



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월22일

(11) 등록번호 10-1485470

(24) 등록일자 2015년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7028465

(22) 출원일자(국제) 2011년04월20일

심사청구일자 2012년10월30일

(85) 번역문제출일자 2012년10월30일

(65) 공개번호 10-2013-0007640

(43) 공개일자 2013년01월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/059711

(87) 국제공개번호 WO 2011/132702

국제공개일자 2011년10월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-099035 2010년04월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

WO2005089024 A1

WO2008099926 A1

전체 청구항 수 : 총 7 항

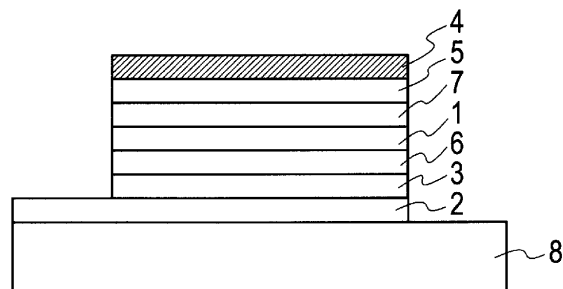
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로닉스 재료, 중합 개시제 및 열중합 개시제, 잉크 조성물, 유기 박막 및 그 제조 방법, 유기 일렉트로닉스 소자, 유기 일렉트로 루미네센스 소자, 조명 장치, 표시 소자, 및 표시 장치

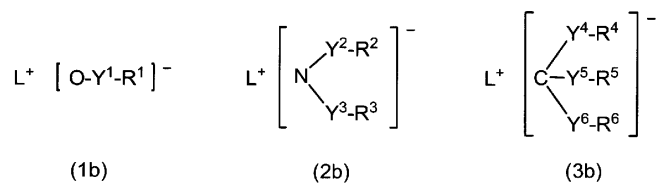
### (57) 요약

전하 수송성 화합물과, 용제에 대한 용해도가 높고 전자 수용성을 가지는 이온성 화합물을 포함하는 유기 일렉트 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



로닉스 재료를 제공한다. 전하 수송성 화합물과 이온성 화합물을 함유하고, 상기 이온성 화합물 중 적어도 하나가 하기 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 화합물 중 어느 1종인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스 재료.



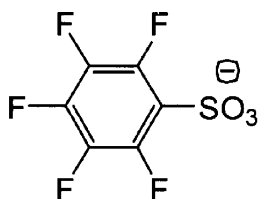
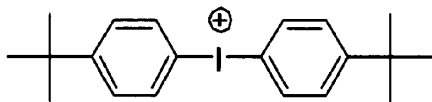
(식 중,  $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ 는 각각 독립적으로 2가의 연결기,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 는 각각 독립적으로, 전자 구인성 유기 치환기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있고, 또한,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ , 또는  $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 는 각각이 결합하여 환상 또는 폴리머상이 될 수도 있음)를 나타낸다.  $\text{L}^+$ 는 1가의 양이온을 나타낸다).

---

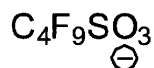
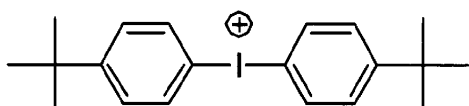
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

전하 수송성 화합물과 이온성 화합물을 함유하고, 상기 이온성 화합물 중 적어도 하나가 하기 이온성 화합물 J 및 K 중 어느 것인, 유기 일렉트로닉스 재료:



### 이온성 화합물 J



### 이온성 화합물 K

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전하 수송성 화합물이, 방향족 아민, 카르바졸 또는 티오펜 화합물을 적어도 하나 포함하는, 유기 일렉트로닉스 재료.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 방향족 아민, 상기 카르바졸 또는 상기 티오펜 화합물이, 폴리머 또는 올리고머인, 유기 일렉트로닉스 재료.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 폴리머 또는 상기 올리고머의 수평균 분자량이, 1,000 이상 100,000 이하인, 유기 일렉트로닉스 재료.

### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 폴리머 또는 상기 올리고머가 하나 이상의 중합 가능한 치환기를 가지는, 유기 일렉트로닉스 재료.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 중합 가능한 치환기가 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 비닐에테르기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 중 어느 하나인, 유기 일렉트로닉스 재료.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 이온성 화합물이 중합 개시제로서 기능하는, 유기 일렉트로닉스 재료.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 일렉트로닉스 재료, 중합 개시제 및 열중합 개시제, 잉크 조성물, 유기 박막 및 그 제조 방법, 유기 일렉트로닉스 소자, 유기 일렉트로 루미네센스 소자(이하, 유기 EL 소자라고 하는 경우도 있음), 조명 장치, 표시 소자, 및 표시 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 유기 일렉트로닉스 소자는, 유기물을 사용하여 전기적인 동작을 행하는 소자이며, 에너지 절약, 저가격, 유연성과 같은 장점을 발휘할 수 있는 것으로 기대되어, 종래의 실리콘을 주체로 한 무기 반도체를 대체할 수 있는 기술로서 주목받고 있다.

[0003] 유기 일렉트로닉스 소자의 일례로서 유기 EL 소자, 유기 광전 변환 소자, 유기 트랜지스터 등을 들 수 있다.

[0004] 유기 일렉트로닉스 소자 중에서도 유기 EL 소자는, 예를 들면, 백열 램프, 가스 충전 램프를 대체하는 것으로서 대면적 솔리드 스테이트(solid-state) 광원 용도로서 주목받고 있다. 또한, 평판 디스플레이(FPD) 분야에 있어서의 액정 디스플레이(LCD)를 대체할 수 있는 가장 유력한 자발광 디스플레이로서도 주목받고 있어, 제품화가 진행되고 있다.

[0005] 최근, 유기 EL 소자의 발광 효율·수명을 개선할 목적으로, 전하 수송성 화합물에 전자 수용성 화합물을 혼합하여 사용하는 시도가 이루어지고 있다.

[0006] 예를 들면, 특허 문헌 1에는, 정공 수송성 고분자 화합물에, 전자 수용성 화합물로서 트리스(4-브로모페닐아미늄헥사클로로안티모네이트)(tris(4-bromophenylaminium hexachloroantimonate): TBPAH)를 혼합함으로써, 저전압 구동이 가능한 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있는 것에 대하여 개시되어 있다.

- [0007] 또한, 특허 문헌 2에는, 정공 수송성 화합물에, 전자 수용성 화합물로서 염화 철(III)( $\text{FeCl}_3$ )을 진공 증착법에 의해 혼합하여 사용하는 것에 대하여 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 특허 문헌 3에는, 정공 수송성 고분자 화합물에, 전자 수용성 화합물로서 트리스(펜타플루오로페닐)보란(tris(pentafluorophenyl)borane : PPB)을, 습식 성막법에 의해 혼합하여 정공 주입층을 형성하는 것에 대하여 개시되어 있다.
- [0009] 이와 같이, 전하 수송성 화합물에 전자 수용성 화합물을 혼합했을 때 생성되는, 전하 수송성 화합물의 라디칼 양이온과 상대 음이온(counter anion)으로 이루어지는 화합물을 생성시키는 것이 중요한 것으로 여겨진다.
- [0010] 또한, 특허 문헌 4에는, 전하 수송막용 조성물로서, 특정한 아미늄 양이온 라디칼로 이루어지는 조성물에 대하여 개시되어 있다.
- [0011] 그러나, 이들 문헌에 있어서, 본 발명에 따른 이온성 화합물을 전자 수용성 화합물로서 이용한 것에 대해서는 기재되어 있지 않다.
- [0012] 한편, 유기 EL 소자는, 사용하는 재료 및 제막 방법에 따라 저분자형 유기 EL 소자, 고분자형 유기 EL 소자의 2종류로 구별된다. 고분자형 유기 EL 소자는, 유기 재료가 고분자 재료에 의해 구성되어 있으며, 진공계에서의 성막이 필요한 저분자형 유기 EL 소자에 비해, 인쇄나 잉크젯 등의 간이 성막이 가능하기 때문에, 향후의 대화면 유기 EL 디스플레이에는 불가결한 소자이다.
- [0013] 저분자형 유기 EL 소자, 고분자형 유기 EL 소자는, 지금까지 활발하게 연구가 행해져 왔지만, 여전히 발광 효율이 낮고, 소자 수명이 짧은 것이 큰 문제점으로 되어 있다. 이 문제점을 해결하는 하나의 수단으로서, 저분자형 유기 EL 소자에서는 다층화가 행해지고 있다.
- [0014] 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 정공 주입층(3), 음극(4)에 접하는 층을 전자 주입층(5)으로 기술(記述)한다. 또한, 발광층(1)과 정공 주입층(3) 사이에 다른 층이 존재하는 경우, 정공 수송층(6)으로 기술하고, 또한 발광층(1)과 전자 주입층(5) 사이에 다른 층이 존재하는 경우, 전자 수송층(7)으로 기술한다. 그리고, 도 1에 있어서, 부호 "8"은 기판이다.
- [0015] 저분자형 유기 EL 소자는 증착법으로 제막을 행하므로, 사용하는 화합물을 순차적으로 변경하면서 증착을 행함으로써 용이하게 다층화를 달성할 수 있다. 한편, 고분자형 유기 EL 소자는 인쇄나 잉크젯과 같은 습식 프로세스(wet process)를 사용하여 제막을 행하므로, 상층(上層)을 도포할 때 하층(下層)이 혼합되는 과제가 있다. 그러므로, 고분자형 유기 EL 소자의 다층화는 저분자형 유기 EL 소자에 비해 곤란하며, 발광 효율의 향상, 수명의 개선 효과를 얻을 수 없었다.
- [0016] 전술한 문제에 대처하기 위하여, 지금까지 몇 가지 방법이 제안되어 있다. 그 중 하나는 용해도의 차이를 이용하는 방법이다. 예를 들면, 수용성인 폴리티오펜 : 폴리스티렌술폰산(PEDOT : PSS)으로 이루어지는 정공 주입층, 톨루엔 등의 방향족계 유기용매를 사용하여 제막된 발광층의 2층 구조로 이루어지는 소자가 있다. 이 경우에, PEDOT : PSS층은 톨루엔 등 방향족 용매에 용해되지 않으므로 2층 구조의 제조가 가능하게 되었다.
- [0017] 또한, 비특허 문헌 1에는, 용해도가 크게 상이한 화합물을 이용한 3층 구조의 소자를 제안하고 있다.
- [0018] 또한, 특허 문헌 5에는, PEDOT : PSS 상에 중간층(interlayer)으로 불리는 층을 도입한 3층 구조의 소자에 대하여 개시되어 있다.
- [0019] 또한, 비특허 문헌 2~4, 특허 문헌 6에는 이와 같은 과제를 극복하기 위하여, 실록산 화합물이나 옥세탄기, 비닐기 등의 중합 반응을 이용하여 화합물의 용해도를 변화시켜, 박막을 용제에 대하여 불용화시키는 방법에 대하여 개시되어 있다.
- [0020] 이러한 다층화를 도모하는 방법은 중요하지만, 수용성 PEDOT : PSS를 사용하면 박막 중에 잔존하는 수분을 제거할 필요가 있으며, 용해도 차이를 이용하는데 사용할 수 있는 재료가 한정되며, 실록산 화합물이 공기 중의 수분에 불안정한 문제점이나 소자 특성이 충분하지 않은 문제점이 있었다.
- [0021] 상기 중합 반응을 이용하기 위해서는, 광이나 열 등의 자극에 의해 반응·분해시켜 산이나 염기, 라디칼 등을 발생시키는 적절한 중합 개시제를 첨가할 필요가 있다.
- [0022] 특허 문헌 7, 특허 문헌 8, 특허 문헌 9에는 불소를 함유한 광유도성 산 발생제 또는 개시제가 개시되어 있다.

그러나, 이들 문헌에 있어서, 불소를 함유한 광유도성 산 발생제 또는 개시제를 사용한 유기 일렉트로닉스 재료에 대해서는 기재되어 있지 않다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3748491호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허출원 공개번호 평 11-251067호 공보  
(특허문헌 0003) 일본 특허 제4023204호 공보  
(특허문헌 0004) 일본 특허출원 공개번호 2006-233162호 공보  
(특허문헌 0005) 일본 특허출원 공개번호 2007-119763호 공보  
(특허문헌 0006) 국제 공개 제2008/010487호  
(특허문헌 0007) 일본 특허출원 공개번호 2003-215791호 공보  
(특허문헌 0008) 일본 특허출원 공개번호 2009-242391호 공보  
(특허문헌 0009) 일본 특허 제3985020호 공보

### 비특허문헌

- [0024] (비특허문헌 0001) Y. Goto, T. Hayashida, M. Noto, IDW '4 Proceedings of The 11th International Display Workshop, 1343-1346(2004)  
(비특허문헌 0002) H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evemenko, P. Dutta, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 127, 3172-4183(2005)  
(비특허문헌 0003) E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckfuss, C. David, K. Meerholz, O. Nuyken, Macromolecules, 38, 1640(2005)  
(비특허문헌 0004) M. S. Liu, Y. H. Niu, J. W. Ka, H. L. Yip, F. Huang, J. Luo, T. D. Wong, A. K. Y. Jen, Macromolecules, 41, 9570(2008)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0025] 유기 EL 소자의 고효율화, 장기 수명화를 위해는, 유기층을 다층화하여, 각 층의 기능을 분리하는 것이 바람직하지만, 대면적에서도 제막이 용이한 습식 프로세스를 사용하여 유기층을 다층화하기 위해서는, 전술한 바와 같이, 하층이 상층 제막 시에 용해되지 않도록 할 필요가 있고, 중합 반응을 이용하여 용제에 대한 용해도를 변화시키는 방법이 이용되어 왔다.
- [0026] 또한, 유기 EL 소자의 저구동 전압화를 위해, 전하 수용성 화합물에 전자 수용성 화합물을 혼합하고자 하는 시도가 이루어지고 있지만, 특성은 아직도 충분하지 않다. 또한, 전자 수용성 화합물의 상당수는 용제에 대한 용해도가 낮고, 취급이 용이하지 않았다.
- [0027] 본 발명은, 전술한 문제점을 감안하여, 안정적으로 또한 용이하게 박막을 형성하고, 또는 유기 박막층의 다층화를 용이하게 행할 수 있고, 유기 일렉트로닉스 소자, 특히 고분자형 유기 EL 소자의 생산성을 향상시키는 데 있어서 유용한 유기 일렉트로닉스 재료, 상기 유기 일렉트로닉스 재료를 포함하는 잉크 조성물, 상기 유기 일렉트로닉스 재료, 및 상기 잉크 조성물로 형성된 유기 박막을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0028] 또한, 본 발명은, 종래보다 구동 전압이 낮고, 긴 발광 수명을 가지는 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 EL 소자, 조명 장치, 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

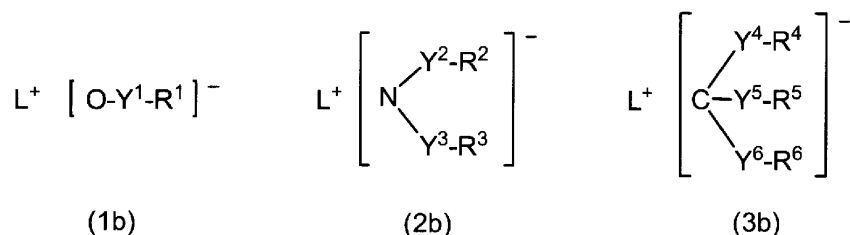
# 과제의 해결 수단

[0029] 본 발명자들은, 검토를 거듭한 결과, 전하 수송성 화합물과 이온성 화합물을 포함하는 유기 반도체 재료, 이온성 화합물을 포함하는 중합 개시제, 또한 상기 유기 반도체 재료를 포함하는 잉크 조성물, 또한 상기 유기 반도체 재료 또는 상기 잉크 조성물을 사용하여 형성된 유기 박막이, 유기 EL 소자의 고효율화·장기 수명화에 유용한 것을 발견하고, 본 연구를 완성시키기에 이르렀다.

[0030] 즉, 본 발명은, 하기 (1)~(28)의 사항을 그 특징으로 하는 것이다.

[0031] (1) 전하 수송성 화합물과 이온성 화합물을 함유하고, 상기 이온성 화합물 중 적어도 하나가 하기 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 화합물 중 어느 1종인 것을 특징으로 하는 유기 반도체 재료.

[0032] [화학식 1]



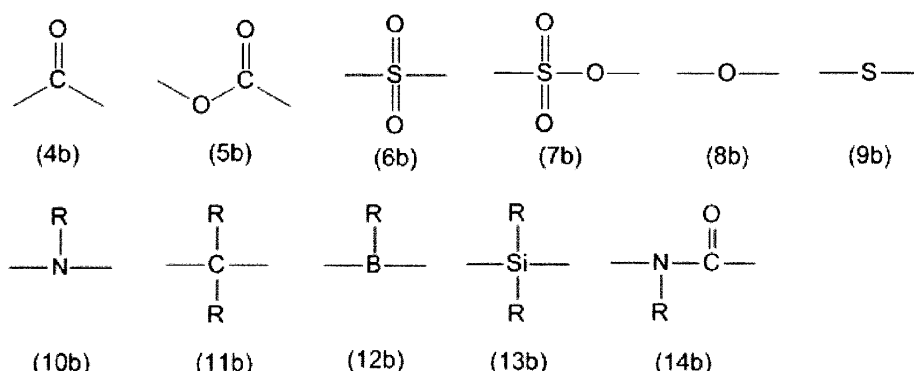
[0033] (식 중,  $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ 는 각각 독립적으로 2가의 연결기,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 는 각각 독립적으로, 전자 구인성 유기 치환기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있으며, 또한,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ , 또는  $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 는 각각이 결합하여 환상 또는 폴리머상이 될 수도 있음)를 나타낸다.  $\text{L}^+$ 는 1가의 양이온을 나타낸다.)

[0035] (2) 상기 이온성 화합물이 할로젠 원자를 구비한 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 유기 반도체 재료.

[0036] (3) 상기 이온성 화합물이, 탄소수 1~20의 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 직쇄상, 분지상 또는 환상의, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬술폰닐기, 퍼플루오로알킬옥시술폰닐기, 퍼플루오로아릴술폰닐기, 퍼플루오로아릴옥시술폰닐기, 퍼플루오로아실기, 퍼플루오로알콕시카르보닐기, 퍼플루오로아실옥시카르보닐기, 퍼플루오로알케닐기, 및 퍼플루오로알킬닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 구비한 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 유기 반도체 재료.

[0037] (4) 상기  $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ 가 하기 일반식 (4b)~(14b) 중 어느 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(3) 중 어느 한 항에 기재된 유기 반도체 재료.

[0038] [화학식 2]

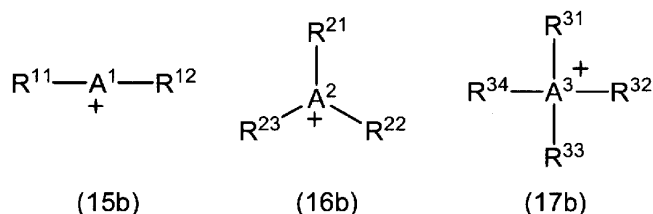


[0039] (식 중, R은 임의의 유기기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있음)를 나타낸다.)

[0041] (5) 상기 일반식 (1b)~(3b)에 있어서의  $\text{L}^+$ 가 하기 일반식 (15b)~(17b)로 표시되는 양이온 중 어느 1종인 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 유기 반도체 재료.



[0042] [화학식 3]



[0043]

[0044] (식 중,  $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{34}$ 는, 각각 독립적으로, 임의의 유기기를 나타낸다.  $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{34}$  중 인접하는 2개 이상의 기가, 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 된다.  $\text{A}^1$ 은 장주기형 주기율표의 제17족 또는 제14족에 속하는 원소를 나타내고,  $\text{A}^2$ 는 장주기형 주기율표의 제16족 또는 제14족에 속하는 원소를 나타내고,  $\text{A}^3$ 는 장주기형 주기율표의 제15족에 속하는 원소를 나타낸다.)

[0045] (6) 일반식 (15b)~(17b)에 있어서의  $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{34}$ 가, 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 것을 특징으로 하는 상기 (5)에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0046] (7) 일반식 (15b)에 있어서의  $\text{A}^1$ 이 브롬 원자, 요오드 원자 또는 탄소 원자이며, 일반식 (16b)에 있어서의  $\text{A}^2$ 가 산소 원자, 탄소 원자, 유황 원자 또는 셀렌 원자이며, 일반식 (17b)에 있어서의  $\text{A}^3$ 가 질소 원자, 인 원자, 비소 원자 또는 안티몬 원자인 것을 특징으로 하는 상기 (5) 또는 (6)에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0047] (8) 상기 전하 수송성 화합물이, 방향족 아민, 카르바졸 또는 티오펜 화합물을 적어도 하나 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0048] (9) 상기 방향족 아민, 카르바졸 또는 티오펜 화합물이, 폴리머 또는 올리고머인 것을 특징으로 하는 상기 (8)에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0049] (10) 상기 폴리머 또는 올리고머의 수평균 분자량이, 1,000 이상 100,000 이하인, 상기 (9)에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

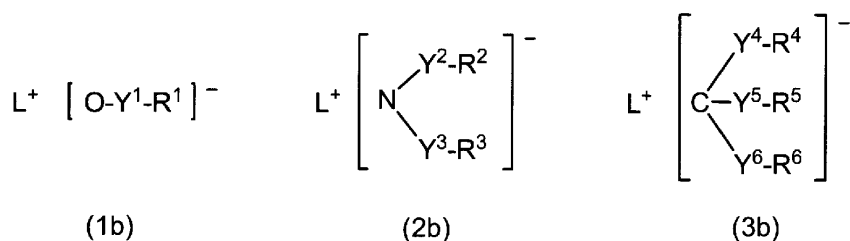
[0050] (11) 상기 폴리머 또는 올리고머가 하나 이상의 중합 가능한 치환기를 구비한 것을 특징으로 하는 상기 (9) 또는 (10)에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0051] (12) 상기 중합 가능한 치환기가 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 비닐에테르기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 (11)에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0052] (13) 상기 이온성 화합물이 중합 개시제로서 기능하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)~(12) 중 어느 하나에 기재된 유기 선택트로닉스 재료.

[0053] (14) 하기 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 이온성 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합 개시제.

[0054] [화학식 4]



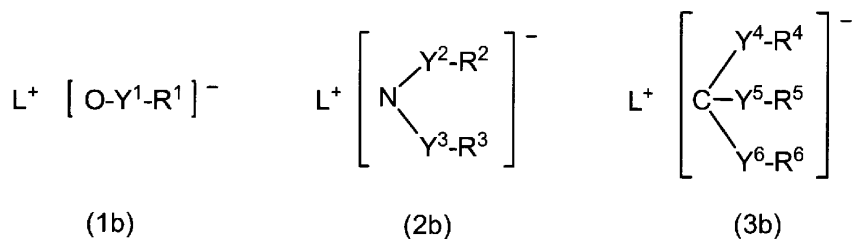
[0055]

[0056] (식 중,  $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ 는 각각 독립적으로 2가의 연결기,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 는 각각 독립적으로, 전자 구인성 유기 치환기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있고, 또한,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ , 또는  $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 는 각각이 결합하여

환상 또는 폴리머상이 될 수도 있음)를 나타낸다.  $L^+$ 는 1가의 양이온을 나타낸다.)

[0057] (15) 하기 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 이온성 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 열중합 개시제.

[0058] [화학식 5]



[0059]

[0060] (식 중,  $Y^1 \sim Y^6$ 는 각각 독립적으로 2가의 연결기,  $R^1 \sim R^6$ 는 각각 독립적으로, 전자 구인성 유기 치환기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있고, 또한,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^4 \sim R^6$ 는 각각이 결합하여 환상 또는 폴리머상이 될 수도 있음)를 나타낸다.  $L^+$ 는 1가의 양이온을 나타낸다.)

[0061] (16) 상기 (14)에 기재된 중합 개시제를 사용하여 유기 박막에 내용제성(耐溶劑性)을 부여하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 박막의 제조 방법.

[0062] (17) 상기 (1)~(12) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스 재료와 용매를 포함하는 잉크 조성물.

[0063] (18) 상기 (1)~(12) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스 재료를 사용하여 형성된 유기 박막.

[0064] (19) 상기 (17)에 기재된 잉크 조성물을 사용하여 형성된 유기 박막.

[0065] (20) 상기 (18) 또는 (19)에 기재된 유기 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스 소자.

[0066] (21) 상기 (18) 또는 (19)에 기재된 유기 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0067] (22) 상기 유기 박막이 정공 주입층인 것을 특징으로 하는 상기 (21)에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0068] (23) 상기 유기 박막이 정공 수송층인 것을 특징으로 하는 상기 (21)에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0069] (24) 기관이 플렉시블 기관인 것을 특징으로 하는 상기 (21)~(22) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0070] (25) 기관이 수지 필름인 것을 특징으로 하는 상기 (21)~(23) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

[0071] (26) 상기 (21)~(25) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 구비한 표시 소자.

[0072] (27) 상기 (21)~(25) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자를 구비한 조명 장치.

[0073] (28)

[0074] 상기 (27)에 기재된 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한 표시 장치.

### 발명의 효과

[0075] 본 발명에 의하면, 안정적으로 또한 용이하게 박막을 형성할 수 있고, 또한 중합 반응에 의해 용해도가 변화되므로, 유기 박막층의 다층화를 용이하게 행할 수 있고, 그러므로, 유기 일렉트로닉스 소자, 특히 고분자형 유기 EL 소자의 생산성을 향상시키는 데 있어서 극히 유용한 유기 일렉트로닉스 재료를 제공할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 유기 일렉트로닉스 재료가 이온성 화합물을 포함함으로써 종래보다 구동 전압이 낮고, 긴 발광 수명을 가지는 유기 일렉트로닉스 소자 및 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

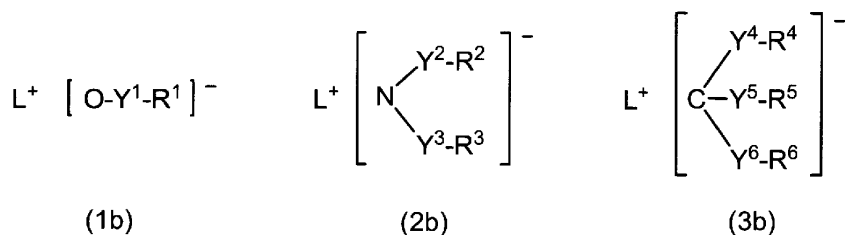
[0077] 도 1은 다층화된 유기 EL 소자의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 2는 비교예 3에 있어서, 홀 은리(hole-only) 소자의 IT0를 양극, Au를 음극으로 하여 전압을 인가한 때의 인가 전압-전류 밀도의 관계를 그래프로 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료는, 전하 수송성 화합물과 이온성 화합물을 함유하고, 상기 이온성 화합물 중 적어도 하나가 하기 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 화합물의 1종인 것을 특징으로 하고 있다.

[0079] [화학식 6]



[0080]

[0081] (식 중,  $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ 는 각각 독립적으로 2가의 연결기,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 는 각각 독립적으로, 전자 구인성 유기 치환기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있고, 또한,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ , 또는  $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 는 각각이 결합하여 환상 또는 폴리머상이 될 수도 있음)를 나타낸다.  $\text{L}^+$ 는 1가의 양이온을 나타낸다.)

[0082]

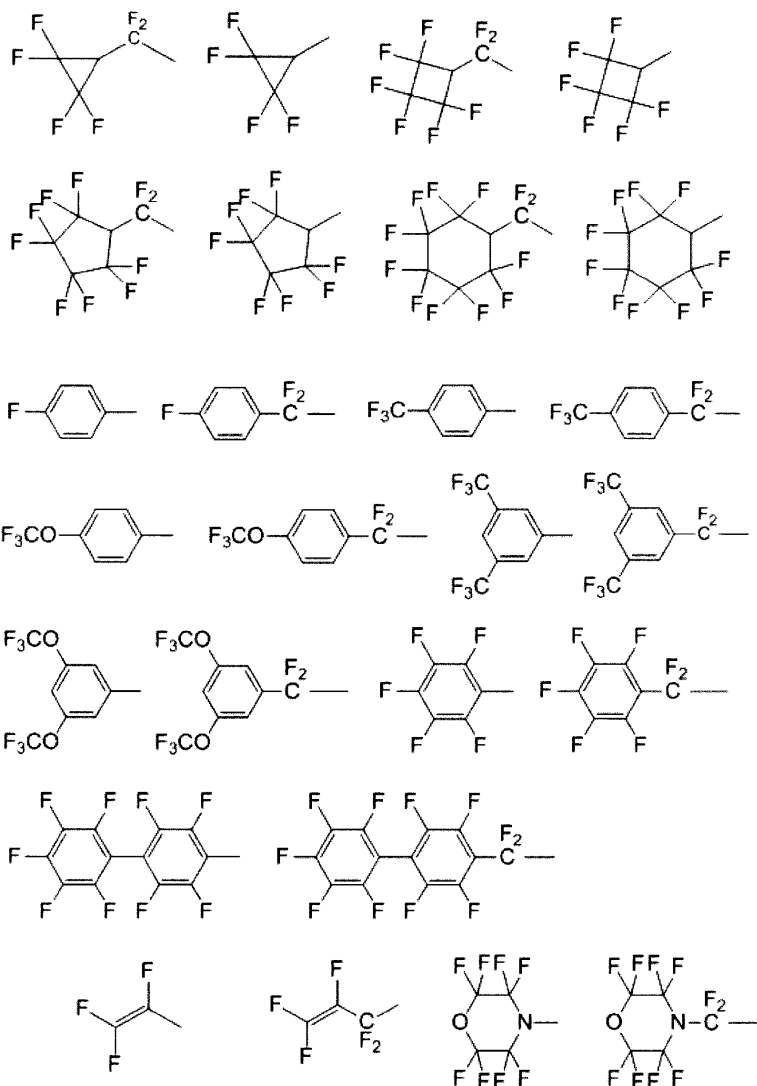
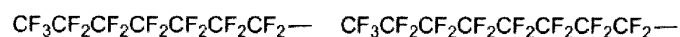
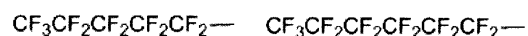
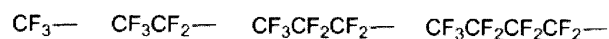
여기서, 본 발명에 있어서, 「이온성 화합물」이란, 양이온과 음이온으로 이루어지는 화합물로서, 음이온이 전자 구인성 유기 치환기(상기 식 중의  $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ )를 포함하는 것이며, 그 예시로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자, 시아노기, 티오시아노기, 니트로기, 메실기 등의 알킬술포닐기, 토실기 등의 아릴술포닐기, 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등의 탄소수가 통상 1 이상 12 이하, 바람직하게는 6 이하인 아실기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 탄소수가 통상 2 이상 10 이하, 바람직하게는 7 이하인 알콕시카르보닐기, 페녹시카르보닐기, 피리딜옥시카르보닐기 등의 탄소수가 통상 3 이상 바람직하게는 4 이상 25 이하, 더욱 바람직하게는 15 이하인 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기를 가지는 아릴옥시카르보닐기, 아세톡시 등의 탄소수가 통상 2 이상 20 이하인 아실옥시기, 알킬옥시술포닐기, 아릴옥시술포닐기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등의 탄소수가 통상 1 이상 10 이하, 바람직하게는 6 이하인 직쇄상, 분지쇄상 또는 환상의 알킬, 알케닐, 알키닐기에 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자가 치환된 할로 알킬, 할로 알케닐, 할로 알키닐기, 펜타플루오로페닐기 등의 탄소수가 통상 6 이상 20 이하인 할로 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 음전하를 효율적으로 비국재화할 수 있는 관점에서, 더욱 바람직하게는, 상기 유기기 중 수소 원자를 가지는 기의 수소 원자의 일부 또는 모두를 불소 등의 할로젠 원자로 치환한 기, 예를 들면, 탄소수 1~20의 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 직쇄상, 분지상 또는 환상의 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬술포닐기, 퍼플루오로알킬옥시술포닐기, 퍼플루오로아릴술포닐기, 퍼플루오로아릴옥시술포닐기, 퍼플루오로아실기, 퍼플루오로알콕시카르보닐기, 퍼플루오로아실옥시기, 퍼플루오로아릴옥시카르보닐기, 퍼플루오로알케닐기, 퍼플루오로알키닐기이며, 하기 구조식군 (1)로 표시되지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0083]

구조식군(1)

[0084]

[화학식 7]

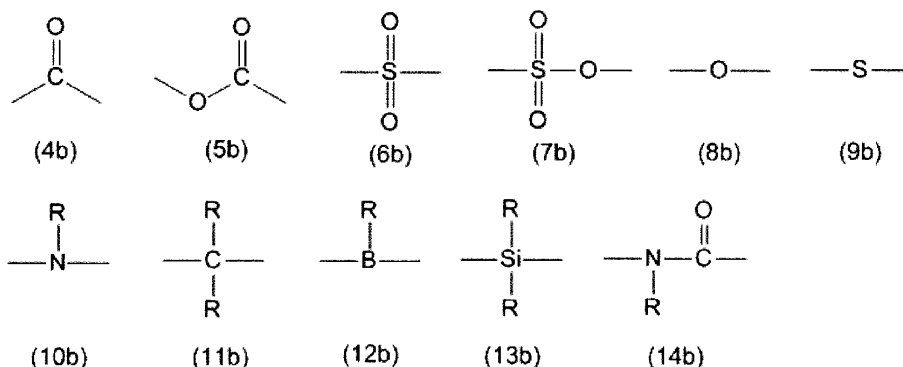


[0085]

[0086]

또한, 일반식 (1b)~(3b)에 있어서의  $Y^1 \sim Y^6$ 는 2가의 연결기를 나타내며, 하기 일반식 (4b)~(14b) 중 어느 1종인 것이 바람직하다.

[0087] [화학식 8]



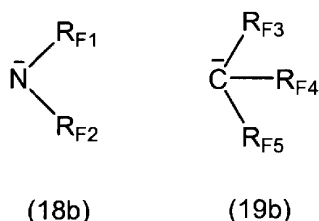
[0088]

[0089] (식 중, R은 임의의 유기기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있음)를 나타낸다.)

[0090] 일반식 (10b)~(14b)에 있어서의 R은, 전자 수용성의 향상, 용매에 대한 용해성의 관점에서, 각각 독립적으로, 치환되어 있어도 되는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소환기인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 치환기 중, 전자 구인성의 치환기를 가지는 유기기이며, 예를 들면, 상기 구조식군 (1)의 기가 있다.

[0091] 또한, 본 발명에 있어서의 음이온은 음전하가 주로 산소 원자, 질소 원자, 또는 탄소 원자 상에 있는 것이 바람직하고, 특별히 한정되지 않지만, 더욱 바람직하게는 질소 원자 또는 탄소 원자 상에 있는 것이며, 가장 바람직하게는 하기 일반식 (18b), (19b)로 표시되는 것이다.

[0092] [화학식 9]

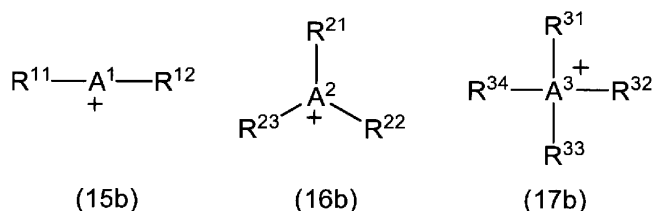


[0093]

[0094] (식 중,  $\text{R}_{\text{F1}} \sim \text{R}_{\text{F5}}$ 는 각각 독립적으로 전자 구인성 유기 치환기(이들의 구조 중에 치환기, 헤테로 원자를 추가로 가질 수도 있고, 또한  $\text{R}_{\text{F1}} \sim \text{R}_{\text{F5}}$ 는 각각이 결합하여 환상 또는 폴리머상이 될 수도 있음)를 나타내고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 구조식군 (1)로 표시되는 기를 예로 들 수 있다.)

[0095] 또한, 본 발명에 따른 이온성 화합물의 양이온, 즉 식(1b)~(3b)의  $\text{L}^+$ 는 1가의 양이온이며, 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식 (15b)~(17b)로 표시되는 어느 1종이 바람직하다.

[0096] [화학식 10]



[0097]

[0098] (식 중,  $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{34}$ 는, 각각 독립적으로, 임의의 유기기를 나타낸다.  $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{34}$  중 인접하는 2개 이상의 기가, 서로 연결하여 환을 형성하고 있어도 된다.  $\text{A}^1$ 은 장주기형 주기율표의 제17족 또는 제14족에 속하는 원소를 나타내고,  $\text{A}^2$ 는 장주기형 주기율표의 제16족 또는 제14족에 속하는 원소를 나타내고,  $\text{A}^3$ 는 장주기형 주기율표의 제15족에 속하는 원소를 나타낸다.)

- [0099] 일반식 (15b)~(17b)에 있어서의  $R^{11} \sim R^{34}$ 는, 화합물의 안정성, 용매에 대한 용해성의 관점에서, 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기인 것이 바람직하다.
- [0100] 화합물의 안정성, 합성 및 정제의 용이성의 관점에서, 상기 일반식 (15b)에 있어서의  $A^1$ 이 브롬 원자, 요오드 원자 또는 탄소 원자이며, 상기 일반식 (16b)에 있어서의  $A^2$ 가 산소 원자, 탄소 원자, 유황 원자 또는 셀렌 원자이며, 상기 일반식 (17b)에 있어서의  $A^3$ 가 질소 원자, 인 원자, 비소 원자 또는 안티몬 원자인 것이 바람직하다.
- [0101] 즉, 본 발명에 있어서의 이온성 화합물의 양이온은, 더욱 바람직하게는, 요오도늄, 술포늄, 포스포늄, 카르베늄(트리틸), 아릴리튬, 비스무트늄, 암모늄, 셀레늄, 피리디늄, 이미다졸륨, 옥소늄, 퀴놀리늄, 피롤리디늄, 아미늄, 이모늄, 트로필륨 등이다.
- [0102] 예를 들면, 술포늄으로서는, 트리페닐술포늄, 트리-p-톨릴술포늄, 트리-o-톨릴술포늄, 트리스(4-메톡시페닐)술포늄, 1-나프틸디페닐술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 트리스(4-플루오로페닐)술포늄, 트리-1-나프틸술포늄, 트리-2-나프틸술포늄, 트리스(4-하이드록시페닐)술포늄, 4-(페닐티오)페닐디페닐술포늄, 4-(p-톨릴티오)페닐디-p-톨릴술포늄, 4-(4-메톡시페닐티오)페닐비스(4-메톡시페닐)술포늄, 4-(페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-(페닐티오)페닐비스(4-메톡시페닐)술포늄, 4-(페닐티오)페닐디-p-톨릴술포늄, 비스[4-(디페닐술포니오)페닐]술포이드, 비스[4-(비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]술포니오)페닐]술포이드, 비스{4-[비스(4-플루오로페닐)술포니오]페닐}술포이드, 비스{4-[비스(4-메틸페닐)술포니오]페닐}술포이드, 비스{4-[비스(4-메톡시페닐)술포니오]페닐}술포이드, 4-(4-벤조일-2-클로로페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-(4-벤조일-2-클로로페닐티오)페닐디페닐술포늄, 4-(4-벤조일페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)술포늄, 4-(4-벤조일페닐티오)페닐디페닐술포늄, 7-이소프로필-9-옥소-10-티아-9,10-디하이드로안트라센-2-일디-p-톨릴술포늄, 7-이소프로필-9-옥소-10-티아-9,10-디하이드로안트라센-2-일디페닐술포늄, 2-[(디-p-톨릴)술포니오]티옥산톤, 2-[(디페닐)술포니오]티옥산톤, 4-[4-(4-tert-부틸벤조일)페닐티오]페닐디-p-톨릴 술포늄, 4-[4-(4-tert-부틸벤조일)페닐티오]페닐디페닐술포늄, 4-[4-(4-벤조일페닐티오)]페닐디-p-톨릴술포늄, 4-[4-(벤조일페닐티오)]페닐디페닐술포늄, 5-(4-메톡시페닐)티아안트라레늄, 5-페닐티아안트라레늄, 5-톨릴티아안트라레늄, 5-(4-에톡시페닐)티아안트라레늄, 5-(2,4,6-트리메틸페닐)티아안트라레늄 등의 트리aryl술포늄; 디페닐페나실술포늄, 디페닐 4-니트로페나실술포늄, 디페닐벤질술포늄, 디페닐메틸술포늄 등의 디aryl술포늄; 페닐메틸벤질술포늄, 4-하이드록시페닐메틸벤질술포늄, 4-메톡시페닐메틸벤질술포늄, 4-아세트카르보닐옥시페닐메틸벤질술포늄, 2-나프틸메틸벤질술포늄, 2-나프틸메틸(1-에톡시카르보닐)에틸술포늄, 페닐메틸페나실술포늄, 4-하이드록시페닐메틸페나실술포늄, 4-메톡시페닐메틸페나실술포늄, 4-아세트카르보닐옥시페닐메틸페나실술포늄, 2-나프틸메틸페나실술포늄, 2-나프틸옥타데실페나실술포늄, 9-안트라세닐메틸페나실술포늄 등의 모노aryl술포늄; 디메틸페나실술포늄, 페나실테트라하이드로티오페늄, 디메틸벤질술포늄, 벤질테트라하이드로티오페늄, 옥타데실메틸페나실술포늄 등의 트리알킬술포늄 등이 있으며, 이들은 이하의 문헌에 기재되어 있다.
- [0103] 트리aryl술포늄에 대해서는, 미국 특허 제4231951호, 미국 특허 제4256828호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-61964호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-165290호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-10914호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-25922호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-27208호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-27209호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-165290호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-301991호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-143212호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-278813호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-7680호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-287643호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-245378호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-157510호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-204083호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-245566호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-157451호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-324069호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-268205호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-278935호, 일본 특허출원 공개번호 2001-288205호, 일본 특허출원 공개번호 평 11-80118호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-182825호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-330353, 일본 특허출원 공개번호 평 10-152495, 일본 특허출원 공개번호 평 5-239213호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-333834호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-12537호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-325259호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-160606호, 일본 특허출원 공개번호 2000-186071호(미국 특허 제6368769호) 등; 디aryl술포늄에 대해서는, 일본 특허출원 공개번호 평 7-300504호, 일본 특허출원 공개번호 소 64-45357호, 일본 특허출원 공개번호 소 64-29419호 등; 모노aryl술포늄에 대해서는, 일본 특허출원 공개번호 평 6-345726호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-325225호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-

118663호(미국 특허 제6093753호), 일본 특허출원 공개번호 평 2-196812호, 일본 특허출원 공개번호 평 2-1470호, 일본 특허출원 공개번호 평 2-196812호, 일본 특허출원 공개번호 평 3-237107호, 일본 특허출원 공개번호 평 3-17101호, 일본 특허출원 공개번호 평 6-228086호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-152469호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-300505호, 일본 특허출원 공개번호 2003-277353, 일본 특허출원 공개번호 2003-277352 등; 트리알킬술포늄에 대해서는, 일본 특허출원 공개번호 평 4-308563호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-140210호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-140209호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-230189호, 일본 특허출원 공개번호 평 6-271532호, 일본 특허출원 공개번호 소 58-37003호, 일본 특허출원 공개번호 평 2-178303호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-338688호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-328506호, 일본 특허출원 공개번호 평 11-228534호, 일본 특허출원 공개번호 평 8-27102호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-333834호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-222167호, 일본 특허출원 공개번호 평 11-21307호, 일본 특허출원 공개번호 평 11-35613호, 미국 특허 제6031014호 등을 예로 들 수 있다.

[0104]

요오도늄 이온으로서는, 디페닐요오도늄, 디-p-톨릴요오도늄, 비스(4-도데실페닐)요오도늄, 비스(4-메톡시페닐)요오도늄, (4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄, 비스(4-데실옥시페닐)요오도늄, 4-(2-하이드록시테트라데실옥시)페닐페닐요오도늄, 4-이소프로필페닐(p-톨릴)요오도늄, 이소부틸 페닐(p-톨릴)요오도늄 등을 예로 들 수 있고, 이들은, Macromolecules, 10, 1307(1977), 일본 특허출원 공개번호 평 6-184170호, 미국 특허 제425682호, 미국 특허 제4351708호, 일본 특허출원 공개번호 소 56-135519호, 일본 특허출원 공개번호 소 58-38350호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-195117호, 일본 특허출원 공개번호 2001-139539호, 일본 특허출원 공개번호 2000-510516호, 일본 특허출원 공개번호 2000-119306호 등에 기재되어 있다.

[0105]

셀레늄 이온으로서는, 트리페닐셀레늄, 트리-p-톨릴셀레늄, 트리-o-톨릴셀레늄, 트리스(4-메톡시페닐)셀레늄, 1-나프틸디페닐셀레늄, 트리스(4-플루오로페닐)셀레늄, 트리-1-나프틸셀레늄, 트리-2-나프틸셀레늄, 트리스(4-하이드록시페닐)셀레늄, 4-(페닐티오)페닐디페닐셀레늄, 4-(p-톨릴티오)페닐디-p-톨릴셀레늄 등의 트리아릴셀레늄; 디페닐페나실셀레늄, 디페닐벤질셀레늄, 디페닐메틸셀레늄 등의 디아릴셀레늄; 페닐메틸벤질셀레늄, 4-하이드록시페닐메틸벤질셀레늄, 페닐메틸페나실셀레늄, 4-하이드록시페닐메틸페나실셀레늄, 4-메톡시페닐메틸페나실셀레늄 등의 모노아릴셀레늄; 디메틸페나실셀레늄, 페나실테트라하이드로셀레노페늄, 디메틸벤질셀레늄, 벤질테트라하이드로셀레노페늄, 옥타데실메틸페나실셀레늄 등의 트리알킬셀레늄 등을 예로 들 수 있고, 이들은 일본 특허출원 공개번호 소 50-151997호, 일본 특허출원 공개번호 소 50-151976호, 일본 특허출원 공개번호 소 53-22597호 등에 기재되어 있다.

[0106]

암모늄 이온으로서는, 예를 들면, 테트라메틸암모늄, 에틸트리메틸암모늄, 디에틸디메틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리메틸-n-프로필암모늄, 트리메틸이소프로필암모늄, 트리메틸-n-부틸암모늄, 트리메틸이소부틸암모늄, 트리메틸-tert-부틸암모늄, 트리메틸-n-헥실암모늄, 디메틸디-n-프로필암모늄, 디메틸디이소프로필암모늄, 디메틸-n-프로필이소프로필암모늄, 메틸트리-n-프로필암모늄, 메틸트리이소프로필암모늄 등의 테트라알킬암모늄; N,N-디메틸피롤리디늄, N-에틸-N-메틸피롤리디늄, N,N-디에틸피롤리디늄 등의 피롤리디늄; N,N'-디메틸이미다졸리늄, N,N'-디에틸이미다졸리늄, N-에틸-N'-메틸이미다졸리늄, 1,2,3-트리메틸이미다졸리늄, 1,3,4-트리메틸이미다졸리늄, 1,3-디에틸-2-메틸이미다졸리늄, 1,3-디에틸-4-메틸이미다졸리늄, 1,2,3,4-테트라메틸이미다졸리늄 등의 이미다졸리늄; N,N'-디메틸테트라하이드로피리미디늄, N,N'-디에틸테트라하이드로피리미디늄, N-에틸-N'-메틸테트라하이드로피리미디늄, 1,2,3-트리메틸테트라하이드로피리미디늄 등의 테트라하이드로피리미디늄; N,N'-디메틸모르폴리늄, N-에틸-N-메틸모르폴리늄, N,N-디에틸모르폴리늄 등의 모르폴리늄; N,N-디메틸피페리디늄, N-에틸-N'-메틸피페리디늄, N,N'-디에틸피페리디늄 등의 피페리디늄; N-메틸피리디늄, N-에틸피리디늄, N-n-프로필피리디늄, N-이소프로필피리디늄, N-n-부틸피리디늄, N-벤질피리디늄, N-페나실피리디늄 등의 피리디늄; N,N'-디메틸이미다졸륨, N-에틸-N-메틸이미다졸륨, N,N'-디에틸이미다졸륨, 1,2-디에틸-3-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸-2-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-n-프로필-2,4-디메틸이미다졸륨 등의 이미다졸륨; N-메틸퀴놀륨, N-에틸퀴놀륨, N-n-프로필퀴놀륨, N-이소프로필퀴놀륨, N-n-부틸퀴놀륨, N-벤질퀴놀륨, N-페나실퀴놀륨 등의 퀴놀륨; N-메틸이소퀴놀륨, N-에틸이소퀴놀륨, N-n-프로필이소퀴놀륨, N-이소프로필이소퀴놀륨, N-n-부틸이소퀴놀륨, N-벤질이소퀴놀륨, N-페나실이소퀴놀륨 등의 이소퀴놀륨; 벤질벤조티아조늄, 페나실벤조티아조늄 등의 티아조늄; 벤질아크리디늄, 페나실아크리디늄 등의 아크리디늄이 있다.

[0107]

이들은, 미국 특허 제4069055호, 일본 특허 제2519480호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-222112호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-222111호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-262813호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-255256호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-109303호, 일본 특허출원 공개번호 평 10-101718호, 일본 특허출원 공개번호 평 2-268173호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-328507호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-132461호, 일본 특허출원 공



개번호 평 9-221652호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-43854호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-43901호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-262813호, 일본 특허출원 공개번호 평 4-327574, 일본 특허출원 공개번호 평 2-43202호, 일본 특허출원 공개번호 소 60-203628호, 일본 특허출원 공개번호 소 57-209931호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-221652호 등에 기재되어 있다.

[0108] 포스포늄 이온으로서는, 예를 들면, 테트라페닐포스포늄, 테트라-p-톨릴포스포늄, 테트라키스(2-메톡시페닐)포스포늄, 테트라키스(3-메톡시페닐)포스포늄, 테트라키스(4-메톡시페닐)포스포늄 등의 테트라아릴포스포늄; 트리페닐벤질포스포늄, 트리페닐페나실포스포늄, 트리페닐메틸포스포늄, 트리페닐부틸포스포늄 등의 트리아릴포스포늄; 트리에틸벤질포스포늄, 트리부틸벤질포스포늄, 테트라에틸포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 테트라헥실포스포늄, 트리에틸페나실포스포늄, 트리부틸페나실포스포늄 등의 테트라알킬포스포늄 등이 있다. 이들은, 일본 특허출원 공개번호 평 6-157624호, 일본 특허출원 공개번호 평 5-105692호, 일본 특허출원 공개번호 평 7-82283호, 일본 특허출원 공개번호 평 9-202873호 등에 기재되어 있다.

[0109] 옥소늄 이온으로서는, 트리메틸옥소늄, 트리에틸옥소늄, 트리프로필옥소늄, 트리부틸옥소늄, 트리헥실옥소늄, 트리페닐옥소늄, 피릴륨, 크로메닐륨, 크산틸륨을 예로 들 수 있다.

[0110] 비스무토늄 이온으로서는, 예를 들면, 일본 특허출원 공개번호 2008-214330에 기재되어 있다.

[0111] 트로필륨 이온으로서는, 예를 들면, J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem., 42, 2166(2004)에 기재되어 있다.

[0112] 여기서, 본 발명에 있어서, 「전하 수송성 화합물」이란, 전하 수송성 유닛을 가지는 화합물을 말한다.

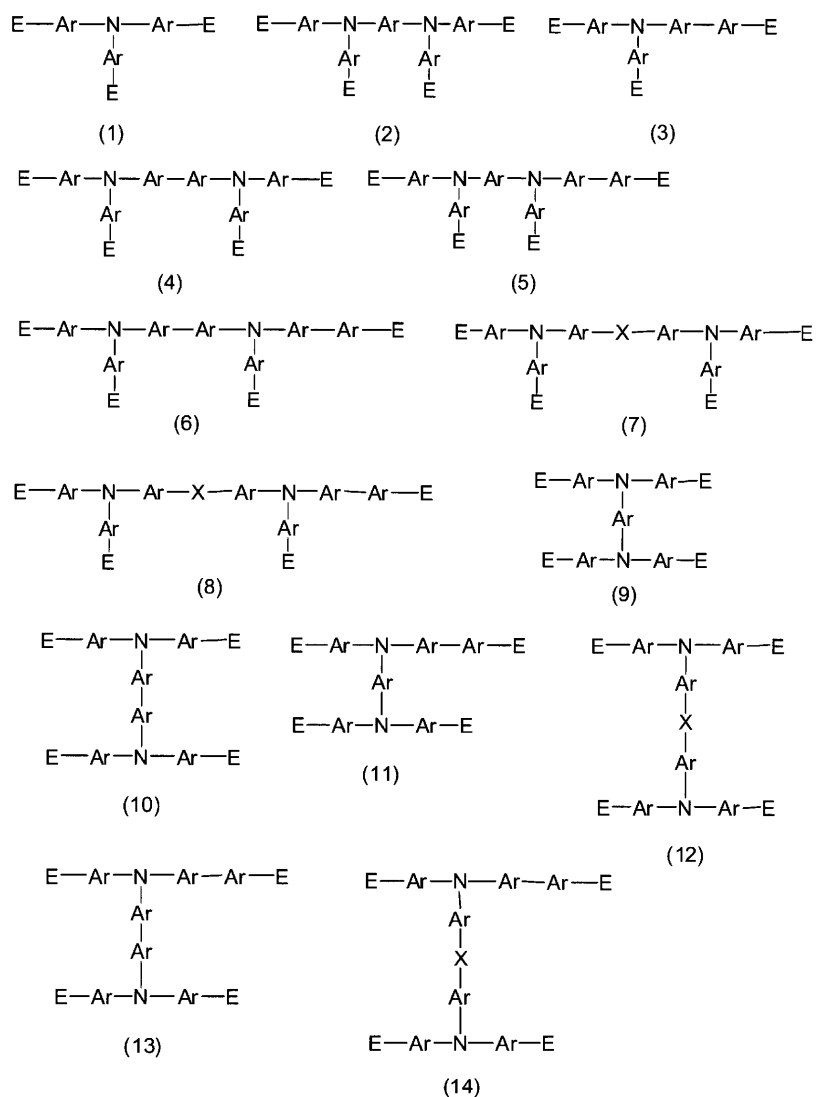
[0113] 여기서, 본 발명에 있어서 「전하 수송성 유닛」이란, 정공 또는 전자를 수송하는 능력을 가진 원자단이며, 이하에서, 상세하게 설명한다.

[0114] 상기 전하 수송성 유닛은, 정공 또는 전자를 수송하는 능력을 가지고 있으면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 방향환을 가지는 아민이나 카르바졸, 티오펜인 것이 바람직하고, 예를 들면, 하기 일반식 (1)~(58)로 표시되는 부분 구조를 가지는 것이 바람직하다.



[0115]

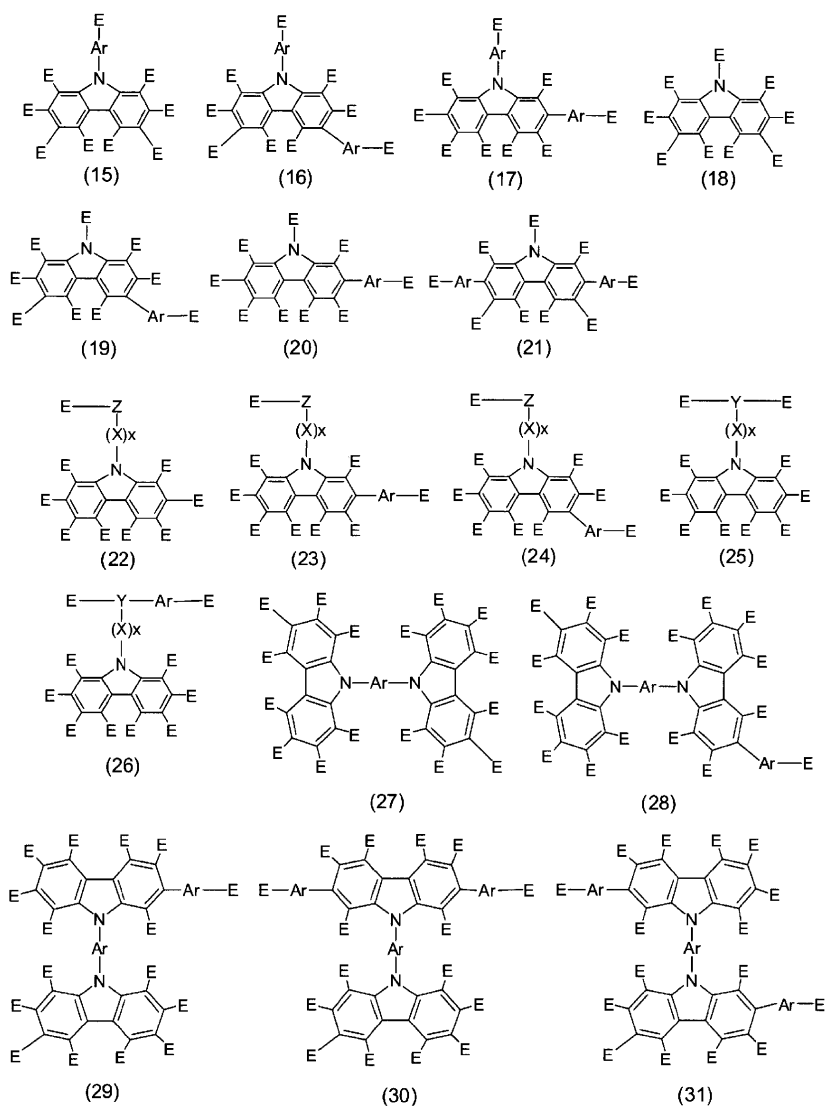
[화학식 11]



[0116]

[0117]

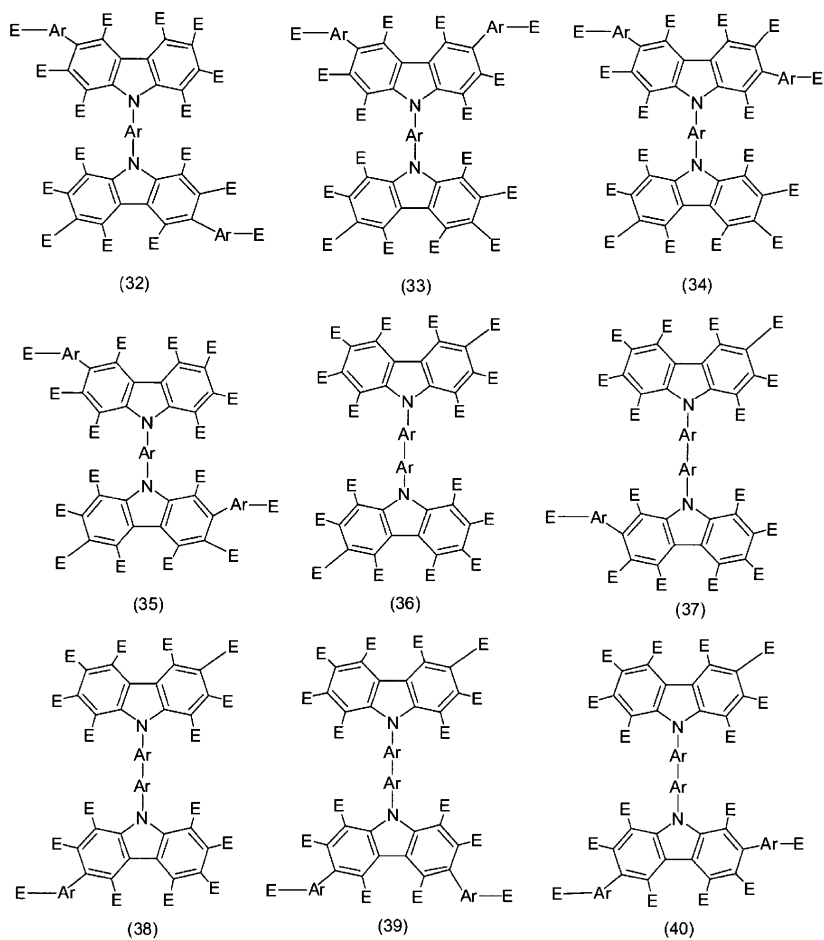
[화학식 12]



[0118]

[0119]

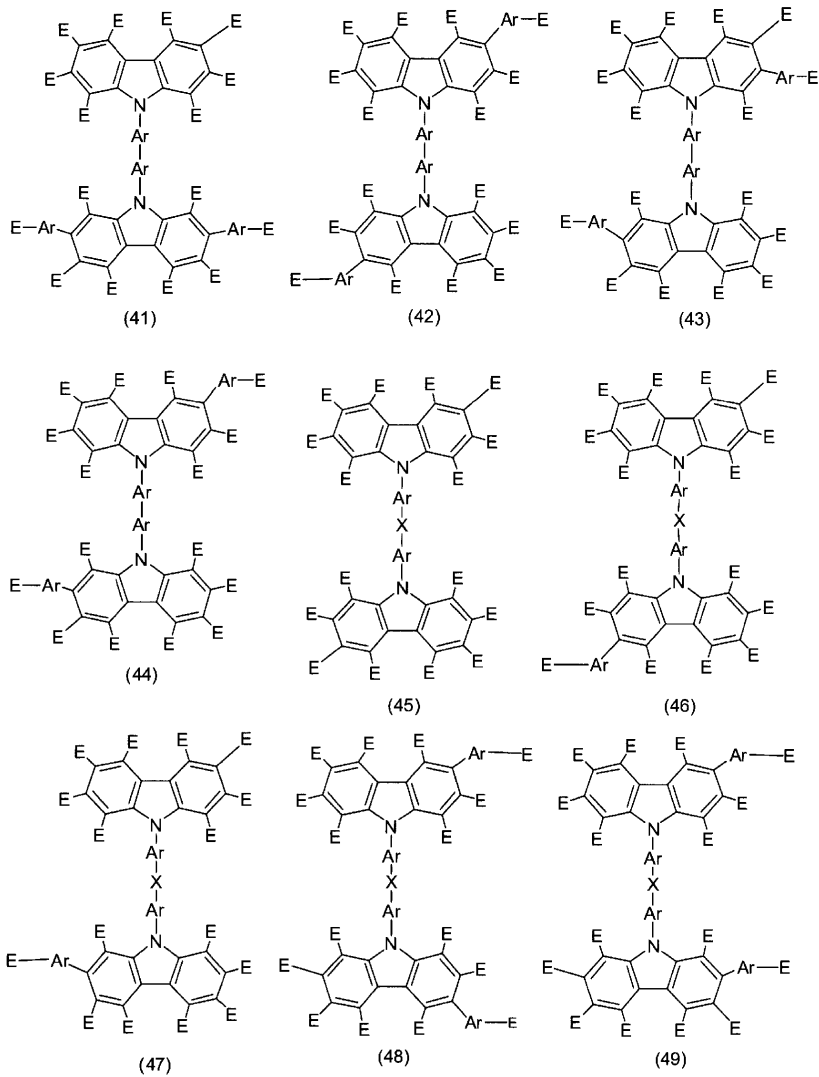
[화학식 13]



[0120]

[0121]

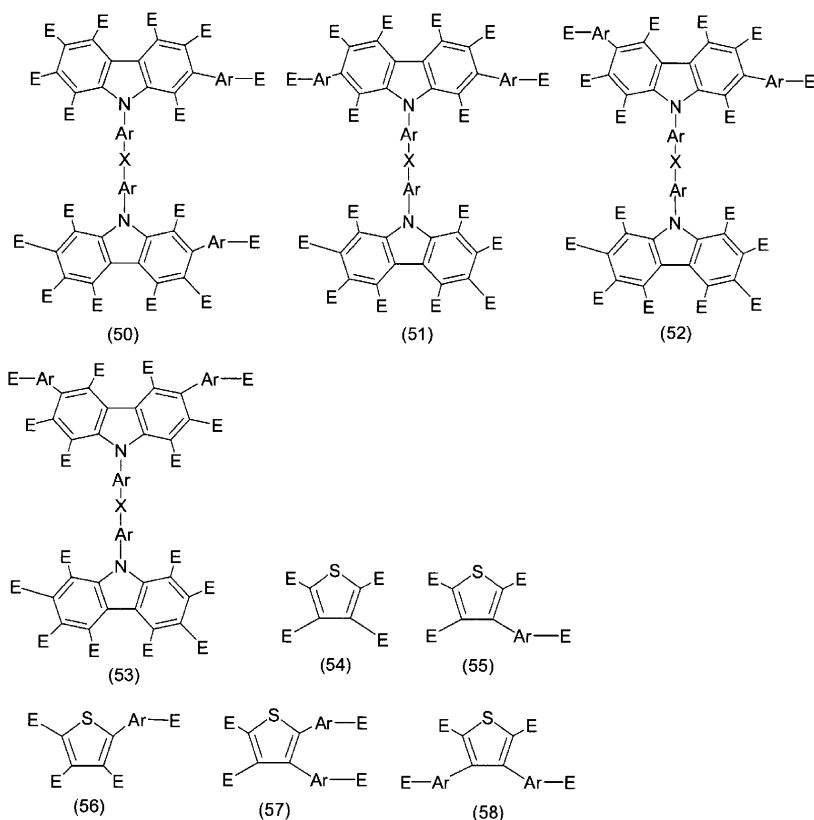
[화학식 14]



[0122]

[0123]

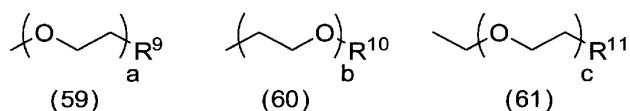
[화학식 15]



[0124]

[0125]

[화학식 16]



[0126]

[0127]

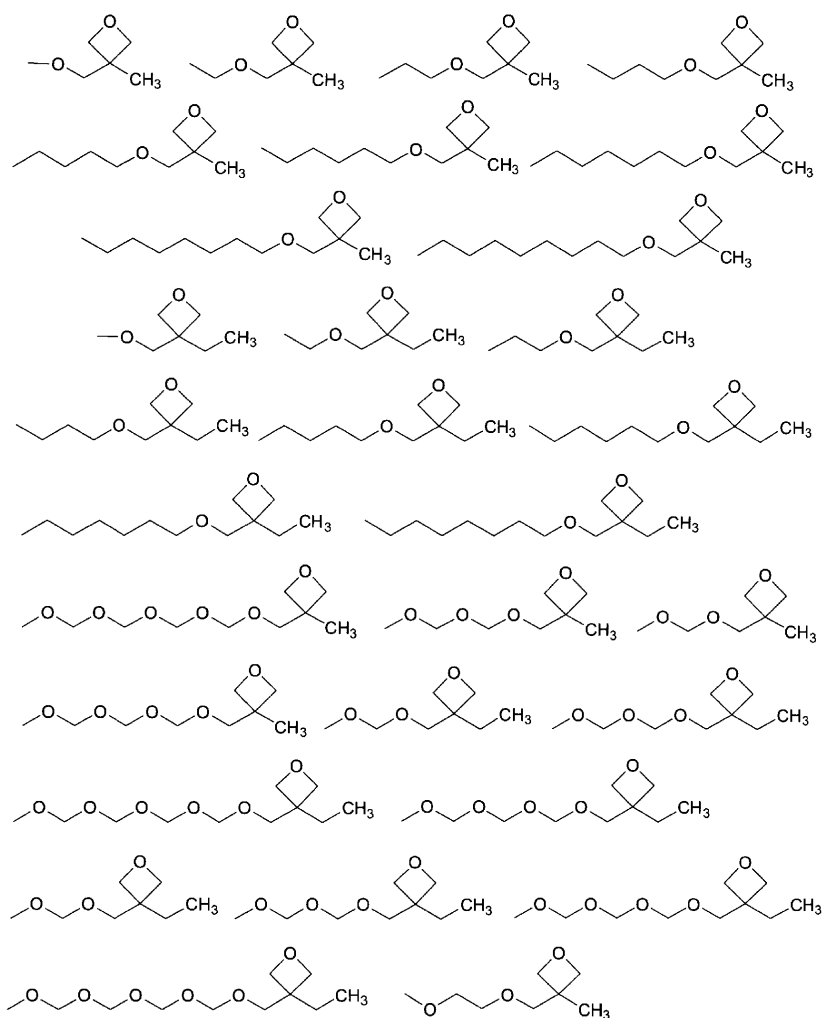
(식 중, E는 각각 독립적으로  $-R^1$ ,  $-OR^2$ ,  $-SR^3$ ,  $-OCOR^4$ ,  $-COOR^5$ ,  $-SiR^6R^7R^8$  또는 일반식 (59)~(61)(단,  $R^1 \sim R^{11}$ 은, 수소 원자, 탄소수 1~22의 직쇄, 환상 또는 분지 알킬기, 또는 탄소수 2~30의 아릴기 또는 헤테로 아릴기를 나타내고, a, b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 여기서, 아릴기는, 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제외한 원자단이며, 치환기를 가지고 있어도 되며, 헤테로 아릴기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 1개를 제외한 원자단이며, 치환기를 가지고 있어도 된다), 또는 치환기군 (A)~치환기군 (N)에 있어서 표시되는 기 중 어느 하나를 나타낸다. Ar은, 각각 독립적으로 탄소수 2~30의 알릴렌기, 또는 헤테로 알릴렌기를 나타낸다. 알릴렌기는 방향족 탄화수소로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단이며 치환기를 가지고 있어도 되고, 예를 들면, 페닐렌, 비페닐디일, 터페닐디일, 나프탈렌디일, 안트라센디일, 테트라센디일, 플루오렌디일, 페난트렌디일 등이 있다. 헤테로 아릴기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 2개를 제외한 원자단이며 치환기를 가지고 있어도 되고, 예를 들면, 피리딘디일, 피라진디일, 퀴놀린디일, 이소퀴놀린디일, 아크리딘디일, 페난트롤린디일, 퓨란디일, 피롤디일, 티오펜디일, 옥사졸디일, 옥사디아졸디일, 티아디아졸디일, 트리아졸디일, 벤조옥사졸디일, 벤조옥사디아졸디일, 벤조티아디아졸디일, 벤조트리아졸디일, 벤조티오펜디일 등이 있다. X 및 Z는 각각 독립적으로 2가의 연결기이며, 특별히 제한은 없지만, 상기 R 중 수소 원자를 1개 이상 가지는 기로부터, 1개의 수소 원자를 추가로 제거한 기나 후술하는 연결기군 (A)로 예시되는 기가 바람직하다. x는 0~2의 정수를 나타낸다. Y는 전술한 3가의 연결기이며, 상기 R 중, 수소 원자를 2개 이상 가지는 기로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기를 나타낸다)

[0128]

치환기군 (A)

[0129]

[화학식 17]



[0130]

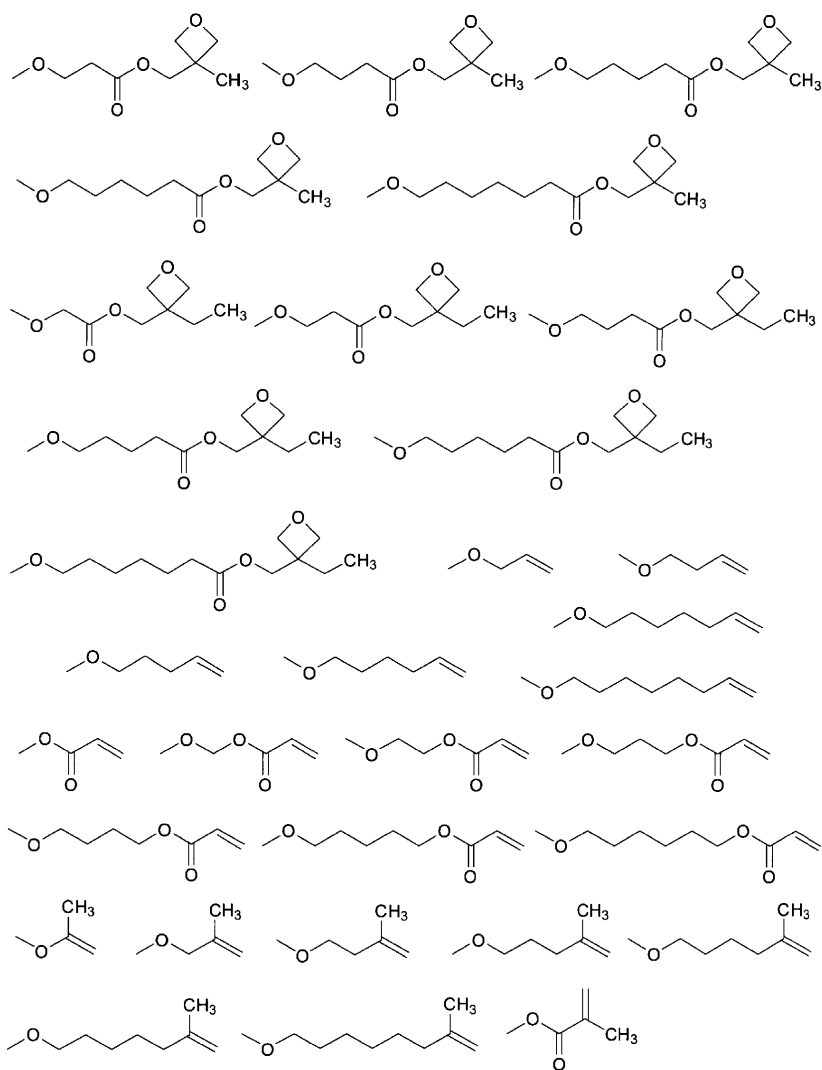
[0131]

치환기군 (B)



[0135]

[화학식 19]



[0136]

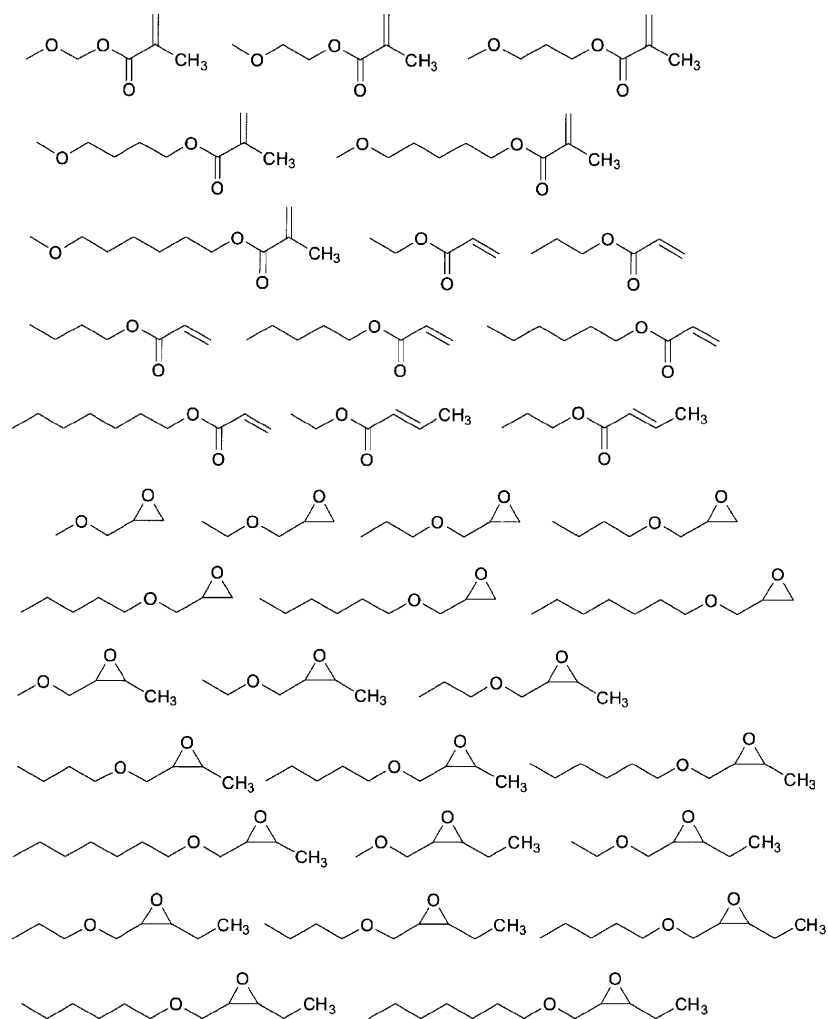
[0137]

치환기군 (D)



[0138]

[화학식 20]



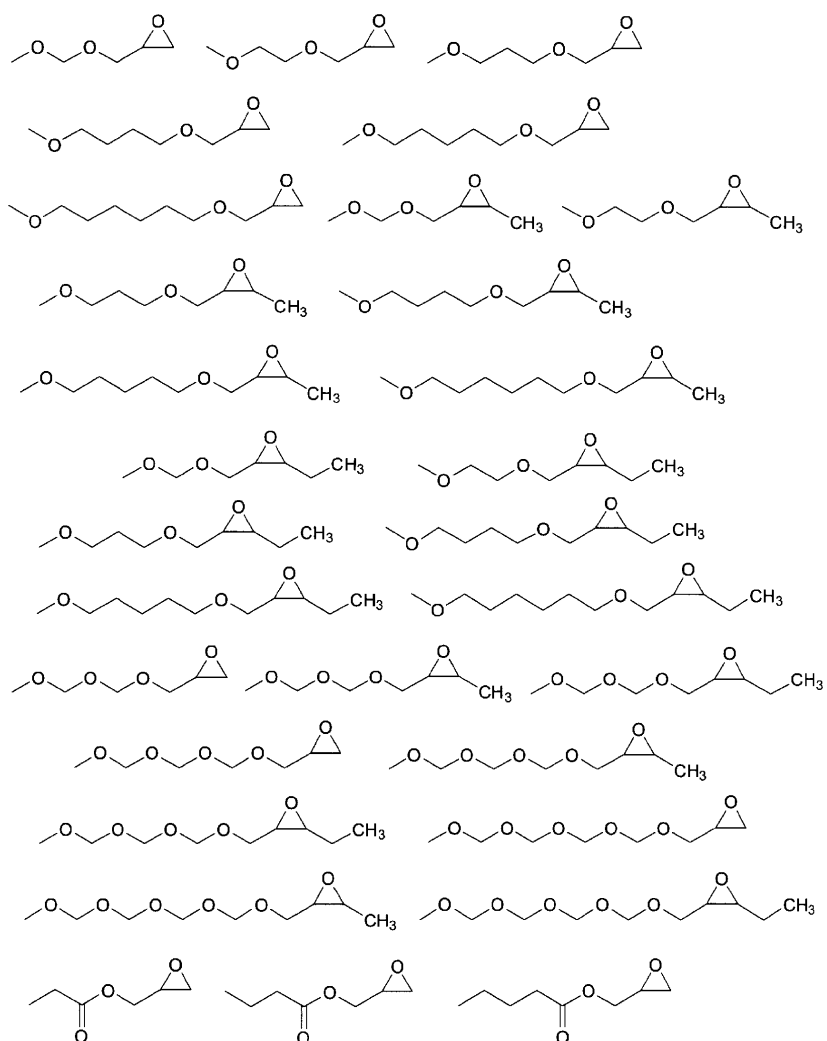
[0139]

[0140]

치환기군 (E)

[0141]

[화학식 21]



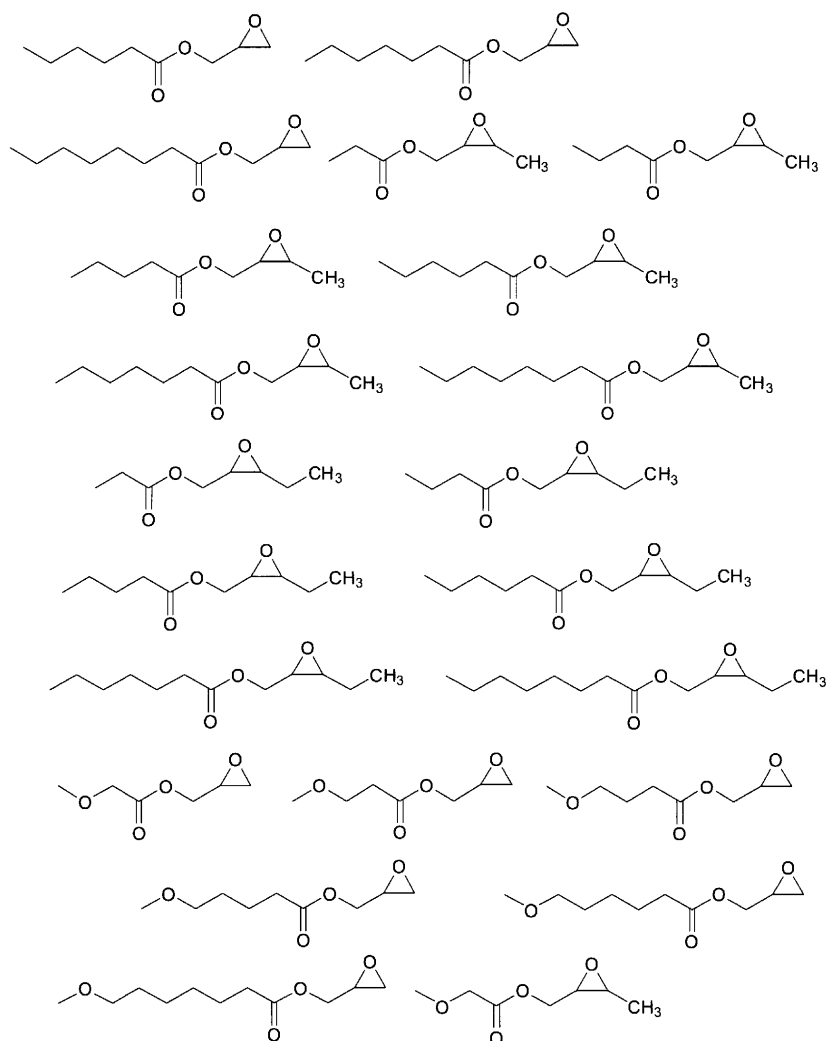
[0142]

[0143]

치환기군 (F)

[0144]

[화학식 22]



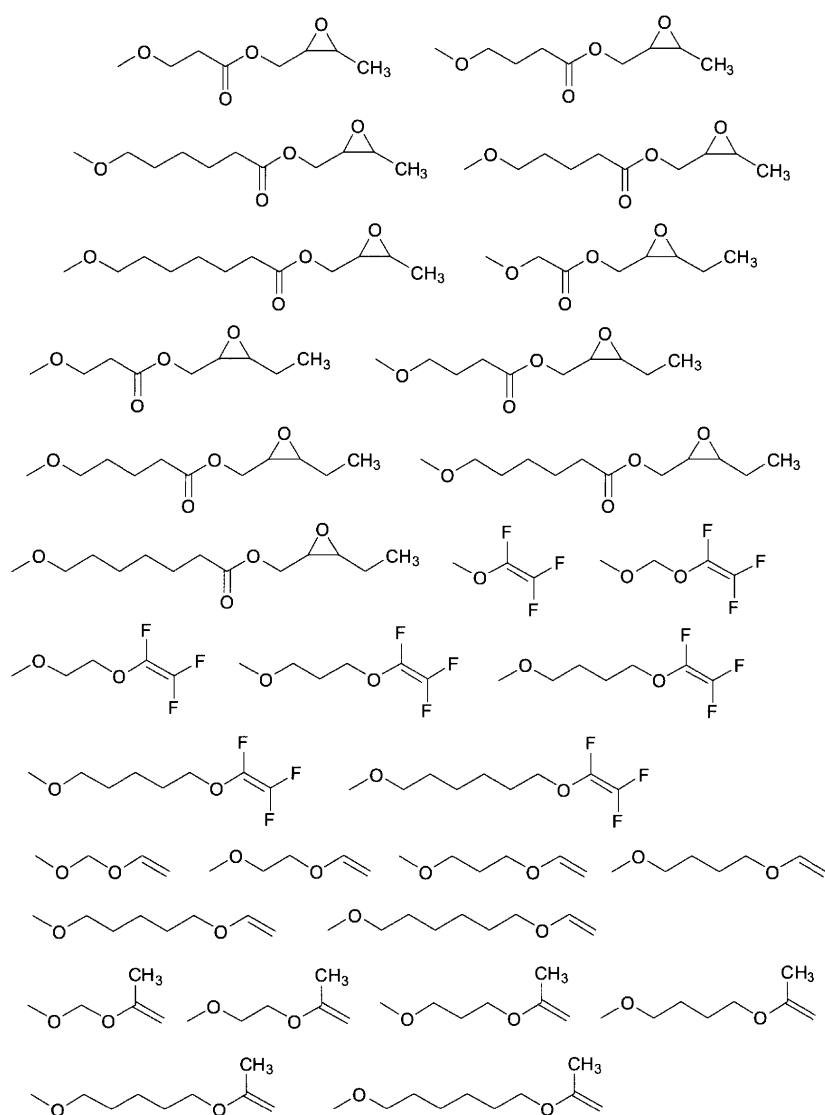
[0145]

[0146]

치환기군 (G)

[0147]

[화학식 23]



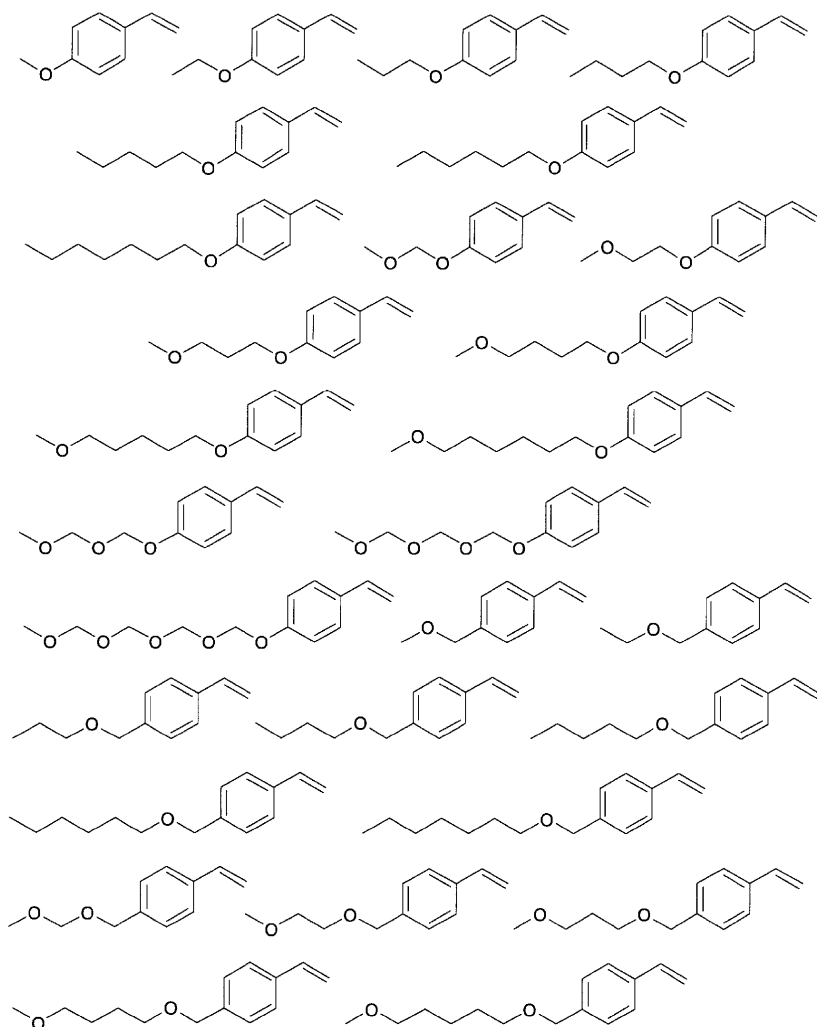
[0148]

[0149]

치환기군 (H)

[0150]

[화학식 24]



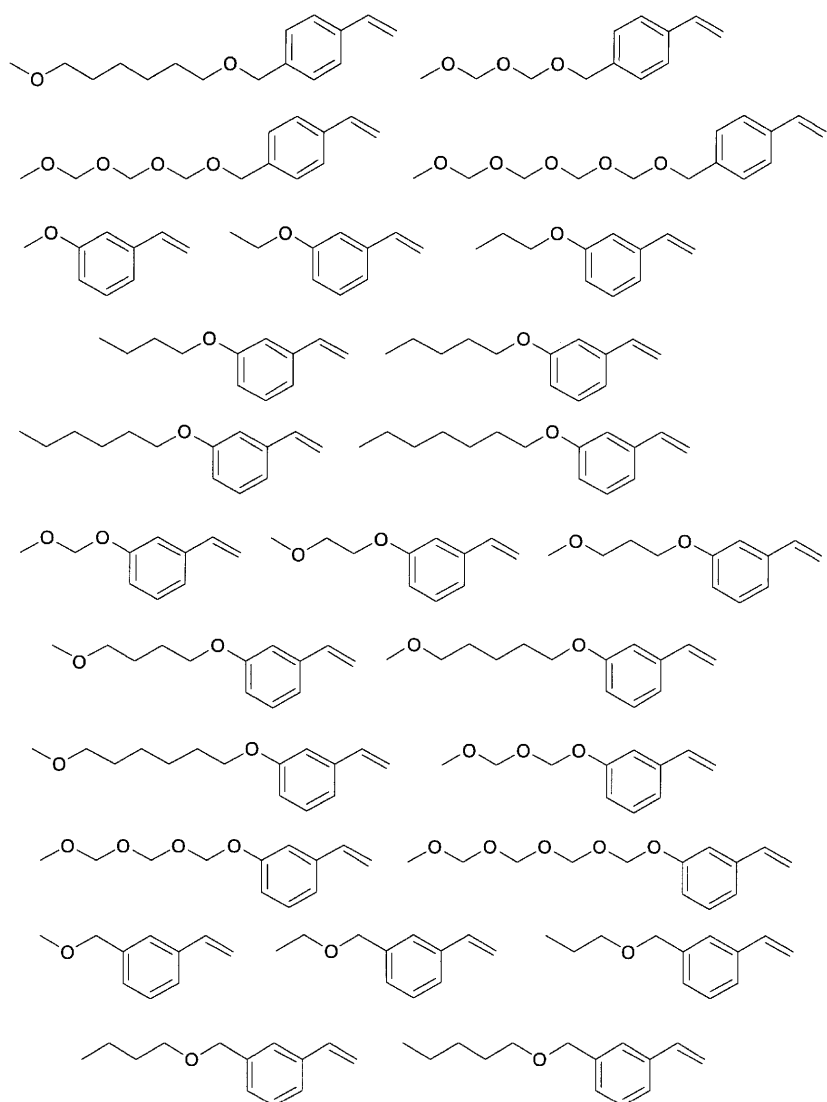
[0151]

[0152]

치환기군 (I)

[0153]

[화학식 25]



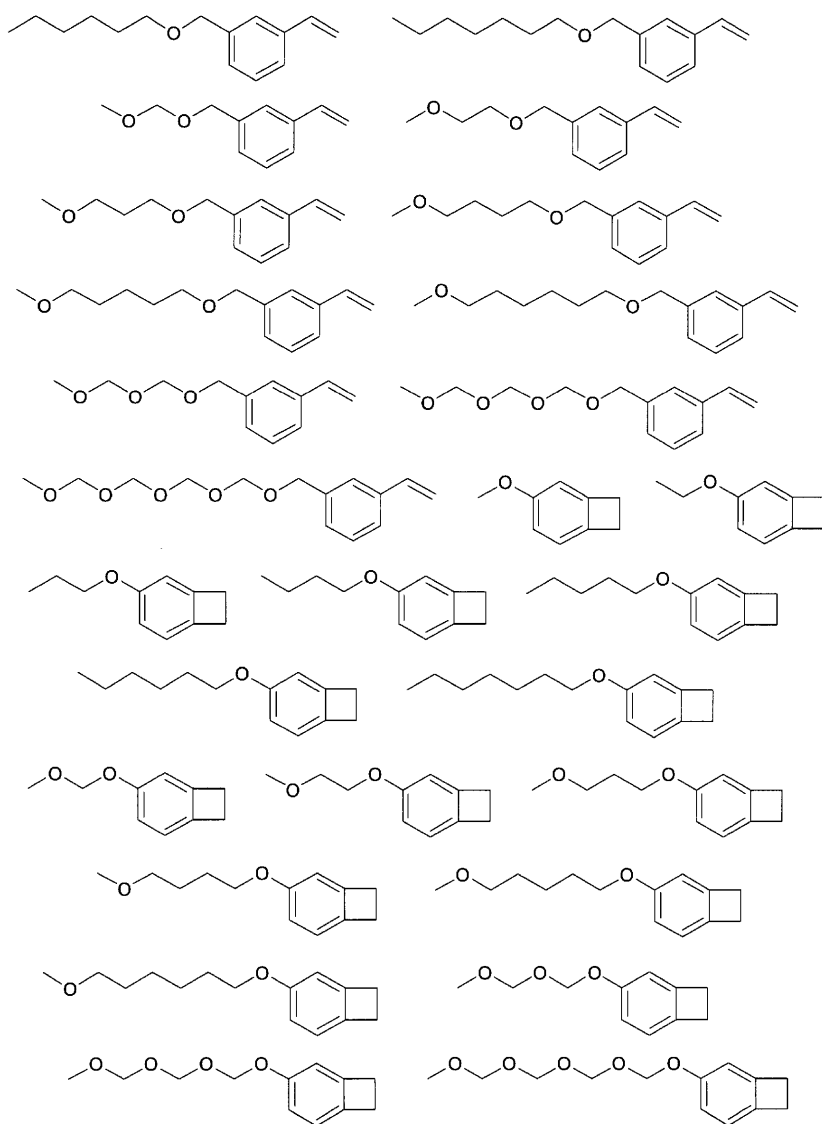
[0154]

[0155]

치환기군 (J)

[0156]

[화학식 26]



[0157]

[0158]

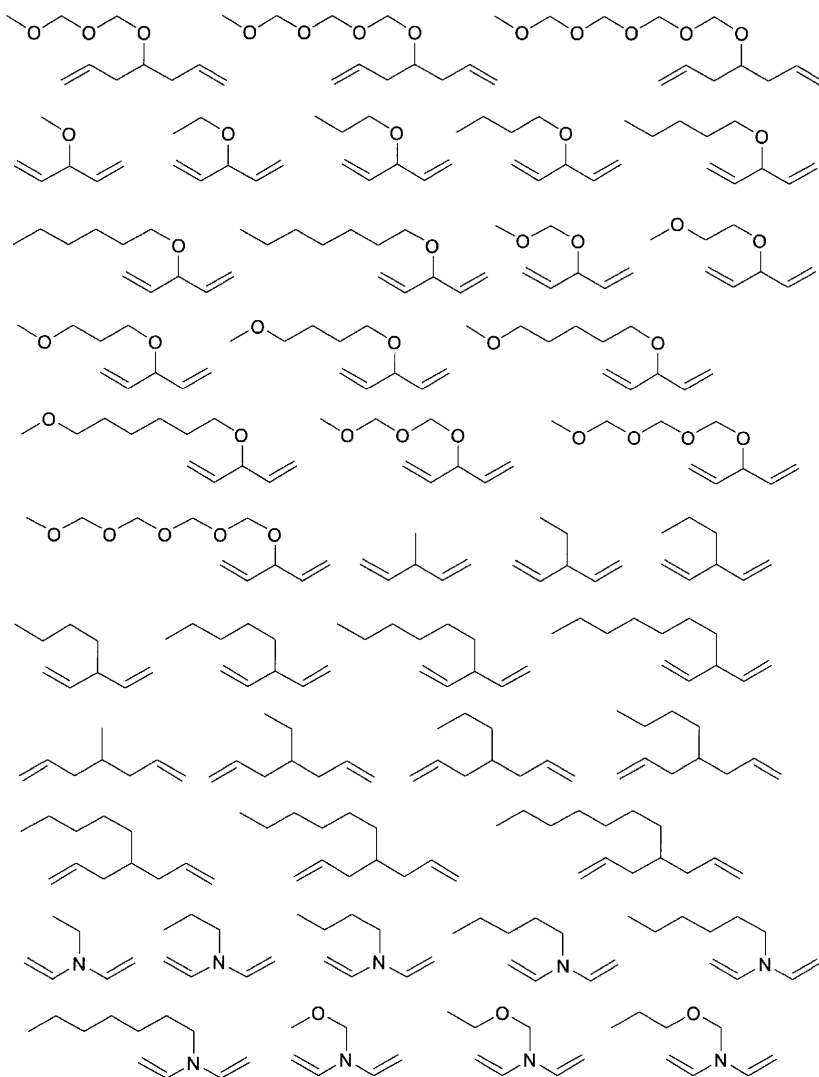
치환기군 (K)





[0162]

[화학식 28]



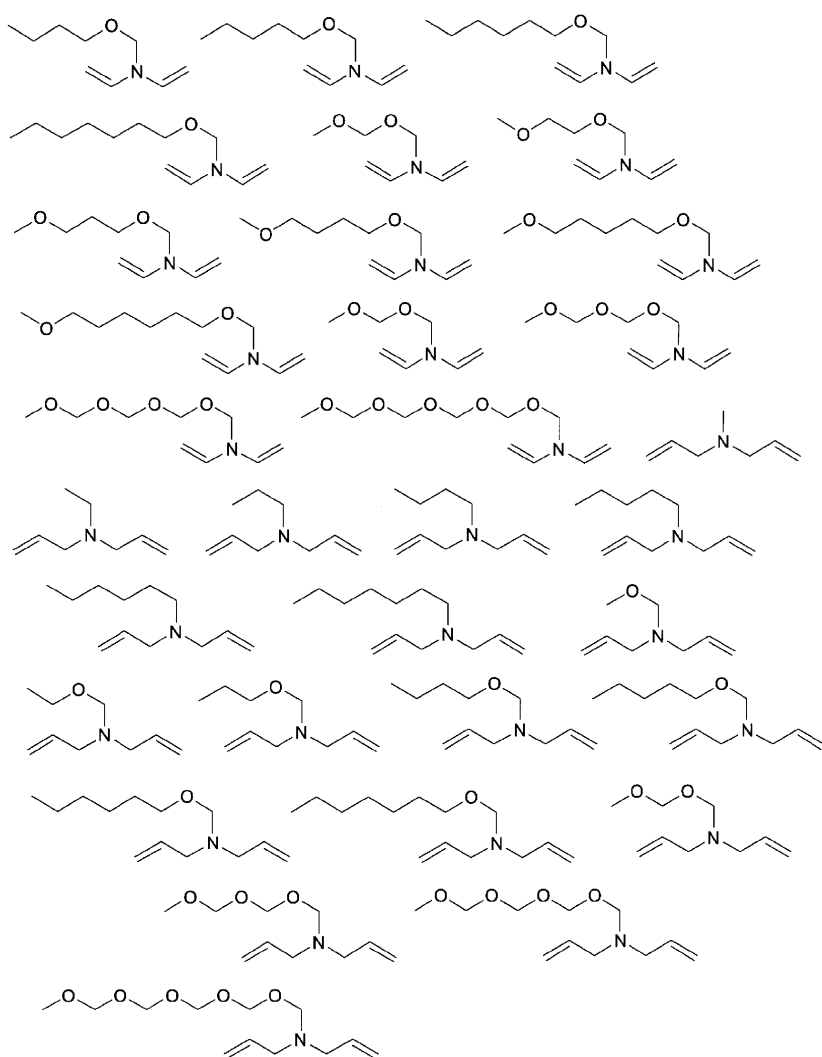
[0163]

[0164]

치환기군 (M)

[0165]

[화학식 29]



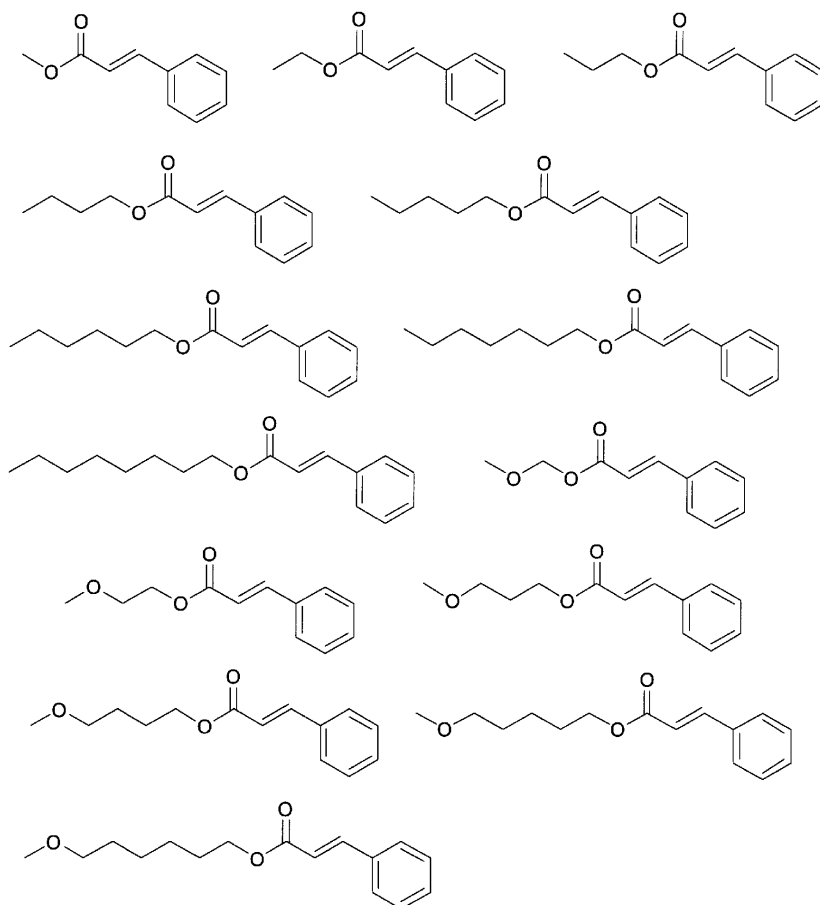
[0166]

[0167]

치환기군 (N)

[0168]

[화학식 30]



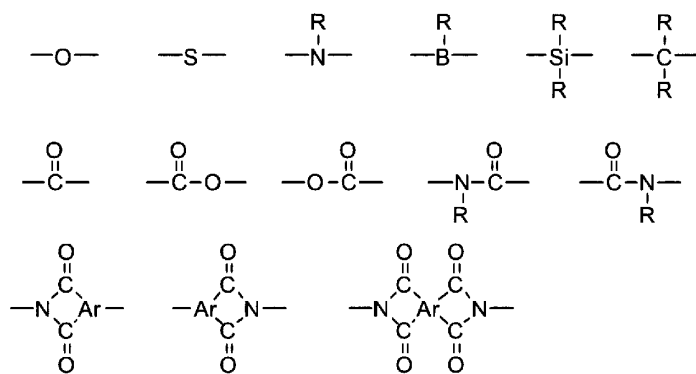
[0169]

[0170]

연결기군 (A)

[0171]

[화학식 31]



[0172]

[0173]

또한, 본 발명에 있어서의 전하 수송성 화합물은, 시판중인 것이라도 되고, 당업자에게 공지된 방법으로 합성한 것이라도 되며, 특별히 제한은 없다.

[0174]

또한, 본 발명에 있어서의 이온성 화합물은, 전하 수송성 향상의 관점에서 오염염인 것이 바람직하다.

[0175]

여기서, 본 발명에 있어서 오염염이란, 예를 들면, 술포늄 이온, 요오도늄 이온, 셀레늄 이온, 암모늄 이온, 포스포늄 이온, 옥소늄 이온, 비스무토늄 이온 등의 양이온과 상대 음이온으로 이루어지는 화합물을 말한다. 음이온의 예로서는,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  등의 할로젠 이온;  $OH^-$ ;  $ClO_4^-$ ;  $FSO_3^-$ ,  $ClSO_3^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $C_6H_5SO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  등의 술포산 이온류;  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  등의 황산 이온류;  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  등의 탄산 이온류;  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  등의 인산

이온류;  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{PF}_5\text{OH}^-$  등의 플루오로 인산 이온류;  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$  등의 붕산 이온류;  $\text{AlCl}_4^-$ ;  $\text{BiF}_6^-$ ;  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_5\text{OH}^-$  등의 플루오로 안티몬산 이온류;  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_5\text{OH}^-$  등의 플루오로 비소산 이온류 등을 들 수 있다.

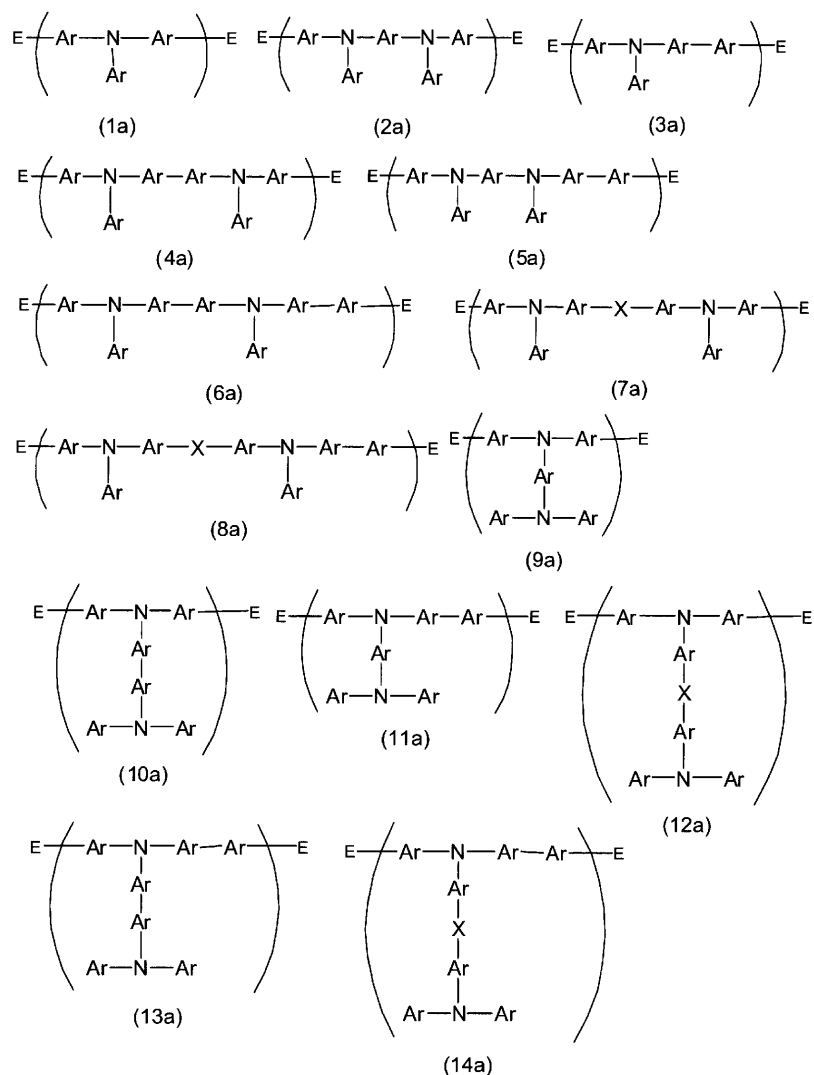
[0176] 상기 양이온의 예는, 상기 식 (8b)~(10b)의 예시와 동일하다.

[0177] 또한, 본 발명에 있어서 전하 수송성 화합물은, 고효율의 전하 수송성을 위해, 방향족 아민, 카르바졸 또는 티오펜 화합물을 적어도 하나 포함하는 것이 바람직하다.

[0178] 또한, 본 발명에 있어서, 이들 전하 수송성 화합물은 용해도, 성막성의 관점에서 폴리머 또는 올리고머인 것이 바람직하다.

[0179] 또한, 상기 전하 수송성 화합물이 폴리머 또는 올리고머인 경우, 용제에 대한 용해성, 성막성의 관점에서 수평균 분자량이, 1,000 이상 1,000,000 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2,000 이상 900,000 이하, 더욱 바람직하게는 3,000 이상 800,000 이하이다. 1,000보다 작으면 화합물이 결정화되기 쉬워져, 성막성이 뒤떨어진다. 또한, 1,000,000보다 크면 용제에 대한 용해도가 저하되어, 도포 용액이나 도포 잉크를 제조하기 곤란하게 된다.

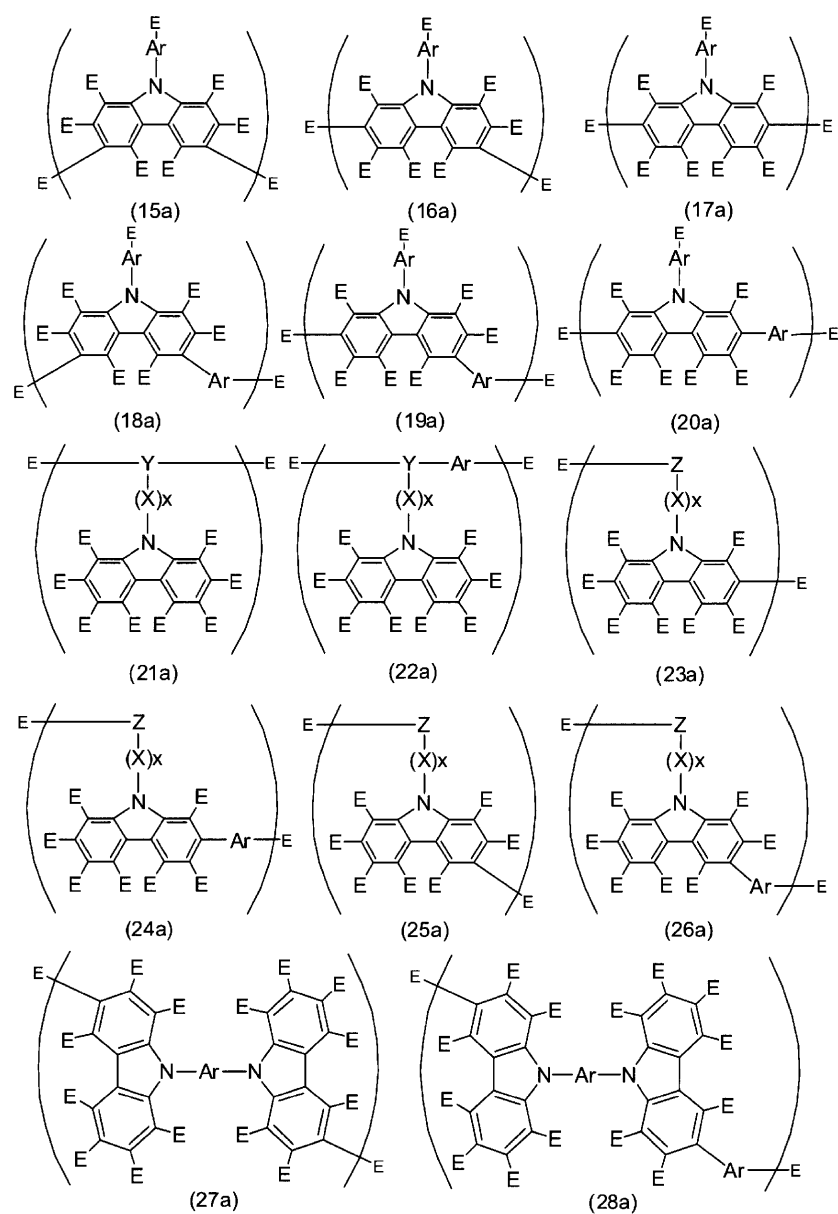
[0180] 또한, 상기 폴리머 또는 올리고머는 하기 일반식 (1a)~(84a)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.



[0181]

[0182]

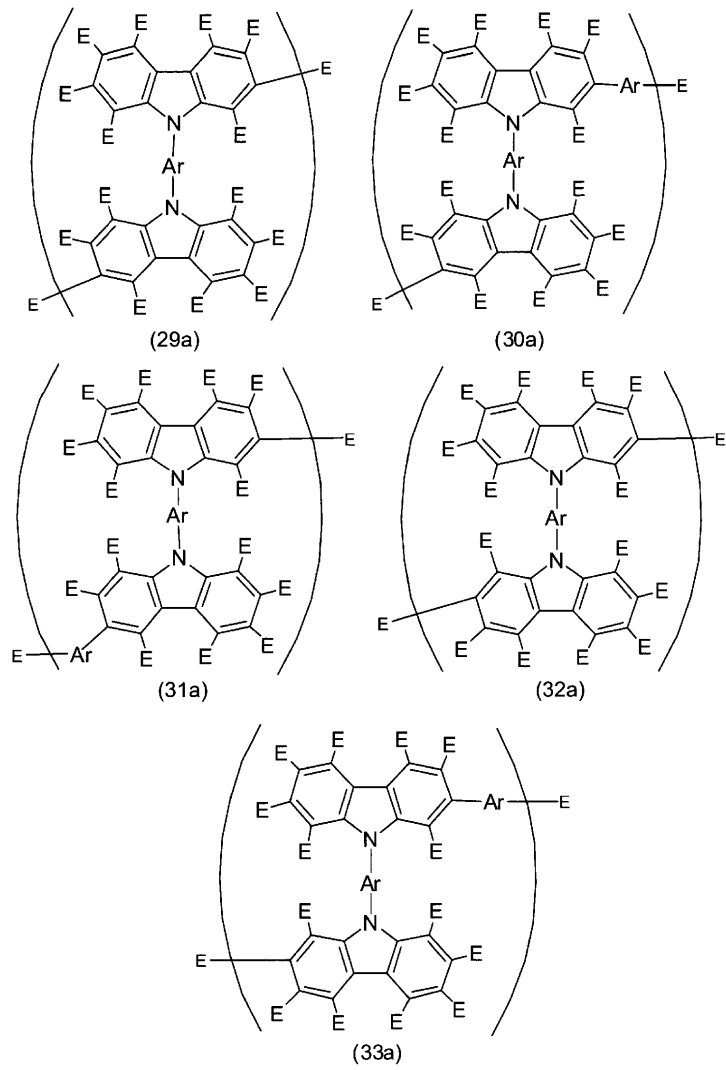
[화학식 33]



[0183]

[0184]

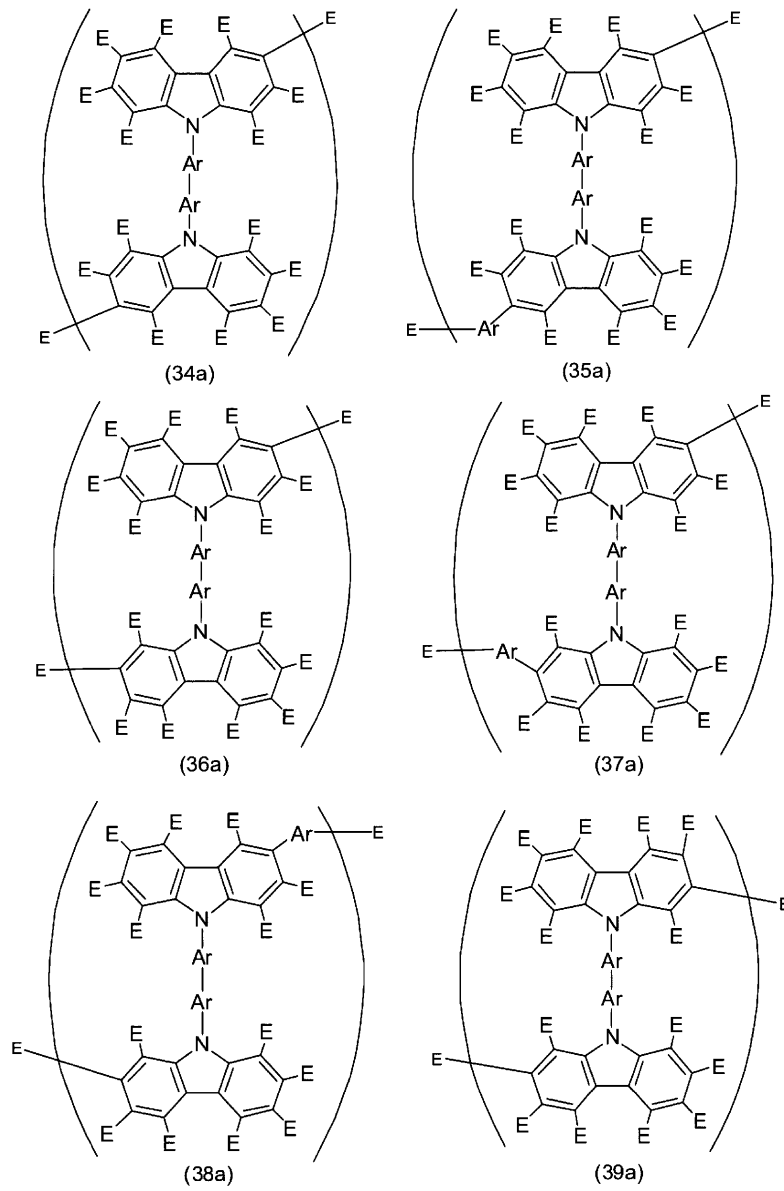
[화학식 34]



[0185]

[0186]

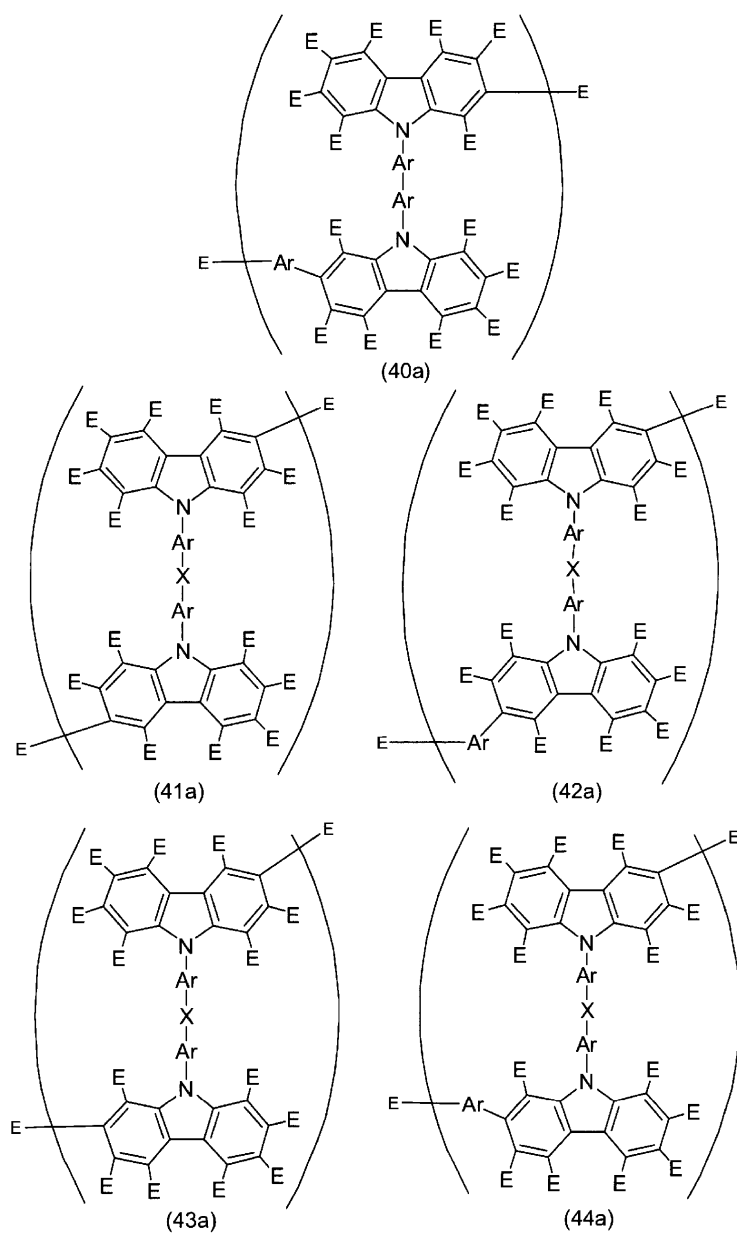
[화학식 35]



[0187]

[0188]

[화학식 36]

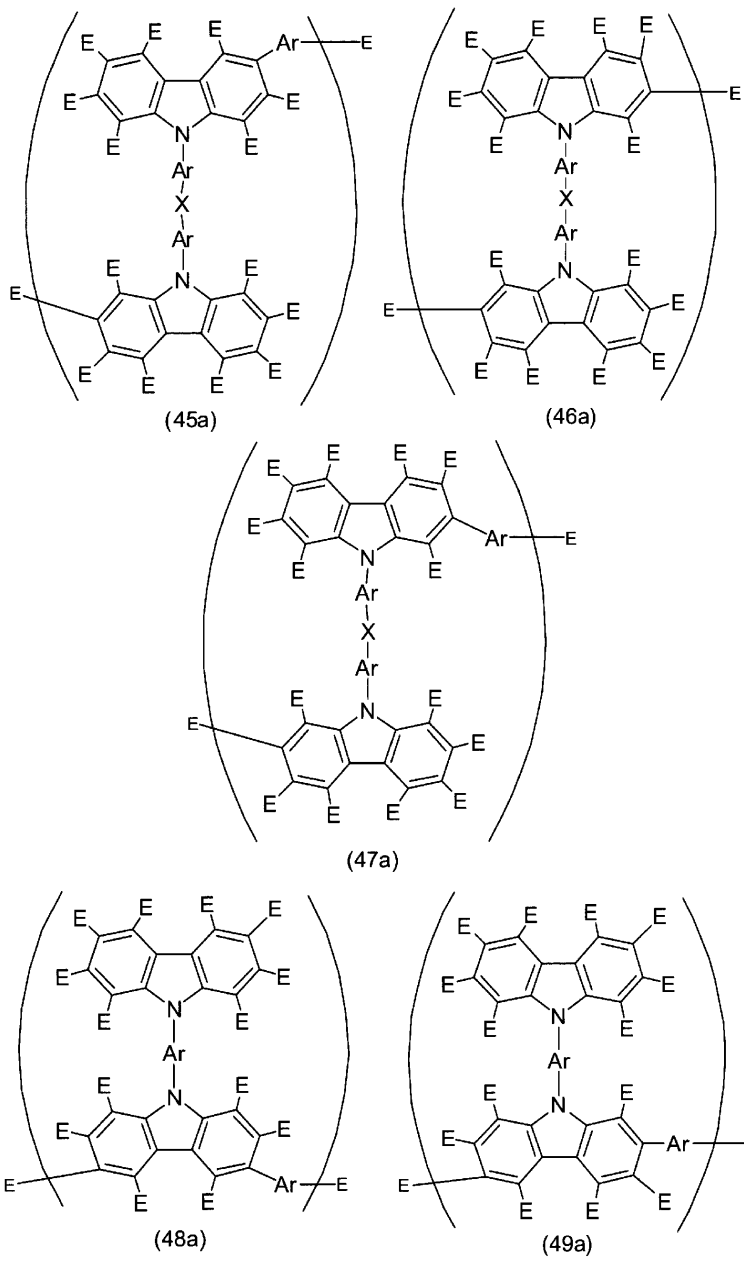


[0189]



[0190]

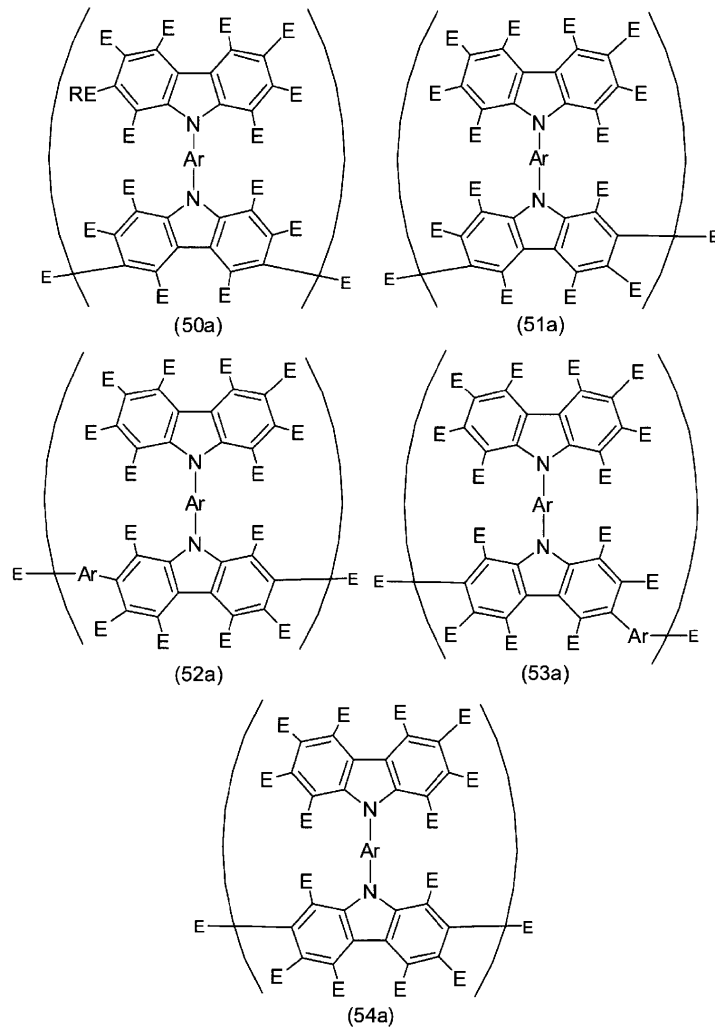
[화학식 37]



[0191]

[0192]

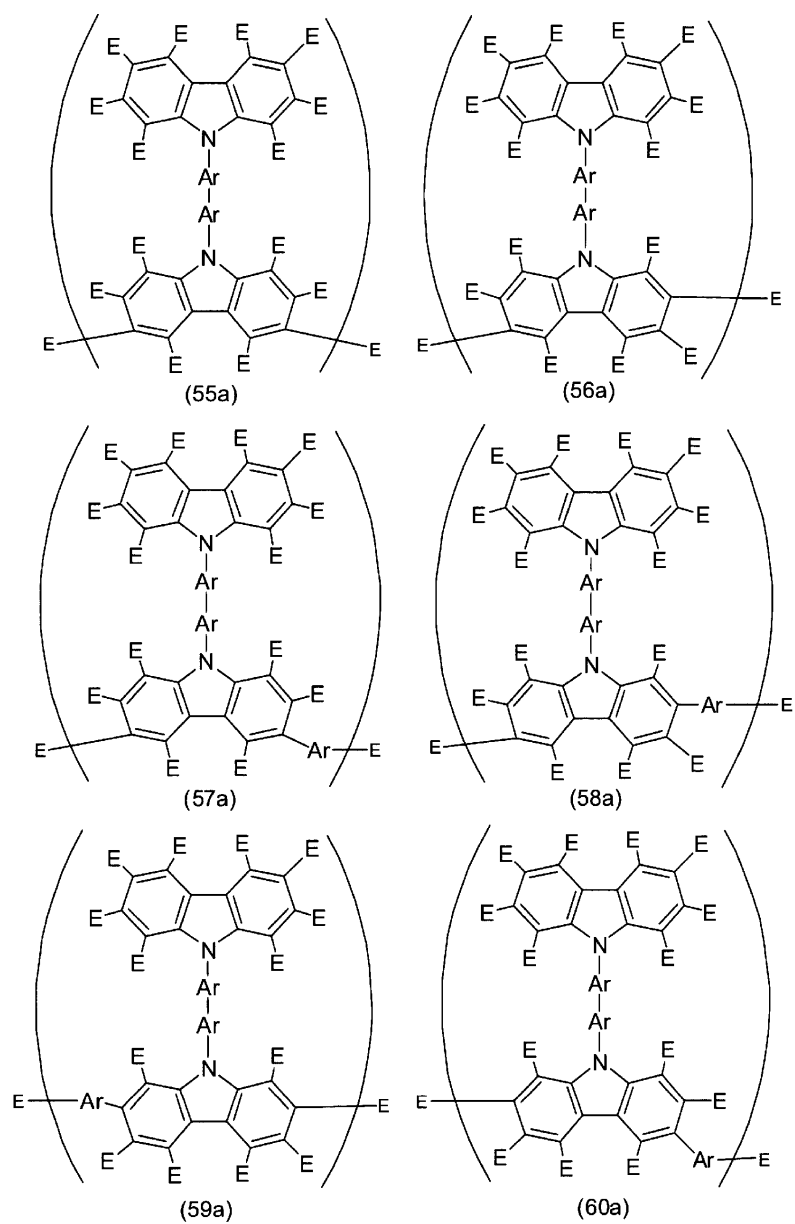
[화학식 38]



[0193]

[0194]

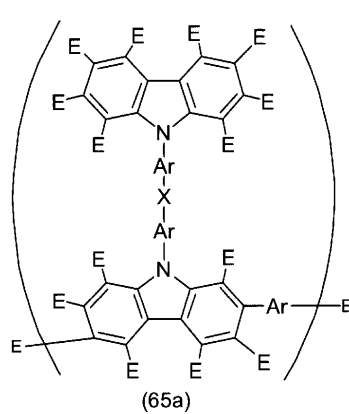
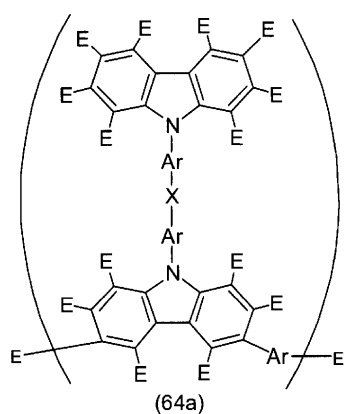
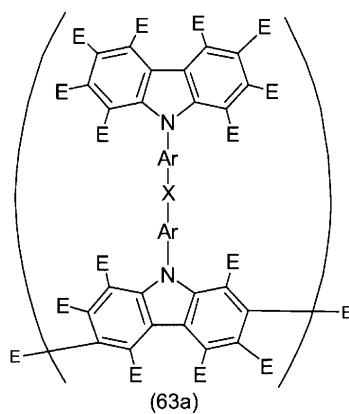
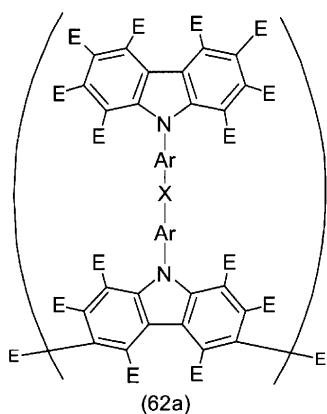
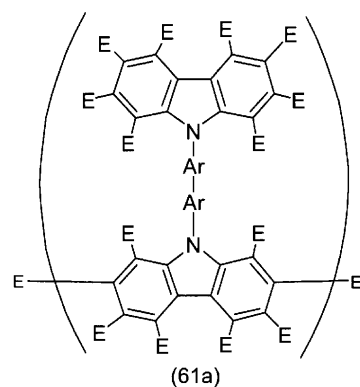
[화학식 39]



[0195]

[0196]

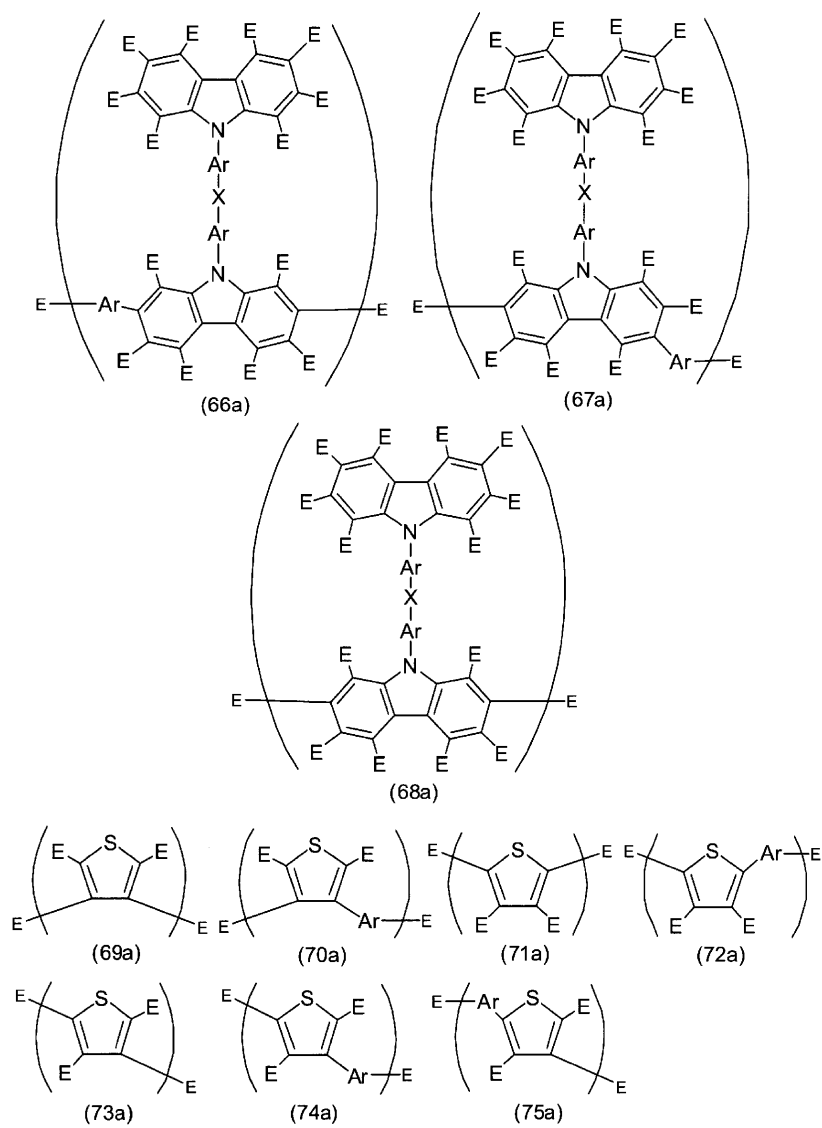
[화학식 40]



[0197]

[0198]

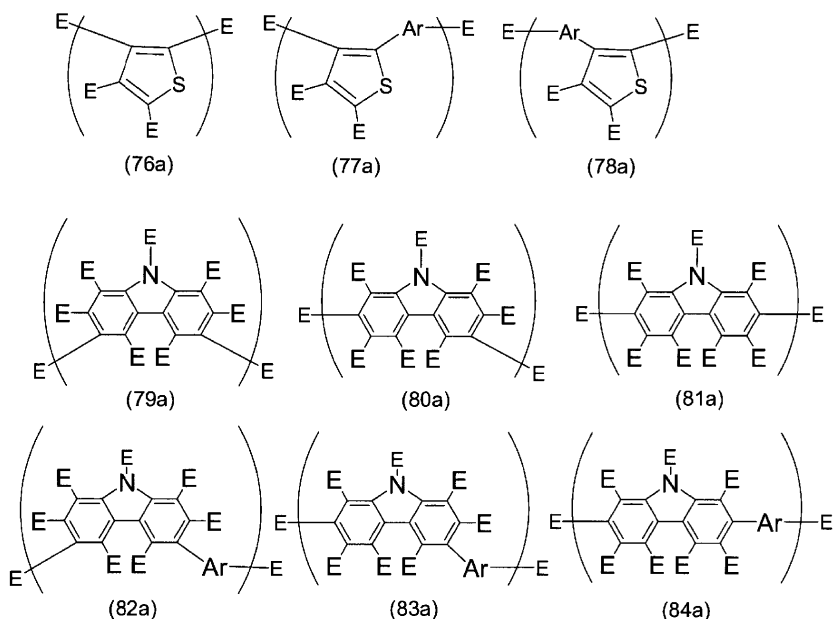
[화학식 41]



[0199]

[0200]

[화학식 42]



[0201]

[0202]

또한, 상기 폴리머 또는 올리고머는 용해도를 변화시키기 위하여, 하나 이상의 「중합 가능한 치환기」를 가지는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 「중합 가능한 치환기」란, 중합 반응을 일으킴으로써 2분자 이상의 분자 사이에서 결합을 형성할 수 있는 치환기이며, 이하에서, 이것을 상세하게 설명한다.

[0203]

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, 퓨릴기, 피롤기, 티오펜기, 실릴기 등을 들 수 있음), 소원환(small-membered ring)을 가지는 기(예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 에폭시기, 옥세탄기, 디케텐기, 에피솔 피드기 등), 락톤기, 락탐기, 또는 실록산 유도체를 함유하는 기 등을 예로 들 수 있다. 또한, 전술한 기 외에, 에스테르 결합이나 아미드 결합을 형성할 수 있는 기의 조합 등도 이용할 수 있다. 예를 들면, 에스테르기와 아미노기, 에스테르기와 하이드록실기 등의 조합이다. 중합 가능한 치환기로서는, 특히, 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 비닐에테르기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기가 반응성의 관점에서 더욱 바람직하며, 옥세탄기가 가장 바람직하다. 중합성 치환기의 자유도를 높여 경화 반응이 일어나기 쉽게 하는 관점에서는, 폴리머 또는 올리고머의 주쇄와 중합성 치환기가, 탄소수 1~8의 알킬쇄로 연결되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한, ITO 등의 친수성 전극과의 친화성을 높이는 관점에서는, 상기 알킬쇄가 에틸렌글리콜이나 디에틸렌글리콜 등의 친수성기인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 대응하는 모노머의 조제가 용이하게 되는 관점에서는, 상기 알킬쇄의 말단부, 즉 중합성 치환기와의 연결부, 폴리머 또는 올리고머 주쇄와의 연결부에 있어서, 에테르 결합을 가지고 있어도 되며, 구체적으로는 상기 치환기군 (A)~(C)로 표시된다.

[0204]

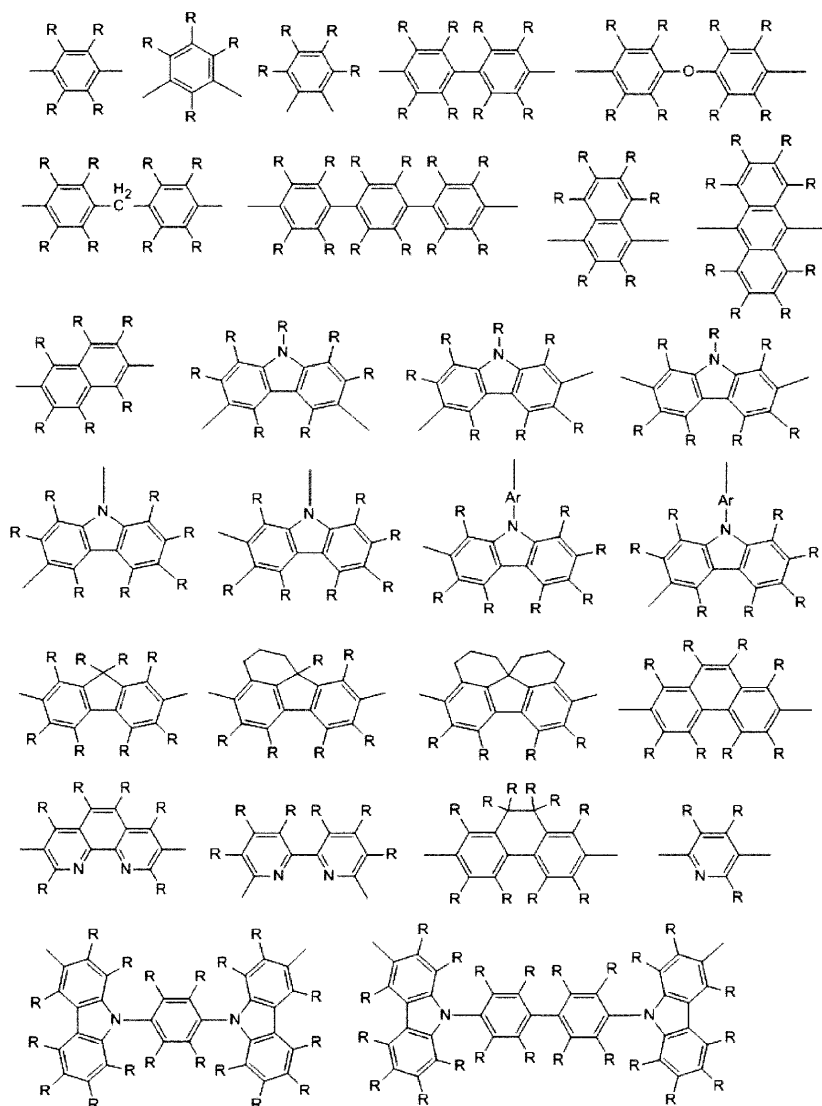
또한, 본 발명에 있어서의 폴리머 또는 올리고머는, 용해도나 내열성, 전기적 특성의 조정을 위해, 상기 반복 단위 외에, 상기 알릴렌기, 헤테로 알릴렌기로서 하기 구조식군 (X)로 표시되는 구조를 공중합 반복 단위로서 가지는 공중합체라도 된다. 이 경우에, 공중합체로는, 랜덤, 블록 또는 그라프트 공중합체라도 되고, 이들의 중간적인 구조를 가지는 고분자, 예를 들면, 블록성을 띤 랜덤 공중합체라도 된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 폴리머 또는 올리고머는, 주쇄 중에 분지를 가지고, 말단이 3개 이상 있어도 된다.

[0205]

구조식군 (X)

[0206]

[화학식 43]



[0207]

[0208]

또한, 본 발명에 따른 이온성 화합물은 단독으로 중합 개시제로서 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 중합 개시제는, 전술한 본 발명에 따른 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 이온성 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0209]

중합을 개시시키는 계기로서는, 열, 광, 마이크로파, 방사선, 전자선 등의 인가에 의해, 중합 가능한 치환기를 중합시키는 능력을 발현하는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않지만, 광 조사 및/또는 가열에 의해 중합을 개시하게 하는 것이 바람직하고, 가열에 의한 것이 가장 바람직하다. 즉, 본 발명에 따른 이온성 화합물은, 열중합 개시제로서 사용할 수 있고, 본 발명의 열중합 개시제는, 전술한 본 발명에 따른 일반식 (1b)~(3b)로 표시되는 이온성 화합물 중 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0210]

또한, 본 발명에 따른 이온성 화합물은, 중합 반응에 의해 유기 박막에 내용제성을 부여하는 중합 개시제로서 사용할 수 있다.

[0211]

이 중합 개시제의 작용을 유기 박막의 제조 방법에 적용한 것이 본 발명의 유기 박막의 제조 방법이다. 즉, 본 발명의 유기 박막의 제조 방법은, 전술한 본 발명의 중합 개시제를 사용하여 유기 박막에 내용제성을 부여하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0212]

본 발명의 유기 박막의 제조 방법에 있어서, 본 발명의 중합 개시제를 사용하여 유기 박막에 내용제성을 부여할 때, 중합 개시제를 사용하는 조건은, 전하 수송성 화합물에 대하여, 0.1~50 질량%의 중합 개시제를 사용하여 박막을 형성한 후, 진공 중, 대기 하 또는 질소 분위기 하에서 가열하면 된다. 가열 온도·시간은, 중합 반응

을 충분히 진행시킬 수 있으면, 특별히 제한은 없지만, 온도에 대해서는, 각종 기관에 적용할 수 있으므로, 바람직하게는 300℃ 이하, 보다 바람직하게는 200℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150℃ 이하이다. 시간은, 생산성을 높이는 관점에서, 바람직하게는 2시간 이하, 보다 바람직하게는 1시간 이하, 더욱 바람직하게는 30분 이하이다.

[0213] 또한, 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료는, 중합 반응에 의한 용해도의 차이를 이용하기 위하여, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0214] 이 중합 개시제로서는, 열, 광, 마이크로파, 방사선, 전자선 등의 인가에 의해, 중합 가능한 치환기를 중합시키는 능력을 발현하는 것이면 되며, 특별히 한정되지 않지만, 광 조사 및/또는 가열에 의해 중합을 개시하게 하는 것이 바람직하다.

[0215] 본 발명에 있어서의 전하 수송막 중의 중합 개시제의 비율은, 중합이 충분히 진행되는 양이면 되며, 특별히 한정되지 않지만, 0.1 질량%~50 질량%인 것이 바람직하다. 전술한 것보다 적은 경우, 중합이 효율적으로 진행되지 않아 용해도를 충분히 변화시킬 수 없다. 또한, 전술한 것보다 많은 경우에는, 다량의 중합 개시제 및/또는 분해물이 잔존함으로써, 세정에 의한 효과가 저감된다.

[0216] 또한, 본 발명의 중합 개시제는, 상기 중합 개시제 외에, 감광성 및/또는 감열성을 향상시키기 위한 증감제를 포함해도 된다.

[0217] 또한, 전하 수송성 향상 기능과 중합 개시 기능을 가지게 할 수 있는 관점에서, 본 발명의 중합 개시제는 상기 이온성 화합물인 것이 바람직하다.

[0218] 또한, 본 발명의 잉크 조성물은, 전술한 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료와 용매를 포함하는 것을 특징으로 하고 있으며, 그 외의 첨가제, 예를 들면, 중합 금지제, 안정제, 증점제, 겔화제, 난연제, 산화 방지제, 환원 방지제, 산화제, 환원제, 표면 개질제, 유화제, 소포제, 분산제, 계면활성제 등을 포함해도 된다. 상기 용매로서는, 물이나 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올, 펜탄, 헥산, 옥탄 등의 알칸, 시클로헥산 등의 환상 알칸, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 테트라린, 디페닐메탄 등의 방향족 용매, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 등의 지방족 에테르, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 락트산 에틸, 락트산 n-부틸 등의 지방족 에스테르, 아세트산 페닐, 프로피온산 페닐, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 프로필, 벤조산 n-부틸 등의 방향족 에스테르, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, 그 외에, 디메틸설폭시드, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 클로로포름, 염화 메틸렌 등이 있지만, 바람직하게는 방향족 용매, 지방족 에스테르, 방향족 에스테르, 지방족 에테르, 방향족 에테르를 사용할 수 있다.

[0219] 본 발명의 잉크 조성물에 있어서, 용매에 대한 유기 일렉트로닉스 재료의 함유량은, 각종 도포 프로세스에 적용할 수 있는 관점에서 0.1~30 질량%로 하는 것이 바람직하다.

[0220] 또한, 본 발명의 유기 일렉트로닉스 소자는, 상기 유기 일렉트로닉스 재료 및/또는 상기 잉크 조성물로 형성된 유기 박막을 포함한다.

[0221] 마찬가지로, 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자(유기 EL 소자)는, 상기 유기 일렉트로닉스 재료 및/또는 상기 잉크 조성물로 형성된 유기 박막을 포함한다.

[0222] 어느 소자도, 유기 박막으로서, 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료를 사용하여 형성된 우수한 유기 박막을 포함하고, 종래보다 구동 전압이 낮고, 긴 발광 수명을 가진다.

[0223] 이하에서, 본 발명의 EL 소자에 대하여 상세하게 설명한다.

[0224] [유기 EL 소자]

[0225] 본 발명의 유기 일렉트로닉스 소자는, 전하 수송성 화합물과 이온성 화합물을 포함하는 유기 일렉트로닉스 재료로 이루어지는 유기 박막을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 EL 소자는, 발광층, 중합층, 양극, 음극, 기관을 구비하고 있으면 특별히 한정되지 않고, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 등의 다른 층을 가지고 있어도 된다. 또한, 정공 주입층 또는 정공 수송층에, 본 발명의 유기 박막을 적용하는 것이 바람직하다.

[0226] 이하, 각 층에 대하여 상세하게 설명한다.



- [0227] [발광층]
- [0228] 발광층에 사용하는 재료로서는, 저분자 화합물이라도 되고, 폴리머 또는 올리고머라도 되며, 덴드리머 등도 사용 가능하다. 형광 발광을 이용하는 저분자 화합물로서는, 페릴렌, 쿠마린, 루브렌, 퀴나크리돈, 색소 레이저용 색소(예를 들면, 로다민, DCM1 등), 알루미늄 착체[예를 들면, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq<sub>3</sub>)], 스틸벤, 이들의 유도체를 예로 들 수 있다. 형광 발광을 이용하는 폴리머 또는 올리고머로서는, 폴리플루오렌, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌(PPV), 폴리비닐카르바졸(PVK), 플루오렌-벤조티아디아졸 공중합체, 플루오렌-트리페닐아민 공중합체, 및 이들의 유도체나 혼합물을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0229] 한편, 최근 유기 EL 소자의 고효율화를 위해, 인광 유기 EL 소자의 개발도 활발하게 행해지고 있다. 인광 유기 EL 소자에서는, 일중항 상태의 에너지뿐만 아니라 삼중항 상태의 에너지도 이용하는 것이 가능하며, 내부 양자 수율을 원리적으로는 100%까지 높이는 것이 가능하게 된다. 인광 유기 EL 소자에서는, 인광을 발하는 불순물로서 백금이나 이리듐 등의 중금속을 포함하는 금속 착체계 인광 재료를, 호스트 재료에 도핑함으로써 인광 발광을 이끌어낸다[M. A. Baldo et al., Nature, vol.395, p.151(1998), M. A. Baldo et al., Applied Physics Letters, vol.75, p.4(1999), M.A.Baldo et al., Nature, vol.403, p.750(2000) 참조].
- [0230] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서도, 고효율화의 관점에서, 발광층에 인광 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 인광 재료로서는, Ir이나 Pt 등의 중심 금속을 포함하는 금속 착체 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 구체적으로는, Ir 착체로서는, 예를 들면, 청색 발광을 행하는 FIr(pic)[이리듐(III)비스[4,6-디플루오로페닐)-피리디네이트-N,C<sup>2</sup>]피콜리네이트], 녹색 발광을 행하는 Ir(ppy)<sub>3</sub>[fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐](상기 M. A. Baldo et al., Nature, vol.403, p.750(2000) 참조) 또는 Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 78 no.11, 2001, 1622에 기재된 적색 발광을 행하는 (btp)<sub>2</sub>Ir(acac){bis[2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디네이트-N,C<sup>3</sup>]이리듐(아세틸아세토네이트)}, Ir(ppy)<sub>3</sub>[트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐] 등이 있다.
- [0231] Pt 착체로서는, 예를 들면, 적색 발광을 행하는 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-옥타에틸-21H,23H-포르핀플래티늄(PtOEP) 등이 있다.
- [0232] 인광 재료는, 저분자 또는 덴드라이드종, 예를 들면, 이리듐 핵 덴드리머가 사용될 수 있다. 또한, 이들의 유도체도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0233] 또한, 발광층에 인광 재료가 포함되는 경우, 인광 재료 외에, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 호스트 재료로서는, 저분자 화합물이라도 되고, 고분자 화합물라도 되며, 덴드리머 등도 사용할 수 있다.
- [0234] 저분자 화합물로서는, 예를 들면, CBP(4,4'-비스(카르바졸-9-일)-비페닐), mCP(1,3-비스(9-카르바졸릴)벤젠), CDBP(4,4'-비스(카르바졸-9-일)-2,2'-디메틸비페닐) 등을 사용할 수 있고, 고분자 화합물로서는, 예를 들면, 폴리비닐카르바졸, 폴리페닐렌, 폴리플루오렌 등을 사용할 수 있으며, 이들의 유도체도 사용할 수 있다.
- [0235] 발광층은, 증착법에 의해 형성해도 되고, 도포법에 의해 형성해도 된다. 도포법에 의해 형성하는 경우, 유기 EL 소자를 염가로 제조할 수 있어, 더욱 바람직하다. 발광층을 도포법에 의해 형성하기 위해서는, 인광 재료와, 필요에 따라 호스트 재료를 포함하는 용액을, 예를 들면, 잉크젯법, 캐스트법, 침지법, 불록판 인쇄, 오탁판 인쇄, 오프셋 인쇄, 평판 인쇄, 오탁판 반전 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등의 인쇄법, 스펀 코팅법 등의 공지의 방법으로 원하는 기체(基體) 상에 도포함으로써 행할 수 있다.
- [0236] [음극]
- [0237] 음극 재료로서는, 예를 들면, Li, Ca, Mg, Al, In, Cs, Ba, Mg/Ag, LiF, CsF 등의 금속 또는 금속 합금인 것이 바람직하다.
- [0238] [양극]
- [0239] 양극으로서, 금속(예를 들면, Au) 또는 금속 도전율을 가지는 다른 재료, 예를 들면, 산화물(예를 들면, ITO : 산화 인듐/산화 주석), 도전성 고분자(예를 들면, 폴리티오펜-폴리스티렌술폰산 혼합물(PEDOT : PSS))를 사용할 수도 있다.
- [0240] [전자 수송층, 전자 주입층]
- [0241] 전자 수송층, 전자 주입층으로서, 예를 들면, 페난트롤린 유도체(예를 들면, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페

난트롤린(BCP), 비피리딘 유도체, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복시산 무수물, 카르보다이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체(2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸)(PBD), 알루미늄 착체(예를 들면, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq<sub>3</sub>)) 등이 있다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸 환의 산소 원자를 유황 원자로 치환한 티아 디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 사용할 수 있다.

[0242] [기관]

[0243] 본 발명의 유기 EL 소자에 사용할 수 있는 기관으로서, 유리, 플라스틱 등의 종류는 특별히 한정되지 않고, 또한, 투명한 것이면 특별히 제한은 없지만, 유리, 석영, 광투과성 수지 필름 등이 바람직하게 사용된다. 수지 필름을 사용한 경우에는, 유기 EL 소자에 플렉시블성(flexibility)을 부여할 수 있으므로, 특히 바람직하다.

[0244] 수지 필름으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테리미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스트리아세이트(TAC), 셀룰로오스아세이트프로피오네이트(CAP) 등으로 이루어지는 필름 등이 있다.

[0245] 또한, 수지 필름을 사용하는 경우, 수증기나 산소 등의 투과를 억제하기 위하여, 수지 필름에 산화 규소나 질화 규소 등의 무기물을 코팅해서 사용해도 된다.

[0246] [발광색]

[0247] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 발광색은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 백색 발광 소자는 가정용 조명, 차내 조명, 시계나 액정의 백라이트 등의 각종 조명 기구에 사용할 수 있으므로 바람직하다.

[0248] 백색 발광 소자를 형성하는 방법으로서, 현재로서는 단일 재료로 백색 발광을 나타내는 것이 곤란하므로, 복수의 발광 재료를 사용하여 복수의 발광색을 동시에 발광시켜 혼색시킴으로써 백색 발광을 얻고 있다. 복수의 발광색의 조합으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 청색, 녹색, 적색의 3개의 발광 극대 파장을 함유하는 것, 청색과 황색, 황녹색과 오렌지색 등의 보색의 관계를 이용한 2개의 발광 극대 파장을 함유하는 것을 예로 들 수 있다. 또한, 발광색의 제어는, 인광 재료의 종류와 양을 조정함으로써 행할 수 있다.

[0249] <표시 소자, 조명 장치, 표시 장치>

[0250] 본 발명의 표시 소자는, 전술한 본 발명의 유기 EL 소자를 구비한 것을 특징으로 하고 있다.

[0251] 예를 들면, 적·녹·청(RGB)의 각 화소에 대응하는 소자로서, 본 발명의 유기 EL 소자를 사용함으로써, 컬러 표시 소자를 얻을 수 있다. 화상의 형성에는, 매트릭스형으로 배치한 전극으로써 패널에 배열된 개개의 유기 EL 소자를 직접 구동하는 단순 매트릭스형과, 각 소자에 박막 트랜지스터를 배치하여 구동하는 액티브 매트릭스형이 있다. 전자(前者)는, 구조는 단순하지만 수직 화소수에 한계가 있으므로 문자 등의 표시에 사용한다. 후자(後者)는, 구동 전압은 낮고 전류가 적으면서도, 밝은 고정밀 화상을 얻을 수 있으므로, 고품위의 디스플레이용으로서 사용된다.

[0252] 또한, 본 발명의 조명 장치는, 전술한 본 발명의 유기 EL 소자를 구비한 것을 특징으로 하고 있다. 또한, 본 발명의 표시 장치는, 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한 것을 특징으로 하고 있다. 백라이트(백색 발광광 근원)로서 전술한 본 발명의 조명 장치를 사용하고, 표시 수단으로서 액정 소자를 사용한 표시 장치, 즉 액정 표시 장치로 해도 된다. 이 구성은, 공지의 액정 표시 장치에 있어서, 백라이트만을 본 발명의 조명 장치로 변경한 구성이며, 액정 소자 부분은 공지 기술을 전용(轉用)할 수 있다.

[0253] 실시예

[0254] 이하에서, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0255] <이온성 화합물의 합성>

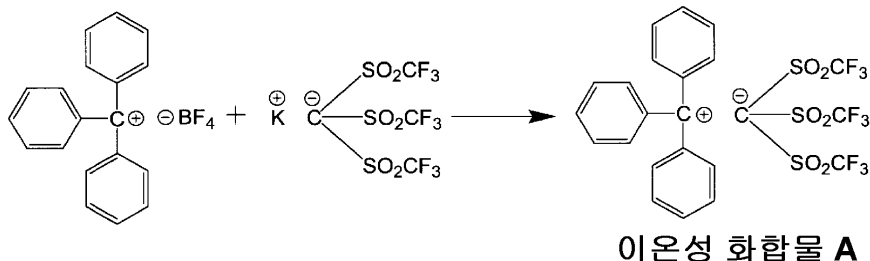
[0256] (이온성 화합물 합성예 1)

[0257] 가지형 플라스크에, 칼륨트리스(트리플루오로메탄술폰닐)메티드(1.01 g, 2.24 mmol)를 부가하여, 아세트산 에틸(20 mL)에 용해시켰다. 여기에, 트리틸테트라플루오로보레이트(0.73 g, 2.21 mmol)의 아세트산 에틸 현탁 용액

(20 mL)을 천천히 적하하고, 실온 하에서 1시간 교반했다. 유기층을 물로 잘 세정한 후, 용매를 증류제거하여 건조(乾固)시킴으로써 목적으로 하는 이온성 화합물 A를 황색 분말로서 1.31 g 얻었다. 수율은 90.5%였다.

본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[화학식 44]

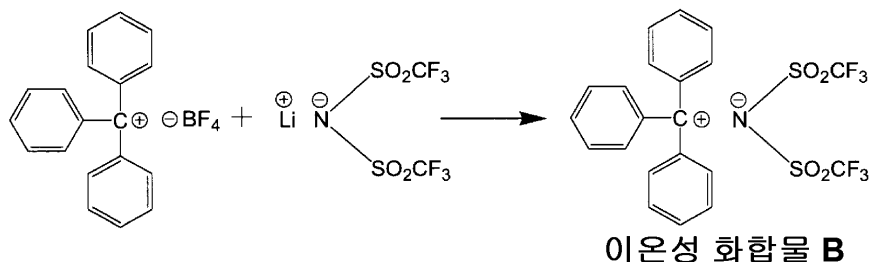


(이온성 화합물 합성예 2)

상기 이온성 화합물 합성예 1의 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드를, 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드로 변경한 점 이외는 이온성 화합물 합성예 1과 마찬가지로 합성을 행하였다. 목적으로 하는 이온성 화합물 B를 황색 분말로서 얻었다. 수율은 85.9%였다.

본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[화학식 45]

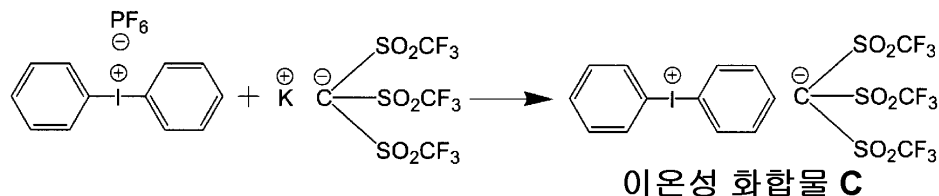


(이온성 화합물 합성예 3)

가지형 플라스크에, 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드(0.57 g, 1.34 mmol)를 부가하여, 아세트산 에틸 (10 mL)에 용해시켰다. 여기에, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트(0.60 g, 1.33 mmol)의 아세트산 에틸 용액(10 mL)을 천천히 적하하고, 실온하에서 1시간 교반했다. 유기층을 물로 잘 세정한 후, 용매를 증류 제거함으로써 목적으로 하는 이온성 화합물 C를 백색 분말로서 0.90 g 얻었다. 수율은 97.0%였다.

본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[화학식 46]

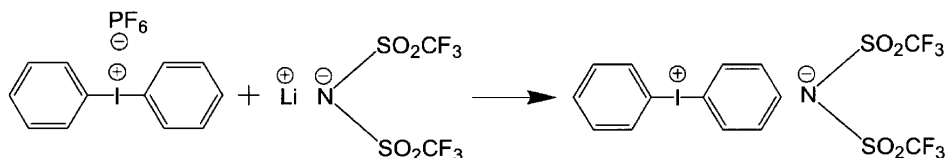


(이온성 화합물 합성예 4)

상기 이온성 화합물 합성예 3의 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드를, 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드로 변경한 점 이외는 마찬가지로 하여 합성을 행하였다. 목적으로 하는 이온성 화합물 D를 백색 분말로서 얻었다. 수율은 89.8%였다.

본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0274] [화학식 47]



이온성 화합물 D

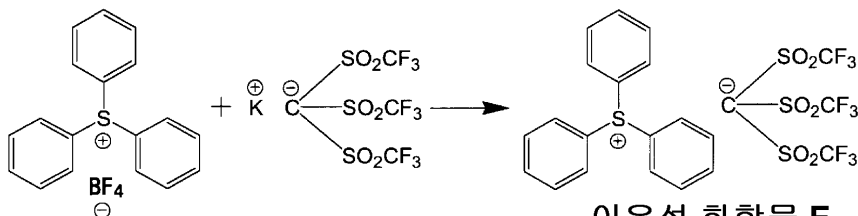
[0275]

[0276] (이온성 화합물 합성예 5)

[0277] 가지형 플라스크에, 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드(0.76 g, 1.69 mmol)를 부가하여, 아세트산 에틸(10 mL)에 용해시켰다. 여기에, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트(0.59 g, 1.69 mmol)의 아세트산 에틸 용액(10 mL)을 천천히 적하하고, 실온에서 1시간 교반했다. 유기층을 물로 잘 세정한 후, 용매를 증류 제거함으로써 목적으로 하는 이온성 화합물 E를 백색 분말로서 1.04 g 얻었다. 수율은 91.2%였다.

[0278] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0279] [화학식 48]



이온성 화합물 E

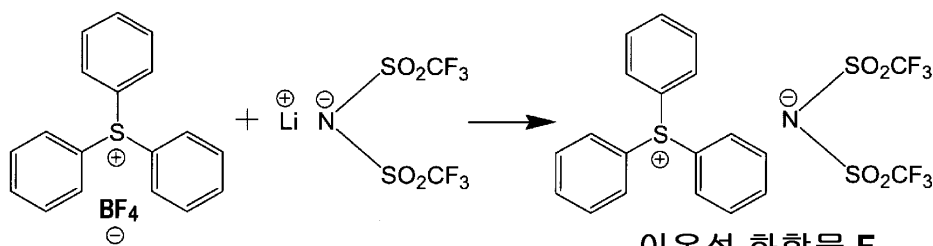
[0280]

[0281] (이온성 화합물 합성예 6)

[0282] 상기 이온성 화합물 합성예 5의 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드를 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드로 변경한 점 이외는 마찬가지로 하여 합성을 행하였다. 목적으로 하는 이온성 화합물 F를 백색 분말로서 얻었다. 수율은 83.4%였다.

[0283] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0284] [화학식 49]



이온성 화합물 F

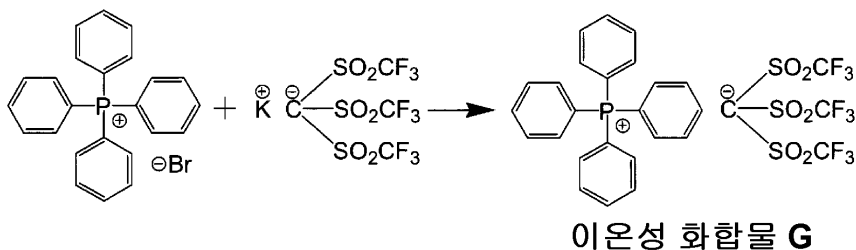
[0285]

[0286] (이온성 화합물 합성예 7)

[0287] 가지형 플라스크에, 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드(0.52 g, 1.14 mmol)를 부가하여, 아세트산 에틸(10 mL)에 용해시켰다. 여기에, 테트라페닐포스포늄브로마이드(0.48 g, 1.14 mmol)의 아세트산 에틸 용액(10 mL)을 천천히 적하하고, 실온에서 1시간 교반했다. 유기층을 물로 잘 세정한 후, 용매를 증류 제거함으로써 목적으로 하는 이온성 화합물 G를 백색 분말로서 0.84 g 얻었다. 수율은 98.2%였다.

[0288] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0289] [화학식 50]



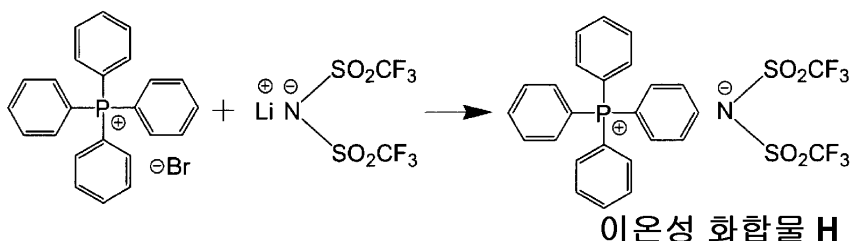
[0290]

[0291] (이온성 화합물 합성에 8)

[0292] 상기 이온성 화합물 합성에 7의 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드를 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드로 변경한 점 이외는 마찬가지로 하여 합성을 행하였다. 목적으로 하는 이온성 화합물 H를 백색 분말로서 얻었다. 수율은 85.2%였다.

[0293] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0294] [화학식 51]



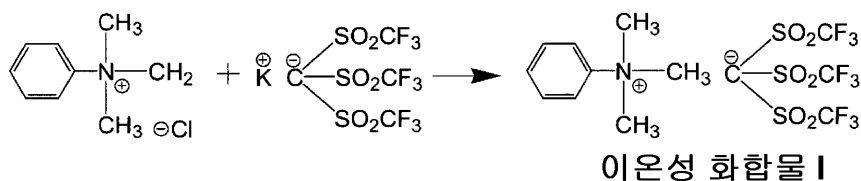
[0295]

[0296] (이온성 화합물 합성에 9)

[0297] 가지형 플라스크에, 칼륨트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드(4.50 g, 10.0 mmol)를 부가하여, 아세트산 에틸(10 mL)에 용해시켰다. 여기에, 트리메틸페닐암모늄 염화물(1.72 g, 10.0 mmol)의 아세트산 에틸 용액(10 mL)을 천천히 적하하고, 실온에서 1시간 교반했다. 유기층을 물로 잘 세정한 후, 용매를 증류 제거함으로써, 목적으로 하는 이온성 화합물 I를 백색 분말로서 4.94 g 얻었다. 수율은 90.2%였다.

[0298] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0299] [화학식 52]



[0300]

[0301] <모노머의 합성>

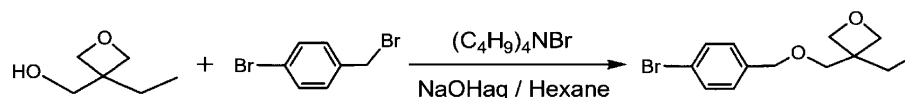
[0302] (모노머 합성에 1)

[0303] 둥근 바닥 플라스크에, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세탄(50 mmol), 4-브로모벤질브로미드(50 mmol), n-헥산(200 mL), 테트라부틸암모늄브로미드(2.5 mmol) 및 50 질량%의 수산화 나트륨 수용액(36 g)을 부가하고, 질소하에서, 70℃에서 6시간 가열 교반했다.

[0304] 실온(25℃)까지 냉각시킨 후, 물 200 mL를 부가하고, n-헥산으로 추출했다. 용매를 증류 제거한 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피와 감압 증류에 의해 정제하여, 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A를 무색 유상물(油狀物)로서 9.51 g 얻었다. 수율은 67%였다.

[0305] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0306] [화학식 53]



[0307]

[0308]  $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm); 0.86(t,  $J=7.5$  Hz, 3H), 1.76(t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 3.57(s, 2H), 4.39(d,  $J=5.7$  Hz, 2H), 4.45(d,  $J=5.7$  Hz, 2H), 4.51(s, 2H), 7.22(d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.47(d,  $J=8.4$  Hz, 2H).

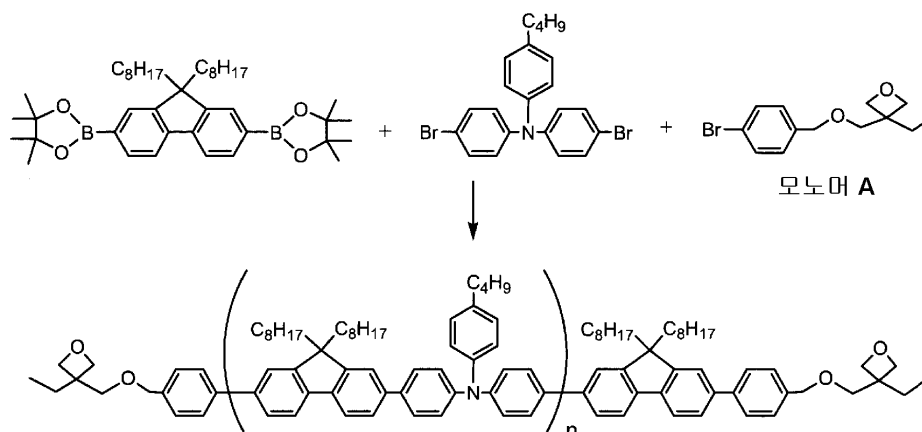
[0309] <전하 수송성 화합물의 합성>

[0310] (합성예 1)

[0311] 밀폐 가능한 불소 수지계 용기에, 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌 (0.4 mmol), 4,4'-디브로모-4'-n-부틸트리페닐아민(0.32 mmol), 중합 가능한 치환기를 가지는 모노머 A(0.16 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008 mmol), 2M의 탄산칼륨 수용액(5.3 ml), Aliquat336(0.4 mmol) 및 아니솔(4 ml)을 넣고, 질소 분위기 하에서, 밀폐 용기 중, 마이크로파를 조사하여 90℃, 2시간 가열 교반했다.

[0312] 본 합성예의 반응식을 이하에 나타낸다.

[0313] [화학식 54]



[0314]

[0315] 반응 용액을 메탄올/물 혼합 용매(9 : 1)에 주입하고, 석출된 폴리머를 여과했다. 재침전을 2회 반복적으로 행하여 정제하여, 중합 가능한 치환기를 가지면서 정공 수송성을 가지는 반복 단위를 가지는 올리고머 A를 얻었다. 얻어진 올리고머 A의 수평균 분자량은 폴리스티렌 환산으로 4652였다.

[0316] <잉크 조성물의 조제>

[0317] [실시예 1]

[0318] 전술한 바와 같이 하여 얻은 올리고머 A(4.5 mg)를 톨루엔(465  $\mu\text{L}$ )에 용해시키고, 상기 이온성 화합물 G의 아세트산 에틸 용액(이온성 화합물 G 10  $\mu\text{g}/1\mu\text{L}$ , 50  $\mu\text{L}$ )을 부가하여 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료를 포함하는 잉크 조성물을 조제했다. 올리고머 A 및 이온성 화합물 G가 용해되지 않은 잔존물은 없었으며, 균일한 용액을 얻을 수 있었다.

[0319] [비교예 1]

[0320] 실시예 1에 있어서의 이온성 화합물 G를 테트라페닐포스포늄헥사플루오로안티모네이트(Alfa Easer 제조)로 변경한 점 이외는 마찬가지로 하여 잉크 조성물을 조제했다. 그러나, 용해되지 않은 잔존물이 발생하여 균일한 용액을 얻을 수 없어, 도포 잉크로서는 적합하지 않았다.

[0321] 실시예 1 및 비교예 1의 비교에 의해, 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료는 용제에 대한 용해도가 높으며 균일한 용액 및 잉크 조성물을 조제 가능한 것을 알 수 있었다.

[0322] <내용제성을 가지는 유기 박막의 제조>

[0323] [실시예 2]

[0324] 전술한 바와 같이 하여 얻은 올리고머 A(4.5 mg)를 톨루엔(465  $\mu$ L)에 용해시키고, 상기 이온성 화합물 C의 아세트산 에틸 용액(이온성 화합물 C 10  $\mu$ g/1  $\mu$ L, 50  $\mu$ L)을 부가하여, 잉크 조성물을 조제했다. 이 용액을 사용하여 석영 유리판 상에 3000  $\text{min}^{-1}$ 으로 스핀코팅하고, 핫 플레이트 상에서 180℃에서 10분간 가열하여 경화시켜, 유기 박막(막 두께 : 60 nm)을 형성하였다. 이 유기 박막을 석영 유리판마다 톨루엔 중 린스하고, 린스 전후의 박막의 흡광도의 비로부터 박막의 잔존율(잔막율)을 구한 바, 잔막율은 98%였다.

[0325] [실시예 3]

[0326] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 이온성 화합물 D의 아세트산 에틸 용액으로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 99%였다.

[0327] [실시예 4]

[0328] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 이온성 화합물 E로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 91%였다.

[0329] [실시예 5]

[0330] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 이온성 화합물 F로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 70%였다.

[0331] [실시예 6]

[0332] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 이온성 화합물 G로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 86%였다.

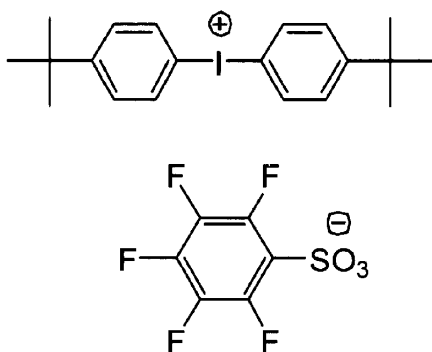
[0333] [실시예 7]

[0334] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 이온성 화합물 H로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 75%였다.

[0335] [실시예 8]

[0336] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 하기 이온성 화합물 J로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 99%였다.

[0337] [화학식 55]



### 이온성 화합물 J

[0338]

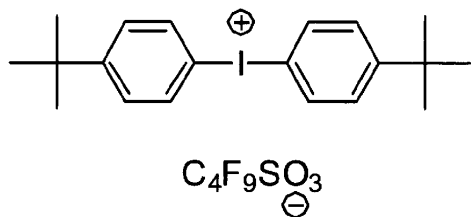
[0339] [실시예 9]

[0340] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 하기 이온성 화합물 K로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막



을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 99%였다.

[0341] [화학식 56]



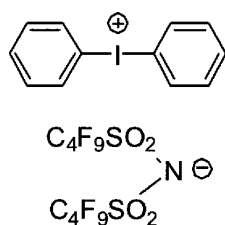
### 이온성 화합물 K

[0342]

[0343] [실시예 10]

[0344] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 하기 이온성 화합물 L로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 94%였다.

[0345] [화학식 57]



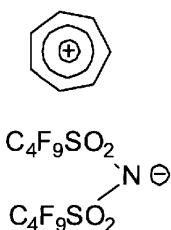
### 이온성 화합물 L

[0346]

[0347] [실시예 11]

[0348] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 하기 이온성 화합물 M으로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바 80%였다.

[0349] [화학식 58]



### 이온성 화합물 M

[0350]

[0351] [비교예 2]

[0352] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트(Aldrich사 제조)로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바, 10%였다.

[0353] [비교예 3]

[0354] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트(토쿄화학공업사 제조)로 변경한 점 이외는 실시예 2와 마찬가지로 박막을 제조하였고, 잔막율을 구한 바, 8%였다.



[0355] [비교예 4]

[0356] 실시예 2에 있어서의 이온성 화합물 C를 트로필륨헥사플루오로포스페이트(토쿄화성공업사 제조)로 변경한 점 이외는 마찬가지로 행하여 박막을 제조하고, 잔막율을 구한 바, 13%였다.

[0357] 이상의 실시예와 비교예의 잔막율을 표 1에 나타낸다.

[0358] [표 1]

|        | 잔막율(%) |
|--------|--------|
| 실시예 2  | 9 8    |
| 실시예 3  | 9 9    |
| 실시예 4  | 9 1    |
| 실시예 5  | 7 0    |
| 실시예 6  | 8 6    |
| 실시예 7  | 7 5    |
| 실시예 8  | 9 9    |
| 실시예 9  | 9 9    |
| 실시예 10 | 9 4    |
| 실시예 11 | 8 0    |
| 비교예 2  | 1 0    |
| 비교예 3  | 8      |
| 비교예 4  | 1 3    |

[0359]

[0360] 실시예 2~11 및 비교예 2~4를 비교한 결과, 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료는 경화에 의해 충분한 내용제성을 발현할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명의 이온성 화합물은 저온에서 경화 가능한 중합 개시제로서 기능하고 있는 것을 알 수 있었다. 나아가서는, 이에 따라, 유기 박막의 적층 구조의 제조가 가능한 것을 알 수 있었다.

[0361] <홀 온리(hole only) 소자의 제조>

[0362] [실시예 12]

[0363] ITO를 1.6 mm 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, 올리고머 A(20 mg)의 톨루엔(525  $\mu$ L) 용액과 상기 이온성 화합물 E의 아세트산 에틸 용액(이온성 화합물 E 10  $\mu$ g/1  $\mu$ L, 222  $\mu$ L)의 혼합 용액을 2000 min<sup>-1</sup>으로 스핀코팅하고, 핫 플레이트 상에서 180℃, 10분간 가열하였다. 다음으로, 얻어진 유리 기판을 진공 증착기 중으로 옮기고, 금(막 두께 30 nm)을 증착하였다.

[0364] 금을 증착한 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중에 기판을 이동시키고, 0.7 mm의 무알칼리 유리에 0.4 mm의 카운터보어(counterbore)를 형성한 봉지(封止) 유리와 ITO 기판을, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합시킴으로써 봉지를 행하여, 홀 온리 소자를 제조하였다.

[0365] [비교예 5]

[0366] 실시예 12에 있어서의 이온성 화합물 E를 부가하지 않는 점 이외는 실시예 12와 마찬가지로 홀 온리 소자를 제조하였다. 이후의 실험은 대기 중, 실온(25℃)에서 행하였다.

[0367] 이들 홀 온리 소자의 ITO를 양극, Au를 음극으로서 전압을 인가한 때의 인가 전압-전류 밀도의 그래프를 도 2에 나타낸다. 도 2로부터, 실시예 12의 소자는, 비교예 5의 소자에 비해 정공 전류가 현저하게 흐르기 쉽게 되어

있는 것을 알 수 있다.

[0368] <유기 EL 소자의 제조>

[0369] [실시예 13]

[0370] ITO를 1.6 mm의 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, 전술한 바와 같이 하여 얻은 올리고머 A(4.5 mg), 상기 이온성 화합물 E(0.45 mg), 톨루엔(1.2 ml)을 혼합한 도포 용액을,  $3000 \text{ min}^{-1}$ 으로 스핀코팅한 후, 핫 플레이트 상에서  $180^\circ\text{C}$ , 10분간 가열하고 경화시켜, 정공 주입층(40 nm)을 형성하였다.

[0371] 다음으로, 질소 중에, CDBP(15 mg), FIr(pic)(0.9 mg), Ir(ppy)<sub>3</sub>(0.9 mg), (btp)<sub>2</sub>Ir(acac)(1.2 mg), 디클로로벤젠(0.5 mL)의 혼합물을, 3000 rpm으로 스핀코팅하고, 이어서,  $80^\circ\text{C}$ 에서 5분간 건조시켜 발광층(40 nm)을 형성하였다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여, BA1q(10 nm), Alq<sub>3</sub>(30 nm), LiF(막 두께 0.5 nm), Al(막 두께 100 nm)의 차례로 증착하고, 봉지 처리하여 유기 EL 소자 및 조명 장치를 제조하였다.

[0372] 이 백색 유기 EL 소자 및 조명 장치에 전압을 인가한 바, 3.5 V에서 백색 발광이 관측되었다.

[0373] [비교예 6]

[0374] 정공 주입층의 형성 시에 상기 이온성 화합물을 부가하지 않은 점 이외에, 실시예 13과 마찬가지로 하여 백색 유기 EL 소자 및 조명 장치를 제조하였다.

[0375] 이 백색 유기 EL 소자 및 조명 장치에 전압을 인가한 바, 10.0 V에서 백색 발광이 관측되었지만, 발광 수명은 실시예 13의 1/3이었다.

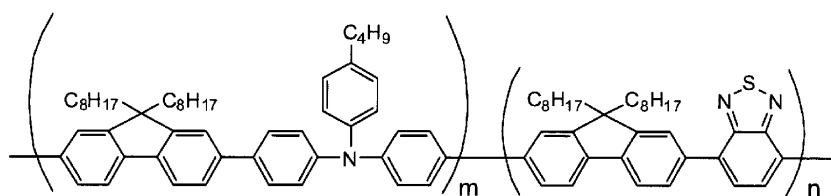
[0376] [실시예 14]

[0377] 전술한 바와 같이 하여 얻은 올리고머 A(10 mg)를 톨루엔(728  $\mu\text{L}$ )에 용해시키고, 상기 이온성 화합물 C의 아세트산 에틸 용액(이온성 화합물 C 10  $\mu\text{g}/1 \mu\text{L}$ , 31  $\mu\text{L}$ )을 부가한 도포 용액을 조제했다. ITO를 1.6 mm의 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, 질소 분위기 하에서 도포 용액을  $3000 \text{ min}^{-1}$ 으로 스핀코팅한 후, 핫 플레이트 상에서  $180^\circ\text{C}$ , 10분간 가열하여 경화시켜, 정공 주입층(60 nm)을 형성하였다.

[0378] 다음으로, 질소 분위기 하에서 하기 황록색 발광 폴리머(10 mg), 톨루엔(566  $\mu\text{L}$ )의 혼합물을  $4000 \text{ min}^{-1}$ 으로 스핀코팅하고, 이어서,  $80^\circ\text{C}$ 에서 5분간 건조시켜 발광층(100 nm)을 형성하였다. 다음으로, 얻어진 ITO 유리 기판을 진공 증착기 중으로 옮기고, Ba(3 nm), Al(100 nm)을 차례로 증착하였다.

[0379] Al을 증착한 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중에 기판을 이동시키고, 0.7 mm의 무알칼리 유리에 0.4 mm의 카운터보어를 형성한 봉지 유리와 ITO 유리 기판을, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합시킴으로써 봉지를 행하여, 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0380] [화학식 59]



황록색 발광 폴리머 ( $M_w = 83600$ ,  $m : n = 4 : 1$ )

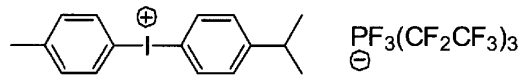
[0382] 이 유기 EL 소자에 전압을 인가한 바, 3.5 V에서 황록색 발광이 관측되었고, 초기 휘도  $1000 \text{ cd/m}^2$ 에 있어서의 발광 수명은, 655시간이었다.

[0383] [비교예 7]

[0384] 실시예 14에 있어서의 이온성 화합물 C를 하기 이온성 화합물 N으로 변경한 점 이외는 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제조하고, 전압을 인가한 바, 6.0 V에서 황록색 발광이 관측되었고, 초기 휘도  $1000 \text{ cd/m}^2$ 에 있어서의

발광 수명은, 194시간이었다.

[0385] [화학식 60]



### 이온성 화합물 N

[0386]

[0387] 이상의 실시예 13과 비교예 6, 실시예 14와 비교예 7을 비교함으로써, 본 발명에 있어서의 유기 일렉트로닉스 재료를 적용함으로써 전하 수송성이 향상되며, 유기 EL 소자 및 조명 장치를 저전압이면서 긴 수명으로 구동할 수 있는 것을 알 수 있다.

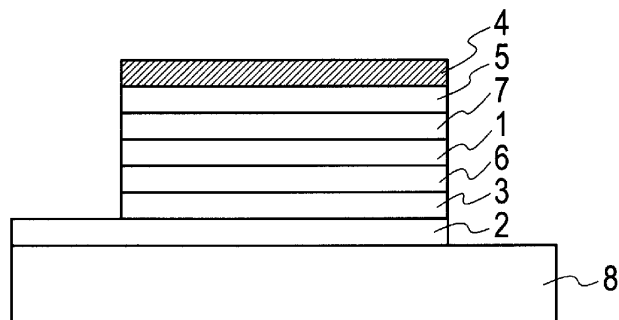
### 부호의 설명

[0388]

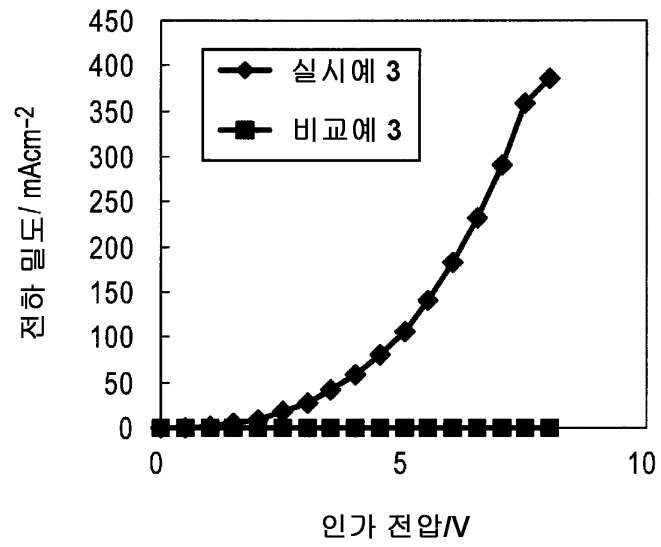
- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1: 발광층    | 2: 양극     |
| 3: 정공 주입층 | 4: 음극     |
| 5: 전자 주입층 | 6: 정공 수송층 |
| 7: 전자 수송층 | 8: 기판     |

### 도면

#### 도면1



도면2



|                |  |         |            |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 标题：有机电子材料，聚合引发剂和热聚合引发剂，油墨组合物，有机薄膜及其制备  |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR101485470B1</a>  | 公开(公告)日 | 2015-01-22 |
| 申请号            | KR1020127028465  | 申请日     | 2011-04-20 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 日立化成工业株式会社<br>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         | ISHITSUKA KENICHI<br>이시쓰카겐이치<br>FUNYUU SHIGEAKI<br>후뉴우시게아키<br>HOSHI YOUSUKE<br>호시요스케   |         |            |
| 发明人            | 이시쓰카겐이치<br>후뉴우시게아키<br>호시요스케  |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H05B33/10 H01L51/50  |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0085 H01L51/0043 H01L51/0039 H01L51/0071 H01L51/5016 H01L51/5048 H01B1/122<br>C08G2261/1412 C08G2261/1644 C08G2261/3142 C08G2261/3162 C08G2261/411 C08G2261/512<br>C08G2261/5222 C08G2261/76 C08G2261/95 C08K5/42 C08K5/435 C08L65/00 C09D11/52 H01L51/<br>/5036 H01L2251/308 |         |            |
| 代理人(译)         | 专利法的优美   |         |            |
| 优先权            | 2010099035 2010-04-22 JP   |         |            |
| 其他公开文献         | KR1020130007640A   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>  |         |            |

#### 摘要(译)

提供包括电荷输送化合物和离子化合物的有机电子材料。关于离子化合物，溶剂的溶解度高并且具有电子水溶性。含有电荷输送化合物和离子化合物的有机电子材料是离子化合物中至少一个如下列通式 ( 1b ) ~ ( 3 b ) 所示的化合物中的一种。Y 1~Y 6连接基团2和R 1~R 6分别表示吸电子有机取代基 ( 它可以具有取代基，杂原子在它们的结构中加入并且各自结合并且具有圆形或聚合物在该式中，相可以变为R 1，R 2和R 3或R 4~R 6 )。本 )

