

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H05B 33/14  
H05B 33/20  
H05B 33/22

(11) 공개번호 10-2005-0066970  
(43) 공개일자 2005년06월30일

(21) 출원번호 10-2004-0070989  
(22) 출원일자 2004년09월06일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00433726 2003년12월26일 일본(JP)  
JP-P-2004-00011452 2004년01월20일 일본(JP)

(71) 출원인 닛토덴코 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자 주니노리유키  
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1-2 닛토덴코 가부시키키가  
이샤내  
나카무라도시타카  
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1-2 닛토덴코 가부시키키가  
이샤내  
호타유지  
일본 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1초메 1-2 닛토덴코 가부시키키가  
이샤내

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 전자발광 장치, 이를 사용하는 면광원 및 디스플레이

요약

본 발명은, 발광층을 포함하는 유기층; 양극 및 음극을 포함하고 그 중 적어도 하나가 투명하며, 유기 층을 샌드위치하는 한 쌍의 전극; 투명 전극의 광 추출면에 인접하고, 실질적으로 발광층의 굴절률과 동일하거나 그 이상의 굴절률을 갖는 투명층; 및 투명층의 광 추출면에 인접하게 또는 투명층의 내부에 제공된, 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역을 포함하는 유기 전자발광 소자를 제공한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 제 1 발명에 따른 유기 EL 소자의 예를 도시하는 단면도이다.

도 2는 제 1 발명 및 종래의 유기 EL 소자의 기본 구성에 대한 각각의 휘도의 각도 의존성을 나타내는 특성도이다.

도 3은 제 1 발명에 따른 유기 EL 소자의 다른 예를 도시하는 단면도이다.

도 4는 제 1 발명에 따른 유기 EL 소자의 또 다른 예를 도시하는 단면도이다.

도 5는 제 1 발명에 따른 유기 EL 소자의 또 다른 예를 도시하는 단면도이다.

도 6은 제 1 발명에 따른 유기 EL 소자의 또 다른 예를 도시하는 단면도이다.

도 7은 제 1 발명의 원리를 설명하는 도면이다.

도 8은 제 1 발명의 상이한 양태의 원리를 설명하는 도면이다.

도 9는 제 1 발명의 또 다른 양태의 원리를 설명하는 도면이다.

도 10은 유기 EL 소자의 발광 영역을 나타내는 도면이다.

도 11은 유기 EL 소자의 휘도를 설명하는 도면이다.

도 12는 제 2 발명의 유기 EL 소자의 제 1 실시양태를 도시한 단면도이다.

도 13은 제 2 발명의 유기 EL 소자의 제 2 실시양태를 도시한 단면도이다.

도 14는 제 2 발명의 유기 EL 소자의 제 3 실시양태를 도시한 단면도이다.

도 15는 제 2 발명의 유기 EL 소자의 제 4 실시양태를 도시한 단면도이다.

도 16은 제 2 발명의 유기 EL 소자의 제 5 실시양태를 도시한 단면도이다.

도 17은 종래의 유기 EL 소자를 도시한 단면도이다.

도 18은 본 발명의 유기 EL 소자와 상이한 유기 EL 소자를 도시한 단면도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1 지지 기판 2 투명 전극(양극)

3 반사성 전극(음극) 4 전자 수송성 발광층

5 정공 수송층 6 발광 영역

7 투명층

8 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역

11(11a, 11b)확산층 12 투명 전극(양극)

13 반사성 전극(음극) 14 전자 수송성 발광층

15 정공 수송층 16 지지 기판(유리 기판)

17 공기층

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 우수한 발광 효율성을 갖는 전자발광 소자(이후, "EL" 소자라 함), 특히 발광된 광을 외부로의 추출에 있어서 우수한 전자발광 소자; 및 이를 사용하는 고효율의 면광원 및 디스플레이에 관한 것이다.

양극 및 음극으로 구성된 한 쌍의 전극 사이에 샌드위치된 발광층을 포함하며 전기적 발광을 제공하는 EL 소자는, 디스플레이 장치로서의 용도는 물론, 평면형 조명, 광 화이버용 광원, 액정 모니터용 백라이트, 액정 프로젝터용 백라이트 등의 각종 광원용으로 활발하게 연구 개발 되어 왔다.

특히, 유기 EL 소자(유기 발광 다이오드)는, 높은 발광 효율, 저전압 구동성, 경량, 저비용이라는 장점의 관점에서, 최근 대단히 주목을 받고 있다. 이들 광원 용도에 있어서, 최대의 관심사는 발광 효율의 향상이다. 따라서, 형광등에 필적하는 발광 효율의 수득을 목표로 하여, EL 소자에 대한 구성 및 재료, 구동 방법, 제조 방법 등의 개량이 검토되어 왔다.

그러나, EL 소자와 같이, 발광층 자체로부터 발광이 추출되는 고체내 발광 소자에 대해서, 발광층의 굴절률과 출사 매질의 굴절률에 의해 결정되는 임계각이상의 방출 광은 전반사하여 내부에 가두어지고, 도파광(waveguide light)으로서 잃게 된다.

고전론적인 굴절의 법칙(스넬의 법칙)에 의한 계산에 따르면, 발생한 빛이 외부로 추출되는 광 추출 효율  $\eta$ 은  $\eta = 1/2n^2$ (여기서,  $n$ 은 발광층의 굴절률을 가리킨다)으로 근사하게 표현된다. 가령 발광층의 굴절률이 1.7인 경우,  $\eta$ 은 약 17%로 되어, 80% 이상의 빛이 도파광으로서 소자 측면 방향의 손실광의 형태로 잃게 된다.

한편, 유기 EL 소자의 경우, 전극으로부터 주입된 전자 및 정공의 재결합에 의해 생성된 여기자(exciton)중에서, 발광에 기여하는 것은 단지 싱글렛(singlet) 여기자만이며, 그 생성확률은 1/4이다. 즉, 이것만을 고려하더라도, 효율은 5% 이하이고, 매우 낮다.

그러나, 최근에는 발광층 자체의 발광 효율을 올리는 방법으로서, 트리플렛(triplet) 여기자로부터의 인광으로부터도 발광이 가능한 발광 재료의 개발(참고문헌 1)도 진행하고 있어, 비약적으로 양자 효율을 향상시킬 수 있을 가능성도 찾아지고 있다.

그러나, 가령 양자 효율이 향상되더라도, 광-추출 효율은 양자 효율에 의해 증폭된 비로 생성된 발광 효율을 저하시켜 버린다. 달리 말하면, 광-추출 효율이 개선되면, 상승효과로서 비약적으로 효율을 향상시킬 수 있는 여지가 남아 있다.

도파광을 외부로 추출하기 위한 방법의 예는, 발광층과 출사면의 사이에 빛의 반사 각 및 굴절 각을 교란시키는 영역(이후, "빛의 반사/굴절 각을 교란시키는 영역")을 형성하여, 스넬의 법칙을 붕괴시키고, 원래 도파광으로서 전반사되는 빛의 전송각을 변화시켜, 발광 자체에 집광성을 부과할 필요가 있다. 그러나 이들 도파광을 전부 외부로 나가게 할 수 있게 하는 영역을 형성하는 것은 용이하지 않다. 따라서, 될 수 있는 한 많은 도파광을 추출하는 것에 대해 많은 제안이 나오고 있다.

예컨대, 광 추출 효율을 개선하는 방법으로서, 기관 자체에 집광성을 갖게 하여 취득 효율을 향상시키는 방법(참고문헌 2); 발광층을 디스코틱(discotic) 액정으로부터 형성하여, 방출 광 자체의 정면 지향성을 향상시키는 방법(참고문헌 3); 소자 자체에 입체 구조, 경사면, 회절 격자 등을 형성하는 방법(각각 참고문헌 4, 참고문헌 5, 참고문헌 6)이 제안되어 있다. 그러나 이들의 제안에서는, 복잡한 구성으로 되어 버리거나, 발광층 자체의 발광 효율이 낮은 문제 등이 있다.

비교적 간단한 방법으로서, 빛 확산층을 형성하여, 빛의 굴절각을 변화시켜 전반사 조건에 있는 빛을 줄이는 방법도 제안되어 있다. 예컨대, 내부와 표면에서 굴절률이 다른 굴절률 분포 구조를 갖는 입자를 투명 기관 층에 분산시킨 확산판을 사용하는 방법(참고문헌 7), 투광성 기관상에 단입자 층을 배열시킨 확산 부재를 사용하는 방법(참고문헌 8), 발광층과 같은 재질 중에 산란 입자를 분산시킨 방법(참고문헌 9)등, 수 많은 제안이 행해져 있다.

이들의 제안은, 산란 입자의 특성, 분산 매트릭스와 굴절률 차이, 입자의 분산 형태, 산란층의 형성 장소 등의 특징을 찾아낸 것이다.

또한, 액정 디스플레이 장치에 사용되는 광 산란막의 확산 기능을 향상시키는 방법(참고문헌 10); 보다 상세하게는, 수지 중에 무기 입자를 분산시켜 굴절률 차를 크게 하여, 확산 기능을 향상시키는 방법이 있다. 그러나, 이 방법은 EL 소자의 소자 내부에 갇혀져서, 본래 도파광으로서 손실되는 손실광을 추출하여 발광 효율을 향상시키는 개념을 포함하지는 않는다.

한편, EL 소자의 경우, 발광층을 포함하는 유기 박막층 또는 무기 박막층을 한쌍의 전극 사이에 배치하는 구성의 발광 소자에서, 광 추출면의 전극으로 투명 전극이 사용된다. 투명 전극에는 우수한 투명성 및 전기 전도성 때문에, 산화 인듐으로 산화 주석을 도핑시켜 수득된 인듐 주석 산화물(ITO)이 널리 사용된다.

그 조성, 성막(deposition) 방법, 결정 구조 등에 의해 ITO의 굴절률이 변하지만, 약 1.9 내지 2.0으로서, 대단히 높은 굴절률을 갖는 재료이다.

한편, 유기 EL 소자에 사용되는 투명 기관은, 우수한 투명성, 강도, 기체 장벽 성질, 화학적 내성, 내열성 등의 관점에서 일반적으로 유리가 사용된다. 예컨대, 전형적인 소다 석회 유리의 굴절률은 약 1.52이다.

유기 EL 소자의 발광층에 사용되는 발광 재료, 또는 전자 수송성 재료, 정공 수송성 재료 등의 유기층의 굴절률은 일반적으로 약 1.65 내지 1.75 정도인데, 이는 많은 벤젠환을 그 분자 구조 내에 포함하는  $\pi$  공액 결합계 때문에 전형적인 유기 재료에 비해 굴절률이 비교적 높다.

이러한 유기 EL 소자에 있어서, 발광층에서 발생한 방출 광은 모든 공간에 방사된다. 상기와 같은 굴절률 관계에 있는 경우, 유리 기관과 공기층 계면뿐만 아니라, ITO 층과 유리 기관의 계면에서도 전반사가 생긴다.

구체적으로, 후술하는 도 7에서, 발광층의 굴절률을 1.7, ITO의 굴절률을 1.9, 유리 기관의 굴절률을 1.52, 공기층의 굴절률을 1로 가정하면, 발광층으로부터 ITO 층에 빛이 전송될 때, 발광층보다 ITO 층의 굴절률이 높기 때문에, 전반사는 일어나지 않고, 표면 반사하는 빛을 제외한 모든 빛은 ITO 층으로 들어간다. 그러나, 발광층의 굴절률은 유리 기관의 굴절률보다 높기 때문에, 임계각이 존재한다.

이 때문에, 임계각 이상의 전송각을 갖는 빛은 ITO와 유리기관의 계면으로 전반사되어 소자 내부에 가두어진다. 또한, 유리 기관에 들어간 빛은, 유리와 공기의 계면으로 전반사되어, 소자 내부에 가두어진다. 입체각(solid angle)을 고려하여 이들의 비율을 계산하면, 외부에 출사할 수 있는 빛이 총 약 20%, 유리와 공기의 계면에서 반사되는 빛이 총 약 35%, ITO와 유리의 계면에서 반사되는 빛이 총 약 45%가 된다. 이후, A와 B 사이의 계면을 "A/B 계면"으로 부른다.

따라서, 유기 EL 소자를 상기와 같이 형성한 경우, 유리 기판상에 빛 확산층 등을 형성한 경우라도, 추출될 수 있는 빛은 오직 유리/공기 계면에서 반사되는 빛만이며, ITO/유리 계면에서 반사되는 빛에 대해서는 어떠한 효과를 발휘할 수 없다. 더구나, 상기와 같이, 고전론적인 계산에 의하면, 방출 광의 약 45%가 ITO/유리의 계면에서 손실됨을 보여준다.

상기 문제를 해결하기 위해 생각할 수 있는 방법의 예는, 발광층과 동일하거나 그 이상의 고굴절률을 갖는 유리를 유리 기판으로서 이용하여, 그 면상에 빛 확산층을 형성하는 방법; ITO와 유리 기판의 사이에 고굴절률 재료로 된 빛 확산층을 형성하는 방법; 빛의 파장보다 충분히 두꺼운 고굴절률 층을 삽입하여, 그 고굴절률 층의 면상에 상기 광 확산층을 형성하는 방법들을 포함한다.

그러나, 고굴절률 유리는 일반적으로 비용이 높다는 문제가 있다. 또한, 고굴절률재료로 이루어지는 빛 확산층 또는 마이크로렌즈 구조 등을 제조하기 위해서는, 가공성이 뛰어난 수지 재료가 요구되지만, 일반적인 수지 재료, 비록 고굴절률 재료의 것이라도 굴절률은 1.65보다 크지 않다. 굴절률이 약 1.7인 특수한 수지를 이용가능하지만, 이런 수지는 매우 고가이다.

또한, 1 $\mu$ m 이하 두께의 얇은 고굴절률 층을 진공증착법, 스퍼터링법, 졸-겔법 등의 박막 성막 방법으로 형성하는 것은 비교적 용이하지만, 상기한 바와 같이 빛의 파장보다 충분히 두꺼운 고굴절률 층을 형성하는 것은, 막의 성막 속도, 또는 내부 스트레스에 의한 크랙의 발생 등의 문제에 의해 매우 곤란하기 때문에, 저렴하고 간단하게 도포할 수 있는 재료가 필요하다.

유기 EL 소자는, 전기장을 인가함으로써 양극으로부터 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 재결합하여 여기자로 되어, 형광 물질(또는 인광 물질)이 발광하는 원리를 이용한 것이다. 양자 효율을 개선시키기 위해서는, 이러한 재결합이 효율적으로 일어날 필요가 있다. 그러한 목적에서, 소자를 적층 구조로 만드는 것이 일반적이다. 적층 구조의 예로서는, 정공 수송층 및 전자 수송성 발광층을 갖는 2층 형상; 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 갖는 3층 형상 등을 포함한다. 또한, 효율을 개선하기 위해서, 이중 헤테로접합(heterojunction) 구조를 갖는 적층형 소자도 다수 제안되고 있다. 이후, A층, B층 및 C층을 갖는 적층 형상을 "A층/B층/C층 형상"으로 부른다.

이러한 적층 구조의 경우, 재결합은 대부분 특정 영역에서 집중하여 일어난다. 예컨대, 상기 2층형 유기 EL 소자의 경우, 도 10에 도시된 바와 같이, 지지 기판(1)상에서 반사성 전극(3)과 투명 전극(2)으로 이루어진 한 쌍의 전극 사이에 샌드위치된 정공 수송층(4)과 전자 수송성 발광층(5)의 계면층으로부터 약 10 nm 떨어진 영역(6)에서 집중적으로 발생한다(다쿠야 오가와 등에 의한 보고, 문헌 [IEICE TRANS ELECTRON, Vol. E85-C, No.6, 페이지 1239, 2002]).

발광 영역(6)에서 발생하는 빛은, 모든 방향으로 방사된다. 그 결과, 도 11에 도시된 바와 같이, 투명 전극(2)을 통해 발광면으로 방사된 빛과, 반사성 전극(3)으로 방사되고 이에 의해 반사되어서 발광면으로 방사되는 빛 사이에 광로차가 생긴다.

도 11에 있어서, 보통, 유기 EL 소자의 전자 수송성 발광층의 두께는 수십 내지 수백nm이며, 가시광선 파장의 등급에 있다. 따라서, 꺾은꼴적으로 외부로 비추어지는 빛은 서로 간섭을 일으켜, 발광 영역과 반사성 전극과의 거리 d에 의해 강화되거나 약화된다.

또한, 도 11에서는 정면 방향의 방사광만을 도시하고 있지만, 실제로는 기울어진 방향의 빛도 존재하고, 거리 d, 발광된 빛의 파장  $\lambda$ , 방사광의 각도에 의해 다양한 간섭이 발생한다. 그 결과, 정면 방향의 빛은 서로에 의해 강화되지만, 넓은(wide) 각도 방향의 빛은 약하게 되거나, 그 반대의 경우가 일어날 수 있다. 즉, 발광 휘도가 시각도(visual angle)에 의해 변화된다. 물론, 거리 d가 커지면, 각도에 의해 현저히 빛의 강도가 변화되게 된다. 일반적으로 정면 방향의 빛이 서로에 의해 강화되도록, 거리 d가 발광 파장의 약 1/4이 되도록 막 두께를 설정한다.

거리 d가, 예컨대 약 50 nm보다 작으면, 보통 금속으로 만들어지는 반사성 전극으로서는 빛의 흡수가 현저하게 되어, 발광 강도의 저하와 강도 분포에도 악영향을 미친다. 즉, 유기 EL 소자로서는, 발광 영역과 반사성 전극 사이의 거리 d에 의해, 방사광 분포가 현저하게 변화되어, 상기 도파광 성분도 또한 그것에 대응하여 크게 변화된다.

또한, 유기 전기발광 소자의 발광 스펙트럼은, 비교적 넓은 파장에 걸쳐 폭넓은 특성을 갖고 있다. 따라서, 거리 d에 의해 강화되는 파장 영역이 변화되는 결과, 발광 피크 파장이 변화된다. 또한, 거리 d에 따라서는, 발광 스펙트럼도 시각도에 의해 변화된다.

이들의 문제를 해결하기 위해, 시각에 의해 발광색이 다른 현상을 억제하도록 막 두께를 선정하는 제안이 있다(특허문헌 11 참조). 그러나 이 제안에는 도파광에 관한 기술은 없고, 이 제안으로 발광색의 시각 의존성이 억제할 수 있는 막 두께는, 후술하는 본 발명의 범위와는 분명히 다른 것이다.

상기 이유에 대해서, 방출 광 중 약 80%는 도파광으로서 소자 내부에 가두어지고 있다는 고전론적인 계산에 의해, 적층형의 유기 EL 소자의 외부 추출 효율은 정확하게 산정하는 것이 불가능하다. 즉, 도파광 성분도 소자 구성에 의해 현저히 변화되고 있는 것이다. 예컨대, 류(M.H. Lu) 등의 보고 [J.Appl.Phys., Vol.91, No.2, p.595, 2002]에 의하면, 미세공 효과를 고려한 양자론적 계산 방법에 의해, 소자 구성에 의한 도파광 성분의 변화에 관해서 상세한 연구가 수행되었다.

또한, 상기와 같이, EL 소자의 도파광, 특히 투명 전극과 유리 기판의 계면에서 전반사되는 도파광에 주목하여, 이들 빛을 효율적으로 추출하고, EL 소자의 발광 효율을 개선할 수 있는 것은 제안되지 않았고, 더구나 이들의 용도로 이용할 수 있는 고굴절률 재료, 특히 가공성이 풍부한 수지 재료는 많이 밝혀지지 않았다.

참고문헌 1: JP2001-313178A

참고문헌 2: JP63-3147895A

참고문헌 3: JP10-321371A

참고문헌 4: JP11-214162A

참고문헌 5: JP11-214163A

참고문헌 6: JP11-283751A

참고문헌 7: JP6-347617A

참고문헌 8: JP2001-356207A

참고문헌 9: JP6-151061A

참고문헌 10: JP2003-156604A

참고문헌 11: JP5-3081A

참고문헌 12: EP281381B

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

전술한 종래의 기술에 비추어서, 본 발명의 목적은, 소자 내부에 도파광으로서 가두어지고 있는 손실광, 특히 종래에 추출하기 어려웠던 투명 전극과 유리 기판 계면으로 전반사되는 손실광을 효율적으로 추출하고, 외부 추출 효율이 뛰어난 유기 EL 소자를 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 이 소자를 사용한 고효율의 면광원 및 디스플레이를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과 이하와 같은 지견을 얻었다.

도 7은, 상기의 도 10에 도시된 2층형의 유기 EL 소자에 관해서, 그 발광 영역에서의 방출 광이 외부에 나가서 비칠 때의 모식도를 오직 상부 반구면에 대해서만 나타낸 것이다. 실제로는, 반사성 전극 방향의 방출 광도 존재하지만, 여기서는 생략하고 있다.

도 7에서, 모든 방향으로 방사된 빛은 먼저 투명 전극 및 유리 기판의 계면에 의해 전반사를 받고, 내부에 가두어진다. 이는 일반적으로 유리 기판의 굴절률이 약 1.52로서, 발광층의 굴절률보다 작기 때문이다. 따라서, 전통적인 계산에 따르면, 유리 기판의 굴절률이 1.52이면서 발광층의 굴절률이 1.7이면, 계면에서의 광 손실은 전체 방출 광의 약 45%이다. 따라서, 유리 기판에 전송된 빛은 유리 기판과 공기의 계면에서 전반사되어 내부에 가두어지게 된다. 유사한 계산에 따르면, 계면에서의 광 손실은 전체 방출 광의 약 35%이다. 따라서, 실제로 외부로 방출되고 관측자에게 도달되는 것은 단지 20%이다.

도 7(도 10)에 도시된 2층형의 유기 EL 소자에 있어서, 도 8에 도시된 바와 같이 베이스 기판(유리 기판)상에 빛의 반사/굴절각을 고란시키는 영역(8)으로서 광 확산층을 형성하면, 전송광을 확산시킴으로써 공기/유리 계면에서 전반사되는 전송광의 일부를 외부로 이끌어 낼 수 있다. 그러나, 이 방법에 의하면, 오직 공기/유리 계면에서 전반사된 빛만이 추출될 수 있고, 유리 기판 및 투명 전극의 계면에서 전반사 되는 빛은 상기 영역(8)에 입사조차도 할 수 없기 때문에, 외부 추출 효율의 향상에 어떠한 효과도 발휘할 수 없다.

상기 문제를 극복하기 위해, 본 발명자들은 더욱 검토를 계속한 결과, 굴절률이 발광층의 굴절률과 동일하거나 또는 그 이상인 투명층을 투명 전극에 인접하게 형성하여 빛을 확산 및 굴절시키도록 하면, 유리 기판 및 투명 전극의 계면에서 전반사 되는 빛을 외부로 이끌어 낼 수 있어, 그 결과로서, 전체의 약 80%에 상당하는 빛에 대해서 효과를 발휘할 수 있는 것을 밝혀 내었다.

이 점의 이해를 위해, 도 9는, 도 7(도 10)에 도시된 2층형의 유기 EL 소자에서, 지지 기판(1)의 굴절률을 발광층의 굴절률과 동일하게 한 경우를 나타낸 것이다. 상기와 같이, 발광층으로부터 발생한 전체 방출 광은 굴절률이 높은 투명 전극까지 전송된다. 그 후, 지지 기판에 입사할 때, 기판의 굴절률이 발광층보다 작으면 전반사가 생기지만, 실질적으로 기판의 굴절률이 발광층의 굴절률 이상이면, 스넬의 법칙에 의해 입계각은 존재하지 않고, 모든 빛이 지지 기판까지 입사할 수 있다.

여기서, 지지 기판의 굴절률이 높아지면, 공기 및 지지 기판 계면에서의 입계각이 감소되어, 상기와 유사하게, 단지 전체의 20%만이 외부로 추출될 수 있다. 그러나, 두께가 합쳐도 수백 nm밖에 되지 않는 매우 얇은 막막 내에 가두어진 빛과는 달리, 빛이 두꺼운 층으로만 이끌어지면, 유기 EL 소자의 성능을 손상시키지 않으면서, 지지 기판과 같이 비교적 두꺼운 층으로부터 빛을 추출하는 것이 가능해진다.

상기한 바와 같이, 실제 유기 EL 소자는 빛의 간섭이 일어난다. 일반적으로, 외부로 출사될 수 있는 정면 방향의 빛이 강화되도록 소자를 구성한다. 그러나, 도파광의 간섭은 서로에 의해 약화되도록 일어난다. 그러면, 빛의 반사/굴절각을 교란시키는 영역을 형성하더라도, 큰 휘도 향상 효과의 실현은 기대할 수 없다.

그러나, 본 발명자들은, 상기 종래의 방법과는 달리, 일부러 정면 방향의 빛은 약화시키는 반면, 일반적으로는 도파광으로서 소자 내부에 가두어지는 넓은-각도 성분의 빛을 강화하도록 소자 구성을 선택하여, 대부분의 빛을 교란시키는 도파광을 증폭한 후 빛의 반사/굴절 각을 교란시키는 영역을 형성하면, 상기의 종래의 방법에 비교하여, 발광 효율이 현저히 높아지는 것을 밝혀내었다.

즉, 본 발명자들은, 최종적으로 상기의 구성을 갖고 또한 빛의 반사/굴절 각에 교란시키는 영역을 갖는 유기 EL 소자는, 종래 구성의 소자에 상기 영역을 형성한 어떤 경우보다도 높은 발광 효율을 보이지만, 상기 구성을 갖고 상기 영역을 갖는 낮은 유기 EL 소자는 낮은 효율을 보임을 밝혀내었다.

본 발명의 제 1 양태(이후, "제 1 발명"이라 부른다)는, 상기의 지건을 바탕으로 하여 완성된 것이다.

또한, 본 발명자들은, 상기의 문제점들을 예의 검토한 후에, 양극과 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극사이에 발광층이 샌드위치된 EL 소자에 있어서, 광 추출면상의 전극(투명 전극)에 인접하게 평균 입자 직경이 크게 다른, 2종 이상의 미립자를 분산시킨 확산층을 마련하는 것에 의해, EL 소자의 내부에 도파광으로서 가두어지던 손실광을 효율적으로 추출할 수 있어, 외부 추출 효율이 우수한 EL 소자가 얻어지는 것을 알아내었다.

본 발명의 제 2 양태(이후, "제 2 발명"이라 부른다)는, 상기의 지건을 바탕으로 하여 완성된 것이다.

본 발명은 주로 다음의 항목에 관한 것이다.

(1) 발광층을 포함하는 유기층;

양극 및 음극을 포함하고 그 중 적어도 하나가 투명하며, 유기 층을 샌드위치하는 한 쌍의 전극;

투명 전극의 광 추출면에 인접하고, 실질적으로 발광층의 굴절률과 동일하거나 그 이상의 굴절률을 갖는 투명층; 및  
투명층의 광 추출면에 인접하게 또는 투명층의 내부에 제공된, 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역을 포함하는 유기 전자발광 소자.

(2) 제 1 항목에 있어서,

투명 층이 1.7 이상의 굴절률을 갖는 유기 전자발광 소자.

(3) 제 1 항목에 있어서,

상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이

제 1 투명 재료; 및

제 1 투명 재료의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖고, 평균 입자 크기가 0.2 내지 20 $\mu\text{m}$ 이고, 제 1 투명 재료 중에 분산된 제 2 투명 재료 또는 불투명 재료

를 포함하는 유기 전자발광 소자.

(4) 제 1 항목에 있어서,

상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이 렌즈 구조를 포함하는 유기 전자발광 소자.

(5) 제 1 항목에 있어서,

상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이 1 $\mu\text{m}$  이상의 표면 조도(roughness)를 갖는 요철면을 포함하는 유기 전자발광 소자.

(6) 제 1 항목에 있어서,

상기 투명층이 화학식 1a로 표시되는 폴리카보다이이미드 수지를 포함하는 유기 전자발광 소자:

화학식 1a

$$R^1-N=C=N(-R-N=C=N-)n-R^1$$

상기 식에서,

R, R<sup>1</sup> 및 n은 각각 유기 다이이소시아네이트 잔기, 유기 모노이소시아네이트 잔기 및 1 내지 100의 정수를 나타낸다.

(7) 제 6 항목에 있어서,

유기 다이이소시아네이트 잔기 R의 10 몰% 이상이 나프탈렌 다이이소시아네이트 잔기인 유기 전자발광 소자.

(8) 제 6 항목에 있어서,

유기 모노이소시아네이트 잔기 R<sup>1</sup>이 1-나프틸이소시아네이트 잔기인 유기 전자발광 소자.

(9) 제 1 항목에 있어서,

1 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 미립자 1종 이상이 투명 층에 분산되는 유기 전자발광 소자.

(10) 제 1 항목에 있어서,

상기 투명 층 및 상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이 제공되지 않은 상태에서, 광 추출면으로부터 방사된 방출 광의 정면 휘도 및 50 내지 70도 방향의 휘도가 하기 수학식 1의 관계를 만족시키도록 상기 유기 층 및 상기 한 쌍의 전극이 형성된 유기 전자발광 소자:

수학식 1

$$\text{정면 휘도} < 50 \text{ 내지 } 70 \text{도 방향의 휘도}$$

(11) 제 10 항목에 있어서,

상기 전극 쌍이 반사성 전극 및 투명 전극을 포함하고, 또한 수학식 2의 관계를 만족시키는 유기 전자발광 소자:

수학식 2

$$(0.3/n)\lambda < d < (0.5/n)\lambda$$

상기 식에서, d는 전자-정공 재조합 발광 영역의 중심부 및 반사성 전극과의 거리(nm)를 나타내고, λ는 발광 층에 사용된 재료의 형광 스펙트럼의 피크 파장을 나타내고, n은 발광층 및 반사성 전극 사이의 유기층의 굴절률을 나타낸다.

(12) 제 1 항목에 따른 유기 전자발광 소자를 포함하는 면광원.

(13) 제 1 항목에 따른 유기 전자발광 소자를 포함하는 디스플레이.

(14) 발광층;

양극 및 음극을 포함하고, 유기 층을 샌드위치하는 한 쌍의 전극; 및

투명 전극의 광 추출면에 인접하게 제공된 층으로, 수지, 및 수지층에 분산되고 큰 미립자의 평균 입자 크기가 작은 미립자의 10 배 이상이 되도록 상이한 평균 입자 크기를 갖는 2종 이상의 미립자를 포함하는 확산층

을 포함하는 전자발광 소자.

(15) 제 14 항목에 있어서,

2종 이상의 미립자가

1 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 초미립자; 및

0.1μm를 초과하고 50μm 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미립자를 포함하는 전자발광 소자.

(16) 제 15 항목에 있어서,

상기 소자가 수학식 3을 만족하는 전자발광 소자:

$$n_1 \geq 1.9$$

수학식 3

$$|[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] - n_2| \geq 0.05$$

상기 식에서,

$n_0$ 은 수지의 굴절률을 나타내고;  $n_1$ 은 수지 중에 분산된, 1 내지 10nm의 평균 입자 크기를 갖는 초미립자의 굴절률을 나타내고;  $n_2$ 는 수지 중에 분산된, 0.1 $\mu$ m를 초과하고 50 $\mu$ m 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미립자의 굴절률을 나타내고; "q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 수지의 체적 분율을 나타내고; "1-q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 초미립자의 체적 분율을 나타낸다.

(17) 제 16 항목에 있어서,

수지의 굴절률  $n_0$ 이 1.5 이상인 전자발광 소자.

(18) 제 16 항목에 있어서,

수지의 굴절률  $n_0$ 이 1.6 이상인 전자발광 소자.

(19) 제 16 항목에 있어서,

수학식 4를 추가로 만족하는 전자발광 소자:

$$[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] \geq 1.65$$

수학식 4

(20) 제 14 항목에 있어서,

발광 재료를 추가로 포함하되, 1종 이상의 발광 재료가 발광층으로부터 방사된 광을 여기 광으로서 흡수하여 형광 또는 냉광을 발광하는 전자발광 소자.

(21) 제 14 항목에 있어서,

확산층 자체가 지지 기판을 구성하는 전자발광 소자.

(22) 제 14 항목에 따른 전자발광 소자를 포함하는 면광원.

(23) 제 14 항목에 따른 전자발광 소자를 포함하는 디스플레이.

이하, 제 1 발명의 실시의 형태에 관해서 도면을 참고로 하여 설명한다.

도 1은 본 발명의 2층형의 유기 EL 소자의 예를 도시한 것이다. 이는 기본 구성으로서, 투명 전극(2), 정공 수송층(4), 전자 수송성 발광층(5) 및 반사성 전극(3)이 지지 기판(1) 상에 순차적으로 적층된 구성을 포함한다. 따라서, 정공 수송층(4) 및 전자 수송성 발광층(5)로 이루어진 유기층이 투명 전극(2) 및 반사성 전극(3)으로 구성된 한 쌍의 전극 사이에 샌드위치되어 있고, 동작 시에, 지지 기판(1)상에서 반사성 전극(3) 및 투명 전극(2) 사이에 샌드위치된 전자 수송성 발광층(5) 및 정공 수송층(4)의 계면으로부터 전자 수송성 발광층으로 약 10 nm 정도 떨어진 발광 영역(6)에 재결합이 집중적으로 일어난다.

이와 같은 2층형과 다른 유기 EL 소자, 예컨대 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층의 3층형의 유기 EL 소자에서는, 전극 사이에 전압을 인가할 때에 양극으로부터는 정공이, 음극으로부터는 전자가 주입되고, 이들은 이들의 각 캐리어 수송층에서 이동하고 발광층에서 재결합하여 여기자가 생성되고, 여기서 상기와 같은 전자 발광이 일어난다.

또한, 상기와 같은 기본 구조에 있어서는, 유기 EL 소자는, 소자 내에 입사된 빛은 서로에 의해 강화되는 반면, 정면 방향의 방출 광은 약화되어, 제 1 발명의 효과가 보다 만족스럽게 발휘되도록 구성되는 것이 바람직하다. 이 양태를 도 2를 참고하여 상세하게 설명한다.

도 2는 상기의 기본 구성(즉, 후술하는 고굴절층 및 빛의 반사 및 굴절 각을 교란시키는 영역의 형성 이전)의 유기 EL 소자의 휘도의 각도 분포를 도시한 특성도로서, 정면 0도로부터 80도까지 매 10도마다 측정된 것이다. 이 도면에서, 곡선 a는 제 1 발명에 따른 소자이고, 곡선 b는 종래의 소자이다.

기본 구성 중에서 투명 전극(2)의 두께는 100 nm, 정공 수송층(4)의 두께는 50 nm, 전자 수송성 발광층(5)의 두께는 140 nm(제 1 발명) 및 60 nm(종래의 소자)이다. 제 1 발명의 소자 및 종래의 소자 모두에 같은 양의 전류가 흐르도록 전압을 인가하여 측정하였다.

도 2로부터 자명한 바와 같이, 종래의 소자는 정면 휘도값, 즉 정면 0도 방향의 휘도값이 높고, 더구나 비교적 넓은 범위에 걸쳐 휘도값이 거의 일정한, 완전 확산형의 바람직한 휘도 분포를 나타내고 있다. 이에 반해, 제 1 발명의 소자는, 정면 휘도값이 낮고, 또한 넓은 각도가 될수록 휘도가 높아지는 특성을 나타내고 있다. 즉, 본 발명의 소자는 수학식 1의 관계를 만족시키는 휘도의 각도 의존성을 갖도록 구성된다:

수학식 1

$$\text{정면 휘도값} < 50\text{도 내지 } 70\text{도 방향의 휘도값}$$

상기의 예에서, 이런 관계는, 전자 수송성 발광층(5)의 두께의 차이에 의해 실현되고 있지만, 발광층(5)을 포함하는 유기층과 한 쌍의 전극의 재료 또는 두께 등을 적절하게 선택함으로써 임의로 달성될 수 있는 것이다.

또한, 제 1 발명의 보다 바람직한 실시양태는 수학식 2의 관계를 만족하도록 구성된다:

수학식 2

$$(0.3/n)\lambda < d < (0.5/n)\lambda$$

상기 식에서, d는 정공과 전자의 재결합 발광 영역(6)의 중심부와 반사성 전극(3)과의 거리(nm)이고, λ(nm)는 발광층(이 경우, 전자 수송성 발광층(5))에 이용하고 있는 재료의 형광 발광 스펙트럼의 피크 파장이고, n은 발광층과 반사성 전극(3) 사이의 유기층(이 경우, 전자 수송성 발광층(5))의 굴절률이다.

예컨대, 상기의 실시양태에서, 전자 수송성 발광층(5)의 형광 발광의 피크 파장이 540 nm의 녹색광이며, 그 굴절률이 1.65이면, 상기의 거리 d는 98.2 내지 163.6 nm의 범위가 되는 것이 바람직하다.

상기에서 방출 광이 녹색광인 경우를 예로 들고 있지만, 실제의 조명 용도에서는 백색 발광하는 유기 EL 소자가 중요하다. 백색 광을 발광시키는 방법의 예는, 발광층에 각각 청색 및 황색, 청색, 녹색 및 적색 등과 같이 복수의 발광 재료를 분산시키는 방법, 청색 발광층, 녹색 발광층, 적색 발광층, 황색 발광층을 적층하는 방법, 또는 재료 자체가 백색 발광을 하는 것을 이용하는 방법을 포함한다.

형광등과 유사하게, 이들 유기 EL 소자는, 각 파장 영역에 복수의 발광 피크를 갖는다. 이 경우, 발광 파장, 재결합 영역, 반사성 전극의 거리에 따라서 정면방향의 방출 광이 서로에 의해 강화되거나 또는 약화될 수 있는데, 이는 파장 영역에 의해서 현저하게 변화된다.

예컨대, 상기 백색 발광의 유기 EL 소자에 있어서, 1층의 발광층에 청색, 녹색, 적색의 발광재료가 분산되어 있는 유형을 고려하면, 각각의 발광 피크 파장을 450 nm, 540 nm, 630 nm이라고 하고, 발광층의 굴절률이 1.65이면, 수학식 2를 만족하는 거리 d는 청색에 대해서 81.8 내지 136 nm, 녹색에 대해서 98.2 내지 163.6 nm, 적색에 대해서 114.6 내지 190.9 nm이 되어 서로 다르게 된다.

제 1 발명에서는, 실질적으로 발광층의 굴절률 이상의 굴절률을 갖는 투명층(7)이 투명 전극(2)의 광 추출면에 인접하게 제공되고, 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역(8)로서 광 확산층이 투명층(7)의 광 추출면에 인접하게 제공된다. 제 1 발명의 구성은 수학식 1, 보다 바람직하게는 수학식 2의 관계를 함께 만족시키는 것이 바람직하다. 또한, 상기와 유사한 매트릭스로서의 투명층에 투명층의 굴절률과 다른 굴절률을 갖는 확산 입자를 분산시키는 광 확산층을 영역(8)으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 배열로써, 투명층(7) 및 투명 전극(2)의 계면에서 전반사는 일어나지 않고, 방사된 모든 빛은 광 확산층(8)에서 산란을 받게 되어서, 도파광이 외부로 출사되는 가능성이 증가되어, 결과적으로 발광 휘도가 크게 향상된다.

제 1 발명에서, 상기의 투명층(7)에 관하여, 굴절률이 실질적으로 발광층과 동일 또는 그 이상이란 것은, 발광층의 굴절률에 대하여 0.95배 이상, 바람직하게는 발광층의 굴절률 이상, 보다 바람직하게는 1.05배 이상인 것을 의미한다.

도 1에 있어서, 광 확산층(8)을 통과한 빛은, 전부 외부로 추출되는 것 같이 그려지고 있지만, 실제로는 광 확산층(8)을 통과한 빛도 지지 기판(1)의 계면에서 또한 전반사를 받아 가두어진다. 그러나 지지 기판(1)과 공기층의 계면에서 전반사된 빛은 반사성 전극(3)에서 반사되고 광 확산층(8)을 통과하는 것을 반복하여, 최종적으로 외부에 추출된다.

또한, 빛의 반사 및 굴절 각을 교란시키는 영역(8)이 도 1의 구성에 따라서 투명층(7)의 발광면에 인접하게 형성되더라도, 다르게는 도 3에 도시된 바와 같이 투명층(7)의 내부에 부분적으로 또는 내부 전체에 형성될 수 있다. 즉, 투명층(7) 자체를 상기 광 확산층(8)으로 형성할 수도 있다. 또한, 도 4에 도시된 바와 같이, 투명 재료로부터 형성된 지지 기판(1)을 투명층(7)으로 이용할 수 있다. 도 4는, 상기와 같이 투명층(7)을 겸하는 지지 기판(1)의 광 추출면에 인접하게 형성된 광 확산층(8)을 도시하고 있지만, 이 광 확산층(8)은, 도 5에 도시된 바와 같이, 투명층(7)을 겸하는 지지 기판(1)의 광 추출면에 미세렌즈 어레이를 형성하거나, 물리적인 프리즘 구조물을 형성하는 것으로 대체될 수 있다.

도 3 내지 도 5의 그 밖의 구성 요소는 도 1의 것들과 동일하고, 도 1과 동일한 번호를 지정하여, 그에 대한 상세한 설명을 생략한다.

다르게는, 제 1 발명의 유기 EL 소자는 도 6에 도시된 바와 같이 지지 기판(1)상에 반사성 전극(3), 전자 수송성 발광층(5), 정공 수송층(4) 및 투명 전극(2)을 이 순서로 형성하고, 추가적으로 이 위에 상기된 바와 같은 투명층(7) 및 광 확산층(8)을 순차적으로 형성하여, 지지 기판(1)의 반대면으로부터 발광하도록 만들어진, 상부 발광형 유기 EL 소자를 포함할 수 있다. 이 경우, 지지 기판(1)이 투명할 것을 반드시 필요로 하지 않는다.

반사성 전극의 대신에 두 전극 모두를 투명 전극으로 형성한 양면 추출형 유기 EL 소자에 본 발명을 적용할 수도 있다. 이 경우, 양쪽의 투명 전극에 상기 투명층 및 광 확산층을 형성하는 것에 의해, 양면의 발광 강도를 향상시킬 수 있다. 이와 같이 반사성 전극이 없는 양면 추출형 유기 EL 소자의 경우, 상기 수학식 1 및 2를 반드시 만족할 필요는 없다.

또한, 제 1 발명의 유기 EL 소자가, 투명 전극(2)의 발광면에 인접하게 형성된 투명층(7), 및 투명층(7)의 발광면에 인접하게 형성되거나 또는 실질적으로 빛의 반사/굴절 각을 교란시키기 위한 투명층(7) 내에 형성된 영역(8)을 포함하도록 구성되어 있으면, 상기의 것들과 다른 다양한 형태일 수 있다.

또한, 투명 전극(2)과 투명층(7)의 사이에 표면 평활성, 밀착성, 잔존 불순물의 확산 방지, 기체 장벽성의 향상 등을 목적으로 하는 별도의 층을 형성할 수도 있다. 그러나, 이 별도의 층은 또한 상기와 같이 별도의 기능을 가진 2층 이상의 투명층을 형성할 수 있도록 투명층을 형성하는데 요구된다.

이후, 제 2 발명의 유기 EL 소자의 구성 및 효과를 종래 구성의 유기 EL 소자의 것들과 비교하여 기술할 것이다.

도 17은 종래 구성의 유기 EL 소자를 나타낸 것이다. 유리 기판으로 된 지지 기판(16)에 지지되어 있는 투명 전극으로 이루어지는 양극 전극(12)과, 반사성 전극인 음극 전극(13)으로 이루어지는 한 쌍의 전극을 가짐과 동시에, 전극(12) 및(13) 사이에 샌드위치된, 전자 수송성 발광층(14) 및 정공 수송층(5)으로 이루어지는 유기 EL 층이 제공된다.

상기 도면은, 상기 구성의 유기 EL 소자에 관하여 발광 영역으로부터 방출 광이 외부로 나가게 되는 경우의 모식도를, 상부 반구면에 관해서만 도시한 것이다. 실제로는, 반사성 전극 방향의 방출 광도 존재하지만, 여기서는 생략하고 있다.

전술한 바와 같이, 모든 방향으로 방사되는 방출 광은, 우선 투명 전극과 유리 기판의 계면에서 전반사되어 내부에 가두어진다. 고전론적인 계산으로서는, 이 계면에서의 손실은 전체 방출 광의 약 45%에 상당한다. 또한, 유리 기판에 전송된 빛은 공기 계면에서 전반사되어 내부에 가두어진다. 이 계면에서의 손실은 같은 계산에 의해, 전체 방출 광의 약 35%에 상당한다. 결과적으로, 실제로 외부로 나가 관측자에게 도달하는 것은 단지 전체의 20%가 된다.

이 유기 EL 소자에 대하여, 예컨대, 도 18에 도시된 바와 같이, 유리 기판상에 빛의 반사 및 굴절 각을 교란시키는 영역으로서 광 확산층(10)을 형성할 수 있다. 전반사 조건에 있는 전송광이 확산되기 때문에, 공기/유리 계면에서 전반사하는 빛의 일부를 외부로 이끌어 낼 수 있다. 그러나 이 방법에 의해 추출될 수 있는 빛은 오직 공기/유리 계면에서의 전반사광뿐이며, 유리 기판/투명 전극의 계면에서 전반사되는 빛에 대해서는 어떠한 효과도 발휘할 수 없다.

본 발명은 이런 문제를 해결하기 위해서, 굴절률이 높은 투명 전극에 인접하게 큰 미립자의 입자크기가 작은 미립자보다 10배 이상 큰 평균 입자 직경을 갖는 상이한 2종 이상의 미립자를 분산시킨 확산층을 제공한 것으로써, 평균 입자 직경이 극단적으로 작은 초미립자에 의해 확산층의 굴절률을 향상시킬 수 있음과 동시에, 평균 입자 직경이 초미립자보다도 큰 미립자에 의해 빛을 확산시킬 수 있다. 그 결과, 유리 기판과 투명 전극의 계면에서 전반사되는 빛도 외부로 이끌어 낼 수 있어, 전체의 약 80%에 상당하는 빛을 외부로 이끌어 낼 수 있게 된다.

도 12는 제 2 발명의 가장 기본적인 실시 양태를 나타낸 것이다.

상기 도 17의 경우와 같이, 유리 기판으로 이루어지는 지지 기판(16)에 지지된 투명 전극으로 된 양극 전극(12)과, 반사성 전극인 음극 전극(13)으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 전극(12, 13) 사이에 샌드위치된 전자 수송성 발광층(14) 및 정공 수송층(15)을 포함하는 유기 EL 층을 포함하는 유기 EL 소자가 제공된다. 이 유기 EL 소자에서, 수지 중에 평균 입자 직경이 1자리수 이상 다른 2종 이상의 미립자를 분산시킨 확산층이 광 추출면에 마련된 전극(투명 전극)인 양극 전극(12)에 인접하여 마련된다.

특히, 상기의 확산층(11)에서의 2종 이상의 미립자는, 평균 입자 직경이 1 nm 내지 100 nm인 초미립자와, 평균 입자 직경이 0.1 $\mu$ m 보다 크고 50 $\mu$ m이하인 미립자로 구성되는 것이 바람직하다.

또한, 광 확산층(11)에서는 수학식 3의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다:

$$\text{수학식 3}$$

$$n_1 \geq 1.9$$

$$|[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] - n_2| \geq 0.05$$

상기 식에서,

$n_0$ 은 수지의 굴절률을 나타내고;  $n_1$ 은 수지 중에 분산된, 1 내지 10nm의 평균 입자 크기를 갖는 초미립자의 굴절률을 나타내고;  $n_2$ 는 수지 중에 분산된, 0.1 $\mu$ m를 초과하고 50 $\mu$ m 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미립자의 굴절률을 나타내고; "q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 수지의 체적 분율을 나타내고; "1-q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 초미립자의 체적 분율을 나타낸다. 또한, 상기 광 분산층(11)에 있어서, 수지의 굴절률은 바람직하게는  $n_0 \geq 1.5$ , 보다 바람직하게는  $n_0 \geq 1.6$ 이다. 또한 수학적 4의 관계를 만족하는 것이 보다 바람직하다.

수학적 4

$$[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] \geq 1.65$$

이와 같이 유기 EL 소자가 구성되면, 초미립자를 분산시켜 외관상 굴절률을 향상시킨 확산층(11)이 가령 투명 전극인 양극 전극(12)의 굴절률과 같은 경우, 그 계면에서 전반사됨이 없이 방사광은 확산층(11)에 전송된다. 그 후, 미립자를 분산시켜 형성된 광 확산성 부위에서 산란을 받아, 외부로 나가는 도파광의 비율이 높아지고, 결과적으로 휘도가 향상된다.

도 13 내지 도 15는 각각 본 발명의 다른 실시양태를 도시한 것이다.

우선, 도 13은, 도 12에 도시된 유기 EL 소자에서의 확산층(11)을 층(11a) 및 층(11b)의 2층으로 구성한 것이다. 층(11a)에서는 굴절률을 높이기 위한 초미립자만이 분산되었다. 층(11b)에서는 굴절률을 높이기 위한 초미립자와 동시에 광 확산성 부위를 형성하기 위한 미립자(입자 직경이 보다 큰 미립자)가 분산되었다. 도 13에 도시된 다른 성분들은 도 12에 도시된 것들과 같은 번호로 지정되었고, 반복된 설명을 생략한다.

도 14는, 확산층(11) 자체가 지지 기판을 구성하는 유기 EL 소자를 나타낸 것으로, 도 12에 도시된 유리 기판(16)의 사용을 제거한 것이다. 또한, 그 밖의 구성요소에 관해서는 도 12와 같으며, 도 12와 동일번호를 붙여, 그 설명을 생략한다.

도 15는, 지지 기판(16)으로서 별도의 재료를 이용하여, 방출 광을 이 기판(16)의 반대측에서 추출되도록 한, 이른바 상부 표면 추출 방식에 본 발명을 적용한 예를 도시한 것이다. 이 경우, 지지 기판(16)은 반드시 투명할 필요는 없다. 또한, 그 밖의 구성요소에 관해서는, 도 12와 같으며, 도 12와 동일번호를 붙여, 그 설명을 생략한다.

상기의 도면에 도시된 실시 양태는 단지 제 2 발명의 EL 소자의 예시일 뿐이며, 그 구성으로 한정되지 않는다.

제 2 발명에 있어서는, 굴절률이 높은 투명 전극에 인접하고, 큰 미립자의 크기가 작은 미립자보다 10배 이상 큰 평균 입자 직경을 갖는 2종 이상의 미립자(굴절률을 높이기 위한 기능의 초미립자와 빛을 확산시키기 위한 기능의 미립자)를 분산시킨 확산층이 광 추출면상에 마련되는 것이 필요하고, 그것이 달성되어 있으면 그 밖의 구성에 관해서는 완전히 임의적이다.

또한, ITO로 된 투명 전극과 확산층과의 사이에, 표면 평활성, 밀착성, 잔존 불순물의 확산 방지, 기체장벽성의 향상 등을 목적으로 별도의 층을 형성할 수도 있다. 단, 이 경우, 삽입되는 층의 굴절률은 확산층의 굴절률과 가까운 것이 바람직하다.

제 1 발명 및 제 2 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 유기 재료, 전극 재료, 층 구성 또는 각 층의 막 두께에 관해서는, 특별한 한정은 없다. 그 유기층은, 특별한 제한 없이 저분자계의 재료를 진공 증착하여 형성할 수도 있고, 고분자계의 재료를 도포법 등에 의해 형성할 수도 있다.

구체적으로, 특별한 제한 없이 다양한 임의의 조합을 선택할 수 있다. 일들 조합의 예는 다음의 조합을 포함한다: 양극/정공 수송층/전자 수송성 발광층/음극의 상기 2층 유기 EL 소자, 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극의 3층 유기 EL 소자, 양극/발광층/음극의 기타 적층 소자.

그 외에, 양극 계면에서의 정공 주입층이나, 음극 계면에서의 전자 주입층, 또는 개선된 재조합 효율을 성취하기 위한 전자 또는 정공 블로킹층을 형성할 수 있다. 기본적으로는, 발광 효율이 보다 높아지는 구성, 재료 및 형성 방법을 선택하여, 적은 전력을 소비하여 보다 높은 강도의 전자 발광을 수득하여, 본 발명의 효과를 보다 높일 수 있다.

또한, 전극 재료도 적절하게 알맞은 것을 선택할 수 있다. 산화 인듐 주석, 안티모니-도핑된 산화 주석, 산화 아연과 같은 투명 전도막이 양극으로 사용된다. 이런 투명 전도막은 약 1.9 이상의 굴절률을 갖고, 본 발명의 장점을 발휘할 수 있게 한다. 또한, 예컨대 Mg와 Ag를 약 10:1의 원자비로 공증착한 전극, Ca전극, 또는 미량의 Li를 도핑한 Al 전극 등이, 음극의 감소된 일함수에 의한 전자 주입 효율 향상의 관점에서 음극으로 응용되어 있지만, 이에 특히 한정되는 것은 아니다.

제 1 및 제 2 발명에서의 지지 기판으로 투명성 유무에 관계 없이 통상의 기판이 사용될 수 있다. 도 6 또는 15에 도시된 바와 같이, 유리 기판이 투명 전극을 통해 발광하기 위해 사용될 수 있고, 또는 기판으로부터 소자의 반대 면으로부터 발광되도록 불투명 금속판이 지지 기판으로서 사용될 수 있다.

양극을 투명 전극으로 하는 반면, 예컨대, 유기층 계면으로부터 두께 수 nm 내지 수십 nm의 투광성을 유지할 수 있는 얇은 금속 전극을 음극으로서 형성한 후 ITO를 형성하면, 음극을 투명 전극으로 할 수도 있다. 중합체 필름과 같은 가요성 물질이 지지 기관으로 사용될 수도 있고, 또는 상기와 같이, 지지 기관 자체가 투명층 또는 도 4 또는 14에 도시된 바와 같은 분산층으로 이루어질 수 있다. 제 1 발명에서, 지지 기관 자체가 빛의 반사 및 굴절 각을 교란시키는 영역을 형성할 수 있다.

제 2 발명에서, 분산층 자체가 지지 기관으로서 사용되는 경우, 소자 수명의 연장이라는 관점에서, 탈기 및 탈수를 위해 건조시킨 후에 이용하는 것이 바람직하다.

또한, 제 2 발명에서 지지 기관보다 낮은 굴절률의 층이 지지 기관과 분산층 사이에 삽입될 수 있다. 예컨대, 도 16에 도시된 바와 같이, 공기층(17)을 삽입할 수 있다. 한편, 도 16에 도시된 그 밖의 구성요소에 관해서는 도 12와 같으며, 도 12와 동일번호를 붙여, 그 설명을 생략한다.

제 1 및 제 2 발명 각각에 사용된 재료를 아래에서 보다 상세히 설명한다.

<제 1 발명>

본 발명에 있어서의 투명층의 재료에는, 유기 재료, 무기 재료에 관계 없이, 그 굴절률이 발광층의 굴절률과 동일 또는 그 이상이면 바람직하게 이용할 수 있다.

발광층의 굴절률에 대하여 0.95배 이상의 재료이면, 예컨대, 황원자를 포함하는 고굴절률 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리메테르 설폰 수지 등, 어느 정도 본 발명의 효과를 발휘시킬 수 있다. 굴절률이 바람직하게는 1.7 이상, 보다 바람직하게는 1.8 이상, 보다 더 바람직하게는 1.9 이상의 재료를 사용한다. 가공성의 관점으로 보아, 수지 재료인 것이 바람직하다.

그러나, 굴절률 외에, 성형가공성, 내열성, 열팽창계수, 방습성, 투명 전극과의 밀착성, 투명성 등도 또한 중요하고, 이들의 특성은 만족하지만, 굴절률이 제 1 발명의 요구를 만족하지 못하는 재료도 많다. 또한, 본 발명의 효과를 최대로 발휘하기 위해서는, 발광층의 굴절률의 1.05배 이상의 굴절률인 것이 바람직하다. 이들의 관점으로부터, 투명층의 굴절률보다 높고 입자 직경이 빛의 파장보다 작은 입자를 투명층에 첨가함으로써 한층 더 굴절률을 증가시키는 것이 바람직하다. 반대로, 굴절률의 조정을 위해, 굴절률이 낮은 입자를 분산시킬 수도 있다.

이러한 목적으로 사용되는 미립자에는, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CdO, PbO, SiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>로 도포된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 도포된 SbO<sub>2</sub> 등의 금속산화물이나, ZnS 등의 황화물, 셀레나이드, 텔루라이드 등을 들 수 있고, 특히 제한되지 않는다. 또한, 이들 미립자의 형상은, 구형이거나 비구형일 수 있고, 가시광의 산란을 일으키지 않으면 다양한 모양의 것들이 사용될 수 있다.

이런 미립자의 입자 직경은, 가시광의 파장보다도 충분히 작아서, 가시광 영역에서 빛의 산란을 일으키지 않는 것이 필요하고, 평균 입자 직경이 1 내지 100 nm, 바람직하게는 1 내지 50 nm 인 것이 바람직하다.

특별한 한정은 없지만, 이들 미립자는 수지 100 중량부에 대하여, 미립자가 10 내지 500 중량부의 비율로 첨가하는 것이 좋다. 미립자의 굴절률, 첨가량을 바꾸는 것에 의해, 어떤 범위로 임의의 굴절률로 제어할 수 있다.

제한 없이 임의의 방법을 이용하여 이들 미립자를 제조할 수 있고, 미립자의 분산성을 개선하기 위해, 임의의 표면 처리 또는 표면 개질을 가할 수도 있다.

상기와 같이, 본 발명에 있어서의 투명층의 굴절률은 발광층의 굴절률의 0.95배 이상, 바람직하게는 발광층의 굴절률 이상, 보다 바람직하게는 발광층의 1.05배 이상이다. 구체적으로는, 투명층의 굴절률은 바람직하게는 1.7 이상, 보다 바람직하게는 1.8 이상, 보다 더 바람직하게는 1.9 이상이다. 발광층의 굴절률은 그 분자 구조에 의해 다르지만, 높은 것은 1.75을 넘는 것도 있다. 이 경우, 보통의 수지 재료의 굴절률이 1.7 이하이기 때문에, 이 굴절률을 충분히 증가시키기 위해서는, 상기와 같이 미립자를 다량으로 첨가할 필요가 있다.

제 1 발명에 있어서, 광 확산층을 형성하는 경우, 상기 굴절률을 증가시키기 위해서 첨가하는 미립자 외에, 빛을 산란시키기 위한 확산 입자를 첨가할 필요가 있다. 또한, 렌즈 구조나 요철 구조를 형성하는 경우, 미립자의 비율을 너무 증가시키면, 가공성 또는 강도의 저하와 같은 수지로서의 특성을 손상하는 우려가 있다. 그러므로, 매트릭스로 되는 수지 자체의 굴절률은 될 수 있는 한 높을수록 바람직하고, 수지 단독으로 발광층의 굴절률보다 높은 재료가 바람직하다. 그러나, 일반적인 수지의 굴절률은 약 1.49 내지 1.65이고, 안경의 플라스틱 렌즈에 사용되고 있는, 황원자를 포함한 수지 등 특수한 것 외에는 수지 단독으로 본 발명에 바람직하게 이용할 수 있는 것은 거의 발견되지 않았다.

본 발명자들은 화학식 1a에 의해 표시되는 폴리카보다이이미드 수지가 이런 투명 재료로서 바람직하다는 것을 찾아내었다:

화학식 1a



상기 식에서,

R, R<sup>1</sup> 및 n은 각각 유기 다이이소시아네이트 잔기, 유기 모노이소시아네이트 잔기 및 1 내지 100의 정수를 나타낸다.

화학식 1a에서, 유기 다이이소시아네이트 잔기(R)의 예는 톨릴렌다이이소시아네이트 잔기, 다이페닐메테인다이이소시아네이트 잔기, 나프탈렌다이이소시아네이트 잔기, 헥사메틸렌다이이소시아네이트 잔기, 도데카메틸렌다이이소시아네이트 잔기를 포함하고, 이들 잔기는 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 조합물로서 사용될 수 있다. 그 중에서도, 전체 유기 다이이소시아네이트 잔기 중 10몰% 이상 차지하는 나프탈렌다이이소시아네이트 잔기가 바람직하다. 또한, 유기 모노이소시아네이트 잔기(R<sup>1</sup>)에는 1-나프틸이소시아네이트기가 바람직하다.

폴리카보다이이미드 수지는 수종의 유기 다이이소시아네이트를 사용하고, 이들을 카보다이이미드화 촉매 및 용매의 존재하에, 0 내지 150°C, 바람직하게는 10 내지 120°C에서, 카보다이이미드화 반응을 시켜 유기 모노이소시아네이트로써 생성물을 말단 봉쇄(hindering)함으로써 얻을 수 있다. 이와 같이 말단봉쇄된 폴리카보다이이미드 수지는 용액의 보존 안정성이 뛰어나다.

여기서, 유기 모노이소시아네이트에 의한 말단 봉쇄는, 중합 반응의 말기, 중기, 또는 초기중에, 또는 중합 반응 전반에 걸쳐 반응계에 유기 모노이소시아네이트를 가하여 실시될 수 있다. 반응의 종점은, IR 측정에 의한 카보다이이미드기에서 유래한 흡수(2,140 cm<sup>-1</sup>)의 관측 및 이소시아네이트기에서 유래한 흡수(2,280 cm<sup>-1</sup>)의 소실에 의해 확인할 수 있다.

유기 다이이소시아네이트로서는, 헥사메틸렌다이이소시아네이트, 도데카메틸렌다이이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌다이이소시아네이트, 4,4'-다이사이클로헥실메테인다이이소시아네이트, 크실렌다이이소시아네이트, 테트라메틸크실렌다이이소시아네이트, 이소포론다이이소시아네이트, 사이클로헥실다이이소시아네이트, 라이신다이이소시아네이트, 메틸사이클로헥세인-2,4-다이이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메테인다이이소시아네이트, 4,4'-다이페닐에테르다이이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이이소시아네이트, 나프탈렌다이이소시아네이트, 1-메톡시페닐-2,4-다이이소시아네이트, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이페닐메테인다이이소시아네이트, 4,4'-다이페닐에테르다이이소시아네이트, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이페닐에테르다이이소시아네이트, 2,2-비스[4-(4-이소시아네이트페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-이소시아네이트페녹시)페닐]프로판중에서 1종 이상을 들 수 있다. 특히, 10몰% 이상의 나프탈렌다이이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 기타, 톨릴렌다이이소시아네이트, 4,4'-다이페닐메테인다이이소시아네이트, 헥사메틸렌다이이소시아네이트, 도데카메틸렌다이이소시아네이트 등도 바람직하다.

유기 모노이소시아네이트의 바람직한 예는 페닐이소시아네이트, p-니트로페닐이소시아네이트, p- 또는 m- 톨릴이소시아네이트, p-포르필페닐이소시아네이트, p-아이소프로필페닐이소시아네이트, 1-나프틸이소시아네이트와 같은 방향족모노이소시아네이트 1종 이상이 바람직하다. 모노이소시아네이트들 사이에서 반응이 일어나지 않지만, 효율적으로 폴리카보다이이미드의 말단 봉쇄를 진행할 수 있기 때문에, 유기 모노이소시아네이트에서도 1-나프틸이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 유기 모노이소시아네이트는, 유기 다이이소시아네이트 100몰 당 1 내지 10몰의 비율로 사용된다. 1몰 미만으로 사용하면, 폴리카보다이이미드 수지의 분자량이 지나치게 커지거나, 가교 반응에 의한 용액 점도의 상승이나 용액의 고화가 일어나서, 폴리카보다이이미드 수지 용액의 보존 안정성이 저하되기 쉽다. 또한, 10몰을 초과하면, 폴리카보다이이미드 수지 용액의 용액 점도가 지나치게 낮아지기 때문에, 도포 및 건조에 의해 용이하게 필름을 형성하기 어렵게 된다.

유기 다이이소시아네이트로서, 지방족 다이이소시아네이트와 방향족 다이이소시아네이트를 사용하여, 양자를 카보다이이미드화 촉매의 존재하에서 반응시킬 때는, 저온으로 반응시키는 것이 바람직하다. 즉, 반응 온도는 0 내지 50°C가 바람직하고, 10 내지 40°C가 보다 바람직하다. 반응 온도가 50°C 보다 높으면, 방향족 다이이소시아네이트 사이에서 반응이 우선적으로 진행되어, 지방족 다이이소시아네이트와 방향족 다이이소시아네이트의 반응이 충분히 진행되지 않게 된다.

또한, 이와 같이 중합반응시켜 얻어지는 폴리카보다이이미드수지에, 반응계에 과량으로 존재하는 방향족 다이이소시아네이트를 추가로 반응시킬 때에는, 반응 온도를 40 내지 150°C로 하는 것이 바람직하고, 50 내지 120°C로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 반응 온도를 40°C 미만으로 하면, 반응의 진행에 많은 시간이 걸려 실용적이지 않고, 또한 150°C를 초과하면, 반응 용매의 선택이 어렵게 된다.

반응 용매 및 얻어지는 폴리카보다이이미드수지의 희석 용액으로서 사용되는 유기 용매는, 종래 공지 것들에서 선택될 수 있다.

구체적으로는, 테트라클로로에틸렌, 1,2-다이클로로에테인, 클로로포름 등의 할로겐화 탄화수소, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 사이클로헥산 등의 케톤계 용매, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산 등의 환상 에테르계 용매, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 이런 유기용매는, 그 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

반응계에서의 유기 다이이소시아네이트의 농도는, 5 내지 80중량%인 것이 바람직하다. 5중량% 보다 낮으면, 카보다이이미드화반응이 진행하지 않는 경우가 있고, 또한 80중량%를 초과하면, 반응의 제어가 어렵게 되는 경우가 있다.

카보다이이미드화 촉매로서는, 임의의 공지된 인계 촉매가 바람직하게 사용된다. 구체적으로는, 1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 3-메틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-에틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 이들의 3-포스포렌-이성질체 등의 포스포렌 옥사이드를 예로 들 수 있다.

카보다이이미드화 반응의 종료 후에, 반응액을 메탄올, 에탄올, 아이소프로필알코올, 헥산과 같은 빈 용매에 투입하여, 폴리카보다이이미드 수지를 침전시켜 석출하고, 미반응된 모노머 및 촉매를 제거할 수 있다. 침전시켜 석출된 중합체를 소정의 조작을 이용하여 세정, 건조한 후, 유기 용매에 용해시켜 폴리카보다이이미드 수지 용액을 제조할 수 있다. 이러한 조작을 함으로써 폴리카보다이이미드 수지의 용액 안정성을 향상할 수 있다.

폴리카보다이이미드 수지 용액중에 포함된 부생성물은, 적당한 흡착제 등에 흡착시키고 정제할 수 있다. 흡착제에는, 알루미늄 젤, 실리카 젤, 활성탄, 제올라이트, 활성 산화마그네슘, 활성 보크사이트, 풀러스 어스(Fuller's earth), 활성 백점토(white clay), 분자 체 카본 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

이와 같이 수득된 폴리카보다이이미드 수지는, 대단히 높은 굴절률을 갖기 때문에, 이것을 그대로 투명층 자체에 대한 재료로서 사용할 수 있다. 또한, 이 폴리카보다이이미드 수지에 추가로 상기 미립자를 첨가함으로써 상기 수지 본래의 특징을 손상하지 않고, 투명 전극의 굴절률과 거의 같은 투명층을 형성하여, 제 1 발명의 효과를 보다 잘 발휘시킬 수 있다.

본 발명에 있어서, 빛의 반사/굴절 각을 교란시키는 영역은, 기본적으로, 전반사각 이상의 각도에 있는 빛의 전송각을 효율적으로 전반사각 이하의 전송각으로 교란을 발생시킬 수 있어, 소자 내부에 가두어진 도파광을 보다 많이 외부로 출사할 수 있도록 형성되어 있다. 그 형성 방법에 관해서는 특별한 한정은 없고, 종래부터 제안되어 있는 것을 그대로 응용할 수 있다.

예컨대, 상기한 광 확산층으로서, 투명 재료중에 이와는 굴절률이 다른 투명 재료 또는 불투명 재료를 분산 및 분포시켜 광 확산성 부위를 형성할 수도 있다. 보다 구체적으로는, 투명층 재료인 폴리카보다이이미드 수지 중에 실리카 입자, 티타니아 입자, 지르코니아 입자, 플라스틱 입자, 액정 입자, 기포 등을 분산 및 분포시켜 얻을 수 있다.

이들의 굴절률 및 굴절률 차이 또는 입자의 입경 등에 한정은 없지만, 빛의 산란을 생기게 하는 관점에서, 입경은 0.2 내지 20 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.3 내지 10 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 $\mu\text{m}$ 이며, 굴절률 차이는 0.05 이상인 것이 바람직하다.

렌즈 구조도 바람직하게 이용할 수 있다. 렌즈 구조란, 동심원상, 서로 평행한 복수의 선상, 또는 격자상 등으로 배열 내지 형성된 복수의 렌즈, 프리즘, V형 홈 등에 의해, 직진하는 빛의 방향을 변화시키는 박형 판상 투명 물질을 의미한다. 구체적인 예는, 렌티큘라 렌즈, 프레셀(Fresnel) 렌즈, 큐브 코너 렌즈, 파리의 안렌즈, 고양이 안렌즈, 이중 파리의 안렌즈, 이중 렌티큘라 렌즈, 방사상 렌티큘라 렌즈, 프리즘 렌즈, 마이크로 프리즘 렌즈 등이나, 임의의 상기 렌즈의 볼록면을 오목면으로 변화시키거나, 투명구 또는 반투명구를 평면형으로 배열시켜 수득되는 렌즈를 들 수 있다. 또한, 빛의 방향을 변화시키기 위해 V형 홈과 같은 홈을 형성할 수도 있다.

또한, 지지 기판 또는 각 계면상에 물리적으로 요철면을 형성할 수도 있다. 구체적으로, 이런 요철면은 주기적인 요철 구조를 전사하여 형성할 수도 있다. 요철면의 크기는 빛의 파장보다 큰 것이 바람직하고, 구체적으로는, 1 $\mu\text{m}$  이상의 조도가 바람직하다. 요철면이 이보다 작으면, 빛의 반사/투과각이 효율적으로 교란될 수 없고, 빛의 간섭 효과에 의한 무지개색 빛(glare)이 발생하는 문제점이 있다.

제 1 발명에 따르면, 상기와 같은 구조의 유기 EL 소자를 발광 소자로서 갖는 면광원 및 상기 유기 EL 소자를 발광 소자로서 갖는 디스플레이 장치를 제공할 수 있다. 따라서, 높은 발광 효율을 갖는 면광원 및 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.

## <제 2 발명>

본 발명의 확산층에 사용하는 수지는, 특히 한정되는 것이 아니지만 바람직하게는 굴절률  $n_0$ 이 1.5 이상, 보다 바람직하게는 1.6 이상, 보다 더 바람직하게는 1.65 이상이다.

확산층에 사용될 수 있는 수지의 구체적인 예는, 페놀 수지, 요소 수지, 이미드 또는 폴리이미드 수지, 멜라닌 수지, 불포화 폴리에스터, 다이 알릴프탈레이트 수지, 자일렌 수지, 알킬벤젠 수지, 에폭시 수지, 에폭시아크릴레이트 수지, 규소 수지 등의 열경화성 수지, 불소 수지, 염화비닐 수지, 염화비닐리덴 수지, 폴리에틸렌, 염소화폴리올레핀, 폴리프로필렌, 변성폴리올레핀, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 폴리스티렌, ABS수지, 폴리아마이드, (메트)아크릴 수지, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 셀룰로오스계 수지, 폴리비닐 알콜 등의 열 가소성 수지; 폴리이미드, 폴리카보다이이미드, 아이오노머 수지, 폴리페닐렌, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리메틸펜텐, 폴리알릴설폰, 폴리알릴에테르, 폴리페닐렌설파이드, 폴리설폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라메틸렌테레프탈레이트 등의 엔지니어링 플라스틱, 자외선 경화성 수지 또는 전자선 경화성 수지 등의 방사선 경화성 수지를 포함한다.

그러나, 일반적인 수지 재료, 비록 고굴절 재료의 것이라도 굴절률은 1.65보다 크지 않다. 그러므로, 제 2 발명에서는, 수지의 굴절률보다 큰 굴절률의 초미립자를 첨가하여 굴절률을 추가로 향상시킨다. 보다 상세하게는, 상기 목적으로 첨가되는 초미립자의 굴절률  $n_1$ 은 바람직하게는 1.9 이상, 보다 바람직하게는 2.5 이상이다.

첨가되는 초미립자의 예는,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ 로 도포된  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 로 도포된  $\text{SbO}_2$  등의 금속산화물을 포함한다. 이 외에  $\text{ZnS}$  등의 황화물; 셀레나이드; 텔루라이드 등이 첨가되는 초미립자로서 또한 사용될 수 있고, 이에 특별한 제한은 없다. 굴절률 조정을 위해, 저굴절률의 미립자를 고굴절률의 미립자와 조합하여 사용할 수 있다.

상기 초미립자의 조건은, 입자 직경이 가시광의 파장보다도 충분히 작아서, 가시광 영역에서 빛의 산란을 일으키지 않는 것이 필요하기 때문에, 평균 입자 직경이 바람직하게는 1 내지 100 nm이다. 빛의 산란을 완전히 방지하기 위해 1 내지 50 nm 인 것이 보다 바람직하다. 이들 미립자의 형상은, 구형이거나 비구형일 수 있고, 초미립자가 가시광 영역에서 산란을 일어나지 않으면, 문제 없이 사용할 수 있다.

또한, 이런 초미립자의 제조 방법은 완전히 임의적이고, 여기에 특별한 제한은 없다. 초미립자의 분산성을 개선하기 위해 소정의 표면 처리 또는 표면 개질이 가해질 수 있고, 이에 특별한 제한은 없다.

또한, 상기 초미립자의 첨가량도 완전히 임의적이다. 통상적으로, 수지 100 중량부에 대하여, 초미립자를 10 내지 500 중량부의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다. 초미립자의 굴절률 또는 첨가량을 바꾸는 것에 의해, 어떤 범위로 임의의 굴절률로 확산층의 굴절률을 제어할 수 있다.

제 2 발명의 확산층의 굴절률은, 바람직하게는 발광층의 굴절률 이상이고, 보다 바람직하게는 1.65 이상이고, 보다 더 바람직하게는 1.7 이상이다. 즉, 수학식 4의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다:

수학식 4

$$[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] \geq 1.65$$

상기 식에서,

"q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 수지의 체적 분율을 나타내고; "1-q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 초미립자의 체적 분율을 나타낸다.  $[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)]$ 의 값이 1.7 이상인 것이 보다 바람직하다.

제 2 발명에서, 빛의 산란을 일으키기 위한 확산 부분은 평균 입자 직경이 초미립자의 직경보다 10 이상 큰 다른 미립자를 분산시켜 확산층에 형성된다. 미립자의 평균 입자 크기는 바람직하게는 0.1 $\mu$ m 초과 50 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 0.3 내지 30 $\mu$ m, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 10 $\mu$ m이다. 이런 미립자의 굴절률 $n_2$ 는 다음 수학식 3의 관계를 만족시키는 것이 바람직하다:

수학식 3

$$n_1 \geq 1.9$$

$$|[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] - n_2| \geq 0.05$$

이런 미립자의 예는 실리카 입자, 티타니아 입자, 지르코니아 입자, 플라스틱 입자, 액정 입자, 기포 등을 분산 방식으로 분포시켜 얻을 수 있다. 이들 입자는 단독으로 또는 이들의 2종 이상의 조합물로서 사용될 수 있다. 또한, 굴절률을 향상시키기 위해 사용된 상기 초미립자가 또한 분산 방법 또는 첨가량을 제어하여 빛을 확산시키기 위한 미립자로서 사용되어, 일부 초미립자를 응집시켜 초미립자의 입자 크기를 증가시킨다.

또한, 제 2 발명에 있어서, 상기의 확산층중에 발광 재료를 첨가할 수도 있다. 이 발광 재료는, 확산층의 어느 한 부분에 분산되어 있는 것이 바람직하다. 발광 재료에 의한 산란은 바람직하지 못하기 때문에, 용해되는 발광 재료가 보다 바람직하다. 분산되어 존재하는 경우는, 불필요한 산란의 역제의 관점에서, 그 분산 면적의 크기는 가능한 작은 것이 바람직하다.

발광 재료의 용해 또는 분산은 적절한 방법을 통해, 예컨대 투광성 수지 또는 미소(micro) 영역을 형성하는 재료에 미리 발광 재료를, 필요한 경우 다른 첨가제와 동시에 배합해 두는 방식으로 할 수 있다.

자외선 또는 가시광선을 흡수하여 가시광 영역의 파장의 빛을 여기 및 발광하는 재료이면, 상기의 발광 재료에는 특별한 제한은 없다. 일반적으로, 발광 재료는 싱글렛 여기로부터 발광된 형광 또는 트리플렛 여기로부터 발광된 인광을 방사하는 유기 재료 또는 무기 재료로 이루어진다.

바람직하게, 청색, 녹색 및 적색을 각각 발광할 수 있는 발광 파장의 발광 재료를 단독으로 또는 조합하여 이용한다. 유기 형광 염료의 예에 관해서 이하에 기재한다.

제 2 발명에서 사용될 수 있는 청색 형광 재료로는, 용액 상태에서의 형광 피크 파장이 380 nm 내지 480 nm의 범위의 유기 화합물이면 특별한 제한은 없지만; 스티벤 유도체, 다이스티릴 아릴렌 유도체 및 트리스티릴 아릴렌 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 함유시키는 것이 바람직하다. 그 밖의 청색 형광체로서 바람직한 것은, 안트라센, 페릴렌, 및 코로넨 등의 다환 방향족이나 이들의 알킬 치환체를 포함한다.

제 2 발명에서 사용될 수 있는 녹색 형광체로는, 용액 상태에서의 형광 피크 파장이 480 nm 내지 580 nm 범위의 유기 화합물이면, 특별한 제한은 없다. 구체적으로는, 3-(2'-벤즈이미다졸릴)-7-N,N-다이에틸아미노쿠마린(쿠마린 535), 3-(2-벤조티아졸릴)-7-다이에틸아미노쿠마린(쿠마린 540), 2,3,5,6-IIH,4H-테트라하이드로-8-트리플루오로메틸퀴놀리딘노<9,9a, 1-gh>쿠마린(쿠마린 540A), 3-(5-클로로-2-벤조티아졸릴)-7-다이에틸아미노쿠마린(쿠마린 34), 4-트라이플루오로메틸-피페리디노[3,2-g]쿠마린(쿠마린 340), N-에틸-4-트라이플루오로메틸-피페리디노[3,2-g]쿠마린

(쿠마린 355), N-메틸-4-트라이플루오로메틸-피페리디노[2,3-h]쿠마린, 9-사이아노-1,2,4,5-3 H, 6 H, 10 H-테트라하이드로-1-벤조피라노[9,9a1-gh]퀴놀리딘-10-온(쿠마린 337) 등의 쿠마린 화합물, 2,7-다이클로로플로레센 등의 크산틴 색소, 테트라센, 퀴아크리돈 화합물 등을 포함한다.

제 2 발명에서 사용될 수 있는 적색 형광체로는, 용액 상태에서의 피크 파장이 580 nm 내지 650 nm의 유기 화합물이면, 특별한 제한은 없다. 구체적으로는, 참고문헌 12에 기재되어 있는, 적색 발진 레이저 색소로서 사용되는 다이시아노메틸렌 피란 유도체, 다이시아노메틸렌 티오피란 유도체, 플루오레세인 유도체, 페틸렌 유도체 등을 예로 들 수 있다.

이와 같이, 제 2 발명에서, 수지중에 초미립자 및 이것보다 입자 직경이 큰 미립자를 분산시킨 확산층 중의 어느 한 부분에 1종 이상의 발광 재료를 함유시킨다. 이 발광 재료중의 1종 이상에 의해 발광층으로부터 방사되는 방출 광을 여기 광으로서 흡수시켜, 형광 발광 또는 인광 발광시키는 것에 의해, 이와 같이 발광된 빛을 외부 광으로서 이용하는 유형의 EL 소자를 얻을 수 있다.

제 2 발명은, 상기 각종 구성의 EL 소자를 구비하는 것을 특징으로 하는 면광원과, 상기 각종 구성의 EL 소자를 구비하는 것을 특징으로 하는 디스플레이를 제공하여, 이들에 의해 고휘도 및 고효율의 발광 장치를 제공할 수 있다.

실시에

본 발명을 실시예 및 비교예를 참고하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에만 한정되는 것이 아님을 이해해야 한다.

<합성에 1-1>

교반 장치, 적하 깔때기, 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 500 ml의 4구 플라스크에, 톨릴렌다이이소시아네이트(이성질체 혼합물: 미츠이 다케다 케미칼사 제품의 T-80) 29.89 g(171.6 mM), 4,4'-다이페닐메테인다이이소시아네이트 94.48 g(377.52 mM), 나프탈렌다이이소시아네이트 64.92 g(308.88 mM), 톨루엔 184.59 g를 넣어 혼합했다. 이것에 1-나프틸이소시아네이트 8.71 g(51.48 mM)과 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-2-옥사이드 0.82g(4.29 mM)를 교반 하에 첨가하고, 전체를 100℃로 가열하고 2시간 동안 유지시켰다. 반응의 진행은, 적외선 분광법으로써 확인했다. 구체적으로는, 이소시아네이트의 N-C-O 신축 진동(2,270 cm<sup>-1</sup>)의 흡수의 감소와 카보다이이미드의 N-C-N 신축 진동(2,135 cm<sup>-1</sup>)의 흡수의 증가를 관측했다. IR에 의해 반응의 종점을 확인하고, 반응액을 실온까지 냉각하여, 폴리카보다이이미드 수지 용액을 얻었다.

<합성에 1-2>

교반 장치, 적하 깔때기, 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 500 ml의 4구 플라스크에, 4,4'-다이페닐메테인다이이소시아네이트 89.01 g(355.68 mM), 나프탈렌다이이소시아네이트 24.92 g(118.56 mM), 헥사메틸렌다이이소시아네이트 44.87 g(266.76 mM), 톨루엔 216.56 g를 넣어 혼합했다. 이것에 1-나프틸이소시아네이트 7.52 g(44.46 mM) 및 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-2-옥사이드 0.71 g(3.705 mM)을 가하여, 25℃에서 3시간 동안 교반한 후, 교반하면서 100℃로 가열하고, 2시간 동안 유지시켰다. 반응의 진행은, 적외선 분광법으로써 확인했다. 구체적으로는, 이소시아네이트의 N-C-O 신축 진동(2,270 cm<sup>-1</sup>)의 흡수의 감소와 카보다이이미드의 N-C-N 신축 진동(2,135 cm<sup>-1</sup>)의 흡수의 증가를 관측했다. IR에 의해 반응의 종점을 확인하고, 반응액을 실온까지 냉각하여, 폴리카보다이이미드 수지 용액을 얻었다.

상기의 합성에 1-1 및 1-2에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지를 이하의 굴절률에 대해서 시험했다. 즉, 박리제로 처리한 50μm 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름으로 이루어지는 세퍼레이터상에 폴리카보다이이미드 수지 용액을 도포하고, 130℃에서 1분간 가열한 후, 150℃에서 1분간 가열하여, 두께가 50μm의 필름상 샘플을 제조했다.

이 샘플을 1 cm x 2 cm의 크기로 절단하여, 120℃, 150℃ 및 175℃의 경화 오븐에서 각각 1시간 경화시킨 후, 그 굴절률을 다파장 앳베(Abbe) 굴절계(ASTAGO 사 제품의 DR-M4)로 측정했다.

그 결과는 표 1에 도시된 바와 같다. 이 결과로부터, 합성에 1-1 및 1-2에서 얻은 폴리카보다이이미드 수지는 일반적인 중합체 수지에 비해 높은 굴절률을 갖고 있어서, 본 발명에 사용하기 적당하다는 것을 확인했다.

표 1.

	굴절률(파장: 587.6 nm)		
	120℃ 경화	150℃ 경화	175℃ 경화
합성에 1	1.7571	1.7479	1.7443
합성에 2	1.7343	1.7245	1.7230

실시에 1-1

합성에 1-1에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액에, 평균 입자 직경이 0.5μm인 실리카 입자 70중량%를 포함하는 톨루엔 용액을, 폴리카보다이이미드수지에 대하여 20중량%의 비율로 첨가하고, 전체를 교반했다. 이 분산액을 유리 기판

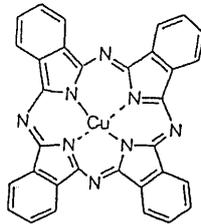
상에 도포기로 도포하여, 150°C에서 1시간 동안 경화시키고, 두께가 1.1mm인 유리 기판상에 광 확산층을 겸하는 25 $\mu$ m 두께의 투명층을 형성했다. 앓베 굴절계로 측정된 유리 기판의 굴절률은 587.6 nm의 파장에서 1.57이었다. 반사 및 투과율 계(무라카미 색채기술연구소사 제품의 HR-100)로 측정된 결과 생성된 샘플의 헤이즈는 87.3%이었다.

그 다음, 도 3에 도시된 유기 EL 소자를 제조하기 위해, 광 확산층을 겸하는 투명층의 면상에, ITO 세라믹 타겟 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> = 90중량%:10중량%)으로부터, DC 스퍼터링에 의해, 두께 100 nm의 ITO 층을 형성하여, 투명 전극(양극)으로 했다. 이와는 별도로, 도 7에 도시된 바와 같은 유기 EL 소자를 제조하기 위해, 광 확산층을 겸하는 어떠한 투명층의 형성 없이 직접적으로 유리 기판 상에 상기와 유사한 ITO층을 형성하여, 투명 전극(양극)으로 했다.

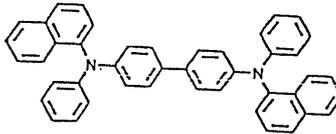
그 다음, ITO 층을 포토레지스트로 에칭하여 발광 면적이 15mm<sup>2</sup>이 되도록 각 투명 전극을 패터닝하였다. 초음파 세정 후에, 저압 자외선 램프로 의해 오존 세정을 했다.

그 다음, ITO 면상에 진공 증착법에 의해 유기층을 순차적으로 형성하였다. 먼저, 화학식 5로 표시되는 CuPc로부터 0.3 nm/s의 증착 속도로 15nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 그 다음, 화학식 6으로 표시되는  $\alpha$ -NPD로부터 0.3 nm/s의 증착 속도로 140nm 두께의 정공 수송층을 형성하였다. 그 다음, 화학식 7로 표시되는 Alq로부터 0.3 nm/s의 증착 속도로 140nm 두께의 정공 수송성 발광층을 형성하였다.

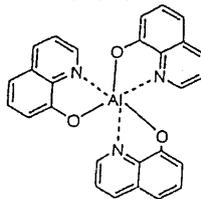
화학식 5



화학식 6



화학식 7



그 다음, 1 nm/s 및 0.1 nm/s의 증착 속도로 각각 Mg 및 Ag를 공증착하여, 두께 100 nm의 MgAg층을 형성한 후, 산화 방지를 위해 MgAg층상에 50 nm 두께의 Ag층을 형성하여, 반사성 전극(후면 전극 또는 음극)으로 했다.

진공 증착 장치로부터 소자를 제거한 후, 자외선 경화성 에폭시 수지를 음극 전극에 적하하고, 유리 슬라이드를 에폭시 수지 위에 놓은 후, 충분히 에폭시 수지가 퍼지는 시점에서, 에폭시 수지를 고압 자외선 램프로 경화시키고, 소자를 밀봉 하였다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 15 V의 전압을 인가할 때에, 10.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 소자에 전류가 흐르고, 발광이 관측되었다.

광 확산층을 겸하는 투명층을 형성하지 않고 있는 유기 EL 소자는 시판되는 휘도계(탐콘사 제품의 BM9)에 의해 휘도를 0도에서 80도 방향까지 매 10도마다 측정하였다. 측정된 휘도값은, 0도에서 126 cd/m<sup>2</sup>, 10도에서 138 cd/m<sup>2</sup>, 20도에서 154 cd/m<sup>2</sup>, 30도에서 181 cd/m<sup>2</sup>, 40도에서 225 cd/m<sup>2</sup>, 50도에서 272 cd/m<sup>2</sup>, 60도에서 307 cd/m<sup>2</sup>, 70도에서 386 cd/m<sup>2</sup>, 80도에서 339 cd/m<sup>2</sup>이다.

이 결과로부터 자명한 바와 같이, 광 확산층을 겸하는 투명층을 형성하지 않은 유기 EL 소자는 본 발명에 따른 수학식 1의 관계를 충분히 만족시키는 것으로 나타났다. 또한, 이 유기 EL 소자에 있어서, 실질적으로 모든 정공과 전자의 재결합 발광 영역의 중심부와 반사성 전극과의 거리  $d$ 는 약 140 nm이다.

365nm의 발광 파장을 갖으며 여기 광으로서 사용되는 후광을 유리 기판상에 증착된 Alq 박막에 조사했을 때에, 형광 스펙트럼의 피크 파장  $\lambda$ 는 약 530 nm이었다. Alq 박막의 굴절률  $n$ 은 분광 타원계를 사용하여 측정시 약 1.67이었다. 그러므로, 상기 유기 EL 소자는 본 발명에 따른 수학식 2의 관계를 만족시키는 것으로 판명되었다.

그 다음, 상기와 같이 15V의 전압을 인가하였을 때에 광 분산층을 겸하는 투명층을 갖는 본 발명의 유기 EL 소자는 정면 휘도가 387 cd/m<sup>2</sup>이었다.

합성에 1-1에서 수득되고, 광 분산층을 겸하는 투명층 중의 매트릭스 수지로서 사용되는 폴리카보다이이미드 수지는 150°C에서 경화 시에 굴절률이 1.7479이었다. 이 굴절률은 발광층으로서의 Alq의 굴절률의 약 1.05배이다

이 결과로부터 자명한 바와 같이, 본 발명에 따라서 높은 굴절률의 폴리카보다이이미드 수지의 매트릭스 층을 갖고 광 확산층을 겸하는 투명층을 ITO의 투명 전극 상에 형성한 유기 EL 소자, 특히 본 발명에 따른 수학식 1 및 2의 관계를 만족시키는 유기 EL 소자에 따르면, 이런 투명층이 소자 내에 형성되지 않은 경우에서조차도 정면 휘도가 126 cd/m<sup>2</sup>에서 387cd/m<sup>2</sup>로 상당히 증가한 것이 확인되었다.

#### 실시예 1-2

합성에 1-1에 따른 폴리카보다이이미드 수지 용액 대신에 합성에 1-2에 따른 폴리카보다이이미드 수지 용액을 사용하여 광 분산층을 형성한 것을 제외하고는 합성에 1-1과 같은 방식으로 실시하였다. 합성에 1-2에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액(즉, 실리카 입자를 함유하지 않은 수지 용액)을 도포하여 광 확산층을 코팅하여 두께 25 $\mu$ m의 투명층을 형성하였다. 그 후 실시예 1-1의 절차를 반복하여 도 1에 도시된 바와 같은 유기 EL 소자를 제조하였다. 그 소자에 대해, 15V의 전압을 인가하여 측정된 결과 543 cd/m<sup>2</sup>의 정면 휘도를 보였다.

#### 실시예 1-3

합성에 1-1에 따른 폴리카보다이이미드 수지 용액 대신에 합성에 1-2에 따른 폴리카보다이이미드 수지 용액을 사용하여 광 분산층을 형성한 것을 제외하고는 합성에 1-1과 같은 방식으로 실시하였다. 합성에 1-2에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액 중에 미세한 티타니아 입자를 분산시켜 수득된 분산액을 도포하여 광 확산층을 코팅하여 두께 10 $\mu$ m의 투명층을 형성하였다. 그 후 실시예 1-1의 절차를 반복하여 도 1에 도시된 바와 같은 유기 EL 소자를 제조하였다. 그 소자에 대해, 15V의 전압을 인가하여 측정된 결과 633 cd/m<sup>2</sup>의 정면 휘도를 보였다.

"미세 티타니아 입자를 분산시켜 수득된 분산액"은 하기와 같이 제조된다. 미세 TiO<sub>2</sub> 입자(CI 케미컬사 제품, 입자 평균 직경이 30nm인 구형 입자, 툴루엔 용매 중의 분산액)를 고체 폴리카보다이이미드 수지 100 중량부에 대해 100 중량부의 비율로 합성에 1-2에 따른 폴리카보다이이미드 수지 용액에 첨가하고, 이들을 교반하에서 혼합하여 제조하였다. 그 분산액을 스핀 코팅으로 유리 기판에 도포하고, 분광 타원계(니폰 분코 컴퍼니의 M220)로 측정시 588nm의 파장에서 1.913이었다.

#### 비교예 1-1

광 분산층을 겸하는 어떠한 투명층의 형성 없이 0.3 nm/s의 속도로 Alq를 증기 증착시켜 두께 60 nm의 전자 수송성 발광층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 절차를 반복하였다. 8.2V의 전압을 인가하여 10.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 전류를 흐르게 하여 발광시켜 그의 휘도의 각도 의존성을 조사하였다.

그 결과, 휘도값은 0도에서 323 cd/m<sup>2</sup>, 10도에서 323 cd/m<sup>2</sup>, 20도에서 319 cd/m<sup>2</sup>, 30도에서 315 cd/m<sup>2</sup>, 40도에서 302 cd/m<sup>2</sup>, 50도에서 286 cd/m<sup>2</sup>, 60도에서 269 cd/m<sup>2</sup>, 70도에서 244 cd/m<sup>2</sup>, 80도에서 202 cd/m<sup>2</sup>가 되었다.

결과적으로, 상기의 유기 EL 소자는, 본 발명의 수학식 1의 관계를 만족하지 않았다. 또한, 이 유기 EL 소자는, 본 발명으로 말하는 정공과 전자의 재결합 발광 영역의 중심부와 반사성 전극과의 거리  $d$ 가 약 60 nm이기 때문에, 본 발명의 수학식 2의 관계도 만족하지 않았다.

그 다음, 실시예 1-1에서 형성된 바와 동일한(투명층을 겸함) 광 분산층을 상기 유기 EL 소자의 최외각 유리 기판상에 형성하고, 정면 휘도를 측정 시에 362 cd/m<sup>2</sup>이었다. 즉, 광 분산층의 형성은 거의 휘도를 증가시키지 않았다.

#### 실시예 1-4

합성에 1-1에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액 대신에 합성에 1-3에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액을 사용한 것을 제외하고는, 광 분산층을 겸하는 투명층을 실시예 1-1과 유사한 방식으로 형성하였다. 이후의 단계를 실시예 1-1과 같이 실시하여, 유기 EL 소자를 제조하였다. 15V의 전압을 인가하여 측정된 결과 유기 EL 소자의 정면 휘도는 367 cd/m<sup>2</sup>이었다. 따라서, 휘도 증가가 확인되었다.

실시에 1-5

실시에 1-1에서 실리카 입자를 함유하는 분산액을 유리 기판상에 도포하는 대신에, 실리카 입자를 함유하는 분산액을 표면이 박리 처리된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 상에 도포하고, 150°C에서 1시간 동안 경화시켜, 두께 25 $\mu$ m의 광 분산층을 형성하였다. 이어서, 합성에 1-1에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액 자체(즉, 실리카 입자가 첨가되지 않은 수지 용액)를 광 분산층에 도포하고, 150°C에서 1시간 동안 경화시켜 두께 25 $\mu$ m의 투명층을 형성하였다.

PET 필름으로부터 박리시켜, 총 두께가 50 $\mu$ m의 필름층(광 확산층 및 투명층)을 수득하였다. 그 필름층을 적층시키고 유리 기판에 붙였다. 이후의 단계를 실시예 1-1과 같이 실시하여, 유기 EL 소자를 제조하였다.

15V의 전압을 인가하여 측정한 결과 유기 EL 소자의 정면 휘도는 543 cd/m<sup>2</sup>이었다. 따라서, 휘도 증가가 확인되었다.

실시에 1-6

폴리에테르 설펜(PES) 수지를 N,N-디아메틸에트아미도(DMAc) 용매중에 25중량%의 농도로 용해시키고, 0.5 $\mu$ m의 평균 입자 직경을 갖는 70중량%의 실리카 입자를 함유하는 DMAc 용액을 PES에 대해 20중량%의 비율로 첨가하고, 교반하였다. 이 분산액을 도포기로 유리 기판상에 도포하고, 150°C에서 15분 동안 건조시켜 두께가 25 $\mu$ m이고 광 분산층을 겸하는 투명층을 형성하였다.

얇게 굴절계로써 PES의 굴절률을 측정한 결과, 587.6nm의 파장에 대해서 1.649이었다. 이 샘플의 헤이즈를 반사 및 투과율계(무라카미 색채기술연구소사 제품의 HR-100)로써 측정한 결과 84.7%이었다.

다음 단계를 실시예 1-1과 같이 실시하여, 도 3에 도시된 유기 EL 소자를 제조하였다. 15V의 전압을 인가하여 측정한 결과 유기 EL 소자의 정면 휘도는 356 cd/m<sup>2</sup>이었다. 따라서, 휘도 증가가 확인되었다.

비교예 1-2

합성에 1-1에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액에 평균 입자 직경이 0.5 $\mu$ m인 실리카 입자 70중량%를 포함하는 틀루엔 용액을 폴리카보다이이미드수지에 대하여 20중량%의 비율로 첨가하고, 전체를 교반했다. 이 분산액을 유리 기판 상에 도포기로 도포하여, 150°C에서 1시간 동안 경화시키고, 두께가 1.1mm인 유리 기판상에 광 확산층을 겸하는 25 $\mu$ m 두께의 투명층을 형성했다.

그 다음, 광 확산층을 겸하는 투명층의 면상에, ITO 세라믹 타겟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> = 90중량%:10중량%)으로부터 DC 스퍼터링에 의해 두께 100 nm의 ITO 층을 형성하여, 투명 전극(양극)으로 했다.

그 후, 투명 전극에 대해서, 포토레이스트를 이용하여 ITO층을 에칭하여, 15mm x 15 mm의 발광 면적을 갖도록 패턴을 형성하였다. 초음파 세정 후, 저압 UV 램프로써 오존 세정을 실시하였다.

다음 단계를 실시예 1-1과 같이 실시하여, 도 8에 도시된 유기 EL 소자를 제조하였다. 15V의 전압을 인가하여 측정한 결과 유기 EL 소자의 정면 휘도는 278 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 방식에서, 저 굴절률의 유리 기판이 ITO 투명 전극상에 존재하는 경우, 실시예 1-1에서의 고굴절률의 폴리카보다이이미드 수지를 매트릭스로서 사용하여 광 분산층이 형성된 경우에 비해서 휘도 증가가 적었다.

비교예 1-3

광 분산층을 겸하는 어떠한 투명층의 형성 없이 0.3 nm/s의 속도로 Alq를 증기 증착시켜 두께 60 nm의 전자 수송성 발광층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 절차를 반복하였다. 8.2V의 전압을 인가하여 10.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 전류를 흐르게 하여 발광시켜 그의 휘도의 각도 의존성을 조사하였다.

그 결과, 휘도값은 0도에서 323 cd/m<sup>2</sup>, 10도에서 323 cd/m<sup>2</sup>, 20도에서 319 cd/m<sup>2</sup>, 30도에서 315 cd/m<sup>2</sup>, 40도에서 302 cd/m<sup>2</sup>, 50도에서 286 cd/m<sup>2</sup>, 60도에서 269 cd/m<sup>2</sup>, 70도에서 244 cd/m<sup>2</sup>, 80도에서 202 cd/m<sup>2</sup>가 되었다.

결과적으로, 상기의 유기 EL 소자는, 본 발명의 수학적 식 1의 관계를 만족하지 않았다. 또한, 이 유기 EL 소자는, 본 발명으로 말하는 정공과 전자의 재결합 발광 영역의 중심부와 반사성 전극과의 거리 d가 약 60 nm이기 때문에, 본 발명의 수학적 식 2의 관계도 만족하지 않았다.

이어서, 상기 방식과 유사하게 60nm의 두께를 갖도록 Alq층을 형성한 것을 제외하고는 유기 EL 소자를 비교예 1-2와 유사하게 제조하였다. 8.2V의 전압을 인가하여 측정한 결과 유기 EL 소자의 정면 휘도는 335 cd/m<sup>2</sup>이었다.

이 방식에서, 고굴절률의 폴리카보다이이미드 수지를 매트릭스로 사용하는 광 분산층이 ITO 투명 전극상에 형성되지 않고 수학적 식 1 및 2의 관계를 만족시키지 않는 경우, 휘도 증가는 거의 관찰되지 않았다.

실시에 1-7

굴절률 1.65의 아크릴레이트계 UV 경화성 수지(대일본 잉크 화학 공업사 제품의 "GRANIC PC2-720 시리즈")를 도포기를 사용하여 한 번이 10  $\mu\text{m}$ 인 정사각송곳상의 피라미드 구조를 간극 없이 형성한 금형에 도포하고, 고압 자외선 램프를 사용하여, 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 조사하여 경화시켰다.

필름 강도를 증가시키기 위해 PES 수지를 DMAc 용매에 25중량%의 농도로 용해한 용액을 그 면상에 추가로 도포하여, 120°C에서 20분 동안 건조한 후, 금형으로부터 박리하여, 상기 피라미드 구조로 이루어지는 요철면이 형성된 수지 시트를 제조했다.

이어서, 피라미드 구조를 형성한 면과 반대측의 PES 수지면에 100nm의 두께로 ITO 필름을 형성했다. 다음 단계는 실시예 1-1과 같은 절차를 실시하여, 도 5에 도시된 바와 같은 유기 EL 소자를 제조했다.

이 유기 EL 소자에 대하여, 15 V의 전압을 인가하여 정면 휘도를 측정할 바, 402  $\text{cd}/\text{m}^2$ 이었으며, 높은 휘도가 얻어지는 것을 확인했다.

#### 실시예 1-8

실시예 1-7에서 제조된 유기 EL 소자의 피라미드 구조로 이루어지는 요철면에 굴절률이 1.40인 카길(CARGILLE) 표준 굴절액을, 유기 EL 소자의 발광 부분인 15 mm x 15 mm의 영역을 덮도록 적하하여, 외관상 피라미드 구조로 이루어지는 요철면을 평활화했다.

이 유기 EL 소자에 대하여, 15 V의 전압을 인가하여 정면 휘도를 측정할 바, 312  $\text{cd}/\text{m}^2$ 이었으며, 실시예 1-7과 비교하여 휘도가 저하되었지만, 휘도의 증가를 또한 확인하였다.

#### 비교예 1-4

아르곤 가스를 사용하여 역스퍼터링법에 의해 평균 표면 조도가 0.05 $\mu\text{m}$ 이 될 때까지 석영 유리 기판(굴절률: 1.47)을 조면화 처리했다. 이 유리 표면에 합성예 1에서 수득된 폴리카보다이이미드 수지 용액을 스핀 코팅에 의해 도포하여, 150°C에서 1시간 동안 경화시켜, 두께가 3 $\mu\text{m}$ 의 투명층을 형성했다.

이어서, 이 투명층상에 100 nm의 두께로 ITO 필름을 형성했다. 다음 단계는 실시예 1과 같은 절차를 실시하여 유기 EL 소자를 제조했다. 이 유기 EL 소자에 대하여, 15 V의 전압을 인가하여 정면 휘도를 측정할 바, 138  $\text{cd}/\text{m}^2$ 이었다.

이 결과로부터 자명한 바와 같이, 유리 기판의 표면 조도가 본 발명의 범위보다 적은 경우, 휘도 증가는 거의 관찰되지 않았다.

#### 실시예 2-1

##### <확산층의 제조>

폴리에테르 실폰( $n_0 = 1.65$ ) 100부에 평균 입자 직경이 18 nm의 산화티타늄 초미립자( $n_1 = 2.7$ ) 54부(산화티타늄과 폴리에테르 실폰의 총량에 대한 입자의 부피 분율 = 0.15)를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 초음파 호모제나이저 및 하이브리드 믹서를 이용하여 분산액을 제조했다.

이어서, 이 분산액에, 평균 입자 직경이 0.7 $\mu\text{m}$ 의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ) 5부를 첨가하여 충분히 교반했다. 그 후, 이 분산액을 유리 기판의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5 $\mu\text{m}$ 인 확산층을 제조했다.

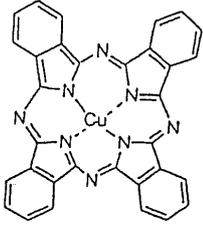
##### <유기 EL 소자의 제조>

ITO 세라믹 타겟( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2 = 90\text{중량}\%:10\text{중량}\%$ )부터, DC 스퍼터링법으로써 두께가 100 nm의 ITO 막을 유리 기판상에 제조한 확산층의 면상에 형성하여, 투명 전극(양극)으로 했다. 이와는 별도로 확산층을 형성하지 않고, 유리 기판상에 직접 상기와 같이 ITO 막을 형성하여 투명 전극(양극)으로 했다.

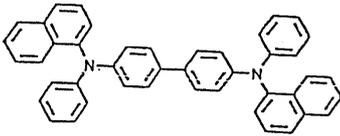
그 후, 각각의 투명 전극에 대하여 포토레지스트를 이용하여 ITO 막을 에칭하여, 발광 면적이 5 mm x 5 mm이 되도록 패턴을 형성했다. 초음파 세정을 한 후, 저압 수은 램프를 이용하여 오존 세정을 했다.

이어서, ITO 면상에 진공 증착법에 의해 하기와 같이 유기 EL 층을 순차적으로 형성했다. 우선, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 5로 표시되는 CuPc를 15 nm 두께의 정공 주입층으로서 형성했다. 이어서, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 6으로 표시되는  $\alpha$ -NPD를 50 nm 두께의 정공 수송층으로서 형성했다. 최종적으로, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 7로 표시되는 Alq를 전자 수송성 발광층으로서 140 nm 두께로 형성했다.

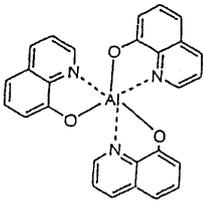
#### 화학식 5



화학식 6



화학식 7



그 후, Mg를 1 nm/초, Ag를 0.1 nm/초의 증착 속도로 공증착하여, 두께 100 nm의 MgAg를 형성한 후, 또한, MgAg의 산화 방지를 위해 그 위에 Ag를 50 nm의 두께로 형성하여, 반사성 전극(배면 전극)(음극)으로 했다.

진공 증착 장치로부터 소자를 집어낸 후, 음극 전극측에 자외선 경화성 에폭시 수지를 적하하고, 그 위에 슬라이드 글라스를 끼워, 에폭시 수지가 충분히 넓어진 시점에서 고압 수은 램프를 이용하여 에폭시 수지를 경화시켜, 소자를 밀봉했다.

이와 같이 제조된 확산층을 형성한 본 발명의 유기 EL 소자와, 확산층을 형성하지 않은 종래의 유기 EL 소자를 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킬 때, 각 유기 EL 소자에서 발광이 관측되었다.

시판되는 휘도계(탐콘사 제품, 품명 BM9)을 이용하여 정면 휘도를 측정한 결과, 확산층을 형성하지 않은 종래의 유기 EL 소자에서는 휘도값이 136 cd/cm<sup>2</sup>이었지만, 확산층을 형성한 본 발명의 유기 EL 소자에서는 346 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의해 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 있는 것이 확인되었다.

실시에 2-2

평균 입자 직경이 18 nm인 산화티타늄 초미립자( $n_1 = 2.7$ ) 대신에, 평균 입자 직경이 36 nm의 산화티타늄 초미립자( $n_1 = 2.7$ )를 동량으로 사용한 것 이외는, 실시예 2-1과 같은 방식으로 확산층을 제조하였다. 그 후, 실시예 2-1과 같은 방식으로 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정한 결과, 318 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의해 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 있는 것이 확인되었다.

실시에 2-3

평균 입자 직경이 0.7 $\mu$ m의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ) 대신에, 평균 입자 직경이 2 $\mu$ m의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ )를 동량으로 사용한 것 이외는, 실시예 2-1과 같은 방식으로 확산층을 제조하였다. 그 후, 실시예 2-1과 같은 방식으로 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정한 결과, 332 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의해 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 있는 것이 확인되었다.

실시에 2-4

<확산층의 제조>

폴리에테르 설펜( $n_0 = 1.65$ ) 100부에 평균 입자 직경이 45 nm의 산화지르코늄 초미립자( $n_1 = 2$ ) 107부(산화지르코늄과 폴리에테르 설펜의 총량에 대한 입자의 부피 분율 = 0.20)를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 초음파 호모게나이저 및 하이브리드 믹서를 이용하여 분산액을 제조했다.

이어서, 이 분산액에, 평균 입자 직경이 0.7 $\mu$ m의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ) 5부를 첨가하여 충분히 교반했다. 그 후, 이 분산액을 유리 기판의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5 $\mu$ m인 확산층을 제조했다.

<유기 EL 소자의 제조>

유리 기판상에 제조된 확산층의 표면에 실시예 2-1과 같은 방식으로, ITO 막으로 이루어지는 투명 전극(양극)의 형성, 패턴 형성, 유기 EL 층의 형성, 반사성 전극(음극)의 형성, 에폭시 수지에 의한 밀봉을 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정할 결과, 276 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의해 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 있는 것이 확인되었다.

실시예 2-5

<확산층의 제조>

폴리에테르 설펜( $n_0 = 1.65$ ) 100부에 평균 입자 직경이 18 nm의 산화티타늄 초미립자( $n_1 = 2.7$ ) 54부(산화티타늄과 폴리에테르 설펜의 총량에 대한 입자의 부피 분율 = 0.15)를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 초음파 호모게나이저 및 하이브리드 믹서를 이용하여 분산액을 제조했다.

이어서, 이 분산액에, 평균 입자 직경이 0.7 $\mu$ m의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ) 5부를 첨가하여 충분히 교반했다. 그 후, 이 분산액을 이형지(release paper)상에 도포기로 도포하고 건조하여, 두께 30 $\mu$ m의 확산 필름을 제조했다.

<유기 EL 소자의 제조>

상기의 확산 필름을 지지 기판으로 하여, 이 기판상에 제조된 확산층의 표면에 실시예 2-1과 같은 방식으로, ITO 막으로 이루어지는 투명 전극(양극)의 형성, 패턴 형성, 유기 EL 층의 형성, 반사성 전극(음극)의 형성, 에폭시 수지에 의한 밀봉을 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정할 결과, 498 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의해 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 있는 것이 확인되었다.

실시예 2-6

평균 입자 직경이 0.7 $\mu$ m인 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ) 대신에, 평균 입자 직경이 6 $\mu$ m인 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ )를 동량으로 사용한 것 이외는, 실시예 2-5와 같은 방식으로, 확산 필름을 제조하였다. 그 후, 실시예 2-5와 같은 방식으로 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정할 결과, 435 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의해 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 있는 것이 확인되었다.

비교예 2-1

<확산층의 제조>

폴리에테르 설펜( $n_0 = 1.65$ ) 100부에 평균 입자 직경이 0.7 nm의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ) 5부를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 초음파 호모게나이저 및 하이브리드 믹서를 이용하여 분산액을 제조했다. 그 후, 이 분산액을 유리 기판의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5 $\mu$ m인 확산층을 제조했다.

<유기 EL 소자의 제조>

유리 기판상에 제조된 확산층의 표면에 실시예 2-1과 같은 방식으로, ITO 막으로 이루어지는 투명 전극(양극)의 형성, 패턴 형성, 유기 EL 층의 형성, 반사성 전극(음극)의 형성, 에폭시 수지에 의한 밀봉을 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정한 결과, 182 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 확산층에 초미립자를 함유하지 않는 구성에 의해서는 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 없는 것이 확인되었다.

#### 비교예 2-2

##### <비확산층의 제조>

폴리에테르 설펜( $n_0 = 1.65$ ) 100부에 평균 입자 직경이 18 nm의 산화티타늄 초미립자( $n_1 = 2.7$ ) 54부(산화티타늄과 폴리에테르 설펜의 총량에 대한 입자의 부피 분율 = 0.15)를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 초음파 호모게나이저 및 하이브리드 믹서를 이용하여 분산액을 제조했다. 그 후, 이 분산액을 유리 기판의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5 $\mu$ m인 비확산층을 제조했다. 즉, 비확산층은 입자 크기가 큰 미립자를 함유하지 않기 때문에, 비확산층은 광 산란성이 없고 투명하였다.

##### <유기 EL 소자의 제조>

유리 기판상에 제조된 비확산층의 표면에 실시예 2-1과 같은 방식으로, ITO 막으로 이루어지는 투명 전극(양극)의 형성, 패턴 형성, 유기 EL 층의 형성, 반사성 전극(음극)의 형성, 에폭시 수지에 의한 밀봉을 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정한 결과, 143 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터 자명한 바와 같이, 초미립자는 포함하지만, 이보다 입자 직경이 큰 미립자를 포함하지 않는 비확산층을 함유하는 구성에 의해서는 정면 휘도값을 크게 증가시킬 수 없는 것이 확인되었다.

#### 비교예 2-3

##### <비확산층의 제조>

폴리에테르 설펜( $n_0 = 1.65$ ) 100부를 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에서 충분히 교반하였다. 그 후, 이 분산액을 유리 기판의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5 $\mu$ m인 비확산층을 제조했다. 초미립자 및 입자 크기가 큰 미립자 모두를 함유하지 않은 비확산층은 광 산란성이 없고 투명하였다.

##### <유기 EL 소자의 제조>

유리 기판상에 제조된 비확산층의 표면에 실시예 2-1과 같은 방식으로, ITO 막으로 이루어지는 투명 전극(양극)의 형성, 패턴 형성, 유기 EL 층의 형성, 반사성 전극(음극)의 형성, 에폭시 수지에 의한 밀봉을 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정한 결과, 136 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터 자명한 바와 같이, 초미립자 및 이보다 입자 직경이 큰 미립자 모두를 포함하지 않는 비확산층을 함유하는 구성에 의해서는 정면 휘도값의 향상이 없는 것이 확인되었다.

#### 실시예 2-7

##### <확산층의 제조>

폴리에테르 설펜( $n_0 = 1.65$ ) 100부에 평균 입자 직경이 18 nm의 산화티타늄 초미립자( $n_1 = 2.7$ )를 54 중량부(산화티타늄과 폴리에테르 설펜의 총량에 대한 입자의 부피 분율 = 0.15)를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 초음파 호모게나이저 및 하이브리드 믹서를 이용하여 분산액을 제조했다.

이어서, 5 중량부의 실리콘 미립자( $n_2 = 1.43$ ), 발광 재료로서 0.31 중량부의 루모겐(Lumogen) F 옐로우-083(BASF사 제조) 및 0.23 중량부의 루모겐(Lumogen) F 레드-305(BASF사 제조)를 상기 분산액에 첨가하여 충분히 교반했다. 그 후, 이 분산액을 유리 기판의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5 $\mu$ m인 확산층을 제조했다.

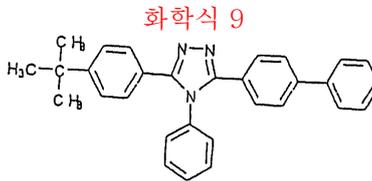
##### <유기 EL 소자의 제조>

유리 기판상에 제조한 확산층의 면상에, ITO 세라믹 타겟( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2 = 90\text{중량}\%:10\text{중량}\%$ )부터, DC 스퍼터링법으로써 두께가 100 nm의 ITO 막을 형성하여, 투명 전극(양극)으로 했다.

그 후, 각각의 투명 전극에 대하여 포토레지스트를 이용하여 ITO 막을 에칭하여, 발광 면적이 5 mm x 5 mm이 되도록 패턴을 형성했다. 초음파 세정을 한 후, 저압 수은 램프를 이용하여 오존 세정을 했다.

이어서, 문헌[Junji. Kido, et al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.32, Part 2, No. 7A, L917-L920(1993)]에 기재되어 있는 방법을 참고로 하여, 여기광으로서 청색 발광을 이용하기 위해, 상기의 ITO 면상에 다음과 같은 진공 증착법에 의해 유기 EL 층을 순차적으로 형성했다.

우선, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 5로 표시되는 CuPc를 15 nm 두께의 정공 주입층으로서 형성했다. 이어서, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 8로 표시되는 TPD를 40 nm 두께의 정공 수송층으로서 형성했다. 또한, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 9로 표시되는 TAZ를 15nm 두께의 정공-블로킹층으로서 형성하였다. 최종적으로, 증착 속도 0.3 nm/초로, 화학식 7로 표시되는 Alq를, 전자 수송성 발광층으로서 90 nm 두께로 형성했다.



그 후, Mg를 1 nm/초, Ag를 0.1 nm/초의 증착 속도로 공증착하여, 두께 100 nm의 MgAg를 형성한 후, 또한, MgAg의 산화 방지를 위해 그 위에 Ag를 50 nm의 두께로 형성하여, 반사성 전극(배면 전극)(음극)으로 했다.

진공 증착 장치로부터 소자를 집어낸 후, 음극 전극측에 자외선 경화성 에폭시 수지를 적하하고, 그 위에 슬라이드 글라스를 씌워, 에폭시 수지가 충분히 넓어진 시점에서, 고압 수은 램프를 이용하여 에폭시 수지를 경화시켜, 소자를 밀봉했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정된 결과, 107 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터, 본 발명의 구성에 의한 유기 EL 소자는 큰 정면 휘도값을 가짐을 확인하였다.

비교예 2-4

<비확산층의 제조>

폴리에테르 설편(n<sub>0</sub> = 1.65) 100부에 평균 입자 직경이 18 nm의 산화티타늄 초미립자(n<sub>1</sub> = 2.7) 54부(산화티타늄과 폴리에테르 설편의 총량에 대한 입자의 부피 분율 = 0.20), 및 발광 재료로서 0.31 중량부의 루모겐(Lumogen) F 옐로우-083(BASF사 제조) 및 0.23 중량부의 루모겐(Lumogen) F 레드-305(BASF사 제조)를 용액 형태로 용매(N-메틸-2-피롤리돈)에 혼합하였다. 그 혼합물을 충분히 교반하여 분산액을 제조했다.

그 후, 이 분산액을 유리 기관의 한 면에 도포기로 도포하여, 건조 후의 두께가 5μm인 비확산층을 제조했다. 비확산층은 입자 크기가 큰 미립자를 함유하지 않기 때문에, 비확산층은 광 산란성이 없고 투명하였다.

<유기 EL 소자의 제조>

유리 기관상에 제조된 비확산층의 표면에 실시예 2-7과 같은 방식으로, ITO 막으로 이루어지는 투명 전극(양극)의 형성, 패턴 형성, 유기 EL 층의 형성, 반사성 전극(음극)의 형성, 에폭시 수지에 의한 밀봉을 하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이와 같이 제조한 유기 EL 소자에 관해서, 실시예 2-1과 같이 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 동작시킨 결과, 백색 발광이 관측되었다. 실시예 2-1과 같이 정면 휘도를 측정된 결과, 86 cd/m<sup>2</sup>이었다. 이 결과로부터 자명한 바와 같이, 초미립자 및 발광 재료는 포함하지만, 입자 직경이 큰 미립자를 포함하지 않는 비확산층을 함유하는 구성의 유기 EL 소자는 정면 휘도값을 향상시키지 않고, 실시예 2-7에 비해 열악한 것을 확인하였다.

상기에 도시되고 기술된 본 발명의 형태 및 세부 사항에서 다양한 변형이 가능하다는 것은 당업자에게 또한 명백할 것이다. 이런 변형은 본원에 첨부된 청구범위의 정신 및 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

본 출원은 각각 2003년 3월 7일, 2003년 12월 26일 및 2004년 1월 20일에 출원된 일본 특허 출원 제 2003-62553 호, 제 2003-433726 호 및 제 2004-11452 호에 기초한 것이고, 이의 개시 내용은 그 전체가 본원에 참고로 인용된다.

### 발명의 효과

이와 같이, 본 발명은 상기와 같이 본래 소자 내부에 손실광으로서 가두고 있었던 도파광을 효율적으로 추출하여, 발광 효율이 뛰어난 EL 소자를 제공할 수 있다. 종래 추출되기 어려웠던, 투명 전극과 유리 기판 계면에서의 전반사광의 추출을 가능하게 한 점이, 종래의 유기 EL 소자와는 크게 다르다. 또한, 본 발명의 EL 소자를 면광원 및 디스플레이에 적용한 경우, 전력 소모의 감소가 가능하고, 소자에 공급된 전류의 양을 감소시켜, 유기 재료의 열화가 경감되어 소자의 수명도 연장시킬 수 있다.

추가로, 빛의 반사/굴절 각을 교란시키는 영역의 제공에 의해, 유기 EL 소자의 흑점(dark spot)이, 생성된 경우라 할지라도 거의 볼 수 없게 된다. 그러므로, 오랜 시간 동안 그 외형이 변하지 않는 유기 EL 소자를 제공할 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

발광층을 포함하는 유기층;

양극 및 음극을 포함하고 그 중 적어도 하나가 투명하며, 유기 층을 샌드위치하는 한 쌍의 전극;

투명 전극의 광 추출면에 인접하고, 실질적으로 발광층의 굴절률과 동일하거나 그 이상의 굴절률을 갖는 투명층; 및  
투명층의 광 추출면에 인접하게 또는 투명층의 내부에 제공된, 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역을 포함하는 유기 전자발광 소자.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 투명 층이 1.7 이상의 굴절률을 갖는 유기 전자발광 소자.

#### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이

제 1 투명 재료; 및

제 1 투명 재료의 굴절률과 상이한 굴절률을 갖고, 평균 입자 크기가 0.2 내지 20 $\mu\text{m}$ 이고, 제 1 투명 재료 중에 분산된 제 2 투명 재료 또는 불투명 재료

를 포함하는 유기 전자발광 소자.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이 렌즈 구조를 포함하는 유기 전자발광 소자.

#### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

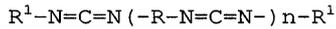
상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이 1 $\mu$ m 이상의 표면 조도(roughness)를 갖는 요철면을 포함하는 유기 전자발광 소자.

**청구항 6.**

제 1 항에 있어서,

상기 투명층이 화학식 1a로 표시되는 폴리카보다이이미드 수지를 포함하는 유기 전자발광 소자:

화학식 1a



상기 식에서,

R, R<sup>1</sup> 및 n은 각각 유기 다이이소시아네이트 잔기, 유기 모노이소시아네이트 잔기 및 1 내지 100의 정수를 나타낸다.

**청구항 7.**

제 6 항에 있어서,

유기 다이이소시아네이트 잔기 R의 10 몰% 이상이 나프탈렌 다이이소시아네이트 잔기인 유기 전자발광 소자.

**청구항 8.**

제 6 항에 있어서,

유기 모노이소시아네이트 잔기 R<sup>1</sup>이 1-나프틸이소시아네이트 잔기인 유기 전자발광 소자.

**청구항 9.**

제 1 항에 있어서,

1 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 미립자 1종 이상이 투명 층에 분산되는 유기 전자발광 소자.

**청구항 10.**

제 1 항에 있어서,

상기 투명 층 및 상기 광의 반사 및 굴절 각을 실질적으로 교란시키는 영역이 제공되지 않은 상태에서, 광 추출면으로부터 방사된 방출 광의 정면 휘도 및 50 내지 70도 방향의 휘도가 하기 수학식 1의 관계를 만족시키도록 상기 유기 층 및 상기 한 쌍의 전극이 형성된 유기 전자발광 소자:

수학식 1

정면 휘도 < 50 내지 70도 방향의 휘도

**청구항 11.**

제 10 항에 있어서,

상기 전극 쌍이 반사성 전극 및 투명 전극을 포함하고, 또한 수학식 2의 관계를 만족시키는 유기 전자발광 소자:

수학식 2

$$(0.3/n)\lambda < d < (0.5/n)\lambda$$

상기 식에서, d는 전자-정공 재조합 발광 영역의 중심부 및 반사성 전극과의 거리(nm)를 나타내고, λ는 발광 층에 사용된 재료의 형광 스펙트럼의 피크 파장을 나타내고, n은 발광층 및 반사성 전극 사이의 유기층의 굴절률을 나타낸다.

### 청구항 12.

제 1 항에 따른 유기 전자발광 소자를 포함하는 면광원.

### 청구항 13.

제 1 항에 따른 유기 전자발광 소자를 포함하는 디스플레이.

### 청구항 14.

발광층;

양극 및 음극을 포함하고, 유기 층을 샌드위치하는 한 쌍의 전극; 및

투명 전극의 광 추출면에 인접하게 제공된 층으로, 수지, 및 수지중에 분산되고 큰 미립자의 평균 입자 크기가 작은 미립자의 10 배 이상이 되도록 상이한 평균 입자 크기를 갖는 2종 이상의 미립자를 포함하는 확산층

을 포함하는 전자발광 소자.

### 청구항 15.

제 14 항에 있어서,

2종 이상의 미립자가

1 내지 100nm의 평균 입자 크기를 갖는 초미립자; 및

0.1μm를 초과하고 50μm 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미립자를 포함하는 전자발광 소자.

### 청구항 16.

제 15 항에 있어서,

수학식 3을 만족하는 전자 발광 소자:

수학식 3

$$n_1 \geq 1.9$$

$$|[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] - n_2| \geq 0.05$$

상기 식에서,

$n_0$ 은 수지의 굴절률을 나타내고;  $n_1$ 은 수지 중에 분산된, 1 내지 10nm의 평균 입자 크기를 갖는 초미립자의 굴절률을 나타내고;  $n_2$ 는 수지 중에 분산된, 0.1μm를 초과하고 50μm 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미립자의 굴절률을 나타내고; "q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 수지의 체적 분율을 나타내고; "1-q"는 수지 및 초미립자의 합계량에 대한 초미립자의 체적 분율을 나타낸다.

**청구항 17.**

제 16 항에 있어서,  
수지의 굴절률  $n_0$ 이 1.5 이상인 전자발광 소자.

**청구항 18.**

제 16 항에 있어서,  
수지의 굴절률  $n_0$ 이 1.6 이상인 전자발광 소자.

**청구항 19.**

제 16 항에 있어서,  
수학식 4를 추가로 만족하는 전자발광 소자:

수학식 4

$$[n_0 \cdot q + n_1 \cdot (1-q)] \geq 1.65$$

**청구항 20.**

제 14 항에 있어서,

발광 재료를 추가로 포함하되, 1종 이상의 발광 재료가 발광층으로부터 방사된 광을 여기 광으로서 흡수하여 형광 또는 인광을 발광하는 전자발광 소자.

**청구항 21.**

제 14 항에 있어서,

확산층 자체가 지지 기판을 구성하는 전자발광 소자.

**청구항 22.**

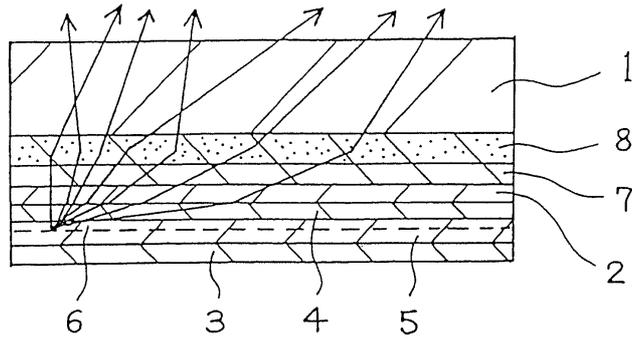
제 14 항에 따른 전자발광 소자를 포함하는 면광원.

**청구항 23.**

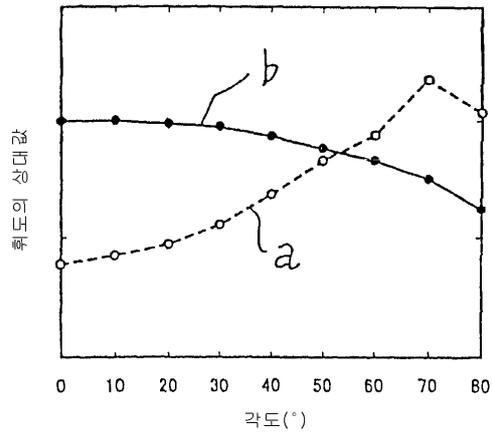
제 14 항에 따른 전자발광 소자를 포함하는 디스플레이.

도면

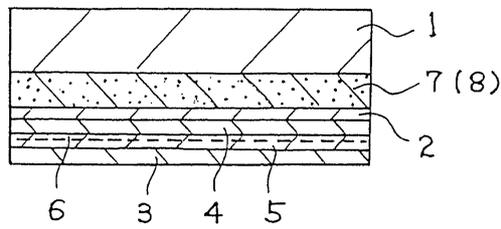
도면1



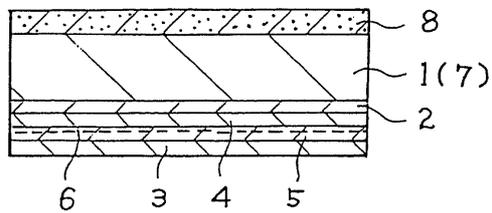
도면2



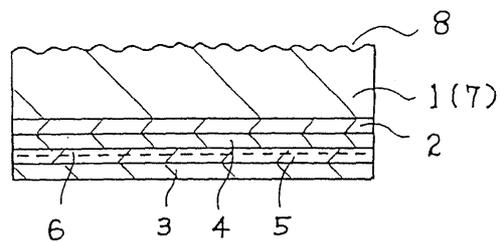
도면3



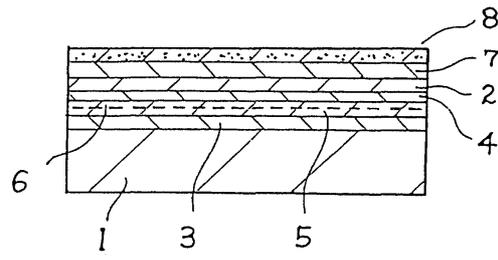
도면4



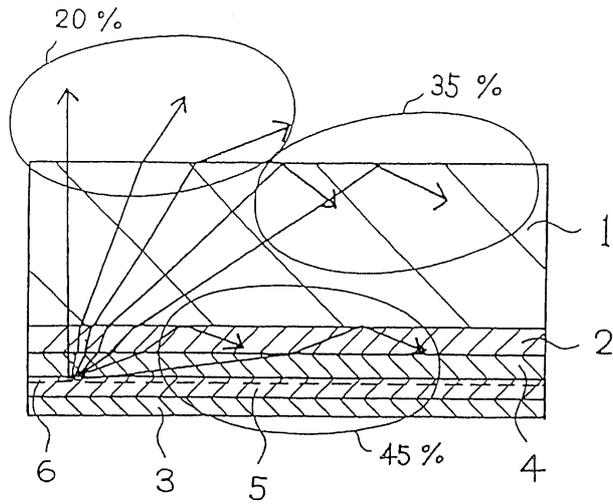
도면5



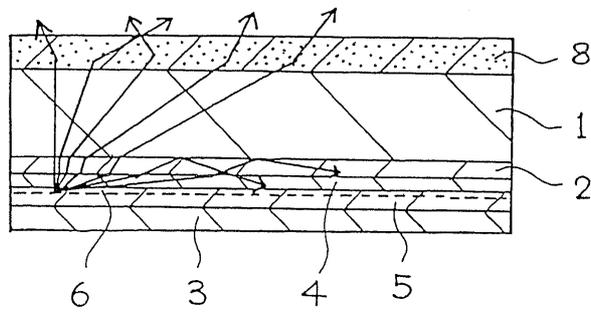
도면6



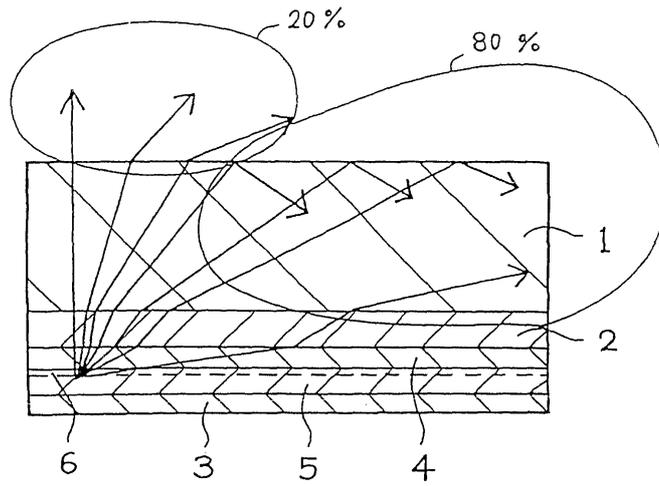
도면7



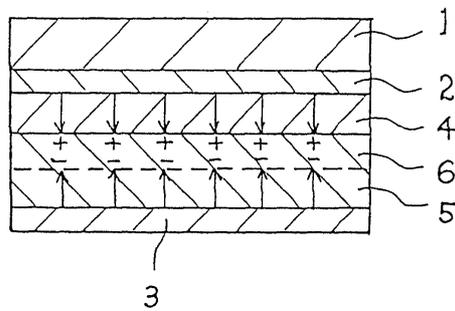
도면8



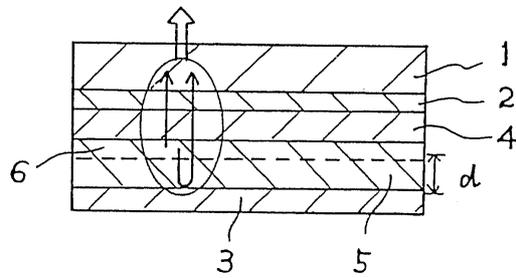
도면9



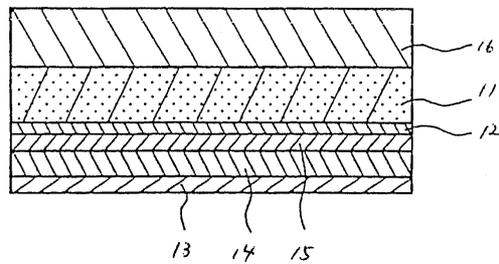
도면10



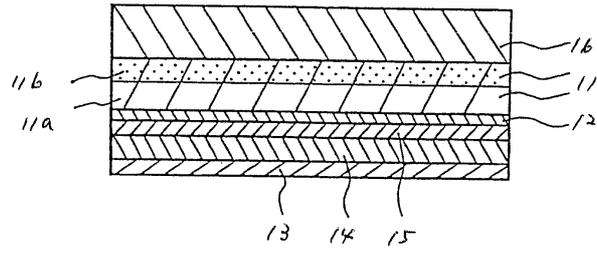
도면11



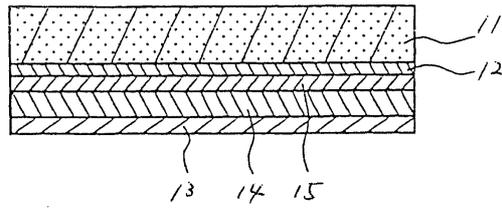
도면12



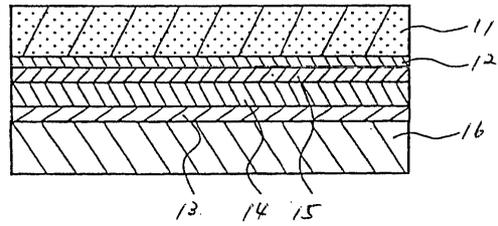
도면13



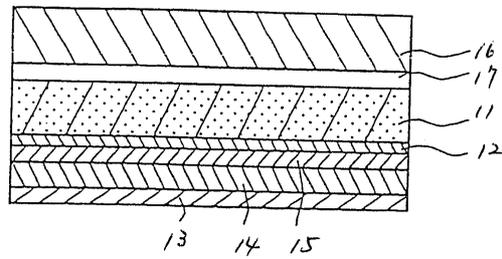
도면14



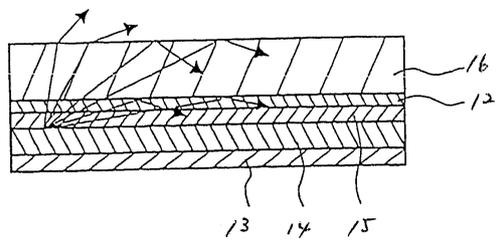
도면15



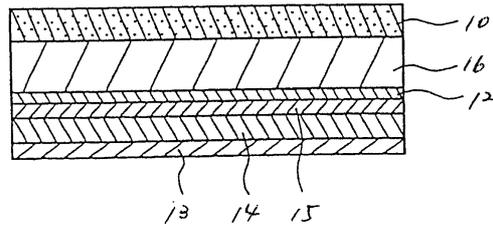
도면16



도면17



도면18



专利名称(译)	电致发光器件，表面光源和使用它的显示器		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020050066970A</a>	公开(公告)日	2005-06-30
申请号	KR1020040070989	申请日	2004-09-06
[标]申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	日东电工(株)制		
当前申请(专利权)人(译)	日东电工(株)制		
[标]发明人	JUNI NORIYUKI 주니노리유키 NAKAMURA TOSHITAKA 나카무라도시타카 HOTTA YUJI 호타유지		
发明人	주니노리유키 나카무라도시타카 호타유지		
IPC分类号	H05B33/22 H05B33/20 H01L51/30 H01L51/52 H05B33/14 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0078 H01L51/5268 H01L51/5275 G02B5/0242 H01L51/0062 H01L51/0052 H01L51/0081 G02B5/0278 H01L2251/5369 Y10S428/917 Y10T428/24942 Y10T428/25		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2003433726 2003-12-26 JP 2004011452 2004-01-20 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，其包括在透明层内部或者在透明层内部提供的反射，其与透明层的光提取表面相邻，并且实际上扰乱了折射率的区域，在上面描述了折射率。实质上与发光层的折射率相同，有机层和阳极和阴极中的至少一个是公平的并且与电极的光提取表面相邻：对的透明电极长因为夹有包括发光层的有机层。

