



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월25일
(11) 등록번호 10-1016267
(24) 등록일자 2011년02월14일

(51) Int. Cl.
H01B 1/12 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01) C09D 5/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7012816
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년02월19일
심사청구일자 2008년02월13일
(85) 번역문제출일자 2004년08월18일
(65) 공개번호 10-2004-0096581
(43) 공개일자 2004년11월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/001796
(87) 국제공개번호 WO 2003/071559
국제공개일자 2003년08월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00043144 2002년02월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11195491 A*
JP11506497 A*
JP평성11195491 A
JP2001160493 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1
(72) 발명자
요시모토다쿠지
일본 274-8507 치바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반
지 1 닛산 가가쿠고교 가부시키가이샤 텐지 자이
료 겐큐쇼 내
후쿠로히로요시
일본 274-8507 치바켄 후나바시시 츠보이쵸 722반
지 1 닛산 가가쿠고교 가부시키가이샤 텐지 자이
료 겐큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정삼영

전체 청구항 수 : 총 7 항

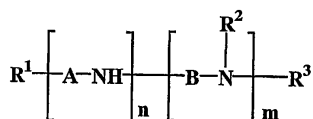
심사관 : 장기완

(54) 유기 도전성 재료 및 도전성 바니시

(57) 요약

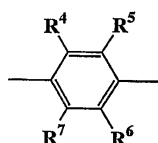
화학식 1로 나타내어지는 올리고 아닐린 유도체에서 합성시에 생성되는 산화체인 퀴노이민을 환원제로 환원하고, 전자수용성 도판트로 염을 형성하여 이루어지는 유기 도전성 재료 및 이 유기 도전성 재료를 1~80 중량% 함유하는 바니시.

(화학식 1)

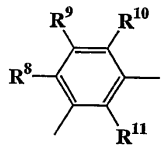


(식중, R¹, R² 및 R³은 독립적으로 수소원자, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기 또는 아실기를 나타내고, A 및 B는 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3으로 나타내어지는 2가의 기이며, R⁴~R¹¹은 독립적으로 수소원자, 수산기, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 아실기 또는 술폰산기 이다. m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, m+n≤20을 만족한다.)

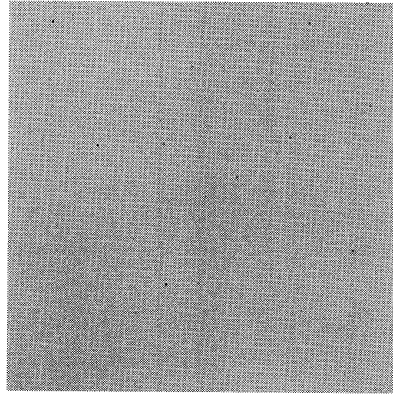
(화학식 2)



(화학식 3)



대표도 - 도1



(72) 발명자

후루쇼히토시

일본 101-0054 도쿄도 치요다쿠 간다니시키쵸 3쵸
메 7반지 1 닛산 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 내

야나기모토아키라

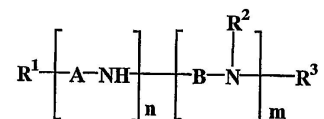
일본 101-0054 도쿄도 치요다쿠 간다니시키쵸 3쵸
메 7반지 1 닛산 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

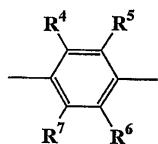
하기 화학식 1로 나타내어지는 올리고 아닐린 유도체에서, 합성시에 생성되는 산화제인 퀴노이민을 환원제로 환원하고, 전자수용성 도판트로 염을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 도전성 재료:

(화학식 1)

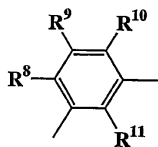


(식중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소원자, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기 또는 아실기를 나타내고, R^3 는 비치환 아릴기를 나타내며, A 및 B는 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3으로 나타내어지는 2가의 기이며,

(화학식 2)



(화학식 3)



$\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 수산기, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 아실기 또는 술폰산기이다. m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $m+n \leq 20$ 을 만족한다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 1중의 R^1 및 R^2 는, 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 유기 도전성재료.

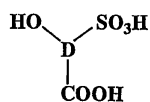
청구항 3

제 1 항에 있어서, 화학식 1중의 R^3 은 페닐기인 것을 특징으로 하는 유기 도전성 재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 도판트로서, 화학식 4로 나타내어지는 술폰산 유도체를 사용한 것을 특징으로 하는 유기 도전성 재료:

(화학식 4)



(D는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리 또는 복소 고리를 나타낸다.)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 기재된 유기 도전성 재료를 1~80중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 도전성 바니시.

청구항 6

제 5 항에 기재된 도전성 바니시를 사용하여 제작되는 도전성 박막.

청구항 7

제 6 항에 기재된 도전성 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기용제 혹은 물에 고농도로 용해할 수 있는 π 공역계 유기물인 올리고 아닐린 유도체와 산으로 염을 형성하여 이루어지는 유기 도전성 재료 및 도전성 바니시에 관한 것이다. 유기 도전성 재료를 용해 또는 분산시킨 용액은, 딥 코팅, 스핀 코팅 등의 방법으로 도포가 가능한 도전성 바니시로서 사용할 수 있다. 얻어진 본 발명의 유기 도전성 재료를 함유하는 도전성 바니시는, 유기 일렉트로 루미네센스(이하, EL이라고 약함) 소자의 전하 주입 보조층이나, 캐패시터의 유전체상에의 유기전극 및 캐패시터 전극재 등, 박막에서 후막에 이르는 유기 도전층 형성에 유용하다.

배경 기술

[0002] 유기EL 소자, 특히 저분자계 유기EL(이하, OLED로 약함) 소자는, 최근, 이스트만코닥사로부터 전극간에 전하 수송층과 발광층을 증착법으로 형성한 소자가 제안되어, 저구동 전압에서의 고휘도가 실현되기에 이르렀다(Appl. Phys. Lett, 51(1987) 913, USP4,356,429호). 그 후, 연구는 더욱 활발하게 되어, 캐리어 수송과 발광 기능을 분리한 3층형 소자 등이 검토되어, OLED 소자는 실용 단계에 들어갔다(Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988) L269, L713). 또, 캠브리지 대학에 의해 고분자 발광 재료를 이용한 EL(이하, PLED라고 약함) 소자가 발견되어(Nature, 347(1990), p.539), 도전성 유기재료를 전극상에 더 형성함으로써 그 특성이 비약적으로 향상되는 것을 알게 되었다(Appl. Phys. Lett. 64(1994), p.1245). 최근에는, 종래의 OLED 소자에 뒤지지 않는 수준까지 특성은 향상하였다.

[0003] 콘덴서 관련 기술에서는, 종래, 산화막간이 유전체층과 전극 사이에 사용되어 왔지만, 그 접촉저항의 문제때문에 서서히 도전성 고분자 박막을 전해중합으로 형성시키는 방법이 사용되고 있었다.

[0004] 그러나, 이들 전자 디바이스에 사용되는 도전성 고분자는, 그 박막이 평활한 것이나, 세부에 충분하게 침투하는 것 등이 요구되므로, 용제에의 충분한 용해성이 필요하게 되었다.

[0005] 본 출원인은, 저분자 올리고 아닐린계 재료를 사용한 유기용액계의 전하 수송성 바니시를 발견하고, 이것을 사용하여 얻어지는 정공주입층을 삽입함으로써, 우수한 EL 소자 특성을 나타내는 것을 발견했다(일본 특개 2002-151272호 공보 참조).

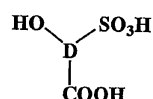
[0006] 그러나, 아닐린 유도체는, 그 산화 상태인 퀴노이민 구조가 존재함으로써 용제에의 용해성을 현저하게 손상시키지만, 한편으로 그 도전성은 퀴노이민 구조에 의존한다는 상반되는 특성을 가지고 있다. 예를 들면 화학 산화 중합으로 중합되는 폴리아닐린은, 퀴노이민 구조를 갖기 때문에 그 용해성은 현저하게 낮다. 그래서, 이것을 히드라진으로 환원하여, 용해성을 향상시키는 방법이 사용되어 있지만, 이것도 도핑에 의한 염 형성을 시키면, 그 용해성은 저하하는 등, 이들 문제는 아직 충분히 해결되지 않고 있다.

발명의 상세한 설명

[0007] 따라서 본 발명의 목적은, 유기용제, 물에 고농도로 용해가능한 유기 도전성 재료 및 상기 도전성 재료를 함유하는 도전성 바니시 및 그것들을 사용한 유기EL 소자를 제공하는 것에 있다.

[0008] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 행한 결과, 아닐린 올리고머의 환원체를 산으로 도핑한 것이 극히 높은 농도에서의 용해에 효과적인 것을 발견했다. 예를 들면 올리고 아닐린 유도체의 환원체에 대해, 화학식 4

화학식 4



[0009]

[0010]

의 술폰산 유도체를 도핑함으로써 염 형성시킨 경우, 유기용제인 N,N-디메틸 포름아미드에 대한 용해성이 높아, 이 염을 N,N-디메틸 포름아미드에 용해시킴으로써 얻어진 도전성 바니시는, 70 중량%까지 고형분(염)을 첨가해도 안정하다. 또한 이 경우, 전기전도도가 이 상태에서는 낮기 때문에, 실제로 사용하는 경우에는, 스핀 코팅 혹은 딥 코팅으로 박막화 한 후에, 산소 존재하에서 충분히 소성함으로써 산화하여, 퀴노이민 구조를 형성시켜, 그 도전율을 향상시킬 수 있다.

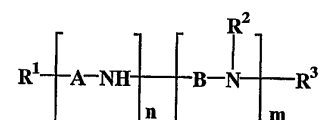
[0011]

즉 본 발명은, 상기 발견에 기초하는 것으로, 하기의 유기 도전성 재료, 도전성 바니시, 도전성 박막, 유기EL 소자를 제공한다.

[0012]

[1] 화학식 1

화학식 1

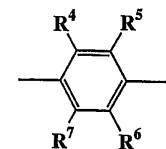


[0013]

[0014]

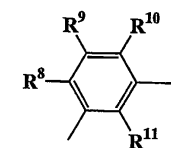
(식중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기 또는 아실기를 나타내고, A 및 B는 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3

화학식 2



[0015]

화학식 3



[0016]

[0017]

으로 나타내어지는 2가의 기이며, $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 수산기, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 아실기 또는 술폰산기 이다. m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $m+n \leq 20$ 을 만족한다.)

[0018]

로 나타내어지는 올리고 아닐린 유도체에서, 합성시에 생성되는 산화체인 퀴노이민을 환원제로 환원하고, 전자 수용성 도판트로 염을 형성하여 이루어지는 유기 도전성 재료.

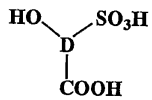
[0019]

[2] 화학식 1중의 R^1 및 R^2 는, 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 알콕시기인 상기 [1] 기재의 유기 도전성 재료.

[0020]

[3] 화학식 1중의 R^3 은, 수소원자 또는 아릴기인 상기 [1] 또는 상기 [2] 기재의 유기 도전성 재료.

[0021] [4] 도판트로서, 화학식 4



[0022]

[0023] (D는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리 또는 복소 고리를 나타낸다.)

[0024] 으로 나타내어지는 술폰산 유도체를 사용한 것을 특징으로 하는 상기 [1] 내지 [3]중 어느 하나에 기재된 유기 도전성 재료.

[0025] [5] 상기 [1] 내지 [4]중 어느 하나에 기재된 유기 도전성 재료를 1~80중량% 함유하는 도전성 바니시.

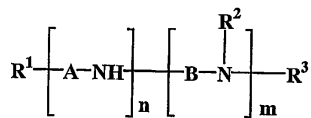
[0026] [6] 상기 [5]에 기재된 도전성 바니시를 사용하여 제작되는 도전성박막.

[0027] [7] 상기 [6]에 기재된 도전성 박막을 포함하는 유기EL 소자.

실시예

[0032] 본 발명의 유기 도전성 재료에 있어서, 올리고 아닐린 유도체는, 하기 화학식 1로 나타내어지는 것이다.

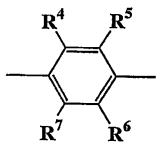
[0033] (화학식 1)



[0034]

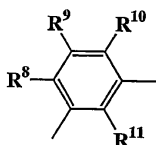
[0035] (식중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기 또는 아실기를 나타내고, A 및 B는 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3

[0036] (화학식 2)



[0037]

[0038] (화학식 3)



[0039]

[0040] 으로 나타내어지는 2가의 기이며, $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 수산기, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 아실기 또는 술폰산기 이다. m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, $m+n \leq 20$ 을 만족한다.)

[0041] 본 발명에서의 식(1)로 나타내어지는 올리고 아닐린 유도체의 합성 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 방향족 아민류와 페놀류를 탈수 축합반응에 의해 축합반응 시키는 방법, 혹은 방향족 아민류와 방향족 아민 염산염을 용융 상태에서 반응시키는 방법 등이 일반적이다.

[0042] 본 발명에서 사용하는 올리고 아닐린 유도체의 치환기 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 은, 각각 독립적으로 수소원자, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기 또는 아실기이다.

[0043] 이 1가 탄화수소기, 오가노옥시기의 탄소수는 1~20의 것이 바람직하고, 아실기로서는, 탄소수 2~20의 것이 바람직하다. 1가 탄화수소기로서 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥실기, 옥틸기,

데실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 비시클로헥실기 등의 비시클로알킬기, 비닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 이소 프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1 또는 2 또는 3-부테닐기, 헥세닐기 등의 알케닐기, 페닐기, 크실릴기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐 시클로헥실기 등의 아랄킬기 등이나, 이들 1가 탄화수소기의 수소원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자, 수산기, 알콕시기 등으로 치환된 것을 예시할 수 있다.

[0044] 또, 오가노옥시기로서는, 알콕시기, 알케닐옥시기, 아릴옥시기 등을 들 수 있고, 이들 알킬기, 알케닐기, 아릴기로서는, 상기 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0045] 또, 아실기로서는 탄소수 2~10의 것, 예를 들면 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 벤조일기 등을 들 수 있다.

[0046] 바람직하게는, R^1 및 R^2 로서, 수소원자, 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 알콕시기, 또는 각각 탄소수 1~4의 알킬기 또는 알콕시기의 치환기를 갖고 있어도 좋은, 페닐기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 비페닐기, 비시클로헥실기 또는 페닐 시클로헥실기를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 알킬기 또는 알콕시기이며, 또는 탄소수 2~4의 아실기이다. R^3 로서는, 수소원자 또는 아릴기가 바람직하다. 아릴기로서는 특히 페닐기가 바람직하다.

[0047] 치환기 $R^4 \sim R^{11}$ 은, 각각 독립적으로 수소원자, 수산기, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기, 오가노옥시기, 아실기 또는 술폰산기이며, 비치환 혹은 치환된 1가 탄화수소기 및 오가노옥시기로서는 탄소수 1~20, 아실기로서는 탄소수 2~20인 것이 바람직하고, R^1 에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0048] 치환기 $R^4 \sim R^{11}$ 로서 바람직하게는, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알콕시 알킬기, 알케닐기, 아실기, 술폰산기, 수산기, 또는 각각 탄소수 1~4의 알킬기 또는 알콕시기의 치환기를 갖고 있어도 좋은, 페닐기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 비페닐기, 비시클로헥실기 또는 페닐 시클로헥실기이다.

[0049] 보다 바람직하게는, $R^4 \sim R^{11}$ 로서는, 수소원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 알콕시기의 탄소수가 1~20이며 알킬기의 탄소수가 1~20인 알콕시 알킬기, 탄소수 2~4의 알케닐기, 탄소수 2~4의 아실기, 벤조일기, 술폰산기, 수산기, 각각 치환기(이 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기 임)를 갖고 있어도 좋은 페닐기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 비페닐기, 비시클로헥실기 혹은 페닐 시클로헥실기를 들 수 있다. 특별하게는, 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 알콕시기의 탄소수가 1~4이며 알킬기의 탄소수가 1~4인 알콕시 알킬기, 비닐기, 2-프로페닐기, 아세틸기, 벤조일기, 술폰산기, 수산기, 각각 치환기(이 치환기는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 탄소수 1~4의 알콕시기 임)를 갖고 있어도 좋은 페닐기, 시클로헥실기, 비페닐기, 비시클로헥실기 혹은 페닐 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0050] 올리고 아닐린부의 m 및 n의 수는, 각각 독립적으로 1 이상의 정수이다. 또, 그 용제에 대한 용해성을 고려한 경우, m+n은 20 이하가 바람직하다. 20 중량% 이상의 고농도 용액으로 하는 경우에는 10 이하, 특히 5 이하가 바람직하다.

[0051] 본 발명에서는, 이와 같이 하여 얻을 수 있는 올리고 아닐린 유도체중에, 합성시에 생성되어서 존재하는 산화체인 퀴노이민을 환원제로 환원하는 것이다.

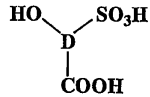
[0052] 즉, 얻어진 아닐린 올리고머는, 톨루엔, 에테르로 순차적으로 세정하는 등, 유기용제로 세정한 후, 건조하여, 은색 결정으로서 얻어지는데, 얻어진 결정은 그 용해성을 더욱 향상시키기 위해서 환원 조작을 행한다. 환원 조작은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 은색 결정에 대하여, 디옥산 등의 이 결정을 용해할 수 있는 상용성 유기용제, 히드라진 등의 환원제를 가하고, 반응계내를 질소 등의 불활성 가스로 치환한 후, 가열 환류하여 결정을 용해하고, 얻어진 용액에 톨루엔 등의 상기 결정과 비상용성의 유기용제를 첨가하여 침전을 생기게 하고, 가열 환류한 후, 디옥산 등의 상용성 유기용제를 더 가하고, 가열 환류하여 침전을 용해하고, 여과하는 등의 방법이 채용할 수 있다. 그 후, 여과액으로부터 석출한 고체를 재결정하여, 본 발명에서 사용하는 올리고 아닐린 유도체를 백색 결정으로서 얻을 수 있다.

[0053] 또한, 상기 환원 조작에서, 환원제로서는, 히드라진 등을 들 수 있고, 그 사용량은, 정제해야 할 올리고 아닐린 유도체 100 중량부에 대하여 0.1~10 중량부, 특히 0.5~2 중량부이다. 또, 상용성 유기용제로서는, 디옥산, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸 포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, N-메틸 피롤리돈 등을 들 수 있고, 비상

용성 유기용제로서는, 톨루엔, 에테르, 크실렌, 벤젠, 클로로 벤젠, 디클로로 벤젠, 디클로로 메탄, 디클로로 에탄, 클로로포름, 헥산, 헵탄 등을 들 수 있다.

[0054] 이상 기술한 바와 같은 제조 방법에 의해 얻어지는 상기 화학식 1로 나타내어지는 본 발명의 올리고 아닐린 유도체는, 전자수용성 도판트로 염을 형성시키는 것이지만, 이 경우, 이 도판트와의 도프(염 형성)에 관해서는, 산으로서 화학식 4

[0055] (화학식 4)



[0056]

[0057] (식중, D는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리 또는 복소 고리를 나타낸다.)

[0058] 로 나타내어지는 분자간 상호작용을 일으키기 쉬운 술폰산 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 도판트로서는, 예를 들면 술폰살리실산 유도체 등을 들 수 있다. 도핑 농도로서는 올리고 아닐린 유도체의 분자량에 따라 다르지만, 일반적으로는 올리고 아닐린 유도체중의 질소원자 1개에 대해 1개 이하, 보다 바람직하게는 0.2~1개의 도판트가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

[0059] 올리고 아닐린 유도체를 함유하는 바니시를 조제할 때에 사용되는 용매로서는, 올리고 아닐린 유도체를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그들 용매의 구체적인 예로서는, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸 아세트아미드, N,N-디메틸 포름아미드 등의 유기용제나 물을 들 수 있다. 이것들은, 단독으로도 혼합해서도 사용된다.

[0060] 도판트의 첨가 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 질소 등의 불활성 기류중에서 올리고 아닐린 유도체를 DMF 등의 용매에 더하여, 충분히 용해하는 한편, 올리고 아닐린 유도체에 포함되는 질소원자에 대해 특정 몰 비율의 도판트 분자를 DMF 등의 용매에 용해하고, 이것을 상기 올리고 아닐린 용액에 서서히 첨가함으로써 용이하게 도핑된 올리고 아닐린 용액을 얻을 수 있다. 도핑시에 가열함으로써 더욱 확실하게 도핑을 진행시킬 수도 있다.

[0061] 또한, 단독으로는 올리고 아닐린 유도체를 균일 용해하기 어려운 용매이더라도, 상기 올리고 아닐린 유도체를 용해하는 용매에 균일 용해할 수 있는 범위에서 그 용매를 가하여 사용해도 좋다. 그 예로서는, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 에틸 카르비톨, 부틸 카르비톨, 에틸 카르비톨 아세테이트, 에틸렌 클리콜 등을 들 수 있다.

[0062] 또한, 올리고 아닐린 유도체의 용액중의 농도는, 1~80 중량%, 특히 1~50 중량%로, 컨트롤이 가능하다.

[0063] 이 용액을 기재상에 도포하고, 용매를 증발시킴으로써 기재상에 올리고 아닐린 유도체 도포막을 형성시킬 수 있다. 이 때의 온도는 용매가 증발하면 되고, 통상은 80~200℃로 충분하다.

[0064] 또, 본 발명의 올리고 아닐린 유도체 박막을 형성할 때의 도포 방법으로서는 딥 코팅법, 스핀 코팅법, 전사인쇄법, 롤 코팅법, 브러싱법 등을 들 수 있는데, 특별하게 한정되는 것은 아니다.

[0065] 또한, 얻어진 박막은 산소 존재하에서 충분히 소성함으로써 산화하고, 퀴노이민 구조를 형성시켜, 그 도전율을 향상시킬 수 있다.

[0066] 도포 및 증발 조작에 의해 얻어지는 도전성 박막에 대해, 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 유기 EL 소자내에서 전하 주입층으로서 사용하는 경우, 5~200nm인 것이 바람직하다. 막두께를 변화시키는 방법으로서는, 바니시중의 고형분 농도의 변화나 도포시의 기관상 용액량 변화 등의 방법이 있다.

[0067] 본 발명의 도전성 바니시를 사용하는 OLED 소자의 제작 방법, 사용 재료는 예를 들면 이하와 같지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 사용하는 전극기관은, 미리 세제, 알콜, 순수 등에 의한 액체 세정을 행하여 정화해 두고, 양극 기관에서는, 사용 직전에 오존처리, 산소-플라스마 처리 등의 표면처리를 행하는 것이 바람직하다. 단, 양극재료가 유기물을 주성분으로 하는 경우, 표면처리는 행하지 않아도 된다.

[0069] 도전성 바니시를 OLED 소자에 사용하는 경우에는, 이하의 방법을 들 수 있다.

[0070] 양극 기관에 대해 당해 도전성 바니시를 사용하여 상기의 방법에 의해 전극상에 도전성 박막을 제작한다. 이것

을 진공증착 장치내에 도입하여, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극 금속을 순차적으로 증착하여 OLED 소자로 한다. 발광 영역을 컨트롤 하기 위해서 임의의 층 사이에 캐리어 블록층을 설치해도 좋다.

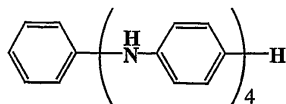
- [0071] 양극 재료에는, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)로 대표되는 투명전극을 들 수 있고, 평탄화 처리를 행한 것이 바람직하다. 고전하 수송성을 갖는 폴리티오펜 유도체나 폴리 아닐린류를 사용할 수도 있다.
- [0072] 정공수송층을 형성하는 재료로서는, (트리페닐아민) 다이머 유도체(TPD), (α -나프틸디페닐아민) 다이머(α -NPD), [(트리페닐아민) 다이머] 스피로 다이머(Spiro-TAD) 등의 트리아릴아민류, 4,4',4''-트리스[3-메틸페닐(페닐)아미노] 트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4''-트리스[1-나프틸(페닐)아미노] 트리페닐아민(1-TNATA) 등의 스타버스트 아민류 및 5, 5''-비스-{4-[비스(4-메틸페닐)아미노]페닐}-2,2',5',2''-터티오펜(BMA-3T) 등의 올리고 티오펜류를 들 수 있다.
- [0073] 발광층을 형성하는 재료로서는, 트리스(8-퀴놀리놀레이트) 알루미늄(III)(Alq₃), 비스(8-퀴놀리놀레이트) 아연(II)(Znq₂), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(p-페닐페놀레이트) 알루미늄(III)(BAIq) 및 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐) 비페닐(DPVBi) 등을 들 수 있다. 전자수송 재료 또는 정공수송 재료와 발광성 도판트를 공증착 함으로써 발광층을 형성해도 좋다.
- [0074] 전자수송 재료로서는, Alq₃, BAIq, DPVBi, (2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸)(PBD), 트리아졸 유도체(TAZ), 바토쿠프로인(BCP) 및 실롤 유도체 등을 들 수 있다.
- [0075] 발광성 도판트로서는, 퀴나크리돈, 루브렌, 쿠마린540, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(DCM), 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐(III) (Ir(ppy)₃) 및 (1, 10-페난트롤린)-트리스(4,4,4-트리 플루오로-1-(2-티에닐)-부탄-1,3-디오네이트) 유로퓸(III)(Eu(TTA)₃phen) 등을 들 수 있다.
- [0076] 캐리어 블록층을 형성하는 재료로서는, PBD, TAZ 및 BCP를 들 수 있다.
- [0077] 전자주입층으로서, 산화리튬(Li₂O), 산화마그네슘(MgO), 알루미늄(Al₂O₃), 플루오르화 리튬(LiF), 플루오르화 마그네슘(MgF₂), 플루오르화 스트론튬(SrF₂), Liq, Li(acac), 아세트산 리튬 및 벤조산 리튬 등을 들 수 있다.
- [0078] 음극재료로서는, 알루미늄, 마그네슘-은 합금, 알루미늄-리튬 합금, 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘 등을 들 수 있다.
- [0079] 본 발명의 전하 수송성 바니시를 사용한 PLED 소자의 제작 방법은 특별하게 한정되지 않지만, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0080] 상기 OLED 소자 제작에 있어서, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층의 진공증착 조작을 행하는 대신에, 발광성 전하 수송성 고분자층을 형성함으로써 본 발명의 도전성 바니시에 의해 형성되는 도전성 박막을 포함하는 PLED소자를 제작할 수 있다. 구체적으로는, 양극기관에 대해 당해 도전성 바니시를 사용하여 상기의 방법에 의해 전극상에 도전성 박막을 제작하고, 그 상부에 발광성 전하 수송성 고분자층을 형성하고, 음극전극을 더 증착하여 PLED 소자로 한다.
- [0081] 발광성 전하 수송성 고분자층의 형성법으로서, 발광성 전하 수송성 고분자재료 또는 이것에 발광성 도판트를 가한 재료에 대해, 용제를 가하여 용해 혹은 균일하게 분산하고, 당해 도전성 박막이 형성되어 있는 전극기관에 도포 한 후에, 용제의 증발에 의해 성막하는 방법을 들 수 있다.
- [0082] 발광성 전하 수송성 고분자 재료로서는, 폴리(9,9-디아킬플루오렌)(PDAF) 등의 폴리플루오렌 유도체, 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥소시)-1,4-페닐렌비닐렌)(MEH-PPV) 등의 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리(3-알킬티오펜)(PAT) 등의 폴리티오펜 유도체, 폴리비닐카르바졸(PVCz) 등을 들 수 있다.
- [0083] 용제로서는 톨루엔, 크실렌, 클로로포름 등을 들 수 있고, 용해 또는 균일 분산법으로서는 교반, 가열 교반, 초음파 분산 등의 방법에 의해 용해 혹은 균일하게 분산되는 방법을 들 수 있다.
- [0084] 도포 방법으로서 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 딥 코팅법, 스핀 코팅법, 전사인쇄법, 롤 코팅법, 브러싱법 등을 들 수 있다. 질소, 아르곤 등의 불활성 가스하에서 도포하는 것이 바람직하다.
- [0085] 용제의 증발법으로서, 불활성 가스하 또는 진공중, 오픈 또는 핫플레이트에서의 가열에 의한 방법을 들 수 있

다.

[0086] 이하에 실시예를 나타내고, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 실시예 1

[0088] [페닐테트라아닐린 바니시의 제조법]



[0089]

[0090] p-페닐렌 디아민 12.977g을 톨루엔 2리터에 용해시키고, 이것에 탈수 촉합제인 테트라-n-부톡시 티탄 245.05g을 용해시키고, 70℃에서 30분 용해시켰다. 그 후에 p-히드록시페닐아민 53.346g을 첨가하고, 질소분위기하, 반응 온도 100℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 종료후, 반응액을 여과하고, 여과물을 톨루엔, 에테르로 순차적으로 세정한 후, 건조하여, 은색 결정을 얻었다. 얻어진 결정에 대하여, 중량비로 25배량의 디옥산, 0.2배 물의 히드라진 1수화물을 가하고, 반응계내를 질소 치환한 후, 가열 환류하여 결정을 용해했다. 얻어진 용액에, 톨루엔을 결정에 대하여 중량비로 25배량 가하여 용액을 현탁하고, 가열 환류하고, 디옥산을 중량비로 10배량 더 가하고, 가열 환류하여 용해하고, 얻어진 용액을 뜨거운 물에 여과했다. 여과액으로부터 석출한 고체를 재결정하고, 질소분위기하, 톨루엔 디옥산(1:1), 에테르로 순차적으로 세정한 후, 여과하여 채취하고, 얻어진 결정을 감압 상태 60℃에서 10시간 건조했다. 동일한 재결정 조작을 다시 한번 반복하여, 백색 결정 39.60g을 얻었다(수율 75%).

[0091] 얻어진 백색 결정에 대하여, 5-술폰살리실산을 도판트로서 사용하여 표 1에 나타내는 조건으로 도핑하고, DMF를 용매로 하여, 바니시를 제작했다.

표 1

바니시제작조건				
실험 번호	페닐테트라아닐린 [g]	도판트 [g]	용매 DMF [g]	농도 [중량%]
1	1.00	0.574	29.91	5
2	1.00	1.148	40.81	5
3	1.00	1.723	51.74	5
4	1.00	2.297	62.64	5
5	7.50	17.23	89.16	20
6	15.0	34.47	66.87	40
7	15.0	34.47	21.20	70

[0092]

[0093] 표 1에 기재된 도전성 바니시는, 질소 존재하 0℃에서 보존을 행하면, 3개월 경과후에도 이하의 여과 테스트의 결과, 응집물의 존재는 확인되지 않았다.

[0094] 표 1의 실험 No.4에 기재된 도전성 바니시 8g을 사용하여 직경 25mm의 PTFE제 멤브레인 필터(구경 0.2μm)에 대한 여과 시간을 측정했다.

[0095] 결과를 표 2에 나타낸다.

[0096] 비교예 1

[0097] 표 1의 실험 No.4의 바니시의 제작 조건에 있어서, 환원 처리를 행하지 않는 페닐테트라아닐린을 동량 사용하고, 나머지는 동일한 조건으로 농도 5중량%의 도전성 바니시를 얻었다. 동 바니시에 대하여 실시예 1과 동일하게 하여 여과 시간을 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

여과시간	
여과시간	
실시에 1	1 5 초
비교예 1	6 2 초

[0098]

[0099]

표 2에 나타내는 바와 같이 비교예 1의 환원 처리하지 않은 바니시는 5 중량% 농도로 파티클의 존재가 확인되고, 완전 용해한 양이 적은 것을 나타내고 있다.

[0100]

실시에 2

[0101]

표 1의 실험 No.4에 기재된 도전성 바니시를 사용하고, 40분간 오존 세정을 행한 ITO 글래스 기판상에 스펀코팅법에 의해 도포후, 핫플레이트상 180℃에서 2시간 소성하여 막두께 40nm의 도전성 박막을 얻었다. 그 레이저 공초점 현미경 사진을 도 1에 나타낸다.

[0102]

비교예 2

[0103]

비교예 1에 기재한 방법으로 얻은 바니시를 사용하고, 실시에 2에 기재한 방법으로 막두께 40nm의 도전성 박막을 얻었다. 이 박막의 레이저 공초점 현미경 사진을 도 2에 나타낸다. 도 1과 비교하면, 미용해의 파티클에 의해, 도포막이 불균일한 것을 알 수 있다.

[0104]

실시에 3

[0105]

40분간 오존 세정을 행한 ITO 글래스 기판상에, 표 1의 실험 No.4에 기재된 도전성 바니시를 스펀코팅법으로 도포하고, 핫플레이트상에서 180℃로 2시간 소성을 행하여 20nm의 정공주입층을 형성했다. 그 후, 이 기판을 진공증착 장치내에 도입하고, (α -나프틸디페닐아민) 다이머(α -NPD), 트리스(8-퀴놀리놀레이트 알루미늄(III)(Alq₃), LiF, Al을 순차적으로 증착했다. 막두께는 각각 40nm, 60nm, 0.5nm, 100nm로 하고, 각각 8×10^{-4} Pa 이하의 압력이 되고나서 증착 조작을 행했다. 증착 속도는 LiF를 제외하고 0.3~0.4nm/s로 하고, LiF에 관해서는 0.02~0.04nm/s로 했다. 증착 조작 사이의 이동조작은 진공중 행했다. 얻어진 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 특성을 표 3에 나타내고, 발광면 사진을 도 3에 나타낸다.

[0106]

비교예 3

[0107]

비교예 1에 기재된 도전성 바니시를 사용하고, 실시에 3과 동일한 조건에서 유기EL 소자를 제작했다. 얻어진 유기EL 소자의 특성을 표 3에 나타낸다. 또, 그 발광면 사진을 도 4에 나타낸다. 표 3에 나타내는 바와 같이 본 발명에서 얻어진 유기EL 소자는, 특성이 우수하고, 도 3과 도 4의 발광면 사진을 비교하면, 본 발명의 유기EL 소자의 발광면(도 3)이 균일하다는 것을 알 수 있다.

표 3

유기 일렉트로 루미네센스 소자의 특성				
	전압 [V]	전류밀도 [mA/cm ²]	휘도 [cd/m ²]	전류효율 [cd/A]
실시에 3	8.0	0.090	28.6	3.92
실시에 3	10.0	0.729	199.1	4.20
비교예 3	8.0	2.32	1.0	1.11
비교예 3	10.0	4.74	95.3	4.11

[0108]

[0109]

실시에 4

[0110]

(페닐펜타아닐린 바니시의 제조법)

[0111]

4,4'-디아미노디페닐아민 황산염에 대하여, 과잉의 수산화 나트륨 수용액중에서 재결정 함으로써 탈염하여, 4,4'-디아미노디페닐아민(DADPA)을 얻었다. 얻어진 DADPA를 사용하여, 실시에 1과 동일한 반응 및 정제 조작을 행하여, 페닐펜타아닐린을 얻었다. 페닐펜타아닐린을 DMF 용매에 용해시키고, 술포살리실산을 도핑했다. 도핑량 및 바니시 제작 조건을 표 4에 나타낸다.

표 4

바니시 제작 조건				
실험 번호	페닐펜타아닐린 [g]	도판트 [g]	용매 DMF [g]	농도 [중량%]
1	1.00	0.476	28.04	5
2	1.00	1.953	37.11	5
3	1.00	2.429	46.15	5
4	1.00	2.905	55.20	5
5	1.00	3.381	64.24	5
6	1.00	3.381	17.52	20
7	1.00	3.381	6.57	40

[0112]

[0113]

표 4에 기재된 도전성 바니시는, 0℃에서 질소존재하에 보존하면, 3월 경과후에도 실시예 1에 기재된 여과 테스트의 결과, 응집물의 존재는 확인되지 않았다.

[0114]

이상의 실시예로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 사용되는 올리고 아닐린 유도체는 합성이 용이하고, 이것을 원료의 하나로 하여 내열성, 피막 강도, 도포막 성상이 우수하고 또한 대전방지성 또는 저전하 축적성을 갖는 피막이 얻어진다. 이와 같은 올리고 아닐린 유도체의 환원체는, 용해성이 우수하여, 올리고 아닐린 유도체를 도핑한 본 발명의 유기 도전성 재료를 고농도로 함유하는 도전성 바니시를 얻을 수 있고, 이 도전성 바니시는 유기EL 소자의 전하 주입 보조층이나, 캐패시터의 유전체상에의 유기전극 및 캐패시터 전극제 등 박막에서 후막에 이르는 유기 도전층 형성에 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도 1은, 실시예 2에서 얻은 도포면의 초점현미경 사진(배율 ×20) 이다.

[0029]

도 2는, 비교예 2에서 얻은 도포면의 초점현미경 사진(배율 ×20) 이다.

[0030]

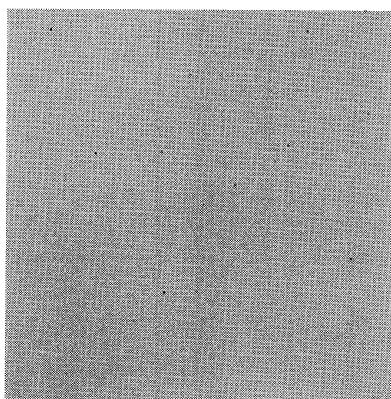
도 3은, 실시예 3에서 얻은 EL 발광면의 광학현미경 사진(배율 ×50)이고, 밝은 개소가 발광면을 나타낸다.

[0031]

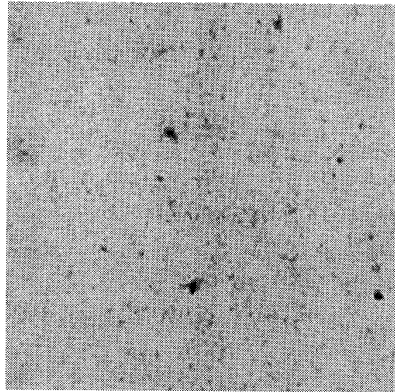
도 4는, 비교예 4에서 얻은 EL 발광면의 광학현미경 사진(배율 ×50)이고, 밝은 개소가 발광면을 나타낸다.

도면

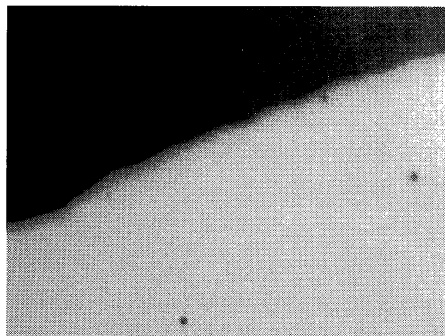
도면1



도면2



도면3



도면4

