(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098374
(43) 공개일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) *C08G 61/02* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5052 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7021594
(22) 출원일자(국제) 2016년11월24일
심사청구일자 2018년07월26일
(85) 번역문제출일자 2018년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/084757
(87) 국제공개번호 WO 2017/134905
국제공개일자 2017년08월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-019476 2016년02월04일 일본(JP)

(71) 출원인
히타치가세이가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
사노, 아키히로
일본 1008280 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 6반 6고 가부시끼가이샤 히타치세이사꾸쇼 내
우에다, 슌스케
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
후뉴, 시게아키
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

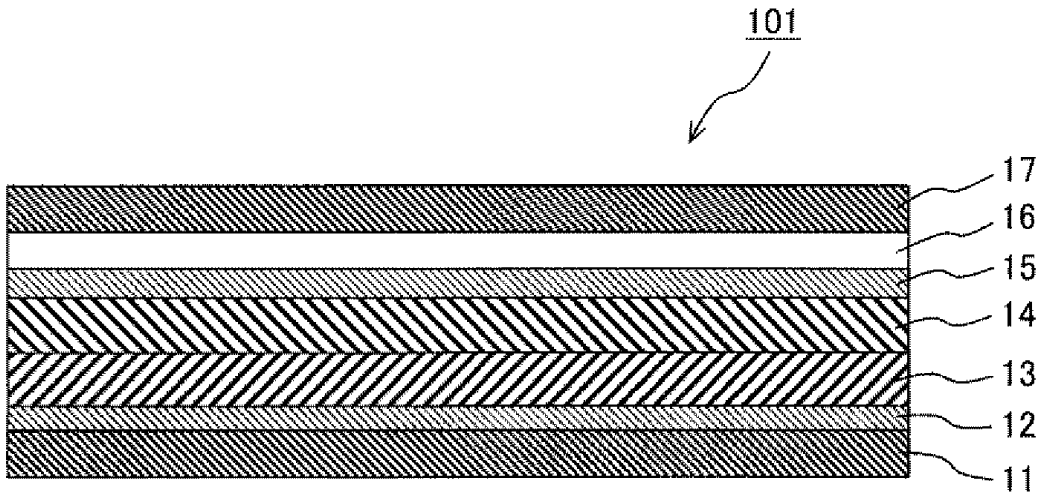
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유기 발광 소자**

(57) 요 약

양극과, 정공 수송층과, 발광층과, 음극을 구비하며, 정공 수송층은 양극과 발광층 사이에 배치되고, 정공 수송층은 이온 중합 개시제와 경화 수지를 포함하고, 경화 수지는 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프되어 발생한 정공 캐리어를 갖고, 정공 수송층은 오믹 전도성을 나타내는, 유기 발광 소자를 사용한다. 이에 의해, 유기 발광 소자의 발광 효율을 높이고, 또한 수명 특성을 향상시킨다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 61/12 (2013.01)
C08G 61/124 (2013.01)
H01L 51/0035 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극과, 정공 수송층과, 발광층과, 음극을 구비하며,

상기 정공 수송층은 상기 양극과 상기 발광층 사이에 배치되고,

상기 정공 수송층은 이온 중합 개시제와 경화 수지를 포함하고,

상기 경화 수지는 상기 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프되어 발생한 정공 캐리어를 갖고,

상기 정공 수송층은 오믹 전도성을 나타내는, 유기 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 정공 수송층의 전류 밀도 j(A/㎡)는 하기 부등식 (1)을 만족시키는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

$$\frac{j\varepsilon\varepsilon_0}{\mu(en_0)^2} < \frac{d}{20} \qquad \cdots \quad (1)$$

(식 중, ε은 상기 정공 수송층의 비유전율이고, ε_0은 진공의 유전율 8.85×10^{-12}[F/m]이고, μ는 상기 정공 수송층의 정공의 이동도(㎡/V/sec)이고, e는 전기소량이고, n_0은 상기 정공 수송층의 정공 밀도(개/㎥)이고, d는 상기 정공 수송층의 막 두께(m)이다.)

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 정공 수송층의 전류 밀도 j(A/㎡)는 하기 부등식 (2)를 만족시키는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

$$\frac{j\varepsilon\varepsilon_0}{\mu(en_0)^2} < 1\text{Å} \qquad \cdots \quad (2)$$

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 발광 소자의 정전 용량이 정공 수송층을 제외한 유기층의 기하 용량으로 부여되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 5

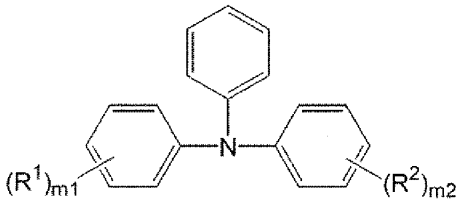
제2항에 있어서, 상기 정공 수송층은 상기 양극 또는 상기 발광층과 접하는 계면 면적의 90% 이상의 영역에서 상기 부등식 (1)을 만족시키는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 6

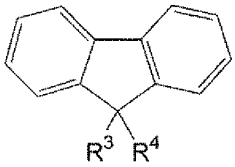
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양극과 상기 음극 사이에 +0.5V에서부터 -0.5V까지의 범위의 전압을 인가한 조건에서의 상기 유기 발광 소자의 정전 용량이 거의 일정한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

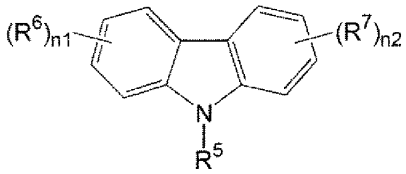
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화 수지는 하기 구조식 (1) 내지 (3) 중 어느 1종류의 단량체를 중합하여 형성된 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.



… (1)



… (2)

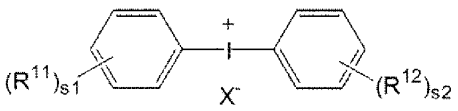


… (3)

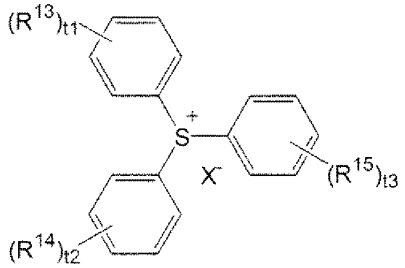
(식 중, R^1 내지 R^7은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알키닐기, 탄소수 6 내지 21의 아릴기, 탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 21의 아르알킬기 및 탄소수 13 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 관능기이고(이들의 관능기는 비치환 또는 1 혹은 복수의 할로겐으로 치환되어 있다.), m1 및 m2는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, n1 및 n2는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.)

청구항 8

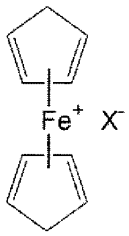
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 중합 개시제는 하기 구조식 (4) 내지 (6) 중 어느 1종류의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.



… (4)



… (5)



… (6)

(식 중, X^-는 Sb_6^-, $(C_6F_5)_4B^-$, $CF_3SO_3^-$, PF_6^-, BF_4^-, $C_4F_9SO_3^-$ 또는 $CH_3C_6H_4SO_3^-$이고, R^{11} 내지 R^{15}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알키닐기, 탄소수 6 내지 21의 아릴기, 탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 21의 아르알킬기 및 탄소수 13 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 관능기이고, s1, s2, t1, t2 및 t3은 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.)

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 중합 개시제와 상기 경화 수지의 질량비는 10:100 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이온 중합 개시제와 상기 경화 수지의 질량비는 10:100 이상 또한 10000:100 이하인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 발광 소자는, 두께 수십㎚의 유기 고체 재료를 사용함으로써, 박형, 경량, 플렉시블한 조명이나 디스플레이를 제공하는 소자로서 주목받고 있다. 또한, 자발광이기 때문에, 고시야각이 가능하고, 발광체 자체의 응답 속도도 높고, 고속 동화상 표시에 적합하기 때문에, 차세대의 플랫 패널 디스플레이나 시트 디스플레이로서 기대되고 있다. 또한, 대면적에서의 균일 발광이 가능하기 때문에, 차세대 조명으로서도 주목받고 있다.

[0003] 유기 발광 소자에서는, 양극과 음극 사이에 끼워진 유기 적층막에 전압을 인가함으로써, 양극으로부터 정공이, 음극으로부터 전자가, 유기 적층막에 도입되고, 전자와 정공이 발광층에서 재결합함으로써 발광한다.

[0004] 유기 발광 소자는, 양극, 양극으로부터 발광층으로 정공을 수송하기 위한 정공 수송층, 발광층, 음극으로부터 발광층으로 전자를 수송하기 위한 전자 수송층 및 음극을 포함한다. 전자 및 정공을 발광층에 효율적으로 주입하기 위해, 정공 수송층 및 전자 수송층으로서, 각각 복수의 상이한 막을 적층하는 경우도 있다.

[0005] 유기 발광 소자의 유기 고체 재료를 적층하는 방법은 진공 증착층과 습식 프로세스로 크게 구별된다. 진공 증착법과 비교하여, 도포 인쇄법 및 잉크젯법으로 대표되는 습식 프로세스는 양산성, 제조 프로세스의 저비용화 및 대화면화의 이점에서 기대되고 있다.

[0006] 습식 프로세스로는, 유기막을 적층하면, 새로운 층을 제막할 때에 이전에 제막한 층이 녹는 문제가 있다. 이 대책으로서, 유기 분자에 경화성의 가교기를 부가한 주제를 포함하는 경화성 용액을, 습식 프로세스로 도포한 후에, 열이나 광 처리에 의해, 고분자를 경화시키는 방법이 있다. 경화한 막(경화 수지)은 용매에 녹기 어려운 성질을 가지므로, 습식 프로세스로의 적층이 용이해진다.

[0007] 종래의 유기 발광 소자에 있어서, 유기 분자를 경화시키는 기술로서, 이하가 존재한다.

[0008] 특허문헌 1에는, 정공 수송층용 조성물을 정공 주입층 위에 성막한 후, 중합성 화합물을 중합시켜, 정공 수송층을 형성함으로써, 반응 후의 정공 수송층의 용해성이 저하되는 것, 이에 의해 정공 수송층 위에 유기 발광층을 더 형성한 경우에도 정공 수송층(4)이 유기 발광층용 조성물에 용해되지 않는 것 등이 기재되어 있다.

[0009] 특허문헌 2에는, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서, 정공 수송층은 중합 개시제의 존재 하, 개환 중합성기를 함유하는 중합성 화합물이 개환 중합함으로써 얻어진 수지 경화물에 의해 형성되어 있는 것, 정공 수송층의 상면에서의 최대 산 높이 Rp 및 최대 골 깊이 Rv는 모두 14㎚ 이하인 것에 의해, 우수한 양산성 및 높은 발광 효율을 실현할 수 있는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-227483호 공보

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2014/038071호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 도포 프로세스로 형성한 막 두께는, 진공 증착법과 비교하여, 불균일해지기 쉽다. 종래의 유기 발광 소자에 있어서는, 정공 수송층을 통전하는 전류는 공간 전하 제한 전류 기구에 의한다.

[0012] 공간 전하 제한 전류는, 양극으로부터 정공 수송층에 주입된 전류이고, 주입된 전류는, 정공 수송층 내에서 공간 전하를 형성한다. 이로 인해, 공간 전하 제한 전류는 막 두께의 3승에 반비례하는 것이 알려져 있다. 따라서, 막 두께의 불균일에 대하여, 정공 수송층의 전류 분포는 더욱 불균일해지고, 효율의 저하로 연결된다. 또한, 전류가 집중하는 부위에서의 열화의 진행을 초래한다.

[0013] 상기와 같이, 정공 수송층 등의 유기층에 가교기를 포함하는 유기 분자로 형성한 유기 발광 소자가 알려져 있다.

[0014] 특허문헌 1에 기재되어 있는 유기층은, 도포 프로세스에 있어서 과제인 균일한 막 두께를 제공하는 것은 아니고, 또한 막 두께의 불균일에 의한 전류 분포의 불균일을 저감시키는 것은 아니다.

[0015] 특허문헌 2에 기재된 방법에서는, 정공 수송층의 최대 산 높이 Rp와 골 깊이 Rv를 14㎚ 이하로 하고 있지만, 정공 수송층의 막 두께는 수십㎚인 점에서, 불균일성은 크고, 전류는 불균일하다.

[0016] 본 발명은, 유기 발광 소자의 발광 효율을 높이고, 또한 수명 특성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 과제를 해결하기 위해, 양극과, 정공 수송층과, 발광층과, 음극을 구비하며, 정공 수송층은 양극과 발광층 사이에 배치되고, 정공 수송층은 이온 중합 개시제와 경화 수지를 포함하고, 경화 수지는 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프되어 발생한 정공 캐리어를 갖고, 정공 수송층은 오믹 전도성을 나타내는, 유기 발광 소자를 사용한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 유기 발광 소자의 발광 효율을 높이고, 또한 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 유기 발광 소자의 구조를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는 공간 전하 제한 전류에 의한 전류 밀도 분포와 오믹 전류에 의한 전류 밀도 분포를 대비하여 나타내는 모식도이다.

도 3은 E_n과 x_n의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는 특성 길이 D와 정공 밀도의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5a는 정공 수송층에서의 전류 밀도와 전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5b는 정공 밀도 n_0과 전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6a는 이온 개시제의 혼합 비율을 파라미터로 한 경우의 정공 수송층에 인가한 전압과 전류 밀도의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6b는 도 6a의 전류 밀도의 전압에 관한 미분값을 산출한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 홀 온리 소자 및 임피던스 측정계를 나타내는 모식 구성도이다.

도 8은 유기 발광 소자 및 임피던스 측정계를 나타내는 모식 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은, 이온 개시제를 혼합한 경화 수지를 사용하여, 정공 수송층을 오믹 전도성으로 한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0021] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0022] <이온 개시제를 함유하는 경화 수지를 정공 수송층으로서 사용한 유기 발광 소자>

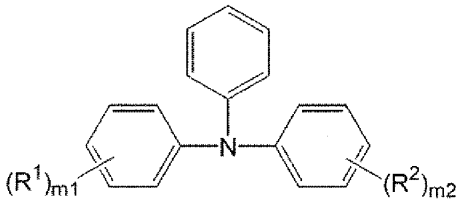
[0023] 본 명세서에 있어서, 「경화성 중합체」는, 기판에 도포한 후에, 열 또는 광과 같은 경화 처리에 의해, 가교기가 측쇄에 결합한 고분자의 가교 반응을 개시시켜, 고분자간 및/또는 고분자내 가교를 형성시킴으로써, 경화한 수지(이하 「경화 수지」라고도 기재함)를 의미한다. 이하의 실시예에서는, 고분자를 가교기로 가교한 경화성 중합체를 예로 들어 설명하지만, 저분자 유기물을 가교기로 가교한 구성이어도 된다.

[0024] 유기 발광 소자의 제작에 있어서, 하지(下地)의 유기층 위에 다음 유기층을 습식 프로세스에 의해 적층하면, 하지의 유기층이 용해되어 버린다. 이에 대하여, 경화성 중합체를 습식 프로세스로 도포한 후, 열 혹은 광경화 처리에 의해 경화시킨 층은, 다음 층을 습식 프로세스로 도포해도 용해되지 않고 남는다.

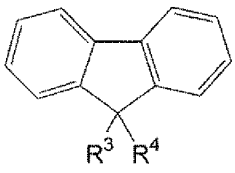
[0025] 또한, 양이온 중합성의 이온 중합 개시제는 플러스로 하전된 양이온 분자와 마이너스로 하전된 반대 음이온 분자의 조합으로 이루어진다(이하, 이들의 이온 중, 경화 후에 경화 수지 내에 잔존하는 이온을 포함하여, 「이온 중합 개시제」라고 칭함). 양이온 분자는 경화 처리에 의해 활성화되어, 가교기의 가교 반응을 촉진하는 화합물이다. 음이온 분자는 양이온 분자의 플러스 전하를 중성으로 유지하기 위해 첨가하는 것이며, 마이너스로 하전된 상태가 안정된 분자이다.

[0026] 본 발명의 경화성 중합체의 고분자 조성물의 주쇄에 포함되는 전하 수송성 혹은 발광성 단량체는, 유기 소자의 제조, 예를 들어 유기 발광 소자의 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층을 형성하는 수지를 제조하기 위해 사용되는 공지의 단량체이면 된다. 상기 단량체로서는, 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 아릴아민, 스틸벤, 히드라존, 카르바졸, 아닐린, 옥사졸, 옥사디아졸, 벤조옥사졸, 벤조옥사디아졸, 벤조퀴논, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 티오펜, 벤조티오펜, 티아디아졸, 벤조디아졸, 벤조티아디아졸, 트리아졸, 페릴렌, 퀴나크리돈, 피라졸린, 안트라센, 루브렌, 쿠마린, 나프탈렌, 벤젠, 비페닐, 터페닐, 안트라센, 테트라센, 플루오렌, 페난트렌, 피렌, 크리센, 피리딘, 피라진, 아크리딘, 페난트롤린, 푸란 및 피롤, 그리고 이들의 유도체를 골격으로서 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 직쇄상 및 분지상 공액 단량체는 하기 구조식 (1) 내지 (3)으로 표시되는 골격을 갖는 화합물에서 선택된다.

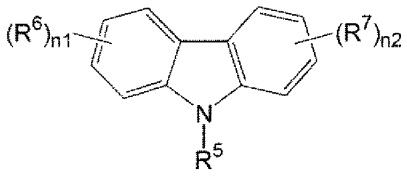
[0028] 

… (1)



… (2)

[0029]



… (3)

[0030]

[0031] 이들의 구조식에서, R^1 내지 R^7은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알키닐기, 탄소수 6 내지 21의 아릴기, 탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 21의 아르알킬기 및 탄소수 13 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 21의 아릴기, 탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기 및 탄소수 7 내지 21의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하고, 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하고, 수소, 브롬, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 특히 바람직하다.

[0032] 상기한 관능기는 비치환 또는 1 혹은 복수의 할로겐으로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 비치환인 것이 보다 바람직하다.

[0033] m1 및 m2는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다.

[0034] n1 및 n2는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다.

[0035] 본 명세서에 있어서, 「아르알킬기」는 알킬기의 수소 원자의 1개가 아릴기로 치환된 관능기를 의미한다. 적합한 아르알킬기는, 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 벤질기, 1-페네틸기, 2-페네틸기 등을 들 수 있다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 「아릴알케닐기」는, 알케닐기의 수소 원자의 1개가 상기 아릴기로 치환된 기를 의미한다. 적합한 아릴알케닐기는, 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 스티릴기 등을 들 수 있다.

[0037] 본 명세서에 있어서, 「헤테로아릴기」는 아릴기의 1개 이상의 탄소 원자가 각각 독립적으로 질소 원자(N), 황 원자(S) 및 산소 원자(O)에서 선택되는 복소 원자로 치환된 기를 의미한다. 예를 들어, 「탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기」 및 「(환의) 원수 12 내지 20의 헤테로아릴기」는 적어도 12개 또한 많아도 20개의 탄소 원자를 포함하는 방향족기의 1개 이상의 탄소 원자가 각각 독립적으로 상기한 복소 원자로 치환된 기를 의미한다.

[0038] 이 경우에 있어서, N 또는 S에 의한 치환은 각각 N-옥시드 또는 S의 옥시드 혹은 디옥시드에 의한 치환을 포함한다. 적합한 헤테로아릴기는, 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 푸라닐기, 티에닐기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 이소티아졸릴기, 피리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 및 인돌릴기 등을 들 수 있다.

[0039] 본 명세서에 있어서, 「헤테로아릴알킬기」는 알킬의 수소 원자의 1개가 상기 헤테로아릴기로 치환된 기를 의미한다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 「할로겐」은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.

[0041] 특히 바람직하게는, 전하 수송성 혹은 발광성 단량체는, 트리페닐아민, N-(4-부틸페닐)-N',N"-디페닐아민, 9,9-디옥틸-9H-플루오렌, N-페닐-9H-카르바졸, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 및 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(2-나프틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 그리고 이들의 유도체를 골격으로서 갖는 화합물에서 선택된다.

[0042] 정공 수송층으로서, 상기한 골격을 갖는 전하 수송성 혹은 발광성 단량체의 주쇄를 포함하는 고분자 조성물을 사용함으로써, 발광층 재료의 이온화 에너지에 따라, 정공 수송층의 이온화 에너지를 적정값으로 조정할 수 있다. 통상은, 양극의 일함수와 발광층의 이온화 에너지 사이의 값, 혹은 발광층의 이온화 에너지보다도 큰 값이 적합하다.

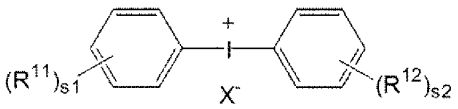
[0043] 본 발명의 유기 발광 소자는, 양극과 발광층 사이에 정공 수송층을, 발광층과 음극 사이에 전자 수송층을,

각각, 적어도 1층을 포함한다. 발광층으로부터의 전자의 통과를 방지하기 위해, 전자 블로킹층을 형성해도 되지만, 본 명세서에서는, 전자 블로킹층 등, 양극과 발광층 사이에 형성된 층을 「정공 수송층」이라고 칭하는 것으로 한다. 마찬가지로, 전자 수송층은 정공 블로킹층도 포함하는 것으로 한다.

[0044] 또한, 상기한 경화 처리는 가교 중합체와 이온 중합 개시제를 혼합한 혼합물에 대하여 실시한다. 본 발명에 있어서, 이온 중합 개시제의 정공 수송층의 경화 수지에, 정공 캐리어를 화학 도핑한다. 또한, 이온 중합 개시제는 상기한 경화 처리에 의해 활성화되어, 가교기의 가교 반응을 촉진하는 기능을 갖는다.

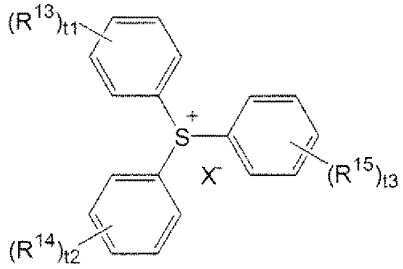
[0045] 본 발명의 경화성 중합체의 경화 처리에 적용되는 가교 개시제로서는, 예를 들어 요오도늄염, 술포늄염 및 페로센 유도체를 들 수 있다. 상기한 가교 개시제는 반응성이 높은 점에서 바람직하다.

[0046] 특히 바람직하게는, 이온 중합 개시제는 하기 구조식 (4) 내지 (6)으로 표시되는 화합물에서 선택된다.



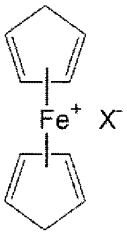
… (4)

[0047]



… (5)

[0048]



… (6)

[0049]

[0050] 이들의 구조식에서, X^-는, Sb_6^-, $(C_6F_5)_4B^-$, $CF_3SO_3^-$, PF_6^-, BF_4^-, $C_4F_9SO_3^-$ 또는 $CH_3C_6H_4SO_3^-$이고, R^{11} 내지 R^{15}는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알케닐기, 탄소수 2 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알키닐기, 탄소수 6 내지 21의 아릴기, 탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 7 내지 21의 아르알킬기 및 탄소수 13 내지 20의 헤테로아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 22의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 21의 아릴기, 탄소수 12 내지 20의 헤테로아릴기 및 탄소수 7 내지 21의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 보다 바람직하고, 수소인 것이 더욱 바람직하다.

[0051] s1, s2, t1, t2 및 t3은 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수인 것이 바람직하다.

[0052] 특히 바람직하게는, 본 발명의 경화성 중합체와 상기에서 설명한 가교 개시제를 혼합한 혼합물을 가열 처리함으로써 가교기를 반응시켜, 분자간 및/또는 분자내 가교를 형성시킨다. 이 경우, 가열 처리의 온도는 100 내지 250℃의 범위인 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 가열 처리의 시간은 10 내지 180분의 범위인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에 있어서, 정공 수송층의 경화 수지는, 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프된 정공 캐리어에 의해, 전도 특성을 오믹 전도성으로 한다.

[0055] 도 2는 공간 전하 제한 전류에 의한 전류 밀도 분포와 오믹 전류에 의한 전류 밀도 분포의 비교를 나타내는 개

략도이다.

[0056] 본 도면에서는, 유기 발광 소자의 단면을 모식적으로 도시하여, 정공 캐리어(27) 및 전자 캐리어(28)의 미시적인 분포를 표현하고 있다.

[0057] 공간 전하 제한 전류를 상정한 경우, 유기 발광 소자는 유리 기판(21), 양극(22), 정공 수송층(23a)(공간 전하 제한 전도성의 경화 수지), 정공 수송층(23b)(공간 전하 제한 전도성의 경화 수지), 발광층(24), 전자 수송층(25) 및 음극(26)을 이 순서로 적층한 구조를 갖는다. 전압 인가 없음의 상태에서는, 정공 수송층(23a) 및 정공 수송층(23b)에 정공 캐리어(27)가 치우침 없이 분포되어 있다. 한편, 전압 인가를 한 상태에서는, 음극(26)에 전자 캐리어(28)가 발생하여, 정공 수송층(23b)을 향해 이동한다. 이때, 정공 캐리어(27)는 균일하지 않게 되고, 그 밀도가 높은 영역과 낮은 영역이 생긴다.

[0058] 이에 대하여, 오믹 전류를 상정한 경우, 유기 발광 소자는 유리 기판(21), 양극(22), 정공 수송층(23c)(오믹 전도성의 경화 수지), 정공 수송층(23d)(오믹 전도성의 경화 수지), 발광층(24), 전자 수송층(25) 및 음극(26)을 이 순서로 적층한 구조를 갖는다. 전압 인가 없음의 상태에서는, 정공 캐리어(27)는 정공 수송층(23c) 및 정공 수송층(23d)에 치우침 없이, 공간 전하 제한 전류의 경우에 비해 밀하게 분포되어 있다.

[0059] 그리고, 전압 인가를 한 상태에서는, 전자 캐리어(28)는 공간 전하 제한 전류의 경우와 마찬가지이지만, 정공 캐리어(27)는 균일하게 분포된 상태를 유지하고, 전류 밀도도 균일해진다.

[0060] 이와 같은 차이가 생기는 이유는 다음과 같다.

[0061] 정공 수송층을 도포 프로세스로 형성하면, 막 두께가 불균일해지기 쉽다. 또한, 양극인 ITO가 패터닝되어 있는 경우, ITO와 유리 기판의 단차에서, 막 두께가 얇아진다.

[0062] 막 두께 불균일이 존재하면, 공간 전하 제한 전류에 의한 전류 밀도는 막 두께의 3승에 반비례하기 때문에, 박막부에 전류가 집중한다. 이에 대하여, 오믹 전류에 의한 전류 밀도는 막 두께의 1승에 반비례하기 때문에, 공간 전하 제한 전류와 비교하여, 전류의 불균일성은 완화된다.

[0063] 이와 같이, 전류 밀도 분포의 불균일이 완화되면, 발광 효율이 향상된다. 또한, 박막에서의 전류 집중을 완화함으로써, 박막부에서의 열화가 억제되어, 수명이 향상된다.

[0064] <도포액의 조정>

[0065] 본 발명의 유기 발광 소자의 정공 수송층으로서 사용되는 경화 수지에 포함되는 이온 중합 개시제는, 가교 반응을 진행시킬 뿐만 아니라, 정공 캐리어를 화학 도핑함으로써 오믹 전도성을 실현한다. 통상보다도 첨가량이 많은 이온 중합 개시제를 도포액에 용해시킬 필요가 있는 경우가 있다.

[0066] 용해 방법으로서는, 경화성 중합체와 이온 중합 개시제를 상이한 용매에 용해하여, 혼합하는 방법이 있다. 혼합 전의 각 용매 중의 경화 중합체와 이온 개시제의 농도는, 혼합 후의 경화 중합체와 이온 중합 개시제의 비율이 소정의 값이 되도록 조정한다. 혹은, 이온 중합 개시제로서, 용매와의 친화성이 높은 분자 구조를 갖는 개시제를 선택하는 방법이 있다.

[0067] <공간 전하 제한 전류>

[0068] 이하에 나타내는 수식 모델에서의 단위계는 SI 단위이고, 전류 밀도의 단위로서 [A/㎡], 이동도의 단위로서 [㎡/V/sec], 밀도의 단위로서 [개/㎥], 막 두께의 단위로서 [m]을 사용한다. 실험 조건으로서 이하에 구체적으로 나타내는 수치는, 관례에 따라, 전류 밀도의 단위로서, [㎃/㎠], 이동도의 단위로서, [㎠/V/sec], 밀도의 단위로서, [개/㎤], 막 두께의 단위로서, [㎚]의 단위를 사용하지만, 수식 모델로 평가할 때에는, SI 단위로 환산한다.

[0069] 유기 발광 소자의 정공 수송층에 사용되는 종래의 유기 고체는, 수㎛ 이상의 막 두께로 한 경우, 양호한 절연 특성을 나타낸다. 즉, 전압을 인가하고 있지 않은 상태에서는, 유기 고체 중에서 자유롭게 전도할 수 있는 정공은 존재하고 있지 않다. 100㎚ 이하의 박막으로 한 유기 고체에 전압을 인가하면, 양극으로부터 정공이 주입되어 통전된다. 주입된 정공은 유기 고체 중에서 공간 전하를 형성한다. 공간 전하는 수지의 내부에서 전계를 발생시킨다. 수지에 주입되어 공간 전하를 형성한 전자나 정공에 의한 통전 기구를 「공간 전하 제한 전류」라고 칭한다.

[0070] 이하, 공간 전하 제한 전류에 기초하는, 전류와 전압의 관계에 대하여 설명한다.

[0071] 전류의 통전 방향을 x축으로 하고, x=0을 양극과 정공 수송층의 계면, x=d를 정공 수송층의 막 두께하고, 막 두께는 균일한 것으로 한다. 양극으로부터 주입되어 공간 전하를 형성하는 정공 밀도를 $n_{inj}(x)$로 하면, 정공 수송층에 통전하는 정상 전류를 j는 하기 식 (1)로 부여된다.

[0072] $$j = e \cdot n_{inj}(x) \cdot \mu \cdot E(x) \quad \cdots \quad (1)$$

[0073] 여기서, e는 전기소량(=1.6×10^{-19}[C])이고, μ은 정공의 이동도이고, E(x)는 전계이다.

[0074] 공간 전하 n_{inj}와 수지 내에서 전계 E와의 관계는, 하기 식 (2)로 표시되는 푸아송 방정식으로 부여된다.

[0075] $$\frac{dE}{dx} = \frac{e \cdot n_{inj}(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad \cdots \quad (2)$$

[0076] 여기서, ε은 비유전율이고, ε_0은 진공의 유전율(=8.85×10^{-12}[F/m])이다.

[0077] 상기 식 (2)를 상기 식 (1)에 대입하면, 하기 식 (3)으로 표시되는 공간 전하 제한 전류식이 얻어진다.

[0078] $$j = \mu \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{dE}{dx} \cdot E(x) \quad \cdots \quad (3)$$

[0079] 정상 상태에서는, j는 좌표에 따르지 않고 일정하다. 전계 E를 x=0에서부터 막 두께 d의 범위에서 적분함으로써, 하기 식 (4)가 얻어진다.

[0080] $$j = \frac{9\mu \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{8d^3} \cdot V^2 \quad \cdots \quad (4)$$

[0081] 경계 조건으로서, x=0에서, E=0으로 한다. 전류는 정공 수송층에 인가된 전압의 2승에 비례하고, 막 두께 d의 3승에 반비례한다. 따라서, 막 두께가 불균일한 경우에는, 전류 밀도의 불균일성은 커진다. 특히, 박막 부위에서의 전류가 커진다.

[0082] <오믹 전류>

[0083] 도 2의 우측 상란에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 경화 수지를 정공 수송층으로 한 유기 발광 소자의 경우, 경화 수지는 이온 중합 개시제를 포함하고, 또한 전압을 인가하고 있지 않은 상태에서도, 정공 캐리어가 경화 수지 중에 미리 도프되어 있다.

[0084] 미리 도프된 정공 밀도를 n_0으로 하면, 전류 밀도는 하기 식 (5)로 부여된다.

[0085] $$j = e \cdot n_0 \cdot \mu \cdot E(x) \quad \cdots \quad (5)$$

[0086] 전류는, 정공 수송층에 인가된 전압에 비례하고, 막 두께 d의 1승에 반비례한다. 따라서, 공간 전하 제한 전류 기구에 기초하는 통전과 비교하여, 막 두께의 불균일에 대한 전류 밀도의 불균일성은 완화된다.

[0087] <오믹 전류 조건>

[0088] 본 발명자는, 이온 개시제를 첨가하여, 미리 정공을 도프한 경화 수지여도, 통전 기구가 오믹 전류로는 되지 않는 것을 발견했다. 또한, 정공 수송층에서의 통전 기구가, 공간 전하 제한 전류인지, 오믹 전류가 되는지를 결정하는 평가 모델을 고안했다.

[0089] 이하에, 평가 모델을 나타낸다.

[0090] 전류 밀도 j의 산출은 공간 전하 제한 전류식 (3) 및 오믹 전류식 (5)의 항을 결합한 것을 사용한다. 이에 의해, 양쪽의 현상이 반영된 형식이 된다.

[0091] $$j = \mu \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{dE}{dx} \cdot E(x) + e \cdot n_0 \cdot \mu \cdot E(x) \quad \cdots \quad (6)$$

[0092] 상기 식 (5)에서는, 전계 E는 좌표를 따르지 않았다. 이에 대하여, 상기 식 (6)의 우변 제2항의 오믹 전류 유래의 식에는 공간 전하의 존재에 의한 좌표 의존성을 고려하고 있다. 양변을 x로 적분하면, 하기 식 (7)이 부여된다.

[0093] $$-E_n - \log(1-E_n) = x_n \qquad \cdots \quad (7)$$

[0094] 여기서, E_n은 전계 E에 비례하는 규격화된 무차원의 전계이고, x_n은 규격화된 무차원의 좌표이다. 이들은 하기 식 (8) 및 (9)로 표시된다.

[0095] $$E_n = \frac{E(x)}{j/(e\cdot\mu\cdot n_0)} \qquad \cdots \quad (8)$$

[0096] $$x_n = \frac{x}{\left(\frac{j\varepsilon\varepsilon_0\mu}{(e\cdot\mu\cdot n_0)^2}\right)} \qquad \cdots \quad (9)$$

[0097] 도 3은 E_n과 x_n의 관계를 플롯한 것이다. 횡축에 규격화 좌표 x_n을 취하고, 종축에 규격화 전계 E_n을 취하고 있다.

[0098] 본 도면에 나타낸 바와 같이, x_n이 1보다도 충분히 크면, E_n은 1이 된다. E_n=1에 가까운 영역에서는, 오믹 전류가 주성분이 된다. 한편, x_n이 1보다도 충분히 작으면, 전류는 공간 전하 제한 전류가 된다. 따라서, x_n의 분모로 부여되는 특성 길이 D와 막 두께의 관계에 의해, 공간 전하 제한 전류인지 오믹 전류인지가 결정된다. 특성 길이 D는 하기 식 (10)으로 정의한다.

[0099] $$D = \frac{j\varepsilon\varepsilon_0\mu}{(e\cdot\mu\cdot n_0)^2} \qquad \cdots \quad (10)$$

[0100] 정공 수송층의 특성으로서 전형적인 값으로서, 정공 이동도=10^{-5}[㎠ /V/sec], 비유전율=3.2의 경우를 예로 들어, 특성 길이 D와 정공 밀도의 관계를 설명한다.

[0101] 도 4는, 유기 발광 소자의 동작 전류 밀도를 j=100㎃/㎠에서의로 한 경우의 D와 정공 밀도 n_0의 관계를 나타낸 것이다. 여기서, 유기 발광 소자는 양극, 정공 수송층, 발광층 및 음극이 직렬로 접속된 구성을 갖기 때문에, 유기 발광 소자의 동작 전류 밀도는, 정상 상태에서는, 정공 수송층의 전류 밀도와 동등해진다.

[0102] 정공 밀도 $n_0<10^{18}$[개/㎤]에서는, D>20㎚이고, 통상의 유기 발광 소자에서 사용되는 각 유기층의 막 두께와 동일 정도이다. 따라서, 오믹 전류로는 되지 않는다.

[0103] 한편, $n_0>10^{19}$[개/㎤] 이상에서는, D<1Å이다. 1Å은, 공간 제한 전류 제한에서 유래하는 전류는 원자 1층분뿐이고, 막 전체가 오믹 영역이 되어, 오믹 전류이다.

[0104] 상기 식 (7)에 관하여, 전계 E를 x=0에서부터 막 두께 d까지 적분함으로써, 전류 밀도 j와 정공 수송층에 인가되는 전압을 계산했다. j는 0 내지 1000㎃/㎠의 범위로 하고, 이동도 및 비유전율은 도 4의 조건과 동일하게 하고, 막 두께는 40㎚로 했다.

[0105] 도 5a에 결과를 나타낸다. 상기 식(4)에 기초하여, 공간 전하 제한 전류 밀도도 플롯했다.

[0106] 본 도면에 나타낸 바와 같이, 정공 밀도 $n_0<10^{18}$[개/㎤]의 범위에서는, 전류는 전압의 2승에 비례하고, 공간 전하 제한 전류가 된다. 이에 대하여, 정공 밀도 $n_0>10^{18}$[개/㎤]에서는, 전류는 전압의 1승에 비례하고, 직선이 된다. 즉, 소위 오믹 전류가 된다.

[0107] 도 5b에, 횡축을 정공 밀도 n_0, 종축에 전류 밀도 500㎃/㎠에서의 전압을 플롯한다. 계산 조건은 도 5a와 동일

하고, 상기 식 (7)에 관하여, 전계 E를 x=0에서부터 막 두께 d까지 적분함으로써, 전류 밀도 j와 정공 수송층에 인가되는 전압을 계산했다.

[0108] 또한, 오믹 전도인 경우에는, 상기 식 (5)에서, 전계 E는 좌표 x에 의존하지 않고, E=V/d(V는 인가 전압, d는 막 두께)로 부여된다. 따라서, 오믹 전류의 경우의 전압 V와 정공 밀도 n_0의 관계는 하기 식 (11)로 부여된다.

$$V = \frac{j \cdot d}{e \cdot \mu \cdot n_0} \quad \cdots \quad (11)$$

[0109]

[0110] 도 5b에는 상기 식 (11)로 부여되는 정공 밀도와 전류 밀도 500㎃/㎠에서의 전압의 관계도 플롯했다. 정공 밀도 $n_0>10^{18}$[개/㎤]에서는, 상기 식 (7)로부터 산출한 곡선과 상기 식 (10)으로부터 산출한 곡선이 일치한다. 한편, $n_0<10^{18}$[개/㎤]에서는, 일치하지 않고, 전압은 n_0에 의하지 않고 일정해진다. 이것은 $n_0<10^{18}$[개/㎤]에서는, 전극으로부터 주입되는 정공에 의한 공간 전하 제한 전류가 되기 때문이다. 따라서, 정공 밀도 $n_0>10^{18}$[개/㎤]에서, 오믹 전도성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0111] 이와 같은 오믹 전류가 되는 정공 수송층은, 이온 중합 개시제와, 오믹 전도성의 경화 수지를 포함하는 것이다. 「오믹 전도성의 경화 수지」는 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프된 정공 캐리어의 밀도가 높기 때문에, 소위 오믹 전류가 된다.

[0112] 정리하면, 유기 발광 소자에 있어서, 정공 수송층을 구성하는 경화 수지는 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프되어 발생한 정공 캐리어를 가져, 정공 수송층은 오믹 전도성을 나타낸다.

[0113] 오믹 전류를 부여하는 D의 범위로서는, 막 두께 d의 90% 이상이 오믹 전류 영역이 되어 있는 것이 바람직하다. 도 3에서, 규격화 전계가 0.9를 초과하는 규격화 좌표는 2.0이다. 규격화 좌표 2.0 이하의 영역에서는, 오믹 전도성이 없다. 전체의 막 두께가, 규격화 좌표 2.0×10=20 이상에 상당하는 막 두께(「규격화 막 두께」라고 정의함)가 되는 조건에서는, 오믹 전도성이 없는 영역이 10% 이하가 되고, 전체 막 두께의 90% 이상이 오믹 전류 영역이 된다. 따라서, 규격화 막 두께=막 두께 d/특성 길이 D>20, 즉, 특성 길이 D가 막 두께의 1/20 미만인 경우에 오믹 전류를 실현하는 것을 알 수 있다. 이 상태에서는, 하기 식 (12)가 만족된다.

$$\frac{j\varepsilon\varepsilon_0}{\mu(en_0)^2} < \frac{d}{20} \quad \cdots \quad (12)$$

[0114]

[0115] 상기 식 (12)에 의하면, 막 두께 d가 얇은 경우, 오믹 전류를 실현하기 위한 부등식의 상한이 작아진다. 정공 수송층의 막 두께가 불균일한 경우에는, 정공 수송층의 막 두께의 최솟값, 즉, 정공 수송층은 양극 또는 발광층과 접하는 계면 면적의 90% 이상의 영역에서 상기 부등식 (12)를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0116] 상술한 도 4의 설명과 같이, $n_0>10^{19}$[개/㎤]에서는 D<1Å이고, 막 전체가 오믹 영역이 된다. 이 바람직한 상태를 일반화하면, 하기 식 (13)이 얻어진다.

$$\frac{j\varepsilon\varepsilon_0}{\mu(en_0)^2} < 1\text{Å} \quad \cdots \quad (13)$$

[0117]

[0118] <정공 밀도의 상한값>

[0119] 유기 발광 소자에 있어서, 양극으로부터 광을 취출하는 경우에는, 정공 수송층에서, 발광층으로부터의 광을 반사하는 것은 바람직하지 않다. 일반적으로, 구리나 알루미늄 등의 금속에서는, 금속 내의 전자의 밀도 n에 따라 하기 식 (14)로 부여되는 플라스마 주파수 ω_p보다도 에너지가 작은 광을 반사하여, 금속 특유의 광택을 나타낸다.

$$\omega_p^{\,2} = \frac{ne^2}{\varepsilon\varepsilon_0 m} \quad \cdots \quad (14)$$

[0120]

[0121] 여기서, ε은 재료의 비유전율, ε_0은 진공의 유전율, m은 전자 혹은 정공의 유효 질량이다. 구리나 알루미늄의 전자 밀도는 10^{22}[개/㎤] 이상이다. 정공 수송층에서의 광의 반사를 방지하기 위해서는, 정공 밀도는 10^{22}[개/㎤] 이하인 것이 바람직하다.

[0122] <정공 밀도 n_0의 측정 원리>

[0123] 정공 수송층을 양극 ITO와 음극 Al 등의 전극으로 끼운 구조의 소자를 「홀 온리 소자」라고 칭한다. 정공 수송층의 일함수(5eV 이상)가 Al의 일함수(4.2eV)의 차이에 의해, 정공 수송층과 Al의 계면에 있어서, 정공 수송층측에서 정공 밀도가 낮은 영역(「공핍층」이라고 칭함)이 발생한다. 공핍층의 두께 d'은 하기 식 (15)로 부여된다.

$$d' = \left\{ \frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\Delta\phi - V)}{en_0} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \quad (15)$$

[0124]

[0125] 여기서, Δφ는 정공 수송층과 Al의 일함수의 차이고, V는 양극과 음극 사이에 가한 전압이다.

[0126] 공핍층에서의 정전 용량 C'은 하기 식 (16)으로 부여된다.

$$C' = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d'} \quad \cdots \quad (16)$$

[0127]

[0128] 여기서, S는 소자의 면적이다. 양극과 음극 사이에 전압을 인가하고, 정전 용량을 측정함으로써, 정공 밀도 n_0이 얻어진다.

[0129] 공핍층에서 유래하는 정전 용량은, LCR 미터를 사용한 홀 온리 소자의 임피던스의 주파수 의존성을 측정함으로써 분리할 수 있다.

[0130] <유기 발광 소자>

[0131] 도 1은 본 발명의 유기 발광 소자의 일 실시 형태를 나타내는 모식 단면도이다.

[0132] 본 도면에서, 유기 발광 소자(101)는, 유리 기판(11)과, 양극(12)과, 정공 수송층(13)(「정공 주입층」이라고 불리는 경우도 있음)과, 발광층(14)과, 전자 수송층(15)과, 음극(16)과, 밀봉 유리판(17)을 갖고, 이들을 이 순서로 적층한 구성을 갖는다.

[0133] 양극(12)은, 예를 들어 유리 기판(11) 위에 산화인듐주석(ITO)을 패터닝함으로써 형성된다. 이하, 유리 기판(11) 위에 양극(12)으로서 ITO를 패터닝한 것을 「ITO 유리 기판」이라고 한다.

[0134] 음극(16)은, 예를 들어 ITO 유리 기판인 양극(12) 구비 유리 기판(11)에, 정공 수송층(13) 및 발광층(14)을 순차 형성한 후, 발광층(14) 위에 알루미늄(Al)을 증착함으로써 형성된다. 이어서, 음극(16) 위에 밀봉 유리판(17)을 겹치고, 유리 기판(11)과 밀봉 유리판(17)을, 예를 들어 광경화성 에폭시 수지와 같은 경화 수지를 사용하여 접합함으로써 밀봉되는 것이 바람직하다.

[0135] 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 정공 수송층은 가교성 중합체에 의해 형성되는 수지를 사용하여 제조된다. 정공 수송층은 당해 기술 분야에서 관용되는 수단을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 유리 기판 위에 패터닝된 양극 위에, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 습식 프로세스에 의해 본 발명의 경화성 중합체를 도포한 후, 상기에서 설명한 경화 처리에 의해 수지를 형성시킴으로써 제조하면 된다.

[0136] 중합성 도포액에 의해 형성되는 수지는, 경화성이 높고, 유기 용매 내성이 우수하다. 이로 인해, 상기 수지를 사용하여 제조된 정공 수송층의 표면에, 예를 들어 상기한 습식 프로세스에 의해 발광층을 적층시키는 경우, 발광층의 도포 용액에 포함되는 유기 용매에 의해 정공 수송층이 용해되는 것을 억제할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 경화성 중합체에 의해 형성되는 수지를 사용하여 제조되는 정공 수송층은, 통상 잔막률이 60 내지 100%의 범위이고, 전형적으로는 80 내지 99%의 범위이다. 상기한 잔막률로 표시되는 유기 용매 내성을 갖는 수지는 경화성이 높다. 그러므로, 본 발명의 수지를 정공 수송층에 사용함으로써, 습식 프로세스에 의한 유기 발광 소자의 생산성을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0137] 또한, 잔막률의 평가는, 예를 들어 이하의 수순으로 실시할 수 있다. ITO 유리 기판의 양극 위에, 본 발명의 경화성 중합체 및 이온 중합 개시제에 의해 형성되는 수지를 사용하여 정공 수송층을 제작한다. 정공 수송층이 형성된 ITO 유리 기판을, 유기 용매(예를 들어, 톨루엔)에 20 내지 250℃, 10 내지 60초간의 조건에서 침지시킨다. 그 후, ITO 유리 기판을 유기 용매 중에서 취출하고, 침지 전후의 박막의 흡광도를 측정했다. 흡광도의 비로부터 박막의 잔존율(잔막률)을 구했다. 흡광도는 막 두께에 비례하므로, 흡광도의 비(침지 있음/침지 없음)는 정공 수송층의 잔막률(침지 있음/침지 없음)에 일치한다. 잔막률이 높을수록, 유기 용매 내성이 높다고 평가된다.

[0138] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명의 기술적 범위는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

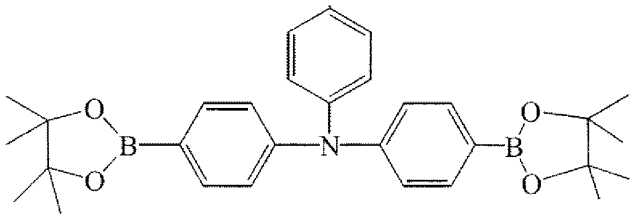
[0139] **실시예 1**

[0140] 오믹 전도성의 정공 수송층에 사용하는 경화 수지에 대하여 설명한다.

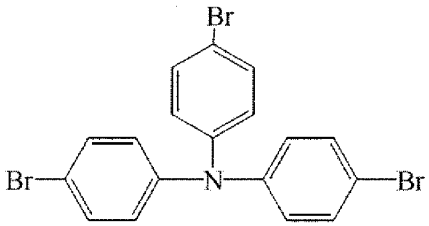
[0141] [가교성 중합체의 합성]

[0142] 직쇄상 트리페닐아민 단량체 (1), 분지상 트리페닐아민 단량체 (2), 옥세탄 가교 단량체 (3)을, 스즈키 반응으로 중합하여, 가교성 중합체를 합성했다. 가교성의 직쇄상 트리페닐아민 단량체 (1) 및 분지 트리페닐아민 단량체 (2)는, 스즈키 반응의 반응점을, 각각, 2개 및 3개 갖고 있고, 중합에 의해 주쇄를 형성한다.

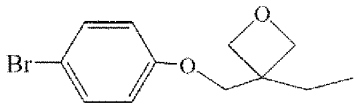
[0143] 가교성의 옥세탄 가교 단량체 (3)은, 모두 스즈키 반응의 반응점을 1개 갖고 있고, 중합에 의해 측쇄를 형성한다. 가교성의 옥세탄 가교 단량체 (3)은, 페닐렌 및 옥시메틸렌의 조합을 포함하는 2가의 가교기에, 1-에틸옥세탄-1-일기가 결합한 구조를 갖는 단량체이다.

[0144] 

… (7)

[0145] 

… (8)

[0146] 

… (9)

[0147] 환저 플라스크에, 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-4"-n-부틸트리페닐아민 (1)(0.4㎜ol), 4,4',4"-트리브로모트리페닐아민 (2)(1.0㎜ol), 3-(4-브로모페녹시메틸)3-에틸옥세탄 (3)(1.2㎜ol), 2-브로모-3-n-옥틸티오펜 (4)(5.3㎜ol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0.008㎜ol), 2M 탄산칼륨 수용액(5.3㎜ol), Aliquat(등록 상표) 336(0.4㎜ol) 및 아니솔 4㎖를 넣고, 질소 분위기 하, 90℃에서 2시간 교반했다.

[0148] 상기한 방법으로, 가교성 직쇄상 트리페닐아민 단량체 (1):가교성 분지 트리페닐아민 단량체 (2):가교성 옥세탄 가교 단량체 (3)=20:50:40의 몰비로 합성한바, 분자량 40kDa의 가교기를 갖는 고분자 조성물 A를 얻었다. 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여, 폴리스티렌 환산으로 측정했을 때의 수 평균으로 결정했다.

[0149] [도포액의 제조]

[0150] 상기 경화성 중합체(올리고머)를 (4.2㎎), 상기 구조식 (4)로 표시되는 이온 개시제(식 중, 양이온의 R^{11}, R^{12}는 H이고, s1, s2=1, 음이온 X=$(C_6F_5)_4B$)를 0.02, 0.04, 0.42㎎(100질량부의 경화성 중합체에 대하여, 각각 z=0.5, 1.0, 10질량부에 대응함) 중 어느 것의 농도로 하여 1.2㎖의 톨루엔에 용해한다.

[0151] 이온 개시제의 농도가 0.42㎎인 경우에는, 이온 개시제가 고농도이기 때문에, 용액에 탁도가 발생했다. 경화성 중합체 4.2㎎을 0.6㎖의 톨루엔에, 이온 중합 개시제 0.42㎎을 0.6㎖의 톨루엔에 나누어 용해하여, 혼합한바, 탁도는 소실되었다.

[0152] [가교성 중합체를 사용한 수지의 형성]

[0153] 산화인듐주석(ITO: Indium Tin Oxide)을, 1.6㎜ 폭으로 유리 기판 위에 패터닝했다. 이 ITO 유리 기판 위에, 상기한 도포액을 300회전/분의 조건에서 스핀 코트했다. 그 후, 가교성 중합체를 코트한 ITO 유리 기판을, 핫 플레이트 위에서 180℃, 7분간 가열함으로써 경화 처리하여, 경화성 중합체를 가열 중합시켜, 수지를 형성시켰다. 본 수지를, 수지 A(z)(z=0.5, 1.0, 10질량부)로 한다.

[0154] [잔막률의 평가]

[0155] 수지 A(z)(z=0.5, 1.0, 10질량부)의 박막을 유리판째 톨루엔 중에서 린스하고, 린스 전후의 박막의 흡광도를 측정하여, 린스 전후의 흡광도의 비로부터 박막의 잔존율(잔막률)을 구했다. 수지 A' 및 A"의 수지는, 잔막률은 90% 이상이었다.

[0156] [홀 온리 소자의 평가]

[0157] 상기한 수지 A(z)(z=0.5, 1.0, 10질량부)의 시료 위에 100㎚의 막 두께의 Al 전극을 증착시켰다. 이 소자를 「홀 온리 소자」라고 칭한다. 본 실시예에서는, 상기한 [가교성 중합체를 사용한 수지의 형성]에서 설명한 방법으로 수지를 형성한 후에, 1.6㎜ 폭의 Al(막 두께 100㎚)층을 패터닝했다. ITO 패턴과 Al 패턴이 교차하는 면이 발광 소자가 되고, 소자의 면적은 1.6×1.6㎟로 부여된다.

[0158] 도 6a는 각 시료의 전압과 전류 밀도의 관계를 나타내는 그래프이다. 도 6b는 도 6a의 전류 밀도의 전압에 관한 미분값을 산출하여 나타낸 것이다. 어느 것의 시료에서도, 평균 막 두께는 40㎚였다. 정전 용량을 측정하여, 비유전율은 3.2가 얻어졌다.

[0159] 이들의 도면으로부터, z=0.5, 1.0질량부의 시료에서는 공간 전하 제한 전류가 되어 있다. 이에 대하여, z=10질량부의 시료에서는 오믹 전류가 되어 있는 것을 알 수 있다.

[0160] z=0.5, 1.0질량부의 전류 밀도의 미분값은 전압과 함께 증대되었다. 전류 밀도의 미분값의 기울기를 선형이라고 가정하면, 공간 전하 제한 전류식 (4)를 사용하여, 정공의 이동도 10^{-5}[㎠/Vsec]를 얻었다.

[0161] 이에 대하여, z=10질량부에서는, 인가 전압 0의 상태에서부터, 큰 미분값을 갖는다.

[0162] 이것은, z=10질량부에서는 오믹 전도인 것을 나타낸다.

[0163] 따라서, 경화 수지와 이온 중합 개시제의 질량비는 100:10 이상인 것이 바람직하다.

[0164] [정공 밀도 n_0의 측정]

[0165] 도 7은 홀 온리 소자 및 임피던스 측정계를 나타내는 모식 구성도이다.

[0166] 본 도면에서, 홀 온리 소자(501)는, 유리 기판(11)과, 양극(12)과, 정공 수송층(13)과, 음극(16)을 갖고, 이들을 이 순서로 적층한 구성을 갖는다. 홀 온리 소자(501)의 양극(12) 및 음극(16)에는 LCR 미터(502)가 접속되어 있다. LCR 미터(502)로서는, NF 회로 블록 ZM2376을 사용했다.

[0167] 이와 같은 구성에 의해, 홀 온리 소자(501)의 정전 용량을 측정했다. 인가 전압 0V 하에서는 0.1 내지 100Hz의 범위에서, 0.5질량부의 수지로 4×10^{-9}[F], 1.0질량부의 수지로 1×10^{-9}[F], 1.0질량부의 수지로 3×10^{-10}[F]의 정전 용량 성분을 계측했다. 양극을 플러스, 음극을 마이너스로 하여 0V에서부터 0.8V까지의 범위에서 전압을 인가하면, 정전 용량은 증가했다. 한편, 양극을 마이너스, 음극을 플러스로 하여 0V에서부터 2.5V까지의 범위에서 전압을 인가하면, 정전 용량은 감소했다. 그리고, 상기 식 (13) 및 (14)를 사용하여, 정공 밀도 n_0을 산출했다.

[0168] 홀 온리 소자의 직류 특성이 공간 전하 제한 전류를 나타낸 z=0.5질량부의 소자에서는, 정공 밀도는 10^{18}[개/㎤] 이하, z=1.0질량부의 소자에서는, 정공 밀도는 10^{18}[개/㎤] 정도였다. 한편, 오믹 전류를 나타낸 z=10질량부의 소자에서는, 정공 밀도가 2×10^{19}[개/㎤]였다.

[0169] 또한, 이온 중합 개시제의 질량부가 클수록, 정공 밀도가 크다. 이것은 정공이 이온 중합 개시제에 의해 화학 도프되기 때문이다.

[0170] 정공 밀도가 10^{22}[개/㎤]까지 증가하면, 금속 광택을 나타내는 것이 염려된다.

[0171] 여기서, 정공 밀도가 이온 중합 개시제의 질량부에 비례한다고 가정하고, 이온 중합 개시제의 10질량부에서의 정공 밀도를 10^{19}[개/㎤]의 오더로 하면, 10^{22}[개/㎤]/10^{19}[개/㎤]=1000, 즉, 이온 중합 개시제의 질량부는 상기한 10질량부의 1000배인 10000질량부 이하인 것이 바람직한 것이 된다.

[0172] 이상을 정리하면, 100질량부의 경화성 중합체(경화 수지)에 대하여, 이온 중합 개시제는 10질량부 이상 10000질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0173] **실시예 2**

[0174] 유기 발광 소자의 제작 및 그의 정전 용량의 측정에 대하여 설명한다.

[0175] [유기 발광 소자의 제작]

[0176] ITO를 1.6㎜ 폭으로 패터닝한 유리 기판 위에, 정공 수송층(40㎚)으로서, 실시예 1에 기재된 방법으로, 수지 A(z)(z=0.5, 10질량부)로 이루어지는 적층했다. 이어서, 얻어진 유리 기판을 진공 증착 장치 중으로 옮기고, CBP+Ir(piq)3(40㎚), BAlq(10㎚), Alq3(30㎚), LiF(막 두께 0.5㎚)의 순으로 증착했다. 마지막으로 1.6㎜ 폭의 Al(막 두께 100㎚)층을 패터닝했다. ITO 패턴과 Al 패턴이 교차하는 면이 발광 소자가 되며, 소자의 면적은 1.6×1.6㎟이다.

[0177] 전극 형성 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중으로 기판을 이동하여, 0.7㎜의 무알칼리 유리에 0.4㎜의 스폿 페이싱을 넣은 밀봉 유리와 ITO 기판을, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합함으로써 밀봉을 행하여, 다층 구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제작했다.

[0178] <측정예: 유기 발광 소자의 정전 용량>

[0179] 도 8은 유기 발광 소자 및 임피던스 측정계를 나타내는 모식 구성도이다.

[0180] 본 도면에서, 유기 발광 소자(101)는, 유리 기판(11)과, 양극(12)과, 정공 수송층(13)과, 발광층(14)과, 전자 수송층(15)과, 음극(16)과, 밀봉 유리판(17)을 갖고, 이들을 이 순서로 적층한 구성을 갖는다. 유기 발광 소자(101)의 양극(12) 및 음극(16)에는 LCR 미터(502)가 접속되어 있다. LCR 미터(502)로서는, NF 회로 블록 ZM2376을 사용했다.

[0181] 이와 같은 구성에 의해, 유기 발광 소자(101)의 정전 용량을 측정했다.

[0182] 오믹 전도성을 나타내는 경화 수지를 정공 수송층으로서 사용한 유기 EL 소자 A(z)(z=10질량부)에서는, 전압을 인가하고 있지 않은 상태의 정전 용량은 9×10^{-9}[F]였다. 이 정전 용량은, 본 실시예에서 사용한 유기층 중, 발광층(CBP+Ir(piq)3(40㎚)), 전자 수송층(BAlq(10㎚), Alq3(30㎚), LiF(막 두께 0.5㎚))에서, 각 층의 유전율 ε을 3.2로 하고, 발광층 및 전자 수송층 두께의 합계 W=80.5㎚, 소자의 면적 S=1.6×1.6㎟로부터, 하기 식(17)로 정의되는 기하 용량 C(두께 및 면적의 기하학 구조에서 결정되는 정전 용량)와 일치한다.

[0183] $$C=\frac{\varepsilon\cdot\varepsilon_0\cdot S}{W} \qquad \cdots \quad (17)$$

[0184] 즉, 정전 용량은, 유기층 중, 정공 수송층의 기여를 제외한 층의 기하 용량으로 부여된다. 또한, 음극과 양극 사이에 전압을 -0.5V에서부터 0.5V까지 인가한 경우에도, 정전 용량의 변화는 보이지 않았다. 이것은, 오믹 전도성을 나타내는 경화 수지인 정공 수송층의 정전 용량을 무시할 수 있고, 저항체로서 기능하고 있는 것을 나타낸다.

[0185] 한편, 공간 전하 제한 전류를 나타내는 경화 수지를 정공 수송층으로서 사용한 유기 EL 소자 A(z)(z=1질량부)에

서는, 전압을 인가하고 있지 않은 상태의 정전 용량은 7×10^{-9}[F]로 저하되었다. 이것은, 유기 EL 소자 A(z)(z=10질량부)에서 관측한 발광층 및 전자 수송층 두께에 상당하는 기하 용량과, 공간 전하 제한 전류를 나타내는 경화 수지의 정전 용량을 포함하는 합성 용량이 저하되었기 때문이다. 또한, 음극과 양극 사이에 전압을 0V에서부터 0.5V까지 인가하면, 정전 용량은 증가했다. 또한, 전압을 5V 이상 인가하면, 유기 EL 소자 A(z)(z=10질량부)에서 관측한 발광층 및 전자 수송층 두께에 상당하는 기하 용량 9×10^{-9}[F]의 일정값이 되었다. 한편, 음극과 양극 사이에 전압이 0V에서부터 -0.5V까지 인가하면, 정전 용량은 감소했다. 이것은, 정공 밀도가 낮은 공간 전하 제한 전류를 나타내는 경화 수지에서는, 정공 수송층과 발광층 사이에 공핍층이 발현하기 때문이다.

[0186] <사용예: 유기 발광 소자의 성능 평가>

[0187] 실시예 2의 유기 EL 소자 A(z)(z=0.5, 10질량부)의 성능 평가는, 대기 중, 실온(25℃)에서 평가했다.

[0188] 3000cd/㎡의 휘도를 유지하기 위한 전압은 유기 발광 소자 A(z=0.5질량부)에서는 5.8V였던 것에 비해, 발광 소자 A(z=10질량부)에서는 5.0V였다. 또한, 초기 휘도 3000cd/㎡가 되는 전압의 일정한 조건에서, 휘도의 변화를 측정한바, 휘도가 1500cd/㎡가 되는 시간은, 유기 발광 소자 A(z=0.5질량부)에서는 55시간이었던 것에 비해, 유기 발광 소자 A(z=10질량부)에서는 80시간으로 향상되었다.

산업상 이용가능성

[0189] 본 발명의 유기 발광 소자는 고효율화와 장수명화를 양립할 수 있다.

부호의 설명

[0190] 101: 유기 EL 소자

11 : 유리 기판

12 : 양극

13 : 정공 수송층(오믹 전도성의 경화 수지)

14 : 발광층

15 : 전자 수송층

16 : 음극

17 : 밀봉 유리판

21 : 유리 기판

22 : 양극

23a : 정공 수송층(공간 전하 제한 전도성의 경화 수지)

23b : 정공 수송층(공간 전하 제한 전도성의 경화 수지)

23c : 정공 수송층(오믹 전도성의 경화 수지)

23d : 정공 수송층(오믹 전도성의 경화 수지)

24 : 발광층

25 : 전자 수송층

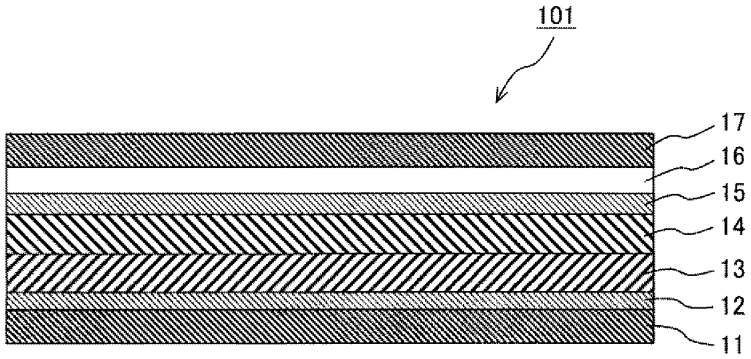
26 : 음극

27 : 정공 캐리어

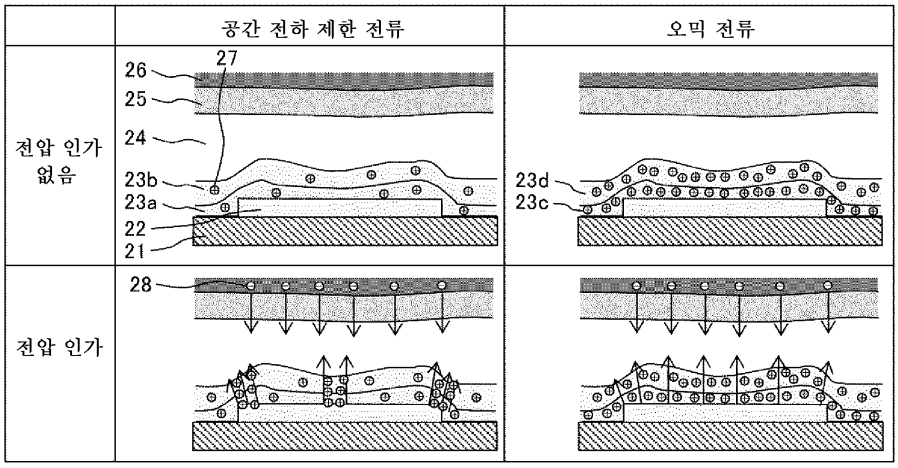
28 : 전자 캐리어

도면

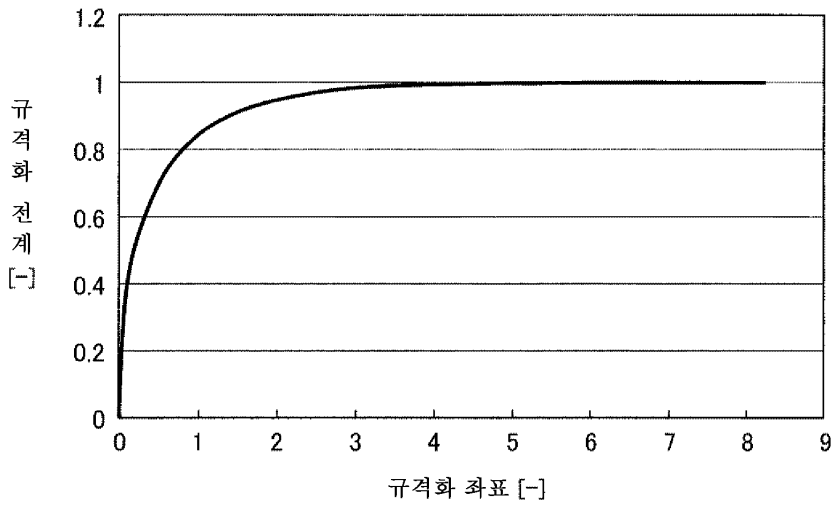
도면1



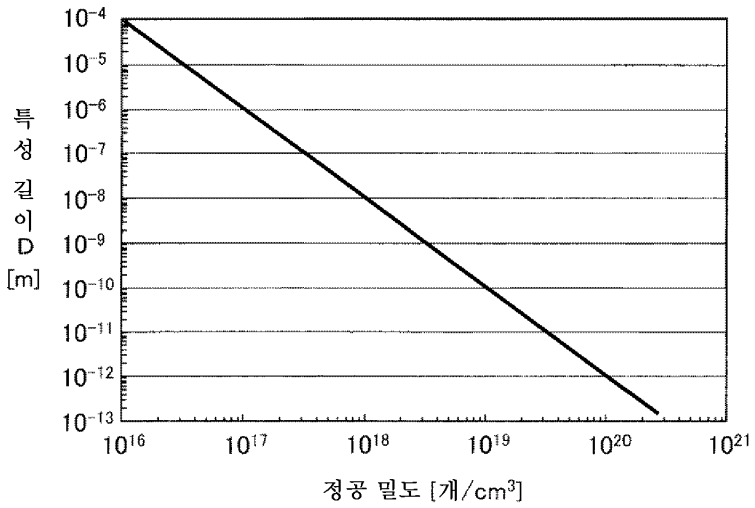
도면2



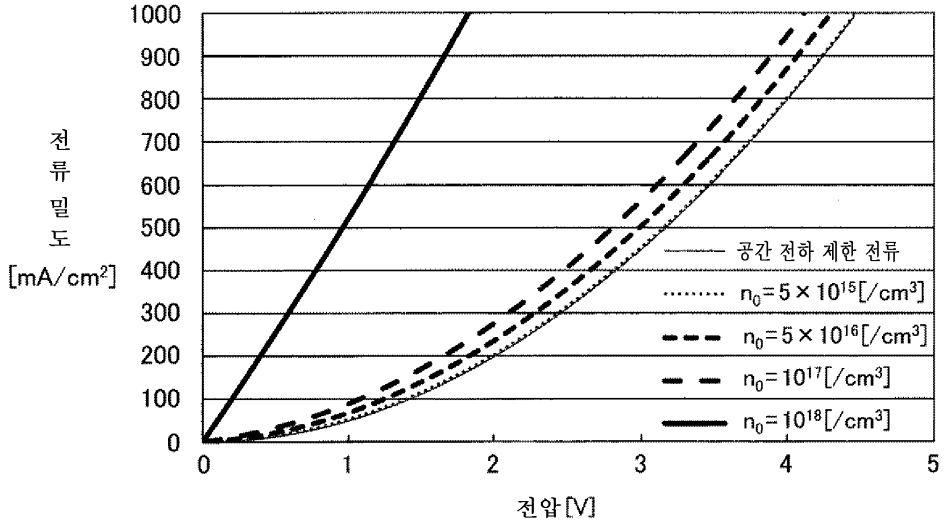
도면3



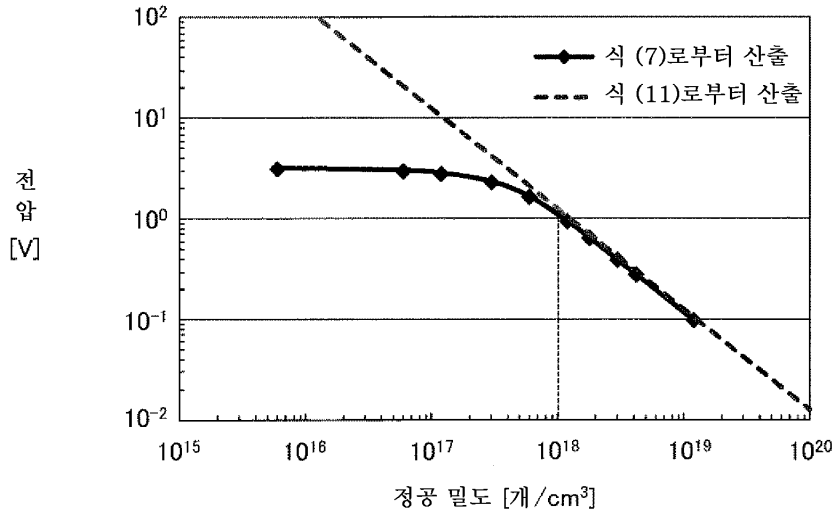
도면4


특성길이 D [m]
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
10^{-13}
10^{16}
10^{17}
10^{18}
10^{19}
10^{20}
10^{21}
정공 밀도 [개/cm³]

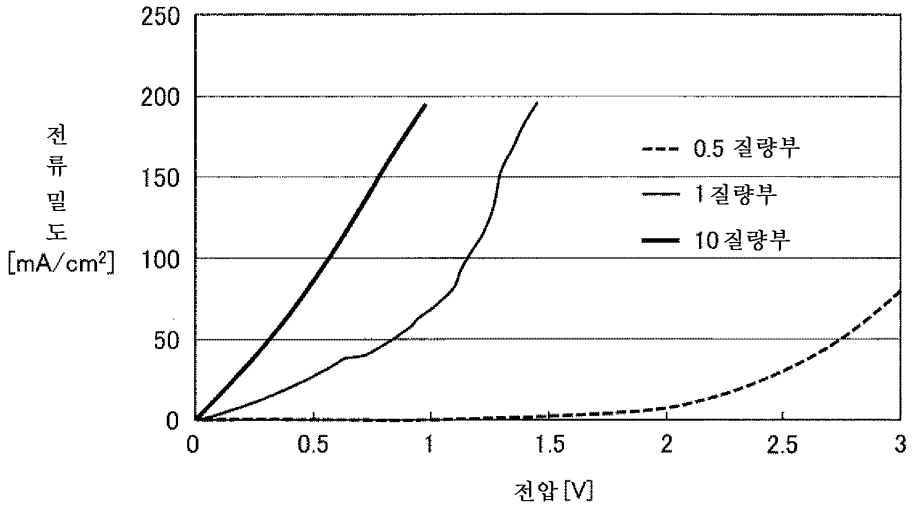
도면5a


전류밀도 [mA/cm²]
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
1
2
3
4
5
전압[V]
공간 전하 제한 전류
$n_0 = 5 \times 10^{15}$[/cm³]
$n_0 = 5 \times 10^{16}$[/cm³]
$n_0 = 10^{17}$[/cm³]
$n_0 = 10^{18}$[/cm³]

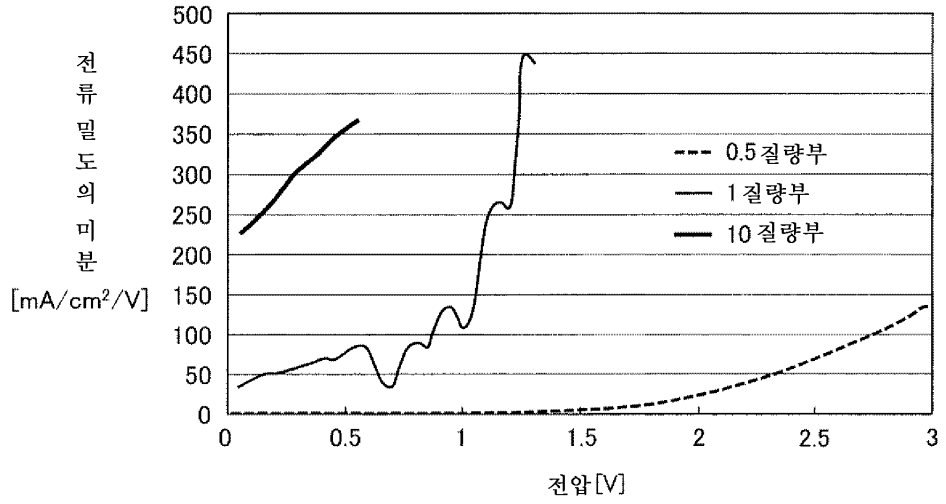
도면5b


식 (7)로부터 산출
식 (11)로부터 산출
전압 [V]
10^{2}
10^{1}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{15}
10^{16}
10^{17}
10^{18}
10^{19}
10^{20}
정공 밀도 [개/cm^3]

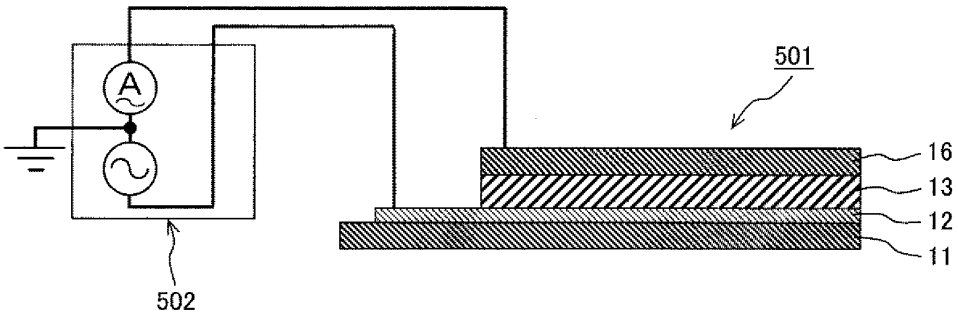
도면6a


0.5 질량부
1 질량부
10 질량부
전류 밀도 [mA/cm^2]
250
200
150
100
50
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
전압 [V]

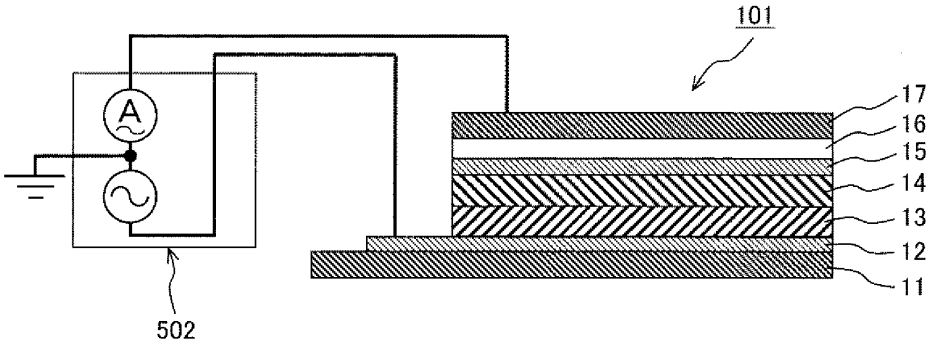
도면6b


전류밀도의미분 [mA/cm²/V]
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
전압[V]
0.5질량부
1질량부
10질량부

도면7


A
501
16
13
12
11
502

도면8


A
101
17
16
15
14
13
12
11
502