



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월18일

(11) 등록번호 10-1578937

(24) 등록일자 2015년12월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 65/18 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7007527

(22) 출원일자(국제) 2008년03월06일

심사청구일자 2013년02월28일

(85) 번역문제출일자 2009년04월13일

(65) 공개번호 10-2009-0129392

(43) 공개일자 2009년12월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/054058

(87) 국제공개번호 WO 2008/108430

국제공개일자 2008년09월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-057363 2007년03월07일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100525611 B1*

JP2005533873 A

JP2002194070 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자

오카베 가즈키

일본 가나가와Ken 요코하마시 아오바구 가모시다쵸
1000반지 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠
기쥬즈케큐센타 나이

오가타 도모유키

일본 가나가와Ken 요코하마시 아오바구 가모시다쵸
1000반지 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠
기쥬즈케큐센타 나이

이이다 고이치로

일본 가나가와Ken 요코하마시 아오바구 가모시다쵸
1000반지 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠
기쥬즈케큐센타 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 유기 디바이스용 조성물, 고분자막 및 유기 전계 발광 소자

(57) 요 약

구동 안정성이 높은 유기 전계 발광 소자 등의 유기 디바이스를 얻기 위해 유용한 유기 디바이스용 조성물은 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물로서, 그 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이한 것을 특징으로 한다. 이 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 그 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 고분자막. 기판 상에, 양극 및 음극과, 그 양극 및 음극 사이에 배치된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 유기층의 적어도 1 층이, 이 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 층인 유기 전계 발광 소자.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

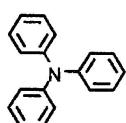
2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물로서,
상기 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이하고,
적어도 2 종의 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물이, 각각 정공 수송 부위를 갖고, 단일 분자량을 갖는 화합물이며,
가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물 및 가교기를 2 개 이상 갖는 가교성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 디바이스용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물의 합계를, 가교기를 2 개 이상 갖는 가교성 화합물의 합계 보다 몰비로 많이 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 디바이스용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
가교성 화합물의 적어도 1 종이 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 디바이스용 조성물.



청구항 4

제 1 항에 있어서,
유기 전계 발광 소자용인 것을 특징으로 하는 유기 디바이스용 조성물.

청구항 5

제 1 항에 기재된 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 상기 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 고분자막.

청구항 6

기판 상에, 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극 사이에 배치된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기층의 적어도 1 층이 제 4 항에 기재된 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 상기 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 유기층으로서 정공 수송층 및 발광층을 포함하고,
상기 정공 수송층이 제 4 항에 기재된 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 상기 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 층이며, 상기 발광층이, 습식 막 형성법에 의해 형성된, 분자량 10000 이하의 저분자계 발광 재료를 함유하는 층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

기판 상에, 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극 사이에 배치된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기층으로서 정공 수송층 및 발광층을 포함하고, 상기 정공 수송층이 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물로서, 상기 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이하고, 상기 적어도 2 종의 가교성 화합물이 정공 수송 부위를 갖고, 적어도 2 종의 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물이, 각각 단일 분자량을 갖는 화합물인 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 상기 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 충인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 유기 디바이스용 조성물은, 가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물 및 가교기를 2 개 이상 갖는 가교성 화합물을 함유하고, 가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물의 합계를, 가교기를 2 개 이상 갖는 가교성 화합물의 합계 보다 몰비로 많이 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

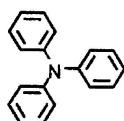
기판 상에, 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극 사이에 배치된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기층으로서 정공 수송층 및 발광층을 포함하고, 상기 정공 수송층이 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물로서, 상기 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이하고, 적어도 2 종의 가교성 화합물이, 각각 정공 수송 부위를 갖고, 반복 단위를 갖는 중합체로서, 상기 적어도 2 종의 중합체의 반복 단위당 평균 가교기 수 및/또는 반복 단위 이외에 존재하는 가교기의 수가 상이한 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 상기 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 충인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

가교성 화합물의 적어도 1 종이 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서,

상기 발광층이, 습식 막 형성법에 의해 형성된, 분자량 10000 이하의 저분자계 발광 재료를 함유하는 충인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

반복 단위당 평균 가교기 수가 LA 인 가교성 화합물 (A) 및 반복 단위당 평균 가교기 수가 LB 인 가교성 화합물 (B) 를 함유하고, LA 및 LB 가 각각 하기 식 (I) 을 만족하고, 또한 가교성 화합물 (A) : 가교성 화합물 (B) 가 중량비로 1 : 1 ~ 1 : 20 인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

LA > LB

…(I)

청구항 14

기판 상에, 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극 사이에 배치된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기층으로서 정공 수송층 및 발광층을 포함하고,

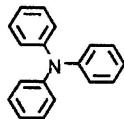
상기 정공 수송층이 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하고, 상기 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이하고, 적어도 2 종의 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물이, 정공 수송 부위를 갖고, 단일 분자량을 갖는 화합물, 및 정공 수송 부위를 갖고, 반복 단위를 갖는 중합체인 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 상기 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 층이고,

상기 발광층이, 습식 막 형성법에 의해 형성된, 분자량 10000 이하의 저분자계 발광 재료를 함유하는 층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 가교성 화합물의 적어도 1 종이 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 등의 유기 디바이스의 유기층을 형성하기 위해 사용되는 유기 디바이스용 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 이 유기 디바이스용 조성물로 이루어지는 고분자막과 이 유기 디바이스용 조성물을 사용하여 형성된 유기층을 갖는 구동 안정성이 높은 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 유기 박막을 사용한 전계 발광 소자 (유기 전계 발광 소자)의 개발이 행해지고 있다. 유기 전계 발광 소자에 있어서의 유기 박막의 형성 방법으로는 진공 증착법과 습식 막 형성법을 들 수 있다.

[0004] 이 중, 진공 증착법은 적층화가 가능하기 때문에, 양극 및/또는 음극으로부터의 전하 주입의 개선, 여기자의 발광층 봉입이 용이하다는 이점을 갖는다.

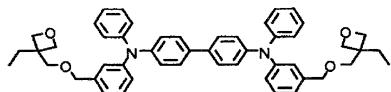
[0005] 한편, 습식 막 형성법은 진공 프로세스가 필요하지 않고, 대면적화가 용이하여, 1 개의 층 (도포액)에 다양한 기능을 가진 복수의 재료를 혼합하여 넣는 것이 용이하다는 등의 이점이 있다.

[0006] 그러나, 습식 막 형성법은 적층화가 곤란하기 때문에, 진공 증착법에 의한 소자에 비해 구동 안정성이 떨어져, 일부를 제외하고 실용 레벨에 도달하지 않는 것이 현상황이다.

[0007] 습식 막 형성법에서의 적층화의 방법으로서, 유기 용매에 불용인 고분자와 수계 용매를 사용하여 1 층째를 막 형성하고, 그 위에 유기 용매를 사용하여 2 층째를 막 형성하는 것이 실시되고 있는데, 3 층 이상의 적층화는 곤란하였다.

[0008] 상기 문제를 해결하기 위해, 특히 문헌 1에는, 하기와 같은 가교기를 갖는 화합물을 도포 후에 중합 반응시켜 불용화된 막을 사용하는 방법이 기재되어 있다.

[0009] [화학식 1]



[0010] 그러나, 상기의 방법에서는 구동 안정성이 높은 유기 전계 발광 소자는 얻어지지 않았다.

[0012] 특허 문현 1 : 일본 공개특허공보 2004-199935호

발명의 상세한 설명

발명의 개요

[0014] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 등의 유기 디바이스에 있어서, 구동 안정성이 높은 디바이스를 얻기 위해 유용한 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0015] 본 발명은 또한 이 유기 디바이스용 조성물을 사용한 구동 안정성이 높은 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0016] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 가교기의 수가 상이한 2 종 이상의 가교성 화합물을 병용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 알아내어 본 발명에 도달하였다.

[0017] 본 발명의 제 1 양태의 유기 디바이스용 조성물은 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물로서, 그 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이한 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 제 2 양태의 고분자막은 제 1 양태의 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 그 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 제 3 양태의 유기 전계 발광 소자는 기판 상에, 양극 및 음극과, 그 양극 및 음극 사이에 배치된 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 유기층의 적어도 1 층이, 제 1 양태의 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 그 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 층인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 의하면, 안정성이 높은 고분자막을 얻을 수 있기 때문에, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 그 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 층을 갖는 유기 전계 발광 소자는 구동 안정성이 높다.

[0021] 따라서, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용하여 형성된 층을 갖는 유기 전계 발광 소자는 플랫 패널 · 디스플레이 (예를 들어 OA 컴퓨터용이나 벽걸이 TV) 나 면발광체로서의 특징을 살린 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판, 표지등에 대한 응용을 생각할 수 있어, 그 기술적 가치는 높은 것이다.

[0022] 또한, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 안정성이 높은 고분자막을 얻을 수 있다는 점에서, 유기 전계 발광 소자에 한정되지 않고, 그 외에 전자 사진 감광체, 광전 변환 소자, 유기 태양 전지, 유기 정류 소자 등의 유기 디바이스에도 유효하게 이용할 수 있다.

실시예

[0460] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되지 않는다.

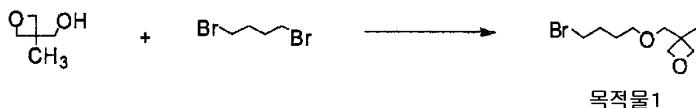
[0461] [합성예]

[0462] 이하에 가교성 화합물의 합성예를 나타낸다.

[0463] (합성예 1)

[0464] 목적물 1의 합성

[0465] [화학식 68]



[0466]

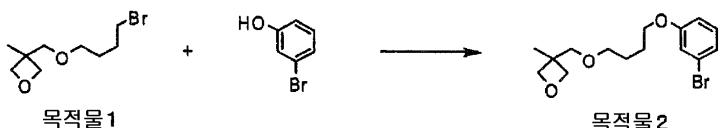
[0467]

DC 스터리, 적하 깔때기, 냉각관을 장비한 4 구 플라스크에 50 중량% NaOH 수용액 (300g) 과 헥산 (250m^l) 의 혼합 용액을 첨가하고, 테트라 n-부틸암모늄브로마이드 (TBABr) (4.98g, 15.5mmol) 를 첨가하였다. 혼합물을 5°C 까지 냉각 후, 옥세탄 (31g) 과 디브로모부탄 (200g) 의 혼합물을 격렬하게 교반하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 15 분간 교반하고, 추가로 환류하 15 분간 교반하고, 실온까지 방랭하면서 15 분간 교반하였다. 유기층을 분리하여, 유기층을 수세하여 황산 마그네슘으로 건조시켜, 용매를 감압하에 제거하고, 감압 증류 (0.42mmHg, 72°C) 로 목적물 1 (52.2g) 을 얻었다.

[0468]

목적물 2 의 합성

[0469] [화학식 69]



[0470]

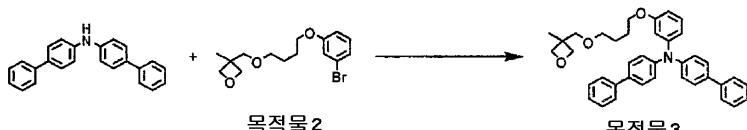
[0471]

질소 기류 중, 디메틸су 폴사이드 (50m^l) 의 용액에 분쇄된 수산화 칼륨 (8.9 8g) 을 첨가하고, m-브로모페놀 (6.92g) 을 첨가하고, 30 분간 교반한 후, 목적물 1 (12.33g) 을 첨가하고, 실온에서 6 시간 교반하였다. 석출물을 여과 채취한 후, 염화 메틸렌으로 추출하여 오일층을 농축하고, 헥산 : 염화 메틸렌 = 2 : 1 로 칼럼 정제함으로써, 목적물 2 (11.4g) 를 얻었다.

[0472]

목적물 3 의 합성

[0473] [화학식 70]



[0474]

[0475]

질소 기류 중, N,N'-비스(4-비페닐)아민 (4.69g), 목적물 2 (4.00g), tert-부톡시나트륨 (1.63g) 및 틀루엔 (90m^l) 의 용액에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.063g), 트리-tert-부틸포스핀 (0.098g) 및 틀루엔 (10m^l) 을 질소 분위기하, 60°C 에서 15 분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하고, 85°C 로 가열하, 4 시간 교반하였다. 방랭 후, 틀루엔 및 활성 백토를 첨가하고, 실온에서 15 분간 교반한 후, 불용물을 여과 분리, 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (염화 메틸렌 용매) 로 정제하여, 틀루엔 용매로 활성 백토 처리를 실시함으로써, 목적물 3 (2.61g) 을 얻었다.

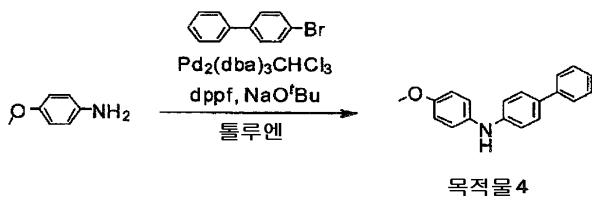
[0476]

DEI - MS ($m/z = 569 (M^+)$) 에 의해 목적물 3 인 것을 확인하였다.

[0477] (합성예 2)

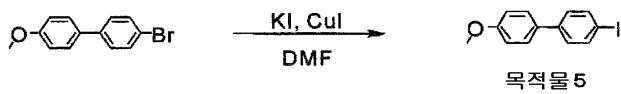
[0478] 목적물 4 의 합성

[화학식 71]



용액에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.104g), 비스(트리페닐포스피노)페로센 (0.222g) 및 툴루엔 (5mL) 을 질소 분위기하, 60°C에서 15분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하여 가열 환류에서, 10시간 교반하였다. 방랭 후, 활성 백토 및 툴루엔 (100mL)을 첨가하여 가열 환류에서, 15분간 교반하였다. 방랭 후, 불용물을 여과 분리하고, 여과액에 활성 백토를 첨가하여 가열 환류에서, 15분간 교반하였다. 방랭 후, 불용물을 여과 분리, 농축하고, 얻어진 석출물을 툴루엔으로 재결정함으로써, 목적물 1 (6.59g)을 얻었다.

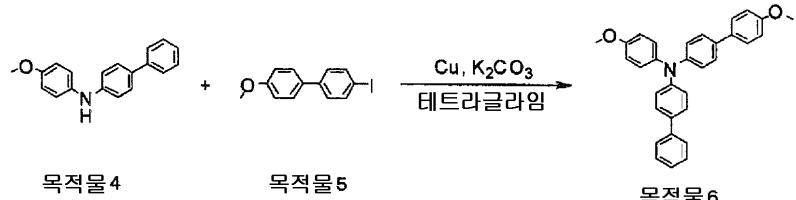
[화학식 72]



틸포름아미드 (DMF) (64mℓ) 를, 가열 환류하, 8 시간 교반하였다. 반응 혼합물을 0.1N 염산 (360mℓ) 에 첨가하여 교반한 후, 침전물을 여과 분리하여 에탄올로 세정하였다. 얻어진 고형분에 클로로포름 (150mℓ) 을 첨가하여 가열 환류하에서, 1 시간 교반하여, 가용 성분을 용해시킨 후, 용액 성분을 여과 분리하여 농축하였다. 얻어진 고형분을 메탄올로 재결정에 의해 정제하여 목적물 5 (9.56g) 를 얻었다.

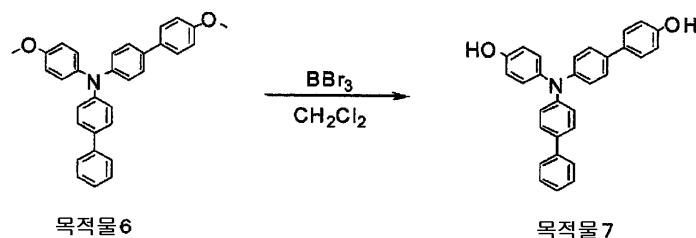
목적물 6 의 합성

[화학식 73]



질소 기류 중, 목적물 4 (5.78g), 목적물 5 (7.16g), 구리 (1.87g), 탄산칼륨 (5.80g), 테트라글리아임 (15mL) 을 200°C로 가열하, 10 시간 교반하였다. 방랭 후, 클로로포름 (200mL) 을 첨가하고, 교반한 후, 불용물을 여과 분리하여, 여과액을 농축하였다. 얻어진 고형분을 에탄올로 혼탁 세정하여 목적물 6 (7.10g) 을 얻었다.

[0491] [화학식 74]



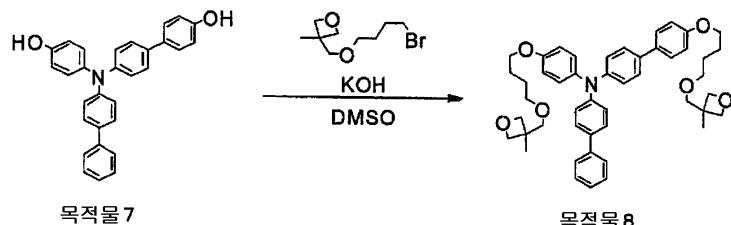
[0492]

[0493]

질소 기류 중, 목적물 6 (6.86g), 디클로로메탄 (100mℓ) 을, 0°C 로 냉각하고, 3 브롬화 봉소의 1M 염화 메틸렌 용액 (35mℓ) 을 적하하였다. 실온까지 승온시켜, 2 시간 교반하였다. 중조수를 첨가한 후, 아세트산에 털로 추출하고, 유기층을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/아세트산 에틸 = 1/1) 에 의해 정제하여 목적물 7 (3.68g) 을 얻었다.

[0494] EI - MS ($m/z = 429 (\text{M}^+)$) 에 의해, 목적물 7 인 것을 확인하였다.

[0495] [화학식 75]



[0496]

[0497]

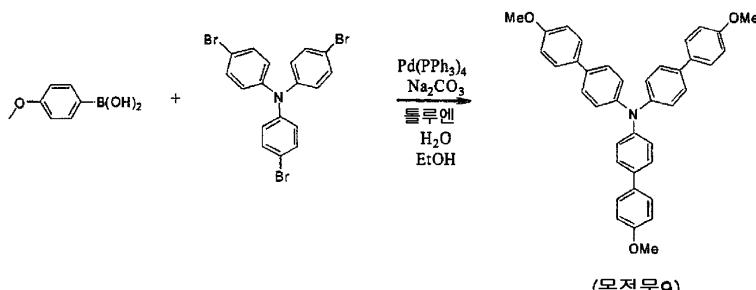
질소 기류 중, 수산화 칼륨 (3.25g), 디메틸솔록사이드 (100mℓ) 를 실온에서 15 분 교반하고, 목적물 7 (5.00g) 을 첨가하고, 실온에서 15 분 교반하고, 3-(4-브로모부톡시메틸)-3-메틸옥세탄 (6.90g) 을 첨가하고, 실온에서 8 시간 교반하였다. 염화 메틸렌 (200mℓ) 및 물 (200mℓ) 을 첨가하고, 교반한 후, 유기층을 황산 마그네슘 으로 건조시킨 후, 농축하여 실리카겔 크로마토그래피 (헥산/아세트산 에틸 혼합액) 로 정제함으로써, 목적물 8 (4.2g) 을 얻었다.

[0498] DEI - MS ($m/z = 741 (\text{M}^+)$) 에 의해 목적물 8 인 것을 확인하였다.

[0499] (합성 예 3)

[0500] 목적물 9 의 합성

[0501] [화학식 76]



[0502]

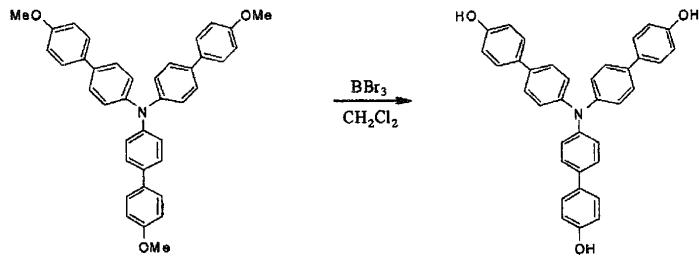
[0503]

질소 기류 중, p-메톡시페닐보론산 (20.51g), 트리스(4-브로모페닐)아민 (14.46g), 탄산나트륨 (28.62g), 톨루 엔 (200mℓ), 에탄올 (50mℓ), 탈염수 (100mℓ) 를 넣고, 질소로 버블링하여 계내를 질소로 치환하였다. 테트 라키스트리페닐포스핀팔라듐 3.12g 을 첨가한 후, 오일베스 중, 80°C 에서 5 시간 30 분, 질소 기류하에서 가열 교반을 실시하였다. 방랭 후, 얻어진 침전을 여과 채취하고, 물 · 메탄올 혼탁 세정에 의해 무기물을 제거하

여 백색 결정의 목적물 9 (14.12g) 를 얻었다.

[0504] 목적물 10 의 합성

[화학식 77]



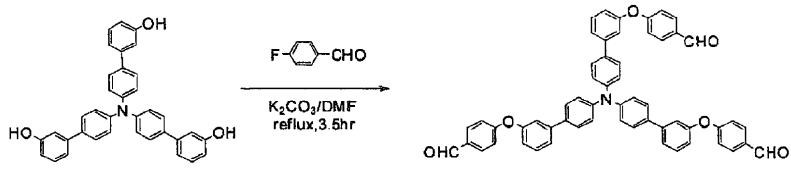
(목적물10)

[0506]

[0507] 질소 기류 중, 목적물 9 (13.53g) 와 염화 메틸렌 (200ml) 의 혼합물을 교반하고, 빙욕에 의해 $0^{\circ}C$ 로 냉각하였다. 여기에, 3 브롬화 봉소 ($1mol/l$ 디클로로메탄 용액 100ml) 를 적하하고, 적하 종료 후에는 실온에서 교반하여 하룻밤 반응시켰다. 빙수 100ml 를 넣은 비커에 이것을 첨가하고, 석출하는 침전을 여과 채취하였다. 얻어진 고형분은 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산 : 아세트산 에틸) 로 정제하고, 아세트산 에틸, 헥산으로 재침전함으로써, 목적물 10 (9.6g) 을 얻었다.

[0508] 목적물 11 의 합성

[화학식 78]



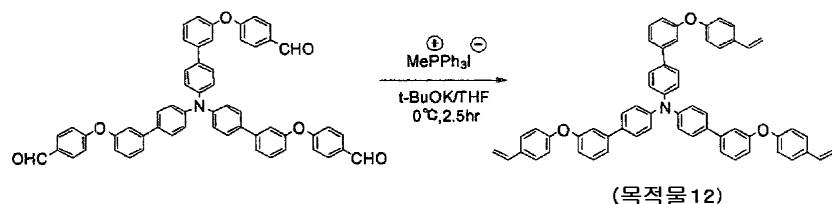
(목적물11)

[0510]

[0511] 질소 기류 중, 목적물 10 (5.0g), p-플루오로벤즈알데히드 (3.69g), 탄산칼륨 (3.98g), N,N-디메틸포름아미드 (50ml) 를 3.5 시간, 가열 환류하여, 실온까지 방랭하였다. 반응 혼합물에 20 중량% 메탄올 수용액을 첨가하고, 불용물을 여과 분리하였다. 얻어진 비정제 결정을 80 중량% 메탄올 수용액으로 혼탁 세정하여 목적물 11 (7.53g) 을 얻었다.

[0512] 목적물 12 의 합성

[화학식 79]



(목적물12)

[0514]

[0515] 질소 기류 중, 목적물 11 (8.45g), 메틸트리페닐포스핀요오다이드 (12.7g), 탈수 테트라히드로푸란 (170ml) 에, 빙랭하, tert-부톡시칼륨 (3.53g) 을 조금씩 첨가하였다. 그 온도에서 2.5 시간 교반한 후, 반응 혼합물을 첨가하고, 아세트산 에틸로 추출하였다. 유기층을 수세하고, 농축 후, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/아세트산 에틸, 2 회째는 톨루엔) 로 정제하여 메탄올로 세정함으로써, 목적물 12 (3.09g) 를 얻었다.

[0516] DEI - MS ($m/z = 828 (M^+)$) 에 의해 목적물 12 인 것을 확인하였다.

[0517]

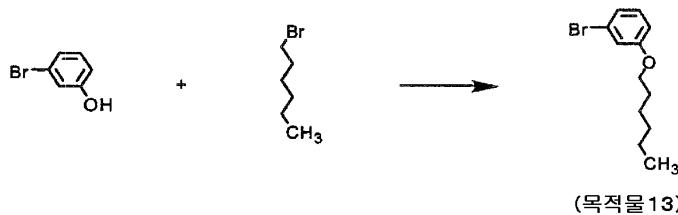
(합성예 4)

[0518]

목적물 13 의 합성

[0519]

[화학식 80]



[0520]

[0521]

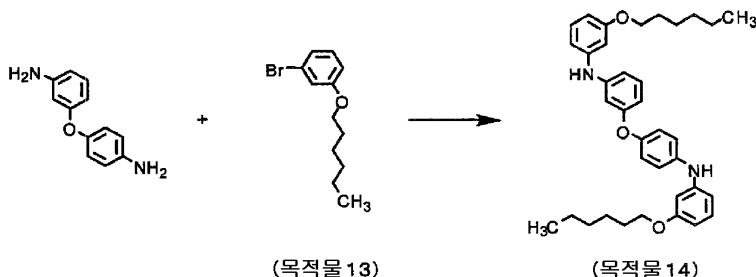
질소 기류 중, 수산화 칼륨 (49.4g), 디메틸суլ포사이드 (220mL)의 혼합 용액에, 1-브로모헥산 (28.1mL), 3-브로모페놀 (36.3g)을 순차적으로 투입하고, 실온에서 8시간 교반하였다. 반응 용액에 물 350mL를 첨가하고, 얻어진 용액으로부터, 염화 메틸렌 (450mL)으로 추출하고, 추출액을 식염수로 2회 세정 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 농축하였다. 이것을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산)으로 정제하여 무색의 액체로서 목적물 13 (44.3g)을 얻었다.

[0522]

목적물 14 의 합성

[0523]

[화학식 81]



[0524]

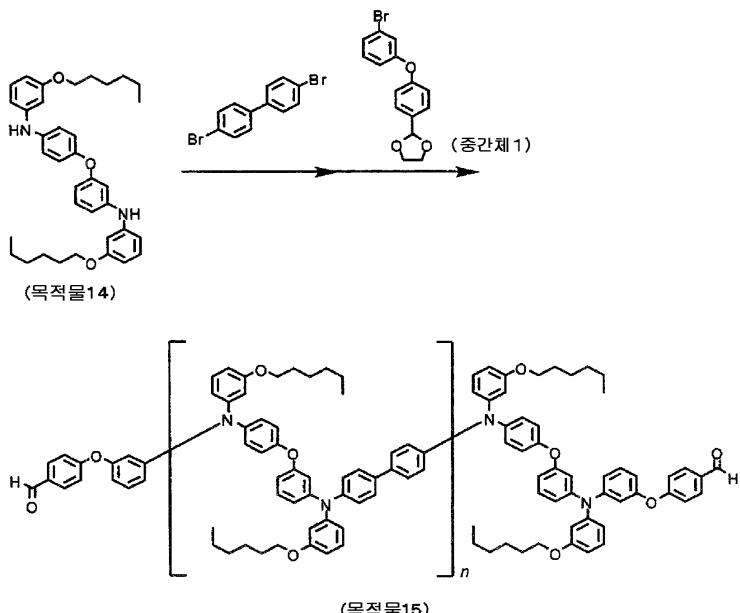
[0525]

질소 기류 중, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.673g), 비스(트리페닐포스피노)페로센 (0.708g) 및 툴루엔 (455mL)을, 실온에서 10분간 교반하여 얻은 용액에, 3,4'-디아미노디페닐에테르 (13.02g), 목적물 13 (33.10g), tert-부톡시나트륨 (14.99g)을 순차적으로 투입하고, 90°C의 오일욕 중, 6시간 교반하였다. 방랭 후, 아세트산 에틸 1리터와 식염수 500mL를 첨가하고, 흔들어 섞은 후, 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조, 농축하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌 혼합액) 및 염화 메틸렌/메탄올로부터의 재결정에 의해 정제하여 목적물 14의 백색 결정 (21.44g)을 얻었다.

[0526]

목적물 15 의 합성

[0527] [화학식 82]



[0528]

[0529]

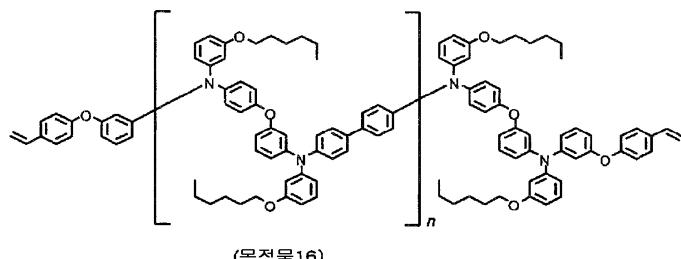
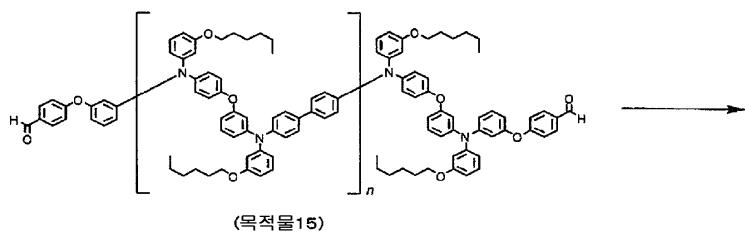
트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.046g), 비스(트리페닐포스피노)페로센 (0.048g) 및 툴루엔 (10mℓ) 을 질소 분위기하, 실온에서 30 분간 교반하여 얻은 용액을, 목적물 14 (3.663g), 4,4'-디브로모비페닐 (1.378g), tert-부톡시나트륨 (1.02g)의 혼합 용액에 투입하고, 가열 환류하, 4.5 시간 교반하였다.

여기서, 중간체 1 (0.922g), tert-부톡시나트륨 (1.02g) 을 투입하여 4 시간 후, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.065g), 비스(트리페닐포스피노)페로센 (0.072g) 및 툴루엔 (7mℓ) 을 질소 분위기하, 실온에서 15 분간 교반하여 얻은 용액을 첨가하고 1 시간 교반한 후, 추가로 중간체 1 (3g) 을 투입하고 1.5 시간 교반하고, 여기서, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.100g), 비스(트리페닐포스피노)페로센 (0.115g) 및 툴루엔 (8mℓ) 을 질소 분위기하, 50°C에서 15 분간 교반하여 얻은 용액을 첨가하고, 1.5 시간 교반하였다. 방랭 후, 활성 백토를 첨가하고, 잘 교반한 후, 여과하여 여과액을 2 규정 염산 수용액, 이어서 식염수로 세정 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조, 농축하였다. 이것을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (염화 메틸렌/헥산 및 염화 메틸렌/아세트산 에틸)로 정제 후, 툴루엔에 용해시킨 용액에, 활성 백토를 첨가하고, 잘 교반한 후, 여과하여 여과액을 농축, 감압하, 가열 건조시켜, 목적물 15 (4.44g) 를 얻었다.

[0530]

목적물 16 의 합성

[화학식 83]



[0532]

[0533]

질소 기류 중, 메틸트리페닐포스포늄아이오다이드 (2.292g), 테트라히드로푸란 (10mL) 의 용액에, 빙랭하, tert-부톡시칼륨 (0.668g) 의 테트라히드로푸란 용액 (10mL) 을, 10 분간 걸쳐서 적하한 후, 15 분간 교반하여 얻은 용액을, 빙랭하에서, 목적물 15 (4.44g) 의 테트라히드로푸란 용액 (20mL) 에 투입하고, 1 시간 교반한 후, 실온하에서 추가로 1 시간 교반하였다. 얻어진 용액에 빙수 및 식염을 투입 후, 염화 메틸렌으로 추출하고, 추출액을 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 농축하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (염화 메틸렌/헥산)로 정제 후, 톤휴엔에 용해시킨 용액에, 활성 백토를 첨가하고, 잘 교반한 후, 불용분을 제거한 후, 농축하였다. 이것을 다시 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (염화 메틸렌/헥산)로 정제하여 얻어진 고형분을 감압하, 70°C에서 가열 건조시켜, 목적물 16 (1.40g) ($n = 0 \sim 4$) 을 얻었다.

[0534]

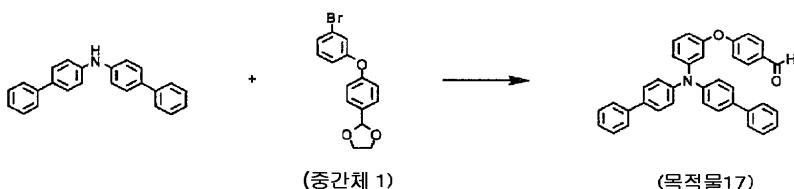
(합성예 5)

[0535]

목적물 17 의 합성

[0536]

[화학식 84]



[0537]

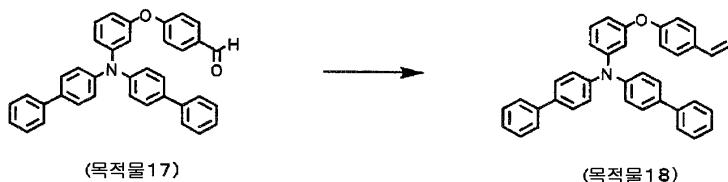
[0538]

질소 기류 중, N,N'-비스(4-비페닐)아민 (4.82g), 중간체 1 (5.06g), tert-부톡시나트륨 (2.02g) 및 톨루엔 (90mL)의 용액에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.078g), 트리-tert-부틸포스핀 (0.121g) 및 톨루엔 (10mL)을 질소 분위기하, 60°C에서 15분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하고, 85°C로 가열하, 4시간 교반하였다. 방랭 후, 톨루엔 및 활성 백토를 첨가하고, 실온에서 15분간 교반한 후, 불용 물을 여과 분리하고, 여과액을 농축하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (염화 메틸렌 용매)로 정제한 후, 염화 메틸렌 (200mL)에 용해시킨 용액을 1규정 염산 수용액, 이어서 식염수로 세정한 후, 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 용액을 50mL까지 농축한 후, 메탄올에 재침전시킴으로써, 목적물 17 (6.50g)을 얻었다.

[0539]

목적물 18 의 합성

[0540] [화학식 85]



[0541] (목적물18)

[0542]

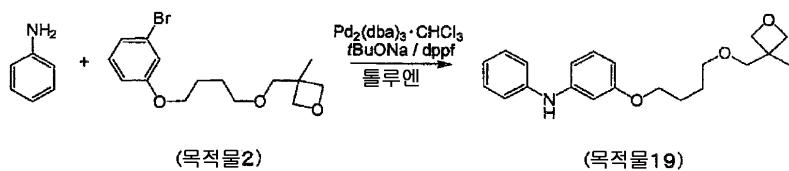
질소 기류 중, 목적물 17 (5.00g), 메틸트리페닐포스핀요오다이드 (4.23g), 탈수 테트라히드로푸란 (80mℓ) 에, 빙랭하, tert-부톡시칼륨 (1.19g) 의 탈수 테트라히드로푸란 용액 (20mℓ) 을 조금씩 첨가하였다. 그 온도에서 50 분간 교반한 후, 반응 혼합물에 물 및 툴루엔을 첨가하고, 교반하였다. 유기층을 식염수로 세정한 후, 황산 마그네슘 및 활성 백토와 첨가하고, 교반한 후, 불용물을 여과 분리하고, 여과액을 농축하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/톨루엔) 로 정제하고, 염화 메틸렌/메탄올로 재침전, 아세트산 에틸/에탄올로 재결정함으로써, 목적물 18 (2.83g) 을 얻었다.

[0543] DEI - MS ($m/z = 515 (M^+)$) 에 의해 목적물 18 인 것을 확인하였다.

[0544] (합성예 6)

[0545] 목적물 19 의 합성

[0546] [화학식 86]

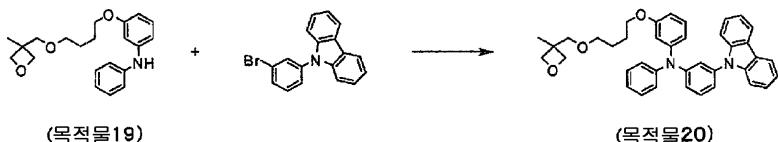


[0547]

트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.185g), 비스(트리페닐포스피노)페로센 (0.198g), 톨루엔 (200mℓ) 을 질소 분위기하, 실온에서 10 분간 교반한 후, 아닐린 (7.15g), 목적물 2 (8.425g), tert-부톡시나트륨 (2.951g) 을 첨가하고, 100°C 의 가열하에서 9 시간 교반하였다. 방랭 후에 흡인 여과하여 여과액을 농축하고, 잔사를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌 = 1/10 으로부터 염화 메틸렌/아세트산 에틸 = 10/1) 로 정제하여 목적물 19 (8.28g) 를 얻었다.

[0549] 목적물 20 의 합성

[0550] [화학식 87]



[0551]

질소 기류 중, 목적물 19 (2.67g), N-(3-브로모페닐)카르바졸 (3.28g), tert-부톡시나트륨 (0.82g) 및 톨루엔 (50mℓ) 의 용액에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.10g), 트리-tert-부틸포스핀 (0.11g) 및 톨루엔 (7mℓ) 을 질소 분위기하, 50°C 에서 15 분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하고, 100°C 에서 2 시간 교반하였다. 방랭 후, 반응액을 물로 세정하고, 오일층을 황산 나트륨으로 건조시킨 후, 농축하였다. 얻어진 오일상 성분을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (염화 메틸렌 : 아세트산 에틸 = 20 : 1) 로 정제하여 농축하였다. 톨루엔 및 활성 백토를 첨가하고, 30 분간 교반한 후, 불용물을 여과 분리하고, 여과액을 농축하여 목적물 20 (4.04g) 을 얻었다.

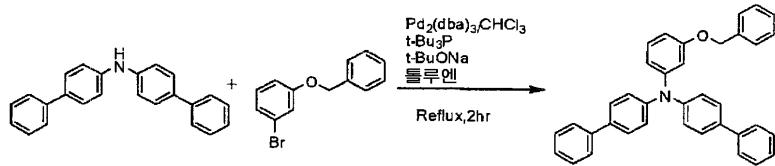
[0553] 이것의 유리 전이 온도는 35.7°C, 질소 기류하에서의 중량 감소 개시 온도는 452°C 이었다.

[0554] DEI - MS ($m/z = 722 (M^+)$) 에 의해 목적물 20 인 것을 확인하였다.

[0555] (합성 예 7)

[0556] 목적물 21 의 합성

[0557] [화학식 88]

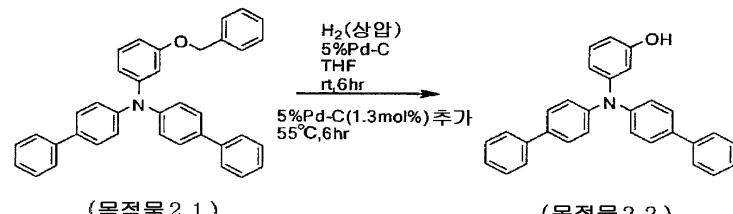


(목적물 2 1)

N,N'-비스(4-비페닐)아민 (16.5g), 1-벤질옥시-3-브로모벤젠 (14.86g), t-부톡시나트륨 (10.85g), 툴루엔 (220 mL) 을 반응기에 첨가하고, 계내를 질소 치환하여, 60°C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (1.06g) 의 툴루엔 20mL 용액에, 트리-t-부틸포스핀 (1.25g) 을 첨가하고, 60°C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 3.5 시간, 가열 환류하였다. 실온까지 방랭하고, 불용물을 여과 분리하여, 여과액을 농축하였다. 얻어진 비정제 생성물을 헥산/염화 메틸렌 (1/1) 용액으로 2 회 혼탁 세정하고, 추가로 메탄올로 혼탁 세정하여 목적물 21 (18.4g) 을 얻었다.

[0560] 목적물 22 의 합성

[0561] [화학식 89]



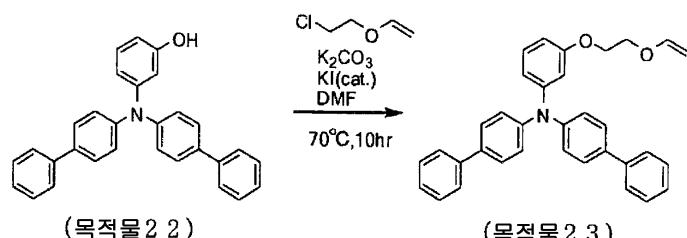
(목적물 2 1)

(목적물 2 2)

목적물 21 (18g) 을 테트라하이드로푸란 (120mL) 에 용해시켜, 5% Pd/C (2.52g) 를 첨가하고 수소 치환하여, 55°C에서 6 시간 환원 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 계내를 질소 치환하고, 촉매를 여과 분리하여 여과액을 농축하였다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌) 로 정제하여 목적물 22 (14.33g) 를 얻었다.

[0564] 목적물 23 의 합성

[0565] [화학식 90]



(목적물 2 2)

(목적물 2 3)

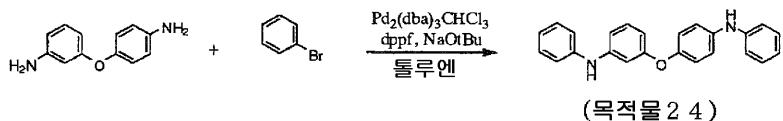
목적물 22 (3.06g), 2-클로로에틸비닐에테르 (0.9g), 탄산칼륨 (2.05g) 및 N,N-디메틸포름아미드 (30mL) 를 반응기에 첨가하고, 소량의 요오드화 칼륨을 첨가하고, 70°C 에서 10 시간 가열 반응하였다. 방랭 후, 반응액에 물을 첨가하고, 아세트산 에틸로 추출하였다. 얻어진 유기층을 2 회 수세하고, 추가로 포화 식염수로 세정하였다. 유기층에 황산 나트륨을 첨가하고, 탈수 건조시켜, 농축하였다. 비정제 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌) 로 정제하여 목적물 23 (1.46g) 을 얻었다.

[0568] DEI - MS ($m/z = 483 (M^+)$) 에 의해 목적물 23 인 것을 확인하였다.

(합성예 8)

목적물 24 의 합성

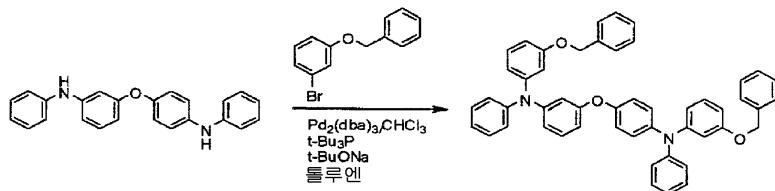
[화학식 91]



3,4'-디페닐아미노에테르 (24.03g), 브로모벤젠 (37.68g), tert-부톡시나트륨 (25.37g) 및 툴루엔 (190mℓ) 을 반응기에 첨가하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 50°C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐클로로포름 착물 (0.62g) 의 툴루엔 10mℓ 용액에, 비스(트리페닐포스피노)페로센 (1.35g) 을 첨가하고, 50°C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 100°C 에서 6 시간 반, 가열 반응하였다. 방랭 후, 흡인 여과를 하여 여과액을 농축하였다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌 = 1 : 1) 로 정제하여 화합물 24 (23.60g) 를 얻었다.

목적물 25 의 합성

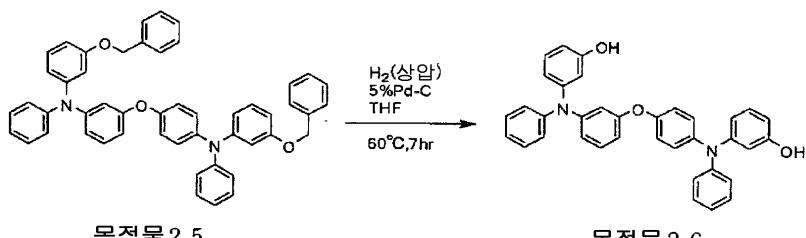
[화학식 92]



목적물 24 (7.8g), 1-벤질옥시-3-브로모벤젠 (12.88g), t-부톡시나트륨 (9.36g) 및 툴루엔 (190mℓ) 을 반응기에 첨가하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 60°C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리텐아세톤) 디팔라듐클로로포름 착물 (0.92g) 의 툴루엔 15mℓ 용액에, 트리-t-부틸포스핀 (1.1g) 을 첨가하고, 60°C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A 에 용액 B 를 첨가하고, 5 시간, 가열 환류하였다. 실온까지 방랭하고, 불용물을 여과 분리하여, 여과액을 농축하였다. 얻어진 비정제 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥사/염화 메틸렌) 로 정제하여 목적물 25 (14.8g) 를 얻었다.

목적물 26 의 합성

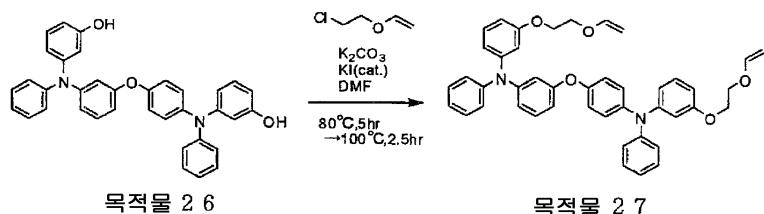
[화학식 93]



목적물 25 (14.8g) 를 테트라히드로푸란 (100mℓ) 에 용해시켜, 5% Pd/C (2.20g) 를 첨가하고, 계내를 수소 치환하였다. 60℃ 에서 7 시간 환원시켰다. 반응 종료 후, 계내를 질소 치환하고, 촉매를 여과 분리하여 여과액을 농축하였다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌) 로 정제하여 목적물 26 (10.00g) 을 얻었다.

몰적물 27 의 합성

[화학식 94]

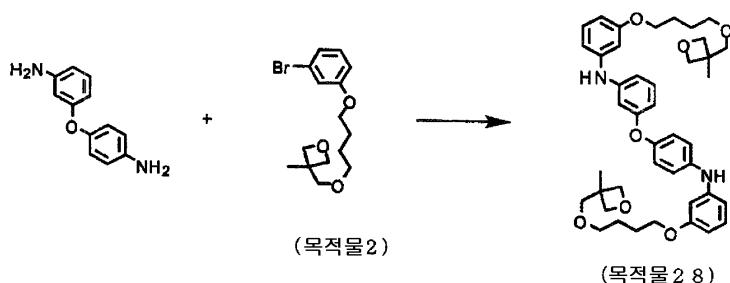


목적물 26 (3.05g), 2-클로로에틸비닐에테르 (2.42g), 탄산칼륨 (3.53g) 및 N,N-디메틸포름아미드 (25mℓ) 를 반응기에 첨가하고, 소량의 요오드화 칼륨을 첨가하고, 80℃ 에서 5 시간, 추가로 100℃ 에서 2.5 시간, 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 반응액에 물을 첨가하고, 아세트산 에틸로 추출하였다. 얻어진 유기층을 2 회 수세하고, 추가로 포화 식염수로 세정하였다. 유기층에 황산 나트륨을 첨가하고, 탈수 건조시켜, 그 후 농축하였다. 비정제 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (헥산/염화 메틸렌, 2 회째는 헥산/아세트산 에틸) 로 정제하여 목적물 27 (1.91g) 을 얻었다.

DEI-MS ($m/z = 676 (M^+)$)에 의해 목적물 27 일 것을 확인하였다.

(합성예 9)

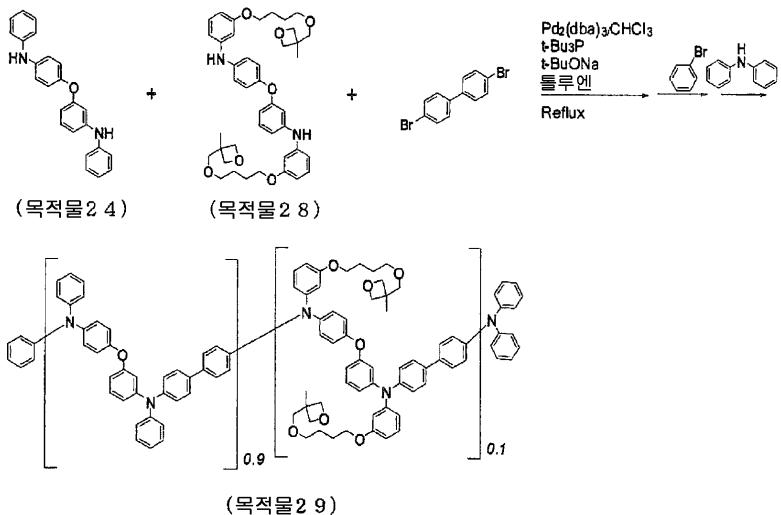
「화학식 95」



질소 기류 중, 3,4'-디아미노디페닐에테르 (2.74g), 목적물 2 (9.00g), tert-부톡시나트륨 (3.69g) 및 툴루엔 (50mL)의 용액에, 트리스(디벤질리아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.071g), 비스(트리페닐포스포노)페로센 (0.152g) 및 툴루엔 (5mL)을 질소 분위기하, 60°C에서 15분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하고, 85°C로 가열하, 2시간 교반하였다. 방랭 후, 툴루엔 및 활성 백토를 첨가하고, 15분간 교반한 후, 불용물을 여과 분리, 여과액을 농축하여 실리카겔 크로마토그래피 (아세트산 에틸/염화 메틸렌 혼합액)로 정제함으로써, 목적물 28 (6.52g)을 얻었다.

모전물 29 의 한선

[0593] [화학식 96]



[0594]

[0595]

질소 기류 중, 목적물 24 (3.06g), 목적물 28 (0.659g), 4,4'-디브로모비페닐 (2.95g), tert-부톡시나트륨 (2.91g) 및 툴루엔 (30mℓ)의 용액에, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.098g), 트리-tert-부틸포스핀 (0.153g) 및 툴루엔 (10mℓ)을 질소 분위기하, 60°C에서 15분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하여 가열 환류하에서, 1시간 교반하였다. 계속해서, 4,4'-디브로모비페닐 (0.030g)을 첨가하여 가열 환류하에서, 1시간 교반하고, 계속해서 4,4'-디브로모비페닐 (0.029g) 및 툴루엔 (10mℓ)을 첨가하여 가열 환류하에서, 1시간 교반하였다. 계속해서, 브로모벤젠 (0.149g)을 첨가하여 가열 환류하에서, 1시간 교반하였다. 계속해서, 디페닐아민 (0.320g) 및 툴루엔 (5mℓ)을 첨가하고, 추가로 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 클로로포름 착물 (0.049g), 트리-tert-부틸포스핀 (0.077g) 및 툴루엔 (5mℓ)을 질소 분위기하, 60°C에서 15분간 교반하여 조제한 용액을 첨가하여 가열 환류하에서, 3.5시간 교반하였다. 방랭 후, 메탄올에 반응액을 첨가하고, 석출된 고체를 메탄올/물 혼합액으로 혼탁 세정한 후, 여과 채취하였다. 얻어진 고체를 툴루엔에 용해시켜 흡인 여과하여 여과액을 아세톤에 재침전시켰다. 석출된 고체를 여과 채취하고, 툴루엔에 용해시켜 아세톤에 재침전시켰다. 석출된 고체를 여과 채취하고, 툴루엔에 용해시켜 메탄올에 재침전시켜, 목적물 29 (3.09g)를 얻었다.

[0596]

이 고분자 화합물의 중량 평균 분자량 (M_w)은 144000, 수 평균 분자량 (M_n)은 31100이었다.

[0597]

또한, 목적물 29의 반복 단위당 평균 가교기 수는 0.2이다.

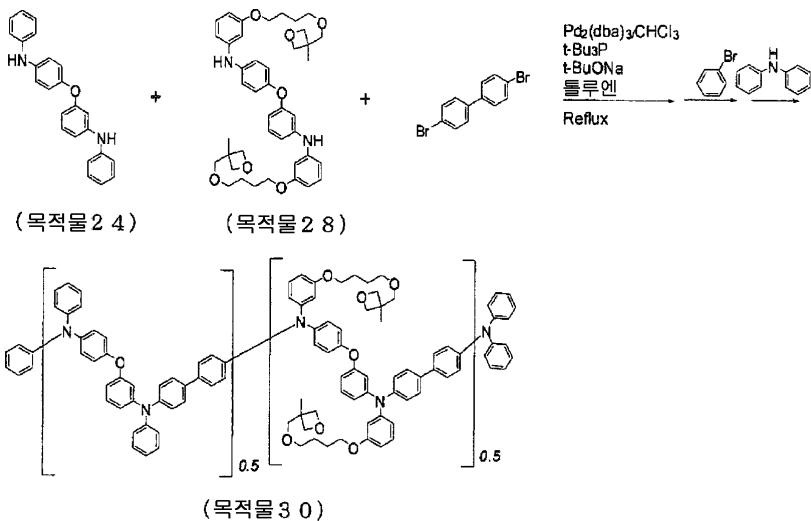
[0598]

(합성 예 10)

목적물 30의 합성

[0600]

[화학식 97]



[0601]

[0602]

목적물 24 (3.00g), 목적물 28 (5.93g), 4,4'-디브로모비페닐 (5.02g), tert-부톡시나트륨 (4.49g) 및 툴루엔 (35mL) 을 주입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 50°C 까지 가온하였다 (용액 A). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐로로포름 착물 (0.20g) 의 툴루엔 5mL 용액에, 트리-tert-부틸포스핀 (0.31g) 을 첨가하고, 50°C 까지 가온하였다 (용액 B). 질소 기류 중, 용액 A에 용액 B를 첨가하고, 2 시간, 가열 환류 반응하였다. 반응액을 방랭하고, 반응액을 메탄올/에탄올 200mL 중에 적하하여, 조(粗)폴리머를 정출(晶出)시켰다.

[0603]

얻어진 조폴리머를 툴루엔 240mL 에 용해시켜, 브로모벤젠 (0.53g), tert-부톡시나트륨 (0.82g) 을 주입하고, 계내를 충분히 질소 치환하여, 60°C 까지 가온하였다 (용액 C). 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (0) 로로포름 착물 (0.088g) 의 툴루엔 10mL 용액에, 트리-tert-부틸포스핀 (0.138g) 을 첨가하고, 60°C 까지 가온하였다 (용액 D). 질소 기류 중, 용액 C에 용액 D를 첨가하고, 1 시간, 가열 환류 반응하였다. 이 반응액에, N,N-디페닐아민 (0.85g) 을 첨가하고, 추가로 2 시간, 가열 환류 반응하였다. 반응액을 방랭하고, 에탄올에 적하하여, 조폴리머를 얻었다. 이 조폴리머를 툴루엔에 용해시키고, 아세톤에 재침전하여, 석출된 폴리머를 여과 분리하였다. 얻어진 폴리머를 툴루엔에 용해시켜, 희염산으로 세정하고, 암모니아 함유 에탄올로 재침전하였다. 여과 채취된 폴리머를 칼럼크로마토그래피에 의해 정제하여 목적물 30 (4.36g) 을 얻었다.

[0604]

이 고분자 화합물의 중량 평균 분자량 (M_w) 은 92400, 수 평균 분자량 (M_n) 은 39800 이었다.

[0605]

또한, 목적물 30 의 반복 단위당 평균 가교기 수는 1.0 이다.

[0606]

[유기 전계 발광 소자의 제조]

[0607]

(실시예 1)

[0608]

도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

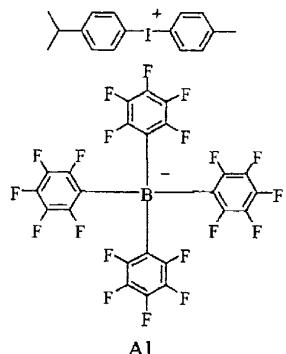
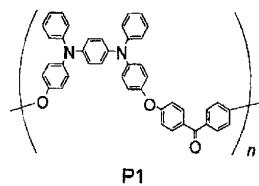
[0609]

유리 기판 (1) 상에, 인듐·주석 산화물 (ITO) 투명 도전막을 120nm 의 두께로 퇴적한 것 (산요 진공사 제조, 스퍼터 막 형성품) 을, 통상적인 포토리소그래피 기술과 염산 에칭을 사용하여 2mm 폭의 스트라이프로 패터닝하여 양극 (2) 을 형성하였다. 패턴 형성된 ITO 기판을, 계면활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세의 순서대로 세정 후, 압축 공기로 건조시키고, 마지막에 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0610]

먼저, 하기의 구조식 (P1) 로 나타내는 반복 구조를 갖는 정공 수송성 고분자 재료 (중량 평균 분자량 : 26500, 수 평균 분자량 : 12000), 구조식 (A1) 로 나타내는 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라카리스펜타플루오로페닐)보레이트 및 벤조산 에틸을 함유하는 하기 조성의 정공 주입층 형성용 도포액을 조제하였다. 이 도포액을 하기 조건으로 양극 (2) 상에 스픬코트에 의해 막 형성하여, 막두께 30nm 의 정공 주입층 (3) 을 얻었다.

[0611] [화학식 98]



[0612]

<정공 주입층 형성용 도포액 조성>

[0613] 용매 벤조산 에틸

[0614] 도포액 농도 P1 : 2.0 중량%

[0615]

A1 : 0.8 중량%

[0616]

<정공 주입층의 막 형성 조건>

[0617] 스피너 회전수 1500rpm

[0618] 스피너 회전 시간 30 초

[0619]

스핀코트 분위기 대기 중

[0620]

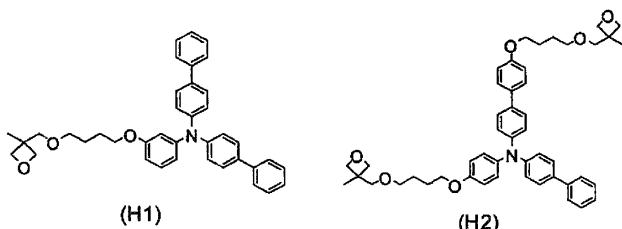
가열 조건 대기 중 230°C 3 시간

[0621]

계속해서, 이하의 구조식에 나타내는 가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물 (H1) (합성예 1에서 합성된 목적물 3), 가교기를 2 개 갖는 가교성 화합물 (H2) (합성예 2에서 합성된 목적물 8) 및 자일렌을 함유하는 하기 조성의 유기 디바이스용 조성물을 사용하여, 하기의 조건으로 스핀코트에 의해 막 형성한 후, 가열에 의해 중합시킴으로써 막두께 16nm 의 정공 수송층 (4) 을 형성하였다.

[0622]

[화학식 99]



[0623]

<유기 디바이스용 조성물 조성>

[0624] 용매 자일렌

[0625] 고형분 농도 1.0 중량%

[0626] 고형분 조성 (H1) : (H2) = 90 : 10 (몰비)

[0629] <정공 수송층의 막 형성 조건>

[0630] 스피너 회전수 1500rpm

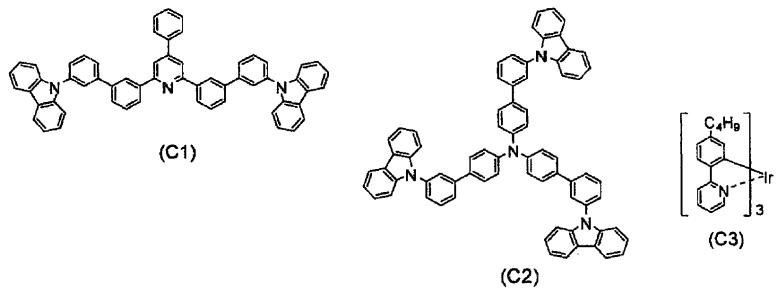
[0631] 스피너 회전 시간 30 초

[0632] 스플로트 분위기 질소 중

[0633] 가열 조건 질소 중, 200°C, 1 시간

[0634] 다음으로, 이하의 구조식에 나타내는 화합물 (C1), (C2), (C3) 및 자일렌을 함유하는 하기 조성의 발광층 형성용 도포액을 조제하였다. 이 도포액을 하기의 조건으로 스플로트에 의해 막 형성함으로써 막두께 40nm의 발광층 (5)을 형성하였다.

[0635] [화학식 100]



[0636]

[0637] <발광층 형성용 도포액 조성>

[0638] 용매 자일렌

[0639] 도포액 농도 C1 : 1.0 중량%

[0640] C2 : 1.0 중량%

[0641] C3 : 0.1 중량%

[0642] <발광층의 막 형성 조건>

[0643] 스피너 회전수 1500rpm

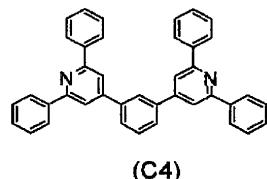
[0644] 스피너 회전 시간 30 초

[0645] 스플로트 분위기 질소 중

[0646] 베이크 조건 진공 중 130°C 1 시간

[0647] 다음으로, 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4) 및 발광층 (5)을 막 형성한 기판을 글로브 박스에 연결한 멀티챔버형 진공 증착 장치 내에 대기에 노출되지 않게 반입하고, 오일 회전 펌프에 의해 장치의 조(粗)배기를 실시한 후, 장치 내의 진공도가 5.3×10^{-5} Pa 이하가 될 때까지 크라이오펌프를 사용하여 배기하고, 하기 구조식 (C4)로 나타내는 화합물을 진공 증착법에 의해 적층하여 정공 저지층 (6)을 얻었다. 증착시의 진공도는 $3.1 \sim 4.8 \times 10^{-5}$ Pa, 증착 속도는 0.6 ~ 1.1Å/초의 범위로 제어하고, 발광층 (5) 위에 적층하여 막두께 5nm인 막의 정공 저지층 (6)을 형성하였다.

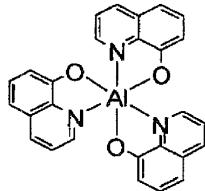
[0648] [화학식 101]



[0649]

이어서, 하기 구조식 (C5) 로 나타내는 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄 (Alq3) 을 가열하여 증착을 실시하여 전자 수송층 (7) 을 막 형성하였다. 증착시의 진공도는 $2.9 \sim 4.9 \times 10^{-5}$ Pa, 증착 속도는 0.7 ~ 1.3 Å/초의 범위로 제어하고, 막두께 30nm 의 막을 정공 저지층 (6) 위에 적층하여 전자 수송층 (7) 을 형성하였다.

[화학식 102]



(C5)

여기서, 전자 수송총 (7) 까지의 증착을 실시한 소자를, 전자 수송총까지를 증착한 유기층 증착 챔버에서부터 금속 증착 챔버로 진공 중에서 반송하고, 음극 증착용 마스크로서 2mm 폭의 스트라이프상 쉐도우 마스크를, 양극 (2) 의 ITO 스트라이프와 직교하도록 소자에 밀착시키고, 다른 진공 증착 장치 내에 설치하여 유기층 증착시 와 동일하게 하여 장치 내의 진공도가 8.7×10^{-5} Pa 이하가 될 때까지 배기하였다.

전자 주입층 (8) 으로서 먼저 불화 리튬 (LiF) 을, 몰리브덴 보트를 사용하여, 증착 속도 0.07 ~ 0.15Å/초, 진공도 $4.7 \sim 10.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 로 제어하고, 0.5nm 의 막두께로 전자 수송층 (7) 위에 막 형성하였다. 다음으로, 음극 (9) 으로서 알루미늄을 동일하게 몰리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 0.6 ~ 16.0Å/초, 진공도 $2.0 \sim 13.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 로 제어하여 막두께 80nm 의 알루미늄층을 형성하였다. 이상의 2 층의 증착시의 기판 온도는 실온으로 유지하였다.

계속해서, 소자가 보관 중에 대기 중의 수분 등으로 열화되는 것을 방지하기 위해 이하에 기재된 방법으로 밀봉 처리를 실시하였다.

진공 증착 장치에 연결된 질소 글로브 박스 중에서, 23mm × 23mm 사이즈의 유리판의 외주부에, 약 1mm의 폭으로 광경화성 수지 (주식회사 스리본드 제조 30 Y-437)를 도포하여 중앙부에 수분 계터 시트 (다이닉 주식회사 제조)를 설치하였다. 이 위에, 음극 형성을 종료한 기판을, 증착된 면이 건조제 시트와 대향하도록 부착하였다. 그 후, 광경화성 수지가 도포된 영역에만 자외광을 조사하여 수지를 경화시켰다.

이상과 같이 하여, $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 사이즈의 벌uang 면적 부분을 갖는 유기 전계 벌uang 소자를 얻을 수 있었다.

얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 1에 나타낸다.

표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있었다.

(실시예 2)

실시예 1에 있어서, 정공 수송층 (4)을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물 중에 있어서의, 가교성 화합물 (H1) 및 (H2)의 조성비를 이하와 같이 변경하여, 막두께 21nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

〈유기 디바이스용 조성물 조성〉

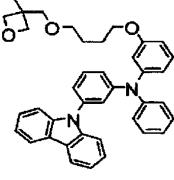
용매

고형분 농도 1.0 중량%

고형분 조성 (H1) : (H2) = 70 : 30 (몰비)

〈정공 수송총의 막 형성 조건〉

스피너 회전수 1500rpm

- [0668] 스피너 회전 시간 30 초
- [0669] 스피코트 분위기 질소 중
- [0670] 가열 조건 질소 중 200°C 1 시간
- [0671] 얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 2500cd/m²로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 1에 나타낸다.
- [0672] 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있었다.
- [0673] (실시예 3)
- [0674] 실시예 1에 있어서, 정공 수송층 (4)을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물 중에 있어서의, 가교성 화합물 (H1) 및 (H2)의 조성비를 이하와 같이 변경하여, 막두께 14nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.
- [0675] <유기 디바이스용 조성물 조성>
- [0676] 용매 자일렌
- [0677] 고형분 농도 1.0 중량%
- [0678] 고형분 조성 (H1) : (H2) = 95 : 5 (몰비)
- [0679] 얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 2500cd/m²로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 1에 나타낸다.
- [0680] 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있었다.
- [0681] (실시예 4)
- [0682] 정공 수송층 (4)을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물로서 전술한 가교성 화합물 (H1), (H2), 하기에 나타내는 구조의 가교성 화합물 (H3) (합성예 5에서 합성된 목적물 20) 및 자일렌을 함유하는, 하기 조성의 조성물을 사용하여, 이하의 조건으로 스피코트에 의해 막 형성한 후, 가열에 의해 중합시키고, 중합 후의 막을, 자일렌으로 린스함으로써 막두께 17nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 및, 발광층 (5)을 형성하기 위한 발광층 형성용 도포액을 이하의 조성으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.
- [0683] [화학식 103]
- 

(H3)
- [0684]
- [0685] <유기 디바이스용 조성물 조성>
- [0686] 용매 자일렌
- [0687] 고형분 농도 1.0 중량%
- [0688] 고형분 조성 (H1) : (H2) : (H3) = 50 : 40 : 10 (몰비)
- [0689] <정공 수송층의 막 형성 조건>
- [0690] 스피너 회전수 1500rpm
- [0691] 스피너 회전 시간 30 초

- | | | |
|--------|---|-----------------|
| [0692] | 스핀코트 분위기 | 질소 중 |
| [0693] | 가열 조건 | 질소 중 200°C 1 시간 |
| [0694] | <발광층 형성용 도포액 조성> | |
| [0695] | 용매 | 자일렌 |
| [0696] | 도포액 농도 | C1 : 1.8 중량% |
| [0697] | | C2 : 0.2 중량% |
| [0698] | | C3 : 0.1 중량% |
| [0699] | 얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 5000cd/m ² 로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 1에 나타낸다. | |
| [0700] | 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있었다. | |
| [0701] | (비교예 1) | |
| [0702] | 실시예 1에 있어서, 정공 수송층 (4)을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물로서, 전술한 가교성 화합물 (H2)만을 이하의 조성으로 사용하여, 이하의 조건으로 스핀코트에 의해 막 형성하고, 가열에 의해 중합시키고, 막두께 18nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. | |
| [0703] | <유기 디바이스용 조성물 조성> | |
| [0704] | 용매 | 자일렌 |
| [0705] | 고형분 농도 | 0.8 중량% |
| [0706] | 고형분 조성 | (H2) |
| [0707] | <정공 수송층의 막 형성 조건> | |
| [0708] | 스피너 회전수 | 1500rpm |
| [0709] | 스피너 회전 시간 | 30 초 |
| [0710] | 스핀코트 분위기 | 질소 중 |
| [0711] | 가열 조건 | 진공 중 130°C 1 시간 |
| [0712] | 얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 2500cd/m ² 로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 1에 나타낸다. | |

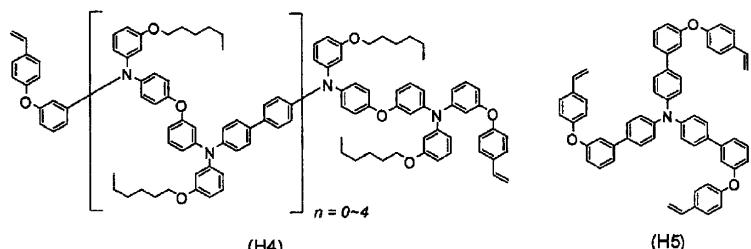
五 1

	정공 수송층을 형성하는 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물 조성 (몰비)	비교에 1을 1로 했을 때의 규격화 구동 수명	구동 시험시의 초기 휘도 (cd/m ²)
실시예1	(H1):(H2)=90:10	5. 55	2500
실시예2	(H1):(H2)=70:30	2. 90	2500
실시예3	(H1):(H2)=95:5	5. 85	2500
실시예4	(H1):(H2):(H3)= 50:10:40	0. 95	5000
비교예1	(H2)뿐	1	2500

- | | | | | |
|--------|---|---------|---|------|
| [0713] | 비교예1 | (112) 준 | 1 | 2500 |
| [0714] | (실시예 5) | | | |
| [0715] | 실시예 1 에 있어서, 정공 수송층 (4) 을 형성하기 위한 유기 디바이스를 조성물로서 하기에 나타내는 구조의 | | | |

가교성 화합물 (H4) (합성예 4에서 합성된 목적물 16), (H5) (합성예 3에서 합성된 목적물 12) 및 툴루엔을 함유하는 하기 조성의 조성물을 사용하여, 막두께 24nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 및, 발광층 (5)을 형성하기 위한 발광층 형성용 도포액 조성을 이하의 조건의 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[화학식 104]



〈유기 니마이즈용 조성율 조정〉

홍매 틀루엔

고형분 농도 0.5 중량%

고형분 조성 (H4) : (H5) = 95 : 5 (물비)

〈발광총 형성용 도포액 조성〉

용매 자일렌

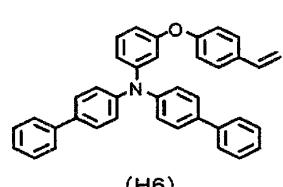
도포액 농도 C1 : 1.8 중량%

C3 : 0.1 중량%

표 2에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있

실시예 5에 있어서, 정공 수송층 (4)을, 전술한 가교성 화합물 (H4), 하기에 나타내는 구조를 갖는 가교성 화합물 (H6) (합성예 5에서 합성된 목적물 18) 및 자일렌을 함유하는 하기 조성의 유기 디바이스용 조성물을 사용하여, 이하의 조건으로 스팬코트에 의해 막 형성한 후, 자외선 조사 후 가열하여 중합시키고, 막두께 22nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[한한식 105]



〈유기 디바이스용 조성물 조성〉

용매 자일렌

고형분 농도 1.0 중량%

- [0736] 고형분 조성 (H4) : (H6) = 95 : 5 (물비)

[0737] <정공 수송층의 막 형성 조건>

[0738] 스피너 회전수 1500rpm

[0739] 스피너 회전 시간 30 초

[0740] 스피너 분위기 질소 중

[0741] UV 노광 조건 질소 중 5J/cm²

[0742] 가열 조건 질소 중 200°C 1 시간

[0743] 얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 2500cd/m²로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 2에 나타낸다.

[0744] 표 2에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있었다.

[0745] (비교예 2)

[0746] 실시예 5에 있어서, 정공 수송층 (4)을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물로서 전술한 가교성 화합물 (H4)만을 이하의 조성으로 사용하여, 막두께 22nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0747] <유기 디바이스용 조성물 조성>

[0748] 용매 자일렌

[0749] 고형분 농도 1.0 중량%

[0750] 고형분 조성 (H4)

[0751] 얻어진 유기 전계 발광 소자의 초기 휘도를 2500cd/m²로 했을 때의 규격화 구동 수명을 표 2에 나타낸다.

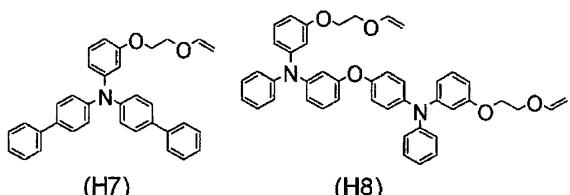
五 2

	정공 수송층을 형성하는 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물 조성 (몰비)	비교예 1을 1로 했을 때의 규격화 구동 수명	구동 시험시의 초기 휘도 (cd/m ²)
실시예5	(H4):(H5)=95:5	1. 61	2500
실시예6	(H4):(H6)=90:10	1. 06	2500
비교예2	(H4) 뿐	1	2500

- [0752] [0753] (실시예 7)

[0754] 정공 수송층 (4) 을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물로서 하기에 나타내는 구조의 가교성 화합물 (H7) (합성예 7 에서 합성된 목적물 23), (H8) (합성예 8 에서 합성된 목적물 27) 및 자일렌을 함유하는 조성물을 사용하여, 막두께 19nm 의 정공 수송층 (4) 을 형성한 것 및, 발광층 (5) 을 형성하기 위한 발광층 형성용 도포액을 이하의 조건의 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0755] [화학식 106]



- [0756] (11) (18)

[0757] <유기 디바이스용 조성물 조성>

[0758] 용매 자일렌

[0759] 고형분 농도 1.0 중량%

[0760] 고형분 조성 (H7) : (H8) = 70 : 30 (볼비)

[0761] <발광층 형성용 도포액 조성>

[0762] 용매 자일렌

[0763] 도포액 농도 C1 : 1.8 중량%

[0764] C2 : 0.2 중량%

[0765] C3 : 0.1 중량%

[0766] 얻어진 유기 전계 발광 소자를 초기 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 로 하여 직류 전류 구동을 실시하여, 휘도가 초기 휘도의 90% 가 된 시간을 비교예 3 의 값으로 규격화한 값을 표 3 에 나타낸다. 표 3 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 장수명인 소자를 얻을 수 있었다.

[0767] (비교예 3)

[0768] 실시예 7 에 있어서, 정공 수송층 (4) 을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물로서 전술한 가교성 화합물 (H8) 만을 사용하여, 막두께 16nm 의 정공 수송층 (4) 을 형성한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0769] <유기 디바이스용 조성물 조성>

[0770] 용매 자일렌

[0771] 고형분 농도 0.7 중량%

[0772] 고형분 조성 (H8) 뿐

[0773] 얻어진 유기 전계 발광 소자를 초기 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 로 하여 직류 전류 구동을 실시하여 휘도가 초기 휘도의 90% 로 된 시간을 비교예 3 의 값으로 규격화한 값을 표 3 에 나타낸다.

표 3

	정공 수송층을 형성하는 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물 조성 (볼비)	비교예 3을 1로 했을 때의 휘도가 90%로 감소될 때까지의 규격화 구동 수명	구동 시험시의 초기 휘도 (cd/m^2)
실시예7	(H7) : (H8) = 70 : 30	2. 1 5	2 5 0 0
비교예3	(H8) 뿐	1	2 5 0 0

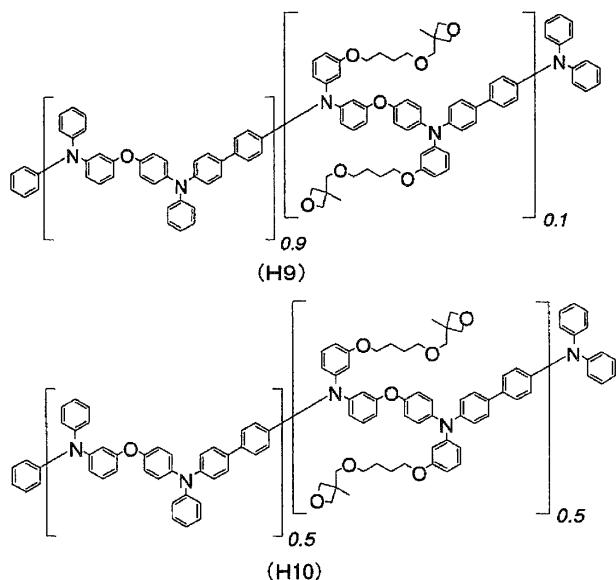
[0774]

[0775] (실시예 8)

[0776] 도 1 에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0777] 정공 주입층 (3) 의 형성까지는, 실시예 1 과 동일하게 하여 실시한 후, 정공 수송층 (4) 을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물로서 하기에 나타내는 구조의 가교성 화합물 (H9) (합성예 9 에서 합성된 목적물 29), (H10) (합성예 10 에서 합성된 목적물 30) 및 톨루엔을 함유하는 하기 조성의 조성물을 사용하여, 이하의 조건으로 스픬코트에 의해 막 형성한 후, 가열에 의해 중합시킴으로써 막두께 20nm 의 정공 수송층 (4) 을 형성하였다.

[0778] [화학식 107]



[0779]

[0780] <유기 디바이스용 조성물 조성>

[0781] 용매 톨루엔

[0782] 도포액 농도 H9 : 0.2 중량%

[0783]

H10 : 0.2 중량%

[0784] <정공 수송층의 막 형성 조건>

[0785] 스피너 회전수 1500rpm

[0786] 스피너 회전 시간 30 초

[0787]

스핀코트 분위기 질소 중

[0788]

가열 조건 질소 중 180°C 15 분

[0789]

다음으로, 실시예 1에서 사용한 화합물 (C1), (C2) 및 (C3)을 사용하여 하기에 나타내는 조성의 발광층 형성 용 도포액을 조제하고, 이 도포액을 이하에 나타내는 조건으로 정공 수송층 (4) 상에 스핀코트에 의해 막 형성 함으로써 막두께 60nm의 발광층 (5)을 형성하였다.

[0790] <발광층 형성용 도포액 조성>

[0791] 용매 자일렌

[0792] 도포액 농도 C1 : 1.8 중량%

[0793]

C2 : 0.2 중량%

[0794]

C1 : 0.1 중량%

[0795] <발광층의 막 형성 조건>

[0796] 스피너 회전수 1500rpm

[0797] 스피너 회전 시간 30 초

[0798]

스핀코트 분위기 질소 중

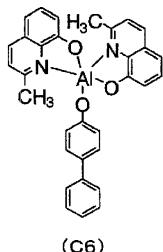
[0799] 베이크 조건 진공 중 130°C 1 시간

[0800]

여기서, 발광층 (5)까지를 막 형성한 기판을 진공 증착 장치 내로 옮겨, 오일 회전 펌프에 의해 장치의 조배기

를 실시한 후, 장치 내의 진공도가 2.4×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 크라이오펌프를 사용하여 배기한 후, 하기 구조의 화합물 (C6) 을 진공 증착법에 의해 적층하여 정공 저지층 (6) 을 얻었다. 이 때, 증착 속도를 0.7 ~ 0.8 Å/초의 범위로 제어하고, 발광층 (5) 위에 적층하여 막두께 10nm 의 막의 정공 저지층 (6) 을 형성하였다. 증착시의 진공도는 $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa 이었다.

[화학식 108]



(68)

계속해서, 실시예 1에서 사용한 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄(Alq3)을 가열하여 증착을 실시하고, 전자 수송층(7)을 막 형성하였다. 증착시의 진공도는 $0.4 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ Pa, 증착 속도는 $1.0 \sim 1.5 \text{ \AA/s}$ 의 범위로 제어하고, 막두께 10nm의 막을 정공 저지층(6) 위에 적층하여 전자 수송층(7)을 형성하였다.

여기서, 전자 수송층 (7) 까지의 증착을 실시한 소자를 한번에 상기 진공 증착 장치 내로부터 대기 중으로 꺼내고, 음극 증착용 마스크로서 2mm 폭의 스트라이프상 쉐도우 마스크를, 양극 (2) 의 ITO 스트라이프와는 직교하도록 소자에 밀착시키고, 다른 진공 증착 장치 내에 설치하여 유기층 증착시와 동일하게 하여 장치 내의 진공도가 6.4×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기하였다.

전자 주입층 (8) 으로서 먼저 불화 리튬 (LiF) 을, 몰리브덴 보트를 사용하여, 증착 속도 $0.1 \sim 0.4 \text{ \AA/초}$, 진공도 $3.2 \sim 6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 로 제어하고, 0.5 nm 의 막두께로 전자 수송층 (7) 위에 막 형성하였다. 다음으로, 음극 (9) 으로서 알루미늄을 동일하게 몰리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 $0.7 \sim 5.3 \text{ \AA/초}$, 진공도 $2.8 \sim 11.1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 로 제어하여 막두께 80 nm 의 알루미늄층을 형성하였다. 이상의 2 층의 증착시의 기관 온도는 실온으로 유지하였다.

계속해서, 소자가 보관 중에 대기 중의 수분 등으로 열화되는 것을 방지하기 위해 실시예 1 과 동일하게 하여 밀봉 처리를 실시하였다.

이상과 같이 하여, 2mm × 2mm 의 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있었다. 얻어진 소자의 특성 (소자를 초기 휘도 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ 로 하여 직류 전류 구동을 실시하여 휘도가 초기 휘도의 절반이 된 시간을 비교예 4 의 값으로 규격화한 규격화 반감 구동 수명과, $100\text{cd}/\text{m}^2$ 시의 전류 효율) 을 표 4 에 나타낸다.

(비교예 4)

실시예 8에 있어서, 정공 수송층 (4)을 형성하기 위한 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물로서 전술한 가교성 화합물 (H10)만을 이하의 조성으로 사용하여, 막두께 20nm의 정공 수송층 (4)을 형성한 것 이외에는, 실시예 8과 동일하게 하여 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 얻어진 소자의 특성을 표 4에 나타낸다.

〈유기 디바이스용 조성물 조성〉

용매 톨루엔

도포액 농도 H10 : 0.4 중량%

표 4

	정공 수송층을 형성하는 유기 디바이스용 조성물의 가교성 화합물 조성 (물비)	비교예 4를 1로 했을 때의 규격화 휘도 반감 수명	100cd/m ² 시의 전류 효율 [cd/A]
실시예8	(H9):(H10)=50:50	3.5	26.0
비교예4	(H10) 뿐	1	21.9

[0813]

이상의 결과로부터 명확한 바와 같이, 가교기의 수가 상이한 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 조성물을 사용하여 정공 수송층을 형성한 실시예의 유기 전계 발광 소자는, 단일 가교성 화합물을 함유하는 조성물을 사용하여 정공 수송층을 형성한 비교예의 소자와 비교하여, 효율이 높고, 구동시에 있어서의 휘도 저하가 작아, 보다 안정적인 소자를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0815]

본 발명은, 유기 전계 발광 소자가 사용되는 각종 분야, 예를 들어, 플랫 패널·디스플레이 (예를 들어 OA 컴퓨터용이나 벽걸이 TV) 나 면발광체로서의 특징을 살린 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판, 표지등 등의 분야에 있어서, 바람직하게 사용할 수 있다.

[0816]

본 발명을 특정 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경이 가능하다는 것은 당업자에게 명확하다.

[0817]

또한, 본 출원은, 2007년 3월 7일에 출원된 일본 특허 출원 (일본 특허출원 2007-057363)에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

상세한 설명

이하에 본 발명의 유기 디바이스용 조성물, 고분자막 및 유기 전계 발광 소자의 실시형태를 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 실시형태의 일례 (대표예)이고, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 이상 이들의 내용에 특정되지 않는다.

또한, 본 발명에 있어서 「유기 디바이스」란, 외부로부터 공급된 에너지를 다른 에너지 및/또는 유효한 작업으로 변환하는 기능을 가진 구조체로서, 주된 기능을 발현하는 부분이 유기물에 의해 구성되어 이루어지는 것을 말한다.

유기 디바이스의 예로는 유기 전계 발광 소자, 유기 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 발광 트랜지스터, 유기 자성 디바이스, 유기 다이오드, 전자 사진 감광체, 유기 정류 소자, 유기 액추에이터 (모터 등), 유기 센서 (압력, 온도, 습도 센서 등) 등을 들 수 있다.

본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 안정성이 높은 고분자막을 얻을 수 있다는 점에서, 이들의 유기 디바이스에 유효하게 적용할 수 있다. 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 특히 유기 전계 발광 소자에 적용되는 것이 바람직하다.

[1] 유기 디바이스용 조성물

본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물로서, 그 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이한 것을 특징으로 하는 것으로서, 특히, 유기 전계 발광 소자용 조성물로서 사용되는 것이 바람직하다.

종래 본 발명과 같은 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 막을 유기층으로서 사용하는 유기 디바이스의 경우, 전술한 바와 같이, 구동 안정성이 높은 유기 디바이스를 얻을 수 없었다.

본 발명자들의 검토에 의하면, 이것은 가교성 화합물을 1 종류밖에 사용하지 않기 때문에, 가교기의 수를 제어할 수 없고, 중합 후, 미반응의 가교기가 많이 잔존하여, 이 미반응의 가교기가 구동 안정성 저하의 원인으로 되어 있는 것으로 생각할 수 있다.

그래서, 본 발명에서는 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물을 2 종 이상 사용함으로써 가교기의 수를 제어하는

것을 시도한 결과, 구동 안정성의 향상을 도모할 수 있었다. 이것은 가교기의 수의 제어에 의해, 미반응 가교기의 수를 줄일 수 있었기 때문이라고 추측된다.

[0034] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 2 종 이상의 가교성 화합물을 함유하지만, 통상적으로는 가교성 화합물을 10 종 이하, 바람직하게는 5 종 이하, 더욱 바람직하게는 3 종 이하, 특히 바람직하게는 2 종 함유하고 있다. 이 가교성 화합물 중, 적어도 2 종은 가교기의 수가 상이한 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 통상적으로, 가교성 화합물과 용매와, 필요에 따라 첨가되는 각종 첨가제를 함유한다.

[0036] [가교성 화합물]

[0037] 본 발명에 있어서의 가교성 화합물이란, 가교기를 1 이상 갖는 화합물이다. 또한, 가교성 화합물의 예로는 가교기를 갖는 모노머 (단일 분자량을 갖는 화합물), 가교기를 갖는 올리고머 (반복 단위를 갖는 저분자량 중합체), 또는 가교기를 갖는 폴리머 (반복 단위를 갖는 고분자량 중합체)를 들 수 있다.

[0038] 즉, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 가교성 화합물로서 하기 (1) ~ (3) 을 포함하는 경우가 있다.

[0039] (1) 단일 분자량을 갖는 화합물 (모노머) 을 2 종 이상 함유한다

[0040] (2) 반복 단위를 갖는 중합체 (올리고머 및/또는 폴리머) 를 2 종 이상 함유한다

[0041] (3) 단일 분자량을 갖는 화합물 (모노머) 의 1 종 이상과 반복 단위를 갖는 중합체 (올리고머 및/또는 폴리머) 의 1 종 이상을 함유한다

[0042] 가교성 화합물로는 고순도화가 용이하다는 점, 안정적인 성능을 얻을 수 있다는 점에서, 단일 분자량을 갖는 화합물이 바람직하고, 또한, 막 형성성이 우수하다는 점에서, 올리고머나 폴리머와 같은 반복 단위를 갖는 중합체인 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 함유되는 가교성 화합물은 단일 분자량을 갖는 화합물이어도 되고, 반복 단위를 갖는 중합체이어도 되며, 정공 수송 부위를 갖는 가교성 화합물인 것이 바람직하다.

[0044] 상기 (1) ~ (3) 의 어느 양태에 있어서도, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물 중에 함유되는 가교성 화합물이 가교기를 2 개 이상 갖는 경우, 가교성 화합물 중에 다수 있는 가교기는 서로 동일해도 되고, 상이한 것이어도 된다.

[0045] 또한, 유기 디바이스용 조성물 중에 함유되는 2 종 이상의 가교성 화합물에 대해서도, 각각의 가교성 화합물이 갖는 가교기는 동일해도 되고 상이한 것이어도 된다.

[0046] {가교성 화합물로서 단일 분자량을 갖는 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물}

[0047] 본 발명에 있어서, 단일 분자량을 갖는 화합물이란, 반복 단위를 갖는 중합체와 같이 분자량 분포를 갖지 않는 화합물이며, 화합물의 구조로부터 일의적으로 분자량을 특정할 수 있는 것을 말한다.

[0048] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 함유되는 가교성 화합물로서의 단일 분자량을 갖는 화합물은 분자량이 통상적으로 5000 이하, 바람직하게는 2500 이하이며, 또 바람직하게는 300 이상, 더욱 바람직하게는 500 이상이다.

[0049] 분자량이 이 상한을 초과하면, 불순물의 고분자량화에 의해 정제가 곤란해지는 경우가 있고, 또 분자량이 이 하한을 밀돌면, 유리 전이 온도 및, 융점, 기화 온도 등이 저하되기 때문에, 내열성이 현저하게 손상되는 경우가 있다.

[0050] 단일 분자량을 갖는 가교성 화합물이 1 분자 중에 갖는 가교기의 수는 1 이상, 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하이다.

[0051] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 있어서, 단일 분자량을 갖는 가교성 화합물을 사용하는 경우, 중합 후의 미반응 가교기를 저감시키기 위한 가교기의 수의 제어를 용이하게 실시하기 위해서는, 유기 디바이스용 조성물 중에 가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물 및 가교기를 2 개 이상 갖는 가교성 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 특히, 가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물과 가교기를 2 개 갖는 가교성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0052] 또한, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물 중의 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물의 각각의 함유비는 적절하

게 선택할 수 있는데, 단일 분자량을 갖는 가교성 화합물을 사용하는 경우, 가교기의 수가 적은 가교성 화합물을, 가교기의 수가 많은 가교성 화합물보다 몰비로 많이 함유하는 것이, 중합 후의 미반응 가교기를 보다 저감 시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 특히, 유기 디바이스용 조성물 중에 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물을 2 종만 함유하는 경우, 각 가교성 화합물의 함유 비율은 몰비로, (가교기의 수가 적은 가교성 화합물) : (가교기의 수가 많은 가교성 화합물) 이 60 : 40 ~ 99 : 1 인 것이 바람직하고, 70 : 30 ~ 95 : 5 인 것이 보다 바람직하다.

[0053]

또한, 유기 디바이스용 조성물 중에 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물을 3 종 이상 함유하는 경우에는, 적어도 1 종은 가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물인 것이 바람직하다. 이 경우, 유기 디바이스용 조성물 중의 각 가교성 화합물의 함유 비율은 몰비로 (가교기를 1 개 갖는 가교성 화합물의 합계) : (가교기를 2 개 이상 갖는 가교성 화합물의 합계) 가 60 : 40 ~ 99 : 1 인 것이 바람직하고, 70 : 30 ~ 95 : 5 인 것이 보다 바람직하다.

[0054]

{가교성 화합물로서, 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 유기 디바이스용 조성물}

[0055]

본 발명의 유기 디바이스용 조성물이 가교성 화합물로서, 반복 단위를 갖는 중합체를 2 종 이상 함유하는 경우, 그 가교성 화합물은 반복 단위당 평균 가교기 수 및/또는 반복 단위 이외에 존재하는 가교기의 수가 상이한 2 종 이상이면 된다.

[0056]

본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 함유되는, 가교성 화합물로서의 반복 단위를 갖는 중합체 (이하, 간단히 「중합체」라고 칭하는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 중합체란, 공중합체를 함유하는 광의의 중합체를 의미한다.) 가 갖는 가교기는, 반복 단위 중에 있어도 되고, 또한, 반복 단위 이외의 부분 (예를 들어 중합체 분자 말단)에 있어도 된다.

[0057]

반복 단위를 갖는 중합체는 단일 분자량을 갖는 화합물과는 상이하고, 분자량 분포를 갖기 때문에 중합체 분자 (반복 단위로 구성되는 중합체의 1 단위)에 포함되는 가교기의 수나, 중합체의 분자량당 가교기의 수나, 1 중합체 분자 중의 반복 단위의 수는, 통상적으로, 중합체의 평균 분자량과 같이 평균치로 나타낸다. 본 발명에 있어서는, 「평균 가교기 수」와 「반복 단위당 평균 가교기 수」로 중합체의 가교기의 수를 평가한다.

[0058]

<평균 가교기 수>

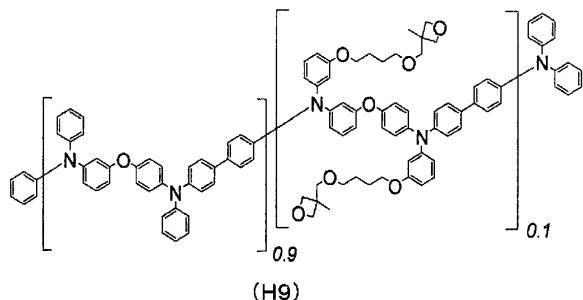
평균 가교기 수란, 1 개의 중합체 분자가 갖는 가교기의 수의 평균치이다. 이 평균 가교기 수는, 당해 중합체의 합성시의 주입 모노머비와, 합성된 중합체의 중량 평균 분자량에서 결정되는 중합체 분자의 구조식으로부터 구할 수 있다.

[0060]

예를 들어, 후술하는 합성예 9에서 합성된 목적물 29 (실시예 8에서 사용한 가교성 화합물 (H9))는, 중량 평균 분자량이 144000이고, 합성시의 주입 모노머비로부터, 이하의 구조식으로 나타내기 때문에, 1 중합체 분자 중의 가교기를 2 개 갖는 반복 단위 (이하의 구조식에 있어서 우측의 반복 단위) 수의 평균치는 26.81개이므로, 평균 가교기 수는 53.62로 산출된다.

[0061]

[화학식 2]

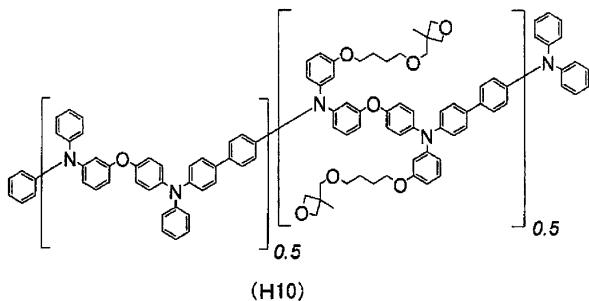


[0062]

동일하게, 후술하는 합성예 10에서 합성된 목적물 30 (실시예 8에서 사용한 가교성 화합물 (H10))은, 중량 평균 분자량이 92400이고, 합성시의 주입 모노머비로부터, 이하의 구조식으로 나타내기 때문에, 1 중합체 분자 중의 가교기를 2 개 갖는 반복 단위 (이하의 구조식에 있어서 우측의 반복 단위)의 수의 평균치는 68.46개이므로, 평균 가교기 수는 136.92로 산출된다.

[0064]

[화학식 3]



[0065]

[0066]

또한, 반복 단위 중은 아니고, 중합체 분자의 말단에 가교기를 갖는 경우에는, 당해 가교기의 수가 평균 가교기 수와 동일해진다.

[0067]

이와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물이 가교성 화합물로서, 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 경우, 이 중합체인 가교성 화합물이 갖는 가교기의 수는, 반복 단위당 평균 가교기 수를 가리키는 것으로 한다.

[0068]

<반복 단위당 평균 가교기 수>

[0069]

상기 서술한 바와 같이 하여 구해진 평균 가교기 수를, 1 개의 중합체 분자의 평균적인 반복 단위의 총 수로 나눈 값을, 반복 단위당 평균 가교기 수로 한다.

[0070]

예를 들어, 전술한 화합물 (H9) 은, 그 중량 평균 분자량과 합성시의 주입 모노머비로부터 구해진 구조식으로부터, 전체 반복 단위수의 평균치는 268.13 이기 때문에, 전술한 평균 가교기 수 53.62 를 268.13 으로 나눈 값 0.2 가 반복 단위당 평균 가교기 수가 된다.

[0071]

동일하게, 전술한 화합물 (H10) 은, 그 중량 평균 분자량과 합성시의 주입 모노머비로부터 구해진 구조식으로부터, 전체 반복 단위수의 평균치는 136.92 이기 때문에, 전술한 평균 가교기 수 136.92 를 136.92 으로 나눈 값 1.0 이 반복 단위당 평균 가교기 수가 된다.

[0072]

또한, 중합체의 중량 평균 분자량의 측정 방법에 대해서는 후술한 바와 같다.

[0073]

본 발명에 있어서, 가교성 화합물로서의 중합체의 평균 가교기 수는 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 또한, 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하이다. 중합체의 평균 가교기 수가 이 하한을 밀돌면 불용화가 충분하지 않아 습식 막 형성법에 의한 적층 막 형성을 할 수 없을 우려가 있고, 이 상한을 상회하면 크래킹에 의해 평탄한 막이 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0074]

또한, 가교기가 중합체의 반복 단위 이외의 부분에 있는 경우, 중합체의 반복 단위 이외의 부분에 있는 가교기의 수는, 통상적으로 3 이하, 바람직하게는 2 이하이다. 이 상한치를 상회하면 국소적으로 가교 밀도가 높아지기 때문에, 막질이 저하될 우려가 있다.

[0075]

또한, 중합체의 반복 단위당 평균 가교기 수는 바람직하게는 0.005 이상, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 또한, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.0 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 이하이다. 중합체의 반복 단위당 평균 가교기 수가 이 하한을 밀돌면 불용화가 충분하지 않아, 습식 막 형성법에 의한 막 형성을 할 수 없을 우려가 있고, 이 상한을 상회하면 크래킹에 의해 평탄한 막이 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0076]

또한, 그 중합체의 중량 평균 분자량은 통상적으로 3,000,000 이하, 바람직하게는 1,000,000 이하, 보다 바람직하게는 500,000 이하이며, 또 통상적으로 1,000 이상, 바람직하게는 2,500 이상, 보다 바람직하게는 5,000 이상이다.

[0077]

또한, 그 중합체의 수 평균 분자량은 통상적으로 2,500,000 이하, 바람직하게는 750,000 이하, 보다 바람직하게는 400,000 이하이며, 또한 통상적으로 500 이상, 바람직하게는 1,500 이상, 보다 바람직하게는 3,000 이상이다.

[0078]

그 중합체의 분자량이 이 상한을 초과하면, 불순물의 고분자량화에 의해 정제가 곤란해질 우려가 있다. 또한, 그 중합체의 분자량이 이 하한을 밀돌면, 막 형성성이 저하될 우려가 있어, 유리 전이 온도, 용점 및 기화

온도가 저하되기 때문에, 내열성이 현저하게 손상될 우려가 있다.

[0079] 또한, 그 중합체의 분산도 M_w/M_n (M_w : 중량 평균 분자량, M_n : 수 평균 분자량) 은, 통상적으로 3.0 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 보다 바람직하게는 2.0 이하이며, 바람직하게는 1.0 이상, 더욱 바람직하게는 1.1 이상, 특히 바람직하게는 1.2 이상이다. 그 중합체의 분산도가 이 상한을 상회하면 정제가 곤란해지고, 용매 용해성이 저하되며, 전하 수송성이 저하된다는 문제의 우려가 있다.

[0080] 그 중합체의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은, 통상적으로 SEC (사이즈 배제 크로마토그래피) 측정에 의해 결정된다. SEC 측정에서는 고분자량 성분일수록 용출 시간이 짧고, 저분자량 성분일수록 용출 시간이 길어지지만, 분자량이 이미 알려진 폴리스티렌 (표준 시료) 의 용출 시간으로부터 산출된 교정 곡선을 사용하여, 샘플의 용출 시간을 분자량으로써, 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량이 산출된다.

[0081] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 재료 설계나 조성비를 조정함으로써 양호한 막 물성을 갖는 막을 얻기 쉽다는 점에서, 가교성 화합물로서 반복 단위당 평균 가교기 수 및/또는, 반복 단위 이외에 존재하는 가교기의 수가 상이한 중합체를 2 종 이상 함유하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 본 발명의 유기 디바이스용 조성물이 가교기의 수가 상이한 2 종의 가교성 화합물로서, 모두 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 경우, 상이한 2 종의 가교성 화합물을 가교성 화합물 (A) 및 가교성 화합물 (B)로 하면, 가교성 화합물 (A)의 반복 단위당 평균 가교기 수 LA 와 가교성 화합물 (B)의 반복 단위당 평균 가교기 수 LB 는, 하기 식 (I) 및 (II) 를 만족하는 것이 바람직하다.

$$LA > LB \quad \dots (I)$$

$$(LA - LB)/LB \geq 0.05 \quad \dots (II)$$

[0084] $(LA - LB)/LB$ 의 값은, 통상적으로 0.05 이상, 바람직하게는 0.1 이상이다. $(LA - LB)/LB$ 가 이 하한을 밀돌면 미반응 가교기의 수가 증가될 우려가 있다. $(LA - LB)/LB$ 의 상한에 관해서는, 불용성이 담보되어 있는 이상, 특별히 제한되지는 않지만, 통상적으로는 100 이하이다.

[0085] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 그 중합체가 3 종 이상 함유되어 있는 경우에는, 적어도 2 종의 중합체가 상기 식 (I) 및 (II) 를 만족시키면 된다.

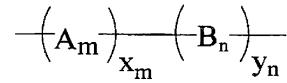
[0086] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 함유되는 가교성 화합물이 중합체인 경우에도, 가교성 화합물로서 단일 분자량을 갖는 화합물을 갖는 경우와 마찬가지로, 유기 디바이스용 조성물 중의 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물의 함유비는 적절하게 선택할 수 있는데, 반복 단위당 평균 가교기 수가 적은 가교성 화합물을, 반복 단위당 평균 가교기 수가 많은 가교성 화합물에 대해, 중량비로 동일량 이상 함유하는 것이 중합 후의 미반응 가교기를 보다 저감시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0087] 특히, 상기 서술한 식 (I), (II) 를 만족하는 가교성 화합물 (A) : 가교성 화합물 (B) 가, 유기 디바이스용 조성물 중에 중량비로 1 : 1 ~ 1 : 20 의 함유 비율로 포함되는 것이 바람직하고, 1 : 2 ~ 1 : 10 의 함유 비율로 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0088] 또한, 상기 서술한 식 (I), (II) 를 만족하는 가교성 화합물 (A) : 가교성 화합물 (B) 가, 유기 디바이스용 조성물 중에 반복 단위 몰비로 1 : 1 ~ 1 : 20 의 함유 비율로 포함되는 것이 바람직하고, 1 : 2 ~ 1 : 10 의 함유 비율로 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0089] 여기서, 반복 단위 몰비는 이하와 같이 정의된다.

[0090] [화학식 4]



[0091] (m , n 은 각각 독립적으로, 0 이상의 정수를 나타내고,

[0093] A_m 은 가교기를 갖지 않는 반복 단위, B_n 은 가교기를 갖는 반복 단위를 나타낸다. 또한, x_m , y_n 은 각각 A_m 및 B_n 에 있어서의 반복 단위 수의 비를 나타낸다)

[0094] 예 있어서의, 반복 단위의 몰비는,

[0095] 반복 단위의 몰비 = 반복 단위를 갖는 중합체의 중량 (g)/반복 단위의 평균 분자량 M

[0096] 으로 나타낸다. 또한, 반복 단위의 평균 분자량은 공중합체의 반복 단위가 몇 가지 있어도 이하의 식으로 나타낸다.

수학식 1

$$M = \left(\sum_m M A_m \times x_m + \sum_n M B_n \times y_n \right) / \left(\sum_m x_m + \sum_n y_n \right)$$

[0097] (MA_m 은 반복 단위 A_m 의 분자량, MB_n 는 반복 단위 B_n 의 분자량을 나타낸다)

[0099] 또한, 그 중합체는 그 중합체를 구성하는 반복 단위로서 가교기를 갖는 반복 단위만으로 이루어지는 것이어야 된다. 또 그 중합체를 구성하는 반복 단위로서 가교기를 갖지 않는 반복 단위만으로 이루어지는 것이어야 되지만, 그 경우에는 중합체 중에 있어서 반복 단위로서 카운트되지 않는 부위에 가교기를 갖는 것이다. 특히, 그 중합체는 가교기를 갖는 반복 단위와 가교기를 갖지 않는 반복 단위의 공중합체인 것이 바람직하다. 또한, 가교기를 갖는 반복 단위는 1 개의 반복 단위 중에 가교기를 3 이하 갖는 것이 바람직하고, 2 이하 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0100] 가교성 화합물로서의 공중합체는 랜덤 공중합체, 교대 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것 이어도 되는데, 용해성 면에서, 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.

[0101] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 있어서, 가교기의 수가 상이한 적어도 2 종의 가교성 화합물이, 각각 공중합체인 경우, 그 2 종의 공중합체는 각각을 구성하는 반복 단위가 동일해도 되고, 상이한 것이어야 된다.

[0102] 각각을 구성하는 반복 단위가 동일하다는 것은, 그 2 종의 공중합체가 모두, 예를 들어, 반복 단위 X 와 반복 단위 Y 로 구성되는 공중합체인 경우 등을 의미한다. 이 경우, 공중합체 내에 있어서의 반복 단위 X 와 반복 단위 Y 의 존재 비율이 상이함으로써, 반복 단위당 평균 가교기 수가 상이한 2 종의 공중합체가 된다.

[0103] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 있어서, 가교기의 수가 상이한 적어도 2 종의 가교성 화합물은 각각 공중합체이고, 그 적어도 2 종의 공중합체는 각각을 구성하는 반복 단위가 동일한 것이 바람직하다.

[0104] 특히, 그 적어도 2 종의 공중합체는 각각 반복 단위로서 가교기를 x 개 갖는 반복 단위 X 및 가교기를 y 개 갖는 반복 단위 Y 로 이루어지는 공중합체이며, 공중합체 내의 반복 단위 X 및 반복 단위 Y 의 존재 비율이 상이한 것이 바람직하다.

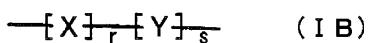
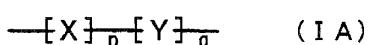
[0105] 여기서, x 및 y 는 각각 정수를 나타내고, x 와 y 는 0 이어도 되는 상이한 정수이다. x 및 y 는 각각 3 이하가 바람직하고, 2 이하가 더욱 바람직하다.

[0106] 전술한 바와 같이, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 가교성 화합물로서 가교기를 갖는 반복 단위와 가교기를 갖지 않는 반복 단위의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0107] 이 경우, 공중합체 내에 있어서, 가교기를 갖지 않는 반복 단위 : 가교기를 갖는 반복 단위 = 99.9 : 0.1 ~ 1 : 1 인 것이 바람직하다.

[0108] 즉, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물이 가교성 화합물로서 중합체만을 갖는 경우, 이 중합체로서 하기 식 (IA), (IB) 로 나타내는 바와 같이, 가교기를 x 개 갖는 반복 단위 X 와 가교기를 y 개 갖는 반복 단위 Y 로 이루어지고, 반복 단위 X 와 반복 단위 Y 의 존재 비율이 상이한 2 종의 공중합체를 함유하고, x 가 0 이며, y 가 3 이하, 특히 2 이하의 정수 (즉, 2 또는 1) 인 것이 바람직하다. 또한, p : q = 50 : 50 ~ 99 : 1 이고, r : s = 50 : 50 ~ 99 : 1 이며, q : s 는 q : s = 1 : 1 ~ 50 : 1 인 것이 바람직하다.

[0109] [화학식 5]



[0110] [0111] {가교성 화합물로서 단일 분자량을 갖는 화합물과 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 유기 디바이스용

조성물}

[0112] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 가교기의 수가 상이한 적어도 2 종의 가교성 화합물로서, 반복 단위를 갖는 중합체의 1 종 또는 2 종 이상과 단일 분자량을 갖는 화합물의 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 조성물이어야 된다.

[0113] 이 경우, 단일 분자량을 갖는 화합물, 반복 단위를 갖는 중합체로는 각각 {가교성 화합물로서 단일 분자량을 갖는 화합물을 함유하는 유기 디바이스용 조성물}, {가교성 화합물로서 반복 단위를 갖는 중합체를 함유하는 유기 디바이스용 조성물}의 항에서 설명한 것을 사용할 수 있다.

[0114] 특히, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 가교기의 수가 상이한 2 종의 가교성 화합물로서 단일 분자량을 갖는 화합물의 1 종과 반복 단위를 갖는 중합체의 1 종을 포함하고, 단일 분자량을 갖는 화합물이 갖는 가교기의 수와 반복 단위를 갖는 중합체가 갖는 반복 단위당 평균 가교기 수가 상이한 것이 바람직하다.

[0115] 단일 분자량을 갖는 화합물의 가교기의 수와 반복 단위를 갖는 중합체의 반복 단위당 평균 가교기 수는 어느 쪽이 많거나, 어느 쪽이 적어도 되고, 단일 분자량을 갖는 화합물의 가교기의 수보다 반복 단위를 갖는 중합체의 반복 단위당 평균 가교기 수가 적은 쪽이 바람직하다.

[0116] 또한, 유기 디바이스용 조성물 중에 단일 분자량을 갖는 화합물의 가교기의 수와 반복 단위를 갖는 중합체의 평균 가교기 수로, 가교기의 수 (중합체의 경우에는 반복 단위당 평균 가교기 수) 가 적은 쪽의 가교성 화합물을, 가교기의 수 (중합체의 경우에는 반복 단위당 평균 가교기 수) 가 많은 가교성 화합물에 대해 동일 중량 이상 함유하는 것이 바람직하고, 특히 가교기의 수 (중합체의 경우에는 반복 단위당 평균 가교기 수) 가 많은 가교성 화합물 : 가교기의 수 (중합체의 경우에는 반복 단위당 평균 가교기 수) 가 적은 가교성 화합물 = 1 : 1 ~ 1 : 10 의 중량비로 함유하는 것이 바람직하다.

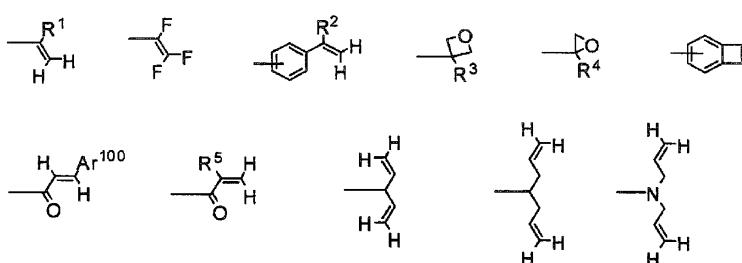
{가교기}

[0118] 본 발명에 있어서, 가교기란, 열 및/또는 활성 에너지선의 조사에 의해, 근방에 위치하는 다른 분자와 동일하거나 상이한 기와 반응하여, 새로운 화학 결합을 생성하는 기를 포함하는 기를 말한다. 또한, 활성 에너지선으로는 자외선, 전자선, 적외선, 마이크로파 등을 들 수 있다.

[0119] 구체적으로 가교기로는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 불포화 이중 결합, 고리형 에테르, 벤조시클로부탄 등을 포함하는 기가 바람직하다. 그 중에서도, 하기의 가교기군 T에서 선택되는 기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

<가교기군 T>

[화학식 6]



[0122]

[0123] (식 중, $R^1 \sim R^5$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. Ar^{100} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0124] $R^1 \sim R^5$ 의 알킬기로는 탄소수 1 ~ 20의 것을 들 수 있고, 특히, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4의 알킬기이다.

[0125] Ar^{100} 의 방향족 탄화수소기를 예시하면, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리 등의, 6 원 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리에서 유래하는 1 가(價)의 기를 들 수 있다.

- [0126] Ar^{100} 의 방향족 복소 고리기를 예시하면, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 폐난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 폐리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의, 5 또는 6 원 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리에서 유래하는 1 가의 기를 들 수 있다.
- [0127] 전기 화학적 안정성 및/또는 반응성 (가교의 용이성) 면에서 Ar^{100} 은 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 폐난트렌 고리, 티오펜 고리, 푸란 고리 및 피리딘 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 고리에서 유래하는 1 가의 기가 바람직하고, 비치환의 폐닐기, 1 또는 2 치환의 폐닐기가 더욱 바람직하다.
- [0128] Ar^{100} 의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는 예를 들어, 하기 치환기군 Z에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.
- [0129] <치환기군 Z>
- [0130] 메틸기, 에틸기 등의 바람직하게는 탄소수 1 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기 ;
- [0131] 비닐기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12의 알케닐기 ;
- [0132] 에티닐기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12의 알키닐기 ;
- [0133] 메톡시기, 에톡시기 등의 바람직하게는 탄소수 1 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12의 알콕시기 ;
- [0134] 폐녹시기, 나프록시기, 폐리딜옥시기 등의 바람직하게는 탄소수 4 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 5 ~ 24의 아릴옥시기 ;
- [0135] 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12의 알콕시카르보닐기 ;
- [0136] 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12의 디알킬아미노기 ;
- [0137] 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기, N-카르바졸릴기 등의 바람직하게는 탄소수 10 ~ 36, 더욱 바람직하고 탄소수 12 ~ 24의 디아릴아미노기 ;
- [0138] 폐닐메틸아미노기 등의 바람직하게는 탄소수 6 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 7 ~ 24의 아릴알킬아미노기 ;
- [0139] 아세틸기, 벤조일기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12의 아실기 ;
- [0140] 불소 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자 ;
- [0141] 트리플루오로메틸기 등의 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6의 할로알킬기 ;
- [0142] 메틸티오기, 에틸티오기 등의 바람직하게는 탄소수 1 ~ 24, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12의 알킬티오기 ;
- [0143] 폐닐티오기, 나프틸티오기, 폐리딜티오기 등의 바람직하게는 탄소수 4 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 5 ~ 24의 아릴티오기 ;
- [0144] 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 24의 실릴기 ;
- [0145] 트리메틸실록시기, 트리페닐실록시기 등의 바람직하게는 탄소수 2 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 24의 실록시기 ;
- [0146] 시아노기 ;
- [0147] 폐닐기, 나프틸기 등의 바람직하게는 탄소수 6 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ~ 24의 방향족 탄화수소

고리기 :

[0148] 티에닐기, 피리딜기 등의 바람직하게는 탄소수 3 ~ 36, 더욱 바람직하게는 탄소수 4 ~ 24 의 방향족 복소 고리기

[0149] 상기 각 치환기는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 되고, 그 예로는 상기 치환기군 Z에 예시된 기를 들 수 있다.

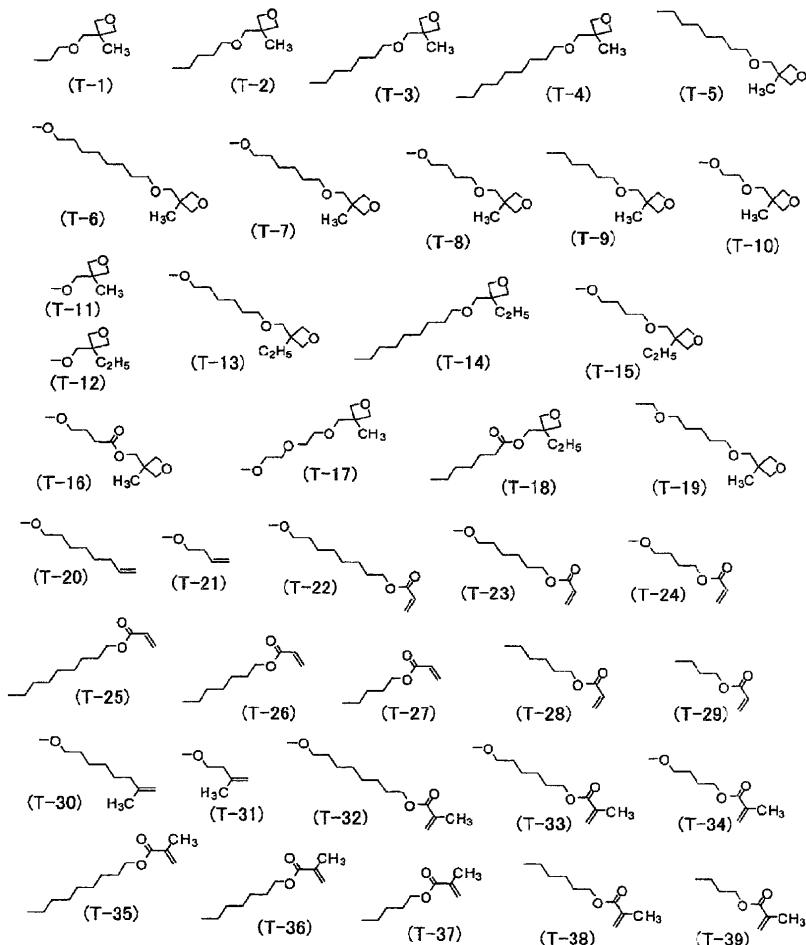
[0150] 용해성 면에서, Ar^{100} 이 가지고 있어도 되는 치환기로는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 및 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기가 바람직하다.

[0151] 본 발명에 관련된 가교성 화합물은 분자 내에 방향족 탄화수소기 및/또는 방향족 복소 고리기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 분자 내에 있어서, 가교기는 분자 내의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기에 직접 결합해도 되는데, $-\text{O}-$ 기, $-\text{C}(=\text{O})-$ 기 또는 (치환기를 가지고 있어도 되는) $-\text{CH}_2-$ 기에서 선택되는 기를 임의의 순서대로 1 ~ 30 개 연결하여 이루어지는 2 개의 기를 개재하여, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기에 결합하는 것이 바람직하다.

[0152] 이들 2 개의 기를 개재하는 가교기, 즉, 가교기를 포함하는 기의 구체예는 이하와 같으나 (T-1 ~ T-84), 이들에 한정되는 것은 아니다.

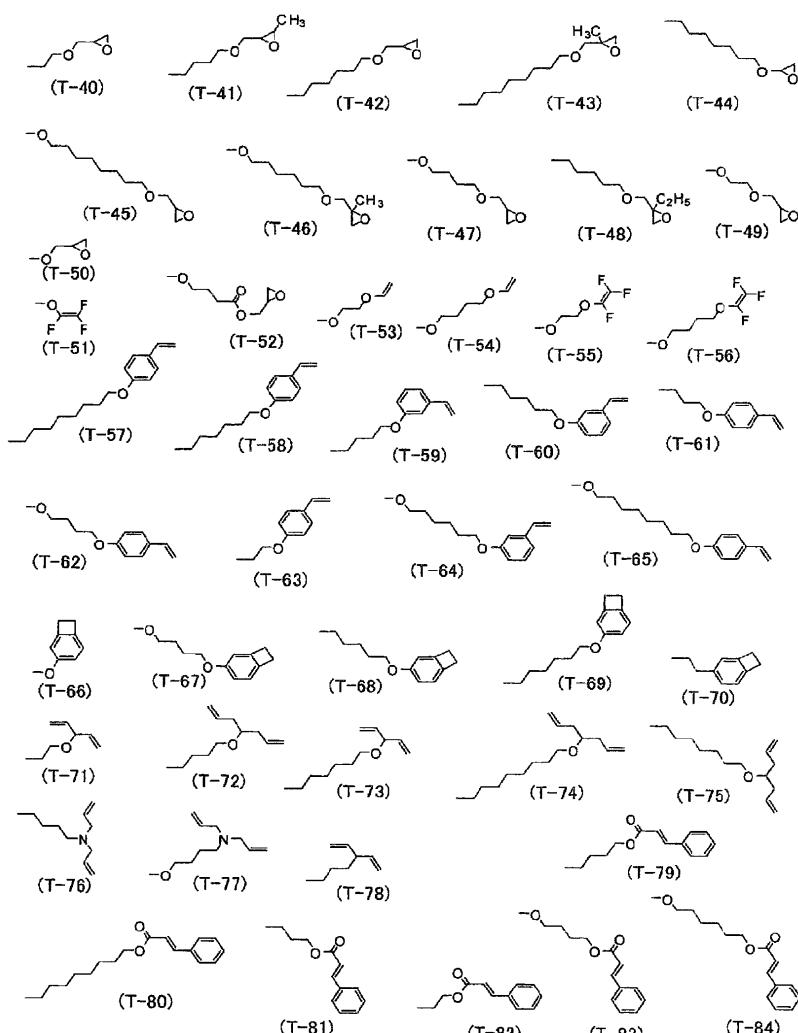
[0153] 또한, 가교기를 포함하는 기의 분자량은, 통상적으로 25 이상, 통상적으로 400 이하, 바람직하게는 200 이하이다.

[0154] [화학식 7]



[0155]

[0156]



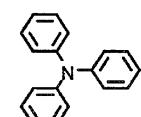
[0157]

[0158] {가교성 화합물의 예}

가교성 화합물의 구체예로는 트리아릴아민 유도체, 카르바졸 유도체, 플루오렌 유도체, 2,4,6-트리페닐페리딘 유도체, C60 유도체, 올리고티오펜 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체, 금속 촉매 유도체 등을 들 수 있는데, 트리아릴아민 유도체인 것이 바람직하다.

그 가교성 화합물은 문자 내에 전하 수송 부위, 발광 부위 또는 정공 수송 부위를 갖는 것이 바람직하지만, 정공 수송성의 층을 형성하는 경우, 그 가교성 화합물은 문자 내에 정공 수송 부위를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 가교성 화합물은 문자 내에 하기 식으로 나타내는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0161]

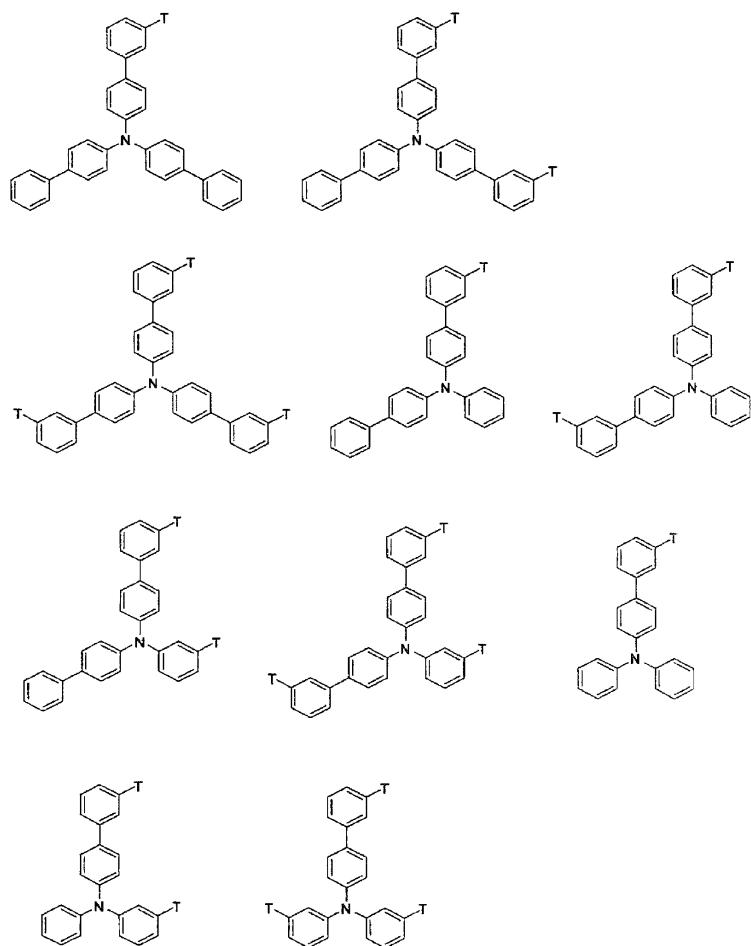


[0162]

그 가교성 화합물의 구체예는 이하와 같으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서, T는 가교기를 나타내는데, 1 문자 내에 복수의 T가 존재하는 경우, 복수의 T는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0164]

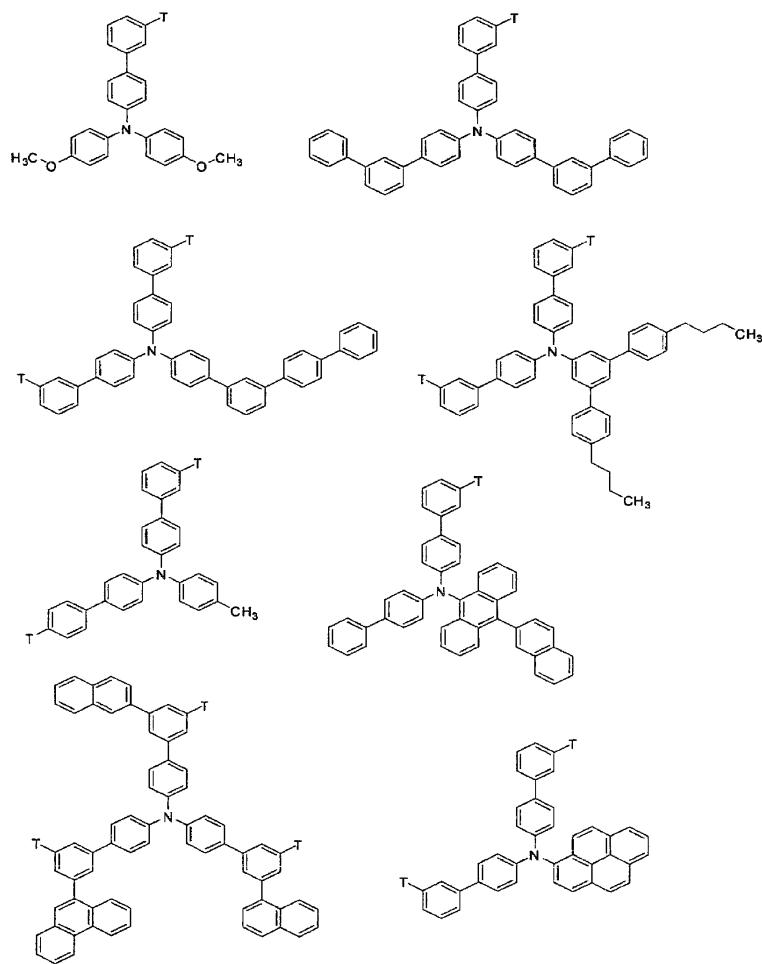
[화학식 10]



[0165]

[0166]

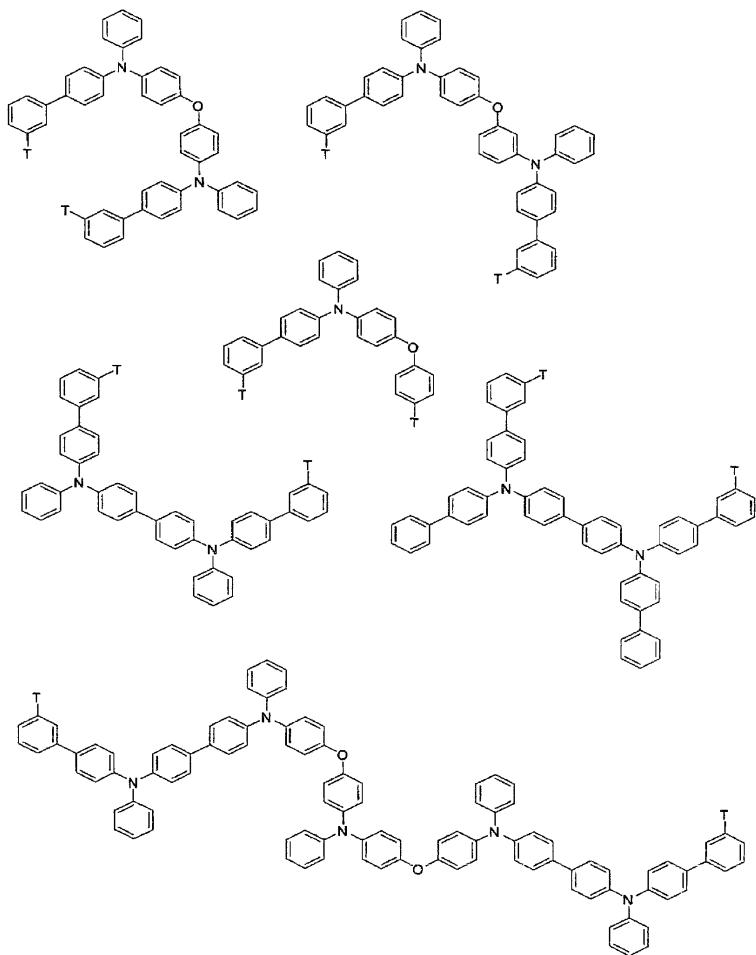
[화학식 11]



[0167]

[0168]

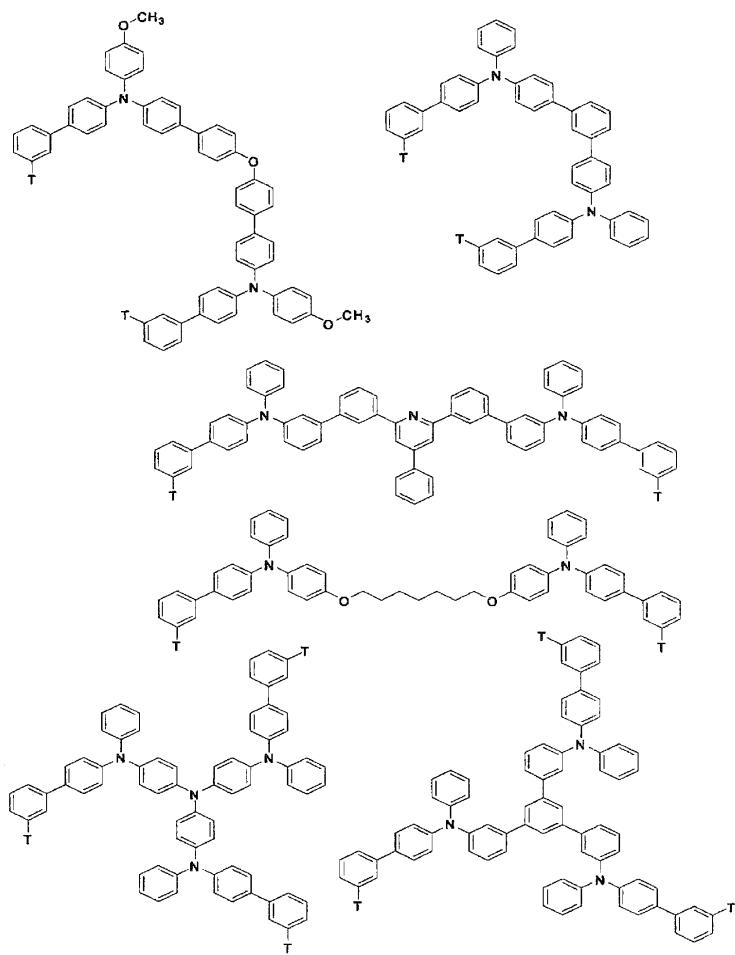
[화학식 12]



[0169]

[0170]

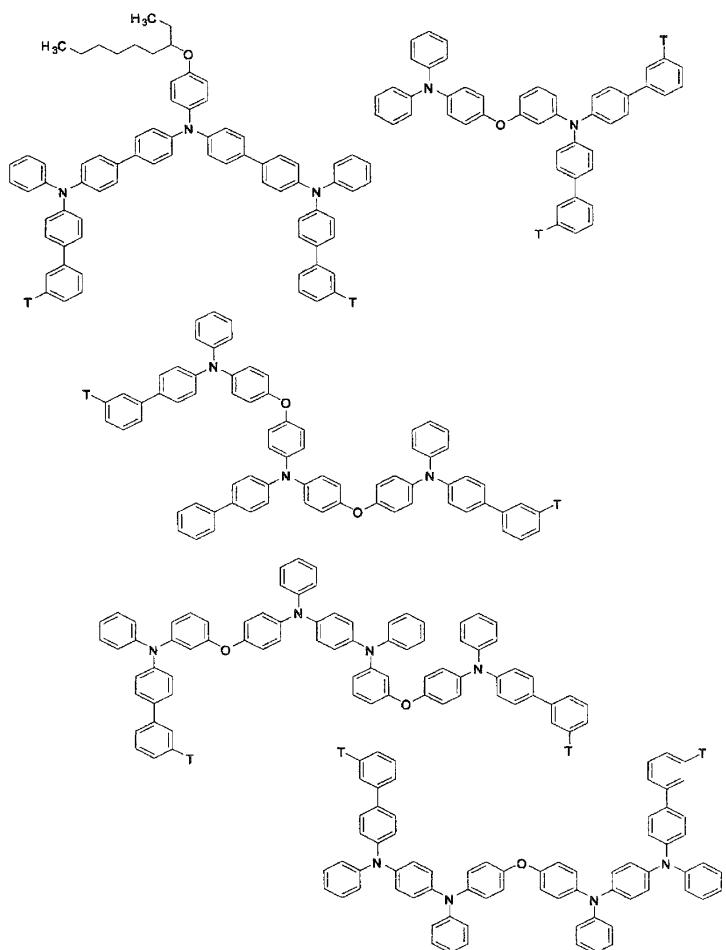
[화학식 13]



[0171]

[0172]

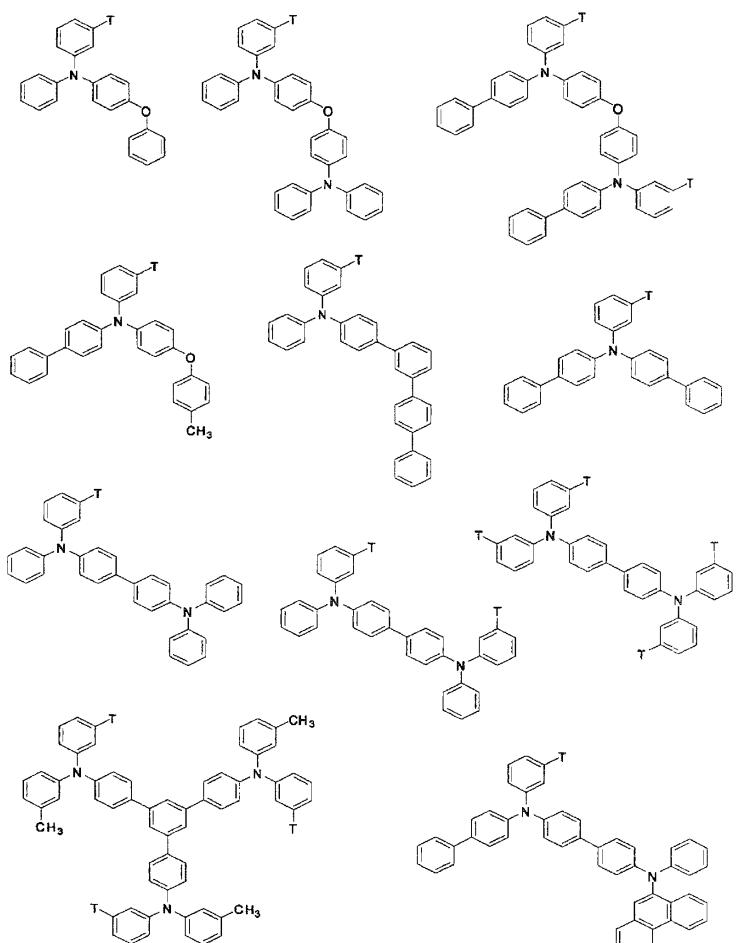
[화학식 14]



[0173]

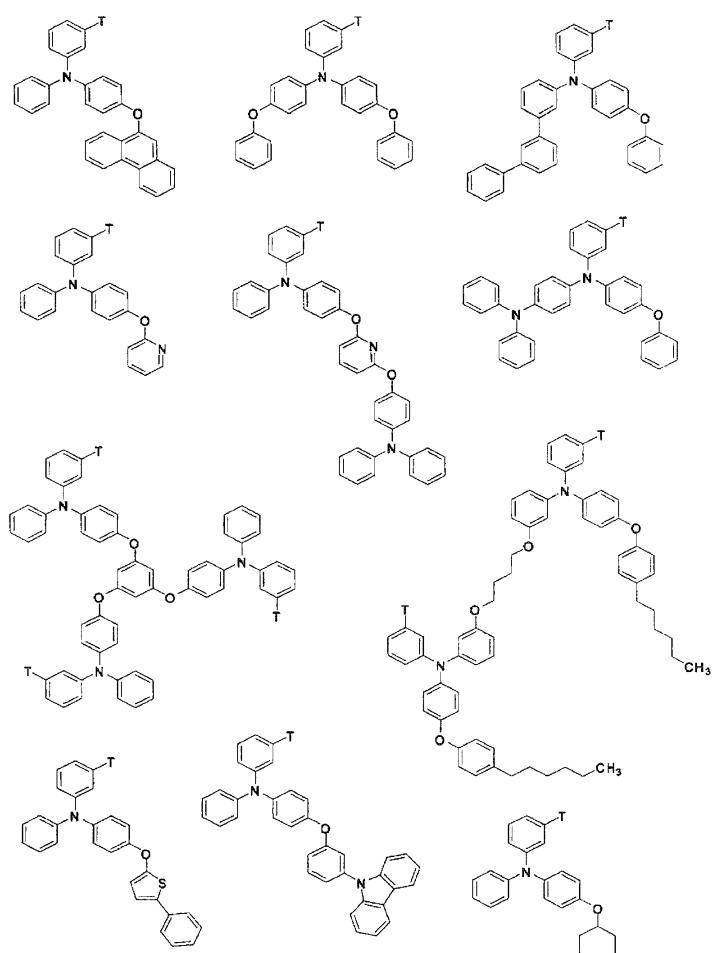
[0174]

[화학식 15]



[0175]

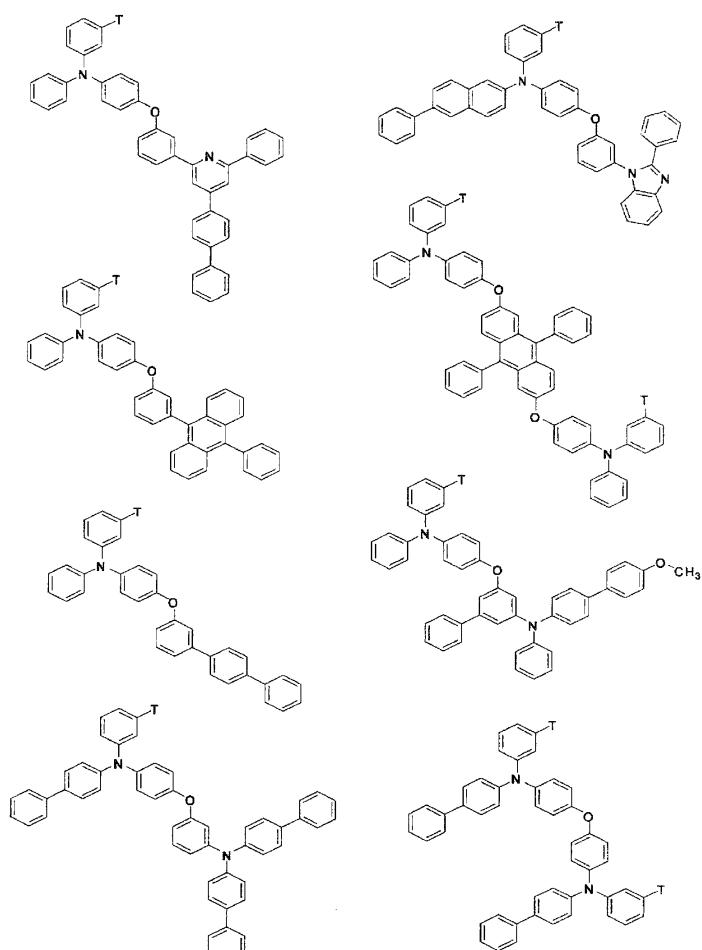
[화학식 16]



[0177]

[0178]

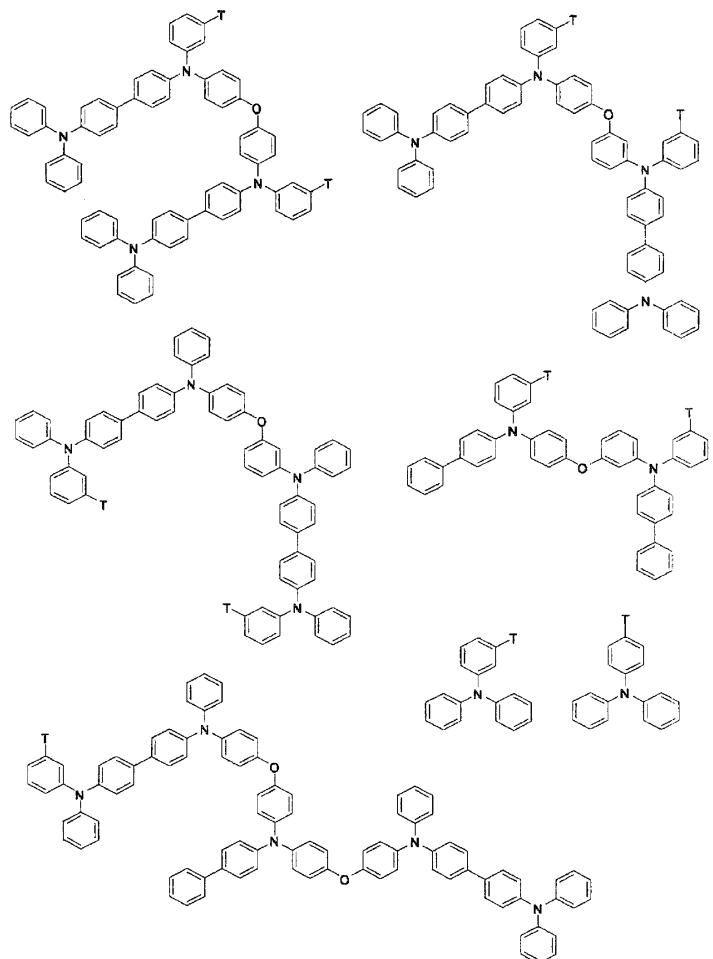
[화학식 17]



[0179]

[0180]

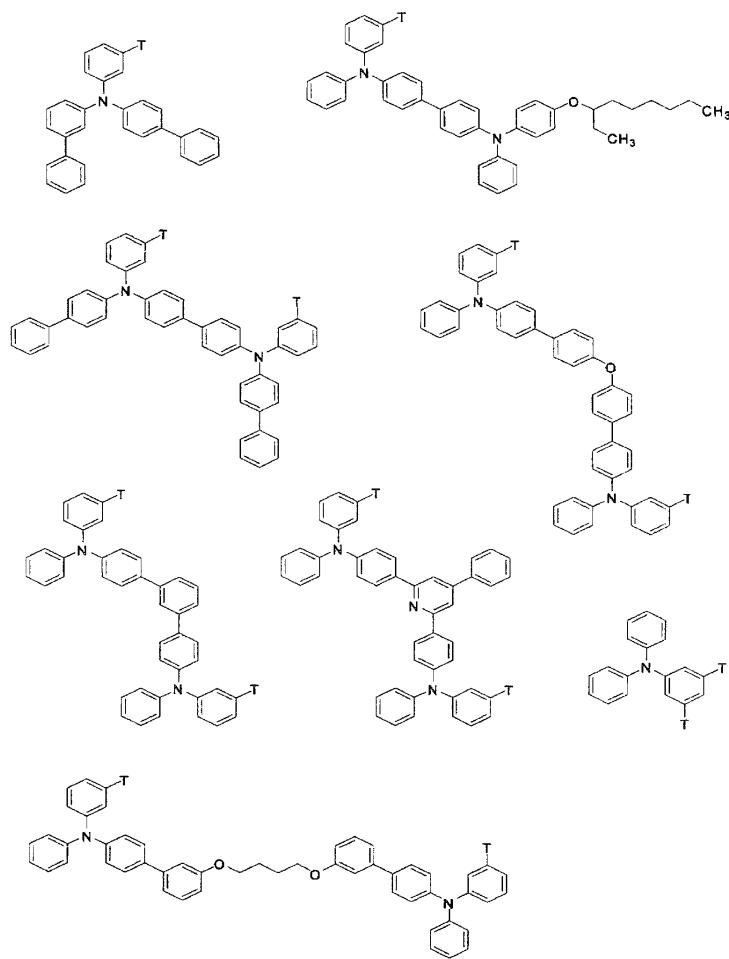
[화학식 18]



[0181]

[0182]

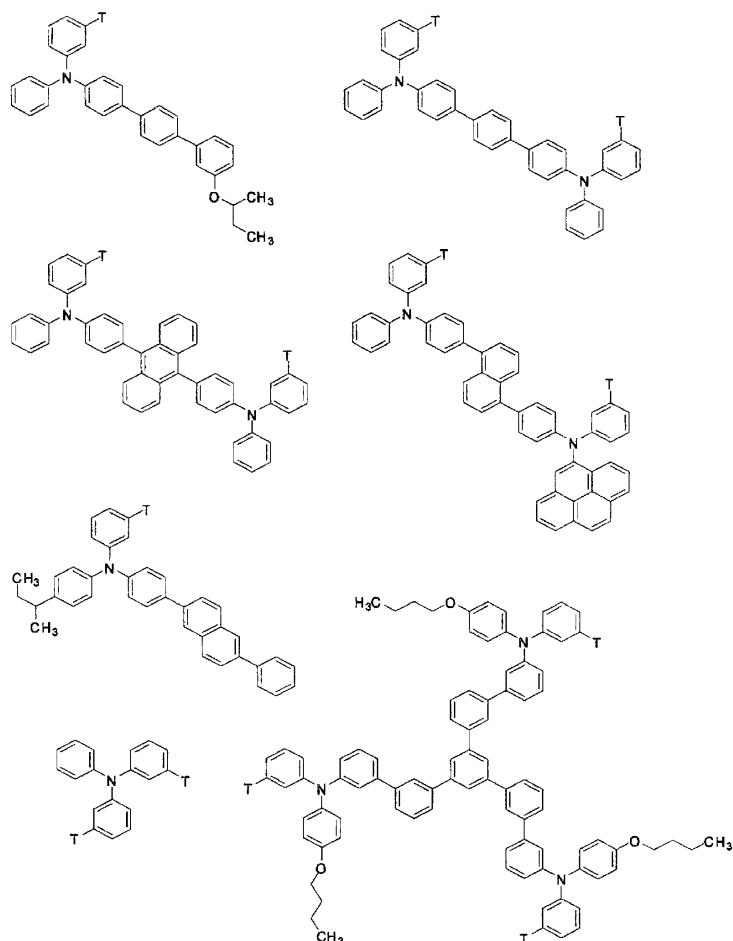
[화학식 19]



[0183]

[0184]

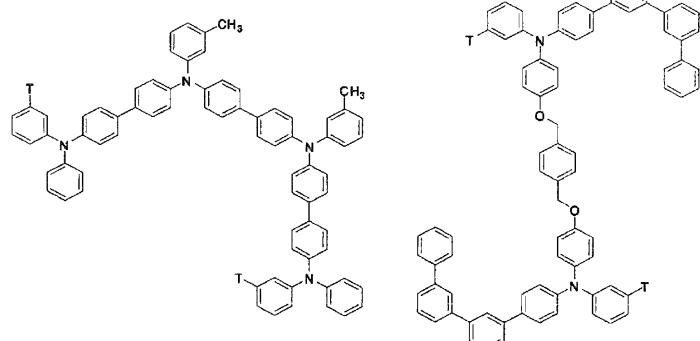
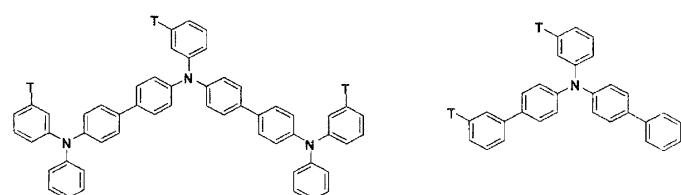
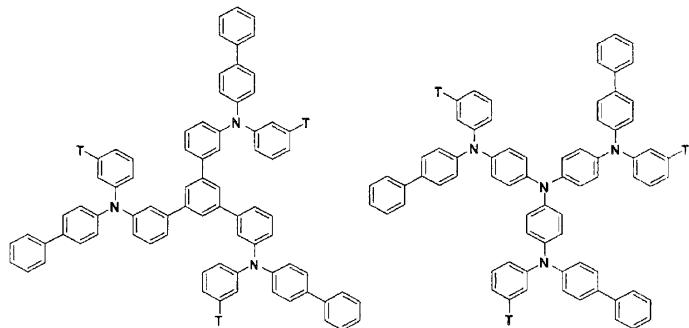
[화학식 20]



[0185]

[0186]

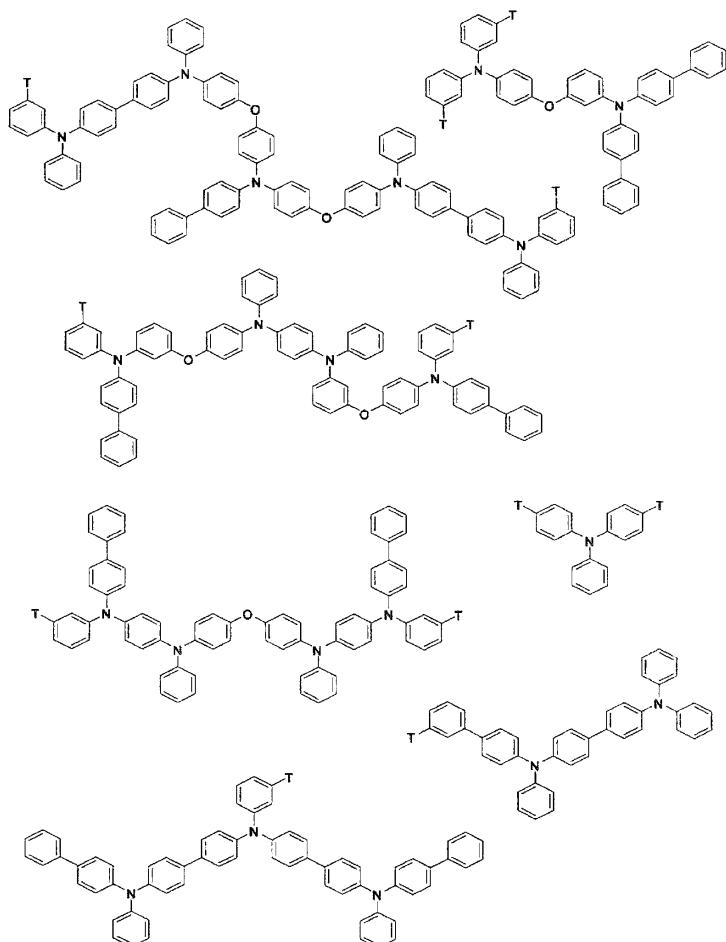
[화학식 21]



[0187]

[0188]

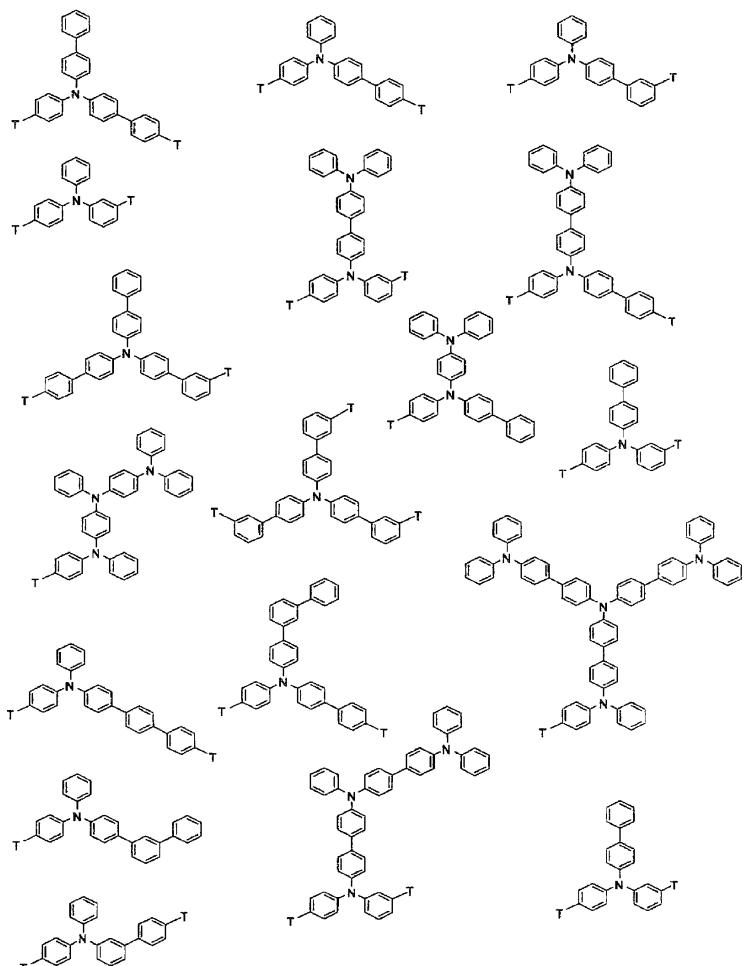
[화학식 22]



[0189]

[0190]

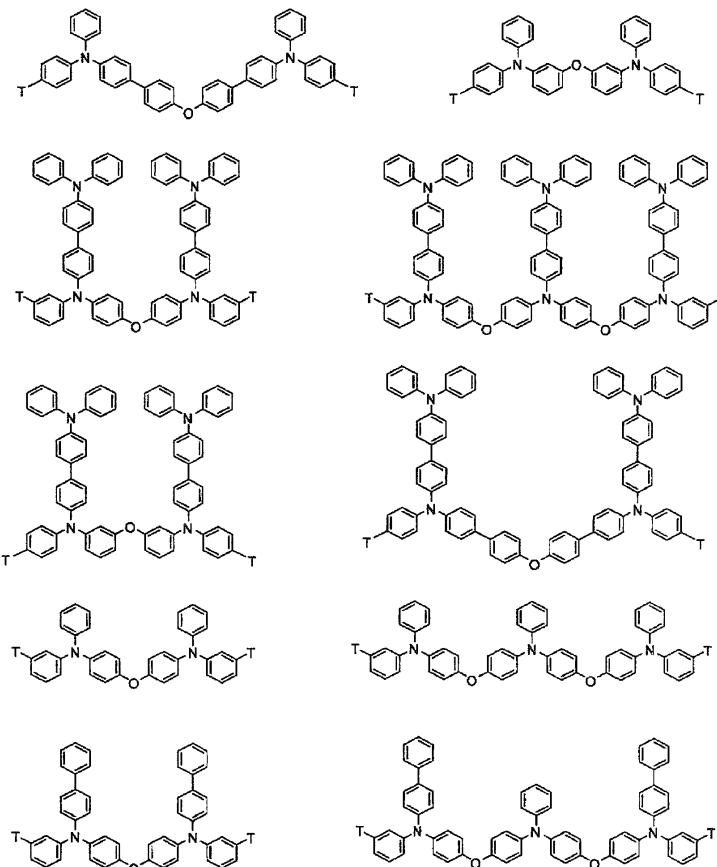
[화학식 23]



[0191]

[0192]

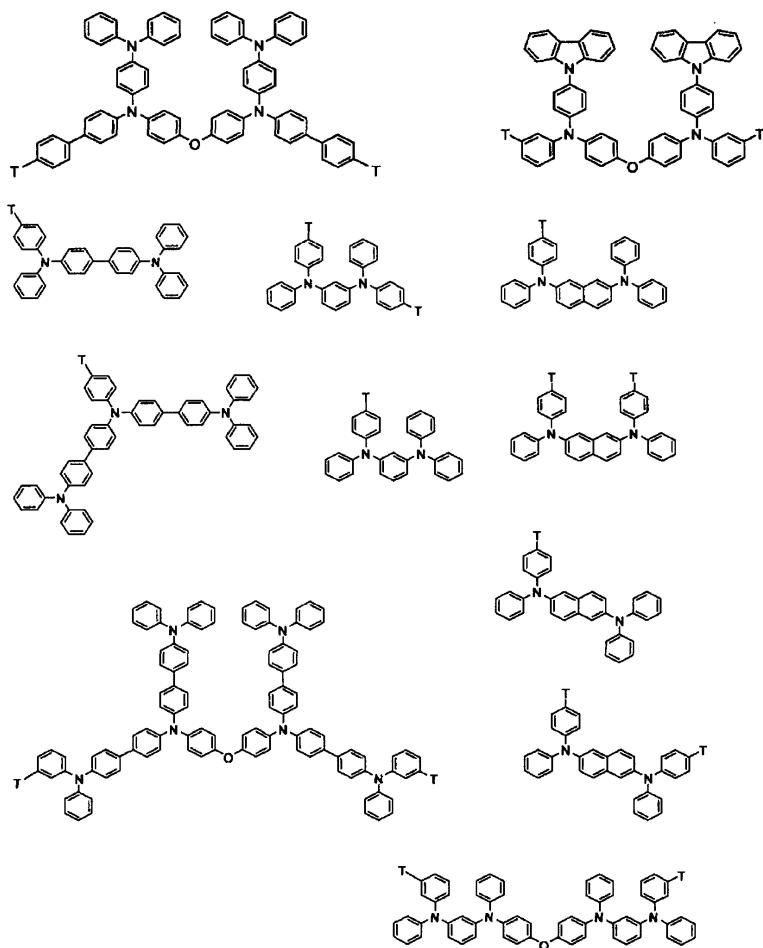
[화학식 24]



[0193]

[0194]

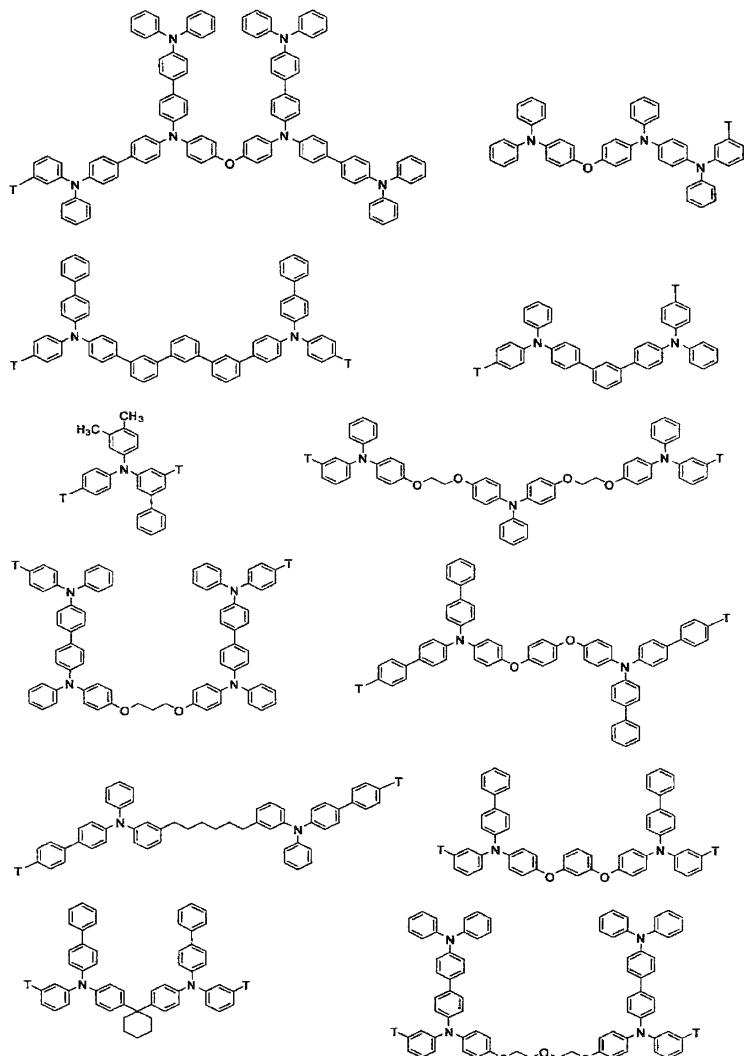
[화학식 25]



[0195]

[0196]

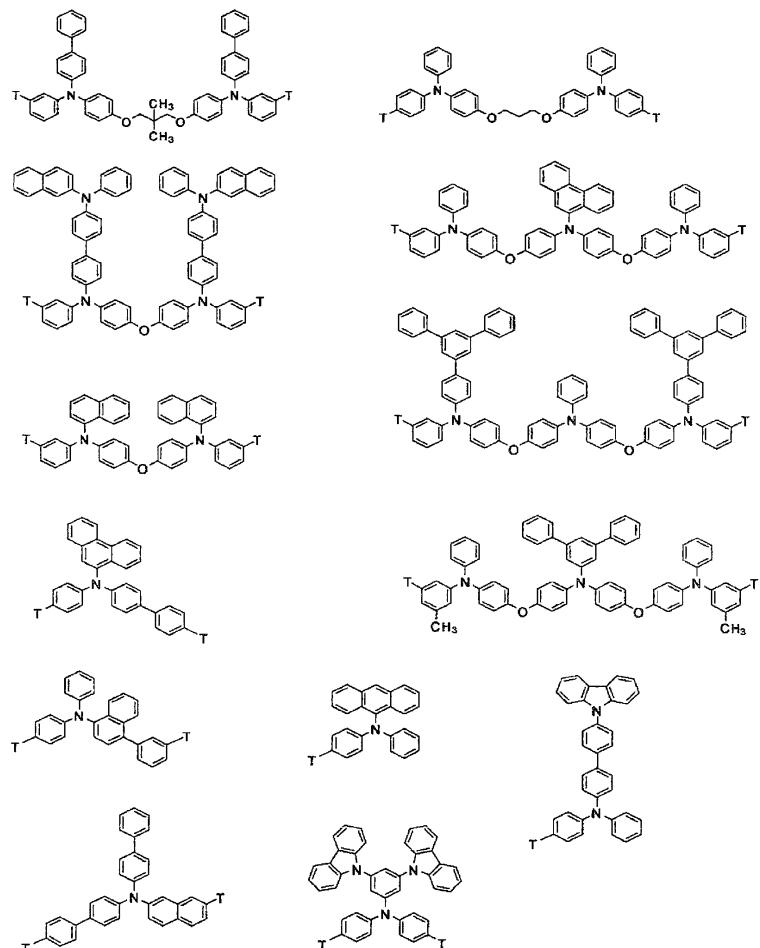
[화학식 26]



[0197]

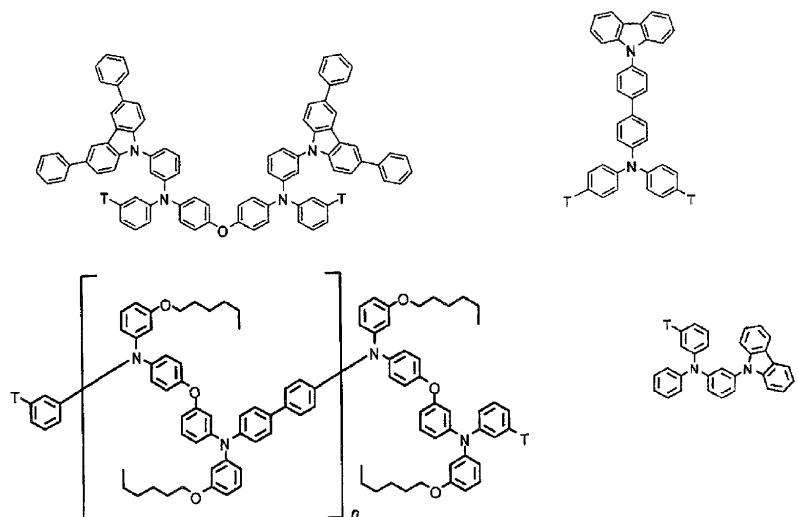
[0198]

[화학식 27]



[0199]

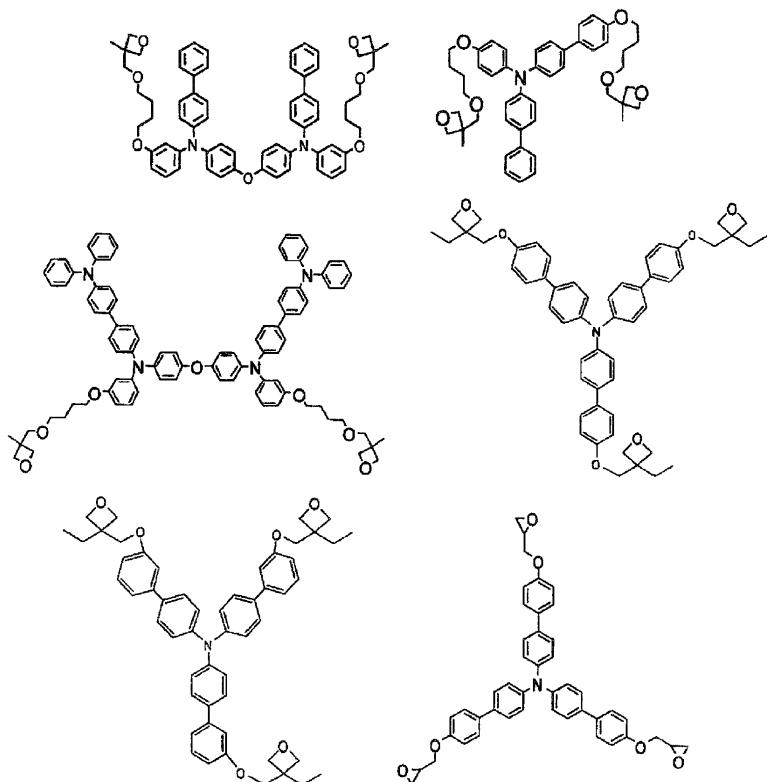
[화학식 28]



[0201]

[0202]

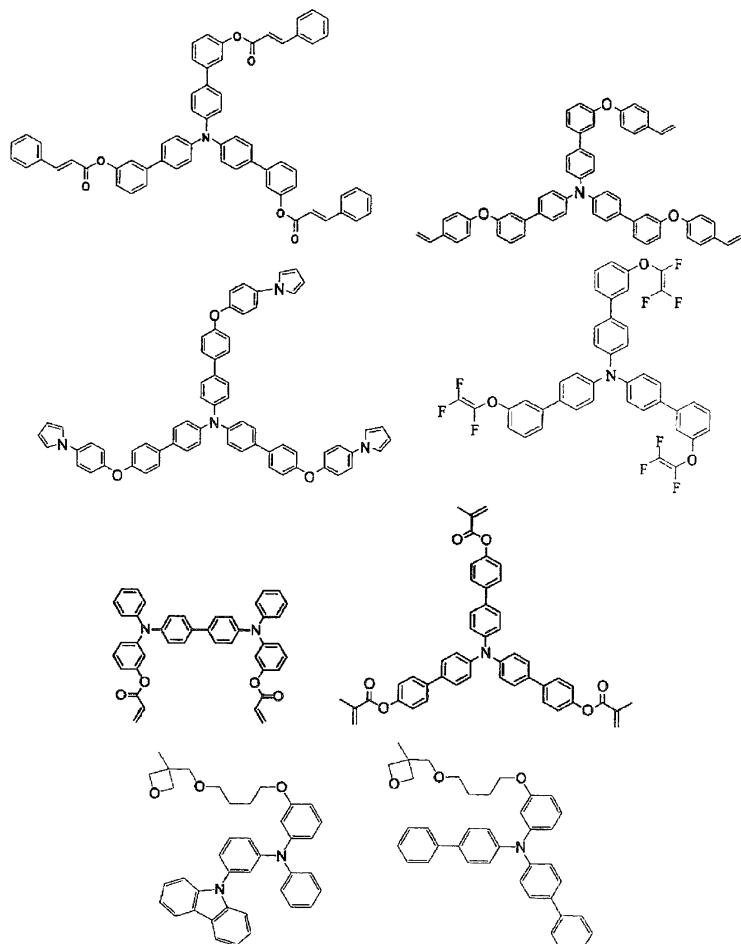
[화학식 29]



[0203]

[0204]

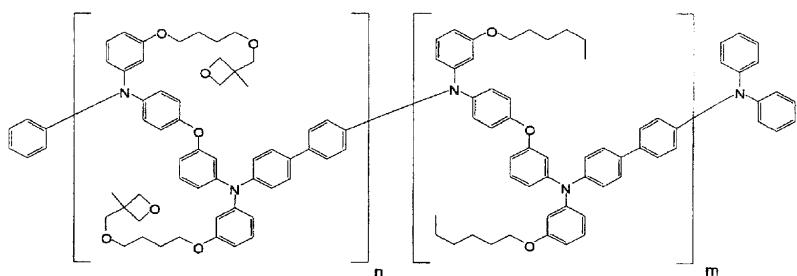
[화학식 30]



[0205]

[0206]

[화학식 31]

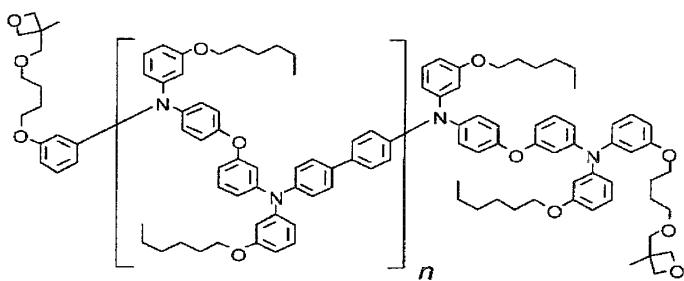


[02071]

[0208]

(상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.9$, $m = 0.1$ 일 것을 들 수 있다.)

[0209] [화학식 32]

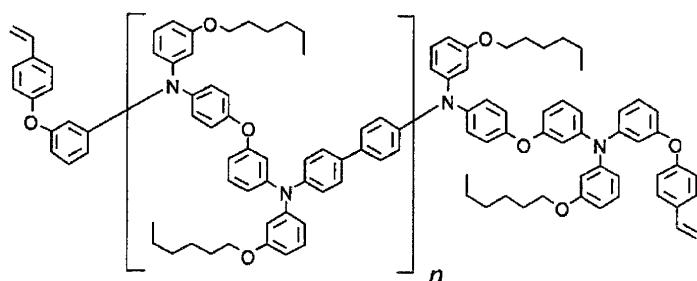


[0210]

[0211]

(상기 식에 있어서, 예를 들어 n 이 약 3 인 것을 들 수 있다.)

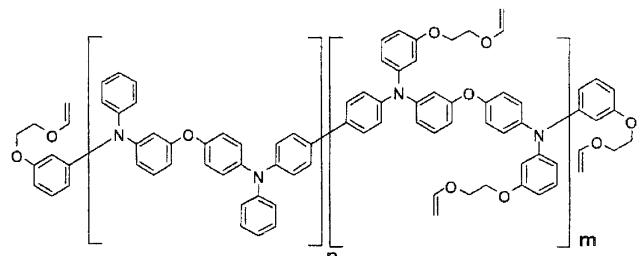
[0212] [화학식 33]



[0213]

[0214] (상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 4$ 인 것을 들 수 있다.)

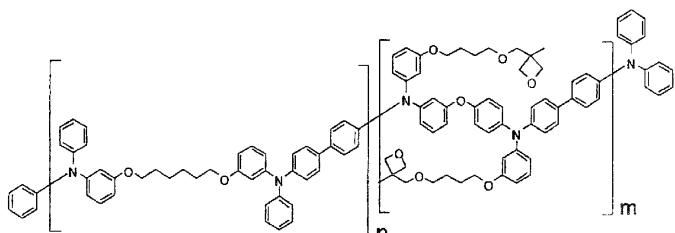
[0215] [화학식 34]



[0216]

[0217] (상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.94$, $m = 0.06$ 인 것을 들 수 있다.)

[0218] [화학식 35]

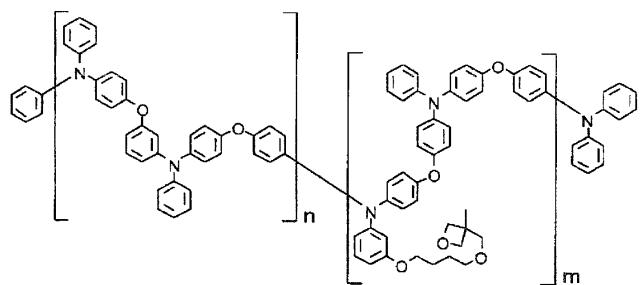


[0219]

[0220] (상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.9$, $m = 0.1$ 인 것을 들 수 있다.)

[0221]

[화학식 36]

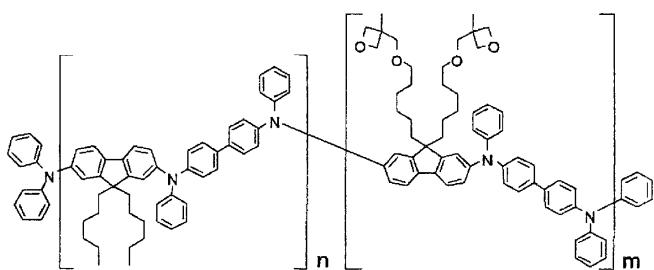


[0222]

(상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.9$, $m = 0.1$ 인 것을 들 수 있다.)

[0223]

[화학식 37]

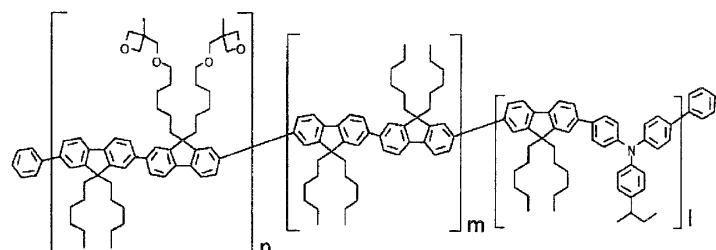


[0224]

(상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.9$, $m = 0.1$ 인 것을 들 수 있다.)

[0225]

[화학식 38]

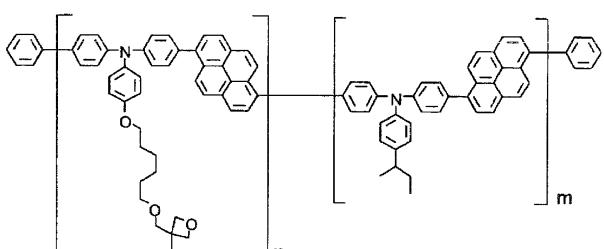


[0226]

(상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.1$, $m = 0.6$, $l = 0.3$ 인 것을 들 수 있다.)

[0227]

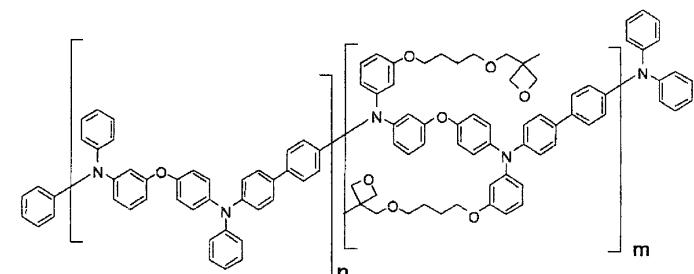
[화학식 39]



[0228]

(상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.1$, $m = 0.9$ 인 것을 들 수 있다.)

[0233]



[0234]

[0235] (상기 식에 있어서, 예를 들어 $n = 0.9$, $m = 0.1$ 인 것을 들 수 있다.)

[0236] {가교성 화합물의 함유량}

[0237] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에는 가교성 화합물을 합계로, 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 통상적으로 50 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하가 함유된다.

[0238] [용매]

[0239] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 통상적으로 추가로 용매를 함유한다. 그 용매는, 가교성 화합물을 용해시키는 것이 바람직하고, 통상적으로, 가교성 화합물을 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상 용해시키는 용매이다.

[0240] 용매로서 구체적으로는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 가교성 화합물을 용해시킬 필요가 있다는 점에서, 바람직하게는 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 펜타플루오로메톡시벤젠, 에틸(펜타플루오로벤조에이트) 등의 방향족 화합물 ; 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등의 할로겐 함유 용매 ; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 등의 지방족 에테르, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페네톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 트리플루오로메톡시아니솔, 3-(트리플루오로메틸)아니솔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등의 에테르계 용매 ; 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 락트산 에틸, 락트산 n-부틸 등의 지방족 에스테르 ; 아세트산 폐닐, 프로피온산 폐닐, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 이소프로필, 벤조산 프로필, 벤조산 n-부틸 등의 에스테르계 용매 등의 유기 용매를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0241] 또한, 유기 디바이스용 조성물에 함유되는 용매로서 전술한 용매 이외에도, 필요에 따라, 각종 다른 용매를 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 다른 용매로는 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 ; 디메틸су 폴사이드 등이 있다.

[0242] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 함유되는 용매의 조성물 중의 농도는, 통상적으로 10 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 보다 바람직하게는 80 중량% 이상이다.

[0243] 또한, 수분은 유기 전계 발광 소자의 성능 열화, 그 중에서도 특히 연속 구동시의 휘도 저하를 촉진시킬 가능성 이 있다는 것이 널리 알려져 있어, 도막 중에 잔류하는 수분을 가능한 한 저감시키기 위해, 이들의 용매 중에서도, 25°C에 있어서의 물의 용해도가 1 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1 중량% 이하인 용매가 보다 바람직하다. 또한, 용매로서 20°C에 있어서의 표면 장력이 40dyn/cm 미만, 바람직하게는 36dyn/cm 이하, 보다 바람직하게는 33dyn/cm 이하인 용매를 들 수 있다. 용매로는 또한, 25°C에 있어서의 증기압이 10mmHg 이하, 바람직하게는 5mmHg 이하이고, 통상적으로 0.1mmHg 이상의 용매를 들 수 있다. 이와 같은 용매를 사용함으로써, 유기 전계 발광 소자를 습식 막 형성법에 의해 제조하는 프로세스에 바람직하고, 또한, 가교성 화합물의 성질에 적합한 조성물을 조제할 수 있다.

[0244] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 함유되는 용매로서 25°C에 있어서의 증기압이 2mmHg 이상, 바람직하게는 3mmHg 이상, 보다 바람직하게는 4mmHg 이상(단, 상한은 바람직하게는 10mmHg 이하이다.)인 용매와, 25°C에 있어서의 증기압이 2mmHg 미만, 바람직하게는 1mmHg 이하, 보다 바람직하게는 0.5mmHg 이하인 용매의 혼합 용매를 들 수 있다.

[첨가제]

[0246] 또한, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 필요에 따라 전자 수용성 화합물이나, 레벨링제나 소포제 등의 도포성 개량제 등의 각종 첨가제, 후술하는 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층의 용해성을 저하시켜, 정공 수송층 상에 다른 층을 도포할 수 있게 하는 가교 반응을 촉진하기 위한 첨가물 등의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

이 경우에는, 용매로는 가교성 화합물과 첨가제의 쌍방을 0.05 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이상 용해시키는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0247] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 사용되는 가교 반응을 촉진하는 첨가물로는 알킬페논 화합물, 아실포스핀 옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심에스테르 화합물, 아조 화합물, 오늄염 등의 중합 개시제나 중합 촉진제, 축합 다고리 탄화수소, 포르피린 화합물, 디아릴케톤 화합물 등의 광증감제 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0248] 또한, 전자 수용성 화합물로는 하기 상세히 기술하는 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층에 함유되는 전자 수용성 화합물로서 후술했으나 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[미반응 가교기량]

[0250] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 전술한 바와 같이, 가교기의 수가 상이한 가교성 화합물을 적어도 2 종 사용하여 가교기의 수를 제어함으로써, 중합 후의 미반응 가교기의 수를 저감시켜, 이로써 구동 안정성의 향상을 도모한다.

[0251] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 이와 같은 가교기의 수의 제어에 의해, 이 유기 디바이스용 조성물을 유리 기판에 건조시킨 후의 두께가 20nm 가 되도록 도포하고, 200°C에서 60 분간 가열 처리하여 가교성 화합물을 중합시켜 얻어지는 막에 대해, 이하의 조건하에서 IR 법에 의해 측정한 미반응 가교기에서 유래하는 반사 흡수 스펙트럼의 피크치가 0.01 이하인 정도로까지, 미반응 가교기의 수를 저감시킬 수 있다.

<IR 측정 방법>

[0253] IR 측정은 액세서리로서 스펙트라테크사 제조 FT85를 장비한 서모일렉트론사 제조 NEXUS670FTIR을 사용하여 측정을 실시한다. 시료면 법선으로부터 85도의 각도에서 적외선을 입사하고, 수은 카드뮴텔루르 검출기 (MCT 검출기 ; 액체 질소 냉각)에 의해 반사 흡수 스펙트럼을 얻는다. 분해능은 4cm^{-1} , 적산 횟수는 1024 회로 한다. 시료의 반사 흡수 스펙트럼은, 시료의 기판으로서 사용하는 ITO 기판에 대해 측정하고, 이것을 백그라운드로 하여 시료의 측정 데이터를 제거함으로써 시료의 반사 흡수 스펙트럼을 얻는다.

[Ⅱ] 고분자막

[0255] 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 가교성 화합물을 중합시킴으로써 고분자막이 얻어진다.

[0256] 통상적으로, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물은 용매를 함유하는 도포액으로서 기판이나 다른 층 위 등에 습식 막 형성법에 의해 막 형성된다. 막 형성법으로는 하지(下地)가 되는 기판이나 다른 층의 성질에 따라, 스판코트법, 스프레이법 등의 도포법이나, 잉크젯법, 스크린법 등의 인쇄법 등, 공지된 습식 막 형성법을 채용할 수 있다.

[0257] 습식 막 형성법을 사용하는 경우, 가교성 화합물 및 필요에 따라 사용되는 기타 성분 (전자 수용성 화합물, 가교 반응을 촉진하는 첨가물이나 도포성 개량제 등)을 적절한 용매에 용해시켜, 상기 유기 디바이스용 조성물을 조제한다. 이 조성물을, 상기의 막 형성법에 의해, 형성하는 층의 하층에 해당하는 층 위에 막 형성, 건조시켜 층을 형성한다. 막 형성 후, 가열 및/또는 활성 에너지선의 조사에 의해, 가교성 화합물이 중합 반응 (가교 반응)을 일으켜, 고분자막이 얻어진다.

[0258] 가열의 수법은 특별히 한정되지 않지만, 예로는 가열 건조, 감압 건조 등을 들 수 있다. 가열 건조의 경우의 조건으로는 통상적으로 120°C 이상, 바람직하게는 400°C 이하로 막 형성된 층을 가열한다. 가열 시간으로는 통상적으로 1 분 이상, 바람직하게는 24 시간 이하이다. 가열 수단으로는 특별히 한정되지 않지만, 형성된 층을 갖는 기판 혹은 적층체를 핫 플레이트 상에 탑재하거나 오븐 내에서 가열하는 등의 수단이 사용된다. 예를 들어, 핫 플레이트 상에서 120°C 이상, 1 분간 이상 가열하는 등의 조건을 사용할 수 있다.

[0259] 활성 에너지선의 조사에 의한 경우에는, 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 할로겐 램프, 적외 램프 등의 자외

· 가시·적외광원을 직접 사용하여 조사하는 방법, 혹은 전술하는 광원을 내장하는 마스크 얼라이너, 컨베이어 형 광조사 장치를 사용하여 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 마그네트론에 의해 발생시킨 마이크로파를 조사하는 장치, 이른바 전자 렌지를 사용하여 조사하는 방법을 들 수 있다. 조사 시간으로는 막의 용해성을 저하시키기 위해 필요한 조건을 설정하는 것이 바람직하지만, 통상적으로 0.1 초 이상, 바람직하게는 10 시간 이하 조사된다.

[0260] 가열 및/또는 활성 에너지선의 조사는 각각 단독, 혹은 조합시켜 실시해도 된다. 조합시키는 경우, 실시하는 순서는 특별히 한정되지 않는다.

[0261] 가열 및/또는 활성 에너지선의 조사는, 실시 후에 층에 함유되는 수분 및/또는 표면에 흡착되는 수분의 양을 저감시키기 위해, 질소 가스 분위기 등의 수분을 함유하지 않는 분위기로 실시하는 것이 바람직하다. 동일한 목적으로 가열 및/또는 활성 에너지선의 조사를 조합시켜 실시하는 경우에는, 적어도 위의 층의 형성 직전의 공정을 질소 가스 분위기 등의 수분을 함유하지 않는 분위기로 실시하는 것이 특히 바람직하다.

[0262] 이와 같이 하여 형성되는 본 발명의 고분자막의 막두께에는 특별히 제한은 없고, 그 용도에 따라 적절히 결정된다.

[III] 유기 전계 발광 소자

[0264] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 기판 상에, 양극, 음극 및 그 양극과 그 음극 사이에 배치된 1 층 또는 2 층 이상의 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 유기층의 적어도 1 층이 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물인 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 조성을 중의 가교성 화합물을 중합시켜 형성된 본 발명의 고분자막으로 이루어지는 층인 것을 특징으로 한다.

[0265] 본 발명의 고분자막으로 이루어지는 층은 하기 상세히 기술하는 정공 수송층인 것이 바람직하고, 그 정공 수송층은 상기 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물인 유기 디바이스용 조성물을 습식 막 형성법에 의해 막 형성하여 형성하는 것이 바람직하다.

[0266] 또한, 그 정공 수송층의 음극측에는, 습식 막 형성법으로 형성되는 발광층을 갖는 것이 바람직하고, 또한 그 정공 수송층의 양극측에는, 습식 막 형성법으로 형성되는 정공 주입층을 갖는 것이 바람직하다.

[0267] 즉, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층 모두가 습식 막 형성법으로 형성되는 것이 바람직하고, 특히 이 습식 막 형성법으로 형성되는 발광층은 분자량 10000 이하의 저분자계 발광 재료를 포함하는 층인 것이 바람직하다.

[0268] 도 1 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 도 1 에 나타내는 유기 전계 발광 소자는 기판 (1) 위에, 양극 (2), 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4), 유기 발광층 (5), 정공 저지층 (6), 전자 수송층 (7), 전자 주입층 (8) 및 음극 (9) 을 이 순서대로 적층하여 구성된다. 이 구성의 경우, 통상적으로는 정공 수송층 (4) 이 상기 서술한 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 막 형성한 후, 중합하여 얻어지는 층에 해당하게 된다.

[1] 기판

[0270] 기판 (1) 은 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것으로서, 석영이나 유리판, 금속판이나 금속박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 특히, 유리판이나, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지판이 바람직하다. 합성 수지 기판을 사용하는 경우에는, 가스배리어성에 유의 할 필요가 있다. 기판의 가스배리어성이 지나치게 작으면, 기판을 통과한 바깥 공기에 의해 유기 전계 발광 소자가 열화되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다. 이 때문에, 합성 수지 기판의 적어도 편면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성하여 가스배리어성을 확보하는 방법도 바람직한 방법 중 하나이다.

[2] 양극

[0272] 양극 (2) 은, 후술하는 유기 발광층측의 층 (정공 주입층 (3) 또는 유기 발광층 (5) 등) 으로의 정공 주입의 역할을 달성하는 것이다. 이 양극 (2) 은, 통상적으로, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 금속 산화물, 요오드화 구리 등의 할로겐화 금속, 카본 블랙, 혹은, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다. 양극 (2) 의 형성은 통상적으로, 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의해 실시되는 경우가 많다. 또한, 은 등의 금속 미립자, 요오드화 구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자, 도전성 고분자 미분말 등의 경우에는, 적당

한 바인더 수지 용액에 분산되어, 기판 (1) 상에 도포함으로써 양극 (2) 을 형성할 수도 있다. 또한, 도전성 고분자의 경우에는, 전해 중합에 의해 직접 기판 (1) 상에 박막을 형성하거나 기판 (1) 상에 도전성 고분자를 도포하여 양극 (2) 을 형성할 수도 있다 (Applied Physics Letters, 1992년, Vol.60, pp.2711 참조). 양극 (2) 은 상이한 물질로 적층하여 형성할 수도 있다.

[0273] 양극 (2) 의 두께는, 필요로 하는 투명성에 따라 상이하다. 투명성이 필요해지는 경우에는, 가시광의 투과율을 통상적으로 60% 이상, 바람직하게는 80% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 이 경우, 두께는 통상적으로 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 또한, 통상적으로 1000nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하의 범위이다. 불투명하고 양호한 경우, 양극 (2) 은 기판 (1) 과 동일해도 된다. 또한, 나아가서는 상기의 양극 (2) 위에 상이한 도전 재료를 적층할 수도 있다.

[0274] 또한, 양극에 부착된 불순물을 제거하고, 이온화 포텐셜을 조정하여 정공 주입성을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 양극 표면을 자외선 (UV)/오존 처리하거나 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마 처리하는 것이 바람직하다.

또한, 정공 주입의 효율을 더욱 향상시키고, 또한, 유기층 전체의 양극에 대한 부착력을 개선시키는 목적으로, 정공 주입층 (3) 과 양극 (2) 사이에 공지된 양극 버퍼층을 삽입해도 된다.

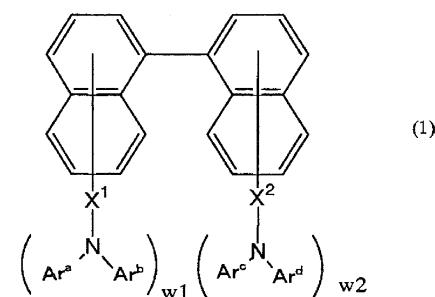
[0275] [3] 정공 주입층

[0276] 정공 주입층 (3) 은 양극 (2) 에서부터 유기 발광층 (5) 으로 정공을 수송하는 층이다. 통상적으로는 이 정공 주입층 (3) 이 양극 (2) 상에 형성된다. 따라서, 정공 주입층 (3) 은 바람직하게는 정공 주입성 화합물 및 전자 수용성 화합물을 함유하여 구성되는 것이 된다. 또한, 정공 주입층 (3) 은 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0277] 정공 주입층 (3) 을 양극 (2) 상에 형성하는 수법으로는 습식 막 형성법, 진공 증착법을 들 수 있는데, 상기 서술한 바와 같이, 균질이고 결함이 없는 박막을 용이하게 얻을 수 있다는 점이나, 형성을 위한 시간을 단축시킬 수 있다는 점에서, 습식 막 형성법이 바람직하다. 또한, 양극 (2) 으로서 일반적으로 사용되는 ITO (인듐·주석 산화물) 는, 그 표면이 10nm 정도인 표면 거칠기 (Ra) 를 갖는 것에 추가로, 국소적으로 돌기를 갖는 경우가 많아, 단락 결함을 일으키기 쉽다는 과제가 있었다. 양극 (2) 위의 정공 주입층 (3) 을 습식 막 형성법에 의해 형성하는 것은, 진공 증착법으로 형성하는 경우와 비교하여, 양극 (2) 표면의 요철에서 기인하는 소자 결함의 발생을 저감시킨다는 이점도 갖는다.

[0278] 정공 주입성 화합물로서의 방향족 아민 화합물로는 트리아릴아민 구조를 포함하는 화합물이 바람직하여, 종래 유기 전계 발광 소자에 있어서의 정공 주입층의 형성 재료로서 이용되어 온 화합물 중에서 적절하게 선택해도 된다. 방향족 아민 화합물로서 예를 들어, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 비나프탈렌계 화합물을 들 수 있다.

[0279] [화학식 41]



[0280]

[0281] 일반식 (1) 중, $Ar^a \sim Ar^d$ 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 5 또는 6 원 고리의 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리의 단고리기 또는 축합 고리기이며, Ar^a 와 Ar^b , Ar^c 와 Ar^d 는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. $w1$ 및 $w2$ 는 각각 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, $w1 + w2 \geq 1$ 이다. X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 직접 결합 또는 2 가의 연결기를 나타낸다. 또한, 일반식 (1) 중의 나프탈렌 고리는, $-(X^1 N Ar^a Ar^b)$ 및 $-(X^2 N Ar^c Ar^d)$ 에 추가로, 임의의 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0282] 일반식 (1) 중 $\text{Ar}^a \sim \text{Ar}^d$ 의 치환기를 가지고 있어도 되는 5 또는 6 원 고리의 방향족 탄화수소 고리 또는 방향족 복소 고리의 단고리기 또는 축합 고리기로는 각각 독립적으로, 예를 들어 5 또는 6 원 고리의 단고리 또는 2 ~ 3 축합 고리이며, 구체적으로는 페닐기, 나프틸기, 안트릴기 등의 방향족 탄화수소 고리에서 유래하는 기; 피리딜기, 티에닐기 등의 방향족 복소 고리에서 유래하는 기를 들 수 있다. 이들은 모두 치환기를 가지고 있어도 된다.

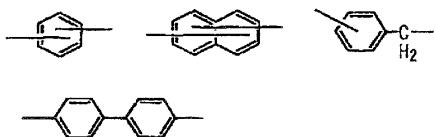
[0283] $\text{Ar}^a \sim \text{Ar}^d$ 를 갖는 경우가 있는 치환기로는 $\text{Ar}^e \sim \text{Ar}^l$ 이 갖는 경우가 있는 치환기로서 후술하는 것 및 아릴아미노기 (즉, 후술하는 $-(\text{NAr}^e \text{Ar}^f)$, $-(\text{NAr}^g \text{Ar}^h)$ 에 상당한다) 를 들 수 있다.

[0284] 또한, Ar^a 와 Ar^b 및/또는 Ar^c 와 Ar^d 는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 이 경우, 형성하는 고리의 구체예로는 각각 치환기를 갖는 경우가 있는 카르바졸 고리, 페녹사진 고리, 이미노스틸벤 고리, 페노티아진 고리, 아크리돈 고리, 아크리딘 고리, 이미노디벤질 고리 등을 들 수 있다. 그 중에서도 카르바졸 고리가 바람직하다.

[0285] 일반식 (1) 에 있어서, W_1 및 W_2 는 각각 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, $W_1 + W_2 \geq 1$ 이다. 특히 바람직한 것은 $W_1 = 1$ 또한 $W_2 = 1$ 이다. 또한, W_1 및/또는 W_2 가 2 이상인 경우의 아릴아미노기는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0286] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 직접 결합 또는 2 가의 연결기를 나타낸다. 2 가의 연결기로는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어, 하기에 나타내는 것 등을 들 수 있다. X^1 및 X^2 로서 직접 결합이 특히 바람직하다.

[화학식 42]

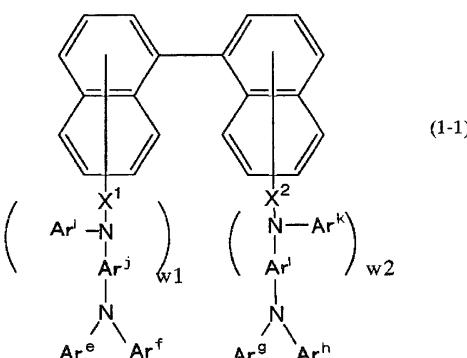


[0287]

[0289] 일반식 (1) 에 있어서의 나프탈렌 고리는, $-(X^1 \text{NAr}^a \text{Ar}^b)$ 및 $-(X^2 \text{NAr}^c \text{Ar}^d)$ 에 추가로, 임의의 위치에 임의의 치환기를 1 개 또는 2 개 이상 가지고 있어도 된다. 이와 같은 치환기로서 바람직한 것은, 할로겐 원자, 수산기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 알콕시카르보닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 치환기이다. 이들 중, 알킬기가 특히 바람직하다.

[0290] 일반식 (1) 로 나타내는 비나프틸계 화합물로서 하기 일반식 (1-1) 로 나타내는 바와 같이 Ar^a 및 Ar^c 가 추가로 각각 아릴아미노기로 치환된 비나프틸계 화합물이 바람직하다.

[화학식 43]



[0292]

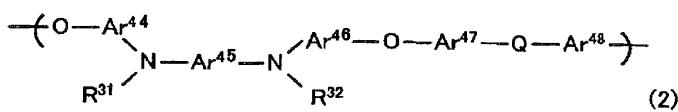
[0293] (일반식 (1-1) 중 $\text{Ar}^e \sim \text{Ar}^l$ 은 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 5 또는 6 원 고리의 방향족 탄

화수소 고리 또는 방향족 복소 고리의 단고리기 또는 축합 고리기를 나타내고, Ar^e 와 Ar^f , Ar^g 와 Ar^h 는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. W1 및 W2 는 일반식 (1) 에서의 것과 동일한 의미이다. X^1 및 X^2 는 일반식 (1) 에서의 것과 동일한 의미이다.)

[0294] 일반식 (1-1) 중의 나프탈렌 고리는, 나프탈렌 고리에 각각 결합된 아릴아미노기를 포함하는 치환기 $-(\text{X}^1\text{NAr}^i\text{Ar}^j\text{NAr}^f\text{Ar}^e)$ 및 $-(\text{X}^2\text{NAr}^k\text{Ar}^l\text{NAr}^g\text{Ar}^h)$ 에 추가로, 임의의 치환기를 가지고 있어도 된다. 또한, 이들의 치환기 $-(\text{X}^1\text{NAr}^i\text{Ar}^j\text{NAr}^f\text{Ar}^e)$ 및 $-(\text{X}^2\text{NAr}^k\text{Ar}^l\text{NAr}^g\text{Ar}^h)$ 는 나프탈렌 고리의 어느 치환 위치에 치환기를 가지고 있어도 된다. 그 중에서도, 일반식 (1-1) 에 있어서의 나프탈렌 고리의 각각 4-위치, 4'-위치에 치환된 비나프탈계 화합물이 보다 바람직하다.

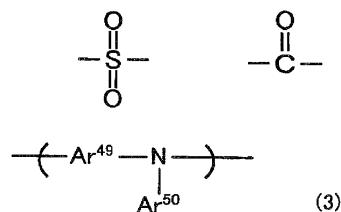
[0295] 또한, 정공 주입성 화합물로서 사용하는 분자 중에 정공 수송 부위를 갖는 고분자 화합물로는 예를 들어 방향족 3 급 아미노기를 구성 단위로서 주골격에 포함하는 고분자 화합물을 들 수 있다. 구체예로서 이하의 일반식 (2) 로 나타내는 구조를 반복 단위로서 갖는 정공 주입성 화합물을 들 수 있다.

[0296] [화학식 44]



[0297] [0298] (식 (2) 중, $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 고리기를 나타내고, $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{32}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1 가의 방향족 고리기를 나타내고, Q 는 직접 결합, 또는 하기의 연결기에서 선택된다. 또한, 「방향족 고리기」란, 「방향족 탄화수소 고리에서 유래하는 기」 및 「방향족 복소 고리에서 유래하는 기」의 양방을 포함한다.)

[0299] [화학식 45]



[0300]

[0301] (식 (3) 중 Ar^{49} 는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 고리기를 나타내고, Ar^{50} 은 치환기를 가지고 있어도 되는 1 가의 방향족 고리기를 나타낸다.)

[0302] 일반식 (2) 에 있어서 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리에서 유래하는 기 또는 비페닐기이며, 바람직하게는 벤젠 고리에서 유래하는 기이다. 상기 치환기로는 할로겐 원자 ; 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬 또는 분기의 알킬기 ; 비닐기 등의 알케닐기 ; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등의 탄소수 2 ~ 7 의 직사슬 또는 분기의 알콕시카르보닐기 ; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬 또는 분기의 알콕시기 ; 폐녹시기, 벤질옥시기 등의 탄소수 6 ~ 12 의 아릴옥시기 ; 디에틸아미노기, 디이소프로필아미노기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬 사슬을 갖는 디알킬아미노기 등을 들 수 있다. 이들 중, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 메틸기를 들 수 있다. $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 이 모두 비치환의 방향족 고리기인 경우가 가장 바람직하다.

[0303] R^{31} 및 R^{32} 로서 바람직하게는 각각 독립적으로, 치환기를 갖는 경우가 있는 폐닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리딜기, 트리아질기, 피라질기, 퀴녹살릴기, 티에닐기, 또는 비페닐기이고, 바람직하게는 폐닐기, 나프틸기 또는 비페닐기이며, 보다 바람직하게는 폐닐기이다. 그 치환기로는 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 에 있어서의 방향족 고리를 가질 수

있는 기로서, 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있다.

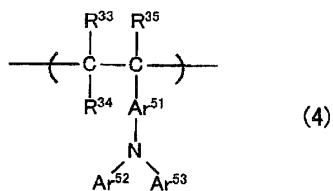
[0304] 일반식 (3)에 있어서, Ar⁴⁹는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 고리기, 바람직하게는 정공 수송성 면에서는 방향족 탄화수소 고리기이며, 구체적으로는 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리에서 유래하는 기, 비페닐렌기 및 터페닐렌기 등을 들 수 있다. 또한, 그 치환기로는 Ar⁴⁴ ~ Ar⁴⁸에 있어서의 방향족 고리를 가질 수 있는 기로서 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있다. 이들 중, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3의 알킬기를 들 수 있고, 특히 바람직하게는 메틸기를 들 수 있다.

[0305] Ar⁵⁰은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기, 바람직하게는 정공 수송성 면에서는 방향족 탄화수소 고리기이며, 구체적으로는 치환기를 갖는 경우가 있는 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리딜기, 트리아질기, 피라질기, 퀴논살릴기, 티에닐기 및 비페닐기 등을 들 수 있다. 그 치환기로는 일반식 (2)의 Ar⁴⁴ ~ Ar⁴⁸에 있어서의 방향족 고리를 가질 수 있는 기로서 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0306] 일반식 (3)에 있어서 Ar⁴⁹ 및 Ar⁵⁰이 모두 비치환의 방향족 고리기인 경우가 가장 바람직하다.

[0307] 방향족 3급 아미노기를 측사슬로서 포함하는 정공 주입성 화합물로는 예를 들어, 이하의 일반식 (4) 및 (5)로 나타내는 구조를 갖는 반복 단위로서 갖는 화합물을 들 수 있다.

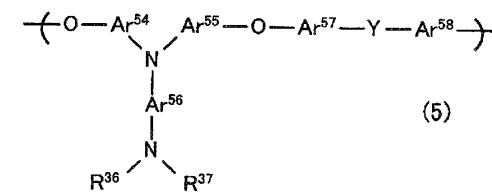
[화학식 46]



[0309]

[0310] (식 (4) 중, Ar⁵¹은 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 고리기를 나타내고, Ar⁵² ~ Ar⁵³은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1 가의 방향족 고리기를 나타내고, R³³ ~ R³⁵는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 1 가의 방향족 고리기를 나타낸다.)

[0311]



[0312]

[0313] (식 (5) 중, Ar⁵⁴ ~ Ar⁵⁸은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 방향족 고리기를 나타내고, R³⁶ 및 R³⁷은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 고리기를 나타내고, Y는 직접 결합, 또는 하기의 연결기에서 선택된다.)

[0314]

[화학식 47]



[0315]

[0316] 일반식 (4)에 있어서 Ar⁵¹은 바람직하게는 각각 치환기를 가지고 있어도 되는 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리에서 유래하는 기, 비페닐렌기이며, 또한, 치환기로는 예를 들어, 전술한 일반식 (2)의 Ar⁴⁴ ~

Ar^{48} 에 있어서의 방향족 고리를 가질 수 있는 기로서 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있고, 바람직한 기도 동일하다.

[0317] Ar^{52} 및 Ar^{53} 으로서 바람직하게는 각각 독립적으로 폐닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리딜기, 트리아질기, 피라질기, 퀴녹살릴기, 티에닐기 및 비페닐기를 들 수 있고, 이들은 치환기를 갖는 경우가 있다. 그 치환기로는 예를 들어, 일반식 (2)의 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 에 있어서의 방향족 고리를 가질 수 있는 기로서 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있고, 바람직한 기도 동일하다.

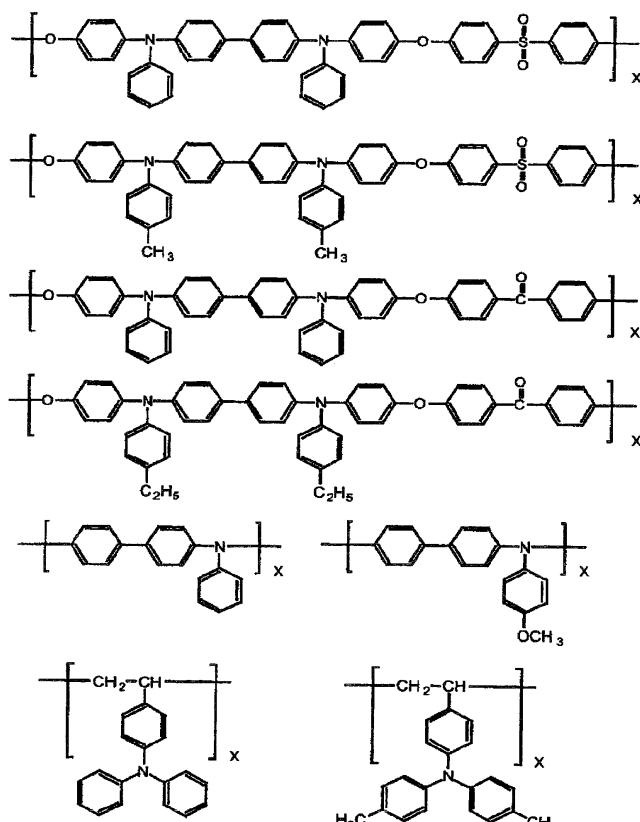
[0318] $\text{R}^{33} \sim \text{R}^{35}$ 는 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소 원자; 할로겐 원자 부틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 6의 직사슬 또는 분기의 알킬기; 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 6의 직사슬 또는 분기의 알콕시기; 폐닐기; 또는 톨릴기이다.

[0319] 일반식 (5)에 있어서, $\text{Ar}^{54} \sim \text{Ar}^{58}$ 은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환기를 갖는 경우가 있는 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리에서 유래하는 기, 비페닐렌기이며, 바람직하게는 벤젠 고리에서 유래하는 기이다. 그 치환기로는 일반식 (2)의 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 에 있어서의 방향족 고리를 가질 수 있는 기로서 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있고, 바람직한 기도 동일하다.

[0320] R^{36} 및 R^{37} 은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환기를 갖는 경우가 있는 폐닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피리딜기, 트리아질기, 피라질기, 퀴녹살릴기, 티에닐기, 또는 비페닐기이다. 그 치환기로는 일반식 (2)의 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ 에 있어서의 방향족 고리를 가질 수 있는 기로서 전술한 기와 동일한 기를 들 수 있고, 바람직한 기도 동일하다.

[0321] 일반식 (2) ~ (5)로 나타내는 구조 중 바람직한 예를 이하에 나타내지만, 전혀 이들에 한정되지 않는다.

[화학식 49]



[0323]

[0324] 분자 중에 정공 수송 부위를 갖는 고분자 화합물인 정공 주입성 화합물은 일반식 (2) ~ (5) 중 어느 것으로 나타내는 구조의 호모폴리머인 것이 가장 바람직하지만, 다른 임의의 모노머와의 공중합체 (코폴리머) 이어도 된다. 공중합체인 경우, 일반식 (2) ~ (5)로 나타내는 구성을 단위를 50 몰% 이상, 특히 70 몰% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 고분자 화합물인 정공 주입성 재료는, 하나의 화합물 중에 일반식 (2) ~ (5)로 나타내는 구조를 복수 종 함유하고 있어도 된다. 또한, 일반식 (2) ~ (5)로 나타내는 구조를 포함하는 화합물을, 복수 종 병용하여 사용해도 된다. 일반식 (2) ~ (5) 중, 특히 바람직하게는 일반식 (2)로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 호모폴리머이다.

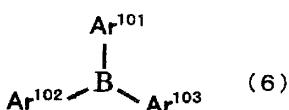
[0325] 고분자 화합물로 이루어지는 정공 주입성 재료로는 추가로 공액계 고분자를 들 수 있다. 이 목적을 위해, 폴리플루오렌, 폴리페롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리파라페닐렌비닐렌이 바람직하다.

[0326] 다음으로, 전자 수용성 화합물에 대해 설명한다.

[0327] 정공 주입층에 함유되는 전자 수용성 화합물로는 예를 들어, 트리아릴 봉소 화합물, 할로겐화 금속, 루이스산, 유기산, 오늄염, 아릴아민과 할로겐화 금속의 염, 아릴아민과 루이스산의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 전자 수용성 화합물은 정공 주입성 재료와 혼합하여 사용되고, 정공 주입성 재료를 산화함으로써 정공 주입층의 도전율을 향상시킬 수 있다.

[0328] 전자 수용성 화합물로서 트리아릴 봉소 화합물로는 하기 일반식 (6)으로 나타낸 봉소 화합물을 들 수 있다. 일반식 (6)으로 나타내는 봉소 화합물은 루이스산인 것이 바람직하다. 또한, 이 봉소 화합물의 전자 친화력은, 통상적으로 4eV 이상, 바람직하게는 5eV 이상이다.

[0329] [화학식 50]



[0330]

[0331] 일반식 (6)에 있어서, 바람직하게는 $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖는 경우가 있는 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 비페닐기 등의 5 또는 6 원 고리의 단고리, 또는 이들이 2 ~ 3 개 축합 및/또는 직접 결합하여 이루어지는 방향족 탄화수소 고리기 ; 혹은 치환기를 갖는 경우가 있는 티에닐기, 피리딜기, 트리아질기, 피라질기, 퀴논살릴기 등의 5 또는 6 원 고리의 단고리, 또는 이들이 2 ~ 3 개 축합 및/또는 직접 결합하여 이루어지는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

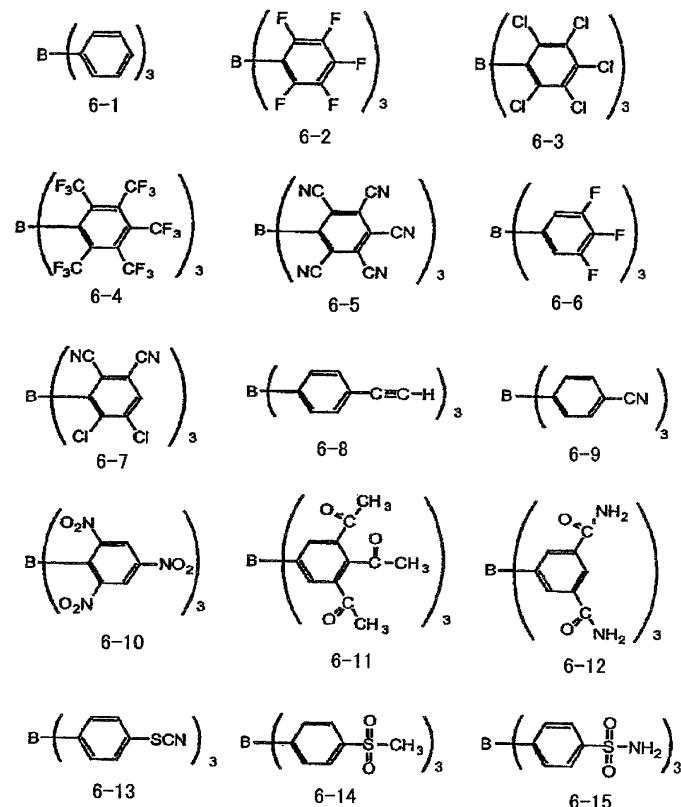
[0332] $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 이 갖는 경우가 있는 치환기로는 예를 들어, 할로겐 원자 ; 알킬기 ; 알케닐기 ; 알콕시카르보닐기 ; 알콕시기 ; 아릴옥시기 ; 아실기 ; 할로알킬기 ; 시아노기 등을 들 수 있다.

[0333] 특히, $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 의 적어도 1 개가 하멧 정수 (σ_m 및/또는 σ_p) 가 정(正)의 값을 나타내는 치환기인 것이 바람직하고, $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 이 모두 하멧 정수 (σ_m 및/또는 σ_p) 가 정의 값을 나타내는 치환기인 것이 특히 바람직하다. 이와 같은, 전자 흡인성의 치환기를 가짐으로써, 이들의 화합물의 전자 수용성이 향상된다. 또한 $\text{Ar}^{101} \sim \text{Ar}^{103}$ 이 모두, 할로겐 원자로 치환된 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기인 것이 더욱 바람직하다.

[0334] 일반식 (6)으로 나타내는 봉소 화합물의 바람직한 구체예를 이하의 6-1 ~ 6-17에 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

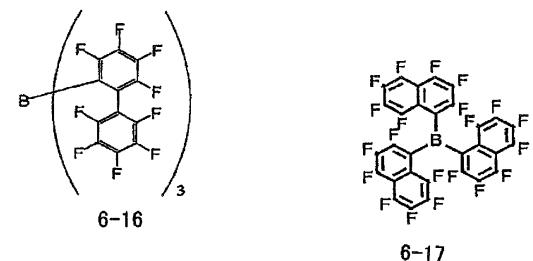
[0335]

[화학식 51]



[0336]

[화학식 52]

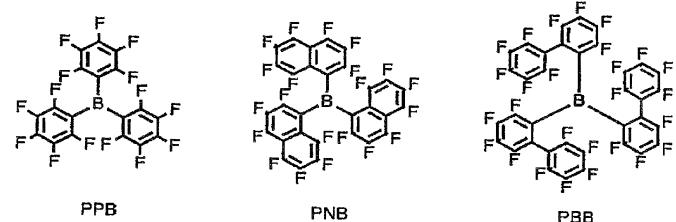


[0338]

이들 중에서, 이하에 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.

[0339]

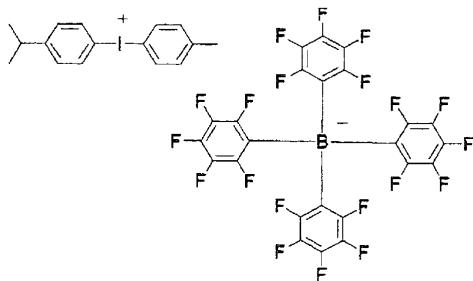
[화학식 53]



[0341]

전자 수용성 화합물로서 오늄염으로는 WO2005/089024 호에 기재된 것을 들 수 있고, 그 적합예도 동일하지만, 특히 바람직하게는 이하의 화합물이다.

[0343]



[0344]

정공 주입층 (3) 의 막두께는 통상적으로 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 또한, 통상적으로 1000nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하의 범위이다.

또한, 정공 주입층 (3) 에 있어서의 전자 수용성 화합물의 정공 주입성 화합물에 대한 함유량은, 통상적으로 0.1 몰% 이상, 바람직하게는 1 몰% 이상이다. 단, 통상적으로 100 몰% 이하, 바람직하게는 40 몰% 이하이다.

[0347] [4] 정공 수송층

정공 수송층 (4) 은, 양극 (2), 정공 주입층 (3) 의 순서대로 주입된 정공을 유기 발광층 (5) 에 주입하는 기능을 가짐과 함께, 발광층 (5) 으로부터 전자가 양극 (2) 층에 주입되는 것에 의한 발광 효율의 저하를 억제하는 기능을 갖는다.

이 기능을 발현하기 위해, 정공 수송층 (4) 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물인 유기 디바이스용 조성물에 의해 형성된 층인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 고분자막은 정공 수송층으로서 사용되는 것이 바람직하다.

정공 수송층은, 상기 본 발명의 고분자막의 설명에 기재된 방법으로 형성된다.

그 막두께는 통상적으로 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 또한, 통상적으로 1000nm 이하, 바람직하게는 500nm 이하의 범위이다.

[0352] [5] 유기 발광층

정공 수송층 (4) 위에는, 통상적으로 유기 발광층 (5) 이 형성된다. 유기 발광층 (5) 은 전계가 주어진 전극간에 있어서, 양극 (2) 으로부터 정공 주입층 (3) 및 정공 수송층 (4) 을 통해 주입된 정공과, 음극 (9) 으로부터 전자 주입층 (7), 정공 저지층 (6) 을 통해 주입된 전자의 재결합에 의해 여기되어, 주된 발광원이 되는 층이다.

유기 발광층 (5) 은, 적어도, 발광의 성질을 갖는 재료 (발광 재료) 를 함유함과 함께, 바람직하게는 정공 수송의 성질을 갖는 재료 (정공 수송성 화합물), 혹은, 전자 수송의 성질을 갖는 재료 (전자 수송성 화합물) 를 함유한다. 또한, 유기 발광층 (5) 은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 된다. 이들의 재료로는 후술하는 바와 같이 습식 막 형성법으로 유기 발광층 (5) 을 형성하는 관점에서, 모두 저분자계의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

발광 재료로는 임의의 공지된 재료를 적용할 수 있다. 예를 들어, 형광 발광 재료이어도 되고, 인광 발광 재료이어도 되지만, 내부 양자 효율의 관점에서, 바람직하게는 인광 발광 재료이다.

또한, 용제에 대한 용해성을 향상시키는 목적으로, 발광 재료 분자의 대칭성이나 강성을 저하시키거나 혹은 알킬기 등의 친유성 치환기를 도입하거나 하는 것도 중요하다.

청색 발광을 주는 형광 색소로는 폐릴렌, 퍼렌, 안트라센, 쿠마린, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 녹색 형광 색소로는 퀴나크리돈 유도체, 쿠마린 유도체 등을 들 수 있다. 황색 형광 색소로는 루브렌, 폐리미돈 유도체 등을 들 수 있다. 적색 형광 색소로는 DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 계 화합물, 벤조페란 유도체, 로다민 유도체, 벤조티옥산텐 유도체, 아자벤조티옥산텐 등을 들 수 있다.

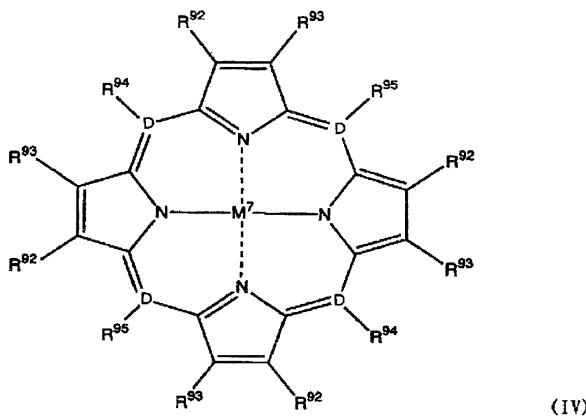
[0358] 인광 발광 재료로는 예를 들어, 장주기형 주기표 (이하, 특별히 설명이 없는 한 「주기표」라고 하는 경우에는, 장주기형 주기표를 가리키는 것으로 한다.) 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 바람직하게는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 등을 들 수 있다. 이들의 유기 금속 착물을 들 수 있다.

[0359] 인광성 유기 금속 착물에 함유되는 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 바람직하게는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 등을 들 수 있다. 이들의 유기 금속 착물로서 바람직하게는 하기 식 (III) 또는 식 (IV)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0360] $ML_{(q-j)}L'_j$ (III)

[0361] (식 (III) 중, M 은 금속을 나타내고, q 는 상기 금속의 가수(價數)를 나타낸다. 또한, L 및 L' 는 2 쪽 배위자를 나타낸다. j 는 0, 1 또는 2의 수를 나타낸다.)

[0362] [화학식 55]



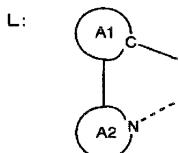
[0363] [0364] (식 (IV) 중, M^7 은 금속을 나타내고, D 는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타낸다. $R^{92} \sim R^{95}$ 는 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 단, D 가 질소 원자인 경우에는 R^{94} 및 R^{95} 는 없다.)

[0365] 이하, 먼저, 식 (III)으로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.

[0366] 식 (III) 중, M 은 임의의 금속을 나타내고, 바람직한 것의 구체예로는 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속을 들 수 있다.

[0367] 또한, 식 (III) 중, 2 쪽 배위자 L 은 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다.

[0368] [화학식 56]



[0369] [0370] (상기 L의 부분 구조에 있어서, 고리 A1은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0371] 그 방향족 탄화수소기로는 5 또는 6 원 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리를 들 수 있다. 구체예로는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리에서 유래하는 1 가의 기 등을 들 수 있다.

[0372] 그 방향족 복소 고리기로는 5 또는 6 원 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리를 들 수 있다. 구체예로는 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아

졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 푸로피롤 고리, 푸로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리에서 유래하는 1 가의 기 등을 들 수 있다.

[0373] 또한, 상기 L'의 부분 구조에 있어서, 고리 A2는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

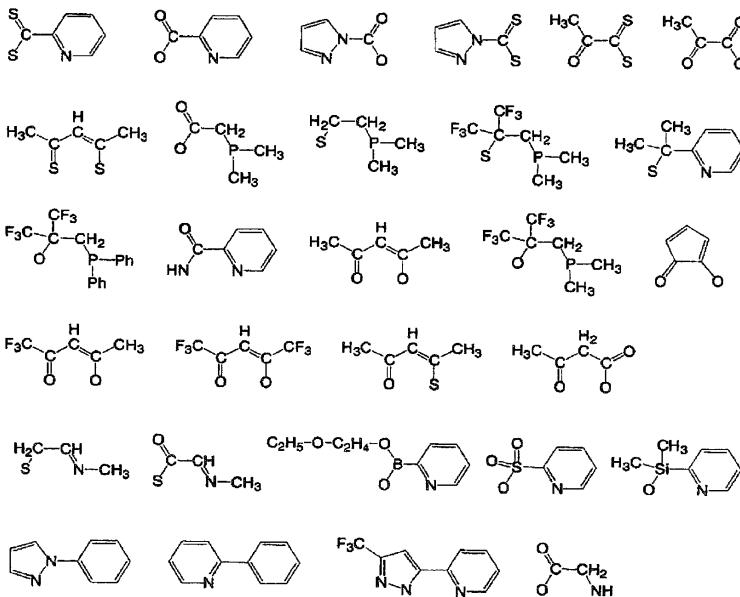
[0374] 그 질소 함유 방향족 복소 고리기는 5 또는 6 원 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리에서 유래하는 기를 들 수 있다. 구체예로는 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 푸로피롤 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리에서 유래하는 1 가의 기 등을 들 수 있다.

[0375] 고리 A1 또는 고리 A2가 각각 가지고 있어도 되는 치환기의 예로는 할로겐 원자 ; 알킬기 ; 알케닐기 ; 알콕시 카르보닐기 ; 알콕시기 ; 아릴옥시기 ; 디알킬아미노기 ; 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아실기 ; 할로알킬기 ; 시아노기 ; 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0376] 또한, 식 (III) 중, 2 좌 배위자 L'는 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다. 단, 이하의 식에 있어서, 「Ph」는 페닐기를 나타낸다.

[화학식 57]

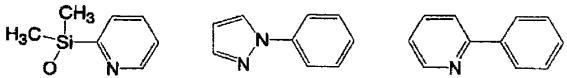
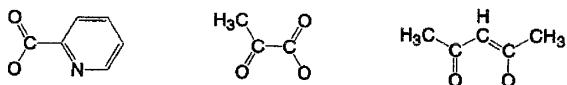
L' :



[0378]

[0379] 그 중에서도, L'로는 착물의 안정성 관점에서, 이하에 예시된 배위자가 바람직하다.

[0380] [화학식 58]

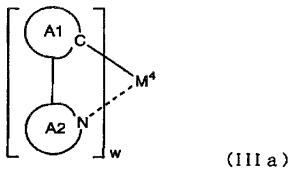


[0381]

[0382]

식 (III) 으로 나타내는 화합물로서 더욱 바람직하게는 하기 식 (IIIa), (IIIb), (IIIc) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

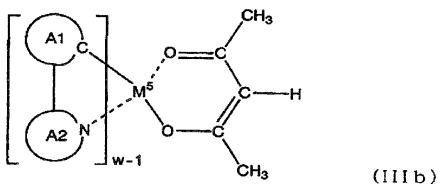
[0383] [화학식 59]



[0384]

(식 (IIIa) 중, M^4 는 M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는 상기 금속의 가수를 나타내고, 고리 $A1$ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 고리 $A2$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

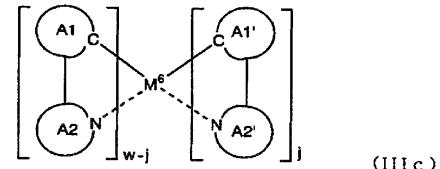
[0386] [화학식 60]



[0387]

(식 (IIIb) 중, M^5 는 M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는 상기 금속의 가수를 나타내고, 고리 $A1$ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, 고리 $A2$ 는 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0389] [화학식 61]



[0390]

(식 (IIIc) 중, M^6 은 M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는 상기 금속의 가수를 나타내고, j 는 0, 1 또는 2 를 나타내고, 고리 $A1$ 및 고리 $A1'$ 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타내고, 고리 $A2$ 및 고리 $A2'$ 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 질소 함유 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0392]

상기 식 (IIIa), (IIIb), (IIIc) 에 있어서, 고리 $A1$ 및 고리 $A1'$ 의 바람직한 예로는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 티에닐기, 푸릴기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0393]

상기 식 (IIIa) ~ (IIIc)에 있어서, 고리 A2 및 고리 A2'의 바람직한 예로는 피리딜기, 피리미딜기, 피라질기, 트리아질기, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴녹살릴기, 페난트리딜기 등을 들 수 있다.

[0394]

상기 식 (IIIa) ~ (IIIc)로 나타내는 화합물이 가지고 있어도 되는 치환기로는 할로겐 원자; 알킬기; 알케닐기; 알콕시카르보닐기; 알콕시기; 아릴옥시기; 디알킬아미노기; 디아릴아미노기; 카르바졸릴기; 아실기; 할로알킬기; 시아노기 등을 들 수 있다.

[0395]

또한, 이들 치환기는 서로 연결되어 고리를 형성해도 된다. 구체예로는 고리 A1이 갖는 치환기와 고리 A2가 갖는 치환기가 결합되거나, 또는, 고리 A1'가 갖는 치환기와 고리 A2'가 갖는 치환기가 결합되거나 하여, 하나의 축합 고리를 형성해도 된다. 이와 같은 축합 고리로는 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

[0396]

그 중에서도, 고리 A1, 고리 A1', 고리 A2 및 고리 A2'의 치환기로서, 보다 바람직하게는 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 시아노기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 디아릴아미노기, 카르바졸릴기를 들 수 있다.

[0397]

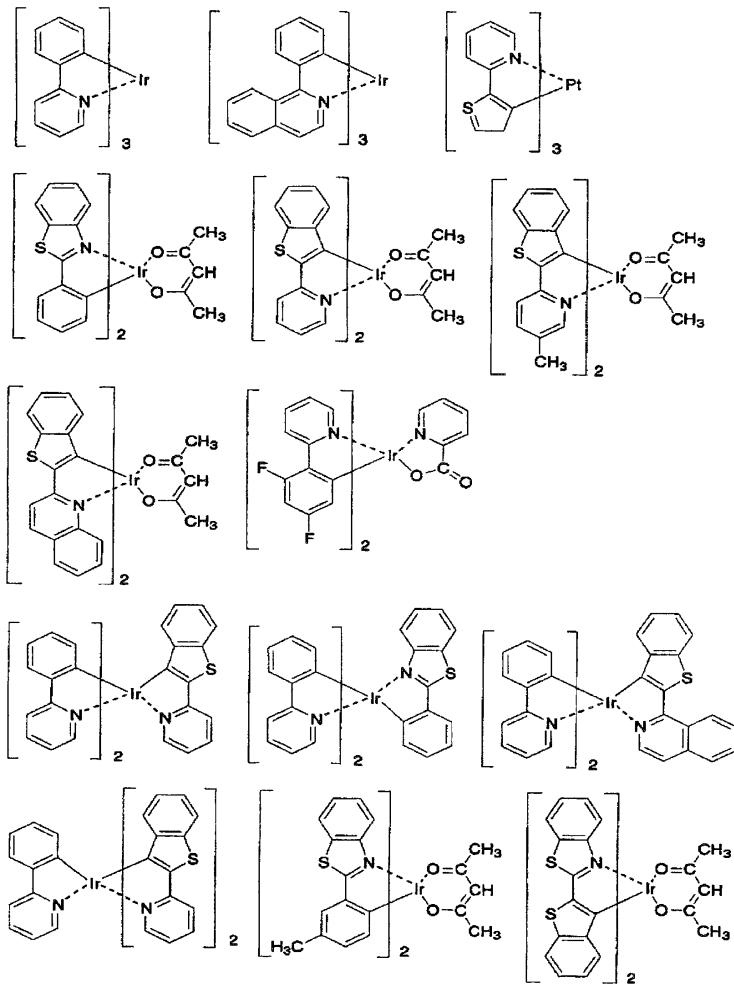
또한, 식 (IIIa) ~ (IIIc)에 있어서의 $M^4 \sim M^6$ 의 바람직한 예로는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있다.

[0398]

상기 식 (III) 및 (IIIa) ~ (IIIc)로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0399]

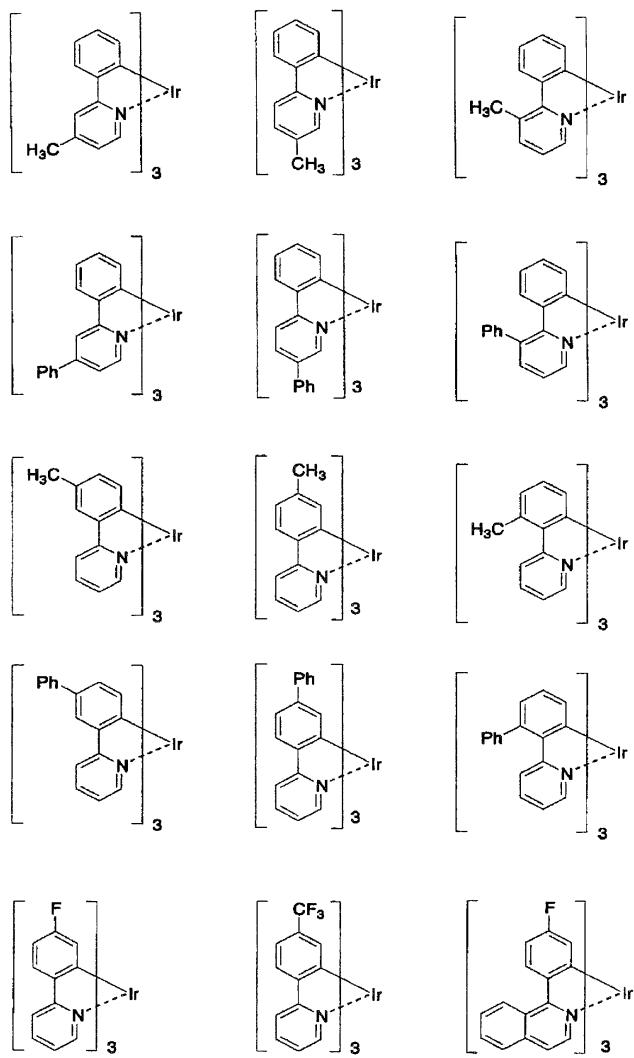
[화학식 62]



[0400]

[0401]

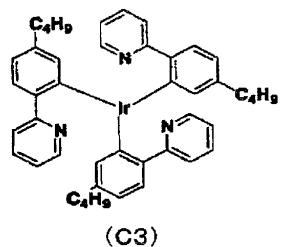
[화학식 63]



[0402]

[0403]

[화학식 64]



[0404]

[0405]

상기 식 (III) 으로 나타내는 유기 금속 착물 중에서도, 특히, 배위자 L 및/또는 L' 로서 2-아릴피리딘계 배위자, 즉, 2-아릴피리딘, 이것에 임의의 치환기가 결합된 것 및, 이것에 임의의 기가 축합되어 이루어지는 것을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0406]

또한, 국제 특허 공개 제2005/019373호 명세서에 기재된 화합물도 발광 재료로서 사용할 수 있다.

[0407]

다음으로, 식 (IV) 로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.

[0408]

식 (IV) 중, M^7 은 금속을 나타낸다. 구체예로는 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는

금을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 백금, 팔라듐 등의 2 가의 금속을 들 수 있다.

[0409] 또한, 식 (IV)에 있어서, R^{92} 및 R^{93} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 수산기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

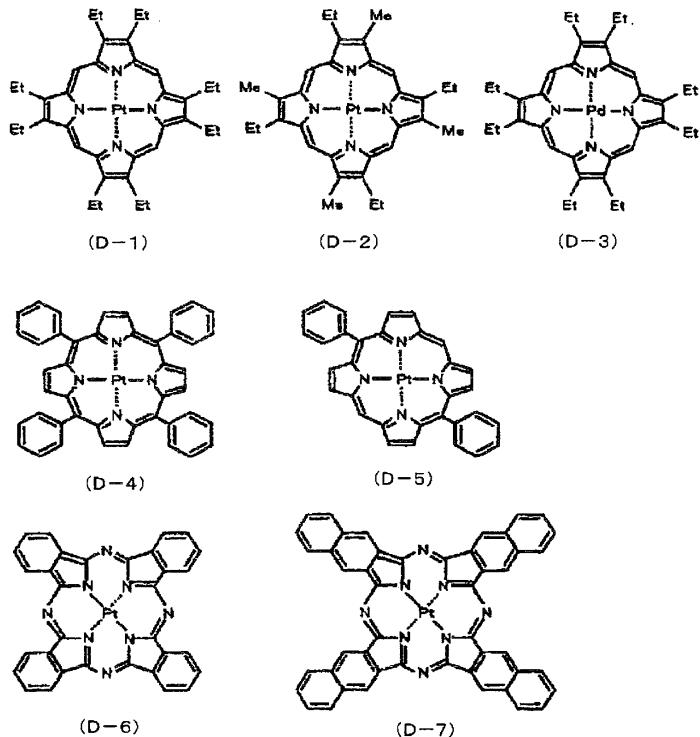
[0410] 또한, D가 탄소 원자인 경우, R^{94} 및 R^{95} 는 각각 독립적으로, R^{92} 및 R^{93} 과 동일한 예시물로 나타내는 치환기를 나타낸다. 또한, D가 질소 원자인 경우에는 R^{94} 및 R^{95} 는 없다.

[0411] 또한, $R^{92} \sim R^{95}$ 는 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기를 갖는 경우, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 임의의 기를 치환기로 할 수 있다.

[0412] 또한, $R^{92} \sim R^{95}$ 중 임의의 2 개 이상의 기가 서로 연결되어 고리를 형성해도 된다.

[0413] 식 (IV)로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예 (D-1 ~ D-7)을 이하에 나타내지만, 하기의 예시물에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 화학식에 있어서, Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0414] [화학식 65]



[0415]

[0416] 본 발명에 있어서, 발광 재료로서 사용하는 화합물의 분자량은 통상적으로 10000 이하, 바람직하게는 5000 이하, 보다 바람직하게는 4000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 이하, 또한, 통상적으로 100 이상, 바람직하게는 200 이상, 보다 바람직하게는 300 이상, 더욱 바람직하게는 400 이상의 범위이다. 분자량이 100 미만이면, 내열성이 현저하게 저하되거나 가스 발생의 원인이 되거나 막을 형성했을 때의 막질의 저하를 초래하거나 혹은 마이그레이션 등에 의한 유기 전계 발광 소자의 모르폴로지 변화를 초래하거나 하기 때문에, 바람직하지 않다.

분자량이 10000 을 초과하면, 유기 화합물의 정제가 곤란해지거나 용매에 용해시킬 때에 시간을 필요로 할 가능성이 높기 때문에 바람직하지 않다.

[0417] 또한, 발광층은 상기에 설명한 각종 발광 재료 중, 어느 1 종을 단독으로 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병유하고 있어도 된다.

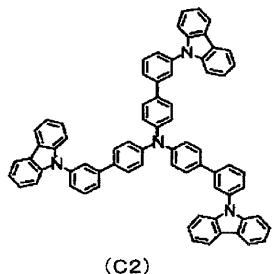
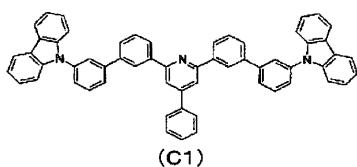
[0418] 저분자계의 정공 수송성 화합물의 예로는 전술한 정공 수송층의 정공 수송성 화합물로서 예시한 각종 화합물 외

예, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는 2 개 이상의 3 급 아민을 함유하고 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4'''-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민 화합물 (Journal of Luminescence, 1997 년, Vol.72-74, pp.985), 트리페닐아민의 4 랑체로 이루어지는 방향족 아민 화합물 (Chemical Communications, 1996 년, pp.2175), 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 스피로 화합물 (Synthetic Metals, 1997 년, Vol.91, pp.209) 등을 들 수 있다.

[0419] 저분자계의 전자 수송성 화합물의 예로는 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸 (BND)이나, 2,5-비스(6'-
(2',2"-비페리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실룰 (PyPySPyPy)이나, 바소페난트롤린 (BPhen)이나, 2,9-디메틸-
4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP, 바소큐프로인), 2-(4-비페닐릴)-5-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸
(tBu-PBD)이나, 4,4'-비스(9-카르바졸)-비페닐 (CBP) 등이 있다.

[0420] 이들 정공 수송성 화합물이나 전자 수송성 화합물은 발광층에 있어서 호스트 재료로서 사용되는 것이 바람직하지만, 호스트 재료로서 구체적으로는 이하와 같은 화합물을 사용할 수 있다.

[0421] [화학식 66]



[0422] [0423] 유기 발광층 (5)의 형성법으로는 습식 막 형성법, 진공 증착법을 들 수 있는데, 상기 서술한 바와 같이, 균질이고 결함이 없는 박막이 용이하게 얻어지는 점이나, 형성을 위한 시간을 단축시킬 수 있다는 점, 나아가서는, 본 발명의 유기 디바이스용 조성물에 의한 정공 수송층 (4)의 불용화의 효과를 향상할 수 있다는 점에서, 습식 막 형성법이 바람직하다. 습식 막 형성법에 의해 유기 발광층 (5)을 형성하는 경우, 상기 서술한 재료를 적절한 용제에 용해시켜 도포 용액을 조제하고, 그것을 상기 서술한 형성 후의 정공 수송층 (4) 위에 도포·막 형성하고, 건조시켜 용제를 제거함으로써 형성한다. 그 형성 방법으로는 상기 정공 수송층의 형성 방법과 동일하다.

[0424] 유기 발광층 (5)의 막두께는 통상적으로 3nm 이상, 바람직하게는 5nm 이상, 또한, 통상적으로 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하의 범위이다.

[0425] [6] 정공 저지층

[0426] 도 1 에서는, 유기 발광층 (5)과 전자 수송층 (7) 사이에, 정공 저지층 (6)이 형성되어 있는데, 정공 저지층 (6)은 이것을 생략해도 된다.

[0427] 정공 저지층 (6)은 유기 발광층 (5) 위에 유기 발광층 (5)의 음극 (9) 측의 계면에 접하도록 적층되지만, 양극 (2)으로부터 이동해 오는 정공이 음극 (9)에 도달하는 것을 저지하는 역할과 음극 (9)으로부터 주입된 전자를 효율적으로 유기 발광층 (5)의 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다.

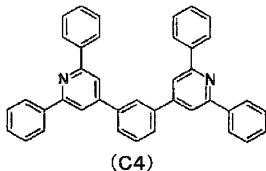
[0428] 정공 저지층 (6)을 구성하는 재료에 요구되는 물성으로는 전자 이동도가 높고 정공 이동도가 낮은 것, 에너지 갭 (HOMO, LUMO 의 차)이 큰 것, 여기 3 중향 준위 (T1)가 높은 것을 들 수 있다.

[0429] 이와 같은 조건을 만족하는 정공 저지 재료로는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토), (페놀라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토), (트리페닐실라놀라토)알루미늄 등의 혼합 배위자 친수, 비스(2-메틸-8-퀴놀라토)알루미늄-

μ -옥소-비스-(2-메틸-8-퀴놀리라토)알루미늄 2 핵 금속 착물, 디스티릴비페닐 유도체 등의 스티릴 화합물 (일본 공개특허공보 평11-242996호), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체 (일본 공개특허공보 평7-41759호), 바소큐프로인 등의 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평10-79297호) 를 들 수 있다. 또한, 국제 공개 제2005-022962호에 기재된 2, 4, 6 위치가 치환된 피리딘 고리를 적어도 1 개 갖는 화합물도, 정공 저지 재료로서 바람직하다.

[0430] 구체적으로는 이하에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0431] [화학식 67]



[0432]

[0433] 정공 저지층 (6) 도, 정공 주입층 (3) 이나 유기 발광층 (5) 과 동일하게, 습식 막 형성법을 사용하여 형성할 수도 있으나, 통상적으로는 진공 증착법에 의해 형성된다. 진공 증착법의 순서의 상세한 것은, 후술하는 전자 주입층 (8) 의 경우와 동일하다.

[0434] 정공 저지층 (6) 의 막두께는 통상적으로 0.5nm 이상, 바람직하게는 1nm 이상, 또한, 통상적으로 100nm 이하, 바람직하게는 50nm 이하이다.

[0435] [7] 전자 수송층

[0436] 전자 수송층 (7) 은 소자의 발광 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 발광층 (5) 과 전자 주입층 (8) 사이에 형성된다.

[0437] 전자 수송층 (7) 은 전계가 주어진 전극간에 있어서 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다. 전자 수송층 (7) 에 사용되는 전자 수송성 화합물로는 음극 (9) 또는 전자 주입층 (8) 으로부터의 전자 주입 효율이 높고, 또한, 높은 전자 이동도를 갖고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물인 것이 필요하다.

[0438] 이와 같은 조건을 만족하는 재료로는 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물 (일본 공개특허공보 소59-194393호), 10-히드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실룰 유도체, 3- 또는 5-히드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸벤젠 (미국 특허 제5,645,948호), 퀴녹살린 화합물 (일본 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n 형 수소화 비정질 탄화 실리콘, n 형 유화 아연, n 형 셀렌화 아연 등을 들 수 있다.

[0439] 전자 수송층 (7) 의 막두께는 통상적으로 하한은 1nm, 바람직하게는 5nm 정도이며, 상한은 통상적으로 300nm, 바람직하게는 100nm 정도이다.

[0440] 전자 수송층 (7) 은, 상기와 동일하게 하여 습식 막 형성법, 혹은 진공 증착법에 의해 정공 저지층 (6) 상에 적층함으로써 형성되지만, 통상적으로는 진공 증착법이 사용된다.

[0441] [8] 전자 주입층

[0442] 전자 주입층 (8) 은 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로, 전자 수송층 (7) 또는 유기 발광층 (5) 에 주입하는 역할을 완수한다.

[0443] 전자 주입을 효율적으로 실시하려면, 전자 주입층 (8) 을 형성하는 재료는 일함수가 낮은 금속이 바람직하다. 예로는 나트륨이나 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨이나 칼슘 등의 알칼리 토금속 등이 사용된다. 그 막두께는 통상적으로 0.1nm 이상, 5nm 이하가 바람직하다.

[0444] 또한, 후술하는 바소페난트롤린 등의 질소 함유 복소 고리 화합물이나 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물로 대표되는 유기 전자 수송 재료에, 나트륨, 칼륨, 세슘, 리튬, 루비듐 등의 알칼리 금속을 도핑함으로써 (일본 공개특허공보 평10-270171호, 일본 공개특허공보 2002-100478호, 일본 공개특허공보 2002-100482호 등에 기재), 전자 주입 · 수송성이 향상되어 우수한 막질을 양립시킬 수 있게 되기 때문에 바람직하다. 이

경우의 막두께는 통상적으로, 5nm 이상, 바람직하게는 10nm 이상, 또한, 통상적으로 200nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하의 범위이다.

[0445] 전자 주입층 (8)은 습식 막 형성법 혹은 진공 증착법에 의해, 유기 발광층 (5) 또는 그 위의 정공 저지층 (6) 상에 적층함으로써 형성된다.

[0446] 습식 막 형성법의 경우의 상세한 것은, 정공 주입층 (3) 및 유기 발광층 (5)의 경우와 동일하다.

[0447] 한편, 진공 증착법의 경우에는, 진공 용기 내에 설치된 도가니 또는 금속 보트에 증착원을 넣고, 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도로까지 배기한 후, 도가니 또는 금속 보트를 가열하여 증발시켜, 도가니 또는 금속 보트와 마주보게 놓여진 기판 상의 유기 발광층 (5), 정공 저지층 (6) 또는 전자 수송층 (7) 상에 전자 주입층 (8)을 형성한다.

[0448] 전자 주입층으로서의 알칼리 금속의 증착은 크롬산 알칼리 금속과 환원제를 닉크롬에 충전한 알칼리 금속 디스펜서를 사용하여 실시한다. 이 디스펜서를 진공 용기 내에서 가열함으로써, 크롬산 알칼리 금속이 환원되어 알칼리 금속이 증발된다. 유기 전자 수송 재료와 알칼리 금속을 공증착하는 경우에는, 유기 전자 수송 재료를 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣고, 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도로까지 배기한 후, 각각의 도가니 및 디스펜서를 동시에 가열하여 도가니 및 디스펜서와 마주보게 놓여진 기판 상에 전자 주입층 (8)을 형성한다.

[0449] 이 때, 전자 주입층 (8)의 막두께 방향에 있어서 균일하게 공(共)증착되지만, 막두께 방향에 있어서 놓도 분포가 있어도 상관없다.

[0450] [9] 음극

[0451] 음극 (9)은, 유기 발광층 (5) 측의 층 (전자 주입층 (8) 또는 유기 발광층 (5) 등)에 전자를 주입하는 역할을 행한다. 음극 (9)의 재료로는 상기의 양극 (2)에 사용되는 재료를 사용할 수 있는데, 효율적으로 전자 주입을 실시하려면, 일함수가 낮은 금속이 바람직하고, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금이 사용된다. 구체예로는 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등의 저일함수 합금 전극을 들 수 있다.

[0452] 음극 (9)의 막두께는 통상적으로 양극 (2)과 동일하다.

[0453] 저일함수 금속으로 이루어지는 음극을 보호하는 목적에서, 그 위에 추가로, 일함수가 높고 대기에 대해 안정적인 금속층을 적층하면, 소자의 안정성이 증가되므로 바람직하다. 이 목적을 위해, 알루미늄, 은, 동, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속이 사용된다.

[0454] [10] 그 외

[0455] 이상으로, 도 1에 나타내는 층 구성의 유기 전계 발광 소자를 중심으로 설명하였으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 그 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 다른 구성을 가지고 있어도 된다. 예를 들어, 그 성능을 손상시키지 않는 이상 양극 (2)과 음극 (9) 사이에, 상기 설명에 있는 층 외에 임의의 층을 가지고 있어도 되고, 또한, 임의의 층이 생략되어 있어도 된다.

[0456] 또한, 본 발명에 있어서는, 정공 수송층 (4)에 본 발명의 유기 디바이스용 조성물을 사용함으로써, 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4) 및 유기 발광층 (5)을 모두 습식 막 형성법에 의해 적층 형성할 수 있다. 이로써, 대면적 디스플레이를 제조할 수 있게 된다.

[0457] 또한, 도 1과는 역의 구조, 즉, 기판 (1) 상에 음극, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 저지층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서대로 적층할 수도 있고, 기술한 바와 같이 적어도 일방이 투명성이 높은 2매의 기판 사이에 본 발명의 유기 전계 발광을 형성할 수도 있다.

[0458] 나아가서는, 도 1에 나타내는 층 구성을 복수단 중첩한 구조 (발광 유닛을 복수 적층시킨 구조)로 할 수도 있다. 그 때에는 단 사이 (발광 유닛 사이)의 계면층 (양극이 ITO, 음극이 Al인 경우에는 그 2층) 대신에, 예를 들어 V_2O_5 등을 전하 발생층 (CGL)으로서 사용하면 단 사이의 장벽이 적어져, 발광 효율·구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다.

[0459] 본 발명은, 유기 전계 발광 소자가 단일 소자, 어레이상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-

Y 매트릭스상으로 배치된 구조의 어느 것에나 적용할 수 있다.

도면

도면1

