



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7011403

(22) 출원일자(국제) **2012년07월10일** 심사청구일자 **2017년07월04일**

(85) 번역문제출일자 2014년04월28일

(65) 공개번호 10-2014-0092826

(43) 공개일자 2014년07월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/067625

(87) 국제공개번호 **WO 2013/069338** 국제공개일자 **2013년05월16일**

(30) 우선권주장

JP-P-2011-247576 2011년11월11일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

Broad band and white phosphorescent polymer light-emitting diodes in multilayer structure(Kai-Chin Tang. SYNTHETIC METALS 학 회. 2008.03.28. 공개)

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 23 항

(45) 공고일자 2020년06월12일

(11) 등록번호 10-2122188

(24) 등록일자 2020년06월08일

(73) 특허권자

미쯔비시 케미컬 주식회사

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자

다나카 후토시

일본 가나가와켕 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이

이마다 이치로

일본 가나가와켕 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이

고로마루 히데키

일본 가나가와켕 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠 기쥬츠겡큐센타 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

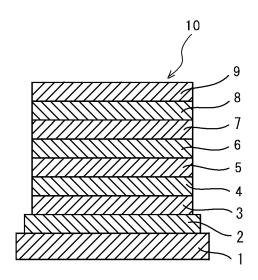
심사관: 박정근

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 디바이스

(57) 요 약

본 발명은, 전류-전압 특성이 양호한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 양극, 발광층, 및 음극의 순서로 층을 가지며, 그 발광층에 함유되는 전하 수송 재료와 발광 재료의 총 수가 5 종류 이상이다. 바람직하게는, 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 총 수가 4 종류 이상 이며, 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적어도 일방의 값이, 적어도 3 종 류 이상에서 상이하다.

대 표 도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

US20060159952 A1*

JP2004022334 A*

JP2009141339 A*

US20080054794 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극, 발광층, 및 음극의 순서로 층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 발광층에 함유되는 전하 수송 재료와 발광 재료의 총 수가 5 종류 이상이며, 또한 상기 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 총 수가 3 종류 이상이고,

상기 전하 수송 재료의 분자량은 10000 이하인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적어도 일방의 값이 상이한 전하 수송 재료가 3 종류 이상 함유되는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료를 2 종 골라냈을 때의, 상기 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.30 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 1 개 이상 존재하는, 유 기 전계 발광 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료를 2 종 골라냈을 때의, 상기 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.30 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 2 개 이상 존재하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료를 2 종 골라냈을 때의, 상기 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.20 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 2 개 이상 존재하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료 및 발광 재료로부터 골라낸 2 종의 재료의, 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.20 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 3 개 이상 존재하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

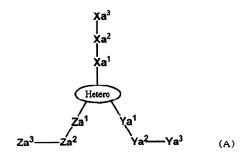
제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 총 수가 4 종류 이상인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 전하 수송 재료가 일반식 (A) 로 나타내는 전자 수송 재료를 함유하는, 유기 전계 발광소자.



(상기 일반식 (A) 에 있어서, Hetero 구조는 하기 구조식 (A-1), (A-2) 및 (A-3) 중 어느 것을 나타내고, Xa^1 , Xa^2 , Ya^1 , Ya^2 , Za^1 및 Za^2 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $6\sim 30$ 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $3\sim 30$ 의 방향족 복소 고리기를 나타내고, Xa^3 , Ya^3 및 Za^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $6\sim 30$ 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $3\sim 30$ 의 방향족 본화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $3\sim 30$ 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 또는 상기 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기는, 탄소수 $1\sim 20$ 의 포화 탄화수소기, 탄소수 $6\sim 25$ 의 방향족 탄화수소기, 탄소수 $3\sim 20$ 의 방향족 복소 고리기, 탄소수 $12\sim 60$ 의 디아릴아미노기, 탄소수 $1\sim 20$ 의 알킬옥시기, 탄소수 $1\sim 20$ 의 알킬옥시기, 탄소수 $1\sim 20$ 의 알킬티오기, 탄소수 $1\sim 20$ 의 알킬티오기, 신아노기,

$$(A-1)$$

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 일반식 (A) 로 나타내는 전자 수송 재료에 있어서, Xa^1 , Xa^2 , Ya^1 , Ya^2 , Za^1 및 Za^2 중 적어도 1 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 일반식 (A) 로 나타내는 전자 수송 재료에 있어서, Xa^1 , Xa^2 중 어느 일방, Ya^1 , Ya^2 중 어느 일방, 또는 Za^1 , Za^2 중 어느 일방 중, 적어도 2 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기인, 유기 전계 발광소자.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 전하 수송 재료가 일반식 (E) 로 나타내는 정공 수송 재료를 함유하는, 유기 전계 발광소자.

$$Xe^3$$
 Xe^2
 Xe^2
 Xe^2
 Xe^3
 Ye^3
 Ye^3

(상기 일반식 (E) 에 있어서, Xe¹, Xe², Ye¹, Ye², Ze¹ 및 Ze²는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타내고, Xe³, Ye³ 및 Ze³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 상기 방향족 탄화수소기 또는 상기 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 25 의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3 ~ 20 의 방향족 복소 고리기, 탄소수 12 ~ 60 의 디아릴아미노기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬옥시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬티오기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴티오기, 시아노기.)

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 일반식 (E) 로 나타내는 정공 수송 재료에 있어서, Xe^1 , Xe^2 , Ye^1 , Ye^2 , Ze^1 및 Ze^2 중 적어도 1 개가 1.2-페닐렌기 또는 1.3-페닐렌기인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 일반식 (E) 로 나타내는 정공 수송 재료에 있어서, Xe^1 , Xe^2 중 어느 일방, Ye^1 , Ye^2 중 어느 일방, 또는 Ze^1 , Ze^2 중 어느 일방 중, 적어도 2 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기인, 유기 전계 발광소자.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 발광층이 형광 발광 재료와 일반식 (B) 로 나타내는 전하 수송 재료를 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

$$Xb^3$$
 Xb^4
 Xb^3
 Xb^4
 Yb^4
 Yb^4
 Yb^4
 Yb^3
 Yb^4
 Yb^4
 Yb^4
 Yb^4
 Yb^4
 Yb^4

(상기 일반식 (B) 에 있어서, Xb^1 , Xb^2 , Yb^1 및 Yb^2 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $3\sim 30$ 의 방향족 복소 고리기를 나타

내고, Xb^3 , Xb^4 , Yb^3 및 Yb^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $6\sim 30$ 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $3\sim 30$ 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

청구항 15

제 1 항에 있어서.

상기 발광층이 형광 발광 재료와 일반식 (C) 로 나타내는 전하 수송 재료를 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

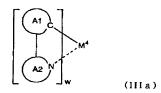
$$Xc^3$$
 Xc^1
 Xc^2
 Xc^4
 Yc^3
 Yc^1
 Yc^2
 Yc^4
 Yc^2
 Yc^4
 Yc^2

(상기 일반식 (C) 에 있어서, Xc^1 , Xc^2 , Yc^1 및 Yc^2 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타내고, Xc^3 , Xc^4 , Yc^3 및 Yc^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

청구항 16

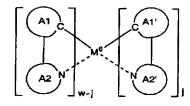
제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 발광 재료로서 하기 식 (IIIa), (IIIb), (IIIc) 로 나타내는 화합물인 인광 발광 재료를 함유하는, 유기 전계 발광 소자.



(식 (IIIa) 중, M^4 는, 이리듐을 나타내고, w는, 상기 이리듐의 가수를 나타내고, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리기를 나타내고, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 그 방향족 탄화수소 고리로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 \sim 5 축합 고리로 이루어지는 기이다. 그 함질소 방향족 복소 고리기로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 \sim 4 축합 고리로 이루어지는 기이다.)

(식 (IIIb) 중, M° 는, 이리듐을 나타내고, w 는, 상기 이리듐의 가수를 나타내고, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)



(IIIc)

(식 (IIIc) 중, M^6 은, 이리듐을 나타내고, W 는, 상기 이리듐의 가수를 나타내고, Y 는, Y 등 나타내고, 고리 A1 및 고리 A1'는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 및 고리 A2'는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 고리 A1 및 고리 A1'의 방향 고리기는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리로 이루어지는 방향족 탄화수소 고리기, 또는 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리로 이루어지는 함질소 방향족 복소 고리기. 고리 A2 및 고리 A2'의 함질소 방향족 복소 고리기는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리로 이루어지는 함질소 방향족 복소 고리기는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리로 이루어지는 함질소 방향족 복소 고리기는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 4 축합 고리로 이루어지는 함질소 방향족 복소 고리기는)

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 발광층에 함유되는 발광 재료로서 하기 식 (X) 로 나타내는 청색 형광을 부여하는 재료인 아릴아민 유도체를 함유하는, 유기 전계 발광 소자.

$$Ar^{\frac{21}{4}} \left(-N \right)^{Ar^{\frac{22}{2}}} p \qquad (X)$$

(식 중, Ar^{21} 은, 핵 탄소수 $10\sim 40$ 의 치환 혹은 무치환의 축합 방향 고리기를 나타내고, Ar^{22} 및 Ar^{23} 은, 각각 독립적으로 탄소수 $6\sim 40$ 의 치환 혹은 무치환의 1 가의 방향족 탄화수소 고리기를 나타내고, p 는 $1\sim 4$ 의 정수를 나타낸다. 상기 방향 고리기는, 방향족 탄화수소 고리기여도 되고, 방향족 복소 고리기여도 된다.)

청구항 18

서로 상이한 색으로 발광하는 유기 전계 발광 소자를 2 개 이상 갖는 유기 전계 발광 디바이스로서, 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 1 개 이상 갖는, 유기 전계 발광 디바이스.

청구항 19

서로 상이한 색으로 발광하는 유기 전계 발광 소자를 2 개 이상 갖는 유기 전계 발광 디바이스로서, 상기 2 개이상의 유기 전계 발광 소자가 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자만으로 구성되는, 유기 전계 발광 디바이스.

청구항 20

제 18 항에 기재된 유기 전계 발광 디바이스를 사용한, 유기 EL 표시 장치.

청구항 21

제 18 항에 기재된 유기 전계 발광 디바이스를 사용한, 유기 EL 조명.

청구항 22

제 19 항에 기재된 유기 전계 발광 디바이스를 사용한, 유기 EL 표시 장치.

청구항 23

제 19 항에 기재된 유기 전계 발광 디바이스를 사용한, 유기 EL 조명.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 전계 발광 소자와, 이 유기 전계 발광 소자를 갖는 유기 전계 발광 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 유기 전계 발광 소자는, 간단한 소자 구성으로 여러 가지 색으로 발광할 수 있는 점에서, 최근, 디스플레이나 조명 등의 발광 장치를 제조하기 위한 기술로서 활발히 개발이 이루어지고 있다.
- [0003] 유기 전계 발광 소자는, 양극 및 음극으로부터 정공 및 전자를 주입하고, 발광층에 각 전하를 도달시켜, 이 발광층에서 전하 재결합시킴으로써, 발광을 얻는 것이다. 이 원리로부터, 예를 들어, 발광층에 전하를 고정시킴으로써, 발광 효율을 향상시키는 것이 검토되고 있다 (특허문헌 1 참조).
- [0004] 한편, 전하를 발광층에 고정시키는 것은, 유기 전계 발광 소자의 전류-전압 특성을 악화시킨다. 하나의 층에 전하를 고정시키려면, 통상적으로, 막 내에 전하의 트랩 준위를 만들어 전하를 고정시키는 방법 등에 의해이루어진다. 이들의 방법에 의하면, 전하를 발광층에 고정시킴으로써, 발광 효율을 올리는 것이가능하지만, 동시에 전류-전압 특성을 악화시키는 것으로 이어진다. 예를 들어, 「유기 EL 기술과 재료 개발 (시엠시 출판)」에는, 발광 재료가 전하 수송 재료에 대한 전하 트랩으로서 작용하여, 고전압화로 이어지는 것이 기재되어 있다 (비특허문헌 1 참조). 또, Proc. of SPIE Vil 4800, 164-171 (2003) 에는, 전하 수송 재료인 a NPD 에 동 전하 수송 재료인 1-NaphDATA 를 첨가한 경우, 전하 트랩의 원인이 되어, 고전압화가 일어나는 것이 보고되어 있다 (비특허문헌 2 참조).
- [0005] 이와 같은 점에서, 유기 전계 발광 소자를 발광 장치로서 실용화하기 위해서는, 전류-전압 특성의 한층 더 향상이 요망된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-135295호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 유기 EL 기술과 재료 개발, 시엠시 출판, 2010 년 5 월 발행, 184 페이지

(비특허문헌 0002) Proc. of SPIE Vil 4800, 164-171 (2003)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 전류-전압 특성이 양호한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 이 과제에 대해, 본 발명자들이 예의 검토를 실시한 결과, 통상적으로, 복수의 전하 수송 재료를 발광층에 사용한 경우에, 전술한 이유에서, 고전압화가 진행된다고 생각되고 있었지만, 놀랍게도 일정수 이상의 전하 수송 재료와 그들의 전하 수송 경로의 준위를 컨트롤함으로써, 전류-전압 특성이 양호한 유기 전계 발광 소자를 얻는 것이 가능한 것을 알아냈다.
- [0010] 본 발명은 이와 같은 지견에 기초하여 달성된 것으로, 이하를 요지로 한다.
- [0011] [1] 양극, 발광층, 및 음극의 순서로 층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 그 발광층에 함유되는 전하 수송 재

료와 발광 재료의 총 수가 5 종류 이상이며, 또한 그 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 총 수가 3 종류 이상 인 유기 전계 발광 소자.

- [0012] [2] [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 총 수가 4 종류 이상인 유기 전계 발광 소자.
- [0013] [3] [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 발광층에 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중적어도 일방의 값이 상이한 전하 수송 재료가 3 종류 이상 함유되는 유기 전계 발광 소자.
- [0014] [4] [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료를 2 종 골라냈을 때의, 그 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.30 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 1 개 이상 존재하는 유기 전계 발광 소자.
- [0015] [5] [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료를 2 종 골라냈을 때의, 그 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.30 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 2 개 이상 존재하는 유기 전계 발광 소자.
- [0016] [6] [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료를 2 종 골라냈을 때의, 그 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.20 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 2 개 이상 존재하는 유기 전계 발광 소자.
- [0017] [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 그 발광층에 함유되는 임의의 전하 수송 재료 및 발광 재료로부터 골라낸 2 종의 재료의, 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.20 eV 이하인 관계를 만족시키는 조합이, 3 개 이상 존재하는 유기 전계 발광 소자.
- [0018] [8] 서로 상이한 색으로 발광하는 유기 전계 발광 소자를 2 개 이상 갖는 유기 전계 발광 디바이스로서, [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 적어도 1 개 이상 갖는 유기 전계 발광 디바이스.
- [0019] [9] 서로 상이한 색으로 발광하는 유기 전계 발광 소자를 2 개 이상 갖는 유기 전계 발광 디바이스로서, 그 2 개 이상의 유기 전계 발광 소자가 [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자만으로 구성되는 유기 전계 발광 디바이스.
- [0020] [10] [8] 또는 [9] 에 기재된 유기 전계 발광 디바이스를 사용한 유기 EL 표시 장치.
- [0021] [11] [8] 또는 [9] 에 기재된 유기 전계 발광 디바이스를 사용한 유기 EL 조명.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 전류-전압 특성이 양호한 유기 전계 발광 소자가 제공되고, 이 유기 전계 발광 소자에 의해, 발광 효율이 높은 OA 컴퓨터나 벽걸이 TV 등용의 플랫 패널 디스플레이, 표시판, 표지등 및 복사기의 광원, 액 정 디스플레이, 계기류의 백라이트 광원 등의 면 발광체로서의 특징을 살린 광원 등을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 실시형태의 일례를 나타내는 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에 본 발명의 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 디바이스의 실시양태를 상세하게 설명하지만, 이하의 설명은, 본 발명의 실시양태의 일례 (대표예) 이며, 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 한, 이들의 내용에 특정되지 않는다.
- [0025] [유기 전계 발광 소자]
- [0026] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 적어도 양극, 발광층, 및 음극을 이 순서로 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 그 발광층은 전하 수송 재료 및 발광 재료를 가지며, 그 발광층에 함유되는 전하 수송 재료 및 발광 재료의 총수는 적어도 5 종류 이상이며, 또한 전하 수송 재료가 3 종류 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 총 수는, 바람직하게는 4 종류 이상이다.
- [0028] [발광층에 있어서의 재료 수의 제어에 의한 작용 기구]

- [0029] 본 발명의 작용 기구는, 이하와 같이 추정된다. 전하 이동의 기구를 포함하는 층에 있어서는, 재료의 응집 이나 결정화 등이 일어남으로써, 막 내의 층 상태가 불균일화되어 전하의 수송이 저해되고, 전류-전압 특성의 특히, 발광층은 양 전극으로부터 전하가 집중되는 층이기 때문에, 이 영향을 악화를 일으키는 경우가 있다. 여기서, 본 발명자들은, 재료의 응집이나 결정화 등을 일으키는 것을 저해하는 수단으로서, 복 수 종의 재료를 사용하는 것이 유효한 것을 알아냈다. 즉, 복수의 재료를 사용함으로써, 막 형성한 후에 동 일한 골격의 재료간의 거리를 떼어 놓을 수 있기 때문에, 막 내에서의 응집이나 결정화 등을 저해하고, 균일한 아모르퍼스막을 유지하여, 전하 이동적으로 결손이 적은 양호한 전하 수송막을 형성하는 것이 가능해진다. 예를 들어, 분자를 의사적으로 구(球)로 간주한 경우, 효율적으로 구가 접촉하고, 공간 내에 충전되는 방식은, 의사적으로는 단위 격자로 간주할 수 있다. 가장 접촉이 많은 충전 방법 (면심 입방, 육방 최밀 충전) 은, 6 종류 이상의 재료에 의해, 동종의 재료의 접촉을 방지하는 것이 가능하다. 실제로는 분자 사이즈의 차에 서, 6 종류 이하의 수로, 동종의 재료의 접촉을 방지하는 것이 가능하고, 5 종류 이상의 재료, 바람직하게는 6 종류 이상의 재료를 가짐으로써, 동일 재료에서 유래하는 응집이나 결정화를 방지하는 효과가 높아지고, 균일한 막을 얻는 것이 가능해져, 양호한 전류-전압 특성을 얻을 수 있다.
- [0030] 또, 전하 수송 재료는, 후술하는 바와 같이, 통상적으로, 방향족성을 갖는 화합물 또는 방향족성을 갖는 기를 갖는 화합물로 주로 구성되어 있다. 그 때문에, 비교적 상이한 화합물끼리 혼합되기 쉽고, 동일 재료와의 접촉을 방지하여, 응집 등을 방지하기 쉽다. 따라서, 발광 재료를 제외한 3 종류 이상, 바람직하게는 4 종류 이상, 더욱 바람직하게는 5 종류 이상의 전하 수송 재료를 발광층에 함유시킴으로써, 효율적으로 막 내에서 의 응집이나 결정화 등을 방지하고, 이들에서 기인하는 전하 트랩 등을 경감하는 것이 가능하여, 양호한 전류-전압 특성을 얻을 수 있다.
- [0031] 이와 같은 점에서, 본 발명에 있어서는, 발광층 중의 발광 재료는 1 종류여도 되지만, 전하 수송 재료에 대해서는 3 종류 이상, 바람직하게는 4 종류 이상, 더욱 바람직하게는 5 종류 이상 사용하고, 발광 재료와 전하 수송 재료의 합계로 5 종류 이상으로 하는 것이 좋다. 발광층 중의 발광 재료 및 전하 수송 재료의 종류는, 재료의 관리, 발광층 형성용 조성물의 조제 등에 있어서 수고가 들지 않고, 또, 후술하는 전하 수송 경로가 적당히 세분화되어 구동 전압을 저감시키기 쉬운 점에서, 발광층 중의 전하 수송 재료 및 발광 재료는 합계로 20 종류이하인 것이 바람직하고, 특히 15 종류 이하인 것이 바람직하다. 실용적으로는, 발광층 중의 발광 재료를 1 종류 또는 2 종류로 하고, 전하 수송 재료를 4 ~ 12 종류, 특히 5 ~ 10 종류 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] [발광층에 있어서의 재료의 이온화 포텐셜과 전자 친화력의 제어에 의한 작용 기구]
- [0033] 본 발명에서는, 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적어도 일방이 상이한 재료를 동일한 층 내에 복수 존재시키는 것에 의해, 복수의 전하를 수송하는 경로를 형성함으로써, 전하의 정체를 방지하여, 양호한 전류-전압 특성을 얻을 수 있다고 생각된다. 복수의 전하 수송 경로를 형성하기 위해서는, 막 내에 균일하게 전하 수송 재료가 분산되어 있는 것이 바람직하고, 또한 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적어도 일방이 상이한 재료를, 3종류 이상, 바람직하게는 4종류 이상, 더욱 바람직하게는 5종류 이상 갖는 것이 바람직하다. 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적어도 일방이 상이한 재료가 3종류 이상인 경우, 일방이 전하 트랩으로서 기능하여, 전류-전압 특성을 악화시키게 될 위험성이 저감되기 때문이다.
- [0034] 또, 발광층 중의 전하 수송 재료의 함유량은, 발광 재료보다 많은 것이 바람직하다. 발광 재료로의 전하 수송 경로가 물리적으로도 많아지기 때문이다.
- [0035] 또, 전하가 효율적으로 각 경로를 이용하기 위해서는, 각 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중적어도 일방이 상이한 값인데다가, 서로의 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 작은 것이 바람직하다. 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 작으면, 전하가 각 경로간을 이동하기 쉬워져, 효율적으로 각 경로를 이용할 수 있게 되고, 정체의 완화 효과가 강해지기 때문이다.
- [0036] 더욱 바람직하게는, 발광층 내의 발광 재료와 전하 수송 재료에 대해서도, 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 상기의 관계에 있는 것이 바람직하다. 이것은, 전하 수송 재료로부터 발광 재료로의 전하의 수수(授受)가 순조롭게 이루어지기 때문이다.
- [0037] 이 때문에, 본 발명에 있어서는, 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 3 종류 이상에 있어서, 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적어도 일방의 값이 상이한 것이 바람직하고, 이온화 포텐셜 및 전자 친화력의 값이 상이한 것이 보다 바람직하다. 또, 발광층 내의 모든 전하 수송 재료에 있어서, 이온화 포텐셜 및 전자 친화력 중 적

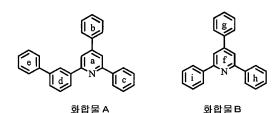
어도 일방의 값이 상이한 것이 더욱 바람직하고, 이온화 포텐셜 및 전자 친화력의 값이 상이한 것이 가장 바람 직하다.

- [0038] 한편, 각 재료의 이온화 포텐셜의 차 또는 전자 친화력의 차는 작은 것이 바람직하고, 발광층에 함유되는 전하수송 재료 중, 임의로 골라낸 2 종의 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일 방이 0.50 eV 이하, 바람직하게는 0.30 eV 이하, 보다 바람직하게는 0.20 eV 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 eV 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.10 eV 이하의 관계를 만족시키는 조합이 1 개 이상 존재하는 것이 바람직하다. 형성된 전하 수송 경로간의 이동이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 또한, 이 차의 하한은 0.01 eV 이상이다. 또, 상기 관계를 만족시키는 조합의 수는, 바람직하게는 2 개 이상, 보다 바람직하게는 3 개 이상, 더욱 바람직하게는 4 개 이상 존재하는 것이 바람직하지만, 조합의 총 수는 재료의 총 수에 의존한다.
- [0039] 또, 발광층에 함유되는 발광 재료 및 전하 수송 재료 중, 임의로 골라낸 2 종의 재료의 이온화 포텐셜의 차 및 전자 친화력의 차 중 적어도 일방이 0.50 eV 이하, 바람직하게는 0.30 eV 이하, 보다 바람직하게는 0.20 eV 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 eV 이하, 보다 한층 바람직하게는 0.10 eV 이하의 관계를 만족시키는 조합이 1 개이상 존재하는 것이, 저전압화의 관점에서는 바람직하다. 또한, 이 차의 하한은 0.01 eV 이상이다. 또, 상기 관계를 만족시키는 조합의 수는, 바람직하게는 2 개 이상, 보다 바람직하게는 3 개 이상 존재하는 것이 바람직하지만, 조합의 총 수는 재료의 총 수에 의존한다.
- [0040] 또, 본 발명의 발광층에는, 정공 수송 재료와 전자 수송 재료의 양방을 함유하는 것이 바람직하고, 또한 각각의 재료가 2 종류 이상 함유되는 것이 보다 바람직하다. 정공과 전자의 어느 것에 있어서도, 상기 서술한 전하수송 경로가 복수 형성되기 쉬워지기 때문이다. 더욱 바람직하게는 각각 3 종류 이상이다.
- [0041] 또, 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜의 값의 차 및 전자 친화력의 값의 차 중 적어도 일방이 0.30 eV 이하인 조합이 연속되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 발광층 내의 전하 수송 재료를, 이온화 포텐셜 의 값 또는 전자 친화력의 값이 낮은 쪽으로부터 h1, h2, h3, h4,………로 한 경우, h1 과 h2 의 이온화 포텐셜 의 값의 차 또는 전자 친화력의 값의 차 (바람직하게는 이온화 포텐셜의 값의 차 및 전자 친화력의 값의 차) 가 0.30 eV 이하, 바람직하게는 0.20 eV 이하, 보다 바람직하게는 0.15 eV 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 eV 이하 이며, h_2 와 h_3 의 이온화 포텐셜의 값의 차 또는 전자 친화력의 값의 차 (바람직하게는 이온화 포텐셜의 값의 차 및 전자 친화력의 값의 차) 가 0.30 eV 이하, 바람직하게는 0.20 eV 이하, 보다 바람직하게는 0.15 eV 이하, 더 욱 바람직하게는 $0.10~{
 m eV}$ 이하이며, ${
 m h_3}$ 과 ${
 m h_4}$ 의 이온화 포텐셜의 값의 차 또는 전자 친화력의 값의 차 (바람직 하게는 이온화 포텐셜의 값의 차 및 전자 친화력의 값의 차) 가 0.30 eV 이하, 바람직하게는 0.20 eV 이하, 보 다 바람직하게는 0.15 eV 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 eV 이하인 것처럼, 연속된 관계를 갖는 것이 바람직하 다. 따라서, 발광층 내에 함유되는 전하 수송 재료 중, 이온화 포텐셜 또는 전자 친화력이 가장 큰 전하 수 송 재료와 이온화 포텐셜 또는 전자 친화력이 가장 작은 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜 또는 전자 친화력의 차는, 발광층 내의 전하 수송 재료의 종류 수를 N_h 로 한 경우, 0.30 × (N_h-1) eV 이하인 것이 바람직하고, 더 욱 바람직하게는 0.20 × (N_h-1) eV 이하, 보다 바람직하게는 0.15 × (N_h-1) eV 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 × (N_h-1) eV 이하이다.
- [0042] 본 발명의 발광층은, 복수의 방향 고리기가 연결되어 이루어지는 기본 골격을 가지며, 또한 분자량이 2000 이하인, 2 이상의 화합물로 이루어지는 화합물군 a 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0043] 화합물군 a 는, 기본 골격을 구성하는 방향 고리기의 수가 가장 적은 화합물 a1 과, 그 화합물 a1 의 기본 골격의 50 % 이상과 일치한 기본 골격을 갖는, 다른 화합물로 이루어진다.
- [0044] 여기서 「그 화합물 a 1 의 기본 골격의 50 % 이상과 일치한 기본 골격을 갖는」다른 화합물에 대해 설명한다.
- [0045] 「일치」란, 기본 골격을 이루는 방향 고리기의, 고리의 골격, 다른 기와의 결합 순서 및 결합 위치가 모두 일 치하고 있는 것을 말한다. 고리의 골격이란, 방향 고리기가 단고리 유래인 경우에는 고리 원자수를 의미하고, 축합 고리 유래인 경우에는 개개의 고리의 원자수와 축합 관계의 쌍방을 말한다.
- [0046] 예를 들어 하기 예 1 의 경우, 먼저 기본 골격을 구성하는 방향 고리기의 수가 보다 적은 화합물 B 가 「화합물 a 1」에 상당한다. 화합물 A 와 화합물 B 의 기본 골격을 비교하면, 화합물 B 의 기본 골격을 구성하는 방향 고리기 (고리 f ~ i) 중, 고리 f 및 고리 g ~ i 중 어느 2 개의 고리 (합계 3 개의 고리) 가, 화합물 A 의 기본 골격과 「일치」하고 있는 것이 된다. 요컨대, 화합물 B 의 기본 골격을 구성하는 4 개의 방향 고리기

중 3 개가 「일치」하고 있어, 75 % (=3/4) 가 「일치」하고 있는 것이 된다. 또한, 이와 같은 경우를 「(기본 골격의) 일치율이 75 % 이다」라고 표현하는 경우가 있다.

[0047] (예1)

[0048] [화학식 1]



[0049]

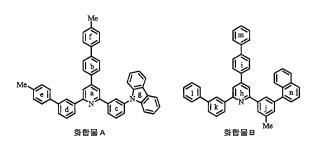
[0050]

(고리 a 와 고리 f, 고리 b 와 고리 g, 고리 c 와 고리 h 는, 고리의 골격, 다른 기와의 결합 순서 및 결합 위치가 모두 일치하고 있다. 고리 d 와 고리 i 는, 다른 기와의 결합 순서 및 결합 위치가 불일치이다. 따라서 상기 예 1 에 있어서는, 화합물 A 는, 화합물 B 의 기본 골격 중 3/4 (75 %) 가 일치한 기본 골격을 갖는 것이 된다.)

[0051]

[0052] (예2)

[0053] [화학식 2]



[0054]

[0055]

(고리 a 와 고리 h, 고리 b 와 고리 i, 고리 c 와 고리 j, 고리 d 와 고리 k, 고리 e 와 고리 l, 및 고리 f 와 고리 m 은, 고리의 골격, 다른 기와의 결합 순서 및 결합 위치가 모두 일치하고 있다. 고리 g 와 고리 n 은, 고리의 골격이 불일치이다. 따라서 상기 예 2 에 있어서는, 화합물 B 는, 화합물 A 의 기본 골격의 6/7 (86 %) 이 일치한 기본 골격을 갖는 것이 된다. 또한, 메틸기는 방향 고리기가 아니고, 기본 골격에는 포함되지 않기 때문에, 본 발명에 있어서의 「일치」를 판단하는데 있어서는 고려하지 않는다.)

[0056]

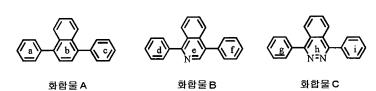
[0059]

하기 예 3 의 경우, 화합물 $A \sim C$ 는, 기본 골격을 구성하는 방향 고리기의 수가 동일 수이므로, 어느 것을 「화합물 $\alpha 1$ 」로 해도 된다. 또, 각 화합물의 기본 골격을 이루는 방향 고리기의, 고리의 골격, 다른 기와의 결합 순서 및 결합 위치가 모두 일치하고 있다. 요컨대, 가령 화합물 A 를 「화합물 $\alpha 1$ 」로 한 경우, 화합물 A 의 기본 골격을 구성하는 3 개의 방향 고리기가, 화합물 A 및 A 의 기본 골격과 모두 「일치」하고 있어, A 100 % 가 「일치」하고 있는 것이 된다.

- 12 -

[0057] (예 3)

[0058] [화학식 3]



- [0060] 마찬가지로 하기 예 4 의 경우, 화합물 A ~ C 는, 기본 골격을 구성하는 방향 고리기의 수가 동일 수이므로, 어느 것을 「화합물 a 1」로 해도 된다. 또, 각 화합물의 기본 골격을 이루는 방향 고리기 중, 화합물 A 에 있어서의 고리 b 와 화합물 B 에 있어서의 고리 f, 및 화합물 A 에 있어서의 고리 b 와 화합물 C 에 있어서의 고리 j 는, 모두 고리의 골격이 상이하다. 또 화합물 B 에 있어서의 고리 f 와 화합물 C 에 있어서의 고리 j 는, 결합 위치가 상이하다.
- [0061] 가령 화합물 A 를 「화합물 a1」로 하면, 화합물 A 의 기본 골격을 구성하는 방향 고리기 (고리 a ~ d) 중, 고리 a, c 및 d 가 화합물 B 및 C 의 기본 골격과 「일치」하고 있는 것이 된다. 요컨대, 화합물 A 의 기본 골격을 구성하는 4 개의 방향 고리기 중 3 개가 「일치」하고 있어, 75 % 가 「일치」하고 있는 것이 된다.
- [0062] (예4)
- [0063] [화학식 4]



[0064]

- [0065] (고리 a 와 고리 e 와 고리 i, 고리 c 와 고리 g 와 고리 k, 고리 d 와 고리 h 와 고리 l 은 각각 일치하고 있다. 고리 b 와 고리 f 와 고리 j 는 불일치이다.)
- [0066] 본 발명에 있어서의 화합물군 a 는, 복수의 방향 고리기가 연결되어 이루어지는 기본 골격을 가지며, 또한 분자량이 2000 이하인 2 이상의 화합물로 이루어진다. 이와 같은 화합물군을 함유하는 유기 전계 발광 소자용조성물의 경우, 그 군에 함유되는 복수의 화합물이 상기 서술한 관계를 만족시킴으로써, 조성물 중에 있어서의용질의 결정 석출이 억제되고, 보존 안정성이 높은 조성물이 얻어진다. 또, 이와 같은 조성물을 사용함으로써, 구동 전압이 낮고, 발광 효율이 높은 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.
- [0067] 화합물군 a 에 함유되는 화합물은, 상기 조건을 만족시키면 되고, 특별히 제한은 없지만, 후술하는 전하 수송 호스트의 구조군을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0068] [이온화 포텐셜 및 전자 친화력의 측정법]
- [0069] 본 발명에 있어서의 각 재료의 이온화 포텐셜 및 전자 친화력의 측정 방법은 이하와 같다.
- [0070] <이온화 포텐셜 (IP) 의 측정법>
- [0071] 발광 재료 및 전하 수송 재료의 이온화 포텐셜 (IP) 은, 이하의 각 장치로 측정 가능하게 되는 범위 내의 값이 면, 리켄 계기 주식회사 제조 「AC-1」, 「AC-2」, 「AC-3」, 오프텔사 제조 (스미토모 중기계 공업 주식회사 제조) 「PCR-101」그리고 스미토모 중기계 공업 주식회사 제조 「PYS-201」등의 시판되는 이온화 포텐셜 측정 장치를 사용함으로써 측정할 수 있다. 바람직하게는 진공 중에서의 측정이 가능한 「PCR-101」, 「PYS-201」등으로 측정한다. 이것은, 대기 분위기하에서 측정된 측정치는, 오차가 커지고, 또, 측정 원리상, 광원의 출력을 약하게 하기 때문에, 특히 이온화 포텐셜의 절대치가 큰 재료에 있어서, 정밀도가 낮아, 정확한 값이 얻어지지 않는 경우가 있기 때문이다.
- [0072] 이온화 포텐셜 (IP) 측정용의 샘플은, ITO 기판 상에 당해 발광 재료 또는 전하 수송 재료를 습식 또는 건식법으로 성막함으로써 제조할 수 있다. 습식 성막법으로서는, 당해 발광 재료 또는 전하 수송 재료를 자일렌이나 톨루엔 등의 유기 용제에 녹여 스핀 코트법으로 성막하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 건식 성막법으로서는 진공 증착법 등을 들 수 있다.
- [0073] <밴드 갭 (Eg) 의 측정 방법>
- [0074] 밴드 갭 (Eg) 은, 자외-가시 흡광도계를 사용한 박막 흡수 스펙트럼의 측정에 의해 얻어진다. 구체적으로는, 박막 흡수 스펙트럼의 단파장측의 상승 부분에서 흡수 스펙트럼과 베이스 라인의 접선을 그어, 그 양 접선의 교점의 파장 W (nm) 로부터 하기 식에 의해 구해진다.
- [0075] Eg = $1240 \div W$

- [0076] 즉, 예를 들어, 그 교점의 파장이 470 nm 인 경우의 Eg 는, 1240 ÷ 470 = 2.63 (eV) 이 된다.
- [0077] 이 밴드 갭을 나타내는 에너지의 측정은, 흡수 스펙트럼이 측정 가능한 장치로 측정하면 되고, 장치의 종류 등에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 히타치 제작소 제조 「F4500」등을 사용할 수 있다.
- [0078] 밴드 갭을 나타내는 에너지의 측정용 샘플은, 유리 기판 상에 당해 발광 재료 또는 전하 수송 재료를 습식 또는 건식법으로 성막함으로써 제조할 수 있다. 습식 성막법으로서는, 당해 발광 재료 또는 전하 수송 재료를 자일렌이나 톨루엔 등의 유기 용제에 녹여 스핀 코트법으로 성막하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 건식 성막법으로서는, 진공 증착법 등을 들 수 있다.
- [0079] <전자 친화력의 측정법>
- [0080] 본 발명에 있어서, 발광 재료 및 전하 수송 재료의 전자 친화력 (EA) 은, 각 재료 단독의 막의 흡수 스펙트럼으로부터 산출되는 상기의 밴드 갭 (Eg) 과, 상기의 이온화 포텐셜 (IP) 의 값으로부터 이하의 식에 의해 산출되는 값이다.
- [0081] EA = IP Eg
- [0082] [발광층]
- [0083] 본 발명의 유기 전계 발광 소자가 갖는 발광층은, 통상적으로 적어도 1 개 이상의 발광 재료 (발광의 성질을 갖는 재료) 와 3 개 이상의 전하 수송 재료를 함유하고, 전하 수송 재료와 발광 재료의 합계로 5 종류 이상의 화합물을 함유한다. 발광층 중의 전하 수송 재료 및 발광 재료의 바람직한 수는 전술한 바와 같고, 상기 서술한 이온화 포텐셜 및 전자 친화력의 바람직한 관계를 만족시키도록, 필요한 수의 발광 재료와 전하 수송 재료를 사용하여 발광층이 형성된다.
- [0084] 본 발명에 관련된 발광층은, 발광 재료를 도펀트 재료로 하고, 정공 수송 재료나 전자 수송 재료 등의 전하 수송 재료를 호스트 재료로서 함유하고 있어도 된다. 또한, 본 발명에 관련된 발광층은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위에서, 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 된다. 또한, 습식 성막법으로 발광층을 형성하는 경우에는, 어느 것이나 저분자량의 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0085] {발광 재료}
- [0086] 발광 재료로서는, 통상적으로, 유기 전계 발광 소자의 발광 재료로서 사용되고 있는 임의의 공지된 재료를 적용할 수 있으며, 특별히 제한은 없고, 원하는 발광 파장으로 발광하고, 발광 효율이 양호한 물질을 사용하면된다. 발광 재료로서는, 형광 발광 재료여도 되고, 인광 발광 재료여도 되지만, 내부 양자 효율의 관점에서, 바람직하게는 인광 발광 재료이다.
- [0087] 발광층에 인광 발광 재료를 사용하는 경우, 형광 발광 재료에 비해, 발광층에 있어서의 전하 재결합을 수반하는 기구의 발생 확률이 높다고 생각되기 때문에, 발광층 내의 재료간의 전하의 수수가 보다 중요하고, 전하 수송 경로수나 전하 트랩의 영향이 커진다고 생각된다. 따라서, 본 발명은 발광 재료에 인광 발광 재료를 사용한 경우에 특히 유효해진다.
- [0088] 또, 예를 들어, 청색은 형광 발광 재료, 녹색 및 적색은 인광 발광 재료를 사용하는 등, 형광 발광 재료와 인광 발광 재료를 조합하여 사용해도 된다.
- [0089] 또한, 습식 성막법에 의해 발광층을 형성할 때에 사용되는 발광층 형성용 조성물의 조제에 사용하는 용제에 대한 용해성을 향상시키는 목적에서, 발광 재료의 분자의 대칭성이나 강성을 저하시키거나, 혹은 알킬기 등의 친유성 치환기를 도입하거나 하는 것이 바람직하다.
- [0090] 발광 재료는, 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0091] <형광 발광 재료>
- [0092] 이하, 발광 재료 중 형광 발광 재료의 예를 들지만, 형광 발광 재료는 이하의 예시물로 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 청색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (청색 형광 색소) 로서는, 예를 들어, 나프탈렌, 크리센, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 쿠마린, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠, 아릴아민 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 안트라센, 크리센, 피렌, 아릴아민 및 그들의 유도체 등이 바람직하다.
- [0094] 녹색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (녹색 형광 색소) 로서는, 예를 들어, 퀴나크리돈, 쿠마린, Al(C₉H₆NO)₃

등의 알루미늄 착물 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

- [0095] 황색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (황색 형광 색소) 로서는, 예를 들어, 루브렌, 페리미돈 및 그들의 유도 체 등을 들 수 있다.
- [0096] 적색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (적색 형광 색소) 로서는, 예를 들어, DCM(4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란) 계 화합물, 벤조피란, 로다민, 벤조티오잔텐, 아자벤조티오잔텐 등의 잔텐 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 청색 형광을 부여하는 재료인 아릴아민 유도체로서는, 보다 구체적으로는, 하기 식 (X) 로 나타내는 화합물이, 소자의 발광 효율, 구동 수명 등의 관점에서 바람직하다.
- [0098] [화학식 5]

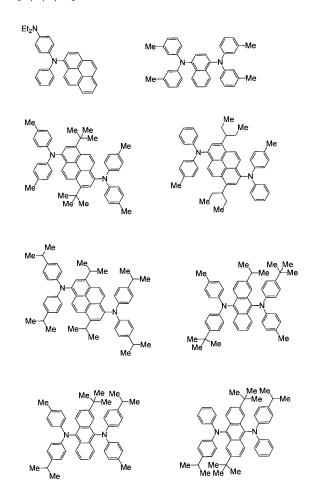
$$Ar^{\frac{21}{N}} \bigwedge_{Ar^{\frac{23}{p}}}^{Ar^{\frac{22}{N}}} p \qquad (X)$$

[0099]

- [0100] (식 중, Ar²¹ 은, 핵 탄소수 10 ~ 40 의 치환 혹은 무치환의 축합 방향 고리기를 나타내고, Ar²² 및 Ar²³ 은, 각 각 독립적으로 탄소수 6 ~ 40 의 치환 혹은 무치환의 1 가의 방향족 탄화수소 고리기를 나타내고, p 는 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)
- [0101] 또한, 본 발명에 있어서의 방향 고리기는, 방향족 탄화수소 고리기여도 되고, 방향족 복소 고리기여도 된다.
- [0102] Ar²¹ 로서는, 구체적으로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는 나프탈렌, 페난트렌, 플루오란텐, 안트라센, 피렌, 페릴 렌, 코로넨, 크리센, 피센, 디페닐안트라센, 플루오렌, 트리페닐렌, 루비센, 벤조안트라센, 페닐안트라센, 비스 안트라센, 디안트라세닐벤젠 또는 디벤조안트라센 등을 들 수 있다. 여기서, 본 발명에 있어서, 유리 원자가란, 유기 화학·생화학 명명법(상)(개정 제 2 판, 난코우당, 1992 년 발행)에 기재된 바와 같이, 다른 유리 원자가와 결합을 형성할 수 있는 것을 말한다.
- [0103] 이하에, 형광 발광 재료로서의 아릴아민 유도체의 바람직한 구체예를 나타내지만, 본 발명에 관련된 형광 발광 재료는 이들로 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서, 「Me」는 메틸기를, 「Et」는 에틸기를 나타낸다.

[0104] [화학식 6]

[0105]



[0106] [화학식 7]

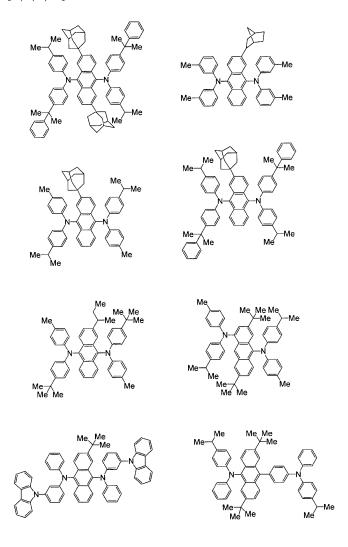
[0107]

[0108] [화학식 8]

[0109]

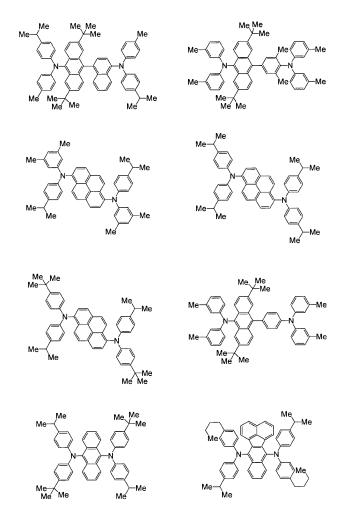
[0110] [화학식 9]

[0111]



[0112] [화학식 10]

[0113]



[0114] [화학식 11]

[0115]

- [0116] <인광 발광 재료>
- [0117] 인광 발광 재료로서는, 예를 들어, 장주기형 주기표 (이하, 특별히 언급이 없는 한 「주기표」라고 하는 경우에는, 장주기형 주기표를 가리키는 것으로 한다.) 의 제 7 ~ 11 쪽에서 선택되는 금속을 중심 금속으로서 함유하는 베르너형 착물 또는 유기 금속 착물 등을 들 수 있다.
- [0118] 주기표 제 7 ~ 11 쪽에서 선택되는 금속으로서 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 등을 들 수 있고, 그 중에서도 보다 바람직하게는 이리듐 또는 백금이다.
- [0119] 착물의 배위자로서는, (혜테로)아릴피리딘 배위자, (혜테로)아릴피라졸 배위자 등의 (혜테로)아릴기와 피리딘, 피라졸, 페난트롤린 등이 연결된 배위자가 바람직하고, 특히 페닐피리딘 배위자, 페닐피라졸 배위자가 바람직하다. 여기서, (혜테로)아릴이란, 아릴기 또는 혜테로아릴기를 나타낸다.
- [0120] 인광 발광 재료로서 구체적으로는, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테늄, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금 포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타페닐팔라듐포르피린 등을 들 수 있다.
- [0121] 특히, 인광 발광 재료의 인광성 유기 금속 착물로서는, 바람직하게는 하기 식 (III) 또는 식 (IV) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0122] ML_(q-j)L'_j (III)
- [0123] (식 (III) 중, M 은 금속을 나타내고, q 는 상기 금속의 가수를 나타낸다. 또, L 및 L' 는 2 자리 배위자를 나타낸다. j 는 0, 1 또는 2 의 수를 나타낸다.)

[0124] [화학식 12]

[0125]

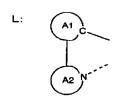
[0126] (식 (IV) 중, M^7 은 금속을 나타내고, T 는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타낸다. $R^{92} \sim R^{95}$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 단, T 가 질소 원자인 경우에는, R^{94} 및 R^{95} 는 없다.)

[0127] 이하, 먼저, 식 (III) 으로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.

[0128] 식 (III) 중, M 은 임의의 금속을 나타내고, 바람직한 것의 구체예로서는, 주기표 제 $7 \sim 11$ 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속 등을 들 수 있다.

또, 식 (III) 중, 2 자리 배위자 L 은, 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다.

[0130] [화학식 13]



[0131]

[0129]

[0132] 상기 L 의 부분 구조에 있어서, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는, 방향 고리기를 나타낸다. 본 발명에 있어서의 방향 고리기는, 방향족 탄화수소 고리기여도 되고, 방향족 복소 고리기여도 된다.

[0133] 그 방향쪽 탄화수소 고리로서는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 2 ~ 5 축합 고리로 이루어지는 기 등을 들 수 있다.

[0134] 그 방향족 탄화수소 고리기의 구체예로서는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리 등을 들 수 있다.

[0135] 그 방향족 복소 고리기로서는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 $2\sim 4$ 축합 고리로 이루어지는 기 등을 들 수 있다.

[0136] 구체예로서는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피를 고리, 티에노피를 고리, 티에노티오펜 고리, 프로피롤 고리, 프로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시노린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 페라미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리는 고리, 아줄렌 고리 등을 들 수 있다.

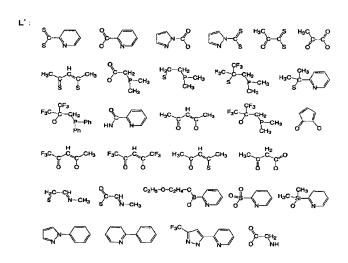
[0137] 또, 상기 L 의 부분 구조에 있어서, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는, 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0138] 그 함질소 방향족 복소 고리기로서는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리 또는 $2\sim 4$ 축합 고리로 이루어지는 기 등을 들 수 있다.

[0139] 구체예로서는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고

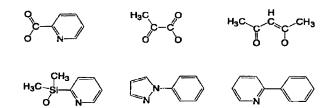
리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 프로피롤 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트리딘 고리, 벤조이미다졸 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리 등을 들 수 있다.

- [0140] 고리 A1 또는 고리 A2 가 각각 가지고 있어도 되는 치환기의 예로서는, 할로겐 원자 ; 알킬기 ; 알케닐기 ; 알콕시카르보닐기 ; 알콕시기 ; 아릴옥시기 ; 디알킬아미노기 ; 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아실기 ; 할로알킬기 ; 시아노기 ; 방향족 탄화수소 고리기 등을 들 수 있다. 또, 고리 A1 이 함질소 방향족 복소 고리기인 경우 및 고리 A2 는, 방향족 탄화수소 고리기를 치환기로서 가지고 있어도 된다.
- [0141] 또, 식 (III) 중, 2 자리 배위자 L' 는, 이하의 부분 구조를 갖는 배위자를 나타낸다. 단, 이하의 식에 있어서, 「Ph」는 페닐기를 나타낸다.
- [0142] [화학식 14]



[0143]

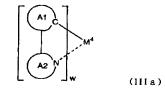
- [0144] 그 중에서도, L' 로서는, 착물의 안정성의 관점에서, 이하에 예시하는 배위자가 바람직하다.
- [0145] [화학식 15]



[0146]

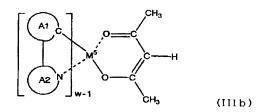
[0149]

- [0147] 식 (III) 으로 나타내는 화합물로서 더욱 바람직하게는, 하기 식 (IIIa), (IIIb), (IIIc) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0148] [화학식 16]



[0150] (식 (IIIa) 중, M⁴ 는, M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는, 상기 금속의 가수를 나타내고, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리기를 나타내고, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

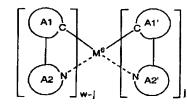
[0151] [화학식 17]



[0152]

[0153] (식 (IIIb) 중, M⁵ 는, M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는, 상기 금속의 가수를 나타내고, 고리 A1 은, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소고리기를 나타낸다.)

[0154] [화학식 18]



(IIIc)

[0155]

[0156] (식 (IIIc) 중, M⁶ 은, M 과 동일한 금속을 나타내고, w 는, 상기 금속의 가수를 나타내고, j 는, 0, 1 또는 2 를 나타내고, 고리 A1 및 고리 A1' 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타내고, 고리 A2 및 고리 A2' 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 함질소 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0157] 상기 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서, 고리 A1 및 고리 A1' 의 방향 고리기의 바람직한 예로서는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 티에닐기, 푸릴기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0158] 상기 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서, 고리 A2 및 고리 A2' 의 함질소 방향족 복소 고리기의 바람직한 예로서는, 피리딜기, 피리미딜기, 피라지닐기, 트리아지닐기, 벤조티아졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴녹살릴기, 페난트리디닐기 등을 들 수 있다.

[0159] 상기 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서의 고리 A1 및 고리 A1'의 방향 고리기, 고리 A2 및 고리 A2'의 함질소 방향족 복소 고리기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는, 할로겐 원자 ; 알킬기 ; 알케닐기 ; 알콕시카르보 닐기 ; 알콕시기 ; 아릴옥시기 ; 디알킬아미노기 ; 디아릴아미노기 ; 카르바졸릴기 ; 아실기 ; 할로알킬기 ; 시아노기 등을 들 수 있다.

[0160] 또한, 이들 치환기는 서로 연결하여 고리를 형성해도 된다. 구체예로서는, 고리 A1 이 갖는 치환기와 고리 A2 가 갖는 치환기가 결합하거나, 또는, 고리 A1' 가 갖는 치환기와 고리 A2' 가 갖는 치환기가 결합함으로써, 1 개의 축합 고리를 형성해도 된다. 이와 같은 축합 고리로서는, 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

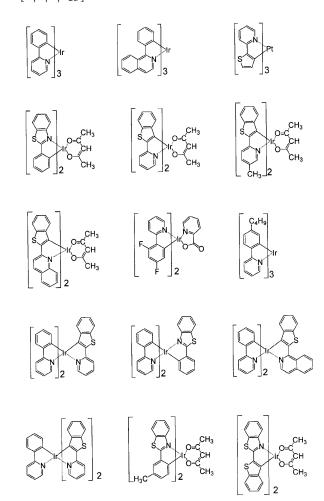
[0161] 그 중에서도, 고리 A1, 고리 A1', 고리 A2 및 고리 A2' 의 치환기로서, 보다 바람직하게는, 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소 고리기, 시아노기, 할로겐 원자, 할로알킬기, 디아릴아미노기, 카르바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0162] 또, 식 (IIIa) ~ (IIIc) 에 있어서의 M⁴ ~ M⁶ 의 바람직한 예로서는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금 등을 들 수 있다.

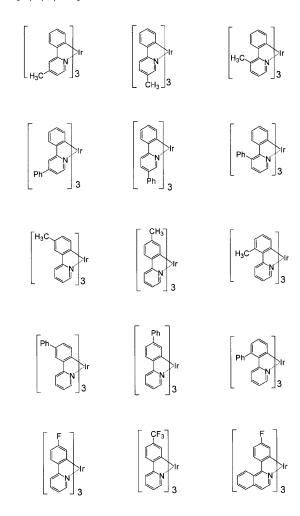
[0163] 상기 식 (III) 및 (IIIa) ~ (IIIc) 로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예를 이하에 나타내지만, 하기의 화합물로 한정되는 것은 아니다.

[0164] [화학식 19]

[0165]



[0166] [화학식 20]

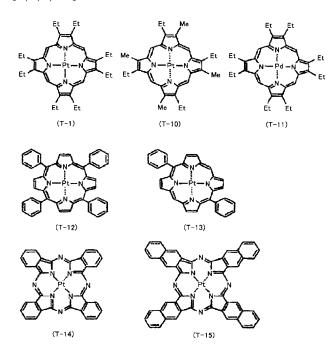


[0167]

- [0168] 상기 식 (III) 으로 나타내는 유기 금속 착물 중에서도, 특히, 배위자 L 및 L' 중 적어도 일방은, 2-아릴피리딘 계 배위자, 즉, 2-아릴피리딘, 이것에 임의의 치환기가 결합한 것, 및, 이것에 임의의 기가 축합되어 이루어지는 것을 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0169] 또, 국제 공개 제2005/019373호에 기재된 화합물도, 발광 재료로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0170] 다음으로, 식 (IV) 로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.
- [0171] 4 (IV) 중, M^7 은 금속을 나타낸다. 구체예로서는, 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서 전술한 금속 등을 들 수 있다. M^7 로서는, 그 중에서도 바람직하게는, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이 리듐, 백금 또는 금을 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 백금, 팔라듐 등의 2 가의 금속을 들 수 있다.
- [0172] 또, 식 (IV) 에 있어서, R⁹² 및 R⁹³ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 수산기, 아릴옥시기, 방향 고리기를 나타낸다.
- [0173] 또한, T 가 탄소 원자인 경우, R⁹⁴ 및 R⁹⁵ 는, 각각 독립적으로, R⁹² 및 R⁹³ 으로서 예시한 것과 동일한 치환기를 나타낸다. 또, T 가 질소 원자인 경우에는, R⁹⁴ 및 R⁹⁵ 는 없다.
- [0174] 또, $R^{92} \sim R^{95}$ 는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 지환기를 갖는 경우, 그 종류에 특별히 제한은 없고, 임의의 기를 치환기로 할 수 있다.
- [0175] 또한, $R^{92} \sim R^{95}$ 중 임의의 2 개 이상의 기가 서로 연결되어 고리를 형성해도 된다.
- [0176] 식 (IV) 로 나타내는 유기 금속 착물의 구체예 (T-1, T-10 ~ T-15) 를 이하에 나타내지만, 하기의 예시물에 한

정되는 것은 아니다. 또, 이하의 화학식에 있어서, 「Me」는 메틸기를 나타내고, 「Et」는 에틸기를 나타낸다.

[0177] [화학식 21]

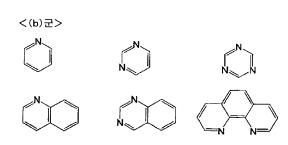


[0178] [0179]

- 이들의 발광 재료는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 되지만, 본 발명에 있어서, 발광층 내에는 5 종류 이상의 전하 수송 재료와 발광 재료가 함유된다.
- [0180] <분자량>
- [0181] 본 발명에 있어서의 발광 재료의 분자량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 본 발명에 있어서의 발광 재료의 분자량은, 바람직하게는 10000 이하, 보다 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 10000 이하, 보다 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 4000 이하, 특히 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 본 발명에 있어서의 발광 재료의 분자량은, 통상적으로 100 이상, 바람직하게는 200 이상, 보다 바람직하게는 300 이상, 더욱 바람직하게는 400 이상이다.
- [0182] 발광 재료의 분자량은, 유리 전이 온도나 융점, 분해 온도 등이 높고, 발광 재료 및 형성된 발광층의 내열성이 우수한 점, 및, 가스 발생, 재결정화 및 분자의 마이그레이션 등에서 기인하는 막질의 저하나 재료의 열분해에 수반되는 불순물 농도의 상승 등이 일어나기 어려운 점에서는 큰 것이 바람직하다. 한편, 발광 재료의 분자량은, 유기 화합물의 정제가 용이하고, 용제에 용해시키기 쉬운 점에서는 작은 것이 바람직하다.
- [0183] 본 발명에 관련된 발광층에는, 발광 재료가 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상 함유되어 있는 것이 좋다. 또, 발광 재료가 통상적으로 35 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하 함유되어 있는 것이 좋다. 또한, 2 종 이상의 발광 재료를 병용하는 경우에는, 이들 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0184] {전하 수송 재료}
- [0185] 유기 전계 발광 소자의 발광층에 있어서, 발광 재료는, 전하 수송 성능을 갖는 호스트 재료로부터 전하 또는 에너지를 받아 발광하는 것이 바람직하다. 따라서, 발광층은, 통상적으로, 예를 들어, 이 호스트 재료로서 사용되는, 전하 수송 재료를 함유한다. 전하 수송 재료에는, 정공 수송성을 갖는 화합물 (정공 수송 재료 혹은 정공 수송성 화합물이라고 칭하는 경우가 있다) 과, 전자 수송성을 갖는 화합물 (전자 수송 재료 혹은 전자수송성 화합물이라고 칭하는 경우가 있다) 이 있다. 발광층은, 정공 수송 재료와 전자 수송 재료의 양방을 함유하고 있어도 되고, 어느 일방을 함유하고 있어도 된다. 또한, 발광층이 정공 수송성을 갖는 화합물은 함유하고 있지만, 전자 수송성을 갖는 화합물을 함유하지 않은 경우에는, 발광층에 있어서, 정공 수송성을 갖는 화합물이 전자를 수송하면 된다. 마찬가지로 발광층에 있어서, 전자 수송성을 갖는 화합물을 함유하고 있지만, 정공수송성을 갖는 화합물을 함유하지 않은 경우에는, 발광층에 있어서, 전자 수송성을 갖는 화합물이 정공을 수송하면 된다.

- [0186] 여기서, 전하 수송 재료의 예로서는, 방향족 아민계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 포르피린계 화합물, 티오 펜계 화합물, 벤질페닐계 화합물, 플루오렌계 화합물, 하이드라존계 화합물, 실라잔계 화합물, 실라나민계 화합물, 포스파민계 화합물, 퀴나크리돈계 화합물, 트리페닐렌계 화합물, 카르바졸계 화합물, 피렌계 화합물, 안트라센계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 퀴놀린계 화합물, 피리딘계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 이미다졸계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0187] 이들의 전하 수송 재료는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 되지만, 본 발명에 있어서, 발광층 내에는 5 종류 이상의 전하 수송 재료와 발광 재료가 함유된다.
- [0188] 전자 수송 재료는, 전자 수송성의 유닛을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 전자 수송성의 유닛 (전자 수송 유닛) 이란, 전자에 대한 내구성이 우수하고, 전자 수송성을 갖는 구조 (유닛) 이다. 또, 발광층에 2 종 이상의 전하 수송 재료가 함유되는 경우, 이 전자 수송 유닛을 갖는 화합물이 전술한 전자 수송을 담당하는 전하수송 재료로 되기 쉽다.
- [0189] 본 발명에 있어서의 전자 수송 유닛이란, 유닛에 전자가 들어가기 쉽고, 또 들어간 전자를 안정화시키기 쉬운 유닛이다. 예를 들어 피리딘 고리 등은 질소 원자 때문에 고리가 약간 전자 부족으로, 전자를 받기 쉽고, 고리에 들어간 전자는 비국재화됨으로써, 피리딘 고리 상에서 안정화된다.
- [0190] 상기와 같은 성능을 갖는 유닛의 구조로서는, sp² 혼성 궤도로 이루어지는 헤테로 원자를 포함하는 단고리 또는 축합 고리를 들 수 있다. 여기서, 헤테로 원자는, sp² 혼성 궤도를 형성하기 쉽고, 전자에 대한 안정성이 높고, 전자 수송성이 높은 점에서 질소, 산소, 황 및 셀렌이 바람직하고, 질소가 특히 바람직하다. 전하 수송 재료가 갖는 sp² 혼성 궤도를 갖는 헤테로 원자의 수는, 전자 수송성이 높은 점에서는, 많은 것이 바람직하다.
- [0191] 이하에 전자 수송 유닛의 예를 들지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0192] 전자 수송 유닛으로서는 구체적으로는, 퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트롤린 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 피라진 고리, 트리아진 고리, 티아디아졸 고리, 벤조티아디아졸 고리, 퀴놀리놀 금속 착물, 페난트롤린 금속 착물, 헥사아자트리페닐렌 구조, 테트라시아노벤조퀴놀린 구조 등을 들 수 있다. 이 중에서도 전자에 대한 안정성이 높고, 전자 수송성이 높은 점에서, 바람직하게는, 퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 페난트롤린 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 피라진 고리, 트리아진 고리 등을 들 수 있고, 그 중에서도 전기적 안정성이 우수한 점에서 바람직하게는, 퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 1,10-페난트롤린 고리 등을 들 수 있다.
- [0193] 또한, 상기 전자 수송 유닛이 질소 원자를 함유하는 6 원자 고리의 단고리 또는 축합 고리인 경우, 질소 원자에 대해, o-위치 및 p-위치가 모두 방향족 고리로 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0194] 이 이유는 다음과 같다. 즉, 질소 원자를 함유하는 6 원자 고리의 o-위치 및 p-위치는, 활성 부위이며, 여기가 방향 고리기에 의해 치환됨으로써 전자가 비국재화된다. 이로써, 전자에 의해 안정해진다.
- [0195] 또한, 상기 전자 수송 유닛이 질소 원자를 함유하는 6 원자 고리의 축합 고리인 경우는, 질소 원자의 o-위치 및 p-위치 중, 축합 고리의 일부를 형성하고 있지 않은 부위가, 방향 고리기로 치환되어 있으면 된다.
- [0196] 전자 수송 재료로서는, 전자에 대한 안정성이 높고, 전자 수송성이 높은 점에서, 하기(b)군(전자 수송 유닛)에 예시되는 고리의 유도체를 갖는 유기 화합물이 보다 바람직하다.
- [0197] [화학식 22]

[0198]



[0199] (단, 상기 (b) 군에 포함되는 고리는 모두, 질소 원자에 대해, o-위치 및 p-위치가 모두 방향 고리기로 치환되

어 있다.)

[0200] 상기 (b) 군 중의, 질소 원자에 대해, 동일 고리 상의 2, 4, 6 위치의 탄소 원자 상의 수소 원자가 치환되어 있는 방향 고리기는, 특별히 제한은 없다. 요컨대, 방향족 탄화수소 고리기거나, 방향족 복소 고리기여도 되지만, 전기적 산화에 대해 우수한 내구성을 갖는 점에서, 방향족 탄화수소 고리기인 것이 바람직하다. 방향고리기의 탄소수는, 6 ~ 30 이 바람직하고, 또, 방향 고리기가 축합 고리로 이루어지는 기인 경우, 그 축합되어 있는 방향 고리의 수는 2 ~ 4 가 바람직하다.

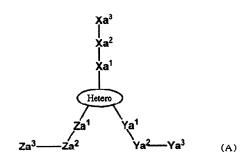
[0201] 여기서, 상기 (b) 군에 포함되는 고리 구조가 갖는 바람직한 치환기로서는, 할로겐 원자, 및, 추가로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 1 가의 방향족 탄화수소 고리기 등을 들 수 있다.

[0202] 또, 저분자량의 전자 수송 재료로서, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸 (BND), 2,5-비스(6'-(2',2"-비피리 딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 (PyPySPyPy), 바소페난트롤린 (BPhen), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP, 바소쿠프로인), 2-(4-비페닐릴)-5-(p-터셜부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (tBu-PBD), 4,4'-비스(9-카르바졸)-비페닐 (CBP) 등을 들 수 있다.

[0203] 보다 상세하게 바람직한 전자 수송 재료를 기재한다.

[0204] <일반식 (A)>

[0205] [화학식 23]



[0206]

[0207] (상기 일반식 (A) 에 있어서, Hetero 구조는 하기 구조식 (A-1), (A-2) 및 (A-3) 중 어느 것을 나타내고, Xa¹, Xa², Ya¹, Ya², Za¹ 및 Za²는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타내고, Xa³, Ya³ 및 Za³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)

[0208] [화학식 24]

[0209]

[0210] 상기 일반식 (A) 에 있어서의 Xa¹, Xa², Ya¹, Ya², Za¹ 및 Za² 는, 모두 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어 도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 그 중에서도, 화합물의 안정성의 점에서는 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도

되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기이다.

- [0211] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기를 형성하는 방향족 탄화수소 고리로서는, 6 원자 고리의 단고리, 또는 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성이나 용해성의 점에서, 바람직하게는 벤젠 고리이다.
- [0212] 상기 일반식 (A) 에 있어서의 Xa¹, Xa², Ya¹, Ya², Za¹ 및 Za² 중 적어도 1 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기 인 것이 바람직하고, 1,3-페닐렌기인 것이 보다 바람직하고, 또한, Xa¹, Xa² 중 어느 일방, Ya¹, Ya² 중 어느 일방, 또는 Za¹, Za² 중 어느 일방 중, 적어도 2 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기인 것이 특히 바람직하고, 1,3-페닐렌기인 것이 가장 바람직하다. 1,2-페닐렌기 또는, 1,3-페닐렌기로 연결됨으로써, 분자 구조의 입체성이 높아지고, 용매에 대한 용해성이 높아짐과 함께 비공액 결합이기 때문에 분자의 에너지 갭이 커져 바람직하고, 특히, 여기(勵起) 3 중항 에너지가 높아지는 점에서, 인광 발광 재료의 HOST 재료로서 바람직하다. 또한, 1,3-페닐렌기인 것이, 화합물의 안정성 및 합성의 용이함에서 보다 바람직하다.
- [0213] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 형성하는 방향족 복소 고리로서는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리, 혹은 이들의 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 피를 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피를 고리, 티에노피를 고리, 티에노티오펜 고리, 프로피를 고리, 프로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시노린 고리, 퀴녹살린 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리는 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성이나 전하 수송성이 높은 점에서는, 바람직하게는 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 디벤조타오펜 고리이며, 전자 수송성이 높은 점에서는, 바람직하게는 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리이다.
- [0214] 또 상기 일반식 (A) 에 있어서의 Xa^3 , Ya^3 및 Za^3 은, 모두 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $6\sim 30$ 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 $3\sim 30$ 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.
- [0215] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기를 형성하는 방향족 탄화수소 고리로서는, 6 원자 고리의 단고리, 또는 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다.
- [0216] 구체적으로는 일반식 (A) 에 있어서의 Xa¹ 등의 예로서 전술한 것과 동일한 고리 유래의 기를 들 수 있다. 그 중에서도 화합물의 안정성의 점에서, 바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 페난트렌 고리이다.
- [0217] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 형성하는 방향족 복소 고리로서는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리, 혹은 이들의 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 일반식 (A) 에 있어서의 Xa^1 등의 예로서 전술한 것과 동일한 고리를 들 수 있다. 그 중에서도 화합물의 안정성이나 전하 수송성이 높은 점에서, 바람직하게는 카르바졸 고리, 디벤조푸란 고리 또는 디벤조티오펜 고리 유래의 기이다.
- [0218] 상기 일반식 (A) 에 있어서의 Hetero 구조의 3 개의 치환기인, -Xa¹-Xa²-Xa³, -Ya¹-Ya²-Ya³, 및, -Za¹-Za²-Za³ 은 동일하거나 상이해도 된다. 화합물의 대상성을 떨어뜨려 용매에 대한 용해성을 높이는 점에서, 적어도 하나는 상이한 것이 바람직하다.
- [0219] 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 25 의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3 ~ 20 의 방향족 복소 고리기, 탄소수 12 ~ 60 의 디아릴아미노기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬옥시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (혜테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬티오기, 탄소수 3 ~ 20 의 (혜테로)아릴티오기, 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 중, 용해성 및 내열성의 점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기 및 탄소수 6 ~ 25 의 방향족 탄화수소기가 바람직하다. 또, 화합물의 안정성의 점에서는 치환기를 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0220] 구체적으로는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기,

iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로헥실기, 데실기 및 옥타데실기 등을 들 수 있다. 이들 중, 원료의 입수의 용이함이나 저렴함 등의 점에서, 메틸기, 에틸기 및 이소프로필기가 바람직하고, 메틸기 및 에틸기가 더욱 바람직하다.

- [0221] 탄소수 6 ~ 25 의 1 가의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등의 나프틸기 ; 9-페난틸기, 3-페난틸기 등의 페난틸기 ; 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기 등의 안트릴기 ; 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기 등의 나프타세닐기 ; 1-크리세닐기, 2-크리세닐기, 3-크리세닐기, 4-크리세닐기, 5-크리세닐기, 6-크리세닐기 등의 크리세닐기 ; 1-피레닐기 등의 피레닐기 ; 1-트리페닐레닐기 등의 트리페닐레닐기 ; 1-코로네닐기 등의 코로네닐기 ; 4-비페닐기, 3-비페닐기 등의 비페닐기 ; 플루오란텐 고리를 갖는 기 ; 플루오랜 고리를 갖는 기 ; 하세나프텐 고리를 갖는 기 및 벤즈피렌 고리 등을 갖는 치환기 등을 들 수 있다. 이들 중, 화합물의 안정성의 점에서 페닐기, 2-나프틸기 및 3-비페닐기가 바람직하고, 정제의 용이함에서 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0222] 탄소수 3 ~ 20 의 방향족 복소 고리기로서는, 2-티에닐기 등의 티에닐기 ; 2-푸릴기 등의 푸릴기 ; 2-이미다 졸릴기 등의 이미다졸릴기 ; 9-카르바졸릴기 등의 카르바졸릴기 ; 2-피리딜기 등의 피리딜기 및 1,3,5-트리아 진-2-일기 등의 트리아지닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르바졸릴기, 특히 9-카르바졸릴기가 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0223] 탄소수 12 ~ 60 의 디아릴아미노기로서는, 디페닐아미노기, N-1-나프틸-N-페닐아미노기, N-2-나프틸-N-페닐아미노기, N-9-페난트릴-N-페닐아미노기, N-(비페닐-4-일)-N-페닐아미노기, 비스(비페닐-4-일)아미노기 등을 들수 있다. 그 중에서도 디페닐아미노기, N-1-나프틸-N-페닐아미노기, N-2-나프틸-N-페닐아미노기가 바람직하고, 특히 디페닐아미노기가 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0224] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬옥시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기, 시클로헥실옥시기 및 옥타데실옥 시기 등을 들 수 있다.
- [0225] 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기로서는, 페녹시기, 1-나프틸옥시기, 9-안트라닐옥시기 등의 아릴옥시기 및 2-티에닐옥시기 등의 헤테로아릴옥시기를 갖는 치환기 등을 들 수 있다.
- [0226] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬티오기로서는, 메틸티오기, 에틸티오기, 이소프로필티오기 및 시클로헥실티오기 등을 들수 있다.
- [0227] 탄소수 3 ~ 20 의 (혜테로)아릴티오기로서는, 페닐티오기, 1-나프틸티오기, 9-안트라닐티오기 등의 아릴티오기 및 2-티에닐티오기 등의 혜테로아릴티오기 등을 들 수 있다.
- [0228] 또한, 발광층에 있어서, 전자 수송 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0229] 정공 수송 재료는, 정공 수송성의 유닛을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 정공 수송성의 유닛 (정공 수송 유닛) 이란, 정공에 대한 내구성이 우수하고, 정공 수송성을 갖는 구조 (유닛) 이다.
- [0230] 본 발명에 있어서의 정공 수송 유닛이란, 발광층의 양극측에 있는 층으로부터 정공을 꺼내기 쉬운 이온화 포텐 셜을 가지며, 또 정공에 대해 안정적인 유닛인 것을 나타낸다.
- [0231] 발광층의 양극측에 있는 층으로부터 정공을 꺼내기 쉬운 이온화 포텐셜이란, 통상적으로 6.3 eV 이하, 바람직하게는, 5.9 eV 이하, 보다 바람직하게는 5.8 eV 이하, 더욱 바람직하게는 5.7 eV 이하이며, 5.3 eV 이상, 바람직하게는 5.4 eV 이상, 보다 바람직하게는 5.5 eV 이상, 더욱 바람직하게는 5.6 eV 이상이다.
- [0232] 또, 정공에 대해 안정적인 것이란, 정공 수송 유닛이, 라디칼 상태가 되어도 분해되기 어렵다는 것이다. 이 것은, 라디칼 카티온이 비국재화됨으로써, 라디칼 상태에서도 안정화된다는 것이다.
- [0233] 상기와 같은 성능을 갖는 유닛의 구조로서는, sp³ 궤도를 갖는 헤테로 원자를 포함하는 구조, 또는, 탄소수가 4 n 계의 방향족 축합 고리 등을 들 수 있다.
- [0234] 이하에 정공 수송 유닛의 예를 들지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0235] 정공 수송 유닛으로서는, 구체적으로는 카르바졸 고리, 프탈로시아닌 고리, 나프탈로시아닌 구조, 포르피린 구조, 트리아릴아민 구조, 트리아릴포스핀 구조, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 피렌 고리, 페닐렌디아민 구조, 피롤 고리, 벤지딘 구조, 아닐린 구조, 디아릴아민 구조, 이미다졸리디논 구조, 피라졸 고리 등을 들 수

있다. 이 중에서도 정공에 대한 안정성이 우수하고, 정공 수송성이 높은 점에서, 바람직하게는, 카르바졸 고리, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 피렌 고리, 트리아릴아민 구조이며, 보다 바람직하게는 카르바졸 고리, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 피렌 고리이며, 특히 바람직하게는 카르바졸 고리, 피렌 고리이다.

- [0236] 정공 수송 재료로서는, 정공에 대한 안정성이 우수하고, 정공 수송성이 높은 점에서, 하기 (a) 군 (정공 수송 유닛) 에 예시되는 어느 고리의 유도체를 갖는 유기 화합물이 보다 바람직하다.
- [0237] [화학식 25]

- [0238]
- [0239] 이들의 고리 구조는, 치환기를 가지고 있어도 되고, 바람직한 치환기로서는, 할로겐 원자, 및, 추가로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 1 가의 방향족 탄화수소 고리기 등을 들 수 있다.
- [0240] 보다 구체적으로는, 저분자량의 정공 수송 재료의 예로서 4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노] 비페닐로 대표되는, 2 개 이상의 3 급 아민을 함유하여 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 아민계화합물 (일본 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4"-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민계 화합물 (Journal of Luminescence, 1997 년, Vol. 72-74, pp. 985), 트리페닐아민의 4 량체로 이루어지는 방향족 아민계 화합물 (Chemical Communications, 1996 년, pp. 2175), 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 플루오렌계 화합물 (Synthetic Metals, 1997 년, Vol. 91, pp. 209) 등을 들 수 있다.
- [0241] 보다 바람직한 정공 수송 재료의 구조를 하기에 나타낸다.
- [0242] <일반식(E)>
- [0243] [화학식 26]

$$Xe^3$$
 Xe^2
 Xe^2
 Xe^2
 Xe^3
 Xe^2
 Xe^3
 Ye^3
 Ye^3

- [0244]
- [0245] (상기 일반식 (E) 에 있어서, Xe¹, Xe², Ye¹, Ye², Ze¹ 및 Ze²는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타내고, Xe³, Ye³ 및 Ze³은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)
- [0246] 상기 일반식 (E) 에 있어서의 Xe¹, Xe², Ye¹, Ye², Ze¹ 및 Ze² 는, 모두 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 그 중에서도, 화합물의 안정성의 점에서는 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기이다.
- [0247] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기를 형성하는 방향족 탄화수소 고리로서는, 6 원자 고리의 단고리, 또는 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트

라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성이나 용해성의 점에서, 바람직하게는 벤젠 고리이다.

- [0248] 상기 일반식 (E) 에 있어서의 Xe¹, Xe², Ye¹, Ye², Ze¹ 및 Ze² 중 적어도 1 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기 인 것이 바람직하고, 1,3-페닐렌기인 것이 보다 바람직하고, 또한, Xe¹, Xe² 중 어느 일방, Ye¹, Ye² 중 어느 일방, 또는 Ze¹, Ze² 중 어느 일방 중, 적어도 2 개가 1,2-페닐렌기 또는 1,3-페닐렌기인 것이 특히 바람직하고, 1,3-페닐렌기인 것이 가장 바람직하다.
- [0249] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 형성하는 방향족 복소 고리로서는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리, 혹은 이들의 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 피를 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피를 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 프로피롤 고리, 프로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 투리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시노린 고리, 퀴녹살린 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리는 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성이나 전하 수송성이 높은 점에서는, 바람직하게는 피리 딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리이다.
- [0250] 또, 상기 일반식 (E) 에 있어서의 Xe³, Ye³ 및 Ze³ 은, 모두 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어 도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.
- [0251] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기를 형성하는 방향족 탄화수소 고리로서는, 6 원자 고리의 단고리, 또는 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는 일반식 (A) 에 있어서의 Xa¹등의 예로서 전술한 것과 동일한 고리 유래의 기를 들 수 있다. 그 중에서도 화합물의 안정성의 점에서, 바람직하게는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 페난트렌 고리이다.
- [0252] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 형성하는 방향족 복소 고리로서는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리, 혹은 이들의 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 일반식 (A) 에 있어서의 Xa¹등의 예로서 전술한 것과 동일한 고리를 들 수 있다. 그 중에서도 화합물의 안정성이나 전하 수송성이 높은 점에서, 바람직하게는 카르바졸 고리, 디벤조푸란 고리 또는 디벤조티오펜 고리 유래의 기이다.
- [0253] 상기 일반식 (E) 에 있어서의 N 의 3 개의 치환기인, -Xe¹-Xe²-Xe³, -Ye¹-Ye²-Ye³, 및, -Ze¹-Ze²-Ze³은, 동일하거 나 상이해도 된다. 화합물의 대상성을 떨어뜨려 용매에 대한 용해성을 높이는 점에서, 적어도 하나는 상이 한 것이 바람직하다.
- [0254] 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 25 의 방향족 탄화수소기, 탄소수 3 ~ 20 의 방향족 복소 고리기, 탄소수 12 ~ 60 의 디아릴아미노기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬옥시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬티오기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴티오기, 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 중, 용해성 및 내열성의 점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기 및 탄소수 6 ~ 25 의 방향족 탄화수소기가 바람직하다. 또, 화합물의 안정성의 점에서는 치환기를 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0255] 구체적으로는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로헥실기, 데실기 및 옥타데실기 등을 들 수 있다. 이들 중, 원료의 입수의 용이함이나 저렴함 등의 점에서, 메틸기, 에틸기 및 이소프로필기가 바람직하고, 메틸기 및 에틸기가 더욱 바람직하다.
- [0256] 탄소수 6 ~ 25 의 1 가의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등의 나프틸기 ; 9-페난 틸기, 3-페난틸기 등의 페난틸기 ; 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기 등의 안트릴기 ; 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기 등의 나프타세닐기 ; 1-크리세닐기, 2-크리세닐기, 3-크리세닐기, 4-크리세닐기, 5-크리세닐기,

6-크리세닐기 등의 크리세닐기 ; 1-피레닐기 등의 피레닐기 ; 1-트리페닐레닐기 등의 트리페닐레닐기 ; 1-코로네닐기 등의 코로네닐기 ; 4-비페닐기, 3-비페닐기의 비페닐기 ; 플루오란텐 고리를 갖는 기 ; 플루오렌 고리를 갖는 기 ; 아세나프덴 고리를 갖는 기 및 벤즈피렌 고리 등을 갖는 치환기 등을 들 수 있다. 이들 중, 화합물의 안정성의 점에서 페닐기, 2-나프틸기 및 3-비페닐기가 바람직하고, 정제의 용이함에서 페닐기가 특히 바람직하다.

- [0257] 탄소수 3 ~ 20 의 방향족 복소 고리기로서는, 2-티에닐기 등의 티에닐기 ; 2-푸릴기 등의 푸릴기 ; 2-이미다 졸릴기 등의 이미다졸릴기 ; 9-카르바졸릴기 등의 카르바졸릴기 ; 2-피리딜기 등의 피리딜기 및 1,3,5-트리아 진-2-일기 등의 트리아지닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르바졸릴기, 특히 9-카르바졸릴기가 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0258] 탄소수 12 ~ 60 의 디아릴아미노기로서는, 디페닐아미노기, N-1-나프틸-N-페닐아미노기, N-2-나프틸-N-페닐아미노기, N-9-페난트릴-N-페닐아미노기, N-(비페닐-4-일)-N-페닐아미노기, 비스(비페닐-4-일)아미노기 등을 들수 있다. 그 중에서도 디페닐아미노기, N-1-나프틸-N-페닐아미노기, N-2-나프틸-N-페닐아미노기가 바람직하고, 특히 디페닐아미노기가 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0259] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬옥시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기, 시클로헥실옥시기 및 옥타데실옥 시기 등을 들 수 있다.
- [0260] 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기로서는, 페녹시기, 1-나프틸옥시기, 9-안트라닐옥시기 등의 아릴옥시기 및 2-티에닐옥시기 등의 헤테로아릴옥시기를 갖는 치환기 등을 들 수 있다.
- [0261] 탄소수 $1 \sim 20$ 의 알킬티오기로서는, 메틸티오기, 에틸티오기, 이소프로필티오기 및 시클로헥실티오기 등을 들수 있다.
- [0262] 탄소수 3 ~ 20 의 (혜테로)아릴티오기로서는, 페닐티오기, 1-나프틸티오기, 9-안트라닐티오기 등의 아릴티오기 및 2-티에닐티오기 등의 혜테로아릴티오기 등을 들 수 있다.
- [0263] 또한, 발광층에 있어서, 정공 수송 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0264] 또, 형광 발광 재료와 조합하는 전하 수송 재료로서는, 하기의 예를 들 수 있다.

(B)

- [0265] 하기 일반식 (B)
- [0266] [화학식 27]

- [0267]
- [0268] (상기 일반식 (B) 에 있어서, Xb¹, Xb², Yb¹ 및 Yb²는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타내고, Xb³, Xb⁴, Yb³ 및 Yb⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)
- [0269] 하기 일반식 (C)

[0270] [화학식 28]

$$Xc^3$$
 Xc^1
 Xc^2
 Xc^4
 Yc^3
 Yc^1
 Yc^2
 Yc^4
 Yc^3
 Yc^4
 Yc^5
 Yc^5

[0271]

- [0272] (상기 일반식 (C) 에 있어서, Xc^1 , Xc^2 , Yc^1 및 Yc^2 는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타 내고, Xc^3 , Xc^4 , Yc^3 및 Yc^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.)
- [0273] 상기 일반식 (B) 에 있어서의 Xb¹, Xb², Yb¹ 및 Yb², 그리고, 상기 일반식 (C) 에 있어서의 Xc¹, Xc², Yc¹ 및 Yc² 는, 모두 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 그 중에서도, 화합물의 안정성의 점에서는 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기이다.
- [0274] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기를 형성하는 방향족 탄화수소 고리로서는, 6 원자 고리의 단고리, 또는 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌고리, 플루오란텐 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성이나 용해성의 점에서, 바람직하게는 벤젠 고리이다.
- [0275] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 형성하는 방향족 복소 고리로서는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리, 혹은 이들의 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 피를 고리, 피라졸 고리, 이미 다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피를 고리, 티에노피를 고리, 티에노티오펜 고리, 프로피를 고리, 프로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 투리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 시노린 고리, 퀴녹살린 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 안정성이나 전하 수송성이 높은 점에서는, 바람직하게는 피리 단 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리이다.
- [0276] 또, 상기 일반식 (B) 에 있어서의 Xb³, Xb⁴, Yb³ 및 Yb⁴, 그리고, 상기 일반식 (C) 에 있어서의 Xc³, Xc⁴, Yc³ 및 Yc⁴는, 모두 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.
- [0277] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기를 형성하는 방향족 탄화수소 고리로서는, 6 원자 고리의 단고리, 또는 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는 일반식 (B) 에 있어서의 Kb^1 등의 예로서 전술한 것과 동일한 고리 유래의 기를 들 수 있다. 그 중에서도 화합물의 안정성의 점에서, 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 페난트렌 고리이다.
- [0278] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리기를 형성하는 방향족 복소 고리로서는, 5 또는 6 원자 고리의 단고리, 혹은 이들의 2 ~ 5 축합 고리가 바람직하다. 구체적으로는, 일반식 (B) 에 있어서의 Xb¹등의 예로서 전술한 것과 동일한 고리를 들 수 있다. 그 중에서도 화합물의 안정성이나 전하 수송성이 높은 점에서, 바람직하게는 카르바졸 고리, 디벤조푸란 고리 또는 디벤조티오펜 고리 유래의 기이다.
- [0279] 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 가져도 되는 치환기로서는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기,

탄소수 $6 \sim 25$ 의 방향족 탄화수소기, 탄소수 $3 \sim 20$ 의 방향족 복소 고리기, 탄소수 $12 \sim 60$ 의 디아릴아미노기, 탄소수 $1 \sim 20$ 의 알킬옥시기, 탄소수 $3 \sim 20$ 의 (혜테로)아릴옥시기, 탄소수 $1 \sim 20$ 의 알킬티오기, 탄소수 $3 \sim 20$ 의 (혜테로)아릴티오기, 시아노기 등을 들 수 있다. 이들 중, 용해성 및 내열성의 점에서, 탄소수 $1 \sim 20$ 의 포화 탄화수소기 및 탄소수 $6 \sim 25$ 의 방향족 탄화수소기가 바람직하다.

- [0280] 구체적으로는, 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로헥실기, 데실기 및 옥타데실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 화합물의 구조가 안정된 점에서, 탄소수 1 ~ 6 의 포화 탄화수소기가 바람직하다.
- [0281] 탄소수 6 ~ 25 의 1 가의 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등의 나프틸기 ; 9-페난 틸기, 3-페난틸기 등의 페난틸기 ; 1-안트릴 기, 2-안트릴기, 9-안트릴기 등의 안트릴기 ; 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기 등의 나프타세닐기 ; 1-크리세닐기, 2-크리세닐기, 3-크리세닐기, 4-크리세닐기, 5-크리세닐기, 6-크리세닐기 등의 크리세닐기 ; 1-피레닐기 등의 피레닐기 ; 1-트리페닐레닐기 등의 트리페닐레닐기 ; 1-코로네닐기 등의 코로네닐기 ; 4-비페닐기, 3-비페닐기 등의 비페닐기 ; 플루오란텐 고리를 갖는기 ; 플루오랜 고리를 갖는기 ; 아세나프텐 고리를 갖는기 및 벤즈피렌 고리 등을 갖는 치환기 등을 들 수있다. 이들 중, 화합물의 안정성의 점에서 페닐기, 2-나프틸기 및 3-비페닐기가 바람직하고, 정제의 용이함에서 페닐기가 특히 바람직하다.
- [0282] 탄소수 3 ~ 20 의 방향족 복소 고리기로서는, 2-티에닐기 등의 티에닐기 ; 2-푸릴기 등의 푸릴기 ; 2-이미다 졸릴기 등의 이미다졸릴기 ; 9-카르바졸릴기 등의 카르바졸릴기 ; 2-피리딜기 등의 피리딜기 및 1,3,5-트리아 진-2-일기 등의 트리아지닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 카르바졸릴기, 특히 9-카르바졸릴기가 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0283] 탄소수 12 ~ 60 의 디아릴아미노기로서는, 디페닐아미노기, N-1-나프틸-N-페닐아미노기, N-2-나프틸-N-페닐아미노기, N-9-페난트릴-N-페닐아미노기, N-(비페닐-4-일)-N-페닐아미노기, 비스(비페닐-4-일)아미노기 등을 들수 있다. 그 중에서도 디페닐아미노기, N-1-나프틸-N-페닐아미노기, N-2-나프틸-N-페닐아미노기가 바람직하고, 특히 디페닐아미노기가 안정성의 점에서 바람직하다.
- [0284] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬옥시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기, 시클로헥실옥시기 및 옥타데실옥 시기 등을 들 수 있다.
- [0285] 탄소수 3 ~ 20 의 (혜테로)아릴옥시기로서는, 페녹시기, 1-나프틸옥시기, 9-안트라닐옥시기 등의 아릴옥시기 및 2-티에닐옥시기 등의 혜테로아릴옥시기를 갖는 치환기 등을 들 수 있다.
- [0286] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬티오기로서는, 메틸티오기, 에틸티오기, 이소프로필티오기 및 시클로헥실티오기 등을 들수 있다.
- [0287] 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴티오기로서는, 페닐티오기, 1-나프틸티오기, 9-안트라닐티오기 등의 아릴티오기 및 2-티에닐티오기 등의 헤테로아릴티오기 등을 들 수 있다.
- [0288] <분자량>
- [0289] 본 발명에 있어서의 전하 수송 재료의 분자량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 본 발명에 있어서의 전하 수송 재료의 분자량은, 통상적으로 10000 이하, 바람직하게는 5000 이하, 보다 바람직 하게는 4000 이하, 더욱 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 본 발명에 있어서의 전하 수송 재료의 분자량은, 통상적으로 100 이상, 바람직하게는 200 이상, 보다 바람직하게는 300 이상, 더욱 바람직하게는 400 이상이다.
- [0290] 전하 수송 재료의 분자량이 상기 범위 내이면, 유리 전이 온도나 융점, 분해 온도 등이 높고, 발광층 재료 및 형성된 발광층의 내열성이 양호한 점, 및, 재결정화나 분자의 마이그레이션 등에서 기인하는 막질의 저하나, 재료의 열분해에 수반되는 불순물 농도의 상승 등이 일어나기 어렵고, 소자 성능이 우수한 점, 또, 정제가 용이한점 등에서 바람직하다.
- [0291] < 전자 친화력 (EA)>
- [0292] 발광층에는, 상기 서술한 바와 같은 전하 수송 재료의 1 종만이 함유되어 있어도 되고, 2 종 이상이 함유되어 있어도 되지만, 본 발명에 있어서, 발광층 내에는 5 종류 이상의 전하 수송 재료와 발광 재료가 함유된다.
- [0293] 발광층에 2 종 이상의 전하 수송 재료가 함유되는 경우, 주로 정공의 수송을 담당하는 전하 수송 재료 (정공 수송 재료) 의 EA 에 비해, 주로 전자 수송을 담당하는 전하 수송 재료 (전자 수송 재료) 의 EA 가 큰 것이 바람

직하다. 즉, 일반적으로, 동일한 층에 복수의 전하 수송 재료가 함유되는 경우, 전자는 EA 가 큰 재료에 실리기 쉽기 때문에, EA 가 큰 전하 수송 재료를 전자 수송 재료로 함으로써, 고발광 효율로 장수명의 소자를 제조하는 것이 가능해진다.

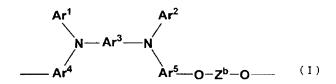
- [0294] 본 발명에 관련된 발광층에 함유되는 전자 수송을 담당하는 전하 수송 재료의 EA 의 절대치 | EA | 는, 전자를 수송하는 에너지 준위에 전자가 존재할 때에 화합물이 안정 상태가 되기 쉬운 점에서는 큰 것이 바람직하지만, 또, 한편, 안정적인 라디칼 아니온의 형성에 의한 전하의 수송이나 수수, 여기자의 생성 저해 등이 일어나기 어려운 점에서는, 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, | EA | 는, 2.40 eV 이상인 것이 바람직하고, 2.50 eV 인 것이 더욱 바람직하고, 또, 한편, 3.30 eV 이하인 것이 바람직하고, 3.20 eV 이하인 것이 바람직하다.
- [0295] 전하 수송 재료의 화학 구조와 | EA | 의 사이에는, 대체로, 이하의 경향이 확인되는 경우가 많다. 예를 들어, 방향족성을 갖는 6 원자 고리 단고리를 중심으로 갖는 재료인 경우, 벤젠 고리 (혜태로 원자 0 개) < 피리 딘 고리 (혜태로 원자 1 개) < 피리미딘 고리 (혜태로 원자 2 개) < 트리아진 고리 (혜태로 원자 3 개) 의 순서로 | EA | 가 커지는 경향이 있다. 또, 동일한 구조의 방향 고리의 축고리의 경우, 벤젠 고리 (단고리) < 나프탈렌 고리 (2 축합 고리) < 안트라센 고리 (3 축합 고리) < 크리센 고리 (4 축합 고리) 의 순서로 | EA | 가 커지는 경향이 있다.
- [0296] 본 발명에 관련된 발광층에는, 전하 수송 재료를 통상적으로 65 중량% 이상, 바람직하게는 70 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 75 중량% 이상 함유하는 것이 좋다. 또, 전하 수송 재료를 통상적으로 99.99 중량% 이하, 바람직하게는 99.95 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 99.9 중량% 이하 함유하는 것이 좋다. 또한, 2 종 이상의 전하 수송 재료를 병용하는 경우에는, 이들 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람 직하다.
- [0297] {발광층의 형성}
- [0298] 본 발명에 관련된 발광층은, 재료의 이용 효율이 높고, 또, 그 양극측에 형성되는 정공 수송층과 적당히 섞임으로써 정공의 주입성이 양호해지기 쉬운 점에서, 습식 성막법으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0299] 본 발명에 있어서 습식 성막법이란, 성막 방법, 즉, 도포 방법으로서 예를 들어, 스핀 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 바 코트법, 블레이드 코트법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 캐필러리 코트법, 잉크젯법, 노즐 프린팅법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 플렉소 인쇄법 등의 습식으로 성막시키는 방법을 채용하고, 이 도 포막을 건조시켜 막 형성을 실시하는 방법을 말한다. 이들의 성막 방법 중에서도, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법, 노즐 프린팅법 등이 바람직하다.
- [0300] 습식 성막법에 의해 발광층을 형성하는 경우에는, 통상적으로, 상기 서술한 발광 재료, 전하 수송 재료, 및 필요에 따라 사용되는 후술하는 그 밖의 재료를 적절한 용제에 용해시킴으로써 조제한 발광층 형성용 조성물을 사용하여 성막함으로써 형성한다.
- [0301] 발광층의 습식 성막법에 사용하는 용제는, 발광 재료 및 전하 수송 재료 등의 발광층의 형성에 사용하는 재료가 양호하게 용해 또는 분산되는 용제이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0302] 용제의 용해성으로서는, 25 ℃, 1 기압하에서, 발광 재료 및 전하 수송 재료를, 각각 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상 용해하는 것이 바람직하다.
- [0303] 이하에 용제의 구체예를 들지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 용제는, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0304] 용제로서는, 예를 들어, n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데카린, 비시클로헥산 등의 알칸류 ; 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 테트라메틸시클로헥사논, 테트라인 등의 방향족 탄화수소류 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소류 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페네톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르류 ; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르류, 시클로헥사논, 시클로옥타논, 펜콘 등의 지환족 케톤류 ; 시클로헥산올, 시클로옥탄올 등의 지환족 알코올류 ; 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤류 ; 부탄올, 헥산올 등의 지방족 알코올류 ; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르류 ; 등을 들 수 있다.
- [0305] 용제는, 그 중에서도 바람직하게는, 알칸류나 방향족 탄화수소류이다.

- [0306] 이들 용제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.
- [0307] 또, 보다 균일한 막을 얻기 위해서는, 성막 직후의 액막으로부터 용제가 적당한 속도로 증발하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 용제의 비점은, 통상적으로 80 ℃ 이상, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 120 ℃ 이상인 것이 좋다. 또, 용제의 비점은, 통상적으로 270 ℃ 이하, 바람직하게는 250 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 비점 230 ℃ 이하인 것이 좋다.
- [0308] {발광층 형성용 조성물의 조성}
- [0309] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물 중에는, 발광 재료가 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.05 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또, 발광 재료가 통상적으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 7 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 2 종 이상의 발광 재료를 함유하는 경우에는, 이들의 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0310] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물은, 전하 수송 재료를 통상적으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 0.5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이상 함유하고 있는 것이 좋다. 또, 통상적으로 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하 함유하는 것이 좋다. 발광층의 형성에 복수 종의 전하 수송 재료를 사용하는 경우, 이들의 합계의 함유량이 상기 범위에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0311] 또, 발광층 형성용 조성물 중의 발광 재료와 전하 수송 재료의 함유량의 비 (발광 재료/전하 수송 재료의 중량비)는, 통상적으로 0.01 이상, 바람직하게는 0.03 이상인 것이 좋다. 또, 발광층 형성용 조성물 중의 발광 재료와 전하 수송 재료의 함유량의 비 (발광 재료/전하 수송 재료의 중량비)는, 통상적으로 0.5 이하, 바람직하게는 0.3 이하인 것이 좋다.
- [0312] 본 발명에 관련된 발광층 형성용 조성물에 있어서의 용제의 함유량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 발광층 형성용 조성물 중의 용제의 함유량이 많으면 점성이 낮고, 성막의 작업성이 우수한점에서 바람직하다. 한편, 용제의 함유량이 적으면, 성막 후에 용제를 제거하여 얻어지는 막의 두께를 벌기쉽고, 성막이 용이한 점에서 바람직하다. 구체적으로는, 용제의 함유량은, 발광층 형성용 조성물 100 중량부에 대해, 바람직하게는 10 중량부이상, 보다 바람직하게는 50 중량부이상, 특히 바람직하게는 80 중량부이상인 것이 좋다. 또, 용제의 함유량은, 바람직하게는 99.95 중량부이하, 보다 바람직하게는 99.9 중량부이하, 특히 바람직하게는 99.8 중량부이하인 것이 좋다. 또한, 발광층 형성용 조성물로서 2 종 이상의 용제를 혼합하여 사용하는 경우에는, 이들의 용제의 합계가 이 범위를 만족시키도록 하는 것이 바람직하다.
- [0313] 본 발명에 있어서의 발광층 형성용 조성물은, 성막성의 향상을 목적으로 하여, 레벨링제나 소포제 등의 각종 첨 가제를 함유해도 된다.
- [0314] 본 발명에 있어서의 발광충 형성용 조성물 중의 발광 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 등의 합계량인 고형분 농도는, 막두께 불균일이 생기기 어려운 점에서는 적은 것이 바람직하지만, 또, 한편, 막에 결함이 생기기 어려운 점에서는 많은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 통상적으로 0.01 중량% 이상, 통상적으로 70 중량% 이하인 것이 좋다.
- [0315] 발광층의 형성은, 통상적으로, 이와 같은 발광층 형성용 조성물을 발광층의 하층이 되는 층 (통상적으로는 후술 하는 정공 주입층 또는 정공 수송층) 상에 습식 성막 후, 얻어진 도막을 건조시켜, 용제를 제거함으로써 형성된 다.
- [0316] {막두께}
- [0317] 발광층의 막두께는 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의인데, 막에 결함이 생기기 어려운 점에서는 두꺼운 것이 바람직하지만, 또, 한편, 구동 전압이 낮아지기 쉬운 점에서는 얇은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 통상적으로 3 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상, 또, 통상적으로 200 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하의 범위인 것이 좋다.
- [0318] 또한, 유기 전계 발광 소자에는, 발광층은 2 층 이상 형성해도 상관없다. 발광층이 2 층 이상인 경우, 각 층의 조건은 상기 서술한 바와 같다.
- [0319] 발광층을 2 층 이상 형성한 경우에는, 어느 발광층이 본 발명의 규정을 만족시키면 된다.

- [0320] [유기 전계 발광 소자의 층 구성과 형성 방법]
- [0321] 이하에, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 충 구성 및 그 일반적 형성 방법 등의 실시형태의 일례를, 도 1 을 참조하여 설명한다.
- [0322] 도 1 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자 (10) 의 구조예를 나타내는 단면의 모식도이며, 도 1 에 있어서, 1 은 기판, 2 는 양극, 3 은 정공 주입층, 4 는 정공 수송층, 5 는 발광층, 6 은 정공 저지층, 7 은 전자 수송층, 8 은 전자 주입층, 9 는 음극을 각각 나타낸다.
- [0323] 즉, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 양극, 발광층 및 음극을 필수의 구성 층으로 하지만, 필요에 따라, 도 1에 나타내는 바와 같이 양극과 발광층 및 음극과 발광층의 사이에 다른 기능층을 가지고 있어도 된다.
- [0324] [기판]
- [0325] 기판 (1) 은, 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것이다. 기판 (1) 으로서는, 석영이나 유리의 판, 금속 판이나 금속박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 특히 유리판 ; 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지의 판이 바람직하다. 합성 수지 기판을 사용하는 경우에는, 가스 배리어성에 유의하는 것이 바람직하다. 기판의 가스 배리어성은, 기판을 통과한 바깥 공기에 의한 유기 전계 발광 소자의 열화가 일어나기 어렵기 때문에, 큰 것이 바람직하다. 이 때문에, 합성 수지 기판의 적어도 편면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성하여 가스 배리어성을 확보하는 방법도 바람직한 방법의 하나이다.
- [0326] [양극]
- [0327] 양극(2)은, 발광층(5)측의 층에 대한 정공 주입의 역할을 완수하는 전극이다.
- [0328] 이 양극 (2) 은, 통상적으로, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및 주석 중 적어도 1 개의 산화물 등의 금속 산화물, 요오드화구리 등의 할로겐화 금속, 카본 블랙, 혹은, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다.
- [0329] 양극 (2) 의 형성은, 통상적으로, 스퍼터링법, 진공 증착법 등의 방법에 의해 실시되는 경우가 많다. 또, 은 등의 금속 미립자, 요오드화구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자, 도전성 고분자 미분말 등을 사용하여 양극 (2) 을 형성하는 경우에는, 이들의 미립자 등을 적당한 바인더 수지 용액에 분산시켜, 기판 (1) 상에 도포함으로써, 양극 (2) 을 형성할 수도 있다. 또한, 도전성 고분자의 경우에는, 전해 중합에 의해 직접 기판 (1) 상에 박막을 형성할 수도 있다. 또, 기판 (1) 상에 도전성 고분자를 도포하여 양극(2)을 형성할 수도 있다 (Appl. Phys. Lett., 60 권, 2711 페이지, 1992 년).
- [0330] 양극 (2) 은 통상적으로는 단층 구조이지만, 원하는 바에 따라 복수의 재료로 이루어지는 적층 구조로 하는 것 도 가능하다.
- [0331] 양극 (2) 의 두께는, 필요로 하는 투명성 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 투명성이 필요하게 되는 경우에는, 가시광의 투과율을 통상적으로 60 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 양극 (2) 의 두께는, 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이다. 또, 이 경우, 양극 (2) 의두께는, 통상적으로 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하 정도이다. 불투명해도 되는 경우에는, 양극(2) 의 두께는 임의이다. 양극(2) 의 기능을 겸비한 기판(1)을 사용해도 된다. 또, 나아가서는, 상기의 양극(2) 상에 상이한 도전 재료를 적층하는 것도 가능하다.
- [0332] 양극 (2) 에 부착된 불순물을 제거하고, 이온화 포텐셜을 조정하여 정공 주입성을 향상시키는 것을 목적으로, 양극 (2) 표면을 자외선 (UW)/오존 처리하거나 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마 처리하거나 하는 것이 바람직하다.
- [0333] [정공 주입층]
- [0334] 정공 주입층 (3) 은, 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 에 정공을 수송하는 층이다. 정공 주입층 (3) 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 필수의 층은 아니지만, 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 정공 주입층 (3) 은, 통상적으로, 양극 (2) 상에 형성된다.
- [0335] 본 발명에 관련된 정공 주입층 (3) 의 형성 방법은, 진공 증착법이거나, 습식 성막법이어도 되고, 특별히 제한은 없다. 정공 주입층 (3) 은, 다크 스폿 저감의 관점에서 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

- [0336] 정공 주입층 (3) 의 막두께는, 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상, 또, 통상적으로 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하의 범위이다.
- [0337] {습식 성막법에 의한 정공 주입층의 형성}
- [0338] 습식 성막법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우, 통상적으로는, 정공 주입층 (3) 을 구성하는 재료를 적절한 용제 (정공 주입층용 용제) 와 혼합하여 성막용의 조성물 (정공 주입층 형성용 조성물) 을 조제하고, 이 정공 주입층 (3) 형성용 조성물을 적절한 수법에 의해, 정공 주입층의 하층에 해당하는 층 (통상적으로는, 양극(2)) 상에 도포하여 성막하고, 건조시킴으로써 정공 주입층 (3) 을 형성한다.
- [0339] <정공 수송 재료>
- [0340] 정공 주입층 형성용 조성물은 통상적으로, 정공 주입층 (3) 의 구성 재료로서 정공 수송 재료 및 용제를 함유한다.
- [0341] 정공 수송 재료는, 통상적으로, 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 (3) 에 사용되는, 정공 수송성을 갖는 화합물이면, 중합체 등의 고분자 화합물이거나, 단량체 등의 저분자 화합물이어도 되지만, 고분자 화합물인 것이 바람직하다.
- [0342] 정공 수송 재료로서는, 양극 (2) 으로부터 정공 주입층 (3) 으로의 전하 주입 장벽의 관점에서 4.5 eV ~ 6.0 eV 의 이온화 포텐셜을 갖는 화합물이 바람직하다. 정공 수송 재료의 예로서는, 방향족 아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 올리고티오펜 유도체, 폴리티오펜 유도체, 벤질페닐 유도체, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 하이드라존 유도체, 실라잔 유도체, 실라나민 유도체, 포스파민 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 폴리아닐린 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 유도체, 폴리 퀴놀린 유도체, 폴리퀴녹살린 유도체, 카본 등을 들 수 있다.
- [0343] 또한, 본 발명에 있어서 유도체란, 예를 들어, 방향족 아민 유도체를 예로 한다면, 방향족 아민 그 자체 및 방향족 아민을 주골격으로 하는 화합물을 함유하는 것으로, 중합체이거나, 단량체여도 된다.
- [0344] 정공 주입층 (3) 의 재료로서 사용되는 정공 수송 재료는, 이와 같은 화합물 중 어느 1 종을 단독으로 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 함유하고 있어도 된다. 2 종 이상의 정공 수송 재료를 함유하는 경우, 그 조합은 임의이지만, 방향족 3 급 아민 고분자 화합물 1 종 또는 2 종 이상과, 그 밖의 정공 수송 재료 1 종 또는 2 종 이상을 병용하는 것이 바람직하다.
- [0345] 상기 예시한 것 중에서도 비정질성, 가시광의 투과율의 점에서, 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 특히 방향족 3 급 아민 화합물이 바람직하다. 여기서, 방향족 3 급 아민 화합물이란, 방향족 3 급 아민 구조를 갖는 화합물로서, 방향족 3 급 아민 유래의 기를 갖는 화합물도 포함한다.
- [0346] 방향족 3 급 아민 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 표면 평활화 효과에 의한 균일한 발광의 점에서, 중량 평균 분자량이 1000 이상, 1000000 이하의 고분자 화합물 (반복 단위가 이어지는 중합형 화합물) 이 더욱 바람직하다. 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 바람직한 예로서, 하기 식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물을 들 수 있다.
- [0347] [화학식 29]

[0348]



[0349] (식 (I) 중, $Ar^{1} \sim Ar^{5}$ 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다. Z^{5} 는, 하기의 연결기군 중에서 선택되는 연결기를 나타낸다. 또, $Ar^{1} \sim Ar^{5}$ 중, 동일한 N 원자에 결합하는 두 개의 기는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.)

[0350] [화학식 30]

[0351]

- [0352] (상기 각 식 중, $Ar^6 \sim Ar^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 방향 고리기를 나타낸다. R^5 및 R^6 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다.)
- [0353] Ar¹ ~ Ar¹⁶ 의 방향 고리기로서는, 고분자 화합물의 용해성, 내열성, 정공 주입·수송성의 점에서, 1 개 또는 2 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리 유래의 기가 바람직하고, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리가 더욱 바람직하다.
- [0354] $\operatorname{Ar}^1 \sim \operatorname{Ar}^{16}$ 의 방향 고리기는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 된다. 치환기의 분자량으로서는, 통상적으로 400 이하, 그 중에서도 250 이하 정도가 바람직하다. 치환기로서는, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 방향 고리기 등이 바람직하다.
- [0355] R^{5} 및 R^{6} 이 임의의 치환기인 경우, 그 치환기로서는, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 실릴기, 실록시기, 방향 고리기 등을 들 수 있다.
- [0356] 식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 구체예로서는, 국제 공개 제 2005/089024호에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0357] 또, 정공 수송 재료로서는, 폴리티오펜의 유도체인 3,4-ethylenedioxythiophene (3,4-에틸렌디옥시티오펜) 을 고분자량 폴리스티렌술폰산 중에서 중합하여 이루어지는 도전성 폴리머 (PEDOT/PSS) 도 또한 바람직하다. 또, 이 폴리머의 말단을 메타크릴레이트 등으로 캡한 것이어도 된다.
- [0358] 또한, 정공 수송 재료는, 하기 [정공 수송층] 의 항에 기재된 가교성 화합물이어도 된다. 그 가교성 화합물 을 사용한 경우의 성막 방법에 대해서도 동일하다.
- [0359] 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송 재료의 농도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송 재료의 농도는, 막두께의 균일성의 점에서, 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이상이며, 또, 한편, 통상적으로 으로 70 중량% 이하, 바람직하게는 60 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이하이다. 이 농도는, 막두께 불균일이 생기기 어려운 점에서는 작은 것이 바람직하다. 또, 이 농도는, 성막된 정공 주입층에 결함이 생기기 어려운 점에서는 큰 것이 바람직하다.
- [0360] <전자 수용성 화합물>
- [0361] 정공 주입층 형성용 조성물은, 정공 주입층 (3) 의 구성 재료로서 전자 수용성 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0362] 전자 수용성 화합물이란, 산화력을 가지며, 상기 서술한 정공 수송 재료로부터 1 전자 수용하는 능력을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 전자 수용성 화합물로서는, 전자 친화력이 4 eV 이상인 화합물이 바람직하다.
- [0363] 이와 같은 전자 수용성 화합물로서는, 예를 들어, 트리아릴붕소 화합물, 할로겐화 금속, 루이스산, 유기산, 오 늄염, 아릴아민과 할로겐화 금속과의 염, 아릴아민과 루이스산의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물 등을 들 수 있다. 더욱 구체적으로는, 전자 수용성 화합물로서는, 4-이소프로필-4'-메

틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트 등의 유기기의 치환된 오늄염 (국제 공개 2005/089024호) ; 염화철 (III) (일본 공개특허공보 평11-251067호), 퍼옥소이황산 암모늄 등의 고원자가의 무기 화합물 ; 테트라시아노에틸렌 등의 시아노 화합물, 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (일본 공개특허공보 2003-31365호) 등의 방향족 붕소 화합물 ; 플러렌 유도체 ; 요오드 ; 폴리스티렌술폰산이온, 알킬벤젠술폰산이온, 장뇌술폰산이온 등의 술폰산이온 등을 들 수 있다.

- [0364] 이들의 전자 수용성 화합물은, 정공 수송 재료를 산화함으로써 정공 주입층 (3) 의 도전율을 향상시킬 수 있다.
- [0365] <그 밖의 구성 재료>
- [0366] 정공 주입층 (3) 의 재료로서는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 상기 서술한 정공 수송 재료나 전자 수용성 화합물에 더하여, 추가로 그 밖의 성분을 함유시켜도 된다.
- [0367] <용제>
- [0368] 습식 성막법에 사용하는 정공 주입층 형성용 조성물의 용제 중 적어도 1 종은, 상기 서술한 정공 주입층 (3) 의 구성 재료를 용해할 수 있는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0369] 용제로서 예를 들어, 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 방향족 탄화수소계 용제, 아미드계 용제 등을 들 수 있다.
- [0370] 에테르계 용제로서는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모 노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페네톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등을 두 있다.
- [0371] 에스테르계 용제로서는, 예를 들어, 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0372] 방향족 탄화수소계 용제로서는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥실벤젠, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테 트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 메틸나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0373] 아미드계 용제로서는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.
- [0374] 그 밖에, 디메틸술폭사이드 등도 사용할 수 있다.
- [0375] 이들의 용제는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용해도 된다.
- [0376] {진공 증착법에 의한 정공 주입층 (3) 의 형성}
- [0377] 진공 증착법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 예를 들어, 이하와 같이 하여 정공 주입층 (3) 을 형성할 수 있다. 정공 주입층 (3) 의 구성 재료 (전술한 정공 수송 재료, 전자 수용성 화합물 등) 의 1 종 또는 2 종 이상을 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각의 도가니에 넣고), 진공 용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한다. 이 후, 도가니를 가열하여 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각의 도가니를 가열하여), 증발량을 제어하여 증발시키고 (2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는 각각 독립적으로 증발량을 제어하여 증발시키고), 도가니와 마주보고 놓여진 기판 (1)의 양극 (2) 상에 정공 주입층 (3)을 형성시킨다. 또한, 2 종 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 그들의 혼합물을 도가니에 넣어 가열, 증발시켜 정공 주입층 (3)을 형성할 수도 있다.
- [0378] 중착시의 진공도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않는다. 중착시의 진공도는, 통 상적으로 0.1 × 10⁻⁶ Torr (0.13 × 10⁻⁴ Pa) 이상, 9.0 × 10⁻⁶ Torr (12.0 × 10⁻⁴ Pa) 이하이다. 중착 속 도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않는다. 중착 속도는, 통상적으로 0.1 Å / 초 이상, 5.0 Å / 초 이하이다. 중착시의 성막 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않는다. 중착시의 성막 온도는, 바람직하게는 10 ℃ 이상, 50 ℃ 이하에서 실시된다.
- [0379] [정공 수송층]
- [0380] 정공 수송층 (4) 은, 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 으로 수송하는 층이다. 정공 수송층 (4) 은, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 필수의 층은 아니지만, 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 통상적으로, 정공 수송 층 (4) 은, 정공 주입층 (3) 이 있는 경우에는 정공 주입층 (3) 상에, 정공 주입층 (3) 이 없는 경우에는 양극

- (2) 상에 형성할 수 있다.
- [0381] 정공 수송층 (4) 의 형성 방법은, 진공 증착법이거나, 습식 성막법이어도 되고, 특별히 제한은 없다. 정공 수송층 (4) 은, 다크 스폿 저감의 관점에서 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0382] 정공 수송층 (4) 을 형성하는 재료로서는, 정공 수송성이 높고, 또한, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 재료인 것이 바람직하다. 그 때문에, 정공 수송층 (4) 을 형성하는 재료는, 이온화 포텐셜이 작고, 가시광의 광에 대해 투명성이 높고, 정공 이동도가 크고, 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조시나 사용시에 발생하기 어려운 것이 바람직하다. 또, 대부분의 경우, 정공 수송층 (4) 은, 발광층 (5) 에 접하기 때문에, 발광층 (5) 으로부터의 발광을 소광하거나 발광층 (5) 과의 사이에서 엑사이플렉스를 형성하여 효율을 저하시키거나 하지 않는 것이 바람직하다.
- [0383] 이와 같은 정공 수송층 (4) 의 재료로서는, 종래, 정공 수송층 (4) 의 구성 재료로서 사용되고 있는 재료이면 된다. 정공 수송층 (4) 의 재료로서는, 예를 들어, 아릴아민 유도체, 플루오렌 유도체, 스피로 유도체, 카르바졸 유도체, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 피리미딘 유도체, 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 실롤 유도체, 올리고티오펜 유도체, 축합 다고리 방향족 유도체, 금속 착물 등을 들 수 있다.
- [0384] 또, 예를 들어, 폴리비닐카르바졸 유도체, 폴리아릴아민 유도체, 폴리비닐트리페닐아민 유도체, 폴리플루오렌 유도체, 폴리아릴렌 유도체, 테트라페닐벤지딘을 함유하는 폴리아릴렌에테르설폰 유도체, 폴리아릴렌비닐렌 유도체, 폴리실록산 유도체, 폴리티오펜 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 유도체 등을 들 수 있다. 이들은, 교호 공중합체, 랜덤 중합체, 블록 중합체 또는 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 또, 주사슬에 분기가 있고 말단부가 3 개 이상 있는 고분자나, 소위 덴드리머여도 된다.
- [0385] 그 중에서도, 정공 수송층 (4) 의 재료로서는, 폴리아릴아민 유도체나 폴리아릴렌 유도체가 바람직하다.
- [0386] 폴리아릴아민 유도체 및 폴리아릴렌 유도체의 구체예 등은, 일본 공개특허공보 2008-98619호에 기재된 것 등을 들 수 있다.
- [0387] 습식 성막법으로 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 상기 정공 주입층 (3) 의 형성과 동일하게 하여, 정공 수송층 형성용 조성물을 조제한 후, 습식 성막 후, 건조시킨다.
- [0388] 정공 수송층 형성용 조성물에는, 상기 서술한 정공 수송 재료 외에, 용제를 함유한다. 사용하는 용제는, 상기 정공 주입층 형성용 조성물에 사용한 것과 동일하다. 또, 성막 조건, 건조 조건 등도 정공 주입층 (3)의 형성의 경우와 동일하다.
- [0389] 진공 증착법에 의해 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우도 또한, 그 성막 조건 등은 상기 정공 주입층 (3) 의 형성의 경우와 동일하다.
- [0390] 이와 같이 하여 형성되는 정공 수송층 (4) 의 막두께는, 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 또 통상적으로 300 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0391] [발광층]
- [0392] 발광층 (5) 은, 전계가 부여된 전극간에 있어서, 양극 (2) 으로부터 주입된 정공과, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자의 재결합에 의해 여기되어, 주된 발광원이 되는 층이다. 발광층 (5) 은, 통상적으로, 정공 수송층 (4) 이 있는 경우에는 정공 수송층 (4) 상에, 정공 수송층 (4) 이 없고, 정공 주입층 (3) 이 있는 경우에는 정공 주입층 (3) 상에, 정공 수송층 (4) 도 정공 주입층 (3) 도 없는 경우에는, 양극 (2) 상에 형성할 수 있다.
- [0393] 발광충 (5) 의 구성 재료 및 형성 방법 등에 대해서는, 전술한 바와 같고, 본 발명에 있어서는, 발광충 중의 발광 재료 및 전하 수송 재료의 총 수가 5 종류 이상으로서, 바람직하게는, 전술한 이온화 포텐셜의 관계 및 전자 친화력의 관계 중 적어도 일방을 만족시키도록, 사용하는 발광 재료 및 전하 수송 재료를 선택하여 발광충이 형성된다.
- [0394] [정공 저지층]
- [0395] 발광층 (5) 과 후술하는 전자 주입층 (8) 의 사이에, 정공 저지층 (6) 을 형성해도 된다. 정공 저지층 (6) 은, 전자 수송층 이전, 또한 양극 (2) 으로부터 이동해 오는 정공을 음극 (9) 에 도달하는 것을 저지하는 역할 도 담당하는 층이다. 정공 저지층 (6) 은, 발광층 (5) 상에, 발광층 (5) 의 음극 (9) 측의 계면에 접하도록

적층되는 층이다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 정공 저지층은 필수의 구성층은 아니다.

- [0396] 이 정공 저지층 (6) 은, 양극 (2) 으로부터 이동해 오는 정공을 음극 (9) 에 도달하는 것을 저지하는 역할과, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송하는 역할을 갖는다.
- [0397] 정공 저지층 (6) 을 구성하는 재료에 요구되는 물성으로서는, 전자 이동도가 높고 정공 이동도가 낮은 것, 에너지 갭 (HOMO, LUMO 의 차) 이 큰 것, 여기 삼중항 에너지 준위 (T1) 가 높은 것 등을 들 수 있다. 이와 같은 조건을 만족시키는 정공 저지층 (6) 의 재료로서는, 예를 들어, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)(페놀라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)(트리페닐실라노라토)알루미늄 등의 혼합 배위자 착물, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄 및 -옥소-비스-(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄 2 핵 금속 착물 등의 금속 착물, 디스티릴비페닐 유도체 등의 스티릴 화합물 (일본 공개특허공보 평11-242996호), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체 (일본 공개특허공보 평7-41759호), 바소쿠프로인 등의 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평10-79297호) 등을 들 수 있다. 또한, 국제 공개공보 제2005/022962호에 기재된 2, 4, 6 위치가 치환된 피리딘 고리를 적어도 1 개 갖는 화합물도, 정공 저지층 (6) 의 재료로서 바람직하다.
- [0398] 정공 저지층 (6) 의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 정공 저지층 (6) 은, 습식 성막법, 증착법이나, 그 밖의 방법으로 형성할 수 있다.
- [0399] 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이다. 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 통상적으로 0.3 nm 이상, 바람직하게는 0.5 nm 이상, 또, 통상적으로 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하이다.
- [0400] [전자 수송층]
- [0401] 전자 수송층 (7) 은, 발광층 (5) 과 음극 (9) 의 사이에 형성된 전자를 수송하기 위한 층이다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 전자 수송층 (7) 은 필수의 구성층은 아니다.
- [0402] 전자 수송층 (7) 의 전자 수송 재료로서는, 통상적으로, 음극 또는 음극측의 인접층으로부터의 전자 주입 효율이 높고, 또한, 높은 전자 이동도를 가지고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물을 사용한다. 이와 같은 조건을 만족시키는 화합물로서는, 예를 들어, 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물이나 리튬 착물 등의 금속 착물 (일본 공개특허공보 소59-194393호), 10-하이드록시벤조 [h] 퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3-하이드록시플라본 금속 착물, 5-하이드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸릴벤젠 (미국 특허 제5645948호 명세서), 퀴녹살린 화합물 (일본 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, 트리아진 화합물 유도체, n 형 수소화 비정질 탄화실리콘, n 형 황화아연, n 형 셀렌화아연 등을 들 수 있다.
- [0403] 또, 그 전자 수송층에 사용되는 전자 수송 재료로서는, 바소페난트롤린 등의 함질소 복소 고리 화합물이나 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물로 대표되는 전자 수송성 유기 화합물에, 나트륨, 칼륨, 세슘, 리튬, 루비듐 등의 알칼리 금속을 도프시킴으로써 (일본 공개특허공보 평10-270171호, 일본 공개특허공보 2002-100478호, 일본 공개특허공보 2002-100482호 등에 기재), 전자 주입 수송성과 우수한 막질을 양립시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 또, 상기 서술한 전자 수송성 유기 화합물에 불화리튬이나 탄산세슘 등과 같은 무기염을 도프하는 것도 유효하다.
- [0404] 전자 수송층 (7) 의 형성 방법에 제한은 없다. 따라서, 습식 성막법, 증착법이나, 그 밖의 방법으로 형성할수 있다.
- [0405] 전자 수송층의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 통상적으로 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상, 또, 통상적으로 300 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하의 범위이다.
- [0406] [전자 주입층]
- [0407] 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광충 (5) 에 주입하기 위해서, 전자 수송충 (7) 과 후술하는 음 극 (9) 의 사이에 전자 주입충 (8) 을 형성해도 된다. 전자 주입충 (8) 은, 무기염 등으로 이루어진다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서는, 전자 주입층은 필수의 구성층은 아니다.
- [0408] 전자 주입층 (8) 의 재료로서는, 예를 들어 불화리튬 (LiF), 불화마그네슘 (MgF₂), 산화리튬 (Li₂0), 탄산세슘 (II) (CsCO₃) 등을 들 수 있다 (Applied Physics Letters, 1997 년, Vol. 70, pp. 152 ; 일본 공개특허공보

평10-74586호 ; IEEE Transactions on Electron Devices, 1997 년, Vol. 44, pp. 1245 ; SID 04 Digest, pp. 154 등 참조).

- [0409] 전자 주입층 (8) 은, 전하 수송성을 수반하지 않는 경우가 많기 때문에, 전자 주입을 효율적으로 실시하려면, 극박막으로서 사용하는 것이 바람직하고, 그 막두께는, 통상적으로 0.1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이하이다.
- [0410] [음극
- [0411] 음극 (9) 은, 발광층 (5) 측의 층에 전자를 주입하는 역할을 완수하는 전극이다.
- [0412] 음극 (9) 의 재료로서는, 통상적으로, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및 주석 중 적어도 일방의 산화물 등의 금속 산화물, 요오드화구리 등의 할로겐화 금속, 카본 블랙, 혹은, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다. 이들 중, 효율적으로 전자 주입을 실시하려면, 일함수가 낮은 금속이 바람직하고, 예를 들어, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금 등이 사용된다. 구체예로서는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬합금 등의 저일함수의 합금 전극 등을 들 수 있다.
- [0413] 또한, 음극의 재료는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0414] 음극 (9) 의 막두께는, 필요로 하는 투명성에 따라 상이하다. 투명성이 필요하게 되는 경우에는, 가시광의 투과율을, 통상적으로 60 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 음극 (9) 의 두께는 통상적으로 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 또, 통상적으로 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하 정도이다. 불투명해도 되는 경우에는 음극 (9) 의 두께는 임의이며, 음극은 기판과 동일해도 된다. 또, 나아가서는, 상기의 음극 (9) 상에 상이한 도전 재료를 적층하는 것도 가능하다.
- [0415] 또한, 예를 들어, 나트륨이나 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨이나 칼슘 등의 알칼리 토금속 등으로 이루어지는 저 일함수의 금속으로 이루어지는 음극을 보호하는 목적에서, 이 위에 추가로, 일함수가 높고 대기에 대해 안정적인 금속층을 적층 하면, 소자의 안정성이 증가하므로 바람직하다. 이 목적을 위해서, 예를 들어, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속이 사용된다. 또한, 이들의 재료는, 1 종만으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0416] [그 밖의 층]
- [0417] 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자는, 그 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 다른 구성을 가지고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 그 성능을 저해하지 않는 한, 양극(2)과 음극(9)의 사이에, 상기 설명에 있는 충 외에 임의의 충을 가지고 있어도 되고, 또, 상기 설명에 있는 충 중 필수가 아닌 충이 생략되어 있어도 된다.
- [0418] 또, 이상 설명한 층 구성에 있어서, 기판 이외의 구성 요소를 반대 순서로 적층하는 것도 가능하다. 예를 들어, 도 1 의 층 구성이면, 기판 (1) 상에 다른 구성 요소를 음극 (9), 전자 주입층 (8), 전자 수송층 (7), 정 공 저지층 (6), 발광층 (5), 정공 수송층 (4), 정공 주입층 (3), 양극 (2) 의 순서로 형성해도 된다.
- [0419] 나아가서는, 적어도 일방이 투명성을 갖는 2 매의 기판의 사이에, 기판 이외의 구성 요소를 적충함으로써, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자를 구성하는 것도 가능하다.
- [0420] 또, 기판 이외의 구성 요소 (발광 유닛) 를 복수단 겹친 구조 (발광 유닛을 복수 적층시킨 구조) 로 하는 것도 가능하다. 그 경우에는, 각 단간 (발광 유닛간) 의 계면층 (양극이 ITO, 음극이 Al 인 경우에는, 그것들 2층) 대신에, 예를 들어 오산화바나듐 (V₂O₅) 등으로 이루어지는 전하 발생층 (Carrier Generation Layer : CGL) 을 형성하면, 단간의 장벽이 적어져, 발광 효율·구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0421] 나아가서는, 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자는, 단일의 유기 전계 발광 소자로서 구성해도 되고, 복수의 유기 전계 발광 소자가 어레이상으로 배치된 구성에 적용해도 되고, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구성에 적용해도 된다.
- [0422] 또, 상기 서술한 각 층에는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 재료로서 설명한 이외의 성분이 함 유되어 있어도 된다.
- [0423] [유기 전계 발광 디바이스]
- [0424] 본 발명의 유기 전계 발광 디바이스는, 서로 상이한 색으로 발광하는 유기 전계 발광 소자를 2 개 이상 갖는 유

기 전계 발광 디바이스로서, 그 중 적어도 1 개가 본 발명의 유기 전계 발광 소자인 것을 특징으로 하는 것이다. 또, 이 유기 전계 발광 디바이스에 있어서, 모든 유기 전계 발광 소자가 본 발명의 유기 전계 발광 소자인 것이 바람직하다. 그 이유는 유기 전계 발광 디바이스의 구동 전압이 내려, 전력 절약화가 되는 것에 의한다. 본 발명의 유기 전계 발광 디바이스로서는, 유기 EL 표시 장치 및 유기 EL 조명 등을 들 수 있다.

- [0425] [유기 EL 표시 장치]
- [0426] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용한 표시 장치이다. 본 발명의 유기 EL 표시 장치의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.
- [0427] 예를 들어, 「유기 EL 디스플레이」 (오움사, 평성 16 년 8 월 20 일 발행, 토키토오 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저술) 에 기재되어 있는 바와 같은 방법으로, 본 발명의 유기 EL 표시 장치를 형성할 수 있다.
- [0428] [유기 EL 조명]
- [0429] 본 발명의 유기 EL 조명은, 상기 서술한 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용한 조명이다. 본 발명의 유기 EL 조명의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.
- [0430] 실시예
- [0431] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.
- [0432] [이온화 포텐셜 및 전자 친화력의 측정]
- [0433] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 발광층에 사용한 발광 재료 및 전하 수송 재료에 대해, 이하의 방법으로 이 온화 포텐셜 (IP) 및 전자 친화력 (EA) 을 측정했다.
- [0434] 먼저, 유리 기판 상에, ITO 투명 도전막을 70 nm 의 두께로 퇴적한 ITO 성막 기판의 성막면 (지오마텍사 제조, 스퍼터 성막품) 에 대해, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세의 순서로 세정을 실시하고, 또한 압축 공기로 건조시킨 후, 자외선 오존 세정을 실시하였다.
- [0435] 각 전하 수송 재료 (h-1 ~ h-21) 및 각 발광 재료 (D-1 ~ D-4) 에 대해, 각각 1 중량% 톨루엔 용액을 조제하고, 상기 세정한 ITO 성막 기판 상에 스핀 코트법으로 회전수를 적절히 조정하여, 하기의 조건으로 성막함으로써, 막두께 50 nm 의 전하 수송 재료 또는 발광 재료의 단층막을 얻었다. 이들의 샘플에 대해, 오프텔사 제조 「PCR-101」을 사용하여, 10 Torr 이하까지 진공 빼기한 상태에서, 이온화 포텐셜 IP 를 측정했다.
- [0436] 또한, 상기 단층막에 대해, 히타치사 제조 분광 형광 광도계 「F-4500」을 사용하여, 투과광 스펙트럼, 즉, 박막 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 단파장측의 상승 부분에서 흡수 스펙트럼과 베이스 라인의 접선을 그어, 그양 접선의 교점의 파장 W (nm) 로부터 하기 식에 의해, 밴드 갭 Eg 를 산출했다.
- [0437] Eg = 1240/W
- [0438] 이온화 포텐셜 IP 와 밴드 갭 Eg 의 합으로부터, 전자 친화력의 절대치 EA 를 산출했다. 결과는, 하기 표 1 에 나타내는 바와 같았다.

丑 1

	IP / eV	EA / eV
h-1	6.05	2.83
h-2	5.62	2.58
h-3	5.61	2.58
h−4	5.59	2.54
h−5	5.57	2.60
h−6	5.54	2.46
h-7	5.52	2.43
h−8	5.98	2.94
h-9	6.11	2.89
h-10	6.03	2.86
h-11	5.92	3.01
h-12	5.91	2.99
h-13	5.87	3.00
h-14	5.83	2.98
h−15	5.65	2.59
h−16	5.58	2.55
h-17	5.52	2.46
h-18	5.45	2.37
h−19	6.00	2.79
h-20	5.96	2.74
h-21	5.97	2.56
D-1	5.48	2.97
D-2	5.52	2.77
D-3	5.41	2.87
D-4	5.40	2.97

[0439]

[0440] (특성 평가용 소자의 제조)

[0441] (실시예 1)

[0442] 도 1 에 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제조했다.

[0443] 먼저, 유리 기판 (1) 상에, ITO 투명 도전막을 70 nm 의 두께로 퇴적하고, 2 nm 폭의 스트라이프로 패터닝하여, ITO 의 양극 (2) 을 형성했다. 양극 (2) 을 형성한 ITO 성막 기판 (지오마텍사 제조, 스퍼터 성막품) 의 성막면에 대해, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세의 순서로 세정을 실시하고, 또한 압축 공기로 건조시켜, 자외선 오존 세정을 실시하였다.

[0444] 다음으로, 하기 (P1) 로 나타내는 반복 구조를 갖는 정공 수송성 고분자 화합물을 2.0 중량% 와, 하기 (A1) 로 나타내는 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 0.8 중량% 함유하는 벤조산에틸 용액 (정공 주입층 형성용 조성물)을 조제했다.

[0445] [화학식 31]

[0446]

[0447] 이 정공 주입층 형성용 조성물을, 하기에 나타내는 성막 조건으로 스핀 코트법에 의해 상기 ITO 기판 상에 성막하고, 또한 하기에 나타내는 베이크 조건으로 베이크함으로써, 막두께 40 nm 의 정공 주입층 (3) 을 얻었다.

[0448] <성막 조건>

[0449] 스핀 코트 분위기 대기 분위기하

[0450] 베이크 조건 대기 분위기하, 230 °C, 1 시간

[0451] 그 후, 하기 (H-1) 로 나타내는 정공 수송성 고분자 화합물의 1 중량% 시클로헥실벤젠 용액 (정공 수송층 형성 용 조성물) 을 조제하고, 이것을 하기에 나타내는 성막 조건으로 정공 주입층 (3) 상에 스핀 코트로 성막하고, 베이크에 의한 가교 처리를 실시함으로써, 막두께 10 nm 의 정공 수송층 (4) 을 형성했다.

[0452] [화학식 32]

$$A_{r} = \begin{cases} nC_{8}H_{15} \\ nC_{6}H_{15} \end{cases}$$

$$= 0.9361:0.0639$$

[0453]

<성막 조건> [0454]

[0455]

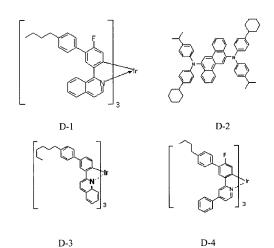
[0459]

스핀 코트 분위기 질소 분위기하

[0456] 베이크 조건 질소 분위기하, 230 ℃, 1 시간

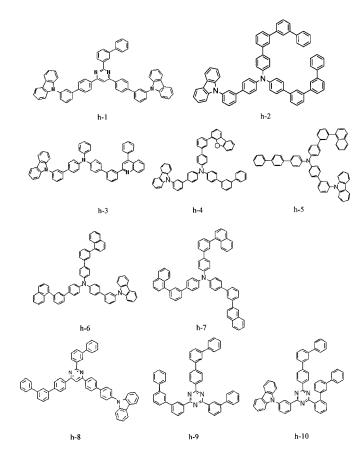
다음으로, 발광층 (5) 을 형성하는데 있어서, 이하에 나타내는 발광 재료 (D-1 ~ 4) 와, 전하 수송 재료 (h-1) [0457] ~ (h-21) 중, h-1 을 1.2 중량%, h-2 ~ h-7 을 각각 0.6 wt.%, D-1 을 0.48 중량% 함유시킨 시클로헥실벤 젠 용액 (발광층 형성용 조성물) 을 조제했다.

[0458] [화학식 33]

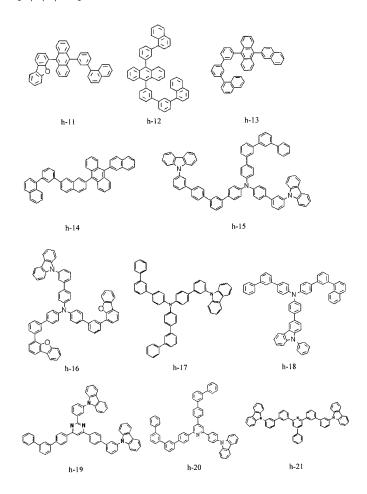


[0460] [화학식 34]

[0461]



[0462] [화학식 35]



[0463] [0464]

[0466]

이 발광층 형성용 조성물을 사용하여, 이하에 나타내는 조건으로 정공 수송층 (4) 상에 스핀 코트법으로 성막하고, 하기에 나타내는 베이크 조건으로 베이크 처리를 실시함으로써, 막두께 50 nm 의 발광층 (5) 을 형성했다.

[0465] <성막 조건>

스핀 코트 분위기 질소 분위기하

[0467] 베이크 조건 질소 분위기하, 120 ℃, 10 분

[0468] 다음으로, 정공 주입층 (3), 정공 수송층 (4) 및 발광층 (5) 을 성막한 기판을 진공 증착 장치 내에 반입하고, 대충 배기를 실시한 후, 크라이오 펌프를 사용하여 장치 내의 진공도가 3.0×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 발광층 (5) 상에, 진공도를 2.2×10^{-4} Pa 이하로 유지한 상태에서, 정공 저지 재료로서 전하 수송 재료 h-19 를, 증착 속도 $0.6 \sim 1.2$ Å/초로 막두께 10 nm 성막함으로써 정공 저지층 (6) 을 형성했다.

[0469] 이어서, 진공도를 2.2 × 10⁻⁴ Pa 이하로 유지한 상태에서, 정공 저지층 (6) 상에, 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄 (Alq₃) 을 가열하여, 증착 속도 0.7 ~ 1.3 Å/초로 막두께 20 nm 성막함으로써 전자 수송층 (7) 을 형성했다.

[0470] 여기서, 전자 수송층 (7) 까지의 증착을 실시한 기판을, 유기층 증착용 챔버로부터 금속 증착용 챔버로 반송했다. 음극 증착용의 마스크로서 2 mm 폭의 스트라이프상 섀도우 마스크를, 양극 (2) 의 ITO 스트라이프와 직교하도록 기판에 밀착시켜 설치했다. 유기층 증착시와 마찬가지로 하여, 장치 내를 진공도가 1.1×10^{-4} Pa이하가 될 때까지 배기했다.

[0471] 그 후, 진공도를 1.0×10^{-4} Pa 이하로 유지한 상태에서, 전자 수송층 (7) 상에, 불화리튬 (LiF) 을, 몰리브덴 보트를 사용하여 가열하고, 증착 속도 $0.07 \sim 0.15$ Å / 초로 막두께 0.5 nm 증착함으로써 전자 주입층 (8) 을 형성했다. 다음으로, 마찬가지로 하여, 진공도를 2.0×10^{-4} Pa 이하로 유지한 상태에서, 알루미늄을, 몰리 브덴 보트를 사용하여 가열하고, 증착 속도 $0.6 \sim 10.0$ Å / 초로 막두께 80 nm 증착함으로써, 음극 (9) 을 형성했다. 이상의 전자 주입층 (8) 및 음극 (9) 의 증착시의 기판 온도는, 실온으로 유지했다.

- [0472] 계속해서, 유기 전계 발광 소자가, 보관 중에 대기 중의 수분 등으로 열화되는 것을 방지하기 위해, 이하에 기 재된 방법으로 봉지 처리를 실시했다.
- [0473] 질소 글로브 박스 중에서, 23 mm × 23 mm 사이즈의 유리판의 외주부에, 1 mm 의 폭으로 광 경화성 수지 「30Y-437」(스리본드사 제조)을 도포하고, 중앙부에 수분 게터시트 (다이닉사 제조)를 설치했다. 이 위에, 상기 서술한 음극 (9)의 형성까지 종료한 기판을 반입하고, 증착된 면이 건조제 시트와 대향하도록 첩합(貼合)했다. 그 후, 광 경화성 수지가 도포된 영역에만 자외광을 조사하여, 수지를 경화시켰다.
- [0474] 이상과 같이 하여, 2 mm × 2 mm 의 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 실시예 1 의 유기 전계 발광 소자가 얻어 졌다.
- [0475] (실시예 2 ~ 5, 비교예 1 ~ 4)
- [0476] 발광층 형성용 조성물에 사용하는 발광 재료와 전하 수송 재료를, 표 2 에 나타내는 조합으로 조제한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 실시예 2 ~ 5 및 비교예 1 ~ 4 의 유기 전계 발광 소자를 제조했다. 표 2 에 있어서는, 각 실시예 혹은 비교예에 대해, 발광층 형성용 조성물에 사용한 재료의 난에, 그 재료의 함유율(중량%)을 기재하고 있다. 공란의 재료는 그 발광층 형성용 조성물에 함유되어 있지 않은 것을 의미한다. 또, 각 실시예 및 비교예에 있어서, 발광층에 함유되는 재료의 총 수, 및, 발광층에 함유되는 전하 수송 재료의 수에 대해서도 나타냈다. 이하의 표에 있어서도 동일하다.

丑 2

	-		_			_		_		_
비교예 1 에 대한 10mA/cm2 에 있어서의 전압자	(\)	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.7	0:0	0.0	2.0	0.0
발광층에 함유되는 전하 수송성 재료수		7	4	4	10	4	2	3	3	3
발광층에 함유되는 재료 총수		8	5	5	11	5	3	4	4	4
	D-1	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
(종량%)	h-6 h-7 h-8 h-9 h-10 D-1				0.3	9.0				9.0
하유율 (6-H				0.3					
함	9-4				0.3					
У А 9	h-7	9.0		1.2	9.0				1.2	
% ₩	9-H	9.0	1.2		9.0	8.				
조성물에 있어서의	h-5	9.0		1.2	9.0				1.2	
00 ⊀1	h-4	9.0	1.2		9.0			1.8		
略0 不0 0的	h-3	9.0			9.0					П
년0 년0 代0	h-2	9.0	1.2	1.2	9.0	<u>~</u>	3.6	1.8	1.2	3.6
动	<u>1</u>	1.2	1.2	1.2	0.3	9.0	1.2	1.2		9.0
	재료 번호 h-1 h-2 h-3 h-4 h-5	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	出回에2	비교예3	비교예4

[0477]

[0478] (실시예 6, 비교예 5)

[0479] 발광층 형성용 조성물에 사용하는 발광 재료와 전하 수송 재료를, 표 3 에 나타내는 조합으로 조제한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 실시예 6 및 비교예 5 의 유기 전계 발광 소자를 제조했다.

丑 3

	型 中 心 例	00 00 10 10 10 10	K (M)	성물에 있어, 중량%)	지수	하 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등	발생 마양	비교예 5 에 대한 10mA/cm2 에 있어서의 전압차
재료 번호	h-11	h-12 h-13 h-14 D-2	h-13	h-14	D-2			<u> </u>
실시예 6	0.88	0.88	0.88	0.88	0.35	5	4	-0.2
비교예 5	1.2	1.2	1.2		0.35	4	3	0.0

[0480]

[0481] (실시예 7 ~ 10, 비교예 6)

[0482] 발광충 형성용 조성물에 사용하는 발광 재료와 전하 수송 재료를, 표 4 에 나타내는 조합으로 조제한 것과, 정 공 저지 재료로서 h-19 대신에 하기 식으로 나타내는 HB-01 을 사용하여 정공 저지층을 형성한 것 이외에는, 실 시예 1 과 마찬가지로 하여 실시예 7 ~ 10 및 비교예 6 의 유기 전계 발광 소자를 제조했다.

[0483] [화학식 36]

[0484]

HB-01

丑 4

			희	点0 (40	蛇0 左0 억0	K-l ₹0	물에 있	어서	해 하	opu KЮ	(%器:			발광층에 함유되는 재료 총수	발광층에 함유되는 전하 수송성 재료수	비교예 6 에 대한 10mA/cm2 에 있어서의 전압자
재료 번호	h-1	h-2	h-4	9-4	h-10	h-15	h-16	h-17	h-18	h-19	h-20	€-Q	D-4			2
실시예기		Г	1.8			1.8					1.2	98.0	960.0	5	3	-0.2
실시예8	9.0	Г		8.	9.0			1.8				0.38	960.0	9	4	9'0-
실시예9	1.2	1.2					1.2		1.2			86.0	960.0	9	4	2'0-
실시예10	0.4			1.8	0.4		1.8			0.4		0.38	960'0	7	5	9'0-
비교예6						3.6					1.2	0.38	960'0	4	2	0.0

[0485]

[0486] (실시예 11 ~ 19, 비교예 7)

[0487] 발광충 형성용 조성물에 사용하는 발광 재료와 전하 수송 재료를, 표 5 에 나타내는 조합으로 조제한 것과, 정 공 저지 재료로서 h-19 대신에 HB-01 을 사용하여 정공 저지층을 형성한 것 이외에는, 실시예 1 과 마찬가지로 하여 실시예 11 ~ 19 및 비교예 7 의 유기 전계 발광 소자를 제조했다.

비교예 7 에 대한 10mA/cm2에 있어서의 전압차	(\)	-0.2	-0.1	-0.2	-0.7	-0.5	-0.7	-0.5	9.0-	-0.6	0.0
발광층에 함유되는 전하 수송성		3	3	3	4	4	4	4	5	5	2
받 마 마 고 다 교 다 등 다 는 다 는 다 는 다 는 다 다 다 다 다 다 다 다 다 다		5	5	5	6	6	6	9	7	7	4
(종육왕)	D-4	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
(名) (本) (本) (本)	D-1	960.0	960.0	960'0	960.0	960.0	0.096	960.0	960'0	960.0	960.0
	h-21	9.0	1.2	1.2	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	1.2
жон	h-19 h-21	9.0			9.0		9.0		9.0		
조성물에 있어서의	h-10 h-15 h-17 h-18			1.8			1.8	1.8	1.2	1.2	
l nan	h-17		1.8		1.8	1.8			1.2	1.2	
KIO 题0 社0	h-15	3.6	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.2	1.2	3.6
前	h-10					9.0		9.0		9.0	
	재료 번호	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	비교예7

[0488]

- [0489] (특성 평가용 소자의 평가 및 고찰)
- [0490] 각 실시예 및 비교예의 유기 전계 발광 소자의 전류-전압-휘도 (IVL) 특성의 측정을 실시하여, 10 mA/cm 시의 전압을 산출하고, 기준이 되는 비교예의 전압에 대한 전압차를 표 2 ~ 5 에 병기했다. 기준이 되는 비교예는, 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 4 에 대해서는 비교예 1을, 실시예 6및 비교예 5 에 대해서는 비교예 5를, 실시예 7~10 및 비교예 6 에 대해서는 비교예 6을, 실시예 11~19 및 비교예 7에 대해서는 비교예 7을 사용했다. 전압차의 수치가 마이너스인 경우는, 그 실시예 혹은 비교예의 전압치가, 기준이 되는 비교예보다 낮은 것을 나타낸다.
- [0491] 실시예 1 ~ 5, 비교예 1 ~ 4 는, 발광 재료를 특정한 1 종류로 고정하고, 전하 수송 재료의 수나 조합을 여러 가지로 변경한 경우의 결과를 나타낸 것이다 (표 2). 재료 총 수가 5 종류 이상, 즉 전하 수송 재료 수가 4 종류 이상인 실시예 1 ~ 5 는, 재료 총 수가 4 종류 이하, 즉 전하 수송 재료 수가 3 종류 이하인 비교예 1 ~ 4 에 비해, 전압이 0.7 V 이상이나 낮아, 본원 발명의 효과가 명백하게 얻어지고 있다.
- [0492] 여기서, 비교예 2 에 대해, h-6 을 첨가한 것이 실시예 2 이지만, 비교예 2 와 실시예 2 의 전압의 차는, h-6 자체의 효과가 원인은 아니다. 왜냐하면, 실시예 3 에서는 h-6 을 포함하지 않는데도 불구하고, 실시예 2 와 동등한 전압이 얻어지고 있기 때문이다. 이와 같이, 여러 가지의 조합에 있어서의 데이터로부터, 본 발명의 효과가 얻어지는 이유는, 특정한 재료에 의한 것이 아니고, 재료의 종류 수에 의한 영향이 주요인인 것이라고 생각된다.
- [0493] 마찬가지로, 실시예 6 과 비교예 5 는, 실시예 1 과는 상이한 발광 재료를 1 종류 함유하는 경우에 있어서, 전하 수송 재료의 종류가 4 종류와 3 종류인 경우를 비교한 것이지만 (표 3), 0.2 V 의 전압 저하가 얻어지고 있어, 본 발명의 효과가 특정한 발광 재료에 의한 것이 아닌 것을 시사하고 있다.

- [0494] 다음으로, 발광 재료를 특정한 2 종류로 한 경우에 있어서, 마찬가지로 전하 수송 재료의 수나 조합을 여러 가지로 변경한 경우의 결과를, 실시예 7 ~ 10, 비교예 6 에 나타낸다 (표 4). 이 경우에 있어서도, 총 재료수 4, 전하 수송 재료수 2 인 비교예 6 에 대해, 전하 수송 재료수를 3 으로 증가시킨 실시예 7 에 있어서, 0.2 V 의 전압 저하 효과가 얻어지고 있다. 나아가서는, 전하 수송 재료를 4 종류 이상으로 한 실시예 8 ~ 10에 있어서는, 비교예 6 에 비해, 0.5 V 이상으로 큰 전압 저하 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [0495] 다음으로, 발광 재료수는 2 종류로 동일하지만, 상이한 발광 재료로 한 경우에 있어서, 마찬가지로 전하 수송 재료의 수나 조합을 여러 가지로 변경한 경우의 결과를, 실시예 11 ~ 19, 비교예 7 에 나타낸다 (표 5). 이 경우에 있어서도, 총 재료수 4, 전하 수송 재료수 2 인 비교예 7 에 대해, 전하 수송 재료수를 3 으로 증가시킨 실시예 11 ~ 13 에 있어서, 0.1 V ~ 0.2 V 의 전압 저하 효과가 얻어지고 있다. 나아가서는, 전하수송 재료를 4 종류 이상으로 한 실시예 14 ~ 19 에 있어서는, 비교예 7 에 비해, 0.5 V 이상으로 큰 전압 저하 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다. 즉, 특정한 전하 수송 재료에 의존하지 않고, 본원 발명의 효과가 얻어지고 있는 것이 명백하다.
- [0496] 이상의 결과로부터, 발광층의 전하 수송 재료와 발광 재료의 총 수를 5 종류 이상으로 하고, 또한 전하 수송 재료의 총 수를 3 종류 이상으로 함으로써 저전압화를 도모할 수 있다.
- [0497] 본 발명을 상세하게 또 특정한 실시형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어 자명하다. 본 출원은, 2011 년 11 월 11 일 출원된일본 특허 출원 (특허출원 2011-247576) 에 의거하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

부호의 설명

[0498] 1 : 기판

2 : 양극

3 : 정공 주입층

4 : 정공 수송층

5 : 발광층

6 : 정공 저지층

7 : 전자 수송층

8 : 전자 주입층

9 : 음극

10 : 유기 전계 발광 소자

도면

도면1

