(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2004-0094866
(43) 공개일자 2004년11월10일

(21) 출원번호 10-2004-7015264
(22) 출원일자 2004년09월24일
번역문 제출일자 2004년09월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/003519
(87) 국제공개번호 WO 2003/080761
(86) 국제출원출원일자 2003년03월24일
(87) 국제공개일자 2003년10월02일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00083866 2002년03월25일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자 이와쿠마도시히로
일본 지바켄 299-0205 소데가우라시 가미이즈미 1280

히로나카요시오
일본 지바켄 299-0205 소데가우라시 가미이즈미 1280

호소가와지시오
일본 지바켄 299-0205 소데가우라시 가미이즈미 1280

도미타세이지
일본 지바켄 299-0205 소데가우라시 가미이즈미 1280

아라카네다카시
일본 지바켄 299-0205 소데가우라시 가미이즈미 1280

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 유기 전자발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전자발광소자

요약

본 발명은 카바졸 골격을 갖는 기에 사이클로알킬기 또는 메타페닐렌기가 결합된 화합물로 이루어진 유기 전자발광 소자용 재료, 및 음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있되, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 상기 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자를 제공한다. 상기 유기 전자발광 소자용 재료는 색 순도가 높은 청색계를 발광하고, 상기 유기 전자발광 소자는 상기 재료를 이용한다.

명세서

기술분야

본 발명은, 유기 전자발광 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 전자발광 소자(유기 EL 소자)에 관한 것으로서, 특히 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

유기 물질을 사용한 유기 EL 소자는 큰 면적을 갖는 저렴한 고체 발광형의 순색 표시 소자로서 용도가 유용하여 많은 개발이 이루어지고 있다. 일반적으로, 유기 EL 소자는 발광층 및 상기 층을 협지한 한 쌍의 대향 전극으로 구성되어 있다.

유기 EL 소자의 발광은 양 전극 사이에 전계가 인가되면, 음극측에서 전자가 주입되고 양극측에서 정공이 주입되어, 전자가 발광층에서 정공과 재결합하여 여기 상태를 생성한 후 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때 에너지를 빛으로 방출하는 현상이다.

발광 재료로서는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 킬레이트 착체가 공지되어 있고, 이들로부터 청색부터 적색까지의 가시 영역의 발광이 수득된다는 것이 보고되어 있고, 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다(예컨대, 일본 특허 공개 공보 제 1996-239655 호, 일본 특허 공개 공보 제 1995-138561 호, 일본 특허 공개 공보 제 1991-200289 호 등).

최근에는 유기 EL 소자 디스플레이의 실용화가 개시되었지만, 순색 표시 소자는 개발 중이다. 특히, 색 순도 높은 청색계를 높은 발광 효율로 발광하는 유기 EL 소자가 요망되고 있다.

이를 해결하기 위해, 예컨대, 일본 특허 공개 공보 제 1996-12600 호에는 청색 발광 재료로서 페닐안트라센 유도체를 이용한 소자가 개시되어 있다. 페닐안트라센 유도체는 청색 발광 재료로서 사용되고, 통상 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq) 착체층과 상기 청색 발광 재료 층의 적층체로서 사용되었지만, 발광 효율, 수명, 청색 순도가 실제로 적용되기에는 불충분했다. 일본 특허 공개 공보 제 2001-288462 호에는 아민계 방향족 화합물을 발광층에 이용한 청색 발광 소자가 개시되어 있지만, 발광 효율이 2 내지 4cd/A로 불충분했다. 일본 특허 공개 공보 제 2001-160489 호에는 아자플루오르안텐 화합물을 발광층에 첨가한 소자가 개시되어 있지만, 황색 내지 녹색을 발광하여, 충분히 색 순도가 높은 청색을 발광하지는 못했다.

발명의 요약

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자용 재료 및 이를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 카바졸 골격을 갖는 기에 사이클로알킬기 또는 메타페닐렌기가 결합된 화합물을 호스트 재료로서 이용함으로써 청색 순도가 높은 유기 EL 소자가 수득된다는 것을 발견하고, 본 발명을 해결하는데 이르렀다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 제공하는 것이다:

화학식 1

$$(Cz-)_n L$$

화학식 2

$$Cz(-L)_m$$

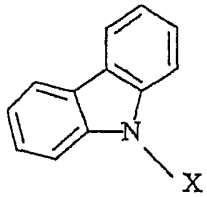
상기 식에서,

Cz는 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸 골격을 갖는 화합물로부터 형성되는 기이고, 이는 치환될 수도 있고,

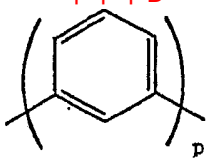
L은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬기, 또는 하기 화학식 B로 표시되는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 메타방향족 사이 클릭기이고,

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이고;

화학식 A



화학식 B



상기 식에서,

X는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기이고,

p는 1 내지 4의 정수이다.

또한, 본 발명은 음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있되, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 유기 EL 소자용 재료를 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다. 상기 유기 박막층에서, 발광층, 전자 수송층 또는 정공 수송층은 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수도 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진다:

화학식 1

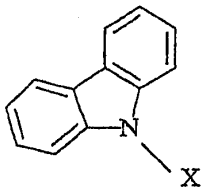
$(Cz-)_n L$

화학식 2

$Cz(-L)_m$

Cz는 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸 골격을 갖는 화합물로부터 형성되는 기이고, 이는 치환될 수도 있고, 아릴카바졸다이일기, 다이아릴카바졸트라이일기가 바람직하다:

화학식 A



Cz의 치환기의 예로는 염소, 브롬, 불소 등의 할로겐 원자, 인돌기, 카바졸일기, 사이아노기, 실릴기, 트라이플루오로메틸기, 퍼플루오로아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴옥실기 및 치환되거나 치환되지 않은 알킬옥실기 등을 들 수 있다. 이들 중, 불소 원자, 파라-페닐렌기, 트라이플루 오로메틸기 및 퍼플루오로아릴기가 바람직하다.

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이다.

X는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥실기이다.

탄소수 6 내지 40의 아릴기로서는 예컨대, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 펜안트릴기, 나프트아세닐기, 피렌일기, 플루오렌일기, 바이페닐기, 터페닐기, 페닐안트릴기, 플루오르안텐일기 등을 들 수 있고, 이들 중, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 터페닐기, 피렌일기 및 페닐안트릴기가 바람직하다.

탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기로서는 예컨대, 벤질기, α-메틸벤질기, 신남일기, α-에틸벤질기, α,α-다이메틸벤질기, 4-메틸벤질기, 4-에틸벤질기, 2-t-뷰틸벤질기, 4-n-옥틸벤질기, 나프틸메틸기, 다이페닐메틸기 등을 들 수 있고, 이들 중, 벤질기, α-메틸벤질기 및 다이페닐메틸기가 바람직하다.

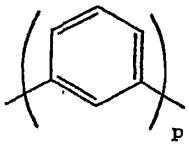
탄소수 6 내지 40의 아릴옥실기로서는 예컨대, 페녹시기, 톨릴옥실기, 나프틸옥실기, 안트릴옥실기, 피렌일옥실기, 바이페닐옥실기, 플루오란텐일옥실기, 크리센일옥실기, 페릴렌일옥실기 등을 들 수 있고, 이들 중, 페녹실기, 톨릴옥실기 및 바이페닐옥실기가 바람직하다.

X의 치환기의 예로는 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴옥실기, 치환되거나 치환되지 않은 알킬옥실기, 치환되거나 치환되지 않은 헤 테로 방향족 헤테로사이클릭기 등을 들 수 있다. 이들 중, 불소 원자, 파라-페닐렌기, 벤질기, 페녹실기 및 카바졸일기가 바람직하다.

L은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬기, 또는 하기 화학식 B로 표시되는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 메타방향족 사이클릭기이며, 사이클로헥실기, 노보넨기 또는 아다만틸기가 바람직하다.

L의 치환기로서는 상기 Cz의 치환기와 같은 것을 들 수 있다.

화학식 B



상기 식에서, p는 1 내지 4의 정수이며, 1 또는 2가 바람직하다.

본 발명의 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물이면 바람직하다:

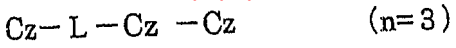
화학식 3

$$Cz-L-Cz \qquad (n=2)$$

화학식 4

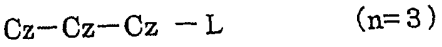
(n=3)

화학식 5



(n=3)

화학식 6



(n=3)

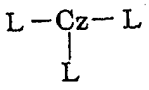
화학식 7

(m=2)

화학식 8

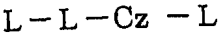
(m=2)

화학식 9



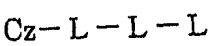
(m=3)

화학식 10



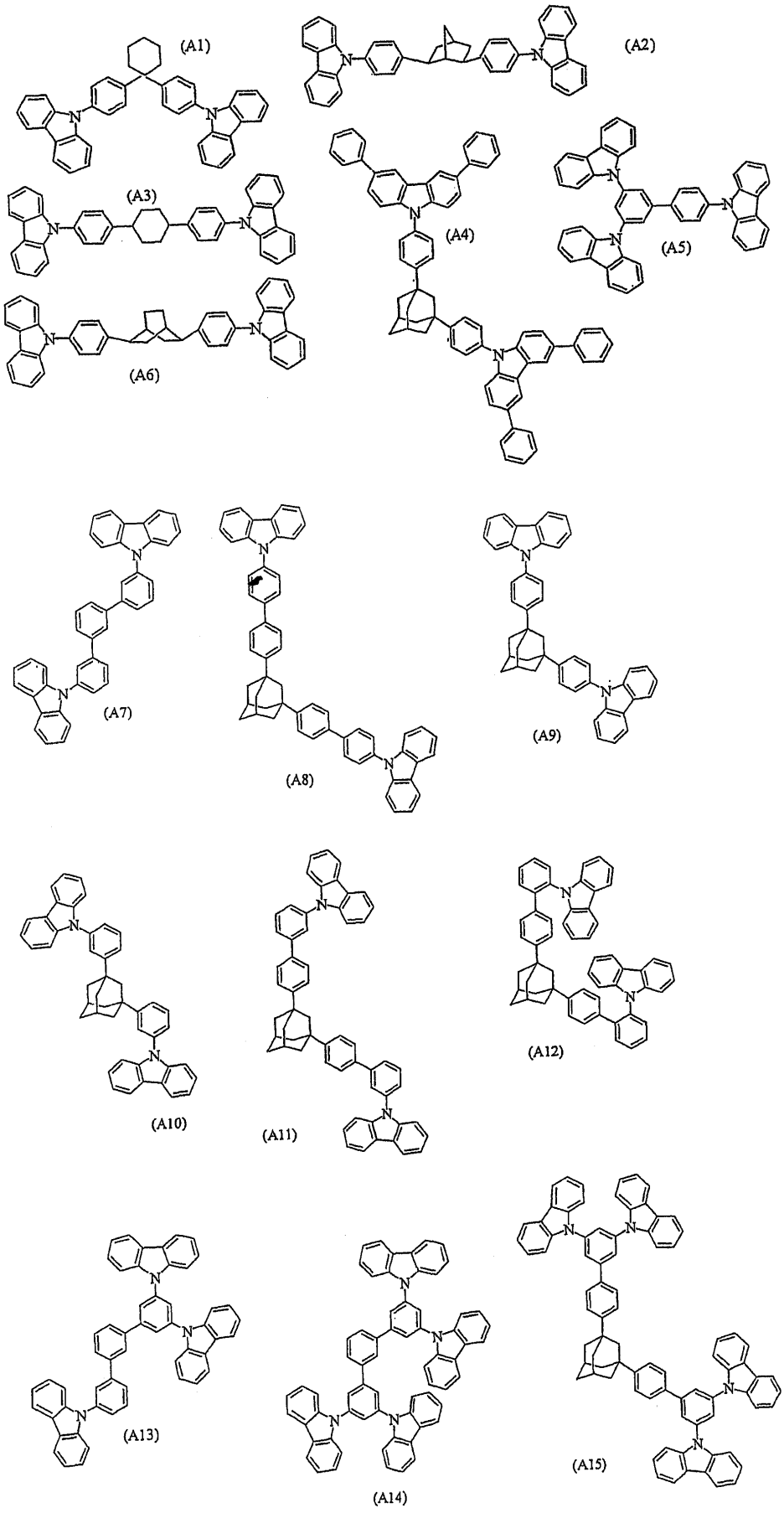
(m=3)

화학식 11

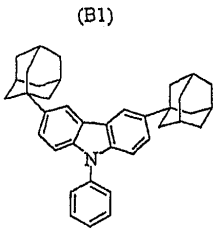


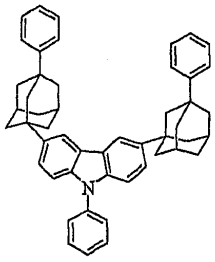
(m=3)

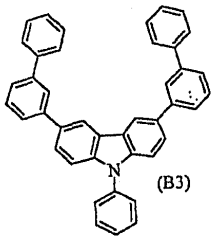
본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예는 다음과 같지만, 이 들 화합물로 한정되지 않는다:

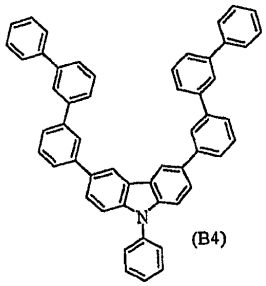


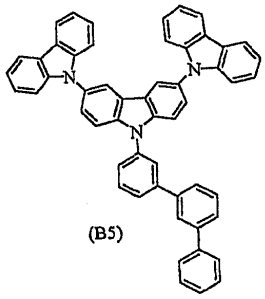
본 발명의 화학식 2로 표시되는 화합물의 구체적인 예는 다음과 같지만, 이 들 화합물로 한정되지 않는다:

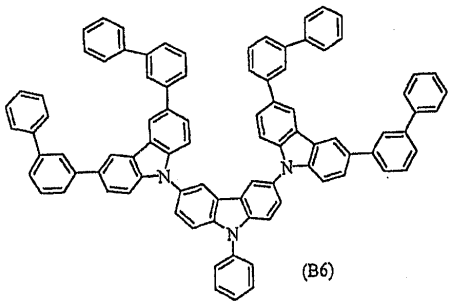

(B1)

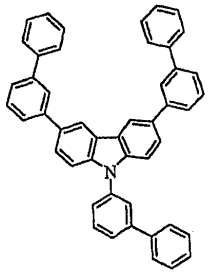

(B2)


(B3)


(B4)


(B5)


(B6)


(B7)

본 발명의 화학식 1 및 2의 화합물은 1중항 에너지 갭이 2.8 내지 3.8eV이고, 바람직하게는 2.9 내지 3.6eV이다.

본 발명의 유기 EL 소자는 음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있되, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 상기 화학식 l 또는 2의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유한다. 또한, 유기 EL 소자의 발광층은 상기 화학식 1 또는 2의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유한 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자는 청색계를 발광하고, 그 순도는 (0.12, 0.10) 내지 (0.17, 0.20)으로 높다. 이러한 특성은 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료가 넓은 에너지 갭을 갖고 있기 때문에 나타난다.

본 발명의 유기 EL 소자는 3중항 여기 또는 그 이상의 다중항 여기에 의해 발광하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자용 재료는 유기 EL 소자의 호스트 재료인 것이 바람직하다. 이 호스트 재료는 정공과 전자의 주입이 가능하고, 정공과 전자가 수송되어 재결합하여 형광을 발하는 기능을 갖는 것이다.

또한, 본 발명의 화학식 1 및 2의 화합물은 1중항 에너지 갭이 2.8 내지 3.8eV로 높고, 3중항 에너지 갭도 2.5 내지 3 .3eV로 높기 때문에, 인광 소자용 유기 호스트 재료로서도 유용하다.

여기서, 인광 소자란, 3중항 준위 에너지 상태로부터 기저 1중항 준위 상태로의 천이에 근거하는 발광의 강도가 다른 물질에 비해 높은 물질, 예컨대, 주기율표 7 내지 11족중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 유기 금속 착체 등의 인광 물질을 포함하는, 이른바 인광을 이용한 유기 전계 발광 소자를 말한다.

유기 EL 소자의 발광층에 있어서, 생성되는 분자 여기자에는 1중항 여기자와 3중항 여기자는 혼합되어 함유되어 있고, 1중항 여기자 및 3중항 여기자는 일반적 으로는 1:3의 비율로 3중항 여기자가 더 많이 생성되는 것으로 보고되었다. 또한, 통상의 형광을 사용한 유기 EL 소자에서는 발광에 기여하는 여기자가 1중항 여기자이고, 3중항 여기자가 비발광성이다. 이 때문에, 3중항 여기자는 최종적으로는 열로서 소비되어, 생성율이 낮은 1중항 여기자로부터 발광된다. 따라서, 유기 EL 소자에서는 정공과 전자의 재결합에 의해 발생하는 에너지 중 3중항 여기자로 이동되는 에너지

의 손실이 커졌다.

이 때문에, 본 발명의 화합물을 인광 소자에 이용함으로써 3중항 여기자의 에너지를 발광에 사용할 수 있기 때문에 형광을 사용한 소자의 3배의 발광 효율이 수득될 수 있다고 여겨진다. 또한, 본 발명의 화합물은 인광 소자의 발광층에 이용하면, 상기 층에 함유된 7 내지 11족 중에서 선택된 금속을 함유하는 인광성 유기 금속 착체의 여기 3중항 준위보다 높은 에너지 상태의 여기 3중항 준위를 갖고, 더욱 안정한 박막 형상을 부여하여 높은 유리 전이 온도(Tg: 80 내지 160℃)를 갖고, 정공 및/또는 전자를 효율적으로 수송할 수 있어, 전기 화학적 및 화학적으로 안정적이며, 트랩으로서 작용하거나 발광을 소광하는 불순물이 제조시 및 사용시 발생하기 어렵게 되는 것으로 생각된다.

또한, 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 장벽층이 본 발명의 화합물을 함유할 수도 있다. 또한, 인광 발광성 화합물과 본 발명의 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 상기한 바와 같이 양극과 음극 사이에 단층 또는 복수층의 유기 박막층을 형성한 소자이다. 단층형의 경우, 양극과 음극 사이에 발 광층이 마련되어 있다. 발광층은 발광 재료를 함유하고, 이에 추가로 양극으로부터 주입된 정공, 또는 음극으로부터 주입된 전자를 발광 재료로 수송시키기 위한 정공 주입 재료 또는 전자 주입 재료를 함유할 수도 있다. 또한, 발광 재료가 매우 높은 형광 양자 효율, 높은 정공 수송 능력 및 전자 수송 능력을 모두 갖고, 균일한 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 다층형의 유기 EL 소자로서는 (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극) 등의 다층 구성으로 적층된 것을 들 수 있다.

발광층에는 필요에 따라 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물에 추가로 널리 공지된 호스트 재료, 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료 및 전자 주입재료를 조합하여 사용할 수도 있다. 유기 EL 소자를 다층 구조로 함으로써 담금질에 의한 휘도 또는 수명의 저하를 막을 수 있고, 다른 도핑 재료에 의해 발광 휘도나 발광 효율을 향상시킬 수 있으며, 인광 발광에 기여하는 다른 도핑 재료와 조합시켜 이용함으로써 종래에 비해 발광 휘도나 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

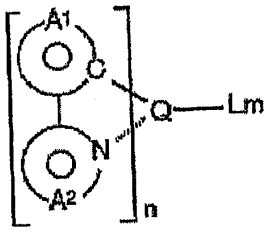
또한, 본 발명의 유기 EL 소자에서 정공 주입층, 발광층, 전자 주입층은 각각 2층 이상의 층 구성에 의해 형성될 수도 있다. 이 때, 정공 주입층의 경우, 전극으로부터 정공이 주입되는 층을 정공 주입층이라 부르고, 정공 주입층으로부터 정공을 받아 발광층으로 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라 부른다. 마찬가지로, 전자 주입층의 경우, 전극으로부터 전자가 주입되는 층을 전자 주입층이라 부르고, 전자 주입층으로부터 전자를 받아 발광층으로 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라 부른다. 이들 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기 박막층 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 따라 선택되어 사용된다.

본 발명의 유기 EL 소자에서 전자 수송층 또는 정공 수송층은, 화학식 1 및/또는 2의 화합물로 이루어진 유기 EL 소자용 재료를 함유할 수도 있다.

본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물과 조합하여 유기 박막층에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 호스트 재료로서는 안트라센, 나프탈렌, 펜안트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 다이페닐뷰타다이엔, 테트라페닐뷰타다이엔, 쿠마린, 옥사다이아졸, 알다진, 비스벤즈옥사졸린, 비스스타이릴, 피라진, 사이클로펜타다이엔, 퀴놀린 금속착체, 아미노퀴놀린 금속착체, 벤조퀴놀린 금속착체, 이민, 다이페닐에틸렌, 바이닐안트라센, 다이아미노안트라센, 다이아미노카바졸, 피란, 싸이오피레인, 폴리메타인, 멜로사이아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌, 스틸벤계 유도체 및 형광색소 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

발광 재료로서는 소자의 외부 양자 효율을 보다 향상시킬 수 있다는 점에서 인광성 유기 금속 착체가 바람직하고, 인광성 유기 금속 착체의 금속 원자로서, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 들 수 있다. 이들 유기 금속 착체는 하기 화학식 C로 표시되는 유기 금속 착체인 것이 바람직하다:

화학식 C



상기 식에서, A^1 은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 탄화수소 사이클릭기 또는 방향족 헤테로사이클릭기를 나타내고, 바람직하게는 페닐기, 바이페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 티에닐기, 피리딜기, 퀴놀릴기 또는 아이소퀴놀릴기이고, 상기 치환기의 예로는 불소 원자 등의 할로겐 원자; 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 바이닐기 등의 알켄일기; 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기 등의 탄소수 1 내지 30의 알콕시카보닐기; 메톡실기, 에톡실기 등의 탄소수 1 내지 30의 알콕실기; 페녹실기, 벤질옥실기 등의 아릴옥실기; 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기 등의 다이알킬아미노기, 아세틸기 등의 아실기, 트라이플루오로메틸기 등의 할로알킬기, 사이아노기를 들 수 있다.

A^2 는 질소를 헤테로사이클을 형성하는 원자로서 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 헤테로사이클릭기를 나타내고, 바람직하게는 피리딜기, 피리미딜기, 피라진기, 트라이아진기, 벤조싸이아졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 퀴놀릴기, 아이소퀴놀릴기, 퀴녹살린기, 펜안트리딘기이며, 상기 치환기의 예로는 A^1 과 동일한 것을 들 수 있다.

A^1 을 포함하는 환과 A^2 를 포함하는 환은 1개의 축합 사이클을 형성할 수도 있고, 이러한 축합 사이클의 예로는 7,8-벤조퀴놀린기 등을 들 수 있다.

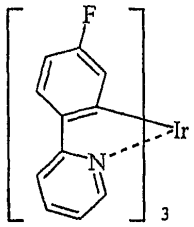
Q는 주기율표 7 내지 11족 중에서 선택되는 금속이며, 바람직하게는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 나타낸다.

L은 2자리형 리간드를 나타내고, 바람직하게는 아세틸아세토네이트 등의 β-다이케톤형 리간드 또는 피로멜리트산으로부터 선택된다.

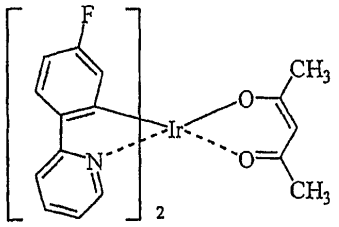
m 및 n은 정수를 나타내고, Q가 2가 금속인 경우 n은 2이고 m은 0이며, Q가 3가 금속인 경우 n은 3이고 m은 0이거나, n은 2이고 m=1이다.

상기 화학식 C로 표시되는 유기 금속 착체의 구체적인 예는 다음과 같지만, 이들 화합물로 한정되지 않는다:

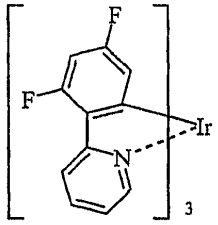
(K-1)



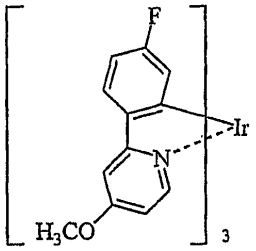
(K-2)



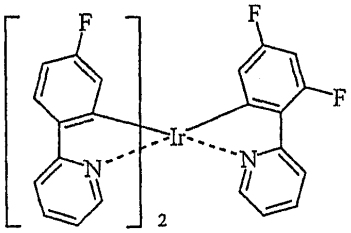
(K-3)



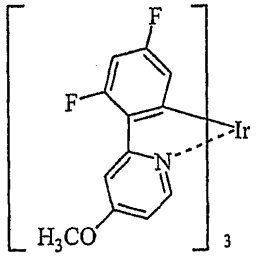
(K-4)



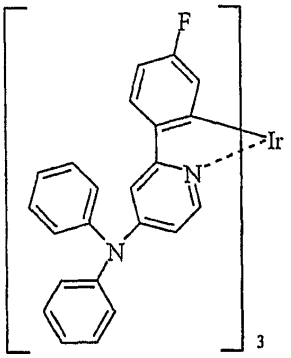
(K-5)



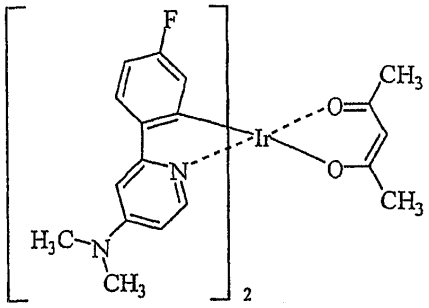
(K-6)



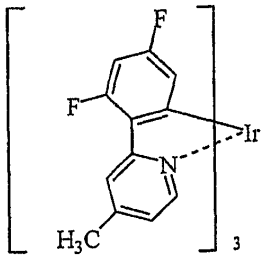
(K-7)



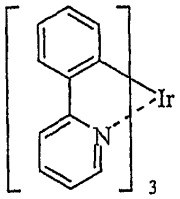
(K-8)



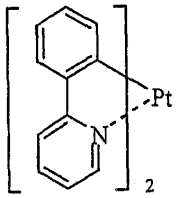
(K-9)



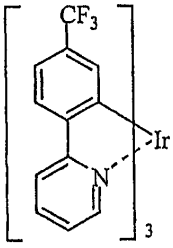
(K-10)



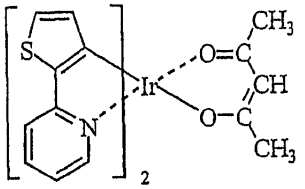
(K-11)



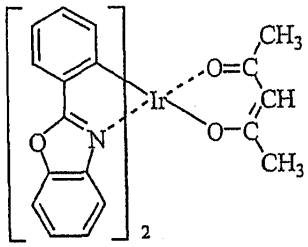
(K-12)



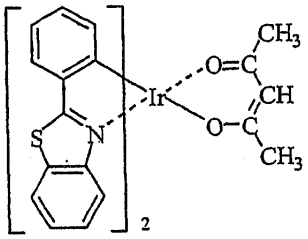
(K-13)



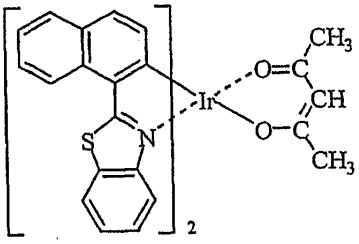
(K-14)



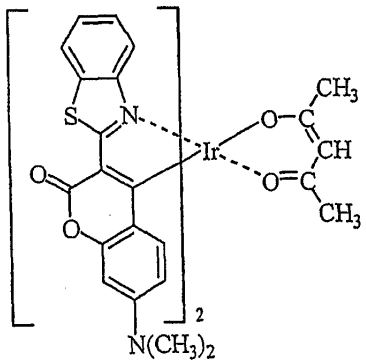
(K-15)



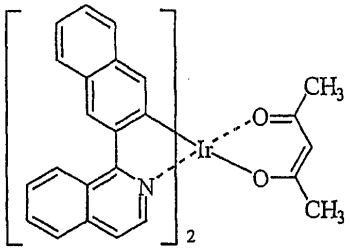
(K-16)



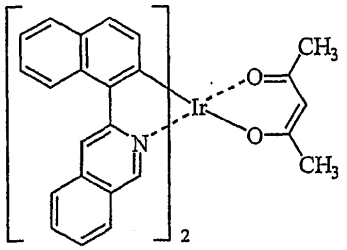
(K-17)



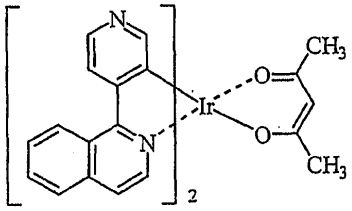
(K-18)



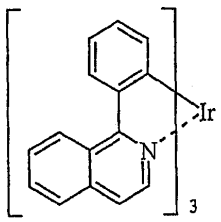
(K-19)



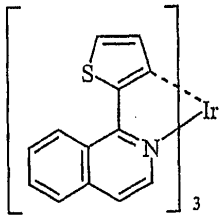
(K-20)



(K-21)



(K-22)



정공 주입 재료로서는 정공을 수송하는 능력을 갖고, 양극으로부터의 정공 주입 효과 및 발광층 또는 발광 재료에 대한 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자 주입층 또는 전자 주입 재료로의 이동을 방지하고, 또한 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적인 예로는 프탈로사이아닌 유도체, 나프탈로사이아닌 유도체, 포피린 유도체, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트라이아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸싸이온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 옥사졸, 옥사다이아졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알케인, 스틸벤, 뷰타다이엔, 벤즈이딘형 트라이페닐아민, 스타이릴아민형 트라이페닐아민, 다이아민형 트라이페닐아민 등과 이들의 유도체, 및 폴리바이닐카바졸, 폴리실레인, 도전성 고분자 등의 고분자 재료를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

이들 정공 주입 재료 중에서, 보다 효과적인 정공 주입 재료는 방향족 3급 아민 유도체 또는 프탈로사이아닌 유도체이다. 방향족 3급 아민 유도체의 구체적인 예로는 트라이페닐아민, 트라이톨릴아민, 톨릴다이페닐아민, N,N'-다이페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-다이아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-다이페닐-N,N'-다이나프틸-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-뷰틸페닐)-펜안트렌-9,10-다이아민, N,N-비스(4-다이-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐-사이클로헥세인, 또는 이들 방향족 3급 아민 골격을 갖는 올리고머 또는 폴리머를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 프탈로사이아닌(Pc) 유도체의 구체적인 예로는 H_2Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl_2SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc 등의 프탈로사이아닌 유도체 및 나프탈로사이아닌 유도체를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

전자 주입 재료로서는 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 우수한 전자 주입 효과 및 발광층 또는 발광 재료에 대한 우수한 전자 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층으로의 이동을 방지하고, 박막 형

성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메테인, 다이페노퀴논, 싸이오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트라이아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 퀴녹살린, 플루오레닐리덴메테인, 안트라퀴노다이메테인, 안트론 및 이들의 유도체를 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

이들 전자 주입 재료 중에서, 보다 효과적인 전자 주입 재료는 금속 착체 화합물 또는 질소함유 5원 사이클릭 유도체이다. 금속 착체 화합물의 구체적인 예로는 8-하이드록시퀴놀리나토리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

또한, 질소함유 5원 유도체로는 옥사졸, 싸이아졸, 옥사다이아졸, 싸이아다 이아졸 또는 트라이아졸 및 이들의 유도체가 바람직하다. 구체적으로는 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 다이메틸POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-싸이아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 2-(4'-t-뷰틸페닐)-5-(4'-바이페닐)-1,3,4-옥사다이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사다이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다이아졸일)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사다이아졸일)-4-t-뷰틸벤젠], 2-(4'-t-뷰틸페닐)-5-(4'-바이페닐)-1,3,4-싸이아다이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-싸이아다이아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐싸이아다이아졸일)]벤젠, 2-(4'-t-뷰틸페닐)-5-(4'-바이페닐)-1,3,4-트라이아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트라이아졸 및 1,4-비스[2-(5-페닐트라이아졸일)]벤젠 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

또한, 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을 첨가하고, 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가함으로써 전하 주입성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 양극에 사용되는 도전성 재료로서는 4eV 보다 큰 일함수를 갖는 것이 적합하고, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은 금, 백금, 팔라듐, 이들의 합금, ITO 기판 및 NESA 기판에 사용되는 산화 주석, 산화 인듐 등의 산화 금속, 및 폴리싸이오펜 또는 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지가 사용된다. 음극에 사용되는 도전성 물질로서는 4eV보다 작은 일함수를 갖는 것이 적합하고, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티탄, 이트륨, 리튬, 루테늄, 망간, 알루미늄 및 이들의 합금이 사용되지만, 이들로 한정되지 않는다. 합금으로서는 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 대표예로서 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 합금의 비율은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 조절되어, 적절한 비율로 선택된다. 양극 및 음극은 필요에 따라 2층 이상의 층 구성에 의해 형성될 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 한 쪽 이상의 전극과 상기 유기 박막층 사이에 무기 화합물 층을 가질 수 있다. 무기 화합물층에 사용되는 바람직한 무기 화합물로는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 희토류 금속 산화물, 알칼리 금속 할로겐화물, 알칼리 토금속 할로겐화물, 희토류 금속 할로겐화물, SiO_x, AlO_x, SiN_x, SiON, AlON, GeO_x, LiO_x, LiON, TiO_x, TiON, TaO_x, TaON, TaN_x, C 등의 각종 산화물, 질화물 및 산화 질화물이다. 특히 양극과 접하는 층의 성분으로서는 SiO_x, AlO_x, SiNx, SiON, AlON, GeO_x, C가 안정적인 주입 계면층을 형성하여 바람직하다. 또한, 특히 음극과 접하는 층의 성분으로서는 LiF, MgF_2, CaF_2, MgF_2, NaF가 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자는 효율적으로 발광시키기 위해 한 쪽 이상의 면을 소자의 발광 파장 영역에서 충분히 투명하게 하는 것이 바람직하다. 또한, 기판도 투명한 것이 바람직하다.

투명 전극에 있어서 조건은 상기 도전성 재료를 사용하여 증착 및 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투광성이 확보되도록 설정한다. 발광면의 전극은 광 투과율을 10% 이상 하는 것이 바람직하다. 기판은 기계적 및 열적 강도를 갖고 투명성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 그 예로는 유리 기판 및 투명성 수지 필름을 들 수 있다. 투명성 수지 필름으로서는 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산바이닐 공중합체, 에틸렌-바이닐 알코올 공중합체, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸 메트아크릴레이트, 폴리염화바이닐, 폴리바이닐 알코올, 폴리바이닐 뷰티랄, 나일론, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 바이닐 에테르 공중합체, 폴리바이닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트라이플루오로에틸렌, 폴리바이닐리덴 플루오라이드, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리유레테인, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드 및 폴리프로필렌의 필름을 들 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성 향상을 위해, 소자의 표면에 보호층을 마련하거나, 실리콘 오일, 수지 등으로 소자 전체를 보호할 수도 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 각 층의 형성은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마 플레이팅, 이온 플레이팅 등의 건식 성막법 또는 스핀코팅, 딥핑, 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 한가지 방법을 적용할 수 있다. 각 층의 막 두께는 특별히

한정되지 않지만, 적절한 막 두께로 설정해야 한다. 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 일정한 광 출력을 얻기 위해 큰 인가 전압이 필요하게 되어 발광 효율이 나빠진다. 막 두께가 지나치게 얇으면, 핀 홀 등이 발생하여, 전계를 인가해도 충분한 발광 휘도가 수득되지 않는다. 통상의 막 두께는 5㎚ 내지 10㎛의 범위가 적합하지만, 10㎚ 내지 0.2㎛의 범위가 더 바람직하다.

습식 성막법의 경우에는, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하지만, 그 용매는 상기 용매 중 어떤 것을 사용해도 바람직하다. 또한, 어느 층에 있어서도, 성막성 향상, 막의 핀 홀 생성 방지를 위해 적절한 수지 및 첨가제를 사용할 수도 있다. 사용가능한 수지로서는 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리유레테인, 폴리설폰, 폴리메틸 메트아크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로오스 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체 수지, 폴리-N-바이닐카바졸, 폴리실레인 등의 광 도전성 수지, 폴리싸이오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는 산화 방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

전술한 바와 같이, 유기 EL 소자의 유기 박막층에 본 발명의 화학식 1 또는 2의 화합물을 이용함으로써, 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 EL 소자를 수득할 수 있으며, 이 유기 EL 소자는 예컨대 전자 사진 감광체, 벽걸이 텔레비젼용 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백라이트 또는 계량기류 등의 광원, 표시판, 표식등, 액세서리 등에 바람직하게 사용된다.

실시예

하기 실시예를 이용하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다.

또한, 화합물의 3중항 에너지 갭 및 1중항 에너지 갭은 다음과 같이 측정되었다.

(1) 3중항 에너지 갭의 측정

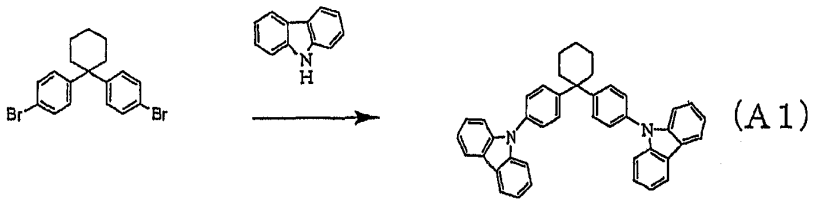
최저 여기 3중항 에너지 준위 T1을 측정했다. 즉, 시료의 인광 스펙트럼을 측정하고(10μmol/리터 EPA(다이에틸에테르:아이소펜테인:에탄올=5:5:2용적비) 용액, 77K, 석영셀, 스펙스(SPEX)사 플루오로로그(FLUOROLOG) II), 인광 스펙트럼의 단파장측에서의 증가에 대하여 접선을 그어, 접선과 횡축과의 교점에서 파장(발광단)을 구했다. 이 파장을 에너지값으로 환산했다.

(2) 1중항 에너지 갭의 측정

여기 1중항 에너지 갭의 값을 측정했다. 즉, 시료의 톨루엔 용액(10^{-5} 몰/리터)를 이용하여 히타치사(HITACHI Co. Ltd.) 제품인 자외 가시 흡광계를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정했다. 스펙트럼의 장파장측에서의 증가에 대하여 접선을 그어, 접선과 횡축과의 교점에서 파장(흡수단)을 구했다. 이 파장을 에너지값으로 환산했다.

<u>합성예 1(화합물(A1)의 합성)</u>

화합물(A1)의 합성 경로는 다음과 같다.



(A1)

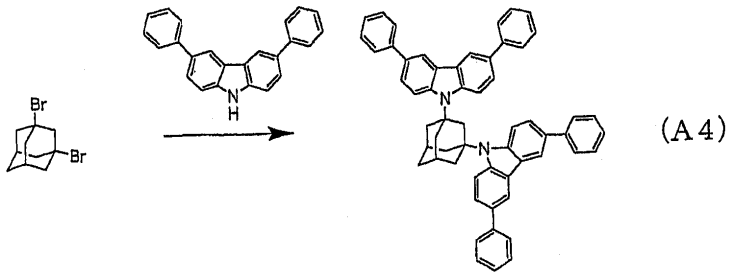
1,1-비스(p-브로모페닐)사이클로헥세인 3.92g(10mmol), 카바졸 4.0g(24mmol), 구리 분말 0.6g, 18-크라운-6 1.7g 및 탄산칼륨 2.9g(21mmol)을 넣고, 용매로서 o-다이클로로벤젠 50밀리리터를 첨가하고, 질소 기류 하에 실리콘 오일 조에서 200℃까지 가열하여, 48시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 냉각 전에 흡인 여과하고, 수득된 여과액을 회전 증발기로 농축했다. 수득된 오일형 물질에 메탄올 30밀리리터를 첨가하고, 석출된 고체를 감압 여과하여, 회색의 고형물을 수득했다. 수득된 고형물을 벤젠으로 재결정하여, 백색 결정 2.6g(4.6mmol)(수율 46%)을 수득했다. 수득된 결정은 90MHz ^{1}H-NMR 및 FD-MS(the filed desorption mass analysis)에 의해 목적물(A1)인 것으로 확인되었다. 또한, FD-MS의 측정 결과는 다음과 같다.

FD-MS, $C_{42}H_{34}N_{2}$에 대한 계산치=566, 실측치, m/z= 566(M^{+}, 100).

또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 구하여 표 1에 나타냈다.

합성예 2(화합물(A4)의 합성)

화합물(A4)의 합성 경로는 다음과 같다.



(A4)

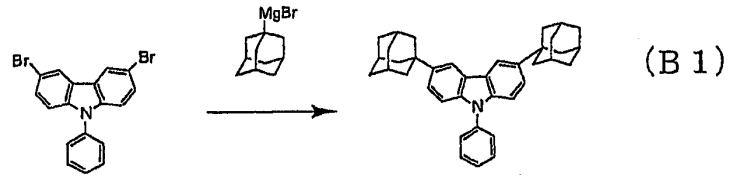
합성예 1에서 1,1-비스(p-브로모페닐)사이클로헥세인 대신 1,3-다이브로모아다만테인을 사용하고, 카바졸 대신 3,6-다이페닐카바졸을 사용한 점 외에는 동일한 조건으로 반응을 실시하고, 수득된 고형물을 톨루엔으로 재결정하여, 백색 결정 1.9g(수율 25%)을 수득했다. 수득된 결정은 90MHz ^{1}H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A4)인 것으로 확인되었다. 또한, FD-MS의 측정 결과는 다음과 같다.

FD-MS, $C_{58}H_{46}N_{2}$ 에 대한 계산치=770, 실측치, m/z= 770(M^{+}, 100).

또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 구하여 표 1에 나타냈다.

합성예 3(화합물(Bl)의 합성)

화합물(Bl)의 합성 경로는 다음과 같다.



(B1)

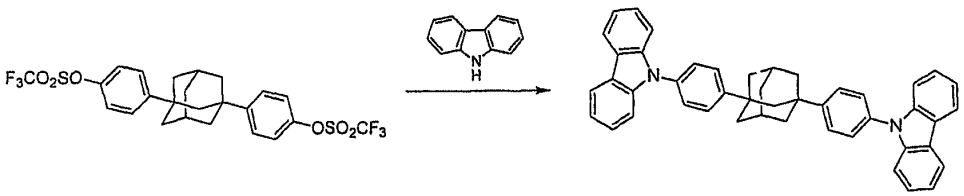
3,6-다이브로모-N-페닐카바졸 4g(10mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(THF) 50밀리리터에 용해시키고, 1-아다만틸마그네슘 브로마이드 5.8g(24mmol)를 THF 20밀리리터에 용해시킨 용액을 적하하고, 질소 기류 하에서 환류 교반하여, 12시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 6N 염산을 추가로 첨가하고, 교반하고, 유기층을 분리하고, 물로 세정한 후, 무수 염화마그네슘으로 건조시켰다. 수득된 추출액으로부터 용매를 증발기에 의해 증발 제거하여, 갈색의 고형물을 수득했다. 수득된 고형물을 벤젠으로 재결정하여, 담황색 결정 1.1g(수율 14%)을 수득했다. 수득된 결정은 90MHz ^{1}H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(B1)인 것으로 확인되었다. 또한, FD-MS의 측정 결과는 다음과 같다.

FD-MS, $C_{38}H_{41}N$에 대한 계산치=511, 실측치, m/z= 511(M^{+}, 100).

또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭 값을 구하여, 표 1에 나타냈다.

합성예 4(화합물(A9)의 합성)

화합물(A9)의 합성 경로는 다음과 같다.



1,3-비스(p-트라이플루오로메테인-설포닐옥시페닐)아다만테인 3.3g(6mmol), 카바졸 1.9g(11mmol), 트리스(다이

벤질리덴아세톤)다이팔라듐 0.42g(0.5mmol), 2- 다이사이클로헥실포스피노-2'-(N,N-다이메틸아미노)바이페닐 0.54g(1mmol), 인산칼륨 3.4g(16mmol)을 톨루엔 23밀리리터에서 현탁시키고, 아르곤 분위기 하에 18시간 30분간 가열 환류했다. 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 물을 첨가하고, 염화메틸렌으로 추출한 후, 물로 세정하고, 무수 황산나트륨으로 건조시켰다. 유기 용매를 감압 증발 제거 후, 아세트산 에틸 15밀리리터를 첨가하고, 석출된 결정을 여과하고, 아세트산에틸로 세정하여 결정 1.9g(수율 58%)을 수득했다. 수득된 결정은 90MHz ^{1}H-NMR 및 FD-MS에 의해 목적물(A9)인 것으로 확인되었다. 또한, FD-MS의 측정 결과는 다음과 같다.

FD-MS, $C_{46}H_{38}N_{2}$에 대한 계산치=618, 실측치, m/z= 618(M^{+}, 100).

또한, 수득된 화합물의 1중항 에너지 갭 및 3중항 에너지 갭의 값을 구하여, 표 1에 나타냈다.

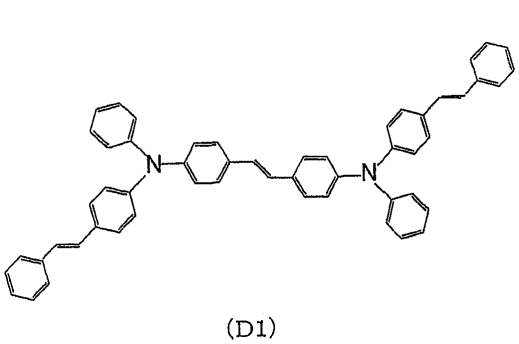
[표 1]

	화합물	1중항 에너지 갭(eV)	3중항 에너지 갭(eV)
합성예 1	A1	3.6	3.1
합성예 2	A4	3.1	2.8
합성예 3	B1	3.1	2.8
합성예 4	A9	3.6	3.1

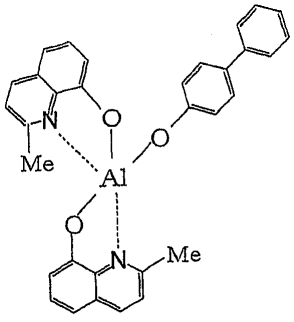
실시예 1

25㎜× 75㎜× 1.1㎜ 두께의 ITO 투명 전극 첨부 유리 기판(지오마텍사(GEOMATEC Company) 제품)을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실 시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시했다. 세정 후 투명 전극 라인 첨부 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 먼저 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60㎚의 N,N'-비스(N,N'-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐막(TPD232막)을 성막했다. 이 TPD232막은 정공 주입층으로서 기능한다. 그 다음, 이 TPD232막 상에 막 두께 20㎚의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(NPD막)을 성막했다. 이 NPD막은 정공 수송층으로서 기능한다. 또한, 이 NPD막 상에 막 두께 40㎚로 상기 화합물(A1)을 증착하여 성막했다. 이와 동시에 하기 화합물(D1)을 40:3의 (A1):(D1)의 중량비로 증착했다. 또한, 화합물(D1)은 1중항 에너지가 2.79eV로 낮은 발광성 분자이므로 청색을 발광시킨다. 화합물(A1)과 (D1)의 혼합막은 발광층으로서 기능한다. 이 막상에 막 두께 20㎚로 하기 나타낸 BAlq(Me는 메틸기임)를 성막했다. BAlq막은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 환원성 도판트로서 Li(Li원: 사에즈 게터사(SAES GETTERS Company) 제품)과 Alq를 2원 증착시켜, 제 2 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li막(막두께 10㎚)을 형성했다. 이 Alq:Li막 상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 제조했다.

이 소자는 직류 전압 6.1V에서 발광 휘도 116cd/m^{2}, 발광 효율 4.9cd/A의 고효율로 청색 발광이 수득되었다. 또한, 색도 좌표는 (0.15, 0.17)이며, 색 순도는 높았다.



(D1)



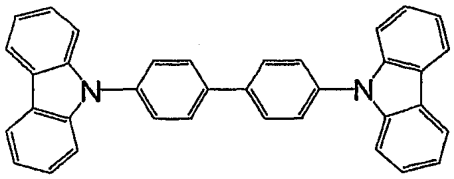
BAlq

실시예 2 내지 4

실시예 1에서 화합물(A1) 대신 표 2에 기재된 화합물을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 2에 나타냈다.

비교예 1

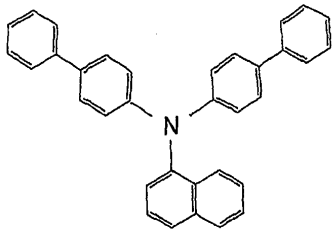
실시예 1에서 화합물(A1) 대신 종래 공지된 화합물인 하기 화학식의 화합물 BCz를 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 2에 나타냈다.



BCz

비교예 2

실시예 1에서 화합물(A1) 대신 일본 특허 공개 공보 제 2001-288462 호에 기재된 하기 화학식의 화합물(C2)을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 직류 전압, 발광 휘도, 발광 효율, 발광색 및 색 순도를 측정하여 표 2에 나타냈다.



(C2)

[표 2]

	발광층의 유기 호스트 재료	전압(V)	발광 휘도 (cd/m^2)	발광 효율 (cd/A)	발광색	색도 좌표
실시예 1	A1	6.1	116	4.9	청색	(0.15, 0.17)
실시예 2	A3	5.2	156	5.6	청색	(0.14, 0.16)
실시예 3	A4	6.2	172	5.1	청색	(0.15, 0.17)
실시예 4	B1	6.7	122	4.8	청색	(0.14, 0.16)
비교예 1	BCz	8.5	70	2.4	청색	(0.14, 0.16)
비교예 2	C2	6.5	65	2.6	청색	(0.14, 0.16)

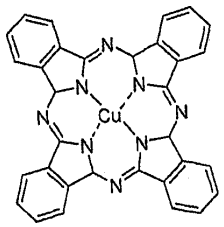
상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 종래 공지된 화합물 BCz 및 C2를 사용한 비교예의 유기 EL 소자와 비교하여 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 저전압으로 구동되고, 높은 효율로 청색 발광이 수득된다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

실시예 5

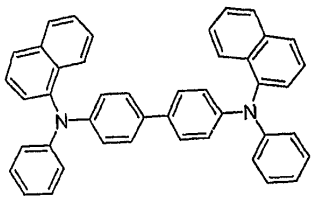
25㎜× 75㎜× 0.7㎜ 두께의 ITO 투명 전극 첨부 유리 기판을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시했다. 세정 후 투명 전극 첨부 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 10㎚의 구리 프탈로사이아닌막(하기 CuPc막)을 성막했다. 이 CuPc막은 정공 주입층으로서 기능한다. 그 다음, 이 CuPc막 상에 막 두께 30㎚의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐막(하기 α-NPD막)을 성막했다. 이 α-NPD막은 정공 수송층으로서 기능한다. 또한, 이 α-NPD막 상에 막 두께 30㎚로 상기 화합물(A1)을 호스트 재료로서 증착하여 발광층을 성막했다. 동시에 인광 발광성의 Ir 금속 착체 도판트로서 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (하기 $Ir(ppy)_3$)를 첨가했다. 발광

층 중에서의 Ir(ppy) $_3$ 의 농도는 5중량%로 했다. 이 막은 발광층으로서 기능한다. 이 막상에 막 두께 10㎚의 (1,1'-비스페닐)-4-올라토)-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄막(BAlq막)을 성막했다. 이 BAlq막은 정공 장벽층으로서 기능한다. 추가로, 이 막상에 막 두께 40㎚의 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착체(하기 Alq막)를 성막했다. 이 Alq 막은 전자 주입층으로서 기능한다. 이 후, 알칼리 금속 할로겐화물인 LiF를 0.2㎚의 두께로 증착하고, 계속해서 알루미늄을 150㎚의 두께로 증착했다. 이 Al/LiF는 음극으로서 작용한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

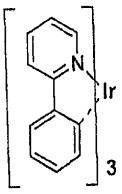
이 소자에 대해서 통전 시험을 실시한 결과, 전압 5.8V 및 전류 밀도 0.22mA/cm ^{2} 에서, 발광 휘도 98cd/m ^{2} 의 녹색 발광이 43.8cd/A의 발광 효율로 수득되고, 색도 좌표는 (0.32, 0.62)였다.



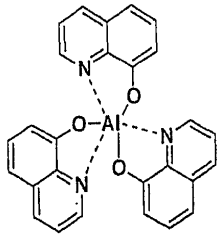
CuPc



α-NPD



Ir(ppy)$_3$



Alq

실시예 6

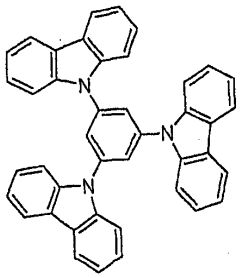
실시예 5에서 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A1) 대신 화합물(A9)을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 3에 나타냈다.

비교예 3

실시예 5에서 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A1) 대신 종래 공지된 화합물인 상기 화합물 BCz를 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 3에 나타냈다.

비교예 4

실시예 4에서 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A1) 대신 미국 특허 공개 공보 제 2002-0028329 A1 호에 기재된 하기 화합물(A-10)을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 직류 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 3에 나타냈다.



A-10

[표 3]

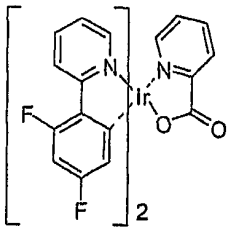
	발광층의 호스트 재료	3중항 에너지 갭(eV)	1중항 에너지 갭(eV)	전압(V)	전류 밀도 (mA/㎠)	발광 휘도 (cd/㎡)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)
실시예 5	A1	3.1	3.6	5.8	0.22	98	43.8	(0.32, 0.62)
실시예 6	A9	3.1	3.6	5.4	0.22	102	45.7	(0.32, 0.61)
비교예 3	BCz	2.8	3.6	5.4	0.31	101	32.6	(0.32, 0.61)
비교예 4	A-10	3.1	3.7	5.9	0.32	100	31.8	(0.32, 0.61)

상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 종래 공지된 화합물(BCz 및 A-10)을 이용한 비교예 3, 4의 유기 EL 소자와 비교해서 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 녹색 발광이 높은 효율로 수득된다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

실시예 7

25㎜× 75㎜× 0.7㎜ 두께의 ITO 투명 전극 첨부 유리 기판을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시했다. 세정 후 투명 전극 첨부 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 10㎚의 구리 프탈로사이아닌막(CuPc막)을 성막했다. 이 CuPc막은 정공 주입층으로서 기능한다. 그 다음, 이 CuPc막 위에 막 두께 30㎚의 α-NPD막을 성막했다. 이 α-NPD막은 정공 수송층으로서 기능한다. 또한, α-NPD막 상에 막 두께 30㎚의 상기 화합물(A1)막을 증착하여 발광층을 성막했다. 동시에 인광성 Ir 금속 착체로서 Ir 비스[(4,6-다이플루오로페닐)-피리디나토-N, $C^{2'}$]피콜리네이트(하기 FIrpic)를 첨가했다. 발광층 중에서의 FIrpic의 농도는 7중량%로 했다. 이 막은 발광층으로서 기능한다. 이 막 상에 막 두께 30㎚의 BAlq막을 성막했다. 이 BAlq막은 전자 주입층으로서 기능한다. 그 후, 알칼리 금속 할로겐화물인 LiF를 0.2㎚의 두께로 증착하고, 계속해서 알루미늄을 150㎚의 두께로 증착했다. 이 Al/LiF는 음극으로서 작용한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

이 소자에 대해서, 통전 시험을 실시한 결과, 전압 7.2V 및 전류 밀도 0.68mA/cm^2에서 발광 휘도 104cd/m^2의 청색 발광이 15.4cd/A의 발광 효율로 수득되고, 색도 좌표는 (0.17, 0.38)이었다.



FIrpic

실시예 8

실시예 7에서 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A1) 대신 화합물(A9)을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 4에 나타냈다.

비교예 5

실시예 7에서 발광층의 호스트 재료로서 화합물(A1) 대신 종래 공지된 화합물인 화합물 BCz를 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하고, 마찬가지로 전압, 전류 밀도, 발광 휘도, 발광 효율 및 색도를 측정하여 표 4에 나타냈다.

[표 4]

	발광층의 호스트 재료	3중항 에너지 갭(eV)	1중항 에너지 갭(eV)	전압(V)	전류 밀도 (mA/cm^2)	발광 휘도 (cd/m^2)	발광 효율 (cd/A)	색도 좌표 (x, y)
실시예 7	A1	3.1	3.6	7.2	0.68	104	15.4	(0.17, 0.38)
실시예 8	A9	3.1	3.6	7.1	0.66	99	15.1	(0.17, 0.38)
비교예 5	BCz	2.8	3.6	7.6	1.09	99	9.15	(0.17, 0.37)

상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 비교예의 종래 공지된 화합물 BCz을 이용한 비교예의 유기 EL 소자와 비교해서 본 발명의 화합물을 이용한 유기 EL 소자는 저전압 구동이고, 또한 높은 발광 효율로 청색 발광이 수득된다. 또한, 본 발명의 화합물은 에너지 갭이 넓기 때문에, 에너지 갭이 넓은 발광성 분자를 발광층에 혼합하여 발광시킬 수 있다.

산업상 이용 가능성

이상 구체적으로 설명한 바와 같이, 본 발명의 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 전자발광 소자용 재료를 이용하면, 발광 효율 및 색 순도가 높은 청색계를 발광하는 유기 전자발광 소자가 수득된다. 이 때문에, 본 발명의 유기 전자발광 소자는 각종 전자 기기의 광원으로서 매우 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물로 이루어진 유기 전자발광 소자용 재료:

화학식 1

$(Cz-)_n L$

화학식 2

$Cz(-L)_m$

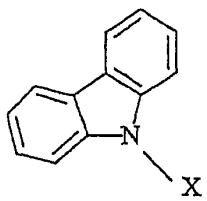
상기 식에서,

Cz는 하기 화학식 A로 표시되는 카바졸 골격을 갖는 화합물로부터 형성된 기이고, 이는 치환될 수도 있고,

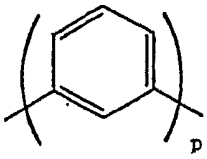
L은 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 30의 사이클로알킬기, 또는 하기 화학식 B로 표시되는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 30의 메타방향족 사이클릭기이고,

n 및 m은 각각 1 내지 3의 정수이고;

화학식 A



화학식 B



상기 식에서,

X는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴옥실기이고,

p는 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2.

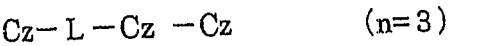
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물이 하기 화학식 3 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 유기 전자발광 소자용 재료:

화학식 3

화학식 4

화학식 5



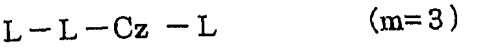
화학식 6

화학식 7

화학식 8

화학식 9

화학식 10



화학식 11

Cz-L-L-L (m=3)

청구항 3.
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 및 2의 화합물의 1중항 에너지 갭이 각각 2.8 내지 3.8eV인 유기 전자발광 소자용 재료.

청구항 4.
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 및 2의 화합물의 3중항 에너지 갭이 각각 2.5 내지 3.3eV인 유기 전자발광 소자용 재료.

청구항 5.
음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전자발광 소자로서, 상기 유기 박막층의 한층 이상이 제 1 항에 따른 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자.

청구항 6.
음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전자발광 소자로서, 발광층이 제 1 항에 따른 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자.

청구항 7.
음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전자발광 소자로서, 발광층이 제 3 항에 따른 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자.

청구항 8.
음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전자발광 소자로서, 발광층이 제 4 항에 따른 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자.

청구항 9.
음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전자발광 소자로서, 전자 수송층이 제 1 항에 따른 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자.

청구항 10.
음극과 양극 사이에 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전자발광 소자로서, 정공 수송층이 제 1 항에 따른 유기 전자발광 소자용 재료를 함유하는 유기 전자발광 소자.

청구항 11.
제 5 항에 있어서,

유기 전자발광 소자용 재료가 유기 호스트 재료인 유기 전자발광 소자.

청구항 12.
제 5 항에 있어서,

하나 이상의 전극과 유기 박막층 사이에 무기 화합물 층을 포함하는 유기 전자발광 소자.

청구항 13.
제 5 항에 있어서,

3중항 여기 또는 그 이상의 다중항 여기에 의해 발광하는 유기 전자발광 소자.

청구항 14.
제 5 항에 있어서,

청색계를 발광하는 유기 전자발광 소자.

专利名称(译)	有机电致发光器件材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020040094866A	公开(公告)日	2004-11-10
申请号	KR1020047015264	申请日	2003-03-24
申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	高山出光株式会社		
[标]发明人	IWAKUMA TOSHIHIRO 이와쿠마도시히로 HIRONAKA YOSHIO 히로나카요시오 HOSOKAWA CHISHIO 호소가와지시오 TOMITA SEIJI 도미타세이지 ARAKANE TAKASHI 아라카네다카시		
发明人	이와쿠마도시히로 히로나카요시오 호소가와지시오 도미타세이지 아라카네다카시		
IPC分类号	H01L51/30 H05B33/14 H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0072 C09K2211/1029 H01L51/0059 H01L51/0085 H01L51/5048 H01L51/0084 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/1014 H05B33/14 H01L51/0081 H01L51/5016		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2002083866 2002-03-25 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于有机电致发光器件的材料，其包含具有咔唑骨架和与其键合的环烷基或间亚苯基的基团的化合物，以及夹在阴极和阳极之间的单层或多个有机薄膜层，其中，有机电致发光器件材料和有机电致发光器件材料中的至少一种包含用于有机电致发光器件的材料。用于有机电致发光器件的材料发射具有高色纯度的蓝色光，并且有机电致发光器件使用上述材料。