(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0012933
(43) 공개일자 2003년02월12일

(21) 출원번호 10-2003-7000169
(22) 출원일자 2003년01월06일
번역문 제출일자 2003년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/05293
(86) 국제출원출원일자 2001년06월20일
(87) 국제공개번호 WO 2002/05599
(87) 국제공개일자 2002년01월17일

(81) 지정국 국내특허 : 일본, 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터어키,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00207242 2000년07월07일 일본(JP)

(71) 출원인 칫소가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 6반 32고

(72) 발명자 우치다마나부
일본가나가와켄요코하마시가나자와쿠오카와5-1
왕궈팡
일본가나가와켄요코하마시가나자와쿠오카와5-1
나카노다카하루
일본가나가와켄요코하마시가나자와쿠오카와5-1
후루카와겐지
일본가나가와켄요코하마시가나자와쿠오카와5-1
오카다게이지
일본오사카후오사카시스미요시쿠스기모토3-3-138
고자키마사토시
일본오사카후오사카시스미요시쿠스기모토3-3-138

(74) 대리인 이병호

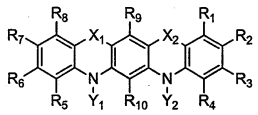
심사청구 : 없음

(54) 디아자펜타센 유도체를 함유하는 전하 수송 재료, 발광재료 및 이들을 사용하는 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 하기 화학식 1의 특정한 디아자펜타센 유도체를 사용하는 고효율의 수명이 긴 전하 수송 재료, 발광 재료, 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 아릴기 또는 헤테로환기이며, 당해 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 헤테로환기는, 이들이 인접하는 경우에는, 서로 축합된 구조의 것일 수 있고,

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 산소원자 또는 황원자이며,

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기이다.

색인어
디아자펜타센, 전하, 발광, 수송, 정공

명세서

기술분야

본 발명은 디아자펜타센 유도체를 사용하는 전하 수송 재료, 발광 재료 및 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 약칭함)에 관한 것이다.

배경기술

최근, 지금까지 없던 고휘도인 평면 디스플레이의 후보로서 유기 EL 소자가 주목되고 있으며 이의 연구 개발이 활발해지고 있다. 당해 유기 EL 소자는 발광 재료를 함유하는 발광층을 2개의 전극으로 끼운 구조를 하고 있으며 양극으로부터 주입된 정공(正孔)과 음극으로부터 주입된 전자가 발광층 속에서 재결합되어 빛을 낸다.

이러한 유기 EL 소자에는 2개의 타입이 있다. 하나는 탕(C.W. Tang) 등에 의해 발표된 형광 색소를 첨가한 전하 수송 재료를 발광층으로서 사용하는 것[참조: Journal of the Applied Physics, 65, 3610(1989)]이고, 또 하나는 형광색소 자신을 발광층으로서 사용하는 것이다[예: Japanese Journal of the Applied Physics, 27, L269(1988)에 기재되어 있는 소자].

형광색소 자신을 발광층으로서 사용하는 유기 EL 소자는 크게 분류하여 다시 3가지 타입으로 나누어진다. 첫번째는 발광층을 정공 수송층과 전자 수송층으로 삽입하여 3층으로 한 것, 두번째는 정공 수송층과 발광층을 적층시켜 2층으로 한 것, 세번째는 전자 수송층과 발광층을 적층시켜 2층으로 한 것이다. 이와 같이 2층 또는 3층으로 적층시킴으로써 유기 EL 소자의 발광 효율이 향상되는 것이 공지되어 있다.

상기 각 구성의 유기 EL 소자에서 전자 수송층은 전하 수송 재료의 하나인 전자 전달 화합물을 함유하는 것이며, 음극에서 주입된 전자를 발광층으로 전달하는 기능을 갖고 있다. 정공 주입층 및 정공 수송층은 전하 수송 재료의 하나인 정

공 전달 화합물을 함유하는 층이고 양극에서 주입된 정공을 발광층에 전달하는 기능을 갖지만, 정공 수송층 및/또는 정공 주입층을 양극과 발광층 사이에 개재시킴으로써 보다 낮은 전계에서 다수의 정공이 발광층으로 주입되고 또한 음극 또는 전자 주입층으로부터 주입된 전자를 발광층에 가둘 수 있으므로, 발광 효율이 향상되는 등의 발광 성능이 우수한 유기 EL 소자를 수득할 수 있다.

이러한 유기 EL 소자의 정공 수송층 및 정공 주입층에 사용되는 전하 수송 재료의 하나인 정공 수송 재료 및 정공 주입 재료로서는 트리페닐아민 유도체를 중심으로 하여 다양한 재료가 공지되어 있음에도 불구하고 실용화에 적합한 재료는 적은 것이 실상이며, 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(이하, TPD라고 약칭함)이 보고되어 있지만(참조: Applied Physics Letter, 제57권 제6호 제531페이지, 1990년), 이러한 화합물은 열안정성이 부족하며 소자의 수명 등에 문제가 있다. 미국 특허 제5,047,687호, 미국 특허 제4,047,948호, 미국 특허 제4,536,457호, 일본 특허공보 제(평)6-32307호, 일본 공개특허공보 제(평)5-234681호, 일본 공개특허공보 제(평)5-239455호, 일본 공개특허공보 제(평)8-87122호 및 일본 공개특허공보 제(평)8-259940호에도 다수의 트리페닐아민 유도체가 기재되어 있다. 이중에서도 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노비페닐(이하, NPD라고 약칭함)은 TPD의 열안정성을 향상시킨 화합물로서 공지되어 있다.

일본 공개특허공보 제(평)4-308688호, 일본 공개특허공보 제(평)6-1972호 및 문헌[참조: Advanced Material, 제6권 제677페이지, 1994년]에 기재되어 있는 스타 버스트 아민 유도체, 일본 공개특허공보 제(평)7-126226호, 일본 공개특허공보 제(평)7-126615호, 일본 공개특허공보 제(평)7-331238호, 일본 공개특허공보 제(평)7-97355호, 일본 공개특허공보 제(평)8-48656호, 일본 공개특허공보 제(평)8-100172호 및 문헌[참조: Journal of the Chemical Society Chemical Communication, 제2175페이지, 1996년] 등에도 내열성이 향상된 정공 수송 재료 또는 정공 주입 재료가 기재되어 있다. 이중에서도 스타 버스트 아민 유도체의 한 종류인 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민(이하, MTDATA라고 약칭함)은 유기 EL 소자의 정공 주입 재료로서 잘 사용되고 있다.

그러나, 이들 트리아릴아민 유도체를 사용하는 유기 EL 소자는 현재의 고성능화의 요구에 적당한 성능을 갖고 있지 않은 것이 실상이다. 이의 큰 원인은 정공 주입의 능력 부족에 있으며, 특히 정공 수송 재료의 이온화 포텐셜 값이 크다는 것을 들 수 있다. 유기 EL 소자의 유기층에 효율적으로 정공을 주입하기 위해서는 전극의 일 함수와 유기 화합물의 이온화 포텐셜의 관계가 중요하며 이온화 포텐셜 값이 작은 편이 바람직하다. 따라서, 유기 EL 소자의 고성능화를 위해서는 이온화 포텐셜 값이 작은 정공 수송 재료의 개발이 요망되고 있다.

상기와 같이, 종래의 유기 EL 소자에 사용되는 전하 수송 재료는 실용상 충분한 성능을 갖고 있지 않거나 고효율화에 대응할 수 없는 등의 결점이 있으며, 우수한 재료를 사용함으로써 유기 EL 소자의 효율 및 수명을 높이는 것이 요망되고 있다.

한편, 문헌[참조: Heterocyclic Communications, 2권 117페이지, 1996년]에는 전자 공여성 화합물(도너 화합물)로서 디아자펜타센 유도체가 기재되어 있지만, 유기 EL 소자에 관한 기재는 없다.

발명의 개시

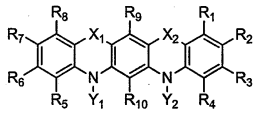
본 발명은 이러한 종래 기술이 갖는 과제, 즉 실용상 충분한 성능을 갖고 고효율화에 대응할 수 있는 유기 EL 소자, 이에 사용되는 신규한 전하 수송 재료 및 발광 재료를 제공하는 것이다.

본 발명자들은 종래의 유기 EL 소자가 안고 있는 상기한 과제를 해결하려고 예의 검토하였다. 그 결과, 특정한 디아자펜타센 유도체를 전하 수송 재료, 발광 재료에 사용함으로써 고효율인 유기 EL 소자가 수득되는 것을 밝혀내고 이러한 발견에 근거하여 본 발명을 완성하였다.

본 발명은 하기에 의해 구성된다.

(1) 하기 화학식 1의 디아자펜타센 유도체를 함유하는 전하 수송 재료.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 아릴기 또는 헤테로환기이며, 당해 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 헤테로환기는, 이들이 인접하는 경우에는, 서로 축합된 구조의 것일 수 있고,

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 산소원자 또는 황원자이며,

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기이다.

(2) (1)에 기재된 화학식 1의 디아자펜타센 유도체를 함유하는 발광 재료.

(3) (1)에 기재된 전하 수송 재료 및/또는 (2)에 기재된 발광 재료가 사용되는 유기 전계 발광 소자.

(4) 정공 수송층을 갖고 당해 정공 수송층에 (1)에 기재된 전하 수송 재료를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

(5) 정공 주입층을 갖고 당해 정공 주입층에 (1)에 기재된 전하 수송 재료를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

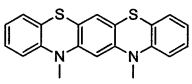
(6) 발광층에 (2)에 기재된 발광 재료를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

발명을 실시하기 위한 최량의 양태

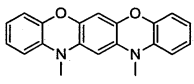
이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

화학식 1의 디아자펜타센 유도체의 구체적인 예로서는 예를 들면, 하기 화학식 2 내지 9의 화합물을 들 수 있다.

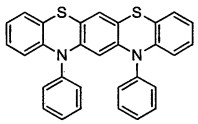
화학식 2



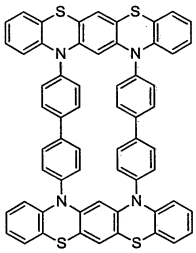
화학식 3



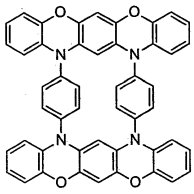
화학식 4



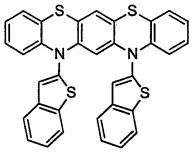
화학식 5



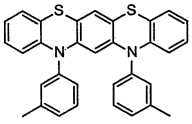
화학식 6



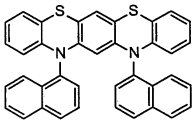
화학식 7



화학식 8



화학식 9



이들 디아자펜타센 유도체는 공지된 합성법을 이용하여 합성할 수 있으며 예를 들면, 하기 합성예에 기재된 방법에 따라 수득할 수 있다.

본 발명의 디아자펜타센 유도체를 함유하는 전하 수송 재료는 정공 수송 재료 및 정공 주입 재료로서 적합하다. 이것은 분자중에 페녹사진 또는 페노티아진 골격을 도입하는 것에 기인하고 있다. 특히, 본 발명의 디아자펜타센은 이들 골격을 분자내에 두 개 가지므로 이온화 포텐셜 값이 보다 낮으며 효율이 높은 유기 EL 소자를 수득할 수 있다. 이들 골격의 도입 위치, 즉 질소원자가 동일한 쪽에 위치하는 것도 중요하다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자는 고효율일 뿐만 아니라 보존시 및 구동시의 내구성도 높다. 이것은 본 발명에서 사용되는 디아자펜타센 유도체의 특징의 하나이기도 하다. 화학식 1의 Y_1 또는 Y_2 의 치환기로서는 아릴기 또는 헤테로환기가 바람직하며 알킬기의 경우, 내구성이 약간 떨어진다.

화학식 1의 디아자펜타센 유도체는 그 자체 형광을 발하며 발광 재료로서의 기능도 있다. 예를 들면, 화학식 2의 화합물은 청색 형광을 발하고 화학식 4의 화합물은 녹색의 형광을 발한다.

본 발명의 유기 EL 소자의 구조로서는 각종 양태가 있지만, 기본적으로는 한쌍의 전극(양극과 음극) 간에 디아자펜타센 유도체를 함유하는 유기층(이하, 디아자펜타센 유도체층이라고 함)을 양극과 음극 사이에 끼운 구조이며 원하는 바에 따라 당해 디아자펜타센 유도체층에 통상적으로 유기 EL 소자에 사용되는 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 발광 재료, 전자 주입 재료 또는 전자 수송 재료 등을 첨가할 수 있다. 또한, 디아자펜타센 유도체층을 발광층으로서 사용하는 경우, 이러한 발광층에 다른 발광 재료를 첨가함으로써 상이한 파장의 빛을 발생시키거나 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

또한, 이들 통상적으로 유기 EL 소자에 사용되는 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 발광 재료, 전자 주입 재료 또는 전자 수송 재료 등을 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 또는 전자 수송층 등으로서 당해 디아자펜타센 유도체층에 적층시킬 수 있다.

구체적인 구성으로서는 (1) 양극/디아자펜타센 유도체층/음극, (2) 양극/디아자펜타센 유도체층/발광층/음극, (3) 양극/디아자펜타센 유도체층/발광층/전자 주입층/음극, (4) 양극/정공 주입층/디아자펜타센 유도체층/발광층/전자 주입층/음극, (5) 양극/디아자펜타센 유도체층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극, (6) 양극/정공 주입층/디아자펜타센 유도체층/전자 주입층/음극 등의 적층구조를 들 수 있다. 이들의 경우, 추가로 계면층을 설치함으로써 발광 효율을 향상시키거나 수명을 늘릴 수 있다. 여기서 계면층이란 전극과 디아자펜타센 유도체층 사이에 삽입되는 층으로 전하주입을 촉진시키거나 소자의 내구성을 향상시키는 데 효과적으로 작용하는 층의 것이다.

본 발명의 유기 EL 소자는 상기한 어떤 구조라도 기판에 지지되어 있는 것이 바람직하다. 기판으로서는 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 것이면 양호하며 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 양극 물질로서는 4eV보다 큰 일 함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서 Au 등의 금속, CuI, 인듐주석옥사이드(이하, ITO라고 약칭함), SnO_2, ZnO 등의 전기전도성 투명재료를 들 수 있다.

음극 물질로서는 4eV보다 작은 일 함수의 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 칼슘, 마그네슘, 리튬, 알루미늄, 마그네슘 합금, 리튬 합금, 알루미늄 합금 등이 있으며 합금으로서는 알루미늄/리튬, 마그네슘/은, 마그네슘/인듐 등을 들 수 있다.

유기 EL 소자의 발광을 효율적으로 하기 위해 전극의 적어도 한쪽은 광투과율을 10% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 전극으로서의 시트 저항은 수백Ω/mm 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 막 두께는 전극재료의 성질에도 좌우되지만 통상적으로 10nm 내지 1㎛, 바람직하게는 10 내지 400nm의 범위로 선정된다. 이러한 전극은 상기한 전극 물질을 사용하여 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 따라 박막을 형성시킴으로써 제작할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 본 발명의 전하 수송 재료 이외의 정공 주입 재료 및 정공 수송 재료로서는 정공의 전하 수송 재료로서 종래부터 관용되고 있는 것이나 유기 EL 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되는 공지된 전하 수송 재료 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

예를 들면, 카바졸 유도체(N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등), 트리아릴아민 유도체(TPD, 방향족 3급 아민을 주쇄 또는 측쇄에 가지는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)사이클로헥산, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4',4''-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민, 문헌[참조: Journal of the Chemical Society Chemical Communations, 제2175페이지, 1996년]에 기재되어 있는 화합물, 일본 공개특허공보 제(소)57-144558호, 일본 공개특허공보 제(소)61-62038호, 일본 공개특허공보 제(소)61-124949호, 일본 공개특허공보 제(소)61-134354호, 일본 공개특허공보 제(소)61-134355호, 일본 공개특허공보 제(소)61-112164호, 일본 공개특허공보 제(평)4-308688호, 일본 공개특허공보 제(평)6-312979호, 일본 공개특허공보 제(평)6-267658호, 일본 공개특허공보 제(평)7-90256호, 일본 공개특허공보 제(평)7-97355호, 일본 공개특허공보 제(평)6-1972호, 일본 공개특허공보 제(평)7-126226호, 일본 공개특허공보 제(평)7-126615호, 일본 공개특허공보 제(평)7-331238호, 일본 공개특허공보 제(평)8-100172호 및 일본 공개특허공보 제(평)8-48656호에 기재되어 있는 화합물, 문헌[참조: Advanced Material, 제6권 제677페이지, 1994년]에 기재되어 있는 스타 버스트 아민 유도체 등, 스틸벤 유도체(일본화학회 제72춘계년회(年會) 강연 예고(豫稿)집(II), 1392페이지, 2 PB098에 기재된 것 등), 프탈로시아닌 유도체(무금속, 구리프탈로시아닌 등), 폴리실란 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층은 상기한 화합물 하나 이상을 함유하는 한 개의 층으로 구성될 수 있으며 상기한 화합물 하나 이상과 본 발명의 전하 수송 재료를 함유하는 하나의 층으로 구성될 수 있다. 또한, 상기한 화합물 하나 이상을 함유하는 복수의 층을 적층한 것일 수 있으며, 상기한 화합물 하나 이상과 본 발명의 전하 수송 재료를 함유하는 복수의 층을 적층시킨 것이라도 양호하다.

본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 본 발명의 전하 수송 재료 이외의 전자 주입 재료 및 전자 수송 재료에 관해서는 특별한 제한은 없으며, 전자전달 화합물로서 종래부터 관용되고 있는 것, 유기 EL 소자의 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다.

이러한 전자전달 화합물의 바람직한 예로서 디페닐퀴논 유도체[전자 사진학회지, 30, 266(1991) 등에 기재된 것], 페릴렌 유도체[J. Apply. Phys., 27, 269(1988) 등에 기재된 것]이나 옥사디아졸 유도체[상기 문헌, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988), Applied Physics Letter, 55,1489(1989) 등에 기재된 것], 티오펜 유도체[일본 공개특허공보 제(평)4-212286호 등에 기재된 것), 트리아졸 유도체[Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993) 등에 기재된 것], 티아디아졸 유도체[제43회 고분자학회 예고집, (III)P1a007 등에 기재된 것], 옥신 유도체의 금속 착체[전자정보통신학회 기술연구보고, 92(311), 43(1992) 등에 기재된 것], 퀴녹살린 유도체의 중합체[Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250(1994) 등에 기재된 것], 페난트롤린 유도체(제43회 고분자토론회 예고집, 14J07 등에 기재된 것) 등을 들 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 발광층에 사용되는 본 발명의 발광 재료 이외의 발광 재료로서는 고분자학회편 고분자 기능재료 시리즈 "광기능 재료", 교리쓰 출판(1991), P236에 기재되어 있는 바와 같은 주광 형광 재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터, 각종 형광 분석시약 등의 공지된 발광 재료를 사용할 수 있다.

구체적으로는 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 코로넨, 루브렌, 퀴나크리돈 등의 다환 축합 화합물, 쿼터페닐 등의 올리고페닐렌계 화합물, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-3급-부틸-2-벤즈옥사졸릴)티오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔 등의 액체 신틸레이션용 신틸레이터, 일본 공개특허공보 제(소)63-264692호에 기재된 옥신 유도체의 금속 착체, 쿠마린 염료, 디시아노메틸렌피란 염료, 디시아노메틸렌티오피란 염료, 폴리메틴 염료, 옥소벤즈안트라센 염료, 크산텐 염료, 카보스티릴 염료 및 페릴렌 염료, 독일 특허공보 2534713호에 기재된 옥사진계 화합물, 제40회 응용물리학 관계 연합강연회 강연예고집, 1146(1993)에 기재된 스틸벤 유도체, 일본 공개특허공보 제(평)7-278537호에 기재된 스피로 화합물 및 일본 공개특허공보 제(평)4-363891호에 기재된 옥사디아졸계 화합물 등이 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층은 각 층을 구성해야 할 재료를 증착법, 스핀 피복법 및 캐스트법 등의 공지된 방법으로 박막으로 함으로써 형성할 수 있다.

이와 같이 형성된 각 층의 막 두께에 관해서는 특별한 제한은 없으며 소재의 성질에 따라 적절하게 선정할 수 있지만, 통상적으로 2nm 내지 5000nm의 범위로 선정된다.

또한, 디아자펜타센 유도체를 박막화하는 방법으로서는 균질한 막을 수득하기 쉬우며 또한 핀홀이 생성되기 어려운 등의 점에서 증착법을 적용하는 것이 바람직하다. 증착법을 사용하여 박막화하는 경우, 이의 증착조건은 디아자펜타센 유도체의 종류, 분자 누적막의 목적하는 결정구조 및 회합구조 등에 따라 상이하지만 일반적으로 보트 가열온도 50 내지 400℃, 진공도 10^{-6} 내지 10^{-3} Pa, 증착 속도 0.01 내지 50nm/초, 기판온도 -150 내지 +300℃, 막 두께 5nm 내지 5㎛의 범위로 적절하게 선정하는 것이 바람직하다.

다음에, 본 발명의 디아자펜타센 유도체를 사용하는 유기 EL 소자를 제작하는 방법의 일례로서 상기한 양극/디아자펜타센 유도체층/음극으로 이루어진 유기 EL 소자의 제작법에 관해서 설명한다. 적당한 기판 위에 양극용 물질로 이루어진 박막을 1㎛ 이하, 바람직하게는 10 내지 200nm 범위의 막 두께가 되도록 증착법에 의해 형성시켜 양극을 제작한 다음, 이러한 양극 위에 디아자펜타센 유도체의 박막을 형성시켜 발광층으로 하며 이러한 발광층 위에 음극용 물질로 이루어진 박막을 증착법에 의해 1㎛ 이하의 막 두께가 되도록 형성시켜 음극으로 함으로써 목적하는 유기 EL 소자가 수득된다. 또한, 상기한 유기 EL 소자의 제작에서는 제작순서를 반대로 하여 음극, 발광층, 양극의 순서로 제작할 수 있다.

이와 같이 수득된 유기 EL 소자에 직류 전압을 인가하는 경우에는 양극을 +, 음극을 -의 극성으로서 인가하면 양호하고 전압 2 내지 40V 정도를 인가하면 투명 또는 반투명의 전극측(양극 또는 음극 및 양쪽)에서 발광을 관측할 수 있다.

또한, 이러한 유기 EL 소자는 교류 전압을 인가하는 경우에도 발광한다. 또한, 인가하는 교류의 파형은 임의적으로 양호하다.

실시예

다음에 본 발명을 실시예에 근거하여 보다 상세하게 설명한다.

(1) 합성예 1 화학식 2의 화합물(이하, MAT라고 약칭함)의 합성

수소화나트륨 183mg 및 디메틸설폭시드 20㎖를 플라스크에 투입하고 질소 대기 하에 5,7,12,14-테트라하이드로-5,7-디아자-12,14-디티오펜타센 200mg의 5㎖ DMSO 용액을 적가한다. 수소의 발생이 가라앉은 다음, 0.4㎖의 황산디메틸을 가하고 60℃에서 1시간 동안 가열한다. 방냉후, 반응 혼합물을 냉수에 주입하고 아세트산에틸로 추출한다. 수득된 유기층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고 나서 용매를 증류 제거한다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(헵탄/아세

트산에틸= 3/1)로써 정제하고 이것을 에탄올을 사용하여 재결정화시켜 목적하는 화합물 97mg을 황색 판상 결정으로서 수득한다. AC-1 측정에 의한 이온화 포텐셜은 4.8eV이다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ=3.40(s, 6H), 6.30(s, 1H), 6.90(d, 2H), 6.88-6.94(m, 3H), 7.11-7.18(m, 4H)

(2) 합성예 2 화학식 3의 화합물(이하, MAO라고 약칭함)의 합성

합성예 1에서 사용한 5,7,12,14-테트라하이드로-5,7-디아자-12,14-디티오펜타센을 5,7,12,14-테트라하이드로-5,7-디아자-12,14-디옥사펜타센으로 대신함을 제외하고는, 합성예 1에 따르는 방법으로 합성한다. AC-1 측정에 의한 이온화 포텐셜은 4.8eV이다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ=3.05(s, 6H), 6.11(s, 1H), 6.28(s, 1H), 6.65-6.70(m, 6H), 6.88(m, 2H)

(3) 합성예 3 화학식 4의 화합물(이하, PAT라고 약칭함)의 합성

5,7,12,14-테트라하이드로-5,7-디아자-12,14-디티오펜타센 2.5g, 탄산칼륨 8.6g, 구리 2g 및 요오드벤젠 50㎖를 플라스크에 투입하고 질소 대기하에 190℃에서 15시간 동안 가열한다. 방냉후, 불용물을 여과로 제거하며 요오드벤젠을 증류 제거한다. 수득한 고체를 200㎖의 헵탄으로 세정하고 이것을 메탄올과 테트라하이드로푸란을 사용하여 재결정화시켜 목적하는 화합물 3g을 수득한다. AC-1 측정에 의한 이온화 포텐셜은 4.8eV이다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ=5.09(s, 1H), 6.02(dd, 2H), 6.79-6.83(m, 5H), 7.02-7.11(m, 6H), 7.37-7.42(m, 6H)

(4) 합성예 4 화학식 5의 화합물의 합성

합성예 3에서 사용한 요오드벤젠을 4,4'-디요오드비페닐로 대신함을 제외하고는, 합성예 3에 따르는 방법으로 합성한다.

(5) 합성예 5 화학식 8의 화합물의 합성

합성예 3에서 사용하는 요오드벤젠을 메타요오드톨루엔으로 대신함을 제외하고는, 합성예 3에 따르는 방법으로 합성한다. AC-1 측정에 의한 이온화 포텐셜은 5.0eV이다.

(6) 합성예 6 화학식 9의 화합물의 합성

합성예 3에서 사용하는 요오드벤젠을 1-요오드나프탈렌으로 대신함을 제외하고는, 합성예 3에 따르는 방법으로 합성한다. AC-1 측정에 의한 이온화 포텐셜은 5.1eV이다.

비교예 1 아민 유도체의 이온화 포텐셜

AC-1 측정에 의한 NPD 및 MTDATA의 이온화 포텐셜은 각각, 5.5 및 5.2eV이다. 본 발명의 디아자펜타센 유도체쪽이 낮은 값이다.

실시예 1

25mm×75mm×1.1mm의 유리 기판 위에 ITO를 50nm의 두께로 증착한 것[도쿄산요신쿠(주)제]을 투명 지지 기판으로 한다. 이러한 투명 지지 기판을 시판하는 증착장치[신쿠기코(주)제]의 기판 홀더에 고정하고 합성예 1에서 합성한 MAT를 투입한 보트, 합성예 2에서 합성한 MAO를 투입한 보트, 트리스-8-하이드록시퀴놀린알루미늄(III)(이하, Alq라고 약칭함)을 투입한 보트, 플루오로화리튬을 투입한 보트 및 알루미늄을 투입한 보트를 장착한다.

진공조(槽)를 1×10^{-3} Pa까지 감압하고 MAT 및 MAO 들이의 보트를 가열하여 중량비 1:1이며 막 두께 50nm으로 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성한 다음, Alq 들이의 보트를 가열하여 막 두께 50nm가 되도록 증착하여 발광층을 형성한다. 증착속도는 0.1 내지 0.2nm/초이다.

다음에 보트를 가열하여 플루오로화리튬을 막 두께 0.5nm가 되도록 증착하고 계속해서 알루미늄을 막 두께 10Onm 증착하며 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 수득한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하고 직류 전압을 인가하면 약 20mA/cm^2의 전류가 흐르며 휘도 약 20cd/m^2으로 녹색의 발광을 수득한다.

실시예 2

실시예 1에 따라 투명 지지 기판을 증착장치의 기판 홀더로 고정하고 합성예 1에서 합성한 MAT를 투입한 보트, 합성예 2에서 합성한 MAO를 투입한 보트, NPD를 투입한 보트, Alq를 투입한 보트, 플루오로화리튬을 투입한 보트 및 알루미늄을 투입한 보트를 장착한다.

진공조를 1×10^{-3} Pa까지 감압하고 MAT 및 MAO 들이의 보트를 가열하며 중량비 1:1이고 막 두께 20nm로 되도록 증착시켜 정공 주입층을 형성하고, 이어서 NPD 들이의 보트를 가열하며 막 두께 30nm가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하고 다시 Alq 들이의 보트를 가열하며 막 두께 50nm가 되도록 증착하여 발광층을 형성한다. 증착속도는 0.1 내지 0.2nm/초이다.

그 후, 보트를 가열하여 플루오로화리튬을 막 두께 0.5nm가 되도록 증착하고 계속해서 알루미늄을 막 두께 10Onm으로 증착하며 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 수득한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하고 직류 전압을 인가하면 약 4mA/cm^2의 전류가 흐르며 휘도 약 100cd/m^2으로 녹색의 발광을 수득한다.

실시예 3

실시예 1에 따라 투명 지지기판을 증착장치의 기판 홀더에 고정하며 합성예 3에서 합성한 PAT를 투입한 보트, NPD를 투입한 보트, Alq를 투입한 보트, 플루오로화리튬을 투입한 보트 및 알루미늄을 투입한 보트를 장착한다.

진공조를 1×10^{-3} Pa까지 감압시키고 PAT 들이의 보트를 가열하여 막 두께 20nm가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성한 다음, NPD 들이의 보트를 가열하여 막 두께 30nm이 되도록 증착시켜 정공 수송층을 형성하고 다시 Alq 들이의 보트를 가열하여 막 두께 50nm가 되도록 증착시켜 발광층을 형성한다. 증착속도는 0.1 내지 0.2nm/초이다.

그 후, 보트를 가열하여 플루오로화리튬을 막 두께 0.5nm가 되도록 증착시키고 계속해서 알루미늄을 막 두께 10Onm으로 증착시키고 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자를 수득한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면 약 3mA/cm^2의 전류가 흐르고 휘도 약 100cd/m^2으로 녹색의 발광을 수득한다.

실시예 4

실시예 3에서 사용한 Alq를 1,1,3,4-테트라페닐-2,5-비스(5-벤조티에닐티에닐)실라사이클로펜타디엔으로 대신함을 제외하고는, 실시예 3에 따르는 방법으로 소자를 제작한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면 전류가 20mA/cm^2정도 흐르며 휘도 약 100cd/m^2으로 적색의 발광을 수득한다.

실시예 5

실시예 3에서 사용하는 Alq를 1,2-비스(1-메틸-2,3,4,5-테트라페닐실란사이클로펜타디에닐)에탄으로 대신함을 제외하고는, 실시예 3에 따르는 방법으로 소자를 제작한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면 전류가 2mA/cm ^{2} 정도 흐르며 휘도 약 100cd/m^2 으로 청색의 발광을 수득한다.

실시예 6

실시예 3에서 사용하는 PAT를 합성예 5에서 수득한 화합물로 대신함을 제외하고는, 실시예 3에 따르는 방법으로 소자를 제작한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면 약 3mA/cm ^{2} 의 전류가 흐르며 휘도 약 100cd/m^2 으로 녹색의 발광을 수득한다.

실시예 7

실시예 3에서 사용하는 PAT을 합성예 6에서 수득한 화합물로 대신함을 제외하고는, 실시예 3에 따르는 방법으로 소자를 제작한다.

ITO 전극을 양극, 알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면 약 3mA/cm ^{2} 의 전류가 흐르며 휘도 약 100cd/m^2 으로 녹색의 발광을 수득한다.

산업상 이용 가능성

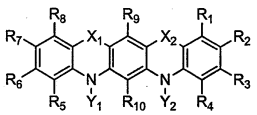
특정한 디아자펜타센 유도체를 함유하는 본 발명의 전하 수송 재료 및 발광 재료를 사용함으로써 고효율인 유기 EL 소자를 수득할 수 있다. 즉, 본 발명의 EL 소자는 이온화 포텐셜 값이 낮은 디아자펜타센 유도체를 함유하는 전하 수송 재료 및 발광 재료를 정공 수송층, 정공 주입층 및/또는 발광층을 형성하는 유기층으로서 사용함으로써 용이하게 고발광 효율화를 달성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 EL 소자를 사용함으로써 풀 컬러 디스플레이 등의 고효율인 디스플레이 장치의 제작을 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 디아자펜타센 유도체를 함유하는 전하 수송 재료.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기, 아릴기 또는 헤테로환기이며, 당해 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 헤테로환기는, 이들이 인접하는 경우에는, 서로 축합된 구조의 것일 수 있고,

X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 산소원자 또는 황원자이며,

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기이다.

청구항 2.

제1항에 따르는 화학식 1의 디아자펜타센 유도체를 함유하는 발광 재료.

청구항 3.

제1항에 따르는 전하 수송 재료 및/또는 제2항에 따르는 발광 재료가 사용되는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4.

정공 수송층을 갖고 당해 정공 수송층에 제1항에 따르는 전하 수송 재료를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

정공 주입층을 갖고 당해 정공 주입층에 제1항에 따르는 전하 수송 재료를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

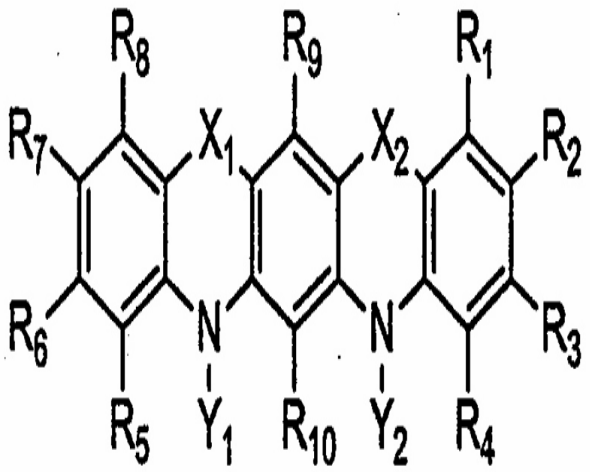
청구항 6.

발광층에 제2항에 따르는 발광 재료를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

专利名称(译)	含有二氮杂并苯衍生物的电荷输送材料，发光材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020030012933A	公开(公告)日	2003-02-12
申请号	KR1020037000169	申请日	2001-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	智索股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	无可否让这个夏.		
当前申请(专利权)人(译)	无可否让这个夏.		
[标]发明人	UCHIDA MANABU 우치다마나부 WANG GUOFANG 왕궈팡 NAKANO TAKAHARU 나카노다카하루 FURUKAWA KENJI 후루카와겐지 OKADA KEIJI 오카다게이지 KOZAKI MASATOSHI		
发明人	우치다마나부 왕궈팡 나카노다카하루 후루카와겐지 오카다게이지 고자키마사토시		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0071 H01L51/006 Y10S428/917 H01L2251/308 H01L51/0059 H01L51/0081		
代理人(译)	李，何炳 KIM，YOUNG关 香港		
优先权	2000207242 2000-07-07 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

- 1 - 本发明提供一种高效，长寿命的电荷传输材料，发光材料和使用由下式（1）表示的特定二氮杂并五苯衍生物的有机电致发光器件。 一级方程式 在上面的公式（1）中 R 1至R 10中的每一个独立地表示氢原子，卤素原子，具有1至6个碳原子的烷基，烷氧基，取代或未取代的氨基，芳基或杂环基，和取代或未取代的芳基或杂环基， X1和X2各自独立地为氧原子或硫原子; Y1和Y2各自独立地表示具有1至6个碳原子的取代或未取代的烷基，芳基或具有1至6个碳原子的取代或未取代的烷基; Lt ;; 指数方面 Diazapentacene，电荷，发光，传输，孔


R8
R9
R1
R7
X1
X2
R2
R6
N
N
R3
R5
Y1
R10
Y2
R4