



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월12일
(11) 등록번호 10-1254278
(24) 등록일자 2013년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/30 (2006.01) *C07D 241/40* (2006.01)
C07D 403/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7023373(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2004년04월07일
 심사청구일자 2012년09월06일
 (85) 번역문제출일자 2012년09월06일
 (65) 공개번호 10-2012-0116505
 (43) 공개일자 2012년10월22일
 (62) 원출원 특허 10-2012-7002478
 원출원일자(국제) 2004년04월07일
 심사청구일자 2012년01월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/005022
 (87) 국제공개번호 WO 2004/094389
 국제공개일자 2004년11월04일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2003-115102 2003년04월18일 일본(JP)
 JP-P-2003-302998 2003년08월27일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020010095306 A*
 K.R.Justin Thomas et al., "Quinoxalines
 incorporating triarylaminines: Potential
 electroluminescent materials with tunable
 emission characteristics", Chem. Mater.,
 Vol.14, pp.2796-2802, 2002.5.3.*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
 (72) 발명자
 시타가키 토모코
 일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
 토쿠다 아츠시
 일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 황의단

전체 청구항 수 : 총 9 항

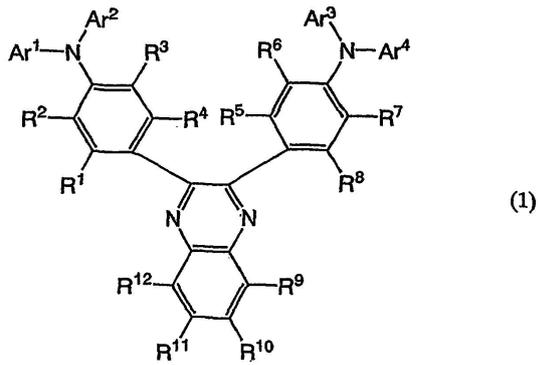
심사관 : 김주승

(54) 발명의 명칭 **퀴녹살린 유도체를 이용한 트랜지스터**

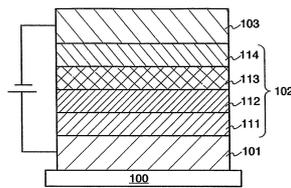
(57) 요약

쌍극성을 가지는 유기 화합물 재료를 제공하는 것을 과제로 한다. 아래 일반식 (1)로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 제공한다. 식 중, R¹ ~ R¹²는 각각 독립하여 수소 원자, 할로겐 원자, 저급 알킬기, 알콕시기, 아실기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 비닐기, 아릴기, 복소환 잔기 중 어느 하나를 나타낸다. R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹²는 각각 독립하거나 또는 각각 서로 결합하여 방향족 환을 형성한다. Ar¹ ~ Ar⁴는 각각 독립하여 아릴기, 또는 복소환 잔기 중 어느 하나를 나타낸다. Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴와는 각각 독립하거나, 또는 Ar¹과 Ar², Ar³과 Ar⁴가 각각 서로 직접 결합하거나, 또는 Ar¹과 Ar³, Ar³과 Ar⁴가 산소(O) 또는

항(S) 또는 카르보닐기 중 어느 하나를 통하여 결합한다.



대표도 - 도1



(72) 발명자

아베 히로코

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

노무라 료지

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

세오 사토시

일본국 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

트랜지스터에 있어서,
소스 전극과 드레인 전극 사이에 끼어진 퀴녹살린 유도체로 이루어진 박막 형상의 아실기 활성층과,
상기 아실기 활성층 내에 매립된 게이트 전극을 포함한, 트랜지스터.

청구항 2

트랜지스터에 있어서,
소스 전극과 드레인 전극 사이에 끼어진 퀴녹살린 유도체로 이루어진 박막 형상의 아실기 활성층과,
상기 아실기 활성층 내에 매립된 게이트 전극을 포함하고,
상기 퀴녹살린 유도체는 발광성을 가진, 트랜지스터.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 트랜지스터는 게이트 전압이 인가되지 않은 상태에서 상기 소스 전극과 상기 드레인 전극 사이에 전압이 인가될 때, 온 상태이고,
상기 트랜지스터는 게이트 전압이 인가될 때, 오프 상태인, 트랜지스터.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 게이트 전극은 게이트 전압을 인가하기 위한 수단에 접속된, 트랜지스터.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 소스 전극과 상기 드레인 전극은 상기 소스 전극과 상기 드레인 전극 사이의 전압을 제어하기 위한 수단에 접속된, 트랜지스터.

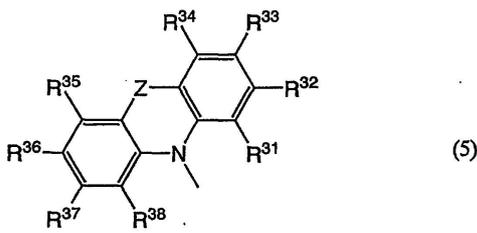
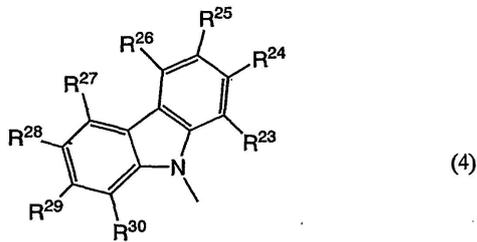
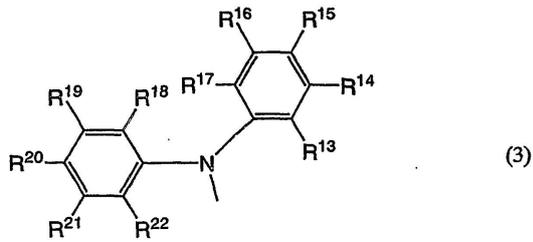
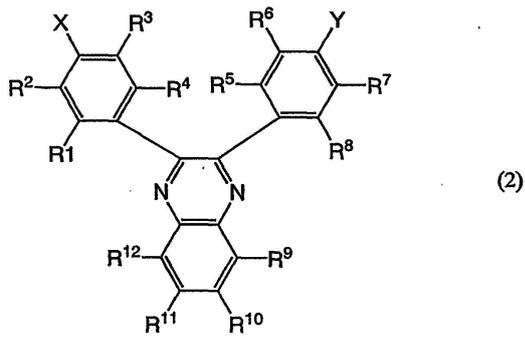
청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 퀴녹살린 유도체는 쌍극성을 가지고, 막 형성시 미결정 성분을 함유하기 어려운, 트랜지스터.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 퀴놀살린 유도체는 일반식 (2)로 나타내어지는, 트랜지스터.



상기 일반식에서, X, Y는 각각 아래 일반식 (3) ~ 일반식 (5) 중 어느 하나로 나타내어지고, R¹ ~ R³⁸은 각각 수소 원자, Z는 산소, 황, 또는 카르보닐기를 나타낸다.)

청구항 8

기관 위에 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 트랜지스터를 포함하는 장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 기관은 유리, 석영, 또는 플라스틱 기관인, 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 화합물 재료인 퀴녹살린(quinoxaline) 유도체를 이용한 트랜지스터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 화합물은 무기 화합물에 비하여, 재료계가 다양하고, 적당한 분자 설계에 의해 다양한 기능을 가지는 재료를 합성할 수 있는 가능성이 있다. 또한, 막 등의 형성물은 유연성이 풍부하고, 또한 고분자화 시킴으로써 가공성도 우수하다는 장점도 있다. 이들 이점으로부터, 근년, 기능성 유기 재료를 이용한 포토닉스(photronics)나 일렉트로닉스(electronics)에 주목이 집중되고 있다.

[0003] 예를 들어, 유기 화합물 재료를 기능성 유기 재료로서 이용한 일렉트로닉스 디바이스의 예로서, 태양 전지나 전계 발광 소자, 유기 트랜지스터를 들 수 있다. 이들은 유기 화합물 재료의 전기 물성(캐리어 이동성) 및 광 물성(광 흡수 혹은 발광)을 살린 디바이스로서, 이 중에서도 특히 전계 발광 소자는 눈부신 발전을 보이고 있다.

[0004] 전계 발광 소자의 가장 기본적인 디바이스 구조로서는, 홀(hole) 수송성의 유기 화합물로 이루어진 홀 수송층과, 전자 수송성의 유기 화합물로 이루어진 전자 수송성 발광층을 적층시킨 합계 약 100 nm 정도의 박막을 전극 사이에 끼운 구조가 알려져 있다(예를 들어, 비(非)특허 문헌 1, C.W. Tang and one another, Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 12, 913-915(1987) 참조). 이 소자에 전압을 인가하면, 발광성을 겸비한 전자 수송성의 유기 화합물로부터의 발광을 얻을 수 있다. 또한, 이와 같은 구조는 일반적으로 싱글 헤테로(SH) 구조라고 불리고 있다.

[0005] 또한, 상기 비특허 문헌 1에 있어서의 전계 발광 소자는, 말하자면, 홀의 수송은 홀 수송층이 행하고, 전자의 수송 및 발광은 전자 수송층이 행하는 기능 분리가 행해져 있다고 할 수 있다.

[0006] 그 후, 적층한 층의 계면에서 발생하는 상호 작용(예를 들어, 엑사이플렉스(exciplex)의 형성 등)에 기인한 발광 스펙트럼 변화나 발광 효율 저하를 한층 더 개선하는 것을 목표로, 이 기능 분리의 개념은 홀 수송층과 전자 수송층의 사이에 발광층을 끼우는 더블 헤테로(DH) 구조의 구상으로 발전하였다(예를 들어, 비특허 문헌 2, Chihaya Adachi and three others, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 2, L269-L271(1988) 참조).

[0007] 상기 비특허 문헌 2에 기재되어 있는 바와 같은 전계 발광 소자에 있어서, 계면에서 발생하는 상호 작용을 더욱 억제하기 위해서는, 전자 수송성과 홀 수송성 모두를 가지는 쌍극성(bipolar) 재료를 이용하여 발광층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0008] 그러나, 유기 화합물 재료의 대부분은 홀 수송성 또는 전자 수송성에 치우친 단극성(monopolar) 재료이다. 예를 들어, 특허문헌 1, 일본국 공개특허공고 2003-40873호 공보에 개시되어 있는 재료도 전자 주입층으로서 응용되고 있을 뿐이다.

[0009] 따라서, 쌍극성을 가지는 유기 화합물 재료를 새롭게 개발하는 것이 요구된다.

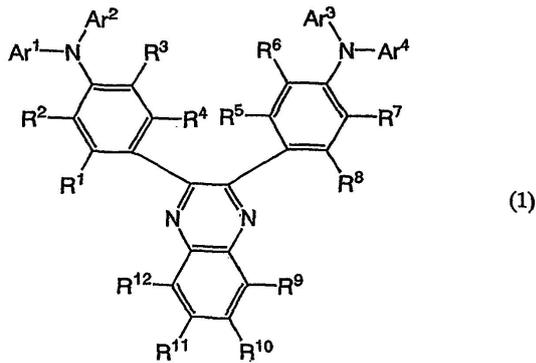
발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명에서는 쌍극성을 가지고 또한 발광성도 가지는 유기 화합물 재료를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 상기 유기 화합물 재료를 이용한 유기 반도체 소자, 특히 상기 유기 화합물 재료를 이용함으로써 절연 파괴 등의 소자 불량에 저감되고 또한 발광성이 향상되는 전계 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

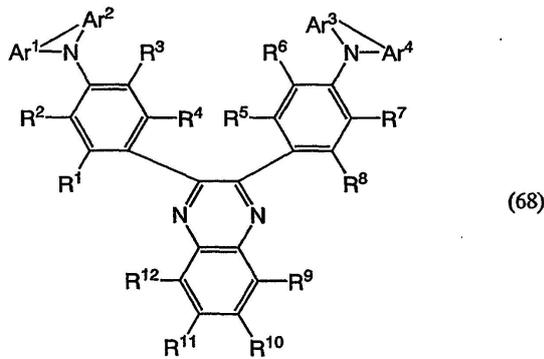
과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 아래 일반식 (1)로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 제공하는 것이다.



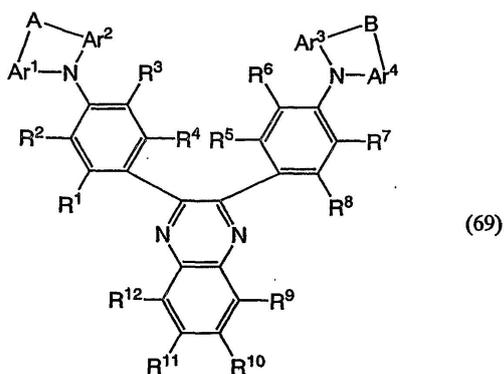
[0012]

[0013] 상기 식 (1)에서, $R^1 \sim R^{12}$ 는 각각 동일하여도 상이하여도 좋고, 수소 원자, 할로겐 원자, 저급 알킬기, 알콕시기, 아실기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 비닐기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 복소환 잔기(複素環殘基) 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R^9 와 R^{10} , R^{10} 와 R^{11} , R^{11} 와 R^{12} 는 각각 서로 결합하여 방향족 환을 형성하여도 좋다. 또한, $Ar^1 \sim Ar^4$ 는 각각 동일하여도 상이하여도 좋고, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 복소환 잔기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, 아래 일반식 (68)로 나타내는 바와 같이, Ar^1 과 Ar^2 , Ar^3 과 Ar^4 는 각각 서로 직접 결합하여도 좋고, 혹은 아래 일반식 (69)로 나타내는 바와 같이, 산소(O), 황(S), 또는 카르보닐기 중 어느 하나를 통하여 결합하여도 좋다.



[0014]

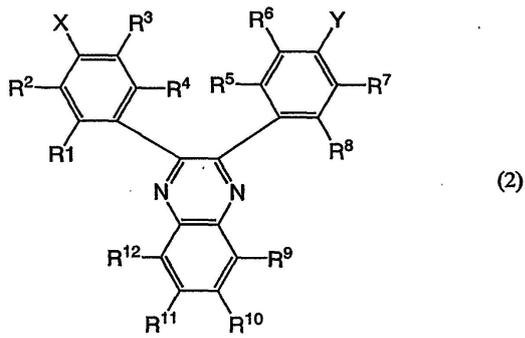
[0015] 상기 식 (68)에서, R^1 내지 R^{12} 는 식 (1)에 나타낸 것과 동일하다.



[0016]

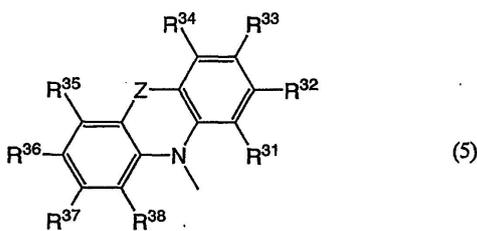
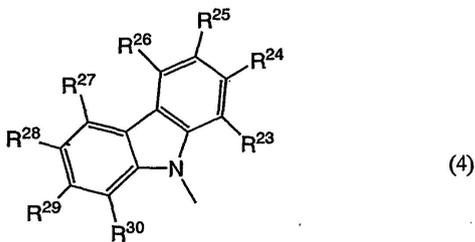
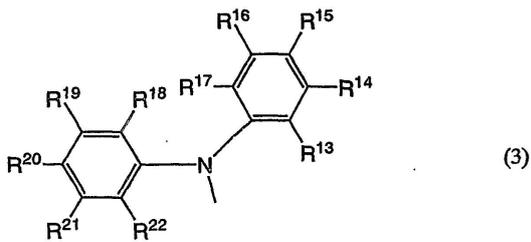
[0017] 상기 식 (69)에서, A, B는 산소(O), 또는 황(S), 또는 카르보닐기를 나타낸다. 또한, R^1 내지 R^{12} 는 식 (1)에 나타낸 것과 동일하다.

[0018] 본 발명은 아래 일반식 (2)로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 제공하는 것이다.



[0019]

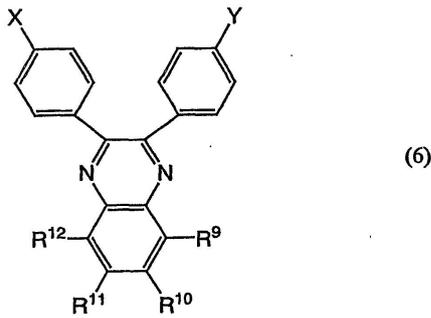
[0020] 상기 식 (2)에서, X, Y는 각각 아래 식 (3) ~ 식 (5) 중 어느 하나로 나타내어진다.



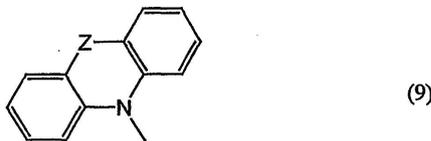
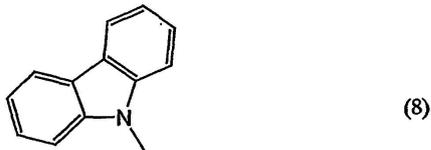
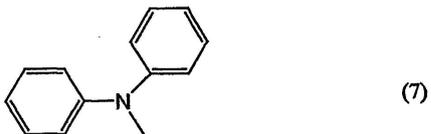
[0021]

[0022] 상기 식에서, R¹ ~ R³⁸은 각각 동일하여도 상이하여도 좋고, 수소 원자, 할로겐 원자, 저급 알킬기, 알콕시기, 아실기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 비닐기, 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 복소환 잔기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹²는 각각 서로 결합하여 방향족 환을 형성하여도 좋다. 또한, Z는 산소(O), 또는 황(S), 또는 카르보닐기를 나타낸다.

[0023] 본 발명은 아래 일반식 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 제공하는 것이다.



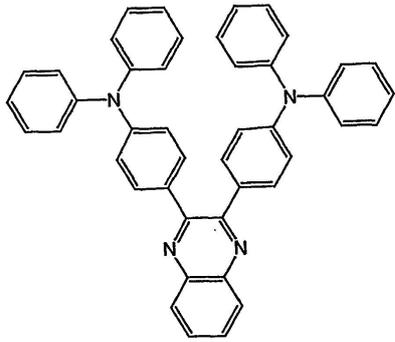
[0024] 상기 식 (6)에서, X, Y는 각각 아래 식 (7) ~ 식 (9) 중 어느 하나로 나타내어진다.



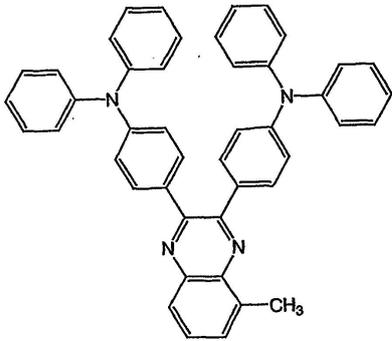
[0026] 상기 식에서, R⁹ ~ R¹²는 각각 동일하여도 상이하여도 좋고, 수소 원자, 할로젠 원자, 저급 알킬기, 알콕시기, 아실기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 디알킬아미노기, 디아릴아미노기, 치환기를 가질 수도 있는 비닐기, 또는 치환기를 가질 수도 있는 아릴기, 치환기를 가질 수도 있는 복소환 잔기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹²는 각각 서로 결합하여 방향족 환을 형성하여도 좋다. 또한, Z는 산소(O), 또는 황(S), 또는 카르보닐기를 나타낸다.

[0027] 또한, 상기한 일반식 (1), (2), (6)에서, 저급 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 헥실기 등이 있고, 탄소수가 1 ~ 6인 것이 바람직하다. 또한, 트리플루오로메틸기와 같은 할로젠화 알킬기나, 시클로헥실기와 같은 시클로 알킬기이어도 좋다. 또한, 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 헥소시기 등이 있고, 탄소수가 1 ~ 6인 것이 바람직하다. 아실기로서는, 아세틸기 등이 가능하다. 디알킬아미노기로서는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있고, 알킬 사슬의 탄소수가 1 ~ 4인 것이 바람직하다. 디아릴아미노기로서는, 디페닐아미노기, 비스(α-나프틸)아미노기 등이 있고, 비스(m-트릴)아미노기와 같은 치환 아릴아미노기이어도 좋다. 비닐기로서는, 디페닐비닐기와 같은 치환기를 가지는 비닐기이어도 좋다. 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기 등의 무치환 아릴기 외에, o-트릴기, m-트릴기, p-트릴기, 크실릴기, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 플루오로페닐기 등의 치환 아릴기이어도 좋다. 복소환 잔기로서는, 피리딜기, 푸릴기, 티에닐기 등이 있고, 이것들은 메틸기 등의 치환기를 더 가지고 있어도 좋다.

[0028] 아래에, 본 발명의 퀴녹살린 유도체의 구체적인 구조식을 열거한다. 그러나, 본 발명은 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.

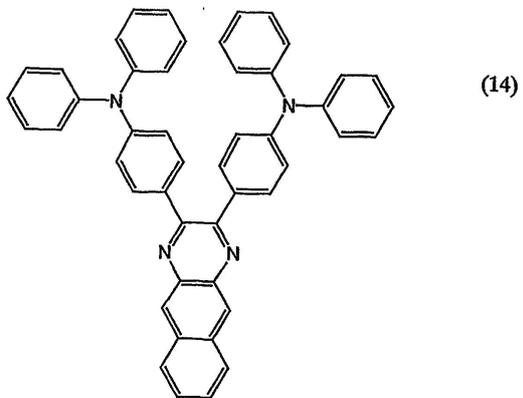
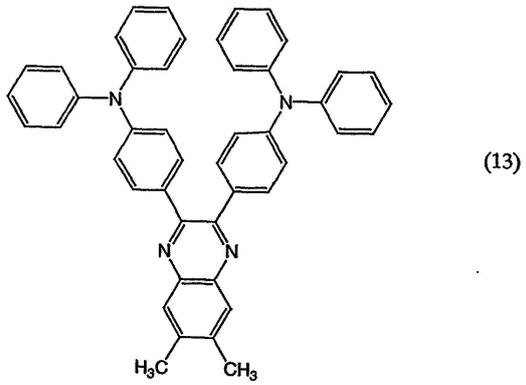
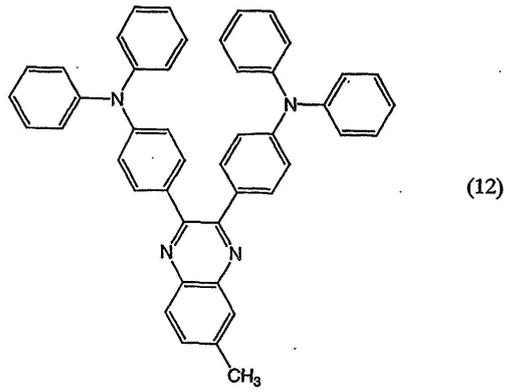


(10)

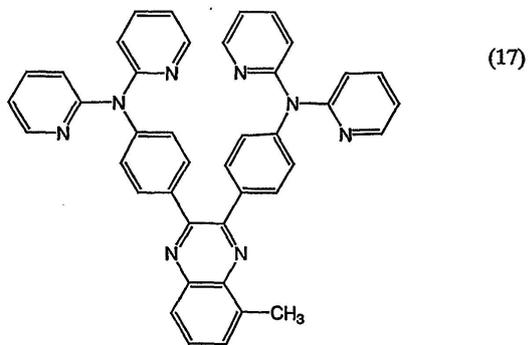
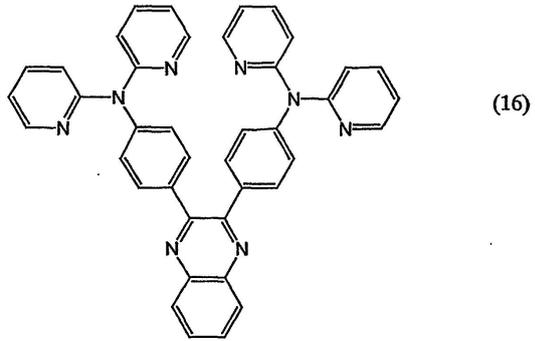
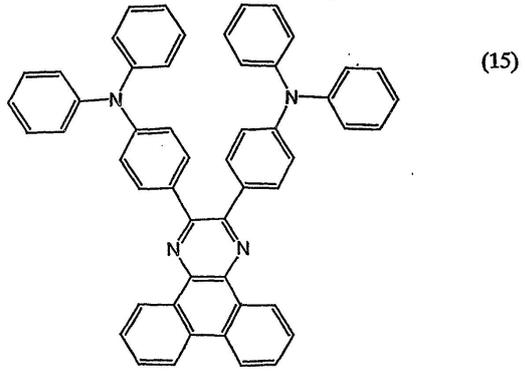


(11)

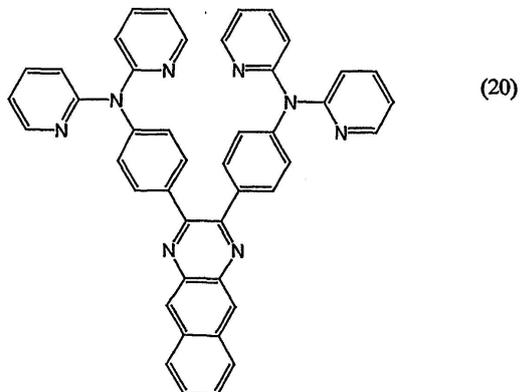
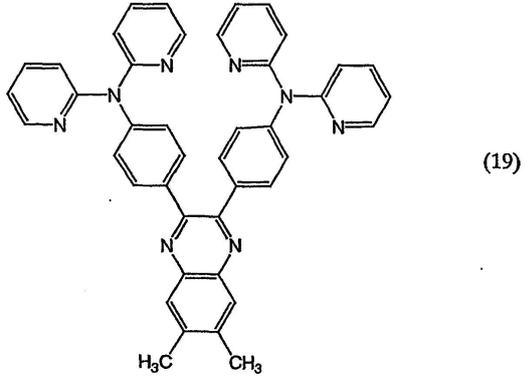
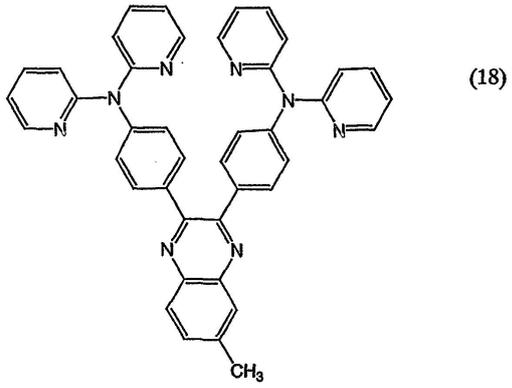
[0030]



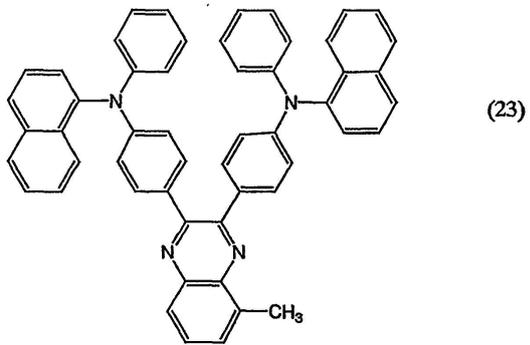
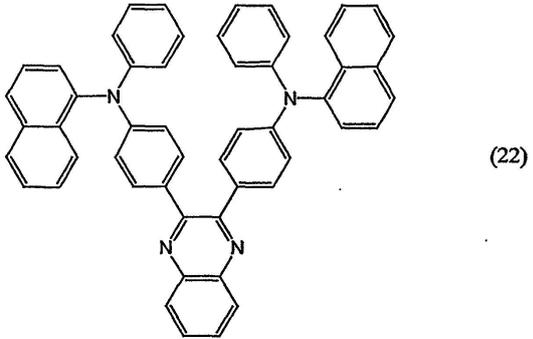
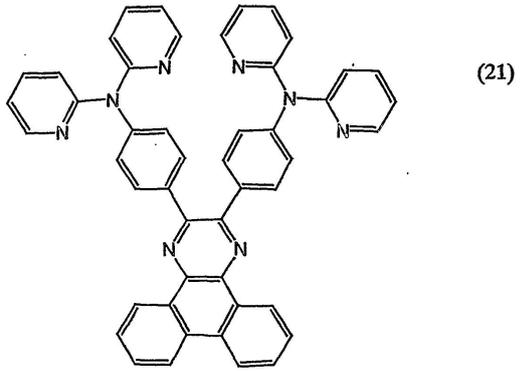
[0031]



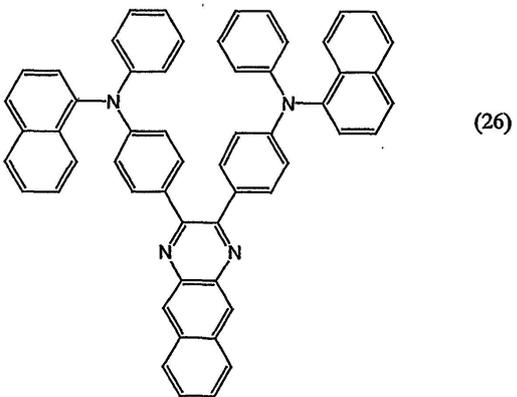
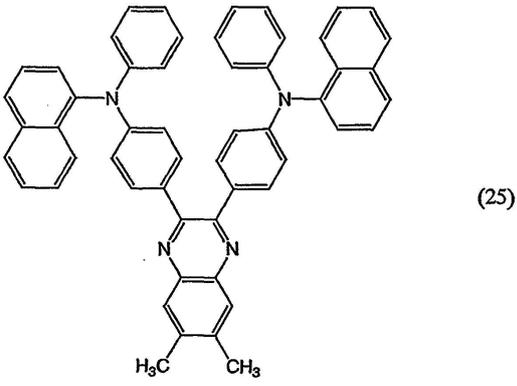
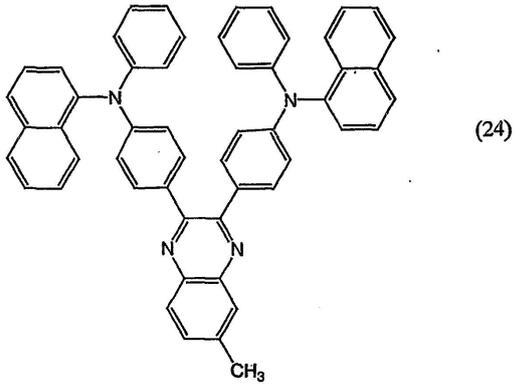
[0032]



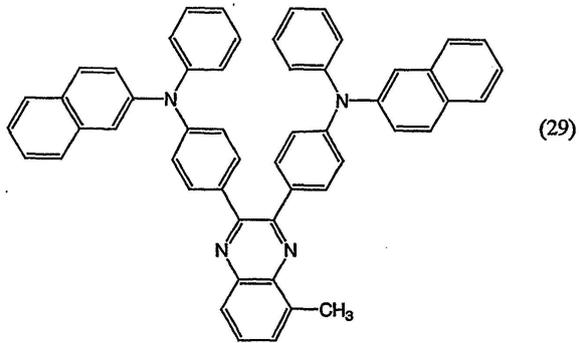
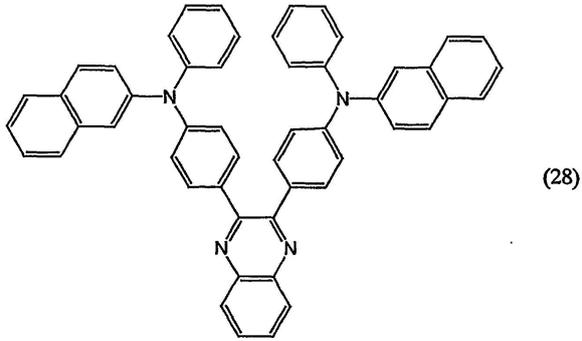
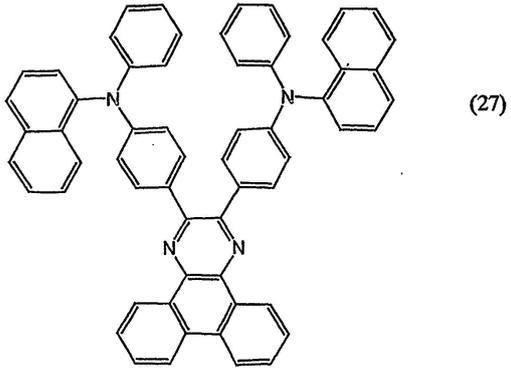
[0033]



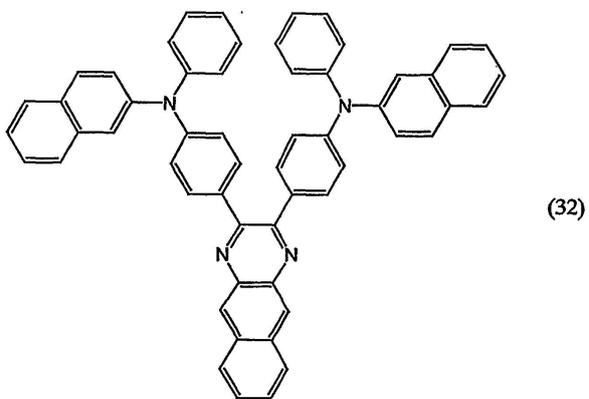
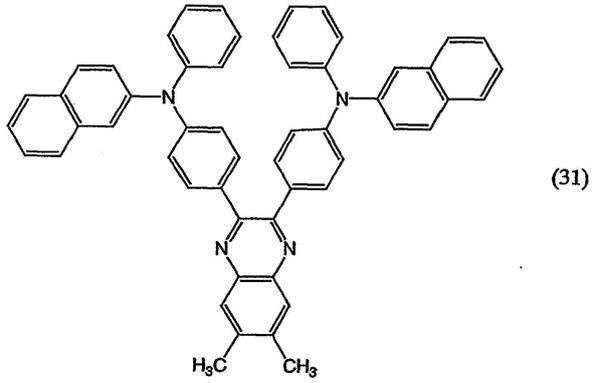
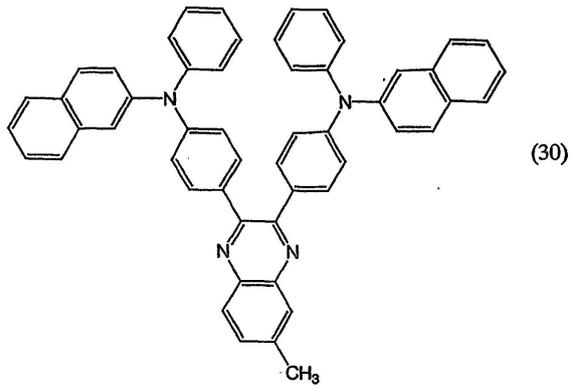
[0034]



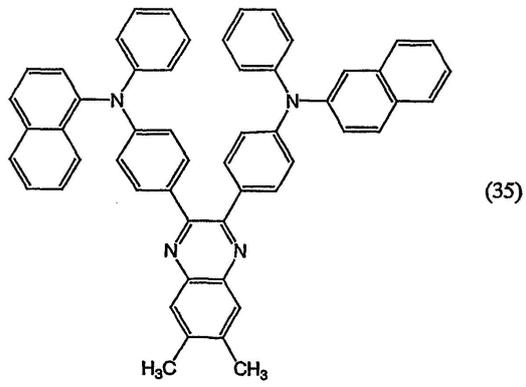
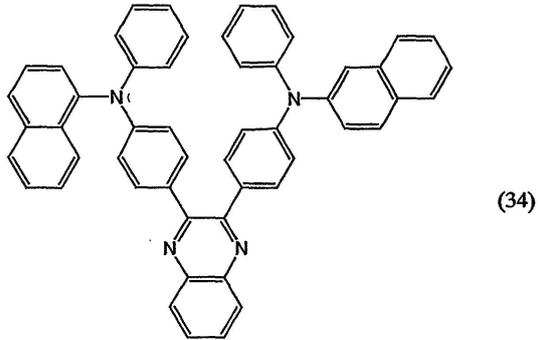
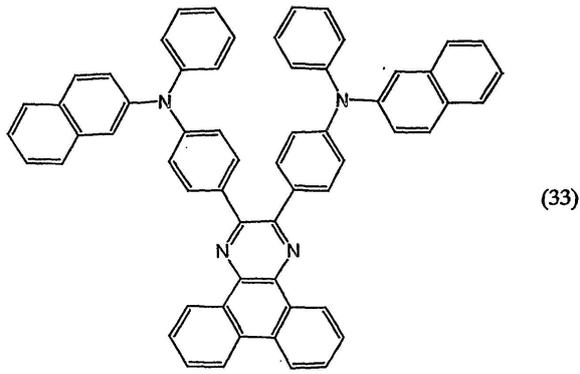
[0035]



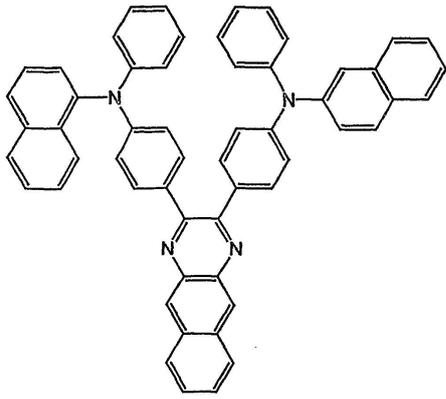
[0036]



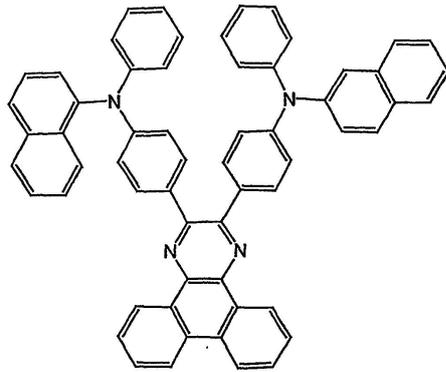
[0037]



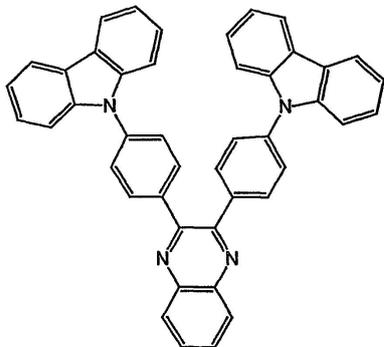
[0038]



(36)

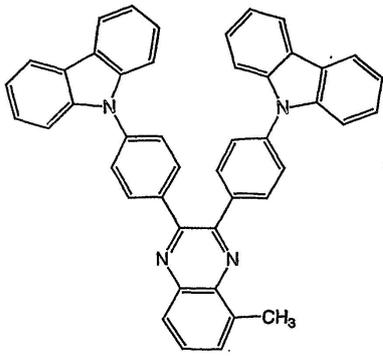


(37)

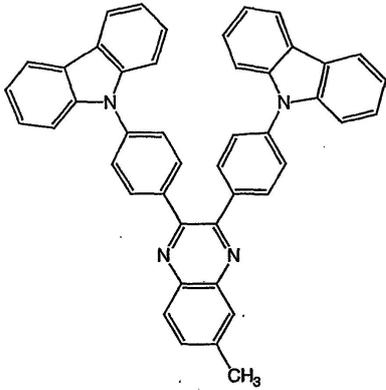


(38)

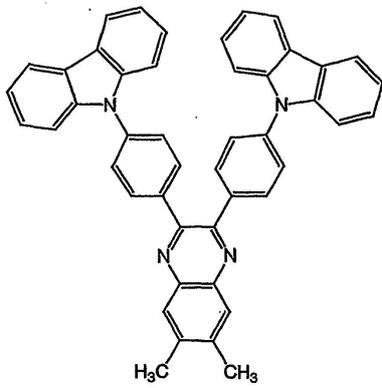
[0039]



(39)

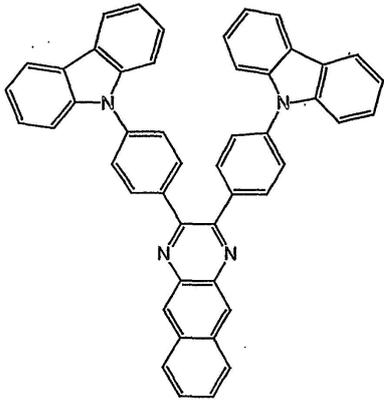


(40)

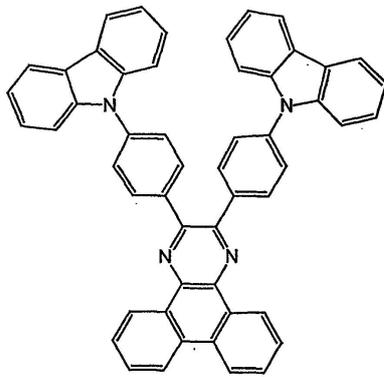


(41)

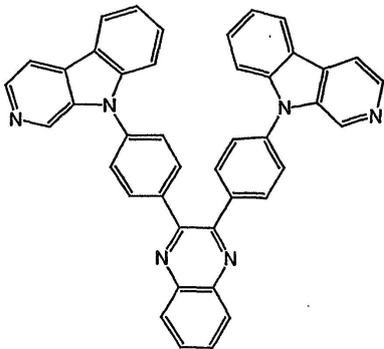
[0040]



(42)

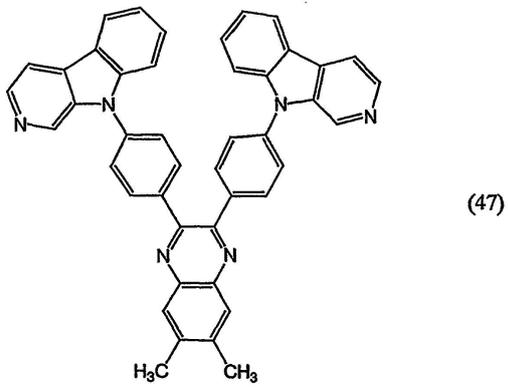
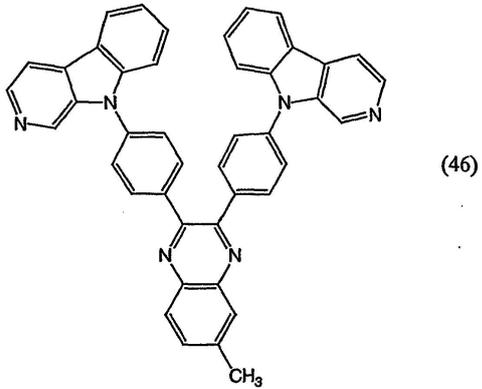
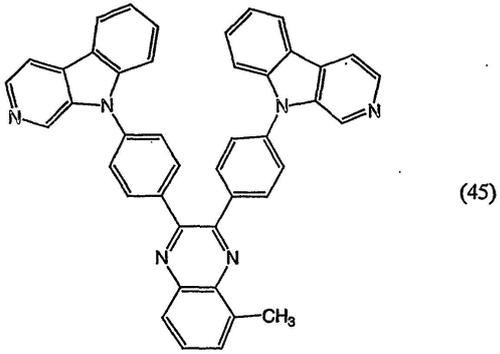


(43)

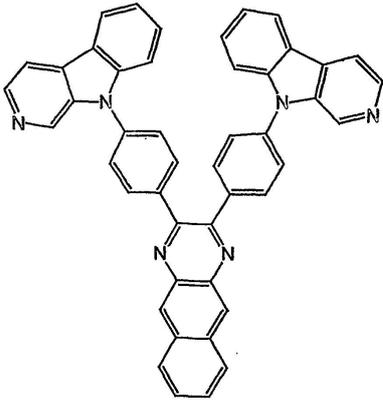


(44)

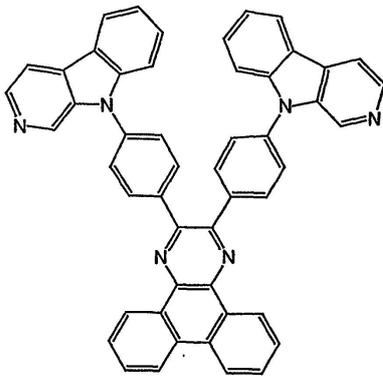
[0041]



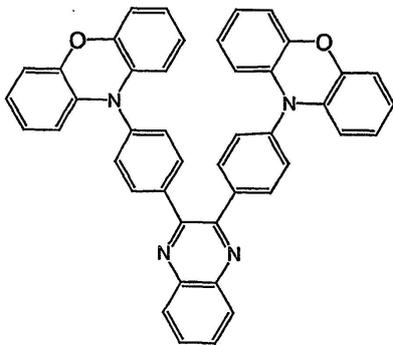
[0042]



(48)

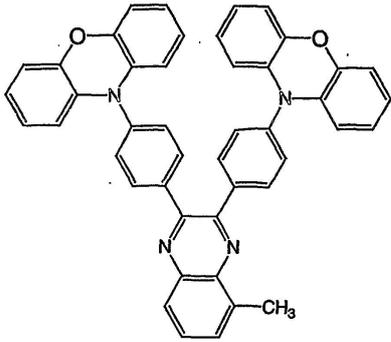


(49)

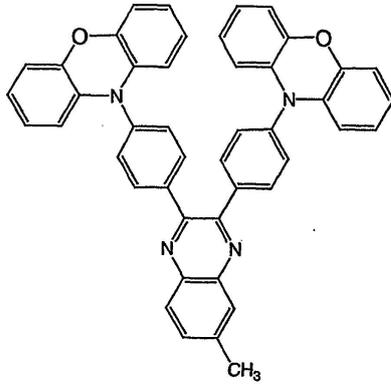


(50)

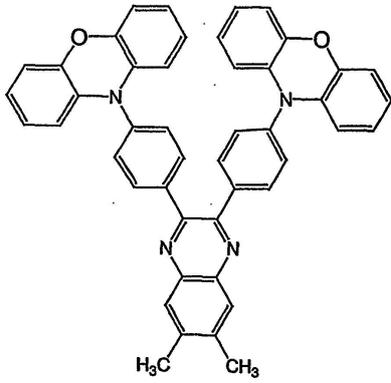
[0043]



(51)

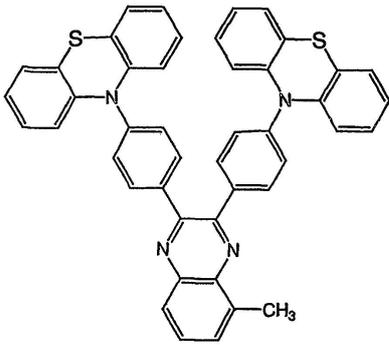


(52)

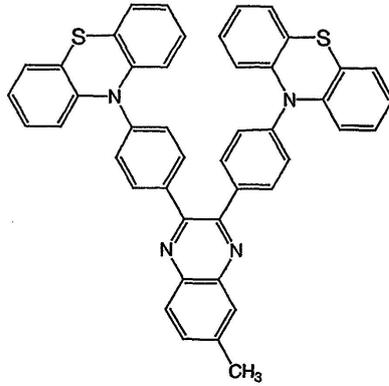


(53)

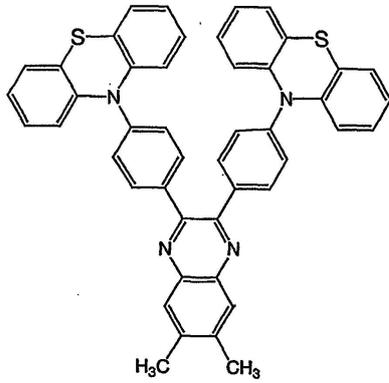
[0044]



(57)

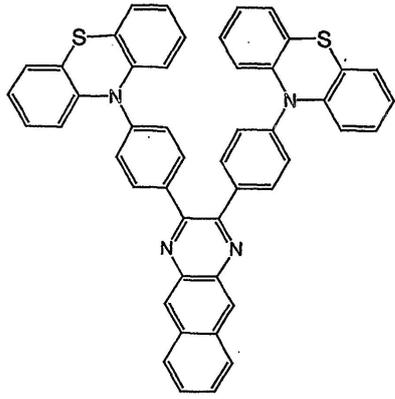


(58)

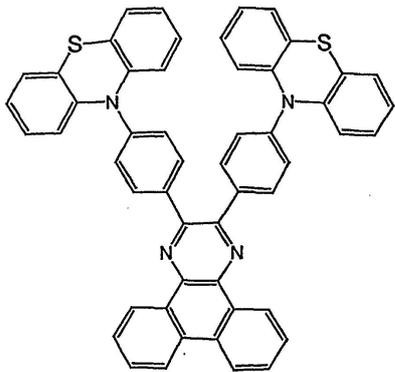


(59)

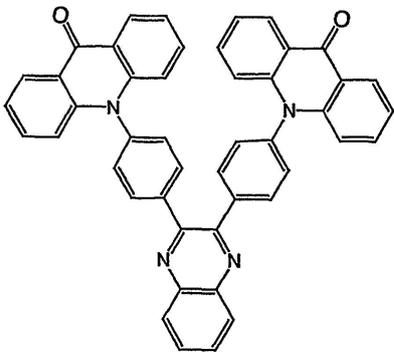
[0046]



(60)

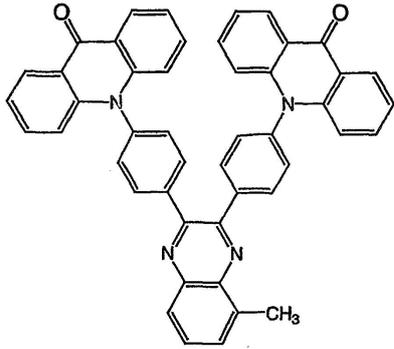


(61)

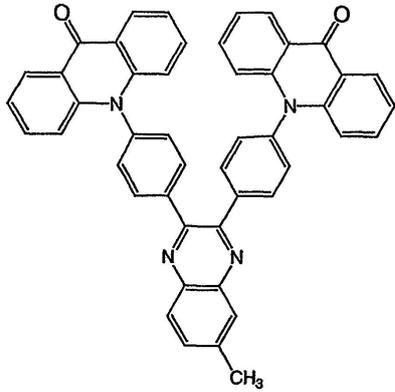


(62)

[0047]

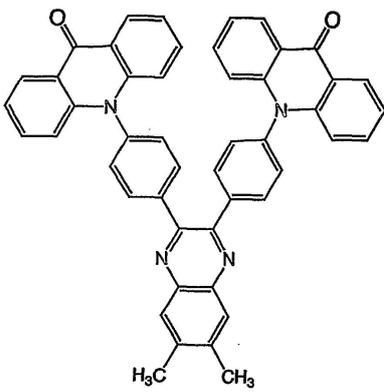


(63)

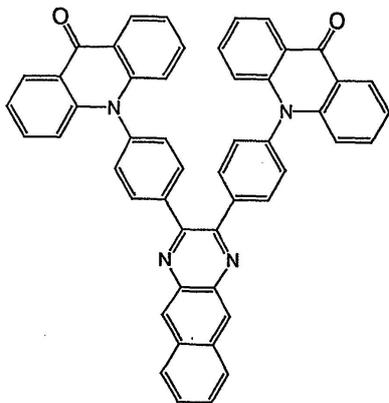


(64)

[0048]

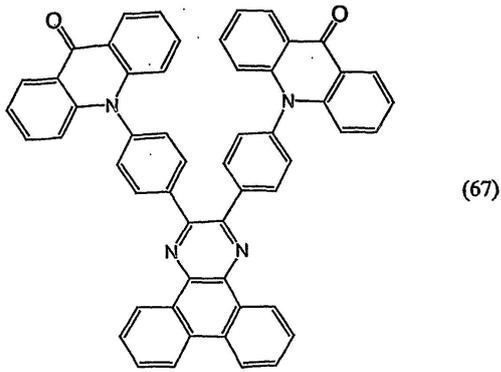


(65)



(66)

[0049]



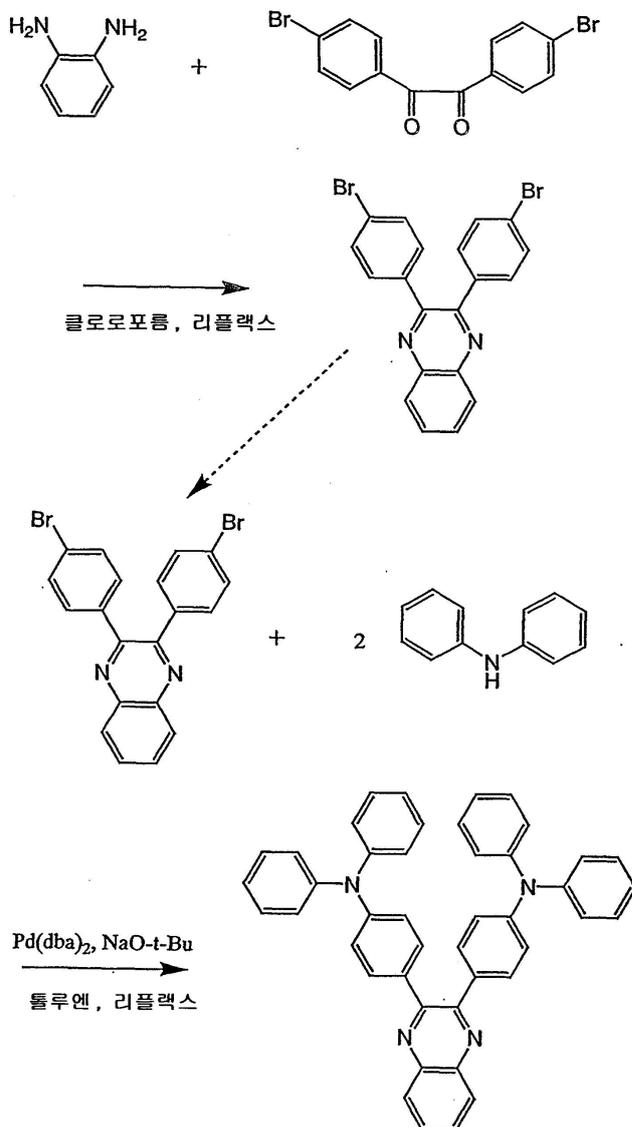
[0050]

[0051]

상기한 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 쌍극성을 가지고 또한 발광성을 가지고 있는 것이다. 또한, 증착법에 의한 성막 시에 미(微)결정 성분을 함유하기 어렵고 양호한 성막성을 가진다.

[0052]

여기에서, 상기 구조식 (10)으로 나타낸 화합물을 예로 들어, 본 발명의 퀴녹살린 유도체의 합성 방법을 예시한다. 상기 구조식 (10)으로 나타내는 본 발명의 퀴녹살린 유도체는, 예를 들어, 아래에 나타내는 합성 스킴 (scheme)에 의해 얻을 수 있다.



[0053]

[0054]

또한, 다른 화합물에 대해서도, 상기와 마찬가지로, 디페닐퀴녹살린의 디브로모(dibromo)체를 원료로 하는 방법으로 얻을 수 있다. 그러나, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 합성하는 방법은 반드시 이것에 한정되는 것은 아니

다.

- [0055] 본 발명의 다른 구성은 일반식 (1), (2) 또는 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 이용한 유기 반도체 소자이다.
- [0056] 유기 반도체 소자로서는, 예를 들어, 전계 발광 소자, 유기 트랜지스터, 유기 태양 전지 등이 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 다른 구성은 한 쌍의 전극 사이에 일반식 (1), (2) 또는 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 가지는 것을 특징으로 하는 전계 발광 소자이다.
- [0058] 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 쌍극성을 가지고 또한 발광성을 가지기 때문에, 특히 도펀트(게스트 재료)를 함유하지 않고, 전계 발광 소자의 발광층으로서 이용할 수 있다. 또한, 쌍극성이기 때문에, 발광부가 적층한 막의 계면으로 치우치기 어렵고, 엑사이플렉스(exciplex) 등의 상호 작용에 기인한 발광 스펙트럼의 변화나 발광 효율의 저하가 적은 양호한 발광성을 가지는 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 발광성을 가지기 때문에, 게스트 재료(발광체)로서 전계 발광 소자의 발광층에 사용할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 쌍극성을 가지고 또한 성막 시에 미(微)결정 성분을 함유하기 어려워 양호한 성막성을 가지기 때문에, 호스트 재료로서 전계 발광 소자의 발광층에 사용할 수 있다. 또한, 호스트 재료로서 이용한 경우, 게스트 재료에 기인한 발광색, 혹은 본 발명의 퀴녹살린 유도체에 기인한 발광색과, 게스트 재료에 기인한 발광색과의 혼색의 발광색을 얻을 수 있다.
- [0061] 특히, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 호스트 재료로서 이용하는 경우, 게스트 재료로서 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 인광체를 이용함으로써, 전류 효율이 높고 또한 구동 전압도 낮은 전계 발광 소자를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 퀴녹살린 유도체와 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 인광체를 포함하는 발광층을 가지는 전계 발광 소자도 본 발명에 포함되는 것으로 한다. 이 때, 상기 인광체의 발광 스펙트럼의 피크가 560 nm 이상, 700 nm 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0062] 본 발명에 의해, 쌍극성을 가지고 또한 발광성을 가지는 퀴녹살린 유도체가 얻어진다. 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 이용함으로써, 적층한 막의 계면으로 발광부가 치우치기 어렵고, 엑사이플렉스 등의 상호 작용에 기인한 발광 스펙트럼의 변화나 발광 효과의 저하가 적은 양호한 발광성을 가지는 전계 발광 소자를 제작할 수 있다. 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 이용함으로써, 전계 집중에 의한 절연 파괴 등의 소자 불량률이 적은 양호한 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0063] 도 1은 본 발명의 전계 발광 소자의 일 양태에 대하여 설명하는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 전계 발광 소자의 일 양태에 대하여 설명하는 도면이다.
- 도 3은 TPAQn의 ¹H-NMR 차트이다.
- 도 4는 TPAQn의 흡수·발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 CzQn의 흡수발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 발명의 전계 발광 소자의 휘도-전류밀도(L-J) 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 전계 발광 소자의 휘도-전압(L-V) 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 전계 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 전계 발광 소자의 휘도-전류밀도(L-J) 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 전계 발광 소자의 휘도-전압(L-V) 특성을 나타내는 도면이다.

- 도 11은 본 발명의 전계 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 12는 본 발명의 전계 발광 소자의 전류 효율-휘도(η -L) 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 13은 본 발명의 전계 발광 소자의 휘도-전압(L-V) 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 14는 본 발명의 전계 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 15는 본 발명의 전계 발광 소자의 전류-전압(I-V) 특성을 나타내는 도면이다.
- 도 16은 본 발명을 적용한 유기 반도체 소자에 대하여 설명하는 도면이다.
- 도 17은 본 발명을 적용한 발광장치에 대하여 설명하는 단면도이다.
- 도 18은 본 발명을 적용한 발광장치에 대하여 설명하는 상면도이다.
- 도 19는 본 발명을 적용한 전자 기기에 대하여 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] [실시형태 1]
- [0065] 본 발명의 일 양태로서, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 이용한 유기 반도체 소자인 전계 발광 소자에 대하여 도 1을 이용하여 설명한다.
- [0066] 도 1에서는, 기관(100)상에 제 1 전극(101)이 형성되고, 제 1 전극(101)상에 전계 발광층(102)이 제조되고, 그 위에 제 2 전극(103)이 형성된 구조를 가진다.
- [0067] 여기에서 기관(100)에 사용하는 재료로서는, 종래의 전계 발광 소자에 사용되고 있는 것이라면 좋고, 예를 들어, 유리, 석영, 투명 플라스틱 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0068] 또한, 본 실시형태에서, 제 1 전극(101)은 양극으로서 기능하고, 제 2 전극(103)은 음극으로서 기능한다.
- [0069] 즉, 제 1 전극(101)은 양극 재료로 형성되고, 여기에서 이용할 수 있는 양극 재료로서는, 일 함수가 큰(일 함수 4.0 eV 이상) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 양극 재료의 구체예로서는, 인듐 주석 산화물(ITO: Indium Tin Oxide), 산화 인듐에 2 ~ 20%의 산화아연(ZnO)을 혼합한 IZO(Indium Zinc Oxide) 외에, 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 또는 금속 재료의 질화물(TiN) 등을 사용할 수 있다.
- [0070] 한편, 제 2 전극(103)의 형성에 사용되는 음극 재료로서는, 일 함수가 작은(일 함수 3.8 eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 음극 재료의 구체예로서는, 원소 주기표의 1족 또는 2족에 속하는 원소, 즉, 리튬(Li)이나 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 및 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 등의 알칼리토류 금속, 및 이들을 함유하는 합금(Mg:Ag, Al:Li)이 있다. 그러나, 제 2 전극(103)과 발광층 사이에, 전자 주입을 촉진하는 기능을 가지는 층을 이 제 2 전극과 적층하여 마련함으로써, 일 함수의 대소에 관계없이, Al, Ag, ITO 등 다양한 도전성 재료를 제 2 전극(103)으로서 사용할 수 있다.
- [0071] 또한, 전자 주입을 촉진하는 기능을 가지는 층으로서, 불화 리튬(LiF), 불화 세슘(CsF), 불화 칼슘(CaF₂) 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 이 외에, 전자 수송성을 가지는 재료 중에 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속을 함유시킨 것, 예를 들어, Alq 내에 마그네슘(Mg)을 함유시킨 것 등을 사용할 수 있다.
- [0072] 또한, 상기한 양극 재료 및 음극 재료는 증착법, 스퍼터링법 등에 의해 박막을 형성함으로써, 각각 제 1 전극(101) 및 제 2 전극(103)을 형성한다.
- [0073] 또한, 본 발명의 전계 발광 소자에 있어서, 전계 발광층(102)에서의 캐리어 재결합에 의해 발생하는 광은 제 1 전극(101)과 제 2 전극(103) 중 어느 하나 또는 모두로부터 외부로 출사되는 구성이 된다. 즉, 제 1 전극(101)으로부터 광을 출사시키는 경우에는, 제 1 전극(101)을 투광성 재료로 형성하는 것으로 하고, 제 2 전극(103)측으로부터 광을 출사시키는 경우에는, 제 2 전극(103)을 투광성 재료로 형성하는 것으로 한다.
- [0074] 또한, 전계 발광층(102)은 다수의 층을 적층함으로써 형성되지만, 본 실시형태에서는 홀 주입층(111), 홀 수송층(112), 발광층(113) 및 전자 수송층(114)을 적층함으로써 형성된다.

- [0075] 홀 주입층(111)을 형성하는 홀 주입 재료로서는, 프탈로시아닌계 화합물이 유효하다. 예를 들어, 프탈로시아닌(약칭 : H_2Pc), 구리 프탈로시아닌(약칭 : $CuPc$) 등을 사용할 수 있다.
- [0076] 홀 수송층(112)을 형성하는 홀 수송 재료로서는, 방향족 아민계(즉, 벤젠 환-질소의 결합을 가지는 것)의 화합물이 적합하다. 널리 사용되고 있는 재료로서, 예를 들어, 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐-아미노]-비페닐(약칭 : TPD) 외에 그의 유도체인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-비페닐(약칭 : α -NPD), 혹은 4,4',4''-트리스(N, N-디페닐-아미노)-트리페닐아민(약칭 : TDATA), 4,4',4''-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐-아미노]-트리페닐아민(약칭 : MTDATA) 등의 스타 버스트(star burst)형 방향족 아민 화합물을 들 수 있다.
- [0077] 발광층(113)은 일반식 (1), (2) 또는 (6) 중 어느 하나로 나타내어지는 본 발명의 퀴녹살린 유도체로 이루어진 층이다. 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 쌍극성 및 발광성을 가지기 때문에, 발광성을 가지는 게스트 재료를 특별히 도핑하지 않고 발광층으로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0078] 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 전자 수송성을 가지는 퀴녹살린 골격에 대하여 전자 공여성의 아릴아민 골격이 도입되어 있기 때문에 쌍극성을 가지는 것이라 생각된다.
- [0079] 전자 수송층(114)을 형성하는 경우의 전자 수송 재료로서는, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(약칭 : Alq_3), 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(약칭 : $Almq_3$), 비스(10-히드록시벤조[h]-퀴놀리나토)베릴륨(약칭 : $BeBq_2$), 앞서 서술한 $BAlq$ 등, 퀴놀린 골격 또는 벤조퀴놀린 골격을 가지는 금속 착체(錯體)가 바람직하다. 또한, 비스[2-(2-히드록시페닐)-벤조옥사졸라토]아연(약칭 : $Zn(BOX)_2$), 비스[2-(2-히드록시페닐)-벤조티아졸라토]아연(약칭 : $Zn(BTZ)_2$) 등의 옥사졸계, 티아졸계 배위자를 가지는 금속 착체도 있다. 또한, 금속 착체 이외에도, 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(약칭 : PBD)이나, 1,3-비스[5-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠(약칭 : OXD-7), 3-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐-5-(4-비페닐)-1,2,4-트리아졸(약칭 : TAZ), 3-(4-tert-부틸페닐)-4-(4-에틸페닐)-5-(4-비페닐)-1,2,4-트리아졸(약칭 : p-EtTAZ), 바소페난트롤린(약칭 : BPhen), 바소큐프로인(약칭 : BCP) 등도 전자 수송 재료로서 사용할 수 있다.
- [0080] 이상에 의해, 본 발명의 퀴녹살린 유도체로 이루어진 발광층(113)과, 저분자계 재료로 이루어진 홀 주입층(111), 홀 수송층(112), 및 전자 수송층(114)을 가지는 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한, 홀 주입층(111), 홀 수송층(112), 및 전자 수송층(114)으로서, 저분자계 재료에 한정되지 않고, 고분자계 재료를 사용하여도 상관없다.
- [0081] 본 실시형태에서는, 기판(100)상에 전계 발광 소자를 제조하고 있지만, 예를 들어, 도 2에 나타내는 바와 같이 박막트랜지스터(TFT)상에 그 TFT와 전기적 접촉을 하는 전계 발광 소자로 제조하여도 좋다. 또한, 도 2에서, 부호 10은 기판, 점선으로 둘러싸인 부호 11, 12는 TFT, 부호 14는 제 1 전극, 부호 15는 발광 물질을 함유하는 층, 부호 16은 제 2 전극, 부호 17은 배선을 나타내고, 제 1 전극(14)과 발광 물질을 함유하는 층(15)과 제 2 전극(16)이 적층된 부분은 발광소자(13)로서 기능한다. 이것에 의해, TFT에 의해 발광소자의 구동을 제어하는 액티브 매트릭스형 발광장치를 제조할 수 있다. 또한, TFT의 구조는 특별히 한정되는 것은 아니고, 탑 게이트형이어도 보텀 게이트형이어도 상관없다.
- [0082] 또한, 본 실시형태에 나타난 전계 발광층의 구조와는 달리, 예를 들어, 홀 주입층/발광층/전자 주입층과 같은 적층 구조를 가지는 전계 발광층으로 하여도 좋다. 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체가 홀 수송성 및 전자 수송성을 구비하고 또한 발광성을 구비하고 있는 것으로부터, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 단층으로 이용한 구조로 하여도 좋다.
- [0083] 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 쌍극성을 가지고 또한 발광성을 가지는 재료이기 때문에, 본 실시형태에 나타내는 바와 같이, 도펀트(게스트 재료) 등을 함유하지 않고 발광층으로서 사용할 수 있다. 또한, 쌍극성이기 때문에, 발광부가 적절한 막의 계면으로 치우치기 어렵고, 엑사이플렉스 등의 상호 작용에 기인한 발광 스펙트럼의 변화나 발광 효율의 저하가 적은 양호한 발광성을 가지는 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한, 성막 중에 함유되는 미(微)결정 성분이 매우 적어 성막성이 좋기 때문에, 전계 집중에 의한 절연 파괴 등의 소자 불량률이 적은 양호한 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 캐리어 수송성(전자 수송성 및 홀 수송성)을 가지는 재료이기 때문에, 발광층에 사용함으로써, 전계 발광 소자의 구동 전압을 낮게 할 수 있다.

- [0084] [실시형태 2]
- [0085] 본 실시형태에서는, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 게스트 재료로서 사용한 전계 발광 소자에 대하여 설명한다.
- [0086] 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 발광성을 가지기 때문에, 청-청록색의 발광을 얻기 위한 게스트 재료(발광체)로서도 사용할 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 캐리어 수송성을 가지는 재료이기 때문에, 게스트 재료에 사용함으로써, 전계 발광 소자의 구동 전압을 낮게 할 수 있다.
- [0088] 이 경우, 한 쌍의 전극(양극 및 음극) 사이에, 일반식 (1), (2) 또는 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 함유하는 유기 화합물 층을 발광층으로서 사용한 전계 발광층(단층 또는 적층 구조 중 어느 것이라도 좋음)을 끼워넣는 소자 구성으로 하여도 좋다. 예를 들어, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/전자 수송층/음극, 양극/홀 주입층/발광층/전자 수송층/음극, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/홀 블로킹층/전자 수송층/음극, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/홀 블로킹층/전자 수송층/전자 주입층/음극 등의 소자 구성을 가지는 전계 발광 소자에 있어서, 일반식 (1), (2), 또는 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 게스트 재료로서 함유한 발광층을 사용할 수 있다.
- [0089] 여기에서, 호스트 재료로서는, 공지 재료 사용할 수 있고, 실시형태 1에서 설명한 홀 수송 재료나 전자 수송 재료 이외에, 4,4'-비스(N-카르바졸릴)-비페닐(약칭 : CBP)이나, 2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리-일)-트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](약칭 : TPBI), 9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭 : DNA) 등을 들 수 있다.
- [0090] 특히 상기 구조식 (10)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 게스트 재료로 하고, DNA를 호스트 재료로 한 경우에는, 발광 효율이 좋고, 보다 순도가 높은 청색의 발광을 얻을 수 있다.
- [0091] 또한, 본 실시형태에 나타내는 전계 발광 소자는 실시형태 1에 나타낸 것과 마찬가지로, 기관상에 제조하여도 좋고 혹은 TFT상에 그 TFT와 전기적으로 접속하는 전계 발광 소자로서 제조하여도 좋다.
- [0092] [실시형태 3]
- [0093] 본 실시형태에서는, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 호스트 재료로서 사용한 전계 발광 소자에 대하여 설명한다.
- [0094] 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 쌍극성을 가지고 또한 성막 중에 함유되는 미결정 성분이 매우 적고 성막성이 좋기 때문에, 호스트 재료로서 사용할 수 있다.
- [0095] 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 캐리어 수송성을 가지는 재료이기 때문에, 호스트 재료에 사용함으로써, 전계 발광 소자의 구동 전압을 낮게 할 수 있다.
- [0096] 호스트 재료로서 사용하는 경우, 게스트 재료에 기인한 발광색, 혹은 본 발명의 퀴녹살린 유도체에 기인한 발광색과, 이 퀴녹살린 유도체 중에 도핑되어 있는 게스트 재료에 기인한 발광색과의 혼색의 발광색을 얻을 수 있다.
- [0097] 이 경우, 한 쌍의 전극(양극 및 음극) 사이에, 일반식 (1), (2) 또는 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 함유하는 유기 화합물 층을 발광층으로서 사용한 전계 발광층(단층 또는 적층 구조 중 어떤 것이라도 좋음)을 끼워넣는 소자 구성으로 하면 좋다. 예를 들어, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/전자 수송층/음극, 양극/홀 주입층/발광층/전자 수송층/음극, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/홀 블로킹층/전자 수송층/음극, 양극/홀 주입층/홀 수송층/발광층/홀 블로킹층/전자 수송층/전자 주입층/음극 등의 소자 구성을 가지는 전계 발광 소자에 있어서, 일반식 (1), (2) 또는 (6)으로 나타내어지는 퀴녹살린 유도체를 호스트 재료로서 사용한 발광층을 사용할 수 있다.
- [0098] 여기에서, 호스트 재료로서는, 공지 재료 사용할 수 있고, 구체적으로는, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(약칭 : DCM1), 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(줄롤리딘-4-일-비닐)-4H-피란(약칭 : DCM2), N,N-디메틸퀴나크리돈(약칭 : DMQd), 9,10-디페닐안트라센(약칭 : DPA), 5,12-디페닐테트라센(약칭 : DPT), 쿠마린 6, 페릴렌, 루브렌 등의 형광체 이외에, 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N, C^{3'})(아세틸아세토네이토)이리듐(약칭 : Ir(btp)₂(acac)) 등의 인광체도 사용할 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 이리듐 착체와 같은 인광체를 첨가하여 삼중항 여기 상태에서부터의 발광을 얻는 전계 발광 소자는 고 효율을 달성할 수 있는 소자로서 이미 알려져 있지만, 종래는 구동 전압이 높은 것이 문제의 하나였다.

그러나, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 호스트로 함으로써, 구동 전압을 저감할 수 있다.

- [0100] 또한, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 청색~녹황색의 범위에서 발광을 나타내는 것이 비교적 많다. 따라서, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 호스트로 하여 인광체를 첨가하는 경우, 그 인광체의 발광 파장은 퀴녹살린 유도체보다 긴 파장, 특히 560 nm ~ 700 nm 정도의 황색~적색의 범위가 바람직하다. 그러나, 퀴녹살린 유도체의 발광 파장은 치환기 효과에 의해 바뀔 수 있으므로, 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 또한, 본 실시형태에 나타내는 전계 발광 소자는 실시형태 1에서 나타낸 것과 마찬가지로, 기판상에 제조하여도 좋고, 혹은 TFT상에 그 TFT와 전기적 접속을 하는 전계 발광 소자로서 제작하여도 좋다.
- [0102] [실시형태 4]
- [0103] 본 실시형태에서는, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 유기 반도체 소자의 일종인 종형(縱型) 트랜지스터(SIT)의 활성층으로서 사용하는 형태를 예시한다.
- [0104] 소자의 구조로서는, 도 16에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 퀴녹살린 유도체로 이루어진 박막 형상의 활성층(1202)을 소스 전극(1201)과 드레인 전극(1203)사이에서 끼우고, 게이트 전극(1204)이 활성층(1202)에 매립된 구조를 적용한다. 부호 1205는 게이트 전압을 인가하기 위한 수단, 부호 1206은 소스-드레인 간의 전압을 제어하기 위한 수단이다.
- [0105] 이와 같은 소자 구조에서, 게이트 전압을 인가하지 않는 상태에서 소스-드레인 사이에 전압을 인가하면, 전계 발광 소자에서 보여지는 바와 같은 전류가 흐른다(ON 상태가 됨). 그리고, 그 상태에서 게이트 전압을 인가하면 게이트 전극(1204) 주변에 공핍층(空乏層)이 발생하고, 전류가 흐르지 않게 된다(OFF 상태가 됨). 이상의 기구에 의해, 트랜지스터로서 동작한다.
- [0106] 종형 트랜지스터에서는, 전계 발광 소자와 마찬가지로, 캐리어 수송성과 양호한 성막성을 겸하여 구비된 재료가 활성층에 요구되지만, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 그 조건을 충분히 만족시키고 있어 유용하다.
- [0107] [실시형태 5]
- [0108] 본 발명의 발광소자는 저(低)구동전압으로 동작하기 때문에, 본 발명을 적용한 발광장치는 저소비전력으로 동작할 수 있다. 그리고, 이와 같은 본 발명을 적용한 발광장치를 적용한 전자 기기도 저소비전력으로 동작시킬 수 있다.
- [0109] 따라서, 본 실시형태에서는, 본 발명을 적용한 발광장치 및 전자 기기에 대하여 도 17 ~ 도 19를 이용하여 설명한다.
- [0110] 본 발명의 발광소자를 기판상에 다수 마련하여 이루어지는 발광장치는 외부 입력 단자의 장착 및 봉지(封止) 후, 표시장치로서 각종 전자 기기에 실장할 수 있다.
- [0111] 본 실시형태에서는, 봉지 후의 발광장치 및 그 발광장치를 실장한 전자 기기에 대하여 도 17 ~ 도 19를 이용하여 설명한다. 그러나, 도 17 ~ 도 19에 나타낸 것은 일 실시예이고, 발광장치의 구성은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 도 17은 봉지 후의 발광장치의 단면도이다. 트랜지스터(6504) 및 발광소자(6505)가 봉입되도록 기판(6500)과 봉지 기판(6501)이 시일(seal)제(6502)에 의해 접합되어 있다. 또한, 기판(6500)의 단부에는 외부 입력 단자가 되는 FPC(flexible printed circuit)(6503)가 장착되어 있다. 또한, 기판(6500)과 봉지 기판(6501)에 봉입된 내부 영역은 질소 등의 불활성 가스 또는 수지 재료로 충전된 상태로 되어 있다.
- [0113] 도 18은 본 발명을 적용한 발광장치를 상면에서 본 모식도이다. 도 18에서, 점선으로 나타낸 부호 6510은 구동 회로부(소스측 구동회로), 부호 6511은 화소부, 부호 6512는 구동회로부(게이트측 구동회로)이다. 화소부(6511)에는 본 발명의 발광소자가 마련되어 있다. 구동회로부(6510, 6512)는 외부 입력 단자인 FPC(6503)와 기판(6500)상에 형성된 배선군을 통하여 접속하고 있다. FPC(6503)로부터 비디오 신호, 클럭 신호, 스타트 신호, 리셋 신호 등을 받아들임으로써 소스측 구동회로(6510) 및 게이트측 구동회로(6512)에 신호가 입력된다. 또한, FPC(6503)에는 프린트 배선 기판(PWB)(6513)이 부착되어 있다. 구동회로부(6510)에는 시프트 레지스터(6515), 스위치(6516), 메모리(래치)(6517, 6518)가 마련되어 있고, 구동회로부(6512)에는 시프트 레지스터(6519), 버퍼(6520)가 마련되어 있다. 또한, 이들 이외의 기능을 구비하고 있어도 좋다. 또한, 구동회로부는 반드시 화소부(6511)와 동일 기판상에 마련되어 있을 필요는 없고, 예를 들어, 배선 패턴이 형성된 FPC상에 IC 칩을 실장한 것(TPC) 등을 이용하여, 기판 외부에 마련하고 있어도 좋다.

- [0114] 도 19에 본 발명을 적용한 발광장치를 실장한 전자 기기의 일 실시예를 나타낸다.
- [0115] 도 19(A)는 본 발명을 적용하여 제조한 노트북형 퍼스널 컴퓨터로서, 본체(5521), 케이싱(5522), 표시부(5523), 키보드(5524) 등에 의해 구성되어 있다. 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치를 표시부로서 조립함으로써 퍼스널 컴퓨터를 완성할 수 있다.
- [0116] 도 19(B)는 본 발명을 적용하여 제조한 휴대 전화기로서, 본체(5552), 표시부(5551)와, 음성 출력부(5554), 음성 입력부(5555), 조작 스위치(5556, 5557), 안테나(5553) 등에 의해 구성되어 있다. 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치를 표시부로서 조립함으로써 휴대 전화기를 완성할 수 있다.
- [0117] 도 19(C)는 본 발명을 적용하여 제조한 텔레비전 수상기로서, 표시부(5531), 케이싱(5532), 스피커(5533) 등에 의해 구성되어 있다. 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치를 표시부로서 조립함으로써 텔레비전 수상기를 완성할 수 있다.
- [0118] 이상과 같이 본 발명의 발광장치는 각종 전자 기기의 표시부로서 사용하는 데 매우 적합하다.
- [0119] 또한, 본 실시형태에서는 노트북형 퍼스널 컴퓨터에 대하여 설명하고 있지만, 이 외에 자동차 내비게이션, 혹은 조명 기기 등에 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치를 실장하여도 상관없다.
- [0120] [실시예 1]
- [0121] (합성예 1)
- [0122] 본 합성예 1에서는, 상기 구조식 (10)으로 나타낸 본 발명의 퀴녹살린 유도체(이하, TPAQn이라 함)의 합성예를 구체적으로 예시한다.
- [0123] [2,3-비스(4-브로모페닐)퀴녹살린의 합성]
- [0124] 먼저, 10 g(27.4 mmol)의 4-브로모벤질과 3.5 g(33.5 mmol)의 o-페닐렌디아민을 500 ml의 가지(eggplant)형 플라스크에 넣고, 클로로포름 내에서 8시간 교반·환류(還流)를 행하였다.
- [0125] 다음에, 실온까지 냉각한 후, 칼럼 크로마토그래피에 의해 잔류한 o-페닐렌디아민을 제거하고, 2,3-비스(4-브로모페닐)퀴녹살린을 얻었다.
- [0126] [TPAQn의 합성]
- [0127] 또한, 상기에서 얻어진 2,3-비스(4-브로모페닐)퀴녹살린을 4.40 g(10.0 mmol) 칭량(秤量)하여 삼구 플라스크에 넣고, 질소 기류 하에서 75 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 다음에, 0.22 g(0.2 mmol)의 Pd(dba)₂, 2.88 g(30 mmol)의 NaO-t-Bu, 3.46 g(20.4 mmol)의 디페닐아민을 첨가하고, 또한 트리(t-부틸호스핀)의 10 wt% 헥산 용액을 1.8 ml 첨가하고, 80℃에서 8시간 가열 교반하였다.
- [0128] 다음에, 실온까지 냉각한 후, 물을 첨가하여 반응을 종료시키고, 클로로포름으로 추출하였다. 또한, 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. 그 후, 클로로포름으로부터 재결정을 행하여, 목적한 TPAQn을 얻었다(황록색 결정, 수량(收量) 2.7 g(수율 : 44%)). 도 3에, TPAQn의 ¹H-NMR 차트를 나타낸다. 또한, 얻어진 TPAQn의 분해 온도는 411℃이고, 저항 가열에 의한 진공 증착법에 의해 용이하게 성막할 수 있었다. 또한, 결정화나 응집 등이 일어나지 않고, 균일한 막을 형성하였다. 또한, 시차 주사 열량 측정 장치(Perkin Elmer사 제품, Pyris 1 DSC)를 사용하여 측정한 결과, 유리 전이점은 93℃, 용점은 214℃, 220℃의 2개소에 각각 관측되었다.
- [0129] TPAQn의 톨루엔 용액 중의 흡수·발광 스펙트럼을 도 4(a)에, 박막의 흡수·발광 스펙트럼을 도 4(b)에 각각 나타낸다. 톨루엔 용액 내에서는 480 nm에 피크를 가지는 청색 발광이고, 박막 상태에서는 500 nm에 피크를 가지는 청록색 발광이었다. 또한, 박막 상태에서의 HOMO 준위를 대기 중의 광전자 분광법(Riken Keiki사 제품, AC-2)으로 측정한 결과, -5.46 eV이었다. 또한, 도 4(b)의 흡수 스펙트럼의 흡수단(吸收端)을 에너지 갭이라고 생각하면, LUMO 준위는 -2.76 eV이었다.
- [0130] 또한, TPAQn의 증착막의 캐리어 이동도를 타임 오브 플라이트(TOF : Time Of Flight)법에 의해 측정한 결과, 홀 이동도는 10⁻⁶ cm²/Vs 정도이고, 전자 이동도는 10⁻⁵ cm²/Vs 정도이었다. 이것으로부터 TPAQn은 홀·전자의 어떠한 캐리어에 대한 수송 특성에도 우수하며, 또한 쌍극성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.
- [0131] (합성예 2)

- [0132] 합성예 1에서의 디페닐아미노 대신에 카르바졸을 사용함으로써, 상기 구조식 (38)로 나타낸 본 발명의 퀴녹살린 유도체(이하, CzQn이라 함)를 얻을 수 있다.
- [0133] 얻어진 CzQn의 분해 온도는 447℃이고, 저항 가열에 의한 진공 증착법에 의해 용이하게 성막할 수 있었다. 또한, 결정화나 응집 등이 일어나지 않고, 균일한 막을 형성하고 있었다.
- [0134] CzQn의 톨루엔 용액 중의 흡수·발광 스펙트럼을 도 5(a)에, 박막의 흡수·발광 스펙트럼을 도 5(b)에 각각 나타낸다. 용액 중에서는 440 nm에 피크를 가지는 자청색 발광이고, 박막 상태에서는 460 nm에 피크를 가지는 청색 발광이었다. 또한, 박막 상태에서의 HOMO 준위를 대기 중의 광전자 분광법(Riken Keiki 제품, AC-2)으로 측정한 결과, -5.94 eV이었다. 또한, 도 5(b)의 흡수 스펙트럼의 흡수단을 에너지 갭이라 생각하면, LUMO 준위는 -3.02 eV이었다.
- [0135] (합성예3)
- [0136] 합성예 1에서의 디페닐아민 대신에 페녹사진을 사용함으로써, 상기 구조식 (50)으로 나타낸 본 발명의 퀴녹살린 유도체(이하, PoxQn이라 함)를 얻을 수 있다.
- [0137] 얻어진 PoxQn의 분해 온도는 434℃이고, 저항 가열에 의한 진공 증착법에 의해 용이하게 성막이 가능하였다. 또한, 결정화나 응집 등이 일어나지 않고, 균일한 막을 형성하고 있었다.
- [0138] 또한, PoxQn의 발광 스펙트럼은 톨루엔 용액 중에서는 556 nm에, 박막 상태에서는 561 nm에 각각 피크를 가지고 있고, 어떤 것도 녹색 발광이었다. 또한, 합성예 1과 같은 방법으로 박막 상태에서의 HOMO 준위와 LUMO 준위를 측정한 결과, HOMO 준위는 -5.59 eV이고, LUMO 준위는 -3.11 eV이었다.
- [0139] (합성예 4)
- [0140] 합성예 1에서의 디페닐아민 대신에 페노티아진을 사용함으로써, 상기 구조식 (56)으로 나타낸 본 발명의 퀴녹살린 유도체(이하, PthQn이라 함)를 얻을 수 있다.
- [0141] 얻어진 PthQn의 분해 온도는 428℃이고, 저항 가열에 의한 진공 증착법에 의해 용이하게 성막할 수 있었다. 또한, 결정화나 응집 등이 일어나지 않고, 균일한 막을 형성하고 있었다.
- [0142] 또한, PthQn의 발광 스펙트럼은 톨루엔 용액 중에서는 575 nm에 피크를 가지는 황색 발광이고, 박막 상태에서는 554 nm에 피크를 가지는 녹색 발광이었다. 또한, 합성예 1과 같은 방법으로 박막 상태에서의 HOMO 준위와 LUMO 준위를 측정한 결과, HOMO 준위는 -5.53 eV이고, LUMO 준위는 -2.81 eV이었다.
- [0143] (합성예 5)
- [0144] 합성예 1에서의 *o*-페닐렌디아민 대신에 9,10-페난트렌디아민을 사용하고, 디페닐아민 대신에 N-(1-나프틸)-N-페닐아민을 사용함으로써, 상기 구조식 (27)로 나타낸 본 발명의 퀴녹살린 유도체(이하, NPADiBzQn이라 함)를 얻을 수 있다.
- [0145] 얻어진 NPADiBzQn의 분해 온도는 460℃이고, 저항 가열에 의한 진공 증착법에 의해 용이하게 성막할 수 있었다. 또한, 결정화나 응집 등이 일어나지 않고, 균일한 막을 형성하였다.
- [0146] 또한, NPADiBzQn의 발광 스펙트럼은 톨루엔 용액 중에서는 469 nm에 피크를 가지는 청색 발광이고, 박막 상태에서는 490 nm에 피크를 가지는 청록색 발광이었다. 또한, 합성예 1과 같은 방법으로 박막 상태에서의 HOMO 준위와 LUMO 준위를 측정한 결과, HOMO 준위는 -5.55 eV이고, LUMO 준위는 -2.91 eV이었다.
- [0147] [실시예 2]
- [0148] 본 실시예에서는, 상기 합성예 1에서 얻어진 본 발명의 퀴녹살린 유도체(TPAQn)만으로 된 발광층을 사용한 전계 발광 소자의 예를 구체적으로 예시한다. 소자 구조는 도 1에 나타낸 것과 같은 구조로 하였다.
- [0149] 먼저, 유리 상에 제 1 전극(101)으로서 ITO가 110 nm 성막된 기판(100)을 사용한다. ITO는 2 mm평방의 크기의 전극으로서 작용하도록 하였다. 또한, ITO는 양극으로서 작용한다.
- [0150] 다음에, 홀 주입층(111)으로서 CuPc를 20 nm, 홀 수송층(112)으로서 α -NPD를 30 nm, 발광층(113)으로서 TPAQn을 30 nm 성막하였다. 또한, 전자 수송층(114)으로서, BCP를 20 nm, Alq를 20 nm 차례로 적층한다. 또한, 본 실시예에서는, 전자 주입을 촉진하기 위한 층으로서 불화 칼슘 2 nm을 전자 수송층(114)상에 적층한 후, 제 2 전극(103)으로서 알루미늄(Al)을 100 nm 적층하고, 본 발명의 유기 반도체 소자(전계 발광 소자)를 얻었다.

- [0151] 얻어진 소자의 휘도-전류밀도(L-J) 특성 및 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 도 6 및 도 7에 나타낸다. 이 소자는 9.4 V의 전압을 인가하였을 때, 21.9 mA/cm²의 전류 밀도의 전류가 흐르고, 1030 cd/m²의 휘도로 발광하였다. 전류 효율은 4.71 cd/A이다.
- [0152] 또한, 이 소자의 발광 스펙트럼을 도 8에 나타낸다. 도 8에 나타내는 바와 같이, 약 500 nm에 피크의 최대값을 가지는 청록색의 발광이었다.
- [0153] [실시예 3]
- [0154] 본 실시예에서는, 상기 합성에 1에서 얻어진 본 발명의 퀴녹살린 유도체(TPAQn)를 발광층의 게스트 재료로서 사용한 전계 발광 소자의 예를 구체적으로 예시한다. 소자 구조는 도 1에 나타낸 것과 같은 구조로 하고, 각 층을 형성하기 위한 재료를 실시예 1에서 설명한 것과 다른 것을 사용하였다.
- [0155] 먼저, 유리 상에 제 1 전극(101)으로서 ITO가 110 nm 성막된 기판(100)을 사용한다. ITO는 2 mm평방의 크기의 전극으로서 작용하도록 하였다. 또한, ITO는 양극으로서 작용한다.
- [0156] 다음에, 홀 주입층(111)으로서 CuPc를 20 nm, 홀 수송층(112)으로서 α -NPD를 30 nm 성막한다. 또한, DNA와 TPAQn을 중량비로 4 : 0.3이 되도록(즉, TPAQn이 약 7 wt%가 됨) 공(共)증착하여, 발광층(113)을 30 nm 성막하였다. 또한, 전자 수송층(114)으로서 BCP를 20 nm으로 하고, 또한, 전자 주입을 촉진하기 위한 층으로서 불화 칼슘 2 nm을 전자 수송층(114) 위에 적층한 후, 제 2 전극(1203)으로서 알루미늄(Al)을 100 nm 적층하여, 본 발명의 유기 반도체 소자(전계 발광 소자)를 얻었다.
- [0157] 얻어진 소자의 휘도-전류 밀도(L-J) 특성 및 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 도 9 및 도 10에 나타낸다. 이 소자는 8.2 V의 전압을 인가하였을 때, 20.2 mA/cm²의 전류 밀도의 전류가 흐르고, 1025 cd/m²의 휘도로 발광하였다. 전류 효율은 5.08 cd/A이다.
- [0158] 또한, 이 소자의 발광 스펙트럼을 도 11에 나타낸다. 도 11에 나타내는 바와 같이, 약 480 nm에 피크의 최대값을 가지는 청색의 발광이었다.
- [0159] [실시예 4]
- [0160] 본 실시예에서는, 상기 합성에 1에서 얻어진 본 발명의 퀴녹살린 유도체(TPAQn)를 발광층의 호스트 재료로서 사용한 전계 발광 소자의 예를 구체적으로 예시한다. 여기에서는 특히, 게스트로서 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 인광체를 사용한 소자를 예시한다. 소자 구조는 도 1에 나타낸 것과 같은 구조로 하고, 각 층을 형성하기 위한 재료를 실시예 1에 나타낸 것과 다른 것을 사용하였다.
- [0161] 먼저, 유리 상에 제 1 전극(101)으로서 ITO가 110 nm 성막된 기판(100)을 사용한다. ITO는 2 mm평방의 크기의 전극으로서 작용하도록 하였다. 또한, ITO는 양극으로서 작용한다.
- [0162] 다음에, 홀 주입층(111)으로서 CuPc를 20 nm, 홀 수송층(112)으로서 α -NPD를 30 nm 성막한다. 또한, Ir(btp)₂(acac)가 약 8.8 wt% 포함되도록 TPAQn과 Ir(btp)₂(acac)를 공증착하여, 발광층(113)을 30 nm 성막하였다. 또한, 전자 수송층(114)으로서 BCP를 10 nm, Alq를 20 nm 차례로 적층한다. 또한, 전자 주입을 촉진하기 위한 층으로서 불화 칼슘 2 nm을 전자 수송층(114)상에 적층한 후, 제 2 전극(103)으로서 알루미늄(Al)을 100 nm 적층하여, 본 발명의 유기 반도체 소자(전계 발광 소자)를 얻었다.
- [0163] 얻어진 소자의 전류 효율-휘도(η -L) 특성 및 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 도 12 및 도 13 중 「실시예 4」에 나타낸다. 이 소자는 약 200 cd/m²의 휘도로 발광할 때의 구동 전압이 7.2 V이고, 이때 흐르고 있는 전류의 전류 밀도는 4.58 mA/cm²이었다. 전류 효율은 4.14 cd/A이다.
- [0164] 또한, 이 소자의 발광 스펙트럼을 도 14에 나타낸다. 스펙트럼의 형상으로부터, 인광체인 Ir(btp)₂(acac)로부터의 발광인 것을 알 수 있었다. 또한, CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.31, 0.69)이고, 색도가 좋은 적색 발광이었다.
- [0165] 또한, 앞에서 설명한 바와 같이, 200 cd/m² 시의 전류 효율은 4.14 cd/A이고, 적색 발광소자로서는 매우 효율이 높은 소자를 달성할 수 있었다. 이와 같은 높은 효율은 인광체를 사용한 소자의 특징이고, 본 실시예의 소자는 그 특징을 충분히 끌어내고 있다. 따라서, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 인광체를 사용한 발광층에서의 호스트 재료로서 적합하다.
- [0166] (비교예 1)

- [0167] 실시예 4에 대한 비교를 위해, Ir(btp)₂(acac)를 게스트로서 사용한 종래의 전계 발광 소자의 특성을 예시한다. 소자 구조로서는 발광층(113)을 제외하고 실시예 4와 같은 구성이다. 발광층(113)은 CBP를 호스트로 한 종래의 구성이고, Ir(btp)₂(acac)의 첨가 농도는 약 7.5 wt%로 하였다.
- [0168] 얻어진 소자의 전류 효율-휘도(η -L) 특성 및 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 도 12 및 도 13 중의 「비교예 1」에 나타낸다. 이 소자는 약 200 cd/m²의 휘도로 발광할 때의 구동 전압이 9.0 V이고, 이때 흐르는 전류의 전류 밀도는 5.55 mA/cm²이었다. 전류 효율은 3.55 cd/A이다.
- [0169] 또한, 이 소자의 발광 스펙트럼은 도 14의 스펙트럼과 거의 같았다. CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.31, 0.67)이었다.
- [0170] 실시예 4와 비교하면, 발광 스펙트럼이나 색도는 거의 같지만, 전류 효율이 약간 나쁘다(도 12). 따라서, 본 발명의 퀴녹살린 유도체가 인광체를 사용한 발광층의 호스트 재료로서 종래의 재료보다 적합하다는 것을 알 수 있었다.
- [0171] 또한, 본 비교예 1은 실시예 4에 비하여 구동 전압도 상승하고 있다(도 13). 예를 들어 약 200 cd/m²를 달성하기 위한 구동 전압은 실시예 4(7.2 V)에 대하여 1.8 V나 높은 9.0 V이다. 따라서, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 호스트 재료로서 사용함으로써, 종래보다도 구동 전압을 저감할 수 있었다.
- [0172] 도 15에 실시예 4 및 비교예 1의 전류-전압(I-V) 특성을 나타내었다. 확실하게 실시예 4가 저전압측으로 시프트하고 있고, 전류가 흐르기 쉽다는 것을 나타내고 있다. 이것으로부터, 본 발명의 퀴녹살린 유도체가 CBP에 비하여 캐리어 수송성의 면에서 우수하며, 구동 전압의 저감에 기여하고 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 우수한 캐리어 수송성을 가지고 있기 때문에, 다른 다양한 발광체에 대한 호스트 재료로서 사용한 경우에도, 마찬가지로 구동 전압을 저감할 수 있다고 생각된다.
- [0173] 이상으로부터, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 발광층에서의 호스트 재료로 함으로써, 구동 전압을 저감할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 특히 인광체의 호스트 재료로서 사용함으로써, 종래보다도 고효율이고 구동 전압이 낮은 전계 발광 소자를 달성할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0174] [실시예 5]
- [0175] 본 실시예에서는, 상기 합성에 1에서 얻어진 본 발명의 퀴녹살린 유도체(TPAQn)를 발광층의 호스트 재료로서 사용한 전계 발광 소자의 예를 구체적으로 예시한다. 여기에서는 특히 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 나타내는 인광체를 게스트로서 사용한 소자를 예시한다. 소자 구조는 실시예 4의 구조로부터 BCP를 제외한 것 이외는 실시예 4와 거의 같은 구성으로 하였다.
- [0176] 먼저, 유리 상에 제 1 전극(101)으로서 ITO가 110 nm 성막된 기판(100)을 사용한다. ITO는 2 mm평방의 크기의 전극으로서 작용하도록 하였다. 또한, ITO는 양극으로서 작용한다.
- [0177] 다음에, 홀 주입층(111)으로서 CuPc를 20 nm, 홀 수송층(112)으로서 α -NPD를 40 nm 성막한다. 또한, Ir(btp)₂(acac)가 약 10 wt% 함유되도록 TPAQn과 Ir(btp)₂(acac)를 공중착하여, 발광층(113)을 30 nm 성막하였다. 또한, 전자 수송층(114)으로서 Alq를 20 nm 적층한다. 또한, 전자 주입을 촉진하기 위한 층으로서 불화 칼슘 2 nm을 전자 수송층(114)상에 적층한 후, 제 2 전극(103)으로서 알루미늄(Al)을 100 nm 적층하여, 본 발명의 유기 반도체 소자(전계 발광 소자)를 얻었다.
- [0178] 얻어진 소자의 전류 효율-휘도(η -L) 특성 및 휘도-전압(L-V) 특성을 각각 도 12 및 도 13 중의 「실시예 5」에 나타낸다. 이 소자는 약 200 cd/m²의 휘도로 발광할 때의 구동 전압이 6.6 V이고, 이때 흐르고 있는 전류의 전류 밀도는 5.79 mA/cm²이었다. 전류 효율은 3.34 cd/A이다.
- [0179] 또한, 이 소자의 발광 스펙트럼은 도 14의 스펙트럼과 거의 같았다. CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.32, 0.68)이고, 색도가 좋은 적색 발광을 나타내었다.
- [0180] 전류 효율은 종래(비교예 1)와 거의 동등하고, 적색 발광소자로서는 효율이 높은 소자를 달성할 수 있었다(도 12). 또한, 도 13으로부터, 비교예 1에 비하여 구동 전압이 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 예를 들어, 약 200 cd/m² 시의 구동 전압은 6.6 V이고, 비교예 1의 9.0 V에 비하여 2.4 V나 저하되어 있다. 도 15 중의 「실시예 5」에 나타낸 I-V 특징은, 역시 종래(비교예 1)에 비하여 저전압측으로 시프트하고 있고, 본 발명의 퀴녹살린 유도체의 높은 캐리어 수송성이 구동 전압의 저하에 기여하고 있는 것이라고 생각된다.

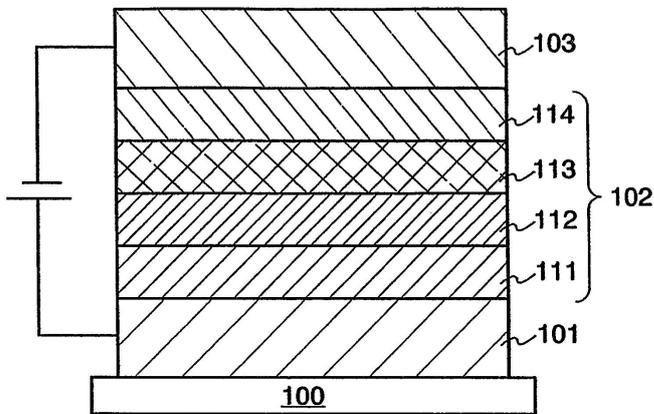
[0181] 또한, 특히 주목해야 할 것은, 실시예 4나 비교예 1에서 전자 수송층에 적용하고 있는 BCP를 사용함이 없이 고 효율의 소자를 달성할 수 있다는 점이다. 인광체를 발광시키는 소자에서는, 실시예 4나 비교예 1의 BCP와 같이, 통상은 홀이나 여기자(exciton)를 가둘 수 있는 재료, 즉, 홀 블록킹 재료나 여기자 블록킹 재료로 된 전자 수송층(소위 홀 블록킹 층)을 발광층의 옆에 마련할 필요가 있다고 생각되었다. 그러한 층을 형성하지 않으면, Alq와 같은 통상 잘 사용되고 있는 전자 수송층의 재료에 인광체의 여기 에너지가 이동하게 되고, 효율 좋게 인광체를 발광시킬 수 없기 때문이다.

[0182] 그러나, 본 실시예 5에 의하면, 본 발명의 퀴녹살린 유도체를 인광체에 대한 호스트 재료에 사용한 경우, 소위 홀 블록킹 층을 일부러 마련할 필요가 없고, 층의 수를 줄일 수 있다. 또한, BCP 등의 홀 블록킹 재료·여기자 블록킹 재료는 일반적으로 결정화가 심하고, 신뢰성의 저하로 이어지기 때문에, 그들 재료를 사용할 필요가 없어진다는 본 실시예 5의 결과는 인광체를 사용한 전계 발광 소자의 신뢰성 향상이라는 장점으로도 이어진다.

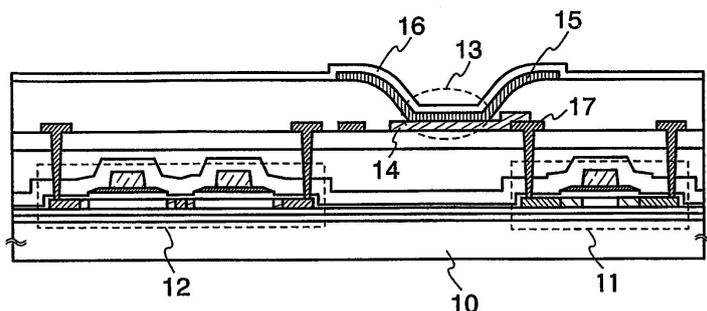
[0183] 또한, 본 실시예 5의 결과는 본 발명의 퀴녹살린 유도체로부터 인광체로의 에너지 이동의 효율이 극히 양호하다는 것을 나타내고 있다. 그러한 의미에서도, 본 발명의 퀴녹살린 유도체는 인광체를 사용한 발광층에서의 호스트 재료로서 매우 적합하다는 것을 알 수 있다.

도면

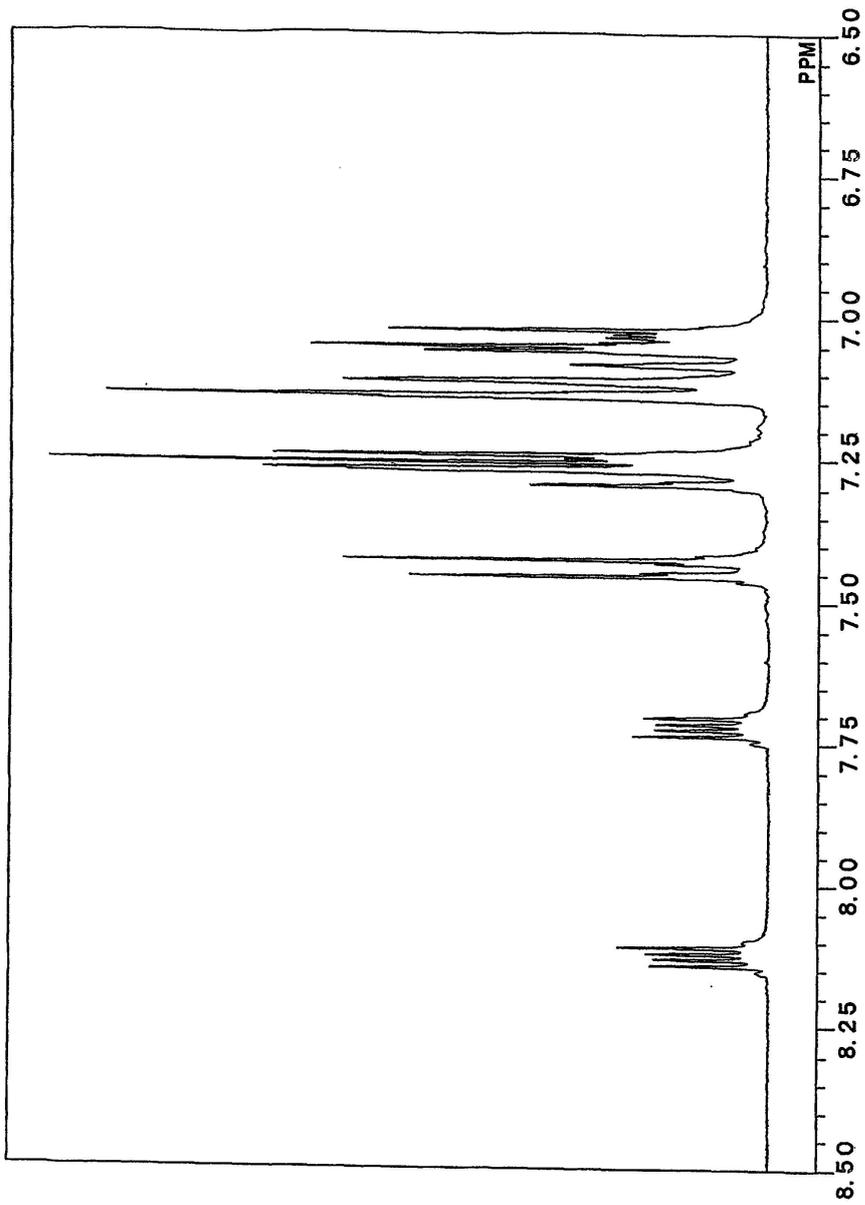
도면1



도면2

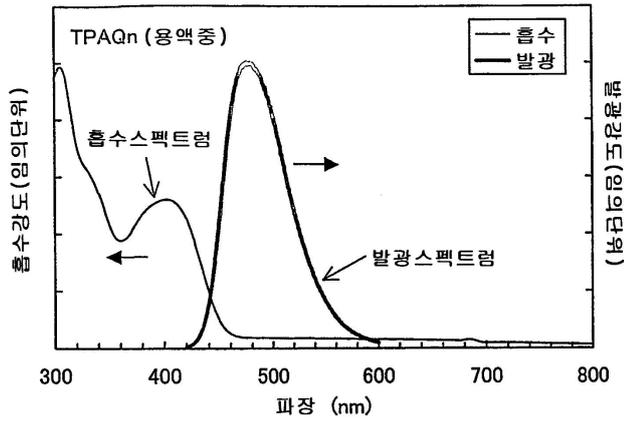


도면3

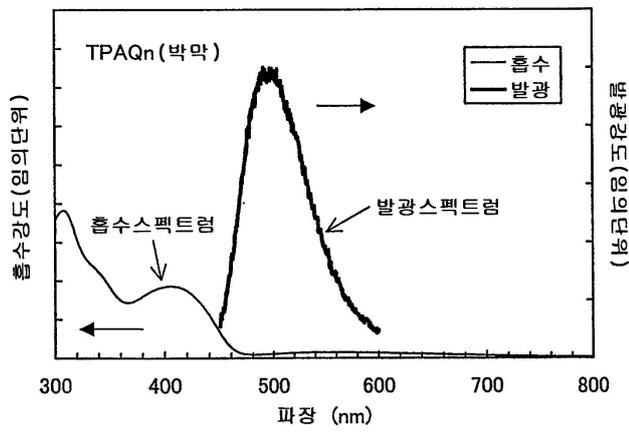


도면4

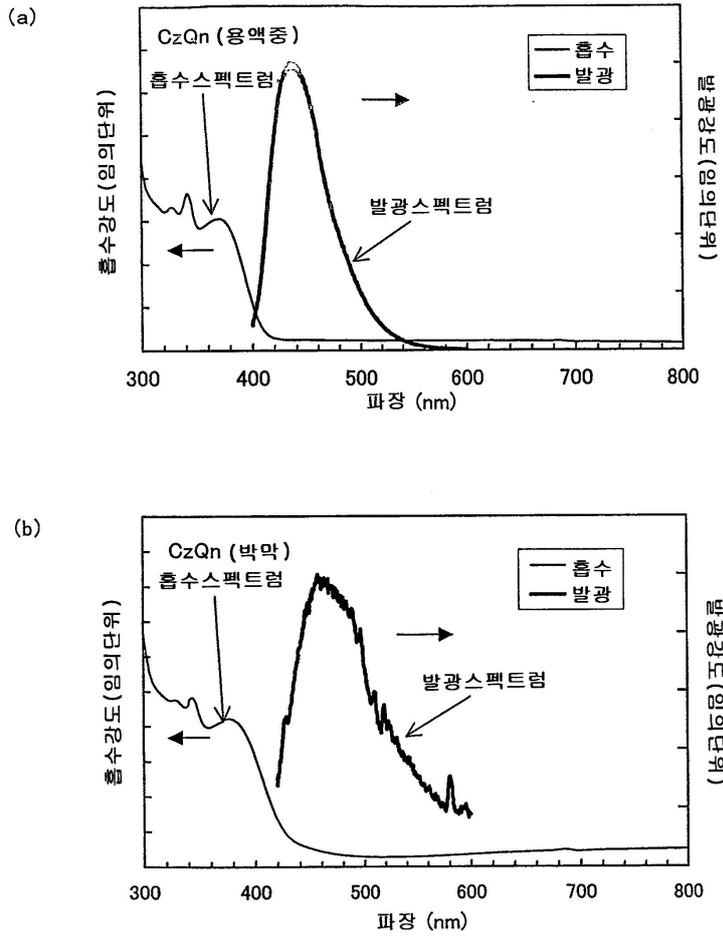
(a)



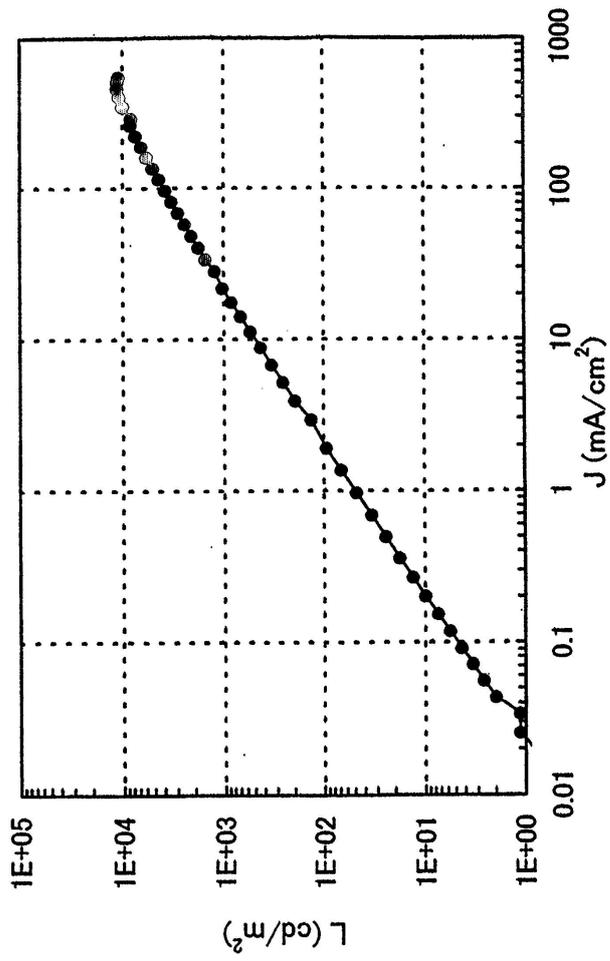
(b)



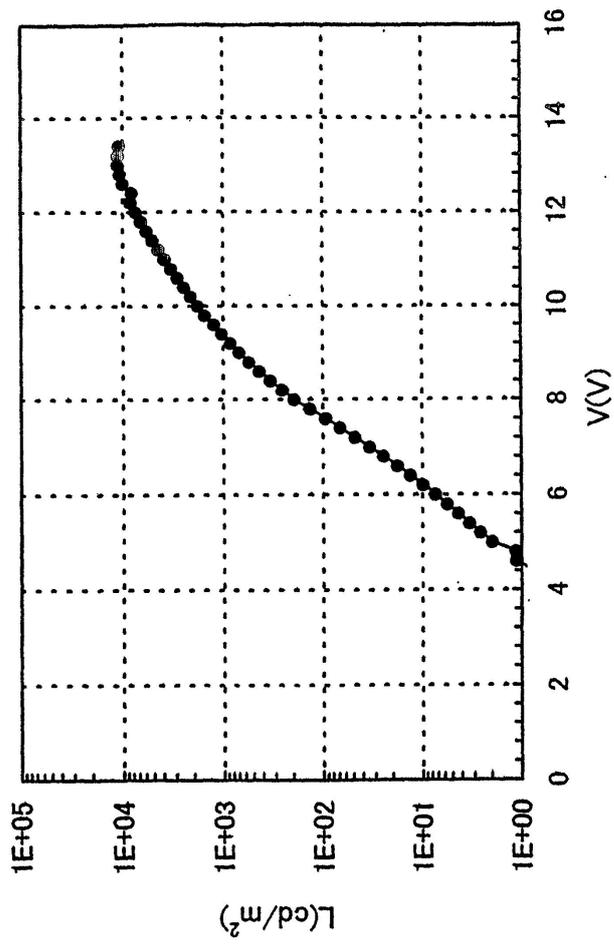
도면5



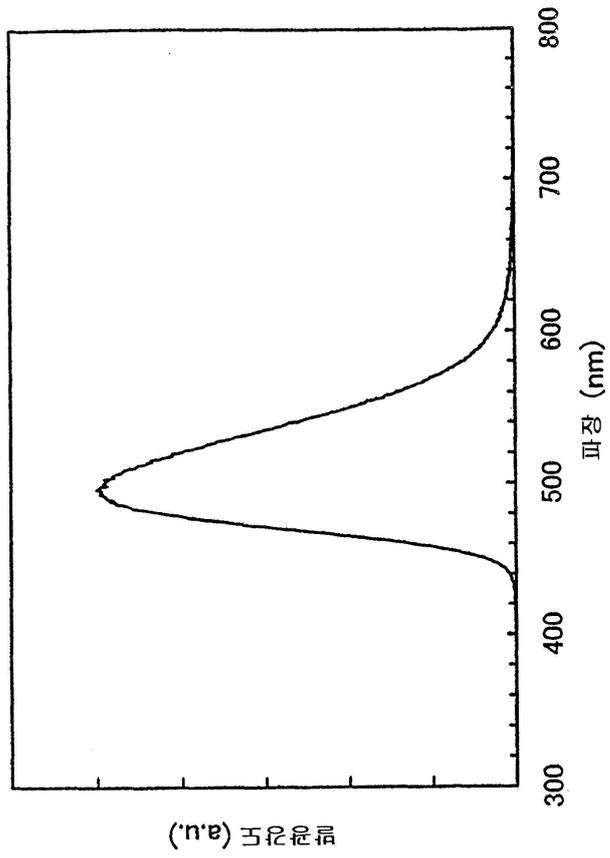
도면6



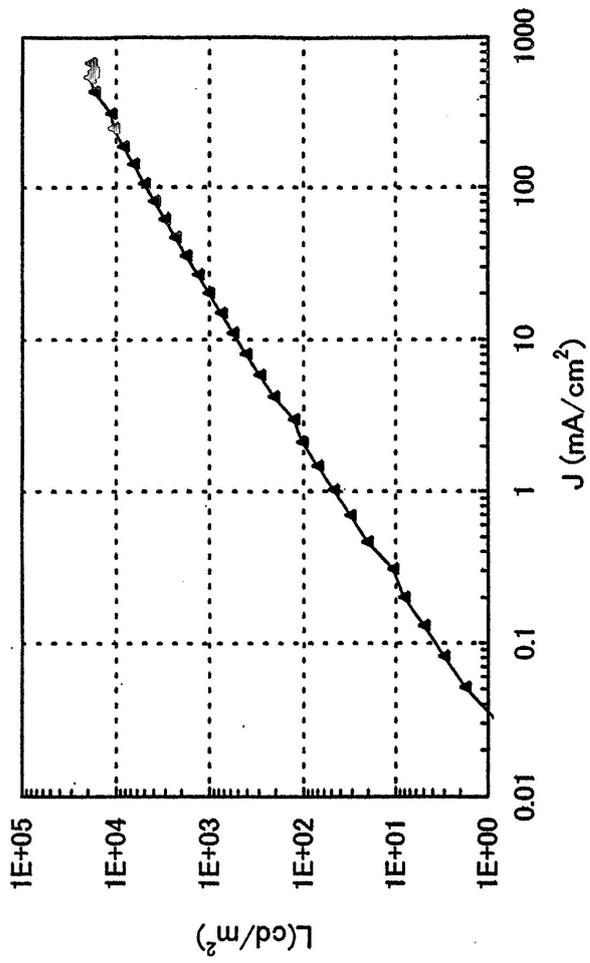
도면7



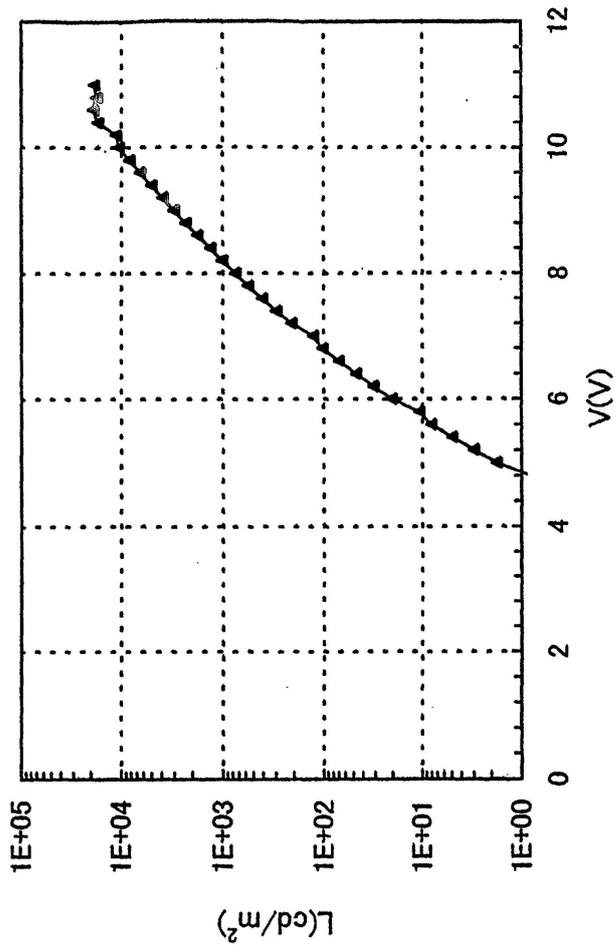
도면8



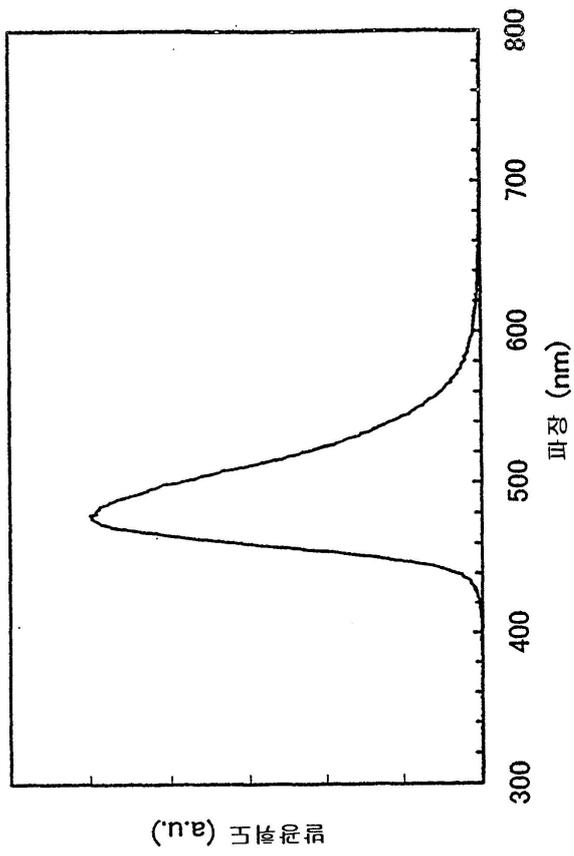
도면9



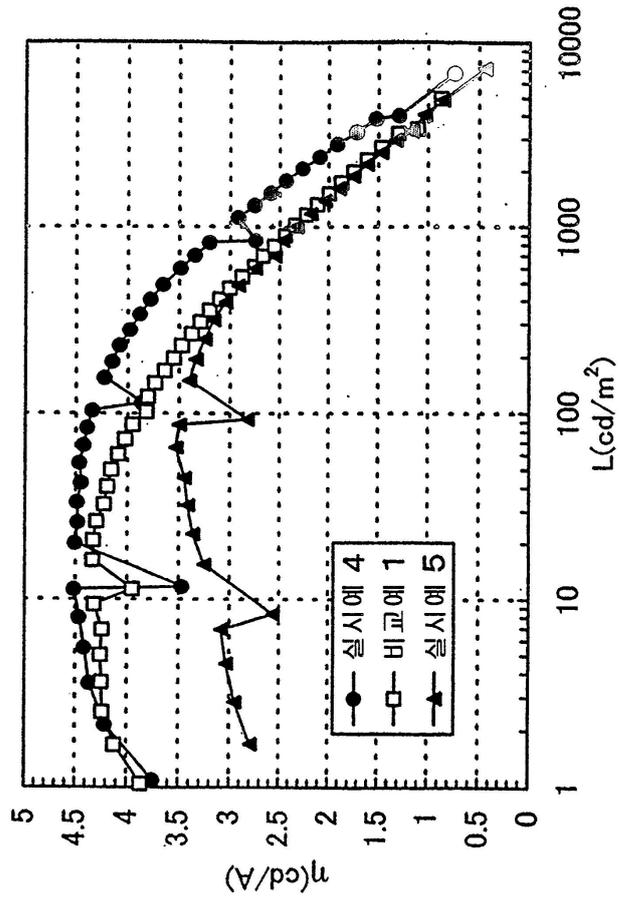
도면10



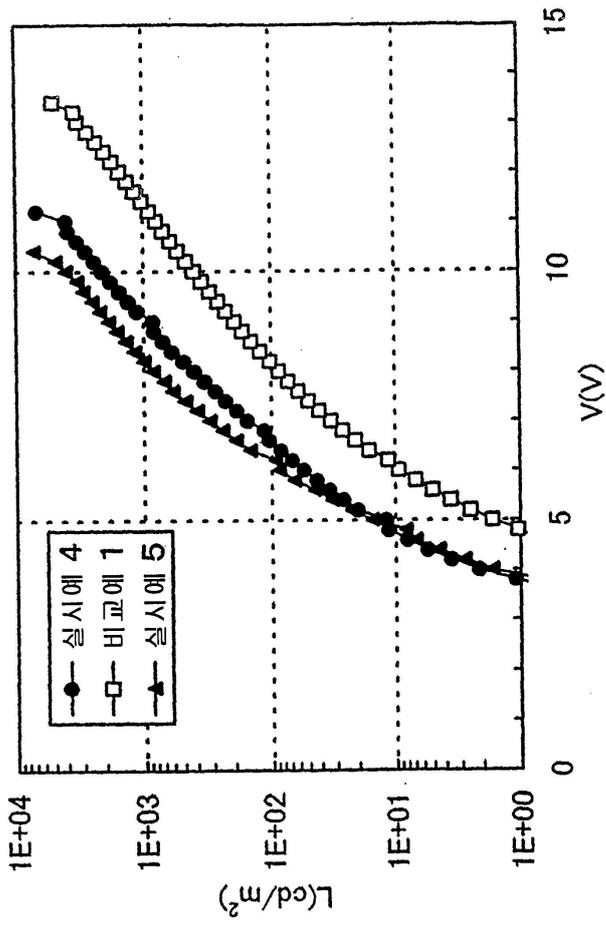
도면11



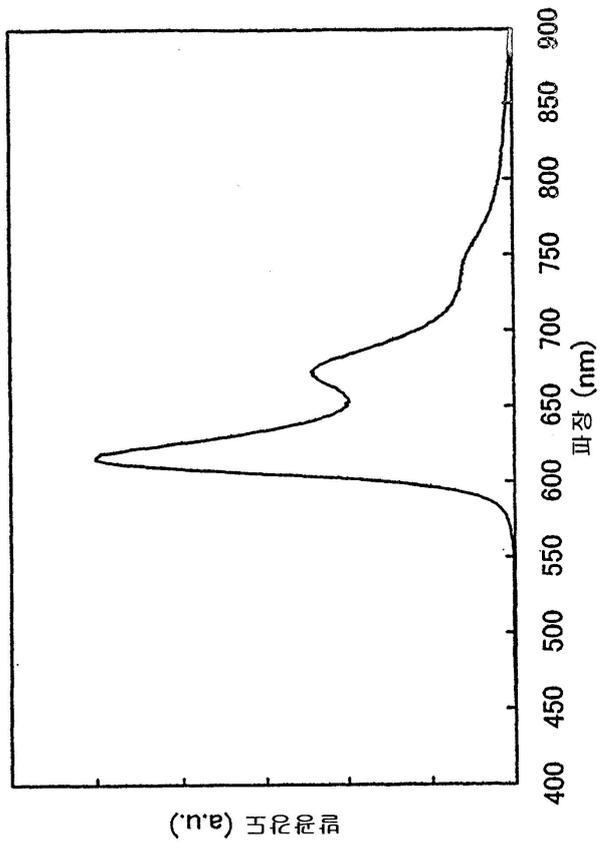
도면12



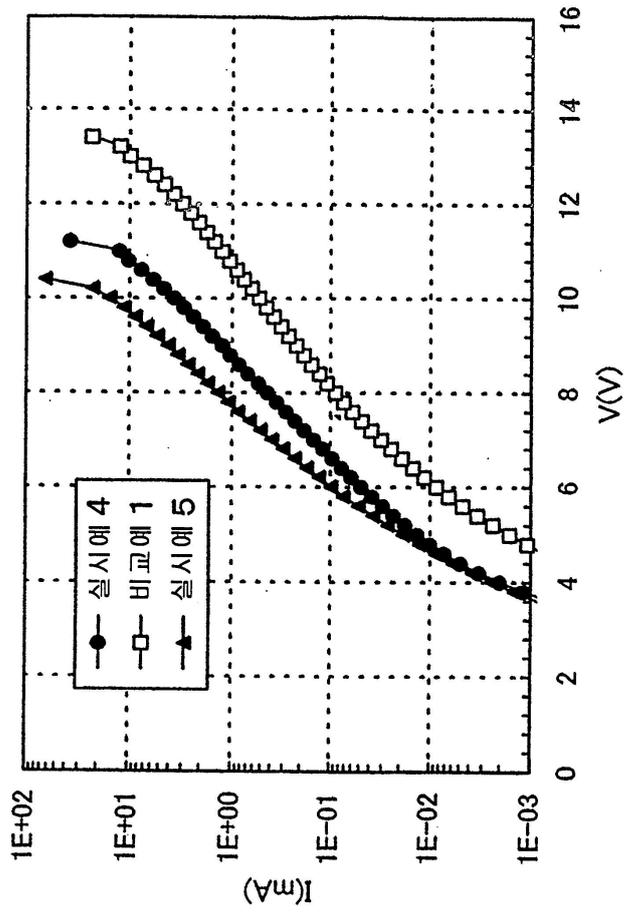
도면13



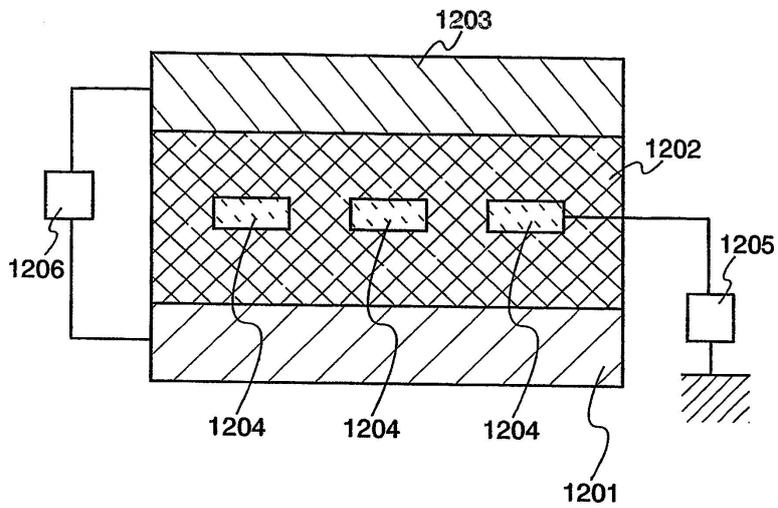
도면14



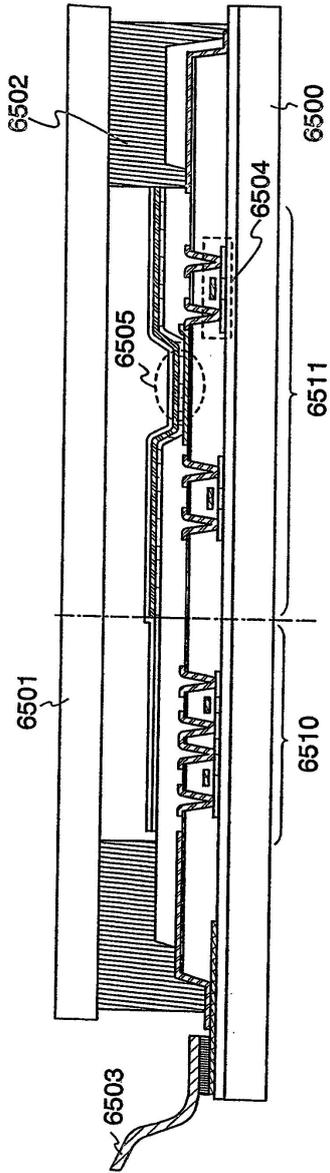
도면15



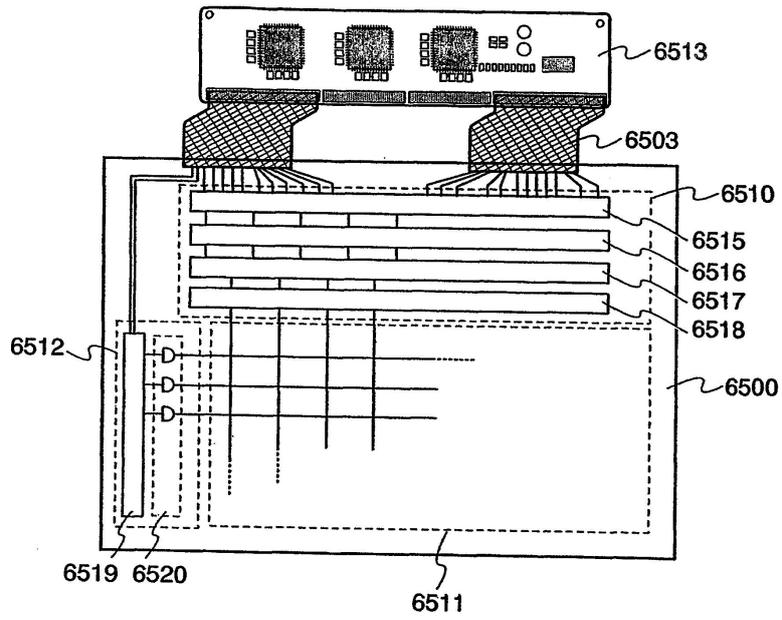
도면16



도면17



도면18



도면19

