



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0015486  
(43) 공개일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
H05B 33/10 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7027726  
(22) 출원일자(국제) 2011년12월13일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년10월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/078793  
(87) 국제공개번호 WO 2012/132126  
국제공개일자 2012년10월04일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2011-078362 2011년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인  
다이니폰 인사츠 가부시카이가샤  
일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고  
(72) 발명자  
오츠키 에이지  
일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카이가샤 내  
우에노 시게히로  
일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카이가샤 내  
(74) 대리인  
장수길, 이중희

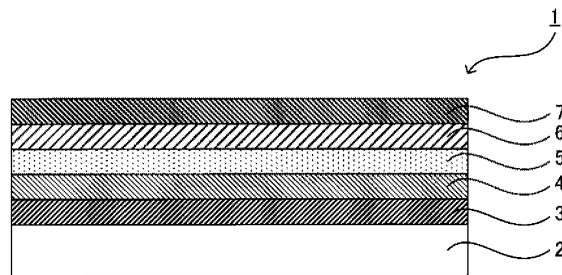
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기 일렉트로루미네센스 소자, 유기 일렉트로루미네센스 소자의 제조 방법 및 전자 주입 수송층용 도공액

(57) 요약

본 발명은 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서, 효율이나 수명 등의 특성이 우수한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다. 본 발명은 양극과, 상기 양극 상에 형성된 발광층과, 상기 발광층 상에 형성되고, 유기 붕소 화합물을 함유하고, 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층과, 상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공함으로써, 상기 목적을 달성한다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

양극과,

상기 양극 상에 형성된 발광층과,

상기 발광층 상에 형성되고, 유기 붕소 화합물을 함유하고, 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층과,

상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극

을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 붕소 화합물이 알칼리 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전자 주입 수송층이 전자 수송성의 유기 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기 화합물이 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자.

### 청구항 5

양극과, 상기 양극 상에 형성된 발광층과, 상기 발광층 상에 형성되고 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층과, 상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극을 갖는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 제조 방법이며,

유기 붕소 화합물 및 용매를 함유하는 전자 주입 수송층용 도공액을 도포하고, 전자 주입 수송층을 형성하는 전자 주입 수송층 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 제조 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전자 주입 수송층 형성 공정에서, 상기 전자 주입 수송층용 도공액의 도포 후, 가열 건조를 행하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 제조 방법.

### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 발광층 및 상기 음극을 도포법에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로루미네센스 소자의 제조 방법.

### 청구항 8

유기 붕소 화합물과 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 주입 수송층용 도공액.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

전자 수송성의 유기 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 주입 수송층용 도공액.

## 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기 화합물이 고분자 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 주입 수송층용 도공액.

## 명세서

### 기술분야

- [0001] 본 발명은 유기 붕소 화합물을 사용한 유기 일렉트로루미네센스 소자 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 유기층을 한쌍의 전극 사이에 끼우고, 양쪽 전극 간에 전압을 걸어서 발광시키는 유기 일렉트로루미네센스(이하, 일렉트로루미네센스를 EL로 생략할 경우가 있음) 소자는, 자기 발색에 의해 시인성이 높은 것, 액정 소자와 달리 전고체 소자이기 때문에 내충격성이 우수한 것, 응답 속도가 빠른 것, 온도 변화에 의한 영향이 적은 것, 및 시야각이 큰 것 등의 이점을 갖고 있으며, 표시 장치나 조명 장치에 있어서의 발광 소자로서의 이용이 주목받고 있다.
- [0003] 유기 EL 소자로서는, 양극 및 음극 간에, 정공 주입 수송층, 발광층, 전자 주입 수송층 등의 복수층의 유기층이 적층된 것이 알려져 있다. 유기층의 성막 방법으로서, 증착법 및 도포법이 일반적으로 널리 채용되고 있다.
- [0004] 증착법은, 적층화가 용이하고, 기능 분리한 다층 구조를 구성하여, 고효율화 및 장수명화를 달성할 수 있다는 이점을 갖는다. 그러나, 대면적에서의 막 두께의 균일 제어가 어렵고, 대면적의 유기층 형성은 장시간을 필요로 하므로 생산 효율이 나쁘고, 대규모인 진공 장치를 필요로 하기 때문에 제조 비용이 높다는 문제가 있다. 또한, 예를 들어 유기 화합물의 호스트와 금속이나 금속 화합물의 도펀트를 공증착하여 유기층을 성막하는 경우, 금속이나 금속 화합물의 증착 온도가 유기 화합물의 증착 온도보다 높기 때문에, 증착 시에 유기 화합물이 분해하거나, 그 분해물이 막 중에 혼입하거나 함으로써, 수명이 짧아질 우려가 있다.
- [0005] 또한, 특허문헌 1에는, 도펀트의 증착 온도가 유기 화합물과 동일 정도이며 유기 화합물에 비교적 데미지를 끼치기 어려운 전자 주입 재료로서, 금속 붕소산염 또는 금속 유기 붕소 화합물을 사용하는 것이 개시되어 있다.
- [0006] 한편, 도포법은, 증착법에 비하여 비용면에서 유리함과 동시에 대면적화가 용이하다고 하는 이점을 갖는다. 또한, 증착법과 같이 성막 시에 유기 화합물이 분해할 일도 없다. 따라서, 도포법에 의해 유기층을 형성하는 유기 EL 소자의 제조 방법이 여러가지 제안되어 있다. 그 중에서도, 발광층 상에 형성되는 전자 주입 수송층은 증착법에 의해 형성되는 것이 주류이며, 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성하는 검토가 이루어져 있다(특허문헌 2, 3 참조). 또한, 도포법에서는 도공액을 사용하기 위하여 재료를 용매에 용해 또는 분산시키지 않으면 안되고, 증착법에서 사용하는 재료를 그대로 전용할 수 있는 것은 아니고, 재료를 적절히 선택할 필요가 있다.
- [0007] 예를 들어 특허문헌 2에는, 비이온성 유기 금속 착체나 금속 프탈로시아닌을 사용하여 습식법에 의해 전자 주입층을 형성하는 방법이 제안되어 있다. 특허문헌 3에는, 유기 금속염이나 유기 금속 착체 화합물을 사용하여 도포에 의해 전자 주입성의 유기층을 형성하는 것이 제안되어 있다. 또한, 전자 주입 수송층은 아니지만, 특허문헌 4에는, 전자 수송성 발광체로서 비이온성 유기 금속 착체를 사용하여 습식법에 의해 발광층을 형성하는 방법이 제안되어 있다.
- [0008] 그런데, 근년, 유기 붕소 화합물은 물이나 공기에 대하여 비교적 안정하기 때문에, 유기 EL 소자의 재료로서 주목받고 있다.
- [0009] 예를 들어 특허문헌 5에는, 색 순도가 높은 청색 발광용의 발광성 물질로서, 유기 붕소 화합물을 사용하는 것이 제안되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-142122호 공보

- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-284055호 공보  
 (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2003-347061호 공보  
 (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-252072호 공보  
 (특허문헌 0005) 일본 특허 제3969941호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0011] 본 발명자들은, 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층을 갖는 유기 EL 소자의 특성에 대하여 여러가지 검토를 행하였다.
- [0012] 상술한 바와 같이, 특허문헌 1에는, 도펀트의 증착 온도가 유기 화합물과 동일 정도이며 유기 화합물에 비교적 데미지를 끼치기 어려운 전자 주입 재료로서, 금속 붕소산염 또는 금속 유기 붕소 화합물을 사용하는 것이 개시되어 있지만, 4붕산 등의 증착 온도가 500℃ 정도, 테트라페닐 붕산 등에서는 300℃ 내지 400℃ 정도로 되고, 여전히 증착 온도는 높아, 증착 시에 유기 화합물이 분해되어버릴 우려가 있다. 또한, 금속 유기 붕소 화합물 자체도 유기물이기 때문에, 증착 시에 분해되어버릴 우려가 있다. 이러한 경우, 수명을 개선할 수 없다.
- [0013] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서, 효율이나 수명 등의 특성이 우수한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 행한 결과, 증착법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막하면 비정질막이 얻어지는 것에 대해서, 도포법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막하면 결정막이 얻어지고, 유기 붕소 화합물의 결정·비정질의 상태가 소자 특성에 영향을 미치는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0015] 또한, 특허문헌 2, 3에는, 비이온성 유기 금속 착체나 금속 프탈로시아닌 또는, 유기 금속 착체 화합물을 사용하여 도포법에 의해 전자 주입층을 형성하는 것이 기재되어 있지만, 유기 붕소 화합물을 사용하는 것에 대해서는 전혀 개시되어 있지 않다. 또한, 특허문헌 1 내지 5의 어떤 경우든 유기층의 결정·비정질의 상태와 소자 특성과의 관계에 대해서는 검토되어 있지 않다.
- [0016] 즉, 본 발명은 양극과, 상기 양극 상에 형성된 발광층과, 상기 발광층 상에 형성되고, 유기 붕소 화합물을 함유하고, 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층과, 상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층이 결정 구조를 갖고 있으므로, 유기 붕소 화합물이 분해되거나 유기 붕소 화합물의 분해물이 혼입되어 있거나 하는 비정질막과 비교하여, 수명을 개선할 수 있다. 또한, 전자 주입 수송층에 유기 붕소 화합물을 사용하므로, 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 따라서, 장수명, 고효율의 유기 EL 소자로 하는 것이 가능하다.
- [0018] 상기 발명에 있어서는, 상기 유기 붕소 화합물이 알칼리 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 알칼리 금속은, 전자 주입성이 양호하기 때문이다.
- [0019] 또한 본 발명에 있어서는, 상기 전자 주입 수송층이 전자 수송성의 유기 화합물을 더 함유하고 있어도 된다. 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 경우에는, 전자 주입 수송층의 막 두께를 두껍게 해도 양호한 캐리어 밸런스를 유지할 수 있기 때문에, 충분한 막 두께의 확보가 가능하고, 균일한 막의 형성이 용이하게 되고, 또한 막 강도를 높일 수 있다. 또한, 전자 수송성의 유기 화합물을 사용함으로써, 구동 전압이 저하되게 할 수 있다. 또한, 전자 수송성 외에 정공 블록성을 갖는 유기 화합물을 전자 주입 수송층에 첨가한 경우에는, 전하의 재결합 확률이 향상하고, 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 이 경우, 상기 유기 화합물이 고분자 화합물이어도 된다. 일반적으로 고분자 화합물은 증착법에 의한 성막이 곤란한데, 본 발명에 있어서는 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층은 도포법에 의해 형성되는 것이므로, 고분자

화합물을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 전자 주입 수송층이 고분자 화합물을 함유하는 경우, 발광층에의 유기 붕소 화합물의 마이그레이션이 발생하기 어려워지기 때문에, 소자의 내구성 향상이 기대된다.

[0021] 또한 본 발명은 양극과, 상기 양극 상에 형성된 발광층과, 상기 발광층 상에 형성되고 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층과, 상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극을 갖는 유기 EL 소자의 제조 방법이며, 유기 붕소 화합물 및 용매를 함유하는 전자 주입 수송층용 도공액을 도포하고, 전자 주입 수송층을 형성하는 전자 주입 수송층 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 따르면, 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층을 도포법에 의해 형성하므로, 증착법과 같이 성막 시에 유기 붕소 화합물이 분해하거나 유기 붕소 화합물의 분해물이 혼입되거나 하는 일이 없이, 결정막을 얻을 수 있고, 수명을 개선할 수 있다. 또한, 유기 붕소 화합물을 사용하여 전자 주입 수송층을 형성하므로, 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 따라서, 장수명, 고효율의 유기 EL 소자를 얻는 것이 가능하다.

[0023] 상기 발명에 있어서는, 상기 전자 주입 수송층 형성 공정에서, 상기 전자 주입 수송층용 도공액의 도포 후, 가열 건조를 행하는 것이 바람직하다. 가열에 의해 발광 효율이 더 좋아지기 때문이다.

[0024] 또한 본 발명에 있어서는, 상기 발광층 및 상기 음극을 도포법에 의해 형성 하는 것이 바람직하다. 도포법에서는, 증착법과 같이 비싼 진공 설비를 필요로 하지 않으므로, 제조 비용을 삭감할 수 있다.

[0025] 또한 본 발명은 유기 붕소 화합물과 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 주입 수송층용 도공액을 제공한다.

[0026] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액을 사용하여 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성함으로써, 장수명, 고효율의 유기 EL 소자를 얻는 것이 가능하다.

[0027] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액은, 전자 수송성의 유기 화합물을 더 함유하고 있어도 된다. 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층용 도공액을 사용하여 전자 주입 수송층을 형성하는 경우에는, 충분한 막 두께의 확보가 가능하고, 용이하게 균일한 막을 형성할 수 있다. 또한, 전자 수송성의 유기 화합물을 사용함으로써, 저전압 구동이 가능하게 된다.

[0028] 이 경우, 상기 유기 화합물이 고분자 화합물이어도 된다. 일반적으로 고분자 화합물은 증착법에 의한 성막이 곤란한데, 본 발명에 있어서는 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성하므로, 고분자 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 전자 주입 수송층용 도공액에 고분자 화합물을 첨가함으로써, 발광층에의 유기 붕소 화합물의 마이그레이션이 발생하기 어려워지기 때문에, 소자의 내구성 향상이 기대된다.

### 발명의 효과

[0029] 본 발명에 있어서는, 고효율화 및 장수명화를 달성하는 것이 가능하다고 하는 효과를 발휘한다.

### 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명의 유기 EL 소자의 제조 방법의 일례를 나타내는 공정도이다.

도 3은 도포법으로 형성한 전자 주입층의 X선 회절 패턴의 일례를 나타내는 도면이다.

도 4는 증착법으로 형성한 전자 주입층의 X선 회절 패턴의 일례를 나타내는 도면이다.

도 5는 도포법으로 형성한 전자 주입층의 적외 흡수 스펙트럼의 일례를 나타내는 도면이다.

도 6은 증착법으로 형성한 전자 주입층의 적외 흡수 스펙트럼의 일례를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

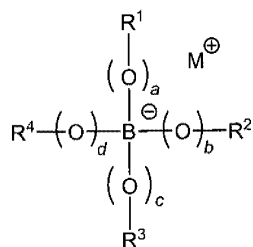
[0031] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자, 유기 EL 소자의 제조 방법 및 전자 주입 수송층용 도공액에 대하여 상세하게 설명한다.

[0032] A. 유기 EL 소자

[0033] 우선, 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

- [0034] 본 발명의 유기 EL 소자는, 양극과, 상기 양극 상에 형성된 발광층과, 상기 발광층 상에 형성되고, 유기 붕소 화합물을 함유하고, 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층과, 상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극을 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0035] 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 유기 EL 소자(1)는, 기판(2)과, 기판(2) 상에 형성된 양극(3)과, 양극(3) 상에 형성된 정공 주입 수송층(4)과, 정공 주입 수송층(4) 상에 형성된 발광층(5)과, 발광층(5) 상에 형성되고, 유기 붕소 화합물을 함유하고, 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층(6)과, 전자 주입 수송층(6) 상에 형성된 음극(7)을 갖고 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층은 결정 구조를 갖고 있다. 여기서, 증착법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 증착 시에 유기 붕소 화합물이 분해되거나, 또한 유기 붕소 화합물의 분해물이 막 중에 혼입하거나 하기 때문에, 비정질로 된다고 생각된다. 한편, 도포법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 유기 붕소 화합물의 분해나 유기 붕소 화합물의 분해물의 혼입을 방지할 수 있어서, 결정으로 된다고 생각된다. 결정막에서는, 원자나 분자의 질서성이 높고, 불순물을 포함하지 않기 때문에, 전자 수송성이 향상되는 것으로 추측된다.
- [0038] 또한, 증착법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 유기 EL 소자 구동 중에 발광층에의 분해물의 마이그레이션이 발생하고, 소자의 발광 특성에 영향을 미칠 우려가 있다. 한편, 도포법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 분해물이 없기 때문에, 유기 EL 소자 구동 중의 마이그레이션이 일어나기 어렵고, 소자의 안정 구동이 가능하게 된다.
- [0039] 또한, 비정질막에서는, 열이나 전기적 에너지에 의해 결정화가 진행하고, 소자 특성이 열화될 우려가 있지만, 결정막에서는 상태 변화가 적기 때문에, 소자의 연속 구동에 유리하다고 추측된다.
- [0040] 따라서 본 발명에 있어서는, 장수명을 달성하는 것이 가능하다.
- [0041] 또한, 전자 주입 수송층에 유기 붕소 화합물을 사용하므로, 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 장수명, 고효율, 고성능의 유기 EL 소자로 하는 것이 가능하다.
- [0042] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자의 각 구성에 대하여 설명한다.
- [0043] 1. 전자 주입 수송층
- [0044] 본 발명에 있어서의 전자 주입 수송층은, 발광층 상에 형성되고, 유기 붕소 화합물을 함유하고, 결정 구조를 갖는 것이다.
- [0045] 또한, 전자 주입 수송층이 「결정 구조를 갖는」 것은, X선 회절법에 의해 확인할 수 있다. 구체적으로는, X선 회절법에 의한 결정의 피크의 유무에 의해, 결정 구조를 갖는지(결정인지), 비정질인지를 확인할 수 있다. 또한, 투과형 전자 현미경에 의한 전자회절상에 의해서도, 결정 구조를 갖는지(결정인지), 비정질인지를 판단할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 사용되는 유기 붕소 화합물로서는, 붕소를 포함하는 유기 음이온과 양이온으로 구성되는 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

### 화학식 1



[0047]

- [0048] 화학식 1 중, M은 금속 원소를 나타내고,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 방향족환기이며 서로 동일하거나 상이할 수도



있고, a, b, c, d는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

[0049] 방향족환기로서는, 방향족 탄화수소기 또는 복소환기인 것이 바람직하다.

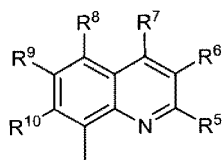
[0050] 방향족 탄화수소기로서는, 단환이어도 다환이어도 되고, 탄소수는 6 내지 12인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 페닐기, 나프틸기가 바람직하고, 페닐기가 특히 바람직하다.

[0051] 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 퍼플루오로알킬기, 페닐기, 아릴옥시기, 할로젠 원자, 아미노기, 시아노기, 니트로기를 들 수 있다. 알킬기 및 퍼플루오로알킬기는, 직쇄상이어도 분지상이어도 되고, 탄소수가 1 내지 10인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 퍼플루오로 프로필기 등을 들 수 있다.

[0052] 복소환기로서는, 단환이어도 다환이어도 되고, 1개의 환은 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하다. 예를 들어, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 옥사졸환, 티아졸환, 트리아졸환, 옥사디아졸환, 티아디아졸환, 피리딘환, 피리미딘환, 트리아진환, 인돌환, 벤즈옥사졸린환, 벤즈티아졸린환, 퀴놀린환, 티오펜환을 들 수 있다. 이들 복소환기는 환 상에 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 페닐기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 할로젠 원자, 아미노기, 시아노기, 니트로기를 들 수 있다. 알킬기 및 퍼플루오로알킬기는, 직쇄상이어도 분지상이어도 되고, 탄소수가 1 내지 10인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 퍼플루오로 프로필기 등을 들 수 있다.

[0053] 복소환기로서는, 구체적으로는 하기 화학식 2로 표시되는 퀴놀린환기인 것이 바람직하다.

## 화학식 2



[0054]

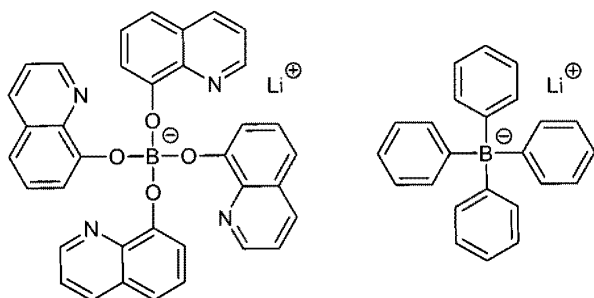
[0055] 화학식 2 중,  $R^5$  내지  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 상기 치환기를 나타낸다.

[0056]  $M^+$ 는 1가의 양이온을 나타내고, M은 금속 원소이다. 금속 원소로서는, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs)의 알칼리 금속인 것이 바람직하고, 그 중에서도 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K)이 보다 바람직하다. 알칼리 금속은, 전자 주입성이 양호하기 때문이다.

[0057] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 붕소 화합물로서는, 예를 들어 테트라페닐붕산리튬, 테트라페닐 붕산나트륨, 테트라페닐 붕산칼륨, 테트라페닐 붕산루비듐, 테트라페닐 붕산세슘 등을 들 수 있다. 또한, 테트라페닐 붕산염의 페닐기에 치환기를 부가한 화합물, 예를 들어 불소 치환한 테트라키스-4-플루오로페닐 붕산리튬, 테트라키스-4-플루오로페닐 붕산나트륨(통칭: 칼리볼), 테트라키스-4-플루오로페닐 붕산칼륨, 테트라키스-4-플루오로페닐 붕산루비듐, 테트라키스-4-플루오로페닐 붕산세슘; 또는 염소 치환한 테트라키스-4-클로로페닐 붕산리튬, 테트라키스-4-클로로페닐 붕산나트륨, 테트라키스-4-클로로페닐 붕산칼륨, 테트라키스-4-클로로페닐 붕산루비듐, 테트라키스-4-클로로페닐 붕산세슘; 또는 메틸기로 치환한 테트라키스-p-톨릴 붕산리튬, 테트라키스-p-톨릴 붕산나트륨, 테트라키스-p-톨릴 붕산칼륨, 테트라키스-p-톨릴 붕산루비듐, 테트라키스-p-톨릴 붕산세슘; 또는 트리플루오로메틸기로 치환한 테트라키스-4-플루오로메틸페닐 붕산리튬, 테트라키스-4-플루오로메틸페닐 붕산나트륨, 테트라키스-4-플루오로메틸페닐 붕산칼륨, 테트라키스-4-플루오로메틸페닐 붕산루비듐, 테트라키스-4-플루오로메틸페닐 붕산세슘 등을 들 수 있다. 나아가, 테트라키스-2-티에닐 붕산리튬, 테트라키스-2-티에닐 붕산나트륨, 테트라키스-2-티에닐 붕산칼륨, 테트라키스-2-티에닐 붕산루비듐, 테트라키스-2-티에닐 붕산세슘; 테트라키스-1-이미다졸릴 붕산리튬, 테트라키스-1-이미다졸릴 붕산나트륨, 테트라키스-1-이미다졸릴 붕산칼륨, 테트라키스-1-이미다졸릴 붕산루비듐, 테트라키스-1-이미다졸릴 붕산세슘; 테트라-(8-히드록시퀴놀리네이트) 붕산리튬(LiBq), 테트라-(8-히드록시퀴놀리네이트) 붕산나트륨(NaBq), 테트라-(8-히드록시 퀴놀리네이트) 붕산칼륨(KBq) 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 사용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0058] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 붕소 화합물로서는, 구체적으로는 하기에 나타내는 테트라-(8-히드록시퀴놀리네이트) 붕산리튬, 테트라페닐 붕산리튬인 것이 바람직하다.

### 화학식 3



[0059]

[0060] 전자 주입 수송층은, 상기 유기 붕소 화합물 이외에, 유기 화합물을 더 함유해도 된다. 즉, 전자 주입 수송층은, 유기 붕소 화합물만을 포함하여 이루어지는 것이어도 되고, 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하고 있어도 된다. 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물만으로 이루어질 경우에는, 전자 주입 수송층의 막 두께가 두꺼워지면, 캐리어 밸런스가 나빠지고, 소자 성능이 저하될 우려가 있지만, 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 경우에는, 전자 주입 수송층의 막 두께를 두껍게 해도 양호한 캐리어 밸런스를 유지할 수 있다. 그로 인해, 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 경우에는, 충분한 막 두께를 확보하는 것이 가능하고, 균일한 막의 형성이 용이하게 되고, 또한 막 강도를 높일 수 있다. 또한, 유기 붕소 화합물이 응집하기 쉬운 것인 경우에는, 전자 주입 수송층이 유기 화합물을 더 함유함으로써, 유기 붕소 화합물의 응집을 억제하고, 균일한 막이 얻어지는 것도 기대된다.

[0061] 전자 주입 수송층에 사용되는 유기 화합물로서는, 캐리어 밸런스를 유지하면서, 후막의 전자 주입 수송층을 형성 가능한 것이면 특별히 한정되지 않지만, 그 중에서도, 전자 수송성의 유기 화합물인 것이 바람직하다. 전자 수송성의 유기 화합물을 사용함으로써, 구동 전압이 저하되게 할 수 있기 때문이다. 또한, 첨가하는 전자 수송성의 유기 화합물이 정공 블록성을 갖는 경우에는, 전하의 재결합 확률이 향상하고, 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0062] 전자 수송성의 유기 화합물로서는, 저분자 화합물이어도 되고, 고분자 화합물이어도 된다. 일반적으로 고분자 화합물은 증착법에 의한 성막이 곤란한데, 본 발명에 있어서의 결정 구조를 갖는 전자 주입 수송층은 도포법에 의해 형성되는 것이므로, 고분자 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 전자 주입 수송층이 고분자 화합물을 함유하는 경우, 발광층의 유기 붕소 화합물의 마이그레이션이 발생하기 어려워지기 때문에, 소자의 내구성 향상이 기대된다.

[0063] 또한, 「저분자 화합물」이란, 임의의 반복 단위를 갖지 않은 것을 말한다. 저분자 화합물의 중량 평균 분자량은 1000 이하이면 된다.

[0064] 「고분자 화합물」이란, 임의의 반복 단위를 갖는 것을 말한다. 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은 1000 이상이면 된다. 반복 단위를 갖는 것이면, 올리고머 등의 반복 단위가 적은 것일 수도 있다.

[0065] 또한, 전자 수송성의 유기 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 방향족 화합물인 것이 바람직하고, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 테트라센, 피렌, 크리센, 코로넨, 나프타센, 페난트렌, 아크리딘, 퀴놀린, 퀴녹살린, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 옥사디아졸, 트리아졸, 티아디아졸, 플루오렌, 플루오로세인, 디페닐 부타디엔, 테트라페닐 부타디엔, 비스벤즈옥사졸린, 비스스티릴, 피라진, 시클로펜타디엔, 실롤, 옥신(퀴놀리놀), 아미노 퀴놀린, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오 피란, 폴리메틴, 멜로시아닌, 퀴나크리돈, 루브렌, 페난트롤린, 바소페난트롤린, 페난트리딘, 피리딘, 비피리딘, 터피리딘 및 그들의 유도체를 들 수 있다. 또한, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄( $AlQ_3$ ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(p-페닐 페놀레이트)알루미늄( $BAIq$ ) 등의 금속 착체를 들 수 있다. 이것들은 1 종만을 사용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0066] 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 경우, 전자 주입 수송층 중의 유기 붕소 화합



물의 함유량은, 캐리어 밸런스를 유지할 수가 있으면 특별히 한정되는 것은 아니며, 1질량% 내지 99질량%의 범위 내에서 설정 할 수 있다.

[0067] 전자 주입 수송층의 막 두께로서는, 발광층 내의 전자의 주입을 안정화시키는 기능이 충분히 발휘되는 두께이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 전자 주입 수송층의 구성에 따라서 적절히 선택된다. 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물만으로 이루어질 경우에는, 전자 주입 수송층의 막 두께는, 0.1nm 내지 100nm의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 함유하는 경우에는, 전자 주입 수송층의 막 두께는, 0.1nm 내지 500nm의 범위 내인 것이 바람직하다. 전자 주입 수송층의 막 두께가 얇으면 충분한 전자 주입성이 얻어지지 않고, 막 두께가 두꺼우면 발광 효율이 저하될 우려가 있기 때문이다.

[0068] 전자 주입 수송층의 형성 방법으로서, 도포법인 것이 바람직하다. 또한, 도포법이란, 도공액을 사용하는 방법을 말한다. 전자 주입 수송층의 형성 방법에 대해서는, 후술하는 「B. 유기 EL 소자의 제조 방법」의 항에 상세하게 기재하므로, 여기에서의 설명은 생략한다.

## [0069] 2. 발광층

[0070] 본 발명에 있어서의 발광층은, 양극 상에 형성되는 것이다.

[0071] 발광층에 사용되는 재료로서는, 예를 들어 색소계 재료, 금속 착체계 재료, 고분자계 재료 등의 발광 재료를 들 수 있다.

[0072] 색소계 재료로서는, 시클로펜타디엔 유도체, 테트라페닐 부타디엔 유도체, 트리페닐아민 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피라졸로퀴놀린 유도체, 디스티릴벤젠 유도체, 디스티릴아릴렌 유도체, 실롤 유도체, 티오펜환 화합물, 피리딘환 화합물, 페리논 유도체, 페틸렌 유도체, 올리고티오펜 유도체, 트리푸마닐아민 유도체, 옥사디아졸 이량체, 피라졸린 이량체 등을 들 수 있다.

[0073] 금속 착체계 재료로서는, 알루미늄 퀴놀리놀 착체, 벤조 퀴놀리놀 베릴륨 착체, 벤조옥사졸 아연 착체, 벤조티아졸 아연 착체, 아조메틸 아연 착체, 포르피린 아연 착체, 유로븀 착체 등, 중심 금속에 Al, Zn, Be 등, Tb, Eu, Dy 등의 희토류 금속 또는 Pt, Ir 등의 전이 금속류를 갖고, 배위자에 옥사디아졸, 티아디아졸, 페닐피리딘, 페닐벤조이미다졸, 퀴놀린 구조 등을 갖는 금속 착체를 들 수 있다.

[0074] 고분자계 재료로서는, 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리실란 유도체, 폴리아세틸렌 유도체, 폴리비닐카르바졸, 폴리플루오렌 유도체, 폴리퀴녹살린 유도체 및 그러한 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 색소계 재료 및 금속 착체계 재료를 고분자화한 것도 들 수 있다.

[0075] 발광층 중에는, 발광 효율의 향상, 발광 파장을 변화시키는 등의 목적으로 도핑제를 첨가할 수도 있다. 이러한 도핑제로서는, 예를 들어 페틸렌 유도체, 쿠마린 유도체, 루브렌 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 포르피린 유도체, 스티릴계 색소, 테트라센 유도체, 피라졸린 유도체, 데카시클렌, 페녹사존, 퀴녹살린 유도체, 카르바졸 유도체, 플루오렌 유도체를 들 수 있다.

[0076] 발광층의 두께로서는, 전자와 정공과의 재결합의 장을 제공하여 발광하는 기능을 발현할 수 있는 두께이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 1nm 내지 500nm 정도로 할 수 있다.

[0077] 발광층은, 적·녹·청 등의 복수색의 발광부를 갖도록 패턴 형상으로 형성되어 있어도 된다. 이에 의해, 컬러 표시가 가능한 유기 EL 패널을 얻을 수 있다.

[0078] 발광층의 형성 방법으로서, 일반적인 발광층의 형성 방법을 채용할 수가 있고, 도포법 및 증착법 모두 사용할 수 있다. 도포법으로서, 예를 들어 잉크젯법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 디핑법, 바 코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 스프레이 코팅법, 그라비아 코팅법, 플렉소 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다. 증착법으로서, 물리적 기상 성장법(PVD법)을 사용할 수 있고, 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링법 등을 들 수 있다.

[0079] 도포법에 의해 발광층을 형성하는 경우에는, 증착법과 같이 비싼 진공 설비가 필요 없어, 비용면에서 유리하다.

## [0080] 3. 양극

[0081] 본 발명에 사용되는 양극은, 광투과성을 가져도 되고 갖지 않아도 되며, 광의 취출면에 따라서 적절히 선택된다. 양극 측으로부터 광을 취출할 경우에는, 양극은 투명 전극이 된다.

[0082] 양극은, 저항이 작은 것이 바람직하고, 일반적으로는 도전성 재료인 금속 재료가 사용되지만, 유기 화합물 또는

무기 화합물을 사용해도 된다.

- [0083] 양극에 사용되는 재료로서는, 정공이 주입되기 쉽도록 일함수가 큰 도전성 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, Au, Ta, W, Pt, Ni, Pd, Cr, Cu, Mo, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 등의 금속; 이들 금속의 산화물; AlLi, AlCa, AlMg 등의 Al 합금, MgAg 등의 Mg 합금, Ni 합금, Cr 합금, 알칼리 금속의 합금, 알칼리 토금속의 합금 등의 합금; 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화아연(ZnO), 산화인듐 등의 무기 산화물; 금속 도프된 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리알킬티오펜 유도체, 폴리실란 유도체 등의 도전성 고분자;  $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -SiC 등을 들 수 있다. 이들 도전성 재료는, 단독으로 사용해도, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 2종류 이상을 사용하는 경우에는, 각 재료를 포함하여 이루어지는 층을 적층해도 된다.
- [0084] 양극의 성막 방법으로서, 일반적인 전극의 형성 방법을 사용할 수 있고, 드라이 프로세스 및 웨트 프로세스 모두 적용할 수 있다. 드라이 프로세스로서는, 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링법, EB 증착법, 이온 플레이팅법 등의 물리적 증착(PVD)법, 또는, 화학적 증착(CVD)법 등을 들 수 있다. 또한, 양극이 패턴 형상으로 형성되어 있는 경우, 패터닝 방법으로서, 원하는 패턴으로 고정밀도로 형성 할 수가 있는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 포토리소그래피법 등을 들 수 있다.
- [0085] 4. 음극
- [0086] 본 발명에 사용되는 음극은, 광투과성을 가져도 되고 갖지 않아도 되며, 광의 취출면에 따라서 적절히 선택된다. 음극 측으로부터 광을 취출할 경우에는, 음극은 투명 전극이 된다.
- [0087] 음극은, 저항이 작은 것이 바람직하고, 일반적으로는 도전성 재료인 금속 재료가 사용되지만, 유기 화합물 또는 무기 화합물을 사용해도 된다.
- [0088] 음극에 사용되는 재료로서는, 전자가 주입되기 쉽도록 일함수가 작은 도전성 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, Li, Ca, Mg, Al, In 등의 금속이나, MgAg 등의 Mg 합금, AlLi, AlCa, AlMg 등의 Al 합금, Li, Cs, Ba, Sr, Ca 등의 알칼리 금속류 및 알칼리 토금속류의 합금 등의 합금을 들 수 있다. 또한, Au, Ag, Pd, Ni, Cu 등의 금속도 사용할 수 있다.
- [0089] 음극의 성막 방법 및 패터닝 방법으로서, 상기 양극의 성막 방법 및 패터닝 방법과 마찬가지로 할 수 있다.
- [0090] 웨트 프로세스에 의해 음극을 형성하는 경우에는, 드라이 프로세스와 같이 비싼 설비가 필요 없어, 비용면에서 유리하다. 웨트 프로세스로서는, 예를 들어 수지 중에 Au, Ag, Pd, Ni, Cu 등의 금속 입자가 분산된 도전성 페이스트를 도포하고, 수지를 경화시키는 방법; 수지 중에 저융점 금속의 금속 입자가 분산된 도전성 페이스트를 도포하고, 저융점 금속을 용융, 냉각시키는 방법; 상온에서 액체인 액체 금속을 포함하는 페이스트 상태 금속을 도포하는 방법; 소정의 깊이를 갖도록 주위를 구획하고 또한 구획한 내부에 저융점 금속을 유지하는 저장부를 갖는 기재와, 양극, 발광층 및 전자 주입 수송층 등이 적층된 적층체를, 저장부와 전자 주입 수송층이 대향하도록 적층하고, 저융점 금속 또는 상온에서 액체인 액체 금속을 저장부 내에 밀봉하는 방법; 전자 주입 수송층과 전자 주입 수송층에 대향하여 배치된 기재에 끼워져 있던 공간의 주위를 구획하고 또한 외부로 통하는 1개 이상의 구멍부를 설치한 간극부를 형성하고, 간극부에 구멍부를 통해 저융점 금속 또는 상온에서 액체인 액체 금속을 주입하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0091] 그 중에서도, 저융점 금속 또는 상온에서 액체인 액체 금속을 사용하는 방법이 바람직하다.
- [0092] 이하, 저융점 금속을 사용하는 방법 및 상온에서 액체인 액체 금속을 사용하는 방법으로 나누어서 설명한다.
- [0093] (1) 저융점 금속을 사용하는 방법
- [0094] 저융점 금속으로서, 금속 단체이어도 합금이어도 되고, 일반적인 저융점 금속이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0095] 또한, 본원 명세서에 있어서, 「합금」이란, 2종류 이상의 금속을 포함하여 이루어지는 외견상 균일한 금속이며, 반드시 이종 금속 간에 금속 결합이 형성되어 있는 것을 필요로 하지 않는다.
- [0096] 저융점 금속의 용점은, 발광층, 전자 주입 수송층, 정공 주입 수송층 등의 유기층의 유리 전이 온도보다 30℃ 높은 것이 바람직하고, 구체적으로는 70℃ 이상 160℃ 이하인 것이 바람직하다. 저융점 금속의 용점이 유기층의 유리 전이 온도보다 30℃를 초과하여 높아지면, 유기층에 심각한 손상을 끼칠 우려가 있다. 또한, 유기 EL 소자를, 한여름 차안과 같은 고온 환경 하에서도 안정되게 사용하기 위해서는, 실용적으로는 전극을 구성하는 금속 또는 합금의 용점은 70℃가 하한이다. 저융점 금속의 용점이 70℃ 미만이면 열에 의한 용해가 우려된다. 한편, 저융점 금속의 용점이 160℃를 초과하면, 전극 형성 시에 유기층에 큰 손상을 끼칠 우려가 있다.

[0097] 저융점 금속의 바람직한 것으로서는, Bi 합금 및 InSn 합금을 들 수 있다. Bi 합금으로서는, Bi와, Sn, Pb, Cd, Sb, In 및 Ag를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표 1에 나타내는 저융점 금속을 들 수 있다.

표 1

No.	합금 성분(질량%)	융점(℃)
1	Bi-Pb-Sn (50:25:25)	93
2	Bi-Pb-Sn (50.0:31.2:18.8)	94
3	Bi-Pb-Sn (50.0:28.0:22.0)	100
4	Bi-Pb-Sn-Cd (40.0:40.0:11.5:8.5)	130
5	Bi-Pb-Sn-Sb (47.7:33.2:18.8:0.3)	130
6	Bi-Pb-Sn-Cd (50.0:26.7:13.3:10.0)	70
7	Bi-Pb-Sn-Cd (50.0:25.0:12.5:12.5)	72
8	Bi-Cd (60.0:40.0)	144
9	Bi-Cd-In (60.0:35.5:5.0)	137
10	Bi-Sn-Ag (57.0:42.0:0.5)	194
11	Sn-Bi (57.0:43.0)	139
12	In-Sn (52.0:48.0)	117

[0098]

[0099] 또한, 표 1에 있어서의 합금의 조성은, 미리 칭량한 각 금속 성분의 투입 중량, 또는, X선 회절법, XPS법 또는 그 밖의 적절한 방법에 의한 측정 결과에 기초하는 조성을 의미한다.

[0100] 저융점 금속에는, 전자 주입 기능을 높이기 위해서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 첨가할 수도 있다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로서는, Ca, Li, Cs, Mg 및 Sr로 이루어지는 군에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0101] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 첨가량은, 모재가 되는 저융점 금속에 대하여 체적비 또는 중량비로 0.01% 내지 1%의 범위 내, 그 중에서 0.05% 내지 0.5%의 범위 내인 것이 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 첨가량이 상기 범위 내이면, 저융점 금속의 융점은 변화하지 않는다.

[0102] 저융점 금속을 모재로 하여, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유시키는 방법으로는, 통상의 대기 가연성 금속을 취급하는 방법에 의해 행할 수 있다. 예를 들어, 질소, 아르곤 등의 불활성 기체로 치환한 가열로 또는 진공 가열로에 의해, 저융점 금속과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 용융, 혼합, 냉각하는 방법을 사용할 수 있다.

[0103] 수지 중에 저융점 금속의 금속 입자가 분산된 도전성 페이스트의 도포 방법으로는, 예를 들어 스크린 인쇄법 등이 사용된다.

[0104] 또한, 수지 중에 저융점 금속의 금속 입자가 분산된 도전성 페이스트를 도포하고, 저융점 금속을 용융, 냉각시키는 방법; 소정의 깊이를 갖도록 주위를 구획하고 또한 구획한 내부에 저융점 금속을 유지하는 저장부를 갖는 기재와, 양극, 발광층 및 전자 주입 수송층 등이 적층된 적층체를, 저장부와 전자 주입 수송층이 대향하도록 적층하고, 저융점 금속을 저장부 내에 밀봉하는 방법; 전자 주입 수송층과 전자 주입 수송층에 대향하여 배치된 기재에 끼워져 있던 공간의 주위를 구획하고 또한 외부에 통하는 1개 이상의 구멍부를 설치한 간극부를 형성하고, 간극부에 구멍부를 통하여 저융점 금속을 주입하는 방법 등의, 저융점 금속을 사용한 전극의 형성 방법에 대해서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2005-285732호 공보에 기재되어 있는 방법과 마찬가지로 할 수 있다.

[0105] (2) 상온에서 액체의 액체 금속을 사용하는 방법

[0106] 액체 금속이란, 상온(기준으로서는 5℃ 내지 45℃)에 있어서 액체 상태이며, 상온 또는 가열한다고 하더라도 50℃ 정도까지의 비교적 저온에서 충분한 유동성을 나타내는 것을 말한다. 액체 금속의 융점은 50℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0107] 액체 금속은, 상온 또는 저온에서의 가열 하에서 웨트 프로세스에 의해 성막하는 것이 가능하고, 증착법 등의 드라이 프로세스에 상관없이, 웨트 프로세스에 의해 임의의 형상의 전극을 형성할 수 있다. 따라서, 제조 비용은 드라이 프로세스와 비교하여 저렴하고, 또한, 제조 과정에 있어서 전극의 크기가 증착 장치의 크기에 제약되지 않으므로, 유기 EL 소자의 대형화, 제조 비용 저감을 실현할 수 있다.

[0108] 또한, 액체 금속을 포함하여 이루어지는 전극은 단선하는 일이 없고, 가령, 비록 압력 등에 의해 분리했다고 해

도, 유기 EL 소자를 상온 또는 저온에서의 가열 하에서 방치하거나 또는 기울이는 방법 등으로 유동시키면 다시 일체화되므로 실질적으로 단선의 문제가 발생하지 않는다. 따라서, 전극 단선이 발생하지 않는 신뢰성이 높은 유기 EL 소자가 얻어지고, 수지를 포함하여 이루어지는 가요성 기판을 사용하는 경우에는 가요성을 갖는 유기 EL 소자로서 적절하게 이용할 수 있다.

[0109] 액체 금속으로서는, 금속 단체이어도 합금이어도 되고, 상온에서 액체 상태인 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, Ga 또는 Ga 합금이 상온에서의 유동성 및 독성이 적은 점에서 바람직하게 사용된다.

[0110] Ga 합금은, Ga를 주성분으로 하고, 바람직하게는 Ga 합금을 구성하는 금속의 40질량%, 더욱 바람직하게는 50질량%를 Ga가 차지한다.

[0111] Ga 단체는 융점이 30℃, 비점이 2400℃로 실온으로부터 고온에 걸쳐 넓은 온도 범위에서 액체이다. 보다 저온에서 액체 상태를 유지할 수 있는 금속으로서, Ga와 함께, In, Sn, Zn 중 적어도 1종의 금속을 필수 성분으로서 포함하는 Ga 합금을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 표 2에 나타내는 Ga 및 Ga 합금을 들 수 있다.

표 2

No.	합금 성분(질량%)	융점(℃)
1	Ga (100)	30
2	Ga-In (75.5:24.5)	16
3	Ga-In-Sn (62.0:25.0:13.0)	5
4	Ga-In-Zn (67.0:29.0:4.0)	13
5	Ga-Sn (92.0:8.0)	20
6	Ga-Zn (95.0:5.0)	25

[0112]

또한, 표 2에 있어서의 합금의 조성은, 미리 칭량한 각 금속 성분의 투입 중량, 또는, X선 회절법, XPS법 또는 그 밖의 적절한 방법에 의한 측정 결과에 기초하는 조성을 의미한다.

[0114] 액체 금속에는, 필요에 따라서 다른 성분을 첨가할 수도 있다. 예를 들어, 전자 주입 효율을 향상시키기 위해서, 일함수가 낮은 물질로서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 첨가할 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은, Ca, Li, Na, K, Mg, Rb, Cs, Ba, Be 및 Sr로부터 선택되는 1종 이상의 금속인 것이 바람직하다.

[0115] 알칼리 금속 및 알칼리 토금속은, 그 융점에 따라, 저융점인 Li(180℃), Na(98℃), K(64℃), Rb(39℃), Cs(29℃)와, 고용점인 Ca(839℃), Mg(650℃), Ba(725℃), Be(1284℃), Sr(770℃)로 크게 구별된다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 대기 중에서의 산화 연소성이 강하고 위험하기 때문에, 통상은 불활성 기체로 치환한 글로브 박스 내에서 취급하는 것이 바람직하다.

[0116] 상기한 저융점 그룹은, 비교적 안전하게 글로브 박스 내에서 가열 용융할 수 있기 때문에, Ga 또는 Ga 합금에 칭량 혼합할 수 있다. 한편, 상기한 고용점 그룹은, 글로브 박스 내이어도 가열 용융하여 직접 Ga 또는 Ga 합금에 혼합하는 것은 열량이 크기 때문에 매우 위험하다. 이로 인해, 미리 다른 금속과의 합금을, 연소를 방지할 수 있는 진공 용융로 내에서 제작해 두고, 안정된 상태로 하고나서 취급하는 것이 바람직하다.

[0117] 알칼리 금속 및 알칼리 토금속은, 모두 일함수가 낮고 높은 전자 주입 기능을 발현시킬 수 있으므로 바람직하고, Ca(일함수 2.87eV), Li(일함수 2.4eV), Na(일함수 2.36eV), K(일함수 2.28eV), Mg(일함수 3.66eV), Rb(일함수 2.16eV), Cs(일함수 2.14eV), Ba(일함수 2.52eV), Be(일함수 2.45eV), Sr(일함수 2.59eV)을 적절하게 사용할 수 있다. 또한, 각 원소의 「일함수」의 값은 『J.Appl.Phys. 제48권』(1977년)의 4729페이지에 기재되어 있는 데이터 및 이온화 포텐셜 측정 장치의 실측 데이터에 기초하는 것이다.

[0118] 액체 금속을 포함하는 페이스트 상태 금속을 도포하는 경우에는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중에서도, Ca는 Ga 또는 Ga 합금에 용이하게 대량 혼합할 수가 있기 때문에 특히 바람직하다. Ca는 다른 금속보다 몰 체적이 매우 크고, Ga 또는 Ga 합금에 다량으로 용해할 수 있다고 생각된다. 또한, 전력 변환 효율이 높고, 소자 수명도 긴 전극을 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 각 금속의 몰 체적의 일례를 이하에 나타내었다.

[0119] Ca  $26.2 \times 10^3 (\text{m}^3/\text{mol})$

- [0120] Li  $13.0 \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0121] Na  $23.8 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0122] K  $45.9 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0123] Mg  $14.0 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0124] Rb  $55.8 \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0125] Cs  $70.9 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0126] Ba  $38.2 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0127] Be  $4.9 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0128] Sr  $33.9 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$
- [0129] 높은 전자 주입 기능을 발현시키기 위한 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 첨가량은, 체적비 또는 중량비로, 모재가 되는 Ga 또는 Ga 합금에 대하여 바람직하게는 0.01% 내지 1%의 범위 내, 더욱 바람직하게는 0.05% 내지 0.5%의 범위 내이다. 첨가량이 상기 범위 내이면, Ga 또는 Ga 합금의 용점은 변화하지 않는다.
- [0130] 또한, 액체 금속을 포함하는 페이스트 상태 금속을 도포하는 경우, 액체 금속을 점성이 강한 페이스트 상태로 하기 위해서는, 특히, Ca를 5질량% 내지 30질량% 함유시키는 것이 바람직하다. Ca 농도를 상기 범위로 함으로써, 각종 인쇄법에 적합한  $5\text{Pa} \cdot \text{s}$  내지  $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 의 점도로 할 수 있음과 함께, 전극으로서 유기 EL 소자에 필요한 충분한 전자 주입 기능을 발현시킬 수 있다. 점도는 Ca 농도와 함께, Ga 합금의 종류나 후술하는 용점이  $300^\circ\text{C}$  이하의 금속의 종류에 따라서도 다소 변동한다.
- [0131] 상기한 경우로서, Ca와 함께, Ca 이외의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속이 함유되어 있는 경우에는, Ca 이외의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 첨가량은, 1질량% 이하가 바람직하고, 0.05질량% 내지 2질량%의 범위 내가 보다 바람직하다. 첨가량이 상기 범위이면, 페이스트 상태 금속의 페이스트성에 영향을 주지 않는다.
- [0132] 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과 합금을 형성하는 다른 금속으로서는, In 또는 Sn이 바람직하다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 In 또는 Sn과의 합금은, 대기 중, 실온에서 Ga 또는 Ga 합금에 용융하므로 용이하게 칭량 혼합할 수 있다. 또한, In 또는 Sn은 Ga에 용융하기 쉽기 때문에, 상기한 합금이 Ga 또는 Ga 합금에 용해해도, In 또는 Sn이 고상으로서 분리하는 일은 없고, 균일한 페이스트 상태의 액체 금속을 제조할 수 있다.
- [0133] 상기한 고용점 그룹의 알칼리 금속이나 알칼리 토금속이어도, 직접, 진공 용융로에서 Ga 또는 Ga 합금과 합금화할 수도 있는 것은 물론인데, 미리, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 In 또는 Sn과의 합금을 준비해 두고, Ga 또는 Ga 합금에 이 합금을 혼합하는 쪽이, 농도 조정 등 조건 변경이 용이하다.
- [0134] 이러한 방법에 의해 얻어진 Ga 합금은, Ga 단체보다 저온에서 액체 상태로 되기(용점이 저하되기) 때문에, 취급이 용이하게 된다.
- [0135] 종래, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 산화성 및 연소성이 강하고, 불안정하여 취급이 어렵기 때문에, 진공 하에서의 성막 프로세스에서밖에 사용되지 않았다. 이에 비해 상술한 방법에서는, 액체 금속에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 혼합하고, 웨트 프로세스에 사용하여 전극을 형성할 수 있기 때문에, 매우 취급하기 쉽다.
- [0136] Ga 또는 Ga 합금을 모재로 하여, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유시키는 방법으로서, 통상의 대기 가연성 금속을 취급하는 방법에 의해 행할 수 있다. 예를 들어, 질소, 아르곤 등의 불활성 기체로 치환한 가열로 또는 진공 가열로에 의해, Ga 또는 Ga 합금과 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 용융, 혼합, 냉각하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0137] 액체 금속을 포함하는 페이스트 상태 금속을 도포하는 경우, 페이스트 상태 금속은, 용점이  $300^\circ\text{C}$  이하의 금속을 더 포함하고 있고, 상온에서는 고체이며, 연화점 이상의 온도에서 페이스트 상태로 되는 것이 바람직하다. 이와 같이, 액체 금속에, 용점이  $300^\circ\text{C}$  이하의 금속을 첨가함으로써, 상온에서는 고체이며, 연화점 이상의 온도



에서 페이스트 상태로 되는 페이스트 상태 금속이 얻어진다.

[0138] 상기 페이스트 상태 금속은, 상온에서 고체이다. 가열하면 어느 온도에서 연화되기 시작하고, 또한 가열하면 점성을 갖는 페이스트 상태를 거쳐, 액체 상태로 전이한다.

[0139] 융점이 300℃ 이하인 금속으로서는, In, Sn, Bi 또는 이들을 주성분으로 하는 합금을 들 수 있다. 이들 중에서도 InSn을 적절하게 사용할 수 있다. 융점이 300℃ 이하인 금속의 일례를 표 3에 나타내었다.

표 3

No.	합금 성분(질량%)	융점(℃)
1	In (100)	160
2	In-Sn (52.0:48.0)	117
3	Sn (100)	230
4	Sn-Bi (57.0:43.0)	139
5	Sn-Ag (96.5:3.5)	221
6	Bi (100)	270
7	Bi-Pb-Sn (50.0:28.0:22.0)	100
8	Bi-Pb-Sn-Cd (40.0:40.0:11.5:8.5)	130
9	Bi-Pb-Sn-Sb (47.7:33.2:18.8:0.3)	130
10	Bi-Cd (60.0:40.0)	144
11	Bi-Cd-In (60.0:35.5:5.0)	137
12	Bi-Sn-Ag (57.0:42.0:0.5)	194

[0140]

[0141] 페이스트 상태 금속은, 그 연화점을 더 초과하는 고온에서는 완전한 액체 상태로 된다. 따라서, 페이스트 상태란, 액체 상태와 고체 상태와의 중간의 점성 영역에 있는 상태로 생각된다. 페이스트 상태 금속은, 페이스트 상태에 있는 온도 범위가 5℃ 이상인 것이 바람직하다. 이 정도의 온도 폭을 가짐으로써, 유기 EL 소자의 제조를 안정적으로 행할 수 있다.

[0142] 또한, 페이스트 상태 금속의 연화점은 50℃ 이상인 것이 바람직하다. 연화점이 50℃보다 저온에 있으면, 형성한 전극이 환경 변화 등에 의해 용융 박리하는 경우가 있다.

[0143] 융점이 300℃ 이하인 금속을 첨가하기 위해서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과, In 또는 Sn과의 합금을, Ga 또는 Ga 합금에 용해시켜서 페이스트 상태의 액체 금속을 형성한 후, 융점이 300℃ 이하인 금속이 용융하는 온도까지 가열하고, 그 페이스트 상태의 액체 금속 중에, 융점이 300℃ 이하인 금속을 혼합시킨다.

[0144] 액체 금속을 포함하는 페이스트 상태 금속의 도포 방법으로는, 예를 들어 스크린 인쇄법, 메탈마스크 인쇄법, 디스펜서 도포법 등이 사용된다.

[0145] 또한, 페이스트 상태 금속이란, 수지를 함유하지 않고, 금속만으로 페이스트 상태에 있는 것을 말한다. 페이스트 상태 금속을 사용하여 형성된 전극은, 수지를 함유하지 않기 때문에, 우수한 전자 주입 기능을 갖는다.

[0146] 또한, 상온에서 액체인 액체 금속을 포함하는 페이스트 상태 금속을 도포하는 방법; 소정의 깊이를 갖도록 주위를 구획하고 또한 구획한 내부에 저융점 금속을 유지하는 저장부를 갖는 기재와, 양극, 발광층 및 전자 주입 수송층 등이 적층된 적층체를, 저장부와 전자 주입 수송층이 대향하도록 적층하고, 상온에서 액체인 액체 금속을 저장부 내에 밀봉하는 방법; 전자 주입 수송층과 전자 주입 수송층에 대향하여 배치된 기재에 끼워져 있는 공간의 주위를 구획하고 또한 외부로 통하는 1개 이상의 구멍부를 설치한 간극부를 형성하고, 간극부에 구멍부를 통하여 상온에서 액체인 액체 금속을 주입하는 방법 등의, 상온에서 액체인 액체 금속을 사용한 전극의 형성 방법에 대해서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-48986호 공보(특허 제4544937호 공보), 일본 특허 공개 제2006-144112호 공보에 기재되어 있는 방법과 마찬가지로 할 수 있다.

[0147] 5. 전자 수송층

[0148] 본 발명에 있어서는, 발광층과 전자 주입 수송층과의 사이에 전자 수송층이 형성되어 있어도 된다.

[0149] 전자 수송층에 사용되는 재료로서는, 음극으로부터 주입된 전자를 안정적으로 발광층 내로 수송할 수가 있는 재료이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 그 중에서도 전자 이동도가 높은 것이 바람직하고, 나아가 양극으로부터 이동해 온 정공의 꿰뚫고 나가기를 방지하는 것이 가능한 것이 바람직하다. 이에 의해, 발광층 내에서의 정공 및 전자의 재결합 효율을 높일 수 있기 때문이다. 예를 들어, 바소큐프로인, 바소페난트롤린, 페난트롤린 유도



체, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄( $\text{Alq}_3$ ) 등의 금속 착체를 들 수 있다.

[0150] 전자 수송층의 두께로서는, 전자 수송 기능이 충분히 발휘되는 두께이면 특별히 한정되지 않는다.

[0151] 또한, 전자 수송층의 형성 방법으로서, 상기 발광층의 형성 방법과 마찬가지로 한다.

## [0152] 6. 전자 주입층

[0153] 본 발명에 있어서는, 전자 주입 수송층과 음극과의 사이에 전자 주입층이 형성되어 있어도 된다.

[0154] 전자 주입층에 사용되는 재료로서는, 발광층 내의 전자의 주입을 안정화시킬 수 있는 재료이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 알루미늄리튬 합금, 리튬, 칼슘, 세슘, 스트론튬, 불화리튬, 불화칼슘, 불화세슘, 불화마그네슘, 불화스트론튬, 불화바륨, 산화마그네슘, 산화스트론튬, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌술폰 산나트륨 등을 사용할 수 있다.

[0155] 또한, 전자 수송성의 유기 재료에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 도포한 금속 도프층을 형성하고, 이것을 전자 주입층으로 할 수도 있다. 전자 수송성의 유기 재료로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 바소큐프 로인, 바소페난트롤린, 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있고, 도프하는 금속으로서, Li, Cs, Ba, Sr 등을 들 수 있다.

[0156] 전자 주입층의 두께로서는, 전자 주입 기능이 충분히 발휘되는 두께이면 특별히 한정되지 않는다.

[0157] 또한, 전자 주입층의 형성 방법으로서, 상기 발광층의 형성 방법과 마찬가지로 한다.

## [0158] 7. 정공 주입 수송층

[0159] 본 발명에 있어서는, 양극 및 발광층 사이에 정공 주입 수송층이 형성되어 있어도 된다. 정공 주입 수송층으로서, 정공 주입 기능을 갖는 정공 주입층, 정공 수송 기능을 갖는 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능의 양쪽 기능을 갖는 층을 들 수 있다.

[0160] 정공 주입 수송층에 사용되는 재료로서는, 발광층 내의 정공의 주입을 안정화시킬 수 있는 재료이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 상기 발광층의 발광 재료에 예시한 화합물 외에, 페닐아민계, 스타버스트형 아민계, 프탈로시아닌계, 산화바나듐, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화알루미늄, 산화티타늄 등의 산화물, 아몰퍼스 카본, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페닐렌비닐렌 및 그들의 유도체 등의 도전성 고분자를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 비스(N-((1-나프틸)-N-페닐)벤지딘( $\alpha$ -NPD), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌술폰산(PEDOT-PSS) 등을 들 수 있다.

[0161] 정공 주입 수송층의 두께로서는, 정공 주입 기능이나 정공 수송 기능이 충분히 발휘되는 두께이면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 0.5nm 내지 1000nm의 범위 내, 그 중에서 10nm 내지 500nm의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0162] 정공 주입 수송층의 형성 방법으로서, 상기 발광층의 형성 방법과 마찬가지로 할 수 있다.

## [0163] 8. 기판

[0164] 본 발명에 있어서는, 기판 상에 양극, 발광층, 전자 주입 수송층, 음극 등이 적층되어 있어도 된다. 본 발명에 사용되는 기판은, 양극, 발광층, 전자 주입 수송층, 음극 등을 지지하는 것이다. 양극이 소정의 강도를 갖는 경우에는, 양극 자체가 지지체가 될 수 있지만, 소정의 강도를 갖는 기판 상에 양극이 형성되어 있어도 된다.

[0165] 기판은, 광투과성을 가져도 되고 갖지 않아도 되며, 광의 취출면에 따라서 적절히 선택된다. 기판 측으로부터 광을 취출할 경우에는, 기판은 투명 기판이 된다.

[0166] 기판으로서, 예를 들어 소다석회 유리, 알칼리 유리, 납 알칼리 유리, 붕규산 유리, 알루미늄규산 유리, 실리카 유리 등의 유리 기판이나, 필름 형상으로 성형이 가능한 수지 기판 등을 사용할 수 있다.

[0167] 수지 기판에 사용되는 수지로서는, 내용제성 및 내열성의 비교적 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 불소계 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐, 폴리스티렌, ABS 수지, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에테르이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리페닐렌술폰, 액정성 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리미크로익실렌 디메틸렌 테레프탈레이트

트, 폴리옥시메틸렌, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아크릴레이트, 아크릴로니트릴-스티렌 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄, 실리콘 수지, 비정질 폴리올레핀 등을 들 수 있다. 또한, 이들 공중합체를 사용할 수도 있다. 또한 필요에 따라, 수분이나 산소 등의 가스를 차단하는 가스 배리어성을 갖는 기판을 사용해도 된다.

[0168] 기판의 두께로서는, 기판의 구성 재료 및 유기 EL 소자의 용도에 의해 적절히 선택된다. 구체적으로는, 기판의 두께는, 0.005mm 내지 5mm 정도이다.

[0169] 9. 기타의 구성

[0170] 본 발명의 유기 EL 소자는, 상기한 구성 부재 이외에, 다른 임의의 구성 부재를 가져도 된다.

[0171] 예를 들어, 기판 상에 양극이 패턴 형상으로 형성되어 있는 경우에는, 양극의 패턴의 단부를 덮도록 절연층이 형성되어 있어도 된다. 또한, 절연층은 화소를 획정하도록 형성되어 있어도 된다. 절연층으로서, 유기 EL 소자에 있어서의 일반적인 것을 사용할 수 있다.

[0172] 또한 본 발명의 유기 EL 소자를 표시 장치에 사용하는 경우에는, 기판 상에 TFT 소자가 형성되어 있어도 된다. TFT 소자로서는, 유기 EL 소자에 있어서의 일반적인 것을 사용할 수 있다.

[0173] 본 발명의 유기 EL 소자를 사용하여 풀컬러 또는 멀티컬러의 표시 장치를 제작할 때에는, 기판 상에 격벽이 형성되어 있어도 된다. 격벽이 형성되어 있는 경우에는, 메탈 마스크 등을 사용하지 않더라도 음극을 패턴 형상으로 형성하는 것이 가능하게 된다.

[0174] 격벽의 재료로서는, 유기 EL 소자에 있어서의 일반적인 격벽의 재료를 사용할 수 있고, 예를 들어 감광성 폴리이미드 수지, 아크릴계 수지 등의 광경화형 수지 또는 열경화형 수지 및 무기 재료 등을 들 수 있다.

[0175] 발광층을 패턴 형상으로 형성할 때에, 격벽에는 표면 에너지(습윤성)를 변화시키는 표면 처리를 미리 행해도 된다.

[0176] 10. 용도

[0177] 본 발명의 유기 EL 소자는, 양극 측으로부터 광을 추출하는 보텀 에미션형이어도 되고, 음극 측으로부터 광을 추출하는 톱 에미션형이어도 되고, 양극 및 음극의 양측으로부터 광을 추출하는 양쪽면 발광형일 수도 있다.

[0178] 본 발명의 유기 EL 소자는, 표시 장치 및 조명 장치에 적절하게 사용할 수 있다. 표시 장치는, 패시브 매트릭스 구동일 수도 있고 액티브 매트릭스 구동일 수도 있다.

[0179] B. 유기 EL 소자의 제조 방법

[0180] 이어서, 본 발명의 유기 EL 소자의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0181] 본 발명의 유기 EL 소자의 제조 방법은, 양극과, 상기 양극 상에 형성된 발광층과, 상기 발광층 상에 형성되고 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층과, 상기 전자 주입 수송층 상에 형성된 음극을 갖는 유기 EL 소자의 제조 방법이며, 유기 붕소 화합물 및 용매를 함유하는 전자 주입 수송층용 도공액을 도포하고, 전자 주입 수송층을 형성하는 전자 주입 수송층 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0182] 도 2(a) 내지 2(d)는 본 발명의 유기 EL 소자의 제조 방법의 일례를 나타내는 공정도이다. 우선, 도 2(a)에 도시한 바와 같이, 양극(3)이 형성된 기판(2) 위에 정공 주입 수송층(4)을 형성한다. 계속해서, 도 2(b)에 도시한 바와 같이, 정공 주입 수송층(4) 위에 발광층(5)을 형성한다. 계속해서, 도 2(c)에 도시한 바와 같이, 발광층(5) 위에 유기 붕소 화합물 및 용매를 함유하는 전자 주입 수송층용 도공액을 도포하고, 전자 주입 수송층(6)을 형성한다(전자 주입 수송층 형성 공정). 이어서, 도 2(d)에 도시한 바와 같이, 전자 주입 수송층(6) 위에 음극(7)을 형성한다. 이와 같이 하여, 유기 EL 소자(1)를 제조할 수 있다.

[0183] 여기서, 증착법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 증착 시에 유기 붕소 화합물이 분해되거나, 또한 유기 붕소 화합물의 분해물이 막 중에 혼입하거나 하기 때문에, 비정질이 된다. 한편, 도포법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 유기 붕소 화합물의 분해나 유기 붕소 화합물의 분해물의 혼입을 방지할 수 있기 때문에, 결정이 된다.

[0184] 본 발명에 따르면, 유기 붕소 화합물을 함유하는 전자 주입 수송층을 도포법에 의해 형성하므로, 증착법과 같이 성막 시에 유기 붕소 화합물이 분해하거나, 유기 붕소 화합물의 분해물과 같은 불순물이 혼입되거나 하는 일 없이, 결정막을 얻을 수 있다. 결정막에서는, 원자나 분자의 질서성이 높기 때문에, 전자 수송성이 향상되는 것

으로 추측된다.

- [0185] 또한, 증착법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 유기 EL 소자 구동 중에 발광층에의 분해물의 마이그레이션이 발생하고, 소자의 발광 특성에 영향을 미칠 우려가 있다. 한편, 도포법에 의해 유기 붕소 화합물을 성막한 경우, 분해물이 없기 때문에, 유기 EL 소자 구동 중의 마이그레이션이 발생하기 어렵고, 소자의 안정 구동이 가능하게 된다.
- [0186] 또한, 비정질막에서는, 열이나 전기적 에너지에 의해 결정화가 진행하고, 소자 특성이 열화될 우려가 있지만, 결정막에서는 상태 변화가 적기 때문에, 소자의 연속 구동에 유리한 것으로 추측된다.
- [0187] 따라서 본 발명에 있어서는, 장수명을 달성하는 것이 가능하다.
- [0188] 또한, 전자 주입 수송층에 유기 붕소 화합물을 사용하므로, 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 장수명, 고효율의 고성능의 유기 EL 소자를 제조하는 것이 가능하다.
- [0189] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자의 제조 방법에 있어서의 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0190] 1. 전자 주입 수송층 형성 공정
- [0191] 본 발명에 있어서의 전자 주입 수송층 형성 공정은, 유기 붕소 화합물 및 용매를 함유하는 전자 주입 수송층용 도공액을 도포하고, 전자 주입 수송층을 형성하는 공정이다.
- [0192] 또한, 전자 주입 수송층용 도공액에 대해서는, 후술하는 「C. 전자 주입 수송층용 도공액」의 항에 상세하게 기재하므로, 여기에서의 설명은 생략한다.
- [0193] 전자 주입 수송층은, 유기 붕소 화합물을 용매에 용해 또는 분산시킨 전자 주입 수송층용 도공액을 도포함으로써 형성할 수 있다.
- [0194] 전자 주입 수송층용 도공액을 도포하는 방법으로서, 도공액을 사용하는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 디프 코트법, 롤 코트법, 블레이드 코트법, 스펀 코트법, 마이크로 그라비아 코트법, 그라비아 코트법, 바 코트법, 와이어 바 코트법, 스프레이 코트법, 캐스트 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.
- [0195] 그 중에서도, 전자 주입 수송층이 유기 붕소 화합물만으로 이루어질 경우에는, 전자 주입 수송층을 후막으로 하는 것이 곤란한 점에서, 박막의 전자 주입 수송층을 균일하게 형성 가능한 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 도포 방법으로서, 구체적으로는, 플렉소 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 잉크젯 인쇄법, 캐스트 인쇄법, 스프레이 코트법 등을 들 수 있다.
- [0196] 전자 주입 수송층 형성용 도공액의 도포 후는 통상, 도막 내에 잔류하는 용매를 제거하기 위하여 건조를 행한다. 건조 방법으로서, 예를 들어 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조를 들 수 있다. 그 중에서도, 가열 건조를 행하는 것이 바람직하다. 전자 주입 수송층을 가열함으로써, 유기 EL 소자가 새로운 고효율화가 가능하게 되기 때문이다.
- [0197] 가열 건조에서의 가열 온도로서는, 유기 붕소 화합물이 분해하지 않는 온도이면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 30℃ 내지 300℃의 범위 내인 것이 바람직하고, 그 중에서도 50℃ 내지 250℃의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 가열 온도가 너무 높으면, 유기 붕소 화합물이 분해하고, 소자 특성이 저하될 우려가 있고, 가열 온도가 너무 낮으면, 고효율화의 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이다.
- [0198] 가열 건조에서의 건조 시간으로서, 전자 주입 수송층용 도공액에 포함되는 유기 붕소 화합물이나 유기 화합물이 가열 건조에 의해 열화되지 않으면 특별히 한정되는 것은 아니며, 가열 온도에 따라서 적절히 조정된다. 구체적으로는, 1초 내지 60분의 범위 내에서 설정할 수 있다.
- [0199] 감압 건조에서의 진공도로서는, 전자 주입 수송층용 도공액 내의 용매를 제거할 수가 있으면 특별히 한정되는 것은 아니며, 적절히 조정된다.
- [0200] 감압 건조 시에는, 건조 시간 단축 등을 위하여 가열해도 된다. 가열 온도로서는, 상기의 가열 건조에서의 가열 온도 이하이면 된다.
- [0201] 또한, 건조 시의 분위기로서는, 대기 분위기가어도 되고, 불활성 가스 분위기일 수도 있다. 대기 분위기에서는, 설비 비용이 들지 않기 때문에 프로세스상 유리하다. 한편, 불활성 가스 분위기의 경우, 소자

특성을 보다 좋게 할 수 있다.

[0202] 또한, 전자 주입 수송층에 대해서는, 상기 「A. 유기 EL 소자」의 전자 주입 수송층의 항에 상세하게 기재했으므로, 여기에서의 설명은 생략한다.

[0203] 2. 기타의 공정

[0204] 본 발명의 유기 EL 소자의 제조 방법은, 전자 주입 수송층 형성 공정 이외에, 필요에 따라 정공 주입 수송층 형성 공정, 전자 수송층 형성 공정, 전자 주입층 형성 공정, 음극 형성 공정 등을 가져도 된다. 또한, 각 층의 형성 방법에 대해서는, 상기 「A. 유기 EL 소자」의 항에 기재했으므로, 여기에서의 설명은 생략한다.

[0205] 그 중에서도, 정공 주입 수송층으로부터 음극까지의 모든 층을 도포법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 도포법에서는, 증착법과 같이 비싼 설비를 필요로 하지 않으므로, 제조 비용을 삭감할 수가 있기 때문이다.

[0206] C. 전자 주입 수송층용 도공액

[0207] 이어서, 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액에 대하여 설명한다.

[0208] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액은, 유기 붕소 화합물과 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0209] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액을 사용하여 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성함으로써, 장수명, 고효율의 유기 EL 소자를 얻는 것이 가능하다.

[0210] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액은, 유기 붕소 화합물 및 용매 이외에, 유기 화합물을 함유하고 있어도 된다.

[0211] 또한, 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물에 대해서는, 상기 「A. 유기 EL 소자」의 전자 주입 수송층의 항에 상세하게 기재했으므로, 여기에서의 설명은 생략한다. 이하, 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액의 다른 성분에 대하여 설명한다.

[0212] 1. 용매

[0213] 본 발명에 사용되는 용매로서는, 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 용해 또는 분산시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니며, 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물의 종류에 따라 적절히 선택된다. 예를 들어, 글리세린, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 메틸디글리콜, 이소프로필글리콜, 부틸글리콜, 이소부틸글리콜, 메틸프로필렌디글리콜, 프로필프로필렌글리콜, 부틸프로필렌글리콜 등의 알코올류, 테트라히드로푸란, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등의 에테르류, 아세톤, 디아세톤 알코올 등의 케톤류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등의 극성 용매를 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합해도 된다.

[0214] 2. 전자 주입 수송층용 도공액

[0215] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액의 고형분 농도로서는, 발광층이나 전자 수송층 위에 전자 주입 수송층용 도공액을 도포할 수가 있고, 균일한 막이 형성 가능하면 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 0.01질량% 내지 99질량%의 범위 내에서 설정할 수 있다. 고형분 농도가 너무 높으면, 균일한 막을 형성하기가 곤란하고, 고형분 농도가 너무 낮으면, 건조에 장시간을 필요로 하게 되어 제조 효율이 저하되기 때문이다.

[0216] 본 발명의 전자 주입 수송층용 도공액은, 용매에 유기 붕소 화합물 및 유기 화합물을 용해 또는 분산시킴으로써 제조할 수 있다.

[0217] 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는, 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지로의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

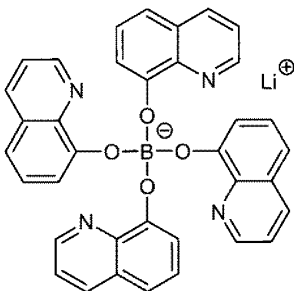
[0218] 실시예

[0219] 이하, 본 발명에 대하여 실시예 및 비교예를 사용하여 구체적으로 설명한다.

[0220] (실시예 1)

- [0221] 25mm×25mm×0.7mm의 유리 기판 상(산요 진공사 제조)에, 양극으로서, 두께 150nm의 ITO를 스트라이프 형상으로 패턴 형성하였다. 이 ITO 기판을, 중성 세제, 초순수의 순으로 초음파 세정하고, UV 오존 세정을 10분간 행하였다.
- [0222] ITO 기판 상에, 정공 주입층으로서, PEDOT-PSS 박막(두께: 30nm)을 형성하였다. PEDOT-PSS 박막은, PEDOT-PSS 용액(Bayer사 제조, Baytron P AI 4083)을 도포하여 성막하였다. 용액 도포 후, 용제를 증발시키기 위하여 핫 플레이트를 사용하여 200℃에서 30분 건조시켰다.
- [0223] 정공 주입층 상에 정공 주입 수송층으로서, 공액계의 고분자 재료인 폴리 [(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일)-co-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐))디페닐아민)] (TFB) 박막(두께: 10nm)을 형성하였다. TFB 박막은, 크실렌에 TFB를 0.4중량%의 농도로 용해시킨 용액을, 스핀 코트법에 의해 도포하여 성막하였다. 용액의 도포 후, 용제를 증발시키기 위하여 핫 플레이트를 사용하여 200℃로 30분 건조시켰다.
- [0224] 이어서, 정공 주입 수송층 상에 발광층으로서, Tris[2-(p-톨릴)피리딘]이리듐(III) (Ir(mppy)3)을 발광성 도펀트로서 함유하고, 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK)과 1,3-비스[(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥시디아졸릴]페닐렌(OXD-7)을 호스트로서 함유한 혼합 박막(두께: 80nm)을 형성하였다. 혼합 박막은, 톨루엔에 Ir(mppy)3과 PVK와 OXD-7을 1.8중량%의 농도로 용해시킨 용액을 스핀 코트법에 의해 도포하여 성막하였다. 용액 중의 고형분은, 중량 비로 PVK:OXD-7:Ir(mppy)3=70:20:10으로 조정하였다. 용액의 도포 후, 용제를 증발시키기 위하여 핫 플레이트를 사용하여 110℃에서 30분간 건조시켰다.
- [0225] 발광층 상에, 전자 주입 수송층으로서, LiBq 박막(두께: 5nm 이하)을 형성하였다. LiBq 박막은, 1-부탄올에 하기 화학식으로 표시되는 LiBq를 0.2중량%의 농도로 용해시킨 용액을, 스핀 코트법에 의해 도포하여 성막하였다. 용액의 도포 후, 용제를 증발시키기 위하여 핫 플레이트를 사용하여 110℃에서 15분간 건조시켰다.

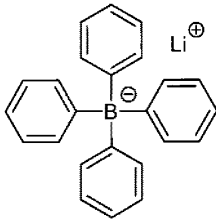
#### 화학식 4



- [0226]
- [0227] 전자 주입 수송층 상에 음극으로서 Al(두께: 100nm)을 성막하였다. Al은, 진공 중( $1 \times 10^{-4}$  Pa)에서, 저항 가열 증착법에 의해 성막하였다.
- [0228] 마지막으로 음극 형성 후, 글로브 박스 내에서 무알칼리 유리wa와 UV 경화형 에폭시 접착제를 사용해 밀봉하여, 유기 EL 소자를 제작하였다.
- [0229] (실시예 2)
- [0230] LiBq 대신에 하기 화학식으로 표시되는 LiBPh를 사용하여 전자 주입 수송층을 형성한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.



화학식 5



[0231]

[0232] (참고예 1)

[0233] LiBq 대신에 Ca를 사용하여 전자 주입 수송층을 형성한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0234] [평가]

[0235] 실시예 1, 2 및 참고예의 유기 EL 소자의 양극과 음극 간에 전압을 인가하고, 10mA/cm<sup>2</sup> 때의 전류 효율을 측정하였다. 참고예 1의 전류 효율을 100으로 했을 때의 상대비를 표 4에 나타내었다.

표 4

	전압(V)	전류 효율 (상대비)
참고예 1	7.0	100
실시예 1	8.3	104
실시예 2	8.4	100

[0236]

[0237] 표 4로부터, 유기 붕소 화합물을 사용한 실시예 1, 2의 유기 EL 소자는, Ca를 사용한 참고예의 유기 EL 소자와 마찬가지로, 양호한 특성을 나타냈다.

[0238] (실시예 3)

[0239] 발광층의 형성에 있어서, 용액 중의 고형분을, 중량비로 PVK:OXD-7:Ir(mppy)<sub>3</sub>=70:10:20으로 조정한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0240] (비교예 1)

[0241] 하기의 조건에서 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 것 이외는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0242] 전자 주입 수송층은, 압력: 1×10<sup>-4</sup> Pa에서 저항 가열 증착법(증착 온도: 300℃)에 의해 2nm의 두께로 성막하였다.

[0243] (참고예 2)

[0244] 전자 주입 수송층의 상태를 조사하기 위해서, 도포법 및 증착법에 의해 각각 측정용 전자 주입층을 형성하였다.

[0245] 도포법에서는, 1-부탄올에 LiBq를 0.4중량%의 농도로 용해시킨 용액을 제조하고, 용액을 유리 기판에 적하 후, 용제를 증발시키기 위하여 핫 플레이트를 사용하여 110℃에서 15분간 건조시켜, 1000nm의 두께로 성막하였다.

[0246] 증착법에서는, 압력: 1×10<sup>-4</sup> Pa에서 저항 가열 증착법(증착 온도 300℃)에 의해 1000nm의 두께로 성막하였다.

[0247] 각 측정용 전자 주입층에 대해서, X선 회절 장치(Rigaku제 Smartlab) 및 적외 분광 장치(닛본 분광우(주) 제조 FT-IR610)를 사용하여 측정하였다. 도 3 및 도 4에 각 측정용 전자 주입층의 X선 회절 패턴, 도 5(a) 내지 5(c) 및 도 6(a) 내지 6(c)에 각 측정용 전자 주입층의 적외 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 도 3 내지 도 6 에는, 참조로서 측정용 전자 주입층에 사용한 LiBq의 분말의 측정 결과를 나타내고 있다.



[0248] 도 3 및 도 4에 도시하는 X선 회절 패턴으로부터, 도포법으로 형성한 전자 주입층은 결정 구조를 갖는 것에 반해, 증착법으로 형성한 전자 주입층은 비정질인 것이 확인되었다. 또한, 도 5 및 도 6에 나타내는 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 도포법에서는 스펙트럼에 큰 변화가 없는 것에 반해, 증착법에서는 -OH 결합에 귀속되는 흡수대의 강도가 증가하고, B-O 결합 및 -C-O 결합에 귀속되는 흡수대의 강도가 감소하고 있었다. 이것으로부터, 도포법에서는 전자 주입층 형성 시에 LiBq가 분해하지 않는 것에 반해, 증착법에서는 LiBq가 분해하면서 막이 형성되는 것으로 추측된다.

[0249] [평가]

[0250] 실시예 3 및 비교예 1의 유기 EL 소자의 양극과 음극 간에 전압을 인가하고, 10mA/cm<sup>2</sup> 때의 전류 효율을 측정하였다. 또한, 휘도가 1000cd/m<sup>2</sup>가 되게 전류를 설정하고, 정전류를 계속하여 인가했을 때에 휘도가 500cd/m<sup>2</sup>까지 저하되는 시간(휘도 반감 수명)을 측정하였다. 비교예 1의 전류 효율, 휘도 반감 수명을 각각 100으로 했을 때의 상대비를 표 5에 나타내었다.

표 5

	전압(V)	전류 효율 (상대비)	휘도 반감 수명 (상대비)
비교예 1	7.6	100	100
실시예 3	7.5	98	105

[0251]

[0252] 표 5로부터, 도포법에 의해 전자 주입층을 형성한 실시예 3의 유기 EL 소자는, 증착법에 의해 전자 주입층을 형성한 비교예 1의 유기 EL 소자와 비교하여, 장수명이었다. 이것은, 도포법과 증착법에서 전자 주입층의 결정·비정질의 상태가 상이한 것에 의한 것으로 추측된다.

[0253] (실시예 4)

[0254] 하기에 도시한 바와 같이 전자 주입 수송층을 형성한 것 이외는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0255] 발광층 상에, 전자 주입 수송층으로서, LiBq와 tris[3-(3-피리딜)메시틸]보란(3TPYMB)을 함유한 혼합 박막(두께: 15nm)을 형성하였다. 혼합 박막은, 1-부탄올에 LiBq와 3TPYMB를 0.4중량%의 농도로 용해시킨 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하여 성막하였다. 용액 중의 고형분은, 중량비로 LiBq:3TPYMB=1:2로 조정하였다. 용액의 도포 후, 용제를 증발시키기 위하여 핫 플레이트를 사용하여 110℃에서 15분간 건조시켰다.

[0256] (실시예 5)

[0257] LiBq 대신에 LiBPh를 사용하여 전자 주입 수송층을 형성한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0258] (비교예 2)

[0259] 하기의 조건으로 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 것 이외는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0260] 전자 주입 수송층은, 진공 중(압력:  $1 \times 10^{-4}$  Pa)에서 저항 가열법에 의해 LiBq와 3TPYMB의 체적비가 1:1, 합계 막 두께가 20nm로 되도록 공증착으로 형성하였다.

[0261] [평가]

[0262] 실시예 4, 5 및 비교예 2의 유기 EL 소자의 양극과 음극 간에 전압을 인가하고, 10mA/cm<sup>2</sup> 때의 전류 효율을 측정하였다. 또한, 휘도가 1000cd/m<sup>2</sup>가 되게 전류를 설정하고, 정전류를 계속하여 인가했을 때에 휘도가 500cd/m<sup>2</sup>까지 저하되는 시간(휘도 반감 수명)을 측정하였다. 비교예 2의 전류 효율, 휘도 반감 수명을 각각 100으로 했을 때의 상대비를 표 6에 나타내었다.

표 6

	전압(V)	전류 효율 (상대비)	휘도 반감 수명 (상대비)
비교예 2	8.4	100	100
실시예 4	8.3	102	109
실시예 5	8.6	100	106

[0263]

[0264]

표 6으로부터, 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 실시예 4, 5의 유기 EL 소자는, 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 비교예 2의 유기 EL 소자와 비교하여, 장수명이었다. 이것은, 도포법과 증착법에서 전자 주입 수송층의 결정·비정질의 상태가 상이한 것에 의한 것으로 추측된다.

[0265]

(실시예 6)

[0266]

하기에 나타낸 바와 같이 음극을 형성한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0267]

전자 주입 수송층 상에 Bi-Pb-Sn(50%:25%:25%) 조성의 금속(합금)을 용융하여 두께 30 $\mu$ m의 음극을 형성하였다. 상기 조성의 금속은, 금속 합금의 융점보다 10℃ 높은 103℃로 한 핫 플레이트에서 가열하고, 전자 주입 수송층 상에서 금속을 용융시킴으로써 성막하였다.

[0268]

(비교예 3)

[0269]

실시예 6과 같이 음극을 형성한 것 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0270]

[평가]

[0271]

실시예 6 및 비교예 3의 유기 EL 소자에 대해서, 상술한 평가와 마찬가지로 하여 전류 효율 및 휘도 반감 수명을 측정하였다. 비교예 3의 전류 효율, 휘도 반감 수명을 각각 100으로 했을 때의 상대비를 표 7에 나타내었다. 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 실시예 6의 유기 EL 소자는, 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 비교예 3의 유기 EL 소자와 비교하여, 장수명이었다.

표 7

	전압(V)	전류 효율 (상대비)	휘도 반감 수명 (상대비)
비교예 3	9.4	100	100
실시예 6	9.4	104	110

[0272]

[0273]

(실시예 7)

[0274]

실시예 6과 같이 음극을 형성한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0275]

(비교예 4)

[0276]

실시예 6과 같이 음극을 형성한 것 이외는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0277]

[평가]

[0278]

실시예 7 및 비교예 4의 유기 EL 소자에 대해서, 상술한 평가와 마찬가지로 하여 전류 효율 및 휘도 반감 수명을 측정하였다. 비교예 4의 전류 효율, 휘도 반감 수명을 각각 100으로 했을 때의 상대비를 표 8에 나타내었다. 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 실시예 7의 유기 EL 소자는, 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 비교예 4의 유기 EL 소자와 비교하여, 장수명이었다.

표 8

	전압(V)	전류 효율 (상대비)	휘도 반감 수명 (상대비)
비교예 4	9.8	100	100
실시예 7	9.6	110	107

[0279]

[0280] (실시예 8)

[0281] 하기에 나타낸 바와 같이 음극을 형성한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0282] 전자 주입 수송층 상에 Ga-In-Sn(62.0%:25.0%:13.0%) 조성의 금속(합금)을 디스펜서에 의해 토출, 두께 30  $\mu\text{m}$ 의 음극을 형성하였다.

[0283] (비교예 5)

[0284] 실시예 8과 같이 음극을 형성한 것 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0285] [평가]

[0286] 실시예 8 및 비교예 5의 유기 EL 소자에 대해서, 상술한 평가와 마찬가지로 하여 전류 효율 및 휘도 반감 수명을 측정하였다. 비교예 5의 전류 효율, 휘도 반감 수명을 각각 100으로 했을 때의 상대비를 표 9에 나타내었다. 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 실시예 8의 유기 EL 소자는, 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 비교예 5의 유기 EL 소자와 비교하여, 장수명이었다.

표 9

	전압(V)	전류 효율 (상대비)	휘도 반감 수명 (상대비)
비교예 5	9.6	100	100
실시예 8	9.8	100	108

[0287]

[0288] (실시예 9)

[0289] 실시예 8과 같이 음극을 형성한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0290] (비교예 6)

[0291] 실시예 8과 같이 음극을 형성한 것 이외는, 비교예 2와 마찬가지로 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0292] [평가]

[0293] 실시예 9 및 비교예 6의 유기 EL 소자에 대해서, 상술한 평가와 마찬가지로 하여 전류 효율 및 휘도 반감 수명을 측정하였다. 비교예 6의 전류 효율, 휘도 반감 수명을 각각 100으로 했을 때의 상대비를 표 10에 나타내었다. 도포법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 실시예 9의 유기 EL 소자는, 증착법에 의해 전자 주입 수송층을 형성한 비교예 6의 유기 EL 소자와 비교하여, 장수명이었다.

표 10

	전압(V)	전류 효율 (상대비)	휘도 반감 수명 (상대비)
비교예 6	10.1	100	100
실시예 9	10.0	103	110

[0294]

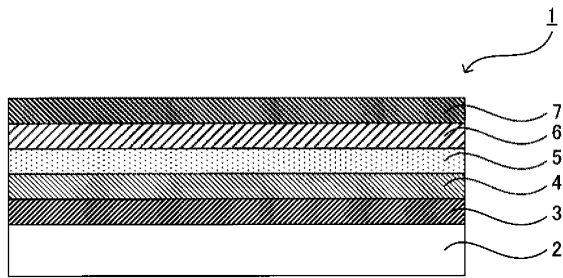
## 부호의 설명

[0295] 1... 유기 EL 소자

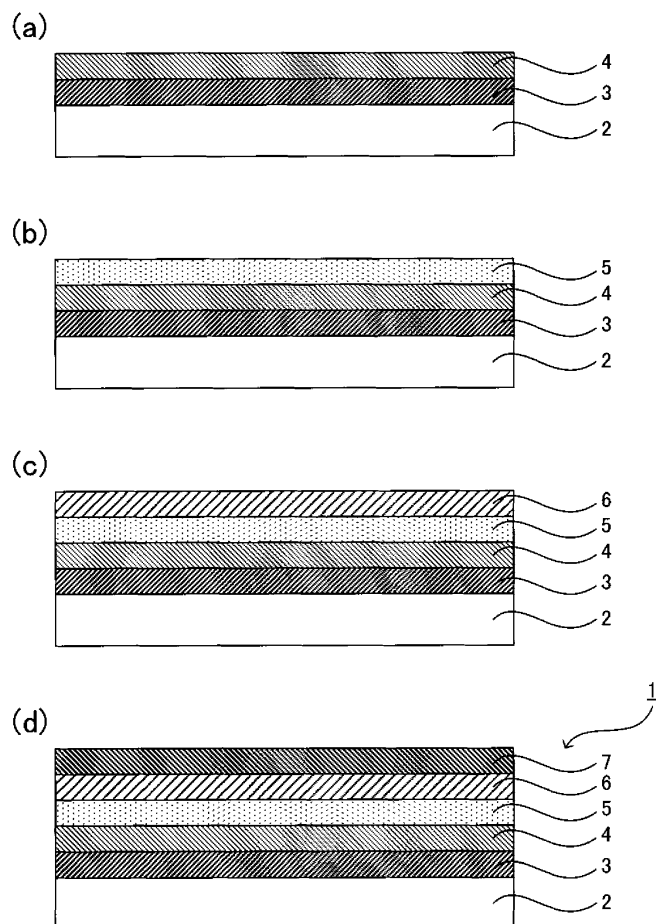
- 2... 기판
- 3... 양극
- 4... 정공 주입 수송층
- 5... 발광층
- 6... 전자 주입 수송층
- 7... 음극

# 도면

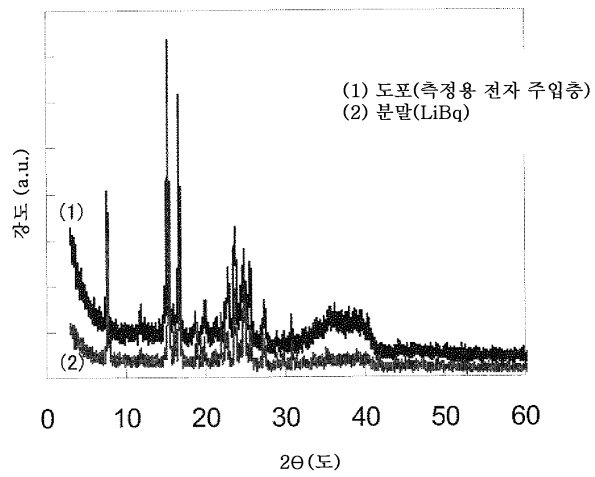
## 도면1



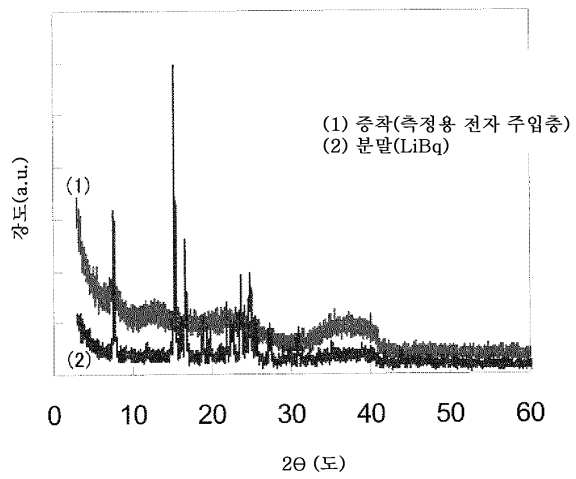
## 도면2



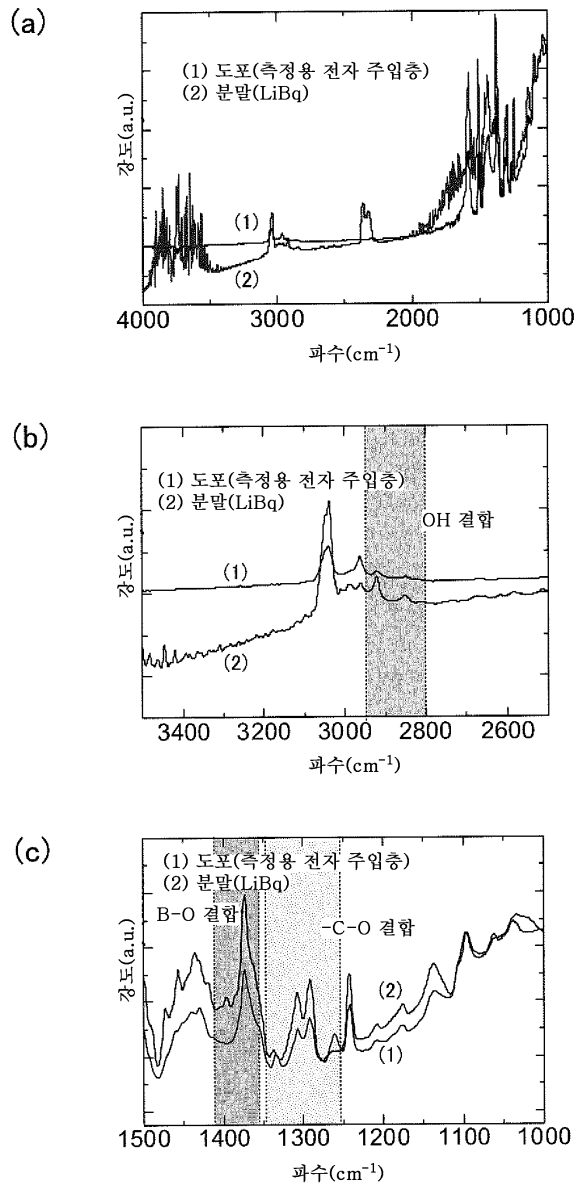
도면3



도면4



도면5





도면6

