

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-520373

(P2012-520373A)

(43) 公表日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 G 61/12 (2006.01)</b>	C O 8 G 61/12	3 K 1 0 7
<b>H O 1 L 51/50 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/14 A	4 J 0 0 2
<b>C O 8 L 39/04 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/22 D	4 J 0 3 2
<b>C O 8 L 65/00 (2006.01)</b>	C O 8 L 39/04	
	C O 8 L 65/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2011-553958 (P2011-553958)  
 (86) (22) 出願日 平成22年3月11日 (2010.3.11)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年10月19日 (2011.10.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2010/001538  
 (87) 国際公開番号 W02010/104349  
 (87) 国際公開日 平成22年9月16日 (2010.9.16)  
 (31) 優先権主張番号 10-2009-0020863  
 (32) 優先日 平成21年3月11日 (2009.3.11)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 508137992  
 スー・クワンスック  
 大韓民国 463-810 キョンギード  
 ソンナムーシ ブンダンーグ クミード  
 シン 118 シナンーシネハウス 402  
 -203  
 (74) 代理人 100103207  
 弁理士 尾崎 隆弘  
 (72) 発明者 スー・クワンスック  
 大韓民国 463-810 キョンギード  
 ソンナムーシ ブンダンーグ クミード  
 シン 118 シナンーシネハウス 402  
 -203

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正孔注入層及び正孔輸送層の材料として使用可能な化合物及びこれを用いた有機発光素子

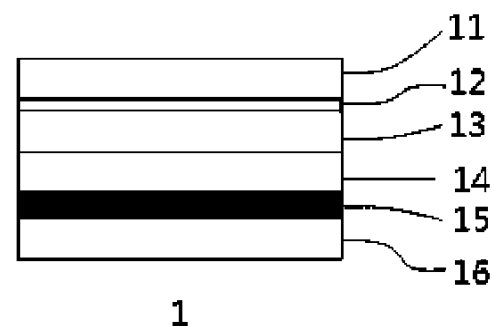
## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、有機発光素子(Organic light emitting diode)や電気素子などの正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用可能な化合物に関する。

【解決手段】 本発明の化合物は、高分子イオン液体を用いて導電性高分子を合成し、これを有機発光素子などの正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用することが可能であり、本発明に係る化合物を用いた有機発光素子は、その性能を維持する寿命が既存の材料よりもはるかに優れる効果がある。

【選択図】 図 1

[Fig. 1]

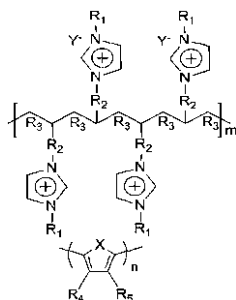


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される化学構造を有する化合物。

## 【化 1】



10

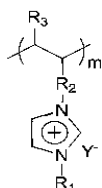
20

式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>3</sub> は、各々同一であっても異なっても良く、各々水素又は炭素数 1 ~ 12 個の炭化水素基を示し、この炭化水素基は、ヘテロ原子を 1 つ以上選択的に含むことができ、R<sub>2</sub> は、水素又は炭素数 1 ~ 16 個を含む炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を 1 つ又はそれ以上を選択的に含むことができ、Y<sup>-</sup> は、イミダゾリウム系高分子イオン液体の陰イオンを示し、又、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、各々水素、ハロゲン、又は、炭素数 1 ~ 15 個の炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を 1 つ以上選択的に含んでなるか、或いは、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、3 ~ 8 員の芳香族環又は脂肪族環化合物を形成するアルキレン、アルケニレン、アルケニルオキシ、アルケニルジオキシ、アルキニルオキシ、アルキニルジオキシであって、これらは、ヘテロ原子を 1 つ以上選択的に含んでなり、そして、X は、NH、NR、S、O、Se、Te から選ばれる 1 つを示す。

## 【請求項 2】

上記化合物が下記一般式(2)におけるイミダゾリウム系高分子イオン性液体及び下記一般式(3)における単量体を混合して重合反応させることにより生成されることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

## 【化 2】



30

式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>3</sub> は、各々同一であっても異なっても良く、各々水素又は炭素数 1 ~ 12 個の炭化水素基を示し、この炭化水素基は、ヘテロ原子を 1 つ以上選択的に含むことができる。R<sub>2</sub> は、水素又は炭素数 1 ~ 16 個を含む炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を 1 つ又はそれ以上を選択的に含むことができる。又、Y<sup>-</sup> は、イミダゾリウム系高分子イオン液体の陰イオンを示す。

## 【化 3】



40

式中、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、各々水素、ハロゲン、又は、炭素数 1 ~ 15 個の炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を 1 つ以上選択的に含んでなるか、或いは、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、3 ~ 8 員の芳香族環又は脂肪族環化合物を形成するアルキレン、アルケニレン、アルケニルオキシ、アルケニルジオキシ、アルキニルオキシ、アルキニルジオキシであって、これらは、ヘテロ原子を 1 つ以上選択的に含んでなる。又、X は、NH、NR、S、O、Se、Te から選ばれる 1 つである。

## 【請求項 3】

上記イミダゾリウム系高分子イオン性液体は、イミダゾリウム基を含む有機陽イオン及び有機又は無機陰イオンから構成された高分子形態のイオン性化合物であることを特徴と

50

する請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

上記単量体は、ヘテロ原子を含み、環型の共役二重結合構造を有する有機物であって、重合反応により生成された高分子が電気伝導性を示し、正孔注入を容易にすることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

上記単量体は、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマー、ピロール、チオフェンのうちいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

上記イミダゾリウム系高分子イオン性液体の陽イオンとしては、ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-アルキルイミダゾリウム)を含むか、或いは、

陰イオンとしては、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ を含むことを特徴とする請求項 2 ~ 5 のうちいずれか 1 項に記載の化合物。

10

【請求項 7】

上記イミダゾリウム系高分子イオン性液体の陽イオンとしては、ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-アルキルイミダゾリウム)を含むか、或いは、

陰イオンとしては、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の化合物。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のうちいずれか 1 項に記載の化合物が有機溶媒に分散することを特徴とする化合物。

【請求項 9】

上記有機溶媒が非プロトン性極性溶媒であることを特徴とする請求項 8 に記載の化合物。

30

【請求項 10】

請求項 8 に記載の化合物を用いて製造された有機発光素子用正孔注入層材料。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の正孔注入層材料として形成された正孔注入層を含んだ有機発光素子。

【請求項 12】

上記有機発光素子が、  
正極と、

上記正極の上に上記正孔注入層材料として形成された上記正孔注入層と、

上記正孔注入層の上に形成された正孔輸送層と、

上記正孔輸送層の上に形成された発光層と、

上記発光層の上に形成された電子注入層と、

上記正孔注入層の上に形成された負極層と、

を含むことを特徴とする請求項 11 に記載の有機発光素子。

40

【請求項 13】

請求項 1 ~ 7 のうちいずれか 1 項に記載の化合物を製造するための方法において、上記製造方法は、

一般式(2)における有機溶剤性イミダゾリウム系高分子イオン液体、一般式(3)におけるモノマー、及び酸化剤を有機溶媒に溶解させた後重合することにより、有機溶媒に分散されている導電性高分子溶液を得るか、或いは水溶性イミダゾリウム系高分子イオン液体

50

、一般式(3)におけるモノマー、及び酸化剤を水系で混合して重合することにより、水系導電性高分子溶液を先に製造した後、ここに含まれたイミダゾリウム系高分子イオン液体の陰イオンを有機溶剤可溶性陰イオン、Y-に置換反応を誘導することから、上記化合物が有機溶媒に分散されるようにすることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子(Organic light emitting diode)や電気素子の電極と関連して、正孔注入層(Hole injection layer)や正孔輸送層(Hole transporting layer)の材料として使用可能な化合物に関する。特に、本発明の化合物は、高分子イオン液体を用いて導電性高分子を合成して製造され、これを有機発光素子の正孔層の材料として使用することが可能であり、本発明に係る化合物を用いた有機発光素子の正孔注入層は、その性能を維持する寿命が既存の材料よりもはるかに優れる。

10

【背景技術】

【0002】

近年、ディスプレイ用装置において、電子銃を用いた映像装置であるCRTが、液晶配向を用いた映像装置に代替された後、液晶ディスプレイ装置は多くの発展を遂げてきた。この液晶ディスプレイ装置は、外部から電圧を加えて液晶を配向させ光を通過させる技術であって、今は殆どの映像装置に用いられている。

20

【0003】

しかしながら、液晶配向を用いるためには、液晶が配向されるように電圧を加えて電場を形成しなければならず、液晶の配向が瞬間的にうまく行われない場合は、残像が残ったり、或いは、映像信号が液晶を通過しなければならないので、液晶が入っているガラス板の上下に光を通過させる装置及び光を発生させる装置などの様々な機構が必要である。例えば、光を発生させる導光板、光を全面に均一に拡散させる拡散フィルム、さらに光を前方に送るプリズムフィルム、偏光フィルム、そしてさらに反対面にもこのようなフィルムがなければ映像を見ることができない。そのため、パネルの厚さを一定の厚さ以下に薄くし難く、光源から最終的に使用者が目で見えるまで光の損失が非常に多いなど様々な欠点があった。

30

【0004】

このような欠点を克服できる映像装置が有機発光素子であり、これは別の光源が必要なく、いくつかの材料を数十ナノメートルの厚さで積層した後、ここに電圧を加えると層間で光が発生して別の光源が必要ないため、液晶配向技術を利用した映像装置に数枚の機能性フィルムを用いなくてもよいという利点がある。

【0005】

有機発光素子の層構造は図1に示す。まず、電圧が加えられる層である透明電極層としては、インジウム元素がドーブされた酸化錫(ITO)を用いる。ITO層の表面に正孔注入層を数十ナノメートル厚で形成した後、その上にN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)などの正孔輸送層、アルミニウムトリス(8-ヒドロキシキノリン)(Alq<sub>3</sub>)などの発光層、LiFなどの電子注入層、そしてその上に電圧を加えるためのアルミニウムなどの金属電極層を形成した素子である。この装置において、透明電極層には正極性の電圧を、そして金属電極層には負極性の電圧を加えると、発光層で特定波長領域の光が発生され、この光は、透明電極層を通じて外部に出てくることになる。これにより、LCDのように別の光源が必要なく、且つこの光を伝達するための中間フィルムが必要ない。

40

【0006】

しかしながら、有機発光素子技術を用いた映像装置の開発に関する多くの研究及び開発が行われるにもかかわらず、まだ円滑に利用されていない理由は有機発光素子の寿命が短いためである。初期にはドイツのH. C. Starck社の導電性高分子の一種のポリ(

50

3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸(以下、PEDOT: PSSとする。ドイツのH. C. Starck社製のgarde:AI4083)を正孔注入層の材料として用いてインジウム酸化錫(ITO)に薄膜を形成することにより、有機発光素子の効率が向上するという結果を報告したが、素子寿命を画期的に向上させるには無理があった。これはPEDOT: PSSを正孔注入層材料として用いる場合、この材料の酸度(acidity)が高すぎ、透明電極のインジウム酸化錫(ITO)層上に塗布されて用いられる場合に、透明電極層のインジウムを抽出することにより、時間の経過につれ有機発光素子の寿命を短縮させてしまうと知られている。

#### 【0007】

近年、このような欠点を克服するために、低分子量材料である銅フタロシアニン(Copper phthalocyanine、CuPc)を蒸着法により正孔注入層として使用する技術が用いられている。この方法は、PEDOT: PSSのように透明電極からインジウムを抽出しないので、PEDOT: PSSより寿命が格段に長く維持される。しかし、この方法は、正孔注入層の材料を蒸着法により形成する技術であるので、サイズの小さい映像装置は構わないが、サイズの大きい大型映像装置の場合には実現が非常に難しい技術と知られている。

10

#### 【0008】

したがって、インクジェットプリンティング又はスピンコーティングのように大面積ディスプレイの実現が可能な、溶液に基づいた高分子型正孔注入層又は正孔輸送層の材料であり、且つ既存のPEDOT: PSSより有機発光素子の寿命を延ばすことができる新材料の発明が必要である。

20

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明の目的は、有機発光素子の寿命を向上させることができる新しい正孔注入又は正孔輸送層用有機材料のような正孔層に関連した材料として使用が可能な新しい化合物を提供することにある。

#### 【0010】

なお、本発明の目的は、上記化合物を用いた新しい有機発光素子を提供することにある。

30

#### 【0011】

本発明が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に制限されず、言及されていない又他の課題は下記の記載から当業者が明確に理解するであろう。

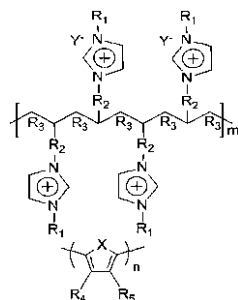
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

上記のような本発明の目的を達成するために、本発明では、既存のポリスチレンスルホン酸を使用することで発生する高い酸度と水分酸性特性を防止するために、有機溶媒に分散して酸度を中性化させることができる下記一般式(1)の新しい化合物を提供する。

#### 【0013】

#### 【化1】



40

#### 【0014】

式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、各々同一であっても異なっても良く、各々水素又は炭素数1～

50

12個の炭化水素基を示し、この炭化水素基は、ヘテロ原子を1つ以上選択的に含むことができる。R<sub>2</sub>は、水素又は炭素数1～16個を含む炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を1つ又はそれ以上を選択的に含むことができる。又、Y<sup>-</sup>は、イミダゾリウム系高分子イオン液体の陰イオンを示す。

【0015】

又、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、各々水素、ハロゲン、又は、炭素数1～15個の炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を1つ以上選択的に含んでなるか、或いはR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、3～8員の芳香族環又は脂肪族環化合物を形成するアルキレン、アルケニレン、アルケニルオキシ、アルケニルジオキシ、アルキニルオキシ、アルキニルジオキシであって、これらは、ヘテロ原子を1つ以上選択的に含んでなる。又、Xは、NH、NR、S、O、Se、Teから選ばれる1つである。

10

【0016】

上記一般式(1)の化合物は、有機発光素子などの正孔注入層や正孔輸送層の材料として使用することが可能である。

【発明の効果】

【0017】

本発明により製造された化合物は、イミダゾリウム系高分子イオン液体化合物を用いることにより、有機溶媒に導電性高分子が分散し、酸度が非常に低いという利点がある。

【0018】

既存の導電性高分子は、水に分散されており、且つ酸度が非常に高いので、有機発光素子の正孔注入層として使用する場合、素子の寿命が急激に短縮される問題があった。その反面、本発明の化合物を正孔注入層として使用する場合には、有機発光素子の寿命をより一層増加させることができる。

20

【0019】

本発明に係る化合物を正孔層材料として使用すると、インクジェットプリンティング又はスピンコーティング法を用いて大きい面積の層を容易に形成できるという利点がある。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明に係る化合物(一般式(1))の製造方法について説明する。

【0021】

先ず、導電性高分子合成用モノマー、酸化剤、そして有機溶媒に溶解されるイミダゾリウム系高分子イオン液体を混合して導電性高分子を合成する。上記の合成された導電性高分子は、水又は水系溶媒で洗浄した後乾燥して粒子状の最終導電性高分子を得るか、或いは有機溶媒で洗浄して導電性高分子が有機溶媒に分散されている形態の最終導電性高分子溶液を得ることができる。

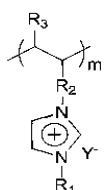
30

【0022】

本発明において、イミダゾリウム系高分子イオン液体は、下記一般式(2)に示すようにイミダゾリウム基を含む有機陽イオンと有機又は無機陰イオンから構成された高分子形態の化合物である。

【0023】

【化2】



【0024】

式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、各々同一であっても異なっても良く、各々水素又は炭素数1～12個の炭化水素基を示し、この炭化水素基は、ヘテロ原子を1つ以上選択的に含むことができる。R<sub>2</sub>は、水素又は炭素数1～16個を含む炭化水素基であって、この炭化水素

40

50

基は、ヘテロ原子を1つ又はそれ以上を選択的に含むことができる。又、Y-は、イミダゾリウム系高分子イオン液体の陰イオンを示す。

#### 【0025】

上記イミダゾリウム系高分子イオン液体は、陽イオン及び陰イオンの組み合わせにより様々な物理的及び化学的特性を有する物質を使用することが可能であるが、望ましくは、有機溶媒に対する溶解性が高く、導電性高分子を有機溶媒に安定的に分散させることができるものを使用することが有利である。

#### 【0026】

上記一般式(2)で表されるイミダゾリウム基を含む化合物における陽イオン成分の具体的な例としては、ポリ(1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-アリル-3-アルキルイミダゾリウム)、ポリ(1-(メタ)アクリロイルオキシ-3-アルキルイミダゾリウム)などがある。上記一般式(2)のYで表される陰イオンとしては、特に限定されないが、有機溶媒に対する溶解性の面で $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ などを使用することが望ましい。

10

#### 【0027】

上記イミダゾリウム系高分子イオン液体は、先に単分子型化合物を製造した後、これを通常のラジカル重合反応をさせることにより、高分子形態の化合物を作製して使用しても良く、或いは、高分子で作製された化合物を使用しても良い。

20

#### 【0028】

本発明に使用できる導電性高分子合成用モノマーは、下記一般式(3)で表される。

#### 【0029】

#### 【化3】



#### 【0030】

式中、 $R_4$ 及び $R_5$ は、各々水素、ハロゲン、又は、炭素数1～15個の炭化水素基であって、この炭化水素基は、ヘテロ原子を1つ以上選択的に含んでなるか、或いは、 $R_4$ 及び $R_5$ は、3～8員の芳香族環又は脂肪族環化合物を形成するアルキレン、アルケニレン、アルケニルオキシ、アルケニルジオキシ、アルキニルオキシ、アルキニルジオキシであって、これらは、ヘテロ原子を1つ以上選択的に含んでなる。又、Xは、NH、NR、S、O、Se、Teから選ばれる1つである。

30

#### 【0031】

上記のように、一般式(3)におけるモノマーは、ヘテロ原子を含む環型構造の共役二重結合を有する有機物であって、重合反応により生成された高分子が電気伝導性を示し、正孔注入を容易にする。

#### 【0032】

上記イミダゾリウム系高分子イオン液体化合物を用いた導電性高分子の合成には2つの方法を用いることができる。

40

#### 【0033】

第1の方法は、一般式(2)における有機溶剤性イミダゾリウム系高分子イオン液体、一般式(3)におけるモノマー、酸化剤を有機溶媒に溶解させた後重合することにより、有機溶媒に分散されている導電性高分子溶液を得ることができる。

#### 【0034】

第2の方法は、水溶性イミダゾリウム系高分子イオン液体、一般式(3)におけるモノマー及び酸化剤を水系で混合して重合することにより、水系導電性高分子溶液を先に製造した後、ここに含まれたイミダゾリウム系高分子イオン液体の陰イオンを有機溶剤可溶性陰イオン、Y-に置換反応を誘導することから、上記導電性高分子が有機溶媒に分散される

50

ようにすることである。

【0035】

上記のいずれの方法を用いても、適切な洗浄過程を経ると、純度が高く、有機溶媒に均一に分散されており、且つ酸度が高くない有機溶媒分散性導電性高分子溶液を得ることができる。

【0036】

導電性高分子モノマーを重合するための酸化剤は、導電性高分子の重合反応を誘導できるものであれば特に限定されず、例えば、過酸化水素(Hydrogen peroxide)、有機又は無機過酸化物、過硫酸(Persulfates)、過酸(Peracids)、ペルオキシ酸(Peroxyacides)、臭素酸(Bromates)、塩素酸(Chlorates)、過塩素酸(Perchlorates)、及び鉄(III)、クロミウム(IV)、クロミウム(VI)、マンガン(VII)、マンガン(V)、マンガン(IV)、バナジウム(V)、ルテニウム(IV)、銅(II)の有機又は無機塩などを用いることができる。

10

【0037】

上述の説明により合成された導電性高分子、すなわち、本発明に係る化合物は、溶媒に分散されて有機発光素子の正孔注入層や正孔輸送層の材料として使用することが可能である。

【0038】

上記導電性高分子を正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用すると有機発光素子の寿命を延ばすことができる。本発明の導電性高分子は、下記の有機溶媒に望ましく分散して使用が可能である。代表的な有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコールエーテル溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン溶媒、N-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド溶媒、ジエチルスルホン、テトラメチルスルホンなどのスルホン溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル溶媒、アルキルアミン、環状アミン、芳香族アミンなどのアミン溶媒、メチルブチレート、エチルブチレート、プロピルプロピオネートなどのエステル溶媒、エチルアセテート、ブチルアセテートなどのカルボン酸エステル溶媒、ベンゼン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、クロロホルム、テトラクロロエチレン、カーボンテトラクロライド、ジクロロメタン、ジクロロエタンのようなハロゲン化された炭化水素溶媒、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどの有機溶媒のうち1つ、若しくはそれ以上が混合された混合溶媒を用いることができる。

20

30

40

【0039】

この中でも、特に、N-メチル-2-ピロリジノン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートのような非プロトン性極性溶媒(Polar aprotic solvents)が望ましく用いられる。

【0040】

以下、図1を参考して、本発明の化合物は、有機溶媒に分散可能な導電性高分子であり、該化合物で正孔注入層を形成した有機発光素子について説明する。図1における有機発光素子は、本発明の化合物で正孔注入層を形成した例であり、本発明の化合物で正孔注入層を形成して様々な構造の有機発光素子を作製することができることは勿論である。図1

50



に係る本発明の有機発光素子 1 は、正極として透明電極のITOフィルム 16 の表面に本発明の上記化合物(一般式(1))のPEDOTを一定の厚さで形成して正孔注入層 15 を作製し、上記正孔注入層 15 の上に正孔輸送層 14 を形成し、さらにその上に発光層 13 及び電子注入層 12 を形成した後、最終的に負極電極 11 を形成して作られる。

【0041】

以下、本発明に係る有機溶媒に分散されている導電性高分子を用いて有機発光素子を作製する方法をより具体的に説明する。

【0042】

先ず、透明電極のITOフィルムの表面に有機溶媒に分散されている導電性高分子溶液をスピンコーティング法により厚さ5～100ナノメートルで正孔注入層を形成する。

10

【0043】

その上に、図1に示すように順次必要な層を形成して有機発光素子を製造すれば良い。

【0044】

本発明に係る有機発光素子の一例として、有機薄膜層の材料としては正孔輸送層はN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(NPB)、発光層の材料はアルミニウムトリス(8-ヒドロキシキノリン)(Alq<sub>3</sub>)、電子注入層はLiQ、負極材料はAlを使用して、それぞれの層を真空蒸着又はスパッタリング法を用いて有機発光素子を製造する。

【0045】

上記のような有機発光素子の発光効率と寿命を測定して本発明の正孔注入層材料が有機発光素子の寿命を延ばすのに効果的であるということを下記の実施例により確認した。

20

【0046】

本発明に係る有機溶媒分散性導電性高分子を正孔注入層として用いて有機発光素子を作製する方法を実施例及び比較例により具体的に説明する。しかしながら、実施例は本発明をより詳細に説明するためのものであり、本発明の権利範囲を限定するものではない。

【0047】

なお、本発明の実施例と比較例は、主に、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマーで作った正孔注入層材料を用いた。ところが、本発明の技術は、このような単量体に限定される技術ではなく、一般式(3)に示された単量体、例えば、ピロール、チオフェン、又は、その他導電性高分子単量体に全て適用することが可能である。

30

【0048】

<比較例>

比較例1は、既存の正孔注入層の材料として市販されているPEDOT:PSS(グレード名: Clevious PAI4083、ドイツのH. C. Starck社製)を使用して有機発光素子を作製した。この時、有機発光素子は、ITO(150nm)//PAI4083(50nm)//NPB(60nm)//Alq(50nm)//LiQ(1nm)//Al(100nm)となるようにした。

【0049】

比較例1の有機発光素子の特性を表1に示す。

【実施例1】

40

【0050】

実施例1は、正孔注入層の材料として本発明のイミダゾリウム系高分子イオン液体化合物を使用して有機溶媒のプロピレンカーボネートに3重量%(wt%)の含有量で分散されている導電性高分子溶液を使用したことを除いては比較例と同一である。

【0051】

実施例1に使用された有機溶媒分散性導電性高分子は、次の方法により製造された。重量平均分子量が170,000g/モルであるポリ(1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムプロマイド)1.5g、導電性高分子合成用モノマーである3,4-エチレンジオキシチオフェン1gを水150mlに入れて重合開始剤である過硫酸アンモニウムをモノマーに対して1.2モル比で一滴ずつ添加しながら常温で重合反応を経て水系導電性高分子を製造した

50

。ここにアルカリ金属塩であるリチウムビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)をポリ(1-ビニル-2,3-エチルイミダゾリウム)プロマイドに対して1.2モル比で投入してプロマイドとビス(トリフルオロメタンスルホンイミド)間に陰イオン交換反応を誘導する。この反応により析出された物質を洗浄した後乾燥して収得し、これを再度有機溶媒であるプロピレンカーボネートに固形分の含有量が3%となるようにさらに分散させ、有機溶媒に分散されている導電性高分子溶液を製造した。

【0052】

実施例1の方法で製造された有機発光素子の特性が表1に比較されている。

【0053】

【表1】

10

区分	効率(5V印加時) (cd/A)	寿命試験( $I=48\text{ mA/cm}^2$ の時)	
		初期効率( $\text{cd/m}^2$ )	50%減少時間(時間)
比較例	2.67	1050	22
実施例	2.89	1250	390

20

【0054】

表1に示すように発光効率及び寿命試験の結果から、本発明の正孔注入層材料の場合、従来の材料に比べて、5V電圧を印加した時に発光効率は同等であるが、寿命が10倍以上に格段に長くなることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明の化合物は、有機発光素子及び液晶ディスプレイ装置分野など様々な分野において使用が可能である。

【図面の簡単な説明】

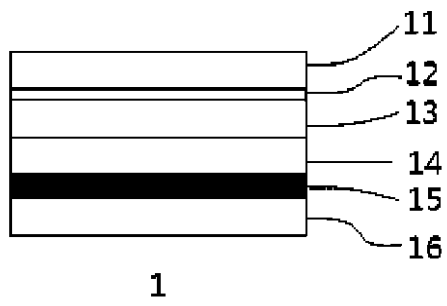
30

【0056】

【図1】本発明の化合物を用いた有機発光素子の構造を示す断面図である。

【 図 1 】

[Fig. 1]



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2010/001538****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07D 403/14(2006.01)i, C07D 403/02(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C07D 403/14; G06F 15/16; H04J 3/22; H04B 7/02**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**eKOMPASS (KIPO internal)****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0078596 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 01 August 2007 See the entire document	1-5,7
A	KR 10-2007-0117199 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 December 2007 See the entire document	1-5,7
A	KR 10-0744996 B1 (PARK, BYOUNG CHOO) 02 August 2007 See the entire document	1-5,7
A	JANG, JYONGSIK et al., Organic light-emitting diode with polyaniline-poly (styrene sulfonate) as a hole injection layer. Thin Solid Films. 2008. vol.516, pp.3152-3156. See the entire document	1-5,7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**28 DECEMBER 2010 (28.12.2010)**

Date of mailing of the international search report

**29 DECEMBER 2010 (29.12.2010)**

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2010/001538****Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: **9-12**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claims 9-12 refer to claim 8 which is multiple dependent claim.
  
3. ☒ Claims Nos.: **6,8,13**  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.



**PCT/KR2010/001538**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0078596 A	01.08.2007	CN 101007940 A	01.08.2007
		CN 101007940 C0	01.08.2007
		JP 2007-204749 A	16.08.2007
		US 2007-0176148 A1	02.08.2007
KR 10-2007-0117199 A	12.12.2007	CN 101085857 A	12.12.2007
		CN 101085857 C0	12.12.2007
		JP 2007-327058 A	20.12.2007
		US 2008-0020208 A1	24.01.2008
KR 10-0744996 B1	02.08.2007	NONE	

## 국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2010/001538

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b>		
C07D 403/14(2006.01)i, C07D 403/02(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b>		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 403/14; G06F 15/16; H04J 3/22; H04B 7/02		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0078596 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.08.01 문서 전체 참조	1-5,7
A	KR 10-2007-0117199 A (삼성에스디아이 주식회사) 2007.12.12 문서 전체 참조	1-5,7
A	KR 10-0744996 B1 (박병주) 2007.08.02 문서 전체 참조	1-5,7
A	JANG, JYONGSIK et al., Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer. Thin Solid Films. 2008. vol.516, pp.3152-3156. 문서 전체 참조	1-5,7
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2010년 12월 28일 (28.12.2010)		국제조사보고서 발송일 2010년 12월 29일 (29.12.2010)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김은희 전화번호 82-42-481-5590 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

## 국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2010/001538

## 제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:  
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 9-12  
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,  
청구항 제9-12항은 다중종속항인 제8항을 인용하고 있습니다.
3. ☒ 청구항: 6,8,13  
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

## 제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에  
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.



국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2010/001538**

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0078596 A	2007.08.01	CN 101007940 A CN 101007940 C0 JP 2007-204749 A US 2007-0176148 A1	2007.08.01 2007.08.01 2007.08.16 2007.08.02
KR 10-2007-0117199 A	2007.12.12	CN 101085857 A CN 101085857 C0 JP 2007-327058 A US 2008-0020208 A1	2007.12.12 2007.12.12 2007.12.20 2008.01.24
KR 10-0744996 B1	2007.08.02	없음	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 キム・ジョンエウン

大韓民国 158-758 ソウル ヤンチュン-ク モク3-ドン ロッテキャッスルウィナー  
アパートメント 108-104

(72)発明者 キム・タエヨウン

大韓民国 138-905 ソウル ソンパ-ク ゲオエオ2-ドン ダンジ 5 ゲオエオ ア  
パートメント 501-201

(72)発明者 リー・タエヒー

大韓民国 463-792 キョンギ-ド ソンナム-シ ブンダン-グ ヤタブ-ドン ヤンミ  
マエル ヒュンダイ アパートメント 827-103

(72)発明者 スー・ミンウォン

大韓民国 463-810 キョンギ-ド ソンナム-シ ブンダン-グ クミ-ドン 118  
シナン-シネハウス 402-203

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB03 CC21 CC42 CC45 DD71 DD72 DD73 DD79

DD87 GG06

4J002 BJ00W CE00X GQ00 HA01

4J032 BA03 BA04 BA13 BB01 BB04 BC02 CG01