



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월13일
 (11) 등록번호 10-0776285
 (24) 등록일자 2007년11월07일

(51) Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7000642

(22) 출원일자 2002년01월16일

심사청구일자 2006년05월19일

번역문제출일자 2002년01월16일

(65) 공개번호 10-2002-0019534

공개일자 2002년03월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/004202

국제출원일자 2001년05월21일

(87) 국제공개번호 WO 2001/91203

국제공개일자 2001년11월29일

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00149299 2000년05월22일 일본(JP)

60/211,486 2000년06월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP11256148 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최창락

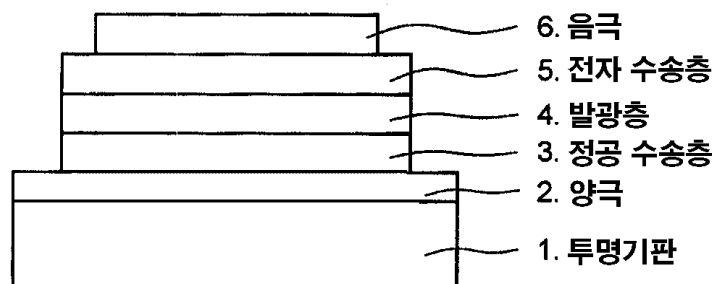
(54) 유기 전계발광 소자 및 발광 재료

(57) 요약

본 발명은 높은 발광 효율을 갖는 발광 재료 및 유기 전계발광(EL) 소자에 관한 것으로, 발광에 기여하는 2개의 유기 화합물을 사용하였다. 2개의 유기 화합물은 한 화합물의 여기 삼중항 상태에서부터 다른 화합물의 여기 삼중항 상태로 에너지 이동이 일어나도록 관계를 갖는다.

본 발명의 유기 EL 소자 및 발광 재료는 높은 발광 효율, 높은 휘도 및 내구성을 가지며, 유기 EL 소자에 사용되는 재료에 있어서 통상적으로 인정된 내부 양자 효율의 한계값 25%를 능가할 수 있고, 디스플레이에 필요하다고 생각되는 모든 발광색에 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 케냐, 키르기스스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 슬로바키아, 시에라리온, 콜롬비아

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

2개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 화합물 중 두개의 유기 화합물은, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 2 유기 화합물로부터 발광되는 조건을 만족시키는 유기 전계발광 소자.

청구항 2

3개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 유기 화합물 중 3개의 유기 화합물은, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{1S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{3S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{3T1} 과 $E_{3S1} > E_{1S1}$ 및 $E_{3T1} > E_{1T1}$ 의 관계를 가지며, 제 2 유기 화합물로부터 발광되는 조건을 만족시키는 유기 전계발광 소자.

청구항 3

양극, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 발광층 및 음극을 이 순서대로 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 4

양극, 정공 수송층, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 발광층, 전자 수송층 및 음극을 이 순서대로 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 2 유기 화합물로부터의 발광이 형광인 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 유기 화합물이 전이 금속 착물인 유기 전계발광 소자.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 1 유기 화합물이 희토류 금속 착물인 유기 전계발광 소자.

청구항 8

2개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광 재료로서, 상기 유기 화합물 중 2개의 유기 화합물은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 2 유기 화합물로부터 발광되는 조건을 만족시키는 발광 재료.

청구항 9

3개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광 재료로서, 상기 유기 화합물 중 3개의 유기 화합물은, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{1S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{3S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지

준위 E_{3T_1} 과 $E_{3S_1} > E_{1S_1}$ 및 $E_{3T_1} > E_{1T_1}$ 의 관계를 가지며, 제 2 유기 화합물로부터 발광되는 조건을 만족시키는 발광 재료.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 제 2 유기 화합물로부터의 발광이 형광인 발광 재료.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 제 1 유기 화합물이 전이 금속 착물인 발광 재료.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 제 1 유기 화합물이 희토류 금속 착물인 발광 재료.

명세서

기술분야

- <1> 본 출원은 35 U.S.C. section 111(b)에 규정에 의거, 35 U.S.C. section 119(e)(1)에 따라 2000년 7월 14일자 출원된 미국 가출원 제 60/221,486호를 우선권으로 주장하며, 35 U.S.C. section 111(a)의 훈령에 기초한 출원이다.
- <2> 본 발명은 평면패널 디스플레이 또는 이에 사용되는 백라이트용 유기 전계발광 소자(이하 간단히 "유기 EL 소자"라고 간단히 부름)에 관한 것이다.

배경기술

- <3> 유기 EL 소자의 고휘도 발광에 대하여 코닥사의 C.W. Tang 등이 1987년 최초로 보고하였다(Appl. Phys. Let., Vol. 51, 913p (1987) 참조). 그 이후로, 재료의 개발 및 소자 구조의 개선에 있어서 급격한 발전이 계속되어 왔으며, 최근에는 유기 EL 소자를 카 오디오 또는 휴대폰용 디스플레이에 실제로 사용하고 있다. 현재는 이 유기 EL 소자의 용도를 보다 확대하기 위해, 발광 효율 또는 내구성 향상을 위한 재료 개발 또는 풀컬러 디스플레이의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 중형 또는 대형 패널 또는 조명에까지 그 용도가 확장되는 것을 감안하면, 발광 효율을 개선함으로써 고휘도화되어야 한다. 그러나, 현재 공지된 발광 재료는 여기 단일항 상태로부터의 발광, 즉, 형광을 사용하고, 문헌[Monthly Display, "Organic EL Display", 별간, 58p (1998년 10월)]에 따르면, 전기적 여기에 의한 여기 삼중항 상태에 대한 여기 단일항 상태의 생성비가 1:3이다. 따라서, 형광 발광에서 내부 양자 효율은 25%의 상한값을 갖는 것으로 알려져 왔다.
- <4> 삭제
- <5> 삭제
- <6> 삭제
- <7> 삭제
- <8> 한편, M.A. Baldo 등은 여기 삼중항 상태로부터 인광을 발광할 수 있는 이리듐 착물을 사용함으로써 7.5%의 외부 양자 효율(외부 커플아웃 효율이 20%라고 가정하면, 내부 양자 효율은 37.5%임)을 얻을 수 있으며, 따라서 종래에 인정된 상한값 25%를 능가할 수 있다고 보고하였다(Appl. Phys. Lett., Vol. 75, 4p (1999)). 그러나, 여기에 사용된 이리듐 착물처럼 상온에서 안정되게 인광을 발광할 수 있는 이러한 재료는 매우 드물며, 사용 시에는 전기적 여기에 의해 이 재료를 특정 주인 화합물에 도핑해야 한다는 단점이 있다. 그 결과, 디스플레이에 요구되는 발광 파장을 실현하기 위한 재료를 선택함에 있어 많은 어려움에 직면하게 된다.

<9> 삭제

<10> 삭제

<11> 더욱이, 상기 M.A. Baldo 등은 증감제로서 이리듐 착물을 사용하여 여기 삼중항 상태에서부터 형광색소의 여기 단일항 상태로 에너지를 이동시키고, 최종적으로 형광색소의 여기 단일항 상태에서부터 형광을 발광함으로써 비교적 양호한 발광 효율을 얻을 수 있다고 보고하였다(Nature, Vol. 403, 750p (2000) 참조). 이 방법은 그 목적에 잘 맞는 발광 재료를 다수의 형광 색소로부터 선택할 수 있다는 이점이 있다. 그러나, 이 방법은 증감제의 여기 삼중항 상태에서부터 형광 색소의 여기 단일항 상태로의 에너지 이동이라는, 스핀 금지과정이 포함되어 있어서 발광 양자 효율이 원리적으로 낮다는 중대한 문제점을 갖고 있다.

<12> 삭제

<13> 삭제

<14> 이처럼, 유기 EL 소자에 사용되는 기존의 발광 재료는 내부양자효율에 있어서 통상적으로 인정된 한계값 25%를 증가하고, 또한 디스플레이에 필요하다고 여겨지는 모든 발광색에 적용할 수 없다. 또한, 높은 발광 효율을 갖는 재료는 에너지 손실을 거의 유발하지 않고 소자의 열 발생을 억제할 수 있기 때문에, 소자의 내구성 향상의 견지에서 요구된다. 본 발명의 목적은 종래의 기술에서의 이러한 문제점을 해결하고, 내구성을 갖는 고휘도 유기 EL 소자 및 이 소자에 사용되는 발광 재료를 제공하는데 있다.

<15> 삭제

<16> 삭제

발명의 상세한 설명

<17> 상기한 문제들을 해결하기 위해 예의 검토한 결과로서, 본 발명자들은 발광에 기여하는 2 종의 유기 화합물을 사용하고, 이들 2 종의 유기 화합물이 하나의 화합물의 여기 삼중항 상태에서부터 다른 화합물의 여기 삼중항 상태로 에너지 이동이 일어나도록 여기상태에서의 에너지 준위에 대해서 관계를 갖는 경우, 높은 발광 효율을 달성할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명을 이 발견에 근거하여 완성하였다.

<18> 즉, 본 발명은 다음의 유기 전계발광 소자 및 이 소자에 사용되는 발광 재료에 관한 것이다.

<19> 1. 2개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 화합물 중 2개의 유기 화합물은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 상기 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 2 유기 화합물로부터 발광하는 조건을 만족시키는 유기 전계발광 소자.

<20> 2. 3개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 화합물 중 3개의 유기 화합물은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 상기 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 와 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{1S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{3S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{3T1} 이 $E_{3S1} > E_{1S1}$ 및 $E_{3T1} > E_{1T1}$ 의 관계를 가지며, 제 2 유기 화합물로부터 발광하는 조건을 만족시키는 유기 전계발광 소자.

- <21> 3. 양극, 상기 1 또는 2에 기재된 발광층 및 음극을 이 순서대로 포함하는 유기 전계발광 소자.
- <22> 4. 양극, 정공 수송층, 상기 1 또는 2에 기재된 발광층, 전자 수송층 및 음극을 이 순서대로 포함하는 유기 전계발광 소자.
- <23> 5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 제 2 유기 화합물로부터의 발광이 형광인 유기 전계발광 소자.
- <24> 6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 제 1 유기 화합물이 전이 금속 착물인 유기 전계발광 소자.
- <25> 7. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 제 1 유기 화합물이 희토류 금속 착물인 유기 전계발광 소자.
- <26> 8. 2개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 발광 재료에 있어서, 상기 유기 화합물 중 2개의 유기 화합물은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 2 유기 화합물로부터 발광하는 조건을 만족시키는 발광 재료.
- <27> 9. 3개 이상의 유기 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 발광 재료에 있어서, 상기 유기 화합물 중 3개의 유기 화합물은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위가 E_{1T1} 과 E_{2S1} 사이에 존재하고, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{1S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{1T1} 이 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{3S1} 및 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{3T1} 과 $E_{3S1} > E_{1S1}$ 및 $E_{3T1} > E_{1T1}$ 의 관계를 가지며, 제 2 유기 화합물로부터 발광되는 조건을 만족시키는 발광 재료.
- <28> 10. 상기 8 또는 9에 있어서, 제 2 유기 화합물로부터의 발광이 형광인 발광 재료.
- <29> 11. 상기 8 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 제 1 유기 화합물이 전이 금속 착물인 발광 재료.
- <30> 12. 상기 8 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 제 1 유기 화합물이 희토류 금속 착물인 발광 재료.

실시예

<108> 이하, 본 발명을 실시예와 비교예에 의해 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다.

실시예와 비교예의 측정 항목과 측정 방법은 다음과 같다.

<두께>

유기판의 두께는 슬로안사에서 제작한 DEKTAK 3030(촉침식 프로파일로미터)을 이용하여 측정하였다.

<용액의 발광 스펙트럼>

용액 상태의 발광 재료의 발광 스펙트럼은 자스코사에서 제작한 분광형광 광도계 FP-6500을 이용하여 측정하였다.

<형광의 강도>

레이저 조사에 의해 발광된 형광의 강도를 다음과 같이 측정하였다. 샘플로부터 출사되는 빛을 단색광 분광기(Type 270, 맥퍼슨사에서 제작)에 입사시켜 형광을 분산시키고, 분산된 빛을 광전자 증배관(R636, 하마마츄 포토닉스에서 제작)에 의해 검출하였다. 출력을 디지털 오실로스코프(Type 9450, 레크로이사에서 제작)로 관찰하고, 개인용 컴퓨터로 분석하였다.

<여기 삼중항 상태의 에너지 준위>

측정할 화합물(이하, "화합물 A"라고 함) 및 소광제를 용매에 용해시키고, 이 얻어진 용액에 화합물 A가 흡수를 갖는 파장 및 화합물 A의 여기 삼중항 상태의 수명보다 충분히 짧은 펄스 폭을 갖는 파장을 갖는 첫번째 펄스 레이저를 조사한다. 그 결과, 화합물 A에 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 E_{aS1})를 거쳐 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{aT1})가 발생하고, 펄스 레이저의 조사 후에도 최저 여기 삼중항 상태가 지속된다.

그 다음, 화합물 A가 여전히 최저 여기 삼중항 상태에 있는 동안(그러나 형광이 소광된 후에), 최저 여기 삼중항 상태의 화합물 A에 그 화합물 A가 흡수를 가지는 파장을 갖는 두번째 펄스 레이저를 조사한다. 그 결과, 화합물 A는 더 높은 에너지 준위에서 삼중항 상태(E_{aTn})로 여기된다. 여기에서, 화합물 A는 역항간교차를 유발한다. 소광제가 없을 경우, 화합물 A는 역항간교차 중에 더 높은 에너지 준위(E_{aTn})로부터 최저 여기 단일항 상태(E_{aS1})로 전이하여 형광을 발광한다.

다음에, 소광제가 존재할 경우를 설명하겠다.

먼저, 화합물 A의 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 중에서, 화합물 A의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{aS1} 보다 높고, 또한 소광제의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{qT1} 보다 낮은 경우($E_{aS1} < E_{aTn} < E_{qT1}$), 여기 삼중항 상태는 소광제에 의해 비활성화되기 어렵다. 그 결과, 화합물 A는 역항간교차로 인해 더 높은 여기 삼중항 상태(E_{aTn})로부터 최저 여기 단일항 상태(E_{a1})로 이동하여, 형광을 발광한다.

반대로, 화합물 A의 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 중에서 화합물 A의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{aS1} 보다 높고, 또한 소광제의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{qT1} 보다 낮은 것이 없는 경우, 두번째 펄스 레이저의 조사에 의해 화합물 A는 소광제의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{qT1} 보다 높은 에너지 준위의 여기 삼중항 상태($E_{aTn} > E_{qT1}$)로 여기된다. 그러나, 이 여기 삼중항 상태는 소광제에 의해 비활성화되기 쉬워, 역항간교차에 의해 더 높은 여기 삼중항 상태로부터 전이된 후에, 최저 여기 단일항 상태로부터 발광된 형광은 약해지거나 소광된다.

따라서, 소광제의 존재 하에 두번째 펄스 레이저로 조사한 경우에 관찰된 화합물 A로부터의 형광 강도가 화합물 A(소광제 없음)로부터 발광되는 형광과 동등한 강도를 갖는 형광을 나타낼 경우, 화합물 A의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{aS1} 와 소광제의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{qT1} 사이에 에너지 준위 ($E_{aS1} < E_{aTn} < E_{qT1}$)를 갖는 여기 삼중항 상태가 존재한다는 것을 알 수 있다.

한편, 소광제의 존재 하에 두번째 펄스 레이저로 조사한 경우에 관찰된 화합물 A로부터의 형광 강도가 화합물 A(소광제 없음)로부터 발광된 형광의 강도에 비해 약하거나 형광이 관찰되지 않는 경우, 화합물 A의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{aS1} 과 소광제의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{qT1} 사이에 에너지 준위를 갖는 여기 삼중항 상태는 존재하지 않는다는 것을 알 수 있다.

최저 여기 삼중항 상태의 다양한 에너지 상태를 갖는 소광제를 이용하여 상기의 측정을 반복하여 화합물 A의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위보다 더 높은 여기 삼중항 상태의 에너지 준위(E_{a2})의 범위를 결정하였다.

<발광 휘도>

전원으로, 실시예와 비교예에서 얻어진 유기 전계발광 소자에 전압을 인가하기 위해 어드밴티스트사에서 제작한 프로그램가능 직류 전압/전류원 TR6143을 사용하였다. 발광 휘도를 탐콘사에서 제작한 휘도계 BM-8을 이용하여 측정하였다.

실시예 1

<109> (1) fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{T1} 측정

<110> 문헌[K.Dedeian 등, Inorganic Chemistry, Vol. 30, No. 8, 1685p (1991)]에 기재된 합성 방법에 따라 Fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐을 합성하였다.

<111> 10^{-5} M fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐 클로로포름 용액을 준비하고, 분광형광 광도계를 이용하여 그 발광 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과, 인광 스펙트럼의 피크파장이 10nm이고, 이로부터 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{T1} 이 $19,600 \text{ cm}^{-1} (1/510 \times 10^{-7})$ 로 결정되었다.

<112> 삭제

- <113> (2) 로다민 101의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{21} 의 측정
- <114> 플루카 사로부터 구입한 로다민 101을 추가의 정제 없이 사용하였다.
- <115> 10^{-5} M 로다민 101 메탄올 용액을 준비하고, 분광형광 광도계를 이용하여 발광 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과, 피크 여기파장이 570nm이고, 피크 형광파장이 590nm이었다. 이로부터, 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{21} 이 평균 $17,100 \text{ cm}^{-1}((1/570 \times 10^{-7} + (1/590 \times 10^{-7}) \div 2)$ 로 결정되었다.
- <116> 삭제
- <117> (3) 로다민 101의 T-T 흡수 스펙트럼의 측정
- <118> 최저 여기 삼중항 상태의 로다민 101이 흡수를 갖는 파장에서 두번째 펄스 레이저를 조사하였다. 이것을 결정하기 위해, 통상적으로 사용되는 과도 흡수 측정방법(예를 들어, Course on Experimental Chemistry, 제4판, Vol. 7, 분광법 II, 275p, 1992, Maruzen 참조)으로 최저 여기 삼중항 상태의 흡수 스펙트럼, 즉, T-T 흡수 스펙트럼을 측정하였다.
- <119> 10^{-5} M 로다민 101 메탄올 용액을 준비하고, Nd:YAG 레이저(GCR14, 스펙트라 피직스 사에서 제작)로 두번째 조파(파장: 532nm, 출력: 15mJ/펄스, 펄스 폭: 5nsec)를 조사하여 최저 여기 삼중항 상태를 발생시키고, 이 상태에서 T-T 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과, 600nm에서 브로드한 피크가 관찰되었다. 이로부터, 두번째 펄스 레이저의 파장이 690nm로 결정되었다.
- <120> 삭제
- <121> (4) 로다민 101의 여기 삼중항 상태의 두번째 또는 그 이후의 에너지 준위 $E_{2 \geq 2}$ 의 측정
- <122> 10^{-5} M 로다민 101 메탄올 용액을 준비하고, Nd:YAG 레이저(GCR14, 스펙트라 피직스 사에서 제작)로 두번째 조파(파장: 532nm, 출력: 15mJ/펄스, 펄스 폭: 5nsec)를 조사하였다. $15 \mu \text{ sec}$ 후에, 엑시머 레이저 여기 색소 레이저(Hyper DYE 300, 루모닉스 사에서 제작, 파장: 690nm, 출력: 5mJ/펄스, 펄스 폭: 20nsec)를 조사하였다. 그 결과, 형광이 관찰되었다. 첫번째 펄스 레이저를 조사하지 않은 경우에는, 형광이 관찰되지 않았다. 이로부터, 로다민 101의 높은 에너지 준위를 갖는 여기 삼중항 상태에서부터 최저 여기 단일항 상태로의 역항간교차로 인해 형광이 발광된다는 것을 알았다.
- <123> 삭제
- <124> 그 다음, 로다민 101 및 소광제로서 β -이오논을 메탄올에 용해시켰다. 로다민 101의 농도를 10^{-5} M, β -이오논의 농도를 10^{-2} M로 조정하였다. β -이오논의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{qT1} 은 광화학 핸드북, 제2판(Steven L. Murov 등, 마르셀 텍커 사, 1993)에 의해 $19,200 \text{ cm}^{-1}$ 로 공지되어 있다.
- <125> 상기 용액에 Nd:YAG 레이저(GCR14, 스펙트라 피직스 사에서 제작)로 두번째 조파(파장: 532nm, 출력: 15mJ/펄스, 펄스폭: 5nsec)를 조사하였다. $15 \mu \text{ sec}$ 후에, 엑시머 레이저 여기 색소 레이저(Hyper DYE 300, 루모닉스 사에서 제작, 파장: 690nm, 출력: 5mJ/펄스, 펄스 폭: 20nsec)를 조사하였다. 그 결과, β -이오논이 존재하지 않은 경우와 같은 정도의 강도를 갖는 형광이 관찰되었다. 또한, β -이오논의 농도를 1M 까지 증가시킨 경우, 소광이 발생하지 않았으며, β -이오논이 존재하지 않은 경우와 같은 정도의 강도를 갖는 형광이 관찰되었다.
- <126> 삭제
- <127> 상기로부터, 로다민 101은 역항간교차에 의해 형광을 방출하기 때문에, $17,100 \text{ cm}^{-1}$, 즉, 최저 여기 단일항 상태

의 에너지 준위 E_{2s_1} 보다 높은 에너지 준위에서 여기 삼중항 상태를 갖는다는 것이 증명되었다. 형광이 β -이오논의 존재 하에 소광되지 않으므로, $19,200\text{cm}^{-1}$, 즉, β -이오논의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위보다 낮은 에너지 준위에서 여기 삼중항 상태(E_{2n})를 갖는다는 것이 또한 증명되었다.

- <128> 따라서, 로다민 101이 $17,100\text{cm}^{-1}$ 과 $19,200\text{cm}^{-1}$ 사이의 에너지 준위에서 여기 삼중항 상태를 갖는다는 것이 증명되었다.
- <129> (5) EL 소자의 제조
- <130> 25mm² 유리의 한 면에 두줄의 폭 4mm의 ITO 전극을 갖는 ITO가 미리 코팅된 기판(니포 일렉트로닉스 사)을 이용하여 유기 EL 소자를 제조하였다.
- <131> 먼저, ITO-형성 기판의 ITO(양극) 위에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌술포네이트("Baytron P", 상품명, 바이어 에이취에서 제작)를 3,500 rpm 및 코팅시간 40초의 조건하에 스핀 코팅법으로 코팅한 후 코팅된 기판을 60°C의 진공 건조기에서 감압 하에 2시간 동안 건조시켜 양극 완충층을 형성시켰다. 얻어진 양극 완충층의 두께는 약 50nm였다.
- <132> 그 다음, 정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층을 형성시키기 위한 코팅 용액을 준비하였다. 발광 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료 및 용매를 표 1에 나타낸 배합비로 혼합하고, 얻어진 용액을 구경이 0.2 μm 인 필터를 통해 여과하여 코팅 용액을 얻었다. 본 발명자가 합성품 또는 구입품의 각각의 재료를 추가의 정제 없이 사용하였다.
- <133> 발광 재료 (1): fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐(상기한 합성품)
- <134> 발광 재료 (2): 로다민 101(플루카 사에서 제작)
- <135> 정공 수송 재료: 폴리(N-비닐카바졸)(도쿄 카세이 사에서 제작)
- <136> 전자 수송 재료: 2-(4-바이페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD)(도쿄 카세이 사에서 제작)
- <137> 용매: 클로로포름(와코 퓨어 케미컬 인더스트리사, 특급)
- <138> 그 다음, 준비한 코팅 용액을 3,000 rpm 및 30초의 코팅시간 조건하에 스핀 코팅법으로 양극 완충층에 도포한 후, 실온(25°C)에서 30분 동안 건조시켜, 정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층을 형성하였다. 정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 얻어진 층의 두께는 약 120nm였다.
- <139> 그 다음, 정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층이 형성된 기판을 증착 장치에 위치시키고, 은 및 마그네슘을 1:10의 중량비로 공증착시켜, 스트라이프 형상의 음극(ITO)이 연장되어 있는 방향과 수직 방향으로 스트라이프 형태로 배열된 폭 3mm의 두개의 음극을 형성하였다. 얻어진 음극의 두께는 약 50nm이다.
- <140> 마지막으로, 아르곤 분위기 하에, 납선(배선)을 양극과 음극에 부착하여 길이 4mm × 폭 3mm 크기의 유기 EL 소자를 4개 제조하였다.
- <141> (6) 발광 특성의 평가
- <142> 전압을 상기한 유기 EL 소자에 인가하고, 발광 휘도를 측정하였다. 그 결과, 20V의 전압을 인가했을 때 22 cd/m²의 발광 휘도를 얻었다.
- <143> 비교예 1
- <144> 정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 표 1에 나타낸 것처럼 처방한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 같은 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다. 비교예 1에서는 fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐을 사용하지 않았다.
- <145> 전압을 상기한 유기 EL 소자에 인가하고, 발광 휘도를 측정하였다. 그 결과, 20V의 전압을 인가했을 때 3 cd/m²의 발광 휘도를 얻었다.

표 1

<146>

		배합량 (mg)	
		실시예 1	비교예 1
발광 재료	fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐	0.02	-
	로다민 101	0.10	0.10
정공 수송 재료	폴리(N-비닐카바졸)	15.88	15.88
전자 수송 재료	PBD	4.00	4.00
용매	클로로포름	1980	1980
발광 휘도 (cd/m ²)		22	3

<147> 실시예 2

<148> 로다민 101 대신 나일 레드(아크로스사에서 제작)를 사용하고, 층을 형성하기 위한 코팅 용액을 표 2에 나타난 것처럼 처방한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다. 나일 레드의 피크 여기 파장은 560nm이고, 피크 형광 파장은 590nm이다. 이로부터, 평균 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{2s1}는 17,400 cm⁻¹ ((1/560×10⁻⁷ + (1/590×10⁻⁷) ÷ 2)로 결정되었다.

<149> 삭제

<150> 첫번째 펄스 레이저(YAG 레이저로부터 두번째 조파) 및 두번째 펄스 레이저를 조사하여, 역항간교차에 의한 휘도의 발광을 관찰하였다.

<151> 두번째 여기 삼중항 상태 및 그 이후에 대하여는, 소광제로서 β-이오논의 존재 하에서도 휘도가 소광되지 않았다. 따라서, 나일 레드가 17,400cm⁻¹과 19,200cm⁻¹ 사이의 에너지 준위에서 여기 삼중항 상태를 갖는다는 것이 증명되었다.

<152> 삭제

<153> 전압을 상기한 유기 EL 소자에 인가하고, 발광 휘도를 측정하였다. 그 결과, 24V의 전압을 인가했을 때 52 cd/m²의 발광 휘도를 얻었다.

<154> 비교예 2

<155> 층을 형성하기 위한 코팅 용액을 표 2에 나타난 것처럼 처방한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2에서와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다. 비교예 2에서, fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐은 사용하지 않았다.

<156> 전압을 상기한 유기 EL 소자에 인가하고, 발광 휘도를 측정하였다. 그 결과, 24V의 전압을 인가했을 때 33 cd/m²의 발광 휘도를 얻었다.

표 2

<157>

		배합량 (mg)	
		실시예 2	비교예 2
발광 재료	fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐	0.02	-
	나일 레드	0.10	0.10
정공 수송 재료	폴리(N-비닐카바졸)	15.88	15.88
전자 수송 재료	PBD	4.00	4.00
용매	클로로포름	1980	1980
발광 휘도 (cd/m ²)		52	33

<158>

상기 결과는 발광층에 함유된 두개의 유기 화합물에 대해, 제 1 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E1T1은 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E2S1 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 하나 이상의 에너지 준위가 에너지 준위 E1T1과 E2S1 사이에 존재하고, 제 2 유기 화합물로부터 발광되는 관계를 만족시킴으로써, 발광 휘도를 증가시킬 수 있음을 증명하였다.

산업상 이용 가능성

<159>

본 발명의 발광 재료를 사용함으로써, 여기 삼중항 상태의 에너지를 효율적으로 발광으로 전환시킬 수 있어, 내구성을 갖는 고휘도 유기 EL 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<31>

도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 예를 나타내는 단면도이다.

<32>

도 2는 본 발명의 첫번째 실시형태에 따른 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 유기 화합물의 에너지 준위 사이의 관계를 나타내는 예시도이다.

<33>

도 3은 본 발명의 두번째 실시형태에 따른 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 유기 화합물의 에너지 준위 사이의 관계를 나타내는 예시도이다.

<34>

본 발명의 실시형태를 첨부된 도면을 참조하여 아래에 구체적으로 설명한다.

<35>

삭제

<36>

도 1은 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 구조의 일례를 나타내는 단면도이고, 여기에 정공 수송층(3), 발광층(4) 및 전자 수송층(5)을 투명기관(1) 위에 형성된 양극(2)과 음극(6) 사이에 이 순서대로 형성한다. 유기 EL 소자의 구조는 도 1에 나타난 예에 제한되지 않으나, 1)정공 수송층 /발광층 및 2)발광층/전자 수송층 중 어느 하나를 이 순서대로 형성하거나, 또는 3)정공 수송 재료, 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층, 4) 정공 수송 재료 및 발광 재료를 함유하는 층, 5) 발광 재료 및 전자 수송 재료를 함유하는 층 및 6) 발광 재료만을 함유하는 층 중의 하나만을 형성할 수 있다. 도 1에 나타난 발광층은 하나의 층으로 이루어졌지만, 2층 이상이 적층된 것이어도 좋다.

<37>

삭제

<38> 도 2는 본 발명의 첫번째 실시형태에 따른 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 유기 화합물의 에너지 준위 사이의 관계를 나타낸다. 도 2에 나타낸 유기 EL 소자의 발광층이 2개 이상의 유기 화합물, 즉, 발광하지 않는 제 1 유기 화합물 및 발광하는 제 2 유기 화합물을 함유한다. 이들 화합물은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 E_{T1} 이 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 E_{S1} 보다 높고, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 이상의 에너지 준위는 E_{T1} 과 E_{S1} 사이에 존재하는 관계를 갖는다. 도 2에 나타낸 예에서, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 두번째로 낮은 에너지 준위 E_{T2} 가 E_{T1} 과 E_{S1} 사이에 존재한다. 그러나, 제 2 유기 화합물의 여기 삼중항 상태의 하나 또는 복수개의 세번째 및 그 이후로 낮은 에너지 준위가 E_{T1} 과 E_{S1} 사이에 존재할 수 있다.

<39> 삭제

<40> 삭제

<41> 제 1 유기 화합물은 여기 단일항 상태에서부터 여기 삼중항 상태로 항간교차를 쉽게 유발할 수 있고, 인광을 발광하기 쉬운 화합물이 바람직하다. 항간교차의 양자 효율은 바람직하게는 0.1 이상이고, 보다 바람직하게는 0.3 이상이며, 가장 바람직하게는 0.5 이상이다.

<42> 이 화합물의 구체적인 예로는 전이 금속 착물 및 희토류 금속 착물이 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다.

<43> 전이 금속 착물에 사용되는 전이 금속에는 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및 Pt가 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다. 여기서 "전이 금속"이란 용어는 원소의 이온 상태까지 고려하여 사용되고, 첫번째 전이 계열이 Cu(II)에 이르고, 두번째 전이 계열이 Ag(II)에 이르고, 세번째 전이 계열이 Au(II)에 이른다.

<44> 희토류 금속 착물에 사용되는 희토류에는 La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er 및 Lu가 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다.

<45> 전이 금속 착물 또는 희토류 금속 착물에 사용되는 리간드에는 아세틸아세토네이트, 2-2'-바이피리딘, 4-4'-디메틸-2,2'-바이피리딘, 1,10-페난트롤린, 2-페닐피리딘, 포피린 및 프탈로시아닌이 있다. 그러나 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다. 이들 리간드 중 일종 또는 여러 종의 리간드가 하나의 착물에 배위한다.

<46> 또한, 상기한 착화합물은 다핵 착물 또는 둘 이상의 착물의 복합 착물이어도 좋다.

<47> 제 2 유기 화합물에 있어서, 종래에 공지된 다양한 색소를 포함하는 형광 발광 화합물을 사용할 수 있다. 특히, 여기 삼중항 상태에서부터 여기 단일항 상태로 쉽게 역항간교차를 유발하는 화합물이 바람직하다. 역항간교차의 양자 효율은 바람직하게는 0.1 이상이고, 보다 바람직하게는 0.3 이상이고, 가장 바람직하게는 0.5 이상이다. 이러한 화합물에는 역항간교차의 양자효율이 0.19인 9,10-디브로모안드라센(H. Fukumura 등, J. Photochem. Photo bio., A: Chemistry, Vol. 42, 283p (1988) 참조) 및 역항간교차의 양자효율이 약 0.7인 메로시아닌 540 및 유사 시아닌 색소(R.W. Redmond 등, J. Phys. Chem. A, Vol. 101, 2773p (1997) 참조)가 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다.

<48> 삭제

<49> 첫번째 실시형태에 따른 유기 EL 소자에서, 발광층이 상기한 제 1 유기 화합물 및 제 2 유기 화합물을 함유한다. 이 경우에, 제 1 유기 화합물 및 제 2 유기 화합물은 하나의 층에 함유되어도 좋고, 또는 각각 별개의 층에 함유되어도 좋다. 이들 2층 또는 그 이상의 층들을 적층하여 하나의 발광층을 형성할 수 있다. 또한 이 층들은 각각 제 1 유기 화합물 및 제 2 유기 화합물 이외의 화합물을 함유할 수 있다. 발광층의 두께는 바람직하게는 10nm 내지 1 μ m이고, 보다 바람직하게는 10 내지 100nm이다.

<50> 삭제

- <51> 첫번째 실시형태에서, 도 2에 나타난 관계가 에너지 준위 사이에 존재하는 경우, 빛이 다음의 메카니즘에 의해 발광된다. 제 1 유기 화합물은 전기적으로 여기되어 최종적으로 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 $E1_{S1}$)와 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 $E1_{T1}$)의 여기 비율이 25% : 75%로 생성된다. 최저 여기 단일항 상태는 항간교차 11에 의해 최저 여기 삼중항 상태로 이동하여, 최저 여기 삼중항 상태의 비율이 75%이상까지 증가한다.
- <52> 삭제
- <53> 그 다음, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 $E1_{T1}$)로부터 제 2 유기 화합물의 두번째로 낮은 여기 삼중항 상태(에너지 준위 $E2_{T2}$) 또는 세번째 또는 그 이후의 낮은 여기 삼중항 상태(나타내지 않음)로 에너지 이동 12가 발생한다. 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 $E1_{S1}$)로부터 제 2 유기 화합물의 여기 단일항 상태(에너지 준위 $E2_{S1}$)로 에너지 이동이 발생할 수 있다. 그러나, 항간교차의 결과로서 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 $E1_{S1}$)의 비율이 25%보다 낮기 때문에, 이 에너지 이동은 전체에 대해서는 거의 기여하지 않는다.
- <54> 삭제
- <55> 삭제
- <56> 그 후에, 제 2 유기 화합물의 두번째로 낮은 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 $E2_{T2}$) 또는 세번째 또는 그 이후로 낮은 여기 삼중항 상태(나타내지 않음)는 역항간교차 13에 의해 제 2 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 $E2_{S1}$)로 이동하고, 그로부터 바닥상태(에너지 준위 $E2_{S0}$)로의 전이하는 과정 14에서 형광이 발광된다.
- <57> 도 3은 본 발명의 두번째 실시형태에 따른 유기 EL 소자의 발광층을 구성하는 유기 화합물들의 에너지 준위 사이의 관계를 나타낸다. 도 3에 나타난 에너지 준위의 관계는 도 2에 나타난 제 1 유기 화합물 및 제 2 유기 화합물의 에너지 준위 사이의 관계 외에, 발광층에 추가로 함유된 제 3 유기 화합물의 에너지 준위와의 관계를 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 관계는 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 $E3_{S1}$ 은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태의 에너지 준위 $E1_{S1}$ 보다 높고, 동시에, 제 3 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 $E3_1$ 은 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태의 에너지 준위 $E1_{T1}$ 보다 높다.
- <58> 삭제
- <59> 제 3 유기 화합물은 상기한 에너지 준위 관계를 만족하는 한 특별히 제한되지는 않는다.
- <60> 두번째 실시형태에 따른 유기 EL 소자에서, 발광층은 제 1 유기 화합물, 제 2 유기 화합물 및 제 3 유기 화합물을 함유한다. 제 1 유기 화합물, 제 2 유기 화합물 및 제 3 유기 화합물을 하나의 층에 함유할 수 있다. 또한, 이들 세개의 화합물 중에서 하나 또는 두개의 화합물이 하나의 층에 함유되어도 좋고, 이들 2층 이상의 층이 적층되어 하나의 발광층을 형성해도 좋다. 이 층들은 각각 제 1 유기 화합물, 제 2 유기 화합물 및 제 3 유기 화합물 이외의 화합물을 함유할 수 있다. 발광층의 두께는 바람직하게는 10nm 내지 1 μ m이고, 보다 바람직하게는 10 내지 100nm이다.
- <61> 삭제
- <62> 두번째 실시형태에서, 도 3에 나타난 관계가 에너지 준위 사이에 존재할 때, 빛이 다음의 메카니즘에 의해 발광된다. 제 3 유기 화합물은 전기적으로 여기되어 최종적으로 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 $E3_{S1}$)과 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 $E3_1$)의 여기 비율이 25% : 75%로 생성된다.

- <63> 다음에, 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 E_{3S1})로부터 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 E_{1S1})로 에너지 이동 15이 발생한다. 또는, 제 3 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 E_{3S1})로부터 제 1 유기 화합물의 두번째 또는 그 이후로 낮은 여기 단일항 상태(나타내지 않음)로 에너지 이동이 발생하고, 내부 전환에 의해, 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 E_{1S1})로의 전이가 더 발생한다. 한편, 제 3 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{3T1})로부터 제 1 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{1T1})로 에너지 이동 16이 발생한다. 또는, 제 3 유기 화합물의 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{3T1})로부터 제 1 유기 화합물의 두번째 또는 그 이후로 낮은 여기 삼중항 상태(나타내지 않음)로 에너지 이동이 발생하고, 내부 전환에 의해 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{1T1})로의 전이가 더 발생한다.
- <64> 삭제
- <65> 삭제
- <66> 그 후에, 첫번째 실시형태에서와 동일한 메카니즘에 따라, 제 1 유기 화합물의 최저 여기 단일항 상태(에너지 준위 E_{1S1})로부터 최저 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{1T1})로의 전이가 항간교차 11에 의해 발생한다. 이로부터, 제 2 유기 화합물의 두번째로 낮은 여기 삼중항 상태(에너지 준위 E_{2T2}) 또는 세번째 또는 그 이후로 낮은 여기 삼중항 상태(나타내지 않음)로 에너지 이동 12가 발생하고, 역항간교차 13에 의한 최저 여기 단일항 상태로의 이동 후에, 바닥 상태로 되돌아가는 과정 14에서 형광이 발광된다.
- <67> 삭제
- <68> 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 정공 수송층을 형성하기 위한 정공 수송 재료로서, TPD (N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민), α-NPD (N,N'-디페닐-N,N'-(1-나프틸)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민) 또는 m-MTDATA(4,4', 4''-트리스-[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리페닐아민 유도체 또는 폴리비닐 카바졸 및 폴리에틸렌 디옥시티오펜과 같은 공지된 정공 수송 재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다. 이들 정공 수송 재료는 개별적으로 사용할 수도 있고, 또는 다른 정공 수송 재료와 혼합하거나 적층하여 사용할 수도 있다. 정공 수송층의 두께는 정공 수송층의 도전율에 따라 달라서, 무작위로 지정할 수 없으나, 바람직하게는 10nm 내지 10μm이고, 보다 바람직하게는 10nm 내지 1μm이다.
- <69> 삭제
- <70> 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 전자수송층을 형성하기 위한 전자 수송 재료로서, Alq₃ (트리스(8-퀴놀리놀) 알루미늄)과 같은 퀴놀리놀 유도체 금속 착물, 또는 옥사디아졸 유도체 및 트리아졸 유도체와 같은 공지된 전자 수송 재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다. 이들 전자 수송 재료는 개별적으로 사용될 수 있고, 또는 다른 전자 수송 재료와 혼합하거나 또는 적층하여 사용할 수도 있다. 전자 수송층의 두께는 전자 수송층의 도전율에 따라 달라서, 무작위로 지정할 수 없으나, 바람직하게는 10nm 내지 10μm이고, 보다 바람직하게는 10nm 내지 1μm이다.
- <71> 삭제
- <72> 발광층에 사용되는 유기 화합물, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료는 각각 단독으로 또는 고분자 재료를 바인더로서 이용하여 각각의 층을 형성할 수 있다. 이 목적으로 사용될 수 있는 고분자 재료에는 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰 및 폴리페닐렌 옥사이드가 있다. 그러나 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다.
- <73> 발광층에 사용되는 유기 화합물, 정공 수송 재료 및 전자 수송 재료를 각각 저항가열 증착법, 전자빔 증착법,

스퍼터링법 또는 코팅법에 의해 막으로 형성할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이들 방법에 제한되지 않는다. 저분자 화합물의 경우, 저항가열 증착 또는 전자빔 증착을 주로 사용하고, 고분자량 재료의 경우, 코팅법을 주로 사용한다.

<74> 삭제

<75> 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 양극 재료로는, ITO(인듐 주석 산화물), 주석 산화물, 아연 산화물, 및 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 도전성 고분자와 같은 공지된 투명 도전성 재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다. 투명 도전성 재료로 형성된 전극은 1 내지 50Ω/□의 표면 저항을 갖는 것이 바람직하다. 양극 재료를 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학 반응법 또는 코팅법에 의해 막으로 형성할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이 방법에 제한되지 않는다. 양극은 50 내지 300nm의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

정공 주입에 대한 주입 장벽을 완화시키기 위한 목적으로 완충층을 양극과 정공 수송층 또는 양극에 인접하여 적층된 유기판 사이에 삽입할 수 있다. 이 목적으로, 동프탈로시아닌과 같은 공지된 재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다.

<76> 삭제

<77> 삭제

<78> 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 음극 재료로, 공지된 음극 재료를 사용할 수 있고, 그 예로는 Al, MgAg 합금, Ca과 같은 알칼리 금속 및 AlCa과 같은 Al-알칼리 금속 합금이 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다. 음극 재료는 저항가열 증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법 또는 이온 플레이팅법을 이용하여 박막으로 형성될 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다. 양극의 두께는 바람직하게는 10nm 내지 1μm 이고, 보다 바람직하게는 50 내지 500nm이다.

<79> 삭제

<80> 전자 주입효율을 향상시키기 위해 0.1 내지 10nm의 두께를 가지는 절연층을 음극과 전자수송층 또는 음극에 인접하여 적층된 유기판 사이에 삽입할 수 있다. 절연층으로는, 플루오르화리튬, 플루오르화마그네슘, 산화마그네슘 및 알루미늄과 같은 공지된 재료들을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 의해 제한되지 않는다.

<81> 발광층의 음극 측 근방에, 정공이 발광층을 통과하는 것을 억제하지만, 발광층 내에서 전자와 효율적으로 재결합할 수 있도록 하기 위해 정공 차단층을 형성할 수 있다. 이러한 목적으로, 트리아졸 유도체 및 옥사디아졸 유도체와 같은 공지된 재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다.

<82> 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 기관으로, 발광 재료의 발광 파장에 투명한 절연 기관을 사용할 수 있으며, 그 예로는 유리, 및 PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리카보네이트를 포함하는 투명 플라스틱과 같은 공지된 재료가 있다. 그러나, 본 발명은 결코 이에 제한되지 않는다.

<83> 본 발명의 유기 EL 소자에서는 매트릭스 방식 또는 세그먼트 방식의 화소들을 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 또한 EL 소자를 화소의 형성 없이 백라이트로 사용할 수 있다.

<84> 삭제

<85> 삭제

- <86> 삭제
- <87> 삭제
- <88> 삭제
- <89> 삭제
- <90> 삭제
- <91> 삭제
- <92> 삭제
- <93> 삭제
- <94> 삭제
- <95> 삭제
- <96> 삭제
- <97> 삭제
- <98> 삭제
- <99> 삭제
- <100> 삭제
- <101> 삭제
- <102> 삭제
- <103> 삭제

<104> 삭제

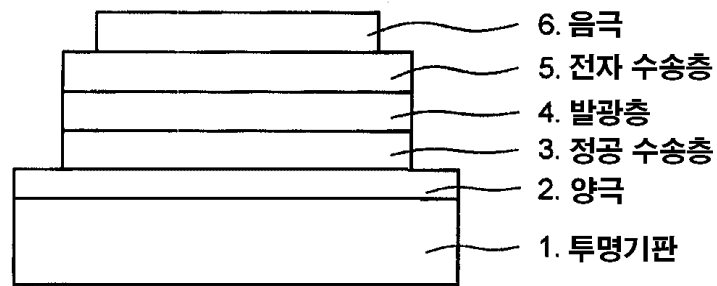
<105> 삭제

<106> 삭제

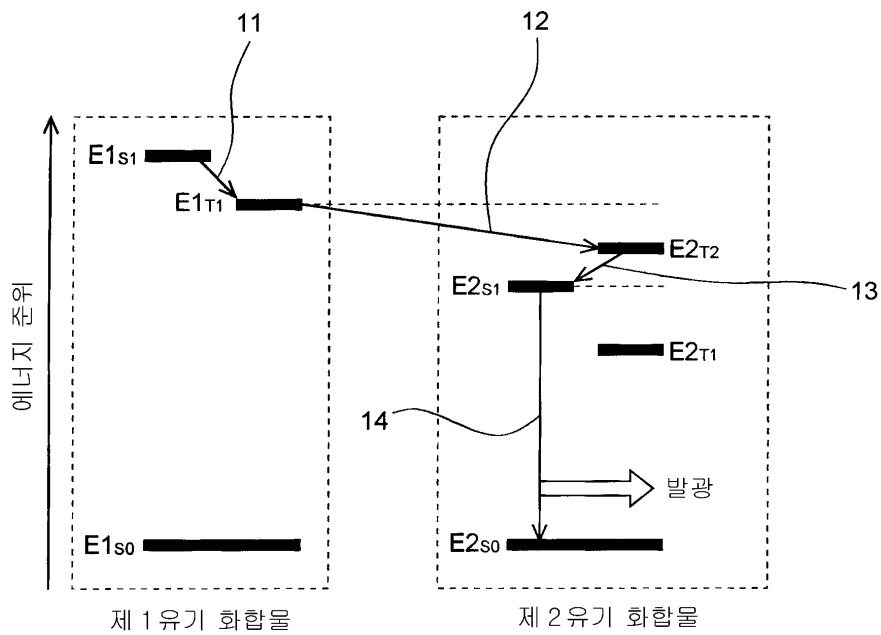
<107> 삭제

도면

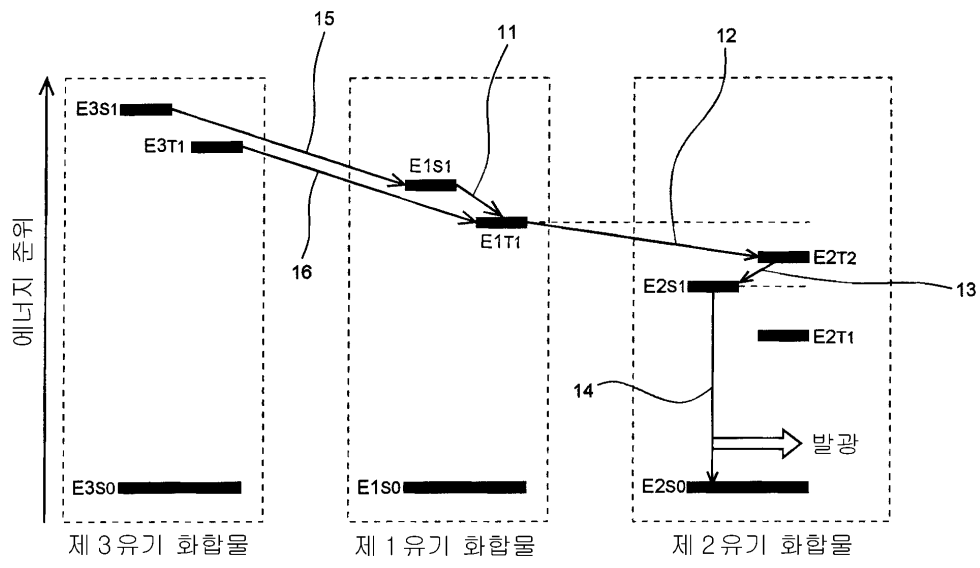
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	有机电致发光器件和发光材料		
公开(公告)号	KR100776285B1	公开(公告)日	2007-11-13
申请号	KR1020027000642	申请日	2001-05-21
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
[标]发明人	AKIYAMA KIMIO 아키야마기미오 SHIRANE KORO 시라네고로		
发明人	아키야마기미오 시라네고로		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5028 H01L2251/5376		
代理人(译)	HA, 桑KU HA, 杨郁		
优先权	60/211486 2000-06-14 US 2000149299 2000-05-22 JP		
其他公开文献	KR1020020019534A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及发光材料和具有高发光效率的有机电致发光 (EL) 器件。并且使用有助于辐射2的有机化合物。由于来自一种化合物的活化三重态激子的另一种化合物的活化三重态激子, 2种有机化合物具有能量转移发生的关系。本发明的有机电致发光显示器和发光材料具有高发光效率, 高亮度和耐久性。并且可以超过通常被认为是在有机电致发光显示器中使用的材料的内部量子效率的极限值25%。它可以应用于显示器中所有的发光颜色, 因为它必须具有。有机电致发光器件和发光材料。

