



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월26일
(11) 등록번호 10-1842290
(24) 등록일자 2018년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/56 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) F21Y 105/00 (2016.01)
(21) 출원번호 10-2012-7026250
(22) 출원일자(국제) 2011년04월07일
심사청구일자 2016년02월17일
(85) 번역문제출일자 2012년10월08일
(65) 공개번호 10-2013-0041782
(43) 공개일자 2013년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/058851
(87) 국제공개번호 WO 2011/126095
국제공개일자 2011년10월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-090459 2010년04월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002075642 A*
KR1020070110498 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
다나카 후토시
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈켄큐센타 나이
다카하시 아츠시
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기슈즈켄큐센타 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

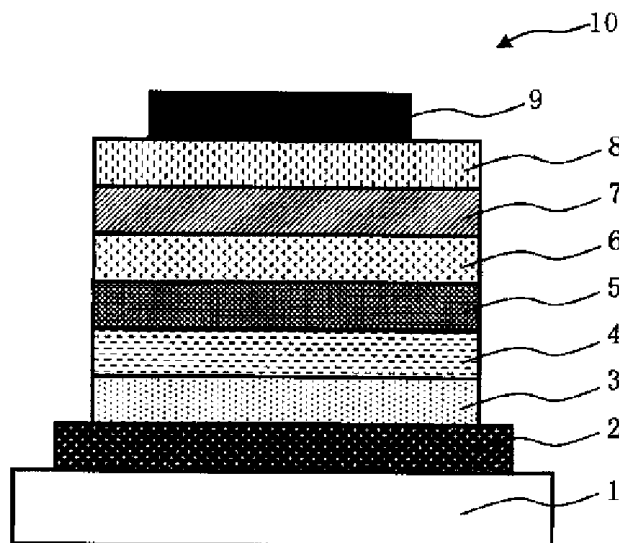
심사관 : 유창훈

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법, 유기 전계 발광 소자용 조성물, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법, 유기 전계 발광 소자, 유기 EL 표시 장치 및 유기 EL 조명

(57) 요약

습식 성막법에 의해 전류 효율이 높고, 구동 수명이 긴 유기 전계 발광 소자를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은, 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법으로서, 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시키는 여과 공정을 가지며, 그 조성물은 이 여과 공정 후의 액을 8 시간 이상 경과시키는 경과 공정을 거친 후에 얻어져, 유기 전계 발광 소자의 유기층의 습식 성막에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법으로서,

유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시키는 여과 공정을 가지며, 상기 조성물은, 상기 여과 공정 후의 액을 8 시간 이상 경과시키는 경과 공정을 거친 후에 얻어져, 상기 유기 전계 발광 소자의 유기층의 습식 성막에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량이 100 이상, 10000 이하인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자 재료가 발광층 재료인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 5

양극 및 음극 사이에 유기층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서,

상기 유기층을, 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후 8 시간 이상 경과한 후에 얻어지는 조성물을 습식 성막함으로써 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 6

양극 및 음극 사이에 유기층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서,

상기 유기층을, 제 4 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 습식 성막함으로써 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법, 그 제조 방법에 의해 제조된 유기 전계 발광 소자용 조성물, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법, 그 제조 방법에 의해 제조된 유기 전계 발광 소자, 그리고 그 소자를 포함하는 유기 EL 표시 장치 및 유기 EL 조명에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코닥사에 의한 증착법을 이용한 적층형 유기 전계 발광 (electroluminescence : 이하 「EL」이라고 약칭하는 경우가 있다) 소자의 발표 이래, 유기 EL 디스플레이 및 유기 EL 조명의 개발이 활발히 이루어져 현재 실용화되고 있다.

[0003] 이와 같은 적층형 유기 전계 발광 소자에서는, 양극과 음극 사이에 복수의 유기층 (발광층, 정공 주입층, 정공 수송막 및 전자 수송층 등) 이 적층되어 형성되어 있다. 이들 유기층은, 대부분의 경우 저분자계 색소 등의 유기층의 재료를 진공 증착함으로써 형성되어 있다. 그러나, 진공 증착법으로는 균질하고 결함이 없는 박막을 얻기는 곤란하다. 또, 진공 증착법은 복수 층의 유기층을 형성하는 데에 긴 시간을 필요로 하기 때문에, 소자의 제조 효율면에서도 문제가 있었다.

[0004] 이에 대하여, 적층형 유기 전계 발광 소자의 복수의 유기층을 습식 성막법에 의해 형성하는 기술이 보고되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 가교기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물을 도포하여 광 또는 열로 가교시킴으로써 얻어지는 가교성 폴리머를 포함하는 전하 수송막 및 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자가 기재되어 있다. 가교성 폴리머를 포함하는 전하 수송막을 사용하면, 그 전하 수송막의 상층에 습식 성막법에 의해 다른 층을 용이하게 형성할 수 있다.

[0005] 이와 같은 습식 성막법에 의한 유기 전계 발광 소자의 제조 공정은, 대면적의 유기 EL 디바이스 제조의 간편화, 효율화, 저비용화가 가능해질 것으로 기대되어 다양한 검토가 이루어지고 있다. 또, 이와 같은 습식 성막법에 의한 유기 전계 발광 소자의 제조 공정은, 예를 들어, 특허문헌 2 및 특허문헌 3 에 기재되는 바와 같이, 잉크젯 방식 및 노즐 코트 방식 등을 사용하여 습식 성막할 수 있기 때문에, 대면적의 유기 EL 디바이스를 저비용으로 실현할 수 있을 것으로 생각되고 있다.

[0006] 습식 성막법에 의한 유기 전계 발광 소자의 제조 공정에서는, 다양한 기능을 갖는 층을 형성하기 위한 재료를 용제에 용해 또는 분산시킨 잉크를 제조하고, 이것을 이용하여 도포막을 제작한다. 그러나, 이들 잉크는 사용시까지의 기간에 용질의 석출, 응집 및 결정화 등이 일어나는 경우가 있다.

[0007] 이를 고려하여, 통상 습식 성막법을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제작시에는, 실제로 잉크를 사용하기 직전에 그 잉크를 여과시킨다 (특허문헌 4 ~ 8 참조).

[0008] 이와 같이, 습식 성막법에 의한 유기 전계 발광 소자의 제조 기술은, 공정의 간편화, 효율화, 저비용화, 대면적화에 유용할 것으로 기대되어 종래부터 다양한 개발이 이루어지고 있다. 그리고, 습식 성막법에 의해 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 더욱 구동 수명이 길고, 전류 효율이 높은 소자가 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 평7-114987호
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2004-127919호
(특허문헌 0003) 일본국 공개특허공보 2004-41943호
(특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 평11-3783호
(특허문헌 0005) 일본국 공개특허공보 평9-263754호
(특허문헌 0006) 일본국 공개특허공보 2003-292948호
(특허문헌 0007) 일본국 공개특허공보 2005-19159호
(특허문헌 0008) 일본국 공개특허공보 2005-340042호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, 습식 성막법에 의해 구동 수명이 길고, 전류 효율이 높은 유기 전계 발광 소자를 제조하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토하였다. 그 결과, 다양한 기능을 갖는 층을 형성하기 위한 재료를 용제에 용해 또는 분산시킨 액을 일정 기간 보존함으로써, 상기 용질의 석출, 응집 또는 결정화가 일어나 이들이 소자 특성에 영향을 미친다는 종래의 생각이, 그 액을 여과시킨 후에 있어서는 동일하지 않음을 알아냈다.

[0012] 또한, 예의 검토를 거듭한 결과, 상기 액을 여과 후, 일정 기간 경과하고 나서 습식 성막에 이용하여 소자를 제작함으로써, 상기 과제를 해결하는 것을 알아내고, 본 발명에 도달하였다.

[0013] 즉, 본 발명의 요지는 이하이다.

[0014] 1. 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법으로서, 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시키는 여과 공정을 가지며, 그 조성물은, 그 여과 공정 후의 액을 8 시간 이상 경과시키는 경과 공정을 거친 후에 얻어져, 유기 전계 발광 소자의 유기층의 습식 성막에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법.

[0015] 2. 상기 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량이 100 이상, 10000 이하인 것을 특징으로 하는 전항 1 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법.

[0016] 3. 상기 유기 전계 발광 소자 재료가 발광층 재료인 것을 특징으로 하는 전항 1 또는 2 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법.

[0017] 4. 전항 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0018] 5. 양극 및 음극 사이에 유기층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 그 유기층을, 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후 8 시간 이상 경과한 후에 얻어지는 조성물을 습식 성막함으로써 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

[0019] 6. 양극 및 음극 사이에 유기층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 그 유기층을, 전항 4 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 습식 성막함으로써 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

[0020] 7. 전항 5 또는 6 에 기재된 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[0021] 8. 전항 7 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 장치.

[0022] 9. 전항 7 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 조명.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에 의하면, 습식 성막법에 의해 전류 효율이 높고, 또 구동 수명이 긴 소자를 제조하기 위한 조성물을 얻는 것이 가능해진다.

[0024] 본 발명의 방법에 의해 제조된 유기 전계 발광 소자는, 전류 효율이 높고, 또 구동 수명이 길기 때문에, 플랫 패널·디스플레이 (예를 들어, OA 컴퓨터용 및 벽걸이 TV 등), 면발광체로서의 특징을 살린 광원 (예를 들어, 복사기의 광원, 액정 디스플레이 및 계기류의 백라이트 광원 등), 표시판 및 표시등 등에 대한 응용을 고려할 수 있어, 그 기술적 가치는 높은 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 유기 전계 소자용 조성물의 제조 방법, 유기 전계 소자용 조성물, 유기 전계 소자용 조성물의 사용 방법, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법, 유기 전계 발광 소자, 유기 EL 표시 장치 및 유기 EL 조명의 실시양태를 상세하게 설명한다.

[0027] 단, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 실시양태의 일례 (대표예) 로서, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이들의 내용에 특정되지 않는다. 또, 본 발명에 있어서 「중량%」는 「질량%」와 동일한 의미이다.

[0028] [1] 유기 전계 소자용 조성물의 제조 방법

[0029] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법 (이하, 「본 발명의 조성물의 제조 방법」이라고 기재하는 경우가 있다) 은, 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시키는 여과 공정을 갖는다. 또, 그 조성물은, 그 여과 공정 후의 액을 8 시간 이상 경과시키는 경과 공정을 거친 후에 얻어지는 조성물로, 유기 전계 발광 소자의 유기층의 습식 성막에 사용된다.

[0030] [작용 기구]

[0031] 본 발명에 있어서의 효과가 발휘되는 작용 기구의 자세한 것은, 다음과 같이 추측된다. 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을, 예를 들어, 필터 등을 이용하여 여과시키면, 여과에 의해 액이 불안정한 상태가 된다. 보다 구체적으로는, 조성물 중의 유기 전계 발광 소자 재료 등이 필터 등에 접촉함으로써, 검출하기가 어려운 사이즈의 매우 미세한 클러스터 등이 형성된다.

[0032] 이와 같은 불안정한 상태의 액을 습식 성막 공정에 제공하면, 성막된 막 내에 미세한 클러스터 등이 존재하게 되고, 이로써 전기 특성이 손상되어 구동 수명의 저하 및 휘도 효율의 저하 등이 일어나는 것으로 추측된다.

[0033] 한편, 본 발명에서는, 여과 공정 후에 소정 기간의 경과 공정을 둠으로써, 여과 공정시에 발생한 미세한 클러스터 등이 분해된 조성물이 얻어지는 것으로 생각된다. 그 조성물을 이용하여 습식 성막함으로써, 얻어지는 막 중에 포함되는 그 클러스터 등의 비율이 줄어든다. 이로써, 얻어지는 소자의 구동 수명이 긴, 휘도 효율이 높은 등의 효과를 발휘할 있을 것으로 생각된다.

[0034] [유기 전계 발광 소자용 조성물]

[0035] 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 유기 전계 발광 소자 재료와 용제를 함유한다. 여기서, 유기 전계 발광 소자 재료는 용제에 용해되어 있어도 되고, 용제에 분산되어 있어도 된다.

[0036] {유기 전계 발광 소자 재료}

[0037] 유기 전계 발광 소자 재료란, 유기 전계 발광 소자의 양극과 음극 사이의 층에 함유되는 재료이다. 유기 전계 발광 소자 재료로는, 예를 들어, 정공 수송능 또는 전자 수송능을 갖는 전하 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수용성 화합물 등을 들 수 있다. 유기 전계 발광 소자 재료에는 특별히 제한은 없으며, 형성하는 유기층에 따라 적절히 재료를 선택하는 것이 가능하고, 공지된 재료도 사용할 수 있다.

[0038] 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량은, 바람직하게는 10000 이하, 보다 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 4000 이하, 특히 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량은, 통상 100 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 이상, 더욱 바람직하게는 300 이상, 특히 바람직하게는 400 이상이다.

[0039] 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량은, 유리 전이 온도, 용점 및 분해 온도 등이 높고, 발광층 재료 및 형성된 발광층의 내열성이 우수한 점, 및 가스 발생, 재결정화 및 분자의 마이그레이션 등에서 기인하는 막질의 저하 또는 재료의 열분해에 수반되는 불순물 농도의 상승 등이 잘 일어나지 않는 관점에서 큰 것이 바람직하다. 한편, 유기 전계 발광 소자 재료의 분자량은, 유기 화합물의 정제가 용이하고, 용제에 용해시키기 쉬운 관점에서 작은 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자 재료는 발광층 재료인 것이 바람직하다. 이하, 특히, 유기 전계 발광 소자 재료가 발광층 재료인 경우, 요컨대, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물이 발광층 형성

용 조성물인 경우를 예시하여 상세히 서술한다. 발광층 형성용 조성물 이외의 양태에 대해서는, 예를 들어, 후술하는 [4] 유기 전계 발광 소자의 항에 기재된 재료 및 용제를 들 수 있다.

[0041] 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자용 조성물로서의 발광층 형성용 조성물은 발광층 재료와 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 발광층 재료로는 적어도 발광 재료를 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 추가로 전하 수송 재료를 함유한다. 또, 발광층 재료는, 성막성의 향상을 목적으로 하여 레벨링제 및 소포제 등의 각종 첨가제를 함유해도 된다.

[0042] <발광 재료>

[0043] 발광 재료로는, 통상 유기 전계 발광 소자의 발광 재료로서 사용되고 있는 것이면 한정되지 않는다. 발광 재료는, 예를 들어, 형광 발광 재료여도 되고, 인광 발광 재료여도 된다. 또, 발광 재료는, 예를 들어, 청색은 형광 발광 재료, 녹색 및 적색은 인광 발광 재료를 사용하는 등과 같이, 형광 발광 재료와 인광 발광 재료를 조합하여 사용해도 된다.

[0044] (형광 발광 재료)

[0045] 이하, 발광 재료 중 형광 발광 재료의 예를 든다. 그러나, 형광 발광 재료는 이하의 예시물에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 청색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (청색 형광 색소) 로는, 예를 들어, 나프탈렌, 크리센, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 쿠마린, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠 및 아릴아민 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 청색 발광을 부여하는 형광 발광 재료로는, 그 중에서도 안트라센, 크리센, 피렌 및 아릴아민 그리고 그들의 유도체 등이 바람직하다.

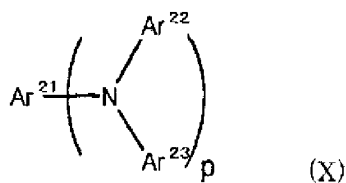
[0047] 녹색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (녹색 형광 색소) 로는, 예를 들어, 퀴나크리돈, 쿠마린 및 $Al(C_6H_5NO)_3$ 등의 알루미늄 착물 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0048] 황색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (황색 형광 색소) 로는, 예를 들어, 루브렌 및 페리미돈 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0049] 적색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (적색 형광 색소) 로는, 예를 들어, DCM (4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티렌)-4H-피란) 계 화합물, 벤조피란, 로다민, 벤조티오크산텐 및 아자벤조티오크산텐 등의 크산텐 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0050] 상기 청색 형광을 부여하는 유도체인 아릴아민 유도체로는, 보다 구체적으로는, 예를 들어, 하기 식 (X) 로 나타내는 화합물이, 소자의 발광 효율 및 구동 수명 등의 관점에서 형광 발광 재료로서 바람직하다.

[0051] [화학식 1]



[0052]

[0053] 식 (X) 중, Ar^{21} 은, 핵탄소수 10 ~ 40 의 치환 또는 무치환의 축합 방향족 고리기를 나타내고, Ar^{22} 및 Ar^{23} 은, 각각 독립적으로 탄소수 6 ~ 40 의 치환 또는 무치환의 1 가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, p 는 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

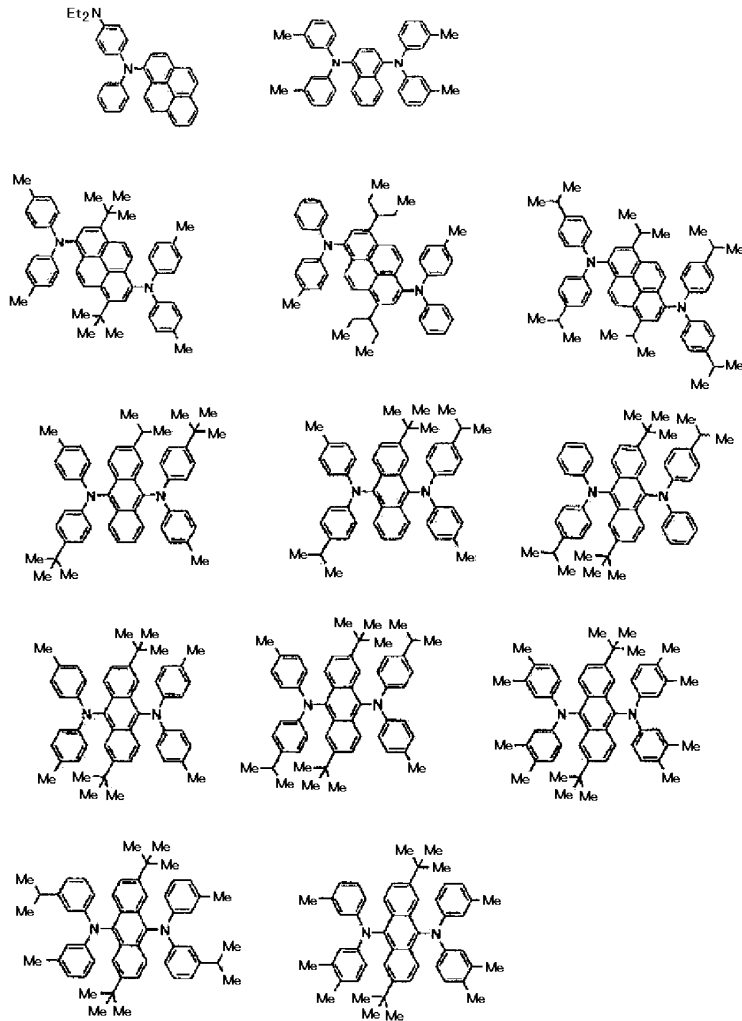
[0054] Ar^{21} 로는, 구체적으로는, 예를 들어, 하나의 유리 원자가를 갖는 나프탈렌, 페난트렌, 플루오란텐, 안트라센, 피렌, 페릴렌, 코로넨, 크리센, 피센, 디페닐안트라센, 플루오렌, 트리페닐렌, 루비센, 벤조안트라센, 페닐안트라센, 비스안트라센, 디안트라세닐벤젠 및 디벤조안트라센 등을 들 수 있다.

[0055] 여기서, 본 발명에 있어서 유리 원자가란, 유기 화학·생화학 명명법 (상) (개정 제 2 판, 난코우도, 1992 년 발행) 에 기재된 바와 같이, 다른 유리 원자와 결합을 형성할 수 있는 것을 가리킨다.

[0056] 이하에, 형광 발광 재료로서의 아릴아민 유도체의 바람직한 구체예를 나타내는데, 본 발명에 관련된 형광 발광

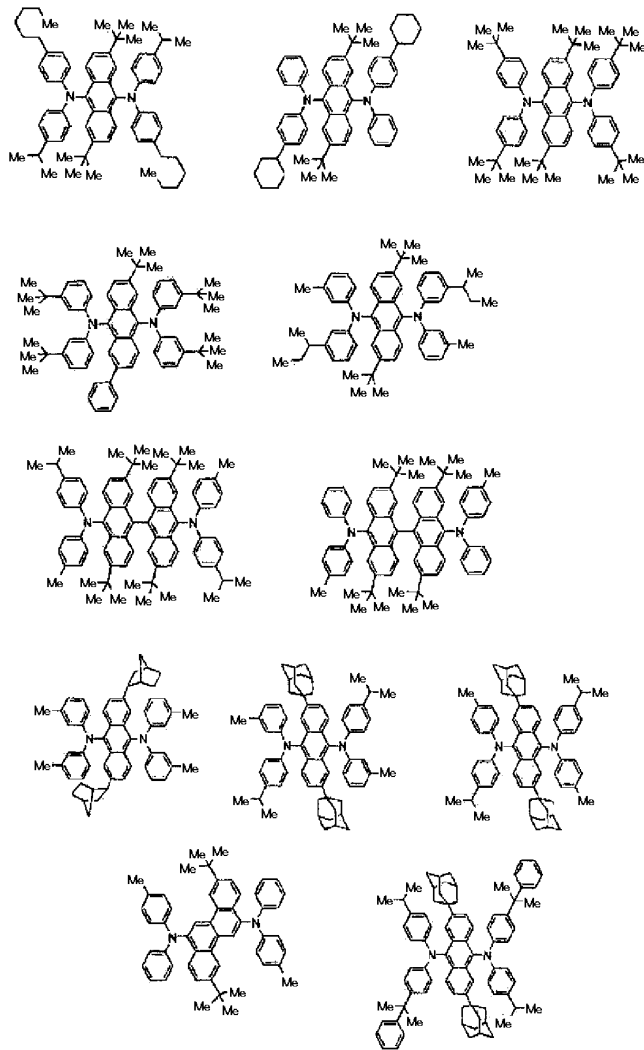
재료로서의 아릴아민 유도체는 이들에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서, 「Me」는 메틸기를, 「Et」는 에틸기를 나타낸다.

[0057] [화학식 2]



[0058]

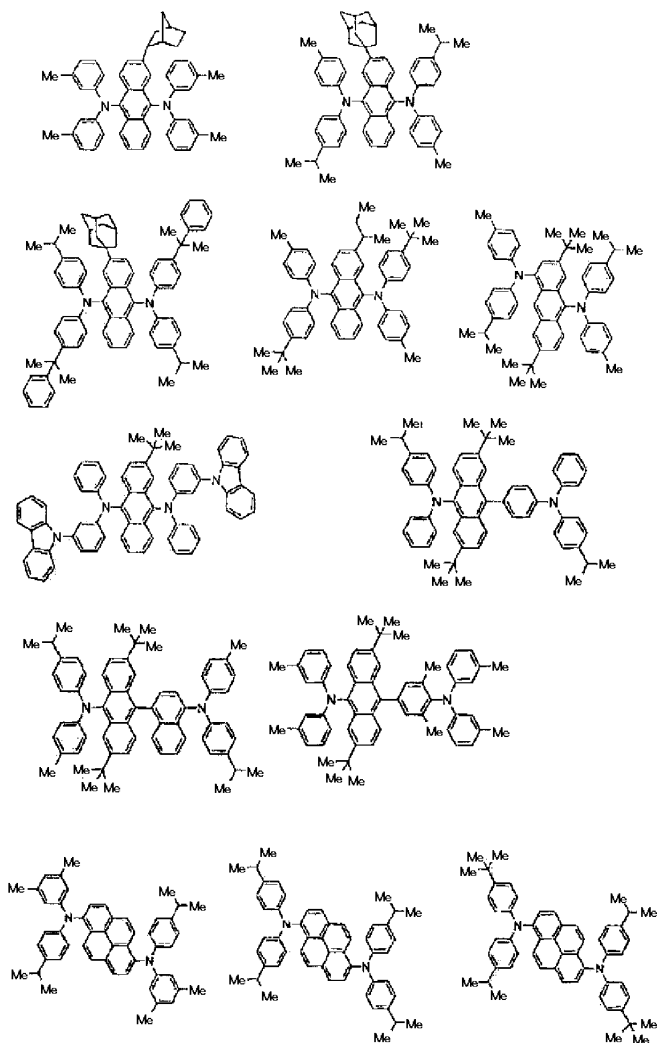
[0059] [화학식 3]



[0060]

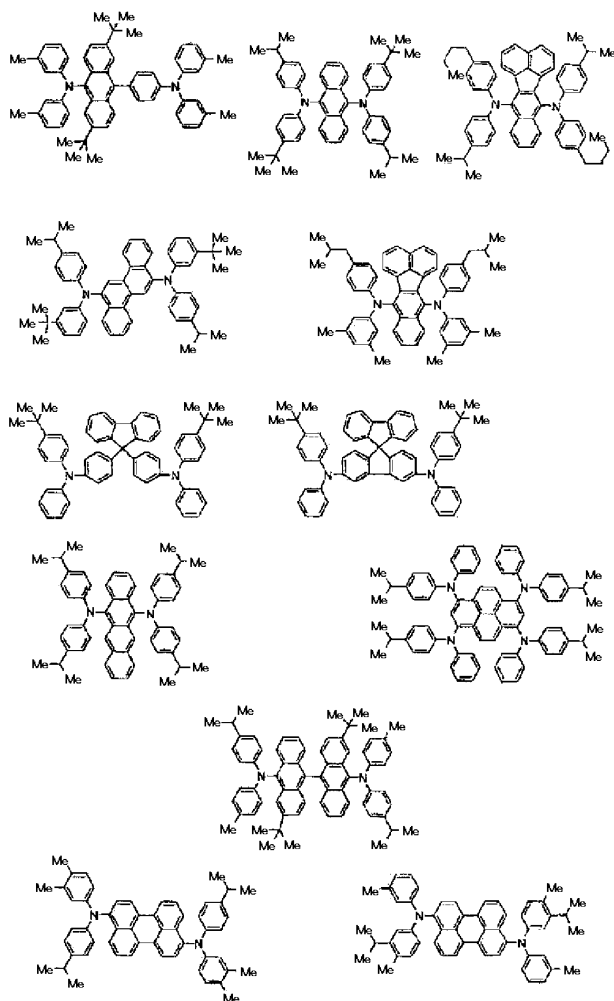
[0061]

[화학식 4]



[0062]

[0063] [화학식 5]



[0064]

[0065] (인광 발광 재료)

[0066] 인광 발광 재료로는, 예를 들어, 장주기형 주기율표 (이하, 특별히 언급이 없는 한 「주기율표」라고 하는 경우에는, 장주기형 주기율표를 가리키는 것으로 한다) 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속을 중심 금속으로 하여 포함하는 베르너형 착물 또는 유기 금속 착물 등을 들 수 있다.

[0067] 주기율표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 바람직하게는, 예를 들어, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금 등을 들 수 있다. 주기율표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로는, 이리듐 및 백금이 보다 바람직하다.

[0068] 착물의 배위자로는, (헤테로)아릴피리딘 배위자 및 (헤테로)아릴피라졸 배위자 등의 (헤테로)아릴기와 피리딘, 피라졸 또는 페난트롤린 등이 연결된 배위자가 바람직하고, 특히 페닐피리딘 배위자 및 페닐피라졸 배위자가 바람직하다. 여기서, (헤테로)아릴이란, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0069] 인광 발광 재료로서, 구체적으로는, 예를 들어, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타에틸팔라듐포르피린 및 옥타페닐팔라듐포르피린 등을 들 수 있다.

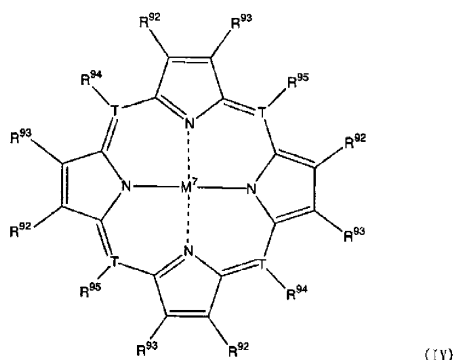
[0070] 특히, 인광 발광 재료의 인광성 유기 금속 착물로는, 바람직하게는 예를 들어, 하기 식 (III) 또는 식 (IV) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0071] $ML_{(q-j)}L'_j$ (III)

[0072] 식 (III) 중, M 은 금속을 나타내고, q 는 상기 금속의 가수를 나타낸다. 또, L 및 L' 는 2 좌 배위자를 나

타낸다. j 는 0, 1 또는 2 의 수를 나타낸다.

[0073] [화학식 6]



[0074]

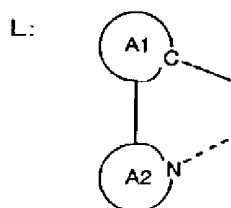
[0075] 식 (IV) 중, M^7 은 금속을 나타내고, T 는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타낸다. $R^{92} \sim R^{95}$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 단, T 가 질소 원자인 경우는, R^{94} 및 R^{95} 는 없다.

[0076] 이하, 우선 식 (III) 으로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.

[0077] 식 (III) 중, M 은 임의의 금속을 나타낸다. 바람직한 M 의 구체예로는, 주기율표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속 등을 들 수 있다.

[0078] 또, 식 (III) 중 2 좌 배위자 L 은, 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다.

[0079] [화학식 7]



[0080]

[0081] 상기 L 의 부분 구조에 있어서, 고리 A1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다. 본 발명에 있어서의 방향 고리기는 방향족 탄화수소기여도 되고, 방향족 복소 고리기여도 된다.

[0082] 상기 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 하나의 유리 원자가를 갖는 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 방향족 탄화수소기의 구체예로는, 하나의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리 및 플루오렌 고리 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 하나의 유리 원자가를 갖는 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 방향족 복소 고리기의 구체예로는, 하나의 유리 원자가를 갖는 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, 시노린 고리, 퀴놀살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리 및 아줄렌 고리 등을 들 수 있다.

[0086] 또, 상기 L 의 부분 구조에 있어서, 고리 A2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 합질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0087] 상기 함질소 방향족 복소 고리기로는, 하나의 유리 원자가를 갖는 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축 함 고리 등을 들 수 있다.

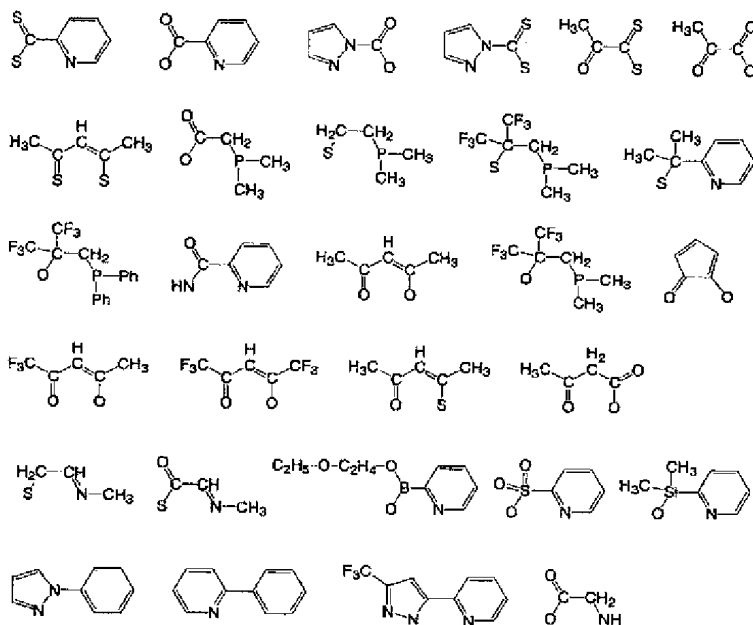
[0088] 상기 합질소 방향족 복소 고리기의 구체예로는, 하나의 유리 원자가를 갖는 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 푸로피롤 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴놀살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리 및 퀴나졸리논 고리 등을 들 수 있다.

[0089] 고리 A1 또는 고리 A2 가 각각 가지고 있어도 되는 치환기의 예로는, 할로젠 원자 ; 알킬기 ; 알케닐기 ; 알콕시카르보닐기 ; 알콕시기 ; 아릴옥시기 ; 디알킬아미노기 ; 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아실기 ; 할로알킬기 ; 시아노기 ; 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다. 또, 고리 A1 또는 고리 A2 가 함질소 방향족 복소고리기인 경우는, 방향족 탄화수소기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.

[0090] 또, 식 (Ⅲ) 중 2 좌 배위자 L' 은, 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다. 단, 이하의 식에 있어서 「Ph」는 페닐기를 나타낸다.

[0091] [화학식 8]

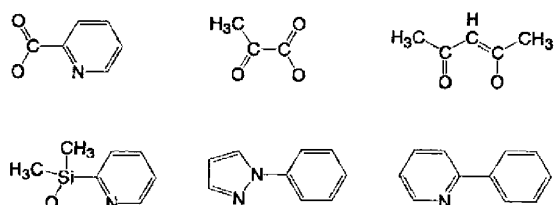
L' :



[0092]

[0093] 그 중에서도 L' 로는, 착물의 안정성의 관점에서 이하에 예시하는 배위자가 바람직하다.

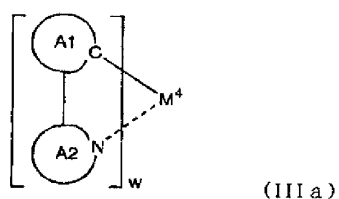
[0094] [화학식 9]



[0095]

[0096] 식 (Ⅲ) 으로 나타내는 화합물로서, 더욱 바람직하게는 하기 식 (Ⅲa), (Ⅲb) 또는 (Ⅲc) 로 나타내는 화합물 들 수 있다.

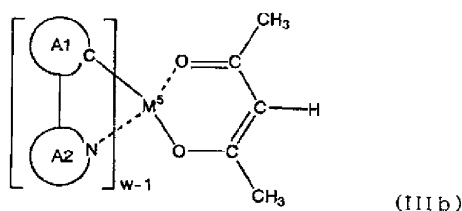
[0097] [화학식 10]



[0098]

[0099] 식 (IIIa) 중 M^4 는, M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는, 상기 금속의 가수를 나타내고, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 합질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

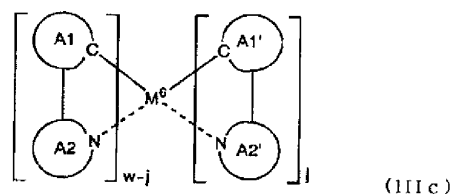
[0100] [화학식 11]



[0101]

[0102] 식 (IIIb) 중 M^5 는, M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는, 상기 금속의 가수를 나타내고, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 합질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0103] [화학식 12]



[0104]

[0105] 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' 은, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 및 고리 A2' 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 합질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0106] 상기 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서, 고리 A1 및 고리 A1' 의 방향 고리기의 바람직한 예로는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트라닐기, 티에닐기, 푸릴기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기 및 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서, 고리 A2 및 고리 A2' 의 합질소 방향족 복소 고리기의 바람직한 예로는, 피리딜기, 피리미딜기, 피라질기, 트리아질기, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴놀살릴기 및 페난트리딜기 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서의 고리 A1 및 고리 A1' 의 방향 고리기, 고리 A2 및 고리 A2' 의 합질소 방향족 복소 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 할로젠 원자 ; 알킬기 ; 알케닐기 ; 알콕시카르보닐기 ; 알콕시기 ; 아릴옥시기 ; 디알킬아미노기 ; 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아실기 ; 할로알킬기 ; 시아노기 등을 들 수 있다.

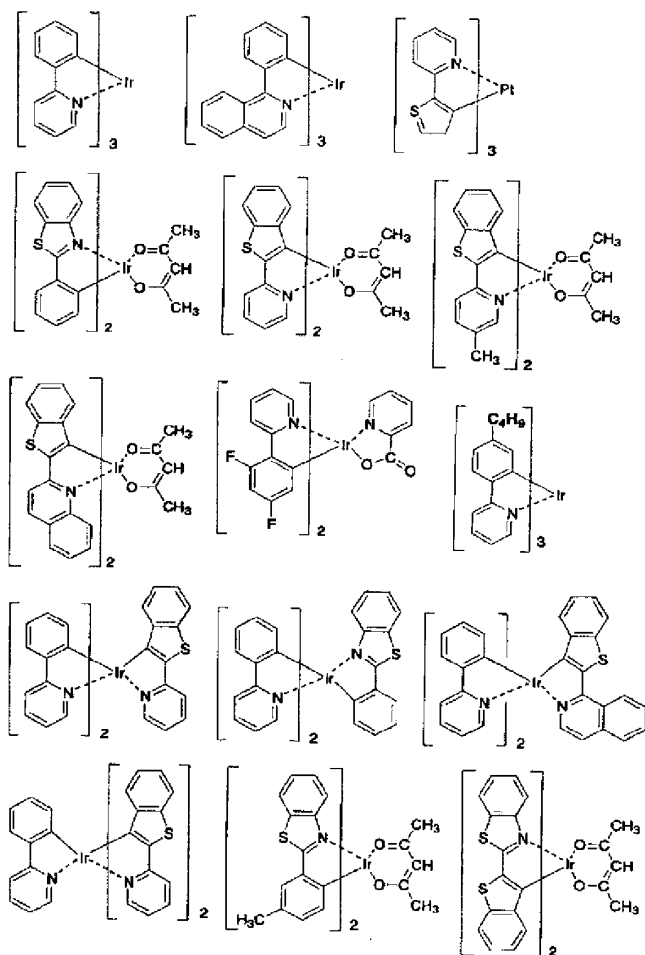
[0109] 또한, 이들 치환기는 서로 연결하여 고리를 형성해도 된다. 구체예로는, 고리 A1 이 갖는 치환기와 고리 A2 가 갖는 치환기가 결합되거나, 또는 고리 A1' 이 갖는 치환기와 고리 A2' 가 갖는 치환기가 결합됨으로써 하나의 축합 고리를 형성해도 된다. 이와 같은 축합 고리로는 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

[0110] 그 중에서도, 고리 A1, 고리 A1', 고리 A2 및 고리 A2'의 치환기로서, 보다 바람직하게는 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 시아노기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 디아릴아미노기 및 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0111] 또, 식 (IIIa) ~ (IIIc)에 있어서의 $M^4 \sim M^6$ 의 바람직한 예로는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금 등을 들 수 있다.

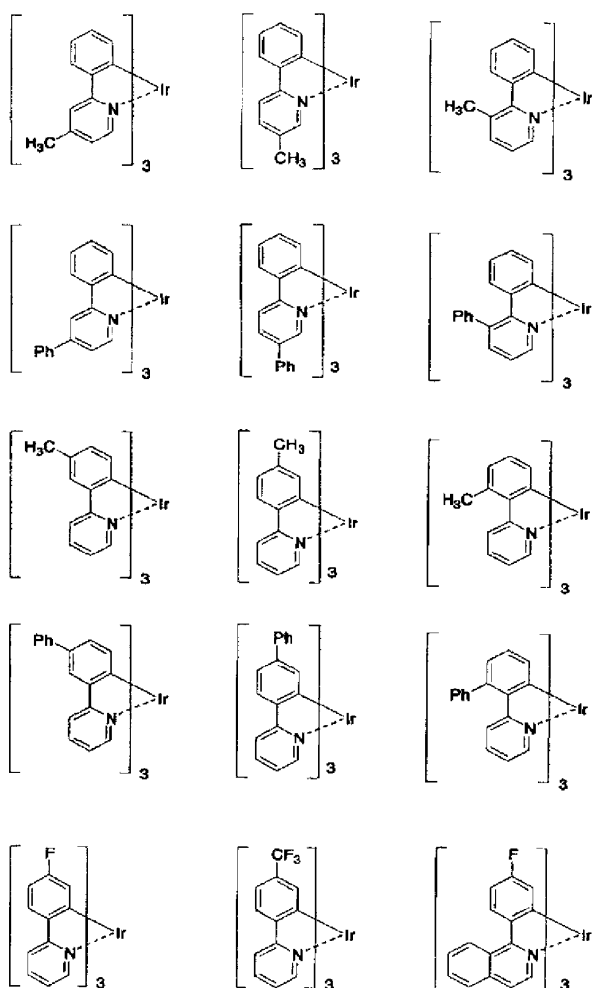
[0112] 상기 식 (III) 및 (IIIa) ~ (IIIc)로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예를 이하에 나타낸다. 단, 상기 식 (III) 및 (IIIa) ~ (IIIc)로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예는, 하기의 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0113] [화학식 13]



[0114]

[0115] [화학식 14]



[0116]

[0117] 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.

[0118] 또, 국제공개 제2005/019373호에 기재된 화합물도, 발광 재료로서 사용하는 것이 가능하다.

[0119] 이어서, 식 (IV) 로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.

[0120] 식 (IV) 중, M^7 은 금속을 나타낸다. 구체예로는, 주기율표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속을 들 수 있다. M^7 로는, 그 중에서도 바람직하게는, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 백금 및 팔라듐 등의 2 개의 금속을 들 수 있다.

[0121] 또, 식 (IV) 에 있어서, R^{92} 및 R^{93} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 수산기, 아릴옥시기 또는 방향 고리기를 나타낸다.

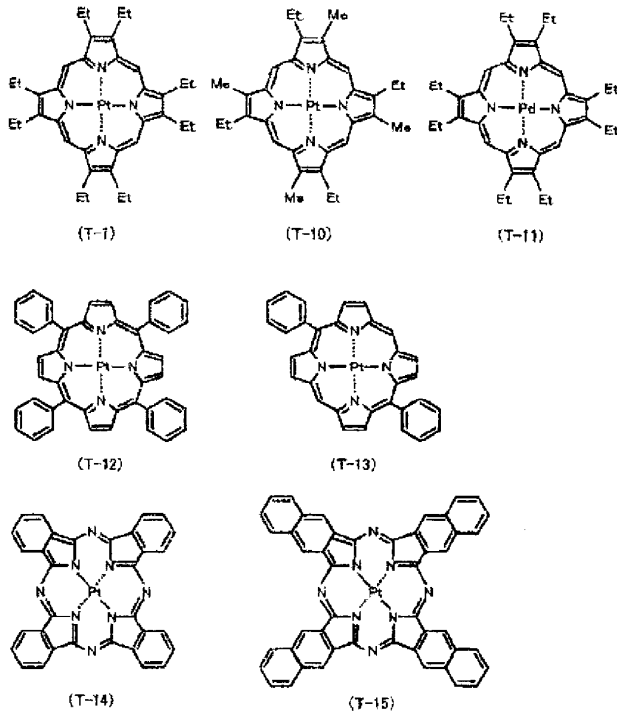
[0122] 또한, T 가 탄소 원자인 경우, R^{94} 및 R^{95} 는, 각각 독립적으로 R^{92} 및 R^{93} 과 동일한 예시물로 나타내는 치환기를 나타낸다. 또, T 가 질소 원자인 경우는, R^{94} 및 R^{95} 는 없다.

[0123] 또, $R^{92} \sim R^{95}$ 는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기를 갖는 경우, 그 종류에 특별히 제한은 없으며, 임의의 기를 치환기로 할 수 있다.

[0124] 또한, $R^{92} \sim R^{95}$ 중 임의의 2 개 이상의 기가 서로 연결되어 고리를 형성해도 된다.

[0125] 식 (IV) 로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예 (T-1, T-10 ~ T-15) 를 이하에 나타내는데, 하기의 예시물에 한정되는 것은 아니다. 또, 이하의 화학식에 있어서, 「Me」 는 메틸기를 나타내고, Et 는 에틸기를 나타낸다.

[0126] [화학식 15]



[0127]

[0128] 이들 발광 재료는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

[0129] (분자량)

[0130] 본 발명에 있어서의 발광 재료의 분자량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 본 발명에 있어서의 발광 재료의 분자량은, 바람직하게는 10000 이하, 보다 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 4000 이하, 특히 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 본 발명에 있어서의 발광 재료의 분자량은, 통상 100 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 이상, 더욱 바람직하게는 300 이상, 보다 더욱 바람직하게는 400 이상이다.

[0131] 발광 재료의 분자량은, 유리 전이 온도, 용점 및 분해 온도 등이 높고, 발광층 재료 및 형성된 발광층의 내열성이 우수한 점 및, 가스 발생, 재결정화 및 분자의 마이그레이션 등에서 기인하는 막질의 저하 또는 재료의 열분해에 수반되는 불순물 농도의 상승 등이 잘 일어나지 않는 점에서는 큰 것이 바람직하다. 한편, 발광 재료의 분자량은, 유기 화합물의 정제가 용이하고, 용제에 용해시키기 쉬운 점에서는 작은 것이 바람직하다.

[0132] <전하 수송 재료>

[0133] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물은, 전하 수송 재료를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0134] 유기 전계 발광 소자에 있어서, 발광 재료는 전하 수송 성능을 갖는 호스트 재료로부터 전하 또는 에너지를 수취하여 발광시키는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 관련된 발광층 형성용 조성물에 함유되는 발광층 재료로는, 예를 들어, 이 호스트 재료로서 사용되는 전하 수송 재료인 것이 바람직하다. 전하 수송 재료로는, 예를 들어, 정공 수송능을 갖는 화합물 및 전자 수송능을 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0135] 여기서, 전하 수송 재료로는, 예를 들어, 방향족 아민계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 포르피린계 화합물, 티오펜계 화합물, 벤질페닐계 화합물, 플루오렌계 화합물, 히드라존계 화합물, 실라잔계 화합물, 실라나민계 화합물, 포스파민계 화합물, 퀴나크리돈계 화합물, 트리페닐렌계 화합물, 카르바졸계 화합물, 피렌계 화합물, 안트라센계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 퀴놀린계 화합물, 피리딘계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 및 이미다졸계 화합물 등을 들 수 있다.

- [0136] 보다 구체적으로는, 저분자량의 정공 수송성 화합물로는, 예를 들어, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는, 2 개 이상의 3 급 아민을 포함하여 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 아민계 화합물 (일본국 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4"-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민계 화합물 (Journal of Luminescence, 1997 년, Vol.72-74, pp.985), 트리페닐아민의 4 량체로 이루어지는 방향족 아민계 화합물 (Chemical Communications, 1996 년, pp.2175) 및 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 플루오렌계 화합물 (Synthetic Metals, 1997년, Vol.91, pp.209) 등을 들 수 있다. 또, 후술하는 [정공 주입층] 에 있어서의 (저분자량의 정공 수송성 화합물) 로서 예시한 화합물을 사용할 수 있다.
- [0137] 또, 저분자량의 전자 수송성 화합물로는, 예를 들어, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸 (BND), 2,5-비스(6'(2',2"-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 (PyPySPyPy), 바소페난트롤린 (BPhen), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP, 바소쿠프로인), 2-(4-비페닐틸)-5-(p-터서리부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (tBu-PBD) 및 4,4'-비스(9-카르바졸)-비페닐 (CBP) 등을 들 수 있다.
- [0138] 이들 전하 수송 재료는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.
- [0139] 본 발명에 있어서의 전하 수송 재료의 분자량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 본 발명에 있어서의 전하 수송 재료의 분자량은, 통상 10000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 4000 이하, 특히 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 본 발명에 있어서의 전하 수송 재료의 분자량은, 통상 100 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 이상, 더욱 바람직하게는 300 이상, 특히 바람직하게는 400 이상이다.
- [0140] 전하 수송 재료의 분자량이 상기 범위 내이면, 유리 전이 온도, 용점 및 분해 온도 등이 높고, 발광층 재료 및 형성된 발광층의 내열성이 양호한 점, 및 재결정화 및 분자의 마이그레이션 등에서 기인하는 막질의 저하, 그리고 재료의 열분해에 수반되는 불순물 농도의 상승 등이 잘 일어나지 않아 소자 성능이 우수한 점, 또 정제가 용이한 점 등에서 바람직하다.
- [0141] {용제}
- [0142] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물은, 통상 추가로 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 용제는, 발광 재료 및 전하 수송 재료 등의 발광층 재료가 양호하게 용해 또는 분산되는 용제이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0143] 용제의 용해성으로는, 25 ℃, 1 기압하에서, 발광 재료 및 전하 수송 재료를, 각각 통상 0.01 중량% 이상 용해시키는 것이 바람직하고, 0.05 중량% 이상 용해시키는 것이 보다 바람직하고, 0.1 중량% 이상 용해시키는 것이 더욱 바람직하다.
- [0144] 이하에 용제의 구체예를 예시하는데, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 용제는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 용제로는, 예를 들어, n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린 및 비시클로헥산 등의 알칸류 ; 톨루엔, 자일렌, 메티실렌, 시클로헥실벤젠, 테트라메틸시클로헥산 및 테트라린 등의 방향족 탄화수소류 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소류 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 및 디페닐에테르 등의 방향족 에테르류 ; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필 및 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르류, 시클로헥사논, 시클로옥타논 및 펜콘 등의 지환족 케톤류 ; 시클로헥사놀 및 시클로옥탄올 등의 지환족 알코올류 ; 메틸에틸케톤 및 디부틸케톤 등의 지방족 케톤류 ; 부탄올 및 헥사놀 등의 지방족 알코올류 ; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르 및 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르류 ; 등을 들 수 있다.
- [0146] 용제는, 그 중에서도 바람직하게는 알칸류 또는 방향족 탄화수소류이다.
- [0147] 이들 용제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.
- [0148] 또, 보다 균일한 막을 얻기 위해서는, 성막 직후의 액막으로부터 용제가 적당한 속도로 증발되는 것이 바람직하다. 이 때문에, 용제의 비점은, 통상 80 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 100 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 120 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 용제의 비점은, 통상 270 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 250 ℃ 이

하인 것이 보다 바람직하고, 230 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0149] {구성}

[0150] 본 발명에 관련된 발광층 형성용 조성물에 있어서의 용제의 함유량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 용제의 함유량은, 발광층 형성용 조성물 100 중량부에 대해, 10 중량부 이상인 것이 바람직하고, 50 중량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 중량부 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 용제의 함유량은, 99.95 중량부 이하인 것이 바람직하고, 99.9 중량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 99.8 중량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0151] 발광층 형성용 조성물 중의 용제의 함유량이 많으면, 점성이 낮아 성막의 작업성이 우수한 점에서 바람직하다. 한편, 용제의 함유량이 적으면, 성막 후에 용제를 제거하여 얻어지는 막의 두께를 확보하기 쉬워 성막이 용이한 점에서 바람직하다. 또한, 발광층 형성용 조성물로서 2 종 이상의 용제를 혼합하여 사용하는 경우에는, 이들 용제의 합계가 이 범위를 만족하도록 하는 것이 바람직하다.

[0152] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물은, 발광 재료를 통상 0.01 중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.05 중량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 중량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 발광 재료를 통상 20 중량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 10 중량% 이하 함유하는 것이 보다 바람직하고, 5 중량% 이하 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0153] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물은, 전하 수송 재료를 통상 0.1 중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.5 중량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 1 중량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 전하 수송 재료를 통상 20 중량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 10 중량% 이하 함유하는 것이 보다 바람직하고, 5 중량% 이하 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0154] 또, 발광층 형성용 조성물에 있어서의, 발광 재료와 전하 수송 재료의 함유량의 중량비(발광 재료/전하 수송 재료)는, 통상 0.01 이상인 것이 바람직하고, 0.03 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 발광층 형성용 조성물에 있어서의, 발광 재료와 전하 수송 재료의 함유량의 중량비(발광 재료/전하 수송 재료)는, 통상 0.5 이하인 것이 바람직하고, 0.2 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0155] [여과 공정]

[0156] 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법은, 유기 전계 발광 소자 재료와 용제를 함유하는 액을 여과시키는 공정을 갖는다.

[0157] 본 발명에 있어서의 여과란, 유기 전계 발광 소자용 재료 및 용제를 함유하는 액 중에 존재할 가능성이 있는 응집체, 불순물 및 파티클의 제거 등을 목적으로 하여 이루어진다. 여과 방법으로는 특별히 제한은 없으며, 공지된 방법을 들 수 있는데, 예를 들어, 물리적인 세공 또는 간극을 갖는 필터, 충전제 및 이온 교환 수지 등을 들 수 있다.

[0158] 여과 공정에 사용하는 필터의 구멍 직경은, 통상 5 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.5 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 여과 공정에 사용하는 필터의 구멍 직경은, 통상 0.1 μm 이상인 것이 바람직하다. 구멍 직경이 이 범위 내이면, 불순물이 잘 혼입되지 않고, 또 필터의 막힘 등이 잘 일어나지 않기 때문에 바람직하다.

[0159] 또, 충전제로는, 분자체 기능 및 정전적(靜電的) 효과 등에 의해 불순물을 제거하는 기능을 갖는 수지 및 세라믹 다공질체 등을 들 수 있다. 충전제로는, 대표적인 예로는 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 등에 사용되는 다공성 고분자 겔, 실리카 겔, 제올라이트 및 활성탄 등을 들 수 있다.

[0160] 이온 교환 수지로는, 예를 들어, 나트륨 이온, 칼슘 이온 및 암모늄 이온 등의 무기/유기 카티온, 그리고 수산화물 이온, 황화물 이온 등 및 카르복실산 등의 무기/유기 아니온 등을 정전적인 효과에 의해 제거하는 효과를 갖는 수지 등을 들 수 있다.

[0161] 이들의 각종 여과 방법은, 1 종류만 실시해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 순서로 실시해도 된다.

[0162] 또한, 여과 공정은, 유기 전계 발광 소자용 재료 및 용제를 함유하는 액의 조제 직후에 실시해도 된다. 또, 여과 공정은, 유기 전계 발광 소자용 재료 및 용제를 함유하는 액의 조제 후, 12 ~ 24 시간 정도 경과 후에 실시해도 된다.

[0163] 단, 필터가 달린 노즐과 같이, 유기 전계 발광 소자의 유기층을 습식 성막하는 장치에 여과용 필터가 탑재되어

있는 경우에는, 장치에 공급된 액과 필터의 접촉에서 성막까지의 시간이 매우 짧아, 당해 액 중에 미세한 클러스터가 소자 특성에 영향을 미칠 정도로 다량으로 형성되기 전에 성막되게 되기 때문에, 본 발명에 관련된 여과 공정에는 포함되지 않는다. 여기서, 장치에 공급된 액과 필터의 접촉에서 성막까지의 시간이 매우 짧다라는 것은, 통상 5 분 이내, 바람직하게는 3 분 이내, 특히 바람직하게는 1 분 이내를 가리킨다.

[0164] [경과 공정]

[0165] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 상기 여과 공정 후의 액을 8 시간 이상 경과시키는 경과 공정을 거친 후에 얻어지는 조성물로, 유기 전계 발광 소자의 유기층의 습식 성막에 사용된다.

[0166] 본 발명에 있어서의 경과 공정이란, 유기 전계 발광 소자용 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시키고 나서, 습식 성막법에 의해 유기층을 형성할 때까지의 기간을 가리킨다. 즉, 본 발명에 있어서의 경과 공정이란, 유기 전계 발광 소자용 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시키고 나서, 습식 성막용 장치에 충전하여 성막하는 시점까지의 기간을 가리킨다.

[0167] 또한, 유기 전계 발광 소자용 재료 및 용제를 함유하는 액을 복수 회 여과시킨 경우에는, 마지막 여과를 실시하고 나서, 습식 성막법에 의해 유기층을 형성할 때까지의 기간을 가리킨다.

[0168] 이 경과 공정의 기간은, 통상 8 시간 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12 시간 이상, 더욱 바람직하게는 24 시간 이상, 특히 바람직하게는 36 시간 이상이다. 또, 경과 공정의 기간은, 통상 3 개월 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 개월 이하, 더욱 바람직하게는 1 개월 이하이다.

[0169] 경과 기간이 길면, 상기 여과 공정에서 생긴 클러스터 등이 분해되기 쉬운 점에서 바람직하다. 또, 경과 기간이 짧으면, 산소 혼입에 의한 유기 전계 발광 소자용 재료의 열화, 응집 및 석출 등이 잘 일어나지 않는 점에서 바람직하다.

[0170] 경과 공정의 환경은 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 불활성 가스 환경 및 대기 환경 등을 들 수 있다. 경과 공정의 환경은, 유기 전계 발광 소자 재료의 열화, 응집 및 석출 등이 잘 일어나지 않는 점에서 불활성 가스 환경이 바람직하다. 불활성 가스로는, 구체적으로는, 예를 들어, 질소 및 아르곤 등이 바람직하다. 불활성 가스는, 이들의 혼합 가스 중이어도 된다. 불활성 가스는, 취급이 용이한 점에서 질소 가스가 바람직하다.

[0171] 경과 공정에 있어서의 압력은, 통상 대기압인 것이 바람직하다. 또, 경과 공정에 있어서의 온도는, 본 발명의 우수한 효과를 크게 저해하지 않는 한 특별히 제한은 없다. 경과 공정에 있어서의 온도는, 통상 -40 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -20 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 0 ℃ 이상이다. 또, 경과 공정에 있어서의 온도는, 통상 60 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 ℃ 이하이다. 경과 공정에 있어서의 온도가 당해 범위 내이면, 유기 전계 발광 소자 재료의 열화, 응집 및 석출 등이 잘 일어나지 않는 점에서 바람직하다.

[0172] 또, 경과 공정에 있어서의 습도는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한 특별히 제한은 없다. 경과 공정에 있어서의 습도는, 상대 습도로, 통상 90 % 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 % 이하, 더욱 바람직하게는 70 % 이하이다. 또, 경과 공정에 있어서의 습도는, 상대 습도로, 통상 0 % 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 % 이상이다. 습도가 당해 범위 내이면, 유기 전계 발광 소자 재료의 열화, 응집 및 석출 등이 잘 일어나지 않는 점에서 바람직하다.

[0173] 경과 공정에 있어서는, 용제의 휘발이 잘 일어나지 않는 점에서, 여과 후의 액을 밀폐 용기로 보존하는 것이 바람직하다. 또, 경과 공정에서 사용하는 용기는, 자외광에 의한 중합성 화합물 등의 분해/중합이 잘 일어나지 않는 점에서, 차광할 수 있는 용기인 것이 바람직하다.

[0174] 경과 공정에서 사용하는 용기로는, 예를 들어, 패키징이 형성된 갈색 스크류탑 바이알, 및 스테인리스제의 가압 탱크 등이 바람직하다. 또, 유기 전계 발광 소자의 제조 프로세스의 효율화의 관점에서는, 경과 공정에서 사용하는 용기가 습식 성막 장치에 직접 설치 가능한 것이 바람직하다.

[0175] [습식 성막]

[0176] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 상기 여과 공정 후의 액을 8 시간 이상 경과시키는 경과 공정을 거친 후에 유기 전계 발광 소자의 유기층의 습식 성막에 사용된다.

[0177] 본 발명에 있어서 습식 성막법이란, 성막 방법, 즉 도포 방법으로서 예를 들어, 스핀 코트법, 딥 코트법, 다이

코트법, 바 코트법, 블레이드 코트법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 캐필러리 코트법, 잉크젯법, 노즐 프린팅법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법 및 플렉소 인쇄법 등의 습식으로 성막하는 방법을 채용하고, 그 성막 방법에 의한 도포막을 건조시켜 막형성을 실시하는 방법을 가리킨다.

[0178] 이들 성막 방법 중에서도, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법 및 노즐 프린팅법이 바람직하다. 이것은, 습식 성막법이, 도포용 조성물로서 사용되는 본 발명에 있어서의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 액성에 맞기 때문에 있다.

[0179] 또한, 이하에 있어서, 습식 성막법에 의해 성막된 막을 「도막」이라고 칭하는 경우가 있다. 본 발명에 있어서, 습식 성막법에 의한 습식 성막 공정 자체는, 통상적인 방법에 따라 실시할 수 있다.

[0180] [2] 유기 전계 발광 소자용 조성물

[0181] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에 의해 형성된 조성물이다.

[0182] [3] 유기 전계 발광 소자의 제조 방법

[0183] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 제조 방법은, 유기 전계 발광 소자의 양극과 음극 사이의 유기층을, 상기 서술한 바와 같이, 유기 전계 발광 소자 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과 후에 소정 시간 경과시켜 얻어지는 조성물을 습식 성막함으로써 형성하는 방법이다.

[0184] [4] 유기 전계 발광 소자

[0185] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 따라, 유기 전계 발광 소자의 양극과 음극 사이의 유기층, 바람직하게는 발광층이 습식 성막법에 의해 형성된 것이다.

[0186] 이하에, 본 발명의 방법으로 제조되는 유기 전계 발광 소자의 층 구성 및 그 일반적 형성 방법 등에 대해, 도 1을 참조하여 설명한다.

[0187] 도 1은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자 (10)의 구조예를 나타내는 단면의 모식도이다. 도 1에 있어서, 1은 기관, 2는 양극, 3은 정공 주입층, 4는 정공 수송층, 5는 발광층, 6은 정공 저지층, 7은 전자 수송층, 8은 전자 주입층, 9는 음극을 각각 나타낸다.

[0188] [기관]

[0189] 기관 (1)은, 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것이다. 기관 (1)으로는, 예를 들어, 석영 또는 유리판, 금속판 또는 금속박, 및 플라스틱 필름 또는 시트 등이 사용된다. 특히 유리판; 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트 및 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지의 판이 바람직하다.

[0190] 합성 수지 기관을 사용하는 경우에는, 가스 배리어성에 유의하는 것이 바람직하다. 기관의 가스 배리어성은, 기관을 통과한 외기에 의한 유기 전계 발광 소자의 열화가 잘 일어나지 않기 때문에 큰 것이 바람직하다. 이 때문에, 합성 수지 기관의 적어도 편면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성하여 가스 배리어성을 확보하는 방법도 바람직한 방법 중 하나이다.

[0191] [양극]

[0192] 양극 (2)은, 발광층 (5)측의 층으로의 정공 주입 역할을 하는 것이다.

[0193] 이 양극 (2)은, 통상 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐 및 백금 등의 금속, 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 금속 산화물, 요오드화 구리 등의 할로겐화 금속, 카본 블랙, 또는 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤 및 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다.

[0194] 양극 (2)의 형성은, 통상 스퍼터링법 또는 진공 증착법 등의 방법에 의해 이루어지는 경우가 많다. 또, 은 등의 금속 미립자, 요오드화 구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자 또는 도전성 고분자 미분말 등을 이용하여 양극 (2)을 형성하는 경우에는, 이들 미립자 등을 적당한 바인더 수지 용액에 분산시켜 기관 (1)상에 도포함으로써, 양극 (2)을 형성할 수도 있다.

[0195] 또한, 도전성 고분자의 경우에는, 전해 중합에 의해 직접 기관 (1)상에 박막을 형성할 수도 있다. 또, 기관 (1)상에 도전성 고분자를 도포하여 양극 (2)을 형성할 수도 있다 (Appl. Phys. Lett., 60권, 2711페이지, 1992년).

- [0196] 양극 (2) 은, 통상은 단층 구조이지만, 원하는 바에 따라 복수의 재료로 이루어지는 적층 구조로 할 수도 있다.
- [0197] 양극 (2) 의 두께는, 필요로 하는 투명성 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 투명성이 필요하게 되는 경우에는, 가시광의 투과율을 통상 60 % 이상으로 하는 것이 바람직하고, 80 % 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 양극 (2) 의 두께는, 통상 5 nm 이상인 것이 바람직하고, 10 nm 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0198] 또, 이 경우, 양극 (2) 의 두께는, 통상 1000 nm 이하인 것이 바람직하고, 500 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 불투명이어도 되는 경우에는, 양극 (2) 의 두께는 임의이다. 양극 (2) 의 기능을 겸비한 기관 (1) 을 사용해도 된다. 또, 나아가서는, 상기 양극 (2) 상에 상이한 도전 재료를 적층할 수도 있다.
- [0199] 양극 (2) 에 부착된 불순물을 제거하고, 이온화 포텐셜을 조정하여 정공 주입성을 향상시키는 것을 목적으로, 양극 (2) 표면을 자외선 (UV)/오존 처리하거나, 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마 처리하거나 하는 것은 바람직하다.
- [0200] [정공 주입층]
- [0201] 정공 주입층 (3) 은, 양극 (2) 에서 발광층 (5) 으로 정공을 수송하는 층이다. 정공 주입층 (3) 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 필수적인 층은 아니지만, 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 정공 주입층 (3) 은, 통상 양극 (2) 상에 형성한다.
- [0202] 본 발명에 관련된 정공 주입층 (3) 의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 성막법이어도 되며, 특별히 제한은 없다. 정공 주입층 (3) 은, 다크 스폿 저감의 관점에서 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하고, 상기 서술한 본 발명의 조성물을 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 특히 바람직하다.
- [0203] 정공 주입층 (3) 의 막두께는, 통상 5 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 nm 이상, 또 통상 1000 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 nm 이하의 범위이다.
- [0204] {습식 성막법에 의한 정공 주입층의 형성}
- [0205] 습식 성막법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우, 통상은 정공 주입층 (3) 을 구성하는 재료 (본 발명의 조성물을 습식 성막함으로써 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 상기 서술한 「유기 전계 발광 소자 재료」에 상당한다) 를 적절한 용제 (정공 주입층용 용제 : 본 발명의 조성물을 습식 성막함으로써 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 상기 서술한 유기 전계 발광 소자용 조성물의 「용제」에 상당한다) 와 혼합하여 성막용 조성물 (정공 주입층 형성용 조성물) 을 조제하고, 이 정공 주입층 (3) 형성용 조성물을 적절한 수법에 의해, 정공 주입층의 하층에 해당하는 층 (통상은, 양극 (2)) 상에 도포하여 성막하고, 건조시킴으로써 정공 주입층 (3) 을 형성한다.
- [0206] <정공 수송성 화합물>
- [0207] 정공 주입층 형성용 조성물은, 통상 정공 주입층 (3) 의 구성 재료로서 정공 수송성 화합물 및 용제를 함유한다.
- [0208] 정공 수송성 화합물은, 통상 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 (3) 에 사용되는 정공 수송성을 갖는 화합물이면, 중합체 등의 고분자 화합물이어도 되고, 단량체 등의 저분자 화합물이어도 되지만, 고분자 화합물인 것이 바람직하다.
- [0209] 정공 수송성 화합물로는, 양극 (2) 에서 정공 주입층 (3) 으로의 전하 주입 장벽의 관점에서 4.5 eV ~ 6.0 eV 의 이온화 포텐셜을 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0210] 정공 수송성 화합물로는, 예를 들어, 방향족 아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 올리고티오펜 유도체, 폴리티오펜 유도체, 벤질페닐 유도체, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 히드라존 유도체, 실라잔 유도체, 실라나민 유도체, 포스파민 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 폴리아닐린 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 유도체, 폴리퀴놀린 유도체, 폴리퀴녹살린 유도체 및 카본 등을 들 수 있다.
- [0211] 또한, 본 발명에 있어서 유도체란, 예를 들어, 방향족 아민 유도체를 예로 한다면, 방향족 아민 그 자체 및 방향족 아민을 주골격으로 하는 화합물을 함유하는 것으로, 중합체여도 되고 단량체여도 된다.
- [0212] 정공 주입층 (3) 의 재료로서 사용되는 정공 수송성 화합물은, 이와 같은 화합물 중 어느 1 종을 단독으로 함유

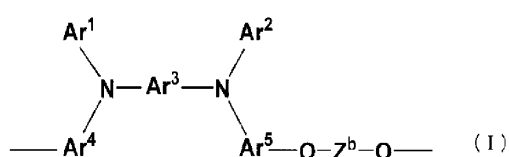
하고 있어도 되고, 2 종 이상을 함유하고 있어도 된다. 2 종 이상의 정공 수송성 화합물을 함유하는 경우, 그 조합은 임의이지만, 방향족 3 급 아민 고분자 화합물 1 종 또는 2 종 이상과, 그 밖의 정공 수송성 화합물 1 종 또는 2 종 이상을 병용하는 것이 바람직하다.

[0213] 상기 예시한 것 중에서도 비정질성, 가시광의 투과율면에서, 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 특히 방향족 3 급 아민 화합물이 바람직하다. 여기서, 방향족 3 급 아민 화합물이란, 방향족 3 급 아민 구조를 갖는 화합물로서, 방향족 3 급 아민 유래의 기를 갖는 화합물도 포함한다.

[0214] 방향족 3 급 아민 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 표면 평활화 효과에 의한 균일한 발광면에서, 중량 평균 분자량이 1000 이상, 1000000 이하의 고분자 화합물 (반복 단위가 이어지는 중합형 화합물) 이 더욱 바람직하다.

[0215] 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 바람직한 예로서 하기 식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 들 수 있다.

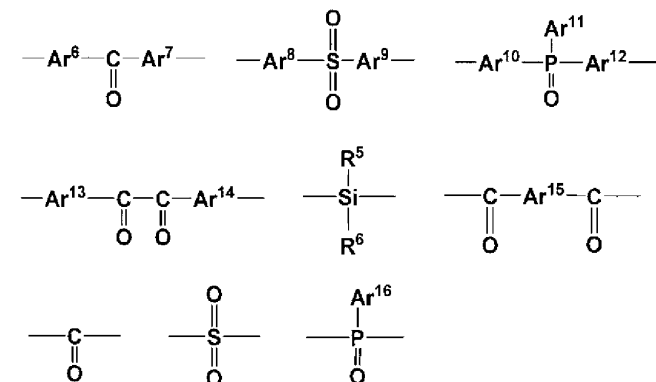
[0216] [화학식 16]



[0217]

[0218] 식 (I) 중, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다. Z^b 는, 하기의 연결기군 중에서 선택되는 연결기를 나타낸다. 또, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ 중, 동일한 N 원자에 결합되는 두 개의 기는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0219] [화학식 17]



[0220]

[0221] 상기 각 식 중, $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^{16}$ 은, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다. R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0222] $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^{16}$ 의 방향 고리기로는, 고분자 화합물의 용해성, 내열성, 정공 주입·수송성면에서, 1 개 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 티오펜 고리 및 피리딘 고리가 바람직하고, 벤젠 고리 및 나프탈렌 고리가 더욱 바람직하다.

[0223] $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^{16}$ 의 방향 고리기는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기의 분자량으로는, 통상 400 이하가 바람직하고, 그 중에서도 250 이하가 보다 바람직하다. 치환기로는, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 방향 고리기 등이 바람직하다.

[0224] R^1 및 R^2 가 임의의 치환기인 경우, 그 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 실록시기 및 방향 고리기 등을 들 수 있다.

- [0225] 식 (I)로 나타내는 반복 단위를 갖는 방향족 3급 아민 고분자 화합물의 구체예로는, 국제공개 제2005/089024호에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0226] 또, 정공 수송성 화합물로는, 폴리티오펜의 유도체인 3,4-ethylenedioxythiophene (3,4-에틸렌디옥시티오펜)을 고분자량 폴리스티렌술포산 중에서 중합하여 이루어지는 도전성 폴리머 (PEDOT/PSS)도 또한 바람직하다. 또, 이 폴리머의 말단을 메타크릴레이트 등으로 캡한 것이어도 된다.
- [0227] 또한, 정공 수송성 화합물은, 하기 [정공 수송층]의 항에 기재된 가교성 화합물이어도 된다. 그 가교성 화합물을 사용한 경우의 성막 방법에 대해서도 동일하다.
- [0228] 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송성 화합물의 농도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송성 화합물의 농도는, 막두께의 균일성면에서, 통상 0.01 중량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이상이며, 또 한편, 통상 70 중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이하이다. 그 농도는, 막두께 불균일이 잘 생기지 않는 점에서는 작은 것이 바람직하다. 또, 이 농도는, 성막된 정공 주입층에 결함이 잘 생기지 않는 점에서는 큰 것이 바람직하다.
- [0229] <전자 수용성 화합물>
- [0230] 정공 주입층 형성용 조성물은, 정공 주입층 (3)의 구성 재료로서, 전자 수용성 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0231] 전자 수용성 화합물이란, 산화력을 가지며, 상기 서술한 정공 수송성 화합물로부터 일전자 (一電子)수용하는 능력을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 전자 수용성 화합물로는, 전자 친화력이 4 eV 이상인 화합물이 바람직하고, 5 eV 이상인 화합물이 더욱 바람직하다.
- [0232] 이와 같은 전자 수용성 화합물로는, 예를 들어, 트리아릴붕소 화합물, 할로겐화 금속, 루이스산, 유기산, 오늄염, 아릴아민과 할로겐화 금속의 염, 및 아릴아민과 루이스산의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물 등을 들 수 있다.
- [0233] 전자 수용성 화합물로는, 더욱 구체적으로는, 예를 들어, 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트 등의 유기기가 치환된 오늄염 (국제공개 제 2005/089024호); 염화철 (III) (일본국 공개특허공보 평11-251067호) 및 퍼옥소이황산암모늄 등의 고원자가의 무기 화합물; 테트라시아노에틸렌 등의 시아노 화합물; 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (일본국 공개특허공보 2003-31365호) 등의 방향족 붕소 화합물; 플러렌 유도체; 요오드; 폴리스티렌술포산 이온, 알킬벤젠술포산 이온 및 장뇌술포산 이온 등의 술포산 이온 등을 들 수 있다.
- [0234] 이들 전자 수용성 화합물은, 정공 수송성 화합물을 산화시킴으로써 정공 주입층 (3)의 도전율을 향상시킬 수 있다.
- [0235] 정공 주입층 (3) 혹은 정공 주입층 형성용 조성물 중의 전자 수용성 화합물의 정공 수송성 화합물에 대한 함유량은, 통상 0.1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 몰% 이상이다. 단, 통상 100 몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 몰% 이하이다.
- [0236] <그 밖의 구성 재료>
- [0237] 정공 주입층 (3)의 재료로는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 상기 서술한 정공 수송성 화합물 또는 전자 수용성 화합물에 부가하여, 추가로 그 밖의 성분을 함유시켜도 된다. 그 밖의 성분의 예로는, 예를 들어, 각종 발광 재료, 전자 수송성 화합물, 바인더 수지 및 도포성 개량제 등을 들 수 있다. 또한, 그 밖의 성분은 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0238] <용제>
- [0239] 습식 성막법에 사용하는 정공 주입층 형성용 조성물의 용제 중 적어도 1종은, 상기 서술한 정공 주입층 (3)의 구성 재료를 용해시킬 수 있는 화합물인 것이 바람직하다. 또, 이 용제의 비점은, 통상 110 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 140 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 200 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 통상 400 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 300 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 용제의 비점은, 건조 속도가 지나치게 빠르지 않고, 막질이 우수한 관점에서 높은 것이 바람직하다. 또 한편, 용제의 비점은, 저온 건조가 가능하고, 다

른 층 또는 기판에 열의 영향을 잘 주지 않는 관점에서 낮은 것이 바람직하다.

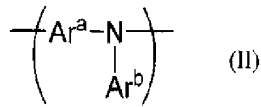
- [0240] 용제로는, 예를 들어, 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 방향족 탄화수소계 용제 및 아미드계 용제 등을 들 수 있다.
- [0241] 에테르계 용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르 및 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔 및 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등을 들 수 있다.
- [0242] 에스테르계 용제로는, 예를 들어, 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필 및 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0243] 방향족 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥실벤젠, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 시클로헥실벤젠 및 메틸나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0244] 아미드계 용제로는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.
- [0245] 그 외, 디메틸술폰사이드 등도 사용할 수 있다.
- [0246] 이들 용제는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.
- [0247] <성막 방법>
- [0248] 정공 주입층 (3) 은, 정공 주입층 형성용 조성물을 조제 후, 이 조성물을 습식 성막법에 의해 정공 주입층 (3) 의 하층에 해당하는 층 (통상은, 양극 (2)) 상에 도포 성막하여, 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 또, 정공 주입층 (3) 의 형성은, 상기 서술한 정공 주입층 (3) 을 구성하는 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 정공 주입층 (3) 의 형성은, 정공 주입층 (3) 을 구성하는 저분자의 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0249] 도포할 때에 있어서의 온도는, 조성물 중에 결정이 생기는 것으로 인한 막 결손이 잘 일어나지 않는 점에서, 10 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 50 ℃ 이하가 보다 바람직하다. 도포할 때에 있어서의 상대 습도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.01 ppm 이상, 80 % 이하인 것이 바람직하다.
- [0250] 도포 후, 통상 정공 주입층 형성용 조성물의 막을 건조시킨다. 건조시킬 때는, 가열해도 되고, 가열하지 않아도 된다. 가열 건조시킬 때에 사용하는 가열 수단으로는, 예를 들어, 클린 오븐, 핫 플레이트, 적외선, 할로젠 히터 및 마이크로파 조사 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 막 전체에 균등하게 열을 부여하기 쉬운 점에서, 클린 오븐 및 핫 플레이트가 바람직하다.
- [0251] 가열할 때에 있어서의 가열 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 정공 주입층 형성용 조성물에 사용한 용제의 비점 이상의 온도에서 가열하는 것이 바람직하다. 또, 정공 주입층에 사용한 용제가 2 종류 이상 함유되어 있는 혼합 용제의 경우, 적어도 1 종류가 그 용제의 비점 이상의 온도에서 가열되는 것이 바람직하다.
- [0252] 용제의 비점 상승을 고려하면, 가열 공정에 있어서는 120 ℃ 이상, 410 ℃ 이하에서 가열하는 것이 바람직하다. 가열할 때, 가열 온도는 특별히 제한되지 않지만, 가열 온도는, 정공 주입층의 음극층에 접하는 층이 습식 성막법으로 성막되는 경우에 있어서는, 도막의 충분한 불용화가 이루어지는 온도에서 가열하는 것이 바람직하다.
- [0253] 가열할 때의 가열 시간은, 10 초 이상인 것이 바람직하지만, 또 한편, 통상 180 분 이하인 것이 바람직하다. 가열 시간은, 다른 층의 성분 확산이 잘 일어나지 않는 점에서는 짧은 것이 바람직하지만, 정공 주입층이 균질해지기 쉬운 점에서는 긴 것이 바람직하다. 가열은 2 회 이상으로 나누어 실시해도 된다.
- [0254] {진공 증착법에 의한 정공 주입층 (3) 의 형성}
- [0255] 진공 증착에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 예를 들어, 이하와 같이 하여 정공 수송층 (3) 을 형성할 수 있다. 정공 주입층 (3) 의 구성 재료 (전술한 정공 수송성 화합물, 전자 수용성 화합물 등) 의 1 종 또는 2 종 이상을 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각의 도

가니에 넣고), 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기시킨다.

- [0256] 이 후, 도가니를 가열하고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각의 도가니를 가열하고), 증발량을 제어하여 증발시키고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각 독립적으로 증발량을 제어하여 증발시키고), 도가니와 대향하여 놓여진 기관 (1) 의 양극 (2) 상에 정공 주입층 (3) 을 형성시킨다. 또한, 2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 그들 혼합물을 도가니에 넣고 가열, 증발시켜 정공 주입층 (3) 을 형성할 수도 있다.
- [0257] 증착시의 진공도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않는다. 증착시의 진공도는, 통상 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 이상인 것이 바람직하고, 또 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 이하인 것이 바람직하다.
- [0258] 증착 속도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않는다. 증착 속도는, 통상 0.1 Å/초 이상인 것이 바람직하고, 5.0 Å/초 이하인 것이 보다 바람직하다. 증착시의 성막 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않는다. 증착시의 성막 온도는, 10 °C 이상인 것이 바람직하고, 또 50 °C 이하인 것이 바람직하다.
- [0259] [정공 수송층]
- [0260] 정공 수송층 (4) 은, 양극 (2) 에서 발광층 (5) 으로 수송하는 층이다. 정공 수송층 (4) 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 필수적인 층은 아니지만, 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 정공 수송층 (4) 은, 정공 주입층 (3) 이 있는 경우에는 정공 주입층 (3) 상에, 정공 주입층 (3) 이 없는 경우에는 양극 (2) 상에 형성할 수 있다.
- [0261] 정공 수송층 (4) 의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 성막법이어도 되며, 특별히 제한은 없다. 정공 수송층 (4) 은, 다크 스폿 저감의 관점에서 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하고, 상기 서술한 본 발명의 조성물을 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 특히 바람직하다.
- [0262] 또, 정공 수송층 (4) 의 형성은, 후술하는 정공 수송층 (4) 을 형성하는 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 정공 수송층 (4) 의 형성은, 정공 수송층 (4) 을 구성하는 저분자의 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0263] 정공 수송층 (4) 을 형성하는 재료 (본 발명의 조성물을 습식 성막함으로써 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 상기 서술한 「유기 전계 발광 소자 재료」에 상당한다) 로는, 정공 수송성이 높고, 또한 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 재료인 것이 바람직하다.
- [0264] 그 때문에, 정공 수송층 (4) 을 형성하는 재료는, 이온화 포텐셜이 작고, 가시광의 광에 대해 투명성이 높고, 정공 이동도가 크고, 안정성이 우수하며, 트랩이 되는 불순물이 제조시 또는 사용시에 잘 발생하지 않는 것이 바람직하다.
- [0265] 또, 대부분의 경우, 정공 수송층 (4) 은 발광층 (5) 에 접하기 때문에, 발광층 (5) 으로부터의 발광을 소광시키거나, 발광층 (5) 과의 사이에서 엑사이플렉스를 형성하여 효율을 저하시키거나 하지 않는 것이 바람직하다.
- [0266] 이러한 정공 수송층 (4) 의 재료로는, 종래 정공 수송층 (4) 의 구성 재료로서 이용되고 있는 재료이면 된다. 정공 수송층 (4) 의 재료로는, 예를 들어, 전술한 정공 주입층 (3) 에 사용되는 정공 수송성 화합물로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0267] 또, 예를 들어, 아릴아민 유도체, 플루오렌 유도체, 스피로 유도체, 카르바졸 유도체, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트론 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 실롤 유도체, 올리고티오펜 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체 및 금속 착물 등을 들 수 있다.
- [0268] 또, 예를 들어, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리아릴아민 유도체, 폴리비닐트리페닐아민 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리아릴렌 유도체, 테트라페닐벤디딘을 함유하는 폴리아릴렌에테르술폰 유도체, 폴리아릴렌비닐렌 유도체, 폴리실록산 유도체, 폴리티오펜 유도체 및 폴리(p-페닐렌비닐렌) 유도체 등을 들 수 있다.
- [0269] 이들은 교호 공중합체, 랜덤 중합체, 블록 중합체 또는 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 또, 주사슬에 분지가 있고 말단부가 3 개 이상 있는 고분자, 또는 소위 덴드리머어도 된다. 그 중에서도, 정공 수송층 (4) 의 재료로는, 폴리아릴아민 유도체 또는 폴리아릴렌 유도체가 바람직하다.

[0270] 폴리아릴아민 유도체로는, 하기 식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다. 특히, 하기 식 (II) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 중합체인 것이 바람직하고, 이 경우, 반복 단위 각각에 있어서, Ar^a 또는 Ar^b 가 상이한 것이어도 된다.

[0271] [화학식 18]



[0272]

[0273] 식 (II) 중, Ar^a 및 Ar^b 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다.

[0274] Ar^a , Ar^b 의 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 1 가 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리 및 플루오렌 고리 등의, 1 가 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리 및 이들의 고리가 2 고리 이상 직접 결합으로 연결되어 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0275] 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 복소 고리기로는, 예를 들어, 1 가 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는, 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, 시노린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리진 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸린은 고리 및 아줄렌 고리 등의 1 가 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리 및 이들의 고리가 2 고리 이상 직접 결합으로 연결되어 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0276] 용해성 및 내열성 면에서, Ar^a 및 Ar^b 는, 각각 독립적으로 1 가 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 트리페닐렌 고리, 피렌 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리 및 플루오렌 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 고리 또는 벤젠 고리가 2 고리 이상 연결되어 이루어지는 기 [예를 들어, 비페닐기 (비페닐기) 및 터페닐렌기 (터페닐렌기) 등] 이 바람직하다.

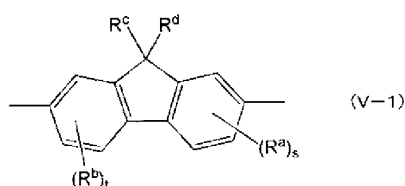
[0277] 그 중에서도, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리 (페닐기), 벤젠 고리가 2 고리 연결되어 이루어지는 기 (비페닐기) 및 플루오렌 고리 (플루오레닐기) 가 바람직하다.

[0278] Ar^a 및 Ar^b 에 있어서의 방향 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 아실기, 할로젠 원자, 할로알킬기, 알킬티오기, 아릴티오기, 실릴기, 실록시기, 시아노기 및 방향 고리기 등을 들 수 있다.

[0279] 폴리아릴렌 유도체로는, 상기 식 (II) 에 있어서의 Ar^a 또는 Ar^b 로서 예시한 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기 등의 아릴렌기를 그 반복 단위에 갖는 중합체를 들 수 있다.

[0280] 폴리아릴렌 유도체로는, 하기 식 (V-1) 및/또는 하기 식 (V-2) 로 이루어지는 반복 단위를 갖는 중합체가 바람직하다.

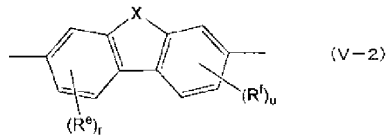
[0281] [화학식 19]



[0282]

[0283] 식 (V-1) 중, R^a , R^b , R^c 및 R^d 는, 각각 독립적으로 알킬기, 알콕시기, 페닐알킬기, 페닐알콕시기, 페닐기, 페녹시기, 알킬페닐기, 알콕시페닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 또는 카르복시기를 나타낸다. t 및 s 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. t 또는 s 가 2 이상인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 R^a 또는 R^b 는 동일하거나 상이해도 되고, 인접하는 R^a 또는 R^b 끼리로 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0284] [화학식 20]



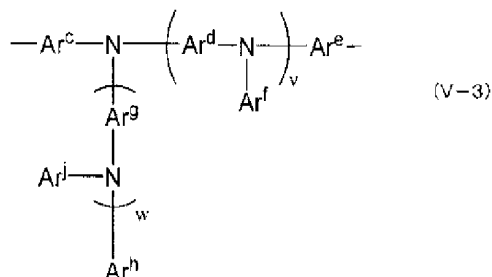
[0285]

[0286] 식 (V-2) 중, R^e 및 R^f 는, 각각 독립적으로 상기 식 (V-1) 에 있어서의 R^a , R^b , R^c 또는 R^d 와 동일한 의미이다. r 및 u 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타낸다. r 또는 u 가 2 이상인 경우, 1 분자 중에 포함되는 복수의 R^e 및 R^f 는 동일하거나 상이해도 되고, 인접하는 R^e 또는 R^f 끼리로 고리를 형성하고 있어도 된다. X 는, 5 원자 고리 또는 6 원자 고리를 구성하는 원자 또는 원자군을 나타낸다.

[0287] X 의 구체예로는, -O-, -BR-, -NR-, -SiR₂-, -PR-, -SR-, -CR₂- 또는 이들이 결합하여 이루어지는 기이다. 또한, R 은, 수소 원자 또는 임의의 유기기를 나타낸다. 본 발명에 있어서의 유기기란, 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 기이다.

[0288] 또, 폴리아릴렌 유도체로는, 상기 식 (V-1) 및/또는 상기 식 (V-2) 로 이루어지는 반복 단위에 부가하여, 추가로 하기 식 (V-3) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0289] [화학식 21]



[0290]

[0291] 식 (V-3) 중, $Ar^c \sim Ar^j$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다. v 및 w 는, 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다.

[0292] $Ar^c \sim Ar^j$ 의 구체예로는, 상기 식 (II) 에 있어서의, Ar^a 및 Ar^b 와 동일하다.

[0293] 상기 식 (V-1) ~ (V-3) 의 구체예 및 폴리아릴렌 유도체의 구체예 등은, 일본국 공개특허공보 2008-98619호 에 기재된 것 등을 들 수 있다.

[0294] 습식 성막법으로 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 상기 정공 주입층 (3) 의 형성과 동일하게 하여, 정공 수송층 형성용 조성물을 조제한 후, 습식 성막 후, 건조시킨다.

[0295] 정공 수송층 형성용 조성물에는, 상기 서술한 정공 수송성 화합물 외에, 용제 (본 발명의 조성물을 습식 성막함으로써 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 상기 서술한 유기 전계 발광 소자용 조성물의 「용제」 에 상당한다) 를 함유한다. 사용하는 용제는, 상기 정공 주입층 형성용 조성물에 사용한 것과 동일하다. 또, 성막 조건, 건조 조건 등도 정공 주입층 (3) 형성의 경우와 동일하다.

[0296] 진공 증착법에 의해 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우도 또한, 그 성막 조건 등은 상기 정공 주입층 (3) 형성의 경우와 동일하다.

[0297] 정공 수송층 (4) 은, 상기 정공 수송성 화합물 외에, 각종 발광 재료, 전자 수송성 화합물, 바인더 수지 및 도

포성 개량제 등을 함유하고 있어도 된다.

- [0298] 정공 수송층 (4) 은 또한, 가교성 화합물을 가교하여 형성되는 층이어도 된다. 가교성 화합물은, 가교성기를 갖는 화합물로서, 가교함으로써 망목상(網目狀) 고분자 화합물을 형성한다.
- [0299] 가교성기로는, 예를 들어, 1 개의 유리 원자기를 갖는 옥세탄 및 에폭시 등의 고리형 에테르 ; 비닐기, 트리플루오로비닐기, 스티릴기, 아크릴기, 메타크릴로일 및 신나모일 등의 불포화 이중 결합 유래의 기 ; 1 개의 유리 원자기를 갖는 벤조시클로부텐 등을 들 수 있다.
- [0300] 가교성 화합물은, 모노머, 올리고머 및 폴리머 중 어느 것이어도 된다. 가교성 화합물은, 1 종만을 가지고 있어도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 가지고 있어도 된다.
- [0301] 가교성 화합물로는, 가교성기를 갖는 정공 수송성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 정공 수송성 화합물로는, 상기 예시한 것 등을 들 수 있으며, 가교성기를 갖는 정공 수송성 화합물로는, 이들 정공 수송성 화합물에 대해 가교성기가 주사슬 또는 측사슬에 결합되어 있는 것 등을 들 수 있다. 특히, 가교성기는, 알킬렌기 등의 연결기를 개재하여 주사슬에 결합되어 있는 것이 바람직하다.
- [0302] 또, 특히, 정공 수송성 화합물로는, 가교성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다. 특히, 정공 수송성 화합물로는, 상기 식 (Ⅱ) 또는 식 (V-1) ~ (V-3) 에 가교성기가 직접 또는 연결기를 개재하여 결합된 반복 단위를 갖는 중합체인 것이 바람직하다.
- [0303] 가교성 화합물로는, 가교성기를 갖는 정공 수송성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0304] 정공 수송성 화합물로는, 예를 들어, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 카르바졸 유도체, 프탈로시아닌 유도체 및 포르피린 유도체 등의 합질소 방향족 화합물 유도체, 트리페닐아민 유도체, 실롤 유도체, 올리고티오펜 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체 그리고 금속 착물 등을 들 수 있다.
- [0305] 그 중에서도, 정공 수송성 화합물로는, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체 및 카르바졸 유도체 등의 합질소 방향족 유도체, 트리페닐아민 유도체, 실롤 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체 그리고 금속 착물 등이 바람직하고, 특히, 트리페닐아민 유도체가 보다 바람직하다.
- [0306] 가교성 화합물을 가교하여 정공 수송층 (4) 을 형성하려면, 통상 가교성 화합물을 용제에 용해 또는 분산시킨 정공 수송층 형성용 조성물을 조제하고, 습식 성막에 의해 성막하여 가교시킨다.
- [0307] 정공 수송층 형성용 조성물에는, 가교성 화합물 외에, 가교 반응을 촉진시키는 첨가물을 함유하고 있어도 된다. 가교 반응을 촉진시키는 첨가물로는, 예를 들어, 알킬페논 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥시메스테르 화합물, 아조 화합물 및 오늄염 등의 중합 개시제 그리고 중합 촉진제 ; 축합 다고리 탄화수소, 포르피린 화합물 및 디아릴케톤 화합물 등의 광 증감제 등을 들 수 있다.
- [0308] 또, 정공 수송층 형성용 조성물에는, 레벨링제 및 소포제 등의 도포성 개량제, 전자 수용성 화합물 그리고 바인더 수지 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0309] 정공 수송층 형성용 조성물은, 가교성 화합물을 통상 바람직하게는 0.01 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상 함유한다. 또, 정공 수송층 형성용 조성물은, 가교성 화합물을 통상 50 중량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 20 중량% 이하 함유하는 것이 보다 바람직하고, 10 중량% 이하 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0310] 망목상 고분자 화합물은, 통상 이와 같은 농도로 가교성 화합물을 함유하는 정공 수송층 형성용 조성물을 하층(통상은 정공 주입층 (3)) 상에 성막 후, 가열 및/또는 광 등의 활성화 에너지 조사에 의해 가교성 화합물을 가교시킴으로써 형성하는 것이 바람직하다.
- [0311] 성막시의 온도, 습도 등의 조건은, 상기 정공 주입층의 습식 성막시와 동일하다. 성막 후의 가열의 수법은 특별히 한정되지 않는다. 가열 온도 조건으로는, 통상 120 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400 ℃ 이하이다.
- [0312] 가열 시간으로는, 통상 1 분 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 24 시간 이하이다. 가열 수단으로는 특별히 한정되지 않는다. 가열 수단으로는, 성막된 층을 갖는 적층체를 핫 플레이트 상에 탑재하거나 또

는 오븐 내에서 가열하거나 하는 수단이 사용된다. 가열 방법으로는, 구체적으로는, 예를 들어, 핫 플레이트 상에서 120 ℃ 이상에서, 1 분간 이상 가열하는 등의 조건을 이용할 수 있다.

[0313] 광 등의 활성 에너지 조사에 의해 가교시키는 경우에 있어서의 활성 에너지 조사의 방법으로는, 예를 들어, 초고압 수은 램프, 고압 수은 램프, 할로겐 램프 및 적외 램프 등의 자외·가시·적외 광원을 직접 이용하여 조사하는 방법, 그리고 전술한 광원을 내장하는 마스크 얼라이너 또는 컨베이어형 광 조사 장치를 이용하여 조사하는 방법 등을 들 수 있다.

[0314] 광 이외의 활성 에너지 조사에서는, 예를 들어, 마그네트론에 의해 발생시킨 마이크로파를 조사하는 장치, 이른바 전자 레인을 이용하여 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 조사 시간으로는, 막의 용해성을 저하시키기 위해 필요한 조건을 설정하는 것이 바람직한데, 통상 0.1 초 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 시간 이하 조사한다.

[0315] 가열 및 광 등의 활성 에너지 조사는, 각 방법 및 조건에 대해 각각 단독, 또는 조합하여 실시해도 된다. 조합하는 경우, 실시하는 순서는 특별히 한정되지 않는다.

[0316] 이와 같이 하여 형성되는 정공 수송층 (4) 의 막두께는, 통상 5 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 nm 이상이며, 또 통상 300 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 nm 이하이다.

[0317] [발광층]

[0318] 발광층 (5) 은, 전계가 부여된 전극간에 있어서, 양극 (2) 으로부터 주입된 정공과 음극 (9) 으로부터 주입된 전자의 재결합에 의해 여기되어, 주된 발광원이 되는 층이다. 발광층 (5) 은, 통상 정공 수송층 (4) 이 있는 경우에는 정공 수송층 (4) 상에, 정공 수송층 (4) 이 없고 정공 주입층 (3) 이 있는 경우에는 정공 주입층 (3) 상에, 정공 수송층 (4) 도 정공 주입층 (3) 도 없는 경우에는 양극 (2) 상에 형성할 수 있다.

[0319] 본 발명에 관련된 발광층 (5) 의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 성막법이어도 되며, 특별히 제한은 없다. 발광층 (5) 은, 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하고, 상기 서술한 본 발명의 조성물을 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 특히 바람직하다.

[0320] 본 발명의 조성물을 습식 성막함으로써 발광층 (5) 을 형성하는 경우, 발광층 형성용 조성물은, 발광 재료 등의 발광층 재료 (상기 서술한 「유기 전계 발광 소자 재료」에 상당한다) 와 용제 (상기 서술한 유기 전계 발광 소자용 조성물의 「용제」에 상당한다) 를 함유한다.

[0321] {발광층 재료}

[0322] 발광층 (5) 은, 그 구성 재료로서 적어도 발광의 성질을 갖는 재료 (발광 재료) 를 함유함과 함께, 바람직하게는 정공 수송의 성질을 갖는 화합물 (정공 수송성 화합물) 또는 전자 수송의 성질을 갖는 화합물 (전자 수송성 화합물) 을 함유한다. 발광 재료를 도펀트 재료로서 사용하고, 정공 수송성 화합물 또는 전자 수송성 화합물 등을 호스트 재료로서 사용해도 된다.

[0323] 발광 재료에 대해서는 특별히 한정은 없고, 원하는 발광 파장으로 발광시켜, 발광 효율이 양호한 물질을 이용하면 된다. 또한, 발광층 (5) 은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위에서, 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 된다. 또한, 습식 성막법으로 발광층 (5) 을 형성하는 경우에는, 모두 저분자량의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0324] <발광 재료>

[0325] 발광 재료로는, 임의의 공지된 재료를 적용할 수 있다. 발광 재료는, 형광 발광 재료여도 되고, 인광 발광 재료여도 된다. 발광 재료는, 내부 양자 효율의 관점에서 인광 발광 재료가 바람직하다. 또, 발광 재료는, 청색은 형광 발광 재료를 이용하고, 녹색 또는 적색은 인광 발광 재료를 사용하는 등 조합하여 사용해도 된다.

[0326] 또, 용제에 대한 용해성이 우수한 점에서는, 분자의 대칭성 혹은 강성을 저감시킨 발광 재료 또는 알킬기 등의 친유성 치환기가 도입된 발광 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

[0327] 발광 재료 중 형광 발광 재료 및 인광 발광 재료로는, 예를 들어, [1] 의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에서 예시한 형광 발광 재료 및 인광 발광 재료 등을 들 수 있다.

[0328] 발광 재료는, 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0329] 발광층에 있어서의 발광 재료의 비율은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 발광 재료는 발광 불균일이 잘 생기지 않는 점에서는 많은 것이 바람직하지만, 또 한편으로, 발광 효율이 우수한 점에서는 적은 것이 바람직하다.
- [0330] 그래서, 발광층에 있어서의 발광 재료의 비율은, 통상 0.05 중량% 이상인 것이 바람직하고, 또 35 중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 2 종 이상의 발광 재료를 병용하는 경우에는, 발광 재료의 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0331] <정공 수송성 화합물>
- [0332] 발광층 (5) 에는, 그 구성 재료로서, 정공 수송성 화합물을 함유시켜도 된다. 여기서, 정공 수송성 화합물 중 저분자량의 정공 수송성 화합물의 예로는, 예를 들어, [1] 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에서 예시한 정공 수송성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0333] 또한, 발광층 (5) 에 있어서, 정공 수송성 화합물은, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0334] 발광층 (5) 에 있어서의 정공 수송성 화합물의 비율은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 정공 수송성 화합물의 비율은, 단락 (短絡) 의 영향을 잘 받지 않는 점에서는 높은 것이 바람직하지만, 또 한편으로, 막두께 불균일이 잘 생기지 않는 점에서는 낮은 것이 바람직하다.
- [0335] 발광층 (5) 에 있어서의 정공 수송성 화합물의 비율은, 구체적으로는, 통상 0.1 중량% 이상인 것이 바람직하고, 또 65 중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 2 종 이상의 정공 수송성 화합물을 병용하는 경우에는, 이들 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0336] <전자 수송성 화합물>
- [0337] 발광층 (5) 에는, 그 구성 재료로서, 전자 수송성 화합물을 함유시켜도 된다. 여기서, 전자 수송성 화합물 중 저분자량의 전자 수송성 화합물의 예로는, 예를 들어, [1] 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에서 예시한 저분자량의 전자 수송성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0338] 또한, 발광층 (5) 에 있어서, 전자 수송성 화합물은, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0339] 발광층 (5) 에 있어서의 전자 수송성 화합물의 비율은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 전자 수송성 화합물의 비율은, 단락의 영향을 잘 받지 않는 점에서는 높은 것이 바람직하지만, 또 한편으로, 막두께 불균일이 잘 생기지 않는 점에서는 낮은 것이 바람직하다. 발광층 (5) 에 있어서의 전자 수송성 화합물의 비율은, 구체적으로는, 통상 0.1 중량% 이상인 것이 바람직하고, 또 65 중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 2 종 이상의 전자 수송성 화합물을 병용하는 경우에는, 이들 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0340] {발광층의 형성}
- [0341] 본 발명에 관련된 습식 성막법에 의해 발광층 (5) 을 형성하는 경우에는, 통상 상기 재료를 적절한 용제에 용해시켜 발광층 형성용 조성물을 조제한다. 또, 발광층 (5) 의 형성은, 상기 서술한 발광층 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0342] 발광층 (5) 을 본 발명에 관련된 습식 성막법으로 형성하기 위한 발광층 형성용 조성물에 함유시키는 발광층용 용제로는, 발광층의 형성이 가능한 한 임의의 것을 사용할 수 있다. 발광층용 용제의 바람직한 예는, 예를 들어, [1] 유기 전계 발광 소자용 조성물의 제조 방법에 있어서, 습식 성막법에 의한 유기층의 형성에 사용하는 발광층 형성용 조성물 중의 용제의 일례로서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0343] 발광층을 형성하기 위한 발광층 형성용 조성물에 대한 발광층용 용제의 비율은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 발광층 형성용 조성물에 대한 발광층용 용제의 비율은, 전술한 바와 같이, 발광층 형성용 조성물 100 중량부에 대해, 바람직하게는 10 중량부 이상, 보다 바람직하게는 50 중량부 이상, 특히 바람직하게는 80 중량부 이상이며, 또 바람직하게는 99.95 중량부 이하, 보다 바람직하게는 99.9 중량부 이하, 특히 바람직하게는 99.8 중량부 이하이다. 또한, 발광층용 용제로서 2 종 이상의 용제를 혼합하여 사용하는

경우에는, 이들 용제의 합계가 이 범위를 만족시키도록 하는 것이 바람직하다.

[0344] 또, 발광층 형성용 조성물 중의 발광 재료, 정공 수송성 화합물, 전자 수송성 화합물 등의 합계량 (고형분 농도) 으로는, 막두께 불균일이 잘 생기지 않는 점에서는 적은 것이 바람직하지만, 또 한편으로, 막에 결함이 잘 생기지 않는 점에서는 많은 것이 바람직하다. 그래서, 고형분 농도는, 구체적으로는, 통상 0.01 중량% 이상인 것이 바람직하고, 또 70 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0345] 발광층 형성용 조성물을 습식 성막 후, 얻어진 도막을 건조시키고, 용제를 제거함으로써, 발광층 (5) 이 형성된다. 이 습식 성막법은, 구체적으로는, 상기 정공 주입층 (3) 의 형성에 있어서 기재한 방법과 동일하다. 습식 성막법의 방식은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않으며, 전술한 어떠한 방식도 사용할 수 있다.

[0346] 발광층 (5) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 발광층 (5) 의 막두께는, 막에 결함이 잘 생기지 않는 점에서는 두꺼운 것이 바람직하지만, 구동 전압을 낮추기 쉬운 점에서는 얇은 것이 바람직하다. 발광층 (5) 의 막두께는, 구체적으로는, 통상 3 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 nm 이상이며, 또 통상 200 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 nm 이하의 범위이다.

[0347] [정공 저지층]

[0348] 발광층 (5) 과 후술하는 전자 주입층 (8) 사이에 정공 저지층 (6) 을 형성해도 된다. 정공 저지층 (6) 은, 발광층 (5) 상에, 발광층 (5) 의 음극 (9) 측의 계면에 접하도록 적층되는 층이다.

[0349] 이 정공 저지층 (6) 은, 양극 (2) 으로부터 이동해 오는 정공을 음극 (9) 에 도달하는 것을 저지하는 역할과, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 방향으로 수송하는 역할을 한다.

[0350] 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 삼중항 준위 (T1) 가 높은 것 등을 들 수 있다.

[0351] 이와 같은 조건을 만족시키는 정공 저지층 (6) 의 재료로는, 예를 들어, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(페놀라토)알루미늄 및 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실라놀라토)알루미늄 등의 혼합 배위자 착물, 비스(2-메틸-8-퀴놀라토)알루미늄- μ -옥소-비스-(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄 2 핵 금속 착물 등의 금속 착물, 디스티릴비페닐 유도체 등의 스티릴 화합물 (일본국 공개특허공보 평11-242996호), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체 (일본국 공개특허공보 평7-41759호), 그리고 바소쿠프로인 등의 페난트롤린 유도체 (일본국 공개특허공보 평10-79297호) 등을 들 수 있다. 또한, 국제공개 제2005/022962호에 기재된 2, 4, 6 위치가 치환된 피리딘 고리를 적어도 하나 갖는 화합물도, 정공 저지층 (6) 의 재료로서 바람직하다.

[0352] 또한, 정공 저지층 (6) 의 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0353] 정공 저지층 (6) 의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 정공 저지층 (6) 은 습식 성막법, 증착법이나, 그 밖의 방법으로 형성할 수 있다. 정공 저지층 (6) 을 습식 성막법에 의해 형성하는 경우에는, 상기 서술한 정공 저지층 (6) 을 구성하는 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0354] 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 통상 0.3 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 nm 이상이며, 또 통상 100 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 nm 이하이다.

[0355] [전자 수송층]

[0356] 발광층 (5) 과 후술하는 음극 (9) 사이에 전자 수송층 (7) 을 형성해도 된다. 전자 수송층 (7) 은, 전자 수송층 (7) 및 후술하는 전자 주입층 (8) 을 형성하는 경우에는, 통상 이 전자 주입층 (8) 상에, 전자 주입층 (8) 을 형성하지 않는 경우에는, 이 음극 (9) 상에 형성한다.

[0357] 전자 수송층 (7) 은, 소자의 발광 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여 형성되는 층이다. 전자 수송층 (7) 은, 전계가 부여된 전극간에 있어서, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다.

- [0358] 전자 수송층 (7) 에 사용되는 전자 수송성 화합물로는, 통상 음극 (9) 또는 전자 주입층 (8) 으로부터의 전자 주입 효율이 높고, 또한 높은 전자 이동도를 가져 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물을 사용한다.
- [0359] 이와 같은 조건을 만족시키는 화합물로는, 예를 들어, 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물 (일본국 공개특허공보 소59-194393호), 10-하이드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3-하이드록시플라본 금속 착물, 5-하이드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸릴벤젠 (미국 특허 제5645948호 명세서), 퀴놀살린 화합물 (일본국 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본국 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논다이민, n 형 수소화 비정질 탄화실리콘, n 형 황화 아연 및 n 형 셀렌화 아연 등을 들 수 있다.
- [0360] 또한, 전자 수송층 (7) 의 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0361] 전자 수송층 (7) 의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 전자 수송층 (7) 은 습식 성막법, 증착법이나, 그 밖의 방법으로 형성할 수 있다. 정공 수송층 (7) 을 습식 성막법에 의해 형성하는 경우에는, 상기 서술한 정공 수송층 (7) 을 구성하는 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0362] 또, 전자 수송층 (7) 의 형성은, 전자 수송층 (7) 을 구성하는 저분자의 유기 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0363] 전자 수송층 (7) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 전자 수송층 (7) 의 막두께는, 통상 1 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 nm 이상이며, 또 통상 300 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 nm 이하의 범위이다.
- [0364] [전자 주입층]
- [0365] 발광층 (5) 과 후술하는 음극 (9) 사이에 전자 주입층 (8) 을 형성해도 된다. 전자 주입층 (8) 을 형성하는 경우에는, 전자 주입층 (8) 은, 통상 음극 (9) 아래에 형성한다.
- [0366] 전자 주입층 (8) 은, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 에 주입하는 역할을 한다. 전자 주입을 효율적으로 실시하려면, 전자 주입층 (8) 을 형성하는 재료는 일 함수가 낮은 금속이 바람직하다. 예로는, 나트륨이나 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨이나 칼슘 등의 알칼리 토금속 등을 들 수 있다. 전자 주입층 (8) 의 막두께는, 통상 0.1 nm 이상인 것이 바람직하고, 또 5 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0367] 전자 주입층 (8) 은, 바소페난트롤린 등의 함질소 복소 고리 화합물이나 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물로 대표되는 유기 전자 수송 화합물에, 나트륨, 칼륨, 세슘, 리튬, 루비듐 등의 알칼리 금속을 도프함으로써 (일본국 공개특허공보 평10-270171호, 일본국 공개특허공보 2002-100478호 및 일본국 공개특허공보 2002-100482호 등에 기재), 전자 주입·수송성이 향상되어 우수한 막질을 양립시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 이 경우의 전자 주입층 (8) 의 막두께는, 통상 5 nm 이상이 바람직하고, 그 중에서도 10 nm 이상이 보다 바람직하고, 또 통상 200 nm 이하가 바람직하고, 그 중에서도 100 nm 이하가 보다 바람직하다.
- [0368] 또한, 전자 주입층 (8) 의 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0369] 전자 주입층 (8) 의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 전자 주입층 (8) 은, 습식 성막법, 증착법이나, 그 밖의 방법으로 형성할 수 있다. 정공 주입층 (8) 을 습식 성막법에 의해 형성하는 경우에는, 상기 서술한 정공 주입층 (8) 을 구성하는 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0370] 또, 전자 주입층 (8) 의 형성은, 전자 주입층 (8) 을 구성하는 저분자의 유기 재료 및 용제를 함유하는 액을 여과시킨 후에 8 시간 이상 경과시켜 얻어진 조성물을 습식 성막에 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0371] [음극]
- [0372] 음극 (9) 은, 발광층 (5) 측의 층 (전자 주입층 (8) 또는 발광층 (5) 등) 에 전자를 주입하는 역할을 하는 것이

다.

- [0373] 음극 (9) 의 재료로는, 상기 양극 (2) 에 사용되는 재료를 사용하는 것이 가능하다. 음극 (9) 의 재료로는, 효율적으로 전자 주입을 실시하려면, 일 함수가 낮은 금속이 바람직하고, 예를 들어, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄 및 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금이 사용된다. 구체예로는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금 및 알루미늄-리튬 합금 등의 낮은 일 함수 합금 전극 등을 들 수 있다.
- [0374] 또한, 음극 (9) 의 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0375] 음극 (9) 의 막두께는, 통상적으로 양극 (2) 과 동일하다.
- [0376] 낮은 일 함수 금속으로 이루어지는 음극 (9) 을 보호할 목적에서, 이 위에, 추가로 일 함수가 높고 대기에 대해 안정인 금속층을 적층하면, 소자의 안정성이 증대되므로 바람직하다. 이 목적을 위해서, 예를 들어, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금 및 백금 등의 금속이 사용된다. 또한, 이들 재료는, 1 종만으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0377] [그 밖의 층]
- [0378] 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자는, 그 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 다른 구성을 가지고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 그 성능을 저해하지 않는 한, 양극 (2) 과 음극 (9) 사이에 상기 설명에 있는 층 외에 임의의 층을 가지고 있어도 되고, 또 상기 설명에 있는 층이 생략되어 있어도 된다.
- [0379] 상기 설명에 있는 층 외에 가지고 있어도 되는 층으로는, 예를 들어, 전자 저지층을 들 수 있다.
- [0380] 전자 저지층을 형성하는 경우에는, 통상 정공 주입층 (3) 또는 정공 수송층 (4) 과 발광층 (5) 사이에 형성된다. 전자 저지층은, 발광층 (5) 으로부터 이동해 오는 전자가 정공 주입층 (3) 에 도달하는 것을 저지함으로써, 발광층 (5) 내에서 정공과 전자의 재결합 확률을 늘리고, 생성된 여기자를 발광층 (5) 내에 가두는 역할과, 정공 주입층 (3) 으로부터 주입된 정공을 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송하는 역할이 있다. 특히, 발광 재료로서 인광 재료를 사용하거나, 청색 발광 재료를 사용하거나 하는 경우에는, 전자 저지층을 형성하는 것이 효과적이다.
- [0381] 전자 저지층에 요구되는 특성으로는, 정공 수송성이 높고, 에너지 갭 (HOMO, LUMO 의 차) 이 큰 것, 여기 삼중항 준위 (T1) 가 높은 것 등을 들 수 있다.
- [0382] 또한, 본 발명에 있어서는, 발광층 (5) 을 본 발명에 관련된 유기층으로 하여 습식 성막법으로 제작하는 경우에는, 전자 저지층에도 습식 성막의 적합성이 요구된다. 이와 같은 전자 저지층에 사용되는 재료로는, F8-TFB 로 대표되는 디옥틸플루오렌과 트리페닐아민의 공중합체 (국제공개 제2004/084260호) 등을 들 수 있다.
- [0383] 또한, 전자 저지층의 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0384] 전자 저지층의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 전자 저지층은, 습식 성막법 혹은 증착법 또는 그 밖의 방법으로 형성할 수 있다.
- [0385] 또한 음극 (9) 과 발광층 (5) 또는 전자 수송층 (7) 의 계면에, 예를 들어, 불화리튬 (LiF), 불화마그네슘 (MgF₂), 산화리튬 (Li₂O) 및 탄산세슘 (II) (CsCO₃) 등으로 형성된 극박 절연막 (0.1 ~ 5 nm) 을 형성하는 것도, 소자의 효율을 향상시키는 데에 유효한 방법이다 (Applied Physics Letters, 1997 년, Vol.70, pp.152 ; 일본국 공개특허공보 평10-74586호 ; IEEE Transactions on Electron Devices, 1997 년, Vol.44, pp.1245 ; SID 04 Digest, pp.154 등 참조).
- [0386] 또, 이상 설명한 층 구성에 있어서, 기판 이외의 구성 요소를 역순으로 적층할 수도 있다. 예를 들어, 도 1 의 층 구성이라면, 기판 (1) 상에 다른 구성 요소를 음극 (9), 전자 주입층 (8), 전자 수송층 (7), 정공 저지층 (6), 발광층 (5), 정공 수송층 (4), 정공 주입층 (3), 양극 (2) 의 순서로 형성해도 된다.
- [0387] 나아가서는, 적어도 일방이 투명성을 갖는 2 장의 기판 사이에 기판 이외의 구성 요소를 적층함으로써, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자를 구성하는 것도 가능하다.
- [0388] 또, 기판 이외의 구성 요소 (발광 유닛) 를 복수 단 (段) 포갠 구조 (발광 유닛을 복수 적층시킨 구조) 로 할 수도 있다. 그 경우에는, 각 단 사이 (발광 유닛 사이) 의 계면층 (양극이 IT0, 음극이 Al 인 경우에는, 그것들 2 층) 대신에, 예를 들어, 오산화바나듐 (V₂O₅) 등으로 이루어지는 전하 발생층 (Carrier Generation

Layer : CGL) 을 형성하면, 단 사이의 장벽이 적어져 발광 효율·구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다.

[0389] 나아가서는, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자는, 단일의 유기 전계 발광 소자로서 구성해도 되고, 복수의 유기 전계 발광 소자가 어레이상으로 배치된 구성에 적용해도 되고, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구성에 적용해도 된다.

[0390] 또, 상기 서술한 각 층에는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 재료로서 설명한 것 이외의 성분이 함유되어 있어도 된다.

[0391] [5] 유기 EL 표시 장치

[0392] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 갖는다. 본 발명의 유기 EL 표시 장치의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.

[0393] 예를 들어, 「유기 EL 디스플레이」(옵샤, 헤세이 16 년 8 월 20 일 발행, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라 다 히데유키 저) 에 기재되어 있는 바와 같은 방법으로, 본 발명의 유기 EL 표시 장치를 형성할 수 있다.

[0394] [6] 유기 EL 조명

[0395] 본 발명의 유기 EL 조명은, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 갖는다. 본 발명의 유기 EL 조명의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없으며, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.

[0396] 실시예

[0397] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.

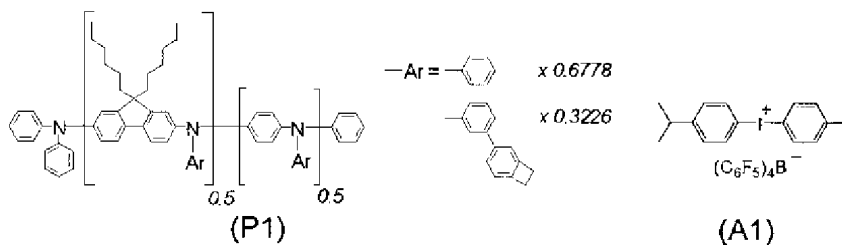
[0398] [특성 평가용 소자의 제작]

[0399] {실시예 1}

[0400] 도 1 에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 우선, 유리 기판 상에, ITO 투명 도전막을 150 nm 의 두께로 퇴적하고, 2 mm 폭의 스트라이프로 패터닝하여 ITO 층의 양극 (2) 을 형성한 기판 (산요 진공사 제조, 스피터 성막품) (1) 에 대해, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세의 순서로 세정한 후, 압축 공기로 건조시키고, 마지막에 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0401] 이어서, 하기 (P1) 로 나타내는 반복 구조를 갖는 정공 수송성 고분자 화합물을 2.0 중량% 와, 하기 (A1) 로 나타내는 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 0.8 중량% 함유하는 벤조산에틸 용액 (정공 주입층 형성용 조성물) 을 조제하였다.

[0402] [화학식 22]



[0403]

[0404] 이 정공 주입층 형성용 조성물을, 하기에 나타내는 성막 조건으로 스핀 코트법에 의해 상기 ITO 기판 상에 성막하고, 추가로 하기에 나타내는 베이킹 조건으로 베이킹함으로써, 막두께 42 nm 의 정공 주입층 (3) 을 얻었다.

[0405] <성막 조건>

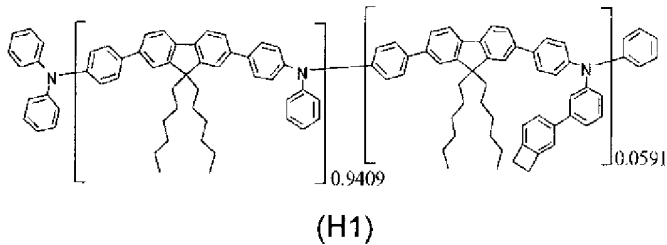
[0406] 스핀너 회전수 1500 rpm

[0407] 스핀너 회전 시간 30 초

- [0408] 스핀 코트 분위기 대기 분위기하
- [0409] 베이킹 조건 대기 분위기하, 230 °C, 1 시간

[0410] 그 후, 하기 (H1) 로 나타내는 정공 수송성 고분자 화합물의 1 중량% 시클로헥실벤젠 용액 (정공 수송층 형성용 조성물) 을 조제하고, 이것을 하기에 나타내는 성막 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트로 성막하고, 베이킹에 의한 가교 처리를 실시함으로써, 막두께 15 nm 의 정공 수송층 (4) 을 형성하였다.

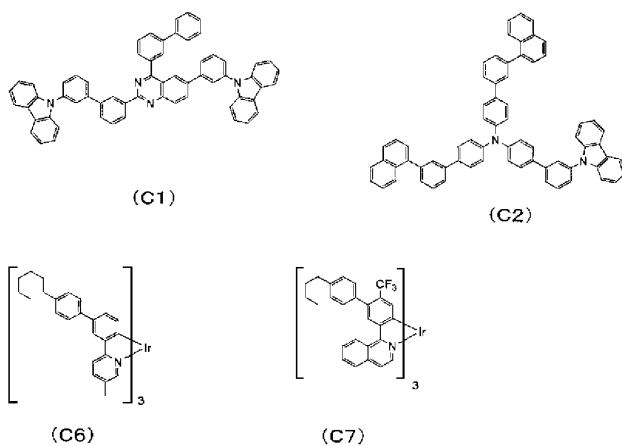
[0411] [화학식 23]



- [0412]
- [0413] <성막 조건>
- [0414] 스피너 회전수 1500 rpm
- [0415] 스피너 회전 시간 120 초
- [0416] 스핀 코트 분위기 질소 분위기하
- [0417] 베이킹 조건 질소 분위기하, 230 °C, 1 시간

[0418] 다음으로, 발광층 (5) 을 형성함에 있어서, 이하에 나타내는 발광 재료 (C6) 및 (C7) 과, 전하 수송 재료 (C1) 및 (C2) 를 이용하여, 하기에 나타내는 조성의 발광층 형성용 조성물을 조제하였다.

[0419] [화학식 24]



- [0420]
- [0421] <발광층 형성용 조성물 조성>
- [0422] 용제 시클로헥실벤젠
- [0423] 성분 농도 C1 : 1.25 중량%
- [0424] C2 : 3.75 중량%
- [0425] C6 : 0.25 중량%
- [0426] C7 : 0.35 중량%

[0427] 그 후, 이 발광층 형성용 조성물을, 0.2 μm 의 세공을 갖는 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 로 여과시킨 후, 갈색병 용기에 넣음과 함께 병 내에 N_2 가스를 충전시킨 후, 기온 18 ~ 25 °C, 상대 습도 30 ~ 60 % 의

대기 분위기하 (대기압) 에서 12 시간 경과시켰다.

[0428] 12 시간 경과시킨 발광층 형성용 조성물을 마이크로 피펫을 이용하여 빼내고, 이하에 나타내는 조건으로, 정공 수송층 (4) 상에 스핀 코팅법으로 막두께 58 nm 의 발광층 (5) 을 형성시켰다. 또한, 여기서, 상기 서술한 「12 시간 경과」란, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 시점에서 마이크로 피펫으로 빨아들이기 시작한 시점까지의 시간이다.

[0429] <성막 조건>

[0430] 스피너 회전수 2000 rpm

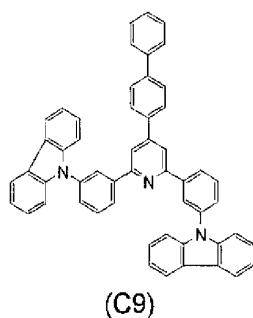
[0431] 스피너 회전 시간 120 초

[0432] 스핀 코팅 분위기 질소 분위기하

[0433] 베이킹 조건 질소 분위기하, 130 °C, 10 분

[0434] 이어서, 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4) 및 발광층 (5) 을 습식 성막한 기판을 진공 증착 장치 내에 반입하여, 조 (粗) 배기를 실시하였다. 이 후, 장치 내의 진공도가 3.0×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 클라이오 펌프를 이용하여 배기시킨 후, 발광층 (5) 상에, 하기 구조식 (C9) 로 나타내는 화합물을 진공 증착법에 의해 증착시킴으로써, 막두께 10 nm 의 정공 저지층 (6) 을 얻었다. 여기서, 증착시의 진공도는 2.2×10^{-4} Pa 이하를 유지하고, 증착 속도는 0.6 ~ 1.2 Å/초의 범위에서 제어하였다.

[0435] [화학식 25]



[0436]

[0437] 이어서, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄을 가열함으로써, 정공 저지층 (6) 상에 증착시킴으로써, 막두께 20 nm 의 전자 수송층 (7) 을 성막하였다. 여기서, 증착시의 진공도는 2.2×10^{-4} Pa 이하로 유지하고, 증착 속도는 0.7 ~ 1.3 Å/초의 범위에서 제어하였다.

[0438] 여기서, 전자 수송층 (7) 까지 성막시킨 기판을, 전자 수송층 (7) 까지를 증착시킨 유기층 증착 챔버로부터 금속 증착 챔버로 반송하였다. 그리고, 전자 수송층 (7) 까지 성막시킨 기판 상에, 음극 증착용 마스크로서 2 mm 폭의 스트라이프상 새도우 마스크를, 양극 (2) 의 ITO 스트라이프와 직교하도록 밀착시켜 설치하고, 유기층 증착시와 동일하게 하여 장치 내의 진공도가 1.1×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기시켰다.

[0439] 그 후, 진공도를 1.0×10^{-4} Pa 이하로 유지한 상태에서, 전자 수송층 (7) 상에, 물리브덴 보트를 이용하고, 불화리튬 (LiF) 을 증착 속도 0.07 ~ 0.15 Å/초의 범위에서 제어하여, 0.5 nm 의 막두께로 성막하고, 전자 주입층 (8) 을 형성시켰다.

[0440] 다음으로, 진공도를 2.0×10^{-4} Pa 로 유지한 상태에서, 동일하게 하여, 알루미늄을 물리브덴 보트에 의해 가열하고, 증착 속도 0.6 ~ 10.0 Å/초의 범위에서 제어하여, 막두께 80 nm 의 막두께로 성막하고, 음극 (9) 을 형성시켰다. 여기서, 이 2 층형 음극의 증착시의 기판 온도는 실온으로 유지하였다.

[0441] 계속해서, 소자가 보관 중에 대기 중의 수분 등에 의해 열화되는 것을 방지하기 위해, 이하에 기재된 방법으로 봉지 처리를 실시하였다.

[0442] 질소 글러브 박스 중에서, 23 mm × 23 mm 사이즈의 유리판의 외주부에, 광 경화성 수지 30Y-437 (쓰리본드사 제조) 을 1 mm 의 폭으로 도포하였다. 유리판의 중앙부에, 수분 게터 시트 (다이닉사 제조) 를 설치하였다.

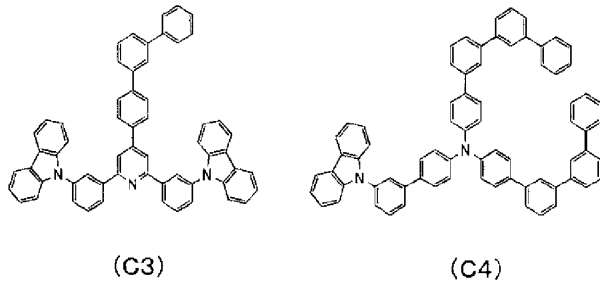
이 위에, 음극의 형성까지 종료한 상기 서술한 기판을 반입하고, 증착면이 건조제 시트와 대향하도록 첩합(貼合)하였다. 그 후, 광 경화성 수지가 도포된 영역에만 자외광을 조사하고, 수지를 경화시켰다.

[0443] 이상과 같이 하여, 2 mm × 2 mm 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다.

[0444] {실시예 2}

[0445] 실시예 1 에 있어서, 발광층 (5) 을 형성함에 있어서, 상기 발광 재료 (C6) 과, 이하에 나타내는 전하 수송 재료 (C3) 및 (C4) 를 이용하여 하기에 나타내는 조성으로 조제한 발광층 형성용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0446] [화학식 26]



[0447]

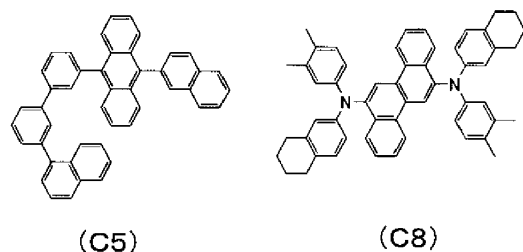
[0448] <발광층 형성용 조성물 조성>

[0449] 용제	시클로헥실벤젠
[0450] 성분 농도	C3 : 1.275 중량%
[0451]	C4 : 3.825 중량%
[0452]	C6 : 0.51 중량%

[0453] {실시예 3}

[0454] 실시예 1 에 있어서, 발광층 (5) 을 형성함에 있어서, 이하에 나타내는 발광 재료 (C8) 과, 이하에 나타내는 전하 수송 재료 (C5) 를 이용하여 하기에 나타내는 조성으로 조제한 발광층 형성용 조성물을 이용하고, 습식 성막시의 베이킹 시간을 20 분으로 하여 막두께 50 nm 의 발광층을 얻은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0455] [화학식 27]



[0456]

[0457] <발광층 형성용 조성물 조성>

[0458] 용제	시클로헥실벤젠
[0459] 성분 농도	C5 : 3.3 중량%
[0460]	C8 : 0.33 중량%

[0461] {실시예 4}

[0462] 실시예 1 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

- [0463] {실시예 5}
- [0464] 실시예 2 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0465] {실시예 6}
- [0466] 실시예 3 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0467] {실시예 7}
- [0468] 실시예 1 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 36 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0469] {실시예 8}
- [0470] 실시예 2 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 36 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0471] {실시예 9}
- [0472] 실시예 3 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 36 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0473] {실시예 10}
- [0474] 실시예 1 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0475] {실시예 11}
- [0476] 실시예 2 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0477] {실시예 12}
- [0478] 실시예 3 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0479] {실시예 13}
- [0480] 실시예 1 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 31 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0481] {실시예 14}
- [0482] 실시예 2 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 31 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0483] {실시예 15}
- [0484] 실시예 3 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 31 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0485] {비교예 1}
- [0486] 실시예 1 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 기간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0487] {비교예 2}
- [0488] 실시예 2 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 기간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

- [0489] {비교예 3}
- [0490] 실시예 3 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0491] {비교예 4}
- [0492] 실시예 1 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 34 일간으로 변경하고, 다시 습식 성막 직전에 재차 여과 (여과 후 10 ~ 20 분 후에 습식 성막) 를 실시한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0493] {비교예 5}
- [0494] 실시예 2 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 34 일간으로 변경하고, 다시 습식 성막 직전에 재차 여과 (여과 후 10 ~ 20 분 후에 습식 성막) 를 실시한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0495] {비교예 6}
- [0496] 실시예 3 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 31 일간으로 변경하고, 다시 습식 성막 직전에 재차 여과 (여과 후 10 ~ 20 분 후에 습식 성막) 를 실시한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0497] [소자 특성의 평가]
- [0498] 실시예 1 ~ 15 그리고 비교예 1 ~ 6 에 있어서 제작한 유기 전계 발광 소자에 대해 각각 직류 구동 시험을 실시하고, 초기 휘도를 조사하였다. 또, 1000 cd/m² 에 있어서의 휘도 전류 효율 (cd/A) 을 조사하여, 각각 비교예 1 ~ 3 에 있어서의 휘도 전류 효율에 대한 차 (이하 「휘도 전류 효율차」라고 칭한다) 를 구하였다. 휘도가, 초기 휘도로부터 70 % 저하될 때까지 구동 수명을 측정하여, 각각 비교예 1 ~ 3 의 구동 수명을 100 으로 한 경우의 상대치 (이하 「상대 구동 수명」이라고 칭한다) 를 구하였다. 결과를 표 1 ~ 3 에 나타낸다.

표 1

	여과, 경과 공정	노즐의 필터 유무	휘도 전류 효율차 [cd/A]	상대 구동 수명	초기 휘도 [cd/A]
실시예 1	여과 후 12시간 경과	필터가 없는 노즐	17.3	220	5000
실시예 4	여과 후 24시간 경과	필터가 없는 노즐	18.2	210	5000
실시예 7	여과 후 36시간 경과	필터가 없는 노즐	10.9	220	5000
실시예 10	여과 후 48시간 경과	필터가 없는 노즐	16.6	250	5000
실시예 13	여과 후 31일간 경과	필터가 없는 노즐	14.6	230	5000
비교예 1	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노즐	0.0	100	5000
비교예 4	여과 후 34일간 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노즐	3.1	60	5000

※ EML Host 가 C1, C2 이고, EML Dopant 가 C6, C7

표 2

	여과, 경과 공정	노즐의 필터 유무	휘도 전류 효율차 [cd/A]	상대 구동 수명	초기 휘도 [cd/A]
실시예 2	여과 후 12시간 경과	필터가 없는 노즐	13.9	210	8000
실시예 5	여과 후 24시간 경과	필터가 없는 노즐	14.1	205	8000
실시예 8	여과 후 36시간 경과	필터가 없는 노즐	19.4	180	8000
실시예 11	여과 후 48시간 경과	필터가 없는 노즐	15.5	200	8000
실시예 14	여과 후 31일간 경과	필터가 없는 노즐	14.0	150	8000
비교예 2	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노즐	0.0	100	8000
비교예 5	여과 후 34일간 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노즐	-4.3	100	8000

※ EML Host 가 C3, C4 이고, EML Dopant 가 C6

표 3

	여과, 경과 공정	노출의 필터 유무	휘도 전류 효율치 [cd/A]	상대 구동 수명	초기 휘도 [cd/A]
실시예 3	여과 후 12시간 경과	필터가 없는 노출	4.9	223	3000
실시예 6	여과 후 24시간 경과	필터가 없는 노출	7.8	231	3000
실시예 9	여과 후 36시간 경과	필터가 없는 노출	8.9	354	3000
실시예 12	여과 후 48시간 경과	필터가 없는 노출	6.8	423	3000
실시예 15	여과 후 31일간 경과	필터가 없는 노출	4.6	223	3000
비교예 3	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노출	0.0	100	3000
비교예 6	여과 후 31일간 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노출	-29.1	65	3000

※ EML Host 가 C5 이고, EML Dopant 가 C8

[0501]

[0502]

{실시예 16}

[0503]

실시예 1 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0504]

{실시예 17}

[0505]

실시예 2 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0506]

{실시예 18}

[0507]

실시예 3 에 있어서, 발광층의 막두께를 40 nm 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0508]

{실시예 19}

[0509]

실시예 16 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 16 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0510]

{실시예 20}

[0511]

실시예 17 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0512]

{실시예 21}

[0513]

실시예 18 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0514]

{실시예 22}

[0515]

실시예 16 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 16 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0516]

{실시예 23}

[0517]

실시예 17 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0518]

{실시예 24}

[0519]

실시예 18 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0520]

{실시예 25}

[0521]

실시예 16 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 7 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 16 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

[0522]

{실시예 26}

[0523]

실시예 17 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 7 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

- [0524] {실시예 27}
- [0525] 실시예 18 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 7 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0526] {실시예 28}
- [0527] 실시예 16 에 있어서, 마이크로 피펫을 이용하여 빼낸 12 시간 경과시킨 발광층 형성용 조성물을, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (밀리포아사 제조) 가 달린 실린지에 넣고, 이 실린지로부터 직접, 정공 수송층 (4) 상에 적하하여 스핀 코트법으로 발광층 (5) 을 형성한 것 이외에는, 실시예 16 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0528] {실시예 29}
- [0529] 실시예 28 에 있어서, 발광층 (5) 을 형성함에 있어서, 상기 발광 재료 (C6) 과, 상기 전하 수송 재료 (C3) 및 (C4) 를 이용하여 상기 실시예 2 에 나타난 조성으로 조제한 발광층 형성용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0530] {실시예 30}
- [0531] 실시예 28 에 있어서, 발광층 (5) 을 형성함에 있어서, 이하에 나타내는 발광 재료 (C8) 과, 이하에 나타내는 전하 수송 재료 (C5) 를 이용하여 상기 실시예 3 에 나타난 조성으로 조제한 발광층 형성용 조성물을 이용하고, 습식 성막시의 베이킹 시간을 20 분으로 하여 막두께를 40 nm 의 발광층을 얻은 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0532] {실시예 31}
- [0533] 실시예 28 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0534] {실시예 32}
- [0535] 실시예 29 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 29 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0536] {실시예 33}
- [0537] 실시예 30 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 24 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 30 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0538] {실시예 34}
- [0539] 실시예 28 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0540] {실시예 35}
- [0541] 실시예 29 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 29 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0542] {실시예 36}
- [0543] 실시예 30 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 48 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 30 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0544] {실시예 37}
- [0545] 실시예 28 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 7 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0546] {실시예 38}
- [0547] 실시예 29 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 7 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 29 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

- [0548] {실시예 39}
- [0549] 실시예 30 에 있어서, 발광층 형성용 조성물의 여과 후의 경과 시간을 7 일간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 30 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0550] {비교예 7}
- [0551] 실시예 16 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 16 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0552] {비교예 8}
- [0553] 실시예 17 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0554] {비교예 9}
- [0555] 실시예 18 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0556] {비교예 10}
- [0557] 실시예 28 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0558] {비교예 11}
- [0559] 실시예 29 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 29 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0560] {비교예 12}
- [0561] 실시예 30 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시킨 후 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 30 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0562] {비교예 13}
- [0563] 실시예 16 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시키고 나서 7 일간 경과시킨 후, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 에 의해 재여과를 실시하고 나서 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 16 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0564] {비교예 14}
- [0565] 실시예 17 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시키고 나서 7 일간 경과시킨 후, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 에 의해 재여과를 실시하고 나서 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 17 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0566] {비교예 15}
- [0567] 실시예 18 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시키고 나서 7 일간 경과시킨 후, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 에 의해 재여과를 실시하고 나서 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 18 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0568] {비교예 16}
- [0569] 실시예 28 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시키고 나서 7 일간 경과시킨 후, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 에 의해 재여과를 실시하고 나서 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 28 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0570] {비교예 17}
- [0571] 실시예 29 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시키고 나서 7 일간 경과시킨 후, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 에 의해 재여과를 실시하고 나서 경과 시간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 29 와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.

- [0572] {비교예 18}
- [0573] 실시예 30 에 있어서, 발광층 형성용 조성물을 여과시키고 나서 7 일간 경과시킨 후, 구멍 직경 0.2 μm 의 멤브레인 필터 (GE 헬스케어사 제조) 에 의해 재여과를 실시하고 나서 경과 기간을 두지 않고 (10 ~ 20 분 후에) 습식 성막을 실시한 것 이외에는, 실시예 30 과 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0574] [소자 특성의 평가]
- [0575] 실시예 16 ~ 39 그리고 비교예 7 ~ 18 에 있어서 제작한 유기 전계 발광 소자에 대해 각각 직류 구동 시험을 실시하였다.
- [0576] 직류 구동 시험은, 실시예 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34 및 37 그리고 비교예 7, 10, 13 및 16 에 대해서는 초기 휘도 5000 cd/m^2 로, 실시예 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35 및 38 그리고 비교예 8, 11, 14 및 17 에 대해서는 초기 휘도 8000 cd/m^2 로, 실시예 18, 21, 24, 27, 30, 33, 36 및 39 그리고 비교예 9, 12, 15 및 18 에 대해서는 초기 휘도 3000 cd/m^2 로 실시하였다.
- [0577] 48 시간 후의 휘도에 대해, 실시예 16 ~ 39 그리고 비교예 13 ~ 18 의 비교예 7 ~ 12 에 대한 증감률을 산출하였다. 결과를 표 4 ~ 6 에 나타낸다.

표 4

	여과, 경과 공정	노출의 필터 유무	휘도 증감비
비교예 7	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노출	0 (기준)
실시예 1 6	여과 후 12시간 경과	필터가 없는 노출	8.2
실시예 1 9	여과 후 24시간 경과	필터가 없는 노출	9.7
실시예 2 2	여과 후 48시간 경과	필터가 없는 노출	8.6
실시예 2 5	여과 후 7일간 경과	필터가 없는 노출	7.4
비교예 1 3	여과 후 7일간 경과 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노출	3.6
비교예 1 0	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 달린 노출	0 (기준)
실시예 2 8	여과 후 12시간 경과	필터가 달린 노출	9.0
실시예 3 1	여과 후 24시간 경과	필터가 달린 노출	8.7
실시예 3 4	여과 후 48시간 경과	필터가 달린 노출	8.3
실시예 3 7	여과 후 7일간 경과	필터가 달린 노출	6.2
비교예 1 6	여과 후 7일간 경과 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 달린 노출	-2.2

※ EML Host 가 C1, C2 이고, EML Dopant 가 C6, C7

[0578]

표 5

	여과, 경과 공정	노출의 필터 유무	휘도 증감비
비교예 8	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노출	0 (기준)
실시예 1 7	여과 후 12시간 경과	필터가 없는 노출	5.7
실시예 2 0	여과 후 24시간 경과	필터가 없는 노출	6.6
실시예 2 3	여과 후 48시간 경과	필터가 없는 노출	7.3
실시예 2 6	여과 후 7일간 경과	필터가 없는 노출	6.4
비교예 1 4	여과 후 7일간 경과 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노출	3.8
비교예 1 1	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 달린 노출	0 (기준)
실시예 2 9	여과 후 12시간 경과	필터가 달린 노출	3.5
실시예 3 2	여과 후 24시간 경과	필터가 달린 노출	5.5
실시예 3 5	여과 후 48시간 경과	필터가 달린 노출	4.8
실시예 3 8	여과 후 7일간 경과	필터가 달린 노출	3.8
비교예 1 7	여과 후 7일간 경과 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 달린 노출	-2.3

※ EML Host 가 C3, C4 이고, EML Dopant 가 C6

[0579]

표 6

	여과, 경과 공정	노즐의 필터 유무	휘도 증감비
비교예 9	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노즐	0 (기준)
실시예 1 8	여과 후 12시간 경과	필터가 없는 노즐	14.0
실시예 2 1	여과 후 24시간 경과	필터가 없는 노즐	1.5
실시예 2 4	여과 후 48시간 경과	필터가 없는 노즐	3.7
실시예 2 7	여과 후 7일간 경과	필터가 없는 노즐	12.3
비교예 1 5	여과 후 7일간 경과 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 없는 노즐	-25.3
비교예 1 2	(여과 후 10~20분 경과)	필터가 달린 노즐	0 (기준)
실시예 3 0	여과 후 12시간 경과	필터가 달린 노즐	16.0
실시예 3 3	여과 후 24시간 경과	필터가 달린 노즐	8.3
실시예 3 6	여과 후 48시간 경과	필터가 달린 노즐	1.7
실시예 3 9	여과 후 7일간 경과	필터가 달린 노즐	17.7
비교예 1 8	여과 후 7일간 경과 (+재여과 후 10~20분 경과)	필터가 달린 노즐	-7.5

※ EML Host 가 C5 이고, EML Dopant 가 C8

[0580]

[0581]

표 1 ~ 6 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 전류 효율이 높고, 또 구동 수명이 긴 것을 알 수 있었다.

[0582]

본 발명을 특정 양태를 이용하여 상세하게 설명했는데, 본 발명의 의도와 범위를 일탈하지 않고 다양한 변경 및 변형이 가능함은 당업자에게 있어 분명하다. 또한 본 출원은, 2010 년 4 월 9 일자로 출원된 일본 특허출원 (특원 2010-090459) 에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

[0583]

- 1 기판
- 2 양극
- 3 정공 주입층
- 4 정공 수송층
- 5 발광층
- 6 정공 저지층
- 7 전자 수송층
- 8 전자 주입층
- 9 음극
- 10 유기 전계 발광 소자

도면

도면1

