



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월06일
 (11) 등록번호 10-1338343
 (24) 등록일자 2013년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7002976
 (22) 출원일자(국제) 2007년08월28일
 심사청구일자 2012년05월23일
 (85) 번역문제출일자 2009년02월13일
 (65) 공개번호 10-2009-0043516
 (43) 공개일자 2009년05월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/066639
 (87) 국제공개번호 WO 2008/029670
 국제공개일자 2008년03월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-235274 2006년08월31일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004515506 A
 WO2005014551 A1
 EP0579151 B1

(73) 특허권자
신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시카이가이사
 일본국 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4쵸메 14반 1고
 (72) 발명자
미야자키 히로시
 일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
 가부시카이가이사 종합연구소 내
가타야마 아츠히코
 일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자
 나카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠
 가부시카이가이사 종합연구소 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 6 항

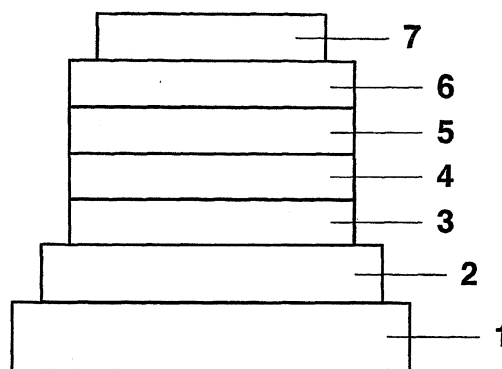
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자 재료 및 유기 전계발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 소자의 발광 효율을 개선하고, 구동안정성을 충분히 확보한 인광 발광을 이용한 유기 전계발광 소자(유기 EL 소자)에 관한 것이다. 이 유기 EL 소자는 기판상에 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어서 이루어지며, 발광층과 양극의 사이에 정공수송층을 가지고, 발광층과 음극의 사이에 전자수송층을 가지는 유기 EL 소자로서, 발광층이, 호스트 재료로서 치환기를 가져도 좋은 2-메틸-8-옥시퀴놀린(Me8HQ)의 메틸기 수소가 중수소화된 중수소화 2-메틸-8-옥시퀴놀린(Me8HQ-D)의 알루미늄 헥테로 착물 또는 다이머형 착물을 함유하며, 또한 게스트 재료로서 주기율표 제7~11족에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기금속착물을 함유한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

마츠오 신지

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가
부시키가이샤 종합연구소 내

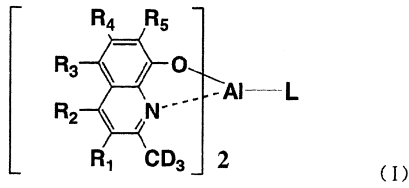
노구치 가츠히데

일본국 후쿠오카켄 기타큐슈시 토바타쿠 오아자 나
카바루 사키노하마 46반치노 80 신닛테츠가가쿠 가
부시키가이샤 종합연구소 내

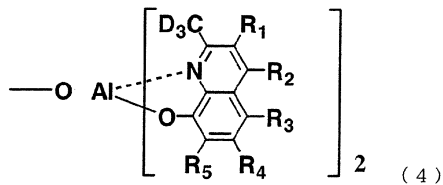
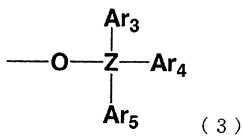
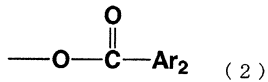
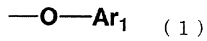
특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자 재료:



여기서, R₁~R₅는 각각 독립적으로, 수소원자, 중수소원자, 또는 알킬기, 아탈킬기, 알케닐기, 시아노기, 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소환기에서 선택되는 1가의 치환기를 나타내며, 1가의 치환기가 수소원자를 가지는 경우는, 수소원자는 중수소원자여도 되며, D는 중수소원자를 나타내고, L은 하기식 (1), (2), (3) 또는 (4)로 표시되는 1가의 기를 나타낸다;

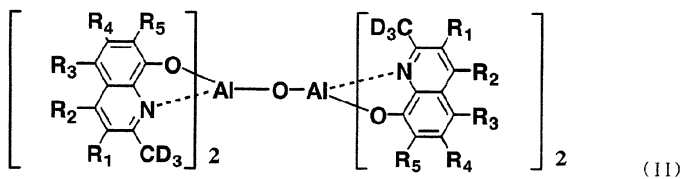


여기서, Ar₁~Ar₅는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소환기를 나타내고, Z는 실리콘 또는 게르마늄을 나타내고, R₁~R₅ 및 D는 일반식 (I)과 같다.

청구항 2

제1항에 있어서,

유기금속착물이 하기 일반식 (II)로 표시되는 유기금속착물인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자 재료:



여기서, R₁~R₅ 및 D는 일반식 (I)과 같다.

청구항 3

기관상에, 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어서 이루어지는 유기 전계발광 소자로서, 적어도 1층의 유기층 중에 청구항 1에 기재된 유기 전계발광 소자 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 4

기관상에, 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어서 이루어지며, 발광층과 양극의 사이에 정공수송층을 가지고, 발광층과 음극의 사이에 전자수송층을 가지는 유기 전계발광 소자로서, 발광층 중에 청구항 1에 기재된 유기 전계발광 소자 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

발광층 중에, 청구항 1에 기재된 유기 전계발광 소자 재료를 호스트 재료로서 함유하고, 주기율표 7~11족에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기금속착물을 게스트 재료로서 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

양극 및 정공수송층 사이에 정공주입층이 배치되고, 음극 및 전자수송층 사이에 전자주입층이 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전계발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 한다) 및 그것에 사용되는 유기 전계발광 소자 재료(이하, 유기 EL 소자 재료 또는 유기 EL 재료라고 한다)에 관한 것으로서, 상세하게는, 유기 화합물로 이루어지는 발광층에 전계를 걸어서 광을 방출하는 박막형 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기재료를 사용한 전계발광 소자는, 전극으로부터의 전하주입 효율 향상을 목적으로 해서 전극의 종류를 최적화하고, 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 8-하이드록시퀴놀린알루미늄 착물(이하, Alq3이라고 한다)로 이루어지는 발광층을 전극간에 박막으로서 형성한 소자의 개발로 인해, 종래의 안트라센 등의 단결정을 사용한 소자와 비교해서 대폭적인 발광 효율의 개선이 이루어졌다. 그래서, 자발광·고속응답성이라고 하는 특징을 가지는 고성능 플랫 패널 디스플레이(flat-panel display)로의 실용을 목표로 하는 개발이 진행되어 왔다.

[0003] 이러한 유기 EL 소자의 효율을 더욱 개선하기 위해서, 상기의 양극/정공수송층/발광층/음극의 구성을 기본으로 해서, 이것에 정공주입층, 전자주입층이나 전자수송층을 적당히 형성함으로써, 광효율이 상승하는 것도 알려져 있으며, 이러한 구성층의 기능에 맞추어, 지금까지 많은 유기재료의 개발이 진행되어 왔다.

[0004] 또, 소자의 발광 효율을 올리는 시도로서, 형광이 아닌 인광을 사용하는 것도 검토되고 있다. 상기의 방향족 디아민으로 이루어지는 정공수송층과 Alq3으로 이루어지는 발광층을 형성한 소자를 비롯한 많은 소자가 형광발광을 이용한 것이었지만, 삼중항 여기상태로부터의 인광 발광을 이용하면, 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자에 비해 3배 정도의 효율향상이 기대된다. 본 발명에 관련되는 선행 문헌을 다음에 나타낸다.

[0005] 특허문헌 1: W000/70655호 공보

[0006] 특허문헌 2: 일본특허공개 2001-284056호 공보

[0007] 특허문헌 3: 일본특허공개 평5-198377호 공보

[0008] 특허문헌 4: 일본특허공개 2003-142264호 공보

[0009] 특허문헌 5: W02002/47440호 공보

- [0010] 특허문헌 6: W001/041512호 공보
- [0011] 특허문헌 7: 일본특허공개 2001-313178호 공보
- [0012] 특허문헌 8: 일본특허공개 2002-305083호 공보
- [0013] 특허문헌 9: 일본특허공개 평5-214332호 공보
- [0014] 비특허문헌 1: Appl. Phys. Lett., vol.77, pp904,(2000)
- [0015] 최근에는, 이리듐 착물을 발광층에 게스트 재료로서 도핑함으로써, 같은 인광 발광에 의한 고효율화가 가능한 것이 보고되고 있으며, 특허문헌 1, 6 등에 다수 개시되어 있다. 대표적으로는, 녹색 인광 발광 재료의 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 착물(이하, Ir(ppy)₃이라고 한다)이 예시된다. 이 이리듐 착물에 대해서는, 그 배위자(ligand)의 화학구조를 변화시킴으로써 청색에서 적색까지의 넓은 파장영역에서의 발광이 가능한 것도 발견되어 있다.
- [0016] 또, 특허문헌 1, 7에는 유기 EL 소자의 발광층에 사용하는 호스트 재료로서 4,4'-비스(9-카르바졸릴)비페닐(이하, CBP라고 한다)이 제안되어 있다. 그러나, 녹색 인광 발광 재료의 Ir(ppy)₃의 호스트 재료로서 CBP를 사용하면, CBP는 정공을 흐르게 하기 쉽고 전자를 흐르게 하기 어려운 특성상, 전하주입 밸런스가 무너져, 파인된 정공은 전자수송층으로 유출되어, 결과적으로 Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율이 저하한다.
- [0017] 상기의 해결 수단으로서, 예를 들면 특허문헌 2, 8 중에 나타나는 바와 같이, 발광층과 전자수송층의 사이에 정공저지층을 형성하는 수단이 있다. 이 정공저지층에 의해 정공을 발광층 중에 효율적으로 축적함으로써, 발광층 중에서의 전자와의 재결합 확률을 향상시켜, 발광의 고효율화를 달성할 수 있다. 일반적으로 사용되고 있는 정공저지재료로서, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(이하, BCP라고 한다) 및 p-페닐페놀라토-비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토-N1,08)알루미늄(이하, BALq라고 한다)을 들 수 있다. 이것에 의해 전자수송층에서 전자와 홀의 재결합이 일어나는 것을 방지할 수 있지만, BCP는 실온에서도 결정화하기 쉬워 재료로서의 신뢰성이 결여되기 때문에, 소자 수명이 극단적으로 짧다. 또, BALq는 비교적 양호한 소자 수명 결과가 보고되어 있지만, 정공저지 능력이 충분하지 않고, Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율은 저하한다. 이에 더해, 층 구성이 1층 늘어나므로 소자 구조가 복잡해져, 비용이 증가한다는 문제가 있다.
- [0018] 한편, 전자를 흐르게 하기 쉽고 정공을 흐르게 하기 어려운 특성을 가지는 상기 BCP나 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(이하, TAZ라고 한다)을 인광 유기 EL 소자의 호스트 재료로서 사용하는 것도 제안되어 있지만, 발광 영역이 정공수송층으로 치우친다. 따라서, 정공수송층의 재료에 따라서는 Ir(ppy)₃과의 상성(相性) 문제에 의해, Ir(ppy)₃으로부터의 발광 효율이 저하한다는 문제가 있다. 예를 들면, 정공수송층으로서 고성능, 고신뢰성, 고수명의 점에서 가장 잘 사용되고 있는 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)비페닐(이하, α-NPD라고 한다)에서는, Ir(ppy)₃으로부터 α-NPD로 에너지 천이가 일어나, 결과적으로 발광 효율이 저하한다.
- [0019] 특허문헌 9에서는, BALq를 포함하는 블루 방출성 발광 조성물이 개시되어 있다. 이들로부터도 알 수 있는 바와 같이 BALq 및 그 유연 화합물은 발광 재료로서도 사용되지만, 다른 층의 재료로서도 유용한 것이 알려져 있다.
- [0020] 비특허문헌 1에서는, 발광층의 호스트 재료에 TAZ 등을 사용하고, 게스트 재료에 Ir(ppy)₃, 전자수송층에 Alq₃, 정공수송층에 4,4'-비스(N,N'-(3-톨루일)아미노)-3,3'-디메틸비페닐(이하, HMTPD라고 한다)을 사용함으로써 인광 발광 소자에 있어서 3층 구조로 고효율 발광을 얻는 것이 가능하다고 보고하고 있다. 그러나, HMTPD는 유리 전이온도(이하, Tg라고 한다)가 약 50℃이기 때문에, 결정화하기 쉬워 재료로서의 신뢰성이 결여된다. 따라서, 소자 수명이 극단적으로 짧고, 상업적 응용은 어려운데다가, 구동 전압이 높다고 하는 문제점도 있다.
- [0021] 그런데, 특허문헌 3에는, Q₂-Al-O-Al-Q₂로 나타나는 8-퀴놀리놀 배위자를 가지는 다이머형 금속착물을 청색 발광층에 존재시키는 것 및 페틸렌 등의 형광 색소와 병용하는 것을 개시하고, 특허문헌 4에는 다이머형 금속착물을 인광 호스트 재료로서 사용하는 것을 개시하고 있지만, 중수소화된 금속착물 다이머의 유용성을 알려주는 것은 아니다. Q₂-Al-O-Al-Q₂로 나타나는 구조의 금속착물을 다이머형 금속착물이라 한다. 여기서, Q는 치환기를 가져도 좋은 8-퀴놀리놀 배위자이다.
- [0022] 한편, ²H(중수소 또는 D라고 한다)나 ¹³C를 비롯한 동위체 원자는, 지금까지 의료관련분야나 화합물 구조 해석을 위한 트레이서(tracer) 라벨 재료로서의 이용이 널리 알려져 있다. 유기 EL 분야에 있어서는, 특허문헌 5에 탄소-중수소간의 결합(C-D)이, 탄소-수소간의 결합(C-H)보다도 짧고, 물리화학적으로 안정된 것이 개시되어 있으

며, 각종 중수소화 화합물(화합물-D라고 한다)이 예시되어 있다.

[0023] 그러나, 유기 EL 재료로서 유용한, BAlq 등의 헤테로 배위자형의 금속착물이나 다이머형 금속착물에 대해서, 퀴놀리놀 배위자 중의 2위 메틸기의 수소(벤질위 수소)를 중수소로 치환하는 것에 대해서는 그 필요성 또는 유효성에 대해서 알려주는 것은 없다.

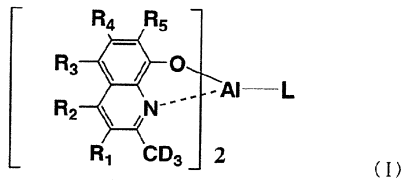
발명의 상세한 설명

[0024] 유기 EL 소자를 플랫 패널 디스플레이 등의 표시 소자에 응용하기 위해서는, 소자의 발광 효율을 개선함과 동시에 구동시의 안정성을 충분히 확보할 필요가 있다. 본 발명은, 상기 현상(現狀)을 감안하여, 고효율, 장수명이면서 또한 간략화된 소자 구성을 가능하게 하는 실용상 유용한 유기 EL 소자 및 그것에 사용하는 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

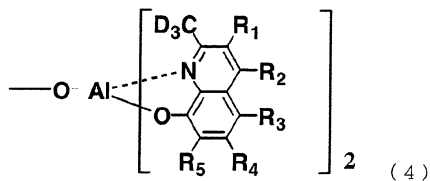
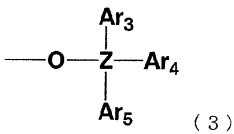
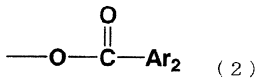
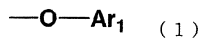
[0025] 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 유기 EL 소자용 재료로서, 퀴놀리놀 배위자를 가지는 헤테로 배위자형의 금속착물이나 다이머형 금속착물에 있어서, 2위 메틸기의 H를 D로 한 화합물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0026] 즉, 헤테로 배위자형의 금속착물이나 다이머형 금속착물에 있어서는, 퀴놀리놀 배위자 중의 2위 메틸기의 벤질위 수소는 반응성이 높아 불안정하지만, 이 메틸기의 입체 장애에 의해 알루미늄 금속으로의 배위 수를 제어하고 있기 때문에, 구조상 생략할 수는 없다. 또, 페닐기 등 다른 반응성이 낮은 치환기로의 변환은 금속착물의 광학적 성질 등의 물리화학 특성을 변화시켜 버린다. 그래서, 본 발명자들은, 물리화학적으로 안정된 중수소를 이용하여 벤질위 수소를 D화하여 선택적으로 보호함으로써, 재료 특성을 변화시키는 일 없이 안정성을 높이는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성한 것이다.

[0027] 본 발명은, 하기 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물로 이루어지는 유기 전계발광 소자 재료이다.



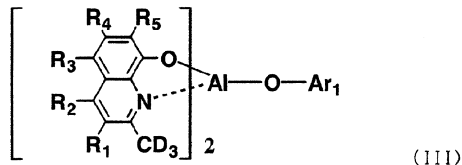
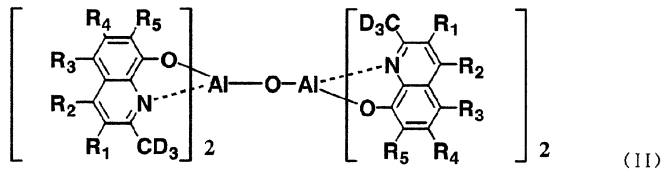
[0028] 여기서, R₁-R₅는 각각 독립적으로, 수소원자, 중수소원자, 또는 알킬기, 아릴킬기, 알케닐기, 시아노기, 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소환기에서 선택되는 1가의 치환기를 나타낸다. 여기서, 1가의 치환기가 수소원자를 가지는 경우는, 수소원자는 중수소원자여도 된다. D는 중수소원자를 나타낸다. L은 하기식 (1), (2), (3) 또는 (4)로 나타나는 1가의 기를 나타낸다;



[0030] 여기서, Ar₁-Ar₅는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있

어도 좋은 방향족 복소환기를 나타내고, Z는 실리콘 또는 게르마늄을 나타낸다. R₁~R₅ 및 D는 일반식 (I)과 같은 의미를 가진다.

[0032] 바람직한 유기금속착물로서는, 하기 일반식 (II) 또는 (III)으로 표시되는 유기금속착물을 들 수 있다.



[0033]

[0034] 여기서, R₁~R₅ 및 D는 일반식 (I)과 같은 의미를 가진다. 또, Ar₁은 식 (1)과 같은 의미를 가지지만, 바람직하게는 1~3환의 방향족 탄화수소기이다.

[0035] 본 발명의 유기 전계발광 소자는, 기관상에, 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어 이루어지고, 적어도 1층의 유기층 중에 상기의 유기 전계발광 소자 재료를 포함한다.

[0036] 유리하계는, 유기 전계발광 소자는, 기관상에, 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어 이루어지고, 발광층과 양극의 사이에 정공수송층을 가지고, 발광층과 음극의 사이에 전자수송층을 가지고, 발광층 중에 상기의 유기 전계발광 소자 재료를 포함한다. 더욱 유리하게는, 유기 전계발광 소자는, 발광층 중에, 상기의 유기 전계발광 소자 재료를 호스트 재료로서 함유하고, 주기율표 7~11족에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기금속착물을 게스트 재료로서 함유한다.

[0037] 유기 전계발광 소자는, 양극 및 정공수송층간에 정공주입층이 배치되어 있는 것, 또는 음극 및 전자수송층간에 전자주입층이 배치되어 있는 것이 좋다.

[0038] 본 발명의 유기 전계발광 소자 재료(유기 EL 재료)는, 상기 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물이다. 이러한 유기금속착물에 있어서, D가 H인 유기금속착물은, 상기 특허문헌 4, 8, 9 등에 있어서 알려져 있다. 따라서, 상기 일반식 (I)에 있어서의 R₁, L 등의 기의 의미나, 바람직한 기는 이러한 문헌들로부터 이해된다.

[0039] 일반식 (I)에 있어서, R₁~R₅는 각각 독립적으로, 수소원자, 중수소원자 또는 1가의 치환기를 나타낸다. 1가의 치환기는, 알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 시아노기, 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소환기에서 선택된다. 여기서, 1가의 치환기가 수소원자를 가지는 경우, 그 수소원자는 D여도 된다. 바람직하게는, 1가의 치환기가 메틸기일 경우, CD₃이다.

[0040] 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기(이하, 저급 알킬기라고 한다)가 바람직하게 예시되며, 아랄킬기로서는, 벤질기, 페네틸기가 바람직하게 예시되고, 알케닐기로서는, 탄소수 1~6의 저급 알케닐기가 바람직하게 예시되며, 알콕시기의 알킬부로서는, 저급 알킬이 바람직하게 예시된다.

[0041] 또, 방향족 탄화수소기로서는, 페닐기, 나프틸기, 아세나프틸기, 안트릴기 등의 방향족 탄화수소기가 바람직하게 예시되며, 방향족 복소환기로서는, 피리딜기, 퀴놀릴기, 티에닐기, 카르바졸기, 인돌릴기, 푸릴기 등의 방향족 복소환기가 바람직하게 예시된다. 이들이 치환기를 가지는 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소환기일 경우는, 치환기로서는, 저급 알킬기, 저급 알콕시기, 페녹시기, 벤질옥시기, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

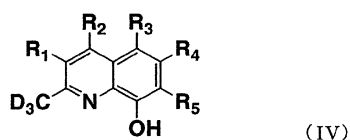
[0042] L은 상기 식 (1), (2), (3) 또는 (4)로 표시되는 1가의 기를 나타내지만, Ar₁~Ar₅는 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소환기를 나타내고, Z는 실리콘 또는 게르마늄을 나타낸다. 여기서, 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 방향족 복소환기는, 상기와 같은 기가 예시된다.

[0043] 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물 중에서도, 바람직한 유기금속착물은 R₁~R₅가 수소원자, 저급 알킬기 또는

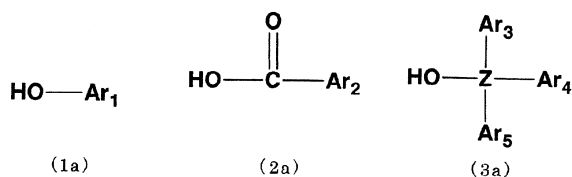
저급 알콕시기인 화합물에서 선택된다. 여기서, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기에 포함되는 수소원자는 D일 수 있다. 식 (1)~(3)에 있어서, 바람직한 Ar₁, Ar₂, Ar₃으로서는, 1~3환의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 또, L은 페녹시, 페닐페녹시, 나프톡시, 페닐나프톡시, 나프틸페녹시 등의 아틸옥시기 또는 식 (4)로 표시되는 1가의 기인 화합물에서 선택되는 것이 바람직하다. 식 (4)로 표시되는 1가의 기인 화합물일 경우는, 일반식 (II)로 표시되는 유기금속착물이 된다.

[0044] 이 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물은, 예를 들면, 대응하는 금속염과 식 (IV)로 표시되는 화합물과 식 (1a), (2a) 또는 (3a)로 표시되는 화합물을 2대1의 몰비로 착물 형성 반응함으로써 합성된다. 일반식 (II)로 표시되는 유기금속착물은, 대응하는 금속염과 식 (IV)로 표시되는 화합물과의 사이의 착물 형성 반응에 의해 합성된다. 또한, 식 (IV)에 있어서, R₁~R₅는 일반식 (I)의 R₁~R₅와 대응한다. 식 (1a), (2a) 및 (3a)로 표시되는 화합물은, 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표시되는 1가의 기를 부여하고, Ar₁~Ar₅ 및 Z는 식 (1), (2) 및 (3) 중의 Ar₁~Ar₅ 및 Z에 대응한다.

[0045] 일반식 (II)로 표시되는 유기금속착물의 합성 반응은, 예를 들면, Y.Kushi 등이 제시하는 방법(J. Amer. Chem. Soc., vol.92, pp91,(1970))으로 행할 수 있다. 또한, 일반식 (II)에 있어서, R₁~R₅는 일반식 (I)의 R₁~R₅와 대응한다. 금속염으로서는, AlCl₃, Al(Oi-Pr)₃과 같은 화합물을 들 수 있다.



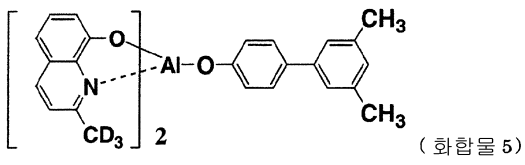
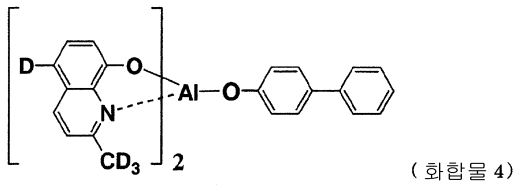
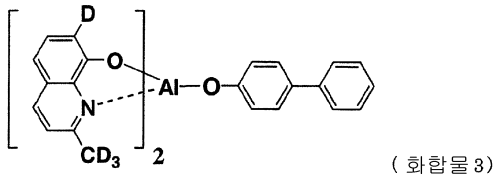
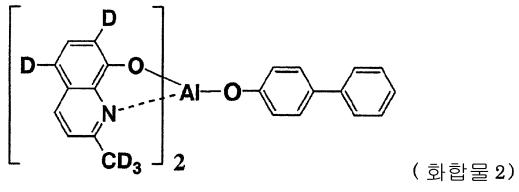
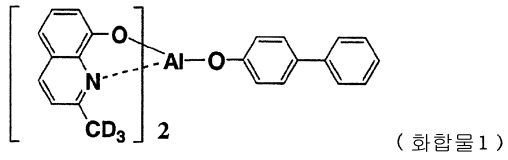
[0046]



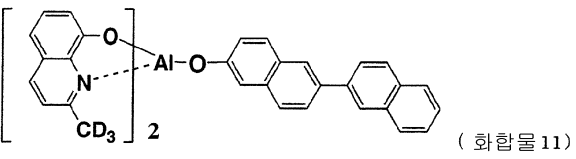
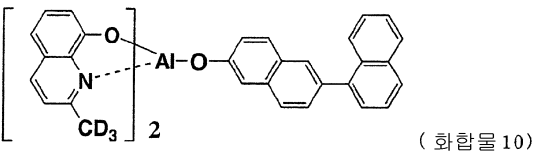
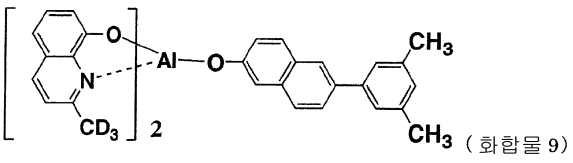
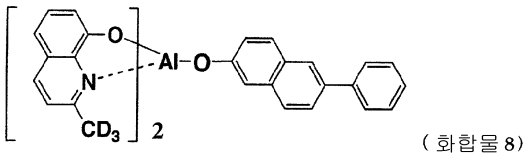
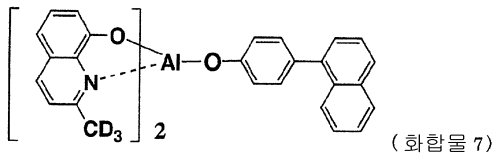
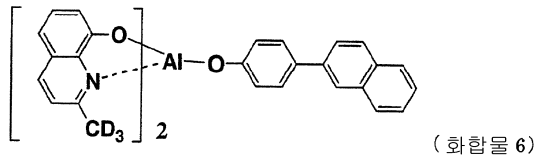
[0047]

[0048] 식 (IV)로 표시되는 화합물은, 예를 들면 메틸기의 수소가 H인 2-메틸-8-옥시퀴놀린(Me8HQ라고 한다)을 준비하고, 이 메틸기의 수소를 D로 함으로써 얻어진다. 이렇게 하여 얻어지는 Me8HQ의 메틸기의 수소가 D로 된 화합물을 Me8HQ-D라고 한다. 중수소화 반응 방법으로는 공지의 조건을 채용할 수 있다. 예를 들면, Me8HQ와 중수를 Pd/C 촉매의 존재하에서, 150~200℃에서 반응시킴으로써 메틸기의 수소를 선택적으로 중수소화할 수 있다. 또한, 일반식 (I)에 있어서, R₁~R₅가 H일 경우나, H를 가지는 알킬기 등일 경우는, 반응 조건에 따라서는 이들의 H의 일부도 중수소화되지만, 지장은 없다. 그러나, 2위의 메틸기의 수소의 중수소화율은 40% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상으로 하는 것이 좋다. 따라서, 본 발명의 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물은 2위의 메틸기가 CD₃인 것을 주로 하는 것이면 되며, 소량의 CD₂H, CDH₂ 또는 CH₃을 포함할 수 있다.

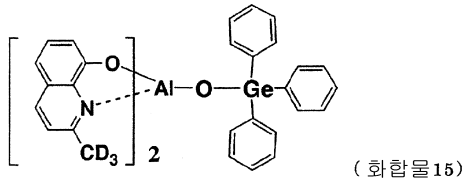
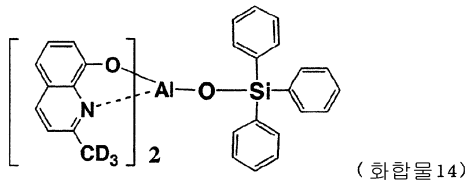
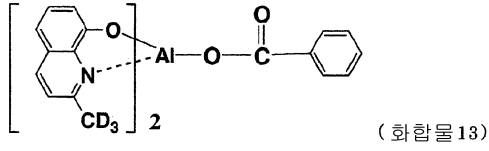
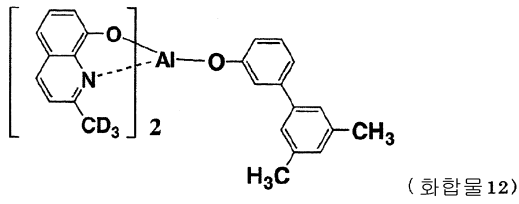
[0049] 이하에 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물로 이루어지는 본 발명의 유기 EL 재료를 예시하지만, 하기의 화합물에 한정되는 것이 아니다.



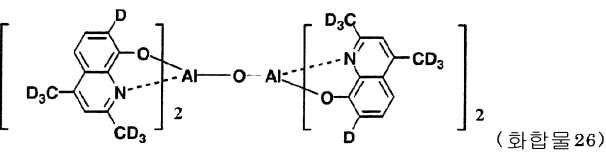
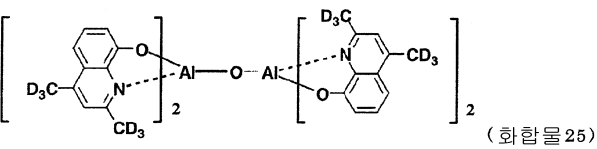
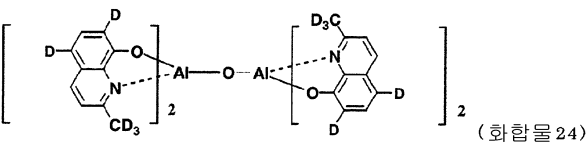
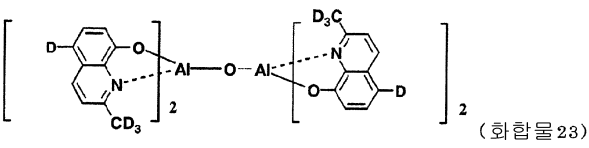
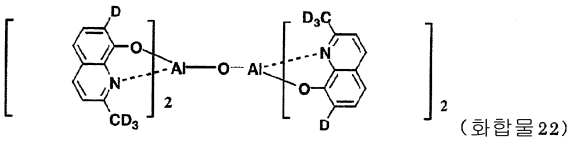
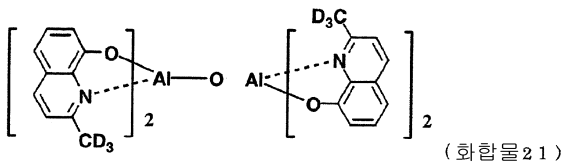
[0050]



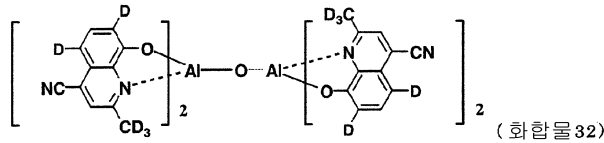
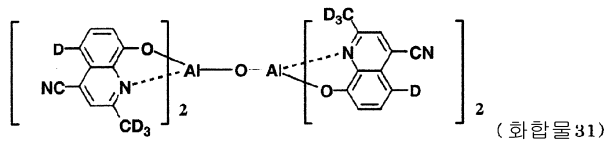
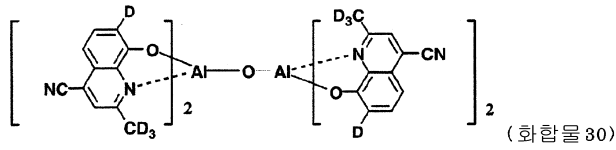
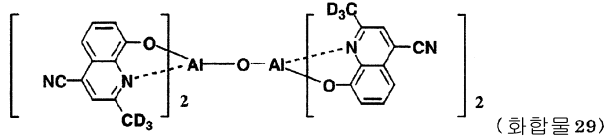
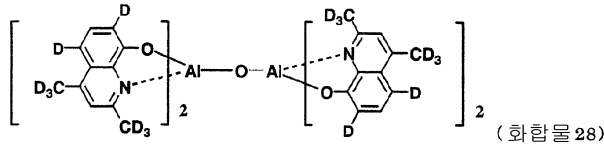
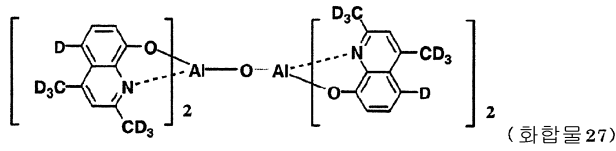
[0051]



[0052]



[0053]



[0054]

[0055]

본 발명의 유기 EL 소자는, 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물로 이루어지는 본 발명의 유기 EL 재료를 적어도 1층의 유기층 중에 포함한다. 유기 EL 소자는, 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어 있는 구조를 가진다. 바람직하게는, 기판상에, 양극, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기층 그리고 음극이 적층되어 이루어지고, 발광층과 양극의 사이에 정공수송층을 가지고, 발광층과 음극의 사이에 전자수송층을 가지는 구조이다. 더 유리하게는, 양극 및 정공수송층간에 정공주입층이 배치되어 있는 구조 또는 음극 및 전자수송층간에 전자주입층이 배치되어 있는 구조이다.

[0056]

본 발명의 유기 EL 재료는 발광 재료로서 발광층에 포함되는 것이 바람직하다. 유리하게는, 본 발명의 유기 EL 재료를 발광층 중에 호스트 재료로서 함유하고, 또한 주기율표 7 내지 11족에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 유기금속착물을 게스트 재료로서 발광층에 함유하는 것이다. 그러나, 다른 층의 재료로서 사용하는 것도 가능해서, 예를 들면 정공저지재료로서 사용하는 것도 가능하다.

[0057]

발광층 중에, 본 발명의 유기 EL 재료를 호스트 재료로서 함유하고, 게스트 재료를 함유하는 경우는, 소위 인광을 이용한 유기 EL 소자가 된다. 여기서, 호스트 재료란, 상기 층을 형성하는 재료 중 50중량% 이상을 차지하는 것을 의미하고, 게스트 재료란, 상기 층을 형성하는 재료 중 50중량% 미만을 차지하는 것을 의미한다. 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 발광층에 포함되는 본 발명의 유기 EL 재료는, 상기 층에 포함되는 인광성 유기금속착물의 여기 삼중항 준위보다 높은 에너지 상태의 여기 삼중항 준위를 가지는 것이 기본적으로 필요하다.

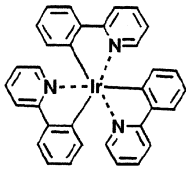
[0058]

호스트 재료로서는, 안정된 박막형상을 부여하고 또는 높은 Tg를 가지고, 정공 또는 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물인 것이 필요하다. 나아가, 전기화학적으로 또한 화학적으로 안정되며, 트랩이 되거나 발광을 소광하거나 하는 불순물이 제조시나 사용시에 발생하기 어려운 화합물인 것이 요구되는 동시에, 인광성 유기금속착물의 발광이 정공수송층의 여기 삼중항 준위에 영향받기 어렵게 하기 위해서, 발광 영역이 정공수송층 계면으로부터도 적당히 거리를 유지할 수 있는 정공주입 능력을 가지는 것도 중요하다. 본 발명의 유기 EL 재료는 이러한 조건들을 만족하는 점에서 우수하다.

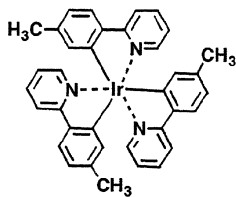
[0059] 게스트 재료로서는, 바람직하게는 주기율표에서 7~11족의 금속을 함유하는 유기금속착물이다. 보다 바람직하게는 8족의 금속을 함유하는 유기금속착물이다. 더욱 바람직하게는, 이리듐, 오스뮴, 로듐, 팔라듐 또는 백금에서 선택되는 금속을 함유하는 유기금속착물이다. 그 중에서도 바람직하게는 이리듐, 로듐, 백금에서 선택되는 금속을 함유하는 유기금속착물이며, 가장 바람직하게는 이리듐을 함유하는 유기금속착물이다.

[0060] 게스트 재료로서는, 일반적으로는 상기 특허문헌에 기재되어 있는 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

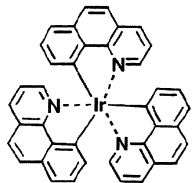
[0061] 이하에, 게스트 재료의 구체예를 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이러한 화합물들은, 예를 들면 Inorg. Chem., vol.40, pp1704~1711에 기재된 방법 등에 의해 합성할 수 있다.



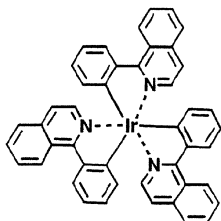
(화합물 41)



(화합물 42)

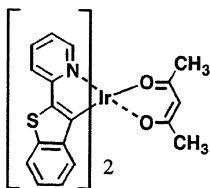


(화합물 43)

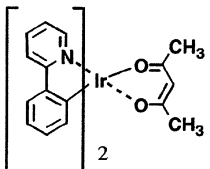


(화합물 44)

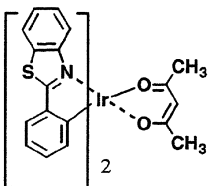
[0062]



(화합물 45)



(화합물 46)



(화합물 47)

[0063]

실시예

- [0080] 이하, 본 발명의 유기 EL 소자에 대해서, 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 발명에서 사용되는 일반적인 유기 EL 소자의 구조예를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 본 발명의 유기 EL 소자에서는, 기판, 양극, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극을 필수 층으로서 가지지만, 필수 층 이외의 층, 예를 들면, 정공주입층은 생략 가능하며, 또 필요에 따라 다른 층을 형성해도 된다. 또한, 정공저지층을 형성하지 않음으로 인해 층 구조가 간소화되는 등의 이점을 초래하는 일이 있다.
- [0081] 기판(1)은 유기 전계발광 소자의 지지체가 되는 것으로서, 석영이나 유리 판, 금속판이나 금속박, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용된다. 특히 유리판이나, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리설폰 등의 투명한 합성수지의 판이 바람직하다. 합성수지기판을 사용하는 경우에는 가스 배리어성에 유의할 필요가 있다. 기판의 가스 배리어성이 지나치게 작으면, 기판을 통과한 외기에 의해 유기 전계발광 소자가 열화하는 일이 있으므로 바람직하지 않다. 이 때문에, 합성수지기판의 적어도 한쪽면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성해서 가스 배리어성을 확보하는 방법도 바람직한 방법 중 하나이다.
- [0082] 기판(1) 상에는 양극(2)이 형성되는데, 양극은 정공수송층으로의 정공주입의 역할을 하는 것이다. 이 양극은, 통상, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속, 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 금속산화물, 요오드화구리 등의 할로겐화 금속, 카본블랙, 흑은, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다. 양극의 형성은 통상 스퍼터링법, 진공증착법 등에 의해 행해지는 일이 많다. 또, 은 등의 금속미립자, 요오드화구리 등의 미립자, 카본블랙, 도전성의 금속산화물 미립자, 도전성 고분자 미분말 등의 경우에는, 적당한 바인더 수지용액에 분산시켜, 기판(1) 상에 도포함으로써 양극(2)을 형성할 수도 있다. 또한, 도전성 고분자의 경우는 전해 중합에 의해 직접 기판(1) 상에 박막을 형성하거나, 기판(1) 상에 도전성 고분자를 도포해서 양극(2)을 형성할 수도 있다. 양극은 다른 물질로 적층해서 형성하는 것도 가능하다. 양극의 두께는 필요로 하는 투명성에 따라 다르다. 투명성이 필요해지는 경우는, 가시광의 투과율을 통상 60% 이상, 바람직하게는 80% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 이 경우, 두께는 통상 5~1000nm, 바람직하게는 10~500nm 정도이다. 불투명으로 좋은 경우, 양극(2)은 기판(1)과 동일해도 된다. 또, 나아가서는 상기의 양극(2)의 위에 다른 도전 재료를 적층하는 것도 가능하다.
- [0083] 양극(2)의 위에는 정공수송층(4)이 형성된다. 양자 사이에는 정공주입층(3)을 형성할 수도 있다. 정공수송층의 재료에 요구되는 조건으로서, 양극으로부터의 정공주입 효율이 높고, 또한, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 재료인 것이 필요하다. 그를 위해서는, 이온화 포텐셜이 작고, 가시광의 광에 대하여 투명성이 높고, 게다가 정공이동도가 크고, 또한 안정성이 뛰어나며, 트랩이 되는 불순물이 제조시나 사용시에 발생하기 어려운 것이 요구된다. 또, 발광층(5)에 접하기 때문에 발광층으로부터의 발광을 소광하거나, 발광층과의 사이에서 엑시플렉스(exciplex)를 형성해서 효율을 저하시키지 않는 것이 요구된다. 상기의 일반적 요구 외에, 차재(車載) 표시용의 응용을 고려한 경우, 소자에는 내열성이 더욱 요구된다. 따라서, Tg로서 85℃ 이상의 값을 가지는 재료가 바람직하다. 바람직한 정공수송재료로서 α -NPD와 같은 공지의 트리아릴아민다이머를 사용할 수 있다.
- [0084] 또한, 필요에 따라 기타 정공수송재료로서 공지의 화합물을 트리아릴아민다이머와 병용할 수도 있다. 예를 들면, 2개 이상의 3급 아민을 포함하여 2개 이상의 축합방향족환이 질소원자로 치환한 방향족 디아민, 4,4',4''-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트(starburst) 구조를 가지는 방향족 아민 화합물, 트리페닐아민의 4량체로 이루어지는 방향족 아민 화합물, 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 스피로 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 화합물들은 단독으로 사용해도 되고, 필요에 따라서 각각 혼합해서 사용해도 된다. 또, 상기의 화합물 이외에, 정공수송층의 재료로서, 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐트리페닐아민, 테트라페닐벤지딘을 함유하는 폴리아릴렌에테르설폰 등의 고분자 재료를 들 수 있다.
- [0085] 정공수송층을 도포법으로 형성하는 경우는, 정공수송재료를 1종 이상과, 필요에 따라 정공의 트랩이 되지 않는 바인더 수지나 도포성 개량제 등의 첨가제를 첨가하고, 용해해서 도포 용액을 조제하고, 스핀코트법 등의 방법에 의해 양극(2) 상에 도포하고, 건조해서 정공수송층(4)을 형성한다. 바인더 수지로서는, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르 등을 들 수 있다. 바인더 수지는 첨가량이 많으면 정공이동도를 저하시키므로 적은 쪽이 바람직하고, 통상 50중량% 이하가 바람직하다.
- [0086] 진공증착법으로 형성하는 경우는, 정공수송재료를 진공용기 내에 설치된 도가니(crucible)에 넣고, 진공용기 내를 적당한 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한 후, 도가니를 가열하여 정공수송재료를 증발시켜, 도가니와 서

로 마주보고 놓여진, 양극이 형성된 기판상에 정공수송층(4)을 형성시킨다. 정공수송층(4)의 막두께는 통상 5~300nm, 바람직하게는 10~100nm이다. 이와 같이 얇은 막을 일률적으로 형성하기 위해서는, 일반적으로 진공증착법이 잘 이용된다.

- [0087] 정공수송층(4)의 위에는 발광층(5)이 형성된다. 발광층(5)은, 상기 일반식 (I)로 표시되는 유기금속착물 또는 그 혼합물과, 상기와 같은 게스트 재료(예를 들면, Ir 착물)를 함유하고, 전계를 부여받은 전극간에 있어서, 양극으로부터 주입되어 정공수송층을 이동하는 정공과, 음극으로부터 주입되어 전자수송층(6)을 이동하는 전자와의 재결합에 의해 여기되어서, 강한 발광을 나타낸다. 또한 발광층(5)은, 본 발명의 성능을 손상하지 않는 범위에서, 다른 호스트 재료(일반식 (I)과 같은 작용을 행한다)나 형광 색소 등, 타 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0088] 게스트 재료가 발광층 중에 함유되는 양은 0.1~30중량%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 0.1중량% 이하에서는 소자의 발광 효율 향상에 기여할 수 없고, 30중량%를 넘으면 유기금속착물끼리가 이량체를 형성하는 등의 농도 소광이 일어나, 발광 효율의 저하에 이른다. 종래의 형광(일중항)을 사용한 소자에 있어서, 발광층에 함유되는 형광성 색소(도펀트)의 양보다 약간 많은 쪽이 바람직한 경향이 있다. 게스트 재료가 발광층 중에 막두께 방향에 대해서 부분적으로 포함되거나, 불균일하게 분포되어도 된다.
- [0089] 발광층(5)의 막두께는 통상 10~200nm, 바람직하게는 20~100nm이다. 정공수송층(4)과 같은 방법으로 박막형성된다.
- [0090] 소자의 발광 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 해서, 발광층(5)과 음극(7)의 사이에 전자수송층(6)이 형성된다. 전자수송층(6)은, 전계를 부여받은 전극간에 있어서 음극으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층(5)의 방향으로 수송할 수 있는 화합물로 형성된다. 전자수송층(6)에 사용되는 전자수송성 화합물로서는, 음극(7)으로부터의 전자주입효율이 높고, 또한, 높은 전자이동도를 가지고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물인 것이 필요하다.
- [0091] 이러한 조건을 만족하는 전자수송재료로서는, Alq₃ 등의 금속착물, 10-하이드록시벤조[h]퀴놀린의 금속착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3- 또는 5-하이드록시플라본 금속착물, 벤즈옥사졸 금속착물, 벤조티아졸 금속착물, 트리스벤즈이미다졸릴벤젠, 퀴놀살린 화합물, 페난트롤린 유도체, 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n형 수소화 비정질 탄화 실리콘, n형 황화 아연, n형 셀렌화 아연 등을 들 수 있다. 전자수송층(6)의 막두께는 통상 5~200nm, 바람직하게는 10~100nm이다. 전자수송층(6)은, 정공수송층(4)과 마찬가지로 해서 도포법 혹은 진공증착법에 의해 발광층(5) 상에 적층함으로써 형성된다. 통상은 진공증착법이 이용된다.
- [0092] 정공주입의 효율을 더욱 향상시키고, 또한, 유기층 전체의 양극에의 부착력을 개선시킬 목적으로, 정공수송층(4)과 양극(2) 사이에 정공주입층(3)을 형성하는 것도 행해지고 있다. 정공주입층(3)을 형성함으로써, 초기 소자의 구동 전압이 내려감과 동시에, 소자를 정전류로 연속 구동했을 때의 전압 상승도 억제되는 효과가 있다. 정공주입층에 사용되는 재료에 요구되는 조건으로서, 양극과의 밀착성이 좋고 균일한 박막을 형성할 수 있으며, 열적으로 안정된 것이 요망된다. 즉, 용점 및 유리전이온도가 높고, 용점으로서 300℃ 이상, 유리전이온도로서는 100℃ 이상이 요구된다. 또한, 이온화 포텐셜이 낮고 양극으로부터의 정공주입이 용이한 것, 정공이동도가 큰 것이 요망된다.
- [0093] 이 목적을 위해서, 지금까지 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 유기 화합물이나, 스퍼터 카본막이나, 바나듐 산화물, 루테튬 산화물, 몰리브덴 산화물 등의 금속산화물이 보고되어 있다. 정공주입층의 경우도, 정공수송층과 마찬가지로 해서 박막이 형성 가능하지만, 무기물의 경우에는, 스퍼터법이나 전자 빔 증착법, 플라즈마 CVD법이 또한 이용된다. 이상과 같이 해서 형성되는 양극 버퍼층(3)의 막두께는 통상 3~100nm, 바람직하게는 5~50nm이다.
- [0094] 음극(7)은 발광층(5)에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로서 사용되는 재료는, 상기 양극(2)에 사용되는 재료를 사용하는 것이 가능하지만, 효율적으로 전자주입을 행하기 위해서는 일함수가 낮은 금속이 바람직하며, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속 또는 그들의 합금이 사용된다. 구체예로서는, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등의 저일함수(low-work-function) 합금 전극을 들 수 있다.
- [0095] 음극(7)의 막두께는 통상 양극(2)과 같다. 저일함수 금속으로 이루어지는 음극을 보호하는 목적으로, 이 위에 일함수가 높고 대기에 대해 안정된 금속층을 또한 적층하는 것은 소자의 안정성을 늘린다. 이 목적을 위해, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속이 사용된다.

[0096] 또한, 음극과 전자수송층의 사이에 LiF, MgF₂, Li₂O 등의 극박 절연막(0.1~5nm)을 전자주입층으로서 삽입하는 것도 소자의 효율을 향상시키는 유효한 방법이다.

[0097] 또한, 도 1과는 반대의 구조, 즉, 기관(1) 상에 음극(7), 전자수송층(6), 발광층(5), 정공수송층(4), 양극(2)의 순으로 적층하는 것도 가능하며, 이미 서술한 바와 같이 적어도 한쪽이 투명성이 높은 2매의 기관 사이에 본 발명의 유기 EL 소자를 형성하는 것도 가능하다. 이 경우에도, 필요에 따라 층을 추가하거나, 생략하거나 하는 것이 가능하다.

[0098] 본 발명은, 유기 EL 소자가, 단일 소자, 어레이 형상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스 형상으로 배치된 구조 중 어느 쪽에 있어서도 적용할 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자에 의하면, 발광층에 특정한 골격을 가지는 화합물과, 인광성의 금속착물을 함유시킴으로써, 종래의 일중항 상태에서부터의 발광을 이용한 소자보다도 발광 효율이 높으면서 또한 구동 안정성에 있어서도 크게 개선된 소자가 얻어져, 풀 컬러 혹은 멀티 컬러 패널로의 응용에 있어서 뛰어난 성능을 발휘할 수 있다.

[0099] <실시예>

[0100] 다음으로, 본 발명을 합성에 및 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 약호를 다음에 나타낸다.

[0102] Me8HQ: 2-메틸-8-하이드록시퀴놀린

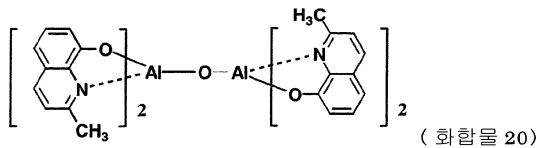
[0103] Me8HQ-D: 중수소화 Me8HQ

[0104] BA1q: p-페닐페놀라토-비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토-N1,08)알루미늄

[0105] BA1q-D: 중수소화 BA1q(화합물 1)

[0106] AQD: 알루미늄퀴놀리놀다이어(화합물 20)

[0107] AQD-D: 중수소화 AQD(화합물 21)



[0108]

[0109] 합성예 1

[0110] Me8HQ 8.0g과 중수(重水) 77g을 10% 팔라듐-탄소 촉매 0.1g과 함께 100mL 오토클레이브에 투입하고, 180℃에서 2시간 가열 교반해서 반응을 실시하였다. 반응 종료후, 촉매를 여과한 후, 톨루엔을 더해서 유수분리를 행하고, 또한 수층을 톨루엔으로 추출하고, 얻어진 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조후, 용매를 제거해서 조생성물(crude product)을 얻었다. 이 조생성물을 감압증류로 정제해서 Me8HQ-D 7.6g(수율 92%)을 얻었다.

[0111] 합성예 2

[0112] Me8HQ 16.0g과 중수 140g을 10% 팔라듐-탄소 촉매 0.016g과 함께 200mL 오토클레이브에 투입하고, 180℃에서 2시간 가열 교반해서 반응을 실시하였다. 합성예 1과 마찬가지로 분리, 정제를 행하고, Me8HQ-D 14.6g(수율 88%)을 얻었다.

[0113] 합성예 3

[0114] Me8HQ 16.0g과 중수 140g을 10% 팔라듐-탄소 촉매 0.016g과 함께 200mL 오토클레이브에 투입하고, 140℃에서 2시간 가열 교반해서 반응을 실시하였다. 합성예 1과 마찬가지로 분리, 정제를 행하고, Me8HQ-D 14.9g(수율 90%)을 얻었다.

[0115] 합성예 1, 2 및 3에서 얻어진 Me8HQ-D를, 각각 Me8HQ-D1, Me8HQ-D2 및 Me8HQ-D3이라고 한다. Me8HQ-D는 식(IV)에 있어서, R₁-R₅가 수소(H 또는 D)인 화합물이다. Me8HQ-D1, Me8HQ-D2 및 Me8HQ-D3은 표 1에 나타내는 바와 같이 중수소화율이 다르다.

[0116] 헥사메틸벤젠을 표준 물질로 하고 NMR 적산값으로부터 Me8HQ-D1~Me8HQ-D3 중의 각 수소의 중수화율을 산출하였다. 결과는 표 1 대로이다. 또한, 2-CH₃은 2위의 메틸기를, 3-H는 3위의 수소를 나타낸다.

표 1

[0117]

합성예(Me8HQ-D)	중수소화율					
	2-CH ₃	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
1(Me8HQ-D1)	97%	34%	29%	68%	33%	92%
2(Me8HQ-D2)	96%	18%	13%	62%	19%	90%
3(Me8HQ-D3)	47%	9%*	8%	9%*	11%	24%

[0118]

*: 3위와 5위의 평균값

[0119]

합성한 Me8HQ-D의 일례로서 합성예 1에서 얻어진 Me8HQ-D1의 IR 및 NMR 데이터를 도 2~4에 나타낸다. 또한, 도 2는 IR 스펙트럼을 나타낸다. 도 3 및 도 4는 NMR 스펙트럼(도 3: δ 7.0~9.0, 도 4: δ 2.0~3.0)을 나타내고, 상단은 원료 Me8HQ의 NMR 스펙트럼이며, 하단은 Me8HQ-D1의 NMR 스펙트럼이다. 또, Me8HQ-D1 샘플에는 표준 물질로서의 헥사메틸벤젠을 포함한다.

[0120]

합성예 4

[0121]

100mL 3구 플라스크 중에 합성예 1에서 조제한 Me8HQ-D1(1.1g), 알루미늄트리이소프로폭시드 (1.2g), 톨루엔 20mL를 투입하여 교반한다. 이 현탁액에, 톨루엔 12mL에 용해한 4-하이드록시비페닐(2.0g)을 투입한 뒤, 2시간 가열 환류한다. 냉각후, 생긴 침전을 여과 채취하고, 건조해서 조생성물(2.7g)을 얻었다. 얻어진 조생성물을 승화 정제하여, BA1q-D 2.2g(수율 71%)을 얻었다.

[0122]

합성예 5

[0123]

합성예 2에서 조제한 Me8HQ-D2를 사용한 것 외에는 합성예 4와 마찬가지로 해서 BA1q-D 2.1g(수율 68%)을 얻었다.

[0124]

합성예 6

[0125]

합성예 3에서 조제한 Me8HQ-D3을 사용한 것 외에는 합성예 4와 마찬가지로 해서 BA1q-D 2.1g(수율 68%)을 얻었다.

[0126]

또한, 합성예 4, 5 및 6에서 얻은 BA1q-D를, 각각 BA1q-D4, BA1q-D5 및 BA1q-D6이라 하며, 이것들은 원료로서 사용하는 Me8HQ-D의 종류가 다르므로, 중수소화율이 다르다.

[0127]

합성한 BA1q-D의 일례로서, 도 5~6에 BA1q-D4의 FD-MS 스펙트럼 및 IR 스펙트럼을 나타낸다. 도 5는 BA1q-D4의 FD-MS 스펙트럼이며, 도 6은 BA1q-D4의 IR 스펙트럼이다.

[0128]

합성예 7

[0129]

50mL 3구 플라스크 중에 합성예 1에서 조제한 Me8HQ-D1(2.0g), 알루미늄트리이소프로폭시드(1.2g), 탈수 에탄올 28mL를 투입하고, 1시간 가열 환류하였다. 이 반응액에 물 0.1mL를 더해 반응을 정지시키고, 냉각후, 생긴 침전을 여과 채취하고, 건조해서 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물은 승화 정제에 의해 정제해서 AQD-D 1.6g(수율 37%)을 얻었다. 이것의 질량분석(FD-MS)을 실시한 바, 페어런트 피크(parent peak)로서 722(M+19), 723(M+20)이 관측되고, 중수소화되어 있지 않은 화합물(AQD)의 페어런트 피크 702는 관측되지 않았다.

[0130]

합성예 8

[0131]

합성예 2에서 조제한 Me8HQ-D2를 사용한 것 외에는 합성예 7과 마찬가지로 해서 AQD-D 1.7g(수율 39%)을 얻었다.

[0132]

합성예 9

[0133]

합성예 3에서 조제한 Me8HQ-D3을 사용한 것 외에는 합성예 7과 마찬가지로 해서 AQD-D 1.6g(수율 37%)을

얻었다.

[0134] 또한, AQD-D는 화학식으로 예시한 (화합물 21)이며, 합성예 7, 8 및 9에서 얻은 AQD-D를, 각각 AQD-D7, AQD-D8 및 AQD-D9라고 한다. 이들은 원료로서 사용하는 Me8HQ-D의 종류가 다르므로, 중수소화율이 다르다.

[0135] 합성한 AQD-D의 일례로서, 도 7~8에 AQD-D7의 질량분석 및 IR 분석 결과를 나타낸다. 도 7은 AQD-D7의 FD-MS 스펙트럼이며, 도 8은 AQD-D7의 IR 스펙트럼이다.

[0136] 실시예 1

[0137] 정공주입층으로 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 사용하고, 정공수송층으로 α-NPD 및 전자수송층으로 Alq3을 사용하였다. 막두께 110nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에 각 박막을 진공증착법으로 진공도 5.0×10⁻⁴ Pa로 적층시켰다. 우선, ITO 상에 정공주입층으로서 CuPC를 3.0Å/초로 25nm의 막두께로 성막하였다. 이어서, 정공주입층 상에, 정공수송층으로서 α-NPD를 증착 속도 3.0Å/초로 55nm의 두께로 형성하였다.

[0138] 다음으로 정공수송층 상에, 발광층으로서 호스트 재료로서의 합성예 4에서 얻은 BAlq-D4와 Ir(piq)3(화합물 44)을 다른 증착원으로부터 공증착하고, 47.5nm의 두께로 형성하였다. 이 때, Ir(piq)3의 농도는 8.0%였다.

[0139] 다음으로, 전자수송층으로서 Alq3을 증착 속도 3.0Å/초로 30nm의 두께로 형성하였다. 또한, 전자수송층 상에, 전자주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 증착 속도 0.1Å/초로 1nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로, 전자주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 증착 속도 10Å/초로 200nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0140] 실시예 2

[0141] 발광층의 호스트 재료로서 합성예 5에서 얻은 화합물 BAlq-D5를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0142] 실시예 3

[0143] 발광층의 호스트 재료로서 합성예 6에서 얻은 화합물 BAlq-D6를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0144] 비교예 1

[0145] 발광층의 호스트 재료로서 중수소화되어 있지 않은 BAlq를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.

[0146] 실시예 1~3 및 비교예 1에서 얻어진 유기 EL 소자 각각의 발광 피크 파장, 최고 발광 효율, 휘도 반감 수명(초기 휘도 2,000cd/m²)을 표 2에 나타낸다.

표 2

	발광 피크 파장(nm)	최고 발광 효율(cd/A)	휘도 반감 시간(hr)
실시예 1	620	9.2	2000
실시예 2	620	9.2	2000
실시예 3	620	9.0	1800
비교예 1	620	8.8	1500

[0148]

[0149] 실시예 4

[0150] 정공주입층으로 구리 프탈로시아닌(CuPC)을 사용하고, 정공수송층으로 α-NPD 및 전자수송층으로 Alq3을 사용하였다. 막두께 110nm의 ITO로 이루어지는 양극이 형성된 유리 기판상에 각 박막을 진공증착법으로 진공도 5.0×10⁻⁴ Pa로 적층시켰다. 우선, ITO 상에 정공주입층으로서 CuPC를 3.0Å/초로 25nm의 막두께로 성막하였다. 이어서, 정공주입층 상에, 정공수송층으로서 α-NPD를 증착 속도 3.0Å/초로 55nm의 두께로 형성하였다.

[0151] 다음으로 정공수송층 상에, 발광층으로서 호스트 재료로서의 합성예 7에서 얻은 AQD-D7과 Ir(piq)3(화합물 44)을 다른 증착원으로부터 공증착하고, 47.5nm의 두께로 형성하였다. 이 때, Ir(piq)3의 농도는 8.0%였다.

[0152] 다음으로, 전자수송층으로서 Alq3을 증착 속도 3.0Å/초로 30nm의 두께로 형성하였다. 또한, 전자수송층 상에,

전자주입층으로서 불화 리튬(LiF)을 증착 속도 0.1Å/초로 1nm의 두께로 형성하였다. 마지막으로, 전자주입층 상에, 전극으로서 알루미늄(Al)을 증착 속도 10Å/초로 200nm의 두께로 형성하고, 유기 EL 소자를 작성하였다.

- [0153] 실시예 5
- [0154] 발광층의 호스트 재료로서 중수소화율이 다른 합성에 8에서 얻은 AQD-D8을 사용한 것 외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0155] 실시예 6
- [0156] 발광층의 호스트 재료로서 중수소화율이 다른 합성에 9에서 얻은 AQD-D9를 사용한 것 외에는 실시예 4와 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0157] 비교예 2
- [0158] 발광층의 호스트 재료로서 중수소화되어 있지 않은 AQD를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 유기 EL 소자를 작성하였다.
- [0159] 실시예 4~6 및 비교예 2에서 얻어진 유기 EL 소자 각각의 발광 피크 파장, 최고 발광 효율, 휘도 반감 수명(초기 휘도 2,000cd/m²)을 표 3에 나타낸다.

표 3

	발광 피크 파장(nm)	최고 발광 효율(cd/A)	휘도 반감 시간(hr)
실시예 4	620	9.0	1500
실시예 5	620	9.0	1500
실시예 6	620	8.8	1200
비교예 2	620	8.5	1000

산업상 이용 가능성

[0161] 본 발명에 의하면, 양호한 발광 특성을 유지한 채로 구동수명이 긴 유기 EL 소자를 획득할 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 EL 소자는 플랫폼 패널 디스플레이(예를 들면, OA 컴퓨터용이나 벽걸이 텔레비전), 차재 표시소자, 휴대전화 표시나 면발광체로서의 특징을 살린 광원(예를 들면, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원), 표시판, 표시등에의 응용이 생각되어, 그 기술적 가치는 큰 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0064] 도 1은 유기 전계발광 소자의 일례를 나타낸 모식 단면도이다.
- [0065] 도 2는 Me8HQ-D1의 IR 스펙트럼이다.
- [0066] 도 3은 Me8HQ와 Me8HQ-D1의 NMR 스펙트럼(δ 7.0~9.0)이다.
- [0067] 도 4는 Me8HQ와 Me8HQ-D1의 NMR 스펙트럼(δ 2.0~3.0)이다.
- [0068] 도 5는 BA1q-D4의 FD-MS 스펙트럼이다.
- [0069] 도 6은 BA1q-D4의 IR 스펙트럼이다.
- [0070] 도 7은 AQD-D7의 FD-MS 스펙트럼이다.
- [0071] 도 8은 AQD-D7의 IR 스펙트럼이다.

[0072] <부호의 설명>

- [0073] 1 기관
- [0074] 2 양극
- [0075] 3 정공주입층

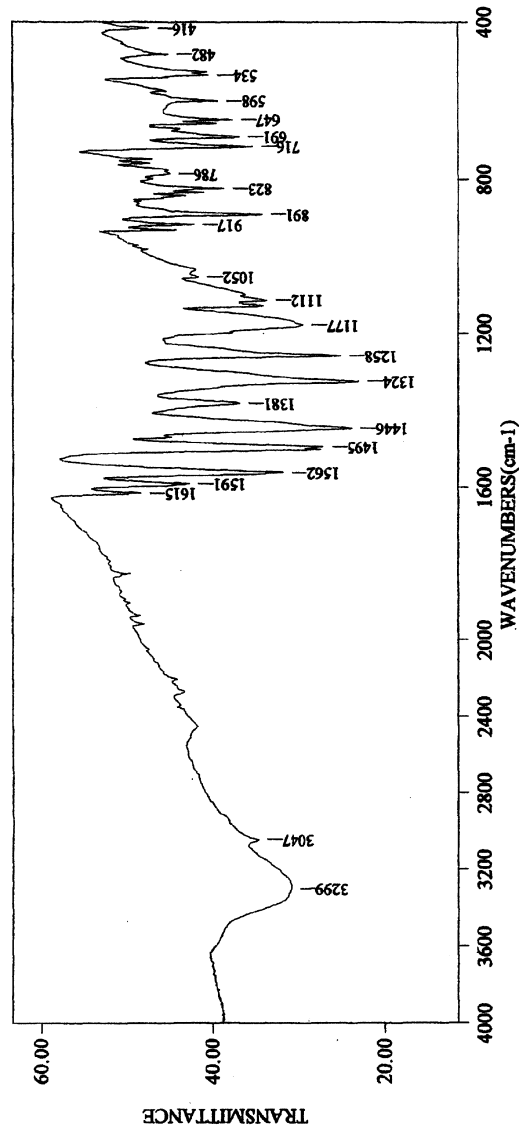
- [0076] 4 정공수송층
- [0077] 5 발광층
- [0078] 6 전자수송층
- [0079] 7 음극

도면

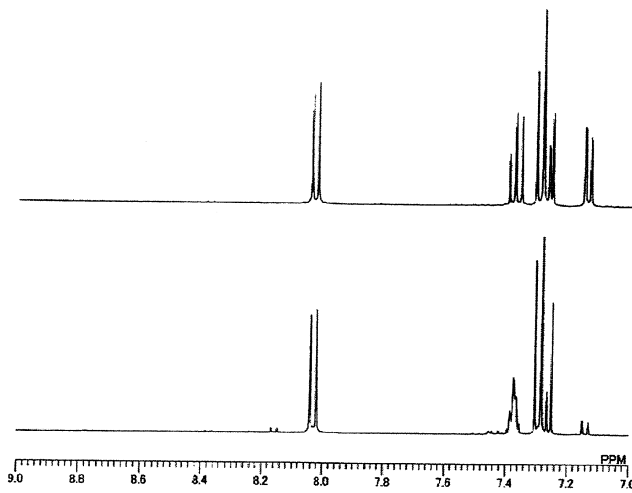
도면1



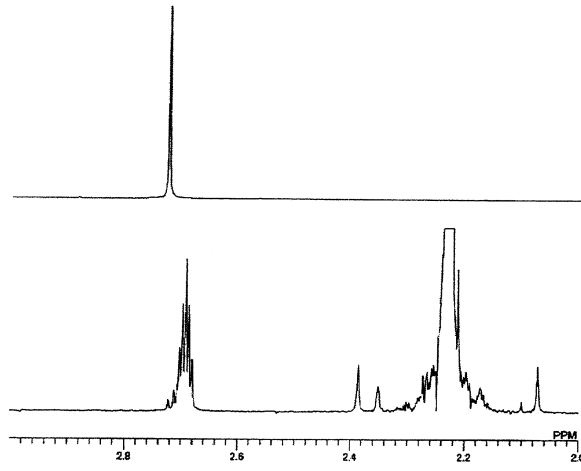
도면2



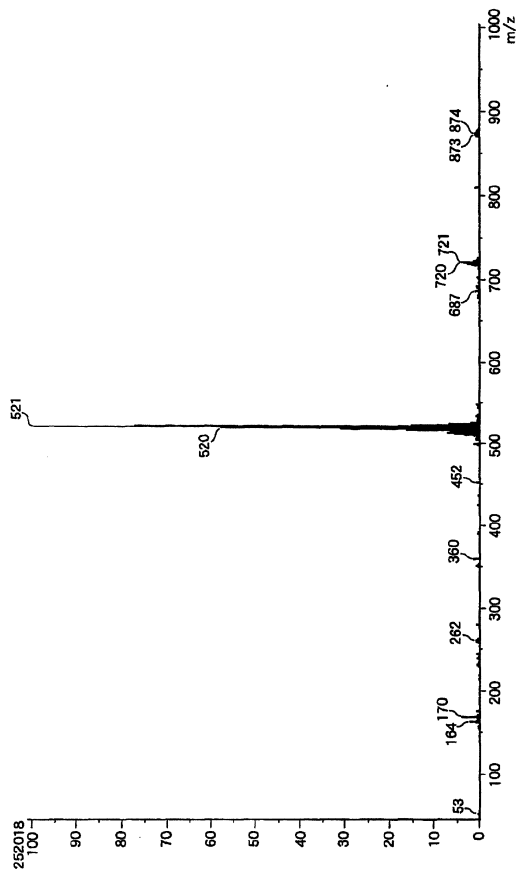
도면3



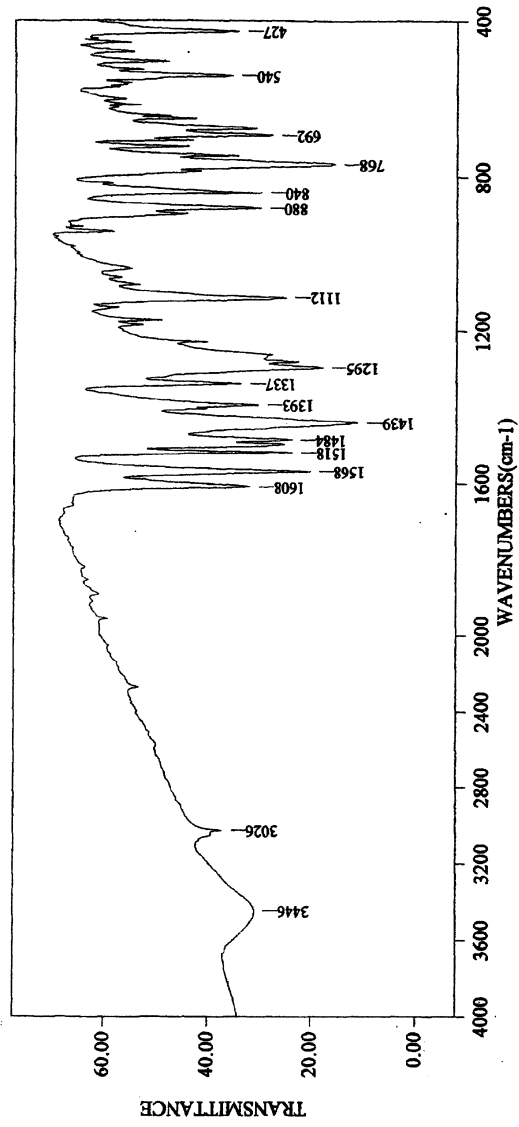
도면4



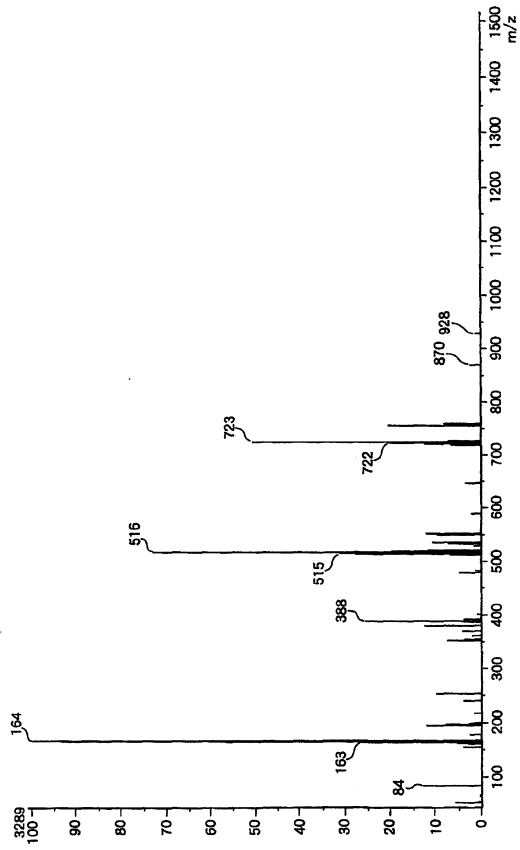
도면5



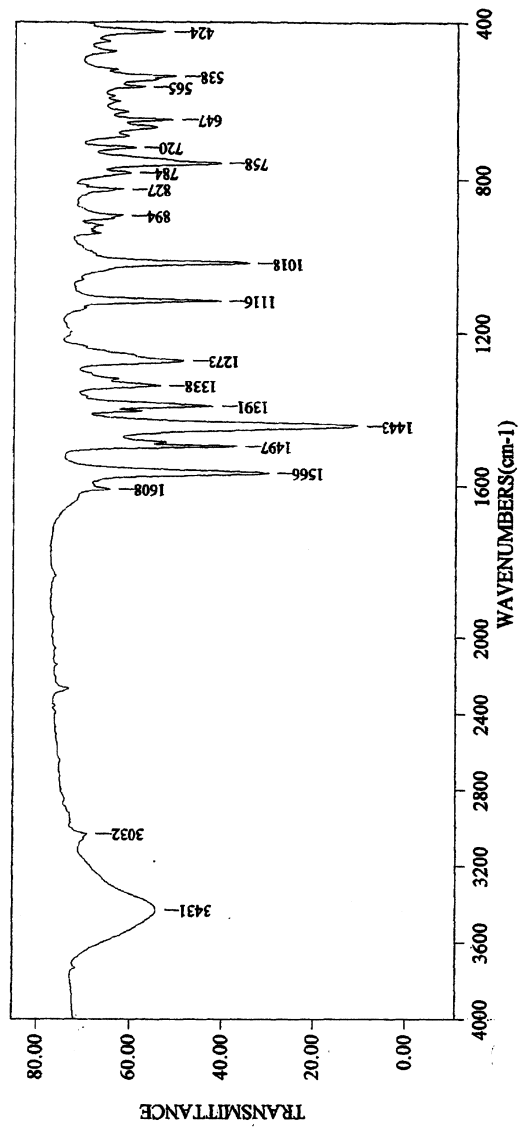
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101338343B1	公开(公告)日	2013-12-06
申请号	KR1020097002976	申请日	2007-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	Sinnit铁路寿美健化学株式会社		
[标]发明人	MIYAZAKI HIROSHI 미야자키히로시 KATAYAMA ATSUHIKO MATSUO SHINJI 마츠오신지 NOGUCHI KATSUhide 노구치가츠히데		
发明人	미야자키히로시 가타야마아츠히코 마츠오신지 노구치가츠히데		
IPC分类号	C09K11/06 C09K		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0081 C09K2211/1029 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/186 H01L51/0085 H01L2251/308 C07F5/069 H01L51/5016		
代理人(译)	尹董Yol的		
优先权	2006235274 2006-08-31 JP		
其他公开文献	KR1020090043516A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及使用磷光发光的有机电致发光器件(有机电致发光显示器),其提高了器件的发光效率并确保了驱动稳定性。由于包括该有机电致发光显示器的有机层是基板上的阳极,空穴传输层,以及发光层中具有电子传输层的发光层和电子传输层以及有机电致发光显示器和阴极在发光层和阳极之间有空穴传输层,阴极被层压制成,氙代2-甲基-8-羟基喹啉(Me8HQ-D)的铝杂质络合或二聚体型络合其中,即使发光层具有取代基作为主体材料,也含有良好的2-甲基-8-羟基喹啉(Me8HQ)的甲基氢被氙化。并且,包含至少一种在元素周期表中选择的金属的有机金属配合物7~11基团中含有客体材料。有机电致发光显示器,有机金属配合物,阳极,空穴传输层,发光层,电子传输层,有机层,阴极。

