(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2003년01월24일
(11) 등록번호 10-0360204
(24) 등록일자 2002년10월25일

(21) 출원번호 10-2000-0005505
(22) 출원일자 2000년02월03일

(65) 공개번호 특2000-0057931
(43) 공개일자 2000년09월25일

(30) 우선권주장 99-027468 1999년02월04일 일본(JP)
99-174987 1999년06월22일 일본(JP)
99-214712 1999년07월29일 일본(JP)

(73) 특허권자 마쯔시다덴기산교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 마츠오미키코
일본국나라켄나라시나카야마쵸니시1-868-34
기시모토요시오
일본국오사카후히라카타시나스즈쿠리키타마치15-11
사토테츠야
일본국오사카후가도마시스에히로쵸31-12-203
히사다히토시
일본국오사카후도요나카시가미신덴1-24-G-703
스기우라히사노리
일본국오사카후히라카타시야마노우에키타마치60-1-517

(74) 대리인 한양특허법인

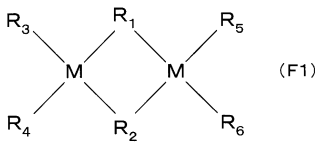
심사관 : 최성근

(54) 유기발광소자재료 및 이를 이용한 발광소자

요약

본 발명은 유기발광소자에 적용한 새로운 유기발광소자재료, 및 이것을 이용한 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 이러한 목적을 실현하기 위한 수단으로, 다음의 화학식(F1)으로 표현되는 착화합물인 유기발광소자재료를 사용한다.



(F1)

여기서, R_1 및 R_2는 각각 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자, 할로겐 및 탄소수 1~3의 알킬로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개의 가교배위자이다. R_1 및 R_2는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. 또한, R_1 및 R_2가 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자인 경우에는 질소함유 방향고리 중 질소를 배위원자로 한다. R_3, R_4, R_5 및 R_6은 각각 수소, 알킬, 아릴, 아릴유도체, 질소함유 방향고리 및 질소함유 방향고리 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나이다. R_3, R_4 및 R_5는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. M은 중심금속이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 발광소자에 대해서 일 예를 도시하는 단면도,

도 2는 본 발명의 발광소자에 대해서 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 3은 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 4는 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 5는 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 6은 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 7은 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 8은 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 9는 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 10은 본 발명의 발광소자에 대해서 또 다른 일 예를 도시하는 단면도,

도 11은 종래의 발광소자에 대해서 일 예를 도시하는 단면도,

도 12는 종래의 발광소자에 대해서 일 예를 도시하는 단면도,

도 13은 종래의 발광소자에 대해서 일 예를 도시하는 단면도,

도 14는 종래의 발광소자에 대해서 일 예를 도시하는 단면도,

< 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10, 10a ~ 10g, 90, 100: 발광소자 11: 투광성기판

12: 양극 13, 91, 101: 발광층(유기화합물층)

14: 음극 15: 전자수송층(유기화합물층)

16: 전자주입층(유기화합물층) 17: 정공수송층(유기화합물층)

102: 유기화합물층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 유기발광소자재료 및 이를 이용한 발광소자에 관한 것이다.

전자발광패널(Electro-luminescent Panel)은 시인성이 높고, 표시능력이 우수하며, 고속응답도 가능하다라는 특징을 가지고 있다. 근래에, 유기화합물을 구성재료로 하는 유기발광소자에 대해서 보고가 되었다(예를 들면, 관련논문, "Applied Physics Letters" 제51권 1987년 913쪽). 이 보고에는 정공수송층(hole transport layer)및 유기발광층을 적층한 구조의 유기발광소자가 기재되어 있다.

유기발광소자의 구조에 대해서, 도 11 내지 도 14를 참조하여 설명한다.

도 11의 유기발광소자(1)는 유리질 기판(2)과, 유리질 기판(2) 위에 적층된 양극(3), 유기광학층(4) 및 음극(5)을 구비하고 있다. 양극(3)은 투명전극이다.

도 12의 유기발광소자(1a)는 SH-A형이라고 불리는 소자이며, 유리질 기판(2)과 유리질 기판(2) 위에 적층된 양극(3), 정공수송층(6), 유기발광층(4) 및 음극(5)를 구비한다. 상기 Tang 등의 보고에서는, 유기발광소자(1a)에 관해 유기발광층(4)으로서 삼당류(8-퀴놀리놀레이트: tris, 8-quinolinolato) 알루미늄 착물(이하 Alq이라고 하는 경우가 있다)을 사용하고 있다. 이 Alq는 높은 발광효율과 높은 전자수송성을 함께 가지고 있는 우수한 발광물질이다. 이 유기발광소자(1a)에 대해서는 유기발광층(4)을 형성하는 Alq에 쿠마린(coumarin) 유도체나 DCM 1 등의 형광색소를 도핑한 소자도 보고되어 있다("Journal of Applied Physics", 제65권, 3610쪽, 1989년). 이 유기발광소자(1a)에서는 색소를 적절하게 선택하는 것으로써, 발광색을 변화시킬 수 있음과 동시에 발광효율을 향상시킬 수 있다.

도 13의 유기발광소자(1b)는 SH-B형이라 불리는 소자이며, 유리질 기판(2)과 유리질 기판(2) 위에 적층된 양극(3), 유기발광층(4), 전자수송층(7) 및 음극(5)을 구비한다. 전자수송층(7)에는 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1, 3, 4-옥사디아졸)(이하 PBD라고 하는 경우가 있다)로 대표되는 옥사디아졸 유도체가 사용되고 있는 것이 많다. 그러나, PBD 등의 옥사디아졸 유도체는 결정체를 만들기 쉽고 실용화에는 적합하지 않다.

도 14의 유기발광소자(1c)는 DH형이라고 불리는 소자이며, 유리질 기판(2)과 유리질기판(2) 위에 적층된 양극(3), 정공수송층(6), 유기발광층(4), 전자수송층(7) 및 음극(5)을 구비한다.

현재 연구개발은, 도 2의 SH-A형의 소자, 또는 도 14의 DH형 소자를 중심으로 진행되고 있다. 그래서, 전자수송층, 정공수송층 및 발광층에 대해서, 각각의 기능에 적합한 새로운 재료가 개발 검토되고 있다. 특히, 정공수송층에 사용하는 정공수송성 유기분자로, 트리페닐아민(triphenylamine)을 기본 골격으로 하는 재료가 많이 개발되고 있다. 또한 발광층에 사용하는 형광발광성 유기분자로서 형광안료나 레이저 색소 등이 사용되고 있다.

또한, 음극(5)으로는 일함수가 적은 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과, 알루미늄 또는 은 등의 안정한 금속과 합금을 형성하는 것에 의해 안정되며, 또한 전자주입이 용이한 음극이 사용되고 있다. 예를 들면, 합금에 포함되는 Li 농도를 0.01wt% 이상 0.1wt% 이하로 하는 미소량으로 제어하는 것으로써, 발광효율이 높고 또한 안정성이 높은 EL소자가 보고되고 있다(일본국 특허공개 평 5-121172호 공보참조). 또한 전자주입전극으로서 유기층 쪽에 일함수가 작은 금속으로 된 박막을 형성하고, 이 위에 보호전극으로서, 안전한 금속으로 되는 전극막을 형성한 음극도 보고되고 있다. 이 음극에서는 물에 대해서 반응성이 높은 Li 등의 알칼리 금속을 저농도에서 제어할 필요가 없으므로, 제조가 용이한 음극을 얻을 수 있다.

또한, 음극의 유기층 쪽에 전자주입층을 배치한 유기발광소자도 보고되고 있다. 예를 들면, 전자주입층에 알칼리 금속 화합물을 사용하고, 이 전자주입층의 막두께를 최적화한 유기발광소자가 보고되고 있다(일본국 특허공개 평9-17574호 공보 참조). 또한 이러한 전자주입층의 막두께에 관해서는 반점(dark spot)과의 관련에 대해서 상세히 보고되어 있다(T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada 및 M. Tsuchida, IEEE Transactions on Electron Devices, 1997년 제8호, 제44권, 제1245면).

이와 같이, 유기발광소자에서, 전자주입층은 발광효율이나 수명을 결정하는 중요한 요소로서 연구가 진행되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

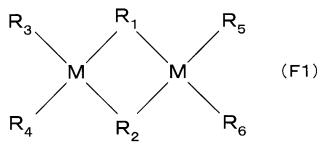
그렇지만, 종래의 유기발광소자로는 발광효율이나 발광파장의 선택성이나 수명이 충분하지 않다라고 하는 문제가 있다.

특히, 도핑법에 의해 발광층을 형성하는 경우에는, 불순물 농도의 제어가 어렵다라고 하는 문제가 있다. 또한 적색광을 발광하는 게스트 재료는 파이 전자계(electron system)의 범위가 크기 때문에 상호작용하기 쉽고, 농도 소광의 영향을 받기 쉽다는 문제가 있다.

그러므로, 본 발명은 발광소자에 적합한 새로운 유기발광소자재료 및 이를 이용한 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

전술한 목적을 실현하기 위하여, 본 발명은, 다음의 화학식(F1)으로 표시된 착화합물을 제공한다.



(F1)

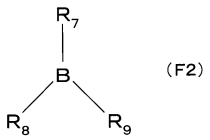
여기서, R_1 및 R_2 는 각각 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자, 할로겐, 및 탄소수 1 ~ 3의 알킬로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개의 가교배위자이다. R_1 및 R_2 는, 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. 또한, R_1 및 R_2 가 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자인 경우에는 질소함유 방향고리 중 질소를 배위원자로 한다. R_3, R_4, R_5 및 R_6 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 아릴유도체, 질소함유 방향고리 및 질소함유 방향고리 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나이다. R_3 , R_4 및 R_5 는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. M은 중심금속이다. 상기 유기발광소자재료는 발광소자의 재료로서 적합하다.

상기 제1유기발광소자재료로는 착화합물이 피라자볼(pyrazabole) 구조를 가지는 것이 적합하다.

상기 유기발광소자료로로는 착화합물이, 4, 4, 8, 8-테트라키스(1H-피라졸-1-일) 피라자볼인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 제2유기발광소자재료는 전자수용성 페닐기를 배위자로 가지는 유기 붕소 착화합물이다.

상기 제2유기발광소자재료로는 유기 붕소 착화합물이 아래의 화학식(F2)으로 표현되는 것이 바람직하다.



(F2)

이 화학식 중 R_7 ~R_9 는 각각 전자수용성 페닐기이다. R_7 ~R_9 는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

또한 본 발명의 발광소자는, 양극과, 음극과, 양극과 음극의 사이에 배치된 유기화합물층을 구비하는 발광소자로서, 유기화합물층이 상기 제1유기발광소자재료를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 발광소자에 의하면, 우수한 특성의 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자로는 착화합물이 피라자볼 구조를 가지는 것이 바람직하다.

상기 발광소자로는 착화합물이 4, 4, 8, 8-테르라키스(1H-피라졸-1-일) 피라자볼인 것이 바람직하다.

상기 발광소자로는 유기화합물층이 발광층인 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 발광휘도가 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자로는 유기화합물층이 다중고리형상(polycyclic) 방향족 탄소화합물 및 탄소수 5 이하의 질소함유 방향고리를 포함하는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 다양한 발광색의 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자로는 유기화합물층이 안트라센 고리 및 페난트렌 고리로부터 선택된 하나의 고리형상 구조를 가지는 화합물을 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 다양한 발광색을 가지는 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자로는 유기화합물층이 디페닐안트라센 또는 디페닐안트라센 유도체를 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면 다양한 발광색의 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 유기화합물층이 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘, 피리다진, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 테트라진, 옥사졸 및 옥사디아졸로부터 선택되는 적어도 하나의 고리형상구조를 가지는 화합물을 또한 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 구성에 의하면, 다양한 발광색의 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 화합물의 광루미네선스(photoluminescence)의 피크가 580nm 이상 680nm 이하인 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면 등색에서 적색의 발광색을 가지는 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는, 유기화합물층이 방향족치환 아민 또는 방향족치환 아민유도체를 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 고휘도이고 색순도가 높은 청색을 발광하는 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는, 유기화합물층이 착화합물과 엑시플렉스(exciplex)를 형성하는 유기화합물을 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 휘도가 높고, 다양한 발광색을 가지는 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 유기화합물이 피렌 또는 피렌 유도체인 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 특히 휘도가 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 음극과 발광층 사이에 배치된 제2유기화합물층을 또한 포함하며, 제2유기화합물층이 상기 제1유기발광소자재료를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 농도소광의 영향을 받지 않고, 다양한 발광색의 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 양극과 발광층의 사이에 정공수송층을 또한 포함하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 발광효율이 특히 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 유기화합물층과 양극의 사이에 발광층을 또한 구비하는 것이 바람직하다.

상기 발광소자에서는 발광층과 양극의 사이에 정공수송층을 또한 구비하는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 발광효율이 특히 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 유기화합물층이 전자주입층이며, 유기화합물층의 막두께가 0.2nm~2nm인 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 상기 유기화합물층이 전자주입층으로서 기능하고, 발광효율이 특히 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 유기화합물층에 포함되는 유기발광소자재료의 농도가 음극쪽으로 갈수록 고농도가 되도록 하는 것이 바람직하다.

상기 발광소자에서는, 음극은 일함수가 4.0eV 이상의 금속으로 되는 것이 바람직하다. 상기 구성에 의하면, 음극의 열화가 적기 때문에 수명이 길고 신뢰성이 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 발광소자에서는 음극이 Al, Ag, In 및 Bi 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어지는 것이 바람직하다.

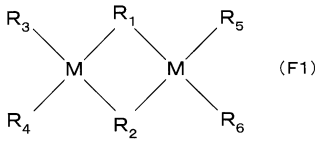
이하, 본 발명의 구성을 구체적인 실시형태를 통해 보다 상세히 설명하도록 한다.

제1실시형태

제1실시형태에서는 본 발명의 유기발광소자재료에 대해서 일례를 설명한다.

제1실시형태의 유기발광소자재료는 아래의 화학식 1(F1)로 표시되는 착화합물(유기 다핵 금속착화합물)인 유기발광소자재료이다.

화학식 1



(F1)

여기서, R_1 및 R_2는 각각 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자, 할로겐, 및 탄소수 1 ~ 3의 알킬로 이루어지는 군으로부터 선택된 1개의 가교배위자이다. R_1 및 R_2는, 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. 또한, R_1 및 R_2가 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자인 경우에는 질소함유 방향고리 중 질소를 배위원자로 한다. R_3, R_4, R_5 및 R_6은 각각 수소, 알킬, 아릴, 아릴유도체, 질소함유 방향고리 및 질소함유 방향고리 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나이다. R_3, R_4 및 R_5는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. M은 중심금속이다.

상기 화학식 (F1)으로 표시되는 착화합물(이하 착화합물(F1)이라고도 한다)은 2개의 중심금속(M)과, 그 중심금속(M)에 배위한 배위자를 가지는 화합물이다.

배위자인 R_1 및 R_2에는 각각 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 질소함유 방향고리 도는 그 유도체를 가지는 가교배위자를 사용할 수 있다. 이 경우에는 질소함유 방향고리 중의 2개의 질소원자를 배위원자로 한다. 더욱이, 그 2개의 질소원자가 복수의 중심금속(M)에 배위하는 것에 의해서 중심금속과 배위자로 구성되는 고리형상 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 질소함유 방향고리는 강한 방향특성을 가지며, 공액전자(conjugate electrons)가 비국지화(delocalize)하고 있으므로, 이것을 가지는 배위자는 강한 공유결합성의 금속 킬레이트결합을 형성하고, 안정한 금속 착화합물을 형성한다. 전술한 바와 같은 질소함유 방향고리를 가지는 배위자를 구비시킨 금속착화합물은 복잡한 입체배치구조를 형성하는 경우가 많고, 다양한 분자응집형태를 가지는 경우가 많다.

상기 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 질소함유 방향고리로는 예를 들면, 피라졸, 피리다진, 나프티리딘, 인다졸, 신놀린, 프탈라진, 프테리딘 또는 페난트롤린 등을 포함한다. 그 유도체는 예를 들면, 3, 5-디메틸피라졸, 4-클로로피라졸, 4-7-디페닐페난트롤린 등을 들 수 있다.

상기 질소함유 방향고리의 유도체는 질소함유방향고리에 또한 할로겐, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 페닐기 등의 치환기를 가지는 것이므로, 상기 질소함유방향고리의 방향성을 유지하는 것이다.

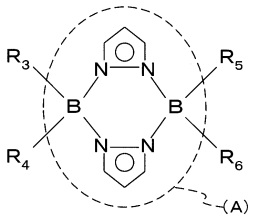
또한, 배위자인 R_1 및 R_2에는 각각 할로겐 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 가자는 가교배위자를 사용할 수 있다. 구체적으로는 예를 들면, F, Cl, Br, I, 메틸기,에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기 등을 사용할 수 있다.

중심금속 M에 사용되는 금속원소로는 Be, Mg, Ca, B, Al 및 Ga로부터 선택되는 1개의 금속원소가 바람직하다. 또한 붕소는 반금속으로서 분류되는 경우가 있지만, 본 명세서 중에서는 금속으로서 취급한다. 중심금속M이 붕소인 유기붕소 착화합물은 원자반경이 작은 붕소와 유기배위자의 결합이 강하고, 고온상태에서도 매우 안정하다. 따라서, 증착과 같은 고온상태에서도 특히 안정한 유기발광소자재료를 얻기 위해서는 중심금속 M이 붕소인 것이 바람직하다.

착화합물(F1)의 R_3 ~ R_6은 각각 수소, 알킬, 아릴, 질소함유 방향고리 및 그 유도체로부터 선택된 1개이다. 구체적으로는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라닐기, 9-페닐안트라닐기 또는 피레닐기 등을 사용할 수 있다. 또한 R_3 ~ R_6에 사용하는 것이 가능한 질소함유 방향고리 중, 질소원자 1개를 포함하는 예로는 피롤, 피리딘, 옥사졸 등을 열거할 수 있다. 또한, 질소원자를 2개 이상 포함하는 예로서는, 이미다졸, 피라졸, 피리다진, 피라진, 피리미딘, 옥사디아졸, 트리아졸, 트리아진, 테트라진, 테트라졸 또는 페난트롤린을 가지는 고리형상 구조와 동일한 고리형상구조를 가지는 질소함유 방향고리를 들 수 있다. 예를 들면, 2,9-디메틸페난트롤린이 사용된다. 도한 카르바졸 또는 벤지미다졸과 같이 탄소수 5 이하의 질소함유 방향고리로 방향고리가 축합한 헤테로 축합다환도 본 발명이 상기 탄소수 5 이하의 질소함유 방향고리에 포함되며, 상기 질소함유 방향고리와 동일한 작용을 가진다.

상기 착화합물(F1)은 아래의 화학식 2 (F3) 중의 (A)로 표시되는 피라자볼 구조를 가지는 것이 바람직하다.

화학식 2



(F3)

피라자볼 구조를 가지는 착화합물(F1)의 예로는 이하의 A-1 내지 A-6의 화합물을 들 수 있다.

A-1: 피라자볼

A-2: 1, 3, 5, 7-테트라메틸 피라자볼

A-3: 4, 4, 8, 8-테트라에틸 피라자볼

A-4: 4, 4, 8, 8-테트라키스(1H-피라졸-1-일) 피라자볼

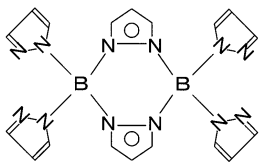
A-5: 4, 4, 8, 8-테트라키스(1H-피리다진-1-일) 피라자볼

A-6: 4, 4, 8, 8-테트라키스(1H-벤지미다졸-1-일) 피라자볼

상기 A-1 내지 A-4는 "Aldrich ACROS ORGANICS."사로부터 입수할 수 있다. 또한 상기 A-5 및 A-6은 피라자볼로부터 용이하게 합성할 수 있다. 구체적으로는, A-5 또는 A-6은 각각 피리다진 또는 벤지미다졸과 트리메틸라민 보란을 등량비로하여 톨루엔 중에서 환류하는 것으로써 얻을 수 있다.

일 예로서, A-4의 구조를 이하의 화학식 3(F4)로 나타낸다.

화학식 3



(F4)

상기 유기발광소자재료는 발광소자의 발광층의 재료로서 적합하다. 또한 상기 유기발광재료는 전자부족화합물이므로, 발광소자의 전자수송층 또는 전자주입층의 재료로서도 적합하다.

이하에 전자부족화합물에 대해서 설명한다. 현재, 중성분자 사이의 결합의 설명에는 "Lewis-Langmuir"의 원자가이론이 이용되고 있다. 그렇지만, 충분한 가전자를 가지지 않은 원자는 팔우설(octet theory)을 만족할 수 없다. 전자부족화합물이란 원자자 궤도수에 비해 가전자수가 적고, 팔우설에 따르지 않는 화합물이다. 전자부족화합물을 구성하는 원소로는 Li, Be, Mg, B, Zn, Al을 들 수 있다. 예를 들면, 무기화합물에서는 LiH, BeH_2 등이 해당한다. 또는 유기화합물로는 알킬화Al 등과 같은 3중심 2전자결합을 형성하는 것이 해당된다. 발명자들은 착화합물(F1)과 같이, 3중심 2전자결합을 가지는 전자부족화합물이 유기발광소자재료로서 알맞는 것을 확인하였다. 이러한 착화합물은 문자대로 전자가 부족한 것이므로, 전자를 얻는 것에 의해서 안정화한다. 즉, 상기 착화합물(F1)은 음이온 상태에서 안정하게 존재할 수 있으므로, 전자수송성을 유지할 수 있다. 동시에 상기 착화합물(F1)은 유기금속 착화합물이므로 열적, 막질적으로 우수한 성질을 유지하고, 후막화도 가능하다. 따라서, 상기 착화합물(F1)은 전자를 전달하는 전자수송층을 형성하는 것이 가능하다.

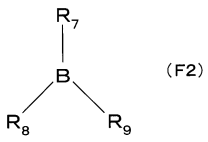
또한, 전자부족 화합물은 폐각(closed shell)을 완성하고 있지 않으므로, 강한 전자수용성을 가지고 있고, 전자주입재료로서도 알맞다. 특히, 착화합물(F1)에 도시된 유기화합물로 이루어지는 전자주입층을 사용하는 것으로써, 유기발광층과의 접합성이 향상되고, 전자주입특성 및 안정성이 향상된다. 또한 이러한 화합물을 전자수송층으로서 사용한 경우, 전자주입층으로도 기능하는 전자수송층을 얻을 수 있다.

제2실시형태

제2실시형태에서는 본 발명의 유기발광소자재료에 대해서 다른 일례를 설명한다.

제2실시형태의 유기발광소자재료는, 전자수용성 페닐기를 배위자로 하는 유기붕소착화합물로 된다. 전자수용성 페닐기를 배위자로 하는 유기붕소 착화합물로는 예를 들면 아래의 화학식 4(F2)로 표시되는 것을 예로 들 수 있다.

화학식 4



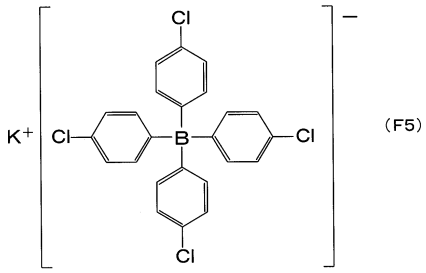
(F2)

여기서, R_7 내지 R_9는, 전자수용성 페닐기이다. R_7 내지 R_9는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

R_7 내지 R_9에 사용할 수 있는 전자수용성 페닐로는, 전자수용성 기인 할로겐, 시아노기, 니트로기, 카르복시기 등으로 치환한 페닐기를 들 수 있다. 이러한 것은, 전자수용성의 방향고리가 배위자로 되고 안정한 유기붕소 착화합물을 형성하여 우수한 형광발광박막을 형성한다.

할로겐에 의해 치환된 페닐기를 배위자로 하는 유기붕소 착화합물로는, 테트라키스(할로페닐) 보레이트 구조를 가지는 유기붕소 착화합물을 예로 들 수 있다. 테트라키스(할로페닐) 보레이트구조를 가지는 유기 붕소착염의 일 예로서, 이하의 화학식 5(F5)로 표시되는 칼륨 테트라키스(4-클로로 페닐) 보레이트를 들 수 있다.

화학식 5



테트라키스(할로페닐) 보레이트에 사용하는 할로겐원소로는, 플루오르가 가장 전자수용성도 높고 화학적으로도 안정하다. 구체적으로는, 예를 들면, 마그네슘 테트라키스(4-플루오르페닐) 보레이트 등이 있다.

제2실시형태의 유기발광소자재료에 의하면, 높은 발광휘도와 신규한 발광색을 부여하는 유기발광재료를 얻는다.

제3실시형태

제3실시형태에서는, 본 발명의 발광소자에 대해서, 일례를 설명한다.

제3실시형태의 발광소자(10)에 대해서, 일례의 단면도를 도 1에 도시한다. 도 1을 참조하여 발광소자(10)는 투광성기판(1)과, 투광성기판(11) 상에 순차적으로 적층된 양극(12), 발광층(13) 및 음극(14)을 포함한다. 즉, 발광층(13)은 양극(12)과 음극(14)의 사이에 배치되어 있다.

투광성기판(11)에는 양극(12) 등을 담지할 수 있고, 발광층(13)에서 생긴 광선을 투과시킬 수 있는 재료를 사용하는 것이 가능하다. 구체적으로는 예를 들면, Corning 1737 등의 글래스, 또는 폴리에스테르 기타의 수지필름을 사용할 수 있다.

양극(12)은 정공을 주입하기 위한 전극이다. 양극(12)에는 ITO(Indium Tin Oxide)나 SnO_2 등의 투명도전막을 사용하는 것이 가능하다. 또한, Ni, Au, Pt, Pd 등의 금속으로 된 박막을 사용하는 것도 가능하다. 양극(12)의 막두께는 시트저항치와 가시광선의 투과율을 고려하여 결정되며, 시트저항치를 낮게 하기 위해 100nm 이상으로 하는 것이 많다. 양극(12)은 예를 들면, 스퍼터링법, 전자빔 증착, 이온도금 등에 의해 형성한다.

음극(14)은 전자를 주입하기 위한 전극이며, 예를 들면, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 이루어지는 금속막과, 알루미늄 도는 은 등의 안정한 금속막의 적층막을 사용하는 것이 가능하다. 음극(14)은 예를 들면, 증착법이나 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.

발광층(13)은 유기화합물층이며, 실시형태(1)에서 설명한 유기발광소자재료를 포함한다. 즉, 발광층(13)은 착화합물(F1)을 포함한다. 그리고, 착화합물(F1)은 피라자볼 구조를 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로는 착화합물(F1)로서, 제1실시형태에서 설명한 A-1 내지 A-6을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 발광층(13)은 A-4를 포함하는 것이 바람직하다.

발광층(13)은 착화합물(F1)과 함께, 다환형상 방향족 탄화수소 및 탄소수 5 이하의 질소함유 방향고리를 사용하는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 또한 포함하는 것이 바람직하다. 발광층(13)이 이러한 화합물을 또한 포함함으로써 다양한 발광색의 발광소자를 얻을 수 있다.

상기 다환형상 방향족 탄화수소 화합물(다환형상 방향족 탄화수소 또는 그 유동체)로는 안트라센고리 및 페난트렌고리 중에서 선택되는 1개의 고리형상 구조를 가지는 다환형상 방향족 탄화수소 또는 그 유도체를 사용할 수 있다. 구체적으로는 단환형상 방향족 탄화수소의 유도체로서, 루브렌, 데카시클린, 디페닐란트라센, 디벤잔트라센, 펜타센, 디벤즈펜타센, 비스(페닐레티닐), 안트라센, 비스(페닐레티닐) 나프타센, 펜타페닐 시클로펜타디엔 및 테트라페닐 시클로펜타디엔의 유도체를 들 수 있다.

다환형상 방향족 탄화수소 유도체는, 다환형상 방향족 탄화수소에 또한 벤젠고리가 축합하는 것, 또는 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 페닐기, 스티릴기 등의 치환기를 사용하는 것이므로, 다환형상 방향족 탄화수소가 있는 높은 양자수율을 유지하는 것을 가리킨다.

발광층(13)이 피라자볼 구조를 가지는 착화합물(F1)을 포함하는 경우에는, 다환형상 방향족 탄화수소 유도체인 디페닐안트라센 또는 그 유도체를 또한 포함함으로써 특히 휘도가 높은 유기발광소자를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 9, 10-디페닐란트라센 또는 9, 10-비스(4-메톡시페닐) 안트라센을 사용할 수 있다.

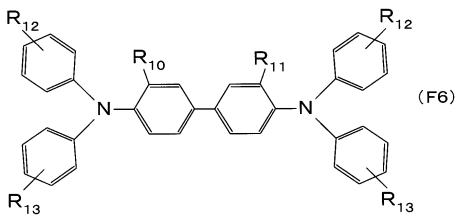
디페닐안트라센 유도체는, 할로겐, 메틸기, 메톡시기 등의 전자공급성 기의 부여에 의해 디페닐안트라센의 전자밀도를 향상시키는 것이다.

또한, 상기 탄소수 5이하의 질소함유방향고리를 가지는 화합물로는 예를 들면, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘, 피리다진, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 테트라진, 옥사졸 및 옥사디아졸 중에서 선택되는 1개가 사용하는 고리형상 구조와 대등한 고리형상 구조를 가지는 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 2, 4-비스(5, 6-디페닐-1, 2, 4-트리아진-3-일) 피리딘, 3-(2-피리딜)-5, 6-디페닐-1, 2, 4-트리아진, 5, 6-디-2-푸릴-3-(2-피리딜)-1, 2, 4-트리아진, 3-(4-비페닐)4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐) 1, 2, 4-트리아졸이 사용될 수 있다. 이러한 유기분자는 용액중 또는 증착막에서 단독으로 청색영역이 미약한 형광을 발하지만, 피라자볼구조를 가지는 상기 착화합물과 조합시키는 것으로써, 등색 내지 적색영역의 고휘도 발광이 가능하게 된다. 또한 광루미네선스의 피크 파장이 580nm 이상 680nm 이하인 질소함유 방향고리 함유 화합물을 발광층에 포함하는 것에 의해서, 등색 내지 적색의 광선을 발하는 유기발광소자를 얻을 수 있다.

또한, 발광층(13)은 착화합물(F1)과 함께, 방향족 치환아민 또는 그 유도체를 또한 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물을 동시에 포함하는 것으로써, 다양한 발광색의 유기발광소자를 얻을 수 있다.

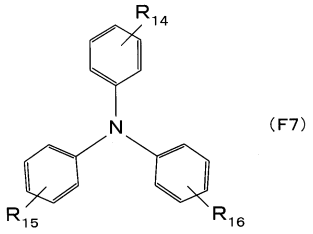
방향족 치환아민 또는 그 유도체로는, 트리페닐아민, 이하의 화학식 6(F6)으로 표시되는 화합물, 또는 아래의 화학식 7(F7)로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 6



여기서, R_{10} 및 R_{11} 은 각각 수소, 메틸기, 메톡시기 및 C1으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개이다. R_{10} 및 R_{11} 은 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. R_{12} 및 R_{13} 은 각각 수소, 메틸기, 메톡시기, 알콕시기, 페닐기 및 알킬기 또는 알콕시기로서 치환한 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1개이다. R_{12} 및 R_{13} 은 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

화학식 7



(F7)

여기서, R_{14}, R_{15} , R_{16} 중 적어도 하나는 스티릴, 페닐스티릴, 나프틸스티릴, 또는 이들을 알킬기, 아미노기 또는 페닐기로 치환한 것이다. 또한 상기 이외의 R_{14} , R_{15} , R_{16} 는 각각 알킬기, 아미노기, 페닐기, 알킬 치환벤젠 또는 아미노 치환벤젠으로 이루어진다. R_{14}, R_{15} , R_{16} 은 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

구체적으로는, 화합물(F6)로서, N, N' - 디페닐 - N, N' - 비스(3 - 메틸페닐) - 1, 1' - 비페닐 - 4, 4' - 디아민, N, N' - 디페닐 - N, N' - 비나프틸 - 1, 1' - 비페닐 - 4, 4' - 디아민, N, N' - 비스(4' - 디페닐아미노 - 4 - 비페닐) - N, N' - 디페닐벤지딘 등을 사용할 수 있다. 또한, 화합물(F7)으로서, 4 - N, N' - 디페닐아미노 - α - 페닐스틸벤, 4 - N, N' - 비스(p - 메틸페닐)아미노 - α - 페닐스틸벤, 4 - N, N' - 디페닐아미노 - α - 나프틸스틸벤, 4, 4' - 비스(α - 페닐스티릴)트리페닐라민, 4, 4', 4" - 트리(α - 페닐스티릴)트리페닐라민, 4, 4' - 비스(3 - 메틸페닐스티릴)트리페닐라민, 4, 4' - 비스(2, 4 - 디메틸페닐스티릴)트리페닐라민, 4, 4' - 비스(α - 비페닐스티릴)트리페닐라민 등을 사용할 수 있다. 이러한 화합물은 액체 중 또는 박막상태에서 피크 파장 430nm ~490nm 청색발광을 가진다. 발광층(13)은 착화합물(F1)과 방향족치환 아민(또는 그 유도체)를 방향족 치환아민(또는 그 유도체)이 1wt% ~ 50wt%의 비율로 되도록 포함하는 것이 바람직하다.

또한 상기 발광소자(10)의 구성은 일 예이며, 상기 발광층(13)을 구비한 발광소자이면, 다른 구성이어도 좋다. 이러한 다른 발광소자의 예에 대해서, 도 2 내지 도 8에 도시한다.

도 2의 발광소자(10a)는 발광소자(10)의 구성에 더하여, 발광층(13)과 음극(14)과의 사이에, 전자수송층(15)을 또한 포함한다. 도 3의 발광소자(10b)는 발광소자(10)의 구성에 더하여, 발광층(13)과 음극(14)의 사이에 전자주입층(16)을 또한 포함한다. 도 4의 발광소자(10c)는 발광소자(10)의 구성에 더하여 발광층(13)과 음극(14)의 사이에 발광층(13) 쪽으로부터 전자수송층(15)과 전자주입층(16)을 또한 포함한다. 또한 발광소자(10 및 10a ~ 10c)는 양극(12)와 발광층(13)의 사이에 정공수송층(17)을 또한 포함하여도 좋다. 발광소자(10, 10a, 10b 및 10c)가 정공수송층(17)을 포함하는 경우에 대해서, 각각 도 5의 발광소자(10d), 도 6의 발광소자(10e), 도 7의 발광소자(10f) 및 도 8의 발광소자(10g)로 도시한다.

상기 발광소자(10a 내지 10g)에 대해서 투광성기판(11), 양극(12), 발광층(13) 및 음극(14)에 대해서는 발광소자(10)와 동일하기 때문에 중복하는 설명은 생략한다.

전자수송층(15)에는 예를 들면, 트리스(8 - 퀴놀리노라토)알루미늄(이후, Alq라고도 한다), 트리스(4 - 메틸 - 8 - 퀴놀

리노라토)알루미늄 또는 3-(2'벤조티아졸일)-7-디에틸아미노코우마린 등을 사용할 수 있다. 즉, 전자수송층(15)에는 발광층(13)을 구성하는 화합물보다도 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 에너지 레벨이 높은 유기화합물, 또는 발광층(13)을 구성하는 화합물보다도 전자친화력이 작은 무기화합물을 사용할 수 있다. 전자수송층(15)의 막두께는 10nm ~ 1000nm로 하는 것이 바람직하다.

전자주입층(16)에는 예를 들면, LiF, Li_2O 또는 CaO와 같은 무기화합물이나, 8-퀴놀리노라토 리튬, 테트라피리딜보르핀 코발트 등의 유기화합물을 사용할 수 있다. 즉, 전자주입층(16)에는 발광층(13)을 구성하는 화합물보다도 전자친화력이 작은 무기화합물, 또는 발광층(13)을 구성하는 화합물보다도 LUMO의 에너지 레벨이 높은 유기화합물을 사용할 수 있다. 또한 전자수송층(15)과, 전자주입층(16)을 적층하는 경우에는 전자주입층(16)에는 전자수송층(15)에 전자를 주입할 수 있도록 재료가 사용된다.

정공수송층(17)에는 트리페닐아민을 기본 골격으로 하여 사용하는 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 예를 들면, 테트라페닐벤지딘 화합물, 트리페닐라민 3량체 또는 벤지딘 2량체를 사용할 수 있다(일본국 특허공개 평7-126615 공보 참조). 또한, 트리페닐디아민 유도체(일본국 특허공개 평8-48656호 공보참조), 또는 MTPD(일본국 특허공개 평-65958호 공보참조)를 사용하여도 좋다. 이 중에서도 트리페닐아민 4양체(일본국 특허공개 평9-341238호 공보 참조)가 바람직하다.

또한, 발광층(13), 전자수송층(15), 전자주입층(16) 및 정공수송층(17)의 각 층이 유기화합물로 된 경우에는, 이러한 층은 비정질 상태의 균일한 층인 것이 바람직하다. 이러한 균질층을 형성하기 때문에, 상기 각층은 진공증착법을 사용하여 형성하는 것이 바람직하다. 특히, 진공중에서 연속하여 각층을 형성하는 것으로써, 각층 사이의 경계면에 불순물이 부착하는 것을 방지할 수 있다. 동작전압, 발광효율 및 수명과 같은 특성을 개선할 수 있다. 또한 복수의 화합물로 되는 한 층을 진공증착법으로 형성하는 경우에는, 각각의 화합물을 넣은 복수의 보드를 개별로 온도제어하여 함께 증착하는 것이 바람직하다. 도한 미리 복수의 화합물을 혼합한 혼압물을 하나의 보드에서 가열하여 증착하여도 좋다. 또한, 그 외의 성막방법으로서 용액도포법, LB법(Langmuir-Blodgett 기술) 등을 사용하여도 좋다. 용액도포법으로는 예를 들면, 폴리머 등의 마트릭스균질 중에 각 화합물을 분산시켜서 도포하면 바람직하다.

제4실시형태

제4실시형태에서는 본 발명의 발광소자에 대해서, 다른 한 가지 예를 설명한다. 제4실시형태의 발광소자(90)에 대해서, 단면도를 도 9에 도시한다. 발광소자(90)는 투광성기판(11)과, 투광성기판(11) 위에 순차적층된 양극(12, 발광층(91) 및 음극(14)을 구비한다. 또한 제3실시형태에서 설명한 부분에 대해서는 중복하는 설명은 생략한다.

발광층(91)은 2종류 이상의 유기화합물을 포함한다. 발광층(91)에 포함된 1개의 유기화합물과 다른 1개의 유기화합물은 엑사이플렉스를 형성한다.

엑사이플렉스를 형성하는 유기화합물의 하나로서, 제1실시예에서 설명한 착화합물(F1)을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 착화합물(F1)은 피라자볼 구조를 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로는 제1실시형태에서 설명한 A-1 내지 A-6을 사용할 수 있다. 이 중에서도, 발광층(91)은 A-4를 포함하는 것이 바람직하다.

바로강층(91)이 착화합물(F1)을 포함하는 경우, 발광층(91)은 착화합물(F1)과 엑사이플렉스를 형성하는 유기화합물을 또한 포함한다. 이러한 유기화합물로서 예를 들면, 피렌 또는 피렌 유도체를 사용할 수 있다. 특히, 발광층(91)은, 착화합물(F1)과 피렌(또는 피렌 유도체)을 피렌(또는 피렌 유도체)이 1wt% 내지 50wt%로 되도록 포함하는 것이 바람직하다.

상기 피렌 유도체는 피렌이 가지는 높은 양자수율을 유지할 수 있도록 한다. 상기 피렌 유도체로서 구체적으로는 1-피렌메틸라민, 페닐스티릴피렌, N-(1-피레닐) 말레이미드 등을 사용할 수 있다. 피렌 및 피렌 유도체는 용액 중 또는 박막상태에서 피크 파장 500nm 부근의 청녹색 발광을 가진다. 그러나, 이러한 피렌(또는 피렌 유도체)과 A-1 내지 A-6에 열거한 피라자볼 구조를 가지는 착화합물이 공존한 경우 피렌(또는 피렌유도체)의 발광은 관찰되지 않고, 엑사이플렉스의 형성에 기초한 청색의 발광(피크파장 460nm부근)을 보인다. 엑사이플렉스에 기초한 이 발광은, 발광효율이 매우 높고, 착화합물(F1)이 단독으로 발광층을 형성한 때의 10배 정도로 된다.

피렌 및 피렌 유도체는 대단히 높은 양자효율을 가지는 우수한 발광재료이지만, 종래의 도핑법으로는 적당한 호스트 재료가 아니므로, 발광재료로서의 성능을 충분히 끌어내지 못하였다. 본 발명에서는 착화합물(F1)과 피렌 유도체와의 조합을 하는 것에 의해, 엑사이플렉스로부터의 발광을 얻었다.

또한 제4실시형태의 발광소자(90)는 도 2 내지 도 8에 도시한 발광소자(10a 내지 10g)와 같이, 공정수송층, 전자수송층, 전자주입층을 또한 구비하여도 좋다. 이러한 공정수송층, 전자수송층 및 전자주입층에는 제4실시형태에서 설명한 재료를 사용할 수 있다.

발광소자(90)가 또한 전자수송층 또는 전자주입층을 구비하는 경우에는, 이러한 층이, 제1실시형태에서 설명한 착화합물(F1)을 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, 이러한 층에 포함되는 착화합물(F1)은 피라자볼 구조를 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로는 제1실시형태에서 설명한 A-1 내지 A-6를 사용하는 것이 가능하다.

상기 제4실시형태의 발광소자(90)에서는 발광층(91) 중에서 엑사이플렉스를 형성하는 2종류의 유기화합물은 통상 불순물과는 다르며, 그 자체로 목적하는 발광색을 얻을 수 없다. 따라서, 에너지 이동에 필요한 스펙트럼의 겹침은 요구되지 않고, 색소의 π전자계 의 확장에 의한 상호작용이나 농도소광의 염려가 없다. 예를 들면, 일본국 특허공개 평10-159076호 공보에서는 전자수송층 중의 부순물이 정공수송재료와 상호작용하여 본래의 불순물의 발광색으로부터 파장 이동하여 버리는 현상을 피할 수 있기 때문에 양자수송층과 정공수송층의 사이에 차단층(blocking layer)을 설치한 발광소자가 보고되고 있다. 그러나, 발광소자(90)에서는 이러한 차단층을 요구하지 않는다. 발광소자(90)는 발광층 내에서 엑사이플렉스를 형성하고 그 엑사이플렉스로부터 광선을 발한다. 즉, 각각에는 형광강도가 약한 성질의 유기분자이더라도, 이러한 것을 사용하여 엑사이플렉스를 형성하는 것으로써, 새로운 전자상태를 생기게 하고, 강한 형광발광을 실현하는 것이 가능하다. 또한 엑사이플렉스의 형성은 분자전체가 상호작용을 미치고 있어 형성되는 경우만 아니라, 각각의 분자에 포함되는 전자수용성 또는 전자공여성 등의 성질을 가지는 일부가 서로 상호작용을 미쳐서 형성되는 경우도 있다. 따라서 이러한 조합을 하는 것으로써 고휘도발광으로 다양한 색조를 용이하게 얻을 수 있다.

제5실시형태

제5실시형태에서는, 본 발명의 발광소자에 대해서, 그 외의 일 예를 설명한다. 제5실시형태의 발광소자(100)의 단면도를 도 10으로 도시한다. 발광소자(100)는 투광성기판(11)과, 투광성기판(11) 위에 순차적으로 적층된 양극(12), 발광층(101), 유기화합물층(102) 및 음극(103)을 구비한다.

발광층(101)에는 유기화합물층(102)을 형성하는 유기화합물보다도 밴드 갭이 좁은 유기화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, Alq나 그 유도체를 사용할 수 있다. 더욱이 Alq 또는 그 유도체로 쿠마린 6, 디시아노메틸렌 유도체(상품명 DCM, LAMBDA PHISIK 사) 또는 페녹사존 9로 한 색소를 토핑한 것을 발광층(101)으로 사용하여도 좋다. 또한, 발광층(101)을 정공수송성의 재료로서 사용하고, 발광층(101)과 전자수송층과의 경계면에 바소쿠프로인 등의 홀 블록층(hole block layer)을 형성하여도 좋다. 또한 착화합물(F1)은 단독으로 자색의 발광을 하기 때문에 발광층(101)에 적당한 재료를 사용하는 것으로써, 자색 보다 파장이 긴 광선을 발생하는 발광소자를 얻을 수 있다.

유기화합물층(102)은 실시형태(1)에서 설명한 착화합물(F1)을 포함한다. 유기화합물(102)에 포함된 착화합물(F1)은, 피라자볼 구조를 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로는 실시형태(1)에서 설명한 A-1 내지 A-6을 사용하는 것이 가능하다. 그 중에서도 유기화합물층(102)은 A-4를 포함하는 것이 바람직하다.

유기화합물층(102)의 막두께가 두꺼운 경우에는, 유기화합물층(102)은 전자수송층으로서 기능한다. 또한 유기화합물층(102)의 막두께가 얇은 경우에는 유기화합물층(102)는 전자주입층으로서 기능한다. 유기화합물층(102)이 전자수송층인 경우에는 유기화합물층(102)의 막두께는 10nm ~ 1000nm인 것이 바람직하다. 유기화합물층(102)이 전자주입층인 경우에는 유기화합물층(102)의 막두께는 0.1nm ~ 5nm인 것이 바람직하고, 0.2nm ~ 2nm인 것이 더욱 바람직하다.

유기화합물층(102)은 착화합물(F1)을 0.1wt% ~ 99.9wt%의 농도를 포함한다. 특히, 유기화합물층(102)은 그 음극측 1/3 정도의 범위 내에 착화합물(F1)을 50wt% ~ 99.9%의 농도를 포함하는 것이 바람직하다. 유기화합물층(102)은 층 전체에 균일하게 착화합물(F1)을 포함하여도 좋다. 또한 유기화합물층(102)은 음극(103)에 가깝게 되는 정도 고농도가 되도록 착화합물(F1)을 포함하여도 좋다.

음극(103)에는 음극에 통상 사용하는 재료(제3실시형태의 음극(14)에 대해서 설명한 재료) 외에, 일함수가 4.0eV 이상의 안정한 금속을 사용할 수 있다. 일함수가 4.0eV 이상인 금속으로는 Al, Ag,In 및 Bi를 예로 들 수 있다. 따라서, 음극(103)은 Al, Ag, In 및 Bi로부터 선택된 적어도 하나의 금속으로 되는 것이 바람직하다. 음극(103)의 막두께는 10nm ~ 1000nm가 바람직하다.

또한 발광소자(100)는 도 10에 도시한 구성에 한정되지 않는다. 예를 들면, 발광소자(100)는 양극(12)과 발광층(101)의 사이에 정공수송층이나 정공주입층을 구비시켜도 좋다. 또한 유기화합물층(102)이 전자주입층인 경우에는 발광소자(100)는 발광층(101)과 유기화합물층(102)의 사이에 전자수송층을 또한 구비시켜도 좋다. 또한 유기화합물층(102)이 전자수송층인 경우에는 발광소자(100)는 유기화합물층(102)과 음극(103) 사이에 전자주입층을 구비시켜도 좋다.

상기 제5실시형태의 발광소자(100)는 발광층(101)과 음극(103)의 사이에 유기화합물층(102)을 구비하고, 유기화합물층(102)이 제1실시형태에서 설명한 착화합물(F1)을 구비한다. 제1실시형태에서 설명한 바와 같이, 착화합물(F1)은 전자수송층 또는 전자주입층으로 적합한 안정한 재료이다. 예를 들면, 착화합물(F1)은 PBD 박막과 다른 대기중에 방치하고 있어도 결정화하는 것이 아니므로, 착화합물(F1)을 사용하는 것으로써 신뢰성이 높은 발광소자를 얻을 수 있다. 또한 발광소자(100)에서 발광층(101)과 전자주입층(또는 전자수송층)이 모두 유기화합물로 이루어지는 경우에는 전자주입층(전자수송층)이 유기화합물로 되는 경우와는 다르며, 접합 경계면에서의 상용성이 향상하고, 전자주입특성이 향상한다. 따라서, 발광소자(100)에 의하면, 발광효율이 높고 수명이 긴 발광소자를 얻을 수 있다.

또한, 발광소자(100)에서, 음극(102)에 일함수가 4.0eV 이상의 안정한 금속을 사용한 경우에는 수명이 길고 신뢰성이 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

실시예

이하, 실시예에서는 제1실시형태에서 설명한 A-1 ~ A6를 사용하여 본 발명의 발광소자를 제작한 구체예에 대해서 설명한다.

실시예 1

실시예 1에서는, 글래스 기판 상에 양극인 ITO막을 형성한다. 그후, ITO 위에 N, N'-비스(4'-디페닐아미노-4-비페

닐)-N,N'-디페닐벤지딘(그후, TPD라고도 한다)으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 증착하였다. 그후, 정공수송층 위에 유기발광층으로서 A-4(막두께 40nm)를 증착하였다. 최후에 Li 막과 Al 막을 적층한 음극을 형성하였다. ITO막은 스퍼터링법에 의해서 형성하였다. TPD, A-4, Li막 및 Al 막은 0.1nm/초의 증착속도로 증착법에 의해서 형성하였다. 이 발광소자로 직류전압을 인가하였을 때, A-4로부터 자색의 발광(피크 파장 420nm)을 얻을 수 있다. 자색의 발광은 시감도가 낮지만 발광효율은 0.5cd/A 이었다. A-4 대신에 A-1 ~ A-3를 사용한 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시예 2

실시예 2에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 2의 발광소자에서는 80wt%의 A-4와 20wt%의 9,10-비스(4-메톡시페닐)안트라센을 공증착하여(codeposite) 발광층을 형성하였다. 실시예 2의 발광소자에 직류전압을 인가하였을 때, 청색의 발광(피크 파장 455nm, 피크의 반값폭 94nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 3.9cd/A 이었다.

A-4의 박막에 대해서 광루미네선스를 측정하여 광루미네선스의 피크파장은 400nm이었다. 또한 9,10-비스(4-매톡시페닐)안트라센의 박막에 대해서 광루미네선스를 측정하였더니 광루미네선스 파장은 455nm이다.

실시예 1의 발광소자보다도 실시예 2의 발광소자 쪽이 장파장 쪽의 광선을 발생하였다. 따라서, A-4 보다도 긴 파장 쪽으로 광 루미네선스(photo luminescence)의 피크를 가지는 9,10-비스(4-메톡시페닐)안트라센과 A-4를 공존시키는 것으로써, 유기발광소자의 발광피크를 장파장 쪽으로 이동시킬 수 있다는 것을 알게 되었다.

실시예 3

실시예 3에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 3의 발광소자에서는 A-4 대신에, A-5를 발광층에 적용하였다. 실시예 3의 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 청색의 발광(피크파장 465nm, 피크 반값폭 104nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 1.9cd/A이었다.

실시예 4

실시예 4에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 4에서는 A-4 대신에 A-6를 발광층으로 사용하였다. 실시예 4의 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 청색의 발광(피크파장 470nm, 피크 반값폭 110nm)를 얻을 수 있었다. 발광효율은 1.6cd/A이었다.

실시예 5

실시예 5에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 5의 발광소자에서는 96wt%의 A-4와, 4wt%의 디벤조펜타센을 공증착하여 발광층을 형성하였다. 실시예 5의 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 적색의 발광(피크파장 600nm, 피크 반값폭 120nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 1.0cd/A이었다.

실시예 6

실시예 6에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 6의 발광소자에서는 70wt%의 A-4와, 30wt%의 2,4-비스(5,6-디페닐-1,2,4-트리아진-3-일)피리딘을 공증착하여 발광층을 형성하였다. 실시예 6의 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 적색의 발광(피크파장 590nm, 피크 반값폭 105nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 2.0cd/A이었다.

실시예 7

실시예 7에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 7의 발광소자에서는 80wt%의 A-4와, 20wt%의 4-N, N'-비스(p-메틸페닐)아미노-α-페닐스틸벤을 공증착하여 발광층을 형성하였다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 청색의 발광(피크파장 460nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 2.8cd/A이며, 발광소자는 안정하게 발광을 계속하였다.

실시예 8

실시예 8에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 8의 발광소자에서는 80wt%의 A-4와, 20wt%의 4-4'-비스(α-메틸스티릴)트리페닐라민을 공증착하여 발광층을 형성하였다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 청색의 발광(피크파장 460nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 3.4cd/A이며, 발광소자는 안정하게 발광을 계속하였다.

실시예 9

실시예 9에서는 실시예 1의 발광소자와 발광층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 실시예 9의 발광소자에서는 80wt%의 A-4와, 20wt%의 페닐스티릴피린을 공증착하여 발광층을 형성하였다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 청색의 발광(피크파장 480nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 5.2cd/A이며, 발광소자는 안정하게 발광을 계속하였다.

실시예 10

실시예 10에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 그 후, ITO막 위에 N, N'-비스(4'-디페닐아미노-4-비페닐)-N, N'-디페닐벤지딘으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 그후, Alq를 증착함으로써 유기발광층으로서(막두께 20nm)를 형성하였다. 그후, A-4를 증착하여 유기전자수송층(막두께 40nm)을 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극을 형성하였다. 이와같이 하여, 본 발명의 발광소자를 형성하였다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, Alq로부터 녹색의 발광(피크 파장 520nm)을 얻을 수 있다. 발광효율은 4.0cd/A 이고, 발광소자는 안정적으로 발광을 계속하였다. 또한 A-4 대신에 A-1 ~ A-3를 사용한 경우에도 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

실시예 11

실시예 11에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 그 후, ITO막 위에 90wt%의 A-2와 10wt%의 페닐스틸피린으로 이루어지는 유기발광층(막두께 50nm)을 형성하였다. 그 후, A-4를 증착함으로써, 유기전자수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 최후로, Li막과 Al막을 적층하여 음극을 형성하였다. 이렇게 하여 본 발명의 발광소자를 형성하였다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 청록색의 발광(피크파장 470nm)을 얻을 수 있었다. 발광효율은 2.0 cd/A로서 발광소자는 안정적으로 발광을 계속하였다.

실시예 12

실시예 12에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 또한, 폴리비닐카르바졸과, 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1, 3, 4-옥사디아졸 및 쿠마린 6(레이저 색소)을 100:40:0.2의 중량비로 용매에 용해하여 색소용액을 제작하였다. 용매에는 톨루엔과 THF(테트라하이드로퓨란)를 톨루엔:THF=1:1의 중량비로 혼합한 것을 사용하였다. 다음으로, 이 색소용액을 ITO막 위에 스피너 등으로 도포하고, 유기발광층(막두계 100nm)을 형성하였다. 다음으로 이 유기발광층 위에 A-4를 증착함으로써 유기전자주입층을 형성하였다. 최후에 Al로 되는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 실시예 12에서는 유기전자주입층의 막두께가 0.5nm, 1nm 또는 2nm인 3종류의 발광소자를 제작하였다. 이러한 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 어느 발광소자에서나 흩어지지 않고 안정한 발광을 얻을 수 있었다. 10V에서의 휘도는 500cd/m^2이고, 발광효율은 2.8cd/A이었다. 이러한 발광소자에 대해서 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과, 휘도반감기는 약 300시간이었다.

실시예 13

실시예 13에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 그후, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 그후, Alq를 증착함으로써 정공수송층 위에 유기발광층(막두께 50nm)을 형성하였다. 그후, A-4를 증착함으로써 유기전자주입층을 형성하였다. 최후로, A1로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 실시예13에서는 유기전자주입층의 막두께 0.5nm, 1nm, 또는 2nm의 3종류의 발광소자를 형성하였다. 이러한 발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 어느 발광소자에서나 흩어짐 없는 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 5V에서의 휘도는 약 500cd/m^2이며, 발광효율은 4.5cd/A이었다. 이러한 발광소자에 대해서, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 550시간이었다.

실시예 14

실시예 14에서는 우선 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, 98wet%의 N, N'-비스(4'-디페닐아미노-4-비페닐)-N, N'-디페닐벤지딘과, 2wt%의 루브렌으로 이루어지는 유기발광층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로 트리스(4-메틸-8-키놀리놀라트)알루미늄을 증착함으로써, 전자수송층(막두께, 50nm)을 형성하였다. 다음으로, A-2를 증착함으로써, 전자수송층 위에 유기전자주입층을 형성하였다. 최후에 A1로 된 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 실시예14에서는 유기전자주입층의 막두께 0.5nm, 1nm, 또는 2nm의 3종류의 발광소자를 형성하였다. 이러한 발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 어느 발광소자에서나 흩어짐 없는 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 4V에서의 휘도는 약 500cd/m^2이며, 발광효율은 5cd/A이었다. 이러한 발광소자에 대해서, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 10,000시간이었다.

실시예 15

실시예 15에서는 우선 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로, 99.5wt%의 Alq와, 0.5wt%의 퀴나크리돈(Quinacridone)을 공증착함으로써, 유기발광층(막두께 20nm)을 형성하였다. 다음으로 Alq를 증착함으로써 전자수송층(막두께 30nm)을 형성하였다. 다음으로 A-2를 증착함으로써, 전자수송층 위에 유기전자주입층을 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 실시예 15의 발광소자에서는 유기전자주입층의 막두께가 0.5nm, 1nm 또는 2nm의 3종류의 발광소자를 형성하였다. 이러한 발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 어느 발광소자에서나 흩어짐 없는 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 4.5V에서의 휘도는 약 500cd/m^2이며, 발광효율은 10.5cd/A이었다. 이러한 발광소자에 대해서, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 600시간이었다.

실시예 16

실시예 16에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 또한, 폴리비닐카르바졸과, 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1, 3, 4-옥사디아졸과, 쿠마린 6(레이저 색소) 및 A-4를 100:40:0.2:10의 중량비로 용매에 용해하여 색소용액을 제작하였다. 용매에는 톨루엔과 THF를 톨루엔:THF=1:1의 중량비로 혼합한 것을 사용하였다. 다음으로, 이 색소용액을 ITO막 위에 스피너 등으로 도포하고, 유기발광층(막두계 100nm)을 형성하였다. 최후에 Al로 되는 음극(막두께 100nm)를 형성하였다. 이렇게 제작한 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 8V에서의 휘도는 500cd/m^2이고, 발광효율은 3.2cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과, 휘도반감기는 약 350시간이었다.

실시예 17

실시예 17에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로, 90wt%의 Alq와 10wt%의 A-4를 공증착함으로써 유기발광층(막두께 50nm)을 형성하였다. 최후로, A1로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 이렇게 제작한 발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 5V에서의 휘도는 약 500cd/m^2이며, 발광효율은 4.5cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과, 휘도반감기는 약 580시간이었다.

실시예 18

실시예 18에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, 98wet%의 N, N'-비스(4'-디페닐아미노-4-비페닐)-N, N'-디페닐벤지딘과, 2wt%의 루브렌으로 이루어지는 유기발광층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로 트리스(4-메틸-8-키놀리놀라트)알루미늄과 10wt%의 A-2를 공증착함으로써 전자수송층(막두께, 50nm)을 형성하였다. 최후에 Al로 된 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 이렇게 제작한 발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 4V에서의 휘도는 약 550cd/m^2이며, 발광효율은 8.4cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과, 휘도반감기는 약 12,000시간이었다.

실시예 19

실시예 19에서는 우선 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로, 99.5wt%의 Alq와, 0.5wt%의 퀴나크리돈(Quinacridone)을 공증착함으로써 유기발광층(막두께 20nm)을 형성하였다. 다음으로 90wt%의 Alq와 10%의 A-2를 공증착함으로써 전자수송층(막두께 30nm)을 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 이렇게 제작된 발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 4.5V에서의 휘도는 약 520cd/m^2이며, 발광효율은 9.7cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 700시간이었다.

실시예 20

실시예 20에서는 우선 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, 2층구조의 유기발광체를 형성하였다. 우선, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 제1유기발광층(막두께 70nm)을 형성하였다. 또한, 제1유기발광층 위에, 90wt%의 N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민과 10wt%의 A-1을 공증착함으로써, 전자주입화합물을 포함하는 제2유기발광층(막두께 30nm)을 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 이렇게 제작된 유기발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 10V에서의 휘도는 약 450cd/m^2이며, 발광효율은 1.1cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 150시간이었다.

실시예 21

실시예 21에서는 우선 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로, 2층구조의 유기발광층을 형성하였다. 우선, Alq를 증착하는 것에 의해서 제1유기발광층(막두께 25nm)을 형성하였다. 다음으로 90wt%의 Alq와 10wt%의 A-1을 공증착하는 것에 의해서 전자주입화합물을 포함한 제2유기발광층(막두께 25nm)을 형성하였다. 또한, 제1유기발광층과 제2유기발광층은 연속하여 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 이렇게 제작된 유기발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 5V에서의 휘도는 약 450cd/m^2이며, 발광효율은 4.3cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 500시간이었다.

실시예 22

실시예 22에서는 우선, 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, 98wet%의 N, N'-비스(4'-디페닐아미노-4-비페닐)-N, N'-디페닐벤지딘과, 2wt%의 루브렌을 공증착함으로써 유기발광층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로, 2층구조의 유기발광층을 형성하였다. 우선, 트리스(4-메틸-8-키놀리놀라토)알루미늄을 증착함으로써 전자주입화합물을 포함한 제1전자수송층(막두께 40nm)을 형성하였다. 다음으로, 90wt%의 트리스(4-메틸-8-키놀리놀라토)알루미늄과 10wt%의 A-1을 공증착함으로써 전자주입화합물을 포함하는 제2전자수송층(막두께 10nm)을 형성하였다. 또한, 제1전자수송층과 제2전자수송층을 연속하여 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 이렇게 제작된 유기발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 4.5V에서의 휘도는 약 550cd/m^2이며, 발광효율은 8.6cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 10,500시간이었다.

실시예 23

실시예 23에서는 우선 글래스 기판 위에 ITO막을 형성하였다. 다음으로, ITO막 위에, N, N'-디페닐-N, N'-비스(3-메틸페닐)-1, 1'-비페닐-4, 4'-디아민으로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 다음으로, 99.4wt%의 Alq와 0.5wt%의 퀴나크리돈을 공증착함으로써, 유기발광층(막두께 20nm)을 형성하였다. 다음으로 2층구조로 되는 전자수송층을 형성하였다. 우선 Alq를 증착하는 것에 의해서 제1전자수송층(막두께 20nm)을 형성하였다. 다음으로, 90wt%의 Alq와 10wt%의 A-1을 공증착하는 것에 의해서 전자주입화합물을 포함한 제2전자수송층(막두께 10nm)을 형성하였다. 최후에 Al로 이루어지는 음극(막두께 100nm)을 형성하였다. 또한, 제1전자수송층과 제2전자수송층은 연속하여 형성하였다. 이렇게 하여 얻어진 유기발광소자에 직접전압을 인가한 결과, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 5.0V에서의 휘도는 약 500cd/m^2이며, 발광효율은 10cd/A이었다. 또한, 초기 휘도 300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 700시간이었다

비교예 1

비교예 1에서는, 우선 글래스 기판상에서 ITO막을 형성하였다. 다음으로 ITO막 위에 TPD로 이루어지는 정공수송층(막두께 50nm)를 형성하였다. 다음으로 Alq를 증착함으로써, 발광층을 겸하는 유기전자수송층(막두께 50nm)을 형성하였다. 최후로, Li막과 Al막을 적층함으로써 음극을 형성하였다. 이렇게 하여 비교예 1의 발광소자를 제작하였다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, Alq로부터 녹색의 발광(피크파장520nm)를 얻을 수 있다. 발광효율은 3.3cd/A이었다. 또한 초기휘도300cd/m^2의 조건에서 정전류 연속점등시험을 행한 결과 휘도반감기는 약 100시간이었다.

비교예 1의 유기발광소자에서, 음극의 Li막의 막두께를 증가시키면, 막두께의 증가와 함께, 발광효율이 현저하게 저하하였다. 또한 구동전압의 상승도 보였다. 여기서, Li막이 성막 중 또는 성막 후에 산화되는 등으로 열화하기 때문이라고 생각할 수 있다. 한편, 착화합물(F1)을 포함하는 전자주입층을 형성한 본 발명의 발광소자에서는 안정한 금속을 음극으로 사용할 수 있다. 따라서, 상기 본 발명의 발광소자는 발광효율이 음극의 막두께에 의존하지 않으며, 또한 고휘도로 장기간 안정성이 우수하다.

비교예 2

비교예 2에서는 비교예 1의 발광소자와 유기전자수송층만이 다른 발광소자를 제작하였다. 비교예 2의 발광소자에서는 Alq 대신에 PBD를 사용하여 유기전자수송층을 형성하였다. 비교예 2의 경우에는 정공수송층이 발광층을 겸한다. 이 발광소자에 직류전압을 인가한 결과, TPD로부터의 청색의 발광(피크 파장 460nm)을 얻을 수 있다. 효율은 0.8cd/A로, 약 1시간 후에는 거의 빛이 나지 않았다.

이상, 본 발명의 실시형태에 대해서 실시예를 열거하여 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적사상에 기초하여 다른 실시형태에 적용될 수 있다.

예를 들면, 상기 실시형태에서는 글래스 기판측으로부터 양극, 유기화합물층, 음극의 순으로 형성하는 경우에 대해서 설명하였지만, 글래스 기판측으로부터 음극, 유기화합물층, 양극의 순으로 형성하여도 좋다.

또한 상기 실시형태에서는, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층의 어느 것이나 유기화합물을 포함하는 발광소자에 대해서 설명하였지만, 어느 층이 무기화합물로 형성되어도 좋다.

또한, 전술한 화합물은 Aldrich, ACROSS ORGAINCS, TOKYO KASEI KOGYO., LTD 사 또는 LAMBDA PHYSIK 사로부터 입수할 수 있다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 유기발광소자재료에 의하면, 높은 발광휘도와 신규한 발광색을 나타내는 유기발광재료를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 발광소자는 본 발명의 유기발광소자재료로 이루어지는 유기화합물층을 포함하고 있으므로, 높은 발광휘도와 신규한 발광색을 가지는 발광소자를 얻을 수 있다. 더욱이, 상기 유기화합물층에 혼합하는 화합물을 변화시킴으로써, 발광휘도의 향상과 발광색의 변화가 용이한 발광소자를 얻을 수 있다.

또한 상기 유기화합물층이, 상기 착화합물과, 엑사이플렉스를 형성하는 화합물을 또한 포함함으로써, 발광휘도의 공장과 발광색의 변화가 용이한 발광소자를 얻을 수 있다.

또한, 상기 유기화합물을 전자수송층 또는 전자주입층으로서 사용함으로써, 안정한 발광소자를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

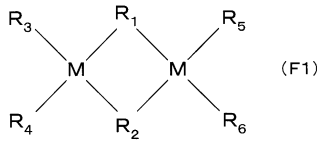
청구항 5.

삭제

청구항 6.

양극과, 음극과, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 배치된 유기화합물층을 구비하는 발광소자에 있어서,

상기 유기화합물층이 다음의 화학식(F1)으로 표시된 착화합물인 유기발광소자재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.



(F1)

(여기서, R_1 및 R_2는 각각 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 질소함유 방향고리 또는 그 유도체를 가지는 가교배위자와, 할로겐 또는 탄소수 1~3의 알킬을 가지는 가교배위자로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개의 가교배위자이다.

R_1 및 R_2는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.

또한, R_1 또는 R_2가 질소함유 방향고리를 가지는 가교배위자인 경우에는 질소함유 방향고리 중 질소를 배위원자로 한다. R_3, R_4, R_5 및 R_6은 각각 수소, 알킬, 아릴, 아릴유도체, 질소함유 방향고리 및 질소함유 방향고리 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나이다. R_3, R_4 및 R_5는 동일할 수도 있고 다를 수도 있다. M은 중심금속이다.)

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 착화합물은 피라자볼 구조인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 착화합물은 4, 4, 8, 8-테트라키스(1H-피라졸-1-일) 피라자볼인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 유기착화합물층은 발광층인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 유기화합물층은 다중고리형상 방향족 탄소화합물 및 탄소수 5 이하의 질소함유 방향고리를 포함하는 화합물 중 선택되는 적어도 하나의 화합물을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 유기화합물층은 안트라센 고리 및 페난트렌 고리로부터 선택된 하나의 고리형상 구조를 가지는 화합물을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 12.

제9항에 있어서, 상기 유기화합물층은 디페닐안트라센 또는 디페닐안트라센 유도체를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 13.

제9항에 있어서, 상기 유기화합물층은 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘, 피리다진, 피라진, 피리미딘, 트리아진, 테트라진, 옥사졸 및 옥사디아졸로부터 선택되는 적어도 하나를 가지는 고리형상와 대등한 고리형상구조를 가지는 화합물을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 화합물의 광 루미네선스의 피크가 580nm 이상 680nm 이하인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 15.

제9항에 있어서, 상기 유기화합물층은 방향족치환 아민 또는 방향족치환 아민유도체를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 16.

제9항에 있어서, 상기 유기화합물층은 상기 착화합물과 엑시플렉스를 형성하는 유기화합물을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 유기화합물은 피렌 또는 피렌 유도체인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 음극과 상기 발광층 사이에 배치된 제2유기화합물층을 더욱 포함하며,

상기 제2유기화합물층은 청구항 6에 기재된 화학식(F1)으로 표시된 착화합물의 유기발광소자재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 19.

제9항에 있어서, 상기 양극과 상기 발광층의 사이에 정공수송층을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 20.

제6항에 있어서, 상기 유기화합물층은 전자수송층 또는 전자주입층인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 유기화합물층과 상기 양극의 사이에 발광층을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 발광층과 상기 양극의 사이에 정공수송층을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 23.

제20항에 있어서, 상기 유기화합물층은 전자주입층이며, 상기 유기화합물층의 막두께는 0.2nm ~ 2nm인 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 24.

제20항에 있어서, 상기 유기화합물층은 상기 유기발광소자재료를 상기 음극측으로 갈수록 고농도로 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 25.

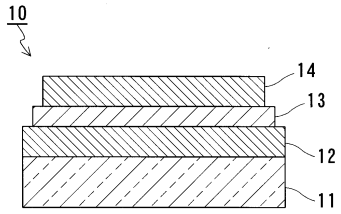
제20항에 있어서, 상기 음극은 일함수가 4.0eV 이상의 금속으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 26.

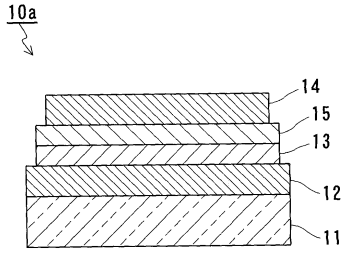
제25항에 있어서, 상기 음극은 Al, Ag, In 및 Bi 중에서 선택된 적어도 하나의 금속으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광소자.

도면

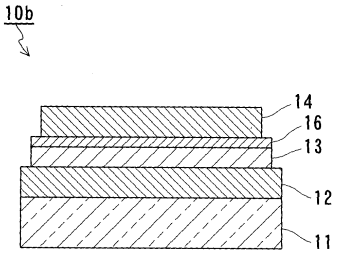
도면 1



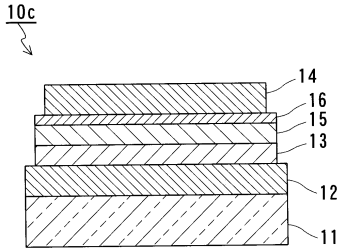
도면 2



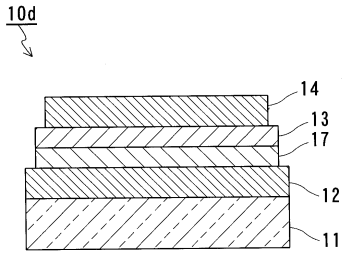
도면 3



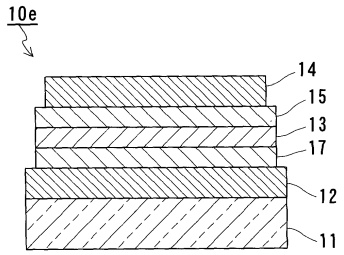
도면 4



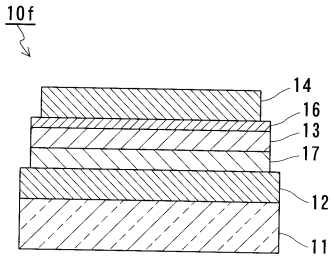
도면 5



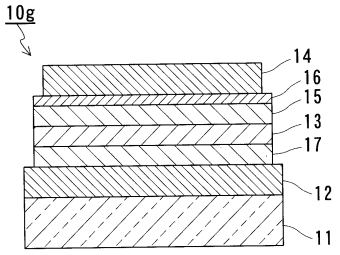
도면 6



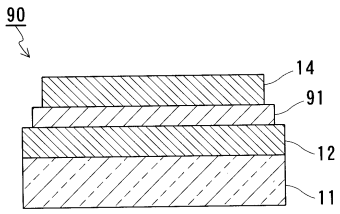
도면 7



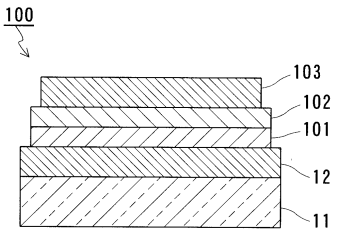
도면 8



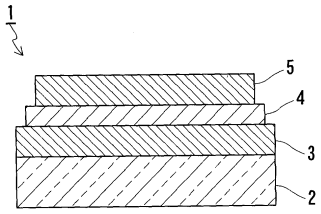
도면 9



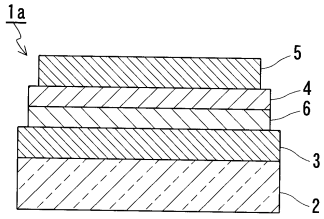
도면 10



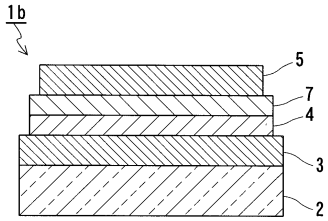
도면 11



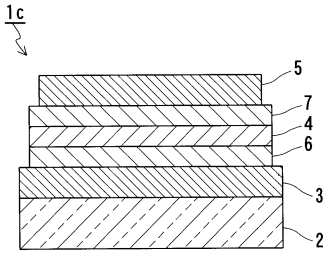
도면 12



도면 13



도면 14



专利名称(译)	有机发光器件材料和使用其的发光器件		
公开(公告)号	KR100360204B1	公开(公告)日	2003-01-24
申请号	KR1020000005505	申请日	2000-02-03
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	MATSUO MIKIKO 마츠오미키코 KISHIMOTO YOSHIO 기시모토요시오 SATOU TETSUYA 사토테츠야 HISADA HITOSHI 히사다히토시 SUGIURA HISANORI 스기우라히사노리		
发明人	마츠오미키코 기시모토요시오 사토테츠야 히사다히토시 스기우라히사노리		
IPC分类号	H01L51/30 H05B33/14 H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0059 C09K11/06 Y10S428/917 H05B33/14 H01L51/0079		
代理人(译)	汉阳专利事务所		
优先权	1999027468 1999-02-04 JP 1999174987 1999-06-22 JP 1999214712 1999-07-29 JP		
其他公开文献	KR1020000057931A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种应用于有机电致发光器件的新型有机电致发光器件材料，以及使用该材料的发光器件。 作为实现该目的的手段，本发明使用有机发光元件材料，该有机发光元件材料是由下式（F1）表示的络合物。 - 1 - 本文中，R 1和R 2各自为选自具有含氮至少两个氮原子的含氮芳环的交联配体，卤素和具有1至3个碳原子的烷基的交联配体。 R1和R2可以相同或不同。当R1和R2是具有含氮芳环的桥连配体时，含氮的芳环中的氮用作配位原子。 R3，R4，R5和R6各自独立地选自氢，烷基，芳基，芳基衍生物，含氮芳环和含氮芳环衍生物。 R3，R4和R5可以相同或不同。 M是中心金属。 1