



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

H05B 33/26 (2006.01)*C09K 11/06* (2006.01)

(45) 공고일자

2007년08월28일

(11) 등록번호

10-0752887

(24) 등록일자

2007년08월21일

(21) 출원번호

10-2005-7002716

(65) 공개번호

10-2005-0033650

(22) 출원일자

2005년02월17일

(43) 공개일자

2005년04월12일

심사청구일자

2005년02월17일

번역문 제출일자

2005년02월17일

(86) 국제출원번호

PCT/JP2002/013546

(87) 국제공개번호

WO 2004/060027

국제출원일자

2002년12월25일

국제공개일자

2004년07월15일

(73) 특허권자

후지필름 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 30고

(72) 발명자

기노시따, 마사루
 일본 211-8588 가나가와쿄 가와사끼시 나까하라꾸 가미꼬다니까 4조
 메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내

이파이, 유이찌로
 일본 211-8588 가나가와쿄 가와사끼시 나까하라꾸 가미꼬다니까 4조
 메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내

나까야마, 마사야
 일본 211-8588 가나가와쿄 가와사끼시 나까하라꾸 가미꼬다니까 4조
 메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내

고다마, 준
 일본 211-8588 가나가와쿄 가와사끼시 나까하라꾸 가미꼬다니까 4조
 메 1-1 후지쓰 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

구영창
 장수길
 주성민

(56) 선행기술조사문현

JP05-326146 A
 US 6723445 B

JP2000-030868 A

심사관 : 추장희

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 유기 전계발광 소자 및 유기 전계발광 디스플레이

(57) 요약

본 발명은, 클래스 기판 위에 양극과, 정공 주입층과, 제1 캐리어 수송층과, 제1 발광층과, 제2 캐리어 수송층과, 제2 발광층과, 전자 수송층과, 음극을 순차적으로 형성한 유기 EL 소자에서, 제1, 제2 캐리어 수송층에는 제1, 제2 발광층보다도 각각 전자친화력 Ea 가 작고, 또한, 에너지 캡 Eg 가 큰 층을 이용하여, 제1, 제2 발광층의 발광 효율을 향상시킨다.

내포도

도 4

특허청구의 범위

청구항 1.

서로 대향하는 양극과 음극 사이에 형성된 복수의 발광층과,

상기 발광층의 양극측에 접하도록 형성된 캐리어 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자이며,

상기 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 전자친화력 Ea_{OL1} 과의 관계가 $Ea_{EML} > Ea_{OL1}$ 이고, 또한 상기 발광층의 이온화 포텐셜 Ip_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 이온화 포텐셜 Ip_{OL1} 과의 관계가 $Ip_{EML} > Ip_{OL1}$ 이며,

상기 발광층과, 상기 발광층과 접하도록 형성된 상기 캐리어 수송층과의 세트가 복수 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 캐리어 수송층의 재료에는, aNPD를 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 발광층의 에너지 캡 Eg_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 에너지 캡 Eg_{OL1} 과의 관계가, $Eg_{EML} < Eg_{OL1}$ 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

서로 대향하는 양극과 음극 사이에 형성된 복수의 발광층과,

상기 발광층의 양극측에 접하도록 형성된 캐리어 수송층을 갖는 유기 전계발광 소자를 구비한 유기 전계발광 디스플레이이며,

상기 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 전자친화력 Ea_{OL1} 과의 관계가 $Ea_{EML} > Ea_{OL1}$ 이고, 또한 상기 발광층의 이온화 포텐셜 Ip_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 이온화 포텐셜 Ip_{OL1} 과의 관계가 $Ip_{EML} > Ip_{OL1}$ 이며,

상기 발광층과, 상기 발광층과 접하도록 형성된 상기 캐리어 수송층과의 세트가 복수 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디스플레이.

청구항 13.

삭제

명세서**기술분야**

본 발명은 유기 전계발광(Electroluminescence) 소자 및 유기 전계발광 디스플레이에 관한 것으로서, 특히 양극과 음극 사이에 복수의 발광층 또는 캐리어 수송층을 형성한 유기 전계발광 소자 및 유기 전계발광 디스플레이에 관한 것이다.

배경기술

유기 EL 소자(이하, 유기 전계발광 소자를 “유기 EL 소자”라 한다)는 소형화가 용이하여, 소비 전력이 작고, 면발광이 가능하여, 액정 소자와 비교하여 인가 전압을 대폭 저감시킬 수 있기 때문에 평면 디스플레이 등의 각종 표시 장치에서의 이용이 주목받고 있으며, 차세대의 발광 소자로서 연구 개발이 행해지고 있다.

도 1은 종래의 유기 EL 소자의 단면도를 도시한 것이다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 종래의 유기 EL 소자(10)는 투명한 클래스 기판(11) 위에, 투명한 ITO(Indium Tin Oxide) 등으로 이루어지는 양극(12)과, 정공 수송층(13)과, 발광층(14)과, 전자 수송층(15)과, 음극(16)이 순차적으로 적층된 구조으로 되어 있다. 정공 수송층(13)은 발광층(14)에 정공을 효율적으로 수송하여, 정공 밀도를 증가시키며, 한편 전자 수송층(15)은 발광층(14)에 전자를 효율적으로 수송하여, 공간 전자 밀도를 증가시켜, 발광 효율을 높이고 있다. 또한, 발광층과 발광층 사이에 전자를 저지하기 위한 층을 형성하여, 발광층에서의 발광 효율의 향상을 도모하는 기술이 제안되어 있다.

도 2는 도 1에 도시하는 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 도면이다. 유기 EL 소자(10)에 전압이 인가되면, 정공(22)은 양극(12)으로부터 발광층을 향하여 이동하고, 전자(21)는 음극(16)으로부터 발광층을 향하여 이동한다. 전자(21)와 정공(22)이 발광층(14)에 도달하면, 전자(21)와 정공(22)이 재결합하여 방출된 에너지에 의해, 발광층(14)에 포함되는 유기 형광체가 여기되어 발광한다.

그런데 도 2에 도시하는 바와 같이, 전자(21) 및 정공(22) 중에는, 발광층(14)에서 재결합하지 않고, 양극(12)으로 운반되는 전자(21)나, 음극(16)으로 운반되는 정공(22)이 존재하여, 발광에 기여하지 않고 소비되기 때문에, 단위 소비 전류당 휘도, 즉 발광 효율이 저하되어 버리는 문제가 있다.

또한, 발광층에서 재결합하지 않은 전자나 정공이 정공 수송층(13)이나 전자 수송층(15)에서 재결합하여, 원하는 색과 서로 다른 색을 발광하게 되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

이에 따라, 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 발광에 기여하지 않은 전자 및 정공을 저감하여, 발광층에서의 전자와 정공의 재결합을 효율적으로 행하여, 발광 효율이 뛰어난 유기 전계발광 소자 및 유기 전계발광 디스플레이를 제공하는 것을 개괄적 과제로 한다.

본 발명의 보다 구체적인 과제는, 서로 대향하는 양극과 음극 사이에 형성된 복수의 발광층과, 상기 발광층의 양극측에 접하도록 형성된 캐리어 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자이며, 상기 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 전자친화력 Ea_{OL1} 과의 관계가, $Ea_{EML} > Ea_{OL1}$ 인 유기 전계발광 소자를 제공하는 데 있다.

여기서, 전자친화력은 발광층이나 캐리어 수송층의 전도 레벨(전도대의 하단의 에너지)과 진공 준위의 에너지 차이며, 플러스의 값으로 표시된다.

본 발명에 의하면, 발광층의 양극측에 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 보다 작은 전자친화력 Ea_{OL1} 을 갖는 캐리어 수송층이 형성되어 있다. 따라서 전자가 발광층으로부터 캐리어 수송층을 향하는 계면에 에너지 장벽이 형성되고, 발광층에 전자가 축적되어, 공간 전자 밀도가 증가한다. 그 결과, 정공과 재결합하는 전자가 증가하여, 발광층에서의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 다른 과제는, 서로 대향하는 양극과 음극 사이에 형성된 복수의 발광층과, 상기 발광층의 음극측에 접하도록 형성된 캐리어 수송층을 구비한 유기 전계발광 소자이며, 상기 발광층의 이온화 포텐셜 Ip_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 이온화 포텐셜 Ip_{OL2} 와의 관계가 $Ip_{EML} < Ip_{OL2}$ 인 유기 전계발광 소자를 제공하는 데 있다.

여기서, 이온화 포텐셜은 발광층이나 캐리어 수송층의 가전자 레벨과 진공 준위의 에너지의 차이며, 플러스의 값으로 표시된다.

본 발명에 의하면, 발광층의 음극측에 발광층의 이온화 포텐셜 Ip_{EML} 보다 큰 이온화 포텐셜 Ip_{OL2} 를 갖는 캐리어 수송층이 형성되어 있다. 따라서 정공이 발광층으로부터 음극측의 캐리어 수송층을 향하는 계면에 에너지 장벽이 형성되고, 발광층에 정공이 축적되어 정공 밀도가 증가한다. 그 결과, 전자와 재결합하는 정공이 증가하여, 발광층에서의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 그 밖의 과제는, 상기 발광층의 에너지 캡 Eg_{EML} 과 상기 캐리어 수송층 Eg_{OL2} 와의 관계가, $Eg_{EML} < Eg_{OL2}$ 인 유기 전계발광 소자를 제공하는 데 있다.

발광층의 음극측에 발광층의 에너지 캡 Eg_{EML} 보다 큰 에너지 캡 Eg_{OL2} 를 갖는 캐리어 수송층이 형성되어 있기 때문에, 발광층과의 계면 부근의 캐리어 수송층에서의 정공과 전자의 재결합이 억제되어, 발광층의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 그 밖의 과제는, 서로 대향하는 양극과 음극 사이에 형성된 복수의 발광층과, 상기 발광층의 양극측에 접하도록 형성된 캐리어 수송층을 갖는 유기 전계발광 소자를 구비한 유기 전계발광 디스플레이이며, 상기 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 과 상기 캐리어 수송층의 전자친화력 Ea_{OL1} 과의 관계가, $Ea_{EML} > Ea_{OL1}$ 인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 디스플레이를 제공하는 데 있다.

본 발명에 의하면, 발광층의 양극측에 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 보다 작은 전자친화력 Ea_{OL1} 을 갖는 캐리어 수송층이 형성되어 있기 때문에, 전자가 발광층으로부터 캐리어 수송층을 향하는 계면에 에너지 장벽이 형성되어, 발광층에 전자가 축적되어, 공간 전자 밀도가 증가하여, 정공과 재결합하는 전자가 증가하여, 유기 전계발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있으며, 상기 유기 전계발광 소자를 유기 전계발광 디스플레이에 형성함으로써, 유기 전계발광 디스플레이의 시인성의 향상 및 저소비 전력화가 가능하다.

실시예

이하, 도면에 기초하여 본 발명의 실시형태를 설명한다.

(제1 실시형태)

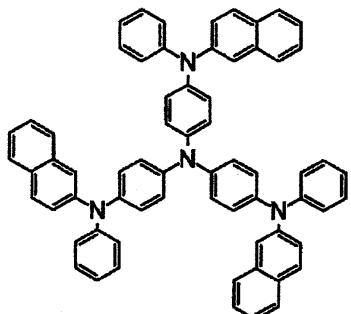
도 3은 제1 실시형태의 유기 EL 소자의 단면도이다. 도 3에 도시하는 바와 같이, 유기 EL 소자(30)는 클래스 기판(33) 위에, 양극(34)과, 정공 주입층(35)과, 제1 캐리어 수송층(36A)과, 제1 발광층(37A)과, 제2 캐리어 수송층(36B)과, 제2 발광층(37B)과, 전자 수송층(38)과, 음극(39)이 순차적으로 형성된 구조으로 되어 있다. 제1, 제2 캐리어 수송층(36A, 36B)은 제1, 제2 발광층(37A, 37B)보다도 각각 전자친화력 Ea 가 작고, 또한, 에너지 갭 Eg 가 크다.

유기 EL 소자(30)는 10nm~1000nm 정도의 막 두께를 가지고 있다. 1000nm보다도 두꺼우면, 발광층(37A, 37B)에서 발생한 광이 차폐되어, 10nm보다 얇으면, 발광층(37A, 37B) 자체의 두께가 과도하게 얇아지게 되어, 발광 휘도가 부족하게 된다.

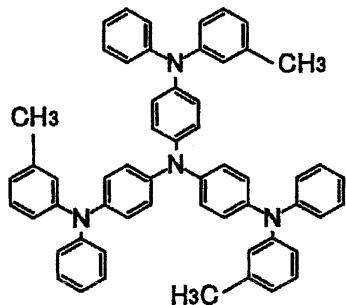
양극(34)과 음극(39)은, 유기 EL 소자(30)의 원하는 위치에 전압을 인가하기 위한 전극이고, 양극(34)은, 예를 들면 ITO나 IZO(Indium Zinc Oxide) 등을 이용할 수 있으며, 음극(39)은, 예를 들면 Al/LiF 전극이나 Ag/Mg 전극 등을 이용할 수 있다.

정공 주입층(35)에는, 예를 들면 하기 화학식 1에 나타낸 2-TNATA(일본 반도화학사 제조)나 하기 화학식 2에 나타낸 m-MTDATA(일본 반도화학사 제조) 등을 이용할 수 있다.

화학식 1

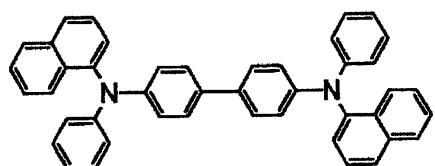


화학식 2



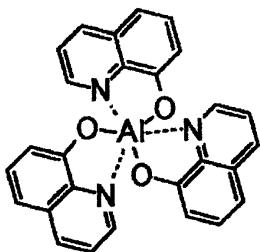
제1, 제2 캐리어 수송층(36A, 36B)은 전자, 정공의 수송 능력이 높은 재료에 의해 구성되고, 예를 들면 하기 화학식 3에 나타나는 α -NPD(일본 동양잉크사 제조)나 EL-022(일본 호도가야(保土谷)화학공업사 제조) 등을 이용할 수 있다. 제1, 제2 캐리어 수송층(36A, 36B)의 막 두께는 1nm~100nm의 범위로 설정되고, 유기 EL 소자를 구성하는 층의 수와 유기 EL 소자 전체의 두께에 따라 적절하게 선택된다.

화학식 3



제1, 제2 발광층(37A, 37B)은 원하는 발광색을 발광하기 위한 재료, 예를 들면 유기 형광체가 포함되어 있고, 예를 들면 TYY-201(일본 동양잉크사 제조)이나 하기 화학식 4에 나타낸 Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)(일본 동양잉크사 제조) 등을 이용할 수 있다. 제1, 제2 발광층(37A, 37B)의 막 두께는 1nm~100nm의 범위로 설정되고, 상기 캐리어 수송층과 마찬가지로 적절하게 두께가 선택된다.

화학식 4



전자 수송층(38)은 전자의 수송 능력이 높은 재료에 의해 구성되고, 예를 들면 TYY-704(일본 동양잉크사 제조)나 상기 화학식 4에 나타낸 Alq₃(일본 동양잉크사 제조) 등을 이용할 수 있다.

상기 유기 EL 소자(30)의 각 층은, 예를 들면 진공 증착법에 의해 압력을 1.33×10^{-4} Pa, 글래스 기판(33)의 온도를 실온으로 하여 형성된다.

도 4는 제1 실시형태의 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 도면이다. 도 4 중의 Ea, Eg, Ip는 각각 유기 EL 소자의 각 층의 전자친화력 Ea, 에너지 갭 Eg, 이온화 포텐셜 Ip를 나타내고 있고, 전자친화력 Ea는 전도 레벨(49)(전도대의 하단의 에너지)과 진공 준위의 에너지와의 차이고, 에너지 갭 Eg는 전도 레벨(49)과 가전자 레벨(50)(가전자대의 상단의 에너지)의 에너지와의 차이며, 이온화 포텐셜 Ip는 가전자 레벨(50)과 진공 준위와의 에너지의 차이다.

도 4에 도시하는 바와 같이, 제1 발광층(37A)의 양극(34)측에 제1 캐리어 수송층(36A)이 형성되고, 제2 발광층(37B)의 양극(34)측에 제2 캐리어 수송층(36B)을 형성되어 있으며, 제1 발광층(37A), 제2 발광층(37B), 제1 캐리어 수송층(36A),

제2 캐리어 수송층(36B)의 전자친화력을 각각 E_{a37A} , E_{a37B} , E_{a36A} , E_{a36B} 로 하고, 제1 발광층(37A), 제2 발광층(37B), 제1 캐리어 수송층(36A), 제2 캐리어 수송층(36B)의 에너지 캡을 각각 E_{g37A} , E_{g37B} , E_{g36A} , E_{g36B} 로 하면, 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(36A)과의 관계는 $E_{a37A} > E_{a36A}$, $E_{g37A} < E_{g36A}$, 제2 발광층(37B)과 제2 캐리어 수송층(36B)과의 관계는 $E_{a37B} > E_{a36B}$, $E_{g37B} < E_{g36B}$ 로 설정되어 있다. 따라서 도 4에 도시한 유기 EL 소자는 제1 캐리어 수송층(36A)/제1 발광층(37A)과, 제2 캐리어 수송층(36B)/제2 발광층(37B)을 가지고 있고, 캐리어 수송층/발광층으로 이루어지는 적층 구조가 2층 형성되어 있다.

전자의 흐름에 대해 설명한다. 전자는 음극(39)으로부터 양극(34)을 향하여 전자 수송층(38)을 통하여 제2 발광층(37B)에 도달한다. 여기서, 전자는 정공과 재결합하지만, 재결합하지 않은 전자는 제2 발광층(37B)으로부터 양극(34)측의 제2 캐리어 수송층(36B)에 흐르려고 한다. 그러나 제2 발광층(37B)과 제2 캐리어 수송층(36B)과의 계면에는, 에너지 장벽(BE-B)이 형성되어 있다. 에너지 장벽(BE-B)의 높이(E_{BE-B})는 제2 캐리어 수송층(36B)의 전자친화력(E_{a36B})과 제2 발광층(37B)의 전자친화력(E_{a37B})과의 차, 즉 $E_{BE-B} = E_{a37B} - E_{a36B}$ 이다. $E_{a37B} > E_{a36B}$ 로 설정되어 있기 때문에 $E_{BE-B} > 0$ 이다. 따라서 전자는 제2 발광층(37B)에 축적되고, 공간 전자 밀도가 증가하기 때문에 제2 발광층(37B)에서의 발광 효율을 향상할 수 있다. 또한, 에너지 장벽(BE-B)은 0.1eV보다 큰 쪽이 바람직하다.

또한, 제2 발광층(37B)의 공간 전자 밀도가 증가하면, 제2 캐리어 수송층(36B)의 제2 발광층(37B)과의 계면에서도, 공간 전자 밀도의 증가에 의해 전자와 정공이 재결합할 확률이 높아진다. 그러나 제2 캐리어 수송층(36B)의 에너지 캡(E_{g36B})은 제2 발광층(37B)의 에너지 캡(E_{g37B})보다도 크기 때문에, 제2 캐리어 수송층(36B)에서의 재결합이 억제된다.

다음으로, 제2 발광층(37B)에서 재결합하지 않고, 양극(34)측에 흐르는 전자는 상기한 제2 발광층(37B)에서의 전자의 축적과 마찬가지로, 제1 발광층에서도 축적된다. 즉, 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(36A)과의 계면에는 에너지 장벽(BE-A)이 형성되어 있다. 에너지 장벽(BE-A)의 높이(E_{BE-A})는 제1 캐리어 수송층(36A)의 전자친화력(E_{a36A})과 제1 발광층(37A)의 전자친화력(E_{a37A})과의 차, 즉 $E_{BE-A} = E_{a37A} - E_{a36A}$ 이다. $E_{a37A} > E_{a36A}$ 로 설정되어 있기 때문에 $E_{BE-A} > 0$ 이다. 따라서 전자는 제1 발광층(37A)에 축적되어, 공간 전자 밀도가 증가하기 때문에 제1 발광층(37A)에서의 발광 효율을 향상할 수 있다. 또한, 에너지 장벽(BE-A)은 0.1eV보다 큰 쪽이 바람직하다.

또한, 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(36A)의 에너지 캡(E_{g37A} , E_{g36A})도 마찬가지의 관계를 갖기 때문에, 제1 캐리어 수송층(36A)에서의 재결합이 억제된다.

본 실시의 형태에 의하면, 상기한 유기 EL 소자는, 캐리어 수송층/발광층으로 이루어지는 적층 구조를 2층 형성하고 있기 때문에, 캐리어 수송층과 발광층의 계면에 2개의 에너지 장벽(BE-B, BE-A)이 형성되고, 에너지 장벽(BE-B)에 의해 전자는 제2 발광층(37B)에 축적되어, 정공과 재결합하여 제2 발광층(37B)에서의 발광 효율이 향상함과 함께, 제2 발광층(37B)에서 정공과 재결합하지 않고 양극(34)측에 흐른 전자는, 에너지 장벽(BE-A)에 의해 제1 발광층(37A)에 축적되어, 정공과 재결합하기 때문에 제1 발광층(37A)의 발광 효율도 향상시켜, 유기 EL 소자 전체의 발광 효율을 향상할 수 있다. 또한, 캐리어 수송층/발광층으로 이루어지는 적층 구조를 더 형성하여, 에너지 장벽의 수를 증가시킴으로써, 유기 EL 소자 전체의 발광 효율을 향상할 수 있다.

[제1 실시예]

제1 실시예의 유기 EL 소자(30)를 이하와 같이 형성했다. 클래스 기판(33) 위에, 진공 증착법에 의해, 양극(34)으로서 ITO 전극과, 정공 주입층(35)으로서 2-TNATA층을 막 두께 50nm와, 제1 캐리어 수송층(36A)으로서 α -NPD층을 막 두께 10nm와, 제1 발광층(37A)으로서 비도핑형의 녹색 발광하는 TYG-201층을 막 두께 20nm와, 제2 캐리어 수송층(36B)으로서 α -NPD층을 막 두께 20nm와, 제2 발광층(37B)으로서 비도핑형의 녹색 발광하는 TYG-201층을 막 두께 20nm와, 전자 수송층(38)으로서 TYE-704층을 막 두께 30nm와, 음극(39)으로서 불화 리튬막이 막 두께 0.5nm와 Al막이 막 두께 100nm로 이루어지는 Al/LiF 적층막을 순차적으로 형성했다.

여기서, 본 발명을 실시하는 측면에서 중요한 에너지 캡 Eg와 이온화 포텐셜 Ip의 측정 방법에 대해 설명한다.

에너지 캡 Eg는, 상기 유기 EL 소자(30)의 형성 방법과 마찬가지의 방법을 이용하여 유기 EL 소자(30)의 각 층을 단독으로 형성한 박막을, 광흡수 스펙트럼을 측정할 수 있는 분광 광도계 장치, 예컨대, 일본 히타치사 제조 스펙트로포토미터 U-4100을 이용하여 대기중에서 자외로부터의 가시 영역의 광을 박막에 대하여 조사하여 측정했다.

도 5는 광흡수 스펙트럼의 파장 의존성을 도시한 도면이다. 도 5 중의 곡선 J는, 측정 결과인 광흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 또한, 범위 T는, 광흡수 스펙트럼의 강도가 상승부 중, 곡선 J가 직선으로 되어 있는 부분을 나타내고 있다. 범위 U는, 광흡수 스펙트럼의 미흡수 파장 영역에서, 곡선 J가 직선으로 되어 있는 부분을 나타내고 있다. 직선 K는, 범위 T에 도시한 곡선 J와 중첩되도록 그은 직선이다. 직선 L은, 범위 U에 도시한 곡선 J와 중첩되도록 그은 직선이다. 에너지 캡 Eg는, 직선 K와 직선 L과의 교차점 M으로부터 구해진다.

이온화 포텐셜 Ip는, 에너지 캡 Eg의 측정에 이용한 박막과 마찬가지로 형성된 박막을 이용하여, 대기 분위기형 자외선 광전자 분석 장치, 예컨대, 리켄계기사(理研計器社) 제조의 AC-1을 이용하여 대기중에서 자외선을 박막에 대하여 조사하여, 방출되는 광전자의 수를 측정하여, 자외선의 에너지와 광전자의 방출 수의 제곱근과의 관계로부터 구해진다. 리켄계기사 제조의 AC-1의 측정 조건은, 자외선의 에너지 범위가 3.8~6.2 eV, 자외선의 강도가 20nW이다. 박막의 막 두께는 50nm를 이용했다.

도 6은 자외선의 에너지와 광전자의 방출 수의 제곱근과의 관계를 도시한 도면이다. 방출되는 광전자의 수는 자외선의 에너지의 크기에 의존하고, 도 6 중에 도시한 범위 N에서는, 자외선의 에너지가 작기 때문에 광전자는 방출되지 않지만, 범위 O에서는, 자외선의 에너지가 충분히 크기 때문에, 광전자는 진공 준위보다도 높은 에너지의 준위로 여기되어, 광전자가 방출된다. 도 6 중에 도시한 직선 P는, 자외선의 에너지가 4.2eV~5.3eV 사이에 대해 최소제곱법에 의해 그어진 근사 직선을 나타내고 있다. 직선 Q는, 자외선의 에너지가 5.6eV~5.9eV 사이에 대해 최소제곱법에 의해 그어진 근사 직선을 나타내고 있다.

직선 P와 직선 Q의 교차점 R은, 광전자 방출의 임계치 에너지를 나타내고 있고, 이 광전자 방출의 임계치 에너지가 이온화 포텐셜 Ip이다. 전자친화력 Ea는, 이온화 포텐셜 Ip와 에너지 캡 Eg과의 차($Ea=Ip-Eg$)에 의해 구해진다.

도 7은 제1 실시예에 이용한 층의 전자친화력 Ea, 이온화 포텐셜 Ip 및 에너지 캡 Eg를 도시한 도면이다. 도 7에 도시하는 바와 같이, 제1 및 제2 캐리어 수송층(36A, 36B)에 이용한 α -NPD층의 전자친화력 Ea는 2.42eV이고, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층의 전자친화력 Ea는 3.20eV이다. α -NPD 층과 TYG-201층의 전자친화력 Ea의 차에 의해, 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(36A)의 계면과, 제2 발광층(37B)과 제2 캐리어 수송층(36B)의 계면에, 각각 0.78eV의 크기의 에너지 장벽이 형성되었다.

에너지 장벽에 의해 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층에 전자가 축적되어 공간 전자 밀도가 증가하여, 정공과 재결합하는 전자가 증가하여, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 및 제2 캐리어 수송층(36A, 36B)에 이용한 α -NPD층의 에너지 캡 Eg3.04eV는, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층의 에너지 캡 Eg2.40eV보다도 크기 때문에, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에서의 전자와 정공이 재결합할 확률이 증가하여, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

또한, 제1 캐리어 수송층(36A)이 형성되어 있지 않은 경우에도, 정공 주입층(35)에 이용한 2-TNATA층의 전자친화력 Ea2.19eV는, 제1 발광층(37A)에 이용한 TYG-201층의 전자친화력 Ea3.20eV보다도 작기 때문에, 2-TNATA층과 TYG-201층 사이에 에너지 장벽이 형성되어, 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[제2 및 제3 실시예]

도 8은 제2 및 제3 실시예의 유기 EL 소자의 층 구성을 도시한 도면이다.

제2 및 제3 실시예는, 제1 실시예에서, 제2 발광층(37B)과 음극(39) 사이에, 캐리어 수송층과 발광층을 더 적층한 것이다. 제2 실시예에서는 제1 실시예보다도 1 세트의 캐리어 수송층과 발광층을 더 형성하고, 제3 실시예에서는 제2 실시예보다도 2 세트의 캐리어 수송층과 발광층을 더 형성했다. 또한, 유기 EL 소자의 전체의 두께에 의해 각 층의 막 두께가 결정되어 있다.

제2 및 제3 실시예에 의하면, 캐리어 수송층과 발광층이 더 적층되어 있기 때문에, 보다 많은 전자가 정공과의 재결합에 기여하여, 유기 EL 소자 전체의 발광 효율을 높일 수 있다.

[발광 휘도의 평가]

다음으로, 제1, 제2 및 제3 실시예의 유기 EL 소자의 발광 휘도의 평가를 행했다. 본 발명에 의하지 않은 비교예로서, 발광 층이 1층뿐인 유기 EL 소자를 평가했다. 비교예의 유기 EL 소자는, 글래스 기판 위에, 진공 증착법을 이용하여, 양극으로서 ITO 전극과, 정공 주입층으로서 2-TNATA층을 막 두께 50nm와, 정공 수송층으로서 α -NPD층을 막 두께 50nm와, 발광층으로서 비도핑형의 녹색 발광하는 TYG-201층을 막 두께 20nm와, 전자 수송층으로서 TYE-704층을 막 두께 30nm와, Al/LiF 전극이 순차적으로 형성된 구조으로 했다. 진공 증착 장치 내의 압력과 글래스 기판(33)의 온도는, 압력이 1.33×10^{-4} Pa, 글래스 기판의 온도는 실온으로 했다.

다음으로, 제1~제3 실시예 및 비교예의 유기 EL 소자에 대해, 전류 밀도가 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 발광 효율을 조사했다.

도 9는 전류 밀도가 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 유기 EL 소자의 발광 휘도를 도시한 도면이다. 도 9에 도시하는 바와 같이, 제1 실시예의 유기 EL 소자가 $3800\text{cd}/\text{m}^2$, 제2 실시예의 유기 EL 소자가 $3900\text{cd}/\text{m}^2$, 제3 실시예의 유기 EL 소자가 $4010\text{cd}/\text{m}^2$ 이고, 비교예의 유기 EL 소자의 발광 휘도가 $3100\text{cd}/\text{m}^2$ 와 비교하여 높은 결과로 되었다.

제1 ~ 제3 실시예에 의하면, 발광층과 그 양극측에 형성된 캐리어 수송층과의 적층의 세트가 많을수록 발광 휘도가 높아, 즉 발광 효율이 높은 것을 알 수 있다.

(제2 실시형태)

도 10은 제2 실시형태의 유기 EL 소자의 단면도이다. 도 10에 도시하는 바와 같이, 유기 EL 소자(40)는, 글래스 기판(33) 위에, 양극(34)과, 정공 주입층(35)과, 정공 수송층(41)과, 제1 발광층(37A)과, 제1 캐리어 수송층(42A)과, 제2 발광층(37B)과, 제2 캐리어 수송층(42B)과, 불화 리튬막이 막 두께 0.5nm 및 Al막이 막 두께 100nm로 이루어지는 음극(39)을 순차적으로 형성된 구조으로 되어 있다. 제1, 제2 캐리어 수송층(42A, 42B)은 제1, 제2 발광층(37A, 37B)보다도 이온화 포텐셜(Ip)이 크고, 에너지 갭(Eg)이 크다.

제1, 제2 캐리어 수송층(42A, 42B)은 전자, 정공의 수송 능력이 높은 재료에 의해 구성되고, 예를 들면 TYE-704(일본 동양잉크사 제조)나 Alq₃(일본 동양잉크사 제조) 등을 이용할 수 있다. 제1, 제2 캐리어 수송층(42A, 42B)의 막 두께는, 1nm~100nm의 범위로 설정되고, 유기 EL 소자를 구성하는 층의 수와 유기 EL 소자 전체의 두께에 따라 적절하게 선택된다.

제1, 제2 발광층(37A, 37B)은 원하는 발광색을 발광하기 위한 재료, 예를 들면 유기 형광체가 포함되어 있고, 예를 들면 TYG-201(일본 동양잉크사 제조)을 이용할 수 있다. 제1, 제2 발광층(37A, 37B)의 막 두께는 1nm ~ 100nm의 범위로 설정되고, 상기 캐리어 수송층과 마찬가지로 적절하게 두께가 선택된다.

상기 유기 EL 소자(40)의 각 층은, 예를 들면 진공 증착법에 의해 압력을 1.33×10^{-4} Pa, 글래스 기판(33)의 온도를 실온으로 하여 형성된다.

도 11은 제2 실시형태의 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 도면이다. 도 11에 도시하는 바와 같이, 제1 발광층(37A)의 음극(39)측에 제1 캐리어 수송층(42A)이 형성되고, 제2 발광층(37B)의 음극(39)측에 제2 캐리어 수송층(42B)이 형성되어 있다. 제1 발광층(37A), 제2 발광층(37B), 제1 캐리어 수송층(42A), 제2 캐리어 수송층(42B)의 이온화 포텐셜을 각각 Ip_{37A}, Ip_{37B}, Ip_{42A}, Ip_{42B}로 하고, 제1 발광층(37A), 제2 발광층(37B), 제1 캐리어 수송층(42A), 제2 캐리어 수송층(42B)의 에너지 갭을 각각 Eg_{37A}, Eg_{37B}, Eg_{42A}, Eg_{42B}로 하면, 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(42A)과의 관계는 Ip_{37A}<Ip_{42A}, Eg_{37A}<Eg_{42A}, 제2 발광층(37B)과 제2 캐리어 수송층(42B)과의 관계는 Ip_{37B}<Ip_{42B}, Eg_{37B}<Eg_{42B}로 설정되어 있다. 따라서 도 11에 도시한 유기 EL 소자는, 제1 발광층(37A)/제1 캐리어 수송층(42A)과, 제2 발광층(37B)/제2 캐리어 수송층(42B)을 가지고 있고, 발광층/캐리어 수송층으로 이루어지는 적층 구조가 2층 형성되어 있다.

정공의 흐름에 대해 설명한다. 정공은 양극(34)으로부터 음극(39)을 향하여 정공 주입층(35)과 정공 수송층(41)을 통과하여 제1 발광층(37A)에 도달한다. 여기서, 정공은 전자와 재결합하지만, 재결합하지 않은 정공은 제1 발광층(37A)으로부터 음극(39)측의 제1 캐리어 수송층(42A)에 흐르려고 한다. 그러나 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(42A)과의 계

면에는, 에너지 장벽(BH-A)이 형성되어 있다. 에너지 장벽(BH-A)의 높이(E_{BH-A})는 제1 캐리어 수송층(42A)의 이온화 포텐셜(I_{p42A})과 제1 발광층(37A)의 이온화 포텐셜(I_{p37A})과의 차, 즉 $E_{BH-A} = I_{p42A} - I_{p37A}$ 이다. $I_{p42A} > I_{p37A}$ 로 설정되어 있기 때문에 $E_{BH-A} > 0$ 이다. 따라서 정공은 제1 발광층(37A)에 축적되고, 정공 밀도가 증가하기 때문에 제1 발광층(37A)에서의 발광 효율을 향상할 수 있다. 또한, 에너지 장벽(BH-A)은 0.1eV보다 큰 쪽이 바람직하다.

또한, 제1 발광층(37A)의 정공 밀도가 증가하면, 제1 캐리어 수송층(42A)의 제1 발광층(37A)과의 계면에서도, 공간 정공 밀도의 증가에 의해 정공과 전자가 재결합할 확률이 높아진다. 그러나 제1 캐리어 수송층(42A)의 에너지 캡(Eg_{42A})은, 제1 발광층(37A)의 에너지 캡(Eg_{37A})보다도 크기 때문에, 제1 캐리어 수송층(42A)에서의 재결합이 억제된다.

다음으로, 제1 발광층(37A)에서 재결합하지 않고, 음극(39)측에 흐르는 정공은 상기한 제1 발광층(37A)에서의 정공의 축적과 마찬가지로, 제2 발광층(37B)에서도 축적된다. 즉, 제2 발광층(37B)과 제1 캐리어 수송층(42B)과의 계면에는 에너지 장벽(BH-B)이 형성되어 있다. 에너지 장벽(BH-B)의 높이(E_{BH-B})는 제2 캐리어 수송층(42B)의 이온화 포텐셜(I_{p42B})과 제2 발광층(37B)의 이온화 포텐셜(I_{p37B})과의 차, 즉 $E_{BH-B} = I_{p42B} - I_{p37B}$ 이다. $I_{p42B} > I_{p37B}$ 로 설정되어 있기 때문에 $E_{BH-B} > 0$ 이다. 따라서 정공은 제2 발광층(37B)에 축적되어, 정공 밀도가 증가하기 때문에 제2 발광층(37B)에서의 발광 효율을 향상할 수 있다. 또한, 에너지 장벽(BH-B)은 0.1eV보다 큰 쪽이 바람직하다.

또한, 제2 발광층(37B)과 제2 캐리어 수송층(42B)의 에너지 캡(Eg_{37B} , Eg_{42B})도 마찬가지의 관계를 갖기 때문에, 제2 캐리어 수송층(42B)에서의 재결합이 억제된다.

본 실시의 형태에 의하면, 상기한 유기 EL 소자는, 캐리어 수송층/발광층으로 이루어지는 적층 구조를 2층 형성하고 있기 때문에, 캐리어 수송층/발광층의 계면에 2개의 에너지 장벽(BH-B, BH-A)이 형성되고, 에너지 장벽(BH-A)에 의해 정공은 제1 발광층(37A)에 축적되고, 전자와 재결합하여 제1 발광층(37A)에서의 발광 효율이 향상함과 함께, 제1 발광층(37A)에서 전자와 재결합하지 않고 음극(39)측에 흐른 정공은, 에너지 장벽(BH-B)에 의해 제2 발광층(37B)에 축적되고, 전자와 재결합하기 때문에 제2 발광층(37B)의 발광 효율도 향상하여, 유기 EL 소자 전체의 발광 효율을 향상할 수 있다. 또한, 캐리어 수송층/발광층으로 이루어지는 적층 구조를 더 형성하여, 에너지 장벽의 수를 증가시킴으로써, 유기 EL 소자 전체의 발광 효율을 더 향상할 수 있다.

[제4 실시예]

제4 실시예의 유기 EL 소자를 이하와 같이 하여 작성했다. 글래스 기판(33) 위에, 진공 증착법을 이용하여 양극(34)에 ITO 전극과, 정공 주입층(35)으로서 2-TNATA층을 막 두께 50nm와, 정공 수송층(41)으로서 α -NPD층을 막 두께 10nm와, 제1 발광층(37A)으로서 제1 비도핑형의 녹색 발광하는 TYG-201층을 막 두께 20nm와, 제1 캐리어 수송층(42A)으로서 TYE-704층을 막 두께 30nm와, 제2 발광층(37B)으로서 제2 비도핑형의 녹색 발광하는 TYG-201층을 막 두께 20nm와, 제2 캐리어 수송층(42B)으로서 TYE-704층을 막 두께 30nm와, 음극(39)에 불화 리튬막이 막 두께 0.5nm와 Al막이 막 두께 100nm으로 이루어지는 Al/LiF 적층막을 순차적으로 형성했다.

도 12는 제4 실시예에 이용한 층의 전자친화력 E_a , 이온화 포텐셜 I_p 및 에너지 캡 Eg 의 관계를 도시한 도면이다. 또한, 이온화 포텐셜 I_p 및 에너지 캡 Eg 의 측정은 실시예1에 제시한 방법을 이용하여 구했다. 또한, α -NPD는 도 7에 도시한 E_a , Eg , I_p 를 갖는다.

도 12에 도시하는 바와 같이, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층의 이온화 포텐셜 I_p 는 5.60eV이고, 제1 및 제2 캐리어 수송층에 이용한 TYE-704층의 이온화 포텐셜 I_p 는 5.73eV이다. TYE-704층과 TYG-201층의 이온화 포텐셜 I_p 의 차에 의해, 제1 발광층(37A)과 제1 캐리어 수송층(42A)의 계면과, 제2 발광층(37B)과 제2 캐리어 수송층(42B)의 계면에, 각각 0.13eV의 크기의 에너지 장벽이 형성되었다.

에너지 장벽에 의해 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층에 정공이 축적되어 정공 밀도가 증가하고, 전자와 재결합하는 정공이 증가하여, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 및 제2 캐리어 수송층(42A, 42B)에 이용한 TYE-704층의 에너지 캡 Eg 는 2.76eV, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층의 에너지 캡 Eg 는 2.40eV보다도 크기 때문에, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에서의 정공과 전자가 재결합할 확률이 증가하여, 제1 및 제2 발광층(37A, 37B)에 이용한 TYG-201층의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

(제3 실시형태)

도 13은 본 발명의 제3 실시형태의 유기 전계발광 디스플레이(유기 EL 디스플레이)의 개요 구성을 도시한 사시도이다.

도 13에 도시하는 바와 같이, 유기 EL 디스플레이(60)는 클래스 기판(33) 위에 음극(39)인 Al/LiF 전극과, 양극(34)인 ITO 전극이 직교하도록 형성되고, 그 사이에 제1 또는 제2 실시형태의 유기 EL 소자를 구성하는 적층체(51)가 형성된 구조으로 되어 있다. 유기 EL 디스플레이(60)의 발광은 발광시키고자 하는 발광층의 영역의 ITO 전극과 Al/LiF 전극을 각각 지정하여 전압을 인가하여 행한다. 유기 EL 디스플레이(60)를 상기 구조으로 함으로써, 발광 효율을 향상할 수 있다.

이상, 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해 상술했지만, 본 발명은 이러한 특정한 실시형태에 한정되는 것이 아니며, 특히 청구의 범위 내에 기재된 본 발명의 기재 범위 내에서, 다양한 변형·변경이 가능하다.

예를 들면, 제1 실시형태와 제2 실시형태를 조합할 수도 있다.

본 발명에 의하면, 발광층의 양극측에 발광층의 전자친화력 Ea_{EML} 보다 작은 전자친화력 Ea_{OL1} 을 갖는 캐리어 수송층을 형성함으로써, 전자가 발광층으로부터 캐리어 수송층을 향하는 계면에 에너지 장벽이 형성되고, 발광층에 전자가 축적되어, 공간 전자 밀도가 증가하기 때문에, 정공과 재결합하는 전자가 증가하여, 발광층에서의 발광 효율을 향상시키는 것이 가능하게 되었다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래의 유기 EL 소자의 단면도를 도시한 도면.

도 2는 종래의 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 도면.

도 3은 본 발명의 제1 실시형태의 유기 EL 소자의 단면도.

도 4는 제1 실시형태의 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 도면.

도 5는 광흡수 스펙트럼의 파장 의존성을 도시한 도면.

도 6은 자외선의 에너지와 광전자의 방출 수의 제곱근과의 관계를 도시한 도면.

도 7은 제1 실시예에 이용한 층의 전자친화력 Ea , 이온화 포텐셜 Ip 및 에너지 갭 Eg 를 도시한 도면.

도 8은 제2 및 제3 실시예의 유기 EL 소자의 막 구성을 도시한 도면.

도 9는 전류 밀도가 $50mA/cm^2$ 에서의 유기 EL 소자의 발광 휘도를 도시한 도면.

도 10은 본 발명의 제2 실시형태의 유기 EL 소자의 단면도.

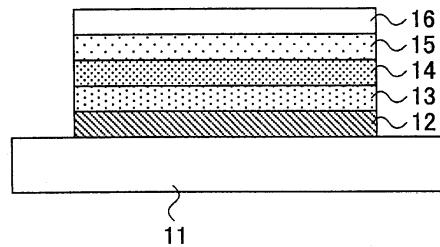
도 11은 제2 실시형태의 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 도면.

도 12는 제4 실시예에 이용한 층의 전자친화력 Ea , 이온화 포텐셜 Ip 및 에너지 갭 Eg 의 관계를 도시한 도면.

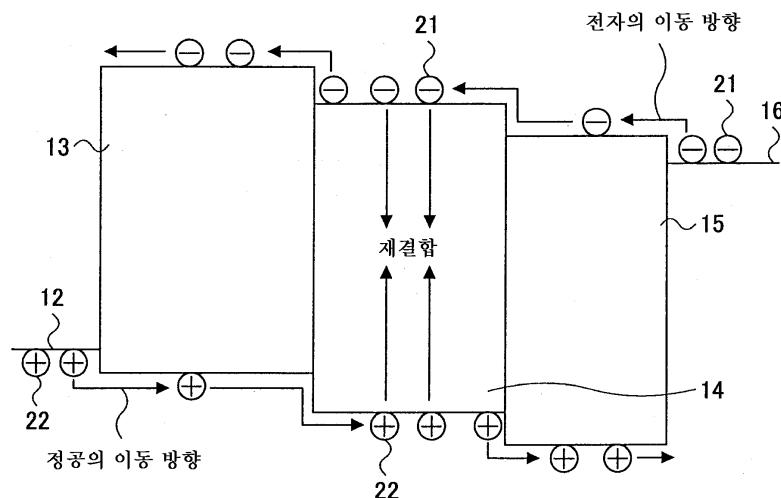
도 13은 본 발명의 제3 실시형태의 유기 전계발광 디스플레이의 개요 구성을 도시한 사시도.

도면

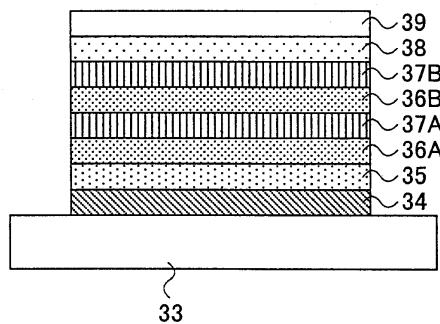
도면1

10 유기 EL 소자

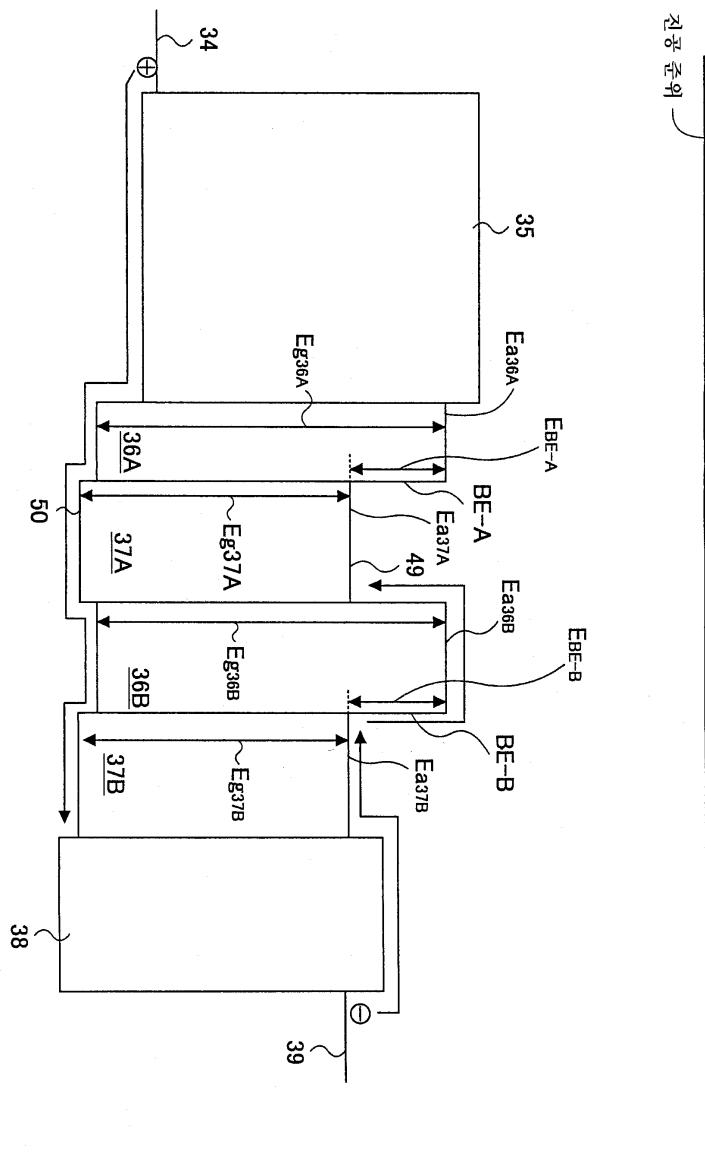
도면2



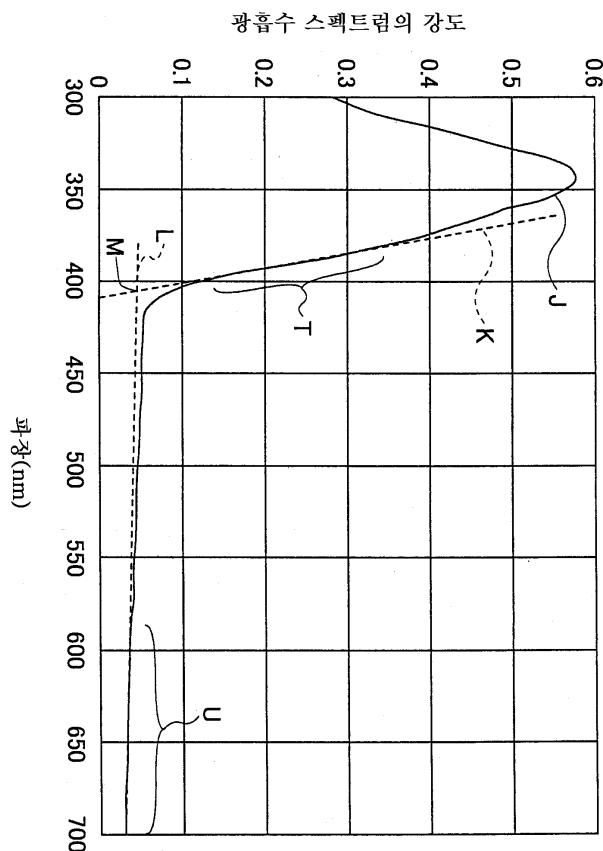
도면3

30 유기 EL 소자

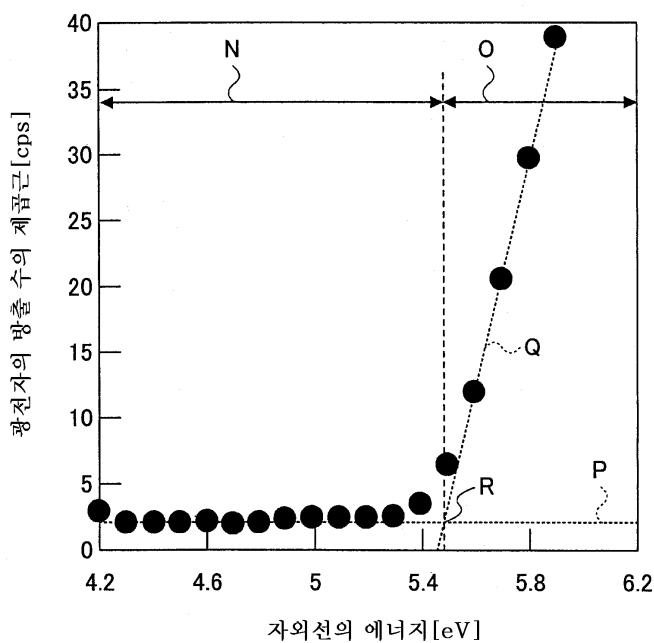
도면4



도면5



도면6



도면7

층의 재료	전자 친화력 Ea(eV)	에너지 갭 Eg(eV)	이온화 포텐셜 Ip (eV)
2-TNATA 층	2.19	3.00	5.19
α -NPD 층	2.42	3.04	5.46
TYG-201 층	3.20	2.40	5.60

도면8

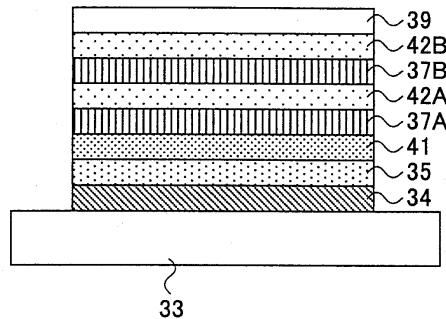
재료	막 두께		
		제2 실시예	제3 실시예
양극	ITO	150nm	150nm
정공 주입층	2-TNATA	50nm	50nm
제1 캐리어 수송층	α -NPD	10nm	10nm
제1 발광층	TYG-201	10nm	5nm
제2 캐리어 수송층	α -NPD	10nm	5nm
제2 발광층	TYG-201	10nm	5nm
제3 캐리어 수송층	α -NPD	10nm	5nm
제3 발광층	TYG-201	20nm	5nm
제4 캐리어 수송층	α -NPD		5nm
제4 발광층	TYG-201		5nm
제5 캐리어 수송층	α -NPD		5nm
제5 발광층	TYG-201		20nm
전자 수송층	TYE-704	30nm	30nm
음극	불화 리튬	0.5nm	0.5nm
	Al	100nm	100nm

도면9

	절연 발광층의 층 수	발광 휘도(cd/m ²)
제1 실시예	2	3800
제2 실시예	3	3900
제3 실시예	5	4010
비교예	1	3100

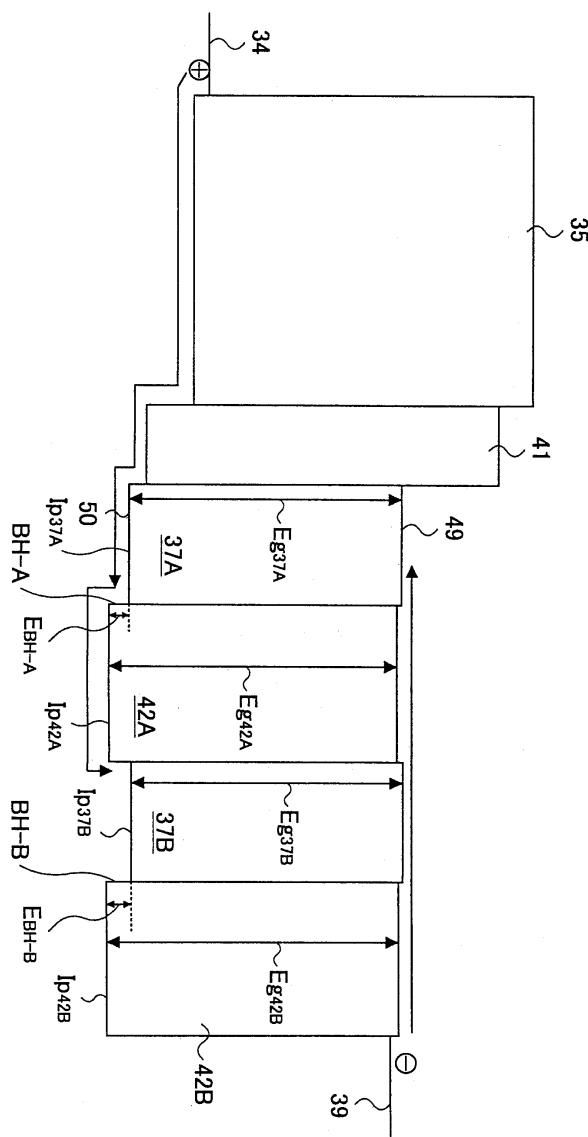
도면10

40 유기 EL 소자



도면11

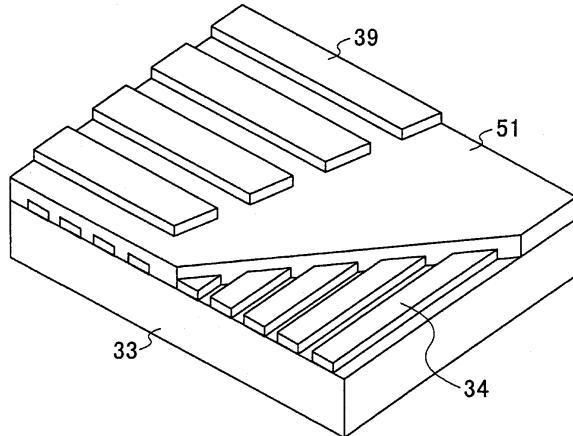
전극 접지



도면12

층의 재료	전자 친화력 Ea(eV)	에너지 잽 Eg(eV)	이온화 포텐셜 Ip(eV)
TYG-201층	3.20	2.40	5.60
TYE-704층	2.97	2.76	5.73

도면13

60 유기 EL 디스플레이

专利名称(译)	有机电致发光器件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	KR100752887B1	公开(公告)日	2007-08-28
申请号	KR1020057002716	申请日	2002-12-25
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	KINOSHITA MASARU 기노시따마사루 ITAI YUICHIRO 이따이유이찌로 NAKAYAMA MASAYA 나까야마마사야 KODAMA JUN 고다마준		
发明人	기노시따,마사루 이따이,유이찌로 나까야마,마사야 고다마,준		
IPC分类号	H05B33/26 C09K11/06		
代理人(译)	CHU , 晟敏 CHANG, SOO KIL		
其他公开文献	KR1020050033650A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

对于本发明，在有机电致发光显示器中，与阳极连续形成，具有空穴注入层(HIL)，具有第一载流子传输层，具有第一发光层，具有第二载流子传输层，具有第二发光层，在玻璃基板上具有电子传输层，阴极，相应的电子亲和力Ea小于第一和第二载流子传输层中的第一和第二发光层。此外，能隙Eg提高了使用大层的第一和第二发光层的发光效率。电子亲和势，能隙，离子势，空间电子密度，载流子传输层。

