(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0015574
(43) 공개일자 2007년02월05일

(21) 출원번호 10-2006-7023685
(22) 출원일자 2006년11월13일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/008353
국제출원일자 2005년05월06일
(87) 국제공개번호 WO 2005/112519
국제공개일자 2005년11월24일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00144732 2004년05월14일 일본(JP)

(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 1반 1고

(72) 발명자 이케다 기요시
일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
이토 미츠노리
일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치
아라카네 다카시
일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280반치

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 유기 전기발광 소자

(57) 요약

본 발명은 발광효율 및 내열성이 높고, 매우 수명이 긴 유기전기 발광소자를 제공한다. 본 발명의 유기전기 발광소자는, 음극과 양극 사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기박막층이 삽입되어 있는 유기전기 발광소자에 있어서, 상기 발광층이 축합환 함유화합물과 적색계 발광성 금속 착체를 함유한다. 상기 축합환 함유 화합물이 호스트재료이고, 상기 적색계 발광성 금속 착체가 인광성 도펀트인 것이 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

음극과 양극 사이에, 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기 박막층이 삽입되어 있는 유기전기 발광소자에 있어서, 상기 발광층이 축합환 함유 화합물과 적색계 발광성 금속 착체를 함유하는 유기전기 발광소자.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 축합환 함유 화합물이 호스트 재료이고, 상기 적색계 발광성 금속착체가 인광성 도펀트인 유기전기 발광소자.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 적색계가 황색, 등색, 적등색 또는 적색인 유기전기 발광소자.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적색계 발광성 금속 착체가 560 내지 700 nm에서 피크파장을 갖는 발광 스펙트럼을 나타내는 유기전기 발광소자.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 축합환 함유 화합물이 하기 화학식 1 및/또는 2로 표시되는 화합물인 유기전기 발광소자:

화학식 1

$(Cz\text{-}L)_m\text{-}FA$

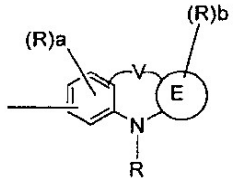
화학식 2

$(Cz)_n\text{-}L\text{-}FA$

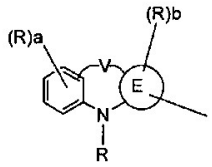
상기 식에서,

Cz는 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 카바졸릴기류 또는 인돌릴기류이며:

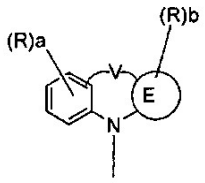
화학식 3



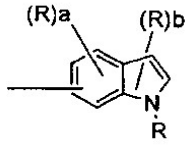
화학식 4



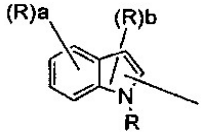
화학식 5



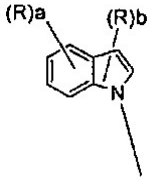
화학식 6



화학식 7



화학식 8



(상기 화학식 3 내지 8에 있어서,

a 및 b는 각각 0 내지 4의 정수이고,

R은 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 핵원자수 5 내지 50의 헤테로환기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 카복실기, 할로겐원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이며, R이 복수개인 경우, 이들은 서로 결합하여 환구조를 형성할 수 있고,

V는 단일 결합, $-CR_0R_0'$, $-SiR_0R_0'$, -O-, -CO- 또는 $-NR_0$ (이때, R_0 및 R_0'은 각각 독립적으로, 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 핵원자수 5 내지 50 헤테로환기, 또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 50의 알킬기임) 이고,

E는 기호 E를 둘러싸는 원(circle)이 나타내는 환상구조를 나타내며, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 3 내지 20의 시클로알칸 잔기 (이의 탄소원자는 질소원자로 치환될 수 있음), 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 4 내지 50의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 핵원자수 4 내지 50의 헤테로환기이다);

L은, 단일 결합, 고리 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소환기, 고리 탄소수 2 내지 50의 헤테로환기, 고리 탄소수 2 내지 50의 아릴치환 헤테로환기, 고리 탄소수 2 내지 50의 다이아릴 치환 헤테로환기, 또는 고리 탄소수 2 내지 50의 트라이아릴 치환 헤테로환기이며, 이들 각 기는 치환기를 가질 수도 있으며, L이 복수개인 경우, 이들은 동일하거나 다를 수 있고;

m 및 n은 각각 0 내지 10의 정수이며;

FA는, 치환 또는 비치환된 고리 탄소수 6 내지 50의 축합환기이고, 단, FA는 비치환된 카바졸릴기는 아니다.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 축합환 함유 화합물에 함유되는 축합환기가, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기, 콜로닐기, 벤조싸이오페닐기, 옥사다이아졸릴기, 다이페닐안트라닐기, 인돌릴기, 벤조퀴놀릴기, 플루오렌일기, 비스플루오렌일기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 피라진일기, 피리미딘일기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 프탈라디닐기, 나프티리디닐기, 퀴녹살린일기, 퀴나졸리닐기, 신노리닐기, 프테리디닐기, 페리미디닐기, 페난트롤릴기, 피롤로이미다졸릴기, 피롤로트라이아졸릴기, 피라졸로이미다졸릴기, 피라졸로트라이아졸릴기, 피라졸로피리미디닐기, 피라졸로트라이아지닐기, 이미다조이미다졸릴기, 이미다조피리다지닐기, 이미다조피리딘일기, 이미다조피라지닐기, 트라이아졸로피리딘일기, 벤조이미다졸릴기, 나프토이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 나프토옥사졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 나프토싸이아졸릴기, 벤조트라이아졸릴기, 테트라자인데닐기, 및 트라이아지닐기 중에서 선택되는 적어도 1종인 유기전기 발광소자.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

음극과 유기박막층과의 계면영역에 환원성 도펀트가 첨가되어 있는 유기전기 발광소자.

명세서

기술분야

본 발명은 유기 전기발광(EL) 소자에 관한 것으로서, 특히 발광효율 및 내열성이 높고 수명이 매우 긴 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

전극들 사이에 유기발광층을 삽입시킨 유기 EL 소자는 통상 다음과 같은 이유로 연구 개발되었다:

(1) 완전 고체 소자이기 때문에, 취급이나 제조가 용이하다.

(2) 자기발광이 가능하기 때문에, 발광부재를 필요로 하지 않는다.

(3) 시인성이 우수하기 때문에, 디스플레이에 적합하다.

(4) 풀컬러화가 용이하다.

일반적으로 유기 EL 소자에서는 유기발광 매체에서 1중항(singlet) 여기상태 (본원에서는 이하에서 "S1 상태"로 칭할 수도 있음)에 있는 형광분자가 기저상태로 방사천이할 때에 생기는 에너지 변환인 형광발광(luminescence)현상을 이용한다. 또한, 유기발광매체에 있어서, 삼중항(triplet) 여기상태(이하 본원에서는 "T1 상태"로 칭할 수도 있음)에 있는 형광분자도 가정된다. 그러나, 기저상태로의 방사천이가 금제천이(forbidden transition)가 되기 때문에, 이러한 형광분자는 비방사성천이에 의해 3중항 여기상태로부터 서서히 다른 상태에 천이하게 된다. 그 결과, 형광발광이 생기는 대신에 열에너지가 방출된다.

본원에 사용된 "1중항" 및 "3중항"이란 용어는 형광분자의 전체 스핀각 운동량과 전체 궤도각 운동량과의 조합수에 의해서 결정되는 에너지의 다중성을 의미한다. 즉, 1중항 여기상태란 비쌍(unpaired) 전자가 없는 기저상태로부터 전자의 스핀상태를 바꾸지 않는 채로 1개의 전자를 보다 높은 에너지준위로 천이시킨 경우의 에너지상태로 정의된다. 또한, 3중항 여기상태란 전자의 스핀상태를 반대방향으로 한 상태로 1개의 전자를 보다 높은 에너지준위로 천이시킨 경우의 에너지상태로 정의된다. 물론, 이와 같이 정의되는 3중항 여기상태로부터의 발광을, 매우 낮은 온도, 예컨대, 액체 질소의 액화온도(-196℃)에서 관찰할 수 있지만, 이는 실용적인 온도조건이 아니고, 더구나 발광량이 미미하다.

한편, 종래의 유기 EL 소자에 있어서의 총 발광효율은, 주입된 전하 캐리어(전자 및 정공)의 재결합효율(Φrec), 및 생성된 여기자가 방사천이를 일으키는 확률(Φrad)과 관계있으며, 유기 EL 소자에 있어서의 총 발광효율(Φe1)는 다음 화학식으로 표시된다.

$$\Phi e1 = \Phi rec \times 0.25\ \Phi rad$$

여기서, Φrad의 계수 0.25는 1중항 여기자(exiton)의 생성확률을 1/4로 고려하여 결정한 것이다. 따라서, 재결합 및 여기자의 방사감쇠가 확률계수 1로 일어난다고 해도 유기 EL 소자의 발광효율의 이론적 상한치는 25%가 된다.

이와 같이, 종래의 유기 EL 소자에 있어서는, 3중항 여기자를 실질적으로 이용할 수 없고, 1중항 여기자만이 방사천이를 생기게 하기 때문에, 발광효율의 상한치가 낮다고 하는 문제가 있었다. 따라서, 실온조건에서도, 유기발광재료(호스트재료)의 3중항 여기자 (3중항 여기상태)를 이용하여, 생성된 3중항 여기자로부터 인광성 도펀트로 에너지를 이동시키는 것에 의해 형광 발광 현상을 일으키는 것이 시도되고 있다 (예를들면 논문[Jpn.J.App1.Phys., 38(1999) L1502] 참조). 보다 구체적으로는, 4,4-N,N-다이카바졸릴바이페닐과, 인광성 도펀트로서의 Ir 착체로 구성된 유기발광층을 포함하는 유기 EL 소자를 구성함으로써 형광 발광 현상을 야기시키는 것이 보고되어 있다.

이러한 상황에서, 최근에는 3중항 여기자를 이용한 인광소자의 연구가 진행되고 있다. 예컨대, 일본 특허 공개 2001-072927호 공보, 일본 특허 공개2003-077674호 공보, 및 일본 특허 공개 2003-031371호 공보에 의하면, 카바졸릴기의 연결기로서 나프틸기나 안트라닐기를 이용한 화합물이 호스트 화합물로서 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 2002-193952호 공보에 의하면, 트라이아진 환과 카바졸릴기가 서로 연결된 특정한 화합물군이 청색용 호스트 화합물로서 개시되어 있다. 그러나, 이들 화합물을 이용한 유기 EL 소자의 성능은 실용적인 면에서 충분하지 않으며, 적색계 인광용 호스트 재료로서 나프틸기나 안트라닐기같은 축합환을 분자내에 포함하는 화합물은 개시되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위한 것으로, 발광효율 및 내열성이 높고 수명이 긴 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 한 결과, 인광용 호스트 재료로 유용하다고 인식되어 있지 않던 축합환 함유 화합물을 적색계 인광성 금속 착체의 호스트 재료로 이용하는 것에 의해, 3중항 여기자 상태를 이용하여 효과적으로 적색계의 형광 발광 (인광발광을 포함)을 가능하게 하면서도 실용적인 수명을 갖고, 발광효율 및 내열성이 우수한 유기 EL 소자가 얻어짐을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 본 발명은, 음극과 양극 사이에, 적어도 발광층을 함유하는 유기 박막층이 일층 또는 복수층 삽입되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 발광층이 축합환 함유 화합물과 적색계의 발광성 금속 착체를 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 효과

본 발명의 유기 EL 소자는, 3중항 여기자 상태를 이용하여 효과적으로 적색계의 형광 발광(인광 발광 포함)시킬 수 있으며, 발광효율 및 내열성이 높고, 수명이 매우 길며, 따라서 실용적이다.

발명의 바람직한 양태

본 발명의 유기 EL 소자는, 음극과 양극사이에 적어도 발광층을 갖는 일층 또는 복수층으로 이루어지는 유기박막층이 삽입되어 있는 유기 EL 소자에 있어서, 상기 발광층이 축합환 함유 화합물과 적색계의 발광성 금속 착체를 함유한다.

본 발명에 있어서, 상기 적색계는 황색, 등색, 적등색, 또는 적색인 것이 바람직하고, 상기 적색계의 발광성 금속 착체가 560 내지 700 nm에서 피크 파장을 갖는 발광 스펙트럼을 나타내는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 축합환 함유 화합물이 호스트 재료이며, 상기 적색계의 발광성 금속착체가 인광성 도펀트인 것이 바람직하다. 이 이유는, 호스트재료가 상기 축합환 함유 화합물인 경우, 상기 인광성 도펀트와 조합되면 실온조건(20℃)에서도, 상기 축합환 함유 화합물의 3중항 여기자 상태를 효과적으로 이용할 수 있기 때문이다. 즉, 상기 축합환 함유 화합물에서 생성된 3중항 상태로부터 인광성 도펀트로 에너지를 효과적으로 이동시키는 것에 의해 형광 발광 현상을 야기시킬 수 있기 때문이다.

또한, 상기 축합환 함유 화합물은, 유리전이온도가 120 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 120 내지 190 ℃ 범위인 것이 보다 바람직하며, 140 내지 180 ℃ 범위인 것이 더 더욱 바람직하다. 유리전이온도가 120 ℃ 이상이면, 인광성 도펀트와 조합되는 경우 결정화되기 어렵고, 수명이 길게 유지되며, 고온 환경 조건에서 통전한 경우 단락(short)이 발생하기 어렵고, 유기 EL 소자의 사용환경이 제한되지 않는다. 또한, 유리전이온도가 190℃ 이하이면, 증착에 의해 성막할 때 열분해가 그다지 일어나지 않으며, 취급이 용이하다. 한편, 유리전이온도(Tg)는 주사형 열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 질소순환상태로, 예컨대 10℃/분의 승온 조건으로 가열한 경우에 얻어지는 비열의 변화점으로서 구할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 발광층의 상기 축합환 함유 화합물의 3중항 에너지를 E1로 하고, 인광성 도펀트의 3중항 에너지의 값을 E2로 할 때, E1 > E2의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 즉, 이러한 3중항 에너지 관계로 상기 축합환 함유 화합물과 인광성 도펀트를 조합하는 것에 의해 실온조건에서도 상기 축합환 함유 화합물의 3중항 여기자 상태를 확실히 이용할 수 있게 된다. 즉, 상기 축합환 함유 화합물에서 생성된 3중항 상태로부터 인광성 도펀트로 에너지를 확실히 이동시키는 것에 의해 형광 발광 현상을 생기게 할 수 있다.

본 발명의 상기 축합환 함유 화합물에 함유되는 축합환기로서는, 고리 탄소수 6 내지 50의 것이 바람직하고, 예컨대, 나프틸기, 안트라닐기, 페난트릴기, 피렌일기, 콜로닐기, 벤조싸이오페닐기, 옥사다이아졸릴기, 다이페닐안트라닐기, 인돌릴기, 벤조퀴놀릴기, 플루오렌일기, 비스플루오렌일기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 피라진일기, 피리미딘일기, 인다졸릴기, 푸리닐기, 프탈라디닐기, 나프티리디닐기, 퀴녹살린일기, 퀴나졸리닐기, 신노리닐기, 프테리디닐기, 페리미디닐기, 페난트롤릴기, 피롤로이미다졸릴기, 피롤로트라이아졸릴기, 피라졸로이미다졸릴기, 피라졸로트라이아졸릴기, 피라졸로피리미디닐기, 피라졸로트라이아지닐기, 이미다조이미다졸릴기, 이미다조피리다지닐기, 이미다조피리딘일기, 이미다조피라진일기, 트라이아졸로피리딘일기, 벤조이미다졸릴기, 나프토이미다졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 나프토옥사졸릴기, 벤조싸이아졸릴기, 나프토싸이아졸릴기, 벤조트라이아졸릴기, 테트라자인데닐기, 트라이아지닐기 등을 들 수 있고, 나프틸기, 페난트릴기, 플루오렌일기가 바람직하고, 나프틸기가 더 바람직하다.

또한, 상기 축합환 함유 화합물로서, 헤테로 원자를 1개 이상 갖는 방향족 헤테로환기를 갖는 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

이 방향족 헤테로환기로는, 5원 환이나 6원 환을 갖는 것이 바람직하다. 이들 방향족 헤테로환기의 예로는, 피라졸, 이미다졸, 피라진, 피리미딘, 인다졸, 푸린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신노린, 프테리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 피롤로이미다졸, 피롤로트라이아졸, 피라졸로이미다졸, 피라졸로트라이아졸, 피라졸로피리미딘, 피라졸로트라이아진, 이미다조이미다졸, 이미다조피리다진, 이미다조피리딘, 이미다조피라진, 트라이아졸로피리딘, 벤조이미다졸, 나프토이미다졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 벤조싸이아졸, 나프토싸이아졸, 벤조트라이아졸, 테트라자인덴, 트라이아진, 카바졸 잔기 등을 들 수 있고, 피리미딘 잔기가 바람직하다. 한편, 이들 방향족 헤테로환의 결합 위치는 축합부나 비축합부나 모두 좋다.

또한, 상기 축합환기는 다양한 치환기를 가질 수 있다. 이들 치환기로는, 치환 또는 비치환된 고리 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 50의 방향족 헤테로환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 카보닐기, 카복실기, 할로겐기, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록실기 등을 들 수 있으며, 이들이 서로 결합하여 환 구조를 형성할 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 상기 축합환 함유 화합물은, 하기 화학식 1 및/또는 2로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식 1

$(Cz-L)_m-FA$

화학식 2

$(Cz)_n-L-FA$

상기 식에서,

Cz는 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 것으로 표시되는 카바졸릴기류 또는 인돌릴기류이며,

L은, 단일 결합, 고리 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소환기, 고리 탄소수 2 내지 50의 헤테로환기, 고리 탄소수 2 내지 50의 아릴치환 헤테로환기, 고리 탄소수 2 내지 50의 다이아릴 치환 헤테로환기, 또는 고리 탄소수 2 내지 50의 트라이아릴 치환 헤테로환기이며, 이들 각 기는 치환기를 가질 수도 있으며, L이 복수의 경우, L들은 동일하거나 다를 수 있고,

m 및 n은 각각 0 내지 10의 정수이며, 1 내지 10이 바람직하고, l 내지 5가 더욱 바람직하고,

FA는, 치환 또는 비치환된 고리 탄소수 6 내지 50의 축합환기이고, 단, FA가 비치환된 카바졸릴기는 아니다.

상기 화학식 1 및 2에 있어서, FA의 축합환기의 예는 상술한 바와 같다.

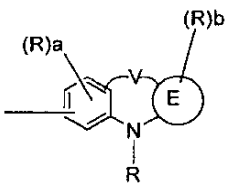
상기 화학식 1 및 2에 있어서, L의 방향족 탄화수소환기로는, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 나프타센, 피렌, 크라이센(chrysene), 바이페닐, 트라이페닐렌, 플루오렌, 비스플루오렌 등의 잔기를 들 수 있다.

L로 나타내어지는 헤테로환기로서는, 피라졸, 이미다졸, 피라진, 피리미딘, 인다졸, 푸린, 프탈라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 신노린, 프테리딘, 페리미딘, 페난트롤린, 피롤로이미다졸, 피롤로트라이아졸, 피라졸로이미다졸, 피라졸로트라이아졸, 피라졸로피리미딘, 피라졸로트라이아진, 이미다조이미다졸, 이미다조피리다진, 이미다조피리딘, 이미다조피라진, 트라이아졸로피리딘, 벤조이미다졸, 나프토이미다졸, 벤조옥사졸, 나프토옥사졸, 벤조싸이아졸, 나프토싸이아졸, 벤조트라이아졸, 테트라자인덴, 트라이아진, 카바졸 등의 잔기를 들 수 있다.

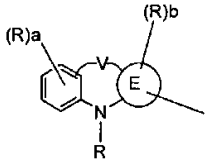
L로 나타내어지는 아릴치환 헤테로환기, 다이아릴치환 헤테로환기, 트라이아릴치환 헤테로환기로는, 상기 헤테로환기가 상기 방향족 탄화수소환기로 치환된 것 등을 들 수 있다.

화학식 1 및 2에 있어서, Cz는 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나로 나타내어진다.

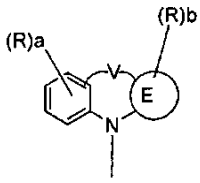
화학식 3



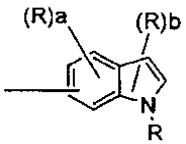
화학식 4



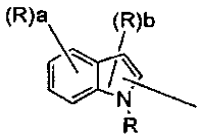
화학식 5



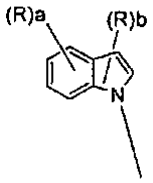
화학식 6



화학식 7



화학식 8



상기 화학식 3 내지 8에 있어서, a 및 b는 각각 0 내지 4의 정수이다.

상기 화학식 3 내지 8에 있어서, R은 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 핵원자수 5 내지 50의 헤테로환기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 7 내지 50의 아르알킬기, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 5 내지 50의 아릴싸이오기, 카복실기, 할로겐원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이며, R가 복수개인 경우, 이들은 서로 결합하여 환구조를 형성할 수 있다.

상기 R로 나타내어지는 아릴기의 예로는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐릴기, 3-바이페닐릴기, 4-바이페닐릴기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐릴기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기 등을 들 수 있다.

상기 R로 나타내어지는 헤테로환기의 예로는, 1-피롤릴기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 피라진일기, 2-피리딘일기, 3-피리딘일기, 4-피리딘일기, 1-인돌릴기, 2-인돌릴기, 3-인돌릴기, 4-인돌릴기, 5-인돌릴기, 6-인돌릴기, 7-인돌릴기, 1-아

이소인돌릴기, 2-아이소인돌릴기, 3-아이소인돌릴기, 4-아이소인돌릴기, 5-아이소인돌릴기, 6-아이소인돌릴기, 7-아이소인돌릴기, 2-퓨릴기, 3-퓨릴기, 2-벤조퓨란일기, 3-벤조퓨란일기, 4-벤조퓨란일기, 5-벤조퓨란일기, 6-벤조퓨란일기, 7-벤조퓨란일기, 1-아이소벤조퓨란일기, 3-아이소벤조퓨란일기, 4-아이소벤조퓨란일기, 5-아이소벤조퓨란일기, 6-아이소벤조퓨란일기, 7-아이소벤조퓨란일기, 퀴놀릴기, 3-퀴놀릴기, 4-퀴놀릴기, 5-퀴놀릴기, 6-퀴놀릴기, 7-퀴놀릴기, 8-퀴놀릴기, 1-아이소퀴놀릴기, 3-아이소퀴놀릴기, 4-아이소퀴놀릴기, 5-아이소퀴놀릴기, 6-아이소퀴놀릴기, 7-아이소퀴놀릴기, 8-아이소퀴놀릴기, 2-퀴녹살린일기, 5-퀴녹살린일기, 6-퀴녹살린일기, 1-카바졸릴기, 2-카바졸릴기, 3-카바졸릴기, 4-카바졸릴기, 9-카바졸릴기, 1-페난트리딘일기, 2-페난트리딘일기, 3-페난트리딘일기, 4-페난트리딘일기, 6-페난트리딘일기, 7-페난트리딘일기, 8-페난트리딘일기, 9-페난트리딘일기, 10-페난트리딘일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기, 1,7-페난트롤린-2-일기, 1,7-페난트롤린-3-일기, l,7-페난트롤린-4-일기, l,7-페난트롤린-5-일기, 1,7-페난트롤린-6-일기, 1,7-페난트롤린-8-일기, 1,7-페난트롤린-9-일기, 1,7-페난트롤린-10-일기, 1,8-페난트롤린-2-일기, 1,8-페난트롤린-3-일기, 1,8-페난트롤린-4-일기, 1,8-페난트롤린-5-일기, 1,8-페난트롤린-6-일기, 1,8-페난트롤린-7-일기, 1,8-페난트롤린-9-일기, 1,8-페난트롤린-10-일기, 1,9-페난트롤린-2-일기, 1,9-페난트롤린-3-일기, 1,9-페난트롤린-4-일기, 1,9-페난트롤린-5-일기, 1,9-페난트롤린-6-일기, 1,9-페난트롤린-7-일기, 1,9-페난트롤린-8-일기, 1,9-페난트롤린-10-일기, 1,10-페난트롤린-2-일기, 1,10-페난트롤린-3-일기, 1,10-페난트롤린-4-일기, 1,10-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-1-일기, 2,9-페난트롤린-3-일기, 2,9-페난트롤린-4-일기, 2,9-페난트롤린-5-일기, 2,9-페난트롤린-6-일기, 2,9-페난트롤린-7-일기, 2,9-페난트롤린-8-일기, 2,9-페난트롤린-10-일기, 2,8-페난트롤린-1-일기, 2,8-페난트롤린-3-일기, 2,8-페난트롤린-4-일기, 2,8-페난트롤린-5-일기, 2,8-페난트롤린-6-일기, 2,8-페난트롤린-7-일기, 2,8-페난트롤린-9-일기, 2,8-페난트롤린-10-일기, 2,7-페난트롤린-1-일기, 2,7-페난트롤린-3-일기, 2,7-페난트롤린-4-일기, 2,7-페난트롤린-5-일기, 2,7-페난트롤린-6-일기, 2,7-페난트롤린-8-일기, 2,7-페난트롤린-9-일기, 2,7-페난트롤린-10-일기, 1-페나딘일기, 2-페나딘일기, 1-페노싸이아딘일기, 2-페노싸이아딘일기, 3-페노싸이아딘일기, 4-페노싸이아딘일기, 10-페노싸이아딘일기, 1-페녹사딘일기, 2-페녹사딘일기, 3-페녹사딘일기, 4-페녹사딘일기, 10-페녹사딘일기, 2-옥사졸릴기, 4-옥사졸릴기, 5-옥사졸릴기, 2-옥사다이아졸릴기, 5-옥사다이아졸릴기, 3-퓨라잔일기, 2-싸이엔일기, 3-싸이엔일기, 2-메틸피롤-1-일기, 2-메틸피롤-3-일기, 2-메틸피롤-4-일기, 2-메틸피롤-5-일기, 3-메틸피롤-1-일기, 3-메틸피롤-2-일기, 3-메틸피롤-4-일기, 3-메틸피롤-5-일기, 2-t-뷰틸피롤-4-일기, 3-(2-페닐프로필)피롤-1-일기, 2-메틸-1-인돌릴기, 4-메틸-1-인돌릴기, 2-메틸-3-인돌릴기, 4-메틸-3-인돌릴기, 2-t-뷰틸-1-인돌릴기, 4-t-뷰틸-1-인돌릴기, 2-t-뷰틸-3-인돌릴기, 4-t-뷰틸-3-인돌릴기 등을 들 수 있다.

또한, 바이페닐, 터페닐 등 벤젠환이 1 내지 10개 결합된 기, 나프틸, 안트라닐, 페난트릴, 피렌일, 콜로닐 등의 축합환을 가지는 기들을 들 수 있지만, 특히 바람직한 것은 벤젠환이 2 내지 5개 결합되어 있고, 분자에 비틀림 변형을 유발시키는 메타 결합을 다수개 갖는 것이다.

상기 R로 나타내어지는 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, s-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-뷰틸기, l, 2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, l,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기, 2-노보닐기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

상기 R로 나타내어지는 알콕시기는 -OY로 표시되며, Y의 예들는 상기 알킬기와 유사하다.

상기 R로 나타내어지는 아릴옥시기는 -OY'로 표시되며, Y'의 예들은 상기 아릴기와 유사하다.

상기 R로 나타내어지는 아릴싸이오기는 -SY'로 표시되며, Y'의 예들은 상기 아릴기와 유사하다.

상기 R로 나타내어지는 아르알킬기의 예로는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기, 1-페닐아이소프로필기, 2-페닐아이소프로필기, 페닐-t-뷰틸기, α-나프틸메틸기, 1-α-나프틸에틸기, 2-α-나프틸에틸기, 1-α-나프틸아이소프로필기, 2-α-나프틸아이소프로필기, β-나프틸메틸기, 1-β-나프틸에틸기, 2-β-나프틸에틸기, 1-β-나프틸아이소프로필기, 2-β-나프틸아이소프로필기, 1-피롤릴메틸기, 2-(1-피롤릴)에틸기, p-메틸벤질기, m-메틸벤질기, o-메틸벤질기, p-클로로벤질기, m-클로로벤질기, o-클로로벤질기, p-브로모벤질기, m-브로모벤질기, o-브로모벤질기, p-아이오도벤질기, m-아이오도벤질기, o-아이오도벤질기, p-하이드록시벤질기, m-하이드록시벤질기, o-하이드록시벤질기, p-아미노벤질기, m-아미노벤질기, o-아미노벤질기, p-나이트로벤질기, m-나이트로벤질기, o-나이트로벤질기, p-사이아노벤질기, m-사이아노벤질기, o-사이아노벤질기, 1-하이드록시-2-페닐아이소프로필기, 1-클로로-2-페닐아이소프로필기 등을 들 수 있다.

또한, 상기 각 기의 치환기로는, 할로겐 원자, 하이드록실기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, 알킬기, 알켄일기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로환기, 아르알킬기, 아릴옥시기, 알콕시카보닐기, 카복실기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 3 내지 8에 있어서, V는 단일 결합, $-CR_0R_0'$, $-SiR_0R_0'$, -O-, -CO- 또는 $-NR_0$ (R_0 및 R_0'은, 각각 독립적으로, 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환기를 가질 수 있는 핵원자수 5 내지 50 헤테로환기, 또는 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 50의 알킬기임) 이다.

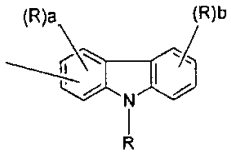
상기 R_0 및 R_0'중 어느 하나로 나타내어지는 아릴기, 헤테로환기, 알킬기의 예들은 상기 R에 대해 기술한 것들과 유사하다.

상기 화학식 3 내지 8에 있어서, E는 기호 E를 둘러싸는 원(circle)이 나타내는 환상구조를 나타내며, 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 3 내지 20의 시클로알칸 잔기 (이의 탄소원자는 질소원자로 치환될 수 있다), 치환기를 가질 수 있는 고리 탄소수 4 내지 50의 방향족 탄화수소기 또는 치환기를 가질 수 있는 핵원자수 4 내지 50의 헤테로환기이다.

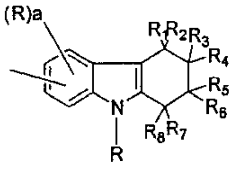
E로 나타내어지는 방향족 탄화수소기 및 헤테로환기의 구체예로는, 상기 화학식 1 및 2에서 L의 예들 중에서 선택된, 탄소수가 적합한 2가의 잔기인 것을 들 수 있다. 또한, 고리 탄소수 3 내지 20의 시클로알칸 (이의 탄소원자는 질소원자로 치환된 수 있다) 잔기의 예로는, 사이클로프로판, 사이클로뷰탄, 사이클로프로판, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 등의 2가의 잔기를 들 수 있다.

상기 화학식 3의 예로는, 하기 화학식 9 내지 12로 표시되는 구조를 들 수 있다 (화학식 4에 대해서도 동일한 구조를 예로 들 수 있다)

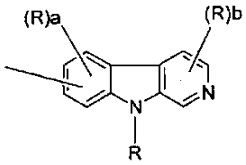
화학식 9



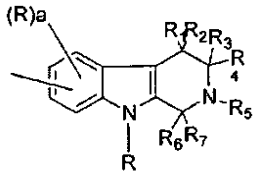
화학식 10



화학식 11

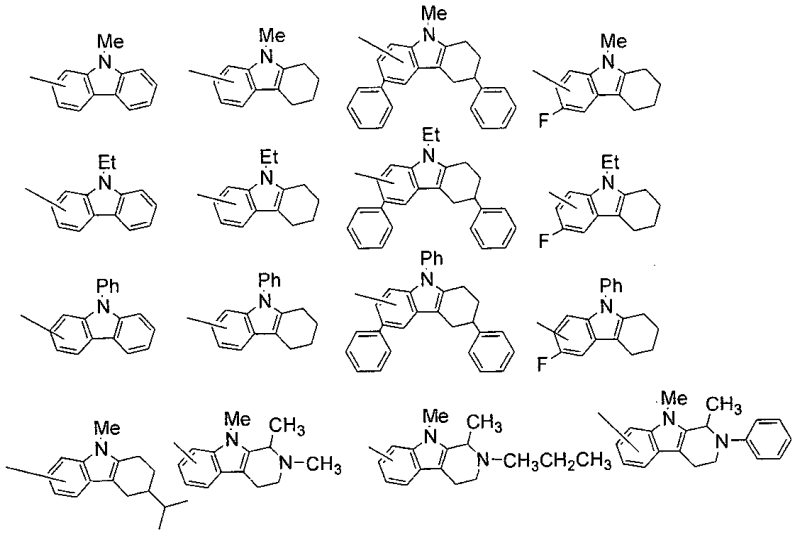


화학식 12



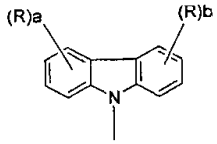
상기 화학식들에서, a, b, 및 R은 상기와 같은 의미를 가지며, R_1 내지 R_8는 각각 상기 R과 같은 의미를 갖는다.

또한, 화학식 9 내지 12의 구체예들은 하기 구조식들을 포함하며, 하기 구조식들에서 Me는 메틸기를 나타낸다.

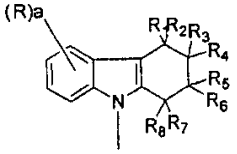


상기 화학식 5의 예로는 하기 화학식 13 내지 16의 구조식들이 포함된다:

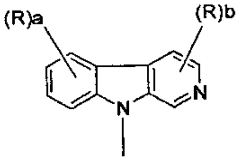
화학식 13



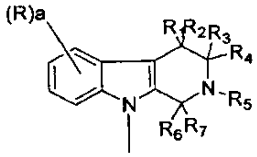
화학식 14



화학식 15

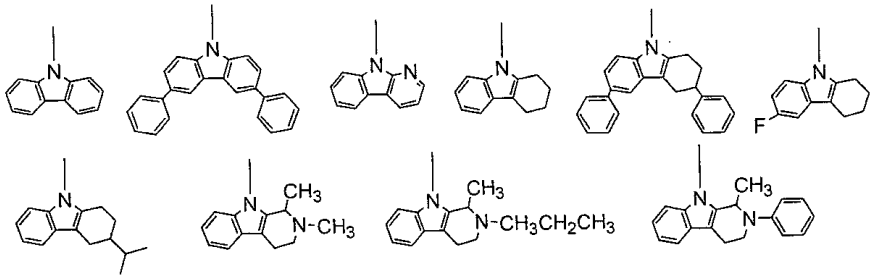


화학식 16

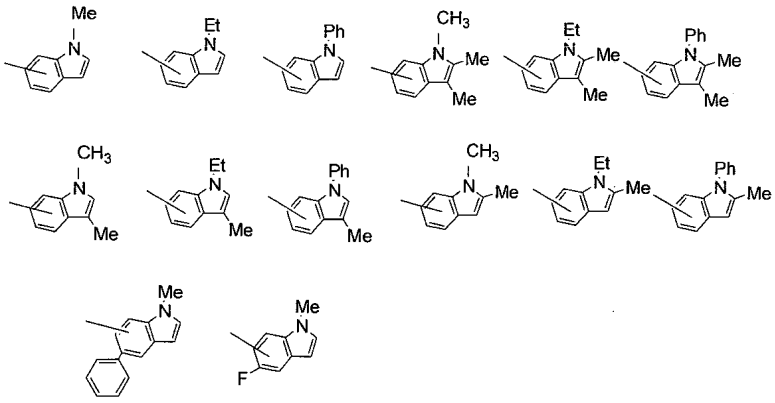


상기 식에서, a, b, R, 및 R_1 내지 R_8는 상기에서 정의한 바와 같다.

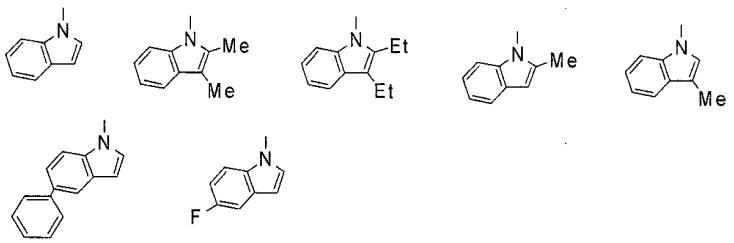
또한, 상기 화학식 13 내지 16의 구체예로는 이하와 같은 구조식들을 들 수 있다.



상기 화학식 6의 구체예들은 하기 구조식들을 포함한다 (화학식 7에 대해서도 동일한 구조식들을 예로 들 수 있다).



상기 화학식 8의 구체예들은 하기 구조식들을 포함한다.

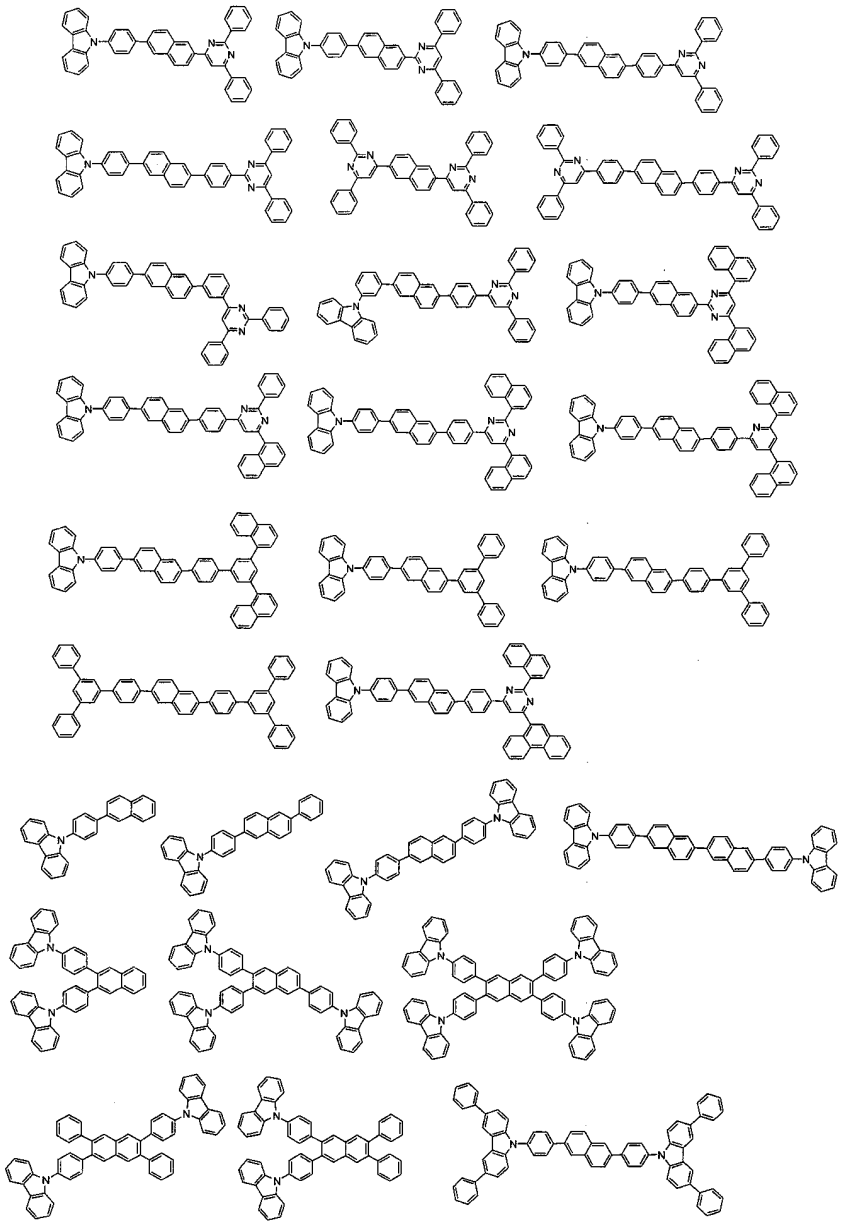


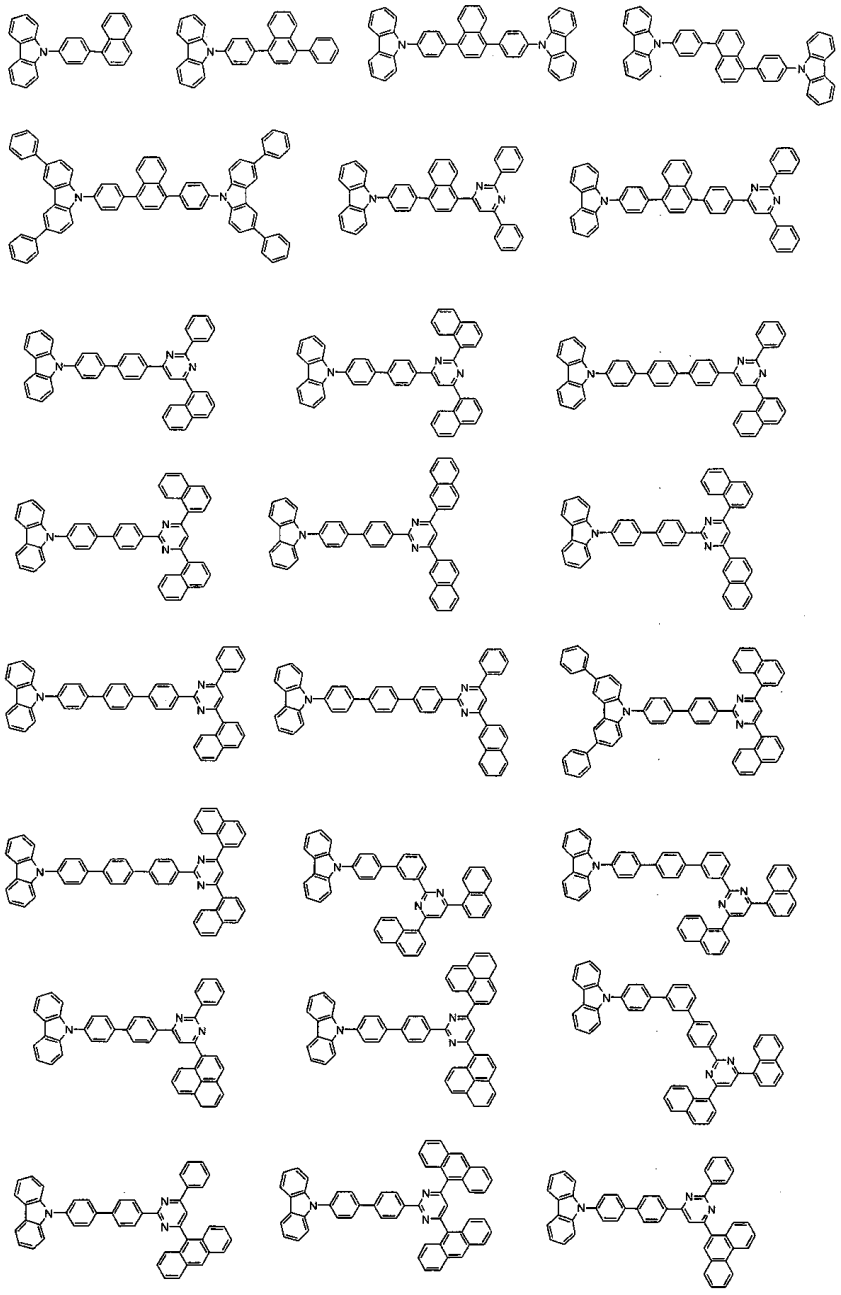
본 발명에 이용되는 상기 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 축합환 함유 화합물은 특히 하기와 같은 구조들 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

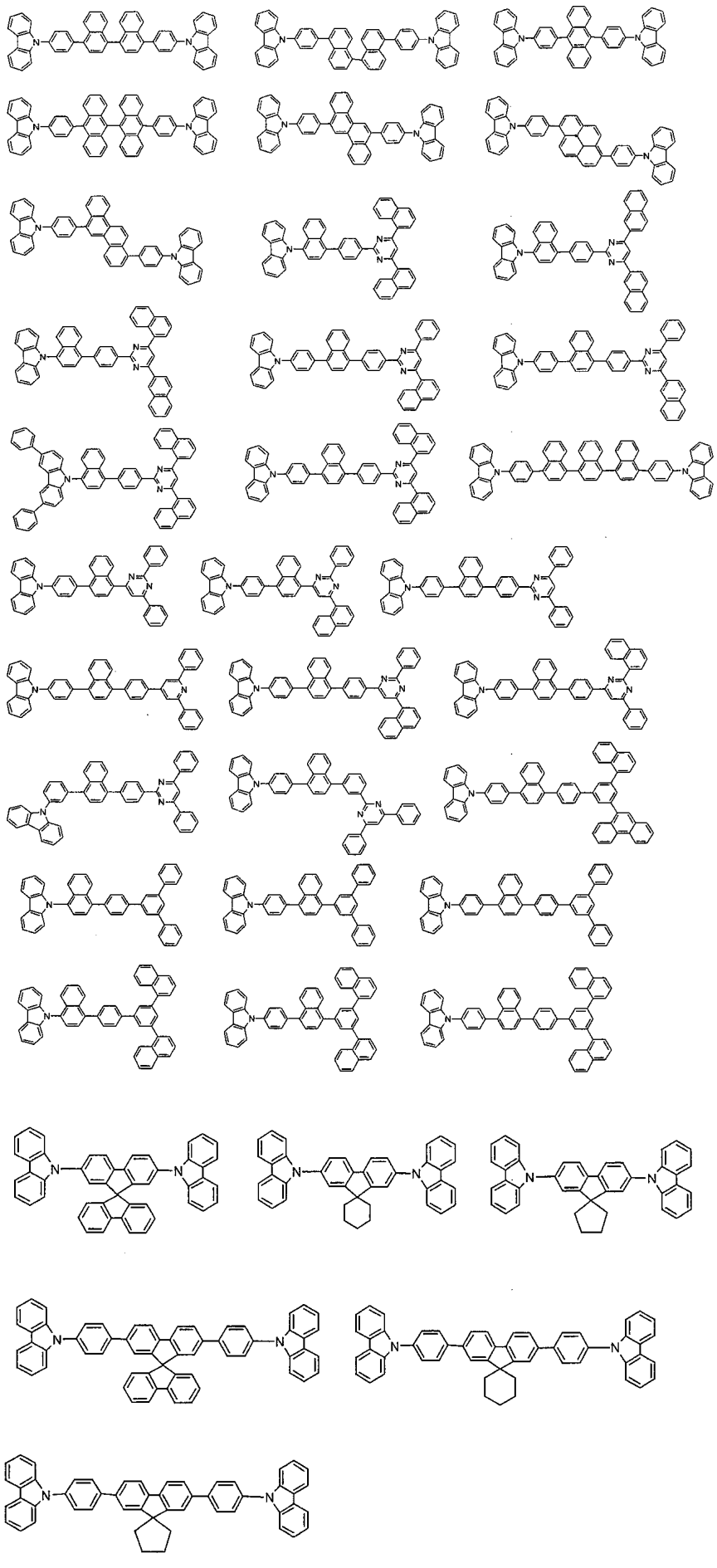
Cz-L-Na, Cz-L-$(Na)_2$, Cz-L-Na-L-Cz, Cz-L-Na-L'-Na, Cz-L-Het-Na, Cz-L-Het-$(Na)_2$, Cz-L-Na-Het, Na-L-Het, Het-L-Na-L-Het

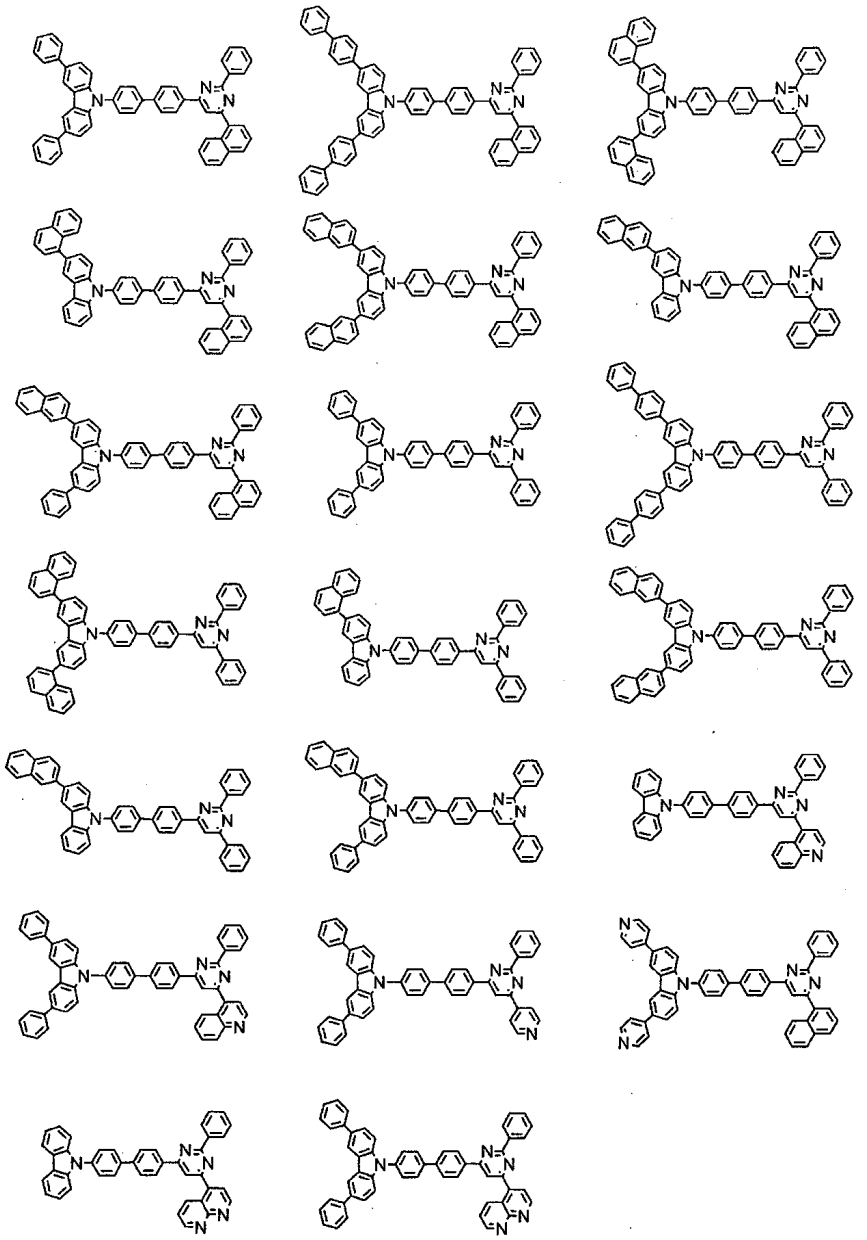
(여기서 Cz 및 L은 각각 상술한 바와 같으며, L'은 상기 L과 같고 종류가 다른 것이며, Na는 나프틸기, Het는 헤테로환기를 나타낸다)

본 발명에 사용되는 화학식 1 및 2 중 어느 하나로 표시되는 축합환 함유 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 이들 예시 화합물에 국한되는 것은 아니다.









다음으로 본 발명의 유기 EL 소자에 이용되는 적색계의 발광성 금속 착체에 대하여 설명한다.

이 적색계의 발광성 금속 착체는 상술한 바와 같이, 인광성 도펀트인 것이 바람직하고, Ir, Ru, Pd, Pt, Os, 및 Re로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하다. 이 이유는, 상기 발광성 금속 착체가 이들 금속 착체이면, 본 발명의 유기 EL 소자로 이용하는 축합환 함유 화합물의 3중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다.

본 발명에서 이용하는 발광성 금속 착체로는 하기 식으로 표시되는 구조를 갖는 금속 착체가 바람직하다.

MYp, MYpY'q, (MM')Yp, (MM')YpY'q, Yp(MM')Yq

상기 식에서,

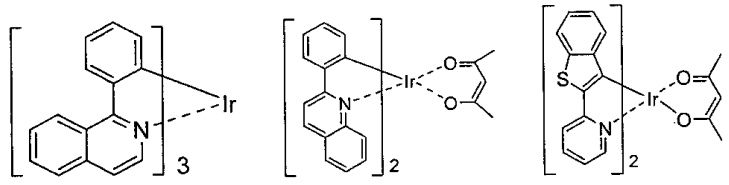
M, M'는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이며, 분자 내에 동종 또는 이종의 금속을 2개 이상 보유하여 복중심(binucleus)이 될 수도 있고,

Y, Y'는 리간드로서, 금속의 원자가수(價數, valence)에 맞춰, 서로 동종 또는 이종의 것이 배위할 수도 있으며,

p, q는 금속의 원자가수 이하의 정수이다.

본 발명에서 이용하는 발광성 금속 착체로는, 적색계의 발광성 금속 착체이기만 하면 특별히 제한되지 않으며, 금속 착체의 리간드가, 페닐피리딘 골격, 페닐퀴놀린 골격, 페닐아이소퀴놀린 골격, 바이피리딜 골격 및 페난트롤린 골격, 벤조싸이오펜피리딘 골격으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 골격을 갖는 것이 바람직하다. 이 이유는, 이들 골격을 분자 내에 갖는 것에 의해 축합환을 분자 내에 보유하는 화합물의 3중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있기 때문이다.

이 발광성 금속 착체의 예로는, 트리스(2-페닐아이소퀴놀린)이리듐(Ir(piq)$_3$), 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 비스(2-페닐피리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 (Ir(pq)$_2$(acac)), 비스(2-페닐아이소퀴놀린)이리듐아세틸아세토네이트, 비스(2-벤조싸이오펜피리딘)이리듐아세틸아세토네이트(Ir(btpy)$_2$(acac)), 트리스(2-페닐피리딘)루테늄, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄, 옥타에틸백금 포르피린, 옥타페닐백금 포르피린, 옥타에틸팔라듐 포르피린, 옥타페닐팔라듐 포르피린 등을 들 수 있고, 하기 구조의 Ir(piq)$_3$, Ir(pq)$_2$(acac), 및 (btpy)$_2$(acac)가 바람직하다.



Ir(piq)$_3$ Ir(pq)$_2$(acac) Ir(btpy)$_2$(acac)

본 발명에 있어서, 발광층 중의 상기 발광성 금속 착체의 배합량은 상기 축합환 함유 화합물(호스트 재료) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부인 것이 바람직하고, 0.5 내지 40 중량부로 하는 것이 보다 바람직하며, 1 내지 30 중량부로 하는 것이 더 더욱 바람직하다. 이 이유는, 상기 발광성 금속 착체의 배합량이 0.1 중량부 이상이면, 첨가효과가 발현되어 상기 축합환 함유 화합물의 3중항 여기자로부터 효과적으로 에너지를 이동시킬 수 있고, 배합량이 50 중량부 이하이면, 발광성 금속 착체를 균일하게 배합하는 것이 용이하여, 발광 휘도가 변하지 않기 때문이다.

본 발명의 유기 EL 소자의 대표적인 소자 구성은 하기를 포함하나, 이에 국한되는 것은 아니다:

(1) 양극/발광층/음극

(2) 양극/정공주입층/발광층/음극

(3) 양극/발광층/전자주입층/음극

(4) 양극/정공주입층/발광층/전자주입층/음극

(5) 양극/유기반도체층/발광층/음극

(6) 양극/유기반도체층/전자장벽층/발광층/음극

(7) 양극/유기반도체층/발광층/부착개선층/음극

(8) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자주입층/음극

(9) 양극/절연층/발광층/절연층/음극

(10) 양극/무기반도체층/절연층/발광층/절연층/음극

(11) 양극/유기반도체층/절연층/발광층/절연층/음극

(12) 양극/절연층/정공주입층/정공수송층/발광층/절연층/음극

(13) 양극/절연층/정공주입층/정공수송층/발광층/전자주입층/음극 등

본 발명의 유기 EL 소자의 발광층에 함유되는 축합환 함유 화합물 및 발광성 금속 착체는 상술한 같다.

또한, 본 발명의 목적에서 벗어나지 않는 범위에서 원한다면 발광층에 다른 공지된 발광재료(PVK, PPV, CBP, Alq, BAlq, 공지된 착체 등)을 함유시킬 수도 있다.

본 발명에 있어서 발광층을 형성하는 방법으로는 예컨대, 증착법, 스핀 코팅법, LB 법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는 두께 5 nm 내지 5 μm의 정공주입층을 구비할 수도 있다. 이러한 정공주입층을 설치하는 것에 의해, 발광층 내로의 정공주입이 개선되어 높은 발광 휘도가 얻어지거나, 또는 저전압구동이 가능해진다. 또한, 이 정공주입층에는, 1×10^4 내지 1×10^6 V/cm 범위의 전압을 인가하는 경우 측정되는 정공이동도가 1×10^{-6} cm^2/V·초 이상이고, 이온화에너지가 5.5 eV 이하인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 정공주입층의 재료로는 예컨대, 포르피린 화합물, 방향족 제3급 아민 화합물, 스타이릴아민 화합물, 방향족 다이메틸리딘계 화합물, 축합 방향족환 화합물을 들 수 있으며, 보다 구체적인 예로는, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPD로 약기함)이나 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민(MTDATA로 약기함)등의 유기 화합물을 들 수 있다. 또한, 필요하다면 정공주입층을 2층 이상 적층하는 것이 더 바람직할 수도 있다. 이 때, 양극/정공주입층 1(정공주입재료 l)/정공주입층 2(정공주입재료 2)/‥‥/발광층의 순으로 적층하는 경우, 정공주입재료의 이온화에너지(Ip)가 Ip(정공주입재료 1) < Ip(정공주입재료 2)···를 만족하는 것이 구동전압을 저감시키는 데에 있어서 바람직하다.

또, 정공주입층의 구성재료로서 p형- Si나 p형-SiC 등의 무기 화합물을 사용하는 것도 바람직하다. 또한, 상기 정공주입층과 양극층과의 사이, 또는 상기 정공주입층과 발광층과의 사이에, 도전율이 1×10^{-10} s/cm 이상의 유기 반도체층을 설치하는 것도 바람직하다. 이러한 유기 반도체층을 설치하는 것에 의해 발광층 내로의 정공주입이 더욱 개선된다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 두께 5 nm 내지 5 μm의 전자주입층을 구비할 수도 있다. 이러한 전자주입층을 설치하는 것에 의해, 발광층 내로의 전자주입이 개선되어, 높은 발광 휘도가 얻어지거나, 또는 저전압구동이 가능해진다. 또한, 이 전자주입층에는, 1×10^4 내지 1×10^6 V/cm 범위의 전압을 인가할 때 측정되는 전자이동도가 1×10^{-6} cm^2/V·초 이상이고, 이온화에너지가 5.5 eV를 넘는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 전자주입층재료의 예로는, 예컨대 8-하이드록시퀴놀린의 금속착체 (Al 킬레이트: Alq), 또는 그 유도체, 및 옥사다이아졸 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 상기 전자주입층에 알칼리 금속을 함유시키는 것에 의해 소자의 구동전압을 현저히 낮춤과 동시에 소자의 수명을 연장시킬 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자는, 발광층과 음극과의 사이에, 두께 5 nm 내지 5 μm의 정공저지층을 구비할 수도 있다. 이러한 정공저지층을 설치하는 것에 의해, 유기발광층 내로의 정공의 가둠성이 향상되어 높은 발광 휘도가 얻어지거나, 또는 저전압구동이 가능해진다. 이러한 정공저지층의 재료로는, 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-l,10-페난트롤린이나, 2,9-다이에틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 등을 들 수 있으며, 알칼리 금속, 예컨대, Li나 Cs를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 정공저지층 재료에 알칼리 금속을 조합시키는 것에 의해, 유기 EL 소자의 구동시 현저한 저전압화 및 장수명화를 동시에 꾀할 수 있다. 한편, 알칼리 금속을 함유시키는 경우 그 함유량은, 정공저지층의 전체량을 100 중량%으로 했을 때 0.01 내지 30 중량%으로 하는 것이 바람직하고, 0.05 내지 20 중량%으로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.1 내지 15 중량%으로 하는 것이 더 더욱 바람직하다. 이 이유는, 알칼리 금속의 함량이 0.0l 중량% 일 때 첨가효과가 발현되고, 함량이 30 중량% 이하일 때, 알칼리 금속의 분산성이 균일하고 발광휘도가 변하지 않기 때문이다.

본 발명에 있어서, 상기 정공주입층, 전자주입층, 정공저지층을 형성하는 방법으로는, 예컨대, 증착법, 스핀 코팅법, LB 법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에는, 음극과 유기박막층과의 계면영역에 환원성 도펀트가 첨가되는 것이 바람직하다.

상기 환원성 도펀트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 착체, 알칼리 금속 화합물, 알카리 토금속, 알카리 토금속 착체, 알카리 토금속 화합물, 희토류 금속, 희토류 금속 착체, 희토류 금속 화합물, 및 이들의 할로겐화물, 산화물 등으로부터 선택된 적어도 1종을 들 수 있다.

상기 알칼리 금속으로서는, Li(일함수: 2.93 eV), Na(일함수: 2.36 eV), K(일함수: 2.28 eV), Rb(일함수: 2.16 eV), Cs(일함수: 1.95 eV) 등을 들 수 있고, 일함수가 3.0 eV 이하의 것이 특히 바람직하다. 이들 중에서 Li, K, Rb, Cs 이 바람직하다.

상기 알칼리토류 금속으로는, Ca(일함수: 2.9 eV), Sr(일함수: 2.0 내지 25 eV), Ba(일함수: 2.52 eV) 등을 들 수 있고, 일함수가 3.0 eV 이하인 것이 특히 바람직하다.

상기 희토류 금속으로는, Sc, Y, Ce, Tb, Yb 등을 들 수 있고, 일함수가 3.0 eV 이하인 것이 특히 바람직하다.

상기 금속들중 바람직한 금속은, 특히 환원능력이 높아, 전자주입영역으로 비교적 소량 첨가하는 것에 의해 유기 EL 소자에서 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 가능한 것이다.

상기 알칼리금속 화합물로는, Li_2O, Cs_2O, 또는 K_2O 등의 알칼리 산화물, LiF, NaF, CsF, 또는 KF 등의 알칼리 할로겐화물 등을 들 수 있고, LiF, Li_2O, 또는 NaF의 알칼리 산화물 또는 알칼리 불화물이 바람직하다.

상기 알칼리 토금속 화합물로는, BaO, SrO, CaO 및 이들을 혼합한 $Ba_xSr_{1-x}O$ (0<x<1)나 $Ba_xCa_{1-x}O$ (0<x<1) 등을 들 수 있고, 이들 중에서 BaO, SrO, 및 CaO가 바람직하다.

상기 희토류 금속 화합물로는, YbF_3, ScF_3, ScO_3, Y_2O_3, Ce_2O_3, GdF_3, TbF_3 등을 들 수 있고, 이들 중 YbF_3, ScF_3, 및 TbF_3가 바람직하다.

상기 알칼리 금속 착체, 알칼리 토류 금속 착체, 희토류 금속 착체로는 각각, 금속 이온으로서 알칼리 금속이온, 알카리 토금속 이온, 희토류 금속 이온 중 적어도 하나를 함유하기만 하면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 리간드에는 퀴놀린올, 벤조퀴놀린올, 아크리딘올, 페난트리딘올, 하이드록시페닐옥사졸, 하이드록시페닐싸이아졸, 하이드록시다이아릴옥사다이아졸, 하이드록시다이아릴싸이아다이아졸, 하이드록시페닐피리딘, 하이드록시페닐벤조이미다졸, 하이드록시벤조트라이아졸, 하이드록시플루보레인(hydroxyfluborane), 바이피리딜, 페난트롤린, 프탈로시아닌, 포르피린, 사이클로펜타다이엔, β-다이케톤류, 아조메타인류, 및 그들의 유도체 등이 바람직하지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

상기 환원성 도펀트의 첨가 형태와 관련해서는, 상기 계면영역에 층상 또는 섬(island) 형상으로 형성하는 것이 바람직하다. 형성방법으로는, 저항 가열 증착법에 의해 환원성 도펀트를 증착하면서, 계면영역을 형성하는 발광 재료나 전자주입 재료인 유기물을 동시에 증착시킴으로써, 유기물 중에 환원성 도펀트를 분산시키는 방법이 바람직하다. 분산농도는 몰비로서 유기물: 환원성 도펀트 = 100:1 내지 1:100, 바람직하게는 5:1 내지 1:5 이다.

상기 환원성 도펀트를 층 형상으로 형성하는 경우는, 계면의 유기층인 발광재료나 전자주입재료를 층 형상으로 형성한 후에, 환원성 도펀트를 단독으로 저항 가열 증착법에 의해 증착하고, 바람직하게는 층 두께 0.1 내지 15 nm로 형성한다.

상기 환원성 도펀트를 섬 형상으로 형성하는 경우는, 계면의 유기층인 발광재료나 전자주입재료를 섬 형상으로 형성한 후에, 환원성 도펀트를 단독으로 저항 가열 증착법에 의해 증착하고, 바람직하게는 섬 두께 0.05 내지 1 nm으로 형성한다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 양극은, 유기 EL 표시장치의 구성에 따라 하부전극 또는 대향전극에 해당하지만, 상기 양극은, 일함수가 큰 (예컨대, 4.0 eV 이상) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO), 요오드화구리(CuI), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 금, 백금, 팔라듐 등의 전극재료를 단독으로 사용하거나, 또는 이들의 전극재료를 2종 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이들 전극재료를 사용함으로써 진공증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 전자빔증착법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, MOCVD 법(Metal Oxide Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 CVD 법 등의 건조상태에서 성막이 가능한 방법을 이용하여, 균일한 두께를 갖는 양극을 형성할 수 있다. 한편, 양극에서 EL 발광을 추출해내는 경우에는, 상기 양극은 투명 전극으로 할 필요가 있다. 그 경우, ITO, IZO, CuI, SnO_2, ZnO 등의 도전성 투명재료를 사용하여 EL 발광의

투과율을 70% 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 양극의 막 두께도 특별히 제한되는 것이 아니지만, 10 내지 1,000 nm 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 200 nm 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다. 이 이유는, 양극의 막 두께를 이러한 범위내의 값으로 하는 것에 의해, 균일한 막 두께분포나, 70% 이상의 EL 발광의 투과율을 얻으면서도, 양극의 시트 저항을 1,000 Ω/□ 이하의 값, 보다 바람직하게는, 100 Ω/□ 이하의 값으로 할 수 있기 때문이다. 한편, 양극(하부전극)과, 유기발광매체와, 음극(대향전극)을 순차적으로 설치하여, 상기 하부전극 및 대향전극을 XY 매트릭스 형상으로 구성함으로써 발광면에 있는 임의의 화소를 발광시키는 것도 바람직하다. 즉, 양극 등을 이와 같이 구성함으로써 유기 EL 소자에 있어서 여러가지 정보를 용이하게 표시할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 음극은 유기 EL 소자의 구성에 따라 하부전극 또는 대향전극에 해당하는데, 일함수가 작은 (예컨대, 4.0 eV 미만) 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 혼합물 또는 함유물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 세슘, 마그네슘, 리튬, 마그네슘-은 합금, 알루미늄, 산화알루미늄, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 희토류 금속, 이들 금속 중 어느 하나와 유기박막층 재료와의 혼합물, 및 이들 금속 중 어느 하나와 전자주입층 재료와의 혼합물 등으로 이루어지는 전극재료를 단독으로 사용하거나, 또는 이들의 전극재료를 2종 이상 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 음극의 막 두께와 관련해서는, 양극과 마찬가지로 특별히 제한되는 것이 아니지만, 구체적으로 10 내지 1,000 nm 범위내의 값으로 하는 것이 바람직하고, 10 내지 200 nm 범위내의 값으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 음극으로부터 EL 발광을 추출해내는 경우에는, 상기 음극을 투명 전극으로 할 필요가 있으며, 그 경우 EL 발광의 투과율을 70% 이상의 값으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 음극의 경우에도, 양극과 같이, 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 건조상태에서 성막이 가능한 방법을 이용하여 형성하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서의 지지 기판은, 기계적 강도가 우수하여 수분이나 산소의 투과성이 적은 것이 바람직하고, 구체적으로는 유리판, 금속판, 세라믹판, 또는 플라스틱판 (폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지, 염화바이닐 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에스터 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 실리콘수지, 불소 수지 등) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 재료로 이루어지는 지지 기판은, 유기 EL 소자 내로의 수분의 침투를 피하기 위해서, 추가로 무기막을 형성하거나 불소 수지를 도포하여 방습처리나 소수성처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 특히 유기박막층 내로의 수분의 침투를 피하기 위해서, 지지 기판의 함수율 및 가스투과계수를 작게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 지지 기판의 함수율을 0.0001 중량% 이하, 가스투과계수를 1×10^{-13} cc·cm/cm^2·sec.cmHg 이하로 하는 것이 각각 바람직하다.

실시예

다음으로 실시예로써 본 발명을 더욱 자세히 설명한다.

각 실시예에 있어서 수득된 유기 EL 소자의 성능은 아래와 같이 하여 평가하였다.

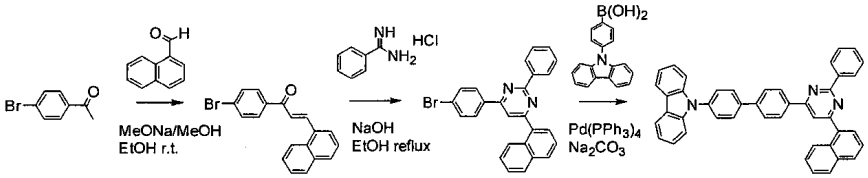
(1) 초기성능: 소정의 전압을 인가하여, 그 때의 전류밀도를 측정하는 동시에, 휘도계로 발광휘도치와 CIE 1931 색도좌표로서의 색도좌표를 측정하여 평가했다.

(2) 수명: 초기휘도 1000 cd/m^{2}에서 정전류 구동하여, 휘도의 반감기, 및 색도의 변화로 평가했다.

실시예 1

(1) 화합물 (H-1)의 합성

화합물 (H-1)을 아래와 같이 하여 합성했다.



(중간체 a)　　(H-1)

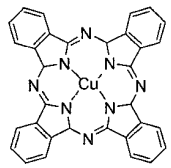
300 ml 3구 플라스크에, 4-브로모아세토페논 l9.9 g(100 mmol)과 1-나프토알데히드 15.6 g(100 mmo1)를 넣어, 아르곤 치환을 수행했다. 이어서, 에탄올 200 ml와 1N 나트륨메톡사이드/메탄올 용액 10 ml를 첨가하고, 실온에서 5시간 교반했다. 그 후, 70 ℃의 오일 버스(oil bus)로써 승온시켜 에탄올을 환류시키면서 추가로 4시간 더 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘·염산염 9.40 g(60 mmol), 수산화나트륨 8.00 g(200 mmol)을 첨가하고, 70℃의 오일 버스로써 승온시켜 5시간 반응시켰다. 반응 종료후, 석출물을 여과분리하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (전개용매: 염화메틸렌)로 정제하여 (중간체 a) 15.7 g를 얻었다 (수율 35.9%).

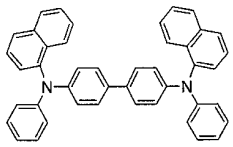
100 ml 3구 플라스크에, (중간체 a) 3.06 g(7 mmo1), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41 g(8.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291 g(0.25 mmol, 3% Pd)을 넣어 용기 내를 아르곤 치환했다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26 m1, 및 2 M 탄산나트륨 수용액 12.5 ml(3 eq)을 가하고, 90 ℃의 오일 버스로써 9시간 가열환류했다. 하룻밤 후, 이온교환수, 염화메틸렌을 가하여, 유기층을 추출하고, 이온교환수, 포화식염수로 세정했다. 이어서, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 용매를 증류에 의해 제거했다. 잔사인 회색고체 3.57 g를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)로 정제하고, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물 (H-1) 2.94 g을 수득했다. 수득된 화합물 (H-1)에 대하여 FD-MS (field desorption mass spectrum)를 측정한 결과를 이하에 나타낸다.

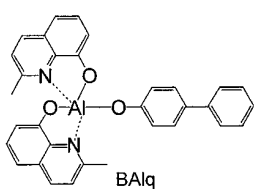
FD-MS: $C_{43}H_{29}N_3$ 에 대한 계산치 = 600, 실측치 m/z = 600 (M^+, 100)

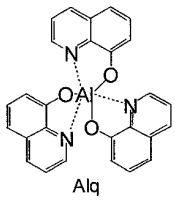
(2) 유기 EL 소자의 제작

25 mm × 75mm × 0.7 mm 두께의 ITO 투명전극 부착 유리기판을 아이소프로필 알코올 내에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시했다. 세정후의 투명전극 부착유리기판을 진공 증착장치의 기판 홀더에 장착하여, 우선, 투명전극이 형성되어 있는 측의 면상에, 상기 투명전극을 덮도록 막 두께 10 nm의 구리 프탈로시아닌 막(이하 CuPc 막으로 약기함)을 성막했다. 이 CuPc 막은 정공주입층 역할을 한다. CUPc 막 상에 막 두께 30 nm의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐 막(이하 α-NPD 막으로 약기함)을 성막했다. 이 α-NPD 막은 정공수송층 역할을 한다. 또한, 상기 α-NPD 막 상에, 상기 화합물 (H-1)을 호스트 재료로 하고, 동시에 인광 발광성 Ir 금속착체 도펀트로서, 적색발광성의 상기 트리스(2-페닐아이소퀴놀린)이리듐(이하 $Ir(piq)_3$로 약기함)을 첨가하여 증착함으로써 막 두께 30 nm의 발광층을 성막하였다. 상기 발광층중의 $Ir(piq)_3$의 농도는 15중량%으로 했다. 상기 발광층 상에 막 두께 10 nm의 (1,1'-비스페닐)-4-올레이트) 비스(2-메틸-8-퀴놀린올라토)알루미늄(이하, BAlq 막으로 약기함)을 성막했다. 이 BAlq 막은 정공저지층으로서 기능한다. 또한, 이 막 상에 막 두께 40 nm의 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착체(이하, Alq 막으로 약기함)를 성막했다. 이 Alq 막은 전자주입층으로서 기능한다. 이 다음 할로겐화 알칼리금속인 LiF를 0.2 nm의 두께로 증착하고, 이어서 알루미늄을 150 nm의 두께로 증착했다. 이 Al/LiF는 음극으로서 작용한다. 이렇게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.







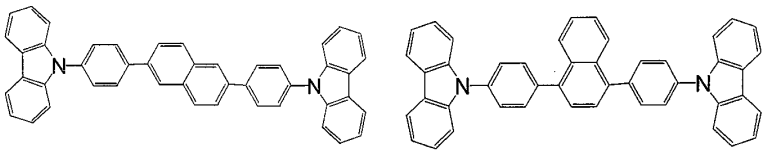


수득된 소자에 대하여, 통전 시험을 실시한 바, 전압 5.7 V, 전류밀도 1.l mA/cm^2에서, 발광휘도 101.0 cd/m^2의 적색 발광이 얻어지고, 색도 좌표는 (0.668, 0.327), 발광효율은 9.2 cd/A 였다. 또한, 이 소자를 초기 휘도 1000 cd/m^2에서 정전류 구동시켰으며, 이 초기 휘도가 발광휘도 500 cd/m^2 까지 반감하는 시간은 25400 시간이었다.

실시예 2 내지 3

실시예 1에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물 (H-1) 대신 하기 화합물 (H-2), 화합물 (H-3)을 이용한 것 이외에는 동일하게 실시하여 유기 EL 소자를 제작했다.

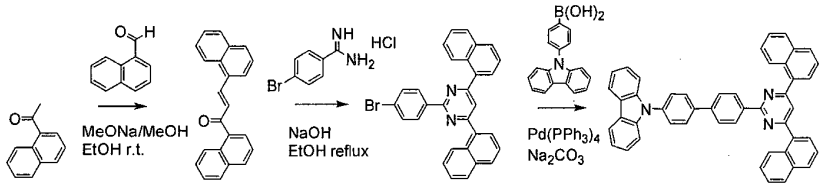
수득된 유기 EL 소자에 대하여 실시예 1과 동일하게 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 표 1에 나타내었다.



(H-2)　　(H-3)

실시예 4 (화합물 (H-4)의 합성 및 유기 EL 소자의 제작)

화합물 (H-4)을 아래와 같이 하여 합성했다.



(중간체 b)　　(H-4)

300 ml 3구 플라스크에, 1'-아세토나프톤 17.0 g(100 mmol)과 1-나프토알데히드 15.6 g(100 mmo1)를 넣어, 아르곤 치환을 수행했다. 이어서, 에탄올 200 ml와 1N 나트륨메톡사이드/메탄올 용액 10 ml을 첨가하고, 실온에서 5시간 교반했다. 그 후, 70 ℃의 오일 버스(oil bus)로써 승온시켜 에탄올을 환류시키면서 추가로 4시간 더 반응시켰다. 이어서, 브로모벤즈아미딘·염산염 14.1 g(60 mmol), 수산화나트륨 8.00 g(200 mmol)을 첨가하고, 70℃의 오일 버스로써 승온시켜 5시간 반응시켰다. 반응 종료후, 석출물을 여과분리하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (전개용매: 염화메틸렌)로 정제하여 (중간체 b) 20.5 g를 얻었다 (수율 42.0%).

100 ml 3구 플라스크에, (중간체 b) 3.41 g(7 mmo1), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41 g(8.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291 g(0.25 mmol, 3% Pd)을 넣어 용기 내를 아르곤 치환했다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26 ml, 및 2 M 탄산나트륨 수용액 12.5 ml(3 eq)을 가하여, 90 ℃의 오일 버스로써 9시간 가열환류했다. 하룻밤 후, 이온교환수, 염화메틸렌을 가하여, 유기층을 추출하고, 이온교환수, 포화식염수로 세정했다. 이어서, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 용매를 증류에 의해 제거했다. 잔사인 회색고체 3.48 g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)로 정제하고, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물 (H-4) 2.83 g을 수득했다. 수득된 화합물 (H-4)에 대하여 FD-MS를 측정한 결과를 이하에 나타낸다.

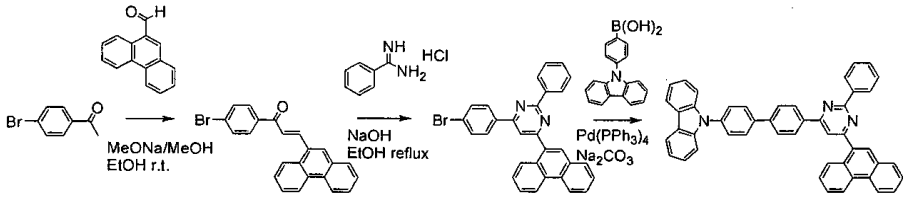
FD-MS: $C_{48}H_{31}N_3$ 에 대한 계산치 = 650, 실측치 m/z = 650 (M^+, 100)

실시예 1에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물 (H-1) 대신에 상기에서 수득된 화합물 (H-4)를 이용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

얻어진 유기 EL 소자에 대해 실시예 1과 동일하게 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 5 (화합물 (H-5)의 합성 및 유기 EL 소자의 제작)

화합물 (H-5)을 아래와 같이 하여 합성했다.



(중간체 c) (H-5)

300 ml 3구 플라스크에 4-브로모아세토페논 19.9 g(100 mmol)과 9-페난트린알데히드 20.6 g(100 mmo1)를 넣어, 아르곤 치환을 수행했다. 이어서, 에탄올 200 ml와 1N 나트륨메톡사이드/메탄올 용액 10 ml를 첨가하고, 실온에서 5시간 교반했다. 그 후, 70 ℃의 오일 버스(oil bus)로써 승온시켜 에탄올을 환류시키면서 추가로 4시간 더 반응시켰다. 이어서, 벤즈아미딘·염산염 9.40 g(60 mmol), 수산화나트륨 8.00 g(200 mmol)을 첨가하고, 70℃의 오일 버스로써 승온시켜 5시간 반응시켰다. 반응 종료후, 석출물을 여과분리하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (전개용매: 염화메틸렌)로 정제하여 (중간체 c) 19.0 g을 얻었다 (수율 39.0%).

100 ml 3구 플라스크에, (중간체 c) 3.41 g(7 mmo1), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41 g(8.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291 g(0.25 mmol, 3% Pd)을 넣어 용기 내를 아르곤 치환했다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26 m1, 및 2 M 탄산나트륨 수용액 12.5 ml(3 eq)을 가하여, 90 ℃의 오일 버스로써 9시간 가열환류했다. 하룻밤 후, 이온교환수, 염화메틸렌을 가하여, 유기층을 추출하고, 이온교환수, 포화식염수로 세정했다. 이어서, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 용매를 증류에 의해 제거했다. 잔사인 회색고체 3.40 g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)로 정제하고, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물 (H-5) 2.77 g을 수득했다. 수득된 화합물 (H-5)에 대하여 FD-MS를 측정한 결과를 이하에 나타낸다.

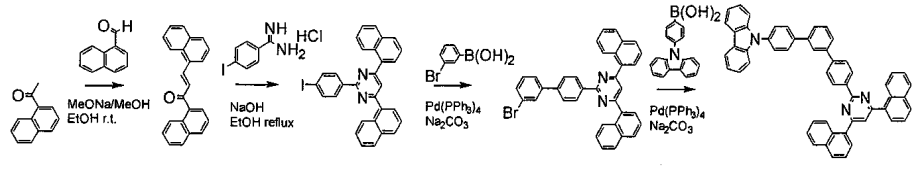
FD-MS: $C_{48}H_{31}N_3$ 에 대한 계산치 = 650, 실측치 m/z = 650 (M^+, 100)

실시예 1에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물 (H-1) 대신에 상기에서 수득된 화합물 (H-5)를 이용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

얻어진 유기 EL 소자에 대해 실시예 1과 동일하게 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 6 (화합물 (H-6)의 합성 및 유기 EL 소자의 제작)

화합물 (H-6)을 아래와 같이 하여 합성했다.



(중간체 d) (중간체 e) (H-6)

300 ml 3구 플라스크에, 1'-아세토나프톤 17.0 g(100 mmol)과 1-나프토알데히드 15.6 g(100 mmo1)를 넣어, 아르곤 치환을 수행했다. 이어서, 에탄올 200 ml와 1N 나트륨메톡사이드/메탄올 용액 10 ml를 첨가하고, 실온에서 5시간 교반했다. 그 후, 70 ℃의 오일 버스(oil bus)로써 승온시켜 에탄올을 환류시키면서 추가로 4시간 더 반응시켰다. 이어서, 아이오도벤즈아미딘·염산염 17.0 g(60 mmol), 수산화나트륨 8.00 g(200 mmol)을 첨가하고, 70℃의 오일 버스로써 승온시켜 5시간 반응시켰다. 반응 종료후, 석출물을 여과분리하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (전개용매: 염화메틸렌)로 정제하여 (중간체 d) 19.9 g를 얻었다 (수율 37.3%).

100 ml 3구 플라스크에, (중간체 d) 5.61 g(10.5 mmo1), 3-브로모페닐보론산 2.01 g(10 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.347 g(0.3 mmol, 3% Pd)을 넣어 용기 내를 아르곤 치환했다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 20 m1, 및

2 M 탄산나트륨 수용액 15.0 ml(3 eq)을 가하여, 90 ℃의 오일 버스로써 9시간 가열환류했다. 하룻밤 후, 이온교환수, 염화메틸렌을 가하여, 유기층을 추출하고, 이온교환수, 포화식염수로 세정했다. 이어서, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 용매를 증류에 의해 제거했다. 잔사인 회색고체 3.48 g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)로 정제하고, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물(중간체 e) 4.36 g (7.73 mmol, 수율 77.3%)을 수득했다.

100 ml 3구 플라스크에, (중간체 e) 3.94 g(7 mmo1), 4-(N-카바졸릴)페닐보론산 2.41 g(8.4 mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.291 g(0.25 mmol, 3% Pd)을 넣어 용기 내를 아르곤 치환했다. 또한, 1,2-다이메톡시에탄 26 m1, 및 2 M 탄산나트륨 수용액 12.5 ml(3 eq)을 가하여, 90 ℃의 오일 버스로써 9시간 가열환류했다. 하룻밤 후, 이온교환수, 염화메틸렌을 가하여, 유기층을 추출하고, 이온교환수, 포화식염수로 세정했다. 이어서, 무수 황산마그네슘으로 건조하고, 용매를 증류에 의해 제거했다. 잔사인 회색고체 3.84 g을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 헥산/염화메틸렌)로 정제하고, 용매를 증류에 의해 제거하여 화합물 (H-6) 2.88 g을 수득했다. 수득된 화합물 (H-6)에 대하여 FD-MS를 측정한 결과를 이하에 나타낸다.

FD-MS: $C_{54}H_{35}N_3$ 에 대한 계산치 = 726, 실측치 m/z = 726 (M^+, 100)

실시예 1에 있어서, 발광층의 호스트 재료로서 화합물 (H-1) 대신에 상기에서 수득된 화합물 (H-6)를 이용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

얻어진 유기 EL 소자에 대해 실시예 1과 동일하게 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 표 1에 나타내었다.

실시예 7 (유기 EL 소자의 제작)

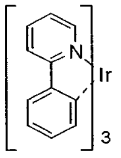
실시예 1에 있어서, 금속 착체 도판트로 $Ir(piq)_3$ 대신 등색 발광성의 상기 $lr(pq)_2(acac)$를 이용하는 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제작했다.

수득된 유기 EL 소자에 대하여 실시예 1과 같이 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 이하에 나타낸다.

비교예 1 (유기 EL 소자의 제작)

실시예 1에 있어서, 발광층 중의 금속 착체도 펀트로서 $Ir(piq)_2(acac)$ 대신 녹색 발광성의 하기 $Ir(ppy)_3$를 이용하고, 이의 발광층 중의 농도를 5 중량%로 한 것 이외에는 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제작했다.

수득된 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 1과 동일하게 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 유기 EL 소자는 수명이 짧고 비실용적이었다.

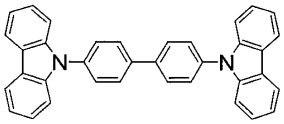


Ir(ppy)3

비교예 2 (유기 EL 소자의 제작)

실시예 1에 있어서, 발광층 중의 호스트 재료로서 화합물 (H-1) 대신 하기 CBP를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제작했다.

수득된 유기 EL 소자에 대하여, 실시예 1과 동일하게 통전 시험 및 수명을 평가한 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 2의 유기 EL 소자는 수명이 짧고 비실용적이었다.



CBP

[표 1]

	발광층의 호스트재료	발광층의 도판트	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm^2)	발광휘도 (cd/m^2)	발광효율 (cd/A)	색도좌표 (x,y)	반감수명 (시간)
실시예 1	H-1	Ir(piq)3	5.7	1.1	101.0	9.2	(0.668, 0.327)	25400
실시예 2	H-2	Ir(piq)3	5.5	1.2	103.2	8.6	(0.670, 0.325)	23500
실시예 3	H-3	Ir(piq)3	5.6	1.2	103.4	8.6	(0.666, 0.329)	21200
실시예 4	H-4	Ir(piq)3	5.4	1.2	100.5	8.4	(0.669, 0.323)	21300
실시예 5	H-5	Ir(piq)3	5.8	1.2	101.2	8.4	(0.663, 0.321)	20800
실시예 6	H-6	Ir(piq)3	5.6	1.2	100.4	8.4	(0.668, 0.328)	22700
실시예 7	H-1	Ir(pq)2(acac)	5.5	0.6	97.0	16.2	(0.607, 0.386)	23100
비교예 1	H-1	Ir(ppy)3	7.0	0.9	103.0	11.6	(0.353, 0.600)	< 100
비교예 2	CBP	Ir(piq)3	5.9	1.4	103.3	7.4	(0.662, 0.332)	8300

표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 유기 EL 소자는, 축합환 함유 화합물과 적색계의 발광성 금속 착체로 발광층을 형성한 것에 의해, 비교예 1의 녹색계의 발광성 착체를 이용한 유기 EL 소자에 비하여 수명이 100배 이상이라는 매우 우수한 효과를 수득했다. 또, 비교예 2에서 인광재료로서 널리 사용되어 있는 공지된 화합물 CBP을 호스트재료로 하여 적색계의 발광성 금속착체와 조합하여 발광층을 형성한 경우에 비해서는 수명이 2 내지 3 배라는 현저한 효과를 얻고 있다.

산업상 이용 가능성

상술한 바와 같이, 본 발명의 유기 EL 소자는 발광효율 및 내열성이 높고, 수명이 매우 길기 때문에 실용적이다.

따라서 본 발명의 소자는 풀컬러 디스플레이, 정보표시기기, 차 내장 표시기기, 조명기구로서 매우 실용적이고 유용하다.