



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월19일
(11) 등록번호 10-0903918
(24) 등록일자 2009년06월12일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0068305

(22) 출원일자 2002년11월06일

심사청구일자 2007년07월26일

(65) 공개번호 10-2003-0038441

(43) 공개일자 2003년05월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00344385 2001년11월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030047743 A

KR1020040028929 A

(73) 특허권자

코니카 미놀타 홀딩스 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다쑈 마루노우쑈 1쑈메 6-1

(72) 발명자

마쯔우라, 미쯔노리

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마쑈1코니카가부
시끼가이샤내

야마다, 다케또시

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마쑈1코니카가부
시끼가이샤내

기따, 히로시

일본191-8511도쿄도히노시사꾸라마쑈1코니카가부
시끼가이샤내

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 정명주

(54) 유기 전계발광 소자 및 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 발광 휘도 및 수명이 향상된 유기 전계발광 소자, 및 이것을 이용한 저소비 전력, 고휘도의 표시 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는

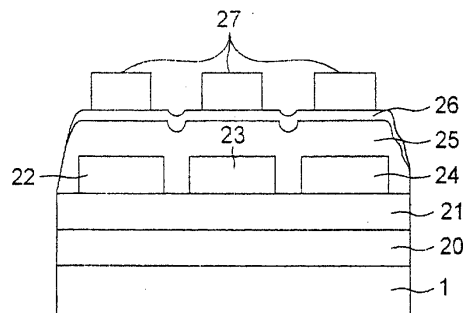
음극(cathode), 및 호스트(host) 화합물과 도펀트(dopant) 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며,

상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며,

상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고,

상기 제1층은, 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

음극(cathode), 및 호스트(host) 화합물과 도펀트(dopant) 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며,
 상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며,
 상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고,
 상기 제1층은, 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비($F/(H+F)$)가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 재료의 분자량이 700 내지 2000인 유기 전계발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 재료의 ($F/(H+F)$)비가 0.1 내지 0.7인 유기 전계발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 재료의 형광 극대 파장이 400 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1층들 중 한 층이 발광층과 인접하는 것인 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제1항에 있어서, 호스트 화합물의 형광 극대 파장이 415 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서, 호스트 화합물의 형광 극대 파장이 400 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 음극을 마주보는 발광층 측에 제공된 양극(anode)과, 이 양극과 발광층 사이에 형성된 1층 이상의 제2층을 추가로 포함하며, 이 제2층은 제2 재료로 구성되는 것인 유기 전계발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 재료의 형광 극대 파장이 415 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

청구항 10

음극, 및 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며,
 상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며, 상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고, 상기 제1층은 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비($F/(H+F)$)가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것인 유기 전계발광 소자를 포함하는 표시 장치.

청구항 11

전계발광에 따라 상이한 발광 극대 파장의 빛을 방출하는 2종 또는 그 이상의 유기 전계발광 소자를 포함하며,
 상기 유기 전계발광 소자 중 적어도 하나는 음극(cathode), 및 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며, 상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며, 상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고, 상기 제1층은 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수

와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것인 유기 전계발광 소자인 것인 다색 표시 장치.

청구항 12

제1항에 있어서, 제1층은 전자 수송층이고, 제1 재료는 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 것인 유기 전계발광 소자.

청구항 13

제8항에 있어서, 제2층은 정공 수송층이고, 제2 재료는 형광 최대 파장이 415 nm 이하인 정공 수송 물질인 것인 유기 전계발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 유기 전계발광 소자 및 표시 장치에 관한 것으로, 상세하게는 발광 휘도 및 수명이 우수한 유기 전계발광 소자 및 그것을 갖는 표시 장치에 관한 것이다.
- <11> 발광형의 전자 디스플레이 장치로서 전계발광 디스플레이(ELD)가 있다. ELD의 구성 요소로는 무기 전계발광(이하, "무기 EL"이라고 함) 소자 및 유기 전계발광(이하, "유기 EL"이라고 함) 소자를 들 수 있다. 무기 EL 소자는 평면형 광원으로서 사용되어 왔지만, 발광 소자를 구동시키기 위해서는 교류의 고전압이 필요하다. 유기 EL 소자는 발광하는 화합물을 함유하는 발광층을 음극과 양극 사이에 끼운 구성을 취하며, 발광층에 전자 및 정공을 주입하여 재결합시킴으로써 여기자(엑시톤)를 생성시키고, 이 엑시톤이 불활성화될 때의 광의 방출(형광, 인광)을 이용하여 발광하는 소자로서, 몇 V 내지 몇십 V 정도의 전압으로 발광이 가능하며, 또한 자기 발광형이기 때문에 시야각이 풍부하고, 가시성이 높으며, 박막형의 완전 고체 소자이기 때문에 공간 절약, 휴대성 등의 관점에서 주목받고 있다.
- <12> 그러나, 앞으로의 실용화를 위한 유기 EL 소자에서는 한층 더 저소비 전력으로 효율적으로 고휘도 발광하는 유기 EL 소자의 개발이 요구되고 있다.
- <13> 특허 제3093796호에서는 스틸벤 유도체, 디스티릴아릴렌 유도체 또는 트리스스티릴아릴렌 유도체에 미량의 형광체를 도핑한 소자를 개시하고 있다.
- <14> 또한, 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착체를 호스트 화합물로서, 여기에 미량의 형광체를 도핑한 유기 발광층을 갖는 소자(일본 특허 공개(소)63-264692호), 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착체를 호스트 화합물로서, 여기에 퀴나크리논계 색소를 도핑한 유기 발광층을 갖는 소자(일본 특허 공개(평)3-255190호)가 알려져 있다.
- <15> 이상과 같이, 여기 일중항으로부터의 발광을 사용하는 경우, 일중항 여기자와 삼중항 여기자의 생성비가 1:3이기 때문에 발광성 여기종의 생성 확률이 25 % 인 것과, 광의 취출 효율이 약 20 %이기 때문에 외부 취출 양자 효율(η_{ext})의 한계는 5 %가 된다. 그런데, 프린스턴 대학에서 여기 삼중항으로부터의 인광 발광을 사용하는 유기 EL 소자가 보고되어(M.A.Baldo et al., nature, 395권, 151-154쪽(1998년)), 이후 실온에서 인광을 나타내는 재료의 연구가 활발해졌다(예를 들면, M.A.Baldo et al., nature, 403권, 17호, 750-753쪽(2000년), 미국 특허 6,097,147호 등). 여기 삼중항을 사용하면, 내부 양자 효율의 상한이 100 %가 되기 때문에 여기 일중항의 경우와 비교하면 원리적으로 발광 휘도가 4배가 되며, 냉음극관과 거의 동등한 성능을 얻을 수 있어 조명용으로도 응용이 가능하여 주목받고 있다.
- <16> [The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL '00, 하마마쓰)]에서는 인광성 화합물에 대하여 몇가지 보고된 바 있다. 예를 들면, 이카이(Ikai) 등은 홀 수송성의 화합물을 인광성 화합물의 호스트로서 사용하고 있다. 또한, 톰프슨(M.E.Tompson) 등은 각종 전자 수송성 재료를 인광성 화합물의 호스트에 신규한 이리듐 착체를 도핑하여 사용하였다. 또한, 쓰쓰이(Tsutsui) 등은 정공 저지층(엑시

톤 저지층)의 도입에 의해 높은 발광 휘도를 얻고 있다. 정공 저지층으로는, 그 외에 파이오니아사에 의해 일정한 종류의 알루미늄 착체를 사용한 예, 및 [Appl. Phys. Lett., 79권, 156쪽 (2001년)]에서, 이카이 등은 홀블럭층(엑시톤 블럭층)으로서 불소 치환 화합물을 사용함으로써 고효율의 발광을 달성하고 있다.

<17> 그러나, 모두 유기 EL 소자의 발광 휘도 및 수명을 양립시킬 수 있는 구성은 얻지 못하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<18> 본 발명의 목적은 발광 휘도 및 수명이 향상된 유기 전계발광 소자, 및 이것을 이용한 저소비 전력, 고휘도의 표시 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<19> 본 발명의 목적은 이하의 수단에 의해 달성된다.

<20> 1. 음극(cathode), 및 호스트(host) 화합물과 도펀트(dopant) 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며,

<21> 상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며,

<22> 상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고,

<23> 상기 제1층은, 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것인 유기 전계발광 소자.

<24> 2. 항목 1에 있어서, 제1 재료의 분자량이 700 내지 2000인 유기 전계발광 소자.

<25> 3. 항목 1에 있어서, 제1 재료의 (F/(H+F))비가 0.1 내지 0.7인 유기 전계발광 소자.

<26> 4. 항목 1에 있어서, 제1 재료의 형광 극대 파장이 400 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

<27> 5. 항목 1에 있어서, 제1층들 중 한 층이 발광층과 인접하는 것인 유기 전계발광 소자.

<28> 6. 항목 1에 있어서, 호스트 화합물의 형광 극대 파장이 415 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

<29> 7. 항목 6에 있어서, 호스트 화합물의 형광 극대 파장이 400 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

<30> 8. 항목 1에 있어서, 음극을 마주보는 발광층 측에 제공된 양극(anode)과, 이 양극과 발광층 사이에 형성된 1층 이상의 제2층을 추가로 포함하며, 이 제2층은 제2 재료로 구성되는 것인 유기 전계발광 소자.

<31> 9. 항목 8에 있어서, 제2 재료의 형광 극대 파장이 415 nm 이하인 유기 전계발광 소자.

<32> 10. 음극, 및 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며,

<33> 상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며, 상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고, 상기 제1층은 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것인 유기 전계발광 소자를 포함하는 표시 장치.

<34> 11. 전계발광에 따라 상이한 발광 극대 파장의 빛을 방출하는 2종 또는 그 이상의 유기 전계발광 소자를 포함하며,

<35> 상기 유기 전계발광 소자 중 적어도 하나는 음극(cathode), 및 호스트 화합물과 도펀트 화합물을 함유하는 발광층을 포함하며, 상기 음극과 발광층 사이에는 1층 이상의 제1층이 형성되며, 상기 도펀트 화합물은 인광성 화합물이고, 상기 제1층은 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 제1 재료를 포함하는 것인 유기 전계발광 소자인 것인 다색 표시 장치.

<36> 12. 항목 1에 있어서, 제1층은 전자 수송층이고, 제1 재료는 분자량이 500 내지 2000이고, 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합(H+F)에 대한 불소 원자수(F)의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 것인 유기 전계발광 소자.

<37> 13. 항목 8에 있어서, 제2층은 정공 수송층이고, 제2 재료는 형광 최대 파장이 415 nm 이하인 정공 수송 물질인

것인 유기 전계발광 소자.

<38> 이하에, 본 발명을 상세하게 설명한다.

<39> 본 발명자 등은 인광성의 도펀트 화합물을 함유하는 발광층과 음극 사이에 형성되는 1층 이상의 제1층을 구성하는 제1 재료에 대하여 예의 검토를 거듭한 결과, 그 형광 극대 파장, 분자량, 분자 중의 수소 원자와 불소 원자의 총합에 대한 불소 원자의 비($F/(H+F)$)가 특정한 값을 취하는 경우, 발광 휘도 및 수명의 향상을 얻을 수 있다는 것을 밝혀내었다. 구체적으로는 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자량이 500 내지 2000이며, 분자 중의 수소 원자와 불소 원자의 총합에 대한 불소 원자의 비가 0 내지 0.9인 재료 (이하, 본 발명에서의 재료라고 함)를 포함하는 유기 전계발광 소자가 발광 휘도가 높고 수명이 긴 것을 밝혀내었다.

<40> 또한, 본 발명의 효과를 보다 발현시키기 위해서는, 상기 재료의 형광 극대 파장은 400 nm 이하인 것이 바람직하고, 분자량은 700 내지 2000인 것이 바람직하며, 분자 중의 수소 원자와 불소 원자의 총합에 대한 불소 원자의 비는 0.1 내지 0.7인 것이 바람직하다. 또한, 발광층의 호스트 화합물의 형광 극대 파장은 415 nm 이하인 것이 바람직하며, 400 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 발광층과 양극 사이에 형성되는 1층 이상의 제2층을 구성하는 제2 재료의 형광 극대 파장은 415 nm 이하인 것이 바람직하다.

<41> 본 발명에 있어서, 형광 극대 파장은 화합물을 유리 기판 상에 100 nm 증착하여 증착막의 형광 스펙트럼을 측정했을 때의 극대치이다.

<42> 본 발명에 있어서, 발광층과 음극 사이에 형성되는 1층 이상의 제1층은, 음극에서 주입된 전자를 발광층에 전달하는 층 (전자 수송층)으로서의 역할, 양극에서 주입된 정공이 음극측으로 유출되는 것을 방지하고 재결합 효율을 향상시키는 층 (정공 저지층)으로서의 역할, 발광층 내에서 재결합에 의해 생성된 여기자(엑시톤)를 발광층 내에 가두는 층 (엑시톤 저지층)으로서의 역할 중 어느 하나 또는 복수의 기능을 갖는 것이라고 여겨진다.

<43> 유기 EL 소자는 복수층의 유기 화합물 박막으로 구성된다. 단, 복수층 구성에 있어서 유기물 이외의 층 (예를 들면 불화리튬층 및 무기 금속염의 층, 또는 이들을 함유하는 층 등)이 임의의 위치에 배치될 수도 있다.

<44> 상기 유기 화합물 박막은 한쌍의 전극에서 주입된 전자 및 정공이 재결합되어 발광하는 영역 (발광 영역)을 갖는 발광층 및 발광층과 인접하는 인접층의 2층 이상을 포함한다. 상기 발광 영역은 발광층의 층 전체일 수도 있고, 발광층 두께의 일부분일 수도 있다. 또한, 발광층과 인접층의 계면일 수도 있다. 본 발명에 있어서, 발광 영역이 2층에 걸치는 경우에는 그 중 어느 한층을 발광층으로 하고, 다른 한층을 상기 발광층의 인접층으로 한다.

<45> 인접층에 대해서는 후술하겠지만, 그 기능에 의해 정공 수송층과 전자 수송층으로 크게 분류할 수 있다. 더욱 세세하게 기능을 분류하면 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 저지층 등이 있다.

<46> 발광층의 호스트와 도펀트는 발광층을 2종 이상의 화합물로 구성하며, 상기 2종 이상의 화합물의 혼합비(질량)에서 가장 많은 것이 호스트이고, 적은 쪽이 도펀트이다. 예를 들면 발광층을 A 화합물, B 화합물의 2종으로 구성했을 때, 그 혼합비를 A:B=10:90이라고 하면 A 화합물이 도펀트이고, B 화합물이 호스트이다.

<47> 또한, 발광층을 A 화합물, B 화합물, C 화합물의 3종으로 구성했을 때, 그 혼합비를 A:B:C=5:10:85라고 하면 A 화합물, B 화합물이 도펀트이고, C 화합물이 호스트이다.

<48> 도펀트의 혼합비는 질량 기준으로 0.001 내지 50 % 미만인 것이 바람직하며, 호스트의 혼합비는 질량 기준으로 50 내지 100 % 미만인 것이 바람직하다.

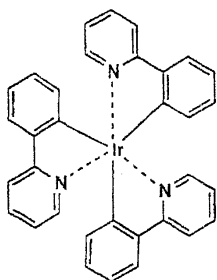
<49> 형광 극대 파장이란, 형광 스펙트럼에서의 극대치를 부여하는 파장을 말하며, 그 재료의 물성을 규정하는 지표이다. 만약, 복수개의 극대 파장이 존재하는 경우에는 장파장측을 형광 극대 파장으로 한다. 즉, 형광을 제공하는 여기 상태가 복수개 존재하는 경우라도 가장 에너지가 낮은 최저 여기 상태를 의미한다. 형광의 강도는 관여하지 않는다. 형광 강도가 매우 약한 경우에 있어서도 형광 극대 파장이 415 nm 이하이면 된다.

<50> 발광 극대 파장이 상이한 2종 이상의 유기 EL 소자란, 2종 이상의 유기 EL 소자 사이에서 전계를 가했을 때 얻어지는 발광의 극대 파장이 10 nm 이상 상이한 것을 말하며, 그 파장은 400 내지 700 nm의 범위인 것이 바람직하다. 또한 동일 기판 상에 바람직하게는 3종의 유기 EL 소자를 가지며, 그 발광 극대 파장은 각각 430 내지 480 nm (청색광 파장 영역), 500 내지 570 nm (녹색광 파장 영역), 570 내지 680 nm (적색광 파장 영역)인 것이 바람직하다.

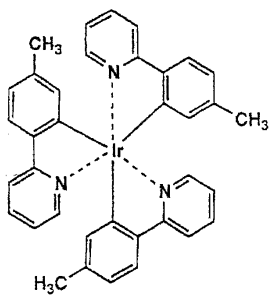
- <51> 본 발명에 있어서, 유기 EL 소자층 구성의 바람직한 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.
- <52> (i) 양극/발광층/전자 수송층/음극
- <53> (ii) 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극
- <54> (iii) 양극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/음극
- <55> (iv) 양극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/음극 완충층/음극
- <56> (v) 양극/양극 완충층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/음극 완충층/음극
- <57> 유기 EL 소자에서의 양극으로는 일함수가 큰 (4 eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하게 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 Au 등의 금속, CuI, 인듐 주석 옥사이드 (ITO), SnO₂, ZnO 등의 도전성 투명 재료를 들 수 있다. 또한, IDIXO(In₂O₃-ZnO) 등의 비정질로 투명 도전막을 제조할 수 있는 재료를 사용할 수도 있다. 양극은, 이들 전극 물질을 증착 및 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시키고, 포토리소그래피법으로 원하는 형상의 패턴을 형성할 수도 있으며, 또는 패턴 정밀도를 그다지 필요로 하지 않는 경우에는 (100 μm 이상 정도), 상기 전극 물질의 증착 및 스퍼터링시에 원하는 형상의 마스크를 통해 패턴을 형성할 수도 있다. 이 양극으로부터 발광을 취출하는 경우에는, 투과율을 10 %보다 크게 하는 것이 바람직하며, 또한 양극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 양극의 막두께는 재료에 따라서도 상이하지만, 통상 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.
- <58> 한편, 음극으로는 일함수가 작은 (4 eV 이하) 금속 (전자 주입성 금속이라고 함), 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 사용된다. 이러한 전극 물질의 구체예로는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘/구리 혼합물, 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 인듐, 리튬/알루미늄 혼합물, 희토류 금속 등을 들 수 있다. 이들 중에서 전자 주입성 및 산화 등에 대한 내구성면에서 전자 주입성 금속과 이보다 일함수의 값이 크고 안정된 금속인 제2금속과의 혼합물, 예를 들면 마그네슘/은 혼합물, 마그네슘/알루미늄 혼합물, 마그네슘/인듐 혼합물, 알루미늄/산화 알루미늄(Al₂O₃) 혼합물, 리튬/알루미늄 혼합물, 알루미늄 등이 바람직하다. 음극은, 이들 전극 물질을 증착 및 스퍼터링 등의 방법에 의해 박막을 형성시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 음극으로서의 시트 저항은 수백Ω/□ 이하인 것이 바람직하며, 막두께는 통상 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm의 범위에서 선택된다. 또한, 발광을 투과시키기 위해 유기 EL 소자의 양극 또는 음극 중 어느 한쪽이 투명 또는 반투명하면 발광 효율이 향상되어 바람직하다.
- <59> 이어서, 본 발명에 있어서 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 등에 대하여 설명한다.
- <60> 주입층은 필요에 따라 설치되는데, 전자 주입층과 정공 주입층이 있으며, 상기와 같이 양극과 발광층 또는 정공 수송층 사이 및 음극과 발광층 또는 전자 수송층 사이에 존재할 수도 있다.
- <61> 주입층이란, 구동 전압 저하 및 발광 효율 향상을 위해 전극과 유기층 사이에 설치되는 층으로서, "유기 EL 소자와 그의 공업화 최전선 (1998년 11월 30일 엔·티·에스사 발행)"의 제2편 제2장 "전극 재료" (123쪽 내지 166쪽)에 상세하게 기재되어 있으며, 정공 주입층 (양극 완충층)과 전자 주입층 (음극 완충층)이 있다.
- <62> 양극 완충층 (정공 주입층)은 일본 특허 공개 (평)9-45479호, (평)9-260062호, (평)8-288069호 등에도 상세한 내용이 기재되어 있으며, 구체예로서 구리 프탈로시아닌으로 대표되는 프탈로시아닌 완충층, 산화 바나듐으로 대표되는 산화물 완충층, 비정질 카본 완충층, 폴리아닐린(에메탈딘) 및 폴리티오펜 등의 도전성 고분자를 사용한 고분자 완충층 등을 들 수 있다.
- <63> 음극 완충층 (전자 주입층)은 일본 특허 공개 (평)6-325871호, (평)9-17574호, (평)10-74586호 등에도 상세한 내용이 기재되어 있으며, 구체적으로는 스트론튬 및 알루미늄 등으로 대표되는 금속 완충층, 불화 리튬으로 대표되는 알칼리 금속 화합물 완충층, 불화 마그네슘으로 대표되는 알칼리 토금속 화합물 완충층, 산화 알루미늄으로 대표되는 산화물 완충층 등을 들 수 있다.
- <64> 상기 완충층(주입층)은 극박막인 것이 바람직하며, 소재에 따라서도 상이하지만, 막두께는 0.1 내지 100 nm의 범위인 것이 바람직하다.

- <65> 저지층은 상기와 같이 유기 화합물 박막의 기본 구성층 외에 필요에 따라 설치되는 것이다. 예를 들면 일본 특허 공개 (평)11-204258호, (평)11-204359호, 및 "유기 EL 소자와 그의 공업화 최전선 (1998년 11월 30일 엔·티·에스사 발행)"의 237쪽 등에 기재되어 있는 정공 저지 (홀 블럭)층이 있다.
- <66> 정공 저지층이란 넓은 의미에서는 전자 수송층이며, 전자를 수송하는 기능을 가지면서 정공을 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료를 포함하며, 전자를 수송하면서 정공을 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.
- <67> 한편, 전자 저지층이란 넓은 의미에서는 정공 수송층이며, 정공을 수송하는 기능을 가지면서 전자를 수송하는 능력이 현저하게 작은 재료를 포함하며, 정공을 수송하면서 전자를 저지함으로써 전자와 정공의 재결합 확률을 향상시킬 수 있다.
- <68> 정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 재료를 포함하며, 넓은 의미에서 정공 주입층, 전자 저지층도 정공 수송층에 포함된다.
- <69> 정공 수송층, 전자 수송층은 단층일 수도, 또는 복수층으로 설치될 수도 있다.
- <70> 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 발광층의 호스트, 발광층에 인접하는 정공 수송층, 발광층에 인접하는 전자 수송층의 모든 재료의 형광 극대 파장이 415 nm 이하인 것이 바람직하다.
- <71> 이어서, 도펀트에 대하여 설명한다.
- <72> 원리로는 두가지를 들 수 있는데, 하나는 캐리어가 수송되는 호스트 상에서 캐리어의 재결합이 일어나 호스트 화합물의 여기 상태가 생성되며, 이 에너지를 도펀트로 이동시킴으로써 도펀트로부터의 발광을 얻는 에너지 이동형, 또 하나는 도펀트가 캐리어 트랩이 되고, 도펀트 화합물 상에서 캐리어의 재결합이 일어나 도펀트로부터의 발광을 얻는 캐리어 트랩형이 있는데, 두가지 경우 모두 도펀트 화합물의 여기 상태의 에너지는 호스트 화합물의 여기 상태의 에너지보다 낮은 것이 조건이다.
- <73> 또한, 에너지 이동형에서는 에너지 이동을 쉽게 하는 조건으로서, 호스트의 발광과 도펀트 흡수의 겹침 적분은 큰 것이 바람직하다. 캐리어 트랩형에서는 캐리어 트랩되기 쉬운 에너지 관계인 것이 필요하다. 예를 들면 전자의 캐리어 트랩은 호스트의 전자 친화력 (LUMO 수준)보다 도펀트의 전자 친화력 (LUMO 수준)이 큰 것이 필요하다. 반대로 정공의 캐리어 트랩은 호스트의 이온화 포텐셜 (HOMO 수준)보다 도펀트의 이온화 포텐셜 (HOMO 수준)이 작은 것이 필요하다.
- <74> 이러한 점으로부터 도펀트에는 색 순도를 포함시킨 발광색과 발광 휘도로부터 도펀트 화합물의 선택이 가능하며, 호스트 화합물은 캐리어 수송성이 양호하고, 또한 상기 에너지 관계를 충족하는 것에서 선택된다.
- <75> 발광층의 도펀트는 인광을 발하는 유기 화합물 또는 착체이다.
- <76> 본 발명에서의 도펀트 화합물은 25 ℃에서 인광 양자 수율이 0.001 이상인 인광성 화합물이며, 주기율표 VIII족의 금속을 중심 금속으로 하는 착체계 화합물이 바람직하며, 오스뮴, 이리듐, 백금 착체계 화합물이 더 바람직하다.
- <77> 이하에, 본 발명에서 사용되는 인광성 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이것들로 한정되지 않는다. 이들 화합물은, 예를 들면 문헌 [Inorg. Chem. 40권, 1704-1711]에 기재된 방법 등에 의해 합성할 수 있다.

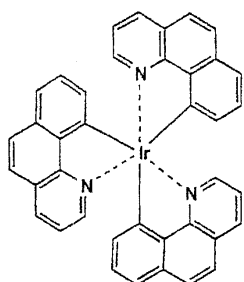
Ir-1



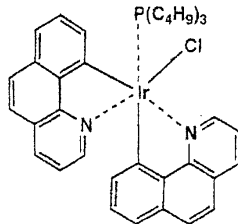
Ir-2



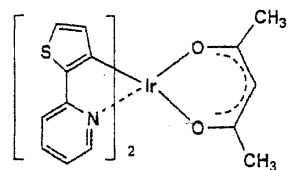
Ir-3



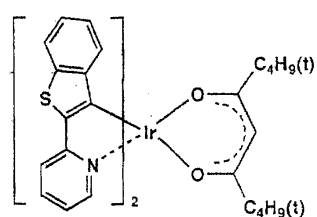
Ir-4



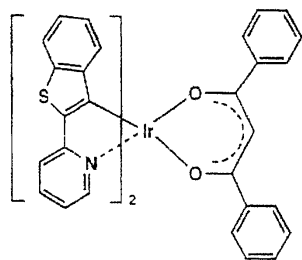
Ir-5



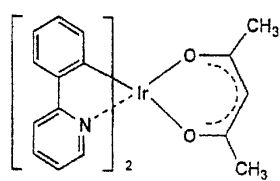
Ir-6



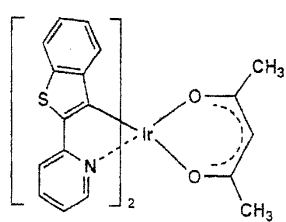
Ir-7



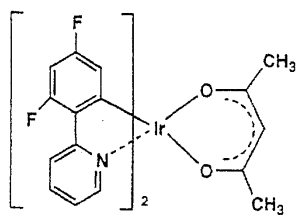
Ir-8



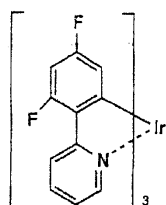
Ir-9

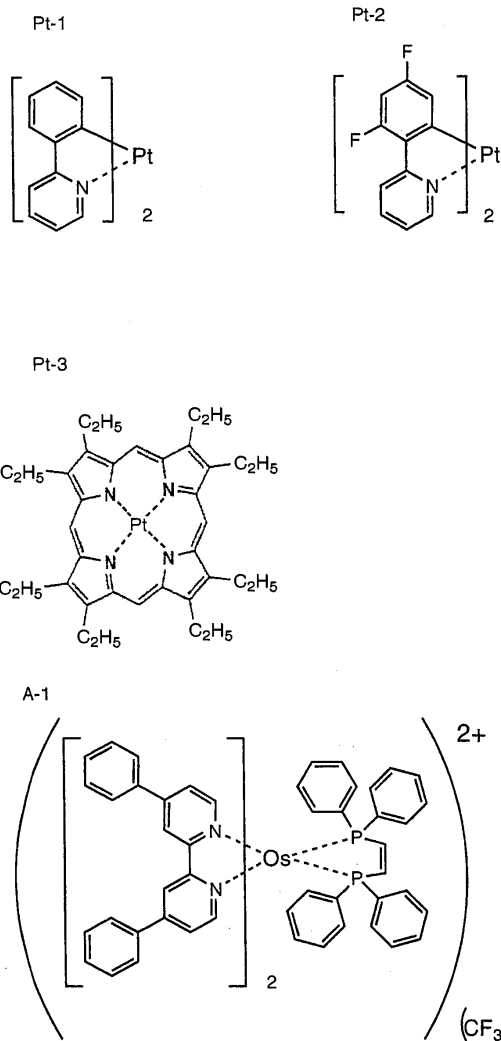


Ir-10



Ir-11





<80>

<81> 발광층의 호스트 화합물은 유기 화합물 또는 착체인 것이 바람직하며, 본 발명에 있어서는 형광 극대 파장이 415 nm 이하인 것이 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 더 바람직하다. 호스트 화합물의 형광 극대 파장을 415 nm 이하로 함으로써 가시광, 특히 BGR 발광이 가능해진다.

<82> 즉, 형광 극대 파장을 415 nm 이하로 함으로써 통상의 π 공액 형광 또는 인광 재료에 있어서, π - π 흡수를 420 nm 이하에 갖는 에너지 이동형의 도펀트 발광이 가능하다. 또한, 415 nm 이하의 형광을 갖기 때문에 매우 넓은 에너지 갭 (이온화 포텐셜-전자 친화력, HOMO-LUMO)을 갖게 되므로 캐리어 트랩형에도 유리하게 작용한다.

<83> 이러한 호스트 화합물로는 유기 EL 소자에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있으며, 또한 후술하는 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료의 대부분을 발광층 호스트 화합물로서도 사용할 수 있다.

<84> 폴리비닐카르바졸 및 폴리플루오렌과 같은 고분자 재료일 수도 있고, 또한 상기 호스트 화합물을 고분자쇄에 도입하거나, 또는 상기 호스트 화합물을 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

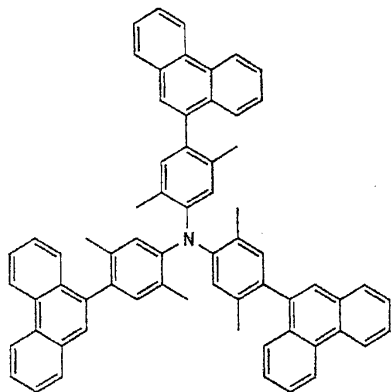
<85> 호스트 화합물로는 정공 수송능, 전자 수송능을 가지면서 동시에 발광의 장파장화를 방지하고, 또한 Tg (유리 전이 온도)가 높은 화합물인 것이 바람직하다.

<86> 이러한 유기 화합물은, 예를 들면 π 전자 평면을 입체 장애 등의 효과에 의해 비평면화시킴으로써 얻을 수 있다. 구체적인 예로는 트리아릴아민의 아릴기의 오르토 위치 (질소 원자로부터 봤을 때)에 입체 장애성 치환기를 도입하는 것을 들 수 있다. 이에 따라 비틀림각이 증강된다. 즉, 메틸기, t-부틸기, 이소프로필기, 나프틸기의 페리 위치 수소 원자 등, 입체 장애가 있는 치환기를 유기 화합물 내에 효과적으로 배치함으로써 Tg가 높은 정공 수송 화합물, Tg가 높은 전자 수송 화합물의 Tg를 떨어뜨리지 않고, 다소의 정공 수송능, 전자 수송능의 저하가 보이긴 하지만, 단파장의 발광을 갖는 호스트 화합물을 얻을 수 있다. 단, 치환기는 상기의 예로 한정되지 않는다.

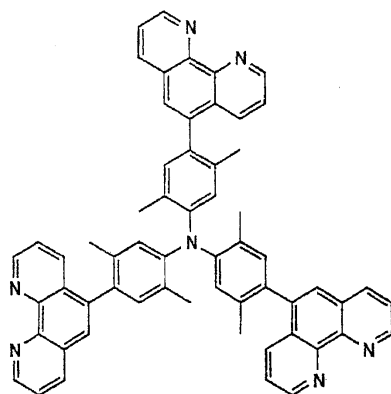
<87> 또한, 호스트 화합물은 방향환에 공액되는 기를 도입하는 경우, 비공액되는 위치에 도입 (예를 들면, 트리페닐아민의 경우, 페닐기의 메타 위치)함으로써 얻을 수도 있다.

<88> 이와 같이 입체 장해 치환기를 갖는 호스트 화합물, 비공액형 호스트 화합물의 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

2-1

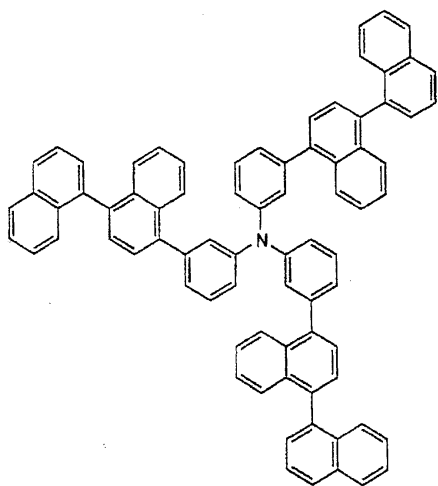


2-2

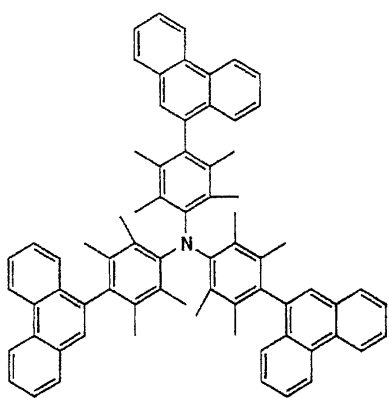


<89>

2-3

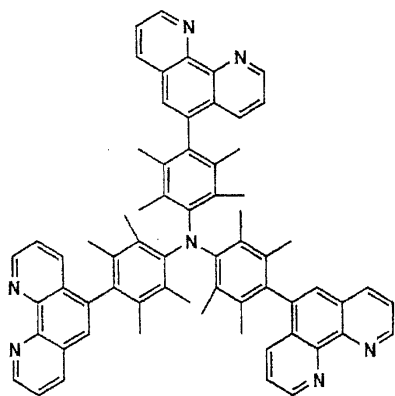


2-4

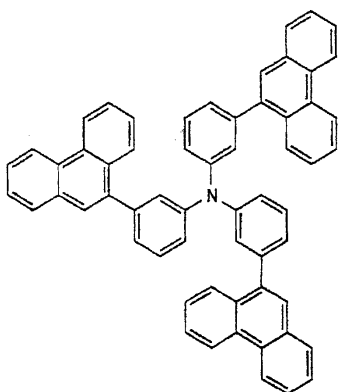


<90>

2-5

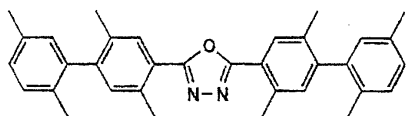


2-6

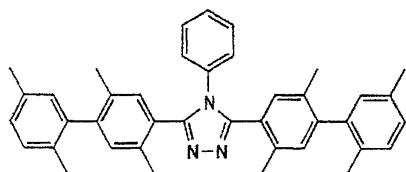


<91>

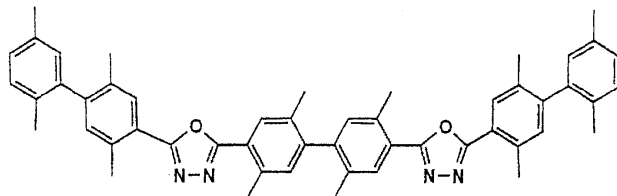
2-7



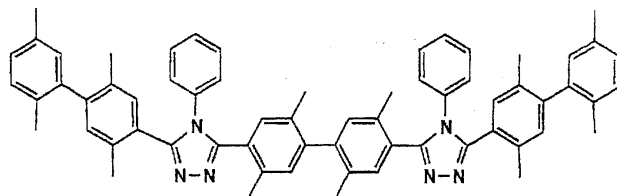
2-8



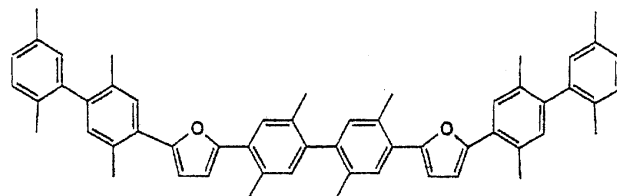
2-9



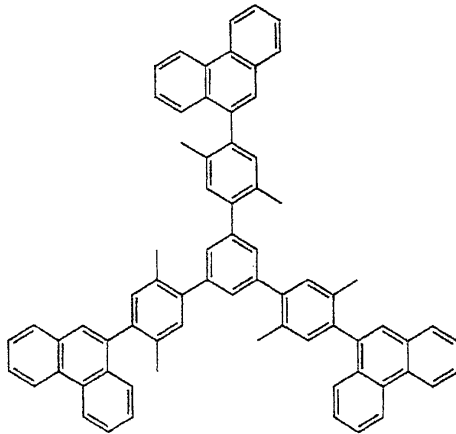
2-10



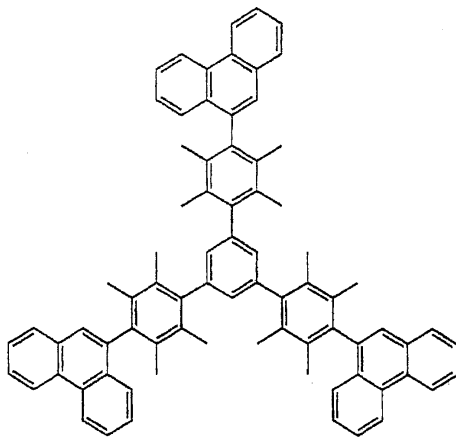
2-11



2-12



2-13



<93>

<94>

정공 수송층이란 정공을 수송하는 기능을 갖는 재료 (정공 수송 재료)를 포함하며, 넓은 의미에서 정공 주입층, 전자 저지층도 정공 수송층에 포함된다. 정공 수송층은 단층일 수도, 또는 복수층으로 설치될 수도 있다.

<95>

정공 수송 재료로는 특별히 제한되지 않으며, 종래 광도전 재료에 있어서 정공의 전하 주입 수송 재료로서 관용되고 있는 것 및 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

<96>

정공 수송 재료는 정공의 주입 또는 수송, 전자의 장벽성 중 어느 하나를 갖는 것이며, 유기물, 무기물 중 어느 하나일 수 있다. 예를 들면 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 갈콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 아닐린계 공중합체, 또는 도전성 고분자 올리고머, 특히 티오펜 올리고머 등을 들 수 있다.

<97>

정공 수송 재료로는 상기의 것을 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물, 방향족 3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물, 특히 방향족 3급 아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<98>

방향족 3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물의 대표예로는, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐; N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐] -4,4'-디아민(TPD); 2,2-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)프로판; 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산; N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐시클로헥산; 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메탄; 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐메탄; N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐 에테르; 4,4' -비스(디페닐아미노)퀴드리페닐; N,N,N'-트리(p-톨릴)아민; 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4-(디-p-톨릴아미노)스티릴]스티벤; 4-N,N-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠; 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스티벤젠; N-페닐카르바졸, 또한 미국 특허 제5,061,569호 명세서에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족환을 분자 내에 갖는 것, 예를 들면 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPD), 일본 특허 공개 (평)4-308688호 공보에 기재되어

있는 트리페닐아민 유닛이 3개의 스타버스트형으로 연결된 4,4',4''-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민(MTDATA) 등을 들 수 있다.

<99> 또한, 이들 재료를 고분자쇄에 도입하거나, 또는 이들 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.

<100> 또한, p형-Si, p형-SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입 재료, 정공 수송 재료로서 사용할 수 있다.

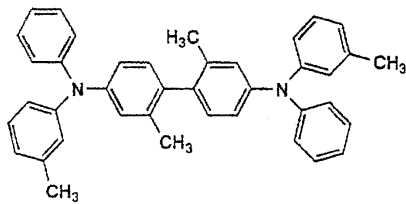
<101> 또한, 본 발명에 있어서 정공 수송층의 정공 수송 재료는 415 nm 이하에 형광 극대 파장을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 정공 수송 재료는 정공 수송능을 가지면서 동시에 발광의 장파장화를 방지하며, 또한 Tg가 높은 화합물인 것이 바람직하다.

<102> 이러한 재료는 구체적인 일례로서 π 전자 평면을 입체 장애 등의 효과에 의해 비평면화시킴으로써 얻을 수 있다. 구체적인 예로는 트리아릴아민의 아릴기의 오르토 위치 (질소 원자로부터 봤을 때)에 입체 장애성 치환기를 도입하는 것을 들 수 있다. 이에 따라 비틀림각이 증가된다. 즉, 메틸기, t-부틸기, 이소프로필기, 나프틸기의 페리 위치 수소 원자 등의 입체 장애가 있는 치환기를 이 재료 내에 효과적으로 배치함으로써 Tg가 높은 정공 수송 재료의 Tg를 떨어뜨리지 않고, 다소의 정공 수송능의 저하가 보이긴 하지만, 단파장의 발광을 갖는 정공 수송 화합물을 얻을 수 있다. 단, 치환기는 상기의 예로 한정되지 않는다.

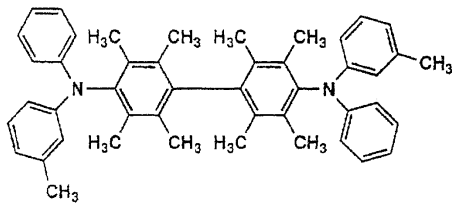
<103> 또한, 방향환에 공액되는 기를 도입하는 경우, 비공액되는 위치에 도입 (예를 들면, 트리페닐아민의 경우, 페닐기의 메타 위치)함으로써 얻을 수도 있다.

<104> 이와 같이 입체 장애 치환기를 갖는 정공 수송 재료 및 비공액형 정공 수송 재료의 화합물의 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

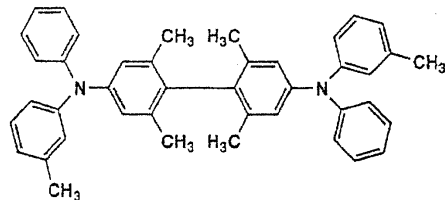
3-1



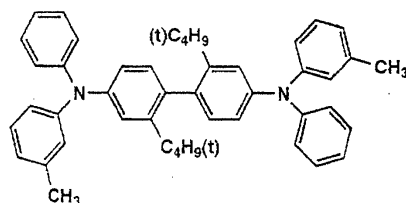
3-2



3-3

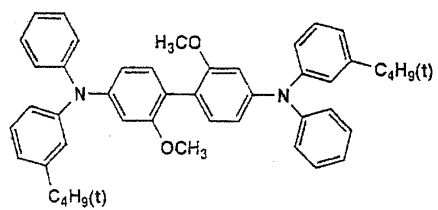


3-4

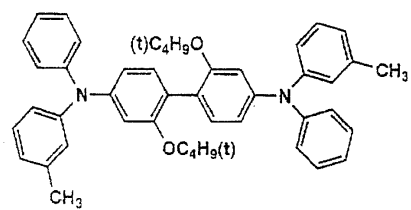


<105>

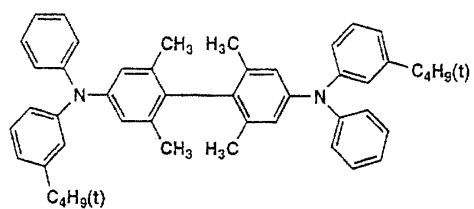
3-5



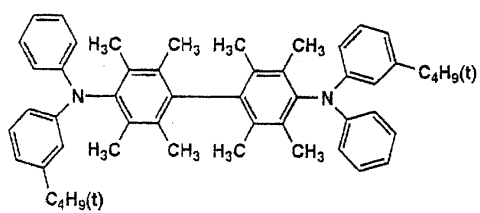
3-6



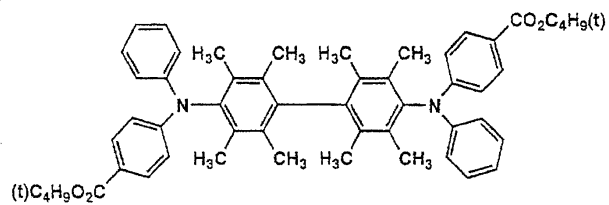
3-7



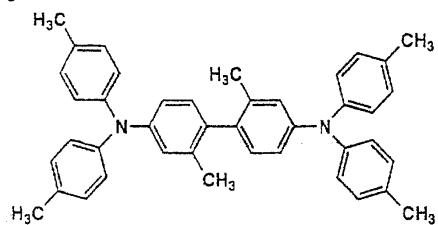
3-8



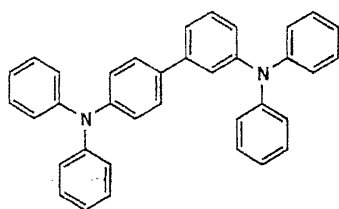
3-9



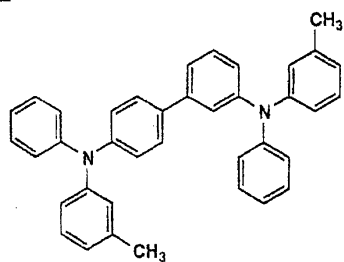
3-10



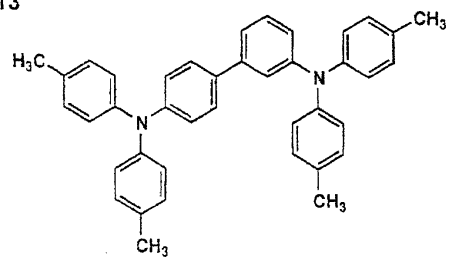
3-11



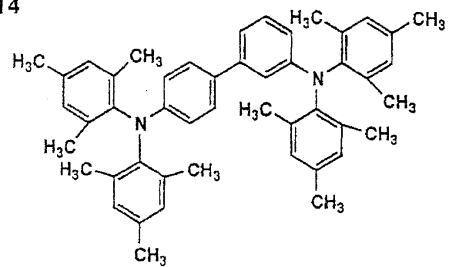
3-12



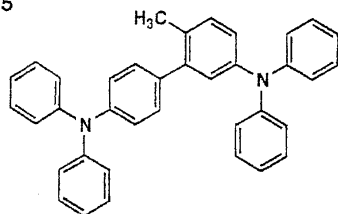
3-13



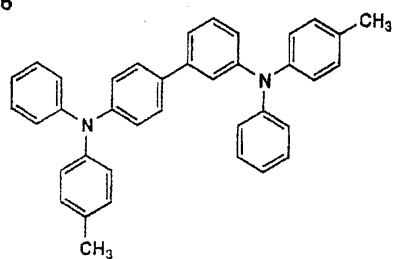
3-14



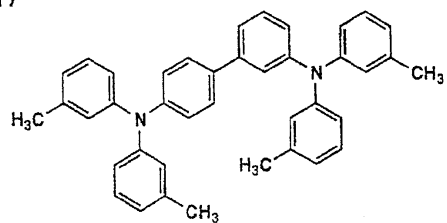
3-15



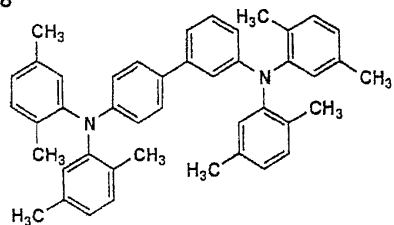
3-16



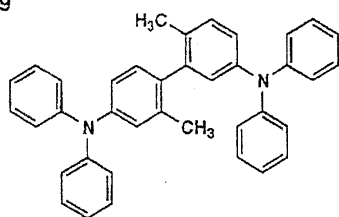
3-17



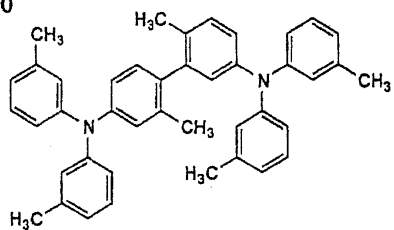
3-18



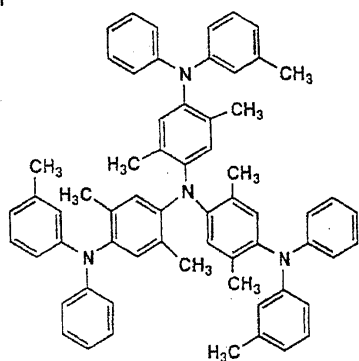
3-19



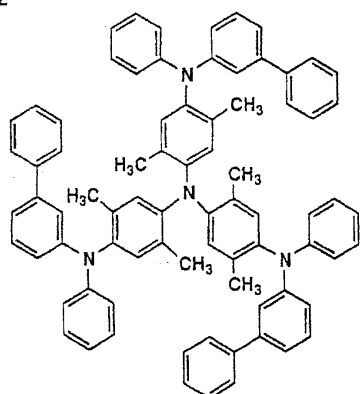
3-20



3-21

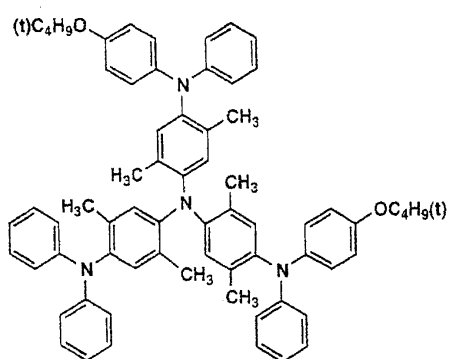


3-22

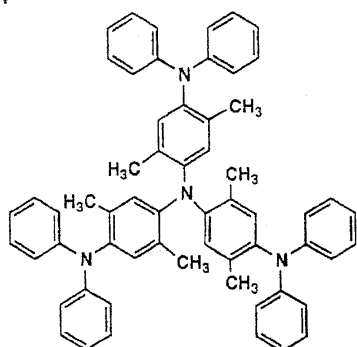


<110>

3-23

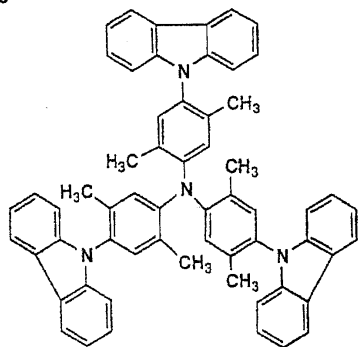


3-24

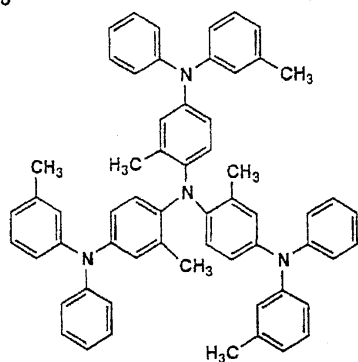


<111>

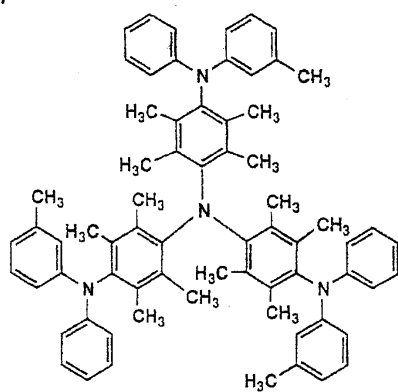
3-25



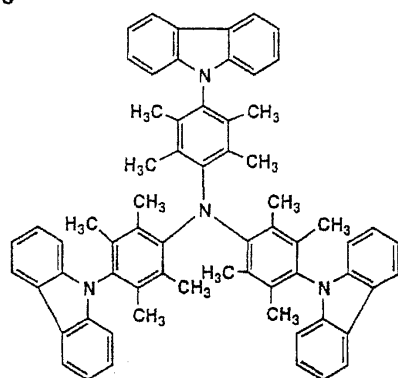
3-26



3-27



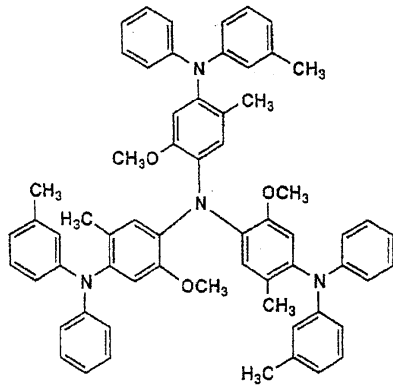
3-28



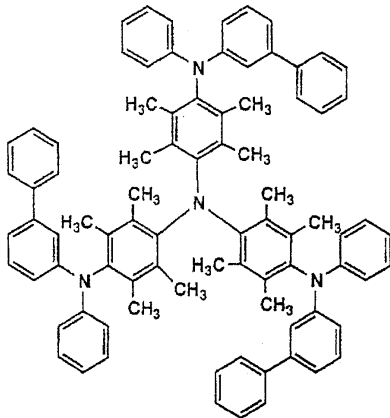
<112>

<113>

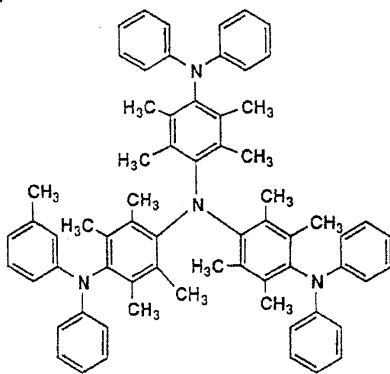
3-29



3-30



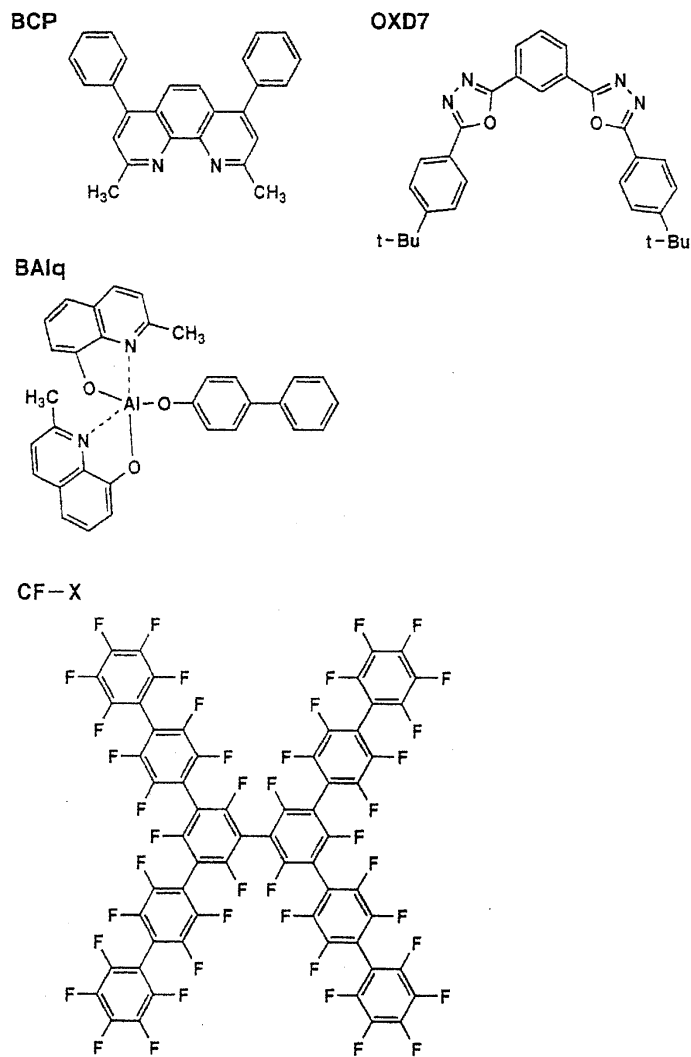
3-31



이 정공 수송층은 상기 정공 수송 재료를 예를 들면 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 잉크젯법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 박막화함으로써 형성할 수 있다. 정공 수송층의 막두께에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 통상은 5 내지 5000 nm 정도이다. 이 정공 수송층은 상기 재료 중 1종 또는 2종 이상을 포함하는 단층 구조일 수도 있다.

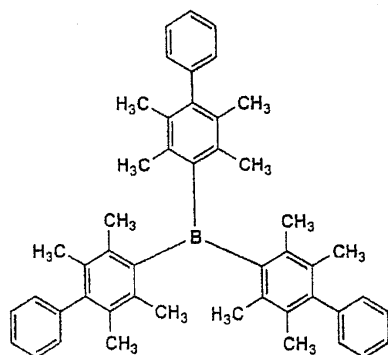
전자 수송층이란 전자를 수송하는 기능을 갖는 재료 (전자 수송 재료)를 포함하며, 넓은 의미에서 전자 주입층, 정공 저지층도 전자 수송층에 포함된다. 전자 수송층은 단층일 수도, 또는 복수층으로 설치될 수도 있다.

종래부터 단층의 전자 수송층, 및 복수층으로 하는 경우에는 발광층에 대하여 음극측에 인접한 전자 수송층에 사용되는 전자 수송 재료 (정공 저지 재료를 겸함)로는, 하기의 화합물이 알려져 있다.

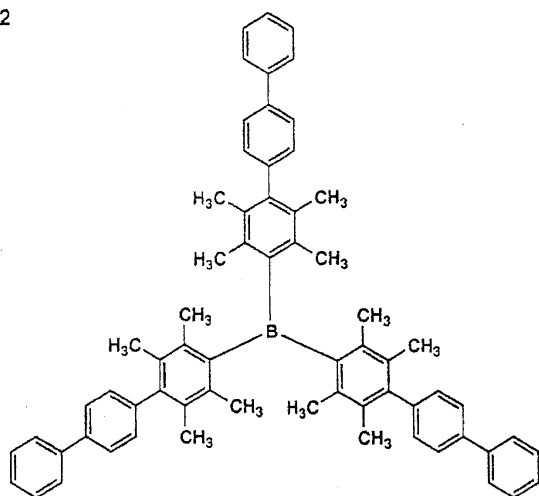


본 발명에 있어서는 음극과 발광층 사이에 1층 이상의 전자 수송층이 형성되며, 이 전자 수송층에 사용되는 전자 수송 재료 (정공 저지 재료를 겸함)는 형광 극대 파장이 415 nm 이하이고, 분자량이 500 내지 2000이며, 분자 중의 수소 원자수와 불소 원자수의 총합에 대한 불소 원자수의 비(F/(H+F))가 0 내지 0.9인 전자 수송 재료 (이하, 본 발명에서의 전자 수송 재료라고도 함)이다. 이 전자 수송층이 복수개인 경우, 음극측의 발광층 표면에 인접하는 전자 수송층이 본 발명에서의 전자 수송 재료로 구성되는 것이 바람직하다. 이 전자 수송 재료의 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

1

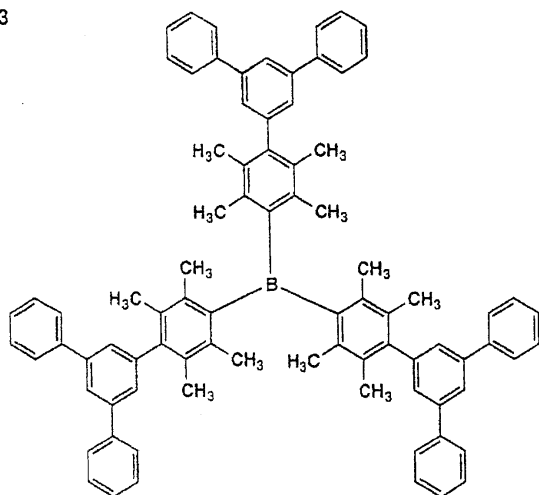


2

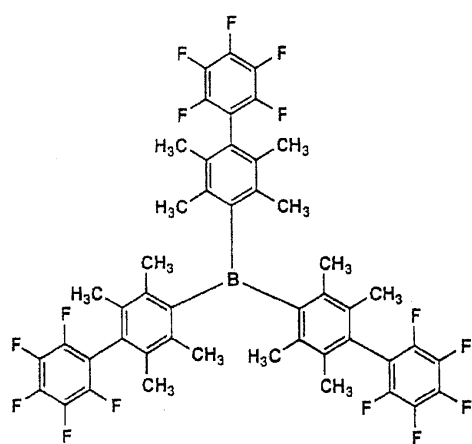


<121>

3

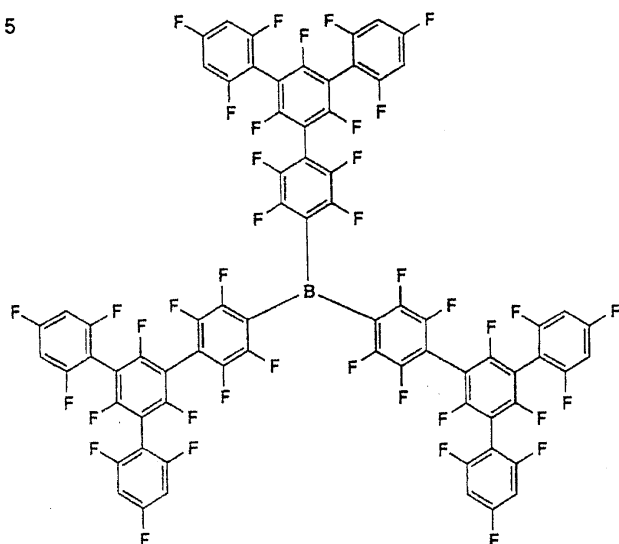


4

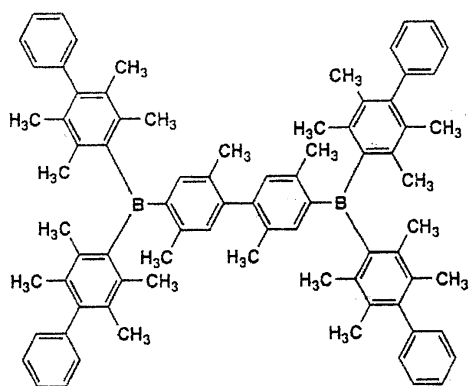


<122>

5

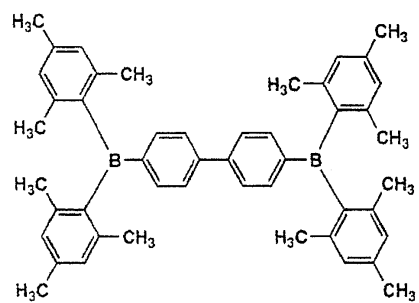


6

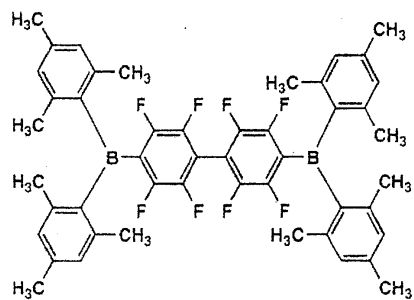


<123>

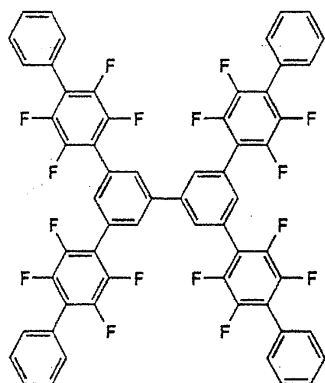
7



8

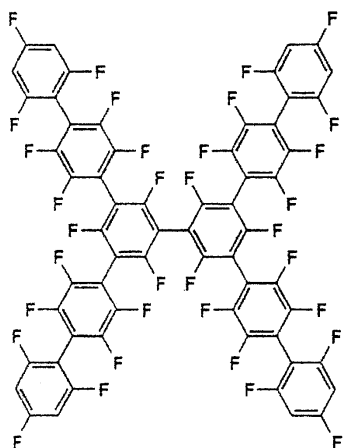


9

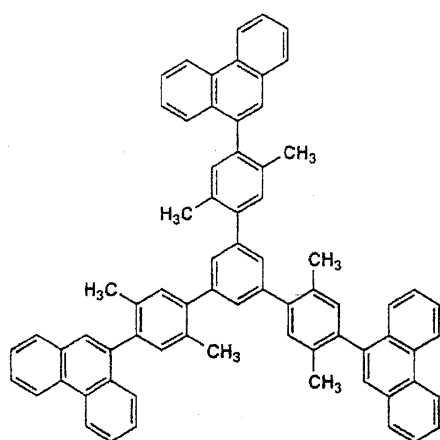


<124>

10

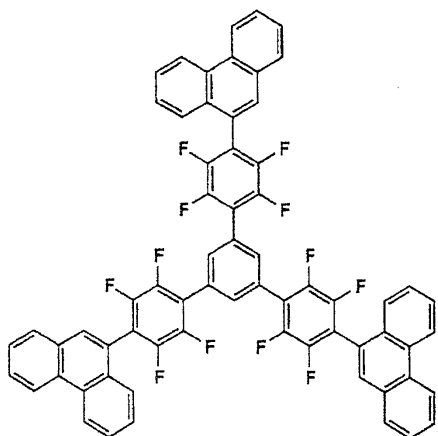


11

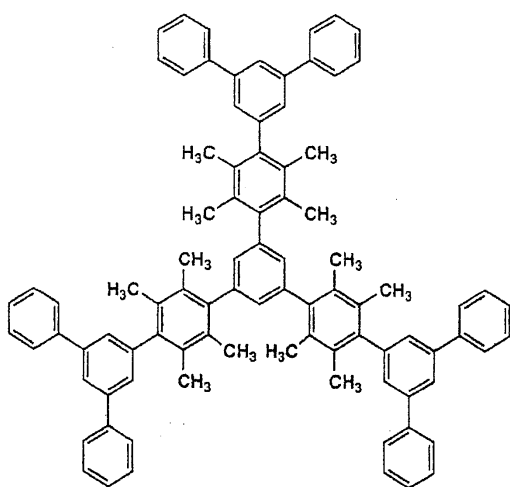


<125>

12

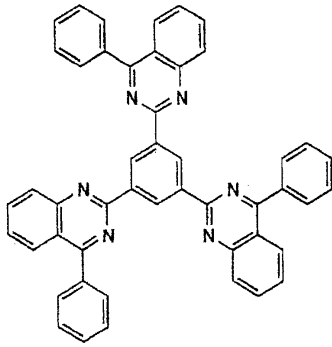


13

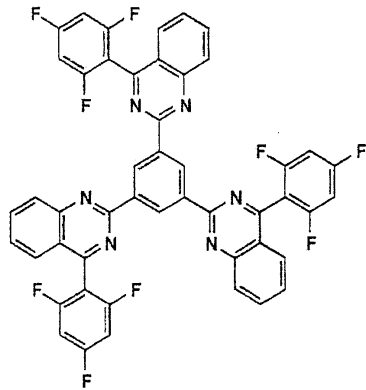


<126>

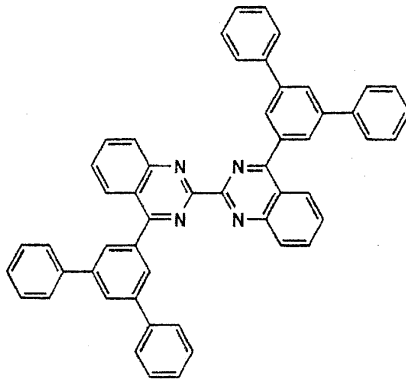
14



15

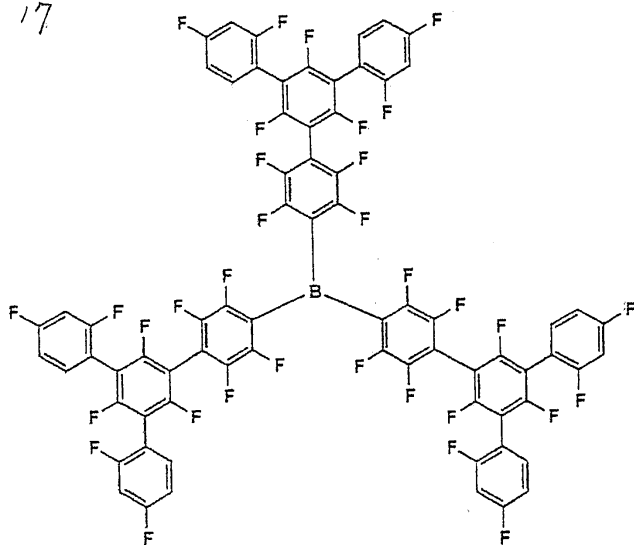


16



<127>

17



<128>

<129>

또한, 전자 수송층을 복수층으로 하는 경우, 1층 이상이 본 발명에서의 재료로 구성되며, 그 밖의 전자 수송층은 특별히 제한없이 종래의 EL 소자의 전자 수송 재료로 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용

할 수 있다. 여기에서 해당 재료로 구성된다라는 것은, 해당 재료가 50 질량% 이상 함유되어 있는 것을 말하며, 그 밖의 화합물이 포함될 수도 있다. 해당 재료는 90 질량% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하다.

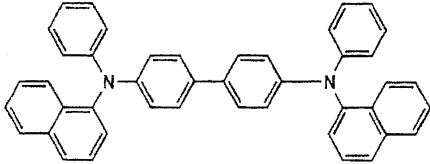
- <130> 전자 수송 재료의 예로는 페난트롤린 유도체, 비피리딘 유도체, 니트로 치환 플루오렌 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 나프탈렌 테트라카르복실산 무수물, 페틸렌 테트라카르복실산 무수물 등의 테트라카르복실산 무수물, 카르보다이미드, 플레오레닐리덴메탄 유도체, 안트라퀴논디메탄 및 안트론 유도체, 옥사디아졸 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 상기 옥사디아졸 유도체에 있어서, 옥사디아졸환의 산소 원자를 황 원자로 치환한 티아디아졸 유도체, 전자 흡인기로서 알려져 있는 퀴녹살린환을 갖는 퀴녹살린 유도체도 전자 수송 재료, 전자 주입 재료로서 사용할 수 있다.
- <131> 또한, 이들 재료를 고분자쇄에 도입하거나, 또는 이들 재료를 고분자의 주쇄로 한 고분자 재료를 사용할 수도 있다.
- <132> 본 발명에 관한 유기 EL 소자에 바람직하게 사용되는 기재로는 유리, 플라스틱 등, 그 종류는 특별히 한정되지 않으며, 또한 투명한 것이면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게 사용되는 기관으로는 예를 들면 유리, 석영, 광투과성 수지 필름을 들 수 있다. 특히 바람직한 기재로는 유기 EL 소자에 가요성을 부여할 수 있는 수지 필름을 들 수 있다.
- <133> 수지 필름으로는, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌술폰, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리카르보네이트(PC), 셀룰로오스트리아세테이트(TAC), 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트(CAP) 등으로 이루어지는 필름 등을 들 수 있다.
- <134> 수지 필름의 표면에는 무기물 또는 유기물의 피막 또는 그 양자의 하이브리드 피막이 형성될 수도 있다.
- <135> 본 발명의 유기 전계발광 소자의 발광의 실온에서의 외부 추출 효율은 1 % 이상인 것이 바람직하며, 2 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기에서 외부 추출양자 효율(%)은 유기 EL 소자 외부로 발광된 광자수/유기 EL 소자로 유입된 전자수 $\times 100$ 이다.
- <136> 또한, 컬러 필터 등의 색상 개량 필터 등을 병용할 수도 있다.
- <137> 본 발명의 다색 표시 장치는 2종 이상의 상이한 발광 극대 파장을 갖는 유기 EL 소자를 포함하는데, 유기 EL 소자를 제조하는 바람직한 예에 대하여 설명한다. 구체적인 예로서 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극으로 이루어지는 유기 EL 소자의 제조법에 대하여 설명하면, 우선 적당한 기재 상에 원하는 전극 물질, 예를 들면 양극용 물질을 포함하는 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 막두께가 되도록 증착 및 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성시켜 양극을 제조한다. 이어서, 그 위에 소자 재료인 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 저지층의 유기 화합물 박막을 형성시킨다.
- <138> 이 유기 화합물 박막의 박막화 방법으로는, 상기와 같이 스핀 코팅법, 캐스팅법, 잉크젯법, 증착법, 인쇄법 등을 들 수 있지만, 균질한 막을 쉽게 얻을 수 있고, 또한 핀 홀이 생기지 않는 등의 점에서 진공 증착법 또는 스핀 코팅법이 특히 바람직하다. 또한, 층별로 상이한 막성형법을 적용할 수도 있다. 막성형에 증착법을 사용하는 경우, 증착 조건은 사용하는 화합물의 종류 등에 따라 상이하지만, 일반적으로 보트 가열 온도 50 내지 450 $^{\circ}\text{C}$, 진공도 10^{-6} 내지 10^{-2} Pa, 증착 속도 0.01 내지 50 nm/초, 기관 온도 -50 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 막두께 0.1 nm 내지 5 μm 의 범위에서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.
- <139> 이들 층을 형성한 후, 그 위에 음극용 물질을 포함하는 박막을 1 μm 이하, 바람직하게는 50 내지 200 nm 범위의 막두께가 되도록, 예를 들면 증착 및 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성시켜 음극을 설치함으로써 원하는 유기 EL 소자를 얻을 수 있다. 이 유기 EL 소자의 제조는 1회의 진공을 가하여 일괄적으로 정공 주입층에서부터 음극까지 제조하는 것이 바람직하지만, 도중에 꺼내 다른 막성형법을 행해도 상관없다. 이 때에는 작업을 건조 불활성 가스 분위기하에서 행하는 등의 배려가 필요하다.
- <140> 본 발명의 다색 표시 장치는 발광층 형성시에만 새도(shadow) 마스크를 설치하며, 다른 층은 공통이기 때문에 새도 마스크 등의 패터닝은 불필요하고, 한쪽면에 증착법, 캐스팅법, 스핀 코팅법, 잉크젯법, 인쇄법 등으로 막을 형성할 수 있다.
- <141> 발광층만 패터닝하는 경우, 그 방법은 한정되지 않지만, 바람직하게는 증착법, 잉크젯법, 인쇄법을 들 수 있다. 증착법을 사용하는 경우에는 새도 마스크를 이용한 패터닝이 바람직하다.

- <142> 또한, 제조 순서를 반대로 하여 음극, 전자 주입층, 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서로 제조하는 것도 가능하다.
- <143> 이와 같이 하여 얻어진 다색 표시 장치에 직류 전압을 인가하는 경우에는, 양극을 +, 음극을 -의 극성으로서 전압 2 내지 40 V 정도를 인가하면 발광을 관측할 수 있다. 또한, 반대 극성으로 전압을 인가하면 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 발생하지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가하는 경우에는 양극이 +, 음극이 -의 상태가 되었을 때에만 발광한다. 또한, 인가하는 교류의 파형은 임의적일 수 있다.
- <144> 본 발명의 다색 표시 장치는 표시 장치, 디스플레이, 각종 발광 광원으로 사용될 수 있다. 표시 장치, 디스플레이에 있어서 청색, 적색, 녹색 발광의 3종의 유기 EL 소자를 사용함으로써 풀 컬러의 표시가 가능해진다.
- <145> 표시 장치, 디스플레이로는 텔레비전, 퍼스널 컴퓨터, 모바일 기기, AV 기기, 문자 방송 표시, 자동차 내의 정보 표시 등을 들 수 있다. 특히 정지 화상 및 동화상을 재생하는 표시 장치로서 사용할 수도 있으며, 동화상 재생용의 표시 장치로서 사용하는 경우의 구동 방식은 단순 매트릭스 (패시브 매트릭스) 방식일 수도, 액티브 매트릭스 방식일 수도 있다.
- <146> 발광 광원으로는 가정용 조명, 차내 조명, 시계 및 액정용 백 라이트, 간판 광고, 신호기, 광 기억 매체의 광원, 전자 사진 복사기의 광원, 광통신 처리기의 광원, 광센서의 광원 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.
- <147> 또한, 본 발명에 관한 유기 EL 소자에 공진기 구조를 갖게 한 유기 EL 소자로서 사용할 수도 있다.
- <148> 이러한 공진기 구조를 구비한 유기 EL 소자의 사용 목적으로는 광 기억 매체의 광원, 전자 사진 복사기의 광원, 광통신 처리기의 광원, 광센서의 광원 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.
- <149> 또한, 레이저를 발진시킴으로써 상기 용도로 사용할 수도 있다.
- <150> <실시예>
- <151> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명의 태양은 이것으로 한정되지 않는다.
- <152> <실시예 1>
- <153> [유기 EL 소자의 제조]
- <154> 양극으로서 100 mm×100 mm×1.1 mm의 유리 기판 상에 ITO(인듐 주석 옥사이드)를 150 nm 막성형한 기판 (NH 테크노 글라스사 제조, NA-45)을 패터닝한 후, 이 ITO 투명 전극을 설치한 투명 지지 기판을 이소프로필 알콜로 초음파 세정하여 건조 질소 가스로 건조하고, UV 오존 세정을 5분간 행하였다.
- <155> 이 투명 지지 기판을 시판되고 있는 진공 증착 장치의 기판 홀더에 고정하는 한편, 몰리브덴계 저항 가열 보트에 α-NPD 200 mg, 별도의 몰리브덴계 저항 가열 보트에 CBP 200 mg, 별도의 몰리브덴계 저항 가열 보트에 바소큐프로인(BCP) 200 mg, 별도의 몰리브덴계 저항 가열 보트에 Ir-10 (인광성 화합물) 100 mg, 또 다른 몰리브덴계 저항 가열 보트에 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(III)(Alq₃) 200 mg을 넣고 진공 증착 장치에 설치하였다. 이어서, 진공조를 4×10⁻⁴ Pa까지 감압한 후, α-NPD가 들어간 상기 가열 보트에 통전하여 220 ℃까지 가열하고, 증착 속도 0.1 nm/초로 투명 지지 기판에 증착하여 막두께 45 nm의 정공 수송층을 설치하였다. 또한, CBP와 Ir-10이 들어간 상기 가열 보트에 각각 통전하여 220 ℃까지 가열하고, 각각 증착 속도 0.1 nm/초, 0.01 nm/초로 상기 정공 수송층 상에 공증착하여 막두께 20 nm의 발광층을 설치하였다. 또한, 증착시의 기판 온도는 실온이었다. 또한, BCP가 들어간 상기 가열 보트에 통전하여 250 ℃까지 가열하고, 증착 속도 0.1 nm/초로 상기 발광층 상에 증착하여 막두께 10 nm의 정공 저지층의 역할도 겸한 제1 전자 수송층을 설치하였다. 그 위에 Alq₃이 들어간 상기 가열 보트에 통전을 행하여 250 ℃까지 더 가열하고, 증착 속도 0.1 nm/초로 상기 전자 수송층 상에 증착하여 막두께 40 nm의 제2 전자 수송층을 더 설치하였다. 또한, 증착시의 기판 온도는 실온이었다.
- <156> 이어서, 진공조를 열어 전자 수송층 상에 스테인레스강으로 된 직사각형의 구멍이 뚫린 마스크를 설치하는 한편, 몰리브덴계 저항 가열 보트에 마그네슘 3 g을 넣고, 텅스텐계 증착용 바구니에 은 0.5 g을 넣어 다시 진공조를 2×10⁻⁴ Pa까지 감압한 후, 마그네슘이 들어간 보트에 통전하여 증착 속도 1.5 내지 2.0 nm/초로 마그네슘을 증착하고, 이 때 동시에 은 바구니를 가열하여 증착 속도 0.1 nm/초로 은을 증착하여 상기 마그네슘과 은

의 혼합물을 포함하는 음극 전극으로 함으로써, 유기 EL 소자 No.1 (비교용)을 제조하였다.

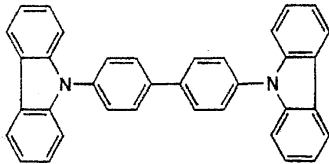
<157> 상기 유기 EL 소자 No.1의 제조에 있어서, 정공 저지층의 BCP, 발광층에 사용한 호스트 화합물의 CBP, 정공 수송층의 α -NPD를 하기 표 1에 나타난 화합물로 대체한 것 이외에는 동일한 방법으로 유기 EL 소자 No.2 내지 19를 제조하였다.

α -NPD



<158>

CBP



<159>

<160> [평가]

<161> (발광 휘도)

<162> 유기 EL 소자 No.1에서는, 초기 구동 전압 3 V로 전류가 흐르기 시작하여 발광층의 도펀트인 인광성 화합물로부터 청색 발광을 나타내었다. 유기 EL 소자 No.1-1의 온도 23 ℃, 건조 질소 가스 분위기하에서 9 V의 직류 전압을 인가하였을 때의 발광 휘도를 미놀타 제조의 CS-1000을 사용하여 측정하고, 이 값을 100으로 하였을 때의 각각의 유기 EL 소자 시료의 발광 휘도비(상대치)를 하기 표 1에 나타내었다.

<163> (수명)

<164> 또한, 유기 EL 소자 No.1의 온도 23 ℃, 건조 질소 가스 분위기하, 초기 휘도를 100 cd/m^2 라고 했을 때, 휘도가 반감되는 시간을 100이라고 했을 경우의 각각의 유기 EL 소자 시료의 휘도가 반감되는 시간비(상대치)를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

λ_{max} : 형광극대 파장

유기 EL 소자 No.	제1 전자 수송층(정공 저지층을 겸함)				발광층 화합물	λ_{max} (nm)	화합물	λ_{max} (nm)	평가		비고
	화합물	λ_{max} (nm)	분자량	F/(H+F)					발광휘도 (상대치)	수명 (상대치)	
1	BCP	398	360	0	CBP	405	α -NPD	440	100	100	[비교]
2	OXD7	375	478	0	CBP	405	α -NPD	440	114	109	[비교]
3	BAlq	492	512	0	CBP	405	α -NPD	440	60	835	[비교]
4	CF-X		1518	1	TCTA	390	α -NPD	440	125	111	[비교]
5	1	401	639	0	CBP	405	α -NPD	440	123	745	본발명
6	3	401	1095	0	CBP	405	α -NPD	440	121	856	본발명
7	4	398	909	0.29	CBP	405	α -NPD	440	130	1024	본발명
8	4	398	909	0.29	TCTA	390	α -NPD	440	150	1147	본발명
9	4	398	909	0.29	2-12	395	α -NPD	440	148	1130	본발명
10	4	398	909	0.29	CBP	405	3-21	393	172	1130	본발명
11	4	398	909	0.29	CBP	405	3-1	385	165	1112	본발명
12	5	395	1629	0.29	CBP	405	α -NPD	440	130	895	본발명
13	11	395	919	0	CBP	405	α -NPD	440	114	865	본발명
14	11	395	919	0	TCTA	390	α -NPD	440	131	997	본발명
15	11	395	919	0	2-12	395	α -NPD	440	129	989	본발명
16	11	395	919	0	CBP	405	3-21	393	152	1034	본발명
17	11	395	919	0	CBP	405	3-1	385	149	1007	본발명
18	14	415	691	0	CBP	405	α -NPD	440	111	798	본발명
19	17	403	1521	0.64	CBP	405	α -NPD	440	120	1104	본발명

<165>

표 1로부터, 비교예의 유기 EL 소자 No.1, 2의 정공 저지 재료와 비교하여 분자량이 본 발명의 범위인 것은 수명이 긴 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예의 유기 EL 소자 No.3의 정공 저지 재료와 비교하여 형광 극대 파장이 본 발명의 범위인 것은 발광 휘도가 높은 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예의 유기 EL 소자 No.4의 정공 저지 재료와 비교하여 F/(H+F)가 본 발명의 범위 내인 것은 수명이 대폭적으로 개선되는 것을 알 수 있었다. 또한, 정공 수송 재료의 화합물의 극대 흡수 파장이 415 nm 이하일 때, 발광 휘도가 더 향상되는 것을 알 수 있었다.

Ir-10을 Ir-1 또는 Ir-9로 변경한 것 이외에는 유기 EL 소자 No.1 내지 16과 동일하게 하여 제조한 유기 EL 소자에 있어서도 동일한 효과를 얻을 수 있었다. 또한, Ir-1을 사용한 소자로부터는 녹색 발광을, Ir-9를 사용한 소자로부터는 적색 발광을 얻을 수 있었다.

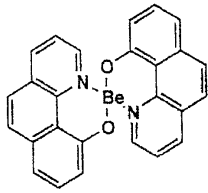
<실시예 2>

[다색 표시 장치의 제조]

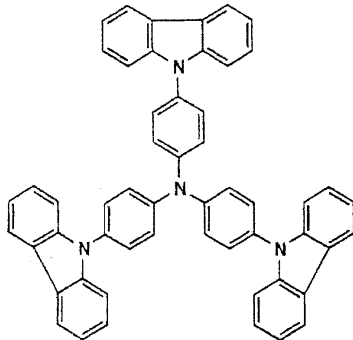
(청색 발광 소자)

- <171> 유리 기판 상에 ITO를 막두께 200 nm로 증착하여 양극 (시트 저항 30 $\Omega/\square$)을 형성하였다. 이 양극 상에 새도 마스크를 씌워 화합물 3-21을 막두께 60 nm로 진공 증착하여 정공 수송층으로 하였다. 그 위에 TCTA와 Ir-10 (인광성 화합물)을 공증착 (TCTA:Ir-10=97:3)하여 막두께 40 nm로 하고 청색 발광층으로 하였다.
- <172> 또한, 화합물 4를 증착하여 막두께 30 nm로 하고 정공 저지층의 역할도 겸한 전자 수송층을 설치하였다. 그 위에 Alq₃을 막두께 20 nm로 진공 증착하여 전자 수송층을 더 설치하였다. 이것을 청색 발광 소자로 하였다.
- <173> (녹색 발광 소자)
- <174> 이어서, 새도 마스크를 옆으로 비껴 양극 상에 α -NPD를 막두께 30 nm로 진공 증착하여 정공 수송층으로 하였다. 그 위에 TCTA와 Ir-1 (인광성 화합물)을 공증착 (TCTA:Ir-1=97:3)하여 막두께 20 nm로 하고, 녹색 발광층으로 하였다.
- <175> 또한, 화합물 4를 증착하여 막두께 30 nm로 하고 정공 저지층의 역할도 겸한 전자 수송층을 설치하였다. 그 위에 Alq₃을 막두께 20 nm로 진공 증착하여 전자 수송층을 더 설치하였다. 이것을 녹색 발광 소자로 하였다.
- <176> (적색 발광 소자)
- <177> 또한, 새도 마스크를 옆으로 비껴 양극 상에 α -NPD를 막두께 40 nm로 진공 증착하여 정공 수송층으로 하였다. 그 위에 Beq와 DCMII을 공증착 (Bebq:DCMII =97:3)하여 막두께 30 nm로 하고, 적색 발광층으로 하였다.
- <178> 또한, 화합물 4를 증착하여 막두께 30 nm로 하고 정공 저지층의 역할도 겸한 전자 수송층을 설치하였다. 그 위에 Alq₃을 막두께 30 nm로 진공 증착하여 전자 수송층을 더 설치하였다. 이것을 적색 발광 소자로 하였다.
- <179> 새도 마스크를 벗겨 LiF를 막두께 0.5 nm로 한쪽면에 증착하였다.
- <180> 마지막으로 새도 마스크를 씌워 Al을 증착하여 막두께 200 nm의 음극을 형성하였다. 청색, 녹색, 적색 발광 소자를 동일 기판 상에 갖는 다색 표시 장치를 제조하였다.
- <181> 또한, 막 상태에서의 형광 극대 파장은,
- <182> 화합물 4: 398 nm;
- <183> 청색 발광 소자: 발광 극대 파장 460 nm;
- <184> 녹색 발광 소자: 발광 극대 파장 525 nm;
- <185> 적색 발광 소자: 발광 극대 파장 645 nm였다.

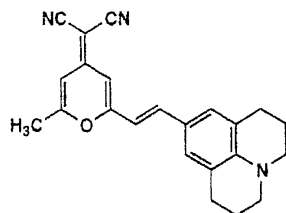
Bebq



TCTA



DCMII



<186>

<187>

도 1에는 제조한 풀 컬러 표시 장치의 표시부 (101)의 개략도만을 나타내었다. 즉, 동일 기관 (1) 상에 복수의 주사선 (5) 및 데이타선 (6)을 포함하는 배선부 (2)와, 나란히 배치한 복수의 화소 (3) (발광색이 청색 영역인 화소, 녹색 영역인 화소, 적색 영역인 화소 등)을 구비하며, 배선부의 주사선 (5) 및 복수의 데이타선 (6)은 각각 도전 재료를 포함하고, 주사선 (5)와 데이타선 (6)은 직교형으로 직교하며, 직교하는 위치에서 화소 (3)에 접속되어 있다 (상세한 것은 도시하지 않음). 상기 복수의 화소 (3)은 각각의 발광색에 대응한 유기 EL 소자, 액티브 소자인 스위칭 트랜지스터와 구동 트랜지스터 각각이 설치된 액티브 매트릭스 방식으로 구동되며, 주사선 (5)로부터 주사 신호가 인가되면 데이타선 (6)으로부터 화상 데이타 신호를 받아들여 받아들인 화상 데이타에 따라 발광한다. 이와 같이 각각 적색, 녹색, 청색의 화소를 적절하게 나란히 배치함으로써 다색 표시가 가능해진다.

<188>

풀 컬러 표시 장치를 구동시킴으로써 휘도가 높은 선명한 풀 컬러 동화상 표시를 얻을 수 있었다.

<189>

<실시예 3>

<190>

이하와 같이 하여, 도 2의 층구성의 다색 표시 장치를 제조하였다.

<191>

유리 기관 (1) 상에 ITO를 막두께 200 nm로 증착하여 양극 (20) (시트 저항 30 $\Omega/\square$)을 형성하였다. 이 양극 (20) 상에 진공 증착법에 의해 화합물 3-21을 막두께 60 nm로 한쪽면에 증착하여 정공 수송층 (21)을 형성하였다. 이어서, 새도 마스크를 찍워 TCTA와 Ir-10 (인광성 화합물)을 공증착 (TCTA:Ir-10=97:3)하여 막두께 33 nm로 하고, 청색 발광층 (22)로 하였다.

<192>

이어서, 새도 마스크를 옆으로 비껴 TCTA와 Ir-1 (인광성 화합물)을 공증착 (TCTA:Ir-1=97:3)하여 막두께 33 nm로 하고, 녹색 발광층 (23)으로 하였다.

<193>

또한, 새도 마스크를 옆으로 비껴 TCTA와 Ir-9 (인광성 화합물)를 공증착 (TCTA:Ir-9=97:3)하여 막두께 33 nm로 하고, 적색 발광층 (24)로 하였다.

- <194> 이어서, 새도 마스크를 벗겨 화합물 4를 한쪽면에 증착하여 막두께 30 nm로 하고, 정공 저지층의 역할도 겸한 전자 수송층 (25)를 설치하였다. 그 위에 Alq₃을 막두께 20 nm로 진공 증착하여 전자 수송층 (26)을 더 설치하였다.
- <195> 마지막으로, 새도 마스크를 씌워 Al을 막두께 200 nm로 증착하여 음극 (27)을 형성함으로써, 도 2의 층구성의 다색 표시 장치를 제조하였다.
- <196> 제조한 다색 표시 장치의 발광 특성은,
- <197> 청색 발광 소자: 발광 극대 파장 440 nm;
- <198> 녹색 발광 소자: 발광 극대 파장 510 nm;
- <199> 적색 발광 소자: 발광 극대 파장 580 nm였다.
- <200> 이 다색 표시 장치는 휘도가 높은 선명한 동화상 표시가 가능하였다. 제조법은 각각의 색발광 소자의 발색층 도펀트를 제외하고는 동일하게 함으로써, 각 색발광 소자에 공통적인 재료인 화합물 3-21, 화합물 4, Alq₃, LiF를 한번에 증착할 수 있기 때문에 실시예 2의 제조법과 비교하여 제조 공정이 간략화되었다.

발명의 효과

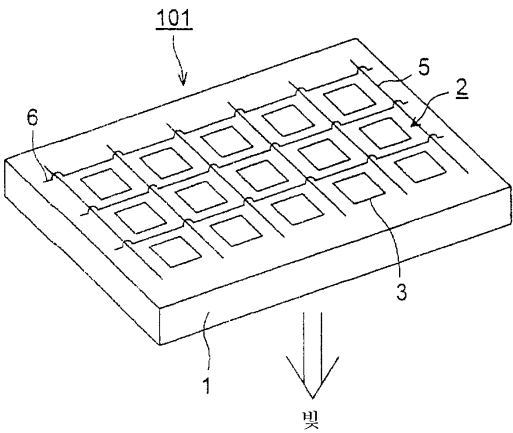
- <201> 본 발명에 따르면, 발광 휘도 및 수명이 향상된 유기 전계발광 소자, 및 이것을 이용한 저소비 전력, 고휘도의 표시 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

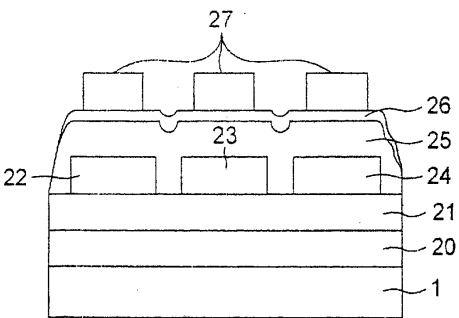
- <1> 도 1은 다색 표시 장치의 표시부의 개략도이다.
- <2> 도 2는 다색 표시 장치의 개략도이다.
- <3> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- | | |
|--------------------|------------|
| <4> 1: 유리 기판 | 2: 배선부 |
| <5> 3: 화소 | 5: 주사선 |
| <6> 6: 데이터선 | 20: 양극 |
| <7> 21: 정공 수송층 | 22: 청색 발광층 |
| <8> 23: 녹색 발광층 | 24: 적색 발광층 |
| <9> 25, 26: 전자 수송층 | 27: 음극 |

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	KR100903918B1	公开(公告)日	2009-06-19
申请号	KR1020020068305	申请日	2002-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	MATSUURA MITSUNORI 마쯔우라미쯔노리 YAMADA TAKETOSHI 야마다다께또시 KITA HIROSHI 기따히로시		
发明人	마쯔우라,미쯔노리 야마다,다께또시 기따,히로시		
IPC分类号	C09K11/06 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/006 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/007 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0088 H01L51/0087 H01L51/5016 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L27/3211 H01L51/5048		
代理人(译)	CHU, 晟敏		
优先权	2001344385 2001-11-09 JP		
其他公开文献	KR1020030038441A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种具有改善的发光亮度和寿命的有机电致发光器件，以及使用该器件的低功耗和高亮度的显示器件。本发明的有机电致发光器件包括 包含阴极和主体化合物和掺杂剂化合物的发光层，其中在阴极和发光层之间形成至少一个第一层，掺杂剂化合物是磷光化合物，其中第一层的分子量为500至2000，最大荧光波长为415nm或更小，氟原子数 (F) 与氢原子总和与氟原子总数的比值 $F / (H + F)$ 为0至0.9。

