



(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/5268 (2013.01)
H01L 27/3274 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0013686(분할)

(22) 출원일자 2016년02월03일

심사청구일자 2016년02월03일

(65) 공개번호 10-2016-0021435

(43) 공개일자 2016년02월25일

(62) 원출원 특허 10-2010-0006454

원출원일자 2010년01월25일

심사청구일자 2014년07월31일

(30) 우선권주장
JP-P-2009-022609 2009년02월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2007249191 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

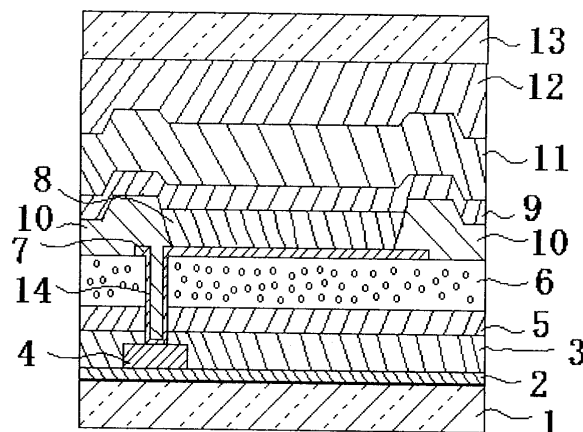
심사관 : 이옥우

(54) 발명의 명칭 유기 EL 표시장치

(57) 요약

평본 발명은 투명 전극, 카운터 전극, 및 상기 투명 전극과 카운터 전극 사이에 형성된 유기 화합물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기 화합물은 발광층을 포함하는 유기 EL 소자; 및 상기 발광층으로부터 방출된 광의 광로에 위치하고 상기 투명 전극에 인접하여 있는 미립자 함유층을 포함하는 유기 EL 표시장치로서, 상기 미립자 함유층은 투명 전극의 굴절률 이하의 굴절률을 갖는 유기 수지 재료, 및 상기 유기 수지 재료의 굴절률보다 높은 굴절률을 갖고 중량 평균 입경이 0.5 μm ~5 μm 인 미립자를 함유하고, 상기 미립자 함유층의 두께는 2 μm ~10 μm 인 유기 EL 표시장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5215 (2013.01)
H01L 51/5234 (2013.01)
H01L 51/5275 (2013.01)
H01L 2251/558 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008515130 A*
US20070063641 A1*
KR1020050117254 A
US20010043046 A1
US20050007000 A1
US20050142379 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

투명 전극, 카운터 전극, 및 상기 투명 전극과 카운터 전극 사이에 형성된 유기 화합물층을 포함하고, 상기 유기 화합물층이 발광층을 포함하는 유기 EL 소자;

상기 발광층으로부터 방출된 광의 광로에 상기 투명 전극 및 상기 투명 전극이 설치된 표면 반대측의 미립자 함유층 표면에 배치된 반사판에 인접하여 위치한 미립자 함유층;

상기 미립자 함유층에 인접한 표면 반대측의 반사판 표면에 배치된 층간 절연층;

상기 반사판에 인접한 표면 반대측의 층간 절연층 표면에 배치된 패시베이션층; 및

상기 카운터 전극 상에 배치된 밀봉층을 포함하는 유기 EL 표시장치로서;

상기 미립자 함유층은 투명 전극의 굴절률 이하의 굴절률을 갖는 유기 수지 재료, 및 상기 유기 수지 재료의 굴절률보다 높은 굴절률을 갖고 중량 평균 입경이 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 미립자를 함유하고, 상기 미립자 함유층의 두께는 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 이고;

상기 밀봉층과 상기 카운터 전극 사이에는 공극(air gap)이 없는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 함유층 중의 미립자는 1차 입자인 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 미립자 함유층은 미립자 분산제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 패시베이션층의 표면에 배치된 기관을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 패시베이션층 상에 배치된 유기 박막 트랜지스터를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 유기 EL 표시장치의 구동방식은 박막 트랜지스터 구동인 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 미립자 함유층에는 상기 투명 전극과 상기 유기 박막 트랜지스터를 접속시키기 위해 콘택트홀이 형성된 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 EL 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 EL 표시장치(organic electroluminescence display device)는 자가 발광형 표시장치로 디스플레이 및 조명에 사용된다. 유기 EL 디스플레이는 종래의 CRT 및 LCD와 비교하여 가시성이 높고, 시야각 의존성이 없다고 하는 디스플레이 성능의 이점을 갖고, 또한 표시장치를 경량화 및 박형화할 수 있다는 이점도 갖고 있다. 한편, 유기 EL 조명은 장치를 경량화 및 박형화할 수 있는 것 이외에 플렉시블 기판을 사용함으로써 지금까지는 달성할 수 없었던 형태의 조명기기를 달성할 수 있다는 이점을 갖는다.

[0003] 유기 EL 표시장치는 상술한 바와 같은 우수한 특성을 갖지만, 발광층을 포함한 표시장치를 구성하는 각 층의 굴절률이 공기의 굴절률보다 높다. 예를 들면, 유기 EL 표시장치에 있어서 발광층과 같은 유기 박막층의 굴절률은 1.6~2.1이다. 그러므로, 발광광은 계면에서 전부 반사되기 쉬워서, 광추출 효율이 20% 미만이다. 따라서, 대부분의 광이 손실된다.

[0004] 광추출 효율을 향상을 개선시키기 위한 수단으로서, 예를 들면 하기 방법이 제안되어 있다: 광추출 표면측 상의 투명 전극에 인접하여 투명층을 형성하고, 또한 상기 투명층의 광추출면에 인접하여 또는 투명층 내부에 실질적으로 광반사 및 산란각의 교란을 야기하는 영역을 설치하는 방법(예를 들면, 일본 특허공개 2004-296429호 참조); 발광층으로부터 방출된 광이 유기물층으로부터 광투과성 절연층까지 이동하는 광로에 미립자 분산층을 형성하여 베이스 재료에 미립자를 분산시키는 방법(예를 들면, 일본 특허공개 2006-107744호 참조); 유기 EL 소자의 계면의 전반사가 방지되는 위치에 회절격자 또는 존 플레이트(zone plate)를 형성하는 방법(예를 들면, 일본 특허 제2991183호 참조); 및 광투과성 기판과 광투과성 전극 사이의 계면에서 광이 전반사되는 각도 범위 내에서 광투과성 전극에의 입사광의 적어도 일부가 광투과성 기판을 거쳐서 산란 및/또는 회절되어 출사되고, 광투과성 기판과 광투과성 전극으로 입사하는 입사광이 광투과성 기판을 거쳐서 약하게 산란 및/또는 전달되어 출사되도록 구성된 광학 유닛을 광투과성 기판과 광투과성 전극 사이에 설치하는 방법(예를 들면, 일본 특허공개 2006-54197호 참조).

[0005] 그러나, 일본 특허공개 2004-296429호에 개시된 방법에 있어서는 광산란 효율을 개선하기 위해서 광반사 및 산란각의 교란을 야기하는 영역의 두께를 두껍게 할 필요가 있으므로 상기 영역에 홀을 형성하는 것이 곤란하여, 상기 방법을 유기 EL 표시장치에 사용하는 것이 불가능하게 된다.

[0006] 일본 특허공개 2006-107744호에 개시된 방법에 있어서는 미립자 분산층은 두께가 얇고 그것에 함유된 미립자는 직경이 커서 광산란 효율이 나빠지게 되고, 또한 미립자가 쉽게 응집해서 미립자 분산층의 표면에 대형 요철이 생성되고, 그 결과 화상 블리딩(image bleeding) 및 화상 블러(image blur)의 발생이 야기된다. 또한, 일본 특허공개 2006-107744호에 개시된 방법은 제조공정이 복잡하다고 하는 문제도 있다.

[0007] 일본 특허 2991183호 및 일본 특허공개 2006-54197호에 개시된 방법은 광추출 효율이 여전히 불충분하다는 문제를 야기한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 종래 기술의 문제를 해결하고 하기 과제를 달성하는 것이다. 구체적으로, 본 발명의 과제는 광추출 효율을 개선하고 화상 블리딩을 저감시킬 수 있는 유기 EL 표시장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 문제를 해결하기 위한 수단은 다음과 같다.

[0010] <1> 투명 전극, 카운터 전극, 및 상기 투명 전극과 카운터 전극 사이에 형성된 유기 화합물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기 화합물은 발광층을 포함하는 유기 EL 소자; 및

[0011] 상기 발광층으로부터 방출된 광의 광로에 상기 투명 전극에 인접하여 위치한 미립자 함유층을 포함하는 유기 EL 표시장치로서,

- [0012] 상기 미립자 함유층은 투명 전극의 굴절률 이하의 굴절률을 갖는 유기 수지 재료, 및 상기 유기 수지 재료의 굴절률 보다 높은 굴절률을 갖고 중량 평균 입경이 $0.5\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 미립자를 함유하고, 상기 미립자 함유층의 두께는 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 인 유기 EL 표시장치.
- [0013] <1>에 기재된 유기 EL 표시장치에 있어서, 발광층으로부터 방출된 광은 광이 미립자 함유층을 통과할 때 산란된다.
- [0014] <2> <1>에 있어서, 상기 미립자 함유층 중의 미립자는 1차 입자인 유기 EL 표시장치.
- [0015] <3> <1> 또는 <2>에 있어서, 상기 미립자 함유층은 미립자 분산체를 더 함유하는 유기 EL 표시장치.
- [0016] <4> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 투명 전극이 설치된 표면 반대측의 미립자 함유층 표면에 배치된 반사판, 상기 미립자 함유층에 인접한 표면 반대측의 반사판 표면에 배치된 층간 절연층, 및 상기 반사판에 인접한 표면 반대측의 층간 절연층 표면에 배치된 기판을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.
- [0017] <4>에 기재된 유기 EL 표시장치는 발광층으로부터 방출된 광이 투명 전극을 통과하고, 상기 투명 전극을 통과한 광은 미립자 함유층을 통과하고, 상기 미립자 함유층을 통과한 광은 반사판 표면에서 반사되고, 상기 반사판 표면에서 반사된 광은 상기 미립자 함유층을 통과하고, 상기 미립자 함유층을 통과한 광은 투명 전극을 통과하는 전면발광(top emission)형 구성을 채용한다.
- [0018] <5> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 투명 전극이 설치된 표면 반대측의 미립자 함유층 표면에 배치된 기판을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치.
- [0019] <5>에 기재된 유기 EL 표시장치는 발광층으로부터 방출된 광이 투명 전극을 통과하고, 상기 투명 전극을 통과한 광은 미립자 함유층을 통과하고, 상기 미립자 함유층을 통과한 광은 기판을 통과하는 배면발광(bottom emission)형 구성을 채용한다.
- [0020] <6> <4> 또는 <5>에 있어서, 패시베이션층 상에 배치된 유기 박막 트랜지스터를 더 포함하는 유기 EL 표시장치.
- [0021] <7> <6>에 있어서, 상기 유기 EL 표시장치의 구동방식은 박막 트랜지스터 구동인 유기 EL 표시장치.
- [0022] <8> <6> 또는 <7>에 있어서, 상기 미립자 함유층에는 상기 투명 전극과 상기 유기 박막 트랜지스터를 접속시키기 위해 콘택트홀이 형성된 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시장치

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 종래 기술의 문제점을 해결하고 광추출 효율을 개선하고 화상 블리딩을 저감시킬 수 있는 유기 EL 표시장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 전면발광형 유기 EL 표시장치의 구성의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 배면발광형 유기 EL 표시장치의 구성의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 3a는 유기 EL 표시장치용 TFT 기판의 제조방법(제 1 공정)의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 3b는 유기 EL 표시장치용 TFT 기판의 제조방법(제 2 공정)의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 3c는 유기 EL 표시장치용 TFT 기판의 제조방법(제 3 공정)의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 3d는 유기 EL 표시장치용 TFT 기판의 제조방법(제 4 공정)의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 전면발광형 유기 EL 표시장치에 있어서의 유기 EL 표시장치용 TFT 기판의 일례를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 배면발광형 유기 EL 표시장치에 있어서의 유기 EL 표시장치용 TFT 기판의 일례를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명에 따른 유기 EL 표시장치에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0026] (유기 EL 표시장치)
- [0027] 유기 EL 표시장치는 EL 소자 및 미립자 함유층을 적어도 포함하고, 필요에 따라서 다른 부재도 더 포함한다.

- [0028] <유기 EL 소자>
- [0029] 유기 EL 소자는 캐소드, 애노드(투명 전극과 카운터 전극), 및 상기 양쪽 전극 사이에 발광층(유기 발광층)을 포함하는 유기 화합물층을 갖는다. 발광 소자의 특성의 점에서, 애노드와 캐소드의 전극 중 하나 이상은 투명한 것이 바람직하다.
- [0030] 적층 유기 화합물층의 구성으로는 정공 전송층, 유기 발광층, 및 전자 전송층이 애노드측에서 봤을 때 이 순서로 적층된 실시형태가 바람직하다. 적층 유기 화합물층은 정공 전송층과 애노드 사이의 정공 주입층 및/또는 유기 발광층과 전자 전송층 사이의 전자 전송 중간층을 더 포함한다. 또한, 정공 전송 중간층을 유기 발광층과 정공 전송층 사이에 형성해도 좋다. 마찬가지로, 전자 주입층을 캐소드와 전자 전송층 사이에 형성해도 좋다.
- [0031] 이들 층의 각각은 복수의 제 2 층을 가져도 좋은 것은 물론이다.
- [0032] 유기 발광층은 발광층에 상응하고, 애노드와 캐소드, 및 유기 발광층 이외의 각각의 층은 상술한 기타 부재에 각각 상응한다.
- [0033] 유기 화합물층을 구성하는 각 층은 증착 및 스퍼터링과 같은 건식 공정 제막법; 전사법, 인쇄법, 코팅법, 잉크젯법, 및 스프레이법에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의해 바람직하게 형성될 수 있다.
- [0034] <<애노드>>
- [0035] 애노드는 일반적으로 유기 화합물층에 정공을 공급하는 전극의 기능을 갖기에 충분하다. 애노드의 형태, 구조 및 사이즈는 특별히 한정하지 않고, 발광 소자의 목적인 용도 및 목적에 따라서 공지된 전극 재료에서 임의로 선택할 수 있다. 상술한 바와 같이, 애노드는 투명 애노드로서 제공된다.
- [0036] 애노드 재료의 바람직한 예로는 금속, 합금, 도전성 화합물, 및 이들 재료의 혼합물이 열거된다. 애노드 재료의 구체예로는 안티몬, 불소 등으로 도핑된 산화주석(ATO, FTO); 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 인듐주석(ITO) 및 산화 인듐아연(IZO)과 같은 도전성 금속 산화물; 금, 은, 크롬 및 니켈과 같은 금속, 이들 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물 및 적층체; 요오드화 동 및 황화 동과 같은 무기 도전성 재료; 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리피롤과 같은 유기 도전성 재료, 및 이들 유기 도전성 재료와 ITO의 적층체 등이 열거된다. 이들 재료 중에서, 도전성 금속 산화물이 바람직하고, ITO가 생산성, 고전도성, 투명성 등의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0037] 애노드는 인쇄법 및 코팅법과 같은 습식 가공법; 진공 증착법, 스퍼터링법, 및 이온 플레이팅법과 같은 물리적 방법; 및 CVD법 및 플라즈마 CVD법과 같은 화학적 방법 중에서 애노드를 구성하는 재료와의 적합성을 고려하여 임의로 선택되는 방법에 의해 기판 상에 형성할 수 있다. 예를 들면, 애노드의 재료로서 ITO를 선택할 경우, 애노드는 직류 또는 고주파 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등에 따라 형성될 수 있다.
- [0038] 유기 EL 소자에 있어서, 애노드의 형성 위치는 특별히 한정되지 않고, 애노드를 발광소자의 목적인 용도 및 목적에 따라서 어느 곳에 형성해도 좋다. 그러나, 애노드는 기판 상에 형성되는 것이 바람직하다. 이 경우, 애노드는 기판의 한 층의 전면에 형성되어도 좋고 또는 기판의 일부에 형성되어도 좋다.
- [0039] 애노드의 형성에 있어서, 애노드의 패터닝은 포토리소그래피와 같은 화학적 에칭에 의해 행해도 좋고, 레이저 등을 사용하여 물리적 에칭에 의해 행해도 좋고, 마스크를 겹쳐 놓고 진공 증착 또는 스퍼터링하여 행해도 좋고, 또는 리프트 오프(lift-off)법 또는 인쇄법을 사용해도 좋다.
- [0040] 애노드의 두께는 애노드를 구성하는 재료에 따라서 필요에 따라 선택할 수 있고, 명백하게 정의할 수 없다. 그러나, 일반적으로 약 10nm~약 50 μ m이고, 바람직하게는 50nm~20 μ m이다.
- [0041] 애노드의 저항치는 바람직하게는 $10^3 \Omega/\square$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $10^2 \Omega/\square$ 이하이다. 애노드가 투명한 경우, 무색 투명한 것이어도 좋고 또는 착색 투명한 것이어도 좋다. 투명 애노드측으로부터 집광하기 위해서, 애노드의 투과율은 60% 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70% 이상이다.
- [0042] 투명 애노드에 관련하여 Yutaka SAWADA 감수의 "New Development of Transparent Electroconductive Films", CMC Publishing Co., Ltd.(1999)에 상세하게 설명되어 있고, 그 설명을 본 발명에 적용할 수 있다. 내열성이 낮은 플라스틱 기판을 사용하는 경우, 150℃ 이하의 온도에서 ITO 또는 IZO로 형성된 투명 애노드 필름이 바람직하다.
- [0043] <<캐소드>>

- [0044] 캐소드는 일반적으로 유기 화합물층에 전자를 주입하는 전극으로서의 기능을 갖기에 충분하다. 캐소드의 형태, 구조 및 사이즈는 특별히 한정되지 않고, 발광 소자의 목적인 용도 및 목적에 따라서 공지된 전극 재료에서 임의로 선택할 수 있다.
- [0045] 캐소드를 구성하는 재료의 바람직한 예로는 금속, 합금, 산화 금속, 도전성 화합물, 및 이들 재료의 혼합물이 열거된다. 캐소드 재료의 구체예로는 알칼리 금속(예를 들면, Li, Na, K, Cs 등), 알칼리 토금속(예를 들면, Mg, Ca 등), 및 금, 은, 납, 알루미늄, 나트륨-칼륨 합금, 리튬-알루미늄 합금, 마그네슘-은 합금, 인듐 및 이테르븀과 같은 희토류 금속이 열거된다. 이들 재료는 단독으로 사용해도 좋지만, 안정성 및 전자 주입성을 동시에 달성한다는 점에서 바람직하게는 2개 이상의 재료를 조합하여 사용할 수 있다.
- [0046] 이들 중에서, 캐소드를 구성하는 재료로서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 전자 주입성의 관점에서 바람직하고, 알루미늄을 주로 함유하는 재료가 보존 안정성이 우수하여 바람직하다.
- [0047] 알루미늄을 주로 함유하는 재료란 알루미늄 단독, 알루미늄과 0.01질량%~10질량%의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 합금, 또는 이들 혼합물(예를 들면, 리튬-알루미늄 합금, 마그네슘-알루미늄 합금 등)을 의미한다.
- [0048] 캐소드 재료는 일본 특허공개 평2-15595호 및 평5-121172호에 상세하게 개시되어 있고, 여기에 기재된 재료를 본 발명에 사용할 수도 있다.
- [0049] 캐소드는 공지된 방법에 의해 특별히 제한없이 형성될 수 있다. 예를 들면, 캐소드는 인쇄법 및 코팅법과 같은 습식 가공법; 진공 증착법, 스퍼터링법, 및 이온 플레이팅법과 같은 물리적 방법; 및 CVD법 및 플라즈마 CVD법과 같은 화학적 방법 중에서 캐소드를 구성하는 재료와의 적합성을 고려하여 임의로 선택되는 방법에 따라 형성할 수 있다. 예를 들면, 캐소드의 재료로서 금속을 선택할 경우, 캐소드는 스퍼터링법 등에 의해 1종 또는 2종 이상의 재료로 동시에 또는 순차로 형성될 수 있다.
- [0050] 캐소드의 형성에 있어서, 캐소드의 패터닝은 포토리소그래피와 같은 화학적 에칭에 의해 행해도 좋고, 레이저 등을 사용하여 물리적 에칭에 의해 행해도 좋고, 마스크를 겹쳐 놓고 진공 증착 또는 스퍼터링하여 행해도 좋고, 또는 리프트 오프법 또는 인쇄법을 사용해도 좋다.
- [0051] 본 발명에 있어서 캐소드의 형성 위치는 특별히 한정되지 않고 어느 곳에 캐소드를 형성해도 좋다. 캐소드는 유기 화합물층의 전면에 형성되어도 좋고 또는 그 일부에 형성되어도 좋다.
- [0052] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 불소화물 또는 산화물로 이루어진 유전체층을 캐소드와 유기층 사이에 두께 0.1nm~5nm로 삽입해도 좋다. 유전체층은 전자 주입층의 일종으로서 간주할 수 있다. 유전체층은, 예를 들면 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등에 의해 형성될 수 있다.
- [0053] 캐소드의 두께는 캐소드를 구성하는 재료에 따라서 임의로 선택할 수 있고, 명백하게 정의할 수 없다. 그러나, 일반적으로 약 10nm~약 50 μ m이고, 바람직하게는 50nm~1 μ m이다.
- [0054] 캐소드는 투명하거나 불투명하다. 투명 캐소드는 두께 1nm~10nm로 캐소드 재료의 막을 형성하고, 또한 ITO 및 IZO와 같은 투명 전도성 재료를 더 적층함으로써 형성할 수 있다.
- [0055] <<유기 화합물층>>
- [0056] 유기 EL 소자는 유기 발광층을 포함하는 적어도 한 층의 유기 화합물층을 갖는다. 유기 발광층 이외의 유기 화합물층으로서 정공 전송층, 전자 전송층, 정공 차단층, 전자 차단층, 정공 주입층, 전자 주입층 등을 예시할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 유기 화합물층을 구성하는 각 층은 증착법 및 스퍼터링법과 같은 건식 제막법; 습식 공정의 도포법, 전사법, 인쇄법 및 잉크젯법 중 어느 하나에 의해 적합하게 형성될 수 있다.
- [0058] <<유기 발광층>>
- [0059] 유기 발광층은 전계 인가시 애노드, 정공 주입층 또는 정공 전송층으로부터 정공을 수용하고, 또한 캐소드, 전자 주입층 또는 전자 전송층으로부터 전자를 수용하여서 정공과 전자의 재조합계를 제공하여 광을 방출하는 기능을 갖는 층이다.
- [0060] 유기 발광층은 발광물질 단독으로 이루어져도 좋고, 또는 호스트 물질과 발광 도펀트를 함유하는 혼합층으로 이루어져도 좋다. 발광 도펀트는 형광 발광물질 또는 인광 발광물질이어도 좋고, 또는 그 2종 이상이어도 좋다. 호스트 물질은 전하 전송물질인 것이 바람직하다. 호스트 물질은 그 1종 또는 2종 이상의 것이어도 좋고, 예를

들면 전자 전송 호스트 물질과 정공 전송 호스트 물질로 이루어진 혼합층이어도 좋다. 유기 발광층은 전하 전송성이 없는 비발광 재료를 더 함유해도 좋다.

[0061] 유기 발광층은 단일층이어도 좋고, 또는 2층 이상의 층으로 이루어져도 좋고, 각 층은 다른 발광색으로 발광해도 좋다.

[0062] 발광 도포트로서는 인광 발광물질과 형광 발광물질 모두 도펀트(인광 발광 도펀트, 형광 발광 도펀트)로서 사용될 수 있다.

[0063] 유기 발광층은 색순도를 개선하고 발광 파장 범위를 확대하기 위해서 2종 이상의 발광 도포트를 함유해도 좋다. 발광 도펀트는 호스트 화합물에 대한 이온화 포텐셜(ΔIP)의 차이와 호스트 화합물에 대한 전자 친화력(ΔEa)의 차이에 관해서 $1.2\text{eV} > \Delta IP > 0.2\text{eV}$ 및/또는 $1.2\text{eV} > \Delta Ea > 0.2\text{eV}$ 의 관계를 더 만족시키는 도펀트가 구동 내구성의 관점에서 바람직하다.

[0064] 인광 발광 도펀트는 특별히 한정하지 않고, 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 전이금속 원자 또는 란타노이드 원자를 함유하는 착체가 예시된다.

[0065] 전이금속 원자는 특별히 한정되지 않고 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있지만, 바람직한 전이금속은 루테튬, 로튬, 팔라듐, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 금, 은, 동 및 백금이고; 더욱 바람직한 것은 레늄, 이리듐 및 백금이고, 특히 바람직한 것은 이리듐 및 백금이다.

[0066] 란타노이드 원자는 특별히 한정되지 않고 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀 및 루테튬이 열거된다. 이들 중에서, 네오디뮴, 유로퓸 및 가돌리늄이 바람직하다.

[0067] 착체의 리간드로서는 G. Wilkinson 저의 "Comprehensive Coordination Chemistry", Pergamon Press Ltd. 발행(1987), H. Yersin 저의 "Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds", Springer-Verlag Co. 발행(1987), 및 Akiko Yamamoto 저의 "Organic Metal Chemistry-Devices and Applications", Shokabo Publishing Co., Ltd. 발행(1982)에 기재된 리간드를 예시할 수 있다.

[0068] 리간드의 바람직한 구체예로는 할로젠 리간드(바람직하게는 염소 리간드); 방향족 탄소환 리간드(예를 들면, 시클로펜타디에닐 음이온, 벤젠 음이온, 또는 나프틸 음이온 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 5~30개, 보다 바람직하게는 6~30개, 더욱 바람직하게는 6~20개, 특히 바람직하게는 6~12개임); 질소 함유 복소환 리간드(예를 들면, 페닐피리딘, 벤조퀴놀린, 퀴놀리놀, 비피리딜, 페난트롤린 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 5~30개, 보다 바람직하게는 6~30개, 더욱 바람직하게는 6~20개, 특히 바람직하게는 6~12개임); 디케톤 리간드(예를 들면, 아세틸아세톤 등), 카르복실산 리간드(예를 들면, 아세트산 리간드 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 2~30개, 더욱 바람직하게는 2~20개, 특히 바람직하게는 2~16개임); 알콜레이트 리간드(예를 들면, 페놀레이트 리간드 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 1~30개, 보다 바람직하게는 1~20개, 더욱 바람직하게는 6~20개임); 실릴옥시 리간드(예를 들면, 트리메틸실릴옥시 리간드, 디메틸-tert-부틸실릴옥시 리간드, 트리페닐실릴옥시 리간드 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 3~40개, 더욱 바람직하게는 3~30개, 특히 바람직하게는 3~20개임); 일산화 탄소 리간드, 이소니트릴 리간드 및 시아노 리간드, 인 리간드(예를 들면, 트리페닐포스핀 리간드 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 3~40개, 보다 바람직하게는 3~30개, 더욱 바람직하게는 3~20개, 특히 바람직하게는 6~20개임); 티올레이트 리간드(예를 들면, 페닐티올레이트 리간드 등, 이들 리간드의 탄소수는 1~30개, 보다 바람직하게는 1~20개, 더욱 바람직하게는 6~20개임); 포스핀옥시드 리간드(예를 들면, 트리페닐포스핀 옥시드 리간드 등, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 3~30개, 보다 바람직하게는 8~30개, 더욱 바람직하게는 18~30개임)가 열거되고, 질소 함유 복소환 리간드가 더욱 바람직하다.

[0069] 착체는 화합물 중에 1개의 전이금속 원자를 가져도 좋고, 또는 소위 2핵 착체라고 불리는 2개 이상의 전이금속 원자를 가져도 좋다. 착체는 2종 이상의 다른 금속 원자를 동시에 함유해도 좋다.

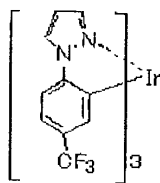
[0070] 발광 도펀트로서는 US 6303238B1, US 6097147, WO 00/57676, WO 00/70655, W001/08230, W001/39234A2, W001/41512A1, W002/02714A2, W002/15645A1, W002/44189A1, W005/19373A2, 일본 특허공개 2001-247859호, 2002-302671호, 2002-117978호, 2003-133074호, 2002-235076호, 2003-123982호, 2002-170684호, EP 1211257호, 일본 특허공개 2002-226495호, 2002-234894호, 2001-247859호, 2001-298470호, 2002-173674호, 2002-203678호, 2002-203679호, 2004-357791호, 2006-256999호, 2007-19462호, 2007-19462호, 2007-84635호 및 2007-96259호에 기재된 인광 발광 화합물이 예시된다. 이들 인광 발광 화합물 중에서, Ir 착체, Pt 착체, Cu 착체, Re 착체, W 착체, Rh 착체, Ru 착체, Pd 착체, Os 착체, Eu 착체, Tb 착체, Gd 착체, Dy 착체 및 Ce

착체가 바람직하고; Ir 착체, Pt 착체 및 Re 착체가 보다 바람직하다. 이들 중에서, 금속-탄소 결합, 금속-질소 결합, 금속-산소 결합 또는 금속-황 결합을 형성하는 하나 이상의 리간드를 각각 갖는 Ir 착체, Pt 착체 및 Re 착체가 더욱 바람직하다. 특히 바람직한 것은 3좌 이상의 다좌 리간드를 포함하는 각각의 Ir 착체, Pt 착체 및 Re 착체이다.

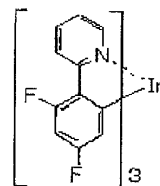
[0071] 형광 발광 도펀트는 특별히 한정되지 않고 목적한 용도에 따라서 적당히 선택될 수 있다. 그 예로는 벤즈옥사졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 스티릴벤젠, 폴리페닐, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 나프탈이미드, 쿠마린, 피란, 페리논, 옥사디아졸, 알다진, 피랄리진, 시클로펜타디엔, 비스-스티릴 안트라센, 퀴나크리돈, 피롤로피리딘, 티아디아졸로피리딘, 스티릴 아민, 방향족 디메틸리딘 화합물, 방향족 축합 다환식 화합물 (안트라센, 페난트롤린, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 펜타센 등), 8-퀴놀리놀의 금속 착체, 피로메텐 착체 및 히토류 착체로 대표되는 각종 금속 착체; 폴리티오펜, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌비닐렌과 같은 폴리머 화합물; 유기 실란 및 그 유도체가 열거된다.

[0072] 발광 도포트의 예로는 하기 구조식의 각각으로 표시되는 화합물이 열거되지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

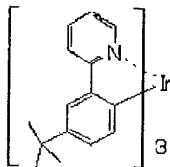
D-1



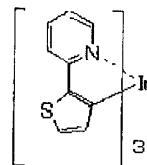
D-2



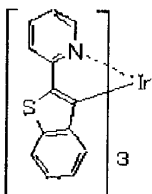
D-3



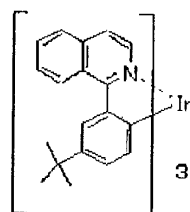
D-4



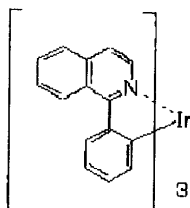
D-5



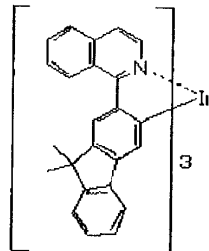
D-6



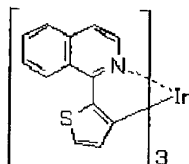
D-7



D-8

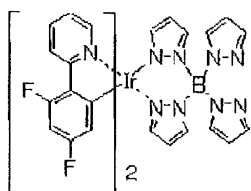


D-9

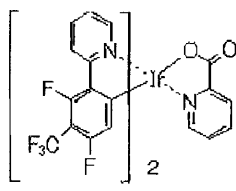


[0073]

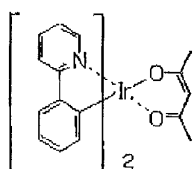
D-10



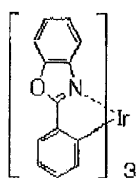
D-11



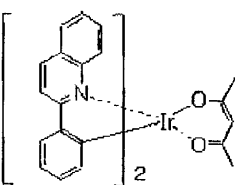
D-12



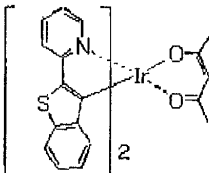
D-13



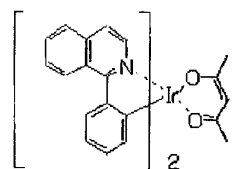
D-14



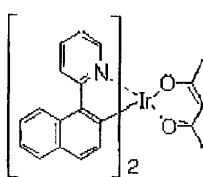
D-15



D-16

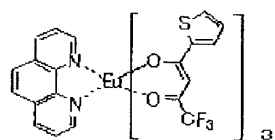


D-17

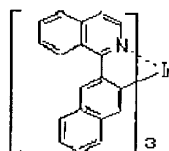


[0074]

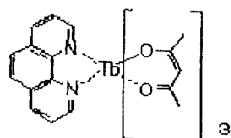
D-18



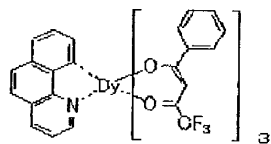
D-19



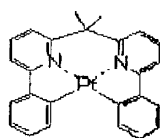
D-20



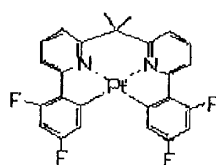
D-21



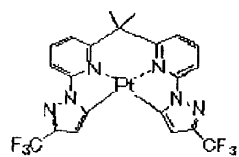
D-22



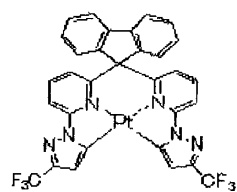
D-23



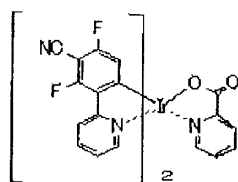
D-24



D-25

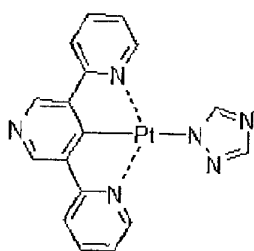


D-26

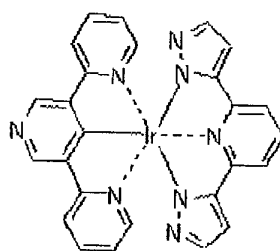


[0075]

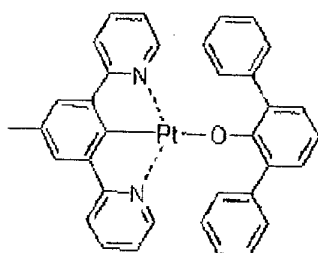
D-27



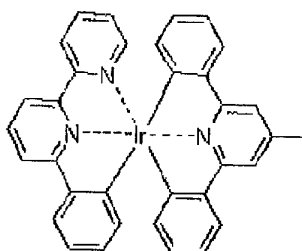
D-28



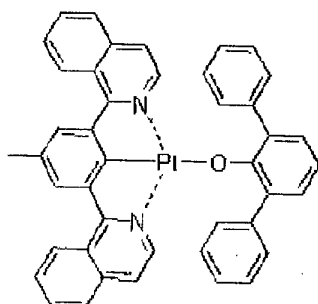
D-29



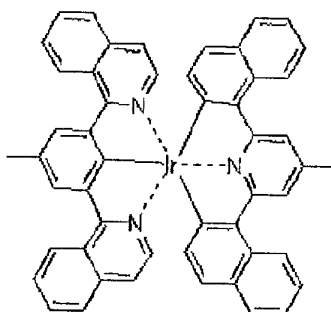
D-30



D-31

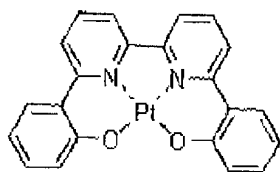


D-32

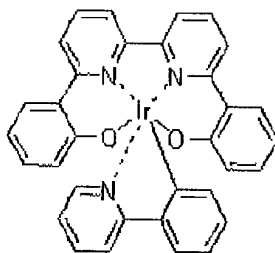


[0076]

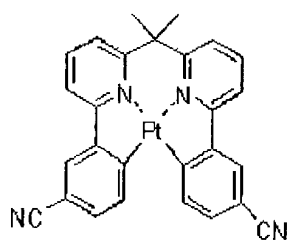
D-33



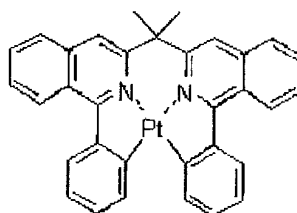
D-34



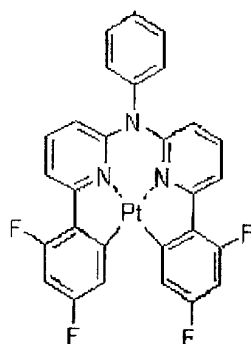
D-35



D-36

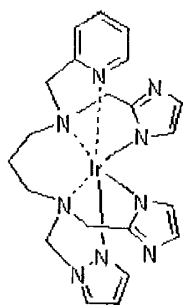


D-37

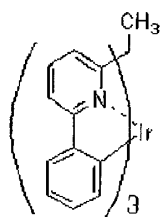


[0077]

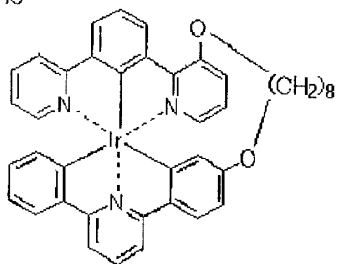
D-38



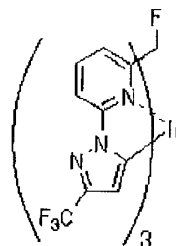
D-39



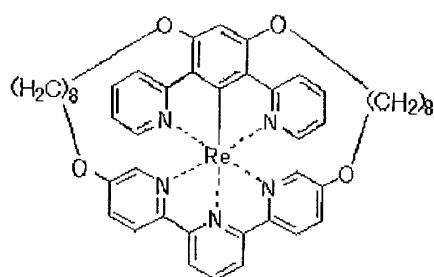
D-40



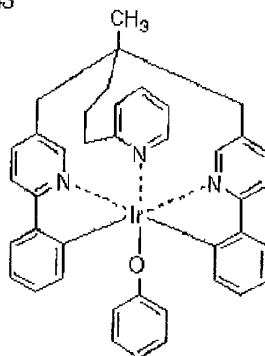
D-41



D-42



D-43



[0078]

[0079]

유기 발광층에는 발광 도펀트가 일반적으로 유기 발광층을 형성하는 화합물의 전체 질량에 대해서 0.1질량%~50 질량%의 양으로 함유된다. 그러나, 내구성 및 외부양자효율의 관점에서 바람직하게는 1질량%~50질량%, 더욱 바람직하게는 2질량%~40질량%의 양으로 함유된다.

[0080]

유기 발광층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 2nm~500nm가 바람직하다. 외부양자효율의 관점에서 3nm~200nm가 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 5nm~100nm이다.

[0081]

호스트 물질로서는 정공 전송성이 우수한 정공 전송 호스트 물질("정공 전송 호스트"이라고도 함) 및 전자 전송성이 우수한 전자 전송 호스트 화합물("전자 전송 호스트"이라고도 함)을 사용할 수 있다.

[0082]

유기 발광층 중의 정공 전송 호스트의 구체예로는 하기 물질: 피롤, 인돌, 카르바졸, 아자인돌, 아자카르바졸, 트리아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 피라졸, 이미다졸, 티오펜, 폴리아릴알칸, 피라졸린, 피라졸론, 페닐렌디아민, 아릴아민, 아미노 치환 찰콘, 스티릴안트라센, 플루오레논, 히드라존, 스티벤, 실라잔, 방향족 제 3 급 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리딘 화합물, 포르피린 화합물, 폴리실란 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸), 아닐린 코폴리머, 티오펜 올리고머, 폴리티오펜 등과 같은 도전성 고분자 올리고머, 유기 실란, 탄소 필름, 그 유도체가 열거된다.

[0083]

정공 전송 호스트로는 인돌 유도체, 카르바졸 유도체, 방향족 제 3 급 아민 화합물 또는 티오펜 유도체가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 분자 내에 카르바졸기를 갖는 화합물이고, 특히 바람직하게는 분자 내에 t-부틸 치

환 카르바졸기를 갖는 화합물이다.

- [0084] 유기 발광층 중의 전자 전송 호스트는 내구성의 개선 및 구동 전압의 저하의 관점에서 바람직하게는 2.5eV~3.3eV, 더욱 바람직하게는 2.6eV~3.4eV, 특히 바람직하게는 2.8eV~3.3eV의 전자 친화력 E_a 를 갖고, 내구성의 개선 및 구동 전압의 저하의 관점에서 바람직하게는 5.7eV~7.5eV, 더욱 바람직하게는 5.8eV~7.0eV, 특히 바람직하게는 5.9eV~6.5eV의 이온화 포텐셜 I_p 를 갖는다.
- [0085] 이러한 전자 전송 호스트의 구체예로는 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 플루오레논, 안트라퀴노디메탄, 안트론, 디페닐퀴논, 티오피란디옥시드, 카르보다이미드, 플루오레닐리텐메탄, 디스티릴피라진, 불소 치환 방향족 화합물, 나프탈렌, 페틸렌 등의 복소환 테트라카르복실산 무수물, 프탈로시아닌, 그 유도체(다른 환과 축합환을 형성해도 좋음), 및 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 금속 프탈로시아닌 및 벤즈옥사졸 또는 벤조티아졸을 리간드로서 갖는 금속 착체로 대표되는 각종 금속 착체가 열거된다.
- [0086] 전자 전송 호스트의 바람직한 예로는 금속 착체, 아졸 유도체(벤즈이미다졸 유도체, 이미다조피린 유도체 등), 및 아진 유도체(피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 티아진 유도체 등)이다. 이들 중에서, 내구성의 관점에서 금속 착체 화합물이 더욱 바람직하다. 금속 착체 화합물로서는 금속을 배위하는 하나 이상의 질소원자, 산소원자 또는 황원자를 갖는 리간드를 함유하는 금속 착체가 더욱 바람직하다.
- [0087] 금속 착체 중의 금속 이온은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 베릴륨 이온, 마그네슘 이온, 알루미늄 이온, 갈륨 이온, 아연 이온, 인듐 이온, 주석 이온, 백금 이온 또는 팔라듐 이온이 바람직하고; 베릴륨 이온, 알루미늄 이온, 갈륨 이온, 아연 이온, 백금 이온 또는 팔라듐 이온이 보다 바람직하고; 알루미늄 이온, 아연 이온, 백금 이온 또는 팔라듐 이온이 더욱 바람직하다.
- [0088] 상술한 금속 착체에 함유되는 공지된 각종 리간드가 있지만, 그 예로는 H. Yersin 저의 "Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds", Springer-Verlag Co.(1987) 발행; Akio Yamamoto 저의 "Organometallic Chemistry-Fundamental and Application", Shokabo Publishing Co., Ltd.(1982) 등에 기재된 리간드가 열거된다.
- [0089] 리간드로서는 질소 함유 복소환 리간드(바람직하게는 탄소수 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 3~15개)가 바람직하다. 리간드는 단좌 리간드 또는 2좌 이상의 이란드이어도 좋지만, 2좌 리간드~6좌 리간드가 바람직하고, 또한 단좌 리간드와 2좌~6좌 리간드의 혼합 리간드도 바람직하다.
- [0090] 리간드의 구체예로는 아진 리간드(예를 들면, 피리딘 리간드, 비피리딘 리간드, 터피리딘 리간드 등); 히드록시페닐아졸 리간드(예를 들면, 히드록시페닐벤즈이미다졸 리간드, 히드록시페닐벤즈옥사졸 리간드, 히드록시페닐이미다졸 리간드, 히드록시페닐이미다조피리딘 리간드 등); 알콕시 리간드(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 부톡시 및 2-에틸헥실옥시 리간드, 및 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 1~10개임); 아릴옥시 리간드(예를 들면, 페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시, 2,4,6-트리메틸페닐옥시 및 4-비페닐옥시 리간드, 이들 리간드의 탄소수는 바람직하게는 6~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12개임)가 열거된다.
- [0091] 상기 이외에, 그 구체예로는 헤테로아릴옥시 리간드(예를 들면, 피리딜옥시, 피라질옥시, 피리미딜옥시, 퀴놀릴옥시 리간드 등이 열거되고, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12개임); 알킬티오 리간드(예를 들면, 메틸티오, 에틸티오 리간드 등, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12개임); 아릴티오 리간드(예를 들면, 페닐티오 리간드 등, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 6~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 6~12개임); 헤테로아릴티오 리간드(예를 들면, 피리딜티오, 2-벤즈이미다졸릴티오, 2-벤즈옥사졸릴티오, 2-벤조티아졸릴티오 리간드 등, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~20개, 특히 바람직하게는 탄소수 1~12개임); 실록시 리간드(예를 들면, 트리페닐실록시기, 트리에톡시실록시기, 트리이소프로필실록시기 등, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 3~25개, 특히 바람직하게는 탄소수 6~20개임); 방향족 탄화수소 음이온 리간드(예를 들면, 페닐 음이온, 나프틸 음이온, 안트라닐 음이온 등, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 6~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~25개, 특히 바람직하게는 탄소수 6~20개임); 방향족 복소환 음이온 리간드(예를 들면, 피롤 음이온, 피라졸 음이온, 트리아졸 음이온, 옥사졸 음이온, 벤즈옥사졸 음이온, 티아졸 음이온, 벤조티아졸 음이온, 티오펜 음이온, 벤조티오펜 음이온 등, 이들의 탄소수는 바람직하게는 탄소수 1~30개, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~25개, 특히 바람직하게는 탄소수 2~20개임); 및 인돌레닌 음이온 리간드가 열거된다. 이들

중에서, 질소 함유 복소환 리간드, 아릴옥시 리간드, 헤테로아릴옥시기, 실록시 리간드가 바람직하다. 질소 함유 방향족 복소환 리간드, 아릴옥시 리간드, 실록시 리간드, 방향족 탄화수소 음이온 리간드, 및 방향족 복소환 음이온 리간드가 더욱 바람직하다.

- [0092] 금속 착체 전자 전송 호스트의 예로는, 예를 들면 일본 특허공개 2002-235076호, 2004-214179호, 2004-221062호, 2004-221065호, 2004-221068호 및 2004-327313호에 기재된 화합물이 열거된다.
- [0093] 유기 발광층에 있어서, 호스트 재료에 있어서의 최저 3중항 여기 에너지(T1)값은 색순도, 외부양자효율 및 구동 내구성의 관점에서 인광 발광물질의 T1값보다 큰 것이 바람직하다.
- [0094] 호스트 화합물의 양은 특별히 한정되지 않지만, 발광 효율 및 구동 전압의 관점에서 발광층을 형성하는 화합물의 총 질량에 대해서 15질량%~95질량%인 것이 바람직하다.
- [0095] <<정공 주입층 및 정공 전송층>>
- [0096] 정공 주입층 및 정공 전송층은 애노드 또는 애노드층으로부터 정공을 수용하고 그 정공을 캐소드층으로 전송하는 기능을 하는 층이다. 이들 층에 사용되는 정공 주입재료와 정공 전송재료는 저분자량 화합물 또는 고분자량 화합물이어도 좋다.
- [0097] 구체적으로, 정공 주입층과 정공 전송층은 바람직하게는, 예를 들면 피롤 유도체, 카르바졸 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알칸 유도체, 피라졸 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 찰콘 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티벤 유도체, 실라잔 유도체, 방향족 3급 아민 화합물, 스티릴아민 화합물, 방향족 디메틸리딘 화합물, 프탈로시아닌 화합물, 포르피린 화합물, 티오펜 화합물, 유기 실란 유도체, 탄소 등을 함유하는 층이다.
- [0098] 전자수용성 도펀트가 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서 정공 주입층 또는 정공 전송층에 도입되어도 좋다. 정공 주입층 또는 정공 전송층에 도입되는 전자수용성 도펀트로서는 전자수용 특성 및 유기 화합물을 산화시키는 특성을 갖는 화합물이면 무기 화합물 또는 유기 화합물 중 어느 하나 또는 양쪽 모두가 사용될 수 있다.
- [0099] 무기 화합물의 구체예로는 염화 철(II), 염화 알루미늄, 염화 갈륨, 염화 인듐 및 5염화 안티몬과 같은 금속 할라이드, 및 5산화 바나듐 및 3산화 몰리브데넘과 같은 금속 산화물이 열거된다.
- [0100] 유기 화합물을 채용하는 경우, 니트로기, 할로젠, 시아노기, 트리플루오로메틸기 등과 같은 치환기를 갖는 화합물; 퀴논 화합물; 산 무수물 화합물; 폴러렌 등을 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0101] 상기 화합물 이외에, 일본 특허공개 평6-212153호, 평11-111463호, 평11-251067호, 일본 특허공개 2000-196140호, 2000-286054호, 2000-315580호, 2001-102175호, 2001-160493호, 2002-252085호, 2002-56985호, 2003-157981호, 2003-217862호, 2003-229278호, 2004-342614호, 2005-72012호, 2005-166637호 및 2005-209643호와 같은 특허 문헌에 기재된 화합물을 적합하게 사용할 수 있다.
- [0102] 이들 중에서, 헥사시아노부타디엔, 헥사시아노벤젠, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄, p-플루오라닐, p-클로라닐, p-브로마닐, p-벤조퀴논, 2,6-디클로로벤조퀴논, 2,5-디클로로벤조퀴논, 1,2,4,5-테트라시아노벤젠, 1,4-디시아노테트라플루오로벤젠, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논, p-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, o-디니트로벤젠, 1,4-나프토퀴논, 2,3-디클로로나프토퀴논, 1,3-디니트로나프탈론, 1,5-디니트로나프탈렌, 9,10-안트라퀴논, 1,3,6,8-테트라니트로카르바졸, 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논, 2,3,5,6-테트라시아노피리딘 또는 폴러렌 C60이 바람직하다. 헥사시아노부타디엔, 헥사시아노벤젠, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄, p-플루오라닐, p-클로라닐, p-브로마닐, 2,6-디클로로벤조퀴논, 2,5-디클로로벤조퀴논, 2,3-디클로로나프토퀴논, 1,2,4,5-테트라시아노벤젠, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논 또는 2,3,5,6-테트라시아노피리딘이 더욱 바람직하고, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄이 특히 바람직하다.
- [0103] 이들 전자수용성 도펀트는 단독으로 또는 조합하여 사용해도 좋다. 이들 전자 수용성 도펀트의 사용량은 재료의 종류에 따라서 다르고, 정공 전송층 재료에 대해서는 0.01질량%~50질량%가 바람직하고, 0.05질량%~20질량%가 더욱 바람직하고, 0.1질량%~10질량%가 특히 바람직하다.
- [0104] 정공 주입층의 두께 및 정공 전송층의 두께는 구동 전압의 저감의 관점에서 각각 바람직하게는 500nm 이하이다.
- [0105] 정공 전송층의 두께는 바람직하게는 1nm~500nm, 보다 바람직하게는 5nm~200nm, 더욱 바람직하게는 10nm~100nm이

다. 정공 주입층의 두께는 바람직하게는 0.1nm~200nm, 보다 바람직하게는 0.5nm~100nm, 더욱 바람직하게는 1nm~100nm이다.

[0106] 정공 주입층과 정공 전송층은 하나 또는 2개 이상의 상기 재료를 함유하는 단층 구조, 또는 균질 조성 또는 비균질 조성의 복수층으로 이루어진 다층 구조이어도 좋다.

[0107] <<전자 주입층 및 전자 전송층>>

[0108] 전자 주입층과 전자 전송층은 캐소드 또는 캐소드측으로부터 전자를 수용하고 그 전자를 애노드측으로 전송하는 기능을 하는 층이다. 이들 층에 사용되는 전자 주입 재료 및 전자 전송 재료는 저분자량 화합물 또는 고분자량 화합물이어도 좋다.

[0109] 구체적으로, 정공 주입층과 정공 전송층은 바람직하게는, 예를 들면 피리딘 유도체, 퀴놀린 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 프탈라진 유도체, 페난트롤린 유도체, 트리아진 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 플루오레논 유도체, 안트라퀴노디메탄 유도체, 안트론 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 티오피란디옥시드 유도체, 카르보디이미드 유도체, 플루오레닐리덴메탄 유도체, 디스티릴피라진 유도체, 페릴렌, 나프탈렌 등의 방향족 환상 테트라카르복실산 무수물, 8-퀴놀리놀 유도체의 금속 착체, 금속 프탈로시아닌 및 벤즈옥사졸 또는 벤조티아졸을 리간드로서 함유하는 금속 착체로 대표되는 금속 착체, 실물로 대표되는 유기 실란 유도체 등을 함유하는 층이다.

[0110] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 전자 주입층 또는 전자 전송층은 전자공여성 도펀트를 함유해도 좋다. 전자 주입층 또는 전자 전송층에 도입되는 전자 공여성 도펀트로서는 전자 공여 특성 및 유기 화합물을 환원시키는 특성을 갖는 재료이면 어느 것을 사용해도 좋고, Li와 같은 알칼리 금속, Mg와 같은 알칼리 토금속, 희토류 금속을 포함한 전이금속, 및 환원성 유기 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 재료로서, 특히 일함수가 4.2eV 이하인 금속이 바람직하게 사용되고, 그 구체예로는 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Cs, La, Sm, Gd, Yb 등이 열거된다. 환원성 유기 화합물의 구체예로는 질소 함유 화합물, 황 함유 화합물, 인 함유 화합물 등이 열거된다.

[0111] 상기 재료 이외에, 일본 특허공개 평6-212153호, 2000-196140호, 2003-68468호, 2003-229278호, 2004-342614호 등에 기재된 재료를 사용할 수 있다.

[0112] 이들 전자 공여성 도펀트는 단독으로 또는 조합하여 사용해도 좋다. 전자 공여성 도펀트의 사용량은 재료의 형태에 따라 다르지만, 바람직하게는 전자 전송층 재료에 대해서 0.1질량%~99질량%이고, 더욱 바람직하게는 1.0질량%~80질량%이고, 특히 바람직하게는 2.0질량%~70질량%이다.

[0113] 전자 주입층의 두께 및 전자 전송층의 두께는 구동 전압의 저감의 점에서 각각 바람직하게는 500nm 이하이다.

[0114] 전자 전송층의 두께는 바람직하게는 1nm~500nm이고, 더욱 바람직하게는 5nm~200nm이고, 특히 바람직하게는 10nm~100nm이다. 전자 주입층의 두께는 바람직하게는 0.1nm~200nm이고, 더욱 바람직하게는 0.2nm~100nm이고, 특히 바람직하게는 0.5nm~50nm이다.

[0115] 전자 주입층과 전자 전송층은 하나 또는 2개 이상의 상기 재료를 함유하는 단층 구조, 또는 균질 조성 또는 비균질 조성의 복층으로 이루어진 다층 구조이어도 좋다.

[0116] <<정공 차단층>>

[0117] 정공 차단층은 애노드측으로부터 발광층으로 전송된 정공이 캐소드측을 통과하는 것을 방지하는 기능을 갖는 층이다. 정공 차단층은 캐소드측 상의 발광층에 인접하는 유기 화합물층으로서 제공될 수 있다.

[0118] 정공 차단층을 구성하는 화합물로는, 예를 들면 BA1q와 같은 알루미늄 착체, 트리아졸 유도체, 및 BCP와 같은 페난트롤린 유도체가 예시된다.

[0119] 정공 차단층의 두께는 1nm~500nm가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5nm~200nm이고, 특히 바람직하게는 10nm~100nm이다.

[0120] 정공 차단층은 1개 또는 2개 이상의 상술한 재료를 함유하는 단층 구조, 또는 균질 조성 또는 비균질 조성의 복수층으로 이루어진 다층 구조이어도 좋다.

[0121] <<전자 차단층>>

[0122] 전자 차단층은 캐소드측으로부터 발광층으로 전송된 전자가 애노드측을 통과하는 것을 방지하는 기능을 하는 층

이다. 본 발명에 있어서, 전자 차단층은 애노드측 상의 발광층에 인접하는 유기 화합물층으로서 제공될 수 있다.

[0123] 전자 차단층을 구성하는 화합물로는, 예를 들면 상기 정공 전송재료로서 열거한 것들을 사용할 수 있다.

[0124] 전자 차단층의 두께는 바람직하게는 1nm~500nm이고, 더욱 바람직하게는 5nm~200nm, 특히 바람직하게는 10nm~100nm이다.

[0125] 정공 차단층은 1개 또는 2개 이상의 상기 재료를 함유하는 단층 구조, 또는 균질 조성 또는 비균질 조성의 복수층으로 이루어진 다층 구조이어도 좋다.

[0126] <<보호층>>

[0127] 유기 EL 소자의 전체가 보호층에 의해 보호되어도 좋다.

[0128] 보호층에 포함되는 재료는 수분 및 산소와 같이 장치의 열화를 촉진시키는 물질이 장치 내로 들어가는 것을 방지하는 기능을 갖기에 충분한 것이다.

[0129] 이러한 재료의 구체예로는 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti 및 Ni와 같은 금속; MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃ 및 TiO₂와 같은 금속 산화물; SiN_x 및 SiN_xO_y와 같은 금속 질화물; MgF₂, LiF, AlF₃ 및 CaF₂와 같은 금속 불화물; 디클로로에틸렌과 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리우레아, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리디클로로디플루오로에틸렌 및/또는 클로로트리플루오로에틸렌의 코폴리머; 테트라플루오로에틸렌과 하나 이상의 코모노머를 함유하는 모노머 혼합물, 코폴리머 주쇄에 환상 구조를 갖는 불소 함유 코폴리머, 1% 이상의 수분 흡수율을 갖는 친수성 물질, 및 0.1% 이하의 수분 흡수율을 갖는 내습성 물질의 공중합에 의해 얻어진 코폴리머가 열거된다.

[0130] 보호층을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 진공증착법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자빔 에피택시)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기이온[플레이팅법]), 플라즈마 CVD법, 레이저 CVD법, 서멀 CVD법, 가스원 CVD법, 코팅법, 인쇄법, 및 전사법이 열거된다.

[0131] <<밀봉>>

[0132] 또한, 유기 EL 소자는 밀봉 용기에 전부 밀봉되어도 좋다.

[0133] 또한, 흡습제 또는 불활성 액체가 밀봉 용기와 발광 소자 사이의 공간에 봉입되어도 좋다. 흡습제는 특별히 한정되지 않고, 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 산화 바륨, 산화 나트륨, 산화 칼륨, 산화 칼슘, 황산 나트륨, 황산 칼슘, 황산 마그네슘, 5산화 인, 염화 칼슘, 염화 마그네슘, 염화 동, 불화 세슘, 불화 니오븀, 브롬화 칼슘, 브롬화 바나듐, 분자체, 제올라이트 및 산화 마그네슘이 열거된다. 불활성 액체는 특별히 한정되지 않고, 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 파라핀, 유동 파라핀, 퍼플루오로알칸, 퍼플루오로아민 및 퍼플루오로에테르와 같은 불소 용매; 염소 용매; 및 실리콘 오일이 열거된다.

[0134] 또한, 후술하는 수지 밀봉층에 채용되는 밀봉법도 바람직하게 사용된다.

[0135] <<수지 밀봉층>>

[0136] 유기 EL 소자는 바람직하게는 유기 EL 소자 자체가 대기와 접촉하는 것을 방지하여 산소 및 수분에 의한 소자 성능의 열화를 억제하는 기능을 갖는다.

[0137] 수지 밀봉층에 사용되는 수지 재료는 특별히 한정되지 않고, 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 아크릴 수지, 에폭시 수지, 불소 수지, 규소 수지, 루버 수지 및 에스테르 수지가 열거된다. 이들 수지 재료 중에서, 방습능력의 관점에서 에폭시 수지가 바람직하다. 에폭시 수지 중에서, 열경화성 에폭시 수지 및 광경화성 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.

[0138] 수지 밀봉층의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 목적한 용도에 따라서 적당히 선택될 수 있다. 예를 들면, 수지 용액을 도포하는 방법, 수지 시트를 접착 결합시키거나 열접착 결합시키는 방법, 증착, 스퍼터링 등을 통한 건식 중합법이 예시된다.

[0139] 수지 밀봉층의 두께는 바람직하게는 1 μ m~1mm이고, 더욱 바람직하게는 5 μ m~100 μ m이고, 특히 바람직하게는 10 μ m

~50 μ m이다. 두께가 1 μ m보다 얇으면 제 2 기판이 부착될 때 무기막이 손상될 가능성이 있다. 1mm보다 두꺼우면 EL 소자 자체의 두께가 두꺼워져서 유기 EL 소자의 특징인 박막 특성이 열화될 가능성이 있다.

[0140] <<밀봉 접착제>>

[0141] 밀봉에 사용되는 밀봉 접착제는 유기 EL 소자의 원위말단으로부터 유기 EL 소자안으로 수분 및 산소가 침입하는 것을 방지하는 기능을 갖는다.

[0142] 밀봉 접착제의 재료로서는 수지 밀봉층의 재료와 동일한 것을 사용할 수 있다. 그 재료 중에서 방습성의 관점에서 에폭시 접착제가 바람직하고, 광경화성 접착제 및 열경화성 접착제가 더욱 바람직하다.

[0143] 또한, 상술한 재료에 필러를 첨가하는 것이 바람직하다. 밀봉제에 첨가되는 필러로서는 SiO₂, SiO(산화 규소), SiON(산질화 규소), SiN(질화 규소) 등과 같은 무기 재료가 바람직하다. 필러를 밀봉제에 첨가함으로써 밀봉제의 점도가 증가하여 가공 적합성 및 내습성이 향상된다.

[0144] 밀봉 접착제는 건조제를 함유해도 좋다. 건조제로서는 산화 바륨, 산화 칼슘, 산화 스트론튬이 바람직하다.

[0145] 밀봉제에 첨가되는 건조제의 양은 바람직하게는 0.01질량%~20질량%, 더욱 바람직하게는 0.05질량%~15질량%이다. 첨가량이 0.01질량% 미만일 경우에는 건조제 첨가 효과가 저감된다. 20질량%를 초과할 경우에는 건조제가 밀봉 접착제에 균일하게 분산되기 어려워 바람직하지 않다.

[0146] [밀봉 접착제의 포물레이션]

[0147] · 폴리머의 조성 및 농도

[0148] 밀봉 접착제는 특별히 한정되지 않고, 상술한 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 광경화성 에폭시계 접착제로서 Nagase Chemtech Co. 제품의 XNR5516가 예시된다. 이 밀봉 접착제는 건조제에 직접 첨가되어 분산된다.

[0149] · 두께

[0150] 밀봉 접착제의 코팅 두께는 바람직하게는 1 μ m~1mm이다. 코팅 두께가 1 μ m보다 얇으면 밀봉 접착제가 균일하게 도포되지 않아 바람직하지 않다. 1mm를 초과하면 수분이 유기 EL 소자의 내부로 침입하는 누설로가 넓어져서 바람직하지 않다.

[0151] 건조제를 함유하는 밀봉 접착제를 디스펜서 등을 사용하여 기판 표면에 소정량 도포하고, 그 도포된 기판 상에 제 2 기판을 겹쳐 놓은 후 경화시킴으로써 기능 소자를 얻을 수 있다.

[0152] <<구동>>

[0153] 애노드와 캐소드 사이에 DC(필요에 따라 AC 성분이 포함되어도 좋음) 전압(일반적으로 2볼트~15볼트)을 인가함으로써 또는 DC 전류를 인가함으로써 본 발명의 유기 EL 소자의 발광을 얻을 수 있다.

[0154] 유기 EL 소자의 구동방법으로는 일본 특허공개 평2-14867호, 평6-301355호, 평5-29080호, 평7-134558호, 평8-234685호, 평8-241047호, 일본 특허 제2784615호, 미국 특허 제5828429호 및 제6023308호에 개시된 구동방법을 본 발명에 적용할 수 있다.

[0155] 유기 EL 소자는 각종 공지된 수단에 의해서 광추출 효율이 향상될 수 있다. 예를 들면, 기판 표면의 형태를 가공(예를 들면 미세 요철 패턴의 형성)함으로써, 기판, ITO층 및 유기층의 굴절률을 조정함으로써, 또한 기판, ITO층 및 유기층의 두께를 조정함으로써 광추출 효율 및 외부양자효율을 개선할 수 있다.

[0156] 본 발명의 유기 EL 소자는 애노드측으로부터 광을 집광하는 전면발광계로 불리우는 것이어도 좋다.

[0157] 본 발명의 유기 EL 소자는 발광효율을 향상시키기 위해서 전하 발생층이 복수의 발광층 사이에 형성된 구조를 가져도 좋다.

[0158] 전하 발생층은 전장의 적용시 전하(정공 및 전자)를 발생시키고 그 발생된 전하를 전하 발생층에 인접한 층으로 주입하는 기능을 갖는다.

[0159] 전하 발생층을 형성하는 재료로는 상기 기능을 갖는 것이면 어느 재료를 사용해도 좋고, 전하 발생층은 단일 화합물 또는 복수 화합물을 함유해도 좋다.

[0160] 구체적으로, 상기 재료는 전도성을 갖는 재료이어도 좋고, 도프 유기층과 같이 반도체성을 갖는 재료이어도 좋고, 또는 전기절연성을 갖는 재료이어도 좋고, 상기 재료의 예로는 일본 특허공개 평11-329748호, 2003-

272860호 및 2004-39617호에 개시된 것을 들 수 있다.

- [0161] 더욱 구체적으로, ITO 및 IZO(산화 아연인듐)과 같은 투명 전도성 재료, C60과 같은 풀러렌, 올리고티오펜과 같은 전도성 유기 재료, 금속 프탈로시아닌, 무금속 프탈로시아닌, 금속 포르피린 및 무금속 포르피린과 같은 전도성 유기 재료, Ca, Ag, Al, Mg:Ag 합금, Al:Li 합금 및 Mg:Li 합금과 같은 금속 재료, 정공 전도성 재료, 전자 전도성 재료, 및 이들 재료의 혼합물을 사용해도 좋다.
- [0162] 정공 전도성 재료로는, 예를 들면 2-TNATA 및 NPD와 같은 정공 전송성 유기 재료에 F4-TCNQ, TCNQ, FeCl₃과 같은 전자 구인성을 갖는 산화제를 도핑함으로써 얻어지는 재료, P형 전도성 폴리머, 및 P형 반도체가 예시된다. 전자 전도성 재료로서, 예를 들면 일함수 4.0eV 미만의 금속 또는 금속 화합물을 전자 전송성 유기 재료에 도핑함으로써 얻어진 재료, N형 전도성 폴리머, 및 N형 반도체가 예시된다. N형 반도체로서는 N형 Si, N형 CdS 및 N형 ZnS가 예시되고, P형 반도체, P형 Si, P형 CdTe 및 P형 CuO가 예시된다.
- [0163] 또한, V₂O₅와 같은 전기절연성 재료도 전하 발생층으로서 사용될 수 있다.
- [0164] 전하 발생층은 단층 또는 복수층의 적층체이어도 좋다. 복수층의 적층 구조로서는 투명 전도성 재료 또는 금속 재료와 정공 전도성 재료 또는 전자 전도성 재료와 같은 전도성을 갖는 재료의 적층 구조를 갖는 층, 및 정공 전도성 재료와 전자 전도성 재료의 적층 구조를 갖는 층이 예시된다.
- [0165] 일반적으로, 전하 발생층의 막두께 및 재료는 가시광 투과율이 50% 이상이 되도록 선택하는 것이 바람직하다. 막두께는 특별히 한정되지 않고 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 바람직하게는 0.5nm~200nm, 보다 바람직하게는 1nm~100nm, 더욱 바람직하게는 3nm~50nm이고, 특히 바람직하게는 5nm~30nm이다.
- [0166] 전하 발생층의 형성방법은 특별히 한정되지 않고, 유기 화합물층의 형성방법을 사용할 수 있다.
- [0167] 전하 발생층은 복수의 발광층의 각각의 2층 사이에 형성되고, 전하 발생층의 애노드층과 캐소드층은 인접한 층에 전하를 주입하는 기능을 갖는 재료를 함유해도 좋다. 애노드층에 인접한 층에 대한 전자 주입특성을 향상시키기 위해서, BaO, SrO, Li₂O, LiCl, LiF, MgF₂, MgO, CaF₂와 같은 전자 주입 화합물을 전하 발생층의 애노드층상에 적층해도 좋다.
- [0168] 상술한 것 이외에, 전하 발생층의 재료는 일본 특허공개 2003-45676호, 미국 특허 6337492호, 6107734호 및 6872472호를 참조하여 선택할 수 있다.
- [0169] 유기 EL 소자는 공진기 구조를 가져도 좋다. 예를 들면, 유기 EL 소자는 투명 기관 상에 굴절률이 다른 복수 적층막, 투명 또는 반투명 전극, 발광층 및 금속 전극을 중첩에 의해 포함하는 다층막 미러를 갖는다. 발광층으로부터 발생된 광은 반사체로서의 다층막 미러와 금속 전극 사이에서 반사와 공진을 반복한다.
- [0170] 다른 바람직한 실시형태로서는 투명 또는 반투명 전극과 금속 전극이 투명 기관 상에서 반사체로서 각각 기능하여 발광층으로부터 발생된 광이 그들 사이에서 반사와 공진을 반복한다.
- [0171] 공진 구조를 형성하기 위해서는 2개의 반사체의 효과적인 굴절률, 상기 굴절률에 의해 결정되는 광로 및 상기 반사체 사이의 각 층의 두께는 소망한 공진파장이 얻어지도록 최적치로 조정된다. 제 1 실시형태의 경우에 대해서는 일본 특허공개 평9-180883호에 개시되어 있다. 제 2 실시형태의 경우에 대해서는 일본 특허공개 2004-127795호에 개시되어 있다.
- [0172] <미립자 함유층>
- [0173] 미립자 함유층은 발광층으로부터 방출된 광의 광로 내에 투명 전극(예를 들면, ITO 애노드)에 인접하여 위치한다. 고굴절률의 투명 전극(예를 들면, ITO 애노드)에 인접하여 미립자 함유층을 위치시킴으로써 투명 전극(예를 들면, ITO 애노드)과 미립자 함유층 사이에 굴절률 단차를 제공할 수 있으므로 광추출 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0174] 미립자 함유층은 적어도 유기 수지 재료 및 미립자를 함유하고, 또한 필요에 따라서 기타 성분을 더 함유한다.
- [0175] 미립자 함유층은 두께가 2 μ m~10 μ m이면 특별히 한정하지 않고 목적한 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 2 μ m~5 μ m이다.
- [0176] <<유기 수지 재료>>
- [0177] 유기 수지 재료는 투명 전극의 굴절률 이하의 굴절률을 갖는 것이면 특별히 한정하지 않고, 목적한 용도에 따라

서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 각각 굴절률 1.7 이하의 아크릴 수지, 폴리이미드 수지 및 폴리페닐렌 에테르 수지가 열거된다.

[0178] <<미립자>>

[0179] 미립자는 유기 수지 재료 보다 굴절률이 높은 것이면 특별히 한정하지 않고, 목적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 산화 아연(굴절률: 1.9~2.0), 알루미늄(굴절률: 약 1.7), 산화 티타늄(TiO_2)(굴절률: 약 2.6), 및 지르코니아(ZrO_2)(굴절률: 약 2.3)과 같은 무기 미립자; 및 멜라민(굴절률: 약 1.6) 및 벤조구아나민(굴절률: 약 1.65)와 같은 유기 미립자가 열거된다.

[0180] 미립자의 중량 평균 입경은 $0.5\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 이면 특별히 한정하지 않고 목적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그러나, $0.5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 중량 평균 입경이 $0.5\mu\text{m}$ 보다 작으면 광추출 효율이 불충분한 경우가 있다. $5\mu\text{m}$ 를 초과하면 층 표면 상에 요철이 발생하여 TFT 구동에 영향을 미칠 수 있다. 반대로, 중량 평균 입경이 상기 바람직한 범위 내이면 광추출 효율과 TFT 구동 모두를 동시에 만족시키는 이점이 있다.

[0181] 미립자는 바람직하게는 미립자 함유층에 있어서 1차 입자로서 분산(단분산)된다. 미립자를 미립자 함유층에 1차 입자로서 분산시킴으로써, 광추출 효율을 더욱 향상시키고 화상 블리딩을 저감시킬 수 있다.

[0182] 미립자를 미립자 함유층에 1차 입자로서 분산시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 목적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 초음파의 조사, 후술하는 미립자 분산제의 첨가가 열거된다.

[0183] 미립자가 1차 입자로서 분산되었는지의 여부는 입자 사이즈 분포계에 의해 측정된 입자 사이즈 분포에 기초하여 확인할 수 있다. 측정된 입자 사이즈 분포가 1개의 피크만을 가질 경우, 이것은 미립자가 1차 입자로서 분산된 것을 의미한다. 측정된 입자 사이즈 분포가 2개 이상의 피크를 가질 경우, 이것은 미립자가 2차 입자로서 분산된 것을 의미한다.

[0184] <<기타 성분>>

[0185] 기타 성분은 특별히 한정하지 않고, 목적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그 예로는 미립자 분산제가 열거된다. 미립자 분산제는 미립자를 미립자 함유층에 1차 입자로서 분산시키기 위해서 첨가된다.

[0186] (분산제)

[0187] 본 발명의 미립자의 분산에 있어서는 음이온기를 갖는 분산제를 사용하는 것이 바람직하다. 음이온기로서는 카르복실기, 술폰산기(술포기), 인산기(포스포노기) 및 술폰아미드기, 또는 그 염과 같은 산성 프로톤을 갖는 기가 유효하다. 이들 중에서, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 또는 그 염이 바람직하고, 카르복실기 및 인산기가 특히 바람직하다.

[0188] 분산제의 분자당 함유된 음이온기의 수는 하나 이상인 것이 충분하다. 미립자의 분산성을 향상시키기 위해서 분자당 복수개의 음이온기가 분산제에 함유되어도 좋다. 분자당 음이온기의 수는 2개 이상인 것이 바람직하고, 5개 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10개 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 분산제의 분자당 복수 형태의 음이온기가 함유되어 있어도 좋다.

[0189] 음이온 극성기를 갖는 분산제의 구체예로는 "PHOSPHANOL"(PE-510, PE-610, LB-400, EC-6103, RE-410 등; Toho Chemical Industry Co., Ltd. 제품), "DISPERBYK"(-110, -111, -116, -140, -161, -162, -163, -164, -170, -171 등; Byk Chemie Japan 제품)이 열거된다.

[0190] 바람직하게는, 분산제는 가교성 또는 중합성 관능기를 더 함유한다. 가교성 또는 중합성 관능기의 예로는 라디칼종에 의해 가교반응/중합반응할 수 있는 에틸렌성 불포화기(예를 들면, (메타)아크릴로일기, 아릴기, 스티릴기, 비닐옥시기 등), 양이온 중합성기(에폭시기, 옥세타닐기, 비닐옥시기 등), 및 중축합 반응성기(가수분해성 실릴기, N-메틸올기 등)이 열거된다. 바람직하게는 에틸렌성 불포화기를 갖는 관능기이다.

[0191] 본 발명에 있어서의 미립자의 분산에 사용되는 분산제는 음이온기와 가교성 또는 중합성 관능기를 갖고 또한 측쇄에 가교성 또는 중합성 관능기를 갖는 분산제인 것이 바람직하다.

[0192] 본 발명에 있어서, 분산제의 질량 평균 분자량(M_w)은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1,000 이상이다. 보다 바람직한 분산제의 질량 평균 분자량(M_w)은 2,000~1,000,000이고, 더욱 바람직하게는 5,000~200,000이고, 특히 바람직하게는 10,000~100,000이다.

[0193] 본 발명에 특히 바람직하게 사용될 수 있는 분산제의 구체적 화합물은 일본 특허공개 2004-29705호의

[0109]~[0110] 단락에 기재되어 있다.

- [0194] 미립자에 대한 분산제의 첨가량은 바람직하게는 1질량%~50질량%이고, 더욱 바람직하게는 5질량%~30질량%이고, 가장 바람직하게는 5질량%~20질량%이다. 분산제로서 2종 이상의 분산제를 조합하여 사용해도 좋다.
- [0195] <기타 부재>
- [0196] 기타 부재는 특별히 한정하지 않고 목적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 기관이 예시된다.
- [0197] <<기관>>
- [0198] 기관은 특별히 한정되지 않고 목적인 용도에 따라서 적당히 선택할 수 있다. 그러나, 유기 화합물층으로부터 방출된 광을 산란 또는 감쇄시키지 않는 기관이 바람직하다. 기관 재료의 구체예로는, 예를 들면 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 유리 등과 같은 무기 재료, 및 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리알릴레이트, 폴리이미드, 폴리시클로올레핀, 노르보르넨 수지, 폴리(클로로트리플루오로에틸렌) 등과 같은 유기 재료가 열거된다.
- [0199] 예를 들면, 유리를 기관으로서 사용할 경우, 유리로부터 이온의 용리를 저감시키기 위해서는 무알칼리 유리를 재료로서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 소다라임유리를 사용할 경우, 실리카와 같은 배리어 코트를 제공하는 것이 바람직하다. 유기 재료의 경우, 내열성, 치수 안정성, 내용매성, 전기절연성 및 가공성이 우수한 재료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0200] 기관의 형태, 구조 및 사이즈는 특별히 제한하지 않고, 이들은 발광 소자의 목적인 용도 및 목적에 따라서 임의로 선택할 수 있다. 일반적으로, 기관은 판상인 것이 바람직하다. 기관의 구조는 단층 구조이어도 좋고 또는 적층 구조이어도 좋고, 또한 단일 부재로 이루어져도 좋고 또는 2종 이상의 부재로 형성되어도 좋다.
- [0201] 기관은 무색 투명해도 좋고, 또는 착색 투명해도 좋지만, 유기 발광층으로부터 방출된 광을 산란 또는 감쇄시키지 않는 점에서 무색 투명한 기관이 바람직하게 사용된다.
- [0202] 기관에는 정면 또는 배면 상에 투습 방지층(가스 배리어층)을 형성할 수 있다.
- [0203] 기관은 투습 방지층(가스 배리어층)의 재료로서는 질화 규소 및 산화 규소와 같은 무기 재료가 바람직하게 사용된다. 투습 방지층(가스 배리어층)은, 예를 들면 고주파 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.
- [0204] 열가소성 기관을 사용하는 경우, 필요에 따라서 하드코트층 및 언더코트층을 더 형성해도 좋다.
- [0205] 기관 상에 TFT의 형성시 패시베이션층을 TFT의 베이스로서 형성해도 좋다.
- [0206] <전면발광형 유기 EL 표시장치>
- [0207] 전면발광형 유기 EL 표시장치에는, 예를 들면 도 1에 도시한 바와 같이 유리 기관(1)(굴절률: 약 1.5), 유리 기관(1) 상에 배치되고 SiN_x , SiON 등으로 이루어진 패시베이션층(2), 패시베이션층(2) 상에 배치되고 아크릴 수지 등으로 이루어진 층간 절연층(3), 패시베이션층(2) 상에 배치되고 층간 절연층(3)에 인접하여 있는 유기 박막 트랜지스터(TFT)(4), 층간 절연층(3) 상에 배치되고 알루미늄 및 은과 같은 금속으로 이루어진 반사판(5), 반사판(5) 상에 배치되고 유기 수지 재료(굴절률: 약 1.5), 미립자(굴절률: 1.5 초과) 등을 함유하는 미립자 함유층(6), 미립자 함유층(6) 상에 배치되고 ITO 등으로 이루어진 투명 전극(애노드)(7)(굴절률: 약 1.9), 투명전극(애노드)(7) 상에 배치되고 발광층 등을 포함하는 유기 화합물층(8)(굴절률: 약 1.8), 유기 화합물층(8) 상에 배치되고 알루미늄, 은 등으로 이루어진 카운터 전극(반투과형)(9), 미립자 함유층(6) 상에 투명 전극(애노드)(7), 유기 화합물층(8) 및 카운터 전극(반투과형 캐소드)(9)에 인접하도록 배치되고 아크릴 수지 등으로 이루어진 뱅크(10), 카운터 전극(반투과형 캐소드)(9) 상에 배치되고 SiN_x , SiON 등으로 이루어진 밀봉층(11)(굴절률: 약 1.75), 밀봉층(11) 상에 배치되고 에폭시 수지 등으로 이루어진 접착제층(12)(굴절률: 약 1.55), 및 접착제층(12) 상에 배치되고 유리 등으로 이루어진 기관(13)(굴절률: 약 1.5)이 설치되어 있다.
- [0208] 층간 절연층(3) 및 미립자 함유층(6)은 유기 박막 트랜지스터(TFT)(4)를 평탄화하기 위한 평탄화 막으로서도 기능한다.
- [0209] 층간 절연층(3), 반사판(5) 및 미립자 함유층(6) 내를 통하여 투명 전극(애노드)(7)과 유기 박막 트랜지스터(TFT)(4)가 서로 접촉하도록 콘택트홀(14)이 형성되어 있다.

- [0210] 미립자 함유층(6)은 $2\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 의 얇은 두께를 갖기 때문에 콘택트홀(14)이 용이하게 형성될 수 있으므로 제조비용을 절감할 수 있다.
- [0211] 또한, 미립자 함유층(6)에는 굴절률이 유기 수지 재료보다 높은 미립자가 함유되고, 유기 화합물층(8)의 발광층으로부터 방출된 광이 투명 전극(애노드)(7)을 투과하여 반사판(5)의 표면에서 반사되고, 그 반사광이 산란되므로 광추출 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0212] <배면발광형 유기 EL 표시장치>
- [0213] 배면발광형 유기 EL 표시장치에는, 예를 들면 도 2에 도시한 바와 같이 유기 기관(1)(굴절률: 약 1.5), 유리 기관(1) 상에 배치되고 SiN_x , SiON 등으로 이루어진 패시베이션층(2), 패시베이션층(2) 상에 배치되고 유기 수지 재료(굴절률: 약 1.5) 및 미립자(굴절률: 1.5 초과 등)로 이루어진 미립자 함유층(6), 미립자 함유층(6) 상에 배치되고 ITO 등으로 이루어진 투명 전극(애노드)(7)(굴절률: 약 1.9), 투명 전극(애노드)(7) 상에 배치되고 발광층 등을 포함하는 유기 화합물층(8)(굴절률: 약 1.8), 유기 화합물층(8) 상에 배치되고 알루미늄, 은 등으로 이루어진 카운터 전극(캐소드)(20), 미립자 함유층(6) 상에 투명 전극(애노드)(7), 유기 화합물층(8) 및 카운터 전극(캐소드)(20)에 인접하도록 배치되고 아크릴 수지 등으로 이루어진 बैं크(10), 패시베이션층(2), 미립자 함유층(6), 투명 전극(애노드)(7), 유기 화합물층(8) 및 카운터 전극(캐소드)(20)을 밀봉하는 밀봉 유리(21), 및 밀봉 유리(21)의 내면 상에 유기 기관(1)과 대면하도록 세팅된 건조제(22)가 설치되어 있다. 그리고, 드라이 질소가 밀봉 유리(21)에 의해 밀봉된 밀봉 영역(23)에 도입된다.
- [0214] 미립자 함유층(6)은 유기 박막 트랜지스터(TFT)(4)를 평탄화시키기 위한 평탄화 막으로서도 기능한다.
- [0215] 미립자 함유층(6)에는 투명 전극(애노드)(7)과 유기 박막 트랜지스터(4)가 서로 접촉하도록 콘택트홀(14)이 형성되어 있다.
- [0216] 미립자 함유층(6)은 $2\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 의 얇은 두께를 갖기 때문에 콘택트홀(14)이 용이하게 형성될 수 있으므로 제조비용을 절감할 수 있다.
- [0217] 유기 EL 표시장치를 풀컬러로 제조하는 방법으로는, 예를 들면 Monthly Display, pp. 33-37(2000년 9월)에 기재된 바와 같이 기관 상에 색 중 3원색(청색(B), 녹색(G), 및 적색(R))에 대응하는 광을 방출하는 유기 EL 소자를 배열하는 3색 발광법, 백색 발광용 유기 EL 소자에 의한 백색 발광을 컬러필터를 통해 3색으로 분리하는 백색법, 및 청색 발광용 유기 EL 소자에 의한 청색 발광을 형광 색소층을 통해 적색(R) 및 녹색(G)으로 변색시키는 변색법이 공지되어 있다.
- [0218] 또한, 상기 방법에 의해 얻어질 수 있는 발광색이 다른 복수의 유기 EL 소자를 조합하여 사용함으로써, 소망의 발광색의 면광원을 얻을 수 있다. 예를 들면, 청색 발광장치와 황색 발광장치를 조합한 백색 발광원, 및 청색, 녹색 및 적색의 발광장치를 조합한 백색 발광원이 열거된다.
- [0219] **실시예**
- [0220] 이하, 본 발명을 구체적 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0221] (실시예 1)
- [0222] <미립자 분산액의 제조>
- [0223] 산화 아연(중량 평균 입경: $0.8\mu\text{m}$, 굴절률: 2.0, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제품)을 프로필렌글리콜 모노메틸아세테이트(PGMEA) 용매에 분체의 양이 30중량%가 되도록 첨가하고, 병냉시키면서 초음파를 10분간 가하여 분산시켜 분산액을 제조했다. 얻어진 분산액을 농혼합형 입자 사이즈 분석기 FPAR-1000(Otsuka Electronics Co., Ltd. 제품)을 사용하여 분산 입자 사이즈 분포를 측정하고 피크치 $1.1\mu\text{m}$ 의 단분산인 것을 알았다.
- [0224] <아크릴 수지 용액의 제조>
- [0225] 아크릴 수지 용액으로서 메타크릴산-벤질메타크릴레이트 코폴리머의 용액(중량 평균 분자량: 약 10,000; 메타크릴산-벤질메타크릴레이트=3:7(몰비); 아크릴산 수지의 굴절률: 1.53; 고형분 함유량: 45%; 용매: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, Fujikura Kasei Co., Ltd. 제품)을 제조했다.

- [0226] <미립자 함유층의 제조>
- [0227] 미립자 분산액을 상기 아크릴 수지 용액에 교반하면서 첨가하고, 상기 수지에 대한 산화 아연 미립자의 체적 분율이 20%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 제조했다.
- [0228] <유기 EL 표시장치의 제조>
- [0229] 절연 기판(31)으로서의 유리 기판 상에 SiO₂ 막으로 이루어진 버퍼층(32)을 CVD법에 의해 형성하고, 상기 버퍼층(32) 상에 다결정 규소층을 CVD법에 의해 증착시키고, 이어서 섬 형상의 다결정 규소층(33)을 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 형성하여 적층체를 형성했다(도 3a).
- [0230] 이어서, 이렇게 형성된 적층체의 전면에 SiO₂ 막을 CVD법에 의해 증착한 후, AlNd 막을 스퍼터링에 의해 증착한 다음, SiO₂ 막과 AlNd 막의 패터닝을 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 행하여 게이트 절연막(34)과 게이트 전극(35)을 형성했다(도 3b).
- [0231] 다음에, 상기 섬 형상 다결정 규소층(33)에, 예를 들면 마스크로서 게이트 전극(35)을 사용하여 이온주입법에 의해 인 이온을 이온주입하여 섬 형상 다결정 규소층(33)에 있어서의 게이트 전극(35)의 양측 모두에 소오스 영역(36) 및 드레인 영역(37)을 형성하고, 섬 형상 다결정 규소층(33)의 나머지 부분은 채널층(38)으로서 제공했다(도 3c).
- [0232] 다음에, SiN 막으로 이루어진 층간 절연막(39)을 적층체의 전면에 CVD법에 의해 증착한 후, 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 콘택트홀(40, 41)을 소오스 영역(36) 및 드레인 영역(37) 각각에 도달하도록 형성했다(도 3d).
- [0233] 다음에, Al/Ti/Al로 이루어진 다층 전도성층을 적층체의 전면에 증착하고, 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 패터닝을 행하여 소오스 전극(42) 및 드레인 전극(45)을 형성함으로써 유기 EL용 TFT 기판을 제조했다(도 4). 이렇게 제조된 유기 EL용 TFT 기판 상에 제조하여 둔 아크릴 수지를 스핀코팅에 의해 도포하여 두께 0.8μm의 층간 절연층을 형성하고, 상기 층간 절연층 상에 스퍼터링에 의해 알루미늄을 증착하여 두께 10nm의 Al 반사판을 형성했다.
- [0234] 또한, 상기 Al 반사판 상에 제조하여 둔 미립자 함유층 형성액을 스핀코팅에 의해 도포하여 두께 3μm의 미립자 함유층을 형성했다. 상기 미립자 함유층, Al 반사판 및 층간 절연층에 콘택트홀(유기 박막 트랜지스터(TFT) 및 후술하는 ITO 전극(애노드)을 접속함)을 형성한 다음, 적층체의 표면 상에 ITO(굴절률: 약 1.9)를 증착하여 두께 100nm의 ITO 전극(애노드)을 형성했다.
- [0235] 또한, 상기 ITO 전극(애노드) 상에 유기 화합물층(정공 주입층, 정공 전송층, 발광층 및 전자 주입층)을 이 순서로 형성했다. 우선, 2-TNATA[4,4',4"-트리스(2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민]을 두께 50nm로 증착하여 정공 전송층을 형성했다.
- [0236] 또한, 정공 주입층 상에 α-NPD[N,N'-(디나프틸페닐아미노)피렌]을 두께 50nm로 증착하여 정공 전송층을 형성했다. 또한, 정공 전송층 상에 Alq3[8-퀴놀리놀-알루미늄 착체]를 두께 50nm로 증착하여 발광층을 형성했다. 최후로, 발광층 상에 피리딘 유도체를 두께 25nm로 증착하여 전자 주입층을 형성했다.
- [0237] 그 후, 반투과형 캐소드(Al 전극과 Ag 전극)를 이 순서로 증착에 의해 형성했다.
- [0238] 우선, Al 전극을 두께 100nm로 알루미늄을 증착시켜 형성하고, 은을 두께 100nm로 더 증착시켰다.
- [0239] 또한, SiON을 증착시켜 두께 25μm의 밀봉층을 형성했다. 이 밀봉층 상에 광경화형 에폭시 접착제를 도포하여 두께 100nm의 접착제층을 형성하고, 이 밀봉용 접착제층 상에 유기 기판을 설치함으로써 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다.
- [0240] <TFT 구동 평가>
- [0241] 이렇게 제조된 유기 EL 표시장치의 전체 픽셀을 턴온(turn on)하고, 결함 픽셀이 있는지의 여부를 평가했다. 그 결과는 하기 5등급에 따라 평가했다: 결함 픽셀이 전혀 포함되어 있지 않은 경우를 "1"; 전체 픽셀에 대한 결함 픽셀의 비율이 0% 초과 5% 미만인 경우를 "2"; 전체 픽셀에 대한 결함 픽셀의 비율이 5% 이상 10% 미만인 경우를 "3"; 전체 픽셀에 대한 결함 픽셀의 비율이 10% 이상 50% 미만인 경우를 "4"; 전체 픽셀에 대한 결함 픽셀의 비율이 50% 이상인 경우를 "5"로 했다. 그 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0242] <전체 광강도의 측정>
- [0243] 상기 제조된 유기 EL 표시장치에 광센서를 구비한 적분구 장치를 장착했다. 그 다음, 유기 EL 표시장치에 5V 전압을 인가하여 발광시키고, 그 광추출면에서 방출된 광의 전체량을 측정했다. 구체적으로, 상대 전체 광강도(후술하는 비교예 1의 유기 EL 표시장치의 전체 광량을 "1"이라고 했을 때의 전체 광강도)를 서로 비교했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0244] <화상 블리딩 평가>
- [0245] 상기 제조된 유기 EL 표시장치의 스크린 상에 화상 및 글자를 표시시키고, 화상 블리딩 레벨을 목시로 관찰하고 하기 기준에 따라 평가했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0246] <<평가 기준>>
- [0247] · 화상 블리딩이 전혀 관찰되지 않음: 1
- [0248] · 화상 블리딩이 거의 관찰되지 않음: 2
- [0249] · 화상 블리딩이 약간 관찰됨: 3
- [0250] · 화상 블리딩이 관찰됨: 4
- [0251] · 화상 블리딩이 관찰되었고 가시성이 심각하게 열화되었음: 5
- [0252] (비교예 1)
- [0253] 미립자 함유층 형성액으로서 미립자 분산액이 첨가된 아크릴 수지 용액을 사용하는 대신에 미립자 분산액을 첨가하지 않고 제조한 아크릴 수지 용액을 직접 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩의 평가를 행했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0254] (실시예 2)
- [0255] 10분간 초음파 분산을 행한 단분산 미립자 분산액(분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 1.1 μ m)을 사용하는 대신에 10분간 초음파 분산을 행하지 않은 다분산 미립자 분산액(분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 2.8 μ m)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전면노광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩의 평가를 행했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0256] (실시예 3)
- [0257] 산화 아연(중량 평균 입경: 0.8 μ m, 굴절률: 2.0, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 1.1 μ m)을 사용하여 산화 아연 미립자의 체적 분율이 20%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 형성하여 두께 3 μ m의 미립자 함유층을 형성하는 것 대신에 멜라민(중량 평균 입경: 2.0 μ m, 굴절률: 1.65, Nissan Chemical Industries Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 2.3 μ m)을 사용하여 수지에 대한 멜라민 미립자 체적 분율이 15%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 형성하여 두께 10 μ m의 미립자 함유층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0258] (실시예 4)
- [0259] 산화 아연(중량 평균 입경: 0.8 μ m, 굴절률: 2.0, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 1.1 μ m)을 사용하고, 아크릴 수지 용액으로서 메타크릴산-벤질 메타크릴레이트 코폴리머의 용액(중량 평균 분자량: 약 10,000; 메타크릴산-벤질메타크릴레이트=3:7(몰비); 아크릴산 수지의 굴절률: 1.53; 고형분 함유량: 45%; 용매: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, Fujikura Kasei Co., Ltd. 제품)을 제조하여 산화 아연 미립자의 체적 분율이 20%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 형성하여 두께 3 μ m의 미립자 함유층을 형성하는 것 대신에, 지르코니아(중량 평균 입경: 0.6 μ m, 굴절률: 2.3, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 0.7 μ m)을 사용하고, 아크릴 수지 용액으로서 폴리이미드 수지 용액(고형분 함유량: 45%; 용매: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, Fujikura Kasei Co., Ltd. 제품)을 제조하여 지르코니아 미립자의 체적 분율

이 10%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 형성하여 두께 $2\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0260] 상기 폴리이미드 수지는 폴리이미드 전구체로부터 얻어졌으며, 폴리이미드 전구체의 합성은 하기 과정에 따라 행했다.

[0261] N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)(40mL)에 4,4'-디아미노디페닐에테르(DDE)(4.9g)를 용해시켜서 제조한 용액에 피로멜리트산 이무수물(PMDA)의 등몰의 분말(5.5g)을 서서히 첨가하고 약 3시간 교반하여 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산(PAA)을 얻었다.

[0262] (실시예 5)

[0263] 미립자 함유층 형성액을 수지에 대한 지르코니아 미립자의 체적 분율이 10%가 되도록 제조하고, 두께 $0.8\mu\text{m}$ 의 층간 절연층을 형성하고, 두께 $2\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성하는 것 대신에, 미립자 함유층 형성액을 수지에 대한 지르코니아 미립자의 체적 분율이 8%가 되도록 제조하고, 두께 $1.0\mu\text{m}$ 의 층간 절연층을 형성하고, 두께 $5\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0264] (실시예 6)

[0265] 수지에 대한 지르코니아 미립자의 체적 분율이 10%가 되도록 지르코니아(중량 평균 입경: $0.6\mu\text{m}$, 굴절률: 2.3, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: $0.7\mu\text{m}$)을 사용하여 두께 $2\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성하는 것 대신에, 벤조구아나민(중량 평균 입경: $0.55\mu\text{m}$, 굴절률: 1.66, Nippon Shokubai Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: $0.55\mu\text{m}$)을 사용하여 수지에 대한 벤조구아나민 미립자의 체적 분율이 17%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 제조하여 두께 $5\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0266] (비교예 2)

[0267] 수지에 대한 지르코니아 미립자의 체적 분율이 10%가 되도록 지르코니아(중량 평균 입경: $0.6\mu\text{m}$, 굴절률: 2.3, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: $0.7\mu\text{m}$)을 사용하여 두께 $2\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성하는 것 대신에, 실리카(중량 평균 입경: $1.0\mu\text{m}$, 굴절률: 1.43, Nippon Shokubai Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: $1.0\mu\text{m}$)을 사용하여 수지에 대한 실리카 미립자의 체적 분율이 15%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 제조하여 두께 $4\mu\text{m}$ 의 미립자 함유층을 형성한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0268] (실시예 7)

[0269] 실시예 4의 유기 EL 표시장치의 제조과정을 후술하는 제조과정으로 변경하여 배면발광형 유기 EL 표시장치를 제조한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법으로 배면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0270] <유기 EL 표시장치의 제조>

[0271] 절연 기판(31)으로서의 유리 기판 상에 SiO_2 막으로 이루어진 버퍼층(32)을 CVD법에 의해 형성하고, 상기 버퍼층(32) 상에 다결정 규소층을 CVD법에 의해 증착시키고, 이어서 섬 형상의 다결정 규소층(33)을 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 형성하여 적층체를 형성했다(도 3a).

[0272] 이어서, 이렇게 형성된 적층체의 전면에서 SiO_2 막을 CVD법에 의해 증착한 후, AlNd 막을 스퍼터링에 의해 증착한 다음, SiO_2 막과 AlNd 막의 패터닝을 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 행하여 게이트 절연막(34)과 게이트 전극(35)을 형성했다(도 3b).

- [0273] 다음에, 상기 섬 형상 다결정 규소층(33)에, 예를 들면 마스크로서 게이트 전극(35)을 사용하여 이온주입법에 의해 인 이온을 이온주입하여 섬 형상 다결정 규소층(33)에 있어서의 게이트 전극(35)의 양측 모두에 소오스 영역(36) 및 드레인 영역(37)을 형성하고, 섬 형상 다결정 규소층(33)의 나머지 부분은 채널층(38)으로서 제공했다(도 3c).
- [0274] 다음에, SiN 막으로 이루어진 층간 절연막(39)을 적층체의 전면에 CVD법에 의해 증착한 후, 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 콘택트홀(40, 41)을 소오스 영역(36) 및 드레인 영역(37) 각각에 도달하도록 형성했다(도 3d).
- [0275] 다음에, Al/Ti/Al로 이루어진 다층 전도성층을 적층체의 전면에 증착하고, 통상적으로 사용되는 광에칭법에 의해 패터닝을 행하여 소오스 전극(42) 및 드레인 전극(45)을 형성함으로써 유기 EL용 TFT 기판을 제조했다(도 4). 이렇게 제조된 유기 EL용 TFT 기판 상에 제조하여 둔 미립자 함유층 형성액을 스핀코팅에 의해 도포하여 두께 2 μ m의 미립자 함유층을 형성했다. 상기 미립자 함유층에 콘택트홀(유기 박막 트랜지스터(TFT)와 후술하는 ITO 전극(애노드)을 접속함)을 형성하고, 적층체의 표면 상에 ITO(굴절률: 약 1.9)를 증착하여 두께 100nm의 ITO 전극(애노드)을 형성했다.
- [0276] 또한, 상기 ITO 전극(애노드) 상에 유기 화합물층(정공 주입층, 정공 전송층, 발광층 및 전자 주입층)을 이 순서로 형성했다. 우선, 2-TNATA[4,4',4''-트리스(2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민]을 두께 50nm로 증착하여 정공 전송층을 형성했다. 또한, 정공 주입층 상에 α -NPD[N,N'-(디나프틸페닐아미노)피렌]을 두께 50nm로 증착하여 정공 전송층을 형성했다. 또한, 정공 전송층 상에 Alq3[8-퀴놀리놀-알루미늄 착체]를 두께 50nm로 증착하여 발광층을 형성했다. 최후로, 발광층 상에 피리딘 유도체를 두께 25nm로 증착하여 전자 주입층을 형성했다.
- [0277] 그 후, 캐소드(Al 전극과 Ag 전극)를 이 순서로 증착에 의해 형성했다.
- [0278] 우선, Al 전극을 두께 100nm로 알루미늄을 증착시켜 형성하고, 은을 두께 100nm로 더 증착시켰다.
- [0279] 또한, 건조제가 부착된 밀봉 유리를 제공하여 적층체를 밀봉하고, 드라이 질소를 밀봉 영역에 도입함으로써 배면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 이 배면발광형 유기 EL 표시장치를 사용한 평가 시험 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0280] (비교예 3)
- [0281] 미립자 함유층 형성액으로서 미립자 분산액이 첨가된 폴리이미드 수지 용액을 사용하는 대신에 미립자 분산액을 첨가하지 않고 제조한 폴리이미드 수지 용액을 직접 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 배면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 이미지 블리딩을 평가했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0282] (실시예 8)
- [0283] 산화 아연(중량 평균 입경: 0.8 μ m, 굴절률: 2.0, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액을 사용하고, 아크릴 수지 용액으로서 메타크릴산-벤질메타크릴레이트 코폴리머의 용액(중량 평균 분자량: 약 10,000; 메타크릴산-벤질메타크릴레이트=3:7(몰비); 아크릴산 수지의 굴절률: 1.53; 고형분 함유량: 45%; 용매: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, Fujikura Kasei Co., Ltd. 제품)을 제조하고, 아크릴 수지에 대한 산화 아연 미립자의 체적 분율이 20%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 제조하여 두께 0.8 μ m의 층간 절연층을 형성하고 두께 3 μ m의 미립자 함유층을 형성하는 것 대신에, 산화 티타늄(중량 평균 입경: 0.5 μ m, 굴절률: 2.6, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 제품)의 미립자 분산액(단분산, 분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치: 0.7 μ m)를 사용하고, 폴리페닐렌에테르 수지 용액을 제조하고, 상기 폴리페닐렌에테르 수지에 대한 산화 티타늄 미립자의 체적 분율이 10%가 되도록 미립자 함유층 형성액을 제조하여 두께 1 μ m의 층간 절연층을 형성하고 두께 2 μ m의 미립자 함유층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전면발광형 유기 EL 표시장치를 제조했다. 그 다음, 얻어진 유기 EL 표시장치를 TFT 구동, 전체 광강도 및 화상 블리딩 평가를 행했다. 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0284] 상기 폴리페닐렌에테르 수지 용액의 제조는 하기 방법에 의해 행해진다.
- [0285] *우선, 6.0mL 톨루엔에 3-메틸카테콜(4.96g) 및 디히드로피란(1.81mL)을 용해하고, 반응계를 0~5℃의 온도로 유지하면서 피리디늄 p-톨루엔술포네이트 0.025g을 첨가했다. 반응계를 수분간 교반한 후, 반응계에 톨루엔 2.0mL에 용해시킨 디히드로피란 3.62mL를 서서히 적하했다. 또한, 이것에 피리디늄 p-톨루엔 술포네이트 0.025g을 첨가하고, 반응계를 질소 분위기하 실온에서 1시간 교반했다. 반응용액을 60mL로 희석하고 0.2% 수산화 나트륨 수

용액으로 세정하여 에테르층을 얻었다. 형성된 에테르층을 황산 나트륨으로 건조하여 에테르 성분을 증류제거했다. 남겨진 무색의 유상 물질을 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 톨루엔)에 의해 정제하여 2-(테트라히드로피란-일)옥시-6-메틸페놀을 얻었다.

다음에, 0.030g 염화 제 1 동에 0.1mL 피리딘을 첨가하고, 질소 분위기 하에서 교반하여 동(II)-피리딘 착체 용액을 얻었다. 이 용액에 2-(테트라히드로피란-2-일)옥시-6-메틸페놀과 2,6-크실레놀 합계량 6.0mmol(몰비: 75:25), 및 톨루엔과 혼합된 황산 나트륨 50mL를 첨가하고 실온에서 2시간 반응시켰다. 반응 종료시, 반응용액을 메탄올에 투입하여 갈색 침전물을 얻었다. 이 침전물을 여과한 후 테트라히드로푸란에 용해시켰다. 침전물에 미량의 염산을 첨가하여 탈보호했다. 또한, 상기 침전물을 염산 수용액에 투입하여 침전물을 얻었다. 그 다음, 이 침전물을 여과하고 물로 세정하여 폴리페닐렌에테르 수지(중량 평균 분자량: 23,000, 굴절률: 1.64)를 얻었다.

30질량부의 폴리페닐렌에테르 수지를 시클로헥사논(Kanto Kagaku K.K. 제품) 70질량부에 용해시켜 폴리페닐렌에테르 수지 용액을 제조했다.

표 1

중간 절연막	조성물	실시에 1	비교예 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5
	막두께	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	0.8 μm	폴리아미드 수지 0.8 μm	폴리아미드 수지 1.0 μm
수지의 굴절률	수지	아크릴 수지	아크릴 수지	아크릴 수지	아크릴 수지	폴리아미드 수지	폴리아미드 수지
	수지의 굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.62	1.62
	막두께	3 μm	3 μm	3 μm	10 μm	2 μm	5 μm
	미립자	산화 아연	-	산화 아연	멜라민	지르코니아	지르코니아
	미립자의 굴절률	2.0	-	2.0	1.65	2.3	2.3
미립자 함유층	미립자의 평균 입경	0.8 μm	-	0.8 μm	2.0 μm	0.6 μm	0.6 μm
	미립자의 체적분율	20%	-	20%	15%	10%	8%
	본산 입자 사이즈 분포의 측정 피크지	1.1 μm	-	2.8 μm	2.3 μm	0.7 μm	0.7 μm
본산 입자 사이즈 측정 결과		단분산			다분산	단분산	단분산
전면발광영/배면발광영		전면	전면	전면	전면	전면	전면
TFT		1	1	2	2	1	1
전계 광강도		1.6	1.0	1.2	1.4	1.7	1.9
전상 불리당 평가		1	1	3	2	1	2

표 2

종간 절연막	조성물	실시예 6	비교예 2	실시예 7	비교예 3	실시예 8
	막두께	폴리이미드 수지 0.8 μm	폴리이미드 수지 0.8 μm	-	-	폴리페닐렌에테르 수지 1 μm
미립자 함유층	수지	폴리이미드 수지	폴리이미드 수지	폴리이미드 수지	폴리이미드 수지	폴리페닐렌에테르 수지
	수지의 굴절률	1.62	1.62	1.62	1.62	1.64
	막두께	5 μm	4 μm	2 μm	-	2 μm
	미립자	벤조구아닌	실리카	지르코니아	-	산화 티타늄
	미립자의 굴절률	1.66	1.43	2.3	-	2.6
	미립자의 평균 입경	0.55 μm	1.0 μm	0.6 μm	-	0.5 μm
	미립자의 체적분율	17%	15%	10%	-	10%
	분산 입자 사이즈 분포의 측정 피크치	0.55 μm	1.0 μm	0.7 μm	-	0.7 μm
분산 입자 사이즈 측정 결과		단분산	단분산	단분산	단분산	
전면발광성/배면발광성		전면	전면	배면	배면	전면
TFT		1	1	1	1	1
전체 광강도		1.3	0.8	1.5	0.9	1.8
외상 불리인 평가		2	3	1	1	1

[0289]

[0290] 표 1 및 표 2에 나타난 결과로부터, 미립자 함유층의 유기 수지 재료의 굴절률은 투명 전극(ITO 애노드)의 굴절률 약 1.9 보다 낮은 1.53~1.64이고, 미립자 함유층의 미립자의 굴절률은 유기 수지 재료의 굴절률 1.53~1.64 보다 높은 1.65~2.6이고, 또한 미립자 함유층의 중량 평균 입경 및 두께가 각각 0.5 μm ~5 μm , 2 μm ~10 μm 인 실시예 1~8의 유기 EL 표시장치는 미립자 함유층이 제공되지 않은 비교예 1 및 3의 유기 EL 표시장치와 미립자 함유층 중의 미립자의 굴절률이 유기 수지 재료의 굴절률보다 낮은 비교예 2의 유기 EL 표시장치와 비교하여 광추출 효율(전체 광강도)이 향상된 것을 알 수 있다.

[0291] 또한, 측정된 미립자의 분산 입자 사이즈가 단분산인 실시예 1, 2 및 4~8의 유기 EL 표시장치가 측정된 미립자의 분산 입자 사이즈가 다분산인 실시예 3의 유기 EL 표시장치보다 광추출 효율(전체 광강도)이 더욱 향상되었

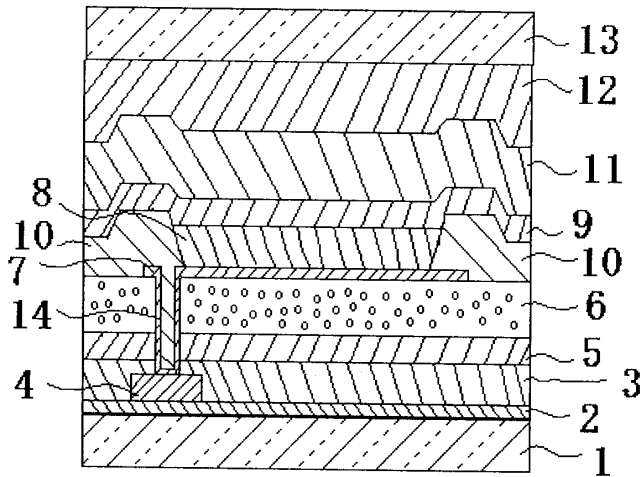
으며 화상 블리딩의 평가 결과가 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

[0292]

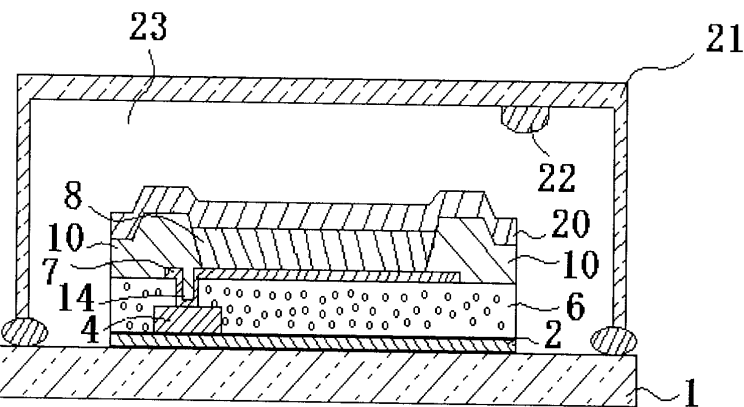
본 발명의 유기 EL 표시장치는 광추출 효율을 향상시킬 수 있고, 휘도를 갖고, 또한 배면발광형 유기 EL 표시장치와 전면발광형 유기 EL 표시장치 모두에 대해 적합하다. 예를 들면 유기 EL 조명 등에 적합하게 사용된다.

도면

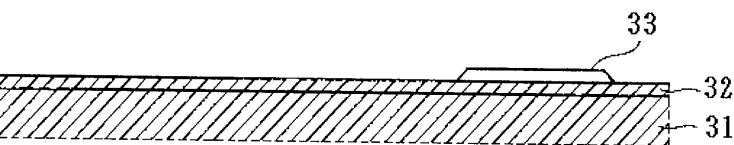
도면1



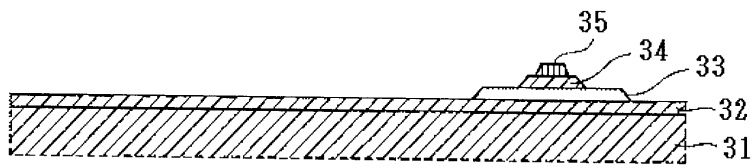
도면2



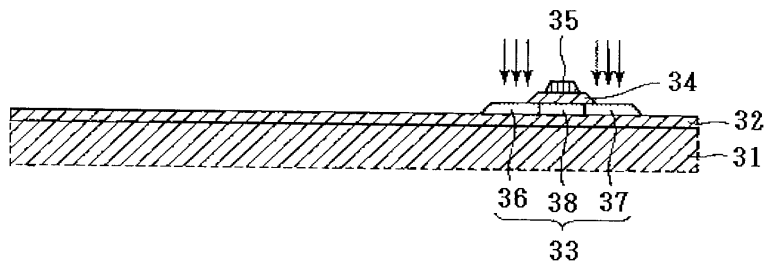
도면3a



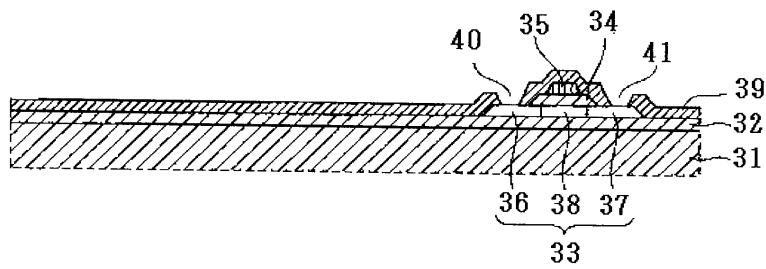
도면3b



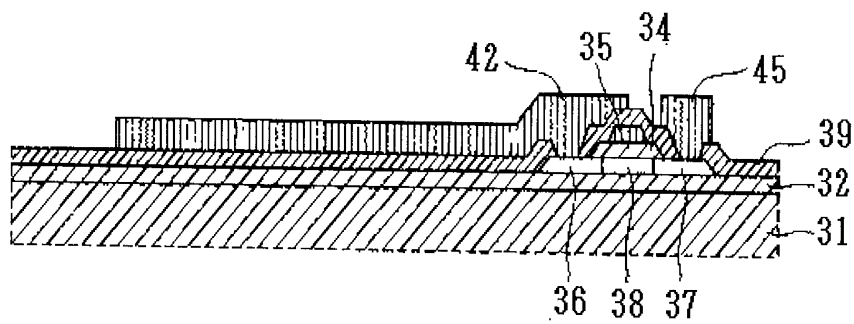
도면3c



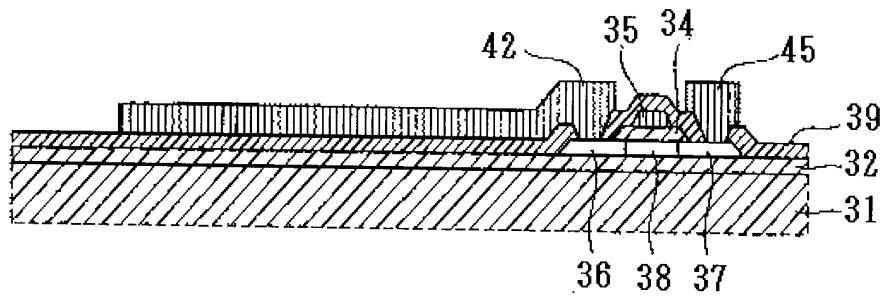
도면3d



도면4



도면5



专利名称(译)	有机EL显示装置		
公开(公告)号	KR101931853B1	公开(公告)日	2018-12-21
申请号	KR1020160013686	申请日	2016-02-03
[标]申请(专利权)人(译)	UDC爱尔兰有限公司		
申请(专利权)人(译)	玉, DC爱尔兰有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	玉, DC爱尔兰有限公司		
[标]发明人	MORI HIROYUKI 모리히로유키 HOSODA HIDEMASA 호소다히데마사 HIKITA MASANORI 히키타마사노리		
发明人	모리히로유키 호소다히데마사 히키타마사노리		
IPC分类号	H01L51/52 H01L27/32 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5268 H01L51/5012 H01L51/5215 H01L51/5234 H01L51/5275 H01L27/3274 H01L2251/558 H01L51/5271		
优先权	2009022609 2009-02-03 JP		
其他公开文献	KR1020160021435A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种有机EL器件, 包括透明电极, 对电极和形成在透明电极和对电极之间的有机化合物层, 其中有机化合物包括含有发光层的有机EL器件;并且, 含有微粒的层位于从发光层射出并与透明电极相邻的光的光路中, 其中微粒含有层包含折射率不大于透明电极的折射率的有机树脂材料, 并且含细粒层的厚度为2占1/10。本发明还提供一种EL显示装置, 其折射率高于含细粒层的折射率, 重均粒径为0.5-5占占。 专利号 10-1931853

