



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0120565

(43) 공개일자

2006년11월27일

(21) 출원번호 10-2006-7000081

(22) 출원일자 2006년01월02일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년01월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/008456

(87) 국제공개번호

WO 2005/009087

국제출원일자 2004년06월16일

국제공개일자

2005년01월27일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00190630 2003년07월02일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자 후쿠오카 겐이치
일본 2990293 치바켄 소데가우라시 1280반치
호소카와 치시오
일본 2990293 치바켄 소데가우라시 1280반치

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 유기 전기발광 소자 및 이를 이용한 표시 장치

(57) 요약

양극(10)과 음극(2)과의 사이에 적어도 2층 이상의 발광층(4),(8)을 가지며, 상기 발광층(4),(8) 사이에는 중간 전극층(6)이 개재되고, 상기 중간 전극층(6)은 단일층, 또는 복수의 층으로 이루어지는 적층체이며, 이 중간 전극층(6)의 1층 이상이 0.001 내지 10,000Ω·cm의 저항률을 나타내는 반도체성 재료로 이루어지는, 유기 전기발광 소자. 이 유기 전기발광 소자 및 이를 이용한 표시 장치는 고효율이고 장수명이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

양극과 음극 사이에 적어도 2층 이상의 발광층을 가지며, 상기 발광층 사이에는 중간 전극층이 개재되고,

상기 중간 전극층은 단일층, 또는 복수의 층으로 이루어진 적층체로서, 이 중간 전극층의 1층 이상이 0.001 내지 10,000 $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 저항률을 나타내는 반도체성 재료로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체성 재료가 칼코게나이드인 유기 전기발광 소자.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체성 재료가 칼코게나이드 및 알칼리 금속으로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체성 재료가 도전성 산화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 도전성 산화물이 전이 금속을 포함하는 유기 전기발광 소자.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 전이 금속을 포함하는 도전성 산화물이 NbO_x , LaO_x , NdO_x , SmO_x , EuO_x , MoO_x , ReO_x , WO_x , OsO_x , IrO_x , PtO_x ($x=0.2$ 내지 5)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 산화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체성 재료가 전이 금속을 포함하는 도전성 산화물인 역셉터 성분과, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속인 도너 성분으로 이루어진 유기 전기발광 소자.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 엑셉터 성분이 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$, Er_xNbO_3 , La_xTiO_3 , Sr_xVO_3 , Ca_xCrO_3 , Sr_xCrO_3 , A_xMoO_3 , AV_2O_5 ($\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$) ($x=0.2$ 내지 5)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체성 재료가 하기 화학식 1로 표시되는 도전성 유기 라디칼염인 유기 전기발광 소자.

화학식 1



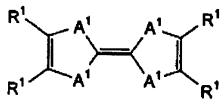
[상기 식에서, D는 도너성의 분자 또는 원자이며, A는 엑셉터성의 분자 또는 원자이며, y는 1 내지 5의 정수이며, z는 1 내지 5의 정수이다.]

청구항 10.

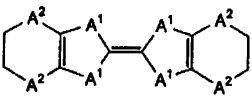
제 9 항에 있어서,

상기 D가 하기 화학식 2 내지 9로 표시되는 분자인 유기 전기발광 소자.

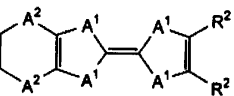
화학식 2



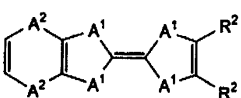
화학식 3



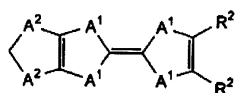
화학식 4



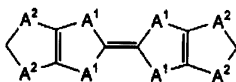
화학식 5



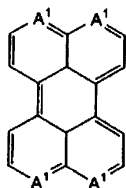
화학식 6



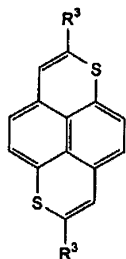
화학식 7



화학식 8



화학식 9



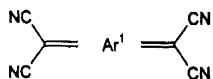
[상기 식에서, A¹은 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 텔루륨 원자이며, A²는 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자 또는 산소 원자이며, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기이며, R²는 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기이며, R³은 수소 원자, 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기 또는 탄소수 1 내지 50의 셀레노알킬기이며, 이들은 서로 독립적이다.]

청구항 11.

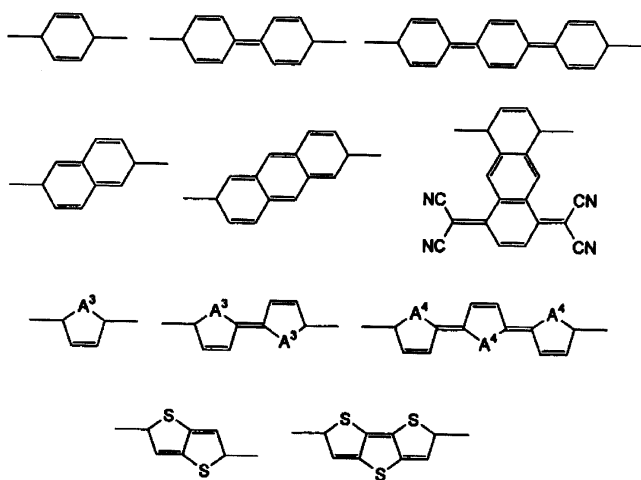
제 9 항에 있어서,

상기 A가 하기 화학식 10 내지 13으로 표시되는 분자인 유기 전기발광 소자.

화학식 10

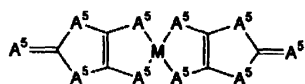


[상기 식에서, Ar¹은 할로젠으로 치환 가능한

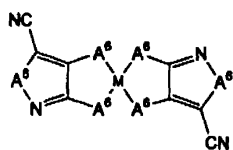


로 표시되는 유기기(A^3 은 산소 원자, 황 원자 또는 셀레늄 원자이며, A^4 는 황 원자 또는 셀레늄 원자이며, 이들은 서로 독립적이다)이다.]

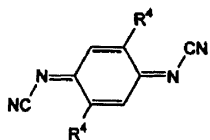
화학식 11



화학식 12



화학식 13



[상기 식에서, A^5 는 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자 또는 산소 원자이며, A^6 은 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 텔루륨 원자이며, M은 니켈 원자, 팔라듐 원자, 백금 원자 또는 아연 원자이며, R^4 는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알콕시기이며, 이들은 서로 독립적이다.]

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 D가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속인 유기 전기발광 소자.

청구항 13.

양극과 음극 사이에 적어도 1층 이상의 발광층을 가지며,

상기 음극이 하나 이상의 금속 산화물을 포함하고, 상기 음극의 광 투과율이 80% 이상인 유기 전기발광 소자.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

상기 음극 상에 투명성 물질로 이루어진 밀봉막을 가지며, 상기 밀봉막의 면적이 상기 음극과 양극이 겹치는 발광 영역의 면적보다 큰 유기 전기발광 소자.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

상기 투명성 물질이 Si, Ge, Mg, Ta, Ti, Zn, Sn, In, Pb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,

상기 투명성 물질이 Mo, V, Cr, W, Ni, Co, Mn, Ir, Pt, Pd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Yb로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 17.

제 13 항에 있어서,

상기 음극 중의 도너 성분의 함유량이 2 내지 20wt%인 유기 전기발광 소자.

청구항 18.

양극과 음극 사이에 1층 이상의 발광층을 가지며, 상기 양극과 하나 이상의 발광층 사이, 및 상기 음극과 하나 이상의 발광층 사이에 쌍극성(bipolar) 전하 주입층이 개재된 유기 전기발광 소자.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

상기 쌍극성 전하 주입층이 하나 이상의 도너 성분과, 하나 이상의 억셉터 성분으로 이루어진 유기 전기발광 소자.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

상기 엑셉터 성분이 전이 금속의 산화물 또는 질화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 21.

제 19 항에 있어서,

상기 도너 성분이 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속인 유기 전기발광 소자.

청구항 22.

제 18 항에 있어서,

상기 쌍극성 전하 주입층이 Cs, Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 단체(單體)와, MoO_x , VO_x , ReO_x , RuO_x , WO_x , ZnO_x , TiO_x , CuO_x ($x=0.5$ 내지 5)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물과의 혼합물로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

상기 단체의 함유량이 2 내지 20wt%인 유기 전기발광 소자.

청구항 24.

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 재료의 저항률이 $0.001\Omega\cdot\text{cm}$ 이상 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 미만인 유기 전기발광 소자.

청구항 25.

양극과 음극 사이에 적어도 1층 이상의 발광층을 가지며,

상기 음극이 하나 이상의 도너 성분과, 하나 이상의 금속 산화물로 이루어지는 엑셉터 성분을 포함하고, 상기 음극의 광 투과율이 80% 이상인 유기 전기발광 소자.

청구항 26.

제 1 항 내지 제 12 항 및 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중간 전극층이 상기 쌍극성 전하 주입층으로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 27.

제 18 항 내지 제 23 항 및 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 또는 상기 음극이 쌍극성 전하 주입층과 동일한 유기 전기발광 소자.

청구항 28.

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 유기 전기발광 소자를 포함하여 구성되는 표시 화면을 갖는 표시 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 고효율의 유기 전기발광 소자(유기 EL 소자) 및 이를 이용한 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

유기 EL 소자는 고효율의 발광 디바이스로서 최근 급속히 진보를 이루고 있다. 이 유기 EL 소자는 전류형 소자이기 때문에 고휘도 발광을 얻을 수 있다는 이점이 있다. 그러나, 한편으로 전류형 소자이기 때문에, 고휘도에서는 전류가 많아져 배선의 전기 저항에 의한 소비 전력의 저하가 발생하는 결점도 있다.

이에, 이러한 결점을 해결하기 위해 전류 효율을 향상시키는 다양한 개량이 이루어지고 있다.

예컨대, 유기 EL 소자를 복수 적층하여 개개의 유기 EL 소자의 발광을 중첩시켜 취출함으로써 전류 효율을 향상시키는 기술이 개시되어 있다. 예컨대, RGB의 소자를 겹쳐 쌓는 방법이 개시되어 있다(미국 특허 제5932895호 명세서 참조). 그러나, 이 방법은 발광 효율을 향상시키는 것은 아니다. 또한, 복수의 소자를 적층한 구성으로, 효율면에서 우수한 것도 개시되어 있다(일본 특허 공개 제1999-312585호 공보, 일본 특허 공개 제 1999-312584호 공보, 일본 특허 공개 제2003-45676호 공보 참조). 그러나, 이들은 수명면에서 반드시 충분한 것은 아니다.

이와 같이 유기 EL 소자의 고효율화에는 아직 많은 문제가 남아 있는 것이 현상이다.

본 발명은 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, 고효율이고 장수명인 유기 EL 소자 및 이를 이용한 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명자는 예의 검토를 거듭한 결과, 유기 EL 소자의 발광층 사이에 특정한 저항률을 나타내는 반도체성 재료로 이루어진 중간 전극층을 설치하는 것이 유효함을 발견하여 본 발명을 완성시켰다.

발명의 요약

본 발명에 따르면, 이하의 유기 전기발광 소자 등이 제공된다.

1. 양극과 음극 사이에 적어도 2층 이상의 발광층을 가지며, 상기 발광층 사이에는 중간 전극층이 개재되고,

상기 중간 전극층은 단일층, 또는 복수의 층으로 이루어진 적층체로서, 이 중간 전극층의 1층 이상이 0.001 내지 10,000Ω·cm의 저항률을 나타내는 반도체성 재료로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

2. 상기 반도체성 재료가 칼코게나이드인 상기 1에 기재된 유기 전기발광 소자.

3. 상기 반도체성 재료가 칼코게나이드 및 알칼리 금속으로 이루어지는 상기 1에 기재된 유기 전기발광 소자.

4. 상기 반도체성 재료가 도전성 산화물인 상기 1에 기재된 유기 전기발광 소자.

5. 상기 도전성 산화물이 전이 금속을 포함하는 상기 4에 기재된 유기 전기발광 소자.
6. 상기 전이 금속을 포함하는 도전성 산화물이 NbO_x , LaO_x , NdO_x , SmO_x , EuO_x , MoO_x , ReO_x , WO_x , OsO_x , IrO_x , PtO_x ($x=0.2$ 내지 5)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 산화물인 상기 5에 기재된 유기 전기발광 소자.
7. 상기 반도체성 재료가 전이 금속을 포함하는 도전성 산화물인 엑셉터 성분과, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속인 도너 성분으로 이루어진 상기 1에 기재된 유기 전기발광 소자.
8. 상기 엑셉터 성분이 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$, Er_xNbO_3 , La_xTiO_3 , Sr_xVO_3 , Ca_xCrO_3 , Sr_xCrO_3 , A_xMoO_3 , AV_2O_5 ($\text{A}=\text{K}$, Cs , Rb , Sr , Na , Li , Ca)($x=0.2$ 내지 5)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물인 상기 7에 기재된 유기 전기발광 소자.
9. 상기 반도체성 재료가 하기 화학식 1로 표시되는 도전성 유기 라디칼염인 상기 1에 기재된 유기 전기발광 소자.

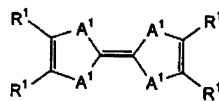
화학식 1



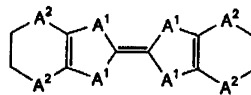
[상기 식에서, D는 도너성의 분자 또는 원자이며, A는 엑셉터성의 분자 또는 원자이며, y는 1 내지 5의 정수이며, z는 1 내지 5의 정수이다.]

10. 상기 D가 하기 화학식 2 내지 9로 표시되는 분자인 상기 9에 기재된 유기 전기발광 소자.

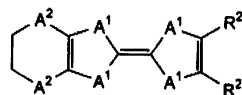
화학식 2



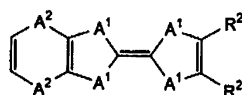
화학식 3



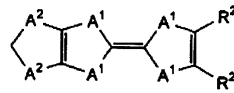
화학식 4



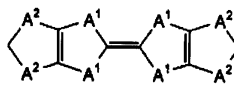
화학식 5



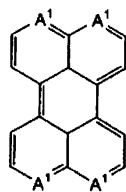
화학식 6



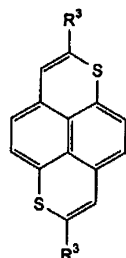
화학식 7



화학식 8



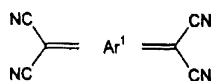
화학식 9



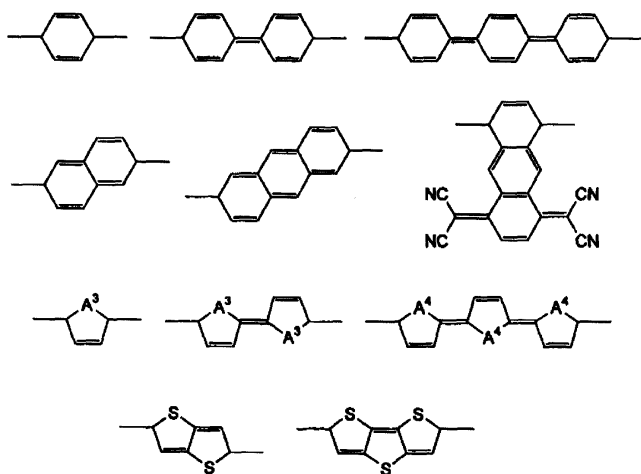
[상기 식에서, A¹은 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 텔루륨 원자이며, A²는 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자 또는 산소 원자이며, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기이며, R²는 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기이며, R³은 수소 원자, 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기 또는 탄소수 1 내지 50의 셀레노알킬기이며, 이들은 서로 독립적이다.]

11. 상기 A가 하기 화학식 10 내지 13으로 표시되는 분자인 상기 9 또는 10에 기재된 유기 전기발광 소자.

화학식 10

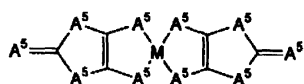


[상기 식에서, Ar¹은 할로젠으로 치환 가능한

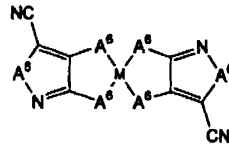


로 표시되는 유기기(A³은 산소 원자, 황 원자 또는 셀레늄 원자이며, A⁴는 황 원자 또는 셀레늄 원자이며, 이들은 서로 독립적이다)이다.]

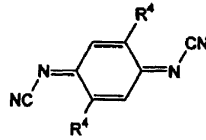
화학식 11



화학식 12



화학식 13



[상기 식에서, A⁵는 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자 또는 산소 원자이며, A⁶은 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 텔루륨 원자이며, M은 니켈 원자, 팔라듐 원자, 백금 원자 또는 아연 원자이며, R⁴는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알콕시기이며, 이들은 서로 독립적이다.]

12. 상기 D가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속인 상기 11에 기재된 유기 전기발광 소자.

13. 양극과 음극 사이에 적어도 1층 이상의 발광층을 가지며,

상기 음극이 하나 이상의 금속 산화물을 포함하고, 상기 음극의 광 투과율이 80% 이상인 유기 전기발광 소자.

14. 상기 음극 상에 투명성 물질로 이루어진 밀봉막을 가지며, 상기 밀봉막의 면적이 상기 음극과 양극이 겹치는 발광 영역의 면적보다 큰 상기 13에 기재된 유기 전기발광 소자.

15. 상기 투명성 물질이 Si, Ge, Mg, Ta, Ti, Zn, Sn, In, Pb 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물인 상기 14에 기재된 유기 전기발광 소자.

16. 상기 투명성 물질이 Mo, V, Cr, W, Ni, Co, Mn, Ir, Pt, Pd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Yb로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물인 상기 14에 기재된 유기 전기발광 소자.

17. 상기 음극 중의 도너 성분의 함유량이 2 내지 20wt%인 상기 13 내지 16 중 어느 하나에 기재된 유기 전기발광 소자.

18. 양극과 음극 사이에 1층 이상의 발광층을 가지며, 상기 양극과 하나 이상의 발광층 사이, 및 상기 음극과 하나 이상의 발광층 사이에 쌍극성(bipolar) 전하 주입층이 개재된 유기 전기발광 소자.

19. 상기 쌍극성 전하 주입층이 하나 이상의 도너 성분과, 하나 이상의 억셉터 성분으로 이루어진 상기 18에 기재된 유기 전기발광 소자.

20. 상기 억셉터 성분이 전이 금속의 산화물 또는 질화물인 상기 19에 기재된 유기 전기발광 소자.

21. 상기 도너 성분이 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속인 상기 19 또는 20에 기재된 유기 전기발광 소자.

22. 상기 쌍극성 전하 주입층이 Cs, Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 단체(單體)와, MoO_x, VO_x, ReO_x, RuO_x, WO_x, ZnO_x, TiO_x, CuO_x(x=0.5 내지 5)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물과의 혼합물로 이루어지는 상기 18 내지 21 중 어느 하나에 기재된 유기 전기발광 소자.

23. 상기 단체의 함유량이 2 내지 20wt%인 상기 22에 기재된 유기 전기발광 소자.

24. 상기 반도체 재료의 저항률이 0.001Ω·cm 이상 100Ω·cm 미만인 상기 1에 기재된 유기 전기발광 소자.

25. 양극과 음극 사이에 적어도 1층 이상의 발광층을 가지며,

상기 음극이 하나 이상의 도너 성분과, 하나 이상의 금속 산화물로 이루어지는 엑셉터 성분을 포함하고, 상기 음극의 광 투과율이 80% 이상인 유기 전기발광 소자.

26. 상기 중간 전극층이 상기 쌍극성 전하 주입층으로 이루어지는 상기 1 내지 12 및 24 중 어느 하나에 기재된 유기 전기 발광 소자.

27. 상기 양극 또는 상기 음극이 쌍극성 전하 주입층과 동일한 상기 18 내지 23, 25 및 26 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기 발광 소자.

28. 상기 1 내지 27 중 어느 한 항에 기재된 유기 전기발광 소자를 포함하여 구성되는 표시 화면을 갖는 표시 장치.

발명의 상세한 설명

이하, 본 발명의 유기 EL 소자 (A) 내지 (C)에 대하여 설명한다.

(A) 양극과 음극 사이에 적어도 2층 이상의 발광층을 가지며, 발광층 사이에는 중간 전극층이 개재되고, 중간 전극층은 단일층, 또는 복수의 층으로 이루어지는 적층체로서, 이 중간 전극층의 1층 이상이 0.001 내지 $10,000\Omega\cdot\text{cm}$ 의 저항률을 나타내는 반도체성 재료로 이루어지는 유기 EL 소자.

(B) 양극과 음극 사이에 적어도 1층 이상의 발광층을 가지며, 음극이 하나 이상의 도너 성분과, 하나 이상의 금속 산화물로 이루어지는 엑셉터 성분을 포함하며, 그 광 투과율이 80% 이상인 유기 EL 소자.

(C) 양극과 음극 사이에 1층 이상의 발광층을 가지며, 양극과 하나 이상의 발광층 사이, 및 음극과 하나 이상의 발광층 사이에 쌍극성 전하 주입층이 개재되는 유기 EL 소자.

우선, 본 발명의 유기 EL 소자(A)에 대하여 설명한다.

[중간 전극층]

본 발명의 유기 EL 소자(A)는 양극과 음극 사이에 적어도 2층 이상의 발광층을 가지며, 이들 발광층 사이에 0.001 내지 $10,000\Omega\cdot\text{cm}$ 의 저항률을 보이는 반도체성 재료로 이루어진 중간 전극층이 개재되어 있다.

중간 전극층은 상기 저항률을 나타내는 반도체성 재료로 이루어지기 때문에 전자와 정공 양쪽을 발생시킬 수 있다. 이 때문에 중간 전극층의 양측에 있는 2개의 어느 발광층으로도 충분히 캐리어를 공급할 수 있다.

즉, 도 1에 도시한 바와 같이, 중간 전극층(6)은 음극(2)측의 발광층(4)과 접하는 A면으로부터는 정공을 주입하고, 양극(10)측의 발광층(8)과 접하는 B면으로부터는 전자를 주입한다.

이러한 중간 전극층은 발광층, 그 밖의 유기층과의 밀착성이 양호하기 때문에, 본 발명의 유기 EL 소자는 종래의 소자보다 소자 수명을 보다 길게 할 수 있다.

중간 전극층의 재료로서는 저항률이 너무 작으면 누출 전류가 발생하기 쉽고, 저항률이 너무 크면, 구동시에 전압이 상승하기 때문에, 0.001 내지 $10,000\Omega\cdot\text{cm}$ 의 저항률을 나타내는 반도체성 재료가 바람직하다. 특히 바람직하게는 0.01 내지 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 이다. 또한, 박막으로서 기능하며, 너무 두꺼우면 구동 전압이 상승하기 때문에 막 두께는 0.1 내지 100nm 이 바람직하다.

중간 전극층을 구성하는 재료는 상기의 저항률을 나타내는 반도체성 재료이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 도전성 산화물이나 도전성 유기 라디칼염이 바람직하다.

도전성 산화물로서는 전이 금속을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 예컨대, NbO_x, LaO_x, NdO_x, SmO_x, EuO_x, MoO_x, ReO_x, WO_x, OsO_x, IrO_x, PtO_x(x= 0.2 내지 5)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 산화물을 들 수 있다.

또한, 바람직한 도전성 유기 라디칼염으로서는 하기 화학식 1로 표시되는 것4을 들 수 있다.

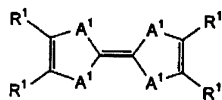
화학식 1



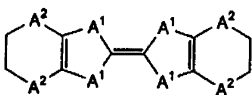
[상기 식에서, D는 도너성의 분자 또는 원자이며, A는 억셉터성의 분자 또는 원자이며, y는 1 내지 5의 정수이며, z는 1 내지 5의 정수이다.]

상기 화학식 1에 있어서, D는 바람직하게는 하기 화학식 2 내지 9로 표시되는 분자이다.

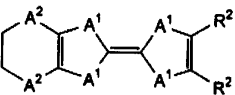
화학식 2



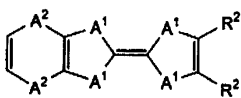
화학식 3



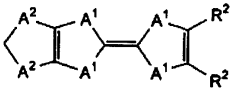
화학식 4



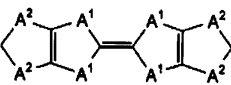
화학식 5



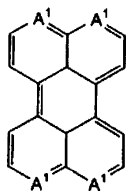
화학식 6



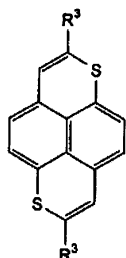
화학식 7



화학식 8



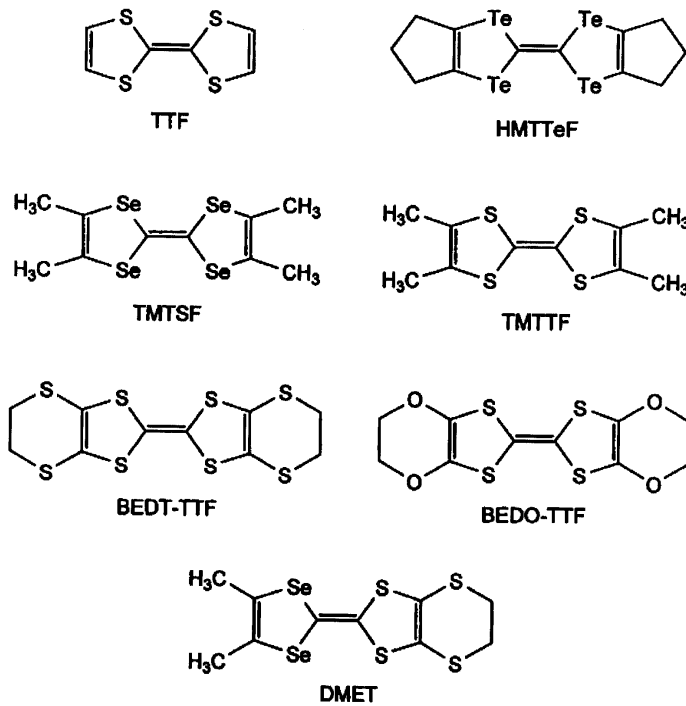
화학식 9



[상기 식에서, A¹은 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 텔루륨 원자이며, A²는 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자 또는 산소 원자이며, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기이며, R²는 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기이며, R³은 수소 원자, 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기 또는 탄소수 1 내지 50의 셀레노알킬기이며, 이들은 서로 독립적이다.]

R¹ 내지 R³에 있어서, 탄소수 1 내지 50의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이버브로모아이소프로필기, 2,3-다이버브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기 등을 들 수 있다. 또한, 탄소수 1 내지 50의 싸이오알킬기, 탄소수 1 내지 50의 셀레노알킬기로서는 각각 상기 알킬기에 황 원자, 셀레늄 원자가 결합한 기를 들 수 있다.

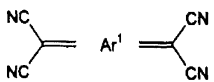
상기 화학식 2 내지 9로 표시되는 분자의 구체예로서는, TTT(테트라싸이오테트라센; tetrathiotetracene), TPBP(테트라페닐바이피란일렌; tetraphenylbipyranlydene), 및 하기의 화합물을 들 수 있다.



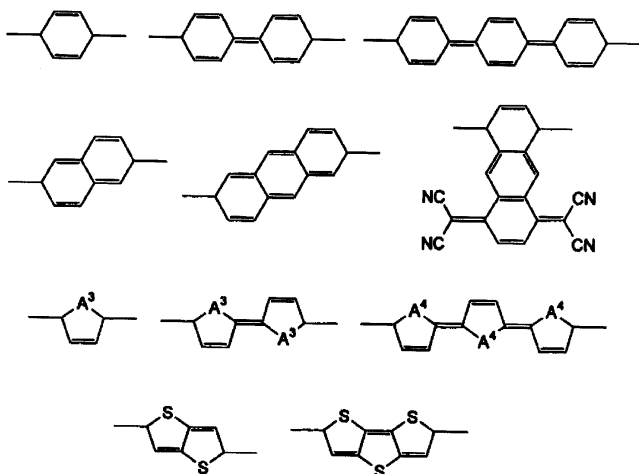
또한, D로서는 Li, K, Na, Rb, Cs 등의 알칼리 금속, Ca 등의 알칼리 토금속, La, NH₄ 등도 바람직하다. 이들은 A가 유기 재료일 때에 조합하면 더욱 바람직하다.

상기 화학식 1에 있어서, A는 바람직하게는 하기 화학식 10 내지 13으로 표시되는 분자이다.

화학식 10



[상기 식에서, Ar¹은 할로젠으로 치환 가능한

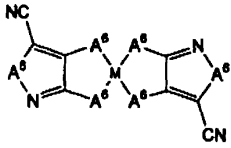


로 표시되는 유기기(A³은 산소 원자, 황 원자 또는 셀레늄 원자이며, A⁴는 황 원자 또는 셀레늄 원자이며, 이들은 서로 독립적이다)이다.]

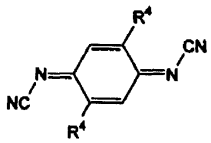
화학식 11



화학식 12



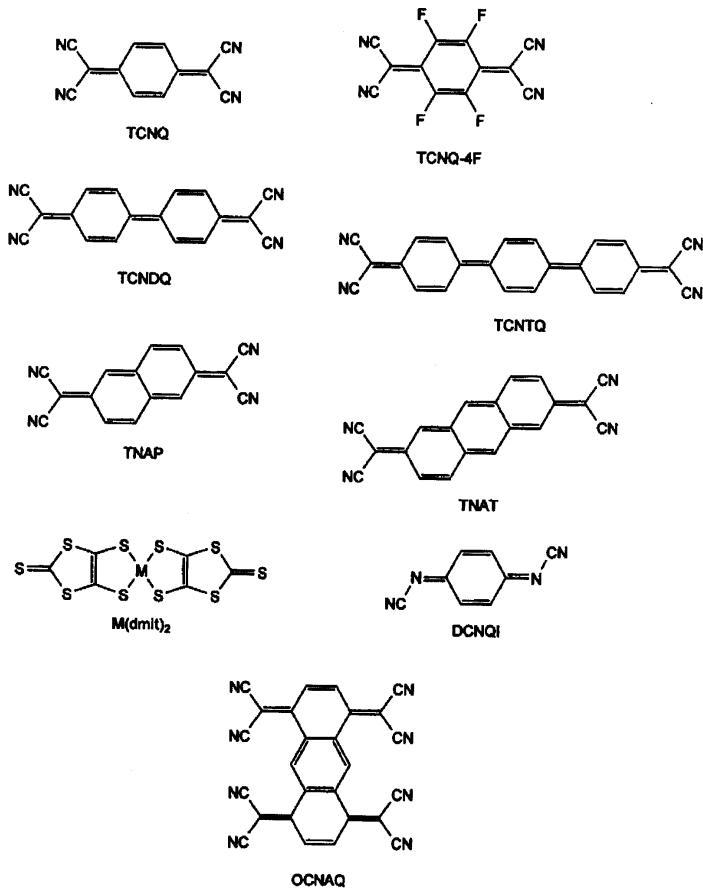
화학식 13



[상기 식에서, A⁵는 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자, 텔루륨 원자 또는 산소 원자이며, A⁶은 탄소 원자, 황 원자, 셀레늄 원자 또는 텔루륨 원자이며, M은 니켈 원자, 팔라듐 원자, 백금 원자 또는 아연 원자이며, R⁴는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 50의 알콕시기이며, 이들은 서로 독립적이다.]

R⁴에 있어서, 탄소수 1 내지 50의 알킬기는 상기와 동일하다. 또한, 할로젠으로서는 염소, 브롬 등이, 탄소수 1 내지 50의 알콕시기로서는 상기 알킬기에 산소원자가 결합한 기를 들 수 있다.

상기 화학식 10 내지 13으로 표시되는 분자의 구체예로서는 하기에 나타내는 유기 재료를 들 수 있다.



또한, A로서는 TaF_6 , AsF_6 , PF_6 , ReO_4 , ClO_4 , BF_4 , $Au(CN)_2$, $Ni(CN)_4$, $CoCl_4$, $CoBr$, I_3 , I_2Br , IBr_2 , AuI_2 , $AuBr_2$, Cu_5I_6 , $CuCl_4$, $Cu(NCS)_2$, $FeCl_4$, $FeBr_4$, $MnCl_4$, $KHg(SCN)_4$, $Hg(SCN)_3$, $NH_4(SCN)_4$ 등도 바람직하다.

또한, 반도체성 재료는 전이 금속을 포함하는 도전성 산화물인 액셉터 성분과, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속인 도너 성분으로 이루어지는 것도 바람직하다.

여기서, 액셉터 성분으로서는 $Li_xTi_2O_4$, $Li_xV_2O_4$, Er_xNbO_3 , La_xTiO_3 , Sr_xVO_3 , Ca_xCrO_3 , Sr_xCrO_3 , A_xMoO_3 , AV_2O_5 ($A=K, Cs, Rb, Sr, Na, Li, Ca$)($x=0.2$ 내지 5)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물이 적합하다.

또한, 알칼리 금속, 알칼리 토금속으로서는 상기와 동일한 것이 적합하다.

또한, 반도체성 재료는 칼코게나이드인 것도 바람직하다. 칼코게나이드로서는 $ZnSe$, ZnS , TaS , $TaSe$, ZnO 등이 바람직하다.

또한, 반도체성 재료는 칼코게나이드 및 알칼리 금속으로 이루어지는 것도 바람직하다. 바람직한 예로서는 $LiZnSe$, $LiZnSi$, $LiZnO$, $LiInO$ 등을 들 수 있다.

본 발명에서는 중간 전극층은 단일층일 수도 있고, 또한, 복수의 층(2층 또는 3층 이상)으로 이루어진 적층체일 수도 있다. 중간 전극층이 적층체인 경우에는 그의 1층 이상이 반도체성 재료로 이루어지는 층이면 바람직하다. 따라서, 본 발명에서는 중간 전극층을, 반도체성 재료로 이루어지는 복수의 층의 적층체로 할 수도 있다.

[발광층]

유기 EL 소자의 발광층은 다음의 기능을 아울러 갖는 것이다. 즉,

- (1) 주입 기능: 전계 인가시에 양극 또는 정공 주입층으로부터 정공을 주입할 수 있고, 음극 또는 전자 주입층으로부터 전자를 주입할 수 있는 기능
- (2) 수송 기능: 주입한 전하(전자와 정공)를 전계의 힘으로 이동시키는 기능
- (3) 발광 기능: 전자와 정공의 재결합의 장을 제공하여, 이를 발광으로 연결하는 기능이다.

단, 본 발명에서는 발광층에 있어서, 정공의 주입 용이성과 전자의 주입 용이성에 차이가 있을 수 있고, 또한, 정공과 전자의 이동도로 표시되는 수송능에 대소가 있을 수 있지만, 어느 한쪽의 전하를 이동시키는 것이 바람직하다.

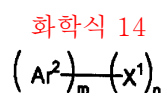
발광층을 형성하는 방법으로서로는 예컨대, 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다.

발광층은 특별히 분자 퇴적막인 것이 바람직하다.

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

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

발광층에 사용되는 호스트 재료는 장수명의 발광 재료로서 공지된 것을 사용하는 것이 가능하지만, 하기 화학식 14로 표시되는 재료를 발광 재료의 호스트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 반드시 하기 재료에 한정되는 것은 아니다.



[상기 식에서, Ar^2 는 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족 환이며, X^1 은 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴사이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 카복실기, 치환 또는 비치환된 스타이릴기, 할로젠기, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이며, m은 1 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 6의 정수이다.]

Ar^2 의 구체예로서는 페닐환, 나프틸환, 안트라센환, 바이페닐렌환, 아줄렌환, 아세나프틸렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 플루오란텐환, 아세페난트릴렌환, 트라이페닐렌환, 피렌환, 크라이센환, 나프타센환, 피센환, 페틸렌환, 펜타펜환, 펜타센환, 테트라페닐렌환, 헥사펜환, 헥사센환, 루비센환, 코로넨환, 트라이나프틸렌환 등을 들 수 있다.

이 중, 바람직하게는 페닐환, 나프틸환, 안트라센환, 아세나프틸렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 플루오란텐환, 트라이페닐렌환, 피렌환, 크라이센환, 페틸렌환, 트라이나프틸렌환이며, 더욱 바람직하게는 페닐환, 나프틸환, 안트라센환, 플루오렌환, 페난트렌환, 플루오란텐환, 피렌환, 크라이센환, 페틸렌환이다.

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

그 중, 바람직하게는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, 2-플루오렌일기, 9,9-다이메틸-2-플루오렌일기, 3-플루오란텐일기이다.

치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 방향족 헤테로환기의 예로서는 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나진일기, 2-페나진일기, 1-페노싸이아진일기, 2-페노싸이아진일기, 3-페노싸이아진일기, 4-페노싸이아진일기, 10-페노싸이아진일기, 1-페녹사진일기, 2-페녹사진일기, 3-페녹사진일기, 4-페녹사진일기, 10-페녹사진일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이하졸릴기, 5-옥사다이하졸릴기, 3-퓨라잔일기,

2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

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

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는 -OY로 표시되는 기이다. Y의 예로서는 상기 알킬기와 동일한 기를 들 수 있다.

치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 아르알킬기의 예로서는 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α -나프틸메틸기, 1- α -나프틸에틸기, 2- α -나프틸에틸기, 1- α -나프틸아이소프로필기, 2- α -나프틸아이소프로필기, β -나프틸메틸기, 1- β -나프틸에틸기, 2- β -나프틸에틸기, 1- β -나프틸아이소프로필기, 2- β -나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-사이아노벤질기, m-사이아노벤질기, o-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵 원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기는 각각 -OY', -SY''로 표시된다. Y' 및 Y''의 예로서는 상기 방향족기 및 방향족 헤테로환기와 동일한 기를 들 수 있다.

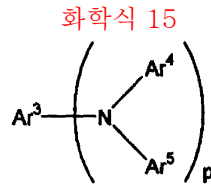
치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 카복실기는 -COOY'''로 표시된다. Y'''의 예로서는 상기 Y와 동일한 기를 들 수 있다.

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

할로젠기의 예로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다.

m은 바람직하게는 1 내지 2의 정수이며, n은 바람직하게는 0 내지 4의 정수이다. 한편, $m \geq 2$ 일 때, 복수의 Ar^2 는 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, $n \geq 2$ 일 때, 복수의 X^1 은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

또한, 발광층에는 도펀트를 첨가할 수도 있다. 사용되는 도펀트는 각각 장수명의 발광 재료로서 공지된 것을 사용할 수 있지만, 하기 화학식 15로 표시되는 재료를 발광 재료의 도펀트 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 반드시 하기 재료에 한정되는 것은 아니다.



[상기 식에서, Ar³ 내지 Ar⁵는 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 또는 치환 또는 비치환된 스타이릴기이며, p는 1 내지 4의 정수이다.]

치환기 Ar³ 내지 Ar⁵에 있어서, 치환 또는 비치환된 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환된 스타이릴기의 예로서는 상기 화학식 14의 X¹과 동일한 기를 들 수 있다.

한편, p≥2일 때, 복수의 Ar⁴, Ar⁵는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[양극]

유기 박막 EL 소자의 양극은 정공을 정공 수송층 또는 발광층에 주입하는 역할을 담당하는 것으로, 4.5eV 이상의 일함수를 갖는 것이 효과적이다. 본 발명에 사용되는 양극 재료의 구체예로서는 산화 인듐 주석 합금(ITO), 산화 아연 주석 합금(IZO), 산화 주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등을 적용할 수 있다.

양극은 이들 전극 물질을 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법으로 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

본 발명에서는 발광층으로부터의 발광을 양극으로부터 추출하는 경우, 양극의 발광에 대한 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하다. 양극의 막 두께는 재료에도 따르지만, 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 10 내지 200nm의 범위에서 선택된다.

[음극]

음극으로서의 일함수가 작은(4eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로서는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘-은 합금, 알루미늄/산화 알루미늄, 세슘, 칼슘, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 희토류 금속, 알칼리 칼코게나이드, 알칼리 토칼코게나이드 등을 들 수 있다.

이 음극은 이들 전극 물질을 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

본 발명에서는 발광층으로부터의 발광을 음극으로부터 추출하는 경우, 음극의 발광에 대한 투과율을 10%보다 크게 하는 것이 바람직하다.

또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하가 바람직하고, 막 두께는 보통 10nm 내지 1μm, 바람직하게는 50 내지 200nm이다.

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자(B)에 대하여 설명한다. 한편, 양극 및 발광층에 대해서는 유기 EL 소자(A)와 동일하기 때문에 설명을 생략한다.

[상 추출 구성]

유기 EL 소자(B)는 음극으로부터 발광을 추출하는 구성이다. TFT(박막 트랜지스터; THIN FILM TRANSISTOR)로 유기 EL 소자를 기동하는 경우, 통상적인 소자에서 사용되고 있는 기관 추출로는 기관상의 TFT 등에 의해 개구율이 작고, 디스플레이로서 충분한 휘도를 얻을 수 없는 문제점이 있었다. 그 때문에, 광의 추출 방법을 통상의 기관측으로부터가 아닌 기관의 반대측, 즉, 음극측으로부터 추출하는 기술이 매우 유용하였다.

그러나, 이와 같이 광 취출의 방향을 바꾸기 위해서는 취출 방향으로 투명한 전극을 배치해야 한다. 유기 EL 소자에서는 투명 전극으로서 ITO가 보통 사용되지만, 양호한 ITO막을 얻기 위해서는 기판 온도를 200℃ 이상으로 해야 한다. 그러나, 유기 EL 소자는 유기물로 구성되어 있어, 200℃에서는 층 구조의 변화 등에 의해 소자 열화가 발생한다. 그 때문에 광 취출층의 전극으로서 ITO를 사용할 수 없다.

이에, 본 발명자들은 음극을 다음과 같이 구성하였다.

[음극]

유기 EL 소자(B)의 음극은 하나 이상의 도너 성분, 및 하나 이상의 금속 산화물로 이루어지는 엑셉터 성분을 포함한다.

여기서, 도너 성분으로서는 예컨대, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 등을 들 수 있고, 엑셉터 성분으로서는 예컨대, 전이 금속 산화물 등을 들 수 있다.

도너 성분, 및 금속 산화물의 엑셉터 성분으로 이루어진 재료는 음극으로서 효율적으로 전자를 주입할 수 있고, 게다가 투과율이 높기 때문에 음극으로부터 광을 취출하는 구성에 있어서는 우수하다. 예컨대, 도너 성분만으로는 음극으로서 전자의 주입에는 우수하더라도 투명성이 나쁜 경우가 있다. 또한, 금속 산화물은 투명하지만, 음극으로서의 기능이 없다. 따라서, 양자를 최적의 농도로 혼합함으로써 투명성과 전자 주입성 모두 가능해진다. 투명성을 확보하기 위해, 금속 산화물은 많은 쪽이 바람직하며, 50wt% 이상이 바람직하다. 또한, 도너 성분은 너무 적으면 전자를 주입할 수 없기 때문에 2 내지 20wt%가 바람직하다. 또한, 막 두께는 0.1nm 내지 10μm의 범위가 바람직하지만, 박막으로서 기능하고, 전류를 흘리기 위해서는 막 두께는 0.5nm 내지 1μm가 특히 바람직하다.

한편, 음극으로서 LiF/Al을 적층하는 방법이 알려져 있어 동업계에서는 널리 사용되고 있다. 그러나, LiF와 ITO를 적층하더라도 음극으로서 기능하지 않기 때문에 효율이 낮다. 또한, LiF/Al/ITO로 함으로써 음극으로서 기능하지만, 금속의 Al을 사용하기 때문에, Al의 막 두께를 얇게 하더라도 Al에서의 반사에 의한 간섭 효과의 영향이 적잖이 발생한다. 그 때문에 보다 투명성이 높은 음극이 필요하였다.

금속 산화물을 음극으로 했을 경우, 전기 저항을 작게 하기 위해 막 두께를 두껍게 하면 투과율이 저하될 가능성이 있다. 그 경우, 보조 배선과 조합함으로써 화소에 전류를 공급하는 경로에 발생하는 전기 저항을 저하시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 음극은 금속 산화물을 사용하고 있기 때문에, 안정성이 우수하며, 연속 구동의 반감 수명도 길어진다.

[투과율]

유기 EL 소자(B)는 음극에 있어서의 광 투과율이 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상이다. 여기서, 투과율이란, 적어도 유기 EL 소자의 발광 성분의 과장 영역에서의 광에 관한 것으로, 입사광과 투과광의 강도의 비를 나타내는 것이다. 투과율은 높고, 투명할 수록 발광 효율을 저감시키지 않기 때문에 바람직하다.

또한, 광 취출 효율을 높이기 위해서는 각 층의 굴절률과 막 두께의 설계가 매우 중요하다. 단층에서는 투명한 재료라도, 적층함으로써 계면에서의 반사가 발생하는 것 등도 있다.

[밀봉막]

유기 EL 소자(B)는 음극 상에 투명성 물질로 이루어지는 밀봉막을 가지며, 그 밀봉막의 면적이 음극과 양극이 중첩되는 발광 영역의 면적보다 큰 것이 바람직하다.

밀봉막은 주로 대기중에 포함되는 수분이나 산소를 유기 EL 소자까지 도달시키지 않는 것을 목적으로 하는 것이다. 따라서, 산소나 수분을 투과시키지 않을 수록 바람직하다. 산소 투과율은 적을 수록 바람직하지만, 0.01ml/m²/day 이하가 특히 바람직하다. 수분 투과율은 적을 수록 바람직하지만, 0.01ml/m²/day 이하가 특히 바람직하다.

밀봉막을 구성하는 투명성 물질로서는 구체적으로는 Si, Ge, Mg, Ta, Ti, Zn, Sn, In, Pb, Bi의 산화물, 질화물 또는 산질화물이 특히 바람직하다. 또한, Mo, V, Cr, W, Ni, Co, Mn, Ir, Pt, Pd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb의 산화물, 질화물 또는 산질화물도 바람직하다.

밀봉막의 막 두께는 너무 얇으면 충분한 밀봉 효과를 얻을 수 없고, 소자의 막 두께에 비해 너무 두꺼우면 밀봉막의 응력에 의해 소자에 누출이 발생할 수 있다. 따라서, 10nm 내지 100 μ m가 바람직하고, 특히 바람직하게는 100nm 내지 10 μ m이다. 성막 방법은 진공 증착, 스퍼터링법, EB법, CVD법, 도포법 등이 있지만, 진공 증착법이나 스퍼터링법이 특히 바람직하다.

또한, 밀봉 방법은 반드시 밀봉막만으로 할 필요는 없고, 다른 수단과 조합할 수도 있다. 구체적으로는 투명성의 밀봉재나 밀봉판은 유리, 석영 등의 무기의 투명 재료나, 폴리카보네이트, 폴리불화바이닐, 폴리에틸렌 등의 투명한 플라스틱을 이용할 수 있다.

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자(C)에 대하여 설명한다. 한편, 음극, 양극 및 발광층에 대해서는 유기 EL 소자(A)와 동일하기 때문에 설명을 생략한다.

[쌍극성 전하 주입층]

쌍극성 전하 주입층은 정공과 전자 모두를 발광층에 주입 가능한 재료이다. 보통, 전자와 정공을 주입하는 특성은 전혀 다른 것으로서, 단일 물질을 적층하지 않고, 단층으로 사용한 경우에는 전자와 정공을 모두 발생시킬 수 있는 것은 금속이다. 금속은 전자의 에너지 준위로 이루어지는 밴드 중에 페르미 에너지가 있기 때문에, 전자는 매우 작은 에너지로 여기되고, 실온에서는 열로 여기된 전자가 다수 발생하고 있다. 따라서, 금속은 전자와 정공을 다수 발생시킬 수 있다. 그러나, 보통의 유기물은 전자와 정공의 준위에는 수 eV의 에너지차가 있어, 금속의 페르미 준위를 전자나 정공 중 어느 한 쪽 준위에 맞추면 다른 한쪽의 준위와의 에너지차가 커진다. 따라서, 금속은 통상의 유기물에 대해서는 쌍극성 전하 주입층으로서 적합하지 않다.

그러나, 쌍극성 전하 주입층을 이용하면, 발광층의 양측에 동일한 재료로 협지함으로써도 충분한 발광 효율을 얻을 수 있다. 쌍극성 전하 주입층의 구체적인 전자 구조는 아직 해명되지 않았지만, 본 발명자들은 완전히 동일한 재료를 사용하면 정공도 전자도 효율적으로 주입하는 것을 발견하였다. 만일 쌍극성이 없다면, 정공 주입과 전자 주입에 동일 재료를 사용하면 전자나 정공 중 어느 하나가 과잉이 되어 전류 효율이 낮을 것이다.

이러한 재료로서는 도너 성분과 억셉터 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 억셉터 성분으로서 전이 금속의 산화물 또는 질화물인 것이 바람직하며, 도너 성분으로서 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속이 바람직하다. 보다 바람직하게는 Cs, Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소의 단체와, MoO_x, VO_x, ReO_x, RuO_x, WO_x, ZnO_x, TiO_x, CuO_x(x=0.5 내지 5)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 산화물과의 혼합물이다. 도너 성분과 억셉터 성분의 혼합비는 쌍극성이 있으면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 도너 성분이 2 내지 20wt%인 것이 바람직하다.

또한, 쌍극성 전하 주입층은 광학적으로 투명한 것이 바람직하다. 막 두께는 0.1nm 내지 10 μ m가 바람직하지만, 박막으로서 기능하고, 전류를 흘리기 위해서는 막 두께는 0.5nm 내지 1 μ m이 특히 바람직하다.

본 발명에서는 이 쌍극성 전하 주입층을, 유기 EL 소자(A)의 중간 전극층으로서 사용할 수 있다. 또한, 유기 EL 소자(C)의 음극 또는 양극으로서 사용할 수도 있다.

다음으로 본 발명의 유기 EL 소자(A)-(C)에 있어서의 그 밖의 구성에 대하여 설명한다.

[정공 주입·수송층]

정공 주입·수송층은 발광층으로의 정공 주입을 도와 발광 영역까지 수송하는 층으로서, 정공 이동도가 크고, 이온화 에너지가 보통 5.5eV 이하로 작다. 이러한 정공 주입·수송층으로서 보다 낮은 전계 강도로 정공을 발광층으로 수송하는 재료가 바람직하며, 또한 정공의 이동도가 예컨대 10⁴ 내지 10⁶V/cm의 전계 인가시에 적어도 10⁻⁴cm²/V·초이면 바람직하다.

정공 주입·수송층을 형성하는 재료로서는 상기의 바람직한 성질을 갖는 것이면 특별히 제한은 없고, 종래, 광 전도 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것이나, EL 소자의 정공 주입층에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

구체예로서, 예컨대, 트리아아졸 유도체(미국 특허 제3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사다이아졸 유도체(미국 특허 제 3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허 공고 제1962-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알케인 유도체(미국 특허 제3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허 공고 제1970-555호 공보, 동 1976-10983호 공보, 일본 특허 공개 제1976-93224호 공보, 동 1980-17105호 공보, 동 1981-4148호 공보, 동 1980-108667호 공보, 동1980-156953호 공보, 동 1981-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체(미국 특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허 공개 제 1980-88064호 공보, 동 1980-88065호 공보, 동 1974-105537호 공보, 동 1980-51086호 공보, 동 1981-80051호 공보, 동 1981-88141호 공보, 동 1982-45545호 공보, 동 1979-112637호 공보, 동 1980-74546호 공보 등 참조), 페닐렌 다이아민 유도체(미국 특허 제 3,615,404호 명세서, 일본 특허 공고 제1976-10105호 공보, 동 1971-3712호 공보, 동 1972-25336호 공보, 일본 특허 공개 제1979-53435호 공보, 동 1979-110536호 공보, 동 1979-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국 특허 제 3,567,450호 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 특허 공고 제1974-35702호 공보, 동 1964-27577호 공보, 일본 특허 공개 제 1980-144250호 공보, 동 1981-119132호 공보, 동 1981-22437호 공보, 서독 특허 제 1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 칼콘 유도체(미국 특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국 특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스타이릴 안트라센 유도체(일본 특허 공개 제1981-46234호 공보 등 참조), 플루오렌은 유도체(일본 특허 공개 제1979-110837호 공보 등 참조), 하이드라존 유도체(미국 특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허 공개 제1979-59143호 공보, 동 1980-52063호 공보, 동 1980-52064호 공보, 동 1980-46760호 공보, 동 1980-85495호 공보, 동 1982-11350호 공보, 동 1982-148749호 공보, 일본 특허 공개 제 1990-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허 공개 제 1986-210363호 공보, 동 제 1986-228451호 공보, 동 1986-14642호 공보, 동 1986-72255호 공보, 동 1987-47646호 공보, 동 1987-36674호 공보, 동 1987-10652호 공보, 동 1987-30255호 공보, 동 1985-93455호 공보, 동 1985-94462호 공보, 동 1985-174749호 공보, 동 1985-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국 특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실레인계(일본 특허 공개 제 1990-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허 공개 제1990-282263호 공보), 일본 특허 공개 제 1989-211399호 공보에 개시되어 있는 도전성 고분자 올리고머(특히 싸이오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.

정공 주입층의 재료로서는 상기 이외에 포르피린 화합물(일본 특허 공개 제 1988-2956965호 공보 등에 개시된 것), 방향족 3차 아민 화합물 및 스타이릴아민 화합물(미국 특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허 공개 제 1978-27033호 공보, 동 1979-58445호 공보, 동 1979-149634호 공보, 동 1979-64299호 공보, 동 1980-79450호 공보, 동 1980-144250호 공보, 동 1981-119132호 공보, 동 1986-295558호 공보, 동 1986-98353호 공보, 동 1988-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 3차 아민 화합물을 사용할 수 있다.

또한, 미국 특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자내에 갖는, 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(NPD), 또한, 일본 특허 공개 제1992-308688호 공보에 기재되어 있는 트라이페닐아민 유닛이 3개 스타버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트라이페닐아민(MTDATA) 등을 사용할 수 있다.

또한, 발광층의 재료로서 나타난 상술한 방향족 다이메틸리딘계 화합물 외에 p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다.

정공 주입·수송층은 상술한 화합물을, 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화함으로써 형성할 수 있다. 정공 주입·수송층으로서의 막 두께는 특별히 제한은 없지만, 보통은 5nm 내지 5 μ m이다. 이 정공 주입·수송층은 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어진 1층으로 구성되어 있을 수 있고, 또는 상기 정공 주입·수송층과는 별도의 화합물로 이루어진 것일 수도 있다.

[유기 반도체층]

유기 반도체층은 발광층으로의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층으로서, 10^{-10}S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 적합하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는 함(含)싸이오펜 올리고머나 일본 특허 공개 제1996-193191호 공보에 개시되어 있는 함아릴아민 올리고머 등의 도전성 올리고머, 함아릴아민 덴드리머 등의 도전성 덴드리머 등을 사용할 수 있다.

[전자 주입층 및 전자 수송층]

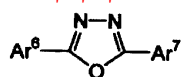
전자 주입층 및 전자 수송층은 발광층으로의 전자의 주입을 돕는 층으로, 전자 이동도가 크고, 또한, 부차 개선층은 이 전자 주입층 중에서 특히 음극과의 부착이 좋은 재료로 이루어지는 층이다.

이들 층의 재료로서는 예컨대, 8-하이드록시퀴놀린 또는 그 유도체의 금속 착체가 적합하며, 그 구체예로서는 옥신(일반적으로, 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트옥시노이드 화합물을 들 수 있다.

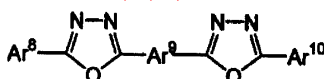
이하에, 본 발명에서 사용 가능한 전자 주입층 및 전자 수송층의 재료를 든다.

(i) 하기 화학식 16 내지 18로 표시되는 옥사다리아졸 유도체.

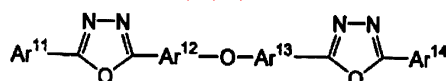
화학식 16



화학식 17



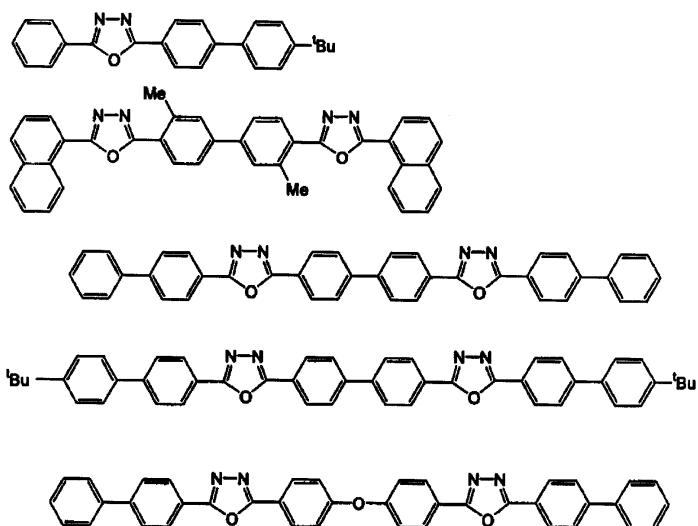
화학식 18



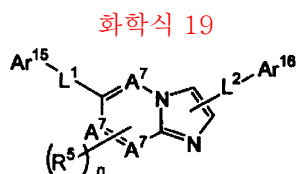
[상기 식에서, Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^{10} , Ar^{11} , Ar^{14} 는 각각 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 또한, Ar^9 , Ar^{12} , Ar^{13} 은 치환 또는 비치환된 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.]

여기서, 아릴기로서는 페닐기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페릴렌일기, 피렌일기를 들 수 있다. 또한, 아릴렌기로서는 페닐렌기, 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.



(ii) 하기 화학식 19로 표시되는 함질소 헤테로환 유도체.

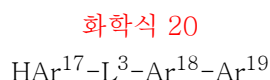


[상기 식에서, A⁷은 질소 원자 또는 탄소 원자이며, R⁵는 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이며, n은 0 내지 4의 정수이며, n이 2 이상의 정수일 때, 복수의 R⁵는 서로 동일 또는 상이할 수 있다.

또한, 인접하는 복수의 R⁵끼리로 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 탄소환식 지방족환, 또는 치환 또는 비치환된 탄소환식 방향족환을 형성하고 있을 수도 있다.

Ar¹⁵는 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 갖고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이며, Ar¹⁶은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이며(단, Ar¹⁵, Ar¹⁶ 중 어느 한쪽은 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로축합환기이다), L¹, L²는 각각 단일 결합, 치환기를 갖고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 축합환, 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로축합환 또는 치환기를 가지고 있을 수 있는 플루오렌일렌기이다.]

(iii) 하기 화학식 20으로 표시되는 함질소 헤테로환 유도체.



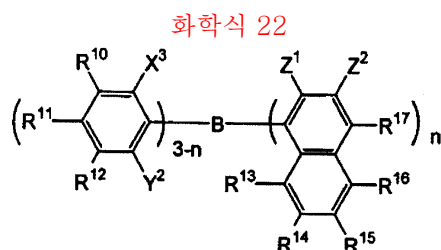
[상기 식에서, HAr¹⁷은 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 40의 함질소헤테로환이며, L³은 단일 결합, 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 갖고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가지고 있을 수 있는 플루오렌일렌기이며, Ar¹⁸은 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이며, Ar¹⁹는 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 또는 치환기를 가지고 있을 수 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.]

(iv) 하기 화학식 21로 표시되는 실라사이클로펜타다이엔 유도체.



[상기 식에서, X² 및 Y¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6까지의 포화 또는 불포화의 탄화수소기, 알콕시기, 알켄일옥시기, 알킨일옥시기, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아틸기, 치환 또는 비치환된 헤테로환 또는 X²와 Y¹이 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성한 구조이며, R⁶ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아틸옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아조기, 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기, 알콕시카보닐옥시기, 아릴옥시카보닐옥시기, 설펜일기, 설펜일기, 설펜일기, 실릴기, 카밤오일기, 아틸기, 헤테로환기, 알켄일기, 알킨일기, 나이트로기, 폼일기, 나이트로소기, 폼일옥시기, 아이소사이아노기, 사이아네이트기, 아이소사이아네이트기, 싸이오사이아네이트기, 아이소싸이오사이아네이트기, 또는 사이아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환된 고리가 축합한 구조이다(단, R⁶ 및 R⁹가 페닐기인 경우, X² 및 Y¹는 알킬기 및 페닐기가 아니며, R⁶ 및 R⁹가 싸이엔일기인 경우, X² 및 Y¹는 1가 탄화수소기를, R⁷ 및 R⁸은 알킬기, 아틸기, 알켄일기 또는 R⁷과 R⁸이 결합하여 고리를 형성하는 지방족기를 동시에 만족시키지 않는 구조이며, R⁶ 및 R⁹가 실릴기인 경우, R⁷, R⁸, X² 및 Y¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기 또는 수소 원자가 아니며, R⁶ 및 R⁷로 벤젠환이 축합된 구조인 경우, X² 및 Y¹은 알킬기 및 페닐기가 아니다).]

(v) 하기 화학식 22로 표시되는 보레인 유도체.



[상기 식에서, R¹⁰ 내지 R¹⁷ 및 Z²는 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 또는 불포화된 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 치환 보릴기, 알콕시기 또는 아틸옥시기를 나타내고, X³, Y² 및 Z¹은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화된 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아틸옥시기를 나타내고, Z¹과 Z²의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고, n은 1 내지 3의 정수를 나타내고, n이 2 이상인 경우, Z¹은 상이할 수도 있다. 단, n이 1, X³, Y² 및 R¹¹이 메틸기로서, R¹⁷가 수소 원자 또는 치환 보릴기인 경우, 및 n이 3이고 Z¹이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다.]

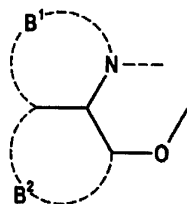
(vi) 하기 화학식 23으로 표시되는 갈륨(Ga) 화합물.



[상기 식에서, Q¹ 내지 Q²는 하기 화학식 24의 구조를 갖는 리간드로서, 8-하이드록시퀴놀린, 2-메틸-8-하이드록시퀴놀린 등의 퀴놀린 잔기가 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. L⁴는 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비

치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, -OR(R는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로환기, 또는 -O-Ga-Q³(Q⁴)(Q³ 및 Q⁴는 Q¹ 및 Q²와 동일하다))로 표시되는 기이다.]

화학식 24



[상기 식에서, 고리 B¹ 및 B²는 서로 결합한 치환 또는 비치환된 아릴환 또는 헤테로환 구조이다.]

고리 B¹ 및 B²의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트라이클로로메틸기 등의 치환 또는 비치환된 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트라이클로로메틸페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기, 3-나이트로페닐기 등의 치환 또는 비치환된 아릴기, 메톡시기, n-뷰톡시기, tert-뷰톡시기, 트라이클로로메톡시기, 트라이플루오로메톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(피플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 페녹시기, p-나이트로페녹시기, p-tert-뷰틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트라이플루오로메틸페닐기 등의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, tert-뷰틸싸이오기, 헥실싸이오기, 옥틸싸이오기, 트라이플루오로메틸싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 알킬싸이오기, 페닐싸이오기, p-나이트로페닐싸이오기, p-tert-뷰틸페닐싸이오기, 3-플루오로페닐싸이오기, 펜타플루오로페닐싸이오기, 3-트라이플루오로메틸페닐싸이오기 등의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기, 사이아노기, 나이트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 다이메틸아미노기, 에틸아미노기, 다이메틸아미노기, 다이프로필아미노기, 다이뷰틸아미노기, 다이페닐아미노기 등의 모노 또는 다이치환 아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시뷰틸)아미노기 등의 아실아미노기, 하이드록실기, 실옥시기, 아실기, 메틸카bam오일기, 다이메틸카bam오일기, 에틸카bam오일기, 다이메틸카bam오일기, 프로필카bam오일기, 뷰틸카bam오일기, 페닐카bam오일기 등의 카bam오일기, 카복실산기, 설폰산기, 이미드기, 사이클로펜테인기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오렌일기, 피렌일기 등의 아릴기, 피리딘일기, 피라진일기, 피리미딘일기, 피리다진일기, 트리아진일기, 인돌린일기, 퀴놀린일기, 아크리딘일기, 피롤리딘일기, 다이옥산일기, 피페리딘일기, 모르폴린일기, 피페라딘일기, 트리아센일기, 카바졸릴기, 퓨란일기, 싸이오페닐기, 옥사졸릴기, 옥사다이하졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 싸이아졸릴기, 싸이아다이하졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 퓨란일기 등의 헤테로환기 등이 있다. 또한, 이상의 치환기가 상호 결합하여 추가적인 6원 아릴환 또는 헤테로환을 형성할 수도 있다.

이러한 금속 착체는 n형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 나아가, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착체의 금속과 리간드와의 결합성도 강고해져서, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커지고 있다.

본 발명에서는 음극과 유기층 사이에 절연체나 반도체로 구성되는 전자 주입층을 추가로 설치할 수도 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 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 전자 주입층이 이들 알칼리 금속 칼코게나이드 등으로 구성되어 있으면, 전자 주입성을 더욱 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다. 구체적으로, 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는 예컨대, Li₂O, LiO, Na₂S, Na₂Se 및 NaO를 들 수 있고, 바람직한 알칼리 토금속 칼코게나이드로서는 예컨대, CaO, BaO, SrO, BeO, BaS, 및 CaSe를 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 금속의 할로젠화물로서는 예컨대, LiF, NaF, KF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 또한, 바람직한 알칼리 토금속의 할로젠화물로서는 예컨대, CaF₂, BaF₂, SrF₂, MgF₂ 및 BeF₂ 등의 플루오르화물이나, 플루오르화물 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 Zn 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화 질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 또한, 전자 수송층을 구성하는 무기 화합물이 미결정 또는 비정질의 절연성 박막인 것이 바람직하다. 전자 수송층이 이들 절연성 박막으로 구성

되어 있으면, 보다 균질한 박막이 형성되기 때문에, 다크 스팟(dark spot) 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.

본 발명에서는 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유할 수도 있다. 여기서, 환원성 도펀트란 전자 수송성 화합물을 환원할 수 있는 물질로 정의된다. 따라서, 일정한 환원성을 갖는 것이면, 다양한 것을 사용할 수 있으며, 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 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 물질을 적절하게 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 군에서 선택된 하나 이상의 알칼리 금속이나, Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5 eV), 및 Ba(일함수: 2.52 eV)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속을 들 수 있다. 일함수가 2.9 eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 보다 바람직한 환원성 도펀트는 K, Rb 및 Cs로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 알칼리 금속이며, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 가장 바람직한 것은 Cs이다. 이들 알칼리 금속은 특히 환원 능력이 높고, 전자 주입 영역으로의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화를 꾀할 수 있다. 또한, 일함수가 2.9 eV 이하인 환원성 도펀트로서, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하며, 특히 Cs를 포함한 조합, 예컨대, Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K와의 조합인 것이 바람직하다. Cs를 조합하여 포함함으로써 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 주입 영역으로의 첨가에 의해 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화를 꾀할 수 있다.

[절연층]

유기 EL 소자는 초박막에 전계를 인가하기 위해, 누출이나 쇼트에 의한 화소 결함이 생기기 쉽다. 이를 방지하기 위해, 한 쌍의 전극 사이에 절연성의 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.

절연층에 사용되는 재료로서는 예컨대, 산화 알루미늄, 플루오르화 리튬, 산화 리튬, 플루오르화 세슘, 산화 세슘, 산화 마그네슘, 플루오르화 마그네슘, 산화칼슘, 플루오르화 칼슘, 질화 알루미늄, 산화 타이타늄, 산화 규소, 산화 게르마늄, 질화 규소, 질화 붕소, 산화 몰리브덴, 산화 루테튬, 산화 바나듐 등을 들 수 있다. 본 발명으로서 이들의 혼합물이나 적층물을 사용할 수 있다.

[투광성 기판]

본 발명의 유기 EL 소자는 투광성의 기판상에 제작한다. 여기서 말하는 투광성 기판이란 유기 EL 소자를 지지하는 기판으로서, 400 내지 700nm의 가시광에 있어서의 투과율이 50% 이상이고, 평활한 기판이 바람직하다.

구체적으로는 유리판, 폴리머판 등을 들 수 있다. 유리판으로서는 특히 소다 석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄노규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등을 들 수 있다. 또한, 폴리머판으로서는 폴리카보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에터 설파이드, 폴리설폰 등을 들 수 있다.

[유기 EL 소자의 구성]

이하에, 본 발명의 유기 EL 소자(A)의 대표적인 구성예를 나타낸다.

- (a) 양극/발광층/중간 전극층/발광층/음극
- (b) 양극/정공 주입층/발광층/중간 전극층/발광층/음극
- (c) 양극/정공 주입층/발광층/중간 전극층/정공 주입층/발광층/음극
- (d) 양극/발광층/전자 주입층/중간 전극층/발광층/전자 주입층/음극
- (e) 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극

- (f) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극
- (g) 양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- (h) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- (i) 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/부착 개선층/음극
- (j) 양극/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극
- (k) 양극/무기 반도체층/절연층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극

[유기 EL 소자의 제작예]

이상, 예시한 재료 및 방법에 의해, 양극, 발광층, 필요에 따라 정공 주입층, 중간 전극층, 및 필요에 따라 전자 주입층을 형성하고, 추가로 음극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 제작할 수 있다. 또한, 음극으로부터 양극으로, 상기와 반대 순서로 유기 EL 소자를 제작할 수도 있다.

이하, 투광성 기판 상에 양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/중간 전극층/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극이 순차적으로 설치된, 상기 구성(e)의 유기 EL 소자의 제작예를 설명한다.

우선, 적당한 투광성 기판 상에 양극 재료로 이루어지는 박막을 $1\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm 범위의 막 두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 성형하여 양극을 제작한다. 다음으로 이 양극 상에 정공 주입층을 마련한다. 정공 주입층의 형성은 상술한 바와 같이 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법에 의해 수행할 수 있지만, 균질한 막을 얻기 쉬우면서 핀 홀이 발생하기 어려운 등의 면에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 정공 주입층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450°C , 진공도 10^{-7} 내지 10^{-3} torr, 증착 속도 0.01 내지 $50\text{nm}/\text{초}$, 기판 온도 -50 내지 300°C , 막 두께 5nm 내지 $5\mu\text{m}$ 의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

다음으로 정공 주입층 상에 발광층을 설치한다. 발광층도 상술한 유기 발광 재료를 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 박막화함으로써 형성할 수 있다. 이들 방법 중에서도 균질한 막을 얻기 쉽고, 또한 핀 홀이 발생하기 어려운 등의 면에서 진공 증착법이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층과 동일한 조건 범위내에서 선택할 수 있다.

다음으로 전자 주입층을 설치한다. 전자 주입층도 상술한 유기 발광 재료를 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 박막화함으로써 형성할 수 있다. 이들 방법 중에서도 균질한 막을 얻기 쉽고, 또한 핀 홀이 발생하기 어려운 등의 면에서 진공 증착법이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층과 동일한 조건 범위내에서 선택할 수 있다.

다음으로 이 전자 주입층 위에 중간 전극층을 설치하고, 추가로 중간 전극층 상에 정공 주입층을 설치한다. 이들 층은 정공 주입층, 발광층과 마찬가지로 균질한 막을 얻을 필요성에 의해 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 정공 주입층, 발광층과 동일한 조건 범위에서 선택할 수 있다.

다음으로 발광층 및 전자 주입층을 상기와 마찬가지로 하여 성막한다.

마지막으로, 음극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 음극은 금속으로 구성되는 것으로, 증착법, 스퍼터링법을 이용할 수 있다. 그러나, 하지의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.

본 발명에서는 1회의 진공 흡인으로 일관해서 양극에서 음극까지 제작하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의한 형성 방법을 이용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 유기 박막층은 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE법) 또는 용매에 녹인 용액의 침지법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 너무 얇으면 핀 홀 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 너무 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요해져서 효율이 악화되기 때문에, 보통은 수 nm에서 1 μ m의 범위가 바람직하다.

한편, 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로 하여 5 내지 40V의 전압을 인가하면 발광이 관측할 수 있다. 또한, 반대 극성으로 전압을 인가하더라도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 발생하지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가한 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 극성이 되었을 때만 균일한 발광이 관측된다. 인가하는 교류의 파형은 임의일 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 민생용 TV, 대형 표시 디스플레이 휴대 전화용 표시 화면 등의 각종 표시 장치의 표시 화면이나 조명 등의 용도에 적합하다.

실시예

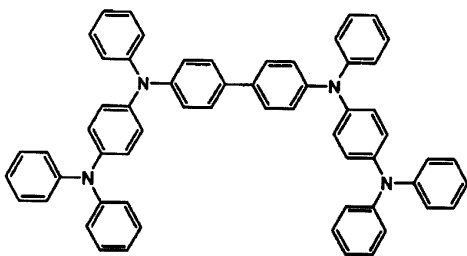
이하, 본 발명을 실시예에서 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

25mm×75mm×1.1mm 두께의 ITO(막 두께 130nm) 투명 전극 부착 유리 기판(지오마틱(Geomatic)사 제품)을, 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간, 추가로 전기 저항 20M Ω m의 증류수로 초음파 세정을 5분간, 추가로 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 수행한 후, ITO 기판을 꺼내어 건조하였다. 그 후, 바로 샘코 인터내셔널(Samco International) 연구소 제품 UV 오존 장치로 UV 오존 세정을 30분간 수행하였다.

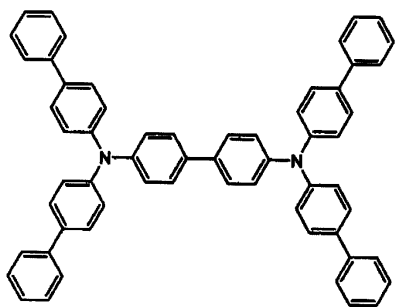
세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 진공 흡인을 하여 1×10^{-5} Pa에 도달시켰다.

우선, 투명 전극 라인이 형성되어 있는 층의 면 위에 투명 전극을 덮도록 하여 증착 속도 0.1nm/sec에서 막 두께 60nm의 N,N'-비스(N,N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐(이하, TPD232)막을 성막하였다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다.



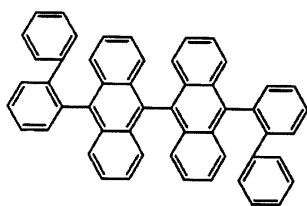
TPD232

TPD232막의 성막에 계속해서 이 TPD232막 상에 증착 속도 0.1nm/sec로 막 두께 20nm의 N,N,N',N'-테트라(4-바이페닐)-다이아미노바이페닐렌(이하, TBDB)층을 성막하였다. 이 막은 정공 수송층으로서 기능한다.

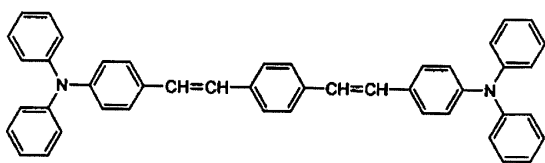


TBDB

또한, 이 TBDB층 상에 증착 속도 0.2nm/sec에서 막 두께 40nm의 호스트(이하, H1)를 증착하여 성막하였다. 이 때, 동시에 발광 분자로서, 증착 속도 0.01nm/sec에서 도펀트(이하, D1)의 증착을 수행하였다. 이 막은 발광층으로서 기능한다.

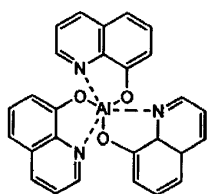


H1



D1

이 막 위에 전자 주입층으로서 Alq와 Li를 각각 증착 속도 0.1nm/sec, 0.0 1nm/sec에서 막 두께 20nm으로 성막하였다. 그 위에, 중간 전극층으로서, Cs 및 MoO_x ($x=2$ 내지 3)를 각각 증착 속도 0.01nm/sec, 0.1nm/sec에서 공증착하여 막 두께 1nm으로 성막하였다.



Alq

다음으로 상기와 마찬가지로, TPD232, TBDB, H1 및 D1, Alq 및 Li, Cs 및 MoO_x , TPD232, TBDB, H1 및 D1, Alq 및 Li 순으로 성막하였다.

또한, 금속 Al을 증착 속도 0.8nm/sec에서 증착시키고, 금속 음극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 제작하였다. 이 소자는 발광층을 총 3층 포함하는 소자가 되었다.

다음으로 이 유기 EL 소자의 초기 성능을 측정하였다. 그 결과, 전류 밀도 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고, 구동 전압 15.0V, $30\text{cd}/\text{A}$, CIE_x, y -(0.14, 0.25)였다.

수명 측정은 실온하에서 수행하고, 정전류 직류 구동에서 처음으로 초기 휘도가 3000nit일 때의 전류치에 맞춰 연속 통전을 하여 평가하였다. 반감 수명은 초기 휘도가 반이 되었을 때의 경과 시간이다. 또한, 반감시의 전압 상승은 구동을 개시했을 때의 전압과 반감시의 전압의 차이이다.

실시예 2

중간 전극층으로서 Cs와 TCNQ를, 각각 증착 속도 0.01nm/sec, 0.1nm/sec에서 공증착하여 막 두께 1nm로 성막한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 1

중간 전극층으로서, ITO를 스퍼터로 증착 속도 0.4nm/s에서 막 두께 10nm으로 성막한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 2

TPD232, TBDB, H1 및 D1, Alq 및 Li의 다음에 Al을 성막하고, 적층 회수를 1회로 한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 3

실시예 1에 있어서, 중간 전극층으로서, MoO_x 대신에 Li, Zn 및 Se를, 각각 증착 속도 0.01nm/sec에서 공증착하여 막 두께 1nm으로 성막한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 4

실시예 1에 있어서, 전자 주입층으로서, Alq만을 막 두께 20nm으로 성막하고, 중간 전극층으로서, Cs 및 MoO_x 대신에 CsTe를 증착 속도 0.1nm/sec에서 막 두께 1nm으로 성막하고, 그 위에 MoO_x(x=2 내지 3)를 증착 속도 0.1nm/sec에서 막 두께 5nm으로 성막한 적층막을 이용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

비교예 3

실시예 1에 있어서, 중간 전극층으로서, Cs 및 MoO_x 대신에 V₂O₅를 증착 속도 0.01nm/sec에서 막 두께 1nm으로 성막한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하여 성능을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

본 비교예에서는 수명 측정 결과, 실시예 1에 비해 반감시의 전압 상승이 컸다.

실시예 5

비교예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다. 단, 기판은 Ag와 ITO를 적층한 것으로서, Ag의 막 두께는 20nm이며, ITO 위에 TPD232, TBDB, H 1 및 D1의 순으로 비교예 2와 동일하게 성막하지만, 그 위에 전자 수송층으로서, Alq를 막 두께 20nm으로 성막하고, 그 위에, 음극으로서, Cs 및 MoO₃을 증착 속도 0.01nm/sec, 0.02nm/sec에서 막 두께가 1.0nm(Cs:MoO₃=0.3:0.7, 부피비)이 되도록 공증착하였다. 그 위에, MoO₃을 증착 속도 0.02nm/sec에서 막 두께 100nm에서 증착하였다.

수득된 소자의 초기 성능은 전압 4.5V에서, 전류 밀도 1mA/cm², 휘도 110 nit, 색도(0.16, 0.26), 전류 효율 11cd/A였다. 이 때의 휘도 반감 수명은 초기 휘도 3,000nit에서 2,500hr였다.

비교예 4

음극으로서, Mg와 Ag를, 증착 속도 1.5nm/sec, 0.1nm/sec에서 막 두께가 1.6 nm(Mg:Ag=1.5:0.1, 부피비)이 되도록 공증착하고, 그 위에 ITO를 증착 속도 0.4nm/sec에서 막 두께 100nm으로 성막한 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

수득된 소자의 초기 성능은 전압 6.0V에서, 전류 밀도 $1\text{mA}/\text{cm}^2$, 휘도 80nit, 색도(0.16, 0.26), 전류 효율 8cd/A였다. 이 때의 휘도 반감 수명은 초기 휘도 3,000 nit에서 1,200hr였다.

실시예 6

비교예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다. 단, ITO와 TPD232 사이에 쌍극성 전하 주입층으로서 Cs 및 MoO_3 을, 증착 속도 0.01nm/sec, 0.09nm/sec에서 막 두께가 1.0nm($\text{Cs}:\text{MoO}_3 = 1:9$, 부피비)이 되도록 공증착하고, Alq와 Li를 공증착한 층 대신에 Alq의 단층막을 20nm 성막하고, 상기 Alq와 Al의 사이에 Cs 및 MoO_3 을 증착 속도 0.01nm/sec, 0.09nm/sec에서 막 두께를 각각 0.1nm, 0.9nm으로 공증착하였다.

수득된 소자의 초기 성능은 전압 4.5V에서, 전류 밀도 $1\text{mA}/\text{cm}^2$, 휘도 110nit, 색도(0.16,0.26), 전류 효율 11cd/A였다. 이 때의 휘도 반감 수명은 초기 휘도 3,000 nit에서 2,500hr였다.

[표 1]

	1 mA/cm ² 에서의 구동			조기 휘도, 3000nit에서 의 수명 측정		역바이패스 -5V에서의 누출전류 (A/cm ²)	중간전극층	중간전극층의 저항률 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
	전압 (V)	L/J (cd/A)	CIE x, y	반감수명 (h)	반감시의 전압상승 (V)			
실시예 1	15.0	30	0.14, 0.25	10000	2.5	1×10^{-9}	CsMoO ₃	0.1
실시예 2	15.5	28	0.14, 0.24	9000	2.5	1×10^{-9}	CsTCNQ	5.0
비교예 1	15.0	28	0.14, 0.26	3000	5.0	2×10^{-7}	ITO	3×10^{-4}
비교예 2	5.0	10	0.16, 0.26	2000	1.0	5×10^{-9}	NaCl	—
비교예 3	16.0	28	0.16, 0.26	7000	8.0	5×10^{-9}	VO ₂	10^6
실시예 3	15.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	2×10^{-9}	LiZnSe	1
실시예 4	13.0	30	0.14, 0.25	9000	2.5	1×10^{-9}	CsTe-MoO ₃	0.2
실시예 5	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.8	3×10^{-9}	NaCl	—
비교예 4	6.0	8.0	0.16, 0.26	1200	2.0	1×10^{-4}	NaCl	—
실시예 6	4.5	11	0.16, 0.26	2500	0.9	3×10^{-9}	NaCl	—

산업상 이용 가능성

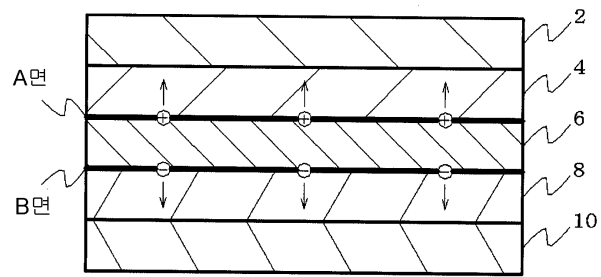
본 발명에 따르면, 고효율이고 장수명인 유기 EL 소자 및 이를 이용한 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 중간 전극층의 기능을 나타내는 도면이다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机电致发光器件和使用其的显示器		
公开(公告)号	KR1020060120565A	公开(公告)日	2006-11-27
申请号	KR1020067000081	申请日	2004-06-16
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	FUKUOKA KENICHI 후쿠오카겐이치 HOSOKAWA CHISHIO 호소카와치시오		
发明人	후쿠오카겐이치 호소카와치시오		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/12 H01L51/00 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/5278 H01L51/007 H01L51/0051 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L51/0068 Y10T428/24818		
优先权	2003190630 2003-07-02 JP		
其他公开文献	KR101164687B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光器件，其是由阳极（10）和阴极（2）中的至少2层以上的发光层（4）构成的层压体，其具有发光层（4）（8），中间电极层（6）是单层或多层，中间电极层（6）在（8）之间是允许的，并且包括在该中间的第一层上显示出0.001至10,000Ω·cm的电阻率的半导体材料。电极层（6）。该有机电致发光器件和使用该器件的显示器件可以长寿，效率高。

