



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월22일
 (11) 등록번호 10-1067092
 (24) 등록일자 2011년09월16일

- (51) Int. Cl.
H05B 33/26 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2005-7020235
- (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월22일
 심사청구일자 2009년04월22일
- (85) 번역문제출일자 2005년10월24일
- (65) 공개번호 10-2006-0011970
- (43) 공개일자 2006년02월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/005762
- (87) 국제공개번호 WO 2004/095892
 국제공개일자 2004년11월04일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00119305 2003년04월24일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2003045676 A*
 KR1020020044565 A*
 JP08271704 A
 KR1020020017997 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
- (72) 발명자
 구마 히토시
 일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280
- (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

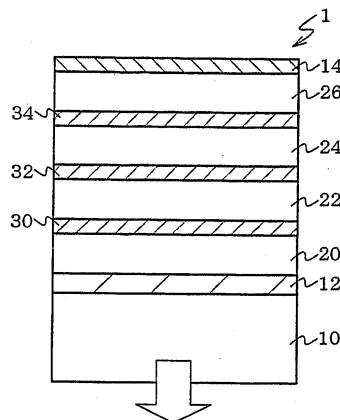
심사관 : 추장희

(54) 유기 전기발광 소자 및 표시 장치

(57) 요약

시야각 특성이 양호하고, 고효율인 유기 EL 소자 및 표시 장치를 제공한다. 투명 전극(12), 상기 투명 전극(12)에 대하여 배치된 대향 전극(14), 투명 전극(12)과 대향 전극(14) 사이에 1개 이상의 중간 도전층(30), (32), (34)과 1개 이상의 유기 발광층(20), (22), (24), (26)을 함유하고, 1개의 중간 도전층(30)의 굴절률을 n_a 로 하고, 1개의 유기 발광층(20)의 굴절률을 n_b 로 하는 경우, 중간 도전층(30)의 굴절률 n_a 와 유기 발광층(20)의 굴절률 n_b 의 차이가 0.2 이내인 유기 전기발광 소자(1)에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

투명 전극,

상기 투명 전극에 대향하여 배치되는 대향 전극,

상기 투명 전극과 상기 대향 전극의 사이에,

하나 이상의 중간 도전층, 및

하나 이상의 유기 발광층을 포함하고,

하나의 중간 도전층의 굴절률을 n_a 로 하고, 하나의 유기 발광층의 굴절률을 n_b 로 했을 때, 상기 중간 도전층의 굴절률 n_a 와 상기 유기 발광층의 굴절률 n_b 의 차이가 0.2 이내이고,

상기 중간 도전층이 Mo의 산화물, 질화물, 요오드화물 또는 붕소화물로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 2

투명 전극,

상기 투명 전극에 대향하여 배치되는 대향 전극,

상기 투명 전극과 상기 대향 전극의 사이에,

하나 이상의 중간 도전층, 및

하나 이상의 유기 발광층을 포함하고,

하나의 중간 도전층의 굴절률을 n_a 로 하고, 하나의 유기 발광층의 굴절률을 n_b 로 했을 때, 상기 중간 도전층의 굴절률 n_a 와 상기 유기 발광층의 굴절률 n_b 의 차이가 0.2 이내이고,

상기 중간 도전층이 투명 도전 재료로 이루어지는 층과, SiO_x , 금속 불화물 또는 불소 함유 수지의 저 굴절률 재료로 이루어지는 층의 적층체인 유기 전기발광 소자.

청구항 3

투명 전극,

상기 투명 전극에 대향하여 배치되는 대향 전극,

상기 투명 전극과 상기 대향 전극의 사이에,

하나 이상의 중간 도전층, 및

하나 이상의 유기 발광층을 포함하고,

하나의 중간 도전층의 굴절률을 n_a 로 하고, 하나의 유기 발광층의 굴절률을 n_b 로 했을 때, 상기 중간 도전층의 굴절률 n_a 와 상기 유기 발광층의 굴절률 n_b 의 차이가 0.2 이내이고,

상기 중간 도전층이 투명 도전 재료와, SiO_x , 금속 불화물 또는 불소 함유 수지의 저 굴절률 재료의 혼합물을 포함하는 층으로 이루어지는 유기 전기발광 소자.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 굴절률이 n_a 인 중간 도전층이, 제 1 유기 발광층과 제 2 유기 발광층에 끼워지고,

상기 제1 유기 발광층과 제 2 유기 발광층의 굴절률을 각각 n_b 및 n_c 로 했을 때, 이들 굴절률이 하기 관계중 어

는 하나를 만족하는 유기 전기발광 소자.

(1) $|n_a - n_b| < 0.2$,

(2) $|n_a - n_c| < 0.2$,

(3) $|n_a - n_b| < 0.2$ 및 $|n_a - n_c| < 0.2$

청구항 5

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 투명 도전 재료가 금속의 산화물, 질화물, 요오드화물 및 붕소화물중에서 선택되는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 저 굴절률 재료가 금속 불화물이며, 상기 투명 도전 재료가 도전성 금속 산화물인 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 중간 도전층(굴절률 n_a)의 흡수계수(단위: $1/\mu m$)가 2.5이하인 유기 전기발광 소자.

청구항 8

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항중 어느 한 항에 따른 유기 전기발광 소자를 포함하여 구성되는 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 전기발광 소자 및 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전기발광 소자(이하, 전기발광을 「EL」 이라고 약기한다)의 긴 수명화, 고효율화 기술의 하나로서, 음극/유기 발광층/양극의 유닛을 복수적층하는 기술이 있다(예컨대, 일본 특허 공개 제 평성 6-176870 호 공보, 일본 특허 공개 제 평성 11-312584 호 공보, 일본 특허 공개 제 평성 11-312585 호 공보 참조).

[0003] 이러한 소자는 단층 소자에 비해 동일한 휘도를 얻는 데 전류 밀도가 낮아도 되기 때문에 소자의 긴 수명화를 꾀할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이러한 기술에서는, 이웃하는 유기 발광층의 중간에 배치되는 주입전극에서 전극을 인출할 필요가 있어, 배선이 복잡하게 되어, 배선저항에 의한 전력손실을 무시할 수 없는 문제점이 있었다.

[0004] 이것을 피하는 기술로서, 중간 전극으로서, 한쪽 면이 정공 주입성이고 다른 한쪽 면이 전자 주입성인 성질을 갖는 구성을 채용함으로써 중간의 인출 전극을 필요없게 하는 것이 가능해진다(예컨대, 일본 특허 공개 제 평성 11-329748 호 공보, 일본 특허 공개 제 2003-45676 호 공보 참조).

[0005] 그러나, 이 기술로도 발광 소자를 정면에서 관찰했을 때와 기울여서 관찰했을 때에는 발광색이 변하는, 즉 소자의 시야각 의존성이 나쁘다고 하는 문제점이 있었다. 또한, 발광효율도 불충분하다는 문제점도 있었다.

[0006] 본 발명은 상기 과제에 비추어, 시야각 특성이 양호하고, 고효율인 유기 EL 소자 및 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 발명의 개시

- [0008] 중간 도전층의 구성으로서, 일본 특허 공개 제 평정 11-329748 호 공보에서는 박막금속/투명 전극의 적층체, 일본 특허 공개 제 2003-45676 호 공보에서는 도전성 무기화합물이나 유전체와 금속의 적층막이 개시되어 있다. 이들의 구조를 구체적으로 검토한 바, 예컨대, 도전성 무기화합물을 이용하는 경우, 그 굴절률은 유기 발광층의 굴절률에 비해 크기 때문에, 시야각 특성이 악화되는 것을 알았다. 또한, 금속막을 적층한 경우에는 그 흡수 계수가 크기 때문에, 발광효율이 저하되는 것을 알았다.
- [0009] 본 발명에서는 시야각 특성 향상, 발광 효율 향상이라는 과제에 대한 것으로, 중간 도전층의 굴절률과 유기 발광층의 굴절률의 차이를 0.2 이내로 함으로써, 발광 소자를 기술여서 관찰하더라도 인간의 눈에 느껴지지 않을 정도의 색도 변화로 억제되는 것을 발견했다.
- [0010] 본 발명의 제 1 태양에 의하면, 투명 전극, 투명 전극에 대하여 배치되는 대향 전극, 투명 전극과 대향 전극의 사이에 하나 이상의 중간 도전층 및 하나 이상의 유기 발광층을 포함하고, 하나의 중간 도전층의 굴절률을 n_a 로 하고, 하나의 유기 발광층의 굴절률을 n_b 로 했을 때, n_a 와 n_b 의 차이가 0.2 이내인 유기 EL 소자가 제공된다.
- [0011] 본 발명의 제 2 태양에 의하면, 투명 전극, 투명 전극에 대하여 배치되는 대향 전극, 투명 전극과 대향 전극의 사이에 하나 이상의 중간 도전층, 및 중간 도전층을 사이에 끼우도록 위치하는 복수의 유기 발광층을 포함하고, 하나의 중간 도전층의 굴절률을 n_a 로 하고, 그 중간 도전층을 사이에 끼우는 제 1 유기 발광층과 제 2 유기 발광층의 굴절률을 각각 n_b , n_c 로 했을 때, 중간 도전층의 굴절률 n_a 와, 유기 발광층의 굴절률 n_b 및/또는 n_c 의 차이가 0.2이내인 유기 EL 소자가 제공된다.
- [0012] 이들의 유기 EL 소자에 있어서, 중간 도전층의 굴절률 n_a 와, 유기 발광층의 굴절률 n_b 및/또는 n_c 와의 차이는, 바람직하게는 0.15이내이다. 또한, n_b 와 n_c 는 동일할 수도 있다.
- [0013] 중간 도전층은, 굴절률 n_b 및/또는 n_c 보다도 큰 굴절률을 나타내는 층과, 굴절률 n_b 및/또는 n_c 보다도 작은 굴절률을 나타내는 층의 적층체로서 구성할 수 있다. 이 때, 적층체는 2 또는 3개 이상의 층으로 구성될 수도 있다.
- [0014] 또한, 굴절률 n_b 및/또는 n_c 보다도 큰 굴절률을 나타내는 재료와, 굴절률 n_b 및/또는 n_c 보다도 작은 굴절률을 나타내는 재료의 혼합물을 포함하는 층으로서 구성할 수도 있다.
- [0015] 본 발명의 제 3의 태양에 의하면, 상기 제 1 또는 제 2 태양의 유기 전기발광 소자를 포함하여 구성된 표시 장치가 제공된다.

발명의 상세한 설명

- [0019] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0020] 도 1은, 본 발명의 유기 EL 소자의 제 1 실시 형태를 나타내는 도면이다. 이 유기 EL 소자는, 유기 발광층을 4층 적층한 예이다.
- [0021] 이 유기 EL 소자(1)는, 지지 기판(10)상에 투명 양극(투명 전극)(12)이 설치되고, 이 투명 양극(12)에 음극(대향 전극)(14)이 대향하여 설치되어 있다. 투명 양극(12)과 음극(14) 사이에는 하나의 중간 도전층이 2개의 유기 발광층의 사이에 개재되도록 유기 발광층(20, 22, 24, 26)과 중간 도전층(30, 32, 34)이 설치되어 있다. 유기 발광층(20, 22, 24, 26)이 발생시키는 광은 투명 양극(12)을 통해 지지 기판(10)으로부터 추출된다.
- [0022] 도 2는, 도 1에 나타난 유기 발광층(22, 24)과 그 사이에 개재된 중간 도전층(32)의 부분 확대도이다.
- [0023] 유기 발광층(22, 24)은 각각 정공 주입층(200), 발광층(202), 전자 주입층(204)으로 이루어진다. 발광층(202)에 있어서, 정공 주입층(200)으로부터 공급되는 정공과, 전자 주입층(204)으로부터 공급되는 전자가 결합하여 발광한다. 중간 도전층(32)은, 유기 발광층(22)측의 면이 정공 주입성이며, 유기 발광층(24)측의 면이 전자 주입성이다.
- [0024] 도 1로 돌아가서, 본 발명에 있어서 하나 이상의 임의의 중간 도전층, 예컨대, 중간 도전층(32)의 굴절률을 n_a 로 하고, 그 중간 도전층(32)을 사이에 끼우는 유기 발광층(제 1 및 제 2 유기 발광층)(22, 24)의 굴절률을 각

각 n_b, n_c 로 했을 때, 이들 굴절률은 하기 관계중 하나를 만족시킨다.

[0025] (1) $|n_a - n_b| < 0.2$,

[0026] (2) $|n_a - n_c| < 0.2$,

[0027] (3) $|n_a - n_b| < 0.2$ 및 $|n_a - n_c| < 0.2$.

[0028] 바람직하게는, (3)의 관계를 만족시킨다.

[0029] 또한, 바람직하게는, 중간 도전층을 사이에 끼우는 2개의 유기 발광층의 모든 굴절률이 상기의 관계를 만족시킨다.

[0030] 유기 발광층의 발광을 효율적으로 소자의 외부로 취출하기 위해서는, 중간 도전층(32)의 흡수계수는 $2.5(1/\mu\text{m})$ 이하인 것이 바람직하다. 모든 중간 도전층(30, 32, 34)의 흡수계수가 $2.5(1/\mu\text{m})$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0031] 4층의 유기 발광층(20, 22, 24, 26), 3층의 중간 도전층(30, 32, 34)은 각각 상이하거나 동일할 수 있다.

[0032] 한편, 이 실시 형태에서는 유기 발광층은 4층 적층되어 있지만, 유기 발광층은 2층, 3층 또는 5층 이상 적층할 수도 있다.

[0033] 또한, 이 실시형태에서는 투명 전극은 양극이지만, 음극이라도 상관없다.

[0034] 도 3은 본 발명의 유기 EL 소자의 별도의 실시 형태를 나타내는 도면이다.

[0035] 이 유기 EL 소자(2)는 유기 발광층을 1층만 형성한 예이다. 즉, 본 발명은 유기 발광층이 1층인 경우에도 유효하다.

[0036] 이 유기 EL 소자(2)는, 지지 기판(10)상에 투명 양극(투명 전극)(12)이 설치되고, 이 투명 전극(12)에 음극(대향 전극)(14)이 대향하여 설치되어 있다. 투명 양극(12)과 음극(14)의 사이에는, 투명 양극(12)측에서 순차적으로 중간 도전층(30)과 유기 발광층(20)이 1층씩 적층되어 있다. 유기 발광층(20)이 발생시키는 광은 투명 전극(12)을 통해서 지지 기판(10)으로부터 취출된다.

[0037] 한편, 중간 도전층과 유기 발광층의 적층 순서는 투명 양극(12)측에서 유기 발광층(20), 중간 도전층(30)의 순서가 되더라도 상관없다.

[0038] 유기 발광층과 중간 도전층이 적층체인 경우, 유기 발광층과 중간 도전층의 굴절률은 등가 굴절률로서 정의된다.

[0039] 예컨대, 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 적층한 경우, 파장 λ 의 광에 대한 중간 도전층의 굴절률의 정의에 대하여 설명한다. 고굴절률 재료의 막 두께를 d_1 로 하고, 그의 굴절률을 n_1 로 하고, 저굴절률 재료층의 막 두께를 d_2 로 하고, 그의 굴절률을 n_2 로 하고, 추가로 양 d_1, d_2 를 하기 수학적 1과 같이 정의한다.

수학식 1

$$\delta_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda$$

$$\delta_2 = 2\pi n_2 d_2 / \lambda$$

[0040] 또한, 2×2 행렬 M을 하기 수학식 2와 같이 정의한다.

수학식 2

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta_1 & i \cdot \frac{\sin\delta_1}{n_1} \\ i \cdot n_1 \cdot \sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\delta_2 & i \cdot \frac{\sin\delta_2}{n_2} \\ i \cdot n_2 \cdot \sin\delta_2 & \cos\delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\delta_1 & i \cdot \frac{\sin\delta_1}{n_1} \\ i \cdot n_1 \cdot \sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{pmatrix}$$

[0042]

[0043]

이 때, 적층막의 등가 굴절률 N을 하기 수학식 3과 같이 정의한다.

수학식 3

$$N = \sqrt{\frac{m_{21}}{m_{12}}}$$

[0044]

[0045]

유기 발광층의 굴절률은, 유기 발광층을 형성하는 정공 주입 재료, 발광 재료, 전자 주입 재료의 굴절률로부터, 수학식 1 내지 3과 동일한 양태의 방법으로 등가 굴절률로서 정의할 수 있다. 이들 유기 발광층을 형성하는 재료의 굴절률로서 1.7 내지 1.8 정도인 것이 대부분이며, 결과적으로서 유기 발광층의 등가 굴절률도 1.7 내지 1.8 정도의 값이 된다.

[0046]

따라서, 중간 도전층의 굴절률은 1.5 내지 2.0의 범위인 것이 바람직하다.

[0047]

이하, 유기 EL 소자의 각각의 부재에 대하여 설명한다.

[0048]

1. 지지 기판

[0049]

지지 기판은 유기 EL 소자나, TFT 등을 지지하기 위한 부재이며, 그 때문에 기계적 강도나 치수안정성이 우수한 것이 바람직하다. 이러한 기판으로서는 구체적으로는, 유리판, 금속판, 세라믹판, 또는 플라스틱판(폴리카보네이트 수지, 아크릴수지, 염화바이닐수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트수지, 폴리이미드수지, 폴리에스터수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 실리콘수지, 불소수지 등) 등을 들 수 있다.

[0050]

또한, 이러한 재료로 이루어지는 기판은, 유기 EL 표시 장치내로의 수분의 침입을 피하기 위해서, 추가로 무기막을 형성하거나, 불소 수지를 도포하기 위해서, 방습처리하거나 소수성처리를 실시하는 것이 바람직하다. 특히, 유기 발광 매체로의 수분의 침입을 피하기 위해서, 기판에 흡수율 및 가스 투과 계수를 작게 하는 것이 바람직하다.

[0051]

구체적으로 지지 기판의 흡수율을 0.0001중량% 이하의 값 및 가스투과계수를 $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이하의 값으로 하는 것이 각각 바람직하다. 한편, 본 실시 형태에서는, 지지 기판 측에서 광을 추출하기 위해서, 지지 기판은 가시광에 대한 투과율이 50% 이상으로 투명한 것이 바람직하지만, 그 반대측, 즉, 음극측에서 EL 발광을 추출하는 경우에는 기판이 반드시 투명할 필요는 없다.

[0052]

2. 투명 양극

[0053]

투명 양극으로서는 일함수가 큰(예컨대, 4.0 eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 인듐주석옥사이드(ITO), 인듐구리, 주석, 산화아연, 금, 백금, 팔라듐 등의 1종을 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.

[0054]

또한, 양극의 두께도 특별히 제한되는 것이 아니지만, 10 내지 100nm 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 200 nm 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 투명 전극에 관하여는, 유기 발광층으로부터 방사된 광을 외부에 효과적으로 추출할 수 있도록 실질적으로 투명, 보다 구체적으로는 광투과율이 1.50% 이상인 것이 바람직하다.

[0055]

3. 음극

[0056]

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

- [0057] 또한, 음극의 두께도 특별히 제한되는 것이 아니지만, 10 내지 1000nm 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 200 nm 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 음극을 투명 전극으로서 사용하는 경우는 상기의 재료중 투명한 것을 선택한다.
- [0059] 4. 유기 발광층
- [0060] 유기 발광층은 전자와 정공이 재결합하여 EL 발광이 가능한 유기 발광 매체를 포함하는 층으로 정의할 수 있다. 이러한 유기 발광층은 예컨대, 양극상에 이하의 각 층을 적층하여 구성할 수 있다.
- [0061] (1) 유기 발광 매체
- [0062] (2) 정공 주입층/유기 발광 매체
- [0063] (3) 유기 발광 매체/전자 주입층
- [0064] (4) 정공 주입층/유기 발광 매체/전자 주입층
- [0065] (5) 유기 반도체층/유기 발광 매체
- [0066] (6) 유기 반도체층/전자 장벽층/유기 발광 매체
- [0067] (7) 정공 주입층/유기 발광 매체/부착 개선층
- [0068] 이들중에서 (4)의 구성이 보다 높은 발광 휘도가 얻어지고, 내구성도 우수하기 때문에 보통 바람직하게 사용된다.
- [0069] 유기 발광 매체에 있어서의 발광 재료로서는, 예컨대, p-퀴터페닐 유도체, p-퀸크페닐 유도체, 벤조티아졸계 화합물, 벤조이미다졸계 화합물, 벤조옥사졸계 화합물, 금속킬레이트화 옥시노이드 화합물, 옥사다이아졸계 화합물, 스타이릴벤젠계 화합물, 다이스타이릴피라진 유도체, 뷰타다이엔계 화합물, 나프탈이미드화합물, 페릴렌유도체, 알다진 유도체, 피라지린 유도체, 사이클로펜타다이엔 유도체, 피롤로피롤 유도체, 스타이릴아민 유도체, 쿠마린계 화합물, 방향족 다이메틸리딘계 화합물, 8-퀴놀린을 유도체를 배위자로 하는 금속착체, 폴리페닐계 화합물 등의 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 시작할 수 있다.
- [0070] 또한, 이들의 유기 발광 재료중 방향족 디메틸리딘계 화합물로서, 4,4'-비스(2,2-다이-뷰틸페닐바이닐)바이페닐이나, 4,4'-비스(2,2-다이페닐바이닐)바이페닐 및 이들의 유도체가 보다 바람직하다.
- [0071] 또한, 다이스타이릴아릴렌 골격 등을 갖는 유기 발광 재료를 호스트 재료로 하여, 상기 호스트 재료에 도펀트로서 청색에서 적색까지 강한 형광 색소, 예컨대 쿠마린계 재료, 또는 호스트와 같은 형광 색소를 도핑한 재료를 병용하는 것도 적합하다. 보다 구체적으로는 호스트 재료로서 상술한 4,4'-비스(2,2-다이페닐바이닐)바이페닐 등을 이용하고, 도펀트로서 N, N-다이페닐아미노벤젠 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 이밖에, 발광 재료로서, 일본 특허 출원 제 2002-097812 호 등에 기재되어 공지된 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0073] 또한, 정공 주입층에는 1×10^4 내지 1×10^6 V/cm의 범위의 전압을 인가한 경우에 측정되는 정공 이동도가 1×10^6 cm²/V·초 이상이고, 이온화 에너지가 5.5 eV 이하인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0074] 이러한 정공 주입층을 설치함에 의해, 유기 발광 매체로의 정공 주입이 양호해지고, 높은 발광 휘도가 얻어지거나 또는 저 전압 구동이 가능해진다.
- [0075] 이러한 정공 주입층의 구성 재료로서는, 구체적으로 포르피린화합물, 방향족 제3급 아민화합물, 스타이릴아민화합물, 방향족디메틸리딘계 화합물, 축합 방향족 환 화합물, 예컨대, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐이나, 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민 등의 유기 화합물을 들 수 있다.
- [0076] 또한, 정공 주입층의 구성 재료로서 p형-Si나 p형-SiC 등의 무기 화합물을 사용하는 것도 바람직하다. 한편, 상술한 정공 주입층과 양극층의 사이, 또는 상술한 정공 주입층과 유기 발광 매체의 사이에 도전률이 1×10^{10} S/cm 이상인 유기 반도체층을 설치하는 것도 바람직하다. 이러한 유기 반도체층을 설치하는 것에 의해, 추가로 유기 발광 매체로의 정공 주입이 보다 양호해진다.

- [0077] 또한, 전자 주입층에는 1×10^4 내지 1×10^6 V/cm의 범위인 전압을 인가한 경우에 측정되는 전자이동도가 1×10^{-6} cm²/V·초 이상이고, 이온화 에너지가 5.5 eV를 초과하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0078] 이러한 전자 주입층을 설치하는 것에 의해, 유기 발광 매체에서의 전자 주입이 양호해지고, 높은 발광 휘도가 얻어지거나, 또는 저 전압 구동이 가능해진다. 이러한 전자 주입층의 구성 재료로서는 구체적으로 8-하이드록시퀴놀린의 금속착체(Al 크레이드: Alq) 또는 그의 유도체, 또는, 옥사디아아졸유도체 등을 들 수 있다.
- [0079] 또한, 부착 개선층은 이러한 전자 주입층의 한가지 형태라고 간주할 수 있고, 즉, 전자 주입층중 특히 음극과의 접착성이 양호한 재료로 이루어지는 층이며, 8-하이드록시퀴놀린의 금속착체 또는 그의 유도체 등으로 구성하는 것이 바람직하다. 한편, 상술한 전자 주입층에 접하여, 도전율이 1×10^{-10} S/cm 이상의 유기 반도체층을 설치하는 것도 바람직하다. 이러한 유기 반도체층을 설치하는 것에 의해, 추가로 유기 발광 매체로의 전자 주입성이 양호해진다.
- [0080] 또한, 유기 발광층의 두께에 있어서는 바람직하게는 5 nm 내지 5 μm의 범위로 설정할 수 있다. 이 이유는 유기 발광층의 두께가 5 nm 미만이면, 발광 휘도나 내구성이 저하되는 경우가 있고, 한편, 유기 발광층의 두께가 5 μm를 초과하면, 인가 전압의 값이 높아지는 경우가 있기 때문이다. 따라서, 유기 발광 매체의 두께를 10 nm 내지 3 μm 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하고, 20 nm 내지 1 μm 범위내의 값으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0081] 5. 중간 도전층
- [0082] 중간 도전층은 도 2에 나타낸 바와 같이 이웃하는 유기 발광층의 사이에 개재하거나, 또는 도 3에 나타낸 바와 같이 하나의 유기 발광층과 인접하고, 한쪽 면에서 정공을 주입하고, 다른 쪽 면에서 전자를 주입하는 기능을 갖는 것이면 모두 이용할 수 있다.
- [0083] 중간 도전층을 구성하는 재료로서는, In, Sn, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Mo, Cu, Ga, Sr, La, Ru 등의 금속의 산화물, 질화물, 요오드화물, 붕소화물 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 금속의 복수 종류로 이루어지는 다원계 금속화합물을 들 수 있다. 그 구체적인 예로서는, 예컨대, ITO, IZO, SnO_x, ZnO_x, TiN, ZrN, HfN, TiO_x, VO_x, MoO_x, CuI, InN, GaN, CuAlO₂, CuGaO₂, SrCu₂O₂, LaB₆, RuO_x 등의 투명 도전 재료를 이용할 수 있다. 이 중에서도 특히, ITO, IZO, SnO_x, ZnO_x, TiO_x, VO_x, MoO_x, RuO_x 라고 하는 도전성 금속 산화물이 적합하게 사용된다.
- [0084] 본 발명에서는, 발광 소자의 시야각 특성이 향상되기 때문에, 중간 도전층의 굴절률과 유기 발광층의 굴절률과의 차이를 0.2 이내로 한다. 그래서, 중간 도전층의 전하 주입성을 손상하지 않는 범위에서 저 굴절률 재료와 상기 투명 도전 재료를 포함하는 막을 이용할 수 있다.
- [0085] 저 굴절률 재료로서는, 금속 산화물(SiO_x 등)이나 금속 불화물(NaF, LiF, CaF₂, Na₃AlF₆, AlF₃, MgF₂, ThF₄, LaF₄, NdF₃ 등) 등의 금속 할로젠화물인 무기 화합물, 불소 함유 수지 등의 유기 화합물을 이용할 수 있다.
- [0086] 중간 도전층을, 저 굴절률 재료와 투명 도전 재료를 포함하는 막으로 하기 위해서는, 저 굴절률 재료와 투명 도전 재료의 혼합막으로 하거나, 저 굴절률 재료와 투명 도전 재료의 적층막으로 하는 것이 바람직하다.
- [0087] 예컨대, LiF로 대표되는 금속불화물 등의 금속 할로젠화물과 같은 저 굴절률 재료와 상기 투명 도전 재료와의 혼합물로 이루어지는 막이나, 금속불화물과 투명 도전 재료를 적층한 다층막을 이용할 수 있다.
- [0088] 투명 도전 재료와 금속 할로젠화물 등의 저 굴절률 재료를 혼합한 중간 도전층은, 예컨대, 두개의 증착원을 준비하여, 각각의 재료를 증착원에 충전하여 공중착하는 것에 의해 성막할 수 있다. 굴절률은 각각의 증착 속도로 제어할 수 있다. 저 굴절률 재료가 LiF와 같은 금속 할로젠화물인 경우, 그 비율이 불어나면, 중간 도전층의 도전성이 악화됨과 동시에 균질하게 혼합하지 않게 되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 못하다. 구체적으로는, 막중의 금속 할로젠화물의 비율은 0.6보다 작은 것이 바람직하다.
- [0089] 투명 도전 재료로 이루어지는 막과 저 굴절률 재료로 이루어지는 막을 적층하는 경우, 전자, 정공 각각의 전하를 주입한다고 하는 중간 도전층의 기능을 유지하고 있으면, 어떠한 적층구조도 가능하지만, 투명 도전 재료/저 굴절률 재료/투명 도전 재료라는 3층 구조로 되어 있는 것이 바람직하다. 중간 도전층의 막 두께에 대한 저 굴절률 재료의 막 두께 비율은 0.6보다 작은 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 유기 발광층의 발광을 효율적으로 소자의 외부로 취출한다고 하는 관점에서, 가시광에 대한 중간 도전층

의 흡수계수는 $2.5(1/\mu\text{m})$ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $2.2(1/\mu\text{m})$ 이하이다. 흡수계수가 $2.5(1/\mu\text{m})$ 이하인 경우, 예컨대, 중간 도전층의 막 두께가 30 nm라고 하면, 중간 도전층의 한층의 투과율은 92%이다. 이것이 2층에서는 86%, 3층에서는 80%와 같이, 투과율이 감소해가지만, 어느 정도 높게 유지할 수 있다. 투명 도전 재료는 일반적으로, 감쇠(attenuation)계수로서 0.1를 초과하는 값을 가지는 것이 많고, 한편, LiF로 대표되는 재료는 감쇠계수가 대개 0이다. 그 때문에, 투명 도전 재료와 저 굴절률 재료의 혼합 또는 적층에 의해 흡수계수를 저감하여 소자의 발광효율을 높인다고 하는 작용도 생긴다. 중간 도전층은, 흡수계수가 $2.5(1/\mu\text{m})$ 이하라는 관점에서 그 감쇠계수가 0.1이하인 것이 바람직하다.

실시예

- [0091] 이하, 본 발명의 실시예를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예로 한정되지 않는다.
- [0092] 실시예 1
- [0093] (1) ITO 부착 유리 기판의 준비
- [0094] 25 mm×75 mm의 지지 기판(OA2 유리: 니혼덴키가라스사 제품)을 순수한 물 및 아이소프로필알코올 속에서 초음파 세정하고, 에어 블로우로써 건조한 후, UV 세정했다. 다음으로 이 기판을 스퍼터 장치로 이동하여, ITO를 150 nm의 두께가 되도록 성막했다.
- [0095] (2) 유기 발광층의 성막
- [0096] 다음으로 이 기판을 유기 증착 장치에 이동하여, 기판 홀더에 기판을 고정하여, 진공조를 5×10^{-7} 토르(torr)까지 감압한 후, 정공 주입층, 유기 발광 매체, 전자 주입 재료를 순차적으로 성막했다.
- [0097] 우선, 정공 주입층으로서, 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아민(MTDATA)]을 증착하여, 막 두께 55 nm로 했다.
- [0098] 다음으로 유기 발광 매체로서는, 호스트로서, 4,4'-비스(2,2-다이페닐비닐)바이페닐(DPVBi)을 증착속도 0.1 내지 0.3 nm/초로, 도펀트로서는 1,4-비스[4-(N,N-다이페닐아미노스타이릴벤젠)](DPAVB)을 증착속도 0.003 내지 0.008 nm/초로써 공증착하여, 막 두께 40 nm가 되도록 했다.
- [0099] 다음으로 전자 주입층으로서 트리스(8-퀴놀린)알루미늄(Alq)을 증착하여, 막 두께 20 nm로 했다.
- [0100] (3) 중간 도전층의 성막
- [0101] 증착원으로서 산화바나듐(V_2O_5)과 불화리튬(LiF)을 각각 독립적으로 준비하여, V_2O_5 를 10nm, LiF를 10nm, V_2O_5 를 10nm의 순서로 순차적으로 성막했다.
- [0102] (4) 유기 발광층, 중간 도전층, 유기 발광층, 음극의 성막
- [0103] 다음으로 유기 발광층, 중간 도전층, 유기 발광층을, 순차적으로 상기 (1), (2)의 유기 발광층과 중간 도전층과 같은 요령으로 성막했다.
- [0104] 다음으로 음극으로서 알루미늄을 150 nm의 막 두께가 되도록 성막하여, 유기 EL 소자를 수득했다
- [0105] (5) 유기 발광층과 중간 도전층의 굴절률 측정
- [0106] 유리 기판(OA2유리: 니혼덴키가라스사 제품)상에, 상기 (2)의 방법에 의해 정공 주입층, 유기 발광 매체, 전자 주입층을 각각 $0.2\mu\text{m}$ 의 두께로 단독으로 성막하여, 분광 타원 분석기로써 파장 500 nm의 광에 대한 굴절률을 측정했다. 그리고 상기 (2)의 각각의 막 두께값을 이용하여 유기 발광층의 등가 굴절률을 구한 바, 1.79였다.
- [0107] 또한, 유리 기판상에 상기 (3)의 방법에 의해, 산화바나듐과 불화리튬을 각각 단독으로 성막하여, 분광 타원 분석기로써 파장 500 nm의 광에 대한 굴절률을 측정했다. 그리고 상기 (3)의 각각의 막 두께치를 이용하여 중간 도전층의 등가 굴절률을 측정한 바 1.95였다. 또한, 흡광도계를 이용하여 흡수계수를 측정한 바 2.01이었다.
- [0108] (6) 유기 EL 소자의 발광 성능 측정
- [0109] 전류 밀도가 1.4 mA/cm^2 이 되도록 ITO와 알루미늄 음극의 사이에 통전한 바 푸른 발광을 수득했다. 분광 방사

회도계(미놀타제 CS1000)를 이용하여, 소자 정면 방향에서의 회도와 색도를 측정하 바, 회도는 387 nit이고, 색도는 (0.157, 0.339)였다.

[0110] 다음으로 소자를 50° 만 기울여 같은 방법으로 색도를 측정하고, 다음 수학적 4에 의해 정면 방향과 시야각 50도간의 색상 차이를 구한 바, 0.025라는 양호한 값이었다.

수학적 4

$$\Delta CIE = \sqrt{(CIEx_0 - CIEx_{50})^2 + (CIEy_0 - CIEy_{50})^2}$$

[0111]

[0112] 실시예 1 및 후술하는 실시예 2 내지 5 및 비교예 1, 2로 제작한 유기 EL 소자의 구성 및 평가결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

| 실시예/ 비교예 | 유기발광층 | | | 중간 도전층 | | | | 소자 측정치 | | | |
|-------------|------------------|------|-----|---|------|-------------|----------|---------|---------|----------|--|
| | 종류, 막두께 | 굴절률 | 층 수 | 구성, 막두께 | 굴절률 | 흡수계수 [1/μm] | 회도 [nit] | 정면 색도 x | 정면 색도 y | 50도 ΔCIE | |
| 실시예 1 | 형색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 3 | V ₂ O ₅ (10nm)/LiF(10nm)/V ₂ O ₅ (10nm) | 1.95 | 2.01 | 387 | 0.157 | 0.339 | 0.025 | |
| 실시예 2 | 형색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 3 | V ₂ O ₅ :LiF 공증착 80nm LiF/(V ₂ O ₅ +LiF) 증착비율 0.46 | 1.76 | 2.22 | 392 | 0.167 | 0.366 | 0.021 | |
| 실시예 3 | 형색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 3 | MoO ₃ 30nm | 1.85 | 2.48 | 342 | 0.150 | 0.299 | 0.007 | |
| 비교예 1 | 형색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 3 | V ₂ O ₅ 30nm | 2.20 | 3.02 | 320 | 0.154 | 0.351 | 0.042 | |
| 실시예 4 | 백색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 3 | MoO ₃ 30nm | 1.85 | 2.48 | 396 | 0.228 | 0.285 | 0.014 | |
| 실시예 5 | 백색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 1 | MoO ₃ 30nm | 1.85 | 2.48 | 161 | 0.273 | 0.352 | 0.018 | |
| 비교예 2 | 백색발광 (막두께 115nm) | 1.79 | 1 | V ₂ O ₅ 30nm | 2.20 | 3.02 | 153 | 0.246 | 0.33 | 0.031 | |

[0113]

실시예 2

[0114]

[0115] 중간 도전층을, V₂O₅와 LiF의 공증착(막 두께 30 nm)으로 한 것 이외에는, 실시예 1와 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제작했다. 중간 도전층 전체에 대한 LiF의 증착 비율은 0.46으로 했다. 중간 도전층의 굴절률은 1.76이고, 흡수계수는 2.22였다. 유기 EL 소자의 정면 방향의 회도는 392 nit이고, 색도는 (0.167, 0.366)이고, 정면

방향과 시야각 50도 간의 색상 차이는 0.021이라는 양호한 값이었다.

[0116] 실시예 3

[0117] 중간 도전층을, MoO₃의 단층막(막 두께 30 nm)으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제작했다. 중간 도전층의 굴절률은 1.85이고, 흡수계수는 2.48이었다. 유기 EL 소자의 정면 방향의 휘도는 342 nit이고, 색도는 (0.150, 0.299)이고, 정면 방향과 시야각 50도간의 색상 차이는 0.007이라는 양호한 값이었다.

[0118] 비교예 1

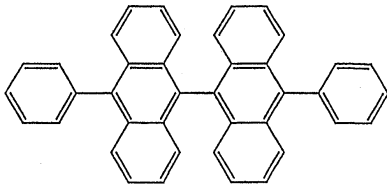
[0119] 중간 도전층을, V₂O₅의 단층막(막 두께 30nm)으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제작했다. 중간 도전층의 굴절률은 2.20이고, 흡수계수는 3.02였다. 유기 EL 소자의 정면 방향의 휘도는 320 nit이고, 색도는 (0.154, 0.351)이고, 정면 방향과 시야각 50도 간의 색상차이는 0.042이며, 육안으로 색도의 차이를 인식할 수 있는 수준이었다.

[0120] 실시예 4

[0121] 유기 발광 매체를, 후술하는 바와 같이, 등색 발광 매체와 청색 발광 매체의 적층형으로 한 것 이외에는, 실시예 3와 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제작했다. 한편, 정공 주입층의 위에 등색 발광 매체를 먼저 적층하고, 그 후에 청색 발광 매체를 적층했다.

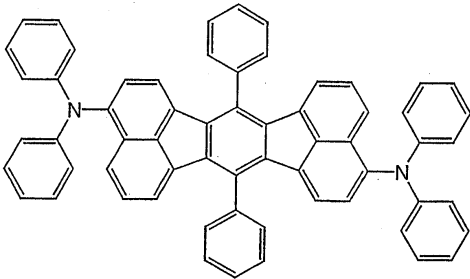
[0122] 등색 발광 매체는 하기 화학식 1에 나타내는 재료와 하기 화학식 2로 나타내는 재료를 5:0.01의 비로 막 두께 5 nm가 되도록 성막했다.

화학식 1



[0123]

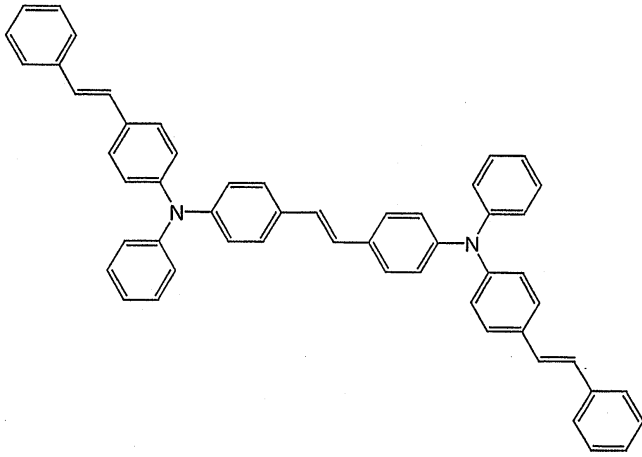
화학식 2



[0124]

[0125] 청색 발광 매체는 상기 화학식 1에 나타내는 재료와 하기 화학식 3에 나타내는 재료를 35:0.8의 비로 막 두께 35 nm가 되도록 성막했다.

화학식 3



[0126]

[0127] 유기 발광층의 굴절률은 다른 실시예와 동일하게 1.79였다. 중간 도전층의 굴절률은 1.85이고, 흡수계수는 2.48였다. 유기 EL 소자의 정면 방향의 휘도는 392 nit이고, 색도는 (0.228, 0.285)이고, 정면 방향과 시야각 50도 간의 색상차이는 0.014로서 양호한 값이었다.

[0128] 실시예 5

[0129] 실시예 1과 같은 방법으로 준비한 ITO의 두께 150 nm인 유리 기판을 유기 증착 장치로 이동하여, 진공조를 5×10^{-7} 토르까지 감압한 후, 중간 도전층, 유기 발광층, 음극의 순서로 성막했다.

[0130] 중간 도전층으로서는 MoO₃의 단층막(막 두께 30 nm)으로 했다.

[0131] 유기 발광층으로서는, 정공 주입층으로서 MTDATA를 55 nm로 하고, 청색 발광층으로서 상기 화학식 1로 나타내는 재료와 상기 화학식 3으로 나타내는 재료를 10:0.25의 비로 10 nm로 하고, 등색 발광층으로서는 상기 화학식 1로 나타내는 재료와 상기 화학식 2로 나타내는 재료를 30:0.8의 비로 30 nm로 하고, 전자 주입층으로서 Alq를 20 nm로 하고, 음극으로서 알루미늄을 150 nm의 두께로 순차적으로 성막했다.

[0132] 유기 발광층의 굴절률은 1.79이며, 중간 도전층의 굴절률은 1.85이고, 흡수계수는 2.48였다. 유기 EL 소자의 정면 방향의 휘도는 161 nit이고, 색도는 (0.273, 0.352)이고, 정면 방향과 시야각 50도간의 색상 차이는 0.018이라는 양호한 값이었다.

[0133] 비교예 2

[0134] 중간 도전층을 V₂O₅의 단층막(막 두께 30 nm)으로 한 것 이외에는, 실시예 5와 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제작했다. 중간 도전층의 굴절률은 2.20이고, 흡수계수는 3.02였다. 유기 EL 소자의 정면 방향의 휘도는 153 nit이고, 색도는 (0.246, 0.330)이고, 정면 방향과 시야각 50도의 사이의 색상 차이는 0.031이며, 육안으로 색도의 차이를 인식할 수 있는 수준이었다.

산업상 이용 가능성

[0135] 본 발명에 의하면, 시야각 특성이 양호하고, 고효율인 유기 EL 소자 및 표시 장치를 제공할 수 있다.

[0136] 따라서, 본 발명의 유기 EL 소자는 공지된 구성과 조합하여, 민생용 TV, 대형 표시 디스플레이, 휴대 전화용 표시화면 등 각종 표시 장치의 화면으로 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

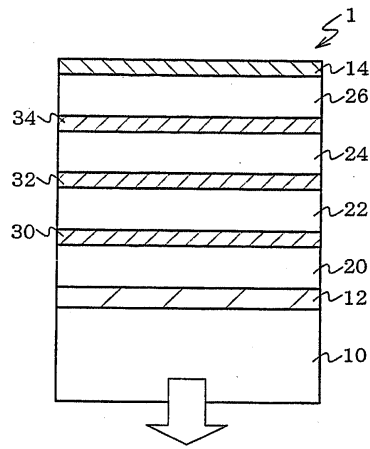
[0016] 도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 제 1 실시 형태를 나타내는 도면이다.

[0017] 도 2는 도 1의 부분확대도이다.

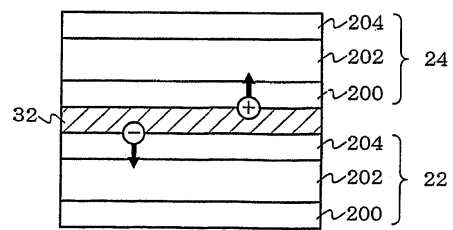
[0018] 도 3은 본 발명의 유기 EL 소자의 다른 실시 형태를 나타내는 도면이다.

도면

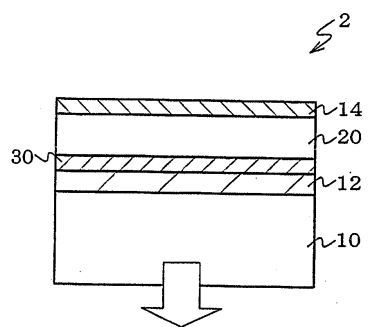
도면1



도면2



도면3



| | | | |
|---------------|-------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致发光器件和显示器件 | | |
| 公开(公告)号 | KR101067092B1 | 公开(公告)日 | 2011-09-22 |
| 申请号 | KR1020057020235 | 申请日 | 2004-04-22 |
| 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 | KUMA HITOSHI 구마히토시 | | |
| 发明人 | 구마히토시 | | |
| IPC分类号 | H05B33/26 H05B33/14 H01L51/52 | | |
| CPC分类号 | H01L51/5265 H01L51/5278 | | |
| 优先权 | 2003119305 2003-04-24 JP | | |
| 其他公开文献 | KR1020060011970A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

提供一种具有良好视角特性和高效率的有机EL器件和显示器件。透明电极12，与透明电极12相对设置的对电极14，在透明电极12和对电极14之间的至少一个中间导电层30，

