

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0046141  
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월17일

(21) 출원번호 10-2005-0042949

(22) 출원일자 2005년05월23일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00153203 2004년05월24일 일본(JP)

(71) 출원인 소니 가부시끼 가이샤  
일본국 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6쵸메 7반 35고

(72) 발명자 기지마, 야쓰노리  
일본국 도쿄도 시나가와구 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼  
가이샤 내

(74) 대리인 장수길  
구영창

심사청구 : 없음

(54) 유기 전계 발광 소자 및 그로부터 구성된 표시 소자

요약

본 발명은 음극, 양극, 및 음극과 양극 사이에 개재된, 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛을 가지며, 상기 발광 유닛이 내열성이 우수하고 이동도가 큰 유기 재료를 함유하는 것인 표시 소자에 관한 것이다.

본 발명의 표시 소자는 상온 조작에 있어서 종래의 소자 특성에 상당하거나 그보다 우수하며, 또한 개선된 고온 특성 및 연장된 수명을 갖는다.

대표도

도 1

색인어

표시 소자, 발광 유닛, 유기 발광층, 유기 전계 발광 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 제1 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 2는 제2 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 3은 제3 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 4는 제4 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 있어서의 표시 소자의 상대 휘도의 경시 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6은 종래의 표시 소자의 단면도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

11 표시 소자

13 양극

14, 14-1, 14-2 발광 유닛

14a 정공 주입층

14b 정공 수송층

14c 발광층 (유기 발광층)

15, 15', 15" 전하 발생층

15a, 15a' 중간 음극층 (계면층)

15a" 중간 음극층 (혼합층)

15b 진성 (眞性) 전하 발생층

16 음극

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 칼라 디스플레이 등에 이용되는 표시 소자에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 유기층을 구비한 발광 표시 소자에 관한 것이다.

최근, DC 저전압 구동성, 박형 및 스스로 발광하는 성질 등 우수한 특징을 갖는 유기 전계 발광 소자에 대한 연구가 더욱 활발히 행해지고 있다.

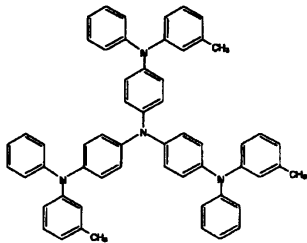
도 6에는 유기 전계 발광 소자를 기재로 한 종래의 표시 소자가 도시되어 있다. 표시 소자 (1)은 기판 (2), 양극 (3), 유기층 (4) 및 음극 (5)를 이 순서대로 적층시킨 구성으로 되어 있다. 양극 (3)은 ITO (Indium Tin Oxide; 인듐 주석 산화물)계의 투명 전극이다. 유기층 (4)는 정공 주입층 (4a), 정공 수송층 (4b) 및 전자 수송성의 발광층 (4c)를 이 순서대로 배치시킨 구성으로 되어 있다. 이러한 소자에서, 음극에서 주입된 전자와 양극에서 주입된 정공이 발광층 (4c)에서 재결합할 때에 발생하는 광이 기판 (2)측에서 추출된다. 기판, 음극 (5), 유기층 (4) 및 양극 (3)의 순서대로 적층되어 구성된 또 다른 형태의 표시 소자가 있다.

상기 표시 소자에 있어서 해결해야 할 과제는 수명 연장 및 신뢰성 향상이다. 표시 소자의 수명은 초기 열화 (휘도의 저하를 수반함) 및 그 후의 점진적인 열화에 의해 결정된다. 즉, 표시 소자의 수명을 연장시키기 위해서는, 초기 열화 및 그 후의 점진적인 열화의 속도를 감소시키는 것이 중요하다.

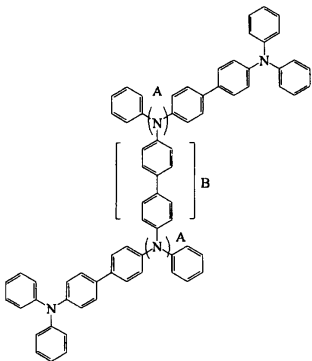
또한, 표시 소자의 신뢰성을 향상시키기 위해서는, 정공과 전자의 재결합 영역을 넓게 하여, 넓은 영역에서 엑시톤을 생성하는 것이 바람직하다. 그러나 실제 소자에서는, 정공 수송층과 발광층 사이의 계면에 발광 중심이 국지화되어 있는 경우가 대부분이다. 이는 장기적인 열화를 야기하고 있는 요인 중 하나이다. 따라서, 발광 재료의 경시적 국지 열화를 억제하는 것이, 장기적인 열화를 감소시키는 유효한 방식으로 생각된다. 사실상, 녹색 발광 소자에 있어서는, 전자 수송 발광층에 정공 수송 재료를 도핑하는 경우 신뢰성이 크게 향상된다는 것이 보고되어 있다 (문헌 [Applied Physics Letters 제75권 2호 172 내지 174 페이지 (1999년)] 및 [Applied Physics Letters 제80권 5호 725 내지 727 페이지 (2002년)] 참조).

정공 주입층 및 정공 수송층이 테트라페닐벤지딘 화합물, 트리페닐아민 삼량체 또는 벤지딘 이량체로 이루어지는 경우, 열적으로 안정한 정공 수송 능력이 얻어진다고 보고되어 있다 (일본 특허 공개 평 7-126615호 공보 참조). 이러한 유기 재료의 예로는 하기 구조식 1로 표시되는 스타버스트 (starburst) 아민 골격 및 하기 구조식 2로 표시되는 트리페닐아민 사량체를 들 수 있다.

#### <구조식 1>



#### <구조식 2>



이상 상술한 바와 같이, 수명이 긴, 신규한 실용적인 표시 소자 (유기 EL)의 개발에는, 고성능 재료뿐만 아니라 정교한 구조가 필요하다는 것은 자명하다.

유기 EL에 대한 요구조건에 합치할 수 있는 재료로는 다음과 같은 것이 생각될 수 있다.

- 1) 전자 이동도 또는 정공 이동도가 큰 전하 수송 재료
- 2) 충분한 이동도를 갖는 발광 재료
- 3) 각 색의 발광 재료에 최적화된 전하 수송 재료
- 4) 내열성이 우수한 재료 (또는 유리 전이 온도 Tg가 높은 재료)

5) 결정화되지 않거나 결정화되기 힘든 재료

6) 고순도로 정제할 수 있는 재료

상기 특성들 중에서도, 열에 대한 안정성을 향상시키기 위해서 유리 전이 온도 ( $T_g$ )가 높은 것이 중요하다. 유기 EL은 엑시톤에 의해 광 발광 중에 열로 변하여 실패되기 쉽다. 따라서, 보존 및 구동에 있어서 고내열성은 중요하다.

내열성을 향상시키기 위한 일 방법은 강성 골격을 분자 내에 도입하거나, 분자량을 증가시키는 것이다. 그러나, 일반적으로는 충분한 이동도를 확보할 수 없는 경우가 많다. 본 발명자들은 상기 구조식 1로 표시되는 스타버스트 아민 골격 또는 상기 구조식 2로 표시되는 트리페닐아민 사량체는, 분자 내에 전자 밀도 분포가 특정한 질소 원자 상에 국지화되어 있다는 것을 알 수 있었다.

상기 구조식 1 및 2로 표시되는 내열성의 정공 주입 재료 또는 정공 수송 재료는 골격이 크고, 트리페닐아민 단위를 다수 함유한다. 그러나, 상술한 바와 같은 전자 밀도 분포의 국지화에 의해, 소자 내에 혼입되는 경우 구동 전압이 상승하고 쉽게 열화된다.

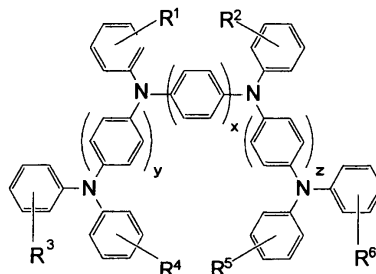
### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 내열성이 우수하고 이동도가 높은 유기 재료를 이용함으로써, 상온 조작에 있어서는, 종래의 소자 특성과 동등하거나 그보다 우수한 특성을 가지며, 또한 고온 특성이 개선되고 수명이 연장된 신규한 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 음극, 양극, 및 음극과 양극 사이에 개재된, 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛을 가지며, 상기 발광 유닛은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 표시 소자에 관한 것이다.

화학식 1

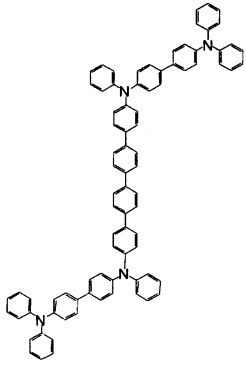


상기 식 중,

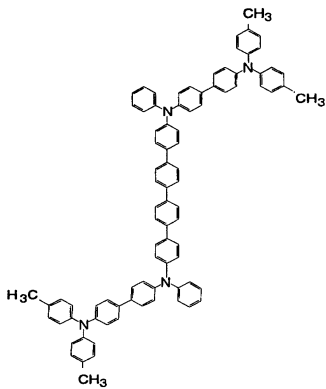
$x$ 는 4 내지 6의 정수이고,  $y$  및  $z$ 는 각각 1 내지 6의 정수이고,  $R^1$  내지  $R^6$ 은 각각 독립적으로  $C_{1-6}$  알킬기 또는  $C_{5-6}$  시클로알킬기를 나타낸다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료는 하기 구조식 3 내지 5로 표시되는 대표적인 구조를 가질 수 있다.

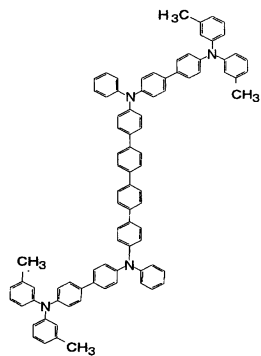
<구조식 3>



&lt;구조식 4&gt;



&lt;구조식 5&gt;



상기 구조식 2로 표시되는 재료는 (B) 잔기의 말단에 위치하는 2개의 트리페닐아민 골격끼리 서로 충분히 비틀려 있지 않기 때문에, 다른 2개의 말단에 있는 트리페닐아민 골격에 전자 밀도가 집중되게 된다. 이 때문에, 구조식 2의 (A) 잔기는 불활성이고, 이 (A) 잔기 중의 트리페닐아민 골격은 정공 수송 유닛으로서 효과적으로 기능하지 못한다.

반면, 상기 화학식 1로 표시되는 골격의 유기 재료는 트리페닐아민 사량체이고, 내열성이 우수하다. 더구나, 화학식 1 중의 x 값이 4 이상이기 때문에, 양 말단에 위치하는 2개의 트리페닐아민 골격은 서로 충분한 각도로 비틀리게 된다. 이에 따라, 전자는 이들 2개의 트리페닐아민 골격과 말단의 트리페닐아민 골격에 동일하게 분포하게 된다. 이 때문에, 화학식 1로 표시되는 유기 재료는 4개의 트리페닐아민 골격에서 전자 밀도 분포가 균일하게 되어, 모두 정공 수송 유닛으로서 기능한다. 따라서, 상기 유기 재료를 이용한 표시 소자에 있어서는, 정공 수송성이 향상된다. 또한, 화학식 1에 있어서의 x, y 및 z 값을 6 이하로 하면, 이를 사용하여 증착에 의해 막을 형성할 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료는 정공 수송층과 정공 주입층 중 하나 이상을 형성하는 데 사용되고, 발광 유닛 내에 배치되는 것이 바람직하다. 즉, 발광 유닛은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료로 이루어진 정공 수송층과 정공 주입층 중 하나 이상을 갖는 것이 바람직하다.

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 표시 소자는 상온 조작에 있어서 구동 전압의 저하 등의 소자 특성이 종래의 소자 특성에 상당하거나 그보다 우수하고, 연장된 수명을 갖는다. 이 효과는 내열성이 우수하고 (트리페닐아민 사랑체에 의함), 정공 수송성이 우수한 (분자 내의 전자 밀도 분포가 모든 트리페닐아민 골격부에서 균일하기 때문) 유기 재료에 기인한다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 표시 소자의 각 실시양태를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

## 제1 실시양태

도 1은 제1 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 표시 소자 (10)은 기판 (12), 양극 (13), 유기 재료층을 갖는 발광 유닛 (14) 및 음극 (16)이 이 순서대로 적층된 구성으로 되어 있다.

이하, 음극 (16) (기판 (2)와 반대측에 있음)을 통해 광을 방사하는 상면 발광형의 표시 소자에 대해 설명한다. 양극 (13)에서 주입된 정공과 음극 (16)에서 주입된 전자가 발광 유닛 (14) 내에서 재결합할 때에 광이 방사된다.

표시 소자 (10)이 설치되는 기판 (12)는 투명 유리 기판, 실리콘 기판, 또는 필름상의 연성 기판 중에서 선택될 수 있다. 표시 소자 (11)을 이용하여 구성되는 표시 장치의 구동 방식이 활성 매트릭스 방식인 경우, 기판 (12)는 각 화소 (pixel)마다 TFT를 갖는 TFT 기판일 수 있다.

기판 (12) 상에 하부 전극으로서 설치되는 양극 (13)은 효율적으로 정공을 주입하기 위해서 진공 준위에서의 일 함수가 큰 재료로 이루어진다. 이러한 재료의 예로는 크롬 (Cr), 금 (Au), 산화주석 ( $\text{SnO}_2$ )과 안티몬 (Sb)의 합금, 산화아연 ( $\text{ZnO}$ )과 알루미늄 (Al)의 합금, 또한 이들 금속이나 합금의 산화물 등을, 단독으로 또는 조합하여 사용한다.

표시 소자 (11)이 상면 발광형인 경우, 양극 (13)을 반사율이 높은 재료로 구성하는 것으로, 간섭 효과 및 반사율 효과에 의해 광을 효율적으로 추출할 수 있다. 이러한 전극 재료의 예로는 Al 및 Ag를 들 수 있다. 고반사율 재료층의 양극은 일 함수가 큰 투명 전극 재료 (ITO 등)의 층으로 코팅하여, 전하 주입 효율을 높일 수 있다.

표시 소자 (11)을 이용하여 구성되는 표시 장치의 구동 방식이 활성 매트릭스 방식인 경우, 양극 (13)은 TFT가 설치되는 화소마다 패턴화된다. 양극 (13) 상에는 절연막 (도시하지 않음)이 형성되어 있고, 이 절연막의 개구부에서 각 화소의 양극 (13) 표면을 노출시킨다.

발광 유닛 (14)는 양극 (13)부터 순서대로, 정공 주입층 (14a), 정공 수송층 (14b), 발광층 (14c) 및 전자 수송층 (14d)를 적층하여 구성된다. 이들 층은 진공 증착법이나 스퍼 코팅법 등의 다른 방법에 의해서 형성된 유기층이다.

정공 주입층 (14a)와 정공 수송층 (14b) 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료로 제조된다. 이 유기 재료는 상기 구조식 3 내지 5로 표시되는 구조를 가질 수 있지만, 다른 구조도 가능하다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료는 다른 유기 재료와 혼합하여 얻어지는 혼합물을 발광 유닛 내에 배치할 수 있다. 즉, 발광 유닛 (14)는 화학식 1로 표시되는 유기 재료와 다른 유기 재료와의 혼합물로 구성된 층을 가질 수 있다. 다른 유기 재료의 바람직한 예는 정공 수송성이 우수한 트리페닐아민 이량체 (통상  $\alpha$ -NPD)이다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 정공 주입층 (14a)의 구성 재료로서 사용할 경우, 트리페닐아민 이량체 (통상  $\alpha$ -NPD)와 같은 유기 재료를 이용한 정공 수송층 (14b)를 설치할 수 있다.

발광층 (14c)는 페릴렌 유도체, 쿠마린 유도체, 피란계 색소 및 트리페닐아민 유도체와 같은 유기 물질을 미량 함유하는 유기 박막일 수 있다. 이 경우, 발광층 (14c)는 기재 및 보조 재료를 공증착함으로써 형성된다.

각각의 유기층 (정공 주입층 (14a) 및 정공 수송층 (14b) 등)은 하나 이상의 층으로 구성될 수 있다.

각 층 (14a 내지 14d)은 부가 기능을 가질 수 있으며, 예를 들면 발광층 (14c)가 전자 수송층 (14d)로서도 기능할 수 있거나, 또는 발광층 (14c)가 정공 수송층 (14b)로서도 기능할 수 있다. 게다가, 각 층은 적층 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 발광층 (14c)가 청색 발광부, 녹색 발광부 및 적색 발광부로 구성되는 백색 발광 소자일 수 있다.

음극 (16)은 양극 (13)부터 순서대로 2개의 층 (16a 및 16b), 또는 3개의 층 (16a, 16b 및 16c)을 배치시킨 구성으로 되어 있다.

제1 층 (16a)는 일 함수가 작고 광 투과성이 우수한 재료로 구성된다. 이러한 재료의 예로는 리튬 산화물 및 규산염 ( $\text{Li}_2\text{O}$  및  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), 세슘 산화물 및 탄산염 ( $\text{Cs}_2\text{O}$  및  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), 또한 이들 산화물의 혼합물을 들 수 있다. 제1 층 (16a)용 재료는 상기 언급된 것들로 한정되지는 않는다. 이들은 칼슘 (Ca) 및 바륨 (Ba) 등의 알칼리 토금속, 리튬 (Li) 및 세슘 (Cs) 등의 알칼리 금속, 또한 인듐 (In), 마그네슘 (Mg) 및 은 (Ag) 등의 일 함수가 작은 금속을 포함한다. 이들 금속은 안정한 불화물 또는 산화물 (단체 또는 혼합물로서)의 형태 또는 안정한 합금의 형태로 사용할 수 있다.

제2 층 (16b)는 MgAg 또는 Al로 구성된다. 반투과성이고 반사성인 MgAg 박막은 양극 (13)과 음극 (16)의 사이에서 발광 광을 공진시키도록 고안된 공동 구조의 상면 발광 소자의 음극 (16)에 대해 적합하다. 이에 따라, 제2 층 (16b)의 계면과 양극 (13)의 계면 사이에서 발광을 반사시킨다 (공동 효과를 위해).

제3 층 (16c)는 전극이 열화되는 것을 방지하기 위해 투명한 탄탈족 산화물로 구성된다. 제3 층은 또한 발광 광을 통과시키는 봉지 전극으로서 기능할 수도 있다.

제1 층 내지 제3 층 (16a 내지 16c)은 진공 증착법, 스퍼터링법 또는 플라즈마 CVD법에 의해 형성될 수 있다. 이 표시 소자를 이용하여 구성되는 표시 장치의 구동 방식이 활성 매트릭스 방식인 경우, 음극 (16)은 기관 (12)의 표면 전체에 걸쳐 형성되어 각 화소에 공통 전극으로서 사용할 수 있다. 음극 (16)은 양극 (13)의 주연부를 덮는 절연막 (도시하지 않음) 및 또한 발광 유닛 (14)의 적층막에 의해 양극 (13)으로부터 절연된다.

상기 음극 (16)은 3층 구조이지만, 이와 달리 형성될 수도 있다. 즉, 음극 (16)은 제2 층 (16b)만으로 구성될 수 있거나, 제1 층 (16a)와 제2 층 (16b) 사이에 ITO의 추가 투명층을 가질 수 있다. 층 구조의 선택은 목적하는 장치의 구조에 좌우된다.

이상과 같은 구성의 표시 소자 (10)은 정공 주입층 (14a)와 정공 수송층 (14b) 중 하나 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 이용하여 구성되어 있기 때문에, 정공 주입층 (14a) 및 정공 수송층 (14b)에 의한 정공 수송성의 향상을 도모할 수 있게 된다. 이러한 유기 재료는 트리페닐아민 사랑체로서 내열성이 우수하다. 따라서, 소자 특성이 종래의 소자 특성 (상온 조작에 있어서의 구동 전압의 저하)에 상응하거나 그보다 뛰어나고, 연장된 수명을 갖는다.

## 제2 실시양태

도 2는 제2 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 도 1에 도시된 표시 소자와 동일한 구성 요소에는 동일한 부호를 붙였다.

도 2에 도시된 표시 소자 (11)은 복수 개의 발광 유닛을 적층하여 이루어지는 스택형의 표시 소자 (11)이며, 기관 (12), 양극 (13), 복수 개의 발광 유닛 (14-1, 14-2, ... (이 경우에는 2개)), 이들 발광 유닛 사이에 설치된 전하 발생층 (15), 및 음극 (16)을 구비하고 있다.

이 표시 장치 (11)에 있어서, 기관 (12), 양극 (13) 및 음극 (16)은 제1 실시양태의 표시 소자 (10)과 동일하다. 발광 유닛 (14-1 및 14-2) 각각은 제1 실시양태의 표시 소자 (10)에 있어서의 발광 유닛 (14)와 동일하다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 이용한 정공 주입층 (14a) 및 정공 수송층 (14b)를 설치하여 구성되어 있다. 발광 유닛 (14-1 및 14-2) 각각은 동일한 구조일 수도 있지만 다른 구조일 수도 있다. 예를 들면, 발광 유닛 (14-1)을 오렌지색 발광 소자용의 유기 재료로 구성할 수 있고, 발광 유닛 (14-2)를 청색 발광 소자용의 유기 재료로 구성할 수 있다. 얻어지는 표시 소자는 백색 광을 발광할 것이다.

발광 유닛 (14-1 및 14-2) 사이에 설치된 전하 발생층 (15)는 알칼리 금속 산화물과 알칼리 토금속 산화물 중 하나 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

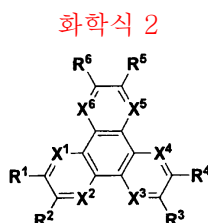
전하 발생층 (15)는 양극 (13)부터 순서대로 계면층 (15a) 및 진성 전하 발생층 (15b)를 적층시킨 구조로 되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 계면층 (15a)는 실질적으로 발광 유닛 (14-1)에 대하여 음극으로서 기능한다. 이 때문에, 이하에 있어서는, 이 계면층 (15a)를 중간 음극층 (15a)라고 칭할 것이다. 이 중간 음극층 (15a)는 알칼리 금속 산화물과 알칼리 토 금속 산화물 중 하나 이상으로 구성되어 있는 것으로 한다.

중간 음극층 (15a)에 접하여 설치된 진성 전하 발생층 (15b)는 일본 특허 공개 2003-45676호 공보 및 일본 특허 공개 2003-272860호 공보에 기재되어 있는 전하 발생층에 사용되는  $V_2O_5$ 를 이용하여 구성될 수 있거나, 또는 후술하는 유기 화합물을 이용하여 구성될 수 있다.

이 중간 음극층 (15a)는 알칼리 금속 (복합) 산화물 또는 알칼리 토금속 (복합) 산화물, 예컨대 메타보레이트, 테트라보레이트, 게르마네이트, 몰리브데네이트, 니오베이트, 실리케이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 바나데이트, 텅스테이트, 지르코네이트, 카르보네이트, 옥살레이트, 크로마이트, 크로메이트, 비크로메이트, 페라이트, 셀레나이트, 셀레네이트, 스타네이트, 텔루라이트, 텔루레이트 및 비스마테이트 중 1종 이상을 임의로 선택하여 구성될 수 있다.

이들 복합 산화물 중에서도,  $Li_2SiO_3$ 가 중간 음극층 (15a)에 바람직하다.

$V_2O_5$  등 대신에 진성 전하 발생층 (15b)를 구성하는 다른 유기 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물이다.



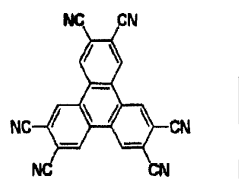
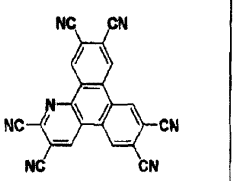
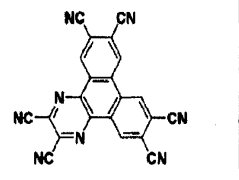
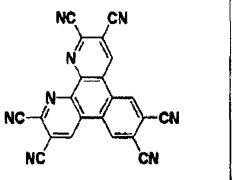
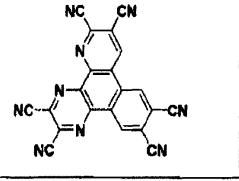
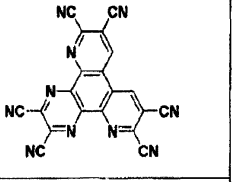
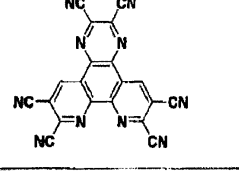
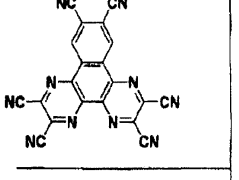
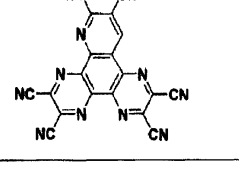
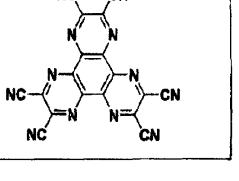
상기 중,  $R^1$  내지  $R^6$ 은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐 에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로시클릭기, 니트릴기, 니트로기 및 시아노기로부터 선택되는 치환기를 나타낸다. 이들 기  $R^1$  내지  $R^6$  중 인접한 기들은 시클릭 구조를 통하여 서로 결합될 수 있다.  $X^1$  내지  $X^6$ 은 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물의 구체적인 예로서 하기 표 1 내지 7에 나타낸 구조식 (6)-1 내지 (6)-66으로 표시되는 유기 화합물을 들 수 있다. 이들 구조식에서, [Me]는 메틸 ( $CH_3$ )을 나타내고, [Et]는 에틸 ( $C_2H_5$ )을 나타낸다. 구

조식 (6)-1 내지 (6)-66은  $R^1$  내지  $R^6$ 의 인접한 기들이 시클릭 구조를 통하여 서로 결합되어 있는, 화학식 2로 표시되는 유기 화합물의 예를 나타낸다.



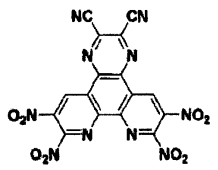
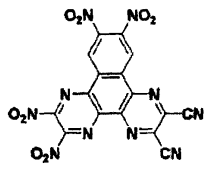
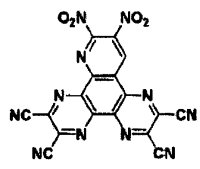
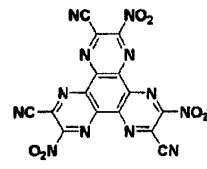
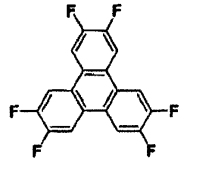
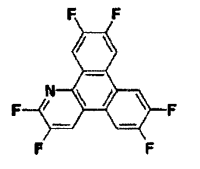
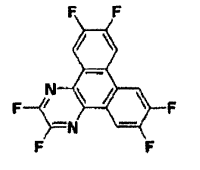
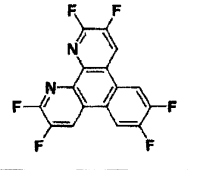
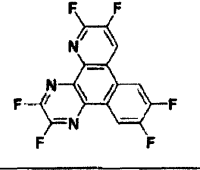
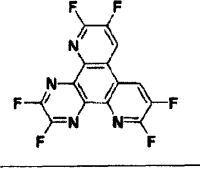
[표 1]

구조식 (6)-1		구조식 (6)-2	
구조식 (6)-3		구조식 (6)-4	
구조식 (6)-5		구조식 (6)-6	
구조식 (6)-7		구조식 (6)-8	
구조식 (6)-9		구조식 (6)-10	

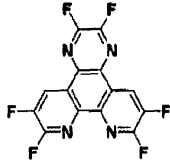
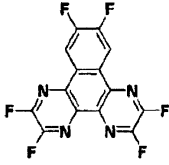
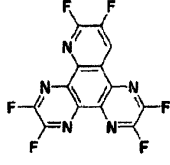
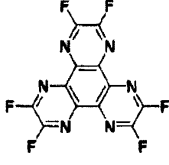
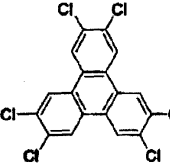
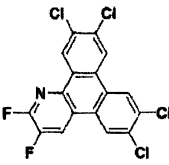
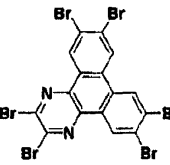
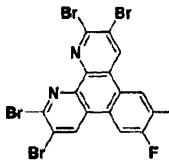
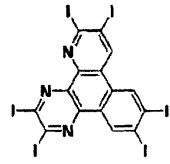
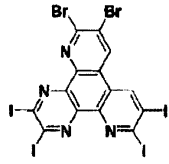
[표 2]

구조식 (6)-11		구조식 (6)-12	
구조식 (6)-13		구조식 (6)-14	
구조식 (6)-15		구조식 (6)-16	
구조식 (6)-17		구조식 (6)-18	
구조식 (6)-19		구조식 (6)-20	

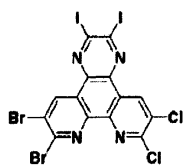
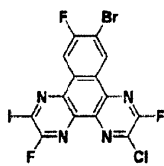
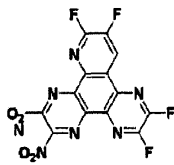
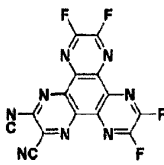
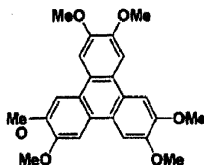
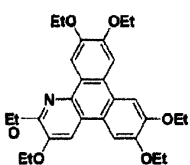
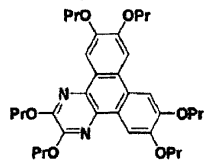
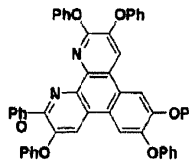
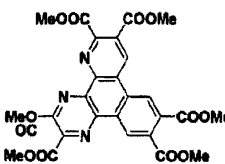
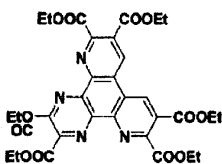
[표 3]

구조식 (6) 21		구조식 (6) 22	
구조식 (6) 23		구조식 (6) 24	
구조식 (6) 25		구조식 (6) 26	
구조식 (6) 27		구조식 (6) 28	
구조식 (6) 29		구조식 (6) 30	

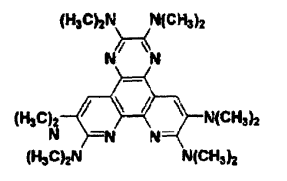
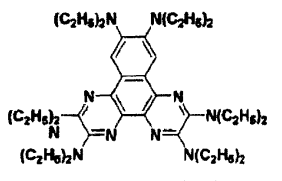
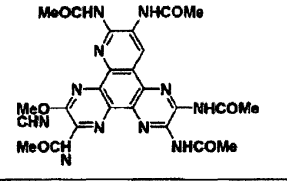
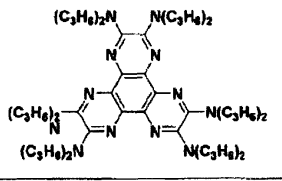
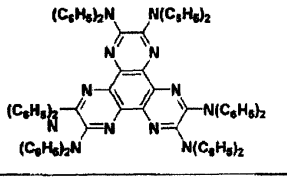
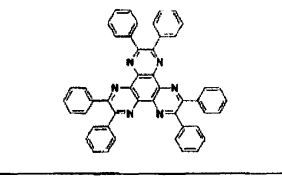
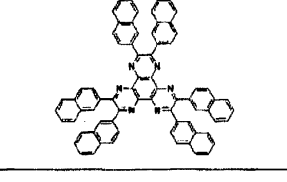
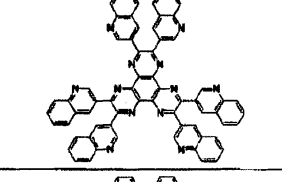
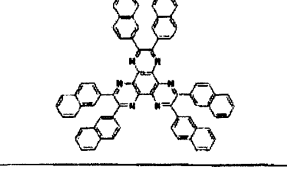
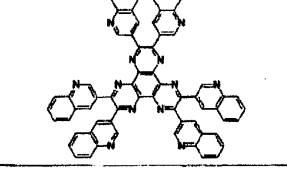
[표 4]

구조식 (6)-31		구조식 (6)-32	
구조식 (6)-33		구조식 (6)-34	
구조식 (6)-35		구조식 (6)-36	
구조식 (6)-37		구조식 (6)-38	
구조식 (6)-39		구조식 (6)-40	

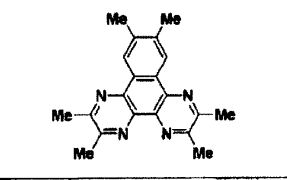
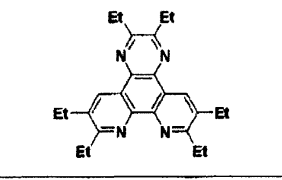
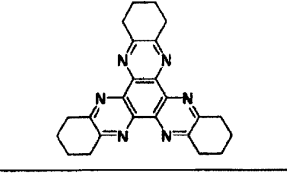
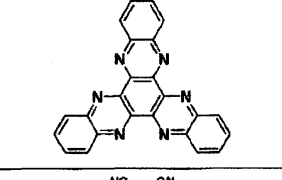
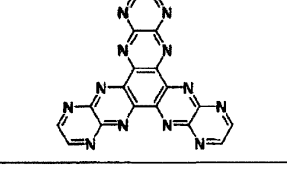
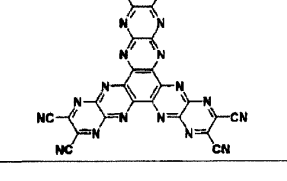
[표 5]

구조식 (6)-41		구조식 (6)-42	
구조식 (6)-43		구조식 (6)-44	
구조식 (6)-45		구조식 (6)-46	
구조식 (6)-47		구조식 (6)-48	
구조식 (6)-49		구조식 (6)-50	

[표 6]

구조식 (6)-51		구조식 (6)-52	
구조식 (6)-53		구조식 (6)-54	
구조식 (6)-55		구조식 (6)-56	
구조식 (6)-57		구조식 (6)-58	
구조식 (6)-59		구조식 (6)-60	

[표 7]

구조식 (6)-61		구조식 (6)-62	
구조식 (6)-63		구조식 (6)-64	
구조식 (6)-65		구조식 (6)-66	

중간 음극층 (15a)와 진성 전하 발생층 (15b)를 반드시 명확하게 분리할 필요는 없다. 중간 음극층 (15a)는 진성 전하 발생층 (15b)를 구성하는 임의의 재료를 함유할 수 있거나, 또는 그 반대일 수도 있다.

전하 발생층 (15)는 진성 전하 발생층 (15b) 상에 추가로 중간 음극층 (도시하지 않음)을 가질 수 있다. 이 중간 양극층은 프탈로시아닌 골격, 예컨대 구리 프탈로시아닌 (CuPc)을 갖는 유기 재료를 사용하여 구성된다.

전하 발생층 (15)의 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 구성되어 있는 경우, 정공 주입층 (14a)로서도 기능할 수 있다. 이 경우, 정공 주입층 (14a)를 반드시 발광 유닛 (14-2) (음극 (16) 근처에) 내에 설치할 필요는 없다.

상술한 바와 같이, 제2 실시양태의 표시 소자 (11)은 정공 주입층 (14a)와 정공 수송층 (14b) 중 하나 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 이용하여 구성되어 있는 발광 유닛 (14-1 및 14-2)을 갖는다. 이는 각 발광 유닛 (14-1 및 14-2)에 있어서 정공 주입층 (14a) 및 정공 수송층 (14b)의 정공 수송성의 향상을 도모한다. 또한, 이러한 유기 재료는 트리페닐아민 사랑체로서 내열성이 우수하고, 스택형의 표시 소자 (11)의 내열성이 향상된다. 제1 실시양태의 표시 소자 (10)과 마찬가지로, 표시 소자 (11)은 소자 특성이 종래의 소자 특성 (상온 조작에 있어서의 구동 전압의 저하)에 상응하거나 그보다 뛰어나고, 연장된 수명을 갖는다.

제2 실시양태의 표시 소자 (11)에 있어서, 그의 전하 발생층 (15)가 알칼리 금속 산화물과 알칼리 토금속 산화물 중 하나 이상을 함유하는 전하 발생층 (15)를 갖는다. 이러한 구조는 전하 발생층 (15)로부터 발광 유닛 (14-1) (양극 (13) 근처)로 전하를 효율적으로 주입할 수 있도록 한다. 열적으로 안정한 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물로 구성됨으로써, 중간 음극층 (15a)는 열적으로 안정하고, 이를 함유하는 중간 음극층 (15a)도 열적으로 안정하다.

음극 (16)에 가까운, 전하 발생층 (15)의 측면 상에 형성된, 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료의 중간 양극층 (도시하지 않음)을 설치함으로써 전하 발생층 (15)로부터, 음극 (16)에 가까운, 전하 발생층 (15)의 측면 상에 배치된 발광 유닛 (14-2)로의 정공의 주입 효율을 높일 수 있다.

제2 실시양태에 따르면, 유기층으로 구성된 발광 유닛 (14-1 및 14-2)을 갖는 스택형의 표시 소자 (11)은 휘도를 향상시킬 뿐만 아니라 내환경성의 향상에 의해 수명을 연장시킨다 (이에 따라 장기적인 신뢰성이 향상됨). 또한, 안정적인 재료를 이용하여 이러한 전하의 주입 특성이 우수한 전하 발생층 (15)가 구성되기 때문에 화학양론비를 고려할 필요가 없다. 이는 장기 신뢰성이 우수한 스택형의 표시 소자 (11)의 제조를 촉진한다.

전하 발생층 (15)의 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물로 구성되는 경우에도,  $V_2O_5$ 를 사용하는 종래의 경우와 동일한 정도의 높은 전하 주입 효율을 달성한다. 이 경우, 진성 전하 발생층 (15b)는 또한 정공 주입층 으로서도 기능하여, 전하 발생층 (15)보다 음극 (16)에 가깝게 배치된 발광 유닛 (14-2)에 정공 주입층 (14a)를 반드시 설치하지 않아도 된다. 이는 층 구조를 간략화한다.

### 제3 실시양태

도 3은 제3 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 도 3에 도시된 표시 소자 (11')는 전하 발생층 (15)의 구조를 제외하고는, 도 2에 도시된 표시 소자 (11)과 동일하며, 이하 전하 발생층 (15)를 보다 상세히 설명하기로 한다.

제3 실시양태의 표시 소자 (11')에 있어서, 전하 발생층 (15)는 계면층 (15a') 및 진성 전하 발생층 (15b)를 이 순서대로 적층시킨 구성으로 되어 있다. 계면층 (15a')는 양극 (13)에 접하여 설치된 발광 유닛 (14-1)에 대하여 음극으로서 작용하며, 이는 제2 실시양태와 동일하기 때문에 이하에 있어서는 이 계면층 (15a')를 중간 음극층 (15a')로 지칭할 것이다.

전하 발생층 (15)에 있어서, 중간 음극층 (15a')가 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다. 특히, 중간 음극층 (15a')는 알칼리 금속 불화물 및 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 함유하는 불화물층 (15a-1) 및 도전성 재료층 (15a-2)를 이 순서대로 적층시킨 구성으로 되어 있다.

불화물층 (15a-1)을 구성하는 알칼리 금속 불화물 및 알칼리 토금속 불화물로서 불화리튬 (LiF), 불화세슘 (CsF) 및 불화칼슘 (CaF<sub>2</sub>)을 예시할 수 있다.

도전성 재료층 (15a-2)를 구성하는 재료는 마그네슘 (Mg), 은 (Ag) 및 알루미늄 (Al) 중 임의의 1개 이상을, 단체 (예컨대, Al) 또는 합금 (예컨대, MgAg)의 형태로 함유해야 한다.

중간 음극층 (15a')에 접하여 설치된 진성 전하 발생층 (15b)는 일본 특허 공개 2003-45676호 공보 및 동 2003-272860호 공보에 기재되어 있는 전하 발생층용으로 사용된  $V_2O_5$ 를 이용하여 구성될 수 있거나, 또는 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 구성될 수 있다. 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 구성되어 있는 경우, 이 진성 전하 발생층 (15b)는 정공 주입층 (14a)로서 기능할 수도 있다. 이 경우, (음극 (16)에 가까운) 발광 유닛 (14-2)에 반드시 정공 주입층 (14a)를 설치할 필요는 없다. 전하 발생층 (15')는 추가로 진성 전하 발생층 (15b) 상에 중간 양극층 (도시하지 않음)을 가질 수 있다. 이 중간 양극층은 구리 프탈로시아닌 (CuPc) 등의 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료로 구성된다. 이러한 구조는 제2 실시양태와 동일하다.

또한, 제3 실시양태의 표시 소자 (11')는 정공 주입층 (14a)와 정공 수송층 (14b) 중 하나 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 이용하여 구성되어 있는 발광 유닛 (14-1 및 14-2)을 갖는다. 따라서, 제2 실시양태의 표시 소자 (11)과 마찬가지로, 표시 소자 (11')도 소자 특성이 종래의 소자 특성 (상온 조작에 있어서의 구동 전압의 저하)에 상응하거나 그보다 뛰어나고, 연장된 수명을 갖는다.

제3 실시양태의 표시 소자 (11')는 전하 발생층 (15')를 가지며, 그의 중간 음극층 (15a')는 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 함유한다. 이러한 구조는 전하 발생층 (15')로부터 발광 유닛 (14-1) (양극 (13) 근처)로 전자를 효율적으로 주입할 수 있도록 한다. 열적으로 안정한 알칼리 금속 불화물 또는 알칼리 토금속 불화물로 구성됨으로써, 중간 음극층 (15a')는 열적으로 안정하고, 이를 함유하는 중간 음극층 (15a')도 열적으로 안정하다.

이 중간 음극층 (15a')가 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 함유하는 불화물층 (15a-1)과, MgAg를 함유하는 도전성 재료층 (15a-2)로 구성되는 경우 (위에서부터 순서대로 적층됨), 중간 음극층 (15a')는 발광 유닛 (14-1) (양극 (13) 근처)으로의 전자 주입 효율을 향상시킨다.

임의로 음극 (16) 근처에 중간 양극층 (도시하지 않음)을 갖는 전하 발생층 (15')는 전하 발생층 (15')로부터 음극 (16) 근처에 배치된 발광 유닛 (14-2)로의 정공의 주입 효율을 높일 수 있다.

제3 실시양태의 표시 소자 (11')에 따르면 제2 실시양태의 경우와 같이, 유기층으로 구성된 발광 유닛 (14-1 및 14-2)을 갖는 스택형의 표시 소자 (11')는 장기 신뢰성을 향상시켰다. 또한, 장기 신뢰성이 향상된 스택형의 표시 소자 (11')를 용이하게 제조할 수 있다.

전하 발생층 (15')의 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 구성된 경우에도,  $V_2O_5$ 를 이용한 종래의 경우와 동일한 정도의 높은 전하 주입 효율을 달성한다. 이로써 층 구조를 간략화하는 것도 제2 실시양태와 동일하다.

#### 제4 실시양태

도 4는 제4 실시양태의 표시 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 도 4에 도시된 표시 소자 (11'')는 전하 발생층 (15'')의 구조를 제외하고는, 도 2에 도시된 표시 소자 (11)과 동일하며, 이하 전하 발생층 (15'')를 보다 상세히 설명하기로 한다.

제4 실시양태의 표시 소자 (11'')에 있어서의, 전하 발생층 (15'')는 혼합층 (15a'') 및 진성 전하 발생층 (15b'')를 포함한다. 혼합층 (15a'')는 양극 (13)에 접하여 설치된 발광 유닛 (14-1)에 대하여 음극으로서 작용하기 때문에, 이하에 있어서는 이 혼합층 (15a'')를 중간 음극층 (15a'')로 지칭할 것이다.

전하 발생층 (15'')는 중간 음극층 (또는 혼합층) (15a'')가 알칼리 금속과 알칼리 토금속 중 하나 이상 및 유기 재료의 혼합물을 함유하는 것을 특징으로 한다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 예로는 리튬 (Li), 세슘 (Cs), 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 루비듐 (Rb), 베릴륨 (Be), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr) 및 바륨 (Ba)을 들 수 있다. 중간 음극층 (또는 혼합층) (15a'')를 구성하는 유기 재료로서는 전자 수송성을 구비한  $Alq_3$  또는 ADN이 바람직하다.

진성 전하 발생층 (15b'')는 중간 음극층 (혼합층) (15a'')에 접하며, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 구성된다.

또한, 중간 음극층 (15a'')는 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상으로 구성되어 있는 불화물층 (도시하지 않음) 및 상기 혼합층을 적층한 층일 수 있다.



제4 실시양태에 있어서는, 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 이용하여 구성되어 있기 때문에, 진성 전하 발생층 (15b)가 정공 주입층 (14a)로서도 기능할 수 있다. 이 경우, 발광 유닛 (14-2) (음극 (16) 근처)에 반드시 정공 주입층 (14a)를 설치할 필요는 없다. 전하 발생층 (15")는 진성 전하 발생층 (15b) 상에 중간 양극층 (도시하지 않음)을 추가로 가질 수 있다. 이 중간 양극층은 구리 프탈로시아닌 (CuPc) 등의 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 이용하여 구성되어 있다. 이 구조는 제2 실시양태의 구조와 동일하다.

또한, 제4 실시양태의 표시 소자 (11")는 또한 정공 주입층 (14a)와 정공 수송층 (14b) 중 하나 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 이용하여 구성되어 있는 발광 유닛 (14-1 및 14-2)을 갖는다. 따라서, 제2 실시양태의 표시 소자 (11)과 마찬가지로, 표시 소자 (11")도 소자 특성이 종래의 소자 특성 (상온 조작에 있어서의 구동 전압의 저하)에 상응하거나 그보다 뛰어나고, 연장된 수명을 갖는다.

제4 실시양태의 스택형의 표시 소자 (11")는 알칼리 금속과 알칼리 토금속 중 하나 이상 및 유기 재료의 혼합층 (15a")로 구성되고, 발광 유닛 (14a-1 및 14a-2) 사이에 개재되어 있는 전하 발생층 (15")를 갖는다. 이 구조는 높은 발광 효율에 기여한다. 또한, 열적으로 안정된 재료로 구성된 전하 발생층 (15")도 안정하다.

제4 실시양태에 따르면, 제2 실시양태 및 제3 실시양태의 경우와 같이, 유기층으로 구성된 발광 유닛 (14-1 및 14-2)을 갖는 스택형의 표시 소자 (11")는 향상된 장기 신뢰성을 갖는다. 또한, 장기 신뢰성이 향상된 스택형의 표시 소자 (11")를 용이하게 제조할 수 있고, 진성 전하 발생층 (15b)로서 상기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물이 이용되기 때문에 상기 층 구조가 간략화된다.

이상의 각 실시양태에서 설명한 본 발명의 표시 소자는 TFT 기판을 갖는 활성 매트릭스 방식의 표시 소자는 물론 수동 방식의 표시 소자로서도 적용 가능하고, 두 경우 모두에 있어서 동일한 효과 (장기 신뢰성의 향상)를 얻을 것이다.

상술된 각 실시양태에 있어서는, 기관과 반대측에 설치한 음극 (16)을 통해 광을 방사하도록 고안된 "상면 발광형"의 표시 소자를 설명하였다. 그러나, 본 발명은 투명 재료의 기관 (12)를 통해 광을 방사하도록 고안된 "투과형"의 표시 소자에도 적용될 수 있다. 도 1 내지 4를 이용하여 설명한 적층 구조에 있어서, 기관 (12) 상의 양극 (13)은 예컨대 ITO와 같은 일 함수가 큰 투명 전극 재료를 이용하여 구성될 수 있다. 이 경우, 광은 기관 및 그의 반대측의 양쪽에서 방사된다. 음극 (16)을 반사 재료로 구성하는 경우, 광은 기관 (12)를 통해서만 방사된다. 이 경우, 음극 (16)은 AuGe, Au 또는 Pt의 봉지 전극으로 피복될 수 있다.

도 1 내지 4를 사용하여 설명한 적층 구조를 반대로, 즉 투명 기관 (12) 상에 반대로 쌓아 올려 양극 (13)을 상부 전극으로 할 수 있다. 이러한 방식에서, 기관 (12)를 통해 광을 방사하는 "투과형"의 표시 소자를 구성할 수 있다. 이 경우에도, 양극 (상부 전극) (13)을 투명 전극으로 변경하면, 이 표시 소자는 기관 (12) 및 그의 반대측에서 광을 방사시킨다.

#### <실시예>

이하, 본 발명을 표시 소자의 제조 순서와 이들 평가 결과를 나타내는 하기 실시예 및 비교예로써 설명한다.

#### <실시예 1 내지 3>

도 1을 사용하여 설명한 바와 같이 구성된 표시 소자 (10)의 샘플을 다음과 같은 방식으로 제조하였다. 이들의 각각은 하기 표 8에 나타난 재료를 발광 유닛 (14)에 있어서의 정공 수송층 (14b)로 사용하였다.

**[표 8]**

	발광 유닛				비교예 1에 대한 상대 휘도 (초기)
	정공 주입층 (14a)	정공 수송층 (14b)	발광층 (14c)	전자 수송층 (14d)	
실시예 1	HI-406	구조식 3	ADN	Alq <sub>3</sub>	1
실시예 2	HI-406	구조식 4	ADN	Alq <sub>3</sub>	0.96
실시예 3	HI-406	구조식 5	ADN	Alq <sub>3</sub>	0.95
비교예 1	HI-406	HT-320	ADN	Alq <sub>3</sub>	1

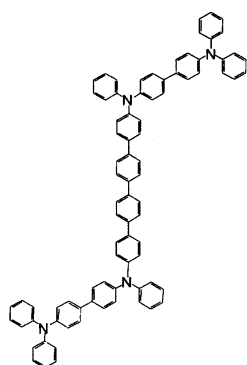
비교예 2	HI-406	$\alpha$ -NPD	ADN	Alq <sub>3</sub>	0.8
-------	--------	---------------	-----	------------------	-----

30 mm × 30 mm의 유리 기판 (12) 상에 양극 (13)으로서 Ag 합금막 (두께 약 100 nm)을 형성하였다. 2 mm × 2 mm의 발광 영역을 제외하고, 증착에 의해 SiO<sub>2</sub>의 절연막 (도시하지 않음)으로 양극 (13)을 덮었다. 이에 따라, 유기 전계 발광 소자의 셀을 얻었다.

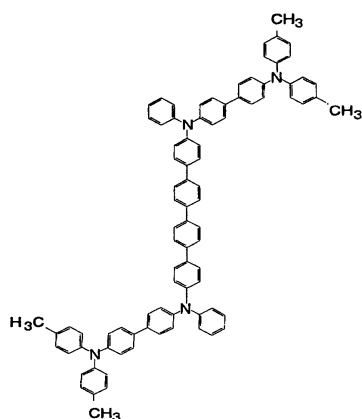
제1 발광 유닛 (14-1)을 구성하는 정공 주입층 (14a) (두께 10 nm)를 이데미쯔 고산 가부시끼 가이샤 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.) 제조의 HI-406으로부터 진공 증착법 (증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)으로 형성시켰다.

정공 수송층 (14b) (두께 10 nm)를 하기 구조식 3 내지 5로 표시되는 유기 재료 중 하나로부터 진공 증착법 (증착 속도 0.1 nm/초)으로 형성시켰다.

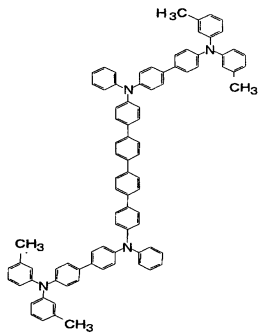
<구조식 3>



<구조식 4>

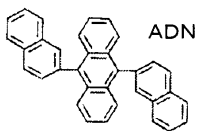


<구조식 5>



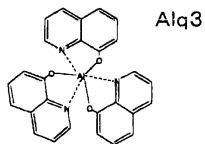
또한, 발광층 (14c) (두께 32 nm)로서, 하기 구조식 7로 표시되는 ADN을 호스트 (host)로 하고, 게스트 (guest)로서 BD-052x (이데미쯔 고산 가부시끼 가이샤 제조)를 사용하고, 진공 증착법에 의해 이들 재료를 총 막 두께의 5 %가 되도록 막을 형성하였다.

#### <구조식 7>



마지막으로, 전자 수송층 (14d) (두께 18 nm)는 하기 구조식 8로 표시되는 Alq<sub>3</sub> (8-히드록시퀴놀린 알루미늄)을 사용하여 진공 증착법에 의해 형성되었다.

#### <구조식 8>

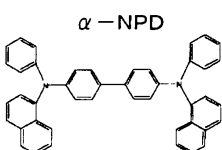


음극 (16)의 제1 층 (16a) (두께 약 0.3 nm)는 진공 증착법 (증착 속도 약 0.01 nm/초)에 의해 LiF로부터 제조되었고, 그 후 제2 층 (16b) (두께 약 10 nm)는 진공 증착법에 의해 MgAg로부터 제조되었다. 이에 따라, 기관 (12)를 통해 광을 방사하도록 고안된 바람직한 투과형의 표시 소자 (10)을 얻었다.

#### <비교예 1 및 2>

정공 수송층 (14b)용 재료를 상기 표 8에 나타난 재료로 대체한 것 이외에는, 실시예 1 내지 3과 동일한 방식으로 표시 소자의 샘플을 제조하였다. 비교예 1에서, 정공 수송층 (14b) (두께 10 nm)는 HT-320 (이데미쯔 고산 가부시끼 가이샤 제조)으로부터 진공 증착법 (증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)에 의해 형성되었다. HT-320은 정공을 수송할 수 있는 재료이다. 비교예 2에서는, 정공 수송층 (14b) (두께 10 nm)는 하기 구조식 9로 표시되는 α-NPD (α-나프틸페닐디아민)로부터 진공 증착법 (증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)에 의해 형성되었다. α-NPD는 정공을 수송할 수 있는 재료이다.

#### <구조식 9>



#### 평가 결과 (1)

실시에 1 및 비교예 1에서 제조된 표시 소자 샘플에 있어서의 휘도의 경시 변화를 시험하였다. 도 5에 초기의 휘도를 1로 하고, 시간에 대한 상대 휘도를 도시하여 시험 결과를 나타내었다. 표시 소자는  $70 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류로 구동되었고, 충격 계수 (duty factor)는 50으로 하였다. 실시예 2 내지 3은 실시예 1과 동일한 결과이므로, 도 5에 있어서는 실시예 1 내지 3을 대표하여 실시예 1을 도시하였다.

상기 결과로부터, 정공 수송층 (14b)는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료에 속하는, 상기 구조식 3으로 표시되는 유기 재료로 구성되기 때문에, 실시예 1의 표시 소자는 비교예 1의 표시 소자보다 열화가 개선되는 경향이 있다 (또한 장기 신뢰성이 우수함)는 것이 확인되었다. 또한 실시예 1 내지 3의 표시 소자는 비교예 1의 표시 소자와 거의 동등한 초기 휘도를 얻을 수 있다는 것이 확인되었다.

#### <실시예 4 내지 6>

도 2 (또는 도 3)을 사용하여 설명한 바와 같이 구성된 표시 소자 (11 또는 11')의 샘플을 다음과 같은 방식으로 제조하였다. 이들 각각은 하기 표 9에 나타난 재료를 발광 유닛 (14-1 및 14-2)에 있어서의 정공 수송층 (14b)로 사용하였다.

**[표 9]**

	정공 수송층 (14b)	전하 발생층 (15 또는 15')	비교예 3에 대한 상대 휘도 (초기)
실시예 4	구조식 3	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ /구조식 (6)-10	1
실시예 5	구조식 4	$\text{LiF}/\text{MgAg}$ /구조식 (6)-10	0.97
실시예 6	구조식 5	$\text{LiF}/\text{MgAg}$ /구조식 (6)-10	0.96
비교예 6	HT-320	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ /구조식 (6)-10	1

$30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 의 유리 기판 상에 양극 (13)으로서 ITO 막 (두께 약  $100 \text{ nm}$ )을 형성하였다.  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 의 발광 영역을 제외하고, 증착에 의해  $\text{SiO}_2$ 의 절연막 (도시하지 않음)으로 양극 (13)을 덮었다. 이에 따라, 유기 전계 발광 소자용의 셀을 얻었다.

다음으로, 정공 수송층 (14b)를 갖는 제1 발광 유닛 (14-1)을 실시예 1에서와 같은 구성으로 형성하였다. 실시예 4 내지 6에서, 정공 수송층 (14b) (두께  $15 \text{ nm}$ )를 상기 구조식 4, 5 및 6으로 각각 표시되는 유기 물질로 제조하였다. 정공 주입층 (14a) (두께  $15 \text{ nm}$ )는 HI-406으로 제조하였다. 실시예 4 내지 6에서, 정공 주입층 (14a) 및 정공 수송층 (14b)는 실시예 1에서의 것들보다 두껍다는 것이 확인되었다.

그 후, 전하 발생층 (15 또는 15')은 상기 표 9에 나타내는 재료로부터 증착에 의해 형성되었다. 실시예 4에 있어서는, 중간 음극층 (15a) (두께  $1.5 \text{ nm}$ )를  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 로부터 제조하고, 진성 전하 발생층 (15b) (두께  $2 \text{ nm}$ )를 상기 표 1의 구조식 (6)-10으로 표시되는 유기 화합물로부터 제조하였다. 실시예 5 및 6에서는 불화물층 (15a-1)을  $\text{LiF}$ 로부터 제조하고, 도전성 재료층 (15a-2)를  $\text{MgAg}$  (조성비 10:1)로부터 제조하고, 중간 음극층 (15a)를  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 로부터 제조하였다.

실시예 4 내지 6에 있어서, 제2 층 발광 유닛 (14-2)를 제1 발광 유닛 (14-1)과 동일하게 형성하였다.

음극 (16)의 제1 층 (16a) (두께 약  $0.3 \text{ nm}$ )는 진공 증착법 (증착 속도 약  $0.01 \text{ nm/초}$ )에 의해  $\text{LiF}$ 로부터 제조되었고, 그 후 음극 (16)의 제2 층 (16b) (두께 약  $10 \text{ nm}$ )는 진공 증착법에 의해  $\text{MgAg}$ 로부터 제조되었고, 마지막으로 음극 (16)의 제3 층 (16c) (두께 약  $300 \text{ nm}$ )는  $\text{Al}$ 로부터 제조되었다. 이에 따라 기판 (12)를 통해 광을 방사하도록 고안된 투과형의 표시 소자 (11 또는 11')를 얻었다.

#### <비교예 3>

비교예 1에서와 동일한 발광 유닛을 전하 발광층 (15) 사이에 개재시켜 적층시킨 (실시예 4에서 형성된 것과 동일함) 스택형의 표시 소자를 제조하였다. 즉, 실시예 4의 제조 순서에 있어서, 정공 수송층 (14b)에 사용된 상기 구조식 3으로 표시되는 유기 재료를 HT-320 (이데미쯔 고산 가부시키 가이샤 제조)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 순서로 표시 소자를 제조하였다.

## 평가 결과 (2)

실시예 4 내지 6 및 비교예 3에서 제조된 표시 소자 샘플은 휘도의 경시 변화에 대해 시험되었다. 결과는 초기의 휘도를 1로 하고, 시간에 대한 상대 휘도를 도시한 도 5와 거의 동일했다. 표시 소자는  $70 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류로 구동되었고, 충격 계수는 50으로 하였다.

상기 결과로부터, 정공 수송층 (14b)는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료에 속하는, 상기 구조식 3으로 표시되는 유기 재료로 구성되기 때문에, 실시예 4의 표시 소자는 비교예 3의 표시 소자보다 열화가 개선되는 경향이 있다 (또한 장기 신뢰성이 우수함)는 것이 확인되었다. 또한 상기 표 9로부터 실시예 4 내지 6의 표시 소자가 비교예 3의 표시 소자와 거의 동등한 초기 휘도를 얻을 수 있다는 것이 확인되었다.

또한, 실시예 4 내지 6의 스택형의 표시 소자 (발광 유닛이 2개의 층으로 구성됨)는 실시예 1 내지 3의 표시 소자 (발광 유닛이 단층임)보다 1.8 내지 2.0 배 높은 발광 효율을 얻는다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 초기 휘도가 동일한 경우, 스택형이 장기 신뢰성 향상에 기여한다는 것을 제시한다.

## 발명의 효과

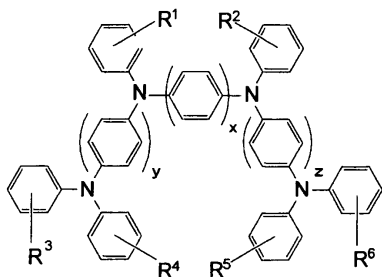
이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 표시 소자는 상온 조작에 있어서 구동 전압의 저하 등의 소자 특성이 종래의 소자 특성에 상당하거나 그보다 우수하고, 연장된 수명을 갖는다. 이 효과는 내열성이 우수하고 (트리페닐아민 사랑체에 의함), 정공 수송성이 우수한 (분자 내의 전자 밀도 분포가 모든 트리페닐아민 골격부에서 균일하기 때문) 유기 재료에 기인한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

음극, 양극, 및 음극과 양극 사이에 개재된, 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛을 가지며, 상기 발광 유닛이 하기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 함유하는 것인 표시 소자:

<화학식 1>



상기 식 중,

x는 4 내지 6의 정수이고, y 및 z는 각각 1 내지 6의 정수이고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 C<sub>1-6</sub> 알킬기 또는 C<sub>5-6</sub> 시클로알킬기를 나타낸다.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 발광 유닛이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료를 사용한 정공 수송층과 정공 주입층 중 하나 이상을 갖는 표시 소자.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 발광 유닛이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 재료 및 임의의 다른 유기 재료를 함유하는 혼합층을 갖는 표시 소자.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 복수 개의 발광 유닛이 음극과 양극 사이에 개재되어 있고, 전하 발생층이 발광 유닛들 사이에 개재되어 있는 표시 소자.

**청구항 5.**

제4항에 있어서, 전하 발생층이 알칼리 금속 산화물과 알칼리 토금속 산화물 중 하나 이상을 함유하는 표시 소자.

**청구항 6.**

제5항에 있어서, 전하 발생층이 음극측 상에 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 갖는 계면층을 포함하는 표시 소자.

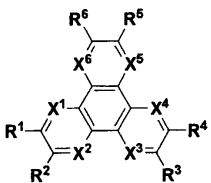
**청구항 7.**

제5항에 있어서, 전하 발생층이 절연층인 표시 소자.

**청구항 8.**

제5항에 있어서, 전하 발생층이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 함유하는 표시 소자:

<화학식 2>



상기 식 중,

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>6</sup>은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐 에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는

비치환의 아틸기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로시클릭기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 및 실릴기로부터 선택되는 치환기이며, 이들 기  $R^1$  내지  $R^6$  중 인접한 기들은 시클릭 구조를 통하여 서로 결합될 수 있으며,  $X^1$  내지  $X^6$ 은 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

## 청구항 9.

제8항에 있어서, 전하 발생층이 양극층에서 금속 산화물을 갖는 계면층, 및 상기 계면층에 인접한, 유기 화합물을 갖는 진성(眞性) 전하 발생층을 포함하는 표시 소자.

## 청구항 10.

제4항에 있어서, 전하 발생층이 양극층에 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 갖는 계면층을 포함하는 표시 소자.

## 청구항 11.

제10항에 있어서, 계면층이 도전성 재료를 갖는 제1 층 및 양극층 근처에 배치된 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 갖는 제2 층을 포함하는 표시 소자.

## 청구항 12.

제11항에 있어서, 제1 층이 마그네슘, 은 및 알루미늄 중 임의의 하나 이상을 함유하는 표시 소자.

## 청구항 13.

제10항에 있어서, 전하 발생층이 음극층에서 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 갖는 계면층을 포함하는 표시 소자.

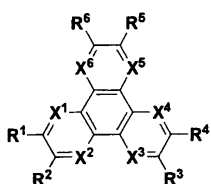
## 청구항 14.

제10항에 있어서, 전하 발생층이 절연층인 표시 소자.

## 청구항 15.

제10항에 있어서, 전하 발생층이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 함유하는 표시 소자:

<화학식 2>



상기 식 중,

$R^1$  내지  $R^6$ 은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐 에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로시클릭기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 및 실릴기로부터 선택되는 치환기이며, 이들 기  $R^1$  내지  $R^6$  중 인접한 기들은 시클릭 구조를 통하여 서로 결합될 수 있으며,  $X^1$  내지  $X^6$ 은 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

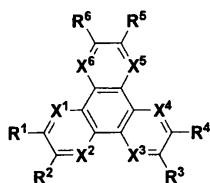
## 청구항 16.

제15항에 있어서, 전하 발생층이 계면층에 인접한, 유기 화합물을 갖는 진성 전하 발생층을 포함하는 표시 소자.

## 청구항 17.

제4항에 있어서, 상기 전하 발생층이 알칼리 금속과 알칼리 토금속 중 하나 이상 및 유기 재료를 함유하는 혼합층, 및 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 함유하는 진성 전하 발생층을 포함하며, 상기 혼합층이 양극 근처에 배치되어 있는 표시 소자.

<화학식 2>



상기 식 중,

$R^1$  내지  $R^6$ 은 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 카르보닐 에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환의 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환의 헤테로시클릭기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 및 실릴기로부터 선택되는 치환기이며, 이들 기  $R^1$  내지  $R^6$  중 인접한 기들은 시클릭 구조를 통하여 서로 결합될 수 있으며,  $X^1$  내지  $X^6$ 은 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

## 청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 혼합층 중에 알칼리 금속과 알칼리 토금속 중 하나 이상의 비율이 50 % 이하인 표시 소자.

## 청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 전하 발생층이 양극층에서 알칼리 금속 불화물과 알칼리 토금속 불화물 중 하나 이상을 갖는 계면층을 포함하는 표시 소자.

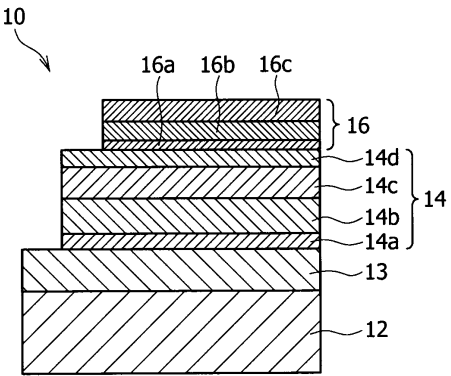
## 청구항 20.



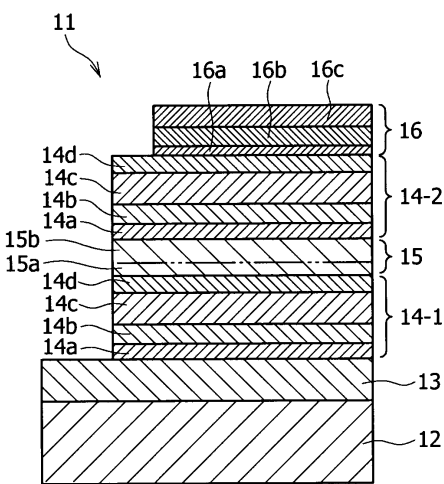
제17항에 있어서, 상기 전하 발생층이 음극측에서 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 갖는 계면층을 포함하는 표시 소자.

도면

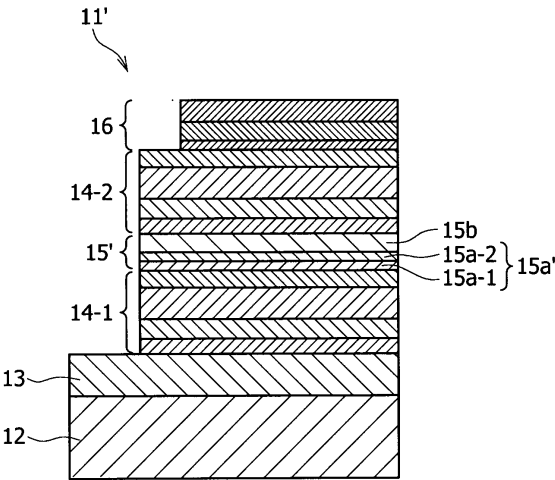
도면1



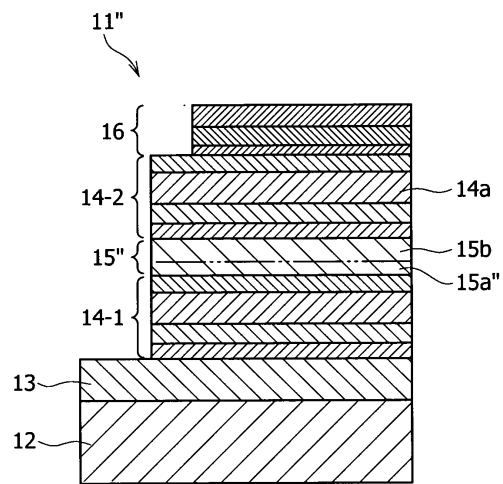
도면2



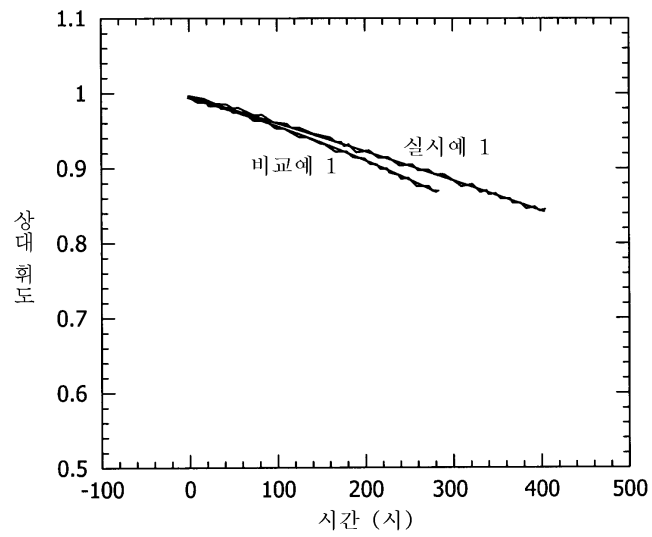
도면3



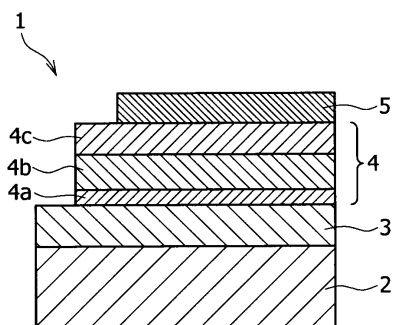
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	有机电致发光器件和由其组成的显示元件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060046141A</a>	公开(公告)日	2006-05-17
申请号	KR1020050042949	申请日	2005-05-23
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
当前申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	KIJIMA YASUNORI		
发明人	KIJIMA, YASUNORI		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00 H01L51/52 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/006 H01L51/0054 H01L51/5048 H01L51/5088 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/5278 H01L51/0059 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0058 H01L51/0081 Y10S428/917		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL KIM, YOUNG		
优先权	2004153203 2004-05-24 JP		
其他公开文献	KR101263495B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

显示元件技术领域本发明涉及一种具有阴极，阳极和发光单元的显示元件，所述发光单元至少包括插入在阴极和阳极之间的有机发光层，其中所述发光单元包含具有优异的耐热性和高迁移率的有机材料。会的。本发明的显示元件在室温操作下与传统的元件特性相当或更优，并且具有改善的高温特性和延长的寿命。1 指数方面 显示元件，发光单元，有机发光层，有机电致发光元件

