



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월30일
(11) 등록번호 10-1140500
(24) 등록일자 2012년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7012242
(22) 출원일자(국제) 2004년11월17일
심사청구일자 2009년08월24일
(85) 번역문제출일자 2006년06월20일
(65) 공개번호 10-2006-0121215
(43) 공개일자 2006년11월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/017440
(87) 국제공개번호 WO 2005/051047
국제공개일자 2005년06월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00391882 2003년11월21일 일본(JP)
JP-P-2003-00404721 2003년12월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP07033717 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
반도 카가쿠 가부시키가이샤
일본국 효고켄 고베시 추오구 미나토지마 미나미
마찌 4초메 6반 6고
(72) 발명자
아카시 노부다카
일본 효고켄 고베시 효고구 메이와도리 3-2-15
시로타 야스히코
일본 오사카후 도요나카시 다이코쿠쵸 3-5-7
(74) 대리인
강승옥, 김진희

전체 청구항 수 : 총 6 항

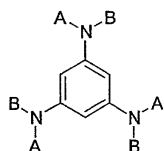
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기 전자 기능 재료와 그 이용

(57) 요약

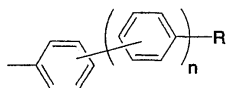
본 발명은, 하기 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함하고, 사이클릭 볼타모그램에서, 소인 속도 20 mV/초에서의 50회 사이클릭 곡선의 피크 전류의 편차가 피크 전류의 평균값의 $\pm 10\%$ 이내인 것을 특징으로 하는 유기 전자 기능 재료에 관한 것이다:

화학식 I



[식 중, A 및 B는 하기 화학식 II로 표시되는 기이며, 동일하거나 상이할 수 있다.

화학식 II



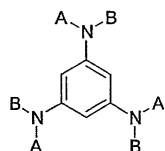
(식 중, R은 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 5 또는 6의 시클로알킬기를 나타내고, n은 0, 1, 2 또는 3임)]

특허청구의 범위

청구항 1

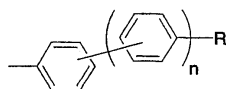
하기 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함하고, 사이클릭 볼타모그램에서, 소인 속도 20 mV/초에서의 50회 사이클릭 곡선의 피크 전류의 편차가 피크 전류의 평균값의 $\pm 10\%$ 이내인 것을 특징으로 하는 유기 전자 기능 재료:

화학식 I



[식 중, A 및 B는 하기 화학식 II로 표시되는 기이며, 동일하거나 상이할 수 있다.

화학식 II



(식 중, R은 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 5 또는 6의 시클로알킬기를 나타내고, n은 0, 1, 2 또는 3임. 단, A에 있어서의 n과 B에 있어서의 n이 동시에 0인 경우는 없음.)]

청구항 2

제1항에 있어서, 기 A가 말단의 페닐기에 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 5 또는 6의 시클로알킬기를 갖는 비페닐기 또는 터페닐기이며, 기 B가 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 5 또는 6의 시클로알킬기를 갖는 페닐기인 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함하는 것인 유기 전자 기능 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 트리스(아릴아미노)벤젠류가 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠인 유기 전자 기능 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재한 유기 전자 기능 재료를 포함하는 정공 수송제.

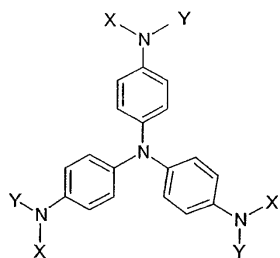
청구항 5

제4항에 기재한 정공 수송제를 포함하는 정공 수송층을 구비하는 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제4항에 기재한 정공 수송제를 포함하는 정공 수송층 및 하기 화학식 III으로 표시되는 트리스[4-(N,N-디아릴아미노)페닐]아민류를 포함하는 정공 주입층을 포함하는 정공 주입층을 구비하고 있는 유기 전계발광 소자:

화학식 III



식 중, X 및 Y는 아릴기이며, 동일하거나 상이할 수 있다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전자 기능 재료와 그 이용에 관한 것이며, 자세히는, 특히 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함하고, 반복적인 산화 환원의 안정성에 우수하며, 따라서, 예컨대 정공 수송체로서 적합하게 이용할 수 있는 유기 전자 기능 재료와, 그 이용, 예컨대 그와 같은 유기 전자 기능 재료를 포함하는 상기 정공 수송체와, 더 나아가서는 그 정공 수송체를 포함하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 광-전자 변환 기능과 가역적인 산화 환원 기능을 가지며, 그 자체로 무정질막을 형성할 수 있는 유기 화합물을 전자 기능 재료, 예컨대 정공 수송체로서 이용한 발광 소자나 반도체 등의 여러 가지 전자 디바이스가 주목 받고 있다. 이러한 유기 화합물로 이루어지는 무정질막을 얻기 위해서는, 예컨대 일본 특허 공개 평11-174707호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리카보네이트와 같은 바인더 수지와 이 유기 화합물을 유기 용제에 용해하고, 도포, 건조하여 무정질막을 형성하는 방법이나, 또한 예컨대 일본 특허 공개 평08-291115호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 상온에서 그 자체로 무정질막을 형성할 수 있는 소위 「스타버스트」 분자라고 불리는 다핵 방향족 제3급 아민류의 경우에는 이것을 기판상에 증착시켜 무정질막을 형성하는 방법 등이 알려져 있다.

[0003] 이러한 방법 중, 바인더 수지를 이용하는 방법에 의하면 형성된 무정질막에서, 이 유기 화합물이 바인더 수지에 의해 희석되어 있는 동시에, 그 영향을 받기 때문에 본래의 전자 기능 재료의 기능을 충분히 발휘할 수 없다. 또한, 바인더 수지의 도움을 빌려 상온에서 안정적인 무정질막을 형성할 수 있더라도, 그 저분자량 유기 화합물 자체, 유리 전이 온도가 낮고, 내열성이 뒤떨어지며, 무정질막의 안정성이나 수명에 있어서 문제가 있다.

[0004] 이러한 사정하에 전술한 바와 같이, 상기 「스타버스트」 분자라고 불리는 다핵 방향족 제3급 아민류는 상온에서 그 자체로 무정질막을 형성할 수 있기 때문에 유기 전자 기능 재료로서 주목받고 있다. 이 「스타버스트」 분자는 그 분자 구조로부터 3개의 군, 즉 트리페닐아민 골격의 것(트리페닐아민류), 트리아미노벤젠 골격의 것(트리아미노벤젠류) 및 트리페닐벤젠 골격의 것(트리페닐벤젠류)으로 크게 대별된다.

[0005] 트리페닐아민류로서는 일본 특허 공개 평01-224353호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노) 트리페닐아민(TDATA)이나 4,4',4"-트리스(N-페닐-N-m-톨릴아미노)트리페닐아민(m-MTDATA)이 알려져 있고, 또한 일본 특허 공개 평08-291115호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 4,4',4"-트리스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]트리페닐아민(2-TNATA) 등도 알려져 있다(특히 문헌 2 참조). 이들의 트리페닐아민류는 산화 환원이 가역적이며, 무정질막을 증착법에 의해 형성할 수 있지만, TDATA나 m-MTDATA는 내열성에 문제가 있고, TNATA는 110℃ 전후의 유리 전이 온도를 갖기 때문에 내열성에는 우수하지만, 결정화되기 쉽기 때문에 무정질막의 안정성에 문제가 있다.

[0006] 트리페닐벤젠류로서는 「밴드?테크니컬?레포트」, 제2호, 제9 내지 18 페이지(1998년)에 기재되어 있는 바와 같이, 1,3,5-트리스(4-N,N-디페닐아미노페닐)벤젠(TDAPB)이나 1,3,5-트리스(4-(N-톨릴-N-페닐아미노페닐)벤젠(MTDAPB)이 알려져 있다(비특허 문헌 1 참조). 이들 트리페닐벤젠류는 무정질막을 형성하고, 0.6 내지 0.7 V의 산화 전위를 갖지만, 산화 환원이 불가역이기 때문에 정공 수송체와 같은 전자 기능 재료로서의 실용성이 부족

하다. 한편, 트리아미노벤젠류로서는 1,3,5-트리스(N-메틸페닐-N-페닐아미노)벤젠(MTDAB)이 알려져 있다. 이들의 산화 전위는 0.6 내지 0.7 V이지만, 산화 환원이 불가역이기 때문에, 마찬가지로 유기 전자 기능 재료로서의 실용성이 부족하다.

[0007] 또한, 본 발명자들은 산화 환원이 가역적이며, 산화 전위가 0.5 내지 0.7 V의 범위에 있고, 내열성이 우수하며, 증착에 의해 무정질막을 형성할 수 있는 유기 화합물로서 1,3,5-트리스[N-(p-메틸페닐)-N-(1-나프틸)]아미노벤젠(p-MTPNAB)이나 1,3,5-트리스[N-(p-메틸페닐)-N-(4-비페닐)]아미노벤젠(p-MTPBAB)(일본 특허 출원 2003-079441)을 제안하고 있다.

[0008] 이들의 p-MTPNAB나 p-MTPBAB는 산화 환원이 가역적으로서, 산화 전위도 높고, 유리 전이점도 각각 87℃ 및 98℃로 높지만, 산화 환원을 반복하였을 때에 산화 곡선의 피크에서의 전류가 저하하는 경향이 있기 때문에 유기 전자 기능 재료로서의 성능의 안정성이나 내구성이 충분하지 않을 우려가 있다.

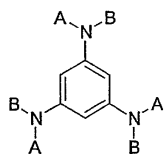
[0009] 한편, 비페닐 골격을 갖는 다핵 방향족 제3급 아민류로 이루어지는 정공 수송제도 종래부터 알려져 있다. 이와 같은 다핵 방향족 제3급 아민류로서, 예컨대 일본 특허 공개 평10-090256호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]비페닐(TPD)이 알려져 있고, 예컨대 일본 특허 공개 평05-234681호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 등이 알려져 있다. 그러나, 이들을 정공 수송제로서 이용하여 이루어지는 유기 전계발광 소자는 이를 작동시키기 위해 높은 구동 전압을 필요로 한다.

[0010] 본 발명은, 유기 전자 기능 재료에서의 전술한 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 광-전자 변환 기능을 가지며, 산화 환원이 가역적으로서 그 자체로 무정질막을 형성할 수 있고, 유리 전이 온도가 높기 때문에 반복적인 산화 환원에서도 피크 전류값의 변화가 적으며, 따라서 안정성에 우수한 유기 전자 기능 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

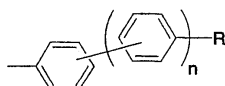
[0011] 본 발명에 의하면, 하기 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함하고, 사이클릭 볼타모그램에서, 소인(Sweep) 속도 20 mV/초에서의 50회 사이클릭 곡선의 피크 전류의 편차가 피크 전류의 평균값의 $\pm 10\%$ 이내인 것을 특징으로 하는 유기 전자 기능 재료가 제공된다:

화학식 I



[0012] [식 중, A 및 B는 하기 화학식 II로 표시되는 기이며, 동일하거나 상이할 수 있다.

화학식 II



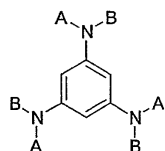
[0014] (식 중, R은 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 5 또는 6의 시클로알킬기를 나타내고, n은 0, 1, 2 또는 3임)]

[0016] 또한, 본 발명에 의하면 상기 유기 전자 기능 재료를 포함하는 정공 수송제와, 이러한 정공 수송제를 포함하는 정공 수송층을 갖는 유기 전계발광 소자가 제공된다.

실시예

[0024] 본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료는, 하기 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함한다.

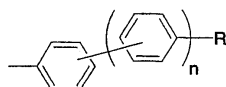
[0025] 화학식 I



[0026]

[0027] [식 중, A 및 B는 하기 화학식 II로 표시되는 기이며, 동일하거나 상이할 수 있다.

[0028] 화학식 II



[0029]

[0030] (식 중, R은 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 5 또는 6의 시클로알킬기를 나타내고, n은 0, 1, 2 또는 3임)]

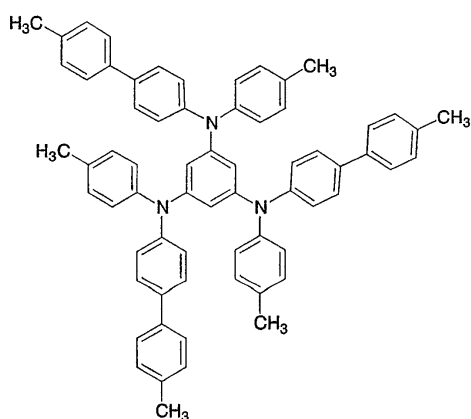
[0031] 따라서, 상기 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류에서, 기 A 및 B는 상기 알킬기 또는 시클로알킬기를 갖는 페닐기, 말단의 페닐기에 상기 알킬기 또는 시클로알킬기를 갖는 비페닐기, 말단의 페닐기에 상기 알킬기 또는 시클로알킬기를 갖는 터(ter)페닐기 또는 말단의 페닐기에 상기 알킬기 또는 시클로알킬기를 구비하는 쿼터(quarter)페닐기로서, 기 A 및 B는 서로 동일하더라도 좋고, 또한 서로 다르더라도 좋다.

[0032] 특히, 본 발명에 의하면, 상기 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류는 기 A가 말단의 페닐기의 파라 위치에 상기 알킬기 또는 시클로알킬기를 갖는 비페닐기이며, 기 B가 파라 위치에 상기 알킬기 또는 시클로알킬기를 갖는 페닐기인 것이 바람직하고, 이러한 트리스(아릴아미노)벤젠류를 포함하는 유기 전자 기능 재료는 산화 환원의 가역성, 산화 전위 및 내열성의 점에서 밸런스에 우수하다.

[0033] 본 발명에서 상기 알킬기는, 예컨대 메틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실기이며, 직쇄형이라도 분기쇄형이라도 좋다. 또한, 시클로알킬기는 시클로펜틸 또는 시클로헥실기이다.

[0034] 이러한 트리스(아릴아미노)벤젠류 중에서도 본 발명에 의하면, 하기 화학식 IV로 표시되는 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠으로 이루어지는 유기 전자 기능 재료가 반복적인 산화 환원에 대한 안정성에 우수하기 때문에 여러 가지의 전자 디바이스에서, 정공 수송체로서 적합하게 이용할 수 있다:

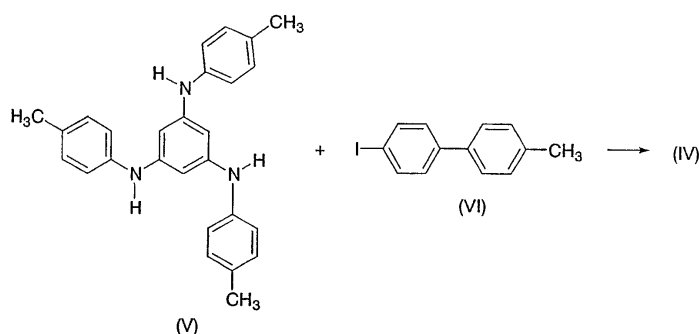
화학식 IV



[0035]

[0036] 이러한 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠은 다음의 반응식 1에 도시하는 바와 같이, 예컨대 1,3,5-트리스(p-톨릴)아미노벤젠(V)과 4-요오드-4'-메틸비페닐(VI)을 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다:

반응식 1



[0037]

[0038]

본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료는 이와 같이, 트리스(아릴아미노)벤젠류에서, 각각의 아릴아미노기에서의 각각의 아릴기의 말단의 화학적인 활성점, 바람직하게는 페닐기의 파라 위치의 탄소 원자를 상기 알킬기 또는 시클로알킬 등과 같은 안정적인 치환기로 치환하며, 소위 캡핑함으로써, 「스타버스트」 분자의 하나인 트리스(아릴아미노)벤젠류의 산화 환원성, 높은 산화 전위, 높은 유리 전이점을 확보한 후에, 반복적인 산화 환원에 대한 내구성을 부여하고, 이렇게 하여 반복적인 산화 환원에서, 피크 전류의 변화를 적게 하는 것에 성공한 것이며, 여러 가지의 전자 디바이스에서, 안정적으로 내구성이 있는 유기 전자 기능 재료로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0039]

유기 전계발광 소자는 저전압 직류 구동, 고효율, 고휘도를 가지며, 또한 박형화되기 때문에 백라이트나 조명 장치 외에, 디스플레이 장치로서 최근, 그 실용화가 진행되고 있다.

[0040]

이 유기 전계발광 소자는 일례를 도 1에 도시하는 바와 같이, 예컨대 유리로 이루어지는 투명 기판(1)상에 ITO 막(산화인듐-산화주석막)과 같은 투명 전극으로 이루어지는 양극(2)이 밀착하여 적층, 지지되어 있고, 이 투명 전극상에 정공 주입층(3a), 정공 수송층(3), 발광층(4) 및 금속 또는 그 화합물로 이루어지는 음극(5)이 이 순서로 적층되어 이루어지는 것이다. 상기 양극과 음극은 외부의 전원(6)에 접속되어 있다. 경우에 따라서는 정공 주입층(3a)은 생략되더라도 좋고, 또한 발광층과 음극 사이에 전자 수송층을 적층하더라도 좋으며, 또한 양극과 정공 수송층 사이에 도전성 고분자층(버퍼층)을 적층하더라도 좋다. 이외에도 여러 가지 구성으로 한 유기 전계발광 소자가 알려져 있다.

[0041]

본 발명에 의한 유기 전계발광 소자는 전술한 화학식 I로 표시되는 트리스(아릴아미노)벤젠류를 정공 수송제로 하는 정공 수송층을 갖는 점에 특징이 있는 것으로, 그 적층 구조는 특별히 한정되는 것이 아니다. 정공 수송층의 막 두께는 통상, 10 내지 200 nm 정도이다.

[0042]

전술한 바와 같은 적층 구조를 갖는 유기 전계발광 소자에서는, 상기 정공 수송층은 양극에 밀착되어 있고, 이 양극으로부터 정공을 발광층에 수송하는 동시에, 전자를 블록하고, 한편 전자 수송층은 음극에 밀착되어 있으며, 이 음극으로부터 전자를 발광층에 수송하고, 발광층에서 음극으로부터 주입한 전자와 양극으로부터 발광층에 주입한 정공이 재결합할 때에 발광이 발생하며, 이것이 투명 전극(양극)과 투명 기판을 통해 외부에 방사된다.

[0043]

본 발명에 의한 유기 전계발광 소자에서는, 상기 정공 수송층 이외의 층, 즉 투명 기판, 양극, 발광층, 전자 수송층 및 음극은 종래부터 알려져 있는 것이 적절히 이용된다. 따라서, 양극으로서는, 예컨대 산화인듐-산화주석(ITO)이나 산화주석-산화인듐 등으로 이루어지는 투명 전극이 이용되고, 음극에는 알루미늄, 마그네슘, 인듐, 은 등의 단체 금속이나 이들의 합금, 예컨대 Al-Mg 합금, Ag-Mg 합금 등이나, 금속 화합물로 이루어지는 전극이 이용되며, 투명 기판으로서는 통상, 유리 기판이 이용된다.

[0044]

발광층에는, 예컨대 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄(Alq_3)이 이용되고, 그 막 두께는 통상, 10 내지 200 nm의 범위이다. 또한, 전자 수송층의 막 두께도 통상, 10 내지 200 nm의 범위이며, 도전성 고분자층을 포함할 때는 그 막 두께도 통상, 10 내지 200 nm의 범위이다.

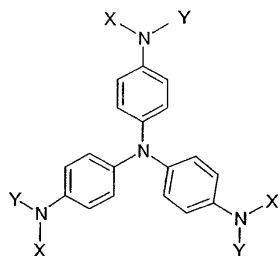
[0045]

본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료를 정공 수송제로서 이용하는 경우, 양극과 정공 수송층 사이의 에너지 갭을 작게 하고, 양극으로부터 정공 수송층으로의 정공의 수송을 용이하게 하기 때문에 종래부터 알려져 있는 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 정공 주입제로서 이용하여 이루어지는 정공 주입층을 양극과 정공 수송층 사이에 설치

하더라도 좋다.

[0046] 또한, 본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료는 이것을 정공 수송체로서 이용하는 동시에, 하기 화학식 III으로 표시되는 트리스[4-(N, N-디아릴아미노)페닐]아민류와 병용함으로써, 보다 낮은 구동 전압에 의해 높은 휘도를 나타내는 유기 전계발광 소자를 얻을 수 있다:

화학식 III



[0047]

[0048] 식 중, X 및 Y는 아릴기이며, 동일하거나 상이할 수 있다.)

[0049] 즉, 본 발명에 의하면, 유기 전계발광 소자에서, 상기 화학식 III으로 표시되는 트리스[4-(N, N-디아릴아미노)페닐]아민류를 정공 주입체로 하는 정공 주입층과 본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료를 정공 수송체로 하는 정공 수송층을 적층함으로써, 얻어지는 유기 전계발광 소자의 전압-휘도 특성을 더 개선할 수 있다.

[0050] 또한, 필요에 따라 본 발명에 의하면, 유기 전계발광 소자에서, 상기 화학식 III으로 표시되는 트리스[4-(N, N-디아릴아미노)페닐]아민류와 본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료의 균일한 혼합물을 정공 수송체로 하는 정공 수송층을 형성하더라도 좋다.

[0051] 상기 화학식 III으로 표시되는 트리스[4-(N, N-디아릴아미노)페닐]아민류에서, X 및 Y는 아릴기로서, 서로 동일하거나 다르더라도 좋고, 그와 같은 아릴기의 구체예로서, 예컨대 페닐기, o-, m- 또는 p-톨릴기, 1 또는 2-나프틸기, 4-p-비페닐기, 4-p-터페닐기 등을 들 수 있다.

[0052] 따라서, 상기 트리스[4-(N, N-디아릴아미노)페닐]아민류의 구체예로서, 전술한 바와 같이, 예컨대 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(TDATA), 4,4',4"-트리스(N-페닐-N-m-톨릴아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]트리페닐아민(2-TNATA) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0053] 실시예

[0054] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 전혀 없다.

[0055] 실시예 1

[0056] (1,3,5-트리스(p-톨릴)아미노벤젠의 조제)

[0057] 플로로글루시놀 11.8 g, p-톨루이딘 50 g 및 요오드 0.5 g를 300 mL 용량의 3구 플라스크에 넣고, 질소 분위기 하에서 150℃로 가열 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응 혼합물을 메탄올, 헥산, 메탄올의 순으로 세정하고, 건조시켜 약간 붉은 기가 많은 고체로 하여 목적으로 하는 1,3,5-트리스(p-톨릴)아미노벤젠 31.9 g을 얻었다. 수율은 86.5%이었다.

[0058] (1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠(p-MBTAB)의 조제)

[0059] 1,3,5-트리스(p-톨릴)아미노벤젠 2.0 g, 4-요오드-4'-메틸비페닐 7.0 g, 탄산칼륨 6.9 g, 구리 가루 1 g 및 18-크라운-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-헥사옥사시클로옥타데칸) 0.7 g을 반응 용제 메시틸렌 15 mL와 함께 100 mL 용량의 유리 플라스크에 넣고, 질소 분위기하에 170℃로 15 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응 혼합물을 톨루엔 추출하고, 이 톨루엔 용액을 실리카겔 크로마토그래피로 하여 반응 생성물을 분취하였다. 이 반응 생성물을 재결정으로 정제한 후, 승화 정제하여 목적으로 하는 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠(P-MBTAB)을 얻었다. 수율은 15.6%이었다.

[0060] 원소 분석값(%):

[0061]

C

H

N

[0062]

계산값

88.89

6.40

4.71

[0063]

측정값

88.69

6.55

4.76

[0064]

질량분석: 892(M⁺)

[0065]

시차 주사 열량 측정(DSC)

[0066]

시료로서, p-MBTAB 약 5 mg을 칭량하고, 시차 주사 열량 측정 장치중에서 한번 용해시킨 후, 50℃/분의 속도로 실온까지 냉각하였지만, 시료는 결정화되지 않고, 무정질 유리상이 되었다. 다음에, 알루미늄판을 참조로 하여 승온 속도 5℃/분으로 열 특성을 측정하였다. DSC 차트를 도 2에 도시하는 바와 같이, 유리 전이점(Tg)은 103.4℃, 결정화 온도(Tc)는 138.7℃와 180.1℃이며, 융점은 277.9℃이었다.

[0067]

사이클릭 볼타메트리(CV):

[0068]

p-MBTAB를 디클로로메탄에 용해시켜 10⁻³M 농도로 조정하였다. 지지 전해질로서 (n-C₄H₉)₄ NC1O₄(0.1M)을 이용하고, 참조 전극으로서 Ag/Ag⁺를 이용하여 스캔 속도 20 mV/초로써 산화 환원 특성을 측정하였다. 도 3에 도시하는 바와 같이, 산화 곡선의 피크 전위와 환원 곡선의 피크 전위의 평균값으로서 정의되는 산화 전위는 0.49V(vs Ag/Ag⁺)이고, 50회의 반복 측정에서, 산화 환원에 가역성을 가지며, 또한 산화 곡선 피크 전류의 평균값이 2.565×10⁻⁶A, 최대값이 2.596×10⁻⁶A, 최소값이 2.533×10⁻⁶A이고, 편차는 겨우 ± 1.21%로 안정되어 있으며, 반복 산화 환원에 의한 성능 저하가 매우 적은 것이 확인되었다.

[0069]

비교예 1

[0070]

(1,3,5-트리스(1-나프틸)아미노벤젠의 조제)

[0071]

플로로글루시놀 4.4 g, 1-나프틸아민 25 g 및 요오드 0.5 g을 100 mL 용량의 3구 플라스크에 넣고, 질소 분위기하에 140℃로 4 시간 가열 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응 혼합물을 메탄올, 헥산, 메탄올의 순으로 세정하고, 건조시켜 약간 붉은 기가 많은 고체로 하여 목적으로 하는 1,3,5-트리스(1-나프틸)아미노벤젠 4.4 g을 얻었다. 수율은 25%이었다.

[0072]

(1,3,5-트리스[N-(4-비페닐)-N-(1-나프틸)아미노]벤젠(TBNAB)의 조제)

[0073]

1,3,5-트리스(1-나프틸)아미노벤젠 2.0 g, 4-요오드 비페닐 5.0 g, 탄산칼륨 3.7 g, 구리 가루 2 g 및 18-크라운-6(1,4,7,10,13,16-헥사옥사시클로옥타데칸) 0.3 g을 반응 용제 메틸렌 10 mL와 함께 100 mL 용량의 유리 플라스크에 넣고, 질소 분위기하에 170℃로 17 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응 혼합물을 톨루엔 추출하고, 이 톨루엔 용액을 실리카 겔 크로마토그래피로 하여 반응 생성물을 분취하였다. 이 반응 생성물을 톨루엔/헥산 혼합 용매로부터 재결정, 건조하고, 또한 승화 정제하여 목적으로 하는 1,3,5-트리스[N-(4-비페닐)-N-(1-나프틸)아미노]벤젠(TBNAB) 1.2 g을 얻었다. 수율은 32%이었다.

[0074]

원소 분석값(%):

[0075]

C

H

N

[0076]

계산값

90.25

5.36

4.39

[0077]

측정값

89.96

5.44

4.32

[0078]

질량 분석: 957(M⁺)

[0079]

시차 주사 열량 측정(DSC)

[0080]

시료로서, TBNAB 약 5 mg을 칭량하고, 시차 주사 열량 측정 장치중에서 한번 용해시킨 후, 50℃/분의 속도로 실온까지 냉각하였지만, 시료는 결정화되지 않고, 무정질 유리상으로 되었다. 다음에, 알루미늄판을 참조로 하여 승온 속도 5℃/분으로 열 특성을 측정하였다. DSC 차트를 도 4에 도시하는 바와 같이, 유리 전이점(Tg)은 130℃, 결정화 온도(Tc)는 204℃, 융점(Tm)은 271℃이었다.

[0081]

사이클릭 볼타메트리(CV):

[0082] TBNAB를 디클로로메탄으로 용해시켜 실시예 1과 마찬가지로 하고, 산화 환원 특성을 측정하였다. 도 5에 도시하는 바와 같이, 산화 전위는 0.6 V(vs Ag/Ag⁺)이고, 50회의 반복 측정에서, 산화 환원에 가역성을 갖지만, 산화 곡선 피크 전류의 평균값이 4.257×10^{-4} A, 최대값이 4.687×10^{-4} A, 최소값이 3.816×10^{-4} A로서, 편차는 $\pm 10.1\%$ 로 큰 것이었다.

[0083] **실시예 2**

[0084] 한 면에 ITO 코팅한 판유리[산요신쿠(주)제]를 아세톤을 이용하는 초음파 세정과 메탄올을 이용하는 증기 세정을 실시한 후, 저압 수은 등을 이용하여 자외선을 10분간 조사하였다. 이 후, 즉시 상기 ITO 코팅상에 각각 진공 증착 장치를 이용하여 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 증착하고, 두께 20 nm의 정공 주입층을 형성한 후, 그 위에 p-MBTAB를 증착하며, 두께 40 nm의 정공 수송층을 형성하였다. 계속해서, 이 정공 수송층 위에 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄(Alq₃)으로 이루어지는 두께 75 nm의 발광층을 형성하고, 또한 그 위에 두께 0.5 nm의 불화리튬층과 두께 100 nm의 알루미늄층을 순차로 증착 적층하며, 음극을 형성하고, 이렇게 하여 유기 전계발광 소자를 얻었다.

[0085] 이 유기 전계발광 소자의 전극간에 전압을 인가하였을 때의 초기의 휘도 1000 cd/m²를 100%로 하고, 그 후의 휘도의 시간 변화를 조사하였다. 결과를 도 6에 도시한다. 또한, 이 유기 전계발광 소자의 전극간에 전압을 인가하여 전압-휘도 특성을 조사하였다. 결과를 도 7에 도시한다.

[0086] **비교예 2**

[0087] 실시예 2에서, p-MBTAB 대신에 1,3,5-트리스(p-N-페닐-N-m-톨릴)아미노페닐)벤젠(m-MTDAPB)을 이용한 것 외에는 마찬가지로 하여 유기 전계발광 소자를 얻었다. 이 유기 전계발광 소자의 전극간에 전압을 인가하였을 때의 초기 휘도 1000 cd/m²를 100%로 하고, 그 후의 휘도의 시간 변화를 조사하였다. 결과를 도 6에 도시한다.

[0088] 결과를 도 6에 도시하는 바와 같이, 본 발명에 의한 p-MBTAB를 정공 수송제로 하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자는 비교를 위하여 m-MTDAPB를 정공 수송제로 하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자에 비해 수명 특성에 우수하다.

[0089] **실시예 3**

[0090] 한 면에 ITO 코팅한 판유리[산요신쿠(주)제]를 아세톤을 이용하는 초음파 세정과 메탄올을 이용하는 증기 세정을 실시한 후, 저압 수은 등을 이용하여 자외선을 10분간 조사하였다. 이 후, 즉시 상기 ITO 코팅상에 각각 진공 증착 장치를 이용하여 4,4',4"-트리스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]트리페닐아민(2-TNATA)을 증착하고, 두께 50 nm의 정공 주입층을 형성한 후, 그 위에 p-MBTAB를 증착하며, 두께 10 nm의 정공 수송층을 형성하였다. 계속해서, 이 정공 수송층 위에 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄(Alq₃)으로 이루어지는 두께 75 nm의 발광층을 형성하고, 또한 그 위에 두께 0.5 nm의 불화리튬층과 두께 100 nm의 Al 층을 순차로 증착 적층하며, 음극을 형성하고, 이렇게 하여 유기 전계발광 소자를 얻었다.

[0091] 이 유기 전계발광 소자의 전극간에 전압을 인가하여 전압-휘도 특성을 조사하였다. 결과를 도 7에 도시한다.

[0092] **비교예 3**

[0093] 실시예 3에서, p-MBTAB 대신에 4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노] 비페닐(α -NPD)을 이용한 것 외는 마찬가지로 하여 유기 전계발광 소자를 얻었다. 이 유기 전계발광 소자의 전극간에 전압을 인가하여 전압-휘도 특성을 조사하였다. 결과를 도 7에 나타낸다.

[0094] **비교예 4**

[0095] 실시예 3에서, 2-TNATA 대신에 구리 프탈로시아닌(CuPC)으로 이루어지는 두께 20 nm의 정공 주입층을 형성하고, 그 위에 p-MBTAB 대신에 α -NPD로 이루어지는 두께 40 nm의 정공 수송층을 형성한 것 외는 마찬가지로 하여 유기 전계발광 소자를 얻었다. 이 유기 전계발광 소자의 전극간에 전압을 인가하고, 이 유기 전계발광 소자에서의 전압-휘도 특성을 조사하였다. 결과를 도 7에 나타낸다.

[0096] 도 7의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명에 의한 p-MBTAB를 정공 수송제로 하는 정공 수송층과 종래부터 알려져 있는 정공 주입제로 이루어지는 정공 주입층을 구비한 유기 전계발광 소자(실시예 2 및 3)는 종래부터 알려져 있는 정공 수송제로 이루어지는 정공 수송층과 종래부터 알려져 있는 정공 주입제로 이루어지는 정공 주

입층을 구비한 유기 전계발광 소자(비교예 3 및 4)에 비해 인가 전압을 동일하게 할 때, 보다 높은 휘도를 갖는다.

산업상 이용 가능성

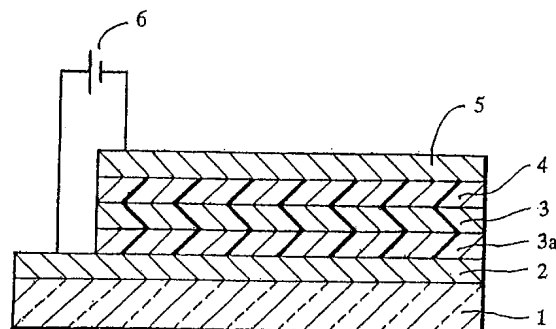
[0097] 본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료는 가역적인 산화 환원성을 가지며, 산화 전위가 높고, 유리 전이점이 높으며, 또한 증착 등에 의해 그 자체로 상온에서 안정적인 무정질막을 형성한 후에 특히, 산화 환원의 가역성을 나타내는 사이클릭 볼타모그램에서, 소인 속도 20 mV/초에서의 50회 사이클릭 곡선의 피크 전류의 편차가 피크 전류의 평균값의 $\pm 10\%$ 이내, 바람직한 형태에 의하면 $\pm 5\%$ 이내로서, 산화 환원의 가역성이 우수하기 때문에 반복적인 산화 환원에서도, 피크 전류의 변화가 적고, 초기 성능을 길게 유지할 수 있으며, 이리하여 여러가지 전자 디바이스, 예컨대 유기 전계발광 소자에서, 정공 수송제와 같은 유기 전자 기능 재료로서 적합하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

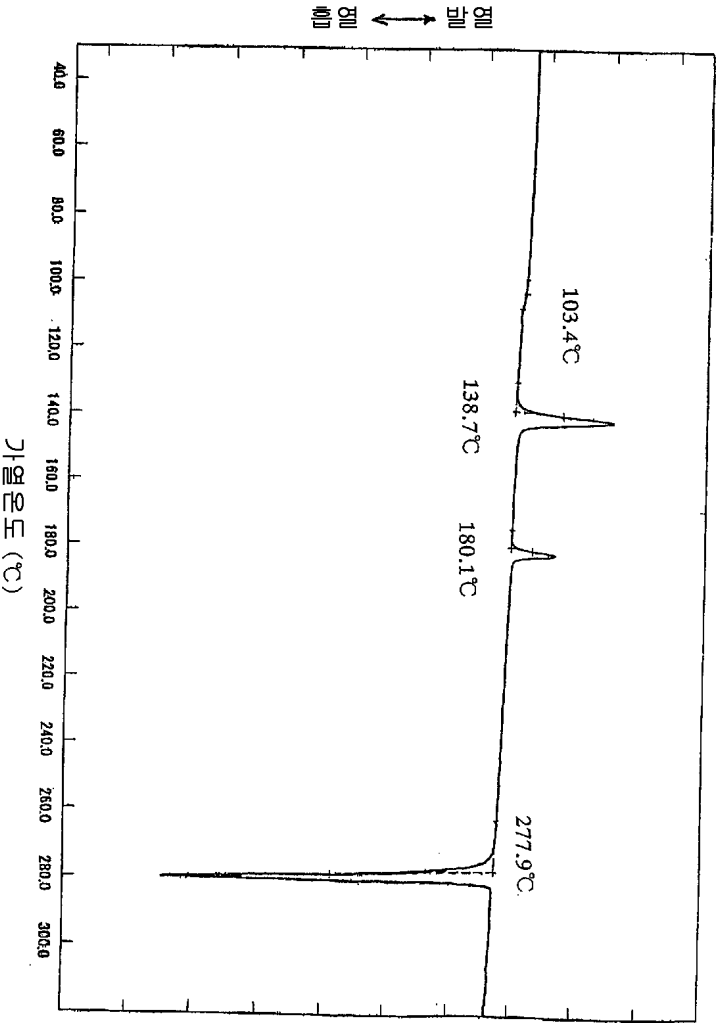
- [0017] 도 1은 유기 전계발광 소자의 일례를 도시하는 단면도이다.
- [0018] 도 2는 본 발명의 유기 전자 기능 재료인 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠(p-MBTAB)의 시차 주사 열량 측정(DSC) 곡선이다.
- [0019] 도 3은 본 발명의 유기 전자 기능 재료인 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠(p-MBTAB) 사이클릭 볼타모그램이다.
- [0020] 도 4는 비교예로서의 유기 전자 기능 재료인 1,3,5-트리스[N-(4-비페닐)-N-(1-나프틸)아미노]벤젠(TBNAB)의 시차 주사 열량 측정(DSC) 곡선이다.
- [0021] 도 5는 비교예로서의 유기 전자 기능 재료인 1,3,5-트리스[N-(4-비페닐)-N-(1-나프틸)아미노] 벤젠(TBNAB)의 사이클릭 볼타모그램이다.
- [0022] 도 6은 본 발명에 의한 1,3,5-트리스[N-(4'-메틸-4-비페닐)-N-(p-톨릴)아미노]벤젠(p-MBTAB)을 포함하는 유기 전자 기능 재료를 정공 수송제로 하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자의 시간-휘도 특성(실시예 2)과, 비교예를 위한 1,3,5-트리스(p-N-페닐-N-m-톨릴)페닐] 벤젠(m-MTDAPB)을 정공 수송제로 하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자의 시간-휘도 특성(비교예 2)을 도시하는 그래프이다.
- [0023] 도 7은 구리 프탈로시아닌을 포함하는 정공 주입층과 본 발명에 의한 유기 전자 기능 재료를 포함하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자(실시예 2), 2-TNATA를 포함하는 정공 주입층과 본 발명에 의한 p-MBTAB를 포함하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자(실시예 3), 2-TNATA를 포함하는 정공 주입층과 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노] 비페닐(α -NPD)을 포함하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자(비교예 3) 및 구리 프탈로시아닌을 포함하는 정공 주입층과 α -NPD를 포함하는 정공 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자(비교예 4) 각각의 전압-휘도 특성을 도시하는 그래프이다.

도면

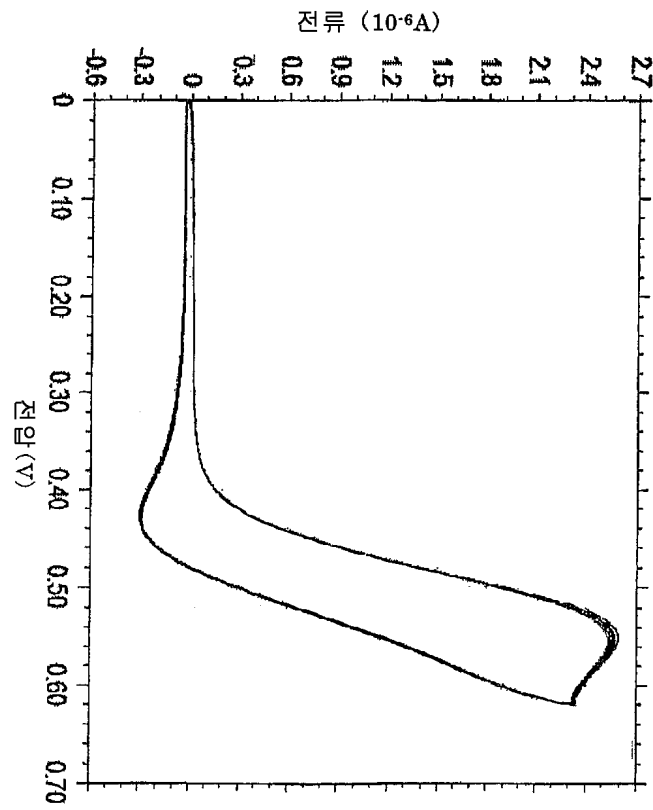
도면1



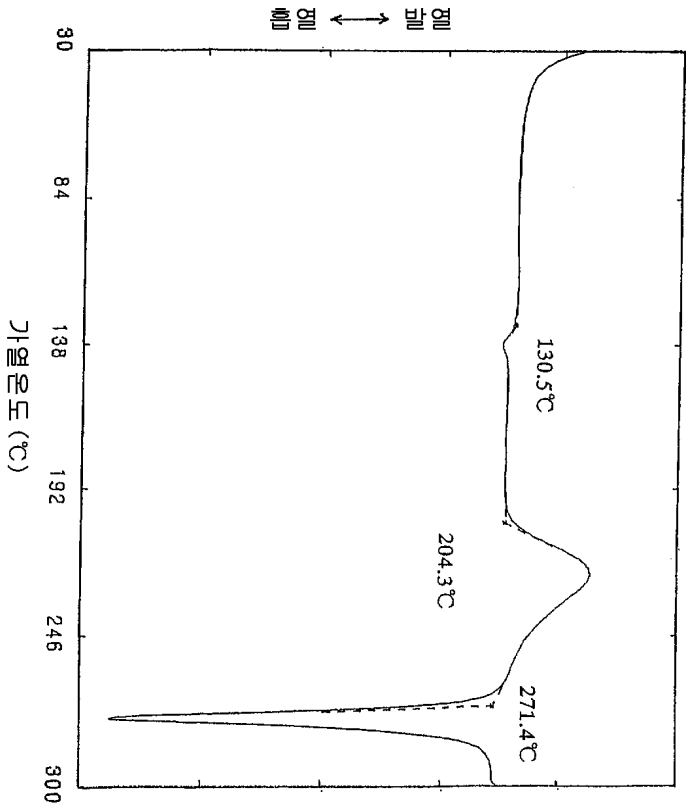
도면2



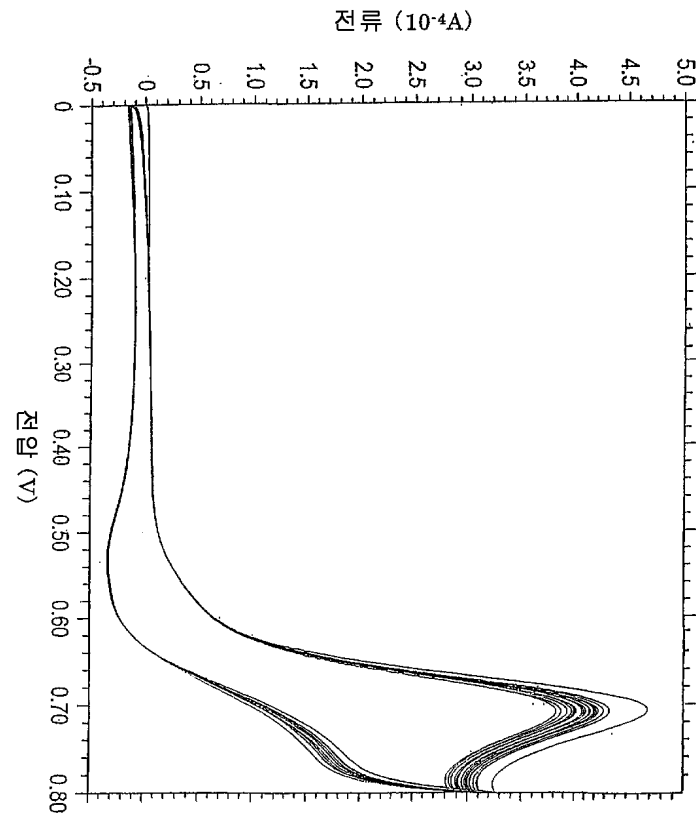
도면3



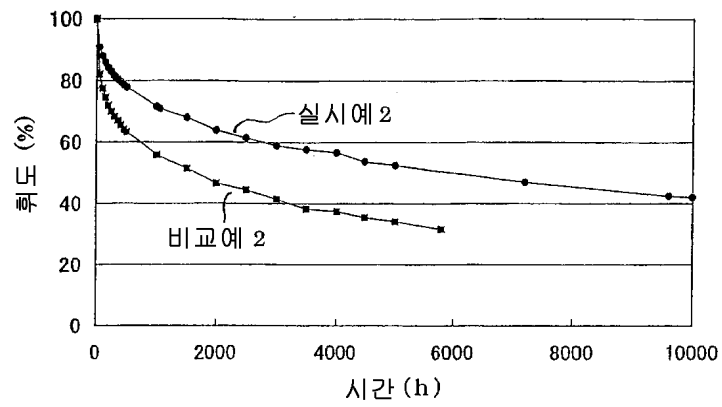
도면4



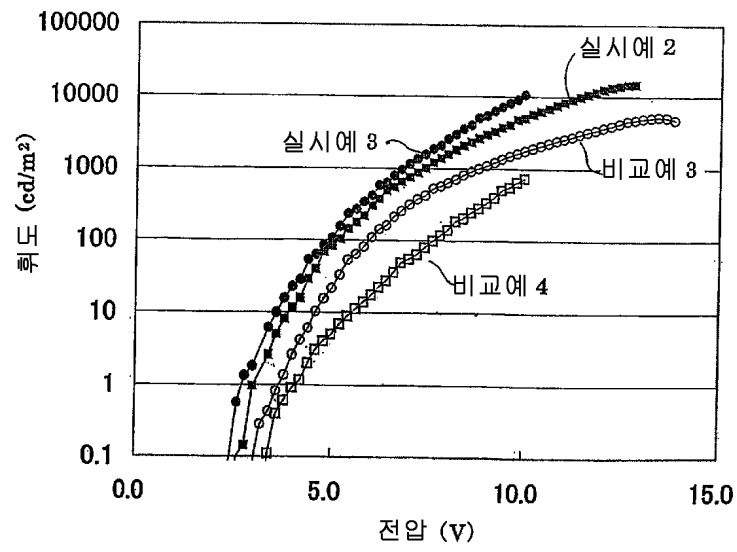
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	发明名称有机电子功能材料及其用途		
公开(公告)号	KR101140500B1	公开(公告)日	2012-04-30
申请号	KR1020067012242	申请日	2004-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	邦多化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	半岛化学 (株) 制		
当前申请(专利权)人(译)	半岛化学 (株) 制		
[标]发明人	AKASHI NOBUTAKA 아카시노부다카 SHIROTA YASUHIKO 시로타야스히코		
发明人	아카시노부다카 시로타야스히코		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0081 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L2251/308 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimjinhoe		
优先权	2003391882 2003-11-21 JP 2003404721 2003-12-03 JP		
其他公开文献	KR1020060121215A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机电子功能材料，其特征在于它含有通式 (I) 的三 (芳基氨基) 苯 (其中A和B是通式： (II) 的基团 (其中R是C1-C6烷基) 或者C5或C6环烷基;并且n是0,1,2或3)，这些基团可以彼此相同或不同)，并且在循环伏安图中，有机电子功能材料表现出峰的偏差。在20mV / s的扫描速率下测量的50循环曲线的电流落在峰值电流的平均值的 $\pm 10\%$ 内。该有机电子功能材料具有光电转换能力，在氧化还原中是可逆的，并且其本身可以形成非晶膜。此外，不仅玻璃化转变温度高，而且即使在反复氧化还原中，峰值电流值的变化也很小，确保稳定性。因此，有机电子功能材料可以适当地用作例如包括有机电致发光器件的各种电子器件中的空穴传输材料。©KIPO & WIPO 2007

