(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
H05B 33/20

(45) 공고일자 2003년06월27일
(11) 등록번호 10-0389568
(24) 등록일자 2003년06월17일

(21) 출원번호 10-2000-0054051
(22) 출원일자 2000년09월14일

(65) 공개번호 특2001-0050455
(43) 공개일자 2001년06월15일

(30) 우선권주장 11-261209 1999년09월14일 일본(JP)

(73) 특허권자 닛본 덴끼 가부시끼가이샤
일본국 도꾜도 미나도꾸 시바 5쪼메 7방 1고

(72) 발명자 사카구치요시카즈
일본국도꾜도미나도꾸시바5쪼메7방1고닛본덴기가부시끼가이샤나이

모리겐지
일본국도꾜도미나도꾸시바5쪼메7방1고닛본덴기가부시끼가이샤나이

(74) 대리인 조의제

심사관 : 민경신

(54) 유기전계발광장치 및 그것을 이용한 패널

요약

전하주입을 용이하게 하기 위해 애노드 또는 캐소드로부터 정공들 또는 전자들이 주입되는 동안 에너지장벽(energy barrier)이 감소되고; 전하수송층이 저지층(blocking layer)으로 작용하여 정공들 또는 전자들이 발광층을 통과하는 것을 방지하고; 그리고 정공들과 전자들이 효율적으로 재결합하는 향상된 EL효율을 가지는 청색유기EL장치. 유기전계발광장치는, 이극전극들 사이에 청색발광하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층으로 구성되는 그룹에서 선택되는 적어도 2이상의 유기-화합물층들을 가지는데, 상기 전자주입 또는 전자수송층은 발광층보다 높은 전리전압(ionization potential)을 가진다.

대표도

도 1

색인어

유기전계발광, 전리전압

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 유기EL장치의 제1실시예의 구성을 보이고;
도 2는 본 발명에 따른 유기EL장치의 제1실시예의 구성을 보이고;

도 3은 본 발명에 따른 유기EL장치의 제1실시예의 구성을 보이고;
도 4는 종래기술에 따른 유기EL장치에서 사용되는 재료들의 개략적 에너지도(energy diagram)이고;
도 5는 본 발명에 따른 유기EL장치에서 사용되는 재료들의 개략적 에너지도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기전계발광장치 및 그것을 이용한 패널에 관한 것이다. 유기전계발광장치(이하, 유기EL장치라고 함)는 자발광형(self-light emitting type)의 평면-디스플레이로서 그 용도가 유망시되고 있다. 무기EL장치와 달리, 유기EL장치는 교류 및 고전압에 의해 구동될 필요가 없어 직류 및 저전압에서 구동될 수 있고, 다양한 유기화합물이 이용될 수 있기 때문에 다색화가 용이하다.
따라서, 컬러디스플레이등에로의 응용이 기대되어 집중적으로 연구되어 왔다.
유기EL장치가 컬러디스플레이에 응용될 때, 적색, 녹색 및 청색등의 광을 위한 3원색의 발광이 제공될 필요가 있다. 이들 중, 다수의 녹색발광의 실시예들이 보고되어 왔다. 예를 들어, 알려진 녹색장치들에는 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(응용물리학 레터즈 51, p.913(1987)) 또는 디아릴 아민 유도체(일본특허 NO. 2,686,418)을 이용한 것들이 포함된다.
적색발광하는 유기EL전계장치에 대해서는, 예를 들어, 일본특허 No. 2,795,932에, 청색광이 형광크롬층에서 파장변환되는 유기EL장치가 설명되고 있는 반면, 일본특허공개공보 Nos. 평07-272854, 평07-288184 및 평-08-286033에는 적색 형광크롬이 적색 또는 청색을 발광하는 형광층에 도프된 적색을 발광하는 유기EL장치가 설명되고 있다.
청색발광장치에 대해서는, 많은 종류들의 장치가 설명되어 있다; 예를 들어, 스틸벤화합물(일본특허공개공보 No. 평05-295359), 트리아릴아민유도체(일본특허공개공보 No. 평07-53955), 테트라아릴디아민유도체(일본특허공개공보 No. 평-08-48656) 및 스티릴레이티드비페닐화합물(일본특허공개공보 No. 평06-132080)을 이용한 것들.
그러나, 청색발광재료 그 자체는, 적색 또는 녹색 발광재료보다 더 큰 에너지갭(HOMO 및 LUMO 준위간의 에너지 차이)을 가지고 있어, 유기전계발광장치에서 주로 사용되는 예를 들어 트리스(8-퀴놀리놀) 알루미늄 및 비스(8-퀴놀리놀)마그네 슘과 같은 8-히드록시퀴놀린 금속착체 또는 옥사디아졸 유도체로 만들어진 전자-수송층 보다 더 높은 전리전압(ionization potential)을 가진다. 따라서, 도 4에서 나타난 것과 같이, 전자-수송층은 낮은 정공-저지성을 가지고 있어, 정공들이 층을 통과하여, 정공-전자 재결합 효율의 감소를 초래한다. 그 결과, 낮은 EL발광효율, 감소된 최대휘도 및 발광위치의 변동과 같은 문제점들이 발생한다.
한편, 유기EL장치는, 전계-여기형 발광의 무기EL장치와 달리 각각 애노드 및 캐소드로부터 정공캐리어들 및 전자캐리어들을 주입하여 이들 캐리어들을 재결합시켜 발광하는 캐리어 주입형 장치이다. 유기EL장치에서 성능향상을 위해서는, 발광층만으로 구성되는 단층형 장치보다 발광층이 전하수송층과 결합된 적층형 장치가 바람직하다고 생각된다. 이것은, 다층형 장치에서 발광 및 전하수송재료의 적절한 조합이 애노드로부터 정공주입 또는 캐소드로부터의 전자주입동안 에너지장벽을 낮춰 전하주입을 용이하게 할 뿐만 아니라 전하수송층이 발광층을 통한 정공들 또는 전자들의 전송을 방지하는 저지층으로서 작용하게 하기 때문이다. 그것은 발광층에서 정공들과 전자들의 수적 균형을 향상시켜, 그 결과 재결합이 효율적으로 되어 EL발광효율을 향상시키는 것 같다. 따라서, 고효율의 유기EL장치를 제조에 있어서는 발광 및 전하수송층들 사이 계면에서 정공 또는 전자 저지성을 향상시키는 것이 핵심이다.
정공수송성을 가진 적색 또는 녹색 발광층에 대해서는, 발광재료의 에너지갭이 상대적으로 작다. 따라서, 발광재료보다 높은 전리전압을 가지는 전자수송재료가 될 수 있는 재료들이 많다. 그러나, 종래의 청색 유기EL장치에서, 청색발광재 료는 상술된 대로 더 큰 에너지갭을 가지고 있어, 우수한 성막성(deposition property)과 막-질 안정성을 나타내는 전자수송재료를 선택하는 것이 어렵다. 도 4에 나타난 바와 같이, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(Alq3)는 예로서 전자수송 또는 녹색발광재료로서 통상 사용된다.
이 재료는 우수한 캐리어수송 및 성막성을 나타내지만, 5.7 내지 5.8 eV인 홀-수송 청색발광재료의 것보다 낮은 5.67eV의 전리전압을 가진다. 따라서, 정공-수송청색발광재료에 대해 낮은 정공-저지성을 나타내어, 정공들이 그 재료를 통과하여 재결합효율 및 EL발광효율의 감소를 초래한다.

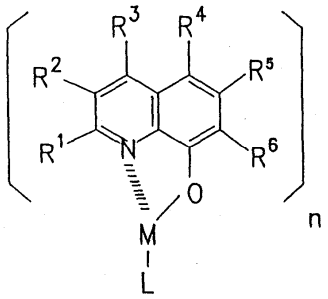
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 상기 유기EL청색장치에서의 문제점을 개선하는 것이고, 특히 C.I.E. 색도도(1931)에서 X,Y 좌표가 (0.25, 0.25) 이하인 청색(BLUE), 녹색을 띤 청색(GREENISH BLUE) 및 자주빛을 띤 청색(PURPLISH BLUE)의 범위내에서 청색장치에서의 휘도 및 효율을 향상시키는 것이다.

발명의 구성 및 작용

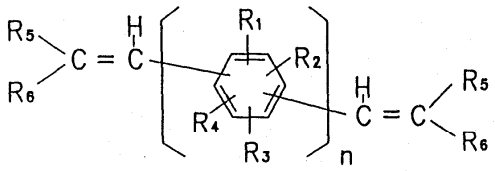
본 발명의 제1양태에 따르면, 이극전극들 사이에 청색을 발광하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층으로 구성되는 그룹에서 선택된 적어도 2이상의 유기-화합물층들을 포함하고, 상기 전자주입 또는 전자수송층은 발광층의 전리전압보다 높은 전리전압을 가지는 유기전계발광장치가 제공된다.
본 발명의 제2양태에 따르면, 제1 양태에서 발광층이 정공 수송성(transportation property)을 가진다.
본 발명의 제3양태에 따르면, 제1 또는 제2양태에서 전자주입 또는 전자수송층은 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물을 포함한다.

화학식 1



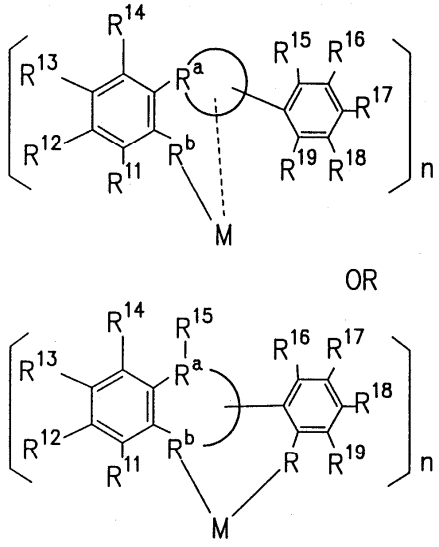
여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R ^{1} 내지 R ^{6} 은 독립적으로 수소원자, 또는 할로겐 그리고 알킬, 알콕시 및 시아노기로 구성되는 그룹에서 선택되는 기이고; L은 할로겐 그리고 치환 또는 무치환 알콕시, 아릴옥시 및 알킬로 구성되는 그룹에서 선택되는 기를 가지는 리간드를 나타내고; 만약 n이 2일 때, R ^{1} 내지 R ^{6} 중 동일한 기호에 나타내어지는 기들이 다르거나 동일하다면 n은 1 또는 2이다.
본 발명의 제4양태에 따르면, 제1 내지 제3양태중 어느 하나에서, 발광층은 화학식 2 또는 3에 의해 나타내어지는 화합물을 포함한다.

화학식 2



여기서, R $_{1}$ 내지 R $_{4}$ 는 독립적으로 수소원자, 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아미노 또는 시아노를 나타내고; n이 1 이상인 때, 다른 고리에서 R $_{1}$ 내지 R $_{4}$ 중 동일한 기호에 의해 나타내어지는 기들은 다르거나 같고; R $_{5}$ 및 R $_{6}$ 은 독립적으로 6 내지 12 탄소원자들을 가지는 선택적으로 치환된 아릴을 나타내고; n은 3 내지 6인 정수이다.

화학식 3



여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R ^{11} 내지 R ^{19} 은 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬, 알콕시 및 아릴옥시로 구성되는 그룹에서 선택되는 기를 나타내고; R ^{11} 내지 R ^{14} 또는 R ^{15} 내지 R ^{19} 은 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 고리를 형성하고; R ^{a} 는 R ^{11} 내지 R ^{19} 에서 치환될 수 있는 기이고, R ^{b} 는 헤테로 원자이고, R ^{a} 및 R ^{b} 는 독립적으로 또는 상호간에 결합되어 헤테로고리를 형성하고; n은 2 또는 3을 나타내고; R은 2가기를 나타낸다.

본 발명에서는, 발광층의 전리전압이 5.9eV 미만인 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 전자수송층의 전리전압이 5.9eV 이상인 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 전자수송층의 전리전압이 발광층의 전리전압 보다 적어도 0.1eV 더 높은 것이 바람직하다.

본 발명에서는, 전자수송층의 글라스-전이온도가 80℃ 이상인 것이 바람직하다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 제1 내지 제8양태중의 어느 하나에서의 유기전계발광장치를 포함하는 패널이 제공된다.

본 발명의 목적들 및 특징들은 수반된 도면과 결합하여 다음의 상세한 설명을 참고하면 더욱 명백하게 될 것이다.

표 6 및 도 5는, 본 발명에서 사용된 갈륨금속착체가 5.9 내지 6.1eV의 큰 전리전압을 가지고, 상당히 우수한 캐리어 수송성, 성막성 및 막열안정성을 나타낸 다는 것을 보여준다.

상기 재료들을 포함하고 상기 장치의 구조를 가진 본 발명에 따른 유기EL장치에서, 애노드로부터 주입된 정공들은 전자수송층에 의해 확실하게 저지되는 반면에, 캐소드로부터 주입된 전자들은 발광층에 의해 저지되어 캐리어재결합 효율이 향상된다. 따라서, 청색발광장치에 관한 것이지만, 본 발명에 따른 유기EL장치에서 발광효율이 감소되지 않고, 본 발명에 따른 유기EL장치의 최대휘도는 종래의 Alq 3을 채용한 유기EL장치보다 더 커질 수 있다.

본 발명에 따른 유기EL장치에서, 정공들은 장치를 통과하지 않고 전력은 종래장치와 비교해서 현저하게 향상되어 전력소비가 감소된다. 더욱이, 본 발명에 따른 유기EL장치는 낮은 부하조건하에서 작동할 수 있으므로, 장치수명이 연장된다.

5.9eV이상의 전리전압을 가지는 전자수송층으로 청색발광층에서 에너지갭을 증가시킬 수 있다.

본 발명에 따른 유기EL장치는 발광파장을 감소시킬 수 있다. 따라서, 종래재료들로 얻을 수 없는 우수한 청색색도를 가지는 유기EL장치가 제조될 수 있고, 종래의 유기EL장치와 이러한 유기EL장치가 결합하여 다양한 색도들을 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 유기EL장치는 애노드 및 캐소드 사이의 적어도 2이상의 유기막들이 있는 구조를 가진다. 예를 들어, 이들 층들은 다음과 같이 결합된다:

(1) 애노드, 발광층, 전자수송층 및 캐소드(도 1 참조);

(2) 애노드, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드(도 2 참조);

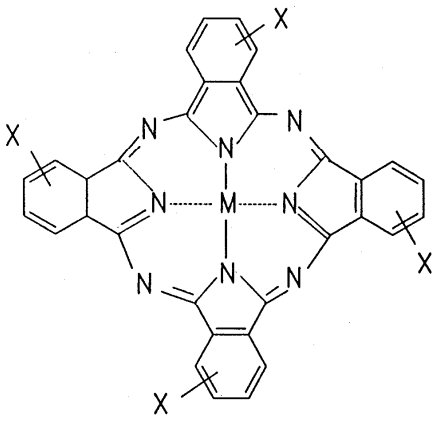
(3) 애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드(도 3 참조).

본 발명에 따른 유기EL장치는 상기 구성중 하나를 가진다.

본 발명에 따른 유기EL장치에서 사용되는 애노드는 정공수송층으로 정공들을 주입하는 역할을 맡고 있다. 애노드는 4.5eV 또는 그 이상의 전리전압 또는 일함수를 가지는 것이 효율적이다. 본 발명에서 애노드로서 사용될 수 있는 구체적 재료들에는 인듐-틴-옥사이드(ITO), 틴옥사이드(NESA), 금, 은, 백금 및 구리가 포함된다.

본 발명에 따른 유기EL장치에서 정공주입층을 형성하는 정공주입재료들에는 이에 한정되는 것은 아니지만, 다음 화학식 4에 의해 나타내어지는 금속 또는 비금속 프탈로시아닌이 포함되고;

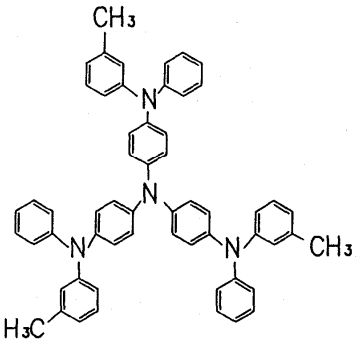
화학식 4



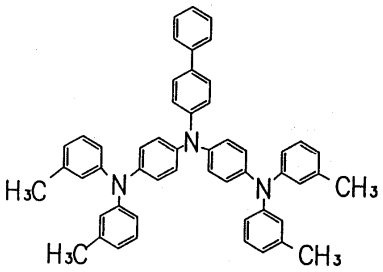
여기서, X는 수소이고 M은 Cu, VO, TiO, Mg 및 H2으로 구성되는 그룹에서 선택되는 적어도 하나이고;

다음의 화학식 5 내지 8 중 하나에 의해 나타내어지는 아릴아민화합물:

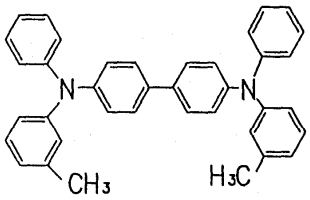
화학식 5



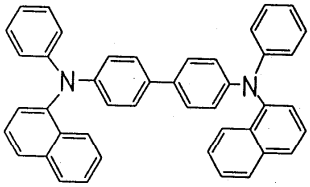
화학식 6



화학식 7

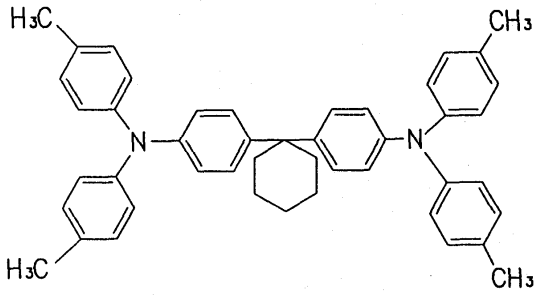


화학식 8



그리고, N,N'-디페닐-N,N'-비스(α-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'디아민(α-NPD라고 함)이 포함된다.
본 발명에 따른 유기EL장치에서 사용되는 정공수송층을 형성하기 위한 정공수송재료에는 제한이 없다. 정공수송재료로서 통상 사용될 수 있는 어떤 화합물도 이와 같은 재료로서 사용될 수 있고, 그것이 이와 같은 재료로서 사용될 수 있는 한 어떤 재료도 사용될 수 있다.
이와 같은 정공수송재료의 예들에는 다음 화학식 9에 의해 나타내어지는 디아민화합물이 포함된다;

화학식 9

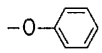
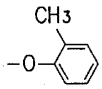
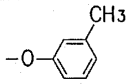
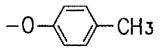
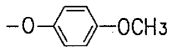
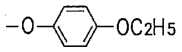
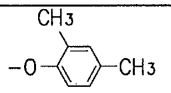
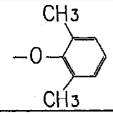
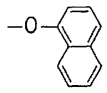
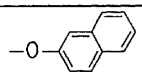
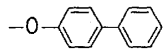
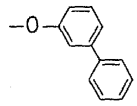
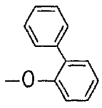


비스(디(p-토릴)아미노페닐)-1,1-시클로헥산; N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'비페닐-4,4'디아민; 그리고 N,N'-디페닐-N,N'-비스(α-나프틸)-(1,1'비 페닐)-4,4'디아민과, 트리아민, 테트라아민 및 스타-버스트분자들.
본 발명에 따른 유기EL장치의 캐소드는, 전자수송층으로 전자들을 효율적으로 주입하기 위해 애노드보다 더 작은 일함수를 가진 재료로 제조되는 것이 바람직하다. 캐소드로서 사용될 수 있는 구체적 재료들에는, 인듐, 알루미늄, 마그네슘과 같은 원소들; 마그네슘-인듐, 마그네슘-알루미늄, 알루미늄-리튬 및 마그네슘-은과 같은 합금; 상기 원소들과 상기 합금들 중 1이상으로 구성된 금속 혼합물 또는 합금들이 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<u>전자주입층 또는 전자수송층용 재료들</u>

본 발명에 따른 유기EL장치에서 사용되는 전자주입층 또는 전자수송층용 재료는 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물을 적어도 1이상 포함한다;
화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물의 예들에는 일본특허공개공보 No. 평10-88121에서 공개된 유기금속착체들이 포함되고;구체적으로
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)클로로갈륨(표 1에서 화합물 No. 116);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)메톡시갈륨(표 1에서 화합물 No. 101);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)에톡시갈륨(표 1에서 화합물 No. 102);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(o-크레졸레이트)(표 1에서 화합물 No. 104);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(m-크레졸레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 105);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(p-크레졸레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 106);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-페놀레이트)갈륨(화학식 12 및 표 1에서 화합물 No. 103);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(o-페닐페놀레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 115);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(m-페닐페놀레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 114);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(p-페닐페놀레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 113);
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-나프톨레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 111); 및
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(2-나프톨레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No. 112)가 사용될 수 있다.

[표 1]

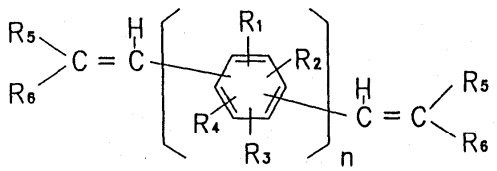
화합물 (substance) NO.	n	M	R^1	R^2~R^4	L
101	2	Ga	$-CH_3$	H	$-OCH_3$
102	2	Ga	$-CH_3$	H	$-OC_2H_5$
103	2	Ga	$-CH_3$	H	
104	2	Ga	$-CH_3$	H	
105	2	Ga	$-CH_3$	H	
106	2	Ga	$-CH_3$	H	
107	2	Ga	$-CH_3$	H	
108	2	Ga	$-CH_3$	H	
109	2	Ga	$-CH_3$	H	
110	2	Ga	$-CH_3$	H	
111	2	Ga	$-CH_3$	H	
112	2	Ga	$-CH_3$	H	
113	2	Ga	$-CH_3$	H	
114	2	Ga	$-CH_3$	H	
115	2	Ga	$-CH_3$	H	
116	2	Ga	$-CH_3$	H	-Cl

이러한 재료들은, 단층-, 혼합- 또는 다층 구조로 본 발명에 따른 유기EL장치에서 상기 전자주입층 또는 전자수송층을 형성하기 위해 단독으로 또는 2 또는 그 이상 결합하여 사용될 수 있다. 전자수송층에 사용되는 상기 재료들 중, 본 발명에서는 DSC(differential scanning calorimeter)로 측정된 Tg가 80°C보다 높은, 보다 바람직하게는 85°C보다 높은 재료를 선택하는 것이 바람직하다.

<u>발광층용 재료들</u>

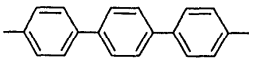
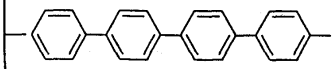
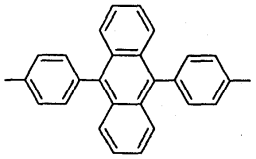
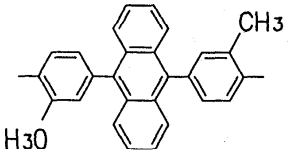
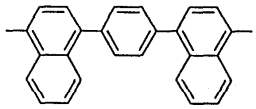
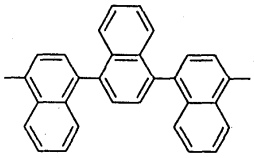
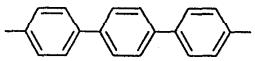
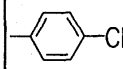
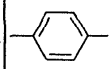
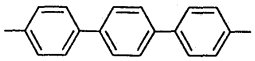
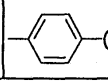
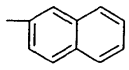
본 발명에 따른 유기EL장치의 발광층에서 사용되는 재료에 대해서는, 전리전압이 전자수송층의 전리전압보다 더 낮아야 한다는 것을 제외하고 제한이 없다. 따라서, 청색 발광재료로서 통상 사용되는 어떤 재료도 사용될 수 있으나, 화학식 2 또는 3에 의해 나타내어지는 1 또는 그 이상의 화합물이 바람직하다.

화학식 2

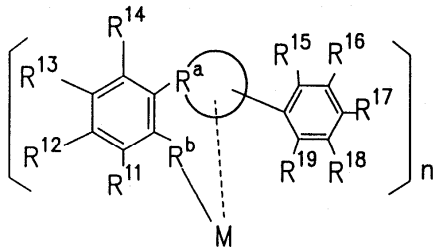


여기서, R_1 내지 R_4 는 독립적으로 수소원자, 또는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아미노 또는 시아노기를 나타내고; n이 2이상인 때, 다른 고리에서 R_1 내지 R_4 중 동일한 기호에 의해 나타내어지는 기들은 다르거나 같고; R_5 및 R_6 은 독립적으로, 6 내지 12 탄소원자들을 가지는 선택적으로 치환된 아릴을 나타내고; n은 3 내 지 6인 정수이다. 구체적인 화합물들은 표 2에서 나타내어진다.

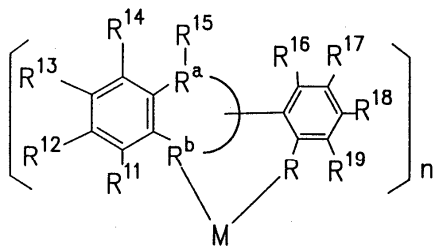
[표 2]

화합물 (substance) NO.	n	일반식(2)에서 [ ]n 표시의 기	R5	R6
201	3			
202	4			
203	3			
204	3			
205	3			
206	3			
207	3			
208	3			

화학식 3



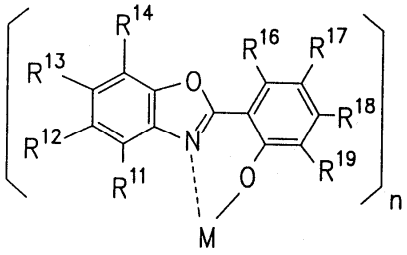
OR



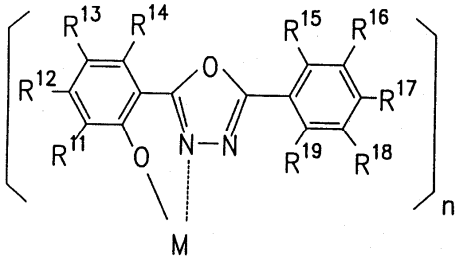
여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R^{11} 내지 R^{19} 은 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬, 알콕시 및 아릴옥시로 구성되는 그룹에서 선택되는 기를 나타내고; R^{11} 내지 R^{14} 또는 R^{15} 내지 R^{19} 는 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 고리를 형성하고; R^{a} 는 R^{11} 내지 R^{19} 에서와 같이 치환될 수 있는 기이고, R^{b} 는 헤테로 원자이고, R^{a} 및 R^{b} 은 독립적으로 또는 상호간에 결합되어 헤테로 시클릭고리를 형성하고; n은 2 또는 3을 나타내고; R은 -O-등의 2가래디컬이다.

화학식 3에 의해 나타내어지는 복수개의 헤테로원자들을 함유하는 5-멤버 고리를 가지는 이러한 화합물의 구체적 구조들은 화학식 3a 내지 3c에 의해 나타내어진다.

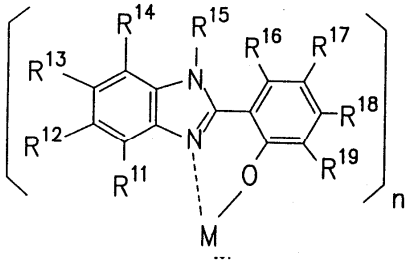
화학식 3a



화학식 3b



화학식 3c



이들식에서, M, R^{11} 내지 R^{19} 및 n은 화학식 3에서 정의된 대로이다.

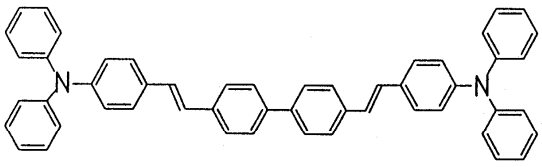
화학식 3a, 3b 및 3c에 의해 각각 나타내어지는 벤즈옥사졸(benzoxazole), 옥사디아졸 및 이미다졸 화합물들의 예들은 표 3에서 보여진다. 달리 표시되지 않는 한, 표 3에서 보여진 화합물들은 화학식 3a 내지 3c에 의해 나타내어지는 모든 화합물들을 포함한다. 구체적으로, 표 3에서 화합물 No. 301에 대해, 화학식 3a에 해당하는 화합물은 후에 기술되는 화학식 16의 화합물이고; 화학식 3b에 해당하는 화합물은 후에 기술되는 $Zn(IMZ)_2$ 이고; 화학식 3c에 해당하는 화합물은 후에 기술되는 $Zn(OXD)_2$ 이다.

[표 3]

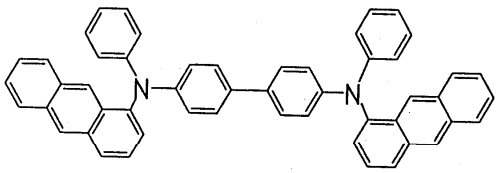
화합물 (substance) NO.	n	M		비고(remarks)
301	2	Zn	R^{11}~R^{19} R^{11}~R^{19}=H	
302	2	Zn	R^{11}~R^{12}=H R^{13}=CH_3 R^{14}~R^{19}=H	
303	2	Zn	R^{11}~R^{16}=H R^{17}=  R^{18}~R^{19}=H	
304	2	Zn	R^{11}~R^{14}=H R^{15}~ R^{16}=  R^{18}~R^{19}=H	
305	3	Al	R^{11}~R^{19}=H	
306	3	Al	R^{11}~R^{16}=H R^{17} =  R^{18}~R^{19}=H	
307	2	Zn	R^{11}~R^{14}=H OR R^{11}~R^{15} R^{15} =  OR R^{16} R^{16}~R^{19}=H OR R^{17}~R^{19}	(3-1) (3-2) OR (3-3)
308	2	Zn	R^{15} $-CH_3$ OR OTHER THAN H R^{16}	(3-1) (3-2) OR (3-3)

호스트(host)로서 상기 화합물은, 게스트(guest)로서 예를들어 화학식 11, 12 또는 13에 의해 나타내어지는 아미노-치환된 디스티릴아릴렌 유도체 또는 페릴렌 유도체로 도프될 수 있다.

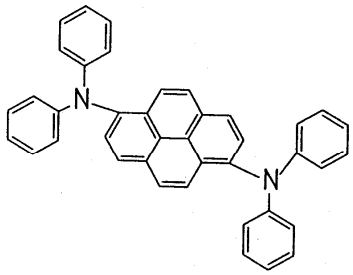
화학식 10



화학식 11

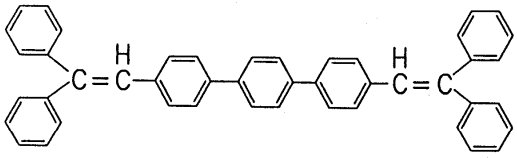


화학식 12



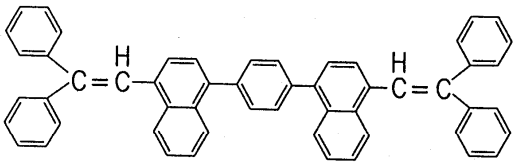
화학식 2에 의해 나타내어지는 화합물의 예들에는, 다음 화합물들을 포함하여 일본특허공보 No. 평07-119407, 일본특허 No. 2,554771, 일본특허공개공보 No. 평08-199162, 일본특허공개공보 No.평08-333569 및 일본특허공개공보 No. 평08-333283에 개시된 것들을 포함한다.

화학식 13



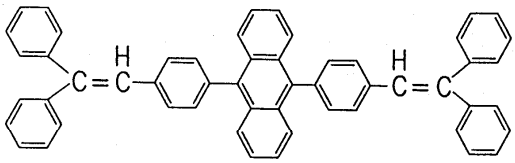
4,4"-비스(2,2-디페닐비닐)p-터페닐(화학식 13);
4,4'''-비스(2,2-디페닐비닐)-p-쿼터페닐;

화학식 14



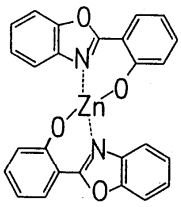
1,4-비스[4-(2,2-디페닐비닐)나프틸]벤젠(화학식 14)

화학식 15



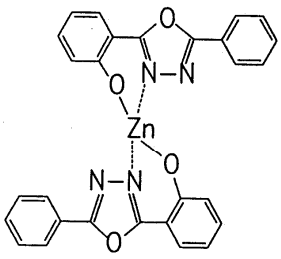
9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센(화학식 15;표 5에서 화합물 No.203);

화학식 16



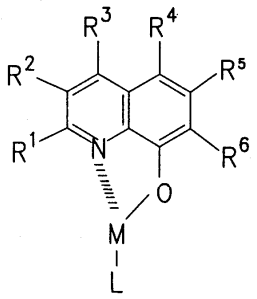
비스[2-m-펜옥시벤조사졸]아연[Zn(OXZ)$_2$](화학식 16);
비스[(2-m-펜옥시-3-페닐)벤지이미다졸]아연(Zn(IMZ)$_2$); 및

화학식 17



비스[(2-페닐-6-m-펜옥시)-1,3,4-옥사디아졸]아연(Zn(OXD)$_2$ (화학식 17).
트리스[(2-페닐-5-m-펜옥시)-1,3,4-옥사디아졸]알루미늄(Al(OXD)$_3$)(화학식 3b에 의해 나타내어지고; 표 3에서 화합물 No.305의 하나)도 포함된다.
본 발명에 따른 유기EL장치를 제조하는 방법도 설명될 것이다.
본 발명에 따른 유기EL장치에서 각층을 형성하기 위한 방법에는 제한이 없다. 본 발명에 따른 유기EL장치에서 사용되는 유기막은, 진공증착, 분자선증착 및 도포법(application method)들과 같은 잘 알려진 방법에 의해 형성될 수 있다. 도 포법으로서, 막은, 예를 들어 용액 또는 분산액을 이용해서 딥핑, 스핀코팅 또는 캐스팅에 의해 형성될 수 있다. 각 층은 상술된 방법중 어느 하나에 의해 상기 구성으로 형성되어, 본 발명에 따른 유기EL장치가 제조될 수 있게 된다.
본 발명에 따른 유기EL장치에서 각 유기층의 막 두께에 대한 제한은 없다. 그러나, 일반적으로 과도하게 얇은 막은 핀홀과 같은 결함이 발생하는 경향이 있는 반면에, 과도하게 두꺼운 막은 더 높은 인가전압을 필요로 하여 효율이 감소된다. 따라서, 각 유기층의 두께를 예를 들어 수nm 내지 1㎛로 형성하는 것이 바람직하다.
본 발명에 따른 화학식 1에 의해 나타내어지는 전자수송재료는, 원료들로서 갈륨화합물 또는 화학식 18에 의해 나타내어지는 화학식 1의 리간드잔기를 가지는 화합물을 이용하여 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.

화학식 18



갈륨화합물의 예에는, 알킬갈륨, 갈륨알콕사이드, 할로겐화갈륨, 질화갈륨 및 산화갈륨과 같은 이온갈륨화합물들이 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 8-하이드록시퀴놀린 및 2-메틸-8-하이드록시퀴놀린 잔기들과 같은 화학식 18에 의해 나타내어지는 2개의 퀴놀린 잔기들이 있을 수 있다. 리간드 L은, 불소, 염소, 브롬 및 염소와 같은 할로겐일수 있고; 선택적으로 치환된 알콕시; 선택적으로 치환된 아릴옥시 및 선택적으로 치환된 알킬일 수 있고, 화합물은 이들 리간드들 중 하나만을 포함할 수 있다. 이와 같은 화학식 1에 의해 나타내어지는 착체, 화학식 18에 의해 나타내어지는 리간드 또는 리간드 L은, 알콜(예를들어, 메탄올 및 에탄올)과 같은 이온용매들을 포함하는 극성유기용매들; 또는 예를 들어 벤젠 및 톨루엔과 같은 방향족 용매와 테트라히드로푸란과 같은 지환식 용매들을 포함하는 비극성용매들에서 반응하여 제조될 수 있다.
본 발명에서 사용되는 화학식 2에 의해 나타내어지는 발광재료는, 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 페닐기를 함유하는 포스포네이트는 상술한 대로 용매의 존재하에 양성자이탈반응(deprotonation)을 위해 염기로 처리되고, 그 다음에 벤조페논과 같은 카보닐화합물을 첨가하여 알케닐화된다(예를들어 비티히 반응). 또는, 포스포네이트는 양성자이탈반응을 위해 염기로 처리된 다음, 페닐기를 함유하는 디알데히드와 반응(상술한 반응; 예를들어 비티히 반응)될 수 있다. 염기의 예에는 알킬리튬과 같은 알킬 알칼리-금속 염들; 수소화알루미늄리튬 및 수소화나트륨과 같은 알칼리-금속 수소화물; 소듐아미드; 및 수산화나트륨이 포함된다.
본 발명에서 사용되는 화학식 3, 4 또는 5에 의해 나타내어지는 발광재료는, 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 벤조일클로라이드 및 벤조일히드 라지드는, 디옥산 존재하에서 반응되어 디아실히드라지드가 된다. 그런다음, 생성물은 탈수되고 환원되어 옥사디아졸구조가 된다. 보호기이탈(deprotection) 후, 얻어진 옥사디아졸잔기를 함유하는 화합물은, 메탄올, 에탄올 및 이소프로필 알콜과 같은 극성용매 또는 n-헥산과 같은 비극성용매의 존재하에 초산아연과 같은 아연화합물과 반응되어, 옥사디아졸-아연착체가 얻어진다.

실시예들

발명은 실시예들을 참조하면서 상세하게 설명될 것이지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

전리전압

전리전압은 유리기판위에 각 대상(interest) 재료를 성막(deposition)하여 제조된 샘플에 대해 24℃, 40% RH 및 대기압하에서 AC-1(Riken Keiki Co. Ltd.)을 이용하여 측정되었다. 성막은 이후 설명되는 대로 수행되었다.

Tg(글라스-전이 온도)

전자수송층용 재료의 Tg는 DSC-50(Shimadzu Corporation)으로 측정되었다.

실시예 1

도 1은 실시예 1의 유기EL장치의 단면도를 보여준다. 실시예 1의 유기EL장치는, 투명기판(유리기판)(1), 상기 유리기판(1) 위의 애노드(2) 및 캐소드(3), 상기 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이의 끼워진 유기막들(6,7)로 구성된다. 실시예 1의 유기EL장치를 제조하기 위한 공정이 설명될 것이다. 애노드(2)로서 유리기판상에 ITO(indium tin oxide)가 스퍼터링에 의해 1300A(130nm)의 두께로 성막되었고, 시 트저항이 12Ω/□이었다. 이렇게 제조된 ITO 유리기판은 정제된 물 및 이소프로필알콜로 순차적으로 초음파 세척되고, 그런 다음 끓는 이소프로필 알콜상에서 건조되었다. 기판은 UV-오존 클리너에 의해 세척된 다음, 진공 증발기안의 기판홀더에 놓여졌다.

발광층(6)으로서 전리전압이 5.85 eV인 4,4"비스(2,2-디페닐비닐)-p-터페닐 100mg 및 전자수송층(7)으로서 전리전압이 6.03eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-페놀레이트)갈륨 100mg이 각각 두 개의 몰리브덴보트 상에 놓인 다음, 각각의 전기단자들에 접속되었다. 1 X 10 $^{-4}$ Pa까지 진공챔버가 배기된 후, 4,4"-비스(2,2-디 페닐비닐)-p-터페닐이 놓인 보트에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 50nm의 두께까지 성막되었다.

기판/ITO/4,4"-비스(2,2-디페닐비닐)-p-터페닐/비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-페놀레이트)갈륨의 구조를 가지는 이렇게 제조된 장치 상에 스테인리스 섀도마스크를 놓는데, 상기 장치에서 발광층과 전자수송층들 사이의 전리전압의 차이는 0.18이었다. 그런 다음, BN보트상에 알루미늄 3g이 놓이고, 그 다음 전기단자에 접속되었다. 유사한 방식으로, 텅스텐필라멘트상에 Li 500mg이 놓이고, 다른 전기단자에 접속되었다. 1 X 10 $^{-4}$ Pa까지 진공챔버가 배기된 후, 전류가 인가되어 알루미늄이 0.4nm/sec 속도로 성막되고, 반면에 또 다른 증발전원으로 전원이 인가되어 리튬이 0.02 내지 0.03nm/sec의 속도로 성막되었다. 양 재료들의 성막속도가 안정될 때, 셔터가 개방되었다. 혼합막의 두께가 30nm가 될 때, 리튬에 대한 증발전원이 꺼지는 반면에 알루미늄의 성막은 두께가 170nm가 될 때까지 계속되어 캐소드(3)가 형성되었다.

진공챔버가 개방되어 대기압으로 되면, 투명기판/ITO/4,4"-비스(2,2-디페닐비닐)-p-터페닐/비스(2-메틸-8-퀸노리놀)(1-페놀레이트)갈륨/Al-Li/Al로 구성된 유기EL장치가 제조되었다.

15V의 전압이, ITO 및 알루미늄전극들이 각각 애노드 및 캐소드인 유기EL장치에 인가되어, 표 1에서 나타난 바와 같이 6,800cd/m ^{2} 의 청색발광이 각각 얻어졌다.

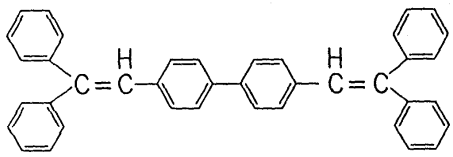
장치는 질소분위기하에서 100cd/m ^{2} 의 초기휘도로 작동되고, 그 결과로서 휘도반감수명이 2,500시간이었다.

더욱이, 질소분위기하에서 3,000시간동안 보존(storage)된 후, 그 장치의 다크스포트라고 불리우는 비발광부에 대해 관찰되었다. 다크스포트는 증착 직후에 5㎛이고 축적후에는 5-10㎛이어서, 다크스포트의 성장은 나타나지 않았다.

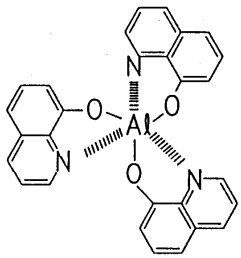
비교예 1

전자수송층의 전리전압이 발광층의 전리전압 보다 0.21eV 작은 유기EL장치, 즉 낮은 정공-저지성을 가지는 장치가, 발광층(4)으로서 전리전압이 5.89eV인 화학식 19에 의해 나타내어지는 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐이 50nm까지 그리고 전자수송층(5)으로서 화학식 20에 의해 나타내어지는 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄이 50nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 1에서 설명된 대로 제조되었다.

화학식 19

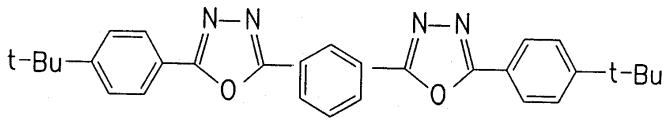


화학식 20



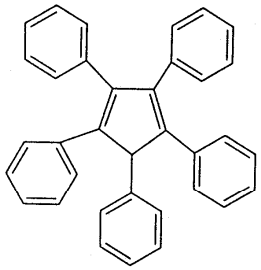
이렇게 제조된 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 15V의 DC전압이 인가되어, 3,600cd/m ^{2} 의 청색발광이 얻어졌다. 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1과 비교해서, CIE색도좌표가 현저하게 변동되지는 않지만, 최대휘도 및 효율은 상당히 낮았다. 더욱이, 휘도반감수명은 900시간이어서, 실시예 1보다 짧았다.
질소분위기하에서 3,000시간동안 보존된 전후로, 장치의 다크스포트(비-발광부)에 대해서 관찰되었다. 그 결과, 보존전에 7㎛인 반면에 보존후 65㎛로 성장했다.
실시예 2
전자수송층의 전리전압이 발광층 보다 0.23eV 큰 유기EL장치, 즉 정공-저지 성이 큰 장치가, 발광재료로서 전리전압이 5.74eV인 4,4'''-비스(2,2-디페닐비닐)-p-쿼터페닐, 그리고 전자수송재료로서 전리전압이 5.97eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-나프톨레이트)갈륨이 50nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 1에서 설명된 대로 제조되었다.
그 장치에 대해, 전류-인가 실험이 실시예 1에서 설명된 대로 행해졌다. 그 결과, 표 4에 나타난 바와 같이 8,500cd/㎡의 최대휘도를 가진 청색발광이 얻어졌다.
비교예 2
전자수송층의 전리전압이 발광층보다 0.09eV 작은 유기EL장치가, 전자수송층(5)으로서 전리전압이 5.65eV인 화학식 21에 의해 나타내어지는 비스2-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-m-페닐렌이 진공증착에 의해 50nm까지 성막되는 것을 제외하고 실시예 2에서 설명된 대로 제조되었다.

화학식 21



이렇게 제조된 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 16V의 DC전압이 인가되어 6,500cd/m ^{2} 의 청색발광이 얻어졌다. 실시예 2와 비교해서, CIE색도좌표가 현저하게 변동되지는 않았지만, 최대휘도, 효율 및 수명이 상당히 낮은 것이 확인 되었다.
실시예 3
전자수송층의 전리전압이 발광층 보다 0.34eV 큰 유기EL장치가, 발광재료로서 전리전압이 5.68eV인 비스(2-m-펜옥시)-벤즈옥사졸아연(Zn(OXZ) $_2$)(화학식 16의 화합물); 화학식 3-1에 의해 나타내어지는 표 3에서의 화합물 No. 301 중 하나))이 50nm까지, 그리고 전자수송층으로서 전리전압이 6.02eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(p-페닐페놀레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No.113; DSC에 의해 측정된 Tg(글라스-전이온도)=102℃)이 50nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 1에서 설명된 대로 제조되었다.
이렇게 제조된 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어, 6,700cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다.
비교예 3
전자수송층의 전리전압이 발광층보다 0.01eV 작은 유기EL장치가, 전자수송층(5)으로서 전리전압이 5.67eV인 Alq3이 진공증착에 의해 50nm까지 증착되는 것을 제외하고 실시예 3에서 설명된 대로 제조되었다.
이렇게 제조된 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어, 5,600cd/m ^{2} 의 청색발광이 얻어졌다. 실시예 3과 비교해서, 최대휘도가 많이 차이나지 않지만 CIE색도좌표(발광색)가 장파장(녹색)쪽으로 현저하게 이동되는 것이 확인되었다.
EL발광스펙트럼으로부터, Zn(OXZ) $_2$ 및 Alq3이 발광하여, Zn(OXZ) $_2$ 가 정공을 수송하여 Alq3층(전자수송층)에서 정공들과 전자들이 재결합하도록 하고, 여기자들이 발생하도록 하는 것을 나타내는 것이 확인되었다.
본 발명에서 사용된 아연착체의 경우, 발광은 정공수송층-발광층 사이의 계면에서 발생하는 것으로 생각되었다. 그러나, 비교예 3은 정공 및 전자수송성이 모두 아연착체에서 크다는 것을 보여준다. 더욱이, Alq3에서 정공-저지가 적으면, Alq3층에서 정공들과 전자들의 재결합을 일으켜서, Alq3에서 발광하게 되어 색도의 저하를 초래한다.
비교예 3과 실시예 3의 비교에서 명백한 것처럼, 본 발명에서 전자수송층은, 그것의 정공-저지/봉쇄(containment)성 때문에 실시예 3 또는 비교예 3에서 아연-금속착체를 이용하는 경우라도 순수한 청색발광을 얻기 위해 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명에서 최대휘도 및 효율은 현저하게 향상된다.
실시예 4
유기EL장치가, 발광층으로서 화학식 22에 의해 나타내어지는 1,2,3,4,5-펜타페닐-1,3-시클로펜타디엔이 50nm까지 그리고 전자수송층(5)으로서 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)클로로갈륨이 50nm까지 진공증착에 의해 증착되는 것을 제외하고 실시예 2에서 기술된 대로 제조되었다.

화학식 22



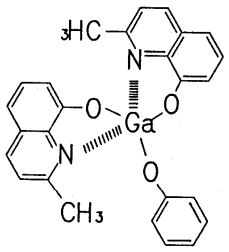
이렇게 제조된 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 16V의 DC전압이 인가되어 5,400cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다.

실시예 5

도 2는 실시예 5의 유기EL장치의 단면도를 보여준다. 이 실시예의 유기EL장치는 유리기판(1), 상기 유리기판(1) 상의 애노드(2) 및 캐소드(3) 그리고 상기 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 끼워진 정공수송층(5), 발광층(6) 그리고 전자수송층(7)으로 구성된다.

증발장치에 실시예 1에서 설명된 대로 제조된 ITO유리기판이 설치되었다. 세 개의 고순도 흑연도가니(graphite crucible)들이 준비되었다. 이들 도가니에, 정공수송층으로서 N,N'-디페닐-N,N'-비스(α-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(α-NPD)이 1g, 발광층으로서 전리전압이 5.85eV인 4,4"-비스(2,2-디페닐비닐)-p-터페닐(화학식 14; 표 2에서 화합물 No.201)이 1g 및 전자수송층으로서 전리전압이 6.03eV인 화학식 22에 의해 나타내어지는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-페놀레이트)갈륨(화학식 12);표 1에서 화학식 No. 103; DSC에 의해 측정된 Tg(글라스-전이온도)=89℃)이 1g이 각각 놓여지고, 그런 다음 각각의 전자단자들에 접속되었다.

화학식 23



1 X 10 $^{-4}$ Pa까지 진공챔버가 배기된 후, 먼저 α-NPD가 놓여있는 도가니에 전압이 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 50nm의 두께까지 성막되었다. 그런 다음, 4,4"-비스(2,2-디페닐비닐)-p-터페닐이 놓여있는 도가니에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 45nm의 두께까지 성막되었다. 마지막으로, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-페놀레이트)갈륨이 놓여있는 도가니에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 50nm의 두께까지 성막되었다.

이어서, 이렇게 제조된 기판/ITO/α-NPD/4,4"-비스(2,2-디페닐비닐)-p-터페닐/비스(2-메틸-8-퀴노리놀)(1-페놀레이트)갈륨의 구조를 가지는 장치상에, 캐소드로서 마그네슘-은 합금이, 진공증착에 의해 200nm로 성막되어, 전자수송층의 전리전압이 발광층보다 0.18eV 더 큰 유기EL장치가 얻어졌다.

이렇게 제조된 유기EL장치의 애노드(2)와 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어 표 1에서 나타난 바와 같이 16,500cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다.

실시예 6

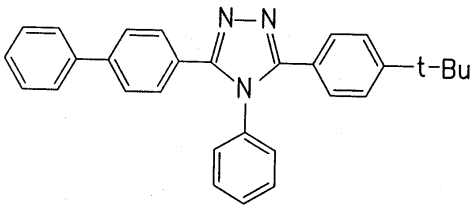
전자수송층의 전리전압이 발광층 보다 0.35eV 큰 유기EL장치가, 발광층으로서 전리전압이 5.69eV인 1,4-비스[4-(2,2-디페닐비닐)나프틸]벤젠(화학식 15; 표 2에서의 화합물 No. 205)이 45nm까지, 그리고 전자수송층(7)으로서 전리전압이 6.04eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)에톡시갈륨이 40nm까지 진공증착에 의해 증착되는 것을 제외하고 실시예 5에서 설명된 대로 제조되었다.

이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어 표 1에 나타난 바와 같이 21,700cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다.

비교예 4

전자수송층의 전리전압이 발광층 보다 0.18eV 큰 유기EL장치가, 전자수송층(5)으로서 화학식 23에 의해 나타내어지는 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸이 40nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 5에서 설명된 대로 제조되었다.

화학식 24



이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어 표 2에 나타난 바와 같이 9,400cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다. 갈륨-금속착체에서와 같이, 트리아졸유도체가 비록 갈륨-금속착체에 비해, 큰 전리전압 및 정공저지성을 가지지만, 낮은 전자주입 및 전자수송성 때문에 구동전압이 높아져서 전기효율이 낮아지는 것으로 확인되었다. 실시예 5에 비해, CIE색도좌표는 큰 차이가 없지만, 최대휘도, 효율 및 수명이 현저하게 낮은 것이 확인되었다.

실시예 7

전자수송층의 전리전압이 발광층 보다 0.30eV 큰 유기EL장치가, 발광층(6)으로서 전리전압이 5.72eV인 화학식 18에 의해 나타내어지는 비스[(2-페닐-5-m-펜옥시)-1,3,4-옥사디아졸]아연(Zn(OXD) $_2$)이 45nm, 그리고 전자수송층(7)으로서 전리전압이 6.02eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(p-페닐페놀레이트)갈륨(표 1에서 화합물 No.113)이 35nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 5에서 설명된 대로 제조되었다.

이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어 7,800cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다.

실시예 8

도 3은 실시예 8의 유기EL장치의 단면도를 보여준다. 이 실시예의 유기EL장치는, 유리기판(1), 상기 유리기판(1) 상의 애노드(2) 및 캐소드(3), 상기 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 끼워진 정공주입층(4), 정공수송층(5), 발광층(6) 및 전자수송층(7)으로 구성된다.

진공장치에 실시예 1에서 설명된 대로 제조된 ITO유리기판이 설치되었다.

정공주입층으로서 4-페닐-4',4"-비스[디(3-메틸페닐)아미노]트리페닐아민 100mg, 발광층으로서 전리전압이 5.70eV인 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센(화학식 16; 표 2에서의 화합물 No. 203) 100mg 및 전자수송층으로서 전리전압이 5.97eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-나프톨레이트)갈륨(표 1에서의 화합물 No. 111;DSC에 의해 측정된 Tg=103℃) 100mg이 각각 몰리브덴보트 상에 놓인 다음, 각각 전기단자들에 접속되었다.

1 X 10 $^{-4}$ Pa까지 진공챔버가 배기된 후, 먼저 4-페닐-4',4"-비스[디(3-메틸페닐)아미노]트리페닐아민이 놓인 보트에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 35nm의 두께까지 성막되었다. 그런 다음, α-NPD가 놓인 보트에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 15nm의 두께까지 성막되었다. 그런 다음, 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센이 놓인 보트에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 45nm의 두께까지 성막되었다. 그런 다음, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-나프톨레이트)갈륨이 놓인 보트에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 35nm의 두께까지 성막되었다. 마지막으로, 실시예 1에서 설명된 대로 캐소드가 200nm로 형성되어, 전자수송층의 전리전압이 발광층보다 0.27eV 큰 유기EL장치가 얻어졌다.

이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드 및 캐소드 사이에 17V의 DC전압이 인가되어, 표 1에 나타난 바와 같이 34,200cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다.

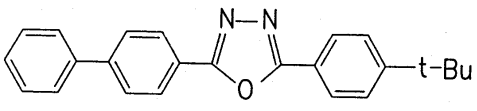
그 장치는 질소분위기하에서 100cd/㎡의 초기 휘도로 작동되고, 그 결과로서 휘도반감수명이 16,000시간이었다.

질소분위기하에서 16,000시간동안 보존되기 전과 후, 장치의 다크스포트에 대해 관찰되었다. 다크스포트는 보존전에 5㎛인 반면에 보전후에는 현저한 변화가 없는 5 내지 7㎛이어서, 다크스포트의 성장은 나타나지 않았다.

비교예 5

유기EL장치가, 발광층으로서 1,4-비스[4-(2,2-디페닐비닐)나프틸]벤젠(화학식 15; 표 5에서의 화합물 No. 205)이 45nm까지, 그리고 전자수송층으로서 화학식 25에 의해 나타내어지는 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸이 35nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 8에서 설명된 대로 제조되었다.

화학식 25



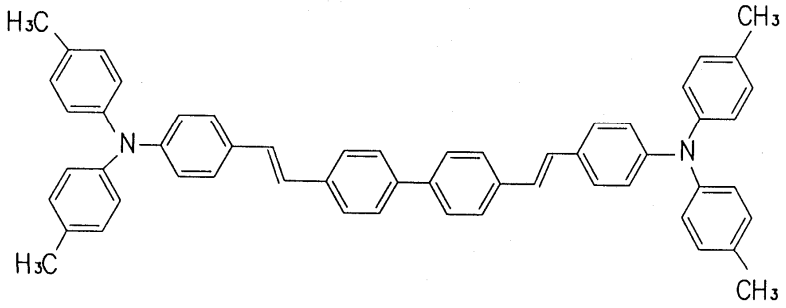
이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 17V의 DC전압이 인가되어 표 2에 나타난 바와 같이 13,700cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다. 실시예 8과 비교해서, CIE색도좌표가 현저하게 변동되지는 않지만, 최대휘도, 효율 및 수명이 상당히 낮았다.

실시예 9

도 3은 실시예 9의 유기EL장치의 단면도를 보여준다. 이 실시예의 유기EL장치는, 유리기판(1), 상기 유리기판(1) 상의 애노드(2) 및 캐소드(3), 상기 애노드(2) 및 캐소드(3) 사이에 끼워진 정공주입층(4), 정공수송층(5), 호스트(host)와 도펀트(dopant)로 구성되는 발광층(6) 및 전자수송층(7)으로 구성된다.

진공장치에 실시예 1에 기술된 대로 제조된 ITO유리기판이 설치되었다. 5개의 고순도 흑연도가니가 준비되었다. 이들 도가니들에, 정공주입층으로 4-페닐-4',4"-비스[디-(3-메틸페닐)아미노]트리페닐아민 1g, 정공수송층으로서 N,N'-디페닐-N,N'-비스(α-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(α-NPD) 1g, 발광호스트재료로서 전리전압이 5.70eV인 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센 1g, 발광게스트재료로서 화학식 26에 의해 나타내어지는 4,4'-비스[2-4-(N,N-디(4-메틸페닐)아미노)페닐비닐]비페닐 0.5g 및 전자수송층으로서 전리전압이 6.03eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-나프톨레이트)갈륨 1g이 각각 놓인 다음, 각각의 전기단자들에 접속되었다.

화학식 26



1 X 10 $^{-4}$ Pa까지 진공챔버가 진공된 후, 정공주입층 및 정공수송층이, 실시예 8에서 설명된 것과 두께로 실시예 8에서 설명된 대로 성막되었다. 먼저, 호스트로 서 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센과 게스트로서 4,4'-비스[2-4-N,N-디(4-메틸페닐)아미노)페닐비닐]비페닐이 놓인 도가니에 전류가 인가되는데, 각각 0.3nm/sec 및 0.02 내지0.03nm/sec의 증착속도가 유지되도록 전류가 제어되면서 호스트 및 게스트가 성막되었다. 안정된 후, 양 재료들은 45nm의 두께로 동시에 성막되었다. 그런 다음, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-펜톨레이트)갈륨이 놓인 도가니에 전류가 인가되어, 0.3nm/sec의 증발속도로 35nm의 두께까지 성막되었다.

이렇게 제조된 장치에 실시예 8에서 기술된 대로 캐소드가 형성되어, 전자수송층의 전리전압이 발광층에서의 호스트 분자보다 0.33eV 더 크고, 게스트의 전리전압이 호스트보다 더 낮은 유기EL장치가 얻어졌다.

이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드 및 캐소드 사이에 18V의 DC전압이 인가되어 표 1에 나타난 바와 같이 39,500cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다. 그 장치는 질소분위기하에서 100cd/㎡의 초기 휘도로 작동되고, 그 결과로서 휘도반감수명이 20,000시간이었다. 질소분위기하에서 20,000시간동안 보존되기 전과 후, 그 장치의 다크스포트에 대해 관찰되었다. 다크스포트는 보존전에 4 내지 5㎛인 반면에 보존후에 5 내지 7㎛이어서, 증착직후의 것과 차이가 없고, 다크스포트의 성장은 나타나지 않는다.

비교예 6

유기EL장치가, 발광층호스트로서 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐이 45nm까지, 그리고 전자수송층(5)으로서 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄이 35nm까지 진공증착에 의해 성막되는 것을 제외하고 실시예 9에서 설명된 대로 제조되었다.

이렇게 제조되는 유기EL장치의 애노드 및 캐소드 사이에 17V의 DC전압이 인가되어 표 2에 나타난 바와 같이 17,000cd/㎡의 청색발광이 얻어졌다. 실시예 9와 비교해서, CIE색도좌표가 현저하게 다르지는 않지만, 최대휘도, 효율 및 수명이 상당히 낮았다.

[표 4]

실시예 NO.	CIE 색도좌표	최대휘도(cd/m^2) 및 인가전압(V)	효율 (1m/W(200cd/m^2))	휘도반감수명 (hr)
1	(0.14, 0.10)	6800 (15V)	0.8	2500
5	(0.15, 0.11)	15500 (17V)	2.1	7500
6	(0.15, 0.16)	21700 (17V)	2.5	8300
8	(0.16, 0.15)	34200 (17V)	4.0	16000
9	(0.16, 0.17)	39500 (17V)	4.8	20000

[표 5]

비교예 NO.	CIE 색도좌표	최대휘도(cd/m^2) 및 인가전압(V)	효율 (1m/W(200cd/m^2))	휘도반감수명 (hr)
1	(0.12, 0.10)	3600 (16V)	0.5	900
2	(0.16, 0.16)	6500 (16V)	0.9	1500
4	(0.14, 0.11)	9400 (17V)	1.3	4000
5	(0.16, 0.17)	13700 (17V)	1.6	7500
6	(0.15, 0.16)	17000 (17V)	1.9	7500

[표 6]

화합물	IP (eV)	화합물	IP (eV)
103	6.03	201	5.85
102	6.04	202	5.74
113	6.02	203	5.70
111	5.97	301	5.68
116	5.95	304	5.72
		306	5.70

IP: 전리 전압

실시예 10

컬러패널의 제조

애노드로서, 1.1mm 두께의 유리기판상에 스퍼터에 의해 ITO막이 130nm로 성막된 후, 리소그래피 및 습식에칭(wet etching)에 의해 패턴화되어, 12Ω/□의 시트저항, 90㎛의 배선폭(interconnection width) 및 30㎛의 스페이스를 가지는 투명 전극이 형성되었다.

패턴된 애노드가 형성되는 유기기판의 전체 표면상에, 정공주입층으로서 4-페닐-4',4"-비스[디(3-메틸페닐)아미노]트리페닐아민이 35nm까지, 그리고 정공수송층으로서 α-NPD가 15nm까지 2 X 10 $^{-4}$ Pa의 진공하에서 저항가열에 의해 성막되었다.

막상에, RGB 3색 중 하나의 발광부(도트)에 해당하는 라인패턴(90㎛)을 가지는 섀도우마스크가 놓여, 섀도우마스크의 마스크공이 적색발광부가 되는 영역 및 마스크와 일치되도록 패널기판과 거의 접촉하는 마스크가 ITO 배선상에 정렬되었다. 기판상에, 적색발광층으로서 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄, 도펀트(DCM, 도핑농도 2.5wt%)로서 4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란이 45nm의 두께로 공증발(coevaporation)에 의해 성막

되었다.
녹색발광영역은, 섀도우마스크공이 녹색발광부가 되는 영역위에 정렬되도록 이동된 후 적색부에서와 같이 발광층의 증착에 의해 형성되었다. 녹색발광부는, 호스트로서 트리스(8-히드록시퀴놀리놀)알루미늄 및 도펀트(도핑농도 3wt%)로서 2,9-디메틸퀸아크리돈이 45nm의 두께로 공증발에 의해 성막되었다.
청색발광영역도, 섀도우 마스크공이 청색발광부가 되는 영역위에 절열되도록 이동된 후 적색부에서와 같이 발광층의 증착에 의해 형성되었다. 청색발광부는, 적색 또는 녹색부에서와 같이 전리전압이 5.70eV인 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센이 45nm까지 증착되어 형성되었다. 그런 다음, 기판전체표면상에 전자수송층으로서 전리전압이 6.03eV인 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀)(1-페놀레이트)갈륨 이 35nm의 두께로 증착되었다. 마지막으로, 패널기판상에 마스크패턴이 ITO 및 발광층패턴과 직교되고, 정렬된 마스크가 패널기판과 거의 접촉하도록 270㎛폭의 라인패턴을 가지는 섀도우마스크가 놓였다. 기판상에 상술된 대로 Al-Li이 공증발에 의해 2개의 증발원으로부터 30nm까지 증착되고, 그런 다음 알루미늄소스로부터 170nm까지 증착되어 캐소드가 형성되었다. 그 장치에서, 전자수송층의 전리전압은 발광층보다 0.33eV 컸다.
이렇게 해서, 90㎛의 서브픽셀, 360 X 360 ㎛의 픽셀크기, 30㎛의 스페이스 및 수평 320 X 수직 240도트의 픽셀수를 가지는 컬러디스플레이가 가능한 유기EL패널이 제조되었다.
청색에 대한 정공저지성은, 청색재료의 전리전압보다 더 작은 전리전압을 가지는 녹색 및 적색재료들도 정공저지성을 가지며, 녹색 또는 적색에서 고효율발광을 얻을 수 있게 되는 것을 의미했다. 따라서, 전력소비는 10W에서 7W로 감소되었다.

발명의 효과

전계-여기형발광 무기EL장치와 달리, 본 발명에 따른 유기EL장치는, 정공 및 전자캐리어들이 애노드 및 캐소드로부터 각각 주입되고, 이들 캐리어들이 재결합되어 발광되는 캐리어-주입형장치이다. 본 발명의 유기EL장치는, 발광층 및 전하수송층이 결합되는 적층구조를 가진다. 발광 및 전하수송재료들의 적절한 결합으로 애노드 또는 캐소드로부터 정공들 또는 전자들을 주입하는 동안 에너지베리어를 감소시켜 전하주입을 용이하게 할 수 있는 동시에, 전하수송층이 발광층을 통과하는 정공들 또는 전자들을 저지하는 저지층의 역할을 할 수 있게 하여, 발광층에서 정공들과 전자들의 수적균형을 향상시킬 수 있다. 결과적으로, 정공들과 전자들의 재결합은 더욱 효율적이어서, EL발광효율이 향상되었다.
상술된 것과 같이, 본 발명에 따른 유기EL장치에서 사용되는 특정 재료들 및 장치 구조는, 전자수송층에서는 애노드로부터 주입된 정공들을, 발광층에서는 캐소드로부터 주입된 전자들을 확실하게 저지하기 위해 채용될 수 있어, 캐리어재결합효율을 향상시킬 수 있다. 따라서, 청색발광장치에서도 EL발광효율이 감소되지 않고, 또한 최대휘도는 종래의 Alq3을 이용한 장치에 비해 증가될 수 있다. 더욱이, 정공의 관통이 저지되고, 전기효율이 향상되어, 전력소비는 감소될 수 있고; 그 장치는 낮은 부하조건(낮은 인가전압)하에서 작동될 수 있고; 따라서, 장치수명은 연장될 수 있다. 전자수송층에서의 5.9eV 또는 그 이상의 큰 전리전압으로 청색발광층에서의 에너지갭을 증가되고 발광파장이 단파장화된다. 이것에 의해, 종래재료들로는 가지기 어려운 색순도, 즉 (0.25,0.25)의 이하의 색도를 가지는 청색발광을 얻을 수 있게 된다.
본 발명에서 사용된 전자수송층은 더 높은 글라스-전이온도, 상당히 우수한 성막성 및 막-질 안정성, 그리고 향상된 열 저항을 가지기 때문에, 종래의 EL장치로 실현할 수 없었던 85℃이상의 고온에서의 작동, 고온에서의 보존 및 향상된 열저항을 실현할 수 있게 된다.
이러한 유기EL장치를 이용하여 휘도 및 색도가 향상된 유기EL패널이 제조될 수 있다. 특히, 320 X 240 픽셀을 가지는 단순-매트릭스 구동(simple-matrix driven)(Duty 1/20)컬러 1/4 VGA패널이 제조될 수 있다.

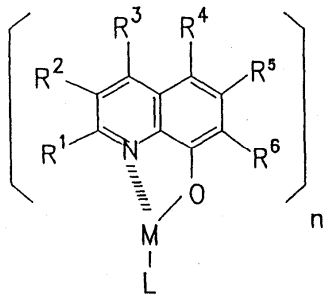
(57) 청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

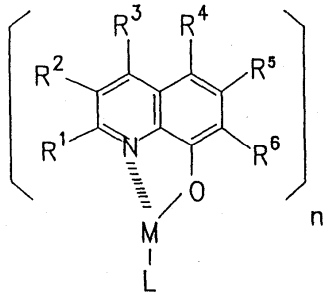
청구항 4.
이극전극들 사이에 청색발광을 하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층으로 구성되는 그룹에서 선택되는 적어도 2이상의 유기-화합물층들을 포함하고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고, 그리고
상기 전자주입 또는 전자수송층은 다음의 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물을 포함하는 유기전계발광장치.
화학식 1



여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R 1 내지 R 6 은 독립적으로 수소원자, 그리고 할로겐 그리고 알킬, 알콕시 및 시아노기로 구성되는 그룹에서 선택되는 기이고; L은 할로겐 그리고 치환 또는 무치환 알콕시, 아릴옥시 및 알킬로 구성되는 그룹에서 선택되는 래디컬을 가지는 리간드를 나타내고; 만약 n이 2일 때, R 1 내지 R 6 중 동일한 기호에 나타내어지는 기들이 다르거나 동일하다면 n은 1 또는 2임

청구항 5.

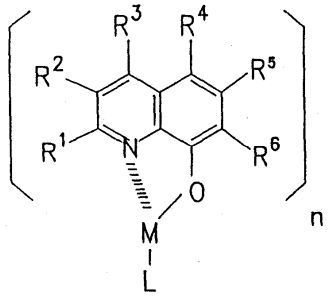
이극전극들 사이에 청색발광을 하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층을 포 함하고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고,
상기 발광층은 정공수송성을 가지고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고, 그리고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 다음의 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물을 포함하는 유기전계발광장치.
화학식 1



여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R 1 내지 R 6 은 독립적으로 수소원자, 그리고 할로겐 그리고 알킬, 알콕시 및 시아노기로 구성되는 그룹에서 선택되는 기이고; L은 할로겐 그리고 치환 또는 무치환 알콕시, 아릴옥시 및 알킬로 구성되는 그룹에서 선택되는 래디컬을 가지는 리간드를 나타내고; 만약 n이 2일 때, R 1 내지 R 6 중 동일한 기호에 나타내어지는 기들이 다르거나 동일하다면 n은 1 또 는 2임

청구항 6.

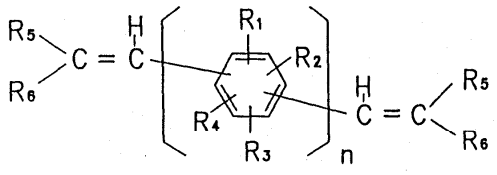
이극전극들 사이에 정공주입층, 정공수송층, 청색발광을 하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층을 포함하고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 다음의 화학식 1에 의해 나타내어지는 화합물을 포함하는 유기전계발광장치.
화학식 1



여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R 1 내지 R 6 은 독립적으로 수소원자, 그리고 할로겐 그리고 알킬, 알콕시 및 시아노기로 구성되는 그룹에서 선택되는 기이고; L은 할로겐 그리고 치환 또는 무치환 알콕시, 아릴옥시 및 알킬로 구성되는 그룹에서 선택되는 래디컬을 가지는 리간드를 나타내고; 만약 n이 2일 때, R 1 내지 R 6 중 동일한 기호에 나타내어지는 기들이 다르거나 동일하다면 n은 1 또는 2임

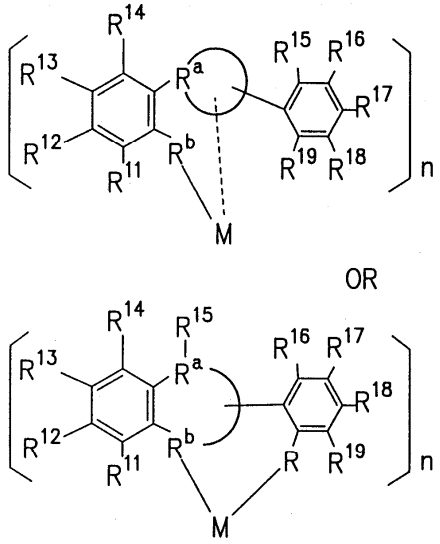
청구항 7.

이극전극들 사이에 청색발광을 하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층으로 구성되는 그룹에서 선택되는 적어도 2이상의 유기-화합물층들을 포함하고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고, 그리고
상기 발광층은 다음의 화학식 2 또는 3에 의해 나타내어지는 화합물을 포함하는 유기전계발광장치.
화학식 2



여기서, R $_1$ 내지 R $_4$ 는 독립적으로 수소원자, 그리고 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아미노 및 시아노기를 나타내고; n이 1이상인 때, 다른 고리들에서 R $_1$ 내지 R $_4$ 중 동일한 기호에 의해 나타내어지는 기들은 다르거나 같고; R $_5$ 및 R $_6$ 은 독립적으로 6 내지 12 탄소원자들을 가지는 선택적으로 치환된 아릴을 나타내고; n은 3 내지 6인 정수임

화학식 3

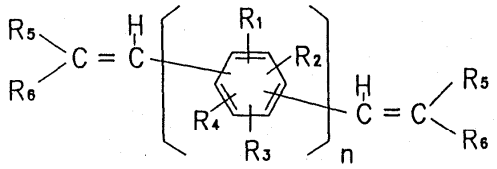


여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R ^{11} 내지 R ^{19} 는 독립적으로 수소, 그리고할로겐, 그리고 알킬, 알콕시 및 아릴옥시로 구성되는 그룹에서 선택되는 기를 나타내고; R ^{11} 내지 R ^{14} 또는 R ^{15} 내지 R ^{19} 은 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 고리를 형성하고; R ^{a} 는 R ^{11} 내지 R ^{19} 에서 치환될 수 있는 기이고, R ^{b} 는 헤테로 원자이고, R ^{a} 및 R ^{b} 은 독립적으로 또는 상호간에 결합되어 헤테로고리를 형성하고; n은 2 또는 3을 나타내고; R은 2 가기를 나타냄

청구항 8.

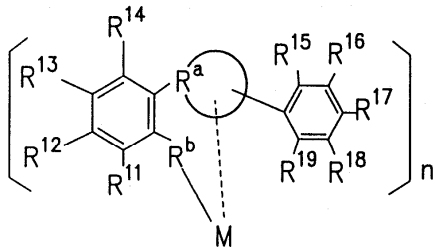
이극전극들 사이에 청색발광을 하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층을 포함하고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고,
상기 발광층은 정공수송성을 가지고, 그리고
상기 발광층은 다음의 화학식 2 또는 3에 의해 나타내어지는 화합물을 포함하는 유기전계발광장치.

화학식 2

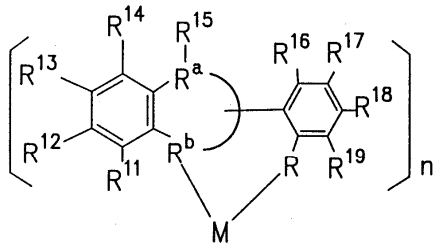


여기서, R $_1$ 내지 R $_4$ 는 독립적으로 수소원자, 또는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아미노 또는 시아노기를 나타내고; n이 1이상인 때, 다른 고리들에서 R $_1$ 내지 R $_4$ 중 동일한 기호에 의해 나타내어지는 기들은 다르거나 같고; R $_5$ 및 R $_6$ 은 독립적으로 6 내지 12 탄소원자들을 가지는 선택적으로 치환된 아릴을 나타내고; n은 3 내지 6인 정수임

화학식 3



OR

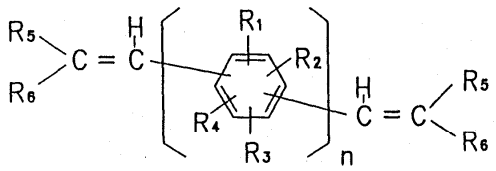


여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R 11 내지 R 19 은 독립적으로 수소, 그리고할로겐, 알킬, 알콕시 및 아릴옥시로 구성되는 그룹에서 선택되는 기를 나타내고; R 11 내지 R 14 또는 R 15 내지 R 19 은 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 고리를 형성하고; R a 는 R 11 내지 R 19 에서 치환될 수 있는 기이고, R b 는 헤테로 원자이고, R a 및 R b 은 독립적으로 또는 상호간에 결합되어 헤테로고리를 형성하고; n은 2 또는 3을 나타내고; R은 2가기를 나타냄

청구항 9.

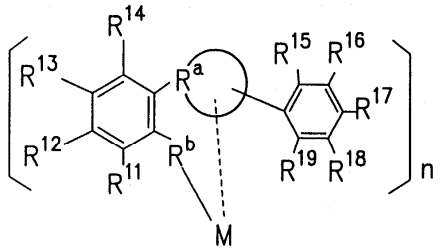
이극전극들 사이에 정공주입층, 정공수송층, 청색발광을 하는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층을 포함하고,
상기 전자주입 또는 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 높은 전리전압을 가지고, 그리고
상기 발광층은 다음의 화학식 2 또는 3에 의해 나타내어지는 화합물을 포함하는 유기전계발광장치.

화학식 2

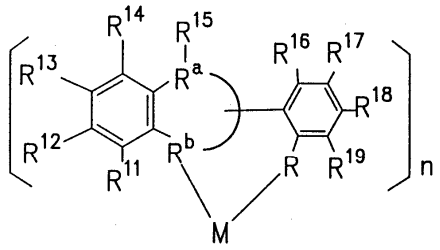


여기서, R 1 내지 R 4 는 독립적으로 수소원자, 또는 알킬, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아미노 또는 시아노기를 나타내고; n이 1이상인 때, 다른 고리들에서 R 1 내지 R 4 중 동일한 기호에 의해 나타내어지는 기들은 다르거나 같고; R 5 및 R 6 은 독립적으로 6 내지 12 탄소원자들을 가지는 선택적으로 치환된 아릴을 나타내고; n은 3 내지 6인 정수임

화학식 3



OR



여기서, M은 금속원자를 나타내고; 다르거나 같은 R 11 내지 R 19 은 독립적으로 수소, 그리고할로겐, 알킬, 알콕시 및 아릴옥시로 구성되는 그룹에서 선택되는 기를 나타내고; R 11 내지 R 14 또는 R 15 내지 R 19 은 서로 결합하여 포화 또는 불포화된 고리를 형성하고; R a 는 R 11 내지 R 19 에서 치환될 수 있는 기이고, R b 는 헤테로 원자이고, R a 및 R b 은 독립적으로 또는 상호간에 결합되어 헤테로고리를 형성하고; n은 2 또는 3을 나타내고; R은 2가기를

나타냄

청구항 10.

제4항 내지 제9항중 어느 한 항에 따른 유기전계발광장치를 포함하는 패널.

청구항 11.

제4항에 있어서, 상기 발광층은 5.9eV 미만의 전리전압을 가지는 유기전계발광장치.

청구항 12.

제4항에 있어서, 상기 전자수송층은 5.9eV 이상의 전리전압을 가지는 유기전계발광장치.

청구항 13.

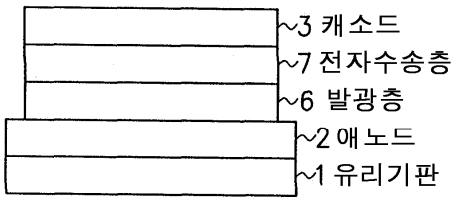
제4항에 있어서, 상기 전자수송층은 상기 발광층의 전리전압 보다 적어도 0.1eV 이상 높은 전리전압을 가지는 유기전계발광장치.

청구항 14.

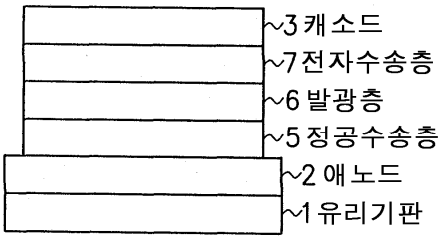
제4항에 있어서, 상기 전자수송층은 80℃이상의 글라스-전이온도를 가지는 유기전계발광장치.

도면

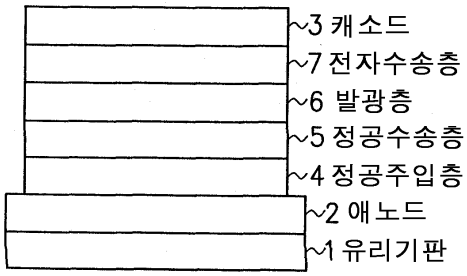
도면1



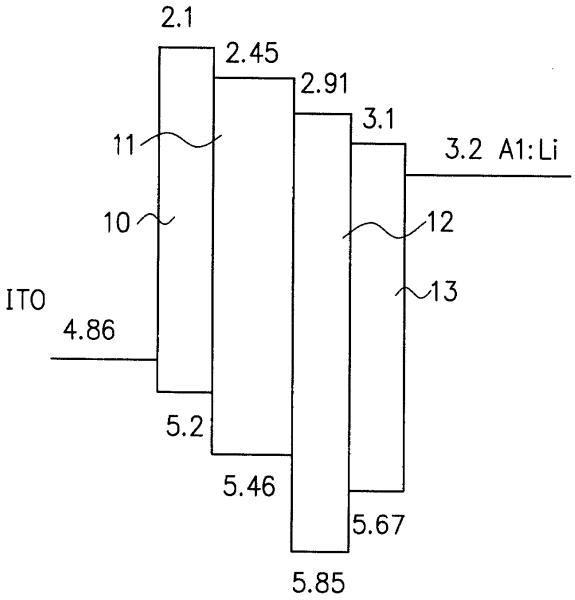
도면2



도면3

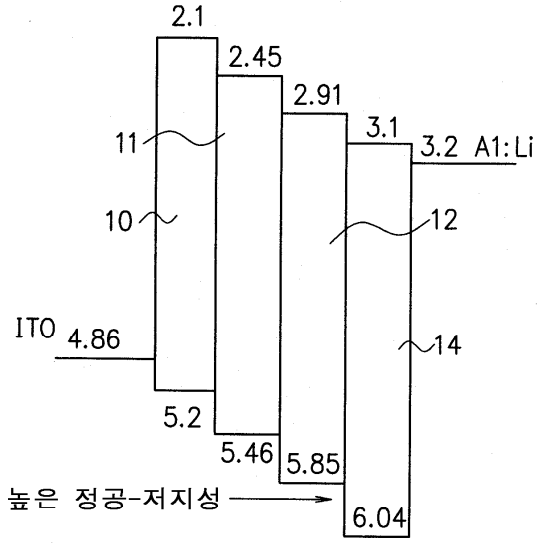


도면4



에너지도(energy diagram)(eV)

도면5



에너지도(energy diagram)(eV)

专利名称(译)	有机电致发光器件和使用它的面板		
公开(公告)号	KR100389568B1	公开(公告)日	2003-06-27
申请号	KR1020000054051	申请日	2000-09-14
申请(专利权)人(译)	日本电气有限公司sikki		
当前申请(专利权)人(译)	日本电气有限公司sikki		
[标]发明人	SAKAGUCHI YOSHIKAZU 사카구치요시카즈 MORI KENJI 모리겐지		
发明人	사카구치요시카즈 모리겐지		
IPC分类号	H01L51/52 G09F9/30 H01L51/30 H05B33/12 C09K11/06 H05B33/20 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/005 H01L51/0059 H01L51/0078 Y10S428/917 H01L51/0081 H01L51/5203 H01L51/5012		
代理人(译)	JO，EUI JE		
优先权	1999261209 1999-09-14 JP		
其他公开文献	KR1020010050455A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在从阳极或阴极注入空穴或电子以减少能量势垒以促进电荷注入;电荷传输层用作阻挡层以防止空穴或电子穿过发光层;并且蓝色EL器件具有改进的EL效率，其中空穴和电子被有效地重新组合。有机电致发光器件具有至少两个选自下组的有机化合物层：在双极电极之间发射蓝光的发光层，电子注入层和电子传输层，其中电子注入或电子传输层具有更高的电离并具有电离潜力。 1 指数方面 有机电致发光，电离电压