

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0080241
(43) 공개일자 2006년07월07일

(21) 출원번호 10-2006-7008452

(22) 출원일자 2006년05월01일

번역문 제출일자 2006년05월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/014458

(87) 국제공개번호 WO 2005/034261

국제출원일자 2004년09월24일

국제공개일자 2005년04월14일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00343703 2003년10월01일 일본(JP)

(71) 출원인 세이코 엡슨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 4-1

(72) 발명자 시노하라 다카시
일본국 나가노켄 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡슨 가부시키키가이샤내
시노하라 유지
일본국 나가노켄 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡슨 가부시키키가이샤내
테라오 고이치
일본국 나가노켄 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡슨 가부시키키가이샤내

(74) 대리인 문두현
문기상

심사청구 : 있음

(54) 유기 고분자 재료의 보존 방법 및 유기 일렉트로루미네선스디바이스

요약

강산성을 나타내는 유기 고분자 재료를, 물을 주성분으로 하는 액체에 용해 또는 분산한 상태로 보존하는 유기 고분자 재료의 보존 방법으로서, 상기 유기 고분자 재료를, 그 농도가 2 wt%로 되도록 상기 액체에 용해 또는 분산시켜, 얻어진 액체의 pH(25℃)를 측정하고, 그 측정된 pH(25℃)보다 높아지도록, 상기 액체의 pH(25℃)를 조정된 상태로 보존하는 것을 특징으로 한다. pH 조정 전의 상기 액체의 pH(25℃)는 2.2 이하인 것이 바람직하며, pH 조정 후의 상기 액체의 pH(25℃)는 2.5~7.5인 것이 바람직하다. 이에 따라, 장기간 보존한 경우에도, 유기 고분자 재료의 분자 구조의 경시적 변화를 방지 또는 저감할 수 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 유기 고분자 재료의 보존 방법 및 유기 일렉트로루미네선스 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

유기 일렉트로루미네선스 디바이스(이하, "유기 EL 디바이스"라 한다)가 알려져 있다. 유기 EL 디바이스는 적어도 일층의 발광성 유기층(유기 일렉트로루미네선스층)이 음극과 양극 사이에 마련된 구조를 갖는다. 그러한 유기 EL 디바이스는 무기 EL 디바이스에 비하여 인가 전압을 상당히 저하시킬 수 있다. 게다가, 각종 발광색의 디바이스가 제작 가능하다.

현재, 보다 고성능의 유기 EL 디바이스를 얻기 위하여, 재료의 개발·개발을 비롯하여, 각종 디바이스 구조가 제안되고 있으며, 활발한 연구가 이루어지고 있다.

또한 이 유기 EL 디바이스에 대해서는 이미 각종 발광색의 디바이스, 또 고휘도, 고효율의 디바이스가 개발되어 있으며, 표시 장치의 화소로서의 사용이나 광원으로서의 사용 등 다종다양한 실용화 용도를 알아내기 위한 추가적인 연구가 실행되고 있다.

그런데, 상술한 바와 같은 유기 EL 디바이스를 구성하는 유기층의 형성 방법으로서 습식법이 범용되고 있다. 습식법에서는, 각 기능을 갖는 유기 재료를 유기 용매에 용해 또는 분산시켜 도료를 제조하고, 그 도료를 스핀 코팅법 등에 의해 도포한다. 습식법은 진공 증착법 등의 진공박막기술과 달리, 진공 장치 등의 대규모인 설비를 필요로 하지 않는다. 그러므로, 습식법의 사용으로써 유기 EL 디바이스의 제조 공정을 간략화하고, 코스트를 절감할 수 있다.

그러나, 습식법에서는 유기층의 적층 구조를 형성하는 것이 곤란하다는 문제가 있다. 즉, 예를 들면 유기 재료에 의해 구성된 제1 유기층 위에, 제2 유기층을 형성하기 위한 유기 용매를 함유하는 도료를 도포하면, 제2층용의 도료에 함유된 유기 용매에 의해 제1층을 구성하는 유기 재료가 용해해버려, 제1 유기층과 제2 유기층의 계면이 불명료하게 된다는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 제2 유기층을 형성함에 사용하기 위한 도료(이하, "제2층 형성용 도료"라 한다)를 제조함에 물을 사용하는 방법이 제안되어 있다. 유기 재료 중 많은 것은 물에 용해하기 어렵다. 따라서, 물을 사용하여 제2층 형성용 도료를 제조함으로써, 제1 유기층을 구성하는 유기 재료의 용해를 방지하면서, 제2 유기층을 형성할 수 있다. 이 방법에서는, 상술한 바와 같이 유기 재료는 물에 용해하기 어려우므로, 제2층 형성용 도료는 유기 재료를 물에 분산한 분산액으로서 제조된다. 그러나, 이러한 경우에, 유기 재료는 일반적으로 물에 대한 분산성도 낮다는 문제점이 있다.

이 문제를 해결하기 위해, 유기 재료의 기본 구조에 유기 재료의 분산성을 개선할 수 있는 구조를 부여한다. 예를 들면, 폴리에틸렌-디-옥시티오펜을 정공 수송 재료로서 사용하는 경우, 폴리에틸렌-디-옥시티오펜의 분산성을 개선하기 위한 구조로서 폴리스티렌술폰산이 도입된다(예를 들면, 일본국 공개특허공보 특개2001-261795호 참조).

이러한 폴리스티렌술폰산이 도입된 폴리에틸렌-디-옥시티오펜에 있어서는, 폴리스티렌술폰산의 도입에 의해 얻어지는 도핑 효과에 의한 정공 수송 능력 및 물에의 분산성을 향상시키기 위하여, 합성 단계부터 물에 분산된 상태로 되고, 물에 분산된 상태로 장기간 보존된다.

그러나, 이러한 방법에는, 폴리스티렌술폰산이 도입된 폴리에틸렌-디-옥시티오펜은, 폴리스티렌술폰산 내에 함유된 술폰기에 기인하여, 물에 분산된 상태에서 강산성을 나타내고, 장기 보존에 의해 그 구조가 경시적으로 변화되어버린다는 다른 문제가 있다.

그 결과, 물에 분산된 상태로 장기 보존된 폴리스티렌술폰산이 도입된 폴리에틸렌-디-옥시티오펜을 사용하여 유기 EL 디바이스를 형성하면, 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않는다는 문제가 발생한다.

[발명의 개시]

본 발명의 목적은 강산성을 나타내는 유기 고분자 재료를 장기간 안정하게 보존 가능한 유기 고분자 재료의 보존 방법, 및 이러한 보존 방법에 의해 보존된 정공 수송 재료를 사용하여 형성되는 층을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 디바이스를 제공하는 것이다.

이러한 목적은 하기의 본 발명에 의해 달성된다. 본 발명은, 강산성을 나타내는 유기 고분자 재료를, 물을 주성분으로 하는 액체에 용해 또는 분산한 상태로 보존하는 유기 고분자 재료의 보존 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 유기 고분자 재료를, 그 농도가 2 wt%로 되도록 상기 액체에 용해 또는 분산시켜, 얻어진 액체의 pH(25℃)를 측정하고, 그 측정된 pH(25℃)보다 높아지도록, 상기 액체의 pH(25℃)를 조정된 상태로 보존하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 보존 방법에 따르면, 유기 고분자 재료를 장기간 보존한 경우에도, 그 분자 구조의 경시적 변화를 방지 또는 억제할 수 있다.

본 발명에서는, pH 조정 전의 상기 액체의 pH(25℃)는 2.2 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법은 이러한 극히 강한 산성을 나타내는 유기 고분자 재료의 장기 보존에 특히 적합하다.

또, pH 조정 후의 상기 액체의 pH(25℃)는 2.5~7.5인 것이 바람직하다. 유기 고분자 재료를 보존하기에 앞서, 보존 대상의 강산성 재료를 함유하는 액체의 pH를 상기 범위로 조정함으로써, 상기 유기 고분자 재료의 분자 구조의 경시적 변화를 더 확실하게 방지 또는 억제할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 액체의 pH(25℃)는 상기 액체 중에 pH 조정제를 첨가함으로써 조정하는 것이 바람직하다. 이에 따라 액체의 pH의 조정을 비교적 용이하게 실시할 수 있다.

이 경우, 상기 pH 조정제는 금속 원소를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이에 따라 강산성 재료를 함유하는 액체 중에 금속 원소(금속 단체, 금속 이온, 금속 화합물 등)가 혼입하는 것을 방지할 수 있어, 금속 원소에 의한 유기 고분자 재료의 경시적 열화를 회피할 수 있다.

또, 상기 pH 조정제는 NH_4Cl 을 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. NH_4Cl 의 수용액은 완충 작용을 갖기 때문에, pH 조정제로서 NH_4Cl 을 주성분으로서 함유하는 것을 사용함으로써, 액체의 pH 조정을 보다 용이하게 또한 정확도 높게 실시할 수 있다.

또, 본 발명에서는, 상기 액체의 pH(25℃)는, 상기 액체를, 주로 물을 함유하는 희석제로 희석함으로써 조정하는 것이 바람직하다. 이에 따라 액체의 pH의 조정을 비교적 용이하게 실시할 수 있다.

이 경우, 상기 희석제는 주로 순수, 증류수 및 RO수 중의 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 종류의 물을 주성분으로서 함유하는 희석제를 사용함으로써, 강산성 재료를 함유하는 액체 중에 금속 원소가 혼입하는 것을 방지할 수 있어, 금속 원소에 의한 유기 고분자 재료의 경시적 열화를 회피할 수 있다.

또, 본 발명에서는, 상기 액체의 pH는, 수소 이온 제거 수단을 사용하여 상기 액체 중의 수소 이온을 제거함으로써 조정되는 것이 바람직하다. 이에 따라 액체의 pH의 조정을 비교적 용이하게 실시할 수 있다.

이 경우, 상기 수소 이온 제거 수단은, 수소 이온을 수소 가스로 변환하여 수소 이온을 제거하는 것임이 바람직하다. 이러한 방법에 의하면, pH 조정을 위한 첨가물의 영향의 고려 또는, 유기 고분자 재료의 사용에 앞선 농축 등의 작업 실시가 불필요하다는 이점이 있다.

또, 본 발명에서는 상기 유기 고분자 재료의 보존시의 온도는 15~40℃인 것이 바람직하다. 이에 따라 유기 고분자 재료의 용해도의 저하에 의한 침전, 분산 상태의 변화에 의한 침하를 방지할 수 있다. 또, 보존시에 유기 고분자 재료로부터 수소 이온이 유리하는 것을 방지할 수 있다.

또, 본 발명에서는 상기 유기 고분자 재료는 외기 차단 상태로 보존하는 것이 바람직하다. 이에 따라 보존시에 액체 중의 외부 물질의 혼입을 방지할 수 있다.

또, 본 발명에서는 상기 유기 고분자 재료는 차광 상태로 보존하는 것이 바람직하다. 이에 따라 보존시에 유기 고분자 재료가 광(특히, 자외선)에 의해 경시적으로 열화하는 것을 방지할 수 있다.

또, 본 발명에서는 상기 유기 고분자 재료는 술폰기, 카르복실기 및 페놀성 수산기 중의 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 이들 관능기는 극히 산해리 정수가 높아서, 고농도의 수소 이온이 유리하기 때문에, 이러한 관능기를 함유하는 유기 고분자 재료의 보존에 본 발명의 방법은 특히 유효하다.

또, 본 발명에서는 상기 유기 고분자 재료는 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료인 것이 바람직하다. 정공 수송 재료는 특히, 그 분자 구조(그 특유한 전자 구름의 퍼짐에 의한 성질)가 그 자신의 정공의 수송 능력에 크게 영향을 미치기 때문에, 본 발명을 적용하여, 정공 수송 재료의 분자 구조의 경시적 변화를 방지 또는 억제함으로써, 정공 수송 재료의 정공 수송 능력의 저하 또는 소실을 확실하게 방지할 수 있다.

이 경우, 상기 정공 수송 재료는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)인 것이 바람직하다. 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)은 수소 이온의 공격을 받기 쉬운 부분(C-O 결합)을 갖고 있기 때문에, 그 보존에 있어서 본 발명의 방법이 유효하다.

본 발명의 다른 측면은 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법에 의해 보존된 정공 수송 재료를 주재료로 하여 형성되는 층을 갖는 유기 일렉트로루미네선스 디바이스에 관한 것이다. 이에 따라 발광 휘도 등의 특성이 우수한 유기 일렉트로루미네선스 디바이스를 얻을 수 있다.

하기의 본원발명의 상세한 설명을 실시예 및 도면과 함께 고려함으로써 본원발명의 상술한 또는 다른 목적, 구성 및 효과를 더욱 명확하게 이해할 수 있다.

[도면의 간단한 설명]

도 1은 유기 EL 디바이스의 1 예를 나타낸 종단면도.

도 2는 실시예 1 내지 4 및 비교예에 있어서의 분산액 각각을, 1개월간, 3개월간, 5개월간, 각각 보존한 후의 에틸렌글리콜의 생성량을 나타내는 그래프.

도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예에서 제작된 각 유기 EL 디바이스 발광 휘도(상대값)를 나타내는 그래프.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

<유기 고분자 재료의 보존 방법>

우선, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법에 관하여 설명한다. 또, 이하의 설명에 있어서, "pH"는 달리 특정하지 않는 한, 25°C에서의 pH를 나타내는 것으로 한다.

본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법은 강산성을 나타내는 유기 고분자 재료(이하, "강산성 재료"라고 한다.)를, 물을 주성분으로 하는 액체에 용해 또는 분산한 상태로 보존하는 방법이다. 구체적으로, 보존 대상의 강산성 재료를, 그 농도가 2 wt%로 되도록 물을 주성분으로 하는 액체에 용해 또는 분산시켜, 얻어진 액체의 pH(25°C)를 측정하고, 그 측정된 pH(25°C)보다 높아지도록, 상기 얻어진 액체의 pH(25°C)를 조정된 상태로 보존한다.

여기에서, 강산성 재료를 용액 또는 분산액으로서, pH를 조정하지 않고 장기간 보존한 경우, 액체(용매 또는 분산매) 중에 H⁺ 이온(수소 이온)이 고농도로 유리하고, 이 고농도의 H⁺ 이온에 의해, 강산성 재료의 분자 구조가 경시적으로 변화(예를 들면 분해 등)한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명자는 예의 연구 및 검토를 거듭한 결과, 그 강산성 재료를 함유하는 액체의 pH를 더 높게 조정하여 그 강산성 재료를 보존함으로써, 보존 동안의 강산성 재료의 분자 구조의 경시적 변화를 방지 또는 저감할 수 있음을 알아내었다. 또, 액체 상태의 강산성 재료의 pH가, pH 조정 전에 2.2 이하(특히 1.8 이하)인 경우에 있어서, 그 분자 구조의 경시적 변화가 현저한 것도 확인하였다. 즉, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법은 이러한 극히 강한 산성을 나타내는 강산성 재료의 장기 보존에 적합하다.

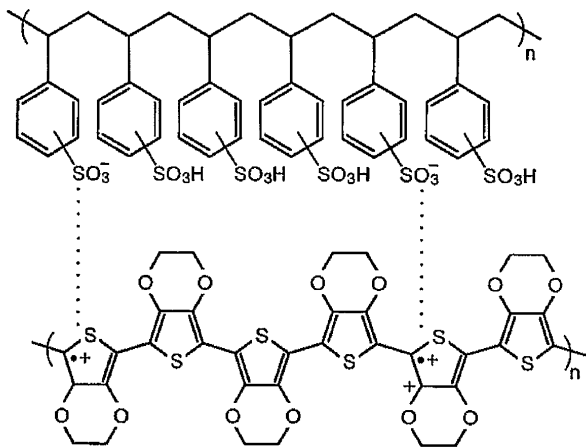
pH 조정 후의 강산성 재료 함유 액체(이하, "조정 후 액체"라고 한다.)의 pH는, pH 조정 전의 강산성 재료 함유 액체(이하, "조정 전 액체"라고 한다.)의 pH에 따라 적절히 설정하도록 하면 좋다. 조정 전 액체의 pH가 상기 범위일 경우, 조정 후 액체의 pH는 2.5~7.5 정도인 것이 바람직하며, 3.0~5.0 정도인 것이 더 바람직하다. 보존 대상의 강산성 재료를 함유하는

액체의 pH를 상기 범위로 조정된 상태로 보존함으로써, 강산성 재료의 분자 구조의 경시적 변화를 더 확실하게 방지 또는 억제할 수 있다. 또, 강산성 재료는 그 종류 등에 따라서는 중성을 넘는 비교적 높은 pH(즉, 알칼리 영역)에서 보존하는 경우, OH⁻ 이온 등의 알칼리 이온의 영향에 의해, 그 분자 구조가 변화할 우려가 있다.

본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법은 각종 강산성 재료에 적용 가능하다. 특히, 술폰기(-SO₃H), 카르복실기(-COOH) 및 페놀성 수산기(-OH) 중의 적어도 1종을 함유하는 강산성 재료에 적합하게 적용된다. 이들 관능기는 극히 산해리 정수가 높아서, 고농도의 H⁺ 이온이 유리하기 때문에, 이러한 관능기를 갖는 강산성 재료의 보존에, 본 발명의 방법이 특히 유효하다.

또, 강산성 재료 중에는 각종 기능을 갖는 재료(기능성 재료)가 존재한다. 본 발명의 방법은 그들 중에서도 정공 수송 기능을 갖는 정공 수송 재료에 바람직하게 적용된다. 정공 수송 재료는 그 분자 구조(그 특유한 전자 구름의 퍼짐에 의한 성질)가 정공의 수송 능력에 크게 영향을 미친다. 본 발명의 방법에 따라, 정공 수송 재료의 분자 구조의 경시적 변화를 방지 또는 억제함으로써, 정공 수송 재료의 정공 수송 능력의 저하 또는 소실을 확실하게 방지할 수 있다.

상술한 사항들의 관점에서, 본 발명의 방법은, 보존의 대상으로 하는 각종 강산성 재료 중에서도, 하기 화학식 1로 나타내는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)(이하, "PEDT/PSS"로 약칭한다.)에 특히 적합하게 적용된다.



[화학식 1]

PEDT/PSS의 PEDT는 H⁺ 이온의 공격을 받기 쉬운 부분(즉, C-O 결합)을 갖고 있다. H⁺ 이온이 고농도로 존재하면, C-O 결합이 절단(즉, PEDT/PSS가 산 가수분해된다)됨으로써, PEDT/PSS로부터 에틸렌글리콜이 방출되어, PEDT/PSS의 분자 구조가 변화된다. 이에 따라 PEDT/PSS는 그 정공 수송 능력이 극단적으로 저하하고, 그 결과, 이러한 PEDT/PSS를 사용하여, 예를 들면 후술하는 방식으로 유기 EL 디바이스를 제조하면, 그 발광 휘도 등의 특성이 충분하게 얻어지지 않는다. 반면, PEDT/PSS를 pH 조정 후에 보존하는 경우, H⁺ 이온에 기인한 PEDT/PSS의 분자 구조의 경시적 변화가 방지 또는 억제된다. 따라서, 정공 수송 재료로서 PEDT/PSS를 사용하여 제조된 유기 EL 디바이스는 유기 EL 디바이스 발광 휘도 등의 특성이 양호하게 된다.

본 발명에 있어서, 강산성 재료의 보존에는 물, 또는 물을 주성분으로 하고 다른 액체를 함유하는 혼합액을 사용할 수 있다. 사용 가능한 물로서는 예를 들면 순수(또는 초순수), 증류수, RO수 등을 들 수 있고, 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 물과 조합하여 사용되는 액체로서는 예를 들면 질산, 황산, 염산, 아세트산, 과산화수소수, 암모니아수, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸에테르, 메틸에틸케톤(MEK), 아세톤, 1,4-디옥산, 테트라하이드로푸란(THF), 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 에틸렌글리콜모노메틸에테르(메틸셀로솔브), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(에틸셀로솔브), 에틸렌글리콜모노부틸에테르(부틸셀로솔브), 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(셀로솔브아세테이트), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸아민, 디에틸아민, 아세트산메틸, 아세토니트릴 등을 들 수 있다.

강산성 재료를 함유하는 액체의 pH의 조정은 예를 들면 (I) 상기 액체 중에 pH 조정제를 첨가하는 방법, (II) 주로 물을 함유하는 희석제로 상기 액체를 희석하는 방법, (III) H⁺ 이온 제거 수단을 사용하여, 상기 액체 중의 H⁺ 이온을 제거하는 방법 등에 의해 실시할 수 있다. 이들 방법에 의하면, 상기 액체의 pH 조정을 비교적 용이하게 실시할 수 있다. 이들 방법은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용하도록 해도 좋다.

이하, (I)~(III)의 상기 방법에 대하여 설명한다.

(I): pH 조정제를 사용하는 pH 조정

이 방법에서 사용하는 pH 조정제로서는, 보존 대상인 강산성 재료에 대하여 염기로서 작용하는 것, 즉, 그 강산성 재료보다 산해리 정수가 작은 산성 물질, 또는 염기성 물질을 들 수 있다.

또, pH 조정제로서는 금속 원소를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또, 금속 원소란, 금속 단체, 금속 이온, 금속 화합물의 어느 형태의 것도 포함한다. 이러한 pH 조정제의 사용에 따라 강산성 재료를 함유하는 액체 중에 금속 원소가 혼입하는 것을 방지할 수 있어, 금속 원소에 의한 강산성 재료의 경시적 열화를 회피할 수 있다. 이런 점에서, pH 조정제로서는 예를 들면 NH_4Cl , NH_3 , NH_4OH , 유기 아민류 등이 바람직하다. 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, pH 조정제로서는 특히, NH_4Cl 을 주성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. NH_4Cl 의 수용액은 완충 작용을 갖기 때문에, pH 조정제로서 NH_4Cl 을 주성분으로서 함유하는 것을 사용함으로써, 액체의 pH 조정을 보다 용이하게 또한 정확도 높게 실시할 수 있다.

(II): 희석에 의한 pH 조정

이 방법에서 사용하는 희석제로서는 주로 물을 함유하는 것을 들 수 있다. 상기 방법 (I)에서 설명한 것과 같은 이유에서, 금속 원소를 실질적으로 함유하지 않는 물이 바람직하다.

물로는 주로 순수, 증류수 및 RO수 중의 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 물을 주성분으로 함유하는 희석제를 사용함으로써, 강산성 재료를 함유하는 액체 중에 금속 원소가 혼입하는 것을 방지할 수 있어, 그 결과, 금속 원소에 의한 강산성 재료의 경시적 열화를 회피할 수 있다.

또한 pH 조정에 이 방법을 적용할 경우에는, 보존 종료 후, 즉, 보존된 강산성 재료의 사용에 앞서, 액체 중에 함유된 강산성 재료의 양이 적정량으로 되도록 액체를 농축하는 것이 바람직하다. 이 농축의 방법으로서 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면 한외여과법(투석법) 등이 적합하게 적용된다.

(III): H^+ 이온 제거에 의한 pH 조정

이 H^+ 이온을 제거하는 방법으로서는 예를 들면 H^+ 이온 제거 수단으로서 전극을 사용하여, 물의 전기 분해의 역반응을 통하여 H^+ 이온을 H_2 (수소 가스)로 변환하는 방법, H^+ 이온 제거 수단으로서 이온교환 수지를 사용하여, H^+ 이온을 흡착·제거하는 방법 등을 들 수 있다. 이 방법들 중에서도, 전극을 사용하여 H^+ 이온을 H_2 로 변환하는 방법이 바람직하게 적용된다. 이러한 방법에 의하면, pH 조정을 위한 첨가물의 영향의 고려 또는 강산성 재료의 사용에 앞선 농축 등의 작업의 실시가 불필요하다는 이점이 있다.

이상과 같은 방법에 의해 pH 조정이 된 보존 대상의 강산성 재료를 함유하는 액체는 이 상태로 보존된다. 보존시의 강산성 재료의 온도(즉, 조정 후 액체의 온도)는 특별하게 한정되지 않지만, 5~40℃ 정도인 것이 바람직하며, 15~30℃ 정도인 것이 더 바람직하다. 강산성 재료의 보존시 온도가 너무 낮으면, 그 용해도가 저하하여 강산성 재료가 침전하거나, 또는 그 분산 상태가 변화되어 강산성 재료가 침하할 우려가 있다. 한편, 강산성 재료의 보존시 온도가 너무 높으면, 보존시에 강산성 재료로부터 H^+ 이온의 유리가 일어나서, 강산성 재료의 구조가 변화할 우려가 있다.

또, 조정 후 액체는 외기 차단 상태로 보존하는 것이 바람직하다. 이에 따라 보존시에 액체(강산성 재료) 중의 외부 물질의 혼입을 방지할 수 있다.

또, 조정 후 액체는 차광 상태로 보존하는 것이 바람직하다. 이에 따라 보존시에 강산성 재료가 광(특히, 자외선)에 의해 경시적으로 열화하는 것을 방지할 수 있다.

<유기 EL 디바이스>

다음에, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법에 의해 보존된 정공 수송 재료(PEDT/PSS)를 주재료로 하여 형성되는 층(정공 수송층)을 갖는 유기 EL 디바이스(유기 일렉트로루미네선스 디바이스)에 관하여 설명한다. 도 1은 유기 EL 디바이스의 1 예를 나타낸 종단면도다.

도 1에 나타내는 유기 EL 디바이스(1)는 투명 기판(2)과, 기판(2) 위에 마련된 양극(3)과, 양극(3) 위에 마련된 유기 EL층(4)과, 유기 EL층(4) 위에 마련된 음극(5)과, 상기 층들(3, 4, 5)을 덮도록 마련된 보호층(6)을 갖추고 있다. 기판(2)은 유기 EL 디바이스(1)의 지지체로서 기능하며, 이 기판(2) 위에 상기 층들이 형성되어 있다.

기판(2)의 구성 재료로서는 투광성을 갖고, 광학 특성이 양호한 재료를 사용할 수 있다. 이러한 구성 재료로서는 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 시클로올레핀 폴리머, 폴리아미드, 폴리에테르술폰, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트와 같은 각종 수지 재료나, 각종 유리 재료 등을 들 수 있다. 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

기판(2)의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 0.1~30 mm 정도인 것이 바람직하며, 0.1~10 mm 정도인 것이 더 바람직하다.

양극(3)은 유기 EL층(4)(즉, 후술하는 정공 수송층(41))에 정공을 주입하는 전극이다. 또, 이 양극(3)은 유기 EL층(4)(즉, 후술하는 발광층(42))으로부터의 발광을 시인할 수 있도록, 실질적으로 투명(무색 투명, 유색 투명, 또는 반투명)하게 되어 있다.

이러한 관점에서, 양극(3)의 구성 재료(이하, "양극 재료"라 한다)로서는 일함수가 크고, 도전성이 우수하고, 또한 투광성을 갖는 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 양극 재료로서는 예를 들면 ITO(인듐 틴 옥사이드(Indium Tin Oxide)), SnO₂, Sb 함유 SnO₂, Al 함유 ZnO 등의 산화물, Au, Pt, Ag, Cu 및 이들을 함유하는 합금 등을 들 수 있다. 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

양극(3)의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 10~200 nm 정도인 것이 바람직하며, 50~150 nm 정도인 것이 더 바람직하다. 양극(3)의 두께가 너무 얇으면, 양극(3)으로서의 기능이 충분히 발휘되지 않게 될 우려가 있다. 한편, 양극(3)이 너무 두꺼우면, 양극 재료의 종류 등에 따라서는 광의 투과율이 현저하게 저하하여, 결과로서 유기 EL 디바이스가 실용에 적합하지 않게 될 우려가 있다.

또, 양극 재료로는 예를 들면 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지 재료를 사용할 수 있다.

한편, 음극(5)은 유기 EL층(4)(즉, 후술하는 전자 수송층(43))에 전자를 주입하는 전극이다. 음극(5)의 구성 재료(이하, "음극 재료"라 한다)로서는 일함수가 작은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 음극 재료의 예로서는 Li, Mg, Ca, Sr, La, Ce, Er, Eu, Sc, Y, Yb, Ag, Cu, Al, Cs, Rb, Au 및 이들의 2종 이상을 함유하는 합금 등을 들 수 있다. 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 음극 재료로서 합금을 사용할 경우에는 Ag, Al, 또는 Cu 등의 안정한 금속 원소를 함유하는 합금, 구체적으로는 MgAg, AlLi, CuLi 등의 합금을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 합금을 음극 재료로서 사용함으로써, 음극(5)의 전자 주입 효율 및 안정성의 향상을 도모할 수 있다.

음극(5)의 두께는 1 nm~1 μm 정도인 것이 바람직하며, 100~400 nm 정도인 것이 더 바람직하다. 음극(5)의 두께가 너무 얇으면, 음극(5)으로서의 기능이 충분히 발휘되지 않게 될 우려가 있다. 한편, 음극(5)이 너무 두꺼우면, 유기 EL 디바이스(1)의 발광 효율이 저하할 우려가 있다. 양극(3)과 음극(5) 사이에는 유기 EL층(4)이 마련되어 있다. 유기 EL층(4)은 정공 수송층(41)과, 발광층(42)과, 전자 수송층(43)을 포함한다. 이 층들이 이 순서로 양극(3) 위에 형성되어 있다.

정공 수송층(41)은 양극(3)으로부터 주입된 정공을 발광층(42)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다. 이 정공 수송층(41)은 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법에 의해 보존된 PEDT/PSS(즉, 정공 수송 재료)를 주성분으로서 사용하여 형성된다. PEDT/PSS는 특히 높은 정공 수송 능력을 갖는 점에서, 유기 EL 디바이스(1)의 발광 휘도 등의 특성을 우수한 것으로 할 수 있다.

정공 수송층(41)은 PEDT/PSS 이외에, 이하의 정공 수송 재료의 1종 이상을 조합하여 형성해도 좋다.

PEDT/PSS와 조합하여 사용할 수 있는 정공 수송 재료로서는 예를 들면 1,1'-비스(4-디-파라-트리아미노페닐)시클로헥산, 1,1'-비스(4-디-파라-톨릴아미노페닐)-4-페닐-시클로헥산과 같은 아릴시클로알칸계 화합물, 4,4',4"-트리메틸트리페닐아민, N,N,N',N'-테트라페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD1), N,N'-디페닐-N,N'-비스(4-메톡시페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD2), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD3), N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(α -NPD), TPTE와 같은 아릴아민계 화합물, N,N,N',N'-테트라페닐-파라-페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라(파라-톨릴)-파라-페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라(메타-톨릴)-메타-페닐렌디아민(PDA)과 같은 페닐렌디아민계 화합물, 카르바졸, N-이소프로필카르바졸, N-페닐카르바졸과 같은 카르바졸계 화합물, 스틸벤, 4-디-파라-톨릴아미노스티벤과 같은 스틸벤계 화합물, OxZ와 같은 옥사졸계 화합물, 트리페닐메탄, m-MTDATA와 같은 트리페닐메탄계 화합물, 1-페닐-3-(파라-디메틸아미노페닐)피라졸린과 같은 피라졸린계 화합물, 벤진(시클로헥사디엔)계 화합물, 트리아졸과 같은 트리아졸계 화합물, 이미다졸과 같은 이미다졸계 화합물, 1,3,4-옥사디아졸, 2,5-디(4-디메틸아미노페닐)-1,3,4-옥사디아졸과 같은 옥사디아졸계 화합물, 안트라센, 9-(4-디에틸아미노스티릴)안트라센 같은 안트라센계 화합물, 플루오레논, 2,4,7, -트리니트로-9-플루오레논, 2,7-비스(2-히드록시-3-(2-클로로페닐카르바모일)-1-나프틸아조)플루오레논과 같은 플루오레논계 화합물, 폴리아닐린과 같은 아닐린계 화합물, 실란계 화합물, 폴리티오펜, 폴리(티오펜비닐렌)과 같은 티오펜계 화합물, 폴리(2,2'-티에닐피롤), 1,4-디티오케토-3,6-디페닐-피롤로-(3,4-c)피롤로피롤과 같은 피롤계 화합물, 플로렌과 같은 플로렌계 화합물, 포르피린, 금속 테트라페닐포르피린과 같은 포르피린계 화합물, 퀴나크리돈과 같은 퀴나크리돈계 화합물, 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌, 테트라(t-부틸)구리프탈로시아닌, 철프탈로시아닌과 같은 금속 또는 무금속의 프탈로시아닌계 화합물, 구리나프탈로시아닌, 바나딜 나프탈로시아닌, 모노클로로갈륨나프탈로시아닌과 같은 금속 또는 무금속의 나프탈로시아닌계 화합물, N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘, N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘과 같은 벤지딘계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 모두 높은 정공 수송 능력을 갖고 있다.

또한 이들 화합물은 모노머나 올리고머(저분자 정공 수송 재료), 또는 이들 화합물을 주쇄 또는 측쇄에 갖는 프리폴리머나 폴리머(고분자 정공 수송 재료)의 어느 형태로서도 사용할 수 있다. PEDT/PSS를 이러한 저분자 정공 수송 재료와 조합하여 사용함으로써, 치밀하고 정공 수송 능력이 우수한 정공 수송층(41)을, 잉크젯 인쇄법 등의 각종 도포법에 의해, 용이하게 형성할 수 있다는 이점을 얻을 수 있다.

PEDT/PSS와 다른 정공 수송 재료를 조합하여 사용할 경우, 다른 정공 수송 재료는 보존 전의 분산액에 미리 혼합되어 있어도 되고, PEDT/PSS와는 다른 조건에서 보존했다가, 사용 직전(즉, 정공 수송층(41)의 형성 직전)에 PEDT/PSS와 혼합해도 좋다.

정공 수송층(41)의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 10~150 nm 정도인 것이 바람직하며, 50~100 nm 정도인 것이 더 바람직하다. 정공 수송층(41)의 두께가 너무 얇으면, 핀 홀이 발생할 우려가 있다. 한편, 정공 수송층(41)이 너무 두꺼우면, 정공 수송층(41)의 투과율이 나빠져서, 유기 EL 디바이스(1)의 발광색의 색도(chromaticity)(색상(hue))가 변화될 우려가 있다.

전자 수송층(43)은 음극(5)으로부터 주입된 전자를 발광층(42)까지 수송하는 기능을 갖는 것이다.

전자 수송층(43)의 구성 재료(이하, "전자 수송 재료"라 한다)로서는 예를 들면 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(스타버스트(starburst)계 화합물), 나프탈렌과 같은 나프탈렌계 화합물, 페난트렌과 같은 페난트렌계 화합물, 크리센(chrysene)과 같은 크리센계 화합물, 페릴렌과 같은 페릴렌계 화합물, 안트라센과 같은 안트라센계 화합물, 피렌과 같은 피렌계 화합물, 아크리딘과 같은 아크리딘계 화합물, 스틸벤과 같은 스틸벤계 화합물, BBOT와 같은 티오펜계 화합물, 부타디엔과 같은 부타디엔계 화합물, 쿠마린과 같은 쿠마린계 화합물, 퀴놀린과 같은 퀴놀린계 화합물, 비스티릴(bistryl)과 같은 비스티릴계 화합물, 피라진, 디스티릴피라진과 같은 피라진계 화합물, 퀴녹살린과 같은 퀴녹살린계 화합물, 벤조퀴논, 2,5-디페닐-파라-벤조퀴논과 같은 벤조퀴논계 화합물, 나프토퀴논과 같은 나프토퀴논계 화합물, 안트라퀴논과 같은 안트라퀴논계 화합물, 옥사디아졸, 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD), BMD, BND, BDD, BAPD와 같은 옥사디아졸계 화합물, 트리아졸, 3,4,5-트리페닐-1,2,4-트리아졸과 같은 트리아졸계 화합물, 옥사졸계 화합물, 안트론(anthrone)과 같은 안트론계 화합물, 플루오레논, 1,3,8-트리니트로-플루오레논(TNF)과 같은 플루오레논계 화합물, 디페노퀴논, MBDQ와 같은 디페노퀴논계 화합물, 스틸벤퀴논, MBSQ와 같은 스틸벤퀴논계 화합물, 안트라퀴논디메탄계 화합물, 티오피란디옥사이드(thiopyran dioxide)계 화합물, 플루오레닐리덴메탄계 화합물, 디페닐디시아노에틸렌계 화합물, 플로렌과 같은 플로렌계 화합물, 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌, 철프탈로시아닌과 같은 금속 또는 무금속 프탈로시아닌계 화합물, (8-히드록시퀴놀린)알루미늄(Alq_3), 벤조옥사졸이나 벤조티아졸

을 배위자로 하는 착물과 같은 각종 금속 착체 등을 들 수 있다. 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 전자 수송층(43)의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 1~100 nm 정도인 것이 바람직하며, 20~50 nm 정도인 것이 더 바람직하다. 전자 수송층(43)의 두께가 너무 얇으면, 핀 홀이 발생해 회로 단락(short-circuit)을 일으킬 우려가 있다. 한편, 전자 수송층(43)이 너무 두꺼우면, 저항값이 높아질 우려가 있다.

양극(3)과 음극(5)과의 사이에 전류가 흐르면(즉, 양극(3)과 음극(5)과의 사이에 전압을 인가하면), 정공 수송층(41) 중을 정공이, 또한 전자 수송층(43) 중을 전자가 이동하여, 발광층(42)에서 정공과 전자가 재결합한다. 이 때, 발광층(42)에서는 이 재결합할 때 방출된 에너지에 의해 엑시톤이 생성하고, 이 엑시톤이 기저 상태로 되돌아갈 때에 에너지(형광이나 인광 형태)를 방출하거나 발광한다.

이 발광층(42)의 구성 재료(이하, "발광 재료"라 한다)로서는 전압 인가시에 양극(3)으로부터 정공을, 또한 음극(5)으로부터 전자를 주입할 수 있어, 정공과 전자가 재결합하는 장(field)을 제공할 수 있는 것이면, 어떠한 것이라도 된다. 이러한 발광 재료에는 이하에 기재하는 바와 같은 각종의 저분자 발광 재료 및 고분자 발광 재료가 있다. 이들 중의 1종 또는 임의인 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

저분자 발광 재료를 사용함으로써, 치밀한 발광층(42)을 얻을 수 있기 때문에, 발광층(42)의 발광 효율이 향상한다. 또한 고분자 발광 재료는 비교적 용이하게 용매에 용해시킬 수 있기 때문에, 잉크젯 인쇄법 등의 각종 도포법에 의한 발광층(42)의 형성을 용이하게 할 수 있다. 또, 저분자 발광 재료와 고분자 발광 재료를 병용함으로써, 저분자 발광 재료 및 고분자 발광 재료의 효과로부터의 상승 효과를 얻을 수 있다. 즉, 발광 효율이 우수한 치밀한 발광층(42)을, 잉크젯 인쇄법 등의 각종 도포법에 의해, 용이하게 형성할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

이러한 저분자 발광 재료로서는, 예를 들면, 디스티릴벤젠(DSB), 디아미노디스티릴벤젠(DADSB)과 같은 벤젠계 화합물, 나프탈렌, 나일레드와 같은 나프탈렌계 화합물, 페난트렌과 같은 페난트렌계 화합물, 크리센, 6-니트로크리센과 같은 크리센계 화합물, 페틸렌, N,N'-비스(2,5-디-t-부틸페닐)-3,4,9,10-페틸렌-디-카르복시이미드(BPPC)와 같은 페틸렌계 화합물, 코로넨(coronene)과 같은 코로넨계 화합물, 안트라센, 비스스티릴안트라센과 같은 안트라센계 화합물, 피렌과 같은 피렌계 화합물, 4-(디-시아노메틸렌)-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(DCM)과 같은 피란계 화합물, 아크리딘과 같은 아크리딘계 화합물, 스틸벤과 같은 스틸벤계 화합물, 2,5-디벤조옥사졸티오펜과 같은 티오펜계 화합물, 벤조옥사졸과 같은 벤조옥사졸계 화합물, 벤조이미다졸과 같은 벤조이미다졸계 화합물, 2,2'-(파라-페닐렌디비닐렌)-비스벤조티아졸과 같은 벤조티아졸계 화합물, 비스티릴(1,4-디페닐-1,3-부타디엔), 테트라페닐부타디엔과 같은 부타디엔계 화합물, 나프탈이미드와 같은 나프탈이미드계 화합물, 쿠마린과 같은 쿠마린계 화합물, 페리논(perynone)과 같은 페리논계 화합물, 옥사디아졸과 같은 옥사디아졸계 화합물, 알다진(aldazine)계 화합물, 1,2,3,4,5-펜타페닐-1,3-시클로펜타디엔(PCPD)과 같은 시클로펜타디엔계 화합물, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈레드와 같은 퀴나크리돈계 화합물, 피롤로피리딘, 티아디아졸로피리딘(thiadiazolopyridine)과 같은 피리딘계 화합물, 2,2',7,7'-테트라페닐-9,9'-스피로비플루오렌과 같은 스피로(spiro) 화합물, 프탈로시아닌(H₂Pc), 구리프탈로시아닌과 같은 금속 또는 무금속 프탈로시아닌계 화합물, 플로렌과 같은 플로렌계 화합물, (8-히드록시퀴놀린)알루미늄(Alq₃), 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)(Almq₃), (8-히드록시퀴놀린)아연(Znq₂), (1,10-페난트롤린)-트리스-(4,4,4-트리플루오로-1-(2-티에닐)-부탄-1,3-디오네이트)유로퓸(III)(Eu(TTA)₃(phen)), fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)₃), (2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀)플래티늄(II)과 같은 각종 금속 착체 등을 들 수 있다.

고분자 발광 재료로서는 예를 들면 트랜스형 폴리아세틸렌,시스형 폴리아세틸렌, 폴리(디-페닐아세틸렌)(PDPA), 폴리(알킬, 페닐아세틸렌)(PAPA)과 같은 폴리아세틸렌계 화합물, 폴리(파라-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(2,5-디알콕시-파라-페닐렌비닐렌)(RO-PPV), 시아노-치환-폴리(파라-페닐렌비닐렌)(CN-PPV), 폴리(2-디메틸옥틸실릴-파라-페닐렌비닐렌)(DMOS-PPV), 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥속시)-파라-페닐렌비닐렌)(MEH-PPV)과 같은 폴리파라페닐렌비닐렌계 화합물, 폴리(3-알킬티오펜)(PAT), 폴리(옥시프로필렌)트리올(POPT)과 같은 폴리티오펜계 화합물, 폴리(9,9-디알킬플루오렌)(PDAF), α,ω-비스[N,N'-디(메틸페닐)아미노페닐]-폴리[9,9-비스(2-에틸헥실)플루오렌-2,7-디일](PF2/6am4), 폴리(9,9-디옥틸-2,7-디비닐렌플루오레닐-알트(alt)-코(co)(안트라센-9,10-디일)와 같은 폴리플루오렌계 화합물, 폴리(파라-페닐렌)(PPP), 폴리(1,5-디알콕시-파라-페닐렌)(RO-PPP)과 같은 폴리파라페닐렌계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK)과 같은 폴리카르바졸계 화합물, 폴리(메틸페닐실란)(PMPS), 폴리(나프틸페닐실란)(PNPS), 폴리(비페닐틸페닐실란)(PBPS)과 같은 폴리실란계 화합물 등을 들 수 있다.

발광층(42)의 두께는 특별하게 한정되지 않지만, 10~150 nm 정도인 것이 바람직하며, 50~100 nm 정도인 것이 더 바람직하다. 발광층(42)의 두께를 상기 범위로 함으로써, 정공과 전자와의 재결합이 효율적으로 일어나, 발광층(42)의 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

또, 본 실시 형태에서는 발광층(42), 정공 수송층(41) 및 전자 수송층(43)의 각각은 별개로 마련되어 있으나, 정공 수송층(41)과 발광층(42)을 겸한 정공 수송성 발광층이나, 전자 수송층(43)과 발광층(42)을 겸한 전자수송성 발광층으로 할 수도 있다. 이 경우, 정공 수송성 발광층의 전자 수송층(43)과의 계면 부근, 또는 전자 수송성 발광층의 정공 수송층(41)과의 계면 부근이, 발광층(42)으로서 기능한다.

또한 정공 수송성 발광층을 사용한 경우에는, 양극으로부터 정공 수송성 발광층에 주입된 정공이 전자 수송층에 의해 트랩되고, 전자수송성 발광층을 사용한 경우에는, 음극으로부터 전자수송성 발광층에 주입된 전자가 전자수송성 발광층에 트랩된다. 어느 경우에서든 정공과 전자와의 재결합 효율을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다. 층(3, 4, 5)의 이웃한 층 사이에는, 목적에 따라 추가의 층이 마련되어 있어도 된다. 예를 들면 정공 수송층(41)과 양극(3) 사이에는 정공 주입층을, 또는 전자 수송층(43)과 음극(5) 사이에는 전자 주입층을 마련할 수 있다. 이렇게 유기 EL 디바이스(1)에 정공 주입층을 마련할 경우에는, 이 정공 주입층을, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법에 의해 보존된 정공 수송 재료를 사용하여 형성해도 된다. 한편, 유기 EL 디바이스(1)에 전자 주입층을 마련할 경우에는, 이 전자 주입층에는 상술한 바와 같은 전자 수송 재료 외에, 예를 들면 LiF 등과 같은 알칼리할라이드도 사용할 수 있다.

보호층(6)은 유기 EL 디바이스(1)를 구성하는 층(3, 4, 5)을 덮도록 마련되어 있다. 이 보호층(6)은 유기 EL 디바이스(1)를 구성하는 층(3, 4, 5)을 기밀하게 밀봉하여, 산소 및 수분을 차단하는 기능을 갖는다. 보호층(6)을 마련함으로써, 유기 EL 디바이스(1)의 신뢰성의 향상 및 변질·열화의 방지 등의 효과를 얻을 수 있다. 보호층(6)의 구성 재료로서는 예를 들면 Al, Au, Cr, Nb, Ta, Ti 및 이들을 함유하는 합금, 산화실리콘, 각종 수지 재료 등을 들 수 있다. 또, 보호층(6)의 구성 재료로서 도전성을 갖는 재료를 사용하는 경우에는 회로 단락을 방지하기 위하여, 보호층(6)과 각 층(3, 4, 5) 사이에 필요에 따라 절연막을 마련하는 것이 바람직하다.

이 유기 EL 디바이스(1)는 예를 들면 디스플레이용으로서 사용할 수 있지만, 그 밖에도 광원 등의 각종 광학 용도로 사용할 수 있다. 유기 EL 디바이스(1)를 디스플레이에 적용할 경우, 그 구동 시스템으로서 특별하게 한정되지 않고, 액티브 매트릭스 시스템, 패시브 매트릭스 시스템의 어느 것이라도 된다.

상술한 유기 EL 디바이스(1)는 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

<1> 우선, 기판(2)을 준비하고, 이 기판(2) 위에 양극(3)을 형성한다. 양극(3)은 예를 들면 플라즈마 CVD, 열 CVD, 레이저 CVD와 같은 화학증착법(CVD), 진공 증착, 스퍼터링, 이온 도금 등의 건식 도금법, 전해 도금, 침지 도금, 무전해 도금 등의 습식 도금법, 스퍼터링, 졸·겔법, MOD법, 금속박의 접합 등에 의하여 형성할 수 있다.

<2> 다음에 양극(3) 위에 정공 수송층(41)을 형성한다.

정공 수송층(41)은 상술한 바와 같은 정공 수송 재료의 용액 또는 분산액을 양극(3) 위에, 예를 들면 도포하여 형성할 수 있다. 정공 수송 재료의 도포에는 스핀 코팅법, 캐스팅법, 마이크로 그라비아 코팅법, 그라비아 코팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 와이어 바 코팅법, 딥(dip) 코팅법, 스프레이 코팅법, 스크린 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 등의 각종 도포법을 사용할 수 있다. 이러한 도포법에 의하면, 정공 수송층(41)을 비교적 용이하게 형성할 수 있다.

얻어진 도포막에는 필요에 따라, 예를 들면 대기 중, 불활성 분위기 중, 감압(또는 진공) 하 등에 있어서 열처리를 실시해도 좋다. 이에 따라 예를 들면 도포막의 건조(탈용매 또는 탈분산매), 또는 정공 수송 재료의 중합 등을 할 수 있다. 도포막은 열처리하지 않고 건조해도 좋다.

또, 저분자 정공 수송 재료를 사용할 경우, 정공 수송층 재료 중에는 필요에 따라, 바인더(고분자 바인더)를 첨가하도록 해도 좋다.

바인더로서는, 전하 수송을 극도로 저해하지 않고, 또한, 가시 광선의 흡수율이 낮은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리실록산 등을 예로 들 수 있으며, 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또는 상술한 고분자 정공 수송 재료를 바인더로서 사용해도 좋다.

<3> 다음에, 정공 수송층(41) 위에 발광층(42)을 형성한다. 발광층(42)은 정공 수송층(41)과 같은 방법으로 형성할 수 있다. 즉, 발광층(42)은 상술한 바와 같은 발광 재료를 사용하여, 정공 수송층(41)에서 설명한 것 같은 방법에 의해 형성할 수 있다.

<4> 다음에, 발광층(42) 위에 전자 수송층(43)을 형성한다. 전자 수송층(43)은 정공 수송층(41)과 같은 방법으로 형성할 수 있다. 즉, 전자 수송층(43)은 상술한 바와 같은 전자 수송 재료를 사용하여, 정공 수송층(41)에서 설명한 것 같은 방법에 의해 형성할 수 있다.

<5> 다음에, 전자 수송층(43) 위에 음극(5)을 형성한다. 음극(5)은 예를 들면 진공 증착법, 스퍼터링법, 금속박의 접합 등에 의하여 형성할 수 있다.

<6> 다음에, 양극(3), 유기 EL층(4) 및 음극(5)을 덮도록, 보호층(6)을 형성한다. 보호층(6)은 예를 들면 상술한 바와 같은 재료로 구성되는 상자형의 보호 커버를, 각종 경화성 수지(접착제)로 접합하는 것 등에 의해 형성(마련)할 수 있다. 경화성 수지로는 열경화성 수지, 광경화성 수지, 반응성 경화 수지, 혐기성 경화 수지의 어느 것이나 사용 가능하다. 이상과 같은 공정을 거쳐, 유기 EL 디바이스(1)가 제조된다.

이상, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법 및 본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 디바이스에 관하여 설명했지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법은, 상술한 바와 같은, 유기 일렉트로루미네선스 디바이스의 각 층을 형성하는 강산성을 나타내는 유기 고분자 재료의 보존에 적용할 수 있는 이외에, 유기 일렉트로루미네선스 디바이스 이외의 다른 전자 디바이스를 형성하는 강산성을 나타내는 유기 고분자 재료의 보존에 적용할 수 있다. 또, 본 발명의 유기 고분자 재료의 보존 방법은 전자 디바이스를 구성하는 유기 고분자 재료에의 적용에 한정되지 않고, 기타, 각종 용도의 강산성을 나타내는 유기 고분자 재료의 보존에 적용할 수도 있다.

실시예

다음에 본 발명의 실제 실시예에 관하여 설명한다.

(실시예 1)

PEDT/PSS(정공 수송 재료, 바이에르사(Bayer Corp.)제, 상품명 "바이트론 P(Baytron P)")을, 그 농도가 2 wt%로 되도록 순수에 분산하여 분산액을 준비했다. 다음에 이 분산액을, 분획 분자량 3,000의 투석막에 통과시켜, 에틸렌글리콜을 제거했다. 이 분산액의 pH(25℃)는 1.2이었다.

다음에 NH₄Cl(pH 조정제)을 그 농도가 30 wt%로 되도록 순수에 용해하여 NH₄Cl 수용액을 준비했다. 그 NH₄Cl 수용액을 상기 분산액에 적하하여, 분산액의 pH(25℃)를 3.0으로 조정했다. pH 조정 후의 분산액을 밀폐 용기에 넣어(즉, 외기 차단 상태), 25℃의 암소(즉, 차광 상태)에서, 각각 1개월간, 3개월간, 5개월간 보존했다. 그리고 1개월간, 3개월간, 5개월간 보존 후의 각 분산액을 사용하여, 다음과 같이 하여 유기 EL 디바이스를 제작했다.

우선, ITO(Indium Tin Oxide)로 이루어지는 양극이 그 위에 형성된 투명 유리 기판을 제작했다. 보존된 상기 분산액(즉, 상기 PEDT/PSS 분산액)을, 상기 유리 기판 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 가열 건조함으로써, 평균 두께 50 nm의 정공 수송층을 형성했다. 다음에, 폴리[9,9'-디헥실-2,7-(2-시아노비닐렌)플루오레닐렌](발광 재료, 중량 평균 분자량 120,000)을, 그 농도가 2 wt%로 되도록 톨루엔에 용해하여 발광 재료 용액을 제조했다. 이 발광 재료 용액을, 정공 수송층 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 가열 건조함으로써 평균 두께 50 nm의 발광층을 형성했다.

다음에 이 발광층 위에, 3,4,5-트리페닐-1,2,4-트리아졸(전자 수송 재료)을 진공 증착하여, 평균 두께 20 nm의 전자 수송층을 형성했다. 다음에, 이 전자 수송층 위에, 진공 증착법에 의해, 평균 두께 300 nm로 되도록 AlLi 음극(음극)을 형성했다. 다음에, 형성한 층들을 덮도록 폴리카보네이트제의 보호 커버를 씌우고, 자외선 경화제 수지로 고정하여 상기 층들을 고정, 밀봉하였다. 이와 같이 하여, 도 1에 나타내는 바와 같은 유기 EL 디바이스를 제작했다. 또, 유기 EL 디바이스의 제작에 앞서, 후술하는 것 같은 방법에 의해, 1개월, 3개월, 5개월 보존된 분산액의 각각에 생성한 에틸렌글리콜량을 측정했다.

(실시예 2)

상기 실시예 1과 같은 방법으로 얻어진, 에틸렌글리콜을 제거한 후의 분산액을, 순수(즉, 희석제)로 희석함으로써, 분산액의 pH(25°C)를 3.0으로 조정하는 이외는 상기 실시예 1과 같은 방식으로 유기 EL 디바이스를 제작했다. 유기 EL 디바이스의 제작에 앞서, 보존된 각 분산액을, 투석막(밀리포어사(Millipore Corp.)제, "펠리콘 바이오맥스(Pellicon Biomax)")을 사용하여 농축하여, 분산액 중의 PEDT/PSS의 함유량이 2 wt%로 되도록 하였다.

(실시예 3)

상기 실시예 1과 같은 방법으로 얻어진, 에틸렌글리콜을 제거한 후의 분산액에, Pt 전극(즉, H⁺ 이온 제거 수단)을 침지시켜, 분산액 중에 유리한 H⁺ 이온을 H₂로 변환함으로써, 분산액의 pH(25°C)를 3.0으로 조정하는 이외는 상기 실시예 1과 같은 방식으로 유기 EL 디바이스를 제작했다.

(실시예 4)

상기 실시예 1과 같은 방법으로 얻어진, 에틸렌글리콜을 제거한 후의 분산액에, 디메틸아민을 적하함으로써, 분산액의 pH(25°C)를 7.6으로 조정하는 이외는 상기 실시예 1과 같은 방식으로 유기 EL 디바이스를 제작했다. 유기 EL 디바이스의 제작에 앞서, 보존된 분산액을, 소정 농도의 H₂SO₄ 수용액을 사용하여, 각 분산액의 pH(25°C)가 3.0이 되도록 조정했다.

(비교예)

상기 실시예 1과 같은 방법으로 얻어진, 에틸렌글리콜을 제거한 후의 분산액에 대한 pH 조정을 생략한 이외는 상기 실시예 1과 같은 방식으로 유기 EL 디바이스를 제작했다.

<평가>

1. 에틸렌글리콜의 생성량의 측정

1개월, 3개월, 5개월간 보존된 분산액에 대하여, 각각, H¹-NMR에 의해, 에틸렌글리콜의 생성량을 측정했다. 얻어진 차트로부터, 3.65 ppm에서 에틸렌글리콜에 기인하는 피크의 면적을 구하고, 이 피크 면적(적분값)으로부터, 폴리스티렌술폰산 100개에 대한 에틸렌글리콜의 개수를 산출했다.

그 결과를 도 2에 나타낸다. 도 2 중의 세로축은 폴리스티렌술폰산 100개에 대한 에틸렌글리콜의 개수를 나타낸다. 도 2에 나타나 있는 바와 같이, pH 조정을 한 후 각각 1개월, 3개월, 5개월간 보존된 실시예 1 내지 4의 분산액 모두에 있어서, pH 조정을 하지 않은 비교예의 분산액에 비하여, 에틸렌글리콜의 생성량이 더 적었다. 이로부터, pH 조정을 한 후에 PEDT/PSS의 분산액을 보존함으로써, PEDT/PSS의 시간에 따른 변화(즉, 분해)가 억제됨을 알 수 있었다.

2. EL 디바이스 발광 휘도의 측정

실시예 1 내지 4 및 비교예에서 제작된 각 유기 EL 디바이스에 대하여, ITO 전극과 AlLi 전극 사이에 5V의 전압을 인가하여, 발광 휘도를 측정했다. 그 결과를 도 3에 나타낸다. 도 3 중의 세로축은, 보존 전의 분산액(즉, PEDT/PSS 분산액)을 사용하여 상기와 같은 방식으로 제작한 유기 EL 디바이스에 대하여 ITO 전극과 AlLi 전극 사이에 5V의 전압을 인가하여 발광 휘도를 측정하여 이때 얻어진 발광 휘도를 "1"로 했을 때의, 발광 휘도의 상대값을 나타낸다.

도 3에 나타나 있는 바와 같이, 1개월, 3개월, 및 5개월간 보존된 분산액을 사용하여 제작된 실시예 1 내지 4의 유기 EL 디바이스 모두, 비교예의 유기 EL 디바이스에 비하여, 더 높은 발광 휘도가 얻어졌다. 이로부터, pH 조정을 한 후 보존된 분산액을 사용하여 제작한 유기 EL 디바이스는 양호한 특성을 가짐을 알 수 있었다.

pH를 7.6으로 조정 후 1개월, 3개월, 5개월간 보존한 분산액을 사용하여 제작한 실시예 4의 유기 EL 디바이스 모두에 있어서는, 실시예 1~3의 유기 EL 디바이스에 비하여 발광 휘도가 더 낮은 경향을 나타냈다. 이것은 분산액의 pH를 극단적으로 높여 보존함으로써, PSS의 구조에 어떠한 변화가 발생하여, PSS 구조에 연유되는 도핑 효과가 저감하는 것이 한 요인이 되어, PEDT/PSS의 정공 수송 능력이 저하하는 것으로 추측된다.

상술한 실시태양 및 실시예에 대해서는, 다음 특허청구범위에 의해 규정되는 본 발명의 범주와 사상을 벗어나지 않는 범위에서, 많은 변형 및 부가가 행해질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

강산성을 나타내는 유기 고분자 재료를, 물을 주성분으로 하는 액체에 용해 또는 분산한 상태로 보존하는 유기 고분자 재료의 보존 방법으로서,

상기 유기 고분자 재료를, 그 농도가 2 wt%로 되도록 상기 액체에 용해 또는 분산시켜, 얻어진 액체의 pH(25℃)를 측정하고, 그 측정된 pH(25℃)보다 높아지도록, 상기 얻어진 액체의 pH(25℃)를 조정된 상태로 보존하는 것을 특징으로 하는 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

pH 조정 전의 상기 액체의 pH(25℃)는 2.2 이하인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

pH 조정 후의 상기 액체의 pH(25℃)는 2.5~7.5인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 액체의 pH(25℃)는 상기 액체 중에 pH 조정제를 첨가함으로써 조정하는 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 pH 조정제는 금속 원소를 실질적으로 함유하지 않는 것인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서,

상기 pH 조정제는 NH₄Cl을 주성분으로서 함유하는 것인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 액체의 pH(25℃)는, 상기 액체를, 주로 물을 함유하는 희석제로 희석함으로써 조정하는 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 희석제는 주로 순수, 증류수 및 RO수 중의 적어도 1종을 함유하는 것인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 액체의 pH(25℃)는 수소 이온 제거 수단을 사용하여, 상기 액체 중의 수소 이온을 제거함으로써 조정되는 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서,

상기 수소 이온 제거 수단은 수소 이온을 수소 가스로 변환하여 제거하는 것인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 유기 고분자 재료의 보존시의 온도는 15~40℃인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서,

상기 유기 고분자 재료는 외기 차단 상태로 보존하는 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서,

상기 유기 고분자 재료는 차광 상태로 보존하는 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서,

상기 유기 고분자 재료는 술폰기, 카르복실기 및 페놀성 수산기 중의 적어도 1종을 함유하는 것인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서,

상기 유기 고분자 재료는 정공을 수송하는 기능을 갖는 정공 수송 재료인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서,

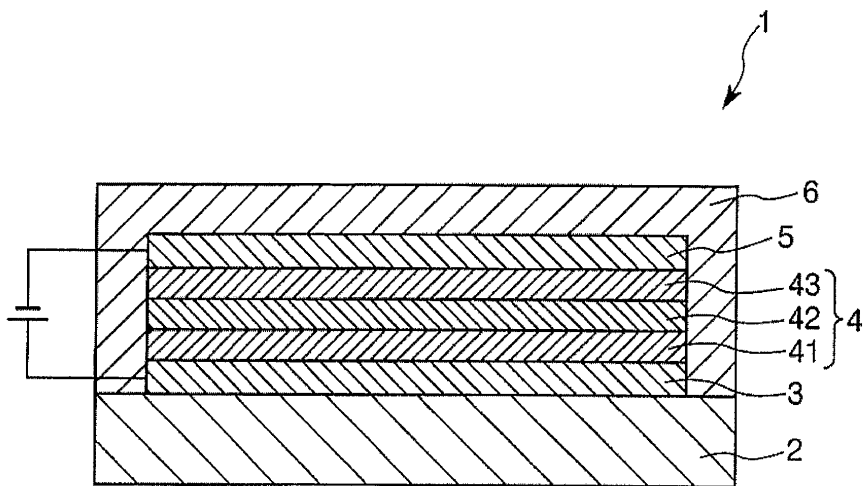
상기 정공 수송 재료는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/스티렌술폰산)인 유기 고분자 재료의 보존 방법.

청구항 17.

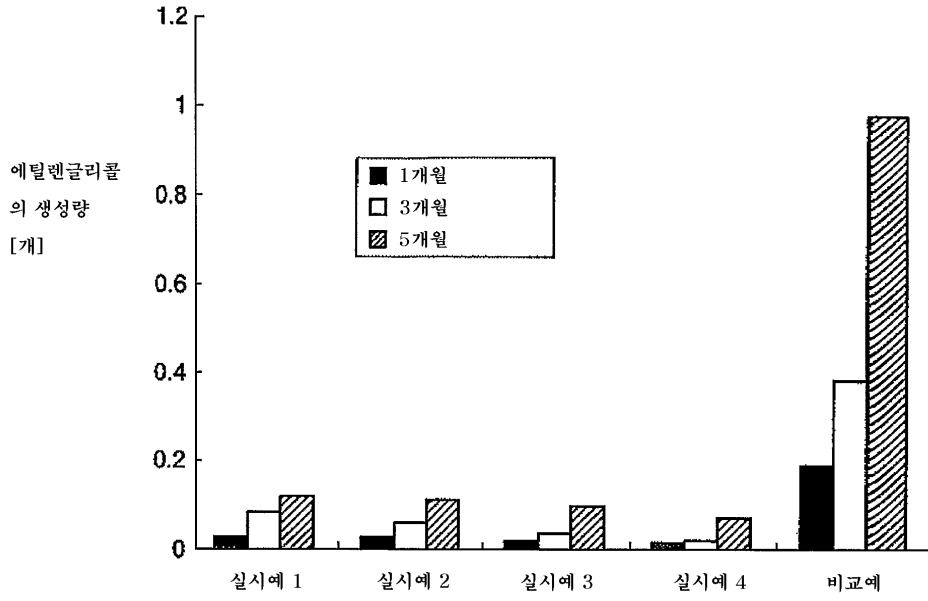
제15항에 기재된 유기 고분자 재료의 보존 방법에 의해 보존된 정공 수송 재료를 주재료로 하여 형성되는 층을 갖는 것인 유기 일렉트로루미네선스 디바이스.

도면

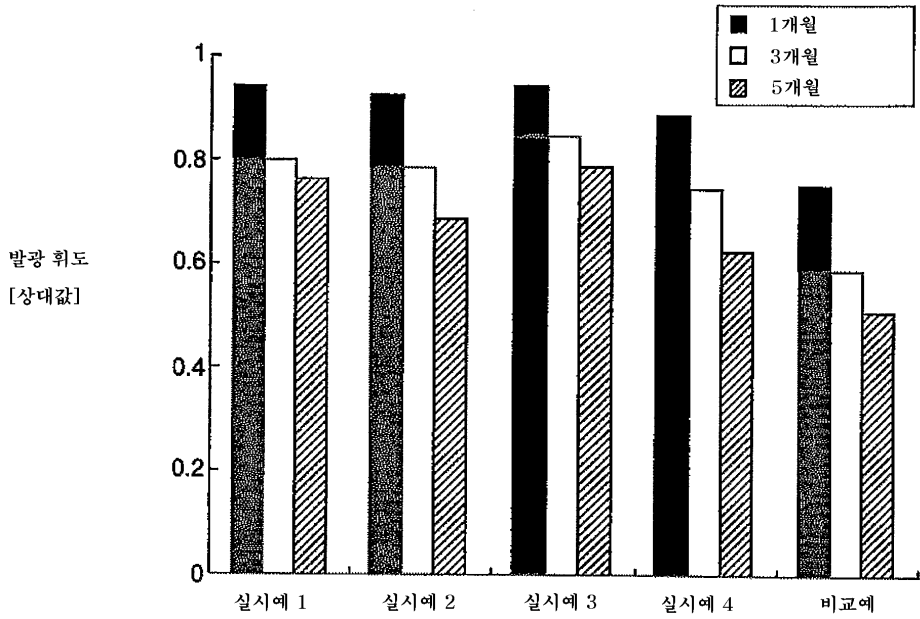
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	保存有机聚合物材料的方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020060080241A	公开(公告)日	2006-07-07
申请号	KR1020067008452	申请日	2004-09-24
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
[标]发明人	SHINOHARA TAKASHI 시노하라다카시 SHINOHARA YUJI 시노하라유지 TERAO KOICHI 데라오고이치		
发明人	시노하라다카시 시노하라유지 데라오고이치		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/05 H01L51/30 H01L51/50 C08L101/12 H01L51/00 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0037 H01L51/0062 H01L51/5048 H01L51/0039		
代理人(译)	MOON, KI桑		
优先权	2003343703 2003-10-01 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

保存在有机聚合物材料的保存方法是在有水聚合物材料的水溶液中溶解，显示出强酸性作为主要成分或分散。浓度尽可能地将有机聚合物材料分散到液体中2wt%。测量所得液体的pH (25°C)。为了使pH (25°C)比测量的pH (25°C)增强，它保持在控制液体pH (25°C)的状态。pH调节剂的液体的pH (25°C)可以是2.2或更低之后的液体的pH (25°C)，pH调节为2.5~7.5是理想的。因此，它保留了长期。即使在那种情况下，也可以防止有机聚合物材料的分子结构老化或老化。

