



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0127059
(43) 공개일자 2006년12월11일

(21) 출원번호 10-2006-7014495
(22) 출원일자 2006년07월19일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/000522 (87) 국제공개번호 WO 2005/072017
국제출원일자 2005년01월18일 국제공개일자 2005년08월04일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00012630 2004년01월21일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고

(72) 발명자 나카무라 히로아키
일본 299-0293 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
아라카네 다카시
일본 299-0293 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
이와쿠마 도시히로
일본 299-0293 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
이케다 기요시
일본 299-0293 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
이케다 히데즈구
일본 299-0293 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
구보타 미네유키
일본 299-0293 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

(74) 대리인 김창세

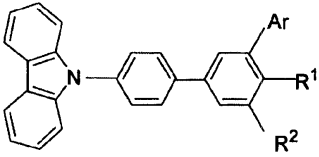
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 유기 전기 발광 소자용 호스트 재료 및 유기 전기 발광소자

(57) 요약

본 발명은 발광수명이 길고 내열성이 우수한 유기 EL 소자를 수득하기 위한 화합물을 제공한다. 상기 화합물은 하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체로 이루어지는 유기 전기 발광 소자용 호스트 재료이다.

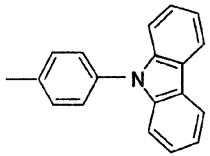
화학식 I



상기 식에서,

R¹ 및 R² 중의 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기이고, 다른 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기, 수소원자 또는 핵탄소 수 6 내지 50의 아릴기이고,

화학식 II



Ar은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기이며,

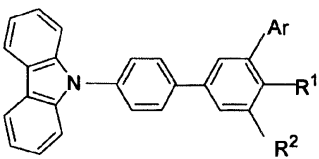
단, Ar이 페닐기, 4-바이페닐기, 4-터페닐기 또는 4-쿼터페닐기인 경우는 제외되고, 또한 R¹이 수소원자이고 R²가 상기 화학식 II로 표시되는 기일 때, Ar이 3,5-다이페닐페닐기인 경우는 제외된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체로 이루어지는 유기 전기 발광 소자용 호스트 재료.

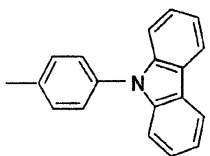
화학식 I



상기 식에서,

R¹ 및 R² 중의 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기이고, 다른 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기, 수소원자 또는 핵탄소 수 6 내지 50의 아릴기이고,

화학식 II



Ar은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기이며,

단, Ar이 페닐기, 4-바이페닐기, 4-터페닐기 또는 4-쿼터페닐기인 경우는 제외되고, 또한 R¹이 수소원자이고 R²가 상기 화학식 II로 표시되는 기일 때, Ar이 3,5-다이페닐페닐기인 경우는 제외된다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서 R¹이 수소원자이고 R²가 화학식 II로 표시되는 기인 호스트 재료.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

화학식 1에서 R¹이 화학식 II로 표시되는 기이고 R²가 수소원자인 호스트 재료.

청구항 4.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

화학식 I에서 Ar이, 2 내지 4개의 벤젠환이 축합된 치환 또는 비치환의 방향족 환인 호스트 재료.

청구항 5.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

화학식 I에서 Ar이, 2 내지 5개의 페닐기가 서로 연결된 치환 또는 비치환의 폴리페닐기인 호스트 재료.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

화학식 I에서 Ar이, 4 또는 5개의 페닐기가 서로 연결된 치환 또는 비치환의 폴리페닐기 호스트 재료.

청구항 7.

음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 협지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 유기 발광층이 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 호스트 재료와 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

호스트 재료 및 도펀트가 인광성이며, 전류 인가에 의해 추출되는 발광이 인광을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

명세서

기술분야

본 발명은 유기 전기 발광 소자(이하, 단지 '유기 EL 소자'로 칭하기도 함)용 호스트 재료 및 유기 발광층에 상기 호스트 재료를 포함하는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

종래, 전극 사이에 유기 발광층을 협지한 유기 EL 소자가 이하에 나타내는 이유 등으로 인해 예의 연구 개발되어 왔다.

- (1) 완전 고체 소자이기 때문에 취급이나 제조가 용이하다.
- (2) 자기 발광이 가능하기 때문에 발광 부재를 필요로 하지 않는다.
- (3) 시인성이 우수하기 때문에 디스플레이에 적합하다.
- (4) 풀컬러화가 용이하다.

이러한 유기 EL 소자의 발광 기구는, 일반적으로는 유기 발광 매체에 있어서, 1중항 여기 상태(S1 상태로 칭하기도 함)에 있는 형광 분자가 기저 상태로 방사 전이할 때 생기는 에너지 변환인 형광 발광 현상(발광 현상)을 이용하는 것이다. 또한, 유기 발광 매체에 있어서, 3중항 여기 상태(T1 상태로 칭하기도 함)에 있는 형광 분자도 상정되지만, 기저 상태로의 방사 전이가 금제(禁制) 전이가 되기 때문에 이러한 형광 분자는 비방사성 전이에 의해 3중항 여기 상태로부터 서서히 다른 상태로 전이하게 된다. 그 결과, 형광 발광을 발생하는 대신에 열 에너지가 방출되게 된다.

여기서, 1중항 및 3중항이란 형광 분자의 전 스핀 각운동량과 전 궤도 각운동량의 조합 수에 의해 결정되는 에너지의 다중성을 의미한다. 즉, 1중항 여기 상태란 부대전자가 없는 기저 상태로부터 전자의 스핀 상태를 바꾸지 않은 채로 1개의 전자를 보다 높은 에너지 준위로 전이시킨 경우의 에너지 상태로 정의된다. 또한, 3중항 여기 상태란 전자의 스핀 상태를 반대 방향으로 한 상태에서 1개의 전자를 보다 높은 에너지 준위로 전이시킨 경우의 에너지 상태로 정의된다. 물론, 이와 같이 정의되는 3중항 여기 상태로부터의 발광을 매우 낮은 온도, 예컨대 액체질소의 액화 온도(-196℃)로 하면 관찰할 수 있지만, 실용적인 온도 조건이 아닐 뿐 아니라 매우 소량의 발광량에 불과했다.

그런데, 종래의 유기 EL 소자에 있어서의 발광의 전효율은 주입된 전하 캐리어(전자 및 정공)의 재결합 효율(ϕ_{rec}), 및 생성된 여기자가 방사 전이를 일으킬 확률(ϕ_{rad})과 관계가 있으며, 따라서 유기 EL 소자에 있어서의 발광의 전효율(ϕ_{el})은 하기 식으로 표시된다.

$$\phi_{el} = \phi_{rec} \times 0.25 \phi_{rad}$$

여기서, 식 중의 ϕ_{rad} 에서의 계수 0.25는 1중항 여기자의 생성 확률을 1/4로 고려한 것이다. 따라서, 재결합 및 여기자의 방사 감쇠가 확률 계수 1에서 일어난다고 해도, 유기 EL 소자의 발광효율의 이론적 상한은 25%가 된다. 이와 같이, 종래의 유기 EL 소자에 있어서는 3중항 여기자를 실질적으로 이용할 수 없고, 1중항 여기자만이 방사 전이를 발생시킨다는 사실에 의해 발광효율의 상한치가 낮다고 하는 문제가 있었다. 그래서, 실온 조건이더라도 유기 발광 재료(호스트 재료)의 3중항 여기자(3중항 여기 상태)를 이용하여, 생성된 3중항 여기자로부터 인광성 도펀트로 에너지를 이동시킴으로써 형광 발광 현상을 발생시키는 것이 시도되고 있다(예컨대, 비특허문헌 1 참조). 보다 구체적으로는, 4,4-N,N-다이카바졸릴바이페닐 및 인광성 도펀트로서의 Ir 착체로 구성된 유기 발광층을 포함하는 유기 EL 소자를 구성함으로써 형광 발광 현상을 발생시키는 것이 보고되어 있다.

그러나, 상기 비특허문헌 1에 기재된 유기 EL 소자의 반감수명은 150시간 미만이며, 유기 EL 소자로서의 실용성에는 불충분했다. 그 해결책으로서, 유리전이온도가 110℃ 이상인 카바졸 유도체를 호스트 재료로서 이용하는 것이 제안되어 있지만(예컨대, 특허문헌 1 참조), 그 실시예를 보더라도 반감수명은 여전히 짧고, 내열성도 85℃ 보존에서 200시간을 달성하고 있는 것에 지나지 않으며, 더욱이 실용에 요구되는 성능을 달성하고 있다고는 말할 수 없었다.

[특허문헌 1] 국제공개 WO 01/072927호 공보

[비특허문헌 1] Jpn. J. Appl. Phys., 38(1999) L1502

발명의 개시

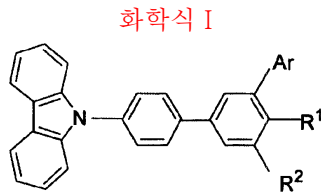
발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명은 상기 사정에 비추어 이루어진 것으로, 3중항 여기 상태를 이용하여 효과적으로 발광시킬 수 있는 동시에 발광수명이 길고 내열성이 우수한 유기 EL 소자를 획득하기 위한 호스트 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제를 해결하기 위한 수단

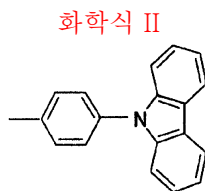
본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 특정 카바졸 유도체를 호스트 재료로서 이용하면 발광수명이 길고 내열성이 우수한 유기 EL 소자를 제작할 수 있다는 것을 발견했다. 또한, 이 유기 EL 소자는 실온 조건이더라도, 호스트 재료의 3중항 여기 상태를 이용할 수 있는 동시에 실용적인 수명시간을 갖고, 더구나 내열성이 우수하기 때문에, 차 탑재용 등의 유기 EL 소자 용도로도 충분히 대응할 수 있다는 것을 발견했다. 또한, 이 카바졸 유도체의 3중항 여기 상태의 에너지가 충분히 크기 때문에, 인광성 도펀트에 에너지를 충분히 전달할 수 있어 발광효율이 향상한다는 것을 발견했다. 본 발명은 이러한 지견에 따라 완성된 것이다.

즉, 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체로 이루어지는 유기 전기 발광 소자용 호스트 재료를 제공하는 것이다.



상기 식에서,

R¹ 및 R² 중의 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기이고, 다른 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기, 수소원자 또는 핵탄소수 6 내지 50의 아릴기이고,



Ar은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 60의 아릴기이며,

단, Ar이 페닐기, 4-바이페닐기, 4-터페닐기 또는 4-쿼터페닐기인 경우는 제외되고, 또한 R¹이 수소원자이고 R²가 화학식 상기 II로 표시되는 기일 때, Ar이 3,5-다이페닐페닐기인 경우는 제외된다.

또한, 본 발명은 음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어진 유기 박막층이 헐지되어 있는 유기 전기 발광 소자에 있어서, 상기 유기 발광층이 상기 호스트 재료와 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

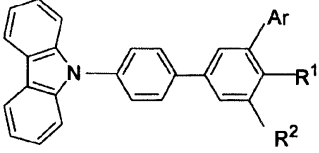
발명의 효과

본 발명에 따르면, 발광수명이 길고 내열성이 우수한 유기 EL 소자를 획득할 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 호스트 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체로 이루어 지는 것이다.

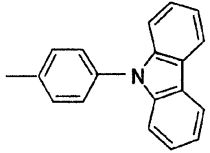
화학식 I



상기 식에서,

R¹ 및 R² 중의 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기이고, 다른 하나는 하기 화학식 II로 표시되는 기, 수소원자 또는 핵탄소 수 6 내지 50의 아틸기이고,

화학식 II



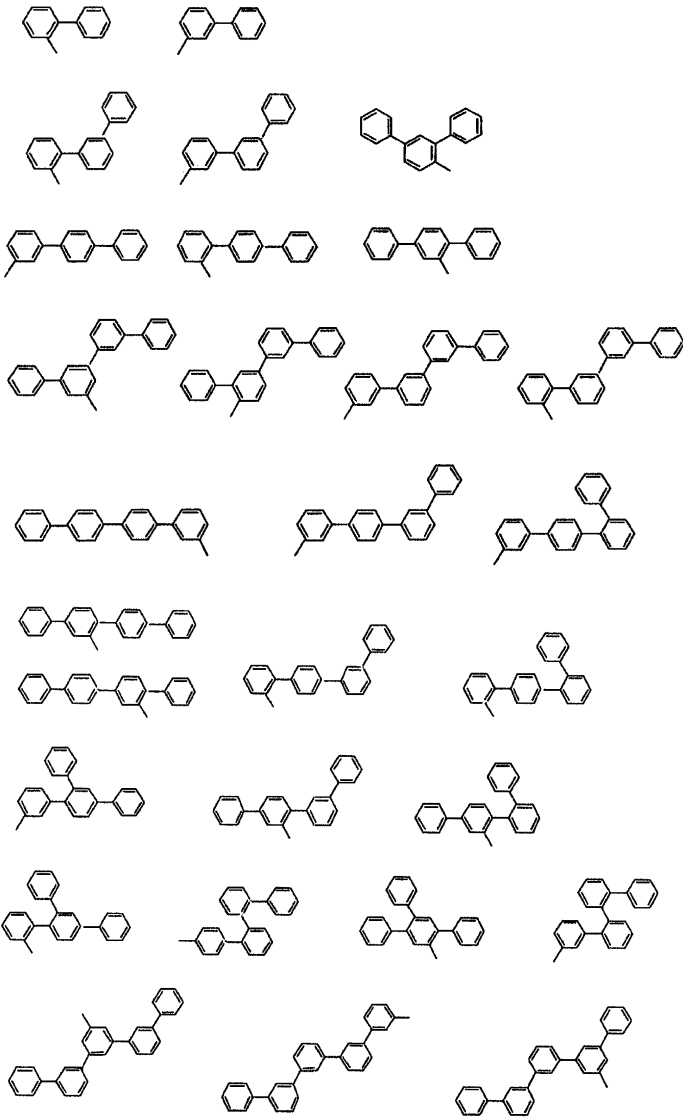
Ar은 치환 또는 비치환의 핵탄소수 6 내지 60의 아틸기이며,

단, Ar이 페닐기, 4-바이페닐기, 4-터페닐기 또는 4-쿼터페닐기인 경우는 제외되고, 또한 R¹이 수소원자이고 R²가 상기 화학식 II로 표시되는 기일 때, Ar이 3,5-다이페닐페닐기인 경우는 제외된다.

상기 화학식 I에서, Ar인 핵탄소수 6 내지 60의 비치환 아틸기로서는 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기 및 코로닐기 등 축합환을 갖는 기를 들 수 있으며, 벤젠환이 2 내지 4개 축합된 것이 바람직하다. 또한, 바이페닐기 및 터페닐기 등 벤젠환이 2 내지 10개 결합한 기 등을 들 수 있다.

Ar인 핵탄소수 6 내지 60의 치환 아틸기에 있어서 바람직한 치환기로서는 탄소수 1 내지 6의 알킬기(에틸기, 메틸기, i-프로필기, n-프로필기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등), 탄소수 1 내지 6의 알콕시기(에톡시기, 메톡시기, i-프로폭시기, n-프로폭시기, s-뷰톡시기, t-뷰톡시기, 펜톡시기, 헥실옥시기, 사이클로펜톡시기 및 사이클로헥실옥시기 등), 핵원자수 5 내지 50의 아틸기, 핵원자수 5 내지 50의 아틸기로 치환된 아미노기, 핵원자수 5 내지 50의 아틸기를 갖는 에스터기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 갖는 에스터기, 사이아노기, 나이트로기 및 할로젠 원자를 들 수 있다.

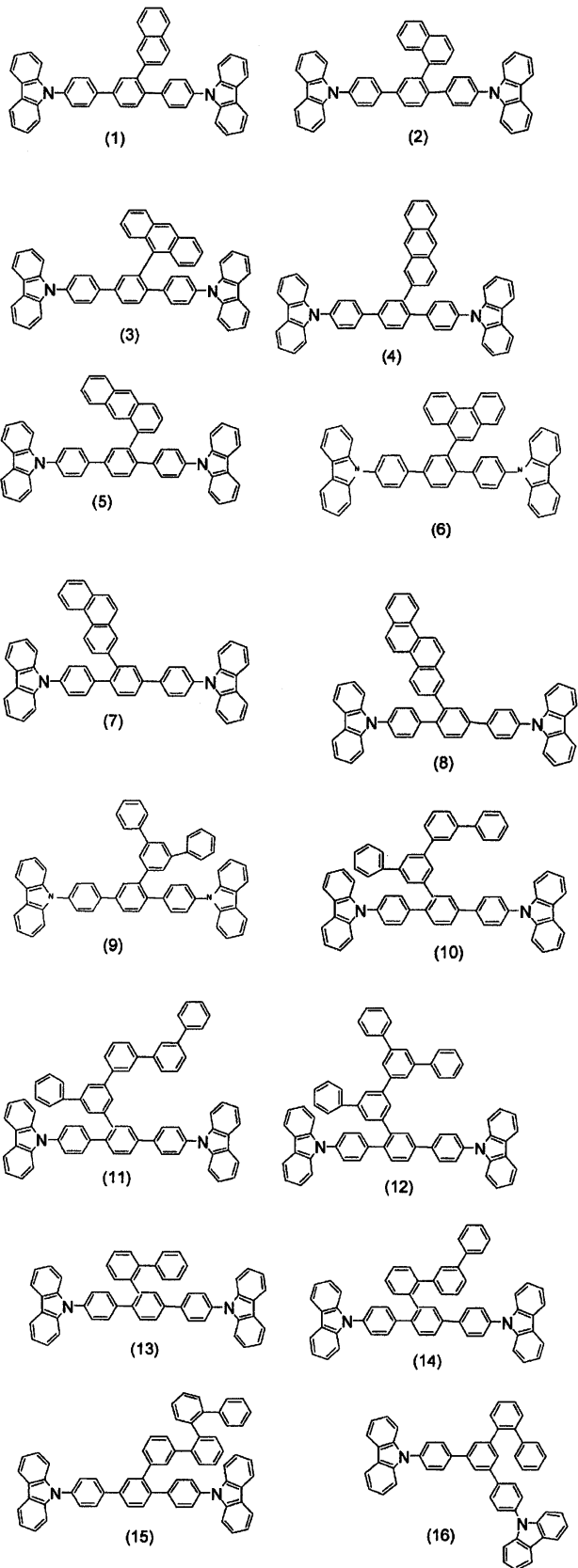
Ar이 4-바이페닐기, 4-터페닐기 및 4-쿼터페닐기 등 벤젠환이 일직선으로 과라 결합으로 연결된 기, 또는 페닐기이면 발광효율이 작아지기 때문에 본 발명에 있어서는 이들을 제외한다. 또한, R¹이 수소원자이고 R²가 상기 화학식 II로 표시되는 기일 때 Ar이 3,5-다이페닐페닐기이면 발광수명이 짧아지기 때문에 3,5-다이페닐페닐기도 제외한다. Ar로서 바람직하게는 벤젠환이 2 내지 5개 결합한 기, 특히 바람직하게는 벤젠환이 4 또는 5개 결합한 기이며, 분자에 비틀림 형태를 갖게 하는 메타 및 오쏘의 결합을 많이 갖는 것이다. 이하에 그 구체예를 나타낸다.



상기 화학식 I에서, R¹ 및 R²인 핵탄소수 6 내지 50의 아릴기로서는, 상기 Ar에서 예시한 것에 페닐기를 추가한 것을 들 수 있으며, 페닐기, 벤젠환이 2 내지 5개 결합한 기, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기 및 코로닐기 등 축합환을 갖는 기가 바람직하다.

본 발명에 있어서, R¹과 R²의 바람직한 조합은, R¹이 수소원자이고 R²가 상기 화학식 II로 표시되는 기인 조합, 및 R¹이 상기 화학식 II로 표시되는 기이고 R²가 수소원자인 조합이다. 이러한 조합으로 함으로써, 본 발명의 호스트 재료를 이용하여 유기 발광층을 형성할 때의 성막성이 양호해 진다. 본 발명의 호스트 재료에 있어서, 상기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

상기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체의 구체예로서는, 예컨대 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.



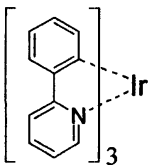
본 실시양태에 있어서의 특징적인 부분인 유기 발광층을 구성하는 카바졸 유도체 [I] (호스트 재료)에 관해서는 상술한 바와 같고, 이하 인광성 도펀트를 중심으로 설명한다. 따라서, 그 밖의 구성 부분, 예컨대 양극이나 음극의 구성 및 제법에 관해서는 간단히 설명하고, 언급하지 않은 부분에 관해서는 유기 EL 소자의 분야에 일반적으로 공지된 구성 및 제법을 채용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 유기 발광층에 호스트 재료로서 상기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체를 포함하는 것이다. 호스트 재료가 카바졸 유도체 [I] 이면 후술하는 인광성 도펀트와 조합시킴으로써, 실온 조건(20°C)이더라도 카바졸 유도체 [I]의 3중항 여기자 상태를 효과적으로 이용할 수 있다. 즉, 카바졸 유도체 [I]에서 생성된 3중항 상태로부터 인광성 도펀트로 에너지를 효과적으로 이동시킴으로써 발광 현상을 유도할 수 있다. 본 발명의 호스트 재료는 적어도 2개의 카바졸 골격을 갖는 카바졸 유도체 [I]로 이루어지는 것이며, 이러한 카바졸 유도체 [I]를 호스트 재료로서 이용하면 후술하는 유리전이온도 및 3중항 에너지의 조정이 용이해지고 인광성 도펀트와의 혼합도 용이해진다.

카바졸 유도체 [I]는 유리전이온도가 120°C 이상인 것이 바람직하고, 유리전이온도가 120°C 이상이면 인광성 도펀트와 조합한 경우, 결정화하기 어렵게 되어 수명이 길어진다. 또한, 유리전이온도가 120°C 이상이면 고온 환경 조건에서 통전한 경우 단시간에 회로 단락이 발생하는 일이 없고 유기 EL 소자의 사용 환경이 과도하게 제한되는 일이 없다. 따라서, 카바졸 유도체 [I]의 유리전이온도를 120°C 내지 190°C의 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하고, 140°C 내지 180°C의 범위내의 값으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 카바졸 유도체의 유리전이온도를 190°C 이하로 하는 것이 바람직하다는 것은 유리전이온도가 190°C 이하인 카바졸 유도체는 종류가 과도하게 한정되지 않기 때문이며, 또한 증착에 의한 성막시 열분해를 일으키기 어려운 점 등 취급이 용이하기 때문이다. 한편, 카바졸 유도체 [I]의 유리전이온도(Tg)는 주사형열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 질소 순환 상태에서 예컨대 10°C/분의 승온 조건으로 가열한 경우에 얻어지는 비열의 변화점으로서 구할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 유기 발광층에 포함되는 카바졸 유도체 [I]의 3중항 에너지를 E1로 하고 인광성 도펀트의 3중항 에너지의 값을 E2로 했을 때, E1>E2의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 즉, 이러한 3중항 에너지 관계에서 카바졸 유도체 [I]와 인광성 도펀트를 조합시킴으로써 실온 조건이더라도 카바졸 유도체 [I]의 3중항 여기자 상태를 확실히 이용할 수 있다. 즉, 카바졸 유도체 [I]에서 생성된 3중항 상태로부터 인광성 도펀트로 에너지를 확실히 이동시킴으로써 발광 현상을 유도할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 인광성 도펀트는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하다. 그 이유는, 인광성 도펀트가 이들 금속 착체이면 호스트 재료인 카바졸 유도체 [I]의 3중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다. 한편, 인광성 도펀트로서, 보다 구체적으로는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타에틸팔라듐포르피린 및 옥타페닐팔라듐포르피린 등의 금속 착체를 들 수 있지만, 보다 효과적으로 에너지 이동을 행하여 형광 발광시키기 위해 Ir을 포함하는 금속 착체, 예컨대 하기 식으로 표시되는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐인 것이 보다 바람직하다.



금속 착체의 리간드에 관해서는, 인광성 도펀트의 금속 착체의 리간드 중 적어도 하나가 페닐피리딘 골격, 바이피리딜 골격 및 페난트롤린 골격으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 것이 바람직하다. 그 이유는, 이들 전자 흡인성의 골격을 분자내에 가짐으로써 카바졸 유도체의 3중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다. 특히, 이들 골격 중, 인광성 도펀트로서 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 등과 같이 페닐피리딘 골격을 갖는 것이 보다 바람직하다.

인광성 도펀트의 배합량은 카바졸 유도체(호스트 재료)의 배합량 100질량부에 대하여 0.1 내지 30질량부의 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 인광성 도펀트의 배합량이 0.1질량부 이상이면 첨가 효과가 발현되어 카바졸 유도체 [I]의 3중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다. 한편, 이러한 인광성 도펀트의 배합량이 30

중량부 이하이면 인광성 도펀트를 균일하게 배합하는 것이 용이해지고, 발광휘도가 변동할 우려가 없기 때문이다. 따라서, 이러한 인광성 도펀트의 배합량을 0.5 내지 20질량부의 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 15질량부의 범위내의 값으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는 두께 5nm 내지 5 μ m의 정공 주입층을 설치하는 것이 바람직하다. 이러한 정공 주입층을 설치함으로써, 유기 발광층으로의 정공 주입이 양호해져 높은 발광휘도가 얻어지거나 또는 저전압 구동이 가능해진다. 또한, 유기 EL 소자에 있어서는 정공 주입층에는 1 $\times 10^4$ 내지 1 $\times 10^6$ V/cm의 범위의 전압을 인가한 경우에 측정되는 정공 이동도가 1 $\times 10^{-6}$ cm²/V·초 이상이고 이온화 에너지가 5.5 eV 이하인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 정공 주입층의 구성 재료로서는, 구체적으로 포르피린 화합물, 방향족 3급 아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 방향족 다이메틸리딘계 화합물 및 축합 방향족 환 화합물, 예컨대 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐('NPD'로 약기함) 및 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민('MTDATA'로 약기함) 등의 유기 화합물을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라 상기 정공 주입 재료를 2층 이상 적층하는 것도 더욱 바람직하다. 이 때, 양극/정공 주입 재료 (1)/정공 주입 재료 (2)/.../발광층의 순으로 적층할 때, 정공 주입 재료의 이온화 에너지(Ip)는 Ip(정공 주입 재료 (1))<Ip(정공 주입 재료 (2))로 되는 것이 구동전압을 저감시키는 데에 있어서 바람직하다.

정공 주입층의 구성 재료로서, p형-Si 및 p형-SiC 등의 무기 화합물을 사용하는 것도 바람직하다. 한편, 상술한 정공 주입층과 양극 사이 또는 상술한 정공 주입층과 유기 발광층 사이에 도전율이 1 $\times 10^{-10}$ S/cm 이상인 유기 반도체층을 설치하는 것도 바람직하다. 이러한 유기 반도체층을 설치함으로써 유기 발광층으로의 정공 주입이 더욱 양호해진다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는 두께 1nm 내지 5 μ m의 전자 주입층을 설치하는 것이 바람직하다. 이와 같이 전자 주입층을 설치함으로써 유기 발광층으로의 전자 주입이 양호해 지기 때문에 높은 발광휘도가 얻어지고 저전압 구동이 가능해진다. 이러한 전자 주입층은, 1 $\times 10^4$ 내지 1 $\times 10^6$ V/cm의 범위의 전압을 인가한 경우에 측정되는 전자 이동도가 1 $\times 10^{-6}$ cm²/V·초 이상이고 이온화 에너지가 5.5eV를 초과하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또는, 전자 친화력이 3.2eV 이하인 화합물이 바람직하다. 또한, 이러한 전자 주입층의 구성 재료로서는 구체적으로 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착체(Al 킬레이트: Alq) 또는 그의 유도체, 또는 카바졸 유도체, 질소함유 복소환 유도체, 실라사이클로펜타다이엔 유도체, 보레인 유도체 및 옥사다이아졸 유도체 등을 들 수 있다.

한편, 전자 주입층에 후술하는 정공 장벽층과 마찬가지로 알칼리 금속을 함유시킴으로써 현저한 저전압화를 도모할 수 있는 동시에 장수명화를 도모할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서는, 유기 발광층과 음극 사이에 두께 1nm 내지 5 μ m의 정공 장벽층을 설치하는 것이 바람직하다. 이와 같이 정공 장벽층을 설치함으로써, 유기 발광층으로 정공을 가두는 특성이 향상되기 때문에 높은 발광휘도가 얻어지거나 또는 저전압 구동이 가능해진다. 이러한 정공 장벽층의 구성 재료로서는 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 및 2,9-다이에틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 등을 들 수 있지만, 알칼리 금속, 예컨대 Li 및 Cs를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 정공 장벽층에 알칼리 금속과 정공 장벽층의 구성 재료를 조합함으로써 유기 EL 소자의 구동에 있어서 현저한 저전압화를 도모할 수 있는 동시에 장수명화를 도모할 수 있게 된다.

알칼리 금속을 함유시키는 경우, 그 함유량을 정공 장벽층의 전체량을 100질량%로 했을 때 0.01 내지 30질량%의 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 이러한 알칼리 금속의 함유량이 0.01질량% 이상이면 첨가 효과가 발현되기 때문이며, 함유량이 30질량% 이하이면 알칼리 금속의 분산성이 균일해져 발광휘도가 변동하지 않기 때문이다. 따라서, 이러한 알칼리 금속의 함유량을 0.05 내지 20질량%의 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.1 내지 15질량%의 범위내의 값으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자의 각 유기층의 형성은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마 및 이온 플레이팅 등의 건식 성막법 및 스핀 코팅, 디핑, 캐스팅, 롤 코팅, 플로우 코팅 및 잉크젯 등의 습식 성막법 중 어느 방법이나 적용할 수 있다.

습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 발광성 유기 용액을 제조하여 박막을 형성하지만, 그 용매는 임의의 것일 수 있다. 용매로서는, 예컨대 다이클로로메테인, 다이클로로에테인, 클로로폼, 4염화탄소, 테트라클로로에테인, 트라이클로로에테인, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠 및 클로로톨루엔 등의 할로젠계 탄화수소계 용매, 다이부틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 및 아니솔 등의 에터계 용매, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 및 에틸렌글라이콜 등의 알코올계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일

렌, 에틸벤젠, 헥세인, 옥테인, 데케인 및 테트라린 등의 탄화수소계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸 및 아세트산아밀 등의 에스터계 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 톨루엔 및 다이옥세인 등의 탄화수소계 용매 및 에터계 용매가 바람직하다. 또한, 이들 용매는 1종을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 한편, 사용할 수 있는 용매는 이들에 한정되는 것은 아니다.

또한, 임의의 유기 박막층에 있어서, 성막성 향상 및 막의 편향 방지 등을 위해 적절한 수지 및 첨가제를 사용할 수도 있다. 사용가능한 수지로서는, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스터, 폴리아마이드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트 및 셀룰로스 등의 절연성 수지 및 그들의 공중합체, 폴리-N-비닐 카바졸 및 폴리실레인 등의 광전도성 수지, 폴리싸이오펜 및 폴리피롤 등의 도전성 수지 등을 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는 산화방지제, 자외선흡수제 및 가소제 등을 들 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 양극은 유기 EL 소자 구성에 따라 하부 전극 또는 대향 전극에 해당되지만, 이 양극은 일함수가 큰(예컨대, 4.0eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 요오드화구리(CuI), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), 금, 백금 및 팔라듐 등의 전극 재료를 단독으로 사용하거나 또는 이들 전극 재료를 2종 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이들 전극 재료를 사용함으로써 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 전자빔 증착법, CVD(화학적 증착법; Chemical Vapor Deposition)법, MOCVD(금속 산화물 화학적 증착법; Metal Oxide Chemical Vapor Deposition)법 및 플라즈마 CVD법 등의 건조 상태에서의 성막이 가능한 방법을 이용하여 균일한 두께를 갖는 양극을 형성할 수 있다.

양극으로부터 EL 발광을 추출하는 경우, 이 양극을 투명 전극으로 할 필요가 있다. 그 경우, ITO, IZO, CuI, SnO₂ 및 ZnO 등의 도전성 투명 재료를 사용하여 EL 발광의 투과율을 70% 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다. 양극의 막 두께는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 10 내지 1,000nm의 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하며, 10 내지 200nm의 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다. 그 이유는, 양극의 막 두께를 이러한 범위내의 값으로 함으로써, 균일한 막 두께 분포 및 70% 이상의 EL 발광의 투과율이 얻어지는 한편, 양극의 시트 저항을 1,000Ω/□ 이하의 값, 보다 바람직하게는 100Ω/□ 이하의 값으로 할 수 있기 때문이다.

양극(하부 전극), 유기 발광층 및 음극(대향 전극)을 순서대로 설치하여 상기 하부 전극 및 대향 전극을 XY 매트릭스 형상으로 구성함으로써 발광면에서의 임의의 화소를 발광시키는 것도 바람직하다. 즉, 양극 등을 이와 같이 구성함으로써 유기 EL 소자에 있어서 여러 정보를 용이하게 표시할 수 있다.

한편, 유기 EL 소자에 있어서의 음극에 관해서도 유기 EL 소자의 구성에 따라 하부 전극 또는 대향 전극에 해당되지만, 일함수가 작은(예컨대, 4.0eV 미만) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물 또는 함유물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 세슘, 마그네슘, 리튬, 마그네슘-은 합금, 알루미늄, 산화알루미늄, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 희토류 금속, 이들 금속과 유기 EL 소자 재료의 혼합물, 및 이들 금속과 전자 주입층 재료의 혼합물 등으로 이루어지는 전극 재료를 단독으로 사용하거나 이들 전극 재료를 2종 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

음극의 막 두께에 관해서도, 양극과 같이 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 10 내지 1,000nm의 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 200nm의 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 음극으로부터 EL 발광을 추출하는 경우 이 음극을 투명 전극으로 할 필요가 있고, 그 경우 EL 발광의 투과율을 70% 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 음극에 관해서도, 양극과 같이 진공 증착법 및 스퍼터링법 등의 건조 상태에서의 성막이 가능한 방법을 이용하여 형성하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 지지기판으로서의 기계적 강도가 우수하고 수분 및 산소의 투과성이 적은 것이 바람직하며, 구체적으로는 유리판, 금속판, 세라믹판 또는 플라스틱판(폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에스터 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 실리콘 수지 및 불소 수지 등) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 재료로 이루어지는 지지기판은 유기 EL 소자내부의 수분의 침입을 막기 위해 추가로 무기막을 형성하거나 불소 수지를 도포하기도 하여 방습 처리나 소수성 처리를 실시해 두는 것이 바람직하다. 또한, 특히 유기 EL 소자로의 수분의 침입을 막기 위해 지지기판에 있어서의 함수율 및 가스 투과 계수를 작게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 지지기판의 함수율을 0.0001질량% 이하의 값으로 하고 가스 투과 계수를 $1 \times 10^{-13} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이하의 값으로 하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의해 수득된 유기 EL 소자의 온도, 습도 및 분위기 등에 대한 안정성의 향상을 위해 소자의 표면에 보호층을 설치하거나 실리콘 오일 또는 수지 등에 의해 소자 전체를 보호하는 것도 가능하다.

실시예

다음으로 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 조금도 한정되지 않는다. 한편, 합성예를 제시하지 않은 화합물은 합성예를 용이하게 유추할 수 있는 합성법, 또는 기지의 합성법에 의해 합성된 것이다.

실시예 1 [화합물 (1)의 합성]

(1) 합성 중간체 2,5-다이브로모아이오도벤젠의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 2,5-다이브로모아닐린 10g을 묽은 염산 70ml에 분산시키고, -10℃로 냉각했다. 여기에, 물 15ml에 아질산나트륨 3g을 용해한 수용액을 적하하고, -10℃에서 40분간 교반했다. 내용적 1ℓ의 비이커 중에서 물 180ml에 요오드화칼륨 60g을 용해하고, 교반하면서 상기 다이아조늄 염의 용액을 소량씩 적하했다. 이 때, 질소 가스가 발생했다. 실온에서 2시간 교반한 후, 염화메틸렌 200ml를 가하고, 추가로 아황산나트륨을 소량 가하였다. 유기층을 추출하고, 10% 아황산나트륨 수용액 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거하여 수득된 흑적갈색 오일을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인)로 정제하여 약간 분홍색인 고체 10.47g을 수득했다. 이 고체를 메탄올로 여과함으로써 2,5-다이브로모아이오도벤젠 7.51g을 백색 결정으로서 수득했다(수율 52%).

(2) 합성 중간체 2-(2,5-다이브로모페닐)나프탈렌의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 2,5-다이브로모아이오도벤젠 3.70g(1.1 당량), 2-나프탈렌보론산 1.60g 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.33g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 35ml 및 2mol/l 탄산나트륨 수용액 16ml(3.43 당량)를 가하여 8시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 물 및 톨루엔을 가하여 유기층을 추출하고, 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거했다. 잔사인 오렌지색 오일 4.8g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인)로 정제하여 2-(2,5-다이브로모페닐)나프탈렌 2.77g을 백색 고체로서 수득했다(수율 75%).

(3) 화합물 (1)의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 2-(2,5-다이브로모페닐)나프탈렌 2.7g, N-페닐카바졸보론산 4.49g(2.1 당량) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.52g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 80ml 및 2mol/l 탄산나트륨 수용액 25.6ml(3.43 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 물 및 톨루엔을 가하고, 불용물을 여과하고, 모액을 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거한 후, 잔사인 흑갈색 고체를 아세트산에틸로 세정하여 회색 결정 4g을 수득했다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔/헥세인=1/1(용량비))로 정제함으로써 목적하는 화합물 (1) 4.07g을 백색 고체로서 수득했다(수율 79%).

실시예 2 [화합물 (10)의 합성]

(1) 합성 중간체 브로모퀴터페닐의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 3-바이페닐보론산 5g, 3,5-다이브로모바이페닐 3.87g 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.87g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 100ml 및 2mol/l 탄산나트륨 수용액 43.3ml(3.43 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 톨루엔으로 유기층을 추출하고, 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 유기층을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔/헥세인=1/1(용량비))로 정제하여 브로모퀴터페닐 7.0g을 백색 고체로서 수득했다(수율 72%).

(2) 합성 중간체 퀴터페닐보론산의 합성

내용적 300ml의 4구 플라스크 중에서 브로모퀴터페닐 7.0g을 아르곤으로 치환했다. 여기에, 탈수 톨루엔 70ml 및 탈수 에터 70ml를 가하고, 드라이아이스/메탄올 조에서 냉각하고, -40 내지 -30℃에서 1.56 mol/l n-부틸리튬 헥세인 용액을 적하했다. 0℃까지 승온한 후, 즉시 -63℃로 재냉각하고, 30분간 교반했다. 보론산 트라이아이소프로필 에스터 12.5ml(3 당량)를 에터 20ml에 용해한 용액을 적하하고, -63℃에서 5시간 교반했다. 밤새 방치한 후, 5질량% 염산 수용액으로써 산성

화하고, 톨루엔으로 유기층을 추출하고, 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거한 후, 잔사인 백색 고체를 톨루엔으로 여과함으로써 퀴터페닐보론산 5.52g을 백색 결정으로서 수득했다(수율 87%).

(3) 화합물 (10)의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 2,5-다이브로모아이오도벤젠 5.0g(1.1 당량), 퀴터페닐보론산 4.40g 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.44g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 70ml 및 2 mol/l 탄산나트륨 수용액 20.5ml(3.43 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 불용물을 여과하고, 모액을 톨루엔으로 추출하고, 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거함으로써 화합물 (10)의 합성 중간체 5.15g을 크림색 고체로서 수득했다(수율 76%).

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 합성 중간체 5.15g, N-페닐카바졸보론산 5.75g(2.1 당량) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.33g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 100ml 및 2 mol/l 탄산나트륨 수용액 16.3ml(3.43 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 석출물을 여과하고, 물 및 메탄올로 순차적으로 세정함으로써 목적하는 화합물 (10) 4.53g을 회백색 결정으로서 수득했다(수율 55%).

실시예 3 [화합물 (12)의 합성]

실시예 2에 있어서, 3-바이페닐보론산 대신에 [1,1',3',1'']터페닐-5'-보론산을 이용한 것 외에는 실시예 2와 같이 하여 목적하는 화합물 (12)를 수득했다.

실시예 4 [화합물 (16)의 합성]

(1) 합성 중간체 3,5-다이브로모-[1,1';2',1'']터페닐의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 3,5-다이브로모페닐보론산 4.62g(1.1 당량), 2-아이오도바이페닐 4.20g 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.52g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 45ml 및 2 mol/l 탄산나트륨 수용액 22.5ml(3.0 당량)를 가하고, 8시간 가열 환류했다. 냉각 후, 물 및 톨루엔을 가하고, 유기층을 추출하고, 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거했다. 잔사를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 헥세인)으로 정제함으로써 3,5-다이브로모-[1,1';2',1'']터페닐 4.83g을 백색 고체로서 수득했다(수율 83%).

(2) 화합물 (16)의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 3,5-다이브로모-[1,1'; 2',1'']터페닐 3.88g, N-페닐카바졸보론산 6.02g(2.1 당량) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.69g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 60ml 및 2 mol/l 탄산나트륨 수용액 30ml(3.0 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 냉각 후, 물 및 톨루엔을 가하고, 불용물을 여과하고, 모액을 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거한 후, 잔사인 흑갈색 고체를 아세트산에틸로 세정하여 회색 결정 약 6g을 수득했다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개 용매: 톨루엔/헥세인 =1/1)로 정제함으로써 목적하는 화합물 (16) 5.13g을 백색 고체로서 수득했다(수율 72%).

실시예 5 [화합물 (25)의 합성]

(1) 화합물 (25)의 합성 중간체의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 3,5-다이브로모아이오도벤젠 5g(1.1 당량), 화합물 (10)의 합성에 이용한 퀴터페닐보론산 4.40g 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.44g(0.03당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 70ml 및 2 mol/l 탄산나트륨 수용액 21.5ml(3.43 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 불용물을 여과하고, 모액을 톨루엔으로 추출하고, 물 및 포화 식염수로 순차적으로 세정했다. 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 용매를 증류 제거함으로써 화합물 (25)의 합성 중간체 5.15g을 크림색 고체로서 수득했다(수율 76%).

(2) 화합물 (25)의 합성

내용적 300ml의 3구 플라스크 중에서 화합물 (25)의 합성 중간체 5.15g, N-페닐카바졸보론산 5.75g(2.1 당량) 및 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 0.33g(0.03 당량)을 아르곤 치환했다. 추가로, 탈수 톨루엔 100ml 및 2 mol/l 탄산나트륨 수용액 16.3ml(3.43 당량)를 가하고, 10시간 가열 환류했다. 밤새 방치한 후, 석출물을 여과하고, 물 및 메탄올로 순차적으로 세정하여 목적하는 화합물 (25) 5.02g을 회백색 결정으로서 수득했다(수율 61%).

실시예 6 (유기 EL 소자의 제조 평가)

(1) 세정

25mm×75mm, 두께 1.1mm의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판(지오마텍사 제품)을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 행한 후, UV(자외선) 오존 세정을 30분간 실시했다.

(2) 정공 주입층의 형성

세정 후의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판을 진공 증착 장치내의 기판 홀더에 장착하고, ITO 투명 전극 상에 N,N-비스(N,N-다이페닐-4-아미노페닐)-N,N-다이페닐-4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐(이하, TPD232로 약기함)을 진공도 6.65×10^{-5} Pa 및 증착속도 0.1 내지 0.3nm/sec의 조건으로 증착하여 막 두께 60nm의 제 1 정공 주입층(정공 수송층의 기능도 가짐)을 성막했다.

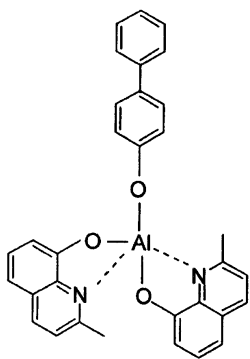
이 TPD232막 상에 진공도 6.65×10^{-5} Pa 및 증착속도 0.1 내지 0.3nm/sec의 조건으로 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(이하, 'NPD'로 약기함)을 증착하여 막 두께 20nm의 제 2 정공 주입층(정공 수송층의 기능도 가짐)을 성막했다.

(3) 유기 발광층의 형성

이어서, 상기와 같은 진공 증착 장치를 이용하여 이전 공정에서 형성한 NPD막 상에 상기 화합물 (1)(Tg: 110℃ 이상)을 진공도 6.65×10^{-5} Pa 및 증착속도 0.1 내지 0.3nm/sec의 조건으로 증착하여 막 두께 30nm의 유기 발광층을 성막했다. 이때, 상기 화합물 (1)의 증착과 동시에 인광성 도펀트로서 트리스(2-페닐피리딘)이리듐을 2원 증착(동시 증착)했다. 한편, 인광성 도펀트의 증착속도를 조절하여, 유기 발광층의 전체량을 100질량%로 했을 때에 인광성 도펀트의 배합량이 7질량%가 되도록 증착했다.

(4) 정공 장벽층의 형성

이어서, 상기와 같은 진공 증착 장치를 이용하여 이전 공정에서 형성한 유기 발광층 상에 진공도 6.65×10^{-5} Pa 및 증착속도 0.1 내지 0.3nm/sec의 조건으로 이하의 화학식으로 표시되는 화합물(BAlq)을 막 두께 10nm의 정공 장벽층으로서 증착했다.



(5) 전자 주입층의 형성

이어서, 같은 진공 증착 장치를 이용하여 이전 공정에서 형성한 정공 장벽층 상에 진공도 6.65×10^{-5} Pa 및 증착속도 0.1 내지 0.3nm/sec의 조건으로 트리스(8-퀴놀린올)알루미늄막(이하, 'Alq막'으로 약기함)을 성막하여 전자 주입층으로 했다. 이 때, Li(Li원: 사에스케터사 제품)와 Alq를 1:1의 몰비가 되도록 2원 증착(동시 증착)하여 전자 주입층으로서의 막 두께 20nm의 Alq/Li막을 성막했다.

(6) 음극의 형성

이어서, 같은 진공 증착 장치를 이용하여 이전 공정에서 형성한 전자 주입층 상에 진공도 6.65×10^{-5} Pa 및 증착속도 0.5 내지 1.0nm/sec의 조건으로 금속 Al을 증착하여 막 두께 150nm의 음극으로 했다.

(7) 밀봉 공정

수득된 유기 EL 소자를 건조 질소를 도입한 드라이 박스 내에 수용하고, 추가로 청색 유리로 발광면을 피복하는 동시에 주변부에 대하여 양이온 경화형 접착제 TB3102(쓰리본드(주) 제품)로 처리하여 밀봉했다. 이렇게 하여 유기 EL 소자 (I)을 제조했다.

(8) 유기 EL 소자의 평가

수득된 유기 EL 소자에 있어서의 양극과 음극 사이에 직류전압 5V를 인가한 바, 발광휘도가 120nit이고 발광효율이 40cd/A인 녹색 발광이 수득되는 것을 확인했다. 그리고, 초기 휘도가 500nit인 정전류 구동을 행하여 수명시험을 실시했다. 그 결과, 초기 휘도가 반이 되는 구동시간인 반감기는 5300시간으로 실용적인 시간인 것을 확인했다. 또한, 내열시험으로서 105℃ 환경조건에 있어서 통전 시험을 실시한 바, 통전 후 500시간 경과한 후에도 충분한 발광휘도를 갖는 녹색 발광이 수득되는 것을 확인했다. 수득된 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 7

전자 주입층의 형성시에 Alq만을 발광층 상에 20nm 적층하고, 이어서 LiF를 1nm 적층한 것 외에는 실시예 6과 완전히 동일하게 하여 유기 EL 소자 (II)를 제조했다. 유기 EL 소자 (II)에 있어서의 양극과 음극 사이에 직류전압 5V를 인가한 바, 발광휘도가 100nit이고 발광효율이 40cd/A인 녹색 발광이 수득되는 것을 확인했다. 그리고, 초기 휘도가 500nit인 정전류 구동을 행하여 수명시험을 실시했다. 그 결과, 초기 휘도가 반이 되는 구동시간인 반감기는 5500시간으로 실용적인 시간인 것을 확인했다. 또한, 내열시험으로서 105℃ 환경조건에 있어서 통전 시험을 실시한 바, 통전 후 500시간 경과한 후에도 충분한 발광휘도를 갖는 녹색 발광이 수득되는 것을 확인했다. 수득된 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 8 내지 실시예 34

카바졸 유도체로서, 화합물 (1) 대신에 화합물 (2) 내지 화합물 (28)을 이용한 것 외에는 실시예 7과 완전히 동일하게 하여 소자를 제조하고, 같은 평가를 실시했다. 수득된 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1에 나타낸 바와 같이 발광효율, 반감수명 및 내열성도 양호한 것이 밝혀졌다.

[표 1]

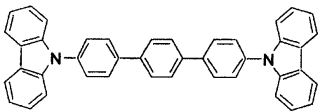
실시예	화합물	전압 (V)	발광휘도 (nit)	발광효율 (cd/A)	발광색	반감수명(시간) (초기 500nit)	105℃ 통전 시험(시간)
6	(1)	5	120	40	녹색	5300	>500
7	(1)	5	100	40	녹색	5500	>500
8	(2)	5	100	40	녹색	4200	>500
9	(3)	5	95	42	녹색	3900	>500
10	(4)	5	123	39	녹색	3882	>500
11	(5)	5	103	41	녹색	5210	>500
12	(6)	5	105	45	녹색	5300	>500
13	(7)	5	105	44	녹색	5022	>500
14	(8)	5	114	39	녹색	5036	>500
15	(9)	5	99	38	녹색	4996	>500
16	(10)	5	114	39	녹색	4900	>500
17	(11)	5	128	41	녹색	5232	>500
18	(12)	5	99.6	44	녹색	5147	>500
19	(13)	5	102	43	녹색	5234	>500
20	(14)	5	106	39	녹색	5500	>500
21	(15)	5	132	38	녹색	5267	>500
22	(16)	5	141	44	녹색	5600	>500
23	(17)	5	123	42	녹색	5250	>500
24	(18)	5	124	43	녹색	5253	>500
25	(19)	5	117	43	녹색	5341	>500
26	(20)	5	109	41	녹색	5005	>500
27	(21)	5	132	39	녹색	5236	>500
28	(22)	5	141	56	녹색	4478	>500
29	(23)	5	123	41	녹색	5110	>500
30	(24)	5	124	40	녹색	4132	>500
31	(25)	5	117	50	녹색	6457	>500
32	(26)	5	109	43	녹색	4523	>500
33	(27)	5	99	38	녹색	5457	>500
34	(28)	5	89	40.5	녹색	3100	>500

실시예 35

실시예 6의 정공 장벽층에 있어서, Alq를 증착할 때 알칼리 금속인 금속 Cs와 Alq를 몰비 1:1의 비율로 동시 증착한 것 외에는 실시예 6과 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제조하여 평가했다. 그 결과, 직류전압 4.0V의 인가에서도 발광휘도가 100nit이고 발광효율이 40cd/A인 녹색 발광이 수득되는 것을 확인했다. 또한, 초기휘도가 500nit인 정전류 구동을 행하여 수명시험을 실시한 바, 반감기는 4000시간이었다. 또한, 내열시험으로서, 85℃ 환경조건에 있어서 통전 시험을 실시한 바, 통전 후 500시간 경과한 후에도 충분한 발광휘도를 갖는 녹색 발광이 수득되는 것을 확인했다.

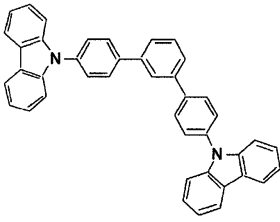
비교예 1

유기 발광층에 화합물 (1) 대신에 하기 식으로 표시되는 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 7과 완전히 동일하게 유기 EL 소자를 제조했다. 수득된 유기 EL 소자에 직류전압 5V를 인가한 바, 발광휘도가 30nit이고 발광효율이 8cd/A인 녹색 발광이 수득되어 현저히 발광효율이 저하되었다. 또한, 105℃의 고온 통전을 행한 바, 4시간 후에 회로 단락이 발생하여 점등시키는 것이 불가능해졌다. 따라서, 효율이 작고 내열성이 나쁘다는 것이 판명되었다.



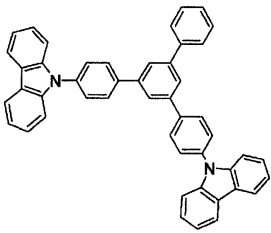
비교예 2

유기 발광층에 화합물 (1) 대신에 하기 식으로 표시되는 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 7과 완전히 동일하게 유기 EL 소자를 제조했다. 수득된 유기 EL 소자에 직류전압 5V를 인가한 바, 발광휘도가 50nit이고 발광효율이 15cd/A인 녹색 발광이 수득되어 현저히 발광효율이 저하되었다. 또한, 105℃의 고온 통전을 행한 바, 200시간 후에 회로 단락이 발생하여 점등시키는 것이 불가능해졌다. 따라서, 효율이 작고 내열성이 나쁘다는 것이 판명되었다.



비교예 3

유기 발광층에 화합물 (1) 대신에 하기 식으로 표시되는 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 7과 완전히 동일하게 유기 EL 소자를 제조했다. 수득된 유기 EL 소자에 직류전압 5V를 인가한 바, 발광휘도가 80nit이고 발광효율이 23cd/A인 녹색 발광이 수득되어 현저히 발광효율이 저하되었다. 또한, 초기 휘도가 500nit인 정전류 구동을 행하여 수명시험을 실시한 바, 반감기는 50시간이었다. 또한, 105℃의 고온 통전을 행한 바, 400시간 후에 회로 단락이 발생하여 점등시키는 것이 불가능해졌다. 따라서, 발광 효율이 작고 내열성이 나쁘다는 것이 판명되었고, 수명도 짧다는 것이 판명되었다.



산업상 이용 가능성

본 발명의 유기 EL 소자는 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백라이트 또는 계기류 등의 광원, 표시관 및 표시등 등에 적합하게 이용할 수 있다.

专利名称(译)	用于有机电致发光器件和有机电致发光器件的主体材料		
公开(公告)号	KR1020060127059A	公开(公告)日	2006-12-11
申请号	KR1020067014495	申请日	2005-01-18
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	NAKAMURA HIROAKI 나카무라히로아키 ARAKANE TAKASHI 아라카네다카시 IWAKUMA TOSHIHIRO 이와쿠마도시히로 IKEDA KIYOSHI 이케다기요시 IKEDA HIDETSUGU 이케다히데츠구 KUBOTA MINEYUKI 구보타미네유키		
发明人	나카무라히로아키 아라카네다카시 이와쿠마도시히로 이케다기요시 이케다히데츠구 구보타미네유키		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K2211/186 H01L51/0054 H01L51/0081 C09K2211/185 C09K11/06 H01L51/5016		
代理人(译)	KIM, CHANG SE		
优先权	2004012630 2004-01-21 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供用于获得具有优异耐热性的有机电致发光显示器的化合物，其发光寿命长。该化合物可以由下列化学式I表示的咪唑衍生物形成。化学式I中的R₁和R₂中的一个是等式，是由下列化学式II表示的衍生性。在该情况下，Ar是3,5-二苯基苯基的另一个被排除在由下列化学式II表示的基团中，并且由R₂表示的固定日期是化学式II，此外，R₁是氢原子它是氢原子的芳基或核部分6到50和化学式II Ar是核子部分6的芳基取代或非取代通过60和，和Ar不包括苯基，4-联苯基和4-三联苯基或4-四联苯基偏心的。

