



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0095042
(43) 공개일자 2007년09월28일

(51) Int. Cl.

C07F 9/53 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0025213

(22) 출원일자 2006년03월20일

심사청구일자 2006년03월20일

(71) 출원인

주식회사 진웅산업

경기 양주군 광적면 가남리 619-1

(72) 발명자

경석현

서울 광진구 광장동 355-2 현대빌라 A동 105호

황보선

경기 포천시 소흘읍 초가팔리 366 1/2 상운아파트 102-1008

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

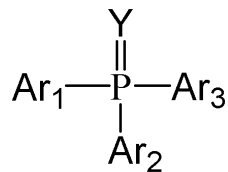
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 새로운 전자주입층 물질 및 이를 포함하는유기전계발광소자

(57) 요약

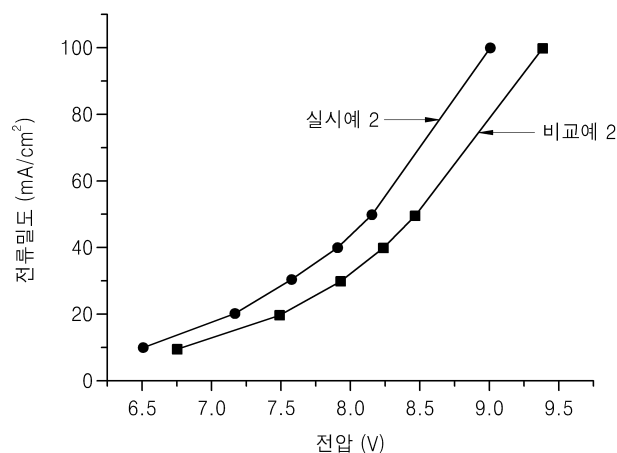
음극; 양극; 및 상기 음극 및 양극의 사이에 형성된 전자수송층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 음극과 상기 전자수송층의 사이에 형성된 전자주입층으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질을 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 전계발광 소자가 개시된다:

[화학식 1]



여기서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 같거나 다를 수 있는데, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 복소환기이고, 및 Y는 산소, 황 또는 셀레늄을 나타낸다. 화학식 1로 표시되는 아릴포스핀 옥사이드계 화합물을 이용하여 형성된 전자주입층을 구비하는 본 발명의 유기 EL 소자는 발광효율, 전류밀도, 휘도 및 구동전압 특성이 LiF와 같은 종래의 전자주입층을 구비하는 유기 EL 소자에 비하여 대폭 개선된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

강은경

서울 성북구 동소문동5가 D동 205호

이종륜

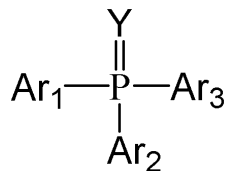
경기 성남시 수정구 신흥2동 신흥주공아파트
105-104

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질:

[화학식 1]



여기서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 같거나 다를 수 있는데, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 복소환기이고, 및

Y는 산소, 황 또는 셀레늄을 나타낸다.

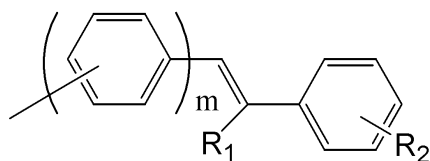
청구항 2

제1항에 있어서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 티오펜닐기, 피리디닐기, 피롤릴기, 또는 푸라닐기인 것을 특징으로 하는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질.

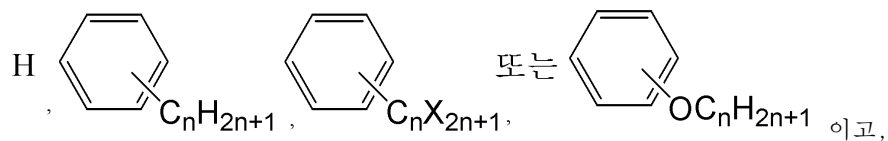
청구항 3

제1항에 있어서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃이 치환된 경우의 치환기는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질:

[화학식 2]



여기서, R₁은



R₂는 H, C_nH_{2n+1}, C_nX_{2n+1}, 또는 OC_nH_{2n+1}를 나타내며,

X는 할로젠 원소를 나타내고,

m은 0 또는 1이며, n은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.

청구항 4

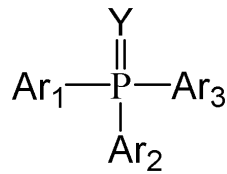
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질을 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 전계발광 소자.

청구항 5

음극; 양극; 및 상기 음극 및 양극의 사이에 형성된 전자수송층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서,

상기 음극과 상기 전자수송층의 사이에 형성된 전자주입층으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질을 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 전계발광 소자:

[화학식 1]



여기서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 같거나 다를 수 있는데, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 복소환기이고, 및

Y는 산소, 황 또는 셀레늄을 나타낸다.

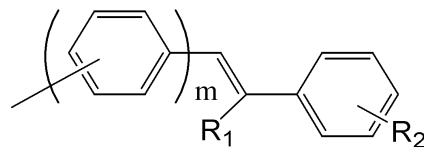
청구항 6

제5항에 있어서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 티오펜닐기, 피리디닐기, 피롤릴기, 또는 푸라닐기인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

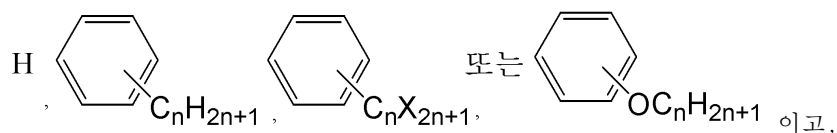
청구항 7

제5항에 있어서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃이 치환된 경우의 치환기는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자:

[화학식 2]



여기서, R₁은



R₂는 H, C_nH_{2n+1}, C_nX_{2n+1}, 또는 OC_nH_{2n+1}를 나타내며,

X는 할로젠 원소를 나타내고,

m은 0 또는 1이며, n은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 음극은 알루미늄(Al)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 전자주입층의 두께는 약 1 nm ~ 약 5 nm인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

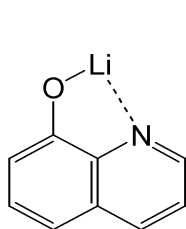
명세서

발명의 상세한 설명

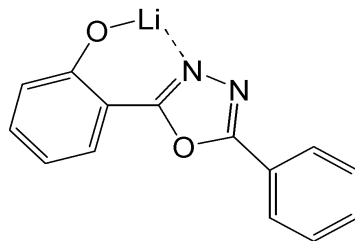
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 새로운 전자주입층 물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자(이하, 유기 EL 소자)에 관한 것으로서, 더 상세하게는 전자수송층 물질 또는 발광물질로서만 알려진 아릴포스핀 옥사이드 화합물의 전자주입층 물질로서의 용도 및 이 아릴포스핀 옥사이드 화합물 전자주입층을 구비한 유기전계발광소자에 관한 것이다.
- <5> 평판 디스플레이 분야에서, LCD 소자는 구동전압과 소비전력이 낮고 화면이 깜박거리는 플리커링(flickering) 현상이 거의 없어서 점점 다양한 분야에서 용도를 확대해 가고 있다. 그러나, LCD 소자는 보는 각도에 따라 콘트라스트가 바뀌고, 즉 시야각이 좁고, 백라이트(back light)를 필요로 하여 소비전력이 큰 것이 단점이다.
- <6> 이러한 LCD 소자의 단점을 극복할 수 있는 고휘도의 평면 디스플레이 소자로서 최근 유기 EL 소자가 주목 받고 있다. 유기 EL 소자는 유기발광물질의 형광 또는 인광에 의한 발광을 이용하여 화상을 표현하는 발광소자로서 기본적으로 유기발광물질로 이루어진 유기 발광층이 음극과 양극 사이에 삽입되어 있는 구조를 갖는다. 유기 EL 소자는 발광층의 효율 향상을 위하여 전자 수송층, 정공 수송층, 전자 주입층, 및 정공 주입층의 일부 또는 모두를 포함할 수 있고, 필요에 따라서는 발광층에서의 효율적인 여기자 형성을 위하여 정공저지층, 전자저지층 또는 정공저지 및 전자수송층 등을 추가로 더 포함할 수 있다.
- <7> 유기 EL 소자는 다음과 같은 메커니즘에 의하여 발광한다. 즉, 음극과 양극사이에 전압이 인가되고, 양극을 통하여 정공(hole)이, 음극을 통하여 전자가 발광층으로 공급되고, 정공과 전자가 결합하여, 발광물질을 여기상태로 만든다. 여기된 발광물질은 기저상태로 되돌아 올 때 여기상태와 기저상태의 에너지 차이에 해당되는 에너지를 빛의 형태로 방출하여 발광한다. 유기 EL 소자는 발광층에서의 호스트 발광물질과 이와 함께 사용되는 게스트 발광물질을 적절하게 선정함으로써 발광색을 조절할 수 있다.
- <8> 유기 EL 소자의 근본적인 효율 향상을 위하여는 높은 발광 효율을 가지는 발광물질, 높은 효율의 전자 수송 물질, 및 정공 수송 물질의 개발이 필수적이라 할 수 있다.
- <9> 음극물질로서는 다양한 금속류가 사용될 수 있으나, 일함수가 낮은 물질일수록 전자 수송층으로의 전자 주입이 용이하므로 나트륨(일함수값 = 약 2.6ev), 리튬(일함수값 = 약 2.9ev), 칼슘(일함수값 = 약 2.8ev) 등의 물질이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속이 음극물질로서 사용되고 있다. 하지만 이들 금속은 공기중에서 불안정하기 때문에 사용에 상당한 제약을 수반한다. 반면 알루미늄(Al)은 안정성이 뛰어나기 때문에 유용한 음극 재료로 사용될 수 있으나, 일함수값이 약 4.0ev 정도로 높기 때문에 단독으로 사용되면 효율이 저하되는 단점이 있다. 이를 개선할 목적으로 무기물 박막의 전자주입층이 사용되어 왔다. 예를 들면, 이스트만 코닥사에게 허여된 미국 특허 US 5,776,622호는 CaF_2 , MgF_2 , 및 LiF 등의 무기물 박막(0.3~1.0nm)을 전자 주입층으로서 음극과 전자 수송층의 사이에 형성된 유기 EL 소자를 개시한다. 논문 Applied physics Letters, Vol. 81, No. 14는 NaCl 박막의 전자 주입층을 구비하는 고효율의 유기 EL 소자를 보고하였다. 또한, 논문 Thin solid films, Vol. 478(2005), pp. 252-255; 및 논문 Journal of materials chemistry, Vol. 13(2003), pp. 2922-2926은 아래와 같은 화학구조를 갖는 리튬 퀴놀레이트, 2-(5-페닐-1,3,4-옥사디아졸릴) 페놀라톨리튬과 같은 리튬 착화합물을 이용하여 형성된 유기물 박막 전자 주입층을 구비하는 유기 EL소자를 보고하였다.



Lithium quinolate



2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazolyl) phenolatolithium

<10>

<11>

이중에서 현재에는 1nm 이하의 LiF 무기박막이 대표적인 전자 주입층으로 사용되고 있다.

<12>

그러나, 무기물인 LiF를 전자주입층 물질로서 사용하는 경우, 통상적으로 약 1.0nm 이하의 얇은 균일한 박막을 형성시켜야만 하는 어려운 문제점이 있으며, 수분에 민감하여 장기수명화에 어려움이 따르게 된다. 또한 상기한 유기물 계열의 리튬 착화합물의 경우에는 박막을 형성하는 것은 무기물을 이용하는 경우에 비하여 용이하지만

공기 및 수분에 매우 불안정하여 보관 및 사용상의 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 따라서, 본 발명의 목적은 박막형성특성 및 안정성이 모두 우수한 새로운 유기물 전자주입층 물질을 제공하는 것이다.

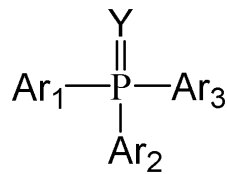
<14> 본 발명의 다른 목적은 상기한 새로운 유기물 전자주입층 물질을 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

<16> 하기 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질을 제공한다:

<17> [화학식 1]



<18>

<19> 여기서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 같거나 다를 수 있는데, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 복소환기이고, 및

<20> Y는 산소, 황 또는 셀레늄을 나타낸다.

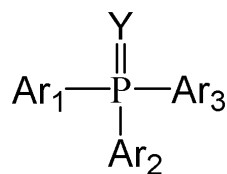
<21> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질을 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 EL 소자를 제공한다.

<22> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 또한

<23> 음극; 양극; 및 상기 음극 및 양극의 사이에 형성된 전자수송층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서,

<24> 상기 음극과 상기 전자수송층의 사이에 형성된 전자주입층으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질을 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 전계발광 소자를 제공한다:

<25> [화학식 1]



<26>

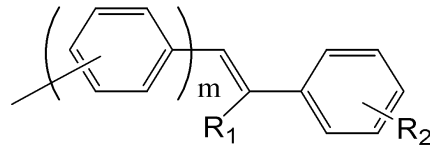
<27> 여기서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 같거나 다를 수 있는데, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 복소환기이고, 및

<28> Y는 산소, 황 또는 셀레늄을 나타낸다.

<29> 본 발명의 전자주입층 물질 및 유기 전계발광 소자에서, Ar, Ar₂, 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 티오펜에닐기, 피리디닐기, 피롤릴기, 또는 푸라닐기일 수 있다.

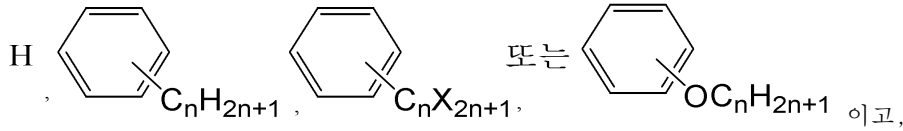
<30> 본 발명의 전자주입층 물질 및 유기 전계발광 소자에서, Ar, Ar₂, 및 Ar₃이 치환된 경우의 치환기는 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다:

<31> [화학식 2]



<32>

<33> 여기서, R₁은



<34>

<35> R₂는 H, C_nH_{2n+1}, C_nX_{2n+1}, 또는 OC_nH_{2n+1}를 나타내며,

<36> X는 할로젠 원소를 나타내고,

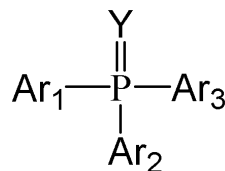
<37> m은 0 또는 1이며, n은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.

<38> 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 화합물은 본 출원인의 한국특허공개공보 2005-0037337호에 개시된 바와 같이 유기 전계발광 소자에서 종래 전자수송물질, 또는 발광물질로서 알려진 것으로서 전자주입층 물질로서 사용될 수 있는 것에 대하여는 전혀 알려진 바 없다. 그러나, 본 발명자들은 이 아릴 포스핀 옥사이드계 화합물에 대하여 예의검토 및 실험을 거듭한 결과 이 화합물을 유기 전계발광 소자에서 전자주입층 물질로서 사용할 수 있으며 이를 이용하면 유기물 전자주입층 박막을 용이하게 형성할 수 있으며, 또한 이렇게 하여 형성된 전자주입층은 안정성이 우수하며, 이 전자주입층을 구비하는 유기 전계발광 소자는 전류밀도 특성 및 발광효율이 모두 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<39> 이하, 본 발명의 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질, 이를 포함하는 전자주입층을 구비하는 유기 EL 소자에 대하여 상세하게 설명한다.

<40> 본 발명의 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것이다:

<41> [화학식 1]



<42>

<43> 여기서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 같거나 다를 수 있는데, C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 C6 내지 C18의 치환 또는 비치환된 복소환기이고, 및

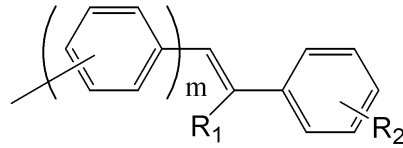
<44> Y는 산소, 황 또는 셀레늄을 나타낸다.

<45> 상기 화학식 1의 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질은 여기서 편의상 아릴 포스핀 옥사이드계(Y=O)로 지칭하지만, 이뿐만 아니라 아릴 포스핀 설파이드계 화합물(Y=S) 및 아릴 포스핀 셀레나이드계 화합물(Y=Se)까지 포함하는 것을 의미한다.

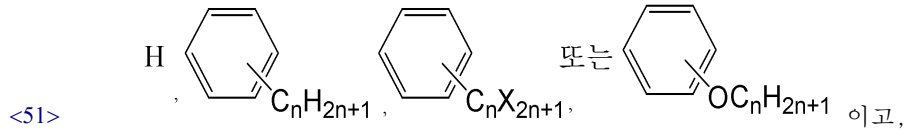
<46> 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질에서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 티오펜에닐기, 피리디닐기, 피롤릴기, 또는 푸라닐기일 수 있다. 예를 들면, 페닐기, α-나프틸기, β-나프틸기, 비페닐기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 1-페난트레닐기, 2-페난트레닐기, 3-페난트레닐기, 4-페난트레닐기, 9-페난트레닐기, 1-플루오레닐기, 2-플루오레닐기, 3-플루오레닐기, 4-플루오레닐기, 9-플루오레닐기, 2-티오펜에닐기, 3-티오펜에닐기, 2-피리디닐기, 3-피리디닐기, 2-피롤릴기, 3-피롤릴기, 2-푸라닐기, 3-푸라닐기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<47> 화학식 1에 따른 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질에서, Ar_1 , Ar_2 , 및 Ar_3 이 치환된 경우의 치환기는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:

<48> [화학식 2]



<49>
<50> 여기서, R_1 은



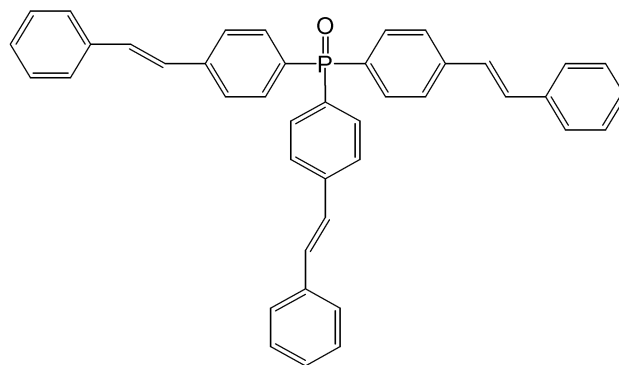
<52> R_2 는 H , C_nH_{2n+1} , C_nX_{2n+1} , 또는 OC_nH_{2n+1} 를 나타내며,

<53> X 는 할로젠 원소를 나타내고,

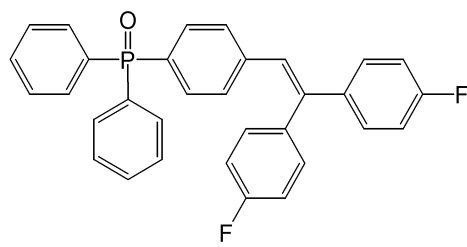
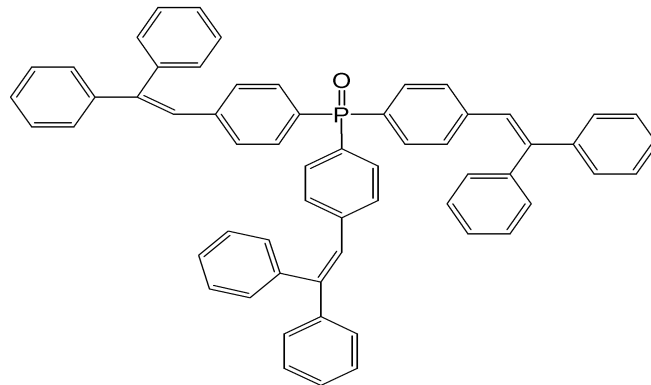
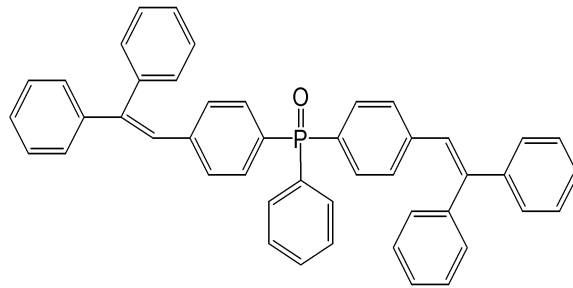
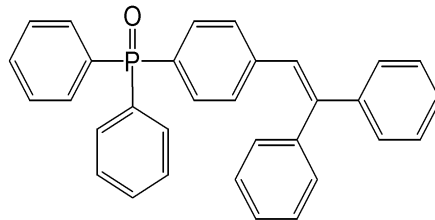
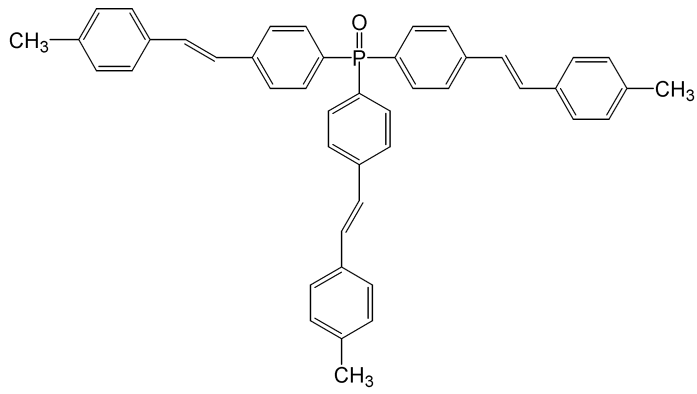
<54> m 은 0 또는 1이며, n 은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.

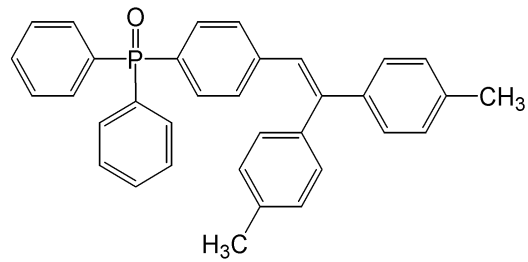
<55> 상기 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 화합물은 본 출원인의 한국특허공개공보 2005-0037337호에 개시된 바와 같이 유기 전계발광 소자에서 종래 전자수송물질, 또는 발광물질로서 알려진 것으로서 전자주입층 물질로서는 사용될 수 없는 것이 상식이었다. 그러나, 본 발명에서는 이하의 실시예에 의하여 분명하게 되듯이 이 유기화합물의 전자주입층물질로서의 새로운 용도를 제시한다. 이 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드 화합물은 진공증착에 의해서 균일한 비결정성막으로 용이하게 성형될 수 있다. 따라서, 이 화합물을 이용하면 상기한 전자주입층 물질로서 이용하면, 전자주입층을 용이하게 형성할 수 있으며, 또한, 이 화합물은 일반적으로 높은 용점을 갖고 있기에 열적 안정성이 뛰어나다. 따라서 이 아릴 포스핀 옥사이드 화합물을 전자주입층 물질로서 이용하면 상기한 종래의 전자주입층 형성물질의 문제점을 해결하는데 매우 유용하다. 따라서, 아릴 포스핀 옥사이드계 화합물을 이용하면 유기 EL 소자를 저비용으로 용이하게 제작할 수 있으며, 이 화합물로 이루어진 전자주입층을 구비하는 유기 전계발광 소자는 이하의 실시예에서 알 수 있듯이 전류밀도특성 및 발광효율이 모두 우수하다.

<56> 상기 화학식 1의 아릴포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질의 구체적인 예로서는 다음과 같은 것을 들 수 있다.



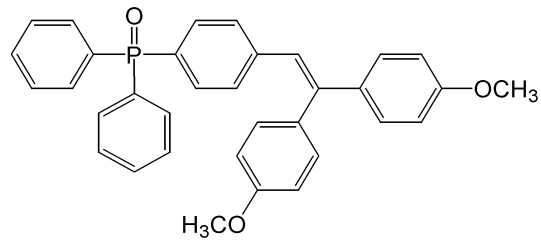
<57> (화합물 14),





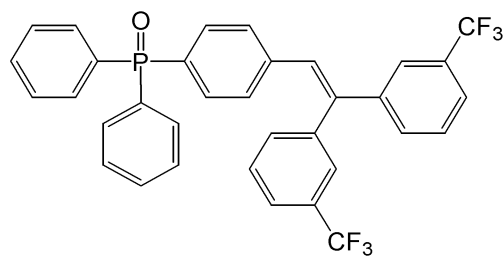
<63>

(화합물 20),



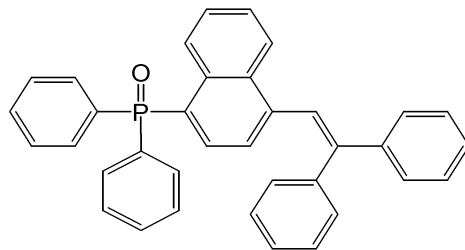
<64>

(화합물 21),



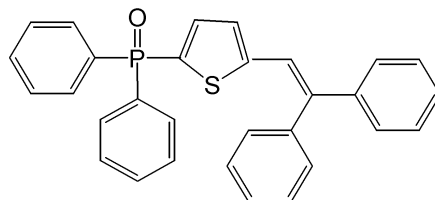
<65>

(화합물 22),



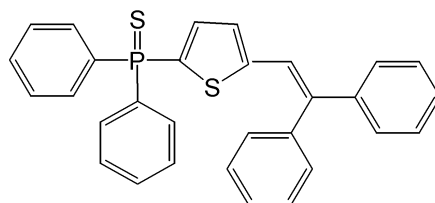
<66>

(화합물 23),



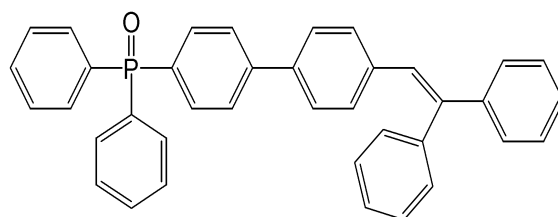
<67>

(화합물 24),



<68>

(화합물 25),



<69>

(화합물 26).

<70>

이하, 본 발명에 따른 화학식 1의 아릴포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질의 제조방법에 대하여 설명한다.

<71>

화학식 1의 아릴포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질은 하기 반응식 1에 의하여 나타낸 바와 같이 3 단계 반응을

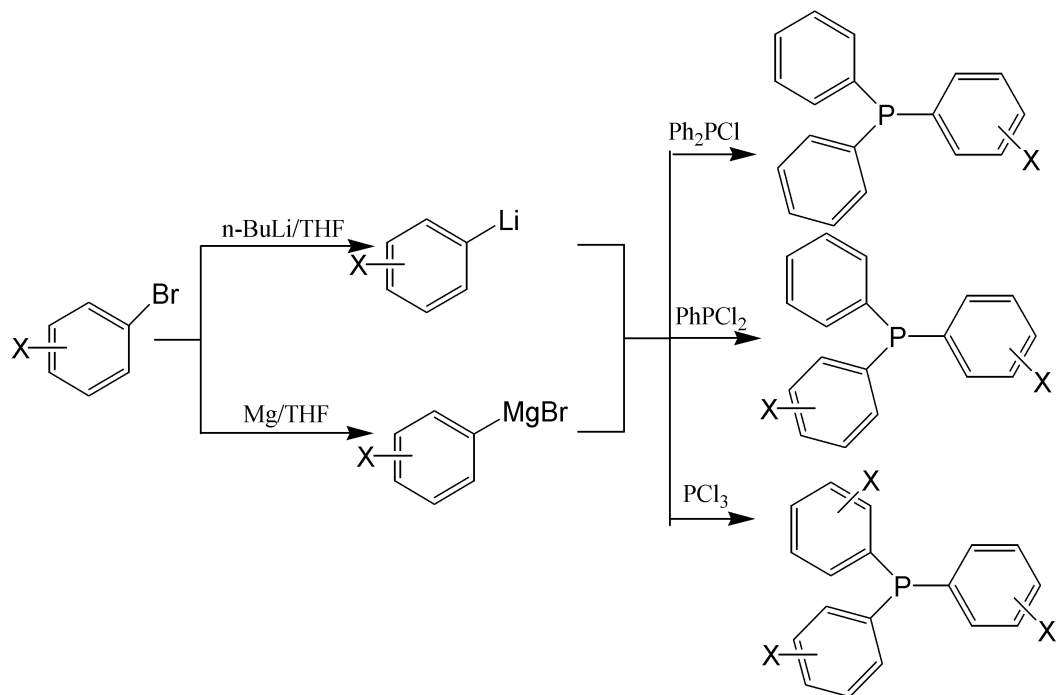
통하여 얻을 수 있다. 즉, 제1 단계에서 비티히-호너(wittig-horner)반응을 통하여 아릴 케톤 화합물을 4-브로모벤질브로마이드 화합물과 트리에틸포스파이트와 반응시켜 얻은 포스포네이트 화합물과 반응시켜 디페닐비닐페닐할라이드 유도체 화합물을 얻는다.

<72>

2단계에서는 디페닐비닐페닐할라이드 유도체 화합물을 (1) 염기성 n-부틸리튬을 사용하여 리튬으로 치환반응시키거나 (2) 마그네슘을 사용하여 그리냐 반응(Grignard reaction)을 통하여 마그네슘브로마이드계 화합물을 얻은 후, 이들을 클로로디페닐포스핀, 디클로로페닐포스핀, 또는 트리클로로포스핀과 반응시켜서 아릴 포스핀 화합물을 얻을 수 있다. 여기서, 치환기 X는 상기 화학식 2로 표시된 치환기와 같은 것이다.

<73>

[반응식 1]

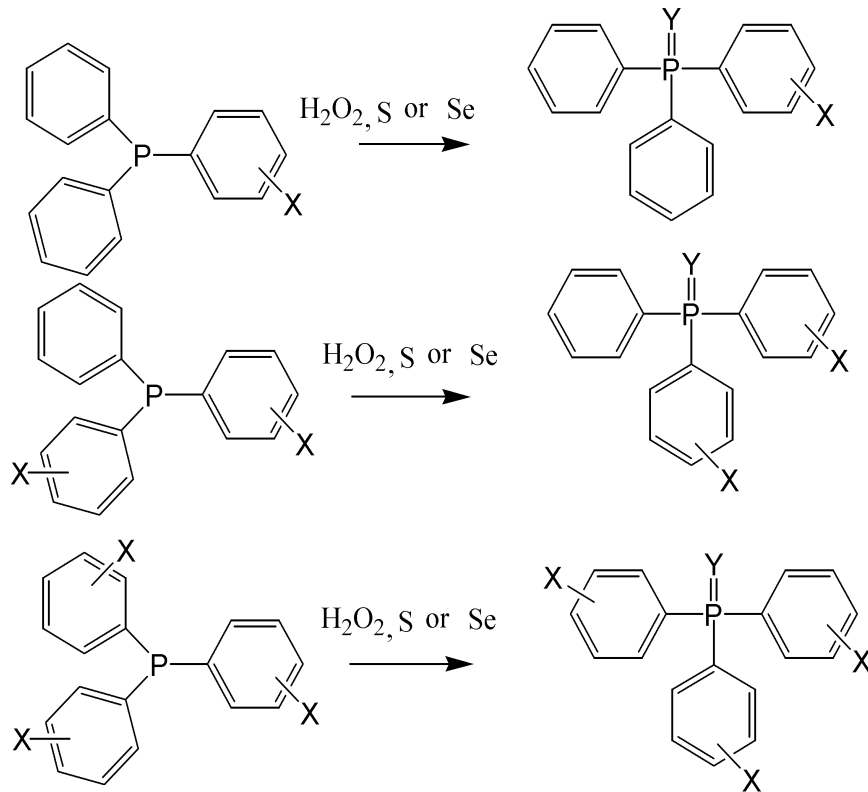


<74>

<75>

제3 단계에서는 하기 반응식 2에 도시한 바와 같이 아릴 포스핀 화합물을 산화제인 과산화수소(H_2O_2), 설퍼(S), 셀레늄(Se)과 산화반응시켜서 목적하는 아릴 포스핀 옥사이드계 화합물, 아릴포스핀 설파이드계 화합물 또는 아릴포스핀 셀레나이드계 화합물을 얻을 수 있다.

<76> [반응식 2]



<77>

<78> 한편, 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 전자주입층 물질로 이루어진 전자주입층을 구비하는 유기 EL 소자는 다양한 구조로 실현될 수 있다. 기본적으로, 도 1에 도시된 구조와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 EL 소자(50')는 투명기관(1)상의 양극(3)과 음극(5)의 사이에 발광층(7), 정공수송층(9), 전자주입층(11), 및 전자수송층(13)이 삽입된 구조를 갖는다. 그러나 본 발명에 따른 유기 EL 소자의 구조는 이에 한정되는 것은 아니며, 이하의 실시예에서도 알 수 있듯이 발광층과 전자수송층이 하나의 층이 이루어질 수도 있다. 이와 같은 층을 발광 및 전자수송층이라고 칭한다.

<79> 본 발명의 유기 EL 소자의 양극(3)은 약 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO₂ 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 약 10~200nm 정도이면 된다.

<80> 본 발명의 유기 EL 소자의 음극(5)은 약 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용하여 형성될 수 있다. 구체적으로는, 알루미늄, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AlO₂, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 이중에서도 특히 안정성이 우수한 알루미늄(Al)을 음극으로 사용하고 상기한 화학식 1로 표시되는 본 발명의 전자주입층 물질을 이용하여 이 음극위에 전자주입층을 형성하면 일함수값이 높은 알루미늄 음극을 단독으로 사용할 때의 단점인 유기 EL 소자의 발광효율이 저하되는 문제점을 해결할 수 있다. 음극 필름의 두께는 10~200nm 정도이면 된다.

<81> 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 ~ 1μm, 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.

<82> 정공수송층(9)은 광전도성 재료중에서 정공수송물질로서 통상적으로 사용되는 재료 및 유기 EL 소자의 정공수송층 또는 정공주입층의 형성에 사용되는 공지된 재료로부터 임의로 선택하여 형성될 수 있다. 예를 들면, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(이하, TPD로 칭함), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(이하, NPD로 칭함), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-

톨릴-4,4'-디아미노비페닐, 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)시클로헥산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리알릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스티벤계 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란 등을 들 수 있다.

<83> 정공수송층(9)은 상기한 화합물의 하나 이상의 종류를 함유하는 단일층으로 형성되거나, 또는 상호 적층된, 상이한 종류의 화합물을 함유하는 복수의 층으로 구성될 수 있다.

<84> 발광층(7)은 공지의 발광재료, 예를 들면 축광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광분 석용 시약을 사용하여 형성될 수 있다. 구체적으로는, AlQ3, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물; 쿼테페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물; 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-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; 옥신 유도체의 금속착체; 쿠마린 색소; 디시아노메틸렌피란 색소; 디시아노메틸렌티오피란 색소; 폴리메틴 색소; 옥소벤즈안트라센 색소; 크산텐 색소; 카르보스티릴 색소; 페틸렌 색소; 옥사진 화합물; 스티벤 유도체; 스피로 화합물; 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.

<85> 전자수송층(13)은 전자주입층(11)로부터 전자를 잘 주입받아 발광층으로 잘 전달할 수 있도록 전하이동도(electron mobility)가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 전자수송층(13)을 형성하기 위하여 사용될 수 있는 물질의 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린 알루미늄 착물(Alq3); Alq3 구조를 포함하는 유기화합물; 히드록시플라본-금속 착화합물; 실라사이클로펜타디엔(silole)계 화합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<86> 전자주입층(11)은 물론 상기한 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드계 화합물로서 형성된다. 전자주입층(11)의 두께는 약 1 nm ~ 약 5 nm, 바람직하게는 약 2 nm ~ 약 5 nm일 수 있다. 이의 두께가 약 1 nm 미만이면 막두께가 너무 얇아서 균일한 막을 얻기 어렵고 또한 전자주입성능이 저하되며, 약 5 nm를 초과하면 마찬가지로 전자주입성능이 저하되는 경향이 있다.

<87> 상기한 구조를 갖는 유기 EL 소자는 투명기관(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.

<88> 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. 특히, 화학식 1의 전자주입층 물질은 진공증착법에 의하여 형성될 수 있으므로, 박막형성공정이 간편하고, 핀홀(pin hole)이 거의 없는 균질한 전자주입층(11) 박막을 용이하게 얻을 수 있다. 화학식 1의 전자주입층 물질을 진공증착법을 이용하여 박막으로 형성하는 경우, 바람직한 증착조건은 이 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 기관온도, 및 10nm ~ 200nm의 막두께가 바람직하다.

<89> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 전자주입층 물질을 이용한 유기 EL 소자의 제조방법을 상기한 양극/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극으로 형성된 유기 EL 소자에 대하여 설명하면 다음과 같다.

<90> 먼저, 두께 1μm 이하 바람직하게는 10~200nm의 ITO 투명기관상에 정공수송재료를 이용하여 정공수송층을 형성한다. 계속해서, 상기한 어느 하나의 발광물질을 박막으로 정공수송층을 피복하도록 발광층을 형성한다. 이어서, 이 발광층 위에 상기한 전자수송물질을 이용하여 전자수송층을 형성한다. 계속해서, 이 전자수송층 위에 화학식 1의 화합물을 이용하여 전자주입층을 형성한다. 마지막으로, 상기 전자주입층을 음극재료를 함유하는 박막으로 막두께 1μm 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.

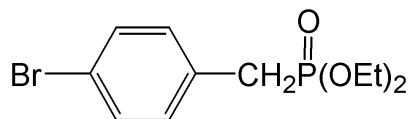
<91> 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 전자주입층 물질 및 이를 이용하여 형성된 전자주입층을 구비하는 유기 EL 소자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의

범위가 한정되는 것이 아니다.

<92> 합성에 1 : 화합물 (16)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<93> 제1 단계 반응 : 포스포네이트 화합물 합성

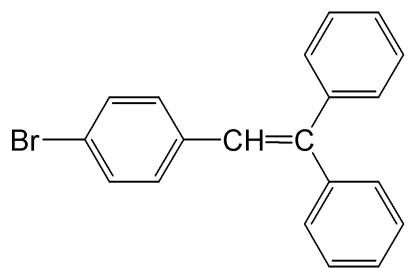
<94> 환류냉각관이 장착된 250ml의 3구 플라스크에 4-브로모벤질브로마이드 5.1g을 아르곤 분위기하에서 트리에틸포스파이트 4.2g을 넣고 4시간 동안 교반하면서 가열 환류시켰다. 이어서 과량의 트리에틸포스파이트와 부산물인 에틸 브로마이드는 감압하에서 증류시켜 제거하였다. 잔류물을 냉각하여 하기 화학식의 포스포네이트 화합물의 흰색 결정 6.1g을 얻었다(수율 99%).



<95>

<96> 제2 단계 반응 : 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠의 합성

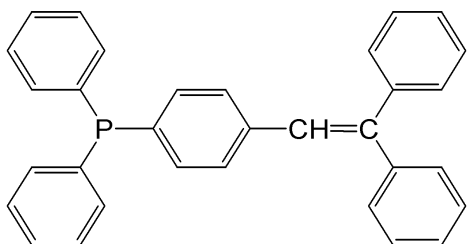
<97> 환류냉각관이 장착된 100ml의 3구 플라스크의 내부를 아르곤으로 치환한 후, 상기 플라스크에 벤조페논 1.8g, 제1 단계 반응에서 얻은 포스포네이트 화합물 3.1g을 넣고 THF 25ml로 용해시킨 후, t-BuOK 1.7g을 가하고 환류시키면서 20시간 교반시켰다. 이어서, 상기 결과물에 과량의 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하고 메탄올로 재결정하여 정제하였다. 하기 화학식의 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠의 흰색 고체 3.1g을 얻었다(수율: 92.5%).



<98>

<99> 제3 단계 반응 : 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀의 합성

<100> 환류 냉각관이 장착된 100ml 3구 플라스크에 제2 단계반응에서 얻은 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠 1.6g을 넣고 아르곤 분위기하에서 THF 20ml로 용해시킨 후, -75℃ 이하의 온도에서 n-부틸리튬(1.6M 헥산용액) 3.13ml를 서서히 가한 후, 1시간 교반을 계속하였다. 여기에 클로로디페닐포스핀 1.1g을 가하고 다시 3 시간 교반을 계속한 후, 암모늄클로라이드 포화용액을 가하여 반응을 종결하였다. 이렇게 하여 얻어진 혼합용액으로부터 디클로로메탄을 추출용매로 이용하여 4-(2,2-디페닐)비닐 디페닐 포스핀을 추출한 후 헥산/디클로로메탄 혼합용액으로 컬럼정제하여 순수한 하기 화학식의 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 1.6g을 얻었다(수율: 72.7%).



<101>

<102> 제4 단계반응 : 화합물 16의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<103> 환류 냉각관이 장착된 100ml의 3구 플라스크에 제3 단계반응에서 얻은 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 0.9g을 아세톤 10ml에 용해시킨 후, 상온에서 30% 과산화수소 0.25ml를 가한 후, 1시간 교반을 계속하였다. 이어서, 상기 용매를 감압하에서 증류로 제거한 후 헥산/에틸아세테이트/메탄올 혼합용액으로 컬럼정제하여 화합물 16의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물 0.82g을 얻었다(수율: 89.1%). 얻어진 결정의 융점은 174~175℃였고, NMR 분광분석자료는 아래와 같았다.

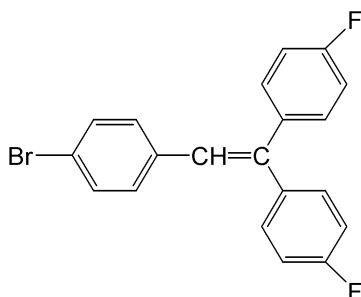
<104> NMR-¹H(400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 6.96(s,1H), 7.08~7.10(dd,2H), 7.16~7.18(dd,2H), 7.30~7.33(m,8H), 7.38

~7.46(m,6H), 7.50~7.52(m,2H), 7.61~7.66(m,4H).

<105> 합성예 2 : 화합물 (19)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<106> 제1 단계 반응 : 1-브로모-4-(2,2-디플루오로페닐)비닐벤젠의 합성

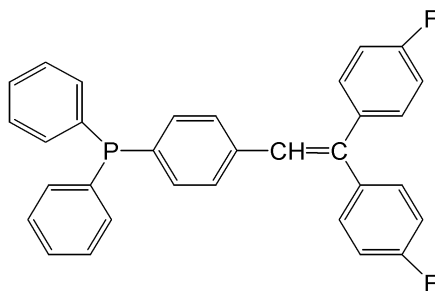
<107> 실시예 1의 제1 단계 반응에서 얻은 포스포네이트 화합물 3.1g과 벤조페논 대신 4,4'-디플루오로벤조페논 2.2g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제2 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 1-브로모-4-(2,2-디플루오로페닐)비닐벤젠의 흰색 고체 3.3g을 얻었다(수율: 88.9%).



<108>

<109> 제2 단계 반응 : 4-(2,2-디플루오로페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀의 합성

<110> 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠 대신 1-브로모-4-(2,2-디플루오로페닐)비닐벤젠 1.9g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제3 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 4-(2,2-디플루오로페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀의 흰색고체 1.8g을 얻었다(수율: 75.6%).



<111>

<112> 제3 단계 반응 : 화합물 19의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

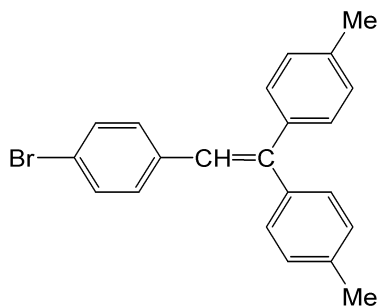
<113> 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 대신 4-(2,2-디플루오로페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 0.95g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (19)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 흰색 고체 0.78g를 얻었다(수율: 79.2%). 얻어진 결정의 NMR 분광분석자료는 아래와 같았다.

<114> NMR-¹H(400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 6.89(s,1H), 7.98~7.04(m,4H), 7.08~7.15(m,4H), 7.25~7.29(m,2H), 7.40~7.48(m,6H), 7.51~7.54(m,2H), 7.61~7.67(m,4H).

<115> 합성예 3 : 화합물 (20)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<116> 제1 단계 반응 : 1-브로모-4-(2,2-디메틸페닐)비닐벤젠의 합성

<117> 실시예 1의 제1 단계 반응에서 얻은 포스포네이트 화합물 3.1g과 벤조페논 대신 4,4'-디메틸벤조페논 2.1g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제2 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 1-브로모-4-(2,2-디메틸페닐)비닐벤젠의 흰색 고체 3.4g을 얻었다(수율: 93.7%).



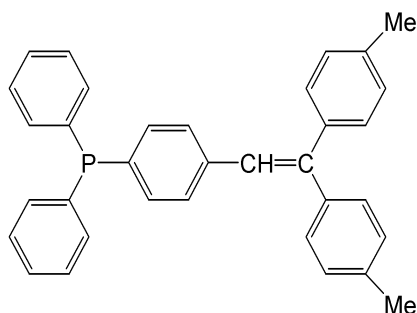
<118>

<119>

제2 단계 반응 : 4-(2,2-디메틸페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀의 합성

<120>

1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠 대신 1-브로모-4-(2,2-디메틸페닐)비닐벤젠 1.9g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제3 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 4-(2,2-디메틸페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀의 흰색 고체 1.5g을 얻었다(수율: 64.1%).



<121>

<122>

제3 단계 반응 : 화합물 (20)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<123>

디페닐 4-(2,2-디페닐비닐페닐)포스핀 대신 4-(2,2-디메틸페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 0.9g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (20)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 흰색 고체 0.81g을 얻었다(수율: 83.5%). 얻어진 결정의 NMR 분광분석자료는 아래와 같았다.

<124>

NMR- ^1H (400MHz, CDCl_3 ; ppm) : δ = 2.37(d,6H), 6.90(s,1H), 7.04~7.07(m,2H), 7.10~7.14(m,6H), 7.21~7.23(m,2H), 7.38~7.47(m,6H), 7.52~7.54(m,2H), 7.63~7.68(m,4H).

<125>

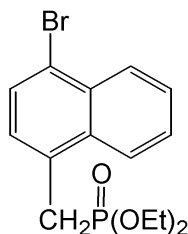
합성예 4 : 화합물 (23)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<126>

제1 단계 반응 : 포스포네이트 화합물의 합성

<127>

환류냉각관이 장착된 250ml의 3구 플라스크에 1-브로모-4-브로모메틸나프탈렌 3g을 아르곤 분위기 하에서 트리 에틸포스파이트 1.7g을 넣고 4시간 동안 교반하면서 가열 환류시켰다. 이어서, 과잉의 트리 에틸포스파이트와 부산물인 에틸 브로마이드는 감압하에서 증류시켜 제거하였다. 잔류물을 냉각하여 하기 화학식의 포스포네이트 화합물의 흰색 결정 3.4g을 얻었다(수율 95.2%).



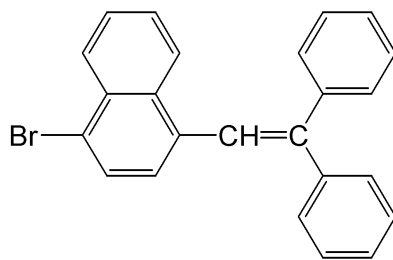
<128>

<129>

제2 단계 반응 : 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐나프탈렌의 합성

<130>

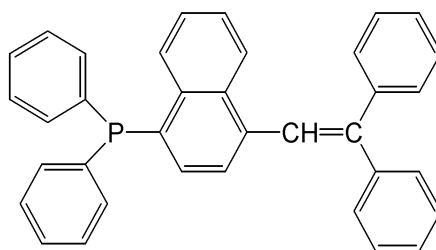
제1 단계 반응에서 얻은 포스포네이트 화합물 3.6g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제2 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)나프탈렌 3.5g을 얻었다(수율: 91.0%).



<131>

<132> 제3 단계 반응 : 4-(2,2-디페닐비닐)나프틸 디페닐 포스핀의 합성

<133> 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)벤젠 대신 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)나프탈렌 1.9g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제3 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 4-(2,2-디페닐비닐)나프틸 디페닐 포스핀 1.8g을 얻었다(수율: 73.5%).



<134>

<135> 제4 단계 반응 : 화합물 (23)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물

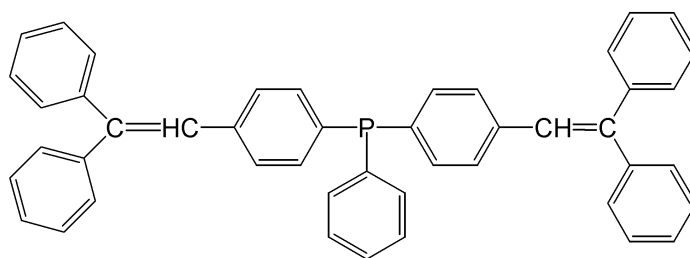
<136> 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 대신 4-(2,2-디페닐비닐)나프틸 디페닐 포스핀 1g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (23)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 흰색 고체 0.6g를 얻었다(수율: 59.4%). 얻어진 결정의 융점은 188~190℃였고, NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

<137> NMR-¹H(400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 6.97~7.06(m, 4H), 7.16~7.18(m, 3H), 7.37~7.52(m, 14H), 7.61~7.71(m, 4H), 8.23~8.25(d, 1H), 8.60~8.63(d, 1H).

<138> 합성예 5 : 화합물 (17)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<139> 제1 단계 반응 : 4,4'-디(2,2-디페닐비닐)페닐 페닐 포스핀의 합성

<140> 실시예 1의 제2 단계 반응에서 얻은 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠 4g과 클로로 디페닐포스핀 대신 디클로로페닐포스핀 1.1g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제3 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 4,4'-디(2,2-디페닐비닐)페닐 페닐 포스핀의 흰색 고체 2.3g을 얻었다(수율: 62%).



<141>

<142> 제2 단계 반응 : 화합물 (17)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

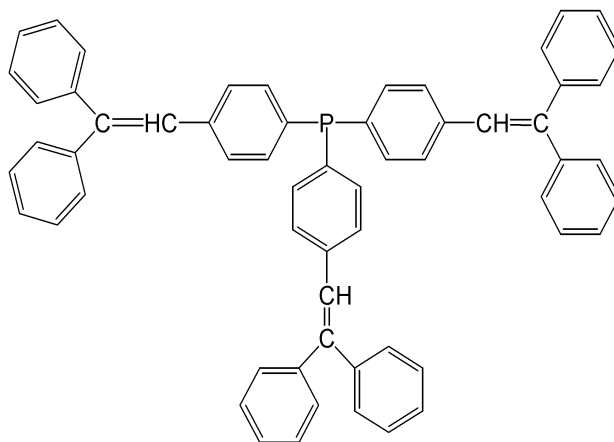
<143> 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 대신 4,4'-디(2,2-디페닐비닐)페닐 페닐 포스핀 1.9g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (17)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 흰색 고체 1.3g를 얻었다(수율: 68.4%). 이의 NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

<144> NMR-¹H(400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 6.95(s, 2H), 7.06~7.08(dd, 4H), 7.15~7.18(dd, 4H), 7.29~7.42(m, 22H), 7.46~7.53(m, 1H), 7.57~7.62(m, 2H).

<145> 합성예 6 : 화합물 (18)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<146> 제1 단계 반응 : 4,4',4''-트리(2,2-디페닐비닐)페닐 포스핀의 합성

<147> 실시예 1의 제2 단계 반응에서 얻은 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠 2g과 클로로디페닐 포스핀 대신 트리클로로 포스핀 0.27g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제3 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 4,4',4''-트리(2,2-디페닐비닐)페닐 포스핀의 흰색 고체 1.0g을 얻었다(수율: 62.9%).



<148>

<149> 제2 단계 반응 : 화합물 (18)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

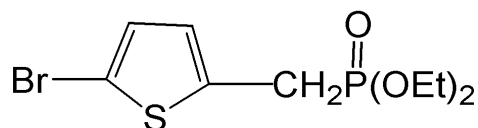
<150> 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 대신 4,4'-트리(2,2-디페닐비닐)페닐 포스핀 0.8g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (18)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 흰색 고체 0.5g를 얻었다(수율: 61.7%). 얻어진 결정의 융점은 190~192°C였고, NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

<151> NMR-¹H(400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 6.95 (s, 3H), 7.04~7.07(dd, 6H), 7.16~7.19(dd, 6H), 7.26~7.36(m, 30H).

<152> 합성예 7 : 화합물 (24)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<153> 제1 단계 반응 : 포스포네이트 화합물의 합성

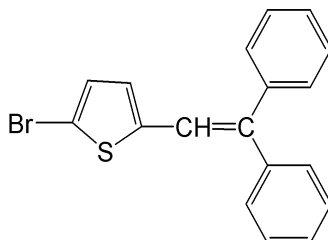
<154> 1-브로모-4-브로모메틸나프탈렌 3g 대신 2-브로모-5-브로모메틸티오펜 2.56g 을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1의 제1 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 포스포네이트 화합물 결정 2.85g을 얻었다(수율 91.0%).



<155>

<156> 제2 단계 반응 : 2-브로모-5-(2,2-디페닐)비닐티오펜의 합성

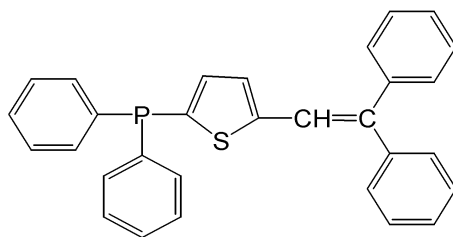
<157> 제1 단계 반응에서 얻은 포스포네이트 화합물 1.57g을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1의 제2 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 2-브로모-5-(2,2-디페닐)비닐티오펜 1.32g을 얻었다(수율: 77.6%).



<158>

<159> 제3 단계 반응 : 5-(2,2-디페닐)비닐티오펜 디페닐 포스핀의 합성

<160> 1-브로모-4-(2,2-디페닐)비닐벤젠 대신 2-브로모-5-(2,2-디페닐)비닐티오펜 1.0g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제3 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 하기 화학식의 5-(2,2-디페닐)비닐티오펜 디페닐 포스핀 1.0g을 얻었다(수율 : 74.6%).



<161>

<162> 제4 단계 반응 : 화합물 (24)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

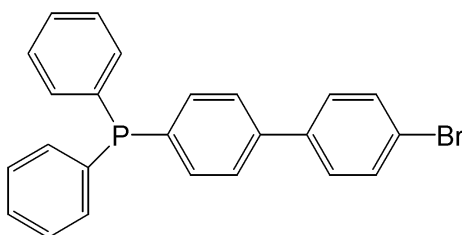
<163> 4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 대신 5-(2,2-디페닐)비닐티오페닐 디페닐 포스핀 0.9g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (24)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물 0.85g를 얻었다(수율 : 91.9%). 얻어진 결정의 융점은 130~132℃였고, NMR 분광분석 자료는 아래와 같았다.

<164> NMR-¹H(400MHz, CDCl₃; ppm) : δ = 6.88~6.89(dd, 1H), 7.18~7.20(m, 2H), 7.23~7.24(d, 1H), 7.28~7.38(m, 9H), 7.45~7.48(m, 4H), 7.56~7.65(m, 6H).

<165> 합성예 8 : 화합물 (26)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

<166> 제1 단계 반응 : (4'-브로모비페닐-4-일)디페닐포스핀의 합성

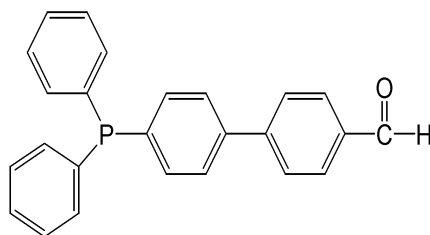
<167> 환류 냉각관이 장착된 100ml 3구 플라스크에 4,4'-디브로모비페닐 6.24g을 넣고 아르곤 분위기하에서 THF 40ml로 용해시킨 후, -75℃ 이하의 온도에서 n-부틸리튬(1.6M 헥산용액) 13.75ml를 서서히 가한 후, 1시간 동안 교반을 계속하였다. 여기에 클로로디페닐포스핀 4.4g을 가하고 다시 3 시간 동안 교반을 계속한 후, 암모늄클로라이드 포화용액을 가하여 반응을 종결하였다. 이렇게 하여 얻어진 혼합용액으로부터 디클로로메탄을 추출용매로 이용하여 아래 화학식으로 표시되는 (4'-브로모비페닐-4-일)디페닐포스핀을 추출한 후, 헥산용액으로 컬럼정제하여 순수한 (4'-브로모비페닐-4-일)디페닐포스핀 4.66g을 얻었다(수율: 56%).



<168>

<169> 제2 단계 반응 : 4'-(디페닐포스피노)비페닐-4-카르복시알데히드의 합성

<170> 환류 냉각관이 장착된 100ml 3구 플라스크에 제1단계 반응에서 얻은 (4'-브로모비페닐-4-일)디페닐포스핀 2.78g을 넣고 아르곤 분위기하에서 THF 30ml로 용해시킨 후, -75℃ 이하의 온도에서 n-부틸리튬(1.6M 헥산용액) 5ml를 서서히 가한 후, 1시간 동안 교반을 계속하였다. 여기에 디메틸포름아마이드 1.46g을 가하고 다시 3 시간 동안 교반을 계속한 후, 암모늄클로라이드 포화용액을 가하여 반응을 종결하였다. 이렇게 하여 얻어진 혼합용액으로부터 디클로로메탄을 추출용매로 이용하여 추출한 후, 헥산/디클로로메탄 혼합용액으로 컬럼정제하여 순수한 하기 화학식의 4'-(디페닐포스피노)비페닐-4-카르복시알데히드 1.2g을 얻었다(수율: 50%).

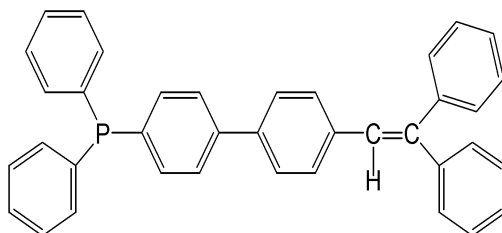


<171>

<172> 제3 단계 반응 : 4-(2,2-디페닐비닐)비페닐 디페닐포스핀의 합성

<173> 환류냉각관이 장착된 100ml의 3구 플라스크에 브로모디페닐메탄 0.86g을 아르곤 분위기하에서 트리에틸포스파이트 0.76g을 넣고 4시간 동안 교반하면서 가열 환류시켰다. 이어서, 과잉의 트리에틸포스파이트와 부산물인 에틸브로마이드는 감압하에서 증류시켜 제거하였다. 상기 플라스크에 제2단계 반응에서 얻은 알데히드 화합물 1.2g

을 넣고 THF 40ml로 용해시킨 후, t-BuOK 2.35g을 가하고 환류시키면서 20시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 결과물에 과량의 물을 가하여 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하고 메탄올로 재결정하여 하기 화학식의 4-(2,2-디페닐비닐)비페닐 디페닐포스핀 고체 1.6g을 얻었다(수율: 91%).



제4 단계 반응 : 화합물 (26)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물의 합성

4-(2,2-디페닐비닐)페닐 디페닐 포스핀 대신 4-(2,2-디페닐비닐)비페닐 디페닐포스핀 1.6g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 제4 단계 반응과 동일한 반응에 의하여 화합물 (26)의 아릴 포스핀 옥사이드 화합물 1.3g을 얻었다(수율: 78.8%). 얻어진 결정의 융점은 198℃였다. 매스스펙트럼 : m/e = 532.6(M⁺).

실시예 1 : 유기 EL 소자의 제작

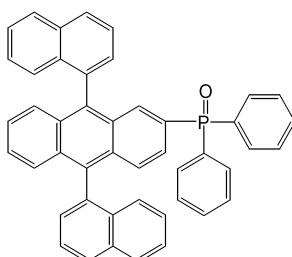
먼저, 두께 150nm, 및 표면저항 10Ω/□의 ITO(인듐-주석 산화물) 기판을 이소프로필 알코올과 순수 1:1의 혼합 용액, 순수, 및 이소프로필 알코올 용액을 이용하여 차례로 초음파 세척한 후, 불활성기체를 사용하여 건조하였다. 세척된 ITO 위에 NPD를 약 2×10^{-6} torr의 진공하에서 진공증착시켜 두께 약 70nm의 정공 수송층을 형성시켰다. 그 위에 Alq₃를 진공증착하여 두께 약 60nm의 발광 및 전자수송층을 형성하였다. 이어서 상기 발광 및 전자수송층위에 상기 아릴포스핀 옥사이드 화합물 (16)을 약 2×10^{-6} torr의 진공하에서 진공증착시켜 두께 약 4nm의 전자주입층을 형성하였다. 이어서 그 위에 Al을 진공증착시켜 약 150nm의 음극층을 형성시켜 유기 EL 소자를 완성하였다. 이 유기 EL 소자의 최대발광파장은 530nm이었으며, 전류밀도 50mA/cm²에서 구동전압은 8.34 V, 발광효율은 1.741 lm/W이었다.

비교예 1 : 유기 EL 소자의 제작

전자주입층으로 종래의 LiF를 0.5nm의 두께로 진공증착하여 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 이 유기 EL 소자의 최대발광파장은 530nm이었으며, 전류밀도 50mA/cm²에서 구동전압은 8.55 V, 발광효율은 1.58 lm/W이었다.

실시예 2 : 유기 EL 소자의 제작

먼저, 두께 150nm, 및 표면저항 10Ω/□의 ITO(인듐-주석 산화물) 기판을 이소프로필 알코올과 순수 1:1의 혼합 용액, 순수, 및 이소프로필 알코올 용액을 이용하여 차례로 초음파 세척한 후, 불활성기체를 사용하여 건조하였다. 세척된 ITO 위에 NPD를 약 2×10^{-6} torr의 진공하에서 진공증착시켜 두께 약 70nm의 정공 수송층을 형성시켰다. 그 위에 Alq₃를 진공증착하여 두께 약 25nm의 발광층을 형성하였다. 이 발광층에는 C545T를 발광 도판트로서 0.5% 도핑하였다. 이 발광층 위에 하기 화학식으로 표시되는 아릴 포스핀 화합물 (30)을 진공증착하여 약 35nm의 전자수송층을 형성하였다.



화합물 (30)

이어서 상기 전자수송층 위에 아릴포스핀 옥사이드 화합물 (16)을 약 2×10^{-6} torr의 진공하에서 진공증착시켜 두께 약 4nm의 전자주입층을 형성하였다. 이어서 그 위에 Al을 진공증착시켜 약 150nm의 음극층을 형성시켜 유

기 EL 소자를 완성하였다. 이 유기 EL 소자의 최대발광파장은 520nm이었으며, 전류밀도 50mA/cm²에서 구동전압은 8.15 V, 발광효율은 4.48 lm/W이었다. 상기 화합물 (30)의 합성방법은 본 출원인의 대한민국 특허출원 2005-0031628호에 개시되어 있다.

<실시예 3 : 유기 EL 소자의 제작

전자주입층으로 상기 화합물 (26)을 약 4nm의 두께로 진공증착하여 형성한 것을 제외하고는, 실시예 2의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 이 유기 EL 소자의 최대발광파장은 520nm이었으며, 전류밀도 50mA/cm²에서 구동전압은 7.92 V, 발광효율은 4.5 lm/W이었다.

<실시예 4 : 유기 EL 소자의 제작

전자주입층으로 상기 화합물 (16)을 약 3nm의 두께로 진공증착하여 형성한 것을 제외하고는, 실시예 2의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 이 유기 EL 소자의 최대발광파장은 520nm이었으며, 전류밀도 50mA/cm²에서 구동전압은 7.45 V, 발광효율은 4.28 lm/W이었다.

<비교예 2 : 유기 EL 소자의 제작

전자주입층으로 상기 화합물 (16) 대신에 종래의 LiF를 약 0.5nm의 두께로 진공증착하여 형성한 것을 제외하고는, 실시예 2의 방법과 동일한 방법으로 유기 EL소자를 제작하였다. 이 유기 EL 소자의 최대발광파장은 520nm이었으며, 전류밀도 50mA/cm²에서 구동전압은 8.46 V, 발광효율은 3.82 lm/W이었다.

상기한 실시예 및 비교예에서 제작한 유기 EL소자의 구성 및 시험결과를 표 1에 정리하였다.

【표 1】

	양극 물질	정공 수송층 물질	발광층 물질 또는 발광 및 전 자수송층 물질	전자 수송층 물질	전자 주입층 물질	음극 물질	발광효율 (lm/W) [@50mA/cm ²]	구동전압 (V)
실시예1	ITO	NPD	Alq3	-	화합물 (16)	Al	1.741	8.34
실시예2	"	"	Alq3+ C545T (0.5%)	화합물(30)	화합물 (16)	"	4.48	8.15
실시예3	"	"	"	화합물(30)	화합물 (26)	"	4.5	7.92
실시예4	"	"	"	화합물(30)	화합물 (16)	"	4.28	7.45
비교예1	"	"	Alq3	-	LiF	"	1.58	8.55
비교예2	"	"	Alq3+ C545T (0.5%)	화합물(30)	LiF	"	3.82	8.46

표 1을 참조하면, 전자주입층 물질만이 다른 실시예 1과 비교예 1을 비교하면 실시예 1의 유기 EL 소자가 비교예 1의 유기 EL 소자에 비하여 발광효율이 약 10.2% 상승하였으며, 구동전압은 약 2.52% 낮아진 것을 알 수 있다. 또한 전자주입층 물질만이 다른 실시예 2~4 및 비교예 2의 유기 EL 소자를 비교하면, 실시예 2~4의 유기 EL 소자가 비교예 2의 유기 EL 소자의 경우에 비하여 발광효율이 약 12% ~ 약 17.8% 상승하였으며, 구동전압은 약 3.7% ~ 약 11.9% 만큼 낮아진 것을 알 수 있다.

- <194> 이로부터 LiF 등으로 이루어진 전자주입층을 구비하는 종래의 유기 EL 소자에 비하여 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드 화합물로 이루어진 전자주입층을 구비하는 본 발명의 유기 EL 소자는 발광효율이 대폭 상승하였으며 또한 그러면서도 구동전압은 낮아지는 기술적 효과를 달성한 것을 알 수 있다.
- <195> 도 2는 실시예 2와 비교예 2에서 제작된 유기 EL 소자의 전압에 따른 전류밀도의 상관관계를 나타내는 그래프이다.
- <196> 도 2를 참조하면, 본 발명에 해당하는 실시예 2의 유기 EL 소자는 비교예 2의 유기 EL 소자에 비하여 모든 전압에서 전류밀도가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드 화합물로 전자주입 물질층으로 사용하여 형성된 본원 발명의 유기 EL 소자는 종래의 유기 EL 소자에 비하여 발광휘도도 향상되는 것을 알 수 있다.
- <197> 도 3은 실시예 2와 비교예 2에서 제작된 유기 EL 소자의 전압에 따른 발광효율의 상관관계를 나타내는 그래프이다.
- <198> 도 3을 참조하면, 본 발명에 해당하는 실시예 2의 유기 EL 소자는 비교예 2의 유기 EL 소자에 비하여 모든 전압에서 발광효율이 높은 것을 알 수 있다. 따라서 화학식 1로 표시되는 아릴 포스핀 옥사이드 화합물로 전자주입 물질층으로 사용하여 형성된 본원 발명의 유기 EL 소자는 종래의 유기 EL 소자에 비하여 발광효율도 향상되는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

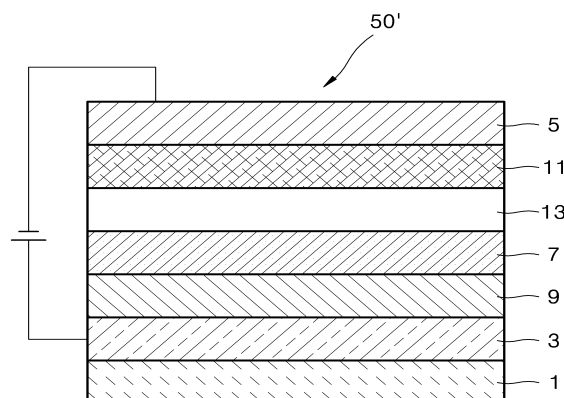
- <199> 상기한 바와 같이 화학식 1로 표시되는 아릴포스핀 옥사이드계 화합물을 이용하여 형성된 전자주입층을 구비하는 본 발명의 유기 EL 소자는 발광효율, 전류밀도, 휘도 및 구동전압 특성이 LiF와 같은 전자주입층을 구비하는 종래의 유기 EL 소자에 비하여 대폭 개선된다.

도면의 간단한 설명

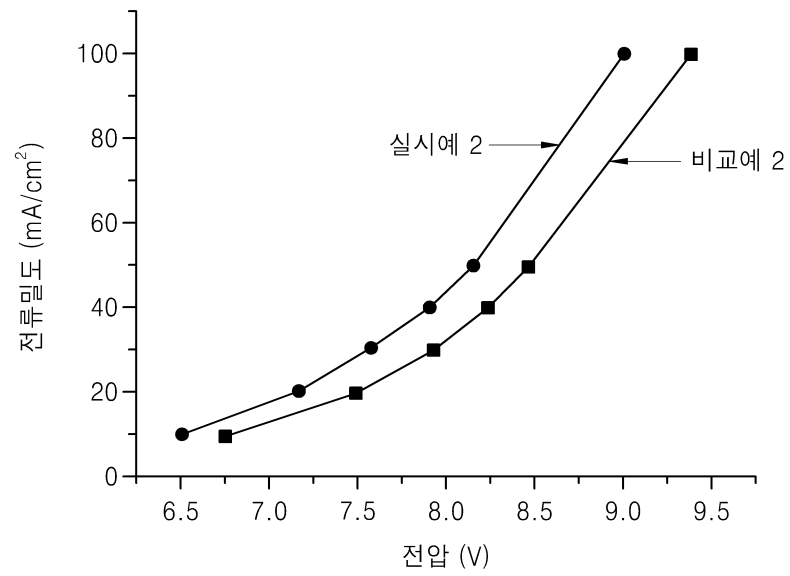
- <1> 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 EL 소자의 단면구조를 나타낸다.
- <2> 도 2는 실시예 2에서 제공되는 유기 EL 소자와 선행기술에 해당하는 비교예 2의 유기 EL 소자의 전압과 전류밀도의 상관관계를 나타내는 그래프이다.
- <3> 도 3은 실시예 2에서 제공되는 유기 EL 소자와 선행기술에 해당하는 비교예 2의 유기 EL 소자의 전압과 발광효율의 상관관계를 나타내는 그래프이다.

도면

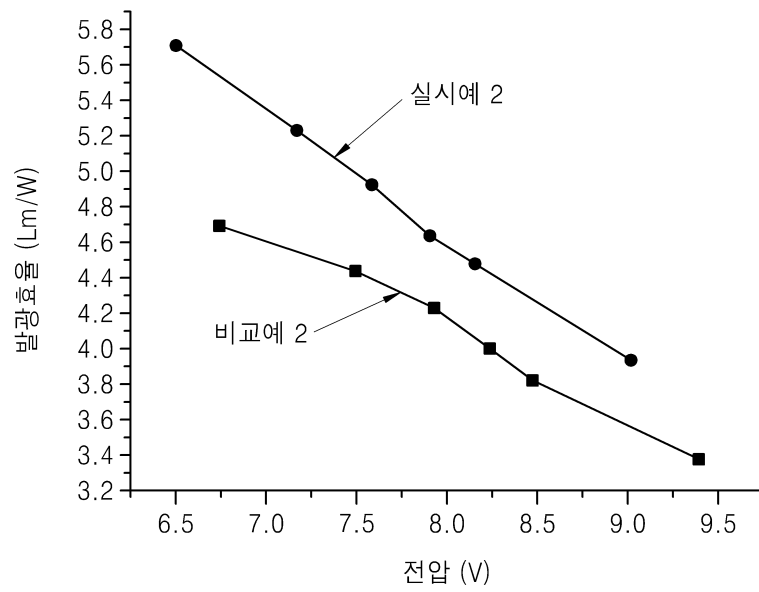
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	一种新型电子注入层材料和包括该材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070095042A	公开(公告)日	2007-09-28
申请号	KR1020060025213	申请日	2006-03-20
[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 SUK HUN 경석헌 HWANG BO SEON 황보선 KANG EUN KYOUNG 강은경 LEE JONG RYUN 이종륜		
发明人	경석헌 황보선 강은경 이종륜		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/00 C07F9/53		
CPC分类号	E04H15/34 E04H15/64		
其他公开文献	KR100813676B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光器件，它是在阴极和电子传输层之间形成的电子注入层作为有机电致发光器件，并包括电子注入层，该电子注入层包括由下面的化学式1表示的热氧化磷电子注入层材料，包括阴极：阳极和在阴极和阳极之间形成的电子传输层：Ar 1，它与[化学式1]所考虑的Ar 2和Ar 3表示Y是氧，硫或硒是取代的C6或C18的取代或未取代的芳基或C6至C18的未取代的杂环基是相同的或可以是不同的。关于本发明的有机电致发光显示器，其配备有使用由化学式1表示的芳基氧化磷化合物形成的电子注入层，发光效率，电流密度，亮度和驱动电压特性在以下方面得到显著改善。与配备有像LiF的传统电子注入层的有机电致发光显示器相比较。

