

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C09K 11/06	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월03일 10-0505785 2005년07월26일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0031904 2003년05월20일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0099798 2004년12월02일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자	주식회사 진웅산업 경기 양주군 광적면 가남리 619-1
(72) 발명자	경석현 서울특별시광진구광장동355-2현대빌라A동105호 황보선 경기도포천군소흘읍초가팔리3661/2상운아파트102-1008 강은경 서울특별시성북구동소문동5가118번지D동205호 이종륜 경기도성남시수정구신흥2동신흥주공아파트105-104
(74) 대리인	리엔목특허법인 이혜영

심사관 : 이태영

(54) 신규한 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물,이를 이용한 유기 E L 소자

요약

본 발명은 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란 화합물 및 이를 이용하여 형성된 발광층을 포함하는 유기전계발광소자를 개시한다. 본 발명에 따른 상기 유기실란계 화합물을 이용하면 풀컬러화 및 대면적화에 필요한 색도, 휘도, 및 안정성을 갖는 유기EL 소자를 제작 할 수 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 태양에 따른 유기 EL 소자의 단면구조를 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 유기실란 화합물의 고체 형광스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 화학식 6으로 표시되는 유기실란 화합물의 고체 형광스펙트럼이다.

도 4는 본 발명에 따른 화학식 4로 표시되는 유기실란 화합물로 발광층을 형성한 유기 EL 소자의 발광스펙트럼도이다.

도 5는 본 발명에 따른 화학식 6으로 표시되는 유기실란 화합물로 발광층을 형성한 유기 EL 소자의 발광스펙트럼도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 실란계 화합물 및 이를 포함하는 유기전계 발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있는 새로운 트리아릴실릴에틸닐기를 갖는 유기 실란계 화합물 및 이를 이용한 유기전계 발광소자(이하, 유기 EL 소자로 칭함) 등에 관한 것이다.

최근 유기 EL 소자는 고휘도의 평면 디스플레이 소자로서 주목 받고 있다. 현재 유기 EL 소자의 구조는 일반적으로 유기 발광층이 두 전극, 즉 음극과 양극 사이에 삽입되어 있는 구조를 가진다. 유기 발광층은 효율 향상을 위하여 전자 수송층과 정공 수송층, 발광층으로 세분화 할 수 있고 필요에 따라 전자 주입층과 정공 주입층, 정공 방지층 등이 소자 특성의 개선을 위해 추가로 삽입될 수 있다. 여기서 가장 중요한 것은 발광층에 사용되는 발광물질로서 근본적으로 발광소자의 효율과 수명 그리고 색순도를 좌우한다고 볼 수 있다.

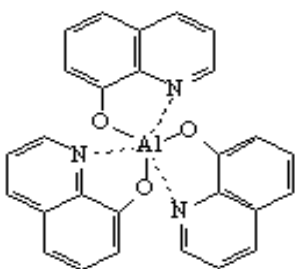
현재 유기 EL 소자용 발광물질의 대표적인 예로서는 아래 화학식 i의 녹색발광물질인 트리스(8-하이드록시퀴노리나토)알루미늄(AlQ3; C.W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51(12), 1983), 아래 화학식 ii의 청색발광물질인 4,4'-비스(2,2'-디페닐비닐)-1,1'-비페닐(DPVBi) (미국 특허; 5,130,630호), 아래 화학식 iii의 적색발광물질인 4-(디시아노메틸렌)-2-t-부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘-9-에닐)4H-피란

(DCJTb; 미국 특허; 5,908,581호) 등을 들 수 있다.

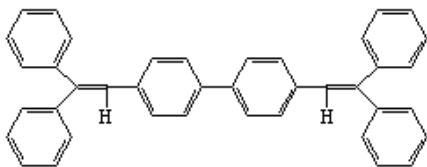
그러나 이러한 유기 EL 소자용 유기 발광재료는 휘도, 내열성 등에서 일부 불충분하며, 색순도의 경우 대표적인 청색인 DPVBi의 경우 최대 발광파장이 480nm정도로 하늘색을 나타내며 녹색발광물질인 AlQ3의 경우 최대 발광파장이 530nm로 노란빛을 띄는 녹색을 보이는 등 풀컬러화에 필요한 색도를 완벽하게 제공하지 못하고 있다. 적색의 경우 색순도와 함께 수명이 충분하지 않다.

이에 풀컬러화와 대면적화에 필요한 색순도, 휘도, 및 내열성을 갖는 새로운 형태의 발광물질의 개발이 계속 진행되어지고 있다.

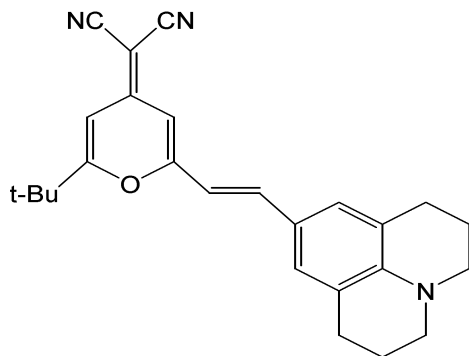
[화학식 i]



[화학식 ii]



[화학식 iii]



발명이 이루고자 하는 기술적 과제

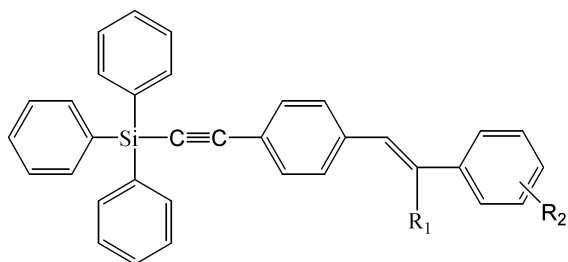
따라서, 본 발명의 목적은 유기 EL 소자용 유기 발광 재료로서 유기 EL 소자의 풀컬러화·대면적화에 적합한 색순도, 휘도 및 안정성을 가지는 있는 새로운 분자구조를 갖는 유기실란계 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 유기실란계 화합물을 포함하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



여기서, R_1 은 수소, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내고,

R_2 는 수소, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 트리아릴실릴에티닐스티릴기, 또는 $N(R_5)(R_6)$ 를 나타내며,

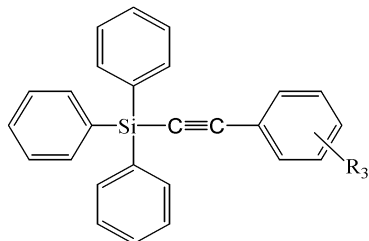
여기서 R_5 과 R_6 는 같을수도 있고 다를 수도 있으며 각각 C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내며,

상기 R_1 , R_2 , R_5 또는 R_6 가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된다.

또한, 상기 트리페닐실릴기의 페닐기 또는 에틸닐기에 결합된 페닐렌기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 다른 구현에는 하기 화학식 2로 표시되는 트리아릴실릴 에틸닐기를 갖는 유기실란계 화합물을 제공한다.

[화학식 2]



여기서, R_3 는 수소, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 페닐옥사디아졸기, 또는 $N(R_5)(R_6)$ 를 나타내며,

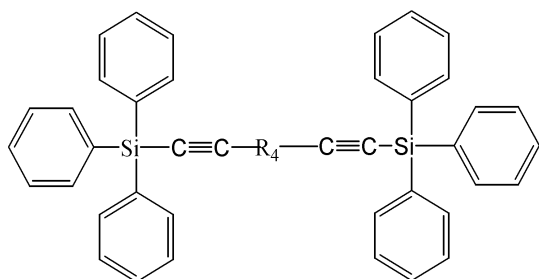
여기서 R_5 과 R_6 는 같을수도 있고 다를 수도 있으며 각각 C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내며,

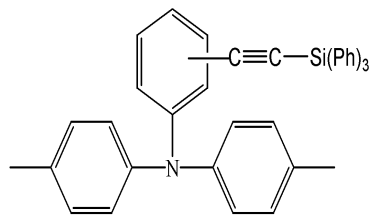
상기 R_3 , R_5 또는 R_6 가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된다.

또한, 상기 트리페닐실릴기의 페닐기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 또 다른 구현에는 하기 화학식 3으로 표시되는 트리아릴실릴 에틸닐기를 갖는 유기실란계 화합물을 제공한다.

[화학식 3]





여기서, R_4 는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는

를 나타낸다.

상기 R_4 가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된다.

또한, 상기 트리페닐실릴기의 페닐기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

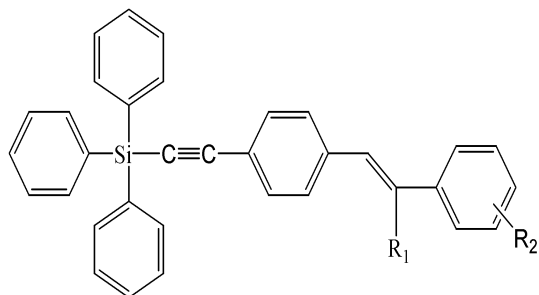
상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상기 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나로 표시되는 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물을 포함하는 유기 EL 소자를 제공한다.

상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 또한 상기 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나로 표시되는 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 EL 소자를 제공한다.

이하, 본 발명에 따른 새로운 구조의 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기 실란계 화합물 및 이를 포함하는 유기 EL 소자에 대하여 설명한다.

본 발명의 제1 태양에 따른 트리아릴실릴 에테닐기를 갖는 유기실란계 화합물은 하기의 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



여기서, R_1 은 수소, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다.

상기 R_1 의 알킬기의 구체예로서는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 R_1 의 아릴기의 구체예로서는 페닐기, α -나프틸기, β -나프틸기, 비페닐기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 1-페난트레닐기, 2-페난트레닐기, 3-페난트레닐기, 4-페난트레닐기, 9-페난트레닐기, 1-플루오레닐기, 2-플루오레닐기, 3-플루오레닐기, 4-플루오레닐기, 9-플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

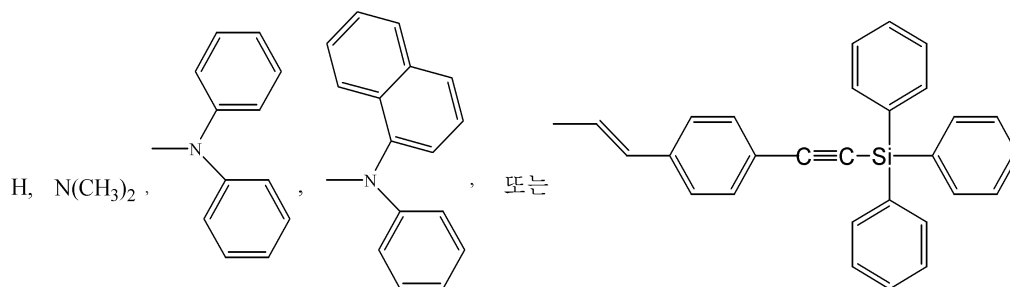
R_2 는 수소, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 트리아릴실릴에티닐스티릴기, 또는 $N(R_5)(R_6)$ 를 나타낸다. 상기 R_2 의 알킬기, 및 아릴기의 구체예는 상기 R_1 에 대하여 언급한 것과 동일하며, 알콕시기의 구체예로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 R₂에서 R₅과 R₆는 같을수도 있고 다를 수도 있으며 각각 C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다. 상기 R₅와 R₆의 알킬기, 및 아릴기의 구체예는 상기 R₁에 대하여 언급한 것과 동일한다.

상기 R₁, R₂, R₅ 또는 R₆가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된다.

또한, 상기 화학식 1의 화합물의 구조중의 트리페닐실릴기의 페닐기 또는 에틸닐기에 결합된 페닐렌기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

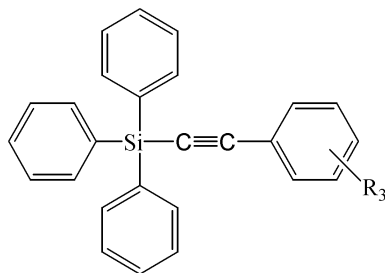
상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 R₂는



인 것이 합성 및 소자응용의 측면에서 바람직하다.

본 발명의 제2 태양에 따른 트리아릴실릴 에틸닐기를 갖는 유기실란계 화합물은 하기 화학식 2로 표시된다.

[화학식 2]



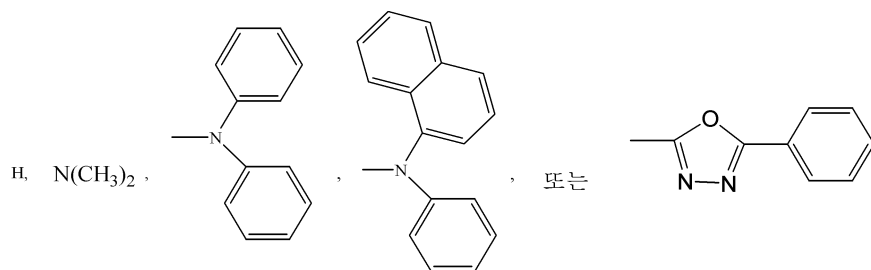
여기서, R₃는 수소, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 페닐옥사디아졸기, 또는 N(R₅)(R₆)를 나타낸다.

상기 R₃에서 R₅과 R₆는 같을수도 있고 다를 수도 있으며 각각 C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다. 상기 R₃, R₅ 및 R₆의 알킬기, 아릴기 및 알콕시기의 구체예는 상기 R₁에 대하여 언급한 것과 동일한다.

상기 R₃, R₅ 또는 R₆가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된다.

또한, 상기 트리페닐실릴기의 페닐기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

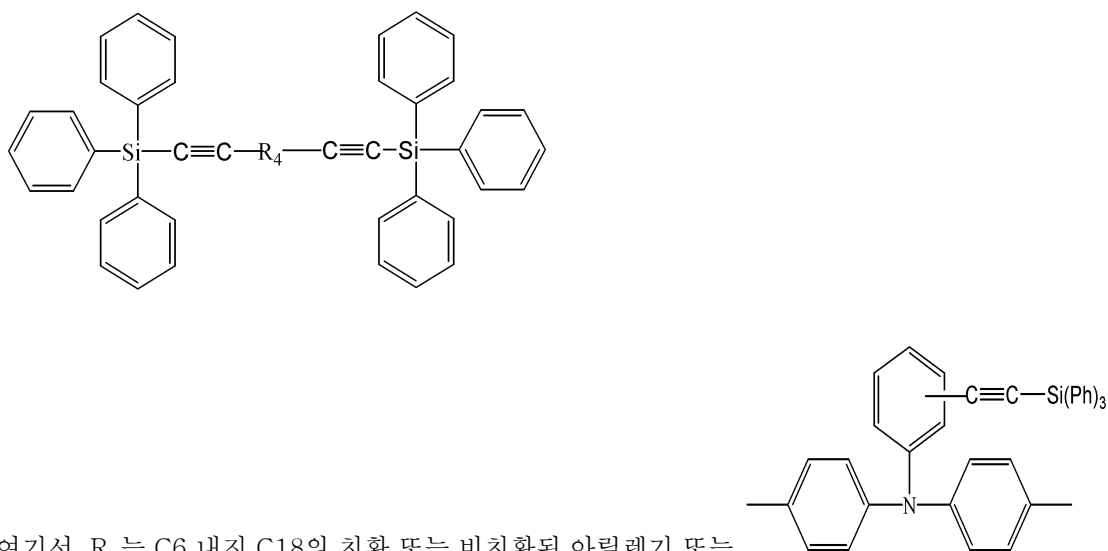
상기 화학식 2로 표시되는 화합물에서, 상기 R_3 는,

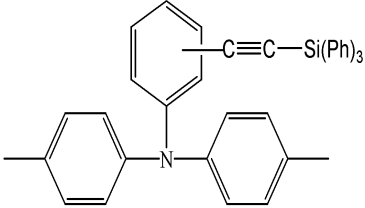


인 것이 합성 및 소자응용의 측면에서 바람직하다.

본 발명의 제3 태양에 따른 트리아릴실릴에테닐기를 갖는 유기실란계 화합물은 하기 화학식 3으로 표시된다.

[화학식 3]

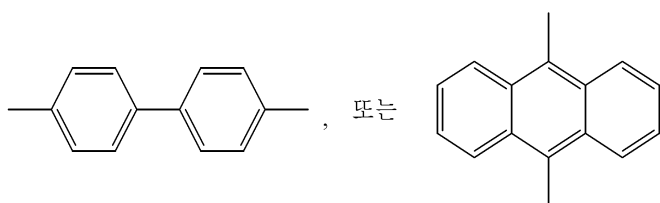


여기서, R_4 는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는 를 나타낸다.

상기 R_4 의 아릴렌기의 구체예는 1,4-페닐렌, 1,3-페닐렌, 또는 1,2-페닐렌; 1,5-나프틸렌, 1,6-나프틸렌, 2,5-나프틸렌, 또는 2,6-나프틸렌; 4,4'-비페닐렌기, 2,2'-비페닐렌기; 1,5-안트라세닐, 2,6-안트라세닐, 9,10-안트라세닐; 페난트레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 R_4 가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된다. 또한, 상기 트리페닐실릴기의 페닐기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

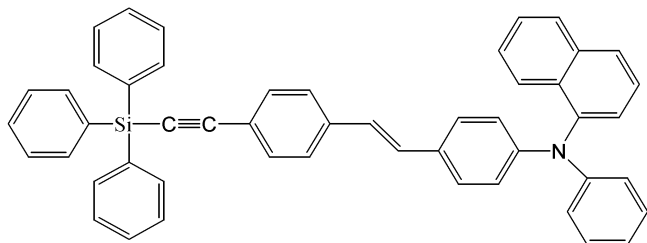
상기 화학식 3으로 표시되는 화합물에서, 상기 R_4 는,



인 것이 합성 및 소자응용의 측면에서 바람직하다.

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 따른 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물의 구체예로서는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[화학식 4]



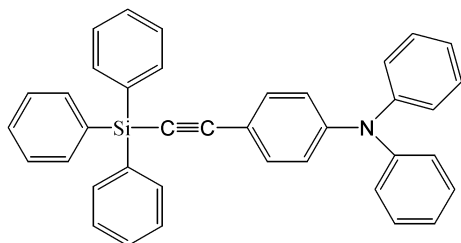
도 2는 실시예 12에서 설명하는 방법에 따라 유리기관위에 약 100nm의 두께로 진공증착된 화학식 4로 표시되는 화합물의 고체 형광스펙트럼(Solid PL)을 나타낸다. 도 2를 참조하면, 이 화합물은 464nm에서 최대광발광(PLmax)를 갖는 청색 계열의 발광물질임을 알 수 있다.

도 4는 하기 실시예 16에 기재된 바와 같이 화학식 4로 표시되는 유기실란 화합물로 발광층을 형성한 유기 EL 소자의 발광스펙트럼도이다.

도 4를 참조하면, 이 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 최대발광파장이 465nm인 것을 알 수 있다.

상기 화학식 2로 표시되는 본 발명에 따른 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물의 구체예로서는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

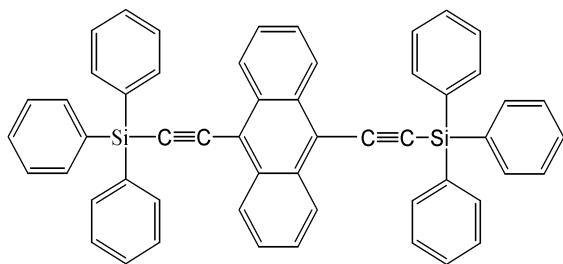
[화학식 5]



상기 화학식 5의 화합물은 431nm에서 최대광발광(PLmax)을 갖는 청색 계열의 발광물질이다. 또한, 실시예 17에 기재된 바와 같이 실제로 화학식 5로 표시되는 유기실란 화합물로 발광층을 형성하여 제작한 유기 EL 소자는 인가전압 15V에서 최대발광파장이 437nm이었다.

상기 화학식 3으로 표시되는 본 발명에 따른 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물의 구체예로서는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[화학식 6]



도 3은 실시예 12에서 설명하는 방법에 따라 유리기관위에 약 100nm의 두께로 진공증착된 화학식 6의 화합물의 고체 형광스펙트럼(Solid PL)을 나타낸다. 도 3을 참조하면, 이 화합물은 539nm에서 최대광발광(PLmax)을 갖는 황색계열의 발광물질임을 알 수 있다.

도 5는 하기 실시예 20에 기재된 바와 같이 화학식 6으로 표시되는 유기실란 화합물로 발광층을 형성한 유기 EL 소자의 발광스펙트럼도이다.

도 5를 참조하면, 이 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 최대발광파장이 560nm인 것을 알 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나로 표시되는 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란 화합물은 이하의 실시예에 의하여 분명하듯이 유기 EL 소자의 풀컬러화·대면적화에 적합한 색순도, 휘도를 갖는 발광물질들이다.

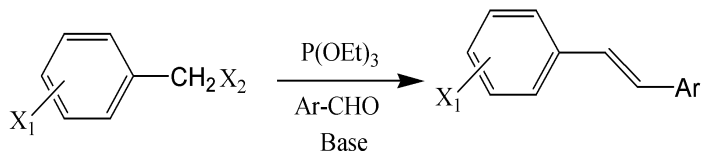
상기 본 발명의 유기실란 화합물은 또한 저전계에서도 효율 좋게 발광할 수 있고, 진공증착에 의해서도 균일한 비결정성막으로 용이하게 성형될 수 있는 뛰어난 장점이 있다. 따라서, 이 화합물을 이용하면 유기 EL 소자를 저비용으로 용이하게 제작할 수 있다.

상기 본 발명의 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란 화합물은 또한 용점 및 분해온도가 높기 때문에 이를 이용하여 제조된 유기 EL 소자는 열적으로 안정하므로 내구성이 우수한 장점을 발휘할 수 있다.

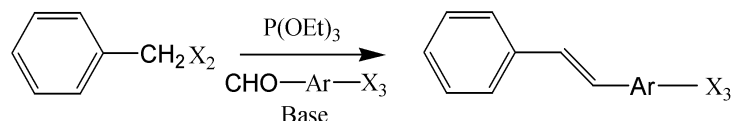
이하, 본 발명에 따른 화학식 1의 유기실란계 화합물의 제조방법의 두가지 예를 설명한다.

즉, 화학식 1의 유기실란계 화합물을 얻기 위한 제1 단계는 비티히-호너(wittig-horner) 반응을 통하여 하기 반응식 1에 요약된 것과 같이 아릴 알데히드 화합물을, 4-브로모벤질 브로마이드와 같은 할로아릴알킬 할라이드 화합물과 트리에틸포스파이트와 반응시켜 얻은 포스포네이트 화합물과 반응시키거나, 또는 역시 비티히-호너(wittig-horner) 반응을 통하여 하기 반응식 2에 요약된 것과 같이 브로모아릴 알데히드 화합물과 같은 할로아릴 알데히드 화합물을, 브로모메틸벤젠과 같은 할로메틸벤젠을 트리에틸포스파이트와 반응시켜 얻은 포스포네이트 화합물과 반응시키는 것이다.

[반응식 1]



[반응식 2]



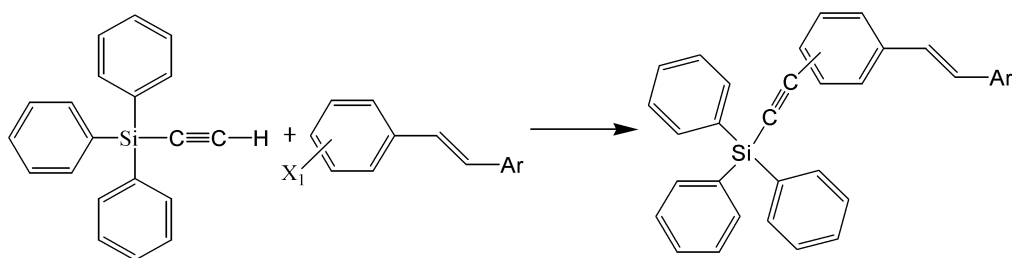
상기 반응식 1 또는 2에서 아릴 알데히드 화합물 또는 할로아릴 알데히드 화합물과 상기 포스포네이트 화합물의 비티히-호너 반응은 THF, 톨루엔 또는 이들의 혼합용매에서 tert-BuOK, NaH, BuLi와 같은 염기 촉매의 존재하에서 3-10시간 상온 또는 가열환류함으로써 이루어진다.

이어서 상기 비티히-호너 반응이 종료된 후 반응결과물을 물에 가하여 침전시킨 후, 여과하여 얻은 고체를 염화메틸렌, 클로로포름, 에탄올과 같은 용매를 사용하여 재결정하거나 컬럼정제하면 반응식 1 또는 2의 오른쪽에 나타난 스티릴기를 포함하는 방향족 화합물을 얻을 수 있다.

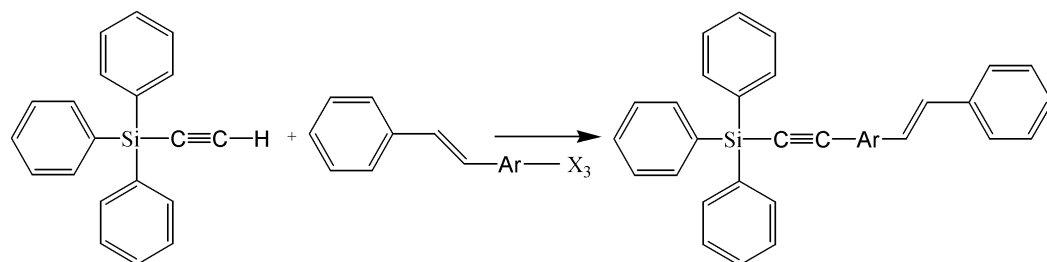
계속해서 화학식 1의 유기실란계 화합물의 제조방법의 제2 단계로서, 하기 반응식 3 또는 4에 요약된 것과 같이 상기 제 1 단계에서 얻어진 스티릴기를 포함하는 방향족 화합물과 트리페닐실릴 아세틸렌을 팔라듐계 촉매하에서 반응시키면 본 발명에 따른 유기실란계 화합물을 얻을 수 있다.

상세하게는, 불활성 기류하에서 상기 스티릴기를 포함하는 방향족 화합물과 트리페닐실릴 아세틸렌 화합물을 팔라듐계 촉매 존재하의 트리에틸아민, 피리딘 등의 용매에서 10-15시간 상온 또는 가열환류시킨다. 이어서, 반응결과물에 물을 가하여 침전시킨 후, 염화메틸렌, 클로로포름, 메탄올, 에탄올, THF와 같은 용매를 사용하여 재결정하거나 컬럼정제하면 트리아릴실릴에틸닐기를 갖는 본 발명의 화학식 1에 따른 유기실란계 화합물을 얻을 수 있다.

[반응식 3]



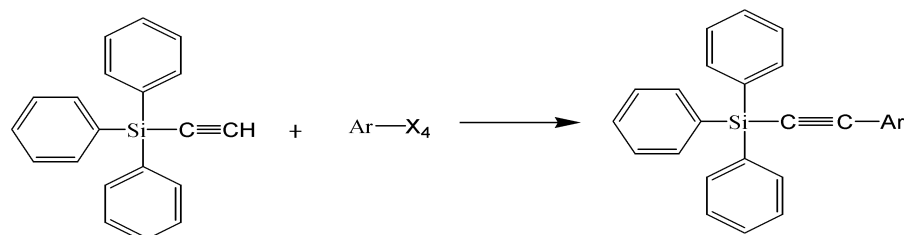
[반응식 4]



이어서, 본 발명에 따른 화학식 2의 유기실란계 화합물의 제조방법을 설명한다.

하기 반응식 5에 요약된 것과 같이 클로로기, 브로모기와 같은 할로젠기(X_4)를 포함하는 방향족 화합물과 트리페닐실릴 아세틸렌을 팔라듐계 촉매하에서 반응시키면 본 발명에 따른 화학식 2의 유기실란계 화합물을 얻을 수 있다.

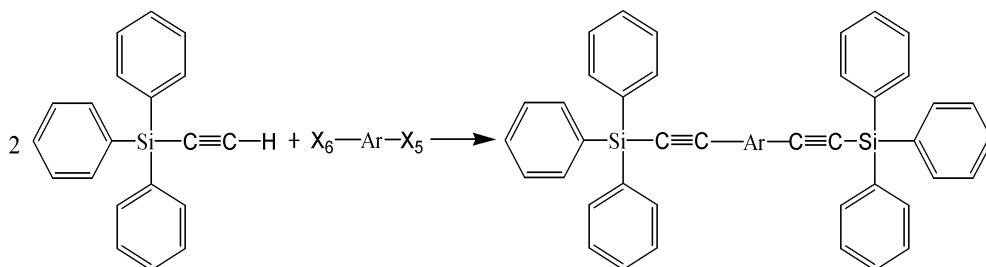
[반응식 5]



이어서, 본 발명에 따른 화학식 3의 유기실란계 화합물의 제조방법을 설명한다.

하기 반응식 6에 요약된 것과 같이 클로로기, 브로모기와 같은 할로젠기(X_5 , X_6)를 2개 포함하는 방향족 화합물과 트리페닐실릴 아세틸렌을 팔라듐계 촉매하에서 반응시키면 본 발명에 따른 화학식 3의 유기실란계 화합물을 얻을 수 있다.

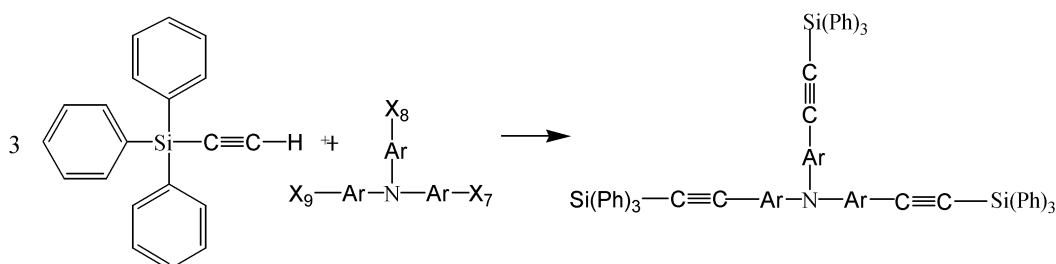
[반응식 6]



이어서, 본 발명에 따른 화학식 3의 유기실란계 화합물 중에서 트리페닐실릴기를 분자구조내에 3개 갖는 유기실란 화합물의 제조방법을 설명한다.

하기 반응식 7에 요약된 것과 같이 클로로기, 브로모기와 같은 할로젠기(X_7 , X_8 , X_9)를 2개 포함하는 3급 방향족 아민 화합물과 트리페닐실릴 아세틸렌을 팔라듐계 촉매하에서 반응시키면 본 발명에 따른 화학식 4의 유기실란계 화합물을 얻을 수 있다.

[반응식 7]



한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1에 따른 아릴실란계 화합물을 이용한 EL 소자는 다양한 구조로 실현될 수 있다. 기본적으로, 도 1에 도시된 구조와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 EL 소자(50)는 양극(3)과 음극(5)의 사이에 본 발명의 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나에 따른 유기 실란계 화합물을 포함하는 발광층(7), 정공수송층(9), 및 전자수송층(11)이 삽입된 구조를 갖는다. 임의적으로, 상기 본 발명의 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나에 따른 유기 실란계 화합물을 포함하는 발광층(7)에 다른 발광재료를 도입하여 상이한 파장을 갖는 광을 발산시키고 층의 발광효율을 향상시킬 수도 있다. 또한, 상기 발광층(7)과 정공수송층(9) 이외에 전자주입층, 정공주입층을 별도로 적층시켜 유기 EL 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다.

상기한 구조를 갖는 유기 EL 소자는 바람직하게는 투명기관(도 1의 1)에 의하여 지지된다. 투명기관의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 양극재료로서는 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO_2 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 약 10-200nm 정도이면 된다.

본 발명의 유기 EL 소자의 음극재료로서는 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/ AlO_2 , 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 음극 필름의 두께는 10-200nm 정도이면 된다.

유기 EL 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극은 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을 가져야 한다. 전극의 쉬트저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10nm ~ 1 μm , 바람직하게는 10 ~ 400nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.

정공수송재료 및 정공주입재료로서는 광전도성 재료중에서 정공용 전자수송재료로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 EL 소자의 정공수송층 또는 정공주입층에서 사용되는 공지된 재료로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(이하, TPD로 칭함), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N,N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N,N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II) 1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)화합물 유도체; 주쇄 또는 측쇄내에 방향족 3차아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로hex산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; Advanced materials Vol. 6, page 677(1994)에 기재된 스타버스트 아민 유도체; Proceedings(II) of the 72th annual spring convention of The Chemical Society of Japan에 기재된 것과 같은 스틸벤 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 등을 들 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 정공주입층 및/또는 정공수송층은 상기한 화합물의 하나 이상의 종류를 함유하는 단일층으로 형성되거나, 또는 상호 적층된, 상이한 종류의 화합물을 함유하는 복수의 층으로 구성될 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자의 전자주입재료 및 전자수송재료로서는 특별한 제한은 없으며, 광전도성 재료중에서 전자수송 재료로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 EL 소자의 전자수송층 또는 전자주입층에서 사용하는 공지된 재료로부터 임의로 선택하여 사용될 수 있다.

이러한 전자전달 화합물의 구체적인 예로서는 이미다졸 유도체; 옥사디아졸계 화합물; 미국특허공보 제3,189,447호에 기재된 트리아졸 유도체, 페닐렌디아민 유도체, 스틸벤 유도체, 스티릴안트라센 유도체, 플루오렌 유도체, 히드라존 유도체, Denshi-shashin Gakkai-shi, 30, 3(1991)에 기재된 것과 같은 디페닐퀴논 유도체; J. Appl. Phys., 27, 296 (1988)에 기재된 것과 같은 페릴렌 유도체; Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713(1988) 또는 Appl. Phys. Lett., 55, 1489(1989)에 기재된 것과 같은 옥사디아졸 유도체; 일본공개특허 평4-212286호에 기재된 것과 같은 티오펜 유도체; Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917(1993)에 기재된 것과 같은 트리아졸 유도체; The 43th Proceedings of The Society of Polymer Science, Japan, (III) Pla007에 기재된 것과 같은 티아디아졸 유도체; Denshi Jyoho Tsushin Gakkai, 92(311), 43(1992)의 기술연구보고서에 기재된 것과 같은 옥신 유도체의 금속착체; Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250(1994)에 기재된 것과 같은 퀴녹살린 유도체의 중합체; 및 The 43th Proceedings of Kobunshi Toronkai, 14J07에 기재된 것과 같은 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있다.

상기 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나로 표시되는 유기실란계 화합물 이외에 본 발명의 유기 EL 소자에 사용되는 다른 발광재료로서는 공지된 발광재료, 예를 들면 촉광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광분석용 시약을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리스렌, 페릴렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물; 쿼터페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물; 1,4-비스 (2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-벤즈옥사졸릴)티오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 1,1,4, 4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체신틸레이션용 신틸레이터; 일본특허공개공보 소63-264692호에 기재된 옥신 유도체의 금속착체; 쿠마린 색소; 디시아노메틸렌피란 색소; 디시아노메틸렌티오피란 색소; 폴리메틴 색소; 옥소벤즈안트라센 색소; 크산텐 색소; 카르보스티릴 색소; 페릴렌 색소; 독일 특허 제2534713호에 기재된 옥사진 화합물; the Proceedings of the 40th Joint Lecture of Applied Physics, 1146(1993)에 기재된 스틸벤 유도체; 일본특허공개공보 평7-278537호에 기재된 스피로 화합물; 일본특허공개공보 평4-393891호에 기재된 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.

본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층은 진공증착, 스퍼코팅 또는 캐스팅과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시키거나, 각 층에서 사용되는 재료를 이용하여 제조할 수 있다. 이들 각층의 막두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 보통 2nm ~ 5000nm의 범위에서 결정될 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나에 의하여 표시되는 유기실란계 화합물은 진공증착법에 의하여 형성될 수 있으므로, 박막형성공정이 간편하고, 핀홀(pin hole)이 거의 없는 균질한 박막으로 용이하게 얻을 수 있는 장점이 있다. 화

학식 1 내지 3 중의 어느 하나에 의하여 표시되는 유기실란계 화합물을 진공증착법을 이용하여 박막으로 형성하는 경우, 바람직한 증착조건은 상기 유기실란계 화합물의 종류 및 목적하는 분자누적막의 결정구조 및 회합구조에 따라 통상 50 ~ 400℃의 보트가열온도, $10^{-7} \sim 10^{-4}$ torr의 진공도, 0.01 ~ 5nm/sec의 증착속도, 0 ~ 100℃의 기판온도, 및 10nm ~ 200nm의 막두께가 바람직하다.

본 발명의 상기 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나로 표시되는 유기실란계 화합물을 이용한 유기 EL 소자의 제조방법을 상기한 양극/정공수송층/유기실란계 화합물층/전자수송층/음극으로 형성된 유기 EL 소자에 대하여 설명하면 다음과 같다.

먼저, 두께 1 μ m 이하 바람직하게는 10~200nm의 ITO 투명기판상에 정공수송재료를 이용하여 정공수송층을 형성한다. 계속해서, 화학식 1 내지 3 중의 어느 하나로 표시되는 유기실란계 화합물을 박막으로 상기 정공수송층을 피복하도록 발광층을 형성한다. 계속해서, 발광층위에 전자수송층을 형성한다. 마지막으로, 상기 전자수송층을 음극재료를 함유하는 박막으로 막두께 1 μ m 이하로 피복하여 음극을 형성시키는 방법으로 유기 EL 소자를 얻는다. 양극을 (+)극 및 음극을 (-)극으로 하여 위에서 얻은 유기 EL 소자에 DC 전압을 걸어주면 투명 또는 불투명 전극(양극 또는 음극 중 하나, 또는 양쪽 전극)을 통하여 발광을 관찰할 수 있다.

본 발명은 다음의 실시예를 통해서 상세히 설명되어진다.

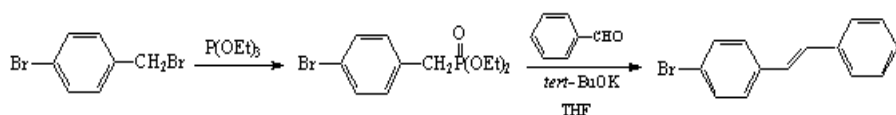
실시예 1

(1) 1-브로모-(4-스티릴)벤젠의 합성

이는 아래의 반응식 1에 따라서 1-브로모-(4-스티릴)벤젠을 합성하는 것을 설명하기 위한 것이다.

환류 냉각기를 구비한 100ml 삼구 플라스크에 아르곤 기체하에서 4-브로모 벤질 브로마이드 6.24g과 트리에틸 포스파이트 4.98g을 하룻동안 교반하면서 가열 환류시켰다. 이어서, 과잉의 트리에틸 포스파이트와 부산물인 에틸 브로마이드는 감압하에서 증류시켜 제거하였다. 잔류물을 냉각하여 벤질알데히드 1.91g을 넣고 THF 50ml로 용해시킨 후 tert-BuOK 4.93g을 가하고 20시간 교반시켰다. 이어서, 상기 결과물에 과량의 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하고 염화 메틸렌을 이용하여 재결정하여 고체상의 1-브로모-(4-스티릴)벤젠 3.17g을 얻었다(수율: 68 %).

[반응식 1]



(2) 트리페닐실릴 에틸닐-4-스티릴벤젠의 합성

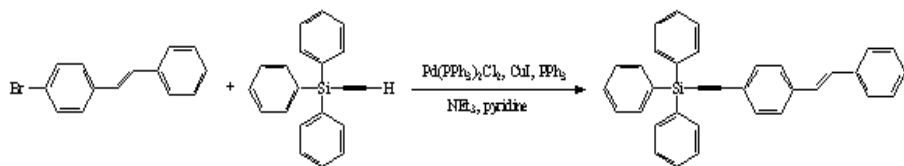
이는 아래의 반응식 2에 따라서 트리페닐실릴 에틸닐-4-스티릴벤젠을 합성하는 것을 설명하기 위한 것이다.

환류 냉각기를 구비한 100ml 삼구 플라스크에 아르곤 기체하에서 트리페닐실릴 아세틸렌 0.512g, 위에서 얻어진 1-브로모-(4-스티릴)벤젠 0.388g, 트리에틸아민 4ml와 피리딘 2.6ml를 넣어 용해시키고 0℃로 냉각시킨 후 교반시켰다. 이어서, 반응물질에 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 35mg, CuI 28.5mg, 트리페닐포스핀 63mg를 첨가하고 60℃에서 하룻동안 반응한 후 물을 첨가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하고 염화 메틸렌과 에탄올로 재결정하여 고체상의 트리페닐실릴 에틸닐-4-스티릴벤젠 0.478g을 얻었다(수율: 68.9 %). 얻어진 결정의 융점(m.p)은 147~151℃였고 NMR 분광분석 자료 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.70-7.73(dt, 6H), 7.55-7.57(dd, 2H), 7.46-7.52(m, 4H), 7.37-7.44(m, 9H), 7.34-7.36(dd, 2H), 7.25-7.29(dt, 1H), 7.12-7.16(d, 1H; =CH), 7.05-7.09(d, 1H; 비닐).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 379nm (excitation max. : 360nm)

[반응식 2]



실시예 2

(1) 1-브로모-(4-디페닐비닐)벤젠의 합성

벤즈알데히드 대신 벤조페논 4g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (1)과 동일한 방법에 따라 1-브로모-(4-디페닐비닐)벤젠 4.9g을 합성하였다(수율 : 66.6%).

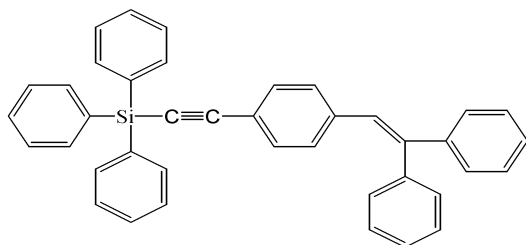
(2) 트리페닐실릴 에티닐-4-디페닐비닐 벤젠의 합성

1-브로모-(4-스티릴)벤젠 대신 위에서 합성한 1-브로모-(4-디페닐비닐)벤젠 0.502g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (2)와 동일한 방법에 따라 아래 화학식으로 표시되는 트리페닐실릴 에티닐-4-디페닐비닐 벤젠 결정 0.343g을 얻었다(수율: 42.5%).

얻어진 결정의 융점(m.p)은 164~167℃였고 NMR 분광분석 및 형광스펙트럼 분석자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.59-7.61(dt, 6H), 7.34(m, 1H), 7.27-7.33(m, 9H), 7.23-7.26(m, 8H), 7.21-7.22(d, 1H; 비닐), 7.09-7.11(m, 2H), 6.86-6.91(t, 3H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 402nm (excitation max. : 375nm).



실시예 3

(1) 1-브로모-(4-디메틸아미노스티릴)벤젠의 합성

벤즈알데히드 대신 디메틸아미노벤즈알데히드 2.685g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (1)과 동일한 방법에 따라 1-브로모-(4-디메틸아미노스티릴)벤젠 4.19g을 합성하였다(수율: 77.1 %). 얻어진 결정의 NMR 분광분석 자료는 아래와 같다.

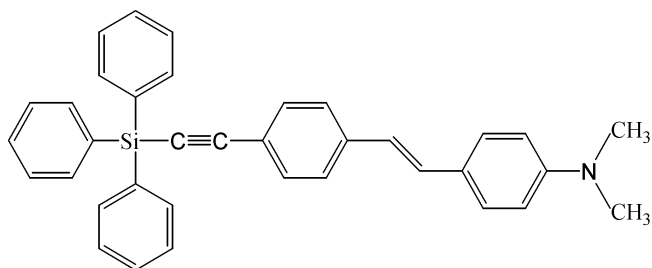
NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.36-7.43 (m, 4H), 7.31-7.33(dd, 2H), 6.99-7.03(d, 1H; vinyl), 6.80-6.84(d, 1H; 비닐), 6.69-6.71(d, 2H), 2.98(s, 6H; N-(CH₃)₂).

(2) 트리페닐실릴 에티닐-4-디메틸아미노스티릴 벤젠의 합성

1-브로모-(4-스티릴)벤젠 대신 위에서 합성한 1-브로모-(4-디메틸아미노스티릴)벤젠 0.452g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (2)와 동일한 방법에 따라 아래 화학식으로 표시되는 트리페닐실릴 에티닐-4-디메틸아미노스티릴 벤젠 0.42g을 얻었다(수율: 55.4 %). 얻어진 결정의 융점 (m.p)은 215~218℃였고 NMR 분광분석 자료는 아래와 같다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.63-7.65 (dt, 6H), 7.44-7.47(dd, 2H), 7.29-7.36(m, 13H), 6.98-7.02(d, 1H; 비닐), 6.78-6.82(d, 1H; vinyl), 6.63-6.64(d, 2H), 2.86(s, 6H; N-(CH₃)₂).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 466nm (excitation max. : 398nm).



실시예 4

(1) 1-브로모-(4-디페닐아미노스티릴)벤젠의 합성

벤즈알데히드 대신 디페닐아미노벤즈알데히드 3.28g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (1)과 동일한 방법에 따라 1-브로모-(4-디페닐아미노스티릴)벤젠 결정 0.247g을 얻었다(수율: 67 %). 얻어진 결정의 NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

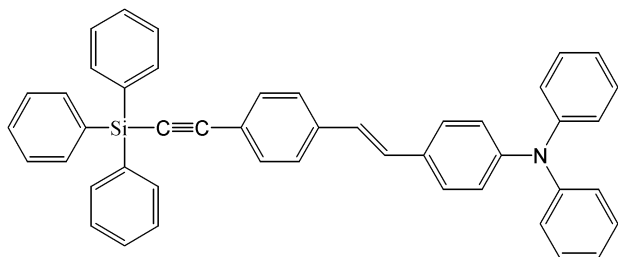
NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.43-7.47 (dt, 2H), 7.33-7.37(tt, 4H), 7.23-7.28(m, 4H), 7.09-7.12(tt, 4H), 7.01-7.05(m, 5H), 6.88-6.93(d, 1H)

(2) 트리페닐실릴 에티닐-4-디페닐아미노스티릴 벤젠의 합성

1-브로모-(4-스티릴)벤젠 대신 위에서 합성한 1-브로모-(4-디페닐아미노스티릴)벤젠 0.425g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (2)와 동일한 방법에 따라 트리페닐실릴 에티닐-4-디페닐아미노스티릴 벤젠 결정 0.393g을 얻었다(수율: 62.5 %). 얻어진 결정의 융점(m.p)은 175~182℃였고 NMR 분광분석 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.70-7.73 (dt, 6H), 7.53-7.56(dd, 2H), 7.43-7.45(m, 4H), 7.36-7.42(m, 9H), 7.24-7.26(m, 4H), 7.09-7.12(dt, 4H), 7.03-7.06(dt, 4H), 6.9-6.97(d, 1H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 470nm (excitation max. : 395nm).



실시예 5

(1) 1-브로모-(4-(1-나프틸)페닐아미노스티릴)벤젠의 합성

벤즈알데히드 대신 1-나프틸페닐벤즈알데히드 0.7g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (1)과 동일한 방법에 따라 1-브로모-(4-(1-나프틸)페닐아미노스티릴)벤젠 결정을 얻었다(수율: 51.2 %). 얻어진 결정의 NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

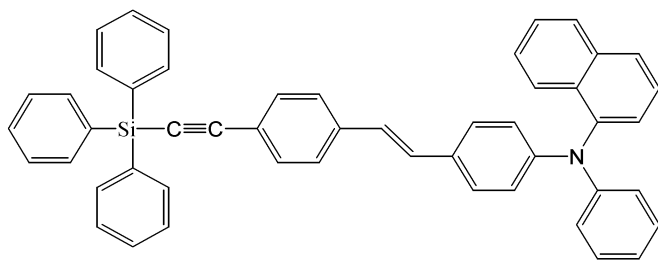
NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.87-7.92 (t, 2H), 7.77-7.79(d, 2H), 7.42-7.49(m, 4H), 7.30-7.35(m, 6H), 7.19-7.23(m, 2H), 6.98-6.98(m, 4H), 6.84-6.88(d, 1H).

(2) 1-트리페닐실릴 에티닐-4-(1-나프틸)페닐아미노스티릴 벤젠의 합성

1-브로모-(4-스티릴)벤젠 대신 위에서 합성한 1-브로모-(4-(1-나프틸)페닐아미노스티릴)벤젠 0.26g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (2)와 동일한 방법에 따라 화합물 5의 결정 0.177g을 얻었다(수율: 47.6%). 얻어진 결정의 융점은 184~186℃였고 NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.87-7.92 (t, 2H), 7.77-7.79(d, 1H), 7.69-7.72(dt, 6H), 7.38-7.55(m, 5H), 7.37-7.40(m, 9H), 7.32-7.34(m, 5H), 7.19-7.25(m, 2H), 7.07-7.09(m, 2H), 6.89-7.03(m, 5H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 467nm (excitation max. : 395nm).



실시예 6

(1) 1,4-비스(4-브로모스티릴)벤젠의 합성

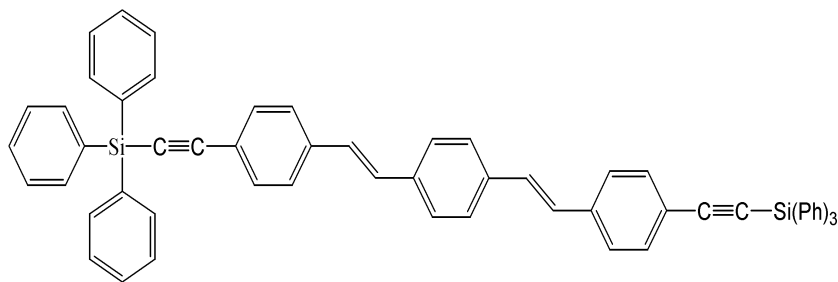
실시예 1의 (1)과 동일한 방법에 따라 환류 냉각기가 장착된 100ml 삼구 플라스크에, 아르곤 기체하에서 4-브로모벤즈알데히드 1.48g와 1,4-비스벤질 디포스포네이트 화합물 4.074g을 넣고 THF 20ml로 용해시킨 후 tert-BuOK 1.795g을 가하고 20시간 교반시켰다. 이어서, 상기 결과물에 과량의 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하고 염화메틸렌을 이용하여 재결정하여 고체상의 1,4-비스(4-브로모스티릴)벤젠 1.15g을 얻었다(수율: 65.38 %).

(2) 1,4-비스[(4-트리페닐실릴 에티닐)스티릴]벤젠의 합성

1-브로모-(4-스티릴)벤젠 대신 위에서 합성한 1,4-비스(4-브로모스티릴)벤젠 0.307g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 (2)와 동일한 방법에 따라 1,4-비스[(4-트리페닐실릴 에티닐)스티릴]벤젠 0.26g을 얻었다(수율: 43.92%). 얻어진 결정의 융점 (m.p)은 247.6℃였고 NMR 분광분석 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.63-7.65 (m, 6H), 7.49-7.5(dd, 2H), 7.42-7.44(m, 4H), 7.40(d, 1H), 7.29-7.37(m, 9H), 7.03-7.05(m, 2H), 6.99-7.00(d, 1H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 446nm (excitation max. : 346nm).



실시예 7

본 실시예는 아래의 반응식 3에 따라 4-N,N-디페닐아미노-트리페닐실릴 에티닐벤젠을 합성하는 것을 설명하기 위한 것이다.

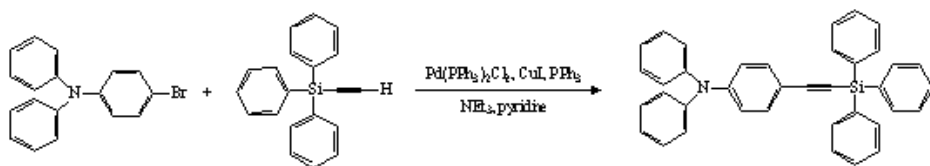
환류 냉각기가 장착된 100ml 삼구 플라스크에 아르곤 기체하에서 트리페닐실릴 아세틸렌 0.341g, 4-브로모페닐-N,N-디페닐아민 0.323g, 트리에틸아민 4ml와 피리딘 2.6ml를 넣어 용해시키고 0℃로 냉각시킨 후 교반시켰다.

이어서, 반응물질에 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 21mg, CuI 19mg, 트리페닐포스핀 42mg을 첨가하고 60℃에서 하룻동안 반응시킨 후 물을 첨가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하고 염화 메틸렌과 에탄올로 재결정하여 4-N,N-디페닐아미노-트리페닐실릴 에티닐벤젠 결정 0.267g을 얻었다(수율: 50.66%). 얻어진 결정의 융점은 210~215℃였고 NMR 분광분석 자료 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.69-7.71 (m, 6H), 7.37-7.43(m, 9H), 7.28-7.36(m, 2H), 7.25-7.27(dt, 4H), 7.08-7.11(dt, 4H), 7.06-7.08(m, 2H), 6.96-6.98(dt, 2H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 408nm (exitation max. : 367 nm)

[반응식 3]



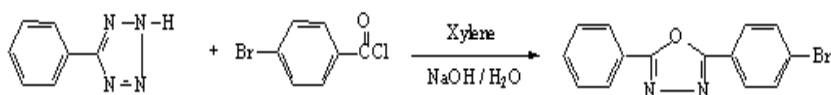
실시예 8

(1) 2-[4-브로모페닐]-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸의 합성

이는 아래의 반응식 4에 따라서 2-[4-브로모페닐]-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸을 합성하는 것을 설명하기 위한 것이다.

환류 냉각기가 장착된 100ml 삼구 플라스크에 아르곤 기체하에서 5-페닐-1H-테트라졸 1.46g과 4-브로모-벤조일클로라이드 2.19g과 자일렌 100ml을 넣고 140℃에서 7시간 환류 교반하였다. 이어서, 결과물을 냉각한 후 감압증류하였더니 고체가 생성되었다. 여기에 2N 수산화 나트륨 용액 150ml를 넣고 하룻동안 교반하고 여과한 후 재결정하여 고체상의 2-[4-브로모페닐]-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸 1.12g을 얻었다(수율: 37.3 %).

[반응식 4]

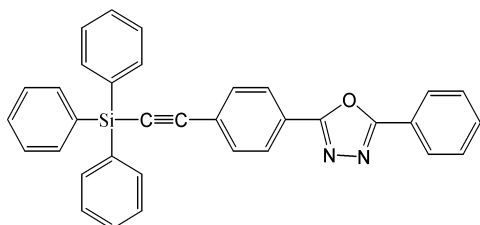


(2) 유기실란 화합물의 합성

4-브로모페닐-N,N-디페닐아민 대신 2-[4-브로모페닐]-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸 0.24g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7의 방법과 동일한 방법에 따라 아래 화학식으로 표시되는 유기실란 화합물의 결정 0.235g을 얻었다(수율: 58.31%). 얻어진 결정의 융점 (m.p)은 173℃였고 NMR 분광분석 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 8.11-8.12 (m, 4H), 7.70-7.73(dt, 6H), 7.74-7.75(m, 2H), 7.54-7.56(m, 3H), 7.39- 7.46(m, 9H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 356nm (excitation max. : 336nm).

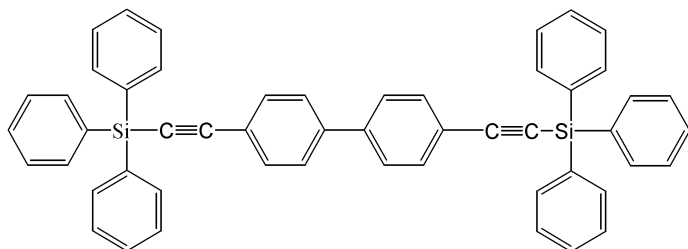


실시예 9

4-브로모페닐-N,N-디페닐아민 대신 4,4'-디브로모비페닐 0.218g, 및 트리페닐실릴 아세틸렌 0.478g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7의 방법과 동일한 방법에 따라 아래 화학식으로 표시되는 4,4'-비스(트리페닐실릴 에티닐)비페닐 결정 0.487g을 얻었다(수율: 96.22%). 얻어진 결정의 융점은 195~197℃였고 NMR 분광분석 및 형광 스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR-¹H (400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 7.71-7.73 (dt, 12H), 7.65-7.67(dt, 4H), 7.56-7.58(dt, 4H), 7.38-7.45(m, 18H).

최대광발광(PLmax)(CHCl₃) : 360nm (excitation max. : 337nm).

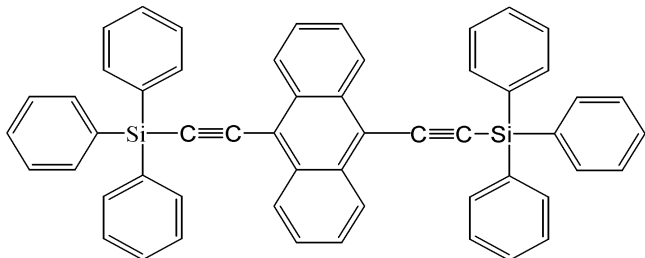


실시예 10

4-브로모페닐-N,N-디페닐아민 대신 9,10-디브로모안트라센 0.336g, 및 트리페닐실릴 아세틸렌 0.625g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7의 방법과 동일한 방법에 따라 아래 화학식으로 표시되는 상기 화학식 6으로 표시되는 9,10-비스(트리페닐시닐에티닐)안트라센 결정 0.387g을 얻었다(수율: 52.08%). 얻어진 결정의 융점 (m.p)은 249~253℃였고 NMR 분광분석 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR- ^1H (400MHz, CDCl_3 ; ppm) : δ = 8.63-8.66(t, 4H), 7.62-7.64(dt, 12H), 7.46-7.58(t, 4H), 7.38-7.44(m, 18H).

최대광발광(PLmax)(CHCl_3) : 479nm (excitation max. : 403nm).

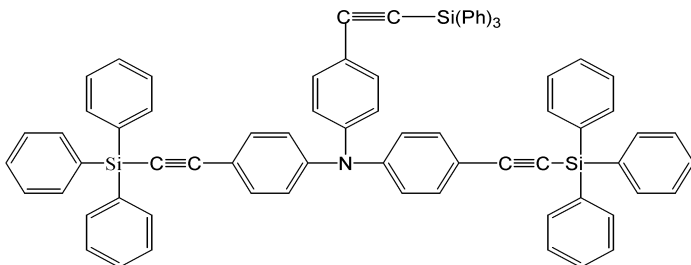


실시예 11

4-브로모페닐-N,N-디페닐아민 대신 트리스(4-브로모페닐)아민 0.241g, 및 트리페닐실릴 아세틸렌 0.512g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7의 방법과 동일한 방법에 따라 아래 화학식으로 표시되는 화합물의 결정 0.24g을 얻었다(수율: 43.9%). 얻어진 결정의 융점은 298~301°C였고 NMR 분광분석 및 형광스펙트럼 자료는 아래와 같았다.

NMR- ^1H (400MHz, CDCl_3 ; ppm) : δ = 7.69-7.71 (m, 6H), 7.62-7.65(m, 18H), 7.42-7.43(m, 6H), 7.36-7.41(m, 27H).

최대광발광(PLmax)(CHCl_3) : 398nm(excitation max. : 364nm).



실시예 12 : 유기 EL 소자의 제작

본 실시예는 실시예 1에서 합성된 화합물 1을 발광층의 발광물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라, 유기 EL 소자를 제작하는 것을 설명하기 위한 것이다.

먼저, ITO(인듐-주석 산화물) 기판(ITO두께 150nm, 표면저항 $10\Omega/\square$)을 이소프로필 알코올과 순수 1:1의 혼합용액과 이소프로필알코올 용액을 이용하여 차례로 초음파 세척한 후, 불활성기체를 사용하여 건조시켰다. 그 위에 TPD를 2×10^{-6} torr의 진공하에서 0.2~2.0 Å/sec의 속도로 진공증착시켜 두께 60nm의 정공 수송층을 형성시켰다. 그 위에 화합물 1을 2×10^{-6} torr의 진공 하에서 0.2~2.0 Å/sec의 속도로 진공증착시켜 두께 40nm의 발광층을 형성시켰다. 이어서 발광층위에 AlQ_3 를 진공증착시켜 두께 30nm의 전자수송층을 형성시키고 그 위에 Al을 진공증착시켜 150nm의 음극층을 형성시켰다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 최대발광파장은 452nm, 최대휘도 120 cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표 (x, y)는 (0.12, 0.14)를 나타내었다. Solid PL은 화합물 1을 100nm이상 유리기판 위에 진공증착시켜 형광분광계(Varian사, 모델명 : Cary Eclipse)를 이용하여 측정하였다. 측정된 최대발광파장은 445nm였다.

실시예 13

발광층 형성물질로 화합물 2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법에 따라 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 15V에서 최대발광파장은 475nm, 최대휘도 186cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표는 $(x, y) = (0.11, 0.28)$ 를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 469nm 였다.

실시예 14

발광층 형성물질로 화합물 3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 15V에서 최대발광파장은 507nm, 최대휘도 220cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표는 $(x, y) = (0.22, 0.46)$ 를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 499nm 였다.

실시예 15

발광층 형성물질로 화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 15V에서 최대발광파장은 477nm, 최대휘도 208cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표는 $(x, y) = (0.13, 0.36)$ 를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 472nm 였다.

실시예 16

발광층 형성물질로 화합물 5를 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다. 다만, 음극과 양극사이의 유기층은 정공 수송층과 발광층만으로 구성하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 최대발광파장은 465nm, 최대휘도 74cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표는 $(x, y) = (0.11, 0.12)$ 를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 464nm 였다.

실시예 17

발광층 형성물질로 화합물 7을 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 15V에서 최대발광파장은 437nm, 최대휘도 107cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표는 $(x, y) = (0.15, 0.13)$ 를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 431nm 였다.

실시예 18

발광층 형성물질로 화합물 9를 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 최대발광파장은 462nm, 최대휘도 117cd/m^2 를 나타내었다. 색좌표는 $(x, y) = (0.13, 0.09)$ 를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 413nm 였다.

실시예 19

발광층 형성물질로 화합물 10을 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하고, 실시예 12에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 solid PL을 측정하였다. 단, 음극과 양극사이의 유기층은 정공 수송층과 발광층만으로 구성하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 0.81 lum/w의 최대효율을 나타냈고, 최대발광파장은 560 nm, 최대휘도 540cd/m²를 나타내었다. 색좌표는 (x, y) = (0.36, 0.64)를 나타내었다. Solid PL의 최대발광파장은 536 nm였다.

비교예

발광층 형성물질로 DPVBi를 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

이와 같이 제작된 유기 EL 소자는 인가전압 20V에서 최대발광파장은 475nm, 최대휘도 121cd/m²를 나타내었다. 색좌표는 (x, y) = (0.13, 0.14)를 나타내었다.

발명의 효과

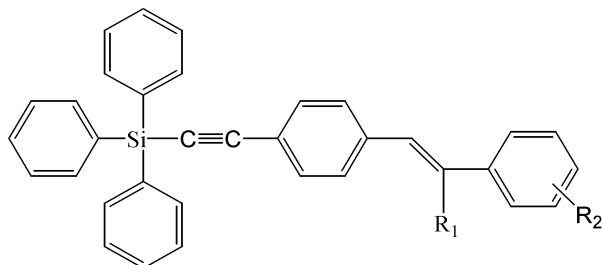
상기한 바와 같이 본 발명에 따른 유기실란계 발광물질은 통상적인 진공증착에 의해 유기 EL 소자의 제작에 적합한 균일하고 안정한 비결정성막을 제공하고, 높은 휘도와 색순도를 제공할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 실란계 발광물질을 이용하면 뛰어난 성능의 유기 EL 소자를 제작할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물:

[화학식 1]



여기서, R₁은 수소, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내고,

R₂는 수소, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 트리아릴실릴에티닐스티릴기, 또는 N(R₅)(R₆)를 나타내며,

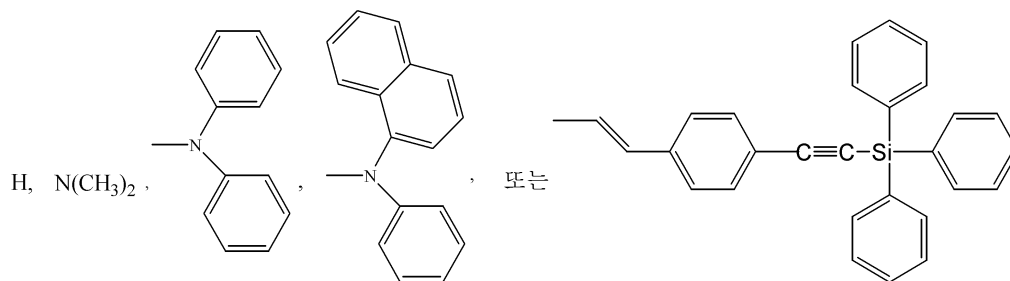
여기서 R₅과 R₆는 같을 수도 있고 다를 수도 있으며 각각 C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내며,

상기 R₁, R₂, R₅ 또는 R₆가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, 또한

상기 트리아릴실릴기의 페닐기 또는 에티닐기에 결합된 페닐렌기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로젠화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R_2 는

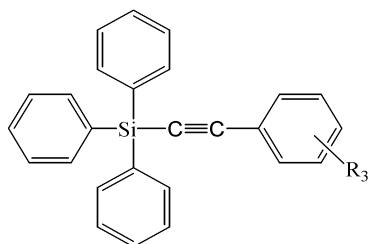


인 것을 특징으로 하는 유기실란계 화합물.

청구항 3.

하기 화학식 2로 표시되는 트리아릴실릴 에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물:

[화학식 2]



여기서, R_3 는 수소, 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기, C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 페닐옥사디아졸기, 또는 $N(R_5)(R_6)$ 를 나타내며,

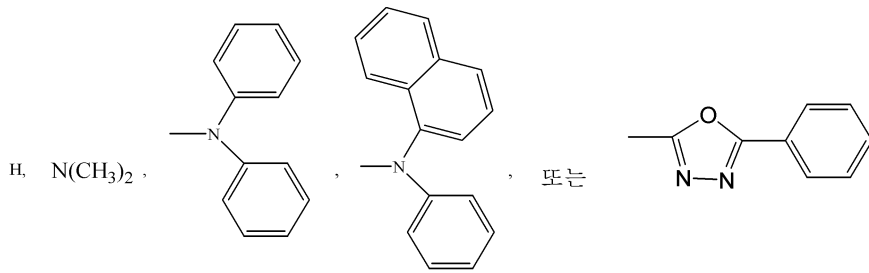
여기서 R_5 과 R_6 는 같을수도 있고 다를 수도 있으며 각각 C1 내지 C12의 치환 또는 비치환된 알킬기, 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타내며,

상기 R_3 , R_5 또는 R_6 가 치환된 경우의 치환기는 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로겐화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되며, 또한,

상기 트리아릴실릴기의 페닐기도 할로젠기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C6의 알킬기, C1 내지 C6의 할로겐화 알킬기 및 C1 내지 C6의 알콕시기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환될 수 있다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 R_3 는

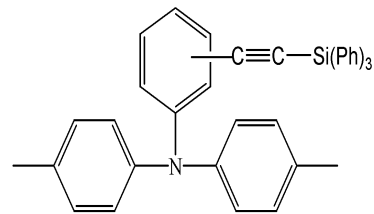
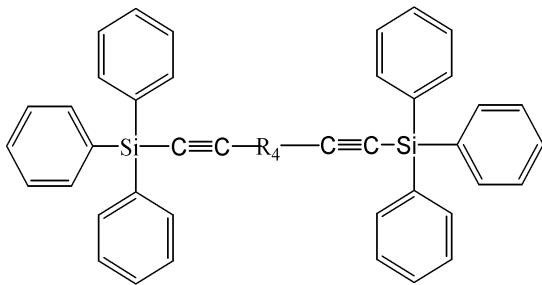


인 것을 특징으로 하는 트리아릴실릴에틸렌기를 갖는 유기실란계 화합물.

청구항 5.

하기 화학식 3으로 표시되는 트리아릴실릴 에틸렌기를 갖는 유기실란계 화합물:

[화학식 3]

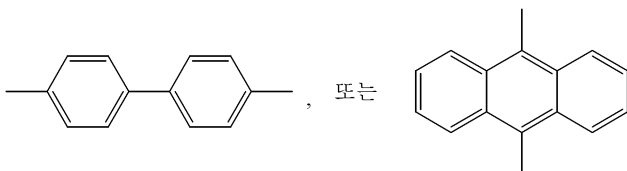


여기서, R_4 는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는

를 나타낸다.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 R_4 는



인 것을 특징으로 하는 트리아릴실릴에틸렌기를 갖는 유기실란계 화합물.

청구항 7.

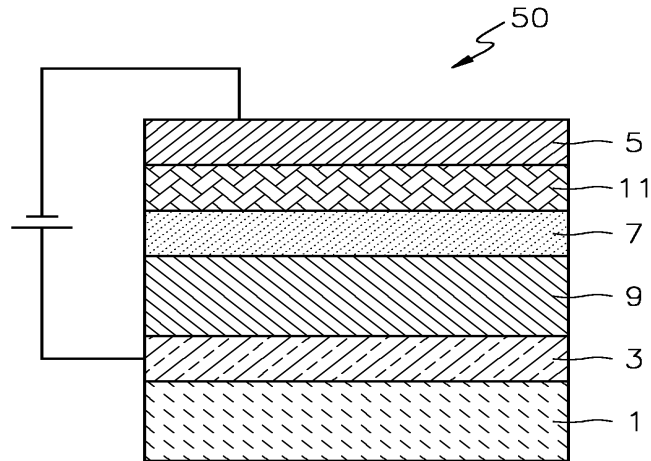
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 트리아릴실릴에틸렌기를 갖는 유기실란계 화합물을 포함하는 유기 EL 소자.

청구항 8.

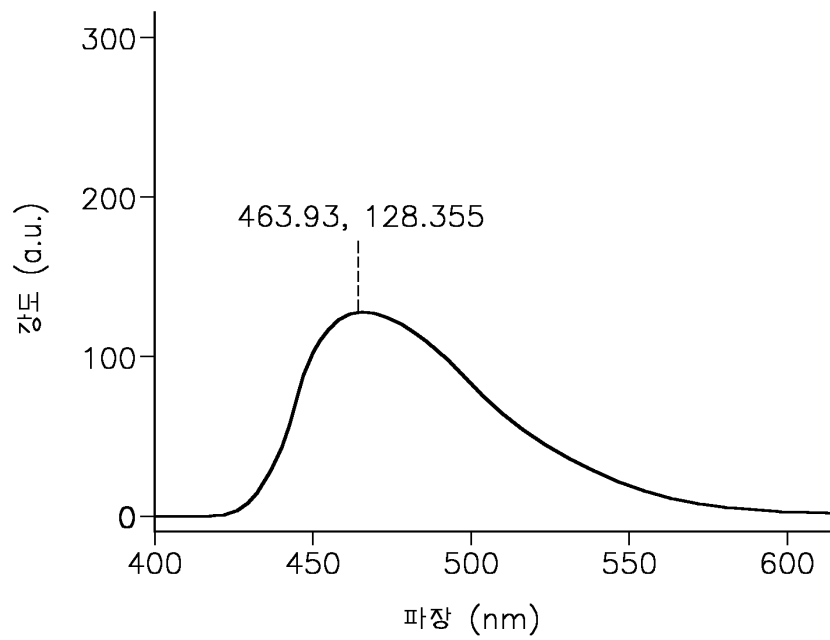
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 트리아릴실릴에티닐기를 갖는 유기실란계 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 EL 소자.

도면

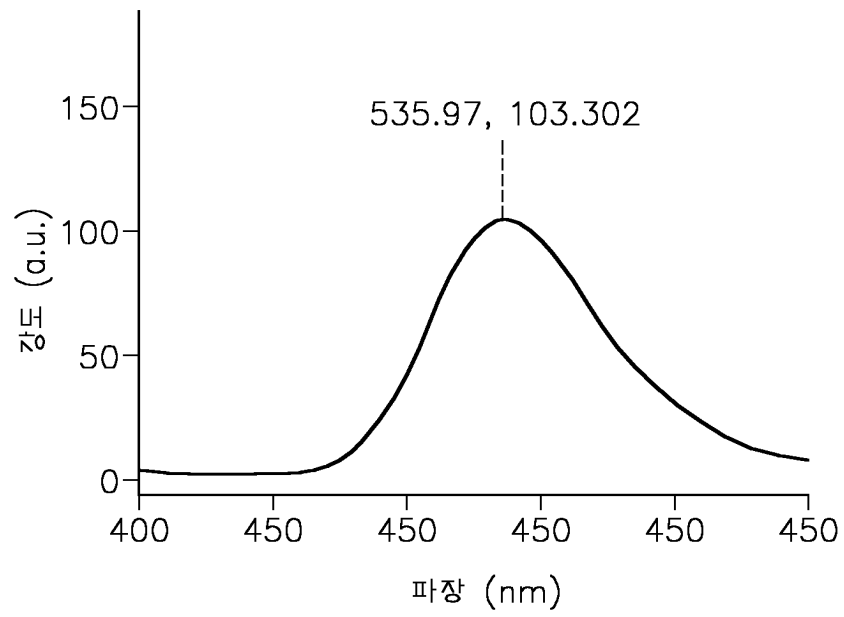
도면1



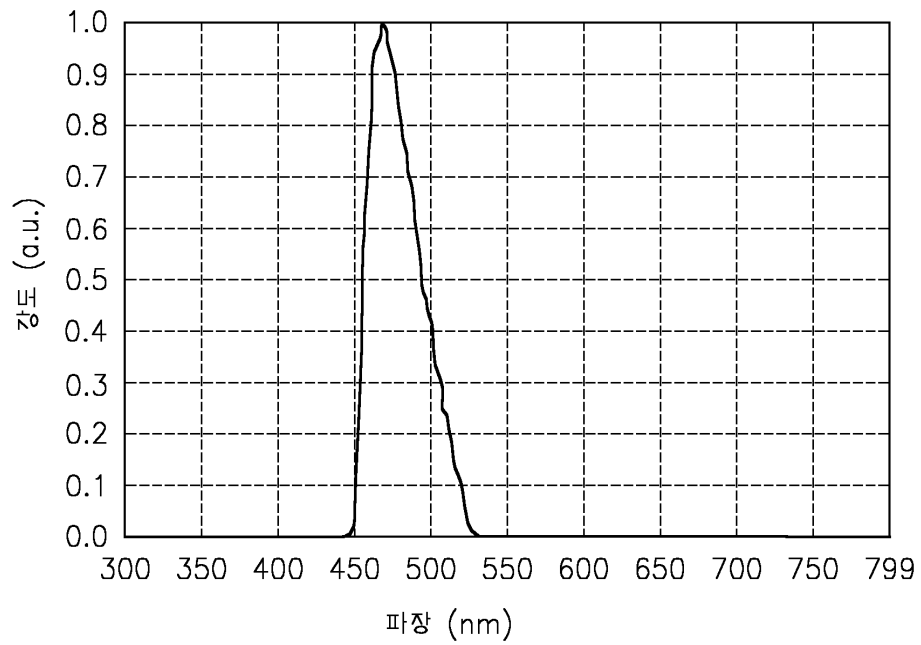
도면2



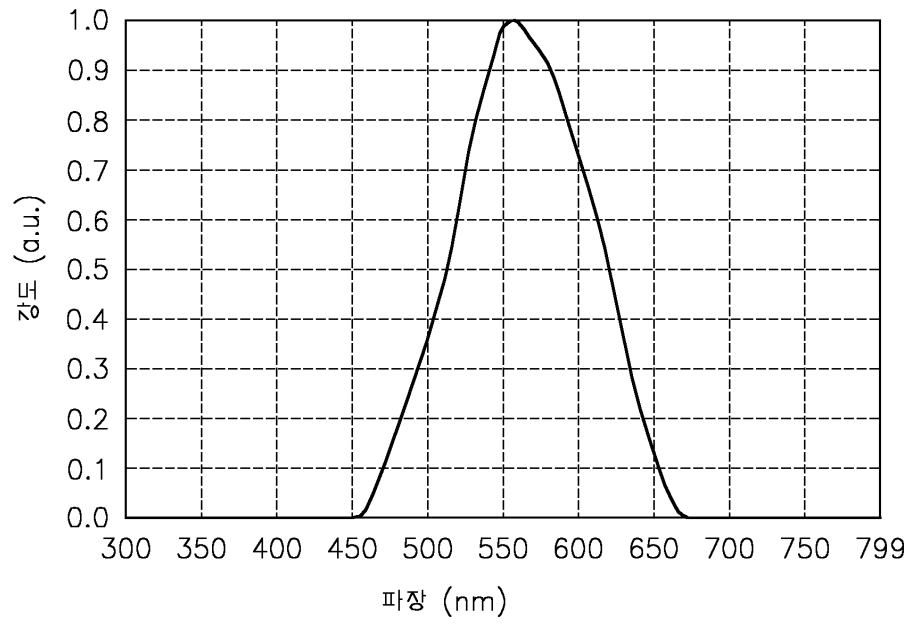
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	具有新型三芳基甲硅烷基乙炔基的有机硅烷化合物和使用其的有机EL器件		
公开(公告)号	KR100505785B1	公开(公告)日	2005-08-03
申请号	KR1020030031904	申请日	2003-05-20
[标]申请(专利权)人(译)	JINWOONG IND		
申请(专利权)人(译)	进雄工业股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	进雄工业股份有限公司		
[标]发明人	KYUNG SUKHUN 경석헌 HWANG BOSEON 황보선 KANG EUNKYUNG 강은경 LEE JONGRYUN 이종륜		
发明人	경석헌 황보선 강은경 이종륜		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07F7/0805 H01L51/0062 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020040099798A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种具有三芳基甲硅烷基乙炔基的新型有机硅烷化合物，该化合物具有色纯度，亮度和稳定性，可实现全色和大尺寸。并且还提供了使用有机硅烷化合物的有机电致发光（EL）器件。组成：有机硅烷化合物具有式1表示的三芳基甲硅烷基乙炔基。式中，R₁为氢，C₁-C₁₂取代或未取代的烷基，或C₆-C₁₈取代或未取代的芳基，R₂为氢，卤素，硝基，氰基，C₁-C₁₂取代或未取代的烷基，C₆-C₁₈取代或未取代的芳基，C₁-C₁₂取代或未取代的烷氧基，取代或未取代的三芳基甲硅烷基乙炔基苯乙烯基或N（R₅）（R₆），其中R₅和R₆是相同或不同的C₁-C₁₂取代或未取代的烷基或C₆-C₁₈取代或未取代的芳基。并且有机EL器件包含发光层，该发光层包含具有三芳基甲硅烷基乙炔基的有机硅烷化合物。

