(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월25일
(11) 등록번호 10-0731697
(24) 등록일자 2007년06월18일

(21) 출원번호 10-2005-7013792
(22) 출원일자 2005년07월27일
심사청구일자 2005년07월27일
번역문 제출일자 2005년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/000887
국제출원일자 2003년01월30일

(65) 공개번호 10-2005-0100643
(43) 공개일자 2005년10월19일

(87) 국제공개번호 WO 2004/068912
국제공개일자 2004년08월12일

(73) 특허권자 후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고

(72) 발명자 이따이, 유이찌로
일본 211-8588 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카4초메 1방 1고 후지쯔 가부시끼가이샤 나이

이다, 다까시
일본 211-8588 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카4초메 1방 1고 후지쯔 가부시끼가이샤 나이

고다마, 준
일본 211-8588 가나가와켄 가와사키시 나카하라꾸 가미고다나카4초메 1방 1고 후지쯔 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인 장수길
주성민

(56) 선행기술조사문헌
JP 2002-56980 A

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 정공 주입층용 재료, 유기 E L 소자 및 유기 E L 디스플레이

(57) 요약

본 발명은 보다 저전압으로 동일한 휘도를 실현시키고, 부바이어스에서의 누설 전류가 적어 양호한 다이오드 특성을 나타내며, 신뢰성이 높은 유기 EL 소자 등을 제공하는 것을 목적으로 한다. 정극과 부극의 사이에 정공 주입층을 적어도 포함하는 유기 박막층을 갖고 이루어지며, 상기 정공 주입층이 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유하는 유기 EL 소자이다. 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 양태 등이 바람직하다.

<화학식 1>

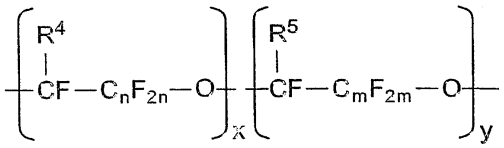
$$R^1—Rf—R^2$$

<화학식 2>

$$Rf—R^3$$

화학식 1 및 2 중, R^1, R^2 및 R^3은 수소 원자, 불소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Rf는 화학식 3으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 골격을 나타낸다.

<화학식 3>



화학식 3 중, R^4 및 R^5는 $-C_pF_{2p+1}$(p은 0 이상의 정수를 나타냄)를 나타낸다. n 및 m은 0 이상의 정수를 나타낸다. x 및 y는 1 이상의 정수를 나타낸다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

정극과 부극의 사이에 정공 주입층을 적어도 포함하는 유기 박막층을 갖고 이루어지며, 상기 정공 주입층이 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물에서의 퍼플루오로폴리에테르 골격이 부분적으로 수소화된 유기 EL 소자.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 퍼플루오로폴리에테르의 아민염 화합물인 유기 EL 소자.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 하기 화학식 1 및 2 중 어느 하나 이상으로 표시되는 유기 EL 소자.

<화학식 1>

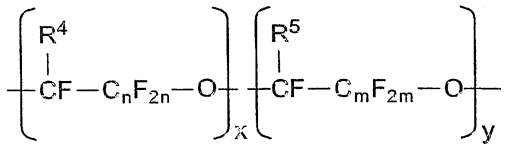
R^1—Rf—R^2

<화학식 2>

Rf—R^3

단, 상기 화학식 1 및 2 중, R^1, R^2 및 R^3은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 불소 원자 또는 치환기를 나타내며, Rf는 하기 화학식 3으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 골격을 나타낸다.

<화학식 3>

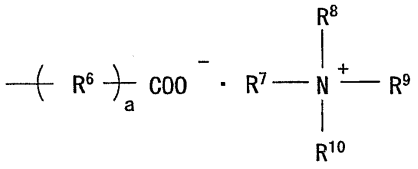


단, 상기 화학식 3 중, R^4 및 R^5는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 화학식: $-C_pF_{2p+1}$(단, p는 0 이상의 정수를 나타냄)을 나타내며, n 및 m은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 0 이상의 정수를 나타내며, x 및 y는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 1 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 5.

제4항에 있어서, 화학식 1 및 2 중의 R^1 내지 R^3이 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술포닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기, 방향족 복소환기, 및 하기 화학식 4로 표시되는 기로부터 선택되는 유기 EL 소자.

<화학식 4>



단, 상기 화학식 4 중, R^6은 탄화수소기를 나타내고, a는 0 이상의 정수를 나타내며, R^7 내지 R^{10}는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 불소 원자 또는 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물의 중량 평균 분자량이 500 내지 10000인 유기 EL 소자.

청구항 7.

제1항 또는 제2항에 있어서, 정공 주입층의 두께가 10 nm 이하인 유기 EL 소자.

청구항 8.

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 박막층이 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층을 정극측으로부터 이 순서대로 갖고 이루어지며, 상기 정공 주입층에서의 이온화 포텐셜이 상기 정극에서의 이온화 포텐셜보다 작고, 상기 정공 수송층에서의 HOMO(최고파점분자궤도)의 이온화 포텐셜보다 큰 유기 EL 소자.

청구항 9.

제8항에 있어서, 정공 주입층에서의 이온화 포텐셜이 4.8 내지 5.6 eV인 유기 EL 소자.

청구항 10.

퍼플루오로폴리에테르 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 정공 주입층용 재료.

청구항 11.

제10항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 퍼플루오로폴리에테르의 아민염 화합물인 정공 주입층용 재료.

청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물에서의 퍼플루오로폴리에테르 골격이 부분적으로 수소화된 정공 주입층용 재료.

청구항 13.

제10항 또는 제11항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물이 하기 화학식 1 및 2 중 어느 하나 이상으로 표시되는 정공 주입층용 재료.

<화학식 1>

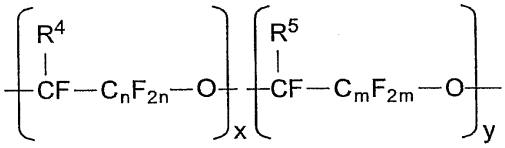
$$R^1—Rf—R^2$$

<화학식 2>

$$Rf—R^3$$

단, 상기 화학식 1 및 2 중, R^1, R^2 및 R^3은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 불소 원자 또는 치환기를 나타내며, Rf는 하기 화학식 3으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 골격을 나타낸다.

<화학식 3>

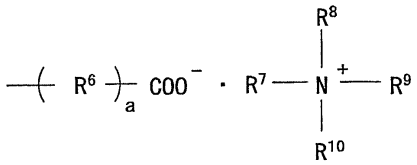


단, 상기 화학식 3 중, R^4 및 R^5는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 화학식: $-C_pF_{2p+1}$(단, p는 0 이상의 정수를 나타냄)을 나타내며, n 및 m은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 0 이상의 정수를 나타내며, x 및 y는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 1 이상의 정수를 나타낸다.

청구항 14.

제13항에 있어서, 화학식 1 및 2에서의 R^1 내지 R^3이 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술포닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기, 방향족 복소환기, 및 하기 화학식 4로 표시되는 기로부터 선택되는 정공 주입층용 재료.

<화학식 4>



단, 상기 화학식 4 중, R^6은 탄화수소기를 나타내고, a는 0 이상의 정수를 나타내며, R^7 내지 R^{10}은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 불소 원자 또는 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 15.

제10항 또는 제11항에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르 화합물의 중량 평균 분자량이 500 내지 10000인 정공 주입층용 재료.

청구항 16.

제1항 또는 제2항에 기재된 유기 EL 소자를 사용한 것을 특징으로 하는 유기 EL 디스플레이.

청구항 17.

제16항에 있어서, 패시브 매트릭스 패널 및 액티브 매트릭스 패널 중 어느 하나인 유기 EL 디스플레이.

명세서

기술분야

본 발명은 정공 주입량의 향상이 가능한 정공 주입층용 재료, 보다 저전압으로 동일한 휘도를 실현시킬 수 있고, 부바이어스에서의 누설 전류가 적고 신뢰성이 높은 유기 EL 소자, 및 이 유기 EL 소자를 사용한 고성능 유기 EL 디스플레이에 관한 것이다.

배경기술

유기 EL 소자는 자발광, 고속 응답 등의 특징을 갖고, 플랫 패널 디스플레이에의 적용이 기대되며, 특히 정공 수송성의 유기 박막(정공 수송층)과 전자 수송성의 유기 박막(전자 수송층)을 적층한 2층형(적층형)의 것이 보고된 이래(예를 들면, 하

기 비특허 문헌 1 참조), 10 V 이하의 저전압에서 발광하는 대면적 발광 소자로서 관심을 모으고 있다. 상기 적층형의 유기 EL 소자는 정극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/부극을 기본 구성으로 하고, 이 중 발광층은 상기 2층형의 경우와 같이 상기 정공 수송층 또는 상기 전자 수송층에 그 기능을 함께 갖출 수도 있다.

종래부터 상기 유기 EL 소자에서의 정극은 도전성을 갖는 투명한 화합물로 형성되어 있고, 이러한 화합물로서 인듐주석 산화물(ITO)이 널리 사용되어 왔다. 그런데, ITO 등으로 형성한 정극 상에 발광층을 직접 막형성하여 얻은 유기 EL 소자에 있어서는 정공 주입량이 불충분하고, 저전압에서 동작하지 않는다는 문제가 있었다.

이 때문에, 상기 정극의 표면을 산소 중에서의 UV 조사나 산소 플라즈마에 의해 산화시킴으로써 정공 주입량을 향상시키고, 상기 유기 EL 소자를 저전압으로 동작시키는 시도가 이루어지고 있다. 또한, 구리프탈로시아닌(CuPc)층 등으로 형성한 정공 주입층을 정공 수송층과 정극 사이에 설치함으로써 정공 주입량을 향상시키고, 상기 유기 EL 소자를 저전압으로 동작시키는 제안도 이루어지고 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 1 참조). 또한, 상기 유기 EL 소자에서의 정극으로서, 기판상에 도전층과 정공 주입층으로서의 탄화불소층을 이 순서대로 갖는 다층 전극의 제안도 이루어지고 있다(예를 들면, 하기 특허 문헌 2 참조).

그러나, 이러한 경우, 정공 주입량의 향상 효과가 아직 불충분하고, 부전압을 인가하면 누설 전류가 흐르며, 다이오드 특성이 불충분하고, 신뢰성도 불충분하다는 문제가 있다. 또한, 인접층과의 습윤성이 불충분하다는 등의 문제도 있다. 정공 주입량을 더욱 향상시킬 수 있고, 저전압으로 동작이 가능하며, 부전압을 인가했을 때 누설 전류가 적고, 양호한 다이오드 특성을 나타내며, 인접층과의 밀착성이 양호하여 층간 박리 등이 발생하지 않고, 신뢰성이 높은 유기 EL 소자는 아직 제공되고 있지 않은 것이 현실이다.

본 발명은 종래의 문제를 해결하고, 이하의 목적을 달성하는 것을 과제로 한다. 즉, 본 발명은 정공 주입량의 향상이 가능한 정공 주입층용 재료, 보다 저전압으로 동일한 휘도를 실현시킬 수 있고, 부바이어스에서의 누설 전류가 적으며, 양호한 다이오드 특성을 나타내고, 신뢰성이 높은 유기 EL 소자, 및 이 유기 EL 소자를 사용한 고성능 유기 EL 디스플레이를 제공하는 것을 목적으로 한다.

<비특허 문헌 1>

C.W.Tang and S.A.VanSlyke, Applied Physics Letters vo1.51, 913(1987)

<특허 문헌 1>

일본 특허 공개 제2000-30867호 공보

<특허 문헌 2>

일본 특허 공개 (평)11-219790호 공보

발명의 상세한 설명

상기 과제를 해결하기 위해 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 이하를 발견하였다. 즉, 퍼플루오로폴리에테르(PFPE) 화합물을 함유하는 정공 주입층을 정극 상에 형성하면 정공 주입량을 더욱 향상할 수 있고, 저전압으로 동작이 가능하며, 역방향의 전압에 대해서도 누설 전류가 흐르기 어려워 양호한 다이오드 특성을 나타내고, 크로스 토크의 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 유기 EL 소자를 얻을 수 있다는 발견이다.

본 발명은 본 발명자들에 의한 상기 발견에 기초하는 것이다.

본 발명의 정공 주입층용 재료는 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유한다. 따라서, 상기 정공 주입층용 재료를 사용하여 형성한 정공 주입층에 있어서는, 다른 재료를 사용하여 형성한 종래의 정공 주입층에 비해 정공 주입량이 향상되고, 부바이어스에서의 누설 전류가 적어 양호한 다이오드 특성을 나타낸다.

본 발명의 유기 EL 소자는 정극 및 부극 사이에 정공 주입층을 적어도 포함하는 유기 박막층을 갖고 이루어지며, 상기 정공 주입층이 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유한다. 따라서, 상기 유기 EL 소자에 있어서는 상기 정공 주입층이 그의

인접층인 정극 및 정공 수송층과의 습윤성이 풍부하기 때문에 접착성이 양호하고, 층간 박리 등이 발생하는 경우가 없으며, 상기 정공 주입층에서의 정공 주입량이 종래의 유기 EL 소자에서의 정공 주입층보다 많기 때문에, 보다 저전압으로 동일한 휘도를 실현시킬 수 있다. 또한, 돋아오른 요철이 부각된 상기 정극의 표면이 상기 정공 주입층에 의해 평활화되기 때문에, 부바이어스에서의 누설 전류가 적어 양호한 다이오드 특성을 나타내고, 정극-음극 사이의 전기적 단락이 효과적으로 완화된다. 그 결과, 상기 유기 EL 소자를 사용하여 형성한 유기 EL 디스플레이에서는 크로스 토크의 발생이 없다.

여기서, 상기 유기 EL 디스플레이에서의 크로스 토크의 발생에 대해 설명한다. 상기 유기 EL 디스플레이의 패시브 매트릭스에서의 회로도인 도 1A에서 소자 A만을 발광시키는 경우, 소자 B는 발광하지 않는다. 이는 도 1B에 나타낸 바와 같이, 도 1A에 나타낸 회로와 등가인 회로를 보아도 알 수 있듯이 상기 소자 A를 발광시키는 경우에는 점선 및 일점쇄선의 경로로 전류가 흐른다. 이 때, 상기 일점쇄선의 경로에서는 상기 소자 B만이 전류가 흐르는 방향이 역방향으로 되어 있기(부방향에서의 전압에 대하여 전류를 흘리지 않음) 때문에, 상기 소자 B가 다이오드로서 기능하는 결과, 전류가 흐르지 않고, 상기 소자 B가 발광하는 경우가 없다. 그런데, 상기 소자 B의 다이오드 특성이 불충분하고(낮고), 부전압에서의 누설 전류가 많으면 상기 점선의 경로 뿐만 아니라, 상기 일점쇄선의 경로에도 전류가 흘러 상기 소자 B가 발광해 버린다. 상기 소자 A 뿐만 아니라, 상기 소자 B까지도 발광하여 버리는 현상을 크로스 토크라고 한다. 이 크로스 토크가 발생하면 발광 휘도가 저하되고, 선명한 화상을 얻을 수 없다는 문제가 발생한다.

본 발명의 유기 EL 소자는 상기 크로스 토크의 발생이 효과적으로 억제되기 때문에, 보다 저전압으로 동일한 휘도가 얻어지고, 발광 휘도가 우수하며, 신뢰성이 높다.

본 발명의 유기 EL 디스플레이는 본 발명의 상기 유기 EL 소자를 사용하여 이루어진다. 따라서, 상기 유기 EL 디스플레이에서는 상기 크로스 토크의 발생이 효과적으로 억제되기 때문에, 보다 저전압으로 동일한 휘도가 얻어지고, 발광 휘도가 우수하며, 신뢰성이 높다.

실시예

이하, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 어떤 식으로도 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

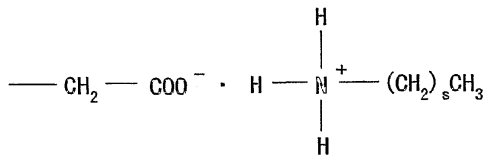
-유기 EL 소자의 제조-

상기 정극으로서, ITO 전극이 부착된 유리 기판을 사용하고, 이것을 물, 아세톤 및 이소프로필 알코올로써 초음파 세정하고, UV 오존 처리하였다.

상기 정공 주입층용 재료로서, 하기 화학식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르(PFPE)의 아민염 화합물(소니 제조, 중량평균 분자량: 4000)을 사용하고, 이것을 용제(FC77(쓰리엠사 제조))에 0.023 질량% 농도로 용해시켜 이루어지는 정공 수송층용 도포액 중에 상기 정극을 침지하고, 끌어올림 속도: 100 mm/분으로 끌어올림으로써, 상기 ITO 상에 디프 도포로 두께가 0.8 nm인 정공 주입층을 형성하였다.

$R^1-(CF_2-O)_x(C_2F_4-O)_y-R^2$

상기 식 중, x=~ 20, y=~ 20, y/x는 1이다. R^1 및 R^2는 하기 화학식으로 표시된다.



상기 식 중, s는 5이다.

이어서, α-NPD(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)을 정공 수송 재료로서 사용하고, 이것을 진공 증착 장치(진공도=1×10^{-6}torr(1.3×10^{-4}Pa), 기판 온도=실온)를 이용하여, 상기 정공 주입층 상에 증착 속도가 0.1 nm/s의 조건으로 두께가 50 nm가 되도록 상기 정공 주입층 상에 증착하여 상기 정공 수송층을 형성하였다.

이어서, 트리스(8-히드록시퀴놀리오)알루미늄(Alq_3)를 증착 속도 0.1 nm/s의 조건으로 두께가 50 nm가 되도록 상기 정공 수송층 상에 증착하여 상기 발광층겸 전자 수송층을 형성하였다.

또한, Al-Li 합금(Li의 함유량=0.5 질량%)을 증착 속도 0.2 nm/s의 조건으로 두께가 50 nm가 되도록 상기 발광층겸 전자 수송층상에 증착하여 상기 부극을 형성하였다.

이상으로부터, 도 2에 나타낸 바와 같은 적층형의 유기 EL 소자를 제조하였다.

여기서, 실시예 1의 유기 EL 소자에서 퍼플루오로폴리에테르(PFPE)의 아민염 화합물로 형성된 상기 정공 주입층의 두께를 변화시키고, 그 이온화 포텐셜을 이온화 포텐셜 측정 장치(AC-1, 리껭 게이끼사 제조)를 이용하여 측정하였다. 결과를 도 7에 나타내었다.

도 7의 결과로부터, 상기 정공 주입층의 두께에 따라 상기 정공 주입층의 이온화 포텐셜값은 변동하지만, 약 5.23 eV 내지 5.44 eV의 범위 내에 있다는 것을 알 수 있었다.

또한, 실시예 1의 유기 EL 소자에 대해 이온화 포텐셜 측정 장치(AC-1, 리껭 게이끼사 제조)를 이용하여, 상기 정극, 상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층, 상기 발광층겸 전자 수송층, 및 상기 부극에서의 각 이온화 포텐셜의 값을 측정하였다. 결과를 도 8에 나타내었다.

도 8의 결과로부터, 상기 정공 주입층(PFPE층)에서의 이온화 포텐셜은 상기 정극에서의 이온화 포텐셜과 상기 정공 수송층의 HOMO(최고파점분자궤도)에서의 이온화 포텐셜의 사이에 위치한다는 것을 알 수 있었다.

(비교예 1)

실시예 1에 있어서, 정공 주입층을 설치하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도 9에 나타낸 바와 같은 적층형의 유기 EL 소자를 제조하였다.

-발광 휘도의 측정-

실시예 1 및 비교예 1에서의 각 유기 EL 소자에 대해 상기 ITO 전극(정극) 및 상기 Al-Li 합금(부극) 사이에 전압을 인가한 결과, 도 10에 나타낸 바와 같이 실시예 1 및 비교예 1에서의 각 유기 EL 소자는 모두 전압 4 V 이상으로 녹색 발광이 관찰되었지만, 실시예 1의 유기 EL 소자의 경우, 비교예 1의 유기 EL 소자에 비해 동일 전압에서의 발광 휘도가 높고, 특히 4 내지 8 V의 저전압에서 양호한 발광 휘도를 갖는다는 것을 알 수 있었다. 이는 실시예 1의 유기 EL 소자에 있어서는 상기 정공으로부터 상기 유기 박막층에 정공이 주입될 때의 에너지 장벽이 작기 때문에, 정전압에 대한 전류가 양호하게 흐르며, 발광 효율이 향상되었기 때문이라고 추측된다.

-다이오드 특성의 평가-

실시예 1 및 비교예 1에서의 각 유기 EL 소자에 대해 인가 전압과 흐르는 전류값과의 관계를 조사한 결과, 이하와 같은 결과를 얻었다. 즉, 실시예 1의 유기 EL 소자의 경우, 도 11에 나타낸 바와 같이 정전압에서는 비교예 1의 유기 EL 소자에 비해 전류가 많이 흐르고, 정공 수송성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 12에 나타낸 바와 같이 부전압에서는 전류가 흐르지 않고, 양호한 다이오드 특성을 갖는 것을 알 수 있었다. 한편, 비교예 1의 유기 EL 소자의 경우, 도 11에 나타낸 바와 같이 정전압에서는 전류가 흐르지만 실시예 1의 유기 EL 소자에 비해 적고, 정공 수송성이 떨어진다는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 12에 나타낸 바와 같이 부전압에서도 전류가 흘러 버리고, 다이오드 특성이 떨어진다는 것을 알 수 있었다.

-크로스 토크 발생의 평가-

실시예 1의 유기 EL 소자를 사용하여 유기 EL 디스플레이를 제조한 결과, 상기 크로스 토크의 발생이 없고, 선명한 화상을 얻을 수 있었다. 한편, 비교예 1의 유기 EL 소자를 사용하여 유기 EL 디스플레이(유기 EL 패널)를 제조한 결과, 크로스 토크가 발생하고, 선명한 화상이 얻어지지 않았다. 이는 실시예 1의 유기 EL 소자가 다이오드 특성이 우수하기 때문이라고 추측되었다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 따르면, 종래의 문제를 해결하고, 정공 주입량의 향상이 가능한 정공 주입층용 재료, 보다 저전압으로 동일한 휘도를 실현시킬 수 있으며, 부바이어스에서의 누설 전류가 적어 양호한 다이오드 특성을 나타내고, 신뢰성이 높은 유기 EL 소자, 및 이 유기 EL 소자를 사용한 고성능 유기 EL 디스플레이를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1A는 유기 EL 패널에서의 크로스 토크 모델의 회로도를 나타내고, 도 1B는 그의 등가 회로를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 유기 EL 소자에서의 층구성의 일례를 설명하기 위한 개략 설명도이다.

도 3은 패시브 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(패시브 매트릭스 패널)의 일 구조예를 설명하기 위한 개략 설명도이다.

도 4는 도 3에 나타낸 패시브 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(패시브 매트릭스 패널)에서의 회로를 설명하기 위한 개략 설명도이다.

도 5는 액티브 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(액티브 매트릭스 패널)의 일 구조예를 설명하기 위한 개략 설명도이다.

도 6은 도 5에 나타낸 액티브 매트릭스 방식의 유기 EL 디스플레이(액티브 매트릭스 패널)에서의 회로를 설명하기 위한 개략 설명도이다.

도 7은 정공 주입층의 막 두께와 이온화 포텐셜과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 유기 EL 소자의 각 층에서의 이온화 포텐셜의 관계의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 9는 비교예 1의 유기 EL 소자에서의 층구성의 일례를 설명하기 위한 개략 설명도이다.

도 10은 실시예 1 및 비교예 1의 각 유기 EL 소자에서의 전압과 발광 휘도와의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 11은 실시예 1 및 비교예 1의 각 유기 EL 소자에서의 정전압에 대한 전류량을 나타내는 그래프이다.

도 12는 실시예 1 및 비교예 1의 각 유기 EL 소자에서의 부전압에 대한 전류량을 나타내는 그래프이다.

(정공 주입층용 재료)

본 발명의 정공 주입층용 재료는 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유하여 이루어지고, 추가로 필요에 따라 적절하게 선택한 그 밖의 성분을 함유할 수도 있다.

-퍼플루오로폴리에테르 화합물-

상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 퍼플루오로폴리에테르 골격을 갖는 것을 들 수 있고, 하기 화학식 1 및 2 중 어느 하나 이상으로 표시되는 것을 바람직하게 들 수 있다.

화학식 1

$$R^1—Rf—R^2$$

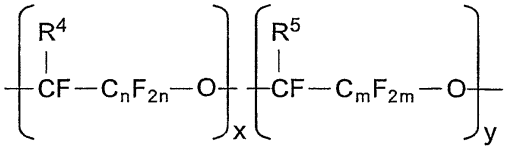
화학식 2

$$Rf—R^3$$

단, 상기 화학식 1 및 2 중, R^1, R^2 및 R^3은 서로 동일하거나 상이할 수도 있으며, 수소 원자, 불소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

Rf는 하기 화학식 3으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 골격을 나타내고, 부분적으로 수소화되어 있는 것이 바람직하며, 예를 들면 상기 Rf에서의 불소 원자의 일부(50 % 이하)가 수소 원자로 치환될 수도 있다.

화학식 3



상기 화학식 3 중, R^4 및 R^5는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 화학식 C_pF_{2p+1}(단, p는 0 이상의 정수를 나타내고, 그 중에서도 0 내지 10이 바람직함)를 나타낸다.

n 및 m은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 0 이상의 정수를 나타내며, 0 내지 10이 바람직하다.

x 및 y는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 1 이상의 정수를 나타내며, 1 내지 200이 바람직하다.

상기 Rf로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 골격의 구체예로서는 하기 표 1에 기재된 것 등을 바람직하게 들 수 있다. 또한, 표 1 중, p, q, l, m 및 n은 1 이상의 정수를 나타낸다.

[표 1]

No.	퍼플루오로 폴리에테르(Rf)기의 종류
1	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
2	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
3	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
4	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
5	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
6	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
7	$CF_2(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$
8	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$
9	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$
10	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$
11	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2$
12	$CF_3(OCF(CF_3)CF_2)_m(OCF_2)_l$
13	$CF_3(OCF(CF_3)CF_2)_m(OCF_2)_l$
14	$CF_3(OCF(CF_3)CF_2)_m(OCF_2)_l$

상기 화학식 1 및 2 중 R^1 내지 R^3이 상기 치환기인 경우, 상기 치환기로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술포닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기, 방향족 복소환기, 후술하는 화학식 4로 표시되는 기 등이 바람직하다. 이들 치환기는 또한 상기 치환기로 치환될 수도 있다.

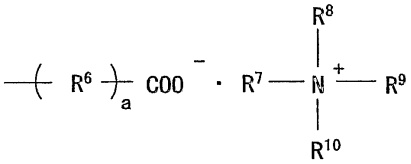
상기 알킬기로서는, 예를 들면 탄소수가 1 내지 25인 알킬기가 바람직하고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{18}H_{37}$, $C_{24}H_{49}$ 등을 들 수 있다.

상기 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 비페닐릴기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등을 들 수 있다.

상기 아랄킬기로서는, 예를 들면 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등을 들 수 있다.

상기 알케닐기로서는, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 옥테닐기 등을 들 수 있다.

화학식 4



상기 화학식 4 중, R^6은 탄화수소기를 나타내고, 예를 들면 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 아릴기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기에서는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자 등으로 치환될 수도 있다.

a는 0 이상의 정수를 나타내고, 예를 들면 0 내지 10이 바람직하며, 0 내지 5가 보다 바람직하다.

R^7 내지 R^{10}은 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자, 불소 원자 또는 탄화수소기를 나타낸다. 또한, 상기 탄화수소기로서는, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기 등을 들 수 있다. 이들 기에서의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자, 시아노기, 수산기, 아미노기, 아미노알킬기, 포스포노기 등으로 치환되어 있을 수도 있다.

상기 화학식 4로 표시되는 치환기의 구체예로서는 하기 표 2에 나타내는 것을 바람직하게 들 수 있다.

[표 2]

No.	R^7	R^8	R^9	R^{10}
1	$C_{18}H_{37}$	H	H	H
2	$C_{16}H_{33}$	H	H	H
3	$C_{14}H_{29}$	H	H	H
4	$C_{12}H_{25}$	H	H	H
5	$C_{18}H_{35}$	H	H	H
6	iso-$C_{18}H_{37}$	H	H	H
7	$C_{18}H_{31}$	H	H	H
8	$C_{18}H_{37}$	CH_3	CH_3	H
9	C_6H_5(페닐)	H	H	H
10	$C_{12}H_{25}$	CH_3	CH_3	CH_3
11	$C_{24}H_{49}$	H	H	H
12	$C_{18}H_{37}$	H	H	H
13	$CH_2 = CHC_{16}H_{32}$	H	H	H
14	iso-$C_{18}H_{37}$	H	H	H

상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물로서는 상술한 것 이외에, 예를 들면 상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물과 아민과의 반응 생성물인 퍼플루오로폴리에테르의 아민염 화합물 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 아민으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민 중 어느 하나일 수도 있고, 제4급 암모늄염일 수도 있으며, 그 중에서도 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 탄소수가 6 이상의 알킬기를 갖는 것이 보다 바람직하며, 탄소수가 10 이상의 알킬기를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

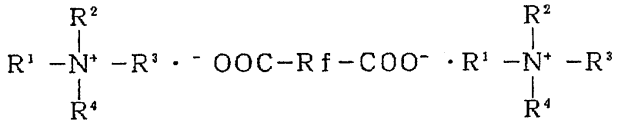
상기 1급 아민으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, t-부틸아민, n-펜틸아민, 시클로펜틸아민, 이소펜틸아민, n-헥실아민, 시클로헥실아민, n-옥틸아민, n-데실아민, 1-페닐에틸아민, 2-페닐에틸아민, 알릴아민, 2-디메틸아미노에틸아민, 2-메톡시에틸아민 등을 들 수 있다.

상기 2급 아민으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 피롤리딘, 피페리딘, 헥사메틸렌아민, 피페라진, 모르폴린 등을 들 수 있다.

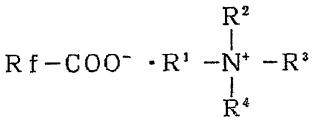
상기 3급 아민으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리아밀아민 등의 트리알킬아민, 트리에탄올아민, 디메틸아미노에탄올 등의 알칸올아민, 트리에틸렌디아민 등의 지방족 또는 비방향족 환상 아민, 디메틸페닐아민, 디메틸벤질아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 디메틸아닐린, 피리딘, 피콜린 등의 방향족 아민, 1,8-디아자비시클로(5.4.0)운데센-1 등의 지환식 아민 등을 들 수 있다.

상기 제4급 암모늄염으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 테트라알킬암모늄할라이드(예를 들면, 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 테트라 C1~6(탄소수 1 내지 6를 나타냄) 알킬암모늄할라이드), 트리알킬아랄킬암모늄할라이드(예를 들면, 트리메틸벤질암모늄클로라이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 트리프로필벤질암모늄클로라이드 등의 트리 C1~6 알킬-C7~10 아랄킬암모늄할라이드), N-알킬피리디늄할라이드(예를 들면, N-메틸피리디늄클로라이드 등) 등을 들 수 있다.

상기 퍼플루오로폴리에테르의 아민염 화합물의 구체예로서는 양쪽 말단에 카르복실기를 갖는 하기 퍼플루오로폴리에테르(이하, 다관능 퍼플루오로폴리에테르라고 함)와 아민과의 반응 화합물, 한쪽 말단에만 카르복실기를 갖는 하기 퍼플루오로폴리에테르(이하, 단관능 퍼플루오로폴리에테르라고 함)과 아민과의 반응 화합물 등을 들 수 있다.



(단, 식 중 Rf는 퍼플루오로폴리에테르쇄를 나타낸다. 또한, R^1, R^2, R^3, R^4는 각각 수소 또는 탄화수소기를 나타낸다.)



(식 중 Rf는 퍼플루오로폴리에테르쇄를 나타낸다. 또한, R^1, R^2, R^3, R^4는 각각 수소 또는 탄화수소기를 나타낸다.)

상기 퍼플루오로폴리에테르의 아민염 화합물에서는 상기 퍼플루오로폴리에테르 골격이 부분적으로 수소화되어 있을 수도 있고, 예를 들면 상기 퍼플루오로폴리에테르 골격에서의 불소 원자의 일부(50 % 이하)가 수소 원자로 치환될 수도 있다.

상기 퍼플루오로폴리에테르의 아민염 화합물은 상기 퍼플루오로폴리에테르와 아민 또는 디아민을 사용하여, 이하의 방법에 의해 간단하게 합성할 수 있다. 즉, 단관능 퍼플루오로폴리에테르 또는 다관능 퍼플루오로폴리에테르와 아민 또는 디아민을 혼합하고, 사용한 상기 아민 또는 디아민의 융점 이상의 온도(상기 아민으로서 스테아릴아민을 사용했을 경우에는 60 ℃)에서 가열함으로써 합성할 수 있다.

상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물의 중량 평균 분자량으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 500 내지 10000이 바람직하고, 1000 내지 6000이 보다 바람직하다.

상기 중량 평균 분자량이 500 미만이면 정공 주입량의 증가 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있고, 10000을 초과하면 유기 용매에의 용해성이 감소하고, 막 형성성이 저하되는 경우가 있다. ·

상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물로서는 적절하게 합성한 것을 사용할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있으며, 이 시판품으로서는, 예를 들면 아우디몬트(주) 제조, 상품명 Z-dol 1000, Z-dol 2000, Z-dol 4000 등을 바람직하게 들 수 있다.

본 발명의 정공 주입층용 재료는 각종 분야에서 바람직하게 사용할 수 있고, LED(발광 다이오드), 유기 EL 소자 등에 바람직하게 사용할 수 있으며, 이하의 본 발명의 유기 EL 소자에서의 정공 주입층에 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

(유기 EL 소자)

본 발명의 유기 EL 소자는 정극 및 부극의 사이에 정공 주입층을 적어도 포함하는 유기 박막층을 갖고 이루어지며, 상기 정공 주입층이 상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유한다.

상기 유기 박막층으로서는 상기 정공 주입층을 적어도 갖는 것 이외에는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 정공 수송층, 정공 블로킹층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 가질 수도 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에서의 층구조로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 이하의 (1) 내지 (13), 즉 (1) 정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (2) 정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/부극, (3) 정극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (4) 정극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/부극, (5) 정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층겸 전자 수송층/전자 주입층/부극, (6) 정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층겸 전자 수송층/부극, (7) 정극/정공 수송층/발광층겸 전자 수송층/전자 주입층/부극, (8) 정극/정공 수송층/발광층겸 전자 수송층/부극, (9) 정극/정공 주입층/정공 수송층겸 발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (10) 정극/정공 주입층/정공 수송층겸 발광층/전자 수송층/부극, (11) 정극/정공 수송층겸 발광층/전자 수송층/전자 주입층/부극, (12) 정극/정공 수송층겸 발광층/전자 수송층/부극, (13) 정극/정공 수송층겸 발광층겸 전자 수송층/부극 등을 바람직하게 들 수 있다. 또한, 상기 유기 EL 소자가 상기 정공 블로킹층을 갖는 경우에는 상기 (1) 내지 (13)에 있어서 상기 발광층과 상기 전자 수송층과의 사이에 상기 정공 블로킹층이 배치되는 층구성을 바람직하게 들 수 있다.

이들 층구성 중, 상기 (6) 정극/정공 주입층/정공 수송층/발광층겸 전자 수송층/부극의 형태를 나타내면 도 2에 나타낸 바와 같고, 유기 EL 소자 (10)은 유리 기판 (12) 상에 형성된 정극 (14)(예를 들면 ITO 전극), 정공 주입층 (16), 정공 수송층 (18), 전자 수송층겸 발광층 (20) 및 부극 (22)(예를 들면 Al-Li 전극)를 이 순서대로 적층하여 이루어지는 층구성이다. 또한, 정극 (14)(예를 들면 ITO 전극)과 부극 (22)(예를 들면 Al-Li 전극)는 전원을 통해 서로 접속되어 있다. 정공 주입층 (16), 정공 수송층 (18) 및 전자 수송층겸 발광층 (20)으로 상기 유기 박막층이 형성되어 있다.

-정극-

상기 정극으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 상기 정공 주입층에 정공(캐리어)을 공급할 수 있는 것이 바람직하다.

상기 정극의 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 이들 중에서도 일함수가 4 eV 이상인 재료가 바람직하다.

상기 정극의 재료의 구체예로서는 산화주석, 산화아연, 산화인듐, 산화인듐주석(ITO) 등의 도전성 금속 산화물, 금, 은 크롬, 니켈 등의 금속, 이들 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물 또는 적층물, 요오드화 구리, 황화 구리 등의 무기· 도전성 물질, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 유기 도전성 재료, 이들과 ITO와의 적층물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 도전성 금속 산화물이 바람직하고, 생산성, 고전도성, 투명성 등의 면에서 ITO가 특히 바람직하다.

상기 정극의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 재료 등에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 1 내지 5000 nm가 바람직하고, 20 내지 200 nm가 보다 바람직하다.

상기 정극은 통상 소다 석회 유리, 무알칼리 유리 등의 유리, 투명 수지 등의 기판 상에 형성된다.

상기 기판으로서 상기 유리를 사용하는 경우, 상기 유리로부터의 용출 이온을 적게 한다는 면에서는 상기 무알칼리 유리, 실리카 등의 배리어 코팅을 설치한 상기 소다 석회 유리가 바람직하다.

상기 기판의 두께로서는 기계적 강도를 유지하는 데 충분한 두께이면 특별히 제한은 없지만, 상기 기재로서 유리를 사용하는 경우에는 통상 0.2 mm 이상이고, 0.7 mm 이상이 바람직하다.

상기 정극은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법, 화학 반응법(졸-겔법) 등에 의해 상기 ITO의 분산물을 도포하는 방법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

상기 정극은 세정, 그 밖의 처리를 행함으로써 상기 유기 EL 소자의 구동 전압을 저하시키거나, 발광 효율을 높일 수도 있다. 상기 그 밖의 처리로서는, 예를 들면 상기 정극의 소재가 ITO인 경우에는 UV-오존 처리, 플라즈마 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.

-정공 주입층-

상기 정공 주입층은 전계 인가시에 상기 정극으로부터 정공을 주입하여, 상기 정공 수송층에 수송하는 기능 등을 갖는다.

상기 정공 주입층에서의 이온화 포텐셜로서는 도 7에 나타낸 바와 같이, 상기 정극에서의 이온화 포텐셜과, 상기 정공 수송층의 HOMO(최고파점분자궤도)에서의 이온화 포텐셜과의 사이에 위치하는 것, 즉 상기 정극에서의 포텐셜보다 작고, 상기 정공 수송층에서의 HOMO(최고파점분자궤도)의 이온화 포텐셜보다 큰 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 정공을 상기 정공으로부터 상기 유기 박막층으로 주입할 때의 에너지 장벽이 작아지고, 정전압에 대한 전류가 양호하게 흐르며, 발광 효율이 향상된다는 점에서 유리하다. 또한, 상기 이온화 포텐셜이란 원자 또는 분자의 기저 상태로부터 1개의 전자를 무한히 멀리 분리하는 데 요구되는 에너지, 즉 이온화 에너지를 전자 볼트의 단위로 나타낸 수치를 의미한다.

상기 정공 주입층에서의 이온화 포텐셜의 구체적인 값으로서는 상기 정공 주입층의 두께에 따라 상이하여 일반적으로 규정할 수는 없지만, 4.8 내지 5.6 eV 정도가 바람직하다.

또한, 상기 이온화 포텐셜은 공지된 이온화 포텐셜 측정 장치를 이용하여 측정할 수 있다.

상기 정공 주입층은 상기 퍼플루오로폴리에테르 화합물을 함유하여 이루어지고, 본 발명의 상기 정공 주입층용 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다.

상기 정공 주입층이 본 발명의 상기 정공 주입층용 재료로 형성되어 있으면, 상기 정공 주입층의 상기 이온화 포텐셜을 상술한 바와 같이 바람직한 범위 내로 쉽게 제어할 수 있고, 상기 정공 주입층과의 인접층(상기 정극 및 상기 정공 수송층)과의 습윤성이 풍부하여 밀착성이 양호하다는 점에서 유리하다.

상기 정공 주입층은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

상기 증착법으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 진공 증착법, 저항 가열 증착, 화학 증착법, 물리 증착법 등을 들 수 있다. 상기 화학 증착법으로서는, 예를 들면 플라즈마 CVD법, 레이저 CVD법, 열CVD법, 가스 소스 CVD법 등을 들 수 있다.

상기 습식 막 형성법으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 공지된 사물의 중에서 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 잉크젯법, 스핀 코팅법, 혼련기 코팅법, 바코팅법, 블레이드 코팅법, 캐스팅법, 디프법, 커튼 코팅법 등을 들 수 있다.

상기 습식 막 형성법의 경우, 상기 정공 주입층의 재료를 수지 성분과 함께 용해 내지 분산시킨 용액을 사용(도포 등을 행함)할 수 있고, 상기 수지 성분으로서는, 예를 들면 폴리비닐카르바졸, 폴리카르보네이트, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥시드, 폴리부타디엔, 탄화수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 아세트산 비닐, ABS 수지, 폴리우레탄, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

상기 습식 막 형성법에 의한 상기 정공 주입층의 형성은, 예를 들면 상기 정공 주입층용 재료 및 필요에 따라 사용하는 상기 수지 재료를 용제에 용해한 용액(도포액)을 사용하여 도포, 건조 등을 함으로써 바람직하게 행할 수 있다.

또한, 상기 용제로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있으며, 시판품을 바람직하게 사용할 수 있고, 예를 들면 FC77(쓰리엠사 제조), 버트렐(Vertrel) XF(듀퐁사 제조) 등을 들 수 있다.

상기 정공 주입층의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 10 nm 이하가 바람직하고, 0.1 내지 10 nm가 보다 바람직하다.

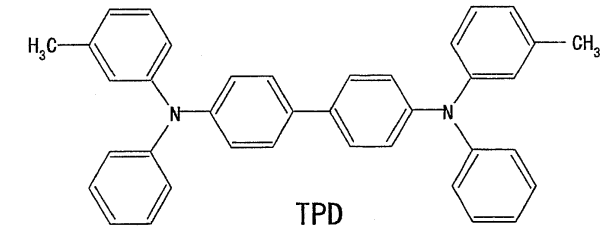
상기 정공 주입층의 두께가 10 nm을 초과하면, 상기 발광층에 정공이 원활하게 흐르지 않게 되는 경우가 있다.

-정공 수송층-

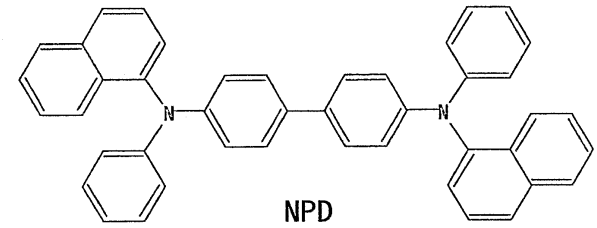
상기 정공 수송층으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 전계 인가시에 상기 정공 주입층으로부터의 정공을 수송하는 기능을 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 정공 수송층의 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 방향족 아민 화합물, 카르바졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 폴리아릴알칸, 피라졸린, 피라졸론, 페닐렌디아민, 아릴아민, 아미노 치환 칼콘, 스티릴안트라센, 플루오레논, 히드라존, 스틸벤, 실라잔, 스티릴아민, 방향족 디메틸리딘 화합물, 포르피린계 화합물, 폴리실란계 화합물, 폴리(N-비닐카르바졸), 아닐린계 공중합체, 티오펜올리고머 및 중합체, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자 올리고머 및 중합체, 카본막 등을 들 수 있다. 또한, 이들 정공 수송층의 재료를 상기 발광층의 재료와 혼합하여 막 형성하면 정공 수송층겸 발광층을 형성할 수 있다.

이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있으며, 그 중에서도 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 구체적으로는 하기 화학식으로 표시되는 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민), 하기 화학식으로 표시되는 NPD(N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 등이 보다 바람직하다.



TPD



NPD

상기 정공 수송층의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 통상 1 내지 500 nm이고, 10 내지 100 nm가 바람직하다.

상기 정공 수송층은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

-발광층-

상기 발광층은 전계 인가시에 상기 정극, 상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층 등으로부터 정공을 주입할 수 있고, 상기 부극, 상기 전자 주입층, 상기 전자 수송층 등으로부터 전자를 주입할 수 있으며, 추가로 상기 정공과 상기 전자의 재결합 장소를 제공하고, 상기 재결합시에 발생하는 재결합 에너지에 의해 소정의 발광색으로 발색하는 발광 재료를 함유한다.

상기 발광 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있으며, 녹색 발광 재료, 청색 발광 재료, 황색 발광 재료, 적색 발광 재료 등을 들 수 있다.

상기 녹색 발광 재료로서는 녹색 발광이 가능한 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 알루미퀴놀리늄 착체, 벤조퀴놀리놀 Be 착체 등을 들 수 있다.

상기 청색 발광 재료로서는 청색 발광이 가능한 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 벤조옥사졸 Zn 착체, 퀴놀리놀계 착체 등을 들 수 있다.

상기 황색 발광 재료로서는 황색 발광이 가능한 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 8-퀴놀리놀의 Zn과의 4배위 착체 등을 들 수 있다.

상기 적색 발광 재료로서는 적색 발광이 가능한 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 DCM 색소(문헌[C.W.Tang, S.A.VanSlyke, and C.H.Chen, Applied Physics Letters vo1.65, 3610(1989)]), 적색 형광 발광성을 갖는 포르핀 화합물 또는 포르피린 화합물(일본 특허 공개 (평)9-13024호 공보, 일본 특허 공개 (평)9-296166호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-251061호 공보, 일본 특허 공개 (평)11-251062호 공보, 국제 공개 번호 WO98/00474호 공보), 적색 형광 발광성을 갖는 비스안트렌 화합물(일본 특허 공개 (평)11-144868호 공보) 등을 들 수 있다.

상기 발광층은 공지된 방법에 따라 형성할 수 있는데, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

상기 발광층의 두께로서는 1 내지 50 nm가 바람직하고, 3 내지 20 nm가 보다 바람직하다.

상기 발광층의 두께가 상기 바람직한 수치 범위에 있으면 상기 유기 EL 소자에 의해 발광되는 광의 발광 효율·발광 휘도·색 순도가 충분하고, 상기 보다 바람직한 수치 범위에 있으면 상기 특성들이 현저하다는 점에서 유리하다.

상기 발광층은 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 등의 기능을 함께 갖는 발광층겸 전자 수송층, 발광층겸 정공 수송층 등으로서 설계될 수도 있다.

상기 발광층 또는 상기 발광층겸 전자 수송층, 발광층겸 정공 수송층 등은 게스트 재료로서 상기 발광 재료를 함유하고, 이 게스트 재료 이외에 발광 파장이 이 게스트 재료의 광흡수 파장 부근에 있는 호스트 재료를 더 함유하고 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 호스트 재료는 통상 상기 발광층에 함유되지만, 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 등에 함유될 수도 있다.

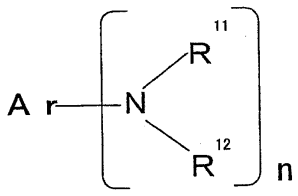
상기 게스트 재료와 상기 호스트 재료를 병용하는 경우, 유기 EL 발광이 발생될 때 우선 상기 호스트 재료가 여기된다. 또한, 상기 호스트 재료의 발광 파장과 상기 게스트 재료의 흡수 파장이 중첩되기 때문에, 상기 호스트 재료로부터 상기 게스트 재료로 여기 에너지가 효율적으로 이동하고, 상기 호스트 재료는 발광되지 않고 기저 상태에 되돌아가며, 여기 상태가 된 상기 게스트 재료만이 여기 에너지를 광으로서 방출하기 때문에, 발광 효율·색 순도 등이 우수하다.

또한, 일반적으로 박막 중에 발광 분자가 단독으로 또는 고농도로 존재하는 경우에는, 발광 분자끼리 접근됨으로써 발광 분자 사이에서 상호 작용이 발생하고, "농도 소광"이라고 하는 발광 효율 저하 현상이 발생하지만, 상기 게스트 재료와 상기 호스트 재료를 병용하는 경우, 상기 게스트 화합물이 상기 호스트 화합물 중에 비교적 저농도로 분산되어 있기 때문에, 상기 "농도 소광"이 효과적으로 억제되고, 발광 효율이 우수하다는 점에서 유리하다. 또한, 상기 게스트 재료와 상기 호스트 재료를 상기 발광층에서 병용하는 경우에는 상기 호스트 재료가 일반적으로 막 형성성이 우수하므로, 발광 특성을 유지하면서 막 형성성이 우수하다는 점에서 유리하다.

상기 호스트 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 발광 파장이 상기 게스트 재료의 광흡수 파장 부근에 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 저분자계 호스트 재료, 고분자계 호스트 재료 등을 들 수 있다.

상기 저분자계 호스트 재료로서는 특별히 제한되지 않고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 4,4'-비스(2,2'-디페닐비닐)-1,1'-비페닐(DPVBi), p-섹시페닐(p-SP), 1,3,6,8-테트라페닐피렌(tppy), N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(NPD), 옥신 착체 및 카르바졸 유도체로부터 선택되는 것이 바람직하고, 하기 화학식 5로 표시되는 방향족 아민 유도체, 하기 화학식 7로 표시되는 카르바졸 유도체, 하기 화학식 9로 표시되는 옥신 착체, 하기 화학식 11로 표시되는 1,3.6,8-테트라페닐피렌 화합물, 하기 화학식 13으로 표시되는 4,4'-비스(2,2'-디페닐비닐)-1,1'-비페닐(DPVBi)(주발광파장=470 nm), 하기 화학식 14로 표시되는 p-섹시페닐(주발광파장=400 nm),하기 화학식 15로 표시되는 9,9'-비안트릴(주발광파장=460 nm) 등을 바람직하게 들 수 있다.

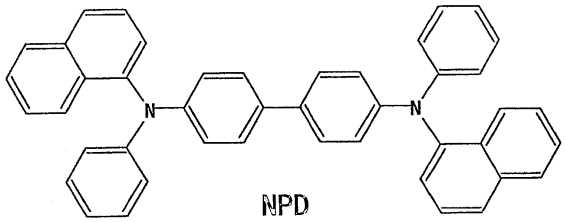
화학식 5



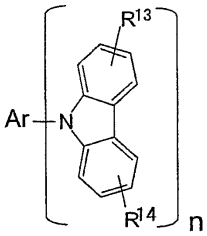
상기 화학식 5 중, n은 2 또는 3의 정수를 나타낸다. Ar은 2가 또는 3가의 방향족기 또는 복소환식 방향족기를 나타낸다. R^{11} 및 R^{12}는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 1가의 방향족기 또는 복소환식 방향족기를 나타낸다. 상기 1가의 방향족기 또는 복소환식 방향족기로서는 특별히 제한없이 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

상기 화학식 5로 표시되는 방향족 아민 유도체의 중에서도, 하기 화학식 6으로 표시되는 N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(NPD)(주발광파장=430 nm) 및 그의 유도체가 바람직하다.

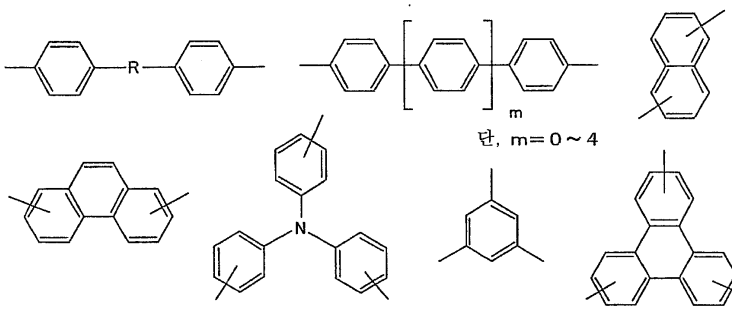
화학식 6



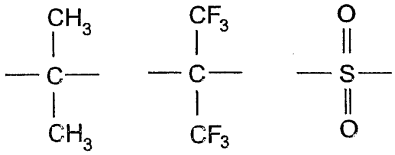
화학식 7



상기 화학식 7 중, Ar은 이하에 나타내는 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기, 또는 복소환식 방향족환을 포함하는 2가 또는 3가의 기를 나타낸다.



이들은 비공액성의 기로 치환되어 있을 수도 있고, R은 연결기를 나타내며, 예를 들면 이하의 것을 바람직하게 들 수 있다.

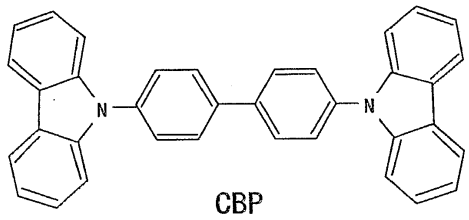


상기 화학식 7 중, R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 아릴기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬술포닐기, 수산기, 아미드기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소환기, 또는 방향족 복소환기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수도 있다.

상기 화학식 7 중, n은 정수를 나타내고, 2 또는 3을 바람직하게 들 수 있다.

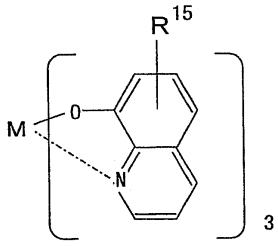
상기 화학식 7로 표시되는 방향족 아민 유도체 중에서도, Ar은 벤젠환이 단결합을 통해 2개 연결된 방향족기이고, R^{13} 및 R^{14}는 수소 원자이며, n은 2인 것, 즉, 하기 화학식 8로 표시되는 4,4'-비스(9-카르바졸릴)-비페닐(CBP)(주발광파장=380 nm) 및 그의 유도체로부터 선택되는 것이 발광 효율 등이 특히 우수하다는 점에서 바람직하다.

화학식 8



CBP

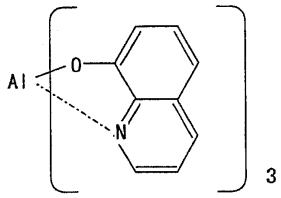
화학식 9



단, 상기 화학식 9 중, R^{15}는 수소 원자 또는 1가 탄화수소기를 나타낸다.

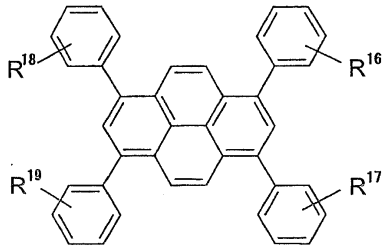
상기 화학식 9로 표시되는 옥신 착체 중에서도, 하기 화학식 10으로 표시되는 알루미늄퀴놀린 착체(Alq)(주발광파장=530 nm)가 바람직하다.

화학식 10



Alq

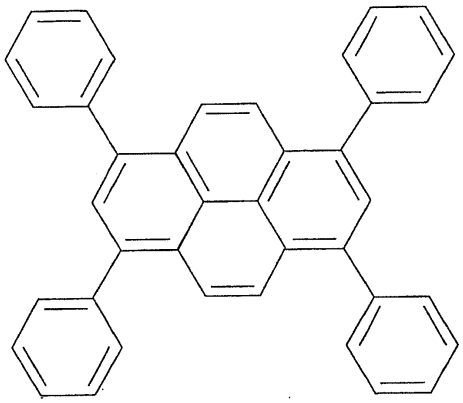
화학식 11



단, 상기 화학식 11 중, R^{16} 내지 R^{19}는 서로 동일하거나 상이할 수도 있고, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 상기 치환기로서는, 예를 들면 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 바람직하게 들 수 있고, 이들은 치환기로 더 치환될 수도 있다.

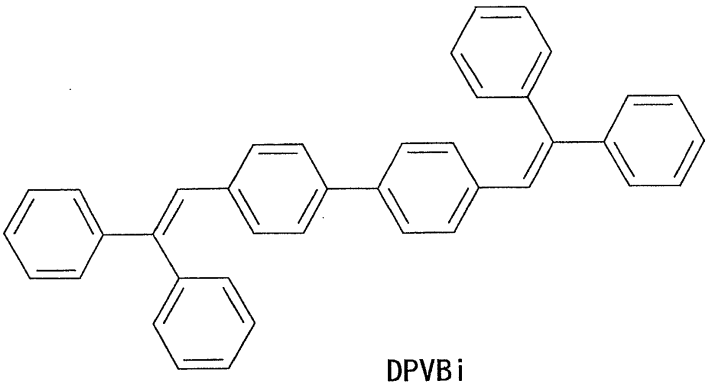
상기 화학식 11로 표시되는 1,3,6,8-테트라페닐피렌 중에서도, R^{16} 내지 R^{19}가 수소 원자인, 즉 하기 화학식 12로 표시되는 1,3,6,8-테트라페닐피렌(주발광파장=440nm)이 발광 효율 등이 특히 우수하다는 점에서 바람직하다.

화학식 12



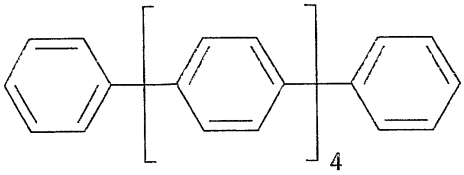
1,3,6,8-테트라페닐피렌

화학식 13



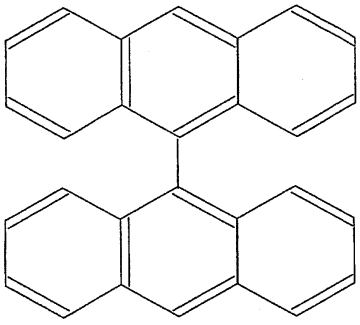
DPVBi

화학식 14



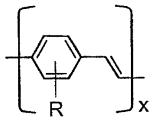
p-섹시페닐

화학식 15

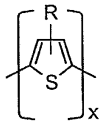


9,9'-비안트릴

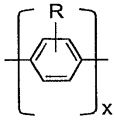
상기 고분자계 호스트 재료로서는 하기 화학식으로 표시되는 폴리파라페닐렌비닐렌(PPV), 폴리티오펜(PAT), 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리비닐카르바졸(PVCz), 폴리플루오렌(PF), 폴리아세틸렌(PA), 이들의 유도체 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 하기 화학식 16으로 표시되는 폴리비닐카르바졸(PVCz)이 바람직하다.



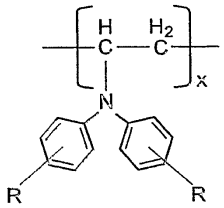
PPV 유도체



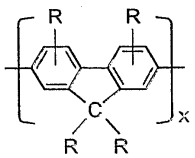
PAT 유도체



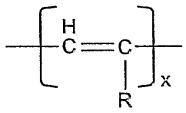
PPP 유도체



PVCz 유도체



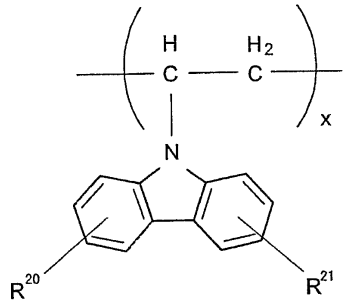
PF 유도체



PA 유도체

단, R은 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 아미노기, 알킬기, 시클로알킬기, 질소 원자나 황 원자를 포함하고 있을 수 있는 아릴기, 아릴옥시기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수도 있다. x는 정수를 나타낸다.

화학식 16



단, 상기 화학식 16 중, R^{20} 및 R^{21}은 환상 구조의 임의의 위치에 부여된 각각 복수의 치환기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수도 있으며, 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 아미노기, 알킬기, 시클로알킬기, 질소 원자나 황 원자를 포함하고 있을 수 있는 아릴기, 아릴옥시기를 나타내고, 이들은 치환기로 더 치환될 수도 있다. 상기 R^{20} 및 R^{21}은 서로 연결되어, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자를 포함하고 있을 수 있는 방향족환을 형성할 수도 있고, 이들은 치환기로 더 치환될 수도 있다. x는 정수를 나타낸다.

-정공 블록킹층-

상기 정공 블로킹층으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 상기 정극으로부터 주입된 정공을 장벽하는 기능을 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 정공 블록킹층의 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

상기 유기 EL 소자가 상기 정공 블로킹층을 갖고 있으면 정극측에서 수송되어 온 정공이 상기 정공 블로킹층에서 블로킹되고, 부극으로부터 수송되어 온 전자는 상기 정공 블록킹층을 통과하여 상기 발광층에 도달함으로써, 상기 발광층에서 효율적으로 전자와 정공과의 재결합이 발생하기 때문에, 상기 발광층 이외의 유기 박막층에서의 상기 정공과 상기 전자와의 재결합을 방지할 수 있고, 목적으로 하는 발광 재료로부터의 발광을 효율적으로 얻을 수 있으며, 색 순도 등의 점에서 유리하다.

상기 정공 블로킹층은 상기 발광층과 상기 전자 수송층 사이에 배치되는 것이 바람직하다.

상기 정공 블로킹층의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 통상 1 내지 500 nm 정도이고, 10 내지 50 nm가 바람직하다.

상기 정공 블로킹층은 단층 구조일 수도 있고, 적층 구조일 수도 있다.

상기 정공 블록킹층은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

-전자 수송층-

상기 전자 수송층으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 상기 부극으로부터의 전자를 수송하는 기능, 상기 정극으로부터 주입된 정공을 장벽하는 기능 중 어느 하나를 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 전자 수송층의 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 상기 알루미늄퀴놀린 착체(Alq) 등의 퀴놀린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 페릴렌 유도체, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 퀴녹살린 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 니트로 치환 플루오렌 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 전

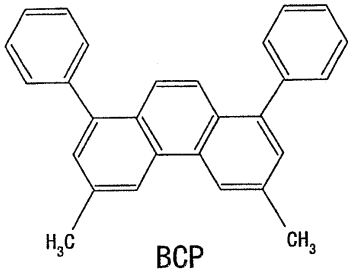
자 수송층의 재료를 상기 발광층의 재료와 혼합하여 막 형성하면 전자 수송층겸 발광층을 형성할 수 있고, 추가로 상기 정공 수송층의 재료도 혼합시켜 막 형성하면 전자 수송층겸 정공 수송층겸 발광층을 형성할 수 있으며, 이 때 폴리비닐카르바졸, 폴리카르보네이트 등의 중합체를 사용할 수 있다.

상기 전자 수송층의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 통상 1 내지 500 nm 정도이고, 10 내지 50 nm가 바람직하다.

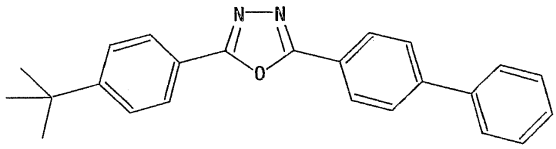
상기 전자 수송층은 단층 구조일 수도 있고, 적층 구조일 수도 있다.

이 경우, 상기 발광층에 인접하는 상기 전자 수송층에 사용하는 전자 수송 재료로서는, 상기 유발광 재료보다 광흡수단이 단파장인 전자 수송 재료를 사용하는 것이, 유기 EL 소자 중의 발광 영역을 상기 발광층으로 한정하고, 상기 전자 수송층으로부터의 불필요한 발광을 방지한다는 점에서는 바람직하다. 상기 전자 수송 재료로서는, 예를 들면 페난트롤린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체등을 들 수 있고, 하기 화학식 17로 표시되는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP)이나, 이하에 나타내는 화합물 등을 바람직하게 들 수 있다.

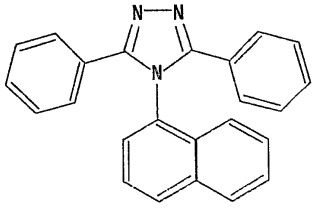
화학식 17



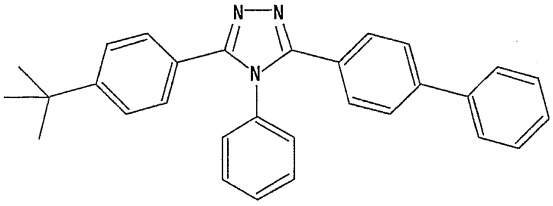
BCP



2-(4-tert-부틸페닐)-5-(4-비페닐일)-1,3,4-옥사디아졸



3-페닐-4-(1-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸



3-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐-5-(4'-비페닐일)-1,2,4-트리아졸

상기 전자 수송층은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

-전자 주입층-

상기 전자 주입층으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 상기 부극으로부터의 전자를 주입하고, 전자 수송층으로 수송하는 기능을 갖고 있는 것이 바람직하다.

상기 전자 주입층의 재료로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 불화리튬 등의 알칼리 금속 불화물, 불화스트론튬 등의 알칼리 토류 금속 불화물 등을 들 수 있다.

상기 전자 주입층의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 통상 0.1 내지 10 nm 정도이고, 0.5 내지 2 nm가 바람직하다.

상기 전자 주입층은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

-부극-

상기 부극으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 상기 유기 박막층에, 구체적으로는 상기 유기 박막층이 상기 발광층만을 갖는 경우에는 상기 발광층에, 상기 유기 박막층이 추가로 상기 전자 수송층을 갖는 경우에는 상기 전자 수송층에, 상기 유기 박막층 및 상기 부극 사이에 전자 주입층을 갖는 경우에는 상기 전자 주입층에 전자를 공급할 수 있는 것이 바람직하다.

상기 부극의 재료로서는 특별히 제한은 없고, 상기 전자 수송층, 상기 발광층 등의 상기 부극과 인접하는 층 내지 분자와의 밀착성, 이온화 포텐셜, 안정성 등에 따라 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 금속, 합금, 금속 산화물, 전기 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

상기 부극의 재료의 구체예로서는 알칼리 금속(예를 들면 Li, Na, K, Cs 등), 알칼리 토류 금속(예를 들면 Mg, Ca 등), 금, 은, 납, 알루미늄, 나트륨-칼륨 합금 또는 이들의 혼합 금속, 리튬-알루미늄 합금 또는 이들의 혼합 금속, 마그네슘-은 합금 또는 이들의 혼합 금속, 인듐, 이테르븀 등의 희토류 금속, 이들의 합금 등을 들 수 있다.

이들은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 일함수가 4 eV 이하인 재료가 바람직하고, 알루미늄, 리튬-알루미늄 합금 또는 이들의 혼합 금속, 마그네슘-은합금 또는 이들의 혼합 금속 등이 보다 바람직하다.

상기 부극의 두께로서는 특별히 제한은 없고, 상기 부극의 재료 등에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 1 내지 10000 nm가 바람직하고, 20 내지 200 nm가 보다 바람직하다.

상기 부극은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 전자빔법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피텍셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 분자 적층법, LB법, 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

상기 부극의 재료로서 2종 이상을 병용하는 경우에는 상기 2종 이상의 재료를 동시에 증착하고, 합금 전극 등을 형성할 수도 있으며, 미리 제조한 합금을 증착시켜서 합금 전극 등을 형성할 수도 있다.

상기 정극 및 상기 부극의 저항치로서는 낮은 쪽이 바람직하고, 수백 Ω/□ 이하인 것이 바람직하다.

-그 밖의 층-

본 발명의 유기 EL 소자는 목적에 따라 적절하게 선택한 그 밖의 층을 갖고 있을 수도 있고, 상기 그 밖의 층으로서는, 예를 들면 보호층 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 보호층으로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 수분이나 산소 등의 유기 EL 소자를 열화 촉진시키는 분자 내지 물질이 유기 EL 소자 내에 침입하는 것을 억제할 수 있는 것이 바람직하다.

상기 보호층의 재료로서는, 예를 들면 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni 등의 금속, MgO, SiO, SiO_2, Al_2O_3, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe_2O_3, Y_2O_3, TiO_2 등의 금속 산화물, SiN, SiN_xO_y 등의 질화물, MgF_2, LiF, AlF_3, CaF_2 등의 금속 불화물, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리우레아, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리디클로로디플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌과 디클로로디플루오로에틸렌과의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 1종 이상의 공단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합시켜 얻어지는 공중합체, 공중합 주쇄에 환상 구조를 갖는 불소 함유 공중합체, 흡수율 1% 이상의 흡수성 물질, 흡수율 0.1 % 이하의 방습성 물질 등을 들 수 있다.

상기 보호층은, 예를 들면 증착법, 습식 막 형성법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, MBE(분자선 에피택셜)법, 클러스터 이온빔법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 중합법(고주파 여기 이온 플레이팅법), 인쇄법, 전사법 등의 상술한 방법에 의해 바람직하게 형성할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 발광 효율로서는 전압 10 V 이하에서 발광하는 것이 바람직하고, 7 V 이하에서 발광하는 것이 보다 바람직하며, 5 V 이하에서 발광하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자의 발광 휘도로서는 인가 전압 10 V에서 100 cd/㎡ 이상인 것이 바람직하고, 500 cd/㎡ 이상인 것이 보다 바람직하며, 1000 cd/㎡ 이상인 것이 특히 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 예를 들면 컴퓨터, 차량 탑재용 표시기, 야외 표시기, 가정용 기기, 업무용 기기, 가전용 기기, 교통 관계 표시기, 시계 표시기, 달력 표시기, 루미네센트 스크린, 음향 기기 등을 비롯한 각종 분야에서 바람직하게 사용할 수 있지만, 이하의 본 발명의 유기 EL 디스플레이에 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

(유기 EL 디스플레이)

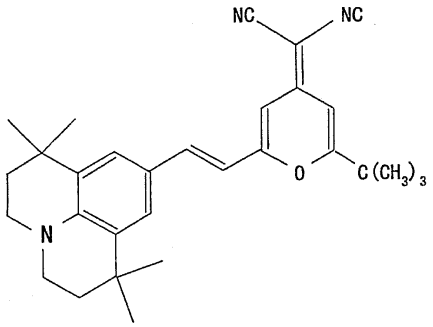
본 발명의 유기 EL 디스플레이는 상기 본 발명의 유기 EL 소자를 사용한 것 이외에는 특별히 제한은 없고, 공지된 구성을 적절하게 이용할 수 있다.

상기 유기 EL 디스플레이는 단색 발광의 것일 수도 있고, 다색 발광의 것일 수도 있으며, 풀컬러 형태의 것일 수도 있다.

상기 유기 EL 디스플레이를 풀컬러 형태의 것으로 하는 방법으로서는, 예를 들면 문헌["월간 디스플레이", 2000년 9월호, 33 내지 37쪽]에 기재되어 있는 바와 같이, 색의 3원색(청색(B),녹색(G),적색(R))에 대응하는 광을 각각 발광하는 유기 EL 소자를 기판 상에 배치하는 3색 발광법, 백색 발광용의 유기 EL 소자에 의한 백색 발광을 컬러 필터를 통해 3원색으로 나누는 백색법, 청색 발광용의 유기 EL 소자에 의한 청색 발광을 형광색 소층을 통해 적색(R) 및 녹색(G)로 변환하는 색변환법 등이 알려져 있다.

상기 3색 발광법에 의해 풀컬러 형태의 유기 EL 디스플레이를 제조하는 경우에는 청색 발광용의 유기 EL 소자, 적색 발광용의 유기 EL 소자 및 녹색 발광용의 유기 EL 소자를 필요로 한다.

상기 적색 발광용의 유기 EL 소자로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 층 구성이 ITO(정극)/상기 NPD/하기 화학식으로 표시되는 DCJTB 1 % 알루미늄퀴놀린 착체(Alq)/상기 Alq/Al-Li(부극) 등을 바람직하게 들 수 있다. 상기 DCJTB는 4-디시아노메틸렌-6-cp-줄로리디노스티릴-2-tert-부틸-4H-피란이다. 또한, 상기 Alq는 상기에 나타낸 바와 같다.



DCJTB

4-디시아노메틸렌-6-cp-줄로리디노스티릴-2-tert-부틸-4H-피란

상기 녹색 발광용의 유기 EL 소자로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 층 구성이 ITO(정극)/상기 NPD/디메틸퀴나크리돈 1 % 상기 Alq/상기 Alq/Al-Li(부극)인 것 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 청색 발광용의 유기 EL 소자로서는 특별히 제한은 없고, 공지된 것 중에서 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 층 구성이 ITO(정극)/상기 NPD/상기 DPVBi/상기 Alq/Al-Li(부극)인 것 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 유기 EL 디스플레이의 형태로서는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들면 문헌["닛께이 일렉트로닉스", No.765, 2000년 3월 13일호, 55 내지 62 쪽]에 기재되어 있는 것과 같은 패시브 매트릭스 패널, 액티브 매트릭스 패널 등을 바람직하게 들 수 있다.

상기 패시브 매트릭스 패널은, 예를 들면 도 3에 나타낸 바와 같이, 유리 기판 (12) 상에 서로 평행하도록 배치된 띠상의 정극 (14)(예를 들면 ITO 전극)을 갖고, 정극 (14) 상에 서로 순서대로 평행하도록 하고 정극 (14)와 대략 직교 방향으로 배치된 띠상의 청색 발광용의 유기 박막층 (24), 녹색 발광용의 유기 박막층 (26) 및 적색 발광용의 유기 박막층 (28)을 갖고, 청색 발광용의 유기 박막층 (24), 녹색 발광용의 유기 박막층 (26) 및 적색 발광용의 유기 박막층 (28) 상에 이들과 동형상의 부극 (22)를 갖고 이루어진다.

상기 패시브 매트릭스 패널에 있어서는, 예를 들면 도 4에 나타낸 바와 같이, 복수의 정극 (14)를 포함하는 정극 라인 (30)과, 복수의 부극 (22)를 포함하는 부극 라인 (32)가 서로 대략 직행 방향으로 교차하여 회로가 형성되어 있다. 각 교차점에 위치한 청색 발광용, 녹색 발광용 및 적색 발광용의 각 유기 박막층 (24), (26) 및 (28)이 화소로서 기능하고, 각 화소에 대응하여 유기 EL 소자 (34)가 복수 존재하고 있다. 상기 패시브 매트릭스 패널에 있어서, 정극 라인 (30)에서의 정극 (14) 1개와 부극 라인 (32)에서의 부극 (22) 1개에 대하여 정전류원 (36)에 의해 전류를 인가하면, 그 때 그 교차점에 위치하는 유기 박막층에 전류가 인가되고, 그 위치의 유기 EL 박막층이 발광된다. 상기 화소 단위의 발광을 제어함으로써, 쉽게 풀 컬러의 화상을 형성할 수 있다.

상기 액티브 매트릭스 패널은, 예를 들면 도 5에 나타낸 바와 같이, 유리 기판 (12) 상에 주사선, 데이터 라인 및 전류 공급 라인이 바둑판눈상으로 형성되어 있고, 바둑판눈상을 형성하는 주사선 등에 접속되며 각 바둑판눈에 배치된 TFT 회로 (40)과 TFT 회로 (40)에 의해 구동이 가능하고 각 바둑판눈 중에 배치된 정극 (14)(예를 들면, ITO 전극)를 가지며, 정극 (14) 상에 서로 순서대로 평행하게 배치된 띠상의 청색 발광용의 유기 박막층 (24), 녹색 발광용의 유기 박막층 (26) 및 적색 발광용의 유기 박막층 (28)을 갖고, 청색 발광용의 유기 박막층 (24), 녹색 발광용의 유기 박막층 (26) 및 적색 발광용의 유기 박막층 (28) 상에 이들을 전부덮도록 배치된 부극 (22)를 갖고 이루어진다. 청색 발광용의 유기 박막층 (24), 녹색 발광용의 유기 박막층 (26) 및 적색 발광용의 유기 박막층 (28)은 각각 정공 수송층 (16), 발광층 (18) 및 전자 수송층 (20)을 갖고 있다.

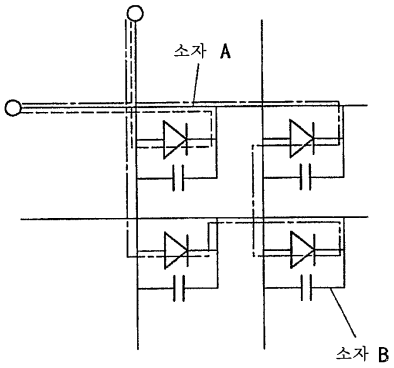
상기 액티브 매트릭스 패널에 있어서는, 예를 들면 도 6에 나타낸 바와 같이, 복수 평행하게 설치된 주사선 (46), 복수 평행하게 설치된 데이터 라인 (42) 및 전류 공급 라인 (44)가 서로 직교하도록 바둑판눈을 형성하고 있고, 각 바둑판눈에는 스위칭용 TFT (48)과 구동용 TFT (50)이 접속되어 회로가 형성되어 있다. 구동 회로 (38)로부터 전류를 인가하면, 바둑판눈마다 스위칭용 TFT (48)과 구동용 TFT (50)이 구동 가능하게 되어 있다. 또한, 각 바둑판눈은 청색 발광용, 녹색 발광

용 및 적색 발광용의 각 유기 박막 소자 (24), (26) 및 (28)이 화소로서 기능하고, 상기 액티브 매트릭스 패널에 있어서, 가로 방향으로 배치된 주사선 (46) 1개와 세로 방향으로 배치된 전류 공급 라인 (44)에 대하여 구동 회로 (38)로부터 전류를 인가하면, 그 때 그 교차점에 위치하는 스위칭용 TFT (48)이 구동하고, 그에 따라 구동용 TFT (50)이 구동하며, 상기 위치의 유기 EL 소자 (52)가 발광한다. 이 화소 단위의 발광을 제어함으로써, 쉽게 풀컬러 화상을 형성할 수 있다.

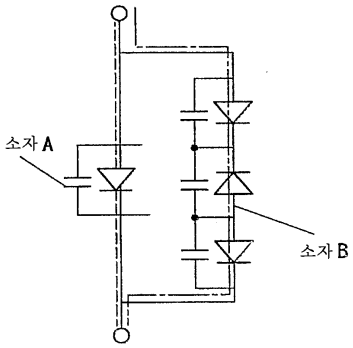
본 발명의 유기 EL 디스플레이는, 예를 들면 컴퓨터, 차량 탑재용 표시기, 야외 표시기, 가정용 기기 표시기, 업무용 기기 표시기, 가전용 기기 표시기, 교통 관계 표시기, 시계 표시기, 달력 표시기, 루미네센트 스크린, 음향 기기 등을 비롯한 각종 분야에서 바람직하게 사용할 수 있다.

도면

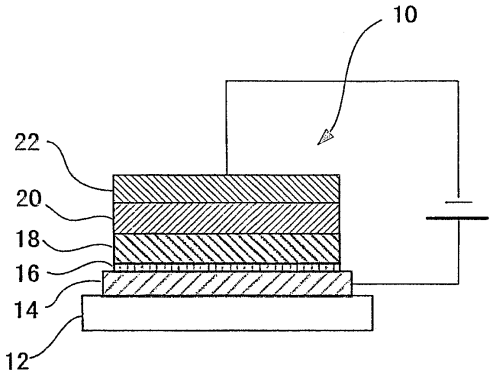
도면1A



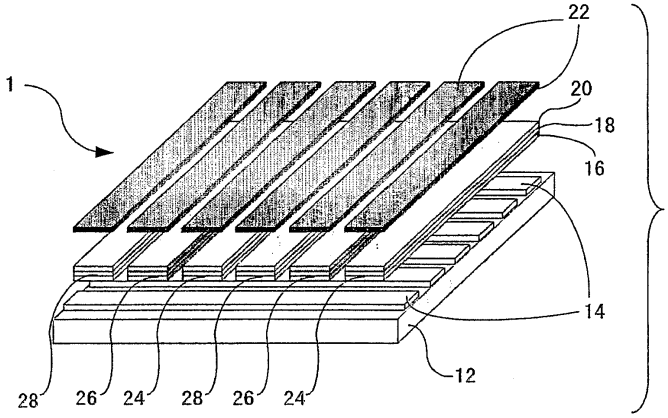
도면1B



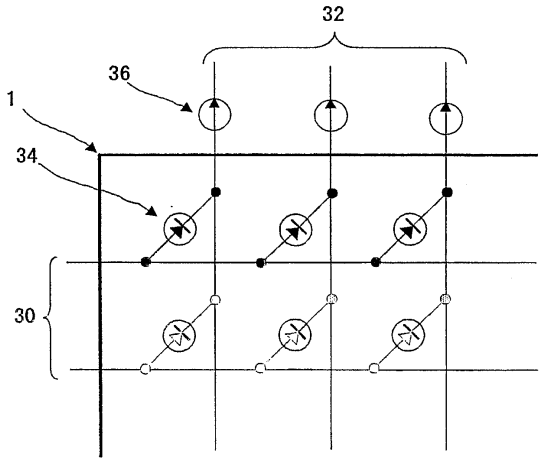
도면2



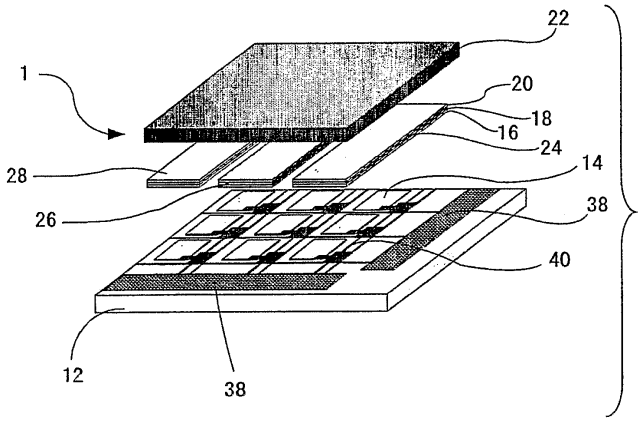
도면3


22
1
20
18
16
14
12
28
26
24
28
26
24

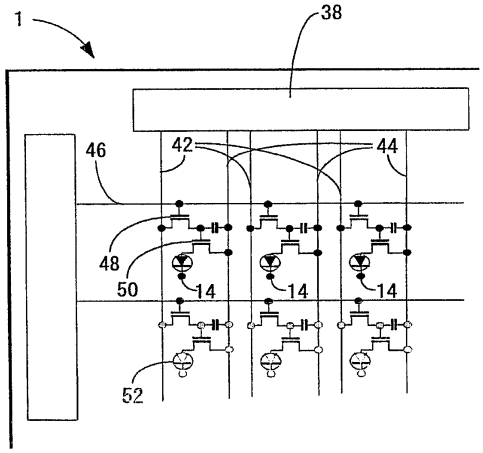
도면4


32
36
1
34
30

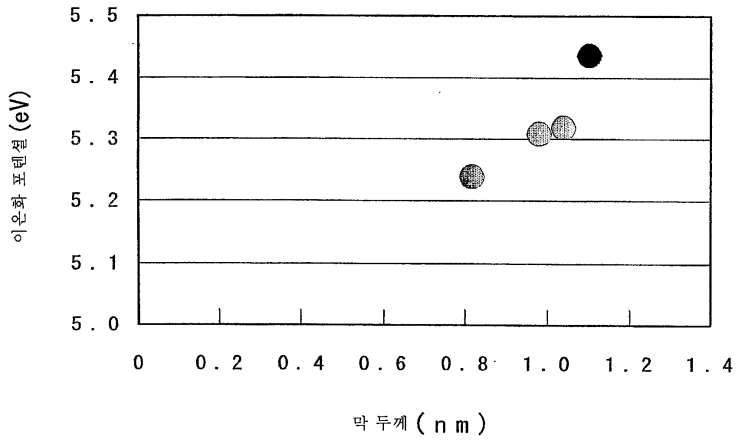
도면5


22
1
20
18
16
24
14
28
38
26
40
12
38

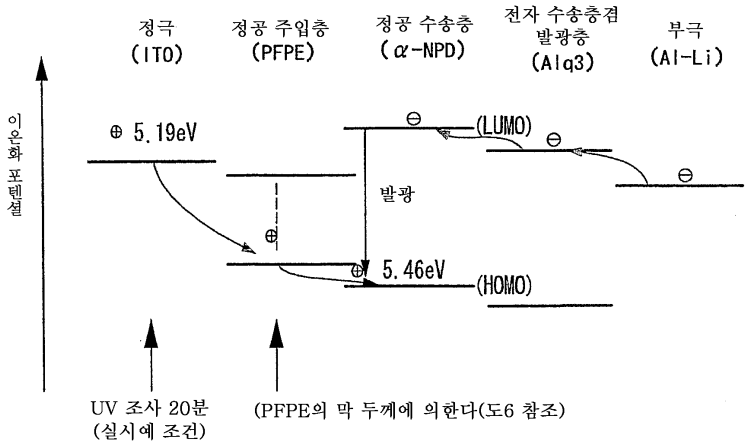
도면6


1
38
46
42
44
48
50
14
14
14
52

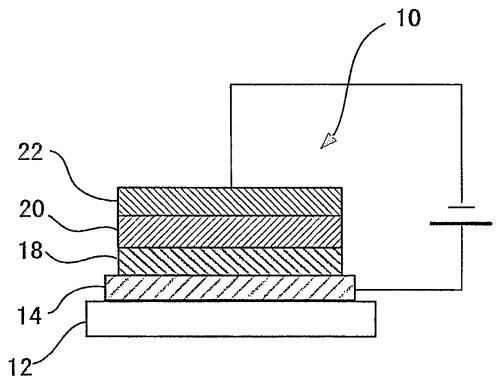
도면7


5.5
5.4
5.3
5.2
5.1
5.0
이온화 포텐셜 (eV)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
막 두께 (n m)

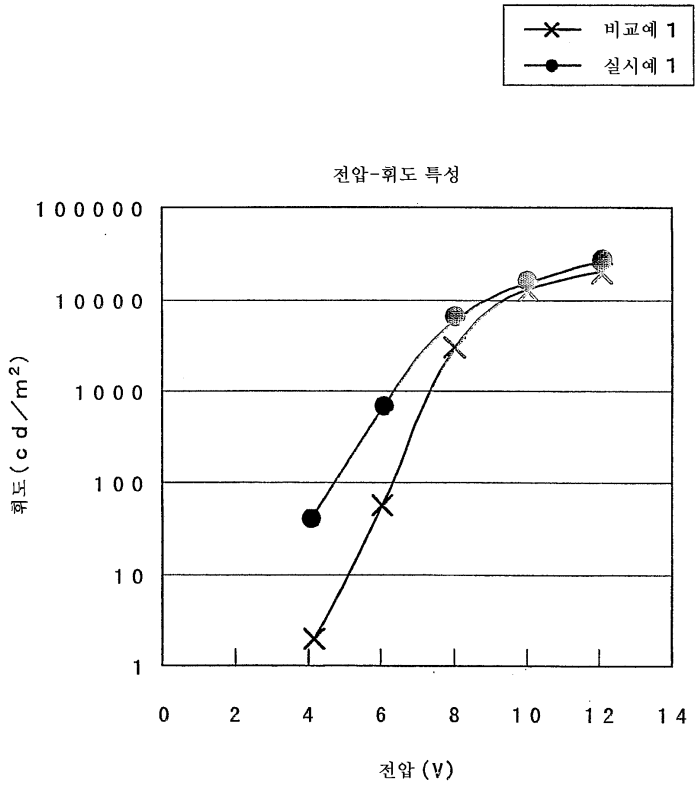
도면8


정극
(ITO)
정공 주입층
(PFPE)
정공 수송층
(α-NPD)
전자 수송층겸
발광층
(Alq3)
부극
(Al-Li)
이온화 포텐셜
⊕ 5.19eV
(LUMO)
발광
5.46eV
(HOMO)
UV 조사 20분
(실시예 조건)
(PFPE의 막 두께에 의한다(도6 참조)

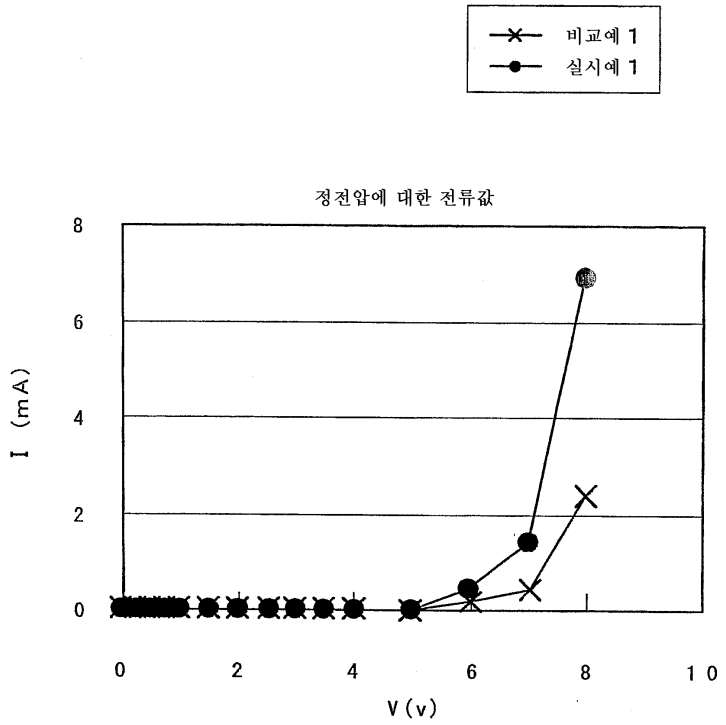
도면9


10
22
20
18
14
12

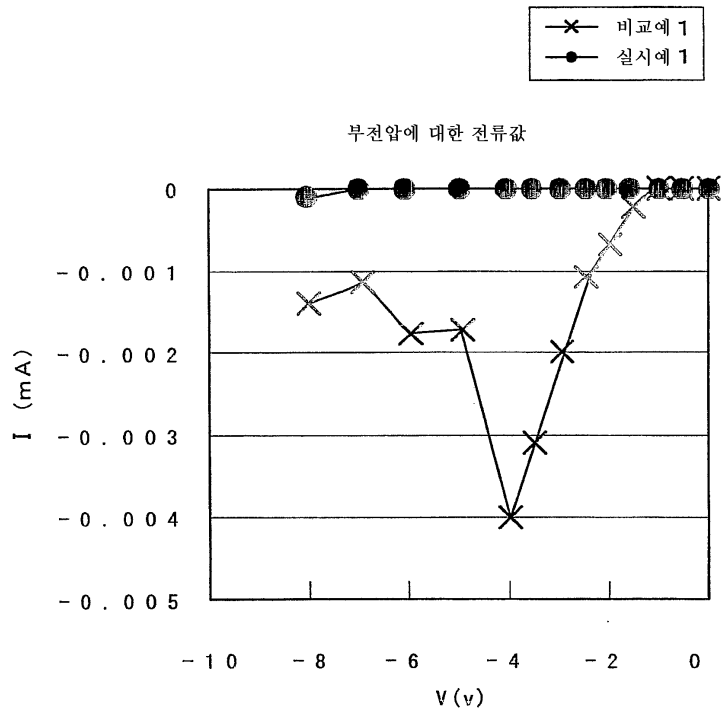
도면10


비교예 1
실시예 1
전압-휘도 특성
100000
10000
1000
100
10
1
휘도(cd/m²)
0
2
4
6
8
10
12
14
전압 (V)

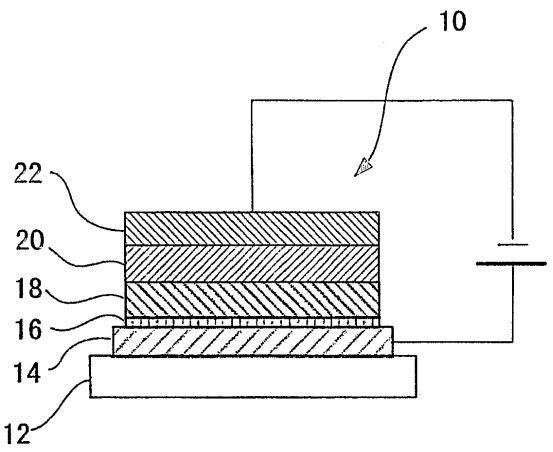
도면11


비교예 1
실시예 1
정전압에 대한 전류값
I (mA)
V(v)
0
2
4
6
8
10

도면12


비교예 1
실시예 1
부전압에 대한 전류값
I (mA)
V(v)
0
-0.001
-0.002
-0.003
-0.004
-0.005
-10
-8
-6
-4
-2
0

专利名称(译)	空穴注入层，有机EL器件和有机EL显示器的材料		
公开(公告)号	KR100731697B1	公开(公告)日	2007-06-25
申请号	KR1020057013792	申请日	2003-01-30
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	ITAI YUICHIRO 이따이유이찌로 IIDA TAKASHI 이다다까시 KODAMA JUN 고다마준		
发明人	이따이,유이찌로 이다,다까시 고다마,준		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL CHU，晟敏		
其他公开文献	KR1020050100643A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明旨在提供一种高可靠性的有机EL元件等，其能够在较低的电压下实现相当的亮度，在负偏压下具有很小的漏电流并且显示出有利的二极管特性。一种有机EL元件，其具有在正极和负极之间至少包含空穴注入层的有机膜层，其中空穴注入层含有全氟聚醚化合物。在一个优选的实施方案中，全氟聚醚化合物由下列结构式（1）和（2）之一表示。 R1-Rf-R 2结构式（1）Rf-R3结构式（2）在结构式（1）和（2）中，R1，R2和R3分别表示氢，氟或取代基; Rf表示由下述结构式（3）表示的全氟聚醚骨架。结构式（3）在结构式（3）中，R4和R5表示-CpF2p + 1（其中p是0或更大的整数）; n和m各自为0或以上的整数; x和y各自为1或更大的整数。