



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0135801  
H05B 33/14 (2006.01) (43) 공개일자 2006년12월29일

(21) 출원번호	10-2006-7017948	(87) 국제공개번호	WO 2005/086538
(22) 출원일자	2006년09월04일	(43) 공개일자	2006년12월29일
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2006년09월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2005/000862	(87) 국제공개번호	WO 2005/086538
국제출원일자	2005년01월24일	국제공개일자	2005년09월15일

(30) 우선권주장	JP-P-2004-00062772	2004년03월05일	일본(JP)
	JP-P-2004-00070075	2004년03월12일	일본(JP)

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

(72) 발명자 카와무라, 히사유키  
일본 2990293 지바켄 소데가우라시 카미이즈미 1280반짜  
준케, 타다노리  
일본 2990293 지바켄 소데가우라시 카미이즈미 1280반짜  
후쿠오카, 케니치  
일본 2990293 지바켄 소데가우라시 카미이즈미 1280반짜

(74) 대리인 주성민  
위혜숙

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 기관 (2) 상에 적어도 음극 (3), 발광층 (4), 정공 주입층 (5) 및 양극 (6)이 이 순서로 적층되고, 정공 주입층 (5)가 금속 산화물을 포함하는 유기 EL 소자 (1), 및 기관 상에 적어도 음극, 발광층, 금속 산화물층 및 양극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 금속 산화물의 예로서, 장기 주기율표 3 내지 13족 금속의 산화물을 들 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

**청구항 1.**

기관 상에 적어도 음극, 발광층, 정공 주입층 및 양극이 이 순서로 적층되고, 상기 정공 주입층이 금속 산화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 정공 주입층의 두께가 40 내지 1000 nm인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물이 장기 주기율표 3 내지 13족 금속의 산화물인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물이 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화하프늄, 산화이트륨, 산화아연, 산화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 산화물인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 상기 정공 주입층에 금속 산화물이 0.01 내지 50 atm% 포함되는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 상기 정공 주입층과 상기 양극 사이에 보호층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7.**

제6항에 있어서, 상기 보호층이 금속인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 8.**

제7항에 있어서, 상기 보호층이 Ag, Au 또는 이들의 합금인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 9.**

제6항에 있어서, 상기 보호층이 반도체인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 10.**

제6항에 있어서, 상기 보호층이 절연체인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 11.**

제1항에 있어서, 상기 음극과 상기 발광층 사이에 절연층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 12.**

제1항 또는 제11항에 있어서, 상기 음극과 상기 발광층 사이, 또는 상기 절연층과 상기 발광층 사이에 전자 수송층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 13.**

기관 상에 적어도 음극, 발광층, 금속 산화물층 및 양극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 14.**

제13항에 있어서, 상기 금속 산화물층이 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화레늄, 산화루테튬, 산화 텅스텐, 산화아연, 산화티탄 및 산화구리로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 15.**

제13항에 있어서, 상기 양극에는 기관층으로부터 도전막과 보호막이 이 순서로 적층된 것인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 16.**

제15항에 있어서, 상기 보호막이 Si, Ge, Mg, Ta, Ti, Zn, Sn, In, Pb 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 17.**

제15항에 있어서, 상기 보호막이 Mo, V, Cr, W, Ni, Co, Mn, Ir, Pt, Pd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Yb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 18.**

제15항에 있어서, 상기 보호막이 광 투과성인 유기 전계 발광 소자.

**청구항 19.**

제15항에 있어서, 상기 도전막과 상기 보호막 사이에 금속층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 20.**

제15항에 있어서, 상기 금속 산화물층과 상기 양극 사이, 또는 상기 발광층과 상기 금속 산화물층 사이에 금속층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 21.

제19항 또는 제20항에 있어서, 상기 금속층이 Mg, Ag 및 Zr에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 합금을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 22.

제13항에 있어서, 상기 음극이 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 금속 산화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 23.

제22항에 있어서, 상기 음극에 포함되는 금속 산화물이  $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Er}_x\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  및  $\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $x=0.2$  내지  $5$ )로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 산화물인 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 24.

제22항에 있어서, 상기 음극에 포함되는 금속 산화물이  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$ ) ( $x=0.2$  내지  $5$ ) 및  $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$ ) ( $x=0.2$  내지  $5$ )로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물인 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 25.

제1항 또는 제13항에 있어서, 상기 양극이 투명 전극이고, 상기 음극이 반사 전극인 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 26.

제1항 또는 제13항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는 표시 장치.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 민간용 및 공업용 디스플레이, 구체적으로는 휴대 전화, PDA, 차량용 네비게이션, 모니터, TV 등의 디스플레이로서 바람직한 유기 EL(전계 발광) 소자 및 표시 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

유기 EL 표시 장치는 대향하는 전극 사이에 발광층이 협지된 유기 EL 소자로 구성되어 있다. 유기 EL 소자의 두 전극 사이에 전압을 인가하면, 한쪽 전극으로부터 주입된 전자와 다른쪽 전극으로부터 주입된 홀이 발광층에서 재결합한다. 발광층 중의 유기 발광 분자는 재결합 에너지에 의해 일단 여기 상태가 되고, 그 후 여기 상태에서부터 기저 상태로 되돌아간다. 이 때에 방출되는 에너지를 빛으로서 취출(取出)함으로써 유기 EL 소자는 발광한다.

유기 EL 소자는 기관 상에 형성되지만, 빛의 취출측에 의해 2개의 타입으로 크게 구별된다. 즉, 기관의 반대측으로부터 빛을 취출하는 상부(top) 에미션 타입과 기관측으로부터 빛을 취출하는 하부(bottom) 에미션 타입이다. 기관에 TFT(박막 트랜지스터)를 형성하는 경우에는, 하부 에미션 타입에서는 TFT가 빛의 취출을 방해하기 때문에 상부 에미션 타입이 바람직하다. 이 경우, 빛 취출 방향으로 투명한 전극을 배치할 필요가 있다. 유기 EL 소자에서는 일반적으로 투명 전극으로서 ITO가 이용되는 경우가 많지만, ITO의 일함수는 4.5 eV 이상으로 높아서, 음극으로서 바람직한 일함수(4 eV 이하)와 큰 차이가 있다. 따라서, 기관/TFT/음극/발광층/양극의 순서로 적층하고, 양극으로서 ITO를 이용하는 유기 EL 소자를 생각할 수 있다. 그러나, ITO를 제막하기 위해서는 기관 온도를 200 °C 이상으로 스퍼터링할 필요가 있다. 이 때문에, 양극을 ITO막으로 하는 경우에는, 발광층이 손상되거나 유기 EL 소자의 층 구조가 변화되기 때문에 발광 효율의 저하, 누설 전류의 발생, 소자 수명 저하 등의 문제가 발생하는 경우가 있었다.

그 때문에, 정공 주입층 위에 보호막으로서 금속 박막을 형성하고, 그 보호막 위에 투명 양극을 형성하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 특허 공개(평)06-290873호 공보).

한편, 투명 전극과 다양한 층을 조합시키는 것이 제안되어 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개(평)08-185984호 공보에서는 금속 박막과 투명 전극층이, 일본 특허 공개(평)10-162959호 공보에서는 금속 박막과 비정질 투명 전극층이, 일본 특허 공개(평)10-294182호 공보에서는 금속 박막과 비정질 투명 전극층과 금속이, 일본 특허 공개(평)2000-048966호 공보에서는 금속 박막과 반도체 박막이 개시되어 있다.

### 발명의 상세한 설명

<발명의 개시>

그러나, 발광층을 보호하여 유기 EL 소자의 수명을 길게 하기 위한 방법으로서 또다른 방법이 요구되었다.

본 발명의 목적은 안정성이 높고, 수명이 긴 유기 EL 소자 및 유기 EL 표시 장치를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 예의 연구한 결과, 유기 EL 소자의 양극과 발광층 사이의 영역(정공 주입 · 수송 영역)에 금속 산화물을 포함한 층, 구체적으로는 정공 주입층에 금속 산화물을 포함시킨(도핑)층, 또는 발광층을 보호하기 위한 금속 산화물층을 형성함으로써 수명이 긴 유기 EL 소자를 제조할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

본 발명에 따르면, 이하의 유기 EL 소자 및 유기 EL 표시 장치를 제공할 수 있다.

1. 기관 상에 적어도 음극, 발광층, 정공 주입층 및 양극이 이 순서로 적층되고, 상기 정공 주입층이 금속 산화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.
2. 1에 있어서, 상기 정공 주입층의 두께가 40 내지 1000 nm인 유기 전계 발광 소자.
3. 1 또는 2에 있어서, 상기 금속 산화물이 상기 주기율표 3 내지 13족 금속의 산화물인 유기 전계 발광 소자.
4. 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물이 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화하프늄, 산화이트륨, 산화아연, 산화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 산화물인 유기 전계 발광 소자.
5. 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 주입층에 금속 산화물이 0.01 내지 50 atm% 포함되는 유기 전계 발광 소자.
6. 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정공 주입층과 상기 양극 사이에 보호층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.
7. 6에 있어서, 상기 보호층이 금속인 유기 전계 발광 소자.
8. 6에 있어서, 상기 보호층이 Ag, Au 또는 이들의 합금인 유기 전계 발광 소자.
9. 6에 있어서, 상기 보호층이 반도체인 유기 전계 발광 소자.

10. 6에 있어서, 상기 보호층이 절연체인 유기 전계 발광 소자.
11. 1 내지 10 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음극과 상기 발광층 사이에 절연층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.
12. 1 내지 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음극과 상기 발광층 사이, 또는 상기 절연층과 상기 발광층 사이에 전자 수송층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.
13. 기관 상에 적어도 음극, 발광층, 금속 산화물층 및 양극이 이 순서로 적층되어 이루어지는 유기 전계 발광 소자.
14. 13에 있어서, 상기 금속 산화물층이 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화레늄, 산화루테튬, 산화 텅스텐, 산화아연, 산화티탄 및 산화구리로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 전계 발광 소자.
15. 13 또는 14에 있어서, 상기 양극에는 기관층으로부터 도전막과 보호막이 이 순서로 적층된 것인 유기 전계 발광 소자.
16. 15에 있어서, 상기 보호막이 Si, Ge, Mg, Ta, Ti, Zn, Sn, In, Pb 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.
17. 15에 있어서, 상기 보호막이 Mo, V, Cr, W, Ni, Co, Mn, Ir, Pt, Pd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Yb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.
18. 15 내지 17 중 어느 한 항에 있어서, 상기 보호막이 광 투과성인 유기 전계 발광 소자.
19. 15 내지 18 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도전막과 상기 보호막 사이에 금속층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.
20. 13 내지 19 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 산화물층과 상기 양극 사이, 또는 상기 발광층과 상기 금속 산화물층 사이에 금속층이 설치되어 있는 유기 전계 발광 소자.
21. 19 또는 20에 있어서, 상기 금속층이 Mg, Ag 및 Zr에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 합금을 포함하는 유기 전계 발광 소자.
22. 13 내지 21 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음극이 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 금속 산화물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.
23. 22에 있어서, 상기 음극에 포함되는 금속 산화물이  $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Er}_x\text{NbO}_3$ ,  $\text{La}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{Sr}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  및  $\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $x=0.2$  내지 5)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 산화물인 유기 전계 발광 소자.
24. 22에 있어서, 상기 음극에 포함되는 금속 산화물이  $\text{A}_x\text{MoO}_3$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$ ) ( $x=0.2$  내지 5) 및  $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ca}$ ) ( $x=0.2$  내지 5)로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물인 유기 전계 발광 소자.
25. 1 내지 24 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양극이 투명 전극이고, 상기 음극이 반사 전극인 유기 전계 발광 소자.
26. 1 내지 25 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 포함하는 표시 장치.

본 발명에 따르면, 정공 주입층에 금속 산화물을 포함시키거나 또는 양극-발광층 사이에 금속 산화물층을 형성함으로써, 안정성이 높고, 수명이 긴 유기 EL 소자 및 유기 EL 표시 장치를 제공할 수 있다. 특히, 발광층을 보호하기 위해서 정공 주입층을 두껍게 하더라도 정공 주입층의 후막화에 의한 전압 상승을 금속 산화물에 의해 막을 수 있다.

## 실시예

### 실시예 1

25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 유리 기판(디오마티카 제조)을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간 행한 후, UV 오존 세정을 30 분간 행하였다.

세정 후의 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 진공 증착 장치 내에 넣어 금속 Al을 150 nm 증착하여 금속 음극을 형성하였다.

다음에, 이 음극 상에 전자 주입층으로서 LiF를 1 nm 증착하였다.

다음에, 막 두께 20 nm의 Alq를 증착하여 막을 형성하였다. 이것은 전자 수송층으로서 기능한다.

다음에, 이 전자 수송층 상에 막 두께 40 nm의 하기의 H1을 증착하여 막을 형성하였다. 동시에 발광 분자로서, 하기의 도펀트 D1을 공증착하였다. 증착비는 H1:D1=중량비 40:2로 증착하였다. 이 막은 발광층으로서 기능한다.

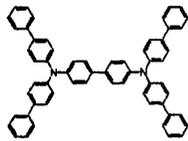
다음에, 이 발광층 상에 막 두께 20 nm의 N,N,N',N'-테트라(4-비페닐)-디아미노비페닐렌층(이하 「TBDB 층」)을 막 형성하였다. 이 막은 정공 수송층으로서 기능한다.

또한, 이 정공 수송층 상에 TBDB와 삼산화몰리브덴을 공증착하였다. 증착 비율은 TBDB 60 nm에 대하여 삼산화몰리브덴을 증착한 층이 3 nm 막 형성되는 증착 속도 비율로 막 형성하였다. 막의 두께는 60 nm였다. 이 막은 정공 주입층으로서 기능한다.

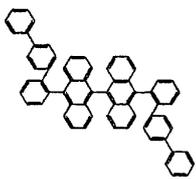
다음에, 이 정공 주입층 상에 삼산화몰리브덴을 저항 가열 보우트를 이용하여 가열하고, 5 nm 막을 형성하였다. 이 막은 보호층에 해당한다.

마지막으로 IZO를 실온에서 스퍼터링함으로써 보호막 상에 150 nm 증착하고, 투명 양극을 형성하여 유기 EL 발광 소자를 형성하였다.

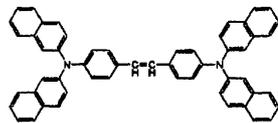
이 유기 EL 소자에 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 적용할 때에 필요한 전압과 초기 휘도 1,000 nit로부터의 반감 수명을 표 1에 나타낸다.



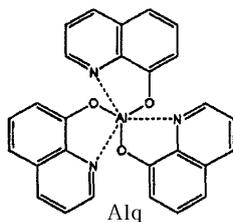
TBDB



H 1



D 1



Alq

실시예 2

실시에 1에서 보호층을 형성하지 않고 정공 주입층의 두께를 120 nm로 한 것 이외에는 전부 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

이 유기 EL 소자에 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 적용할 때에 필요한 전압과 초기 휘도 1,000 nit로부터의 반감 수명을 표 1에 나타낸다.

비교예 1

실시에 1에서 정공 주입층의 금속 산화물을 공증착하지 않은 것 이외에는 전부 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

이 유기 EL 소자에 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 적용할 때에 필요한 전압과 초기 휘도 1,000 nit로부터의 반감 수명을 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	구동 전압 (@10mA/cm <sup>2</sup> )	반감 수명 (L <sub>0</sub> =1,000nit)
실시에 1	5.8 V	6,200 h
실시에 2	6.1 V	5,800 h
비교예 1	7.1 V	4,300 h

실시에 3

25 mm×75 mm×1.1 mm 두께의 Ag(막 두께 20 nm)와 ITO(막 두께 130 nm) 전극 부착 유리 기판(디오마텍사 제조)을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간, 다음에 전기 저항 20 MΩm의 증류수로 초음파 세정을 5 분간, 또한 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5 분간 행한 후, 전극 부착 유리 기판을 취출하여 건조를 행하였다. 그 후, 즉시 삼코 인터내셔널 갱규소 제조 UV 오존 장치에서 UV 오존 세정을 30 분간 행하였다.

세정 후의 전극 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하여 탈기를 행하여 1×10<sup>-5</sup> Pa에 도달시켰다.

우선, 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면 위에, 전극을 덮도록 하여 전자 주입층으로서 Alq와 Li를 각각 증착 속도 0.1 nm/초, 0.01 nm/초로써 막 두께 20 nm로 막 형성하였다.

이 막 위에 증착 속도 0.2 nm/초로 막 두께 40 nm의 호스트(H1)를 증착하여 막 형성하였다. 이 때, 동시에 발광 분자로서 증착 속도 0.01 nm/초로 도펀트(D1)의 증착을 행하였다. 이 막은 발광층으로서 기능한다.

또한, 증착 속도 0.1 nm/초로 막 두께 20 nm의 N,N,N',N'-테트라(4-비페닐)-디아미노비페닐렌(TBDB)층을 막 형성하였다. 이 막은 정공 수송층으로서 기능한다.

이 TBDB 층 상에 증착 속도 0.1 nm/초로 막 두께 60 nm의 N,N'-비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐(TPD232)막을 형성하였다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다.

TPD232막의 막 형성에 이어서, 이 TPD232막 상에 MoO<sub>3</sub>을 증착 속도 0.02 nm/초로 증착하여 막 두께 10 nm의 층을 형성하였다.

다음에, ITO를 스퍼터에 의해 증착 속도 0.4 nm/s로써 막 두께 100 nm로 막 형성하였다.

다음에, 이 유기 EL 소자의 광 반사 전극층을 음극으로 하고, 초기 성능은 전류 밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>에서 측정하였다. 그 결과, 구동 전압 4.5 V, 10 cd/A, CIE x, y=(0.16, 0.26)이었다.

누설 전류는 역 바이어스로 5 V의 전압을 걸고, 그 때의 전류값을 측정하였다. 누설 전류는  $2 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>였다.

수명 측정은 실온하에서 행하고, 정전류 직류 구동으로 최초에 초기 휘도가 3000 nit일 때의 전류값에 따라서 연속 통전을 행하여 평가하였다. 반감 수명은 초기 휘도가 반이 되었을 때의 경과 시간이다. 반감 수명은 2000 hr이었다.

평가 결과를 표 2에 나타낸다.

비교예 2

실시예 3에 있어서 MoO<sub>3</sub> 대신에 Au를 증착 속도 0.05 nm/초로 막 두께 5 nm로 증착한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

초기 성능은 구동 전압 7 V, 6.0 cd/A, CIE x, y=(0.16, 0.25)였다. 누설 전류는  $1 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>였다. 반감 수명은 1000 hr였다.

실시예 4

실시예 3에 있어서 MoO<sub>3</sub>의 증착 후에 Mg과 Ag를 사용하고, 각각 증착 속도 1.5 nm/초, 0.1 nm/초로 공증착함으로써 막 두께 1.5 nm의 층을 형성한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

초기 성능은 구동 전압 5 V, 11 cd/A, CIE x, y=(0.15, 0.26)이었다. 누설 전류는  $5 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>였다. 반감 수명은 2000 hr였다.

실시예 5

실시예 3에 있어서 전극 부착 유리 기판 대신에 유리 기판을 이용하여 Alq와 Li를 증착하기 전에 금속 Al를 증착 속도 0.8 nm/초로써 증착시켜 막 두께를 100 nm로 하고, 또한 Cs 및 MoO<sub>x</sub>(x=2 내지 3)을 각각 증착 속도 0.01 nm/초, 0.1 nm/초로 공증착하여 막 두께 1 nm로 막 형성하여 음극을 형성한 것 이외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

초기 성능은 구동 전압 4.5 V, 11 cd/A, CIE x, y=(0.16, 0.26)이었다. 누설 전류는  $3 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>였다. 반감 수명은 2000 hr였다.

[표 2]

	1mA/cm <sup>2</sup> 에서의 구동			초기 휘도 3,000nit 에서의 수명 측정	누설 전류 (A/cm <sup>2</sup> )
	전압 (V)	L/J (cd/A)	CIE x, y	반감 수명 (h)	
실시예 3	4.5	10	0.16, 0.26	2000	$2 \times 10^{-9}$
비교예 2	7	6.0	0.16, 0.25	1000	$1 \times 10^{-6}$
실시예 4	5	11	0.15, 0.26	2000	$5 \times 10^{-9}$
실시예 5	4.5	11	0.16, 0.26	2000	$3 \times 10^{-9}$

산업상 이용 가능성

본 발명의 유기 EL 소자 및 유기 EL 표시 장치는 민간용 및 공업용 디스플레이, 구체적으로는 휴대 전화, PDA, 차량용 네비게이션, 모니터, TV 등에 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 제1 실시 형태를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 유기 EL 소자의 제2 실시 형태를 나타낸 도면이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[제1 실시 형태]

도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 제1 실시 형태를 나타낸 도면이다.

본 실시 형태의 특징은 정공 주입층에 금속 산화물을 포함하는 것이다. 금속 산화물을 포함함으로써 정공 주입층을 두껍게 하더라도 구동 전압의 상승을 제어할 수 있다.

본 실시 형태는 도 1(a)에 나타낸 바와 같이 기관 (2) 상에 적어도 음극 (3), 발광층 (4), 정공 주입층 (5) 및 양극 (6)이 이 순서로 적층되어 있는 유기 EL 소자 (1)이고, 필요에 따라서 개재층을 설치할 수 있다.

예를 들면 도 1(b)에 나타낸 바와 같이 정공 주입층 (5)와 양극 (6) 사이에, 양극 형성시의 정공 주입층에의 스퍼터링 손상 방지를 위해서 보호층 (7)을 설치할 수 있다. 또한, 도 1(c)에 나타낸 바와 같이 음극 (3)과 발광층 (4) 사이에 음극과 유기 화합물의 부착성 개선, 누설 전류 방지를 위해 절연층 (9), 또한 전자 주입성을 높이기 위해서 전자 주입층 (8)을 설치할 수 있다.

본 실시 형태의 유기 EL 소자에서는 후술하는 정공 주입 재료에 금속 산화물을 첨가하여 정공 주입층을 형성한다. 또한, 정공 주입층을 2층 이상 적층하여 형성한 경우, 정공 주입층의 한 층 이상이 금속 산화물을 포함할 수 있다.

금속 산화물은 장기 주기율표 3 내지 13족의 금속 원소의 산화물이 바람직하다. 이들 중에서도 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화하프늄, 산화이트륨, 산화아연, 산화알루미늄이 바람직하다.

정공 주입층에 대한 금속 산화물의 첨가량은 0.01 내지 50 atm%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.05 내지 30 atm%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 atm%이다.

정공 주입층으로서의 막 두께는 양극의 막 형성시의 손상을 회피하기 위해서 40 nm 내지 1000 nm로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60 내지 300 nm, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 nm이다.

금속 산화물을 포함하는 정공 주입층을 형성하는 방법으로서, 유기 EL 소자 제조에 이용되는 것과 같은 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 증착, 스핀 코팅, 스퍼터링, 잉크젯 등이 있다.

증착법에 의해 형성하는 경우에는, 삼산화몰리브덴이나 오산화바나듐 등이 바람직하게 이용된다.

또한, 본 실시 형태의 유기 EL 소자를 형성하는 금속 산화물층 이외의 구성부재의 설명에 대해서는 후술한다.

제1 실시 형태에 대하여 도 1 이외의 유기 EL 소자의 대표적인 구성예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

- (i) 음극/발광층/정공 주입층/보호층/양극
- (ii) 음극/발광층/정공 수송층/정공 주입층/보호층/양극
- (iii) 음극/전자 주입층/발광층/정공 주입층/보호층/양극
- (iv) 음극/전자 주입층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/보호층/양극
- (v) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 주입층/보호층/양극

(vi) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/보호층/양극

이들 중에서 (v), (vi)의 구성이 바람직하다.

[제2 실시 형태]

도 2는 본 발명의 유기 EL 소자의 제2 실시 형태를 나타낸 도면이다.

본 실시 형태의 특징은 양극-발광층 사이에 금속 산화물층을 형성할 수 있다는 것이다.

본 실시 형태는 도 2(a)에 나타낸 바와 같이 기관 (2) 상에 적어도 음극 (3), 발광층 (4), 금속 산화물층 (5') 및 양극 (6)이 이 순서로 적층되어 있는 유기 EL 소자 (1')이다. 이 유기 EL 소자 (1')는 발광층 (4) 위에 있는 금속 산화물층 (5') 위에 양극 (6)을 형성할 수 있기 때문에, 양극 (6)을 스퍼터링 등에 의해 형성할 때에 발광층 (4)가 손상되는 것을 막을 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자 (1')는 필요에 따라서 개재층을 설치할 수 있다. 예를 들면, 도 2(b)에 나타낸 바와 같이 금속 산화물층 (5')와 양극 (6) 사이에 발광 효율을 향상시키기 위해서 금속층 (10)을 설치할 수 있다.

또한, 도 2(c)에 나타낸 바와 같이 양극 (6)을 도전막 (6a)와 보호막 (6b)로 구성할 수도 있다. 이와 같이 구성함으로써 산소나 수분에 의한 유기 EL 소자의 손상을 방지할 수 있다.

본 실시 형태에 있어서 금속 산화물층을 형성하는 금속 산화물은 장기 주기율표 3 내지 13족의 금속 원소의 산화물이 바람직하다. 이들 중에서도 산화몰리브덴, 산화바나듐, 산화레늄, 산화루테튬, 산화 텅스텐, 산화아연, 산화티탄 및 산화구리로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 금속 산화물이 바람직하다.

금속 산화물층을 형성하는 방법으로서, 유기 EL 소자 제조에 이용되는 공지된 방법으로 발광층에 손상을 주지 않는 방법을 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 증착, 스핀 코팅, 잉크젯 등이다.

증착법에 의해 형성하는 경우에는 삼산화몰리브덴 등이 바람직하게 이용된다.

막 두께는 특별히 제한은 없지만, 0.1 nm 내지 10 μm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 nm 내지 1000 nm이다.

또한, 본 실시 형태의 유기 EL 소자를 형성하는 금속 산화물층 이외의 구성 부재의 설명에 대해서는 후술한다.

제2 실시 형태에 대하여 도 2 이외의 유기 EL 소자의 대표적인 구성예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

(i) 음극/발광층/정공 주입층/금속 산화물층/양극

(ii) 음극/발광층/정공 수송층/정공 주입층/금속 산화물층/양극

(iii) 음극/전자 주입층/발광층/정공 주입층/금속 산화물층/양극

(iv) 음극/전자 주입층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/금속 산화물층/양극

(v) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 주입층/금속 산화물층/양극

(vi) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/금속 산화물층/양극

(vii) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/금속 산화물층/금속층/양극

(viii) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/금속층/금속 산화물층/양극

(ix) 음극/전자 주입층/전자 수송층/발광층/정공 수송층/정공 주입층/금속 산화물층/도전층/금속층/보호층

이들 중에서 (v), (vi)의 구성이 바람직하다.

또한, 도 1 및 도 2에 있어서 유기 EL 소자는 빛을 기관 (2)와 반대측으로부터 추출하는 상부 에미션 타입일 수도 있고, 빛을 기관 (2)측으로부터 추출하는 하부 에미션 타입일 수도 있다. 상부 에미션 타입의 경우에는 양극이 투명 전극이고, 음극이 반사 전극이다. 하부 에미션 타입의 경우에는 양극이 반사 전극이고, 음극이 투명 전극이다.

이하에, 상술한 제1 및 제2 실시 형태의 유기 EL 소자의 각 부재에 대하여 설명한다.

### (1) 기관

본 발명의 유기 EL 소자는 기관 상에 제조한다.

기관으로서는 유리판, 중합체판 등이 바람직하게 이용된다. 유리판으로서는 특히 소다 석회 유리, 바륨·스트론튬 함유 유리, 납 유리, 알루미늄노규산 유리, 붕규산 유리, 바륨 붕규산 유리, 석영 등이 바람직하다. 중합체판으로서는 폴리카르보네이트, 아크릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르숄파이드, 폴리술폰 등이 바람직하다.

### (2) 양극

양극은 4.5 eV 이상의 일함수를 갖는 것이 바람직하다. 양극의 예로서 산화인듐주석 합금(ITO), 산화인듐아연 합금(IZO), 산화주석(NESA), 금, 은, 백금, 구리 등을 들 수 있다. 이 중에서 산화인듐아연 합금(IZO)은 실온에서 막을 형성할 수 있다는 점, 비정질성이 높기 때문에 양극의 박리 등이 일어나기 어렵다는 점 때문에 특히 바람직하다.

양극의 시트 저항은 1000 Ω/□ 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 800 Ω/□, 더욱 바람직하게는 500 Ω/□이다.

양극으로부터 발광을 추출하는 경우에는, 양극의 발광에 대한 투과율을 10 %보다 크게 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 % 이상, 더욱 바람직하게는 50 % 이상이다.

양극을 도전막과 보호막을 적층하여 형성하는 경우에는, 도전막은 양극에 이용되는 재료로부터 적절하게 선택할 수 있다. 보호막은 바람직하게는 Si, Ge, Mg, Ta, Ti, Zn, Sn, In, Pb 및 Bi로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물로부터 형성된다. 또한, 바람직하게는 Mo, V, Cr, W, Ni, Co, Mn, Ir, Pt, Pd, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Yb로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소의 산화물, 질화물 또는 산질화물로부터 형성된다.

발광층으로부터의 발광을 양극측으로부터 추출하는 경우에는, 보호막이 광 투과성인 것이 바람직하다. 구체적으로는 발광에 대한 투과율은 10 %보다 크게 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 % 이상, 더욱 바람직하게는 50 % 이상이다.

양극의 막 두께는 재료에 따라서 최적값이 다르지만, 통상 10 nm 내지 1 μm, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.

양극의 제막은 공지된 제막 방법이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는 증착법이나 스퍼터링법, 도포법이 좋다.

### (3) 발광층

발광층을 형성하는 방법으로는 증착법, 스핀 코팅법, LB법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 (소)57-51781호 공보에 개시되어 있는 바와 같이 수지 등의 결합제와 재료 화합물을 용제에 용해시켜 용액으로 만든 후, 이것을 스핀 코팅법 등에 의해 박막화함으로써도 발광층을 형성할 수 있다.

발광층에 이용되는 재료는 긴 수명을 가지는 발광 재료로서 공지된 것을 이용하는 것이 가능하지만, 화학식 1로 표시되는 재료를 발광 재료로서 이용하는 것이 바람직하다.



린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나지닐기, 2-페나지닐기, 1-페노티아지닐기, 2-페노티아지닐기, 3-페노티아지닐기, 4-페노티아지닐기, 10-페노티아지닐기, 1-페녹사지닐기, 2-페녹사지닐기, 3-페녹사지닐기, 4-페녹사지닐기, 10-페녹사지닐기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사디아졸릴기, 5-옥사디아졸릴기, 3-푸라자닐기, 2-티에닐기, 3-티에닐기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-부틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-부틸 1-인돌릴기, 4-t-부틸 1-인돌릴기, 2-t-부틸 3-인돌릴기, 4-t-부틸 3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 2-히드록시이소부틸기, 1,2-디히드록시에틸기, 1,3-디히드록시이소프로필기, 2,3-디히드록시-t-부틸기, 1,2,3-트리히드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로이소부틸기, 1,2-디클로로에틸기, 1,3-디클로로이소프로필기, 2,3-디클로로-t-부틸기, 1,2,3-트리클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모이소부틸기, 1,2-디브로모에틸기, 1,3-디브로모이소프로필기, 2,3-디브로모-t-부틸기, 1,2,3-트리브로모프로필기, 요오도메틸기, 1-요오도에틸기, 2-요오도에틸기, 2-요오도이소부틸기, 1,2-디요오도에틸기, 1,3-디요오도이소프로필기, 2,3-디요오도-t-부틸기, 1,2,3-트리요오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노이소부틸기, 1,2-디아미노에틸기, 1,3-디아미노이소프로필기, 2,3-디아미노-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 2-시아노이소부틸기, 1,2-디시아노에틸기, 1,3-디시아노이소프로필기, 2,3-디시아노-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 니트로메틸기, 1-니트로에틸기, 2-니트로에틸기, 2-니트로이소부틸기, 1,2-디니트로에틸기, 1,3-디니트로이소프로필기, 2,3-디니트로-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노르보르닐기, 2-노르보르닐기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 알콕시기는 -OY로 표시되는 기이고, Y의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 2-히드록시이소부틸기, 1,2-디히드록시에틸기, 1,3-디히드록시이소프로필기, 2,3-디히드록시-t-부틸기, 1,2,3-트리히드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로이소부틸기, 1,2-디클로로에틸기, 1,3-디클로로이소프로필기, 2,3-디클로로-t-부틸기, 1,2,3-트리클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모이소부틸기, 1,2-디브로모에틸기, 1,3-디브로모이소프로필기, 2,3-디브로모-t-부틸기, 1,2,3-트리브로모프로필기, 요오도메틸기, 1-요오도에틸기, 2-요오도에틸기, 2-요오도이소부틸기, 1,2-디요오도에틸기, 1,3-디요오도이소프로필기, 2,3-디요오도-t-부틸기, 1,2,3-트리요오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노이소부틸기, 1,2-디아미노에틸기, 1,3-디아미노이소프로필기, 2,3-디아미노-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 2-시아노이소부틸기, 1,2-디시아노에틸기, 1,3-디시아노이소프로필기, 2,3-디시아노-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 니트로메틸기, 1-니트로에틸기, 2-니트로에틸기, 2-니트로이소부틸기, 1,2-디니트로에틸기, 1,3-디니트로이소프로필기, 2,3-디니트로-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 아랄킬기의 예로서는 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐이소프로필기, 2-페닐이소프로필기, 페닐-t-부틸기,  $\alpha$ -나프틸메틸기, 1- $\alpha$ -나프틸에틸기, 2- $\alpha$ -나프틸에틸기, 1- $\alpha$ -나프틸이소프로필기, 2- $\alpha$ -나프틸이소프로필기,  $\beta$ -나프틸메틸기, 1- $\beta$ -나프틸에틸기, 2- $\beta$ -나프틸에틸기, 1- $\beta$ -나프틸이소프로필기, 2- $\beta$ -나프틸이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-요오도벤질기, m-요오도벤질기, o-요오도벤질기, p-히드록시벤질기, m-히드록시벤질기, o-히드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-니트로벤질기, m-니트로벤질기, o-니트로벤질기, p-시아노벤질기, m-시아노벤질기, o-시아노벤질기, 1-히드록시-2-페닐이소프로필기, 1-클로로-2-페닐이소프로필기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 50의 아릴옥시기는 -OY'로 표시되고, Y'의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메

틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸비페닐일기, 4"-t-부틸-p-터페닐-4-일기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라지닐기, 2-피리디닐기, 3-피리디닐기, 4-피리디닐기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-이소인돌릴기, 3-이소인돌릴기, 4-이소인돌릴기, 5-이소인돌릴기, 6-이소인돌릴기, 7-이소인돌릴기, 2-푸릴기, 3-푸릴기, 2-벤조푸라닐기, 3-벤조푸라닐기, 4-벤조푸라닐기, 5-벤조푸라닐기, 6-벤조푸라닐기, 7-벤조푸라닐기, 1-이소벤조푸라닐기, 3-이소벤조푸라닐기, 4-이소벤조푸라닐기, 5-이소벤조푸라닐기, 6-이소벤조푸라닐기, 7-이소벤조푸라닐기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-이소퀴놀릴기, 3-이소퀴놀릴기, 4-이소퀴놀릴기, 5-이소퀴놀릴기, 6-이소퀴놀릴기, 7-이소퀴놀릴기, 8-이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살리닐기, 5-퀴녹살리닐기, 6-퀴녹살리닐기, 1-카르바졸릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-카르바졸릴기, 1-페난트리디닐기, 2-페난트리디닐기, 3-페난트리디닐기, 4-페난트리디닐기, 6-페난트리디닐기, 7-페난트리디닐기, 8-페난트리디닐기, 9-페난트리디닐기, 10-페난트리디닐기, 1-아크리디닐기, 2-아크리디닐기, 3-아크리디닐기, 4-아크리디닐기, 9-아크리디닐기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나지닐기, 2-페나지닐기, 1-페노티아지닐기, 2-페노티아지닐기, 3-페노티아지닐기, 4-페노티아지닐기, 1-페녹사지닐기, 2-페녹사지닐기, 3-페녹사지닐기, 4-페녹사지닐기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사디아졸릴기, 5-옥사디아졸릴기, 3-푸라자닐기, 2-티에닐기, 3-티에닐기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-부틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-부틸 1-인돌릴기, 4-t-부틸 1-인돌릴기, 2-t-부틸 3-인돌릴기, 4-t-부틸 3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 핵 원자수 5 내지 50의 아릴티오기는 -SY"로 표시되고, Y"의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸비페닐일기, 4"-t-부틸-p-터페닐-4-일기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라지닐기, 2-피리디닐기, 3-피리디닐기, 4-피리디닐기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-이소인돌릴기, 3-이소인돌릴기, 4-이소인돌릴기, 5-이소인돌릴기, 6-이소인돌릴기, 7-이소인돌릴기, 2-푸릴기, 3-푸릴기, 2-벤조푸라닐기, 3-벤조푸라닐기, 4-벤조푸라닐기, 5-벤조푸라닐기, 6-벤조푸라닐기, 7-벤조푸라닐기, 1-이소벤조푸라닐기, 3-이소벤조푸라닐기, 4-이소벤조푸라닐기, 5-이소벤조푸라닐기, 6-이소벤조푸라닐기, 7-이소벤조푸라닐기, 2-퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-이소퀴놀릴기, 3-이소퀴놀릴기, 4-이소퀴놀릴기, 5-이소퀴놀릴기, 6-이소퀴놀릴기, 7-이소퀴놀릴기, 8-이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살리닐기, 5-퀴녹살리닐기, 6-퀴녹살리닐기, 1-카르바졸릴기, 2-카르바졸릴기, 3-카르바졸릴기, 4-카르바졸릴기, 1-페난트리디닐기, 2-페난트리디닐기, 3-페난트리디닐기, 4-페난트리디닐기, 6-페난트리디닐기, 7-페난트리디닐기, 8-페난트리디닐기, 9-페난트리디닐기, 10-페난트리디닐기, 1-아크리디닐기, 2-아크리디닐기, 3-아크리디닐기, 4-아크리디닐기, 9-아크리디닐기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, 1,7-페난트롤린-4-일기, 1,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일

기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나지닐기, 2-페나지닐기, 1-페노티아지닐기, 2-페노티아지닐기, 3-페노티아지닐기, 4-페노티아지닐기, 1-페녹사지닐기, 2-페녹사지닐기, 3-페녹사지닐기, 4-페녹사지닐기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사디아졸릴기, 5-옥사디아졸릴기, 3-푸라자닐기, 2-티에닐기, 3-티에닐기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-부틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-부틸 1-인돌릴기, 4-t-부틸 1-인돌릴기, 2-t-부틸 3-인돌릴기, 4-t-부틸 3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 카르복실기는 -COOZ로 표시되고, Z의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 2-히드록시이소부틸기, 1,2-디히드록시에틸기, 1,3-디히드록시이소프로필기, 2,3-디히드록시-t-부틸기, 1,2,3-트리히드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로이소부틸기, 1,2-디클로로에틸기, 1,3-디클로로이소프로필기, 2,3-디클로로-t-부틸기, 1,2,3-트리클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모이소부틸기, 1,2-디브로모에틸기, 1,3-디브로모이소프로필기, 2,3-디브로모-t-부틸기, 1,2,3-트리브로모프로필기, 요오도메틸기, 1-요오도에틸기, 2-요오도에틸기, 2-요오도이소부틸기, 1,2-디요오도에틸기, 1,3-디요오도이소프로필기, 2,3-디요오도-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노이소부틸기, 1,2-디아미노에틸기, 1,3-디아미노이소프로필기, 2,3-디아미노-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 2-시아노이소부틸기, 1,2-디시아노에틸기, 1,3-디시아노이소프로필기, 2,3-디시아노-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 니트로메틸기, 1-니트로에틸기, 2-니트로에틸기, 2-니트로이소부틸기, 1,2-디니트로에틸기, 1,3-디니트로이소프로필기, 2,3-디니트로-t-부틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기 등을 들 수 있다.

치환 또는 비치환의 스티릴기의 예로서는 2-페닐-1-비닐기, 2,2-디페닐-1-비닐기, 1,2,2-트리페닐-1-비닐기 등을 들 수 있다.

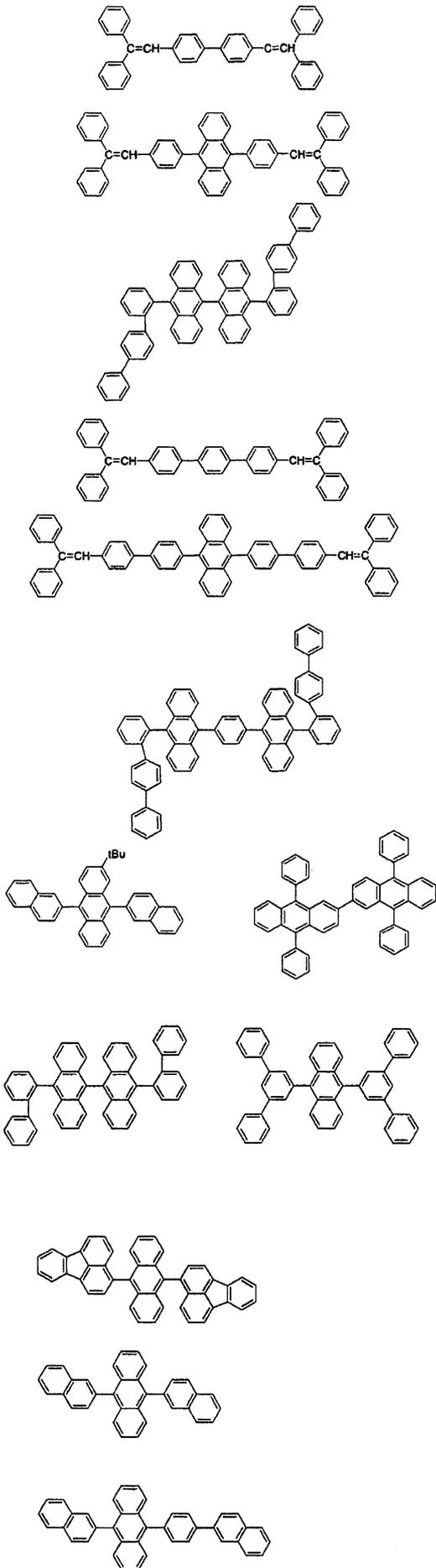
할로젠기의 예로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다.

l은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2의 정수이다. m은 0 내지 6, 바람직하게는 0 내지 4의 정수이다.

또한 l≥2일 때, l개의 Ar<sup>1</sup>은 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

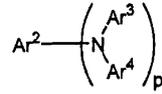
또한 m≥2일 때, m개의 X는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

화학식 1로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.



발광층에 형광성 화합물을 도펀트로서 첨가하여 발광 성능을 향상시킬 수 있다. 도펀트는 각각 긴 수명을 가지는 도펀트 재료로서 공지된 것을 이용하는 것이 가능하지만, 화학식 2로 표시되는 재료를 발광 재료의 도펀트 재료로서 이용하는 것이 바람직하다.

화학식 2



(식 중, Ar<sup>2</sup> 내지 Ar<sup>4</sup>는 치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기, 치환 또는 비치환의 스티릴기, p는 1 내지 4의 정수이다.)

치환 또는 비치환의 핵 탄소수 6 내지 50의 방향족기의 예로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸비페닐일기, 4"-t-부틸-p-터페닐-4-일기, 2-플루오레닐기, 9,9-디메틸-2-플루오레닐기, 3-플루오란테닐기 등을 들 수 있다.

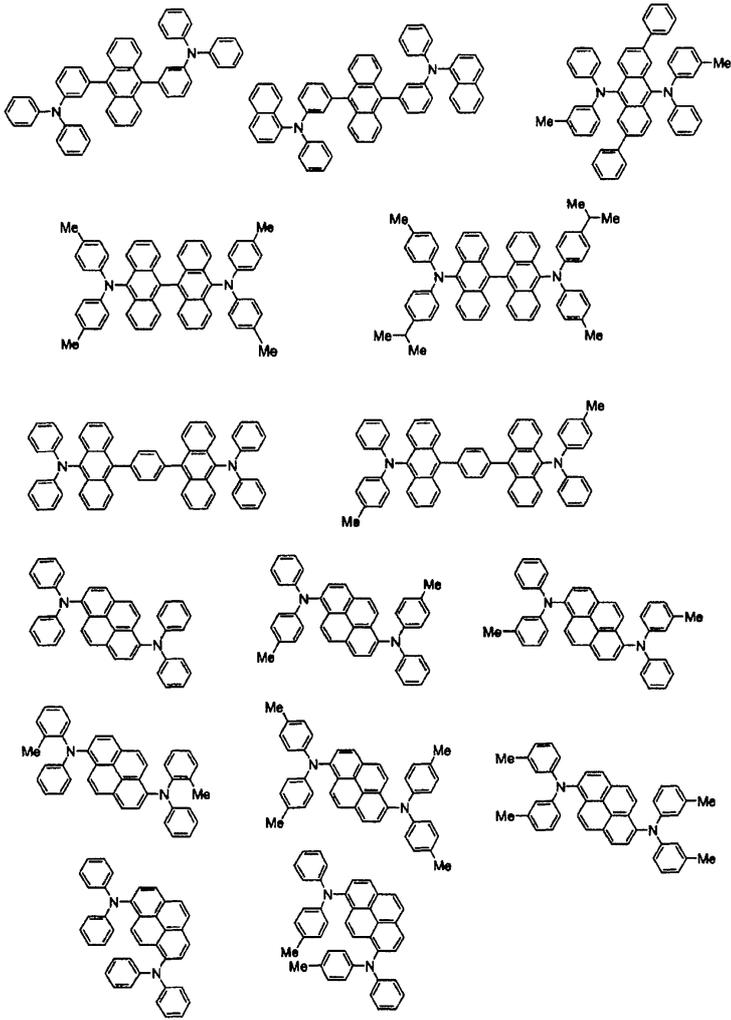
바람직하게는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-페난트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-부틸페닐기, 2-플루오레닐기, 9,9-디메틸-2-플루오레닐기, 3-플루오란테닐기 등을 들 수 있다.

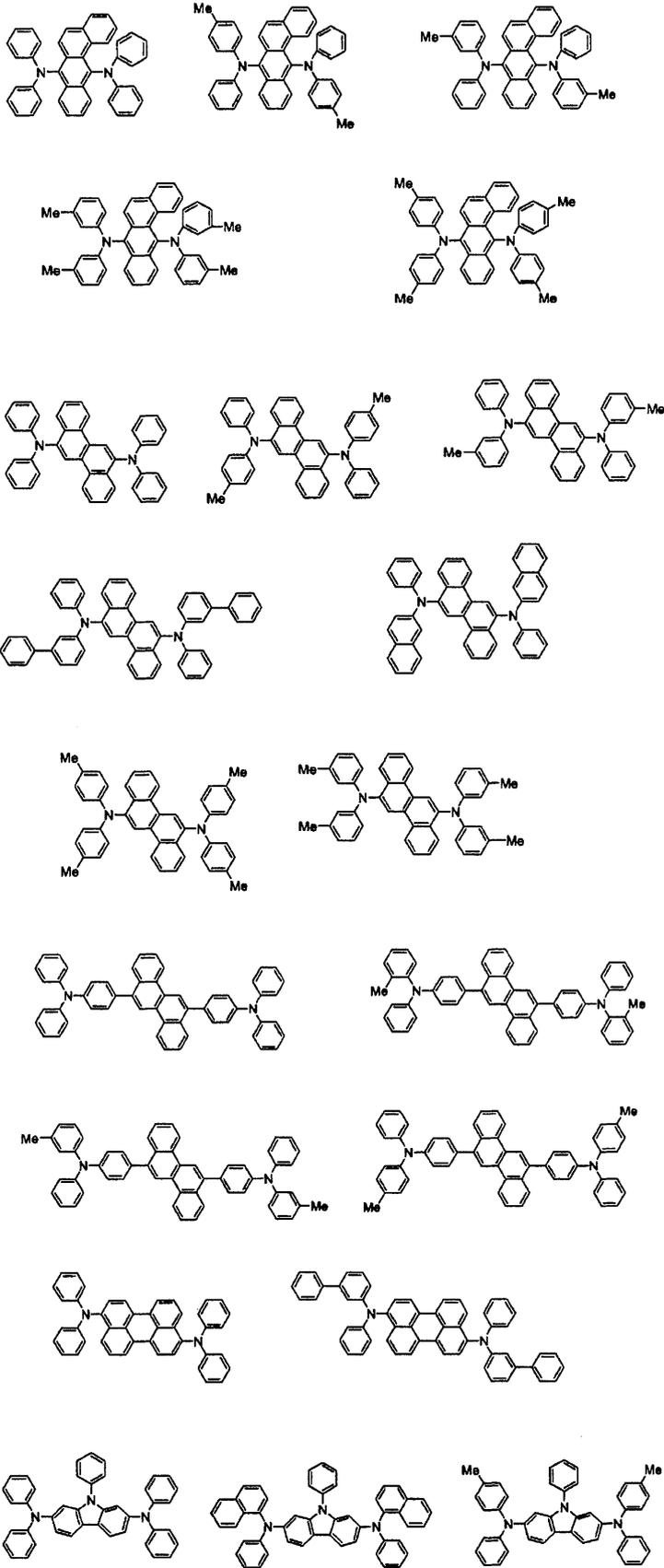
치환 또는 비치환의 스티릴기의 예로서는 2-페닐-1-비닐기, 2,2-디페닐-1-비닐기, 1,2,2-트리페닐-1-비닐기 등을 들 수 있다.

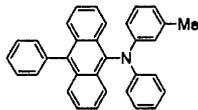
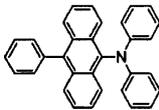
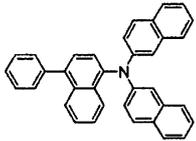
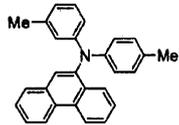
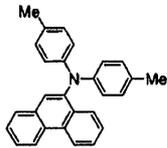
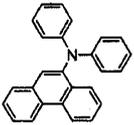
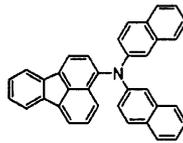
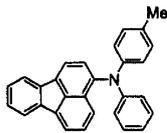
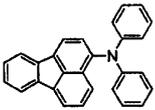
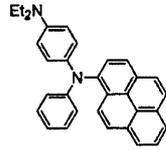
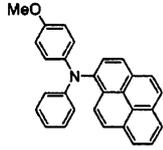
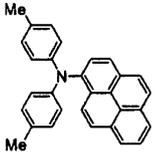
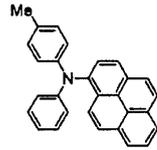
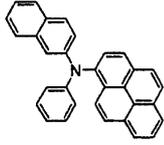
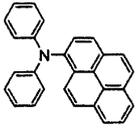
p는 1 내지 4의 정수이다.

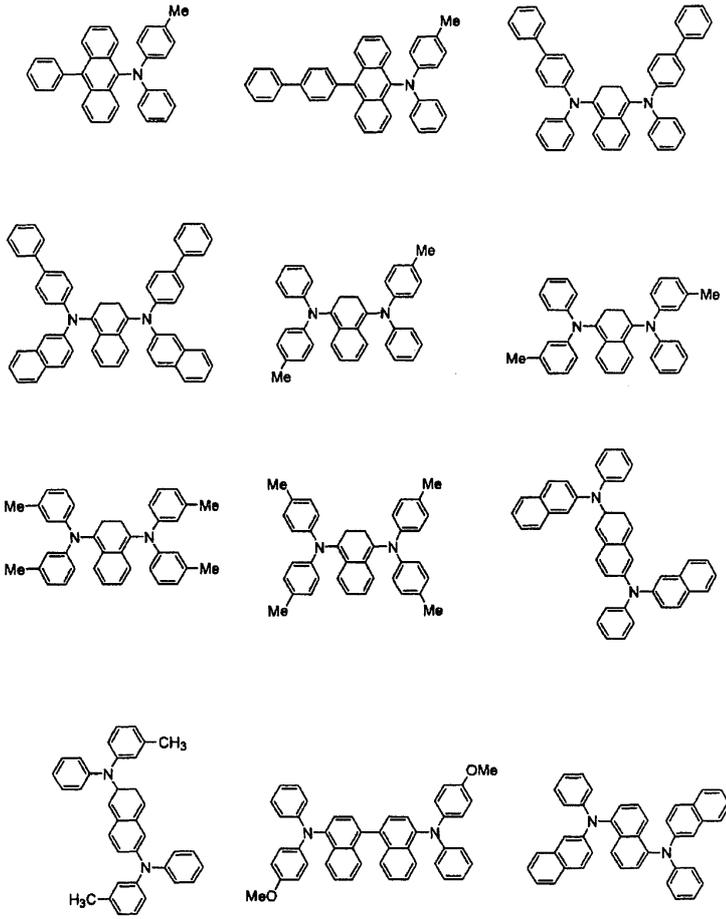
또한, p≥2일 때, p개의 Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>는 각각 동일할 수도 상이할 수도 있다.

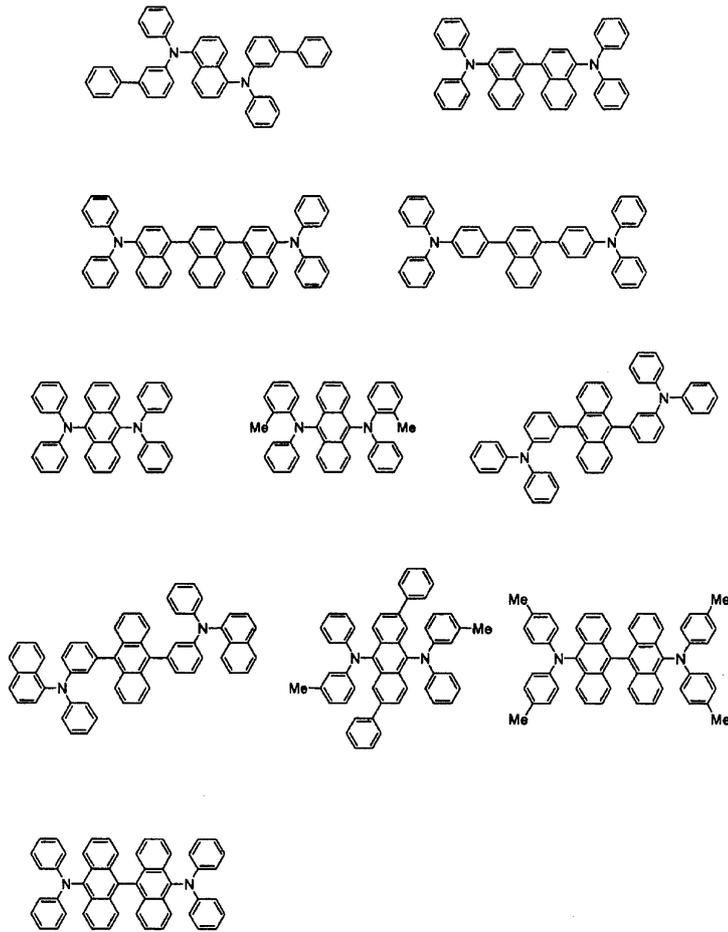
화학식 2로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.











(4) 정공 수송층

본 발명에서는 발광층과 정공 주입층 사이에 정공 수송층을 설치할 수 있다. 정공 수송층은 보다 낮은 전계 강도에서 정공을 발광층에 수송하는 재료가 바람직하다. 즉, 정공의 이동도가  $10^4$  내지  $10^6$  V/cm의 전계 인가시에  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V·초 이상이면 바람직하다.

정공 수송층을 형성하는 재료로서는, 광 도전 재료에 있어서 정공의 전하 수송 재료로서 관용되고 있는 것과, EL 소자의 정공 수송층에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

구체적으로는 트리아졸 유도체(미국 특허 3,112,197호 명세서 등 참조), 옥사디아졸 유도체(미국 특허 3,189,447호 명세서 등 참조), 이미다졸 유도체(일본 특허 공고(소)37-16096호 공보 등 참조), 폴리아릴알칸 유도체(미국 특허 3,615,402호 명세서, 동 제3,820,989호 명세서, 동 제3,542,544호 명세서, 일본 특허 공고(소)45-555호 공보, 동 51-10983호 공보, 일본 특허 공개(소)51-93224호 공보, 동 55-17105호 공보, 동 56-4148호 공보, 동 55-108667호 공보, 동 55-156953호 공보, 동 56-36656호 공보 등 참조), 피라졸린 유도체 및 피라졸롤 유도체(미국 특허 제3,180,729호 명세서, 동 제4,278,746호 명세서, 일본 특허 공개(소)55-88064호 공보, 동 55-88065호 공보, 동 49-105537호 공보, 동 55-51086호 공보, 동 56-80051호 공보, 동 56-88141호 공보, 동 57-45545호 공보, 동 54-112637호 공보, 동 55-74546호 공보 등 참조), 페닐렌디아민 유도체(미국 특허 제3,615,404호 명세서, 일본 특허 공고(소)51-10105호 공보, 동 46-3712호 공보, 동 47-25336호 공보, 일본 특허 공개(소)54-53435호 공보, 동 54-110536호 공보, 동 54-119925호 공보 등 참조), 아릴아민 유도체(미국 특허 제3,567,450호 명세서, 동 제3,180,703호 명세서, 동 제3,240,597호 명세서, 동 제3,658,520호 명세서, 동 제4,232,103호 명세서, 동 제4,175,961호 명세서, 동 제4,012,376호 명세서, 일본 특허 공고(소)49-35702호 공보, 동 39-27577호 공보, 일본 특허 공개(소)55-144250호 공보, 동 56-119132호 공보, 동 56-22437호 공보, 서독 특허 제1,110,518호 명세서 등 참조), 아미노 치환 칼콘 유도체(미국 특허 제3,526,501호 명세서 등 참조), 옥사졸 유도체(미국 특허 제3,257,203호 명세서 등에 개시된 것), 스티릴안트라센 유도체(일본 특허 공개(소)56-46234호 공보 등 참조), 플루오레논 유도체(일본 특허 공개(소)54-110837호 공보 등 참조), 히드라존 유도체(미국 특허 제3,717,462호 명세서, 일본 특허 공개(소)54-59143호 공보, 동 55-52063호 공보, 동 55-52064호 공보, 동 55-46760호

공보, 동 55-85495호 공보, 동 57-11350호 공보, 동 57-148749호 공보, 일본 특허 공개(평)2-311591호 공보 등 참조), 스틸벤 유도체(일본 특허 공개(소)61-210363호 공보, 동 제61-228451호 공보, 동 61-14642호 공보, 동 61-72255호 공보, 동 62-47646호 공보, 동 62-36674호 공보, 동 62-10652호 공보, 동 62-30255호 공보, 동 60-93455호 공보, 동 60-94462호 공보, 동 60-174749호 공보, 동 60-175052호 공보 등 참조), 실라잔 유도체(미국 특허 제4,950,950호 명세서), 폴리실란계(일본 특허 공개(평)2-204996호 공보), 아닐린계 공중합체(일본 특허 공개(평)2-282263호 공보), 일본 특허 공개(평)1-211399호 공보에 개시되어 있는 도전성 고분자 올리고머(특히 티오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.

정공 수송층은 상술한 화합물을 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다. 정공 수송층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 5 nm 내지 5  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 5 내지 40 nm이다. 정공 수송층은 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 1층으로 구성될 수도 있다. 또한, 다른 종류의 화합물로 이루어지는 정공 수송층을 적층한 것일 수도 있다.

#### (5) 정공 주입층

정공 주입층을 형성하는 재료로서는 정공 수송층과 동일한 재료를 사용할 수 있지만, 포르피린 화합물(일본 특허 공개(소)63-2956965호 공보 등에 개시된 것), 방향족 3급 아민 화합물 및 스티릴아민 화합물(미국 특허 제4,127,412호 명세서, 일본 특허 공개(소)53-27033호 공보, 동 54-58445호 공보, 동 54-149634호 공보, 동 54-64299호 공보, 동 55-79450호 공보, 동 55-144250호 공보, 동 56-119132호 공보, 동 61-295558호 공보, 동 61-98353호 공보, 동 63-295695호 공보 등 참조), 특히 방향족 3급 아민 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

또한, 예를 들면 미국 특허 제5,061,569호에 기재되어 있는 2개의 축합 방향족 환을 분자 내에 갖는 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(이하 NPD라 약기함), 및 일본 특허 공개(평)4-308688호 공보에 기재되어 있는 트리페닐아민 유닛이 3개 스타 버스트형으로 연결된 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민(이하 MTDATA라 약기함) 등을 들 수 있다.

또한, 방향족 디메틸리딘계 화합물 외에 p형 Si, p형 SiC 등의 무기 화합물도 정공 주입층의 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 유기 반도체층도 정공 주입층의 일부이지만, 이것은 발광층에의 정공 주입 또는 전자 주입을 돕는 층이며,  $10^{-10}$  S/cm 이상의 도전율을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 유기 반도체층의 재료로서는, 티오펜 함유 올리고머나 일본 특허 공개(평)8-193191호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 함유 올리고머 등의 도전성 올리고머, 아릴아민 함유 덴드리머 등의 도전성 덴드리머 등을 사용할 수 있다.

이들 정공 주입층 재료에 상술한 금속 산화물을 첨가함으로써 본 발명의 제1 실시 형태의 유기 EL 소자의 정공 주입층을 형성할 수 있다.

정공 주입층은 상술한 화합물을 예를 들면 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 공지된 방법에 의해 형성할 수 있다.

정공 주입층으로서의 막 두께는 양극의 막 형성시의 손상을 회피하기 위해서 40 nm 내지 1000 nm로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60 내지 300 nm, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 nm이다.

정공 주입층은 상술한 재료의 1종 또는 2종 이상으로 이루어지는 1층으로 구성될 수도 있다. 또는, 상기 정공 주입층이란 다른 종류의 화합물로 이루어지는 정공 주입층을 적층한 것일 수도 있다.

#### (6) 전자 수송층

본 발명에서는 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 설치할 수 있다.

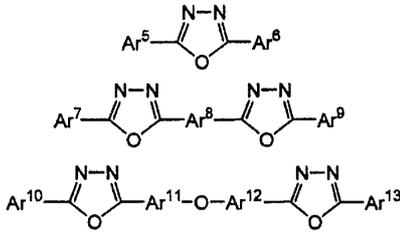
전자 수송층은 수 nm 내지 수  $\mu\text{m}$ 의 막 두께로 적절하게 선택되지만,  $10^4$  내지  $10^6$  V/cm의 전계 인가시에 전자 이동도가  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs 이상인 것이 바람직하다.

전자 수송층에 이용되는 재료로서는 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체가 바람직하다.

상기 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 유도체의 금속 착체의 구체예로서는, 옥신(일반적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-히드록시퀴놀린)의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물을 들 수 있다.

예를 들면 발광 재료의 향에서 기재한 Alq를 전자 주입층으로서 사용할 수 있다.

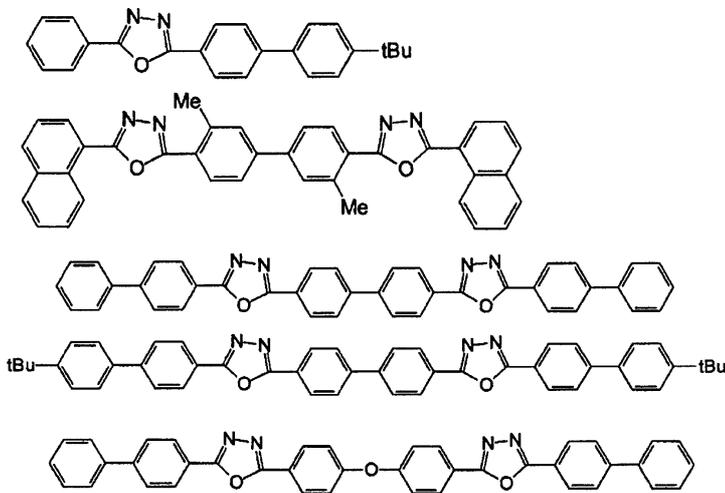
한편 옥사디아졸 유도체로서는 하기 화학식으로 표시되는 전자 전달 화합물을 들 수 있다.



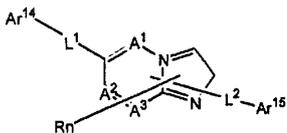
(식 중, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>13</sup>은 각각 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 각각 서로 동일하거나 상이할 수도 있다. 또한, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>11</sup>, Ar<sup>12</sup>는 치환 또는 비치환의 아릴렌기를 나타내고, 각각 동일하거나 상이할 수도 있다)

여기서 아릴기로서는 페닐기, 비페닐기, 안트라닐기, 페릴레닐기, 피레닐기를 들 수 있다. 또한, 아릴렌기로서는 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트라닐렌기, 페릴레닐렌기, 피레닐렌기 등을 들 수 있다. 또한, 치환기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 시아노기 등을 들 수 있다. 이 전자 전달 화합물은 박막 형성성의 것이 바람직하다.

상기 전자 전달성 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



하기 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체.



(식 중, A<sup>1</sup> 내지 A<sup>3</sup>은 질소 원자 또는 탄소 원자이다.

R은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, n은 0 내지 5의 정수이고, n이 2 이상의 정수일 때, 복수개의 R은 서로 동일하거나 상이할 수도 있다.

또한, 인접하는 복수개의 R기끼리 서로 결합하여 치환 또는 비치환의 탄소환식 지방족 환, 또는 치환 또는 비치환의 탄소환식 방향족 환을 형성할 수도 있다.

Ar<sup>14</sup>는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.

Ar<sup>15</sup>는 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.

단, Ar<sup>14</sup>, Ar<sup>15</sup> 중 어느 하나는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 10 내지 60의 축합환기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로 축합환기이다.

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>는 각각 단결합, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 축합환, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로 축합환 또는 치환기를 가질 수도 있는 플루오레닐렌기이다.)

하기 화학식으로 표시되는 질소 함유 복소환 유도체.



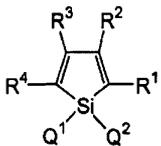
(식 중, HAr은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 40의 질소 함유 복소환이고,

L<sup>3</sup>은 단결합, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기를 가질 수도 있는 플루오레닐렌기이고,

Ar<sup>16</sup>은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 2가의 방향족 탄화수소기이고,

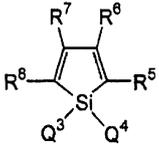
Ar<sup>17</sup>은 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이다.)

일본 특허 공개(평)제09-087616호 공보에 개시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 실라시클로펜타디엔 유도체를 이용한 전계 발광 소자.



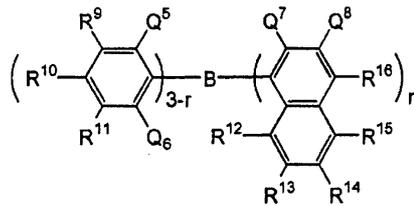
(식 중, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기, 히드록시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환 또는 Q<sup>1</sup>과 Q<sup>2</sup>가 결합하여 포화 또는 불포화 환을 형성한 구조이고, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아조기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 술폰닐기, 술폰닐기, 실릴기, 카르바모일기, 아릴기, 헤테로환기, 알케닐기, 알킬닐기, 니트로기, 포르밀기, 니트로술폰기, 포르밀옥시기, 이소시아노기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기 또는 시아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환의 환이 축합된 구조이다.)

일본 특허 공개(평)제09-194487호 공보에 개시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 실라시클로펜타디엔 유도체.



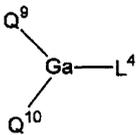
(식 중, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬닐옥시기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 헤테로환 또는 Q<sup>3</sup>과 Q<sup>4</sup>가 결합하여 포화 또는 불포화 환을 형성한 구조이고, R<sup>5</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기, 아미노기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아조기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 알콕시카르보닐옥시기, 아릴옥시카르보닐옥시기, 술폰닐기, 술폰닐기, 실릴기, 카르바모일기, 아릴기, 헤테로환기, 알케닐기, 알킬닐기, 니트로기, 포르밀기, 니트로술폰기, 포르밀옥시기, 이소시아노기, 시아네이트기, 이소시아네이트기, 티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 또는 시아노기 또는 인접한 경우에는 치환 또는 비치환의 환이 축합된 구조이다(단, R<sup>5</sup> 및 R<sup>8</sup>이 페닐기인 경우, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 알킬기 및 페닐기가 아니고, R<sup>5</sup> 및 R<sup>8</sup>이 티에닐기인 경우, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 1가 탄화수소기를, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 알킬기, 아릴기, 알케닐기 또는 R<sup>6</sup>과 R<sup>7</sup>이 결합하여 환을 형성하는 지방족기를 동시에 만족시키지 않는 구조이고, R<sup>5</sup> 및 R<sup>8</sup>이 실릴기인 경우, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기 또는 수소 원자가 아니고, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>으로 벤젠환이 축합된 구조인 경우 Q<sup>3</sup> 및 Q<sup>4</sup>는 알킬기 및 페닐기가 아니다.))

일본 특허 제2000-040586호 공보에 개시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 보란 유도체.



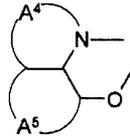
(식 중, R<sup>9</sup> 내지 R<sup>16</sup> 및 Q<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 또는 불포화 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 치환 보틸기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup> 및 Q<sup>7</sup>은 각각 독립적으로 포화 또는 불포화 탄화수소기, 방향족기, 헤테로환기, 치환 아미노기, 알콕시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Q<sup>7</sup>과 Q<sup>8</sup>의 치환기는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있고, r은 1 내지 3의 정수를 나타내고, r이 2 이상인 경우 Q<sup>7</sup>은 상이할 수도 있다. 단, r이 1, Q<sup>5</sup>, Q<sup>6</sup> 및 R<sup>10</sup>이 메틸기이며, R<sup>16</sup>이 수소 원자 또는 치환 보틸기인 경우, 및 r이 3이며 Q<sup>7</sup>이 메틸기인 경우를 포함하지 않는다.)

일본 특허 공개(평)10-088121에 개시되어 있는 하기 화학식으로 표시되는 화합물.



(식 중, Q<sup>9</sup>, Q<sup>10</sup>은 각각 독립적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 배위자를 나타내고, L<sup>4</sup>는 할로젠 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 복소환기, -OR<sup>17</sup>(R<sup>17</sup>은 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 복소환기임) 또는 -O-Ga-Q<sup>11</sup>(Q<sup>12</sup>)(Q<sup>11</sup> 및 Q<sup>12</sup>는 Q<sup>9</sup> 및 Q<sup>10</sup>과 동일한 의미를 나타냄)로 표시되는 배위자를 나타낸다.)

화학식 3



(식 중, 환 A<sup>4</sup> 및 A<sup>5</sup>는 치환기를 가질 수도 있는 서로 축합된 6원 아릴환 구조이다.)

이 금속 착체는 n형 반도체로서의 성질이 강하고, 전자 주입 능력이 크다. 또한, 착체 형성시의 생성 에너지도 낮기 때문에, 형성된 금속 착체의 금속과 배위자와의 결합성도 견고해지고, 발광 재료로서의 형광 양자 효율도 커진다.

상기 화학식의 배위자를 형성하는 환 A<sup>4</sup> 및 A<sup>5</sup>의 치환기의 구체적인 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기 등의 치환 또는 미치환의 알킬기, 페닐기, 나프틸기, 3-메틸페닐기, 3-메톡시페닐기, 3-플루오로페닐기, 3-트리클로로메틸페닐기, 3-트리플루오로메틸페닐기, 3-니트로페닐기 등의 치환 또는 미치환의 아릴기, 메톡시기, n-부톡시기, tert-부톡시기, 트리클로로메톡시기, 트리플루오로에톡시기, 펜타플루오로프로폭시기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로폭시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 6-(피플루오로에틸)헥실옥시기 등의 치환 또는 미치환의 알콕시기, 페녹시기, p-니트로페녹시기, p-tert-부틸페녹시기, 3-플루오로페녹시기, 펜타플루오로페닐기, 3-트리플루오로메틸페녹시기 등의 치환 또는 미치환의 아릴옥시기, 메틸티오기, 에틸티오기, tert-부틸티오기, 헥실티오기, 옥틸티오기, 트리플루오로메틸티오기 등의 치환 또는 미치환의 알킬티오기, 페닐티오기, p-니트로페닐티오기, p-tert-부틸페닐티오기, 3-플루오로페닐티오기, 펜타플루오로페닐티오기, 3-트리플루오로메틸페닐티오기 등의 치환 또는 미치환의 아릴티오기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 메틸아미노기, 디에틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디페닐아미노기 등의 모노 또는 디 치환 아미노기, 비스(아세톡시메틸)아미노기, 비스(아세톡시에틸)아미노기, 비스(아세톡시프로필)아미노기, 비스(아세톡시부틸)아미노기 등의 아실아미노기, 수산기, 실록시기, 아실기, 메틸카르바모일기, 디메틸카르바모일기, 에틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 프로필카르바모일기, 부틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등의 카르바모일기, 카르복실산기, 술폰산기, 이미드기, 시클로펜탄기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라닐기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 피레닐기 등의 아릴기, 피리디닐기, 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 인돌리닐기, 퀴놀리닐기, 아크리디닐기, 피롤리디닐기, 디옥사닐기, 피페리디닐기, 모르폴리디닐기, 피페라지닐기, 트리아티닐기, 카르바졸릴기, 푸라닐기, 티오펜릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸릴기, 프라닐기 등의 복소환기 등이 있다. 또한, 상기 치환기끼리 결합하여 6원 아릴환 또는 복소환을 더 형성할 수도 있다.

(7) 전자 주입층

본 발명에 있어서는 음극과 전자 주입층 사이 또는 음극과 발광층 사이에 절연체나 반도체로 이루어지는 전자 주입층을 설치할 수 있다. 이러한 전자 주입층을 설치함으로써 전류의 누설을 효과적으로 방지하여 전자 주입성의 향상이 도모된다.

절연체로서는 알칼리 금속 칼코게나이드, 알칼리 토류 금속 칼코게나이드, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 산화알루미늄, 질화알루미늄, 산화티탄, 산화규소, 산화게르마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등의 금속 화합물을 단독 또는 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이들 금속 화합물 중에서도 알칼리 금속 칼코게나이드나 알칼리 토류 금속의 칼코게나이드가 전자 주입성의 점에서 바람직하다. 바람직한 알칼리 금속 칼코게나이드로서는 Li<sub>2</sub>O, LiO, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>Se 및 NaO를 들 수 있다. 바람직한 알칼리 토류 금속 칼코게나이드로서는 CaO, BaO, SrO, BeO, BaS 및 CaSe를 들 수 있다. 알칼리 금속의 할로겐화물로서는 LiF, NaF, KF, LiCl, KCl 및 NaCl 등을 들 수 있다. 알칼리 토류 금속의 할로겐화물로서는 CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> 및 BeF<sub>2</sub> 등의 불화물이나 불화물 이외의 할로겐화물을 들 수 있다.

전자 수송층을 구성하는 반도체로서는 Ba, Ca, Sr, Yb, Al, Ga, In, Li, Na, Cd, Mg, Si, Ta, Sb 및 Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물, 질화물 또는 산화질화물 등의 1종 단독 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다.

전자 주입층은 미세 결정 또는 비정질인 것이 바람직하다. 균질한 박막이 형성되기 때문에 다크 스폿 등의 화소 결함을 감소시킬 수 있기 때문이다.

또한, 2종 이상의 전자 주입층을 적층하여 사용할 수도 있다.

(8) 환원성 도펀트

본 발명에서는 전자를 수송하는 영역 또는 음극과 유기층의 계면 영역에 환원성 도펀트를 함유시킬 수 있다. 환원성 도펀트란 전자 수송성 화합물을 환원시킬 수 있는 물질을 말한다. 따라서, 환원성을 갖는 것이라면 다양한 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물 또는 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체, 희토류 금속의 유기 착체 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

바람직한 환원성 도펀트로서는 Na(일함수: 2.36 eV), K(일함수: 2.28 eV), Rb(일함수: 2.16 eV) 및 Cs(일함수: 1.95 eV) 등의 알칼리 금속이나 Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 2.5 eV) 및 Ba(일함수: 2.52 eV) 등의 알칼리 토류 금속을 들 수 있다. 이들 중에서 K, Rb 및 Cs가 바람직하고, 보다 바람직하게는 Rb 또는 Cs이며, 보다 바람직한 것은 Cs이다. 또한, 이들 2종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, Cs를 포함한 조합, 예를 들면 Cs와 Na, Cs와 K, Cs와 Rb 또는 Cs와 Na와 K의 조합은 특히 바람직하다.

(9) 음극

음극으로서는 일함수가 작은 (4 eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 전극 물질로 하는 것이 바람직하다. 구체예로서는 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 리튬, 마그네슘 · 은 합금, 알루미늄/산화알루미늄, 알루미늄 · 리튬 합금, 인듐, 희토류 금속 등을 들 수 있다.

음극은 바람직하게는 금속 산화물을 포함한다.

금속 산화물로서  $Li_xTi_2O_4$ ,  $Li_xV_2O_4$ ,  $Er_xNbO_3$ ,  $La_xTiO_3$ ,  $Sr_xVO_3$ ,  $Ca_xCrO_3$  및  $Sr_xCrO_3$ ( $x=0.2$  내지 5)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 들 수 있다. 또한, 금속 산화물로서  $A_xMoO_3$ ( $A=K, Cs, Rb, Sr, Na, Li, Ca$ ) ( $x=0.2$  내지 5) 및  $A_xV_2O_5$ ( $A=K, Cs, Rb, Sr, Na, Li, Ca$ ) ( $x=0.2$  내지 5)로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 들 수 있다.

음극은 더욱 바람직하게는 전기 주입성을 향상시키기 위해서 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함한다. 바람직한 금속으로서 Na, K, Cs, Mg를 들 수 있다.

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

발광층으로부터의 발광을 음극층으로부터 추출하는 경우에는, 음극의 발광에 대한 투과율은 10 %보다 크게 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 30 % 이상, 더욱 바람직하게는 50 % 이상이다.

음극 시트 저항은 1000  $\Omega/\square$  이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 800  $\Omega/\square$ , 더욱 바람직하게는 600  $\Omega/\square$ 이다.

막 두께는 특별히 제한은 없지만, 10 nm 내지 1  $\mu m$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.

또한, 양극층에서 발광을 추출하는 경우에는, 음극을 반사 전극으로 하는 것이 바람직하다.

(10) 절연층

유기 EL은 초박막으로 전계를 인가하기 때문에 누설이나 쇼트에 의한 화소 결함이 발생하기 쉽다. 이것을 방지하기 위해서 음극과 유기물층 사이에 절연성의 박막층을 삽입하는 것이 바람직하다.

절연층에 이용되는 재료로서는 예를 들면 산화알루미늄, 불화리튬, 산화리튬, 불화세슘, 산화세슘, 산화마그네슘, 불화마그네슘, 산화칼슘, 불화칼슘, 질화알루미늄, 산화티탄, 산화규소, 산화게르마늄, 질화규소, 질화붕소, 산화몰리브덴, 산화루테튬, 산화바나듐 등을 들 수 있다.

이들의 혼합물이나 적층물을 이용할 수도 있다.

### (11) 보호층

보호층은 양극을 형성할 때에 유기층을 보호하기 위해서 형성한다.

통상은 빛의 투과율이 큰 Ag, Au 등의 금속이나 이들의 합금이 이용된다. 이들 이외에도 상기 목적을 달성하기 위해서 반도체나 절연체를 사용할 수도 있다.

구체적으로는 절연층에서 예시한 재료나 금속 산화물에서 예시한 재료가 적합하게 이용된다. 반도체의 예로서는 CdSe, CdS, ZnS, ZnSe를 들 수 있다.

보호층은 이들 재료를 단체(單體)로 이용할 수도 또한 이들을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 이들 재료에 다른 용도로 이용되는 재료를 혼합하여 사용할 수도 있다.

보호층은 빛의 투과율을 높이기 위해서, 통상 수 nm 내지 수십 nm의 막 두께로 형성하지만, 특히 바람직하게는 1 내지 10 nm이다.

### (12) 금속층

양극을 형성하는 도전막과 보호막 사이, 금속 산화물층과 양극 사이, 또는 발광층과 금속 산화물층 사이에 금속층을 설치할 수 있다.

금속층은, 예를 들면 Mg, Ag 및 Zr에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 합금으로부터 형성된다.

막 두께는 특별히 제한은 없지만, 0.1 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 nm 내지 15 nm이다.

### (13) 유기 EL 소자의 제조에

본 발명의 제1 실시 형태의 유기 EL 소자인, 기관 상에 음극/전자 수송층/발광층/정공 주입층/보호층/양극이 차례로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제조예를 들 수 있다.

기관 상에 음극 재료로 이루어지는 박막을 1  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 범위의 막 두께가 되도록 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 음극을 제조한다. 다음에, 이 음극 상에 전자 수송층을 설치한다. 전자 수송층의 형성은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, LB법 등의 방법 등에 의해 행할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉬우면서 또한 핀 홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하는 경우, 그의 증착 조건은 사용되는 화합물(전자 수송층의 재료), 목적으로 하는 전자 수송층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 450  $^{\circ}\text{C}$ , 진공도  $10^{-7}$  내지  $10^{-3}$  torr, 증착 속도 0.01 내지 50 nm/초, 기관 온도 -50 내지 300  $^{\circ}\text{C}$ , 막 두께 5 nm 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위에서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

다음에, 전자 수송층 상에 발광층을 설치하는 발광층의 형성도 원하는 유기발광 재료를 이용하여 진공 증착법, 스퍼터링, 스핀 코팅법, 캐스팅법 등의 방법에 의해 유기 발광 재료를 박막화함으로써 형성할 수 있지만, 균질한 막이 얻어지기 쉬우면서 또한 핀 홀이 발생하기 어려운 등의 점에서 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그의 증착 조건은 사용되는 화합물에 따라서 다르지만, 일반적으로 전자 수송층과 동일한 조건 범위 중에서 선택할 수 있다.

다음에, 이 발광층 상에 정공 주입층을 설치한다. 전자 수송층, 발광층과 동일하게 균질한 막을 얻을 필요로 인해 진공 증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 증착 조건은 전자 수송층, 발광층과 동일한 조건 범위에서 선택할 수 있다.

이 정공 주입 재료 위에 보호층을 수 nm 내지 수십 nm 형성한다. 이 보호층은 다양한 방법으로 막 형성할 수 있지만, 구체적으로는 진공 증착, 스퍼터링, 전자빔 증착 등이다. 진공 증착법에 의해 보호층을 형성하는 경우, 그의 증착 조건은 사용되는 화합물(정공 주입층의 재료), 목적으로 하는 보호층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라서 다르지만 일반적으로 증착원 온도 500 내지 1000 °C, 진공도  $10^{-7}$  내지  $10^{-3}$  torr, 증착 속도 0.01 내지 50 nm/초, 기판 온도 -50 내지 300 °C, 막 두께 1 nm 내지 20 nm의 범위에서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

마지막으로 양극을 적층하여 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

양극은 금속으로 구성되는 것이며 증착법, 스퍼터링을 이용할 수 있다. 그러나, 바탕(下地)의 유기물층을 제막시의 손상으로부터 지키기 위해서는 진공 증착법이 바람직하다.

계속해서, 본 발명의 제2 실시 형태의 유기 EL 소자인, 기판 상에 음극/전자 수송층/발광층/정공 주입층/금속 산화물층/양극이 차례로 설치된 구성의 유기 EL 소자의 제조예를 들 수 있다.

정공 주입층의 형성까지는 상기 제1 실시 형태의 제조예와 동일하다.

정공 주입층 위에 금속 산화물층을 수 nm 내지 수백 nm 형성한다. 이 금속 산화물층은 다양한 방법으로 막 형성할 수 있지만, 구체적으로는 진공 증착, 스퍼터링, 전자빔 증착 등이다. 정공 주입층에의 손상이 적기 때문에 진공 증착이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 보호층을 형성하는 경우, 그의 증착 조건은 사용되는 화합물, 목적으로 하는 금속 산화물층의 결정 구조나 재결합 구조 등에 따라서 다르지만, 일반적으로 증착원 온도 50 내지 500 °C, 진공도  $10^{-7}$  내지  $10^{-3}$  torr, 증착 속도 0.01 내지 50 nm/초, 기판 온도 -50 내지 300 °C, 막 두께 1 nm 내지 20 nm의 범위에서 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

금속 산화물층 위에 상술한 제조예와 동일하게 하여 양극을 형성한다.

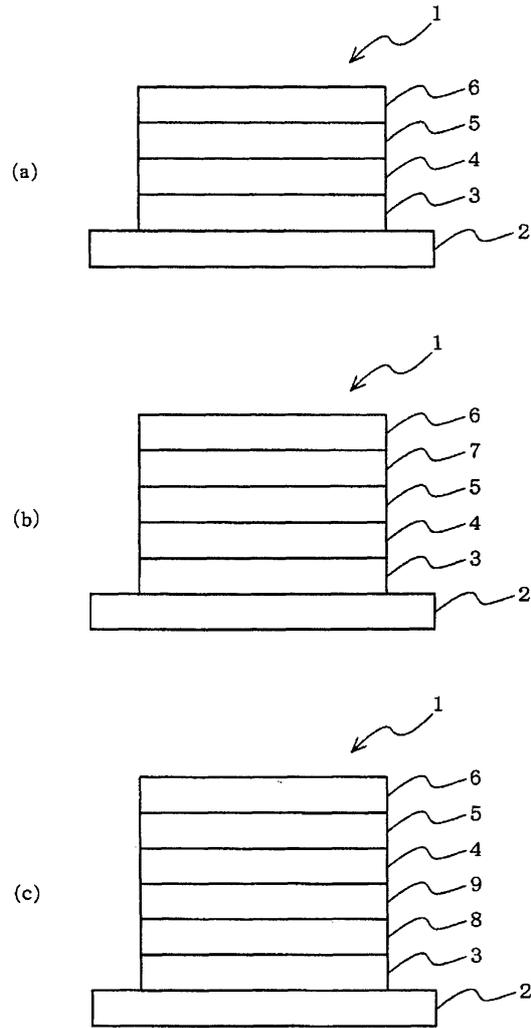
또한, 지금까지 기재해 온 유기 EL 소자의 제조는 1회의 탈기로 일관하여 음극으로부터 양극까지 제조하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 종래 공지된 진공 증착법, 스핀 코팅법 등에 의한 형성 방법을 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 이용하는 유기 박막층은 진공 증착법, 분자선 증착법(MBE 법) 또는 용매에 용해시킨 용액의 침지법, 스핀 코팅법, 캐스팅법, 바 코팅법, 롤 코팅법 등의 도포법에 의한 공지된 방법으로 형성할 수 있다.

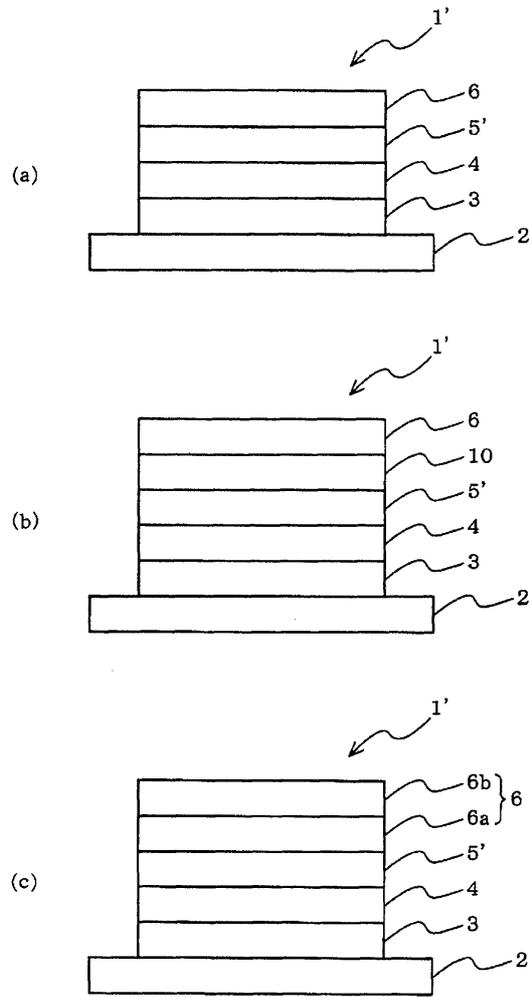
본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 막 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 막 두께가 너무 얇으면 핀 홀 등의 결함이 생기기 쉽고, 반대로 너무 두꺼우면 높은 인가 전압이 필요하여 효율이 나빠지기 때문에, 통상은 수 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하다.

## 도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机电致发光器件和有机电致发光显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060135801A</a>	公开(公告)日	2006-12-29
申请号	KR1020067017948	申请日	2005-01-24
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	KAWAMURA HISAYUKI 카와무라히사유키 JUNKE TADANORI 준케타다노리 FUKUOKA KENICHI 후쿠오카케니치		
发明人	카와무라,히사유키 준케,타다노리 후쿠오카,케니치		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5088 H01L51/5206 H01L51/5221 H01L51/5215 H01L51/5253 H01L2251/5353		
代理人(译)	CHU,晟敏		
优先权	2004062772 2004-03-05 JP 2004070075 2004-03-12 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件，其中至少阴极，发光层，金属氧化物层和阳极在有机电致发光显示器 ( 1 ) 和基板上依次层叠，并且包括空穴注入层 ( HIL ) ( 5 ) 是至少阴极 ( 3 ) 的金属氧化物，发光层 ( 4 ) ，空穴注入层 ( HIL ) ( 5 ) 和阳极 ( 6 ) 在基板上依次层叠 ( 2 ) 。例如，可以给出长期周期表3至13族金属的氧化物金属氧化物。阴极，发光层，空穴注入层 ( HIL ) ，金属氧化物层，阳极，有机电致发光器件。

