



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월08일
 (11) 등록번호 10-1150743
 (24) 등록일자 2012년05월22일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 339/06* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-7007845
- (22) 출원일자(국제) 2004년10월29일
 심사청구일자 2009년10월08일
- (85) 번역문제출일자 2006년04월24일
- (65) 공개번호 10-2006-0096057
- (43) 공개일자 2006년09월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/016095
- (87) 국제공개번호 WO 2005/043962
 국제공개일자 2005년05월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00371782 2003년10월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP소화56049304 A

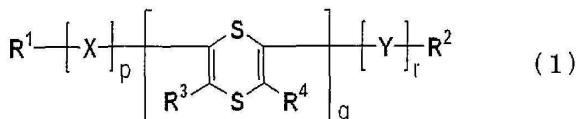
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성유기재료

(57) 요 약

하기 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성 유기재료. 이 유기재료로 이루어지는 박막을 저분자계 유기 일렉트로루미네스نس(OLED) 소자 및 고분자계 유기 일렉트로루미네스نس(PLED) 소자 중에서 사용함으로써 저 구동 전압, 고 발광 효율 등의 EL 소자 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 하기 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성 니스는 양호한 프로세스성을 가지며, 이로부터 얻어진 박막은 높은 전하수송 특성을 가지기 때문에 콘덴서 전극 보호막에의 응용이나 대전 방지막, 태양 전지, 연료 전지에의 응용에도 유효하다.



(73) 특허권자

낫산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤

일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1

(72) 발명자

요시모토 다쿠지

일본 274-8507 지바켄 후나바시시 즈보이쵸 722
 반지 1 낫산가가쿠 고교 가부시키가이샤 덴시 차
 이료 젠큐쇼 내

오노 고

일본 274-8507 지바켄 후나바시시 즈보이쵸 722
 반지 1 낫산가가쿠 고교 가부시키가이샤 덴시 차
 이료 젠큐쇼 내

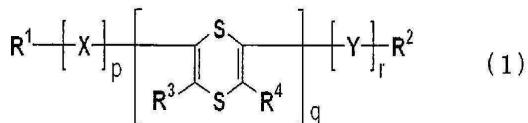
(74) 대리인

정삼영

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성 유기재료:



(상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기 또는 술폰기를 나타내고, X 및 Y는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 폐닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 폐닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타내고, 디티인 환에 포함되는 2개의 황 원자는 각각 독립적으로 SO 기 또는 SO₂ 기일 수 있다. p, q 및 r은 각각 독립적으로 1 이상의 정수로서, p+q+r≤20을 만족하는 수이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 전자수용성 도판트 물질 또는 정공수용성 도판트 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전하수송성 유기재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 일반식 (1) 중의 q 는 1이고, $p, q, r \mid 3 \leq p+q+r \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 전하수송성 유기재료.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 전하수송성 유기재료와 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하수송성 니스.

청구항 5

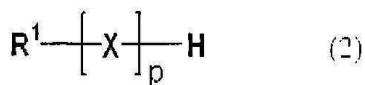
제 4 항에 기재된 전하수송성 니스를 사용하여 제작되는 것을 특징으로 하는 전하수송성 박막.

청구항 6

제 5 항에 기재된 전하수송성 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스نس 소자.

청구항 7

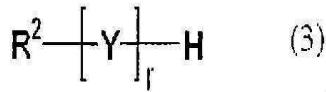
일반식 (2)



(상기 식에서, R^1 은 수소, 수산기, 할로젠기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기를 나타내고, X는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 폐닐렌, 나프탈렌, 앤트라센, 아민족, 옥신족, 옥산디아족, 케논리, 케논산리, 피리디, 피리미디, 피라진, 페니렌비

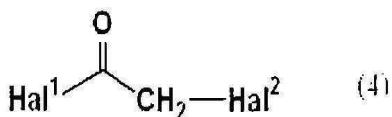
닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. p는 1 이상의 정수를 나타낸다)

또는 일반식 (3)



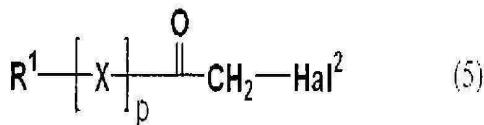
(상기 식에서, R^2 는 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기를 나타내고, Y는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 폐닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 폐닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. r은 1 이상의 정수를 나타낸다)

으로 표시되는 화합물과, 일반식 (4)



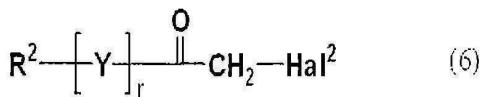
(상기 식에서, Hal은 할로겐 원자를 나타낸다)

로 표시되는 산 할로겐화물을 산 촉매 하에서 반응시켜, 일반식 (5)



(상기 식에서, R^1 , X, p 및 Hal은 상기와 같다)

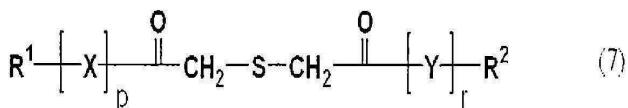
또는 일반식 (6)



(상기 식에서, R^2 , Y, r 및 Hal은 상기와 같다)

으로 표시되는 아실 화합물을 제조하는 제 1 공정과,

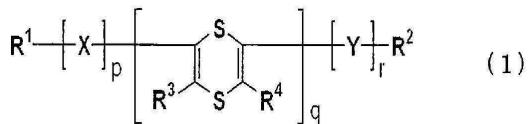
계속하여, 일반식 (5)로 표시되는 아실 화합물, 일반식 (6)으로 표시되는 아실 화합물 및 알칼리 금속 황화물을 반응시켜, 일반식 (7)



(상기 식에서, R^1 , R^2 , X, Y, p 및 r은 상기와 같다)

로 표시되는 황화물을 제조하는 제 2 공정과,

계속하여, 일반식 (7)로 표시되는 황화물에 티오카르보닐화 시약을 작용시켜 폐환하는 제 3 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는, 일반식 (1)



(상기 식에서, R^1 , R^2 , X, Y, p 및 r은 상기와 같다. R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기 또는 술폰기를 나타내고, 디티인 환에 포함되는 2개의 황 원자는 각각 독립적으로 SO_2 기 또는 SO_2 기일 수 있다. q는 1 이상의 정수로서, $p+q+r \leq 20$ 을 만족하는 수이다)

로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물의 제조법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 산 촉매가 2염화에틸알루미늄 또는 염화디에틸알루미늄인 것을 특징으로 하는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물의 제조법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성 유기재료, 및 이를 사용한 전하수송성 박막 및 유기 일렉트로루미네스نس(이하, EL이라고 약칭함) 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 EL 소자는 크게 저분자계 유기 EL(이하, OLED라고 약칭함) 소자와 고분자계 유기 EL(이하, PLED라고 약칭함) 소자로 나누어진다.

[0003]

OLED 소자에서는, 구리 프탈로시아닌(CuPC)층을 정공주입층으로서 형성함으로써, 구동 전압의 저하, 발광 효율의 향상 등 초기 특성을 향상시킬 수 있고, 또 수명 특성을 향상시킬 수 있음이 발견되었다(예컨대, 비 특허 문헌 1 참조).

[0004]

한편 PLED 소자에서는, 폴리아닐린계 재료(예컨대, 비 특허 문헌 2 및 3 참조)나 폴리티오펜계 재료(예컨대, 비 특허 문헌 4 참조)를 정공수송층(버퍼층)으로 사용함으로써 동일한 효과가 얻어짐이 발견되었다.

[0005]

또한, 음극 층에 있어서도, 금속 산화물(예컨대, 비 특허 문헌 5 참조), 금속 할로겐화물(예컨대, 비 특허 문헌 6 참조), 금속 착물(예컨대, 비 특허 문헌 7 참조)을 전자주입층으로 사용함으로써 초기 특성을 향상시킬 수 있음이 발견되어, 이를 전하주입층이나 버퍼층은 일반적으로 사용되게 되었다.

[0006]

또한, 최근에는 저분자 올리고아닐린계 재료를 이용한 유기용액계의 전하수송성 니스가 발견되어, 이를 사용

하여 얻어지는 정공주입층을 EL 소자 중에 삽입함으로써 뛰어난 EL 소자 특성을 나타내는 것을 알게 되었다 (예컨대, 특히 문헌 1 참조).

[0007] OLED 소자용 정공주입 재료에 있어서는 중착계 재료가 널리 이용되고 있다. 이 중착계 재료의 문제점으로는, 비정질 고체인 것, 승화성, 고내열성 및 적절한 이온화 포텐셜(이하, I_p 로 약칭함)을 갖는 등의 다양한 특성이 필요해지는 것, 따라서 재료계가 한정된다는 것 등을 들 수 있다.

[0008] 또한, 중착계 재료는 도핑이 어려우므로 중착법에 의해 얻어진 막에 높은 전하수송성을 발휘시키기가 어려워, 결과적으로 전하주입 효율을 향상시키기가 어렵다. 또한, 정공주입 재료로서 사용되는 CuPC는 요철이 심하여, EL 소자 중의 기타 유기층에 미량 혼입함으로써 특성을 저하시키는 등의 결점이 있다.

[0009] 그런데, 공역계 올리고머 또는 폴리머는 높은 전하수송성을 갖는 재료인데, 그 대부분은 용해성이 낮아 니스로 하기가 어렵기 때문에, 성막은 중착법에 의해서만 가능한 물질이 많다. 특히, 무치환 티오펜올리고머의 경우, 5량체 이상에서는 모든 용매에 대하여 거의 불용이 된다.

[0010] PLED 소자용 정공수송 재료로는 높은 전하수송성, 틀루엔 등의 발광 폴리머 용제에의 불용성, 적절한 I_p 등의 요구 특성이 있다. 현재 많이 이용되고 있는 폴리아닐린계 재료, 폴리티오펜계 재료는 소자 열화를 촉진할 가능성이 있는 물을 용제로서 포함하는 것, 용해성이 낮기 때문에 용제의 선택 범위가 제한되는 것, 재료의 응집이 생기기 쉬운 것, 균일한 성막을 할 수 있는 방법이 제한되는 것 등의 문제점이 있다.

[0011] 한편, 1,4-디티인 환을 갖는 화합물의 합성에 대해서는 문헌(예컨대, 비 특허 문헌 8~10 참조)에서 보고된 바 있다. 비 특허 문헌 9 및 10에 개시되어 있는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물의 제조법은 공정도 많아 대량 제조가 어려운 방법일 뿐만 아니라 저수율이므로 개량이 필요하였다.

[0012] 비특허문헌 1: 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 미국, 1996년, 69권, P.2160-2162

[0013] 비특허문헌 2: 네이처(Nature), 영국, 1992년, 제357권, p.477-479

[0014] 비특허문헌 3: 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 미국, 1994년, 64권, p.1245-1247

[0015] 비특허문헌 4: 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 미국, 1998년, 72권, P.2660-2662

[0016] 비특허문헌 5: 아이이이이 트랜잭션즈 온 일렉트론 디바이시즈

[0017] (IEEE Transactions on Electron Devices), 미국 1997년, 44권, p.1245-1248

[0018] 비특허문헌 6: 어플라이드 피직스 레터즈(Applied Physics Letters), 미국, 1997년, 70권, P.152-154

[0019] 비특허문헌 7: 재페니즈 저널 어브 어플라이드 피직스(Japanese Journal of Applied Physics), 1999년, 제38권, p.L1348-1350

[0020] 비특허문헌 8: 저널 어브 어메리칸 케미칼 소사이어티(Journal of American Chemical Society), 1953년, 제75권, p.1647-1651

[0021] 비특허문헌 9: 헤테로사이클즈(Heterocycles), 1984년, 제22권, p.1527

[0022] 비특허문헌 10: 헤�테로사이클즈(Heterocycles), 1987년, 제26권, p.939-942

[0023] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 2002-151272호 공보

발명의 상세한 설명

발명이 해결하고자 하는 과제

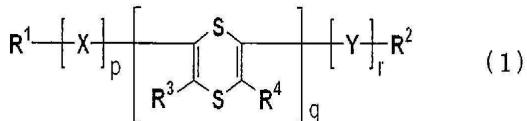
[0025] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 특히 OLED 소자 및 PLED 소자 중에서 이용한 경우 뛰어난 EL 소자 특성, 즉 저 구동 전압, 고 발광 효율을 가능하게 하는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성 유기재료 및 전하수송성 니스 및 이들을 사용한 전하수송성 박막 및 유기 일렉트로루미네슨스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0026] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토한 결과, 1,4-디티인 환을 갖는 화합물이, N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 약칭함) 등의 유기용제에 가용인 재료임을 발견함과 동시에, 전자수용성 도판트 물질 또는 정공수용성 도판트와 조합하면 전하수송성을 발현하고, OLED 소자의 정공주입층 등 전하수송성 박막으로

사용함으로써, 저 전압 구동, 발광 효율의 향상을 가능하게 한다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0027] 즉, 본 발명은 하기의 (1)~(11)의 발명을 제공한다.

[0028] (1) 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 포함하는 전하수송성 유기재료.



[0029] [0030] (상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기 또는 술폰기를 나타내고, X 및 Y는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타내고, 디티인 환에 포함되는 2개의 황 원자는 각각 독립적으로 S_0 기 또는 S_2 기일 수 있다. p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수로서, $p+q+r \leq 20$ 을 만족하는 수이다)

[0031] (2) 전자수용성 도판트 물질 또는 정공수용성 도판트 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 (1)의 전하수송성 유기재료.

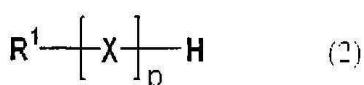
[0032] (3) 상기 일반식 (1) 내의 p, q, r이 $3 \leq p+q+r \leq 10$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)의 전하수송성 유기재료.

[0033] (4) (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 전하수송성 유기재료와 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전하수송성 니스.

[0034] (5) (4)의 전하수송성 니스를 사용하여 제작되는 것을 특징으로 하는 전하수송성 박막.

[0035] (6) (5)의 전하수송성 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네스스 소자.

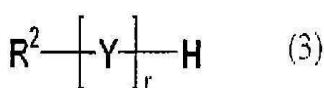
[0036] (7) 일반식 (2)



[0037]

[0038] (상기 식에서, R^1 은 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기를 나타내고, X는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. p는 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다)

[0039] 또는 일반식 (3)

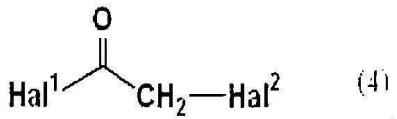


[0040]

[0041] (상기 식에서, R^2 은 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기를 나타내고, Y는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌,

나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. r은 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다)

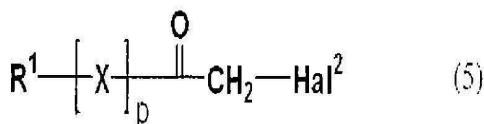
[0042] 으로 표시되는 화합물과, 일반식 (4)



[0043]

[0044] (상기 식에서, Hal은 할로겐 원자를 나타낸다)

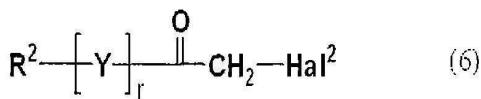
[0045] 로 표시되는 산 할로겐화물을 산 촉매 하에서 반응시켜, 일반식 (5)



[0046]

[0047] (상기 식에서, R¹, X, p 및 Hal은 상기와 같다)

[0048] 또는 일반식 (6)



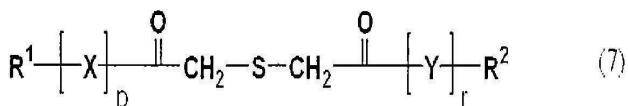
[0049]

[0050] (상기 식에서, R², Y, r 및 Hal은 상기와 같다)

[0051] 으로 표시되는 아실 화합물을 제조하는 제 1 공정과,

[0052]

계속하여, 일반식 (5)로 표시되는 아실 화합물, 일반식 (6)으로 표시되는 아실 화합물 및 알칼리 금속 황화물을 반응시켜, 일반식 (7)



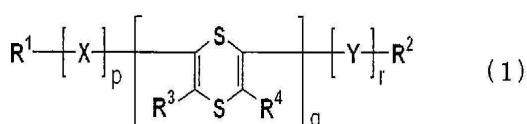
[0053]

[0054] (상기 식에서, R¹, R², X, Y, p 및 r은 상기와 같다)

[0055] 로 표시되는 황화물을 제조하는 제 2 공정과,

[0056]

계속하여, 일반식 (7)로 표시되는 황화물에 티오카르보닐화 시약을 작용시켜 폐환하는 제 3 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는, 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물의 제조법.

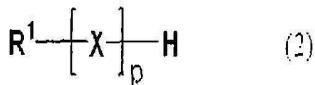


[0057]

[0058] (상기 식에서, R¹, R², X, Y, p 및 r은 상기와 같다. R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기

또는 술품기를 나타내고, 디티인 환에 포함되는 2개의 황 원자는 각각 독립적으로 SO 기 또는 SO₂ 기일 수 있다. q는 0 또는 1 이상의 정수로서, p+q+r≤20을 만족하는 수이다)

[0059] (8) 일반식 (2)

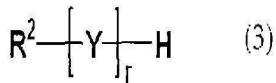


[0060]

(상기 식에서, R¹은 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술품산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기를 나타내고, X는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오レン, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로 부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. p는 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다)

[0062]

또는 일반식 (3)

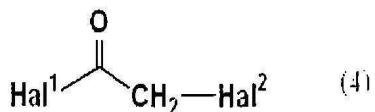


[0063]

(상기 식에서, R²는 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술품산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기를 나타내고, Y는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로 부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다. r은 0 또는 1 이상의 정수를 나타낸다)

[0065]

으로 표시되는 화합물과, 일반식 (4)

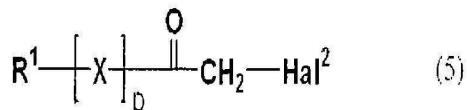


[0066]

[0067] (상기 식에서, Hal은 할로겐 원자를 나타낸다)

[0068]

로 표시되는 산 할로겐화물을 산 촉매 하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는, 일반식 (5)

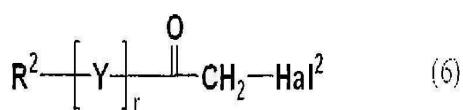


[0069]

[0070] (상기 식에서, R¹, X, p 및 Hal은 상기와 같다)

[0071]

또는 일반식 (6)



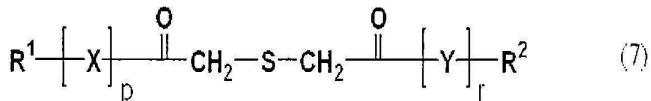
[0072]

[0073] (상기 식에서, R^1 , Y , r 및 Hal 은 상기와 같다)

[0074] 으로 표시되는 아실 화합물의 제조법.

[0075] (9) 상기 산 촉매가 2염화에틸알루미늄 또는 염화디에틸알루미늄인 것을 특징으로 하는 (8)의 아실 화합물의 제조법.

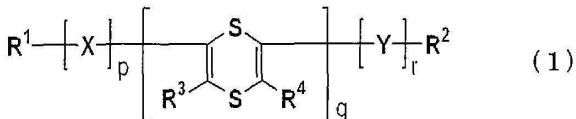
[0076] (10) (8) 또는 (9)에서 얻어진 일반식 (5)로 표시되는 아실 화합물, 일반식 (6)으로 표시되는 아실 화합물 및 알칼리 금속 황화물을 반응시키는 것을 특징으로 하는, 일반식 (7)로 표시되는 황화물의 제조법.



[0077]

[0078] (상기 식에서, R^1 , R^2 , X , Y , p 및 r 은 상기와 같다)

[0079] (11) (10)에서 얻어진 일반식 (7)로 표시되는 황화물에 티오카르보닐화 시약을 작용시켜 폐환시키는 것을 특징으로 하는, 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물의 제조법.



[0080]

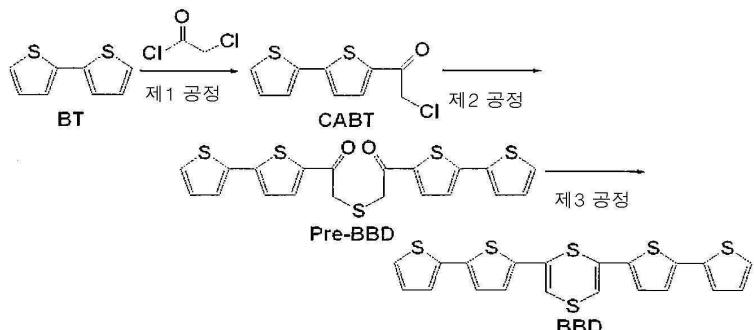
[0081] (상기 식에서, R^1 , R^2 , X , Y , p 및 r 은 상기와 같다. R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기 또는 술폰기를 나타내고, 디티인 환에 포함되는 2개의 황 원자는 각각 독립적으로 SO_2 기 또는 SO_2 기일 수 있다. q 는 0 또는 1 이상의 정수로서, $p+q+r \leq 20$ 을 만족하는 수이다)

실시예

[0190] 이하, 실시예 및 비교예를 개시하여 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것 이 아니다.

[0191] [실시예 1]

[0192] 이하의 방법에 따라 2,6-비스(2,2'-바이티오페닐)-1,4-디티인(이하, BBD로 약칭함)을 제조하였다.



[0193]

[0194] 제 1 공정에 대하여 이하에 기술한다. 출발 물질인 2,2'-바이티오페닐(BT로 약칭, 도쿄가세이고교 가부시키가 이샤 제조) 12.00g(72.18mmol)에 대하여 질소분위기 하에서 탈수 디클로로메탄 240ml(간토가가쿠 가부시키가 이샤 제조)를 가하여 용해하고 0°C로 냉각한 후 2염화에틸알루미늄 0.96M n-헥산 용액 82.70ml(79.39mmol)를 13분 동안에 걸쳐 적하했다. 반응계를 0°C에서 150분 동안, 20°C에서 2시간 동안 차례대로 교반한 후, 반응 계 내에 클로로포름 250ml를 가하여 얻어진 용액을 세차게 교반한 포화 탄산수소나트륨 500ml 및 클로로포름 250ml의 혼탁액 중에 부었다. 분액 후 수층을 클로로포름 100ml로 2회 추출하고, 합한 유기층을 순수 500ml

로 1회 세정한 후 망초로 건조하고, 감압 하에서 농축 건조 고화하여 4-클로로아세틸-2,2'-바이티오펜(CABT로 약칭함) 16.95g(69.82mmol, 수율 97%)을 얻었다.

[0195] 제 2 공정에 대하여 이하에 기술한다. 상기한 방법에 의해 얻어진 CABT 5.32g(21.92mmol)에 대하여 아세톤 106ml(준세이가가쿠 가부시키가이샤 제조)를 가하여 용해하여 얻어진 용액 중에 황화 나트륨 9수화물 2.632g(10.96mmol)에 순수 53ml를 가하여 얻어진 용액을 15분 동안에 걸쳐 적하였다. 반응계를 20°C에서 3시간, 50°C에서 30분 동안 차례로 교반한 후 실온까지 방냉하고, 감압 농축하여 아세톤을 증류제거하였다. 얻어진 혼탁액을 클로로포름 300ml로 추출한 후, 포화 탄산수소나트륨 수용액 100ml로 1회, 순수 100ml로 1회 차례로 세정하고, 망초 건조 후 감압 하에서 농축 건조 고화하여 2,6-비스(2,2'-바이티오페닐)-1,4-디티인 전구체(pre-BBD라고 약칭함) 4.68g(10.48mmol, 수율 96%)을 얻었다.

[0196] 제 3 공정에 대하여 이하에 기술한다. 상기한 방법에 의해 얻어진 pre-BBD 1.999g(4.475mmol)에 대하여 질소 분위기 하에서 로손 시약 2.172g(5.370mmol, 도쿄가세이코 가부시키가이샤) 및 탈수 디클로로에탄(준세이가 가쿠 가부시키가이샤 제조, 몰리큘러 시브스 4A로 건조) 60ml를 차례로 부가하고, 옥조 온도 65°C(내부 온도 61°C까지 상승)에서 40분간 교반하였다. 실온까지 방냉한 후 감압 하에서 농축 건조 고화하고, 톨루엔으로 한번 공비한 후, 잔류물에 실리카겔 2.5g을 가하고 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여(실리카겔 50g, 헥산:톨루엔=2:1→클로로포름), BBD 1.012g(2.276mmol, 수율 51%)을 얻었다.

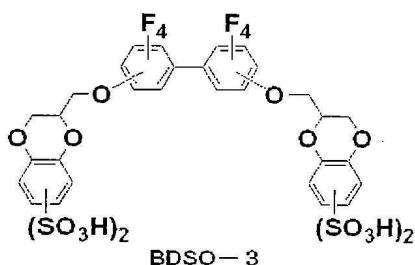
[0197] 얻어진 BBD 1.000g(2.249mmol)에 대하여 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재된 방법에 의해 얻어진 전자수용성 도판트 물질 BDSO-3 1.064g(1.124mmol), 및 디메틸아세트아미드(DMAc) 70g을 대기 중에서 차례로 가하고, 60°C까지 교반하면서 가열하여 용해시키고 실온까지 방냉하여 니스를 조제하였다. 얻어진 니스는 적 오렌지색 투명 용액으로서, 25°C에서의 점도는 1.6mPa·s이었다.

[0198] 40분간 오존 세정을 행한 ITO 유리 기판상에 상기에서 얻어진 니스를 스판 코팅법에 의해 도포하고, 대기 중에서 핫 플레이트로 소성하여 박막을 얻었다. 소성 조건에 대한 박막의 이온화 포텐셜(이하 I_p 라고 약칭함)을 표 1에 나타내었다.

[0199] 동일한 방법에 의해 본 니스를 이용하여 ITO 유리 기판상에 정공수송성 박막을 형성하고, 진공 증착 장치 내에 도입하고, α -NPD, Alq₃, LiF, Al을 차례로 증착하였다. 두께는 각각 40nm, 60nm, 0.5nm, 100nm로 하였고, 각각 8×10^{-4} Pa 이하의 압력이 되고 나서부터 증착 조작을 행하였다. 증착 속도는 LiF를 제외하고 0.3~0.4nm/s로 하였고 LiF에 대해서는 0.01~0.03nm/s로 하였다. 증착 조작 동안의 이동 조작은 진공 중에서 행하였다. 얻어진 OLED 소자의 특성을 표 2에 나타내었다.

[0200] [실시예 2]

[0201] 실시예 1에 기재된 방법에 의해 얻어진 BBD 1.000g(2.249mmol) 및 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재된 방법에 의해 얻어진 전자수용성 도판트 물질 BDSO-3 1.064g(1.124mmol)에 대하여 DMAc 70g을 가하고, 60°C까지 교반하면서 가열하여 용해하고 실온까지 방냉하여 니스를 조제하였다. 얻어진 니스는 적 오렌지색 투명 용액으로서, -20°C에서 1주일간 보존하여도 고체의 석출은 보이지 않았다.



[0202]

[실시예 3]

[0204] 실시예 1에 기재된 방법에 의해 얻어진 BBD 45.5mg(0.102mmol) 및 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재된 방법에 의해 얻어진 전자수용성 도판트 물질 BDSO-3 48.4mg(0.0511mmol)에 대하여 DMAc 2.02g을 차례로 가하고, 50°C까지 교반하면서 가열하여 용해한 후, 사이클로헥산을 1.01g을 가하여 교반하고, 실온까지 방냉하여 니스를 조제하였다. 얻어진 니스는 적 오렌지색 투명 용액으로서, -20°C에서 1주일간 보존하여도 고체의 석출은 보이지 않았다.

[0205] [실시예 4]

[0206] 실시예 1에 기재된 방법에 의해 얻어진 BBD 30.0mg(0.0675mmol) 및 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재된 방법에 의해 얻어진 전자수용성 도판트 물질 BDSO-3 63.9mg(0.0675mmol)에 대하여 DMAc 2.02g을 차례로 가하고, 50°C까지 교반하면서 가열하여 용해한 후, 사이클로헥산을 1.01g을 가하여 교반하고, 실온까지 방냉하여 니스를 조제하였다. 얻어진 니스는 적 오렌지색 투명 용액으로서, -20°C에서 1주일간 보존하여도 고체의 석출은 보이지 않았다.

[0207] [실시예 5]

[0208] 실시예 1에 기재된 방법에 의해 얻어진 BBD 17.9mg(0.0403mmol) 및 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재된 방법에 의해 얻어진 전자수용성 도판트 물질 BDSO-3 76.0mg(0.0803mmol)에 대하여 DMAc 2.02g을 차례로 가하고, 50°C까지 교반하면서 가열하여 용해한 후, 사이클로헥산을 1.01g을 가하여 교반하고, 실온까지 방냉하여 니스를 조제하였다. 얻어진 니스는 적 오렌지색 투명 용액으로서, -20°C에서 1주일간 보존하여도 고체의 석출은 보이지 않았다.

[0209] [실시예 6]

[0210] 실시예 2에 기재된 방법에 의해 얻어진 니스를 이용하여 40분간 오존 세정을 행한 ITO 유리 기판상에 스판 코팅법에 의해 도포를 행하고, 대기 중에서 핫 플레이트로 소성하여 박막을 얻었다. 소성 조건에 대한 박막의 이온화 포텐셜(이하, I_p 로 약칭함)을 표 1에 나타내었다.

[0211] 동일한 방법에 의해 본 니스를 이용하여 ITO 유리 기판상에 정공수송성 박막을 형성하고, 진공 증착 장치 내에 도입하고, α -NPD, Alq, LiF, Al을 차례로 증착하였다. 두께는 각각 40nm, 60nm, 0.5nm, 100nm로 하고, 각각 8×10^{-4} Pa 이하의 압력이 되고 나서 증착 조작을 행하며, 증착 속도는 LiF를 제외하고 0.35 ~ 0.40nm/s으로 하고 LiF에 대해서는 0.01 ~ 0.03nm/s으로 하였다. 증착 조작 동안의 이동 조작은 진공 중에서 행하였다. 얻어진 OLED 소자에 전압을 인가하면 발광면 전체가 균일하게 발광하고 결함은 보이지 않았다. 얻어진 OLED 소자의 특성을 표 2에 나타내었다.

[0212] [실시예 7]

[0213] 실시예 3에 기재된 방법에 의해 얻어진 니스를 이용하여, 실시예 6에 기재된 방법에 의해 ITO 유리 기판상에 성막 조작을 행하여 OLED 소자를 제조하였다. 얻어진 OLED 소자에 전압을 인가하면 발광면 전체가 균일하게 발광하고 결함은 보이지 않았다. 얻어진 OLED 소자의 발광면 사진을 도 1에 나타내었다. 얻어진 박막의 I_p 와 OLED 특성을 각각 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0214] [실시예 8]

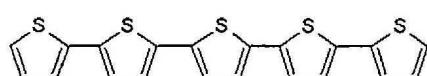
[0215] 실시예 4에 기재된 방법에 의해 얻어진 니스를 이용하여, 실시예 6에 기재된 방법에 의해 ITO 유리 기판상에 성막 조작을 행하여 OLED 소자를 제조하였다. 얻어진 OLED 소자에 전압을 인가하면 발광면 전체가 균일하게 발광하고 결함은 보이지 않았다. 얻어진 박막의 I_p 와 OLED 특성을 각각 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0216] [실시예 9]

[0217] 실시예 5에 기재된 방법에 의해 얻어진 니스를 이용하여, 실시예 6에 기재된 방법에 의해 ITO 유리 기판상에 성막 조작을 행하여 OLED 소자를 제조하였다. 얻어진 OLED 소자에 전압을 인가하면 발광면 전체가 균일하게 발광하고 결함은 보이지 않았다. 얻어진 박막의 I_p 와 OLED 특성을 각각 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0218] [비교예 1]

[0219] 비 특허 문헌 10에 기재된 방법에 따라 티오펜 5량체를 합성하였다. 얻어진 티오펜 5량체는 DMAc에 대하여 불용으로서 액은 무색투명한 그대로였다.



티오펜 5량체

[0220]

[0221] [비]교예 2]

실시예 6과 동일한 조건의 ITO 유리 기판을 진공 증착 장치 내에 도입하고, 정공주입층을 형성하지 않고 실시 예 1에 기재된 방법과 동일한 조건에서 α -NPD, Alq₃, LiF, Al을 차례로 증착하였다. 사용한 ITO 유리 기판의 I_p 를 표 1에, 얻어진 OLED 소자의 특성을 표 2에 나타내었다. 5V 및 7V의 각 전압에서, 전류 밀도, 휘도, 전류 효율의 OLED 소자 특성이 실시예 6~8보다 떨어져 있음을 알 수 있다.

[0223] [비]교예 3]

폴리에틸렌디옥시티오펜-폴리스티렌술폰산 수용액을 스판 코팅법에 의해 실시예 6과 동일한 조건의 ITO 유리 기판상에 도포한 후, 소성하여 균일한 박막으로 하였다. 소성 조건 및 얻어진 박막의 I_p 를 표 1에 나타내었다.

[0225] 동일한 방법에 의해 ITO 유리 기판상에 정공수송성 박막을 형성하고, 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 조건으로 OLED 소자를 제작하였다. 얻어진 OLED 소자의 특성을 표 2에 나타내었다. 5V 및 7V의 각 전압에서, 휘도, 전류 효율의 OLED 소자 특성이 실시예 6~8보다 떨어져 있음을 알 수 있다.

[0226] [비]교예 4]

정공주입층으로서 CuPC(두께 25nm, 증착 속도 0.35~0.40nm/s)를 이용하여, 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 조건으로 α -NPD, Alq₃, LiF, Al을 차례로 증착하였다. 얻어진 OLED 소자의 발광면 사진을 도 2에 나타내었다.

[0228] 상기 실시예 및 비교예에서, 점도는 도쿄케이키 제조, E형 점도계 ELD-50을 사용하여 측정하였다. 두께는 니혼신쿠기쥬츠 제조, 표면형상 측정장치 DEKTAK3ST를 사용하여 측정하였다. 전류계는 요코가와덴기 제조, 디지털 멀티미터 7555를, 전압 발생기는 아드반테스트 제조, DC 볼티지커런트소스 R6145을, 휘도계는 도프콘 제조, 휘도계 BM-8을 사용하였다. 이온화 포텐셜은 리켄케이키 제조, 광전자 분광 장치 AC-2를 사용하여 측정하였다.

표 1

	소성 조건	I_p [eV]
실시예6(1)	180°C30분	5.67
실시예6(2)	220°C15분	5.69
실시예7	180°C30분	5.76
실시예8	180°C30분	5.82
실시예9	180°C30분	6.01
비교예2	-	5.10
비교예3	120°C1시간	5.61

[0229]

표 2

	전압 [V]	전류 밀도 [mA/cm ²]	휘도 [cd/m ²]	전류 효율 [cd/A]	발광 개시 전압 [V]	최고 휘도 [cd/m ²]
실시예6(1)	5.0	0.17	9.4	5.6	2.5	23650
	7.0	2.3	161	6.9		
실시예6(2)	5.0	0.81	40	5.0	2.5	26210
	7.0	8.2	507	6.2		
실시예7	5.0	4.3	133	3.1	2.5	20530
	7.0	24	893	3.8		
실시예8	5.0	1.4	45	3.2	2.5	14760
	7.0	7.6	305	4.90		
실시예9	5.0	0.11	3.2	3.0	2.5	5012
	7.0	0.45	17	3.7		
비교예2	5.0	0.14	0.02	0.01	4.50	10640
	7.0	0.37	1.2	0.31		
비교예3	5.0	0.22	3.1	1.4	2.75	5610
	7.0	11	253	2.9		

[0230]

산업상 이용 가능성

[0231] 본 발명의 전하수송성 유기재료를 포함하는 전하수송성 니스로 전하수송성 박막을 전극 표면에 형성하고, 이를 유기 EL 소자의 전하주입층으로서 사용함으로써, 전극과 유기층간 전하주입 장벽이 저하되어 구동 전압 구동의 저하 및 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0232] 이러한 전하수송성 니스는 종래 사용되고 있는 수용액계의 전하수송성 니스와 달리 유기용제로만 사용할 수 있어 소자의 열화를 초래하는 수분의 혼입을 막을 수 있을 뿐만 아니라, 습식 공정을 이용하여 용이하게 도막을 행할 수 있으므로, 성막을 진공 증착법으로 행할 필요가 없다. 따라서, 승화성, 내열성이 결핍된 공역계 올리고머군에 대해서도 유기 EL 소자에 적용하는 것이 가능해진다. 한편, 본 발명의 전하수송성 유기재료에 포함되는 디티인 환을 갖는 화합물은 전하수용성 도판트 물질을 이용하여 용이하게 도핑을 행할 수 있다.

[0233] 본 발명의 전하수송성 니스는 양호한 프로세스성을 가지며, 또한 이로부터 얻어진 박막은 높은 전하수송 특성을 가지기 때문에, 콘덴서 전극 보호막에의 응용이나 대전 방지막, 태양 전지, 연료 전지에의 응용에도 유효하다.

도면의 간단한 설명

[0082] 도 1은 실시예 7에서 얻어진 OLED 소자의 발광면 사진을 나타낸 도면이다.

[0083] 도 2는 비교예 4에서 얻어진 OLED 소자의 발광면 사진을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

[0085] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0086] 본 발명에 따른 전하수송성 유기재료(전하수송성 니스)는 전하수송 메커니즘의 본체인 전하수송성 물질을 포함하는 것이다.

[0087] 전하수송성 유기재료로는, 전하수송성 물질과 전하수송성 물질의 전하수송성을 향상시키는 전하수용성 도판트의 조합이어도 좋다.

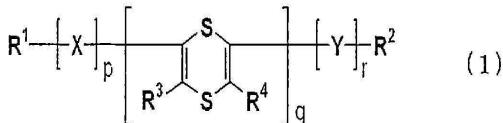
[0088] 전하수송성 니스로는, 전하수송성 물질과 용제의 2종의 조합을 포함하는 것, 또는 전하수송성 물질과 전하수용성 도판트 물질과 용제의 3종의 조합을 포함하는 것으로서, 이들은 용제에 의해 완전히 용해되어 있거나 균일하게 분산되어 있다.

[0089] 여기서, 전하수송성이란 도전성과 같은 의미이며, 정공수송성, 전자수송성, 정공 및 전자의 양(兩) 전하수송성 중 어느 하나를 의미한다. 전하수송성 니스는 그 자체에 전하수송성이 있는 것이어도 좋고, 니스로부터

얻어지는 고체막에 전하수송성이 있는 것이어도 좋다.

[0090]

본 발명의 전하수송성 유기재료(전하수송성 니스)에 포함되는 전하수송성 물질은 하기 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물이다.



[0091]

[0092]

(상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기 또는 술폰기를 나타내고, X 및 Y는 각각 독립적으로 치환 혹은 비치환이면서 2가의 공역 단위인 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타내며, 디티인 환에 포함되는 2의 황 원자는 각각 독립적으로 SO₂ 기 또는 SO₂ 기어도 좋다. p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수로서, p+q+r≤20을 만족하는 수이다)

[0093]

상기 식에서, p, q 및 r은 해당 화합물의 용해성을 높인다는 점에서 p+q+r≤20인 것이 바람직하며, p+q+r≤10이 보다 바람직하다. 또한, 높은 전하수송성을 발현시킨다는 점에서 3≤p+q+r인 것이 바람직하며, 5≤p+q+r이 특히 적합하다.

[0094]

상기 식에서, X 및 Y로 표시되는 공역 단위는 전하를 수송할 수 있는 원자, 방향 환, 공역기이면 되며, 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 치환 혹은 비치환이면서 2가의 아닐린, 티오펜, 푸란, 피롤, 에티닐렌, 비닐렌, 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 퀴놀린, 퀴녹살린, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 페닐렌비닐렌, 플루오렌, 카르바졸, 트리아릴아민, 금속-혹은 무금속-프탈로시아닌 및 금속-혹은 무금속-포르피린을 들 수 있다. 바람직하게는 티오펜, 푸란, 피롤, 페닐렌, 트리아릴아민 등을 들 수 있다.

[0095]

여기서, 치환기의 구체적인 예로는 각각 독립적으로 수산기, 할로겐기, 아미노기, 실라놀기, 티올기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 인산에스테르기, 에스테르기, 티오에스테르기, 아미드기, 니트로기, 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기, 아실기 및 술폰기를 들 수 있고, 이를 작용기에 대하여 어느 하나의 작용기가 더 치환되어 있어도 좋다.

[0096]

1가 탄화수소기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥실기, 옥틸기 및 테실기 등의 알킬기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 바이사이클로헥실기 등의 바이사이클로알킬기, 비닐기, 1-프로펜일기, 2-프로펜일기, 이소프로펜일기, 1-메틸2-프로펜일기, 1 또는 2 또는 3-부텐일기 및 헥센일 등의 알켄일기, 페닐기, 자일릴기, 트릴기, 바이페닐기 및 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 및 페닐사이클로헥실기 등의 아랄킬기 등이나 이들의 1가 탄화수소기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자, 수산기 및 알콕시기 등으로 치환된 것을 예시할 수 있다.

[0097]

오가노옥시기로는 알콕시기, 알켄일옥시기, 아릴옥시기 등을 들 수 있고, 이들의 알킬기, 알켄일기 및 아릴기로는 상기에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0098]

오가노아미노기로는 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 부틸아미노기, 펜틸아미노기, 헥실아미노기, 햅틸아미노기, 옥틸아미노기, 노닐아미노기, 데실아미노기 및 라우릴아미노기 등의 알킬아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디펜틸아미노기, 디헥실아미노기, 디헵틸아미노기, 디옥틸아미노기, 디노닐아미노기 및 디데실아미노기 등의 디알킬아미노기, 사이클로헥실아미노기 및 모르폴리노기 등을 들 수 있다.

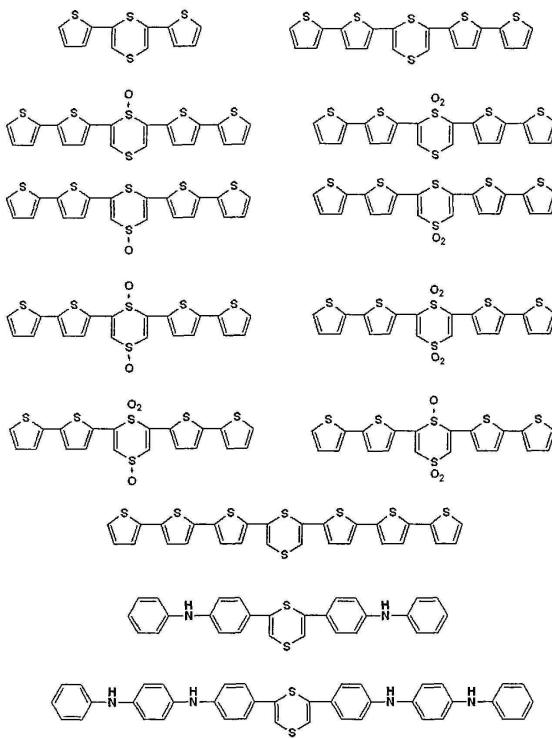
[0099]

오가노실릴기로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리부틸실릴기, 트리펜틸실릴기, 트리헥실실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실메틸실릴기, 옥틸디메틸실릴기 및 테실디메틸실릴기 등을 들 수 있다.

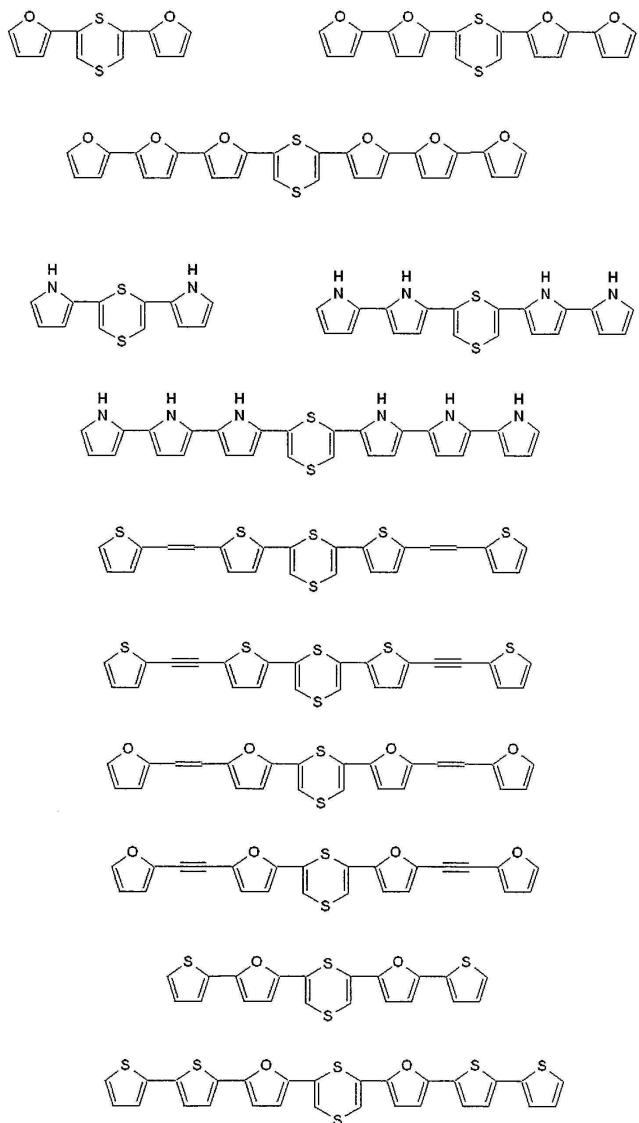
[0100]

오가노티오기로는 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 햅틸티오기, 옥틸티오기, 노닐티오기, 데실티오기 및 라우릴티오기 등의 알킬티오기를 들 수 있다.

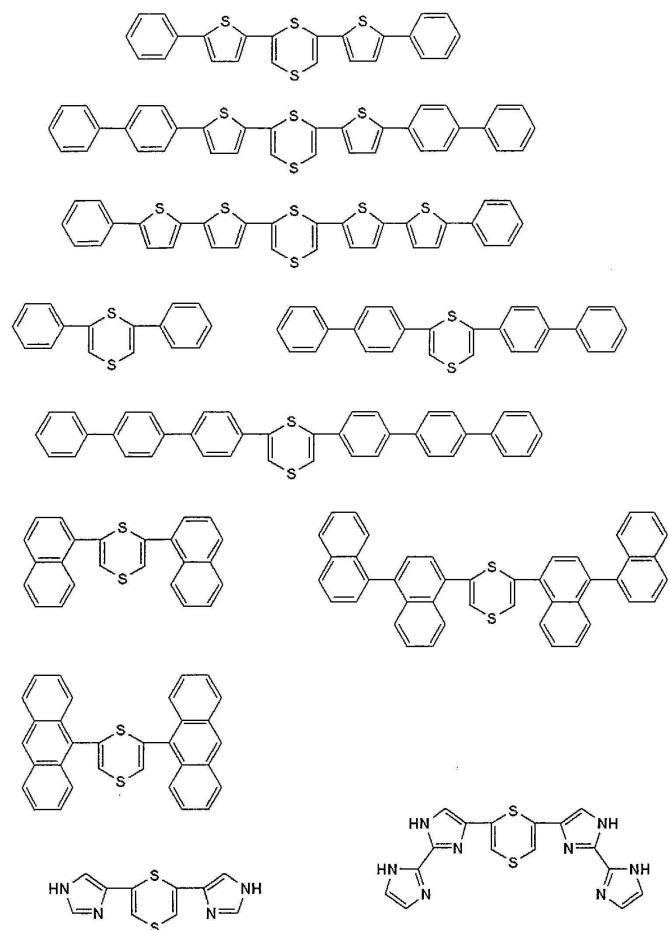
- [0101] 아실기로는 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부틸일기, 이소부틸일기, 발레릴기, 이소발레릴기 및 벤조일기 등을 들 수 있다.
- [0102] 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 오가노아미노기, 오가노실릴기, 오가노티오기 및 아실기 등에서의 탄소수는 특별히 한정되는 것은 아니나, 일반적으로 탄소수는 1~20개, 바람직하게는 1~8개이다.
- [0103] 바람직한 치환기로는 불소, 숤폰산기, 치환 혹은 비치환의 오가노옥시기, 알킬기 및 오가노실릴기를 들 수 있다.
- [0104] 공역 단위가 연결되어 형성되는 공역 사슬은 환상인 부분을 포함하고 있어도 좋다. 다만, 이 환상 부분은 고전하수송성 발현을 위하여 어느 치환기도 갖지 않는 것이 바람직하다. 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 이하의 것을 들 수 있다.



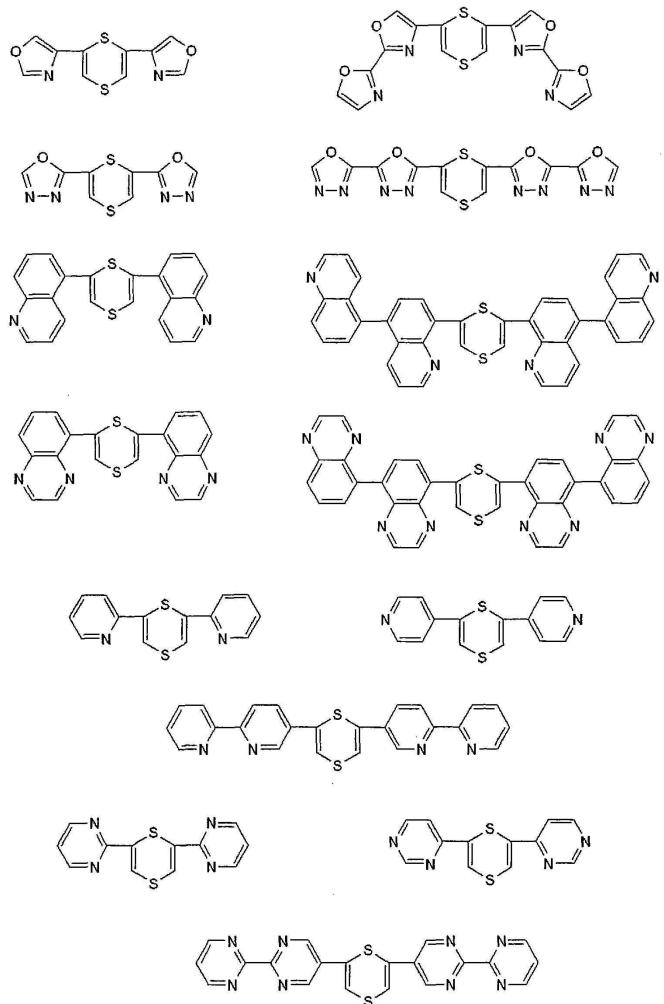
[0105]



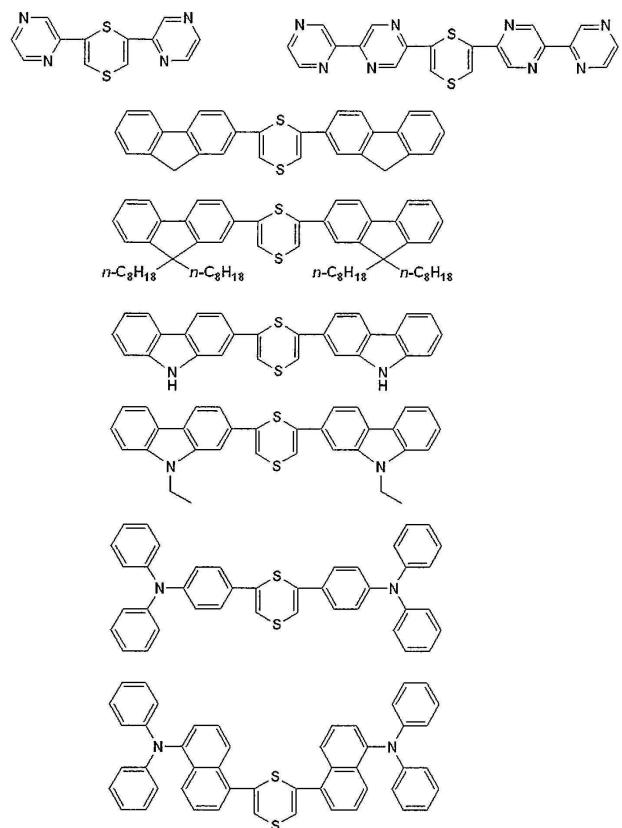
[0106]



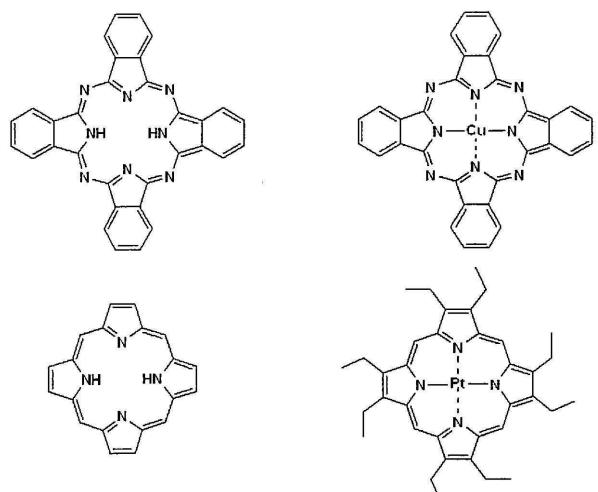
[0107]



[0108]



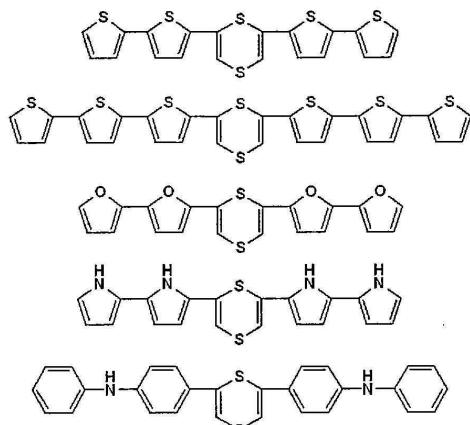
[0109]



[0110]

[0111]

상기 각 화합물 중에서도 하기 화합물을 이용하는 것이 보다 바람직하다.



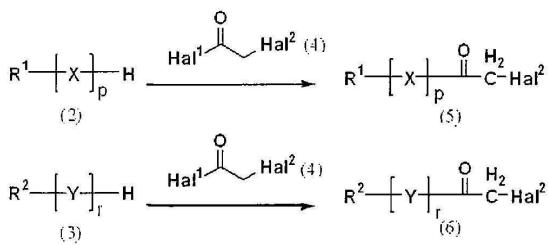
[0112]

[0113]

1,4-디티인 환을 포함하는 화합물의 합성법으로는, 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 문헌 헤테로사이클즈(Heterocycles), 1987년, 제26권, p.939-942 및 헤테로사이클즈(Heterocycles), 1987년, 제26권, p.1793-1796에 기재되어 있는 방법을 들 수 있는데, 본 발명에서는 특히 하기의 3 공정으로 이루어지는 제조법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0114]

제 1 공정



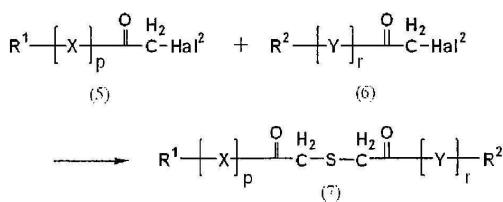
[0115]

[0116]

(상기 식에서, R^1 , R^2 , X, Y, p 및 r은 상기와 같다. Hal은 할로겐 원자를 나타낸다)

[0117]

제 2 공정



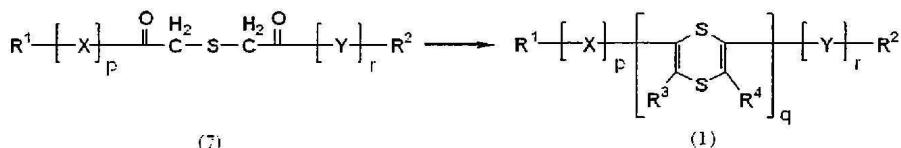
[0118]

[0119]

(상기 식에서, R^1 , R^2 , X, Y, P, r 및 Hal은 상기와 같다)

[0120]

제 3 공정



[0121]

[0122]

(상기 식에서 $R^1, R^2, R^3, R^4, X, Y, p, q$ 및 r 은 상기와 같다)

[0123]

제 1 공정은 출발 물질인 일반식 (2) 또는 (3)으로 표시되는 화합물을 산 촉매를 이용하여 아실화하는 공정이다.

[0124]

일반식 (2) 및 (3)으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는, 티오펜, 2,2'-바이티오펜(이하, BT라고 약칭함), 2,2':5:2"-터티오펜, 디페닐아민, N,N'-디페닐-1,4-페닐레디아민, 푸란, 2,2'-바이푸란, 2,2':5:2"-터터풀란

피롤, 2,2'-바이피롤, 2,2':5',2"-터피롤, 1,2-디(2-티에닐)에틸렌, 1,2-디(2-티에닐)아세틸렌, 1,2-디(2-푸릴)에틸렌, 1,2-디(2-푸릴)아세틸렌, 2-푸릴티오펜, 5-페닐-2,2'-바이티오펜, 2-페닐티오펜, 2-바이페닐티오펜, 5-페닐-2,2'-바이티오펜, 벤젠, 바이페닐, p-터페닐, 나프탈렌, 바이나프틸, 안트라센, 이미다졸, 바이미다졸, 옥사졸, 바이옥사졸, 옥사디아졸, 바이옥사디아졸, 퀴놀린, 바이퀴놀린, 퀴논살린, 바이퀴녹살린, 피리딘, 바이피리딘, 피리미딘, 바이피리미딘, 피라진, 바이피라진, 플루오렌, 카르바졸, 트리페닐아민, 무금속프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 무금속 포르피린, 백금-포르피린 유도체 등을 들 수 있다. 더 바람직하게는, 2,2'-바이티오펜, 2,2':5',2"-터티오펜, 디페닐아민, 2,2'-바이피롤 등이다.

[0125] 아실화 시약은 일반식 (4)로 표시되는 것으로서, 구체적으로는 2-클로로아세틸클로라이드, 2-클로로아세틸플루오라이드, 2-클로로아세틸브로마이드, 2-클로로아세틸요다이드, 2-플루오로아세틸클로라이드, 2-브로모아세틸클로라이드, 2-요도아세틸클로라이드를 들 수 있으며, 2-클로로아세틸클로라이드가 특히 적합하다.

[0126] 아실화 시약의 사용량은 일반식 (2) 또는 식 (3)으로 표시되는 출발 물질에 대하여 0.8~1.5배 물이 적합하나, 1.0~1.2배 물이 특히 바람직하다.

[0127] 산 촉매로는 루이스산이 바람직하며, 2염화에틸알루미늄클로라이드 및 염화디에틸알루미늄클로라이드가 특히 바람직하다.

[0128] 산 촉매의 사용량은 일반식 (2) 또는 식 (3)으로 표시되는 출발 물질에 대하여 0.1~5.0배 물이 적합하나, 1.0~1.2배 물이 특히 바람직하다.

[0129] 반응 용매는 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 4염화탄소, 니트로메탄, 아세트니트릴, 디이소프로필에테르, 사이클로헥산 등의 비프로톤성 용매가 적합하나, 디클로로메탄 및 디클로로에탄이 특히 바람직하다.

[0130] 반응 용매의 사용량은 일반식 (2) 또는 식 (3)으로 표시되는 출발 물질에 대하여 중량비 1~200배 양이 바람직하나, 5~30배가 특히 바람직하다.

[0131] 반응 온도는 통상 -80~50°C 정도이나, -20~30°C가 특히 바람직하다.

[0132] 한편, 반응의 진행은 박층 크로마토그래피(이하, TLC라고 약칭함) 또는 액체 크로마토그래피(이하, LC라고 약칭함)로 검출 가능하다.

[0133] 반응 종료 후, 액-액 추출 조작, 수세 조작, 고-액 추출 조작, 열 여과 조작, 농축 조작 및 건조 조작에 의한 정제가 가능하며, 이를 간단한 조작만으로 다음 공정으로 진행할 수 있는데, 재결정 조작 또는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 더 많은 순도 향상도 가능하다.

[0134] 이상의 조작에 의해 일반식 (5) 또는 (6)으로 표시되는 아실 화합물이 얻어진다.

[0135] 제 2 공정은 제 1 공정에서 얻어진 일반식 (5) 및 (6)으로 표시되는 아실 화합물로 일반식 (7)로 표시되는 황화물을 제조하는 공정이다.

[0136] 일반식 (5)로 표시되는 아실 화합물과 일반식 (6)으로 표시되는 아실 화합물의 비율은 특별히 한정되지 않으나, 1:1이거나, 각각이 동일 화합물인 것이 바람직하다.

[0137] 황화 반응 시약으로는 황화 리튬, 황화 나트륨, 황화 칼륨, 황화 세슘 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 황화나트륨이 특히 바람직하다.

[0138] 황화 반응 시약의 사용량으로는 반응에 사용하는 일반식 (5)로 표시되는 아실 화합물과 일반식 (6)으로 표시되는 아실 화합물의 몰수의 합에 대하여 0.2~1.2배 물이 바람직하며, 0.45~0.55배 물이 특히 바람직하다.

[0139] 반응 용매는 출발 물질 및 알칼리 금속 황화물의 일부 또는 전부를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 아세톤, 2-부타논, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 니트로하이드로푸란, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸파롤리돈, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 디메틸솔파사이드, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, 2-메톡시에탄올, 1,2-프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르 등의 수용성을 갖는 유기용매와 물의 혼합 용매가 바람직하다.

[0140] 유기용매와 물의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으나, 혼합 용매 중의 수분량을 10~50wt%로 하는 것이 적합하다.

[0141] 반응 용매의 사용량은 반응에 사용하는 일반식 (5)로 표시되는 아실 화합물과 일반식 (6)으로 표시되는 아실 화합물의 총량에 대하여, 중량비 1~200배 양이 바람직하나, 5~30배 양이 특히 바람직하다.

- [0142] 반응 온도는 통상 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 정도이나, $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 가 특히 바람직하다. 반응의 진행은 TLC 또는 LC로 검출 가능하다.
- [0143] 반응 종료 후, 액-액 추출 조작, 수세 조작, 농축 조작 및 건조 조작에 의해 정제가 가능하며, 이들 간단한 조작만으로 다음 공정으로 진행할 수 있는데, 재결정 조작 또는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 더 많은 순도 향상도 가능하다.
- [0144] 이상의 조작에 의해 일반식 (7)로 표시되는 황화물이 얻어진다.
- [0145] 제 3 공정은 제 2 공정에서 얻어진 일반식 (7)로 표시되는 황화물에 대하여 티오카르보닐화 시약을 작용시키고, 이를 고리화시켜 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 제조하는 공정이다.
- [0146] 티오카르보닐화 시약으로는, 로손 시약, 황화 나트륨 및 황화 수소 등을 들 수 있는데, 로손 시약이 특히 적합하다.
- [0147] 티오카르보닐화 시약의 사용량은 일반식 (7)로 표시되는 황화물을 출발 물질에 대하여 $0.3 \sim 5.0$ 배 몰이 적합한데, $0.8 \sim 1.5$ 배 몰이 특히 바람직하다.
- [0148] 반응 용매는 특별히 한정되지 않으나, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 4염화탄소, 니트로메탄, 아세토니트릴, 디이소프로필에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 톨루엔, 자일렌, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸이미다졸리디논, 디메틸су 폴사이드가 바람직하며, 디클로로에탄, 디옥산 및 톤루엔이 특히 바람직하다.
- [0149] 반응 용매의 사용량은 일반식 (7)로 표시되는 황화물에 대하여, 중량비 $1 \sim 200$ 배 양이 바람직하나, $5 \sim 50$ 배 양이 특히 바람직하다.
- [0150] 티오카르보닐화 반응의 반응 온도는 통상 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 정도이나, $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 가 특히 바람직하다. 티오카르보닐화 반응의 진행은 TLC 또는 LC에 의해 검출이 가능하다.
- [0151] 티오카르보닐화 반응의 종료 후, 순차적으로 고리화 반응이 진행하여 1,4-디티인 환이 생성되는데, 고리화 반응을 진행함에 있어서는 여기에 적합한 반응 온도로 변경하여도 좋다. 이 고리화 반응의 반응 온도는 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 가 적합하나, $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 가 특히 바람직하다. 한편, 고리화 반응의 진행도 TLC 또는 LC에 의해 검출 가능하다.
- [0152] 고리화 반응 종료 후, 농축 조작, 실리카겔 크로마토그래피 조작만으로 충분한 순도의 목적물을 얻는 것이 가능하다.
- [0153] 이상의 조작에 의해 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물이 얻어진다.
- [0154] 앞서 설명한 바와 같이, 일반식 (1)로 표시되는 1,4-디티인 환을 갖는 화합물을 용제에 용해 또는 균일하게 분산시키거나, 또한 전하수용성 도판트 물질과 병용함으로써 전하수송성 니스를 제조할 수 있다.
- [0155] 전하수용성 도판트 물질로는 높은 전하수용성을 갖는 것이 바람직하며, 용해성에 관해서는 적어도 1종의 용제에 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0156] 전자수용성 도판트 물질의 구체적인 예로는 염화수소, 황산, 아세트산 및 인산 등의 무기강산; 염화알루미늄(III)(AlCl_3), 4염화티타늄(IV)(TiCl_4), 3브롬화붕소(BBr_3), 3불화붕소에테르 착물($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$), 염화철(III)(FeCl_3), 염화구리(II)(Cu-Cl_2), 5염화안티몬(V)(SbCl_5), 5불화비소(V)(AsF_5), 5불화인(PF_5), 트리스(4-브로모페닐)알루미늄헥사클로로안티모네이트(TBPAH) 등의 루이스산; 벤젠술폰산, 토실산, 캄퍼술폰산, 하이드록시벤젠술폰산, 5-술포살리실산, 도데실벤젠술폰산, 폴리스티렌술폰산, 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재되어 있는 1,4-벤조디옥산디술폰산 유도체, 특허출원 2004-251774호 명세서에 기재되어 있는 아릴술폰산 유도체, 특허출원 2003-320072호 명세서에 기재되어 있는 디노닐나프탈렌술폰산 유도체 등의 유기강산; 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ), 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ), 옥소 등의 유기 또는 무기 산화제를 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0157] 정공수용성 도판트 물질의 구체적인 예로는 알칼리 금속(Li, Na, K, Cs), 리튬퀴놀리노레이트(Liq), 리튬아세틸아세토네이트(Li(acac)) 등의 금속착물을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] 특히 바람직한 전하수용성 도판트 물질로는 5-술포살리실산, 도데실벤젠술폰산, 폴리스티렌술폰산, 특허출원 2003-181025호 명세서에 기재되어 있는 1,4-벤조디옥산디술폰산 유도체, 특허출원 2003-320072호에 기재되어

있는 디노닐나프탈렌솔론산 유도체 등의 유기강산인 전자수용성 도판트 물질을 들 수 있다.

[0159] 전하수송성 니스를 조제할 때 사용되는 용매로는 둘; 메탄올, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸이미다졸리디논, 디메틸솔록사이드, 클로로포름, 톨루엔 등의 유기용제를 사용할 수 있는데, 전술한 이유에서 유기용제가 바람직하며, 특히 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 및 N,N'-디메틸이미다졸리디논이 바람직하다.

[0160] 한편, 상기 용제 이외에 기판에 대한 젖음성의 향상, 용제의 표면 장력의 조정, 극성의 조정, 끓는점의 조정 등의 목적에서 소성시에 막의 평탄성을 부여하는 용제를 이 니스에 사용하는 용제 전체에 대하여 1~90질량%, 바람직하게는 1~50질량%의 비율로 혼합하여도 좋다.

[0161] 이러한 용제의 구체적인 예로는 부틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸카르비톨, 디아세톤알코올, γ-부티로락톤, 락트산에틸, 아세토니트릴, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, 아세톤, 2-부타논, 2황화탄소, 니트로메탄 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0162] 상기 전하수송성 니스를 기재상에 도포하고, 용제를 증발시킴으로써 기재상에 전하수송성 도막을 형성할 수 있다.

[0163] 도포 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니며, 디핑법, 스판 코팅법, 전사 인쇄법, 롤 코팅법, 솔침, 잉크젯 법, 스프레이법 등을 들 수 있다.

[0164] 용제의 증발법으로는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 핫 플레이트나 오븐을 이용하여 적절한 분위기 하에서, 즉 대기, 질소 등의 불활성 가스, 진공 중 등에서 증발을 행하여 균일한 성막면을 얻는 것이 가능하다.

[0165] 소성 온도는 용제를 증발시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않으며, 40~250°C에서 행하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 보다 높은 균일 성막성을 발현시키거나 기재상에서 반응을 진행시킬 목적으로, 2단계 이상의 온도 변화를 주어도 좋다.

[0166] 도포 및 증발 조작에 의해 얻어지는 전하수송성 박막의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 유기 EL 소자 내에서 전하주입층으로서 사용하는 경우 5~200nm인 것이 바람직하다. 두께를 변화시키는 방법으로는, 니스 중의 고형분 농도를 변화시키거나, 도포시의 기판상의 용액 양을 변화시키는 등의 방법이 있다.

[0167] 본 발명의 전하수송성 니스를 이용한 OLED 소자의 제작 방법, 사용 재료는 하기와 같은 것을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0168] 사용하는 전극 기판은 세제, 알코올, 순수 등에 의한 액체 세정을 미리 행하여 정화해 두는 것이 바람직하며, 예컨대 양극 기판에서는 사용 직전에 오존 처리, 산소-플라즈마 처리 등의 표면 처리를 행하는 것이 바람직하다. 다만 양극 재료가 유기물을 주성분으로 하는 경우 표면 처리를 행하지 않아도 좋다.

[0169] 정공수송성 니스를 OLED 소자에 사용하는 경우, 이하의 방법을 들 수 있다. 양극 기판상에 해당 정공수송성 니스를 도포하고, 상기한 방법에 의해 전극상에 정공수송성 박막을 제작한다. 이를 진공 증착 장치 내에 도입하고, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극 금속을 순서대로 증착하여 OLED 소자로 한다. 발광 영역을 컨트롤하기 위하여 임의의 충간에 캐리어 블록층을 형성하여도 좋다.

[0170] 양극 재료에는 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)로 대표되는 투명 전극을 들 수 있으며, 평탄화 처리를 행한 것이 바람직하다. 높은 전하수송성을 갖는 폴리티오펜 유도체나 폴리아닐린류를 이용할 수도 있다.

[0171] 정공수송층을 형성하는 재료로는 (트리페닐아민)다이머 유도체(TPD), (a-나프틸디페닐아민)다이머(a-NPD), [(트리페닐아민)다이머]스피로다이머(spiro-TAD) 등의 트리아릴아민류, 4,4',4"-트리스[3-메틸페닐(페닐)아미노]트리페닐아민(m-MTDA), 4,4',4"-트리스[1-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아민류 및 5,5"-비스-{4-[비스(4-메틸페닐)아미노]페닐}-2,2':5',2"-터티오펜(BMA-3T) 등의 올리고티오펜류를 들 수 있다.

[0172] 발광층을 형성하는 재료로는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(III)(Alq₃), 비스(8-퀴놀리노레이트)아연(II)(Znq₂), 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)(p-페닐페놀레이트)알루미늄(III)(BA1q) 및 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐(DPVBi) 등을 들 수 있으며, 전자수송 재료 또는 정공수송 재료와 발광성 도판트를 공증착함으로

써 발광층을 형성하여도 좋다.

[0173] 전자수송 재료로는 Alq₃, BAlq, DPVB_i, (2-(4-바이페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸)(PBD), 트리아졸 유도체(TAZ), 바소쿠프로인(BCP), 실룰 유도체 등을 들 수 있다.

[0174] 발광성 도판트로는 퀴나크리돈, 루브렌, 쿠마린 540, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(DCM), 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)₃) 및 (1,10-페난트로린)-트리스(4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-부탄-1,3-디오네이트)유로퓸(III)(Eu(TTA)₃phen) 등을 들 수 있다.

[0175] 캐리어 블록층을 형성하는 재료로는 PBD, TAZ, BCP 등을 들 수 있다.

[0176] 전자주입층을 형성하는 재료로는 산화리튬(Li₂O), 산화마그네슘(MgO), 알루미나(Al₂O₃), 불화리튬(LiF), 불화마그네슘(MgF₂), 불화스트론튬(SrF₂), Liq, Li(acac), 아세트산 리튬, 안식향산 리튬 등을 들 수 있다.

[0177] 음극 재료로는 알루미늄, 마그네슘-은 합금, 알루미늄-리튬 합금, 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘 등을 들 수 있다.

[0178] 본 발명의 전하수송성 니스를 이용한 OLED 소자의 제작 방법은 특별히 한정되지 않으며, 이하의 방법을 들 수 있다.

[0179] 음극 기판상에 해당 전자수송성 니스를 도포하여 전자수송성 박막을 제작하고, 이를 진공 증착 장치 내에 도입하고, 상기와 동일한 재료를 이용하여 전자수송층, 발광층, 정공수송층, 정공주입층을 형성한 후, 양극 재료를 스퍼터링 등의 방법에 의해 성막하여 OLED 소자로 한다.

[0180] 본 발명의 전하수송성 니스를 이용한 PLED 소자의 제작 방법은 특별히 한정되지 않으며, 이하의 방법을 들 수 있다.

[0181] 상기 OLED 소자 제작에 있어서, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층의 진공 증착 조작을 행하는 대신, 발광성 전하수송성 고분자층을 형성함으로써 본 발명의 전하수송성 니스에 의해 형성되는 전하수송성 박막을 포함하는 PLED 소자를 제작할 수 있다.

[0182] 구체적으로는, 양극 기판상에 해당 정공수송성 니스를 도포하여 상기한 방법에 의해 정공수송성 박막을 제작하고, 그 상부에 발광성 전하수송성 고분자층을 형성하고, 음극 전극을 더 증착하여 PLED 소자로 한다.

[0183] 혹은, 음극 기판상에 해당 전자수송성 니스를 도포하여 상기한 방법에 의해 전자수송성 박막을 제작하고, 그 상부에 발광성 전하수송성 고분자층을 형성하고, 양극 전극을 스퍼터링, 증착, 스팬 코팅 등의 방법에 의해 더 제작하여 PLED 소자로 한다.

[0184] 사용하는 음극 및 양극 재료로는 상기 OLED 소자 제작시와 동일한 물질을 사용할 수 있으며, 동일한 세정 처리, 표면 처리를 행할 수 있다.

[0185] 발광성 전하수송성 고분자층의 형성법으로는 발광성 전하수송성 고분자 재료 또는 여기에 발광성 도판트를 부가한 재료에 용제를 첨가하여 용해하거나 균일하게 분산하고, 해당 정공주입층이 형성되어 있는 전극 기판에 도포한 후, 용제의 증발에 의해 성막하는 방법을 들 수 있다.

[0186] 발광성 전하수송성 고분자 재료로는 폴리(9,9-디알킬플루오렌)(PDAF) 등의 폴리플루오렌 유도체, 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥속시)-1,4-페닐렌비닐렌)(MEH-PPV) 등의 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리(3-알킬티오펜)(PAT) 등의 폴리티오펜 유도체, 폴리비닐카르바졸(PVCz) 등을 들 수 있다.

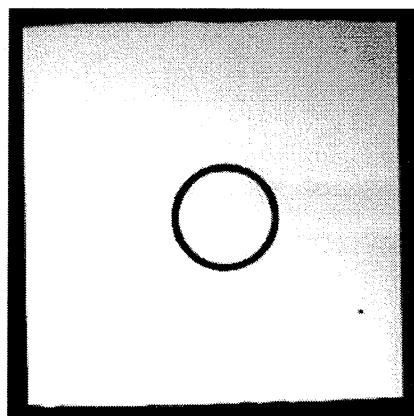
[0187] 용제로는 톨루엔, 자일렌, 클로로포름 등을 들 수 있고, 용해 또는 균일 분산법으로는 교반, 가열 교반, 초음파 분산 등의 방법에 의해 용해 혹은 균일하게 분산하는 방법을 들 수 있다.

[0188] 도포 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니며, 잉크젯법, 스프레이법, 디핑법, 스팬 코팅법, 전사 인쇄법, 롤 코팅법, 솔침 등을 들 수 있다. 한편, 도포는 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 하에서 행하는 것이 바람직하다.

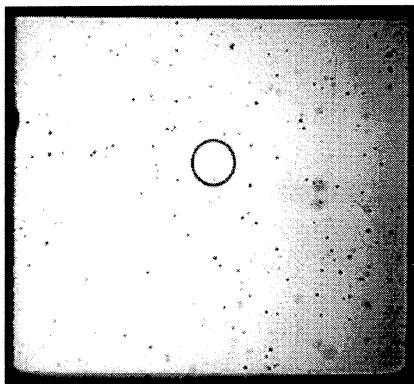
[0189] 용제의 증발법으로는 불활성 가스 하 또는 진공 중, 오븐 또는 핫 플레이트로 가열하는 방법을 들 수 있다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	电荷输送有机材料包含具有1,4-二噻烷环的化合物		
公开(公告)号	KR101150743B1	公开(公告)日	2012-06-08
申请号	KR1020067007845	申请日	2004-10-29
申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区 ,		
当前申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区 ,		
[标]发明人	YOSHIMOTO TAKUJI 요시모토다쿠지 ONO GO 오노고		
发明人	요시모토다쿠지 오노고		
IPC分类号	C09K11/06 C07D339/06 C07D409/14 H05B33/14		
代理人(译)	Jeongsamyoung		
优先权	2003371782 2003-10-31 JP		
其他公开文献	KR1020060096057A		

摘要(译)

本发明公开了一种电荷传输有机材料，其含有具有1,4-二噻嗪环的化合物，其由下式(1)表示。通过在小分子有机电致发光器件(OLED)或聚合物有机电致发光器件(PLED)中使用由这种有机材料制成的薄膜，可以改善EL器件特性，例如低驱动电压和高发光效率。同时，含有由下式(1)表示的1,4-二噻嗪环的化合物的电荷传输性清漆具有良好的加工性能。因此，由这种消光物制成的薄膜具有高电荷传输特性，因此在用于电容器电极，抗静电膜，太阳能电池或燃料电池的保护膜时是有用的。©KIPO & WIPO 2007

