

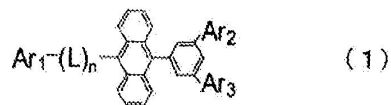
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0083451 (43) 공개일자 2009년08월03일
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)		(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
(21) 출원번호 10-2009-7011803		(72) 발명자 이노우에 데츠야 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치 후나하시 마사카즈 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자 2007년11월08일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 특허법인코리아나
(85) 번역문제출일자 2009년06월08일		
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071679		
(87) 국제공개번호 WO 2008/056722 국제공개일자 2008년05월15일		
(30) 우선권주장 JP-P-2006-304627 2006년11월09일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 유기 EL 재료 함유 용액, 유기 EL 재료의 박막 형성 방법, 유기 EL 재료의 박막, 유기 EL 소자

(57) 요약

유기 EL 재료 함유 용액은 유기 EL 재료와 용매와 점도 조정액을 함유한다. 유기 EL 재료는 호스트와 도펀트를 함유한다. 호스트는 하기 (1) 식에 나타내고, 용매에 대해 2wt% 이상의 용해도를 갖는다. 용매는 방향족계 용매로 하고, 점도 조정액은 알코올계 용액 또는 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액으로 한다.



(72) 발명자

구보타 미네유키

일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치

이토 미츠노리

일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치

호소카와 지시오

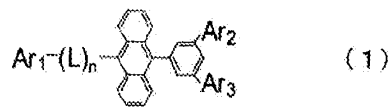
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치

특허청구의 범위

청구항 1

유기 EL 재료와 용매와 점도 조정액을 함유하는 유기 EL 재료 함유 용액로서,
상기 유기 EL 재료는 호스트와 도펀트를 함유하고,
상기 호스트는 하기 (1) 식에 나타내는 화합물이며,
상기 호스트는 상기 용매에 대해 2wt% 이상의 용해도를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

[화학식 1]



(여기서, $Ar_1 \sim Ar_3$ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기 또는 헤테로아릴기, 탄소수 10~30 의 축합 방향족기를 나타낸다.

L 은 단결합 또는 2 가(價)의 연결기로서의 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 나타낸다.

n 은 1~4 까지의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 $Ar_1 \sim Ar_3$ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

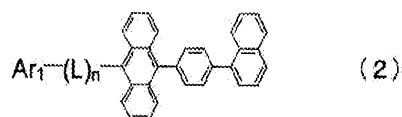
상기 $Ar_1 \sim Ar_3$ 은 치환 또는 비치환의 페닐기 또는 나프틸기인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 식의 화합물 대신에 하기 (2) 식에 나타내는 화합물을 호스트로 하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

[화학식 2]



(여기서, Ar_1 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

L 은 단결합 또는 2 가의 연결기로서의 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기, 탄소수 10~30 의 축합 방향족기를 나타낸다.

n 은 1~4 까지의 정수를 나타낸다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 Ar₁ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 Ar₁ 은 치환 또는 비치환의 페닐기 또는 나프틸기인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 n 은 1 또는 2 인 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 8

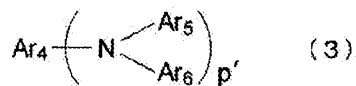
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도펀트는

하기 (3) 식에 나타내는 스티릴아민 유도체이고, 또한, 탄소수 2~6 이며 직사슬, 또는 분기 구조를 갖는 알킬기 또는 탄소수 5~10 의 시클로알킬기인 치환기를 갖고,

상기 도펀트는 상기 용매에 대해 0.5wt% 이상의 용해도를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

[화학식 3]



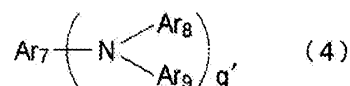
(여기서, Ar₄ 내지 Ar₆ 중 적어도 하나는 스티릴기를 함유한다. P' 는 1~4 의 정수이다.)

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (3) 식에 나타내는 스티릴아민 유도체 대신에, 하기 (4) 식에 나타내는 아릴아민의 치환 유도체로서 탄소수 2~6 이며 직사슬, 또는 분기 구조를 갖는 알킬기 또는 탄소수 5~10 의 시클로알킬기를 치환기에 갖는 화합물을 상기 도펀트로 하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

[화학식 4]



(여기서, Ar₇~Ar₉ 는 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5~40 의 아릴기이다. q' 는 1~4 의 정수이다.)

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 방향족계 용매, 할로젠계 용매 및 에테르계 용매 중에서 선택 되고,

상기 점도 조정액은 알코올계 용액, 케톤계 용액, 파라핀계 용액, 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매는 상기 방향족계 용매로 하고,

상기 점도 조정액은 알코올계 용액 또는 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액으로 하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 EL 재료 함유 용액을 피막형성 영역에 적하하는 적하 공정과,

상기 적하 공정에서 적하된 유기 EL 재료 함유 용액으로부터 상기 용매를 증발시켜 상기 유기 EL 재료를 막형성하는 막형성 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료의 박막 형성 방법.

청구항 13

제 12 항에 기재된 유기 EL 재료의 박막 형성 방법에 의해 형성된 유기 EL 재료의 박막.

청구항 14

제 13 항에 기재된 유기 EL 재료의 박막을 포함한 유기 EL 소자.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 유기 EL 재료 함유 용액, 유기 EL 박막 형성 방법, 유기 EL 박막, 유기 EL 소자에 관한 것이다. 구체적으로는 유기 EL 소자를 구성하는 유기 박막을 도포법으로 형성할 때에, 사용되는 유기 EL 재료 함유 용액에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 유기 화합물의 발광을 이용한 유기 EL (Electro-Luminescence) 소자가 알려져 있다.
- <3> 이 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 적층된 복수의 유기 박막을 갖는다.
- <4> 유기 EL 재료로는 고분자 재료와 저분자 재료가 알려져 있다. 그리고, 합성 경로의 간이성이나 고순도 정제가 가능하다는 점에서, 저분자 유기 EL 재료의 개발이 진행되고 있다. 이 저분자 유기 EL 재료 중에서는 효율, 수명, 색순도 면에서 매우 우수한 유기 EL 재료가 보고되어 실용화가 진행되고 있다.
- <5> 저분자 유기 EL 재료를 박막으로 막형성할 때에는 진공 증착법이 채용되고 있다. 이 진공 증착법에 의하면, 양호한 열적 안정성을 갖고 승화시켜 기판 상에 증착시킴으로써, 고성능의 유기 EL 소자가 얻어지고 있다 (특허 문헌 1).
- <6> 그러나, 증착법에 있어서는, 고진공의 설비나 복잡한 제조 공정이 필요해진다는 문제가 있었다.
- <7> 이것에 대해, 유기 EL 재료의 막형성법으로서 도포법이 알려져 있다.
- <8> 도포법은 일반적으로 고분자 유기 EL 재료의 막형성에 사용되고, 용매에 용해된 유기 EL 재료를 사용하여 유기 EL 재료의 박막을 형성한다. 이 도포법에 의하면, 유기 EL 재료의 박막을 간이하게 막형성할 수 있다는 이점이 있다. 도포법으로 유기 EL 재료의 박막을 막형성할 때에는 유기 EL 재료를 용액에 용해시킬 필요가 있는 바, 고분자 유기 EL 재료를 용매에 용해시킨 도포용 조성물이 일반적으로 알려져 있다.
- <9> 용매로는 톨루엔, 자일렌, 테트라린, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 이소프로필비페닐 등이 사용된다 (특허 문헌 2, 특허 문헌 3, 특허 문헌 4).
- <10> 저분자 유기 EL 재료를 도포법으로 막형성할 때, 임의의 저분자 유기 EL 재료를 상기의 용매에 용해시키려고 하면, 저분자 유기 EL 재료는 난용성이라는 문제가 있다.

- <11> 소정량 이상 (예를 들어 0.5wt% 이상) 의 용해도가 없으면 도포법을 적용할 수 없는 바, 저분자 유기 EL 재료의 용해도는 일반적으로 0.1wt%~0.2wt% 이며, 이와 같은 낮은 용해도이기 때문에 저분자 유기 EL 재료를 도포법으로 막형성할 수 없었다.
- <12> 최근에는, 저분자계 재료로도 도포 막형성이 가능하다는 것을 알아내었지만 (특히 문헌 5), 용해도가 불충분하다. 또 유기 EL 소자를 실제로 제조했을 경우에 성능 (발광 효율, 수명) 이 불충분하다.
- <13> 한편, 저분자 유기 EL 재료를 용매에 용해시켰을 경우, 그 용액 점도가 낮기 때문에, 프로세스 적성이 낮다는 문제가 있다.
- <14> 도포법으로 막형성하는 경우, 예를 들어, 잉크젯법이나 노즐 프린트법이 알려져 있는데, 노즐 프린트법에서 1cP 이상, 잉크젯법에서도 1.5cP 이상의 점도가 필요하다.
- <15> 이 점에서, 고분자 유기 EL 재료이면, 용매에 EL 재료를 용해시키면 점도를 크게 할 수 있다.
- <16> 이것에 대해, 저분자 유기 EL 재료는 용매에 용해시켜도 그것만으로는 점도를 높힐 수 없다. 예를 들어, 저분자 유기 EL 재료를 톨루엔이나 자일렌 등의 용매에 녹여도, 그 용액 점도는 1cP 미만이다. 따라서, 별도로 점도를 높이기 위한 증점 수단을 첨가할 필요가 있다.
- <17> 증점 수단으로는 예를 들어 알코올계 용액이 알려져 있는데, 알코올계 용액은 저분자 유기 EL 재료에 대해서는 빈(貧)용매라는 문제가 있다.
- <18> 이와 같이 증점 수단으로서 빈용매를 첨가하기 때문에, 점점 용해도가 낮아진다는 문제가 있었다.
- <19> 또한, 저분자 유기 EL 재료에 있어서는, 시간이 경과되면 고체 성분이 석출된다는 문제가 있음이 새롭게 밝혀졌다.
- <20> 단순히 용해도나 점도를 조정했을 경우에도, 시간이 경과되면 고체가 석출되기 때문에 도포법으로 막형성하면, 클러스터가 되어 균일한 박막을 형성할 수 없고, 또한, 예를 들어 잉크젯법에 의해 박막을 형성시키는 경우에는 그 헤드 노즐이 막힌다는 문제가 발생한다.
- <21> 이와 같은 상태에서는 포트 라이프가 매우 짧아, 용액을 조정하고 부터 사용자가 사용할 때까지의 시간을 매우 짧게 하지 않으면 안되어, 프로세스 적응성에 과제가 남는다.
- <22> 특허 문헌 6 에는 양(良)용매와 빈용매의 혼합 용매를 사용한 잉크가 개시되어 있으나, 상기 점에서 실용적으로 충분하지 않았다.
- <23> 특허 문헌 1 : W02004/018587
- <24> 특허 문헌 2 : W02002/069119
- <25> 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2002-313561
- <26> 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2004-119351
- <27> 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2006-190759
- <28> 특허 문헌 6 : 일본 공개특허공보 2005-259523

발명의 상세한 설명

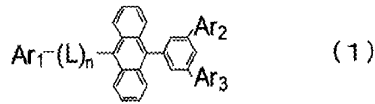
- <29> 발명의 개시
- <30> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <31> 상기와 같은 문제 때문에, 저분자 유기 EL 재료이고, 발광 효율, 장수명, 색순도 면에서 매우 우수한 재료를 도포법에 의해 간이하고 저비용으로 막형성할 수 없어, 유기 EL 재료의 본격적 실용화에 있어 큰 장애로 되어 있다.
- <32> 본 발명의 목적은 상기 문제를 해소하고, 도포법에 적용할 수 있는 유기 EL 재료 함유 용액을 제공하는 것에 있다.
- <33> 아울러, 본 발명은 유기 EL 재료의 박막 형성 방법, 유기 EL 재료의 박막, 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적

으로 한다.

<34> 과제를 해결하기 위한 수단

<35> 본 발명의 유기 EL 재료 함유 용액은, 유기 EL 재료와 용매와 점도 조정액을 함유하는 유기 EL 재료 함유 용액으로서, 상기 유기 EL 재료는 호스트와 도펀트를 함유하고, 상기 호스트는 하기 (1) 식에 나타내는 화합물이며, 상기 호스트는 상기 용매에 대해 2wt% 이상의 용해도를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 EL 재료 함유 용액이다.

<36> [화학식 1]



<37>

<38> (여기서, Ar₁~Ar₃ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기 또는 헤테로아릴기, 탄소수 10~30 의 축합 방향족기를 나타낸다. L 은 단결합 또는 2 가(價)의 연결기로서의 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 나타낸다. n 은 1~4 까지의 정수를 나타낸다.)

<39> 이 (1) 식에 나타내는 바와 같이, 안트라센 중심 골격에 결합된 페닐기에 대해 치환기를 메타 위치에 부착함으로써 용매에 대한 용해도를 높일 수 있다. 또한, 이와 같은 재료는 유기 EL 재료로서의 성능도 높다. 따라서, 도포 막형성에 적절한 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있다.

<40> 또한, 이와 같은 화합물은 유기 EL 재료로서의 성능도 높다.

<41> 본 발명에서는 안트라센 중심 골격의 9 위치, 10 위치에 치환기를 부착하는 것으로 하고 있는데, 종래는 가용화시키기 위해, 1~4 위치 및 5~8 위치에 치환기를 부착하고 있었다. 그 때문에, 유기 EL 재료로서의 성능이 나타나지 않아, 발광 성능, 수명 면에서 불충분하였다.

<42> 이 점에서, 본 발명의 화합물에 의하면, 용매에 대한 용해도가 높고, 또한 유기 EL 재료로서의 성능도 높다.

<43> 또한, 이와 같이 호스트의 용해도를 충분히 높일 수 있으므로, 도포 프로세스에 필요한 점도의 조정을 실시하기 위한 점도 조정용 용액을 첨가할 수 있다. 이와 같은 점도 조정액은 비용매인 경우가 많지만, 이와 같은 비용매이어도 호스트의 용해도가 충분히 높기 때문에, 필요한 용해량을 확보할 뿐만 아니라 점도 조정용 용액을 첨가할 수 있다.

<44> 따라서, 도포 막형성에 적절한 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있다.

<45> 여기서, 호스트와 도펀트에 대해 설명한다.

<46> 유기 EL 소자는 예를 들어, 정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층 등의 각 기능을 갖는 층의 적층에 의해 구성된다. 그리고, 발광층은 호스트와 도펀트로 구성되고, 호스트에서부터 도펀트로 에너지 이동 등이 발생하여 도펀트가 발광 기능을 담당한다.

<47> 호스트에 대해 도펀트가 첨가 (도프) 되어 있고, 그 첨가량은 0.01~20wt% 로 하는 것을 일례로서 들 수 있다.

호스트는 예를 들어 30nm~100nm 의 발광층의 대부분 (예를 들어 80% 이상) 을 구성하게 되므로, 도포 프로세스에서 발광층을 막형성하려면, 유기 EL 재료 함유 용액에 소정량의 호스트가 용해되어 있어야 한다.

<48> 이 점에서, 본 발명에 의하면, 도포 막형성에 적절한 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있다.

<49> 또한, L 은 단결합 또는 2 가의 연결기이고, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이며, 바람직하게는 탄소수 10~30 의 축합 방향족기이다.

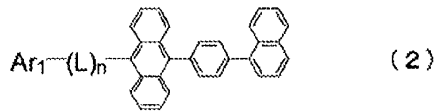
<50> 본 발명에서는 상기 Ar₁~Ar₃ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기인 것이 바람직하다.

<51> 본 발명에서는 상기 Ar₁~Ar₃ 은 치환 또는 비치환의 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하다.

<52> Ar₁ 내지 Ar₃ 에 대해, 페닐기나 나프틸기로 하면, 호스트로서의 성능, 수명 모두 향상시킬 수 있다. 따라서, 가용성 및 EL 성능의 양면에서 우수한 것으로 할 수 있다.

<53> 본 발명에서는 상기 (1) 식의 화합물 대신에 하기 (2) 식에 나타내는 화합물을 호스트로 하는 것이 바람직하다.

<54> [화학식 2]



<55>

<56> (여기서, Ar₁ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. L 은 단결합 또는 2 개의 연결기로서의 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기, 탄소수 10~30 의 축합 방향족기를 나타낸다. n 은 1~4 까지의 정수를 나타낸다.)

<57> 상기 (2) 식에 나타내는 바와 같이, 안트라센 중심 골격에 페닐기를 사이에 두고 파라 위치에서 나프틸기를 연결함으로써 용해도를 높힐 수 있다.

<58> 또한, 이와 같은 화합물은 유기 EL 재료로서의 성능도 높다.

<59> 따라서, 도포 막형성에 적절한 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있다.

<60> 본 발명에서는 상기 Ar₁ 은 치환 또는 비치환의 핵원자수 5~50 의 아릴기인 것이 바람직하다.

<61> 본 발명에서는 상기 Ar₁ 은 치환 또는 비치환의 페닐기 또는 나프틸기인 것이 바람직하다.

<62> 가용화에 대해서는 상기 식의 우측 구조로 달성하는 것으로 하고, 상기 식에 있어서 좌측에 대해서는 유기 EL 재료로서의 성능을 높이는 치환기를 선택할 수 있다. 예를 들어, 페닐기나 나프틸기로 하면, 호스트로서의 성능, 수명 모두 향상시킬 수 있다.

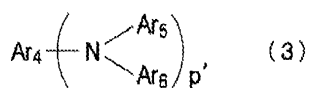
<63> 따라서, 가용성 및 EL 성능의 양면에서 우수한 것으로 할 수 있다.

<64> 본 발명에서는 상기 n 은 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

<65> n 이 지나치게 큰 경우, 유기 EL 재료로서의 성능이 충분히 발휘되지 않는 바, n 을 1 또는 2 로 함으로써, 발광 성능 및 수명 면에서 우수한 재료로 할 수 있다. 그리고, 이와 같은 재료는 용해성도 높기 때문에, 도포 막형성용으로 바람직한 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있다.

<66> 본 발명에서는 상기 도펀트는 하기 (3) 식에 나타내는 스티릴아민 유도체이고, 또한, 탄소수 2~6 이며 직사슬, 또는 분기 구조를 갖는 알킬기 또는 탄소수 5~10 의 시클로알킬기인 치환기를 갖고, 상기 도펀트는 상기 용매에 대해 0.5wt% 이상의 용해도를 갖는 것이 바람직하다.

<67> [화학식 3]



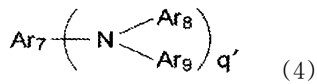
<68>

<69> (여기서, Ar₄~Ar₆ 중 적어도 하나는 스티릴기를 함유한다. 또한, 바람직하게는 Ar₄ 는 페닐, 비페닐, 터페닐, 스티벤, 디스티릴아릴에서 선택되는 기이고, Ar₅ 및 Ar₆ 은 각각 수소 원자 또는 탄소수가 6~20 인 방향족기이며, p' 는 1~4 의 정수이다.)

<70> 여기서, 탄소수가 6~20 인 방향족기로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 터페닐기 등이 바람직하다.

<71> 본 발명에서는 상기 (3) 식에 나타내는 스티릴아민 유도체 대신에, 하기 (4) 식에 나타내는 아릴아민의 치환 유도체로서, 탄소수 2~6 이며 직사슬, 또는 분기 구조를 갖는 알킬기 또는 탄소수 5~10 의 시클로알킬기를 치환기에 갖는 화합물을 상기 도펀트로 하는 것이 바람직하다.

<72> [화학식 4]



<73>

<74> (여기서, $\text{Ar}_7 \sim \text{Ar}_9$ 는 치환 또는 비치환의 핵탄소수 5~40 의 아릴기이다. q' 는 1~4 의 정수이다.)

<75>

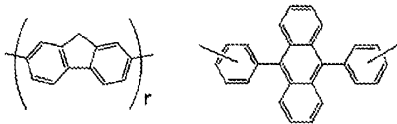
여기서, 핵원자수가 5~40 인 아릴기로는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트릴, 피레닐, 크리세닐, 크로닐, 비페닐, 터페닐, 피롤릴, 푸라닐, 티오펜, 벤조티오펜, 옥사디아졸릴, 디페닐안트라세닐, 인돌릴, 카르바졸릴, 피리딜, 벤조퀴놀릴, 플루오레닐, 플루오란테닐, 아세나프토플루오란테닐, 스틸벤, 또는, 하기 일반식 (A), (B) 로 나타내는 기 등이 바람직하다.

<76>

일반식 (A) 에 있어서 r 은 1~3 의 정수이다.

<77>

[화학식 5]



(A)

(B)

<78>

<79>

또한, 핵원자수가 5~40 인 아릴기는 추가로 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 바람직한 치환기로는 탄소수 2~6 의 알킬기 (에틸기, 메틸기, 이소프로필기, n-프로필기, s-부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등) 를 들 수 있다.

<80>

이와 같은 조성의 용액에 있어서, 저분자 유기 EL 재료에 있어서는 용매에 대해 용해도가 얻어지지 않는 바, 치환기로서 탄소수 2~6 의 직사슬 또는 분기 구조의 알킬기, 탄소수 5~10 의 시클로알킬기를 가짐으로써 용해도가 소정량 이상이며, 저분자 유기 EL 재료 중에서도 용해도를 크게 할 수 있다.

<81>

그리고, 이와 같이 충분한 용해도를 갖는 재료를 용질로 하기 때문에, 이 재료를 용질로서 용해시킨 후, 추가로 점도 조정용 증점제로서 점도 조정액을 첨가할 수 있다.

<82>

이로써, 예를 들어 1cP 이상의 점도를 갖고, 0.5wt% 이상의 용해량을 갖는 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있다.

<83>

일반적으로 저분자 유기 EL 재료는 난용성이고, 또한, 용해시켜도 점도가 커지지 않기 때문에, 저분자 유기 EL 재료를 용해시키고, 또한, 충분한 점도를 갖기 위한 용매를 선택하는 것은 곤란하다.

<84>

이 점에서, 저분자 유기 EL 재료를 용해시키기 위한 용매와, 점도를 조정하기 위한 점도 조정액을 따로따로 선택함으로써, 충분한 용해도와 충분한 점도를 양립시킬 수 있다.

<85>

여기서, 저분자 유기 EL 재료는 일반적으로 난용성이지만, 단순히 도포용으로 필요한 용해도 정도로 용매에 용해시키는 재료를 선택하는 것만으로는 불충분하다.

<86>

저분자 유기 EL 재료에 있어서는, 고분자 유기 EL 재료와 달리 용액에 점도가 없기 때문에 증점 수단이 필요하다.

<87>

그 증점 수단으로는 증점제가 되는 점도 조정액을 첨가제로서 첨가하지만, 점도 조정액은 일반적으로는 저분자 유기 EL 재료에 대해 비용매이다.

<88>

따라서, 점도를 충분히 가질 정도로 점도 조정액을 첨가한 후, 도포용으로 충분한 용해량을 가질 필요가 있기 때문에, 용매에 대한 용해도로는 단순히 도포용 용액에 필요한 용해도보다 큰 값이 필요하다.

<89>

이 점에서, 본 발명에서는 실험에 기초하여, 용매에 가용인 화합물 중에서도 소정치 이상의 용해도를 나타내는 것을 특별히 선택하였다. 즉, 특정 화합물을 선정함으로써 용해도가 소정량 이상인 것으로 하고 있다. 이로써, 점도 조정제를 충분히 실시한 후에도, 저분자 재료가 균일하게 용해되어 있는 유기 EL 재료 함유 용액으로 할 수 있어, 도포용으로 바람직하다.

<90>

또한, 저분자 유기 EL 재료를 용매에 용해시켰을 경우에도, 시간이 경과되면 비교적 단시간 (예를 들어, 수 시간~수 일) 에 석출된다는 문제가 발생한다. 고분자의 유기 EL 재료이면 용매에 용해시킨 후 다시 석출되는

경우는 통상적으로는 없는 바, 저분자 유기 EL 재료를 도포용으로서 취급하는 경우의 새로운 과제이다.

- <91> 이 점에서, 본 발명에서는 실험에 의해, 용해 후에 시간 경과에 따라 석출물의 유무를 확인하여, 용매에 소정량 이상 가용이고, 또한 석출까지의 시간이 소정 시간 이상인 것을 선택하는 것으로 하고, 그것들은 특정 구조를 갖는 호스트와 특정 치환기를 갖는 도펀트로 되어 있다.
- <92> 이로써, 유기 EL 재료 함유 용액의 포트 라이프를 충분히 길게 하여, 유기 EL 재료 함유 용액을 실용에 도움이 되는 것으로 할 수 있다.
- <93> 또한, 「탄소수 2~6 이며 분기 구조를 갖는 알킬기 또는 탄소수 5~10 의 시클로알킬기를 치환기로 갖는다」란, 분자 구조의 말단에 이와 같은 치환기를 갖는 것을 의미하고, 즉, Ar₄~Ar₉ 중 분자의 말단에 오는 것이 상기의 치환기를 갖는 것을 말한다.
- <94> 본 발명에서는 상기 용매는 방향족계 용매, 할로젠계 용매 및 에테르계 용매 중에서 선택되고, 상기 점도 조정액은 알코올계 용액, 케톤계 용액, 파라핀계 용액 및 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- <95> 이와 같이 용매로서 방향족계 용매, 할로젠계 용매 및 에테르계 용매 중에서 선택하면 저분자 유기 EL 재료를 필요량 (예를 들어, 2wt%) 이상 용해시킬 수 있다.
- <96> 또한, 점도 조정액으로서 알코올계 용액, 케톤계 용액 및 파라핀계 용액 중에서 선택하면 점도를 증가시켜 각종 도포 수단 (잉크젯, 노즐 프린터, 스핀코트)에 적절한 점도로 조정할 수 있다.
- <97> 또한, 용매는 방향족계 용매, 할로젠계 용매 및 에테르계 용매 중에서 선택되는 적어도 하나이며, 2 개 이상을 혼합하여도 되는 것은 물론이다.
- <98> 마찬가지로, 점도 조정액도, 알코올계 용액, 케톤계 용액 및 파라핀계 용액, 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액 중에서 선택되는 적어도 하나이며, 2 개 이상을 혼합하여도 되는 것은 물론이다.
- <99> 또한, 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액이란, 즉, 방향족으로서 탄소수 4 이상의 알킬 치환기를 갖는 것을 말한다. 알킬 치환기의 탄소수의 상한에 대해서는 특별히 정해지는 것은 아니지만, 예를 들어 50 정도를 상한으로 하는 것을 일례로서 들 수 있다.
- <100> 본 발명에서는 상기 용매는 상기 방향족계 용매로 하고, 상기 점도 조정액은 상기 알코올계 용액 또는 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액으로 하는 것이 바람직하다.
- <101> 여기서, 점도 조정액으로서 알코올계 용액으로 하면 알코올계는 물을 흡수하기 쉽다는 점에서 용액의 보존 관리에 주의를 요하는 바, 점도 조정액으로서 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액으로 하면 소수성이기 때문에 보관이 간편하다는 이점이 있다.
- <102> 또한, 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액이면, 알킬기의 구조를 변화시킴으로써 (예를 들어 알킬 사슬을 길게 한다) 점도 조정이 가능하다는 이점이 있다.
- <103> 또한, 알코올계 용액은 점도가 높기 때문에, 높은 용액 점도를 필요로 하는 막형성 프로세스 (예를 들어 잉크젯법)에 적절한 용액을 조정할 때 바람직하다.
- <104> 또한, 알코올계 용액인 것이 비점이 높다는 점에서도 도포 프로세스 적성을 조정하는 데 바람직하다.
- <105> 또한, 점도 조정액의 종류나 혼합량 등은 각종 막형성 프로세스에 필요한 점도에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- <106> 본 발명의 유기 EL 재료의 박막 형성 방법은 상기 유기 EL 재료 함유 용액을 피막형성 영역에 적하하는 적하 공정과, 상기 적하 공정에서 적하된 유기 EL 재료 함유 용액으로부터 상기 용매를 증발시켜 상기 유기 EL 재료를 막형성하는 막형성 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- <107> 본 발명의 유기 EL 재료의 박막은 상기 유기 EL 재료의 박막 형성 방법에 의해 형성된 것을 특징으로 한다.
- <108> 본 발명의 유기 EL 소자는 상기 유기 EL 재료의 박막을 포함한 것을 특징으로 한다.
- <109> 또한, 본 발명의 유기 EL 재료 함유 용액을 그대로 도포용 용액으로서 이용해도 되고, 이 유기 EL 재료 함유 용액에 대해 그 밖의 첨가제를 첨가하여 도포 수단에 따른 점도나 비점, 농도로 조정해도 된다는 것은 물론이다.

<110> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

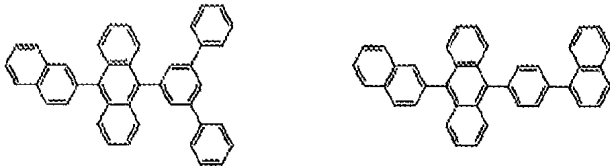
<111> 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

<112> 본 발명의 유기 EL 재료 함유 용액은 유기 EL 재료가 용매에 용해된 것이다.

<113> 유기 EL 재료 함유 용액은 호스트와 도펀트를 함유한다.

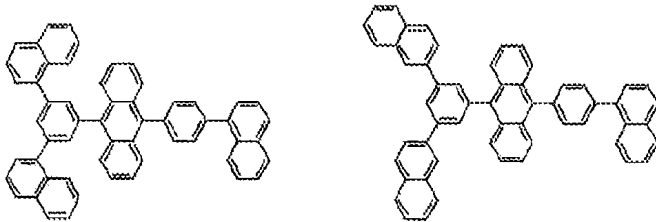
<114> 호스트로는 예를 들어, 하기에 나타내는 안트라센 화합물을 들 수 있다.

<115> [화학식 6]



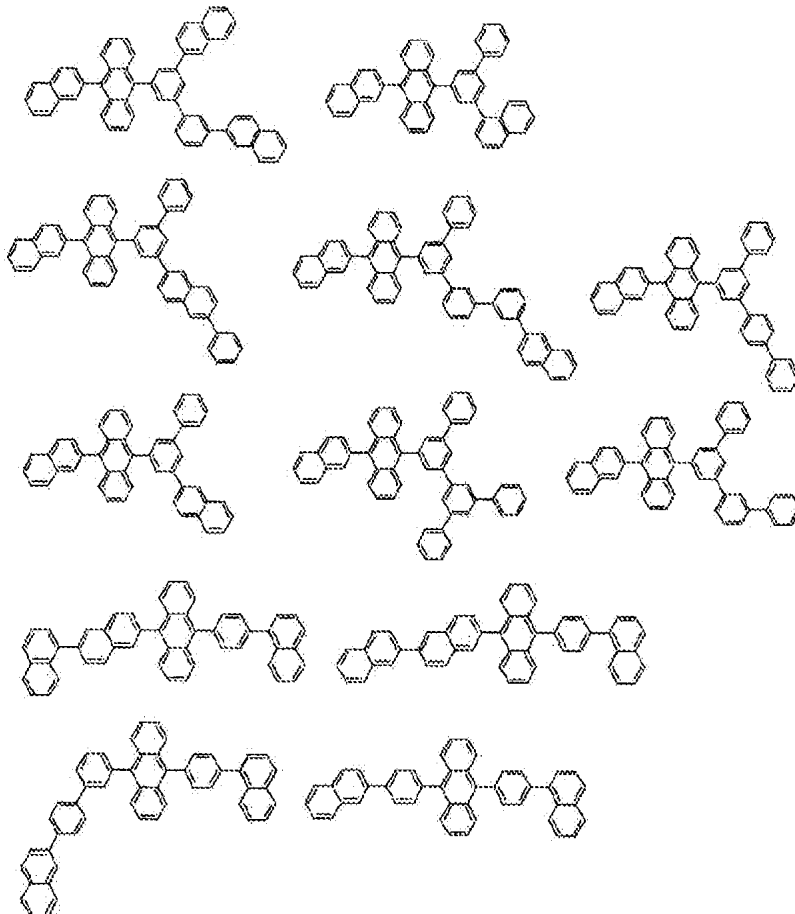
<116>

<117> [화학식 7]



<118>

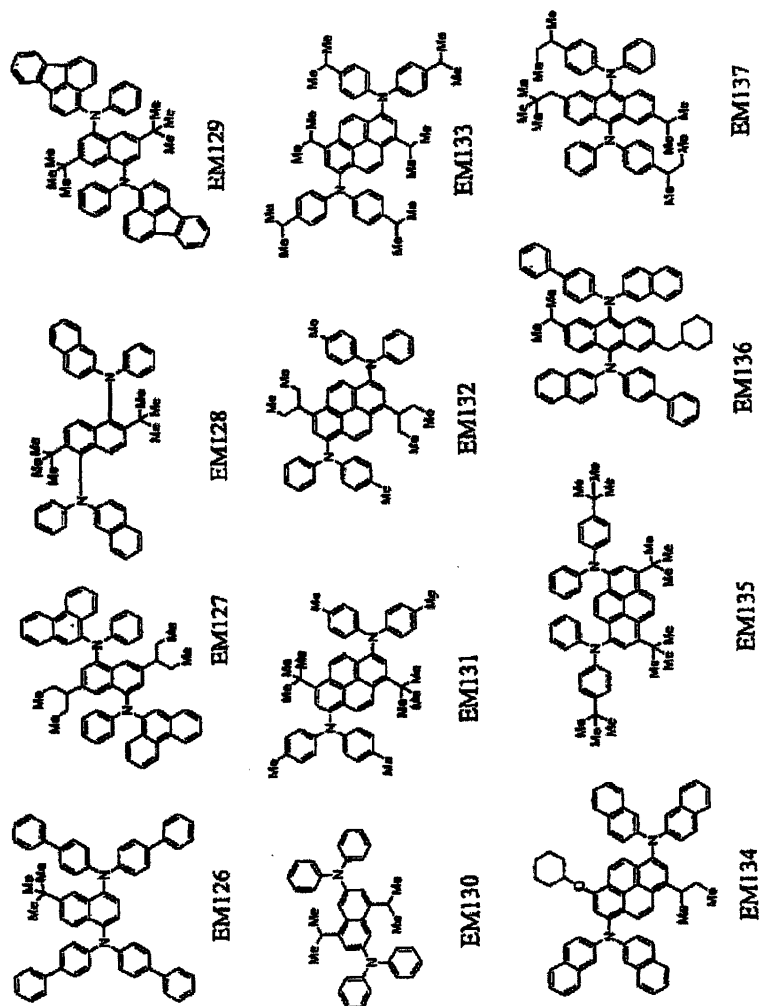
<119> [화학식 8]



<120>

<121> 도펀트로써 예를 들어 하기에 나타내는 축합 방향족 아민 또는 스티릴아민을 들 수 있다.

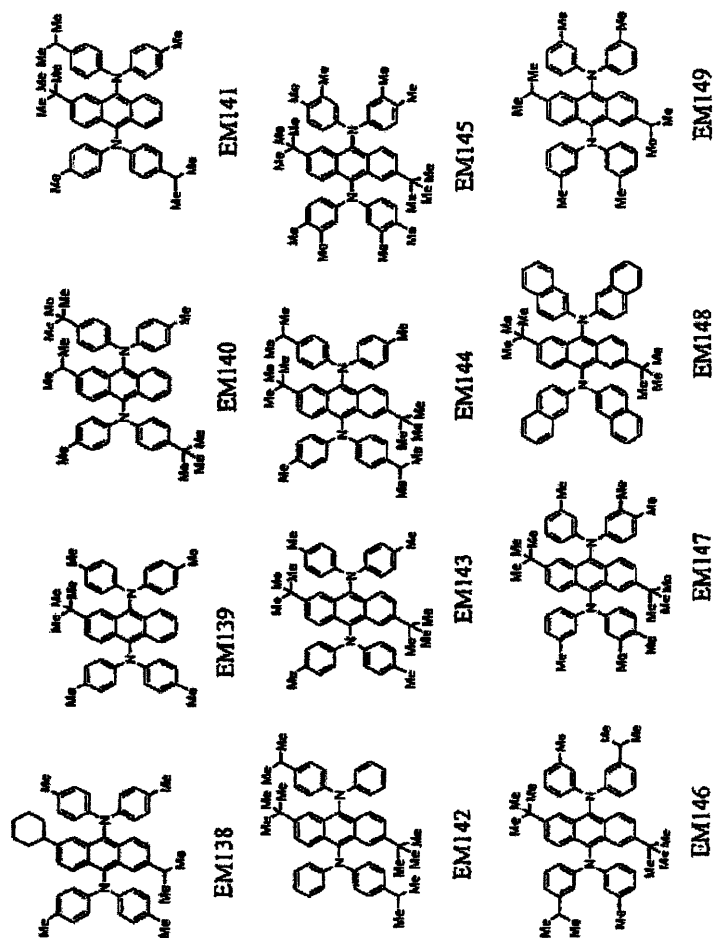
<122> [화학식 9]



<123>

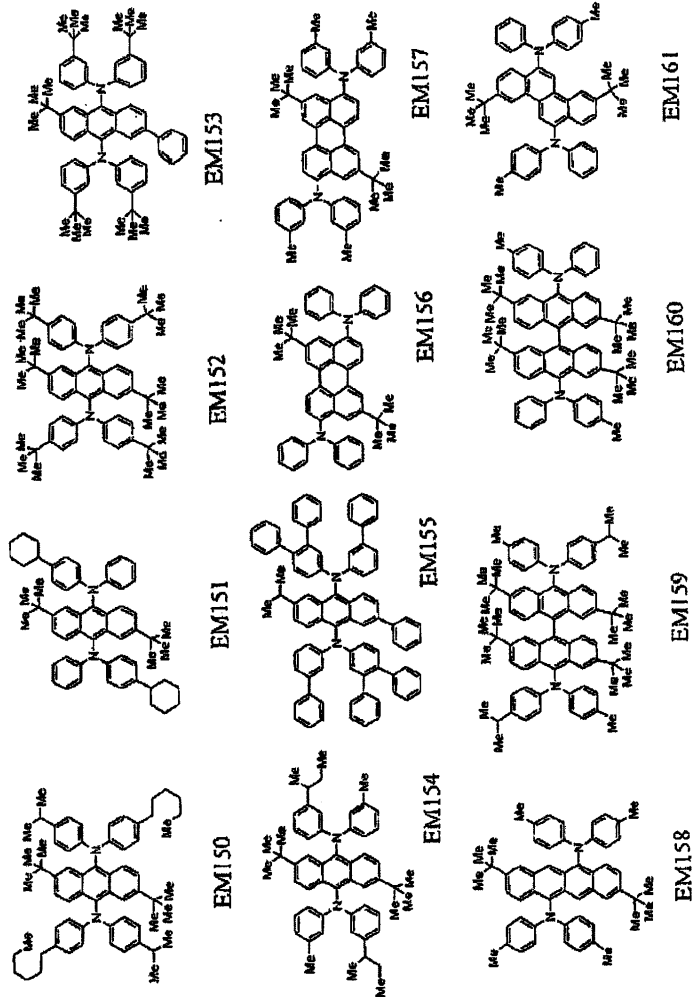
<124>

[화학식 10]



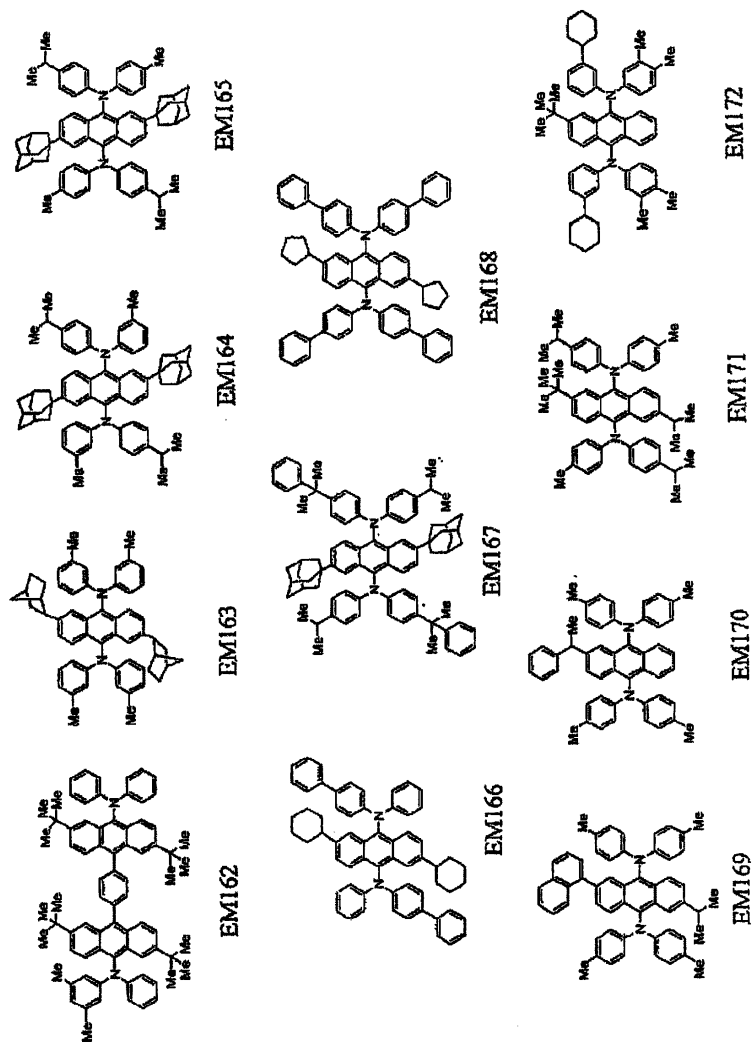
<125>

[화학식 11]



<128>

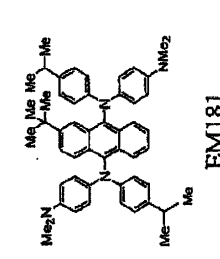
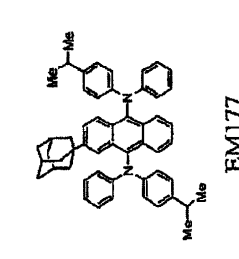
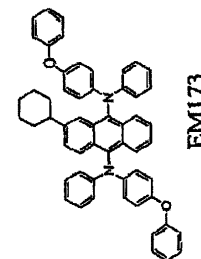
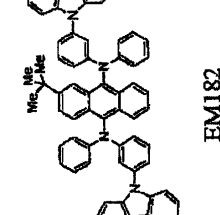
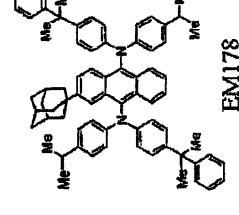
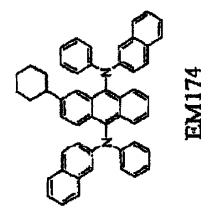
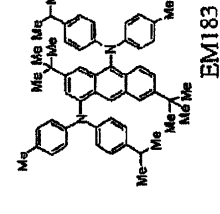
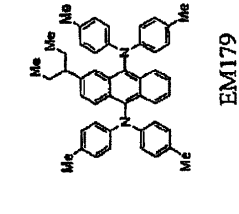
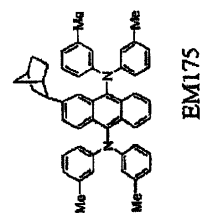
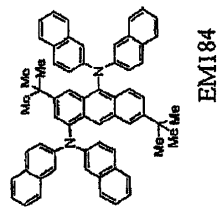
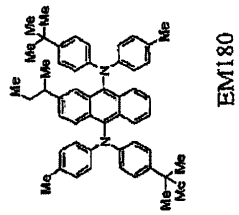
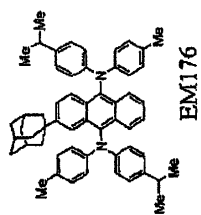
[화학식 12]



<129>

<130>

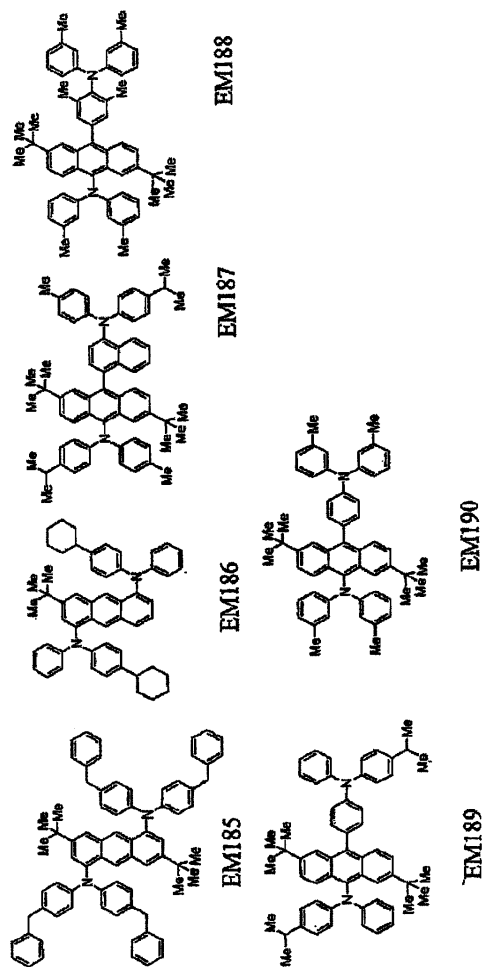
[화학식 13]



<131>

<132>

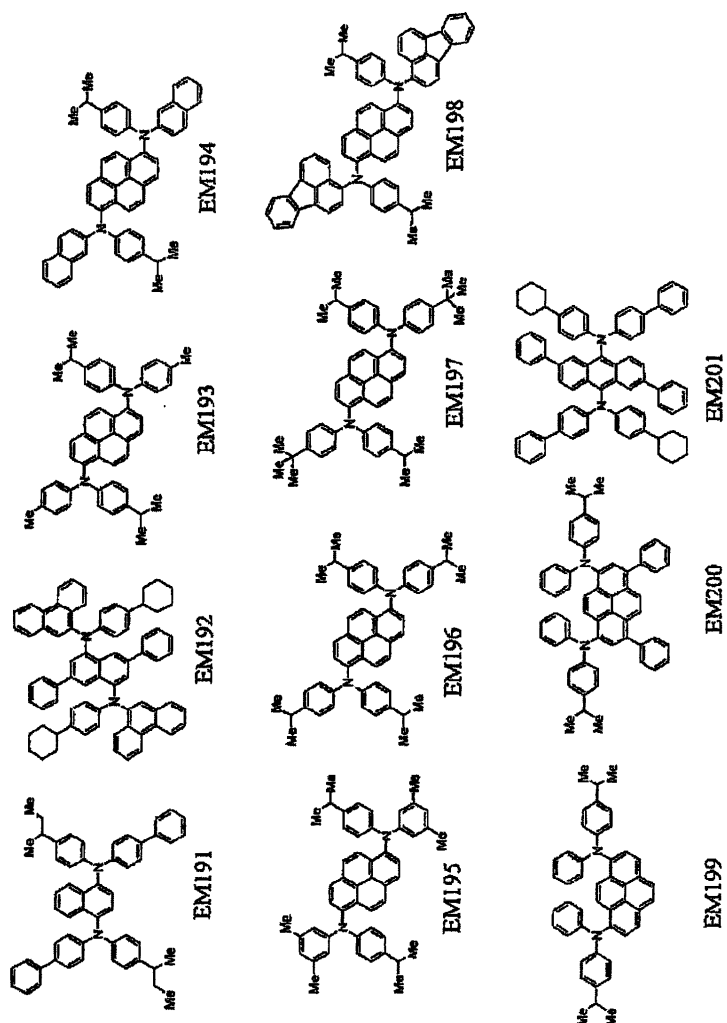
[화학식 14]



<133>

<134>

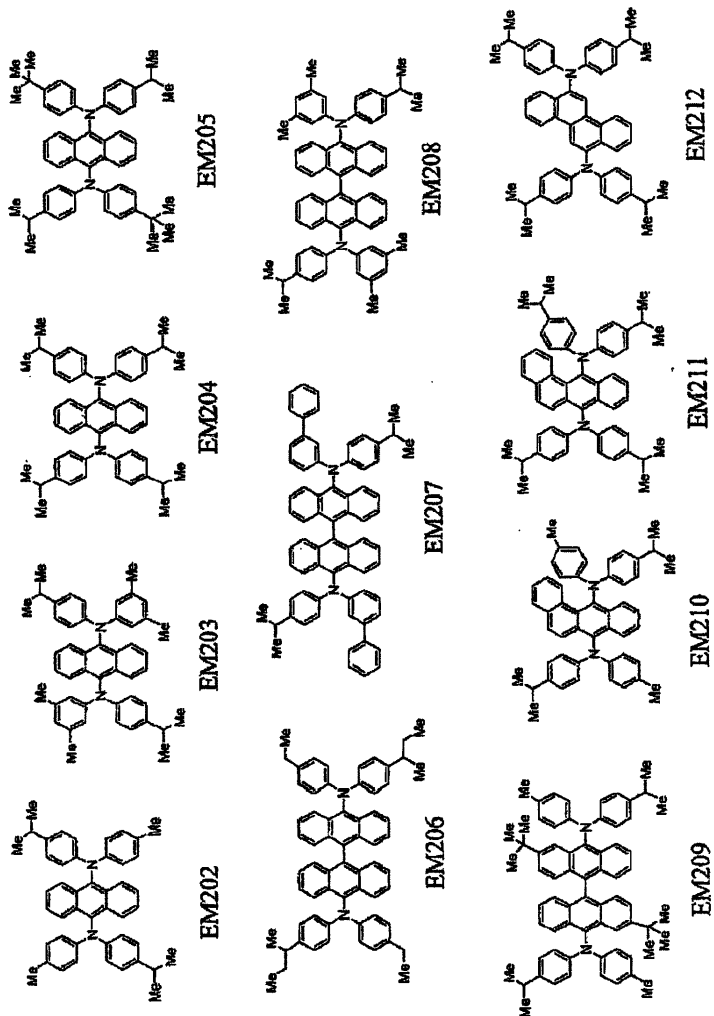
[화학식 15]



<135>

<136>

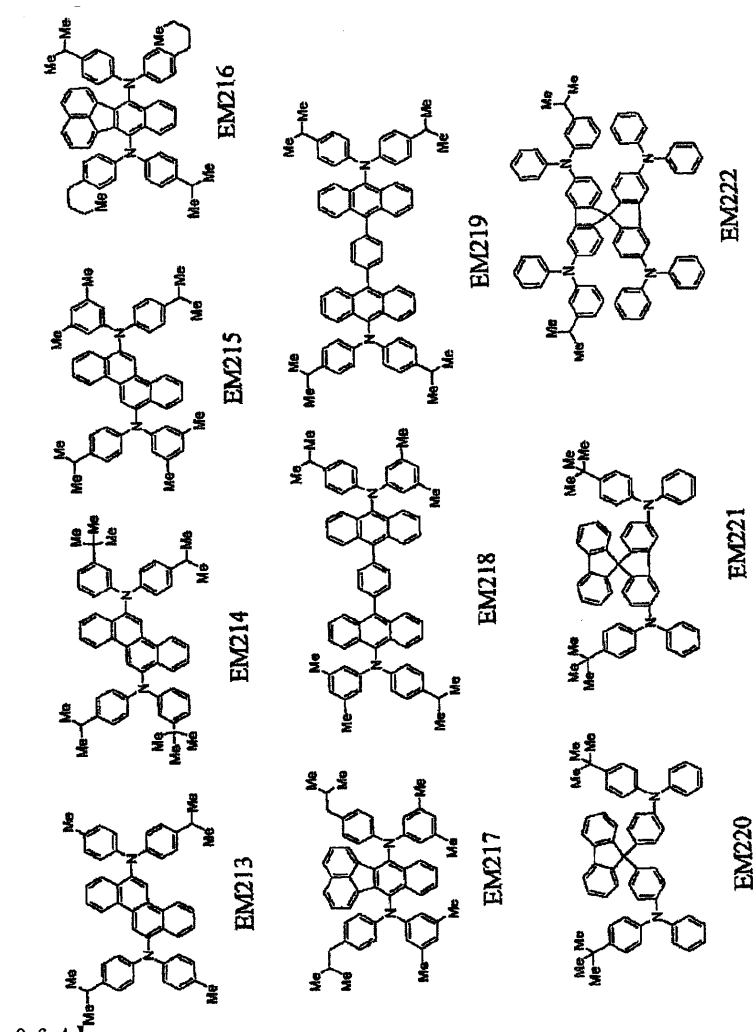
[화학식 16]



<137>

<138>

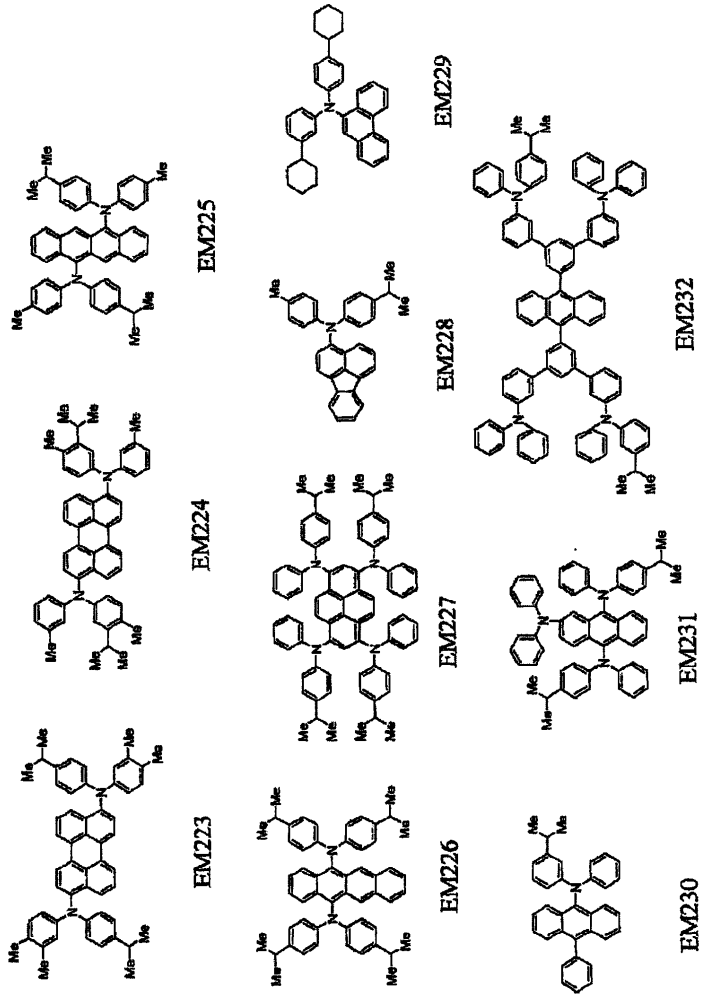
[화학식 17]



<139>

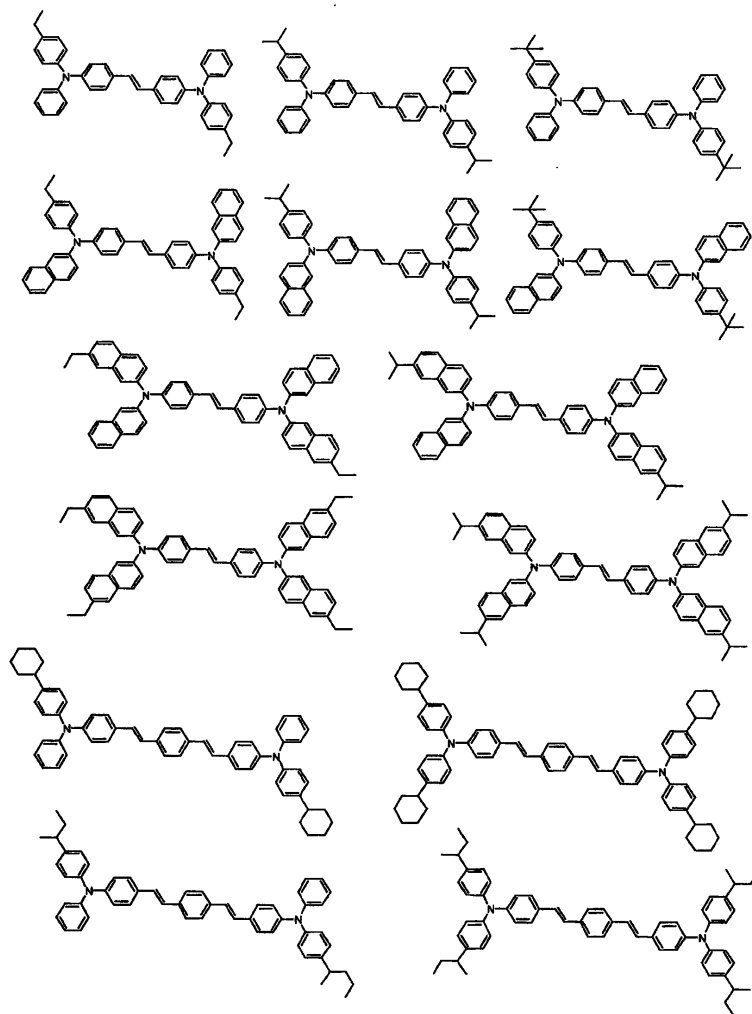
<140>

[화학식 18]



<141>

<142> [화학식 19]



<143>

<144> 용액은 용매와 점도 조정액의 혼합 용액이다. 용매로는 방향족계 용매, 할로젠계 용매 및 에테르계 용매 중에서 선택된다. 점도 조정액은 알코올계 용액, 케톤계 용액, 파라핀계 용액 및 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액 중에서 선택된다.

<145> 바람직하게는 용매는 방향족계 용매이고, 점도 조정액은 알코올계 용액 또는 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액이다.

<146> 더욱 바람직하게는 용매인 방향족계 용매는 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 및 클로로벤젠이다.

<147> 또한, 점도 조정액인 알코올계 용액은 탄소수 1~20 의 직사슬 또는 분기 알코올이고, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥사놀, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데카놀 등이나 벤질 알코올 유도체, 히드록시알킬벤젠 유도체이다.

<148> 탄소수 4 이상의 알킬 치환 방향족계 용액으로는 탄소수 4 이상의 알킬벤젠 유도체를 들 수 있고, 직사슬 또는 분기의 부틸벤젠, 도데실벤젠, 테트라린, 시클로헥실벤젠 등을 들 수 있다.

<149> 또한, 할로젠계 탄화수소계 용매 (할로젠계 용매) 로는 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 사염화탄소, 테트라클로로에탄, 트리클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로톨루엔을 예로서 들 수 있다.

<150> 에테르계 용매로는 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아니솔을 예로서 들 수 있다.

<151> 본 발명의 실시예, 비교예에 대해 설명한다.

<152> (용해도 평가)

<153> 용해도 평가에 대해 설명한다.

<154> (용해도 평가 1)

<155> 먼저, 용해도 평가 1 로서 호스트로서 사용되는 화합물의 용해도 평가의 예를 나타낸다.

<156> 화합물 H1 내지 화합물 H9 에 대해 용해도 평가를 실시하였다.

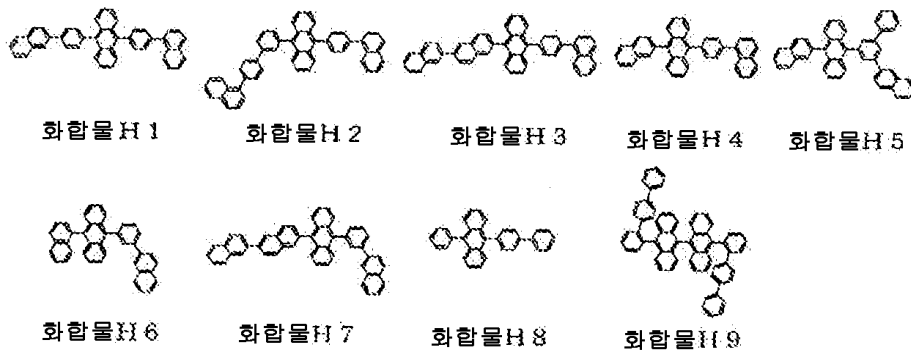
<157> 용해도 평가 1 의 방법으로는 다음과 같이 하였다.

<158> 즉, 화합물 100mg 을 샘플병에 넣고, 화합물이 용해될 때까지 용매인 톨루엔을 첨가하고, 첨가된 톨루엔의 양으로부터, 톨루엔에 대한 용해도를 계산하였다.

<159> 용해도 평가 1 의 대상으로 한 화합물은 아래에 나타내는 화합물 H1 내지 화합물 H9 이다.

<160> 용해도 평가 1 의 결과를 표 1 에 나타낸다.

<161> [화학식 20]



<162>

표 1

<163>

	화합물 H1	화합물 H2	화합물 H3	화합물 H4	화합물 H5	화합물 H6	화합물 H7	화합물 H8	화합물 H9
용해도 (%)	2.0	2.0	2.0	5.0	5.0	0.25	0.25	0.2	1.4

<164> 화합물 H1 내지 화합물 H5 는 톨루엔에 대해 높은 용해도를 나타냈다.

<165> 그 반면, 화합물 H6~H8 은 0.5wt% 이하의 낮은 용해도이었다.

<166> 0.5wt% 이하의 용해도에서는 습식 막형성에 있어서의 막두께 조정이 곤란해지기 때문에, 화합물 H6, H7, H8 은 습식 막형성용으로는 부적절하다.

<167> 한편, 화합물 H9 는 습식 막형성에 있어서의 막두께 조정이 가능한 용해도를 가지고 있다.

<168> 여기서, 용해도가 0.5wt% 이상인 화합물은 혼합 용액 잉크에 있어서의 평가를 실시하는 것으로 한다.

<169> 용해도 평가 1 에 의해, 안트라센 화합물의 용해성을 높이려면 특정 치환기가 필요하다는 것을 알 수 있다.

<170> 화합물 H1 내지 화합물 H4 의 결과로부터, 안트라센 중심 골격에 페닐기를 사이에 두고 파라 위치에서 나프틸기를 연결하면 용해도를 높힐 수 있고, 상기 (2) 식에 의해 용해도가 높아진다는 것이 나타났다.

<171> 또한, 화합물 H5 의 결과로부터, 안트라센 중심 골격에 결합된 페닐기에 대해 치환기가 2 개가 부착되는 것이 바람직하다는 것이 나타났다.

<172> 여기서, 또 상기 페닐기에 부착되는 치환기는 2 개 모두 메타 위치에 부착되는 것이 바람직하고, 상기 (1) 식에 의해 용해도가 높아진다는 것이 나타났다.

<173> (용해도 평가 2)

<174> 다음으로, 용해도 평가 2 로서, 도펀트로서 사용되는 화합물의 용해도 평가의 예를 나타낸다.

- <175> 대상으로 한 화합물은 전술한 도펀트의 화합물 예와 하기 화합물 D1 내지 화합물 D4 이다.
- <176> 하기 화합물을 사용한 것 이외에는 상기 용해도 평가 1 과 동일하게 용해도를 계산하였다.
- <177> 결과를 표 2, 3, 4 에 나타낸다.
- <178> [화학식 21]

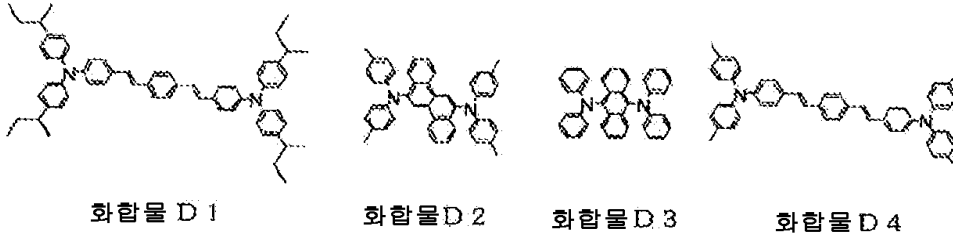


표 2

화합물	용해도 (%)
EM136	0.5
EM137	1
EM138	0.5
EM139	0.5
EM140	0.5
EM141	0.5
EM142	0.5
EM143	0.5
EM144	0.5
EM145	0.5
EM146	0.5
EM147	1
EM148	0.5
EM149	0.5
EM150	0.5
EM151	0.5
EM152	1
EM153	0.5
EM154	0.5
EM155	0.5
EM174	0.5
EM175	0.5
EM176	0.5
EM177	0.5
EM178	0.5

표 3

화합물	용해도 (%)
EM191	1
EM192	1
EM193	0.5
EM194	1
EM195	0.5
EM196	1
EM197	1
EM198	0.5
EM199	0.5
EM200	0.5
EM201	0.5
EM202	0.5
EM203	0.5
EM204	0.5
EM205	0.5
EM206	0.5
EM207	0.5
EM208	1
EM209	0.5
EM210	1
EM211	1
EM212	1
EM213	0.5
EM214	1
EM215	1

표 4

화합물	용해도 (%)
EM175	0.5
EM176	0.5
EM177	0.5
EM178	0.5
EM179	0.5
EM180	1.0
EM181	0.5
EM182	0.5
EM183	0.5
EM184	0.5
화합물D1	0.5
화합물D2	<0.1
화합물D3	<0.1
화합물D4	<0.1

화합물 D2~D4 에 비해, 특정 치환기를 갖는 화합물은 톨루엔에 대해 용해성이 높다는 것을 알 수 있다.

즉, 탄소수 2~6 이며 분기 구조를 갖는 알킬기 또는 탄소수 5~10 의 시클로알킬기를 치환기로서 갖는 것이 바람직하다.

(실시예)

다음으로, 유기 EL 재료 함유 용액으로서의 잉크를 실제로 조제한 예를 나타낸다.

(실시예 1~46)

잉크의 조제 (잉크 1~46) 로는 다음과 같이 실시하였다.

즉, 샘플병에 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 20 : 1 의 중량비로 혼합하여 용매 및 점도 조정액을 첨가하였다.

표 5, 6 에 결과를 정리한다.

- <191> 표 5, 6 에 있어서, 용매 중과 고형분 농도 (중량 %), 용해성 (○ : 육안으로 불용물 없음, × : 육안으로 불용물 있음), 점도, 1 주일 후의 용액 상태를 나타낸다.
- <192> 실시예 1~46 에 있어서는, 호스트 및 도펀트는 본 발명의 바람직한 화합물이며, 용매로는 톨루엔 (방향족계 용매) 으로 하고, 점도 조정액은 알코올계 용액으로 하였다.
- <193> 이 실시예 1~46 에 있어서는 용해성, 점도, 포트 라이프 모두 양호하다.
- <194> (비교예 1)
- <195> 용매로서 톨루엔만을 사용하여 잉크를 조제하였다.
- <196> 결과를 표 6 (잉크 47) 에 나타낸다.
- <197> 모두 불용 성분은 보이지 않았지만, 점도는 0.65cP 이며 도포 프로세스로는 점도가 부족하다.
- <198> (비교예 2)
- <199> 호스트에 화합물 H9 를 사용하여 도펀트를 첨가하지 않고 톨루엔과 1-옥틸 알코올 (혼합비 = 1 : 1) 의 혼합 용액으로 고형분 농도 0.5wt% 잉크를 조제하려고 하였다 (잉크 48).
- <200> 그러나, 완전하게 고체가 녹지 않고, 균일한 용액 상태로 되지 않는 것을 육안으로 확인하였다.
- <201> 호스트로서 톨루엔에 어느 정도의 용해도 (0.5wt%) 가 있어도, 점도 조정액(알코올계 용액 등) 을 첨가하면, 잉크로는 충분한 용해도를 확보할 수 없다는 것이 나타났다.
- <202> (비교예 3~5)
- <203> 호스트 화합물 H4 와 도펀트 화합물 D2, D3, D4 를 사용하여, 톨루엔과 1-옥틸 알코올 (혼합비 = 1 : 3) 의 혼합 용액에 녹여 잉크를 조제하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다 (잉크 49~51).
- <204> 이 때, 모두 불용 성분은 보이지 않고, 점도는 3~3.1cP 이었다.
- <205> 그러나, 1 주일 이내에 고체의 석출이 확인되었다.
- <206> 즉, 도펀트로서도 소정의 용해도를 갖고 있지 않으면 포트 라이프를 충분히 확보할 수 없다는 것을 알 수 있다.

표 5

잉크	호스트	도펀트	용매 (혼합비)	고형분 농도 (wt%)	용해성	점도 (cP)	1 주일 후의 용액 상태
잉크1	화합물 H1	EM-138	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.6	변화 없음
잉크2	화합물 H2	EM-140	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크3	화합물 H3	EM-148	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크4	화합물 H4	EM-151	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크5	화합물 H5	EM-154	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크6	화합물 H1	EM-174	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크7	화합물 H1	EM-180	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크8	화합물 H1	EM-181	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크9	화합물 H1	EM-184	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.6	변화 없음
잉크10	화합물 H1	EM-212	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크11	화합물 H1	EM-213	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크12	화합물 H1	EM-214	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크13	화합물 H1	EM-138	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크14	화합물 H1	EM-141	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크15	화합물 H1	EM-142	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크16	화합물 H1	EM-143	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크17	화합물 H4	EM-144	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음

잉크18	화합물 H4	EM-145	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크19	화합물 H4	EM-146	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크20	화합물 H4	EM-147	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크21	화합물 H4	EM-154	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크22	화합물 H4	EM-180	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크23	화합물 H4	EM-213	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크24	화합물 H4	EM-214	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음
잉크25	화합물 H4	EM-215	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:1)	0.5	○	1.5	변화 없음

표 6

<208>

잉크	호스트	도펀트	용매	고형분 농도 (wt%)	용해성	점도 (cP)	1 주일 후의 용액 상태
잉크26	화합물 H4	EM-191	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.6	변화 없음
잉크27	화합물 H4	EM-192	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크28	화합물 H4	EM-193	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크29	화합물 H4	EM-194	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크30	화합물 H4	EM-195	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크31	화합물 H4	EM-196	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.6	변화 없음
잉크32	화합물 H4	EM-197	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크33	화합물 H4	EM-198	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크34	화합물 H4	EM-199	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.6	변화 없음
잉크35	화합물 H4	EM-200	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	1	○	1.5	변화 없음
잉크36	화합물 H4	EM-213	톨루엔/1-옥틸알코올(1:3)	0.5	○	3.0	변화 없음
잉크37	화합물 H4	EM-139	톨루엔/1-옥틸알코올(1:3)	0.5	○	3.0	변화 없음
잉크38	화합물 H4	EM-151	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크39	화합물 H4	EM-170	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.7	변화 없음
잉크40	화합물 H4	EM-171	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크41	화합물 H4	EM-172	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크42	화합물 H4	EM-173	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크43	화합물 H4	EM-190	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.7	변화 없음
잉크44	화합물 H4	EM-191	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크45	화합물 H4	EM-201	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크46	화합물 H4	EM-203	톨루엔/2-에틸헥실알코올(1:3)	0.5	○	2.6	변화 없음
잉크47	화합물 H4	EM-138	톨루엔	0.5	○	0.65	변화 없음
잉크48	화합물 H9	/	톨루엔/1-옥틸알코올(1:1)	0.5	×	/	/
잉크49	화합물 H4	화합물 D2	톨루엔/1-옥틸알코올(1:3)	0.5	○	3.0	고체 석출
잉크50	화합물 H4	화합물 D3	톨루엔/1-옥틸알코올(1:3)	0.5	○	3.0	고체 석출
잉크51	화합물 H4	화합물 D4	톨루엔/1-옥틸알코올(1:3)	0.5	○	3.1	고체 석출

<209>

이상의 결과로부터 다음의 것이 밝혀졌다.

<210>

(1) 프로세스 적성이 우수한 용액 점도가 높은 잉크를 조제하려면 톨루엔과 같은 용매에 알코올계 용액 등의 점도 조정액을 첨가할 필요가 있다.

<211>

(2) 호스트는 혼합 용액 (용매 + 점도 조정액) 이어도 용해 가능한 높은 용해성이 필요하고, 그 때문에 호스트는 특정 구조를 가질 필요가 있다.

<212>

(3) 포트 라이프가 긴 잉크를 조제하려면 도펀트로서 사용하는 아민 화합물에도 특정 치환기를 가질 필요가 있다.

<213>

즉, 프로세스 적성이 우수한 유기 EL 용 잉크는 특정 구조를 갖는 안트라센 화합물과 특정 치환기를 갖는 아민 화합물, 특정 혼합 용액과의 조합에 의해 조제된다는 것을 알 수 있었다.

- <214> (유기 EL 소자)
- <215> 다음으로, 유기 EL 소자에 대해 설명한다.
- <216> (유기 EL 소자의 구성)
- <217> 이하, 유기 EL 소자의 소자 구성에 대해 설명한다.
- <218> (1) 유기 EL 소자의 구성
- <219> 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성으로는
- <220> (a) 양극/발광층/음극
- <221> (b) 양극/정공 주입층/발광층/음극
- <222> (c) 양극/발광층/전자 주입층/음극
- <223> (d) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극
- <224> (e) 양극/유기 반도체층/발광층/음극
- <225> (f) 양극/유기 반도체층/전자 장벽층/발광층/음극
- <226> (g) 양극/유기 반도체층/발광층/부착 개선층/음극
- <227> (h) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- <228> (i) 양극/절연층/발광층/절연층/음극
- <229> (j) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- <230> (k) 양극/유기 반도체층/절연층/발광층/절연층/음극
- <231> (l) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/절연층/음극
- <232> (m) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극 등의 구조를 들 수 있다.
- <233> 이들 중에서 통상적으로 (h)의 구성이 바람직하게 사용된다.
- <234> (2) 투광성 기관
- <235> 유기 EL 소자는 투광성의 기관 상에 제조한다. 여기서 말하는 투광성 기관은 유기 EL 소자를 지지하는 기관이며, 400~700nm의 가시 영역의 광 투과율이 50% 이상인 평활한 기관이 바람직하다.
- <236> 구체적으로는 유리판, 폴리머판 등을 들 수 있다.
- <237> 유리판으로는 특히 소다 석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄산화물 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등을 들 수 있다.
- <238> 또 폴리머판으로는 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르설파이드, 폴리술폰 등을 들 수 있다.
- <239> (3) 양극
- <240> 유기 EL 소자의 양극은 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 담당하는 것으로서, 4.5eV 이상의 일 함수를 갖는 것이 효과적이다. 양극 재료의 구체예로는 산화 인듐 주석 합금(ITO), 산화 주석(NESA), 산화 인듐 아연 산화물(IZO), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다.
- <241> 양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- <242> 이와 같이 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 꺼내는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하다. 양극의 막두께는 재료에 따라 다르기도 하지만, 통상적으로 10nm~1 μ m, 바람직하게는 10~200nm의 범위에서 선택된다.
- <243> (4) 발광층
- <244> 유기 EL 소자의 발광층은 이하의 기능을 겸비하는 것이다.

- <245> 즉, 주입 기능 (전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능), 수송 기능 (주입된 전하 (전자와 정공) 를 전계의 힘으로 이동시키는 기능), 발광 기능 (전자와 정공의 재결합의 장소를 제공하고, 이것을 발광으로 연결하는 기능) 이 있다.
- <246> 단, 정공의 주입 용이성과 전자의 주입 용이성에 차이가 있어도 되고, 또한, 정공과 전자의 이동도로 나타내는 수송 기능에 대소가 있어도 되지만, 어느 일방의 전하를 이동시키는 것이 바람직하다.
- <247> 이 발광층을 형성하는 방법으로는 예를 들어 증착법, 스펀코트법, LB 법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- <248> 발광층은 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다.
- <249> 여기서 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막을 말하며, 통상적으로 이 분자 퇴적막은 LB 법에 의해 형성된 박막 (분자 누적막) 과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 그것에서 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.
- <250> 또한, 일본 공개특허공보 소57-51781호에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이것을 스펀코트법 등에 의해 박막화하는 것에 의해서도, 발광층을 형성할 수 있다.
- <251> 또한, 발광층의 막두께는 바람직하게는 5~50nm, 보다 바람직하게는 7~50nm, 가장 바람직하게는 10~50nm 이다. 5nm 미만에서는 발광층 형성이 곤란해져, 색도의 조정이 곤란해질 우려가 있고, 50nm 를 초과하면 구동 전압이 상승될 우려가 있다.
- <252> (5) 정공 주입·수송층 (정공 수송 대역)
- <253> 정공 주입·수송층은 발광층에 대한 정공 주입을 도와주고, 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 통상적으로 5.5eV 이하로 작다. 이와 같은 정공 주입·수송층으로는 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공의 이동도가, 예를 들어 $10^4 \sim 10^6 \text{V/cm}$ 의 전계 인가시, 적어도 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{초}$ 이면 바람직하다.
- <254> 구체예로는 트리아졸 유도체 (미국 특허 3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사디아졸 유도체 (미국 특허 3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체 (일본 특허공보 소37-16096호 등 참조), 폴리아릴알칸 유도체 (미국 특허 3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허공보 소45-555호, 동51-10983호, 일본 공개특허공보 소51-93224호, 동55-17105호, 동56-4148호, 동55-108667호, 동55-156953호, 동56-36656호 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체 (미국 특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 공개특허공보 소55-88064호, 동55-88065호, 동49-105537호, 동55-51086호, 동56-80051호, 동56-88141호, 동57-45545호, 동54-112637호, 동55-74546호 등 참조), 페닐렌디아민 유도체 (미국 특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허공보 소51-10105호, 동46-3712호, 동47-25336호, 동54-119925호 등 참조), 아릴아민 유도체 (미국 특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허공보 소49-35702호, 동39-27577호, 일본 공개특허공보 소55-144250호, 동56-119132호, 동56-22437호, 서독 특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 캐본 유도체 (미국 특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체 (미국 특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스티릴안트라센 유도체 (일본 공개특허공보 소56-46234호 등 참조), 플루오레논 유도체 (일본 공개특허공보 소54-110837호 등 참조), 히드라존 유도체 (미국 특허 제3,717,462호 명세서, 일본 공개특허공보 소54-59143호, 동55-52063호, 동55-52064호, 동55-46760호, 동57-11350호, 동57-148749호, 일본 공개특허공보 평2-311591호 등 참조), 스티벤 유도체 (일본 공개특허공보 소61-210363호, 동 제61-228451호, 동61-14642호, 동61-72255호, 동62-47646호, 동62-36674호, 동62-10652호, 동62-30255호, 동60-93455호, 동60-94462호, 동60-174749호, 동60-175052호 등 참조), 실라잔 유도체 (미국 특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실란계 (일본 공개특허공보 평2-204996호), 아닐린계 공중합체 (일본 공개특허공보 평2-282263호), 도전성 고분자 올리고머 (특히 티오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.
- <255> 정공 주입·수송층의 재료로는 상기의 것을 사용할 수 있는데, 포르피린 화합물 (일본 공개특허공보 소63-295695호 등에 개시된 것), 방향족 제 3 급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물 (미국 특허 제4,127,412호 명세서, 일본 공개특허공보 소53-27033호, 동54-58445호, 동55-79450호, 동55-144250호, 동56-119132호, 동61-

295558호, 동61-98353호, 동63-295695호 등 참조), 특히 방향족 제 3 급 아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<256> 또한, 미국 특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2 개의 축합 방향족 고리를 분자 내에 갖는, 예를 들어, 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐 (이하 NPD 라고 약기한다), 또 일본 공개특허공보 평4-308688호에 기재되어 있는 트리페닐아민 유닛이 3 개의 스타버스트형으로 연결된 4,4',4''-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (이하 MTDATA 라고 약기한다) 등을 들 수 있다.

<257> 또 p 형 Si, p 형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.

<258> 정공 주입·수송층은 상기 서술한 화합물을 예를 들어, 진공 증착법, 스핀코트법, 캐스트법, LB 법 등의 공지된 방법에 의해 박막화합으로써 형성할 수 있다.

<259> 정공 주입·수송층으로서의 막두께는 특별히 제한은 없지만, 통상적으로는 5nm~5 μ m 이다.

<260> (6) 전자 주입·수송층 (전자 수송 대역)

<261> 유기 발광층과 음극 사이에는 전자 주입·수송층을 추가로 적층하고 있어도 된다. 전자 주입·수송층은 발광층에 대한 전자의 주입을 돕는 층으로서, 전자 이동도가 크다.

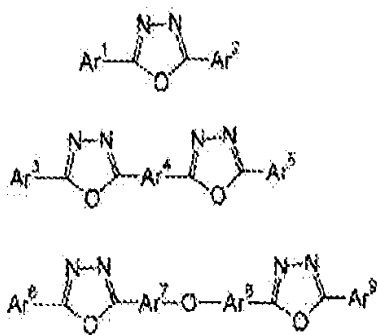
<262> 유기 EL 은 발광된 광이 전극 (이 경우에는 음극) 에 의해 반사되기 때문에, 직접 양극으로부터 꺼내지는 발광과, 전극에 의한 반사를 경유하여 꺼내지는 발광이 간섭한다는 것이 알려져 있다. 이 간섭 효과를 효율적으로 이용하기 위해, 전자 수송층은 수 nm~수 μ m 의 막두께로 적절히 선택되지만, 특히 막두께가 두꺼울 때, 전압 상승을 피하기 위해, $10^4 \sim 10^6$ V/cm 의 전계 인가시 전자 이동도가 적어도 10^{-5} cm²/Vs 이상인 것이 바람직하다.

<263> 전자 주입·수송층에 사용되는 재료로는 8-히드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착물이 바람직하다.

<264> 상기 8-히드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착물의 구체예로는 옥신 (일반적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-히드록시퀴놀린) 의 킬레이트를 함유하는 금속 킬레이트옥시노이드 화합물을 들 수 있다. 예를 들어 중심 금속으로서 Al 를 갖는 Alq 를 전자 주입·수송층으로서 사용할 수 있다.

<265> 하기 식으로 나타내는 옥사디아졸 유도체도 전자 주입 (수송) 재료로서 바람직하다.

<266> [화학식 22]



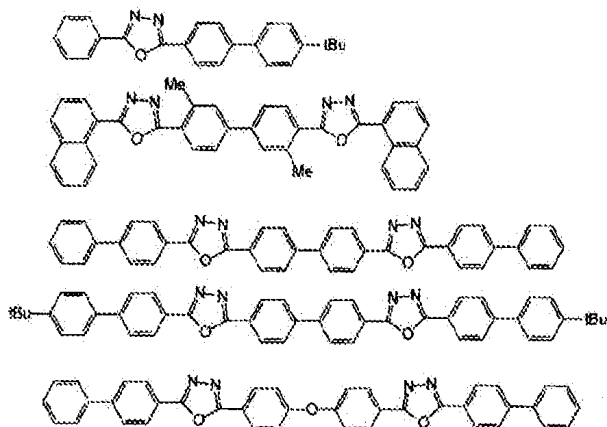
<267>

<268> (식 중 Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁹ 는 각각 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일해도 상이해도 된다. 또 Ar⁴, Ar⁷, Ar⁸ 은 치환 또는 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일해도 상이해도 된다)

<269> 여기서 아릴기로는 페닐기, 비페닐기, 안트라닐기, 페릴레닐기, 피레닐기를 들 수 있다. 또 아릴렌기로는 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트라닐렌기, 페릴레닐렌기, 피레닐렌기 등을 들 수 있다. 또 치환기로는 탄소수 1~10 의 알킬기, 탄소수 1~10 의 알콕시기 또는 시아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성인 것이 바람직하다.

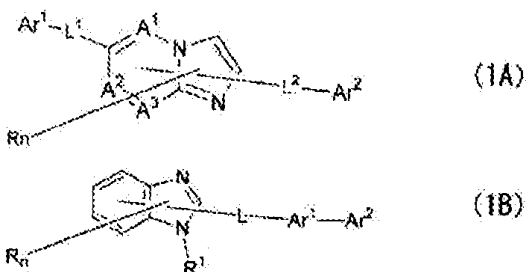
<270> 상기 전자 전달성 화합물의 구체예로는 하기의 것을 들 수 있다.

[화학식 23]



하기 식으로 나타내는 함질소 복소고리 유도체도 전자 주입 (수송) 재료로서 바람직하다.

[화학식 24]



(식 중, $A^1 \sim A^3$ 은 질소 원자 또는 탄소 원자이고,

R 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로아릴기, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 1~20 의 할로알킬기, 탄소수 1~20 의 알콕시기이며,

n 은 0 내지 5 의 정수이며, n 이 2 이상인 정수일 때, 복수의 R 은 서로 동일하거나 상이해도 된다.

또한, 인접하는 복수의 R 기끼리 서로 결합되어, 치환 또는 미치환의 탄소 고리형 지방족 고리, 혹은 치환 또는 미치환의 탄소 고리형 방향족 고리를 형성하고 있어도 된다.

Ar^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로아릴기이며,

Ar^2 는 수소 원자, 탄소수 1~20 의 알킬기, 탄소수 1~20 의 할로알킬기, 탄소수 1~20 의 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로아릴기이며 (단, Ar^1 , Ar^2 의 어느 것은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 10~60 의 축합 고리기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로 축합 고리기이다),

L^1 , L^2 는 각각 단결합, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 축합 고리, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로 축합 고리 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 플루오레닐렌기이다.)

[화학식 25]



(식 중, HAr 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~40 의 함질소 복소고리이고, L^1 은 단결합, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 아릴렌기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로아릴렌기

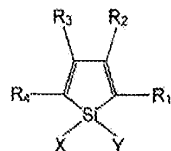
또는 치환기를 가지고 있어도 되는 플루오레닐렌기이며,

<286> Ar^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 2 개의 방향족 탄화수소기이며,

<287> Ar^2 는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6~60 의 아릴기 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3~60 의 헤테로아릴기이다.)

<288> 또한, 다음의 실란시클로펜타디엔 유도체도 전자 주입 (수송) 재로 바람직하다.

<289> [화학식 26]



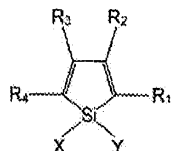
<290>

<291> (식 중, X 및 Y 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 까지의 포화 혹은 불포화의 탄화수소기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기, 히드록시기, 치환 혹은 비치환의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 헤테로고리 또는 X 와 Y 가 결합되어 포화 또는 불포화의 고리를 형성한 구조이고,

<292> $R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 6 까지의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아조기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 술피닐기, 술포닐기, 술파닐기, 실릴기, 카르바모일기, 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬닐기, 니트로기, 포르밀기, 니트로소기, 포르밀옥시기, 이소시아노기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기 혹은 시아노기 또는 인접한 경우에는 치환 혹은 비치환의 고리가 축합된 구조이다.)

<293> 하기 식으로 나타내는 실란시클로펜타디엔 유도체도 전자 주입 (수송) 재로서 바람직하다.

<294> [화학식 27]



<295>

<296> (식 중, X 및 Y 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6 까지의 포화 혹은 불포화의 탄화수소기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기, 치환 혹은 비치환의 아릴기, 치환 혹은 비치환의 헤테로고리 또는 X 와 Y 가 결합되어, 포화 혹은 불포화의 고리를 형성한 구조이고,

<297> $R_1 \sim R_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 혹은 비치환의 탄소수 1 내지 6 까지의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아조기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 술피닐기, 술포닐기, 술파닐기, 실릴기, 카르바모일기, 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬닐기, 니트로기, 포르밀기, 니트로소기, 포르밀옥시기, 이소시아노기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 혹은 시아노기 또는 인접한 경우에는 치환 혹은 비치환의 고리가 축합된 구조이다.

<298> 단, R_1 및 R_4 가 페닐기인 경우, X 및 Y 는 알킬기 및 페닐기가 아니고,

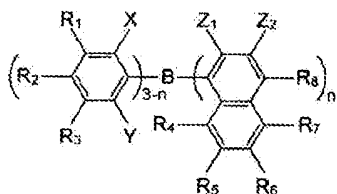
<299> R_1 및 R_4 가 티에닐기인 경우, X 및 Y 는 1 가 탄화수소기를, R_2 및 R_3 은 알킬기, 아릴기, 알케닐기 또는 R_2 와 R_3 이 결합되어 고리를 형성하는 지방족기를 동시에 만족하지 않는 구조이며,

<300> R_1 및 R_4 가 실릴기인 경우, R_2 , R_3 , X 및 Y 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 6 의 1 가 탄화수소기 또는 수소 원자가 아니라,

<301> R_1 및 R_2 에서 벤젠고리가 축합된 구조인 경우, X 및 Y 는 알킬기 및 페닐기는 아니다.)

<302> 다음 식으로 나타내는 보란 유도체도 전자 주입 (수송) 재로서 바람직하다.

<303> [화학식 28]



<304>

<305> (상기 식 중, $R_1 \sim R_8$ 및 Z_2 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 포화 혹은 불포화의 탄화수소기, 방향족기, 헤테로고리기, 치환 아미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

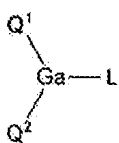
<306> X, Y 및 Z_1 은 각각 독립적으로, 포화 혹은 불포화의 탄화수소기, 방향족기, 헤테로고리기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

<307> Z_1 과 Z_2 의 치환기는 서로 결합하여 축합 고리를 형성해도 되고, n 은 1~3의 정수를 나타내고, n 이 2 이상인 경우, Z_1 끼리와 Z_2 끼리는 상이해도 된다.

<308> 단, n 이 1, X, Y 및 R_2 가 메틸기이고, R_8 이 수소 원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및, n 이 3 이고, Z_1 이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다.)

<309> 또한, 다음 식으로 나타내는 갈륨 착물도 전자 주입 (수송) 재로 바람직하다.

<310> [화학식 29]



<311>

<312> 상기 식 중, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로, 하기 식으로 나타내는 배위자를 나타내고, L 은 할로젠 원자,

<313> 치환 혹은 미치환의 알킬기,

<314> 치환 혹은 미치환의 시클로알킬기,

<315> 치환 혹은 미치환의 아릴기,

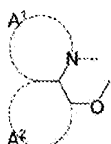
<316> 치환 혹은 미치환의 복소고리기,

<317> $-OR^1$ (R^1 은 수소 원자, 치환 혹은 미치환의 알킬기, 치환 혹은 미치환의 시클로알킬기, 치환 혹은 미치환의 아릴기, 치환 혹은 미치환의 복소고리기이다.)

<318> 또는 $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 및 Q^4 는 Q^1 및 Q^2 와 동일한 의미를 나타낸다.) 로 나타내는 배위자를 나타낸다.

<319> 상기 식 중, $Q^1 \sim Q^4$ 는 다음 식으로 나타내는 잔기이고, 8-히드록시퀴놀린, 2-메틸-8-히드록시퀴놀린 등의 퀴놀린 잔기가 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<320> [화학식 30]



<321>

- <322> 고리 A^1 및 A^2 는 서로 결합된 치환 혹은 미치환의 아틸고리 혹은 복소고리 구조이다.
- <323> 상기 금속 착물은 n 형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 나아가서는, 착물 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착물의 금속과 배위자의 결합성도 강고해지고, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커져 있다.
- <324> 여기서, 상기 식의 배위자를 형성하는 고리 A^1 및 A^2 의 치환기의 구체적 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기 등의 치환 혹은 미치환의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트리클로로메틸페닐기, 3-트리플루오로메틸페닐기, 3-니트로페닐기 등의 치환 혹은 미치환의 아릴기, 메톡시기, n-부톡시기, tert-부톡시기, 트리클로로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(피플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 혹은 미치환의 알콕시기, 페녹시기, p-니트로페녹시기, p-tert-부틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트리플루오로메틸페녹시기 등의 치환 혹은 미치환의 아릴옥시기, 메틸티오기, 에틸티오기, tert-부틸티오기, 헥실티오기, 옥틸티오기, 트리플루오로메틸티오기 등의 치환 혹은 미치환의 알킬티오기, 페닐티오기, p-니트로페닐티오기, p-tert-부틸페닐티오기, 3-플루오로페닐티오기, 펜타플루오로페닐티오기, 3-트리플루오로메틸페닐티오기 등의 치환 혹은 미치환의 아릴티오기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디페닐아미노기 등의 모노 또는 디치환 아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시부틸)아미노기 등의 아실아미노기, 수산기, 실록시기, 아실기, 메틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 프로필카르바모일기, 부틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등의 카르바모일기, 카르복실산기, 술폰산기, 이미드기, 시클로펜탄기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 피레닐기 등의 아릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 인돌리닐기, 퀴놀리닐기, 아크리디닐기, 피롤리디닐기, 디옥사닐기, 피페리디닐기, 모르폴리디닐기, 피페라지닐기, 트리아지닐기, 카르바졸릴기, 푸라닐기, 티오펜릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기 등의 복소고리기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리가 결합되어 또 다른 6 원 아틸고리 혹은 복소고리를 형성해도 된다.
- <325> 유기 EL 소자의 바람직한 형태로, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에, 환원성 도펀트를 함유하는 소자가 있다. 여기서, 환원성 도펀트란, 전자 수송성 화합물을 환원할 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면 여러가지 것이 사용되고, 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물, 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <326> 또한, 보다 구체적으로, 바람직한 환원성 도펀트로는 Li (일 함수 : 2.9eV), Na (일 함수 : 2.36eV), K (일 함수 : 2.28eV), Rb (일 함수 : 2.16eV) 및 Cs (일 함수 : 1.95eV) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 알칼리 금속이나, Ca (일 함수 : 2.9eV), Sr (일 함수 : 2.0~2.5eV), 및 Ba (일 함수 : 2.52eV) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 알칼리 토금속을 들 수 있는 일 함수가 2.9eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 보다 바람직한 환원성 도펀트는 K, Rb 및 Cs 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 알칼리 금속이고, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs 이며, 가장 바람직한 것은 Cs 이다. 이들 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입역에 대한 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또한, 일 함수가 2.9eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2 종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히, Cs 를 함유한 조합, 예를 들어, Cs 와 Na, Cs 와 K, Cs 와 Rb 혹은 Cs 와 Na 와 K 의 조합인 것이 바람직하다. Cs 를 조합하여 함유함으로써, 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입역에 대한 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.
- <327> 음극과 유기층 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 형성해도 된다. 이 때, 전류의 리크를 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이와 같은 절연체로는 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 알칼리 토금속의 할로겐화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나

드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게니드로는 예를 들어 Li_2O , K_2O , Na_2S , Na_2Se 및 Na_2O 를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토금속 칼코게니드로는 예를 들어, CaO , BaO , SrO , BeO , BaS , 및 CaSe 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로겐화물로는 예를 들어, LiF , NaF , KF , LiCl , KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로겐화물로는 예를 들어, CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgF_2 및 BeF_2 와 같은 불화물이나, 불화물 이외의 할로겐화물을 들 수 있다.

<328> 또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로는 Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 의 적어도 1 개의 원소를 함유하는 산화물, 질화물 또는 산화 질화물 등의 1 종 단독 또는 2 종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스팟 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 또한, 이와 같은 무기 화합물로는 상기 서술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 알칼리 토금속의 할로겐화물 등을 들 수 있다.

<329> (7) 음극

<330> 음극으로는 전자 주입·수송층 또는 발광층에 전자를 주입하기 위해, 일 함수가 작은 (4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이와 같은 전극 물질의 구체예로는 나트륨, 나트륨·칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화 알루미늄, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.

<331> 이 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써, 제조할 수 있다.

<332> 여기서 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 꺼내는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10% 보다 크게 하는 것이 바람직하다.

<333> 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백 $\Omega/\square$ 이하가 바람직하고, 막두께는 통상적으로 10nm~1 μm , 바람직하게는 50~200nm 이다.

<334> (8) 절연층

<335> 유기 EL 소자는 초박막에 전계를 인가하기 때문에, 리크나 쇼트에 의한 화소 결함이 발생하기 쉽다. 이것을 방지하기 위해, 1 쌍의 전극간에 절연성 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.

<336> 절연층에 사용되는 재료로는 예를 들어 산화 알루미늄, 불화 리튬, 산화 리튬, 불화 세슘, 산화 세슘, 산화 마그네슘, 불화 마그네슘, 산화 칼슘, 불화 칼슘, 질화 알루미늄, 산화 티탄, 산화 규소, 산화 게르마늄, 질화 규소, 질화 붕소, 산화 몰리브덴, 산화 루테튬, 산화 바나듐 등을 들 수 있다.

<337> 이들 혼합물이나 적층물을 사용해도 된다.

<338> (9) 유기 EL 소자의 제조 방법

<339> 이상 예시된 재료 및 형성 방법에 의해 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 및 필요에 따라 전자 주입층을 형성하고, 또한, 음극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 제조할 수 있다. 또 음극에서 양극으로, 상기와 반대 순서로 유기 EL 소자를 제조할 수도 있다.

<340> 이하, 투광성 기판 상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순차적으로 형성된 구성의 유기 EL 소자의 제조예를 기재한다.

<341> 먼저 적당한 투광성 기판 상에 양극 재료로 이루어지는 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 10~200nm 의 범위의 막두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 양극을 제조한다.

<342> 다음으로 이 양극 상에 정공 주입층을 형성한다.

<343> 정공 주입층의 형성은 진공 증착법, 스퍼트코팅법, 캐스트법, LB 법 등의 방법에 의해 실시할 수 있다. 막두께 5nm~5 μm 의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

<344> 다음으로, 정공 주입층 상에 형성하는 발광층의 형성은 원하는 유기 발광 재료를 사용하여 진공 증착법으로 대

표되는 드라이 프로세스나, 스핀코팅법, 캐스팅법 등의 웨트 프로세스에 의해 유기 발광 재료를 박막화함으로써 형성할 수 있는데, 대면화, 저비용, 제조 프로세스의 간편성에서 웨트 프로세스가 바람직하다.

<345> 다음으로, 이 발광층 상에 전자 주입층을 형성한다.

<346> 진공 증착법에 의해 형성하는 것을 예로서 들 수 있다.

<347> 마지막으로 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

<348> 음극은 금속으로 구성되는 것으로서, 증착법, 스퍼터링을 사용할 수 있다.

<349> 그러나 하지의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 보호하기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.

<350> 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다.

<351> 종래 공지된 진공 증착법, 스핀코팅법 등에 의한 형성 방법을 사용할 수 있고, 즉, 유기 박막층은 진공 증착법, 분자선 증착법 (MBE 법) 혹은 용매에 녹인 용액의 딥핑법, 스핀코팅법, 캐스팅법, 바코트법, 롤코트법, 잉크젯법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

<352> 유기 EL 소자의 각 유기층의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막두께가 지나치게 얇으면 핀홀 등의 결함이 발생하기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져 효율이 나빠지기 때문에, 통상적으로는 수 nm 내지 1 μ m 의 범위가 바람직하다.

<353> 또한, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 - 의 극성으로 하고, 5~40V 의 전압을 인가하면 발광을 관측할 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가해도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 - 인 극성이 되었을 때에만 균일한 발광이 관측된다. 인가되는 교류의 파형은 임의이면 된다.

<354> (실시예 47)

<355> 실시예 47 로서, 유기 EL 소자의 제조를 실시한 예를 나타낸다.

<356> 25mm $\times$ 75mm $\times$ 1.1mm 두께의 ITO 투명 전극이 부착된 유리 기판 (지오마텍사 제조) 을 이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30 분간 실시하였다.

<357> 그 기판 위에, 스핀코팅법으로 정공 주입층에 사용하는 폴리에틸렌디옥시티오펜 · 폴리스티렌술포산 (PEDOT · PSS) 을 100nm 의 막두께로 막형성하였다.

<358> 이어서, 하기 폴리머 1 (Mw : 145000) 의 톨루엔 용액 (0.6wt%) 을 스핀코팅법으로 20nm 의 막두께로 막형성하고, 170 $^{\circ}$ C 에서 30 분간 건조시켰다.

<359> 이어서, 상기 실시예의 잉크 28 을 사용하여 발광층을 스핀코팅법으로 막형성 하였다. 이 때의 막두께는 50nm 이었다.

<360> 이 막 상에 막두께 10nm 의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄막 (이하 「Alq 막」 이라고 약기한다.) 을 막형성하였다.

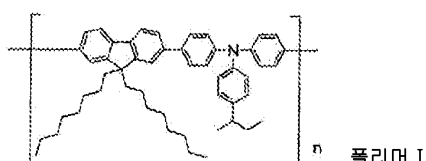
<361> 이 Alq 막은 전자 수송층으로서 기능한다. 이 후 환원성 도펀트인 Li (Li 원 : 사에스게터사 제조) 와 Alq 를 2 원 증착시켜, 전자 주입층 (음극) 으로서 Alq : Li 막을 형성하였다.

<362> 이 Alq : Li 막 상에 금속 Al 를 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성하였다.

<363> 이 소자는 청색 발광하고, 발광면은 균일하였다.

<364> 이 때의 발광 효율은 5.5cd/A 이고, 초기 휘도 1000cd/m 2 시의 휘도 반감 시간은 1600 시간이었다.

<365> [화학식 31]

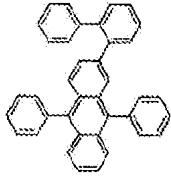


<367> (비교예 6)

<368> 실시예 28 에 있어서, 호스트 화합물 H4 대신에, 화합물 H10 (톨루엔에 대한 용해성 : 5wt%) 을 사용하였다. 잉크는 고형분이 남지 않고 모두 용해되어 있으며, 1 주일 후의 석출도 확인되지 않았다.

<369> 이 잉크를 사용하여, 실시예 47 과 동일하게 소자를 제조했는데, 발광 효율은 4.1cd/A 이고, 초기 휘도 1000cd/m² 시의 휘도 반감 시간은 460 시간이었다.

<370> [화학식 32]



화합물 H 1 0

<371>

<372> 이상의 결과로부터, 안트라센의 2 위치에 치환기를 도입하여 용매에 대한 용해성을 높여도, 한편으로 소자의 발광 성능을 희생시켜 버린다. 즉, 안트라센의 9, 10 위치에 특정 구조를 치환시키는 것이 용해성과 소자 성능 면에서 중요하고, 본 발명에서는 그들의 양면을 겸비한 화합물을 발견했다.

<373> 본 발명은 상기 실시예 등에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지의 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.

산업상 이용 가능성

<374> 본 발명은 유기 EL 디스플레이의 제조에 이용할 수 있다.

专利名称(译)	含有机EL材料的溶液，有机EL材料的薄膜形成方法，有机EL材料的薄膜，		
公开(公告)号	KR1020090083451A	公开(公告)日	2009-08-03
申请号	KR1020097011803	申请日	2007-11-08
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	INOUE TETSUYA 이노우에테츠야 FUNAHASHI MASAKAZU 후나하시마사카즈 KUBOTA MINEYUKI 구보타미네유키 ITO MITSUNORI 이토미츠노리 HOSOKAWA CHISHIO 호소카와지시오		
发明人	이노우에테츠야 후나하시마사카즈 구보타미네유키 이토미츠노리 호소카와지시오		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0007 H01L51/5012 H01L51/0058 C09B57/008 H01L51/0059 C07C2101/08 H01L51/006 C07C2103/74 H01L51/0054 C09B23/148 H01L51/0052 C07C2102/42 C09B1/00 C09B57/001 C07C2101/14 C07C15/28 C07C2601/08 C07C2601/14 C07C2602/42 C07C2603/74 H01L51/5024		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2006304627 2006-11-09 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机EL材料含有溶液，有机EL材料，溶剂和点含有调液液。有机EL材料含有主体和掺杂剂。相对于下面（1）类型中显示的溶剂，主体的溶解度大于2wt%。溶剂通过芳族基团溶剂完成。通过烷基取代的芳族溶液比醇度计溶液或碳数4更多地完成调节液体的点。

