



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0101724
(43) 공개일자 2008년11월21일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0044892

(22) 출원일자 2008년05월15일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00130419 2007년05월16일 일본(JP)

JP-P-2008-00090810 2008년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인

자이단호정 야마가타켄산교기쥬츠신코기코

일본국 야마가타켄 야마가타시 마츠에이 2쥬메 2반 1고 .

(72) 발명자

기무라, 마사토

일본국 990-2473 야마가타켄 야마가타시 마츠에이 2쥬메 2반 1고자이단호정 야마가타켄산교기쥬츠신코기코 나이

오다, 아츠시

일본국 990-2473 야마가타켄 야마가타시 마츠에이 2쥬메 2반 1고자이단호정 야마가타켄산교기쥬츠신코기코 나이

기도, 준지

일본국 990-2473 야마가타켄 야마가타시 마츠에이 2쥬메 2반 1고자이단호정 야마가타켄산교기쥬츠신코기코 나이

(74) 대리인

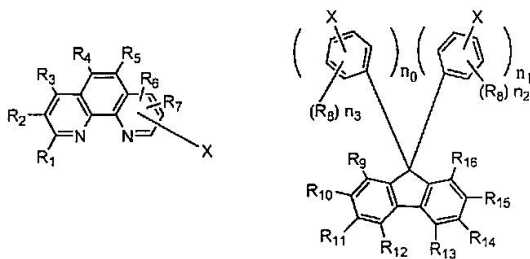
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 전자 수송성 재료 및 그것을 이용한 유기 발광 소자

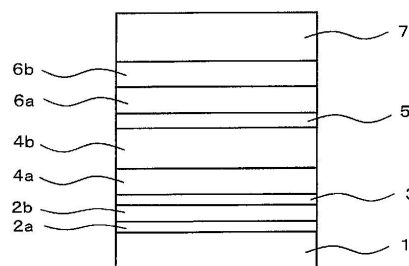
(57) 요약

본 발명은 내열성이 우수하며, 소자의 우수한 열적 특성을 얻을 수 있는 신규의 전자 수송성 재료 및 그것을 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 하기 화학식으로 표시되는 페난트롤린 유도체를 전자 수송 재료로서 이용하여 유기 발광 소자를 구성한다.



여기서, R₆, R₇은 페난트롤리닐기와 플루오레닐기의 결합 위치에 따라 치환 위치가 변화한다. X는 페난트롤리닐기와 플루오레닐기를 연결하는 단일 결합이다. n₀, n₁은 각각 독립적으로 0~2의 정수이고, n₂, n₃은 치환기의 수를 나타내며, 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.

대표도 - 도1

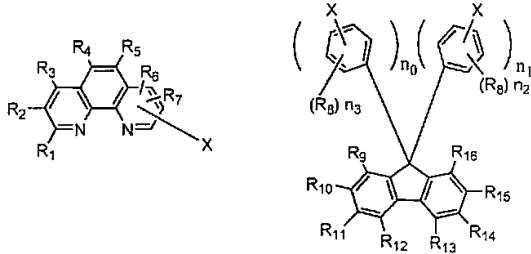


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1에 도시한 화학식으로 표시되는 전자 수송성 재료.

[화학식 1]

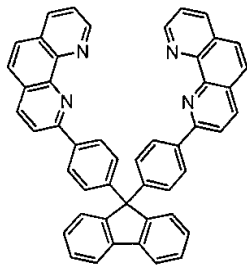


여기서, $R_1 \sim R_{16}$ 은 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 아랄킬기, 아랄케닐기, 아랄키닐기, 아릴기, 시클로아릴기, 할로젠기, 할로알킬기, 할로알케닐기, 할로알키닐기, 할로아릴기, 복소환, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 실릴기 및 실록산일기 중에서 선택되며, 동일하거나 각각 다른 기여도 된다. R_6 , R_7 은 페난트롤리닐기와 플루오레닐기의 결합 위치에 따라 치환 위치가 변화한다. X는 페난트롤리닐기와 플루오레닐기를 연결하는 단일 결합이다. n_0 , n_1 은 각각 독립적으로 0~2의 정수이고, n_2 , n_3 은 치환기의 수를 나타내며, 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 전자 수송성 재료.

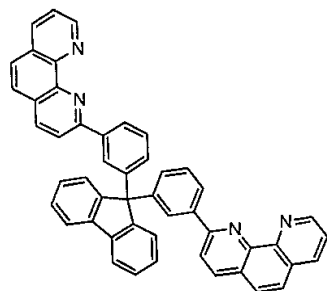
[화학식 2]



청구항 3

하기 화학식 3으로 표시되는 전자 수송성 재료.

[화학식 3]



청구항 4

제1항에 기재한 전자 수송 재료를 함유하는 층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 5

제1 전극, 발광층 및 제2 전극을 이 순서대로 구비하고 있는 유기 발광 소자로서, 상기 발광층이 정공 수송성 발광제와 제1항에 기재된 전자 수송 재료를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 6

제1 전극, 발광층, 정공 저지층 및 제2 전극을 이 순서대로 구비하고 있는 유기 발광 소자로서, 상기 정공 저지층이 제1항에 기재된 전자 수송 재료를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

제1 전극, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층 및 제2 전극을 이 순서대로 구비하고 있는 유기 발광 소자로서, 상기 정공 저지층이 제1항에 기재된 전자 수송 재료를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 정공 저지층과 제2 전극의 사이에 상기 정공 저지층에 인접하여 전자 수송층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 제1 전극과 정공 수송층의 사이에 상기 정공 수송층에 인접하여 정공 주입층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 정공 저지층에는 금속 또는 금속 착체가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 전자 수송층에는 금속 또는 금속 착체가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발광층이 적어도 정공 수송성 발광제와 제1항에 기재된 전자 수송성 재료를 함유하는 성분을 분자 분산시킨 층, 또는, 이것에 발광제가 도핑되어 있는 층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 전극이 투명 기판상에 투명 도전성 박막이 형성되어 있는 것임을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 페난트롤린 유도체로 이루어진 신규 전자 수송성 재료 및 그것을 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

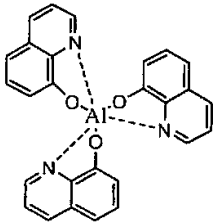
<2> 유기 발광 소자는 유기 화합물을 발광 재료로 하는 자기 발광형 소자이고, 고속도에 의한 발광이 가능하기 때문에, 동화상의 표시에 적합하고, 또, 소자 구조가 간단하여 디스플레이 패널의 박형화가 가능하다는 등의 특성을

갖고 있다. 이러한 우수한 특성을 갖고 있기 때문에, 유기 발광 소자는 휴대 전화나 차량용 디스플레이로서 일상 생활에서 보급되고 있다.

<3> 유기 발광 소자는 양극/발광층/음극을 기본 구조로 하는 적층 구조로 이루어지고, 고효율, 장수명화를 도모하기 위해서, 일반적으로 정공 또는 전자를 수송하는 기능을 갖는 정공 수송성 재료 또는 전자 수송성 재료를 함유하는 층이 삽입된다.

<4> 이 전자 수송성 재료로서는, 종래, 하기 화학식 1로 표시되는 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(이하, Alq_3 라고 약기함)이 널리 이용되고 있지만, 이것은 녹색으로 발광하며, 청색의 발광을 얻을 수 없다.

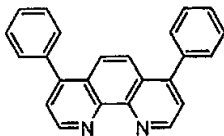
화학식 1



<5>

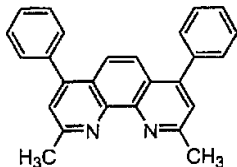
<6> 이것에 대해서는, 큰 에너지 갭을 갖는 전자 수송성 재료로서, 하기 화학식 2로 표시되는 바소페난트롤린이나 하기 화학식 3으로 표시되는 바소쿠프로인 등의 새로운 화합물도 제안되어 있다.

화학식 2



<7>

화학식 3



<8>

<9> 예컨대, 바소페난트롤린은 전자 이동도가 높은 것이 알려져 있고, 또, 세습을 도핑함으로써, 저전압화, 고효율화를 도모할 수 있는 특성을 갖고 있다(일본 특허 제3562652호 공보, 일본 특허 공개 제2001-267080호 공보, Shigeki Naka et al., Applied Physics Letters, 76(2), p.197, Junji Kido et al., Applied Physics Letters, 73(20), p.2866, 키시가미 외, 고분자 토론회, 2000년, 제49권, 제11호, p.3385).

<10> 또, 바소쿠프로인은 인광 소자의 정공 저지제에도 이용되고 있는 것이다(예컨대, Chihaya Adachi et al., Applied Physics Letters, 77, p.904).

<11> 그러나, 상기 각 특허문헌 및 비특허문헌에 기재되어 있는 바와 같은 종래의 재료는 평면적이며, 결정성이 높고, 비정질인 박막을 유지하는 것이 곤란하다는 과제를 갖고 있었다. 또한, 내열성이 뒤떨어지기 때문에, 소자 내부에서 발생한 줄열이나 외부 환경 온도에 의해 소자 열화가 촉진되기 쉬운 것이었다.

<12> 이와 같이, 유기 발광 소자의 구성 재료의 내열성이 낮은 것은, 팩시밀리, 복사기, 액정 디스플레이의 백라이트, 조명 등의 광원으로서 큰 문제이며, 또, 풀컬러 플랫 패널 · 디스플레이 등의 표시 소자로서도 바람직하지 않다.

<13> 따라서, 상기와 같은 종래의 전자 수송성 재료보다도 열적 특성이 우수한 전자 수송성 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

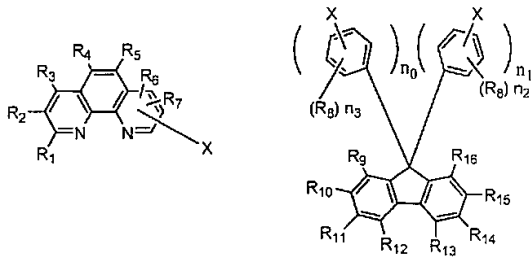
해결 하고자하는 과제

<14> 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 열적 특성이 우수한 신규의 전자 수송성 재료 및 그것을 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제 해결수단

<15> 본 발명에 따른 전자 수송성 재료는 하기 화학식 4에 나타내는 일반식으로 표시되는 화합물이다.

화학식 4



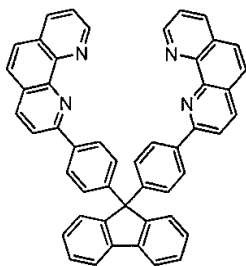
<16>

<17> 상기 화학식 4에 있어서, R₁~R₁₆은 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 아랄킬기, 아랄케닐기, 아랄키닐기, 아릴기, 시클로아릴기, 할로젠기, 할로알킬기, 할로알케닐기, 할로알키닐기, 할로아릴기, 복소환, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 실릴기 및 실록산일기 중에서 선택되며, 동일하거나 각각 다른 기여도 된다. R₆, R₇은 페난트롤리닐기와 플루오레닐기의 결합 위치에 따라 치환 위치가 변화한다. X는 페난트롤리닐기와 플루오레닐기를 연결하는 단일 결합이다. n₀, n₁은 각각 독립적으로 0~2의 정수이고, n₂, n₃은 치환기의 수를 나타내며, 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.

<18> 이러한 화합물을 이용한 전자 수송성 재료는 열적 특성이 우수한 유기 발광소자를 제공할 수 있다.

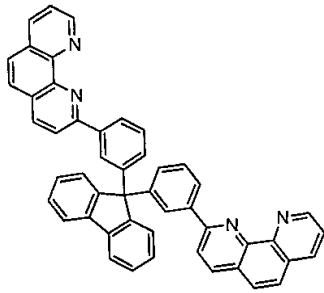
<19> 상기 화학식으로 표시되는 화합물 중에서도, 하기 화학식 5로 표시되는 디페난트롤리닐플루오렌(이하, DPPF라고 약칭함) 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 m-DPPF가 특히 바람직하다.

화학식 5



<20>

화학식 6



<21>

<22> 또, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 상기 전자 수송 재료를 함유하는 층을 구비하고 있는 것을 특징으로 한다.

<23> 상기 본 발명에 따른 전자 수송 재료를 이용함으로써 내열성이 우수한 소자를 구성할 수 있다.

<24> 또, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1 전극, 발광층 및 제2 전극을 이 순서대로 구비하고 있는 유기 발광 소자로서, 상기 발광층이 정공 수송성 발광제와 상기 전자 수송 재료를 함유하고 있는 것이 바람직하다.

<25> 또, 본 발명에 따른 다른 형태의 유기 발광 소자는 제1 전극, 발광층, 정공 저지층 및 제2 전극을 이 순서대로 구비하고 있는 유기 발광 소자로서, 상기 정공 저지층이 상기 전자 수송 재료를 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.

<26> 또한, 본 발명에 따른 다른 형태의 유기 발광 소자는 제1 전극, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층 및 제2 전극을 이 순서대로 구비하고 있는 유기 발광 소자로서, 상기 정공 저지층이 상기 전자 수송 재료를 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.

<27> 상기 유기 발광 소자에 있어서는, 상기 정공 저지층과 제2 전극의 사이에 상기 정공 저지층에 인접하여 전자 수송층을 구비하고, 또, 상기 제1 전극과 정공 수송층의 사이에 상기 정공 수송층에 인접하여 정공 주입층을 구비하고 있어도 된다.

<28> 또한, 상기 정공 저지층에는 금속 또는 금속 착체가 도핑되어 있고, 또, 상기 발광층이 적어도 정공 수송성 발광제와 상기 전자 수송성 재료를 함유하는 성분을 분자 분산시킨 층, 또는, 이것에 발광제가 도핑되어 있는 층 이어도 된다.

<29> 또한, 상기 제1 전극은 투명 기판상에 투명 도전성 박막이 형성되어 있는 것임이 바람직하다.

효과

<30> 진술한 것과 같이, 본 발명에 의한 전자 수송성 재료는 전자 수송층, 정공 저지층으로서 기능하며, 우수한 내열성, 박막 안정성을 갖는다. 또, 종래의 대표적인 전자 수송성 재료인 Alq_3 에 비하여 대폭적인 저전압화 및 소자 효율의 향상이 예측되기 때문에, 유기 발광 소자의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

<31> 따라서, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 장기간의 안정된 점등이 요구되는 용도인 OA 컴퓨터용이나 벽걸이 텔레비전용 플랫 패널·디스플레이, 또, 조명 기기, 복사기의 광원, 액정 디스플레이나 계기류의 백라이트 광원 등의 면발광체로서 특징을 살린 광원, 표시판, 표시등에서의 응용이 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<32> 이하, 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

<33> 본 발명에 따른 전자 수송성 재료는 상기 화학식 4에 나타내는 화학식으로 표시되는 화합물이다.

<34> 이러한 페난트롤린 유도체는 삼차원적인 구조를 갖는 화합물로서, 내열성이 우수하고, 전자 수송성 재료로서 이용함으로써, 종래보다도, 유기 발광 소자의 열적 특성의 향상을 도모할 수 있다.

<35> 상기 화학식 4에 있어서 $R_1 \sim R_{16}$ 은 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 아랄킬기, 아랄케닐기, 아랄키닐기, 아릴기, 시클로아릴기, 할로젠기, 할로알킬기, 할로알케닐기, 할로알키닐기, 할로아릴기, 복소환, 알콕시기, 아릴옥시기, 히드록시기, 아미노기, 알킬아미노기,

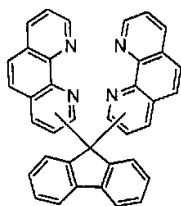
아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 실릴기 및 실록산일기 중에서 선택되며, 동일하거나 각각 다른 기여도 된다. R_6 , R_7 은 페난트릴리닐기와 플루오레닐기의 결합 위치에 따라 치환 위치가 변화한다. X 는 페난트릴리닐기와 플루오레닐기를 연결하는 단일 결합이다. n_0 , n_1 은 각각 독립적으로 0~2의 정수이고, n_2 , n_3 은 치환기의 수를 나타내며, 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.

- <36> 상기 치환기 중 알킬기란, 예컨대, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 포화 지방족 탄화수소기를 나타내는 것이고, 직쇄형이어도 분지쇄형이어도 된다.
- <37> 시클로알킬기란, 예컨대, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 포화 지환식 탄화수소기를 나타내며, 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <38> 알케닐기란, 예컨대, 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타내며, 직쇄형이어도 분지쇄형이어도 된다.
- <39> 시클로알케닐기란, 예컨대, 시클로헥세닐기, 시클로펜타디에닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화 지환식 탄화수소기를 나타내며, 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <40> 알키닐기란, 예컨대, 아세틸레닐기 등의 삼중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타낸다.
- <41> 아랄킬기란, 예컨대, 벤질기, 페닐에틸기 등의 포화 지방족 탄화수소를 개재한 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 포화 지방족 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <42> 아랄케닐기란, 예컨대, 스티릴기, 디페닐비닐기 등의 불포화 지방족 탄화수소기를 개재한 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 불포화 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <43> 아랄키닐기란, 예컨대, 페닐아세틸기 등의 불포화 지방족 탄화수소를 개재한 방향족 탄화수소기를 나타내며, 방향족 탄화수소기는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <44> 아릴기는, 예컨대, 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기 등의 방향족 탄화수소를 나타내며, 방향족 탄화수소는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <45> 시클로아릴기란, 예컨대, 시클로페닐기, 테트라히드로나프탈렌기 등의 포화 또는 불포화 지환식 탄화수소기를 포함하는 방향족 탄화수소기를 나타내며, 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <46> 할로젠기란, 불소, 염소, 브롬 및 요오드 중 어느 하나를 나타낸다.
- <47> 할로알킬기, 할로알케닐기 또는 할로알키닐기란, 예컨대, 트리플루오로메틸기 등의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기의 일부 또는 전부가 할로젠으로 치환된 것이다.
- <48> 할로아릴기란, 예컨대, 클로로페닐기, 디클로로페닐기, 클로로나프틸기 등의 할로젠 치환 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 할로젠 치환기 이외의 나머지 치환 가능 부위는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <49> 복소환기는 탄소 이외에 질소, 산소 또는 황 중 어느 하나를 환 구성 원소로서 포함하는 기를 나타낸다. 예컨대, 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 티아디아졸, 푸란, 푸라잔, 티오펜, 피란, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 이미다졸리딘, 이미다졸린, 쿠마론, 크로멘, 인돌, 인돌린, 이소쿠마론, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 프탈라진, 페노티아진, 아크리딘, 페난트리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 나프티리딘, 피리딘, 피리미딘, 트리아졸, 카르바졸 등을 들 수 있으며, 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <50> 알콕시기란, 예컨대, 메톡시기 등의 에테르 결합을 개재한 포화 지방족 탄화수소기를 나타내며, 직쇄형이어도 분지쇄형이어도 된다.
- <51> 아릴옥시기란, 예컨대, 페녹시기 등의 에테르 결합을 개재한 방향족 탄화수소기를 나타내며, 방향족 탄화수소기는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.
- <52> 알킬아미노기는 예컨대, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 질소 원자를 개재한 지방족 탄화수소기를 나타내며, 지방족 탄화수소기는 직쇄형이어도 분지쇄형이어도 된다.
- <53> 아릴아미노기는 예컨대, 디페닐아미노기, 디톨릴아미노기 등의 질소 원자를 개재한 방향족 탄화수소기를 나타내며, 방향족 탄화수소기는 무치환이어도 치환되어 있어도 된다.

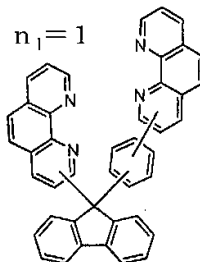
- <54> 알킬티오기란, 알콕시기의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다.
- <55> 아릴티오기란, 아릴옥시기의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다.
- <56> 실릴기란, 예컨대, 트리메틸실릴기 등의 규소 화합물기를 나타낸다.
- <57> 실록산일기란, 예컨대, 트리메틸실록산일기 등의 에테르 결합을 갖는 규소 화합물기를 나타낸다.
- <58> 이하, 상기 화학식으로 표시되는 화합물 중, 구체적인 화합물의 구조를 예시한다.
- <59> 우선, 화학식 7에 결합 위치 가변이며, 치환기가 없는 기본 골격을 열거한다.

화학식 7

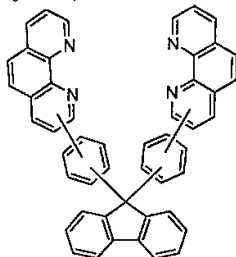
$$n_0 = n_1 = 0$$



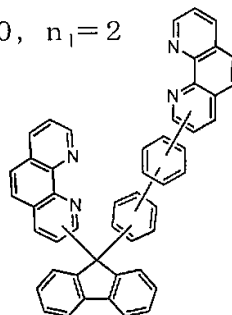
$$n_0 = 0, n_1 = 1$$



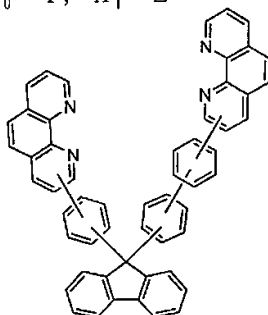
$$n_0 = n_1 = 1$$



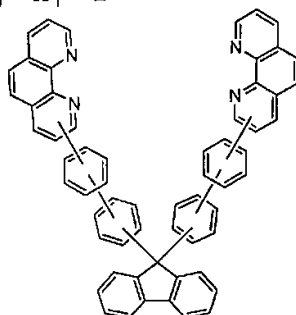
$$n_0 = 0, n_1 = 2$$



$$n_0 = 1, n_1 = 2$$



$$n_0 = n_1 = 2$$



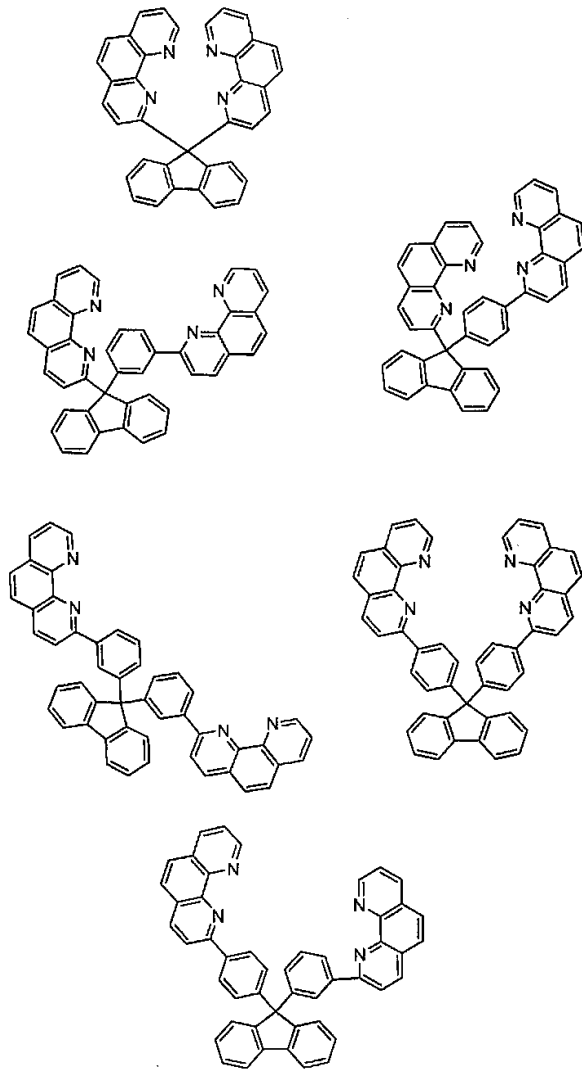
<60>

<61> 또한, 하기 화학식 8~화학식 12에, 상기 화학식 7에 기재한 기본 골격에 있어서, 결합 위치를 고정한 골격을 예시한다.

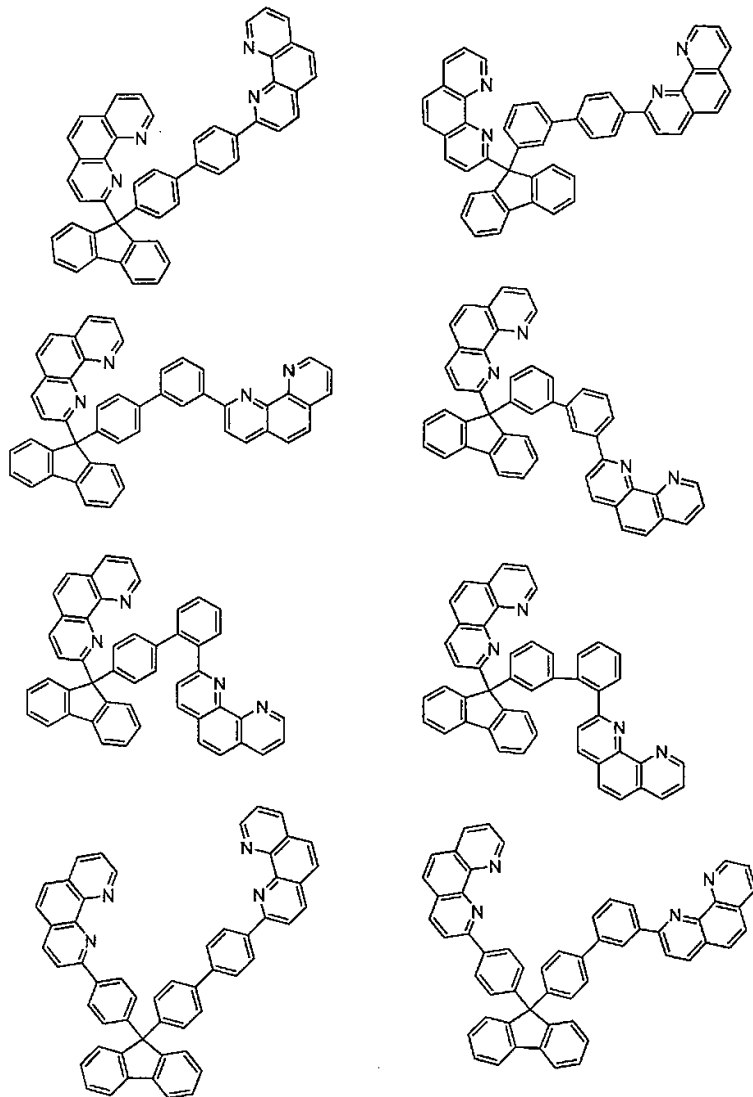
<62> 페난트롤리닐기와 플루오레닐기 사이의 결합 위치의 제1 순위는 페난트롤리닐기의 2위치와, 페난트롤리닐기와 플루오레닐기 사이의 결합기의 치환 위치가 파라위치에서 결합한 것이다. 제2 순위는 페난트롤리닐기의 2위치와, 페난트롤리닐기와 플루오레닐기 사이의 결합기의 치환 위치가 오르토위치 또는 메타위치에서 결합한 것이다. 제2 순위 이후는 페난트롤리닐기의 3위치 또는 4위치와, 페난트롤리닐기와 플루오레닐기 사이의 결합기의 치환 위치가 파라위치, 메타위치 또는 오르토위치의 어느 하나와 결합한 것이 된다.

<63> 하기 화학식 8~화학식 12에는 제1 및 제2 순위의 결합 위치의 기본 골격을 나타낸다.

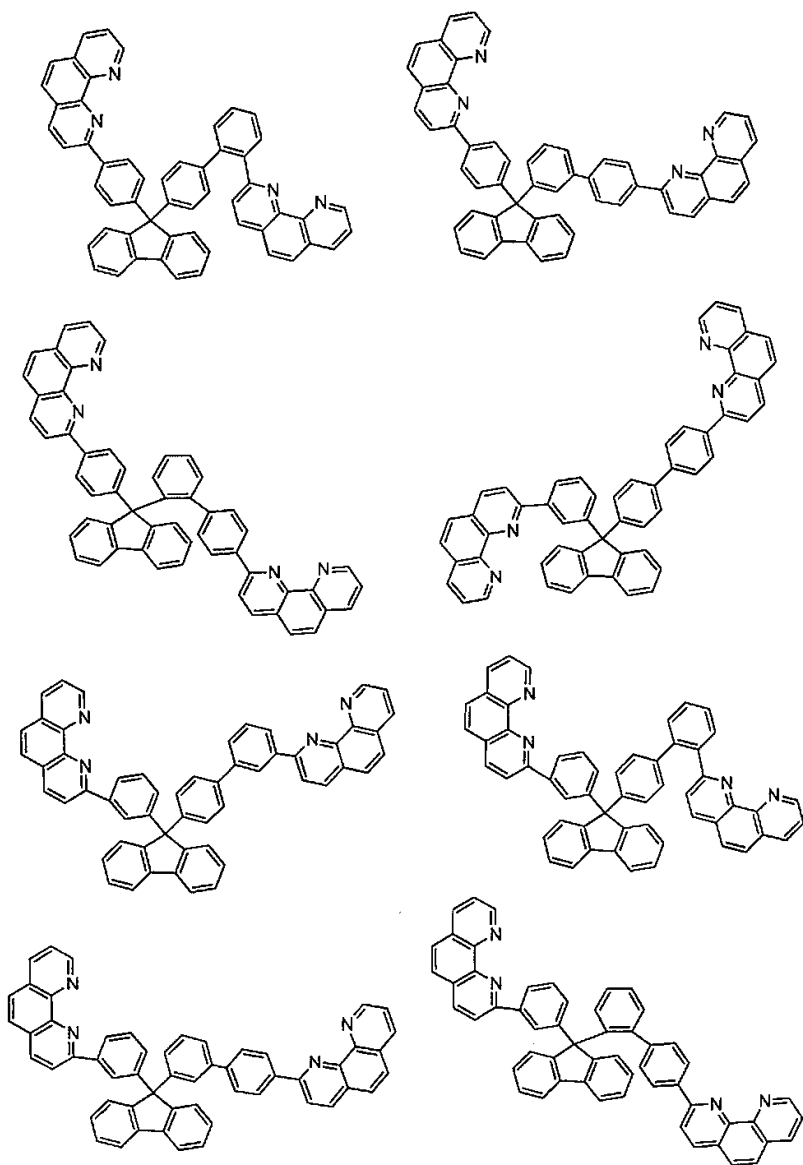
화학식 8



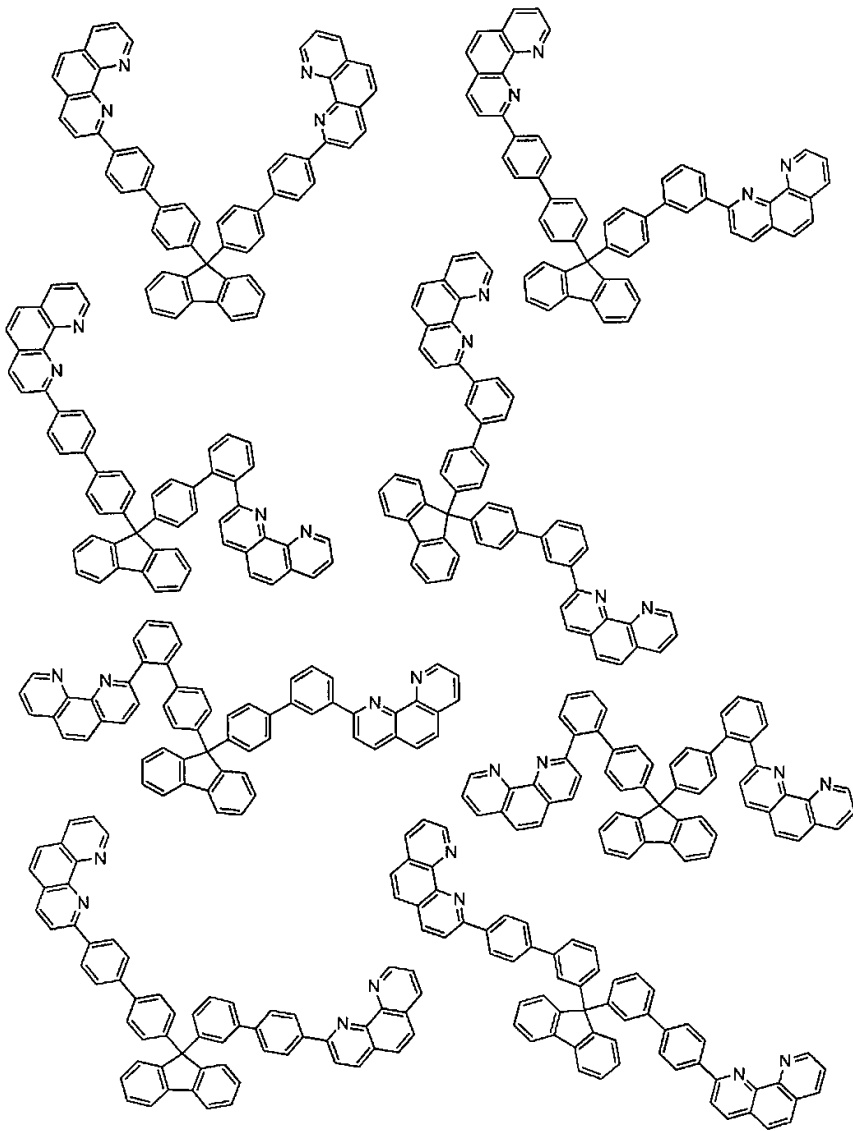
화학식 9



화학식 10

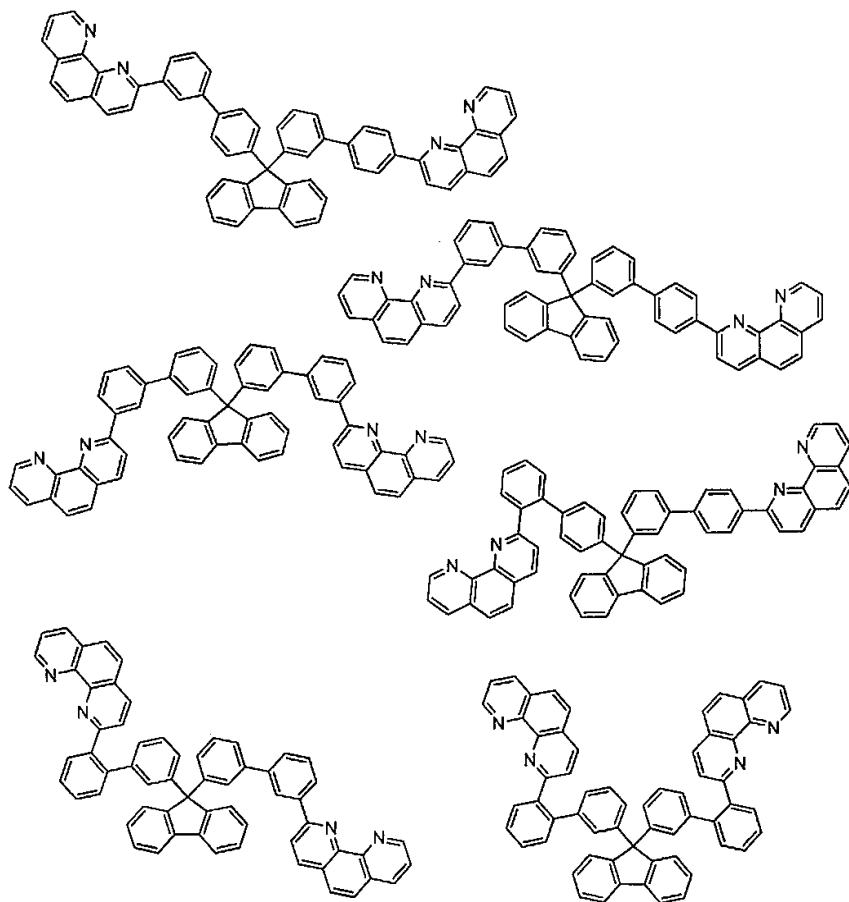


화학식 11



<67>

화학식 12

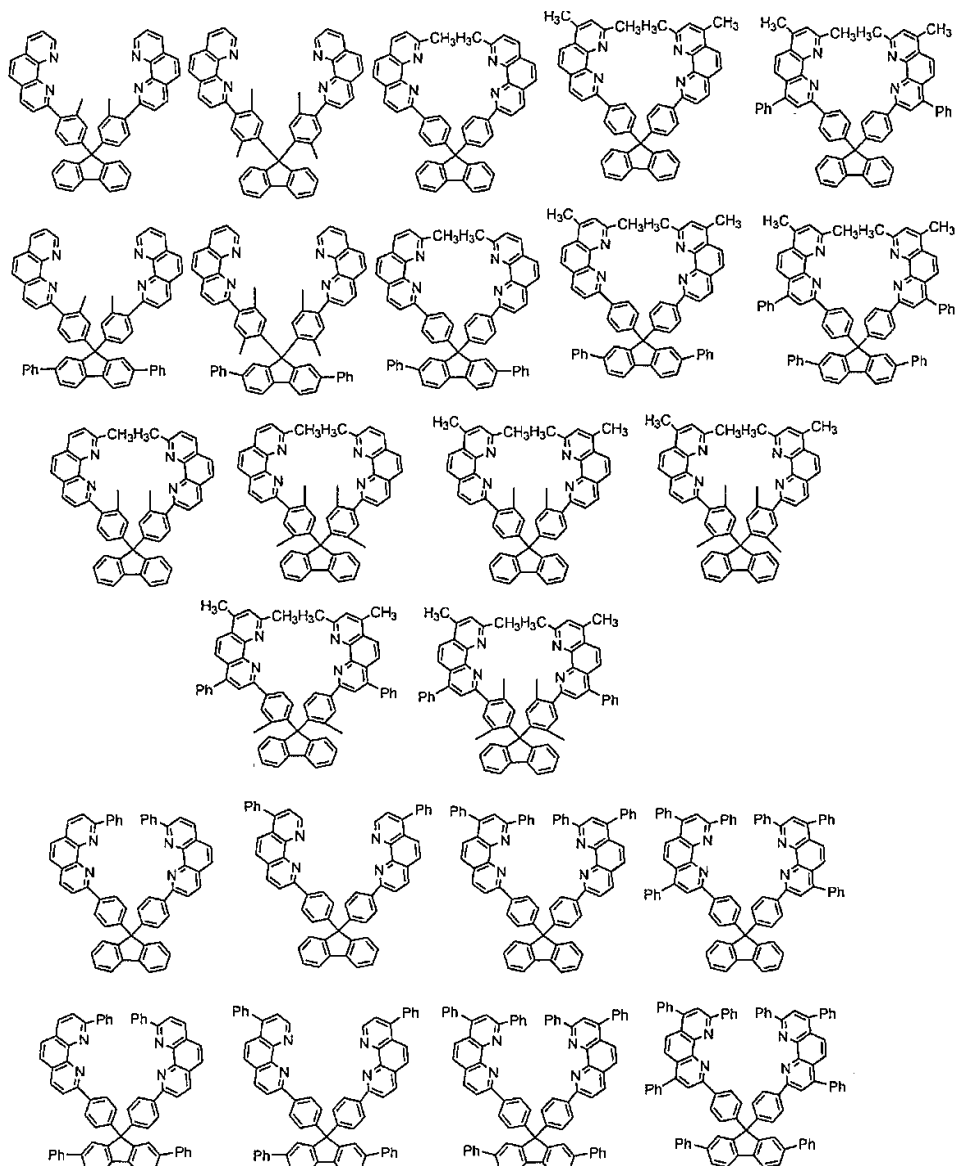


<68>

<69>

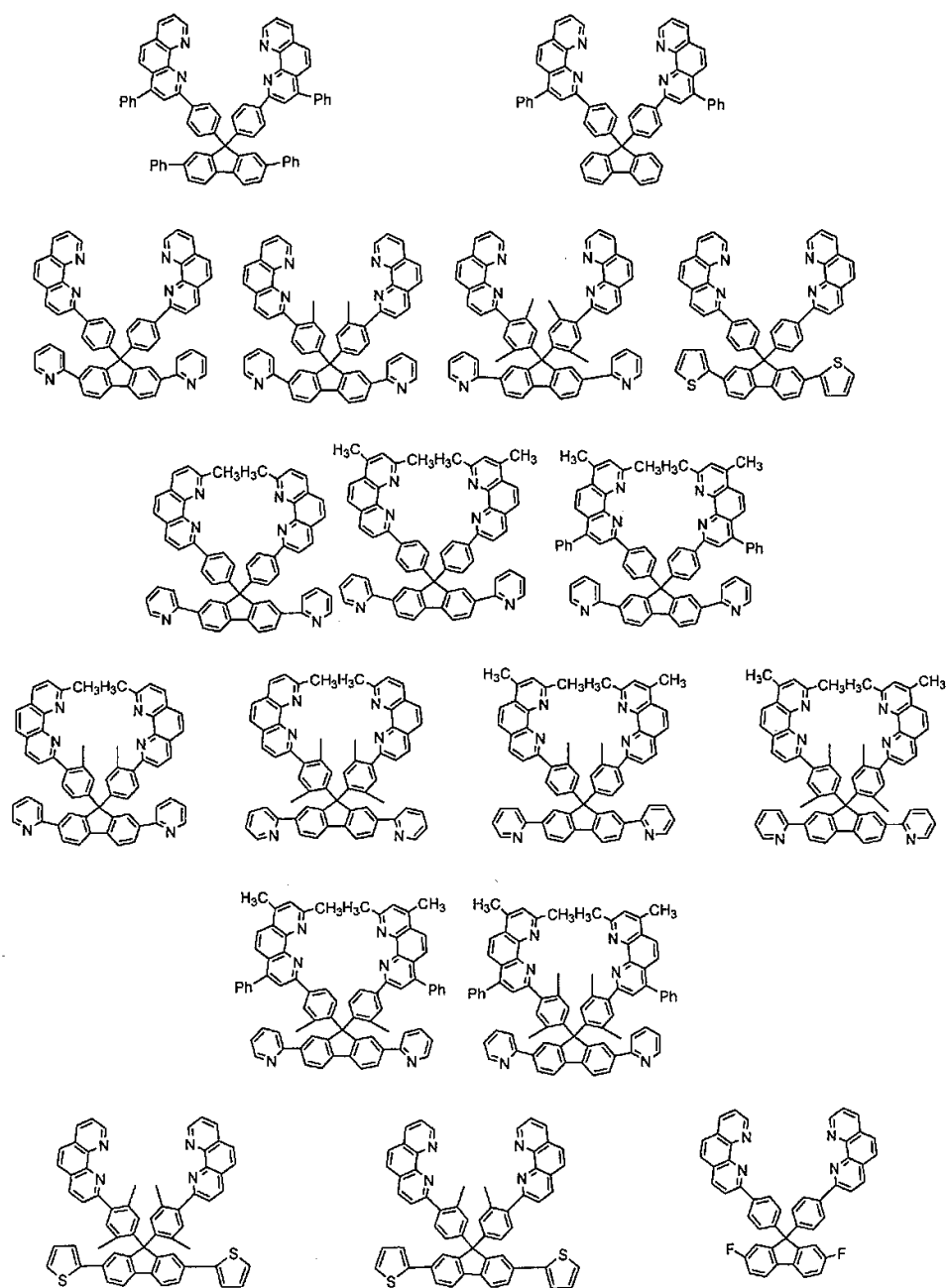
또한, 하기 화학식 13~화학식 18에 상기 기본 골격 중 대표적인 하나의 구조에 대해서, 화학식 7로 표시되는 화학식에 있어서 $R_1 \sim R_{16}$ 의 치환기 중 어느 하나를 도입한 화합물의 구조식을 예시한다.

화학식 13



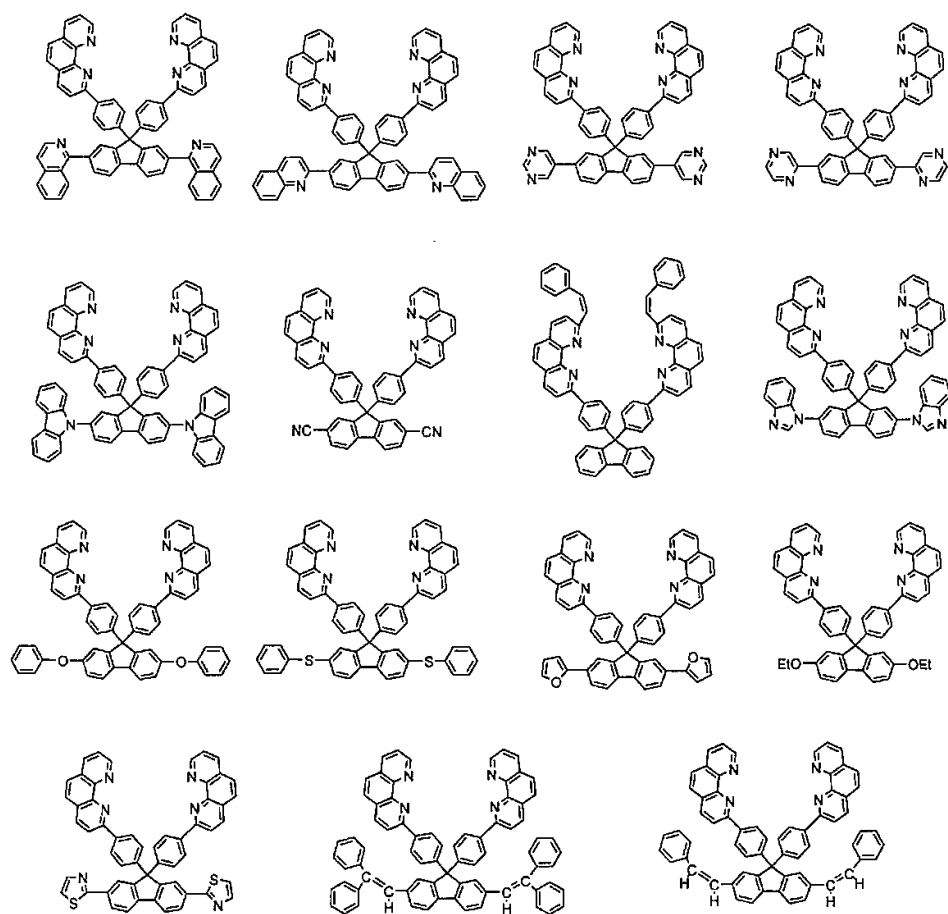
<70>

화학식 14



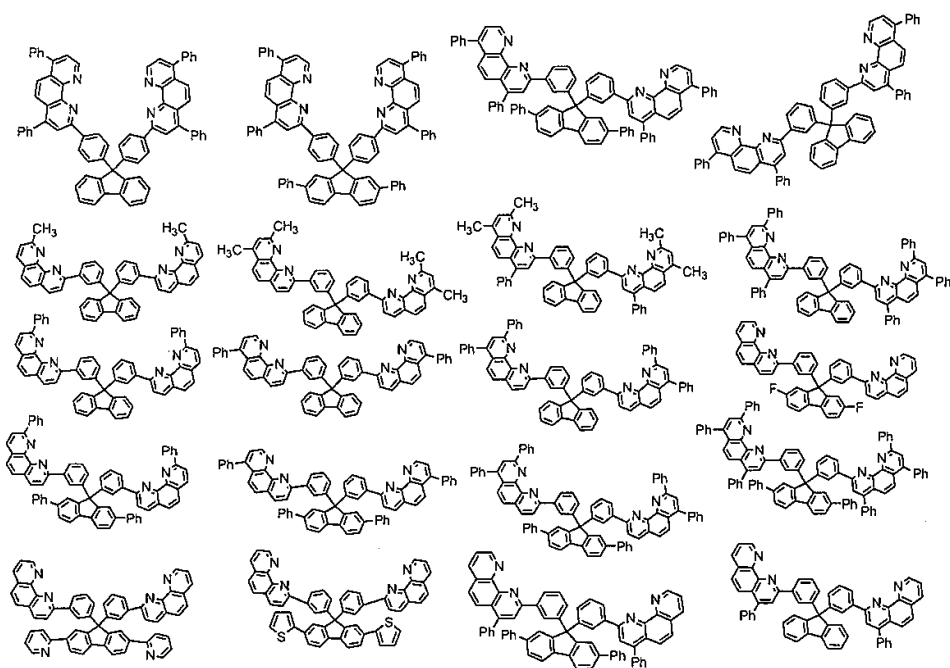
<71>

화학식 15



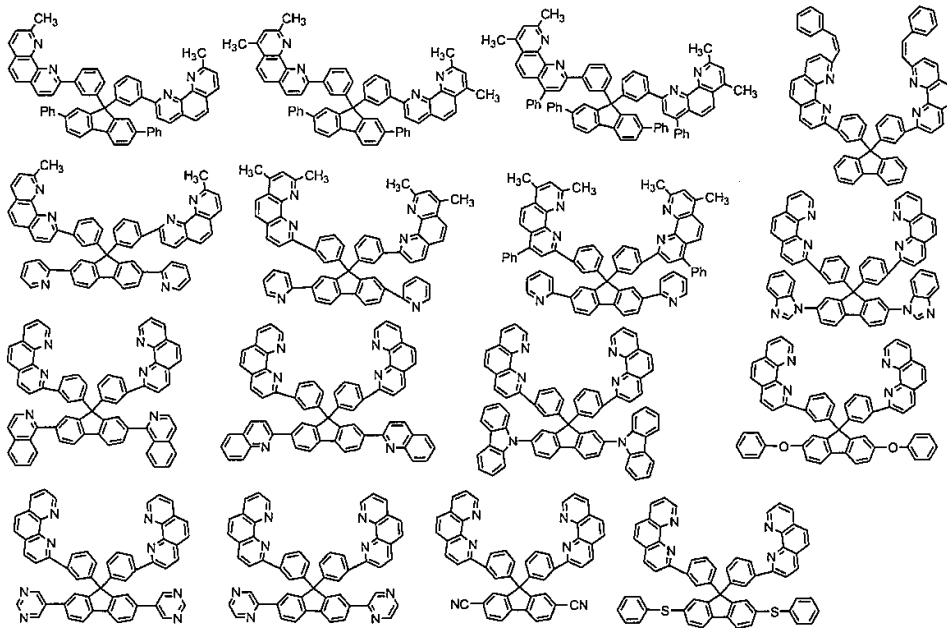
<72>

화학식 16



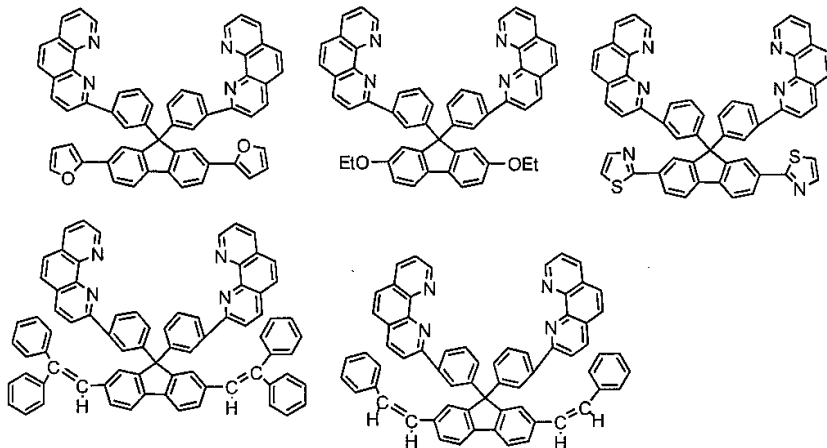
<73>

화학식 17



<74>

화학식 18



<75>

<76>

상기 화학식 13~화학식 18에 예시한 화합물 중에서도, 상기 화학식 5로 표시되는 DPF 또는 화학식 6으로 표시되는 m-DPF가 특히 바람직하다.

<77>

일반적으로, 유기 발광 소자는 가열 증발원으로부터의 유기 화합물의 증기에 의해 유기 박막을 형성함으로써, 소자 제작이 행해진다. 이 때문에, 유기 발광 소자에 이용되는 유기 화합물은 가열 증발원에 의한 가열에 견딜 수 있는 내열성이 요구된다.

<78>

DPF, m-DPF는 5% 중량 손실 온도가 500℃ 이상에 있으며, 가열 증발원에 의한 가열에 견딜 수 있는 우수한 열적 특성을 갖는 화합물이다.

<79>

여기서, 중량 손실 온도란, 유기 화합물이 분해를 일으키는 온도의 기준을 나타내는 것이고, 이 온도가 높을수록 분해 온도가 높고, 내열성이 우수하다고 말할 수 있다.

<80>

또, 유기 발광 소자는 자동차 내 등의 고온의 사용 환경도 상정되지만, DPF, m-DPF는 유리 전이 온도(이하, Tg라고 약칭함)를 가지며, 비정질성이기 때문에, 박막의 결정화에 의한 소자 파괴를 억제할 수 있다. 더구나, 170℃ 이상으로 높은 Tg를 나타내기 때문에, 고온 환경하에서의 사용에도 견딜 수 있다.

<81>

여기서, Tg란, 유기 화합물의 상전이 온도의 척도를 나타내는 것이며, 비정질성을 갖는 유기 화합물에서 볼 수

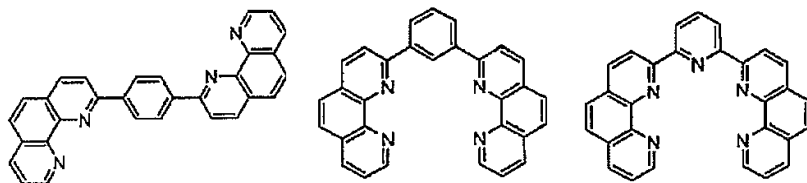
있다. 비정질성 유기 화합물은 양호한 유기 화합물 박막을 형성하고, 특히 Tg가 높은 유기 화합물은 고온 환경 하에서의 박막 유지 능력이 우수하여, 박막 파괴가 쉽게 발생하지 않는 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

<82> 한편, 종래부터 이용되고 있었던 바소페난트롤린, 바소쿠프로인의 융점은 각각 218℃, 279℃(Aldrich사 카탈로그 참조)이며, DPF의 융점에 비해서 낮다.

<83> 또, 하기 화학식 19로 표시되는 DPB 등의 페난트롤리닐 유도체도, 모두 5% 중량 손실 온도는 490℃ 이하이며, DPF보다도 낮고, 또, Tg는 나타나지 않고, 결정성을 갖는다.

<84> 즉, 본 발명에 따른 전자 수송 재료인 페난트롤린 유도체는 종래의 페난트롤린 유도체보다도 열적 특성이 우수한 것이다.

화학식 19



<85>

<86> 본 발명에 따른 전자 수송성 재료의 대표로서 내세운 DPF는, 구체적으로는 하기 실시예에 나타내는 것과 같은 방법에 의해 합성할 수 있다. 또한, 원료로서 이용한 8-아미노-7-퀴놀린카르보알데히드는, 일본 특허 공개 평성 제2004-311184호 공보에 기재되어 있는 방법에 준하여 합성할 수 있다.

<87> 본 발명에 따른 전자 수송성 재료의 합성에 있어서의 반응 용매로서는 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 알킬렌글리콜디알킬에테르 등의 에테르류, 디메틸포름아미드(DMF), DMSO 등의 비프로톤성 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 중, 알킬렌글리콜모노알킬에테르류의 에틸렌 글리콜모노에틸에테르(에틸셀로솔브)가 특히 바람직하다.

<88> 또, 반응 보조제로서는 알칼리성으로 만드는 것이 이용된다. 무기 재료의 경우에는 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속염, 수산화바륨 등의 나트륨, 칼륨 등의 알칼리금속수산화물, 바륨 등의 알칼리토류수산화물을 들 수 있고, 또, 유기 재료의 경우에는 나트륨, 칼륨 등의 알칼리금속의 알코올레이트, 칼슘 등의 알칼리토류금속의 알코올레이트나 트리에틸아민 등의 아민화합물을 들 수 있다.

<89> 또한, 니트릴체 합성의 경우에는, 반응 용매로서는 DMF, DMSO, NMP 등의 비프로톤성 극성 용매를 이용하는 것이 바람직하며, 이들 중, 특히 DMF가 바람직하다. 이 경우의 반응 보조제로서는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘 등의 금속탄산염을 이용하는 것이 바람직하며, 특히 탄산칼륨, 탄산세슘이 바람직하다.

<90> 또한, 아세틸체 합성의 경우에는, 반응 용매로서는 디에틸에테르, THF, CPME 등의 에테르계 용매를 이용하는 것이 바람직하며, 이들 중, 특히 CPME, THF가 바람직하다.

<91> 본 발명에 따른 전자 수송성 재료의 합성 반응은, 대기중에서도 반응은 진행되지만, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 등의 불활성 기체하에서 행하는 것이 바람직하다.

<92> 상기와 같은 내열성이 우수한 전자 수송 재료를 함유하는 층을 구비한 유기 발광 소자는 종래보다도 열적 특성의 향상을 도모할 수 있다.

<93> 상기 전자 수송 재료를 함유하는 층을 구비한 유기 발광 소자의 구체적인 구성으로서, 제1 전극/발광층/제2 전극을 구비한 단층형이며, 상기 발광층에 정공 수송성 발광제와 상기 전자 수송 재료가 함유되어 있는 것을 들 수 있다.

<94> 또, 2층형의 것으로서는, 제1 전극/발광층/정공 저지층/제2 전극을 구비하고 있으며, 상기 정공 저지층에 상기 전자 수송 재료가 함유되어 있는 것, 또한, 다층형의 것으로서는, 제1 전극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/제2 전극을 구비하고 있으며, 상기 정공 저지층에 상기 전자 수송 재료가 함유되어 있는 것을 들 수 있다.

<95> 또한, 상기 유기 발광 소자에 있어서는, 정공 저지층/제2 전극의 사이에 상기 정공 저지층에 인접하여 전자 수송층을 구비하고 있어도 된다.

<96> 즉, 제1 전극/발광층/정공 저지층/전자 수송층/제2 전극, 혹은 또, 제1 전극/정공 수송층/발광층/정공 저지층/

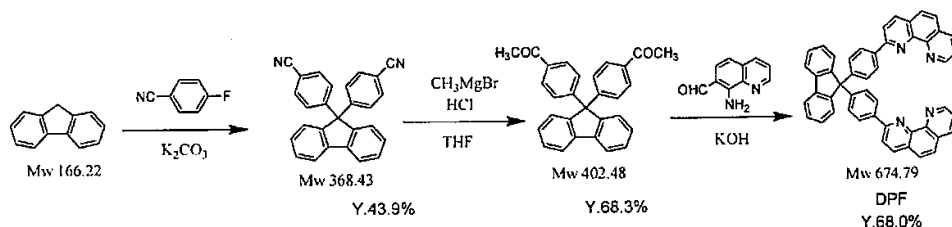
전자 수송층/제2 전극과 같은 다층형이어도 된다.

- <97> 또, 제1 전극/정공 수송층의 사이에 상기 정공 수송층에 인접하여 정공 주입층을 구비하고 있어도 된다.
- <98> 즉, 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/제2 전극, 혹은 또, 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/제2 전극과 같은 다층형이어도 된다.
- <99> 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구성 요소 중, 기판은 유기 발광 소자의 지지체가 되는 것이며, 기판측이 발광면이 되는 경우, 가시광에 있어서 투광성을 갖는 투명 기판을 이용한다.
- <100> 광투과율은 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 90% 이상이다.
- <101> 상기 투명 기판으로서는, 일반적으로 BK7, BaK1, F2 등의 광학 유리, 석영 유리, 무알칼리 유리, 붕규산 유리, 알루미늄규산 유리 등의 유리 기판, PMMA 등의 아크릴수지, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰네이트, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 에폭시수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 등의 폴리머 기판이 이용된다.
- <102> 상기 기판의 두께는 통상, 0.1~10 mm 정도의 것이 이용되지만, 기계적 강도, 중량 등을 고려하여, 0.3~5 mm인 것이 바람직하며, 0.5~2 mm인 것이 더욱 바람직하다.
- <103> 또, 본 발명에 있어서는, 상기 기판상에 제1 전극이 설치되는 것이 바람직하다. 이 제1 전극은 통상적으로 양극이고, 일함수가 큰(4 eV 이상) 금속, 합금, 도전성 화합물 등에 의해 구성되지만, 상기 투명 기판상에 투명 전극으로서 형성되는 것이 바람직하다.
- <104> 이 투명 전극에는 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연, 산화 아연 등의 금속 산화물이 일반적으로 이용되며, 특히 투명성이나 도전성 등의 관점에서 ITO가 적합하게 이용된다.
- <105> 이 투명 전극의 막 두께는 투명성 및 도전성의 확보를 위해 80~400 nm인 것이 바람직하며, 100~200 nm인 것이 더욱 바람직하다.
- <106> 양극의 형성은 통상적으로 스퍼터링법, 진공 증착법 등에 의해 행해지며, 투명 도전성 박막으로서 형성되는 것이 바람직하다.
- <107> 한편, 상기 양극이 제1 전극인 경우, 이에 대향하는 제2 전극인 음극은 일함수가 작은(4 eV 이하) 금속, 합금, 도전성 화합물에 의해 구성된다. 예컨대, 알루미늄, 알루미늄-리튬 합금, 마그네슘-은 합금 등을 들 수 있다.
- <108> 상기 음극의 막 두께는 10~500 nm인 것이 바람직하며, 50~200 nm인 것이 더욱 바람직하다.
- <109> 상기 양극 및 음극은 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 증착법 등의 통상적으로 이용되는 방법으로 성막함으로써 형성할 수 있다.
- <110> 또, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 발광층은 적어도 정공 수송성 발광제와 상기 본 발명에 따른 전자 수송성 재료를 함유하는 성분이 분자 분산된 막으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- <111> 상기 정공 수송성 발광제로서는 공지의 것을 이용할 수 있으며, 예컨대, 트리페닐아민 유도체, 카르바졸 유도체, 스티릴아민 유도체로 대표되는 방향족 아민 화합물, 스티벤 유도체, 디스티릴 유도체 등을 들 수 있다.
- <112> 혹은 또, 발광층은 상기 정공 수송성 발광제 및 DPF 등의 본 발명에 따른 페난트롤린 유도체인 전자 수송 재료를 함유하며, 또한, 다른 발광제가 도핑되어 있는 것이어도 된다.
- <113> 이 도핑되는 발광제도 공지의 것을 이용할 수 있으며, 예컨대, 안트라센, 페릴렌, 피렌, 루브렌 등의 축합계 방향족 탄화수소, 쿠마린 유도체, 나프탈이미드 유도체, 페리논 유도체, Eu, Tb 등의 희토류 금속 착체, 디시아노메틸렌피란 유도체, 디시아노메틸렌티오피란 유도체, 아크리딘 유도체, 아크리돈계 유도체, 로다민 유도체, 시아닌색소 유도체, 플루오레세인 유도체, 아크리딘 유도체, 아크리돈 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 스쿠아릴리움 유도체, 이리듐 착체, 백금 착체 등을 들 수 있다.
- <114> 또, 정공 저지층은 공지의 정공 저지제를 이용하여 형성할 수 있지만, 본 발명에 따른 전자 수송성 재료를 이용할 수도 있다. 이 정공 저지층에는 금속 또는 금속 착체가 도핑되어 있어도 된다.
- <115> 구체적으로는 Li, Na, K, Cs 등의 알칼리 금속, Ca, Ba 등의 알칼리 토류 금속, 텅스텐, 레늄 등의 전이 금속, 8-퀴놀리닐리튬(Liq), 아세틸아세톤리튬(Liacac), 디피발로일메탄리튬(LiDPM), 8-퀴놀리닐나트륨(Naq), 8-퀴놀리닐세슘(Csq) 등의 알칼리 금속 착체, LiF, MgF 등의 금속 할로겐화물, LiO₂, MgO, Al₂O₃ 등의 금속 산화물 등

을 들 수 있다.

- <116> 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층을 구성하는 재료는 특별히 제한되는 것이 아니며, 공지된 것을 이용할 수 있고, 저분자계 또는 고분자계 모두 된다.
- <117> 상기 각 층의 형성도 스퍼트코팅법, 진공 증착법 등의 통상적으로 이용되는 각종 성막 수단에 의해 행할 수 있다.
- <118> 또, 상기 각 층의 막 두께는 각 층끼리의 적응성이나 요구되는 전체의 층 두께 등을 고려하여 적절하게 상황에 따라 정해지지만, 통상적으로 5 nm~5 μ m의 범위 내인 것이 바람직하다.
- <119> 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 의해 제한되는 것이 아니다.
- <120> [실시예 1]
- <121> (DPF의 합성)
- <122> 하기 화학식 20에 나타내는 합성 스킴에 따라 DPF를 합성하였다.

화학식 20



- <123>
- <124> 우선, 플루오렌 12.5 g(75.39 mmol), 4-시아노플루오로벤젠 21.0 g(173.4 mmol), DMF, 탄산칼륨 1.0 g(7.52 mmol)을 이 순서대로 플라스크 내에 넣어, 질소 분위기하, 125℃에서 22 hr 반응시켰다.
- <125> 반응액을 여과하여, 여액을 메탄올로부터 재침전시켰다. 석출한 결정을 여과하여, 메탄올 세정한 후, 건조기로 건조시켰다.
- <126> 얻어진 결정은 질량 분석(MS), ¹H-NMR에 의한 분석 결과, 목적물인 9,9'-비스(4-시아노페닐)플루오렌이라고 확인되었다. 수득량은 12.2 g, 수율은 플루오렌 기준으로 43.9%였다.
- <127> 다음으로, 상기에서 얻어진 9,9'-비스(4-시아노페닐)플루오렌 5.5 g(14.93 mmol)과 THF를 반응 용기 내에 넣어, 질소 분위기하, 20℃에서 교반 용해하였다. 이것에 1 mol/l 메틸마그네슘브로마이드 THF 용액 72 ml(71.66 mmol)를 10분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 승온하여, 50℃에서 20 hr 반응시켰다. 반응 후, 용액 온도를 20℃까지 낮추고, 묶은 염산을 반응 용액 중에 투입하였다.
- <128> 반응액을 클로로포름으로 추출하고, 클로로포름층을 물로 2회 세정한 후, 클로로포름을 회수하여, 조제물을 얻었다.
- <129> 조제물을 아세트산에틸/n-헥산 혼합 용매를 전개 용매로 한 실리카겔 컬럼으로 정제하였다.
- <130> 얻어진 정제물은, MS, ¹H-NMR에 의한 분석 결과, 목적물인 9,9'-비스(4-아세틸페닐)플루오렌이라고 확인되었다. 수득량은 4.1 g, 수율은 9,9'-비스(4-시아노페닐)플루오렌 기준으로 68.3%였다.
- <131> 상기에서 얻어진 9,9'-비스(4-아세틸페닐)플루오렌 3.0 g(7.453 mmol)과, 8-아미노-7-퀴놀린카르보알데히드 2.6 g(15.28 mmol), 에틸셀로솔브, 수산화칼륨 1.3 g(23.85 mmol)을 함유하는 포화 에탄올 용액을 반응 용기 내에 넣어, 질소 분위기하, 80℃에서 23 hr 반응시켰다.
- <132> 반응액을 20℃까지 냉각하여, 수중에 투입 후, 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름층을 물로 2회 세정한 후, 클로로포름을 회수하여, 조제물을 얻었다.
- <133> 조제물을 클로로포름/메탄올 혼합 용매를 전개 용매로 한 실리카겔 컬럼으로 정제하였다. 또한, 승화 정제 장치로 정제하였다.

- <134> 얻어진 정제물은, MS, $^1\text{H-NMR}$, 원소 분석 결과, 목적물인 DPF라고 확인되었다. 또한, 원소 분석 결과는 탄소 86.94%, 수소 4.20%, 질소 8.30%(이론값: 탄소 87.22%, 수소 4.48%, 질소 8.30%)였다.
- <135> 수득량은 3.4 g, 수율은 9,9'-비스(4-아세틸페닐)플루오렌 기준으로 68.0%였다.
- <136> 상기에 의해 합성된 DPF에 대해서, 열분석을 행하였다.
- <137> TG-DTA에 의한 5% 열중량 손실 온도는 516.2℃였다.
- <138> 또, DSC에 의한 융점은 346.71℃, Tg는 203.85℃였다. 두번째 이후의 DSC 스캔에서도 Tg가 확인되었지만, 융점 유래의 피크는 확인되지 않았다.
- <139> 이것으로부터, 이 DPF는 비정질성이라고 추정된다.
- <140> 상기에 의해 합성된 DPF를 전자 수송성 재료로서 이용하여, 이하의 방법에 의해, 도 1에 도시한 바와 같은 층구성으로 이루어지는 유기 발광 소자를 제작하였다.
- <141> (제1 전극)
- <142> 우선, 패터닝된 투명 도전막(ITO)이 110 nm 성막된 유리 기판을 순수와 계면 활성제에 의한 초음파 세정, 순수에 의한 유수 세정, 순수와 이소프로필알콜의 1:1 혼합 용액에 의한 초음파 세정, 이소프로필알콜에 의한 자비(煮沸) 세정의 순서대로 세정 처리하였다. 이 기판을 비등 중인 이소프로필알콜로부터 천천히 끌어올려, 이소프로필알콜 증기 속에서 건조시키고, 마지막으로 자외선 오존 세정을 행하였다.
- <143> 이 기판을 양극(1)으로 하고, 진공 챔버 내에 배치하여, 1×10^{-6} Torr까지 진공 배기하고, 상기 진공 챔버 내에는 증착 재료를 각각 충전한 각 물리브덴계 보트와, 소정의 패턴으로 성막하기 위한 증착용 마스크를 설치해 두고, 상기 보트를 통전 가열하여, 증착 재료를 증발시킴으로써, 순차적으로 성막을 행하였다.
- <144> (정공 주입층·정공 수송층)
- <145> 정공 수송성 재료로서 NS-21(신일철화학 주식회사 제조)을 이용하여, 삼산화 물리브덴(MoO_3)과 함께, 각 보트를 동시에 통전 가열하여, 공증착하였다. NS21: MoO_3 =80:20의 정공 주입층(2a)을 막 두께 10 nm로 형성하였다.
- <146> 다음으로, NS21과 MoO_3 의 조성을 바꾸고, 상기와 동일하게 하여, NS21: MoO_3 =90:10의 정공 주입층(2b)을 막 두께 20 nm로 형성하였다.
- <147> 또한, NS21만으로 이루어지는 정공 수송층(3)을 막 두께 5 nm로 형성하였다.
- <148> (발광층)
- <149> 백색 발광 소자가 되도록, NS21:EY52[e-Ray Optoelectronics Technology사(이하, e-Ray사라고 함)제조]=98.7:1.3의 발광층(4a)을 막 두께 20 nm로 형성하고, 또한, EB43(e-Ray사 제조):EB52(e-Ray사 제조)=98.8:1.2의 발광층(4b)을 막 두께 30 nm로 형성하였다.
- <150> (정공 저지층·전자 수송층)
- <151> 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(p-페닐페놀레이토)알루미늄(BAlq)으로 이루어지는 정공 저지층(5)을 막 두께 5 nm로 형성하였다.
- <152> 그 위에, 전자 수송성 재료로서 DPF를 이용하여, 전자 수송층(6a)을 막 두께 14 nm로 형성하였다. 또한, DPF:Liq=74:26의 전자 수송층(6b)을 막 두께 10 nm로 형성하였다.
- <153> (제2 전극)
- <154> 진공 챔버를 진공으로 유지한 채로, 마스크를 교환하여, 음극 증착용 마스크를 설치하고, 알루미늄(Al)층을 막 두께 100 nm로 형성하여, 음극(7)으로 하였다.
- <155> 진공 챔버를 대기압으로 되돌려, 상기에 의해 각 층을 증착시킨 기판을 꺼내어, 질소 치환된 글로브 박스에 옮기고, UV 경화 수지를 이용하여, 별도의 유리판에 의해 밀봉하여, 유기 발광 소자를 얻었다.
- <156> 이 소자의 층구성을 간략화하여 나타내면, ITO(110 nm)/NS21: MoO_3 (10 nm, 80:20)/NS21: MoO_3 (20 nm, 90:10)/NS21(5 nm)/NS21:EY52(20 nm, 98.7:1.3)/EB43:EB52(30 nm, 98.8:1.2)/BAlq(5 nm)/DPF(14

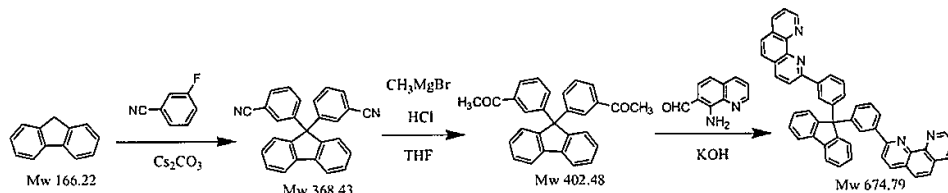
nm)/DPF:Liq(10 nm, 74:26)/Al(100 nm)이다.

[실시예 2]

(DPF의 합성)

하기 화학식 21에 나타난 합성 스킴에 따라 DPF를 합성하였다.

화학식 21



우선, 플루오렌 5.0 g(30.08 mmol), 3-시아노페닐로벤젠 8.4 g(69.18 mmol), 탄산 세슘 24.5 g(75.2 mmol), DMF를 이 순서대로 반응 용기에 넣고, 질소 분위기하, 150℃에서 22 hr 반응을 행하였다.

반응액을 여과하여, DMF를 회수한 후, 아세트산에틸/n-헥산 혼합 용매를 전개 용매로 한 실리카겔 컬럼으로 정제하였다.

얻어진 정제물은 노란색 점성 분말이며, MS, ¹H-NMR에 의한 분석 결과, 목적물인 9,9'-비스(4-시아노페닐)플루오렌이라고 확인되었다. 수득량은 5.1 g(수율 46.5%)였다.

다음으로, 메틸마그네슘브로마이드의 1 mol/l THF 용액 70 ml를 플라스크 내에 넣어, 질소 분위기로 만들었다. 이것에, 상기에서 얻어진 9,9'-비스(3-시아노페닐)플루오렌 5.1 g(14.01 mmol)을 용해한 THF 용액을 주입하였다. 그 후, 질소 분위기하, THF의 환류 온도에서 8.5 hr 반응을 행하였다. 반응 후, 실온까지 용액 온도를 낮추어, 실온에서 묶은 염산을 반응 용액 속에 적하하여 첨가하고, 15 hr 가수 분해 반응을 행하였다.

반응액을 클로로포름으로 추출하고, 클로로포름층을 물로 2회 세정한 후, 클로로포름을 회수하여, 조제물을 얻었다.

조제물을 아세트산에틸/n-헥산 혼합 용매를 전개 용매로 한 실리카겔 컬럼으로 정제하였다.

얻어진 정제물은, MS, ¹H-NMR에 의한 분석 결과, 목적물인 9,9'-비스(4-아세틸페닐)플루오렌이라고 확인되었다. 수득량은 1.9 g(수율 33.9%)였다.

상기에서 얻어진 9,9'-비스(3-아세틸페닐)플루오렌 0.5 g(1.242 mmol), 8-아미노퀴놀린-7-퀴놀린카르보알데히드 0.44 g(2.547 mmol), 에틸셀로솔브를 이 순서대로 반응 용기 내에 넣었다. 이 용액에 수산화칼륨 0.22 g(3.974 mmol)을 용해한 에탄올 용액을 넣어, 질소 분위기하, 75℃에서 23.0 hr 반응을 행하였다.

반응액을 여과하여, 에탄올로 세정하고, 건조한 후, 클로로포름/메탄올을 전개 용매로 한 실리카겔 컬럼으로 정제하였다. 또한, 승화 정제 장치로 정제하였다.

얻어진 정제물은, MS, ¹H-NMR, 원소 분석 결과, 목적물인 m-DPF라고 확인되었다. 또한, 원소 분석 결과, 탄소 87.39%, 수소 4.41%, 질소 8.35%(이론값: 탄소 87.22%, 수소 4.48%, 질소 8.30%)였다.

수득량은 0.6 g(수율 71.6%)이었다.

상기에 의해 합성된 m-DPF에 대해서 열분석을 행하였다.

TG-DTA에 의한 5% 열중량 손실 온도는 500.0℃였다.

또, DSC에 의한 융점은 276.75℃, Tg는 172.53℃였다. 두번째 이후의 DSC 스캔에서도 Tg가 확인되었지만, 융점 유래의 피크는 확인되지 않았다.

이것으로부터, 이 DPF는 비정질성이라고 추정된다.

(소자의 제작)

상기에 의해 합성된 m-DPF를 전자 수송성 재료로서 이용하여, 도 1에 도시한 것과 같은 층구성으로 이루어지는

유기 발광 소자를, 실시예 1과 동일하게 하여 제작하였다.

<178> 이 소자의 층구성을 간략화하여 나타내면, ITO(110 nm)/NS21:MoO₃(10 nm, 80:20)/NS21:MoO₃(20 nm, 90:10)/NS21(5 nm)/NS21:EY52(20 nm, 98.7:1.3)/EB43:EB52(30 nm, 98.8:1.2)/BAIq(5 nm)/m-DPF(14 nm)/m-DPF:LiQ(10 nm, 74:26)/Al(100 nm)이다.

<179> [실시예 3]

<180> 실시예 2에 있어서 합성한 m-DPF를 전자 수송성 재료로서 이용하여, 도 1에 도시한 것과 같은 층구성으로 이루어지는 유기 발광 소자를, 실시예 1과 동일하게 하여 제작하였다.

<181> 이 소자의 층구성을 간략화하여 나타내면, ITO(110 nm)/NS21:MoO₃(10 nm, 80:20)/NS21:MoO₃(20 nm, 90:10)/NS21(5 nm)/NS21:EY52(20 nm, 98.7:1.3)/EB43:EB52(30 nm, 98.8:1.2)/m-DPF(20 nm)/m-DPF:LiQ(10 nm, 74:26)/Al(100 nm)이다.

<182> [비교예 1]

<183> Alq₃을 전자 수송성 재료로서 이용하여, 이하의 방법에 의해 유기 발광 소자를 제작하였다.

<184> (제1 전극)

<185> 상기 실시예 1과 동일하게 하여 양극을 형성하였다.

<186> (정공 수송층)

<187> 정공 수송성 재료로서 I200(반도화학 주식회사 제조)을 이용하여, 정공 수송층을 막 두께 32.5 nm로 형성하였다.

<188> (발광층)

<189> 백색 발광 소자가 되도록, NS21:EY52=98.9:1.1의 발광층을 막 두께 20 nm로 형성하고, 또한, EB43:EB52=99.1:0.9의 발광층을 막 두께 30 nm로 형성하였다.

<190> (전자 수송층)

<191> 전자 수송성 재료로서 Alq₃을 이용하여, 전자 수송층을 막 두께 33.4 nm로 형성하였다.

<192> (제2 전극)

<193> 진공 챔버를 진공으로 유지한 채로, 마스크를 교환하여, 음극 증착용 마스크를 설치하고, 불화리튬(LiF)층을 두께 0.5 nm로 형성하고, 또한, Al층을 막 두께 100 nm로 형성하여, 음극으로 하였다.

<194> 진공 챔버를 대기압으로 되돌려, 상기에 의해 각 층을 증착시킨 기판을 추출하여, 질소 치환된 글러브 박스에 옮기고, UV 경화 수지를 이용하여, 별도의 유리판에 의해 밀봉하여, 유기 발광 소자를 얻었다.

<195> 이 소자의 층구성을 간략화하여 나타내면, ITO(110 nm)/I200(32.5 nm)/NS21+EY52(20 nm, 98.9:1.1)/EB43+EB52(30 nm, 99.1:0.9)/Alq₃(33.4 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)이다.

<196> (발광 효율 평가 시험)

<197> 상기 실시예 및 비교예에서 제작한 소자에 대해서, 초기 발광에 대하여, 각도 분해 방사 강도 측정(전류 밀도: 100 A/m²)에 의해 발광 효율의 평가를 행하였다.

<198> 이들 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

<199>		전자 수송 재료	전압 (V)	외부 양자 효율 (%)	시감 효율 (lm/W)	에너지 변환효율 (%)
	실시예 1	DPF	3.7	5.3	11.0	3.3
	실시예 2	m-DPF	4.1	5.3	10.6	2.9
	실시예 3	m-DPF	4.0	5.2	10.8	3.0

비교예 1	Alq ₃	7.4	5.0	6.0	1.5
-------	------------------	-----	-----	-----	-----

- <200> 표 1에 나타난 평가 결과로부터, 전자 수송 재료로서, 5% 중량 손실 온도가 500℃ 이상, 또, 유리 전이 온도 T_g가 170℃를 초과하는 내열성이 우수한 DPF 또는 m-DPF를 이용한 유기 발광 소자(실시예 1~3)는 종래의 Alq₃을 이용한 경우(비교예 1)에 비해서, 대폭으로 저전압화되어, 시감 효율이 대폭으로 향상되고 있으며, 초기 발광 특성이 우수한 것이 확인되었다.
- <201> 또, 실시예 3으로부터, m-DPF는 정공 저지 성능과 전자 수송성 모두를 갖고 있으며, 금속 착체 도핑층 부대의 정공 저지층에 이용할 수 있는 것도 확인되었다.
- <202> (고온 수명 평가 시험)
- <203> 상기 실시예에서 제작한 백색 소자 및 DPB(화학식 19의 좌측)를 전자 수송층에 이용한 백색 소자(비교예 2)에 대해서, 76℃의 항온조에서 수명 평가 시험을 행하였다.
- <204> 이들의 결과를 표 2에 나타낸다. 여기서, 반감 수명이란, 초기 휘도가 반감한 시간이다.

표 2

	전자 수송 재료	초기 휘도 (cd/m ²)	초기 전압 (V)	CIE 색도좌표 (x, y)		반감 수명 (hr)
				초기값	반감값	
실시예 1	DPF	1210	3.3	(0.29, 0.36)	(0.26, 0.33)	550
실시예 2	m-DPF	1300	3.2	(0.35, 0.41)	(0.33, 0.39)	600
실시예 3	m-DPF	1320	3.1	(0.344, 0.401)	(0.330, 0.389)	555
비교예 2	DPB	1250	3.1	(0.33, 0.38)	(0.31, 0.37)	400

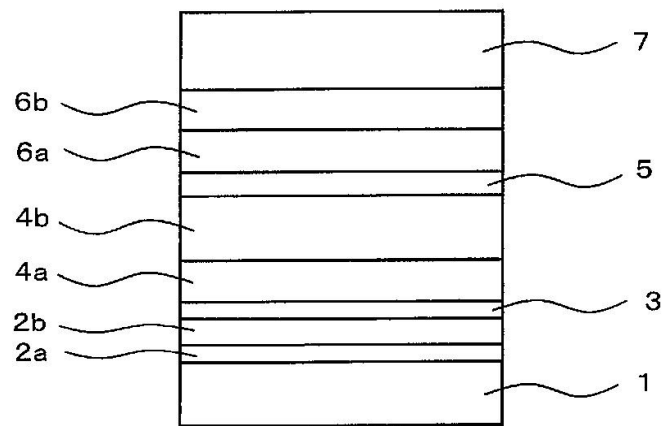
- <206> 표 2에 나타난 평가 결과로부터, 색도는 크게 변화하고 있지 않으며, 열에 의한 변화 정도는 작다고 생각된다. 또, DPF 또는 m-DPF를 이용한 소자(실시예 1~3)는 DPB를 이용한 소자(비교예 2)에 비해서, 반감 수명이 길며, 열 안정성이 우수한 것이 확인되었다.
- <207> (증착 박막 표면 관찰)
- <208> 상기 실시예 및 비교예 2의 전자 수송 재료인 DPF, m-DPF, DPB의 각 증착 박막을 제작하여, 그 표면을 미분 간섭 현미경으로 관찰하였다.
- <209> 각 현미경 사진(50배)을 도 2~도 4에 도시한다. 또한, 도 2~도 4의 각 사진은 실체는 전체적으로 청색이다. 또, 경계선으로부터 위가 유리상의 증착 박막, 아래가 ITO상의 증착 박막이다.
- <210> 도 2의 사진으로부터 알 수 있듯이, DPB 증착막의 표면에는 증착 직후로부터 결정화에 의한 것이라고 생각되는 반점이 관찰되었다.
- <211> 한편, 도 3, 도 4의 사진으로부터 알 수 있듯이, DPF, m-DPF의 각 증착막의 표면에는 모두 증착후 3주간 경과하더라도, 결정화에 의한 것이라고 생각되는 반점은 관찰되지 않았다.
- <212> 이것으로부터, DPF, m-DPF는 박막의 안정성이 우수한 것이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

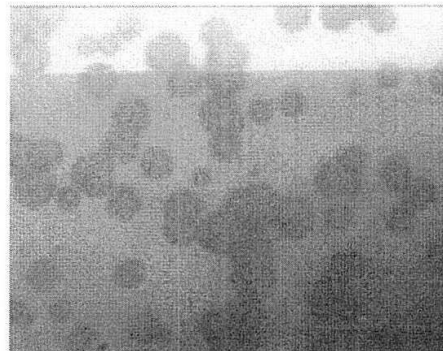
- <213> 도 1은 실시예 1, 실시예 2에 따른 유기 발광 소자의 층구성을 모식적으로 도시한 단면도.
- <214> 도 2는 증착 직후의 DPB 증착막 표면의 현미경 사진.
- <215> 도 3은 증착 3주 후의 DPF 증착막 표면의 현미경 사진.
- <216> 도 4는 증착 3주 후의 m-DPF 증착막 표면의 현미경 사진.

도면

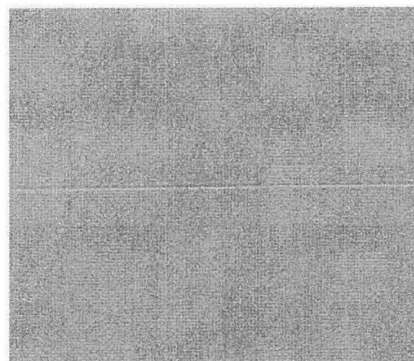
도면1



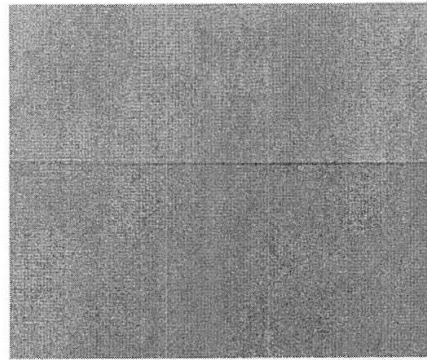
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	电子传输材料和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020080101724A	公开(公告)日	2008-11-21
申请号	KR1020080044892	申请日	2008-05-15
[标]申请(专利权)人(译)	异端者号锣.你肯山学校等饰品鞋尖等内容；		
申请(专利权)人(译)	异端者号锣.你肯山学校等饰品鞋尖等内容；		
当前申请(专利权)人(译)	异端者号锣.你肯山学校等饰品鞋尖等内容；		
[标]发明人	KIMURA MASATO 기무라마사토 ODA ATSUSHI 오다아츠시 KIDO JUNJI 기도준지		
发明人	기무라, 마사토 오다, 아츠시 기도, 준지		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07D519/00 H01L51/0072 C07D471/04 H05B33/14 H01L51/5048 C09K11/06		
代理人(译)	KIM , SEONG KI 基姆金锄		
优先权	2008090810 2008-03-31 JP 2007130419 2007-05-16 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种新型电传输材料，其能够获得耐热性优异的器件的优异热特性，以及使用该电传输材料的有机发光器件。通过使用由以下化学式表示的菲咯啉衍生物作为电子传输材料来组织有机发光装置。这里，根据R 6，R 7是菲咯啉基和苄基的结合位置，更换位点发生变化。X是菲咯啉基，苄基可以称为连接的单键。n 2的数量和n 3分别是n 0的取代基，并且n 1是0~2的固定数。并且分别是1~4的固定数。

