



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월10일
(11) 등록번호 10-1998738
(24) 등록일자 2019년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0000891

(22) 출원일자 2010년01월06일

심사청구일자 2014년12월22일

(65) 공개번호 10-2010-0085839

(43) 공개일자 2010년07월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-011410 2009년01월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US20080261075 A1*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼

일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

(72) 발명자

세오 사토시

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

스즈키 츠네히로

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

(74) 대리인

황의만

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정명주

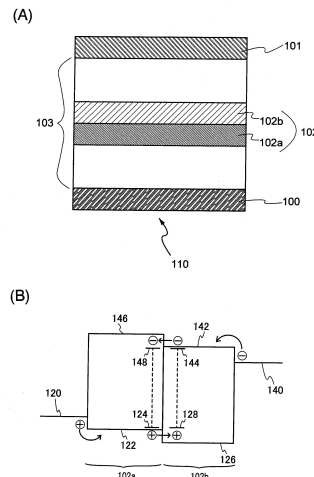
(54) 발명의 명칭 발광 소자, 발광 장치 및 전자기기

(57) 요약

본 발명은 수명이 향상된 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

양극과, 양극 위에 형성된 제 1 발광층과, 제 1 발광층 위에 제 1 발광층과 접하여 형성된 제 2 발광층과, 제 2 발광층 위에 형성된 음극을 갖고, 제 1 발광층은, 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기화합물을 갖고, 제 2 발광층은, 제 2 발광 물질과 전자 수송성 유기화합물을 갖는 발광 소자를 제공한다. 그 발광 소자에 있어서, 제 1 발광 물질의 최저 공궤도 준위와, 제 2 발광 물질의 최저 공궤도 준위와, 전자 수송성 유기화합물의 최저 공궤도 준위의 차가 각각 0.2eV 이하이고, 정공 수송성 유기화합물의 최고 피점 궤도 준위와, 제 1 발광 물질의 최고 피점 궤도 준위와, 제 2 발광 물질의 최고 피점 궤도 준위와의 차는 각각 0.2eV 이하이고, 정공 수송성 유기화합물의 최저 공궤도 준위와, 제 1 발광 물질의 최저 공궤도 준위와의 차가 0.3eV 보다 큰 물질을 선택한다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

KR1020060009349 A

US20090072714 A1

JP2001155860 A

JP2000182768 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

발광 장치에 있어서,

복수의 화소를 포함하고,

상기 복수의 화소 각각은,

제 1 전극;

상기 제 1 전극 위에 형성된 제 1 발광층;

상기 제 1 발광층 상에 접촉하여 형성된 제 2 발광층; 및

상기 제 2 발광층 위에 형성된 제 2 전극을 포함하고,

상기 제 1 발광층은 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기 화합물을 포함하고,

상기 제 2 발광층은 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기 화합물을 포함하고,

상기 전자 수송성 유기 화합물은 3환, 4환, 5환 또는 6환 방향족 탄화수소 골격을 포함하는 화합물이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 단 한 개의 아릴아민 골격을 포함하고,

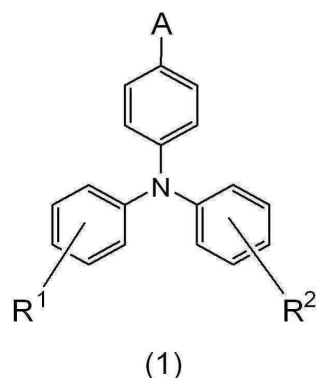
상기 정공 수송성 유기 화합물은 3환, 4환, 5환 또는 6환 방향족 탄화수소 골격을 포함하지 않고,

상기 제 1 발광 물질과 상기 제 2 발광 물질은 각각 아릴아민 골격을 포함하는 화합물이며, 안트라센 골격, 피렌 골격, 크리센 골격, 및 디벤조[g, p]크리센 골격 중 어느 하나이고,

상기 제 1 발광 물질, 상기 제 2 발광 물질 및 상기 전자 수송성 유기 화합물 사이의 최저 공궤도 준위의 차가 0.2eV 이하이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물, 상기 제 1 발광 물질 및 상기 제 2 발광 물질 사이의 최고 피점 궤도 준위의 차가 0.2eV 이하이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물과 상기 제 1 발광 물질 사이의 최저 공궤도 준위 차가 0.3eV 보다 크고,



상기 일반식(1)에서, A는 치환 또는 무치환의 페닐기, 및 치환 또는 무치환의 나프틸기 중 어느 하나를 나타내고,

R^1 및 R^2 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 및 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타내는, 발광 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

발광 장치에 있어서,

복수의 화소를 포함하고,

상기 복수의 화소의 각각은,

제 1 전극;

상기 제 1 전극 위에 형성된 제 1 발광층;

상기 제 1 발광층 상에 접촉하여 형성된 제 2 발광층; 및

상기 제 2 발광층 위에 형성된 제 2 전극을 포함하고,

상기 제 1 발광층은 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기 화합물을 포함하고,

상기 제 2 발광층은 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기 화합물을 포함하고,

상기 전자 수송성 유기 화합물은 3환, 4환, 5환 또는 6환 방향족 탄화수소 골격을 포함하는 화합물이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 단 한 개의 아릴아민 골격을 포함하고,

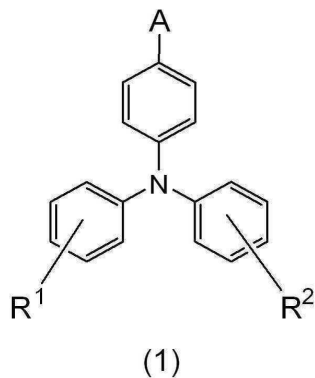
상기 정공 수송성 유기 화합물은 3환, 4환, 5환 또는 6환 방향족 탄화수소 골격을 포함하지 않고,

상기 제 1 발광 물질과 상기 제 2 발광 물질은 각각 아릴아민 골격을 포함하는 화합물이며, 안트라센 골격, 피렌 골격, 크리센 골격, 및 디벤조[g, p]크리센 골격 중 어느 하나이고,

상기 제 1 발광 물질, 상기 제 2 발광 물질 및 상기 전자 수송성 유기 화합물 사이의 최저 공궤도 준위의 차가 0.2eV 이하이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물, 상기 제 1 발광 물질 및 상기 제 2 발광 물질 사이의 최고 피점 궤도 준위의 차가 0.2eV 이하이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물과 상기 제 1 발광 물질 사이의 최저 공궤도 준위의 차가 0.3eV 보다 크고,



상기 일반식(1)에서, A는 치환 또는 무치환의 페닐기, 및 치환 또는 무치환의 나프틸기 중 어느 하나를 나타내고,

R¹은 치환 또는 무치환의 카바졸릴기의 3위치가 결합된 상기 치환 또는 무치환의 카바졸릴기를 나타내고,

R²는 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 및 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타내는, 발광 장치.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

발광 장치에 있어서,

복수의 화소를 포함하고,

상기 복수의 화소의 각각은,

제 1 전극;

상기 제 1 전극 위에 형성된 제 1 발광층;

상기 제 1 발광층 상에 접촉하여 형성된 제 2 발광층; 및

상기 제 2 발광층 위에 형성된 제 2 전극을 포함하고,

상기 제 1 발광층은 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기 화합물을 포함하고,

상기 제 2 발광층은 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기 화합물을 포함하고,

상기 제 1 발광 물질, 상기 제 2 발광 물질 및 상기 전자 수송성 유기 화합물 사이의 최저 공궤도 준위의 차가 0.2eV 이하이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물, 상기 제 1 발광 물질 및 상기 제 2 발광 물질 사이의 최고 피점 궤도 준위의 차

가 0.2eV 이하이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물과 상기 제 1 발광 물질 사이의 최저 공궤도 준위의 차가 0.3eV 보다 크고,

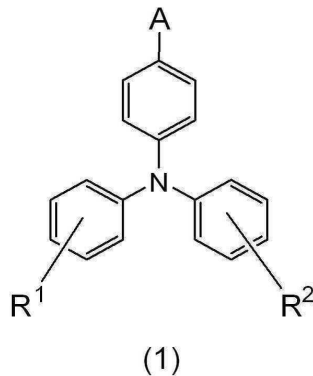
상기 전자 수송성 유기 화합물은 3환, 4환, 5환 또는 6환 방향족 탄화수소 골격을 포함하는 화합물이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 하기 일반식 (1)로 나타내는 화합물이고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 단 한 개의 아릴아민 골격을 포함하고,

상기 정공 수송성 유기 화합물은 3환, 4환, 5환 또는 6환 방향족 탄화수소 골격을 포함하지 않고,

상기 제 1 발광 물질과 상기 제 2 발광 물질은 각각 아릴아민 골격을 포함하는 화합물이며, 안트라센 골격, 피렌 골격, 크리센 골격, 및 디벤조[g, p]크리센 골격 중 어느 하나이고,



상기 일반식(1)에서, A는 치환 또는 무치환의 페닐기, 및 치환 또는 무치환의 나프틸기 중 어느 하나를 나타내고,

R^1 은 치환 또는 무치환의 카바졸릴기의 3위치가 결합된 상기 치환 또는 무치환의 카바졸릴기를 나타내고,

R^2 는 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 및 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타내는, 발광 장치.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제 1 항, 제 6 항, 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 발광층에 있어서의 상기 제 1 발광 물질의 비율은 30wt% 이상 및 70wt% 이하인, 발광 장치.

청구항 25

제 1 항, 제 6 항, 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 발광층 및 상기 제 2 발광층은 같은 발광색을 나타내는, 발광 장치.

청구항 26

제 1 항, 제 6 항, 및 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 발광층 및 상기 제 2 발광층으로부터의 발광 스펙트럼의 최대 피크는 430nm 이상 및 470nm 이하인 파장에 위치하는, 발광 장치.

청구항 27

삭제

청구항 28

제 1 항, 제 6 항, 및 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 상기 발광 장치를 포함하는 전자기기.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 전류 여기형의 발광 소자, 특히, 전극 사이에 유기화합물을 포함하는 층이 형성된 발광 소자에 관한 것이다. 또한, 그 발광 소자를 갖는 발광 장치, 전자기기에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 근년, 일렉트로루미네선스(EL: Electro Luminescence)을 이용한 발광 소자의 연구 개발이 활발히 행해지고 있다. 이들의 발광 소자의 기본적인 구성은, 한 쌍의 전극 사이에서 발광성 물질을 겹친 것이다. 이 발광 소자에 전압을 인가함으로써, 발광성의 물질로부터의 발광을 얻을 수 있다.
- [0003] 이러한 발광 소자는 자발광형이기 때문에, 액정 디스플레이에 비하여 화소의 시인성이 높고, 백 라이트를 필요로 하지 않는 등의 이점이 있고, 플랫패널 디스플레이 소자로서 바람직하다. 또한, 이러한 발광 소자는, 박막 경량으로 제조할 수 있다는 것도 큰 이점이다. 또한, 매우 응답 속도가 빠르다는 것도 특징의 하나이다.
- [0004] 또한, 이들의 발광 소자는 막 형상으로 형성할 수 있기 때문에, 대면적의 소자를 형성함으로써, 면 형상의 발광을 용이하게 얻을 수 있다. 이것은, 백열 전구나 LED로 대표되는 점 광원, 또한 형광등으로 대표되는 선 광원에서는 얻기 어려운 특색이기 때문에, 조명 등에 응용할 수 있는 면 광원으로서의 이용 가치도 높다.
- [0005] 이점이 많은 이러한 발광 소자, 및 그것을 사용하는 발광 장치가 일부의 실용화로 머무르는 큰 이유 중의 하나로, 발광 소자의 열화 문제가 있다. 발광 소자는 같은 전류량을 흐른다고 하여도, 구동 시간의 축적에 따라 그 휘도가 저하되는 열화를 일으킨다. 이 열화 정도가, 실제 제품으로서 허용될 정도의 발광 소자를 얻는 것이, 상기 발광 장치가 널리 보급되기 위해서는 필요불가결하며, 구동 회로면, 밀봉면, 소자 구조면이나 재료면 등 많은 측면으로부터 연구가 진행되어 있다(예를 들어, 특허 문헌 1 참조).
- [0006] [특허 문헌1] 일본특개2008-204934호 공보

발명의 내용

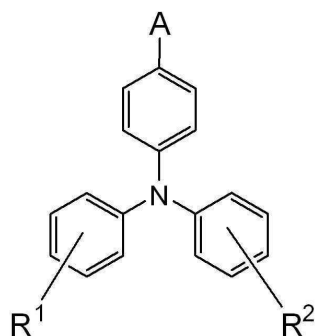
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 일 형태는, 발광 소자의 장수명화를 도모하는 것을 과제의 하나로 한다. 또한, 본 발명의 일 형태는, 장수명의 발광 소자를 사용한 전자기기를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 형태는, 양극과, 양극 위에 형성된 제 1 발광층과, 제 1 발광층 위에, 제 1 발광층과 접하여 형성된 제 2 발광층과, 제 2 발광층 위에 형성된 음극을 갖고, 제 1 발광층은, 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기화합물을 갖고, 제 2 발광층은, 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기화합물을 갖는 발광 소자이다. 또한, 그 발광 소자에 있어서, 제 1 발광 물질의 최저 공궤도 준위와, 제 2 발광 물질의 최저 공궤도 준위와, 전자 수송성 유기화합물의 최저 공궤도 준위의 차가 모두 0.2eV 이하이고, 정공 수송성 유기화합물의 최고 피점 궤도 준위와, 제 1 발광 물질의 최고 피점 궤도 준위와, 제 2 발광 물질의 최고 피점 궤도 준위와의 차가 모두 0.2eV 이하이고, 정공 수송성 유기화합물의 최저 공궤도 준위와, 제 1 발광 물질의 최저 공궤도 준위와의 차가 0.3eV 보다 크다.
- [0009] 또한, 본 발명의 일 형태는, 양극과, 양극 위에 형성된 제 1 발광층과, 제 1 발광층 위에, 제 1 발광층과 접하여 형성된 제 2 발광층과, 제 2 발광층 위에 형성된 음극을 갖고, 제 1 발광층은, 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기화합물을 갖고, 제 2 발광층은, 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기화합물을 갖는 발광 소자이다. 또한, 그 발광 소자에 있어서, 정공 수송성 유기화합물은, 아릴아민 골격을 갖는 화합물이고, 전자 수송성 유기화합물은, 3환 이상 6환 이하의 다환 방향족 탄화수소 골격을 갖는 화합물이고, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질은, 3환 이상 6환 이하의 다환 방향족 탄화수소 골격 및 아릴아민 골격을 갖는 화합물이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 일 형태는, 양극과, 양극 위에 형성된 제 1 발광층과, 제 1 발광층 위에, 제 1 발광층과 접하여 형성된 제 2 발광층과, 제 2 발광층 위에 형성된 음극을 갖고, 제 1 발광층은, 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기화합물을 갖고, 제 2 발광층은, 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기화합물을 갖는 발광 소자이다. 또한, 그 발광 소자에 있어서, 정공 수송성 유기화합물은, 하기 일반식(1)으로 나타내는 화합물이고, 전자 수송성 유기화합물은, 3환 이상 6환 이하의 다환 방향족 탄화수소 골격을 갖는 화합물이고, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질은, 하기 일반식(2)으로 나타내는 화합물이다.

[0011] [화학식 1]

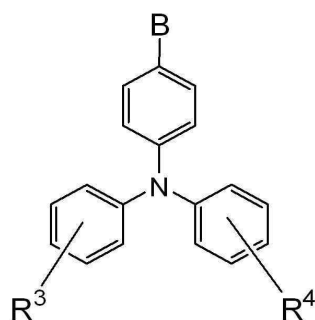


(1)

[0012]

[0013] (식 중, A는, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타냄. 또한, R¹ 및 R²는, 각각 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 또는, 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타냄.)

[0014] [화학식 2]



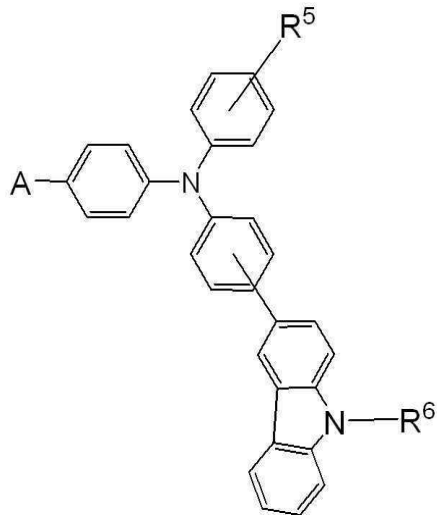
(2)

[0015]

[0016] (식 중, B는, 3환 이상 6환 이하의 다환 방향족 탄화수소 골격을 나타내고, 치환기를 가져도 좋음. 또한, R³ 및 R⁴는, 각각 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 또는, 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타냄.)

[0017] 또한, 본 발명의 일 형태는, 양극과, 양극 위에 형성된 제 1 발광층과, 제 1 발광층 위에, 제 1 발광층과 접하여 형성된 제 2 발광층과, 제 2 발광층 위에 형성된 음극을 갖고, 제 1 발광층은, 제 1 발광 물질 및 정공 수송성 유기화합물을 갖고, 제 2 발광층은, 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기화합물을 갖는 발광 소자이다. 또한, 그 발광 소자에 있어서, 정공 수송성 유기화합물은, 하기 일반식(3)으로 나타내는 화합물이고, 전자 수송성 유기화합물은, 3환 이상 6환 이하의 다환 방향족 탄화수소 골격을 갖는 화합물이고, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질은, 하기 일반식(4)으로 나타내는 화합물이다.

[0018] [화학식 3]

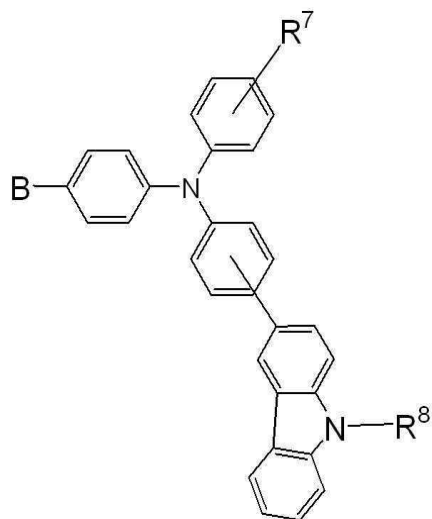


(3)

[0019]

[0020] (식 중, A는, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타냄. 또한, R⁵는, 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타냄. 또한, R⁶은, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타냄.)

[0021] [화학식 4]



(4)

[0022]

[0023] (식 중, B는, 3환 이상 6환 이하의 다환 방향족 탄화수소 골격을 나타내고, 치환기를 가져도 좋음. 또한, R⁷은, 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타냄. 또한, R⁸은, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타냄.)

[0024] 또한, 본 발명의 일 형태는, 상기 구성에 있어서 제 1 발광층에 있어서의 제 1 발광 물질의 비율이, 30wt% 이상 70wt% 이하인 발광 소자이다.

[0025] 또한, 본 발명의 일 형태는, 상기 구성에 있어서 제 1 발광층과, 제 2 발광층이, 같은 발광색을 나타내는 발광

소자이다.

- [0026] 또한, 본 발명의 일 형태는, 상기 구성에 있어서 제 1 발광층 및 제 2 발광층으로부터의 발광 스펙트럼의 최대 피크는, 430nm 이상 470nm 이하의 영역에 위치하는 발광 소자이다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 형태는, 상기 구성 중의 어느 하나의 발광 소자를 포함하는 발광 장치, 또는 그 발광 소자를 포함하는 전자기이다.
- [0028] 상술한 본 발명의 형태는, 상기 과제의 적어도 하나를 해결한다.
- [0029] 또한, 본 명세서 중에 있어서의 발광 장치란, 발광 소자를 사용한 화상 표시 장치 또한 조명 장치를 포함한다. 또한, 발광 소자에 커넥터, 예를 들어 이방 도전성 필름 또한 TAB(Tape Automated Bonding)테이프 또한 TCP(Tape Carrier Package)가 장착된 모듈, TAB테이프나 TCP의 끝에 프린트 배선판이 형성된 모듈, 또는 발광 소자에 COG(Chip On Glass) 방식에 의하여 IC(집적 회로)가 직접 실장된 모듈도 모두 발광 장치에 포함되는 것으로 한다.
- [0030] 또한, 본 명세서에 있어서, "제 1" 또는 "제 2" 등으로 붙이는 서수사는 편의상 사용하는 것이고, 공정순서 또는 적층순서를 나타내는 것이 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서 발명을 특정하기 위한 사항으로서 고유의 명칭을 나타내는 것이 아니다.
- [0031] 또한, 본 명세서에 있어서, "전자 수송성 유기화합물"이란, 적어도 전자의 수송성이 정공의 수송성보다 높은 유기화합물을 가리키며, "정공 수송성 유기화합물"이란, 적어도 정공의 수송성이 전자의 수송성보다 높은 유기화합물을 가리킨다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 일 형태를 실시함으로써, 장수명화를 실현한 발광 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1(A) 및 도 1(B)는 발광 소자의 소자 구조 및 밴드도를 도시한 도면.
- 도 2는 발광 소자의 소자 구조를 도시한 도면.
- 도 3(A) 내지 도 3(D)는 패시브 매트릭스형의 발광 장치를 도시한 도면.
- 도 4는 패시브 매트릭스형의 발광 장치를 도시한 도면.
- 도 5(A) 및 도 5(B)는 액티브 매트릭스형의 발광 장치를 도시한 도면.
- 도 6(A) 내지 도 6(E)는 전자기기를 도시한 도면.
- 도 7은 조명 기구를 도시한 도면.
- 도 8은 실시예 1의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 9는 실시예 1의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 10은 실시예 1의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 11은 실시예 1의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 12는 실시예 2의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 13은 실시예 2의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 14는 실시예 2의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 15는 실시예 2의 발광 소자 및 비교 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
- 도 16은 실시예 3의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.

도 17은 실시예 3의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
 도 18은 실시예 3의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
 도 19는 실시예 3의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
 도 20은 실시예 6의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
 도 21은 실시예 6의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
 도 22는 실시예 6의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.
 도 23은 실시예 6의 발광 소자의 특성을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다. 다만, 본 발명은 많은 다른 형태로 실시하는 것이 가능하고, 본 발명의 취지 및 그 범위에서 이탈하지 않고 그 형태 및 상세한 내용을 다양하게 변경할 수 있는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 실시형태의 기재 내용에 한정되어 해석되는 것이 아니다. 또한, 본 명세서 중에 있어서 양관계를 서술하는 경우, 특별히 언급이 없는 경우는 질량환산한 것으로 한다. 또한, 본 명세서 중에 있어서의 양극이란, 발광 재료를 포함하는 층에 정공을 주입하는 전극을 나타내며, 음극이란, 발광 재료를 포함하는 층에 전자를 주입하는 전극을 나타낸다.
- [0035] (실시형태 1)
- [0036] 본 실시형태의 발광 소자(110)의 개념도의 일례를 도 1(A)에 도시한다. 본 실시형태의 발광 소자(110)는 양극(100)과 음극(101) 사이에 복수의 층으로 이루어지는 EL층(103)을 갖는다. EL층(103)은 적어도 발광층(102)을 갖고, 발광층(102)은 양극(100) 측으로부터 제 1 발광층(102a), 제 2 발광층(102b)의 2층을 적층함으로써 구성된다. 또한, 상기 2층은 접하여 형성된다.
- [0037] 제 1 발광층(102a)은 제 1 발광 물질과, 정공 수송성 유기화합물을 포함하는 층이다. 또한, 제 2 발광층(102b)은 제 2 발광 물질과 전자 수송성 유기화합물을 포함하는 층이다. 발광 소자(110)는, 양극(100), 음극(101) 사이에 순전압을 가하였을 때, 제 1 발광층(102a)에 있어서는, 제 1 발광 물질로부터의 발광을 얻을 수 있고, 제 2 발광층(102b)에 있어서는, 제 2 발광 물질로부터의 발광을 얻을 수 있다.
- [0038] 본 실시형태에 기재한 발광 소자(110)의 밴드도의 일례를 도 1(B)에 도시한다. 도 1(B)에 있어서, 부호 120은, 양극(100)의 페르미 준위를, 부호 140은, 음극(101)의 페르미 준위를 각각 도시한다. 또한, 부호 122는, 제 1 발광층(102a)에 포함되는 정공 수송성 유기화합물의 HOMO(최고 점유 분자 궤도: Highest Occupied Molecular Orbital)준위를, 부호 146은, 정공 수송성 유기화합물의 LUMO(최저 공분자 궤도: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)준위를, 부호 124는, 제 1 발광층(102a)에 포함되는 제 1 발광 물질의 HOMO준위를, 부호 148은, 제 1 발광 물질의 LUMO준위를 각각 도시한다. 또한, 부호 126은, 제 2 발광층(102b)에 포함되는 전자 수송성 유기화합물의 HOMO준위를, 부호 142는, 전자 수송성 유기화합물의 LUMO준위를, 부호 128은 제 2 발광층(102b)에 포함되는 제 2 발광 물질의 HOMO준위를, 부호 144는, 제 2 발광 물질의 LUMO준위를 각각 도시한다.
- [0039] 양극(100)으로부터 주입된 정공은, 제 1 발광층(102a)에 주입된다. 제 1 발광층(102a)에 주입된 정공은, 제 1 발광층(102a)을 통하여 수송되고, 제 2 발광층(102b)의 계면 근방에서 그 일부가 제 2 발광층(102b)으로부터 주입된 전자와 재결합하고, 나머지가 제 2 발광층(102b)에 주입된다.
- [0040] 도 1(B)에 도시한 바와 같이, 제 1 발광층(102a)에 포함되는 정공 수송성 유기화합물의 HOMO준위(122), 제 1 발광 물질의 HOMO준위(124), 및 제 2 발광층(102b)에 포함되는 제 2 발광 물질의 HOMO준위(128)가 같은 정도라면, 정공 수송성 유기화합물, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질 사이에서, 캐리어인 정공의 수송을 용이하게 행할 수 있다. 구체적으로는, 각각의 물질의 HOMO준위의 차가 0.2eV 이하인 것이 바람직하다. 또한, 제 2 발광층(102b)에 포함되는 전자 수송성 유기화합물은, 정공 수송성보다도 전자 수송성이 높은 물질이기 때문에, 제 2 발광층(102b)에 주입된 정공은, 수송되기 어려워진다. 결과적으로, 제 2 발광층(102b)에 있어서의 캐리어의 재결합의 확률이 높아지고, 정공이 전자와 재결합하지 않고 음극 측에 통과해버리는 현상이 억제된다.
- [0041] 한편, 음극(101)으로부터 주입된 전자는, 제 2 발광층(102b)에 주입된다. 제 2 발광층(102b)에 주입된 전자는, 제 2 발광층(102b)을 통하여 수송되고, 제 1 발광층(102a)의 계면 근방에서 그 일부가 제 1 발광층(102a)으로부터

터 주입된 정공과 재결합하여, 나머지가 제 1 발광층(102a)에 주입된다.

- [0042] 발광 소자(110)에 있어서, 제 1 발광층(102a)에 포함되는 제 1 발광 물질의 LUMO준위(148), 제 2 발광층(102b)에 포함되는 제 2 발광 물질의 LUMO준위(144), 및 전자 수송성 유기화합물의 LUMO준위(142)가 같은 정도라면, 제 1 발광 물질, 제 2 발광 물질 및 전자 수송성 유기화합물 사이에서, 캐리어인 전자의 수송을 용이하게 행할 수 있다. 따라서, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)의 계면에 전자가 축적하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 발광 소자의 경시적인 열화를 억제할 수 있다. 구체적으로는, 각각 물질의 LUMO준위의 차가 0.2eV 이하인 것이 바람직하다.
- [0043] 또한, 제 1 발광층(102a)으로부터, 양극(100) 측에 전자가 통과하는 것을 방지하기 위해서, 정공 수송성 유기화합물로서, 그 LUMO준위(146)가, 제 1 발광 물질의 LUMO준위(148)보다도 높은 물질을 사용한다. 즉, 전자 블록성의 물질을 사용한다. 따라서, 제 1 발광 물질로부터 정공 수송성 유기화합물의 전자의 주입 장벽이 높아지고, 제 1 발광 물질의 단층의 경우와 비교하여 제 1 발광층(102a) 내에서 전자가 수송되기 어려워진다. 결과적으로, 제 1 발광층(102a)에 있어서의 캐리어의 재결합 확률이 높아져서, 전자가 정공과 재결합하지 않고 양극 측에 통과해버리는 현상이 억제된다. 또한, 제 1 발광층(102a)에 있어서의 재결합 영역이 불필요하게 넓어지고, 발광 스펙트럼이 넓게 되는(색도가 저하됨) 현상을 억제할 수 있다. 또한, 구체적으로는, 정공 수송성 유기화합물의 LUMO준위(146)와, 제 1 발광 물질의 LUMO준위(148)의 차가 적어도 0.2eV보다도 클 필요가 있고, 0.3eV보다 큰 것이 바람직하다.
- [0044] 상술한 바와 같이, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)의 계면 근방에 있어서의 전자의 축적을 억제하면서, 상기 계면 근방에 있어서의 전자와 정공의 재결합의 확률을 높일 수 있다.
- [0045] 또한, 최고 피점 궤도 준위(HOMO준위) 및 최저 공궤도 준위(LUMO준위)의 측정 방법으로서, 사이클릭 볼타메트리(CV)측정에서 산출하는 방법이 있다. 또는, 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 광전자 분광 장치에 의하여 측정하여, HOMO준위를 산출할 수 있다. 또한, 그 결과와, 박막 상태에 있어서의 흡수 스펙트럼으로부터 구할 수 있는 에너지 갭으로부터 LUMO준위를 산출할 수 있다.
- [0046] 이어서, 상술한 바와 같은 발광 소자를 보다 구체적으로 제작 방법과 함께 설명한다. 또한, 여기서 설명하는 소자 구성이나 제작 방법은 어디까지나 예시이며, 본 실시형태의 취지를 손상하지 않는 범위에 있어서, 그 외의 구성, 재료, 제작 방법을 적용할 수 있다.
- [0047] 우선, 절연 표면을 갖는 지지체 위에 양극(100)을 형성한다. 양극(100)으로서, 일 함수가 큰(구체적으로는 4.0eV 이상) 금속, 합금, 도전성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 인듐주석산화물(이하, ITO라고 나타냄), 또는 실리콘 또한 산화실리콘을 함유한 인듐주석산화물, 산화아연(ZnO)을 포함하는 산화인듐, 산화텅스텐 및 산화아연을 함유한 산화인듐(IWZO) 등을 들 수 있다. 이들의 도전성 금속 산화물막은, 보통 스퍼터링법으로서 형성되지만, 졸겔법(sol-gel) 등을 응용하여 제작하여도 좋다. 예를 들어, 산화아연(ZnO)을 포함하는 산화인듐은, 산화인듐에 대하여 1wt% 내지 20wt%의 산화아연을 가한 타깃을 사용하여 스퍼터링법에 의하여 형성할 수 있다. 또한, 산화텅스텐 및 산화아연을 함유한 산화인듐(IWZO)은, 산화인듐에 대하여 산화텅스텐을 0.5 wt% 내지 5wt%, 산화아연을 0.1wt% 내지 1wt% 함유한 타깃을 사용하여 스퍼터링법에 의하여 형성할 수 있다. 그 외에, 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 또는 금속 재료의 질화물(예를 들어, 질화티타늄) 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 이어서, EL층(103)을 형성한다. EL층(103)은, 제 1 발광층(102a) 및 제 2 발광층(102b)을 갖는 발광층(102)을 적어도 포함하여 형성되면 좋고, 발광층 이외의 층이 형성된 적층 구조라도 좋다. EL층(103)에는, 저분자계 재료 및 고분자계 재료의 어느 것을 사용할 수도 있다. 또한, EL층(103)을 구성하는 재료에는, 유기 화합물 재료만으로 이루어지는 것만이 아니라, 무기화합물을 일부에 포함하는 구성도 포함되는 것으로 한다. 또한, 발광층 이외에는 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층(정공 블로킹 층), 전자 수송층, 전자 주입층 등, 각각의 기능을 갖는 기능층을 들 수 있다. EL층(103)은, 각각의 층이 갖는 기능을 2개 이상 동시에 갖는 층이 형성되어도 좋다. 물론, 상기한 기능층 이외의 층이 형성되어도 좋다. 본 실시형태에서는, EL층(103)으로서, 도 2처럼, 양극(100) 측으로부터 순차로 정공 주입층(104), 정공 수송층(105), 발광층(102)(제 1 발광층(102a) 및 제 2 발광층(102b)), 전자 수송층(106), 전자 주입층(107)의 적층 구조를 갖는 발광 소자를 예로 들어 설명하기로 한다.
- [0049] 정공 주입층(104)은, 정공 주입성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 정공 주입성이 높은 물질이라면, 예를 들어, 산화바나듐이나 산화 몰리브덴, 산화 루테튬, 산화 알루미늄 등의 금속 산화물 등을 들 수 있다. 또한,

유기화합물이라면 포르피린계의 화합물이 유효하고, 프탈로시아닌(약칭: H_2Pc), 구리프탈로시아닌(약칭: $CuPc$) 등을 사용할 수 있다. 또한, 정공 주입층(104)으로서는, 고분자화합물(올리고머, 덴드리머, 폴리머 등)을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 폴리(N-비닐카르바졸)(약칭: PVK), 폴리(4-비닐트리페닐아민)(약칭: PVTIPA), 폴리[N-(4-{N'-[4-(4-디페닐아미노)페닐]페닐-N'-페닐아미노}페닐)메타크릴아미드](약칭: PTPDMA), 폴리[N, N'-비스(4-부틸페닐)-N, N'-비스(페닐)벤지딘](약칭: Poly-TPD) 등의 고분자 화합물을 들 수 있다. 또한, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌술폰산)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/폴리(스티렌술폰산)(PANI/PSS) 등의 산을 첨가한 고분자 화합물을 사용할 수 있다. 정공 주입층은 양극에 접하여 형성되고, 정공 주입층(104)을 사용함으로써 캐리어의 주입 장벽이 저감되고, 효율적으로 캐리어가 발광 소자에 주입되고, 결과적으로 구동 전압의 저감을 도모할 수 있다.

[0050] 또한, 정공 주입층(104)으로서, 정공 수송성이 높은 물질에 엑셉터성 물질을 함유시킨 재료(이하, 복합 재료라고 함)를 사용할 수 있다. 또한, 정공 수송성이 높은 물질에 엑셉터성 물질을 함유시킨 것을 사용함으로써, 전극과 음 접촉(ohmic contact)이 가능하고, 일 함수에 상관없이 전극을 형성하는 재료를 선택할 수 있게 된다. 즉, 양극으로서 일 함수가 큰 재료뿐만 아니라 일 함수가 그다지 크지 않는 재료나, 작은 재료도 사용할 수 있게 된다. 엑셉터성 물질로서는, 7,7,8,8-테트라시아노-2,3,5,6-테트라플루오로퀴노디메탄(약칭: F_4 -TCNQ), 클로라닐 등의 유기화합물이나 천이 금속 산화물을 들 수 있다. 또한, 원소 주기율표에 있어서의 제 4 족 내지 제 8 족에 속하는 금속의 산화물을 들 수 있다. 구체적으로는, 산화바나듐, 산화니오븀, 산화탄탈, 산화크롬, 산화몰리브덴, 산화텅스텐, 산화망간, 산화레늄 등이 전자 수용성이 높기 때문에 바람직한 재료이다. 그 중에서도 특히, 산화 몰리브덴은 대기 중에서도 안정적이고 흡습성이 낮고 취급하기 쉽기 때문에 바람직한 재료이다.

[0051] 또한, 본 명세서 중에 있어서, 복합이란 단순히 2개의 재료를 혼합시킬 뿐만 아니라, 복수의 재료를 혼합시킴으로써 재료 사이에서 전하가 수수(授受)될 수 있는 상태가 되는 것을 말한다.

[0052] 복합 재료에 사용하는 정공 수송성이 높은 물질로서는, 방향족 아민 화합물, 카르바졸 유도체, 방향족 탄화수소, 고분자 화합물(올리고머, 덴드리머, 폴리머 등) 등, 각종 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 복합 재료에 사용하는 정공 수송성이 높은 물질로서는, $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖는 물질인 것이 바람직하다. 다만, 전자보다도 정공의 수송성이 높은 물질이면, 이들 외의 것을 사용하여도 좋다. 이하에서는, 복합 재료에 사용할 수 있는 유기화합물을 구체적으로 열거한다.

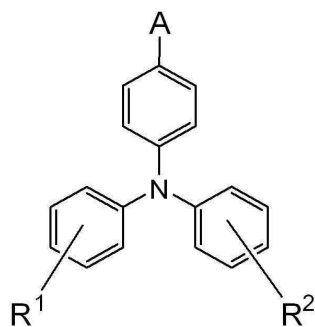
[0053] 예를 들어, 복합 재료에 사용할 수 있는 방향족 아민 화합물로서는, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB 또는 α -NPD), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민(약칭: DTDPPA), 4,4'-비스[N-(4-디페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: DPAB), 4,4'-비스(N-{4-[N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐아미노]페닐}-N-페닐아미노)-비페닐(약칭: DNTPD), 1,3,5-트리스[N-(4-디페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]벤젠(약칭: DPA3B) 등을 들 수 있다.

[0054] 복합 재료에 사용할 수 있는 카르바졸 유도체로서는, 구체적으로는, 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA1), 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA2), 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCN1), 4,4'-디(N-카르바졸릴)비페닐(약칭: CBP), 1,3,5-트리스[4-(N-카르바졸릴)페닐]벤젠(약칭: TCPB), 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(약칭: CzPA), 1,4-비스[4-(N-카르바졸릴)페닐]-2,3,5,6-테트라페닐벤젠 등을 사용할 수 있다.

[0055] 또한, 복합 재료에 사용할 수 있는 방향족 탄화 수소로서는, 예를 들어, 2-tert-부틸-9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: t-BuDNA), 2-tert-부틸-9,10-디(1-나프틸)안트라센, 9,10-비스(3,5-디페닐페닐)안트라센(약칭: DPPA), 2-tert-부틸-9,10-비스(4-페닐페닐)안트라센(약칭: t-BuDBA), 9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: DNA), 9,10-디페닐안트라센(약칭: DPAnth), 2-tert-부틸안트라센(약칭: t-BuAnth), 9,10-비스(4-메틸-1-나프틸)안트라센(약칭: DMNA), 9,10-비스[2-(1-나프틸)페닐]-2-tert-부틸-안트라센, 9,10-비스[2-(1-나프틸)페닐]안트라센, 2,3,6,7-테트라메틸-9,10-디(1-나프틸)안트라센, 2,3,6,7-테트라메틸-9,10-디(2-나프틸)안트라센, 9,9'-비안트릴, 10,10'-디페닐-9,9'-비안트릴, 10,10'-비스(2-페닐페닐)-9,9'-비안트릴, 10,10'-비스[(2,3,4,5,6-펜타페닐)페닐]-9,9'-비안트릴, 안트라센, 테트라센, 루브렌, 페릴렌, 2,5,8,11-테트라(tert-부틸)페릴렌 등을 들 수 있다. 또한, 이외에, 펜타센, 코로넨 등도 사용할 수 있다. 상술한 바와 같이, $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖고 탄소수 14 내지 탄소수 42인 방향족 탄화 수소를 사용하는 것이 더 바람직하다.

- [0056] 또한, 복합 재료에 사용할 수 있는 방향족 탄화 수소는 비닐 골격을 가져도 좋다. 비닐기를 갖는 방향족 탄화 수소로서는, 예를 들어, 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐(약칭: DPVBi), 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센(약칭: DPVPA) 등을 들 수 있다.
- [0057] 또한, 정공 주입층의 재료로서 상술한 PVK, PVTPA, PTPDMA, Poly-TPD 등의 고분자 화합물과, 상술한 엑셉터성 물질을 사용하여 복합 재료를 형성하고, 정공 주입층으로서 사용하여도 좋다.
- [0058] 이러한 복합 재료를 정공 주입층(104)으로서 사용한 경우, 양극(100)에는 일 함수의 크기에 상관없이 다양한 금속, 합금, 전기 도전성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 따라서, 양극으로서 상술한 재료 이외에, 예를 들어, 알루미늄(Al), 은(Ag), 알루미늄을 포함하는 합금(AlSi) 등을 사용할 수 있다. 또한, 일 함수가 작은 재료인, 원소 주기율표의 제 1 족 또는 제 2 족에 속하는 원소, 즉 리튬(Li)이나 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 및 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 등의 알칼리 토류 금속, 및 이들을 함유하는 합금(MgAg, AlLi), 유로퓸(Eu), 이테르븀(Yb) 등의 희토류 금속 및 이들을 함유하는 합금 등을 사용할 수도 있다. 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 이들을 포함하는 합금의 막은 진공 증착법을 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 포함하는 합금의 막은 스퍼터링법에 의하여 형성할 수도 있다. 또한, 은 페이스트 등을 잉크젯법 등에 의하여 형성할 수도 있다.
- [0059] 정공 수송층(105)은 정공 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 정공 수송성이 높은 물질로서는, 예를 들어, N,N'-비스(스피로-9,9'-비플루오렌-2-일)-N,N'-디페닐벤지딘(약칭: BSPB), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB 또는 α -NPD), 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: TPD), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(약칭: TDATA), 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민(약칭: MTDATA), 4,4'-비스{N-[4-(N,N-디-m-톨릴아미노)페닐]-N-페닐아미노}비페닐(약칭: DNTPD), 1,3,5-트리스[N,N-디(m-톨릴)아미노]벤젠(약칭: m-MTDAB), 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민(약칭: TCTA), 프탈로시아닌(약칭: H₂Pc), 구리프탈로시아닌(약칭: CuPc), 바나들프탈로시아닌(약칭: VOPc) 등의 적당한 재료를 사용할 수 있다. 정공 수송층으로서 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하지만, 전자보다 정공의 수송성이 높은 물질이라면, 정공 수송층으로서 사용할 수 있다. 또한, 정공 수송층은 단층 구조뿐만 아니라, 상술한 조건에 해당되는 물질로 이루어지는 층을 2층 이상 조합한 다층 구조의 층이라도 좋다. 정공 수송층은 진공 증착법 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0060] 또한, 정공 수송층(105)으로서 정공 주입층(104)의 재료로서 상술한 PVK, PVTPA, PTPDMA, Poly-TPD 등의 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 이 경우에는, 잉크젯법이나 스핀코팅법 등 용액 프로세스를 사용할 수 있다.
- [0061] 발광층(102)은, 정공 수송층(105) 측으로부터 제 1 발광층(102a), 제 2 발광층(102b)의 2층을 적층하여 형성한다. 제 1 발광층(102a)은, 제 1 발광 물질과, 정공 수송성 유기화합물을 포함한다. 또한, 제 2 발광층(102b)은, 제 2 발광 물질과, 전자 수송성 유기화합물을 포함한다.
- [0062] 제 1 발광층(102a)에 포함되는 정공 수송성 유기화합물은, 제 1 발광층(102a)에 정공이 주입되어, 또한, 전자가 양극 측에 통과하지 않도록 하기 위해서, 정공 수송성 및 전자 블록성을 갖는 화합물을 사용할 필요가 있다. 이러한 정공 수송성 유기화합물로서, 아릴아민 골격을 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0063] 또한, 정공 수송성 유기화합물이 아릴아민 골격과, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 갖는 경우, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격의 전자 수용성이 높고, 또한 상기 골격이 전자 수송성을 갖기 때문에, 아릴아민 골격을 가짐으로써 정공 수송성이 높은 재료가 되어도, 어느 정도 전자를 수송하는 능력도 유지한다. 이러한 정공 수송성 유기화합물을 제 1 발광층에 사용한 경우, 전자의 통과로 인한 열화의 영향 및 효율의 저하가 조건에 따라서는 커져버린다. 따라서, 정공 수송성 유기화합물은, 하기 일반식(1)으로 나타내는 바와 같이, 아릴아민 골격을 갖고, 또한, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 갖지 않는 화합물을 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0064] [화학식 5]



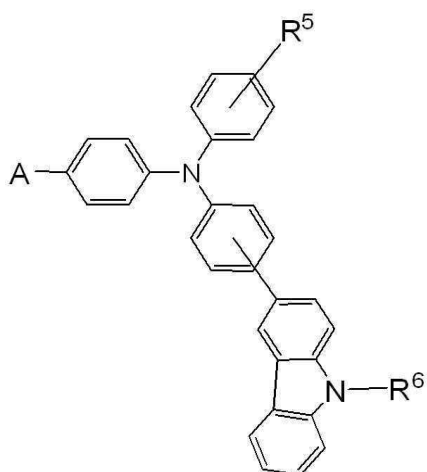
(1)

[0065]

[0066] 다만, 식 중, A는, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R¹ 및 R²는, 각각 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 또는, 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타낸다. 또한, A, R¹ 및 R²에 결합 가능한 치환기로서는, 예를 들어, 메틸기 에틸기 또는 프로필기 등의 알킬기, 또한, 페닐기, 나프틸기 등의 2환 이하의 방향족 탄화수소골격으로 구성되는 아릴기를 들 수 있다.

[0067] 또한, 하기 일반식(3)으로 나타내는 화합물은, 높은 정공 수송성과 화학적 안정성, 및 내열성을 나타내므로, 정공 수송성 유기화합물로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0068] [화학식 6]



(3)

[0069]

[0070] 식 중, A는, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R⁵는, 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타낸다. 또한, R⁶은, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타낸다. 또한, A, R⁵ 및 R⁶에 결합 가능한 치환기로서는, 메틸기 에틸기 또는 프로필기 등의 알킬기, 또한, 페닐기, 나프틸기 등의 2환 이하의 아릴기를 들 수 있다.

[0071] 제 1 발광층(102a)에 사용하는 정공 수송성 유기화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어, 4-(1-나프틸)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBANB), 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP), 4,4'-디페닐-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBBi1BP), 4,4'-디(1-나프틸)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNBB), 4-(1-나프틸)-4'-페닐-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBBiNB), 4-[9-(비페닐-4-일)-9H-카르바졸-3-일]-4'-페닐-트리페닐아민(약칭: BCBA1BP), 4-[9-(비페닐-4-일)-9H-카르바졸-3-일]-4'-(1-나프틸)트리페닐아민(약칭: BCBANB), 4-[9-(비페닐-4-

일)-9H-카르바졸-3-일]-4'-(1-나프틸)-4''-페닐-트리페닐아민(약칭: BCBiNB), 4-{9-[4-(1-나프틸)페닐]-9H-카르바졸-3-일]-4'-페닐-트리페닐아민(약칭: NBCBA1BP), 4-[9-(1-나프틸)-9H-카르바졸-3-일]-4'-페닐-트리페닐아민(약칭: NCBA1BP), 4,4'-디페닐-4''-(6,9-디페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBBi1BP111), 4-(1-나프틸)-4''-페닐트리페닐아민(약칭: αNBA1BP), 4,4'-디-(1-나프틸)-4''-페닐트리페닐아민(약칭: αNBB1BP) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

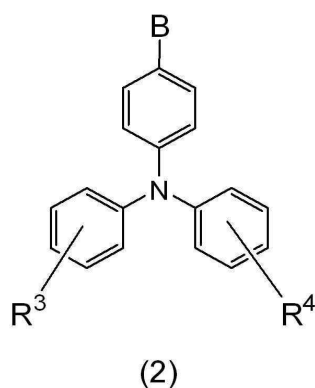
[0072] 제 1 발광 물질은, 제 1 발광층(102a)에 있어서, 발광 중심 물질이 될 수 있는 물질이다. 또한, 제 2 발광 물질은, 제 2 발광층(102b)에 있어서, 발광 중심 물질이 될 수 있는 물질이다. 각각 발광은 형광이든 인광이든 어느 것이라도 좋다.

[0073] 또한, 도 1(B)를 사용하여 앞서 설명한 바와 같이, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b) 사이에서 용이하게 정공 및 전자의 수송이 행해지도록, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질로서는, 각각의 HOMO준위와, 정공 수송성 유기화합물의 HOMO준위가 같은 정도, 바람직하게는 3개의 물질의 HOMO준위의 차가 0.2eV 이하이고, 또한, 각각의 LUMO준위와 전자 수송성 유기화합물의 LUMO준위가 같은 정도, 바람직하게는 3개의 LUMO준위의 차가 0.2eV 이하인 재료를 사용한다. 또한, 제 2 발광층(102b)으로부터 제 1 발광층(102a)에 주입된 전자가 양극 측에 통과하지 않도록, 제 1 발광 물질은, 그 LUMO준위가 정공 수송성 유기화합물의 LUMO준위보다도 낮고, 그 차이가 바람직하게는 0.3eV보다 커지는 재료를 사용한다. 이러한 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질로서, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격 및 아릴아민 골격을 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0074] 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질이 아릴아민 골격을 가짐으로써, 아릴아민 골격을 갖는 정공 수송성 유기화합물의 HOMO준위와 같은 정도의 HOMO준위를 갖는 화합물로 할 수 있다. 또한, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 가짐으로써, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질의 LUMO준위와 정공 수송성 유기화합물의 LUMO준위의 차를 0.3eV보다 크게 할 수 있다. 또한, 제 1 발광 물질, 제 2 발광 물질, 및 전자 수송성 유기화합물에 있어서의 다환방향족 탄화수소골격을 동일한 골격으로 함으로써, LUMO준위를 보다 가깝게 할 수 있다. 또한, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격으로서, 구체적으로는, 안트라센골격, 플렌골격, 크리센골격, 디벤조[g, p]크리센골격 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질이 갖는 아릴아민골격은, 정공 수송성 유기화합물이 갖는 아릴아민골격과 같은 골격인 것이 바람직하다. 따라서, 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질은, 이하의 일반식(2)으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

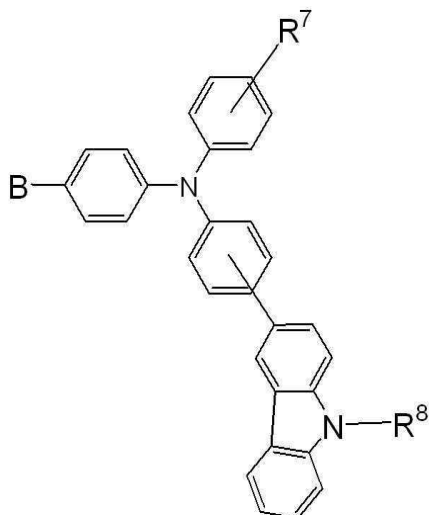
[0076] [화학식 7]



[0077] 다만, 식 중, B는, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 나타내며, 치환기를 가져도 좋다. 또한, R³ 및 R⁴, 각각 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기, 또는, 치환 또는 무치환의 카바졸릴기 중의 어느 하나를 나타낸다. 또한, B, R³ 및 R⁴에 결합 가능한 치환기로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기 등의 알킬기, 또한, 페닐기, 나프틸기 등의 2환 이하의 방향족 탄화수소골격으로 구성되는 아릴기를 들 수 있다.

[0079] 또한 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질로서는, 높은 발광 효율과 화학적 안정성, 및 내열성을 나타내므로, 하기 일반식(4)으로 나타내는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0080] [화학식 8]



(4)

[0081]

[0082] 식 중, B는, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 나타내며, 치환기를 가져도 좋다. 또한, R^7 은, 수소, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타낸다. 또한, R^8 은, 탄소수 1 내지 탄소수 4의 알킬기, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는, 치환 또는 무치환의 나프틸기 중의 어느 하나를 나타낸다. 또한, B, R^7 및 R^8 에 결합 가능한 치환기로서는 메틸기 에틸기 또는 프로필기 등의 알킬기, 또한, 페닐기, 나프틸기 등의 2환 이하의 아릴기를 들 수 있다.

[0083]

제 1 발광 물질 또는 제 2 발광 물질로서, 구체적으로는, 예를 들어, 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA_{PA}), 4-(1-나프틸)-4'-(10-페닐-9-안트릴)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBN_{APA}), 4-(9, 10-디페닐-2-안트릴)트리페닐아민(약칭: 2TP_{PA}) 등을 사용할 수 있다. 제 1 발광 물질과 제 2 발광 물질이 같은 물질이 아니어도 상관없다. 다만, 제 1 발광 물질과 제 2 발광 물질은, HOMO준위와 LUMO준위가 각각 같은 정도이기 때문에, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)은, 같은 발광색을 나타낸다. 따라서, 본 실시형태에서 나타내는 발광 소자의 구성은, 단색의 발광을 나타내는 발광 소자에 바람직하다. 또한, 일반적으로, 발광 물질이 청색의 발광을 나타내는 경우, 발광 물질이 캐리어를 트랩하기 어렵고, 발광층으로부터의 캐리어 통과가 일어나기 쉽지만, 본 실시형태에서 나타내는 발광 소자는, 전자 블록성을 갖는 정공 수송성 유기화합물을 가짐으로써, 전자가 양극 측에 통과하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 청색을 나타내는 발광 소자, 즉 제 1 발광층 및 제 2 발광층으로부터의 발광 스펙트럼의 최대 피크가, 430nm 이상 470nm 이하의 영역에 위치하는 발광 소자에 특히 유효하다.

[0084]

또한, 제 1 발광층(102a)에 있어서, 제 1 발광 물질의 비율은, 30wt% 이상 70wt% 이하로 하는 것이 바람직하다. 제 1 발광 물질을 30wt% 이상 함유시킴으로써, 제 2 발광층(102b)으로부터 용이하게 전자를 수용할 수 있다. 또한, 제 1 발광 물질의 함유량을 70wt% 이하(즉, 정공 수송성 유기화합물의 함유량을 30wt% 이상)로 함으로써, 양극 측에 전자가 통과하는 것을 억제할 수 있다.

[0085]

또한, 전자 수송성 유기화합물은 제 2 발광층(102b)에 있어서, 발광 중심 물질인 제 2 발광 물질을 분산하는 호스트로서 사용된다. 제 2 발광층(102b)에서는, 전자 수송성 유기화합물이 최다 성분이고, 제 2 발광 물질은 0.001wt% 이상 50wt% 미만의 비율로 포함되는 것이 바람직하다. 전자 수송성 유기화합물은 그 에너지 갭이 제 2 발광 물질의 에너지 갭보다 큰 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 전자 수송성 유기화합물로서는 그 LUMO준위가 제 1 발광 물질 및 제 2 발광 물질의 LUMO준위와 같은 정도인 재료와 사용한다. 이러한 전자 수송성 유기화합물로서는, 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 3환 이상 6환 이하의 다환방향족 탄화수소골격을 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 크리센 유도체, 디벤조[g, p]크리센 유도체 등을 들 수 있다. 특히, 제 1 발광 물질, 제 2 발광 물질, 및 전자 수송성 유기화합물에 있어서의 다환방향족 탄화수소골격을 동일한 골격으로 함으로써, LUMO준위를 더 가깝게 할 수 있다.

- [0086] 전자 수송성 유기화합물로서, 구체적으로는, 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(약칭: CzPA), 3,6-디페닐-9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(약칭: DPCzPA), 9,10-비스(3,5-디페닐페닐)안트라센(약칭: DPPA), 9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: DNA), 2-*tert*-부틸-9, 10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: t-BuDNA), 9,9'-비안트릴(약칭: BANT), 3, 3', 3''-(벤젠-1,3,5-트리일)트리피렌(약칭: TPB3) 등을 사용할 수 있다.
- [0087] 전자 수송층(106)을 사용하는 경우, 발광층(102)과 전자 주입층(107) 사이에 설치된다. 전자 수송층(106)은, 전자 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 수송성이 높은 물질로서는, 예를 들어, 트리스(8-퀴노리노라토)알루미늄(약칭: Alq), 트리스(4-메틸-8-퀴노리노라토)알루미늄(약칭: Almq₃), 비스(10-하이드록시벤조[h]-퀴노리노라토)베릴륨(약칭: BeBq₂), 비스(2-메틸-8-퀴노리노라토)-(4-하이드록실-비페닐릴)-알루미늄(약칭: BAlq) 등, 퀴놀린 골격 또는 벤조퀴놀린 골격을 갖는 금속 착체 등을 사용할 수 있다. 또한, 이외에, 비스[2-(2-하이드록시페닐)-벤조옥사졸라토]아연(약칭: Zn(BOX)₂) 비스[2-(2-하이드록시페닐)-벤조티아졸라토]아연(약칭: Zn(BTZ)₂) 등의 옥사졸계 티아졸계 배위자를 갖는 금속 착체 등을 사용할 수 있다. 또한, 금속 착체 이외에도, 2-(4-비페닐일)-5-(4-*tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(약칭: PBD)이나, 1,3-비스[5-(*p-tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠(약칭: OXD-7), 바소페난트롤린(약칭: BPhen), 바소큐프로인(약칭: BCP) 등도 사용할 수 있다. 전자 수송층으로서 10⁻⁶ cm²/Vs 이상의 전자 이동도를 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하지만, 정공보다 전자의 수송성이 높은 물질이라면 전자 수송층으로서 사용할 수 있다. 또한, 전자 수송층은 단층 구조만이 아니라, 상술한 조건에 알맞은 물질로 이루어지는 층을 2층 이상 조합한 다층 구조의 층이라도 좋다. 전자 수송층은 진공 증착법 등을 사용하여 제작할 수 있다.
- [0088] 또한, 전자 수송층으로서, 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 폴리[(9,9-디헥실플루오렌-2,7-디일)-co-(피리딘-3,5-디일)](약칭: PF-Py), 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-co-(2,2'-비피리딘-6,6'-디일)](약칭: PF-BPy) 등을 사용할 수 있다. 이 경우, 잉크젯법이나 스핀 코팅법 등의 용융 프로세스를 적용할 수 있다.
- [0089] 또한, 제 2 발광층(102b)과 접하는 전자 수송층(106)에는, 제 2 발광층(102b)의 발광 중심 물질인 제 2 발광 물질보다도 큰 에너지 갭(또는 3중항 에너지)을 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 발광층(102)으로부터 전자 수송층(106)으로의 에너지 이동을 억제할 수 있고, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다.
- [0090] 전자 주입층(107)은, 전자 주입성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 주입성이 높은 물질로서는, 예를 들어, 불화칼슘이나 불화리튬, 산화리튬이나 염화리튬 등의 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 또는, 트리스(8-퀴노리노라토)알루미늄(약칭: Alq)이나 바소큐프로인(약칭: BCP) 등의 소위 전자 수송성의 재료에 리튬이나 마그네슘 등 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 조합한 층도 사용할 수 있다. 전자 주입층은 음극에 접하여 형성되고, 전자 주입층을 사용함으로써, 캐리어의 주입 장벽이 저감하고 효율 좋게 캐리어가 발광 소자에 주입되고, 결과적으로, 구동 전압의 저감을 도모할 수 있다. 또한, 전자 주입층으로서, 전자 수송성을 갖는 물질과 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 조합한 층을 사용하는 것은, 음극으로부터의 전자 주입이 효율적으로 일어나기 때문에 더 바람직한 구성이다. 전자 주입층은 진공 증착법 등을 사용하여 제작할 수 있다. 전자 주입층(107)을 형성함으로써, 일 함수의 크기에 상관없이, Al, Ag, ITO, 실리콘 또는 산화실리콘을 함유한 산화인듐-산화주석 등 다양한 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0091] 또한, EL층(103)의 형성에는, 상술한 제작 방법 이외에 증착법, 잉크젯법, 스펙코팅법, 딥코팅법 등, 습식, 건식을 상관없이 사용할 수 있다.
- [0092] 이 후, 음극(101)을 형성하여 발광 소자(110)가 완성된다. 음극(101)으로서, 일 함수가 작은(구체적으로는 3.8eV 이하)금속, 합금, 도전성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 원소 주기표의 1족 또는 2족에 속하는 금속, 즉 리튬(Li)이나 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 및 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 등의 알칼리 토류 금속, 및 이들을 포함하는 합금(MgAg, AlLi 등), 유로퓸(Eu), 이테르븀(Yb) 등의 희토류 금속 및 이들을 함유하는 합금 등을 들 수 있다. 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 이들을 포함하는 합금의 막은, 진공 증착법을 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속을 포함하는 합금은 스퍼터링법에 의하여 형성할 수도 있다. 또한, 은 페이스트 등을 잉크젯법 등으로 성막할 수도 있다. 또한, 음극(101)과 전자 수송층(106) 사이에, 전자 주입층(107)을 형성함으로써, 일 함수의 크기에 상관없이, Al, Ag, ITO, 실리콘 또한 산화실리콘을 함유한 산화인듐-산화주석 등 다양한 도전성 재료를 사용할 수

있다.

- [0093] 또한, 양극(100) 또는 음극(101)으로서 도전성 고분자(도전성 폴리머라고도 함)를 포함하는 도전성 조성물을 사용할 수도 있다. 도전성 조성물은, 양극(100) 또는 음극(101)으로서 형성하는 경우, 박막에 있어서의 시트 저항이 $10000\Omega/\square$ 이하, 파장 550nm에 있어서의 투광률이 70% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 포함되는 도전성 고분자의 저항률이 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0094] 도전성 고분자로서는 소위 π 전자공액계 도전성 고분자를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리아닐린 또는 그 유도체, 폴리피롤 또는 그 유도체, 폴리티오펜 및 그 유도체, 이들의 2종 이상의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0095] 공액 도전성 고분자의 구체적인 예로서는 폴리피롤, 폴리(3-메틸피롤), 폴리(3-부틸피롤), 폴리(3-옥틸피롤), 폴리(3-데실피롤), 폴리(3,4-디메틸피롤), 폴리(3,4-디부틸피롤), 폴리(3-하이드록시피롤), 폴리(3-메틸-4-하이드록시피롤), 폴리(3-메톡시피롤), 폴리(3-에톡시피롤), 폴리(3-옥토티피롤), 폴리(3-카복실피롤), 폴리(3-메틸-4-카복실피롤), 폴리N-메틸피롤, 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-부틸티오펜), 폴리(3-옥틸티오펜), 폴리(3-데실티오펜), 폴리(3-도데실티오펜), 폴리(3-메톡시티오펜), 폴리(3-에톡시티오펜), 폴리(3-옥토티티오펜), 폴리(3-카복실티오펜), 폴리(3-메틸-4-카복실티오펜), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리아닐린, 폴리(2-메틸아닐린), 폴리(2-옥틸아닐린), 폴리(2-이소부틸아닐린), 폴리(3-이소부틸아닐린), 폴리(2-아닐린설폰산), 폴리(3-아닐린설폰산) 등을 들 수 있다.
- [0096] 상기 도전성 고분자는 단독으로 양극(100) 또는 음극(101)에 사용하여도 좋고, 막의 특성을 조정하기 위해서 유기 수지를 첨가하여 도전성 조성물로서 사용할 수 있다.
- [0097] 유기 수지로서는 도전성 고분자와 상용(相溶) 또는 혼합 분산이 가능하면, 열 경화성 수지라도 좋고, 열 가소성 수지라도 좋고 광 경화성 수지라도 좋다. 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드, 폴리아미드이미드 등의 폴리아미드계 수지, 폴리아미드6, 폴리아미드6,6, 폴리아미드12, 폴리아미드11 등의 폴리아미드 수지, 폴리불화비닐리덴, 폴리플루오르화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌코폴리머, 폴리클로트리플루오로에틸렌 등의 불소 수지, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리비닐부티랄, 폴리초산비닐, 폴리염화비닐 등의 비닐 수지, 에폭시 수지, 크실렌 수지, 아라미드 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리우레아계 수지, 멜라민 수지, 페놀계 수지, 폴리에테르, 아크릴계 수지 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 도전성 고분자 또는 도전성 조성물의 전기 전도도를 조정하기 위해서, 억셉터성 또는 도너성의 도펀트를 도핑함으로써, 공액 도전성 고분자의 공액 전자의 산화 환원 전위를 변화시켜도 좋다.
- [0099] 억셉터성의 도펀트로서는 할로젠 화합물, 유기시아노 화합물, 유기 금속 화합물 등을 사용할 수 있다. 할로젠 화합물로서는, 염소, 브롬, 요오드, 염화요오드, 브롬화 요오드, 불화요오드 등을 들 수 있다. 유기 시아노 화합물로서는 공액 결합에 2개 이상의 시아노기를 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 오폴루오르화인, 오폴루오르화비스, 오폴루오르화안티몬, 삼플루오르화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소 등이나, 염산, 황산, 질산, 인산, 붕불화수소산, 플루오르화수소산, 과염소산 등의 무기산, 유기카르복실산, 유기술폰산 등의 유기산도 사용할 수 있다. 유기 카르복실산 및 유기 술폰산으로서는 상기 카르복실산화합물 및 술폰산화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노에틸렌옥사이드, 테트라시아노벤젠, 테트라시아노퀴노디메탄, 테트라시아노아자나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0100] 도너성의 도펀트로서는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 등을 들 수 있다.
- [0101] 상기 도전성 고분자 또는 도전성 조성물을 물 또는 유기 용제(알코올계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제, 탄화 수소계 용제, 방향족계 용제 등)에 용해시켜, 습식법에 의하여, 양극(100) 또는 음극(101)이 되는 박막을 형성할 수 있다.
- [0102] 상기 도전성 고분자 또는 도전성 조성물을 용해하는 용매로서는 특히 한정되지 않고, 상기한 도전성 고분자 및 유기 수지 등의 고분자 수지 화합물을 용해하는 것을 사용하면 좋다. 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필렌카보네이트, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 시클로헥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔 등의 단독 또는 혼합 용매에 용해하면 좋다.
- [0103] 도전성 조성물의 성막은 상술한 바와 같이 용매에 용해한 후, 도포법, 코팅법, 액적 토출법(잉크젯법이라고도 함), 인쇄법 등의 습식법을 사용하여 성막할 수 있다. 용매의 건조는 열 처리를 행하여도 좋고, 감압 하에서 행하여도 좋다. 또한, 유기 수지가 열 경화성의 경우는 추가로 가열 처리를 행하고, 광 경화성의 경우는 광 조

사 처리를 행하면 좋다.

- [0104] 또한, 양극(100)과 음극(101)의 재료를 바꿈으로써, 본 실시형태의 발광 소자는 다양한 배리에이션을 제공할 수 있다. 예를 들어, 양극(100)을 광 투과성으로 함으로써, 양극(100) 측으로부터 광을 분출하는 구성이 되어, 또한, 양극(100)을 차광성(특히 반사성)으로 하여, 음극(101)을 광 투과성으로 함으로써, 음극(101) 측으로부터 광을 사출하는 구성이 된다. 또한, 양극(100), 음극(101)의 양쪽을 광 투과성으로 함으로써, 양극 측, 음극 측 양쪽 모두에 광을 분출하는 구성도 가능하게 된다.
- [0105] 이상으로 설명한 본 실시형태에 있어서의 발광 소자는, 장수명화를 실현할 수 있는 발광 소자로 할 수 있다.
- [0106] (실시형태 2)
- [0107] 본 실시형태에서는, 실시형태 1에서 설명한 발광 소자를 사용하여 제작된 발광 장치의 일례로서, 패시브 매트릭스형의 발광 장치 및 액티브 매트릭스형의 발광 장치에 대하여 설명한다.
- [0108] 도 3(A) 내지 도 4에 패시브 매트릭스형의 발광 장치의 예를 도시한다.
- [0109] 패시브 매트릭스형(단순 매트릭스형이라고도 함)의 발광 장치는, 스트라이프 형상(대상)에 병렬된 복수의 양극과, 스트라이프 형상에 병렬된 복수의 음극이 서로 직교하도록 형성되고, 그 교차부에 발광층이 겹친 구조가 된다. 따라서, 선택된(전압이 인가된) 양극과 선택된 음극의 교점에 해당하는 화소가 점등하게 된다.
- [0110] 도 3(A) 내지 도 3(C)는, 밀봉 전에 있어서의 화소부의 상면도를 도시한 도면이고, 도 3(A) 내지 도 3(C) 중의 섹션 A-A'로 절단한 단면도가 도 3(D)이다.
- [0111] 기관(601) 위에는, 하지 절연층으로서 절연층(602)을 형성한다. 또한, 하지 절연층이 필요하지 않으면 특히 형성하지 않아도 좋다. 절연층(602) 위에는, 스트라이프 형상으로 복수의 제 1 전극(603)이 동일한 간격으로 배치된다(도 3(A) 참조). 또는, 제 1 전극(603)은, 실시형태 1의 양극(100)에 상당한다.
- [0112] 또한, 제1 전극(603) 위에는, 각 화소에 대응하는 개구부를 갖는 격벽(604)이 형성되고, 개구부를 갖는 격벽(604)은 절연 재료(감광성 또는 비감광성의 유기 재료(폴리이미드, 아크릴, 폴리아미드, 폴리이미드아미드, 레지스트 또는 벤조시클로부텐), 또는 SOG막(예를 들어, 알킬기를 포함하는 산화실리콘막))으로 구성된다. 또한, 각 화소에 대응하는 개구부(605)가 발광 영역이 된다(도 3(B) 참조).
- [0113] 개구부를 갖는 격벽(604) 위에, 제 1 전극(603)과 교차하는 서로 평행한 복수의 역테이퍼 형상의 격벽(606)이 형성된다(도 3(C) 참조). 역테이퍼 형상의 격벽(606)은 포토리소그래픽법에 따라, 미노광 부분이 패턴으로서 포지티브형 감광성 수지를 사용하고, 패턴의 하부가 보다 많이 에칭되도록 노광량 또는 현상 시간을 조절함으로써 형성한다.
- [0114] 도 3(C)에 도시한 바와 같이, 역테이퍼 형상의 격벽(606)을 형성한 후, 도 3(D)에 도시한 바와 같이, EL층(607) 및 제 2 전극(608)을 순차로 형성한다. 또한, 본 실시형태에서 나타내는 EL층(607)은, 실시형태 1에 있어서 나타낸 EL층(103)에 상당하여, 적어도 발광층을 포함하고, 발광층은 양극 측으로부터 제 1 발광층, 및 제 1 발광층에 접하는 제 2 발광층의 2층을 적층함으로써 구성된다. 또는, 본 실시형태에 있어서, 제 2 전극(608)은, 실시형태 1의 음극(101)에 상당한다. 개구부를 갖는 격벽(604) 및 테이퍼 형상의 격벽(606)을 포함한 높이는, EL층(607) 및 제 2 전극(608)의 막 두께보다 두꺼워지도록 설정되기 때문에, 도 3(D)에 도시하는 복수의 영역에 분리된 EL층(607)과, 제 2 전극(608)이 형성된다. 또한, 복수로 분리된 영역은, 각각 전기적으로 독립한다.
- [0115] 제2 전극(608)은, 제1 전극(603)과 교차하는 방향으로 연장하는 서로 평행한 스트라이프 형상의 전극이다. 또한, 역테이퍼 형상 격벽(606) 위에도 EL층(607) 및 제 2 전극(608)을 형성하는 도전층의 일부가 형성되지만, EL층(607), 및 제2 전극(608)과는 분단된다.
- [0116] 또한, 필요하다면, 기관(601)에 밀봉통이나 유리 기관 등의 밀봉재를, 셀재 등의 접착제로 접합하여 밀봉하고, 발광 소자가 밀폐된 공간에 배치되도록 하여도 좋다. 따라서, 발광 소자의 열화를 방지할 수 있다. 또한, 밀폐된 공간에는, 충전재나, 건조한 불활성 가스를 충전하여도 좋다. 또한, 수분 등으로 인한 발광 소자의 열화를 방지하기 위해서, 기관과 밀봉재의 사이에 건조재 등을 봉입하여도 좋다. 건조재에 의하여 미량의 수분이 제거되어, 충분히 건조된다. 또한, 건조재로서는, 산화칼슘이나 산화바륨 등과 같은 알칼리 토류 금속의 산화물과 같은 화학흡착에 의하여 수분을 흡수하는 물질을 사용하는 것이 가능하다. 그 외에, 다른 건조재로서, 제올라이트나 실리카겔 등의 물리흡착에 의하여 수분을 흡착하는 물질을 사용하여도 좋다.

- [0117] 다음에 도 3(A) 내지 도 3(D)에 도시한 패시브 매트릭스형 발광 장치에 F P C 등을 실장한 경우의 상면도를 도 4에 도시한다.
- [0118] 도 4에 있어서, 화상표시를 구성하는 화소부는, 주사선군과 데이터선군이 서로 직교하도록 교차한다.
- [0119] 여기서, 도 3(A) 내지 도 3(D)에 있어서의 제1 전극(603)이, 도 4의 주사선(703)에 상당하고, 도 3에 있어서의 제2 전극(608)이, 도 4의 데이터선(708)에 상당하고, 역테이퍼 형상의 격벽(606)이 격벽(706)에 상당한다. 데이터선(708)과 주사선(703)의 사이에는 도 3(A) 내지 도 3(D)의 EL층(607)이 끼워져, 영역(705)에서 도시하는 교차부가 화소 1개분이 된다.
- [0120] 또한, 주사선(703)은 배선단에서 접속 배선(709)과 전기적으로 접속되고, 접속 배선(709)이 입력 단자(710)를 통하여 FPC(711b)에 접속된다. 또한 데이터선(708)은 입력 단자(712)를 통하여 FPC(711a)에 접속된다.
- [0121] 또한, 필요하다면, 사출면에 편광판, 또는 원편광판(타원편광판을 포함함), 위상차판($\lambda/4$ 판, $\lambda/2$ 판), 컬러필터 등의 광학 필름을 적절히 형성하여도 좋다. 또한 편광판 또는 원편광판에 반사 방지막을 형성하여도 좋다. 예를 들어 표면의 요철에 의하여 반사광을 확산하여, 글레이어를 저감할 수 있는 안티글레이 처리를 실시할 수 있다.
- [0122] 또한, 도 4에서는, 구동회로를 기판 위에 형성하지 않은 예를 도시하였지만, 기판 위에 구동회로를 갖는 IC칩을 실장하여도 좋다.
- [0123] 또한, IC칩을 실장하는 경우에는, 화소부의 주변(외측)의 영역에, 화소부에 각 신호를 전송하는 구동회로가 형성된 데이터선측 IC, 주사선측 IC를 COG방식에 의하여 각각 실장한다. COG방식 이외의 실장 기술로서 TCP나 와이어 본딩 방식을 사용해서 실장하여도 좋다. TCP는 TAB테이프에 IC를 실장한 것이며, TAB테이프를 소자 형성 기판 위의 배선에 접속하여 IC를 실장한다. 데이터선측 IC, 및 주사선측 IC는, 실리콘 기판을 사용한 것이어도 좋고, 유리 기판, 석영 기판 또는 플라스틱 기판 위에 TFT로 구동회로를 형성한 것이어도 좋다.
- [0124] 다음에, 액티브 매트릭스형 발광 장치의 예에 대해서, 도 5(A) 및 도 5(B)를 사용하여 설명한다. 또한, 도 5(A)는 발광 장치를 도시한 상면도이며, 도 5(B)는 도 5(A)을 섹션 A-A'로 절단한 단면도다. 본 실시형태에 따른 액티브 매트릭스형 발광 장치는, 소자기판(801) 위에 형성된 화소부(802)와, 구동회로부(소스측 구동회로)(803)와, 구동회로부(게이트측 구동회로)(804)를 갖는다. 화소부(802), 구동회로부(803) 및 구동회로부(804)는, 절재(805)에 의하여, 소자기판(801)과 밀봉기판(806)의 사이에 밀봉된다.
- [0125] 또한, 소자기판(801) 위에는, 구동회로부(803), 및 구동회로부(804)에 외부로부터의 신호(예를 들어, 비디오 신호, 클럭 신호, 스타트 신호, 또는 리셋 신호 등)나 전위를 전달하는 외부입력 단자를 접속하기 위한 리드(lead) 배선(807)이 형성된다. 여기서는, 외부입력 단자로서 FPC(플렉시블 프린트 서킷)(808)를 형성하는 예를 도시한다. 또한, 여기서는 FPC밖에 도시하지 않았지만, 이 FPC에는 프린트 배선 기판(PWB)이 장착되어도 좋다. 본 명세서에 있어서의 발광 장치에는, 발광 장치 본체뿐만 아니라, 거기에 FPC 또한 PWB가 장착된 상태도 포함하는 것으로 한다.
- [0126] 다음에, 단면구조에 대해서 도 5(B)를 사용하여 설명한다. 소자기판(801) 위에는 구동회로부 및 화소부가 형성되지만, 여기서는, 소스측 구동회로인 구동회로부(803)와, 화소부(802)가 도시된다.
- [0127] 구동회로부(803)는 n채널형 TFT(809)와 p채널형 TFT(810)를 조합한 CMOS회로가 형성되는 예를 도시한다. 또한, 구동회로부를 형성하는 회로는, 다양한 CMOS회로, PMOS회로 또한 NMOS회로로 형성하여도 좋다. 또한, 본 실시형태에서는, 기판 위에 구동회로를 형성한 드라이버 일체형을 도시하지만, 반드시 그럴 필요는 없고, 기판 위가 아닌 외부에 구동회로를 형성할 수도 있다.
- [0128] 또한, 화소부(802)는 스위칭용 TFT(811)와, 전류제어용 TFT(812)와 전류제어용 TFT(812)의 배선(소스 전극 또는 드레인 전극)에 전기적으로 접속된 양극(813)을 포함하는 복수의 화소에 의하여 형성된다. 또한, 양극(813)의 단부를 덮어서 절연물(814)이 형성된다. 여기서는, 포지티브형 감광성 아크릴수지를 사용함으로써 형성한다.
- [0129] 또한, 상층에 적층 형성되는 막의 피복성을 양호한 것으로 하기 위해서, 절연물(814)의 상단부 또는 하단부에 곡률을 갖는 곡면이 형성되도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 절연물(814)의 재료로서 포지티브형 감광성 아크릴수지를 사용한 경우, 절연물(814)의 상단부에 곡률반경(0.2 μ m 내지 3 μ m)을 갖는 곡면을 갖게 하는 것이 바람직하다. 또한, 절연물(814)로서, 감광성의 광에 의하여 에칭제에 불용해성이 되는 네거티브형, 또한 광에 의하여 에칭제에 용해성이 되는 포지티브형을 모두 사용할 수 있고, 유기화합물에 한정되지 않고 무기화합물,

예를 들어 산화 실리콘, 산질화 실리콘 등의 양쪽을 사용할 수 있다.

- [0130] 양극(813) 위에는, EL층(815) 및 음극(816)이 적층 형성된다. 또한, 양극(813)을 ITO막으로 하고, 양극(813)과 접속하는 전류제어용 TFT(812)의 배선으로서 질화 티타늄막과 알루미늄을 주성분으로 하는 막과의 적층막, 또는 질화 티타늄막, 알루미늄을 주성분으로 하는 막, 질화 티타늄막과의 적층막을 적용하면, 배선으로서의 저항도 낮고, ITO막과의 양호한 오믹 콘택트가 얻어진다. 또한, 여기서는 도시하지 않지만, 음극(816)은 외부입력 단자인 FPC(808)에 전기적으로 접속된다.
- [0131] 상술한 바와 같이, 양극(813), EL층(815) 및 음극(816)에 의하여 발광 소자가 구성되지만, 발광 소자의 상세한 구조 및 재료에 대하여는 실시형태 1에서 설명하였기 때문에, 반복 설명은 생략한다. 또한, 도 5(A) 및 도 5(B)에 있어서의 양극(813), EL층(815), 및 음극(816)은 각각 실시형태 1에 있어서의 양극(100), EL층(103), 음극(101)에 상당한다.
- [0132] 또한, 도 5(B)에 도시한 단면도에서는 발광 소자(817)를 1개만 도시하였지만, 화소부(802)에 있어서, 복수의 발광 소자가 매트릭스 형상으로 배치되는 것으로 한다. 화소부(802)에는, 3종류(R, G, B)의 발광이 얻어지는 발광 소자를 각각 선택적으로 형성하여, 풀 컬러 표시 가능한 발광 장치를 형성할 수 있다. 또한, 컬러필터와 조합함으로써 풀 컬러 표시 가능한 발광 장치로 하여도 좋다.
- [0133] 또한, 절재(805)로 밀봉기관(806)을 소자기관(801)과 접촉함으로써, 소자기관(801), 밀봉기관(806), 및 절재(805)로 둘러싸인 공간(818)에 발광 소자(817)가 구비된 구조로 된다. 또한, 공간(818)에는, 불활성 기체(질소나 아르곤 등)가 충전될 경우 이외에, 절재(805)로 충전되는 구성도 포함하는 것으로 한다.
- [0134] 또한, 절재(805)에는 에폭시계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 재료는 가능한 한 수분이나 산소를 투과하지 않는 재료인 것이 바람직하다. 또한 밀봉기관(806)에 사용하는 재료로서 유리 기관이나 석영기관 이외에, FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics), PVF(폴리비닐 플로라이드), 폴리에스테르 또는 아크릴 등으로 이루어진 플라스틱 기관을 사용할 수 있다.
- [0135] 이상으로, 액티브 매트릭스형의 발광 장치를 얻을 수 있다.
- [0136] 본 실시형태에 도시한 구성은, 다른 실시형태에 도시한 구성을 적절히 조합하여 형성할 수 있다.
- [0137] (실시형태 3)
- [0138] 본 실시형태에서는, 실시형태 2에서 나타난 발광 장치를 사용하여 완성된 다양한 전자기기 및 조명 기구에 대하여, 도 6(A) 내지 도 6(D)에 대하여 설명한다.
- [0139] 본 실시형태에서 도시한 전자기기로서, 예를 들어, 텔레비전 장치(텔레비전, 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라 등의 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대 전화 장치라고도 함), 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 음향 재생 장치, 파친코(pachinko)기 등의 대형 게임기 등을 들 수 있다. 이들의 전자기기 및 조명 기구의 구체적인 예를 도 6(A) 내지 도 6(D)에 도시한다.
- [0140] 도 6(A)에는 텔레비전 장치(9100)의 일례를 도시한다. 텔레비전 장치(9100)는 케이스(9101)에 표시부(9103)가 내장된다. 표시부(9103)에 의하여 영상을 표시할 수 있고, 실시형태 2에서 도시한 발광 장치를 표시부(9103)에 사용할 수 있다. 또한, 여기서는, 스탠드(9105)에 의하여 케이스(9101)를 지지한 구성을 도시한다.
- [0141] 텔레비전 장치(9100)의 조작은 케이스(9101)가 구비하는 조작 스위치나, 별체의 리모트 컨트롤러(9110)에 의하여 행할 수 있다. 리모트 컨트롤러(9110)가 구비한 조작 키(9109)에 의하여, 채널이나 음량을 조작할 수 있고, 표시부(9103)에 표시되는 영상을 조작할 수 있다. 또한, 리모트 컨트롤러(9110)에 상기 리모트 컨트롤러(9110)로부터 출력하는 정보를 표시하는 표시부(9107)를 형성하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0142] 또한, 텔레비전 장치(9100)는 수신기나 모뎀 등을 구비한 구성으로 한다. 수신기에 의하여 일반의 텔레비전 방송을 수신할 수 있고, 또한 모뎀을 통하여 유선 또는 무선에 의한 통신 네트워크에 접속함으로써, 일 방향(송신자로부터 수신자) 또는 쌍방향(송신자와 수신자간, 또는 수신자끼리 등)의 정보 통신을 행할 수도 있다.
- [0143] 또한, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치는, 장수명의 발광 장치이기 때문에, 텔레비전 장치의 표시부(9103)에 사용함으로써, 장수명의 텔레비전 장치를 제공할 수 있다. 또한, 색도가 양호한 발광 장치이기 때

문에, 텔레비전 장치의 표시부(9103)에 사용함으로써, 화질이 향상한 화상을 표시할 수 있게 된다.

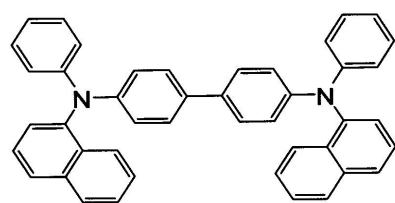
- [0144] 도 6(B)는 컴퓨터이며, 본체(9201), 케이스(9202), 표시부(9203), 키보드(9204), 외부접속 포트(9205), 마우스(9206) 등을 포함한다. 또한, 컴퓨터는, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치를 그 표시부(9203)에 사용함으로써 제작된다.
- [0145] 또한, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치는, 장수명의 발광 장치이기 때문에, 컴퓨터의 표시부(9203)에 사용함으로써, 장수명의 컴퓨터를 제공할 수 있다. 또한, 색도가 양호한 발광 장치이기 때문에, 컴퓨터의 표시부(9203)에 사용함으로써, 화질이 향상한 화상을 표시할 수 있게 된다.
- [0146] 도 6(C)는 휴대형 유기기이며, 케이스(9301)와 케이스(9302)의 2개의 케이스로 구성되고, 연결부(9303)에 의하여 개폐 가능하도록 연결된다. 케이스(9301)에는 표시부(9304)가 내장되어, 케이스(9302)에는 표시부(9305)가 내장된다. 또한, 도 6(C)에 도시하는 휴대형 유기기는, 그 외에 조작키(9309), 접속 단자(9310), 센서(9311)(힘, 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액, 자기, 온도, 화학물질, 음성, 시간, 경도, 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경도, 진동, 냄새 또는 적외선을 측정하는 기능을 포함한 것), 마이크로폰(9312) 등의 입력 수단을 구비한다. 또한, 스피커부(9306), 기록 매체 삽입부(9307), LED 램프(9308) 등을 구비하여도 좋다. 물론, 휴대형 유기기의 구성은 상술한 것에 한정되지 않고, 적어도 표시부(9304) 및 표시부(9305)의 양쪽 모두, 또는 한쪽에 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치를 사용하면 좋고, 그 이외의 부속 설비가 적절히 형성된 구성으로 할 수 있다.
- [0147] 도 6(C)에 도시한 휴대형 유기기는 기록 매체에 기록되는 프로그램 또는 데이터를 판독하여 표시부에 표시하는 기능이나, 다른 휴대형 유기기와 무선 통신을 행하여 정보를 공유하는 기능을 갖는다. 또한, 도 6(C)에 도시한 휴대형 유기기가 갖는 기능은 이것에 한정되지 않고, 다양한 기능을 가질 수 있다.
- [0148] 또한, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치는, 장수명화되기 때문에, 휴대형 유기기의 표시부(9304, 9305)에 사용함으로써, 장수명의 휴대형 유기기를 제공할 수 있다. 또한, 색도가 양호한 발광 장치이기 때문에, 휴대형 유기기의 표시부(9304, 9305)에 사용함으로써, 화질이 향상한 화상을 표시할 수 있게 된다.
- [0149] 도 6(D)는 휴대 전화기(9500)의 일례를 도시한다. 휴대 전화기(9500)는, 케이스(9501)에 내장된 표시부(9502) 외에 조작 버튼(9503), 외부 접속 포트(9504), 스피커(9505), 마이크(9506) 등을 구비한다. 또한, 휴대 전화기(9500)는, 상기 실시형태를 적용하여 형성된 발광 장치를 표시부(9502)에 사용함으로써 제작된다.
- [0150] 도 6(D)에 도시한 휴대 전화기(9500)는 표시부(9502)를 손가락 등으로 터치(touch)함으로써, 정보를 입력할 수 있다. 또한, 전화를 거는 조작, 또는 메일을 작성하는 조작 등은 표시부(9502)를 손가락 등에 의하여 터치함으로써 행할 수 있다.
- [0151] 표시부(9502)의 화면은 주로 3개의 모드가 있다. 제 1 모드는 화상의 표시가 주된 표시 모드이며, 제 2 모드는 문자 등의 정보의 입력이 주된 입력 모드이다. 제 3 모드는 표시 모드와 입력 모드의 2개의 모드가 혼합한 표시 및 입력 모드이다.
- [0152] 예를 들어, 전화를 거는 경우, 또는 메일을 작성하는 경우는, 표시부(9502)를 문자의 입력이 주된 문자 입력 모드로 하여, 화면에 표시시킨 문자의 입력 조작을 행하면 좋다. 이 경우, 표시부(9502)의 화면의 대부분에 키보드 또는 번호 버튼을 표시시키는 것이 바람직하다.
- [0153] 또한, 휴대 전화기(9500) 내부에 자이로스코프(gyroscope), 가속도 센서 등의 기울기를 검출하는 센서를 갖는 검출 장치를 설치함으로써, 휴대 전화기(9500)의 방향(세로인지 가로인지)을 판단하여, 표시부(9502)의 화면 표시를 자동적으로 전환하도록 할 수 있다.
- [0154] 또한, 화면 모드의 전환은 표시부(9502)를 터치하는 것, 또는 케이스(9501)의 조작 버튼(9503)을 조작함으로써 행해진다. 또한, 표시부(9502)에 표시되는 화상의 종류에 따라 전환하도록 할 수도 있다. 예를 들어, 표시부에 표시하는 화상 신호가 동화의 데이터라면, 표시 모드, 텍스트 데이터라면 입력 모드로 전환한다.
- [0155] 또한, 입력 모드에 있어서, 표시부(9502)의 광 센서에 의하여 검출되는 신호를 검지하여, 표시부(9502)의 터치 조작에 의한 입력이 일정 기간 없는 경우에는, 화면의 모드를 입력 모드로부터 표시 모드에 전환하도록 제어하여도 좋다.
- [0156] 표시부(9502)는, 이미지 센서로서 기능시킬 수도 있다. 예를 들어, 표시부(9502)에 손바닥이나 손가락으로 터치하여 장문(掌紋)이나 지문(指紋)을 촬상함으로써, 본인 인증을 행할 수 있다. 또한, 표시부에 근적외광(近赤

外光)을 발광하는 백 라이트 또는 근적외광을 발광 하는 검출용 광원을 사용하면, 손가락 정맥(靜脈), 손바닥 정맥 등을 촬상할 수도 있다.

- [0157] 또한, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치는, 장수명의 발광 장치이기 때문에, 휴대 전화기의 표시부(9502)에 사용함으로써, 장수명의 휴대 전화를 제공할 수 있다. 또한, 색도가 양호한 발광 장치이기 때문에, 휴대 전화기의 표시부(9502)에 사용함으로써, 화질이 향상된 화상을 표시할 수 있게 된다.
- [0158] 도 6(E)는 탁상조명 기구이며, 조명부(9401), 갓(9402), 가변 암(9403), 지주(9404), 대(9405), 전원(9406)을 포함한다. 또한, 탁상조명 기구는, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치를 조명부(9401)에 사용함으로써 제작된다. 또한, 조명 기구에는 천정 고정형 조명 기구 또는 벽걸이형 조명 기구 등도 포함된다.
- [0159] 또한, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치는, 장수명화되기 때문에, 탁상조명 기구의 조명부(9401)에 사용함으로써, 장수명의 탁상조명 기구를 제공할 수 있다.
- [0160] 도 7은, 상기 실시형태를 적용하여 형성되는 발광 장치를, 실내의 조명 장치(1001)로서 사용한 예이다. 상기 실시형태에서 도시한 발광 장치는 대면적화할 수 있기 때문에, 대면적의 조명 장치로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 실시형태에서 나타난 발광 장치는, 박막화가 가능하기 때문에, 롤형의 조명 장치(1002)로서 사용할 수도 있다. 또한, 상기 실시 형태를 적용하여 형성되는 발광 장치는, 장수명의 발광 장치를 갖기 때문에, 장수명의 조명 장치로서 사용할 수 있게 된다. 또한, 도 7에 도시한 바와 같이, 실내의 조명 장치(1001)를 구비한 방에서, 도 6(E)에서 설명한 탁상 조명 기구(1003)를 병용하여도 좋다.
- [0161] 이상과 같이 하여, 상기 실시형태에서 나타난 발광 장치를 적용하여 전자기기나 조명 기구를 얻을 수 있다. 상기 발광 장치의 적용 범위는 매우 넓고, 모든 분야의 전자기기에 적용할 수 있다.
- [0162] 또한, 본 실시형태에 도시한 구성은, 다른 실시형태에 도시한 구성을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0163] (실시예 1)
- [0164] 실시예 1의 발광 소자에 대하여, 비교 소자의 결과도 나타내면서 설명한다.
- [0165] 또한, 본 실시예에서 사용하는 유기화합물의 분자 구조를 하기 구조식 10 내지 구조식 16에 나타낸다. 소자 구조는 도 2와 마찬가지로이다.

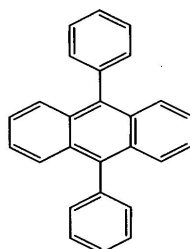
[0166]

[화학식 9]



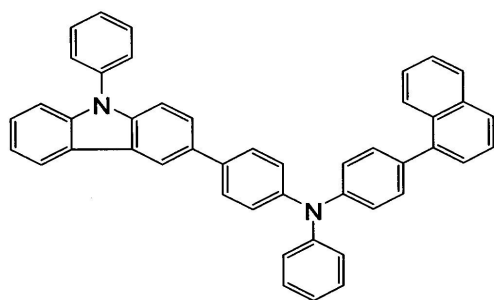
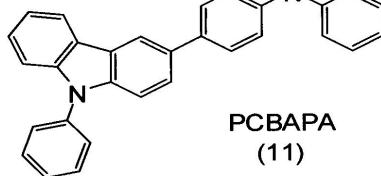
NPB

(10)



PCBAPA

(11)

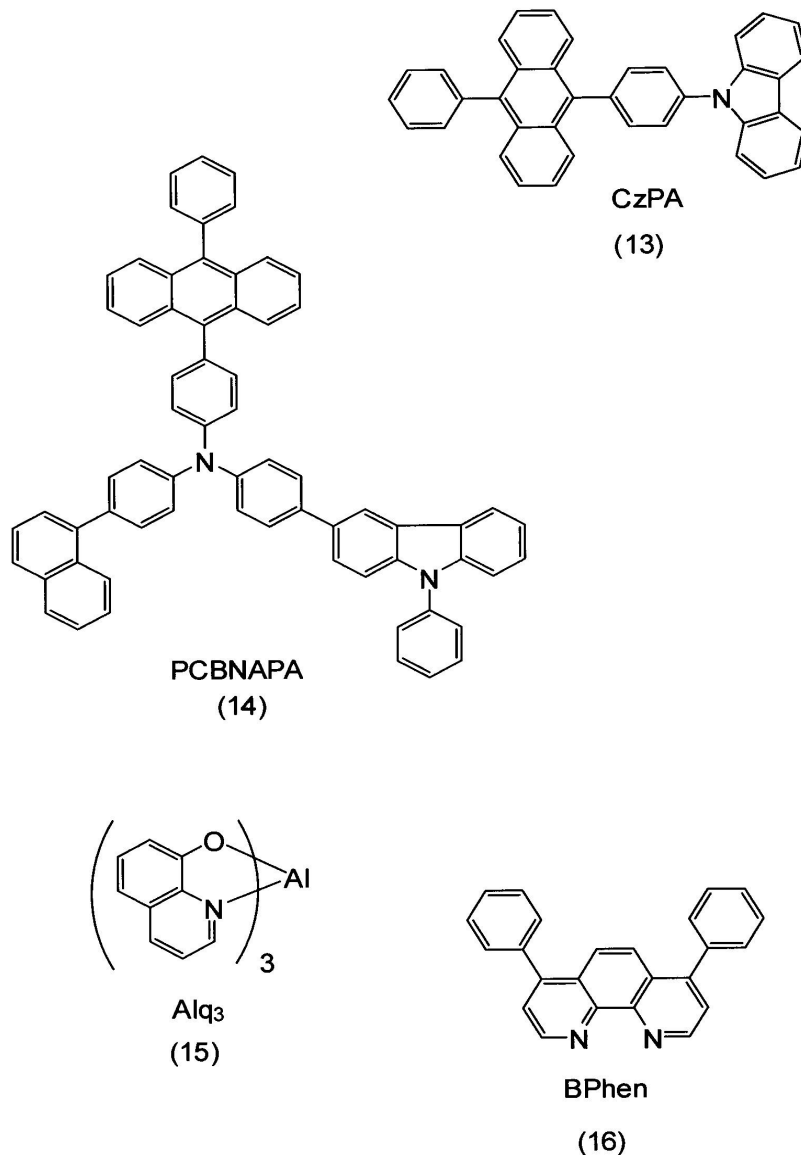


PCBANB

(12)

[0167]

[0168] [화학식 10]



[0169]

[0170] 이하에, 발광 소자 1, 발광 소자 2, 비교 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 2의 제작 방법을 나타낸다.

[0171] 우선, 양극(100)으로서 110nm의 막 두께로 인듐 주석 실리콘 산화물(ITSO)이 성막된 유리 기판을 준비했다. ITSO 표면은, 2mm각의 크기로 표면이 노출되도록 주변을 폴리이미드막으로 덮고, 전극 면적은 2mm×2mm로 하였다. 이 기판 위에, 발광 소자를 형성하기 위한 사전처리로, 기판 표면을 물로 세정하고, 200℃에서 1시간 소성한 후, UV오존처리를 370초 행했다. 그 후, 10^{-4} Pa 정도까지 내부가 감압된 진공 증착 장치에 기판을 도입하고, 진공 증착 장치 내의 가열실에 있어서 170℃로 30분간의 진공 소성을 행한 후, 기판을 30분 정도 냉각하였다.

[0172] 다음에, ITSO가 형성된 면이 하방이 되도록, 기판을 진공증착 장치내에 형성된 홀더에 고정하였다.

[0173] 진공증착 장치내를 10^{-4} Pa로 감압한 후, 구조식(10)으로 나타내는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB)와 산화몰리브덴(VI)을, NPB: 산화몰리브덴(VI)=4: 1(질량비)이 되도록 공증착함으로써, 정공 주입층(104)을 형성하였다. 막 두께는 50nm로 하였다. 또한, 공증착이란, 다른 복수의 물질을 각각의 다른 증발원으로부터 동시에 증발시키는 증착법이다. 다음에, NPB를 10nm 증착함으로써, 정공 수송층(105)을 형성하였다.

[0174] 또한 정공 수송층(105) 위에, 제 1 발광층(102a)을 형성하였다.

[0175] 발광 소자 1 및 발광 소자 2는, 제 1 발광 물질인 상기 구조식(11)으로 나타내는 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페

닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBAPA)과, 정공 수송층의 유기화합물인 상기 구조식(12)으로 나타내는 4-(1-나프틸)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBANB)을 공증착함으로써 제 1 발광층(102a)을 형성하였다. 제 1 발광층(102a) 중의 이들의 질량비는, 발광 소자 1에서는 PCBAPA: PCBANB=1: 0.5, 발광 소자 2에서는 PCBAPA: PCBANB=1: 2가 되도록 성막하였다(모두 질량비). 또한, 비교 발광 소자 1은, PCBAPA를 증착하여 제 1 발광층(102a)으로 하여, 비교 발광 소자 2는, PCBANB를 증착하여 제 1 발광층(102a)으로 하였다. 각각의 발광 소자에 있어서, 제 1 발광층(102)의 막 두께는 25nm으로 하였다.

[0176] 이어서, 제 1 발광층(102a) 위에 각각 제 2 발광층(102b)을, 전자 수송성 유기화합물인 상기 구조식(13)으로 나타내는 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)-페닐]-9H-카르바졸(약칭: CzPA)과, 제 2 발광 물질인 상기 구조식(14)으로 나타내는 4-(1-나프틸)-4'-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNAPA)의 공증착에 의하여 형성하였다. 따라서, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)으로부터 이루어진 발광층(102)을 형성하였다. 또한, 제 2 발광층(102b) 중의 CzPA와 PCBNAPA의 질량비는 CzPA: PCBNAPA=1: 0.1, 막 두께는 30nm으로 하였다.

[0177] 다음에, 상기 구조식(15)에서 나타내는 트리스(8-퀴노리노라토)알루미늄(III)(약칭: Alq)을 10nm, 상기 구조식(16)에서 나타내는 바소페난트롤린(약칭: BPhen)을 15nm 증착함으로써, 전자 수송층(106)을 형성하였다. 또한, 전자 수송층(106) 위에, 불화리튬을 1nm가 되도록 형성함으로써 전자 주입층(107)을 형성하였다. 마지막으로, 음극(101)으로서 알루미늄을 200nm 성막하여, 발광 소자를 완성시켰다. 상술한 증착 과정에 있어서는, 증착은 모두 저항 가열법을 사용하였다.

[0178] 이상과 같이 제작한 발광 소자 1, 발광 소자 2, 비교 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 2의 소자 구조를 표 1에 나타낸다. 여기서, 발광 소자 1 및 발광 소자 2가 실시형태 1에 기재된 구성을 갖는 발광 소자이다. 또한, 비교 발광 소자 1은, 제 1 발광 물질인 PCBAPA로 이루어지는 제 1 발광층(102a)을 형성한 구조, 비교 발광 소자 2는, 정공 수송성 유기화합물인 PCBANB로 이루어지는 제 1 발광층(102a)을 형성한 구조의 발광 소자가 된다.

[0179] [표 1]

	양극	정공 주입층	정공 수송층	제 1 발광층	제 2 발광층	전자 수송층		전자 주입층	음극
발광 소자 1	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBANB (=1 : 0.5) 25nm	CzPA : PCBNAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
발광 소자 2	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBANB (=1 : 2) 25nm	CzPA : PCBNAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
비교 발광 소자 1	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA 25nm	CzPA : PCBNAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
비교 발광 소자 2	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCBANB 25nm	CzPA : PCBNAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0180]

[0181] * 혼합비는 모두 질량비

[0182] 이상에 의하여 얻어진 발광 소자 1, 발광 소자 2, 비교 발광 소자 1, 및 비교 발광 소자 2를, 질소 분위기의 글로브 박스 내에 있어서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 밀봉하는 작업을 행한 후, 이들 발광 소자의 동작 특성에 대하여 측정을 하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였다.

[0183] 각 발광 소자의 전류 밀도-휘도 특성을 도 8, 전압-휘도 특성을 도 9, 휘도-외부 양자 효율 특성을 도 10에 도

시한다. 또한, 1000cd/m^2 부근에 있어서의 각 발광 소자의 전압, 외부 양자 효율, 색도 및 발광 피크 파장을 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	휘도(cd/m^2)	전압(V)	외부양자효율(%)	색도(x, y)	발광 피크 파장(nm)
발광 소자 1	1130	4.4	4.64	(0.15,0.19)	466
발광 소자 2	1010	4.6	4.93	(0.15,0.20)	471
비교 발광 소자 1	910	4.4	4.51	(0.15,0.22)	472
비교 발광 소자 2	1120	4.6	5.15	(0.15,0.15)	461

도 10 및 표 2에 의거하여, 발광 소자 1 및 발광 소자 2는, 비교 발광 소자 1과 비교하여 높은 외부양자 효율이 얻어졌다. 또한, 발광 소자 1 및 발광 소자 2는, 비교 발광 소자 1과 비교하여 색도가 양호한 청색 발광이 얻어졌다. 이것은, 발광 소자 1 및 발광 소자 2에서는, 제 1 발광층(102a)에 제 1 발광 물질(본 실시예에서는 PCBAPA)과 정공 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 PCBANB)이 포함되기 때문에, 제 1 발광층(102a)내에서 전자의 수송이 제어되어, 제 1 발광층과 제 2 발광층의 계면 근방에 발광 영역이 형성되는 것에 대하여, 제 1 발광층이 제 1 발광 물질의 단막으로 이루어지는 비교 발광 소자 1에서는 제 1 발광층(102a)내에서 전자가 수송되기 쉽고, 제 1 발광층(102a) 모든 영역에 걸쳐서 발광 영역이 형성될 수 있기 때문이라고 시사된다.

또한, 제작한 발광 소자 1, 발광 소자 2, 비교 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 2의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험은, 초기 휘도를 1000cd/m^2 로 설정하여, 전류 밀도 일정의 조건으로 이들의 소자를 구동하여, 어느 시간이 경과할 때마다 휘도를 측정하였다. 신뢰성 시험에 의하여 얻어진 결과를 도 11에 도시한다. 도 11에 있어서, 가로 축은 통전 시간(hour), 세로 축은 각각 시간에 있어서의 초기 휘도에 대한 휘도의 비율, 즉 규격화 휘도(%)를 나타낸다.

도 11에 의거하여, 930시간의 구동 후라도, 발광 소자 1은 초기 휘도의 76%의 휘도를 유지하여, 또한, 발광 소자 2는 초기 휘도의 72%의 휘도를 유지하였다. 한편, 930시간 구동 후의 비교 발광 소자 1은 초기 휘도의 71%의 휘도였지만, 비교 발광 소자 2는 초기 휘도의 65%의 휘도까지 열화되었다. 따라서, 발광 소자 1 및 발광 소자 2는, 본 실시예에 있어서의 비교 발광 소자, 특히 비교 발광 소자 2보다도 시간 경과에 따른 휘도의 저하가 일어나기 어렵고, 장수명이라는 것을 알 수 있다.

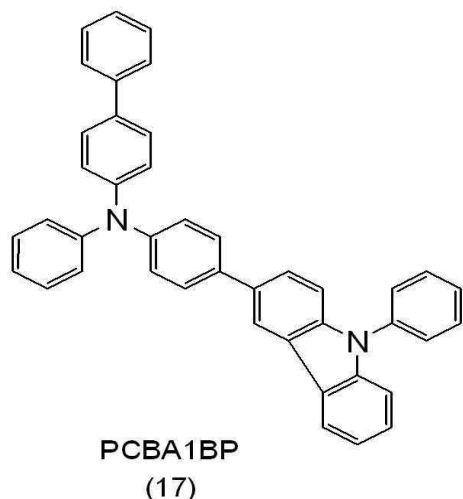
발광 소자 1 및 발광 소자 2에서는, 제 1 발광층(102a)에, 제 2 발광층(102b)에 포함되는 전자 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 CzPA)과 같은 정도의 LUMO준위를 갖는 제 1 발광 물질이 포함되기 때문에, 제 2 발광층(102b)과 제 1 발광층(102a) 사이에서 용이하게 전자가 수송된다. 한편, 제 1 발광층(102a)이 정공 수송성 유기화합물의 단막으로 이루어지는 비교 발광 소자 2에서는, 주입 장벽이 높고, 전자가 주입되기 어렵기 때문에, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)의 계면에 전자가 축적하여, 발광 소자의 경시적인 열화가 일어난 것이라고 시사된다.

이상으로부터, 본 실시예의 발광 소자 1 및 발광 소자 2는, 발광 효율의 개선과 장수명화를 실현한 발광 소자로 할 수 있다. 또한, 색 순도가 높은 발광 소자로 할 수 있다.

(실시예 2)

본 실시예에 있어서는, 실시예 1과 다른 구성을 갖는 발광 소자에 대하여 비교 소자의 결과도 나타내면서 설명한다. 또한, 본 실시예에 있어서 사용한 유기화합물의 분자 구조를 이하의 구조식(17)에 나타낸다. 또한, 이미 다른 실시예에서 분자 구조를 나타낸 유기화합물에 대해서는 그 기재를 생략한다. 소자 구조에 관해서는 실시예 1과 같고, 도 2를 참조하기 바란다.

[0193] [화학식 11]



[0194]

[0195] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 3, 발광 소자 4, 발광 소자 5 및 비교 발광 소자 3의 제작 방법을 나타낸다. 또한, 본 실시예의 비교 발광 소자 1은, 실시예 1에서 나타낸 비교 발광 소자 1의 제작 방법과 마찬가지로 제작하였다.

[0196]

발광 소자 3, 발광 소자 4, 발광 소자 5 및 비교 발광 소자 3은, 같이 정공 수송층(105)을 형성할 때까지는 실시예 1에 있어서의 발광 소자 1, 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 1, 비교 발광 소자 2와 마찬가지로 제작하였다.

[0197]

이어서, 정공 수송층(105) 위에, 제 1 발광층(102a)을 각각 형성하였다. 발광 소자 3, 발광 소자 4, 발광 소자 5는, 제 1 발광 물질인 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBAPA)과, 정공 수송성의 유기 화합물인 상기 구조식(17)으로 나타내는 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP)을 공증착함으로써 제 1 발광층(102a)을 형성하였다. 제 1 발광층(102a) 중의 이들의 질량비는, 발광 소자 3에서는 PCBAPA: PCBA1BP: 0.5, 발광 소자 4에서는 PCBAPA: PCBA1BP=1: 1, 발광 소자 5에서는 PCBAPA: PCBA1BP=1: 2가 되도록 성막하였다(모두 질량비). 또한, 비교 발광 소자 3은, PCBA1BP를 증착하여 제 1 발광층(102a)으로 하였다. 각각의 발광 소자에 있어서, 제 1 발광층(102a)의 막 두께는 25nm로 하였다.

[0198]

이어서, 제 1 발광층(102a) 위에, 제 2 발광층(102b)을 적층시켜, 제 1 발광층(102a) 및 제 2 발광층(102b)으로 이루어지는 발광층(102)을 형성하였다. 그 후, 발광층(102) 위에, 전자 수송층(106), 전자 주입층(107), 및 음극(101)을 순차로 적층시켜, 발광 소자 또는 비교 발광 소자를 완성시켰다. 이들의 층은, 실시예 1에 있어서의 발광 소자 1, 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 1, 비교 발광 소자 2와 마찬가지로 제작하였다.

[0199]

이상과 같이 제작한 발광 소자 3, 발광 소자 4, 발광 소자 5, 비교 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 3의 소자 구조를 표 3에 나타낸다. 여기서, 발광 소자 3 및 발광 소자 5가 실시형태 1에 기재된 구성을 갖는 발광 소자이다. 또한, 비교 발광 소자 1은, 제 1 발광 물질인 PCBAPA로 이루어지는 제 1 발광층(102a)을 형성한 구조, 비교 발광 소자 2는, 정공 수송성 유기화합물인 PCBA1BP로 이루어지는 제 1 발광층(102a)을 형성한 구조의 발광 소자가 된다.

[0200] [표 3]

	양극	정공 주입층	정공 수송층	제 1 발광층	제 2 발광층	전자 수송층		전자 주입층	음극
발광 소자 3	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBA1B P (=1 : 0.5) 25nm	CzPA : PCB NAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPh en 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
발광 소자 4	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBA1B P (=1 : 1) 25nm	CzPA : PCB NAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPh en 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
발광 소자 5	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBA1B P (=1 : 2) 25nm	CzPA : PCB NAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPh en 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
비교 발광 소자 1	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA 25nm	CzPA : PCB NAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPh en 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
비교 발광 소자 3	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCBA1B P 25nm	CzPA : PCB NAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPh en 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0201]

[0202] * 혼합비는 모두 질량비

[0203] 이상에 의하여 얻어진 발광 소자 3, 발광 소자 4, 발광 소자 5, 비교 발광 소자 1, 및 비교 발광 소자 3을, 질소 분위기의 글로브 박스 내에 있어서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 밀봉하는 작업을 행한 후, 이들의 발광 소자의 동작 특성에 대하여 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였다.

[0204] 각 발광 소자의 전류 밀도-휘도 특성을 도 12, 전압-휘도 특성을 도 13, 휘도-외부양자 효율 특성을 도 14에 도시한다. 또한, 1000cd/m²부근에 있어서의 각 발광 소자의 전압, 외부양자 효율, 색도 및 발광 피크 파장을 표 4에 나타낸다.

[0205] [표 4]

	휘도(cd/m ²)	전압(V)	외부양자효율(%)	색도(x, y)	발광 피크 파장(nm)
발광 소자 3	1010	4.6	4.66	(0.15,0.20)	471
발광 소자 4	1050	4.8	4.79	(0.15,0.19)	472
발광 소자 5	860	4.8	4.84	(0.15,0.20)	471
비교 발광 소자 1	910	4.4	4.51	(0.15,0.22)	472
비교 발광 소자 3	940	4.8	4.80	(0.15,0.15)	461

[0206]

[0207] 도 14 및 표 4에 의거하여, 발광 소자 3, 발광 소자 4, 및 발광 소자 5는, 비교 발광 소자 1과 비교하여 높은 외부양자 효율이 얻어졌다. 또한, 발광 소자 3, 발광 소자 4, 및 발광 소자 5는, 비교 발광 소자 1과 비교하여

색도가 양호한 청색 발광이 얻어졌다. 이것은, 발광 소자 3 및 발광 소자 4, 및 발광 소자 5에서는, 제 1 발광층(102a)에 제 1 발광 물질(본 실시형태에서는 PCBAPA)과 정공 수송성 유기화합물(본 실시형태에서는 PCBA1BP)이 포함되기 때문에, 제 1 발광층(102a)내에서 전자의 수송이 제어되어, 제 1 발광층과 제 2 발광층의 계면 근방에 발광 영역이 형성되는 것에 대하여, 제 1 발광층이 제 1 발광 물질의 단막으로 이루어지는 비교 발광 소자 1에서는 제 1 발광층 내에서 전자가 수송되기 쉽고, 제 1 발광층(102a) 모든 영역에 걸쳐서 발광 영역이 형성되기 때문이라고 시사된다.

[0208] 또한, 제작한 발광 소자 3, 발광 소자 4, 발광 소자 5, 비교 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 3의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험은, 초기 휘도를 1000cd/m^2 로 설정하여, 전류 밀도 일정의 조건으로 이들의 소자를 구동하여, 어느 시간이 경과할 때마다 휘도를 측정하였다. 신뢰성 시험에 의하여 얻어진 결과를 도 15에 도시한다. 도 15에 있어서, 가로 축은 통전 시간(hour), 세로 축은 각각 시간에 있어서의 초기 휘도에 대한 휘도의 비율, 즉 규격화 휘도(%)를 나타낸다.

[0209] 도 15에 의거하여, 930시간의 구동 후라도, 발광 소자 3은 초기 휘도의 78%의 휘도를 유지하여, 또한, 발광 소자 4 및 발광 소자 5는 초기 휘도의 75%의 휘도를 유지하였다. 한편, 930시간 구동 후의 비교 발광 소자 1은 초기 휘도의 71%의 휘도였지만, 비교 발광 소자 3은 65%까지 열화되었다. 따라서, 발광 소자 3, 발광 소자 4 및 발광 소자 5는, 본 실시예에 있어서의 비교 발광 소자, 특히 비교 발광 소자 3보다도 시간 경과에 따른 휘도의 저하가 일어나기 어렵고, 장수명이라는 것을 알 수 있다.

[0210] 발광 소자 3, 발광 소자 4 및 발광 소자 5에서는, 제 1 발광층(102a)에, 제 2 발광층(102b)에 포함되는 전자 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 CzPA)과 같은 정도의 LUMO준위를 갖는 제 1 발광 물질이 포함되기 때문에, 제 2 발광층(102b)과 제 1 발광층(102a) 사이에서 용이하게 전자가 수송된다. 한편, 제 1 발광층(102a)이 정공 수송성 유기화합물의 단막으로 이루어지는 비교 발광 소자 3에서는, 주입 장벽이 높고, 전기가 주입되기 어렵기 때문에, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)의 계면에 전자가 축적하여, 발광 소자의 경시적인 열화가 일어난 것이라고 시사된다.

[0211] 이상으로부터, 본 실시형태의 발광 소자 3, 발광 소자 4 및 발광 소자 5는, 발광 효율의 개선과 장수명화를 실현한 발광 소자로 할 수 있다. 또한, 색 순도가 높은 발광 소자로 할 수 있다.

[0212] (실시예 3)

[0213] 본 실시예에 있어서는, 실시예 1, 실시예 2와 다른 구성을 갖는 발광 소자에 대하여 설명한다. 또한, 본 실시예에 있어서 사용한 유기화합물은, 이미 다른 실시예에서 분자 구조를 나타낸 유기화합물이기 때문에 기재를 생략한다. 소자 구조에 관해서는 실시예 1과 같고, 도 2를 참조하기 바란다.

[0214] 본 실시예의 발광 소자 6의 제작 방법을 이하에 나타낸다. 또한, 정공 수송층(105)을 형성할 때까지는 실시예 1에 있어서의 발광 소자 1과 마찬가지로 제작하였다.

[0215] 이어서, 정공 수송층(105) 위에, 제 1 발광 물질인 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBAPA)과, 정공 수송층의 유기화합물인 4-(1-나프틸)-4'-9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBANB)을 공증착함으로써 제 1 발광층(102a)을 형성하였다. 제 1 발광층(102a) 중의 이들의 질량비는, PCBAPA: PCBANB=1: 1가 되도록 형성하였다(질량비). 제 1 발광층(102a)의 막 두께는 25nm로 하였다.

[0216] 이어서, 제 1 발광층(102a) 위에, 제 2 발광층(102b)을 적층시켜, 제 1 발광층(102a) 및 제 2 발광층(102b)로 이루어지는 발광층(102)을 형성하였다. 그 후, 발광층(102) 위에, 전자 수송층(106), 전자 주입층(107), 및 음극(101)을 순차로 적층시켜, 발광 소자 6을 완성시켰다. 이들의 층은, 실시예 1에 있어서의 발광 소자 1과 마찬가지로 제작하였다.

[0217] 이상과 같이 제작한 발광 소자 6의 소자 구조를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

	양극	정공 주입층	정공 수송층	제 1 발광층	제 2 발광층	전자 수송층		전자 주입층	음극
발광 소자 6	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBANB (=1 : 1) 25nm	CzPA:PC BNAPA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200 nm

* 혼합비는 모두 질량비

이상에 의하여 얻어진 발광 소자 6을, 질소 분위기의 글로브 박스 내에 있어서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 밀봉하는 작업을 행한 후, 동작 특성에 대하여 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였다.

발광 소자의 전류 밀도-휘도 특성을 도 16, 전압-휘도 특성을 도 17, 휘도-외부 양자 효율 특성을 도 18에 도시한다. 또한, 1000cd/m² 부근에 있어서의 발광 소자의 전압, 외부 양자 효율, 색도 및 발광 피크 파장을 표 6에 나타낸다.

[표 6]

	휘도(cd/m ²)	전압(V)	외부양자효율(%)	색도(x, y)	발광 피크 파장(nm)
발광 소자 6	1170	4.4	4.81	(0.16,0.20)	466

도 18 및 표 6에 의거하여, 발광 소자 6은, 높은 외부양자 효율이 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또한, 표 6에 의거하여, 발광 소자 6은 색도가 양호한 청색 발광이 얻어졌다. 이것은, 발광 소자 6에서는, 제 1 발광층(102a)에 제 1 발광 물질(본 실시형태에서는 PCBAPA)과 정공 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 PCBANB)이 포함되기 때문에, 제 1 발광층(102a)내에서 전자의 수송이 제어되어, 제 1 발광층과 제 2 발광층의 계면 근방에 발광 영역이 형성되기 때문이라고 시사된다.

또한, 제작한 발광 소자 6의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험은, 초기 휘도를 1000cd/m²로 설정하여, 전류 밀도 일정의 조건으로 이들의 소자를 구동하여, 어느 시간이 경과할 때마다 휘도를 측정하였다. 신뢰성 시험에 의하여 얻어진 결과를 도 19에 도시한다. 도 19에 있어서, 가로 축은 통전 시간(hour), 세로 축은 각각 시간에 있어서의 초기 휘도에 대한 휘도의 비율, 즉 규격화 휘도(%)를 나타낸다.

도 19에 의거하여, 1100시간의 구동 후라도, 발광 소자 6은 초기 휘도의 86%의 휘도를 유지하여, 시간 경과에 따른 휘도의 저하가 일어나기 어렵고, 장수명의 발광 소자라는 것을 알 수 있다. 발광 소자 6에서는, 제 1 발광층(102a)에, 제 2 발광층(102b)에 포함되는 전자 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 CzPA)과 같은 정도의 LUMO준위를 갖는 제 1 발광 물질이 포함되기 때문에, 제 2 발광층(102b)과 제 1 발광층(102a) 사이에서 용이하게 전자가 수송되어, 계면에 있어서의 전자의 축적이 억제된 것이기 때문이라고 시사된다.

이상으로부터, 본 실시예의 발광 소자 6은, 발광 효율의 개선과 장수명화를 실현한 발광 소자로 할 수 있다. 또한, 색 순도가 높은 발광 소자로 할 수 있다.

(실시예 4)

본 실시예에서는, 다른 실시예에서 사용한 재료에 대하여 설명한다.

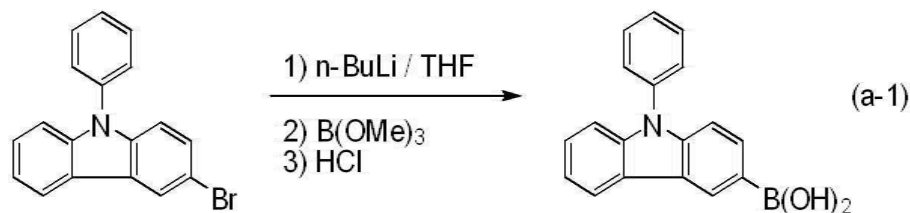
《PCBAPA의 합성예》

이하에 실시예 1 내지 실시예 3에서 사용한 구조식(11)에서 나타내는 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBAPA)의 합성 방법의 일례를 기재한다.

[0233] [단계 1: 9-페닐-9H-카르바졸-3-붕소산의 합성]

[0234] 9-페닐-9H-카르바졸-3-붕소산의 합성 스킴을 하기 반응식(a-1)에 나타낸다.

[0235] [화학식 12]



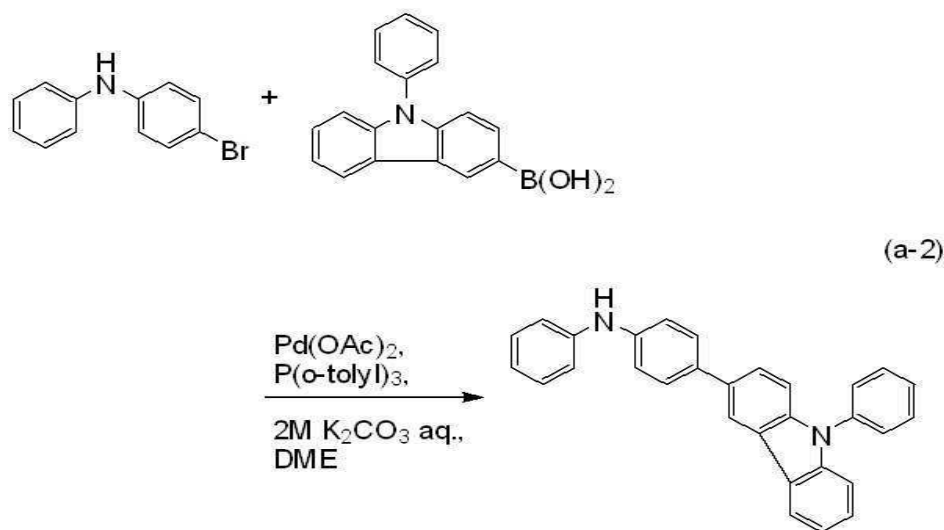
[0236]

[0237] 3-브로모-9-페닐-9H-카르바졸 10g(31mmol)을 500mL의 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 테트라하이드로푸란(THF) 150mL을 플라스크에 넣고, 3-브로모-9-페닐-9H-카르바졸을 녹였다. 이 용액을 -80℃로 냉각하였다. 이 용액에 n-부틸리튬(1.58 mol/L 헥산 용액) 20mL(32mmol)을 시린지(syringe)에 의하여 적하하여 첨가하였다. 적하가 끝난 후, 용액을 같은 온도로 1시간 교반하였다. 교반 후, 이 용액에 붕산트리메틸 3.8mL(34mmol)을 첨가하고, 실온으로 되돌리면서 약 15시간 교반하였다. 교반 후, 이 용액에 희염산(1.0mol/L) 약 150mL을 첨가하고 1시간 교반하였다. 교반 후, 이 혼합물의 수층을 초산 에틸로 추출하고, 추출 용액과 유기층을 합하여 포화탄산수소나트륨으로 세정하였다. 유기층을 황산마그네슘에 의하여 건조시키고, 건조 후, 이 혼합물을 자연 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축한 결과, 담갈색의 유상물(油狀物)을 얻었다. 이 유상물을 감압 건조시킨 결과, 목적물인 담갈색 고체를 7.5g 수율 86%로 얻었다.

[0238] [단계 2: 4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)디페닐아민(약칭: PCBA)의 합성]

[0239] PCBA의 합성 스킴을 하기 반응식(a-2)에 나타낸다.

[0240] [화학식 13]



[0241]

[0242] 4-브로모디페닐아민 6.5g(26mmol), 단계 1에서 합성한 9-페닐-9H-카르바졸-3-붕소산 7.5g(26mmol), 트리(o-톨릴)포스핀 400mg(1.3mmol)을 500mL의 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 이 혼합물에 톨루엔 100mL, 에탄올 50mL, 탄산칼륨 수용액(0.2mol/L) 14mL을 첨가하였다. 이 혼합물을 감압 하에서 교반하면서 탈기하고, 탈기한 후, 초산팔라듐(II) 67mg(30mmol)를 첨가하였다. 이 혼합물을 100℃로 10시간 환류하였다. 환류 후, 이 혼합물의 수층을 톨루엔으로 추출하고 추출 용액과 유기층을 합하여, 포화 식염수로 세정하였다. 유기층을 황산마그네슘에 의하여 건조하고, 건조한 후, 이 혼합물을 자연 여과하고, 얻어진 여과액을 농축시킨 결과, 담갈색의 유상물을 얻었다. 이 유상물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매 헥산: 톨루엔=4: 6)에 의하여 정제하여, 정제 후에 얻어진 백색 고체를 디클로로메탄과 헥산의 혼합 용매에 의하여 재결정하고, 목적물의 백색 고체를 4.9g, 수율 45%로 얻었다.

[0243] 또한, 상기 단계 2에서 얻어진 백색 고체를 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ¹H NMR의 측정

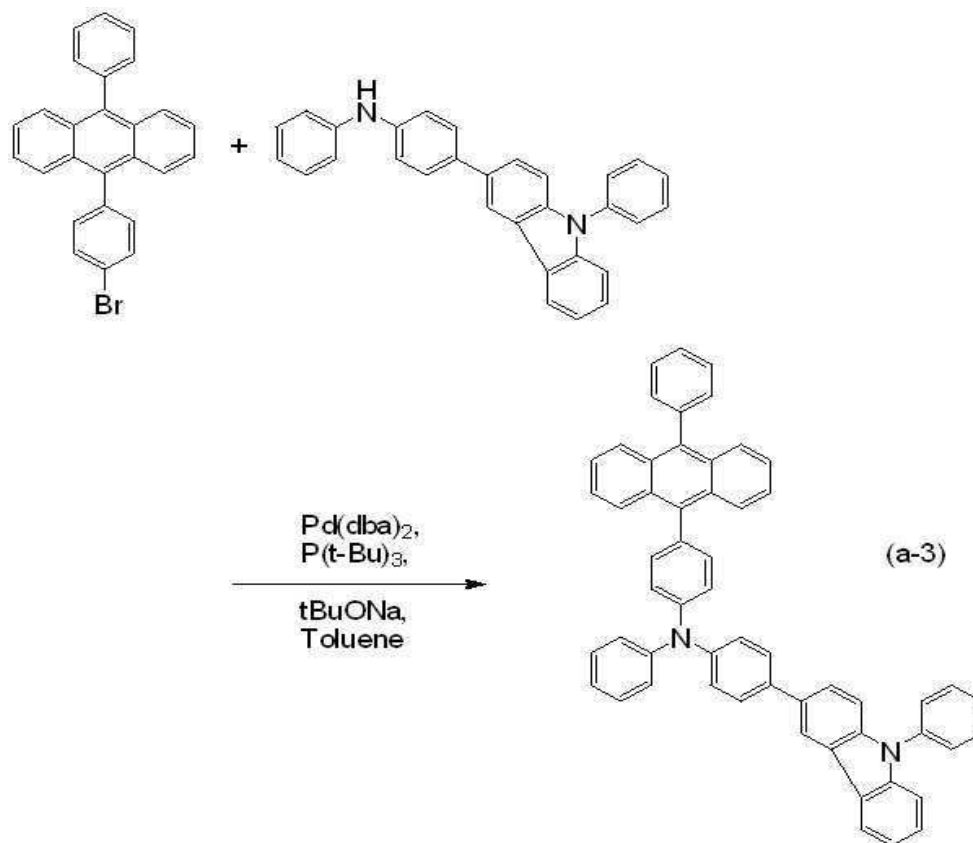
결과를 나타낸다. 측정 결과로부터 PCBAPA를 합성하기 위한 원료인 PCBA가 얻어진 것을 알았다.

[0244] ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ =7.08-7.14(m, 3H), 7.32-7.72(m, 33H), 7.88(d, J=7.8 Hz, 2H), 8.19(d, J=7.8Hz, 1H), 8.37(d, J=1.5Hz, 1H).

[0245] [단계 3: PCBAPA의 합성]

[0246] PCBAPA의 합성 스킴을 하기 반응식(a-3)에 나타낸다.

[0247] [화학식 14]



[0248]

[0249] 9-(4-브로모페닐)-10-페닐안트라센 7.8g(12mmol), PCBA 4.8g(12mmol), 나트륨 *tert*-부톡사이드 5.2g(52mmol)을 300mL 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 이 혼합물에 톨루엔 60mL, 트리(*tert*-부틸)포스핀(10wt% 헥산 용액) 0.30mL을 첨가하였다. 이 혼합물을 감압 하에서 교반하면서 탈기하고, 탈기 후, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 136mg(0.24mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 100℃로 3시간 교반하였다. 교반 후, 이 혼합물에 약 50mL의 톨루엔을 첨가하고, 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855), 알루미늄, 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135)을 통하여 흡인 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하여 황색 고체를 얻었다. 이 고체를 톨루엔과 헥산의 혼합 용매로 재결정하고, 목적물의 PCBAPA의 담황색 고체를 6.6g, 수율 75%로 얻었다. 얻어진 담황색의 분말상 고체 3.0g을 트레인 서블리메이션(train sublimation)법에 의하여 승화 정제하였다. 승화 정제 조건은 압력 8.7Pa, 아르곤 가스를 유량 3.0mL/min으로 흘리면서, 350℃로 PCBAPA를 가열하였다. 승화 정제 후, PCBAPA의 담황색 고체를 2.7g, 회수율 90%로 얻었다.

[0250] 얻어진 고체를 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ^1H NMR의 측정 결과를 나타낸다. 측정 결과로부터 PCBAPA가 얻어진 것을 알았다.

[0251] ^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$, 300MHz): δ =7.08-7.14(m, 3H), 7.32-7.72(m, 33H), 7.88(d, J=7.8 Hz, 2H), 8.19(d, J=7.8Hz, 1H), 8.37(d, J=1.5Hz, 1H).

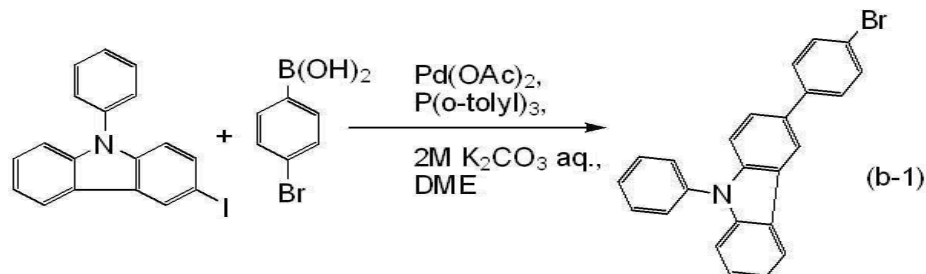
[0252] 《PCBANB의 합성에》

[0253] 이하에, 실시예 1 및 실시예 3에서 사용한, 구조식(12)에서 나타내는 4-(1-나프틸)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBANB)의 합성 방법의 일례를 기재한다.

[0254] [단계 1: 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카르바졸의 합성]

[0255] 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카르바졸의 합성 스킴을 하기 반응식(b-1)에 나타낸다.

[0256] [화학식 15]



[0257]

[0258] 3-요오드-9-페닐-9H-카르바졸을 3.7g(9.9mmol), 4-브로모페닐붕소산을 2.0g(9.9mmol), 트리(o-톨릴)포스핀을 0.61g(2.0mmol), 200mL의 3구 플라스크에 넣고, 이 혼합물에, 50mL의 1,2-디메톡시에탄(약칭: DME)과, 2mol/L 탄산 칼륨 수용액 10mL을 첨가하였다. 이 혼합물을, 감압 하에서 교반하면서 탈기하고, 탈기 후, 플라스크 내의 분위기를 질소 교환하였다.

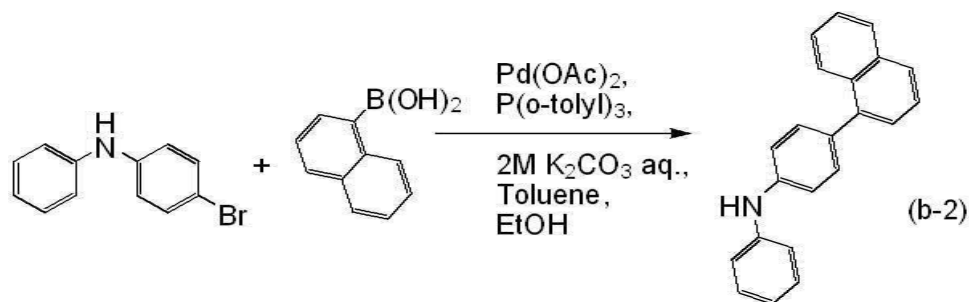
[0259] 이 혼합물에, 0.11g(0.50mmol)의 초산팔라듐(II)을 첨가하였다. 이 혼합물을 80℃로 9.5시간 교반하였다. 교반 후, 이 혼합물을 실온까지 냉각한 후, 물로 2번 세정하였다. 얻어진 수층을 톨루엔으로 2번 추출하여, 추출 용액과 유기층을 합하여, 포화 식염수로 세정하였다. 유기층을 유산마그네슘에 의하여 건조하고, 이 혼합물을 자연 여과한 후에, 여과액을 농축하였다.

[0260] 얻어진 유상물을 약 20mL의 톨루엔에 녹아서, 이 용액을 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855), 알루미나, 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135)을 통하여 흡인 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 고체를, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔: 헥산 = 1: 4)에 의하여 정제하였을 때, 목적물의 백색 분말 형상 고체를 1.9g, 수율 49%로 얻었다.

[0261] [단계 2: 4-(1-나프틸)디페닐아민의 합성]

[0262] 4-(1-나프틸)디페닐아민의 합성 스킴을 하기 반응식(b-2)에 나타낸다.

[0263] [화학식 16]



[0264]

[0265] 4-브로모디페닐아민을 12g(50mmol), 1-나프틸붕소산을 8.6g(50mmol), 초산팔라듐(II)을 22mg(0.1mmol), 트리(o-톨릴)포스핀을 60mg(0.2mmol), 200mL 3구 플라스크에 넣고, 이 혼합물에, 톨루엔 50mL, 에탄올 20mL, 2mol/L 탄산 칼륨 수용액 35mL을 첨가하였다. 이 혼합물을, 감압 하에서 교반하면서 탈기한 후에, 질소 분위기 하, 90℃로 2시간 가열 교반하였다.

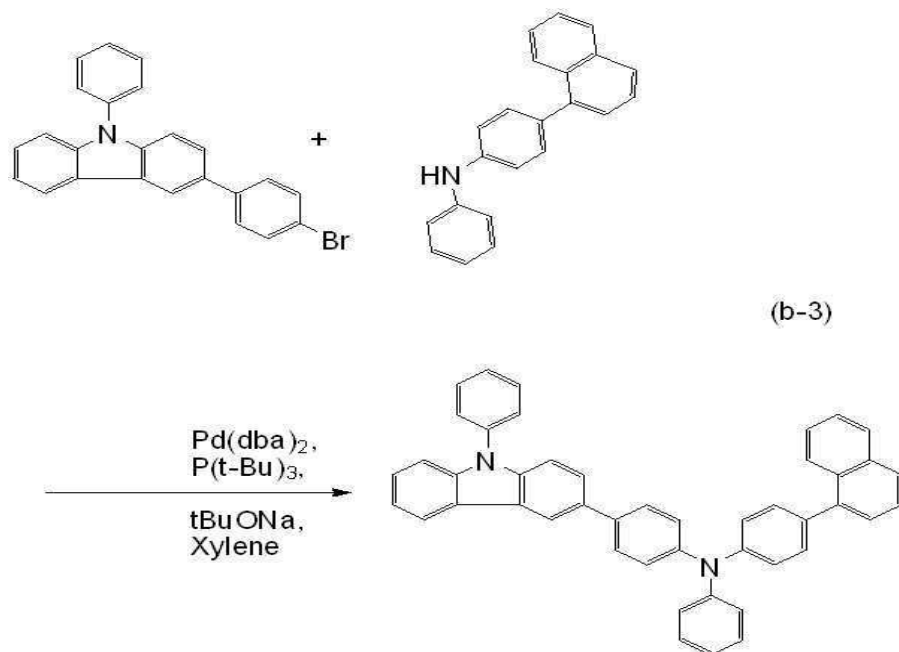
[0266] 교반 후, 이 혼합물에 톨루엔 100mL을 첨가하여, 이 혼합물을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855)를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 물로 세정하여, 유산 마그네슘을 첨가하여 건조하였다. 이 혼합물을 여과하여, 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 화합물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피(전개 용매 톨루엔: 헥산: 초산

에틸=1: 8: 1)에 의하여 정제하였다. 얻어진 프렉션을 농축하여 얻은 화합물에, 메탄올을 첨가하여 초음파를 조사하여, 재결합한 결과, 목적물의 백색 분말을 수량을 3.0g, 수율 20%로 얻었다.

[0267] [단계 3: 4-(1-나프틸)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일) 트리페닐아민(약칭: PCBANB)의 합성]

[0268] PCBANB의 합성 스킴을 하기 반응식(b-3)에 나타낸다.

[0269] [화학식 17]



[0270]

[0271] 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카르바졸을 1.2g(3.0mmol), 4-(1-나프틸)디페닐아민을 0.9g(3.0mmol), 나트륨 *tert*-부톡시드를 0.5g(5.0mmol), 비스(디벤질리딘아세톤)팔라듐(0)을 6.0mg(0.01mmol), 50mL 3구 플라스크에 넣고, 이 혼합물에, 탈수 크실렌 15mL을 첨가하였다. 이 혼합물을, 감압 하에서 교반하면서 탈기하고, 탈기 후, 트리(*tert*-부틸)포스핀(10wt% 헥산 용액), 0.06mL(0.03mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을, 질소 분위기하, 120℃로 4.5시간 가열 교반하였다.

[0272] 교반 후, 이 혼합물에 톨루엔 250mL을 첨가하여, 이 혼합물을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135), 실리카겔, 알루미늄, 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855)를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 물로 세정하여, 유산 마그네슘을 첨가하여 건조하였다. 이 혼합물을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135), 알루미늄, 실리카겔, 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855)를 통하여 여과하고 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 아세톤과 메탄올을 첨가하여 초음파를 조사하여, 재결합한 결과, 목적물의 백색 분말을 수량 1.5g, 수율 82%로 얻었다.

[0273] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf값(전개 용매 초산 에틸: 헥산 1: 10)은 목적물이 0.34, 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카르바졸은 0.46, 4-(1-나프틸)디페닐아민은 0.25였다.

[0274] 상기 단계 3으로 얻어진 화합물을 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ^1H NMR의 측정 결과를 나타낸다. 측정 결과로 PCBANB가 얻어진 것을 알았다. ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm)=7.07(t, J=6.6Hz, 1H), 7.25-7.67(m, 26H), 7.84(d, J=7.8Hz, 1H), 7.89-7.92(m, 1H), 8.03-8.07(m, 1H), 8.18(d, J=7.8Hz, 1H), 8.35(d, J=0.9Hz, 1H).

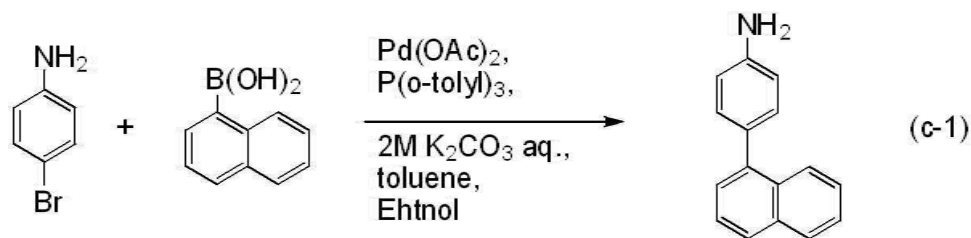
[0275] 《PCBNAPA의 합성에》

[0276] 이하에, 실시예 1 내지 실시예 3으로 사용한, 구조식(14)으로 나타내는 4-(1-나프틸)-4'-(10-페닐-9-안트릴)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNAPA)의 합성 방법의 일례를 기재한다.

[0277] [단계 1: 4-(1-나프틸)아닐린의 합성]

[0278] 4-(1-나프틸)아닐린의 합성 스킴을 하기 반응식(c-1)에 나타낸다.

[0279] [화학식 18]



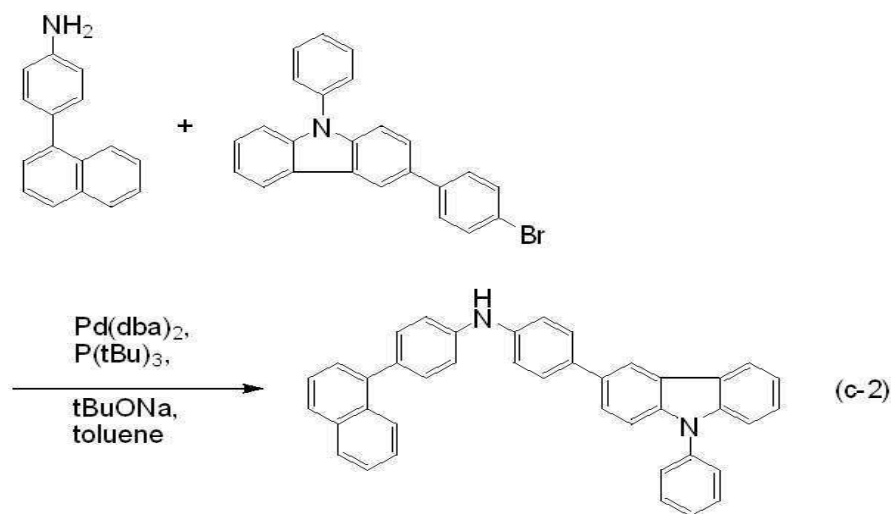
[0280]

[0281] 4-브로모아닐린 5.0g(29mmol), 1-나프틸 붕소산 5.0g(29mmol), 트리(오르트-톨릴)포스핀 0.45mg(1.5mmol)을 500mL의 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 이 혼합물에 톨루엔 100mL, 에탄올 50mL, 탄산칼륨 수용액(2mol/L) 31mL을 첨가하였다. 플라스크 내를 감압하면서 교반하여 탈기하고, 탈기한 후, 혼합물을 60℃로 한 후, 초산 팔라듐(II) 66.2mg(0.29mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 80℃로 2.3시간 환류하였다. 환류 후, 이 혼합물에 톨루엔과 물을 첨가하여, 유기층과 수층을 분리하고, 수층을 톨루엔으로 2번 추출하였다. 이 추출 용액과 유기층을 합하여, 포화 식염수로 세정하여, 유산마그네슘 건조하였다. 이 혼합물을 자연 여과하여 유산 마그네슘을 제거하고, 여과액을 농축하여 유상물을 얻었다. 이 유액물을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855), 알루미늄을 통하여 흡수 여과하여, 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 목적물의 유상물을 2.5g, 수율 40%로 얻었다.

[0282] [단계 2: 4-(1-나프틸)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)디페닐아민(약칭: PCBNA)의 합성]

[0283] PCBNA의 합성 스킴을 하기 반응식(c-2)에 나타낸다.

[0284] [화학식 19]



[0285]

[0286] 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카르바졸 0.8g(2.0mmol), 나트륨 *tert*-부톡사이드 0.6g(6.0mmol)을 50mL 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 이 혼합물에 톨루엔 4mL에 녹은 4-(1-나프틸)아닐린 0.4g(2.0mmol)을 첨가한 후, 톨루엔을 1.8mL, 트리(*tert*-부틸)포스핀(10wt% 헥산 용액) 0.1mL을 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃로 한 후, 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐(0) 37mg(0.06mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 80℃로 3시간 교반하였다. 교반 후, 혼합물에 톨루엔을 첨가하고, 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855), 알루미늄을 통과하여, 흡인 여과하여, 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 고체를, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매는 헥산: 톨루엔=3: 2)에 의하여 정제하였다. 얻어진 프렉션을 농축하여, 목적물의 갈색 고체를 0.7g, 수율 63%로 얻었다.

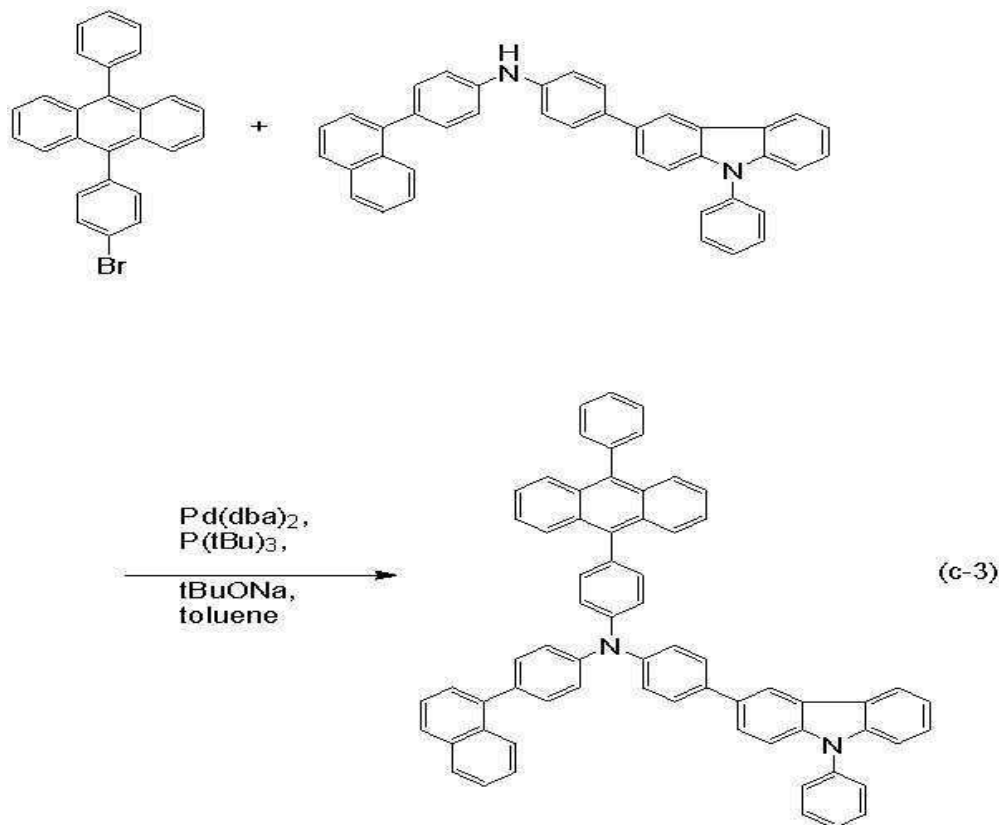
[0287] 또한, 상기 단계 2에서 얻어진 고체를 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ¹H NMR의 측정 결과를 나타낸다. 측정 결과로부터, PCBNA가 얻어진 것을 알았다.

[0288] ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ =7.25-7.70(m, 23H), 7.84(d, J =7.8 Hz, 1H), 7.91(d, J =7.2 Hz, 1H), 8.03(d, J =8.1 Hz, 1H), 8.12(d, J =7.2 Hz, 1H), 8.34(s, 1H).

[0289] [단계 3: 4-(1-나프틸)-4'-(10-페닐-9-안트라닐)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNAPA)의 합성]

[0290] PCBNAPA의 합성 스킴을 하기 반응식(c-3)에 나타낸다.

[0291] [화학식 20]



[0292]

[0293] 9-(4-브로모페닐)-10-페닐안트라센 0.45g(1.1mmol), 나트륨 *tert*-부톡사이드 0.4g(4.3mmol)을 50mL 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 이 혼합물에 톨루엔 10mL을 녹은 PCBNAPA 0.8g(1.4mmol)을 넣은 후, 톨루엔을 4.3mL, 트리(*tert*-부틸)포스핀(10wt% 헥산 용액) 0.1mL을 첨가하였다. 이 혼합물을 60℃로 한 후, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 23mg(4.0mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 80℃로 2시간 교반하였다. 교반 후, 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855), 알루미늄을 통하여 흡인 여과하여, 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 고체를, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매는 헥산: 톨루엔 = 3: 7)에 의하여 정제하여, 얻어진 플렉션을 농축하여, 목적물의 황색 고체를 얻었다. 얻어진 고체를, 톨루엔과 헥산의 혼합 용매에 의하여 재결합한 결과, 목적물의 담황색 분말 상태를 1.07g, 수율 85%로 얻었다.

[0294] 얻어진 황색 고체 0.84g을, 트레인 서블리메이션(train sublimation)법에 의하여 승화 정제하였다. 승화 정제 조건은 압력 4.5Pa, 아르곤 가스를 유량 5mL/min로 흘리면서, 380℃로 담황색 고체를 가열하였다. 승화 정제 후, 목적물의 황색 프리즘 결정을 0.76g, 회수율 91%로 얻었다.

[0295] 상기 단계 3에서 얻어진 화합물을 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ^1H NMR의 측정 결과를 나타낸다. 측정 결과로부터 PCBNAPA가 얻어진 것을 알았다.

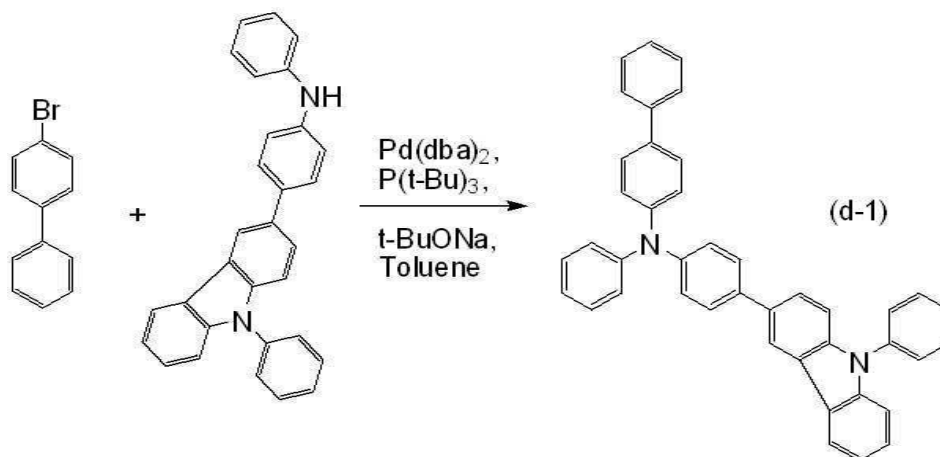
[0296] ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ =7.28-7.66(m, 31H), 7.70-7.78(m, 6H), 7.85-7.94(m, 4H), 8.09-8.12(m, 1H), 8.20(d, J =7.8Hz, 1H), 8.40(d, J =1.2Hz, 1H).

[0297] 《PCBA1BP의 합성에》

[0298] 이하에, 실시예 2에서 사용한, 구조식(17)으로 나타내는 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP)의 합성 방법의 일례를 기재한다.

[0299] 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP)의 합성 스킴을 하기 반응식(d-1)에 나타낸다.

[0300] [화학식 21]



[0301]

[0302] 4-(9-페닐)-9H-카르바졸-3-일)디페닐아민(약칭: PCBA) 2.0g(4.9mmol), 4-브로모비페닐1.1g(4.9mmol), 나트륨 *tert*-부톡시드2.0g(20mmol)을 100mL 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환하였다. 이 혼합물에, 톨루엔 50mL, 트리(*tert*-부틸)포스핀(10wt% 헥산 용액) 0.30mL을 첨가하였다. 이 혼합물을 감압 하에서 교반하면서 탈기하고, 탈기 후, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 0.10g을 첨가하였다.

[0303] 다음에, 이 혼합물을 80℃로 5시간 가열 교반하였다. 교반 후, 이 혼합물에 톨루엔을 첨가하여, 이 혼합물을 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 531-16855), 알루미늄, 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호: 540-00135)을 통하여 흡인 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 포화 탄산 나트륨 수용액, 포화 식염수의 순차로 세정하였다. 유기층에 유산 마그네슘을 첨가하여 건조하였다. 건조 후, 이 혼합물을 흡인 여과하여, 유산 마그네슘을 제거하여 여과액을 얻었다.

[0304] 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 화합물을, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제하였다. 칼럼 크로마토그래피는 우선 톨루엔: 헥산=1: 9의 혼합 용매를 전개 용매로 사용하여, 이어서 톨루엔, 헥산=3: 7의 혼합 용매를 전개 용매로서 사용함으로써 행하였다. 얻어진 플렉션을 농축하여 얻은 고체를 클로로포름과 헥산의 혼합 용매에 의하여 재결합한 결과, 분말 형상의 백색 고체를 수량 2.3g, 수율 84%로 얻었다.

[0305] 얻어진 백색 고체 1.2 g의 승화 정제를 트레인 서블리메이션법에 의하여 행하였다. 승화 정제는 7.0 Pa의 감압 하에 아르곤의 유량을 3 mL/min으로 하여 280℃에서 20시간 행하였다. 수량 1.1 g, 수율은 89%이었다.

[0306] 얻어진 화합물을 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ¹H NMR의 측정 결과를 나타낸다. 측정 결과로부터 PCBA1BP가 얻어진 것을 알았다. ¹H NMR(DMSO-d₆, 300MHz): δ (ppm)=7.05-7.20(m, 7H), 7.28-7.78(m, 21H), 7.28-7.78(m, 21H), 8.34(d, J=7.8Hz, 1H), 8.57(s, 1H).

[0307] (실시예 5)

[0308] 본 실시예에서는, 실시예 1 내지 실시예 3에서 제작한 발광 소자 1 내지 발광 소자 6, 및 비교 발광 소자 1 내지 비교 발광 소자 3에 사용한 재료의 HOMO준위 및 LUMO준위를 측정하였다.

[0309] (측정예 1: PCBAPA)

[0310] 본 측정예에서는, 구조식(11)으로 나타내는 PCBAPA의 HOMO준위 및 LUMO준위에 대해서 측정하였다. 또한, PCBAPA는, 발광 소자 1 내지 발광 소자 6, 및 비교 발광 소자 1에 있어서 제 1 발광 물질로서 사용하였다.

PCBAPA의 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 대기 중의 광 전자 분광법(리켄 계기사 제조, AC-2)으로 측정한 결과, 5.40eV였다. 결과적으로, HOMO준위가 -5.40eV이라는 것을 알았다. 또한, PCBAPA의 박막의 흡수 스펙트럼의 데이터를 사용하여, 직접 천이를 가정한 Tauc플롯으로부터 흡수단을 구하고, 그 흡수단을 광학적 에너지 갭으로 하여 어림잡은 결과, 그 에너지 갭은 2.82eV였다. 얻어진 에너지 갭의 값과 HOMO준위로부터 LUMO준위를 구한 결과, -2.58eV였다.

[0311] (측정예 2: PCBANB)

[0312] 본 측정예에서는, 구조식(12)으로 나타내는 PCBANB의 HOMO준위 및 LUMO준위에 대해서 측정하였다. 또한, PCBANB는, 발광 소자 1, 발광 소자 2, 발광 소자 6 및 비교 발광 소자 2에 있어서 정공 수송층의 유기화합물로서 사용하였다. PCBANB의 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 대기 중의 광 전자 분광법(리켄 계기사 제조, AC-2)으로 측정한 결과, 5.44eV이었다. 결과적으로, HOMO준위가 -5.44eV이라는 것을 알았다. 또한, PCBANB의 박막의 흡수 스펙트럼의 데이터를 사용하여, 직접 천이를 가정한 Tauc플롯으로부터 흡수단을 구하고, 그 흡수단을 광학적 에너지 갭으로 하여 어림잡은 결과, 그 에너지 갭은 3.25eV였다. 얻어진 에너지 갭의 값과 HOMO준위로부터 LUMO준위를 구한 결과, -2.19eV였다.

[0313] [0259]

[0314] (측정예 3: PCBA1BP)

[0315] 본 측정예에서는, 구조식(17)으로 나타내는 PCBA1BP의 HOMO준위 및 LUMO준위에 대해서 측정하였다. 또한, PCBA1BP는, 발광 소자 3 내지 발광 소자 5 및 비교 발광 소자 3에 있어서 정공 수송층의 유기화합물로서 사용하였다. PCBA1BP의 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 대기 중의 광 전자 분광법(리켄 계기사 제조, AC-2)으로 측정한 결과, 5.42eV이었다. 결과적으로, HOMO준위가 -5.42eV이라는 것을 알았다. 또한, PCBA1BP의 박막의 흡수 스펙트럼의 데이터를 사용하여, 직접 천이를 가정한 Tauc플롯으로부터 흡수단을 구하고, 그 흡수단을 광학적 에너지 갭으로 하여 어림잡은 결과, 그 에너지 갭은 3.21eV였다. 얻어진 에너지 갭의 값과 HOMO준위로부터 LUMO준위를 구한 결과, -2.21eV였다.

[0316] (측정예 4: PCBNAPA)

[0317] 본 측정예에서는, 구조식(14)으로 나타내는 PCBNAPA의 HOMO준위 및 LUMO준위에 대해서 측정하였다. 또한, PCBNAPA는, 발광 소자 1 내지 발광 소자 6 및 비교 발광 소자 1 내지 비교 발광 소자 3에 있어서 제 2 발광 물질로서 사용하였다. PCBNAPA의 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 대기 중의 광 전자 분광법(리켄 계기사 제조, AC-2)으로 측정한 결과, 5.47eV이었다. 그 결과, HOMO준위가 -5.47eV이라는 것을 알았다. 또한, PCBNAPA의 박막의 흡수 스펙트럼의 데이터를 사용하여, 직접 천이를 가정한 Tauc플롯으로부터 흡수단을 구하고, 그 흡수단을 광학적 에너지 갭으로 하여 어림잡은 결과, 그 에너지 갭은 2.92eV였다. 얻어진 에너지 갭의 값과 HOMO준위로부터 LUMO준위를 구한 결과, -2.55eV였다.

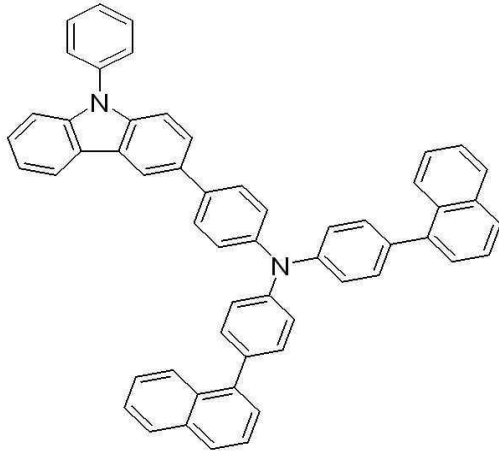
[0318] (측정예 5: CzPA)

[0319] 본 측정예에서는, 구조식(13)으로 나타내는 CzPA의 HOMO준위 및 LUMO준위에 대해서 측정하였다. 또한, CzPA는, 발광 소자 1 내지 발광 소자 6 및 비교 발광 소자 1 내지 비교 발광 소자 3에 있어서 전자 수송성 유기화합물로서 사용하였다. CzPA의 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 대기 중의 광 전자 분광법(리켄 계기사 제조, AC-2)으로 측정한 결과, 5.64eV이었다. 결과적으로, HOMO준위가 -5.64eV이라는 것을 알았다. 또한, CzPA의 박막의 흡수 스펙트럼의 데이터를 사용하여, 직접 천이를 가정한 Tauc플롯으로부터 흡수단을 구하고, 그 흡수단을 광학적 에너지 갭으로 하여 어림잡은 결과, 그 에너지 갭은 2.95eV였다. 얻어진 에너지 갭의 값과 HOMO준위로부터 LUMO준위를 구한 결과, -2.69eV였다.

[0320] (실시예 6)

[0321] 본 실시예에 있어서는, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3과는 다른 구성을 갖는 발광 소자에 대해서 설명한다. 본 실시형태에 있어서 사용한 유기화합물의 분자 구조를 이하의 구조식(18)에 나타낸다. 또한, 이미 다른 실시예에서 분자 구조를 나타낸 유기화합물에 대해서는 그 기재를 생략한다. 소자 구조에 관해서는 실시예 1과 마찬가지로, 도 2를 참조하기 바란다.

[0322] [화학식 22]



(18)

[0323]

[0324] 본 실시예의 발광 소자 7 및 발광 소자 8의 제작 방법을 이하에 나타낸다. 또한, 정공 수송층(105)을 형성하기까지는 실시예 1에 있어서의 발광 소자 1과 마찬가지로 제작하였다.

[0325] 이어서, 정공 수송층(105) 위에, 제 1 발광 물질인 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBAPA)과, 정공 수송성 유기화합물인 상기 구조식(18)으로 나타내는 4,4'-디(1-나프틸)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNBB)을 공증착함으로써 제 1 발광층(102a)을 형성하였다. 제 1 발광층(102a) 중의 이들의 질량비는, 발광 소자 7에서는 PCBAPA: PCBNBB=1: 1, 발광 소자 8에서는 PCBAPA: PCBNBB=1: 2가 되도록 성막하였다(모두 질량비). 제 1 발광층(102a)의 막 두께는 25nm로 하였다.

[0326] 이어서, 제 1 발광층(102a) 위에 각각 제 2 발광층(102b)을, 전자 수송성의 유기화합물인 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(약칭: CzPA)과, 제 2 발광 물질인 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBAPA)의 공증착에 의하여 형성하였다. 따라서, 제 1 발광층(102a)과 제 2 발광층(102b)으로 이루어지는 발광층(102)을 형성하였다. 또한, 본 실시예에 있어서, 제 1 발광 물질과 제 2 발광 물질에는, 동일한 화합물을 사용하였다. 제 2 발광층(102b) 중의 CzPA와 PCBAPA의 질량비는 CzPA: PCBAPA=1: 0.1, 막 두께는 30nm로 하였다.

[0327] 이어서, 발광층(102) 위에, 전자 수송층(106), 전자 주입층(107), 및 음극(101)을 순차로 적층시켜, 발광 소자 7 및 발광 소자 8을 완성시켰다. 이들의 층은, 실시예 1에 있어서의 발광 소자 1과 마찬가지로 제작하였다.

[0328] 이상과 같이 제작한 발광 소자 7 및 발광 소자 8의 소자 구조를 표 7에 나타낸다.

[0329] [표 7]

	양극	정공 주입층	정공 수송층	제 1 발광층	제 2 발광층	전자 수송층		전자 주입층	음극
발광 소자 7	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBNBB (=1 : 1) 25nm	CzPA : PCB APA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200 nm
발광 소자 8	ITSO 110nm	NPB : MoOx (=4 : 1) 50nm	NPB 10nm	PCB APA : PCBNBB (=1 : 2) 25nm	CzPA : PCB APA (=1 : 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200 nm

[0330]

[0331] * 혼합비는 모두 질량비

[0332] 이상에 의하여 얻어진 발광 소자 7 및 발광 소자 8을, 질소 분위기의 글로브 박스 내에 있어서, 발광 소자가 대

기에 노출되지 않도록 밀봉하는 작업을 행한 후, 동작 특성에 대해서 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였다.

[0333] 발광 소자의 전류 밀도-휘도 특성을 도 20, 전압-휘도 특성을 도 21, 휘도-외부 양자 효율 특성을 도 22에 도시한다. 또한, 1000cd/m^2 부근에 있어서의 발광 소자의 전압, 외부 양자 효율, 색도 및 발광 피크 파장을 표 8에 나타낸다.

[0334] [표 8]

	휘도(cd/m^2)	전압(V)	외부양자효율(%)	색도(x, y)	발광 피크 파장(nm)
발광 소자 7	1160	4.6	5.08	(0.15,0.18)	466
발광 소자 8	1070	4.6	5.29	(0.15,0.18)	464

[0335]

도 22 및 표 8에 의거하여, 발광 소자 7 및 발광 소자 8은, 높은 외부양자 효율이 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또한, 표 8에 의거하여, 발광 소자 7 및 발광 소자 8은, 색도가 양호한 청색 발광이 얻어졌다. 이것은, 발광 소자 7 및 발광 소자 8에서는, 제 1 발광층(102a)에 제 1 발광 물질(본 실시예에서는 PCBAPA)과 정공 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 PCBNBB)이 포함되기 때문에, 제 1 발광층(102a)내에서 전자의 수송이 제어되어, 제 1 발광층과 제 2 발광층의 계면 근방에 발광 영역이 형성되기 때문이라고 시사된다.

[0337] 또한, 제작한 발광 소자 7 및 발광 소자 8의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험은, 초기 휘도를 1000cd/m^2 로 설정하여, 전류 밀도 일정의 조건으로 이들의 소자를 구동하여, 어느 시간이 경과할 때마다 휘도를 측정하였다. 신뢰성 시험에 의하여 얻어진 결과를 도 23에 도시한다. 도 23에 있어서, 가로 축은 통전 시간(hour), 세로 축은 각각 시간에 있어서의 초기 휘도에 대한 휘도의 비율, 즉 규격화 휘도(%)를 나타낸다.

[0338] 도 23에 의거하여, 1000시간의 구동 후라도, 발광 소자 7은 초기 휘도의 75%의 휘도를, 발광 소자 8은 초기 휘도의 76%를 각각 유지하여, 본 실시예의 발광 소자는 시간 경과에 따른 휘도의 저하가 일어나기 어렵고, 장수명의 발광 소자라는 것을 알 수 있다. 발광 소자 7 및 발광 소자 8에서는, 제 1 발광층(102a)에, 제 2 발광층(102b)에 포함되는 전자 수송성 유기화합물(본 실시예에서는 CzPA)과 같은 정도의 LUMO준위를 갖는 제 1 발광 물질이 포함되어, 또는, 제 1 발광 물질과 제 2 발광 물질로서 동일한 화합물을 사용하기 때문에, 제 2 발광층(102b)과 제 1 발광층(102a) 사이에서 용이하게 전자가 수송되어, 계면에 있어서의 전자의 축적이 억제되었기 때문에, 발광 소자가 장수명화하였다고 시사된다.

[0339] 이상으로부터, 본 실시예의 발광 소자 7 및 발광 소자 8은, 발광 효율의 개선과 장수명화를 실현한 발광 소자라고 할 수 있다. 또한, 색 순도가 높은 발광 소자로 할 수 있다.

[0340] (실시예 7)

[0341] 본 실시예에서는, 다른 실시예에서 사용한 재료에 대해서 설명한다.

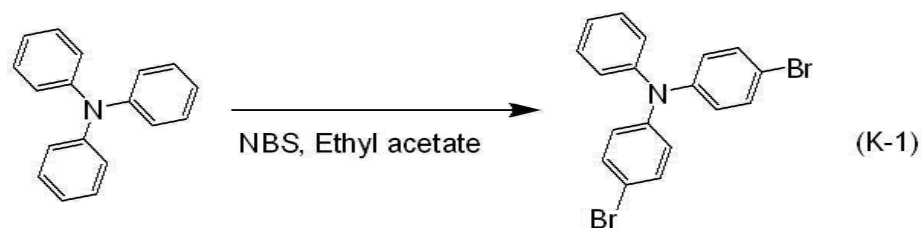
[0342] 《PCBNBB의 합성예》

[0343] 이하에, 실시예 6에서 사용한, 구조식(18)으로 나타내는 4,4'-디(1-나프틸)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNBB)의 합성예를 나타낸다.

[0344] [단계 1: 4,4'-디브로모트리페닐아민의 합성]

[0345] 4,4'-디브로모트리페닐아민의 합성 스킴을 하기 반응식(K-1)에 나타낸다.

[0346] [화학식 23]



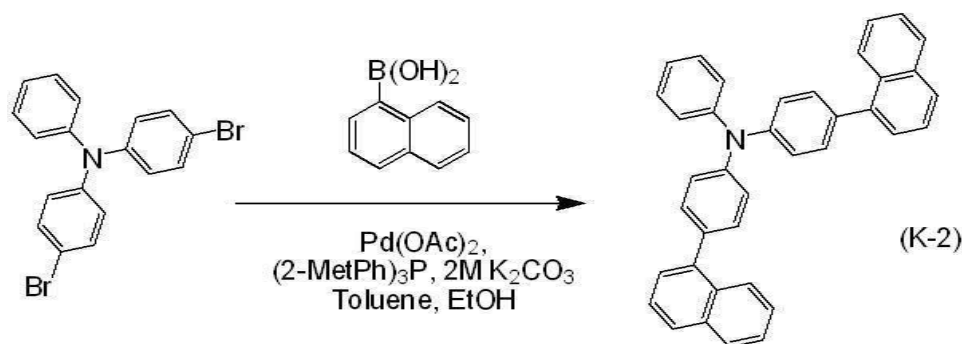
[0347]

[0348] 트리페닐아민을 12g(50mmol)을 500mL 3각 플라스크 중에서 초산에틸 250mL의 혼합 용매에 녹은 후, 여기에 N-브로모숙신산이미드(약칭: NBS)18g(100mmol)을 첨가하여 24시간 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼합액을 물로 세정하여, 유산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거하였다. 이 혼합물을 여과하여 얻어진 여과액을 농축 건조시켜, 목적물의 백색 고체를 수량 20g, 수율 99%로 얻었다.

[0349] [단계 2: 4,4'-디(1-나프틸)트리페닐아민의 합성]

[0350] 4,4'-디(1-나프틸)트리페닐아민의 합성 스킴을 하기 반응식(K-2)에 나타낸다.

[0351] [화학식 24]



[0352]

[0353] 4,4'-디브로모트리페닐아민을 6.0g(15mmol), 1-나프탈렌보론산을 5.2g(30mmol), 초산팔라듐(II)을 2.0mg(0.01mmol), 트리(o-톨릴)포스핀을 6.0mg(0.02mmol), 100mL 3구 플라스크에 넣고, 이 혼합물에, 톨루엔 20mL, 에탄올 5mL, 2mol/L탄산칼륨 수용액 20mL을 첨가하였다. 이 혼합물을, 감압 하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기하, 90℃에서 4.5시간 가열 교반하여, 반응시켰다.

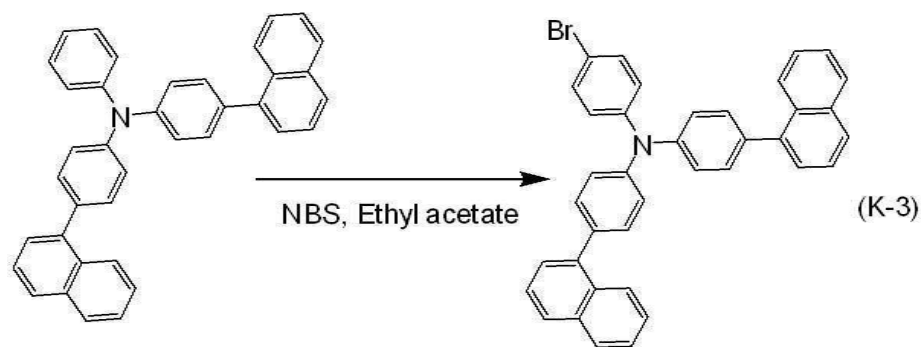
[0354] 반응 후, 이 반응 혼합물에 톨루엔 150mL을 첨가하여, 이 현탁액을 플로리실, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 물로 세정하여, 유산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거하였다. 이 현탁액을 플로리실, 알루미늄, 실리카겔, 셀라이트를 통하여 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 메탄올을 첨가하여 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 목적물의 백색 분말을 수량 6.4%, 수율 86%로 얻었다.

[0355] 실리카겔 박막 크로마토그래피(TLC)로의 Rf값(전개 용매 초산 에틸: 헥산=1: 10)은, 목적물이 0.53, 4,4'-디브로모트리페닐아민은 0.69였다.

[0356] [단계 3: 4-브로모-4',4''-디(1-나프틸)트리페닐아민의 합성]

[0357] 4-브로모-4',4''-디(1-나프틸)트리페닐아민의 합성 스킴을 하기 반응식(K-3)에 나타낸다.

[0358] [화학식 25]



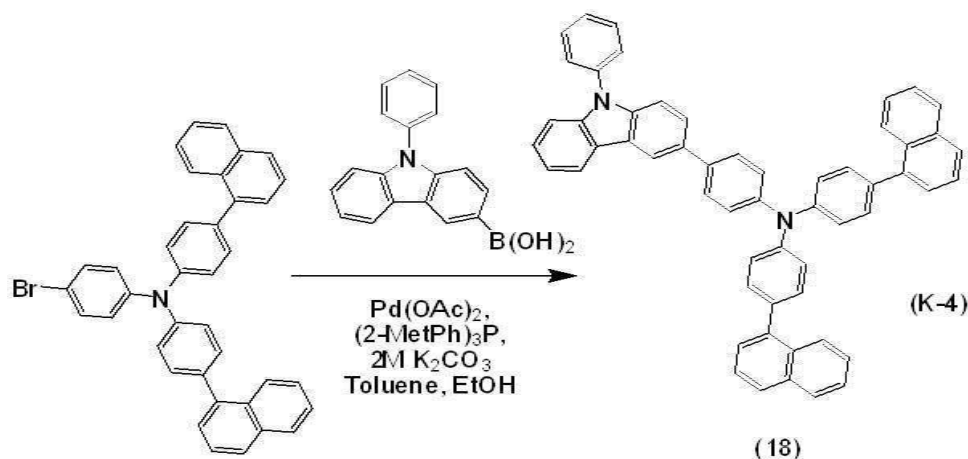
[0359]

[0360] 4,4'-디-(1-나프틸)트리페닐아민을 6.4g(13mmol)을 300mL 3각 플라스크 중에서 초산에틸 150mL에 녹은 후, 여기에 N-브로모숙신산이미드(약칭: NBS)2.3g(13mmol)을 첨가하여 24시간 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼합액을 물로 세정하여, 유산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거하였다. 이 혼합물을 여과하여 얻어진 여과액을 농축하였다. 여기에 메탄올을 첨가하여 초음파를 가한 후, 재결합하여, 실리카겔 칼럼 크로마토 그래피(전개 용매 톨루엔: 헥산=1: 5)에 의한 정제를 행하였다. 목적물의 백색 분말을 수량 1.6%, 수율 22%로 얻었다.

[0361] [단계 4: 4,4'-디-(1-나프틸)- 4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBNBB)의 합성]

[0362] 4,4'-디-(1-나프틸)-4''-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민의 합성 스킴을 하기 반응식(K-4)에 나타낸다.

[0363] [화학식 26]



[0364]

[0365] 4-브로모-4', 4''-디-(1-나프틸)트리페닐아민을 1.4g(2.5mmol), 9-페닐-9H-카르바졸-3-일-붕소산을 0.7g(2.5mmol), 초산팔라듐(II)을 4.0mg(0.02mmol), 트리(o-톨릴)포스핀을 6.0mg(0.02mmol), 50mL 3구 플라스크에 넣고, 이 혼합물에, 톨루엔 20mL, 에탄올 5mL, 2mol/L탄산칼륨 수용액 2.5mL을 첨가하였다. 이 혼합물을, 감압 하에서 교반하면서 탈기한 후에, 질소 분위기하, 90℃에서 6.5시간 가열 교반하여, 반응시켰다.

[0366] 반응 후, 이 반응 혼합물에 톨루엔 150mL을 첨가하여, 이 현탁액을 플로리실, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 물로 세정하여, 유산마그네슘을 첨가하여 수분을 제거하였다. 이 현탁액을 플로리실, 알루미늄, 실리카겔, 셀라이트를 통하여 여과하여, 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토 그래피(전개 용매 톨루엔: 헥산=1: 4)에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 프랙션을 농축하여, 메탄올을 첨가하여 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 목적물의 백색 분말을 수량 0.4g, 수율 22%로 얻었다.

[0367] 상기 단계 4에서 얻어진 화학물을 핵자기 공명법(NMR)에 의하여 측정하였다. 이하에 ¹H NMR의 측정 데이터를 나타낸다. 측정 결과로부터, PCBNBB가 얻어진 것을 알았다.

[0368] ¹H NMR(CDC1₃, 300MHz): δ (ppm)=7.28-7.72(m, 30H), 7.85(d, J=7.8 Hz, 2H), 7.90-7.93(m, 2H), 8.06-8.09(m, 2H), 8.19(d, J=7.5 Hz, 1H), 8.38(d, J=1.5Hz, 1H).

[0369] 또한, 박막 상태에 있어서의 이온화 포텐셜을 대기 중의 광 전자 분광법(리켄 계기사 제조, AC-2)으로 측정한다

결과, 5.46eV이었다. 결과적으로, HOMO준위가 -5.46eV이라는 것을 알았다. 또한, PCBNBB의 박막의 흡수 스펙트럼의 데이터를 사용하여, 직접 천이를 가정한 T_{auc} 플롯으로부터 흡수단을 구하고, 그 흡수단을 광학적 에너지 갭으로 하여 어림잡은 결과, 그 에너지 갭은 3.15eV였다. 얻어진 에너지 갭과 HOMO준위로부터 LUMO준위를 구한 결과, -2.31eV였다.

부호의 설명

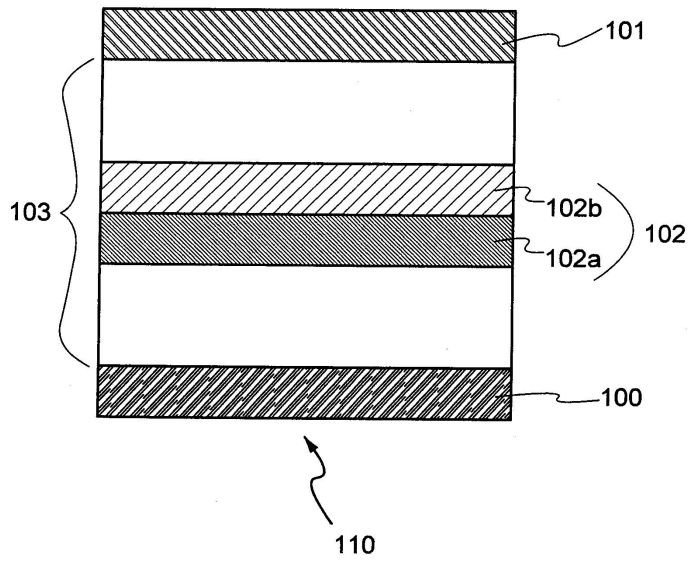
[0370]

100: 양극	101: 음극
102: 발광층	102a: 제 1 발광층
102b: 제 2 발광층	103: EL층
110: 발광 소자	120: 페르미 준위
122: HOMO준위	124: HOMO준위
126: HOMO준위	140: 페르미 준위
142: LUMO준위	144: LUMO준위
146: LUMO준위	148: LUMO준위

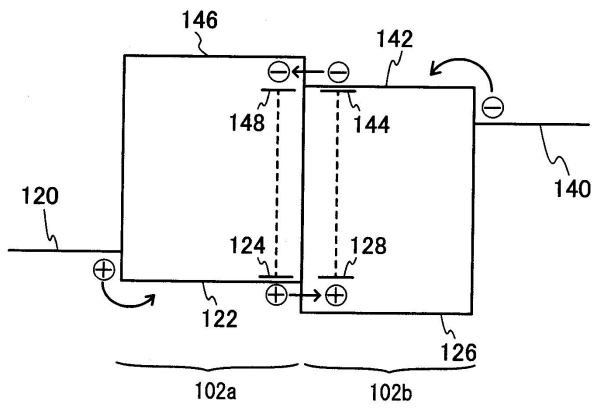
도면

도면1

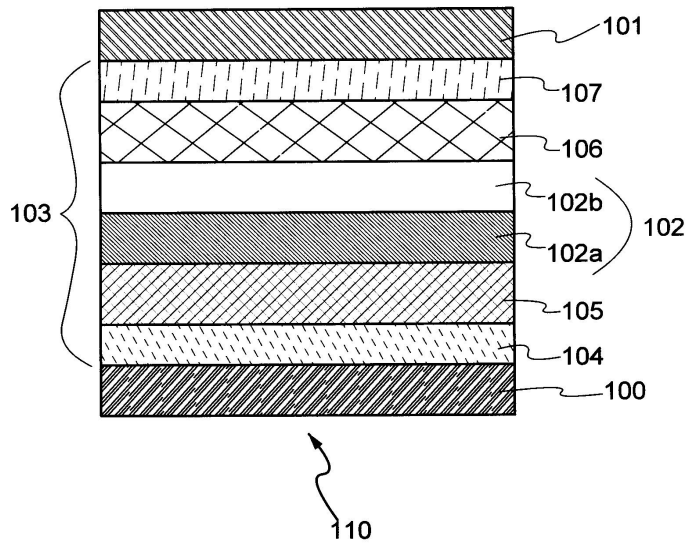
(A)



(B)

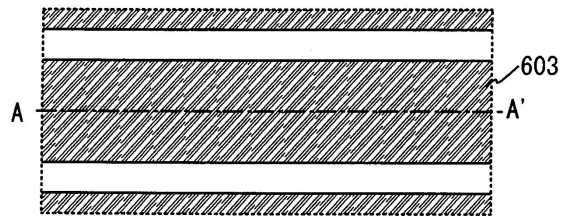


도면2

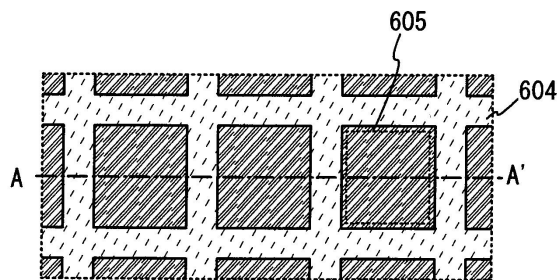


도면3

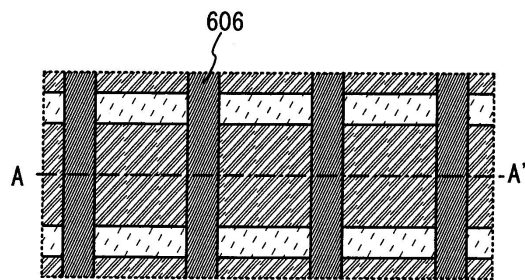
(A)



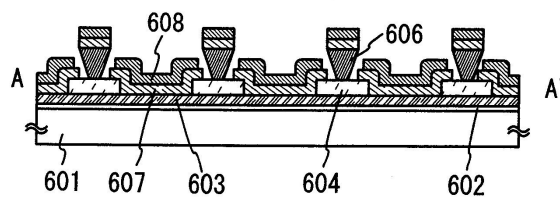
(B)



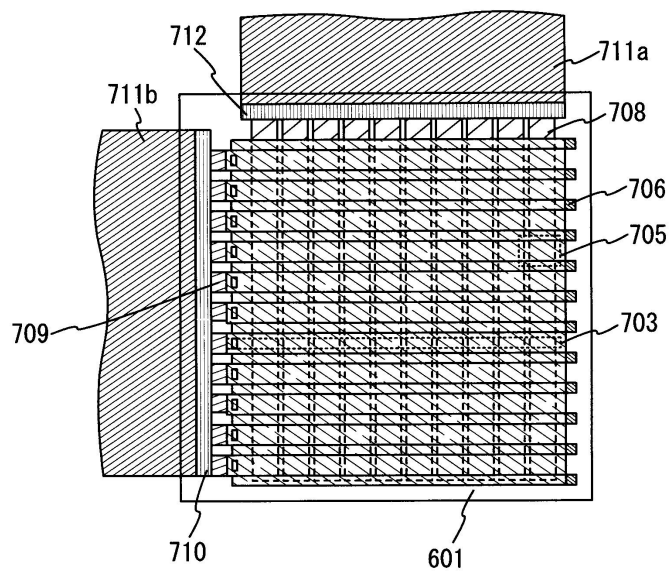
(C)



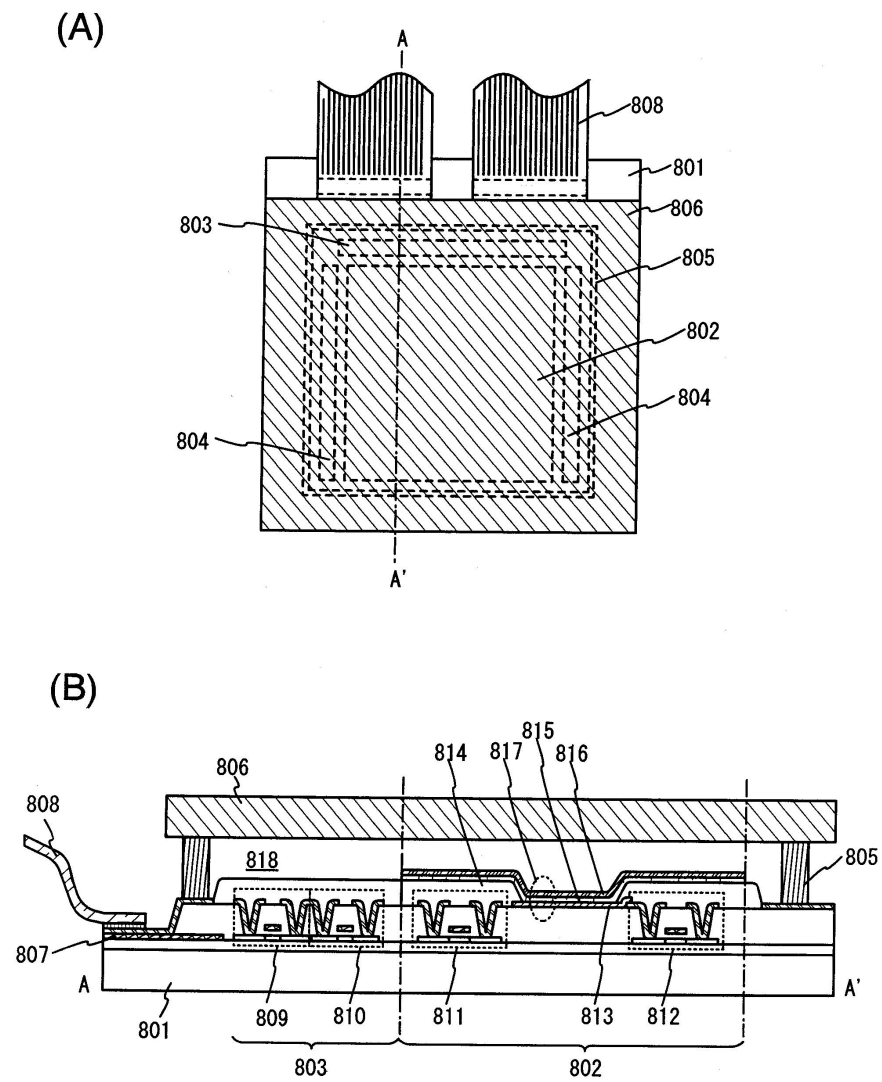
(D)



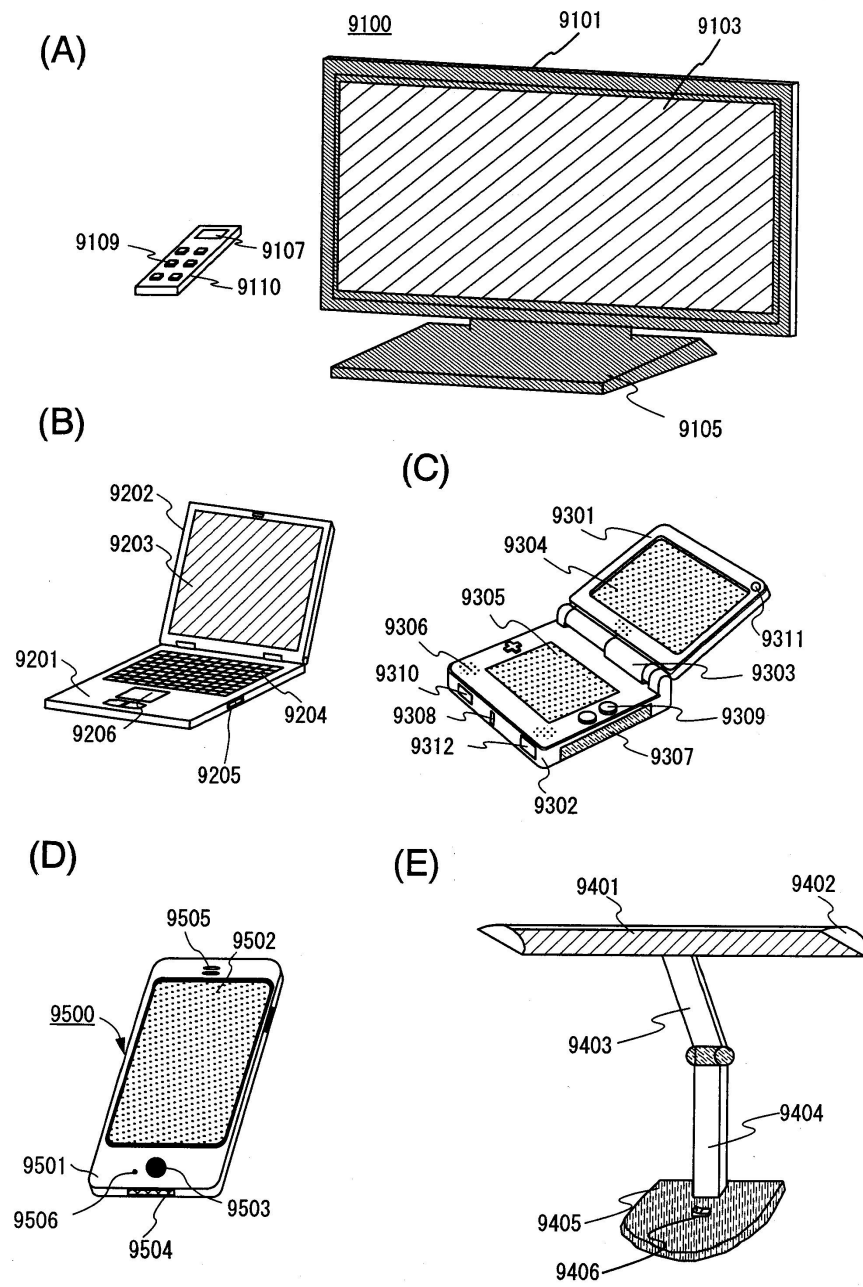
도면4



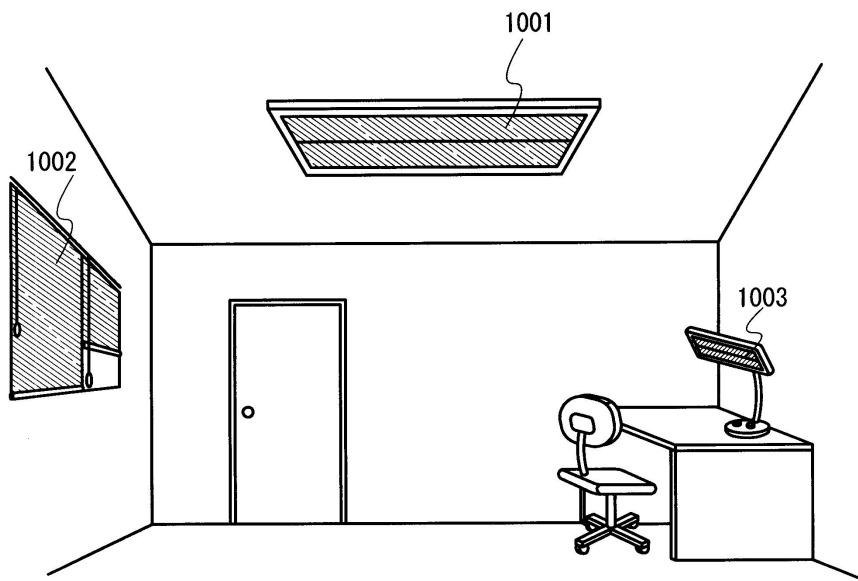
도면5



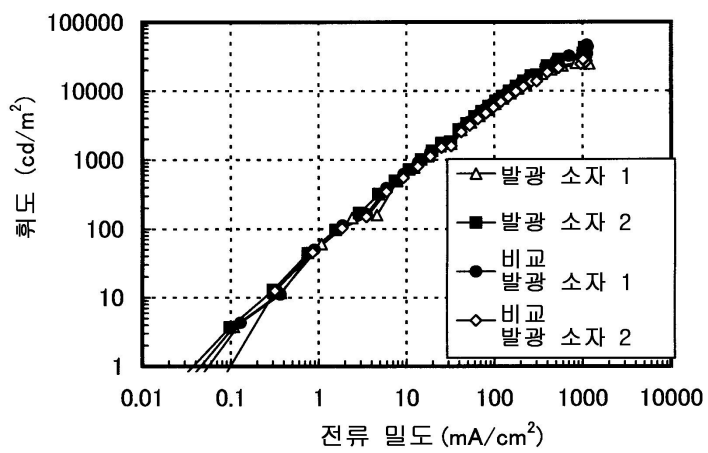
도면6



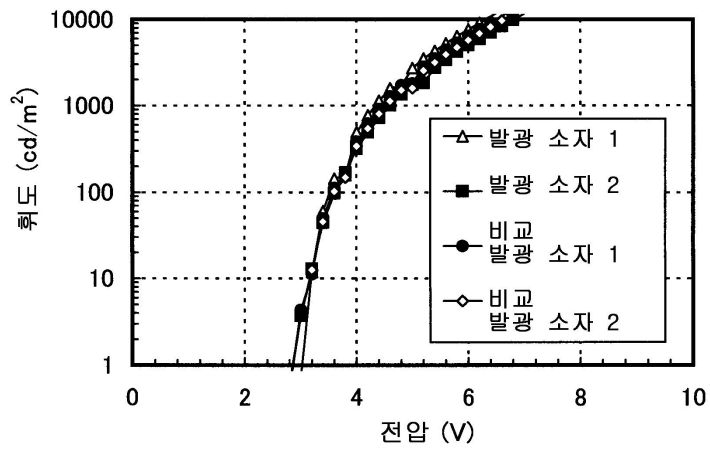
도면7



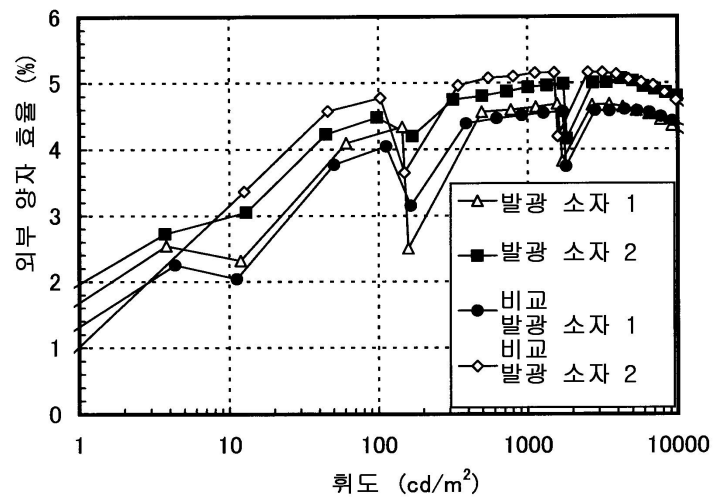
도면8



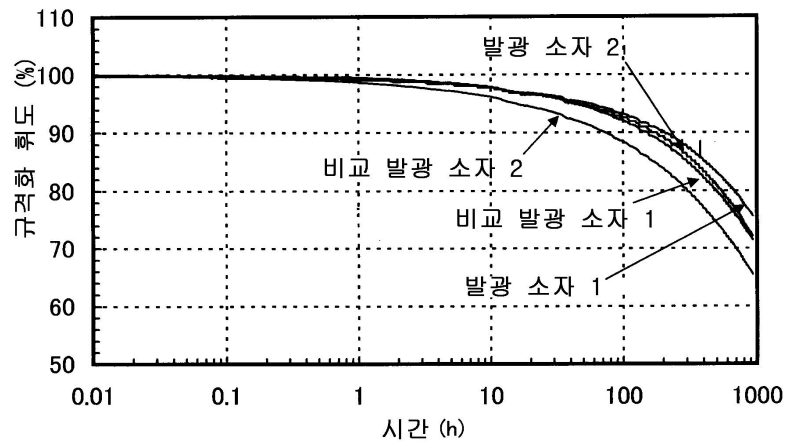
도면9



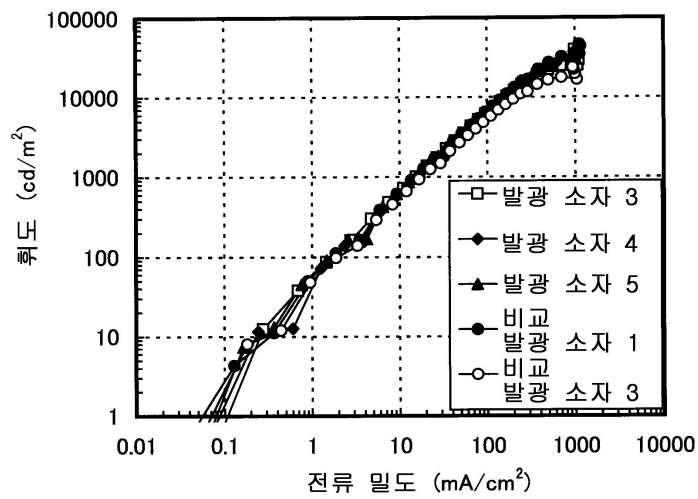
도면10



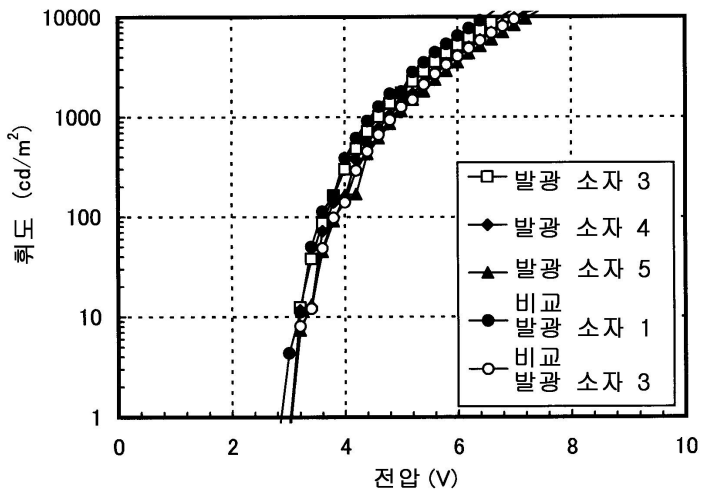
도면11



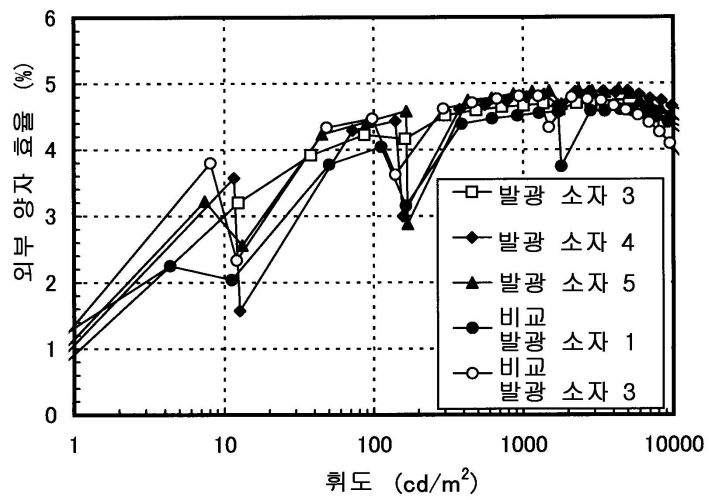
도면12



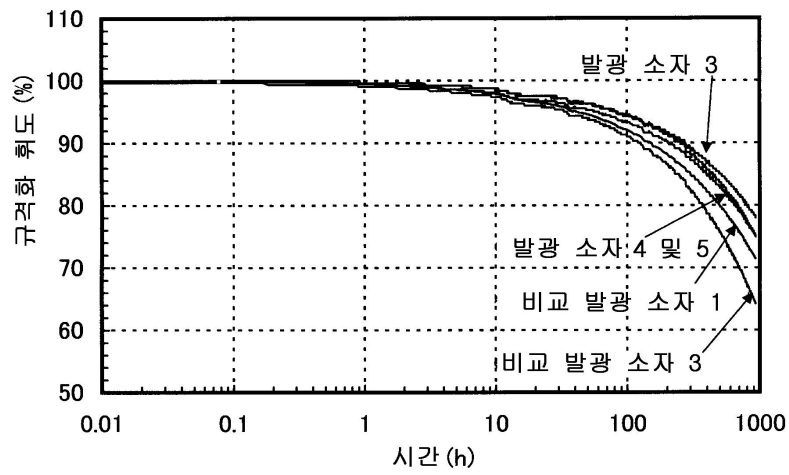
도면13



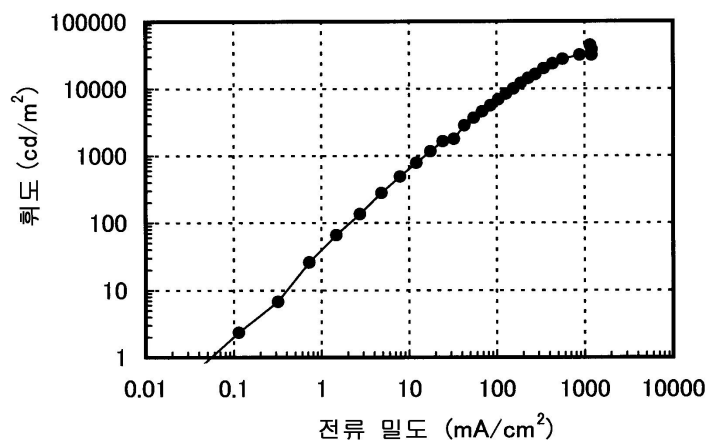
도면14



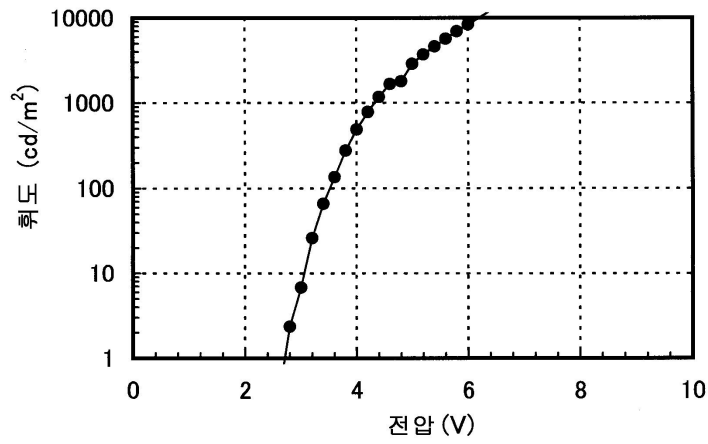
도면15



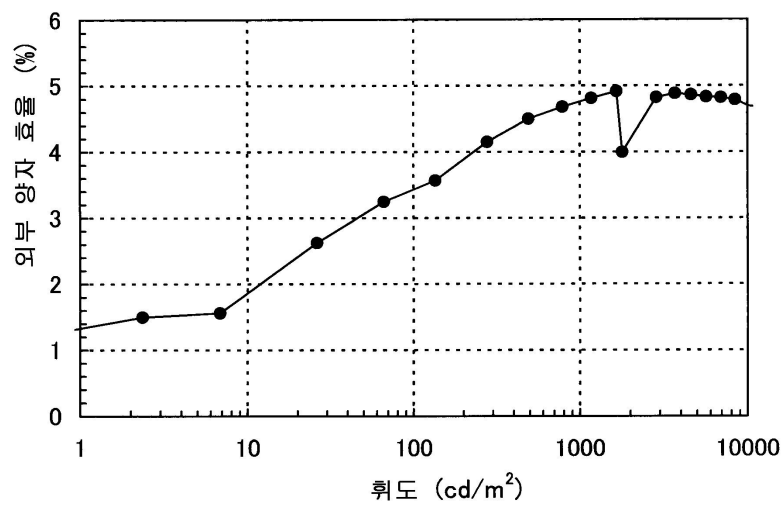
도면16



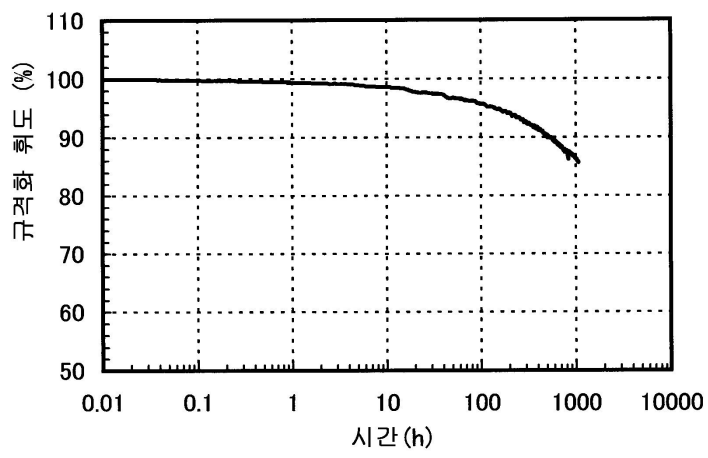
도면17



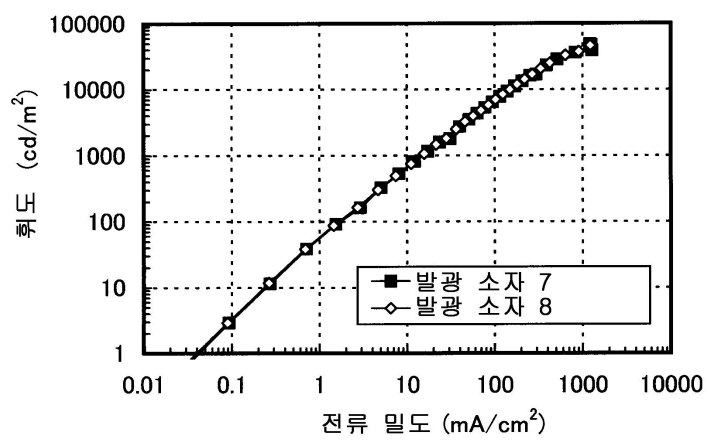
도면18



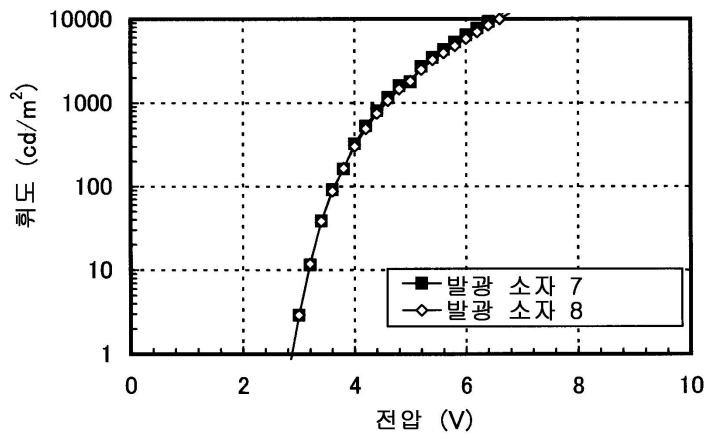
도면19



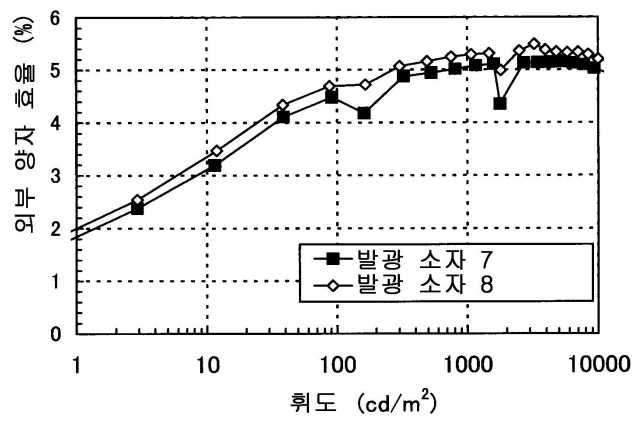
도면20



도면21



도면22



도면23

