



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0070504
(43) 공개일자 2008년07월30일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0115993

(22) 출원일자 2007년11월14일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00017167 2007년01월26일 일본(JP)

(71) 출원인

후지제록스 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 아가사카 9-7-3

(72) 발명자

오쿠다 다이ске

일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사카이 430후지제록스 가부시끼가이샤 내

사토 가즈히로

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠 1600 후지제록스가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

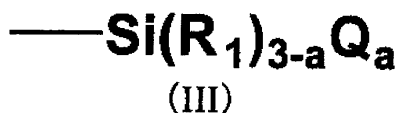
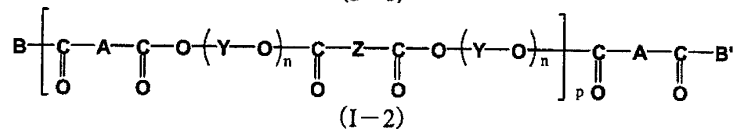
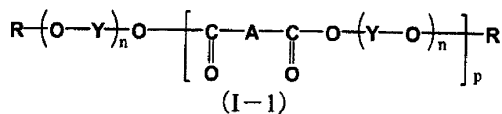
문기상, 문두현

전체 청구항 수 : 총 15 항

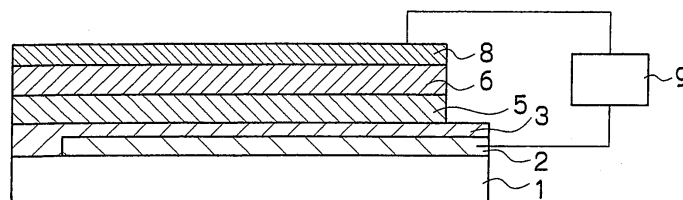
(54) 유기 전계 발광 소자 및 표시 장치

(57) 요약

본 발명은, 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층을 적어도 포함하는 2이상의 층으로 이루어지고, 버퍼층 이외의 유기 화합물층의 적어도 1층이 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르의 적어도 1종을 함유하고, 버퍼층이 양극과 접하여 마련되고, 또한 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료의 적어도 1종을 사용하여 형성되는 가교 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자이다.



대표도 - 도1



(72) 발명자

마시모 기요카즈

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

아가타 다케시

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

이시이 도루

일본국 가나가와켄 아시가라카미군 나카이마치 사
카이 430후지제룻쿠스 가부시끼가이샤 내

이마이 아키라

일본국 가나가와켄 아시가라카미군 가이세이마치
우시지마 577-1후지제룻쿠스 가부시끼가이샤 내

오자키 다다요시

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

히로세 히데카즈

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

요네야마 히로히토

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

세키 미에코

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

니시노 요헤이

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

호리바 고지

일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 다케마츠
1600 후지제룻쿠스가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

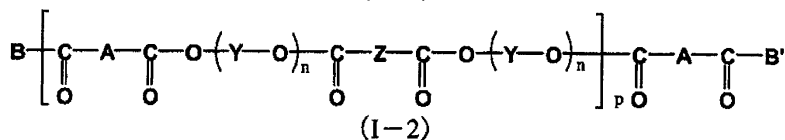
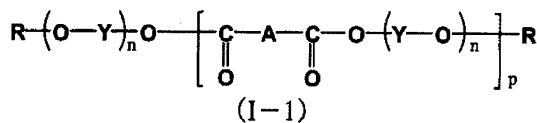
적어도 한쪽이 투명 또는 반투명인 한 쌍의 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극의 전극 사이에 끼워진 유기 화합물층을 갖고,

상기 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층을 적어도 포함하는 2이상의 층으로 이루어지고,

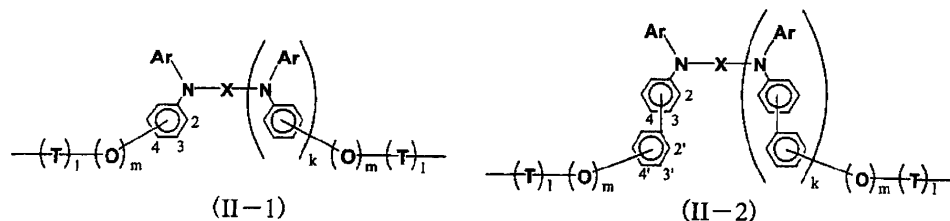
상기 버퍼층 이외의 유기 화합물층의 적어도 1층이 하기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리 에스테르의 적어도 1종을 함유하고,

상기 버퍼층이 상기 양극과 접하여 마련되고, 또한 하기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료의 적어도 1종을 사용하여 형성되는 가교 화합물을 함유하는

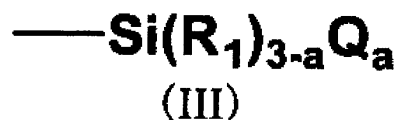
것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



(일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, 각각 독립적으로 기 -O-(Y-O)_n-R 또는 기 -O-(Y-O)_n-CO-Z-CO-O-R'(여기서, R, Y, Z는 상기와 동일한 의미를 갖고, R'는 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타낸다)를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타내고, p는 5~5000의 정수를 나타낸다)



(일반식(II-1) 및 (II-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타내고, k, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)

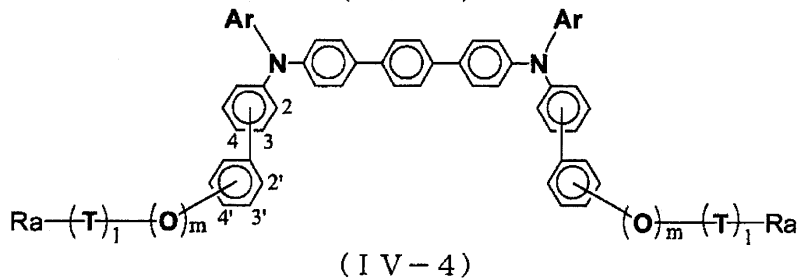
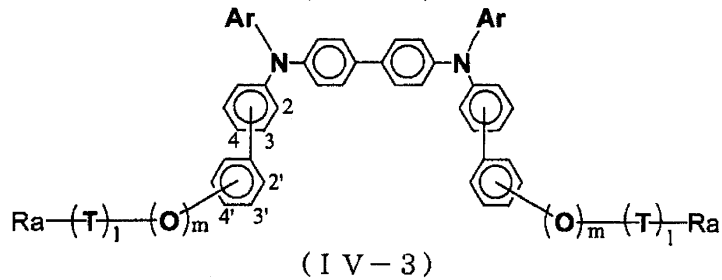
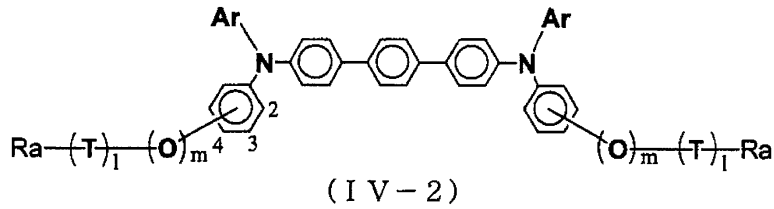
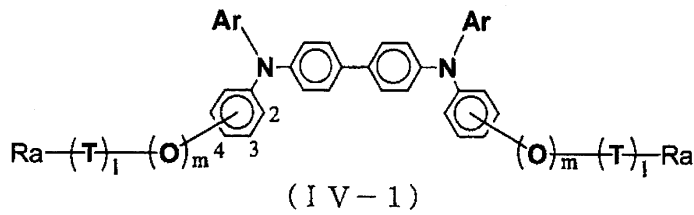


(일반식(III) 중, R₁은 수소, 알킬기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴기를 나타낸다. Q는 가수분해성기를 나타낸다. a는 1~3의 정수를 나타낸다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전하 주입 재료가 하기 일반식(IV-1)~(IV-4)으로 표시되는 방향족 아민 화합물의 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



(일반식(IV-1)~(IV-4) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, Ra는 상기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기의 적어도 1종을 나타내고, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 발광층, 및 전자 수송층을 상기 양극측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성되고,

상기 발광층 및 상기 전자 수송층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 적어도 1종 함유하는

것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 정공 수송층, 발광층, 및 전자 수송층을 상기 양극측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성되고,

상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 적어도 1종 함유하는

것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 정공 수송층, 및 발광층을 상기 양극측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성되고,

상기 정공 수송층 및 상기 발광층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 적어도 1종 함유하는

것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 및 전하 수송능을 갖는 발광층을 이 순서대로 적층하여 구성되고,

상기 전하 수송능을 갖는 발광층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 적어도 1종 함유하는

것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전하 수송능을 갖는 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리에스테르가, 정공 수송성 재료로서 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리에스테르의 중량 평균 분자량이 5,000~1,000,000의 범위인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 전하 수송성 폴리에스테르를 함유하는 유기 화합물층 중에서 가장 양극에 가까운 측에 위치하는 유기 화합물층의 막두께가 20nm 이상 100nm 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 버퍼층의 막두께가 1nm 이상 200nm 이하인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

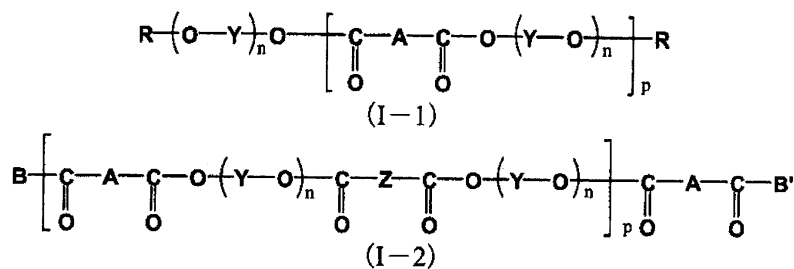
청구항 15

적어도 한쪽이 투명 또는 반투명인 한 쌍의 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극의 전극 사이에 끼워진 유기 화합물층을 갖고,

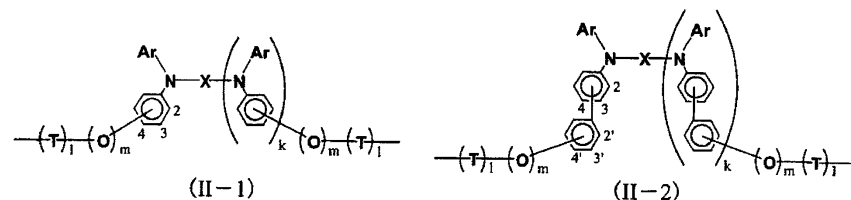
상기 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층을 적어도 포함하는 2이상의 층으로 이루어지고,

상기 버퍼층 이외의 유기 화합물층의 적어도 1층이 하기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르의 적어도 1종을 함유하고,

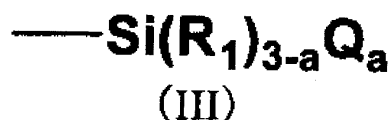
상기 버퍼층이 상기 양극과 접하여 마련되고, 또한 하기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료의 적어도 1종을 사용하여 형성되는 가교 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자를 기판 위에 매트릭스상으로 배치하고, 상기 매트릭스상으로 배치한 유기 전계 발광 소자를 구동시키는 구동 수단을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치.



(일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, 각각 독립적으로 기 -O-(Y-O)_n-R 또는 기 -O-(Y-O)_n-CO-Z-CO-O-R'(여기서, R, Y, Z는 상기와 동일한 의미를 갖고, R'는 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타낸다)를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타내고, p는 5~5000의 정수를 나타낸다)



(일반식(II-1) 및 (II-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타내고, k, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)



(일반식(III) 중, R₁은 수소, 알킬기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴기를 나타낸다. Q는 가수분해성기를 나타낸

다. a는 1~3의 정수를 나타낸다)

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은, 유기 전계 발광 소자 및 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 전계 발광 소자는, 자발광성의 전(全) 고체 소자이며, 시인성이 높고 충격에도 강하기 때문에, 널리 응용이 기대되고 있다.
- <3> 유기 화합물을 사용한 전계 발광 소자 연구는, 최초로 안트라센 등의 단결정을 사용하는 데에서 시작되었지만, 단결정의 경우, 막두께가 1mm 정도로 두꺼워 100V 이상의 구동 전압이 필요하였다. 그 때문에 증착법에 의한 박막화가 시도되었다(Thin Solid Films, Vol. 94, 171(1982) 참조).
- <4> 근래, 정공 수송성 유기 저분자 화합물과 전자 수송능을 갖는 형광성 유기 저분자 화합물의 박막을 진공 증착법에 의해 순차 적층한 기능 분리형의 전계 발광 소자에 있어서, 10V 정도의 저전압에서 1000cd/m² 이상의 고휘도가 얻어짐이 보고되었다(Applied Physics Letter, Vol. 51, 913(1987) 참조). 이 연구 보고 이래, 적층형의 전계 발광 소자의 연구·개발이 활발하게 행해지고 있다.
- <5> 이들 적층형의 소자는, 전극으로부터 전하 수송성의 유기 화합물로 이루어지는 전하 수송층을 거쳐 정공과 전자의 캐리어 밸런스를 유지하면서 형광성 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 주입되어, 발광층 중에 갇힌 정공과 전자가 재결합함으로써 고휘도의 발광을 실현하고 있다.
- <6> 그런데, 정공 수송 재료로서 안정한 아모퍼스 유리 상태가 얻어지는 스타버스트 아민을 사용하거나(예를 들면, 제40회 응용 물리학 관계 연합 강연회 예고집 30a-SZK-14(1993) 등 참조), 폴리포스파젠의 측쇄에 트리페닐아민을 도입한 폴리머를 사용하거나(제42회 고분자 토론회 예고집 20J21(1993) 참조) 한 전계 발광 소자가 보고되어 있다.
- <7> 또한, 공정을 단축할 수 있는 단층 구조의 유기 전계 발광 소자에 대하여 연구·개발이 진행되어, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 등의 도전성 고분자를 사용한 소자(예를 들면, Nature, Vol. 357, 477(1992) 등 참조)나, 정공 수송성 폴리비닐카르바졸 중에 전자 수송 재료와 형광 색소를 혼입한(제38회 응용 물리학 관계 연합 강연회 예고집 31p-g-12(1991) 참조) 소자가 제안되어 있다.
- <8> 또한, 제작법이라는 관점에서, 제조의 간략화, 가공성, 대면적화, 비용 등의 관점에서 습식에 의한 도포 방식이 검토되었으며, 캐스팅법에 의해서도 소자가 얻어짐이 보고되어 있다(제50회 응용 물리학회 학술 강연 예고집, 29p-ZP-5(1989), 제51회 응용 물리학회 학술 강연 예고집, 28a-PB-7(1990) 참조).
- <9> 또한, 유기 전계 발광 소자를 사용한 표시 디바이스는, 액정 등의 다른 표시 디바이스와 비교하면 보다 소형화·박형화에 적합하기 때문에, 내부 전원으로 구동하는 휴대형 디바이스에의 이용이 기대되고 있다. 이와 같은 휴대형 디바이스를 실현하는 데는, 보다 적은 소비 전력으로 장시간 구동할 수 있는 것이 중요하다.
- <10> 한편, 유기 전계 발광 소자의 기본적인 층 구성은, IT0로 이루어지는 투명 전극(양극) 위에 정공 수송층(혹은 전하 수송능을 갖는 발광층)이 마련되고, 또한 다른 층이 필요에 따라 마련된 구성을 갖는다. 여기서, 상술한 용도에의 대응이나, 한층더 에너지 절약화를 도모하는 방법으로서, 투명 전극과 정공 수송층(혹은 전하 수송능을 갖는 발광층) 사이에 버퍼층을 마련하여, 정공 수송층(혹은 전하 수송능을 갖는 발광층)에의 전하(정공) 주입 효율을 향상시키는 방법이 알려져 있으며, 이에 의하여 구동 전압을 낮출 수 있다. 이 버퍼층을 구성하는 대표적인 재료로서는, 예를 들면, PEDOT(폴리에틸렌·디옥시티오펜), 스타버스트 아민, CuPc(구리프탈로시아닌) 등이 알려져 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<11> 본 발명의 과제는, 높은 휘도를 갖고, 안정성 및 내구성이 뛰어나며, 대면적화가 가능하고 제조 용이한데다, 제조상의 결함 발생이 적고 또한 소자 성능의 경시적 열화가 작은 유기 전계 발광 소자 및 표시 장치를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<12> 상기 과제는, 이하의 수단에 의해 해결된다. 즉, 본 발명은,

<13> 청구항 1에 따른 발명은,

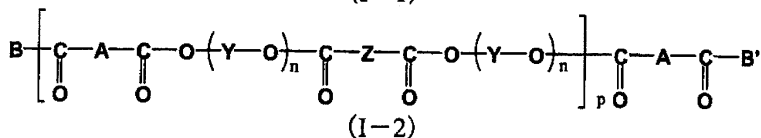
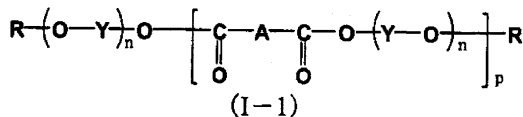
<14> 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명인 한 쌍의 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극의 전극 사이에 끼워진 버퍼층 및 유기 화합물층을 갖고,

<15> 상기 버퍼층 이외의 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층을 적어도 포함하는 2이상의 층으로 이루어지고,

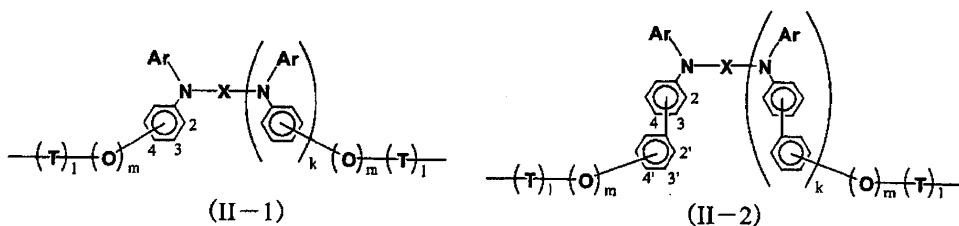
<16> 상기 유기 화합물층의 적어도 1층이 하기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르의 적어도 1종을 함유하고,

<17> 상기 버퍼층이 상기 양극과 접하여 마련되고, 또한 하기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료의 적어도 1종을 사용하여 형성되는 가교 화합물을 함유하는

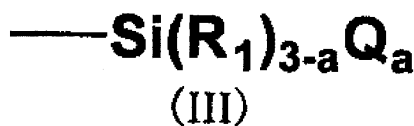
<18> 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자이다.



<19> (일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, 각각 독립적으로 기 -O-(Y-O)_n-R 또는 기 -O-(Y-O)_n-CO-Z-CO-O-R' (여기서, R, Y, Z는 상기와 동일한 의미를 갖고, R'는 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타낸다)를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타내고, p는 5~5000의 정수를 나타낸다)



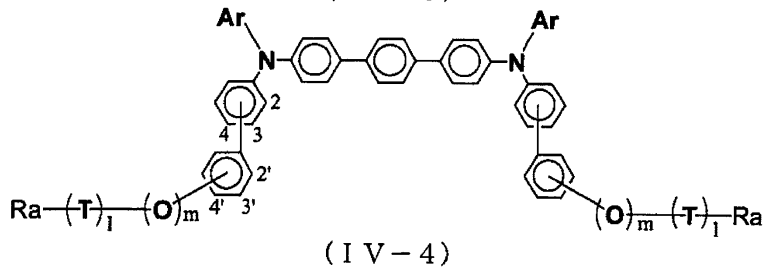
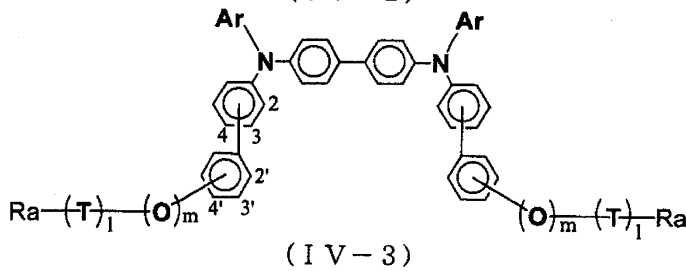
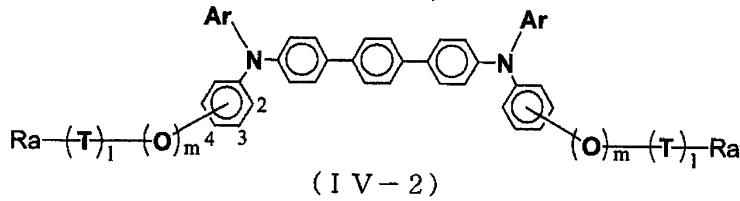
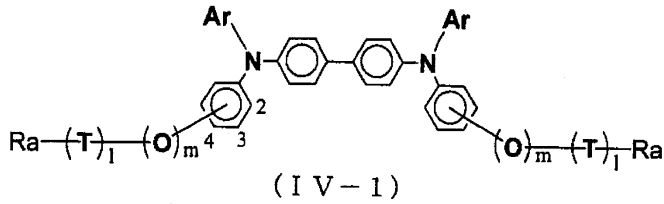
<22> (일반식(II-1) 및 (II-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타내고, k, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)



<23> (일반식(III) 중, R₁은 수소, 알킬기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴기를 나타낸다. Q는 가수분해성기를 나타낸다. a는 1~3의 정수를 나타낸다)

<25> 청구항 2에 따른 발명은,

<26> 상기 전하 주입 재료가 하기 일반식(IV-1)~(IV-4)으로 표시되는 방향족 아민 화합물의 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.



<27>

<28> (일반식(IV-1)~(IV-4) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, Ra는 상기 일반식(III)으로 표시되는 치환 구조기의 적어도 1종을 나타내고, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)

<29> 청구항 3에 따른 발명은,

<30> 상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 발광층, 및 전자 수송층을 상기 양극측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성되고,

<31> 상기 발광층 및 상기 전자 수송층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리메스테르를 적어도 1종 함유하는

<32> 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.

<33> 청구항 4에 따른 발명은,

<34> 상기 발광층이 상기 전하 수송성 폴리메스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 청구항 3에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.

<35> 청구항 5에 따른 발명은,

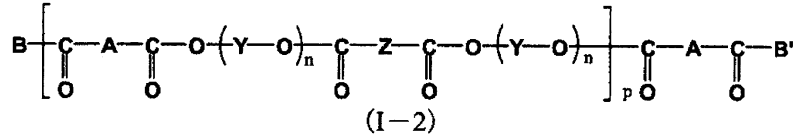
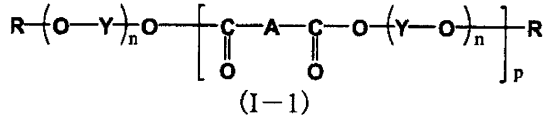
<36> 상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 정공 수송층, 발광층, 및 전자 수송층을 상기 양극측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성되고,

<37> 상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리메스테르를 적어도 1종 함유하는

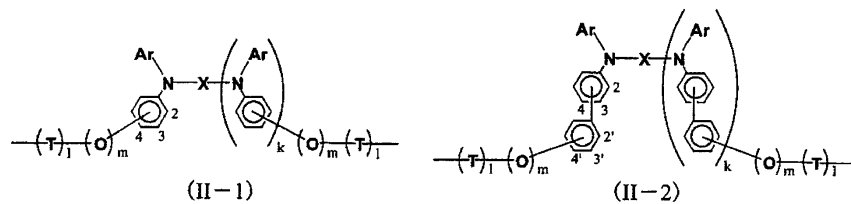
- <38> 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <39> 청구항 6에 따른 발명은,
- <40> 상기 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 청구항 5에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <41> 청구항 7에 따른 발명은,
- <42> 상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 정공 수송층, 및 발광층을 상기 양극측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성되고,
- <43> 상기 정공 수송층 및 상기 발광층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 적어도 1종 함유하는
- <44> 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <45> 청구항 8에 따른 발명은,
- <46> 상기 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 청구항 7에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <47> 청구항 9에 따른 발명은,
- <48> 상기 유기 화합물층이 적어도 버퍼층, 및 전하 수송층을 갖는 발광층을 이 순서대로 적층하여 구성되고,
- <49> 상기 전하 수송층을 갖는 발광층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 적어도 1종 함유하는
- <50> 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <51> 청구항 10에 따른 발명은,
- <52> 상기 전하 수송층을 갖는 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송성 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 청구항 9에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <53> 청구항 11에 따른 발명은,
- <54> 상기 전하 수송성 폴리에스테르가 정공 수송성 재료로서 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <55> 청구항 12에 따른 발명은,
- <56> 상기 전하 수송성 폴리에스테르의 중량 평균 분자량이 5,000~1,000,000의 범위인 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <57> 청구항 13에 따른 발명은,
- <58> 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 함유하는 유기 화합물층 중에서 가장 양극에 가까운 측에 위치하는 유기 화합물층의 막두께가 20nm 이상 100nm 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <59> 청구항 14에 따른 발명은,
- <60> 상기 버퍼층의 막두께가 1nm 이상 200nm 이하인 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 유기 전계 발광 소자이다.
- <61> 청구항 15에 따른 발명은,
- <62> 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명인 한 쌍의 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극의 전극 사이에 끼워진 유기 화합물층을 갖고,
- <63> 상기 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층을 적어도 포함하는 2이상의 층으로 이루어지고,
- <64> 상기 버퍼층 이외의 유기 화합물층의 적어도 1층이 상기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리

에스테르의 적어도 1종을 함유하고,

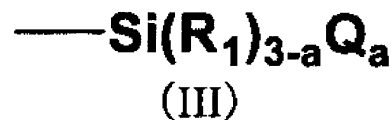
<65> 상기 버퍼층이 상기 양극과 접하여 마련되고, 또한 하기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료의 적어도 1종을 사용하여 형성되는 가교 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자를 기판 위에 매트릭스상으로 배치하고, 상기 매트릭스상으로 배치한 유기 전계 발광 소자를 구동시키는 구동 수단을 갖는 것을 특징으로 하는 표시 장치.



<66>
<67> (일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, 각각 독립적으로 기 -O-(Y-O)_n-R 또는 기 -O-(Y-O)_n-CO-Z-CO-O-R'(여기서, R, Y, Z는 상기와 동일한 의미를 갖고, R'는 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타낸다)를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타내고, p는 5~5000의 정수를 나타낸다)



<68>
<69> (일반식(II-1) 및 (II-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타내고, k, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)



<70>
<71> (일반식(III) 중, R₁은 수소, 알킬기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴기를 나타낸다. Q는 가수분해성기를 나타낸다. a는 1~3의 정수를 나타낸다)

효 과

<72> 청구항 1에 따른 발명에 의하면, 높은 휘도를 갖고, 안정성 및 내구성이 뛰어나며, 대면적화가 가능하고 제조 용이한데다, 제조상의 결함 발생이 적고 또한 소자 성능의 경시적 열화가 작은 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있는 효과를 나타낸다.

<73> 청구항 2에 따른 발명에 의하면, 보다 높은 휘도를 갖고, 안정성 및 내구성이 뛰어난 효과를 나타낸다.

<74> 청구항 3에 따른 발명에 의하면, 다른 층 구성에 비해, 제조 용이성과 발광 효율의 양립이 도모되는 효과를 나타낸다.

<75> 청구항 4에 따른 발명에 의하면, 발광층에 전하가 더 머물기 어려워져, 내구성이 향상되는 효과를 나타낸다.

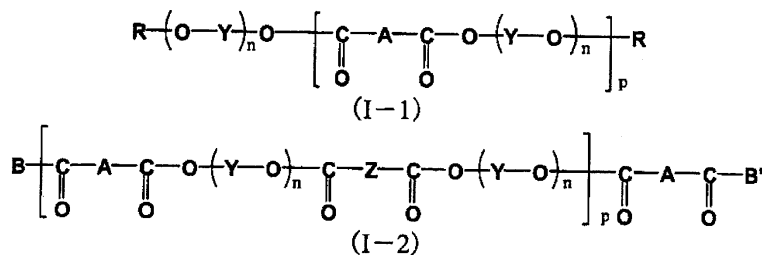
<76> 청구항 5에 따른 발명에 의하면, 다른 층 구성의 소자에 비해, 발광 효율이 뛰어나고, 저전압 구동이 가능해지는 효과를 나타낸다.

<77> 청구항 6에 따른 발명에 의하면, 발광층에 전하가 더 머물기 어려워져, 내구성이 향상되는 효과를 나타낸다.

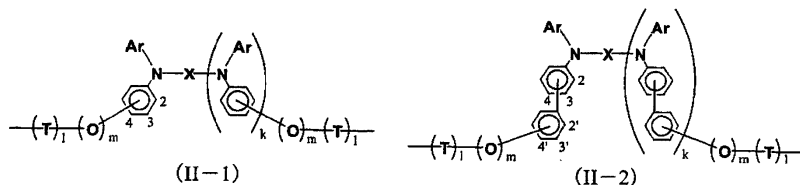
- <78> 청구항 7에 따른 발명에 의하면, 다른 구성에 비해, 제조 용이성과 내구성의 양립이 도모되는 효과를 나타낸다.
- <79> 청구항 8에 따른 발명에 의하면, 발광층에 전하가 더 머물기 어려워져, 내구성이 향상되는 효과를 나타낸다.
- <80> 청구항 9에 따른 발명에 의하면, 다른 층 구성에 비해, 소자의 대면적화 및 제조가 용이한 효과를 나타낸다.
- <81> 청구항 10에 따른 발명에 의하면, 발광층에 전하가 더 머물기 어려워져, 내구성이 향상되는 효과를 나타낸다.
- <82> 청구항 15에 따른 발명에 의하면, 높은 휘도를 갖고, 안정성 및 내구성이 뛰어나며, 대면적화가 가능하고 제조 용이한데다, 제조상의 결함 발생이 적고 또한 소자 성능의 경시적 열화가 작은 표시 장치를 제공할 수 있는 효과를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

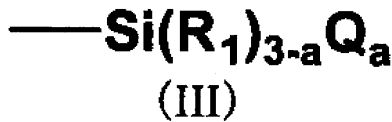
- <83> 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세히 설명한다.
- <84> 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는,
- <85> 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명(여기서, 투명 또는 반투명이라 함은, 가시광의 투과율이 50% 이상임을 의미한다. 이하, 동일하다)인 한 쌍의 양극 및 음극과, 상기 양극 및 음극의 전극 사이에 끼워진 유기 화합물층을 갖고,
- <86> 상기 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층을 적어도 포함하는 2이상의 층으로 이루어지고,
- <87> 상기 버퍼층 이외의 유기 화합물층의 적어도 1층이 하기 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리 에스테르의 적어도 1층을 함유하고,
- <88> 상기 버퍼층이 상기 양극과 접하여 마련되고, 또한 하기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료의 적어도 1층을 사용하여 형성되는 가교 화합물을 함유하는
- <89> 것을 특징으로 하고 있다.



- <90>
- <91> (일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1층을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, 각각 독립적으로 기 $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_n-\text{R}$ 또는 기 $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_n-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$ (여기서, R, Y, Z는 상기와 동일한 의미를 갖고, R'는 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타낸다)를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타내고, p는 5~5000의 정수를 나타낸다)



- <92>
- <93> (일반식(II-1) 및 (II-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타내고, k, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다)



<94>

<95> (일반식(III) 중, R₁은 수소, 알킬기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴기를 나타낸다. Q는 가수분해성기를 나타낸다. a는 1~3의 정수를 나타낸다)

<96> 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 구성으로 함으로써, 높은 휘도를 갖고, 안정성 및 내구성이 뛰어나며, 대면적화가 가능하고 제조 용이한데다, 제조상의 결함 발생이 적고 또한 소자 성능의 경시적 열화가 작아진다. 이는, 이하와 같이 검토한 결과에 의한 것이다.

<97> 우선, 버퍼층을 마련한 유기 전계 발광 소자를 제작한 경우에, 제조상에서의 각종 결함의 발생이나, 소자 성능의 경시적 열화가 일어나는 원인에 대하여 예의 검토했다. 그리고, 양극 위에 형성된 버퍼층 표면에, 고분자계의 전하 수송성 재료를 사용하여 정공 수송층 혹은 전하 수송능을 갖는 발광층(이하, 버퍼층 위에 직접 혹은 다른 층을 거쳐 간접적으로 형성되는 층을 「인접층」으로 약기하는 경우가 있다)을 형성하고자 한 경우의 문제점에 대하여 조사했다.

<98> 그 결과, 사용하는 전하 수송성 고분자가 비닐계 골격(예를 들면, PTPDMA(고분자 논문집, Vol. 52, 216(1995) 참조)이나 폴리카르보네이트계 골격(예를 들면, Et-TPAPEK(제43회 응용 물리학 관계 연합 강연회 예고집 27a-SY-19, pp.1126(1996) 참조) 등의 경우의 것에서는, 버퍼층과 인접층의 밀착성이 불충분해져 박리 결함이 발생하거나, 또한, 핀홀이 생성하거나, 응집이 발생하는 경우가 있다는 것을 확인했다. 이 결함의 원인으로서, 버퍼층과 인접층의 계면에서의 친화성의 나쁨이나, 인접층을 구성하는 고분자의 유연성 결여가 생각된다.

<99> 따라서, 이들 성막상의 결함 방지라는 관점에서는, 인접층의 형성에 사용하는 전하 수송성 고분자로서는, 유연성이 높은 분자 구조를 갖는 재료를 사용하거나, 혹은, 상술한 유연성이 낮은 분자 구조를 갖는 재료라도 분자 자체의 사이즈를 작게(분자량을 작게) 함으로써, 분자의 유연성을 향상시키거나, 인접층 중에서의 분자간의 재배열을 쉽게 함으로써 대응할 수 있다고 생각되었다.

<100> 또한, 소자 성능의 경시적 열화가 발생하는 원인에 대하여도 조사했다. 그 결과, 사용하는 전하 수송성 고분자가 상술한 경우와 같이 비닐계 골격이나 폴리카르보네이트계 골격인 경우, 시간이 흐름에 따라 구동 전압이 상승하여 소비 전력을 증가시키고, 더욱이 발광 특성 자체의 저하를 초래할 경우가 있음을 알았다.

<101> 이 원인에 대하여 조사한 바, 버퍼층에 함유되어 있는 저분자 성분(예를 들면, 스타버스트 아민이나 CuPc(구리 프탈로시아닌), 혹은, PEDOT(폴리에틸렌·디옥시티오펜)와 병용되는 이온성 물질의 반대 이온(counter ion))이, 소자에의 전계 인가시에 생기는 줄 열(Joule's heat)에 의해 시간이 흐름에 따라 인접층으로 블리딩(스며나옴) 함으로써, 인접층 본래의 기능이 발휘할 수 없어지게 됨을 알았다. 또한, 블리딩의 발생은, 버퍼층 중의 저분자 성분이 비닐계 골격이나 폴리카르보네이트계 골격의 전하 수송성 고분자를 사용하여 형성된 인접층 내로 침투하기 쉽다는 것, 바꿔 말하면, 인접층 중의 전하 수송성 고분자간의 극간이 크고/쉽게 형성된다는 것을 의미한다.

<102> 그러므로, 블리딩을 억제하기 위해서는, 저분자 성분의 인접층에서의 블리딩을 방지할 수 있도록, 치밀하고 내열성이 높은 인접층을 형성하는 것이 중요하다고 생각되었다. 이 경우, 저분자 성분의 블리딩을 촉진하는 분자간의 극간을, 인접층의 형성시에 극간없이 메울 것, 및, 일단 형성된 인접층 내에서, 열에 의해 분자간의 상대적인 이동이 발생하여 분자간의 극간을 발생시키지 않을 것이 블리딩의 방지에는 중요하다.

<103> 따라서, 블리딩 억제의 관점에서, 인접층을 형성하는 전하 수송성 고분자로서는, 내열성(유리 전이 온도)이 높고, 유연성과 치밀성을 겸비한 분자 구조를 갖는 재료를 사용함이 필요하다. 그러나, 이 조건은, 성막상의 결함을 억제하는 선택지의 하나인, 유연성이 낮은 분자 구조를 갖는, 분자량이 작은 전하 수송성 고분자의 이용과 상반되는 관계에 있다.

<104> 또한, 근본적인 블리딩 억제를 위해서는, 버퍼층에 사용하는 전하 주입 재료나 그 병용 성분으로서, 블리딩의 원인이 되는 저분자 성분을 함유하지 않는 재료를 이용함도 생각된다.

<105> 또한, 전하 수송성 고분자는, 유기 전계 발광 소자의 중요한 발광 특성을 좌우하는 전하 이동도를 확보하기 위해서, 분자 중에 전하 이동을 담당하는 호핑 사이트를 어느 일정수 이상 갖고 있을 필요가 있다. 즉, 바꿔 말하면, 필연적으로 어느 정도 이상의 분자 사이즈(분자량)가 필요하다. 그러나, 이 조건도, 블리딩 억제의 경우

와 같이, 성막상의 결합을 억제하는 선택지의 하나인, 유연성이 낮은 분자 구조를 갖는, 분자량이 작은 전하 수송성 고분자의 이용과 상반되는 관계에 있다.

- <106> 즉, 분자 구조의 유연성이 떨어지는 전하 수송성 고분자로는, 본질적으로 블리딩을 억제하기 위해서 치밀한 인접층을 형성하는 것이 곤란한 한편, 블리딩을 억제하기 위해서, 분자량을 작게 하면 내열성의 저하에 의한 블리딩의 촉진이나, 소자의 기본적 특성에 따른 전하 이동도 자체의 저하를 초래한다는, 근본적으로 해결하기 어려운 딜레마를 안고 있다.
- <107> 그러므로, 버퍼층을 마련한 유기 전계 발광 소자를 얻는 데 발광 특성이라는 기본적 특성의 확보에 더해, 제조성이나 장기간의 사용에 견딜 수 있는 실용성도 고려한 경우에는, 인접층의 형성에 사용하는 전하 수송성 고분자로서는, 버퍼층으로서 블리딩의 원인이 되는 재료를 사용할 경우에는, 충분한 전하 이동도를 갖고 있을 뿐만 아니라, 유연성이 높고 치밀성을 겸비한 분자 구조 및 높은 내열성도 겸비한 재료를 사용함이 중요하다고 생각되었다.
- <108> 이 점에서, 상기 전하 수송성 폴리에스테르는 하기에 나타내는 특징을 갖는다.
- <109> (1) 기능 부위간을 연결하는 에스테르 결합이 강고한 결합이고 또한 변형에 대하여 내성을 갖는다.
- <110> (2) 극성기를 결합 부위에 갖는 것의 주쇄형이므로, 폴리머 중에 차지하는 기능 부위의 비율이 높기 때문에 전하 수송에 대한 영향이 측쇄형에 비해 작다. 또한, 스페이서를 개재시킴으로써 극성기의 영향을 더 억제할 수 있다.
- <111> (3) 에스테르 결합의 극성기에 의해 인접층(특히, 버퍼층)간의 밀착성이 뛰어나다.
- <112> 이상에 나타난 점에서, 기능 부위를 주쇄 중에 도입한 폴리에스테르를 전하 수송성 고분자로서 사용함은 적합하다.
- <113> 또한, 근본적으로 블리딩을 억제하기 위해서는, 버퍼층을, 블리딩의 원인이 되는 저분자 성분의 이용이 기본적으로 불필요한 성분을 사용하여 형성하는 것이 필요하다고 생각되어, 예를 들면, 전하 주입 재료가 저분자를 함유한 상태로 형성되는 것이 아니고 강고한 결합에 의해 망상 구조(네트워크)를 형성시키는 재료를 사용함이 생각된다.
- <114> 망상 구조(네트워크)를 형성시키는 재료로서, 삼차원 가교성 재료를 들 수 있는데, 전하 주입 재료에 도입한 구체적인 예로서는, 예를 들면,
- <115> (A) 특정 반복 구조를 갖고 말단에 수산기 혹은 카르복시기를 갖는 전하 수송성 폴리에스테르, 또는, 폴리카르보네이트 등을 1분자 중에 3관능 이상의 이소시아네이트기 혹은 에폭시기 등을 갖는 가교제를 사용하여 가교시킨 타입(일본 특개평8-176293호 공보, 특개평8-208820호 공보, 특개평8-253568호 공보, 특개평9-110974호 공보 등 참조)
- <116> (B) 말단에 열 혹은 광경화성의 관능기를 갖는 전하 수송제를 가교시킨 타입(일본 특개 2000-147804호 공보, 특개 2000-147813호 공보 등 참조)
- <117> (C) 옥세탄을 갖는 전하 수송제를 광가교시킨 타입(Macromol. Rapid Commun., 20, pp.224-228(1999) 참조)
- <118> (D) 말단에 알콕시실릴기를 갖는 전하 수송제를 가열 가교시킨 타입(Adv. Mater., Vol. 11, No. 2, pp.107-112(1999), Adv. Mater., Vol. 11, No. 9, pp.730-734(1999), 일본 특개평9-124665호 공보, 특개평11-38656호 공보 등 참조) 등
- <119> 각종의 것을 들 수 있다.
- <120> 이 점에서, 상기 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여, 삼차원 가교 처리하여 형성되는 버퍼층은, 후술하는 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 치환 규소기를 가짐으로써 서로 가교 반응을 일으켜, 3차원 -Si-O-Si- 결합, 즉 효과적인 무기 유리질 망상 구조(네트워크)를 형성 가능하며, 더불어 무기 재료를 주체로 하는 기관과의 접착성이 뛰어나다. 즉, 삼차원 가교에 의해 강고한 결합을 형성하고 또한 무기 재료를 주체로 형성되는 양극과의 밀착성이 뛰어나므로, 유기 전계 발광 소자의 특성을 향상시킬 수 있다는 관점에서 좋다고 생각된다. 또한, 후술하는 일반식(Ⅳ-1)~(Ⅳ-4)으로 표시되는 전하 주입 재료를 사용하면, 이에 의한 삼차원 가교 구조 중에 방향족 아민 구조 단위가 형성·도입되어, 전자 수송성 재료를 병용함에 의한 도핑 효과를 이용한 도전성의 향상을 필요로 하지 않고 중성 상태에서 양호한 주입성을 나타내므로, 병용 성분으로서 전자 수송성 재료를 혼합하

는 경우와 달리, 인접하는 유기 화합물층으로의 블리딩을 해소할 수 있다.

<121> 즉, 상기 버퍼층을 사용함으로써 전하 주입 재료가 인접층으로 블리딩하지 않고 양극과의 밀착성이 뛰어나며, 더불어 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 사용하여 인접하는 유기층을 형성함으로써 유기 EL 소자로서 요구되는 충분한 전하 이동도를 확보할 수 있을 뿐만 아니라 핀홀이나 응집 등의 결함이 적은데다 버퍼층과의 밀착성이 뛰어나고, 그 결과 장수명 또한 고성능의 유기 EL 소자를 구축할 수 있다.

<122> 그리고, 소자 제작 프로세스에 있어서, 유기 화합물층을 구성하는 재료 모두에 고분자 화합물을 사용함으로써, 유기 화합물층 형성을 모두 습식에 의한 도포 방식으로 행할 수 있어, 제조의 간략화, 가공성, 대면적화, 비용 등의 관점에서 매우 유리해지지만, 상기 전하 수송성 폴리에스테르로는, 발광층으로서 사용하는 발광 재료의 종류에 관계없이 안정한 소자 특성을 발현할 수 있다.

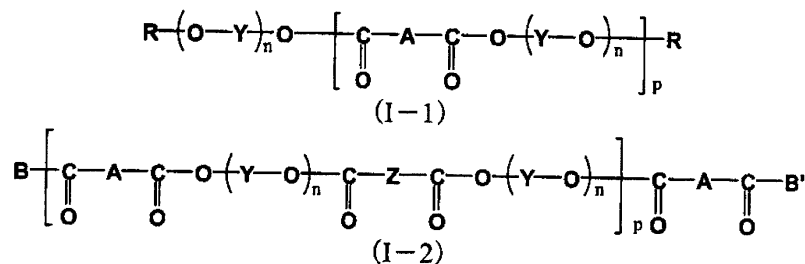
<123> 이상의 결과, 본 실시 형태에 따른 유기 EL 소자는, 높은 휘도를 갖고, 안정성 및 내구성이 뛰어나며, 대면적화가 가능하고 제조 용이한데다, 제조상의 결함 발생이 적고 또한 소자 성능의 경시적 열화가 작아진다.

<124> 이하, 일반식(I-1) 및 (I-2)으로 표시되는 전하 수송성 에스테르에 대하여 설명한다.

<125> 또, 전하 수송성 폴리에스테르는, 타종의 결합 부위에 비해 에스테르 결합 부위의 가동성이 높기 때문에, 분자 구조의 유연성이 높고, 또한, 내열성을 확보하기 위해서 분자량을 크게 하더라도 분자 구조의 유연성이 소실되기 어려우므로, 박막 형성능이 뛰어나고, 또한 습식에 의한 제막 프로세스를 취하기가 용이한 재료이다.

<126> 또한, 전하 수송성 폴리에스테르는, 후술하는 바와 같이, 그 분자 구조를 적절히 선택함으로써, 정공 수송능, 전자 수송능 중 어느 기능도 부여할 수 있다. 이 때문에, 목적에 따라 정공 수송층, 발광층, 전하 수송층 등 중 어느 층으로도 사용할 수 있다.

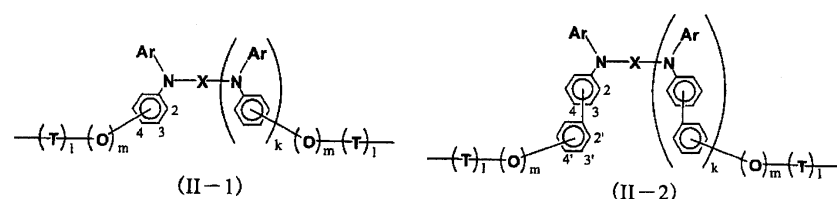
<127> 전하 수송성 폴리에스테르에서 특히 적합한 것은 정공 수송성을 갖는 폴리에스테르(정공 수송성 폴리에스테르)이다.



<128> 단, 일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, 각각 독립적으로 기 $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_n-\text{R}$ 또는 기 $-\text{O}-(\text{Y}-\text{O})_n-\text{CO}-\text{Z}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$ (여기서, R, Y, Z는 상기와 동일한 의미를 갖고, R'는 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴킬기를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타낸다)를 나타내고, n은 1~5의 정수를 나타내고, p는 5~5000의 정수를 나타낸다.

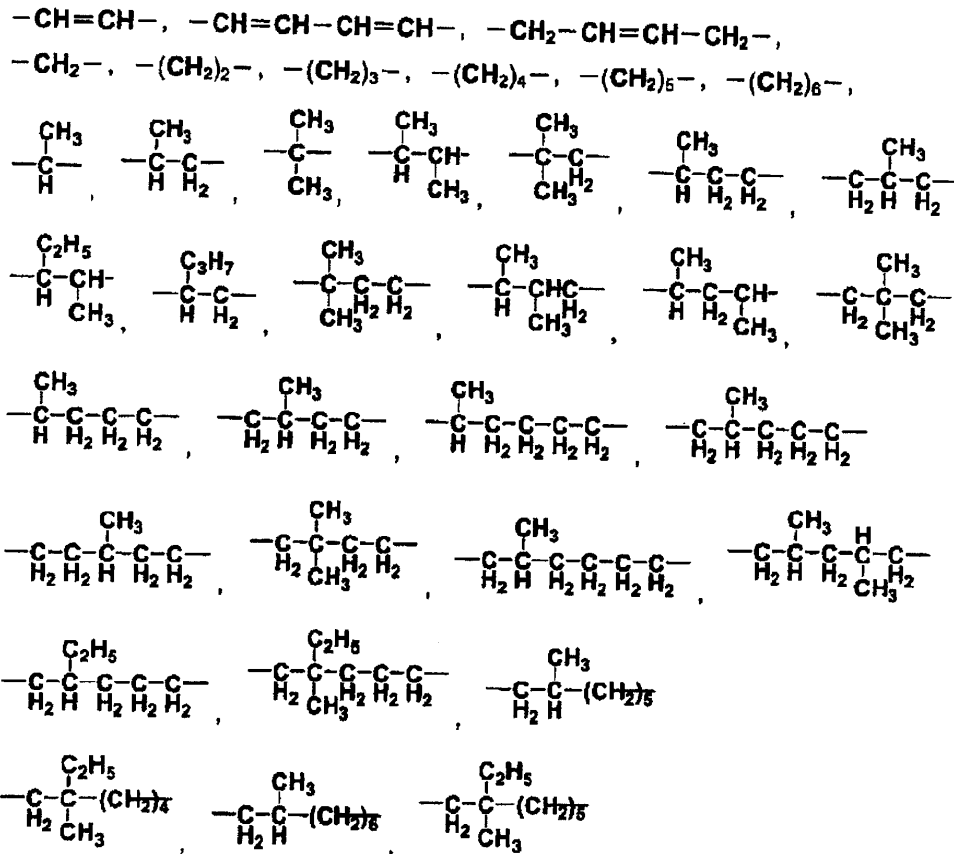
<130> 일반식(I-1) 및 (I-2) 중, A는 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에서 선택된 적어도 1종을 나타내고, 1개의 폴리머 중에 2종류 이상의 구조 A가 포함되어도 좋다.

<131> 우선, 하기 일반식(II-1) 및 (II-2)으로 표시되는 구조에 대하여 상세히 설명한다.



<132> 단, 일반식(II-1) 및 (II-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타내고, k, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다.

- <134> 일반식(Ⅱ-1) 및 (Ⅱ-2) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타낸다.
- <135> 구체적으로는, Ar은 치환 혹은 미치환의 페닐기, 치환 혹은 미치환의 방향환 수 2~10의 1가의 다핵 방향족 탄화수소, 치환 혹은 미치환의 방향환 수 2~10의 1가의 축합환 방향족 탄화수소, 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족 복소환, 또는, 적어도 1종의 방향족 복소환을 함유하는 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타낸다.
- <136> 여기서, 일반식(Ⅱ-1) 및 (Ⅱ-2) 중에서, Ar을 나타내는 구조로서 선택되는 다핵 방향족 탄화수소 및 축합환 방향족 탄화수소를 구성하는 방향환 수는 특별히 한정되지 않지만, 방향환 수가 2~5임이 바람직하고, 축합환 방향족 탄화수소에서는, 전 축합환 방향족 탄화수소가 바람직하다. 또, 당해 다핵 방향족 탄화수소 및 축합환 방향족 탄화수소라 함은, 본 실시 형태에서는, 구체적으로는 이하에 정의되는 다환식 방향족의 것을 의미한다.
- <137> 즉, 「다핵 방향족 탄화수소」라 함은, 탄소와 수소로 구성되는 방향환이 2개 이상 존재하고, 이들 방향환끼리가, 탄소-탄소의 단결합에 의해 결합하고 있는 탄화수소 화합물을 나타낸다. 구체예로서는, 비페닐, 터페닐 등을 들 수 있다.
- <138> 또한, 「축합환 방향족 탄화수소」라 함은, 탄소와 수소로 구성되는 방향환이 2개 이상 존재하고, 이들 방향환끼리가, 1쌍의 인접하여 결합하는 2이상의 탄소 원자를 공유하고 있는 탄화수소 화합물을 나타낸다. 구체예로서는, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 플루오렌 등을 들 수 있다.
- <139> 또한, 「방향족 복소환」이라 함은, 탄소와 수소 이외의 원소도 함유하는 방향환을 나타낸다. 그 환골격을 구성하는 원자수(Nr)는, Nr=5 및/또는 6이 바람직하게 사용된다. 또한, 환골격을 구성하는 C 이외의 원소(이종 원소)의 종류 및 수는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, S, N, O 등이 바람직하게 사용되고, 상기 환골격 중에는 2종류 이상 및/또는 2개 이상의 이종 원자가 함유되어 있어도 좋다. 특히 5원환 구조를 갖는 복소환으로서, 티오펜, 티오피린 및 푸란 혹은 이들 3위치 및 4위치의 탄소를 질소로 더 치환한 복소환, 피롤 혹은 이들 3위치 및 4위치의 탄소를 질소로 더 치환한 복소환이 바람직하게 사용되고, 6원환 구조를 갖는 복소환으로서, 피리딘이 바람직하게 사용된다.
- <140> 「방향족 복소환을 함유하는 방향족기」라 함은, 골격을 구성하는 원자단 중에, 적어도 1종의 상기 방향족 복소환을 함유하는 결합기를 나타낸다. 이들은, 모두가 공역계로 구성된 것, 혹은 적어도 일부가 비공역계로 구성된 것 중 어느 것도 좋지만, 전하 수송성이나 발광 효율의 점에서, 모두가 공역계로 구성된 것이 바람직하다.
- <141> 페닐기, 다핵 방향족 탄화수소, 축합환 방향족 탄화수소, 방향족 복소환, 또는, 방향족 복소환을 함유하는 방향족기의 치환기로서는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 페녹시기, 아릴기, 아랄킬기, 치환 아미노기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.
- <142> 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다. 알콕시기로서는, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 이소프로톡시기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨루일기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는, 탄소수 7~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 치환 아미노기의 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 등을 들 수 있고, 구체예는 상술한 바와 같다.
- <143> 일반식(Ⅱ-1) 및 (Ⅱ-2) 중, X는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타낸다. 구체적으로는, X는 치환 혹은 미치환의 페닐렌기, 또는 치환 혹은 미치환의 방향환 수 2~10의 2가의 다핵 방향족 탄화수소, 또는 치환 혹은 미치환의 방향환 수 2~10의 2가의 축합환 방향족 탄화수소, 또는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족 복소환, 또는 적어도 1종의 방향족 복소환을 함유하는 치환 혹은 미치환의 2가의 방향족기를 나타낸다.
- <144> 여기서, 「다핵 방향족 탄화수소」, 「축합환 방향족 탄화수소」, 「방향족 복소환」, 「방향족 복소환을 함유하는 방향족기」에 대해서는 상술한 바와 같다.
- <145> 일반식(Ⅱ-1) 및 (Ⅱ-2) 중, k, l, m은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소, 또는, 탄소수 2~10의 2가의 분기쇄상 탄화수소를 나타내고, 바람직하게는 탄소수가 2~6의 2가의 직쇄상 탄화수소기, 및, 탄소수 3~7의 2가의 분기쇄상 탄화수소에서 선택된다. T의 구체적인 구조를 이하에 나타낸다.



<146>

<147>

<148>

<149>

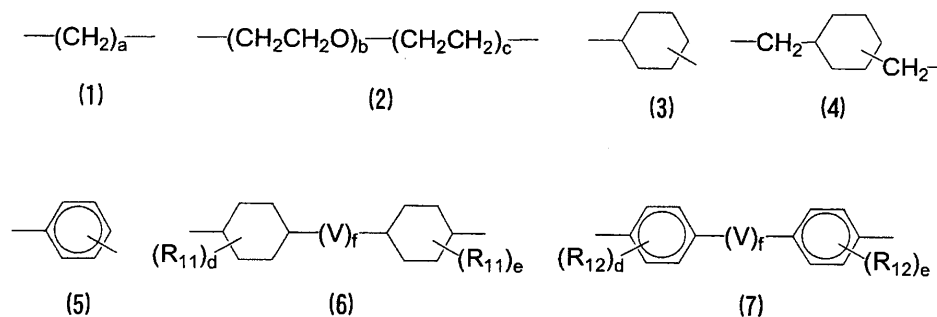
<150>

다음으로, 일반식(I-1) 및 (I-2)에 나타내는 전하 수송성 폴리에스테르에 대하여 상세히 설명한다.

일반식(I-1) 및 (I-2) 중, R은 수소 원자, 알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 미치환의 아랄킬기를 나타낸다.

알킬기로서는, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨루일기 등을 들 수 있고, 아랄킬기로서는, 탄소수 7~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 또한, 치환 아릴기, 치환 아랄킬기의 치환기로서는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 치환 아미노기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

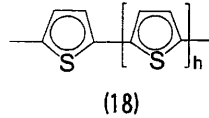
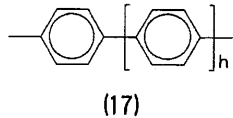
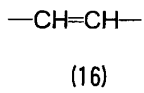
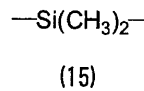
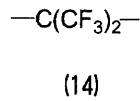
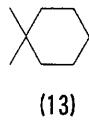
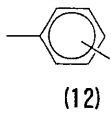
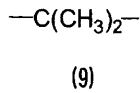
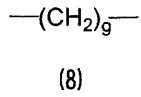
일반식(I-1) 또는 (I-2) 중, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타낸다. Y 및 Z는, 구체적으로는 하기의 식(1)~(7)에서 선택된 기를 들 수 있다.



<151>

<152>

단, 식(1)~(7) 중, R₁₁ 및 R₁₂는, 각각 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 치환 혹은 미치환의 페닐기, 치환 혹은 미치환의 아랄킬기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, a, b, c는 각각 1~10의 정수를 의미하고, d 및 e는, 각각 0, 1 또는 2의 정수를 의미하고, f는 각각 0 또는 1을 의미하고, V는 하기의 식(8)~(18)에서 선택된 기를 나타낸다.



<153>

<154>

식(8)~(18) 중, g는 각각 1~10의 정수를 의미하고, h는 각각 0~10의 정수를 의미한다.

<155>

일반식(I-1) 또는 (I-2) 중, n은 1~5의 정수를 나타내고, 중합도를 표시하는 p는 5~5,000의 범위이지만, 바람직하게는 10~1,000의 범위이다.

<156>

또한, 전하 수송성 폴리에스테르의 중량 평균 분자량 Mw는 5,000~1,000,000의 범위임이 바람직하고, 10,000~300,000의 범위에 있음이 보다 바람직하다.

<157>

또, 상기 중량 평균 분자량 Mw는 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다.

<158>

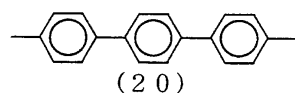
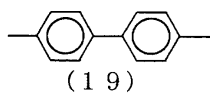
중량 평균 분자량의 측정은, 우선, 전하 수송성 폴리에스테르의 1.0질량% THF(테트라히드로푸란) 용액을 제조하고, 시차 굴절률 검출기(RI, TOSOH사제, 상품명 : UV-8020)를 사용하여, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준 샘플로서 스티렌 폴리머를 사용하여 행한다.

<159>

이상 설명한 일반식(I-1) 및 (I-2) 및 일반식(II-1) 및 (II-2)에서, 합성 용이성과 소자 특성을 충족시킬 수 있는 기초 물성을 구비하는 점에서, 일반식(I-1) 및 (I-2)에서는, R은 메틸기, 에틸기를 나타내고, Y는 2가 알코올 잔기를 나타내고, Z는 2가의 카르복시산 잔기를 나타내고, B 및 B'는, R과 같이, 메틸기, 에틸기를 나타내고, n은 1을 나타내고, p는 10~1,000의 정수를 나타내고,

<160>

A를 나타내는 일반식(II-1) 및 (II-2)에서는, Ar은 페닐, 비페닐, 나프탈렌, 9,9'-디메틸플루오렌을 나타내고(방향환의 치환기로서는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 메톡시기가 바람직하다), X는 하기식(19) 내지 (20)



<161>

<162>

을 나타내고, k는 1, m은 0, l은 1을 나타내고, T는 메틸렌기 또는 디메틸렌기를 나타내는 것이 적합하다.

<163>

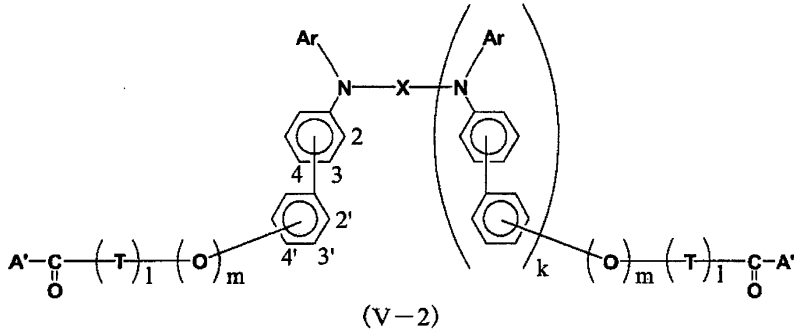
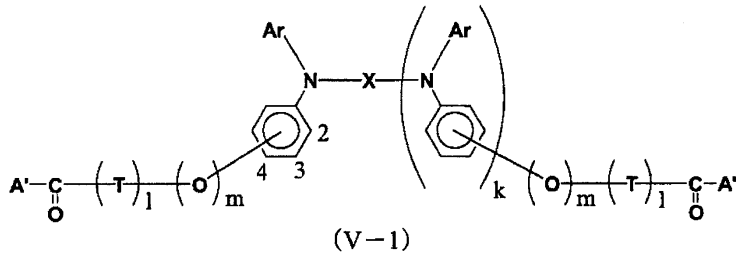
여기서, 일반식(I-1) 및 (I-2)의 전하 수송성 폴리에스테르의 구체예로서는, 예를 들면, 일본국 등록 특허 2,894,257호, 일본국 등록 특허 2,865,020호, 일본국 등록 특허 2,865,029호, 일본국 등록 특허 3,267,115호, 일본국 등록 특허 3,058,069호 등에 개시되어 있는 것을 들 수 있다.

<164>

다음으로, 전하 수송성 폴리에스테르의 합성 방법에 대하여 설명한다. 전하 수송성 폴리에스테르는, 하기 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머를, 예를 들면, 제4판 실험 화학 강좌 제28권(마루젠, 1992) 등에 기재된 공지의 방법으로 중합시킴으로써 합성할 수 있다.

<165>

또, 구조식(V-1) 또는 (V-2) 중, A'는 수산기, 할로젠, 알콕시기[$-\text{OR}_{13}$ (여기서 R_{13} 은 알킬기(예를 들면 메틸기, 에틸기 등)를 나타낸다)]를 나타내고, Ar, X, T, k, l, m은, 상기 일반식(II-1) 또는 (II-2)에서의 Ar, X, T, k, l, m과 동일하다.



<166>

<167>

<168>

여기서, 일반식(I-1)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르는, 다음과 같이 합성할 수 있다.

A'가 수산기인 경우에는, 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머에, HO-(Y-O)_n-H(Y, n은 일반식(I-1) 및 (I-2)의 Y, n과 동일하다. 이하 동일)로 표시되는 2가 알코올류를 당량 혼합하고, 산촉매를 사용하여 중합한다. 산촉매로서는, 황산, 톨루엔설폰산, 트리플루오로아세트산 등, 통상의 에스테르화 반응에 사용하는 것을 사용할 수 있고, 전하 수송성 모노머 1중량부에 대하여, 1/10,000~1/10중량부, 바람직하게는 1/1,000~1/50중량부의 범위로 사용된다. 중합 중에 생성하는 물을 제거하기 위해서, 물과 공비 가능한 용제를 사용함이 바람직하고, 톨루엔, 클로로벤젠, 1-클로로나프탈렌 등이 유효하며, 전하 수송성 모노머 1중량부에 대하여, 1~100중량부, 바람직하게는 2~50중량부의 범위로 사용된다. 반응 온도는 임의로 설정할 수 있지만, 중합 중에 생성하는 물을 제거하기 위해서, 용제의 비점에서 반응시킴이 바람직하다.

<169>

반응 종료후, 용제를 사용하지 않았을 경우에는 용해 가능한 용제에 용해시킨다. 용제를 사용했을 경우에는, 반응 용액을 그대로, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류나, 아세톤 등의 폴리머가 용해하기 어려운 빈용제(貧溶劑) 중에 적하하여, 전하 수송성 폴리에스테르를 석출시키고, 전하 수송성 폴리에스테르를 분리한 후, 물이나 유기 용제로 충분히 세정하고, 건조시킨다. 또한, 필요하면 적당한 유기 용제에 용해시켜, 빈용제 중에 적하하여, 전하 수송성 폴리에스테르를 석출시키는 재침전 처리를 반복해도 좋다. 재침전 처리시에는, 메커니컬 스테리 등으로, 효율 좋게 교반하면서 행함이 바람직하다. 재침전 처리시에 전하 수송성 폴리에스테르를 용해시키는 용제는, 전하 수송성 폴리에스테르 1중량부에 대하여, 1~100중량부, 바람직하게는 2~50중량부의 범위로 사용된다. 또한, 빈용제는 전하 수송성 폴리에스테르 1중량부에 대하여, 1~1,000중량부, 바람직하게는 10~500중량부의 범위로 사용된다.

<170>

A'가 할로젠인 경우에는, 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머에, HO-(Y-O)_n-H로 표시되는 2가 알코올류를 당량 혼합하고, 피리딘이나 트리에틸아민 등의 유기 염기성 촉매를 사용하여 중합한다. 유기 염기성 촉매는, 전하 수송성 모노머 1당량에 대하여, 1~10당량, 바람직하게는 2~5당량의 범위로 사용된다. 용제로서는, 염화메틸렌, 테트라히드로푸란(THF), 톨루엔, 클로로벤젠, 1-클로로나프탈렌 등이 유효하며, 전하 수송성 모노머 1중량부에 대하여, 1~100중량부, 바람직하게는 2~50중량부의 범위로 사용된다. 반응 온도는 임의로 설정할 수 있다. 중합후, 상술한 바와 같이 재침전 처리하여, 정제한다.

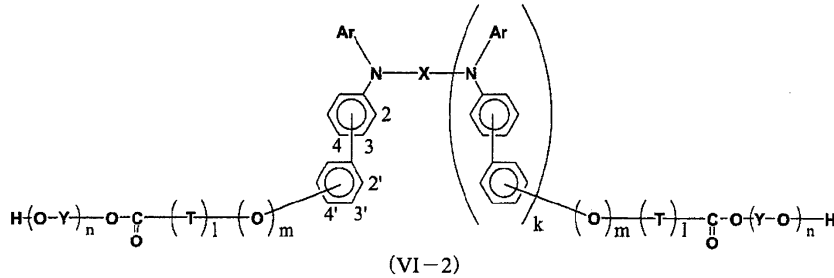
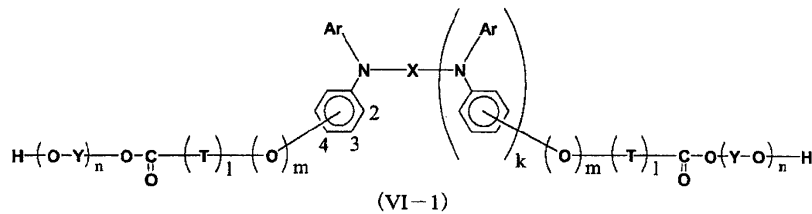
<171>

또한, 타종에 비해, 비스페놀 등의 산성도가 높은 2가 알코올류의 경우에는, 계면 중합법도 사용할 수 있다. 즉, 2가 알코올류를 물에 가하고, 당량의 염기를 가하여 용해시킨 후, 격렬하게 교반하면서 2가 알코올류와 당량의 전하 수송성 모노머 용액을 가함으로써 중합할 수 있다. 이 때, 물은 2가 알코올류 1중량부에 대하여, 1~1,000중량부, 바람직하게는 2~500중량부의 범위로 사용된다. 전하 수송성 모노머를 용해시키는 용제로서는, 염화메틸렌, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 톨루엔, 클로로벤젠, 1-클로로나프탈렌 등이 유효하다. 반응 온도는 임의로 설정할 수 있고, 반응을 촉진하기 위해서, 암모늄염, 술포늄염 등의 상간 이동 촉매를 사용함이 효과적이다. 상간 이동 촉매는, 정공 수송성 모노머 1중량부에 대하여, 0.1~10중량부, 바람직하게는 0.2~5중량부의 범위로 사용된다.

<172> A'가 알콕시기인 경우에는, 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머에, HO-(Y-O)_n-H로 표시되는 2가 알코올류를 과잉으로 가하고, 황산, 인산 등의 무기산, 티탄알콕시드, 칼슘 및 코발트 등의 아세트산염 혹은 탄산염, 아연이나 납의 산화물을 촉매로 사용하여 가열하여, 에스테르 교환에 의해 합성할 수 있다. 2가 알코올류는 전하 수송성 모노머 1당량에 대하여, 2~100당량, 바람직하게는 3~50당량의 범위로 사용된다.

<173> 촉매는, 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머 1중량부에 대하여, 1/10,000~1중량부, 바람직하게는 1/1,000~1/2중량부의 범위로 사용된다. 반응은, 반응 온도 200~300℃에서 행하고, 알콕시기로부터 기 -O-(Y-O)_n-H로의 에스테르 교환 종료 후에는, HO-(Y-O)_n-H의 탈리에 의한 중합을 촉진하기 위해서, 감압 하에서 반응시킴이 바람직하다. 또한, HO-(Y-O)_n-H와 공비 가능한 1-클로로나프탈렌 등의 고비점 용제를 사용하여, 상압하에서 HO-(Y-O)_n-H를 공비로 제거하면서 반응시킬 수도 있다.

<174> 또한, 일반식(I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르는, 예를 들면, 하기 구조식(VI-1) 또는 (VI-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머를 이용하여 합성할 수 있다.



<175>

<176> 단, 구조식(VI-1) 또는 (VI-2) 중, Ar, X, Y, T, k, l, m, 및 n은 상술한 바와 같다.

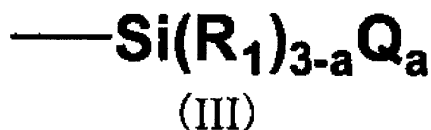
<177> 여기서, 일반식(I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르의 합성은 이하와 같이 행할 수 있다.

<178> 우선, 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머(단, A'는, 수산기, 할로젠, 혹은, 알콕시기 중 어느 것이어도 좋다)에, 상술의 HO-(Y-O)_n-H로 표시되는 2가 알코올류를 과잉으로 가하고 반응시켜, 구조식(VI-1) 또는 (VI-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머를 생성한다.

<179> 다음으로, 구조식(V-1) 또는 (V-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머 대신에, 구조식(VI-1) 또는 (VI-2)으로 표시되는 전하 수송성 모노머를 사용하여, 상기의 일반식(I-1)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르의 합성의 경우와 같이 하여, 2가 카르복시산 또는 2가 카르복시산할로젠화물 등과 반응시킴으로써, 일반식(I-2)으로 표시되는 전하 수송성 폴리에스테르를 합성할 수 있다.

<180> 이하, 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료에 대하여 설명한다.

<181> 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료는, 예를 들면, 치환 규소기가 가수분해성기를 함유하므로, 서로 가교 반응을 일으켜, 3차원 -Si-O-Si- 결합, 즉 무기 유리질 망상 구조(네트워크)를 형성하는 삼차원 가교성 재료이다.



<182>

<183> 단, 일반식(III) 중, R₁은 수소, 알킬기, 또는 치환 혹은 미치환의 아릴기를 나타낸다. Q는 가수분해성기를 나타낸다. a는 1~3의 정수를 나타낸다.

<184> 일반식(III) 중, R₁로 표시되는 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메틸기,

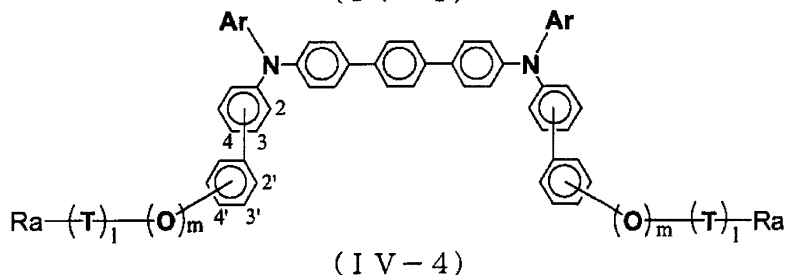
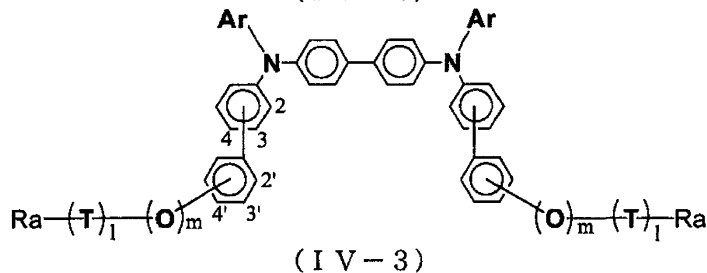
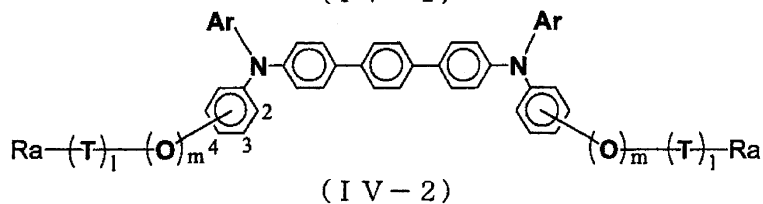
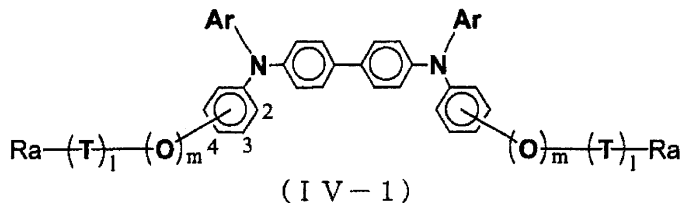
에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다.

<185> 일반식(III) 중, R_1 로 표시되는 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨루일기 등을 들 수 있다. 아릴기의 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 페녹시기, 아릴기, 아랄킬기, 치환 아미노기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

<186> 여기서, 아릴기의 치환기로서는, 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기 등을 들 수 있다. 알콕시기로서는, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 페닐기, 톨루일기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는, 탄소수 7~20의 것이 바람직하고, 예를 들면, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 치환 아미노기의 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 등을 들 수 있고, 구체예는 상술한 바와 같다(일반식(I-1) 및 (I-2) 참조).

<187> Q로 표시되는 가수분해성기로서는, 예를 들면, 알콕시기, 메틸에틸케토옥심기, 디에틸아미노기, 아세톡시기, 프로페녹시기, 할로젠 등을 들 수 있다. 알콕시기로서는, 탄소수 1~10의 것이 바람직하고, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기 등을 들 수 있다.

<188> 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 구체적으로는, 테트라페닐렌디아민 유도체, 트리페닐아민 유도체, 카르바졸 유도체, 스틸벤 유도체, 아릴히드라존 유도체 등의 방향족 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 하기 일반식(IV-1)~(IV-4)으로 표시되는 방향족 아민 화합물이 적합하다.



<189>

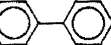
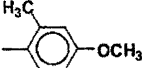
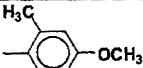
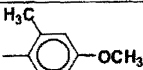
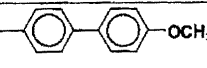
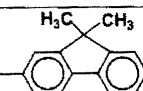
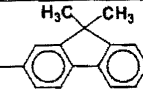
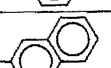
<190> 단, 일반식(IV-1)~(IV-4) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타내고, Ra는 상기 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기의 적어도 1종을 나타내고, m, l은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소 또는 탄소수 2~10의 분기상 탄화수소를 나타낸다.

<191> 일반식(IV-1)~(IV-4) 중, Ar은 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타낸다. 구체적으로는, Ar은 치환 혹은 미치환의 페닐기, 치환 혹은 미치환의 방향족 수 2~10의 1가의 다핵 방향족 탄화수소, 치환 혹은 미치환의 방향족 수 2~10의 1가의 축합환 방향족 탄화수소, 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족 복소환, 또는, 적어도 1종

의 방향족 복소환을 함유하는 치환 혹은 미치환의 1가의 방향족기를 나타낸다.

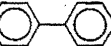
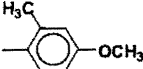
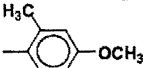
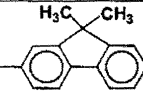
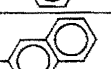
- <192> 여기서, 「다핵 방향족 탄화수소」, 「축합환 방향족 탄화수소」, 「방향족 복소환」, 「방향족 복소환을 함유하는 방향족기」에 대해서는 상술한 바와 같다.
- <193> 일반식(IV-1)~(IV-4) 중, l, m은 0 또는 1을 나타내고, T는 탄소수 1~6의 2가의 직쇄상 탄화수소, 또는, 탄소수 2~10의 2가의 분기쇄상 탄화수소를 나타내고, 바람직하게는 탄소수가 2~6의 2가의 직쇄상 탄화수소기, 및, 탄소수 3~7의 2가의 분기쇄상 탄화수소에서 선택된다. T의 구체적인 구조로서는 상기와 동일하다.
- <194> 이상 설명한 일반식(IV-1)~(IV-4)으로 표시되는 방향족 아민 화합물은, 공유 결합을 거쳐 일반식(III)으로 표시되는 치환 규소기를 말단에 가져 이루어지는 것이며, 방향족 아민 구조 단위를 갖는 삼차원 가교물을 형성할 수 있는 삼차원 가교성 전하 수송 재료이다.
- <195> 또, 일반식(IV-1) 및 (IV-2)에서의 방향족 아민 구조는, 일반식(II-1)으로 표시되는 구조의 X로 표시되는 부분을 비페닐 혹은 터페닐로 한 것이며, 일반식(IV-3) 및 (IV-4)에서의 방향족 아민 구조는, 일반식(II-2)으로 표시되는 구조의 X로 표시되는 부분을 비페닐 혹은 터페닐로 한 것이다.
- <196> 여기서, 일반식(IV-1)~(IV-4)으로 표시되는 방향족 아민 화합물에서, Ar은 페닐, 비페닐, 나프탈렌, 9,9'-디메틸플루오렌을 나타내고(방향족의 치환기로서는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 메톡시기가 바람직하다),
- <197> m은 0, l은 1을 나타내고,
- <198> T는 메틸렌기, 디메틸렌기를 나타내고,
- <199> Ra는 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $-\text{SiH}(\text{OCH}_3)_2$ 를 나타내는
- <200> 것이 적합하다.
- <201> 일반식(IV-1)~(IV-2)으로 표시되는 방향족 아민 화합물의 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[표 1]

No.	Ar	l	m	T	Ra	결합위치
1		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
2		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	3
3		1	1	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
4		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-SiH(OCH_3)_2$	4
5		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
6		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
7		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-SiH(OCH_3)_2$	4
8		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OC_2H_5)_3$	4
9		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
10		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
11		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-SiH(OCH_3)_2$	4
12		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
13		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4

일반식(IV-3)~(IV-4)으로 표시되는 방향족 아민 화합물의 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[표 2]

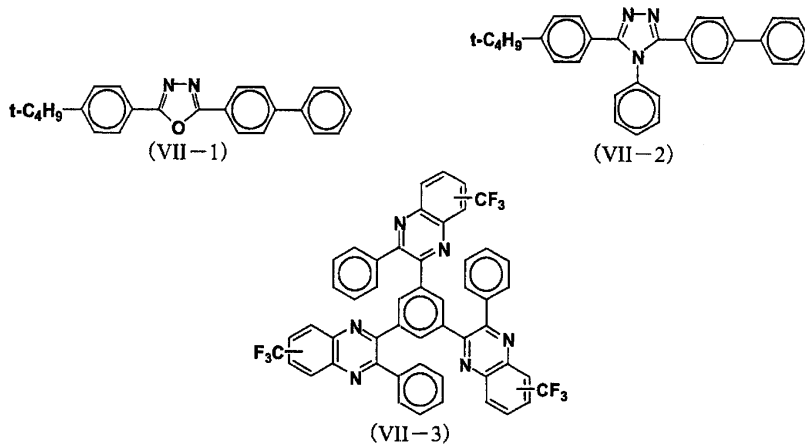
No.	Ar	l	m	T	Ra	결합위치
1		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
2		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
3		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
4		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OC_2H_5)_3$	4,4'
5		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
6		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
7		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'

다음으로, 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층 구성에 대하여 상세히 기술한다.

- <208> 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자는, 적어도 한쪽이 투명 또는 반투명한 한 쌍의 양극 및 음극으로 이루어지는 전극과, 이 한 쌍의 전극 사이에 협지된 발광층 및 버퍼층을 포함하는 2층 이상으로 이루어지는 유기 화합물층을 포함하는 층 구성을 갖는다. 그리고, 버퍼층은 상기 일반식(Ⅲ)으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 1종 이상의 전하 주입 재료를 함유하고, 양극과 접하여 마련된다. 또한, 버퍼층 이외의 유기 화합물층의 적어도 1층은, 상기 일반식(I-1) 또는 (I-2)으로 표시되는 적어도 1종의 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 함유한다.
- <209> 또한, 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 함유하는 유기 화합물층 중에서 가장 양극에 가까운 측에 위치하는 유기 화합물층의 막두께를, 바람직하게는, 20nm 이상 100nm 이하의 범위(바람직하게는, 20nm 이상 80nm 이하, 보다 바람직하게는 20nm 이상 50nm 이하) 내로 한다. 이 유기 화합물층은, 유기 화합물층이 단층형의 경우, 전하 수송능을 갖는 발광층이며, 기능 분리형(적층형)의 경우, 정공 수송층인 것이 좋다.
- <210> 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자에서는, 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층만으로 구성되는 경우에는, 이 발광층은 전하 수송능을 갖는 발광층을 의미하고, 이 전하 수송능을 갖는 발광층이 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 함유하여 이루어진다.
- <211> 또한, 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층에 더하여, 1층 이상의 다른 층을 더 갖는 경우(3층 이상의 기능 분리형의 경우)는, 버퍼층 및 발광층을 제외한 그 밖의 층은, 캐리어 수송층, 즉, 정공 수송층, 전자 수송층, 또는, 정공 수송층 및 전자 수송층으로 이루어지는 것을 의미하고, 이들의 적어도 1층에 상기 전하 수송성 폴리에스테르가 함유된다.
- <212> 구체적으로는, 유기 화합물층은, 예를 들면, 적어도 버퍼층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 구성, 적어도 버퍼층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 구성, 혹은, 적어도 버퍼층, 정공 수송층 및 발광층을 포함하는 구성이라도 좋다. 이 경우, 이들의 적어도 1층(정공 수송층, 전자 수송층, 발광층)에 상기 전하 수송성 폴리에스테르가 함유되어 있는 것이 바람직하지만, 적합하게는 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 그리고, 특히, 적어도 버퍼층과 접하는 발광층 또는 정공 수송층에 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 함유하는 것이 적합하다.
- <213> 또, 유기 화합물층이 버퍼층 및 발광층만으로 구성되는 경우, 버퍼층은 양극과 발광층 사이에 마련된다. 또한, 적어도 버퍼층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 구성의 경우, 버퍼층은 양극과 발광층 사이에 마련된다. 또한, 적어도 버퍼층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 구성의 경우, 버퍼층은 양극과 정공 수송층 사이에 마련된다. 또한, 적어도 버퍼층, 정공 수송층 및 발광층을 포함하는 구성의 경우, 버퍼층은 양극과 정공 수송층 사이에 마련된다.
- <214> 여기서, 버퍼층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 구성에서는, 다른 층 구성에 비해, 제조 용이성과 발광 효율의 양립이 도모된다. 이는, 모두 기능 분리한 층 구성에 비해 층수가 적은 한편, 일반적으로 정공에 비해 이동도가 낮은 전자의 주입 효율을 보충하여, 발광층에서의 전하의 균형이 도모되기 때문이라고 생각된다.
- <215> 버퍼층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 구성에서는, 다른 층 구성의 소자에 비해, 발광 효율이 뛰어나고, 저전압 구동이 가능해진다. 이는, 모두 기능 분리함으로써, 다른 층 구성에 비해, 전하의 주입 효율이 가장 높아지고, 발광층에서 전하가 재결합 가능하기 때문이라고 생각된다.
- <216> 버퍼층, 정공 수송층 및 발광층을 포함하는 구성에서는, 다른 구성에 비해, 제조 용이성과 내구성의 양립이 도모된다. 이는, 모두 기능 분리한 층 구성에 비해 층수가 적은 한편, 발광층으로의 정공의 주입 효율이 향상되고, 발광층에서 과잉의 전자 주입이 억제되기 때문이라고 생각된다.
- <217> 버퍼층 및 발광층만으로 구성되는 경우에는, 다른 층 구성에 비해, 소자의 대면적화 및 제조가 용이하다. 이는, 층수가 적고, 예를 들면 습식 도포 등에 의해 제작할 수 있기 때문이다.
- <218> 또한, 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자에서는, 발광층이 전하 수송성 재료(상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 정공 수송성 재료, 전자 수송성 재료)를 함유해도 좋고, 이와 같은 전하 수송성 재료의 상세에 대해서는 후술한다.
- <219> 이하, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자에 대하여 보다 상세히 설명하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <220> 도 1~도 4는, 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층 구성을 설명하기 위한 모식 단면도로서, 도 1, 도 2, 도 3의 경우는, 유기 화합물층이 3층 또는 4층 구성의 경우의 일례이며, 도 4의 경우는, 유기 화합물층이

2층 구성의 경우의 예를 나타낸다. 또, 도 1~도 4에서, 동일한 기능을 갖는 것은 동일한 부호를 붙여 설명한다.

- <221> 도 1에 나타내는 유기 전계 발광 소자는 투명 절연체 기관(1) 위에, 투명 전극(2), 버퍼층(3), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 배면 전극(8)을 순차 적층하여 이루어진다.
- <222> 도 2에 나타내는 유기 전계 발광 소자는 투명 절연체 기관(1) 위에, 투명 전극(2), 버퍼층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 배면 전극(8)을 순차 적층하여 이루어진다.
- <223> 도 3에 나타내는 유기 전계 발광 소자는 투명 절연체 기관(1) 위에, 투명 전극(2), 버퍼층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5) 및 배면 전극(8)을 순차 적층하여 이루어진다.
- <224> 도 4에 나타내는 유기 전계 발광 소자는 투명 절연체 기관(1) 위에, 투명 전극(2), 버퍼층(3), 전하 수송능을 갖는 발광층(7) 및 배면 전극(8)을 순차 적층하여 이루어진다.
- <225> 또, 도 1~4 중, 투명 전극(2)이 양극을 의미하고, 배면 전극(8)이 음극을 의미한다. 이하, 각각을 상세히 설명한다.
- <226> 또한, 상기 전하 수송성 폴리에스테르가 함유되는 층은, 그 구조에 따라서는, 도 1에 나타나는 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 경우, 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)으로서 모두 작용할 수 있고, 도 2에 나타나는 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 경우, 정공 수송층(4), 또는 전자 수송층(6)으로서 모두 작용할 수 있고, 도 3에 나타나는 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 경우, 정공 수송층(4), 또는 발광층(5)으로서 모두 작용할 수 있고, 도 4에 나타나는 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 경우, 전하 수송능을 갖는 발광층(7)으로서 작용할 수 있다. 특히, 상기 전하 수송성 폴리에스테르는, 적합하게는 정공 수송 재료로서 작용할 수 있다.
- <227> 투명 절연체 기관(1)은, 발광을 취출하기 위해서 투명한 것이 바람직하여, 유리, 플라스틱 필름 등이 사용되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 투명 전극(2)는, 투명 절연체 기관과 같이 발광을 취출하기 위해서 투명하고, 또한 정공의 주입을 행하기 위해서 일함수(이온화 포텐셜)가 큰 것이 바람직하여, 산화주석인듐(ITO), 산화주석(NESA), 산화인듐, 산화아연 등의 산화막, 및 증착 혹은 스퍼터링된 금, 백금, 팔라듐 등이 사용되지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <228> 또한 버퍼층(3)은 양극(투명 전극(2))과 접하여 형성되고, 1층 이상의 전하 주입 재료를 함유한다. 그리고, 전하 주입 재료로서, 상기 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여 형성된다. 구체적으로는, 예를 들면, 버퍼층(3)은, 상기 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료에 의해 형성되는 삼차원 가교물을 함유하여 구성되어 있다.
- <229> 또한, 전하 주입 재료는, 버퍼층(3)의 양극이 마련된 측과 반대측의 면에 접하여 마련되는 층(즉, 도 1에서는 발광층(5), 도 2 및 도 3에서는 정공 수송층(4), 도 4에서는 전하 수송능을 갖는 발광층(7))으로의 전하의 주입성을 향상시키기 위해서, 그 이온화 포텐셜은 5.2eV 이하인 것이 바람직하고, 5.1eV 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 버퍼층(3)의 층수에 대하여도 특별히 제한은 없지만, 1층 또는 2층인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1층이다.
- <230> 또, 버퍼층(3)을 구성하는 재료는, 상기 재료 이외에, 또한 바인더 수지 등, 다른 전하 주입성을 갖지 않는 재료도 필요에 따라 사용할 수 있다.
- <231> 전자 수송층(6)은, 목적에 따라 기능(전자 수송능)이 부여된 상기 전하 수송성 폴리에스테르 단독으로 형성되어 있어도 좋지만, 전기적 특성을 더욱 개선하려는 등의 목적으로, 전자 이동도를 조절하기 위해서, 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전자 수송 재료를 1중량% 내지 50중량%의 범위로 혼합 분산하여 형성되어 있어도 좋다.
- <232> 이와 같은 전자 수송 재료로서는, 적합하게는 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 페닐퀴녹살린 유도체, 니트로 치환 플루오레논 유도체, 디페노퀸온 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 플루오레닐리텐메탄 유도체 등을 들 수 있다. 적합한 구체예로서, 하기 화합물(VII-1)~(VII-3)을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 사용하지 않고 전자 수송층(6)을 형성하는 경우, 전자 수송층(6)은 이들 전자 수송성 재료를 사용하여 형성된다.



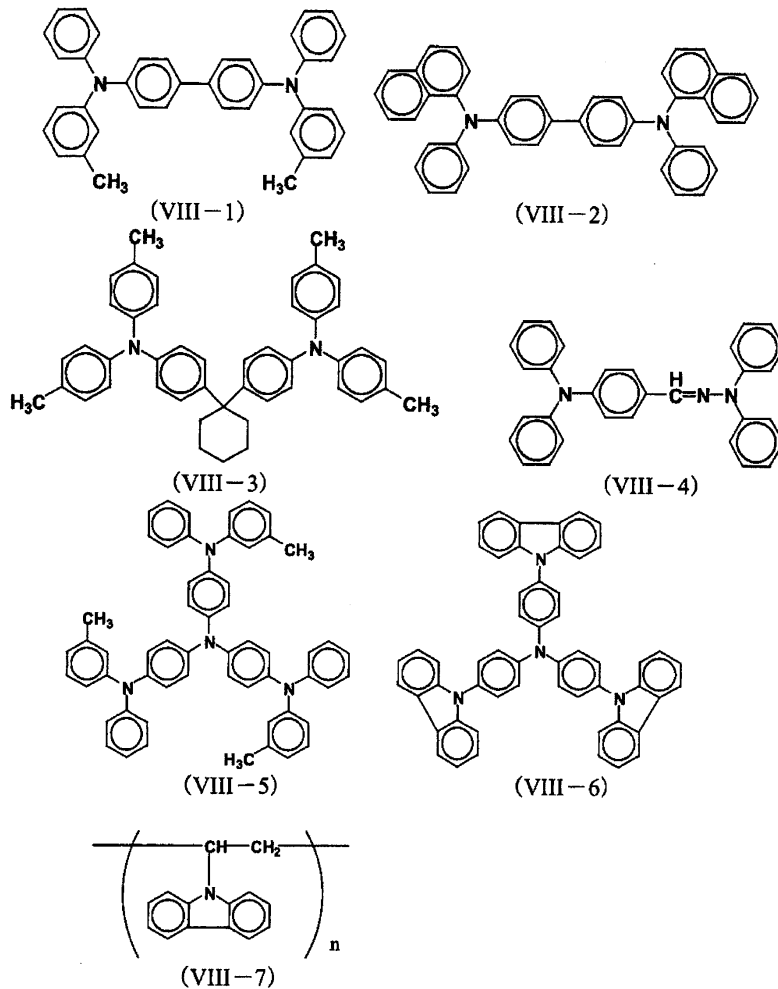
<233>

<234>

정공 수송층(4)은, 목적에 따라 기능(정공 수송능)이 부여된 전하 수송성 폴리에스테르 단독으로 형성되어 있어도 좋지만, 정공 이동도를 조절하기 위해서 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 정공 수송 재료를 1중량% 내지 50 중량%의 범위로 혼합 분산하여 형성되어 있어도 좋다.

<235>

이 정공 수송 재료로서는, 테트라페닐렌디아민 유도체, 트리페닐아민 유도체, 카르바졸 유도체, 스티벤 유도체, 아릴히드라존 유도체, 포르피린계 화합물 등, 특히 적합한 구체예로서 하기 화합물(VIII-1)~(VIII-7)을 들 수 있지만, 전하 수송성 폴리에스테르와의 상용성이 좋으므로, 테트라페닐렌디아민 유도체가 바람직하다. 또한, 다른 범용의 수지 등과 혼합하여 사용해도 좋다. 또, 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 사용하지 않고 정공 수송층(4)을 형성하는 경우에는, 정공 수송층(4)은 이들 정공 수송성 재료를 사용하여 형성된다. 또, 화합물(VII-7)에서, n(정수값)은 10~100000의 범위 내임이 바람직하고, 1000~50000의 범위 내임이 보다 바람직하다.



<236>

<237>

발광층(5)은, 타종에 비해, 고체 상태에서 높은 형광 양자 수율을 나타내는 화합물이 발광 재료로서 사용된다.

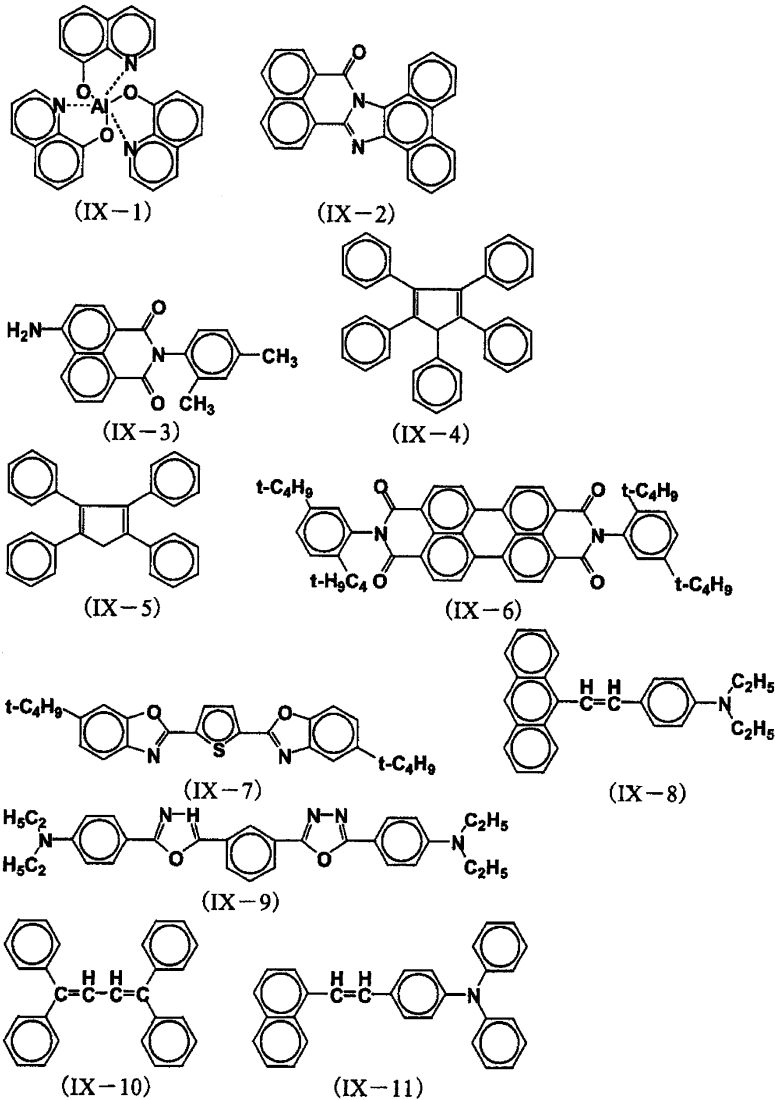
발광 재료가 유기 저분자의 경우, 진공 증착법 혹은 저분자와 결합 수지를 함유하는 용액 또는 분산액을 도포·건조함으로써 양호한 박막 형성이 가능한 것이 조건이다. 또한, 고분자의 경우, 그 자신을 함유하는 용액 또는 분산액을 도포·건조함으로써 양호한 박막 형성이 가능한 것이 조건이다.

<238>

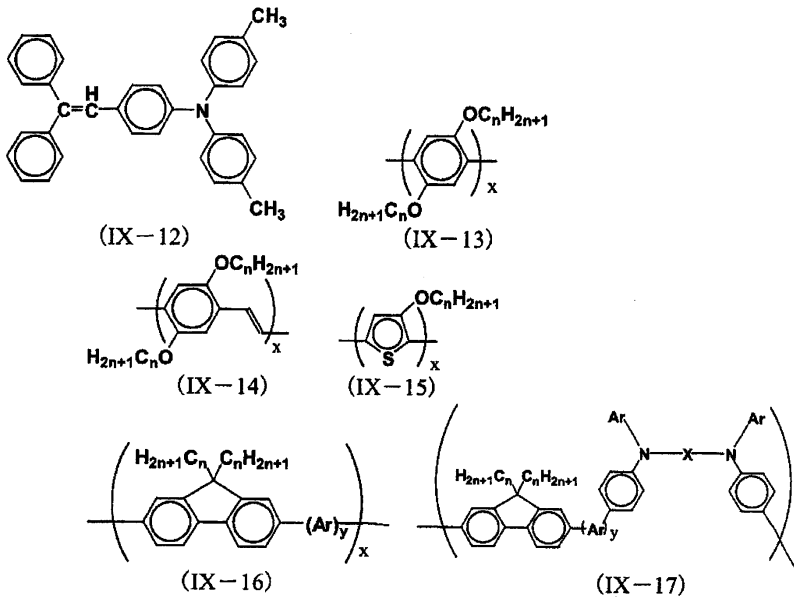
적합하게는, 유기 저분자의 경우, 킬레이트형 유기 금속 착체, 다핵 또는 축합 방향환 화합물, 페릴렌 유도체, 쿠마린 유도체, 스티릴아릴렌 유도체, 실롤 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사티아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있고, 고분자의 경우, 폴리파라페닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리아세틸렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등을 들 수 있다. 적합한 구체예로서, 하기의 화합물(IX-1)~(IX-17)이 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<239>

또, 하기 구조식(IX-13)~(IX-17) 중, Ar, X는 일반식(II-1) 및 (II-2) 중에 표시되는 Ar, X와 동일한 구조를 갖는 1가기 혹은 2가기를 의미하고, n 및 x는 1이상의 정수를, y는 0 또는 1을 나타낸다.



<240>



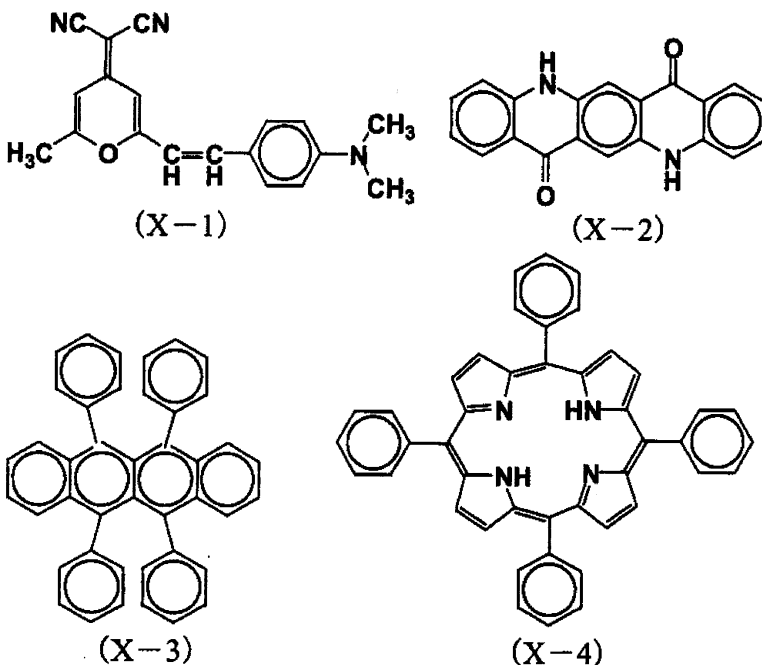
<241>

<242>

또한, 유기 전계 발광 소자의 내구성 향상 혹은 발광 효율의 향상을 목적으로 해서, 상기의 발광 재료 중에 게스트 재료로서 발광 재료와 다른 색소 화합물을 도핑해도 좋다. 진공 증착에 의해 발광층을 형성하는 경우, 공 증착에 의해 도핑을 행하고, 용액 또는 분산액을 도포·건조함으로써 발광층을 형성하는 경우, 용액 또는 분산액 중에 혼합함으로써 도핑을 행한다. 발광층 중에서의 색소 화합물의 도핑 비율로서는 0.001중량%~40중량% 정도, 바람직하게는 0.01중량%~10중량% 정도이다.

<243>

이 도핑에 사용되는 색소 화합물로서는, 발광 재료와의 상용성이 좋고, 또한 발광층의 양호한 박막 형성을 방해하지 않는 유기 화합물이 사용되고, 적합하게는 DCM 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 루브렌 유도체, 포르피린계 화합물 등을 들 수 있다. 적합한 구체예로서, 하기의 화합물(X-1)~(X-4)이 사용되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.



<244>

<245>

또한, 발광층(5)은, 상기 발광성 재료 단독으로 형성되어 있어도 좋지만, 전기 특성 및 발광 특성을 더욱 개선하려는 등의 목적으로, 상기 발광 재료에 상기 전하 수송성 폴리에스테르를 1중량% 내지 50중량%의 범위로 혼합 분산하여 형성, 혹은 상기 발광성 고분자 중에 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송 재료를 1중량% 내지 50중량%의 범위로 혼합 분산하여 형성시켜도 좋다.

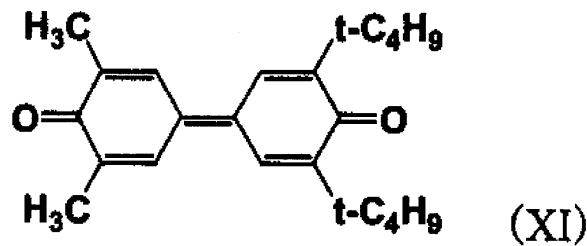
<246>

또한, 상기 전하 수송성 고분자가 발광 특성도 겸비한 것인 경우, 발광 재료로서 사용해도 좋고, 그 경우, 전기

특성 및 발광 특성을 더욱 개선하려는 등의 목적으로, 상기 발광 재료에 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송 재료를 1중량% 내지 50중량%의 범위로 혼합 분산하여 형성시켜도 좋다.

<247> 전하 수송능을 갖는 발광층(7)은, 예를 들면, 목적에 따라 기능(정공 수송능, 혹은 전자 수송능)이 부여된 상기 전하 수송성 폴리에스테르 중에, 발광 재료로서 상기 발광 재료(IX-1)~(IX-17)를 50중량% 이하로 분산시킨 재료를 함유하는 것인 것이 바람직하다. 이 경우, 유기 전계 발광 소자에 주입되는 정공과 전자의 밸런스를 조절하기 위해서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 이외의 전하 수송 재료를 10중량%~50중량% 분산시켜도 좋다.

<248> 이 전하 수송 재료로서는, 전자 이동도를 조절하는 경우, 전자 수송 재료로서 적합하게는 옥사디아졸 유도체, 니트로 치환 플루오렌은 유도체, 디페노퀴논 유도체, 티오피란디옥사이드 유도체, 플루오레닐리덴메탄 유도체 등을 들 수 있다. 적합한 구체예로서, 상기 화합물(VII-1)~(VII-3)을 들 수 있다. 또한, 상기 전하 수송성 폴리에스테르와 강한 전자 상호 작용을 나타내지 않는 유기 화합물이 사용됨이 바람직하고, 보다 바람직하게는 하기 화합물(XI)이 사용되지만, 이에 한정되는 것은 아니다.



<249> 마찬가지로, 정공 이동도를 조절하는 경우, 정공 수송 재료로서 적합하게는 테트라페닐렌디아민 유도체, 트리페닐아민 유도체, 카르바졸 유도체, 스틸벤 유도체, 아릴히드라존 유도체, 포르피린계 화합물 등, 특히 적합한 구체예로서 상기 화합물(VIII-1)~(VIII-7)을 들 수 있지만, 전하 수송성 폴리에스테르와의 상용성이 좋으므로, 테트라페닐렌디아민 유도체가 바람직하다.

<251> 배면 전극(8)에는, 진공 증착이 가능하고, 전자 주입을 행하기 위해서 일함수가 작은 금속 원소가 사용되지만, 특히 바람직하게는 마그네슘, 알루미늄, 은, 인듐 및 이들의 합금, 혹은 불화리튬이나 산화리튬 등의 금속 할로겐 화합물이나 금속 산화물을 들 수 있다.

<252> 또한, 배면 전극(7) 위에는, 소자의 수분이나 산소에 의한 열화를 막기 위해서 보호층을 더 마련해도 좋다. 구체적인 보호층의 재료로서는, In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al 등의 금속, MgO, SiO₂, TiO₂ 등의 금속 산화물, 폴리에틸렌 수지, 폴리우레아 수지, 폴리이미드 수지 등의 수지를 들 수 있다. 보호층의 형성에는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 플라즈마 중합법, CVD법, 코팅법 등을 적용할 수 있다.

<253> 이들 도 1~도 4에 나타나는 유기 전계 발광 소자의 제작은, 이하의 순서로 행해진다. 우선, 투명 절연체 기판(1) 위에 미리 형성된 투명 전극(2) 위에, 버퍼층(3)을, 용매 중에 용해 혹은 분산시켜 얻어진 도포액을 사용하여 투명 전극(2) 위에 스핀 코팅법, 딥핑법 등을 이용하여 성막하고, 필요에 따라 가열 등에 의해 경화시켜 형성할 수 있다. 다음으로, 각 유기 전계 발광 소자의 층 구성에 따라, 버퍼층(3) 위에, 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6), 및 전하 수송능을 갖는 발광층(7)을 형성한다. 또한, 이들 층 위에, 각 유기 전계 발광 소자의 층 구성에 따라, 각 층을 더 순차 적층한다.

<254> 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 전하 수송능을 갖는 발광층(7)은, 상술한 바와 같이 이들 각 층을 구성하는 재료를 사용하여 진공 증착법에 의해 형성한다. 혹은, 이들 각 층을 구성하는 재료를 유기 용매 중에 용해 혹은 분산시켜 얻어진 도포액을 사용하여 스핀 코팅법, 딥핑법 등을 이용하여 성막함으로써 형성된다.

<255> 또한, 전하 수송 재료, 발광 재료로서 고분자를 사용할 경우, 각 층 형성은 도포액을 사용한 제막법에 의해 행함이 바람직하지만, 잉크젯법을 이용하여 제막에 의해 행해도 좋다.

<256> 또한, 형성되는 버퍼층의 막두께는 1nm 이상 200nm 이하이며, 특히 10~150nm의 범위임이 바람직하다.

<257> 또한, 정공 수송층(4), 발광층(5) 및 전자 수송층(6)의 막두께는, 각각 20nm 이상 100nm 이하이며, 특히 30~80nm의 범위임이 바람직하다. 또한, 전하 수송능을 갖는 발광층(7)의 막두께는 20nm 이상 200nm 이하이며, 30~200nm 정도가 바람직하다.

<258> 상기 각 재료(상기 전하 수송성 폴리에스테르, 발광 재료 등)의 분산 상태는 분자 분산 상태라도 입자 분산 상

태라도 상관없다. 도포액을 사용한 성막법의 경우, 분자 분산 상태로 하기 위해서는, 분산 용매는 상기 각 재료의 공통 용매를 사용할 필요가 있으며, 입자 분산 상태로 하기 위해서 분산 용매는 상기 각 재료의 분산성 및 용해성을 고려하여 선택할 필요가 있다. 입자상으로 분산하기 위해서는, 볼 밀, 샌드 밀, 페이트 셰이커, 애틀라이터, 호모지나이저, 초음파법 등을 이용할 수 있다.

<259> 그리고, 마지막으로, 발광층(5), 전자 수송층(6) 또는 전하 수송층을 갖는 발광층(7) 위에 배면 전극(8)을 진공 증착법에 의해 형성함으로써 도 1~4에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

<260> -표시 장치-

<261> 본 실시 형태의 표시 장치는, 상기 본 실시 형태의 유기 전계 발광 소자와, 유기 전계 발광 소자를 구동하기 위한 구동 수단을 갖는다.

<262> 표시 장치로서 구체적으로는 예를 들면, 도 1~4에 나타내는 바와 같이, 유기 전계 발광 소자의 한 쌍의 전극(투명 전극(2), 배면 전극(8))에 연결되어, 당해 한 쌍의 전극 사이에 직류 전압을 인가하기 위한 전압 인가 장치(9)를 구동 수단으로서 구비한 것을 들 수 있다.

<263> 전압 인가 장치(9)를 사용한 유기 전계 발광 소자의 구동 방법으로서, 예를 들면, 한 쌍의 전극 사이에, 4~20V이고, 전류 밀도 $1\sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 직류 전압을 인가함으로써 유기 전계 발광 소자를 발광시킬 수 있다.

<264> 또한, 본 실시 형태의 유기 전계 발광 소자는 최소 단위(1화소 단위)의 구성에 대하여 설명했지만, 예를 들면, 당해 1화소 단위(유기 전계 발광 소자)를 매트릭스상으로 배치한 표시 장치에 적용된다. 물론, 전극쌍을 매트릭스상으로 배치해도 좋다.

<265> 또한, 표시 장치의 구동 방식으로서, 종래 공지의 기술, 예를 들면 복수의 행전극 및 열전극을 배치하고, 행전극을 주사 구동하면서 각 행전극에 대응하는 화상 정보에 따라 열전극을 일괄하여 구동시키는 단순 매트릭스 구동이나, 각 화소마다 배치된 화소 전극에 의한 액티브 매트릭스 구동 등을 이용할 수 있다.

실시예

<266> 이하, 본 발명을, 실시예를 들어 더 구체적으로 설명한다. 단, 이들 각 실시예는 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

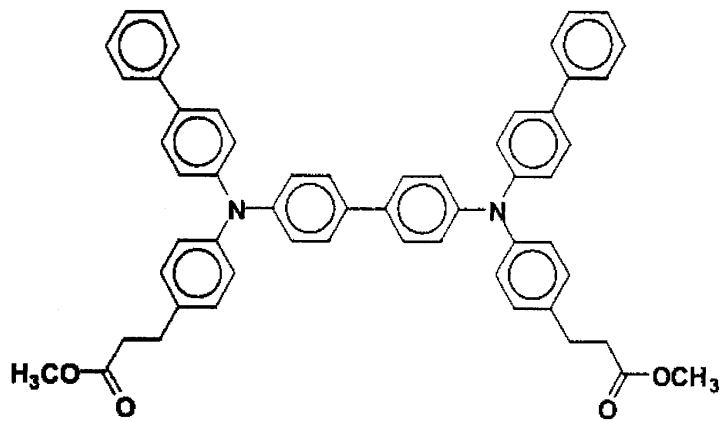
<267> -전하 수송성 폴리에스테르의 합성-

<268> (합성례 1)

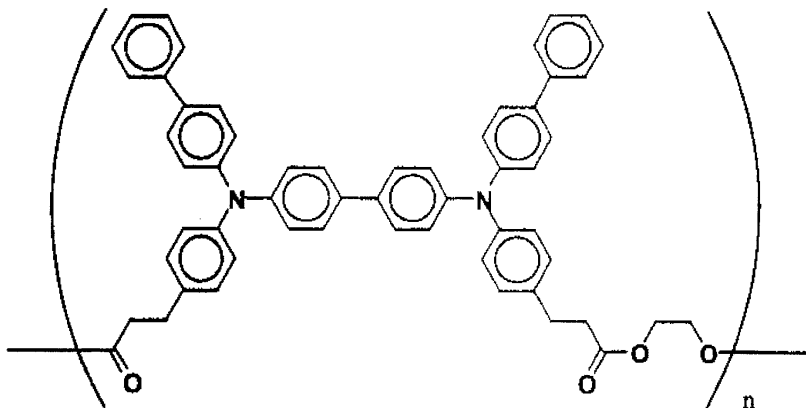
<269> 하기 화합물(XIV-1) 2.0g, 에틸렌글리콜 8.0g 및 테트라부톡시티탄 0.1g을 50ml의 플라스크에 넣고, 질소 기류 하, 190℃에서 5시간 가열 교반했다.

<270> 화합물(XIV-1)이 소비되었음을 확인한 후, 0.25mmHg로 감압하여 에틸렌글리콜을 증류 제거하면서 200℃로 가열하여, 5시간 반응을 계속했다. 그 후, 실온(예를 들면 25℃)까지 냉각하고, 테트라히드로푸란(THF) 50ml에 용해하여 불용물을 0.2μm의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하고, 그 여과액을 메탄올 500ml를 교반하고 있는 중에 적하하는 재침전을 행함으로써 폴리머를 석출시켰다. 얻어진 폴리머를 여과하고, 메탄올로 세정한 후 건조시켜, 1.9g의 정공 수송성 폴리에스테르(XIV-2)를 얻었다.

<271> 정공 수송성 폴리에스테르(XIV-2)의 분자량 분포를 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한 바, 중량 평균 분자량 $M_w=7.24\times 10^4$ (스티렌 환산)이며, 중량 평균 분자량 M_w 와 수평균 분자량 M_n 의 비(M_w/M_n)=1.87이었다.



(XIV-1)



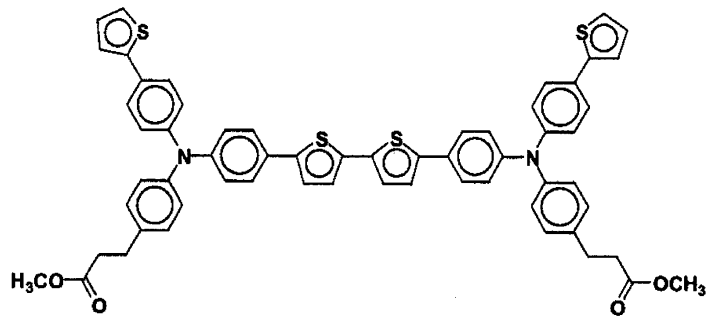
(XIV-2)

(합성례 2)

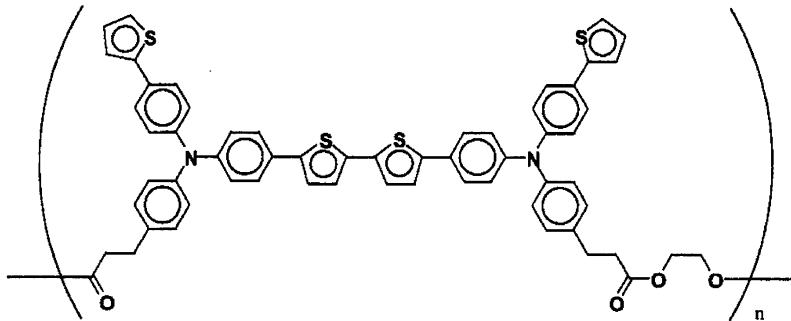
하기 화합물(XV-1) 2.0g, 에틸렌글리콜 8.0g 및 테트라부톡시티탄 0.1g을 50ml의 플라스크에 넣고, 질소 기류하, 190℃에서 5시간 가열 교반했다.

화합물(XV-1)이 소비되었음을 확인한 후, 0.25mmHg로 감압하여 에틸렌글리콜을 증류 제거하면서 200℃로 가열하여, 5시간 반응을 계속했다. 그 후, 실온(예를 들면 25℃)까지 냉각하고, THF 50ml에 용해하여 불용물을 0.2μm의 PTFE 필터로 여과하고, 그 여과액을 메탄올 500ml를 교반하고 있는 중에 적하하는 재침전을 행함으로써 폴리머를 석출시켰다. 얻어진 폴리머를 여과하고, 메탄올로 세정한 후 건조시켜, 1.9g의 전자 수송성 폴리에스테르(XV-2)를 얻었다.

전자 수송성 폴리에스테르(XV-2)의 분자량 분포를 GPC로 측정한 바, $M_w=1.08 \times 10^5$ (스티렌 환산)이며, $M_w/M_n=2.31$ 이었다.



(XV-1)



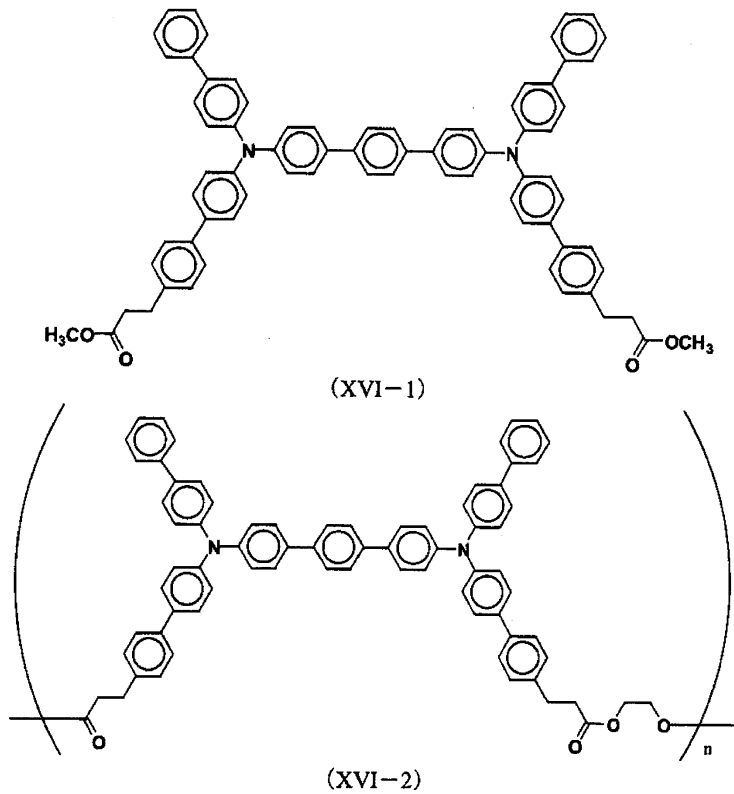
(XV-2)

(합성례 3)

하기 화합물(XVI-1) 2.0g, 에틸렌글리콜 8.0g 및 테트라부톡시티탄 0.1g을 50ml의 플라스크에 넣고, 질소 기류 하, 190℃에서 5시간 가열 교반했다.

화합물(XVI-1)이 소비되었음을 확인한 후, 0.25mmHg로 감압하여 에틸렌글리콜을 증류 제거하면서 200℃로 가열 하여, 5시간 반응을 계속했다. 그 후, 실온(예를 들면 25℃)까지 냉각하고, THF 50ml에 용해하여 불용물을 0.2 μm 의 PTFE 필터로 여과하고, 그 여과액을 메탄올 500ml를 교반하고 있는 중에 적하하는 재침전을 행함으로써 폴리머를 석출시켰다. 얻어진 폴리머를 여과하고, 메탄올로 세정한 후 건조시켜, 1.8g의 정공 수송성 폴리에스테르(XVI-2)를 얻었다.

정공 수송성 폴리에스테르(XVI-2)의 분자량 분포를 GPC로 측정한 바, $M_w=1.13 \times 10^5$ (스티렌 환산)이며, $M_w/M_n=2.26$ 이었다.

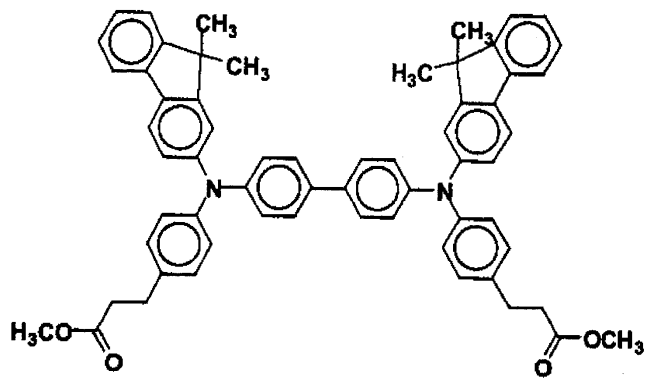


(합성례 4)

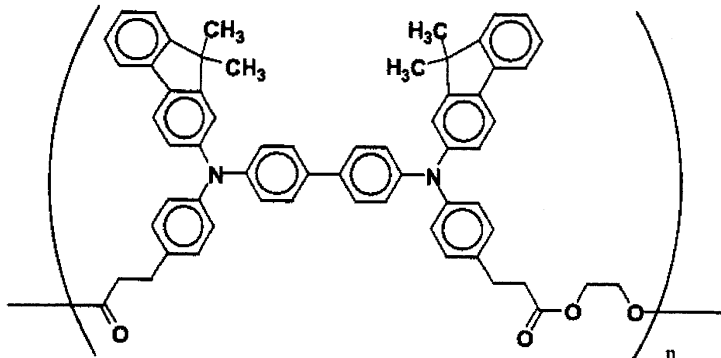
하기 화합물(XVII-1) 2.0g, 에틸렌글리콜 8.0g 및 테트라부톡시티탄 0.1g을 50ml의 플라스크에 넣고, 질소 기류 하, 190℃에서 5시간 가열 교반했다.

화합물(XVII-1)이 소비되었음을 확인한 후, 0.25mmHg로 감압하여 에틸렌글리콜을 증류 제거하면서 200℃로 가열하여, 5시간 반응을 계속했다. 그 후, 실온(예를 들면 25℃)까지 냉각하고, THF 50ml에 용해하여 불용물을 0.2 μm의 PTFE 필터로 여과하고, 그 여과액을 메탄올 500ml를 교반하고 있는 중에 적하하는 재침전을 행함으로써 폴리머를 석출시켰다. 얻어진 폴리머를 여과하고, 메탄올로 세정한 후 건조시켜, 1.8g의 정공 수송성 폴리에스테르(XVII-2)를 얻었다.

정공 수송성 폴리에스테르(XVII-2)의 분자량 분포를 GPC로 측정한 바, $M_w=1.05 \times 10^5$ (스티렌 환산)이며, $M_w/M_n=2.1$ 이었다.



(XVII-1)



(XVII-2)

<287>

<288>

(합성례 5)

<289>

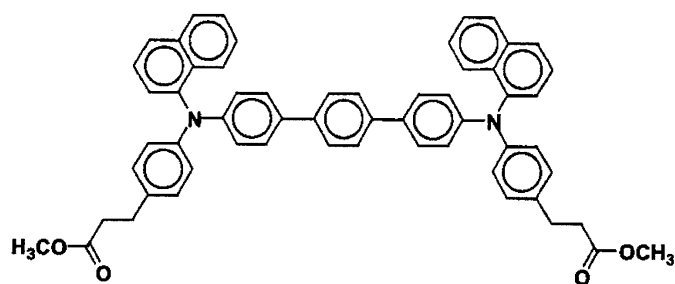
하기 화합물(XVII-1) 2.0g, 에틸렌글리콜 8.0g 및 테트라부톡시티탄 0.1g을 50ml의 플라스크에 넣고, 질소 기류 하, 190℃에서 5시간 가열 교반했다.

<290>

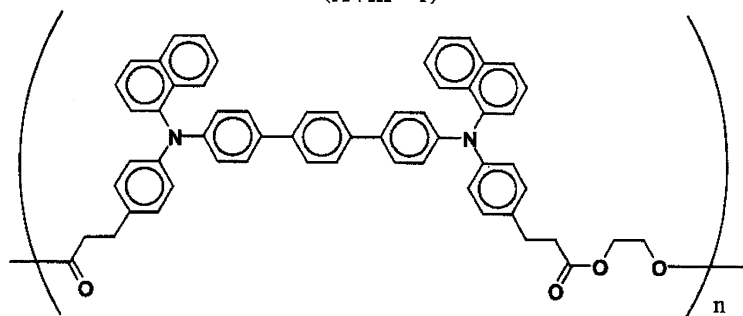
화합물(XVII-1)이 소비되었음을 확인한 후, 0.25mmHg로 감압하여 에틸렌글리콜을 증류 제거하면서 200℃로 가열하여, 5시간 반응을 계속했다. 그 후, 실온(예를 들면 25℃)까지 냉각하고, THF 50ml에 용해하여 불용물을 0.2 μm의 PTFE 필터로 여과하고, 그 여과액을 메탄올 500ml를 교반하고 있는 중에 적하하는 채침전을 행함으로써 폴리머를 석출시켰다. 얻어진 폴리머를 여과하고, 메탄올로 세정한 후 건조시켜, 1.8g의 정공 수송성 폴리에스테르(XVII-2)를 얻었다.

<291>

정공 수송성 폴리에스테르(XVII-2)의 분자량 분포를 GPC로 측정한 바, $M_w=1.13 \times 10^5$ (스티렌 환산)이며, $M_w/M_n=2.26$ 이었다.



(XVIII-1)



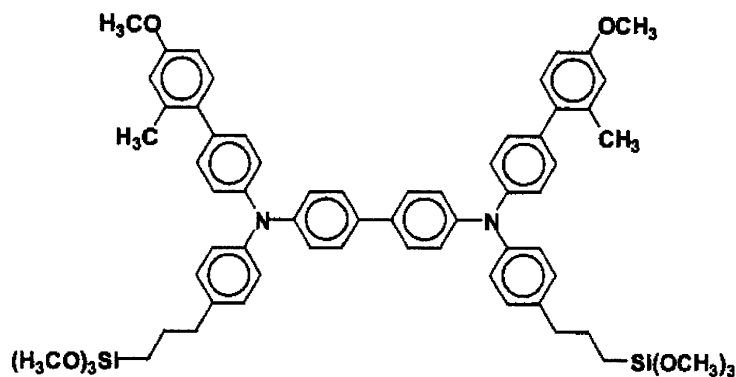
(XVIII-2)

-유기 전계 발광 소자의 제작-

다음으로, 상기와 같이 합성한 전하 수용성 폴리에스테르를 사용하여, 이하와 같이 하여 유기 전계 발광 소자를 제작했다.

(실시예 1)

버퍼층 형성용의 용액으로서 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료 [하기 구조식(XIX), 이온화 포텐셜=5.0eV] 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 용액을 제조했다.

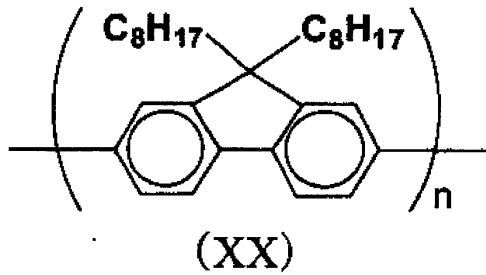


(XIX)

또한, 투명 전극 부착 기판으로서, 2mm 폭의 단책형(短冊型) ITO 전극을 에칭에 의해 형성한 기판(이하, 「ITO 전극 부착 유리 기판」으로 약기)을 준비했다.

다음으로, 상기 용액을 사용하여, 세정후 건조시킨 ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 측의 면 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성했다.

다음으로, 발광 재료로서 발광성 고분자 [하기 화합물(XX), 폴리플루오렌계, $M_w \approx 10^5$] 를 5중량%, 및 전기 특성 및 발광 특성을 더욱 개선하려는 등의 목적으로 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물 (XIV-2) ($M_w = 7.24 \times 10^4$)] 를 1중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1 \mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 발광층을 형성했다.



<301>

<302>

형성된 발광층을 충분히 건조시킨 후, 전자 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XV-2)($M_w=1.08 \times 10^5$)] 를 5중량% 용해시킨 디클로로에탄 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 PTFE 필터로 여과한 후에, 이 용액을 발광층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여, 막두께 30nm의 전자 수송층을 형성했다.

<303>

마지막으로 Mg-Ag 합금을 공증착에 의해 증착하여, 2mm 폭, 150nm 두께의 배면 전극을 ITO 전극과 교차하도록 형성했다. 형성된 유기 EL 소자의 유효 면적은 0.04cm^2 이었다.

<304>

(실시예 2)

<305>

실시예 1과 같이 세정한 ITO 전극 부착 유리 기판 위에, 상기 구조식(XIX) [이온화 포텐셜=5.0eV] 으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료에 의해 버퍼층을 형성한 후, 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)($M_w=7.24 \times 10^4$)] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 정공 수송층을 형성했다.

<306>

충분히 건조시킨 후, 발광 재료로서 발광성 고분자 [상기 화합물(XX), 폴리플루오렌계, $M_w \approx 10^5$] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 PTFE 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 정공 수송층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 50nm의 발광층을 형성했다.

<307>

또한 전자 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XV-2)($M_w=1.08 \times 10^5$)] 를 5중량% 용해시킨 디클로로에탄 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 PTFE 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 발광층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여, 막두께 30nm의 전자 수송층을 형성했다.

<308>

마지막으로 Mg-Ag 합금을 공증착에 의해 증착하여, 2mm 폭, 150nm 두께의 배면 전극을 ITO 전극과 교차하도록 형성했다. 형성된 유기 EL 소자의 유효 면적은 0.04cm^2 이었다.

<309>

(실시예 3)

<310>

실시예 1과 같이 세정한 ITO 전극 부착 유리 기판 위에, 상기 구조식(XIX) [이온화 포텐셜=5.0eV] 으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료에 의해 버퍼층을 형성한 후, 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)($M_w=7.24 \times 10^4$)] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 정공 수송층을 형성했다.

<311>

충분히 건조시킨 후, 발광 재료로서 발광성 고분자 [상기 화합물(XX), 폴리플루오렌계, $M_w \approx 10^5$] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 PTFE 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 정공 수송층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 50nm의 발광층을 형성했다.

<312>

마지막으로 Mg-Ag 합금을 공증착에 의해 증착하여, 2mm 폭, 150nm 두께의 배면 전극을 ITO 전극과 교차하도록 형성했다. 형성된 유기 EL 소자의 유효 면적은 0.04cm^2 이었다.

<313>

(실시예 4)

<314>

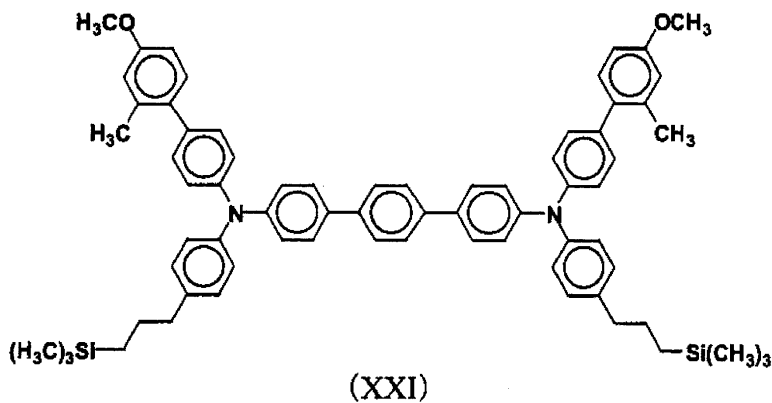
실시예 1과 같이 세정한 ITO 전극 부착 유리 기판 위에, 상기 구조식(XIX) [이온화 포텐셜=5.0eV] 으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료에 의해 버퍼층을 형성한 후, 정공 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)($M_w=7.24 \times 10^4$)] : 0.5중량부와 발광 재료로서 발광성 고분자 [화합물(XX), 폴리플루오

렌계, $M_w \approx 10^5$] : 0.1중량부를 혼합하고, 이들의 혼합물을 10중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 0.1 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과함으로써 발광층 형성용의 용액을 준비했다.

<315> 이 용액을 사용하여, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 50nm의 전하 수송능을 갖는 발광층을 형성하고, 마지막으로 Mg-Ag 합금을 공증착에 의해 증착하여, 2mm 폭, 150nm 두께의 배면 전극을 ITO 전극과 교차하도록 형성했다. 형성된 유기 EL 소자의 유효 면적은 0.04cm²이었다.

<316> (실시예 5)

<317> 버퍼층 형성용의 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 하기 구조식(XXI) [이온화 포텐셜=5.4eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 1과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.



<318>

<319> (실시예 6)

<320> 버퍼층 형성용의 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 상기 구조식(XXI) [이온화 포텐셜=5.4eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 2와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<321> (실시예 7)

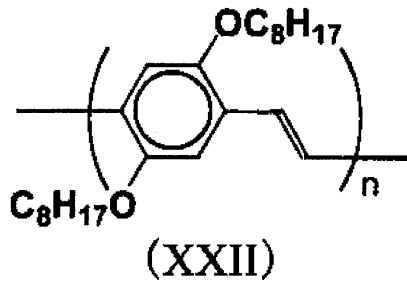
<322> 버퍼층 형성용의 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 상기 구조식(XXI) [이온화 포텐셜=5.4eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<323> (실시예 8)

<324> 버퍼층 형성용의 가수분해성기를 함유하는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 상기 구조식(XXI) [이온화 포텐셜=5.4eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 4와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<325> (실시예 9)

<326> 발광 재료로서 발광성 고분자 [하기 화합물(XXII), 폴리파라페닐렌비닐렌(PPV)계, $M_w \approx 10^5$] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 0.1 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 발광층을 형성한 이외는, 실시예 1과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.



<327>

<328> (실시예 10)

<329> 발광 재료로서 발광성 고분자 [화합물(XXII), PPV계, $M_w \approx 10^5$] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 정공 수송층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 발광층을 형성한 이외는, 실시예 2와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<330> (실시예 11)

<331> 발광 재료로서 발광성 고분자 [화합물(XXII), PPV계, $M_w \approx 10^5$] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 정공 수송층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 발광층을 형성한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<332> (실시예 12)

<333> 정공 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)($M_w = 7.24 \times 10^4$)] : 0.5중량부와 발광 재료로서 발광성 고분자(XXII), PPV계, $M_w \approx 10^5$] : 0.1중량부를 혼합하고, 이들의 혼합물을 10중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과함으로써 발광층 형성용의 용액을 제조했다.

<334> 이 용액을 사용하여, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 50nm의 전하 수송능을 갖는 발광층을 형성한 이외는, 실시예 4와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<335> (실시예 13)

<336> 버퍼층 형성용의 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 상기 구조식(XXI) [이온화 포텐셜=5.4eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120°C 에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<337> (실시예 14)

<338> 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XVI-2)($M_w = 1.13 \times 10^5$)] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 정공 수송층을 형성한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<339> (실시예 15)

<340> 실시예 1과 같이 세정한 ITO 전극 부착 유리 기판 위에, 상기 구조식(XIX) [이온화 포텐셜=5.0eV] 으로 표시되는 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료에 의해 버퍼층을 형성한 후, 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)($M_w = 7.24 \times 10^4$)] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 정공 수송층을 형성했다.

<341> 충분히 건조시킨 후, 발광 재료로서, 승화 정제한 Alq_3 (화합물(IX-1))을 텅스텐 보드에 놓고, 진공 증착법에 의해 증착하여, 정공 수송층 위에 막두께 50nm의 발광층을 형성했다. 이 때의 진공도는 10^{-5}Torr , 보드 온도는 300°C 이었다.

<342> 마지막으로 Mg-Ag 합금을 공증착에 의해 증착하여, 2mm 폭, 150nm 두께의 배면 전극을 ITO 전극과 교차하도록 형성했다. 형성된 유기 EL 소자의 유효 면적은 0.04cm^2 이었다.

<343> (실시예 16)

<344> 버퍼층 형성용의 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 상기 구조식(XXI) [이온화 포텐셜=5.4eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 14와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<345> (실시예 17)

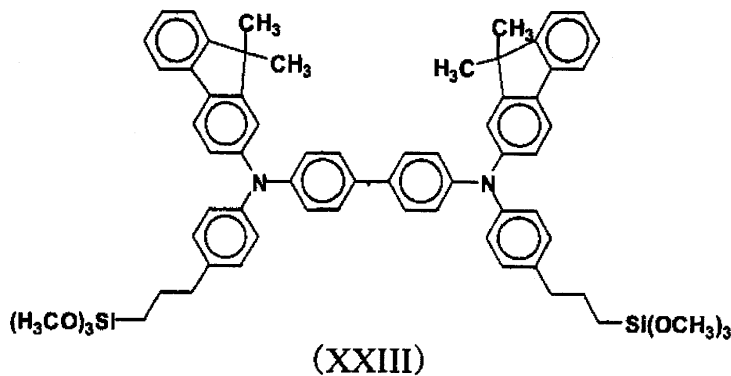
<346> 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XVII-2)($M_w=1.05 \times 10^5$)] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 정공 수송층을 형성한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<347> (실시예 18)

<348> 정공 수송성 재료로서 상기 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XVIII-2)($M_w=1.13 \times 10^5$)] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 $0.1\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터로 여과하여 얻어진 용액을, 버퍼층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하여 막두께 30nm의 정공 수송층을 형성한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<349> (실시예 19)

<350> 버퍼층 형성용의 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료로서 하기 구조식(XXIII) [이온화 포텐셜=5.1eV] 으로 표시되는 재료를 사용하고, 전하 수송 재료 500mg과 염산(1N) 2mg을 부탄올 1ml에 용해하여 제조한 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 1시간 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 1과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.



<351> (비교예 1)

<353> ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 측의 면 위에, 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여 버퍼층을 형성하지 않고, 직접 발광층으로의 형성을 행한 이외는, 실시예 1과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<354> (비교예 2)

<355> ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 측의 면 위에, 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여 버퍼층을 형성하지 않고, 직접 정공 수송층으로의 형성을 행한 이외는, 실시예 2와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

<356> (비교예 3)

<357> ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 측의 면 위에, 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여 버퍼층을 형성하지 않고, 직접 정공 수송층으로의 형성을 행한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 유기 EL 소자를

제작했다.

(비교예 4)

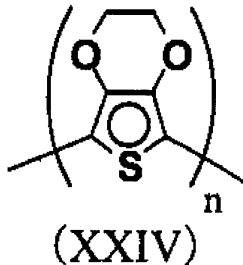
ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 층의 면 위에, 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여 버퍼층을 형성하지 않고, 직접 발광층으로의 형성을 행한 이외는, 실시예 4와 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

(비교예 5)

ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 층의 면 위에, 치환 규소기를 갖는 전하 주입 재료를 사용하여 버퍼층을 형성하지 않고, 직접 정공 수송층으로의 형성을 행한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

(비교예 6)

버퍼층 형성용의 전하 주입 재료로서, 바이트론(Baytron)P(PEDOT·PSS, 바이에르 주식회사제 : 폴리에틸렌디옥사이드티오펜 [하기 화합물(XXIV), 이온화 포텐셜=5.1~5.2eV] 과 폴리스티렌설포산을 함유하는 혼합수 분산액)를 사용하고, 이 용액을, 세정후 건조시킨 ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 층의 면 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 200℃에서 10분 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.



(비교예 7)

버퍼층 형성용의 전하 주입 재료로서, 바이트론(Baytron)P(PEDOT·PSS, 바이에르 주식회사제 : 폴리에틸렌디옥사이드티오펜 [상기 화합물(XXIV), 이온화 포텐셜=5.1~5.2eV] 과 폴리스티렌설포산을 함유하는 혼합수 분산액)를 사용하고, 이 용액을, 세정후 건조시킨 ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 층의 면 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포하여, 200℃에서 10분 가열하여 경화함으로써 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

(비교예 8)

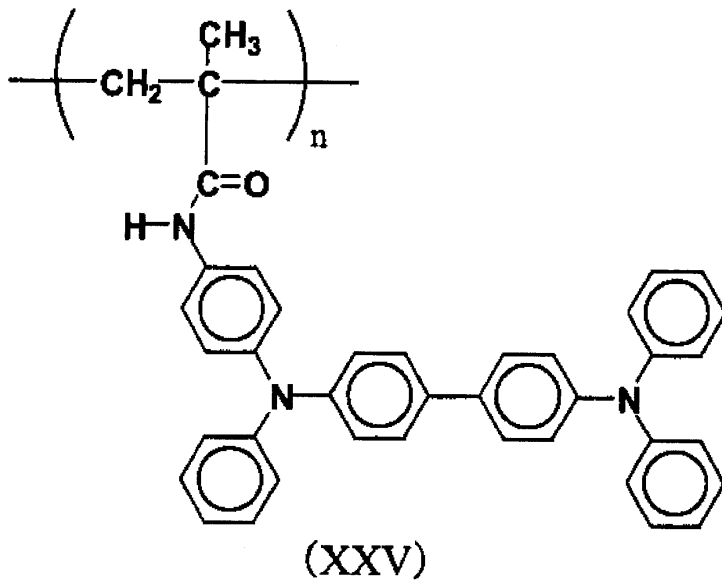
버퍼층 형성용의 전하 주입 재료로서, 저분자계 주입 재료 : 스타버스트계 [상기 화합물(VIII-5), MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민), 이온화 포텐셜=5.1eV] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 0.1μm의 PTFE 필터로 여과함으로써 제조한 용액을 사용하고, 이 용액을, 세정후 건조시킨 ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 층의 면 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포하고 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

(비교예 9)

버퍼층 형성용의 전하 주입 재료로서, 저분자계 주입 재료 : 스타버스트계 [상기 화합물(VIII-5), MTDATA, 이온화 포텐셜=5.1eV] 를 5중량% 용해시킨 클로로벤젠 용액을 구멍 크기 0.1μm의 PTFE 필터로 여과함으로써 제조한 용액을 사용하고, 이 용액을, 세정후 건조시킨 ITO 전극 부착 유리 기판의 ITO 전극이 마련된 층의 면 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포하고 충분히 건조시킨 후, 막두께 10nm의 버퍼층을 형성한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

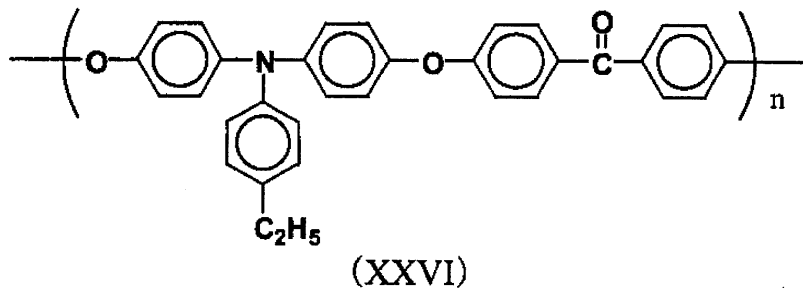
(비교예 10)

정공 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)] 대신에, 비닐 골격을 갖는 전하 수송성 고분자 [하기 화합물(XXV), $M_w=5.46 \times 10^4$ (스티렌 환산)] 를 사용한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 소자를 제작했다.



(비교예 11)

정공 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)] 대신에, 폴리카르보네이트 골격을 갖는 전하 수송성 고분자 [하기 화합물(XXVI), $M_w=7.83 \times 10^4$ (스티렌 환산)] 를 사용한 이외는, 실시예 3과 같이 하여 소자를 제작했다.



(비교예 12)

정공 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)] 대신에, 비닐 골격을 갖는 전하 수송성 고분자 [상기 화합물(XXV), $M_w=5.46 \times 10^4$ (스티렌 환산)] 를 사용한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 소자를 제작했다.

(비교예 13)

정공 수송성 재료로서 전하 수송성 폴리에스테르 [화합물(XIV-2)] 대신에, 폴리카르보네이트 골격을 갖는 전하 수송성 고분자 [상기 화합물(XXVI), $M_w=7.83 \times 10^4$ (스티렌 환산)] 를 사용한 이외는, 실시예 11과 같이 하여 소자를 제작했다.

-평가-

이상과 같이 제작한 유기 EL 소자를 진공 중(133.3×10^{-3} Pa(10^{-5} Torr))에서 ITO 전극층을 플러스, Mg-Ag 배면 전극을 마이너스로 하여 직류 전압을 인가하여 발광시켰을 때의 시동 전압(구동 전압), 최고 휘도, 및, 최고 휘도 시의 구동 전류 밀도를 평가했다. 그들의 결과를 표 3에 나타낸다

또한, 건조 질소 중에서 유기 EL 소자의 발광 수명의 측정을 행했다. 발광 수명의 평가는, 초기 휘도가 50cd/m^2 이 되도록 전류값을 설정하고, 정전류 구동에 의해 휘도가 초기값에서 반감하기까지의 시간을 소자 수명(hour)으로 했다. 이 때의 소자 수명도 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	시동 전압 (cd/m ²)	최고 휘도 (cd/m ²)	구동 전류 밀도 (mA/cm ²)	소자 수명 (hour)
실시에 1	3.1	8,630	320	49
실시에 2	2.5	10,300	255	59
실시에 3	2.3	11,000	310	60
실시에 4	2.9	5,600	330	44
실시에 5	3.6	8,700	295	47
실시에 6	2.6	12,200	330	65
실시에 7	2.6	10,500	280	68
실시에 8	3.6	6,400	290	39
실시에 9	2.7	10,500	300	45
실시에 10	2.0	13,400	345	60
실시에 11	1.9	11,500	305	57
실시에 12	3.5	6,400	380	43
실시에 13	2.0	11,400	290	68
실시에 14	2.3	12,200	310	70
실시에 15	1.9	10,500	300	48
실시에 16	2.0	9,400	320	50
실시에 17	2.2	11,900	285	63
실시에 18	2.3	10,200	310	62
실시에 19	2.1	9,630	300	59
비교예 1	6.5	5,900	180	29
비교예 2	6.1	4,200	140	21
비교예 3	5.7	3,630	170	15
비교예 4	7.5	4,000	150	19
비교예 5	6.8	5,600	80	25
비교예 6	2.3	9,020	310	39
비교예 7	2.4	10,200	300	40
비교예 8	2.8	7,700	290	25
비교예 9	2.9	8,400	315	23
비교예 10	2.8	4,700	300	38
비교예 11	2.9	4,400	255	25
비교예 12	2.5	6,000	300	20
비교예 13	2.9	5,400	270	24

표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~19에 나타내는 유기 EL 소자는, 전하 주입 재료가 가수분해성기를 함유하는 치환 규소기를 갖는 것을 특징으로 하는 재료로 구성되고, 경화하여 인접층으로 블리딩하지 않고 양극(ITO 전극)과의 밀착성이 뛰어나고 또한 전하 주입성이 뛰어난 버퍼층을 형성함으로써, 전하의 주입성이나 전하 밸런스가 개선되어, 버퍼층을 마련하지 않은 비교예 1~5의 유기 EL 소자보다도 보다 안정적으로 고휘도, 고효율의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 3 및 11과, 비교예 6 및 7의 비교에서 알 수 있는 바와 같이, 블리딩의 원인이 되는 저분자 성분을 함유할 가능성이 있는 버퍼층으로 치환했을 경우에도, 버퍼층으로서 본 실시 형태에서 사용되는 전하 주입 재료를 사용한 실시예 3 및 11 쪽이 소자 수명이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

또한, 실시예 3 및 11과, 비교예 9~11의 비교에서 알 수 있는 바와 같이, 본 실시 형태에서 사용되는 전하 수송성 폴리에스테르를 사용한 실시예 3 및 11 쪽이 보다 소자 수명이나 발광 휘도가 뛰어난 것을 알 수 있다. 이는, 버퍼층과의 밀착성이나 전하 수송성이 본 실시 형태에서의 전하 수송성 폴리에스테르에 의해 향상되기 때문이라고 생각된다.

또한, 모든 실시예에서도 성막시의 핀홀이나 박리 결함도 발생하지 않음을 알 수 있었다. 또한, 그 제작시에 스핀 코팅법이나 딥핑법 등을 이용하여 양호한 박막을 형성할 수 있기 때문에, 핀홀 등의 불량도 적고, 대면적화가 용이하며, 뛰어난 내구성과 발광 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 일례를 나타내는 모식적 단면도.

도 2는 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 다른 일례를 나타내는 모식적 단면도.

<392> 도 3은 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 다른 일례를 나타내는 모식적 단면도.

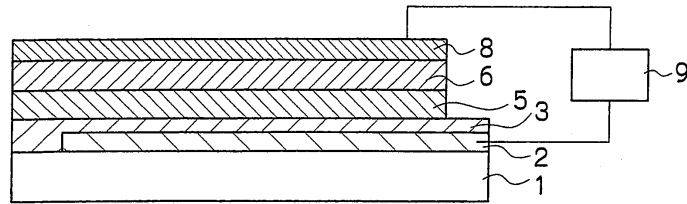
<393> 도 4은 본 실시 형태에 따른 유기 전계 발광 소자의 층 구성의 다른 일례를 나타내는 모식적 단면도.

<394> [도면의 주요 부호에 대한 설명]

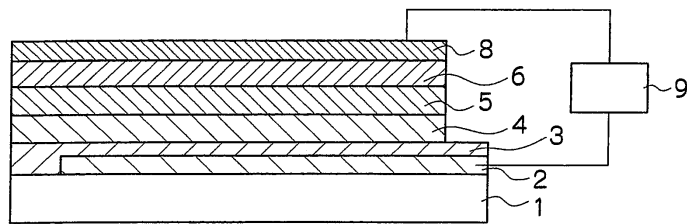
<395> 1...투명 절연체 기판, 2...투명 전극, 3...버퍼층, 4...정공 수송층, 5...발광층, 6...전자 수송층, 7...발광층, 8...배면 전극, 9...전압 인가 장치

도면

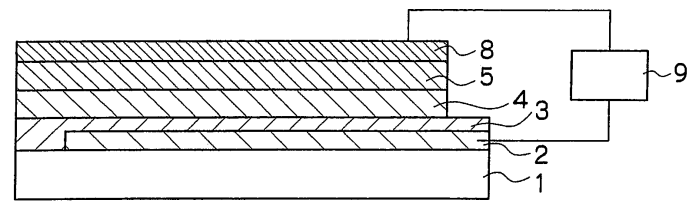
도면1



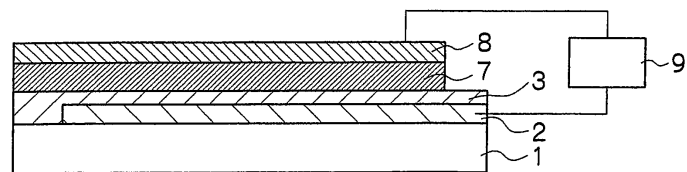
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	KR1020080070504A	公开(公告)日	2008-07-30
申请号	KR1020070115993	申请日	2007-11-14
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士jerot sikki库斯有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士jerot sikki库斯有限公司		
[标]发明人	OKUDA DAISUKE 오쿠다다이스케 SATO KATSUHIRO 사토가츠히로 MASHIMO KIYOKAZU 마시모기요카즈 AGATA TAKESHI 아가타다케시 ISHII TORU 이시이도루 IMAI AKIRA 이마이아키라 OZAKI TADAYOSHI 오자키다다요시 HIROSE HIDEKAZU 히로세히데카즈 YONEYAMA HIROHITO 요네야마히로히토 SEKI MIEKO 세키미에코 NISHINO YOHEI 니시노요헤이 HORIBA KOJI 호리바고지		
发明人	오쿠다다이스케 사토가츠히로 마시모기요카즈 아가타다케시 이시이도루 이마이아키라 오자키다다요시 히로세히데카즈 요네야마히로히토 세키미에코 니시노요헤이 호리바고지		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1425 C09K2211/1092 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/5048 H01L51/0094 C09K2211/1014 H01L51/0035 C09K2211/1433 C09K2211/1416 H01L51/5088		
	MOON . KI桑		

代理人(译)

优先权

2007017167 2007-01-26 JP

其他公开文献

KR101114936B1

外部链接

[Espacenet](#)

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，其中有机化合物层是缓冲层，并且由至少2个层所构成的层制成的发光层含有交联化合物，其中至少一层有机化合物除了缓冲层之外的层由至少一种由通式 (I-1) 和 (I-2) 表示的电荷输送聚酯形成，作为使用至少一种具有取代硅的电荷注入材料由它包含的通式 (III) 表示的基团。有机电致发光器件和电荷传输聚酯。

