



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월23일  
(11) 등록번호 10-0889420  
(24) 등록일자 2009년03월11일

(51) Int. Cl.  
H05B 33/22 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
H05B 33/14 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2005-7023161  
(22) 출원일자 2005년12월02일  
심사청구일자 2007년11월28일  
번역문제출일자 2005년12월02일  
(65) 공개번호 10-2006-0022676  
(43) 공개일자 2006년03월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/007605  
국제출원일자 2004년06월02일  
(87) 국제공개번호 WO 2004/110106  
국제공개일자 2004년12월16일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2003-00159231 2003년06월04일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11154596 A\*  
JP12243574 A\*  
JP1996222373 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
이데미쓰 고산 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고  
(72) 발명자  
후쿠오카 겐이치  
일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
1280반치  
야마모토 히로시  
일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미  
1280반치  
(74) 대리인  
김창세

전체 청구항 수 : 총 5 항

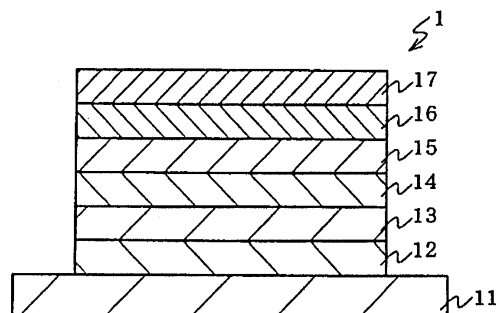
심사관 : 추장희

(54) 유기 전기발광 소자 및 이를 이용한 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 한 쌍의 전극인 양극(12)과 음극(17)의 사이에 발광층(14)을 갖는 유기 전기발광 소자(1)로서, 전극과 발광층(14)의 사이에, 발광층(14)에 공급되는 전자 또는 정공의 양을 조정하기 위한 억제층을 설치하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자(1)에 관한 것이다. 예컨대, 억제층으로서 전자 주입 억제층(15) 또는 정공 주입 억제층을 형성한 유기 전기발광 소자이다. 이 유기 전기발광 소자는 발광 효율이 개선된다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

한 쌍의 전극인 양극과 음극의 사이에 발광층을 갖는 유기 전기발광 소자로서,

상기 음극과 발광층의 사이에, 전자 주입층과, 상기 발광층에 공급되는 전자량을 조정하기 위한 전자 주입 억제층을 설치하고,

상기 전자 주입 억제층의 전자 이동도가 상기 전자 주입층의 전자 이동도보다 작으며,

상기 전자 주입층의 전자 이동도가 (8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 착체의 전자 이동도보다 큰 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 발광층의 친화도 준위(Af1), 상기 전자 주입 억제층의 친화도 준위(Af2) 및 상기 전자 주입층의 친화도 준위(Af3)가  $Af1 < Af2$ ,  $Af3 \leq Af2$ 의 관계를 만족시키는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전자 주입층이 질소 함유 환 화합물, 실리콘 함유 환 화합물 및 붕소 화합물중에서 선택된 어느 하나의 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 전자 주입층이 질소 함유 환 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 6

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 전자 주입 억제층이 질소 함유 환 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

## 명세서

## 기술분야

<1> 본 발명은 유기 전기발광 소자 및 이를 이용한 표시 장치에 관한 것이다.

## 배경 기술

- <2> 유기 전기발광 소자(이하, 전기발광을 「EL」이라 약기함)는, 자기 발광으로 인해 시인성이 높고, 또한 완전 고체 소자이기 때문에 내충격성이 우수하다는 등의 특징을 가져, 각종 표시 장치에서의 발광 소자로서의 이용이 주목되고 있다.
- <3> 유기 EL 소자는, 양극과 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극 사이에 발광층이 형성되어 있어, 양 전극 사이에 전계를 인가하면, 음극 측으로부터 발광층에 전자가 주입되고, 양극 측으로부터 발광층에 정공이 주입되어, 발광층에서 전자와 정공이 재결합함으로써 발광한다.
- <4> 유기 EL 소자의 고효율화의 기술로서는, 발광층에 도핑을 실시하는 기술, 음극 재료의 개량 등이 있고, 전류 효율의 개선이 도모되고 있다.
- <5> 한편, 소비 전력의 저감을 위해, 저전압화 기술이 개발되고 있고, 전자 또는 정공의 이동도가 높은 유기 재료를 이용함으로써 유기 EL 소자의 현저한 저전압화가 확인되고 있다.
- <6> 그러나, 높은 전류 효율과 저전압화 둘 다를 동시에 실현하는 것은, 반드시 용이하게 달성되는 것이 아니다. 또한, 장수명을 동시에 달성하는 것은 매우 어렵다.
- <7> 특히, 청색 발광하는 유기 EL 소자에서는 매우 어렵고, 지금까지도 다양한 개량이 행하여지고 있음에도 불구하고, 반드시 충분하다고 할 수는 없다.
- <8> 고효율 저전압화의 기술로서, 정공 저지층을 이용하는 것이 제안되어 있다(예컨대, 일본 특허공개 제1990-195683호 공보 참조). 정공 저지층은 발광층에 주입된 정공을 음극 방향으로 확산시키는 것을 방지하기 위해 설치된 층이다. 그러나, 청색 발광과 같이, 발광층의 갭이 넓어져 있는 경우는, 이온화 포텐셜이 커지기 때문에, 여기에 조합하기 위한 정공 저지층의 이온화 포텐셜은 더욱 크게 해야 한다. 그 결과, 재료의 선택이 어렵고 수명이 짧은 경우가 많기 때문에, 실용화되어 있지 않다.
- <9> 또한, 정공을 저지하는 비율을 조정하기 위해서는, 다른 정공 저지 재료를 선택할 필요가 있고, 발광층이 다른 경우는, 그것에 부합한 정공 저지 재료를 선택해야 한다.
- <10> 그런데, 전자 주입층으로서, 매우 전자 이동도가 높은 것이 보고되어 있으며, 이를 이용함으로써 유기 EL 소자를 현저히 저전압화할 수 있다는 것이 확인되어 있다(예컨대, 일본 특허공개 제1997-087616호 공보, 일본 특허공개 제1997-194487호 공보 참조). 그러나, 이 경우, 발광층에 주입되는 전자의 양이 정공의 양보다 과잉으로 되기 때문에, 발광층으로부터 전자가 빠져나가는 비율이 높아져 버리는 경우가 많다. 따라서, 전류는 정공과 전자의 흐름을 합한 것이므로, 전류는 많이 흐르지만, 발광량은 그다지 많아지지 않는다. 즉, 충분한 발광 효율이 얻어지지 않고, 수명도 짧은다는 문제가 있었다.
- <11> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여, 발광 효율을 개선한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 특히, 저전압으로, 높은 발광 효율의 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <13> 발명의 요약
- <14> 상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 발광층에 주입되는 정공과 전자의 양을 밸런스 있게 하면, 전류가 효율적으로 광으로 변환되지 않는다는 것을 발견했다. 즉, 전자가 정공에 대하여 과잉인 경우는, 과잉 전자를 억제하고, 정공과 전자를 밸런스시키는 것이 매우 유효하다는 것을 발견했다. 이와 같이, 정공과 전자를 밸런스시키지 않으면, 가령 발광층으로서 매우 우수한 재료를 이용하더라도 충분히 그 성능을 발휘할 수 없다.
- <15> 그러나, 정공과 전자의 밸런스를 취하기 위해서는 미묘한 조정이 필요해진다. 유기 재료에 있어서의 전기 전도는, 금속이나 반도체와 다르기 때문에 옴의 법칙에 따르지 않고, 문턱 전압으로부터 급격히 전류가 흐르는 특성을 갖고 있고, 전류는 전압의 제곱승에 비례한다. 일반적으로, 유기 재료와 같은 절연체에 흐르는 전류는, 공간 전하 제한 전류라 불리운다. 이 특성은, 정공과 전자가 같게 되는 일이 보통 없으므로, 정공과 전자를 밸런스시키는 것은 매우 어렵다.
- <16> 이러한 미묘한 밸런스를 유지하기 위해, 정공과 전자에 대하여, 각각 다양한 재료를 이용하여, 그 조합을 검토하여 밸런스를 조정하기 위해서는 방대한 재료의 조합을 검토해야 하기 때문에 막대한 시간이 필요하다.
- <17> 한편, 재료 변경에 따른 조정은, 재료의 분자 구조를 변화시킴으로써 행하지만, 임의의 이동도가 되도록 조금만

바꾼다는 것은 일반적으로 곤란하다.

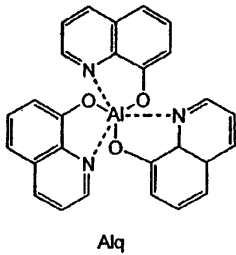
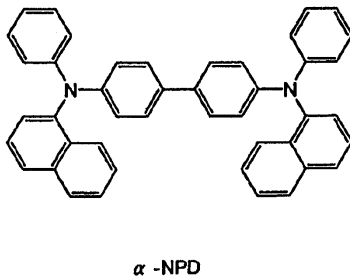
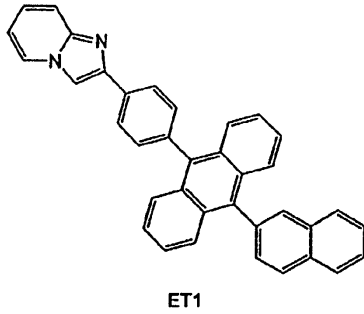
- <18> 그래서, 본 발명자들은, 전극과 발광층의 사이에 정공 또는 전자 주입 억제층을 형성함으로써 용이하게 발광층에 주입되는 정공과 전자의 양의 밸런스를 조정할 수 있는 것을 발견했다.
- <19> 즉, 본 발명에 따르면, 한 쌍의 전극인 양극과 음극의 사이에 발광층을 갖는 유기 EL 소자로서, 전극과 발광층의 사이에, 발광층에 공급되는 전자 또는 정공의 양을 조정하기 위한 억제층을 설치하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자가 제공된다.
- <20> 이 소자에서는, 발광층에 주입되는 정공과 전자의 양의 밸런스를 억제층에 의해서 조정할 수 있기 때문에, 발광 재료의 성능을 최대한으로 발현할 수 있다. 따라서, 정공과 전자의 밸런스를 제어하기 위해서, 정공 주입층, 전자 주입층 등의 재료를 변경할 필요가 없고, 비교적 용이하게 밸런스를 제어할 수 있기 때문에, 실용상의 기술로서 대단히 우수하다.
- <21> 구체적으로는, 발광층에 주입되는 전자의 양이 정공에 대하여 과잉인 경우, 음극과 발광층의 사이에, 전자 주입층과, 전자 이동도가 전자 주입층보다 작은 전자 주입 억제층을 설치함으로써 발광층에의 전자의 주입량을 억제하여, 정공과의 밸런스를 조정한다.
- <22> 예컨대, 전자 주입층 단독에서는 전자가 과잉이 되는 재료를 선택하고, 전자 주입 억제층에서만은 정공 과잉이 되는 재료를 선택하고, 발광층과의 사이에 전자 주입 억제층을 삽입하여, 그 막 두께를 0으로부터 조금씩 두껍게 해 가면, 어떠한 막 두께에서 정공과 전자의 양의 밸런스가 얻어져, 전류 효율이 최대치에 달한다.
- <23> 이와 같이, 본 발명에서는, 전자 주입 억제층의 막 두께를 변경하는 것만으로, 전자의 주입량을 무단계로 조정하는 것이 가능하다.
- <24> 마찬가지로, 정공의 양이 과잉인 경우는, 양극과 발광층의 사이에, 정공 주입층과 정공 이동도가 정공 주입층보다 작은 정공 주입 억제층을 설치함으로써, 발광층에의 정공의 주입량을 억제하여, 전자와의 밸런스를 취한다.
- <25> 본 발명은, 청색 발광에 있어서 매우 유효한 기술이다. 청색 발광 재료는 에너지가 높고, 에너지 갭이 비교적 크다. 그 때문에, 정공 수송층과 발광층을 조합시켜, 발광층 중의 재결합을 계면에 집중시키고 있는 경우, 발광층의 친화도 준위와 정공 수송층의 차이는 작게 되는 경향이 있고, 전자가 발광층으로부터 정공 수송층으로 들어가기 쉽다고 말할 수 있다. 그 때문에, 다른 색을 발광하는 발광층과 비교하여, 정공과 전자의 주입 밸런스를 조정할 필요가 있다.
- <26> 또한, 발광층은 도핑이 행하여지고 있는 것이 대부분이며, 도펀트에 의해 캐리어 밸런스를 변화시킬 수 있다. 그러나, 청색 발광하는 발광층의 경우, 도펀트가 트랩으로서 강하게 작용하지 않기 때문에, 전자 과잉의 경우에 청색 도펀트만으로 밸런스를 개선하는 것은 매우 어렵다.
- <27> 이것에 대하여, 본 발명은, 전자 주입 억제층의 막 두께에 의해 밸런스 조정을 하는 것이고, 발광층에 이용하는 재료에 관계 없이 적응가능하다고 하는 우수한 이점을 갖고 있다.
- <28> 이러한 억제층의 삽입은, 비교적 간단한 방법에 의해서, 정공과 전자의 밸런스를 개선할 수 있기 때문에 매우 유효하고, 그 간단함으로 인해 실용상의 기술로서 우세하며 대단히 우수하다.
- <29> 또한, 본 출원인은, 이전에, 전자의 이동도가 매우 높은 전자 주입층으로서, 신규한 질소 함유 환 화합물을 제안한 바 있다(일본 특허출원 제2003-004193호).
- <30> 이러한, 전자 이동도가 높은 재료와 본 발명의 전자 주입 억제층을 조합시키는 것에 의해, 저전압으로 발광 효율이 높은 유기 EL 소자가 실현된다.
- <31> 한편, 본 발명의 유기 EL 소자는, 민생용 TV, 대형 표시 디스플레이, 휴대 전화용 표시 화면 등의 각종 표시 장치의 표시 화면에 이용할 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

- <34> 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- <35> 우선, 본 발명의 유기 EL 소자에 대하여, 도면을 이용하여 설명한다.
- <36> 도 1은 본 발명의 제 1 실시형태인 유기 EL 소자의 단면도이며, 도 2는 이 EL 소자의 에너지 다이어그램이다.

<37> 본 실시형태는, 전자 주입층으로부터 공급되는 전자가 정공 주입층으로부터 공급되는 정공보다 많기 때문에 전자 주입 억제층을 설치하고 있는 예이다.

<38> 이러한 재료의 조합으로서는, 전자 주입층이 ET1이고, 정공 주입층이  $\alpha$ -NPD이고, 전자 주입 억제층이 Alq인 조합을 들 수 있다. 이들의 화학식을 이하에 나타낸다.



<39>

<40> 유기 EL 소자(1)는, 기판(11) 상에 양극(12), 정공 주입층(13), 발광층(14), 전자 주입 억제층(15), 전자 주입층(16) 및 음극(17)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

<41> 기판(11)은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이다. 양극(12)은 정공을 정공 주입층(13) 또는 발광층(14)에 주입하는 역할을 하는 것이다. 정공 주입층(13)은 발광층(14)에의 정공 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층이다. 발광층(14)은 주로 전자와 정공의 재결합의 장소를 제공하여 이것을 발광으로 이끄는 것이다. 전자 주입 억제층(15)은 발광층(14)에의 전자의 주입을 조정하고, 정공과의 밸런스를 취하기 위한 층이다. 전자 주입층(16)은 발광층(14)에의 전자의 주입을 돕는 층이다. 음극(17)은 전자를 전자 주입층(16) 또는 발광층(14)에 주입하는 역할을 하는 것이다.

<42> 본 실시형태에 있어서는, 전자 주입 억제층(15)의 기능을 발휘하기 때문에, 전자 주입층(16)보다 전자를 발광층(14)에 주입하는 기능이 낮을 필요가 있다.

<43> 이러한 것으로서, 예컨대 전자 이동도가 전자 주입층(16)보다 낮은 것 또는 친화도 준위가 큰 것을 들 수 있다.

<44> 전자 이동도란, 인가 전장(電場)과 전자의 속도의 비이며, 전장이 강하면 전자의 속도가 커져 전류가 커진다.

<45> 전자 주입 억제층(15)과 전자 주입층(16)의 총 막 두께를 일정하게 한 유기 EL 소자에 있어서, 전자 주입 억제층(15)과 전자 주입층(16)의 막 두께비를 변경시키면서 일정한 전압을 인가하는 경우, 이동도가 작은 재료를 전자 주입 억제층(15)에 삽입함으로써, 전자 주입층(16)에 발생하고 있는 전장을 전자 주입 억제층(15)이 없는 경

우에 비해 작게 할 수 있다. 또한, 전자 주입 억제층(15)의 막 두께가 두꺼우면, 전자 주입층(16)에 발생하는 전장은 작아진다.

<46> 따라서, 전자 주입 억제층(15)의 막 두께에 의해서, 전자 주입층(16)의 전장을 제어할 수 있고, 이것에 의해 전자에 기인하는 전류, 즉 발광층(14)에 주입되는 전자의 양을 조정할 수 있다.

<47> 또한, 발광층(14), 전자 주입 억제층(15) 및 전자 주입층(16)의 친화도 준위를 조정함으로써, 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자의 밸런스를 제어할 수 있다.

<48> 친화도 준위란, 도 2에 나타내는 에너지 다이어그램에 있어서, 각 층의 전자의 전도 레벨의 준위를 의미하며, 구성하는 분자의 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)의 에너지 준위에 해당된다.

<49> 전자 주입 억제층(15)의 친화도 준위(Af2)가 발광층(14)의 친화도 준위(Af1)보다 크고, 전자 주입 억제층(15)의 친화도 준위(Af2)가 전자 주입층(16)의 친화도 준위(Af3)보다 크거나 같은 경우, 즉  $Af1 < Af2$ ,  $Af3 \leq Af2$ 의 관계를 만족시킬 때는, 전자 주입 억제층(15)으로부터 발광층(14)으로의 전자의 주입에는, 친화도 준위의 차이만큼만의 주입 장벽이 존재하게 된다.

<50> 이와 같이, 주입 장벽을 형성함으로써 발광층(14)으로의 전자 주입을 제어할 수 있다.

<51> 한편, 발광층(14)에 주입되는 전자량의 조정은, 전자 이동도 또는 친화도 준위의 어느 한쪽에서 조정하는 것도 가능하고, 또한 양쪽을 이용하여 조정할 수도 있다.

<52> 본 발명의 유기 EL 소자의 구성은, 상기 외에, 예컨대

<53> i) 양극/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<54> ii) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<55> iii) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입 억제층/전자 수송층/전자 주입층/음극

<56> iv) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<57> v) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입 억제층/전자 주입층/부착 개선층/음극

<58> vi) 양극/유기 반도체층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<59> vii) 양극/유기 반도체층/정공 주입층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<60> viii) 양극/유기 반도체층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<61> ix) 양극/유기 반도체층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입 억제층/전자 수송층/전자 주입층/음극

<62> x) 양극/절연층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<63> xi) 양극/무기 반도체층/절연층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극

<64> 등을 들 수 있다. 이하, 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층에 대하여 설명한다.

<65> 한편, 본 발명의 작용 효과를 손상하지 않는 한, 상기 각 층의 사이에 다른 유기층 또는 무기층을 개재시킬 수 있다.

<66> 또한, 발광층에 주입되는 정공의 양이 전자보다 많을 때는, 상기 구성에 있어서, 전자 주입 억제층 대신 양극과 발광층의 사이에 정공 주입 억제층을 형성한다.

<67> (1) 투광성 기판

<68> 본 발명의 유기 EL 소자는 투광성의 기판 상에 제조한다. 여기서 말하는 투광성 기판은 유기 EL 소자를 지지하는 기판이며, 400 내지 700 nm의 가시광에 있어서의 투과율이 50% 이상으로, 평활한 기판이 바람직하다.

<69> 구체적으로는, 유리판, 폴리머판 등을 들 수 있다. 유리판으로서는, 특히 소다석회유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납유리, 알루미늄규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등을 들 수 있다. 또한 폴리머판으로서는, 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에테르설파이드, 폴리설폰 등을 들 수 있다.

<70> (2) 양극

<71> 유기 박막 EL 소자의 양극은, 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 하는 것이고, 4.5 eV 이상의



일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는, 산화 인듐주석합금(ITO), 산화 아연주석합금(IZO), 산화 주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다.

<72> 양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

<73> 이와 같이 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 취출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율이 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한 양극의 시트 저항은, 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에 따라서도 다르지만, 보통 10 nm 내지 1 μm, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.

<74> (3) 정공 주입, 수송층

<75> 정공 주입, 수송층은 발광층으로의 정공 주입을 도와, 발광 영역까지 수송하는 층으로, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 5.5 eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입, 수송층으로서는 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하며, 정공의 이동도가, 예컨대  $10^4$  내지  $10^6$  V/cm의 전계 인가시 적어도  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V·초이면 바람직하다.

<76> 정공 주입, 수송층을 형성하는 재료로서는, 상기 바람직한 성질을 갖는 것이면 특별하게 제한은 없고, 종래 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, EL 소자의 정공 주입층에 사용되는 공지된 것 중 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다.

<77> 구체예로서, 예컨대 트리아아졸 유도체(미국특허 제3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다이아졸 유도체(미국특허 제3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허공개 제1962-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알케인 유도체(미국특허 제3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허공개 제1970-555호 공보, 동 제1976-10983호 공보, 일본 특허공개 제1976-93224호 공보, 동 제1980-17105호 공보, 동 제1981-4148호 공보, 동 제1980-108667호 공보, 동 제1980-156953호 공보, 동 제1981-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허공개 제1980-88064호 공보, 동 제1980-88065호 공보, 동 제1974-105537호 공보, 동 제1980-51086호 공보, 동 제1981-80051호 공보, 동 제1981-88141호 공보, 동 제1982-45545호 공보, 동 제1979-112637호 공보, 동 제1980-74546호 공보 등 참조), 페닐렌다이아민 유도체(미국특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허공개 제1976-10105호 공보, 동 제1971-3712호 공보, 동 제1972-25336호 공보, 일본 특허공개 제1979-53435호 공보, 동 제1979-110536호 공보, 동 제1979-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,180,703호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허공개 제1974-35702호 공보, 동 제1964-27577호 공보, 일본 특허공개 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1981-22437호 공보, 서독특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 칼콘 유도체(미국특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스타이릴안트라센 유도체(일본 특허공개 제1981-46234호 공보 등 참조), 플루오레논 유도체(일본 특허공개 제1979-110837호 공보 등 참조), 하이드라존 유도체(미국특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허공개 제1979-59143호 공보, 동 제1980-52063호 공보, 동 제1980-52064호 공보, 동 제1980-46760호 공보, 동 제1980-85495호 공보, 동 제1982-11350호 공보, 동 제1982-148749호 공보, 일본 특허공개 제1990-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허공개 제1986-210363호 공보, 동 제1986-228451호 공보, 동 제1986-14642호 공보, 동 제1986-72255호 공보, 동 제1987-47646호 공보, 동 제1987-36674호 공보, 동 제1987-10652호 공보, 동 제1987-30255호 공보, 동 제1985-93455호 공보, 동 제1985-94462호 공보, 동 제1985-174749호 공보, 동 제1985-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허공개 제1990-204996호 공보), 아릴린계 공중합체(일본 특허공개 제1990-282263호 공보), 일본 특허공개 제1989-211399호 공보에 개시되어 있는 도전성 고분자 올리고머(특히 티오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.

<78> 정공 주입층의 재료로서는 상기의 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허공개 제1988-2956965호 공보 등에 개시된 것), 방향족 제3급 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물(미국특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허공개 제1978-27033호 공보, 동 제1979-58445호 공보, 동 제1979-149634호 공보, 동 제1979-64299호 공보, 동 제1980-79450호 공보, 동 제1980-144250호 공보, 동 제1981-119132호 공보, 동 제1986-295558호 공보, 동 제1986-98353호 공보, 동 제1988-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 제3급 아민 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

<79> 또한, 미국특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 예컨대 4,4'-비스(N-(1-

나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(이하 'NPD'로 약기한다), 또한 일본 특허공개 제1992-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐아민 유닛이 3개의 스타 버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(이하 'MTDATA'로 약기한다) 등을 들 수 있다.

<80> 또한, 방향족 다이메틸리딘계 화합물 외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층 재료로서 사용할 수 있다.

<81> 정공 주입, 수송층은 상술한 화합물을 예컨대 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화함으로써 형성할 수 있다. 정공 주입, 수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 보통 5 nm 내지 5  $\mu$ m이다. 이 정공 주입, 수송층은 정공 수송 대역에 본 발명의 화합물을 함유하고 있으면, 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 단층으로 구성될 수 있거나, 또는 상기 정공 주입, 수송층과는 별종의 화합물로 이루어지는 정공 주입, 수송층을 적층한 것일 수 있다.

<82> 또한 유기 반도체층은 발광층으로의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층으로,  $10^{-10}$  S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층 재료로서는 싸이오펜 함유 올리고머나 일본 특허공개 제1996-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 테드리머 등의 도전성 테드리머 등을 이용할 수 있다.

<83> (4) 정공 주입 억제층

<84> 정공 주입 억제층에 사용되는 재료는, 정공을 억제하는 재료이지만, 정공이 흐르지 않는 재료이어서는 안 된다. 이러한 재료로서는 종래부터 정공 주입층에 사용되고 있는 것으로서, 본 발명의 유기 EL 소자로 사용되는 정공 주입층보다 정공 이동도가 낮거나 또는 이온화 포텐셜이 작은 재료를 사용할 수 있다.

<85> 구체적으로는, 일본 특허공개 제1993-234678호 공보, 일본 특허공개 제1993-320634호 공보, 일본 특허공개 제1994-220437호 공보, 일본 특허공개 제2686418호 공보, 일본 특허공개 제2924809호 공보, 일본 특허공개 제1995-138562호 공보, 일본 특허공개 제1999-54280호 공보, 일본 특허공개 제1995-157454호 공보에 기재되어 있는 다이아민 화합물이나, 일본 특허공개 제1998-316658호 공보, 유럽공개공보0650955 A1호 공보, 일본 특허공개 제2002-249765호 공보, 일본 특허공개 제1991-111485호 공보, 일본 특허공개 제1994-312981호 공보 등에 기재되어 있는 아민 유도체가 바람직하다.

<86> (5) 발광층

<87> 발광층은 이하의 기능을 함께 갖는 것이다.

<88> (i) 주입 기능 : 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능,

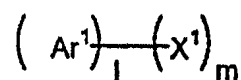
<89> (ii) 수송 기능 : 주입된 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능, 및

<90> (iii) 발광 기능 : 전자와 정공의 재결합의 장을 제공하여, 이를 발광으로 유도하는 기능.

<91> 단, 정공 주입의 용이성과 전자 주입의 용이성 간에 차이가 있을 수 있고, 또한 정공과 전자의 이동도로 표시되는 수송 능력에 대소가 있을 수 있지만, 어느 한 쪽의 전하를 이동시키는 것이 바람직하다.

<92> 발광층에 사용되는 호스트 재료는, 장수명인 발광 재료로서 공지된 것을 이용하는 것이 가능하지만, 하기의 화학식 1로 표시되는 재료를 발광 재료의 호스트 재료로서 이용하는 것이 바람직하다. 그러나, 반드시 하기의 재료에 한정되는 것은 아니다.

### 화학식 1



<93>

<94> 상기 식에서,

<95> Ar<sup>1</sup>은 핵탄소수 6 내지 50의 방향족환이고,

<96> X<sup>1</sup>은 치환기이고,



- <97> 1은 1 내지 5의 정수이고,
- <98> m은 0 내지 6의 정수이되,
- <99> 한편,  $1 \geq 2$ 의 경우,  $Ar^1$ 은 각각 동일하거나 상이할 수 있고,
- <100>  $m \geq 2$ 의 경우,  $X^1$ 은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며,
- <101> 1은 1 내지 2, m은 0 내지 4가 바람직하다.
- <102>  $Ar^1$ 의 방향족환의 구체예로서, 페닐환, 나프틸환, 안트라센환, 바이페닐렌환, 아줄렌환, 아세나프틸렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 플루오란텐환, 아세페난트렌환, 트라이페닐렌환, 피렌환, 크라이센환, 나프타센환, 피센환, 페틸렌환, 펜타펜환, 펜타센환, 테트라페닐렌환, 헥사펜환, 헥사센환, 루비센환, 코로넨환, 트라이나프틸렌환 등을 들 수 있다.
- <103> 바람직하게는, 페닐환, 나프틸환, 안트라센환, 아세나프틸렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 플루오란텐환, 트라이페닐렌환, 피렌환, 크라이센환, 페틸렌환, 트라이나프틸렌환 등을 들 수 있다.
- <104> 더욱 바람직하게는, 페닐환, 나프틸환, 안트라센환, 플루오렌환, 페난트렌환, 플루오란텐환, 피렌환, 크라이센환, 페틸렌환 등을 들 수 있다.
- <105>  $X^1$ 의 구체예는, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 카복실기, 치환 또는 비치환된 스타이릴기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 등이다.
- <106> 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 2-플루오렌일기, 9,9-다이메틸-2-플루오렌일기, 3-플루오란텐일기 등을 들 수 있다.
- <107> 바람직하게는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, 2-플루오렌일기, 9,9-다이메틸-2-플루오렌일기, 3-플루오란텐일기 등을 들 수 있다.
- <108> 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 예로서는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기,

1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<109>

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다.

<110>

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는 -OY로 표시되는 기이며, Y의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기 등을 들 수 있다.

<111>

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 아르알킬기의 예로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α-나프틸메틸기, 1-α-나프틸에틸기, 2-α-나프틸에틸기, 1-α-나프틸아이소프로필기, 2-α-나프틸아이소프로필기, β-나프틸메틸기, 1-β-나프틸에틸기, 2-β-나프틸에틸기, 1-β-나프틸아이소프로필기, 2-β-나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-

브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-사이아노벤질기, m-사이아노벤질기, o-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.

<112>

치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기는 -OY'로 표시되고, Y'의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 3-푸라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸1-인돌릴기, 4-t-뷰틸1-인돌릴기, 2-t-뷰틸3-인돌릴기, 4-t-뷰틸3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

<113>

치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기는 -SY"로 표시되고, Y"의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기

기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴놀살린일기, 5-퀴놀살린일기, 6-퀴놀살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

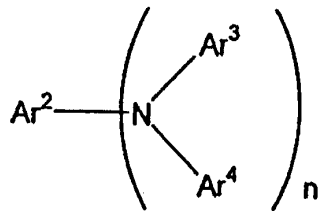
<114> 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 카복실기는 -COOZ로 표시되고, Z의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기 등을 들 수 있다.

<115> 치환 또는 비치환된 스타일릴기의 예로서는, 2-페닐-1-바이닐기, 2,2-다이페닐-1-바이닐기, 1,2,2-트라이페닐-1-바이닐기 등을 들 수 있다.

<116> 할로젠기의 예로서는, 불소, 염소, 브롬, 아이오드 등을 들 수 있다.

<117> 발광층에는 도펀트를 첨가할 수 있다. 사용되는 도펀트는 각각 장수명인 발광 재료로서 공지된 것을 이용하는 것이 가능하지만, 하기 화학식 2로 표시되는 재료를 발광 재료의 도펀트 재료로서 이용하는 것이 바람직하다. 그러나, 반드시 하기의 재료에 한정되는 것은 아니다.

화학식 2



<118>

<119>

상기 식에서,

<120>

$Ar^2$  내지  $Ar^4$ 는 각각 동일하거나 상이할 수 있는 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 스타이릴기이고,

<121>

$n$ 은 1 내지 4의 정수이며,

<122>

$n \geq 2$ 의 경우,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

<123>

치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 2-플루오렌일기, 9,9-다이메틸-2-플루오렌일기, 3-플루오란텐일기 등을 들 수 있다.

<124>

바람직하게는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, 2-플루오렌일기, 9,9-다이메틸-2-플루오렌일기, 3-플루오란텐일기 등을 들 수 있다.

<125>

치환 또는 비치환된 스타이릴기의 예로서는, 2-페닐-1-바이닐기, 2,2-다이페닐-1-바이닐기, 1,2,2-트라이페닐-1-바이닐기 등을 들 수 있다.

<126>

발광층을 형성하는 방법으로서, 예컨대 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 발광층은 특히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다.

<127>

여기서 분자 퇴적막이란, 기상 상태의 재료 화합물로부터 침착되어 형성된 박막이나, 용액 상태 또는 액상 상태의 재료 화합물로부터 고체화되어 형성된 막이며, 보통 이 분자 퇴적막은 LB법에 의해 형성된 박막(분자 누적막)과는 응집 구조, 고차 구조의 차이나, 이에 기인하는 기능적인 차이에 의해 구분할 수 있다.

<128>

또한, 일본 특허공개 제1982-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 녹여 용액으로 한 후, 이를 스핀 코팅법 등에 의해 박막화함으로써도 발광층을 형성할 수 있다.

<129>

(6) 전자 주입 억제층

<130>

전자 주입 억제층에 사용되는 재료는, 전자를 억제하는 재료이기는 하지만, 전자가 흐르지 않는 재료이어서는 안 된다. 이러한 재료로서는, 종래부터 전자 주입층에 사용되고 있는 것으로, 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 전자 주입층보다 전자 이동도가 낮거나 또는 친화도 준위가 큰 재료를 사용할 수 있다.

<131>

이러한 것으로서는, 예컨대 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체가 적합하다. 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물을 들 수 있다. 예컨대, (8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 착체(Alq)를 이용할 수 있다.

<132>

또한, 전자 주입 억제층으로서, 바람직하게는 헤테로환 유도체이며, 예컨대 이미다졸 유도체, 이미다조피리딘 유도체 등의 6원 환과 5원 환이 축합된 헤테로환 화합물이 바람직하다. 또한, 후술하는 전자 주입층으로서 사용할 수 있는 질소 함유 환 화합물, 실리콘 함유 환 화합물 및 붕소 화합물 등도 적합하게 사용할 수 있다.

<133>

단, 전자 주입 억제층의 전자 이동도가 전자 주입층의 전자 이동도보다 낮거나 또는 전자 주입 억제층의 친화도



준위(Af2)가 발광층의 친화도 준위(Af1)보다 크고, 전자 주입 억제층의 친화도 준위(Af2)가 전자 주입층의 친화도 준위(Af3)보다 크거나 같은 것, 즉  $Af1 < Af2$ ,  $Af3 \leq Af2$ 의 관계를 만족시키는 것이 중요하다.

(7) 전자 수송층

전자 수송층을 구성하는 반도체로서는, Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합된 것을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미세결정질 또는 비결정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에 다크 스팟 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있다. 한편, 이러한 무기 화합물로서는, 상술한 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물 등을 들 수 있다.

(8) 전자 주입층

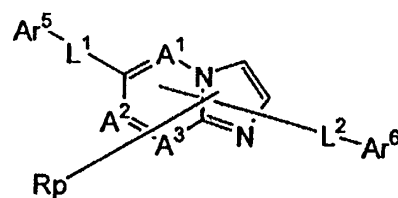
전자 주입층은 발광층으로의 전자의 주입을 돕는 층으로서, 전자 이동도가 큰 층이다.

한편, 음극과의 부착성을 향상시키기 위해서, 전자 주입층과는 별도로 부착 개선층을 설치할 수 있다.

전자 주입층의 재료로서는, 하기에 나타내는 질소 함유 환 화합물, 실리콘 함유 환 화합물 및 붕소 화합물 등을 적합하게 사용할 수 있다.

질소 함유 환 화합물은 하기 화학식 3 내지 17로 표시되는 것이 바람직하다.

### 화학식 3



상기 식에서,

$A^1$  내지  $A^3$ 은 질소원자 또는 탄소원자이고,

R은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

p는 0 내지 5의 정수이며, p가 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 인접하는 복수의 R기 끼리 서로 결합하여, 치환 또는 비치환의 탄소환식 지방족환, 또는, 치환 또는 비치환의 탄소환식 방향족환을 형성할 수 있고,

$Ar^5$ 는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

$Ar^6$ 은 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이 되,

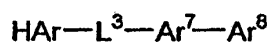
단,  $Ar^5$  및  $Ar^6$ 의 어느 하나는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로 축합환기이고,

$L^1$  및  $L^2$ 는 각각 단일 결합, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 축합환, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로 축합환 또는 치환기를 가질 수 있는 플루오렌일렌기이다.

상기 화학식 3의 화합물은, 일본 특허출원 제2003-005184호에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.



#### 화학식 4



<151>

<152>

상기 식에서,

<153>

HAr은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 헤테로환이고,

<154>

$\text{L}^3$ 은 단일 결합, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아틸렌기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아틸렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 플루오렌일렌기이고,

<155>

$\text{Ar}^7$ 은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 2가 방향족 탄화수소기이고,

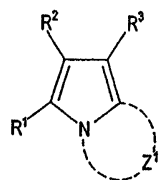
<156>

$\text{Ar}^8$ 은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.

<157>

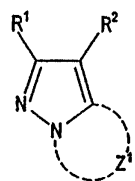
상기 화학식 4의 화합물은, 일본 특허출원 제2003-004193호에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

#### 화학식 5



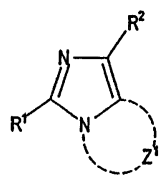
<158>

#### 화학식 6



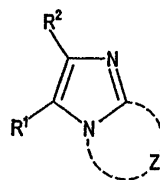
<159>

#### 화학식 7



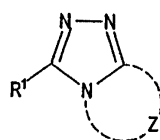
<160>

#### 화학식 8



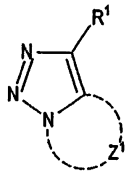
<161>

#### 화학식 9



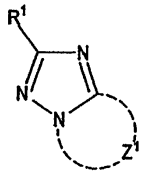
<162>

화학식 10



<163>

화학식 11



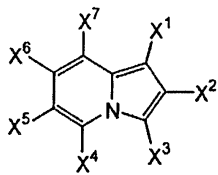
<164>

<165> 상기 식들에서,

<166>  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 수소원자 또는 치환기를 나타내고,

<167>  $Z^1$ 은 5 또는 6원 환을 형성하는데 필요한 원자군을 나타낸다.

화학식 12



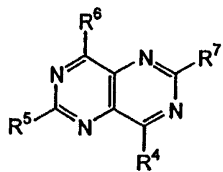
<168>

<169> 상기 식에서,

<170>  $X^1$  내지  $X^7$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알킬기, 직쇄, 분지쇄 또는 환상의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 아르알킬옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환의 알켄일기를 나타내고,

<171> 또한,  $X^1$ 과  $X^2$ ,  $X^2$ 와  $X^3$ ,  $X^4$ 와  $X^5$ ,  $X^5$ 와  $X^6$ , 및  $X^6$ 과  $X^7$ 로부터 선택되는 인접하는 기는 서로 결합하여, 치환하고 있는 탄소원자와 함께, 치환 또는 비치환의 탄소환식 지방족환, 또는 치환 또는 비치환의 탄소환식 방향족환을 형성할 수 있다.

화학식 13

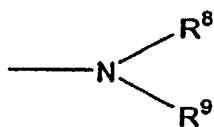


<172>

<173> 상기 식에서,

<174>  $R^4$  내지  $R^7$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자 또는 하기 화학식 14로 표시되는 기를 나타낸다.

### 화학식 14



<175>

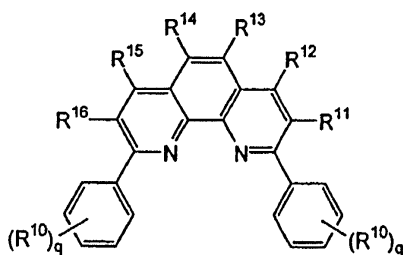
<176>

상기 식에서,

<177>

$R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 아릴기이거나, 또는  $R^8$  및  $R^9$ 가 서로 함께 사이클로알킬기 또는 헤테로환기를 완성시키는 원자 또는 기를 나타낸다.

### 화학식 15



<178>

<179>

상기 식에서,

<180>

$R^{10}$ 은 수소원자, 하이드록실기, 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 저급 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소를 나타내고,

<181>

q는 1부터 5까지의 정수를 나타내고,

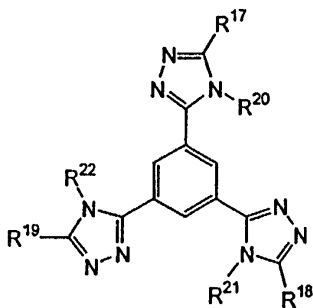
<182>

$(R^{10})_q$ 는 동일하거나 상이한 상기  $R^{10}$ 이 q로 표시되는 수만큼 결합하고 있는 것을 나타내고, 또한

<183>

$R^{11}$  내지  $R^{16}$ 은 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로젠원자, 사이아노기, 치환기를 가질 수 있는 저급 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 알킬아미노기, 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소를 나타낸다.

### 화학식 16



<184>

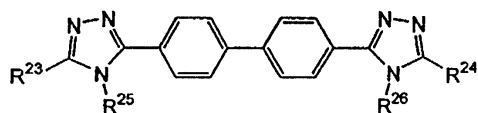
<185>

상기 식에서,

<186>

$R^{17}$  내지  $R^{22}$ 는 각각 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다.

### 화학식 17



<187>

<188>

상기 식에서,

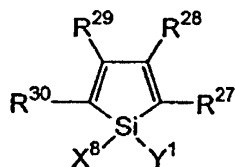
<189>

$R^{23}$  내지  $R^{26}$ 은 각각 동일하거나 상이하며, 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 치환기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다.

<190>

실리콘 함유 환 화합물은, 하기 화학식 18로 표시되는 것이 바람직하다.

### 화학식 18



<191>

<192>

상기 식에서,

<193>

$X^8$  및  $Y^1$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1부터 6까지의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환이거나, 또는  $X^8$ 과  $Y^1$ 이 결합하여 포화 또는 불포화의 환을 형성한 구조이며,

<194>

$R^{27}$  내지  $R^{30}$ 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 탄소수 1부터 6까지의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설퍼닐기, 설퍼닐기, 설퍼닐, 실릴기, 카바모일기, 아릴기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소사이아노기, 사이아네이트기, 아이소사이아네이트기, 싸이오사이아네이트기, 아이소싸이오사이아네이트기 또는 사이아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환된 환이 축합된 구조이되,

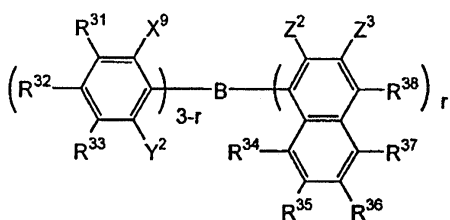
<195>

단,  $R^{27}$  및  $R^{30}$ 이 페닐기인 경우  $X^8$  및  $Y^1$ 은 알킬기 및 페닐기가 아니고,  $R^{27}$  및  $R^{30}$ 이 싸이엔일기인 경우  $X^8$  및  $Y^1$ 은 1가 탄화수소기이고,  $R^{28}$  및  $R^{29}$ 는 알킬기, 아릴기, 알켄일기이거나, 또는  $R^{28}$ 과  $R^{29}$ 가 결합하여 환을 형성하는 지방족기를 동시에 만족시키지 않는 구조이며,  $R^{27}$  및  $R^{30}$ 이 실릴기인 경우  $R^{28}$ ,  $R^{29}$ ,  $X^8$  및  $Y^1$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기 또는 수소원자가 아니고,  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 로 벤젠환이 축합된 구조인 경우  $X^8$  및  $Y^1$ 은 알킬기 및 페닐기가 아니다.

<196>

붕소 화합물은 하기 화학식 19로 표시되는 것이 바람직하다.

### 화학식 19



<197>

<198>

상기 식에서,

<199>

$R^{31}$  내지  $R^{38}$  및  $Z^3$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아

미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

<200>  $X^9$ ,  $Y^2$  및  $Z^2$ 는 각각 독립적으로 포화 또는 불포화 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

<201>  $Z^2$ 와  $Z^3$ 의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고,

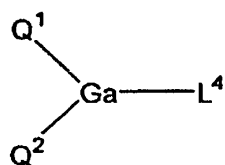
<202> r은 1 내지 3의 정수를 나타내며,

<203> r이 2 이상인 경우,  $Z^2$ 는 상이할 수 있되,

<204> 단, r이 1이고,  $X^9$ ,  $Y^2$  및  $R^{32}$ 가 메틸기이며,  $R^{38}$ 이 수소원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및 r이 3이고  $Z^2$ 가 메틸기인 경우는 포함하지 않는다.

<205> 전자 주입층으로서 사용할 수 있는 다른 화합물로서 하기 화학식 20으로 표시되는 것이 있다.

### 화학식 20



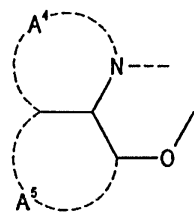
<206>

<207> 상기 식에서,

<208>  $Q^1$  및  $Q^2$ 는 하기 화학식 21의 구조를 갖는 리간드이고, 8-하이드록시퀴놀린, 2-메틸-8-하이드록시퀴놀린 등의 퀴놀린 잔기가 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니며,

<209>  $L^4$ 는 할로젠원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환기, 또는  $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (단,  $Q^3$ ,  $Q^4$ 는  $Q^1$ ,  $Q^2$ 와 같은 의미)로 표시되는 리간드를 나타낸다.

### 화학식 21



<210>

<211> 상기 식에서,

<212> 환  $A^4$  및  $A^5$ 는 서로 결합된 치환 또는 비치환의 아릴환 또는 헤테로환 구조이다.

<213> 환  $A^4$  및  $A^5$ 의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 비치환의 아릴기, 메톡시기, n-뷰톡시기, tert-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(퍼플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 비치환의 알콕시기, 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-tert-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기 등의 치환 또는 비치환의 아릴옥시기, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, tert-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 비치환의 알킬싸이오기, 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-tert-뷰틸페닐싸이오기,

3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 비치환의 아릴싸이오기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 다이메틸아미노기, 에틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기, 다이페닐아미노기 등의 모노 또는 다이 치환 아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시뷰틸)아미노기 등의 아실아미노기, 하이드록실기, 실록시기, 아실기, 메틸카bam오일기, 다이메틸카bam오일기, 에틸카bam오일기, 다이에틸카bam오일기, 프로필카bam오일기, 뷰틸카bam오일기, 페닐카bam오일기 등의 카bam오일기, 카복실산기, 설펜산기, 이미드기, 사이클로펜테인기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기, 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트라이아진일기, 인돌린일기, 퀴놀린일기, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 모폴리딘일기, 피페라진일기, 트라이아진일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 옥사졸릴기, 옥사다리아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아다iaz졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트리아ia졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 퓨란일기 등의 헤테로환기 등이 있다.

<214> 또한, 이상의 치환기 끼리 결합하여 추가로 6원 아릴환 또는 헤테로환을 형성할 수 있다.

<215> 본 발명에 있어서, 음극과 유기층의 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 설치할 수 있다. 이것에 의해, 전류의 누출을 유효하게 방지하여, 전자 주입성을 향상시킬 수 있다. 이러한 절연체로서는, 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로젠화물 및 알칼리 토금속의 할로젠화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는, 예컨대  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$  및  $\text{NaO}$ 를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토금속 칼코게나이드로서는, 예컨대  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{BaS}$  및  $\text{CaSe}$ 를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는, 예컨대  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  및  $\text{NaCl}$  등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로젠화물로서는, 예컨대  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  및  $\text{BeF}_2$ 이라고 하는 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

<216> 또한, 본 발명에 있어서, 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

<217> 여기서, 환원성 도펀트란 전자 수송성 화합물을 환원을 할 수 있는 물질로 정의되고, 일정한 환원성을 갖는 것이면 다양한 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

<218> 바람직한 환원성 도펀트로서는, 일함수가 2.9 eV 이하인 것, 예컨대 Na(일함수: 2.36 eV), K(일함수: 2.28 eV), Rb(일함수: 2.16 eV) 및 Cs(일함수: 1.95 eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5 eV), 및 Ba(일함수: 2.52 eV)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 토금속을 들 수 있다.

<219> 이들 중, 보다 바람직한 환원성 도펀트는, K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속이며, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직하게는 Cs이다. 이들 알칼리 금속은, 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입 영역으로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.

<220> 또한, 일함수가 2.9 eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하며, 특히 Cs를 포함한 조합, 예컨대, Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합하여 포함함으로써 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입 영역으로의 첨가에 의해 유기 EL 소자에서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.

<221> (9) 음극

<222> 음극으로서 일함수가 작은(4 eV 이하) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘·은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, 알루미늄·리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.



- <223> 이 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- <224> 여기서 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 추출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율은 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다.
- <225> 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백  $\Omega/\square$  이하가 바람직하고, 막 두께는 보통 10 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.
- <226> (10) 절연층
- <227> 유기 EL은 초박막에 전계를 인가하기 때문에 누출이나 단락에 의한 화소결함이 생기기 쉽다. 이것을 방지하기 위해서, 한 쌍의 전극 사이에 절연성 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.
- <228> 절연층에 사용되는 재료로서는, 에켄대 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화타이타늄, 산화규소, 산화저마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다.
- <229> 이들 혼합물이나 적층물을 사용할 수 있다.
- <230> (11) 유기 EL 소자의 제조예
- <231> 상기 예시한 재료 및 방법에 의해 양극, 발광층, 전자 주입 억제층, 전자 주입층, 필요에 따라 정공 주입층을 형성하고, 추가로 음극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 제조할 수 있다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 역의 순서로 유기 EL 소자를 제조할 수도 있다.
- <232> 이하, 도 1에 도시한 구성의 유기 EL 소자(투광성 기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 주입 억제층/전자 주입층/음극)의 제조 방법의 예를 설명한다.
- <233> 우선, 적당한 투광성 기판(11) 상에 양극 재료로 이루어지는 박막을, 1  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위의 막 두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 양극(12)을 제조한다.
- <234> 다음으로, 이 양극(12) 상에 정공 주입층(13)을 설치한다. 정공 주입층(13)의 형성은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 관점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- <235> 진공 증착법에 의해 정공 주입층(13)을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450 $^{\circ}\text{C}$ , 진공도  $10^{-7}$  내지  $10^{-3}$  torr, 증착 속도 0.01 내지 50 nm/초, 기판온도 -50 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ , 막 두께 5 nm 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <236> 다음으로, 정공 주입층(13) 상에 발광층(14)을 설치한다. 발광층(14)의 형성도, 원하는 유기 발광 재료를 이용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 발광 재료를 박막화함으로써 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 또한 핀홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층(14)을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층과 같은 조건 범위내에서 선택할 수 있다.
- <237> 다음으로, 이 발광층 상에 전자 주입 억제층(15)을 설치한다. 원하는 유기 재료를 이용하여, 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅 등의 방법에 의해 박막화할 수 있지만, 정공 주입층(13), 발광층(14)과 같이 균질한 막을 얻을 필요로 부터 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층(13), 발광층(14)과 동일한 조건 범위로부터 선택할 수 있다.
- <238> 다음으로, 이 전자 주입 억제층(15) 상에 전자 주입층(16)을 설치한다. 이 경우도 상기와 동일한 조건 범위로부터 선택할 수 있다.
- <239> 마지막으로, 음극(17)을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.
- <240> 음극(17)은, 금속으로부터 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링을 이용할 수 있다. 그러나, 베이스의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.
- <241> 유기 EL 소자의 제조는, 1회의 진공 흡인으로 일관적으로 양극에서 음극까지 제조하는 것이 바람직하다.

<242> 한편, 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은, 상기 방법에 한정되지 않고, 종래 공지된 진공 증착법, 스퍼 코팅법 등에 의한 형성 방법을 이용할 수 있다. 또한, 유기 박막층은, 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법), 용매에 녹인 용액의 디핑법, 스퍼 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

<243> 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 지나치게 얇으면 편향 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 지나치게 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져 효율이 나빠지기 때문에, 보통은 수 nm에서 1  $\mu$ m의 범위가 바람직하다.

<244> (12) 기타

<245> 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여, 2 내지 40 V의 전압을 인가하면 발광이 관측될 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가하더라도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 발생하지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는, 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의적일 수 있다.

### 실시예

<246> 이하, 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

<247> 한편, 각 실시예에서 사용한 화합물의 성질 및 제조한 소자는 하기의 방법으로 평가했다.

<248> (1) 친화도 준위: 이온화 포텐셜과 에너지 갭의 차이로부터 산출했다.

<249> 이온화 포텐셜은 대기하 광전자 분광장치(리켄계기(주)사 제품: AC-1)를 이용하여 측정했다. 구체적으로는, 재료에 광을 조사하고, 그 때에 전하 분리에 의해서 생기는 전자량을 측정함으로써 측정했다.

<250> 에너지 갭은 벤젠중의 흡수 스펙트럼의 흡수단에서 측정했다. 구체적으로는, 가시·자외 분광광도계(히타치, U-3410)를 이용하여, 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 스펙트럼이 나오기 시작하는 파장으로부터 산출했다.

<251> (2) 전자 이동도·정공 이동도: 비행 시간(TIME OF FLIGHT) 측정장치(오프텔, TOF-301)를 이용하여 측정했다.

<252> (3) 휘도: 분광 방사 휘도계(CS-1000, 미놀타제)에 의해 측정했다.

<253> (4) 색도좌표 CIE1931의 x, y: (3)에 기재된 분광 방사 휘도계에 의해 측정했다.

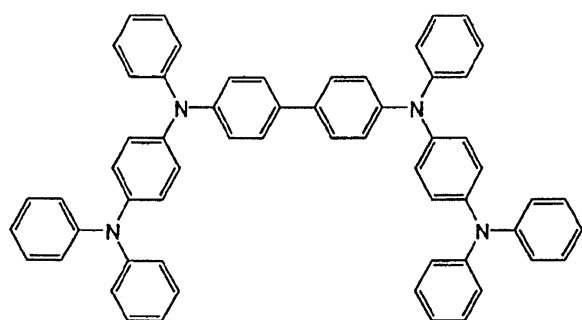
<254> (5) 발광 효율(L/J): L/J는 휘도와 전류 밀도의 비이다. 소스 측정 장치(SOURCE MEASURE UNIT) 236(케이스레이(KEITHLEY) 제)을 이용하여 전류와 전압을 측정하는 동시에, 분광 방사 휘도계로써 휘도를 측정하여, 전류치와 발광 면적으로부터 전류 밀도를 계산하여, L/J를 산출했다.

<255> (6) 전력 변환 효율  $\eta$ : 이하의 계산식에 의해서 산출했다.

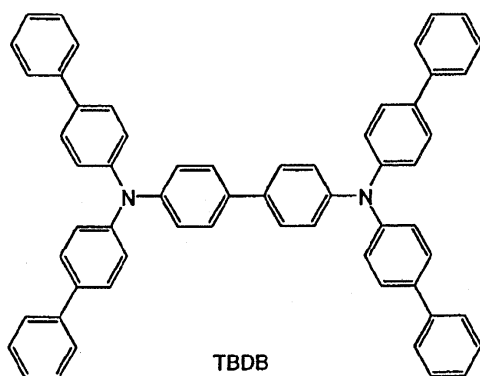
<256> 
$$\eta = \pi \times (L/J)/V$$

<257> (상기 식에서,  $\pi$ 는 원주율, L/J는 발광 효율이며, V는 전압이다)

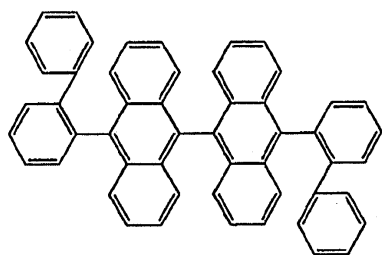
<258> 실시예에서 사용한 화합물을 이하에 나타낸다. 또한, 이들 화합물 중, 전자 주입층, 전자 주입 억제층 또는 발광층에 사용되는 화합물의 전자 이동도 및 친화도(Af) 준위를 표 1에 나타낸다.



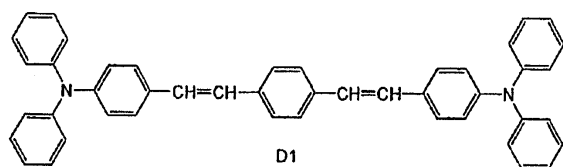
TPD232



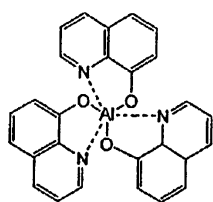
TBDB



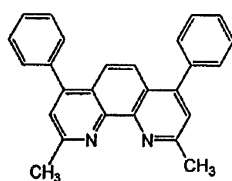
H1



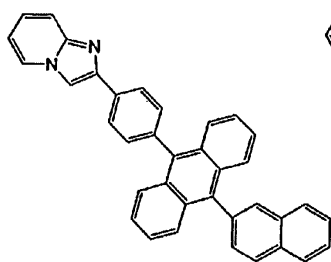
D1



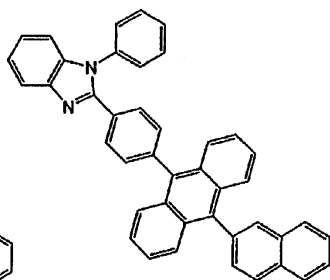
Alq



BCP



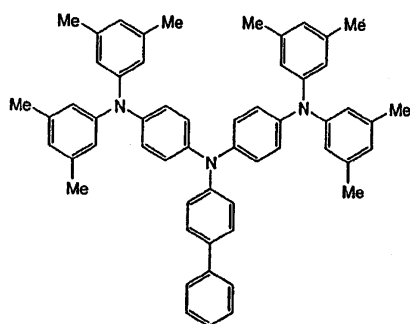
ET1



ET2

<259>

<260>



TPD787

표 1

화합물	Alq	ET1	ET2	BCP	H1	D1
전자 이동도 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	-	-
Af 준위(eV)	3.0	2.75	2.9	3.0	2.7	2.8

실시예 1

25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 ITO(막 두께 130 nm) 투명 전극 부착 유리 기판(지오마텍사 제품)을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, 전기 저항 20 MΩm의 증류수로 초음파 세정을 5분간 실시했다. 또한, 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, ITO 기판을 꺼내어 건조했다.

그 후, 즉시 삼코인터네셔널 연구소제 UV 오존 장치로써 UV 오존 세정을 30분간 실시했다.

세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 장치 내부의 진공 흡인을 실시하여,  $1 \times 10^{-5}$  Pa로 했다.

계속해서, 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측면 상에, 상기 투명 전극을 덮도록 하고, 증착 속도를 0.1 nm/sec로 하여, 막 두께 60 nm의 N,N'-비스(N,N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐막(이하 「TPD232막」이라고 약기함)을 성막했다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다.

계속해서, 이 TPD232막 상에, 증착 속도 0.1 nm/sec의 조건으로, 막 두께 20 nm의 N,N,N',N'-테트라(4-바이페닐)-다이아미노바이페닐렌층(이하 「TBDB 층」)을 성막했다. 이 막은 정공 수송층으로서 기능한다.

또한, 막 두께 40 nm의 호스트 H1을 증착 속도 0.2 nm/sec에서 증착하여 성막했다.

동시에 발광 분자로서, 도펀트 D1을 증착 속도 0.01 nm/sec에서 증착했다. 이 막은 발광층으로서 기능한다.

이 발광층 상에 전자 주입 억제층으로서, 증착 속도 0.1 nm/sec에서 막 두께 7 nm의 Alq 막을 성막했다.

또한, 전자 주입층으로서, ET1을 증착 속도 0.1 nm/sec에서 막 두께 13 nm의 성막을 실시했다.

불화리튬 LiF를, 증착 속도 0.01 nm/sec에서, 막 두께 1 nm의 성막을 실시하고, 그 위에 금속 Al을 증착 속도 0.8 nm/sec에서 증착시켜, 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성했다.

이 유기 EL 소자의 초기 성능을 측정했다. 그 결과, 전류 밀도  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 4.0 V, 13 cd/A,  $\text{CIE}_{x,y}=(0.16, 0.25)$ 였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	1mA/cm <sup>2</sup> 에서의 구동전압(V)	발광효율 L/J(cd/A)	색도좌표 CIE <sub>x,y</sub>	전력변환효율 (lm/W)
실시예 1	4.0	13	0.16, 0.25	10.2
실시예 2	4.0	13	0.16, 0.26	10.2
비교예 1	2.8	8	0.16, 0.26	9.0
비교예 2	3.0	9	0.16, 0.26	9.4
실시예 3	4.0	13	0.16, 0.26	10.2
실시예 4	5.5	13	0.16, 0.26	7.4
비교예 3	5.0	10	0.16, 0.26	6.3

#### 실시예 2

전자 주입층의 재료로서, BCP를 이용하고, 동시에, 사에스게터제 알칼리 디스펜서로써 Cs를 공증착하고, 불화리튬 LiF 층을 형성하지 않는 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 제조했다. 소자의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

#### 비교예 1

실시예 1에 있어서, 전자 주입 억제층인 Alq 막을 형성하지 않고서, 전자 주입층인 ET1의 막 두께를 20 nm로 한 것 외에는 동일하게 제조했다. 소자의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

이 유기 EL 소자는 실시예 1의 소자에 비해, 전자 주입 억제층이 없기 때문에, 구동 전압은 저하되었지만, 전자가 과잉이기 때문에, L/J 효율은 현저히 낮아졌다. 이 때문에, 소자의 종합적인 효율을 나타내는 전력 변환 효율은, 실시예 1쪽이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 휘도 반감 수명은 실시예 1의 소자에 비해, 수십분의 1이 되었다.

#### 비교예 2

실시예 2에 있어서, 전자 주입 억제층인 Alq 막을 형성하지 않고서, 전자 주입층인 BCP의 막 두께를 20 nm로 한 것 외에는 동일하게 제조했다. 소자의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

이 유기 EL 소자는 실시예 2의 소자에 비해, 전자 주입 억제층이 없기 때문에, 구동 전압은 저하되었지만, 전자가 과잉이기 때문에 L/J 효율은 현저히 낮아졌다. 이 때문에, 소자의 종합적인 효율을 나타내는 전력 변환 효율은 실시예 2쪽이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 휘도 반감 수명은 실시예 2의 소자에 비해, 수십분의 1이 되었다.

#### 실시예 3

전자 주입 억제층으로서, Alq 대신 ET2를 이용하고, 그 막 두께를 10 nm로 하고, 또한 전자 주입층인 ET1의 막 두께를 10 nm로 한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

#### 실시예 4

실시예 1에 있어서, TPD232로 이루어지는 정공 주입층 대신 TPD787로 이루어지는 정공 주입 억제층을 형성하고, 그 위에 TBDB로 이루어지는 층을 동일하게 형성하여 정공 주입층으로 했다. 또한, ET1로 이루어지는 전자 주입층을 형성하지 않고, Alq 층의 막 두께를 20 nm로 하여, 이것을 전자 주입층으로 한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제조했다. 소자의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

한편, TPD232의 정공 이동도는  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이고, TPD787의 정공 이동도는  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이고, TBDB의 정공 이동도는  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이다.

#### 비교예 3

실시예 1의 유기 EL 소자에 있어서, ET1로 이루어지는 전자 주입층을 형성하지 않고, Alq 층의 막 두께를 20 nm로 하여, 이것을 전자 주입층으로 한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 유기 EL 소자를 제조했다. 소자의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

<293> 실시예 4의 유기 EL 소자에서는, 정공 이동도가 TPD232보다 작은 TPD787을 사용하고 있기 때문에, 비교예 3의 소자와 비교하여 구동 전압이 높아져 있다. 그러나, L/J 효율은 향상하였기 때문에, 소자가 종합적인 효율을 나타내는 전력 변환 효율은 실시예 4쪽이 우수하다. 이 결과로부터, 정공 주입 억제층의 효과를 확인할 수 있었다.

### 산업상 이용 가능성

<294> 본 발명에 따르면, 발광 효율이 개선된 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

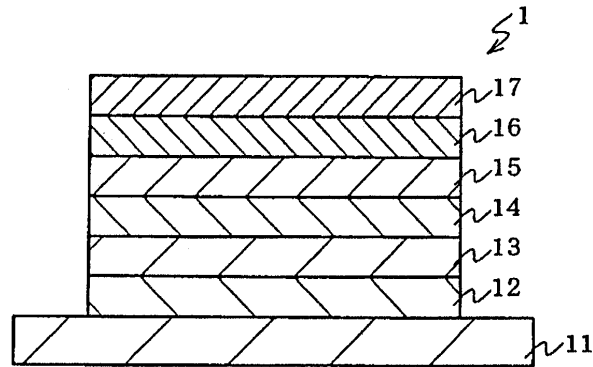
### 도면의 간단한 설명

<32> 도 1은 본 발명의 제 1 실시형태의 유기 EL 소자의 단면도이다.

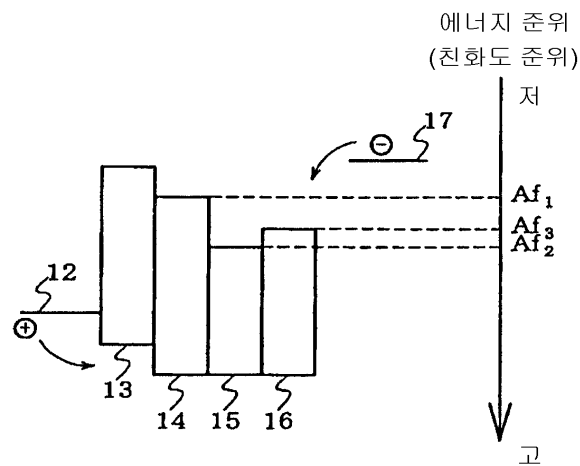
<33> 도 2는 본 발명의 제 1 실시형태의 유기 EL 소자의 에너지 다이어그램이다.

### 도면

도면1



도면2





专利名称(译)	有机电致发光器件和使用其的显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR100889420B1</a>	公开(公告)日	2009-03-23
申请号	KR1020057023161	申请日	2004-06-02
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	FUKUOKA KENICHI 후쿠오카겐이치 YAMAMOTO HIROSHI 야마모토히로시		
发明人	후쿠오카겐이치 야마모토히로시		
IPC分类号	H05B33/22 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/5096 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/0094 H01L51/5088 H01L51/5092 Y10T428/24942		
代理人(译)	Gimchangse		
优先权	2003159231 2003-06-04 JP		
其他公开文献	KR1020060022676A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

在一对电极之间具有发光层 ( 14 ) 的有机电致发光器件 ( 1 ) , 即阳极 ( 12 ) 和阴极 ( 17 ) , 其特征在于在一个电极和光之间提供抑制层。 - 发光层 ( 14 ) , 用于调节提供给发光层 ( 14 ) 的电子或空穴的量。例如, 有机电致发光器件设置有电子注入抑制层 ( 15 ) 或空穴注入抑制层作为抑制层。通过采用这种结构, 有机电致发光器件的发光效率得到了提高。©KIPO & WIPO 2007

