미노기를 하나 이상 갖는 화합물 (일본 공개특허공보 평4-175395호); 에틸렌기로 3 차 방향족 아민 단위를 연결한 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평4-264189호); 스티릴 구조를 갖는 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평4-290851호); 티오펜기로 방향족 3 차 아민 단위를 연결한 화합물 (일본 공개특허공보 평4-304466호); 스타버스트 구조의 방향족 트리아민 (일본 공개특허공보 평4-308688호); 벤질페닐 화합물 (일본 공개특허공보 평4-364153호); 플루오렌기로 3 차 아민을 연결한 화합물 (일본 공개특허공보 평5-25473호); 트리아민 화합물 (일본 공개특허공보 평5-239455호); 비스-디피리딜아미노바이페닐 (일본 공개특허공보 평5-320634호); N,N,N-트리페닐 아민 유도체 (일본 공개특허공보 평6-1972호); 폐녹사진 구조를 갖는 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평7-138562호); 디아미노페닐 페난트리딘 유도체 (일본 공개특허공보 평7-252474호); 히드라존 화합물 (일본 공개특허공보 평2-311591호); 실라잔 화합물 (미국 특허 제4,950,950호); 실란아민 유도체 (일본 공개특허공보 평6-49079호); 포스파민 유도체 (일본 공개특허공보 평6-25659호); 및 퀴나크리돈 화합물.

이들 방향족 아민 화합물은, 필요에 따라서 하나 이상의 화합물의 혼합물로서 사용될 수 있다.

<251> 본 발명의 정공 수송성 화합물로서 적용 가능한 방향족 아민 화합물의 기타 예로서는, 디아릴아미노기를 갖는 8-히드록시퀴놀린 유도체의 금속 착물을 들 수 있다. 상기의 금속 착물은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, Sc, Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sm, Eu 및 Tb 로 이루어진 군에서 선택되는 중심 금속을 함유한다. 리간드인 8-히드록시퀴놀린은 디아릴아미노기를 치환기로서 1 개 이상 갖는데, 디아릴아미노기 이외에 또 다른 임의의 치환기를 가질 수도 있다.

<252> 본 발명의 정공 수송성 화합물로서 적용 가능한 프탈로시아닌 유도체 또는 포르피린 유도체의 바람직한 예로서는 하기가 있다: 포르피린, 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르피린, 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르피린 코발트(II), 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르피린 구리(II), 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르피린 아연(II), 5,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포르피린 바나듐(IV) 옥시드, 5,10,15,20-테트라(4-피리딜)-21H,23H-포르피린, 29H,31H-프탈로시아닌 구리(II), 프탈로시아닌 아연(II), 프탈로시아닌 티탄, 프탈로시아닌 옥시드 마그네슘, 프탈로시아닌 납, 프탈로시아닌 구리(II) 및 4,4',4'',4'''-테트라아자-29H,31H-프탈로시아닌.

<253> 본 발명의 정공 수송성 화합물로서 적용 가능한 올리고티오펜 유도체의 바람직한 예로서는, α -섹시티오펜을 들 수 있다.

<254> 이들 정공 수송성 화합물의 분자량은, 상기 서술한 특정한 반복 단위를 갖는 거대분자 화합물의 경우를 제외하고, 통상 5000 이하, 바람직하게는 3000 이하, 보다 바람직하게는 2000 이하, 더욱 바람직하게는 1700 이하, 가장 바람직하게는 1400 이하, 또한, 통상 200 이상, 바람직하게는 400 이상, 보다 바람직하게는 600 이상이다. 정공 수송성 화합물의 분자량이 너무 크면 합성 및 정제가 곤란하여 바람직하지 않다. 한편, 분자량이 너무 작으면 내열성이 낮아지는 경향이 있어 역시 바람직하지 않다.

<255> 본 발명의 전하 수송막용 조성물(A)은, 상기 서술한 정공 수송성 화합물 중 어느 1 종을 함유할 수도 있고, 2 종 이상의 정공 수송성 화합물을 함유할 수도 있다. 2 종 이상의 정공 수송성 화합물을 함유하는 경우, 그 조합은 임의적이다. 그러나, 방향족 3 차 아민 거대분자 화합물 1 종 이상과, 기타 정공 수송성 화합물 1 종 이상을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 전술한 거대분자 화합물과 조합되어 사용되는 정공 수송성 화합물은, 방향족 아민 화합물이 바람직하다.

<256> 본 발명의 전하 수송막용 조성물(A)에 있어서의 정공 수송성 화합물의 함유량은, 이온 화합물에 대하여 상기 서술한 비율의 범위 내가 되어야 한다. 2 종 이상의 전하 수송막용 조성물을 조합하여 사용하는 경우에는, 총 함유량이 상기 범위에 포함되어야 한다.

<257> [II-3. 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)]

<258> 본 발명의 전하 수송막용 조성물(B)은, 전술한 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물) 중 어느 1 종을 함유할 수 있고, 2 종 이상의 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)을 함유할 수도 있다. 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물) 1 종을 단독으로 함유하는 것이 바람직하다.

<259> 본 발명의 전하 수송막용 조성물(B)에는, 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물) 외에, [I-2. 정공 수송성 화합물]에서 설명한 정공 수송성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명의 전하 수송막용 조성물(B)에 있어서의 정공 수송성 화합물의 함유량은, 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)에 대하여, 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 100 중량% 이상이며, 또한, 10000 중량% 이하인 것이 바람직하다.

- <260> 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)로부터, 근방의 중성의 정공 수송성 화합물로 양전하가 이동함으로써, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B)로부터 형성되는 전하 수송막은, 높은 정공 주입/수송능을 발휘한다. 따라서, 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)과 중성의 정공 수송성 화합물이, 1:100~100:1 정도의 비율로 함께 존재하는 것이 바람직하다. 두 화합물이 1:20~20:1 정도의 비율로 함께 존재하는 것이 더욱 바람직하다.
- <261> [II-5. 기타]에 후술하는 바와 같이, 일반식 (1)~(3)으로 표현되는 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수송성 화합물을 함유하는, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A)에 있어서는, 정공 수송성 화합물로부터 전자 수용성 이온 화합물로의 전자 이동이 일어나, 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 화합물이 생성된다.
- <262> [II-4. 용매 및 기타]
- <263> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A)은, 상기 서술한 전자 수용성 이온 화합물 및 정공 수송성 화합물에 더하여, 필요에 따라서 기타 성분, 예를 들면 용매나 각종의 첨가제 등을 포함할 수 있다. 특히, 본 발명의 전하 수송막용 조성물을 이용하여, 습식 코팅법에 의해 전하 수송막을 형성하는 경우에는, 용매를 이용하여 전술한 전자 수용성 이온 화합물 및 정공 수송성 화합물을 용해된 상태로 유지시키는 것이 바람직하다.
- <264> 본 발명의 이온 라디칼 화합물은, 상대 음이온으로서 [I-1. 상대 음이온]에서 전술한 음이온을 갖는 전자 수용성 이온 화합물과 [II-2. 정공 수송성 화합물]에서 전술하는 정공 수송성 화합물을 혼합함으로써 생성된다. 즉, 이온 라디칼 화합물은 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수송성 화합물에서 유래하는 화합물이다. 따라서, 이온 라디칼 화합물을 함유하는 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B)은, 전하 수송막용 조성물 (A)과 마찬가지로 기타 성분을 포함할 수 있고, 습식 코팅법에 의해 전하 수송막을 형성하는 경우에는, 용매를 이용하여 본 발명의 이온 라디칼 화합물을 용해된 상태로 유지시키는 것이 바람직하다.
- <265> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A)에 포함되는 용매로서는, 전술한 전자 수용성 이온 화합물 및 전술한 정공 수송성 화합물을 함께 용해시킬 수 있는 용매인 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B)에 포함되는 용매로서는, 본 발명의 이온 라디칼 화합물을 용해시키는 것이 가능한 용매인 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 여기서, 전술한 전자 수용성 이온 화합물 및 정공 수송성 화합물을 용해시킬 수 있는 용매란, 정공 수송성 화합물을 통상 0.005 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매이며, 또한, 이온 화합물을 통상 0.001 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매를 의미한다. 전술한 본 발명의 이온 화합물은 높은 용해성을 갖기 때문에, 여러 가지의 용매가 적용 가능하다. 본 발명의 이온 라디칼 화합물을 용해시킬 수 있는 용매란, 본 발명의 이온 라디칼 화합물을 통상 0.001 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 중량% 이상 용해시킬 수 있는 용매이다.
- <266> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A)에 포함되는 용매로서는, 전자 수용성 이온 화합물, 정공 수송성 화합물 및 이들의 혼합으로부터 생기는 프리캐리어 (양이온 라디칼)을 불활성화할 가능성이 있는 화합물을 포함하지 않는 용매 또는 불활성화 화합물을 발생시킬 가능성이 있는 화합물을 포함하지 않는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B)에 포함되는 용매로서는, 본 발명의 이온 라디칼 화합물을 불활성화할 가능성이 있는 화합물을 포함하지 않는 용매 또는 불활성화 화합물을 발생시킬 가능성이 있는 화합물을 포함하지 않는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- <267> 본 발명의 전자 수용성 이온 화합물 및 정공 수송성 화합물, 이들의 혼합으로부터 생기는 프리캐리어 (양이온 라디칼) 및, 본 발명의 이온 라디칼 화합물은, 열 역학적 및 전기 화학적으로 안정한 화합물이다. 따라서, 여러 가지의 용매를 이용하는 것이 가능하다. 바람직한 용매로서는, 예를 들면, 에테르계 용매 및 에스테르계 용매를 들 수 있다. 에테르계 용매의 예로서는, 하기가 있다: 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸에테르, 프로필렌 글리콜-1-모노메틸에테르 아세테이트 (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. 에스테르계 용매로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 락트산에틸, 락트산 n-부틸 등의 지방족 에스테르; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필 및 벤조산 n-부틸 등의 방향족 에스테르를 들 수 있다. 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용할 수 있고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수도 있다.
- <268> 상기 서술한 에테르계 용매 및 에스테르계 용매 이외에 사용 가능한 용매로서는, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매 및

디메틸술폭시드 등을 들 수 있다. 이들은 어느 1 종을 단독으로 사용할 수 있고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수도 있다. 또한, 이들 용매 중 1 종 이상을, 상기 서술한 에테르계 용매 및 에스테르계 용매 중 1 종 이상과 조합하여 사용할 수도 있다. 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매는, 전자 수용성 화합물 및 프리캐리어 (양이온 라디칼) 를 용해하는 능력이 낮기 때문에, 에테르계 용매 및 에스테르계 용매와 조합하여 이용하는 것이 바람직하다.

<269> 할로젠-함유 용매는, 환경 부하가 큰 점에서 바람직하지 않다는 것을 유의해야 한다. 또한, 전술한 이온 화합물, 정공 수용성 화합물, 프리캐리어 (양이온 라디칼) 및 본 발명의 이온 라디칼 화합물을 불활성화할 가능성이 있는 화합물을 함유한 용매 또는 불활성화 화합물을 발생시킬 가능성이 있는 화합물을 포함한 용매로서, 벤즈알데히드 등의 알데히드계 용매, 및 메틸에틸케톤, 시클로헥산 및 아세트페논 등의 α -위치에 수소 원자를 갖는 케톤계 용매를 들 수 있다. 이들 알데히드계 용매 및 케톤계 용매는, 용제 분자간에 축합 반응하거나 또는 프리캐리어 (양이온 라디칼) 와 반응하여 불순물을 생성시키기 때문에, 바람직하지 않다.

<270> 용매를 사용하는 경우, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B) 에 대한 용매의 농도는, 통상 10 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50% 중량 이상, 또한, 통상 99.999 중량% 이하, 바람직하게는 99.99 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 99.9 중량% 이하이다. 2 종 이상의 용매를 혼합하여 이용하는 경우에는, 이들 용매의 총 함유량이 상기 범위 내가 되어야 한다.

<271> 유기 전계 발광 장치는 다수의 유기 화합물을 포함하는 층을 적층하여 구축된다. 전하 수송막용 조성물 (A), (B) 를 유기 전계 발광 장치를 구축하는데 이용하는 경우, 각층이 균일할 것이 요구된다. 습식 코팅법으로 층을 형성하는 경우, 박막 형성용의 용액 (전하 수송막용 조성물) 에 수분이 존재하면, 형성되는 막에 수분이 혼입하여 막의 균일성이 손상된다. 따라서, 용액 중의 수분 함유량은 가능한 한 가장 낮은 수준으로 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 일반적으로 유기 전계 발광 장치는, 캐소드 등의 수분의 존재에 의해 열화되는 재료에 의존한다. 따라서, 상기 장치의 열화를 방지하는 관점에서도 수분의 존재는 바람직하지 않다.

<272> 구체적으로, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B) 의 수분 함유량은, 통상 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이하의 수준으로 유지하는 것이 바람직하다.

<273> 조성물 중의 수분 함유량을 감소시키는 방법으로서, 예를 들면, 하기를 들 수 있다: 질소 가스로의 실링 (sealing), 건조제의 사용, 용매를 미리 탈수함 및 물의 용해도가 낮은 용매를 사용하는 것. 그 중에서도, 도포 공정 중에 코팅된 용액 막이 대기 중의 수분을 흡수하여 백화되는 현상을 막는다는 관점에서는, 물의 용해도가 낮은 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

<274> 습식 코팅법에 의한 막형성에 이용하는 경우, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B) 는, 물의 용해도가 낮은 용매를 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로는, 25℃ 에서의 물의 용해도가 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하인 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 전체 조성물 중의 용매의 함유량은 통상 10 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상이다.

<275> 그 밖에, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B) 가 함유할 수 있는 성분으로서, 바인더 수지, 코팅 개량제 등을 들 수 있다. 이들 성분의 종류 및 함유량은, 전하 수송막용 조성물의 용도에 따라 선택될 수 있다.

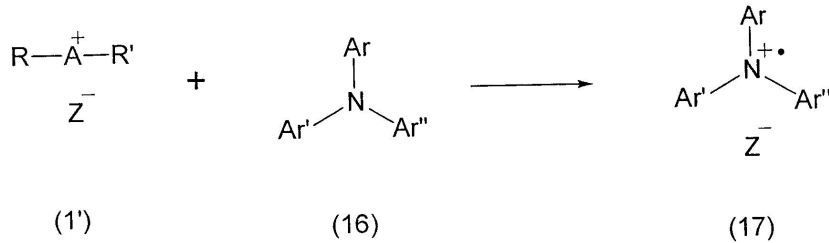
<276> [II-5. 기타]

<277> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 로부터 형성되는 전하 수송막은, 열 안정성이 우수하고, 높은 정공 주입/수송능을 갖는다. 이와 같은 우수한 특성이 수득되는 이유를 이하에 설명한다.

<278> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 은, 상기 일반식 (1)~(3) 으로 표현되는 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수용성 화합물을 함유하고 있다. 일반식 (1)~(3) 의 전자 수용성 이온 화합물 중의 양이온은, 초원자가의 중심 원자를 갖고, 그 양전하가 넓게 비국재화하고 있다. 따라서, 이는 높은 전자 수용능을 갖고 있다. 그 결과, 정공 수용성 화합물로부터 전자 수용성 이온 화합물의 양이온으로 전자 이동이 일어나, 정공 수용성 화합물의 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 라디칼 화합물이 생성된다. 이 정공 수용성 화합물의 양이온 라디칼이 전하의 캐리어가 되기 때문에, 전하 수송막의 전기 전도도를 강화시킨다.

<279> 예를 들면, 하기의 식 (16) 으로 표현되는 정공 수용성 화합물로부터 하기 식 (1') 로 표현되는 전자 수용성 이온 화합물로 전자 이동이 일어나는 경우, 식 (17) 로 표현되는, 정공 수용성 화합물의 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 라디칼 화합물이 생성된다.

[화학식 24]



전술한 일반식 (1)~(3)의 전자 수용성 이온 화합물은, 용이하게 승화되거나 분해되지 않고, 효율적으로 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 라디칼 화합물을 생성시킨다는 특징을 갖고 있다. 이러한 특징에 의해, 일반식 (1)~(3)의 전자 수용성 이온 화합물, 및 정공 수송성 화합물의 양이온 라디칼과 상대 음이온으로 이루어진 이온 화합물은, 우수한 열 안정성 및 전기 화학적 내구성을 발휘한다. 그 결과로서, 전하 수송막용 조성물의 열 안정성 및 전기 화학적 내구성이 향상된다.

또한, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (B)은, 열 안정성 및 전기 화학적 내구성이 우수한 이온 라디칼 화합물을 함유한다. 그 결과로서, 전하 수송막용 조성물 (B)은, 열 안정성 및 전기 화학적 내구성이 우수하다.

이와 같이, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B)로부터 형성되는 전하 수송막 및 본 발명의 이온 화합물을 포함한 전하 수송막은, 우수한 열 안정성과 높은 정공 주입/수송능을 가진다. 따라서, 이들은 유기 전계 발광 장치, 전자 사진 감광체, 광전 변환 장치, 유기 태양 전지 또는 유기 정류 장치 등의 각종 영역에 유리하게 사용될 수 있다. 그 중에서도, 이들을 유기 전계 발광 장치의 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 전계 발광 장치의 전하 수송층을 형성하는 용도로 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 유기 전계 발광 장치의 애노드와 발광층 사이에 존재하는 중간층, 특히 정공 주입층을 형성함으로써, 애노드와 정공 수송층 또는 발광층 간의 전기적 접합이 개선되고, 구동 전압이 저하되며, 연속 구동시의 안정성도 증가된다.

본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B)로부터 형성되는 전하 수송막 또는 본 발명의 이온 화합물을 포함한 전하 수송막을 각종의 용도에 사용하는 경우에는, 이를 막 형상으로 성형하는 것이 바람직하다. 막형성의 방법에는 특별한 제한이 없다. 전자 수용성 이온 화합물 및 이온 라디칼 화합물은 용매에 대한 용해성이 우수하기 때문에, 습식 코팅법에 의한 막 생성에 이들을 편리하게 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B)를 이용하여 전하 수송막을 형성하는 경우에는, 막형성시에 고온에서 가열/건조하는 것이 가능하다. 이는, 제조 공정의 간편성 및 장치 특성의 안정성 향상에 기여한다. 특히, 습식 도포법에 의해 유기 전계 발광 장치의 정공 주입층을 형성하는 경우, 도막 중의 수분 함유량을 감소시키는 방법으로서의 이점이 두드러진다. 고온에서의 가열/건조를 적용하면, 상기 장치를 현저히 열화시키는 요인이 될 수 있는 수분 및 잔류 용매의 함유량을 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B)로부터 형성되는 전하 수송막은 열 안정성이 우수하기 때문에, 제조된 유기 전계 발광 장치의 열 안정성도 크게 개선될 수 있다.

본 발명의 전자 수용성 이온 화합물은 열 안정성이 우수하고, 높은 전자 수용성을 가짐과 함께, 적당한 승화성을 갖기 때문에, 상기의 습식 코팅법 외에 진공 증착법에 의한 막 생성에도 사용될 수 있다. 유기 전계 발광 장치의 설계가 보다 다목적이고 유연할 수 있다.

[Ⅲ. 유기 전계 발광 장치]

다음으로, 본 발명의 유기 전계 발광 장치에 대해, 도 1a~1c를 참조하면서 설명한다. 도 1a~1c는 본 발명의 한 가지 구현예의 유기 전계 발광 장치의 구조의 예를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 1a에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100a)는, 기판 (101)과, 상기 기판 상에 순차적으로 적층된 애노드 (102), 정공 주입층 (103), 발광층 (105) 및 캐소드 (107)를 갖는다.

기판 (101)은, 유기 전계 발광 장치 (100a)의 지지체이다. 기판 (101)를 형성하는데 사용되는 재료로서는, 석영판, 유리판, 금속판, 금속박, 플라스틱 필름, 플라스틱 시트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유리판 및 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 플라스틱 시트가 바람직하다. 기판 (101)을 형성하는데 플라스틱을 이용하는 경우에는, 기판 (101)의 편면 또는 양면에 이산화규소막 등의 치밀한 막을 형성하여 가스 차단성을 높이는 것이 바람직하다.

- <292> 애노드 (102) 는, 기관 (101) 상에 설치되고, 정공 주입층 (103) 내로의 정공 주입의 역할을 하는 것이다. 애노드 (102) 형성에 사용되는 재료로서는 하기를 들 수 있다: 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속; 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 도전성 금속 산화물; 요오드화 구리 등의 할로겐화 금속; 카본 블랙; 및 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 거대분자. 애노드 (102) 의 제조 방법으로서, 통상, 하기를 들 수 있다: 기관 (101) 상으로의 스퍼터링 (sputtering), 진공 증착 등; 은 등의 금속 미립자, 요오드화 구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성 금속 산화물 미립자 또는 도전성 거대분자 미립자 등을 적당한 바인더 수지 용액 중에 분산시켜 기관 (101) 상에 도포하는 방법; 전해 중합에 의해 기관 (101) 상에 직접 도전성 중합 박막을 형성하는 방법; 기관 (101) 상에 도전성 거대분자 용액을 도포하는 방법 등. 애노드 (102) 는, 가시광선의 투과율이 통상 60% 이상, 특히 바람직하게는 80% 이상이다. 애노드 (102) 의 두께는, 통상 1000 nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하이며, 통상 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상이다.
- <293> 정공 주입층 (103) 은, 애노드 (102) 상에 설치된다.
- <294> 정공 주입층 (103) 은, 전술한 [II-1. 전자 수용성 이온 화합물]에 기재된 전자 수용성 이온 화합물과, 전술한 [II-2. 정공 수송성 화합물]에 기재된 정공 수송성 화합물을 포함하는 층인 것이 바람직하다. 이 경우, 정공 주입층 (103) 에 있어서의 전자 수용성 이온 화합물의 함유량은, 통상 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 또한, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 25 중량% 이하의 범위이다. 전자 수용성 이온 화합물의 함유량이 너무 많으면 전하 수송능이 저하되는 경향이 있다. 한편, 상기 함유량이 너무 적으면 프리캐리어 (양이온 라디칼) 가 충분히 생성되지 않기 때문에 역시 바람직하지 않다. 또한, 여기서 규정하는 전자 수용성 이온 화합물의 함유량의 범위는, 전자 수용성 이온 화합물을 함유하는 층이 상기 장치에 있어서의 정공 주입층 이외의 층으로서 설치된 경우에도 마찬가지이다.
- <295> 정공 주입층 (103) 은, 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수송성 화합물이 저분자 화합물인 경우에는 습식 코팅법 또는 진공 증착법에 의해 상기 언급한 애노드 (102) 상에 형성되고, 상기 화합물들이 고분자 화합물인 경우에는 습식 코팅법에 의해 형성된다.
- <296> 다르게는, 정공 주입층 (103) 은, 전술한 [I. 이온 화합물 (이온 라디칼 화합물)] 에 기재된 이온 라디칼 화합물을 포함하는 층인 것이 바람직하다. 이 경우, 정공 주입층 (103) 에 있어서의 본 발명의 이온 라디칼 화합물의 함유량은, 통상 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 또한, 통상 99 중량% 이하, 바람직하게는 95 중량% 이하의 범위이다. 이온 라디칼 화합물로부터, 근방의 전기적으로 중성인 화합물로 양전하가 이동함으로써, 정공 주입층 (103) 은, 높은 정공 주입/수송능을 발휘하기 때문에, 이온 라디칼 화합물의 함유량은 너무 많아도, 또한 너무 적어도 바람직하지 않다. 여기서 규정하는 이온 라디칼 화합물의 함유량은, 이온 라디칼 화합물을 함유하는 층이 상기 장치에 있어서의 정공 주입층 이외의 층으로서 설치된 경우에도 마찬가지임을 유의해야 한다.
- <297> 정공 주입층 (103) 은, 이온 라디칼 화합물이 저분자 화합물인 경우에는 습식 코팅법 또는 진공 증착법에 의해 상기 언급한 애노드 (102) 상에 형성되고, 상기 화합물이 고분자 화합물인 경우에는 습식 코팅법에 의해 형성된다.
- <298> 본 발명의 이온 라디칼 화합물 및 전자 수용성 이온 화합물은, 전술한 바와 같이, 열 안정성이 우수하고, 높은 전자 수용성을 가지며, 적당한 승화성을 갖고, 또한 용매에 대한 용해성이 높기 때문에, 진공 증착법 및 습식 코팅법에 의한 층 형성 모두에도 사용 가능하다.
- <299> 진공 증착법에 의한 층 형성의 경우에는, 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수송성 화합물을 진공 용기내에 설치된 별개의 도가니에 넣고, 적당한 진공 펌프로 진공이 10^{-4} Pa 정도에 도달할 때까지 배기한다. 그 후, 각각의 도가니를 가열하여, 독립적으로 증발량을 제어하여 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수송성 화합물을 증발시킨다. 결과로서, 도가니와 마주 놓여진 기관의 애노드 (102) 상에 정공 주입층 (103) 을 형성시킨다.
- <300> 다르게는, 이온 라디칼 화합물을 진공 용기내에 설치된 도가니에 넣고, 적당한 진공 펌프로 진공이 10^{-4} Pa 정도에 도달할 때까지 배기한다. 그 후, 도가니를 가열하고, 증발량을 제어하면서 상기 이온 라디칼 화합물을 증발시킨다. 결과로서, 도가니와 마주 놓여진 기관의 애노드 (102) 상에 정공 주입층 (103) 을 형성시킨다. 바람직하게는, 정공 수송성 화합물을 이온 라디칼 화합물과는 다른 도가니에 넣고, 증발량을 제어하여 증발시켜, 애노드 (102) 상에 이온 라디칼 화합물과 정공 수송성 화합물로 이루어진 정공 주입층 (103) 을 형성시킨다.

- <301> 습식 코팅법에 의한 층 형성의 경우에는, 전자 수용성 이온 화합물과 정공 수송성 화합물의 소정량을, 필요에 따라 전하용 트랩으로 기능하지 않는 바인더 수지나 코팅 개량제를 첨가하여, 코팅 용액, 즉, 전하 수송막용 조성물 (A) 을 제조한다. 그 후, 상기 용액을 스핀 코팅법, 딥 코팅법 등의 습식 코팅법에 의해 애노드 (102) 상에 도포하고, 건조시켜, 정공 주입층 (103) 을 형성시킨다.
- <302> 다르게는, 이온 라디칼 화합물의 소정량을, 필요에 따라 정공 수송성 화합물이나 전하용 트랩으로 기능하지 않는 바인더 수지 또는 코팅 개량제를 첨가하여, 코팅 용액, 즉, 전하 수송막용 조성물 (B) 을 제조한다. 그 후, 상기 용액을 스핀 코팅법, 딥 코팅법 등의 습식 코팅법에 의해 애노드 (102) 상에 도포하고, 건조시켜, 정공 주입층 (103) 을 형성시킨다.
- <303> 애노드 (102) 상에, 프리캐리어 (양이온 라디칼) 를 포함한 정공 주입층 (103) 을 형성하는 경우, 전술한 바와 같이 애노드의 표면 거칠도를 완화하기 위해, 정공 주입층 (103) 은 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 또는 (B) 를 이용하여 습식 코팅법으로부터 형성되는 것이 바람직하다. 상기 방법으로 형성되는 정공 주입층 (103) 의 막두께는, 통상 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 또한, 통상 1000nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하의 범위이다.
- <304> 발광층 (105) 는, 정공 주입층 (103) 상에 설치되고, 전기장이 주어진 전극간에 있어서 캐소드 (107) 로부터 주입된 전자와 정공 주입층 (103) 으로부터 수송된 정공을 효율적으로 재결합시킬 수 있고, 또한 상기 재결합에 의해 효율적으로 발광할 수 있는 재료로부터 형성된다. 발광층 (105) 를 형성하는데 사용되는 재료의 예는 하기이다: 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물, 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 비스스티릴벤젠 유도체, 비스스티릴아릴렌 유도체, (2-히드록시페닐)벤조티아졸의 금속 착물, 실롤 유도체 등의 저분자 발광 재료; 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌], 폴리(3-알킬티오펴), 폴리비닐카르바졸 등의 거대분자 화합물이 혼합된 발광 재료 및 전자 이동 재료로 이루어진 계 등.
- <305> 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물을 호스트 재료로서 사용하고, 루부렌 등의 나프타센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 페릴렌 등의 축합 다환 방향족환 등의 화합물을, 호스트 재료에 대해서 통상 0.1 중량% 이상, 10 중량% 이하의 범위의 양이 되도록 상기 호스트 재료에 도핑함으로써, 상기 장치의 발광 특성, 특히 구동 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.
- <306> 이들 재료는, 이들을 진공 증착법 또는 습식 코팅법에 의해 정공 주입층 (103) 상에 도포함으로써, 정공 주입층 (103) 상에 박막으로 형성된다. 상기 방법으로 형성되는 발광층 (105) 의 막두께는, 통상 10nm 이상, 바람직하게는 30nm 이상, 또한, 통상 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하의 범위이다.
- <307> 캐소드 (107) 는, 발광층 (105) 에 전자를 주입하는 역할을 한다. 캐소드 (107) 형성에 사용되는 재료는, 일함수가 낮은 금속이 바람직하다. 예를 들면, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 또는 기타 적당한 금속 또는 그들의 합금이 이용될 수 있다. 예로서는 하기가 있다: 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금 및 알루미늄-리튬 합금 등의 일함수가 낮은 합금으로부터 형성된 전극. 캐소드 (107) 의 막두께는 통상, 애노드 (102) 의 막두께와 유사한 범위이다. 일함수가 낮은 캐소드 (107) 를 보호하는 목적으로, 상기 캐소드 (107) 위에, 일함수가 높고 대기에 대한 안정성이 높은 금속층을 적층하는 것은, 상기 장치의 안정성을 증가시킨다는 관점에서 유효하다. 이 목적을 위해서, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속이 사용될 수 있다. 또한, 캐소드 (107) 와 발광층 (105) 의 계면에 LiF, MgF₂, Li₂O 등으로부터 형성된 극박 절연막 (막두께 0.1~5nm) 을 삽입함으로써, 상기 장치의 효율을 향상시킬 수 있다.
- <308> 도 1b 는, 기능 분리형 발광 장치를 도시한다. 도 1b 에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100b) 에서, 상기 장치의 발광 특성을 향상시키기 위해서, 정공 주입층 (103) 과 발광층 (105) 사이에 정공 수송층 (104) 이 설치된다. 그 외의 층은, 도 1a 에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100a) 에서와 동일하다. 정공 수송층 (104) 의 재료로서는, 정공 주입층 (103) 으로부터의 정공 주입 효율이 높게 유지되고, 또한 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 것을 선택할 필요가 있다. 상기 요건을 충족시키기 위해서는, 상기 재료는 적당한 이온화 포텐셜을 갖고, 정공 이동도가 크고, 화학적 안정성이 우수하고, 제조시나 사용시에 트랩으로 기능하는 불순물이 발생하기 어려운 것이어야 한다. 또한, 발광층 (105) 과 직접 접촉하는 층이기 때문에, 발광을 소광하는 물질이 포함되어 있지 않은 것이 바람직하다.
- <309> 정공 수송층 (104) 를 형성하기 위해서 이용되는 재료로서는, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 및 유기 전계 발광 장치에 포함되는 정공 수송성 화합물로서 예시한 것과 동일한 화합물을 들 수 있다. 정공 수송층 (104) 은, 이들 정공 수송성 화합물을 습식 코팅법 또는 진공 증착법에 의해 정공 주입층 (103) 상에 도포함으로써 형

성된다. 상기 방법으로 형성되는 정공 수송층 (104) 의 막두께는, 통상 10nm 이상, 바람직하게는 30nm 이상, 또한, 통상 300nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하의 범위이다.

<310> 도 1c 는, 기능 분리형 발광 장치의 또 다른 구현예를 도시한다. 도 1c 에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100c) 에서는, 발광층 (105) 과 캐소드 (107) 사이에 전자 수송층 (106) 이 설치된다. 그 외의 층은, 도 1b 에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100b) 에서와 동일하다. 전자 수송층 (106) 에 이용되는 화합물로서는, 캐소드 (107) 로부터의 전자 주입이 용이할 수 있고, 전자의 수송 능력이 더욱 큰 것을 선택할 것이 요구된다.

이러한 전자 수송성 재료로서는, 예를 들어, 하기를 들 수 있다: 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물, 옥사디아졸 유도체 또는 이들을 폴리메타크릴산메틸 (PMMA) 등의 수지에 분산시킨 계, 페난트롤린 유도체, 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n 형 수소화 비정질 탄화규소, n 형 황화아연, n 형 셀렌화아연 등. 전자 수송층 (106) 의 막두께는, 통상 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 또한, 통상 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하의 범위이다.

<311> 도 1a~1c 에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100a~100c) 는, 이들 도면에 도시된 예들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 유기 전계 발광 장치는 도 1a~1c 의 반대의 구조를 가질 수 있다. 즉, 기관 (101) 상에 캐소드 (107), 발광층 (105), 정공 주입층 (103), 애노드 (102) 의 순서로 적층되는 방식으로 형성하는 것도 가능하다. 또한, 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 도 1a~1c 에 나타난 각 층 간에 또 다른 임의의 적절한 층을 설치하거나, 임의의 2 이상의 층을 일체로 설치하는 것도 가능하다. 다른 예로서, 하나 이상이 투명성이 높은 2 개의 기관 사이에 유기 전계 발광 장치를 설치하는 것도 가능하다.

<312> 본 발명의 이온 화합물을 함유하는 층은, 애노드 (102) 에 접하는 정공 주입층 (103) 일 필요는 없고, 애노드 (102) 와 캐소드 (107) 사이에 설치되는 임의의 하나 이상의 층일 수 있다. 그러나, 애노드 (102) 와 발광층 (105) 사이에 위치한 하나 이상의 층, 즉, 정공 주입층 (103) 또는 정공 수송층 (104) 인 것이 바람직하다. 정공 주입층 (103) 인 것이 더욱 바람직하다.

<313> 본 발명의 전하 수송막용 조성물을 이용하여, 습식 코팅법로부터 형성한 박층을 갖는 유기 전계 발광 장치 (100a~100c) 의 제조 방법에 대해, 더욱 상세하게 설명한다. 유기 전계 발광 장치 (100a~100c) 를 제조하기 위하여, 기관 (101) 상으로 스퍼터링, 진공 증착 등에 의해 애노드 (102) 를 형성한다. 형성된 애노드 (102) 상에, 정공 주입층 (103) 및 정공 수송층 (104) 중 하나 이상을, 본 발명의 전하 수송막용 조성물을 이용하여 습식 코팅법로부터 형성한다. 그 후, 형성된 정공 주입층 (103) 및/또는 정공 수송층 (104) 상에, 진공 증착법 또는 습식 코팅법에 의해 발광층 (105) 를 형성한다. 형성된 발광층 (105) 상에, 필요에 따라, 진공 증착법 또는 습식 코팅법에 의해 전자 수송층 (106) 을 형성한다. 그 후, 상기 전자 수송층 (106) 상에 캐소드 (107) 를 형성한다.

<314> 정공 주입층 (103) 및 정공 수송층 (104) 중 하나 이상의 층을, 습식 코팅법로부터 형성하는 경우에는, 통상, 이온 화합물 및 정공 수송성 화합물의 소량량에, 필요에 따라 전하용 트랩으로 기능하지 않는 바인더 수지 또는 코팅 개량제를 첨가하고, 이들을 용해하여 코팅 용액, 즉, 전하 수송막용 조성물을 제조한다. 그 후, 상기 용액을 스핀 코팅법, 딥 코팅법 등의 습식 코팅법에 의해 애노드 (102) 상에 도포하고, 건조시켜, 정공 주입층 (103) 및 정공 수송층 (104) 중 하나 이상의 층을 형성한다.

<315> 바인더 수지의 함유량은, 정공 이동도의 면에서, 이들 층 각각에 대해서 통상 50 중량% 이하가 바람직하고, 30 중량% 이하가 보다 바람직하고, 실질적으로 바인더 수지를 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.

<316> 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A) 또는 (B) 로부터 형성되는 박막의 구조는, 건조 공정 후, 추가로 가열 공정을 거침으로써, 매우 높은 수준의 열 안정성에 도달할 수 있는데, 그 이유는 가열 공정이 수득되는 막에 포함되는 분자의 이동 (migration) 을 활성화하기 때문이다. 이것에 의해 막의 표면 평탄성이 향상되고, 상기 장치의 열화의 원인이 될 수 있는 수분의 양이 감소되는 매우 바람직한 결과에 이른다.

<317> 더욱 구체적으로는, 습식 코팅법에 의한 박막 형성 및 건조 후, 표면 평탄화 효과 및 탈수 효과를 충분히 얻기 위해서, 통상 60℃ 이상, 바람직하게는 90℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상, 더욱 더 바람직하게는 150℃ 이상, 또한, 통상 350℃ 이하의 온도에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 조성물 중에 정공 수송성 화합물이 포함되고, 상기 정공 수송성 화합물의 결정성이 높은 경우, 가열에 의해 결정화가 진행되어 막의 표면 평탄성이 저하될 수 있기 때문에, 이를 방지하기 위해 정공 수송성 화합물의 유리전이온도 (Tg) 보다 낮은 온도, 바람직하게는 10℃ 이상 낮은 온도에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 반면, 상기 조성물 중에 포함되는 정공 수송성 화합물의 비정질성이 높은 경우, 정공 수송성 화합물 분자의 이

동이 이런 상황에서 보다 활성화되는 것으로 고려되기 때문에, 막의 표면 평탄성을 향상시키기 위하여, 정공 수송성 화합물의 유리전이온도 (Tg) 보다 높은 온도에서 가열 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

- <318> 본 발명에 있어서, 정공 수송성 화합물의 "결정성이 높다"는 것은, DSC 측정에 있어서 유리전이온도 (Tg) 이상, 350℃ 이하의 온도 범위에서 결정화온도 (Tc) 가 관측되는 것, 또는, DSC 측정에 있어서 350℃ 이하의 온도 범위에서 명확한 유리전이온도 (Tg) 가 관측되지 않는 것을 의미한다. 한편, 상기 화합물의 "비정질성이 높다"는 것은, DSC 측정에 있어서 유리전이온도 (Tg) 이상, 350℃ 이하의 온도 범위에서 결정화온도 (Tc) 가 관측되지 않는 것을 의미한다.
- <319> 가열 시간은, 통상 1 분 이상, 바람직하게는 5 분 이상, 보다 바람직하게는 10 분 이상, 또한, 통상 8 시간 이하, 바람직하게는 3 시간 이하, 보다 바람직하게는 90 분 이하의 범위이다.
- <320> 따라서, 본 발명의 전하 수송막용 조성물 (A), (B) 로부터 습식 코팅법에 의해 형성되는 층은, 표면이 평활하기 때문에, ITO 등으로부터 형성된 애노드 (102) 의 표면 거칠도에 기인하는, 상기 장치 제조시의 단락의 문제가 해소될 수 있다.
- <321> 또한, 본 발명은, 전하 수송성 화합물과 함께 전하 수송막에 함유되는 전자 수용성 화합물로서, 전자 수용성 화합물 및 전하 수송성 화합물로 이루어진 전하 수송막 (1) 의 저항율 $RR_1[\Omega\text{cm}]$ 와, 전하 수송성 화합물로 이루어진 전하 수송막 (2) 의 저항율 $RR_0[\Omega\text{cm}]$ 가, 하기의 관계를 만족하는, 전자 수용성 화합물에 관한 것이다.
- <322> $RR_1/RR_0 < 8 \times 10^{-2}$
- <323> (단, 전하 수송막 (1) 및 전하 수송막 (2) 에 포함되는 전하 수송성 화합물로서는 동일한 화합물을 이용하고; 상기 언급한 저항율은, {전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm^2]} 의 값이고, 이 때 {전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm^2]} 는, 애노드와 캐소드 사이에 끼어 있으면서, 막두께가 100~200nm 이고, 통전 면적이 0.04cm^2 인 전하 수송막에, $4\sim6\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에 상당하는 전류를 통전시켰을 때 가해지는 전계 강도로부터 취득된다.)
- <324> 여기서, 상기 전자 수용성 화합물이란, 전하 수송성 화합물을 산화할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 구체적으로는, 상기 관계를 만족할 수 있는 임의의 화합물일 수 있고, 예로서는, 상기 본 발명의 이온 화합물 (전자 수용성 이온 화합물 및 이온 라디칼 화합물) 이나, 기타 루이스산 등을 들 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 이온 화합물이다.
- <325> 상기 언급한 저항율은 이하의 방법에 의해 측정된다.
- <326> 우선, 전자 수용성 화합물 및 전하 수송성 화합물을 함유하는 전하 수송막 (1) 을 이하의 방법에 따라 제조한다. 전하 수송막은, 측정을 위해, 애노드와 캐소드 사이에 협지된다.
- <327> 인듐 주석 산화물 (ITO) 의 투명 도전막이 120nm 의 두께로 퇴적된 유리 기판을 통상의 포토리소그래피 기술과 염산 에칭에 적용하여 2mm 폭의 스트라이프 패턴을 형성하여 애노드를 형성한다.
- <328> 패턴 형성된 상기 ITO 기판에, 계면활성제 용액 중에서의 초음파 세정, 초순수에 의한 세정, 초순수 중에서의 초음파 세정, 및 다시 초순수에 의한 세정의 순서로 세정 후, 압축 공기로 건조시키고, 마지막으로 자외선 오존 세정을 행한다.
- <329> 그 후, 전자 수용성 화합물, 전하 수송성 화합물 및 용매로 이루어진 조성물을 제조한다. 상기 조성물은, 전자 수용성 화합물을 1.0 중량%, 전하 수송성 화합물을 5.0 중량% 함유한다. 용매로서는 통상 아니솔을 이용한다. 아니솔에 전자 수용성 화합물 또는 전하 수송성 화합물이 1 중량% 이상 용해되지 않는 경우에는, 이들을 1 중량% 이상 용해시킬 수 있는 적절한 용매를 이용한다.
- <330> 이 조성물을, 상기 언급한 ITO 기판 상에 스핀 코팅하여, 막두께 100~200nm 의 균일한 박막을 형성한다.
- <331> 스핀 코팅은 통상 대기 중에서, 23℃ 및 상대 습도 40% 의 환경 조건에서 행한다. 스핀너는 회전수 1500ppm 에서, 30 초의 회전 시간동안 가동된다.
- <332> 전하 수송막을 형성 후, 이를 핫 플레이트 상에서, 50~100℃ 에서 1 분간 가열/건조하고, 그 후, 오븐에서 80~250℃ 에서, 15 분간 가열/건조한다.
- <333> 건조 후, 캐소드 증착용의 마스크로서 2mm 폭의 스트라이프 형상 웨도우 마스크를, 애노드의 ITO 스트라이프와 는 직교하도록 상기 장치에 밀착시켜, 진공 증착 기기 내에 설치하고, 진공도가 3×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배

기한다. 물리브텐 보트를 가열하여, 증착 속도 0.2~1.0nm/초, 진공도 5×10^{-4} Pa 로 두께 80nm 의 알루미늄 층을 형성하여 캐소드를 형성한다. 이상의 캐소드를 증착에 의해 형성시 기관 온도는 실온으로 유지한다. 이상과 같이 하여, 0.04cm^2 ($2\text{mm} \times 2\text{mm}$) 의 통전 면적을 갖는, ITO 캐소드와 ITO 애노드 사이에 형성된 전하 수송막으로 이루어진 비발광 장치 (1) 를 수득한다.

<334> 동일한 방법으로, 전하 수송성 화합물을 포함하는 전하 수송막 (2) 을 제조한다. 즉, 전하 수송성 화합물 및 용매 만을 함유하는 조성물을 이용하여, ITO 기관 상에 스핀 코팅하여, 전하 수송막을 형성하는 것을 제외하고는, 상기 언급한 전하 수송막 (1) 에 대하여 기재된 것과 동일한 방법으로 비발광 장치 (2) 를 제조한다. 이 때, 전하 수송막 (2) 의 제조에 사용되는 전하 수송성 화합물 및 용매는, 각각, 전하 수송막 (1) 의 제조 방법에서 사용한 화합물 및 용매와 동일하다.

<335> 비발광 장치 (1) 및 비발광 장치 (2) 의 저항율은, 각각의 장치에, 전류를 통전시키고, 그 결과로부터 산출한다.

<336> 비발광 장치들에, $5 \sim 6\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에 상당하는 전류를 통전시키고, 그 때의 전압을 측정한다. 본 측정에 따르면, 전류 밀도가 너무 작은 경우에는 측정 오차가 커지고, 전류 밀도가 너무 큰 경우에는 측정 소자의 단락 등의 문제가 야기된다. 따라서, $5 \sim 6\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 측정하는 것이 매우 중요하다. 상기 전압 V 와 전하 수송막의 막두께로부터, 전계 강도 [V/cm] 를 결정한다. 저항율은, (전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm²]) 에 의해 산출된다.

<337> RR_1/RR_0 의 값으로서는, 바람직하게는 8×10^{-2} 미만, 보다 바람직하게는 1×10^{-2} 미만, 특히 바람직하게는 3×10^{-3} 미만이다. 여기서, RR_1/RR_0 의 값이 작을 때, 전하 수송막의 전하 수송 특성에 대한, 전자 수용성 화합물의 첨가 효과가 큰 것을 알 수 있다.

<338> $RR_1/RR_0 < 8 \times 10^{-2}$

<339> 의 관계를 만족하는 전자 수용성 화합물은, 저항율이 낮은 전하 수송막을 생성할 수 있다. 따라서, 상기 전자 수용성 화합물 및 전하 수송성 화합물을 함유하는 전하 수송막은, 유기 전계 발광 장치에 이용하면, 낮은 구동 전압에서 기능할 수 있는 장치가 된다. 그 결과, 상기 전자 수용성 화합물은, 바람직하게는 유기 전계 발광 장치에 이용된다.

<340> 또한, 전술한 것과 유사하게, 상기 전자 수용성 화합물과 전하 수송성 화합물을 함유하는 전하 수송막에 이용되는 바람직한 전하 수송성 화합물로서는, 하기를 들 수 있다: 전술한 정공 수송성 화합물로서 예시된 화합물. 상기 막은, 필요한 경우, 전자 수용성 화합물 또는 전하 수송성 화합물 이외의 성분을 포함할 수 있다. 상기 전하 수송막은, 저항율이 낮기 때문에, 유기 전계 발광 장치에 이용되는 것이 바람직하다. 그러나, 이를, 전자 사진 감광체, 광전 변환 장치, 유기 태양 전지, 유기 정류 장치 등의 각종 용도에 사용할 수 있다.

<341> 통상, 상기 전하 수송막은, 상기 전자 수용성 화합물과 전하 수송성 화합물을 함유하는 전하 수송막용 조성물을 이용하여, 습식 코팅법로부터 형성되는 것이 바람직하다. 상기 조성물에 함유되는 전하 수송성 화합물은, 상기 기술된 것과 동일하다. 상기 조성물을 습식 코팅법에 사용하는 경우에는, 이는, 통상 용매를 함유한다. 상기 용매의 예는, 전술한 이온 화합물을 함유하는 전하 수송막용 조성물에 대하여 열거된 것과 동일하다. 또한, 상기 조성물은, 전자 수용성 화합물, 전하 수송성 화합물 및 용매 이외의 성분을 포함할 수 있다.

효 과

<342> 본 발명의 전하 수송막용 조성물은, 열에 안정한 이온 화합물 및 상기 이온 화합물로의 전자 이동에 의해 생성되는 열에 안정한 프리캐리어를 포함한다. 그 결과, 상기 조성물은 내열성이 높고, 전하 수송능 (정공 주입/수송능) 도 우수하다. 따라서, 상기 조성물은 전하 수송 재료로서, 유기 전계 발광 장치, 전자 사진 감광체, 광전 변환 장치, 유기 태양 전지 또는 유기 정류 장치 등의 각종 용도에 유리하게 사용할 수 있다.

<343> 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 장치는, 애노드와 캐소드 또는 발광층과의 사이에 존재하는 층에, 상기 서술한 이온 화합물을 함유한다. 그 결과, 우수한 열 안정성이 나타나고, 저전압에서의 구동이 가능해진다. 따라서, 상기 장치를 플랫 패널 디스플레이 (예를 들면 OA 컴퓨터 및 벽걸이 TV 세트), 표면 발광체로서의 특징을 살린 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이 및 기타 기기류의 백 라이트 광원), 표시판 및 표지등에

응용하는 것이 가능할 것이다. 특히, 지극히 심한 열 안정성이 요구되는 차재용 표시 장치로서 이의 사용 가치는 클 것이다.

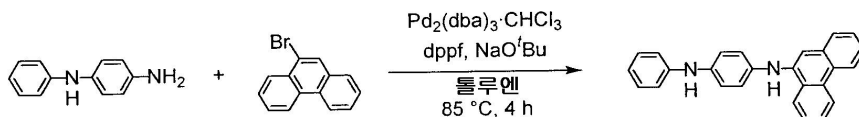
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<344> 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 실시예는 상세한 설명을 위해서 나타내는 것으로 제한적인 것이 아님을 이해해야 한다. 이들은 본 발명의 영역을 벗어나지 않는 한, 변형가능하다.

이하의 실시예에 있어서, ^tBu는 3 차 부틸기를 나타낸다.

<345> [화합물 1 의 합성]

<346> [화합식 25]



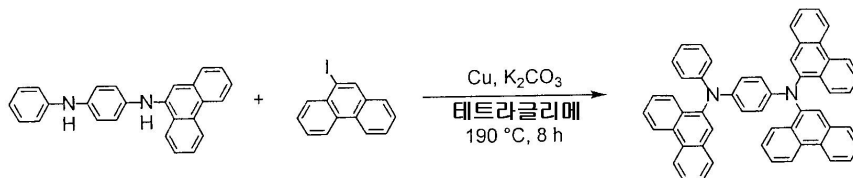
화합물 1

<347>

<348> 질소 분위기하에서, N-페닐-1,4-페닐렌디아민 (23.3g), 9-브로모페난트렌 (25.0g), t-부톡시 나트륨 (13.1g) 및 톨루엔 (190ml) 의 혼합물을 60℃ 로 가열하고, 이에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 클로로포름 착물 (0.25g), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센 (0.40g), 톨루엔 (10ml) 을 질소 분위기하에서 교반하면서, 60℃ 에서 10 분간 가열하여 제조한 용액을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 85℃ 에서 4 시간 교반한 후, 실온으로 냉각되도록 방지하였다. 그 후, 톨루엔 (200ml) 및 활성 백토 (60g) 를 첨가하고, 이를 가열 환류하, 10 분간 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 활성 백토를 혼합물로부터 여과 제거하고, 여기에 다른 활성 백토 (20g) 를 첨가하여, 실온에서 20 분간 교반하였다. 활성 백토를 여과 제거한 후, 여과액을 증발기에 의해 농축시킨 후, 헥산 (150ml) 을 첨가하였다. 석출한 결정을 여과하여 취하고, 진공 중에서 증발시킴으로써, 화합물 1 (31.6g, 수율 90%) 을 담황색 분말로서 수득하였다.

<349> [화합물 2 의 합성]

<350> [화합식 26]



화합물 1

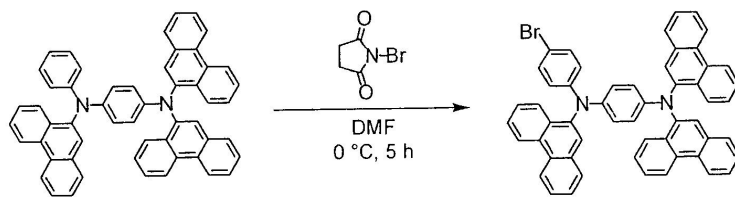
화합물 2

<351>

<352> 질소 대기 하에서, 목적 화합물 1 (10.2g), 9-요오드페난트렌 (23.2g), 구리 분말 (5.01g), 탄산칼륨 (15.6g) 및 테트라글리메 (50ml) 를, 교반하면서 190℃ 에서 8 시간 가열하였다. 반응 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 방지하였다. 상기 반응 혼합물에 아세트산에틸을 첨가하고, 불용물을 여과 제거하였다. 상기 아세트산에틸을 상기 여과액으로부터 진공 중에서 증류제거하고, 잔류물에 메탄올을 첨가하였다. 석출물을 50℃ 에서 현탁 및 세정한 후, 여과에 의해 회수하였다. 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (n-헥산/톨루엔 =2/1) 를 사용하여 추가적인 정제를 수행하였다. 염화메틸렌 및 메탄올 혼합물로 세정한 후, 진공 중에 증발시킴으로써, 화합물 2 (12.8g, 수율 65%) 를 황색 분말로서 수득하였다.

<353> [화합물 3 의 합성]

<354> [화학식 27]



화합물 2

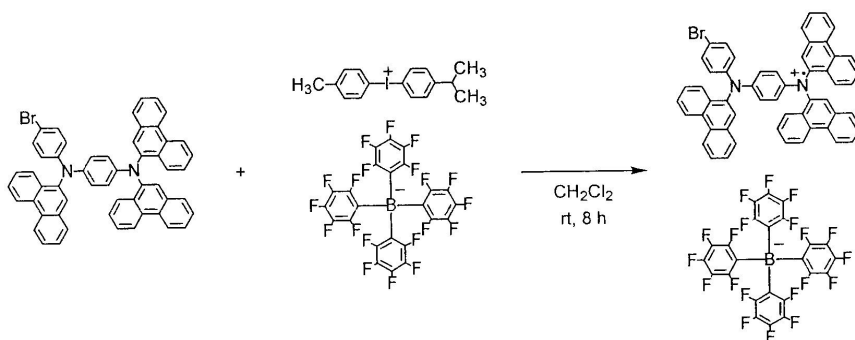
화합물 3

<355>

<356> 질소 분위기하에서, 0℃ 로 냉각시킨 화합물 3 (10.0g) 의 DMF 용액 (60ml) 에, N-브로모숙신이미드 (2.50g) 의 DMF 용액 (17ml) 을 1 시간에 걸쳐 적하한 후, 반응 혼합물을 0℃ 에서 4 시간 교반하였다. 반응 혼합물을 물 (200ml) 에 첨가하고, 톨루엔 (250ml) 으로 추출하였다. 유기층을 물 (100ml) 로 세정한 후, 증발기에 의해 농축하였다. 농축물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (n-헵탄/톨루엔=2/1) 로 정제하였다. 용출물을 염화메틸렌 및 메탄올 혼합물로 세정한 후, 진공 중에서 증발시킴으로써, 화합물 3 (10.5g, 수율 95%) 을 황색 분말로서 수득하였다.

<357> [화합물 4 의 합성]

<358> [화학식 28]



화합물 3

(A-1)

화합물 4

<359>

<360> 질소 분위기하에서, 화합물 3 (0.500g), 상기에서 예로 언급된 화합물 (A-1) (4-이소프로필-4'-메틸 디페닐 요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트) (0.670g) 및 염화메틸렌 (50ml) 을 실온에서 5 시간 교반하였다. 증발기에 의해 염화메틸렌을 진공 중에서 증류 제거하고, 잔류물을 헥산으로 세정한 후, 여과에 의해 회수하였다. 진공 건조 후, 화합물 4 (0.846g, 수율 91%) 를 암록색 분말로서 수득하였다.

<361> 화합물 3, 화합물 (A-1) 및 화합물 4 의 1×10^{-4} M 염화메틸렌 용액의 흡수 스펙트럼을 도 2 에 나타낸다. 도 2 에 나타난 바와 같이, 화합물 3 및 화합물 (A-1) 에서는 볼 수 없었던, 아미늄 양이온 라디칼에 특징적인 700~1200nm 부근에 최대 흡수를 갖는 넓은 흡수 밴드가 화합물 4 에서는 관측되었다. 이로써, 예상된 바와 같이 화합물 4 가 이온 화합물 구조를 가짐을 확인하였다.

<362> 화합물 4 의 질량 분석 (MALDI-TOF-MS 방법) 에 있어서, 양이온 측정에서는 예상된 바와 같이 m/z 790(M^+) 의 이온이 관측되었고, 음이온 측정에서는 예상된 바와 같이 m/z 679(M^-) 의 이온이 관측되었다.

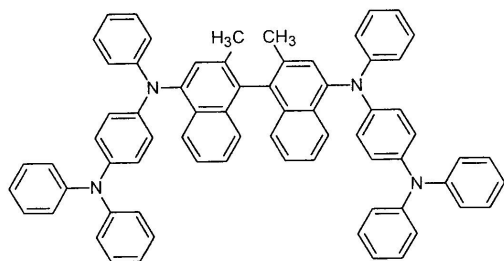
<363> [실시예 1]

<364> 도 1b 에 나타난 유기 전계 발광 장치 (100b) 와 동일한 층 구성을 갖는 유기 전계 발광 장치를 이하의 방법으로 제조하였다.

<365> 인듐 주석 산화물 (ITO) 투명 도전막이 120nm 의 두께로 퇴적된 유리 기판 (스퍼터 (sputter) 막 형성, Sanyo Vacuum Co.) 을 통상의 포토리소그래피 기술과 염산 에칭에 적용하여 2mm 폭의 스트라이프 패턴을 형성하여 애노드를 형성하였다. 상기 패턴 형성된 ITO 기판을, 계면활성제 용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 세정, 초순수에 의한 초음파 세정 및 다시 초순수에 의한 세정의 순서로 세정 후, 압축 공기로 건조시키고, 마지막으로 자외선 오존 세정을 수행하였다.

<366> 표 1 에 나타낸 (A-1) 의 구조를 갖는 이온 화합물과, 앞서 예시한 반복 단위 (P-1) 를 갖는 전하 수송성 거대 분자 화합물 (중량평균분자량 29600; 유리전이온도 177℃) 및 하기의 구조식 (H-2) 에 나타난 정공 수송성 화합 물 (유리전이온도 147℃) 을 함유하는 조성물을, 하기 표 12 에 나타낸 조건으로, 상기 유리 기판 상에 스핀 코팅하여, 막두께 30nm 의 균일한 박막을 형성하였다. 스핀 코팅은 대기 중에서, 23℃ 실온 및 상대 습도 40% 의 환경 조건하에서 수행하였다.

<367> [화학식 29]



(H-2)

<368>

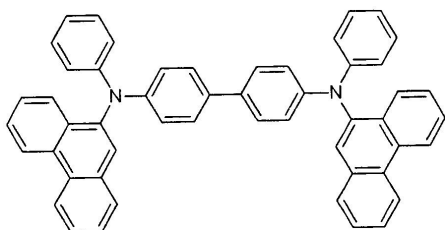
표 12

<369>

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	이온 화합물 (A-1)	0.20 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (P-1)	0.33 중량%
	정공 수송성 화합물 (H-2)	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 200℃, 60 분	

<370> 다음으로, 정공 주입층을 도포에 의해 형성된 기판을 진공 증착 기기 내에 설치하고, 제 1 배기를 오일-밀폐 회 전 펌프에 의해 행한 후, 진공도가 2×10^{-6} Torr (약 2.7×10^{-4} Pa) 가 될 때까지 액체 질소 트랩을 구비한 오일 확산 펌프를 이용하여 최종 배기하였다. 그 후, 상기 기기 내의 세라믹 도가니에 넣은 하기의 구조식 (H-1) 에 나타낸 방향족 아민 화합물, 4,4'-비스[N-(9-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐을 가열하여 증착을 행하였다. 증착시의 진공도는 1.3×10^{-6} Torr (약 1.7×10^{-4} Pa) 이었고, 증착 속도는 0.2nm/초이었다. 이 방법에 의해, 막두께 45nm 의 막을 정공 주입층 상에 적층하여 정공 수송층을 형성하였다.

<371> [화학식 30]

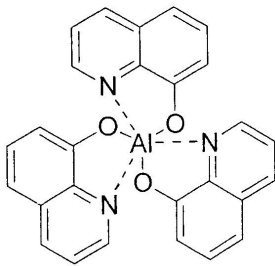


(H-1)

<372>

<373> 계속해서, 발광층의 재료로서, 하기의 구조식 (E-1) 을 가진 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물, $Al(C_9H_6NO)_3$ 를 도가니에 넣고, 가열하여 증착을 수행하였다. 증착시의 진공도는 1.3×10^{-6} Torr (약 1.7×10^{-4} Pa), 증착 속도는 0.2nm/초이었다. 막두께 60nm 의 막을 정공 수송층 상에 적층하여 정공 수송층을 형성하였다.

<374> [화학식 31]



<375> (E-1)

<376> 정공 수송층 및 발광층을 진공 증착할 때의 기판 온도는 실온으로 유지하였다. 발광층의 증착 단계까지 처리한 장치를, 진공을 방출한 후 대기 중으로 꺼내었다. 캐소드 증착용의 마스크로서 2mm 폭의 스트라이프 형상 웨도우 마스크를, 애노드의 ITO 스트라이프와는 직교하도록 장치에 밀착시켜, 다른 진공 증착 기기 내에 설치하고, 진공도가 2×10^{-6} Torr (약 2.7×10^{-4} Pa) 이하가 될 때까지 배기하였다. 캐소드로서, 먼저, 불화리튬 (LiF) 을, 폴리브덴 보트를 이용하여, 증착 속도 0.01nm/초, 진공도 7.0×10^{-6} Torr (약 9.3×10^{-4} Pa) 로, 0.5nm 의 막두께로 발광층 상에 막형성하였다. 다음에, 알루미늄을 동일하게 폴리브덴 보트중에서 가열하고, 증착 속도 0.5nm /초, 진공도 1×10^{-6} Torr (약 1.3×10^{-4} Pa) 로 막두께 80nm 의 알루미늄막을 형성하여 캐소드를 형성하였다. 이상의 2 층 캐소드를 증착에 의해 형성시 기판 온도는 실온으로 유지하였다. 이상과 같이 하여, 2mm×2mm 의 발광 면적을 갖는 유기 전계 발광 장치를 수득하였고, 이의 발광 특성을 하기 표 15 에 나타낸다.

<377> 표 15 에 나타난 바와 같이, 이온 화합물 (A-1) 을 포함한 정공 주입층을 200℃, 60 분간 가열하여 형성한 경우, 저전압에서 발광 가능한 장치가 수득가능하다. 이것은, 전하 수송성 거대분자 화합물 (P-1) 및 정공 수송성 화합물 (H-2) 로부터 이온 화합물 (A-1) 로의 전자 이동이 일어나, 양이온 라디칼 (프리캐리어) 이 생성됨으로써, 전하 수송성 (정공 주입/수송성) 이 우수한 정공 주입층이 형성되었기 때문이라고 여겨진다.

<378> [실시에 2]

<379> 이온 화합물로서, 이온 화합물 (A-1) 대신, 상기 언급한 표에 나타난 화합물 (B-30) 을 0.2 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여, 유기 전계 발광 장치를 제조하였다. 수득된 장치의 발광 특성을 하기의 표 15 에 나타낸다. 200℃ 의 가열/건조 온도에서도 저전압에서 기능하는 발광 장치를 수득할 수 있었다.

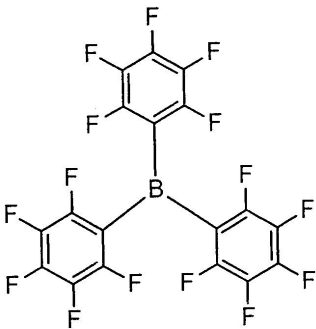
<380> [비교예 1]

<381> 정공 주입층을 하기의 표 13 에 나타난 조건으로 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 장치를 수득하였다.

표 13

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	트리스(펜타플루오로페닐)보란 (PPB: 하기 구조의 화합물)	0.20 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (P-1)	0.33 중량%
	정공 수송성 화합물 (H-2)	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 200℃, 60 분	

[화학식 32]



(PPB)

수득된 장치의 발광 특성을 하기의 표 15 에 나타낸다. 표 15 에 나타난 바와 같이, 200℃, 60 분간 가열/건조를 행하여 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (PPB) 을 포함한 정공 주입층을 형성한 경우, 구동 전압이 매우 낮았다. 이것은, PPB 의 열 안정성이 낮기 때문일 것이다.

[비교예 2]

정공 주입층을 하기의 표 14 에 나타난 조건으로 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 장치를 제조하였다.

표 14

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	트리스(펜타플루오로페닐)보란 (PPB)	0.20 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (P-1)	0.33 중량%
	정공 수송성 화합물 (H-2)	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 100℃, 60 분	

수득된 장치의 발광 특성을 하기의 표 15 에 나타낸다. 표 15 의 결과에서 알 수 있듯이, 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (PPB) 을 포함한 정공 주입층을 100℃, 60분간 가열/건조를 행한 경우에도, 수득된 장치의 구동 전압은 낮았다. 이것은, 정공 주입층의 형성시의 가열 온도가 저온이었고, (실시예 1 의 이온 화합물 (A-1) 에 비해) PPB 의 전자 수용성이 보다 약하기 때문에, 장치 특성의 열화로 이어진 것이라고 여겨진다.

표 15

	가열/건조 온도 [℃]	휘도 100cd/m ² 일 때의 구동 전압 [V]	휘도 1000cd/m ² 일 때의 구동 전압 [V]
실시예 1 (A-1)	200	3.5	5.1
실시예 2 (B-30)	200	6.8	9.7
비교예 1 (PPB)	200	8.2	11.1
비교예 2 (PPB)	100	4.2	6.3

[실시예 3]

<392> 정공 주입층을 제조하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 장치를 제조하였다.

표 16

<393>

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	이온 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (A-1))	0.40 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (P-1))	0.33 중량%
	전하 수송성 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (H-2))	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분	

<394> 수득된 장치의 발광 특성을 표 20 에 나타낸다. 표 20 의 결과에서 알 수 있듯이, 230℃에서의 15 분간의 가열/건조 조건하에서도, 저전압에서 기능하는 발광 장치를 수득할 수 있었다.

<395> [실시예 4]

<396> 정공 주입층을 제조하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 장치를 제조하였다.

표 17

<397>

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	이온 화합물 (화합물 4)	0.40 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (P-1))	0.33 중량%
	전하 수송성 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (H-2))	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분	

<398> 수득된 장치의 발광 특성을 표 20 에 나타낸다. 표 20 의 결과에서 알 수 있듯이, 230℃에서의 15 분간의 가열/건조 조건하에서도, 저전압에서 기능하는 발광 장치를 수득할 수 있었다.

<399> [실시예 5]

<400> 정공 주입층을 제조하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 장치를 제조하였다.

표 18

<401>

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	이온 화합물 (화합물 4)	0.80 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (P-1))	0.33 중량%
	전하 수송성 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (H-2))	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분	

- <402> 수득된 장치의 발광 특성을 표 20 에 나타낸다. 표 20 의 결과에서 알 수 있듯이, 230℃에서의 15 분간의 가열/건조 조건하에서도, 저전압에서 기능하는 발광 장치를 수득할 수 있었다.
- <403> [비교예 3]
- <404> 정공 주입층을 제조하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 장치를 제조하였다.

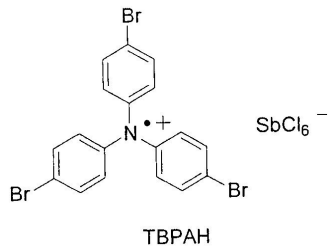
표 19

<405>

용매	벤조산에틸	
코팅 용액 농도	TBPAH (트리스(4-브로모페닐)아미늄 헥사클로로안티모네이트)	0.40 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (P-1))	0.33 중량%
	전하 수송성 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (H-2))	1.67 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분	

<406>

[화학식 33]



<407>

<408>

수득된 장치의 발광 특성을 표 20 에 나타낸다. 표 20 의 결과에서 알 수 있듯이, TBPAH 를 포함한 조성물이 도포된 정공 주입층을 230℃ 에서 15분간 가열/건조를 행한 경우, 장치의 구동 전압은 높았다. 이는, 음이온인 헥사클로로안티모네이트가, 정공 수송성 화합물의 라디칼 양이온과 강하게 상호 작용하고, 양전하의 이동이 억제되어, 구동 전압이 충분히 저하되지 않았기 때문인 것으로 여겨진다.

표 20

<409>

	코팅 용액 중의 전자 수 용성 화합물의 농도 [중 량%]	가열/건조 온 도 [℃]	휘도가 100cd/M ² 일 때의 구동 전압 [V]	휘도가 1000cd/M ² 일 때 의 구동 전압 [V]
실시예 3 (A-1)	0.40	230	4.0	5.6
실시예 4 (화합물 4)	0.40	230	4.0	5.8
실시예 5 (화합물 4)	0.80	230	4.0	5.7
비교예 3 (TBPAH)	0.40	230	8.3	11.2

<410>

[실시예 6]

<411>

실시예 3 에 기재된 방법으로 장치를 제조하고, 보관 중에 대기중의 수분에 의해 장치가 열화되는 것을 막기 위

해, 수득된 장치에 대하여 하기의 밀봉 처리를 행하였다.

<412> 질소 기체로 내부를 충전한 글로브 박스 중에서, 유리판 (20mm×60mm) 의 외주부에, 약 1mm 의 폭으로 광경화성 수지를 도포하고, 중앙부에 건조제 시트 (SAES Getters 사 제조의 Getter Drier) 를 설치하였다. 실시예 1 에 나타난 방식으로 캐소드 증착이 완료된 기관을, 증착된 표면이 건조제 시트와 대향하도록 위치시키고, 광경화성 수지 영역을 자외광으로 조사하여 경화시켰다.

<413> 밀봉 처리 후에, 기관을 드라이 박스에서 꺼내어, 7.5mA/cm² 의 순방향 전류를 통전시켜 발광시키고, 그 때의 전압을 측정하였다. 그 후, 상기 기관을 100℃ 로 설정한 항온조 내에서 공기 중에서 500 시간 보관하였다. 보관 후, 상기 장치를 꺼내어, 7.5mA/cm² 의 순방향 전류를 통전시켜 발광시키고, 그 때의 전압을 측정하였다. 보관 전후의 전압을 표 21 에 나타낸다. 화합물 (A-1) 을 포함한 정공 주입층을 갖는 장치는, 100℃ 에서 500 시간 보관 후, 구동 전압이 약간만 증가하였다.

<414> [비교예 4]

<415> 화합물 (A-1) 대신 TBPAH 를 사용하고, 조성물 중의 농도가 0.40 중량% 가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 방법으로 장치를 제조하였다. 100℃ 에서의 보관 전후의 전압을 측정하였다. 결과를 표 21 에 나타낸다. TBPAH 를 포함한 정공 주입층을 갖는 장치는, 제조 직후의 전압도 높고, 또한 100℃ 에서 500 시간 보관 후의 전압 증가도 높았다.

표 21

<416>	코팅 용액 중의 전자 수용성 화합물의 농도 [중량%]	7.5mA/cm ² 의 순방향 전류를 통전시켰을 때의 장치 전압 [V]		
		제조 직후의 장치	100℃ 에서 500 시간 보관한 장치	보관 전후의 차이
실시예 6 (A-1)	0.40	4.2	4.7	0.5
비교예 4 (TBPAH)	0.40	4.4	5.3	0.9

<417> [실시예 7]

<418> 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 순서로 제조된 장치에, 실온 (24℃) 에서 21mA/cm² 의 정전류를 연속 통전시키고, 동시에 장치의 구동 전압을 측정하였다. 통전 개시시 및 1000 시간 통전한 후의 장치 전압을 표 22 에 나타낸다. 화합물 (A-1) 을 0.40 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치는, 연속 통전시, 구동 전압이 약간만 증가하였다.

<419> [실시예 8]

<420> 화합물 (A-1) 을 0.40 중량% 대신에, 0.20 중량% 포함한 코팅 용액으로부터 정공 주입층의 막을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 순서로 제조한 장치에, 실온 (24℃) 에서 21mA/cm² 의 정전류를 연속 통전시키고, 동시에 장치의 구동 전압을 측정하였다. 통전 개시시 및 1000 시간 통전한 후의 장치 전압을 표 22 에 나타낸다. 화합물 (A-1) 을 0.20 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치도, 연속 통전시, 구동 전압이 약간만 증가하였다.

<421> [실시예 9]

<422> 화합물 (A-1) 을 0.40 중량% 대신에, 0.60 중량% 포함한 코팅 용액으로부터 정공 주입층의 막을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 순서로 제조한 장치에, 실온 (24℃) 에서 21mA/cm² 의 정전류를 연속 통전시키고, 동시에 장치의 구동 전압을 측정하였다. 통전 개시시 및 1000 시간 통전한 후의 장치 전압을 표 22 에 나타낸다. 화합물 (A-1) 을 0.60 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치도, 연속 통전시, 구동 전압이 약간만 증가하였다.

<423> [실시예 10]

<424> 화합물 (A-1) 을 0.40 중량% 대신에, 0.80 중량% 포함한 코팅 용액으로부터 정공 주입층의 막을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 순서로 제조한 장치에, 실온 (24℃) 에서 21mA/cm² 의 정전류를 연

속 통전시키고, 동시에 장치의 구동 전압을 측정하였다. 통전 개시시 및 1000 시간 통전한 후의 장치 전압을 표 22 에 나타낸다. 화합물 (A-1) 을 0.80 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치도, 연속 통전시, 구동 전압이 약간만 증가하였다.

[비교예 5]

화합물 (A-1) 0.40 중량% 대신에, TBPAH 를 0.80 중량% 포함한 코팅 용액으로부터 정공 주입층의 막을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 순서로 제조한 장치에, 실온 (24℃) 에서 21mA/cm² 의 정전류를 연속 통전시키고, 동시에 장치의 구동 전압을 측정하였다. 통전 개시시 및 1000 시간 통전한 후의 장치 전압을 표 22 에 나타낸다. TBPAH 를 0.80 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치는, 통전 개시시의 장치 전압도 높고, 연속 통전시의 전압의 상승도 높았다.

[비교예 6]

화합물 (A-1) 0.40 중량% 대신에, TBPAH 를 0.20 중량% 포함한 코팅 용액으로부터 정공 주입층의 막을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 6 에서 기술된 것과 동일한 순서로 제조한 장치에, 실온 (24℃) 에서 21mA/cm² 의 정전류를 연속 통전시키고, 동시에 장치의 구동 전압을 측정하였다. 통전 개시시 및 1000 시간 통전한 후의 장치 전압을 표 22 에 나타낸다. TBPAH 를 0.20 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치는, TBPAH 를 0.80 중량% 포함한 코팅 용액으로 형성한 정공 주입층을 갖는 장치보다 통전 개시시의 전압이 더욱 높았고, 연속 통전시의 전압의 상승도 높았다.

표 22

	코팅 용액 중의 전자 수용성 화합물의 농도 [중량%]	21mA/cm ² 의 순방향 전류를 연속 통전시켰을 때의 장치 전압 [V]		
		통전 개시시	1000 시간 통전 후	1000 시간 통전 전후에서의 전압의 차이
실시예 7 (A-1)	0.40	4.5	5.2	0.7
실시예 8 (A-1)	0.20	4.5	5.1	0.6
실시예 9 (A-1)	0.60	4.4	5.0	0.6
실시예 10 (A-1)	0.80	4.4	5.1	0.7
비교예 5 (TBPAH)	0.80	4.7	5.7	1.0
비교예 6 (TBPAH)	0.20	5.2	6.4	1.2

[실시예 11]

(전하 수송막 (1) 및 비발광 장치 (1))

전자 수용성 화합물 (화합물 (A-1)) 과 전하 수송성 화합물 (P-1) (중량평균분자량 29,600; 유리전이온도 177℃) 및 용매를 함유하는 조성물을, 애노드 패터닝 후 일련의 세정 작업을 거친 ITO 기판 상에 스핀 코팅하여, 두께 200nm 의 균일한 박막인 전하 수송막 (1) 을 형성하였다. 스핀 코팅은 대기 중에서, 온도 23℃ 및 상대 습도 40% 에서 수행하였다.

표 23

용매	아니솔	
코팅 용액 농도	이온 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (A-1))	1.0 중량%
	전하 수송성 거대분자 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (P-1))	5.0 중량%
스피너 회전수	1500rpm	

스피너 회전 시간	30 초
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분

<434> 건조 후, 캐소드 증착용의 마스크로서 2mm 폭의 스트라이프 형상 웨도우 마스크를, 애노드의 ITO 스트라이프와는 직교하도록 장치에 밀착시켜, 진공 증착 기기 내에 설치하고, 진공도가 3×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 상기 장치를 배기하였다. 캐소드로서 알루미늄을 몰리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 0.5nm/초, 진공도 5×10^{-4} Pa 로 두께 80nm 의 알루미늄층을 형성하였다. 상기 증착시의 기판 온도는 실온으로 유지하였다. 이상과 같이 하여, 2mm×2mm 의 통전 면적을 갖고, 전하 수송막 (1) 이 ITO 애노드와 캐소드 사이에 협지된 비발광 장치 (1) 를 수득하였다.

<435> 이 장치에, 식 (가해진 전압/전하 수송 막두께) 에 의해 산출되는 전기 강도가 3.0×10^4 [V/cm] 가 되는 전압 0.6V 를 가했을 때의 전류 밀도는, 5.7×10^{-3} [A/cm²] 였다.

<436> (전기 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm²]) 로 산출되는 저항율은, 5.3×10^7 [Ω cm] 이었다.

<437> (전하 수송막 (2) 및 비발광 장치 (2))

<438> 전하 수송막을 형성하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 전하 수송막 (1) 에 대하여 기재된 것과 동일한 방법으로 전하 수송막 (2) 을 제조하고, 비발광 장치 (1) 에 대하여 기재된 것과 동일한 방법으로 비발광 장치 (2) 를 제조하였다. 상기 전하 수송막 (2) 의 두께는 180nm 였다.

표 24

<439>	용매	아니솔	
	코팅 용액 농도	전하 수송성 거대분자 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (P-1))	5.0 중량%
	스피너 회전수	1500rpm	
	스피너 회전 시간	30 초	
	건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분	

<440> 이 장치에, 식 (가해진 전압/전하 수송 막두께) 에 의해 산출되는 전기 강도가 1.3×10^6 [V/cm] 가 되는 전압 24V 를 가했을 때의 전류 밀도는, 5.4×10^{-3} [A/cm²] 였다.

<441> (전기 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm²]) 로 산출되는 저항율은, 2.4×10^{10} m[Ω cm] 이었다.

<442> 표 27 에, 전하 수송막 (1) 과 전하 수송막 (2) 의 저항율의 값 및 이들의 비를 나타낸다.

<443> [비교예 7]

<444> (전하 수송막 (1') 및 비발광 장치 (1'))

<445> 전하 수송막을 형성하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 실시예 11 의 전하 수송막 (1) 에 대하여 기재된 것과 동일한 방법으로 전하 수송막 (1') 을 제조하고, 비발광 장치 (1) 에 대하여 기재된 것과 동일한 방법으로 비발광 장치 (1') 를 제조하였다. 전하 수송막 (1') 의 두께는 120nm 였다.

표 25

<446>	용매	아니솔	
	코팅 용액 농도	PPB (트리스(펜타플루오로페닐)보란	1.0 중량%
		전하 수송성 화합물 (예로서 상기 언급된 화합물 (H-2))	5.0 중량%
	스피너 회전수	1500rpm	
	스피너 회전 시간	30 초	
	건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 100℃, 1 시간	

<447> 이 장치에, 식 (가해진 전압/전하 수송 막두께)에 의해 산출되는 전계 강도가 9.5×10^4 [V/cm]가 되는 전압 1.1V를 가했을 때의 전류 밀도는, 5.4×10^{-3} [A/cm²]였다.

<448> (전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm²])로 산출되는 저항율은, 1.8×10^7 [Ωcm]이었다.

<449> (전하 수송막 (2') 및 비발광 장치 (2'))

<450> 전하 수송막을 형성하는 조건을 이하와 같이 한 것을 제외하고는, 전하 수송막 (1')에 대하여 기술된 것과 동일한 방법으로 전하 수송막 (2')를 제조하고, 비발광 장치 (1')에 대하여 기술된 것과 동일한 방법으로 비발광 장치 (2')를 제조하였다. 이 때의 전하 수송막 (2')의 두께는 100nm였다.

표 26

용매	아니솔	
코팅 용액 농도	전하 수송성 화합물 (예로서 상기 언급한 화합물 (H-2))	5.0 중량%
스피너 회전수	1500rpm	
스피너 회전 시간	30 초	
건조 조건	핫 플레이트 상에서 80℃, 1 분 후, 오븐에서 230℃, 15 분	

<452> 이 장치에, 식 (가해진 전압/전하 수송 막두께)에 의해 산출되는 전계 강도가 1.0×10^6 [V/cm]가 되는 전압 10V를 가했을 때의 전류 밀도는, 4.8×10^{-3} [A/cm²]였다.

<453> (전계 강도 [V/cm]/전류 밀도 [A/cm²])로 산출되는 저항율은, 2.1×10^8 [Ωcm]이었다.

<454> 표 27에, 전하 수송막 (1') 및 전하 수송막 (2')의 저항율의 값 및 이들의 비를 나타낸다.

표 27

		전하 수송성 화합물	전자 수용성 화합물	막두께 방향의 저항율 [Ωcm]	저항율의 상대비 ¹⁾
실시에 11	전하 수송막 1	예로서 상기 언급한 화합물 (P-1)	예로서 상기 언급한 화합물 (A-1)	5.3×10^7	2.2×10^{-3}
	전하 수송막 2	예로서 상기 언급한 화합물 (P-1)	-	2.4×10^{10}	1.0
비교예 7	전하 수송막 1'	예로서 상기 언급한 화합물 (H-2)	PPB	1.8×10^7	8.5×10^{-2}
	전하 수송막 2'	예로서 상기 언급한 화합물 (H-2)	-	2.1×10^8	1.0

<456> ¹⁾ 전자 수용성 화합물을 포함하지 않는 조성물로 형성된 전하 수송막의 저항율을 1로 했을 때의, 전자 수용성 화합물을 포함한 조성물로 형성된 전하 수송막의 저항율.

<457> 실시에 11 및 비교예 7로부터 명백하듯이, 본 발명의 전자 수용성 화합물을 사용함으로써, 저항율이 낮은 막을 수득할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 전자 수용성 화합물을 함유하는 전하 수송막에 기초한 유기 전계 발광 장치는, 구동 전압이 낮은 장치가 되는 것으로 예상된다.

<458> 이상, 본 발명을 특정 실시예를 참조하여 상세하게 설명하였다. 그러나, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지

않고 다양한 변경이 가해질 수 있음은 당업자에게 분명하다.

<459> 본 출원은, 2004년 3월 11일자로 출원된 일본 특허출원 2004-68958호 명세서, 2005년 1월 28일자로 출원된 일본 특허출원 2005-21983호 명세서, 및, 2005년 3월 7일자로 출원된 일본 특허출원 2005-62541호 명세서에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

도면의 간단한 설명

<460> [도 1] 도 1a~1c 는 모두, 본 발명의 한 가지 구현예의 유기 전계 발광 장치의 구조의 예를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

<461> [도 2] 1×10^{-4} M 염화메틸렌 용액 중의 화합물 3, 화합물 (A-1) 및 화합물 4 의 흡수 스펙트럼.

<462> 부호의 설명

<463> 100a, 100b, 100c: 유기 전계 발광 장치

<464> 101: 기판

<465> 102: 애노드

<466> 103: 정공 주입층

<467> 104: 정공 수송층

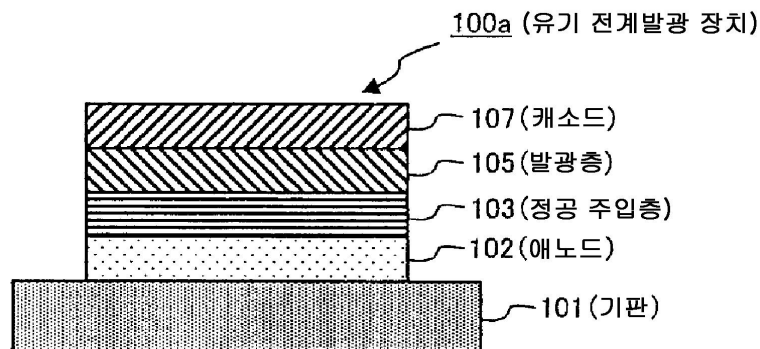
<468> 105: 발광층

<469> 106: 전자 수송층

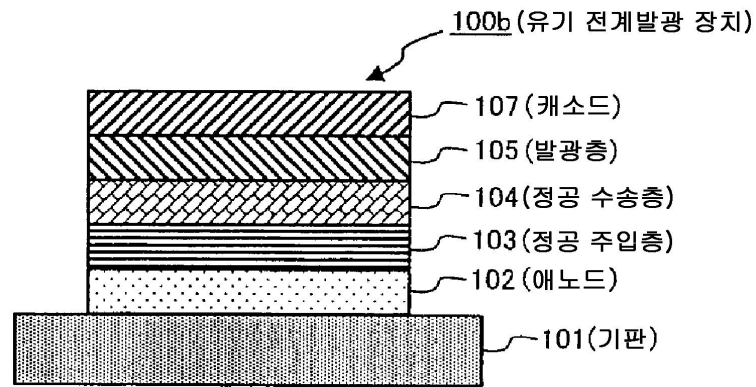
<470> 107: 캐소드

도면

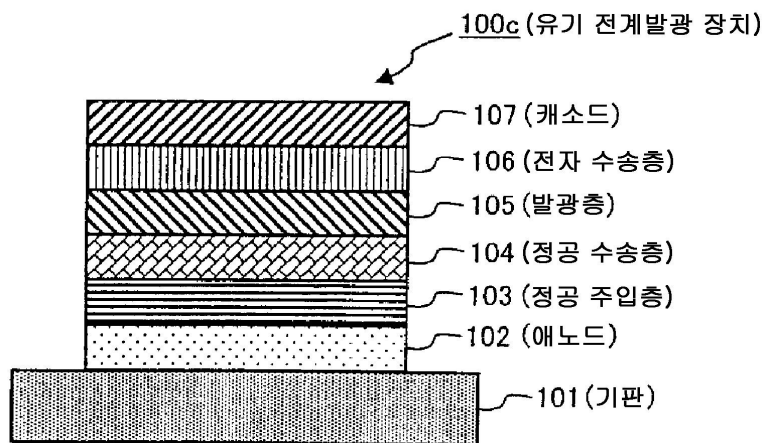
도면1a



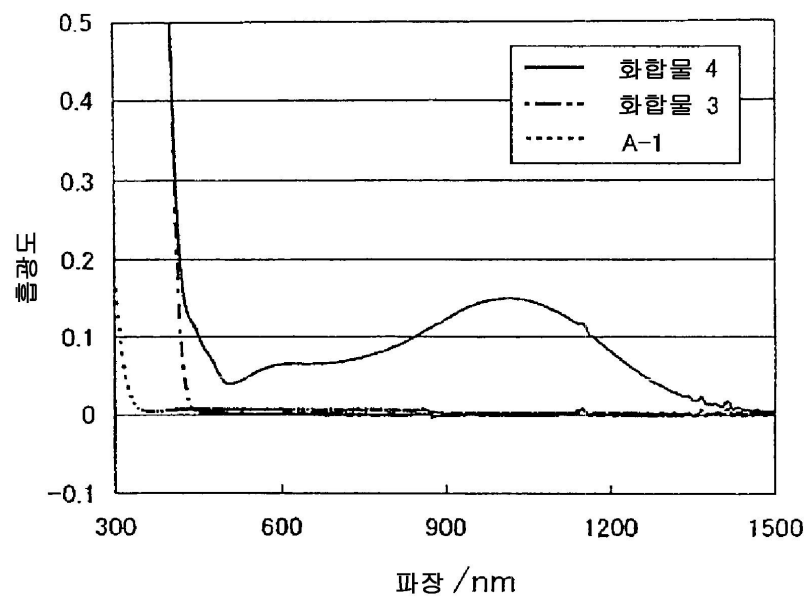
도면1b



도면1c



도면2



专利名称(译)	用于电荷传输膜和离子化合物的组合物，电荷传输膜和使用其的有机电致发光器件，		
公开(公告)号	KR100882172B1	公开(公告)日	2009-02-06
申请号	KR1020077027642	申请日	2005-03-07
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学有限公司		
[标]发明人	IIDA KOICHIRO 이이다고이치로 OGATA TOMOYUKI 오가타도모유키 TANAKA ASATO 다나카아사토		
发明人	이이다고이치로 오가타도모유키 다나카아사토		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H05B33/12 C07F5/02 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C07F5/027 H01L51/004 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/5048 H05B33/14		
优先权	2004068958 2004-03-11 JP 2005021983 2005-01-28 JP		
其他公开文献	KR1020080003449A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种用于优异的电荷输送膜的组合物，其具有优异的耐热性，具有高的空穴注入/输送能力，并且能够获得能够在低电压下驱动的有机电致发光器件。电荷输送膜用组合物至少包含下述通式(1)表示的离子性化合物等和电荷输送性化合物。(在上述通式(1)中，R和R₁₂表示与A的碳原子键合的有机基团；R₁₂代表任何团体；[R₁₁可以结合在一起形成一个环；A是长周期周期表的第17组的第三个和后续周期的元素；Z₁ n₁~代表反阴离子；n₁表示抗衡阴离子的离子值。

