



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월16일
(11) 등록번호 10-1253896
(24) 등록일자 2013년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
G09G 3/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7027585
(22) 출원일자(국제) 2009년05월14일
심사청구일자 2010년12월08일
(85) 번역문제출일자 2010년12월08일
(65) 공개번호 10-2011-0015619
(43) 공개일자 2011년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/059297
(87) 국제공개번호 WO 2009/139501
국제공개일자 2009년11월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-129577 2008년05월16일 일본(JP)
JP-P-2009-097227 2009년04월13일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20070069636 A1*
JP2006267826 A
KR1020030019897 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
(72) 발명자
오기나카 게이지
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
야시마 마사따까
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 9 항

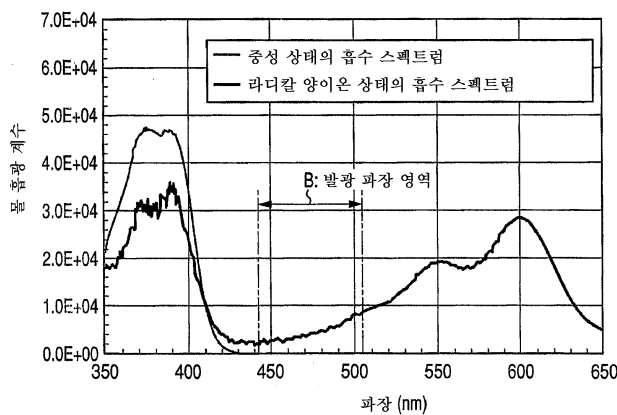
심사관 : 금복희

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자, 화상 표시 장치, 카메라

(57) 요약

연속 구동 수명이 긴 유기 발광 소자가 제공된다. 상기 유기 발광 소자는 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된, 유기 화합물로 형성된 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 발광 물질 및 이온화 전위가 가장 작은 물질을 포함하고, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼은 발광 물질의 발광 파장 영역에서 흡수 피크를 갖지 않는다.

대표도 - 도10



(72) 발명자

오카지마 마끼

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

무타 하지메

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된, 유기 화합물로 형성된 발광층을 포함하는 유기 발광 소자이며,

상기 발광층은 발광 물질 및 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질을 포함하고,

상기 발광 물질은 형광 발광 물질이고,

발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼이 상기 발광 물질의 발광 파장 영역에서 흡수 피크를 갖지 않는 유기 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 발광 물질이 청색 광을 발광하는 유기 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 발광 물질의 발광 파장 영역에서, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 몰 흡광 계수가 10,000 L/(mol · cm) 이하인 유기 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 농도가 20 중량% 이상인 유기 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질은 호스트 물질이고, 발광 물질은 도펀트 물질이며,

호스트 물질의 전자 친화력 EAH와 도펀트 물질의 전자 친화력 EAD가 $EAD-EAH \geq 0.15$ eV의 관계를 갖는 유기 발광 소자.

청구항 6

표시부로서 제1항에 따른 유기 발광 소자; 및

상기 표시부를 구동하는 구동부

를 포함하는 화상 표시 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 구동부는 표시 화상의 밝기를 조정하기 위하여 1 프레임 기간에 유기 발광 소자의 발광 기간을 조정하는 스위치를 포함하는 화상 표시 장치.

청구항 8

표시부로서 제1항에 따른 유기 발광 소자를 포함하는 카메라.

청구항 9

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된, 유기 화합물로 형성된 발광층을 포함하는 유기 발광 소자이며,

상기 발광층은 발광 물질 및 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질을 포함하고,

상기 발광 물질은 형광 발광 물질이고,

발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼이 상기 발광 물질의 발광 파장 영역에서 흡수 피크를 갖지 않고,

발광 물질은 청색 광을 발광하고,

발광 물질의 발광 파장 영역에서 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 계수는 10,000 L/(mol · cm) 이하이고,

발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질은 호스트 물질이고, 발광 물질은 도펀트 물질이며,

호스트 물질의 전자 친화력 EAH와 도펀트 물질의 전자 친화력 EAD가 $EAD-EAH \geq 0.15$ eV의 관계를 갖는 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 화합물을 사용한 유기 발광 소자에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 유기 화합물로 이루어진 박막에 전압을 인가함으로써 광을 방출하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 발광 소자는, 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 발광성 유기 화합물을 포함하는 박막을 제공하고, 전극간에 전압을 인가하고, 홀(hole) 및 전자를 주입함으로써 구동된다. 이 홀과 전자는 소자내에서 재결합하여 발광성 유기 화합물의 여기자(여기 상태)를 생성시키고, 유기 발광 소자는 상기 여기자가 기저 상태로 회복될 때 방출되는 광을 이용한다.

[0003] 유기 발광 소자에 있어서의 최근의 진보는 현저하고, 소자의 특징은 저 인가 전압에서 고휘도, 발광 파장의 다양성, 고속 응답성, 박형 및 경량의 발광 소자를 가능하게 한다. 이러한 사실로부터, 유기 발광 소자의 광범위한 용도에서의 사용 가능성이 시사되어 있다.

[0004] 그러나, 유기 발광 소자의 디스플레이 등으로의 응용을 시도했을 때, 현재의 소자의 안정성이 실용상 충분하지 않았다. 특히 소자가 연속적으로 구동될 경우 시간에 따라 발광 효율이 열화하는 문제로 인해, 성능 개선의 필요가 있었다.

[0005] 발광 효율 열화의 원인은, 소자를 구성하는 유기 화합물이 각 전극으로부터 주입된 전하에 의해 반복적으로 산화 및 환원됨으로써 열화되는 것에 있을 수 있다. 문헌 [Science, 283, 1900(1999)]에는 트리스(8-퀴놀릴레이토)알루미늄(Alq₃)의 열화의 한 요인이, 홀 이동에 의해 생성된 라디칼 양이온(양이온)의 불안정성인 것으로 시사되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2007-70352호 공보에는, 열화 개선을 목적으로, 산화 반응에 대하여 내성을 갖는 특정한 아릴 아민 화합물을 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0006] 또한, 다른 원인은 발광층 중 화합물의 여기 상태를 겪는 물질의 열화될 수 있다. 문헌 [Journal of Applied Physics 101, 024512(2007)]에는, 여기 상태를 통한 반응이 물질 열화를 일으키는 한 요인인 것으로 시사되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 화합물의 산화 및 환원에 대한 내성 및 여기 상태에서의 안정성이 개선되더라도, 지금까지의 기술에 의해서는 연속 구동 내구성이 실용상 충분하지 않았다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된, 유기 화합물로 형성된 발광층을 포함하는 유기 발광 소자이며, 상기 발광층은 발광 물질 및 이온화 전위가 가장 작은 물질을 포함하고, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼은 상기 발광 물질의 발광 파장 영역에서

흡수 피크를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따르면, 연속 구동 수명이 긴 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

[0010] 본 발명의 추가의 특징은 첨부된 도면을 참조로 대표적인 실시양태에 대한 하기 기재로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 화합물 2의 중성 상태 및 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼이다.

도 2는 화합물 4와 화합물 5의 혼합 막의 홀 이동도를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 3은 전자 친화력이 상이한 도펀트를 혼합하여 얻어진 막의 전자 이동도를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 유기 발광 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 5는 본 발명의 유기 발광 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 6은 본 발명의 유기 발광 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 7은 본 발명의 유기 발광 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 8은 화합물 7의 ¹H-NMR (CDCl₃) 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 9는 실시예 1의 발광 물질의 PL 스펙트럼이다.

도 10은 화합물 6의 중성 상태 및 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼이다.

도 11은 화합물 10의 중성 상태 및 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼이다.

도 12는 본 발명의 화상 표시 장치의 일례를 나타내는 단면의 모식도다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 발명자들은 지금까지의 기술과는 다른 접근법으로 연속 구동 내구성을 향상시킬 수 있는 소자의 개발을 시도하였다. 보다 구체적으로, 본 발명자들은 열화를 야기하는 경로를 개선하고자 시도하였다.

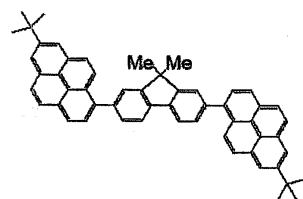
[0013] 발명자들은 먼저 다음의 현상을 인지하였다: 라디칼 양이온 상태의 화합물은, 발광층이 발광하는 광의 파장 영역에서 흡수 피크를 가질 경우, 열화된다.

[0014] 이하, 라디칼 양이온이 여기됨으로써, 물질 열화가 야기되는 것을 증명하기 위한 실험을 설명한다.

[0015] (1) 검증 실험용 샘플 제조

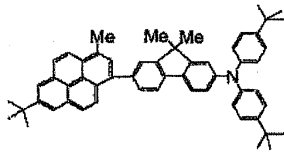
[0016] 기관으로서 유리 기관 상에, 애노드로서 작용하도록 산화주석인듐(ITO)을 스퍼터링 방법에 의해 막 두께가 130 nm인 막으로 성막한 것을 투명 전도성 지지 기관으로서 사용하였다. 생성물을 아세톤 및 이소프로필 알코올(IPA)에서 순차적으로 초음파 세정하고, 이어서 IPA에서 비등 세정후 건조시켰다. 또한, 생성물을 UV/오존 세정하였다.

[0017] 그 다음, 기관 상에, 호스트 물질로서 하기 화합물 1과 발광 도펀트로서 하기 화합물 2를 상이한 보트(boat)로부터 동시에 진공 증착하여 성막하였다. 층은 화합물 2의 농도가 10 중량%이고, 두께가 100 nm이었다. 이 층을 제1 유기 화합물 층으로 칭한다.



화합물 1

[0018]

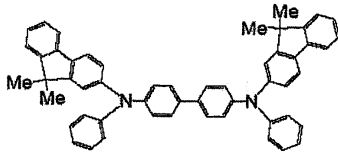


화합물 2

[0019]

[0020]

그 다음, 하기 화합물 3을 두께가 15 nm이도록 진공 증착하였다. 이렇게 수득된 층을 제2 유기 화합물 층으로 칭한다.



화합물 3

[0021]

[0022]

또한, 두께 150 nm의 알루미늄 막을 진공 증착에 의해 생성하여 전자 주입 전극(캐소드)으로서 샘플을 생성하였다.

[0023]

얻어진 샘플은 수분의 흡착이 일어나지 않도록 이슬점 -70°C 이하의 질소 분위기하에서 보호용 유리판을 씌우고, 에폭시계 접착제로 밀봉하였다. 보호용 유리의 접착면측에는 오목부(excavation)를 넣고, 수분 흡착용 시트(유기 EL용 수분 게터(getter) 시트, 다이닉 코포레이션(Dynic Corporation) 제품)를 봉입하였다.

[0024]

(2) 검증 실험의 상세

[0025]

이와 같이 해서 얻어진 샘플에, ITO 전극(애노드)을 정극으로 및 알루미늄 전극(캐소드)을 부극으로 해서 전압을 인가하였다. 화합물 3의 전자 친화력이 작기 때문에, Al로부터 유기 화합물 층으로의 전자의 주입은 일어나지 않지만, ITO 전극으로부터 유기 화합물 층으로의 홀 주입은 일어난다. 따라서, 이 샘플에서는 홀 전류만이 통전하게 된다. 따라서, 이 샘플은 통전해도 전기 발광을 방출하지 않는다.

[0026]

샘플(샘플 1)에 전류 밀도를 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서 전압을 인가하였다. 전압은, 통전 개시 시는 약 21 V이고, 통전 130시간 후에는 약 22 V이어서, 전압 상승이 거의 없었다. 또한, 제1 유기 화합물 층의 광 발광을 측정했을 때, 통전전의 강도에 대하여 130시간 통전 후의 강도는 약 99%를 유지하고 있었다. 이는 홀 수송에 의해 화합물 1 및 화합물 2가 산화(라디칼 양이온화)와 중화를 반복하였지만, 화합물 1 및 화합물 2는 거의 열화되지 않았음을 나타낸다.

[0027]

이어서, 완전히 동일한 방식으로 제조된 샘플(샘플 2)에, 유리 기판측으로부터 460 nm의 광을 130시간 조사하였다. 조사 강도는 약 $0.4 \text{ W}/\text{cm}^2$ 였다.

[0028]

두 전극은 전압이 0 V로 유지되어 있고, 통전되지 않은 상태였다.

[0029]

샘플의 제1 유기 화합물 층의 광 발광을 측정한 바, 조사전에 대하여, 130 시간 조사 후의 강도는 99%를 유지하고 있었다. 이는 화합물 1과 화합물 2 사이의 에너지 갭이 460 nm 보다 짧은 파장(고 에너지)이기 때문에, 이 파장에서는 여기되지 않았고, 열화가 거의 일어나지 않았음을 나타낸다.

[0030]

이어서, 완전히 동일한 방식으로 합성된 샘플(샘플 3)에, 전류 밀도를 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 유지하면서 전압을 인가하고, 460 nm의 광을 계속해서 조사하였다. 전압은 통전 및 광 조사 개시 시는 약 21 V이었지만, 통전 및 광 조사를 130시간 행한 후에는 35 V만큼 매우 큰 전압 상승을 나타냈다. 또한, 제1 유기 화합물 층의 광 발광을 측정한 바, 초기의 강도에 대하여 130시간의 통전 및 광 조사 후의 강도는 약 92%로 명확한 열화를 나타내었다.

[0031]

이러한 실험 결과로부터, 홀 수송에 의해 발생한 화합물 2의 라디칼 양이온은 460 nm의 조사광으로 여기됨으로써 열화될 수 있다. 전술한 바와 같이, 화합물 2는 중성 상태에서는 에너지 갭이 넓기 때문에 460 nm에서 여기될 수 없지만, 화합물 2는 라디칼 양이온 상태에서는 이 파장 영역에서 광을 흡수하여 여기되기 때문이다. 여기서, 화합물 2에 주목하는 것은, 화합물 1보다도 화합물 2쪽이 이온화 전위가 작고, 홀 수송에 의해 화합물 2

가 우선적으로 라디칼 양이온 상태가 되기 때문이다.

- [0032] 화합물 2의 중성 상태 및 라디칼 양이온 상태의 광 흡수 스펙트럼을 도 1에 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 화합물 2는 라디칼 양이온 상태가 되면, 중성 상태에서는 없었던 새로운 흡수 피크를 460 nm 부근에서 갖는 것을 알 수 있다.
- [0033] 상기 일련의 검증 실험으로부터, 홀 수송에 의해 생성된 라디칼 양이온이 여기 상태를 거치는 것에 의해, 물질 열화가 일어난다는 것을 알았다.
- [0034] 본 발명의 발명자들은 또한 그 본질을 인지하였다. 즉, 상기의 검증 실험의 경우에는, 라디칼 양이온이 소자 외부로부터의 조사광에 의해 여기되어 열화되었지만, 실제 유기 발광 소자에 있어서는 라디칼 양이온은 발광층에서 발생하는 발광 물질의 발광에 의해 여기되어 열화될 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 그것이 열화의 주된 원인은 아니며, 오히려 여기 상태의 발광 물질로부터 라디칼 양이온으로 에너지가 이동함으로써 라디칼 양이온이 여기되어 열화되는 것으로 생각하였다.
- [0035] 이는, 본 발명자들이 여기 상태의 발광 물질로부터 라디칼 양이온으로의 에너지 이동이, 라디칼 양이온이 발광 물질로부터의 발광을 흡수(발광-재흡수)하는 것보다 효율이 높고 우세할 수 있다고 생각하였기 때문이다. 또한, 에너지 이동은 발광-재흡수의 경우에서와 같이 라디칼 양이온의 흡수를 통해 행해진다.
- [0036] 특히, 에너지가 높은 단일항 여기 상태로부터의 포에스터(Foerster)-형 에너지 이동이 중요할 수 있는데, 이는 여기 상태의 라디칼 양이온의 더 높은 에너지가 불안정하고, 물질 열화를 일으키기 쉽기 때문이다.
- [0037] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 발명자들은 여기자(여기 상태)로부터 홀(라디칼 양이온 상태)로 에너지가 이동함으로써 생성되는 라디칼 양이온의 여기 상태가 열화 경로가 되고 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이 열화 경로를, 발광층을 구성하는 물질을 제어함으로써 효과적으로 억제하고, 이로써 구동 수명의 향상을 가능하게 한다. 특히, 라디칼 양이온의 여기 상태의 에너지가 높으면, 열화가 현저해질 수 있다. 청색 발광 소자의 경우에 특히 이 열화가 문제가 된다. 따라서, 본 발명은 특히 청색 발광 소자의 경우에 효과가 있다.
- [0038] 본 발명에서 청색 발광은 JIS 규격(JIS Z8110)의 색도 구분에서 청색 범위의 xy 색도 좌표를 나타내는 발광을 말한다.
- [0039] 본 발명에서 발광 스펙트럼은, 후술하는 바와 같이, 발광층과 동일한 구성의 박막을 유리 기판 상에 직접 성막하고, 이 샘플의 광 발광을 측정함으로써 얻는다는 것을 주의한다.
- [0040] 본 발명에서는, 발광층에서 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태에 주목하는데, 이는 발광층에 주입된 홀이 이온화 전위가 가장 작은 물질을 통전할 확률이 높기 때문이다.
- [0041] 본 발명의 유기 발광 소자는, 발광층에서 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 스펙트럼이 발광 물질의 발광 파장 영역에서 흡수 피크를 갖지 않는다.
- [0042] 그 결과 본 발명에서는, 여기 상태의 발광 물질로부터 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온으로의 에너지 이동을 억제함으로써, 열화를 방지할 수 있다.
- [0043] 흡수 스펙트럼이 흡수 피크를 갖는다는 것은, 흡수 피크에 상응하는 에너지에 라디칼 양이온의 여기 상태가 존재함(기저 상태를 0 에너지로 간주함)을 의미한다. 흡수 스펙트럼이 흡수 피크를 가질 경우, 발광 물질로부터 라디칼 양이온으로의 에너지 이동이 원활하게 일어난다.
- [0044] 본 발명에서 발광 파장 영역은, 발광층에서 방출되는 광의 발광 스펙트럼이 발광 피크의 1/2 이상의 값을 갖는 파장 범위라는 것을 주의한다.
- [0045] 본 발명에서 흡수 피크는, 그 에너지를 중심으로 라디칼 양이온의 여기 상태가 존재(기저 상태를 0 에너지로 간주함)하는 흡수 스펙트럼의 파형을 명백하게 나타내는 임의의 피크일 수 있다. 흡수 피크의 구체적 형상에 대해서는 한정하지 않지만, 측정 노이즈 레벨 이상의 높이를 갖는 볼록 형상을 말한다. 측정 노이즈 레벨은 측정 조건 및 장치의 성능 한계에 의해서 결정된다. 파동이 측정 노이즈인가 아닌가는, 예를 들어, 복수회 측정할 때의 재현성에 의해 판단될 수 있다.
- [0046] 또한, 발광 파장 영역에서 라디칼 양이온 흡수량은 작은 것이 바람직하다.
- [0047] 보다 구체적으로, 라디칼 양이온의 흡수량은 몰 흡광 계수로 1.0E+04(1만 등급) 이하 및 측정 노이즈 레벨 이상인 것이 바람직하다는 것이 본 발명의 발명자의 실험에 의해 밝혀졌다 (일례를 후술하는 도 10 및 도 11에 들었

다). 몰 흡광 계수의 단위는 $[L/(mol \cdot cm)]$ 임에 주의한다. 따라서, 바람직한 라디칼 양이온의 흡수량을 단위를 붙여서 표현하면 10,000 $L/(mol \cdot cm)$ 이하라고 표현할 수 있다.

[0048] 본 발명에서 발광 물질은, 유기 발광 소자로서 취하고 싶은 광을 발광하는 물질이다. 따라서 발광층이 상술한 구성, 즉 호스트와 발광 도펀트로 형성될 경우, 발광 물질은 발광 도펀트로 칭해진다.

[0049] 전술의 검증 실험의 설명에서, 발광 물질은 형광 발광 물질이었지만, 본 발명은 인광 발광 물질이어도 마찬가지로 효과가 있다.

[0050] 인광 발광 물질은 최저 삼중항 여기 상태(T1)로부터의 발광을 이용하는 물질이다. 원래, T1은 스핀 금제 때문에 광학적으로 불활성이지만, 인광 발광 물질은 분자 내에 중원자를 함유함으로써 스핀 금제를 해결하고, T1로부터 상온 발광을 가능하게 한다. 이 경우, 이 인광 발광 물질의 T1 상태에서부터 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온으로의 에너지 이동에 주목한다. 또한, 인광 발광 파장 영역에 이온화 전위가 가장 작은 물질의 라디칼 양이온 상태의 흡수 피크가 없는 것이 요구된다.

[0051] 본 발명에서, 적합한 인광 발광 물질은 이리듐 착체, 백금 착체, 루테튬 착체 및 오스뮴 착체 등의 금속 착체이다. 더욱 바람직한 것은 강한 인광 발광성을 갖는 것으로 알려져 있는 이리듐 착체이다.

[0052] 본 발명에서, 유기 발광 소자가 갖는 발광층은 이온화 전위가 가장 작은 물질과 발광 물질로 형성될 뿐만 아니라, 상기 물질 및 다른 물질들로 형성될 수 있다.

[0053] 별법으로, 본 발명에서, 유기 발광 소자가 갖는 발광층은 단일 물질로 형성될 수 있다. 이 경우, 이온화 전위가 가장 작은 물질과 발광 물질은 동일 화합물이다.

[0054] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 유기 발광 소자는 여기 상태의 발광 물질로부터 라디칼 양이온으로의 에너지 이동을 억제할 수 있으므로 연속 구동 수명이 긴 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0055] 또한, 상기의 열화 경로를 억제하기 위해서는, 발광층 중 라디칼 양이온 상태의 물질의 밀도(홀 밀도)가 낮은 것이 바람직하다.

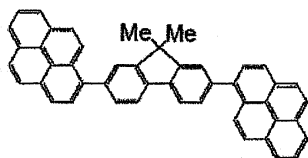
[0056] 특히, 이온화 전위가 가장 작은 물질은 홀이 트랩되기 쉽기 때문에, 발광층 중 상기 물질의 밀도가 20 중량% 이상인 것이 바람직하다. 밀도가 20 중량% 이상이면, 물질간 홀의 호핑(hopping) 전도가 현저해져서 트랩 성능이 떨어진다.

[0057] 또한, 상기 물질에 홀 수송을 집중시키고, 다른 물질에 홀 수송을 가능한 한 작게 하기 위하여 (즉, 라디칼 양이온 상태의 또다른 물질을 설정하지 않음), 농도는 20 중량% 이상인 것이 바람직하다.

[0058] 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 최대 농도값은 100%임을 주의한다. 이 경우는, 상술한 발광층이 단일 물질로 형성되는 경우와 같다.

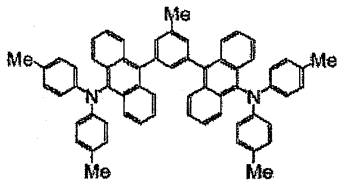
[0059] 본 발명에서, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질의 농도가 20 중량% 이상일 때 홀 트랩 성능이 떨어지는 것은, 이하의 현상으로부터도 설명될 수 있다.

[0060] 도 2는 하기 화합물 4와 하기 화합물 5로 형성된 혼합 막의 홀 이동도를 비행 시간법(TOF)에 의해 측정된 결과를 도시한다.



화합물 4

[0061]



화합물 5

- [0062]
- [0063] 측정에는 TOF 측정 장치(TOF-301, 옵텔 코퍼레이션(Optel Corporation) 제품)를 사용하였음에 주의한다. 측정용 샘플로서, ITO를 설치한 유리 기판 상에 화합물 4와 화합물 5로 형성된 혼합 박막을 진공 증착법에 의해 막 두께 2 μm 내지 4 μm로 형성하고, 이 박막 상에 반대 전극으로서 알루미늄을 증착한 것을 사용하였다.
- [0064] 횡축은 혼합 막 중 화합물 5의 농도이며, 종축은 전계 강도 36 kV/cm에서의 홀 이동도이다. 화합물 4 및 화합물 5의 이온화 전위는 각각 5.70 eV와 5.49 eV이다. 10 중량%의 농도에서 홀 이동도가 가장 느리므로, 화합물 5가 홀 트랩으로서 강하게 기능하고 있음을 알 수 있다. 농도가 20% 이상이 되면 홀 이동도가 농도가 10%인 경우에 비하여 약 2배 이상으로 증가하고, 홀 트랩 성능이 떨어지는 것으로 나타났다.
- [0065] 또한, 농도가 10%보다 낮은 경우의 홀 이동도가 도 2에서 3개의 점으로 측정되어 있다. 이러한 3점에서의 홀 이동도는 농도가 10%인 경우 뿐만 아니라, 20%인 경우의 홀 이동도보다도 높다. 그러나, 상기한 바와 같이, 10% 미만의 농도는 이온화 전위가 가장 작은 물질에 대한 홀 이동의 집중 관점에서 바람직하지 않다.
- [0066] 따라서, 일반적인 발광층에 있어서도 도펀트 농도가 20% 이상인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에서도, 홀 밀도를 저하시키기 위하여 이온화 전위가 가장 작은 물질의 농도는 20% 이상인 것이 바람직하다.
- [0067] 또한, 발광층 중 홀 밀도를 저하시키기 위해서, 이온화 전위가 가장 작은 물질의 농도는 20% 이상으로 설정될 수 있으며, 또한 발광층 중 전자 밀도가 높게 설정될 수 있다. 전자 밀도를 높게 설정하면, 재결합 확률이 증가되고, 결과적으로 홀 밀도를 저하시킬 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 발광층에 전자를 트랩하는 도펀트 물질을 혼합하면 좋다. 그 결과 전자를 축적할 수 있다. 여기에서 말하는 도펀트 물질은 발광 물질과 동일한 물질이거나, 발광 물질 및 이온화 전위가 가장 작은 물질과 상이한 물질일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 발명자들의 검토에 의하면, 이 도펀트 물질의 전자 친화력 EAD가 호스트 물질 (예를 들어, 상기 이온화 전위가 가장 작은 물질)의 전자 친화력 EAH와 EAD-EAH≥0.15 eV의 관계를 가질 경우, 전자 트랩 성능이 현저해진다.
- [0069] 도 3은 상기 화합물 4를 호스트로 사용하고, 전자 친화력이 다른 다양한 물질을 10 중량%의 농도로 도펀트로서 혼합하여 수득된 샘플의 전자 이동도를 TOF법에 의해 측정한 결과를 도시한다. 횡축은 도펀트의 전자 친화력과 화합물 4의 전자 친화력의 차(EAD-EAH)이며, 종축은 전계 강도 36 kV/cm에서의 전자 이동도이다. 도면 중, EAD-EAH=0의 플롯은 단일 호스트의 전자 이동도임에 주의한다. 전자 친화력의 차이가 0.15 eV 이상일 경우, 전자 이동도가 현저(1/5 이하)하게 저하되는 것으로 나타났으며, 즉 전자 트랩 성능이 기능하고 있는 것으로 나타났다.
- [0070] 전자 트랩 성능이 기능하고 전자 친화력이 큰 도펀트로서, 5원 환을 함유하는 방향족 탄화수소를 골격으로서 갖는 물질이 바람직하다. 또한, 청색 발광을 실현하기 위해서는, 플루오란텐, 벤조[k]플루오란텐, 벤조[ghi]플루오란텐 및 벤조[b]플루오란텐 중 어느 것을 골격으로 갖는 물질이 바람직하다.
- [0071] 본 발명에서, 충분한 열화 억제 효과의 얻기 위해서는, 발광층 중 수분 농도가 충분히 낮은 것이 바람직하다. 함유 수분 농도가 높으면 발광층 중 물질이 수산화되어, 이온화 전위가 작은 열화물이 생성될 수 있다.
- [0072] 발광층 중 수분의 농도를 충분히 낮게 하기 위해서는 예를 들어, 유기 발광 소자를 밀봉체 또는 밀봉 부재에 의해 밀봉할 때의 이슬점이 -110℃ 이상 -70℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 발광층 중 수분 농도를 충분히 낮게 하기 위해서는 예를 들어, 유기 화합물 층을 증착에 의해 형성할 때의 진공도가 10⁻⁷ Pa 이상 10⁻⁴ Pa 이하인 것이 바람직하다.
- [0074] 이러한 열화물이 발생하면, 이 열화물에 홀이 축적될 가능성이 높고, 본 발명의 열화 억제 효과의 효과가 저하될 수 있다.

- [0075] 발광층을 진공 증착법에 의해 형성할 경우에는, 함유 수분 농도를 저하시키기 위해서, 진공도를 상기의 범위로 하는 것이 바람직하지만, 그 밖에도 유기 화합물의 증착 속도를 빨리하는 것이 바람직하다. 증착 속도는 보다 바람직하게는 0.5 nm/sec 이상 10 nm/sec 이하이다. 또한, 발광층의 애노드측 및 캐소드측의 계면으로의 수분 흡착량을 감소시키기 위해서, 발광층의 증착 전후의 비증착 대기 시간이 짧은 것이 바람직하다 (보다 바람직하게는 10분 이내). 또한, 발광층의 증착 전 단계와 발광층의 증착 단계 사이의 비증착 대기 시간에 진공 상태가 깨지지 않고 있는 것이 바람직하다. 별법으로, 발광층의 증착 단계와 발광층의 증착 후 단계 사이의 비증착 대기 시간에 진공 상태가 깨지지 않고 있는 것이 바람직하다. 또한, 임의의 비증착 대기 시간에도 진공 상태가 깨지지 않고 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0076] 또한, 본 발명에서, 충분한 열화 억제 효과의 효과를 얻기 위해서는, 사용하는 물질의 순도가 특히 높은 것이 바람직하다. 특히 이온화 전위가 작은 불순물이 포함될 경우에는, 이 불순물에 홀 트랩될 가능성이 높고, 본 발명의 열화 억제 효과의 효과가 저하될 수 있다.
- [0077] 도 4 내지 도 7은 본 발명의 유기 발광 소자의 구성예를 나타낸다.
- [0078] 도면 중의 부호를 설명한다. 유기 발광 소자는 기관(1), 애노드(2), 발광층(3), 캐소드(4), 홀 수송층(5), 전자 수송층(6)을 포함하며, 홀 주입층(7) 및 홀 블록층(8)을 포함할 수 있다.
- [0079] 또한, 표시 장치는 TFT 구동 회로(10), 평판화 막(11), 화소 분리막(12), 반사막(13), 투명 전극(14), 보조 전극(15), 보호용 유리(16), 게터 시트(17), 원형 편광판(18), 청색 발광층(31), 녹색 발광층(32), 적색 발광층(33) 및 제2 홀 수송층(51)을 포함한다.
- [0080] 도 4는 기관(1) 상에 애노드(2), 홀 수송층(5), 전자 수송층(6) 및 캐소드(4)를 순차적으로 설치하여 얻어진 구성을 나타낸다. 또한, 이 경우, 홀 수송층과 전자 수송층 중 적어도 하나는 발광층으로 작용한다.
- [0081] 도 5는 기관(1) 상에 애노드(2), 홀 수송층(5), 발광층(3), 전자 수송층(6) 및 캐소드(4)를 순차적으로 설치하여 얻어진 구성을 나타낸다. 이 구성에서, 캐리어 수송 기능과 발광 기능은 서로 분리되어 있으며, 홀과 전자의 재결합 영역은 발광층내에 있다. 상기 구성은 홀 수송성, 전자 수송성 및 발광성의 각 특성을 갖는 화합물과 적시에 조합하여 사용되므로, 물질 선택의 자유도가 매우 증가한다. 또한, 발광 파장이 서로 상이한 다양한 화합물이 사용될 수 있기 때문에, 발광 색상의 다양화가 가능하게 된다. 또한, 중앙층으로서 발광층(3)에 각 캐리어 또는 각 여기자를 유효하게 트랩하여 발광 효율의 향상을 도모할 수 있다.
- [0082] 도 6은, 도 5에 대하여, 홀 수송층의 일종인 홀 주입층(7)을 애노드(2) 측에 삽입한 구성을 도시한다. 상기 층은 애노드(2)와 홀 수송층(5)의 접촉성 개선 또는 홀의 주입성 개선에 효과가 있고, 장치가 구동되는 전압의 감소에 효과적이다.
- [0083] 도 7은, 도 5에 대하여, 전자 수송층의 일종인 홀 블록층(8)을 발광층(3)과 전자 수송층(6) 사이의 겹에 삽입한 구성을 도시한다. 상기 구성은 홀 블록층(8)에 이온화 전위가 큰(즉, HOMO 에너지가 낮은) 화합물을 포함하여 발광층으로부터 캐소드측으로의 홀 누설을 개선하고, 발광 효율의 향상에 효과적이다.
- [0084] 소자 구성이 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 경우, 재결합 영역이 발광층 중 전자 수송층측에 위치하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 홀 수송층으로서 이온화 전위가 비교적 작은 물질이 사용되기 때문에, 홀 수송층과 발광층 사이의 에너지 갭이 홀 주입에서 종종 발생된다. 따라서, 홀 수송층의 발광층측 계면에는 홀이 축적하고, 홀 수송 물질의 라디칼 양이온이 생성된다. 발광층에서 홀 수송층측의 재결합량이 많은 경우, 홀 수송 물질의 라디칼 양이온은 발광층으로부터의 에너지 이동에 의해 여기되고, 소자가 열화될 수 있다.
- [0085] 복수의 발광층이 설치될 수 있다. 특히, 발광색이 상이한 발광층을 복수개 설치하여 백색광을 얻는 것도 가능하다. 이 경우, 청색 발광층과 황색 발광층의 2층, 및 청색 발광층과 녹색 발광층과 적색 발광층의 3층과 같은 조합이 백색광을 얻는 구성으로서 바람직하다. 상기 소자 구성의 경우에는, 적어도 하나의 발광층에서, 본 발명의 동작 원리에 기초하는 열화가 억제될 수 있다.
- [0086] 에너지 갭은 가시광-자외선 흡수 스펙트럼으로부터 측정될 수 있다. 본 발명에서, 에너지 갭은 장치로서 히타치, 리미티드(Hitachi, Ltd.)에 의해 제조된 분광 광도계 U-3010을 사용하여 유리 기관 상에 성막한 박막의 흡수단으로부터 구하였다.
- [0087] 이온화 전위 및 최고 점유 분자 궤도함수(HOMO) 에너지는 공기 중에서 광전자 분광법 (측정기명 AC-1, 리켄키키 컴파니, 리미티드(RIKENKIKI CO., LTD.) 제품)을 사용하여 측정하였다.

- [0088] 전자 친화력 및 최저 비점유 분자 궤도함수(LUMO) 에너지는 에너지 갭 측정값과 상기한 이온화 전위로부터 산출할 수 있다. 즉, 전자 친화력=이온화 전위-에너지 갭이다.
- [0089] 발광 물질의 발광 스펙트럼은 히타치 리미티드에 의해 제조된 형광 광도계 F4500으로 광 발광을 측정함으로써 얻었다. 본 발명에서, 샘플은 유리 기관 상에 발광층과 동일한 구성의 박막을 성막한 것을 사용하였다.
- [0090] 라디칼 양이온의 흡수 스펙트럼은 전해질 용액에 일정 전위기에 의해 전위를 인가해서 산화 상태(라디칼 양이온)를 생성하고, 그의 흡수 스펙트럼을 측정함으로써 얻는다. 본 발명에서, 물질 농도가 1×10^{-2} 내지 10^{-5} mol/l인 표적 전해질 용액에 대하여 대략 산화 전위 정도의 전위를 인가하고, 흡수 스펙트럼의 시간에 따른 변화를 측정한다.
- [0091] 흡수 스펙트럼은 중성 상태의 분자와 라디칼 양이온 상태의 분자의 흡수 스펙트럼의 합이며, 통전 전하량(전류 측정법)으로부터 라디칼 양이온의 생성량을 추정할 수 있다. 중성 분자와 라디칼 양이온의 존재비와 그때의 흡수 스펙트럼으로부터 라디칼 양이온 자체의 흡수 스펙트럼을 얻을 수 있다. 여기서 사용한 전하 화학 분석기(일정 전위기)는 ALS에 의해 제조된 660C이다. 흡수 스펙트럼의 측정에서 광원으로서, 중수소 텅스텐 할로겐 광원 DH-2000 (오션 옵틱스, 인코포레이티드(Ocean Optics, Inc.) 제품)을 사용하였다. 또한 분광측정기로서 오션 옵틱스, 인코포레이티드에 의해 제조된 USB-2000을 사용하였다.
- [0092] 홀 수송성 물질로서는, 애노드로부터의 홀의 주입을 용이하게 하고, 주입된 홀을 발광층으로 수송하는 우수한 이동성을 갖는 것이 바람직하다. 홀 주입/수송 성능을 각각 갖는 저분자량계 물질 및 고분자량계 물질의 예로는, 트리아릴아민 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 옥사졸 유도체, 플루오레논 유도체, 히드라존 유도체, 스티렌 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체 및 폴리(비닐카르바졸), 폴리(실릴렌), 폴리(티오펜) 및 기타 전도성 중합체를 들 수 있으나, 물론 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 전자 주입/수송성 물질은, 캐소드로부터의 전자의 주입을 용이하게 하고, 주입된 전자를 발광층에 수송하는 기능을 각각 갖는 물질로부터 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어 상기 물질의 캐리어 이동도와 홀 수송 물질의 캐리어 이동도 사이의 균형을 고려하여 선택된다. 전자 주입/수송 성능을 갖는 물질의 예로는 옥사디아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 티아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 피라진 유도체, 트리아졸 유도체, 트리아진 유도체, 페틸렌 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀살린 유도체, 플루오레논 유도체, 안트론 유도체, 페난트롤린 유도체 및 유기 금속 착체를 들 수 있으나, 물론 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이온화 전위가 큰 물질은 홀 블록 물질로서도 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명의 유기 발광 소자의 유기 화합물로 구성된 층은, 발광층 또는 기타 유기층에서 다양한 방법 중 어느 하나에 의해 얻어진다. 일반적으로, 진공 증착법, 이온화 증착법, 스퍼터링 또는 플라즈마 CVD에 의해 박막을 형성한다. 별법으로, 막을 위한 물질을 적당한 용매에 용해시켜서 공지의 도포법(예를 들어, 스핀 코팅, 침지, 캐스트법, LB법 또는 잉크젯법)에 의해 용액을 도포하여 박막을 형성한다. 특히, 도포법에 의해 성막할 경우, 적당한 결착 수지와 조합하여 막을 형성할 수 있다.
- [0095] 상기 결착 수지는 광범위한 다양한 결착성 수지로부터 선택될 수 있으며, 예로는 폴리비닐카르바졸 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알릴레이트 수지, 폴리스티렌 수지, ABS 수지, 폴리부타디엔 수지, 폴리우레탄 수지, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 부티랄 수지, 폴리비닐 아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리에테르 술폰 수지, 디알릴 프탈레이트 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리술폰 수지 및 우레아 수지를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 단독으로 사용되거나, 2종 이상을 혼합하여 공중합체로 작용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 공지의 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제 등의 첨가제를 결착 수지와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0096] 애노드 물질은 일 함수가 될 수 있는 한 큰 것이 바람직하며, 사용될 수 있는 물질의 예로는 금속 원소, 예컨대 금, 백금, 은, 구리, 니켈, 팔라듐, 코발트, 셀레늄, 바나듐 및 텅스텐, 또는 금속 원소의 합금; 및 금속 산화물, 예컨대 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 산화주석인듐(ITO), 산화아연인듐을 들 수 있다. 또한, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 또는 폴리페닐렌 술폰 등의 전도성 중합체도 사용할 수 있다. 이러한 전극 물질 각각은 단독으로 또는 2개 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 애노드는 단일 층으로 구성되거나, 다층 구성을 취할 수 있다.
- [0097] 한편, 캐소드 물질은 일 함수가 될 수 있는 한 작은 것이 바람직하며, 사용될 수 있는 물질의 예로는 금속 원소, 예컨대 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 인듐, 루테튬, 티타늄, 망간, 이트륨, 은, 납,

주석 및 크롬; 및 2종 이상의 금속 원소로 각각 이루어진 합금, 예컨대 리튬-인듐 합금, 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘-은 합금, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-마그네슘 합금 및 마그네슘-인듐 합금을 들 수 있다. 산화주석 인듐(ITO) 등의 금속 산화물도 사용될 수 있다. 이러한 전극 물질 각각은 단독으로 또는 2개 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 캐소드는 단일 층으로 구성되거나, 다층 구성을 취할 수 있다.

- [0098] 또한, 애노드와 캐소드 중 적어도 하나는 투명 또는 반투명한 것이 바람직하다.
- [0099] 본 발명에 사용되는 기판은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 금속 기판 또는 세라믹 기판 등의 불투명한 기판, 또는 유리, 석영 또는 플라스틱 시트 등의 투명한 기판이 사용된다. 또한, 기판에 컬러 필터 막, 형광색 변환 필터 막, 유전체 반사막 등을 사용하여 발색 광을 제어하는 것도 가능하다.
- [0100] 또한, 소자의 광 취출 방향과 관련하여, 저부 발광 구성(기판측에서 광을 취출하는 구성) 및 상부 발광 구성(기판의 반대측으로부터 광을 취출하는 구성)이 모두 가능하다.
- [0101] 또한, 생성된 소자에 예를 들어 산소 또는 수분과의 접촉을 방지할 목적으로 보호층 또는 밀봉층을 설치할 수 있다는 것을 인지하여야 한다. 보호층의 예로는 다이아몬드 박막; 예를 들어 금속 산화물 또는 금속 질화물로 제조된 무기 물질막; 및 불소 수지, 폴리파라크실렌, 폴리에틸렌, 실리콘 수지 또는 폴리스티렌 수지 등의 중합체막; 및 광경화성 수지를 들 수 있다. 또한, 소자 자체는 유리, 기체 불투과성 막, 금속 등으로 커버하고, 적당한 밀봉 수지로 패키징할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 유기 발광 소자는 다양한 제품에 설치할 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 유기 발광 소자를 갖는 광원(노광 유닛)을 포함하는 전자 사진 방식의(electrographic) 화상 형성 장치를 제공할 수 있다.
- [0104] 또한, 복수의 본 발명의 유기 발광 소자를 2차원으로 배열하여 표시부가 구성될 수 있다. 따라서, 표시부를 갖는 화상 표시 장치를 제공할 수 있다.
- [0105] 화상 표시 장치는 적어도 표시부와 그것을 구동하는 구동부를 갖는다.
- [0106] 화상 표시 장치는, 예를 들어 퍼스널 컴퓨터의 디스플레이나 텔레비전의 디스플레이이다.
- [0107] 구동부는, 예를 들어 표시 화상의 밝기를 조정하기 위해서, 1 프레임 기간에 상기 유기 발광 소자의 발광 기간을 조정하는 스위치를 갖는 것이 바람직하다.
- [0108] 또한, 표시부는 전자 사진 방식의 화상 형성 장치의 터치 패널 등의 조작부로서 이용할 수 있다.
- [0109] 별법으로, 화상 표시 장치를 화상 표시부로 사용한 디지털 스틸 카메라나 디지털 비디오 카메라 등의 카메라(화상 장치)도 제공될 수 있다.
- [0110] 표시부는 각각의 유기 발광 소자에 스위칭 소자를 가질 수 있다. 스위칭 소자는 예를 들어 TFT이다.
- [0111] 표시부를 구성하는 각각의 유기 발광 소자는 서로 다른 색을 발광할 수 있다. 보다 구체적으로, 각각의 유기 발광 소자가 적색, 녹색 및 청색의 3색 중 어느 색을 발광할 수 있다. 이 경우 화상 표시 장치는 풀컬러 표시가 가능하다.
- [0112] 특히, 상술한 모바일 기기에 탑재하는 풀컬러 화상 표시 장치에서는, 한정된 전원 용량을 유효하게 사용하기 위하여, 유기 발광 소자로부터 방출되는 광을 효율적으로 이용하는 것이 요망된다. 따라서, 발광색마다 유기 발광 소자의 광학 간섭 거리를 조정하여 방출 효율을 높이는 것이 바람직하다. 특히, 유기 발광 소자의 발광 영역과 반사 전극의 반사면과의 광학 거리가 발광 파장의 1/4배 또는 3/4배인 것이 바람직하다.
- [0113] 또한, 복수의 색으로 이루어지는 풀컬러 화상 표시 장치에서는, 임의의 색의 유기 발광 소자의 발광 물질로서 인광 물질이 사용될 수 있으며, 이는 인광 물질을 발광 물질로서 사용함으로써, 전기 에너지를 보다 효율적으로 발광 에너지로 변환시킬 수 있기 때문이다. 특히, 적색, 녹색 및 청색의 3색의 풀컬러 표시 장치에서는, 적색만을 위한 또는 녹색만을 위한 또는 적색과 녹색을 위한 발광 물질로서 인광 물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0114] 또한, 쓸데없는 에너지 소비의 억제 관점에서, 배선 부분의 전기 저항은 작은 것이 바람직하며, 구체적으로는 0.1 Ω/□ 내지 50 Ω/□가 바람직하다. 상부 발광형 유기 발광 소자를 사용한 구성에서는, 유기막 위에 형성된 투명 또는 반투명 전극(기판측 전극의 반대 전극)의 전기 전도성이 낮은 경향이 있다. 이 전기 전도성을 높이기 위하여, 복수의 배열된 유기 발광 소자들 사이의 부분에 전기 전도성이 높은 물질을 설치하는 것도 가능하다

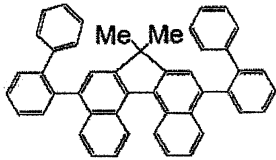
다. 그 결과 전극 부분의 저항값을 감소시킬 수 있다.

[0115] 또한, 화상 표시 장치의 표시 영역에서, 유기 발광 소자의 발광 면적 비율(개구율)은 0.4 이상 0.8 이하가 바람직하다. 이것은, 개구율이 작으면, 동일 휘도를 얻을 때 유기 발광 소자에 통전되는 전류 밀도가 증가하고, 유기 발광 소자에 걸리는 부하가 커지기 때문이다. 또한, 이것은, 개구율이 지나치게 크면 발광 소자간의 간격이 좁고, 성막 시 발광 소자의 위치 정렬이 곤란해지기 때문이다.

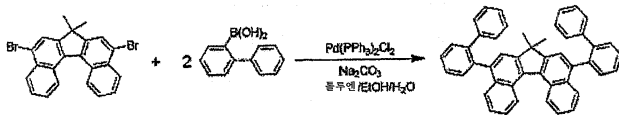
[0116] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

[0117] (합성예 1)

[0118] 본 합성예에 사용되는 하기 신규 화합물 6을 이하에 설명되는 방법으로 합성하였다.



화합물 6



[0119] 질소 분위기에, 다음의 시약 및 용매를 100 mL 가지 플라스크에 투입하였다.

[0121] 7,7-디메틸-5,8-디브로모벤조[c,g]플루오렌: 0.60 g(1.33 mmol)

[0122] 2-비페닐 보레이트: 0.55 g(2.78 mmol)

[0123] 톨루엔: 20 mL

[0124] 에탄올: 10 mL

[0125] 또한, 탄산나트륨의 10 중량% 수용액 10 mL를 더 첨가하고, 반응 용액을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 디클로라이드 55 mg(0.078 mmol)을 첨가하고, 반응 용액을 4시간 동안 가열하여 환류하에 교반하였다. 반응 종료 후, 유기상을 톨루엔으로 추출하고, 물로 세정하였다. 이어서, 생성물을 황산나트륨 상에서 건조시킨 후 농축하여 조제를 얻었다. 실리카겔 크로마토그래피(헵탄/톨루엔=4/1, 혼합 전개 용매)로 정제를 수행하였다. 또한, 헵탄/톨루엔 혼합 용매에서의 가열 슬러리 세정, 및 에탄올/클로로포름 혼합 용매에서의 가열 슬러리 세정을 행하였다. 슬러리 세정에서, 액체를 고체에 첨가하고, 슬러리(현탁액)를 가열하여 액체에 불순물만을 추출하고, 생성물을 냉각 후에 여과하여 고순도의 고체를 얻었다. 이어서, 가열 슬러리 세정 후, 생성물을 130℃에서 진공하에 가열하여 건조시켜, 화합물 6 610 mg을 수득하였다(수율 77%). 또한, 화합물 6에 10⁻⁴ Pa 및 275℃의 조건하에 승화 정제를 수행하여 고순도의 승화 정제 생성물 448 mg(승화 정제 수율 73%)을 수득하였다. 본 합성예에서, 승화 정제를 수행한 화합물이 사용된 것에 주의한다.

[0126] 수득된 화합물을 식별하여 수득된 결과를 하기에 나타내었다.

[0127] (MALDI-TOF-MS(매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 비행 시간 질량 분광측정법))

실측치: m/z=598.15, 계산치: C₄₇H₃₄=598.27 (¹H-NMR (400 Hz, CDCl₃))

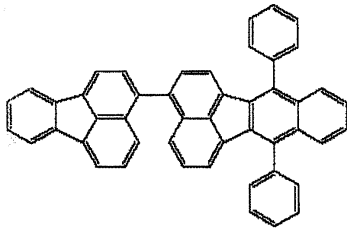
δ 8.69 (t, 2H), 7.90 (t, 2H), 7.65-7.45 (m, 10H), 7.42-7.38 (m, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.11-6.95 (m, 10H), 1.35 (s, 1.5H), 1.06 (s, 3H), 0.87 (s, 1.5H)

[0128]

[0129] 이렇게 수득된 화합물 6의 순도를 자스코 코포레이션(JASCO Corporation)에 의해 제조된 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 측정하였다. 승화 정제전 순도는 99.52%이고, 승화 정제 후 순도는 100%인 것으로 나

타났다. 측정 조건은 다음과 같다.

- [0130] HPLC 분석 조건
- [0131] (측정 장치) 자스코, UV-2075, 파장=254 nm
- [0132] (샘플) 1 mg/10 ml(THF)
- [0133] (분석 컬럼) YMC ODS·M80, S-4 μm, 4.6 mm×250 mm, 모델 번호: JT08S04-2546WT
- [0134] (컬럼 온도 설정) 40℃
- [0135] (주입량) 1.0 μl
- [0136] (전개 용매) MeOH
- [0137] (유속) 1.0 ml/분
- [0138] (측정 시간) 20분
- [0139] (검출 조건) UV 흡수 파장: 254 nm
- [0140] (합성에 2)
- [0141] 본 합성에 사용된 하기 신규 화합물 7을 이하에 설명되는 방법으로 합성하였다.



화합물 7

- [0142] (1) 화합물 7의 합성
- [0143] (1) 4-브로모-7,12-디페닐벤조[k]플루오란텐의 합성
- [0144] 크실렌 200 ml를 5-브로모아세나프틸렌 (14.5 g, 62.8 mmol) 및 디페닐이소벤조푸란 (17.1 g, 63.3 mmol)에 첨가하고, 크실렌 환류하에 5시간 동안 혼합물을 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 증류 제거하였다. 이어서, 트리플루오로아세트산 무수물 26 ml 및 클로로포름 260 ml를 첨가한 후, 환류하에 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 증류 제거하였다. 수득된 잔류물을 실리카 겔 크로마토그래피(이동상; 톨루엔:헵탄=1:3)로 정제하여 황색 고체로서 4-브로모-7,12-디페닐벤조[k]플루오란텐 16 g을 수득하였다.
- [0145] (2) 화합물 7의 합성
- [0146] 질소 분위기하에, 다음의 화합물을 톨루엔 (100 ml) 및 에탄올 (50 ml)의 혼합 용매에 용해시키고, 추가로 증류수 15 ml에 탄산세슘 0.95 g(2.90 mmol)을 용해시켜 수득한 수용액을 첨가한 후, 50℃에서 30분 동안 교반하였다.
- [0147] 4-브로모-7,12-디페닐벤조[k]플루오란텐 (0.7 g, 1.45 mmol)
- [0148] 2-(플루오란텐-3-일)-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란 (0.48 g, 1.45 mmol)
- [0149] 이어서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.17 g, 0.145 mmol)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 90℃로 가열된 실리콘 오일 조 상에서 5시간 동안 가열하에 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 물, 톨루엔 및 에틸아세테이트를 혼합물에 첨가하였다. 유기층을 분리하고, 추가로 수성층을 톨루엔과 에틸아세테이트의 혼합 용매로 (2회) 추출하였다. 추출된 생성물을 처음에 분리한 유기층 용액에 첨가하였다. 유기층을 포화 염 용액으로 세정한 후, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 증류 제거하고, 잔류물을 실리카 겔 크로마토그래피(이동상; 톨루엔:헵탄=1:3)로 정제하였다. 생성물을 120℃에서 진공하에 건조시키고, 승화 정제시켜 담황색 고체로서 화합물 7 0.6 g을 수득하였다.

[0150] 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 비행 시간 질량 분광측정법(MALDI-TOF MS)으로 화합물이 604.2의 M^+ 를 갖는 것을 확인하였다.

[0151] 또한, 화합물의 구조를 1H -NMR 측정에 의해 확인하였다(도 8). 확인 결과는 다음과 같다.

[0152] (1H -NMR (400 Hz, $CDCl_3$))
 δ 8.01 (d, 1H), 7.91-7.95 (m, 3H), 7.58-7.71 (m, 13H),
 7.39-7.54 (m, 8H), 7.22 (q, 1H), 6.74 (d, 1H), 6.63 (d, 1H)

[0153] 이렇게 수득된 화합물 7의 순도를 자스코 코포레이션에 의해 제조된 고속 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 하기 나타낸 샘플 농도, 분석 컬럼 및 다양한 종류의 측정 조건에 따라 측정하였다. 그 결과 UV 및 형광 검출기로 두 경우의 순도가 99.9% 이상임을 확인하였다.

[0154] (샘플) (화합물 7) 1 mg/10 g(THF)

[0155] (분석 컬럼) YMC M80

[0156] (컬럼 온도의 설정) 40°C

[0157] (주입량) 5.0 μ l

[0158] (전개 용매) MeOH:CHCl₃=90:10

[0159] (유속) 1.0 ml/분

[0160] (측정 시간) 20분

[0161] (HPLC 검출 조건)

[0162] UV 흡수 파장: 254 nm

[0163] 형광 여기 파장: 350 nm

[0164] 형광 검출 파장: 450 nm

[0165] (기타 합성에 등)

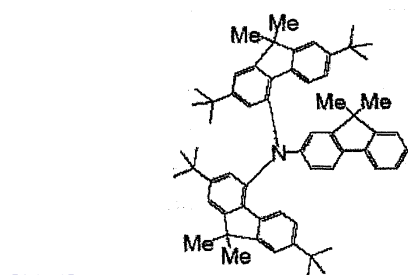
[0166] 실시예 1 및 비교예 1에서 사용된 화합물 3, 8 및 9의 합성예를 하기에 나타낸다.

[0167] (화합물 3의 합성예)

[0168] 100 ml 가지 플라스크에 N,N'-디페닐벤지딘 4.88 g (14.5 mmol), 2-요오도-9,9-디메틸플루오렌 6.40 g (20 mmol), 탄산칼륨 4.00 g, 구리 분말 3.0 g 및 오르토-디클로로벤젠 30 ml를 주입하였다. 냉각 파이프를 플라스크에 설치하고, 혼합물을 환류하에 20시간 동안 계속 교반하였다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하고, 오르토-디클로로벤젠을 감압하에 응축하여 제거하였다. 이어서, 메탄올을 첨가하고, 조 결정을 석출하여 여과에 의해 수집하였다.

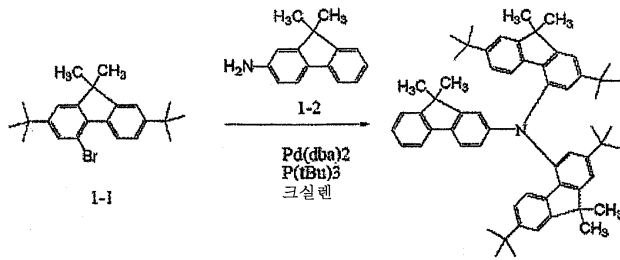
[0169] 수득된 조 결정을 실리카 겔 컬럼을 사용하여 톨루엔/헥산 혼합 용액으로 정제하여 백색 결정으로서 화합물 3 7.32 g (수율 70%)을 수득하였다.

[0170] (화합물 8의 합성예)



화합물 8

[0171]



[0172]

[0173]

a) 중간체 화합물 1-1의 합성

[0174]

원료로서 2,7-디-tert-부틸 플루오렌 (시그마-알드리치(SIGMA-ALDRICH))을 사용하여 중간체를 생성할 수 있었다. 또한, 중간체를 디메틸화시켜 중간체 1-1을 수득할 수 있었다 (문헌 [Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 97-103(1986)]).

[0175]

b) 화합물 8의 합성

[0176]

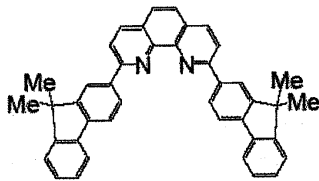
200 ml 3목 플라스크를 준비하였다. 화합물 1-1 4.56 g (12.0 mmol)을 넣었다. 또한, 화합물 1-2 0.828 g (4.00 mmol) 및 나트륨 tert-부톡시드 0.96 g (10.0 mmol)을 추가로 넣었다. 또한, 크실렌 100 ml를 넣고, 혼합물을 질소 분위기하에 실온에서 교반하였다. 이어서, 트리-tert-부틸 포스핀 34.4 mg (0.17 mmol)을 첨가하였다. 그 다음, 팔라듐 디벤질리덴 아세톤 48.9 mg (0.085 mmol)을 첨가하였다. 혼합물의 온도를 125°C로 상승시키고, 3시간 동안 교반하였다. 반응 후, 유기층을 톨루엔으로 추출하고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 이어서, 추출된 생성물을 실리카 겔 컬럼 (헵탄과 톨루엔의 혼합 전개 용매)으로 정제하여 화합물 8 (백색 결정) 2.53 g (수율 78.0%)을 수득하였다.

[0177]

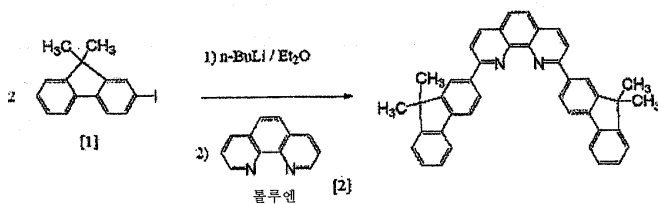
질량 분광측정법에 의해, 화합물의 M⁺로서 817.5를 확인하였다. 또한, 시차 주사 열량법(DSC)에 의해, 용점 및 유리 전이점이 각각 267°C 및 143°C임을 확인하였다.

[0178]

(화합물 9의 합성에)



화합물 9



[0179]

[0180]

2-요오도-9,9-디메틸 플루오렌 [1] 5.8 g (18.1 mmol) 및 디에틸 에테르 80 ml를 300 ml 3목 플라스크에 넣었다. 혼합물을 질소 분위기하에 -78°C에서 교반하고, n-부틸 리튬 11.7 ml (18.1 mmol) (15% 헥산 용액)를 첨가하였다. 혼합물의 온도를 실온으로 상승시킨 후, 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 온도를 -20°C로 냉각시키고, 페난트롤린 [2] 0.81 g (4.51 mmol)을 함유하는 톨루엔 분산 용액 100 ml를 첨가하였다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 물을 첨가하였다. 유기층을 클로로포름으로 추출하고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 이어서, 추출된 생성물을 알루미늄 컬럼 (헥산과 클로로포름의 혼합 전개 용매)으로 정제하여 화합물 9 (백색 결정) 2.04 g (수율 80%)을 수득하였다.

[0181]

(실시예 1)

[0182]

애노드로서 두께가 130 nm인 산화주석인듐(ITO) 막을 기관으로서 유리 기관 상에 스퍼터링법에 의해 성막하고,

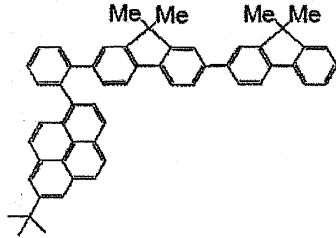
생성물을 투명 전도성 지지 기판으로서 사용하였다. 생성된 기판을 아세톤 및 이소프로필 알코올(IPA) 중에서 언급된 순서로 초음파 세정하였다. 이어서, 비등 IPA에서 세정 및 건조하였다. 또한, 기판을 UV/오존 세정하였다.

- [0183] 홀 주입층 물질로서 상기 화합물 3을 사용하여, 농도가 0.1 중량%가 되게 클로로포름 용액을 제조하였다.
- [0184] 상기 용액을 상기의 ITO 전극에 적하하고, 처음에 500 RPM의 회전수로 10초 동안, 그 다음 1,000 RPM의 회전수로 1분 동안 스핀 코팅을 행하여 막을 형성하였다. 그 후 10분 동안, 막을 80℃의 진공 오븐에서 건조시켜 박막 중 용매를 완전히 제거하였다. 형성된 홀 주입층의 두께는 11 nm이었다.
- [0185] 그 다음, 홀 수송층으로서 상기 화합물 8을 진공 증착법을 사용해서 15 nm의 막 두께로 성막하였다.
- [0186] 그 다음, 호스트 물질로서 신규 화합물 6과 발광 도펀트로서 화합물 7을 별도의 보트로부터 동시 증착하여 발광층을 형성하였다. 발광 도펀트의 농도는 5 중량%이고, 막 두께는 30 nm이었다.
- [0187] 또한, 전자 수송층으로서 화합물 9를 진공 증착하였다. 전자 수송층의 두께는 30 nm이었다.
- [0188] 상기 유기 화합물 층의 증착시의 조건은 진공도는 7.0×10^{-5} Pa 이하, 성막 속도는 0.8 nm/sec 이상 1.0 nm/sec 이하였다. 발광층의 증착 속도는 호스트 및 도펀트의 양자의 속도의 합이라는 것을 주의한다. 또한, 홀 수송층의 증착 완료후부터 발광층의 증착 개시까지 진공 상태가 유지되었으며, 그 사이의 시간은 10분 이내였다. 또한, 발광층의 증착 완료후부터 전자 수송층의 증착 개시까지 진공 상태가 유지되었으며, 그 사이의 시간은 10분 이내였다.
- [0189] 이어서, 불화리튬(LiF)을 상기한 유기층 상에 진공 증착법에 의해 두께 0.5 nm의 막으로 성막하였다. 또한, 생성물 상에 진공 증착법에 의해 두께 150 nm의 알루미늄 막을 전자 주입 전극(캐소드)으로서 제공하여 유기 발광소자를 제조하였다. 증착시 진공도는 1.0×10^{-4} Pa이고, 불화리튬의 성막 속도는 0.05 nm/sec이고, 알루미늄의 성막 속도는 1.0 nm/sec 이상 1.2 nm/sec 이하였다.
- [0190] 얻어진 유기 발광 소자는 수분의 흡착이 일어나지 않도록 이슬점 -70℃ 이하의 질소 분위기 중에서 보호용 유리판을 씌우고, 에폭시계 접착제로 밀봉하였다. 보호용 유리의 접착면에는 움푹 들어간 부분(dented portion)을 설치하여 수분 흡착용 시트(유기 EL용 수분 게터 시트, 다이닉 코포레이션 제품)를 봉입하였음을 주의해야 한다.
- [0191] 이와 같이 해서 얻어진 소자에 ITO 전극(애노드)을 정극, 알루미늄 전극(캐소드)을 부극으로 해서, 4.4 V의 전압을 인가하였다. 그 결과, 소자는 발광 휘도 414 cd/m^2 , 발광 효율 6.6 cd/A 및 최대 발광 파장 457 nm를 갖는, 화합물 7로부터 유래된 청색의 발광이 관찰되었다.
- [0192] 또한, 이 소자에 전류 밀도를 100 mA/cm²로 유지하면서 전압을 인가할 때, 소자의 발광 휘도는 161시간 후에 초기 발광 휘도의 50%가 되었으며, 내구 성능은 양호하였다.
- [0193] 이어서, 발광 도펀트(발광 물질)의 발광 파장 영역을 측정하였다. 본 실시예의 발광층과 마찬가지로의 구성의 박막을 유리 기판 상에 직접 성막하였다. 이 샘플의 광 발광을 형광 광도계(장치명 F4500)를 사용하여 측정하였다(도 9). 그 결과 발광 물질의 발광 파장 영역은 442 nm 내지 506 nm인 것으로 나타났다. 발광은 xy 색도 좌표가 (0.15, 0.18)인 청색 발광임에 주의한다.
- [0194] 그 다음, 발광층의 호스트 물질과 발광 도펀트의 박막을 각각 진공 증착에 의해 제조하고, 각각의 막을 공기 중에서 광전자 분광 측정기(장치명 AC-1)로 이온화 전위를 측정하였다. 또한, 자외선-가시광 흡수 스펙트럼을 측정하여 (장치명 U-3010), 각각의 막의 에너지 갭 및 전자 친화력을 산출하였다. 그 결과 호스트 물질의 이온화 전위는 5.79 eV이며, 발광 도펀트의 이온화 전위는 5.89 eV이었다. 따라서, 본 실시예에서, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 물질은 호스트 물질이었다. 또한, 호스트 물질의 전자 친화력과 발광 도펀트의 전자 친화력은 각각 2.84 eV와 3.08 eV이었다. 따라서, 발광 도펀트는 현저한 전자 트랩 성능을 갖고, 발광층은 충분히 높은 전자 밀도를 갖는 것으로 생각된다.
- [0195] 이어서, 호스트 물질의 라디칼 양이온 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 결과를 도 10에 예시하였다. 발광 물질의 발광 파장 영역 B내에 측정 노이즈 레벨보다 높은 볼록 형상은 관찰되지 않았으며, 흡수 피크가 존재하지 않는다는 것을 알게 되었다.
- [0196] 또한, 발광 물질의 발광 파장 영역 B내에서 물 흡광 계수는 10,000 이하였다.

[0197] 또한, 이 소자의 발광층 중 전자 수송층측에서 많은 재결합이 일어나고 있는 것으로 추정된다.

[0198] (비교예 1)

[0199] 발광층의 호스트 물질을 하기 화합물 10으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 소자를 제조하였다.



화합물 10

[0200]

[0201] 이렇게 수득된 소자에 ITO 전극(애노드)을 정극, 알루미늄 전극(캐소드)을 부극으로 해서 4.8 V의 전압을 인가하였다. 그 결과 발광 휘도 313 cd/m², 발광 효율 5.2 cd/A 및 최대 발광 파장 458 nm를 갖는 화합물 7로부터 유래하는 청색의 발광이 관찰되었다.

[0202] 또한, 이 소자에 질소 분위기하에서 전류 밀도를 100 mA/cm²로 유지해 전압을 인가하였을 때, 약 109시간 후에, 소자의 발광 휘도는 초기의 발광 휘도의 50%가 되어, 실시예 1과 비교하여 내구 성능이 열화되는 결과가 얻어졌다.

[0203] 이어서, 실시예 1과 마찬가지로, 발광 도펀트(발광 물질)의 발광 파장 영역을 측정한 바, 443 nm 내지 509 nm인 것으로 나타났다.

[0204] 그 다음, 발광층의 호스트 물질의 이온화 전위와 전자 친화력을 측정 및 산출한 바, 각각 5.80 eV와 2.64 eV이었다.

[0205] 따라서, 본 실시예에서, 발광층 중 이온화 전위가 가장 작은 호스트는 호스트 물질이었다.

[0206] 이어서, 호스트 물질의 라디칼 양이온 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 라디칼 양이온의 흡수 스펙트럼을 도 11에 예시하였다. 약 473 nm에 흡수 피크 A가 존재하고, 발광층의 발광 파장 영역 B내에 흡수 피크가 존재한다는 것을 알았다. 여기 상태의 발광 물질(발광 도펀트)로부터 호스트 물질의 라디칼 양이온으로 에너지 이동이 일어나고, 여기 상태의 라디칼 양이온이 발생하는 것이, 내구 성능이 떨어지는 원인인 것으로 추정된다.

[0207] (실시예 2)

[0208] 디지털 스틸 카메라나 디지털 비디오 카메라 등의 모바일 기기에 탑재하는 RGB 풀컬러 표시 장치에 대해서 이하에 설명한다. 이 표시 장치는 본 발명의 유기 발광 소자를 표시부의 청색(B) 화소에 포함하였다. 전원의 제한 관점에서, 모바일 기기에서 표시 장치의 전력 소비가 낮은 것이 요망된다. 따라서, 본 실시예에서는 이 점에 유의해서 표시 장치를 제조하였다. 이 표시 장치의 단면의 모식도를 도 12에 예시하였다.

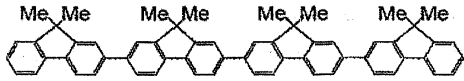
[0209] 사용된 기관(1) 상에, 유기 발광 소자를 구동하는 저온 폴리실리콘의 TFT 구동 회로(10), 평탄화 막(11), 애노드(2) 및 화소 분리막(12)을 형성하였다. TFT 구동 회로는, 각각 3.5 인치의 대각 크기를 갖는 2차원으로 배열된 (640×3색)×480개의 화소를 포함하였다. 또한, 애노드(2)는, 두께 50 nm의 Ag 합금으로 형성된 반사막(13) 및 두께 60 nm의 ITO로 형성된 투명 전극(14)을 포함하는 적층막이었다. 각각의 애노드(2)는 평탄화 막(11)에 형성된 접촉 홀을 통해 TFT 구동 회로(10)에 접속되었다. 또한, 각 화소간에는 폴리이미드 수지로 형성된 화소 분리막(12)이 형성되었다.

[0210] 기관을 아세톤 및 IPA로 순차적으로 초음파 세정하였다. 이어서, 생성물을 비등 IPA로 세정한 후, 건조시켰다. 또한, 생성물을 UV/오존 세정하였다. 이 기관을 진공 유닛에 도입하여, RGB 3색의 유기 발광 소자를 형성하였다.

[0211] 먼저, 홀 수송층(5)으로서 상기 화합물 3을 저항 가열에 의해 60 nm의 두께로 전체 화소에 형성하였다. 그 후, 섀도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 제2 홀 수송층(51)으로서 상기 화합물 8을 10 nm의 두께로 청색 화소에 만 형성하였다. 또한, 상기 화합물 6과 상기 화합물 7을 35 nm의 두께로 동시 증착하여 청색 발광층(31)으로서 형성하였다. 이 청색 발광층에서 발광 도펀트(화합물 7)의 혼합 비율은 5 중량%였다.

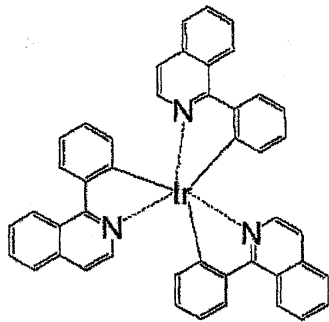
[0212] 이어서, 웨도우 마스크를 사용하여 상기 화합물 3을 80 nm의 두께로 녹색 화소 상에 형성하고, 홀 수송층의 두께를 조정하였다. 또한, 상기 화합물 1과 상기 화합물 5를 40 nm의 두께로 동시 증착하여 녹색 발광층(32)으로서 형성하였다. 이 녹색 발광층에서 발광 도펀트(화합물 5)의 혼합 비율은 15 중량%였다.

[0213] 또한, 웨도우 마스크를 사용하여 상기 화합물 3을 120 nm의 두께로 녹색 화소 상에 형성하고, 홀 수송층의 두께를 조정하였다. 또한, 상기 화합물 11과 상기 화합물 12를 30 nm의 두께로 동시 증착하여 적색 발광층(33)으로서 형성하였다. 이 적색 발광층에서 발광 도펀트(화합물 12)의 혼합 비율은 10 중량%였다.



화합물 11

[0214]



화합물 12

[0215]

[0216] 이와 같이, RGB의 각각의 색의 발광층을 웨도우 마스크를 사용해서 형성한 후, 전체 화소에 대하여 상기 화합물 9를 10 nm의 두께로 전자 수송층(6)으로서 형성하였다. 또한, 상기 화합물 9와 탄산세슘을 동시 증착하여 두께 60 nm의 전자 주입층(9)을 형성하였다. 이 전자 주입층에서 탄산세슘의 혼합 비율은 3 중량%였다.

[0217] 상술한 유기 화합물의 증착에서 진공도는 7.0×10^{-5} Pa 이하이고, 성막 속도는 0.8 ns/sec 이상 1.0 ns/sec 이하였다. 동시 증착의 경우, 증착 속도는 양자의 증착 속도의 합이었다.

[0218] 이어서, IZO를 30 nm의 두께로 캐소드(4)로서 성막하였다. 성막 방법은, 아르곤과 산소를 도입하고, 대향 표적 스퍼터링(FTS) 장치를 사용하는 것을 포함하였다.

[0219] 또한, 폭 8 μm 의 알루미늄으로 형성된 보조 전극(15)을 저항 가열에 의해 40 nm의 두께로 IZO 캐소드(4)의 소자 분리막 상에 성막하였다.

[0220] 이렇게 제조된 유기 발광 소자를 갖는 기판을 질소 분위기 (이슬점 -80°C)하에 취하고, 0.3 mm의 불록부를 갖는 보호용 유리판(16)을 상기 기판을 덮도록 접착하였다. 폭 0.5 mm의 수분 흡착용 게터 시트(17) (다이닉 코포레이션 제품)를 보호용 유리의 내측 벽면을 따라 접착하였다.

[0221] 또한, 외광 반사 방지의 목적으로 보호용 유리판 상에 원형 편광판(18)을 설치하였다.

[0222] 이렇게 수득된 표시 장치는, 발광색에 따라 홀 수송층의 두께 및 발광층의 두께를 바꾸고, 적절한 유기 발광 소자의 두께를 얻기 위하여 광학 간섭 거리를 조정함으로써 보다 고효율의 유기 발광 소자를 얻을 수 있었다. 또한, 적색 발광층으로서 인광 물질을 발광 도펀트로서 사용함으로써, 보다 고효율의 유기 발광 소자를 얻을 수 있었다. 또한, 보조 전극(15)은 30 nm의 비교적 얇은 두께를 갖는 캐소드의 전기 전도성을 보상하기 위해 사용되었다. 그 결과 보조 전극(15)은 캐소드 부분에 의한 전압 강하를 방지하고, 표시 장치를 구동할 때 필요한 전력을 저감하는데도 효과가 있었다. 그 결과 이렇게 수득된 표시 장치는 한정된 전원 용량을 갖는 모바일 기기 등의 표시 장치로서, 수명의 문제를 해결할 뿐만 아니라, 소비 전력의 관점에서도 효과적이다.

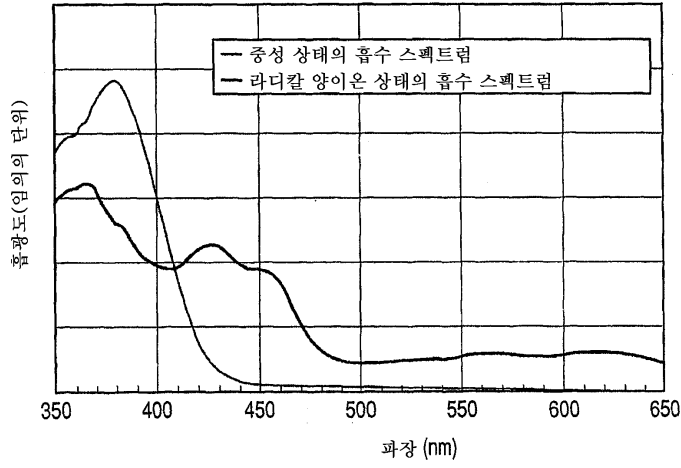
[0223] 본 발명은 대표적인 실시양태를 참고로 기술되었지만, 본 발명은 개시된 대표적인 실시양태에 제한되는 것이 아니라는 것을 이해하여야 한다. 하기 특허청구범위의 범위는 이러한 변경 및 등가물의 구조 및 기능을 모두 포함하도록 가장 광범위하게 해석되어야 한다.

[0224]

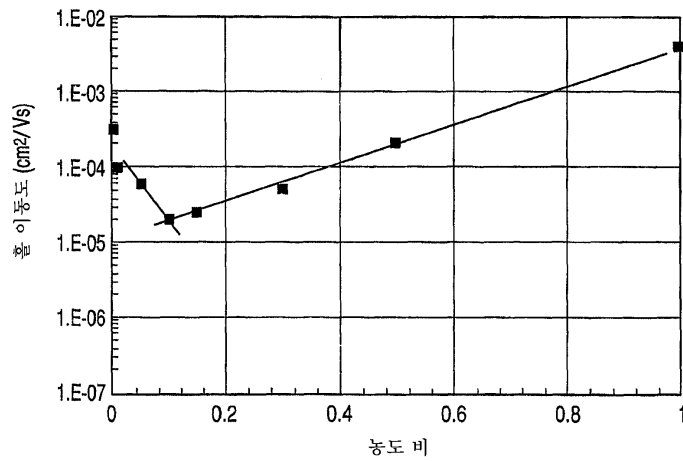
본 출원은 2008년 5월 16일에 출원된 일본 특허 출원 제2008-129577호 및 2009년 4월 13일에 출원된 일본 특허 출원 제2009-097227호로부터 우선권을 청구하며, 상기 문헌은 본원에 참고로 포함된다.

도면

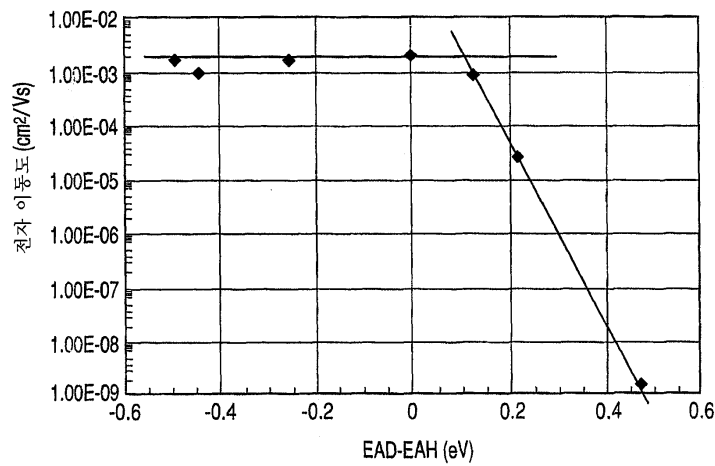
도면1



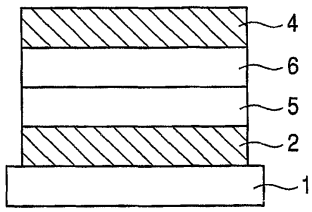
도면2



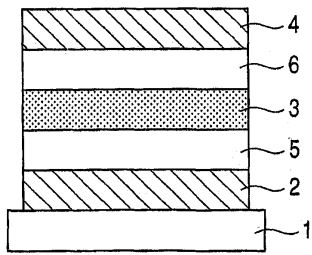
도면3



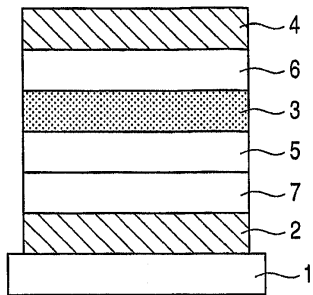
도면4



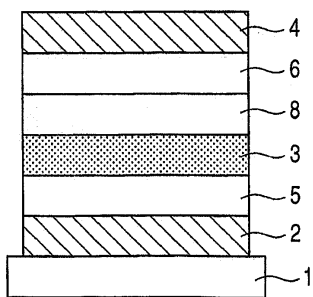
도면5



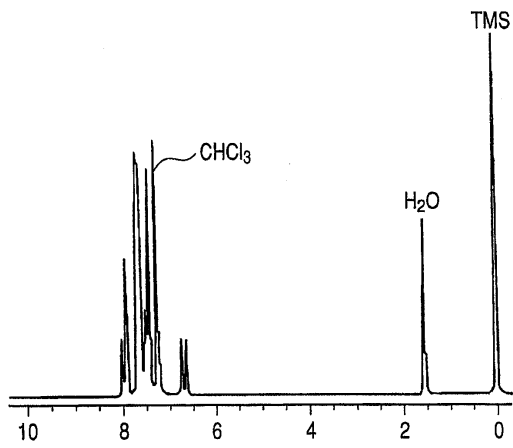
도면6



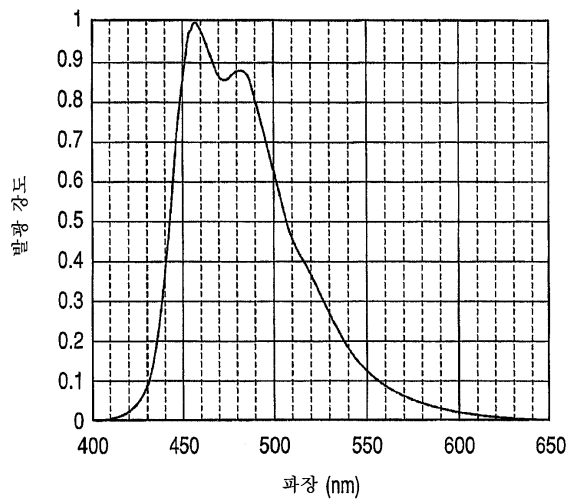
도면7



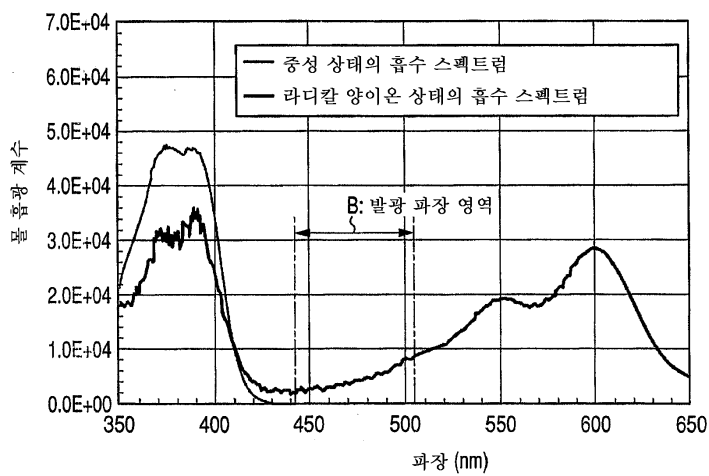
도면8



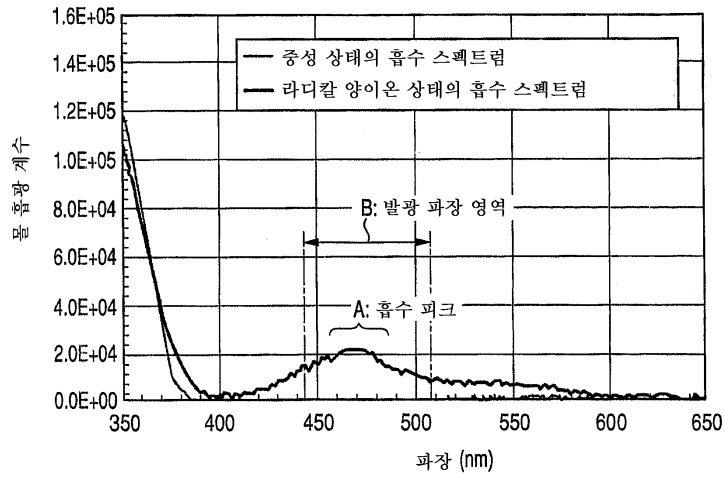
도면9



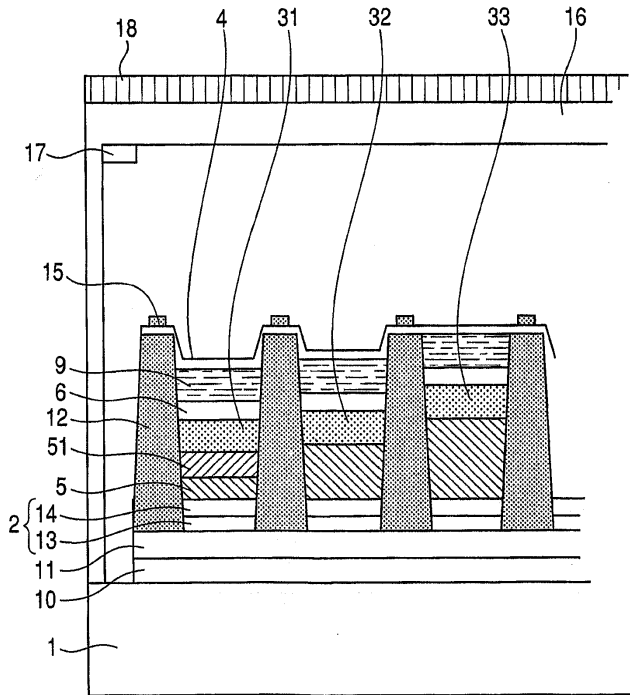
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	标题：有机发光装置，图像显示装置，照相机		
公开(公告)号	KR101253896B1	公开(公告)日	2013-04-16
申请号	KR1020107027585	申请日	2009-05-14
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能sikki有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能sikki有限公司		
[标]发明人	OKINAKA KEIJI 오기나까게이지 YASHIMA MASATAKA 야시마 마사따까 OKAJIMA MAKI 오까지마마끼 MUTA HAJIME 무따하지메		
发明人	오기나까게이지 야시마 마사따까 오까지마마끼 무따하지메		
IPC分类号	H01L51/54 H05B33/14 G09G3/30		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/0085		
代理人(译)	Jangsugil Bakchungbeom		
优先权	2008129577 2008-05-16 JP 2009097227 2009-04-13 JP		
其他公开文献	KR1020110015619A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种连续驱动耐久性长的有机发光装置。有机发光装置包括阳极，发光层和发光材料以及电离电位，发光层包括最小的材料和电离的材料自由基阳离子状态的吸收光谱。在发光层中，电位最小，在发光材料的发光波长区域没有吸收峰。发光层设置在阴极，阳极和阴极之间，并形成有机化合物。

