(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월18일
(11) 등록번호 10-1256301
(24) 등록일자 2013년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7003569(분할)
(22) 출원일자(국제) 2007년07월17일
심사청구일자 2012년04월13일
(85) 번역문제출일자 2011년02월16일
(65) 공개번호 10-2011-0036119
(43) 공개일자 2011년04월06일
(62) 원출원 특허 10-2009-7000885
원출원일자(국제) 2007년07월17일
심사청구일자 2009년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/064090
(87) 국제공개번호 WO 2008/010487
국제공개일자 2008년01월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-196780 2006년07월19일 일본(JP)
JP-P-2007-016898 2007년01월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005243300 A*
JP2007520858 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
호시 요우스케
일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
후뉴우 시게아키
일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
모리시타 요시이
일본국 이바라기켄 츠쿠바시 와다이 48 히다치가세고교 가부시끼가이샤나이
(74) 대리인
특허법인 원전

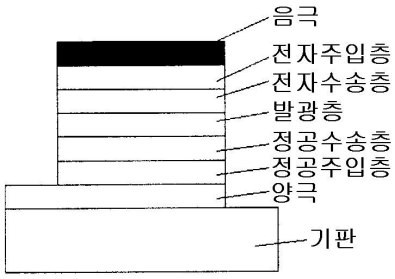
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **유기 일렉트로닉스용 재료, 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 일렉트로루미네센스 소자**

(57) 요 약

본 발명은, 용이하게 다층화가 가능한 유기 일렉트로닉스용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 더욱이, 본 발명은, 종래보다도 뛰어난 발광 효율, 발광 수명을 가지는 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고, 이들 목적을 달성하기 위해서, 1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지고, 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 폴리머 또는 올리고머를 포함하는, 유기 일렉트로닉스용 재료를 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

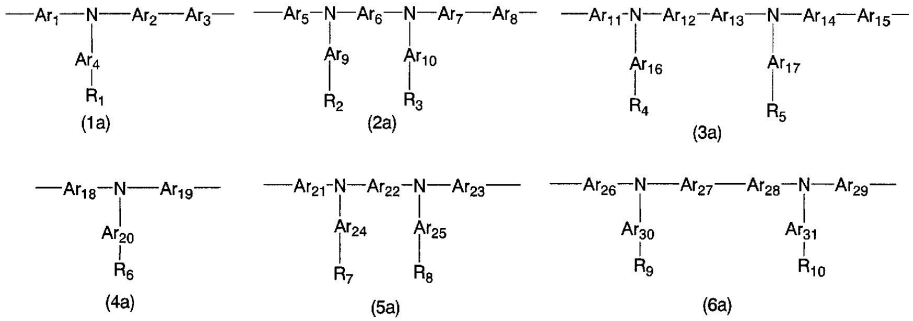
청구항 1

1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지고, 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 폴리머 또는 올리고머를 포함하는, 정공주입층을 형성하기 위한 유기 일렉트로닉스용 재료.

청구항 2

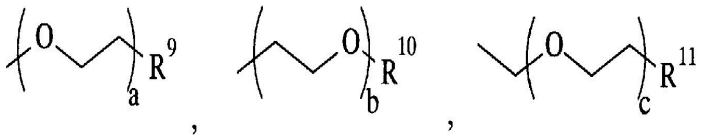
제 1항에 있어서, 상기 폴리머 또는 올리고머의 정공수송성을 가지는 반복 단위가, 하기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a)중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스용 재료.

[화1]



(식 중, Ar_1~Ar_{31}은, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, R_1~R_{10}은, 각각 독립하여 $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

[화2]



(다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 폴리머 또는 올리고머의 중합 가능한 치환기가, 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스용 재료.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 폴리머 또는 올리고머의 중합 가능한 치환기가, 그 폴리머 또는 올리고머의 말단에 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스용 재료.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 폴리머 또는 올리고머의 수평균 분자량이, 1,000 이상 100,000 이하인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스용 재료.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 폴리머 또는 올리고머의 다분산도가 1.0보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스용 재료.

청구항 7

제 1항에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료를 이용하여 제작된 정공주입층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스 소자.

청구항 8

제 1항에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료를 이용하여 제작된 정공주입층을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 유기 일렉트로닉스용 재료, 및 당해 유기 일렉트로닉스용 재료를 이용한 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 일렉트로루미네센스 소자(이하, 유기 EL 소자라고도 한다)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 일렉트로닉스 소자는, 유기물을 이용하여 전기적 동작을 행하는 소자이고, 에너지 절약, 저가격, 유연성과 같은 특징을 발휘할 수 있다고 기대되어, 종래의 실리콘을 주체(主體)로 한 무기 반도체로 대체하는 기술로서 주목받고 있다.

[0003] 유기 일렉트로닉스 소자 중에서도 유기 EL 소자는, 예를 들면, 백열 램프, 가스 충전 램프의 대체로서, 대면적 솔리드 스테이트 광원 용도로서 주목받고 있다. 또한, 플랫 패널 디스플레이(FPD) 분야에 있어서의 액정 디스플레이(LCD)로 치환되는 가장 유력한 자발광 디스플레이로서도 주목 받고 있고, 제품화가 진행되고 있다.

[0004] 유기 EL 소자는, 이용하는 재료 및 제막 방법으로부터 저분자형 유기 EL 소자, 고분자형 유기 EL 소자의 두가지로 대별된다. 고분자형 유기 EL 소자는, 유기 재료가 고분자 재료에 의해 구성되어 있고, 진공계에서의 성막이 필요한 저분자형 유기 EL 소자와 비교하여, 인쇄나 잉크젯 등의 간이 성막이 가능하기 때문에, 금후의 대화면 유기 EL 디스플레이에는 불가결한 소자이다.

[0005] 저분자형 유기 EL 소자 및 고분자형 유기 EL 소자의 쌍방에 관해서, 지금까지 정력적으로 연구가 행해져 왔지만, 아직도 발광 효율의 낮음, 소자 수명의 짧음이 큰 문제로 되고 있다. 이 문제를 해결하는 하나의 수단으로서, 저분자형 유기 EL 소자에서는 다층화가 행해지고 있다.

[0006] 도 1에 다층화된 유기 EL 소자의 일례를 나타낸다. 도 1에 있어서, 발광을 담당하는 층을 발광층(1), 그 이외의 층을 가지는 경우, 양극(2)에 접하는 층을 정공주입층(3), 음극(4)에 접하는 층을 전자주입층(5)이라 기술한다. 또한, 발광층(1)과 정공주입층(3)의 사이에 다른 층이 존재하는 경우, 정공수송층(6)이라 기술하고, 더욱이 발광층(1)과 전자주입층(5)의 사이에 다른 층이 존재하는 경우, 전자수송층(7)이라고 기술한다. 또, 도 1에 있어서, 8은 기판이다.

[0007] 저분자형 유기 EL 소자는 증착법으로 제막을 행하기 때문에, 이용하는 화합물을 순차 변경하면서 증착을 행함으로써 용이하게 다층화를 달성할 수 있다. 한편, 고분자형 유기 EL 소자는 인쇄나 잉크젯과 같은 습식 프로세스를 이용하여 제막을 행하기 때문에, 다층화하기 위해서는, 새로운 층을 제막할 때에 이미 제막한 층이 변화하지 않는 방법이 필요하다.

[0008] 실제로, 대부분의 고분자형 유기 EL 소자는, 수분산액을 이용하여 제막을 행하는 폴리티오펜:폴리스티렌설폰산(PEDOT:PSS)로 이루어지는 정공주입층, 톨루엔 등의 방향족계 유기용매를 이용하여 제막을 행하는 발광층의 2층 구조로 이루어지는 소자가 대부분이다. 이 경우, PEDOT:PSS층은 톨루엔에 용해하지 않기 때문에, 2층 구조를 제작하는 것이 가능하게 되어 있다.

[0009] 고분자형 유기 EL 소자로 더 한층의 다층화가 곤란하였던 것은, 유사 용매로 적층을 행한 경우에 하층이 용해되어 버리는 것이 원인이다. 이 문제에 대처하기 위해서, 용해도가 크게 다른 화합물을 이용한 3층 구조의 소자가 제창되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조). 그 외에, 광경화 반응을 이용한 정공수송층을 가지는 3층 구조의 소자도 보고되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 2 참조). 그 외에, 실록산 화합물의 가교반응을 이용한 정공수

송층을 가지는 3층 구조의 소자도 보고되고 있다(예를 들면, 비특허문헌 3 참조). 이들은 중요한 수법이지만, 용해도의 관점으로부터 사용할 수 있는 재료가 제한되거나, 실록산 화합물은 공기 중의 수분에 불안정한 문제점이 있고, 또, 모두 소자특성이 충분하지 않았다.

[0010] 특허문헌 1:미국 특허 제4,539,507호

[0011] 특허문헌 2:미국 특허 제5,151,629호

[0012] 특허문헌 3:국제공개 제90/13148호 팜플렛

[0013] 특허문헌 4:유럽특허공개 제0 443 861호

[0014] 비특허문헌 1:Y. Goto, T. Hayashida, M. Noto, IDW '04 Proceedings of The 11th International Display Workshop, 1343-1346(2004)

[0015] 비특허문헌 2:히로세켄고, 구마기다이스케, 코이케노부아키, 쿠리야마아키라, 지하타 세이이치로우, 토키토오세이시, 제53회 응용물리학관계연합강연회, 26p-ZK-4(2006)

[0016] 비특허문헌 3:H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 127, 3172-4183(2005)

[0017] 비특허문헌 4:T. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 51권, 7호, 2091페이지(1978)

[0018] 비특허문헌 5:M. Zembayashi, Tet. Lett., 47권 4089페이지(1977)

[0019] 비특허문헌 6:Synthetic Communications, Vol.11, No.7, p.513(1981)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 유기 EL 소자의 고효율화, 장기 수명화를 위해서는, 유기층을 다층화하고, 각각 층의 기능을 분리하는 것이 바람직하지만, 고분자형 유기 EL 소자를 제조하는 경우에 있어서, 대면적으로도 제막이 용이한 습식 프로세스를 이용하여 유기층을 다층화하기 위해서는, 하층이 상층 제막시에 용해하지 않도록 할 필요가 있었다.

[0021] 본 발명은, 상기한 문제를 감안하여, 용이하게 다층화가 가능한 유기 일렉트로닉스용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 더욱이, 본 발명은, 종래보다 뛰어난 발광 효율, 발광 수명을 가지는 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

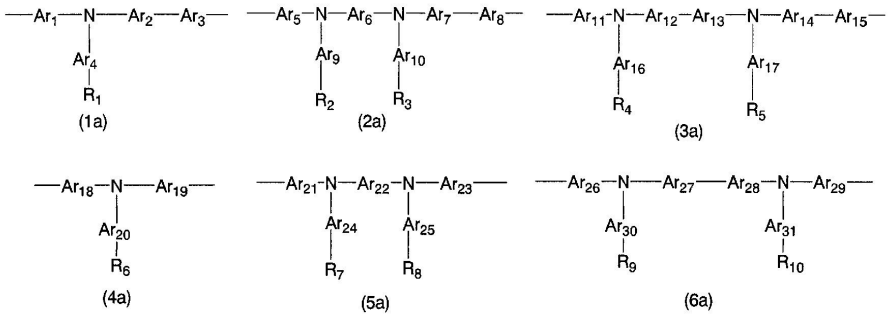
[0022] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지고, 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 폴리머 또는 올리고머를 포함하는 혼합물이, 안정적이고 또한 용이하게 박막을 형성할 수 있고, 또한 중합반응에 의해서 용해도가 변화하는 것을 발견하고, 더욱이 이 혼합물이, 유기 일렉트로닉스용 재료로서 유용한 것을 발견하여, 본 연구를 완성시키기에 이르렀다.

[0023] 즉, 본 발명은, 하기 (1)~(18)의 사항을 그 특징으로 하는 것이다.

[0024] (1) 1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지고, 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 폴리머 또는 올리고머를 포함하는, 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0025] (2) 상기 폴리머 또는 올리고머의 정공수송성을 가지는 반복 단위가, 하기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a)의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

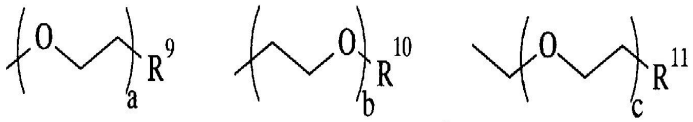
[0026] [화1]



[0027]

[0028] (식 중, Ar_1~Ar_{31}은, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, R_1~R_{10}은, 각각 독립하여 $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

[0029] [화2]



[0030]

[0031] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

[0032] (3) 상기 폴리머 또는 올리고머의 중합 가능한 치환기가, 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

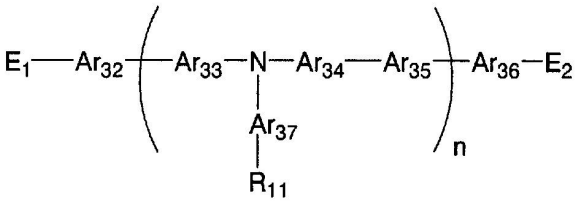
[0033] (4) 상기 폴리머 또는 올리고머의 중합 가능한 치환기가, 상기 폴리머 또는 올리고머의 말단에 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(3)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0034] (5) 상기 폴리머 또는 올리고머의 수평균 분자량이, 1,000 이상 100,000 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0035] (6) 상기 폴리머 또는 올리고머의 다분산도가 1.0보다 큰 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0036] (7) 상기 폴리머 또는 올리고머가, 하기 일반식(7a)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

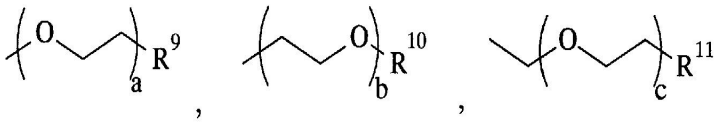
[0037] [화3]



[0038]

[0039] (식 중, Ar_{32}~Ar_{37}은, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_1, E_2는 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{11}은, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

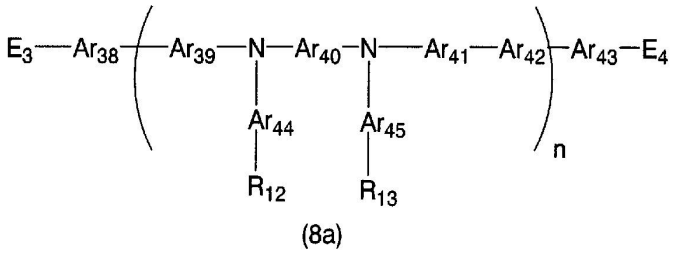
[0040] [화4]

[0041] 

[0042] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

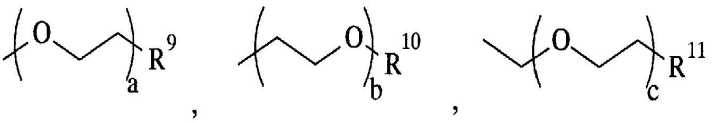
[0043] (8) 상기 폴리머 또는 올리고머가, 하기 일반식(8a)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0044] [화5]

[0045] 
(8a)

[0046] (식 중, Ar_{38}~Ar_{45}는, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_3, E_4는 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{12}, R_{13}은 각각 독립하여, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

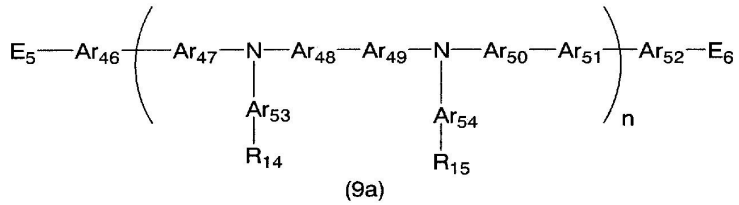
[0047] [화6]

[0048] 

[0049] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

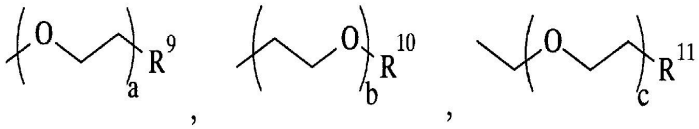
[0050] (9) 상기 폴리머 또는 올리고머가, 하기 일반식(9a)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0051] [화7]

[0052] 
(9a)

[0053] (식 중, Ar_{46}~Ar_{54}는, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_5, E_6은 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{14}, R_{15}는 각각 독립하여, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

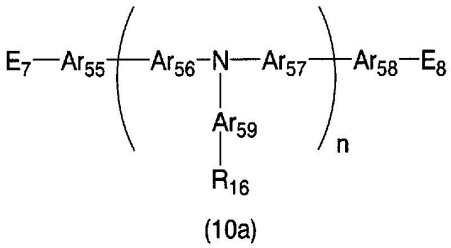
[0054] [화8]

[0055] 

[0056] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

[0057] (10) 상기 폴리머 또는 올리고머가, 하기 일반식(10a)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

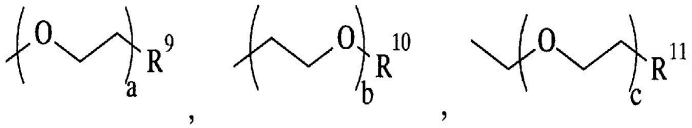
[0058] [화9]

[0059] 

(10a)

[0060] (식 중, Ar_{55}~Ar_{59}는, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_7, E_8은 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{16}은, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

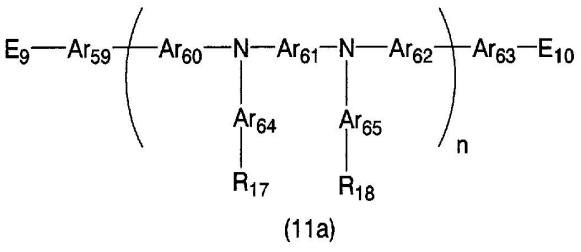
[0061] [화10]

[0062] 

[0063] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

[0064] (11) 상기 폴리머 또는 올리고머가, 하기 일반식(11a)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

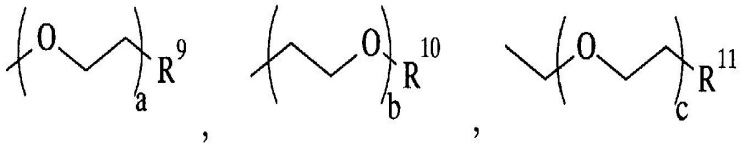
[0065] [화11]

[0066] 

(11a)

[0067] (식 중, Ar_{59}~Ar_{65}는, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_9, E_{10}은 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{17}, R_{18}은 각각 독립하여, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

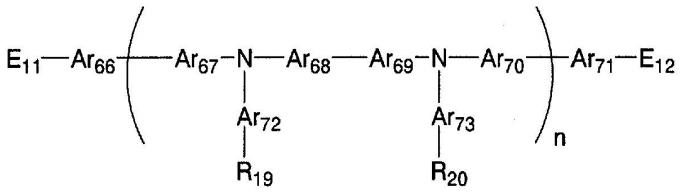
[0068] [화12]

[0069] 

[0070] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

[0071] (12) 상기 폴리머 또는 올리고머가, 하기 일반식(12a)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

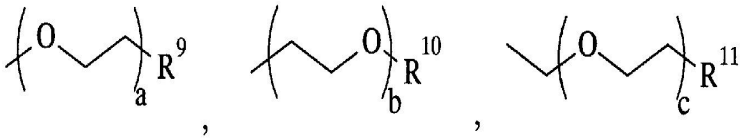
[0072] [화13]

[0073] 

(12a)

[0074] (식 중, Ar_{66}~Ar_{73}은, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_{11}, E_{12}는 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{19}, R_{20}은 각각 독립하여, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

[0075] [화14]

[0076] 

[0077] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.)

[0078] (13) 상기 일반식(7a), (8a), (9a), (10a), (11a) 또는 (12a)에 있어서의 n의 수평균이, 2에서 20인 것을 특징으로 하는 상기 (7)~(12)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0079] (14) 중합개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(13)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

[0080] (15) 상기 (1)~(14)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료를 이용하여 제작된 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스 소자.

[0081] (16) 상기 (1)~(14)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료를 이용하여 제작된 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[0082] (17) 적어도 양극, 정공주입층, 발광층 및 음극을 적층하여 이루어지는 유기 일렉트로루미네센스 소자로서, 상기 정공주입층이 상기 (1)~(14)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료에 의해 형성된 층인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[0083] (18) 적어도 양극, 정공수송층, 발광층 및 음극을 적층하여 이루어지는 유기 일렉트로루미네센스 소자로서, 상기 정공수송층이 상기 (1)~(14)의 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료에 의해 형성된 층인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

[0084] 또, 본 출원은, 동출원인에 의해 먼저 행해진 일본 특허출원 제2006-196780호(출원일 2006년 7월 19일) 및 일본

특허출원 제2007-016898호(출원일 2007년 1월 26일)에 근거하는 우선권주장을 수반하는 것으로서, 이들의 명세서를 참조하기 위해서 여기에 짜넣는 것으로 한다.

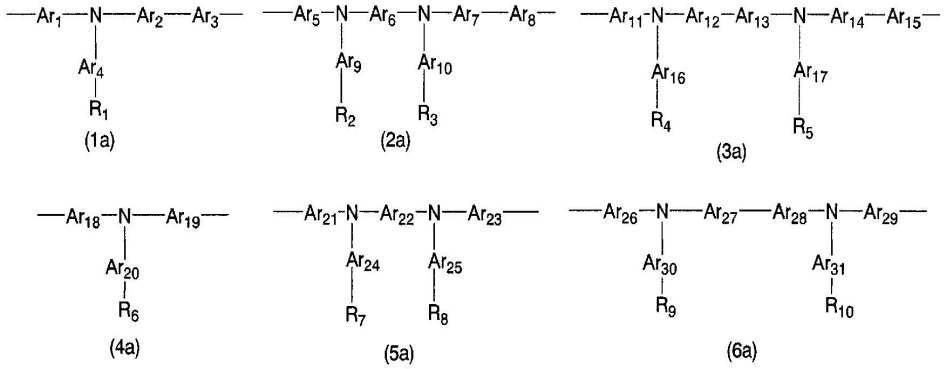
[0085] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0086] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료는, 1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지고, 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 폴리머 또는 올리고머를 포함하는 것을 그 특징으로 하는 것이다.

[0087] 여기에서, 상기 「정공수송성을 가지는 반복 단위」란, 정공을 수송하는 능력을 가지는 원자단이고, 이하, 그 상세에 관해서 서술한다.

[0088] 상기 정공수송성을 가지는 반복 단위로서는, 정공을 수송하는 능력을 가지고 있는 모노머 단위이면 좋고, 특별히 한정되지 않지만, 특히 방향환을 가지는 아민 구조인 것이 바람직하고, 예를 들면, 하기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a) 등을 들 수 있다.

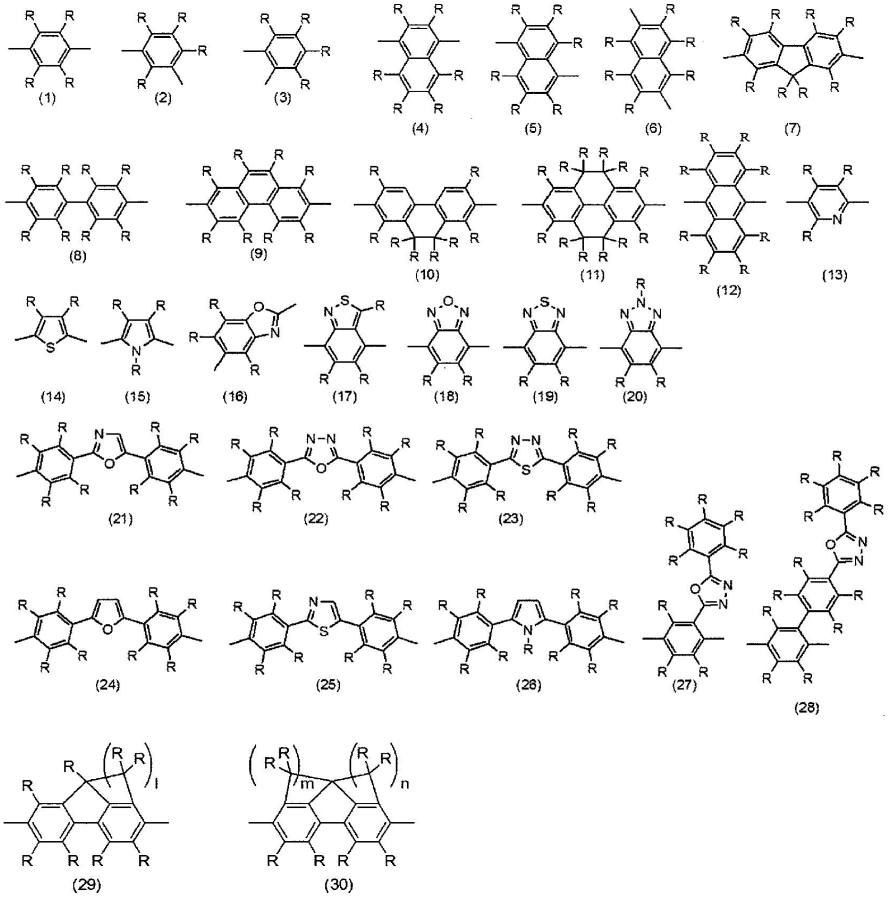
[0089] [화15]



[0090]

[0091] 상기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a) 중의 Ar_1~Ar_{31}은, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타낸다. 여기에서, 아릴렌기란, 방향족 탄화수소로부터 수소원자 2개를 제외한 원자단이고, 헤테로아릴렌기란, 헤테로원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소원자 2개를 제외한 원자단이다. 또한, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기는, 치환 또는 비치환이어도 좋다. 아릴렌기로서는, 예를 들면, 페닐렌, 비페닐-디일, 터페닐-디일, 나프탈렌-디일, 안트라센-디일, 테트라센-디일, 플루오렌-디일, 페난트렌-디일 등을 들 수 있고, 헤테로아릴렌기로서는, 예를 들면, 피리딘-디일, 피라진-디일, 퀴놀린-디일, 이소퀴놀린-디일, 아크리딘-디일, 페난트롤린-디일, 푸란-디일, 피롤-디일, 티오펜-디일, 옥사졸-디일, 옥사디아졸-디일, 티아디아졸-디일, 트리아졸-디일, 벤조옥사졸-디일, 벤조옥사디아졸-디일, 벤조티아디아졸-디일, 벤조트리아졸-디일, 벤조티오펜-디일 등을 들 수 있다. 또한, 치환 또는 비치환이어도 좋은 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기의 예를 하기 구조식(1)~(30)으로 나타낸다.

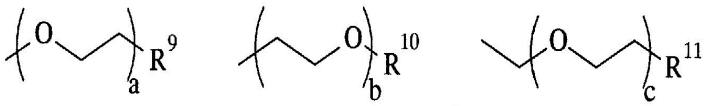
[0092] [화16]



[0093]

[0094] 상기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a)의 치환기 R_1~R_{10}, 및 상기 구조식(1)~(30)에 있어서의 치환기 R로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 폴리에테르인 하기 일반식

[0095] [화17]



[0096]

[0097] (식 중, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수를 나타낸다.)

[0098] 로 표시되는 치환기를 들 수 있고, 각각은 동일하더라도 다르더라도 좋다. 이들의 치환기 중, 상기 R_1~R_{10} 또는 R로서는, 각각 독립하여, 미치환의 것, 즉 수소원자이든가, 또는 $-R^1$로 표시되는 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기가 직접 치환한 것, $-OR^2$로 표시되는 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기가, 중합반응 성 및 내열성의 점으로부터 바람직하다.

[0099] 또한, 상기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a)에 있어서, 질소원자에 직접결합하고 있지 않은 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기(식 중, Ar_3, Ar_8, Ar_{15})는, 용해도나 화학적 안정성의 관점으로부터, 페닐렌기, 플루오렌-디일기, 페난트렌-디일기, 축환구조를 가지는 상기의 구조식(29), 식(30)이 바람직하다. 또, 상기 구조식(29), (30)에 있어서의 l, m, n은 1에서 5의 정수이고, 2에서 4의 정수인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료를 유기 EL 소자의 정공수송층이나 정공주입층에 이용하는 경우, 발광층에 전자를 효율 좋게 봉쇄하여 발광 효율을 향상시키기 때문에, 정공수송층이나 정공주입층의 LUMO 레벨이 높은 것이 바람직하다. 이 관점으로부터, 다환 구조를 가지는 상기의 구조식(29), 식(30)이 보다 바람직하다.

[0100] 또한, 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머는, 용해도나 내열성, 전기적 특성의 조정을 위해서, 정공수송성을 가지는 반복 단위 이외에, 상기 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 공중합 반복 단위로서 가지는 공중합체이라도 좋다. 이 경우, 공중합체로는, 랜덤, 블록 또는 그래프트 공중합체이어도 좋고, 그들의 중간적인 구조를 가지는 고분자, 예를 들면 블록성을 나타내는 랜덤 공중합체이어도 좋다. 또한, 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머는, 주쇄 중에 분지를 가지고, 말단이 3개 이상 있어도 좋다.

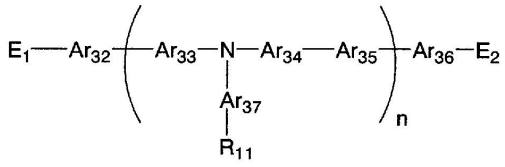
[0101] 또한, 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머는, 「중합 가능한 치환기」를 1개 이상 가진다. 여기에서, 상기 「중합 가능한 치환기」란, 중합반응을 일으키는 것에 의해 2분자 이상의 분자 사이에서 결합을 형성 가능한 치환기이고, 이하, 그 상세에 관해서 서술한다.

[0102] 상기 중합 가능한 치환기로서는, 탄소-탄소 다중 결합을 가지는 기(예를 들면, 비닐기, 아세틸렌기, 부테닐기, 아크릴기, 아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 메타크릴기, 메타크릴레이트기, 메타크릴아미드기, 아렌기, 알릴기, 비닐에테르기, 비닐아미노기, 푸릴기, 피롤기, 티오펜기, 시롤기 등을 들 수 있다), 소원환(小員環)을 가지는 기(예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 에폭시기, 옥세탄기, 디케텐기, 에피설피드기 등), 락톤기, 락탐기, 또는 실록산 유도체를 함유하는 기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기 이외에, 에스테르 결합이나 아미드 결합을 형성 가능한 기의 조합 등도 이용할 수 있다. 예를 들면, 에스테르기와 아미노기, 에스테르기와 히드록실기 등의 조합이다. 중합 가능한 치환기로서는, 특히, 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기가 반응성의 관점으로부터 바람직하다.

[0103] 또한, 중합 가능한 치환기는, 폴리머 또는 올리고머의 측쇄로서 도입되어 있어도, 말단에 도입되어 있어도 좋고, 측쇄와 말단의 양쪽에 도입되어 있어도 좋다.

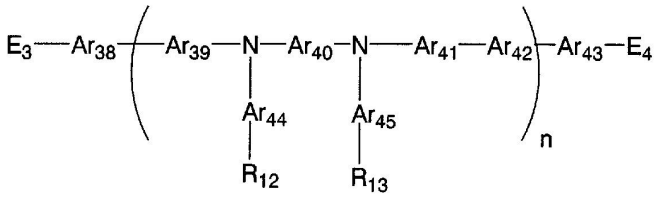
[0104] 이하, 중합 가능한 치환기가, 폴리머 또는 올리고머의 말단에 도입되어 있는 경우의 상세에 관해서 서술한다. 중합 가능한 치환기가 폴리머 또는 올리고머의 말단에 도입되고, 또한, 정공수송성을 가지는 반복 단위가 상기 일반식(1a), (2a), (3a), (4a), (5a), (6a)의 어느 하나인 경우의 본 발명에 있어서의 폴리머 또는 올리고머로서는, 예를 들면, 하기 일반식(7a), (8a), (9a), (10a), (11a), (12a)가 예시된다.

[0105] [화18]



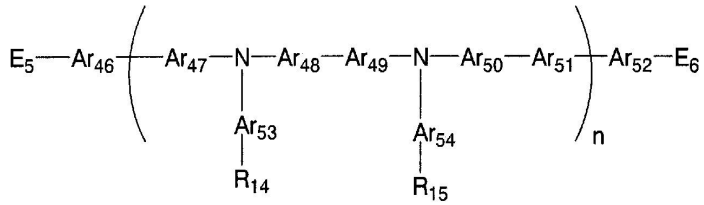
[0106] (7a)

[0107] [화19]



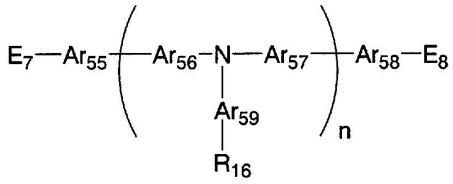
[0108] (8a)

[0109] [화20]



[0110] (9a)

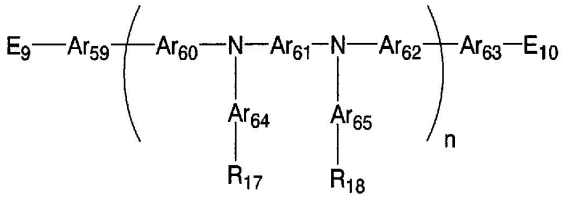
[0111] [화21]



(10a)

[0112]

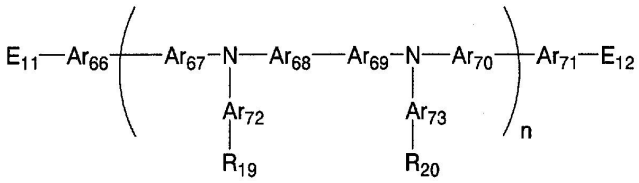
[0113] [화22]



(11a)

[0114]

[0115] [화23]

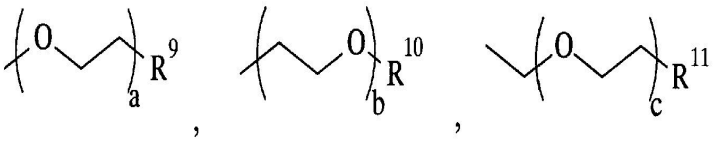


(12a)

[0116]

[0117] (상기 일반식(7a), (8a), (9a), (10a), (11a), (12a) 중, Ar_{32}~Ar_{73}은, 각각 독립하여 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기를 나타내고, E_1~E_{12}는 중합 가능한 치환기를 가지는 기를 나타내고, R_{11}~R_{20}은 각각 독립하여, $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$ 또는 $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식

[0118] [화24]

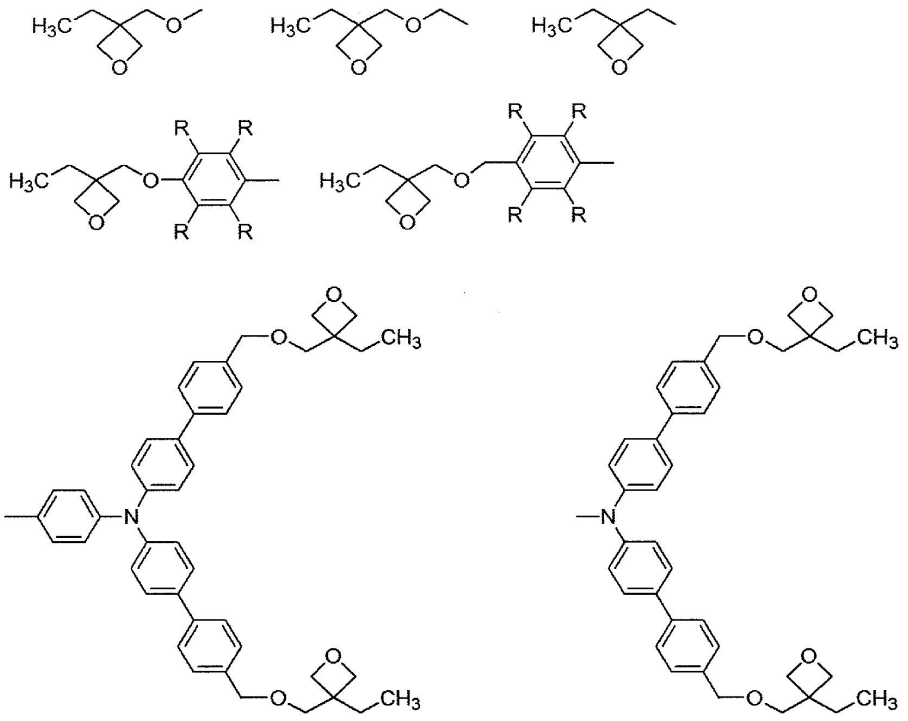


[0119]

[0120] (다만, R^1~R^{11}은, 수소원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분기 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수를 나타낸다.)를 나타내고, n은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0121] 상기 E_1~E_{12}는, 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴렌기, 헤테로아릴기, 헤테로아릴렌기 등에 전술의 중합 가능한 치환기가 1개 이상 결합한 기이며, 아릴아민 구조를 가지는 기이어도 좋다. E_1~E_{12}로서, 바람직하게는 옥세탄 함유기이며, 예를 들면,

[0122] [화25]



[0123]

[0124] 등이 예시된다.

[0125] 또한, 상기 일반식(7a), (8a), (9a), (10a), (11a), (12a)에 있어서, 반복수n의 수평균은, 2 이상 100 이하가 바람직하고, 2 이상 20 이하가 보다 바람직하다. n이 너무 작으면 제막 안정성이 저하하고, 너무 크면 중합반응을 행해도 용해도의 변화가 작고, 적층화가 곤란하게 된다.

[0126] 또한, 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머의 수평균 분자량은, 1,000 이상 100,000 이하인 것이 바람직하고, 1,000 이상 10,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 분자량이 1,000 미만이면 제막 안정성이 저하하고, 100,000을 넘으면 중합반응을 행해도 용해도의 변화가 작고, 적층화가 곤란하게 된다. 또, 폴리머 또는 올리고머의 수평균 분자량은, 겔침투크로마트그라피를 이용하여, 폴리스티렌 환산으로 측정했을 때의 수평균 분자량이다.

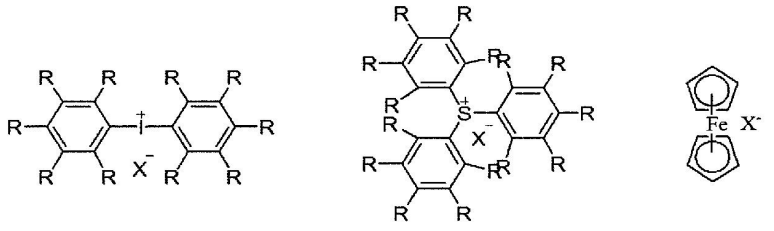
[0127] 또한, 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머의 다분산도는, 1.0보다 큰 것이 바람직하고, 1.1 이상 5.0 이하가 보다 바람직하고, 1.2 이상 3.0 이하가 가장 바람직하다. 다분산도가 너무 작으면, 성막 후에 응집하기 쉬워지는 경향이 있고, 너무 크면 소자특성이 저하하는 경향이 있다. 또, 폴리머 또는 올리고머의 다분산도는, 겔침투크로마트그라피를 이용하여, 폴리스티렌 환산으로 측정했을 때 (중량 평균 분자량/수평균 분자량)의 것이다.

[0128] 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머는, 여러 가지의 당업자 공지의 합성법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 각 모노머 단위가 방향족환을 가지고, 방향족환끼리를 결합시킨 폴리머를 제조하는 경우에는, 야마모토(T. Yamamoto)들의 Bull. Chem. Soc. Jap., 51권, 7호, 2091페이지(1978) 및 젬바야시(M. Zembayashi)들의 Tet. Lett., 47권 4089페이지(1977)에 기재되어 있는 방법을 이용할 수 있지만, 스즈키(A. Suzuki)에 의해 Synthetic Communications, Vol.11, No.7, p.513(1981에 있어서 보고되어 있는 방법이 폴리머의 제조에는 일반적이다. 이 반응은, 방향족 보론산(boronic acid) 유도체와 방향족 할로겐화물의 사이에서 Pd 촉매화 크로스커플링반응(통상, 「스즈키반응」이라고 불린다)을 일으키게 하는 것이고, 대응하는 방향족환끼리를 결합하는 반응에 이용하는 것에 의해, 본 발명에서 이용하는 폴리머 또는 올리고머를 제조할 수 있다.

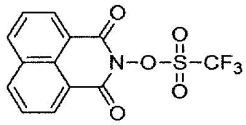
[0129] 또한, 이 반응은 Pd(II)염 또는 Pd(0) 착체의 형태의 가용성 Pd 화합물을 필요로 한다. 방향족 반응체를 기준으로 하여 0.01~5몰퍼센트의 $Pd(Ph_3P_4)$, 3급 포스핀리간드와의 $Pd(OAc)_2$ 착체 및 $PdCl_2(dppf)$ 착체가 일반적으로 바람직한 Pd원이다. 이 반응은 염기도 필요로 하고, 수성 알칼리 카보네이트 또는 바이카보네이트가 가장 바람직하다. 또한, 상간이동촉매를 이용하여, 비극성 용매 중에서 반응을 촉진 할 수도 있다. 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드, 톨루엔, 아니솔, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등이 이용된다.

[0130] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료에는, 상기 폴리머 또는 올리고머 이외에, 중합개시제를 더 배합할 수도 있다. 이 중합개시제로서는, 열, 광, 마이크로파, 방사선, 전자선 등의 인가에 의해서, 중합 가능한 치환기를 중합시키는 능력을 발현하는 것이면 좋고, 특별히 한정되지 않지만, 광조사 및/또는 가열에 의해서 중합을 개시시키는 것인 것이 바람직하고, 광조사에 의해서 중합을 개시시키는 것(이후, 광개시제라 기재한다)인 것이 보다 바람직하다. 광개시제로서는, 200㎚에서 800㎚의 광조사에 의해서 중합 가능한 치환기를 중합시키는 능력을 발현하는 것이면 좋고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 중합 가능한 치환기가 옥세탄기인 경우에는, 요오드늄염, 설포늄염, 페로센 유도체가 반응성의 관점으로부터 바람직하고, 이하의 화합물이 예시된다.

[0131] [화26]



X=SbF_6, $(C_6F_5)_4B$, CF_3SO_3, PF_6, BF_4, $C_4F_9SO_3$, $CH_3C_6H_4SO_3$



[0132]

[0133] 또한, 상기 광개시제는, 광활성을 향상시키기 위해서 광증감제와 병용해도 좋다. 광증감제로서는, 예를 들면, 안트라센 유도체, 티오크산톤 유도체를 들 수 있다.

[0134] 또한, 중합개시제의 배합 비율은, 유기 일렉트로닉스용 재료의 전체 중량에 대해서 0.1중량%로부터 10중량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.2중량%로부터 8중량%의 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.5에서 5중량%의 범위인 것이 특히 바람직하다. 중합개시제의 배합 비율이 0.1중량% 미만이면 적층화가 곤란하게 되는 경향이 있고, 10중량%를 넘으면 소자특성이 저하하는 경향이 있다.

[0135] 또한, 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료에는, 전기특성을 조정하기 위해서, 상기 폴리머 또는 올리고머 이외에, 탄소재료를 더 배합할 수도 있다.

[0136] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료를 이용하여 유기 일렉트로닉스 소자 등에 이용되는 각종의 층을 형성하기 위해서는, 예를 들면, 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료를 포함하는 용액을, 예를 들면, 잉크젯법, 캐스트법, 침지법, 볼록판 인쇄, 오목판 인쇄, 오프셋 인쇄, 평판 인쇄, 볼록판 반전 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등의 인쇄법, 스핀 코팅법 등의 공지 방법으로 소망의 기체(基體)상에 도포한 후, 광조사나 가열 처리 등에 의해 폴리머 또는 올리고머의 중합반응을 진행시켜, 도포층의 용해도를 변화(경화)시키는 것에 의해서 행할 수 있다. 이와 같은 작업을 반복함으로써 고분자형의 유기 일렉트로닉스 소자나 유기 EL 소자의 다층화를 도모하는 것이 가능하게 된다.

[0137] 상기와 같은 도포 방법은, 통상, -20~+300℃의 온도범위, 바람직하게는 10~100℃, 특히 바람직하게는 15~50℃에서 실시할 수 있고, 또한, 상기 용액에 이용하는 용매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 클로로포름, 염화메틸렌, 디클로로에탄, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 아니솔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸셀로솔브아세테이트 등을 들 수 있다.

[0138] 또한, 상기 광조사에는, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프, 형광등, 발광다이오드, 태양광 등의 광원을 이용할 수 있다. 또한, 상기 가열 처리는, 핫플레이트상이나 오븐 내에서 행할 수 있고, 0~+300℃의 온도범위, 바람직하게는 20~250℃, 특히 바람직하게는 80~200℃에서 실시할 수 있다.

[0139] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료는, 단독으로 유기 일렉트로닉스 소자의 기능재료로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료는, 단독으로 유기 EL 소자의 정공주입층, 정공수송층, 전자블록층, 발광층, 정공블록층, 전자수송층, 전자주입층으로서 사용할 수 있다. 더욱이, 여러 가지의 첨가제를 첨가시킨 상태에서도 유기 일렉트로닉스 소자나 유기 EL 소자에 사용할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면, 유기 EL 소자의

발광층에 이용한다면 Ir이나 Pt 등의 중심금속을 포함하는 금속착체 등이, 정공주입층, 정공수송층에 이용한다면 트리페닐아민 유도체, 테트라시아노퀴노디메탄 등의 전자수용체, 여러 가지의 산화제가 사용 가능하다.

[0140] 본 발명의 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 EL 소자는, 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료를 포함하는 층을 구비하는 것이면 좋고, 그 구조 등은 특별히 한정되지 않는다. 또, 유기 EL의 일반적인 구조는, 예를 들면, 미국 특허 제4,539,507호나 미국 특허 제5,151,629호 등에 개시되어 있는 것이 있고, 또한, 폴리머 함유의 유기 EL 소자에 관해서는, 예를 들면, 국제공개 WO제90/13148호나 유럽특허공개 제0443861호 등에 개시되어 있다. 이들은 통상, 전극의 적어도 1개가 투명인 캐소드(음극)와 애노드(양극)와의 사이에, 일렉트로루미네센트층(발광층)을 포함하는 것이다. 더욱이, 1개 이상의 전자주입층 및/또는 전자수송층이 일렉트로루미네센트층(발광층)과 캐소드와의 사이에 삽입되고 있는 것, 1개 이상의 정공주입층 및/또는 정공수송층이 일렉트로루미네센트층(발광층)과 양극과의 사이에 삽입 되어 있는 것도 있다.

[0141] 상기 캐소드 재료로서는, 예를 들면, Li, Ca, Mg, Al, In, Cs, Ba, Mg/Ag, LiF, CsF 등의 금속 또는 금속합금인 것이 바람직하다. 애노드로서는, 투명 기체(예를 들면, 유리 또는 투명 폴리머)상에, 금속(예를 들면, Au) 또는 금속 도전율을 가지는 다른 재료, 예를 들면, 산화물(예를 들면, ITO:산화인듐/산화주석)을 사용할 수도 있다.

[0142] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료는, 전술한 바와 같이, 유기 일렉트로닉스 소자의 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 하여 사용할 수 있지만, 특히 유기 EL 소자의 정공주입층, 정공수송층, 발광층으로서 이용하는 것이 바람직하고, 정공주입층, 정공수송층으로서 이용하는 것이 보다 바람직하고, 정공수송층으로서 이용하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 이들 층의 막두께는, 특별히 한정되지 않지만, 10~100nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~60nm, 더욱 바람직하게는 20~40nm이다.

발명의 효과

[0143] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료는, 안정적 또한 용이하게 박막을 형성 할 수 있고, 또한 중합반응에 의해서 용해도가 변화하기 때문에, 유기 박막층의 다층화를 용이하게 행할 수 있고, 그러므로, 유기 일렉트로닉스 소자, 특히 고분자형 유기 EL 소자의 발광 효율이나 발광 수명, 또한 생산성을 향상시키는데 있어서 극히 유용한 재료이다.

도면의 간단한 설명

[0144] 도 1은 다층화된 유기 EL 소자의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 2는 모노머 합성예 1에서 합성한 모노머 A의 1H-NMR 스펙트럼이다.

도 3은 모노머 합성예 2에서 합성한 모노머 B의 1H-NMR 스펙트럼이다.

도 4는 올리고머 합성예 2에서 합성한 올리고머 B의 겔침투 크로마토그램이다.

도 5는 실시예 1과 비교예 1의 유기 EL 소자의 휘도-전류효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예 1과 비교예 1의 유기 EL 소자의 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2의 유기 EL 소자의 휘도-전류효율 특성 그래프이다.

도 8은 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2의 유기 EL 소자의 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

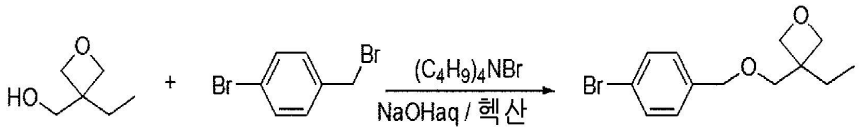
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0145] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 설명하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0146] <중합 가능한 치환기를 가지는 모노머의 합성예>

[0147] (모노머 합성예 1)

[0148] [화27]

[0149] 

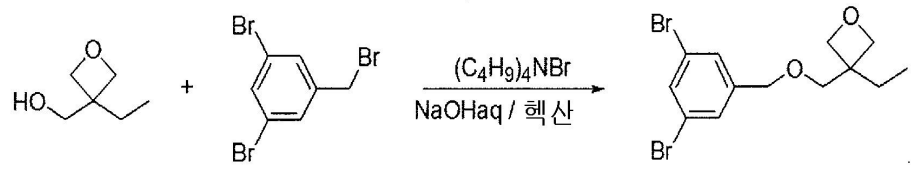
[0150] 둥근바닥 플라스크에, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄(50mmol), 4-브로모벤질브로미드(50mmol), n-헥산(200ml), 테트라부틸암모늄브로미드(2.5mmol), 50중량% 수산화나트륨 수용액(36g)을 가하고, 질소하, 70℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온(25℃)까지 냉각 후, 물 200mL를 가하고, n-헥산으로 추출했다. 용매 증류제거 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 감압증류에 의해서 정제하고, 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A를 무색 오일상으로 하여 9.51g 얻었다. 수율 67중량%.

[0151] 1H-NMR(300MHz, CDCl3, δ ppm);0.86(t, J=7.5Hz, 3H), 1.76(t, J=7.5Hz, 2H), 3.57(s, 2H), 4.39(d, J=5.7Hz, 2H), 4.45(d, J=5.7Hz, 2H), 4.51(s, 2H), 7.22(d, J=8.4Hz, 2H), 7.47(d, J=8.4Hz, 2H)。

[0152] 도 2에, 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A의 1H-NMR 스펙트럼을 나타냈다.

[0153] (모노머 합성예 2)

[0154] [화28]

[0155] 

[0156] 둥근바닥 플라스크에, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄(5mmol), 3,5-디브로모벤질브로미드(5mmol), n-헥산(20ml), 테트라부틸암모늄브로미드(0.25mmol), 50중량%수산화나트륨 수용액(3.6g)을 가하고, 질소하, 70℃에서 6시간 가열 교반했다. 실온(25℃)까지 냉각 후, 물 20mL를 가하고, 톨루엔으로 추출했다. 용매 증류제거 후, 실리카겔컬럼크로마토그래피에 의해서 정제하고, 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 B를 무색 고체로서 1.75g 얻었다. 수율 96중량%

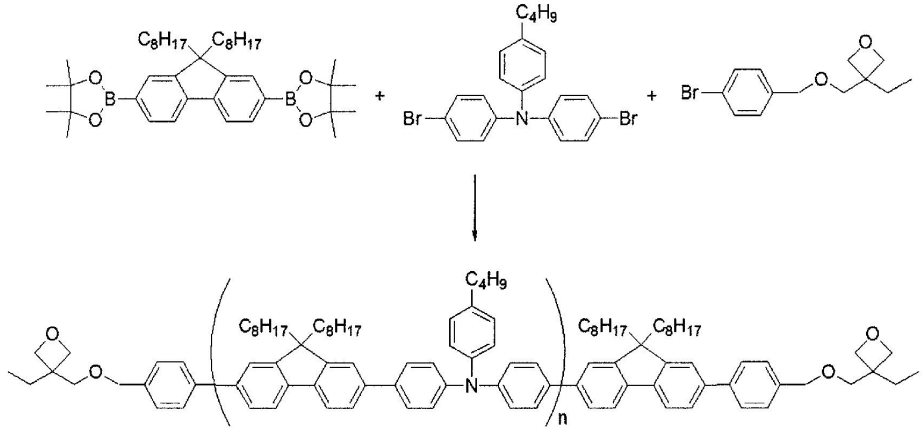
[0157] 1H-NMR(300MHz, CDCl3, δ ppm);0.88(t, J=7.5Hz, 3H), 1.78(t, J=7.5Hz, 2H), 3.59(s, 2H), 4.40(d, J=5.7Hz, 2H), 4.48(d, J=5.7Hz, 2H), 4.49(s, 2H), 7.41(m, 2H), 7.59(m, 1H)。

[0158] 도 3에, 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 B의 1H-NMR 스펙트럼을 나타냈다.

[0159] <올리고머의 합성>

[0160] (올리고머 합성예 1)

[0161] [화29]



[0162]

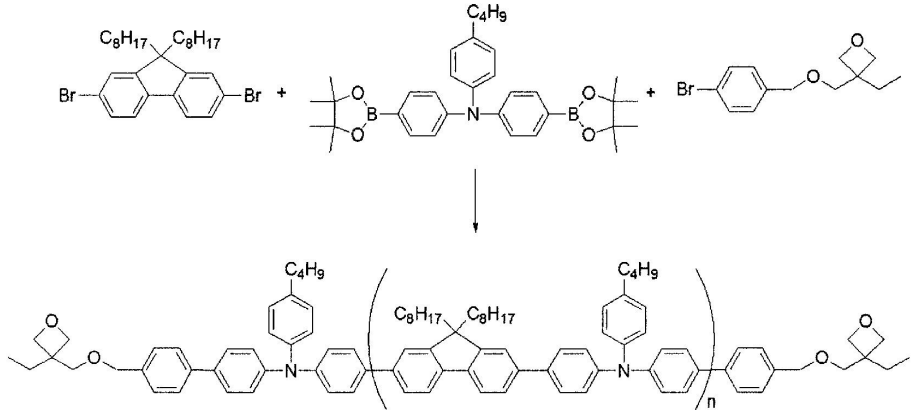
[0163] 밀폐 가능한 불소수지제 용기에, 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(0.4mmol), 4,4'-디브로모-4"-n-부틸트리페닐아민(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 넣고, 질소 분위기하, 밀폐 용기 중, 마이크로파를 조사하여 90℃, 2시간 가열 교반했다. 반응 용액을 메탄올/물 혼합용매(9:1)에 따르고, 석출한 폴리머를 여별했다. 재침전을 2회 반복하여 행하여 정제하고, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 A를 얻었다. 얻어진 올리고머 A의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 4652, 다분산도는 1.83이었다.

[0164] (올리고머 합성예 2)

[0165] 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(0.4mmol), 4,4'-디브로모-4"-n-부틸트리페닐아민(0.24mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.32mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 B를 얻었다. 얻어진 올리고머 B의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 3456, 다분산도는 1.48이었다. 도 4에, 올리고머 B의 겔침투크로마토그램을 나타냈다.

[0166] (올리고머 합성예 3)

[0167] [화30]

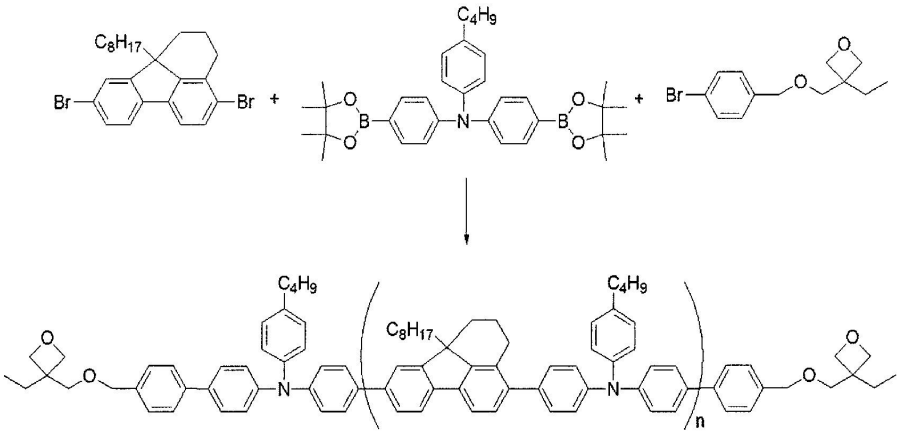


[0168]

[0169] 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-4"-n-부틸트리페닐아민(0.4mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 C를 얻었다. 얻어진 올리고머 C의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 3065, 다분산도는 1.46이었다.

[0170] (올리고머 합성예 4)

[0171] [화31]

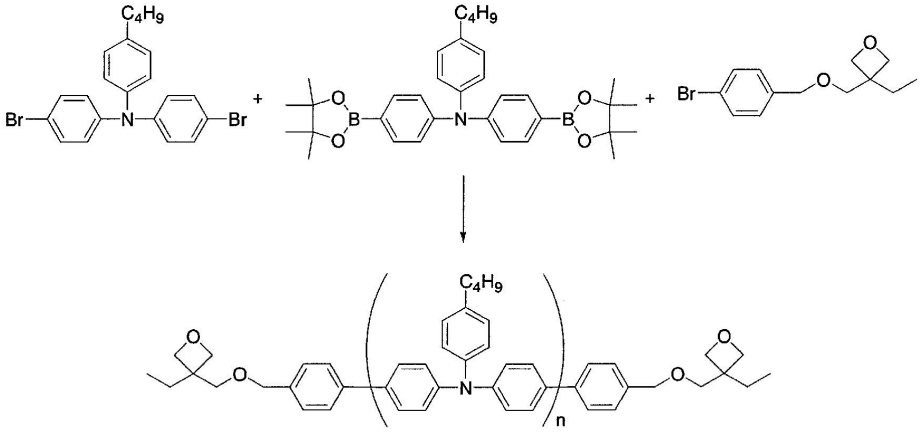


[0172]

[0173] 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-4"-n-부틸트리페닐아민(0.4mmol), 4,9-디브로모-10b-옥틸-1,2,3,10b- 테트라히드로플루오란텐(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 D를 얻었다. 얻어진 올리고머 D의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 2886, 다분산도는 1.83이었다.

[0174] (올리고머 합성예 5)

[0175] [화32]

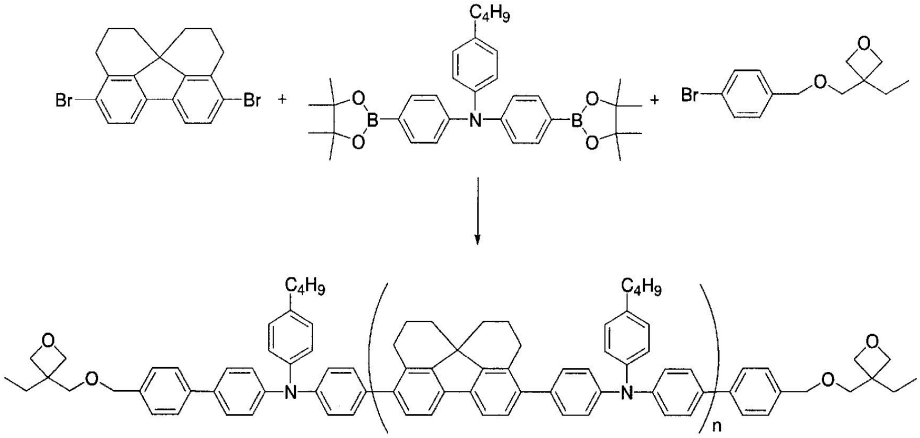


[0176]

[0177] 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-4"-n-부틸트리페닐아민(0.4mmol), 4,4'-디브로모-4"-n-부틸트리페닐아민(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 E를 얻었다. 얻어진 올리고머 E의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 2856, 다분산도는 1.54이었다.

[0178] (올리고머 합성예 6)

[0179] [화33]

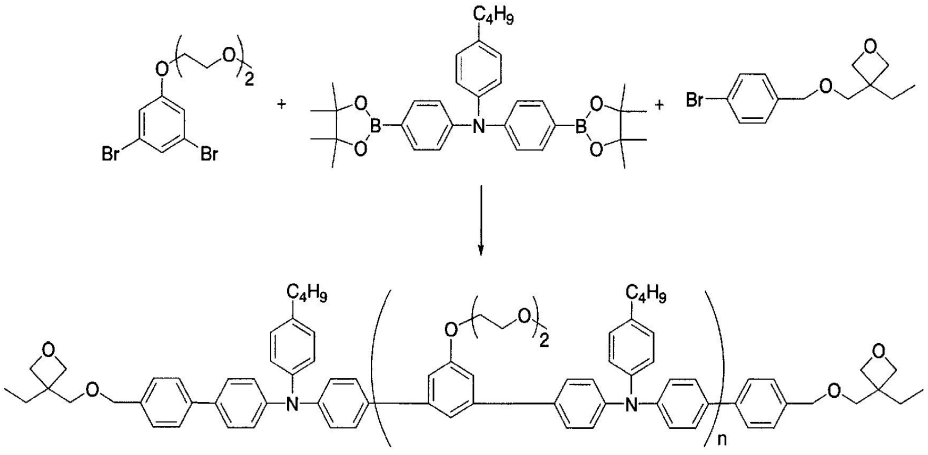


[0180]

[0181] 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-4"-n-부틸트리페닐아민(0.4mmol), 6,13-디브로모펜타시클로[12.3.1.1,10,1411,5,9]-노나데카-5,7,9(19),10,12,14(19)-헥사엔(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 F를 얻었다. 얻어진 올리고머 F의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 4830이었다.

[0182] (올리고머 합성예 7)

[0183] [화34]

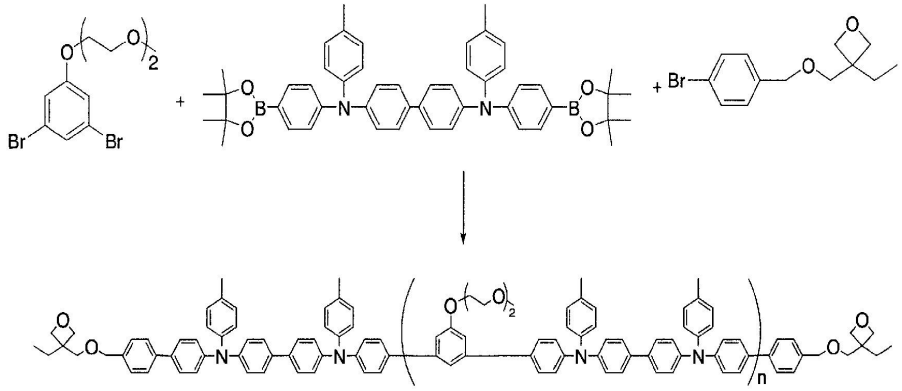


[0184]

[0185] 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-4"-n-부틸트리페닐아민(0.4mmol), 1,3-디브로모-5-[2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시]-벤젠(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 G를 얻었다. 얻어진 올리고머 G의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 4010이었다.

[0186] (올리고머 합성예 8)

[0187] [화35]

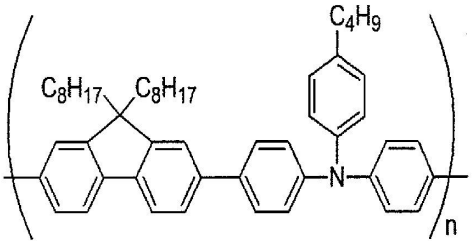


[0188]

[0189] N^4,$N^{4'}$-비스-[4-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란-2-일)-페닐]-N^4,$N^{4'}$-디-p-톨릴-비페닐-4,4'-디아민(0.4mmol), 1,3-디브로모-5-[2-(2-메톡시-에톡시)-에톡시]-벤젠(0.32mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지고 또한 정공수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 H를 얻었다. 얻어진 올리고머 H의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 4120이었다.

[0190] <비교 폴리머 합성예>

[0191] [화36]

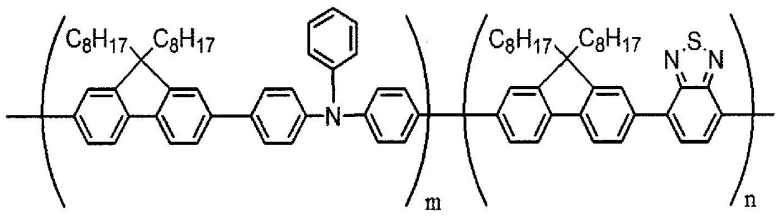


[0192]

[0193] 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(0.4mmol), 4,4'-디브로모-4"-n-부틸트리페닐아민(0.4mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.004mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 중합 가능한 치환기를 가지지 않고, 정공수송성을 가지는 반복 단위만으로 이루어지는 비교 폴리머 A를 얻었다. 얻어진 비교 폴리머 A의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 60,216이었다.

[0194] <발광 폴리머 합성예>

[0195] [화37]



[0196]

[0197] 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌(0.4mmol), 4,4'-디브로모트리페닐아민(0.08mmol), 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸(0.32mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.004mmol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3ml), Aliquat336(0.4mmol), 아니솔(4ml)을 이용하여, 올리고머 합성예 1과 동일한 방법으로 합성을 행하여, 황색 발광 폴리머를 얻었다.

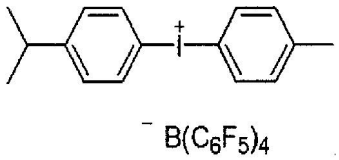
[0198] <유기 EL 소자의 제작>

[0199] (실시예 1)

[0200] ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판상에, PEDOT:PSS 분산액(슈탈크·비텍크사제, CH8000 LVW233)을 4000rpm으로 스핀 도포하여, 핫플레이트상에서 공기 중 200℃/10분 가열건조하여 정공주입층(40nm)을 형성했다. 이후의 실험은 건조 질소 환경하에서 행했다.

[0201] 그 다음에, 정공주입층상에, 상기 올리고머 합성예 1에서 얻은 올리고머 A(4.4mg), 하기 화학식

[0202] [화38]



[0203]

[0204] 로 표시되는 광개시제(0.13mg), 톨루엔(1.2ml)을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 스핀 코트한 후, 메탈할라이드 램프를 이용하여 광조사(3J/㎠)하고, 핫플레이트상에서 180℃, 60분간 가열하여 경화시켜, 정공수송층(40nm)을 형성했다.

[0205] 그 다음에, 정공수송층상에, 상기 발광 폴리머 합성예에서 얻은 황색 발광 폴리머의 톨루엔 용액(1.5중량%)을 3000rpm으로 스핀 코트하고, 핫플레이트상에서 80℃, 5분간 가열하여, 폴리머 발광층(막두께 100nm)을 형성했다. 또, 정공수송층과 발광층은 서로 용해하지 않고 적층할 수 있었다.

[0206] 더욱이, 얻어진 유리 기판을 진공증착기 중으로 옮겨, 상기 발광층상에 Ba(막두께 3nm), Al(막두께 100nm)의 순서로 전극을 형성했다.

[0207] 전극 형성 후, 대기 개방하는 일 없이, 건조 질소 환경 중으로 기판을 이동하고, 0.7mm의 무알칼리 유리에 0.4mm의 흠집을 넣은 봉지 유리와 ITO 기판을, 광경화성 에폭시 수지를 이용하여 접합시키는 것에 의해 봉지를 행하여, 다층구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제작했다. 이후의 실험은 대기 중, 실온(25℃)에서 행했다.

[0208] 상기에서 얻은 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 결과, 약 5V에서 황색 발광이 관측되고, 휘도 6000cd/㎡에 있어서의 전류효율은 5.4cd/A이었다. 또, 전류전압 특성은 휴렛 팩커드사제의 미소전류계 4140B로 측정 하고, 발광 휘도는 포토리서치사제의 휘도 합계 프리챠드1980B를 이용하여 측정 했다.

[0209] 또한, 수명 특성으로서 0.5mA의 정전류를 인가하면서 탑콘사제 BM-7로 휘도를 측정하고, 휘도가 초기 휘도(1000cd/㎡)로부터 반감하는 시간을 측정한 결과, 30시간이었다.

[0210] (비교예 1)

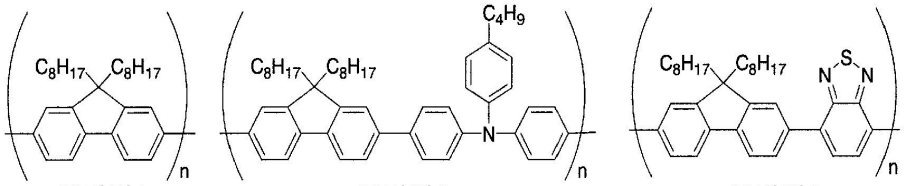
[0211] 정공수송층을 형성하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다. 이 유기 EL 소자에 전압을 인가한 결과, 약 5V에서 황색 발광이 관측되고, 휘도 6000cd/㎡에 있어서의 전류효율은 2.8cd/A이며, 실시예 1의 쪽이 1.9배 높은 효율이 얻어졌다. 또한, 수명 특성을 측정한 결과, 1.5시간에서 휘도가 반감하고, 실시예 1의 쪽이 20배 장수명이었다. 도 5에는, 실시예 1과 비교예 1의 유기 EL 소자의 휘도-전류효율 특성을, 도 6에는, 실시예 1과 비교예 1의 유기 EL 소자의 수명 특성을 나타냈다.

[0212] (실시예 2)

[0213] 건조 질소 환경하, ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판상에, 상기 올리고머 합성예 1에서 얻은 올리고머 A(4.4mg), 실시예 1에서 이용한 광개시제(0.13mg), 톨루엔(500㎕)을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 스핀 코트했다. 그 다음에, 메탈할라이드 램프를 이용하여 광조사(3J/㎠)하고, 핫플레이트상에서 120℃에서 15분간, 180℃에서 60분간 가열하여 경화시켜, 정공주입층(50nm)을 형성했다.

[0214] 그 다음에, 정공주입층상에, 하기 구조식으로 표시되는 폴리머 1(75중량부), 폴리머 2(20중량부) 및 폴리머 3(5중량부)으로 이루어지는 혼합물의 톨루엔 용액(1.0중량%)을 3000rpm으로 스핀 코트하고, 핫플레이트상에서 80℃, 5분간 가열 하여, 폴리머 발광층(막두께 80nm)을 형성했다. 또, 정공주입층과 발광층은 서로 용해하는 일 없이 적층할 수 있었다. 더욱이, 실시예 1과 동일하게 Ba/Al 전극의 형성, 봉지를 행하여 고분자형 유기 EL 소자를 제작했다.

[0215] [화39]

[0216] 

[0217] 상기에서 얻은 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 결과, 약 4V에서 녹색발광이 관측되고, 휘도 5000cd/㎡에 있어서의 전류효율은 12.1cd/A이었다. 또한, 수명 특성으로서, 휘도가 초기 휘도(2000cd/㎡)로부터 반감 하는 시간을 측정한 결과, 25시간이었다.

[0218] (실시예 3)

[0219] 정공주입층 재료로서, 올리고머 A 대신에 상기 올리고머 합성예 5에서 얻은 올리고머 E를 이용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 작성했다. 또, 이 경우에도 정공주입층과 발광층은 서로 용해하는 일 없이 적층할 수 있었다.

[0220] 이 유기 EL 소자의, 휘도 5000cd/㎡에 있어서의 전류효율은 10.4cd/A이었다. 또한, 수명 특성으로서, 휘도가 초기 휘도(2000cd/㎡)로부터 반감하는 시간을 측정 한 결과, 25시간이었다.

[0221] (비교예 2)

[0222] ITO를 1.6㎜ 폭으로 패터닝한 유리 기판상에, PEDOT:PSS 분산액(슈탈크·비텍크사제, CH8000 LVW233)을 4000rpm으로 스핀 코트하고, 핫플레이트상에서 공기 중 200℃/10분 가열건조하여 정공주입층(40nm)을 형성했다. 이후, 실시예 2와 동일하게 하여 발광층의 형성, Ba/Al 전극의 형성, 봉지를 행하여, 유기 EL 소자를 작성했다.

[0223] 이 유기 EL 소자의, 휘도 5000cd/㎡에 있어서의 전류효율은 6.8cd/A이었다. 또한, 수명 특성으로서, 휘도가 초기 휘도(2000cd/㎡)로부터 반감하는 시간을 측정한 결과, 17시간이었다.

[0224] 실시예 2, 3 및 비교예 2의 결과를 정리하면, 실시예 2 및 3의 유기 EL 소자의 전류효율은, 비교예 2의 그것에 대하여, 각각 1.78배, 1.53배 고효율이었다. 또한, 실시예 2 및 3의 유기 EL 소자의 수명은, 비교예 2의 그것에 대하여, 모두 1.47배 장수명이었다. 도 7에는, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2의 유기 EL 소자의 휘도-전류효율 특성을, 도 8에는, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 2의 유기 EL 소자의 수명 특성을 나타낸다.

[0225] <다층 박막 구조 제작예>

[0226] (실시예 4)

[0227] 실시예 1에 있어서 정공수송층을 형성하는데 이용한 도포 용액을, 석영 기판상에 3000rpm으로 스핀 코트한 후, 메탈할라이드 램프를 이용하여 광조사(3J/㎠) 하여, 핫플레이트상에서 180℃, 60분간 가열하여 경화시켜, 제 1층을 제작했다. 이 제1층의 막두께를 촉침식 단차계(AMBIOS사제 XP-2)로 측정한 결과, 40nm이었다.

[0228] 그 다음에, 실시예 1에서 이용한 황색 발광 폴리머의 톨루엔 용액을 3000rpm으로 스핀 코트하고, 핫플레이트상에서 80℃, 5분간 가열하고, 폴리머 발광층(막두께 100nm)을 형성했다. 촉침식 단차계로 총 막두께를 측정한 결과, 140nm이고, 제1층이 잔존하고 있는 것이 확인되었다.

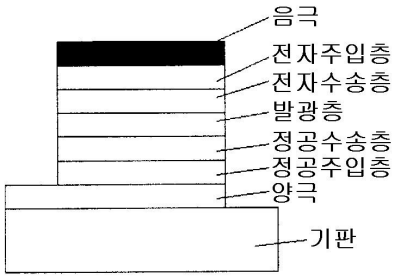
[0229] (비교예 3)

[0230] 상기에서 얻은 비교 폴리머 A(4.4mg), 실시예 1에서 이용한 광개시제(0.13mg), 톨루엔(1.2ml)을 혼합한 도포 용액을, 석영 기판상에 3000rpm으로 스핀 코트한 후, 메탈할라이드 램프를 이용하여 광조사(3J/㎠)하고, 핫플레이트상에서 180℃, 60분간 가열하여, 제1층을 제작했다. 이 제1층의 막두께는 40nm이었다.

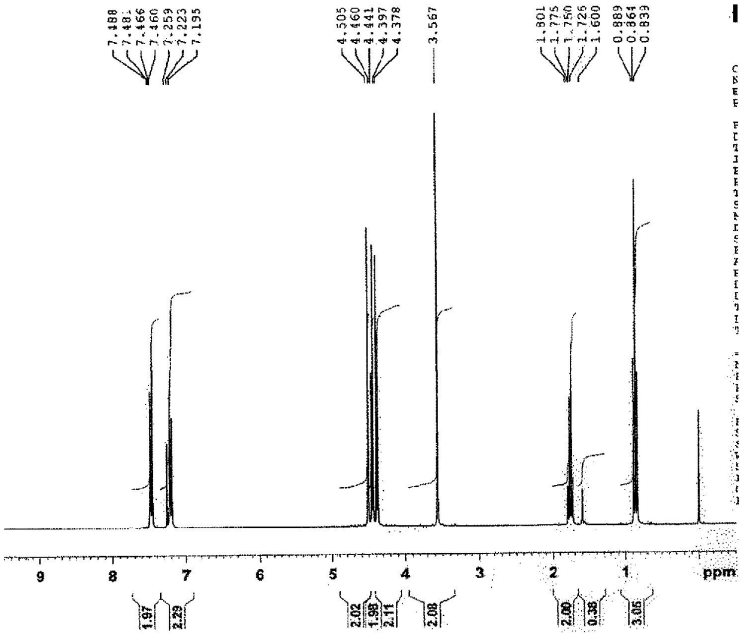
[0231] 그 다음에, 실시예 1에서 이용한 황색 발광 폴리머의 톨루엔 용액을 3000rpm으로 스핀 코트하고, 핫플레이트상에서 80℃, 5분간 가열하여, 폴리머 발광층(막두께 100nm)을 형성했다. 총 막두께를 측정한 결과, 100nm이었다. 즉, 비교예 3에서는, 제1층이 용해하고, 다층구조를 제작할 수 없었다.

도면

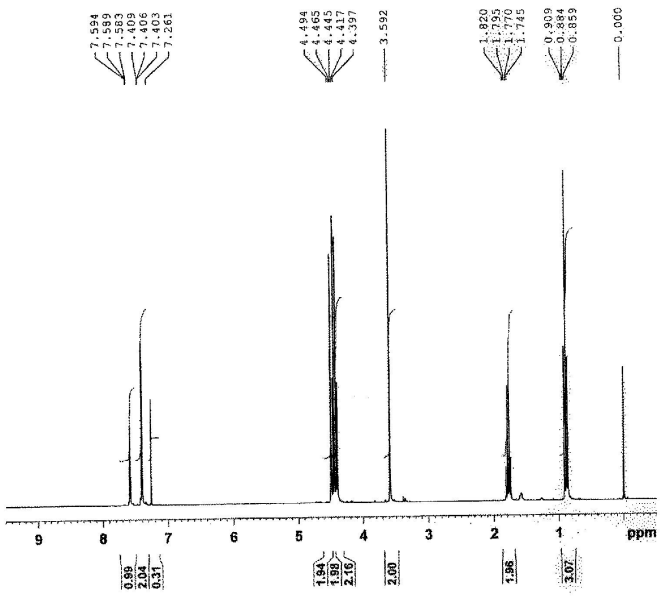
도면1


음극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
양극
기판

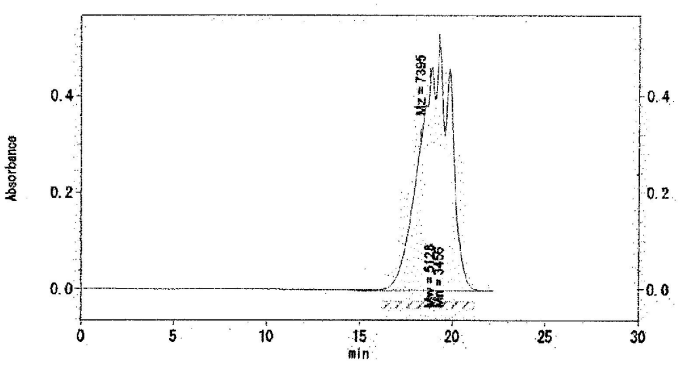
도면2


7.488
7.481
7.466
7.460
7.259
7.223
7.135
4.505
4.460
4.441
4.397
4.378
3.567
1.901
1.775
1.750
1.725
1.600
0.889
0.864
0.839
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm
1.97
2.29
2.02
1.98
2.11
2.06
2.00
0.38
3.06

도면3



도면4

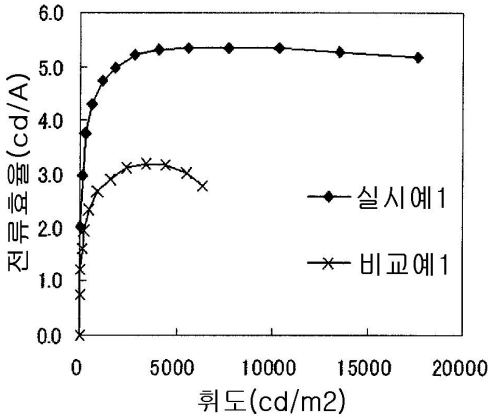


SEC Summary information

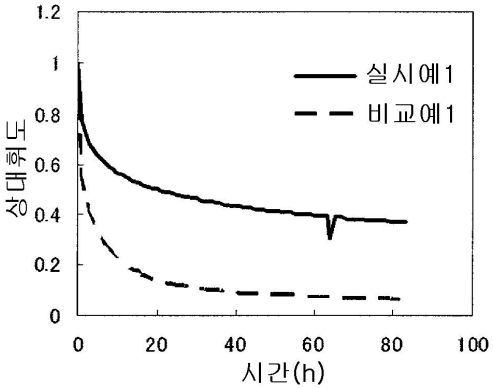
UV-VIS 2

Processing Start Time(min) =	16.158
Processing Stop Time(min) =	21.194
Number of Slices =	302
Weight Average Molecular Weight =	5128
Number Average Molecular Weight =	3456
Z Average Molecular Weight =	7395
Z+1 Average Molecular Weight =	9970
Polydispersity index =	1.484
Peak Molecular Weight =	3469
Z Average / Weight Average =	1.442
Z+1 Average / Weight Average =	1.944

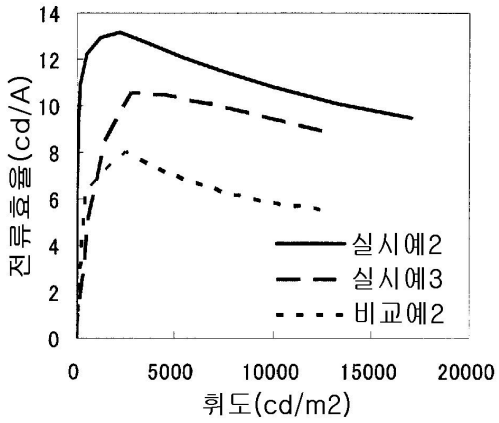
도면5


6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
전류효율(cd/A)
0
5000
10000
15000
20000
휘도(cd/m2)
실시예1
비교예1

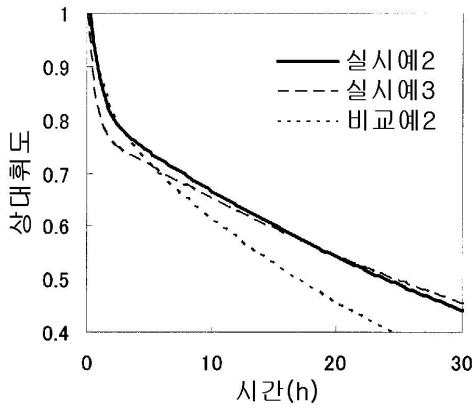
도면6


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
상대휘도
0
20
40
60
80
100
시간(h)
실시예1
비교예1

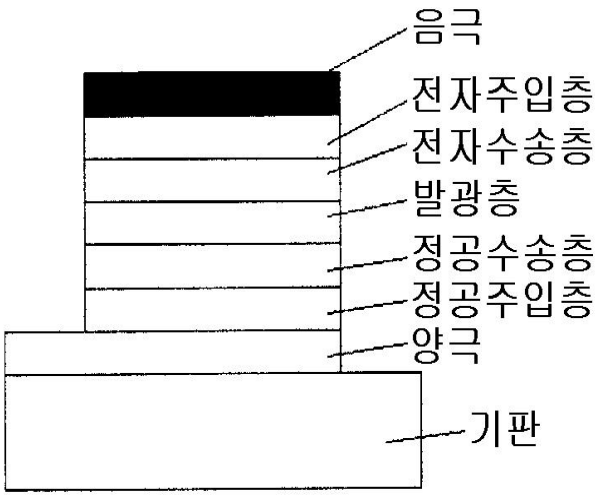
도면7


14
12
10
8
6
4
2
0
전류효율(cd/A)
0
5000
10000
15000
20000
휘도(cd/m2)
실시예2
실시예3
비교예2

도면8



专利名称(译)	标题：有机电子材料，有机电子器件和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101256301B1	公开(公告)日	2013-04-18
申请号	KR1020117003569	申请日	2007-07-17
[标]申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社 日立有限公司布什化成抓		
申请(专利权)人(译)	日立有限公司布什化成抓		
当前申请(专利权)人(译)	日立有限公司布什化成抓		
[标]发明人	HOSHI YOUSUKE 호시요우스케 FUNYUU SHIGEAKI 후뉴우시게아키 MORISHITA YOSHII 모리시타요시이		
发明人	호시요우스케 후뉴우시게아키 모리시타요시이		
IPC分类号	C09K11/06 C09K C08G H01L H01L51/50 C08G61/12		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0043 H01L51/5048 C09K2211/1483 H01L51/0039 C08G73/026 H01B1/128 H01L51/5088		
优先权	2006196780 2006-07-19 JP 2007016898 2007-01-26 JP		
其他公开文献	KR1020110036119A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种可以容易地形成多层结构的有机电子材料。本发明的另一个目的是提供一种有机电子器件和有机EL器件，其表现出比迄今为止所实现的更好的发光效率和更好的发光寿命。为了实现这些目的，提供了一种有机电子材料，该材料包括具有至少一个可聚合取代基的聚合物或低聚物和空穴传输重复单元。