



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월29일

(11) 등록번호 10-1487909

(24) 등록일자 2015년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0032795

(22) 출원일자 2007년04월03일

심사청구일자 2012년03월29일

(65) 공개번호 10-2007-0099474

(43) 공개일자 2007년10월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00102556 2006년04월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

Reyes, R. et al., Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer, Thin Solid Films, 420-421 (2002) 23-29.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세이코 엡스 가부시카가이사

일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 4-1

다이덴 가부시카가이사

일본국 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메 15반 1고

규슈덴료쿠 가부시카가이사

일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 추오쿠 와타나베도리 2초메 1반 82고

(72) 발명자

마키우라 리에

일본국 나가노현 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡스 가부시카가이사내

오쿠야마 도모유키

일본국 나가노현 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡스 가부시카가이사내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

문두현, 문기상

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 오세주

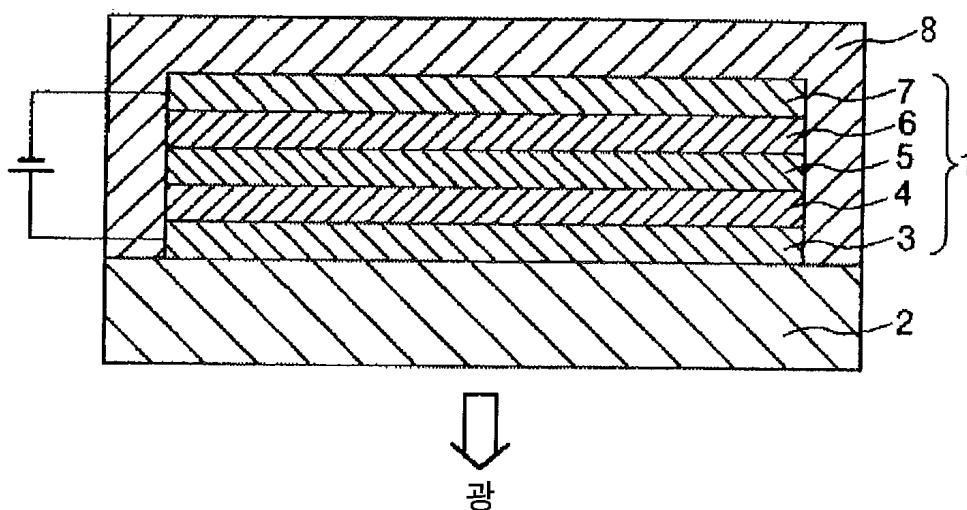
(54) 발명의 명칭 유기무기 복합 반도체 재료, 액상 재료, 유기 발광 소자, 유기 발광 소자의 제조 방법, 발광 장치 및 전자 기기

(57) 요약

본 발명은 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기무기 복합 반도체 재료, 이러한 유기무기 복합 반도체 재료를 용매에 녹인 액상 재료, 이러한 유기무기 복합 반도체 재료를 사용한 발광 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 발광 소자, 이러한 유기 발광 소자를 생산성 좋게 제조할 수 있는 제조 방법, 이러한 유기 발광 소자를 구비한 신뢰성

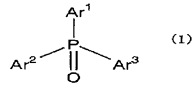
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이 높은 발광 장치 및 전자 기기를 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에서는, 유기 발광 소자(1)는 양극(3)과, 음극(7)과, 양극(3)과 음극(7) 사이에, 양극(3)측에서 순서대로, 정공 수송층(4)과, 유기 발광층(5)과, 전자 수송층(6)을 적층하여 이루어지는 것이며, 전자 수송층(6)이 하기 일반식(1)



(식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 재료를 주재료로 해서 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

가와세 다케오

일본국 나가노켄 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡슨 가부시카가이샤 내

노토 미츠하루

일본국 후쿠오카켄 구루메시 미나미 2-15-1 다이덴 가부시카가이샤 내

하야시다 츠요시

일본국 후쿠오카켄 구루메시 미나미 2-15-1 다이덴 가부시카가이샤 내

고토 야스유키

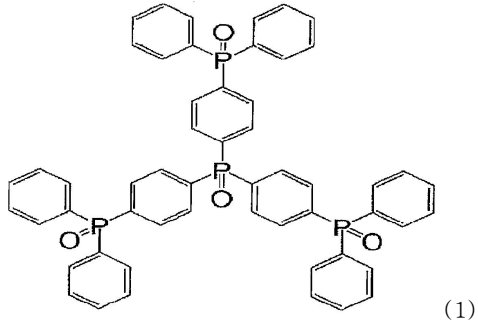
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 추오쿠 와타나베도 리 2-1-82규슈덴료쿠 가부시카가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과,

알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기무기 복합 반도체 재료.



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 상기 금속 이온의 양비인 B/A가 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 유기무기 복합 반도체 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 상기 금속 이온의 양비인 B/A가 0.2 이상인 것을 특징으로 하는 유기무기 복합 반도체 재료.

청구항 8

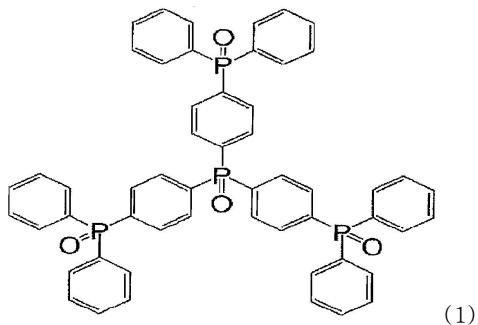
양극과,

음극과,

상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 유기 발광층과,

상기 유기 발광층과 음극 사이에 위치하는 전자 수송층을 포함하며,

상기 전자 수송층이 하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

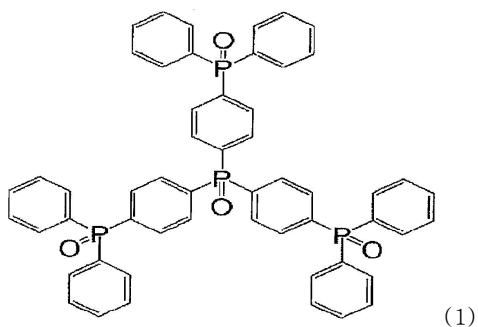


청구항 9

하기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과,

알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 갖는 금속 화합물과 용매를

함유하는 것을 특징으로 하는 액상 재료.



청구항 10

제9항에 있어서,

상기 용매가 프로톤성 극성 용매인 것을 특징으로 하는 액상 재료.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 용매가 물 또는 알코올류를 함유하는 것인 것을 특징으로 하는 액상 재료.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 알코올류가 탄소수가 1~7인 1가 알코올인 것을 특징으로 하는 액상 재료.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 금속 화합물이 금속염, 금속 착체 및 금속 알콕사이드 중 적어도 1종류를 포함하는 것인 것을 특징으로 하는 액상 재료.

청구항 14

사이에, 각종 층을 설치하는 디바이스 구조가 제안되어 있고, 활발한 연구가 행해지고 있다.

[0012] 이와 같은 층의 하나로, 음극과 유기 발광층 사이에 설치되는 전자 수송층이나, 또한 전자 수송층과 음극 사이에 설치되는 전자 주입층이 있지만, 이러한 전자 수송층이나 전자 주입층의 성능은 디바이스 특성에 크게 좌우하기 때문에, 그 개량이 시급하다.

[0013] 예를 들면, 특허 문헌 1에는, 전자 수송성의 유기 화합물과, 일 함수가 낮은 금속인 알칼리 금속을 함유하는 금속 화합물을 공중착함으로써, 전자 주입층 중에 금속 화합물을 혼입시킴으로써, 전자 주입층의 특성의 개선을 도모하는 구성이 제안되어 있다.

[0014] 그런데, 이러한 구성의 전자 주입층은 어디까지나, 구동 전압의 저하, 발광 효율의 향상을 도모함이 목적이며, 내구성의 개선이 의도되어 있다고는 하기 어려운 것이다.

[0015] 또한, 전자 주입층을 진공 증착법에 의해 성막하기 때문에, 대규모 설비를 필요로 하고, 2종 이상의 재료를 동시에 증착할 때의 증착 속도의 정밀한 조정이 곤란해서, 생산성이 떨어진다는 문제도 있다.

[0016] [특허 문헌1]일본 특개2005-63910호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

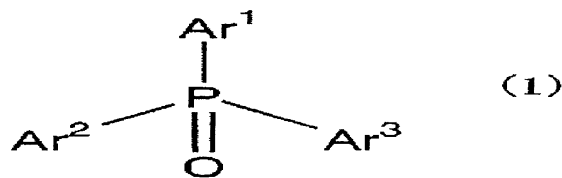
[0017] 본 발명의 목적은 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기무기 복합 반도체 재료, 이러한 유기무기 복합 반도체 재료를 용매에 녹인 액상 재료, 이러한 유기무기 복합 반도체 재료를 사용한 발광 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 발광 소자, 이러한 유기 발광 소자를 생산성 좋게 제조할 수 있는 제조 방법, 이러한 유기 발광 소자를 구비한 신뢰성이 높은 발광 장치 및 전자 기기를 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

[0018] 이와 같은 목적은 하기의 본 발명에 의해 달성된다.

[0019] 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료는 하기 일반식(1)

[0020] [화 1]



[0021]

[0022] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0023] 으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 재료를 주재료로 해서 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

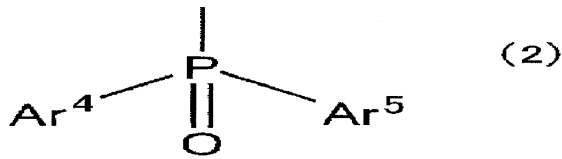
[0024] 이에 의하여, 전자 주입성, 전자 수송성이 높고, 내구성 및 고수명성이 뛰어난 유기무기 복합 반도체 재료가 얻어진다.

[0025] 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 Ar¹, Ar² 및 Ar³은 치환기를 갖는 페닐기인 것이 바람직하다.

[0026] 이에 의하여, 전자 주입성 및 전자 수송성이 보다 높고, 내구성 및 고수명성이 보다 뛰어난 유기무기 복합 반도체 재료가 얻어진다.

[0027] 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 Ar¹, Ar² 및 Ar³의 치환기는 하기 일반식(2)

[0028] [화 2]



[0029]

[0030] (식 중, Ar⁴ 및 Ar⁵는 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0031] 으로 표시되는 기인 것이 바람직하다.

[0032] 이에 의하여, 전자 주입성 및 전자 수송성이 한층 더 높고, 내구성 및 고수명성이 한층 더 뛰어난 유기무기 복합 반도체 재료가 얻어진다.

[0033] 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료에서는, 상기 일반식(2)으로 표시되는 치환기의 Ar⁴ 및 Ar⁵가 페닐기인 것이 바람직하다.

[0034] 이에 의하여, 전자 주입성 및 전자 수송성이 한층 더 높고, 내구성 및 고수명성이 한층 더 뛰어난 유기무기 복합 반도체 재료가 얻어진다.

[0035] 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료에서는, 상기 유기무기 복합 반도체 재료에 있어서의 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 상기 금속 이온의 양비는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.05 이상인 것이 바람직하다.

[0036] 이에 의하여, 전자 주입성 및 전자 수송성이 한층 더 높고, 내구성 및 고수명성이 한층 더 뛰어난 유기무기 복합 반도체 재료가 얻어진다.

[0037] 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료에서는, 상기 유기무기 복합 반도체 재료에 있어서의 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 상기 금속 이온의 양비는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.2 이상인 것이 바람직하다.

[0038] 이에 의하여, 전자 주입성 및 전자 수송성이 한층 더 높고, 내구성 및 고수명성이 한층 더 뛰어난 유기무기 복합 반도체 재료가 얻어진다.

[0039] 본 발명의 유기 발광 소자는 양극과,

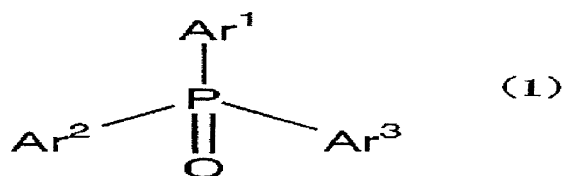
[0040] 그 양극의 한쪽 면측에 설치된 유기 발광층과,

[0041] 그 유기 발광층 위에 설치된 전자 수송층과,

[0042] 그 전자 수송층의 상기 유기 발광층과 반대측에 설치된 음극을 갖고,

[0043] 상기 전자 수송층은 하기 일반식(1)

[0044] [화 3]



[0045]

[0046] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0047] 으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 재료를 주재료로 해서 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

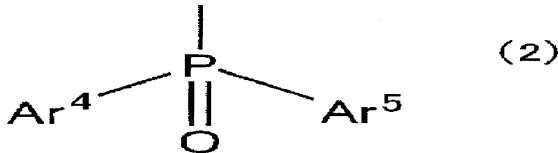
[0048] 이에 의하여, 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자가 얻어진다.

[0049] 본 발명의 유기 발광 소자에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 Ar¹, Ar² 및 Ar³은 치환기를 갖는 페닐기인 것이 바람직하다.

[0050] 이에 의하여, 보다 높은 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어나고, 보다 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자가 얻어진다.

[0051] 본 발명의 유기 발광 소자에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 Ar¹, Ar² 및 Ar³의 치환기는 하기 일반식(2)

[0052] [화 4]



[0053]

[0054] (식 중, Ar⁴ 및 Ar⁵는 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0055] 으로 표시되는 기인 것이 바람직하다.

[0056] 이에 의하여, 한층 더 높은 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어나고, 한층 더 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자가 얻어진다.

[0057] 본 발명의 유기 발광 소자에서는, 상기 일반식(2)으로 표시되는 치환기의 Ar⁴ 및 Ar⁵가 페닐기인 것이 바람직하다.

[0058] 이에 의하여, 한층 더 높은 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어나고, 한층 더 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자가 얻어진다.

[0059] 본 발명의 유기 발광 소자에서는, 상기 유기무기 복합 반도체 재료에 있어서의 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 상기 금속 이온의 양비는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.05 이상인 것이 바람직하다.

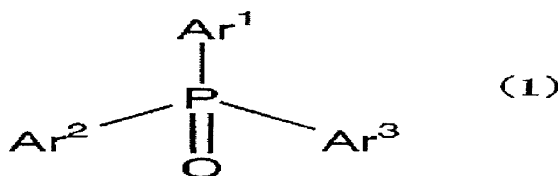
[0060] 이에 의하여, 전자 수송성을 향상시키고, 소자의 내구성의 개선이 이루어진다.

[0061] 본 발명의 유기 발광 소자에서는, 상기 유기무기 복합 반도체 재료에 있어서의 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 상기 금속 이온의 양비는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.2 이상인 것이 바람직하다.

[0062] 이에 의하여, 보다 전자 수송성을 향상시키고, 소자의 내구성의 개선이 되어, 한층 더 고발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자가 얻어진다.

[0063] 본 발명의 액상 재료는 하기 일반식(1)

[0064] [화 5]



[0065]

[0066] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

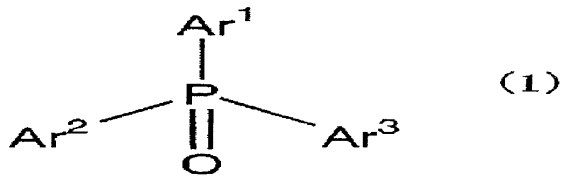
[0067] 으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 갖는 금속 화합물과, 용매를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0068] 이에 의하여, 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어

진다.

- [0069] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 용매는 상기 유기 발광층을 팽윤 또는 용해하기 어려운 것이 바람직하다.
- [0070] 이에 의하여, 유기 반도체 소자에 사용할 경우에, 유기 반도체 박막의 변질·열화나 막두께가 극단적으로 얇아지는 것을 방지할 수 있고, 그 결과, 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0071] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 용매는 프로톤성 극성 용매인 것이 바람직하다.
- [0072] 이에 의하여, 효율의 저하를 방지할 수 있고, 그 결과, 한층 더 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0073] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 용매는 물 및 알코올류 중 적어도 1종류를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0074] 이에 의하여, 금속 화합물로부터 확실히 금속 이온을 해리시킬 수 있어, 액상 재료의 제조가 용이하게 되고, 그 결과, 한층 더 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0075] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 알코올류는 탄소수가 1~7인 1가 알코올인 것이 바람직하다.
- [0076] 이와 같은 탄소수의 1가 알코올은 금속 화합물의 용해성이 높고, 그 결과, 한층 더 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0077] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 금속 화합물은 금속염, 금속 착체 및 금속 알콕시드 중 적어도 1종류를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.
- [0078] 이들 금속 화합물은 금속 이온을 해리하기 쉬우므로, 그 결과, 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0079] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물을 함유하는 제1 용액과, 상기 금속 화합물을 함유하는 제2 용액을 혼합하여, 상기 액상 재료를 제조함이 바람직하다.
- [0080] 이에 의하여, 유기물과 금속 화합물을 함유하는 액상 재료의 제조를 쉽게 하고, 그 결과, 한층 더 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0081] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=0결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.05 이상으로 되도록 상기 액상 재료를 제조함이 바람직하다.
- [0082] 이에 의하여, 한층 더 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0083] 본 발명의 액상 재료에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=0결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.2 이상으로 되도록 상기 액상 재료를 제조함이 바람직하다.
- [0084] 이에 의하여, 한층 더 높은 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다.
- [0085] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법은 양극과,
- [0086] 그 양극의 한쪽 면측에 설치된 유기 발광층과,
- [0087] 그 유기 발광층 위에 설치된 전자 수송층과,
- [0088] 그 전자 수송층의 상기 유기 발광층과 반대측에 설치된 음극을 갖는 유기 발광 소자를 제조하는 방법으로서, 상기 일반식(1)

[0089] [화 6]



[0090]

[0091] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0092] 으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 갖는 금속 화합물과, 용매를 함유하는 액상 재료를 제조하는 제1 공정과,

[0093] 상기 유기 발광층 위에, 상기 액상 재료를 공급한 후, 건조해서 상기 전자 수송층을 형성하는 제2 공정과,

[0094] 그 전자 수송층의 상기 유기 발광층과 반대측에 상기 음극을 형성하는 제3 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0095] 이에 의하여, 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0096] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 용매가 상기 유기 발광층을 팽윤 또는 용해하기 어려운 것이 바람직하다.

[0097] 이에 의하여, 유기 발광층의 발광 재료의 변질·열화나, 유기 발광층의 막두께가 극단적으로 얇아지는 것을 방지할 수 있고, 그 결과, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0098] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 용매는 프로톤성 극성 용매임이 바람직하다.

[0099] 이에 의하여, 발광 효율의 저하를 방지할 수 있고, 유기 발광 소자를 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0100] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 프로톤성 극성 용매는 물 및 알코올류 중 적어도 1종류를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.

[0101] 이에 의하여, 금속 화합물로부터 확실히 금속 이온을 해리시킬 수 있어, 액상 재료의 제조가 용이하게 되고, 그 결과, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0102] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 알코올류는 탄소수가 1~7인 1가 알코올인 것이 바람직하다.

[0103] 이와 같은 탄소수의 1가 알코올은 금속 화합물의 용해성이 높고, 그 결과, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0104] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 금속 화합물은 금속염, 금속 착체 및 금속 알콕시드 중 적어도 1종류를 주성분으로 하는 것이 바람직하다.

[0105] 이들 금속 화합물은 금속 이온을 해리하기 쉬우므로, 그 결과, 높은 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 반도체 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0106] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물을 함유하는 제1 용액과, 상기 금속 화합물을 함유하는 제2 용액을 혼합해서 상기 액상 재료를 제조함이 바람직하다.

[0107] 이에 의하여, 유기물과 금속 화합물을 함유하는 용액 재료의 제조를 용이하게 하고, 그 결과, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.

[0108] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.05 이상으로 되도록 상기 액상 재료를 제조함이 바람직하다.

- [0109] 이에 의하여, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 유기 발광 소자의 제조 방법에서는, 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=0결합의 수를 A[개]라 하고, 상기 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.2 이상으로 되도록 상기 액상 재료를 제조함이 바람직하다.
- [0111] 이에 의하여, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 발광 장치는 본 발명의 유기 발광 소자를 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0113] 이에 의하여, 신뢰성이 높은 발광 장치를 얻을 수 있다.
- [0114] 본 발명의 전자 기기는 본 발명의 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0115] 이에 의하여, 신뢰성이 높은 전자 기기가 얻어진다.
- [0116] [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]
- [0117] 이하, 본 발명의 유기 무기 복합 반도체 재료, 유기 무기 복합 반도체를 함유하는 액상 재료, 유기 발광 소자, 유기 발광 소자의 제조 방법, 발광 장치 및 전자 기기의 적합한 실시 형태에 대해서 설명하고, 유기 발광 소자, 발광 장치 및 전자 기기를 첨부 도면에 나타낸다.
- [0118] 도 1은 본 발명의 유기 발광 소자의 실시 형태의 종단면을 모식적으로 나타내는 도면이다. 또, 이하에서는, 설명의 편의상, 도 1 중의 위쪽을 「위」, 아래쪽을 「아래」로 설명을 행한다.
- [0119] 도 1에 나타내는 유기 발광 소자(유기 일렉트로루미네선스 소자)(1)는 기관(2) 위에 설치된 양극(3)과, 음극(7)과, 양극(3)과 음극(7) 사이에, 양극(3)측에서 순서대로, 정공 수송층(4)과, 유기 발광층(5)과, 전자 수송층(6)을 적층하여 이루어지는 것이며, 그 전체가 밀봉부재(8)로 밀봉되어 있다.
- [0120] 기관(2)은 유기 발광 소자(1)의 지지체가 되는 것이다. 본 실시 형태의 유기 발광 소자(1)는 기관(2)측으로부터 광을 취출하는 구성(보통 에미션형)이기 때문에, 기관(2) 및 양극(3)은 각각, 실질적으로 투명(무색 투명, 착색 투명 또는 반투명)으로 되어 있다.
- [0121] 기관(2)의 구성 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 시클로올레핀폴리머, 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리아릴레이트와 같은 수지 재료나, 석영 유리, 소다 유리와 같은 유리 재료 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0122] 이와 같은 기관(2)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.1~30mm 정도임이 바람직하고, 0.1~10mm 정도임이 보다 바람직하다.
- [0123] 또, 유기 발광 소자(1)가 기관(2)과 반대측으로부터 광을 취출하는 구성(탑 에미션형)의 경우, 기관(2)으로는, 투명 기관 및 불투명 기관 중 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0124] 불투명 기관으로서, 예를 들면, 산화알루미늄과 같은 세라믹스 재료로 구성된 기관, 스테인리스강과 같은 금속 기관의 표면에 산화막(절연막)을 형성한 것, 수지 재료로 구성된 기관 등을 들 수 있다.
- [0125] 양극(3)은 후술하는 정공 수송층(4)에 정공을 주입하는 전극이다. 이 양극(3)의 구성 재료로서는, 일 함수가 크고, 도전성이 뛰어난 재료를 사용함이 바람직하다.
- [0126] 양극(3)의 구성 재료로서는, 예를 들면, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), In_2O_3 , SnO_2 , Sb함유 SnO_2 , Al함유 ZnO 등의 산화물, Au, Pt, Ag, Cu 또는 이들을 함유하는 합금 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0127] 이와 같은 양극(3)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~200nm 정도임이 바람직하고, 50~150nm 정도임이 보다 바람직하다.
- [0128] 한편, 음극(7)은 후술하는 전자 수송층(6)에 전자를 주입하는 전극이며, 전자 수송층(6)의 유기 발광층(5)과 반대측에 설치되어 있다. 이 음극(7)의 구성 재료로서는, 일 함수가 작은 재료를 사용함이 바람직하다.

- [0129] 음극(7)의 구성 재료로서는, 예를 들면, Li, Mg, Ca, Sr, La, Ce, Er, Eu, Sc, Y, Yb, Ag, Cu, Al, Cs, Rb 또는 이들을 함유하는 합금 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서(예를 들면, 복수층의 적층체 등) 사용할 수 있다.
- [0130] 특히, 음극(7)의 구성 재료로서 합금을 사용할 경우에는, Ag, Al, Cu 등의 안정한 금속 원소를 함유하는 합금, 구체적으로는, MgAg, AlLi, CuLi 등의 합금을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 합금을 음극(7)의 구성 재료로서 사용함으로써, 음극(7)의 전자 주입 효율 및 안정성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0131] 이와 같은 음극(7)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 100~10000nm 정도임이 바람직하고, 200~500nm 정도임이 보다 바람직하다.
- [0132] 탑 에미션형의 경우, 일 함수가 작은 재료, 또는 이들을 함유하는 합금을 5~20nm 정도로 해서 투과성을 갖게 하고, 그 윗면에 ITO 등의 투과성이 높은 도전 재료를 100~500nm 정도의 두께로 더 형성한다.
- [0133] 또, 본 실시 형태의 유기 발광 소자(1)는 보텀 에미션형이기 때문에, 음극(7)에, 광투과성은 특별히 요구되지 않는다.
- [0134] 양극(3) 위에는, 정공 수송층(4)이 설치되어 있다. 이 정공 수송층(4)은 양극(3)으로부터 주입된 정공을 유기 발광층(5)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다.
- [0135] 정공 수송층(4)의 구성 재료로서는, 예를 들면, 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌(CuPc), 철 프탈로시아닌과 같은 금속 또는 무금속의 프탈로시아닌계 화합물, 폴리알릴아민, 플루오렌-알릴아민 공중합체, 플루오렌-비티오펜 공중합체, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리비닐피롤론, 폴리비닐안트라센, 폴리티오펜, 폴리알킬티오펜, 폴리핵실티오펜, 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리티에닐렌비닐렌, 피렌포름알데히드 수지, 에틸카르바졸포름알데히드 수지 또는 그 유도체 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 화합물은 다른 화합물과의 혼합물로서 사용할 수도 있다. 일례로서, 폴리티오펜을 함유하는 혼합물로서는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)(PEDOT/PSS) 등을 들 수 있다.
- [0137] 이와 같은 정공 수송층(4)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~150nm 정도임이 바람직하고, 50~100nm 정도임이 보다 바람직하다.
- [0138] 정공 수송층(4) 위, 즉, 양극(3)의 한쪽 면측에는, 유기 발광층(5)이 설치되어 있다. 이 유기 발광층(5)에는, 후술하는 전자 수송층(6)으로부터 전자가, 또한, 상기 정공 수송층(4)으로부터 정공이 각각 공급(주입)된다. 그리고, 유기 발광층(5) 내에서는, 정공과 전자가 재결합하고, 이 재결합시에 방출된 에너지에 의해 엑시톤(여기자)이 생성하여, 엑시톤이 기저 상태로 돌아갈 때에 에너지(형광이나 인광)가 방출(발광)된다.
- [0139] 유기 발광층(5)의 구성 재료로서는, 1,3,5-트리스[(3-페닐-6-트리-플루오로메틸)퀴녹살린-2-일]벤젠(TPQ1), 1,3,5-트리스 [(3-(4-t-부틸페닐)-6-트리스플루오로메틸)퀴녹살린-2-일]벤젠(TPQ2)과 같은 벤젠계 화합물, 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(Alq₃), 팩(fac)트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)₃)과 같은 저분자계의 것이나, 옥사디아졸계 고분자, 트리아졸계 고분자, 카르바졸계 고분자, 폴리플루오렌계 고분자, 폴리파라페닐렌비닐렌계 고분자와 같은 고분자계의 것을 들 수 있고, 이들 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0140] 이와 같은 유기 발광층(5)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~150nm 정도임이 바람직하고, 50~100nm 정도임이 보다 바람직하다.
- [0141] 유기 발광층(5) 위에는, 전자 수송층(6)이 설치되어 있다. 이 전자 수송층(6)은 음극(7)으로부터 주입된 전자를 유기 발광층(5)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다.
- [0142] 본 발명에서는, 이 전자 수송층(6)의 구성(특히, 구성하는 유기무기 반도체 재료)에 특징을 갖고 있다. 이 점(특징)에 대해서는, 후에 상술한다.
- [0143] 이와 같은 전자 수송층(6)의 평균 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1~100nm 정도임이 바람직하고, 10~50nm 정도임이 보다 바람직하다.
- [0144] 밀봉부재(8)는 유기 발광 소자(1)(양극(3), 정공 수송층(4), 유기 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 음극(7))를 덮도록 설치되어, 이들을 기밀적으로 밀봉하여, 산소나 수분을 차단하는 기능을 갖는다. 밀봉부재(8)를 설치함으로써, 유기 발광 소자(1)의 신뢰성의 향상이나, 변질·열화의 방지(내구성 향상) 등의 효과가 얻어진다.
- [0145] 밀봉부재(8)의 구성 재료로서는, 예를 들면, Al, Au, Cr, Nb, Ta, Ti 또는 이들을 함유하는 합금, 산화실리콘,

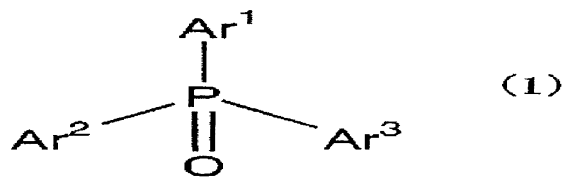
각종 수지 재료 등을 들 수 있다. 또, 밀봉부재(8)의 구성 재료로서 도전성을 갖는 재료를 사용할 경우에는, 단락을 방지하기 위해서, 밀봉부재(8)와 유기 발광 소자(1) 사이에는, 필요에 따라, 절연막을 설치함이 바람직하다.

[0146] 또한, 밀봉부재(8)는 평판상으로 해서, 기관(2)과 대향시켜, 이들 사이를 예를 들면 열경화성 수지 등의 밀봉재로 밀봉하도록 해도 좋다.

[0147] 그런데, 본 발명자는 인 원자를 함유하는 유기 화합물을 주재료로 하는 전자 수송층(6)에 있어서, 그 전자 수송 특성과, 이를 사용해서 제작한 유기 발광 소자(1)의 특성 및 내구성의 향상을 도모하기 위해 예의 검토를 거듭했다.

[0148] 그 결과, 하기 일반식(1)

[0149] [화 7]



[0150]

[0151] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0152] 으로 표시되는 화합물을 주재료로 하는 전자 수송층(6) 중에, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속을 금속 이온으로 해서 혼입함으로써, 유기 발광 소자(1)의 발광 특성(발광 휘도의 상승, 구동 전압의 저하, 발광 효율의 향상 등) 및 내구성의 향상을 도모할 수 있음을 알아냈다.

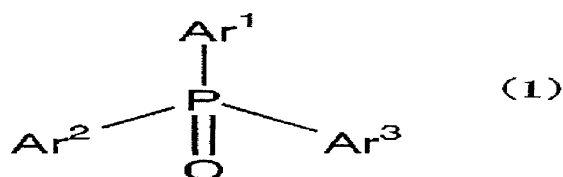
[0153] 이 발광 휘도의 상승 및 구동 전압의 저하는 다음과 같은 요인에 의해 생기는 것으로 추측된다. 즉, 제1로, 전자 수송층(6) 위에 음극(7)을 진공 증착법 등에 의해 제작할 때에, 전자 수송층(6)의 음극(7)과의 계면 부근에 존재하는 상기 금속 이온이 중성의 일 함수가 낮은 금속 상태로 환원됨으로써, 전자 수송층(6)에의 음극(7)로부터 전자의 주입 효율이 향상하는 것, 제2로, 금속 이온이 일반식(1)로 표시되는 화합물에 함유되는 인 원자와의 사이에 있어서, 화학적 상호 작용(예를 들면, 이온 결합, 배위 결합 등)이 생김으로써, 유기 화합물의 에너지 준위가 상대적으로 변화하는 것, 즉, HOMO(최고 점유 분자 궤도)와 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)가 상대적으로 낮은 준위로 변화하는 것이다. 이들에서, 전자 수송층(6)의 음극(7)과의 계면에 있어서의 전자 주입 장벽이 작아져, 음극(7)으로부터 전자 수송층(6)에의 전자 주입 효율이 향상하여, 유기 발광층(5)에의 전자 주입이 보다 효과적으로 행해지게 된다. 그 결과, 발광 휘도의 상승, 구동 전압의 저하가 생기는 것으로 생각된다.

[0154] 또한, 발광 효율의 향상은 상술한 바와 같이, HOMO 준위의 저하에 의해, 재결합하지 않은 정공이 음극(7)에 보내지는 것을 억제하고, 정공이 전자 수송층(6)의 유기 발광층(5)의 계면에 효과적으로 축적되는 결과, 이 축적된 정공이 다시 재결합에 기여하는 것이 가능하게 하는 점에 큰 요인이 있다고 추측된다.

[0155] 한편, 내구성의 향상은 일반식(1)로 표시되는 화합물과 금속 이온 사이에 화학적 상호 작용이 생김으로써, 금속 이온의 유기 발광층(5)에의 확산이 억제되어, 금속 이온에 의한 소광이 억제되고, 또한, 상기 화학적 상호 작용에 의한 유기 화합물의 구조의 안정화에 의해, 전자의 수송(주고 받기)시에, 입체 구조가 변형하는 등의 변화가 억제되는 등, 구동시에 있어서의 전자 수송층(6)의 안정화에 큰 요인이 있다고 추측된다.

[0156] 본 발명은 이러한 지견에 의거하여 이루어진 것이며, 전자 수송층(6)을 하기 일반식(1)

[0157] [화 8]



[0158]

[0159] (식 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0160] 으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 재료를 주재료로서 구성한 것에 특징을 갖는다.

[0161] 일반식(1)으로 표시되는 화합물은 인 원자를 갖고 있기 때문에, 적당히 전기 음성도가 높아, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조 중에서 전자를 그 원자측에 약간 치우치게 할 수 있다. 이 때문에, 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 이온의 화학적 상호 작용을 보다 높일 수 있고, 그 결과, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조를 보다 안정화시켜, 금속 이온의 확산을 억제할 수 있다. 또한, 그 원자는 적당히 결합 차수가 높기 때문에, 금속 이온과 상호 작용하는 홀전자를 갖고, 또다른 원소와 용이하게 결합을 형성한다.

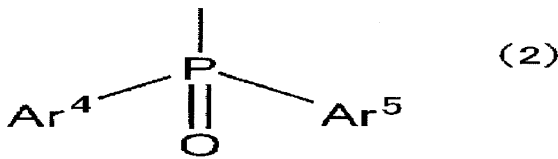
[0162] 여기서, 일반식(1) 중, Ar¹, Ar² 및 Ar³은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다.

[0163] 방향족환기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 2~20임이 바람직하고, 2~15임이 보다 바람직하다.

[0164] 구체적으로는, 벤젠환(페닐기) 등의 단환식의 방향족 탄화수소기, 티오펜환, 트리아진환, 푸란환, 피라진환, 피리딘환, 티아졸환, 이미다졸환, 피리미딘환 등의 단환식의 복소환기, 나프탈렌환, 안트라센환 등의 축합 다환식의 방향족 탄화수소기, 티에노[3,2-b]푸란환 등의 축합 다환식의 복소환기, 비페닐환, 터페닐환 등의 환집합식의 방향족 탄화수소기, 비티오펜환, 비푸란환 등의 환집합식의 복소환기, 아크리딘환, 이소퀴놀린환, 인돌환, 카르바졸환, 카르볼린환, 퀴놀린환, 디벤조푸란환, 시놀린환, 티오나프텐환, 1,10-페난트롤린환, 페노티아진환, 푸린환, 벤조푸란환, 실롤환 등의 방향족환과 복소환의 조합으로 이루어지는 것을 들 수 있다. 이들 중, 특히 벤젠환(페닐기)이 바람직하다. 이에 의하여, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조를 보다 안정적으로 할 수 있고, 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어난, 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자(1)를 제공할 수 있다.

[0165] 이러한 방향족환기에 결합할 수 있는 치환기로서는, 알킬기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴기, 디아릴포스피닐기, 알콕시기 또는 하기 일반식(2)

[0166] [화 9]



[0167] (식 중, Ar⁴ 및 Ar⁵은 서로 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족환기를 나타낸다)

[0168] 으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.

[0169] 이들 치환기 중, 일반식(2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 이에 의하여, 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어난, 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자(1)를 제공할 수 있다.

[0170] 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1~20임이 바람직하고, 1~10임이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 또한, 그 치환기가 결합하는 벤젠환의 탄소 원자와 함께 서로 일체로 되어 치환 또는 무치환의 방향환을 형성할 수도 있다. 이에 의하여, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조를 보다 안정적으로 할 수 있다. 또, 당해 방향환이 치환되어 있을 경우의 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴기 및 디아릴포스피닐기 등을 들 수 있다.

[0171] 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0172] 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴기, 터페닐기, 피레닐기 등의 방향족 탄화수소기를 들 수 있고, 이들은 무치환이어도 치환되어 있어도 좋다. 또, 치환되어 있을 경우의 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴기 및 디아릴포스피닐기 등을 들 수 있다.

[0173] 디아릴포스피닐기의 아릴은 상기 아릴기와 같다.

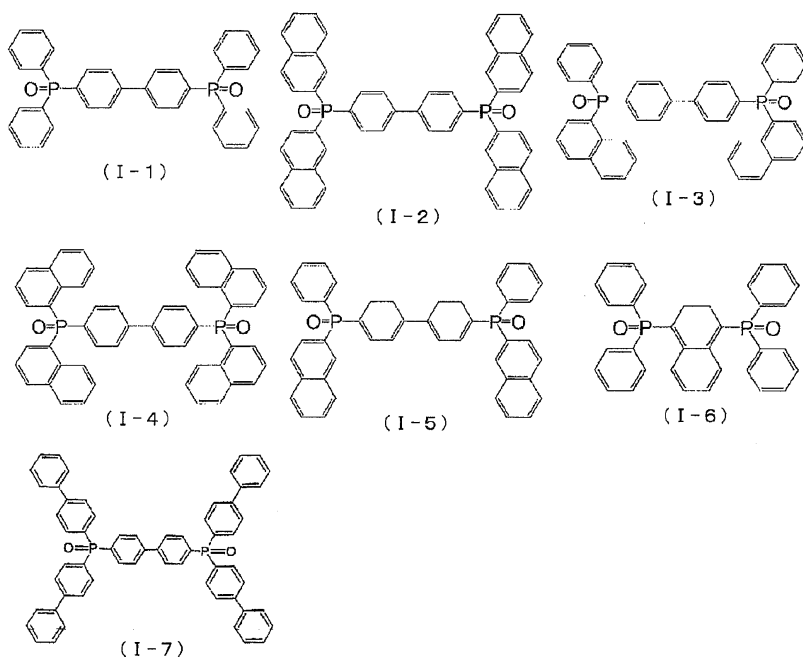
[0174] 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 1~20임이 바람직하고, 1~10임이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 펜톡시기 등을 들 수 있다. 이에 의하여, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조를 보다 안정적으로 할 수 있다.

[0176] 일반식(2) 중의 Ar⁴ 및 Ar⁵의 방향족환기, 방향족환기에 치환할 수 있는 치환기는 상기 Ar¹, Ar² 및 Ar³에서 설명한 기와 같지만, 특히, 페닐기가 바람직하다. 이에 의하여, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조를 보다 안정적으로 할 수 있고, 발광 효율, 내구성 및 고수명성이 뛰어난, 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어난 유기 발광 소자(1)를 제공할 수 있다.

[0177] 이상 설명한 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 Ar¹~Ar³ 방향족환기 및 그것에 치환할 수 있는 치환기를 조합하여, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다. 또, 이하의 구체예는 어디까지나 대표적인 것이며, 특별히 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0178] (I) : 일반식(2)으로 표시되는 치환기를 1개 갖는 화합물

[0179] [화 10]

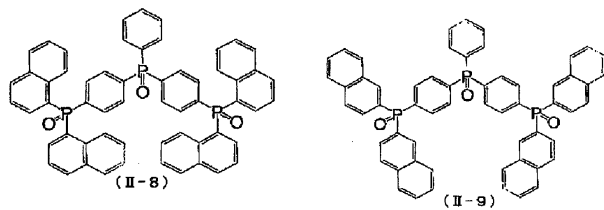
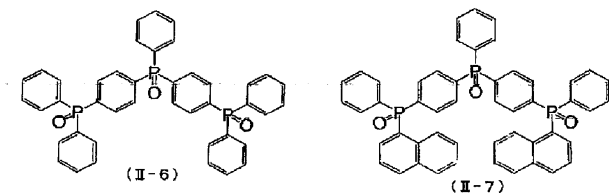
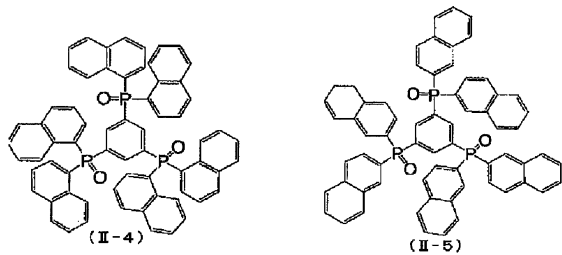
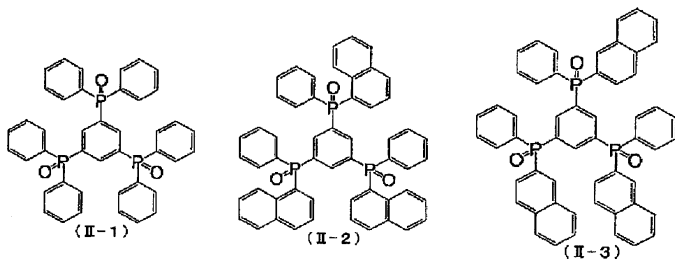


[0180] (II) : 일반식(2)으로 표시되는 치환기를 2개 갖는 화합물

[0181]

[0182]

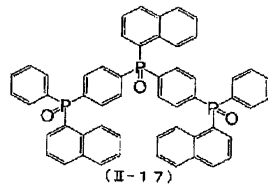
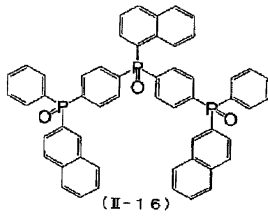
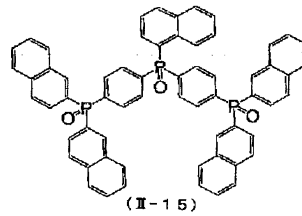
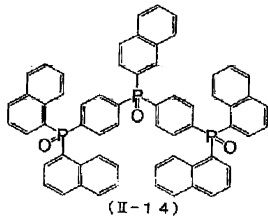
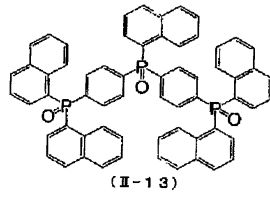
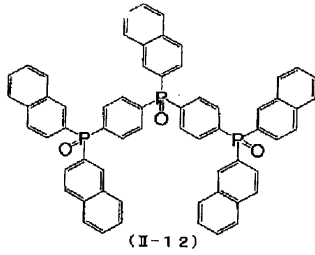
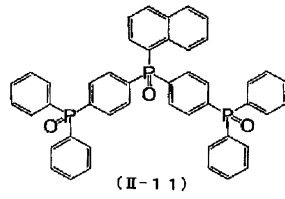
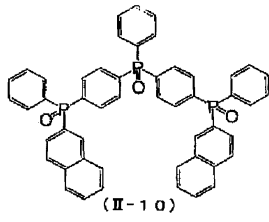
[화 11-A]



[0183]

[0184]

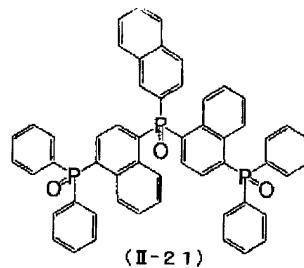
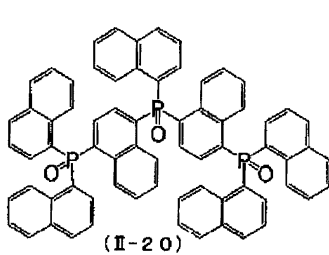
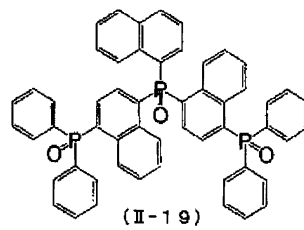
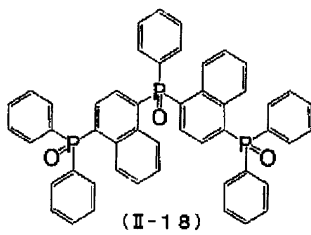
[화 11-B]



[0185]

[0186]

[화 11-C]



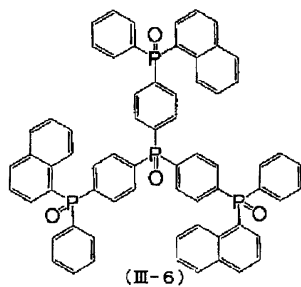
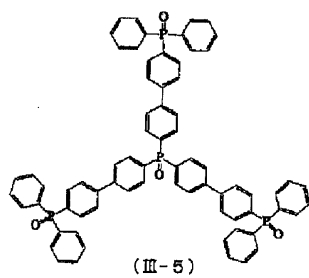
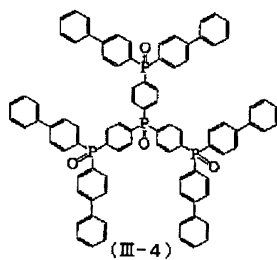
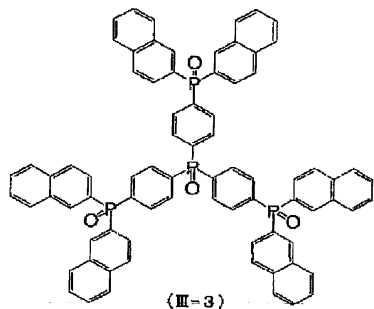
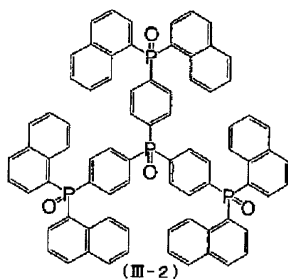
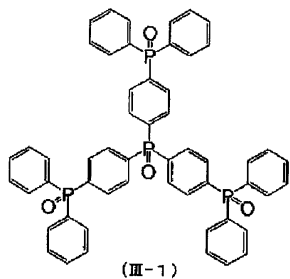
[0187]

[0188]

(III) : 일반식(2)으로 표시되는 치환기를 3개 갖는 화합물

[0189]

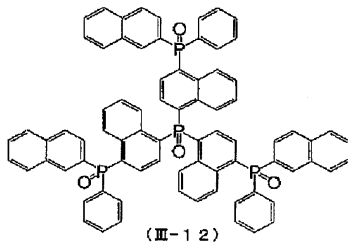
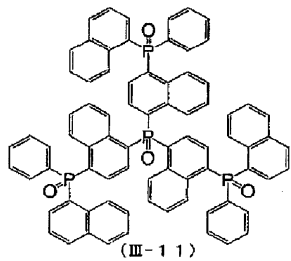
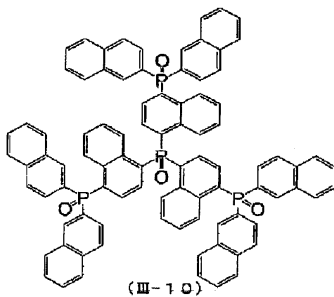
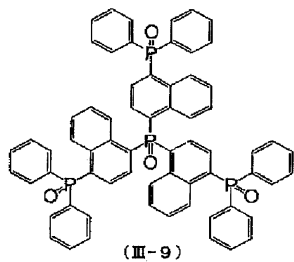
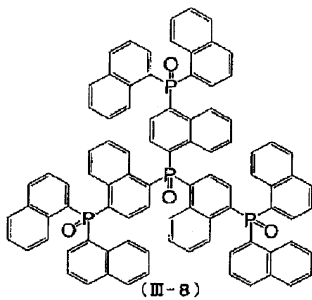
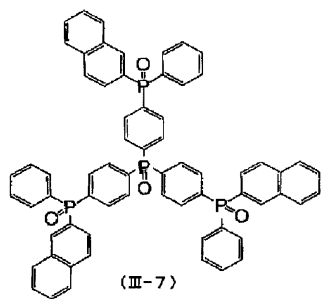
[화 12-A]



[0190]

[0191]

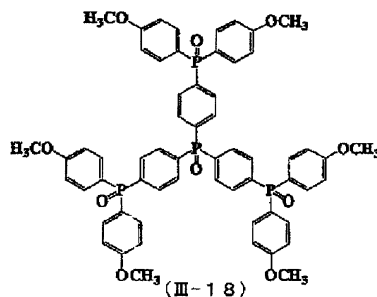
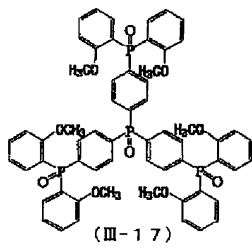
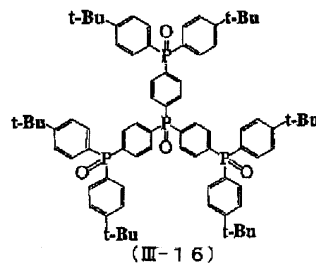
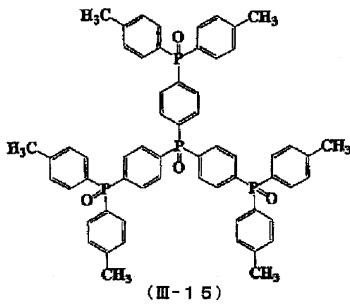
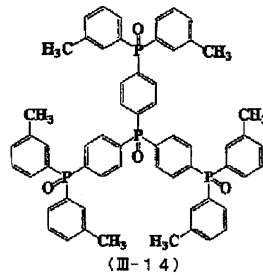
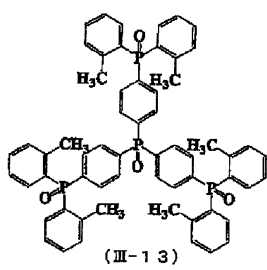
[화 12-B]



[0192]

[0193]

[화 12-C]



[0194]

[0195]

[0196]

[0197]

[0198]

[0199]

일반식(1)으로 표시되는 화합물의 함유량은 전자 수송층(6)의 구성 재료에 대하여, 30~70wt%임이 바람직하다.

또, 일반식(1)으로 표시되는 화합물은 공지의 방법, 예를 들면, W02005/104628에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

한편, 금속 이온으로서, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 종류에 따라, Li, Na, K 등의 알칼리 금속 이온, Mg, Ca, Sr 등의 알칼리 토금속 이온 또는 Yb, Sc, Y 등의 희토류 금속 이온으로부터 적당히 선택되는 것이다. 일반식(1)으로 표시되는 화합물로서, 예를 들면, 상기 화 12(특히 하기 화 13)로 표시되는 화합물을 사용할 경우에는, Li, Cs, Ca, Mg, Yb과 같은 금속 이온이 적합하다. 이들 금속 이온은 2종 이상 조합시켜서 사용해도 좋다.

전자 수송층(6)은 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 재료를 주재료로 하고 있음이 바람직하고, 전자 수송층(6)의 구성 재료에 대하여 당해 재료를 31~100wt% 포함하고 있음이 보다 바람직하고, 50~100wt% 포함하고 있음이 가장 바람직하다. 이에 의하여, 전자 주입성 및 전자 수송성이 향상하고, 발광 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 발광 소자(1)를 얻을 수 있다.

전자 수송층(6) 중에서, 이들 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 이온의 양비는 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=0결합의 수를 A[개]라 하고, 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때, B/A가 0.05 이상임이 바람직하고, 0.2 이상임이 보다 바람직하고, 0.2~1.5 정도임이 가장 바람직하다. B/A를 상기 범위로 함으로써, 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 대하여 금속 이온을 과부족없이 존재시킬 수 있어, 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 구조를 보다 확실히 안정화시킬 수 있다. 또한, 금속 이온의 작용에 의한 전자 수송층(6)에의 음극(7)

으로부터 전자의 주입 효율의 향상을 충분히 도모할 수 있다. 이리므로, 전자 수송층(6)의 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 전자 수송층(6) 중에서, 일반식(1)으로 표시되는 화합물과의 사이에 화학적 상호 작용이 생기지 않는 금속 이온의 수를 충분히 적게 할 수 있어, 금속 이온이 유기 발광층(5)에 확산하는 것을 확실히 방지할 수 있다. 그 결과, 유기 발광 소자(1)의 시간 경과 및 구동에 따르는 발광 휘도가 저하하는 것을 적절하게 방지할 수 있다.

[0200] 이와 같은 전자 수송층(6)을 구성하는 상기 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 포함하는 재료는 유기무기 복합 반도체 재료로서도 사용할 수 있다.

[0201] 일반식(1)으로 표시되는 화합물의 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 , 일반식(2)으로 표시되는 화합물의 Ar^4 및 Ar^5 , 각 치환기, 바람직한 태양 및 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온, 이러한 재료의 함유량은 상기 전자 수송층(6)에서 설명한 바와 같다.

[0202] 또한, 유기무기 복합 재료에 있어서, 이들 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 이온의 양비는 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=0결합의 수를 A[개]라 하고, 금속 이온의 수를 B[개]라 했을 때의, B/A의 값도 상기 전자 수송층(6)에서 설명한 바와 같다.

[0203] 이와 같은 재료는 전자 주입성, 전자 수송성이 높고, 내구성 및 고수명성이 뛰어나기 때문에, 각종 디바이스의 반도체 재료로서도 사용할 수 있다.

[0204] 또한, 이들 유기무기 복합 재료에 용매를 함유시킴으로써, 각종 액상 재료로서도 사용할 수 있다.

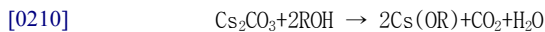
[0205] 이러한 용매로서는, 유기 발광 소자(1)에 사용했을 경우에 유기 발광층(5)을 팽윤 또는 용해하기 어려운 것이 바람직하다. 이에 의하여, 발광 재료의 변질·열화나, 유기 발광층(5)이 용해하여, 막두께가 극단적으로 감소하는 것을 방지할 수 있다. 그 결과, 유기 발광 소자(1)의 발광 효율의 저하를 방지할 수 있다.

[0206] 또한, 금속 화합물을 용이하게 용해해서 금속 이온을 해리하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 프로톤성 극성 용매를 사용하는 것이 적합하다.

[0207] 프로톤성 극성 용매로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 벤질알코올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 1가 알코올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올과 같은 알코올류, 아세트산, 포름산, (메타)아크릴산과 같은 카르복시산류, 에틸렌디아민, 디에틸아민과 같은 아민류, 포름아미드, N,N-디메틸포름알데히드와 같은 아미드류, 페놀, p-부틸페놀과 같은 페놀류, 아세틸아세톤, 말론산디에틸과 같은 활성 메틸렌 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0208] 그 중에서도, 물 및 알코올류 중 적어도 1종을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 물이나 알코올류는 금속 화합물의 용해성이 높기 때문에, 프로톤성 극성 용매로서, 물 및 알코올류 중 적어도 1종을 주성분으로 하는 것을 사용함으로써, 금속 화합물로부터 확실히 금속 이온을 해리시킬 수 있어, 액상 재료의 제조가 용이하게 된다.

[0209] 특히, 알코올류로서는, 탄소수가 1~7, 바람직하게는 탄소수 1~4의 1가 알코올이 바람직하다. 이와 같은 탄소수의 1가 알코올은 금속 화합물의 용해성이 높은 점에서 바람직하다. 예를 들면, 금속 화합물로서 탄산세슘(Cs_2CO_3)을 1가 알코올(R-OH)에 용해하면, 이하와 같은 반응에 의해, Cs 이온(금속 이온)이 해리하는 것으로 생각된다.



[0212] 또, 유기무기 복합 반도체 재료를 함유하는 액상 재료 중에는, 일반식 (1)으로 표시되는 화합물과 금속 화합물을, 얻어지는 전자 수송층(6)에 있어서, 일반식 (1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=0결합의 수 A[개]와, 금속 이온의 수 B[개]가 상기 유기무기 복합 반도체 재료에서 설명한 관계와 같은 관계가 되도록 혼합한다.

[0213] 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 갖는 금속 화합물은 금속염, 금속 착체 및 금속 알콕사이드인 것이 바람직하다. 이에 의하여, 금속 이온을 해리하기 쉬워, 높은 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 반도체 소자의 제조에 사용하는 한층 더 생산성이 뛰어난 액상 재료가 얻어진다. 이들은 2종 이상 조합시켜서 사용해도 좋다.

- [0214] 또, 금속염, 금속 착체 및 금속 알콕시드 및 그들의 함유량은 후술하는 유기 발광 소자(1)의 제조 방법에서 설명한다.
- [0215] 이와 같은 유기 발광 소자(1)는 예를 들면, 다음과 같이 하여 제조할 수 있다. 또, 상기 설명한 것과 중복하는 사항은 그 설명을 생략한다.
- [0216] [1] 우선, 기관(2)을 준비하고, 이 기관(2) 위에 양극(3)을 형성한다.
- [0217] 양극(3)은 예를 들면, 플라즈마 CVD, 열 CVD, 레이저 CVD와 같은 화학 증착법(CVD), 진공 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등의 건식 도금법, 전해 도금, 침지 도금, 무전해 도금 등의 습식 도금법, 용사법, 졸·겔법, MOD법, 금속박의 접합 등을 사용해서 형성할 수 있다.
- [0218] [2]다음으로, 양극(3) 위에 정공 수송층(4)을 형성한다.
- [0219] 정공 수송층(4)은 예를 들면, 정공 수송 재료를 용매에 용해 또는 분산매에 분산하여 이루어지는 정공 수송층 형성용 재료를 양극(3) 위에 공급한 후, 건조(탈용매 또는 탈분산매)함으로써 형성할 수 있다.
- [0220] 정공 수송층 형성용 재료의 공급 방법으로서, 예를 들면, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로그래피어 코팅법, 그래피어 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소(flexo) 인쇄법, 오프셋(offset) 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 각종 도포법을 사용할 수 있다.
- [0221] 이러한 도포법을 이용함으로써, 정공 수송층(4)을 비교적 용이하게 형성할 수 있다.
- [0222] 정공 수송층 형성용 재료의 제조에 사용하는 용매로서는, 예를 들면, 질산, 황산, 암모니아, 과산화수소, 물, 이황화탄소, 사염화탄소, 에틸렌카르보네이트 등의 무기 용매나, 메틸에틸케톤(MEK), 아세톤, 디에틸케톤, 메틸 이소부틸케톤(MIBK), 메틸이소프로필케톤(MIPK), 시클로헥산온 등의 케톤계 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜(DEG), 글리세린 등의 알코올계 용매, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,4-디옥산, 테트라히드로푸란(THF), 테트라히드로피란(THP), 아니솔, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(디글림), 디에틸렌글리콜에틸에테르(카르비톨) 등의 에테르계 용매, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 페닐셀로솔브 등의 셀로솔브계 용매, 헥산, 펜탄, 헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매, 톨루엔, 자일렌, 벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 피리딘, 피라진, 푸란, 피롤, 티오펜, 메틸피롤리돈 등의 방향족 복소환 화합물계 용매, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA) 등의 아미드계 용매, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠 화합물계 용매, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 폼산에틸 등의 에스테르계 용매, 디메틸설폭시드(DMSO), 설펜란 등의 황화합물계 용매, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 아크릴로니트릴 등의 니트릴계 용매, 폼산, 아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산 등의 유기산계 용매와 같은 각종 유기 용매, 또는, 이들을 함유하는 혼합 용매 등을 들 수 있다.
- [0223] 또, 건조는 예를 들면, 대기압 또는 감압 분위기 중에서의 방치, 가열 처리, 불활성 가스의 분무 등에 의해 행할 수 있다.
- [0224] 또한, 본 공정에 앞서, 양극(3)의 윗면에는, 산소 플라즈마 처리를 실시하도록 해도 좋다. 이에 의하여, 양극(3)의 윗면에 친액성을 부여하는 것, 양극(3)의 윗면에 부착되는 유기물을 제거(세정)하는 것, 양극(3)의 윗면 부근의 일 함수를 조정하는 것 등을 행할 수 있다.
- [0225] 여기서, 산소 플라즈마 처리의 조건으로서, 예를 들면, 플라즈마 파워 100~800W 정도, 산소 가스 유량 50~100mL/min 정도, 피처리부재(양극(3))의 반응 속도 0.5~10mm/sec 정도, 기관(2)의 온도 70~90℃ 정도로 함이 바람직하다.
- [0226] [3]다음으로, 정공 수송층(4) 위(양극(3)의 한쪽 면측)에, 유기 발광층(5)을 형성한다.
- [0227] 유기 발광층(5)은 예를 들면, 발광 재료를 용매에 용해 또는 분산매에 분산하여 이루어지는 유기 발광층 형성용 재료를 정공 수송층(4) 위에 공급한 후, 건조(탈용매 또는 탈분산매)함으로써 형성할 수 있다.
- [0228] 유기 발광층 형성용 재료의 공급 방법 및 건조의 방법은 상기 정공 수송층(4)의 형성에서 설명한 바와 같다.
- [0229] 또, 상술한 바와 같은 발광 재료를 사용할 경우, 유기 발광층 형성용 재료의 제조에 사용하는 용매 또는 분산매로서는, 비극성 용매가 적합하고, 예를 들면, 자일렌, 톨루엔, 시클로헥실벤젠, 디히드로벤조푸란, 트리메틸벤젠, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매, 피리딘, 피라진, 푸란, 피롤, 티오펜, 메틸피롤리돈 등의 방향족 복소환 화합물계 용매, 헥산, 펜탄, 헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있고, 이

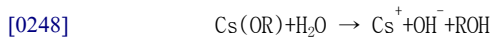
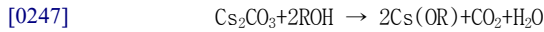
들을 단독 또는 이들을 함유하는 혼합 용매로 해서 사용할 수 있다.

- [0230] [4]다음으로, 유기 발광층(5) 위에, 전자 수송층(6)을 형성한다.
- [0231] (a)제 1 공정
- [0232] 우선, 상술한 바와 같은 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 이온을 함유하는 유기무기 복합 반도체를 함유하는 액상 재료(액상 재료)를 제조한다.
- [0233] 이것은 일반식(1)으로 표시되는 화합물과, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속을 포함하는 적어도 1종의 금속 화합물과 용매를 혼합하고, 금속 화합물로부터 금속 이온을 해리시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0234] 또한, 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 이온의 용액을 각각 개별로 제조하여, 혼합해도 좋다. 즉, 일반식(1)으로 표시되는 화합물을 함유하는 제1 용액과, 금속 화합물을 함유하는 제2 용액을 혼합해도 좋다. 이때, 각각의 용액에 사용하는 용매는 분리하지 않고, 혼합이 가능하다면 달라도 좋다. 이에 의하여, 단일 용매에 대한 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 화합물의 용해성이 크게 변화하여, 원하는 양비로 혼합하기가 곤란할 경우에 있어서도, 용액의 제조가 가능해진다.
- [0235] 또한, 상기 어느 액상 재료의 제조 방법에 있어서도, 상술한 B/A가 원하는 값, 즉, 액상 재료에서 설명한 값과 같은 값이 되도록 혼합할 수 있다. 이에 의하여, 발광 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 발광 소자(1)를 생산성 좋게 제조할 수 있다.
- [0236] 금속 화합물은 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 희토류 금속 이온 중 적어도 1종의 금속 이온을 갖는 화합물이다. 예를 들면, Li, Na, K 등의 알칼리 금속, Mg, Ca, Sr 등의 알칼리 토금속 또는 Yb, Sc, Y 등의 희토류 금속의 탄산염, 질산염, 황산염 등의 무기산염, 아세트산염, 아세틸아세트산염 등의 유기산염 및 염화물, 브롬화물과 같은 할로겐화물 등의 금속염, 메톡시드, 에톡시드와 같은 금속 알콕시드, 아세틸아세토네이트와 같은 탈리하기 쉬운 리간드를 갖는 금속 착체 등을 들 수 있다.
- [0237] 보다 구체적으로는, 탄산세슘, 아세트산세슘, 염화세슘, 세슘아세틸아세토네이트, 탄산리튬, 아세트산리튬, 염화리튬, 리튬아세틸아세토네이트, 탄산이테르븀, 아세트산이테르븀, 염화이테르븀, 이테르븀아세틸아세토네이트, 탄산칼슘, 아세트산칼슘, 염화칼슘, 칼슘아세틸아세토네이트 등을 들 수 있다.
- [0238] 이들 중, 적어도 1종류를 주성분으로 하는 것이 바람직하고, 특히, 대기 중에서 비교적 안정적이며, 취급이 용이하고, 금속 이온을 해리하기 쉬우므로, 탄산세슘, 아세트산세슘, 염화세슘, 염화이테르븀, 염화칼슘, 리튬아세틸아세토네이트가 바람직하다. 이에 의하여, 높은 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 반도체 소자를 한층 더 생산성 좋게 제조할 수 있다.
- [0239] 전자 수송층(6) 중의 금속 화합물의 함유량은 전자 수송층(6)의 구성 재료에 대하여 1~30wt%임이 바람직하다.
- [0240] 유기무기 복합 반도체 재료를 함유하는 액상 재료의 제조에 사용하는 용매로서는, 유기 발광층(5)을 팽윤 또는 용해하기 어려운 것이 바람직하다. 이에 의하여, 발광 재료의 변질·열화나, 유기 발광층(5)이 용해하여, 막두께가 극단적으로 감소하는 것을 방지할 수 있다. 그 결과, 유기 발광 소자(1)의 발광 효율의 저하를 방지할 수 있다.
- [0241] 또한, 이 용매, 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 화합물의 용액을 각각 따로 준비할 경우, 금속 화합물의 용액에 사용하는 용매는 금속 화합물을 용이하게 용해해서 금속 이온을 해리하는 것이 바람직하다.
- [0242] 이상을 고려했을 경우, 용매로는, 프로톤성 극성 용매를 사용하는 것이 적합하다. 이에 의하여, 발광 효율의 저하를 방지할 수 있고, 유기 발광 소자(1)를 생산성 좋게 제조할 수 있다.
- [0243] 프로톤성 극성 용매로서는, 예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 벤질알코올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 1가 알코올, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올과 같은 알코올류, 아세트산, 포름산, (메타)아크릴산과 같은 카르복시산류, 에틸렌디아민, 디에틸아민과 같은 아민류, 포름아미드, N,N-디메틸포름알데히드와 같은 아미드류, 페놀, p-부틸페놀과 같은 페놀류, 아세틸아세톤, 말론산디에틸과 같은 활성 메틸렌 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.
- [0244] 그 중에서도, 프로톤성 극성 용매로서는, 물 및 알코올류 중 적어도 1종을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 물이나 알코올류는 금속 화합물의 용해성이 높기 때문에, 프로톤성 극성 용매로서, 물 및 알코올류 중 적어도 1종을 주성분으로 하는 것을 사용함으로써, 금속 화합물로부터 확실히 금속 이온을 해리시킬 수 있어, 유기무기

복합 반도체 재료를 함유하는 액상 재료의 제조가 용이하게 된다.

[0245] 특히, 알코올류로서는, 탄소수가 1~7(바람직하게는 탄소수 1~4)인 1가 알코올이 바람직하다. 이와 같은 탄소수의 1가 알코올은 금속 화합물의 용해성이 높다.

[0246] 예를 들면, 금속 화합물로서 탄산세슘(Cs₂CO₃)을 1가 알코올(R-OH)에 용해하면, 이하와 같은 반응에 의해, Cs 이온(금속 이온)이 해리하는 것으로 생각된다.

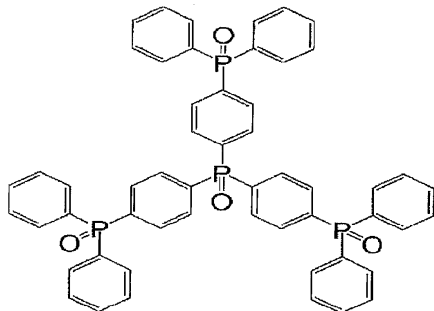


[0249] 또, 유기무기 복합 반도체 재료를 함유하는 액상 재료 중에는, 일반식(1)으로 표시되는 화합물과 금속 화합물을, 얻어지는 전자 수송층(6)에 있어서, 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 포함되는 P=O결합의 수 A[개]와, 금속 이온의 수 B[개]가 상술한 관계, B/A가 0.05 이상임이 바람직하고, 0.2 이상임이 보다 바람직하고, 0.2~1.5임이 가장 바람직하다. 이에 의하여, 한층 더 높은 발광 효율 및 내구성이 뛰어나고, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기 발광 소자(1)를 한층 더 생산성있게 제조할 수 있다.

[0250] 예를 들면, 일반식(1)으로 표시되는 화합물로서 하기 화 13에 나타내는 화합물을 사용하고, 금속 화합물로서 Cs₂CO₃을 사용하여, B/A를 0.2로 할 경우에 대해서 설명한다.

[0251] 화 13에 나타내는 화합물에는, P=O결합이 4개 포함된다. 이것에 대하여, Cs₂CO₃으로부터는, Cs 이온이 2개 해리한다. 이 때문에, B/A를 0.2로 하기 위해서는, 화 13에 나타내는 화합물 1몰에 대하여, Cs₂CO₃을 0.4몰 혼합하도록 하면 좋다.

[0252] [화 13]



[0253]

[0254] (b)제2 공정

[0255] 다음으로, 제조한 유기무기 복합 반도체 재료를 함유하는 액상 재료를 유기 발광층(5) 위에 공급한 후, 건조(탈용매)한다. 이에 의하여, 유기무기 복합 반도체 재료로 구성되는 전자 수송층(6)이 얻어진다.

[0256] 유기무기 복합 반도체 재료를 함유하는 액상 재료의 공급 방법 및 건조의 방법은 상기 정공 수송층(4)의 형성에서 설명한 바와 같다.

[0257] [5]다음으로, 전자 수송층(6) 위(유기 발광층(5)과 반대측)에, 음극(7)을 형성한다.

[0258] (c)제3 공정

[0259] 본 공정은 전자 수송층(6)의 유기 발광층(5)과 반대측에 음극을 형성하는 공정이다.

[0260] 음극(7)은 예를 들면, 진공 증착법, 스퍼터링법, 금속박의 접합, 금속 미립자 잉크의 도포 및 소성 등을 사용하여 형성할 수 있다.

[0261] 이상과 같은 공정을 거쳐, 유기 발광 소자(1)가 얻어진다.

[0262] 마지막으로, 얻어진 유기 발광 소자(1)를 덮도록 밀봉부재(8)를 씌우고, 기관(2)에 접합한다.

[0263] 이상과 같은 제조 방법에 따르면, 유기층(홀 수송층(4), 유기 발광층(5), 전자 수송층(6))의 형성이나, 금속 미립자 잉크를 사용할 경우는 음극(7)의 형성에 있어서도, 진공 장치 등의 대규모 설비를 요하지 않기 때문에, 유

기 발광 소자(1)의 제조 시간 및 제조 비용의 삭감을 도모할 수 있다. 또한, 잉크젯법(액적 토출법)을 적용함으로써, 대면적의 소자의 제작이나 다색의 칼라 코팅이 용이하게 된다.

- [0264] 또, 본 실시 형태에서는, 정공 수송층(4) 및 유기 발광층(5)을 액상 프로세스에 의해 제조하는 것으로서 설명했지만, 본 발명에서는, 사용하는 정공 수송 재료 및 발광 재료의 종류에 따라, 이들 층을 예를 들면, 진공 증착법 등의 기상 프로세스에 의해 형성하도록 해도 좋다.
- [0265] 이와 같은 유기 발광 소자(1)는 예를 들면 광원 등으로서 사용할 수 있다. 또한, 복수의 유기 발광 소자(1)를 매트릭스상으로 배치함으로써, 디스플레이 장치(본 발명의 발광 장치)를 구성할 수 있다.
- [0266] 또, 디스플레이 장치의 구동 방식으로서는, 특별히 한정되지 않고, 액티브 매트릭스 방식, 패시브 매트릭스 방식 중 어느 것이어도 좋다.
- [0267] 다음으로, 본 발명의 유기 발광 소자를 적용한 디스플레이 장치를 일례로 설명한다.
- [0268] 도 2는 유기 발광 소자를 구비하는 디스플레이 장치의 실시 형태를 나타내는 종단면도이다.
- [0269] 도 2에 나타내는 디스플레이 장치(10)는 기체(20)와, 이 기체(20) 위에 설치된 복수의 유기 발광 소자(1)로 구성되어 있다.
- [0270] 기체(20)는 기관(21)과, 이 기관(21) 위에 형성된 회로부(22)를 갖고 있다.
- [0271] 회로부(22)는 기관(21) 위에 형성된 예를 들면 산화실리콘층으로 이루어지는 보호층(23)과, 보호층(23) 위에 형성된 구동용 TFT(스위칭 소자)(24)와, 제1층간 절연층(25)과, 제2층간 절연층(26)을 갖고 있다.
- [0272] 구동용 TFT(24)는 실리콘으로 이루어지는 반도체층(241)과, 반도체층(241) 위에 형성된 게이트 절연층(242)과, 게이트 절연층(242) 위에 형성된 게이트 전극(243)과, 소스 전극(244)과, 드레인 전극(245)을 갖고 있다.
- [0273] 이와 같은 회로부(22) 위에, 각 구동용 TFT(24)에 대응하여, 각각, 유기 발광 소자(1)가 설치되어 있다. 또한, 인접하는 유기 발광 소자(1)끼리는 제1 격벽부(31) 및 제2 격벽부(32)에 의해 구획되어 있다.
- [0274] 본 실시 형태에서는, 각 유기 발광 소자(1)의 양극(3)은 화소 전극을 구성하고, 각 구동용 TFT(24)의 드레인 전극(245)에 배선(27)에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 각 유기 발광 소자(1)의 음극(7)은 공통 전극으로 되어 있다.
- [0275] 그리고, 각 유기 발광 소자(1)를 덮도록 밀봉부재(도시않음)가 기체(20)에 접합되어, 각 유기 발광 소자(1)가 밀봉되어 있다.
- [0276] 디스플레이 장치(10)는 단색 표시이어도 좋고, 각 유기 발광 소자(1)에 사용되는 발광 재료를 선택함으로써, 컬러 표시도 가능하다.
- [0277] 이와 같은 디스플레이 장치(10)(본 발명의 발명 장치)는 각종의 전자 기기에 조립할 수 있다.
- [0278] 도 3은 본 발명의 전자 기기를 적용한 모바일형(또는 노트형)의 퍼스널 컴퓨터의 구성을 나타내는 사시도이다.
- [0279] 이 도면에서, 퍼스널 컴퓨터(1100)는 키보드(1102)를 구비한 본체부(1104)와, 표시부를 구비하는 표시 유닛(1106)에 의해 구성되고, 표시 유닛(1106)은 본체부(1104)에 대해 힌지 구조부를 거쳐 회동 가능하게 지지되어 있다.
- [0280] 이 퍼스널 컴퓨터(1100)에서, 표시 유닛(1106)이 구비하는 표시부가 상술의 디스플레이 장치(10)로 구성되어 있다.
- [0281] 도 4는 본 발명의 전자 기기를 적용한 휴대 전화기(PHS도 포함한다)의 구성을 나타내는 사시도이다.
- [0282] 이 도면에서, 휴대 전화기(1200)는 복수의 조작 버튼(1202), 수화구(1204) 및 송화구(1206)와 함께, 표시부를 구비하고 있다.
- [0283] 휴대 전화기(1200)에서, 이 표시부가 상술의 발광 장치(10)로 구성되어 있다.
- [0284] 도 5는 본 발명의 전자 기기를 적용한 디지털 스틸 카메라의 구성을 나타내는 사시도이다. 또, 이 도면에는, 외부 기기와의 접속에 대해서도 간이적으로 표시되어 있다.
- [0285] 여기서, 통상의 카메라는 피사체의 광상에 의해 은염 사진 필름을 감광하는 것에 대해, 디지털 스틸 카메라(1300)는 피사체의 광상을 CCD(Charge Coupled Device) 등의 촬상 소자에 의해 광전 변환해서 촬상 신호(화상

신호)를 생성한다.

- [0286] 디지털 스틸 카메라(1300)에서의 케이스(보디)(1302)의 배면에는, 표시부가 설치되어, CCD에 의한 촬상 신호에 의거해서 표시를 행하는 구성으로 이루어져 있어, 피사체를 전자 화상으로서 표시하는 파인더로서 기능한다.
- [0287] 디지털 스틸 카메라(1300)에서, 이 표시부가 상술의 디스플레이 장치(10)로 구성되어 있다.
- [0288] 케이스의 내부에는, 회로 기관(1308)이 설치되어 있다. 이 회로 기관(1308)은 촬상 신호를 저장(기억)할 수 있는 메모리가 설치되어 있다.
- [0289] 또한, 케이스(1302)의 정면측(도시의 구성에서는 이면측)에는, 광학 렌즈(촬상 광학계)나 CCD 등을 포함하는 수광 유닛(1304)이 설치되어 있다.
- [0290] 촬영자가 표시부에 표시된 피사체상을 확인하고, 셔터 버튼(1306)을 누르면, 그 시점에서의 CCD의 촬상 신호가 회로 기관(1308)의 메모리로 전송·저장된다.
- [0291] 또한, 이 디지털 스틸 카메라(1300)에서는, 케이스(1302)의 측면에, 비디오 신호 출력 단자(1312)와, 데이터 통신용의 입출력 단자(1314)가 설치되어 있다. 그리고, 도시와 같이, 비디오 신호 출력 단자(1312)에는 텔레비전 모니터(1430)가, 데이터 통신용의 입출력 단자(1314)에는 퍼스널 컴퓨터(1440)가, 각각 필요에 따라 접속된다. 또한, 소정의 조작에 의해, 회로 기관(1308)의 메모리에 저장된 촬상 신호가 텔레비전 모니터(1430)나, 퍼스널 컴퓨터(1440)로 출력되는 구성으로 이루어져 있다.
- [0292] 또, 본 발명의 전자 기기는 도 3의 퍼스널 컴퓨터(모바일형 퍼스널 컴퓨터), 도 4의 휴대 전화기, 도 5의 디지털 스틸 카메라 이외에도, 예를 들면, 텔레비전이나, 비디오 카메라, 뷰파인더형, 모니터 직시형의 비디오 테이프 레코더, 랩탑형 퍼스널 컴퓨터, 카 내비게이션 장치, 무선 호출기, 전자 수첩(통신 기능부도 포함한다), 전자 사전, 전자 계산기, 전자 게임 기기, 워드 프로세서, 워크 스테이션, 텔레비전 전화, 방법용 텔레비전 모니터, 전자 쌍안경, POS 단말, 터치 패널을 구비한 기기(예를 들면 금융 기관의 캐시 디스펜서(cash dispenser), 자동 매표기), 의료 기기(예를 들면 전자 체온계, 혈압계, 혈당계, 심전 표시 장치, 초음파 진단 장치, 내시경용 표시 장치), 어군 탐지기, 각종 측정 기기, 계기류(예를 들면, 차량, 항공기, 선박 계기류), 플라이트 시뮬레이터, 기타 각종 모니터류, 프로젝터 등의 투사형 표시 장치 등에 적용할 수 있다.
- [0293] 이상, 본 발명의 유기무기 복합 반도체 재료, 액상 재료, 유기 발광 소자, 유기 발광 소자의 제조 방법, 발광 장치 및 전자 기기를 도시의 실시 형태에 의거해서 설명했지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니다.
- [0294] 예를 들면, 본 발명의 유기 발광 소자에는, 각층끼리 사이의 적어도 하나에, 임의의 원하는 층을 1층 이상 설치할 수도 있다.
- [0295] [실시예]
- [0296] 다음으로, 본 발명의 구체적 실시예에 대해서 설명한다.
- [0297] 1. 유기 발광 소자의 제조
- [0298] (실시예1)
- [0299] <1>우선, 평균 두께 0.5mm의 투명한 유리 기관을 준비했다.
- [0300] <2>다음으로, 이 기관 위에, 스퍼터링법에 의해, 평균 두께 100nm의 ITO전극(양극)을 형성했다.
- [0301] 그리고, 기관을 아세톤, 2-프로판올의 순서대로 침지하고, 초음파 세정했다.
- [0302] <3>다음으로, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술포산)(PEDOT/PSS)의 수분산액을 ITO 전극 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포한 후, 200℃로 가열한 핫 플레이트 위에서, 대기압 하에서 10분간 건조했다. 이에 의하여, 평균 두께 60nm의 정공 수송층을 형성했다.
- [0303] <4>다음으로, 폴리비닐카르바졸과 팩트리스(2-페닐피리딘)이리듬을 용해한 모노클로로벤젠 용액을 정공 수송층 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포한 후, 건조했다. 이에 의하여, 평균 두께 70nm의 유기 발광층을 형성했다.
- [0304] 또, 폴리비닐카르바졸과 팩트리스(2-페닐피리딘)이리듬의 배합비는 중량비로 97 : 3으로 했다.
- [0305] <5>우선, 금속 화합물로서 탄산세슘(Cs₂CO₃)을 2-프로판올에 용해했다. 이어서, 이 용액을 4,4',4''-트리스(디페닐포스피닐)-트리페닐포스핀옥사이드(이하, 「TPPO-Burst」라 한다)에 첨가한 후, TPPO-Burst의 농도가

0.5wt%이 되도록 2-프로판올로 희석했다. 이에 의하여, 전자 수송층 형성용 재료를 얻었다.

- [0306] 또, TPPO-Burst와 탄산세슘의 배합비는 몰비로 2 : 1로 했다. 즉, 상기 B/A를 0.25가 되도록 했다.
- [0307] 이 제조한 전자 수송층 형성용 재료를 유기 발광층 위에, 스핀 코팅법에 의해 도포한 후, 130℃로 가열한 핫 플레이트 위에서, 질소 분위기 하에서 10분간 건조했다. 이에 의하여, 평균 두께 15nm의 전자 수송층을 형성했다.
- [0308] <6>다음으로, 전자 수송층 위에, 진공 증착법에 의해, 평균 두께 200nm의 Al전극(음극)을 형성했다.
- [0309] 다음으로, 형성한 각층을 덮도록, 유리체의 보호 커버(밀봉부재)를 씌우고, 에폭시 수지에 의해 고정, 밀봉했다.
- [0310] (실시예2)
- [0311] 상기 공정 <5>에 있어서, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 탄산세슘의 배합비를 몰비로 10 : 1로 하고 상기 B/A를 0.05가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0312] (실시예3)
- [0313] 상기 공정 <5>에 있어서, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 탄산세슘의 배합비를 몰비로 5 : 1로 하고 상기 B/A를 0.1이 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0314] (실시예4)
- [0315] 상기 공정 <5>에 있어서, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 탄산세슘의 배합비를 몰비로 1 : 1로 하고 상기 B/A를 0.5가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0316] (실시예5)
- [0317] 상기 공정 <5>에 있어서, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 탄산세슘의 배합비를 몰비로 1 : 2로 하고 상기 B/A를 1.0이 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0318] (실시예6)
- [0319] 상기 공정 <5>에 있어서, 금속 화합물로서 리튬아세틸아세토네이트(Li(acac))를 사용하여, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 리튬아세틸아세토네이트의 배합비를 몰비로 1 : 1로 하고 상기 B/A를 0.25가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0320] (실시예7)
- [0321] 상기 공정 <5>에 있어서, 금속 화합물로서 염화세슘을 사용하여, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 염화세슘의 배합비를 몰비로 1 : 1로 하고 상기 B/A를 0.25가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0322] (실시예8)
- [0323] 상기 공정 <5>에 있어서, 금속 화합물로서 아세트산세슘을 사용하여, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 아세트산세슘의 배합비를 몰비로 1 : 1로 하고 상기 B/A를 0.25가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0324] (실시예9)
- [0325] 상기 공정 <5>에 있어서, 금속 화합물로서 염화칼슘(CaCl₂)을 사용하여, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 염화칼슘의 배합비를 몰비로 1 : 1로 하고 상기 B/A를 0.25가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0326] (실시예10)
- [0327] 상기 공정 <5>에 있어서, 금속 화합물로서, 염화이트레르븀(YbCl₃)을 사용하여, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 염화이트레르븀의 배합비를 몰비로 1 : 1로 하고 상기 B/A를 0.25가 되도록 한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.

- [0328] (비교예1)
- [0329] 상기 공정 <5>에 있어서, 탄산세슘을 배합하는 것을 생략한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0330] (비교예2)
- [0331] 상기 공정 <5>에 있어서, 탄산세슘과 TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)의 상기 B/A를 0.05가 되도록 하고, 공중착해서 전자 수송층을 형성한 이외는, 상기 실시예 1과 같이 하여, 유기 발광 소자를 제조했다.
- [0332] 또, TPPO-Burst(화 13에 나타내는 화합물)와 탄산세슘의 비는 몰비로 2 : 1로 했다.
- [0333] 2. 평가
- [0334] 2-1. 금속 이온의 존재의 확인
- [0335] 각 실시예 및 각 비교예에서, 각각, Al 전극을 형성하기 전에, 전자 수송층 중에 존재하는 금속의 전자 상태를 X선 광전자 분광 분석법(XPS법)에 의해 확인했다.
- [0336] 또, 이 X선 광전자 분광 분석법은 XPS 장치(PHI사제, 「Quantera SXM」)를 사용하여 행했다.
- [0337] 그 결과, 각 실시예에서의 전자 수송층 중에는, 모두, 금속 이온의 존재를 확인할 수 있었다.
- [0338] 2-2. 발광 효율의 평가
- [0339] 각 실시예 및 각 비교예에서 제조한 유기 발광 소자에 대하여, 각각, 양극과 음극 사이에 직류 전원으로로부터 8V의 전압을 인가하고, 이 때의 전류값 및 휘도를 측정했다. 그리고, 이들 값으로부터, 발광 효율[cd/A]을 구했다.
- [0340] 2-3. 내구성의 평가
- [0341] 각 실시예 및 각 비교예에서 제조한 유기 발광 소자에 대하여, 각각, 양극과 음극 사이에 직류 전원으로로부터 전압을 인가하고, 초기 휘도 400Cd/m^2 의 정전류 구동을 행했다. 그리고, 휘도가 초기의 반이 되는 기간(반감기)을 구했다.
- [0342] 2-2(발광 효율의 평가) 및 2-3(내구성의 평가)의 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0343]

[표 1]

	전자 수송층				발광 효율의 평가 결과 [상대치]	내구성의 평가 결과 [상대치]
	일반식 (1)의 화합물	금속 화합물		B/A		
		금속 화합물	성막법			
실시예 1	TPPO-Burst	탄산세슘	탄산세슘	0.25	액상	3.0
실시예 2	TPPO-Burst	탄산세슘	탄산세슘	0.05	액상	1.1
실시예 3	TPPO-Burst	탄산세슘	탄산세슘	0.1	액상	1.2
실시예 4	TPPO-Burst	탄산세슘	탄산세슘	0.5	액상	2.8
실시예 5	TPPO-Burst	탄산세슘	탄산세슘	1.0	액상	2.6
실시예 6	TPPO-Burst	리튬아세틸아세토네이트	탄산세슘	0.25	액상	2.0
실시예 7	TPPO-Burst	염화세슘	탄산세슘	0.25	액상	1.8
실시예 8	TPPO-Burst	아세트산세슘	탄산세슘	0.25	액상	1.3
실시예 9	TPPO-Burst	염화칼슘	탄산세슘	0.25	액상	1.5
실시예 10	TPPO-Burst	염화이테르븀	탄산세슘	0.25	액상	1.6
비교예 1	TPPO-Burst	-	-	0	액상	1
비교예 2	TPPO-Burst	탄산세슘	탄산세슘	0.05	기상 (공중착)	1

[0344]

[0345]

또, 표 1에는, 각 평가 결과에 대해서, 각각, 실시예 1~10은 비교예 1 및 2를 「1」로 했을 때의 상대값으로서 나타냈다.

[0346]

표 1에 나타내는 바와 같이, 각 실시예에서 제조한 유기 발광 소자는 모두, 발광 효율 및 내구성이 뛰어난 것이었다.

[0347]

이에 대하여, 각 비교예에서 제조한 유기 발광 소자는 모두, 본 발명의 유기 발광 소자의 발광 효율 및 내구성이 떨어지는 것이었다.

발명의 효과

[0348]

본 발명으로 전자 주입성 및 전자 수송성이 높은 유기무기 복합 반도체 재료, 이러한 유기무기 복합 반도체 재료를 용매에 녹인 액상 재료, 이러한 유기무기 복합 반도체 재료를 사용한 발광 효율 및 내구성이 뛰어난 유기 발광 소자, 이러한 유기 발광 소자를 생산성있게 제조할 수 있는 제조 방법, 이러한 유기 발광 소자를 구비한 신뢰성이 높은 발광 장치 및 전자 기기를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001]

도 1은 본 발명의 유기 발광 소자의 실시 형태의 종단면을 모식적으로 나타내는 도면.

[0002]

도 2는 본 발명의 발광 장치를 적용한 디스플레이 장치의 실시 형태를 나타내는 종단면도.

[0003] 도 3은 본 발명의 전자 기기를 적용한 모바일형(또는 노트형)의 퍼스널 컴퓨터의 구성을 나타내는 사시도.

[0004] 도 4는 본 발명의 전자 기기를 적용한 휴대 전화기(PHS도 포함한다)의 구성을 나타내는 사시도.

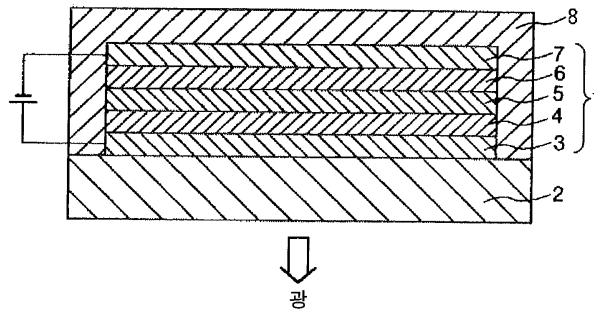
[0005] 도 5는 본 발명의 전자 기기를 적용한 디지털 스틸 카메라의 구성을 나타내는 사시도.

[0006] [도면의 주요 부호에 대한 설명]

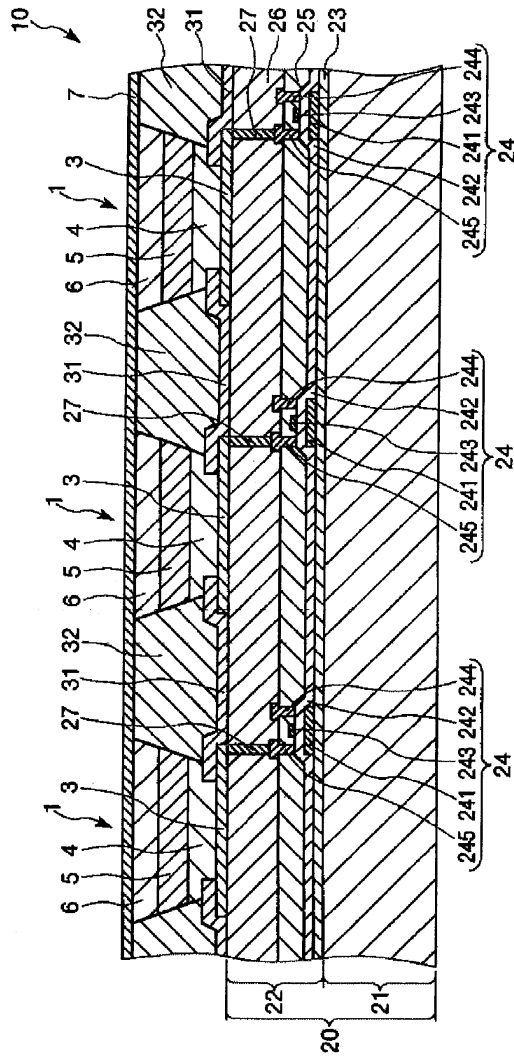
[0007] 1...유기 발광 소자, 2...기판, 3...양극, 4...정공 수송층, 5...유기 발광층, 6...전자 수송층, 7...음극, 8...밀봉부재, 10...디스플레이 장치, 20...기체, 21...기판, 22...회로부, 23...보호층, 24...구동용 TFT, 241...반도체층, 242...게이트 절연층, 243...게이트 전극, 244...소스 전극, 245...드레인 전극, 25...제1층간 절연층, 26...제2층간 절연층, 27...배선, 31...제1 격벽부, 32...제2 격벽부, 1100...퍼스널 컴퓨터, 1102...키보드, 1104...본체부, 1106...표시 유닛, 1200...휴대 전화기, 1202...조작 버튼, 1204...수화구, 1206...송화구, 1300...디지털 스틸 카메라, 1302...케이스(보디), 1304...수광 유닛, 1306...셔터 버튼, 1308...회로 기관, 1312...비디오 신호 출력 단자, 1314...데이터 통신용의 입출력 단자, 1430...텔레비전 모니터, 1440...퍼스널 컴퓨터

도면

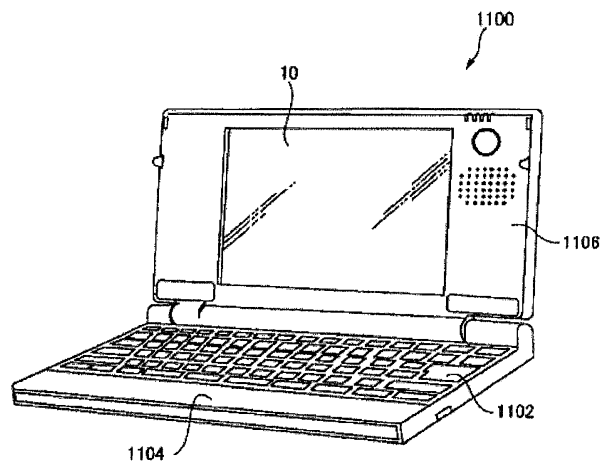
도면1



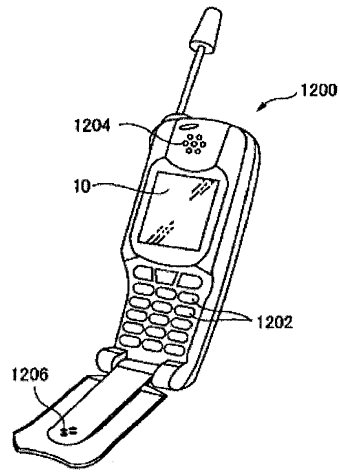
도면2



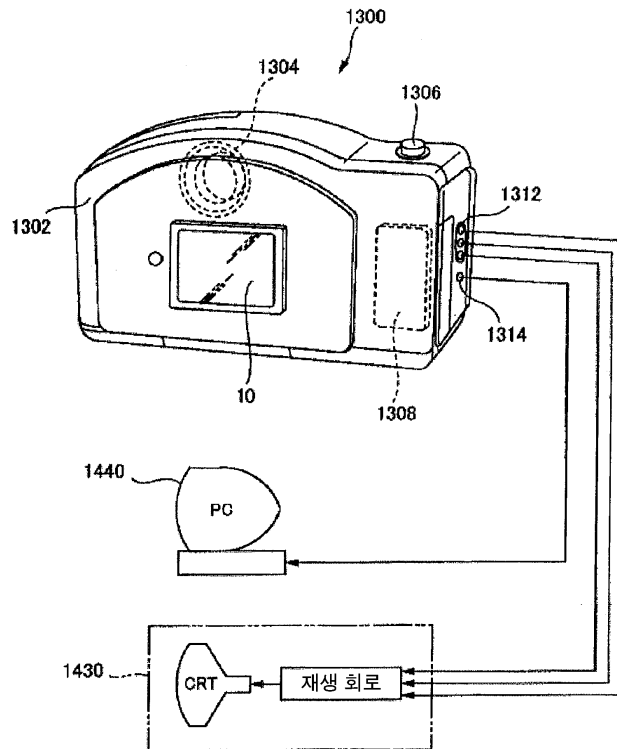
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	标题：有机 - 无机复合半导体材料，液体材料，有机发光器件，有机发光器件的制造方法，发光器件		
公开(公告)号	KR101487909B1	公开(公告)日	2015-01-29
申请号	KR1020070032795	申请日	2007-04-03
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社 九州电力株式会社 大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社 九州地方材料库可否让这个夏 模具书房株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社 九州地方材料库可否让这个夏 模具书房株式会社		
[标]发明人	MAKIURA RIE 마키우라리에 OKUYAMA TOMOYUKI 오쿠야마도모유키 KAWASE TAKEO 가와세다케오 NOTO MITSUHARU 노토미츠하루 HAYASHIDA TSUYOSHI 하야시다츠요시 GOTO YASUYUKI 고토야스유키		
发明人	마키우라리에 오쿠야마도모유키 가와세다케오 노토미츠하루 하야시다츠요시 고토야스유키		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5092		
代理人(译)	MOON, KI桑		
优先权	2006102556 2006-04-03 JP		
其他公开文献	KR1020070099474A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机 - 无机复合半导体材料，包括主要由选自碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子中的至少一种金属离子的材料，和由下列通式表示的化合物 (1)：其中Ar 1，Ar 2 和Ar 3 各自独立地为任选具有取代基的芳环基。

