



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0004641
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년01월09일

(21) 출원번호	10-2006-7016925	(87) 국제공개번호	WO 2005/073340
(22) 출원일자	2006년08월23일		
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2006년08월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2005/001779	(87) 국제공개일자	2005년08월11일
국제출원일자	2005년01월21일		

(30) 우선권주장	11/035,379	2005년01월12일	미국(US)
	60/538,773	2004년01월23일	미국(US)

(71) 출원인
바텔리 메모리얼 인스티튜트
미국 워싱턴 99352 리치랜드, 피.오.박스 999, 인터랙티브 프라퍼티 서비스, 퍼시픽 노쓰웨스트 디비전
유니버시티 오브 네바다 라스 베가스
미합중국, 네바다 89119, 라스 베가스, 4045 에스. 스펜서 스트리트 #306, 리서치 파운데이션

(72) 발명자
사포착, 린다, 수잔
미합중국, 워싱턴 99338, 켄네딕, 101105 바카 로드
버로우스, 폴, 에드워드
미합중국, 워싱턴 99338, 켄네딕, 101105 바카 로드
파드마페루마, 아산가, 비말찬드라
미합중국, 워싱턴 99354, 리치랜드, 아파트 3, 777 맥머레이스트리트
데실바, 무룩쿠와두라, 아루니
미합중국, 인디애나 47906, 웨스트 라파예트, 아파트 310, 400노스 리버 로드
벤네트, 바이론, 리
미합중국, 네바다 89117, 라스 베가스, 8668 포르토피노 코트

(74) 대리인 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 조정할 수 있는 전기성 및 전계발광 특성을 가진 유기 재료

(57) 요약

본 발명은 전기성 및 전계발광 소자에서 사용하기 위한 새로운 종류의 재료에 관한 것이며, 외부 기에 단일 결합에 의해 결합된 하나 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티(moiety)를 갖는다. 둘 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티를 가지는 실시 형태에서, 둘 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티는 추가로 가교기에 의해 연결된다. 적절한 가교기 및 외부 기를 선택하는 것에 의해서, 본 발명의 새로운 종류의 재료는 설계자로 하여금 재료의 전기성 및 전계발광 특성을 "조정(tune)"하는 것이 가능

하게 한다. 포스핀 옥사이드 모이어티는 가교기 및 외부 기 간의 전자 컨주게이션을 제한하고, 가교기 및 외부 기를 서로 고립시키고, 가교기 및 외부 기들의 광물리적 특성이 분자 내에서 유지되도록 허용한다. 따라서 최저 에너지 성분(가교기 또는 특정 외부 기)은 전체 분자에 대한 삼중항 상태, 최고 점유 분자 오비탈 및 최저 비점유 분자 에너지를 정의한다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티(phosphine oxide moiety)를 포함하는 재료로서, 상기 포스핀 모이어티의 각각은 적어도 두 외부 기(outer group)에 단일 결합에 의해 결합되고, 상기 재료는 회로의 일부로 형성되는, 재료.

청구항 2.

청구항 1에 있어서, 가교기(bridging group)에 의해 연결된 둘 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티를 추가로 포함하고, 여기서 각각의 상기 포스핀 옥사이드 모이어티는 추가로 두 외부 기에 단일 결합에 의해 결합되고, 상기 재료는 회로의 일부로 형성되는 재료.

청구항 3.

청구항 2에 있어서, 상기 가교기는 아릴기, 헤테로아릴기, 시클로알킬, 및 알킬기, 둘 이상의 위치에서 상기 포스핀 옥사이드 모이어티에 결합된 이작용성기 또는 다작용성기로 구성된 기로부터 선택되며, 또한 벤젠, 나프탈렌, 피렌, 스틸벤, 디페닐에틴, 피리딘, 퀴놀린, 티오펜, 페닐렌 비닐렌, 티에닐렌 비닐렌, 비페닐, 디페닐메탄, 비티오펜, 비피리딘 및 치환된 유도체에서 선택되고 여기서 치환된 기가 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로, 아미노, 히드록시, 알콕시, 시아노, 할로겐화 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기, 및 그들의 조합인 재료.

청구항 4.

청구항 1에 있어서, 상기 외부 기는 아릴기, 헤테로아릴기, 시클로알킬기, 및 알킬기, 및 아릴기, 헤테로아릴기, 시클로알킬기, 및 알킬기의 R-치환된 유도체로 구성된 군에서 선택되고, 여기서 R은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로, 아미노, 히드록시, 알콕시, 시아노, 할로겐화 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기인 재료.

청구항 5.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 외부 기가 동일한 재료.

청구항 6.

에노드 층, 캐소드 층, 및 상기 에노드 층 및 상기 캐소드 층 사이에 개재된 적어도 하나의 유기 층을 가지고, 여기서 적어도 하나의 상기 유기 층은 다음을 포함하는 유기 발광 소자.

a. 가교기에 의해 연결된 둘 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티를 가지고, 여기서 각각의 상기 포스핀 모이어티는 두 외부 기에 단일 결합에 의해 결합되는 재료.

청구항 7.

청구항 6에 있어서, 상기 재료는 전하 수송 재료인 유기 발광 소자.

청구항 8.

청구항 7에 있어서, 상기 전하 수송 재료는 외부 자극에 따라 빛을 방출하는 유기 발광 소자.

청구항 9.

청구항 7에 있어서, 상기 전하 수송 재료는 적어도 하나의 도펀트(dopant)를 추가로 함유하는 유기 발광 소자.

청구항 10.

청구항 9에 있어서, 상기 전하 수송 재료는 상기 적어도 하나의 도펀트와 결합하여 작용하여 외부 자극에 따라 빛을 방출하는 유기 발광 소자.

청구항 11.

청구항 9에 있어서, 빛은 실질적으로 도펀트로부터 방출되는 유기 발광 소자.

청구항 12.

청구항 7에 있어서, 상기 재료는 전하 차단 재료로서 기능하는 유기 발광 소자.

청구항 13.

청구항 7에 있어서, 상기 재료는 엑시톤(exciton) 차단 재료로서 기능하는 유기 발광 소자.

청구항 14.

청구항 7에 있어서, 상기 재료는 상기 유기 층 중 하나에 있는 도펀트이고, 외부 자극에 따라 인광성(phosphorescent) 또는 형광성(fluorescent)을 방출하는 유기 발광 소자.

청구항 15.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 회로는 광검출기(photodetector)인 재료.

청구항 16.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 회로는 태양 전지인 재료.

청구항 17.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 회로는 박막 트랜지스터인 재료.

청구항 18.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 회로는 바이폴라 트랜지스터인 재료.

청구항 19.

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 회로는 정보 디스플레이를 형성하는 어레이(array)에 탑재되는 재료.

명세서

기술분야

본 출원은 2004년 1월 23일자로 출원된 발명의 명칭“전자적 용도에 대한 유기 포스핀 옥사이드 화합물에 기초한 박막”인 미국 가출원번호 제60/538,773호에 대한 우선권을 주장하며, 이는 본 명세서에 전체로 도입된다.

본 발명은 미합중국 에너지성에 의해 수여된 약정 DE-AC05-76RL01830 및 미국 국립 과학 재단에 의해 수여된 부여 DMR-9874765 하에서 정부의 지원을 받았다. 따라서, 정부는 본 발명에서 일정한 권리를 갖는다.

배경기술

전하 수송 및 전계발광(electroluminescent) 특성을 가진 재료는 사실상 인간 활동의 모든 범위에 걸친 적용에 성공적으로 배치되었다. 예를 들면, 전하 수송 재료는 전기를 생성하는 광전지 소자(photovoltaic device), 빛을 생성하는 전계발광 소자(electroluminescent device), 및 전자 논리 소자(electronic logic device)를 조절하는 박막 트랜지스터에 사용된다. 여러 가지 적용은 생산된 제품의 폭넓은 범위를 포함하게 된 반면, 몇 가지 기초적인 특징은 그러한 모든 소자에 공통적으로 남아있다. 예를 들면, 사실상 모든 전자 소자는 재료에 전압을 인가할 때 예측가능한 방식으로 행동하거나, 또는 재료가 소정의 외부 자극에 노출될 때 예측가능한 전압을 생성하는 재료를 이용한다. 유사하게, 사실상 모든 전계발광 소자는, 인가된 전압 등의 외부 자극에 노출될 때 예측가능한 발광 반응을 생성하는 재료를 이용한다.

이러한 재료가 성공적으로 배치된 다양한 용도는 동등하게 광범위한, 재료에서의 고유의 특성에 대한 필요성을 가져왔다. 그 결과, 이러한 적용에 사용되는 매우 많은 재료들이 그 화학적, 전기적, 및 물리적 특성에 대해서 철저하게 평가되었다. 따라서, 새로운 전기성 및 전계발광 시스템 및 서브시스템을 개발하고, 존재하는 전기성 및 전계발광 시스템 및 서브시스템을 개선하기 위한 욕구는, 이전에 개발자들에게 가능하지 않았던 특성들, 또는 특성들의 조합을 제공할 완전히 새로운 재료의 개발을 종종 필요로 한다.

다양한 이유 때문에, 유기 재료는 그러한 새로운 재료의 개발을 추구하는 설계자에 의해 많은 관심을 끌어들였다. 전기성 및 전계발광 적용에 유용할 수 있는 독특한 화학적 또는 물리적 특성의 제공 외에도, 유기 재료는 정밀함에서 거의 또는 전혀 손실 없이 대규모 장치에 손쉽게 적용할 수 있는 제조 공정에 종종 가담하고, 형태가 무한하게 변형하도록 설계될 수 있으며, 또한 종종 값싸고 풍부한 전구체를 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 모든 이유로, 전기성 및 전계발광 적용에서의 사용에 대한 유기 재료의 신규하고 유용한 형태의 개발은 전세계의 정부, 교육 및 공업적인 연구자들에 의해 계속해서 연구 대상이 되었다.

그러한 연구의 한 예는 높은 동력 전환 효율을 제공하는 고체 상태 백색광에 대한 욕구의 결과이다. 이러한 목표는 높은 양자 효율(quantum efficiency) 및 낮은 구동 전압을 동시에 제공하도록 설계된 유기 발광 소자들(OLEDs)의 연구를 이끌었다. 이러한 문제에 대한 한 접근은 *Science* 1997. 276, 2009에서 Shen, Z.;Burrows, P.E.;Bulovic,V.;Forrest, S.R.; 및 Thomson, M.E.에 의해 공지된 문헌 "Three color, tunable, organic light-emitting devices", 및 *Appl. Phys. Lett.*

1999, 75, 888에서 Deshpande, R.S.; Bulovic, V.; 및 Forrest, S.R.에 의해 공지된 문헌 "White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer"에 기재되어 있다. 이러한 문헌들에는, 각각, 적색, 청색 및 녹색 이미터인, 다른 타입의 OLED 재료를 중첩함에 의해 백색광의 생산을 추구하는 재료 및 기술들이 기재되어 있다. 동일한 목표를 추구하지만 다른 유기 재료를 이용하는 또다른 접근은 박막 형광 매체에 의한 청색 광의 형광 하향변환(downconversion)에 의해 백색광을 생산하는 것을 추구한다. 이러한 접근은 *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 3470에서 Duggal, A.R.; Shiang, J.J.; Heller, C.M.; 및 Foust, D.F.에 의해 문헌 "Organic light-emitting devices for illumination quality white light"에 기재되어 있다. 또한 유기 재료의 또다른 구성을 이용한 또다른 접근은 불활성 매트릭스 내로 도프된 청색, 적색 및 녹색의 유기 금속 인광체를 가지는 백색 발광층의 개발을 추구한다. 이러한 접근은 *Adv. Mater.* 2004, 16, 624에서 D'Andrade, B.W.; Holmes R.J.; Forrest, S.R.에 의해 문헌 "Efficient organic electrophosphorescent white light emitting device with triple doped emissive layer"에 기재되어 있다. 이러한 것들 및, 여기에 참조된 다른 모든 문헌, 특허, 간행물 및 다른 논문은, 이러한 참조에 의해 본 명세서에 전체로서 도입된다.

이러한 접근들은 흥미있고 유용한 결과들을 가져온 반면, 모든 경우에서, 주입된 전자당 생성된 광자(양자 효율)에 기초하여 가장 효율적인 재료는 유기 호스트 매트릭스 내로 도프된 유기 금속(일반적으로 Ir 및 Pt-기초한) 인광체(phosphor)이다. 그러나, 이러한 시스템의 동력 효율은 생성된 광자 에너지에 비해 높은 구동 전압에 의해 손상된다. 스핀-코트되거나 또는 프린트된 중합체 광 이미터에 기초한 경쟁하는 시스템은 일반적으로 저 분자 유기금속 인광체에 비해 낮은 양자 효율을 갖지만, 낮은 전압에서 구동하고, 따라서 동력 효율에 기초하여 경쟁적이다. 중합체 및 저 분자 소자의 장점을 조합하여 매우 높은 동력 효율 패키지로 하는 것은 새로운 재료의 개발을 필요로 한다.

전술한 선행 기술의 백색광 소자는 청색 광의 생성의 효율에 의해 전적으로 제한된다. 효율적이고 수명이 긴 청색 OLED의 부족은 또한 R-G-B 디스플레이의 전체적인 효율을 제한한다. OLED에 도프된 백색 유기금속 인광체는 녹색 소자에 대해 높은 양자 효율(내부에서 ~90%)을 입증한 반면, 구동 전압은 중합체 기반의 OLED에 비해 모든 색상에 대해 여전히 높았고(고휘도에서 ~10V), 또한 높은 연색평가지수(color rendering index)와 함께 우수한 백색광에 대해 필수인 안정하고, 포화된 청색 광은 여전히 최적화되지 않았다. 청색 인광성의 OLED는 현재 인광성의 이미터가 도프되는 효과적인 전하 수송 층의 부족에 의해 제한되며; 이를 완성하기 위해서, 상기 재료의 삼중항 들뜬 상태(triplet excited state)는 도펀트(dopant)의 삼중항 들뜬 상태보다 높게 설계되어야 한다. 현재 입수할 수 있는 재료들은 높은 구동 전압을 가져오는 비효율적인 전하 수송 때문에 곧 최적의 효율로 구동하지 않는다. 그러므로 높은 양자 효율을 유지하고 낮은 구동 전압을 실현하는 새로운 호스트 재료가 요구되며, 그러한 것은 청색 OLED에 대해서 특히 도전과제가 된다.

일반적으로, 유기금속 인광체는 전도성 호스트 매트릭스에 도프되고 방출은 호스트로부터 인광체의 삼중항 상태로의 에너지 이동에 기인한다. 전하 수송 특성을 손상하지 않으면서 효율적인 에너지 수송을 달성하기 위해서 호스트 재료는 450nm 미만의 삼중항 수준 방출을 보여야 하기 때문에 이러한 기술에 기반한 효율적인 청색 OLED의 개발은 특히 도전과제가 되어 왔다. 재료의 밴드갭(bandgap) 및 삼중항 상태 에너지가 증가함에 따라 최고 점유 분자 오비탈(HOMO) 및 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)가 인광체 도펀트 및 호스트 간의 바람직하지 않은 에너지 및 전하 수송 경로를 증대시키도록 이동하여 그에 따라 소자 효율을 저하시키고 구동 전압을 증가시키기 때문에, 방향족 디카르바졸 등의 현재의 호스트 재료는 이러한 요구를 충족하도록 설계될 수 없다. Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Durovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E.에 의해 *Chem. Mater.* 2004, 16, 4743에서 논의된 바와 같이, 더 깊은 청색 전기 인광성 OLED는 유기금속 인광체를 인접한 도펀트 분자 간의 바쁘게 움직임을 통해 발생하는 전하 수송과 함께, 절연성의, 넓은 밴드갭 호스트 재료에 도핑함에 의해 입증되었다. 이것은 높은 전압을 가져오며, 그러므로 덜 효율적인 소자이다. 따라서, 화학적, 전기적, 및 물리적 특성이 새롭게 조합된 새로운 재료에 대한 일반적인 수요 및 새로운 넓은 밴드갭 전하 수송 재료에 대한 더 특정한 수요가 남아있으며, 낮은 전압에서 청색 광을 효율적으로 방출하는 OLED 재료를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 일반적인 목적은 전기성 및 전계발광 소자에서 사용하기 위한 새로운 종류의 재료를 제공하는 것이다. 이러한 재료는 일반적으로 하나 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티(phosphine oxide moiety)를 가진 유기 재료로 설명된다. 일반적으로, 둘 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티가 사용되고, 이러한 포스핀 옥사이드 모이어티는 가교기(bridging group)에 의해 연결되는(joined) 것이 바람직하다. 포스핀 옥사이드 모이어티의 각각은 적어도 두 외부 기(outer group)에 단일 결합에 의해 추가로 결합된다. 외부 기는 서로 연결(linked)되거나 또는 결합(bonded)되고, 그에 따라 단일 기 또는 고리에 가까워지지만, 두 개의 단일 결합을 통해 포스핀 옥사이드에 결합되기 때문에, 이러한 기재의 목적에 대해서 여전히 두 개의 외부 기로 언급된다. 여기에서 사용되는 용어인, 외부 기는, 단일 포스핀 옥사이드 모이어티에 결합되는 것이다. 여기서 사용되는 용어인, 가교기는, 둘 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티에 결합되는 것이다. 전체 분자; 하나 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티, 가교기, 및 두개의 외부 기(서로 결합되거나 또는 결합되지 않거나에 상관 없이)는, 이후 "포스

핀 옥사이드"로 언급한다. 본 발명의 일반적인 구조의 예들은 도 1 및 도 2에 도시하였다. 단일 포스핀 옥사이드 모이어티는 도 1에 도시되고, 2개 결합된 포스핀 옥사이드 모이어티 및 3개 결합된 포스핀 옥사이드 모이어티의 예는 도 2에 도시된다. 도 2에서 도시한 바와 같이, 본 발명의 포스핀 옥사이드 구조들은 일반적으로 도 2에서 아랫첨자 "n"으로 나타낸 바와 같은 올리고머 및 폴리머 구조로 이용될 수 있다. 그러므로 기술분야의 당업자에 의해 인식될 것과 같이, 이러한 정의는 디포스핀 옥사이드, 트리포스핀 옥사이드, 및 기타 폴리포스핀 옥사이드를 포함한다. 게다가, 가교기 자체도 포스핀 옥사이드를 함유할 수 있다.

본 발명의 포스핀 옥사이드는 추가로 정제되고 회로의 일부로 형성될 수 있다. 여기에서 사용된 바와 같이, 어구 "회로의 일부로 형성된"은 포스핀 옥사이드가, 전류, 전압, 광원, 또는 온도 구배 등을 포함하며 여기에 한정되지 않는, 외부 자극에 노출되어 형성되는 것을 의미한다. 상기 재료가 외부 자극에 노출되는 때, 예측가능한 반응이 도출된다. 따라서, 본 발명은 새로운 종류의 재료이고, 이것은 부분적으로, 그 전기성 및 전계발광 특성에 의해 정의되며, 따라서 이러한 특성들은 본 발명의 기본적인 측면이다. 본 발명의 바람직한 실시 형태는 OLED, 광검출기(photodetector), 태양 전지, 박막 트랜지스터, 바이폴라 트랜지스터로서 본 발명의 재료를 활용한 회로를 포함하며, 여기에서 회로는 정보 디스플레이를 형성하는 어레이(array)에 탑재된다. 예를 들면, OLED에서, 상기 새로운 재료는 전자 수송 층, 정공 차단 층, 엑시톤(exciton) 차단 층, 빛을 방출하거나 또는 광 방출 도펀트에 에너지를 수송하는 호스트 층에서, 또는 상기 네 가지 중 어느 것의 조합에서 강력하게 기능할 수 있다. 트랜지스터나, 바이폴라 또는 박막에서, 상기 재료는 종래 분야에서 효과적인 트랜지스터에서 도프된 실리콘과 유사한 방식으로 전하 수송 활성 반도체 층으로 기능할 수 있다. 태양 전지에서, 상기 재료는 전하 수송 또는 엑시톤 차단 층으로 기능할 수 있다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 중요한 측면은 상기 재료가 정제되는 것이다. 실질적으로 정제된 포스핀 옥사이드만이 본 발명의 재료를 정의하는 전기성 및 전계발광 특성을 보일 것이다. 여기에 제한되는 것은 아니지만, 정제 프로세스의 일부 단계는 일반적으로 재료가 합성되는 때 수행된다. 본 발명의 전구체로서 일반적으로 사용되는 포스핀을 생산하는 다양한 기술들이 알려져 있다. 형성될 때나, 또는 적용에 활용될 때, 이러한 방법에 의해 형성된 포스핀 기의 하나 또는 양자가 결국 산화되고, 그에 따라 포스핀 옥사이드, 부분적으로 산화된 포스핀 옥사이드, 및 포스핀(즉, 어떠한 포스핀 모이어티도 산화되지 않음) 중의 혼합물을 생산하는 것이 일반적이다. 이러한 혼합물을 정제하기 위해서, 크로마토그래피 분리 또는 각 층을 각각 연속 승화하는 것과 같이, 상기 세 층을 효과적으로 분리하는 어떠한 기술도, 이론적으로 수용할 수 있다. 그러나, 실제로, 연속 승화가 바람직하다. "연속 승화"는 단순히 진공 하에서 한번에 하나씩 다양한 층을 승화하는 것을 의미하며, 비록 가교기 및 외부 기가 동일하다고 할지라도 일반적으로 포스핀 옥사이드 층들이 포스핀 모노 옥사이드 및 포스핀 층들에 비해 매우 상이한 승화 온도를 가질 것이라는 사실을 이용한다. 승화된 층들은 또한 상이한 물리적 외관을 가지며, 또한 프로세스를 간단히 한다. 따라서, 연속 승화가 선택되는 이유는 아주 간단하다. 연속 승화는 요구되는 정제 정도를 생성하는 데 효과적이고, 일반적으로 추가의 용매 또는 프로세스에 투입될 다른 재료를 필요로 하지 않으며, 일반적으로 최소량의 폐기물을 생성한다. 그러나, 각각의 포스핀 옥사이드, 부분적으로 산화된 포스핀 옥사이드, 및 포스핀 층들을 승화하는 것은 만족스러운 순도의 포스핀 옥사이드 재료를 생산하기 위한 효과적인 방법이지만, 실질적으로 동일한 결과; 실질적으로 정제된 포스핀 옥사이드를 얻는 어떠한 방법도 본 발명에 포함될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 발명의 디포스핀 옥사이드 층을 생성하는 연속 포화는 일반적인 경우보다 반드시 훨씬 더 조심스럽고 천천히 수행되어야 한다는 사실은 이해되어야 한다. 표준의 화학적 특성 분석 기술, 예를 들면 박층 크로마토그래피, 고압 액체 크로마토그래피, NMR, 및 원소 분석 등을 이용했을 때 비록 물질이 순도가 좋은 것으로 보인다고 할지라도, 승화 프로세스에서의 급속 가열 및/또는 불충분한 진공으로는 본 발명에서 요구되는 순도를 생성할 수 없을 것이다. 따라서, 여기에서 사용된 바와 같이, 포스핀 옥사이드가 혼합물을 적어도 24시간 동안 적어도 10^{-6} Torr의 진공에서 산화되지 않은 포스핀 구조의 승화 온도 이상이지만, 포스핀 옥사이드의 승화 온도 이하의 온도로 가열했을 때 NMR에 의해 탐지할 수 있는 포스핀 모이어티에서 완전히 산화되지 않은 어떠한 포스핀 구조도 더 이상 생산하지 않을 때 "실질적으로 정제된(substantially purified)" 것으로 이해해야 한다. 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해서 인식될 것과 같이, 본 발명의 "실질적으로 순수한(substantially pure)" 포스핀 옥사이드를 생산하는 프로세스는 일반적으로 많은 다른 바람직하지 않은 불순물들을 제거할 것이고, 다른 화학적 기술들도 그러한 불순물들을 제거할 수 있고, 사용할 수 있다. 그러나, "실질적으로 순수한"을 정의하기 위해서, 이러한 다른 불순물들은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 여겨져서는 안된다. 또한, 연속 승화는 일반적으로 필요한 순도를 생성하는데 요구되지만, 전혀 사용되지 않거나, 컬럼 크로마토그래피 등의 다른 표준 화학적 분리 과정과 결합하여 사용될 수 있다. 본 발명자들은 컬럼 크로마토그래피에 이은 연속 승화가 필요한 순도의 재료를 생산하는 효율적이고 효과적인 분리 방식이라고 결정했다.

기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해서 인식될 것과 같이, 특정 폴리머 분자 및 큰 올리고머 분자는 진공 승화를 할 수 없지만 스핀-코팅 또는 프린팅 등의 용액-기초 코팅 기술에 의해 적용되는 경우 여전히 박막 회로 요소로서 유용하다. 그러한 재료에 대한 정제 조건은 예외적으로 정제가 최종 포스핀 옥사이드의 조립 전에 전구체 모노머 또는 올리고머에서 수행된다는 점만 제외하고는, 일반적으로 전술한 것들과 유사하다.

본 발명의 기본적인 이점 중 하나는 적절한 가교기 및 외부 기를 선택하는 것에 의해서, 본 발명의 새로운 종류의 재료가 설계자로 하여금 재료의 전기성 및 전계발광 특성을 "조정(tune)"할 수 있게 하는 것이다. 일반적으로, 방향족, 헤테로방향족, 지환족, 지방족 화합물들은 가교기 및 외부 기들로 사용될 수 있다. 가교기는 또한 각각 유기 분자에 결합된, 하나 이상의 포스핀 옥사이드 모이어티를 포함할 수 있다. 각각의 특별한 선택은 특정 재료의 전기적 및 발광적(luminescent) 특성을 결정한다. 따라서, 재료들은 특성의 광물리적(photophysical) 특성(예로 삼중항 엑시톤 에너지)을 가진 재료가 그러한 특성을 필요로 하는 특별한 적용에서 이용하기 위해 합성될 수 있음을 의미하는 "조정할 수 있는(tunable)" 것으로 여겨질 수 있다. 이것은 포스핀 옥사이드 모이어티가 가교기 및 외부 기 간, 및 외부 기들 간의 전자 컨주게이션(electron conjugation)을 제한한다는 사실의 결과이다. 가교기 및 외부 기들이 서로 고립되어 있다는 사실은, 가교기 및 외부 기들의 광물리적 특성이 분자 내에서 유지되는 것을 허용한다. 최저 에너지 성분(가교기 또는 외부 기)은 전체 분자의 삼중항 상태 및 최고 점유 분자 오비탈 에너지를 정의할 것이다. 따라서, 재료에 대한 특별한 요건은 둘 사이의 전기적 상호작용을 고려해야 할 필요 없이, 적절한 가교기 및 외부 기를 선택함에 의해 충족될 수 있다. 그러므로, 포스핀 옥사이드 모이어티의 이러한 고립 특성의 발견이 광범위한 재료가 다양한 특별한 적용으로 조정될 수 있도록 하였기 때문에, 본 발명은 이러한 재료의 전체 종류이다. 예를 들면, 넓은 밴드갭 및 높은 삼중항 상태 에너지는 바람직하지만, 실제 소자에 적용하기 위한 물리적 특성은 적당하지 않은 나프탈렌 또는 비페닐과 같은 재료는, 예를 들면 이에 한정되는 것은 아니지만, 박막 형성과 같이 물리적으로 실제 소자에 적용할 수 있도록 만들어야 하지만, 바람직한 광물리적 특성(넓은 밴드갭 및 높은 삼중항 상태 에너지)을 유지한 채, 본 발명의 재료에 결합되고 도입될 수 있다.

이에 한정하려는 것은 아니지만, 유기금속 인광체-도프된 전계발광 소자에서 전하 수송 호스트 재료로 본 발명의 재료를 사용하는 것은 포스핀 옥사이드 재료가 특별한 적용에 대해서 얼마나 "조정되는지(tuned)"에 대한 우수한 예를 제공한다. 예를 들면, 청색 인광성 OLED에 대한 전하 수송 호스트로서 적당한 재료는 가교기로 옥타플루오로비페닐 및 모든 외부 기로 페닐을 선택하여 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)옥타플루오로비페닐(도 3에서 PO5로 도시함)을 얻음으로서 달성된다. 따라서 가교기는 포스핀 옥사이드 모이어티에 부착된 최저 에너지 기이고, PO5의 삼중항 상태 에너지는 거의 옥타플루오로비페닐($E_t = 2.92$ eV)과 동일하다. 따라서, 옥타플루오로비페닐의 삼중항 에너지는 유지되는 반면, 전체 분자의 녹는점은 옥타플루오로비페닐보다 훨씬 높다.

녹색 인광성 OLED에 대한 전하 수송 호스트로서 적당한 재료는, 예를 들어, 가교기로 비페닐 및 모든 외부 기로 페닐을 선택하여 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐(도 3에서 PO1로 도시함)을 얻음으로서 달성할 수 있다. 녹색 인광성 OLED의 또다른 예로 가교기로 비페닐이 선택되고 외부 기로 페닐 및 1-나프틸이 선택되어 4,4'-비스(1-나프틸페닐포스핀 옥사이드)비페닐(도 3에서 PO8로 도시함)을 얻는 때 달성된다. PO1에 대해서, 가교기는 포스핀 옥사이드 모이어티에 부착된 최저 에너지 기이고, PO1의 삼중항 상태 에너지는 거의 비페닐($E_t = 2.8$ eV)과 동일하다. PO8에 대해서, 외부 기 1-나프틸은 포스핀 옥사이드 모이어티에 부착된 최저 에너지 기이고, PO8의 삼중항 상태 에너지는 거의 나프탈렌($E_t = 2.6$ eV)과 동일하다. 청색 OLED와 같이, 이런 식으로 재료를 조정하는 것은 나프탈렌과 유사한 광물리적 특성을 나타내는 재료를 달성하지만, 녹는 점은 훨씬 높다(나프탈렌 80°C, PO8 313°C). 적당한 외부 기는 여기에 한정되는 것은 아니지만, 아릴기, 헤테로아릴기, 시클로알킬기, 또는 알킬기 뿐만 아니라, 이들 기의 R-치환된 유도체를 포함하며, 여기에서 치환된 유도체는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로, 아미노, 히드록시, 알콕시, 시아노, 할로겐화 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이다. 바람직한 외부 기는 도 4에 도시되며, 여기서 x는 반복 단위를 의미하고, 1 내지 6의 정수일 수 있다. 이러한 외부 기는 단독으로 또는 조합하여 사용되어 도 1 및 도 2에 도시한 포스핀 옥사이드 구조를 형성할 수 있다.

그러므로 적당한 가교기는, 여기에 한정되는 것은 아니지만, 아릴기, 헤테로아릴기, 시클로알킬, 또는 알킬기를 포함한다. 바람직한 가교기는, 여기에 한정되는 것은 아니지만, 이작용성기 또는 다작용성기(즉, 둘 이상의 위치에서 치환된)를 포함하고, 벤젠, 나프탈렌, 피렌, 스틸벤, 디페닐에텐, 피리딘, 퀴놀린, 티오펜, 페닐렌 비닐렌, 티에닐렌 비닐렌, 비페닐, 디페닐메탄, 비티오펜, 비피리딘 및 전술한 바와 같은 R로 치환된 유도체들로부터 선택된다. 특별한 예들은 도 5에 도시되었으며, 여기서 x는 반복 단위를 의미하고, 1 내지 6의 정수일 수 있다.

실시예

다음의 실험은 본 발명의 한 바람직한 실시형태가 어떻게 전자 소자의 능동 부품(active component)으로서 성공적으로 활용되는지를 입증했다. 특히, 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐(이하 PO1)의 광발광성 및 전계발광 특성은 본 발명의 포스핀 옥사이드 모이어티가 어떻게 전자 컨주게이션을 제한하고, 넓은 광학 갭(optical gap), 전자 수송 재료를 제공하는지를 입증했다. 이러한 새로운 재료의 특성들은 더욱 폭넓게 연구된, 정공을 수송하고 더 작은 광학 갭을 보이는 디아민 유사체보다 우수한 성능을 제공한다.

PO1은 4, 4'-비스(디페닐포스핀)비페닐(PI)의 산화에 의해 얻었다. 합성은 다음과 같이 수행되었다. 모든 화학 제품은 Aldrich Chemical Co.로부터 얻었고 다른 지시가 없는 한 입수한 그대로 사용하였다. THF는 Na 금속/벤조페논으로부터 증류하였다. 모든 유리제품은 사용 전에 철저히 건조하였다. 4,4'-비스(디페닐포스핀)비페닐(PI)[CAS # 4129-44-6]은 교반 막대 및 온도계가 장착되고, 아르곤으로 채워진 250mL의 3-구 둥근 바닥 플라스크를 제공함에 의해 형성하였다. 플라스크는 3.21 g[0.01 몰]의 4, 4'-디브로모비페닐 및 90mL의 새로 증류된 THF로 충전하였다. 일단 4, 4'-디브로모비페닐을 모두 용해하고 혼합물을 -66℃로 냉각하였다. n-부틸 리튬[0.02 몰]을 주사기를 사용하여 한방울씩 첨가하였다. 일단 첨가가 완료되면, -66℃에서 한 시간 더 교반을 계속하고 그 후 0℃에서 3시간 동안 반응 혼합물을 가열하고 안정되게 하였다. 반응 플라스크는 주사기로 3.58mL의 클로로디페닐포스핀[0.02 몰]을 첨가하기 전에 다시 -66℃로 냉각하였다. 반응이 완성됨에 따라 반응 혼합물의 색은 연한 노란색이 되었다. 혼합물을 밤새도록 실온으로 점차 가열하기 전에 -66℃에서 3시간 동안 교반하였다. 반응을 2mL의 가스를 제거한 메탄올로 증결시키고 모든 휘발성 물질을 감압 하에서 제거하였다. 얻어진 미가공의(crude) 백색 고체는 가스를 제거한 CH₂Cl₂에서 용해시키고 즉시 셀라이트(Celite)의 짧은 컬럼을 통해 여과하였다(질소 기류 하에서). CH₂Cl₂를 제거하고 흰색 고체를 가스를 제거한 에탄올에서 침지하고 증류 여과하여 4.70g의 미가공 P1을 얻었다. 실리카 컬럼을 용매로서 CH₂Cl₂과 함께 이용하여 그 일산화물(Rf=0.03)로부터 P1(Rf=0.99)을 분리하였다. 휘발성 용매를 진공 하에서 제거하여 4.16g의 화학적으로 순수한 P1(80%)을 얻었다.

결과로 얻어지는 재료는 다음과 같이 특성을 분석했다. NMR 스펙트럼은 다음의 주파수에서 Bruker AMX400 분광계를 이용하여 얻었다: 400.1 MHz (¹H), 161.9 MHz (³¹P) 100.6 MHz (¹³C). ¹H 및 ¹³C 스펙트럼에서 관찰된 신호는 내부 TMS 및 CDCl₃에 관련된 것이고, ³¹P 신호는 외부 85% H₃PO₄와 관련된 것이다. KBr 펠렛(pellet)으로 마련된 샘플의 IR 스펙트럼은 Nicolette: Magna IR 860 분광계를 이용하여 얻었다. 화학적으로 순수한 재료의 녹는점은 N₂ 가스 하에서 20℃/분의 승온 속도로 Netzsch 동시 열 분석기(STA400)를 사용하여 시차주사열량계(DSC)에 의해 측정하였다. 인듐 금속을 온도 표준으로 사용하였다. 원소 분석은 미국 애리조나 투산 소재의 Desert Analytics Laboratories에 의해 수행되었다. 조사된 값, 및 문헌값과의 비교는 다음과 같다: 녹는점: 195℃ (DSC) (녹는점 192.5℃-194℃). Anal. calc. for C₃₆H₂₈P₂: C, 82.74; H, 5.40; found: C, 82.73; H, 5.42. ¹H NMR (CDCl₃, 295 K): δ 7.56 (m, 4H), 7.3-7.4 (24H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K): δ 140.74 (s, 1/1', 2C), 137.30 (d, ¹J_{PC} = 12 Hz, ipso-Ph, 4C), 136.1 (d, 4/4', ¹J_{PC} = 12 Hz 2C), 134.19 (d, ²J_{PC} = 18 Hz, 3/3', 4C), 133.78 (d, ²J_{PC} = 18 Hz, o-Ph, 8C), 128.8 (s, p-Ph, 4C), 128.56 (d, ³J_{PC} = 7 Hz, m-Ph, 8C), 127.06 (d, ³J = 7 Hz, 2/2', 4C). ³¹P NMR (CDCl₃, 295 K): δ -5.62. IR (KBr pellets): ν (cm⁻¹) 1432, 1003 (m); P-C (str.); 1475 C=C (str.).

이어서 3.0g의 PI[0.0057몰], 30 mL의 CH₂Cl₂, 및 10mL의 30% 과산화수소로 충전된 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 취하여 PI로부터 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐(PO1)[CAS # 4129-45-7]을 합성하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반한 후, 유기 층을 분리하고, 물에 이어 염수(brine)로 세척하였다. 결합된 추출물을 증발시켜 건조하여 흰색 고체를 얻었다. 미반응 PI(Rf=0.85) 및 모노 옥사이드(Rf=0.38)는 컬럼 크로마토그래피(SiO₂: 에틸 아세테이트/헥산/메탄올=2:3:0.3)로 제거하여 3.10g의 화학적으로 순수한 PO1 (97%)을 얻었다. 이어서 PI에 대해서 사용했던 동일한 분석 절차를 수행하여, 다음의 결과를 얻었다.: 녹는점 313℃ (DSC) (녹는점 299.0℃-301.5℃). Anal. calc. for C₃₆H₂₈P₂O₂: C, 77.97; H, 5.09; found: C, 78.07; H, 5.00. ¹H NMR (CDCl₃, 295 K) δ 7.79 (m, 4H), 7.71 (m, 12H), 7.57 (m, 4H), 7.48 (m, 8H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K): δ 143.35 (s, 1/1', 2C), 132.92 (d, ²J_{PC} = 10 Hz, 3/3', 4C), 132.46 (d, ¹J_{PC} = 101 Hz, ipso-Ph, 4C) 132.40 (d, ¹J_{PC} = 101 Hz, 4/4', 2C), 132.20 (d, ²J_{PC} = 10 Hz, o-Ph, 8C) 132.04 (s, p-Ph, 4C), 128.59 (d, ³J_{PC} = 15 Hz, m-Ph, 8C), 127.30 (d, ³J_{PC} = 15 Hz, 2/2', 4C). ³¹P NMR (CDCl₃, 295 K): δ 29.07. IR (KBr pellets): ν (cm⁻¹) 1188 P=O str.; 1439, 1001 (m) P-C (str.); 1485 (m); C=C (str.).

과산화수소로 PI를 처리하는 것은 비록 연장된 시간으로 처리해도 PO1으로 완전 전환(complete conversion)을 제공하지 않았다. TLC는 디포스핀 및 포스핀 모노옥사이드 양자의 존재를 나타냈다. 특히, 컬럼 크로마토그래피에 이어 이러한 불

순물들은 ^{31}P NMR 및 TLC에 의해 더 이상 발견되지 않았고, 또한, 양자의 불순물은 저온 분류(150-170°C, 24시간 동안 기저 압력 10^{-6} Torr)에 이어 높은 진공, 변화 온도 승화에 의한 추가의 정제로부터 분리되고 확인되었다. 이러한 불순물들의 제거를 확인하기 위해서 광물리적 및 소자 연구 전에 세 가지 승화를 수행하였다.

PO1의 흡수 및 발광 스펙트럼은 도 6에 나타내었다. 각각 도 6a 및 6e에서 볼 수 있는 바와 같이, 용액(CH_2Cl_2 , $\log \epsilon = 4.57$) 및 증기 증착된 필름 양자에서 최대 흡수는 272nm이고, 이것은 상응하는 디아민, 4,4'-비스(디페닐아민)비페닐(DDB)로부터 의미 있게 청색 이동(blue shifted)(83nm)한 것이다. DDB는 395nm에서 방출하는 것으로 보고된 반면, 용액 중 PO1의 여기(excitation)는 효율적인 질은 자외선 방출($\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$, $\phi_{\text{fl}} = 0.74$, $\tau = 0.58 \text{ ns}$)을 가져오며, 이는 도 6f에 볼 수 있는 바와 같이 약간 적색 이동(red shifted)(332 nm)한 것이고 증기 증착된 필름에서 넓어진다.

도 6c에서 볼 수 있는 것과 같이, 2MeTHF에서 PO1을 77K로 냉각하는 것은 방출 진동 미세 구조(emission vibrational fine structure)를 증가시키고, 형광성(fluorescence)을 최대 318nm로 이동시키고 도 6d에서 볼 수 있는 바와 같이 451, 483, 및 511nm에서 추가의 피크를 나타낸다. 방사 수명(radiative lifetime)은 시간-분해 형광법(time-resolved fluorimetry)을 이용하여 측정하였고, 인광성과 일치하는 청색 방출에 대해서 1.5 ± 0.1 초였다. 도 4f에서 화살표로 나타낸 바와 같이, 실온에서 고체 상태 필름으로부터의 약한 청색 방출은 또한 450 및 478nm에서 관찰되었다. 이것은 Kang, Y.; Song, D.; Schmdier, Wang, S.에 의해 *Organometallics* 2002, 21, 2413.에서 보고된 고체 상태에서 실온의 청색 인광성에서 유래한 트리스[p-(N-7-아자인돌리)페닐]포스핀에서의 약한 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)의 이전의 보고와 유사하다.

유효 발광층으로서 PO1을 사용하여 인듐 틴 옥사이드 피복된 유리에 진공 증착되어 성장된 간단한 이중층(bilayer) OLED의 EL 스펙트럼은 도 6g에 도시된다. OLED를 제조하는 과정은 다음과 같다. 상업적으로 입수가 가능한 인듐 틴 옥사이드 기판에, 간단한 이중층(bilayer) 전계발광 소자를 200Å 두께 층의 구리 프탈로시아닌(CuPc), 400Å 두께 층의 PO1 및 10Å의 LiF층에 이어 1000Å의 Al층으로 이루어진 캐소드의 순서로 구성된 진공 증착에 의해 성장시켰다. 캐소드는 스텐실 마스크를 통해 증착하여 직경 1mm의 원형의 소자를 얻었다. 기판 근처에 위치한 석영 크리스탈 발진기(quartz crystal oscillator)는 필름의 두께를 측정하는데 사용했으며, 타원편광반사측정법을 사용하여 비원위치(Ex Situ) 측정하였다. 소자는 공기 중에서 25 μm 직경의 Au 전선에 의한 전기적 압력 접촉(electrical pressure contact)으로 실험하였다. 전류-전압 특성은 Agilent Technologies 4155B 반도체 파라미터 분석기로 측정하였고, EL 스펙트럼은 0.25 초점 거리 분광 사진(spectrograph)에 EG&G 광학 다중채널 분석기(optical multichannel analyzer)로 기록하였다. 측정된 전류 밀도 대 전압의 그래프는 도 7로 도시한다.

흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2501PC 자외선-가시광선(UV-Vis) 이중-광선 분광계(dual-beam spectrometer)로 측정하였다. 실온 방출 스펙트럼은 270nm의 여기(excitation) 파장에서 Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 2 (450-W Xe lamp)를 사용하여 기록했다. 자기-흡수를 방지하기 위해서 모든 해석 광물리적 연구는 희석한 샘플에서(광학 밀도 ~ 0.1 -0.2) 수행했다. 양자 수율은 Demas, N. J.; Crosby, G. A. 에 의해 *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 991에 기재된 방법에 따라 1.0 N H_2SO_4 ($Q_R=0.546$) 중의 황산 퀸과 비교해 측정했다.

CH_2Cl_2 에서 단일항 수명(singlet lifetime)은 광 방출이 직각으로 수집되고 펄스-카운팅 모드(pulse-counting mode)에서 작동하는 마이크로채널 플레이트 PMT가 장착된 1/8미터 감한(subtractive) 이중 단색화장치(monochromator)에 집중되는 샘플상으로 조사된 방식 동기(mode-locked) Nd:바나듐산염 레이저(76 MHz) 2차 고조파(280nm)에 의해 펌프된 주파수-2배의 피코초 색소 레이저의 산출을 사용하여 측정했다. 기구의 시간 해상도(time resolution)는 표준 산란 재료를 사용하여 50 psec FWHM인 것으로 측정됐다. 저온(77K) 방출 스펙트럼 및 삼중항 수명은, 928 PMT 탐지기가 장착되고 탐지기 반응에 대해 수정된, PTI QuantaMaster 모델 C-60SE 형광분광광도기(spectrofluorometer) 상 메틸테트라하이드로퓨란에서 얻었다.

애노드에 대해서 음으로 편향된 캐소드와 함께, 자외선(338 nm)에서 EL 및 청색(452 및 495 nm) 스펙트럼 부분은 낮은 전압(4.2V에서 10 mA/cm 2 주입된 전류)에서 측정했다. EL 양자 효율의 정확한 수량화는 350 nm 미만에서의 낮은 탐지기 효율 및 유리 및 CuPc 층들에서의 흡수 때문에 실행될 수 없지만, 0.1% 미만에서 추정된다. 낮은 효율은 방사 엑시톤의 종료를 이끄는 수명이 긴 삼중항 상태에 대한 강한 시스템간 전이(intersystem crossing)와 일치한다. 그러나, 유사한 수명이 긴 상태는 Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. 에 의해 *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 2082.에서 볼 수 있는 바와 같이, 짧은 수명의 인광성 도펀트로 효율적으로 전환하여 높은 소자 효율을 제공함을 이전에 보였다. 캐소드가 애노드에 대해서 양으로 편향된 경우 어떠한 광 방출도 관찰되지 않았으며, 이는 PO1이 전자를 수송하고 정공을 차단하는 것을 의미한다. Santhanam, D. S. V. 및 Bard, A. J.에 의해 *J. Am. Chem. Soc.*

1968, 90, 1118.에서 보고된, PO1은 트리페닐포스핀 옥사이드와 같이 P=O 모이어티에서 전자를 가역적으로 수용하는 것으로 알려졌기 때문에, 순환 전압-전류법(DMF 대 페로센/페로세늄 커플)에 의한 전기화학 분석을 수행하였고 이러한 결론을 뒷받침했다. 제1 환원 전위는 -2.33V (가역적)이었고, 전자 수송 알루미늄 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)(Alq₃) (-2.23 V, 비가역적) 및 정공 차단 재료인, 베소큐프로인(BCP) (-2.53 V, 비가역적)의 측정된 환원 전위와 동일한 범위에 있다. 반대로, 트리아릴 아민은 더 높은 환원 전위로 정공 수송에 우선적이다.

PO1 및 DDB간의 특성에서의 차이점은 P=O 또는 N 모이어티로부터 분리된 가교 아릴(비페닐) 및 외부 아릴(페닐) 기 도메인의 관점에서 양 재료의 기하학적 및 전자적 구조를 조사함으로써 이해될 수 있다. PO1 및 DDB의 추정된 구조는 도 8a에 도시하였다. N 중심은 질소 원자 고립 전자쌍과 가교 및 외부 아릴 고리의 상호작용을 허용하는 삼각 평면(trigonal planar)이다. 반대로 뒤틀린 사면체 기하학 및 인 부위 상에서 가능한 고립 전자쌍 전자의 부재는 두 아릴 도메인 간의 전자 비편재화(delocalization)를 방지한다. 분자 오비탈 분석은 P=O 기가 최고 점유 및 최저 비점유 분자 오비탈(HOMO 및 LUMO)을 비페닐 가교에 한정함에 의해 컨주게이션을 제한하며, 반면 N 기는 반대로 비편재화된 전자 구조에 기여하는 것을 명확하게 보여준다(도 8b 및 8c 참조). 이러한 결과는 Metivier, R.; Amengual, R.; Leray, I.; Michelet, V.; Genet, J. -P.에 의해 *Org. Lett.* 2004, 6, 739.에 보고된 P=O 중심을 통한 페닐아세틸레닐 팔들(phenylacetylenyl arms) 간의 전자적 상호작용의 기여와 일치한다.

이러한 변화는 또한 표 1의 계산된 HOMO/LUMO 에너지 및 실험적 광학 갭(optical gap)과 비교된 그들의 차이점에 반영된다.

[표 1]

계산된 (B3LYP/6-31G*) HOMO/LUMO 에너지 (eV) 및 실험적 광학 갭 (eV)

화합물	HOMO	LUMO	HOMO/LUMO 에너지 갭	광학 갭*
PO1	-6.694	-1.769	4.925	4.58
DDB	-4.980	-1.197	3.782	3.49 ⁹

*최저 에너지 흡수 최대치 최대치로부터 측정.

DDB에 비해 PO1의 흡수 및 방출 에너지에서 큰 청색 이동은 정성적으로 광학 갭이 1eV를 초과하여 넓어짐에 기인하는 점유된 매니폴드(~1. 7 eV HOMO 에너지)의 큰 심화(significant deepening) 및 가상 매니폴드(~0. 6 eV LUMO 에너지)의 약간의 저하 때문일 수 있다.

따라서 이러한 결과는 OLED에서 활성층으로 사용되는 본 발명의 예를 제공하고, PO1의 P=O 모이어티가 가교기 및 외부 아릴 기 사이의 컨주게이션을 제한하는 것을 보여주며, 따라서 재료의 광학 에너지 갭을 넓힌다. Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Durovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E.에 의해 *Chem. Mater.* 2004, 16, 4743에서 볼 수 있는 바와 같이, 다른 화학적 모이어티는 컨주게이션을 끊고 밴드갭을 증가하는데 사용될 수 있는 반면, P=O 중심의 전기화학적 특성 및 예비의 OLED 특성은 손쉬운 전자 수송의 추가된 특성을 제시한다. 고 엑시톤 에너지 및 전자 수송의 조합은 트리아릴 디포스핀 옥사이드 화합물의 추가적인 개발이 유기 전자 소자에서의 적용, 특히 더 효율적이고, 더 짧은 방사 수명(radiative lifetime)의 청색 전기인광성 도펀트에 대한 호스트 재료로서의 적용을 위한 조정할 수 있는 밴드 갭을 가진 유기 전자 수송 재료의 새로운 세트를 제공할 수 있음을 제시한다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 바람직한 실시 형태가 도시되고 설명되었지만, 기술 분야에서의 당업자에게는 넓은 관점에서 본 발명으로부터 벗어나지 않고 많은 변화 및 변경이 행해질 수 있음은 명백할 것이다. 그러므로 첨부한 특허청구범위는 본 발명의 사상 및 범주 내에 속하는 상기 모든 변화 및 변경을 포함하는 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 모노 포스핀 옥사이드 실시형태의 일반적인 구조의 개요도이다.

도 2는 본 발명의 디 포스펜 옥사이드 및 트리 포스펜 옥사이드 실시형태의 일반적인 구조의 개요도이다.

도 3은 본 발명에 따라 청색 및 녹색유기금속 인광체 도프된 OLED에서 도전성 호스트로 사용되는 것으로 조정된 구조들의 예를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명에서 활용되는 바람직한 외부 기들의 구조를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명에서 활용되는 바람직한 가교기의 구조를 도시한 것이다.

도 6은 다양한 다른 구성에서 본 발명(4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐)의 바람직한 실시형태에 대해서 파장의 함수로서 표준화된(normalized) 흡수, 인광성 및 방출 강도를 도시하는 일련의 그래프이다.

(a)는 CH_2Cl_2 에서 흡수 스펙트럼이다; (b)는 CH_2Cl_2 에서 방출 스펙트럼이다; (c)는 77K에서의 2-MeTHF에서 방출 스펙트럼이다; (d)는 77K에서의 2-MeTHF에서 인광성 스펙트럼이다; (e)는 석영 상에서 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐 막의 흡수 스펙트럼이다; (f)는 석영 상에서 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐 막의 방출 스펙트럼이다; 또한 (g)는 구조-ITO/200 Å CuPc/400 Å 4,4'-비스(디페닐포스핀 옥사이드)비페닐/10 Å LiF/1000 Å Al과 함께 소자의 EL 스펙트럼이다.

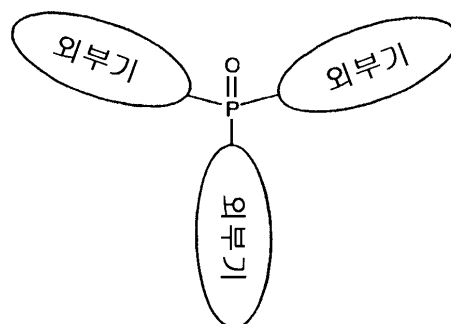
도 7은 ITO/200 Å CuPc/400 Å POI/10 Å LiF/1000 Å Al로 구성된 본 발명의 바람직한 실시형태로부터의 전류 밀도 대 전압의 그래프이다.

도 8은 (a)POI 및 DDB의 추정된 구조, 및 그들의 (b) LUMO 및 (c) HOMO의 오비탈 진폭 그림을 비교한 것이다.

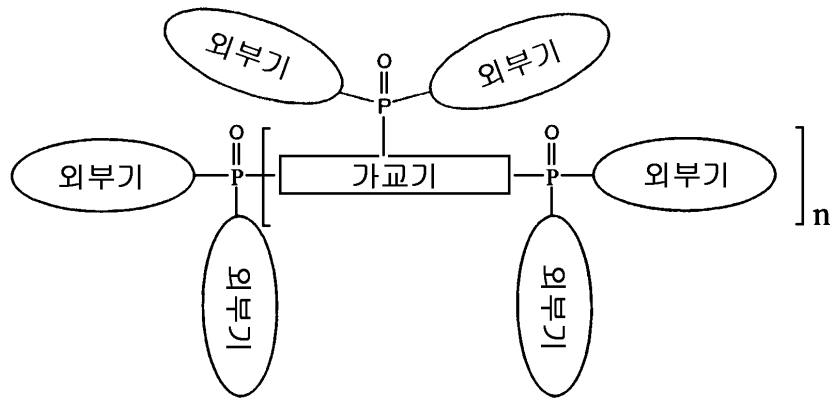
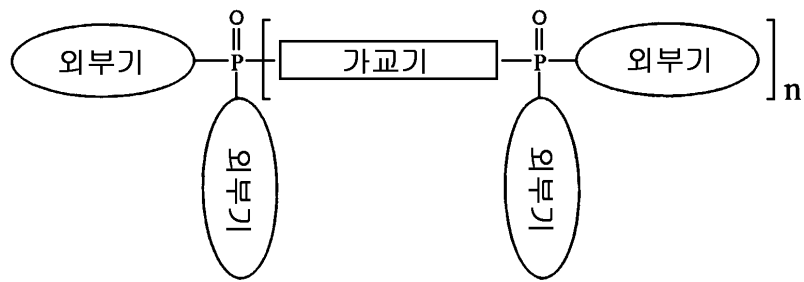
도 9는 본 발명의 재료가 OLED로 구성된 한 실시형태의 개요도이며, 애노드 층, 캐소드 층, 및 유기 층을 도시하고 있다.

도면

도면1

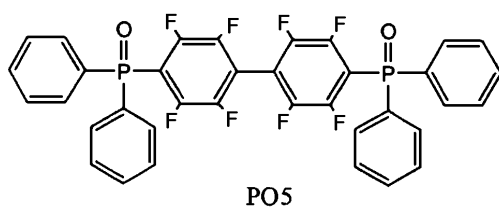


도면2

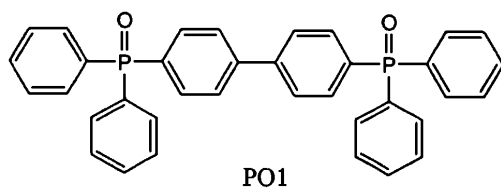


도면3

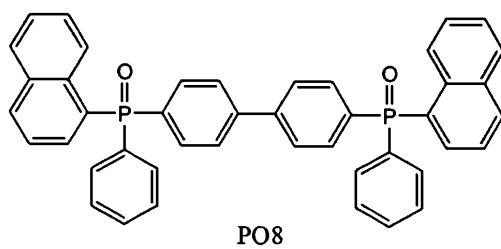
삼중항 에너지



2.98 eV

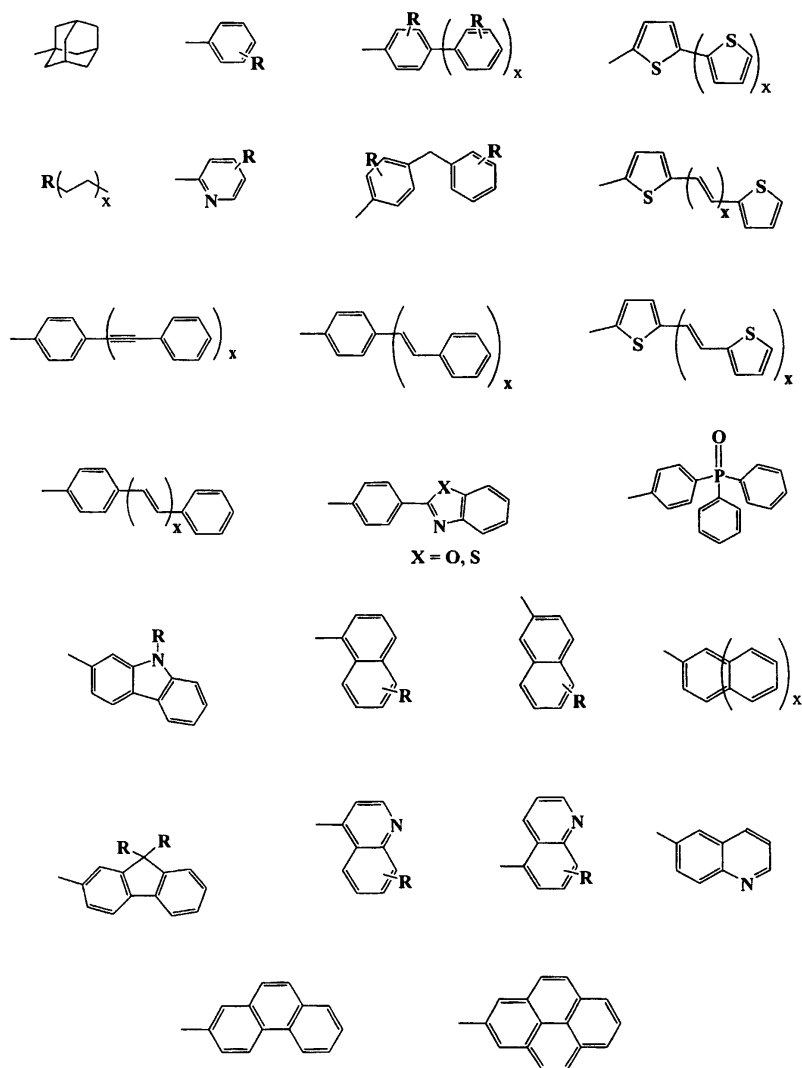


2.75 eV

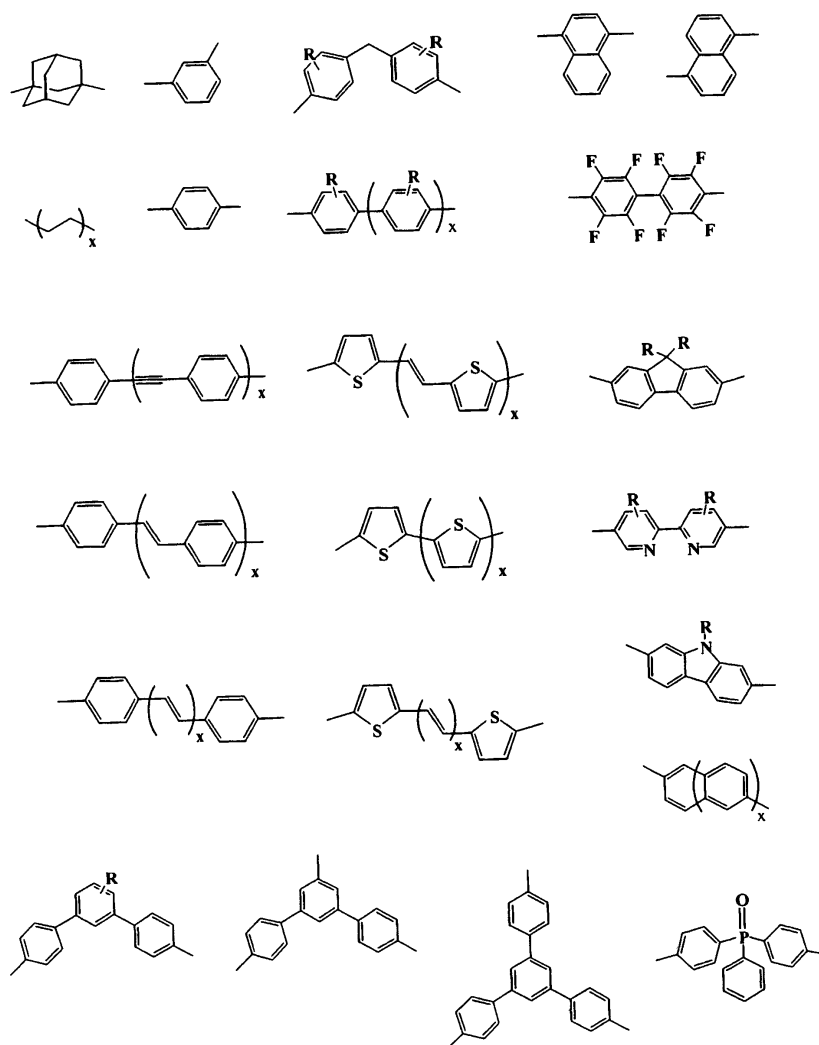


2.66 eV

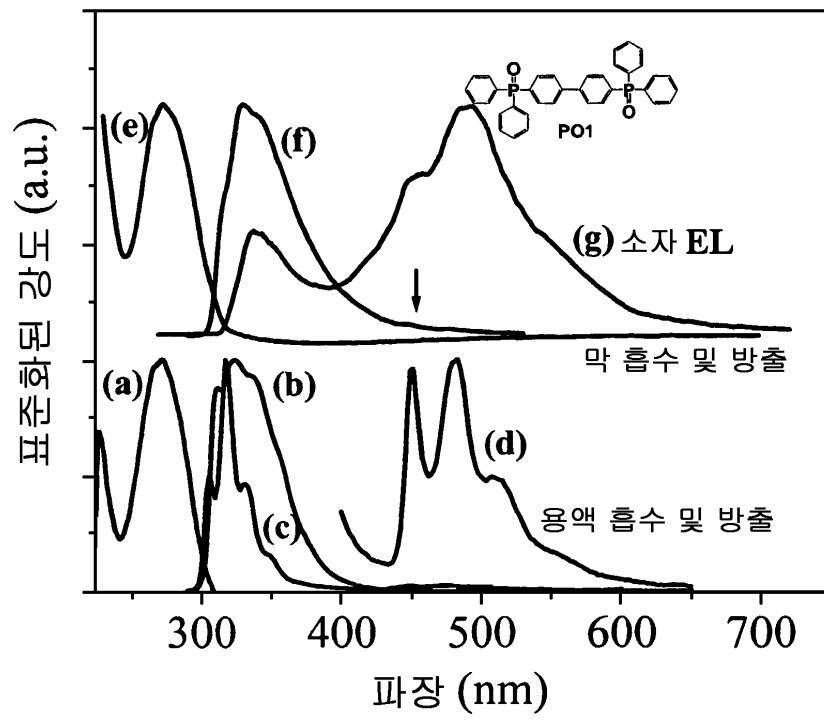
도면4



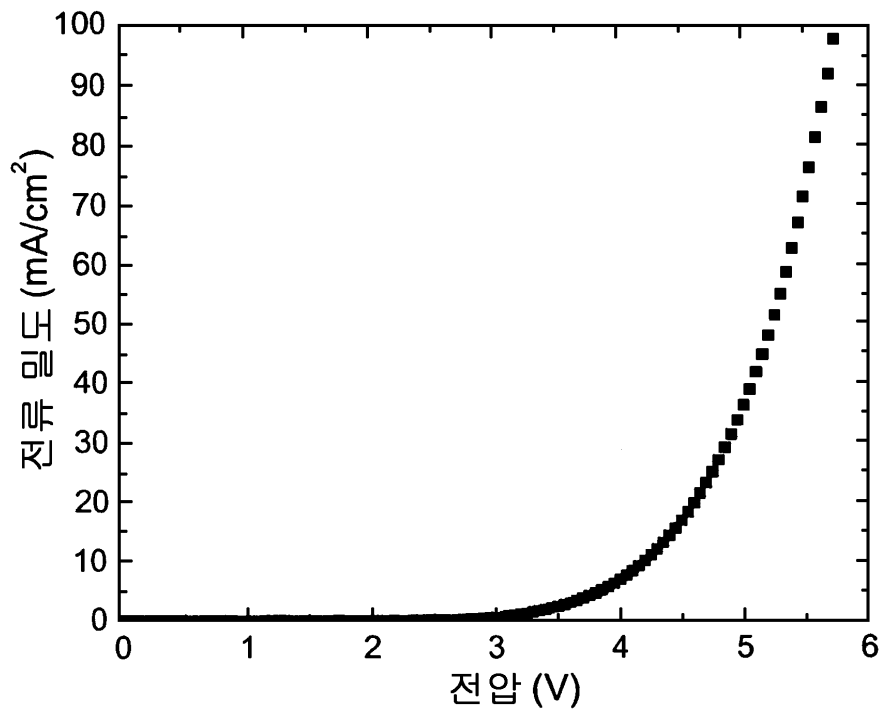
도면5



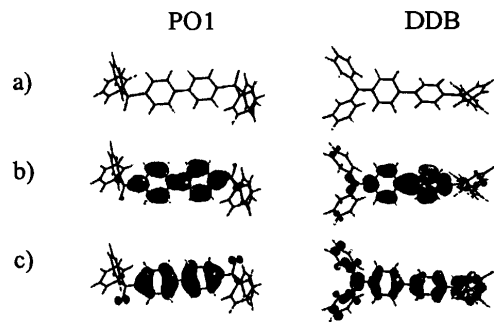
도면6



도면7



도면8



도면9

에노드 링	유기 링	캐스드 링
-------	------	-------

专利名称(译)	有机材料，具有可调节的电气和电致发光特性		
公开(公告)号	KR1020070004641A	公开(公告)日	2007-01-09
申请号	KR1020067016925	申请日	2005-01-21
[标]申请(专利权)人(译)	巴特勒记忆研究所 希望电视纪念学社		
申请(专利权)人(译)	바텔리메모리얼인스티튜트 电视大学的内华达拉斯维加斯		
当前申请(专利权)人(译)	바텔리메모리얼인스티튜트 电视大学的内华达拉斯维加斯		
[标]发明人	SAPOCHAK LINDA SUSAN 사포착린다수잔 BURROWS PAUL EDWARD 버로우스폴에드워드 PADMAPERUMA ASANGA BIMALCHANDRA 파드마페루마아산가비말찬드라 DESILVA MURUKKUWADURA ARUNI 데실바무룩쿠와듀라아루니 BENNETT BYRON LEE 벤네트바이론리		
发明人	사포착,린다,수잔 버로우스,폴,에드워드 파드마페루마,아산가,비말찬드라 데실바,무룩쿠와듀라,아루니 벤네트,바이론,리		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5096 H01L51/5012 H01L51/005 H01L2251/308 Y02E10/549		
代理人(译)	汉阳专利事务所		
优先权	11/035379 2005-01-12 US 60/538773 2004-01-23 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于电学和电致发光器件的新型材料。并且它具有至少一个氧化磷部分，其中单键在外部结合。具有两个或更多个氧化磷部分的两个或更多个氧化磷部分另外通过桥连基团连接。选择适当的桥接组和外部。因此，本发明的新型材料可以通过控制（调谐）向设计者告知材料的电和电致发光性质。磷氧化物部分限制外部和桥连基团之间的电子共轭。它隔离了。它外部提高它允许外部和桥连基团的光物理性质保持在分子中。因此，最低能量成分（桥连基团或特定外部）定义了整个分子的三重态激子，以及最高的占据分子轨道和最低的未占用能量。

