



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)  
H05B 33/12 (2006.01)  
H05B 33/14 (2006.01)  
H05B 33/22 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0121891  
(43) 공개일자 2006년11월29일

(21) 출원번호 10-2006-7005958  
(22) 출원일자 2006년03월27일  
심사청구일자 없음  
번역문 제출일자 2006년03월27일

(87) 국제공개번호 WO 2005/091685  
국제출원일자 2005년09월29일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/002266  
국제출원일자 2005년02월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00086905 2004년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고

(72) 발명자 이와쿠마 도시히로  
일본 299-0293 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치  
마즈우라 마사히데  
일본 299-0293 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치  
야마모토 히로시  
일본 299-0293 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치  
가와무라 히사유키  
일본 299-0293 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치  
호소카와 치시오  
일본 299-0293 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 유기 전기발광 소자 및 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 적어도 양극(2), 제 1 발광층(5), 정공 장벽층(6), 제 2 발광층(7) 및 음극(9)을 순서대로 적층하여 이루어지고, 제 1 발광층(5)과 제 2 발광층(7)이 모두 정공 수송성 재료로 이루어지는 유기 EL 소자에 관한 것이다. 상기 유기 EL 소자는 발광효율이 높고 또한 색도 변화가 적다.

대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

적어도 양극, 제 1 발광층, 정공 장벽층, 제 2 발광층 및 음극을 순서대로 적층하여 이루어지고,  
상기 제 1 발광층과 상기 제 2 발광층이 모두 정공 수송성 재료로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 발광층과 상기 제 2 발광층의 정공 이동도가 모두  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,  
상기 정공 장벽층의 이온화 포텐셜이 상기 제 1 발광층의 이온화 포텐셜보다 0.2 eV 이상 큰 유기 전기발광 소자.

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,  
상기 정공 장벽층의 친화도 수준과 상기 제 1 발광층의 친화도 수준의 차가 0.2 eV 이하인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,  
상기 정공 장벽층의 친화도 수준과 상기 제 2 발광층의 친화도 수준의 차가 0.2 eV 이하인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,  
상기 제 1 발광층이 청색계 발광층인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 발광층이 황색 내지 적색계 발광층인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 발광층이 황색 내지 적색계 발광층인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 발광층이 청색계 발광층인 유기 전기발광 소자.

### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

백색 발광하는 유기 전기발광 소자.

### 청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기발광 소자를 포함하여 구성되는 표시 장치.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은, 유기 전기발광 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고 약기함)에 관한 것으로, 특히 백색계 유기 EL 소자에 관한 것이다.

### 배경기술

최근, 백색계 유기 EL 소자의 개발은 모노컬러 표시 장치로서의 용도, 백라이트 등의 조명 용도 및 컬러 필터를 사용한 풀컬러 표시 장치 등에 사용할 수 있기 때문에 적극적으로 실시되고 있다. 백색계 유기 EL 소자의 색도 변화는 제품으로서의 품위를 손상시킬 뿐만 아니라, 예컨대 컬러 필터와 조합한 풀컬러 표시 디스플레이에서는 색 재현성의 저하를 야기하는 원인이 되기 때문에, 색도 변화가 적은 백색계 유기 EL 소자가 요구된다.

유기 EL 소자에 의해 백색 발광을 얻는 방법은 많이 개시되어 있다. 이들의 방법은, 1종류의 발광 재료만으로 백색을 얻는 것은 적고, 보통은 두 가지 또는 3종류의 발광 재료를 하나의 유기 EL 소자 중에서 동시에 발광시키고 있다. 예컨대, 3종류의 발광 재료를 사용하는 경우는, 빛의 삼원색에 대응하는 적색, 청색, 녹색 발광의 조합으로 백색으로 되지만, 색도 제어가 곤란하고 반복 재현성이 나쁘다는 문제가 있었다.

한편, 2종류의 발광 재료를 사용하는 경우는, 청색계와 그 보색이 되는 황색 내지 적색계의 발광 재료를 선택하지만, 황색 내지 적색계의 발광이 강해지는 경우가 많고 색도 변화를 야기하기 쉽다. 예컨대, 일본 특허공개 제2001-52870호 공보의 참고예 1 및 2에 제시된 바와 같이, 종래의 백색계 유기 EL 소자는 청색이 저하되기 쉽고 색도 변화의 문제점을 갖고 있다.

또한, 청색계 도펀트와 황색 내지 적색계 도펀트를 발광층에 동시에 도핑하고, 그 도핑비를 조정하는 것으로도 백색 발광이 얻어지지만, 이 경우 적색이 강해지기 쉬운 것에 덧붙여 청색으로부터 적색으로의 에너지 이동이 쉽기 때문에, 붉은 빛을 띤 백색이 되는 경향이 있다. 따라서, 백색을 얻기 위해서는, 황색 내지 적색계 도펀트를 매우 희박하게 도핑할 필요가 있으며, 여전히 재현성이 곤란하다는 문제가 있었다.

또한, 발광층에 인접하는 정공 수송층에 황색 내지 적색계 재료를 도핑하는 방법이 있다. 이 방법에서는, 정공 수송층에는 전자가 주입되기 어렵기 때문에, 발광이 치우치는 경향이 있는 황색 내지 적색계 도펀트를 도핑하더라도 강력하게 적색을 발광하지 않는다. 따라서, 백색 발광을 얻기 위한 청색계 발광과 황색 내지 적색계 발광의 밸런스를 취하기 쉽고, 발광 효율도 우수하여 수명도 길다고 하는 장점이 있다. 그러나, 이 방법에 있어서도, 에너지 이동의 거리 의존성의 문제로 인해 연속 구동시나 고온 보존시의 색도 변화가 크다는 중대한 문제가 있었다.

본 발명자들의 지견으로서는, 여기된 적색 발광의 분자는 정공 수송층 측 계면에 집중하여 있기 때문에, 열화에 의해 전자와 정공의 밸런스가 무너져, 계면으로의 집중 정도가 예컨대 조금이라도 변화되면, 청색 발광은 그다지 변화하지 않지만, 적색 발광은 크게 변화되어 버리는 것이 색도 변화의 원인이라 생각된다.

또한, 발광층을 2분할하는 유형에 있어서, 양극측 발광층을 황색 내지 적색계 발광층으로 하고, 음극측을 청색계 발광층으로 한 적층형이 있다. 이 경우, 효율면에서 우수하지만, 백색을 얻기 위해서는 황색 내지 적색계 발광을 억제하기 위하여 황색 내지 적색계 발광층은 청색계 발광층에 비해 막 두께를 얇게 하거나, 도핑 농도를 얇게 해야 하고, 소자 제작이 어렵다고 하는 문제가 있었다. 구체적으로는, 황색 내지 적색계 발광층의 막 두께를 1 내지 2 nm 정도로 하지 않으면, 백색 발광이 되지 않는 것이 많았다. 이 막 두께는 보통의 저분자계 유기 EL 소자의 분자 크기와 동등한 수준으로 얇기 때문에, 제어가 매우 어렵다.

한편, 발광층의 발광 영역이 이동하기 쉬운 양극측의 발광층을 청색계 발광층으로 하는 것에 의해, 적색으로 이동하는 경향이 사라지고, 황색 내지 적색계 발광층의 막 두께를 10 내지 30 nm 정도로 하여도 백색 발광을 수득할 수 있게 되어, 구동시 색도 변화도 작게 되지만, 실용성을 고려하면 색도 변화가 더욱 작은 안정적인 백색계 유기 EL 소자가 요구되고 있다.

또한, 최근, 두개의 인광형의 발광층을 이용하여, 발광층 간에 여기자를 블로킹하는 층을 적층함으로써 고효율의 백색 발광을 실현하고 있다(「Applied Physic Letters」, 2003년, 83권, P2459 참조). 그러나, 이 예에서는, 여기자의 블로킹층은, 정공의 블로킹에 도움이 되고 있지만, 친화도 수준이 크기 때문에 전자 트랩이 되어 소자의 구동 전압이 상승하기 때문에 PEDOT·PSS(폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜)/폴리(스타이렌설폰산))과 같은 현저히 저전압화가 가능한 정공 주입 재료를 이용할 필요가 있다.

본 발명은, 발광 효율이 높고 또한 색도 변화가 적은 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 개시

상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 2개의 발광층 사이에 정공 장벽층을 설치하여 발광층과 정공 장벽층의 계면상에서 발광시킴으로써, 발광 영역의 제어가 보다 간편하게 되고, 또한 높은 발광 효율을 갖고 색도 변화가 적은 유기 EL 소자가 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

본 발명에 따르면, 이하의 유기 EL 소자 및 표시 장치를 제공할 수 있다.

1. 적어도 양극, 제 1 발광층, 정공 장벽층, 제 2 발광층 및 음극을 순서대로 적층하여 이루어지고,

상기 제 1 발광층과 상기 제 2 발광층이 모두 정공 수송성 재료로 이루어지는 유기 EL 소자.

2. 상기 제 1 발광층과 상기 제 2 발광층의 정공 이동도가 모두  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이상인 1에 기재된 유기 EL 소자.

3. 상기 정공 장벽층의 이온화 포텐셜이 상기 제 1 발광층의 이온화 포텐셜보다 0.2 eV 이상 큰 1 또는 2에 기재된 유기 EL 소자.

4. 상기 정공 장벽층의 친화도 수준과 상기 제 1 발광층의 친화도 수준의 차가 0.2 eV 이하인 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
5. 상기 정공 장벽층의 친화도 수준과 상기 제 2 발광층의 친화도 수준의 차가 0.2 eV 이하인 1 내지 4의 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
6. 상기 제 1 발광층이 청색계 발광층인 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
7. 상기 제 2 발광층이 황색 내지 적색계 발광층인 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
8. 상기 제 1 발광층이 황색 내지 적색계 발광층인 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
9. 상기 제 2 발광층이 청색계 발광층인 1 내지 5 및 8 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
10. 백색 발광하는 1 내지 9 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자.
11. 1 내지 10 중 어느 하나에 기재된 유기 EL 소자를 포함하여 구성되는 표시 장치.

본 발명에 따르면, 발광 효율이 높고 또한 색도 변화가 적은 유기 EL 소자, 특히 백색계 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

### 발명의 상세한 설명

#### 실시형태 1

도 1은 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기 EL 소자의 구성을 나타내는 도면이며, 도 2는 이 유기 EL 소자의 제 1 발광층, 정공 장벽층, 제 2 발광층, 전자 수송층의 에너지 레벨도이다.

도 1에 도시한 바와 같이, 유기 EL 소자(1)는 양극(2), 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 제 1 발광층(5), 정공 장벽층(6), 제 2 발광층(7), 전자 수송층(8) 및 음극(9)을 적층한 구조를 갖고 있다. 제 1 발광층(5) 및 제 2 발광층(7)은 동시에 정공 수송성 재료로 이루어진다. 구체적으로는, 제 1 발광층(5)은 제 1 호스트 재료와 제 1 도펀트를 포함하고, 제 2 발광층(7)은 제 2 호스트 재료와 제 2 도펀트를 포함하고, 이 제 1 호스트 재료 및 제 2 호스트 재료가 모두 정공 수송성이다.

여기서, 「정공 수송성」이란, 공지된 광전류법에 따라 정공 수송에 의한 과전류가 관측되는 것을 의미한다.

제 1 발광층(5) 및 제 2 발광층(7)의 정공 이동도는, 바람직하게는 모두  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상, 보다 바람직하게는 모두  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상이다.

한편, 정공 이동도는 비행시간법(Time of Flight) 등에 의해 측정할 수 있다. 비행시간법에 의해 이동도를 측정하는 경우는, 예컨대 옵텔(OPTEL)사 제품의 TOF-301 등을 사용할 수 있다.

도 2는 유기 EL 소자(1)의 제 1 발광층(5), 정공 장벽층(6), 제 2 발광층(7), 전자 수송층(8)의 에너지 레벨을 나타내고, 이 도면에 있어서 상측의 수준은 전자친화도 수준, 하측은 이온화 포텐셜을 나타낸다. 에너지 레벨도에 있어서는, 하측이 보다 큰 값을 나타낸다.

정공 장벽층(6)의 이온화 포텐셜은 제 1 발광층(5)의 이온화 포텐셜 보다 바람직하게는 0.2 eV 이상 크다. 또한, 정공 장벽층(6)의 친화도 수준과 제 1 발광층(5) 및 제 2 발광층(7)의 친화도 수준의 차이는, 바람직하게는 0.2 eV 이하이다. 따라서, 도 2에서는 정공 장벽층(6)의 친화도 수준 쪽이 제 1 발광층(5) 및 제 2 발광층(7)의 친화도 수준 보다 크지만, 이 크기가 반대가 되는 경우도 있을 수 있다.

도 2에 있어서, 양극(2)(도시하지 않음)으로부터, 정공 주입층(3)(도시하지 않음), 정공 수송층(4)(도시하지 않음)을 통해 수송된 정공은 제 1 발광층(5)에 주입되지만, 정공 장벽층(6)이 장벽이 되기 때문에, 정공 장벽층(6) 부근 X에 편재한다. 그러나, 정공의 일부는 정공 장벽층(6)을 넘어 제 2 발광층(7)으로 이동한다. 이동하여 온 정공은 제 2 발광층(7)으로부터

전자 수송층(8) 쪽으로 거의 이동하지 않고, 제 2 발광층(7) 부근 Y에 편재한다. 한편, 음극(9)(도시하지 않음)으로부터 전자 수송층(8)을 통해 수송된 전자는 제 2 발광층(7)에 주입된다. 이 주입된 전자는 정공 장벽층(6) 부근 X 및 제 2 발광층(7) 부근 Y에 편재하는 정공과 재결합한다. 따라서, X, Y의 영역에서, 제 1 발광층(5), 제 2 발광층(7)이 특히 발광한다.

이 소자(1)는 양극(2)과 음극(9) 사이에 2개의 발광층(5, 7)을 포함하며, 이 2개의 발광층 사이에 정공 장벽층(6)이 설치되어 있기 때문에, 2개의 발광층의 제어가 쉽고, 보다 안정한 유기 EL 소자가 된다.

이 소자(1)에서는 2개의 발광층을 조합시킴으로써 다양한 발광색을 발광하는 것이 가능하다. 특히, 제 1 발광층(5)을 청색계 발광층으로 하고, 제 2 발광층(7)을 황색 내지 적색계 발광층으로 하거나, 또한 제 1 발광층(5)을 황색 내지 적색계 발광층으로 하고, 제 2 발광층(7)을 청색계 발광층으로 하면 백색 발광이 얻어진다. 바람직하게는, 제 1 발광층(5)을 황색 내지 적색계 발광층으로 하고, 제 2 발광층(7)을 청색계 발광층으로 한다.

이와 같이 청색계 발광층 및 황색 내지 적색계 발광층의 2층의 발광층을 포함하고, 또한 이 2개의 발광층의 사이에 정공 장벽층을 설치한 소자는 색도 변화가 적은 백색계 유기 EL 소자가 된다.

또한, 발광층의 친화도 수준에 가까운 친화도 수준을 갖는 재료를 정공 장벽층에 이용함으로써 고효율로 자기발광시킬 수 있다.

이와 같이 백색계 유기 EL 소자를 제작하면, 발광층(5, 7)과 정공 장벽층(6)의 계면에서 더욱 발광시킬 수 있기 때문에, 백색을 얻기 위해 청색계 발광과 황색 내지 적색계 발광을 균형있게 할 수 있다. 그 결과, 어느 쪽의 발광층의 막 두께를 극단적으로 얇게 하거나, 도핑 농도를 극단적으로 얇게 할 필요가 없어지고, 2개의 발광층을 안정하게 발광시키기 때문에 색도 변화가 적어진다.

이 유기 EL 소자는 실용적인 발광 효율을 갖기 때문에, 정보 표시 기기, 자동차 표시 기기, 조명 기구 등에 적합하게 사용할 수 있다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 유기 EL 소자는, 양극, 제 1 발광층, 정공 장벽층, 제 2 발광층 및 음극이 순서대로 적층되어 구성되어 있다. 정공 장벽층은 복수층일 수 있다. 본 발명에 있어서, 양극과 제 1 발광층 사이, 또는 제 2 발광층과 음극 사이에, 다른 유기층 또는 무기층을 개재시킬 수 있다. 개재층은, 전자 및 정공을 수송할 수 있고, 광 투과성이 있으면 특별히 제한되지 않는다.

본 발명의 바람직한 백색계 유기 EL 소자의 예로서, 이하의 구성을 들 수 있다.

- 양극/청색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/황색 내지 적색계 발광층(제 2 발광층)/음극
- 양극/황색 내지 적색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/청색계 발광층(제 2 발광층)/음극
- 양극/정공 수송층/청색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/황색 내지 적색계 발광층(제 2 발광층)/음극
- 양극/정공 수송층/황색 내지 적색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/청색계 발광층(제 2 발광층)/음극
- 양극/정공 수송층/청색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/황색 내지 적색계 발광층(제 2 발광층)/전자 수송층/음극
- 양극/정공 수송층/황색 내지 적색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/청색계 발광층(제 2 발광층)/전자 수송층/음극
- 양극/정공 주입층/정공 수송층/청색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/황색 내지 적색계 발광층(제 2 발광층)/전자 수송층/음극
- 양극/정공 주입층/정공 수송층/황색 내지 적색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/청색계 발광층(제 2 발광층)/전자 수송층/음극
- 양극/정공 주입층/정공 수송층/청색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/황색 내지 적색계 발광층(제 2 발광층)/전자 수송층/전자 주입층/음극

·양극/정공 주입층/정공 수송층/황색 내지 적색계 발광층(제 1 발광층)/정공 장벽층/청색계 발광층(제 2 발광층)/전자 수송층/전자 주입층/음극

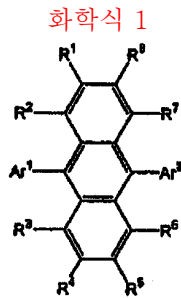
이하, 본 발명의 특징적인 부분인 청색계 발광층 및 황색 내지 적색계 발광층, 정공 장벽층을 중심으로 설명한다. 그 밖의 유기층, 무기 화합물층, 양극, 음극등의 구성이나 제법에 관해서는, 일반적인 구성을 채용할 수 있기 때문에 간단히 설명한다.

1. 발광층

(1) 청색계 발광층

청색계 발광층은, 바람직하게는 발광의 최대 파장이 450 내지 500 nm인 발광층이며, 정공 수송성 호스트 재료와 청색계 도펀트로 이루어진다. 호스트 재료는, 스타이릴 유도체, 아릴렌 유도체 또는 방향족 아민인 것이 바람직하다. 스타이릴 유도체는 다이스타이릴 유도체, 트라이스타이릴 유도체, 테트라스타이릴 유도체 및 스타이릴아민 유도체 중에서 선택되는 1 종 이상인 것이 특히 바람직하다. 아릴렌 유도체는, 안트라센 유도체, 특히 아릴안트라센 골격을 함유하는 화합물인 것이 특히 바람직하다. 방향족 아민은, 방향족 치환된 질소원자를 2 내지 4개 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 방향족 치환된 질소원자를 2 내지 4개 갖고, 또한 알켄일기를 적어도 하나 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

상기 스타이릴 유도체 및 안트라센 유도체로서는 예컨대 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물을 들 수 있고, 상기 방향족 아민으로서는 예컨대 하기 화학식 7 내지 8로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

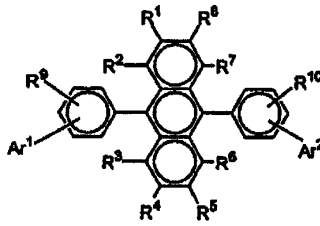


상기 식에서,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기이고,

Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 미치환의 알켄일기이며, 치환기로서는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

화학식 2

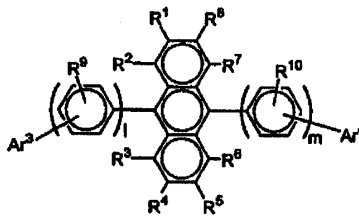


상기 식에서,

$R^1$  내지  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기이고,

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 미치환의 알켄일기이며, 치환기로서는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기이다.

화학식 3



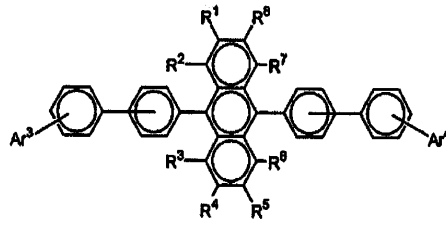
상기 식에서,

$R^1$  내지  $R^{10}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기이고,

$Ar^3$  및  $Ar^4$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 미치환의 알켄일기이며, 치환기로서는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴싸이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 4 내지 40의 알켄일기이고,

$l$ 은 1 내지 3이고,  $m$ 은 1 내지 3이고, 또한  $l+m \geq 2$ 이다.

화학식 4

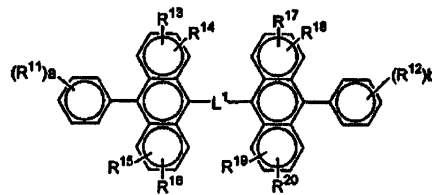


상기 식에서,

$R^1$  내지  $R^8$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬사이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴사이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기이고,

$Ar^3$  및  $Ar^4$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 미치환의 알켄일기이며, 치환기로서는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬사이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴사이오기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 10 내지 30의 축합 다환기, 치환 또는 미치환의 탄소원자수 5 내지 30의 헤테로환기 또는 치환 또는 미치환의 탄소원자수 4 내지 40의 알켄일기이다.

화학식 5



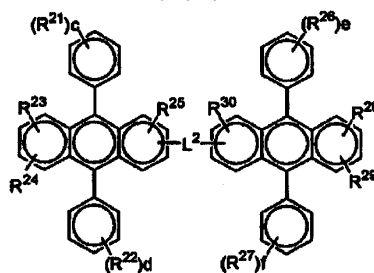
상기 식에서,

$R^{11}$  내지  $R^{20}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 알켄일기, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 치환될 수 있는 헤테로환식기를 나타내고,

a 및 b는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내며, 이들이 2 이상인 경우,  $R^{11}$ 끼리 또는  $R^{12}$ 끼리는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 또한  $R^{11}$ 끼리 또는  $R^{12}$ 끼리 결합하여 환을 형성할 수 있고,  $R^{13}$ 과  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ 와  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ 과  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ 와  $R^{20}$ 이 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고,

$L^1$ 은 단일 결합 또는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ (여기서, R은 알킬기 또는 치환될 수 있는 아릴기이다) 또는 아릴렌기를 나타낸다.

화학식 6

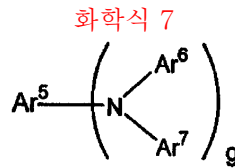


상기 식에서,

R<sup>21</sup> 내지 R<sup>30</sup>은 각각 독립적으로 수소원자, 알켄일기, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 치환될 수 있는 헤테로환식기를 나타내고,

c, d, e 및 f는 각각 1 내지 5의 정수를 나타내며, 이들이 2 이상인 경우, R<sup>21</sup>끼리, R<sup>22</sup>끼리, R<sup>26</sup>끼리 또는 R<sup>27</sup>끼리는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 또한 R<sup>21</sup>끼리, R<sup>22</sup>끼리, R<sup>26</sup>끼리 또는 R<sup>27</sup>끼리 결합하여 환을 형성할 수 있고, R<sup>23</sup>과 R<sup>24</sup>, R<sup>28</sup>과 R<sup>29</sup>가 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고,

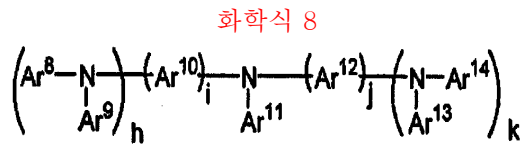
L<sup>2</sup>는 단일 결합 또는 -O-, -S-, -N(R)-(여기서, R은 알킬기 또는 치환할 수 있는 아릴기이다) 또는 아릴렌기를 나타낸다.



상기 식에서,

Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 탄소원자수 6 내지 40의 치환 또는 비치환의 1가 방향족기 또는 스타이릴기를 나타내고,

g는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.



상기 식에서,

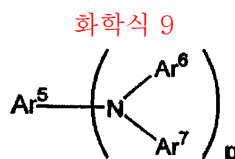
Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>11</sup>, Ar<sup>13</sup> 및 Ar<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 탄소원자수 6 내지 40의 치환 또는 비치환의 1가 방향족기 또는 스타이릴기를 나타내고,

Ar<sup>10</sup> 및 Ar<sup>12</sup>는 각각 독립적으로 탄소원자수 6 내지 40의 치환 또는 비치환의 2가 방향족기 또는 스타일렌기를 나타내고,

h 및 k는 각각 0 내지 2의 정수이고,

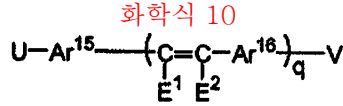
i 및 j는 각각 0 내지 3의 정수이다.

청색계 도펀트는, 스타이릴아민, 아민 치환 스타이릴 화합물 또는 축합 방향족환 함유 화합물인 것이 바람직하다. 이 때, 청색계 도펀트는 다른 복수의 화합물로 구성될 수 있다. 상기 스타이릴아민 및 아민 치환 스타이릴 화합물로서는, 예컨대 하기 화학식 9 내지 10으로 표시되는 화합물을 들 수 있고, 상기 축합 방향족환 함유 화합물로서는, 예컨대 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



상기 식에서,

Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 탄소원자수 6 내지 40의 치환 또는 비치환의 방향족기 또는 스타이릴기를 나타내고, p는 1 내지 3의 정수를 나타낸다.



상기 식에서,

Ar<sup>15</sup> 및 Ar<sup>16</sup>은 각각 독립적으로 탄소원자수 6 내지 30의 아릴렌기를 나타내고,

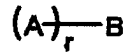
E<sup>1</sup> 및 E<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기 또는 알킬기, 수소원자 또는 사이아노기를 나타내고,

q는 1 내지 3의 정수를 나타내고,

U 및/또는 V는 아미노기를 포함하는 치환기이다.

상기 아미노기는 아릴아미노기이면 바람직하다.

화학식 11



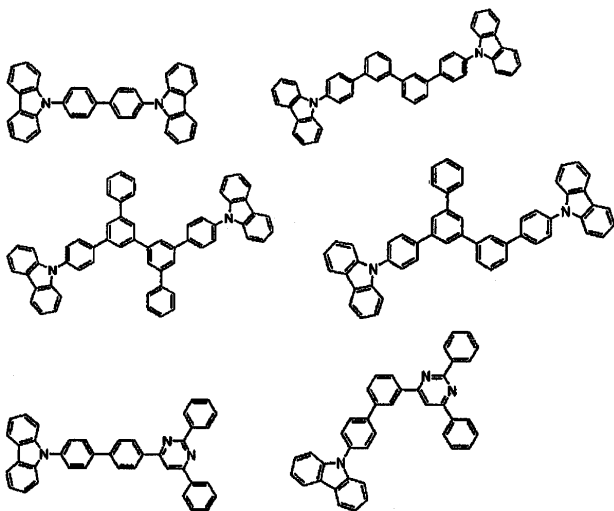
상기 식에서,

A는 탄소원자수 1 내지 16의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 알킬아미노기, 또는 탄소원자수 6 내지 30의 치환 또는 비치환의 아릴아미노기를 나타내고,

B는 탄소원자수 10 내지 40의 축합 방향족환기를 나타내고,

r은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

또한, 청색계 발광층으로서, 인광 발광성 도펀트를 포함하는 발광층을 이용할 수 있다. 이 경우, 호스트 재료는 카바졸환을 포함하는 화합물이 바람직하다. 구체예를 이하에 나타낸다.



호스트 화합물의 그 밖의 구체예로서는, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌다이아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노-치환 칼콘 유도체, 스타이릴 안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 하이dra존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 3급아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 방향족 다이메틸리덴계 화합물, 포르피린계 화합물, 안트라퀴노다이메테인 유도체, 안트론 유도체, 다이페닐퀴논 유도체, 싸이오피란다이옥사이드 유도체, 카보다이이미드 유도체, 플루오렌이틸리덴메테인 유도체, 다이스타이릴피라진 유도체, 나프탈렌페릴렌 등의 헤테로환 테트라카복실산 무수물, 프탈로시아닌 유도체, 8-퀴놀린올 유도체의 금속 착체나 메탈프탈로시아닌, 벤즈옥사졸이나 벤조싸이아졸을 리간드로 하는 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체 폴리실레인계 화합물, 폴리(N-바이닐카바졸) 유도체, 아닐린계 공중합체, 싸이오펜 올리고머, 폴리싸이오펜 등의 도전성 고분자 올리고머, 폴리싸이오펜 유도체, 폴리페닐렌 유도체, 폴리페닐렌바이닐렌 유도체, 폴리플루오렌 유도체 등의 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 호스트 화합물은 단독으로 사용할 수 있거나 2종 이상을 병용할 수 있다.

인광 발광성 도펀트는, 3중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이다.

그 종류는, 3중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re 원자를 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 포르피린 금속 착체 또는 오르쏘메탈화 금속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는 포르피린 백금 착체가 바람직하다. 오르쏘메탈화 금속 착체를 형성하는 리간드로서는 여러 가지가 있지만, 바람직한 리간드로서는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-싸이엔일)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들의 유도체는 필요에 따라 치환기를 가질 수 있다. 특히, 불소화물, 트라이플루오로메틸기를 도입한 것이 청색계 도펀트로서는 바람직하다. 또한, 보조 리간드로서 아세틸아세토네이트, 피크린산 등의 상리 리간드 이외의 리간드를 가질 수도 있다. 인광 발광성 도펀트는 단독으로 사용하거나 2종 이상 병용할 수 있다.

인광 발광성 도펀트의 청색계 발광층에 있어서의 함유량으로서, 특별히 제한되지 않으며 목적에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 바람직하게는 0.1 내지 70질량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 30질량%이다. 인광 발광성 도펀트의 함유량이 0.1질량% 미만에서는, 첨가의 효과가 충분히 발휘되지 않는 경우가 있으며, 70질량%를 초과하면, 이른바 농도 소광이라고 하는 현상에 의해 소자 성능이 저하되는 경우가 있다.

청색계 발광층에는, 필요에 따라 정공 수송재, 전자 수송재, 폴리머 바인더를 함유할 수 있다.

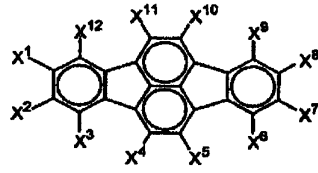
청색계 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 5 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 7 내지 50 nm, 가장 바람직하게는 10 내지 50 nm이다. 5 nm 미만에서는, 발광층 형성이 곤란하기 때문에, 색도의 조정이 곤란해지는 경우가 있고, 50 nm를 초과하면, 구동 전압이 상승하는 경우가 있다.

## (2) 황색 내지 적색계 발광층

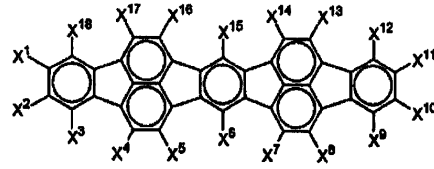
황색 내지 적색계 발광층은, 바람직하게는 발광의 최대 파장이 540 내지 700 nm인 발광층이며, 정공 수송성 호스트 재료와 황색 내지 적색계 도펀트로 이루어진다. 호스트 재료는, 스타이릴 유도체, 안트라센 유도체, 방향족 아민, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체인 것이 바람직하다. 스타이릴 유도체, 안트라센 유도체, 방향족 아민의 구체예로서는, 청색계 발광층으로 사용되는 호스트 재료를 황색 내지 적색계 발광층에도 이용할 수 있다. 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로, 8-퀴놀린올 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄을 이용할 수 있다. 호스트 재료로서 안트라센 유도체를 이용하는 경우는, 청색계 발광층과 황색 내지 적색계 발광층에 이용하는 호스트 재료는 동일하거나 상이할 수 있다. 호스트 재료로서 스타이릴 유도체나 방향족 아민과 같은 정공 수송성 화합물을 이용한 경우는, 청색계 발광층과 황색 내지 적색계 발광층에 이용하는 호스트 재료는 다른 것이 바람직하다.

황색 내지 적색계 도펀트는, 적어도 하나의 플루오란텐 골격 또는 페릴렌 골격을 갖는 형광성 화합물을 사용할 수 있으며, 예컨대 하기 화학식 12 내지 28로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

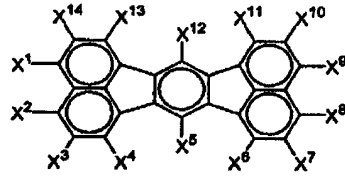
화학식 12



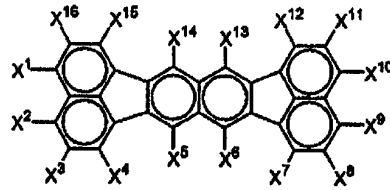
화학식 13



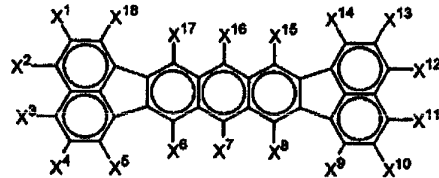
화학식 14



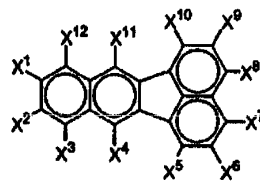
화학식 15



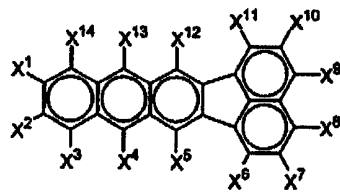
화학식 16



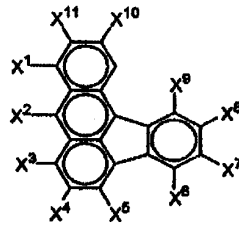
화학식 17



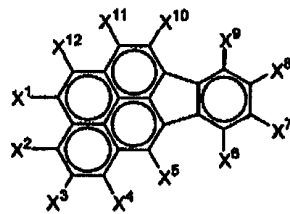
화학식 18



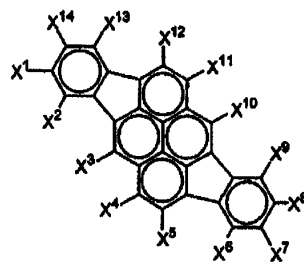
화학식 19



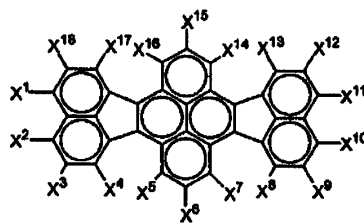
화학식 20



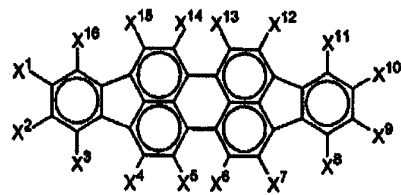
화학식 21



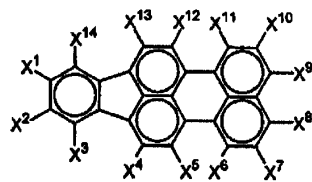
화학식 22



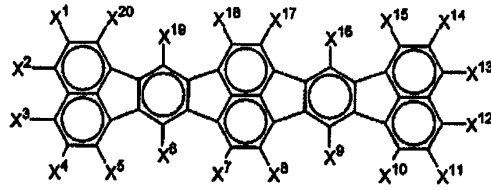
화학식 23



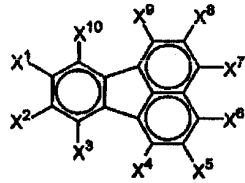
화학식 24



화학식 25



화학식 26

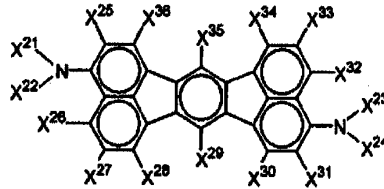


상기 식에서,

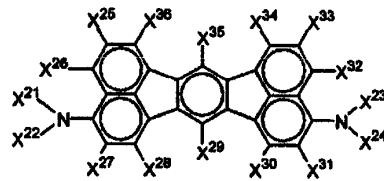
$X^1$  내지  $X^{20}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 7 내지 30의 아릴알킬아미노기 또는 치환 또는 비치환의 탄소원자수 8 내지 30의 알켄일기이며, 인접하는 치환기 및  $X^1$  내지  $X^{20}$ 은 결합하여 환상 구조를 형성할 수 있으며, 인접하는 치환기가 아릴기인 경우는 치환기가 동일할 수 있다.

또한, 화학식 12 내지 26의 화합물은 아미노기 또는 알켄일기를 함유하면 바람직하다.

화학식 27



화학식 28



상기 식에서,

$X^{21}$  내지  $X^{24}$ 는 각각 독립적으로 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기이며,  $X^{21}$ 와  $X^{22}$  및/또는  $X^{23}$ 과  $X^{24}$ 는, 탄소-탄소 결합 또는 -O-, -S-를 통해서 결합할 수 있고,

$X^{25}$  내지  $X^{36}$ 은 수소원자, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소원자수 7 내지 30의 아릴알킬아미노기 또는 치환 또는 비치환의 탄소원자수 8 내지 30의 알켄일기이며, 인접하는 치환기 및  $X^{25}$  내지  $X^{36}$ 은 결합하여 환상 구조를 형성할 수 있다.

각 식 중의 치환기  $X^{25}$  내지  $X^{36}$ 의 적어도 하나가 아민 또는 알켄일기를 함유하면 바람직하다.

또한, 플루오란텐 골격을 갖는 형광성 화합물은, 고효율 및 장수명을 수득하기 위해 전자 공여성 기를 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 전자 공여성 기는, 치환 또는 미치환의 아릴아미노기이다. 또한, 플루오란텐 골격을 갖는 형광성 화합물은 축합환 수 5 이상이 바람직하고, 6 이상이 특히 바람직하다. 이것은, 형광성 화합물이 540 내지 700 nm인 형광 피크 파장을 나타내기 때문에 보다 색순도가 높은 백색 발광으로 하는 것이 가능하기 때문이다.

또한, 황색 내지 적색계 발광층에서는 인광 발광성 도펀트를 첨가한 발광층을 이용할 수 있다. 이 경우의 호스트 재료는, 카바졸환을 포함하는 화합물이 바람직하고, 청색계 발광층으로 사용되는 화합물을 이용할 수 있다.

인광 발광성 도펀트는 3중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물이며, 3중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 또는 Re 원자를 포함하는 금속 착체인 것이고, 그 중에서도 포르피린 금속 착체 또는 오르쏘메탈화 금속 착체가 바람직하다. 오르쏘메탈화 금속 착체를 형성하는 리간드로서는 여러 가지가 있지만, 바람직한 리간드로서는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 유도체는 필요에 따라 치환기를 가질 수 있다. 특히, 황색 내지 적색계 도펀트로서는, 2-페닐퀴놀린 유도체, 2-(2-싸이엔일)피리딘 유도체 등이 바람직하다. 또한, 보조 리간드로서, 아세틸아세토네이트, 피크린산 등의 상리간드 이외의 리간드를 가질 수 있다.

인광 발광성 도펀트의 황색 내지 적색계 발광층에 있어서의 함유량은, 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 70질량%이며, 보다 바람직하게는 1 내지 30질량%이다. 인광 발광성 도펀트의 함유량이 0.1질량% 미만에서는, 첨가 효과가 충분히 발휘하지 않는 경우가 있다. 70질량%를 초과하면, 이른바 농도 소광이라고 하는 현상이 현저해져 소자 성능이 저하되는 경우가 있다.

황색 내지 적색계 발광층의 막 두께는, 바람직하게는 10 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 20 내지 50 nm, 가장 바람직하게는 30 내지 50 nm이다. 10 nm 미만에서는, 발광 효율이 저하되는 경우가 있고, 50 nm를 초과하면, 구동 전압이 상승하는 경우가 있다.

## 2. 정공 장벽층

정공 장벽층은 제 1 발광층으로부터 제 2 발광층으로의 정공의 주입을 제한하고, 각 발광층으로부터의 발광량을 조절하는 층이다.

정공 장벽층에는, 제 1 발광층 보다 이온화 포텐셜이 큰 화합물이면, 각종 유기 화합물, 무기 화합물을 이용할 수 있다.

구체적인 정공 장벽층의 재료로서, 함질소 헤테로환을 포함하는 화합물이나 금속 착체 등을 들 수 있다. 함질소 헤테로환을 포함하는 화합물로서는, 옥사디아아졸 유도체, 트리아아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체 등을 들 수 있다.

정공 장벽층의 막 두께는, 바람직하게는 1 내지 30 nm, 보다 바람직하게는 1 내지 20 nm이다. 30 nm를 초과하면, 구동 전압이 상승하는 경우가 있다. 한편, 1 nm 미만에서는, 정공의 주입을 제한할 수 없는 경우가 있다.

## 3. 다른 유기층

### (1) 제 1 유기층

양극과 제 1 발광층 사이에, 제 1 유기층으로서, 정공 주입층, 정공 수송층 또는 유기 반도체층 등을 설치할 수 있다. 정공 주입층 또는 정공 수송층은 발광층으로의 정공 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층이고, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 5.5 eV 이하로 작다. 정공 주입층은 에너지 레벨의 급격한 변화를 완화시키는 등, 에너지 레벨을 조정하기 위해 설치한다. 이러한 정공 주입층 또는 정공 수송층으로서, 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층으로 수송하는 재료가 바람직하고, 또한 정공 이동도가, 예컨대  $10^4$  내지  $10^6$  V/cm의 전계 인가시 적어도  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V·초인 것이 바람직하다. 정공 주입층 또는 정공 수송층을 형성하는 재료로서는, 종래 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, 유기 EL 소자의 정공 주입층에 사용되고 있는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 이용할 수 있다.

이러한 정공 주입층 또는 정공 수송층의 형성 재료로서는, 구체적으로는 예컨대, 트리아아졸 유도체(미국특허 제 3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다리아아졸 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 제 4,278,746호 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), 페닐렌다리아민 유도체(미국특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허 공개 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), 플루오렌온 유도체(일본 특허 공개 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 제 1985-93455호 공보, 동 제1985-94462호 공보, 동 제1985-174749호 공보, 동 제1985-175052호 공보 등 참조), 실라 잔 유도체(미국특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허공개 제1990-204996호 공보), 아닐린계 공중합체 (일본 특허공개 제1990-282263호 공보), 일본 특허공개 제1989-211399호 공보에 개시되어 있는 도전성 고분자 올리고 머(특히 싸이오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.

정공 주입층 또는 정공 수송층의 재료로서는, 상기의 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허공개 제1988-295695호 공보 등에 개시된 것), 방향족 3급아민 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 제 1986-98353호 공보, 동 제1988-295695호 공보 등 참조), 방향족 3급아민 화합물을 이용할 수 있다. 또한, 미국특허 제 5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 예컨대 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐, 또한 일본 특허공개 제1992-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐아민 단위가 3개의 스타 버스트(star burst)형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민 등을 들 수 있다. 또한, 발광층의 재료로서 나타낸 전술한 방향족 다이메틸리딘계 화합물의 외에, p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층 또는 정공 수송층의 재료로서 사용할 수 있다.

이 정공 주입층 또는 정공 수송층은 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어진 층으로 구성될 수 있고, 또한 정공 주입층 또는 정공 수송층과는 별도의 화합물로 이루어지는 정공 주입층 또는 정공 수송층을 적층한 것일 수 있다.

정공 주입층 또는 정공 수송층의 막 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 20 내지 200 nm이다.

유기 반도체층은 발광층으로의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층이고,  $10^{-10}$ S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 싸이오펜 함유 올리고머나 일본 특허공개 제1996-193191호 공보에 기재된 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 덴드리머 등의 도전성 덴드리머 등을 이용할 수 있다.

유기 반도체층의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 내지 1,000이다.

## (2) 제 2 유기층

음극과 제 2 발광층 사이에 제 2 유기층으로서 전자 주입층 또는 전자 수송층 등을 설치할 수 있다. 전자 주입층 또는 전자 수송층은 발광층으로의 전자의 주입을 돕는 층으로, 전자 이동도가 크다. 전자 주입층은 에너지 레벨의 급격한 변화를 완화시키는 등 에너지 레벨을 조정하기 위해 설치한다.

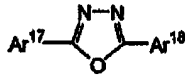
전자 수송층은 수 nm 내지 수  $\mu\text{m}$ 의 막 두께로 적절히 선택되지만,  $10^4$  내지  $10^6$  V/cm의 전계인가시 전자 이동도가  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  이상인 것이 바람직하다. 한편, 전자 이동도는 정공 이동도와 같은 방법으로 측정할 수 있다.

전자 주입층 또는 전자 수송층에 사용되는 재료로서는 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체, 옥사다이아졸 유도체가 적합하다.

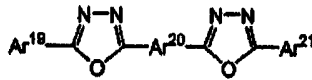
상기 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로, 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속킬레이트옥시노이드 화합물, 예컨대 발광재료에서 기재한 트리스(8-퀴놀린)알루미늄(Alq)을 이용할 수 있다.

한편, 옥사다이아졸 유도체로서는 하기 화학식 29 내지 31로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.

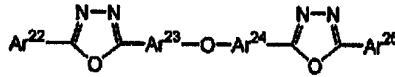
화학식 29



화학식 30



화학식 31



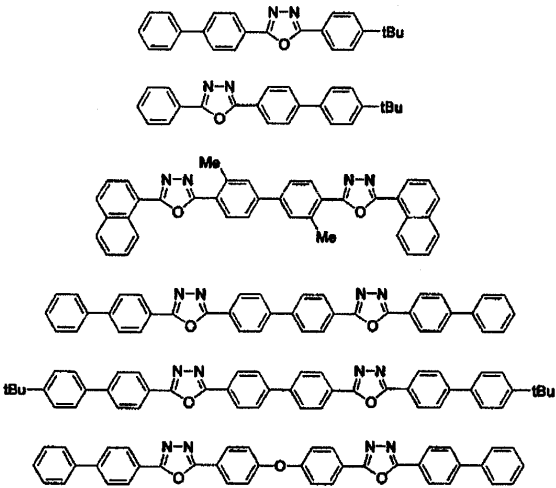
상기 식에서,

$\text{Ar}^{17}$ ,  $\text{Ar}^{18}$ ,  $\text{Ar}^{19}$ ,  $\text{Ar}^{21}$ ,  $\text{Ar}^{22}$ ,  $\text{Ar}^{25}$ 는 각각 치환 또는 비치환의 아틸기를 나타내고, 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

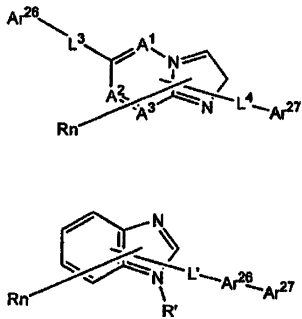
$\text{Ar}^{20}$ ,  $\text{Ar}^{23}$ ,  $\text{Ar}^{24}$ 는 치환 또는 비치환의 아틸렌기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

여기서, 아틸기로서는, 페닐기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페릴렌기, 피렌일기 등을 들 수 있다. 또한, 아틸렌기로서는, 페릴렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 안트라닐렌기, 페릴렌일렌기, 피렌일렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 사이아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성의 것이 바람직하다.

상기 전자 전달성 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



·하기 화학식으로 표시되는 합질소 복소환 유도체



[상기 식에서,

$A^1$  내지  $A^3$ 은 질소원자 또는 탄소원자이고,

R 및 R'는 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,

n은 0 내지 5의 정수이며, n은 2이상의 정수인 경우 복수의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

또한, 인접하는 복수의 R기끼리 서로 결합하여, 치환 또는 미치환의 탄소환식 지방족환, 또는 치환 또는 미치환의 탄소환식 방향족환을 형성할 수 있고,

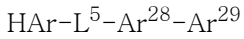
$Ar^{26}$ 은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

$Ar^{27}$ 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 헤테로아릴기이고,

단,  $Ar^{26}$ ,  $Ar^{27}$ 의 어느 하나는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로 축합환기이고,

$L^3$ ,  $L^4$  및  $L'$ 은, 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]

· 하기 화학식으로 표시되는 합질소 복소환 유도체



[상기 식에서,

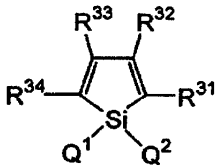
HAr은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 40의 합질소 헤테로환이며,

L<sup>5</sup>는 단일 결합, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 플루오렌일렌기이며,

Ar<sup>28</sup>은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이며,

Ar<sup>29</sup>은 치환기를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다]

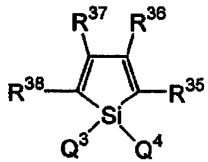
·일본 특허공개 제1997-087616호 공보에 제시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 실라사이클로펜타다이엔 유도체를 이용한 전계발광소자



[상기 식에서, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 하이드록시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환 또는 Q<sup>1</sup>과 Q<sup>2</sup>가 결합하여 포화 또는 불포화의 환을 형성한 구조이며,

R<sup>31</sup> 내지 R<sup>34</sup>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설피닐기, 설포닐기, 설파닐기, 실릴기, 카탐오일기, 아릴기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소시아노기, 사이아네이트기, 아이소시아네이트기, 싸이오시아네이트기, 아이소싸이오시아네이트기 또는 사이아노기이거나, 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환의 환이 축합한 구조이다]

·일본 특허공개 제1997-194487호 공보에 제시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 실라사이클로펜타다이엔유도체



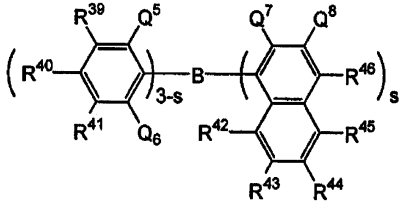
[상기 식에서,

Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환이거나, 또는 Q<sup>3</sup>과 Q<sup>4</sup>가 결합하여 포화 또는 불포화 환을 형성한 구조이며,

R<sup>35</sup> 내지 R<sup>38</sup>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설피닐, 설포닐, 설파닐, 실릴기,

카바모일기, 아릴기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소사이아노기, 사이아네이트기, 아이소사이아네이트기, 싸이오사이아네이트기, 아이소싸이오사이아네이트기, 또는 사이아노기이거나, 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환의 환이 축합한 구조이다(단, R<sup>35</sup> 및 R<sup>38</sup>이 페닐기인 경우, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 알킬기 및 페닐기가 아니고, R<sup>35</sup> 및 R<sup>38</sup>이 싸이엔일기인 경우, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 1가 탄화수소기를, R<sup>36</sup> 및 R<sup>37</sup>은 알킬기, 아릴기, 알켄일기 또는 R<sup>36</sup>과 R<sup>37</sup>이 결합하여 환을 형성하는 지방족기를 동시에 만족시키지 않는 구조이며, R<sup>35</sup> 및 R<sup>38</sup>이 실릴기의 경우, R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup>, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기 또는 수소원자가 아니고, R<sup>35</sup> 및 R<sup>36</sup>으로 벤젠 환이 축합된 구조의 경우, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 알킬기 및 페닐기가 아니다)]

·일본 특허공개 제2000-040586호 공보에 제시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 보레인 유도체



[상기 식에서,

R<sup>39</sup> 내지 R<sup>46</sup> 및 Q<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소원자, 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

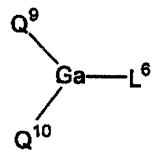
Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup> 및 Q<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고,

Q<sup>7</sup>과 Q<sup>8</sup>의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고,

s는 1 내지 3의 정수를 나타내고, s가 2 이상인 경우, Q<sup>7</sup>은 상이할 수 있으며,

단, s가 1, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup> 및 R<sup>40</sup>이 메틸기이고, R<sup>46</sup>이 수소원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및 s가 3이고 Q<sup>7</sup>이 메틸기인 경우는 포함하지 않는다]

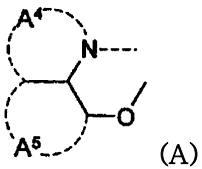
·일본 특허공개 제1998-088121호 공보에 제시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 화합물



[상기 식에서,

Q<sup>9</sup>, Q<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시되는 리간드를 나타내고,

L<sup>6</sup>은 할로젠원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환기, -OR<sup>47</sup>(여기서, R<sup>47</sup>은 수소원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환기이다) 또는 -O-Ga-Q<sup>11</sup>(Q<sup>12</sup>)(Q<sup>11</sup> 및 Q<sup>12</sup>는 Q<sup>9</sup> 및 Q<sup>10</sup>과 같은 의미를 나타낸다)로 표시되는 리간드를 나타낸다]



[상기 식에서, 환 A<sup>4</sup> 및 A<sup>5</sup>는 치환기를 가질 수 있는 서로 축합된 6원 아릴환 구조이다]

이 금속 착체는, n형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 또한, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에 형성된 금속 착체의 금속과 리간드의 결합성도 강하게 되어 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커진다.

상기 화학식의 리간드를 형성하는 환 A<sup>4</sup> 및 A<sup>5</sup>의 치환기가 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 미치환의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 미치환의 아릴기, 메톡시기, n-뷰톡시기, tert-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로에톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(피플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 미치환의 알콕시기, 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-tert-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 미치환의 아릴옥시기, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, tert-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 미치환의 알킬싸이오기, 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-tert-뷰틸페닐싸이오기, 3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 미치환의 아릴싸이오기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 다이메틸아미노기, 에틸아미노기, 다이에틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기, 다이페닐아미노기 등의 모노 또는 다이치환아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시뷰틸)아미노기 등의 아실아미노기, 하이드록실기, 실록시기, 아실기, 메틸카밤오일기, 다이메틸카밤오일기, 에틸카밤오일기, 다이에틸카밤오일기, 프로필카밤오일기, 뷰틸카밤오일기, 페닐카밤오일기 등의 카밤오일기, 카복실산기, 설펜산기, 이미도기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기, 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트리아진일기, 인돌린일기, 퀴놀린일, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 모폴리딘일기, 피페라진일기, 트리아틴일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이페닐기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아디아졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 퓨란일기 등의 헤테로환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기끼리 결합하여 추가로 6원 아릴환 또는 헤테로환을 형성할 수 있다.

전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유할 수 있다. 여기서, 환원성 도펀트란 전자 수송성 화합물을 환원시킬 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면, 다양한 것이 사용되며, 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 적어도 하나의 물질을 적합하게 사용할 수 있다.

또한, 보다 구체적으로, 바람직한 환원성 도펀트로서는, 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 적어도 하나의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5 eV) 및 Ba(일함수: 2.52 eV)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토금속을 들 수 있다. 일함수가 2.9 eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중 보다 바람직한 환원성 도펀트는, K, Rb 및 Cs로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 알칼리 금속이며, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직하게는 Cs이다. 이들의 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입 영역에의 비교적 소량의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또한, 일함수가 2.9 eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히 Cs를 포함한 조합, 예컨대, Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합시켜 포함하는 것에 의해, 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입 영역에의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.

본 발명에 있어서는, 음극과 유기층 사이에, 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 설치할 수 있다. 이 때, 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 적어도 하나의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들의 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 추가로 향상시킬 수 있는 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  $\text{BeF}_2$ 의 불화물이나, 불화물 이외의 할로젠화물을 들 수 있다.

또한, 전자 수송층을 구성하는 반도체로서는 Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn의 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미결정 또는 비정질의 절연성박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들의 절연성 박막으로 구성되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 위해서, 다크 스폿 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.

전자 주입층 또는 전자 수송층의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 내지 100 nm이다.

청색계 발광층 또는 제 1 유기층은 산화제를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 산화제로서는, 전자 흡인성 또는 전자 수용성이다. 예컨대, 루이스산, 각종 퀴논 유도체, 다이사이아노퀴노다디메테인 유도체, 방향족 아민과 루이스산으로 형성된 염류가 있다. 특히 바람직한 루이스산은, 염화철, 염화안티몬, 염화알루미늄 등이다.

황색 내지 적색계 발광층 또는 제 2 유기층은 환원제를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 환원제는, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 희토류 산화물, 알칼리 금속 할로젠화물, 알칼리 토금속 할로젠화물, 희토류 할로젠화물, 알칼리 금속과 방향족 화합물로 형성되는 착체이다. 특히 바람직한 알칼리 금속은 Cs, Li, Na, K이다.

#### 4. 무기 화합물층

양극 및/또는 음극에 접하여 무기 화합물층을 가질 수 있다. 무기 화합물층은 부착 개선층으로서 기능한다. 무기 화합물층에 사용되는 바람직한 무기 화합물로서는, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 희토류 산화물, 알칼리 금속 할로젠화물, 알칼리 토금속 할로젠화물, 희토류 할로젠화물,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{AlO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{AlON}$ ,  $\text{GeO}_x$ ,  $\text{LiO}_x$ ,  $\text{LiON}$ ,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{TiON}$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{TaN}_x$ , C 등 각종 산화물, 질화물, 산화질화물이다. 특히 양극에 접하는 층의 성분으로서,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{AlO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiON}$ ,  $\text{AlON}$ ,  $\text{GeO}_x$ , C가 안정한 주입 계면층을 형성하여 바람직하다. 또한, 특히 음극에 접하는 층의 성분으로서,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaF}$ 가 바람직하다.

무기 화합물층의 막 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.1 nm 내지 100 nm이다.

발광층을 포함하는 각 유기층 및 무기 화합물층을 형성하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 또한, 얻어지는 유기 EL 소자의 특성이 균일해지고, 또한 제조시간이 단축될 수 있어, 전자 주입층과 발광층은 동일한 방법으로 형성하는 것이 바람직하며, 예컨대 전자 주입층을 증착법으로 제막하는 경우에는 발광층도 증착법으로 제막하는 것이 바람직하다.

#### 5. 전극

양극으로서, 일함수가 큰(예컨대, 4.0 eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 인듐주석옥사이드(ITO), 인듐아연옥사이드, 주석, 산화아연, 금, 백금, 팔라듐 등의 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

양극의 두께는, 10 내지 1,000 nm가 바람직하고, 10 내지 200 nm가 더욱 바람직하다.

음극에는, 일함수가 작은(예컨대, 4.0 eV 미만) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 마그네슘, 알루미늄, 인듐, 리튬, 나트륨, 은 등의 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

음극의 두께는, 10 내지 1000 nm가 바람직하고, 10 내지 200 nm가 더욱 바람직하다.

양극 또는 음극의 적어도 한편은 발광층으로부터 방사된 광을 외부로 유효하게 추출할 수 있도록 광투과율이 10% 이상의 값인 것이 바람직하다.

전극은, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 전자빔 증착법, CVD법, MOCVD법, 플라즈마 CVD법 등에 의해 제조할 수 있다.

### 실시예

이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되지 않는다. 한편, 각 예에서 수득된 유기 EL 소자의 평가는 하기와 같다.

(1) 초기 성능: CIE1931 색도 좌표로써 색도를 측정하여 평가했다.

(2) 발광효율: 소자에 소정의 전압을 인가하여, 미놀타(MINOLTA)제 휘도계 CS-1000를 이용하여 휘도를 측정했다. 또한, 동시에 케이스레이(KEITLEY)제 전류계를 이용하여 전류치를 측정했다. 수득된 휘도 및 전류치로부터 발광효율을 산출했다.

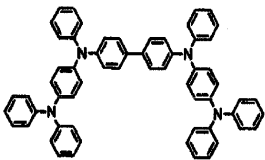
(3) 이온화 포텐셜(이하, IP로 나타낸다): 리켄계기제 AC-1를 이용하여 측정했다.

(4) 친화도 수준(이하, Af로 나타낸다):  $Af=IP-Eg$ 로 했다(단, Eg은 자외가시 흡수 스펙트럼으로부터 산출한 광학적 밴드 갭을 나타낸다).

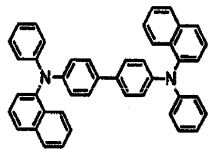
### 실시예 1

(유기 EL 소자의 형성)

25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 ITO 투명 전극(양극) 부착 유리 기판(지오마텍사 제품)를 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시했다. 세정 후의 투명 전극라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극라인이 형성되어 있는 측면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60 nm의 N,N'-비스(N,N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐막(이하 「TPD232막」으로 약기함)을 성막했다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다. TPD232막의 성막에 이어서, 이 TPD232막 상에 막 두께 20 nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(이하 「NPD 막」으로 약기함)을 성막했다. 이 NPD 막은 정공 수송층으로서 기능한다. TPD232와 NPD의 구조를 하기에 나타낸다.



[TPD232]

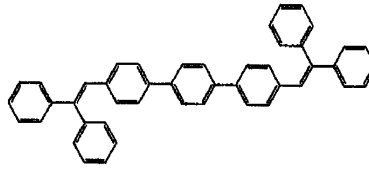


[NPD]

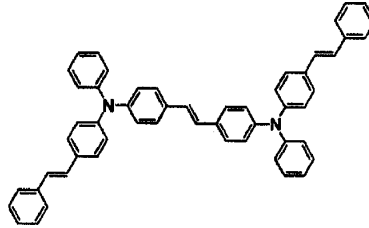
또한, NPD막의 성막에 이어서, 막 두께 10 nm로 화학식 32로 표시되는 스타이릴 유도체와, 화학식 34로 표시되는 R1(형광 피크 파장 545 nm)을 40:2의 중량비로 증착하여 성막하고, 황색 내지 적색계 발광층(제 1 발광층)으로 했다. 이어서, 5 nm로 PBD막을 성막했다. 이 PBD막은 정공 장벽층으로서 기능한다. 이어서, 막 두께 30 nm로 화학식 35로 표시되는 스타이릴 유도체와, 화학식 33으로 표시되는 B1을 40:2의 중량비로 증착하여 성막하여, 청색계 발광층(제 2 발광층)으로 했다. 이어서, 이 막상에, 전자 수송층으로서 막 두께 10 nm의 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄막(이하 「Alq 막」으로 약기함)

을 성막했다. 그 다음, Li(Li원: 사에스 케터사 제품)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층으로서 Alq:Li막을 10 nm 형성했다. 이 Alq:Li막 상에 금속 Al을 150 nm 증착시켜 금속 음극을 형성하고, 유기 EL 발광소자를 형성했다. 이 소자의 색도는 (0.29, 0.29)이고, 백색 발광이 수득되고, 발광효율도 높았다.

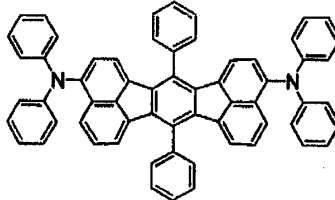
화학식 32



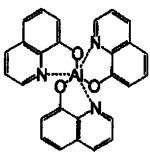
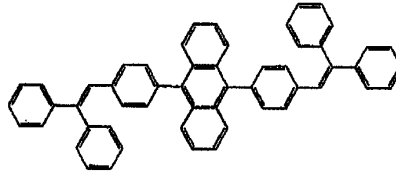
화학식 33



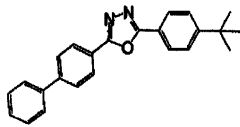
화학식 34



화학식 35



[Alq]



[PBD]

비교예 1

실시에 1과 동일하게 소자를 제작했다. 단, 제 1 발광층 상에, 제 2 발광층을 성막하고 정공 장벽층을 성막하지 않았다. 이 소자의 색도는 (0.50,0.42)이고, 백색 발광은 얻어지지 않고, 황색 발광이 보였다.

비교예 2

실시에 1과 동일하게 소자를 제작했다. 단, 제 1 발광층 상에, 제 2 발광층을 성막하고 정공 장벽층을 성막하지 않았다. 또한, 제 1 발광층으로서는 R1 대신에 B1을 이용하고, 제 2 발광층으로서는 B1 대신에 R1을 이용했다. 이 소자의 색도는 (0.28,0.28)이고, 백색 발광이 얻어졌지만, 발광효율이 낮았다.

표 1에, 실시예 1, 비교예 1 내지 2의 소자의 발광층과 정공 장벽층의 IP 및 Af, 색도(100 cd/m<sup>2</sup>시), 발광효율(100 cd/m<sup>2</sup>시)을 나타낸다.

**[표 1]**

	제 1 발광층의 IP/Af (eV)	정공 장벽층의 IP/Af (eV)	제 2 발광층의 IP/Af (eV)	색도*	발광색	발광효율* (cd/A)
실시예 1	5.9/2.9 (식 32: R1)	6.2/2.9 (PBD)	5.7/2.9 (식 35: B1)	(0.29, 0.29)	백색	9.2
비교예 1	5.9/2.9 (식 32: R1)		5.7/2.9 (식 35: B1)	(0.52, 0.42)	황색	8.5
비교예 2	5.9/2.9 (식 32: B1)		5.7/2.9 (식 35: R1)	(0.28, 0.28)	백색	6.0

\* : 100 cd/m<sup>2</sup>시

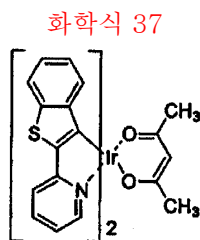
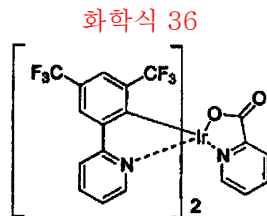
**실시예 2**

(유기 EL 소자의 형성)

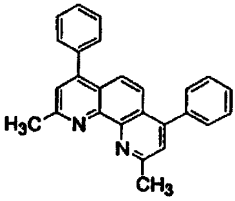
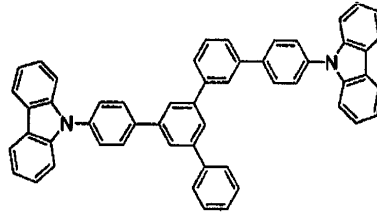
25 mm× 75 mm× 1.1 mm 두께의 ITO 투명 전극(양극) 부착 유리 기판(지오마텍사 제품)을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시했다. 세정 후의 투명 전극라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극라인이 형성되어 있는 측면 상에 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 10 nm의 TPD232막을 성막했다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다. TPD232막의 성막에 이어서, 이 TPD232막 상에 막 두께 50 nm의 NPD막을 성막했다. 이 NPD막은 정공 수송층으로서 기능한다.

NPD막의 성막에 이어서, 막 두께 50 nm로 화학식 38로 표시되는 카바졸 유도체와, 화학식 36으로 표시되는 이리듐 착체를 50:4의 중량비로 증착하여 성막하고, 청색계 발광층(제 1 발광층)으로 했다. 이어서, 5 nm로 BCP를 성막했다. 이 BCP 막은 정공 장벽층으로서 기능한다. 이어서, 막 두께 30 nm로 카바졸 유도체(38)와 화학식 37로 표시되는 이리듐 착체를 30:3의 중량비로 증착하여 성막하고, 황색 내지 적색계 발광층(제 2 발광층)으로 했다. 이 막 상에, 막 두께 10 nm로 BALq를 성막했다. 이 BALq막은 전자 수송층으로서 기능한다. 그 다음, Li(Li원: 사에스 게터사 제품)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층으로서 Alq:Li막을 10 nm 형성했다. 이 Alq:Li막 상에 금속 Al을 150 nm 증착시켜 금속 음극을 형성하고, 유기 EL 발광 소자를 형성했다.

이 소자는, 직류 전압 11V에서 발광휘도 100 cd/m<sup>2</sup>, 발광효율 20.1 cd/A, 색도는 (0.33,0.38)이고, 매우 높은 효율로 백색 발광을 얻을 수 있었다.



화학식 38



[BCP]

표 2에, 실시예 2의 소자의 발광층과 정공 장벽층의 IP 및 Af, 색도(100 cd/m<sup>2</sup>시), 발광효율(100 cd/m<sup>2</sup>시), 구동전압(100 cd/m<sup>2</sup>시)을 나타낸다.

[표 2]

	제 1 발광층의 IP/Af (eV)	정공 장벽층의 IP/Af (eV)	제 2 발광층의 IP/Af (eV)	색도*	발광색	발광효율* (cd/A)	구동전압* (V)
실시예 2	5.8/2.6 (식 38: 식 36)	6.2/2.6 (BCP)	5.8/2.6 (식 38: 식 37)	(0.33, 0.38)	백색	20.1	11
* : 100 cd/m <sup>2</sup> 시							

**산업상 이용 가능성**

본 발명의 유기 EL 소자는 발광효율이 높고 또한 색도 변화가 적기 때문에, 각종 표시 장치(예컨대, 민생용 및 공업용 디스플레이, 구체적으로는 휴대전화, PDA, 카 네비게이션, 모니터, TV 등의 각종 모노컬러, 풀컬러 표시 장치), 각종 조명(백라이트 등) 등에 이용할 수 있다.

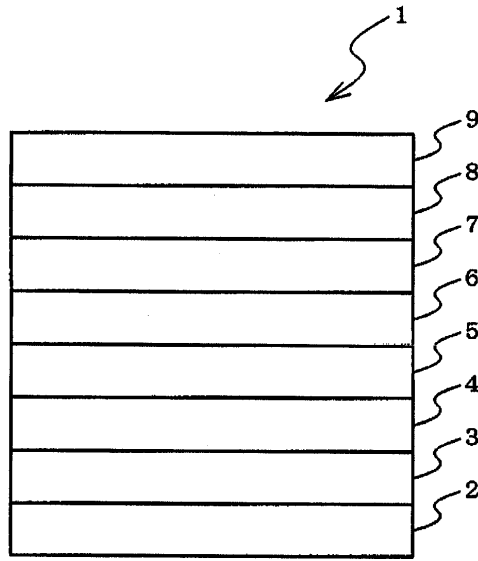
**도면의 간단한 설명**

도 1은 실시형태 1의 유기 EL 소자의 구성을 나타내는 도면이다.

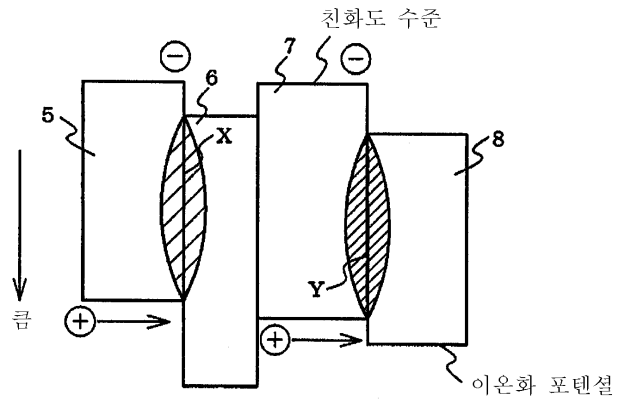
도 2는 실시형태 1의 제 1 발광층, 정공 장벽층, 제 2 발광층, 전자 수송층의 에너지 레벨도이다.

**도면**

도면1



도면2



专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060121891A</a>	公开(公告)日	2006-11-29
申请号	KR1020067005958	申请日	2005-02-15
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	IWAKUMA TOSHIHIRO 이와쿠마도시히로 MATSUURA MASAHIDE 마츠우라마사히데 YAMAMOTO HIROSHI 야마모토히로시 KAWAMURA HISAYUKI 가와무라히사유키 HOSOKAWA CHISHIO 호소카와치시오		
发明人	이와쿠마도시히로 마츠우라마사히데 야마모토히로시 가와무라히사유키 호소카와치시오		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0072 C09K11/06 H01L51/007 H01L51/0081 H05B33/14 C09K2211/1044 H01L51/0071 H01L51/5052 H01L51/005 H01L51/006 C09K2211/1011 H01L51/0085 H01L51/0056 H01L51/5036 H01L51/0059 C09K2211/1029		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2004086905 2004-03-24 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及至少阳极(2)，第一发光层(5)，空穴阻挡层(6)和第二发光层(7)，以及层压阴极的有机电致发光显示器(9)按顺序制造并且其中第一发光层(5)和第二发光层(7)一起构成空穴传输材料。有机电致发光显示器发光效率高，而且色度变化小。

