



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월29일
 (11) 등록번호 10-1772499
 (24) 등록일자 2017년08월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0049 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7020266(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년09월30일
 심사청구일자 2015년07월24일
- (85) 번역문제출일자 2015년07월24일
- (65) 공개번호 10-2015-0091424
- (43) 공개일자 2015년08월10일
- (62) 원출원 특허 10-2014-7009990
 원출원일자(국제) 2010년09월30일
 심사청구일자 2014년04월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/067087
- (87) 국제공개번호 WO 2011/040531
 국제공개일자 2011년04월07일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2009-229483 2009년10월01일 일본(JP)
 JP-P-2010-005846 2010년01월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2002056973 A*
 KR1020050007358 A*
 KR1020090023699 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 히타치가세이가부시끼가이샤
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
- (72) 발명자
 후뉴우 시게아키
 일본 이바라키켄 쓰쿠바시 와다이48 히다치 가세교교 가부시끼가이샤내
 이시쓰카 겐이치
 일본 이바라키켄 쓰쿠바시 와다이48 히다치 가세교교 가부시끼가이샤내
 호시 요스케
 일본 이바라키켄 쓰쿠바시 와다이48 히다치 가세교교 가부시끼가이샤내
- (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

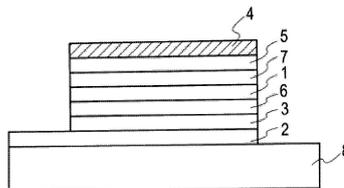
심사관 : 이옥우

(54) 발명의 명칭 **유기 일렉트로닉스용 재료, 유기 일렉트로닉스 소자, 유기 일렉트로 루미네센스 소자, 및 그것을 사용한 표시 소자, 조명 장치, 표시 장치**

(57) 요약

본 발명은, 구동 전압의 저감이나 안정적으로 장시간 구동이 가능한 유기 일렉트로닉스 소자를 제조할 수 있는 유기 일렉트로닉스용 재료를 제공한다. 적어도, 이온 화합물과 전하 수송성 유닛을 가지는 화합물(이하, 전하 수송성 화합물이라고 함)을 함유하는 유기 일렉트로닉스용 재료로서, 상기 이온 화합물이, 상대 양이온(counter (뒷면에 계속))

대표도 - 도1



cations)과 상대 음이온(counter anions)으로 이루어지고, 상기 상대 양이온이, H^+ , 탄소 양이온, 질소 양이온, 산소 양이온, 천이 금속을 가지는 양이온 중 적어도 1종 또는 2종 이상인, 유기 일렉트로닉스용 재료이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/506 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

H01L 2251/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다층 구조로 이루어진 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법으로서,

상기 다층 구조 중 어느 하나인 인접하는 2개층이 하기 단계 (a) 및 (b)를 통하여 제조되고,

(a) 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 기판 상에 도포한 후, 경화시켜 1개층을 형성하는 단계, 및

(b) 상기 형성된 1개층 상에, 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 도포한 후, 경화시켜 다른 1개층을 형성하는 단계,

상기 단계 (a) 및 단계 (b) 중 적어도 한 단계에서, 경화는 가열 처리에 의해 이루어지고,

상기 중합 가능한 치환기가 옥세탄기를 포함하고,

상기 인접하는 2개층 중, 양극에 가까운 층에만 중합 개시제를 혼합하고,

상기 중합 개시제가, 탄소 양이온, 질소 양이온 및 산소 양이온으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 상대 양이온을 가지는 이온 화합물인, 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 정공 수송성 화합물이, 적어도 아릴아민, 카르바졸, 또는 티오펜 골격을 포함하는, 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 정공 수송성 화합물이, 수평균 분자량 1000 이상의 올리고머 또는 폴리머인, 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이온 화합물이 전자 수용성 화합물이며, 상기 정공 수송성 화합물이 1전자 산화될 수 있는 것인, 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기 일렉트로 발광 소자의 기관이 수지 필름인, 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 도포는 -20~+300℃의 온도 범위에서 행해지는, 유기 일렉트로 발광 소자의 제조 방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기(有機) 일렉트로닉스용 재료, 및 상기 유기 일렉트로닉스용 재료를 사용한 유기 일렉트로닉스 소자, 유기 일렉트로 루미네스스 소자(이하, 유기 EL 소자라고도 표시함), 및 그것을 사용한 표시 소자, 조명 장치, 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 일렉트로닉스 소자는, 유기물을 사용하여 전기적인 동작을 행하는 소자이며, 에너지 절약, 저가격, 유연성과 같은 장점을 발휘할 수 있는 것으로 기대되어, 종래의 실리콘을 주체로 한 무기(無機) 반도체를 대체할 수 있는 기술로서 주목받고 있다.

[0003] 유기 일렉트로닉스 소자 중에서도 유기 EL 소자는, 예를 들면, 백열 램프, 가스 충전 램프를 대체하는 것으로서, 대면적(大面積) 솔리드 스테이트(solid-state) 광원 용도로서 주목받고 있다. 또한, 평판 디스플레이(FPD) 분야에서의 액정 디스플레이(LCD)를 대체할 수 있는 가장 유력한 자발광 디스플레이로서도 주목받고 있어, 제품화가 진행되고 있다.

[0004] 유기 EL 소자는, 사용하는 재료 및 제막(製膜) 방법에 따라 저분자형 유기 EL 소자, 고분자형 유기 EL 소자의 2 종류로 구별된다. 고분자형 유기 EL 소자는, 유기 재료가 고분자 재료에 의해 구성되어 있고, 진공계에서의 성막이 필요한 저분자형 유기 EL 소자에 비해, 인쇄나 잉크젯 등의 간이 성막이 가능하기 때문에, 향후의 대화면(大畫面) 유기 EL 디스플레이에는 불가결한 소자이다.

[0005] 저분자형 유기 EL 소자, 고분자형 유기 EL 소자는, 지금까지 활발하게 연구가 행해져 왔지만, 여전히 발광 효율이 낮고, 소자 수명이 짧은 것이 큰 문제점으로 되어 있다. 이 문제점을 해결하는 하나의 수단으로서, 저분자형 유기 EL 소자에서는 다층화가 행해지고 있다.

[0006] 도 1에 다층화된 유기 EL 소자의 일례를 나타낸다. 도 1에 있어서, 발광을 담당하는 층을 발광층(1), 그 이외의 층을 가지는 경우, 양극(2)에 접하는 층을 정공 주입층(3), 음극(4)에 접하는 층을 전자 주입층(5)으로 기술(記述)한다. 또한, 발광층(1)과 정공 주입층(3) 사이에 다른 층이 존재하는 경우, 정공 수송층(6)으로 기술하고, 또한 발광층(1)과 전자 주입층(5) 사이에 다른 층이 존재하는 경우, 전자 수송층(7)으로 기술한다. 그리고, 도 1에 있어서, 부호 "8"은 기관이다.

[0007] 저분자형 유기 EL 소자는 증착법으로 제막을 행하므로, 사용하는 화합물을 순차적으로 변경하면서 증착을 행함으로써 용이하게 다층화를 달성할 수 있다. 한편, 고분자형 유기 EL 소자는 인쇄나 잉크젯과 같은 습식 프로세스(wet process)를 사용하여 제막을 행하므로, 다층화하기 위해서는, 새로운 층을 제막할 때 이미 제막된 층이 변화되지 않도록 하는 방법이 필요하다. 고분자형 유기 EL 소자로 다층화가 곤란했던 이유는, 먼저 형성된 하층(下層)이, 상층(上層) 형성 시에 용해되어 버리기 때문이다.

[0008] 전술한 문제에 대처하기 위하여, 용해도가 크게 상이한 화합물을 이용한 검토가 이루어졌다. 이 전형적인 예로서, 수분산액(水分散液)을 사용하여 제막을 행하는 폴리티오펜:폴리스티렌설포산(PEDOT:PSS)으로 이루어지는 정공 주입층, 툴루엔 등의 방향족계 유기 용매를 사용하여 제막을 행하는 발광층의 2층 구조로 이루어지는 소자를 들 수 있다. 이 경우, PEDOT:PSS층은 툴루엔에 용해되지 않으므로 2층 구조를 제조하는 것이 가능하게 되었다. 그러나, 물을 제거하는 것이 곤란하여, 유기 일렉트로닉스 소자의 특성을 열화시키는 원인이 된다. 또한 물을 제거하기 위하여, 고온, 장시간의 건조가 필요하고, 수지 기재(基材) 상에 유기 일렉트로닉스 소자를

제조하기 곤란하거나, 감압 조건 등 프로세스에 큰 제한이 생기기도 한다.

- [0009] 또한, 유기 용매를 사용한 예로서, 먼저 형성된 하층에 영향을 미치지 않는 용매를 선택하는 방법이 개시되어 있다(특허 문헌 1 참조).
- [0010] 그러나, 이와 같은 방법에서는 사용할 수 있는 용매가 하층을 용해시키지 않는 것으로 한정되기 때문에, 재료 선택의 폭이 좁아지는 문제가 있다. 또한, 상층 형성 시에 어느 정도의 하층의 침식이 생긴다.
- [0011] 다층화 구조를 만드는 다른 방법으로서, 가교 반응을 사용하는 방법이 개시되어 있다. 특허 문헌 2에는, 트리페닐아민 함유 에테르폴리에테르케톤을 자외선 조사에 의해, 가교하여 불용화시키는 방법이 개시되어 있다. 이 방법으로, 충분히 불용화시키기 위해서는, 장시간의 자외선 조사가 필요하며, 트리페닐아민 등의 분해가 일어나는 등의 문제가 있다.
- [0012] 또한, 특허 문헌 3, 특허 문헌 4, 비특허 문헌 1, 비특허 문헌 2에는, 옥세탄기의 가교에 의한 다층화가 개시되어 있다. 이들 방법에서는, 광 개시제를 사용하기 때문에, 광에 의한 열화가 우려된다. 또한, 저온에서의 충분한 불용화가 진행되지 않고, 저온 경화가 필요한 수지 기관의 적용이 제한되는 등의 문제나 상층 형성 시 상층과 하층이 서로 섞여 유기 EL 특성이 저하되는 등의 문제가 있다. 또한, 여기에 사용되고 있는 광 개시제는, 일반적인 요오도늄염이나 설포늄염이므로, EL 특성에 대한 영향이 우려된다.
- [0013] 한편, 유기 EL 소자의 과제인 구동 전압의 저하를 위하여, 동일한 구조를 가지는 요오도늄염이나 설포늄염을 정공 수송층이나 발광층에 사용하는 검토가 이루어지고 있다.
- [0014] 특허 문헌 5에는, 이온 화합물이 개시되어 있지만, 이것은 상기 광 개시제와 동일한 구조이므로, 유기 EL 소자 특성에 대한 영향 등이 우려된다. 또한, 가교나 적층 등에 대하여 기재되어 있지 않다.
- [0015] 특허 문헌 6에는, 고분자 발광체와 이온쌍을 함유하는 고분자 발광체 조성물에 대하여 개시되어 있다. 이에 따르면, 특정 구조의 이온쌍을 가짐으로써 수명이 한층 긴 발광 소자를 얻을 수 있다고 기재되어 있지만, 전하 주입·수송에 대해서는 기재되어 있지 않다. 또한, 가교나 적층 등에 대해서도 기재되어 있지 않다.
- [0016] 한편, 유기 EL 소자의 고효율화를 위해, 인광 유기 EL 소자의 개발도 활발하게 행해지고 있다. 인광 유기 EL 소자에서는, 일중항 상태(singlet state)의 에너지뿐만 아니라 삼중항 상태(triplet state)의 에너지도 이용하는 것이 가능하며, 내부 양자 수율을 원리적으로는 100%까지 높일 수 있다. 인광 유기 EL 소자에서는, 인광을 발하는 불순물로서 백금이나 이리듐 등의 중금속을 포함하는 금속 착체계 발광 재료를, 호스트 재료에 도핑함으로써 인광 발광을 이끌어낸다(비특허 문헌 3, 비특허 문헌 4, 비특허 문헌 5 참조).
- [0017] 특허 문헌 7에는, 중합성 화합물을 중합하여 다층화된 인광 유기 EL 소자에 대하여 기재되어 있다. 이 중에서 중합 개시제가 발광층에 인접하는 층에 포함되므로, 중합 개시제나 그 분해물이, 발광층의 화합물과 반응함으로써, 유기 EL 소자의 수명이 짧아지는 것으로 추측된다. 그러므로, 발광층에 인접하는 층에 중합 개시제를 포함하지 않는 구조가 제안되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 2003-07763호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제3643433호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허출원 공개번호 2004-199935호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허출원 공표번호 2007-514298호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제05/08924호
- (특허문헌 0006) 일본 특허출원 공개번호 2005-179634호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허출원 공개번호 2008-227483호 공보

비특허문헌

- [0019] (비특허문헌 0001) Macromol. Rapid Commun. 20, 224-228(1999)
- (비특허문헌 0002) Nature, 421(2003)829-833
- (비특허문헌 0003) M. A. Baldo et al., Nature, vol.395, p.151(1998)
- (비특허문헌 0004) M. A. Baldo et al., Applied Physics Letters, vol.75, p.4(1999)
- (비특허문헌 0005) M. A. Baldo et al., Nature, vol.403, p.750(2000)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 그러나, 발광층에 인접하는 층에 중합 개시제를 포함하지 않는 구조로 하는 상기 제안에 있어서, 중합 개시제를 포함하는 층과 발광층을 인접시키지 않게 하기 위하여, 하층에 중합 개시제를 함유시키고, 상층의 중합성 화합물을 포함하는 층을 경화시키기 위하여, 상층 형성 시에 하층을 용해시키지 않는 용매를 선택할 필요가 있으므로, 사용할 수 있는 재료에 제한이 있다. 또한, 상층 형성 시에 상층과 하층이 혼합되어, 상층에 중합 개시제가 혼입하여, 소자 수명이 저하되는 등의 문제점이 있다.
- [0021] 본 발명은, 전술한 문제점을 감안하여, 구동 전압의 저감이나 장시간 안정적인 구동이 가능한 유기 일렉트로닉스 소자를 제조할 수 있는 유기 일렉트로닉스용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0022] 또한, 본 발명은, 도포법에 의해 저온 경화가 가능한 유기 일렉트로닉스용 재료와 그것을 사용한 다층화 유기 일렉트로닉스 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명은, 종래보다 우수한 발광 효율, 발광 수명을 가지는 유기 EL 소자와, 그것을 사용한 표시 소자, 조명 장치, 및 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명자들은, 검토를 거듭한 결과, 일반적인 광 개시제에서 사용되고 있는 요오도늄이나 설포늄이 아닌, 특정한 상대 양이온(counter cations)을 가지는 이온 화합물과 전하 수송 화합물을 포함시킴으로써, 전술한 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0025] 또한, 본 발명자들은, 더욱 검토한 결과, 다층 구조 중의 인접하는 2개 층에, 각각 중합 가능한 치환기를 가지는 화합물을 포함하는 혼합물을 사용하여 유기 EL 소자를 제조함으로써, 유기 EL 소자의 발광 효율, 발광 수명을 개선할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0026] 즉, 본 발명은, 하기 (1)~(38)의 사항을 그 특징으로 한다.
- [0027] (1) 적어도, 이온 화합물과 전하 수송성 유닛을 가지는 화합물(이하, 전하 수송성 화합물이라고 함)을 함유하는 유기 일렉트로닉스용 재료로서,
- [0028] 상기 이온 화합물이, 상대 양이온과 상대 음이온(counter anions)으로 이루어지고, 상기 상대 양이온이, H⁺, 탄소 양이온, 질소 양이온, 산소 양이온, 및 천이 금속을 가지는 양이온 중 어느 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로닉스용 재료.
- [0029] (2) 탄소 양이온이 3급 탄소 양이온인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.
- [0030] (3) 질소 양이온이, 제3급 또는 제4급 질소 양이온인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 상기 (2)에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.
- [0031] (4) 상대 음이온이, 플루오로 인산 이온류, 불소화 알킬 플루오로 인산 이온류, 붕산 이온류, 및 플루오로 안티몬산 이온류 중 어느 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는, 상기 (1)~(3) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.
- [0032] (5) 전하 수송성 화합물이, 트리아릴아민, 카르바졸, 및 티오펜으로부터 선택되는 적어도 1개 이상의 구조를 가지는 상기 (1)~(4) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료.

형성된 층인 유기 일렉트로 루미네센스 소자.

- [0047] (17) 적어도 기관, 양극, 중합층, 정공 수송층, 발광층 및 음극을 적층하여 이루어지는 유기 일렉트로 루미네센스 소자로서, 상기 중합층이, 상기 (1)~(10) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로닉스용 재료에 의해 형성된 층인 유기 일렉트로 루미네센스 소자.
- [0048] (18) 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 발광색이 백색인 것을 특징으로 하는 상기 (15)~(17) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 루미네센스 소자.
- [0049] (19) 다층 구조로 이루어지고, 상기 다층 구조 중의 인접하는 2개층이, 각각 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 사용하여 도포법에 의해 형성되고, 상기 각각의 정공 수송성 화합물을 중합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0050] (20) 상기 중합 가능한 치환기가, 에폭시기, 옥세탄기, 및 비닐 에테르기 중 적어도 하나 이상인 상기 (19)에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0051] (21) 상기 정공 수송성 화합물이, 적어도 아릴아민, 카르바졸, 또는 티오펜 골격을 포함하는 상기 (19) 또는 상기 (20)에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0052] (22) 상기 정공 수송성 화합물이, 수평균 분자량 1000 이상의 올리고머 또는 폴리머인 상기 (19)~(21) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0053] (23) 상기 인접하는 2개층 중, 양극에 가까운 층에만 중합 개시제가 혼합된 상기 (19)~(22) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0054] (24) 상기 중합 개시제가, 탄소 양이온, 질소 양이온, 산소 양이온, 및 천이 금속을 가지는 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 상대 양이온을 가지는 이온 화합물인 상기 (23)에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0055] (25) 상기 인접하는 2개층이, 정공 주입층과 정공 수송층, 정공 수송층과 발광층 중 어느 하나인 상기 (19)~(24) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0056] (26) 상기 발광층이 금속 착체(錯體)를 포함하는 상기 (25)에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0057] (27) 상기 이온 화합물이 전자 수용성 화합물이며, 상기 정공 수송성 화합물이 1전자 산화될 수 있는 것을 특징으로 하는 상기 (24)~(26) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0058] (28) 상기 유기 일렉트로 발광 소자의 기관이, 수지 필름인 상기 (19)~(27) 중 적어도 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0059] (29) 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 발광색이 백색인 것을 특징으로 하는 상기 (16)~(18) 중 어느 하나 또는 상기 (19)~(28) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0060] (30) 유기 일렉트로 루미네센스 소자의 기관이, 플렉시블 기관인 것을 특징으로 하는 상기 (16)~(18) 중 어느 하나 또는 상기 (19)~(27) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자.
- [0061] (31) 상기 (15)~(20) 중 어느 하나 또는 상기 (19)~(30) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자를 구비한 표시 소자.
- [0062] (32) 상기 (15)~(20) 중 어느 하나 또는 상기 (19)~(30) 중 어느 하나에 기재된 유기 일렉트로 발광 소자를 구비한 조명 장치.
- [0063] (33) 상기 (32)에 기재된 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한 표시 장치.
- [0064] 본원의 개시는, 2009년 10월 1일에 일본에 출원된 일본 특허 출원번호 2009-229483 및 2010년 1월 14일에 일본에 출원된 일본 특허 출원번호 2010-5846에 기재된 주제와 관련된 것이며, 이들의 개시 내용은 인용에 의해 여기에 원용된다.

발명의 효과

- [0065] 본 발명에 의하면, 구동 전압의 저감이나 장시간 안정된 구동이 가능한 유기 일렉트로닉스 소자를 제조할 수 있는, 도포법으로 저온 경화가 가능한 유기 일렉트로닉스용 재료와, 그것을 사용한 다층화 유기 일렉트로닉스 소자, 유기 일렉트로 루미네센스 소자, 표시 소자 및 조명 장치를 제공할 수 있다. 즉, 이온 화합물과 전하 수송

화합물을 함유시킴으로써, 구동 전압 저감이나 장시간 안정된 구동이 가능한 유기 일렉트로닉스 소자, 특히 유기 EL 소자가 형성된다.

[0066] 또한, 본 발명에 의하면, 도포법에 의해 다층 구조를 가지는 유기 EL 소자를 얻을 수 있고, 우수한 발광 효율이나 발광 수명을 가지는 유기 EL 소자를 제공할 수 있으며, 그것을 사용하여 그 특성을 가지는 표시 소자, 조명 장치, 및 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 다층화된 유기 EL 소자의 일례를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] <유기 일렉트로닉스용 재료>

[0069] 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료는, 적어도, 이온 화합물과 전하 수송성 유닛을 가지는 화합물(이하, 전하 수송성 화합물이라고 함)을 함유하는 유기 일렉트로닉스용 재료로서, 상기 이온 화합물이, 상대 양이온과 상대 음이온으로 이루어지고, 상기 상대 양이온이, H⁺, 탄소 양이온, 질소 양이온, 산소 양이온, 천이 금속을 가지는 양이온 중 어느 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 한다. 이하에서, 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료의 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0070] [이온 화합물]

[0071] 본 발명에서 사용되는 이온 화합물은, 전술한 상대 양이온과 상대 음이온으로 이루어진다. 그리고, 상대 양이온은, H⁺, 탄소 양이온, 질소 양이온, 산소 양이온, 천이 금속을 가지는 양이온 중 어느 1종 또는 2종 이상이다. 이하, 각 양이온에 대하여 설명한다.

[0072] (탄소 양이온)

[0073] 탄소 양이온으로서, 제1급 탄소 양이온, 제2급 탄소 양이온, 제3급 탄소 양이온이 예시된다. 이 중에서, 제2급 탄소 양이온, 제3급 탄소 양이온이 재료의 안정성과 후술하는 음이온과 조합했을 때, 저온에서 경화가 가능한 중합 개시제가 되므로 바람직하고, 제3급 탄소 양이온이 가장 바람직하다. 또한, 트리페닐카르보늄 양이온, 트리(메틸페닐)카르보늄 양이온, 트리(디메틸페닐)카르보늄 양이온 등을 예시할 수 있다.

[0074] (질소 양이온)

[0075] 질소 양이온으로서 NH₄⁺, 제1급 질소 양이온, 제2급 질소 양이온, 제3급 질소 양이온, 제4급 질소 양이온이 예시된다. 여기서, 제1급 질소 양이온은 N⁺가 수소 원자 3개와 결합하고, 그 외의 결합이 수소 이외의 원자와 결합한 화합물을 나타내고, 제2급 질소 양이온은 N⁺가 수소 원자 2개와 결합하고, 그 외의 결합이 수소 이외의 원자와 결합한 화합물을 나타내고, 제3급 질소 양이온은 N⁺가 수소 원자 1개와 결합하고, 그 외의 결합이 수소 이외의 원자와 결합한 화합물을 나타내고, 제4급 암모늄 양이온은 N⁺가 수소 이외의 원자와 결합한 화합물을 나타낸다.

[0076] 구체적으로는, n-부틸암모늄, 디메틸암모늄, 트리메틸암모늄, 트리에틸암모늄, 트리아이소프로필암모늄, 트리-n-부틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라-n-부틸암모늄, N,N-디메틸시클로헥실암모늄, 테트라메틸암모늄, 에틸트리메틸암모늄, 디에틸디메틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리메틸-n-프로필암모늄, 트리메틸이소프로필암모늄, 트리메틸-n-부틸암모늄, 트리메틸이소부틸암모늄, 트리메틸-tert-부틸암모늄, 트리메틸-n-헥실암모늄, 디메틸디-n-프로필암모늄, 디메틸다이소프로필암모늄, 디메틸-n-프로필이소프로필암모늄, 메틸트리-n-프로필암모늄, 메틸트리아이소프로필암모늄 등의 암모늄을 예로 들 수 있다.

[0077] 또한, N-메틸아닐리늄, N,N-디메틸아닐리늄, N,N-디메틸-4-메틸아닐리늄, N,N-디에틸아닐리늄, N,N-디페닐아닐리늄, N,N,N-트리메틸아닐리늄 등의 아닐리늄을 예로 들 수 있다.

[0078] 또한, 피리듐, N-메틸피리듐, N-부틸피리듐, N-메틸-4-메틸피리듐, N-벤질피리듐, 3-메틸-N-부틸피리듐, 2-메틸피리듐, 3-메틸피리듐, 4-메틸피리듐, 2,3-디메틸피리듐, 2,4-디메틸피리듐, 2,6-디메틸피리듐, 3,4-디메틸피리듐, 3,5-디메틸피리듐, 2,4,6-트리메틸피리듐, 2-플루오로피리듐, 3-플루오로피리듐, 4-플루오로피리듐, 2,6-디

플루오로피리듐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로피리듐, 2-클로로피리듐, 3-클로로피리듐, 4-클로로피리듐, 2,3-디클로로피리듐, 2,5-디클로로피리듐, 2,6-디클로로피리듐, 3,5-디클로로피리듐, 3,5-디클로로-2,4,6-트리플루오로피리듐, 2-브로모피리듐, 3-브로모피리듐, 4-브로모피리듐, 2,5-디브로모피리듐, 2,6-디브로모피리듐, 3,5-디브로모피리듐, 2-시아노피리듐, 3-시아노피리듐, 4-시아노피리듐, 2-하이드록시피리듐, 3-하이드록시피리듐, 4-하이드록시피리듐, 2,3-디하이드록시피리듐, 2,4-디하이드록시피리듐, 2-메틸-5-에틸피리듐, 2-클로로-3-시아노피리듐, 4-카르복사미도피리듐, 4-카르복시알데히드피리듐, 2-페닐피리듐, 3-페닐피리듐, 4-페닐피리듐, 2,6-디페닐피리듐, 4-니트로피리듐, 4-메톡시피리듐, 4-비닐피리듐, 4-머캅토피리듐, 4-tert-부틸피리듐, 2,6-디-tert-부틸피리듐, 2-벤질피리듐, 3-아세틸피리듐, 4-에틸피리듐, 2-카르복시산피리듐, 4-카르복시산피리듐, 2-벤조일피리듐 등의 피리듐을 예로 들 수 있다.

[0079] 또한, 이미다졸륨, 1-메틸-이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸 이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨, 1-메틸-N-벤질이미다졸륨, 1-메틸-3-(3-페닐프로필)이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨 등의 이미다졸륨을 예로 들 수 있다.

[0080] 또한, 1-에틸-1-메틸피롤리듐, 1-부틸-1-메틸피롤리듐 등의 피롤리듐을 예로 들 수 있다.

[0081] 또한, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄 등의 퀴놀리늄을 예로 들 수 있다. 그리고, N,N-디메틸피롤리듐, N-에틸-N-메틸피롤리듐, N,N-디에틸피롤리듐 등의 피롤리듐을 예로 들 수 있다. 또한, 국제 공개 제03/005076호, 국제 공개 제03/097580호에 기재된 디이모늄, 아미늄을 예시할 수 있다. 그 중에서, 제3급 질소 양이온, 제4급 질소 양이온이, 안정성과 후술하는 음이온과 조합했을 때, 저온에서 경화가 가능한 개시제가 되므로 바람직하고, 제3급 질소 양이온이 가장 바람직하다.

[0082] (산소 양이온)

[0083] 산소 양이온으로서, 트리메틸옥소늄, 트리에틸옥소늄, 트리프로필옥소늄, 트리부틸옥소늄, 트리헥실옥소늄, 트리페닐옥소늄, 피릴륨, 크로메닐륨(chromenylium), 크산틸륨(xanthylium)을 예시할 수 있다.

[0084] (천이 금속을 가지는 양이온)

[0085] 천이 금속을 가지는 양이온으로서, 예를 들면, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-톨루엔)Cr⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-크실렌)Cr⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-1-메틸나프탈렌)Cr⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-쿠멘)Cr⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-메시틸렌)Cr⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-피렌)Cr⁺, (n5-플루오레닐)(n6-쿠멘)Cr⁺, (n5-인테닐)(n6-쿠멘)Cr⁺, 비스(n6-메시틸렌)Cr²⁺, 비스(n6-크실렌)Cr²⁺, 비스(n6-쿠멘)Cr²⁺, 비스(n6-톨루엔)Cr²⁺, (n6-톨루엔)(n6-크실렌)Cr²⁺, (n6-쿠멘)(n6-나프탈렌)Cr²⁺, 비스(n5-시클로펜타디에닐)Cr⁺, 비스(n5-인테닐)Cr⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n5-플루오레닐)Cr⁺ 및 (n5-시클로펜타디에닐)(n5-인테닐)Cr⁺ 등의 Cr 화합물과, 또한 (n5-시클로펜타디에닐)(n6-톨루엔)Fe⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-크실렌)Fe⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-1-메틸나프탈렌)Fe⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-쿠멘)Fe⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-메시틸렌)Fe⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n6-피렌)Fe⁺, (n5-플루오레닐)(n6-쿠멘)Fe⁺, (n5-인테닐)(n6-쿠멘)Fe⁺, 비스(n6-메시틸렌)Fe²⁺, 비스(n6-크실렌)Fe²⁺, 비스(n6-쿠멘)Fe²⁺, 비스(n6-톨루엔)Fe²⁺, (n6-톨루엔)(n6-크실렌)Fe²⁺, (n6-쿠멘)(n6-나프탈렌)Fe²⁺, 비스(n5-시클로펜타디에닐)Fe²⁺, 비스(n5-인테닐)Fe⁺, (n5-시클로펜타디에닐)(n5-플루오레닐)Fe⁺ 및 (n5-시클로펜타디에닐)(n5-인테닐)Fe⁺ 등의 Fe 화합물이 있다.

[0086] (상대 음이온)

[0087] 본 발명에 사용하는 상대 음이온에 대하여 설명한다. 음이온으로서, 종래 공지 음이온이면 어떠한 것이라도 되고, 예를 들면, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ 등의 할로겐 이온; OH⁻; ClO₄⁻; FSO₃⁻, ClSO₃⁻, CH₃SO₃⁻, C₆H₅SO₃⁻, CF₃SO₃⁻ 등의 설포산 이온류; HSO₄⁻, SO₄²⁻ 등의 황산 이온류; HCO₃⁻, CO₃²⁻ 등의 탄산 이온류; H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 등의 인산 이온

류; PF_6^- , PF_5OH^- 등의 플루오로 인산 이온류, $[\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 및 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 등의 불소화 알킬 플루오로 인산 이온류; BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류; AlCl_4^- ; BiF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류, 또는 AsF_6^- , AsF_5OH^- 등의 플루오로 비소산 이온류가 있다.

[0088] 본 발명에 사용하는 상대 음이온은 특별히 한정되지 않지만, 유기 반도체 소자의 장기 수명화와 전술한 음이온과 조합했을 때, 저온에서 경화가 가능한 중합 개시제가 되므로 이하의 구조가 바람직하다.

[0089] PF_6^- , PF_5OH^- 등의 플루오로 인산 이온류, $[\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 및 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 등의 불소화 알킬 플루오로 인산 이온류; BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류; AlCl_4^- ; BiF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류가 바람직하다.

[0090] 본 발명에 따른 이온 화합물에 있어서, 상대 양이온과 상대 음이온의 조합은 특별히 한정되지 않지만, 정공 수송성 화합물을 1전자 산화시킬 수 있는 전자 수용성 화합물로서 작용하며, 유기 EL 소자의 구동 전압을 저하시키기 위하여, 및 유기 반도체 소자의 장기 수명화와 전술한 음이온과 조합했을 때, 저온에서 경화가 가능한 개시제로서 카르보늄 양이온과 PF_6^- , PF_5OH^- 등의 플루오로 인산 이온류; BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류, SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류의 조합, 아닐리늄과 PF_6^- , PF_5OH^- 등의 플루오로 인산 이온류; BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류, SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류의 조합이 바람직하고, 카르보늄 양이온과 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류, SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류의 조합, 아닐리늄과 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류, SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류의 조합이 더욱 바람직하다.

[0091] 구체적으로는 트리페닐카르보늄 양이온과 SbF_6^- 염, 트리페닐카르보늄 양이온과 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 염, N,N-디메틸아닐리늄과 SbF_6^- 염, N,N-디메틸아닐리늄과 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 염을 예로 들 수 있다. 이온 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 임의의 비율로 2종 이상을 혼합해도 된다.

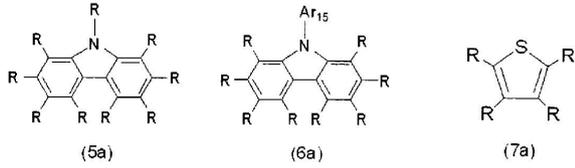
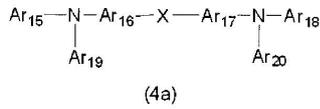
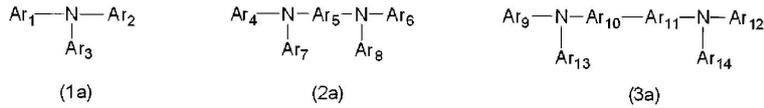
[0092] [전하 수송성 화합물]

[0093] 본 발명에 있어서, 전하 수송성 화합물은, 전하 수송성 유닛을 가지는 화합물이다.

[0094] "전하 수송성 유닛"이란, 정공 또는 전자를 수송하는 능력을 가진 원자단이며, 이하, 그 상세한 것에 대하여 설명한다.

[0095] 상기 전하 수송성 유닛은, 정공 또는 전자를 수송하는 능력을 가지고 있으면 되며, 특별히 한정되지 않지만, 방향환을 가지는 아민이나 카르바졸, 티오펜인 것이 바람직하고, 예를 들면, 하기 일반식 (1a)~(7a)로 표시되는 부분 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0096] [화학식 2]



[0097]

[0098]

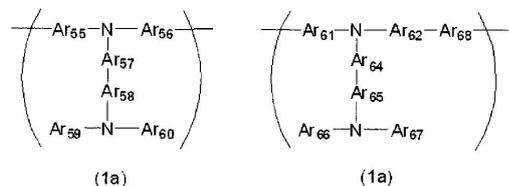
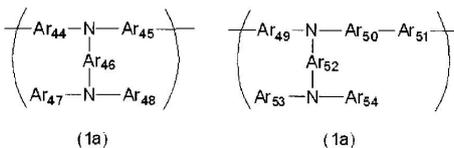
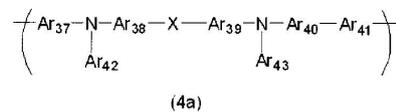
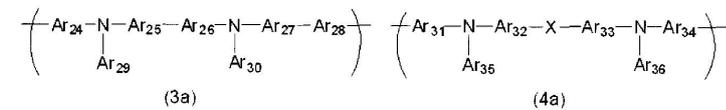
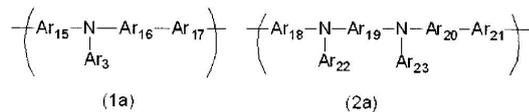
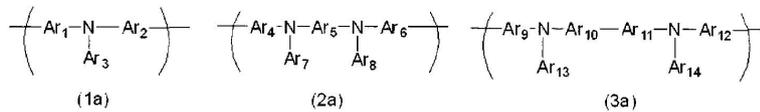
식 중, Ar₁~Ar₂₀은, 각각 독립적으로 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로 아릴렌기를 나타낸다. 여기서, 아릴기는 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이며, 헤테로 아릴기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단, 또는 R을 나타낸다. R은 각각 독립적으로 -R¹, -OR², -SR³, -COR⁴, -COOR⁵, -SiR⁶R⁷R⁸ 또는 일반식 (2a)~(4a)(단, R¹~R⁸은, 수소 원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분지 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로 아릴기를 나타냄)을 나타낸다. 여기서, 아릴렌기는 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이며, 헤테로 아릴렌기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이다. X는 상기 R 중, 수소 원자를 1개 이상 가지는 기로부터, 1개의 수소 원자를 추가로 제거한 기를 나타낸다.

[0099]

또한, 본 발명에 있어서 전하 수송성 화합물은 용해도, 성막성의 관점에서 폴리머 또는 올리고머인 것이 바람직하다. 또한, 폴리머 또는 올리고머는 하기 일반식으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

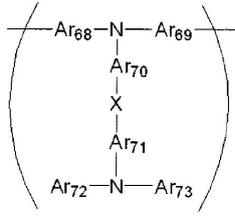
[0100]

[화학식 3]

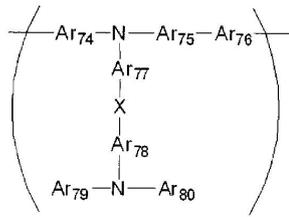


[0101]

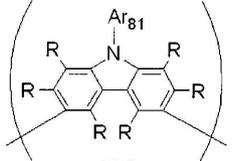
[0102] [화학식 4]



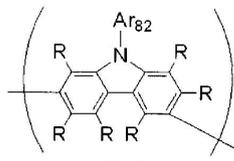
(1a)



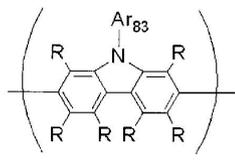
(1a)



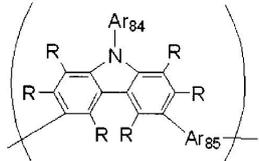
(5a)



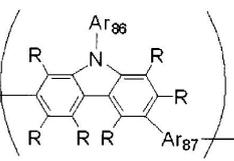
(6a)



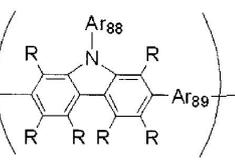
(6a)



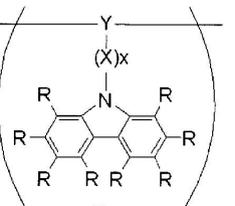
(5a)



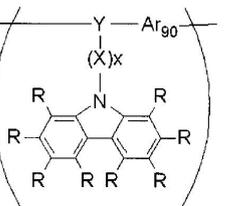
(6a)



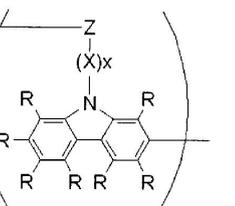
(6a)



(5a)



(5a)

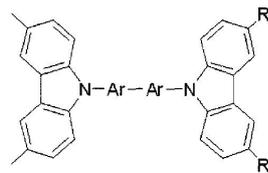
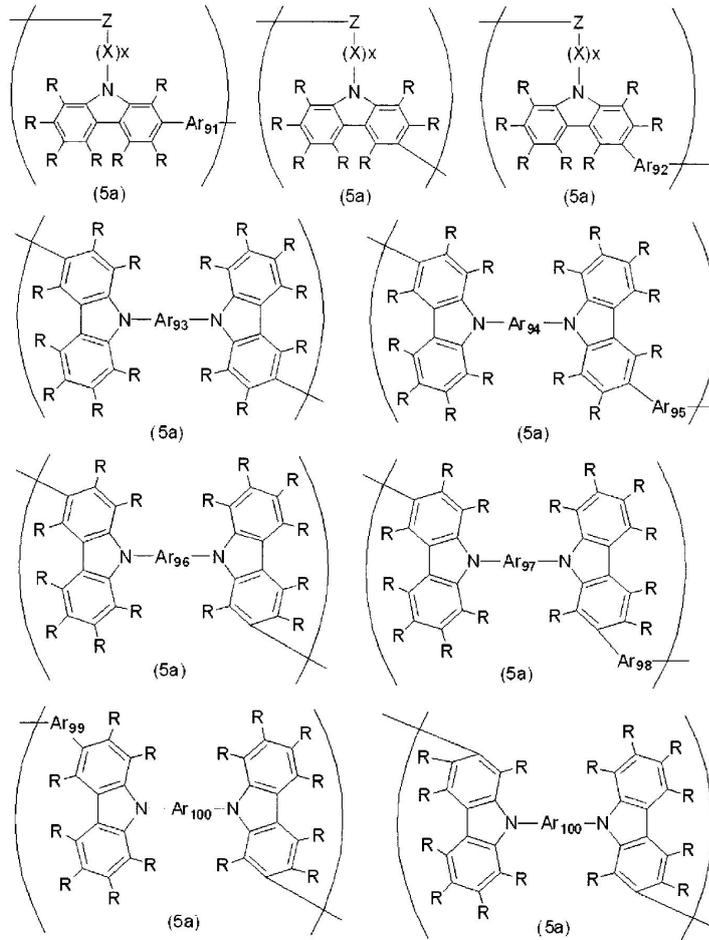


(5a)

[0103]

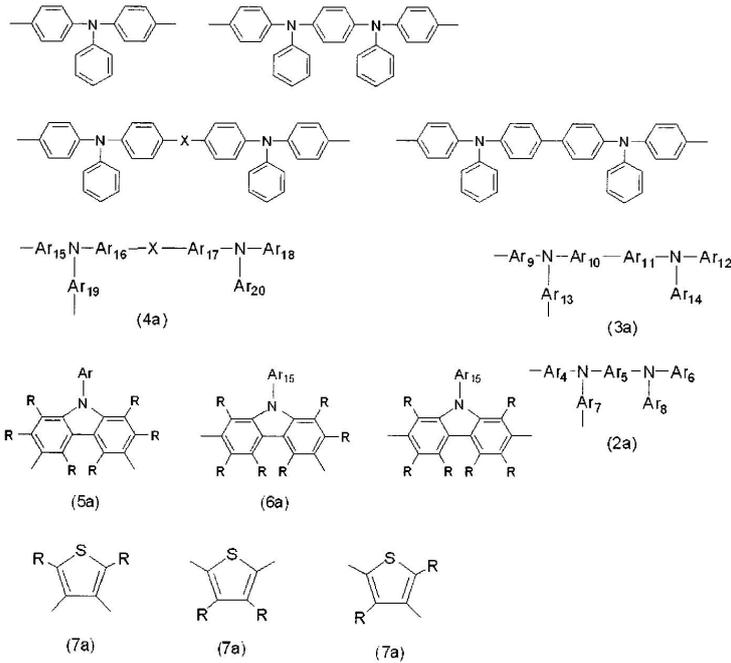
[0104]

[화학식 5]



[0105]

[0106] [화학식 6]



[0107]

[0108]

상기 식 중, Ar₁~Ar₁₀₀은, 각각 독립적으로 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴렌기, 헤테로 아릴렌기를 나타낸다. 여기서, 아릴기는 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이며, 헤테로 아릴기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단, 또는 R을 나타낸다. R은 각각 독립적으로 -R¹, -OR², -SR³, -OCOR⁴, -COOR⁵, -SiR⁶R⁷R⁸ 또는 일반식 (2a)~(4a) (단, R¹~R⁸은, 수소 원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분지 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로 아릴기를 나타냄)을 나타낸다. 여기서, 아릴렌기는 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이며, 헤테로 아릴렌기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이다. X는 상기 R 중, 수소 원자를 1개 이상 가지는 기로부터, 1개의 수소 원자를 추가로 제거한 기를 나타낸다. Y는 3개의 치환기를 나타내고, Z는 2개의 치환기를 나타낸다. 또한, x는, 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0109]

또한, 상기 폴리머 또는 올리고머는 용해도를 변화시키기 위해, 1개 이상의 "중합 가능한 치환기"를 가지는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 "중합 가능한 치환기"는, 중합 반응을 일으킴으로써 2분자 이상의 분자 사이에서 결합을 형성할 수 있는 치환기이며, 이하, 그 상세한 것에 대하여 설명한다.

[0110]

상기 중합 가능한 치환기로서는, 탄소-탄소 다중 결합을 가지는 기(예를 들면, 비닐기, 아세틸렌기, 부텐기, 아크릴기, 아크릴레이트기, 아크릴아미드기, 메타크릴기, 메타크릴레이트기, 메타크릴아미드기, 아렌기, 알릴기, 비닐에테르기, 비닐아미노기, 퓨릴기, 피롤기, 티오펜기, 실롤기 등이 있음), 소원환(small-membered ring)를 가지는 기(예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 에폭시기, 옥세탄기, 디케텐기, 에피실피드기 등), 락톤기, 락탐기, 또는 실록산 유도체를 함유하는 기 등을 예로 들 수 있다. 또한, 전술한 기 외에, 에스테르 결합이나 아미드 결합의 형성이 가능한 기의 조합 등도 이용할 수 있다. 예를 들면, 에스테르기와 아미노기, 에스테르기와 하이드록실기 등의 조합이라도 된다. 중합 가능한 치환기로서는, 특히, 옥세탄기, 에폭시기, 비닐기, 비닐에테르기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기가 반응성의 관점에서 더욱 바람직하며, 옥세탄기가 특히 바람직하다.

[0111]

또한, 본 발명에 있어서의 중합체를 형성하는 폴리머 또는 올리고머는, 용해도나 내열성, 전기적 특성의 조정을 위해, 상기 반복 단위 외에, 상기 아릴렌기, 헤테로 아릴렌기, 또는 상기 일반식으로 표시되는 구조를 공중합 반복 단위로서 가지는 공중합체라도 된다. 이 경우, 공중합체로는, 랜덤, 블록 또는 그래프트 공중합체라도 되고, 이들의 중간적인 구조를 가지는 고분자, 예를 들면, 블록성을 띤 랜덤 공중합체라도 된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 폴리머 또는 올리고머는, 주쇄 중에 분지를 가지고, 말단이 3개 이상이라도 된다.

[0112]

(용매)

[0113]

본 발명에 사용되는 용매는, 클로로포름, 염화 메틸렌, 디클로로에탄, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 크실렌, 메

시틸렌, 아니솔, 페넨톨, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 락트산 에틸, 락트산 n-부틸, γ 부티로락톤, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 아세트산 페닐, 프로피온산 페닐, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 프로필, 벤조산 n-부틸디페닐메탄, 디페닐에테르, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 에틸렌글리콜디메틸테트라린 등을 예로 들 수 있다. 이들은 어느 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0114] (비율)

[0115] 이온 화합물은, 전하 수송성 화합물을 100 질량부로 했을 때, 0.01 질량부 내지 50 질량부가 바람직하고, 0.05 질량부 내지 25 질량부가 더욱 바람직하며, 0.1 질량부 내지 20 질량부가 가장 바람직하다. 이온 화합물의 배합 비율이 0.01 질량부 미만이면 구동 전압의 저하 효과가 얻어지지 않고, 50 질량부를 초과하면 구동 전압이 상승하는 경향이 있다.

[0116] 이온 화합물을 중합 개시제로서 사용할 때, 중합성 치환기를 가지는 화합물 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 내지 50 질량부가 바람직하다. 0.1 질량부 미만에서는, 중합이 충분히 진행되지 않으며, 50 질량부를 초과하면, 막질이 저하되는 문제가 있다. 그리고, 이온 화합물을 중합 개시제로서 사용하는 중합 방법에 있어서, 가열만으로 중합을 개시하는 것이 바람직하다.

[0117] (그 외의 성분)

[0118] 이온 화합물은, 중합 개시제와 전자 수용체의 기능을 겸하고 있다. 이들을 단독으로 사용해도 되고, 복수를 병용해도 된다. 또한, 본 발명의 범위 밖의 중합 개시제나 전자 수용체를 포함해도 된다. 또한, 필요에 따라 가교제나 발광제를 포함해도 된다.

[0119] <유기 일렉트로 루미네센스 소자>

[0120] 본 발명의 유기 일렉트로 루미네센스 소자(이하, "유기 EL 소자"라고 함)는, 제1 태양 및 제2 태양의 2개의 태양이 있으며, 먼저 제1 태양부터 설명한다.

[0121] [제1 태양의 유기 EL 소자]

[0122] 본 발명의 제1 태양의 유기 EL 소자는, 전술한 본 발명의 유기 일렉트로닉스용 재료로 형성된 층(이하, 중합층이라고 할 수도 있음)을 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 EL 소자는, 발광층, 중합층, 양극, 음극, 기관을 구비하고 있으면 특별히 한정되지 않고, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 등의 다른 층을 가지고 있어도 된다. 이하, 각 층에 대하여 상세하게 설명한다.

[0123] [발광층]

[0124] 발광층에 사용하는 재료로서는, 저분자 화합물이라도 되고, 폴리머 또는 올리고머라도 되며, 덴드리머 등도 사용 가능하다. 형광 발광을 이용하는 저분자 화합물로서는, 페릴렌, 쿠마린, 루브렌, 퀴나크리돈, 색소 레이저용 색소(예를 들면, 로다민, DCM1 등), 알루미늄 착체[예를 들면, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq₃)], 스틸벤, 이들의 유도체를 예로 들 수 있다. 형광 발광을 이용하는 폴리머 또는 올리고머로서는, 폴리플루오렌, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌(PPV), 폴리비닐카르바졸(PVK), 플루오렌-벤조티아디아졸 공중합체, 플루오렌-트리페닐아민 공중합체, 및 이들의 유도체나 혼합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0125] 한편, 최근 유기 EL 소자의 고효율화를 위해, 인광 유기 EL 소자의 개발도 활발하게 행해지고 있다. 인광 유기 EL 소자에서는, 일중항 상태의 에너지뿐만 아니라 삼중항 상태의 에너지도 이용하는 것이 가능하며, 내부 양자 수율을 원리적으로는 100%까지 높이는 것이 가능하게 된다. 인광 유기 EL 소자에서는, 인광을 발하는 불순물로서 백금이나 이리듐 등의 중금속을 포함하는 금속 착체계 인광 재료를, 호스트 재료에 도핑함으로써 인광 발광을 이끌어낸다(비특허 문헌 3~5 참조).

[0126] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서도, 고효율화의 관점에서, 발광층에 인광 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 인광 재료로서는, Ir이나 Pt 등의 중심 금속을 포함하는 금속 착체 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 구체적으로는, Ir 착체로서는, 예를 들면, 청색 발광을 행하는 FIr(pic) [이리듐(III) 비스[4,6-디플루오로페닐]-피리디네이트-N,C²피콜리네이트], 녹색 발광을 행하는 Ir(ppy)₃ [fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐] (비특허 문헌 4 참조) 또는 Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 78 no.11, 2001, 1622에 기재된 적색 발광을 행하는 (btp)₂Ir(acac){bis [2-(2'-벤조[4,5-a]티에닐)피리디네이트-N, C3] 이리듐(아세틸아세토네이트)}, Ir(piq)₃ [

트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듬] 등을 예로 들 수 있다.

- [0127] Pt 착체로서는, 예를 들면, 적색 발광을 행하는 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-옥타에틸-21H,23H-포르핀플라티늄 (PtOEP) 등이 있다.
- [0128] 인광 재료는, 저분자 또는 덴드라이드중(dendride compound), 예를 들면, 이리듬핵 덴드리머가 사용될 수 있다. 또한, 이들의 유도체도 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0129] 또한, 발광층에 인광 재료가 포함되는 경우, 인광 재료 외에, 호스트 재료를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0130] 호스트 재료로서는, 저분자 화합물이라도 되고, 고분자 화합물이라도 되며, 덴드리머 등도 사용할 수 있다.
- [0131] 저분자 화합물로서는, 예를 들면, CBP(4,4'-비스(카르바졸-9-일)-비페닐), mCP(1,3-비스(9-카르바졸)벤젠), CDBP(4,4'-비스(카르바졸-9-일)-2,2'-디메틸비페닐) 등을 사용할 수 있고, 고분자 화합물로서는, 예를 들면, 폴리비닐카르바졸, 폴리페닐렌, 폴리플루오렌 등을 사용할 수 있으며, 이들의 유도체도 사용할 수 있다. 발광층은, 증착법에 의해 형성해도 되고, 도포법에 의해 형성해도 된다. 도포법에 의해 형성하는 경우, 유기 EL 소자를 염가로 제조할 수 있어, 더욱 바람직하다. 발광층을 도포법에 따라 형성하기 위해서는, 인광 재료와, 필요에 따라 호스트 재료를 포함하는 용액을, 예를 들면, 잉크젯법, 캐스트법, 침지법, 볼록판 인쇄, 오목판 인쇄, 오프셋 인쇄, 평판 인쇄, 오목판 반전 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등의 인쇄법, 스핀 코팅법 등의 공지의 방법으로 원하는 기체(基體) 상에 도포함으로써 행할 수 있다.
- [0132] 전술한 바와 같은 도포 방법은, 통상, -20~+300 ℃의 온도 범위, 바람직하게는 10~100 ℃, 특히 바람직하게는 15~50 ℃에서 행할 수 있고, 또한 상기 용액에 사용하는 용매로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 클로로포름, 염화 메틸렌, 디클로로에탄, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 크실렌, 메틸렌, 아니솔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 디페닐메탄, 디페닐에테르, 테트라린 등이 있다.
- [0133] 또한, 도포 후, 핫 플레이트나 오븐에 의해 +30~+300 ℃의 온도 범위에서 가열함으로써 용매를 제거해도 된다.
- [0134] [중합층]
- [0135] 중합층은, 전술한 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료를 기판에 도포하여 성막시킨 층이다. 그리고, 본 발명에 있어서는, 상기 유기 일렉트로닉스 재료 중의 전하 수송성 화합물로서는, 1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지는 전하 수송성 화합물인 것이 바람직하고, 여기서는 이와 같은 전하 수송성 화합물을 포함하는 유기 일렉트로닉스 재료를 사용하여 형성한 중합층에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0136] 중합층이란, 구체적으로는, 1개 이상의 중합 가능한 치환기를 가지는 전하 수송성 화합물을 포함하는 유기 일렉트로닉스 재료를, 후술하는 박막의 형성 방법에서 설명하는 도포법에 의해 원하는 기체 상에 도포한 후, 광 조사나 가열 처리 등에 의해, 전하 수송성 화합물이 가지는 중합 가능한 치환기의 중합 반응을 진행시켜, 도포층의 용해도를 변화(경화)시킨 층이다.
- [0137] 전술한 바와 같이, 전하 수송성 화합물이 가지는 중합 가능한 치환기의 중합 반응을 진행시켜, 도포층의 용해도를 변화(경화)시킴으로써, 상기 층의 열적 안정성을 개선할 수 있다.
- [0138] 또한, 중합 반응에 의해 용해도를 저하시킴으로써, 발광층 등의 다른 층을 도포 형성하는 경우라도 그 도포액에 의해 중합층이 용해되지 않으므로, 상기 다른 층을 도포법에 의해 형성할 수 있다. 즉, 도포법에 의해 다층 구조를 용이하게 형성할 수 있고, 고효율, 장수명의 유기 EL 소자를, 저비용으로 제조할 수 있다. 중합층에 사용하는 전하 수송성 화합물은, 막의 균일성의 관점에서, 정공 수송성을 가지는 반복 단위를 포함하는 폴리머 또는 올리고머가 바람직하다.
- [0139] 상기 중합층은, 유기 EL 소자의, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층으로 할 수 있고, 발광 효율, 수명 특성의 관점에서, 특히 정공 주입층, 정공 수송층인 것이 바람직하다.
- [0140] 정공 주입층 및 정공 수송층 중 어느 한쪽이 중합층이라도 되고, 양쪽이 중합층이라도 된다. 또한, 이들 층의 막 두께는, 특별히 제한은 없지만, 10~100 nm인 것이 바람직하고, 20~60 nm인 것이 더욱 바람직하고, 20~40 nm인 것이 가장 바람직하다.
- [0141] 또한, 상기 중합층은, 인광 재료를 포함하는 발광층과 인접하여 적층되어 있는 것이 보다 바람직하다. 본 중합

층은, 인광 재료의 발광 효율, 열화에 미치는 영향이 작아, 소자의 발광 효율이나 소자 수명을 개선할 수 있기 때문이다.

[0142] [기관]

[0143] 본 발명의 유기 EL 소자에 사용할 수 있는 기관으로서, 유리, 플라스틱 등의 종류는 특별히 한정되지 않고, 또한, 투명한 것이면 특별히 제한은 없지만, 유리, 석영, 광투과성 수지 필름 등이 바람직하게 사용된다. 수지 필름을 사용한 경우에는, 유기 EL 소자에 플렉시블성(flexibility)을 부여할 수 있으므로, 특히 바람직하다.

[0144] 수지 필름으로서, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르 케톤, 폴리페닐렌설피드, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리카보네이트(PC), 셀룰로오스트리아세테이트(TAC), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP) 등으로 이루어지는 필름 등이 있다.

[0145] 또한, 수지 필름을 사용하는 경우, 수증기나 산소 등의 투과를 억제하기 위하여, 수지 필름에 산화 규소나 질화 규소 등의 무기물을 코팅해서 사용해도 된다.

[0146] [음극]

[0147] 음극 재료로서는, 예를 들면, Li, Ca, Mg, Al, In, Cs, Ba, Mg/Ag, LiF, CsF 등의 금속 또는 금속 합금인 것이 바람직하다.

[0148] [양극]

[0149] 양극으로서, 금속(예를 들면, Au) 또는 금속 도전율을 가지는 다른 재료, 예를 들면, 산화물(예를 들면, ITO : 산화 인듐/산화 주석), 도전성 고분자(예를 들면, 폴리티오펜-폴리스티렌설폰산 혼합물(PEDOT : PSS)을 사용할 수 있다.

[0150] [전자 수송층, 전자 주입층]

[0151] 전자 수송층, 전자 주입층으로서, 예를 들면, 페난트롤린 유도체(예를 들면, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP), 비피리딘 유도체, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 복소환 테트라카르복시산 무수물, 카르보디이미드, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체[2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐-1-1,3,4-옥사디아졸](PBD), 알루미늄 착체[예를 들면, 트리스(8-하이드록시)알루미늄(III)(Alq₃)] 등이 있다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸 환의 산소 원자를 유황 원자로 치환한 티아 디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 가지는 퀴녹살린 유도체도 사용할 수 있다.

[0152] [제2 태양의 유기 EL 소자]

[0153] 본 발명의 제2 태양의 유기 EL 소자는, 다층 구조로 이루어지고, 상기 다층 구조 중의 인접하는 2개층이, 각각 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 사용하여 도포법에 의해 형성되고, 각각의 정공 수송성 화합물을 중합하여 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다. 이하, 제1 태양과 마찬가지로, 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 사용하여 도포법에 의해 형성하고, 상기 정공 수송성 화합물을 중합시켜 용해도를 변화시킨 층을 중합층이라고 한다.

[0154] 본 발명의 제2 태양의 유기 일렉트로 발광 소자는 다층 구조로 이루어지지만, 상기 다층 구조 중 각 층으로서, 발광층, 중합층, 양극, 음극, 기관을 구비하고 있으면 특별히 한정되지 않고, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 정공 저지층, 전자 저지층, 여기자(勵起子) 저지층 등의 다른 층을 가지고 있어도 된다.

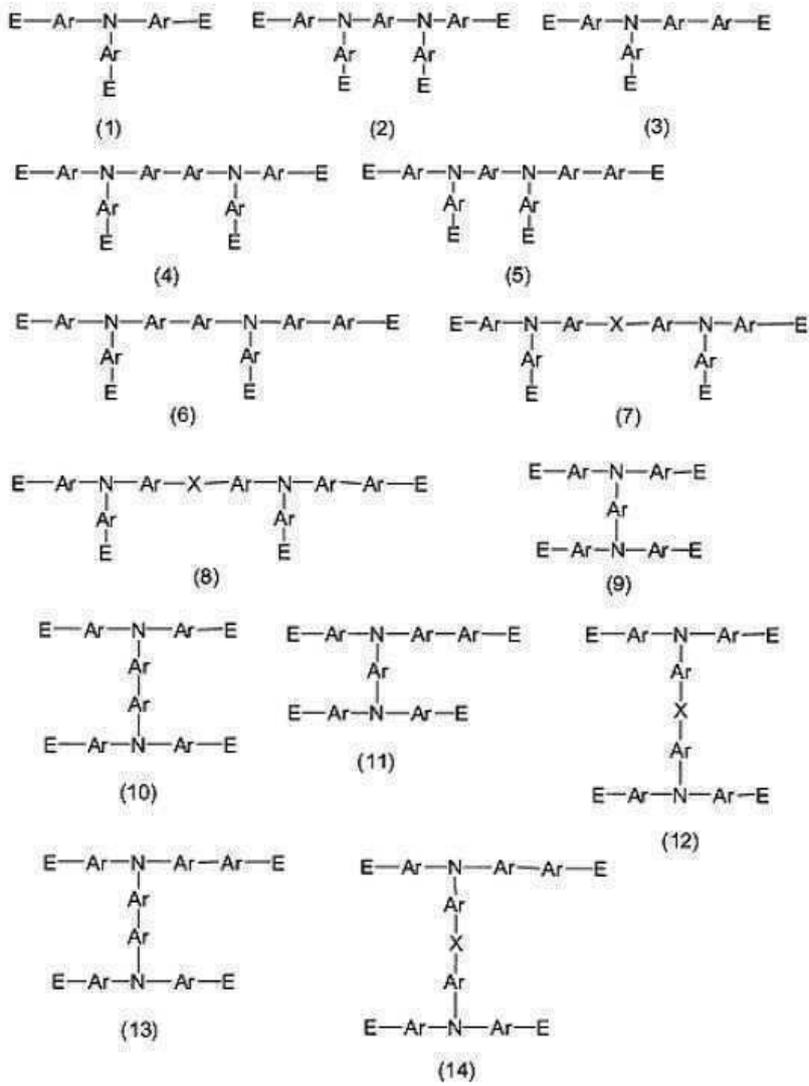
[0155] 이하, 각 층에 대하여 상세하게 설명한다.

[0156] [중합층]

[0157] 중합층, 즉 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 사용하여 형성된 층은, 구체적으로는, 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을, 도포법에 의해 원하는 기체 상에 도포한 후, 광 조사나 가열 처리 등에 의해, 정공 수송성 화합물이 가지는 중합 가능한 치환기의 중합 반응을 진행시켜, 도포층의 용해도를 변화(경화)시킨 층이다.

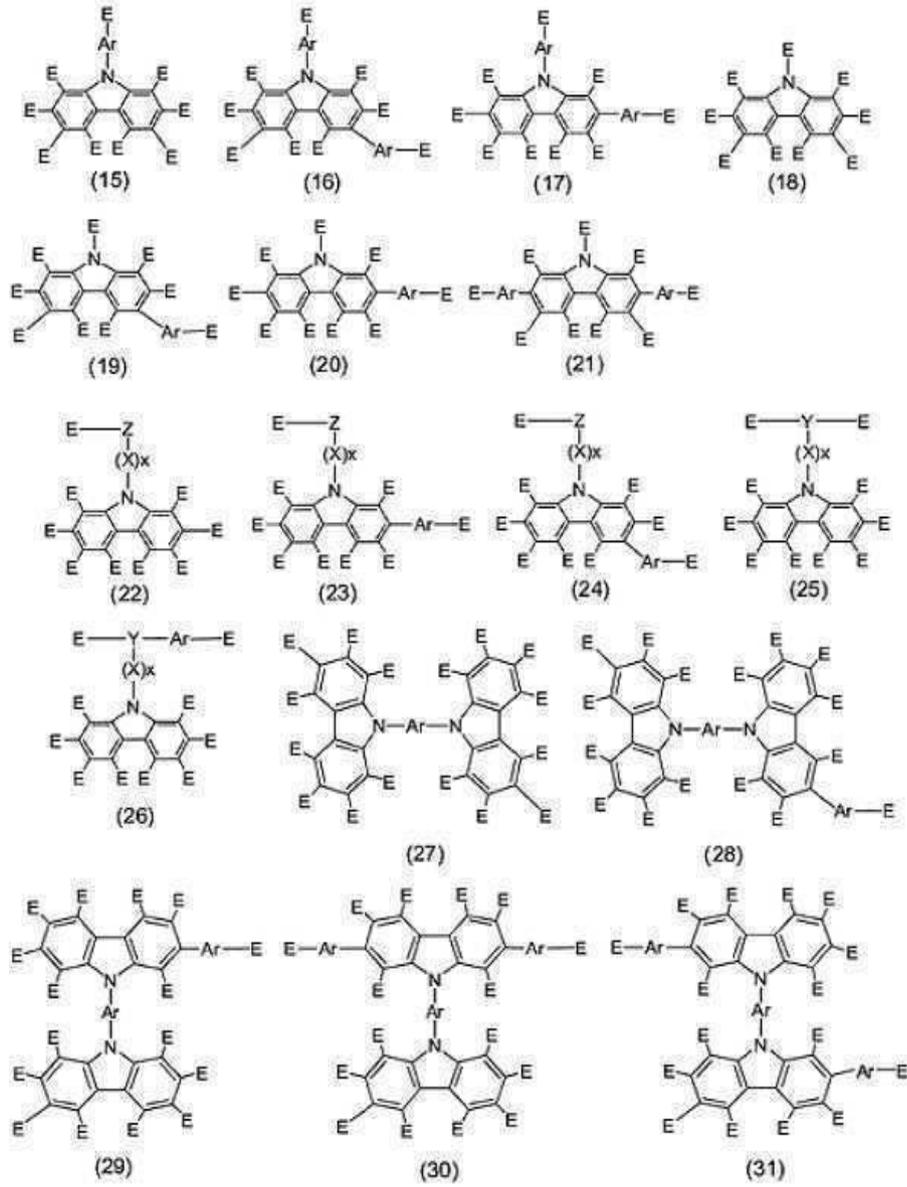
- [0158] 전술한 바와 같이, 정공 수송성 화합물이 가지는 중합 가능한 치환기의 중합 반응을 진행시켜, 도포층의 용해도를 변화(경화)시킴으로써, 상기 층의 열적 안정성을 개선할 수 있다. 또한, 중합 반응에 의해 용해도를 저하시킴으로써, 나아가서는 발광층 등의 다른 층을 도포 형성하는 경우라도 그 도포액에 의해 중합층이 용해되지 않기 때문에, 상기 다른 층을 도포법에 의해 형성할 수 있다. 즉, 도포법에 의해 다층 구조를 용이하게 형성할 수 있고, 고효율, 장수명의 유기 EL 소자를, 저비용으로 제조할 수 있다. 중합층에 사용하는 정공 수송성 화합물은, 막의 균일성의 관점에서, 정공 수송성을 가지는 반복 단위를 포함하는 폴리머 또는 올리고머가 바람직하다.
- [0159] 또한, 2중 이상의 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 임의의 비율로 혼합하여 사용해도 되고, 중합 가능한 치환기를 가지지 않는 정공 수송성 화합물과 혼합하여 사용해도 된다. 상기 중합층은, 유기 EL 소자의, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층으로 할 수 있고, 발광 효율, 수명 특성의 관점에서, 특히 정공 주입층, 정공 수송층인 것이 바람직하다.
- [0160] 정공 주입층 및 정공 수송층 중 어느 한쪽이 중합층이라도 되고, 양쪽이 중합층이라도 된다. 또한, 이들 층의 막 두께는, 특별히 제한은 없지만, 10~100 nm인 것이 바람직하고, 20~60 nm인 것이 더욱 바람직하고, 20~40 nm인 것이 가장 바람직하다.
- [0161] 본 발명에 따른 "인접하는 2개층"은, 정공 주입층과 정공 수송층, 정공 수송층과 발광층 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0162] 또한, 중합 개시제나 중합 개시제에 의해 발생하는 산 또는 중합 개시제의 분해물이, 유기 EL 소자의 발광층의 화합물, 특히 금속 착체와 반응함으로써 발광 효율이나 수명이 저하되는 것을 생각할 수 있다. 그러므로, 인접하는 2개층 중, 양극에 가까운 층에만 중합 개시제를 혼합하고, 이 층으로부터 확산되는 중합 개시제나 활성 성분에 의해 타층을 중합시킴으로써, 다층 구조를 형성할 수 있으면서, 발광층에는 중합 개시제의 영향이 거의 없으므로, 발광 효율이나 수명이 우수한 유기 EL 소자를 제조할 수 있다.
- [0163] 본 발명에서 사용하는 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물은, 도포성이나 중합층의 물성을 제어하기 위하여 필요에 따라, 레벨링제(leveling agent)나 소포제(消泡劑), 가교제, 전자 수용성 화합물, 고분자량의 정공을 수송하는 능력을 가진 원자단을 가지는 폴리머 등을 포함해도 된다.
- [0164] 본 발명에서 사용하는 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물의 "중합 가능한 치환기"란, 중합 반응을 일으킴에 따라 2분자 이상의 분자 사이에서 결합을 형성할 수 있는 치환기이며, 이하, 상세하게 설명한다.
- [0165] 상기 중합 가능한 치환기로서는, 전술한 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료의 설명 중의 "중합 가능한 치환기"와 동일하며, 바람직한 예도 동일하다.
- [0166] 중합 가능한 치환기는, 도포 후의 중합에 의해 2분자 이상의 분자 사이에서 결합을 형성하고, 도포막의 용해도를 변화(경화)시키는 역할을 한다. 도포막의 용해도를 변화시키기 위하여, 1분자당 중합 가능한 치환기가 2개 이상인 것이 바람직하다.
- [0167] 본 발명에서 사용하는 "정공 수송성 화합물"은, 정공을 수송하는 능력을 가진 원자단을 포함하는 화합물이며, 이하, 상세하게 설명한다.
- [0168] 상기 "정공을 수송하는 능력을 가진 원자단"은, 정공을 수송하는 능력을 가지고 있으면 되며, 특별히 제한되지 않지만, 아틸 아민, 카르바졸, 티오펜인 것이 바람직하고, 예를 들면, 하기 일반식 (1)~(58)로 표시되는 부분 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0169] [화학식 7]



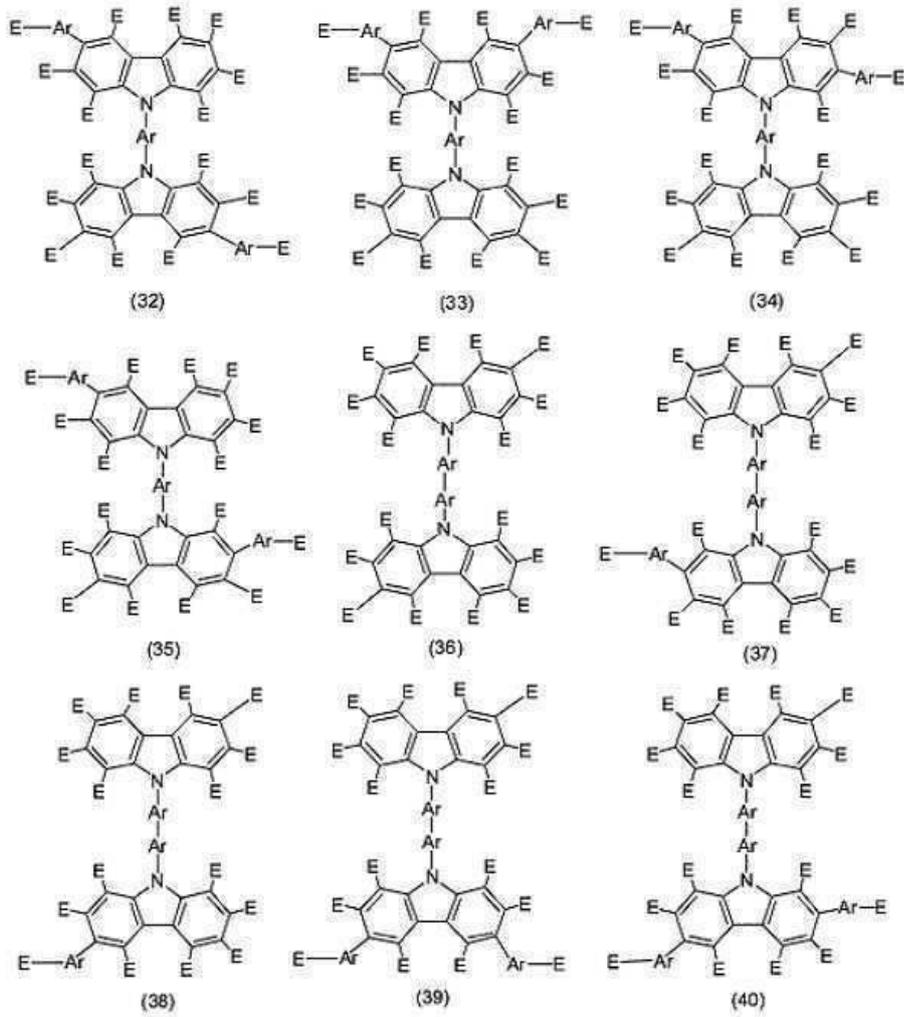
[0170]

[0171] [화학식 8]



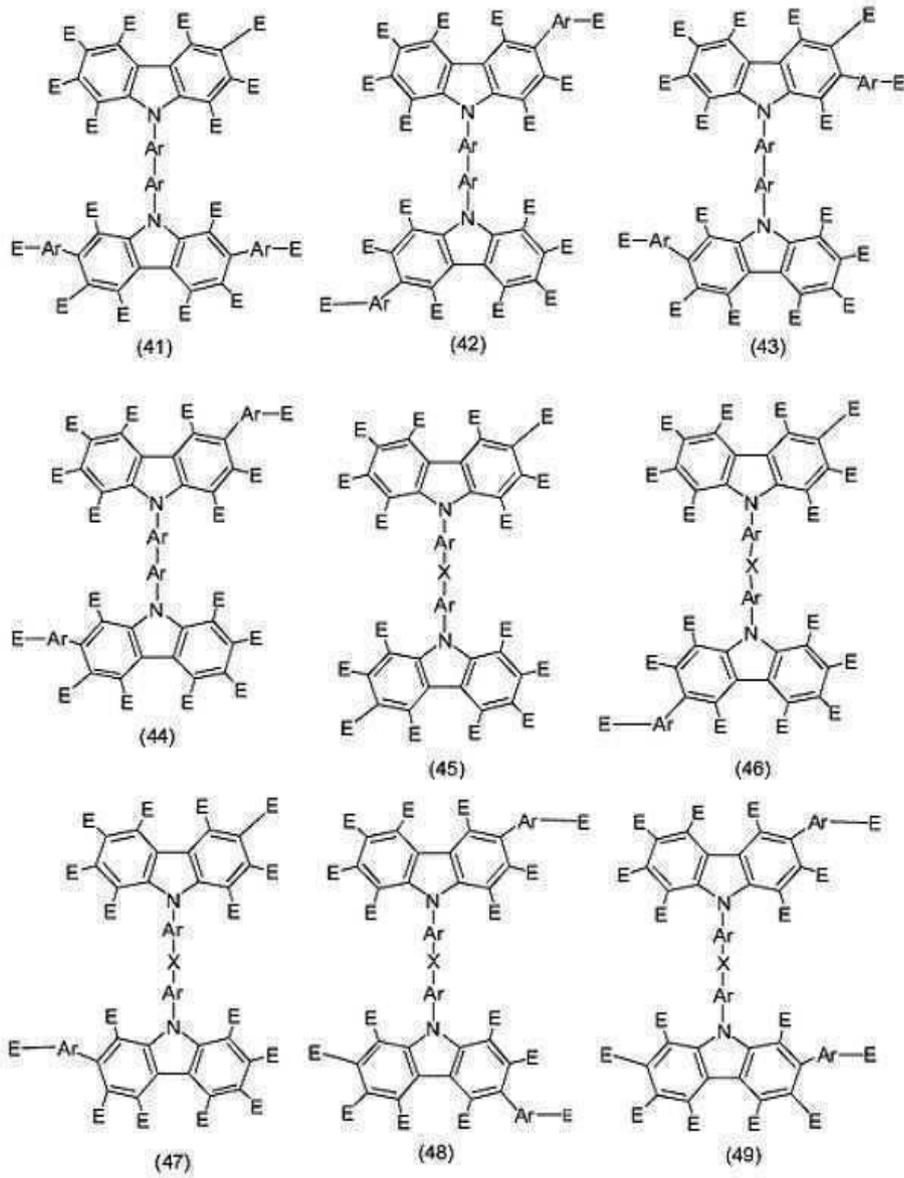
[0172]

[0173] [화학식 9]



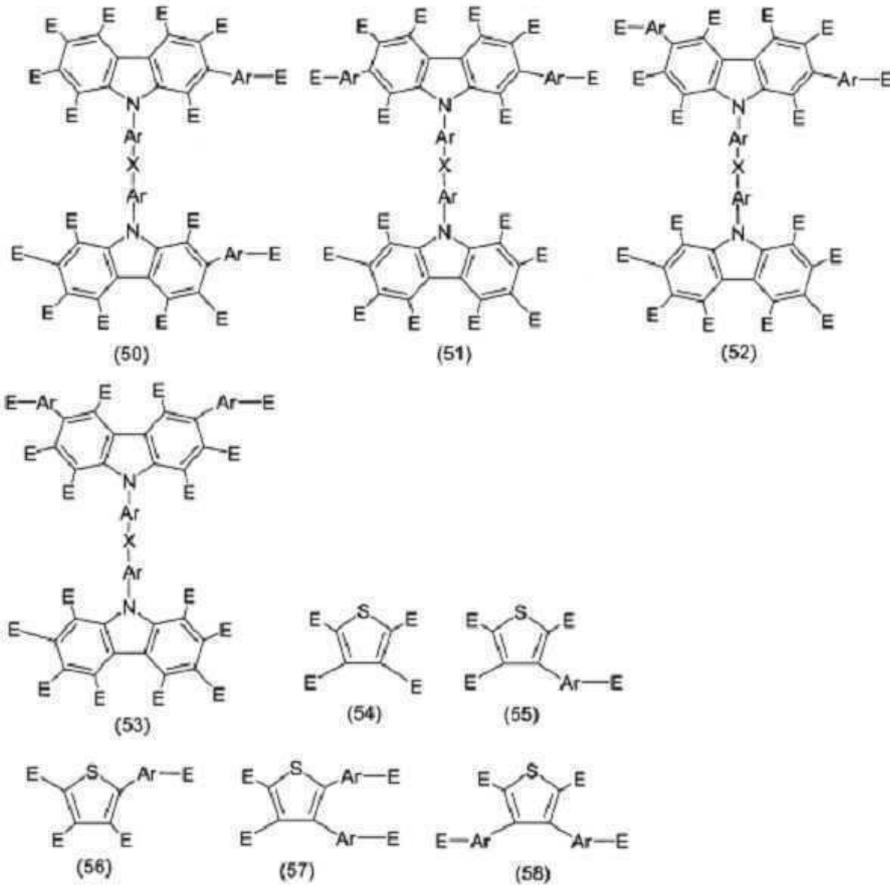
[0175]

[0176] [화학식 10]



[0177]

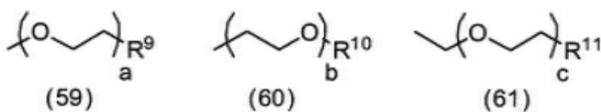
[0178] [화학식 11]



[0179]

[0180] 식 중, E는 각각 독립적으로 $-R^1$, $-OR^2$, $-SR^3$, $-OCOR^4$, $-COOR^5$, $-SiR^6R^7R^8$ 또는 하기 일반식 (59)~(61)(단, $R^1 \sim R^{11}$ 은, 수소 원자, 탄소수 1~22개의 직쇄, 환상 또는 분지 알킬기, 또는 탄소수 2~30개의 아릴기 또는 헤테로 아릴기를 나타내고, a 및 b 및 c는, 1 이상의 정수를 나타낸다. 여기서, 아릴기는, 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이며, 치환기를 가지고 있어도 되며, 헤테로 아릴기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 1개를 제거한 원자단이며, 치환기를 가지고 있어도 된다), 또는 "중합 가능한 치환기" 중 어느 하나를 나타낸다. Ar은, 각각 독립적으로 탄소수 2~30 개의 아릴렌기, 또는 헤테로 아릴렌기를 나타낸다. 아릴렌기는 방향족 탄화 수소로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이며 치환기를 가지고 있어도 되고, 예를 들면, 페닐렌, 비페닐디일, 터페닐디일, 나프탈렌디일, 안트라센디일, 테트라센디일, 플루오렌디일, 페난트렌디일 등이 있다. 헤테로 아릴기는, 헤테로 원자를 가지는 방향족 화합물로부터 수소 원자 2개를 제거한 원자단이며 치환기를 가지고 있어도 되고, 예를 들면, 피리딘디일, 피라진디일, 퀴놀린디일, 이소퀴놀린디일, 아크리딘디일, 페난트롤린디일, 퓨란디일, 피롤디일, 티오펜디일, 옥사졸디일, 옥사디아졸디일, 티아디아졸디일, 트리아졸디일, 벤조옥사졸디일, 벤조옥사디아졸디일, 벤조티아디아졸디일, 벤조트리아졸디일, 벤조티오펜디일 등이 있다. X 및 Z는, 각각 독립적으로 상기 R 중, 수소 원자를 1개 이상 가지는 기로부터, 1개의 수소 원자를 추가로 제거한 기를 나타내고, X는 0~2의 정수를 나타낸다. Y는 상기 X 또는 Z 중, 수소 원자를 2개 이상 가지는 기로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기를 나타낸다.

[0181] [화학식 12]



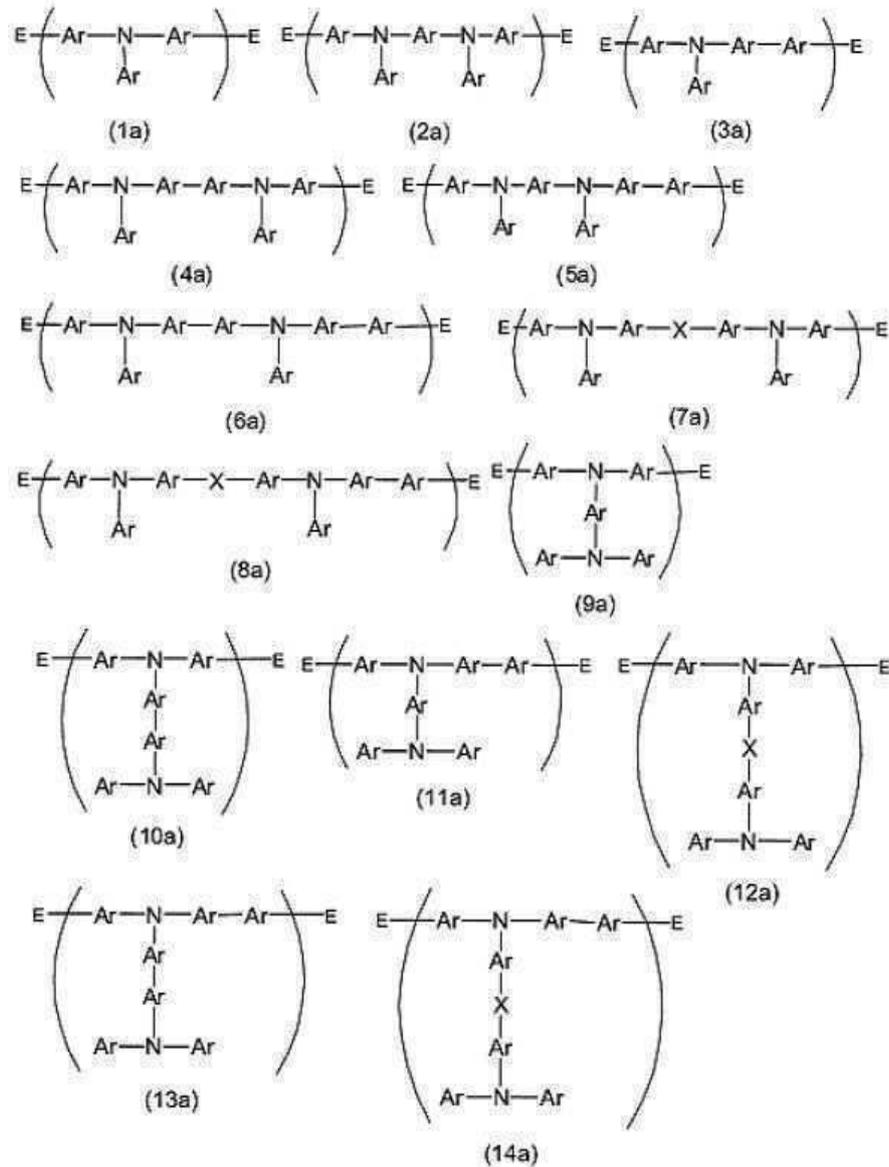
[0182]

[0183] "정공 수송성 화합물"은, 막의 균일성의 관점에서 올리고머 또는 폴리머가 보다 바람직하다. 상기 올리고머 또는 폴리머의 수평균 분자량은, 1,000 이상 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 1,000 이상, 500,000 이하인 것

이 더욱 바람직하고, 2,000 이상, 200,000 이하인 것이 가장 바람직하다. 수평균 분자량이 1,000 미만이면 결정화되기 쉬워 제막 안정성이 저하되는 경향이 있고, 1,000,000을 초과하면 용체에 대한 용해도가 저하되어 도포 작업성이 뒤떨어진다.

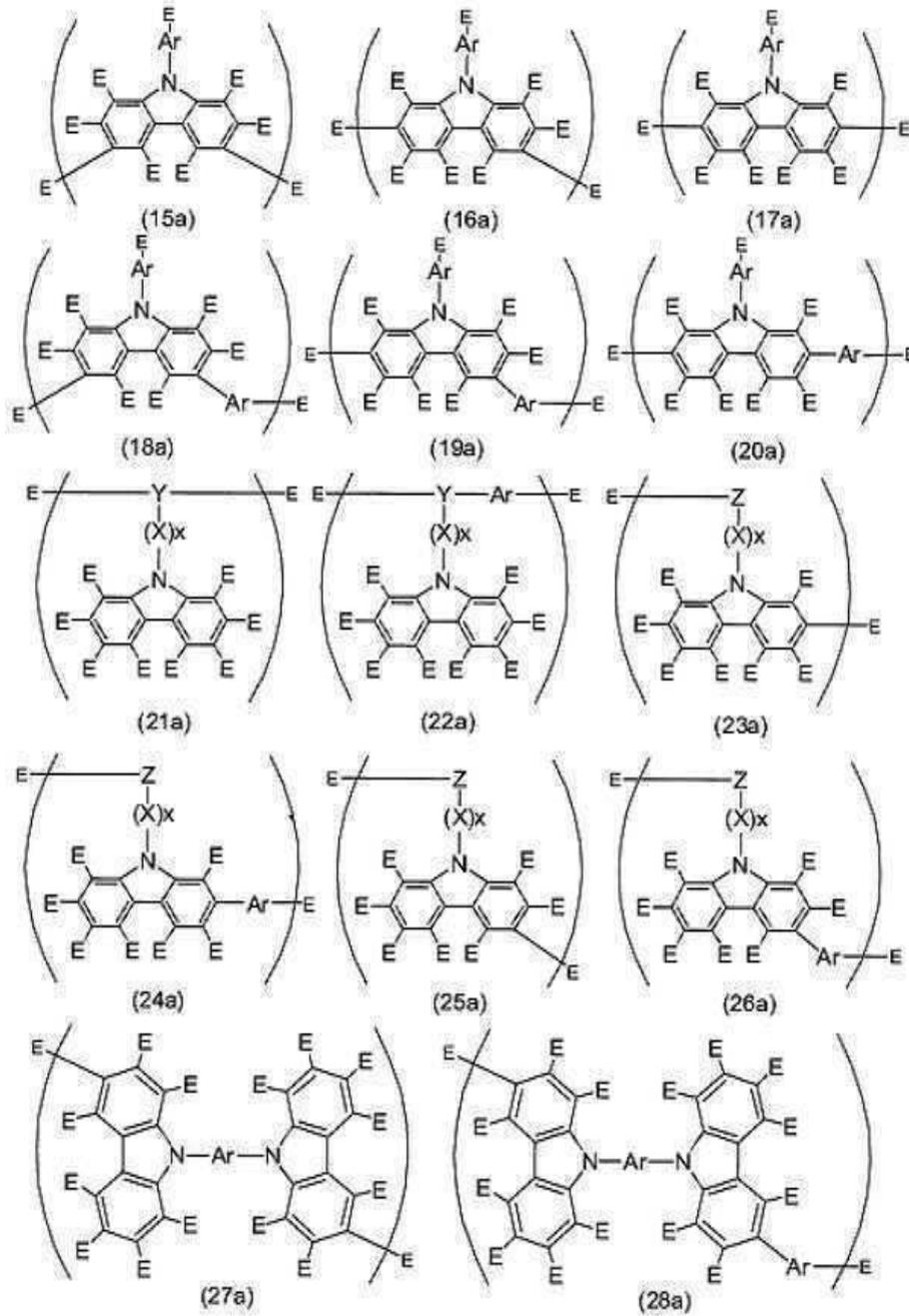
[0184] 상기 폴리머 또는 올리고머는 하기 일반식 (1a)~(84a)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, 일반식 (1a)~(84a)의, Ar, E, X, x는 상기 일반식 (1)~(60) 중의 Ar, E, X, x와 동일한 의미이다.

[0185] [화학식 13]



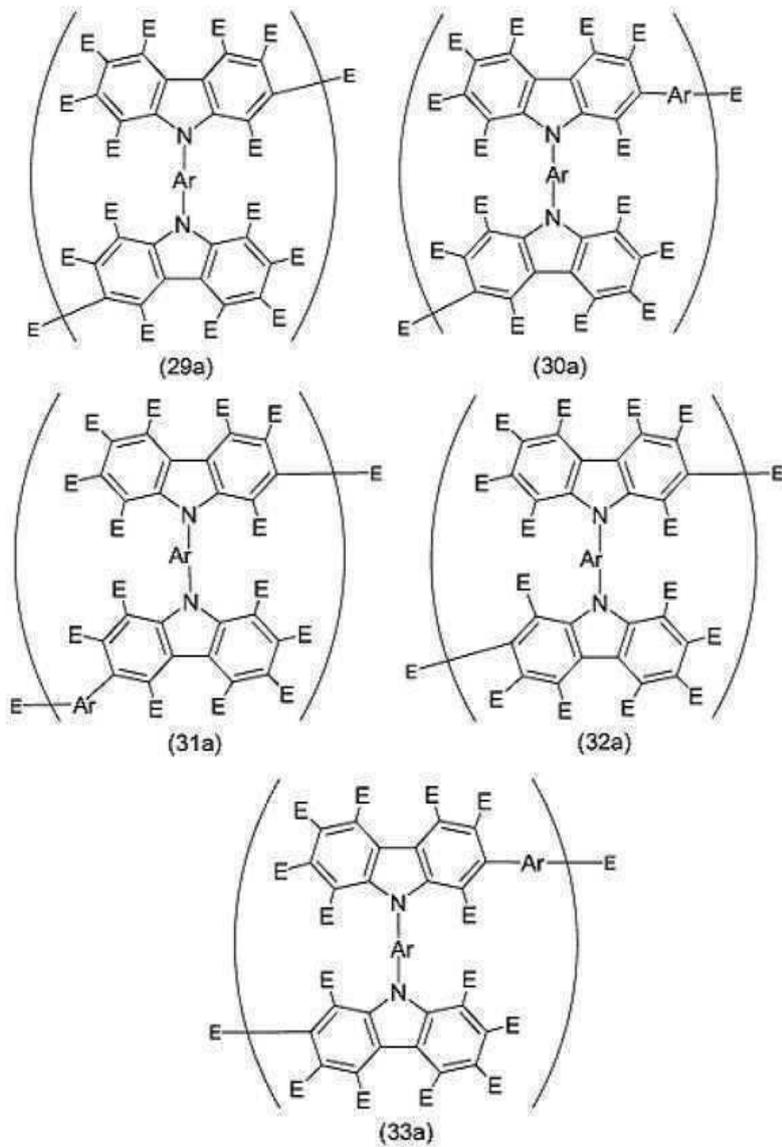
[0186]

[0187] [화학식 14]



[0188]

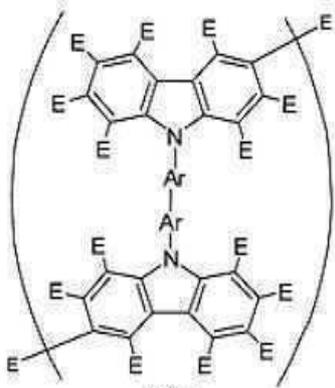
[0189] [화학식 15]



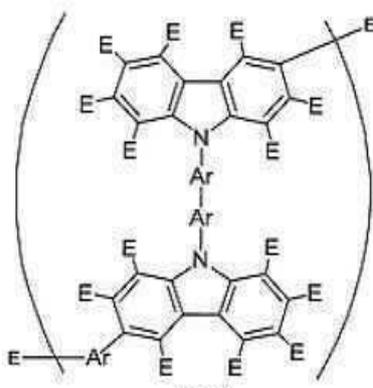
[0190]

[0191]

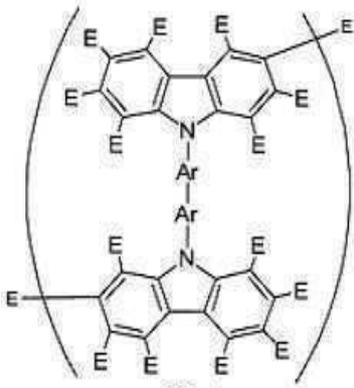
[화학식 16]



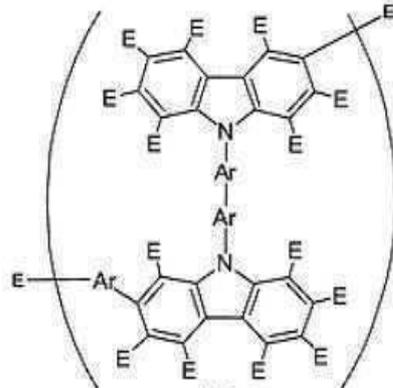
(34a)



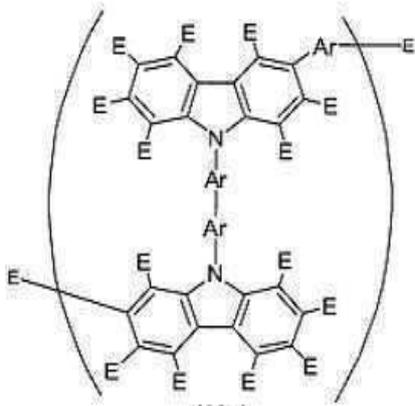
(35a)



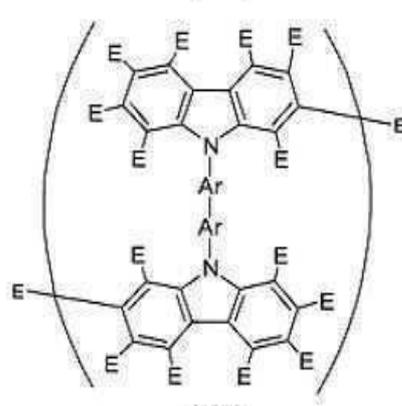
(36a)



(37a)



(38a)

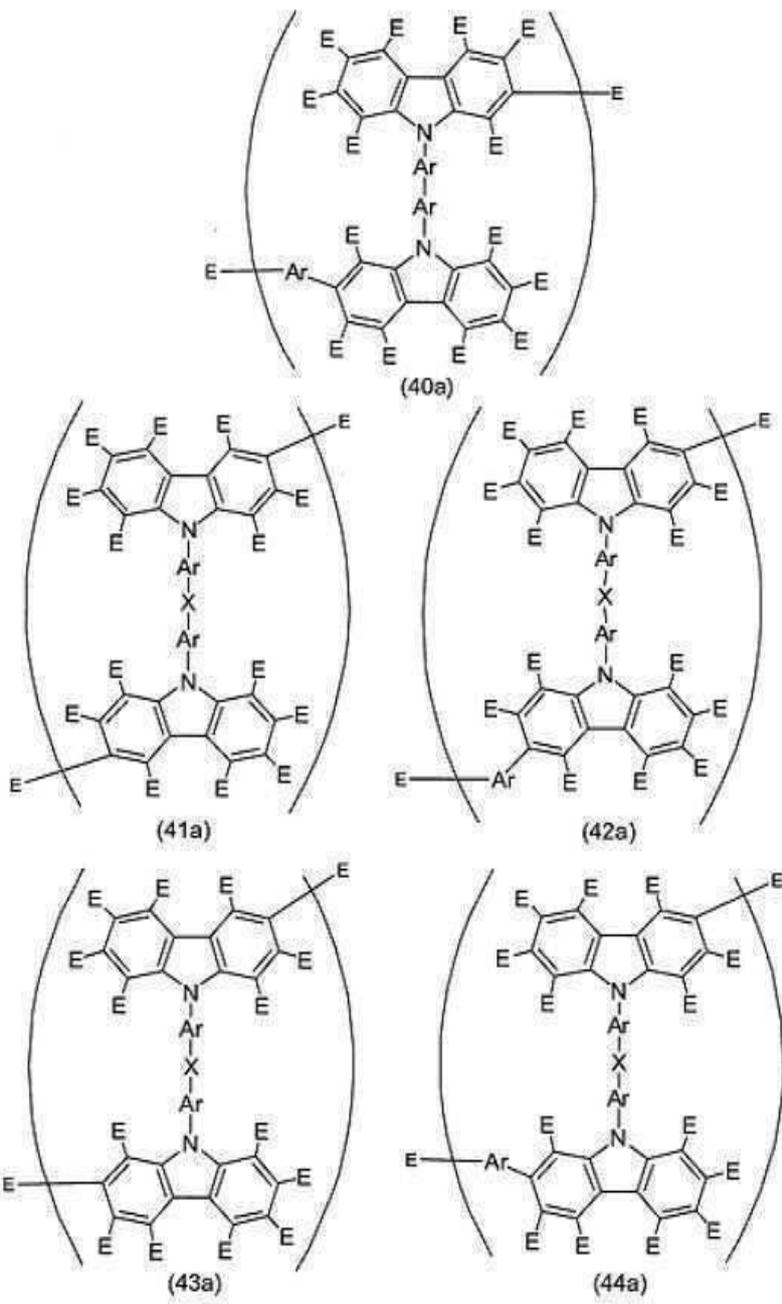


(39a)

[0192]

[0193]

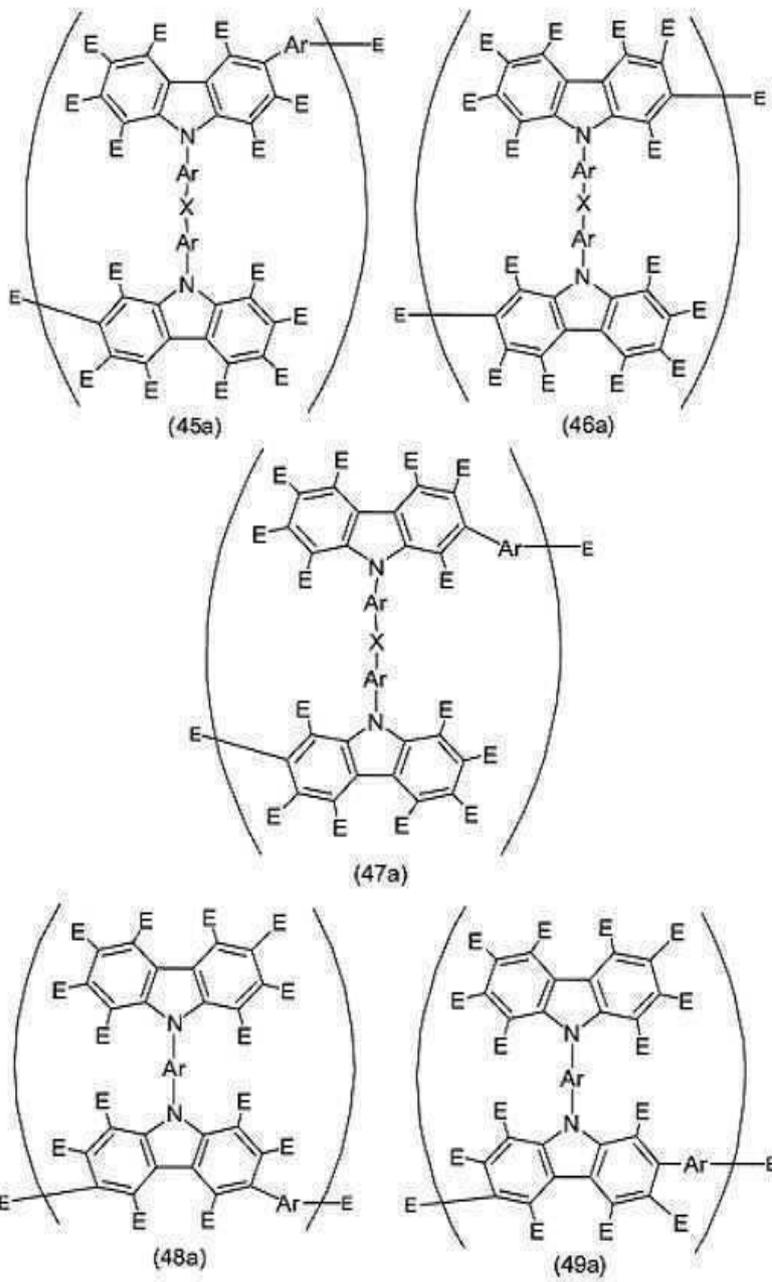
[화학식 17]



[0194]

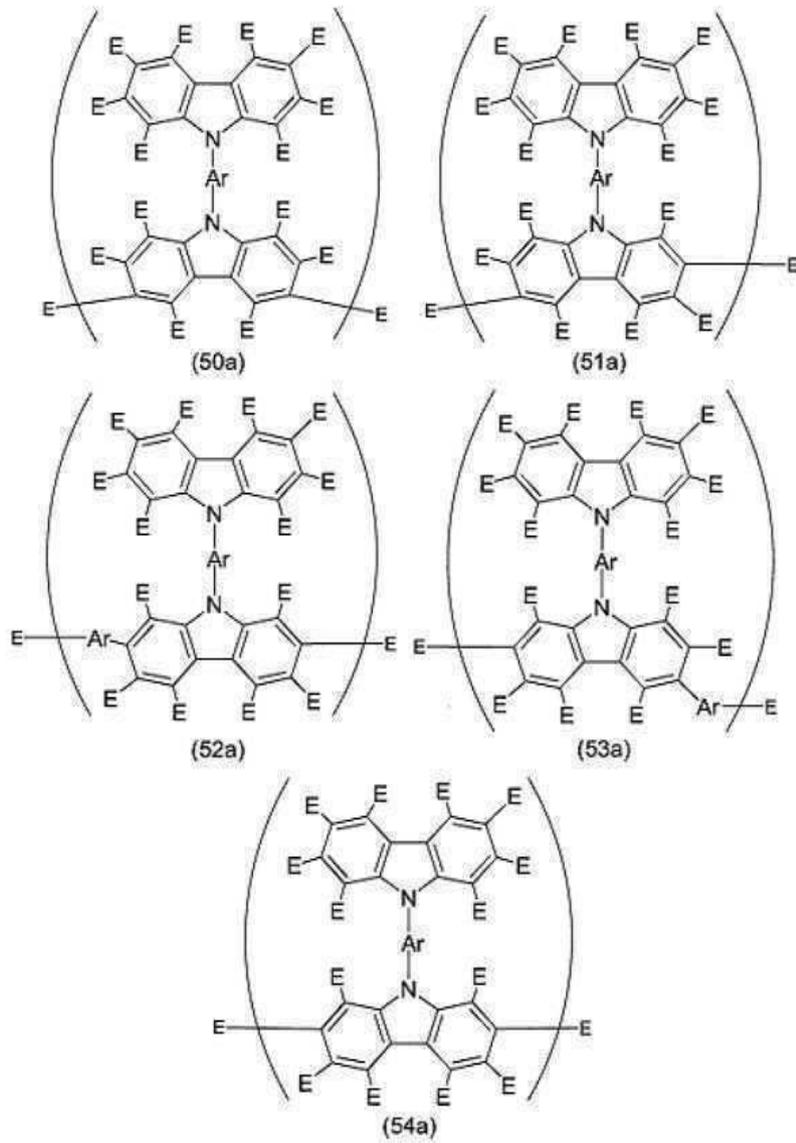
[0195]

[화학식 18]



[0196]

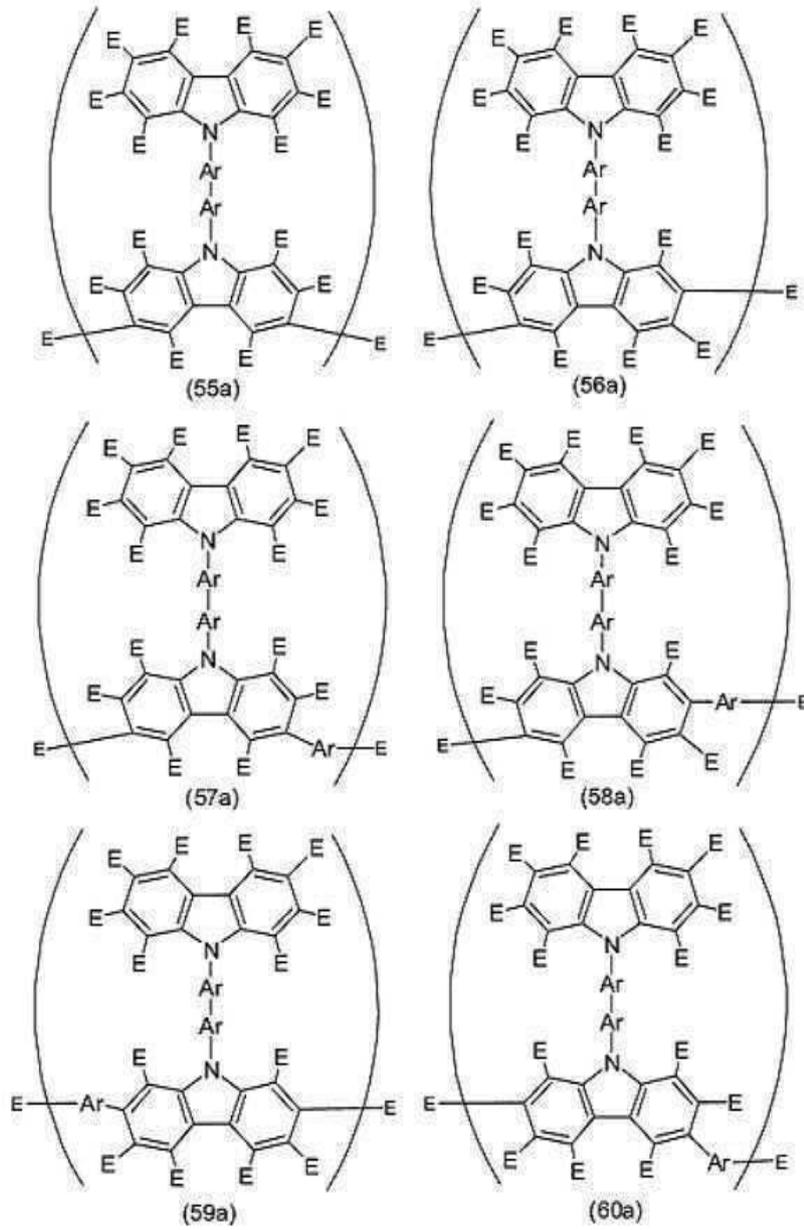
[0197] [화학식 19]



[0198]

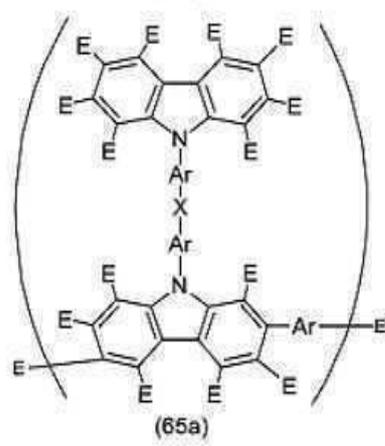
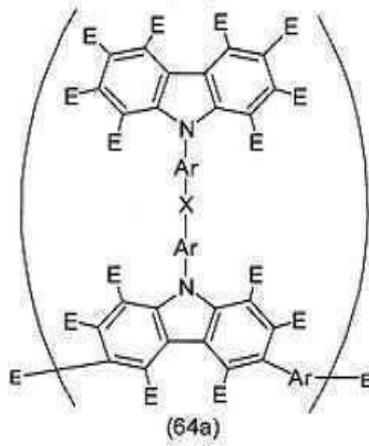
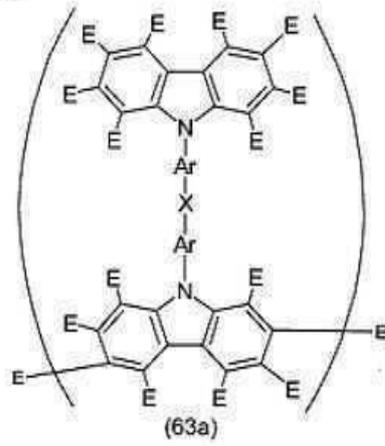
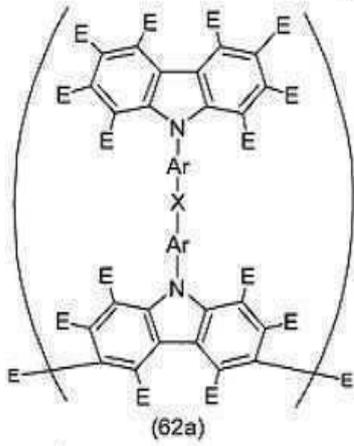
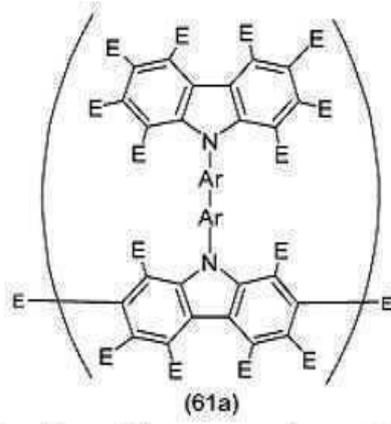
[0199]

[화학식 20]



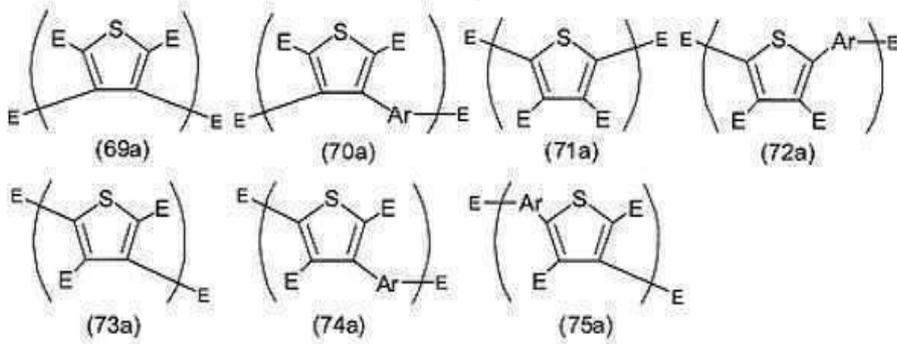
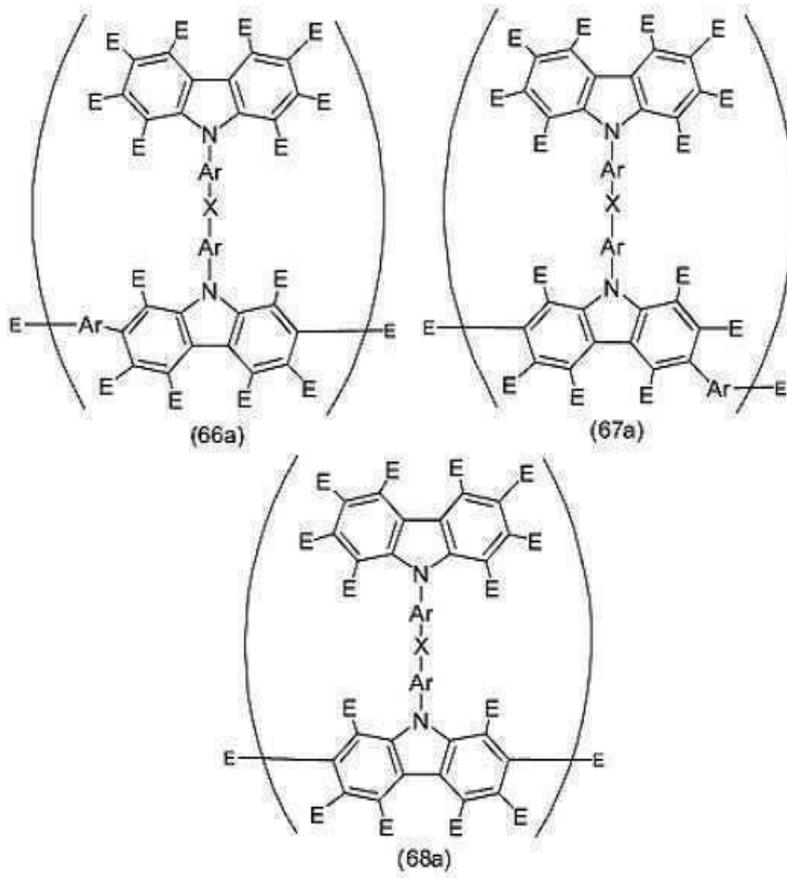
[0200]

[0201] [화학식 21]



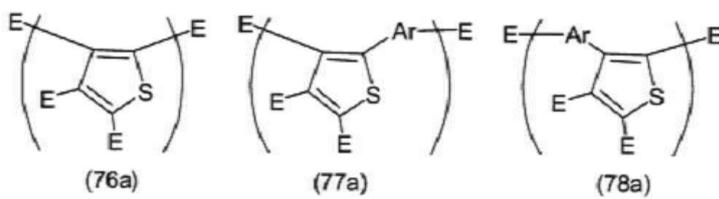
[0202]

[0203] [화학식 22]



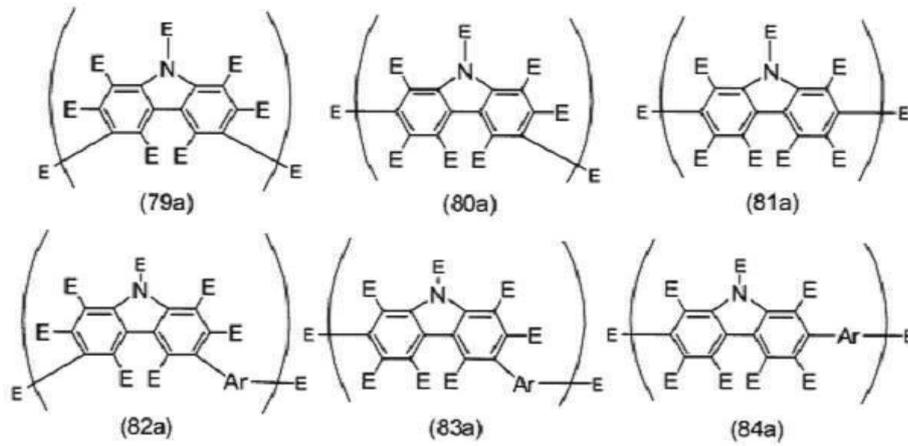
[0204]

[0205] [화학식 23]



[0206]

[0207] [화학식 24]

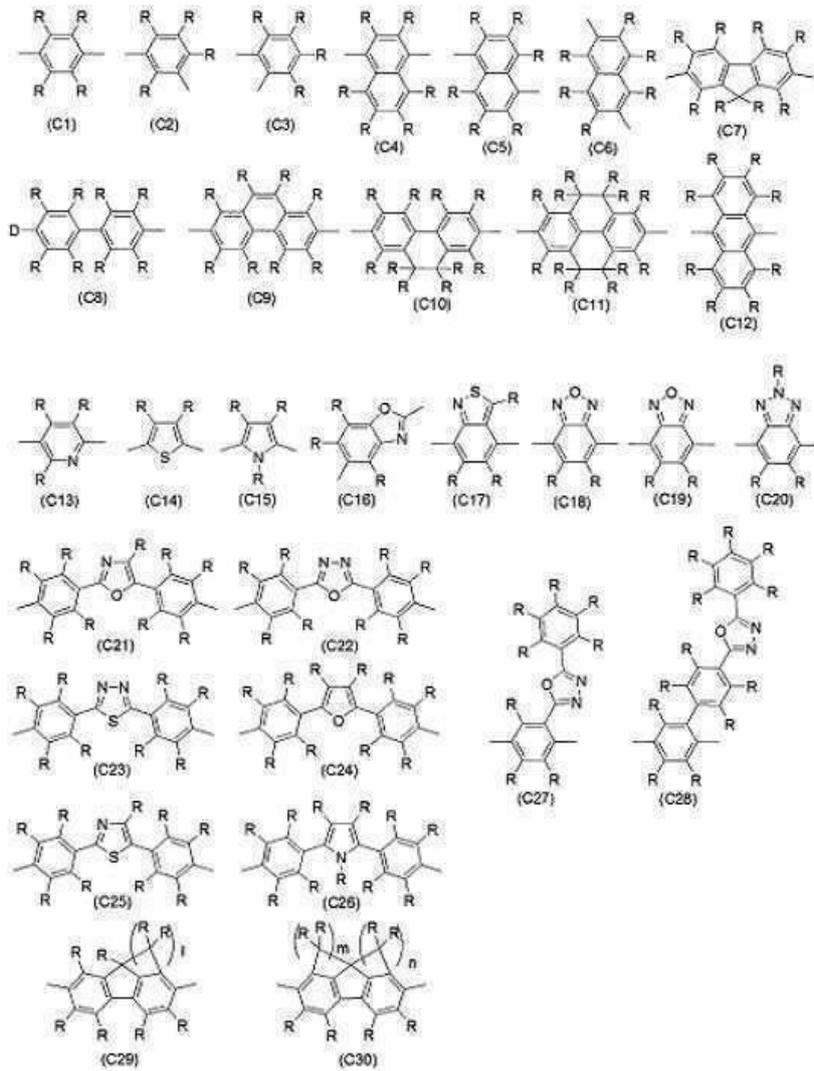


[0208]

[0209]

또한, 상기 폴리머 또는 올리고머는, 용해도나 내열성, 전기적 특성의 조정을 위해, 상기 반복 단위 외에, 상기 아릴렌기, 헤테로 아릴렌기, 또는 하기 일반식 (C1)~(C30)으로 표시되는 구조를 공중합 반복 단위로서 가지는 공중합체라도 된다. 이 경우, 공중합체로는, 랜덤, 블록 또는 그라프트 공중합체라도 되고, 이들의 중간적인 구조를 가지는 고분자, 예를 들면, 블록성을 띤 랜덤 공중합체라도 된다. 또한, 본 발명에서 사용하는 폴리머 또는 올리고머는, 주쇄 중에 분지를 가지고, 말단이 3개 이상 있어도 된다.

[0210] [화학식 25]



[0211]

[0212] 본 발명에 따른 "중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물"에는, 중합 개시제를 더 배합할 수도 있다. 이 중합 개시제로서는, 열, 광, 마이크로파, 방사선, 전자선 등의 인가에 의해, 중합 가능한 치환기를 중합시키는 능력을 발휘하는 것이면 되고, 특별히 제한되지 않지만, 광 조사 및/또는 가열에 의해 중합이 개시되도록 하는 것이 바람직하고, 열에 의해 중합이 개시되도록 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0213] 상기 중합 개시제로서는, 광 조사 및/또는 가열에 의해 중합이 개시되도록 하는 것으로서, 또한 열에 의해 중합이 개시되도록 하는 것으로서, 오늄염이 바람직하다.

[0214] 여기서, 본 발명에 있어서 오늄염이란, 예를 들면, 설펜, 요오도늄, 카르베늄, 셀레늄, 암모늄, 포스포늄, 비스무스늄 등의 양이온과 상대 음이온으로 이루어지는 화합물을 말한다. 상대 음이온으로서, 전술한 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료의 설명 중의 이온 화합물의 상대 음이온과 동일하다.

[0215] 설펜 이온으로서, 트리페닐설펜, 트리-p-톨릴설펜, 트리-o-톨릴설펜, 트리스(4-메톡시페닐)설펜, 1-나프틸디페닐설펜, 2-나프틸디페닐설펜, 트리스(4-플루오로페닐)설펜, 트리-1-나프틸설펜, 트리-2-나프틸설펜, 트리스(4-하이드록시페닐)설펜, 4-(페닐티오)페닐디페닐설펜, 4-(p-톨릴티오)페닐디-p-톨릴설펜, 4-(4-메톡시페닐티오)페닐비스(4-메톡시페닐)설펜, 4-(페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)설펜, 4-(페닐티오)페닐비스(4-메톡시페닐)설펜, 4-(페닐티오)페닐디-p-톨릴설펜, 비스[4-(디페닐설펜니오)페닐]설펜, 비스[4-{비스[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]설펜니오}페닐]설펜, 비스{4-[비스(4-플루오로페닐)설펜니오]페닐}설펜, 비스{4-[비스(4-메틸페닐)설펜니오]페닐}설펜, 비스{4-[비스(4-메톡시페닐)설펜니오]페닐}설펜, 4-(4-벤조일-2-클로로페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)설펜, 4-(4-벤조일-2-클로로페닐티오)페닐디페닐설펜, 4-(4-벤조일페닐티오)페닐비스(4-플루오로페닐)설펜, 4-(4-벤조일페닐티오)페닐디페닐설펜, 7-이

소프로필-9-옥소-10-티아-9, 10-디하이드로안트라센-2-일디-p-톨릴설포늄, 7-이소프로필-9-옥소-10-티아-9, 10-디하이드로안트라센-2-일디페닐 설포늄, 2-[(디-p-톨릴)설포니오]티옥산톤, 2-[(디페닐)설포니오]티옥산톤, 4-[4-(4-tert-부틸벤조일)페닐티오]페닐디-p-톨릴설포늄, 4-[4-(4-tert-부틸벤조일)페닐티오]페닐디페닐설포늄, 4-[4-(벤조일페닐티오)]페닐디-p-톨릴설포늄, 4-[4-(벤조일페닐티오)]페닐디페닐설포늄, 5-(4-메톡시페닐)티안트레늄, 5-페닐티안트레늄, 5-톨릴티안트레늄, 5-(4-에톡시페닐)티안트레늄, 5-(2,4,6-트리메틸페닐)티안트레늄 등의 트리아릴설포늄; 디페닐페나실설포늄, 디페닐4-니트로페나실설포늄, 디페닐벤질설포늄, 디페닐메틸설포늄 등의 디아릴설포늄; 페닐메틸벤질설포늄, 4-하이드록시페닐메틸벤질설포늄, 4-메톡시페닐메틸벤질설포늄, 4-아세트카르보닐옥시페닐메틸벤질설포늄, 2-나프틸메틸벤질설포늄, 2-나프틸메틸(1-에톡시카르보닐)에틸설포늄, 페닐메틸페나실설포늄, 4-하이드록시페닐메틸페나실설포늄, 4-메톡시페닐메틸페나실설포늄, 4-아세트카르보닐옥시페닐메틸페나실설포늄, 2-나프틸메틸페나실설포늄, 2-나프틸옥타데실페나실설포늄, 9-안트라세닐메틸페나실설포늄 등의 모노 아릴 설포늄; 디메틸페나실설포늄, 페나실테트라하이드로티오펜, 디메틸벤질설포늄, 벤질테트라하이드로티오펜, 옥타데실메틸페나실설포늄 등의 트리아릴설포늄 등을 예로 들 수 있고, 이들은 이하의 문헌에 기재되어 있다.

[0216] 트리아릴설포늄에 대해서는, 미국 특허 제4231951호 명세서, 미국 특허 제4256828호 명세서, 일본 특허출원 공개번호 평 7-61964호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-165290호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-10914호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-25922호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-27208호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-27209호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-165290호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-301991호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-143212호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-278813호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-7680호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-287643호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-245378호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-157510호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-204083호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-245566호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-157451호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-324069호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-268205호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-278935호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2001-288205호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 11-80118호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-182825호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-330353호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-152495호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-239213호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-333834호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-12537호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-325259호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-160606호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2000-186071호 공보(미국 특허 제6368769호 명세서) 등; 디아릴설포늄에 대해서는, 일본 특허출원 공개번호 평 7-300504호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 64-45357호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 64-29419호 공보 등; 모노아릴설포늄에 대해서는, 일본 특허출원 공개번호 평 6-345726호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-325225호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-118663호 공보(미국 특허 제6093753호 명세서), 일본 특허출원 공개번호 평 2-196812호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 2-1470호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 2-196812호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 3-237107호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 3-17101호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 6-228086호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-152469호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-300505호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2003-277353호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2003-277352호 공보 등; 트리아릴설포늄에 대해서는, 일본 특허출원 공개번호 평 4-308563호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-140210호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-140209호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-230189호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 6-271532호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 58-37003호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 2-178303호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-338688호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-328506호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 11-228534호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 8-27102호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-333834호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-222167호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 11-21307호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 11-35613호 공보, 미국 특허 제6031014호 명세서 등을 예로 들 수 있다.

[0217] 요오도늄 이온으로서, 디페닐요오도늄, 디-p-톨릴요오도늄, 비스(4-도데실페닐)요오도늄, 비스(4-메톡시페닐)요오도늄, (4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄, 비스(4-데실옥시페닐)요오도늄, 4-(2-하이드록시테트라데실옥시)페닐페닐요오도늄, 4-이소프로필페닐(p-톨릴)요오도늄, 이소부틸페닐(p-톨릴)요오도늄 등을 예로 들 수 있고, 이들은, *Macromolecules*, 10, 1307(1977), 일본 특허출원 공개번호 평 6-184170호 공보, 미국 특허 제4256828호 명세서, 미국 특허 제4351708호 명세서, 일본 특허출원 공개번호 소 56-135519호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 58-38350호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-195117호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2001-139539호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2000-510516호 공보, 일본 특허출원 공개번호 2000-119306호 공보 등에 기재되어 있다.

- [0218] 카르베늄 양이온으로서는, 트리페닐카르베늄 양이온, 트리(메틸페닐)카르베늄 양이온, 트리(디메틸페닐)카르베늄 양이온 등의 트리아릴카르베늄을 예로 들 수 있다.
- [0219] 셀레늄 이온으로서는, 트리페닐셀레늄, 트리-p-톨릴셀레늄, 트리-o-톨릴셀레늄, 트리스(4-메톡시페닐)셀레늄, 1-나프틸디페닐셀레늄, 트리스(4-플루오로페닐)셀레늄, 트리-1-나프틸셀레늄, 트리-2-나프틸셀레늄, 트리스(4-하이드록시페닐)셀레늄, 4-(페닐티오)페닐디페닐셀레늄, 4-(p-톨릴티오)페닐디-p-톨릴셀레늄 등의 트리아릴셀레늄; 디페닐페나실셀레늄, 디페닐벤질셀레늄, 디페닐메틸셀레늄 등의 디아릴셀레늄; 페닐메틸벤질셀레늄, 4-하이드록시페닐메틸벤질셀레늄, 페닐메틸페나실셀레늄, 4-하이드록시페닐메틸페나실셀레늄, 4-메톡시페닐메틸페나실셀레늄 등의 모노아릴셀레늄; 디메틸페나실셀레늄, 페나실테트라하이드로셀레노페늄, 디메틸벤질셀레늄, 벤질테트라하이드로셀레노페늄, 옥타데실메틸페나실셀레늄 등의 트리아릴셀레늄 등을 예로 들 수 있고, 이들은 일본 특허출원 공개번호 소 50-151997호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 50-151976호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 53-22597호 공보 등에 기재되어 있다.
- [0220] 암모늄 이온으로서는, 예를 들면, 테트라메틸암모늄, 에틸트리메틸암모늄, 디에틸디메틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 트리메틸-n-프로필암모늄, 트리메틸이소프로필암모늄, 트리메틸-n-부틸암모늄, 트리메틸이소부틸암모늄, 트리메틸-tert-부틸암모늄, 트리메틸-n-헥실암모늄, 디메틸디-n-프로필암모늄, 디메틸디이소프로필암모늄, 디메틸-n-프로필이소프로필암모늄, 메틸트리-n-프로필암모늄, 메틸트리이소프로필암모늄 등의 테트라알킬암모늄; N,N-디메틸피롤리듐, N-에틸-N-메틸피롤리듐, N,N-디에틸피롤리듐 등의 피롤리듐; N,N'-디메틸이미다졸륨, N,N'-디에틸이미다졸륨, N-에틸-N'-메틸이미다졸륨, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨, 1,3,4-트리메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸-2-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸-4-메틸이미다졸륨, 1,2,3,4-테트라메틸이미다졸륨 등의 이미다졸륨; N,N'-디메틸테트라하이드로피리미디늄, N,N'-디에틸테트라하이드로피리미디늄, N-에틸-N'-메틸테트라하이드로피리미디늄, 1,2,3-트리메틸테트라하이드로피리미디늄 등의 테트라하이드로피리미디늄; N,N'-디메틸모르폴리듐, N-에틸-N-메틸모르폴리듐, N,N-디에틸모르폴리듐 등의 모르폴리듐; N,N-디메틸피페리디늄, N-에틸-N'-메틸피페리디늄, N,N'-디에틸피페리디늄 등의 피페리디늄; N-메틸피리듐, N-에틸피리듐, N-n-프로필피리듐, N-이소프로필피리듐, N-n-부틸피리듐, N-벤질피리듐, N-페나실피리듐 등의 피리듐; N,N'-디메틸이미다졸륨, N-에틸-N-메틸이미다졸륨, N,N'-디에틸이미다졸륨, 1,2-디에틸-3-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸-2-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-n-프로필-2,4-디메틸이미다졸륨 등의 이미다졸륨; N-메틸퀴놀륨, N-에틸퀴놀륨, N-n-프로필퀴놀륨, N-이소프로필퀴놀륨, N-n-부틸퀴놀륨, N-벤질퀴놀륨, N-페나실퀴놀륨 등의 퀴놀륨; N-메틸이소퀴놀륨, N-에틸이소퀴놀륨, N-n-프로필이소퀴놀륨, N-이소프로필이소퀴놀륨, N-n-부틸이소퀴놀륨, N-벤질이소퀴놀륨, N-페나실이소퀴놀륨 등의 이소퀴놀륨; 벤질벤조티아조늄, 페나실벤조티아조늄 등의 티아조늄; 벤질아크리듐, 페나실아크리듐 등의 아크리듐이 있다.
- [0221] 이들은, 미국 특허 제4069055호 명세서, 일본 특허 제2519480호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-222112호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-222111호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-262813호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-255256호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-109303호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 10-101718호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 2-268173호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-328507호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-132461호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-221652호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-43854호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-43901호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-262813호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 4-327574호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 2-43202호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 60-203628호 공보, 일본 특허출원 공개번호 소 57-209931호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-221652호 공보 등에 기재되어 있다.
- [0222] 포스포늄 이온으로서는, 예를 들면, 테트라페닐포스포늄, 테트라-p-톨릴포스포늄, 테트라키스(2-메톡시페닐)포스포늄, 테트라키스(3-메톡시페닐)포스포늄, 테트라키스(4-메톡시페닐)포스포늄 등의 테트라아릴포스포늄; 트리페닐벤질포스포늄, 트리페닐페나실포스포늄, 트리페닐메틸포스포늄, 트리페닐부틸포스포늄 등의 트리아릴포스포늄; 트리에틸벤질포스포늄, 트리부틸벤질포스포늄, 테트라에틸포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 테트라헥실포스포늄, 트리에틸페나실포스포늄, 트리부틸페나실포스포늄 등의 테트라알킬포스포늄 등이 있다.
- [0223] 이들은, 일본 특허출원 공개번호 평 6-157624호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 5-105692호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 7-82283호 공보, 일본 특허출원 공개번호 평 9-202873호 공보 등에 기재되어 있다.
- [0224] 비스무소늄 이온으로서는, 예를 들면, 일본 특허출원 공개번호 2008-214330호 공보에 기재되어 있다.
- [0225] 본 발명에서 사용하는 오늄염은, 전술한 상대 양이온과 상대 음이온으로 이루어진다. 이 조합은 전하의 균형을 유지할 수 있는 조합이면 특별히 제한되지 않지만, 정공 수송성 화합물을 1전자 산화시켜, 유기 EL 소자의 구동

전압을 저하시키기 위하여, PF_6^- , PF_5OH^- 등의 플루오로 인산 이온류, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 및 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 등의 불소화 알킬 플루오로 인산 이온류; BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류, SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류가 바람직하고, 또한 중합 가능한 치환기를 가지는 전하 수송성 화합물의 박막을 보다 저온에서 제조하기 위하여, 설펜, 요오도늄, 카르베늄, 암모늄 등의 양이온과의 조합이 더욱 바람직하며, 유기 EL 소자를 장기 수명화시키기 위해서는 카르베늄, 암모늄 양이온과 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 등의 붕산 이온류, SbF_6^- , SbF_5OH^- 등의 플루오로 안티몬산 이온류, F_6^- , PF_5OH^- 등의 플루오로 인산 이온류, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 및 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 등의 불소화 알킬 플루오로 인산 이온류의 조합이 보다 바람직하다.

[0226] 특히, 중합 개시제로서는, 오늄염 중에서도, 탄소 양이온, 질소 양이온, 산소 양이온, 및 천이 금속을 가지는 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 상대 양이온을 가지는 이온 화합물, 즉 전술한 본 발명의 유기 일렉트로닉스 재료의 설명 중의 이온 화합물이 바람직하다.

[0227] (용매)

[0228] 중합층을 형성하기 위한 도포액을 조제하기 위한 용매는, 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올, 펜탄, 헥산, 옥탄 등의 알칸, 시클로헥산 등의 환상 알칸, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 테트라린, 디페닐메탄 등의 방향족 용매, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 등의 지방족 에테르, 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 락트산 에틸, 락트산 n-부틸 등의 지방족에스테르, 아세트산 페닐, 프로피온산 페닐, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸, 벤조산 프로필, 벤조산 n-부틸 등의 방향족 에스테르, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, 그 외에, 디메틸설폭시드, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 클로로포름, 염화 메틸렌 등을 예로 들 수 있지만, 바람직하게는 방향족 용매, 지방족 에테르, 방향족 에테르, 지방족 에스테르, 방향족 에스테르이다.

[0229] 이들은 어느 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.

[0230] (비율)

[0231] 본 발명에서 사용하는 중합 개시제는, 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 100으로 했을 때, 0.01~100 질량%가 바람직하고, 0.05~50 질량%가 더욱 바람직하며, 0.1~100 질량%가 가장 바람직하다. 0.01 질량% 이하에서는, 중합이 충분히 진행되지 않고, 100 질량% 이상에서는, 막질이 저하되는 경향이 있다.

[0232] [발광층, 기관, 음극, 양극, 전자 수송층, 전자 주입층]

[0233] 본 발명의 제2 태양의 유기 EL 소자에 있어서 형성하는, 발광층, 기관, 음극, 양극, 전자 수송층, 및 전자 주입층은 전술한 제1 태양과 동일하며, 바람직한 예나 형성 방법 등도 제1 태양과 동일하다. 따라서, 전술한 제1 태양에 있어서의, 발광층, 기관, 음극, 양극, 전자 수송층, 및 전자 주입층의 설명이, 제2 태양에서 그대로 적용된다.

[0234] [박막의 형성 방법]

[0235] 이상의 제1 및 제2 태양의 유기 EL 소자에 있어서, 각종 층을 형성하기 위해서는, 예를 들면, 유기 일렉트로닉스용 재료를 포함하는 용액을, 잉크젯법, 캐스트법, 침지법, 볼록판 인쇄, 오탁판 인쇄, 오프셋 인쇄, 평판 인쇄, 오탁판 반전 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 등의 인쇄법, 스핀 코팅법 등의 공지의 방법으로 원하는 기체 상에 도포하는 도포법에 의해 제조하고 형성할 수 있다.

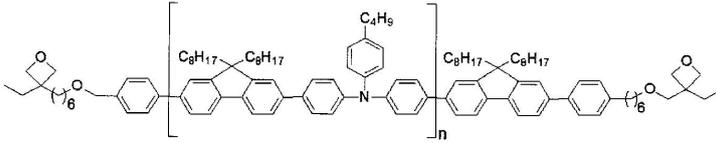
[0236] 또한, 전술한 바와 같은 도포 방법으로 제조한 박막을 광 조사나 가열 처리 등에 의해 중합 반응을 진행시켜, 도포층의 용해도를 변화(경화)시킬 수 있다. 이와 같은 작업을 반복함으로써 도포법에 의해 형성되는 유기 EL 소자의 다층화를 도모할 수 있게 된다.

[0237] 전술한 바와 같은 도포 방법은, 통상, -20~+300 °C의 온도 범위, 바람직하게는 10~100 °C, 특히 바람직하게

는 15~50 ℃에서 실시할 수 있다.

- [0238] 또한, 상기 광 조사에는, 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 크세논 램프, 형광등, 발광 다이오드, 태양광 등의 광원을 사용할 수 있다. 또한, 상기 가열 처리는, 핫 플레이트 상이나 오븐 내에서 행할 수 있고, 0~+300 ℃의 온도 범위, 바람직하게는 20~250 ℃, 더욱 바람직하게는 50~200 ℃, 가장 바람직하게는 70~150 ℃에서 실시할 수 있다. 저온에서는 충분한 경화 반응이 진행될 수 없고, 용매가 잔류되는 등의 문제가 있어서, 유기 EL 소자의 수명이 저하된다. 고온에서는, 수지 기관에 유기 EL 소자를 제조하기 곤란하게 된다. 또한, 도포 후의 경화 반응은, 가열 처리만으로 행하는 것이, 유기 EL 소자의 장기 수명화를 위해 바람직하다.
- [0239] [발광색]
- [0240] 본 발명의 유기 EL 소자의 발광색은 특별히 한정되는 것은 아니며, 백색 발광 소자는 가정용 조명, 자동차 내 조명, 시계나 액정의 백라이트 등의 각종 조명기구에 사용할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0241] 백색 발광 소자를 형성하는 방법으로서, 현재로서는 단일 재료로 백색 발광을 나타내는 것이 곤란하므로, 복수의 발광 재료를 사용하여 복수의 발광색을 동시에 발광시켜 혼색(混色)시킴으로써 백색 발광을 얻고 있다. 복수의 발광색의 편성으로서, 특별히 한정되는 것은 아니며, 청색, 녹색, 적색의 3개의 발광 극대 파장을 함유하는 것, 청색과 황색, 황록색과 오렌지색 등의 보색 관계를 이용한 2개의 발광 극대 파장을 함유하는 것 예로 들 수 있다. 또한, 발광색의 제어는, 인광 재료의 종류와 양을 조정함으로써 행할 수 있다.
- [0242] <표시 소자, 조명 장치, 표시 장치>
- [0243] 본 발명의 표시 소자는, 전술한 본 발명의 유기 EL 소자를 구비한 것을 특징으로 하고 있다.
- [0244] 예를 들면, 적·녹·청(RGB)의 각 화소에 대응하는 소자로서, 본 발명의 유기 EL 소자를 사용함으로써, 컬러 표시 소자를 얻을 수 있다.
- [0245] 화상의 형성에는, 매트릭스형으로 배치된 전극에 의해 패널에 배열된 개개의 유기 EL 소자를 직접 구동하는 단순 매트릭스형과 각 소자에 박막 트랜지스터를 배치하여 구동하는 액티브 매트릭스형이 있다. 전자(前者)는, 구조는 단순하지만 수직 화소수에 한계가 있으므로 문자 등의 표시에 사용한다. 후자(後者)는, 구동 전압은 낮고 전류가 적으면서도, 밝은 고정밀 화상을 얻을 수 있으므로, 고품위의 디스플레이용으로서 사용된다.
- [0246] 또한, 본 발명의 조명 장치는, 전술한 본 발명의 유기 EL 소자를 구비한 것을 특징으로 하고 있다. 또한, 본 발명의 표시 장치는, 조명 장치와, 표시 수단으로서 액정 소자를 구비한 것을 특징으로 하고 있다. 백라이트(백색 발광 광원)로서 전술한 본 발명의 조명 장치를 사용하고, 표시 수단으로서 액정 소자를 사용한 표시 장치, 즉 액정 표시 장치로 해도 된다. 이 구성은, 공지의 액정 표시 장치에 있어서, 백라이트만을 본 발명의 조명 장치로 바꾼 구성이며, 액정 소자 부분은 공지 기술을 전용(轉用)할 수 있다.
- [0247] 실시예
- [0248] 이하에서, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0249] [실시예 1]
- [0250] (중합성의 평가)
- [0251] 하기 화합물 1(4.5mg)의 톨루엔 용액(400 μ l)과 하기 이온 화합물 1(0.45g)의 아세트산 에틸 용액(100 μ l)을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 석영판 상에 스핀코트하였다. 이어서, 핫 플레이트 상에서, 120℃로 10분간 가열하여 중합 반응을 행하였다. 가열 후에 톨루엔:아세트산 에틸(4:1)의 혼합 용매에 석영판을 1분간 침지(浸漬)하고, 세정을 행했다. 세정 전후의 UV-vis 스펙트럼에 있어서의 흡수 극대(λ_{max})의 흡광도(Abs)의 비율로부터, 잔막율을 측정하였다.
- [0252] 세정 전 : λ_{max} = 383nm, Abs = 0.229
- [0253] 세정 후 : λ_{max} = 383nm, Abs = 0.228
- [0254] 잔막율(%) = 세정 후 Abs/세정 전 Abs \times 100
- [0255] = 0.228/0.229 \times 100=99.6

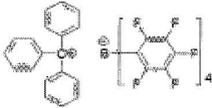
[0256] [화학식 26]



화합물 1 (Mw = 8200, Mw/Mn = 1.44, n은 1 이상의 정수)

[0257]

[0258] [화학식 27]



이온 화합물 1

[0259]

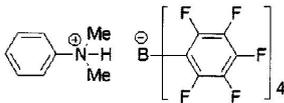
[0260] [실시예 2]

[0261] 핫 플레이트 상에서의 가열 온도를 180℃로 한 점 이외는, 모두 실시예 1과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0262] [실시예 3]

[0263] 이온 화합물 1 대신, 하기 이온 화합물 2를 사용한 점 이외는, 모두 실시예 1과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0264] [화학식 28]



이온 화합물 2

[0265]

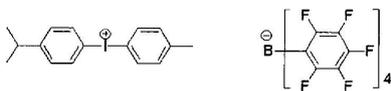
[0266] [실시예 4]

[0267] 핫 플레이트 상에서의 가열 온도를 180℃로 한 점 이외는, 모두 실시예 3과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0268] [비교예 1]

[0269] 이온 화합물 1 대신, 하기 이온 화합물 3을 사용한 점 이외는, 모두 실시예 1과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0270] [화학식 29]



이온 화합물 3

[0271]

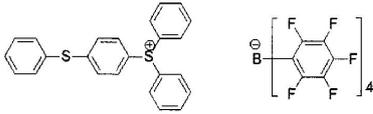
[0272] [비교예 2]

[0273] 핫 플레이트 상에서의 가열 온도를 180℃로 한 점 이외는, 모두 비교예 1과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0274] [비교예 3]

[0275] 이온 화합물 1 대신, 하기 이온 화합물 4를 사용한 점 이외는, 모두 실시예 1과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0276] [화학식 30]



이온 화합물 4

[0277]

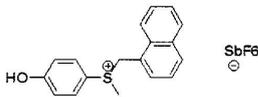
[0278] [비교예 4]

[0279] 핫 플레이트 상에서의 가열 온도를 180℃로 한 점 이외는, 모두 비교예 3과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0280] [비교예 5]

[0281] 이온 화합물 1 대신, 하기 이온 화합물 5를 사용한 점 이외는, 모두 실시예 1과 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0282] [화학식 31]



이온 화합물 5

[0283]

[0284] [비교예 6]

[0285] 핫 플레이트 상에서의 가열 온도를 180℃로 한 점 이외는, 모두 비교예 5와 동일한 방법으로 잔막율을 측정하였다.

[0286] 표 1에 각 이온 화합물을 사용하여, 120℃ 및 180℃에서 잔막율을 평가한 결과를 정리하였다. 본 발명에 따른 이온 화합물을 사용했을 때, 종래의 오늄염형의 경화제를 사용했을 때보다, 저온에서 효과가 진행되고 있는 것을 알 수 있다.

[0287] [표 1]

항목	120℃-10min 후의 잔막율(%)	180℃-10min 후의 잔막율(%)
실시예 1	99.6	99.6
실시예 2	99.6	99.6
실시예 3	99.1	99.6
실시예 4	99.1	99.6
비교예 1	5.2	99.1
비교예 2	5.2	99.1
비교예 3	0.9	12.3
비교예 4	0.9	12.3
비교예 5	65.8	95.0
비교예 6	65.8	95.0

[0288]

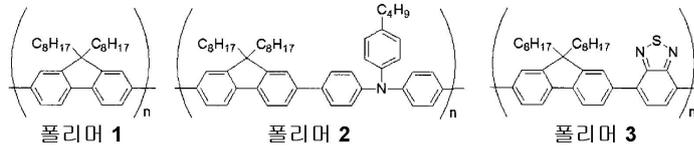
[0289] [실시예 5]

[0290] ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, 화합물 1(4.5mg)의 톨루엔 용액(400μl)과 이온 화합물 1(0.45g)의 아세트산 에틸 용액(100μl)을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 유리 기판 상에 스펀코트하였다. 이후의 실험은 건조 질소 환경 하에서 행하였다. 이어서, 핫 플레이트 상에서 180℃로 10분간 가열하여 경화시켜, 정공

주입층(40nm)을 형성하였다.

[0291] 이어서, 정공 주입층 상에, 하기 구조식으로 표시되는 폴리머 1(75 질량부), 폴리머 2(20 질량부), 폴리머 3(5 질량부)으로 이루어지는 혼합물의, 톨루엔 용액(1.0 질량%)를 3000 rpm으로 스핀코트하고, 핫 플레이트 상에서 80℃, 5분간 가열하여, 폴리머 발광층(막 두께 80nm)을 형성하였다. 그리고, 정공 주입층과 발광층은 서로 용해되지 않고 적층할 수 있었다.

[0292] [화학식 32]



[0293] (n은, 1 이상의 정수임)

[0295] 또한, 얻어진 유리 기판을 진공 증착기 안으로 옮기고, 상기 발광층 상에 Ba(막 두께 3nm), Al(막 두께 100nm)의 차례로 전극을 형성하였다.

[0296] 전극 형성 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중에 기판을 이동시키고, 0.7mm의 무알칼리 유리에 0.4mm의 카운터싱크(countersink)를 형성한 봉지(封止) 유리와 ITO 패터닝 유리 기판을, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합시킴으로써 봉지를 행하여, 다층 구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제조하였다. 이후의 실험은 대기중, 실온(25℃)에서 행하였다.

[0297] 이 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 바, 약 3V에서 녹색 발광이 관측되었다. 휘도 5000 cd/m²에 있어서의 전류 효율은 9.1 cd/A, 구동 전압은 4.9V였다. 또한, 수명 특성으로서, 전류 밀도 13 mA/cm²의 정전류(定電流)를 인가하여, 휘도 반감 시간을 측정한 바, 340시간이었다.

[0298] [비교예 7]

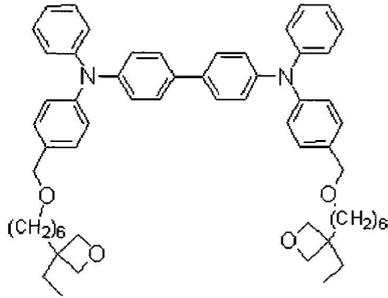
[0299] 이온 화합물 1을 이온 화합물 3으로 변경한 점 이외는, 모두 실시예 5와 동일한 방법으로 다층 구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제조하였다. 이 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 바, 약 3.5V에서 녹색 발광이 관측되었다. 휘도 5000 cd/m²에 있어서의 전류 효율은 6.9 cd/A, 구동 전압은 5.9V였다. 또한, 수명 특성으로서, 전류 밀도 14 mA/cm²의 정전류를 인가하여, 휘도 반감 시간을 측정한 바, 70시간이었다. 실시예 5에 비해, 구동 전압이 높고, 휘도 반감 시간도 크게 짧았다.

[0300] [실시예 6](유기 EL 소자의 특성)

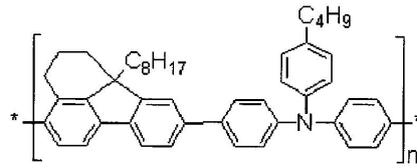
[0301] 유기 EL 소자의 제조

[0302] ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, 하기 식으로 나타낸 화합물 1(3.9mg)과 화합물 2[0.6 mg, 중량 평균 분자량(Mw) 247,000 Mw/Mn=1.65, Mn은, 수평균 분자량을 나타냄]를 톨루엔(1.2ml)에 용해시키고, 하기 화학식으로 표시되는 중합 개시제(0.45mg)를 아세트산 에틸(100μl)에 용해시키고, 이들을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 스핀코트한 후, 핫 플레이트 상에서 180℃, 10분간 가열하여 경화시켜, 정공 주입층(30nm)을 형성하였다.

[0303] [화학식 33]



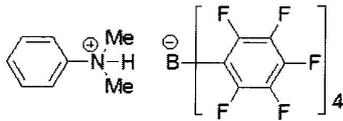
화합물 1



화합물 2

[0304]

[0305] [화학식 34]

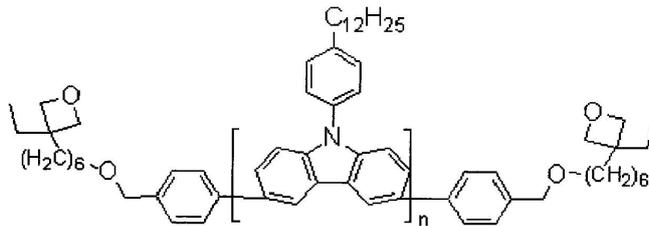


중합 개시제

[0306]

[0307] 또한, 하기 화합물 3(4.5mg, 중량 평균 분자량 5,700 Mw/Mn=1.94)을 톨루엔(1.2 ml)에 용해시키고, 상기 중합 개시제(0.45mg)를 아세트산 에틸(100 μ l)에 용해시키고, 이들을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 스핀코트한 후, 핫 플레이트 상에서 180 $^{\circ}$ C, 10분간 가열하여 경화시켜, 정공 수송층(30nm)을 형성하였다.

[0308] [화학식 35]



화합물 3

[0309]

[0310] 이어서, 얻어진 유리 기판을 진공 증착기 안으로 옮기고, CBP + Ir(piq)₃(40nm), BAlq(10nm), Alq₃(30nm), LiF(막 두께 0.5nm), Al(막 두께 100nm)의 차례로 증착하여 발광층을 형성하였다.

[0311] CBP : 4,4'-비스(카르바졸-9-일)-비페닐

[0312] Ir(piq)₃ : 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐

[0313] BAlq : 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)(4-비페닐옥솔리나토)알루미늄

[0314] Alq₃ : 알루미늄 착체(트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(III))

[0315] 전극 형성 후, 대기 개방하지 않고, 건조 질소 환경 중에 기판을 이동시키고, 0.7mm의 무알칼리 유리에 0.4mm의 카운터싱크를 형성한 봉지 유리나 ITO 기판을, 광경화성 에폭시 수지를 사용하여 접합시킴으로써 봉지를 행하여, 다층 구조의 고분자형 유기 EL 소자를 제조하였다. 이후의 조작은 대기중, 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 행하였다.

[0316] 이 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 바, 약 4V에서 적색 발광이 관측되고, 휘도 1000 cd/m²에 있어서의 전류 효율은 7.2 cd/A였다. 그리고, 전류 전압 특성은 Hewlett Packard사 제품인 미소 전류계 4140B로 측정하고, 발광 휘도는 포토리서치사 제품인 휘도계 프리차드 1980B를 사용하여 측정하였다.

[0317] 또한, 수명 특성으로서, 정전류를 인가하면서 탐콘사 제품인 BM-7으로 휘도를 측정하고, 휘도가 초기 휘도(1000 cd/m²)로부터 반감되는 시간을 측정할 때, 270시간이었다.

- [0318] (실시예 6의 적층의 확인)
- [0319] 실시예 6의 ITO를 석영으로 변경한 점 이외는, 모두 동일한 방법으로 정공 주입층을 형성하였다. 정공 주입층을 톨루엔에 1분간 침지시키고, 톨루엔 침지 전후의 흡수 스펙트럼 강도 변화를 관측한 바, 99.8%가 잔존하고 있는 것을 알았다.
- [0320] 정공 주입층 상에, 실시예 1과 마찬가지로 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 톨루엔에 1분간 침지시키고, 톨루엔 침지 전후의 흡수 스펙트럼 강도 변화를 관측한 바, 97.8%가 잔존했다.
- [0321] [실시예 7]
- [0322] 실시예 6에서, 정공 수송층을, 중합 개시제(0.45mg)를 부가하지 않고 형성한 점 이외는 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다. 이 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 바, 약 3.5V에서 적색 발광이 관측되고, 휘도 1000 cd/m²에 있어서의 전류 효율은 8.4 cd/A였다. 또한, 휘도가 초기 휘도(1000 cd/m²)로부터 반감되는 시간을 측정한 바, 1020시간이었다.
- [0323] (실시예 7의 적층의 확인)
- [0324] 실시예 7의 ITO를 석영으로 변경한 점 이외는, 모두 동일한 방법으로 정공 주입층을 형성하였다. 정공 주입층을 톨루엔에 1분간 침지시키고, 톨루엔 침지 전후의 흡수 스펙트럼 강도 변화를 관측한 바, 99.8%가 잔존하고 있는 것을 알았다.
- [0325] 정공 주입층 상에, 실시예 2와 마찬가지로 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 톨루엔에 1분간 침지시키고, 톨루엔 침지 전후의 흡수 스펙트럼 강도 변화를 관측한 바, 97.2%가 잔존했다.
- [0326] [비교예 8]
- [0327] 실시예 6에서 화합물 1과 화합물 2 대신 화합물 2(4.5mg)만을 사용하여, 중합 개시제와의 혼합 용액을 조제하여 정공 주입층(30nm)을 형성한 점 이외는, 실시예 6과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다. 이 유기 EL 소자의 ITO를 양극, Al을 음극으로 하여 전압을 인가한 바, 약 6V에서 적색 발광이 관측되었고, 휘도 1000 cd/m²에 있어서의 전류 효율은 1.3 cd/A였다.
- [0328] 또한, 휘도가 초기 휘도(1000 cd/m²)로부터 반감되는 시간을 측정한 바, 12시간이었다.
- [0329] (비교예 8의 적층의 확인)
- [0330] 비교예 8의 ITO를 석영으로 변경한 점 이외는, 모두 동일한 방법으로 정공 주입층을 형성하였다. 정공 주입층을 톨루엔에 1분간 침지시키고, 톨루엔 침지 전후의 흡수 스펙트럼 강도 변화를 관측한 바, 2.8% 밖에 막이 잔존하고 있지 않고, 적층 구조는 제조할 수 없었다.
- [0331] 비교예 8과 같이 인접하는 2개층에, 각각 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 이용하지 않을 경우, 적층 구조를 제조하지 못하고, 발광 효율, 발광 수명이 뒤떨어지지만, 실시예 6, 7에 나타낸 바와 같이, 인접하는 2개층에, 각각 중합 가능한 치환기를 가지는 정공 수송성 화합물을 포함하는 혼합물을 사용한 경우, 적층 구조를 용이하게 형성할 수 있고, 발광 효율, 발광 수명이 우수한 소자를 얻을 수 있다. 또한, 실시예 7과 같이, 양극에 가까운 층에만 중합 개시제를 혼합함으로써 발광 효율·발광 수명이 우수한 소자를 제조할 수 있다.
- [0332] [실시예 8]
- [0333] ITO를 1.6mm 폭으로 패터닝한 유리 기판 상에, 하기 식으로 나타낸 화합물 4(4.5mg, Mw=7,700, Mw/Mn=1.45)를 톨루엔(1.2ml)에 용해시키고, 상기 중합 개시제(0.45mg)를 아세트산 에틸(100 μ l)에 용해시키고, 이들을 혼합한 도포 용액을, 3000rpm으로 스핀코트한 후, 핫 플레이트 상에서 180 $^{\circ}$ C, 10분간 가열하여 경화시켜, 정공 주입층(30nm)을 형성하였다.

도면

도면1

