



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월15일
(11) 등록번호 10-1222329
(24) 등록일자 2013년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7021477
(22) 출원일자(국제) 2005년04월20일
심사청구일자 2010년02월05일
(85) 번역문제출일자 2006년10월17일
(65) 공개번호 10-2007-0015545
(43) 공개일자 2007년02월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/007551
(87) 국제공개번호 WO 2005/104628
국제공개일자 2005년11월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00124712 2004년04월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004095221 A
US20010012572 A1

(73) 특허권자
다이덴 가부시키키가이샤
일본국 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메 15반 1고
큐슈덴료쿠가부시키키가이샤
일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 주오구 와타나베도 오리 2초메 1반 82고
(72) 발명자
고토 야스유키
일본국 후쿠오카현 후쿠오카시 주오구 와타나베도 오리 2초메 1반 82고 큐슈덴료쿠가부시키키가이샤 내
노토 미즈하루
일본국 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메 15반 1고 다이덴가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
채종길

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 오세주

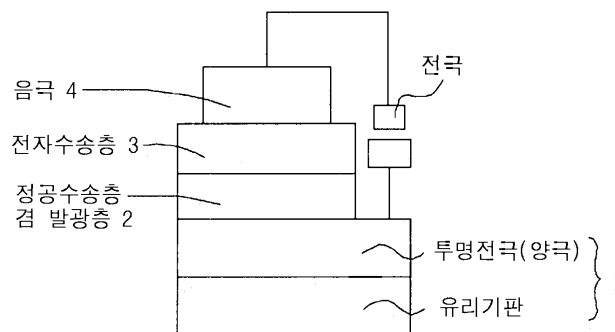
(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법, 그리고 인 함유 유기 화합물 및 그 제조 방법

(57) 요약

양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광 소자에 있어서, 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층과, 당해 정공 수송층 상에 습식법으로 형성된 전자 수송층을 가지고, 당해 전자 수송층의 재료가 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물인 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법 그리고 인 함유 유기 화합물 및 그 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1

[실시예 1]



(72) 발명자

하야시다 츠요시

일본국 후쿠오카현 구루메시 미나미 2초메15반1고
다이텐가부시키가이샤 내

에라 마사나오

일본국 사가현 사가시 혼조우마치 혼조우
528-1-302

특허청구의 범위

청구항 1

양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광 소자에 있어서,

알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층과, 당해 정공 수송층 상에 습식법으로 형성된 전자 수송층을 가지고,

당해 전자 수송층의 재료가 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물인 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 비이온성 유기 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

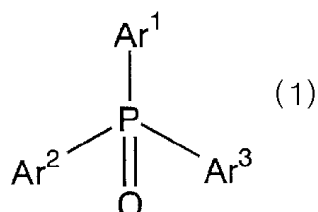
제1항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 분자량 300~5000인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 일반식 (1) :



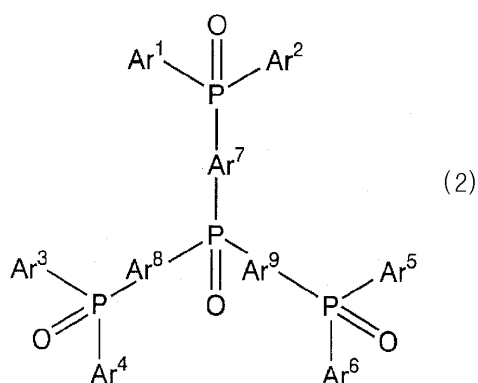
(식 중, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 는 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 방향족환 잔기를 나타낸다)

로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 일반식 (2) :



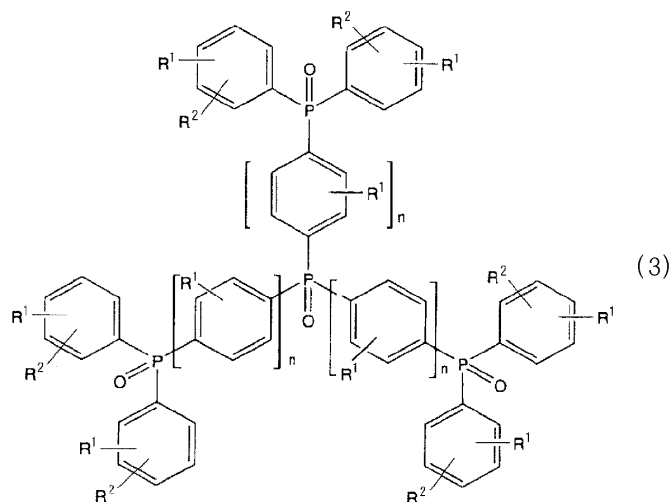
(식 중, $Ar^1 \sim Ar^6$ 는 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 방향족 잔기를 나타내고, $Ar^7 \sim Ar^9$ 은 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 아릴렌기를 나타낸다)

로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 일반식 (3) :



(식 중, R^1 또는 R^2 는 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴기 또는 디아릴포스피닐기를 나타내고, R^1 와 R^2 는 그들이 결합하는 벤젠환의 탄소 원자와 함께 서로 하나로 되어 치환 또는 무치환의 방향환을 형성할 수 있고, n 은 1 또는 2이다)

으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 있어서,

알코올계 용매에 불용인 유기 화합물을 이용하여 정공 수송층을 형성하는 스텝과,

알코올계 용매로 용해한 전자 수송층의 재료로서의 인 함유 유기 화합물을 이용하는 습식법에 의하여, 상기 정공 수송층 상에 전자 수송층을 형성하는 스텝을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 8

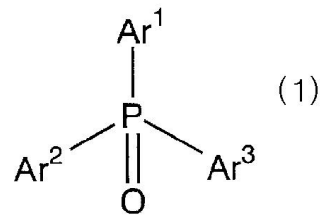
제7항에 있어서,

알코올계 용매가 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기상의 지방족 알코올 용매인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 일반식 (1):

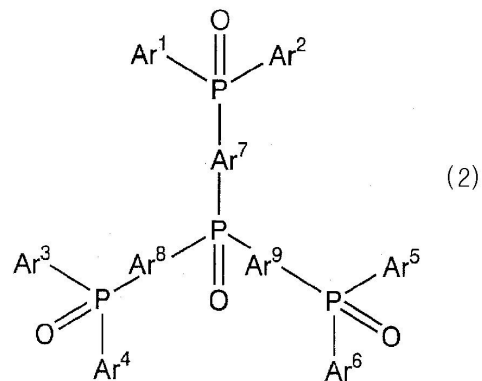


(식 중, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 는 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 방향족환 잔기를 나타낸다)
로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 일반식 (2):



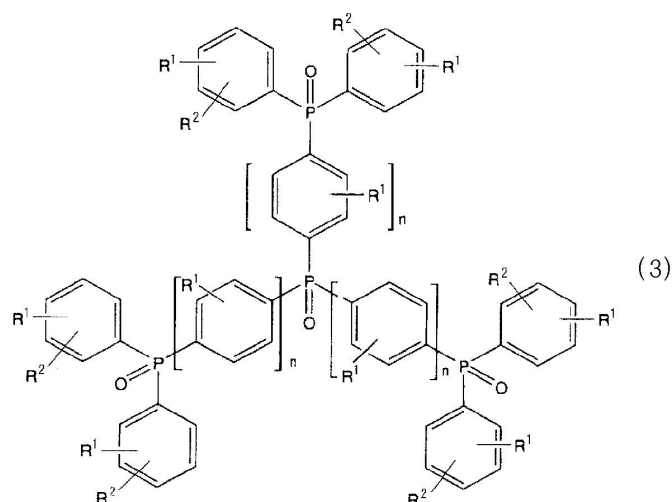
(식 중, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ 는 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 방향족 잔기를 나타내고, $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^9$ 은 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 아릴렌기를 나타낸다)

로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이 일반식 (3):

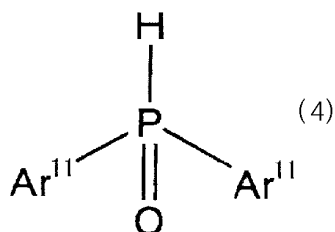


(식 중, R^1 또는 R^2 는 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴기 또는 디아릴포스포닐기를 나타내고, R^1 와 R^2 는 그들이 결합하는 벤젠환의 탄소 원자와 함께 서로 하나로 되어 치환 또는 무치환의 방향환을 형성할 수 있고, n 은 1 또는 2이다)

으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 12

일반식 (4) :



(식 중, Ar^{11} 은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 나프틸기를 나타낸다)

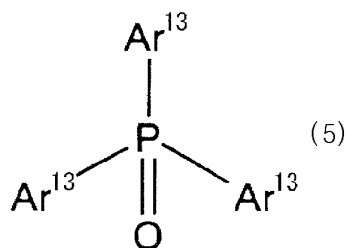
로 표시되는 화합물과, 식 :



(식 중, Ar^{12} 는 3개의 할로젠 원자로 치환된 벤젠 또는 2개의 할로젠 원자로 치환된 벤젠 혹은 비페닐을 나타낸다)

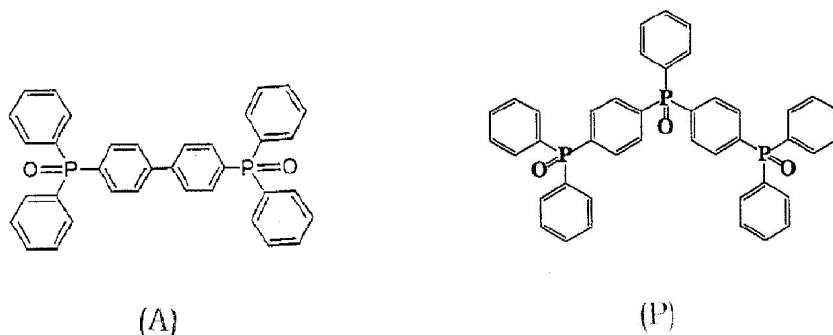
의 화합물, 또는

일반식 (5) :



(식 중, Ar^{13} 은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 비페닐기를 나타내지만, 단 Ar^{13} 의 적어도 2개는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환된 페닐기 또는 비페닐기이다)

로 표시되는 화합물의 축합물(단, 하기 식 (A) 및 (P)의 화합물은 제외한다)인,



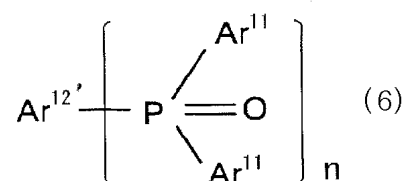
유기 전계 발광 소자용의 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물.

청구항 13

제12항에 있어서,

인 함유 유기 화합물이

부식 (6) :



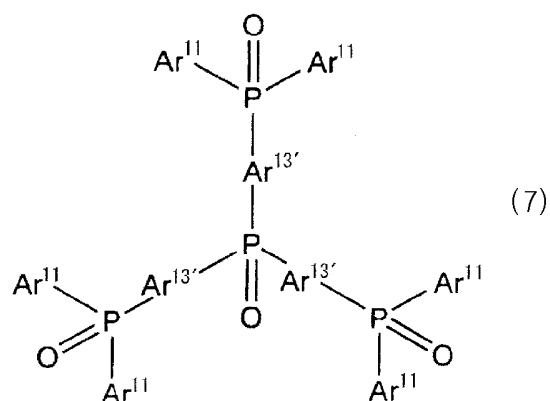
(식 중, Ar^{11} 은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하고, $\text{Ar}^{12'}$ 은 $n=2$ 일 때 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타내고, $n=3$ 일 때 벤젠트리일기를 나타낸다. 단, $n=2$ 일 때 4개의 Ar^{11} 이 모두 페닐기이면서 $\text{Ar}^{12'}$ 이 비페닐렌기인 경우를 제외한다)

으로 표시되는 것을 특징으로 하는 인 함유 유기 화합물.

청구항 14

제12항에 있어서,

부식 (7) :



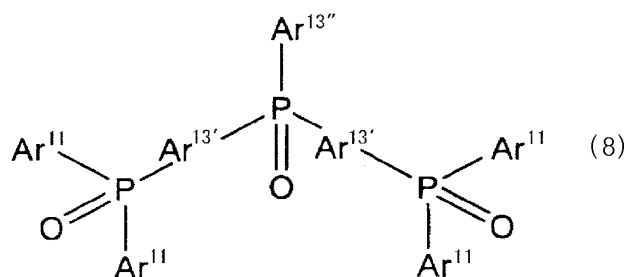
(식 중, Ar¹¹은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하고, Ar^{13'}은 서로 동일하거나 다르고, 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타낸다)

로 표시되는 것을 특징으로 하는 인 함유 유기 화합물.

청구항 15

제12항에 있어서,

부식 (8) :



(식 중, Ar¹¹은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하고, Ar^{13'}은 서로 동일하거나 다르고, 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타내고, Ar^{13''}은 페닐기 또는 비페닐기를 나타낸다. 단, 4개의 Ar¹¹ 및 Ar^{13''}이 모두 페닐기이면서 2개의 Ar^{13'}이 모두 페닐렌기인 경우를 제외한다)

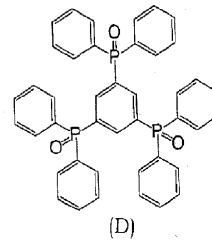
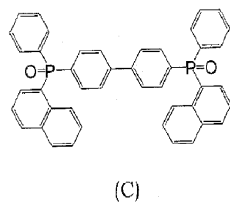
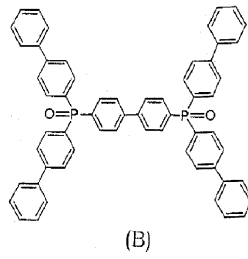
로 표시되는 것을 특징으로 하는 인 함유 유기 화합물.

청구항 16

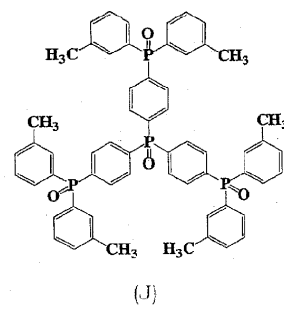
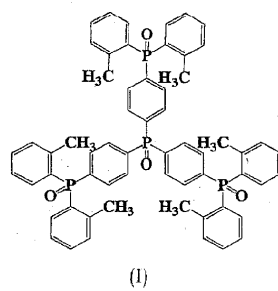
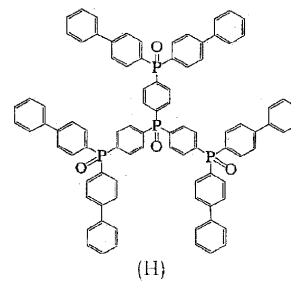
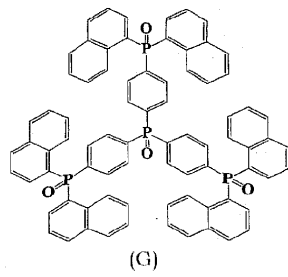
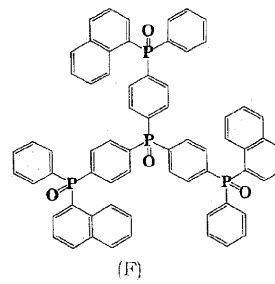
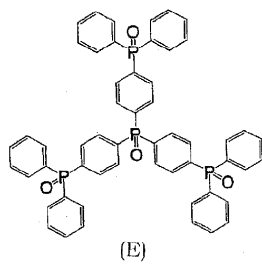
제12항에 있어서,

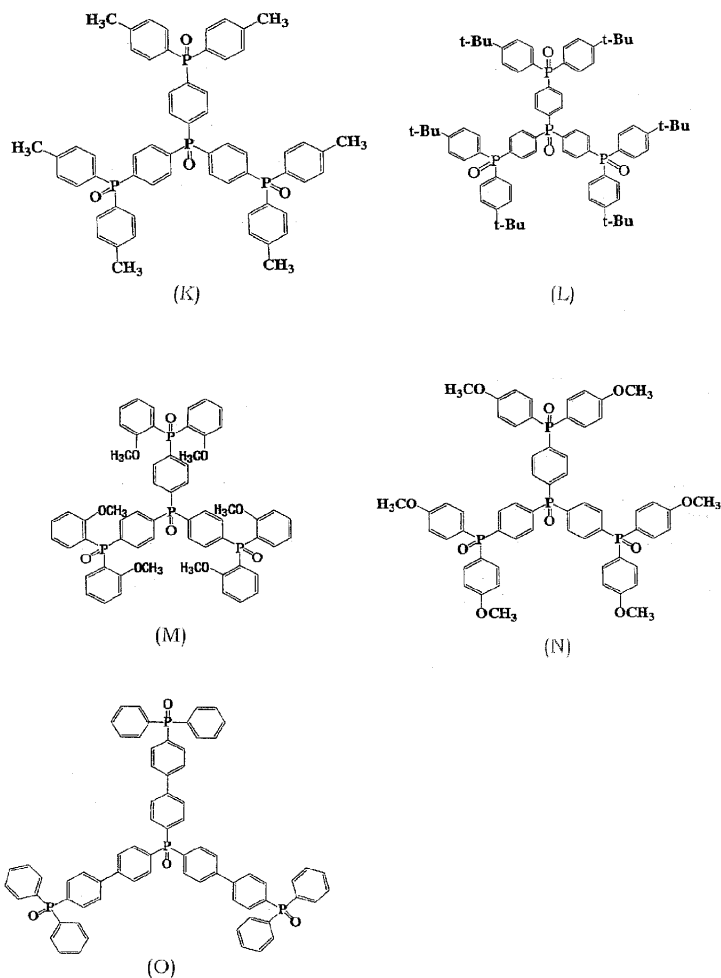
인 함유 유기 화합물이

부식 (6)의 화합물 :



부식 (7)의 화합물 :

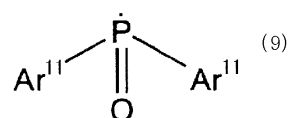




로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인 함유 유기 화합물.

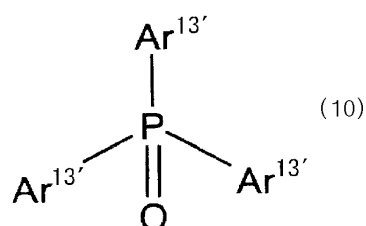
청구항 17

식 (9) :



(식 중, Ar¹¹은 서로 동일하거나 다르고, 할로겐 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 나프틸기를 나타낸다), 또는

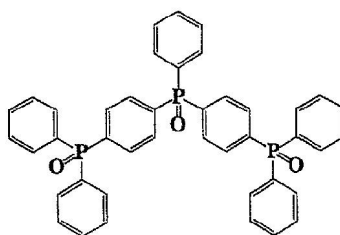
식 (10) :



(식 중, Ar^{13'}은 서로 동일하거나 다르고, 페닐기 또는 비페닐기, 혹은 식 (9)와 연결하는 페닐렌기 또는 비페닐

렌기를 나타낸다)

으로 표시되는 디아릴포스핀옥시드 골격으로 표시되는 부분 구조를 적어도 3개 가지는(단, 하기 식 (P)의 화합물은 제외한다),

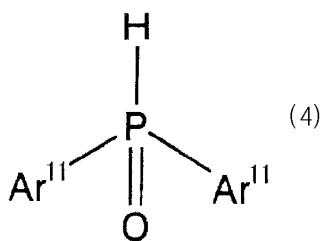


(P)

유기 전계 발광 소자용의 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물.

청구항 18

일반식 (4) :



(4)

(식 중, Ar¹¹은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 나프틸기를 나타낸다)

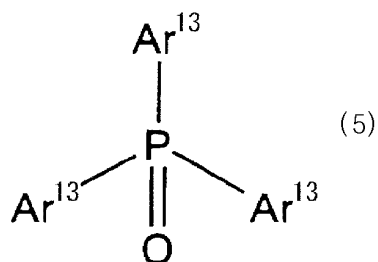
로 표시되는 화합물과, 식 :



(식 중, Ar¹²는 3개의 할로젠 원자로 치환된 벤젠 또는 2개의 할로젠 원자로 치환된 벤젠 혹은 비페닐을 나타낸다)

의 화합물, 또는

일반식 (5) :



(5)

(식 중, Ar¹³은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 비페닐기를 나타내지만, 단 Ar¹³의 적어도 2개는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환된 페닐기 또는 비페닐기이다)

로 표시되는 화합물을, 용매 중, 축합 축매 및 염기의 존재 하에서 축합시켜 인 함유 유기 화합물을 얻는 것으로 이루어지는, 유기 전계 발광 소자의 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

용매가 디메틸설폭사이드이고, 축합 축매가 초산팔라듐 또는 초산팔라듐과 1, 3-비스(디페닐포스포노)프로판 또는 1, 4-비스(디페닐포스포노)부탄의 착화합물이고, 염기가 트리알킬아민, n-에틸디이소프로필아민 또는 N, N'-디메틸아미노피리딘인 것을 특징으로 하는 인 함유 유기 화합물의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법, 그리고 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층의 형성에 사용되는 신규 인 함유 유기 화합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층을 습식법을 이용하여 하층의 유기막을 손상시키지 않고, 하층의 유기막 상에 형성할 수 있다.

배경기술

[0002] 발광 물질로서 유기 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자는 양극으로부터 주입되는 정공(홀)과 음극으로부터 주입되는 전자가 재결합하여 여기 상태의 분자(여기자)를 형성하고, 그 여기자가 기저 상태로 돌아올 때에 에너지를 방출함으로써 발광한다.

[0003] 1987년에 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사의 탕씨(C.W.Tang) 등은 양극과 음극의 사이에 유기막을 적층한 유기 전계 발광 소자를 발표하고, 저전압 구동으로 고휘도의 발광을 실현하였다(C.W.Tang 외, 「Applied Physics Letters」, 1987, 제51권, p.913: 비특허 문헌 1).

[0004] 이 탕씨 등의 발표 이래, 유기 전계 발광 소자에 대해서, RGB의 삼원색의 발광, 휘도 향상, 안정성, 적층 구조, 제작 방법 등의 연구가 활발하게 수행되고 있다. 현재에는, 유기 전계 발광 소자는 휴대전화나 카 오디오용의 디스플레이로서 일부 실용화가 시작되고 있고, 액정 디스플레이에 대신하는 차세대의 플랫폼(flat) 디스플레이로서 유망시되고 있다.

[0005] 유기 전계 발광 소자는 전자 수송 재료가 발광 재료와 조합하여 이용되는 것이 많다.

[0006] 전자 수송 재료는 음극으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층에 수송하기 위해서 이용되고, 또 정공을 저지하는 데에도 도움이 되고 있다. 전자 수송 재료로서는 예를 들면 옥사디아졸 유도체나, 녹색 발광 재료로서 널리 이용되고 있는 Alq_3 (트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄)가 이용되고 있다.

[0007] 또, 유기 전계 발광 소자에 있어서의 유기막의 제작 방법은 건식법과 습식법의 두 개로 대별된다. 건식법으로서 는 진공 증착법이나 CVD법 등을 들 수 있고, 습식법으로서는 스핀 코팅법이나 잉크젯법 등을 들 수 있다.

[0008] 건식법에 의한 유기 전계 발광 소자는 진공 증착에 의하여 형성되기 때문에, 용이하게 다층막을 형성할 수 있다. 그에 따라서, 건식법에 의하여 제작된 유기 전계 발광 소자는 정공 주입층, 전자 주입층, 정공 저지층 등의 도입이 가능하게 된다. 따라서, 정공 및 전자의 캐리어 주입 밸런스를 잡는 것이 가능하게 되고 고효율, 고 휘도를 실현할 수 있고, 이미 디스플레이 디바이스가 실용화되기에 이르고 있다. 그렇지만, 대면적의 소자를 제작하기 위한 장치가 대규모로 되고, 생산성이 떨어진다고 하는 결점이 있다.

[0009] 한편, 습식법은 대면적을 한 번에 도포하는 것이 가능하기 때문에, 대면적의 소자라도 용이하게 제작할 수 있고 생산성이 높다. 이와 같이, 생산성이나 비용을 고려한 경우 건식법보다 습식법이 우수하다. 특히, 고분자계의 재료에서는 진공 증착에 의한 박막 제작이 곤란한 경우가 많기 때문에 주로 습식법이 채용되고 있다.

[0010] 일본 특개 2002-63989호 공보(특허 문헌 1)에는 식:

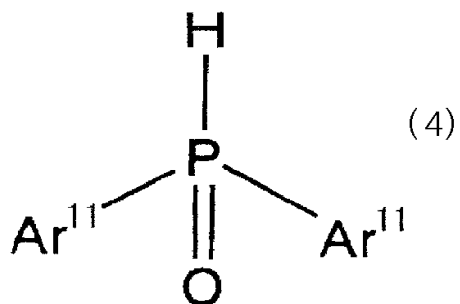
[0011] $R_3P=O$

[0012] (식 중, R은 동일 또는 다른 아릴기 등의 치환기이고, R의 적어도 하나는 형광성 골격이다)로 표시되는 유기 형광체를 포함하는 발광 소자가 개시되어 있다.

- [0013] 또, 일본 특개 2004-204140호 공보(특허 문헌 2)에는 식 :
- [0014] $(Ar)_3 P=O$
- [0015] (식 중, Ar은 동일 또는 다른 아릴기 또는 헤테로 아릴기이고, Ar의 적어도 하나는 α 위치에서 연결한 나프틸(naphthyl)기이고, 또 Ar의 적어도 하나는 형광성 골격 또는 전하 수송성 골격을 포함한다)로 표시되는 발광 소자용 재료가 개시되어 있다.
- [0016] 상기의 공보에는 형광성 골격으로서 페난스틸, 안트라닐, 피레닐, 페릴레닐 등의 축합환이 예시되어 있다.
- [0017] 그렇지만, 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 상기의 공보 기재의 유기 형광체나 발광 소자용 재료의 구조와 유사하지만, α 위치에서 연결한 나프틸기나 형광성 골격 등을 가지지 않고 구조가 다르다.
- [0018] 특허 문헌 1: 일본 특개 2002-63989호 공보
- [0019] 특허 문헌 2: 일본 특개 2004-204140호 공보
- [0020] 비특허 문헌 1: C.W.Tang 외, 「Applied Physics Letters」, 1987, 제51권, p.913

발명의 상세한 설명

- [0021] <발명이 해결하고자 하는 과제>
- [0022] 그렇지만, 종래의 전자 수송 재료에서는 습식법으로 유기막을 제작하는 경우에 다음과 같은 과제가 있었다.
- [0023] 즉, 전자 수송 재료를 용매에 녹이고 제막(製膜)하는 습식법에 있어서, 종래의 전자 수송 재료에서는 클로로포름, 톨루엔, THF(테트라히드로퓨란) 등의 한정된 용매 밖에 사용할 수 없었다. 따라서, 그 이외의 용매를 사용하면 완전히 녹지 않고 제막 자체를 할 수 없든지, 제막할 수 있다고 하여도 제막 후에 전자 수송 재료가 결정화하고, 소자로서 사용할 수 없었다.
- [0024] 이 때문에, 하층인 유기막이 클로로포름, 톨루엔, THF 등에 가용인 경우에는 그 하층의 유기막 상에 습식법으로 전자 수송층을 제막하면, 하층의 유기막이 동일 용매에서 용해되고 손상되어 버린다. 그 결과, 막질이 일정하게 되지 않기도 하고, 편홀이 형성되거나 하여, 우수한 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 없었다.
- [0025] 특히, 습식법에 의하여 제막이 이루어지는 고분자계의 재료는 클로로포름, 톨루엔, THF 등의 용매 외에는 용해하지 않기 때문에, 고분자 물질로 제막한 층 상에 습식법으로 전자 수송층을 제막할 수 없었다.
- [0026] (본 발명의 목적)
- [0027] 그래서, 본 발명의 목적은 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층이 습식법을 이용하여 하층의 유기막을 손상시키지 않고, 하층의 유기막 상에 표면이 평활한 전자 수송층을 형성할 수 있는 인 함유 유기 화합물을 제공하는 데 있다.
- [0028] <과제를 해결하기 위한 수단>
- [0029] 본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위해서 열심히 연구를 거듭한 결과, 유기 전계 발광 소자의 전자 수송 재료로서 특정의 인 함유 유기 화합물을 이용함으로써, 습식법을 이용하여 하층의 유기막을 손상시키지 않고, 하층의 유기막 상에 전자 수송층을 형성할 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0030] 이리하여, 본 발명의 하나의 관점에 의하면, 양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광 소자에 있어서, 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층과, 당해 정공 수송층 상에 습식법으로 형성된 전자 수송층을 가지고, 당해 전자 수송층의 재료가 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물인 유기 전계 발광 소자가 제공된다.
- [0031] 또, 본 발명의 다른 관점에 의하면, 양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 있어서, 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물을 이용하여 정공 수송층을 형성하는 스텝과, 알코올계 용매로 용해한 전자 수송층의 재료로서의 인 함유 유기 화합물을 이용하는 습식법에 의하여, 상기 정공 수송층 상에 전자 수송층을 형성하는 스텝을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법이 제공된다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 일반식 (4) :



[0033]

[0034] (식 중, Ar^{11} 은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 나프틸기를 나타낸다)

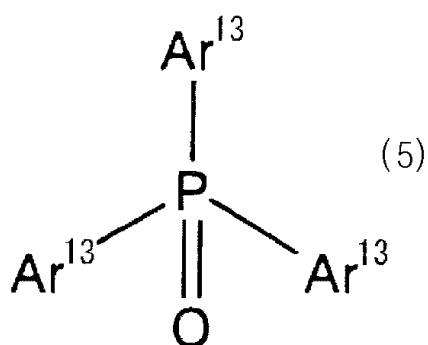
[0035] 로 표시되는 화합물과, 식 :



[0037] (식 중, Ar^{12} 는 3개의 할로젠 원자로 치환된 벤젠 또는 2개의 할로젠 원자로 치환된 벤젠 혹은 비페닐을 나타낸다)

[0038] 의 화합물, 또는

[0039] 일반식 (5) :

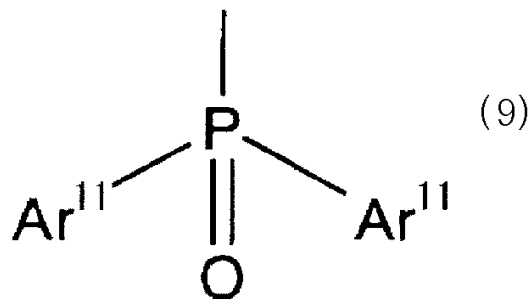


[0040]

[0041] (식 중, Ar^{13} 은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 비페닐기를 나타내지만, 단 Ar^{13} 의 적어도 2개는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환된 페닐기 또는 비페닐기이다)

[0042] 로 표시되는 화합물의 축합물인 인 함유 유기 화합물이 제공된다.

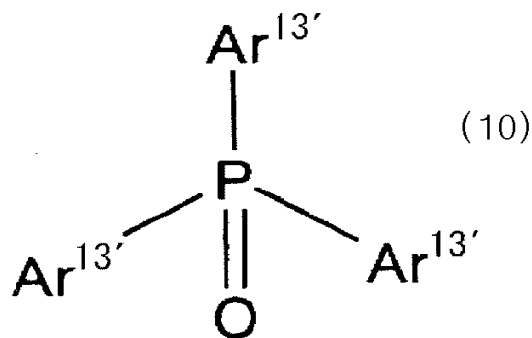
[0043] 또, 본 발명의 다른 관점에 의하면, 식 (9) :



[0044]

[0045] (식 중, Ar^{11} 은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하다), 또는

[0046] 식 (10) :



[0047]

[0048] (식 중, $\text{Ar}^{13'}$ 은 서로 동일하거나 다르고, 페닐기 또는 비페닐기, 혹은 식 (9)와 연결하는 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타낸다)

[0049] 으로 표시되는 디아릴포스핀옥사이드(diarylphosphine oxide) 골격으로 표시되는 부분 구조를 적어도 3개 가지는 인 함유 유기 화합물이 제공된다.

[0050] 또한, 본 발명의 다른 관점에 의하면, 상기 일반식 (4)의 화합물과, 식 : Ar^{12} 의 화합물 또는 상기 일반식 (5)의 화합물을, 용매 중, 축합 촉매 및 염기의 존재 하에서 축합시켜 인 함유 유기 화합물을 얻는 것으로 이루어지는 인 함유 유기 화합물의 제조 방법이 제공된다.

[0051] <발명의 효과>

[0052] 본 발명에 의하면, 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층 상에, 알코올계 용매로 전자 수송 재료를 용해한 용액을 이용한 습식법에 의하여 전자 수송층을 설치함으로써, 유기 전계 발광 소자를 제작한다. 이에 의하여, 하층인 정공 수송층이, 상층인 전자 수송층의 제막시에 사용하는 알코올계 용매에 의하여 용해하는 것은 아니기 때문에, 습식법을 이용하여 하층의 유기막을 손상시키지 않고, 하층의 유기막 상에 전자 수송층을 형성할 수 있다. 그 결과, 유기층의 막질이 일정하게 되고, 핀홀의 형성도 방지할 수 있으므로, 저전압으로 우수한 발광 특성을 나타내고, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

[0053] 상기의 인 함유 유기 화합물은 이온화 포텐셜, 밴드 갭, 유리 전이 온도 등의 성질이 충분하고, 양호한 전자 수송능, 정공 저지능, 내열성을 구비하고 있다. 따라서, 상기의 인 함유 유기 화합물을 이용하면, 저전압으로 우수한 발광 특성을 나타내고, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

실시예

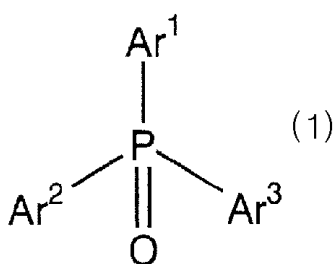
[0076] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광

소자에 있어서, 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물로 이루어지는 정공 수송층과, 당해 정공 수송층 상에 습식 법으로 형성된 전자 수송층을 가지고, 당해 전자 수송층의 재료는 알코올계 용매에 가용인 인 함유 유기 화합물 이다.

[0077] 본 발명에 있어서 이용되는 용어 「가용(可溶)」이란, 막 형성을 위하여 이용하는 습식법에 있어서 실용적으로 견딜 수 있는 정도의 용해성을 의미하고, 예를 들면, 적어도 0.1g/L 이상이 바람직하다.

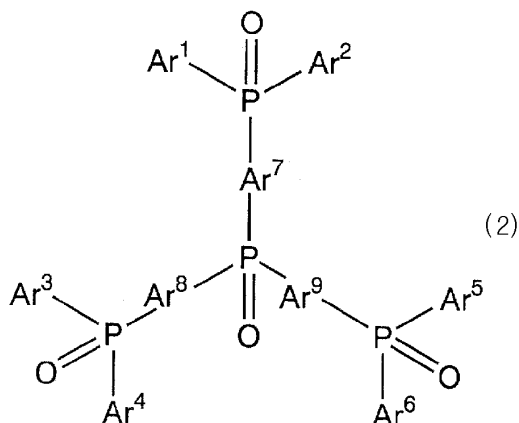
[0078] 전자 수송층의 재료는 습식법에서는 알코올계 용매에 가용인 유기 화합물이고, 건식법에서는 10^{-3} Pa 이하에서 증착성을 가지는 유기 화합물이고, 이러한 유기 화합물 중에서도 비이온성 유기 화합물이 바람직하고, 인 함유 유기 화합물이 특히 바람직하다.

[0079] 인 함유 유기 화합물로서는 하기의 일반식 (1)~(3)으로 표시되는 화합물을 이용할 수 있다.



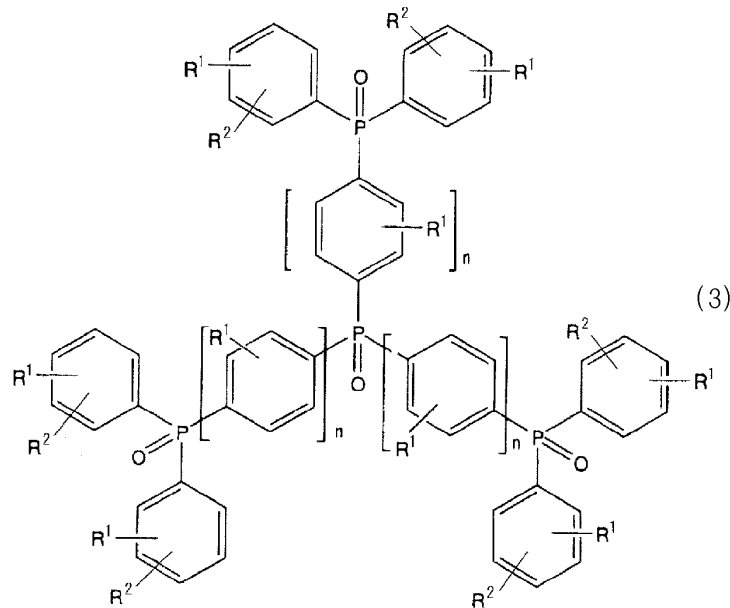
[0080]

[0081] (식 중, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 는 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 방향족 잔기를 나타낸다)



[0082]

[0083] (식 중, $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ 는 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 방향족 잔기를 나타내고, $\text{Ar}^7 \sim \text{Ar}^9$ 은 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 가져도 좋은 아릴렌(arylene)기를 나타낸다)



[0084]

[0085] (식 중, R^1 또는 R^2 는 서로 동일하거나 다르고, 수소 원자, 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴(aryl)기 또는 디아릴포스피닐(diarylphosphinyl)기를 나타내고, R^1 과 R^2 는 그들이 결합하는 벤젠환의 탄소 원자와 함께 서로 하나로 되어 치환 또는 무치환의 방향환을 형성할 수 있고, n은 1 또는 2이다)

[0086] 일반식 (1) 및 (2)에 있어서의 「방향족환 잔기」로서는, 예를 들면, 벤젠환, 티오펜(thiophene)환, 트리아진(triazine)환, 퓨란(furan)환, 피라진(pyrazine)환, 피리딘(pyridine)환 등의 단환식의 방향족환 잔기 및 복소환, 나프탈렌(naphthalene)환, 안트라센(anthracene)환, 티에노 [3, 2-b] 티오펜(thieno[3, 2-b]thiophene)환, 페난트렌(phenanthrene)환, 플루오렌(fluorene)환, 프로 [3, 2-b] 퓨란(fro [3, 2-b] furan)환 등의 축합 다환식의 방향족환 잔기 및 복소환, 비페닐(biphenyl)환, 터페닐(terphenyl)환, 비티오펜(bithiophene)환, 비퓨란(bifuran)환 등의 환 집합식의 방향족환 잔기 및 복소환, 아크리딘(acridine)환, 이소퀴놀린(isoquinoline)환, 인돌(indole)환, 카르바졸(carbazole)환, 카르볼린(carboline)환, 퀴놀린(quinoline)환, 디벤조퓨란(dibenzofuran)환, 시놀린(cinnoline)환, 티오나프텐(thionaphthene)환, 1, 10-페난트롤린(phenathroline)환, 페노티아진(phenothiazine)환, 퓨린(purine)환, 벤조퓨란(benzofuran)환, 시롤환 등의 방향족환 잔기와 복소환의 조합으로 이루어지는 것을 들 수 있다.

[0087] 일반식 (2)에 있어서의 「아릴렌(arylene)기」로서는, 예를 들면 페닐렌(phenylene)기, 나프틸렌(naphthylene)기, 비페닐렌(biphenylene)기, 페난트렌(phenanthrene)기, 터페닐렌(terphenylene)기, 피레닐렌기 등의 방향족 탄화수소기를 들 수 있고, 이는 무치환이어도 치환되어 있어도 좋다.

[0088] 일반식 (3)에 있어서의 「아릴(aryl)기」로서는, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 페난트릴(phenanthryl)기, 터페닐기, 피레닐(pyrenyl)기 등의 방향족 탄화수소기를 들 수 있고, 이는 무치환이어도 치환되어 있어도 좋다.

[0089] 「아릴기」 및 「방향족환 잔기」에 있어서의 치환기로서는 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아릴기 및 디아릴포스피닐기 등을 들 수 있다.

[0090] 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 비이온성 유기 화합물인 것이 바람직하다. 비이온성 유기 화합물이면, 유기 전계 발광 소자로서 구동하였을 때의 전기 화학적 안정성이 높고, 또한 결정화하기 어렵고 소자의 수명의 점에서 바람직하다.

[0091] 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 분자량 300~5000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 알코올 용매에의 용해성, 증착의 관점에서, 습식법으로 이용하는 경우에는 300~1500, 건식법으로 이용하는 경우에는 300~1200으로 된다.

[0092] 본 발명에 의하면, 양극과 음극의 사이에 끼워진 복수의 유기 화합물층을 구비한 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 있어서, 알코올계 용매에 불용인 유기 화합물을 이용하여 정공 수송층을 형성하는 스텝과, 알코올계 용

매로 용해한 전자 수송층의 재료로서의 인 함유 유기 화합물을 이용하는 습식법 또는 건식법에 의하여, 상기 정공 수송층 상에 전자 수송층을 형성하는 스텝을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법이 제공된다.

- [0093] 본 발명에 의하여 제조되는 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층 표면의 산술 평균 거칠기(Ra)는 유기 전계 발광 소자의 발광 특성 향상의 관점에서, 10nm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1nm 이하로 된다.
- [0094] 그래서, 일반식 (1)~(3)으로 표시되는 인 함유 유기 화합물은 전자 수송 재료이고, 알코올계 용매에 가용인 전자 수송층의 재료로서 이용된다.
- [0095] 알코올계 용매로서는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸 1-프로판올, 2-메틸 2-프로판올과 같은 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기상의 지방족 알코올 용매, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르와 같은 글리콜계 용매 등을 들 수 있고, 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기상의 지방족 알코올 용매가 바람직하다. 또는 이들을 복수 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0096] 습식법으로서는, 스핀 코팅법, 잉크젯법, 스프레이법, 딥 코팅법, 블레이드 코팅법, 와이어 바 코팅법, 캐스팅법, 롤 도공법, 스크린, 그라비아 혹은 오프셋 등의 인쇄법 등을 들 수 있다.
- [0097] 또한, 습식법으로 전자 수송층을 제막할 때에는 상기한 알코올계 용매에 알코올계 용매 이외의 용매를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0098] 또, 유기 전계 발광 소자의 제조에 있어서의 다른 공정은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법을 적용할 수 있다.
- [0099] 건식법으로서는 진공 증착법, CVD법 등을 들 수 있다.
- [0100] 본 발명의 전자 수송 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자에 대해서 설명한다.
- [0101] 유기 전계 발광 소자는 예를 들면 다음과 같은 층 구성에 의하여 형성된다.
- [0102] (1) 기관, 양극, 발광층, 음극(배면 전극)
- [0103] (2) 기관, 양극, 발광층, 단층 또는 복수층의 전자 수송 재료를 가지는 유기물층, 음극
- [0104] (3) 기관, 양극, 단층 또는 복수층의 정공 수송 재료를 가지는 유기물층, 발광층, 음극
- [0105] (4) 기관, 양극, 단층 또는 복수층의 정공 수송 재료를 가지는 유기물층, 발광층, 단층 또는 복수층의 전자 수송 재료를 가지는 유기물층, 음극
- [0106] 상기의 (1)~(4)의 소자는 각각 정공 주입층 및/또는 전자 주입층을 구비하여도 좋다.
- [0107] 기관과 음극의 어느 측으로부터 발광을 취할까에 의하여 재료를 선택한다. 기관측으로부터 발광을 취하는 경우에는 기관과 양극을 투명 재료로 형성하고, 음극측으로부터 발광을 취하는 경우에는 음극을 투명 재료로 형성한다.
- [0108] 유기 전계 발광 소자는 또한 홀 블록층(정공 저지층)이나 전자 주입층을 가지고 있어도 좋다.
- [0109] 또, 발광층이 정공 수송 재료 또는 전자 수송 재료를 포함하고, 정공 수송층 겸 발광층 또는 전자 수송층 겸 발광층의 형태로 하여도 좋다.
- [0110] 또한, 발광층의 정공 수송층측 및/또는 전자 수송층측에 발광 재료를 도핑 하여도 좋다.
- [0111] 기관의 재료는 특히 한정되지 않고, 공지의 재료를 이용할 수 있고, 예를 들면, 유리, 플라스틱, 금속 박막, 실리콘, 석영 등을 들 수 있다. 또, 기관에 형광색 변환 필터막, 칼라 필터막, 유전체 반사막 등을 이용하여 발색광을 컨트롤할 수도 있다.
- [0112] 양극의 재료는 특히 한정되지 않고, 공지의 재료를 이용할 수 있고, 예를 들면, 인듐주석옥사이드(ITO), 산화티탄, 산화주석; 금, 백금, 니켈, 팔라듐, 코발트, 셀렌, 바나듐 등의 금속 단체(單體) 혹은 이들의 합금; 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리페닐렌술피드 등의 도전성 폴리머 등을 들 수 있다. 이러한 전극 재료는 단독으로 이용하여도 좋고, 복수 병용할 수도 있다.
- [0113] 또, 전극의 형성 방법은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법을 적용할 수 있고, 예를 들면, 진공 증착법, 스퍼터링법, 졸겔법, 스핀 코팅법, 잉크젯법 등의 박막 형성법 등을 들 수 있다.
- [0114] 음극의 재료는 특히 한정되지 않고, 공지의 재료를 이용할 수 있고, 예를 들면, 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 인듐, 은, 납, 주석, 크롬 등의 금속 단체(單體) 혹은 이들의 합금; 산화주석인듐(ITO) 등

의 금속 산화물 등을 들 수 있다.

[0115]

또, 음극은 일층 또는 다층의 어느 구성이라도 좋다.

[0116]

또, 전극의 형성 방법은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법을 적용할 수 있다.

[0117]

정공 수송층의 재료는 특히 한정되지 않고, 공지의 재료를 이용할 수 있고, 습식법으로 층을 형성하는 경우에는, 알코올계 용매를 이용한 습식법에 의한 전자 수송층의 형성시에, 그 습식법에서 이용되는 알코올계 용매에서 용해하지 않는 것 중에서 선택된다.

[0118]

정공 수송층의 재료는 예를 들면, 도전성 고분자, 저분자 유기 반도체, 폴리아크릴산메틸, 폴리아크릴산부틸, 폴리카보네이트 등의 절연성 고분자에 저분자 유기 반도체를 분산한 복합 재료, 혹은 이들을 복수 혼합한 복합 재료를 들 수 있다.

[0119]

도전성 고분자로서는 폴리디옥틸플루오렌(POF), 폴리비닐카르바졸(PVK), 폴리페닐렌(PP), 폴리플루오렌(PF), 폴리티오펜(PT), 폴리팔라듐페닐렌비닐렌(PPV), 폴리아세틸렌(PA), 이들을 복수 혼합한 복합 재료, 혹은 이러한 도전성 고분자의 유도체 또는 공중합체, 그 외 이러한 도전성 고분자와 폴리아센류나 형광 색소의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0120]

저분자 유기 반도체로서는 페닐렌디아민 유도체(예를 들면, N, N' -비스(3-메틸페닐)-N, N' -비스(페닐)-벤지딘(TPD) 등), 트리페닐아민 유도체, 카르바졸 유도체, 페닐스티렌 유도체, 혹은 이들을 복수 혼합한 복합 재료 등을 들 수 있다.

[0121]

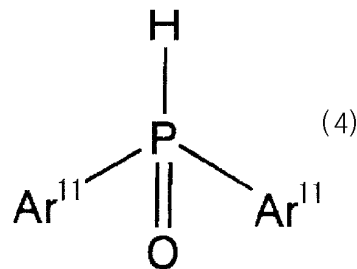
정공 주입층의 재료는 특히 한정되지 않고, 공지의 재료를 이용할 수 있고, 예를 들면, PEDT/PSS(폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술포산), 동(銅) 프탈로시아닌 등을 들 수 있다.

[0122]

전자 주입층의 재료는 특히 한정되지 않고, 공지의 재료를 이용할 수 있고, 예를 들면, 불화리튬이나 불화세슘 등의 불화알칼리 금속, 불화마그네슘이나 불화칼슘 등의 알칼리토류 금속, 아세틸아세토네이트 리튬, 퀴놀리놀레이트 리튬 등의 리튬 착체, 바소페난트롤린이나 바소큐프로인에 나트륨 금속이나 리튬 금속을 도프한 복합막 등을 들 수 있다.

[0123]

본 발명에서 바람직한 인 함유 유기 화합물은 일반식 (4) :



[0124]

[0125]

(식 중, Ar¹¹은 서로 동일하거나 다르고, 할로겐 원자, 저급 알킬기, 저급 알콕시기 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 나프틸(naphthyl)기를 나타낸다)

[0126]

로 표시되는 화합물과, 식 :

[0127]



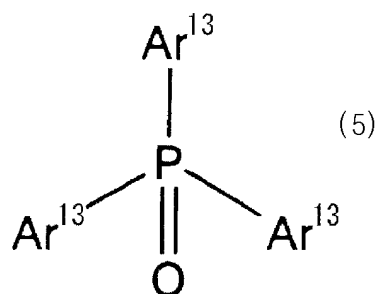
[0128]

(식 중, Ar¹²는 3개의 할로겐 원자로 치환된 벤젠 또는 2개의 할로겐 원자로 치환된 벤젠 혹은 비페닐(biphenyl)을 나타낸다)

[0129]

의 화합물, 또는

[0130] 일반식 (5) :

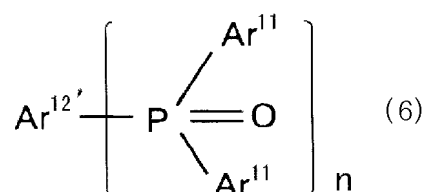


[0131]

[0132] (식 중, Ar^{13} 은 서로 동일하거나 다르고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋고, 페닐기 또는 비페닐기를 나타내지만, 단 Ar^{13} 의 적어도 2개는 적어도 하나의 할로젠 원자로 치환된 페닐기 또는 비페닐(biphenyl)기이다)

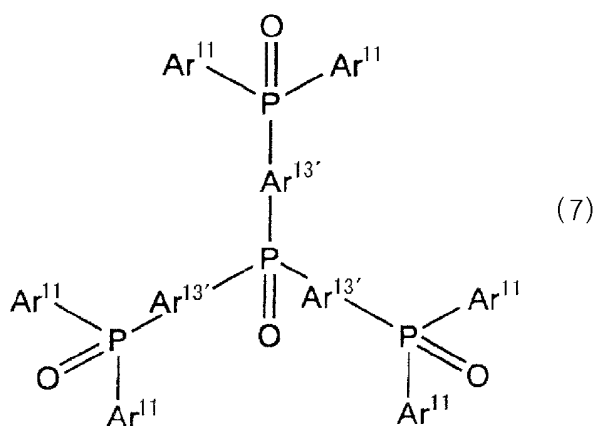
[0133] 로 표시되는 화합물의 축합물이다.

[0134] 상기의 축합물로서는 하기의 부식(副式) (6)~(8)로 표시되는 화합물이 바람직하다.



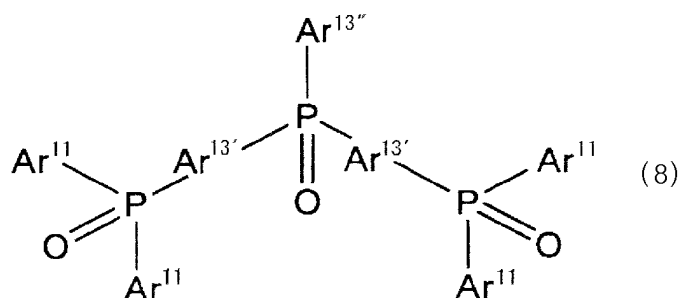
[0135]

[0136] (식 중, Ar^{11} 은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하고, $\text{Ar}^{12'}$ 은 $n=2$ 일 때 페닐렌기 또는 비페닐렌(biphenylene)기를 나타내고, $n=3$ 일 때 벤젠트리일(benzenetriyl)기를 나타낸다)



[0137]

[0138] (식 중, Ar^{11} 은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하고, $\text{Ar}^{13'}$ 은 서로 동일하거나 다르고, 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타낸다)



[0139]

[0140] (식 중, Ar¹¹은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하고, Ar^{13'}은 서로 동일하거나 다르고, 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타내고, Ar^{13''}은 페닐기 또는 비페닐기를 나타낸다)

[0141] 부식 (6)~(8)에 있어서의 Ar¹¹, Ar¹², Ar^{12'}, Ar¹³, Ar^{13'} 및 Ar^{13''}은 표현이 다른 부분이 있지만, 일반식 (1)에 있어서의 Ar¹~Ar³ 및 일반식 (2) 및 (3)에 있어서의 Ar¹~Ar⁹과 기본적으로 공통된다.

[0142] 치환기 Ar¹¹에 있어서의 「할로젠 원자」로서는, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다.

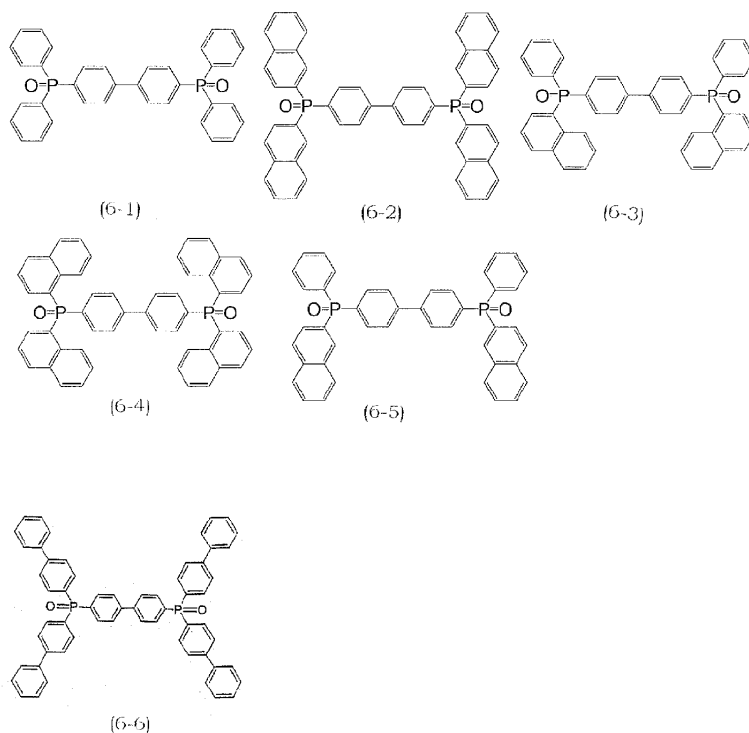
[0143] 치환기 Ar¹¹에 있어서의 「저급 알킬기」로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기(t-부틸이라고도 한다) 등을 들 수 있다.

[0144] 치환기 Ar¹¹에 있어서의 「저급 알콕시(alkoxy)기」로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등을 들 수 있다.

[0145] 치환기 Ar¹¹으로서의 무치환의 페닐기, 메틸기, t-부틸기 또는 메톡시기로 치환된 페닐기, 비페닐기, 나프틸기가 특히 바람직하다.

[0146] 부식 (6)~(8)의 Ar¹¹에 있어서, 페닐기와 나프틸기가 혼재하는 경우에는 예를 들면, 동일한 인 원자에 결합하는 2개의 Ar¹¹의 일방이 페닐기, 타방이 나프틸기인 경우를 들 수 있다.

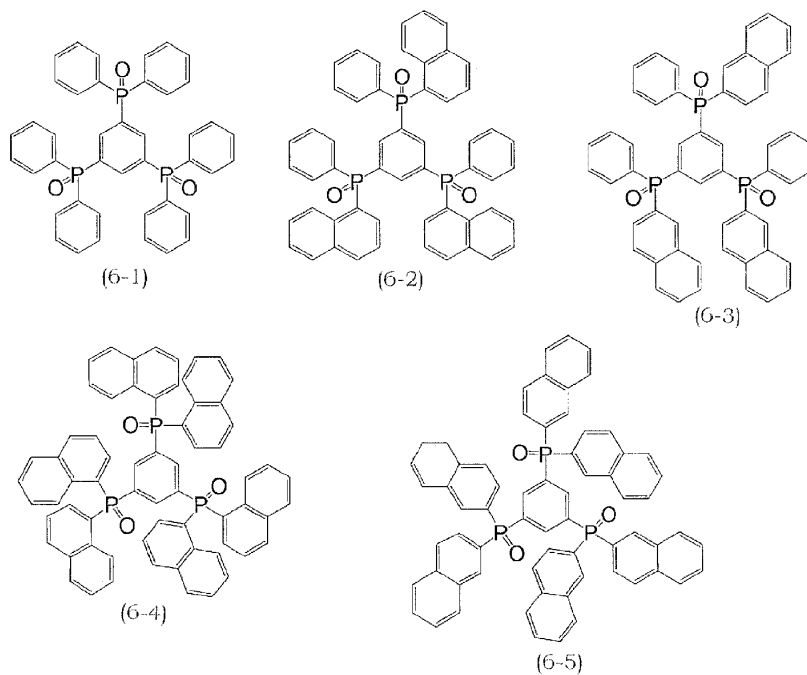
[0147] 부식 (6)(n=2)으로 표시되는 인 함유 유기 화합물로서는 구체적으로 이하와 같은 화합물을 들 수 있다. 또한, 이하의 화합물은 골격만을 나타내고, Ar¹¹이 치환되어 있는 경우의 치환기의 기재를 생략한다.



[0148]

[0149]

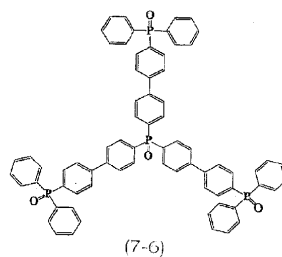
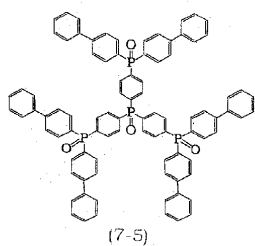
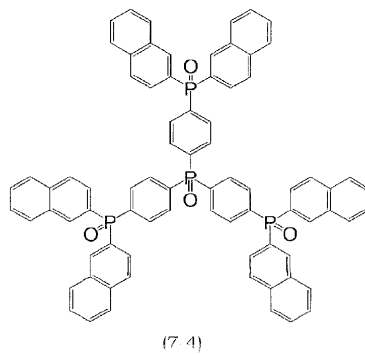
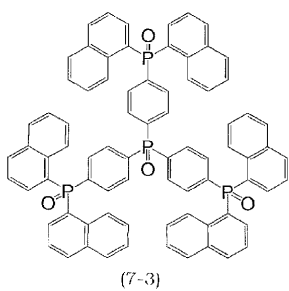
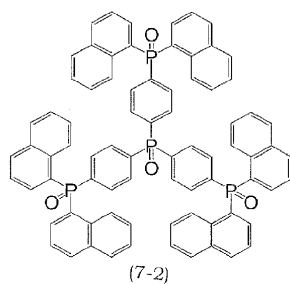
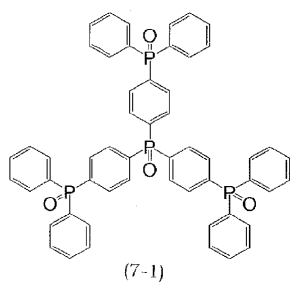
부식 (6)(n=3)으로 표시되는 인 함유 유기 화합물로서는 구체적으로 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



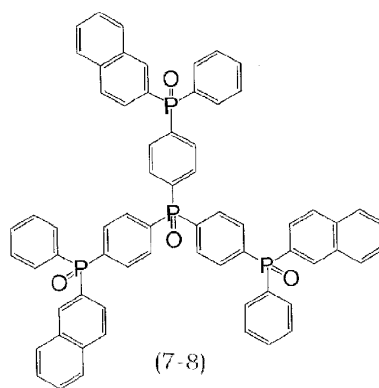
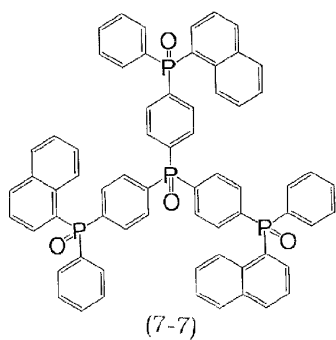
[0150]

[0151]

부식 (7)로 표시되는 인 함유 유기 화합물로서는 구체적으로 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

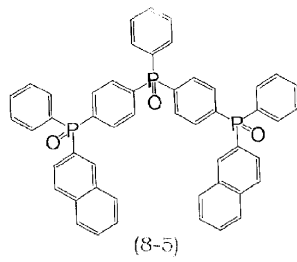
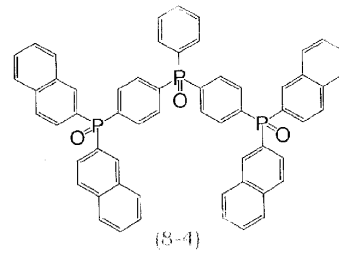
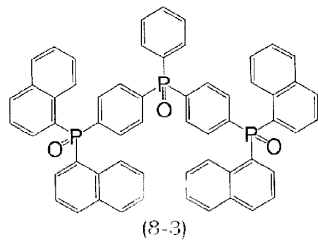
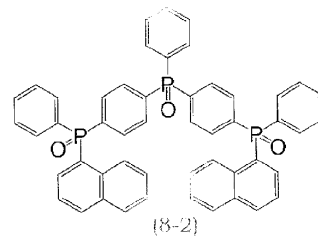
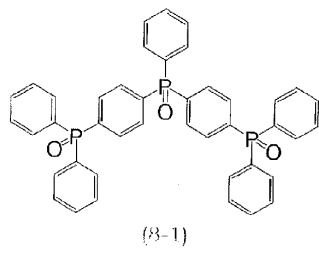


[0152]



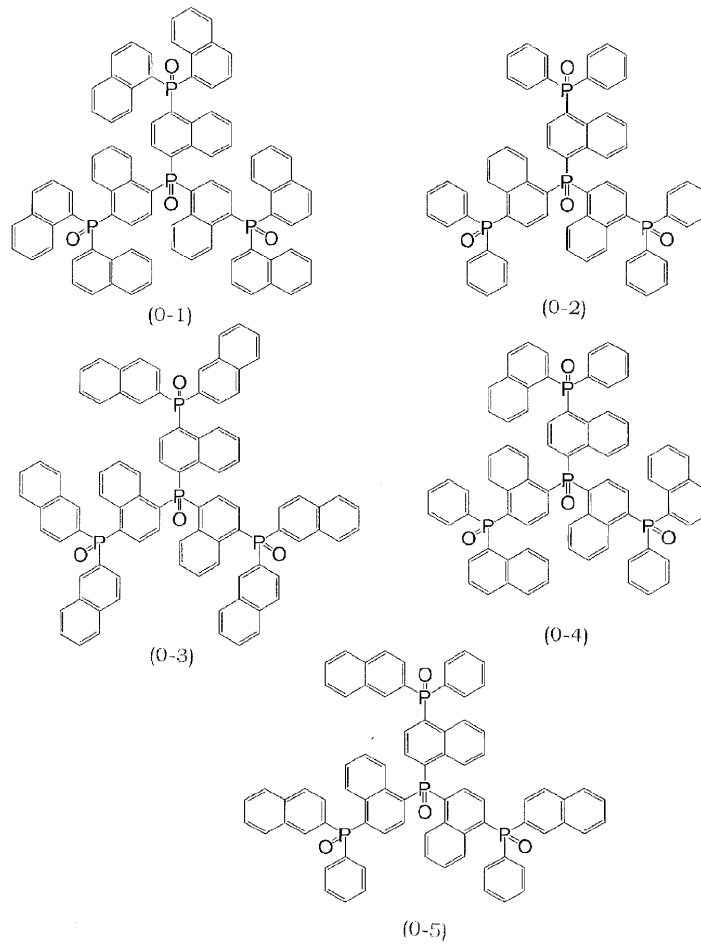
[0153]

[0154] 부식 (8)로 표시되는 인 함유 유기 화합물로서는 구체적으로 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.

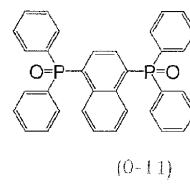
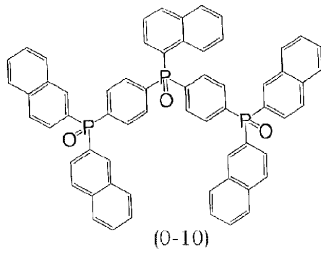
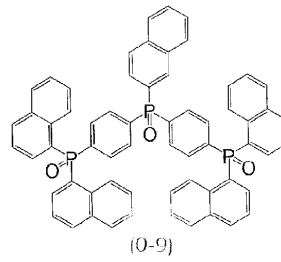
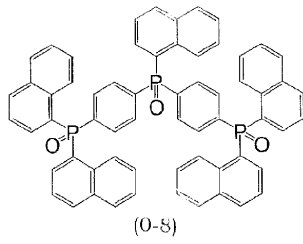
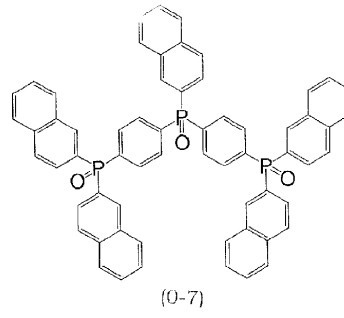
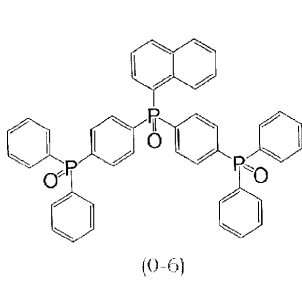


[0155]

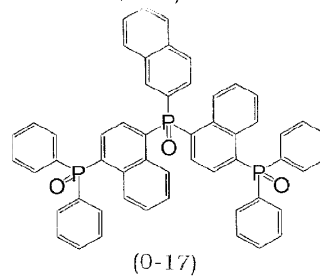
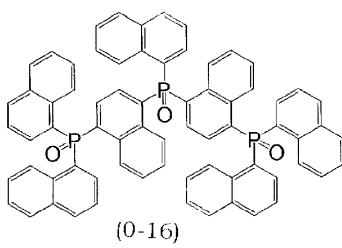
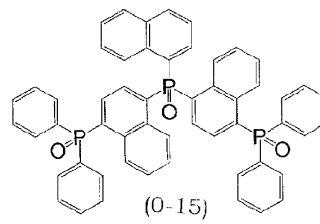
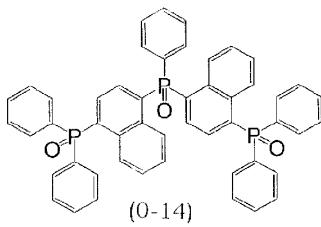
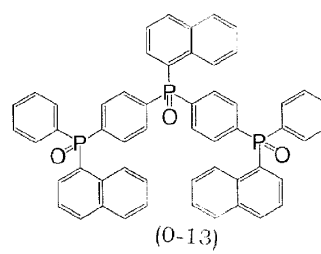
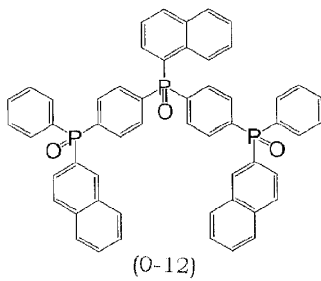
[0156] 상기 이외에 인 함유 유기 화합물로서는 구체적으로 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.



[0157]



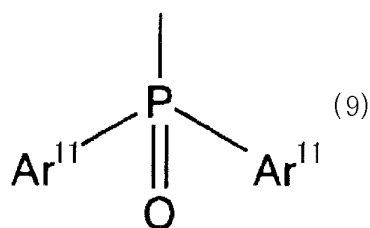
[0158]



[0159]

또한, 이상의 구체적인 예는 어디까지나 대표적인 것이고, 특히 이들에 한정되는 것은 아니다.

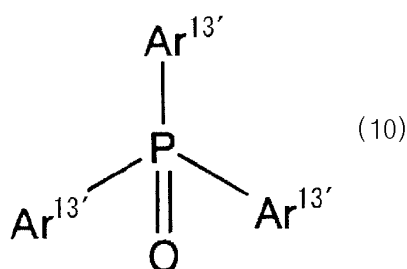
[0160] 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 식 (9) :



[0161]

[0162] (식 중, Ar^{11} 은 일반식 (4)에 있어서의 정의와 동일하다), 또는

[0163] 식 (10) :



[0164]

[0165] (식 중, $\text{Ar}^{13'}$ 은 서로 동일하거나 다르고, 페닐기 또는 비페닐기, 혹은 식 (9)와 연결하는 페닐렌기 또는 비페닐렌기를 나타낸다)

[0166] 으로 표시되는 디아릴포스핀옥사이드(diarylphosphine oxide) 골격으로 표시되는 부분 구조를 적어도 3개 가지는 것이 바람직하다.

[0167] 상기의 부분 구조를 적어도 3개 가지는 인 함유 유기 화합물은 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층의 재료로서 우수한 전자 수송 효과를 가진다.

[0168] 본 발명의 인 함유 유기 화합물의 합성에는 공지의 방법을 적용할 수 있다.

[0169] 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 상기 일반식 (4)의 화합물(화합물 4)과, 식 : Ar^{12} 의 화합물(화합물Ar) 또는 상기 일반식 (5)의 화합물(화합물 5)을, 용매 중, 축합 촉매 및/또는 염기의 존재 하에서 축합(탈할로젠화 수소 반응)시킴으로써 얻을 수 있다.

[0170] 예를 들면, 상기 부식 (6)의 화합물($n=2$)을 얻는 경우, 화합물 Ar^{12} 의 1몰에 대해서, 화합물 4의 사용량은 2.0~4.5몰 정도이다.

[0171] 다음에, 상기 부식 (6)의 화합물($n=3$)을 얻는 경우, 화합물 Ar^{12} 의 1몰에 대해서, 화합물 4의 사용량은 3.0~7.5몰 정도이다.

[0172] 또, 상기 부식 (7)의 화합물을 얻는 경우, 화합물 5의 1몰에 대해서, 화합물 4의 사용량은 3.0~7.5몰 정도이다.

[0173] 또한, 상기 부식 (8)의 화합물을 얻는 경우, 화합물 5의 1몰에 대해서, 화합물 4의 사용량은 2.0~4.5몰 정도이다.

[0174] 상기의 용매로서는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 테트라 히드로푸란(THF), 디옥산, 피리딘, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있고, 이들 중, 수율의 점에서, DMSO가 바람직하다.

[0175] 상기의 축합 촉매로서는 예를 들면, 초산팔라듐 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, 초산니켈 $[\text{Ni}(\text{OAc})_2]$, 및 $\text{Pd}(\text{OAc})_2-1$, 3-비스(디페닐포스피노)프로판 [dppp], $\text{Pd}(\text{OAc})_2-1$, 2-비스(디페닐포스피노)에탄 [dppe], $\text{Pd}(\text{OAc})_2-1$, 4-비스(디페닐포스피노)부탄 [dppb], $\text{Ni}(\text{OAc})_2-dppe$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2-dppp$ 와 같은 백금족 원소와 비스포스피노알칸의 착화합물

을 들 수 있다. 이들 중에서, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-dppp}$ 및 $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-dppb}$ 가 수율의 점에서 바람직하다.

[0176] 촉매의 사용량은 화합물 4의 1몰에 대해서 0.005~0.1몰 정도이다.

[0177] 상기의 염기는 축합에 의하여 생성되는 할로겐화수소를 포착하는 기능을 가진다.

[0178] 이러한 염기로서는 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민 등의 트리알킬아민이나 N-에틸디소프로필아민 [edpa] 과 같은 지방족 제3급 아민이나 피리딘, N, N'-디메틸아미노피리딘 [DMAP] 과 같은 방향족 제3급 아민을 들 수 있고, 이들 중에서, 비점의 점에서, edpa 및 DMAP가 바람직하다.

[0179] 염기의 사용량은 생성하는 할로겐화 수소의 이론량을 포착하는 데에 충분한 양, 즉 화합물 4의 1몰에 대해서, 1.0~1.2몰 정도이다.

[0180] 본 발명에 의한 축합 반응에 있어서의 반응 온도는 바람직하게는 60~180℃, 보다 바람직하게는 80~130℃이다.

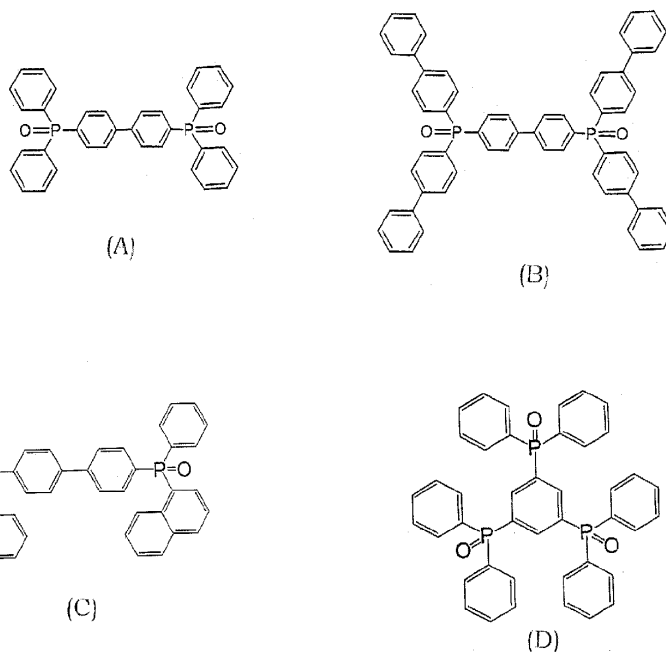
[0181] 또, 반응시간은 반응 온도 등의 조건에도 따르지만, 통상 1~48시간 정도로 충분하다.

[0182] 반응 후, 공지의 방법에 의하여, 얻어진 반응 용액으로부터 목적 화합물을 분리한다. 예를 들면, 클로로포름/중류수를 이용하여, 반응 용액으로부터 목적 화합물을 추출하고, 클로로포름상을 분리하여 농축한다. 얻어진 목적 화합물을 다시 정제 처리에 붙여도 좋다. 예를 들면, 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리 후에 재결정을 하고, 또한 진공 중에서 승화 정제한다.

[0183] 이와 같이 하여 얻어진 인 함유 유기 화합물은 유기 전계 발광 소자의 전자 수송 재료로서 이용할 수 있다.

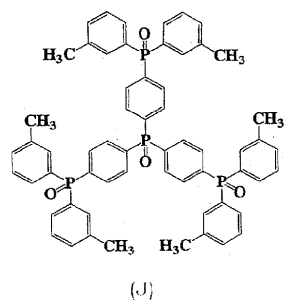
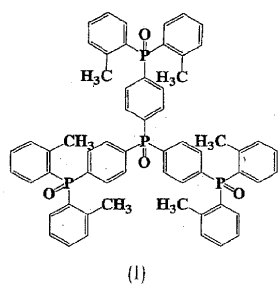
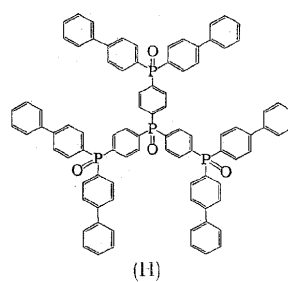
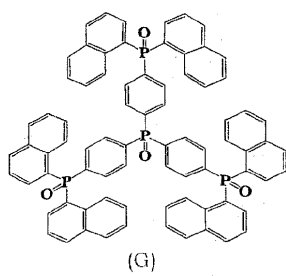
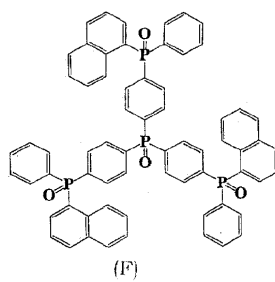
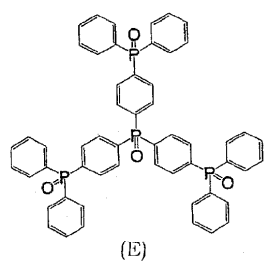
[0184] 상기의 인 함유 유기 화합물 중에서도, 유기 전계 발광 소자의 전자 수송 재료로서 다음의 화합물이 특히 바람직하다.

[0185] 부식 (6)의 화합물 :

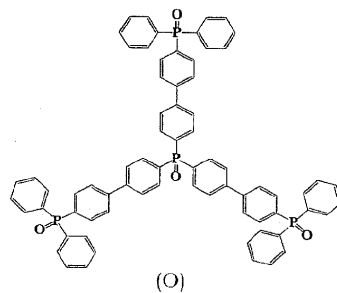
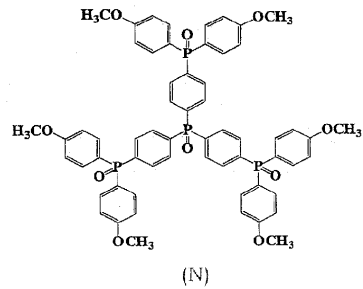
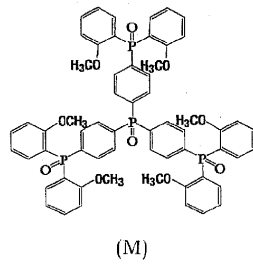
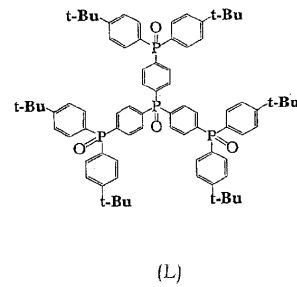
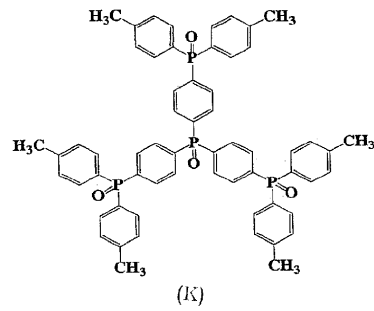


[0186]

[0187] 부식 (7)의 화합물 :

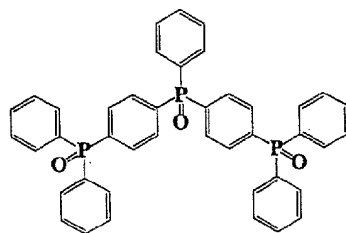


[0188]



[0189]

[0190] 부식 (8)의 화합물 :



[0191]

[0192] 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 일반적으로 이용되는 유기 반도체의 특성을 구비하는 것으로 생각되고, 디바이스로서의 응용을 기대할 수 있다. 이러한 응용 디바이스로서는 유기 감광체, 유기 박막 레이저, 유기 태양 전지, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 휘발성 메모리, 유기 불휘발성 메모리, 내전(耐電) 방지제 등을 들 수 있고, 그들의 응용 제품으로서는 액정 디스플레이용 TFT 기판, 유기 EL용 TFT 기판, 유기 집적 회로, 카피(copy), FAX, 휴대 전화, 비접촉 IC 카드 및 태그, 퍼스널 컴퓨터 등을 들 수 있다.

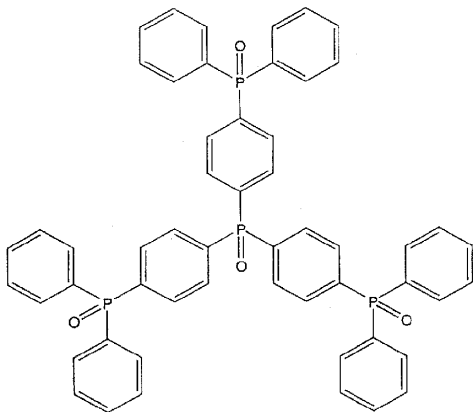
[0193] 본 발명의 인 함유 유기 화합물은 디아릴포스핀옥사이드(diarylphosphine oxide) 골격으로 표시되는 부분 구조를 가지기 때문에, 본 명세서에 있어서는 인 함유 유기 화합물을 「트리아릴포스핀옥사이드(triarylphosphine oxide) 화합물」이라고도 한다.

[0194] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0195] (실시예 1)

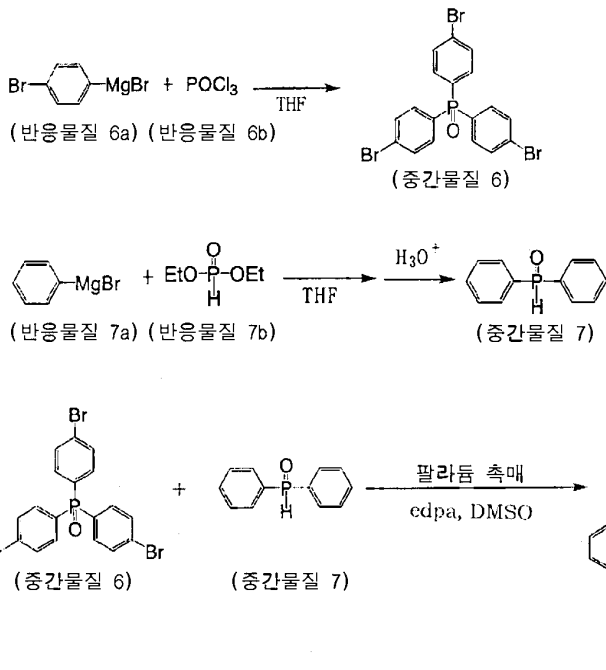
[0196] (1) 4, 4', 4"-트리스(디페닐포스피닐)-트리페닐포스핀옥사이드(「TPPO-Burst」라고도 한다)의 합성

[0197] 실시예 1로서 다음 식으로 표시되는 TPPO-Burst를 합성하였다.



[0198]

[0199] TPPO-Burst(생성 물질)는 이하에 나타내는 반응식과 같이, 트리페닐포스핀옥시드(중간 물질 6)의 합성, 디페닐포스핀옥시드(중간 물질 7)의 합성, 및 중간 물질 6 및 중간 물질 7로부터의 합성이라는 공정을 경유하여 조제하였다.



[0200]

[0201] (1-1) 트리페닐포스핀옥시드(중간 물질 6)의 합성

[0202] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 2.40g(98.8mmol)에 1, 4-디브로모벤젠 26.0g(110mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질 6a)을 조제하였다. 그 용액에, 옥시염화인(반응 물질 6b) 4.6(30mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하였다. 그 용액에 염산 용액(농도 36%)을 17mL 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름상을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=515, 분자량+2=517, 분자량+4=519를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 6인 것을 확인하였다(수량(收量) 5.21g(10.1mmol), 수율 34%).

[0203]

[0204] (1-2) 디페닐포스핀옥시드(중간 물질 7)의 합성
질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 2.4g(98.8mmol)에 브로모벤젠 17.2g(110mmol)의 건조 THF 용액을 용매가 환류하지 않게 냉각하면서 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질 7a)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에

틸(반응 물질 7b) 5.18g(37.5mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 1mol/L 염산을 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름상을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=203을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 7인 것을 확인하였다(3.57g(17.7mmol), 수율 47%).

[0205] (1-3) 중간 물질 6 및 중간 물질 7로부터의 생성 물질인 TPPO-Burst의 합성

[0206] 중간 물질 7 2.55g(12.6mmol)과 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 1.06g(2.05mmol)을 용매 DMSO 20mL, Pd(OAc)₂ 93.3mg(0.416mmol), dppp 257mg(0.623mmol), edpa 3.7mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 재결정을 하고, 또한, 2×10^{-4} Pa의 진공도로 승화 정제하였다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=879를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.39g(1.58mmol), 수율 77%, T_m: 399℃, T_g: 149℃).

[0207] (2) TPPO-Burst의 성질

[0208] (2-1) 이온화 포텐셜, 밴드 갭

[0209] TPPO-Burst의 이온화 포텐셜을 리켄계기주식회사 제조의 자외선 광전자 분광 분석 장치(AC-2)를 이용하여 측정한 바, 측정 범위의 6.8eV까지에서는 역치는 검출되지 않고 6.8eV 이상이였다. 밴드 갭은 3.96eV이였다. TPPO-Burst는 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 바소큐프로인(이온화 포텐셜: 6.8eV, 밴드 갭: 3.7eV)과 비교하여 이온화 포텐셜이 높다고 예상되고, 또한 밴드 갭도 크다. 따라서, TPPO-Burst는 정공 저지능이 높고, 여기자 가둠 효과가 높다. 따라서, 인광 발광 소자의 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 유망하다.

[0210] (2-2) 유리 전이 온도

[0211] 얻어진 TPPO-Burst의 T_g를 세이코전자사 제조 DSC-6200에 의하여 시차열 분석 측정한 바, T_g가 149℃로 높은 값을 나타내었다. 이는 정공 수송 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 N, N'-비스(3-메틸페닐)-N, N'-비스(페닐)-벤지딘(TPD)의 T_g 63℃보다 높고, TPPO-Burst가 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0212] (3) TPPO-Burst를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작

[0213] 도 1은 실시예 1에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다. 전자 수송 재료로서 TPPO-Burst를 이용하여 소자를 제작하고, 이를 실시예 1로 하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하와 같다(도 1 참조).

[0214] 투명 전극(ITO)/정공 수송층 겹 발광층(POF)/전자 수송층(TPPO-Burst)/음극(MgAg)

[0215] 즉, 산화주석인듐(ITO)으로 구성되는 투명 전극(100nm) 부착의 유리 기판(1)을 알칼리 세제, 증류수, 아세톤, 이소프로필 알코올(IPA)로 2회씩 순차적으로 초음파 세정하고 건조시켰다.

[0216] 도전성 고분자 물질인 POF(폴리디옥틸플루오렌)를 염화메틸렌으로 용해하고, 용액의 농도가 염화메틸렌 1mL에 대해 POF 10mg이 되도록 조제하였다. 이 용액을 ITO 전극 상에 적하하고, 4000rpm의 회전으로 30초간 스핀 코트를 하고, 정공 수송층 겹 발광층(2)을 형성하였다. 얻어진 POF의 막 두께는 50nm이였다.

[0217] 다음에, 전자 수송 재료로서 TPPO-Burst를 메탄올에 용해하고, 용액의 농도가 메탄올 1mL에 대해 TPPO-Burst 16mg이 되도록 조제하였다. 이 용액을 상기 POF의 정공 수송층 겹 발광층 상에 적하하고, 4000rpm의 회전으로 30초간 스핀 코트를 하고, 전자 수송층(3)을 형성하였다. 이때, 하층의 정공 수송층 겹 발광층은 스핀 코트의 전후로 두께에 변화는 없고 손상되지 않았다. 얻어진 전자 수송층의 막 두께는 50nm이였다.

[0218] 또한, 전자 수송층 상에 음극(4)으로서 MgAg 전극을 공증착(共蒸着)하였다(Mg:Ag=10:1). MgAg 전극의 막 두께는 100nm이였다.

[0219] (4) 비교예 1 유기 전계 발광 소자의 제작

[0220] 도 2는 비교예 1에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다. 도 2에 나타내듯이, 정공 수송층 겹 발광층 상에 전자 수송층을 설치하지 않은 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 소자를 제작하고, 이를 비교예 1

로 하였다. 또한, 도전성 고분자 물질인 POF는 용액의 농도가 염화메틸렌 1mL에 대해 POF 16mg이 되도록 조제하여 스핀 코트를 하고, 막 두께는 100nm이었다.

- [0221] (5) 유기 전계 발광 소자의 전압-휘도 특성 및 전류-휘도 특성
- [0222] 실시예 1 및 비교예 1에 관계되는 소자에 전압을 각각 인가하여, 전압-휘도 특성 및 전류-휘도 특성을 조사하였다.
- [0223] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 관계되는 소자의 전압-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0224] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 관계되는 소자의 전류-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0225] 도 3에 나타내는 전압-휘도 특성으로부터 명확한 바와 같이, 전자 수송 재료로서 TPPO-Burst를 이용함으로써, 대폭적인 구동 전압의 저하를 확인할 수 있다. 이는 TPPO-Burst를 설치함으로써 MgAg 전극으로부터의 전자의 주입 장벽이 낮아졌기 때문이라고 생각된다.
- [0226] 또, 도 4에 나타내는 전류-휘도 특성으로부터 명확한 바와 같이, 전자 수송 재료로서 TPPO-Burst를 이용함으로써, 전류당 휘도가 큰 폭으로 향상되고 있는 것을 알 수 있다. 이는 TPPO-Burst에 의한 캐리어 가둠 효과에 의하여, 전자와 정공의 주입 밸런스가 개선되었기 때문이라고 생각된다.
- [0227] (실시예 2)
- [0228] (1) 정공 주입층을 설치한 유기 전계 발광 소자의 제작
- [0229] 도 5는 실시예 2에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다.
- [0230] 도 5에 나타내듯이, 투명 전극과 정공 수송층 겸 발광층(2)의 사이에 정공 주입층(5)을 설치한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 소자를 제작하고, 이를 실시예 2로 하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하와 같다.
- [0231] 투명 전극(ITO)/정공 주입층(PEDT/PSS)/정공 수송층 겸 발광층(POF)/전자 수송층(TPPO-Burst)/음극(MgAg)
- [0232] 즉, 정공 주입 재료로서 바이엘사 제조의 PEDT/PSS(폴리에틸렌디옥시티오펜/폴리스티렌술폰산)의 수용액을 이용하였다. 이 용액을 투명 전극 상에 적하하고, 1000rpm의 회전으로 180초간 스핀 코트를 하고, 정공 주입층(5)을 형성하였다. 또한 실시예 1과 동일하게, 순차적으로 정공 수송층 겸 발광층, 전자 수송층, 음극을 적층하고, 소자를 제작하였다. 이때, 정공 수송층 겸 발광층 상에 전자 수송층을 적층할 때, 정공 수송층 겸 발광층 및 정공 주입층은 스핀 코트의 전후로 두께에 변화는 없고 손상은 없었다. 이는 정공 수송층 겸 발광층 재료인 POF 및 정공 주입층 재료인 PEDT/PSS가 알코올계 용매(본 실시예에서는 메탄올)에 불용이기 때문이다.
- [0233] (2) 비교예 2에 관계되는 유기 전계 발광 소자의 제작
- [0234] 도 6은 비교예 2에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다.
- [0235] 도 6에 나타내듯이, 정공 수송층 겸 발광층(2) 상에 전자 수송층을 설치하지 않은 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 소자를 제작하고, 이를 비교예 2로 하였다.
- [0236] (3) 유기 전계 발광 소자의 전압-휘도 특성 및 전류-휘도 특성
- [0237] 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자에 전압을 각각 인가하여, 전압-휘도 특성 및 전류-휘도 특성을 조사하였다.
- [0238] 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자의 전압-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0239] 도 8은 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자의 전류-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0240] 도 7에 나타내는 전압-휘도 특성으로부터 명확한 바와 같이, 전자 수송 재료로서 TPPO-Burst를 이용함으로써, 약 3V의 구동 전압의 저하가 관찰된다. 또, 도 8에 나타내는 전류-휘도 특성으로부터 명확한 바와 같이, 정공 주입층으로서 PEDT/PSS를 적층함으로써, PEDT/PSS를 적층하고 있지 않은 실시예 1(도 4 참조)과 상위하고, 전류-휘도 특성의 혼란이 없어졌다는 것을 알 수 있다. 이는 PEDT/PSS를 적층함으로써 유기층 전체의 막 두께가 두 겹께 되고, 그 결과, 투명 전극(양극)과 배면 전극(음극)끼리의 접촉에 의한 도통(導通)을 방지할 수 있었기 때문이라고 추측된다.
- [0241] (4) 유기 전계 발광 소자의 전압-EL 효율 특성
- [0242] 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자의 전압-EL 효율 특성을 조사하였다. 도 9는 실시예 2 및 비교예 2에 관

계되는 소자의 전압-EL 효율의 관계를 나타내는 특성도이다.

- [0243] 도 9로부터 명확한 바와 같이, 전자 수송층으로서 TPPO-Burst를 적층함으로써, EL 효율을 5배 정도로 향상시킬 수 있다.
- [0244] (실시예 3)
- [0245] (1) 유기 전계 발광 소자의 제작
- [0246] 정공 수송층 겸 발광층을 형성하는 재료로서 PVK(폴리비닐카르바졸)와 Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘)이리듐)를 이용한 이외에는 도 2에 나타내는 실시예 2와 동일한 구성으로 소자를 제작하고, 이를 실시예 3으로 하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하와 같다.
- [0247] 투명 전극(ITO)/정공 주입층(PEDT/PSS)/정공 수송층 겸 발광층(PVK : Ir(ppy)₃)/전자 수송층(TPPO-Burst)/음극(MgAg)
- [0248] 정공 수송층 겸 발광층은 다음과 같이 하여 형성하였다. 우선, 바이알(vial) 병에 PVK를 소정량 넣고, 다음에 PVK 100중량부에 대해서 Ir(ppy)₃를 10중량부 넣었다. 그 후, 용매 THF 1mL에 대해서 PVK가 14mg으로 되도록, THF에 PVK 및 Ir(ppy)₃를 용해하였다. 이 용액을 하층인 정공 주입층 상에 적하하고, 4000rpm의 회전으로 30초간 스핀 코트를 하고, 정공 수송층 겸 발광층을 형성하였다. 정공 수송층 겸 발광층의 막 두께는 60nm이었다.
- [0249] 또한 실시예 2와 동일하게, 순차적으로 전자 수송층, 음극을 적층하고, 소자를 제작하였다. 또한, 전자 수송층의 막 두께는 60nm이었다. 실시예 2와 같이, 정공 수송층 겸 발광층 상에 전자 수송층을 적층할 때, 정공 수송층 겸 발광층 및 정공 주입층은 스핀 코트의 전후로 두께에 변화는 없고 손상은 없었다.
- [0250] TPPO-Burst의 습식 및 건식에 있어서의 산술 표면 거칠기(Ra)를 이하의 방법으로 측정하였다. TPPO-Burst를 용해하는 용매로서 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸 1-프로판올, 2-메틸 2-프로판올을 이용하였다. 각각의 용매 1mL에 대해서, TPPO-Burst가 16mg이 되도록 용해한 용액을 스핀 코트법으로, 회전수 4000회전, 회전 시간 30초의 조건에서 박막을 만들었다. 얻어진 박막은 상온 하에서 건조한 것과, 105℃ 중에서 1시간 건조한 것의 2종류를 만들었다. 또한, 대조로서 진공 증착법을 이용한 TPPO-Burst 박막도 만들었다. 얻어진 박막의 제막성(製膜性)을 세이코인스트루먼트 제조의 조작 프로브(probe) 현미경(SPI4000N)을 이용하여, 원자간력 현미경(AFM)으로 표면 상태를 관찰하였다. 표면 상태의 지표로서 산술 평균 거칠기(Ra)를 이용하여 정량적으로 평가를 실시하였다.
- [0251] 또, 표면 상태가 하지(下地)의 영향을 받는 것이 예상되기 때문에, 기판으로서 석영 기판 및 투명 전극(ITO)/정공 주입층(PEDT/PSS)/정공 수송층 겸 발광층(PVK : Ir(ppy)₃)의 2종류를 사용하였다. 투명 전극(ITO)/정공 주입층(PEDT/PSS)/정공 수송층 겸 발광층(PVK : Ir(ppy)₃)은 다음의 방법으로 제작하였다. 정공 주입 재료로서 바이엘사 제조의 PEDT/PSS(폴리에틸렌디옥시테티오펜/폴리스티렌술포산)의 수용액을 이용하였다. 이 용액을 투명 전극 상에 적하하고, 1000rpm의 회전으로 180초간 스핀 코트를 하고, 정공 주입층(PEDT/PSS)을 형성하였다. 그 후, 정공 수송층 겸 발광층은 다음과 같이 하여 형성하였다. 우선, 바이알 병에 PVK를 소정량 넣고, 다음에 PVK 100중량부에 대해서 Ir(ppy)₃를 10중량부 넣었다. 그 후, 용매 THF 1mL에 대해서 PVK가 14mg이 되도록, THF에 PVK 및 Ir(ppy)₃를 용해하였다. 이 용액을 하층인 정공 주입층 상에 적하하고, 4000rpm의 회전으로 30초간 스핀 코트를 하고, 정공 수송층 겸 발광층(PVK : Ir(ppy)₃)을 형성하였다.
- [0252] 얻어진 산술 평균 거칠기(Ra)의 결과를, 건조 조건, 기판/하지 및 TPPO-Burst를 용해한 용매와 함께, 표에 나타낸다.

표 1

건조조건	기판/하지	TPPO-Burst를 용해한 용매	산술평균거칠기 ^{※1} 단위 : n m
가열건조없음	석영기판	메탄올	0.35
가열건조없음	석영기판	에탄올	0.27
가열건조없음	석영기판	2 - 프로판올	0.39
가열건조없음	석영기판	1 - 프로판올	0.35
가열건조없음	석영기판	1 - 부탄올	0.37
가열건조없음	석영기판	2 - 부탄올	0.40
가열건조없음	석영기판	2 - 메틸 - 1 - 프로판올	0.39
가열건조없음	석영기판	2 - 메틸 - 2 - 프로판올	0.34
105℃, 1시간	석영기판	메탄올	0.65
105℃, 1시간	석영기판	에탄올	0.79
105℃, 1시간	석영기판	2 - 프로판올	0.43
105℃, 1시간	석영기판	1 - 프로판올	0.55
105℃, 1시간	석영기판	1 - 부탄올	0.64
105℃, 1시간	석영기판	2 - 부탄올	0.61
105℃, 1시간	석영기판	2 - 메틸 - 1 - 프로판올	0.45
105℃, 1시간	석영기판	2 - 메틸 - 2 - 프로판올	0.46
-	석영기판	(진공증착법에 의한 제막)	0.33

※1 : 측정길이 약 15 μ m, 주사방향에 대하여 평행으로 그은 선상에서 산출

[0253]

표 2

건조조건	기판/하지	TPPO-Burst를 용해한 용매	산술평균거칠기 ^{*1} 단위 : n m
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	메탄올	9.00
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	에탄올	0.20
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 프로판올	0.57
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1 - 프로판올	0.43
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1 - 부탄올	0.52
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 부탄올	0.53
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 메틸 - 1 - 프로판올	0.58
가열건조없음	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 메틸 - 2 - 프로판올	0.64
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	메탄올	9.18
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	에탄올	0.18
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 프로판올	0.28
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1 - 프로판올	0.34
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	1 - 부탄올	0.52
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 부탄올	0.47
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 메틸 - 1 - 프로판올	0.46
105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS) /PVK:Ir(ppy) ₃	2 - 메틸 - 2 - 프로판올	0.52

※1 : 측정길이 약 15 μ m, 주사방향에 대하여 평행으로 그은 선상에서 산출

[0254]

[0255] 참고를 위하여, 하지 재료의 성막성(成膜性)을 표에 나타낸다.

표 3

방식/재료	건조조건	기판/하지	재료를 용해한 용매	산술평균거칠기 ^{*1} (단위 : n m)
스핀코트법 /(PEDT/PSS)	105℃, 1시간	ITO 유리기판	물	1.05
스핀코트법 /PVK:Ir(ppy) ₃	105℃, 1시간	(ITO)/(PEDT/PSS)	THF	0.55

※1 : 측정길이 약 15 μ m, 주사방향에 대하여 평행으로 그은 선상에서 산출

[0256]

[0257] 표 1이 나타내는 대로 석영 기판 상에 TPPO-Burst를 각종 알코올 용매를 이용하여 스핀 코트한 박막의 표면의 산술 평균 거칠기(Ra)는 1nm 이하이고, 유기 전계 발광 소자를 제작하기에 충분히 평활한 것임을 알 수 있다.

[0258] 또한, 표 2에서는 실제로 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층 겸 발광층으로서 이용되는 도전성 고분자 PVK : Ir(ppy)₃ 상에, TPPO-Burst를, 각종 알코올 용매를 이용하여 스핀 코트한 박막의 표면의 산술 평균 거칠기(Ra)를 나타내고 있다. 이때의 Ra는 10nm 이하이고, 유기 전계 발광 소자를 제작하기에 충분히 평활한 것임을 알 수 있다. 또, 메탄올 용매를 이용하여 스핀 코트한 박막 표면의 Ra가 약 9nm인 것에 대하여, 다른 용매를 이용하여 스핀 코트한 박막 표면은 Ra가 1자리수 정도 작게 있고 0.7nm 이하인 것을 알 수 있다. 따라서, 메탄올보

다 다른 용매 쪽이 스핀 코트에 적절하다는 것을 알 수 있다.

[0259] (3) 비교예 3에 관계되는 유기 전계 발광 소자의 제작

[0260] 정공 수송층 겸 발광층 상에 전자 수송층을 설치하지 않은 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 소자를 제작하고, 이를 비교예 3으로 하였다. 또한, 정공 수송층 겸 발광층은 정공 주입층 상에, 실시예 3과 동일한 PVK : Ir(ppy)₃의 THF 용액을 2000rpm의 회전으로 30초간 스핀 코트함으로써 형성하였다. 정공 수송층 겸 발광층의 막 두께는 90nm이었다.

[0261] (4) 유기 전계 발광 소자의 전압-휘도 특성 및 전류-휘도 특성

[0262] 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자에 전압을 각각 인가하여, 전압-휘도 특성 및 전류-휘도 특성을 조사하였다.

[0263] 도 10은 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전압-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.

[0264] 도 11은 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전류-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.

[0265] 도 10에 나타내는 전압-휘도 특성으로부터 명확한 바와 같이, 전자 수송 재료로서 TPPO-Burst를 이용함으로써, 약 6V의 구동 전압의 저하가 관찰된다. 또, 도 11에 나타내는 전류-휘도 특성으로부터 명확한 바와 같이, TPPO-Burst를 이용함으로써, 전류당 휘도가 향상되고 있는 것을 알 수 있다.

[0266] (5) 유기 전계 발광 소자의 전압-EL 효율 특성

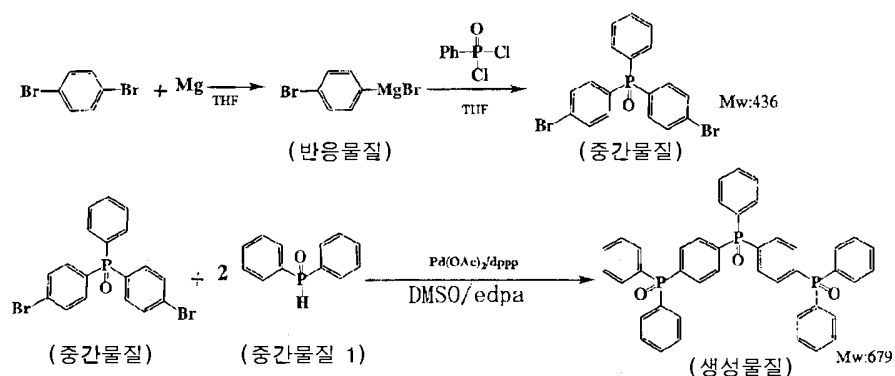
[0267] 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전압-EL 효율 특성을 조사하였다. 도 12는 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전압-EL 효율의 관계를 나타내는 특성도이다.

[0268] 도 12로부터 명확한 바와 같이, 전자 수송층으로서 TPPO-Burst를 적층함으로써, EL 효율을 3.8배 정도로 향상시킬 수 있다.

[0269] (실시예 4)

[0270] 4, 4' - 비스-(디페닐포스포닐)-트리페닐포스핀옥시드 [TPPO-Trimer]의 합성

[0271] TPPO-Trimer를, 하기의 반응식과 같이, 포스핀옥시드(중간 물질)의 합성, 중간 물질로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0272] (중간 물질의 합성)

[0274] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 2.54g(105mmol)에 1, 4-디브로모벤젠 29.3g(124mmol)의 건조 테트라히드로퓨란(이하, THF) 용액을 적하하고, 그리나르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 디클로로페닐포스핀옥시드 6.99g(35.9mmol)의 건조 디에틸에테르 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하였다. 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 14mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후 시클로헥산으로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=436, 분자량+2=438, 분자량+4=440을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질인 것을 확인하였다(수량(收量) 4.93g(11.30mmol), 수율 31.6%).

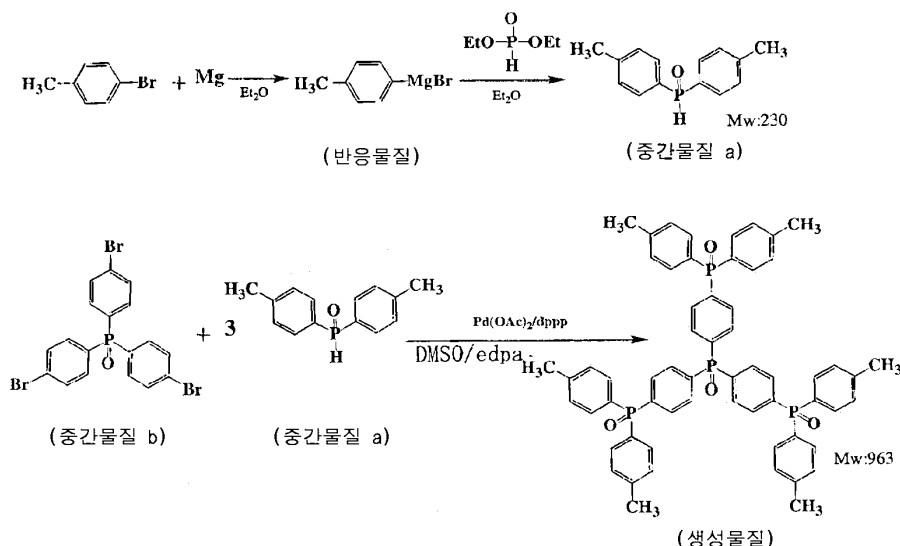
[0275] (중간 물질로부터의 합성)

[0276] 중간 물질 2.42g(5.55mmol)과, 중간 물질 1인 디페닐포스핀옥사이드 4.48g(22.1mmol)을 용매 디메틸술폰(이하, DMSO) 55.6mL, 초산팔라듐(이하, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 250mg(1.11mmol), 1, 3-비스(디페닐포스피노)프로판(이하, dppp) 688mg(1.67mmol), n-에틸디이소프로필아민(edpa) 10mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/중류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 재결정을 하고, 또한 진공 중 330~340℃에서 승화 정제를 하여 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=679를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-Trimer인 것을 확인하였다(수량(收量) 2.12g(3.12mmol), 수율 56%, Tm: 346℃, Tg: 105℃).

[0277] (실시예 5)

[0278] 4, 4', 4"-트리스-(디-p-톨릴-포스피닐)-트리페닐포스핀옥사이드 [TPPO-(p-CH₃)Burst]의 합성

[0279] TPPO-(p-CH₃)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 디-p-톨릴-포스핀옥사이드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0280]

[0281] (중간 물질 a의 합성)

[0282] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 3.0g(123.5mmol)에 p-브로모톨루엔 25g(145.9mmol)의 건조 디에틸 에테르 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 8.64g(62.59mmol)의 건조 디에틸에테르 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 14mL를 적하하였다. 그 용액을 중류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 디에틸에테르에서 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=231을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 a인 것을 확인하였다(수량(收量) 5.76g(25.02mmol), 수율 40%).

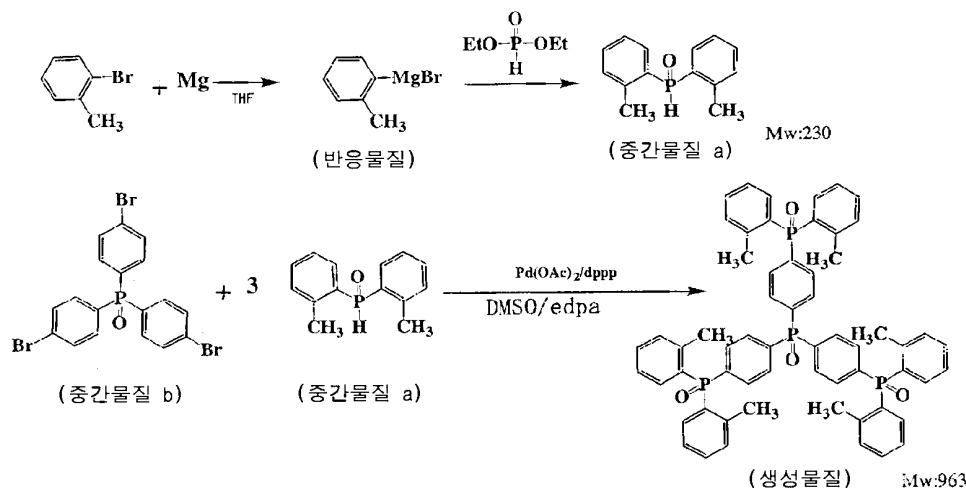
[0283] (중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0284] 중간 물질 a 2.88g(12.51mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 1.07g(2.08mmol)을 용매 DMSO 20.8mL, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 93.3mg(0.416mmol), dppp 257mg(0.624mmol), edpa 3.7mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/중류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 메탄올/톨루엔으로 재결정을 하여 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=963을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(p-CH₃)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.17g(1.22mmol), 수율 59%, Tm: 335℃, Tg: 133℃).

[0285] (실시예 6)

[0286] 4, 4', 4"-트리스(디-*o*-톨릴포스피닐)-트리페닐포스핀옥시드 [TPPO-(*o*-CH₃)Burst]의 합성

[0287] TPPO-(*o*-CH₃)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 디-*o*-톨릴-포스핀옥시드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0288]

[0289] (중간 물질 a의 합성)

[0290] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 3.0g(123.5mmol)에 *o*-브로모톨루엔 25g(145.9mmol)의 건조 디에틸 에테르 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 8.64g(62.59mmol)의 건조 디에틸에테르 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 14mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 디에틸에테르에서 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=231을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 a인 것을 확인하였다(수량(收量) 6.67g(29.0mmol), 수율 46%).

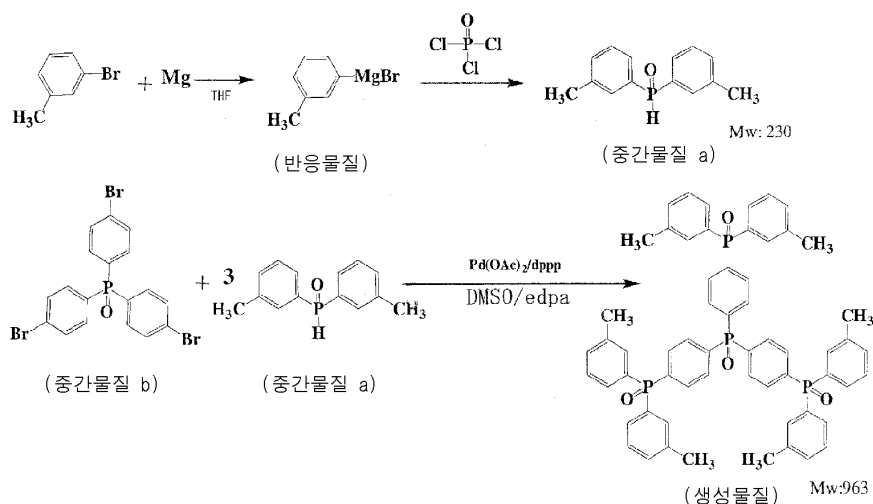
[0291] (중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0292] 중간 물질 a 2.89g(12.6mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥시드 1.07g(2.08mmol)을 용매 DMSO 20.8mL, Pd(OAc)₂ 93.3mg(0.416mmol), dppp 257mg(0.624mmol), edpa 3.7mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 재결정을 하고, 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=963을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(*o*-CH₃)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.50g(1.56mmol), 수율 75%, T_m: 310℃, T_g: 133℃).

[0293] (실시예 7)

[0294] 4, 4', 4"-트리스(디-*m*-톨릴-포스피닐)-트리페닐포스핀옥시드 [TPPO-(*m*-CH₃)Burst]의 합성

[0295] TPPO-(*m*-CH₃)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 디-*m*-톨릴-포스핀옥시드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0296]

[0297] (중간 물질 a의 합성)

[0298]

질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 1.63g(67.1mmol)에 m-브로모톨루엔 12.5g(72.9mmol)의 건조 디에틸 에테르 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액을, 염화포스포닐 5.96g(38.90mmol)의 건조 THF 용액에 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%)30mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 디에틸에테르로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=231을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 a인 것을 확인하였다(수량(收量) 4.13g(17.9mmol), 수율 56%).

[0299]

(중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0300]

중간 물질 a 2.90g(12.6mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 1.10g(2.14mmol)을 용매 DMSO 21.0mL, Pd(OAc)₂ 93mg(0.42mmol), dppp 260mg(0.63mmol), edpa 4mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 메탄올/톨루엔으로 재결정을 하여 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=963을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(m-CH₃)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.32g(1.37mmol), 수율 64%).

[0301]

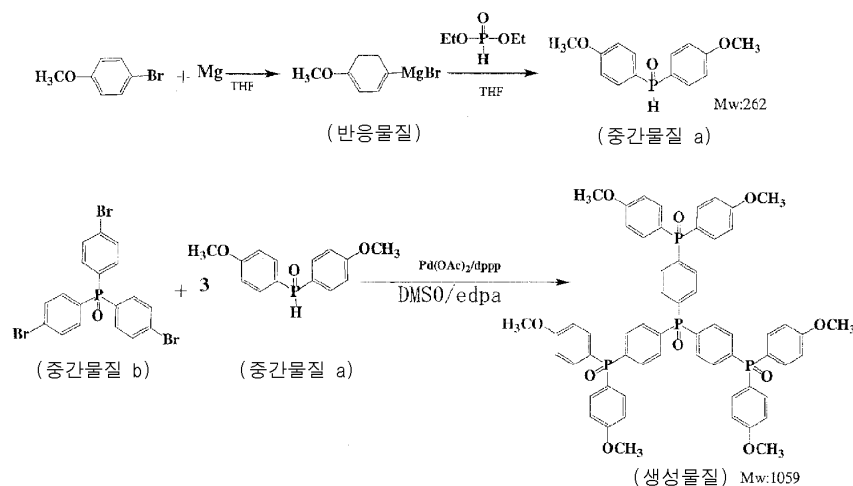
(실시예 8)

[0302]

4, 4', 4"-트리스(비스-(4-메톡시-페닐)-포스피닐)-트리페닐포스핀옥사이드 [TPPO-(p-OCH₃)Burst]의 합성

[0303]

TPPO-(p-OCH₃)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 디(4-메톡시-페닐)포스핀옥사이드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0304]

[0305] (중간 물질 a의 합성)

[0306]

질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 2.92g(120.2mmol)에 p-브로모아니솔 25.0g(134mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리나르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 8.69g(60.3mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 14mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 시클로헥산으로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=263을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질인 것을 확인하였다(수량(收量) 8.20g(31.3mmol), 수율 52%).

[0307]

(중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0308]

중간 물질 a 3.30g(12.6mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 1.07g(2.08mmol)을 용매 DMSO 20.8mL, Pd(OAc)₂ 93.3mg(0.624mmol), dppp 257mg(0.416mmol), edpa 3.7mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 메탄올/톨루엔으로 재결정을 하고, 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1059를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(p-OCH₃)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.56g(1.47mmol), 수율 71%, Tm: 378℃, Tg: 127℃).

[0309]

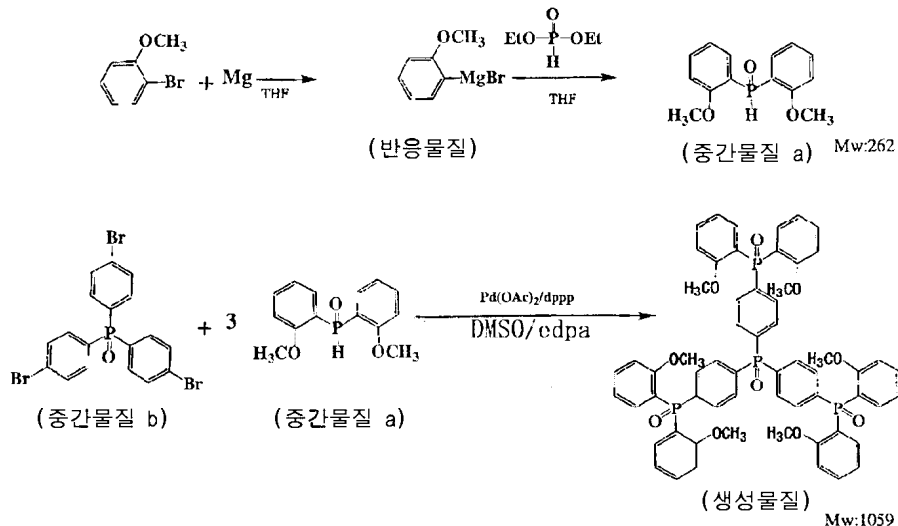
(실시예 9)

[0310]

4, 4', 4"-트리스(비스-(2-메톡시-페닐)-포스피닐)-트리페닐포스핀옥사이드 [TPPO-(o-OCH₃)Burst]의 합성

[0311]

TPPO-(o-OCH₃)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 디(2-메톡시-페닐)포스핀옥사이드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0312]

[0313] (중간 물질 a의 합성)

[0314] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 1.51g(62.1mmol)에 o-브로모아니솔 12.5g(66.8mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리나르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 4.43g(32.1mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 8mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 시클로헥산으로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=263을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질인 것을 확인하였다(수량(收量) 4.38g(16.7mmol), 수율 52%).

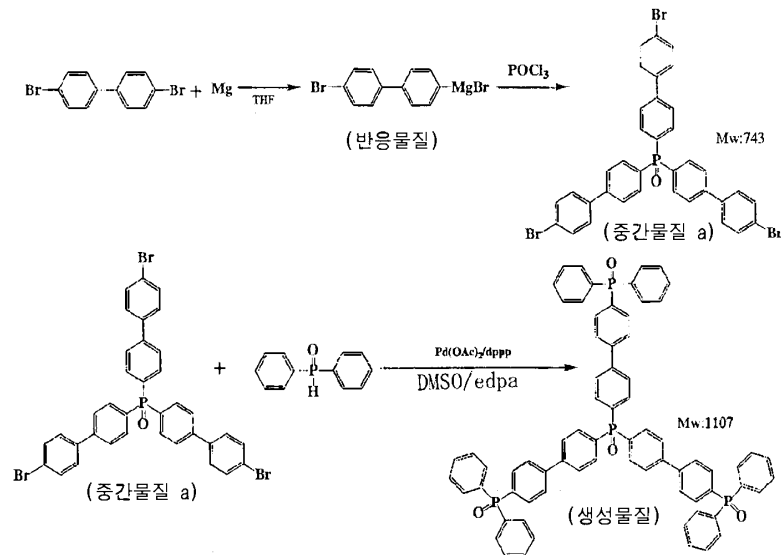
[0315] (중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0316] 중간 물질 a 2.00g(7.63mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 0.655g(1.27mmol)을 용매 DMSO 13.0mL, Pd(OAc)₂ 57.2mg(0.254mmol), dppp 157mg(0.381mmol), edpa 2.3mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 메탄올/톨루엔으로 재결정을 하고, 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1059를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(o-OCH₃)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 0.80g(0.755mmol), 수율 56%).

[0317] (실시예 10)

[0318] 트리스(4'-디페닐포스피닐-비페닐-4-일)-포스핀옥사이드 [TBPO-(DPPO)Burst]의 합성

[0319] TBPO-(DPPO)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 포스핀옥사이드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a로부터의 합성이 라는 공정으로 합성하였다.



[0320]

[0321]

(중간 물질 a의 합성)

[0322]

질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 4.8g(197.5mmol)에 4, 4' -디브로모비페닐 74.9g(240mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 염화포스포릴 10.2g(66.6mmol)(반응 물질)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하였다. 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 50mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후 시클로헥산으로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=743, 분자량+2=745, 분자량+4=747을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 a인 것을 확인하였다(수량(收量) 38.1g(51.3mmol), 수율 77%).

[0323]

(중간 물질 a로부터의 합성)

[0324]

중간 물질 a 0.6g(1.16mmol)과, 디페닐포스핀옥사이드 1.4g(6.69mmol)을 용매 DMSO 11.6mL, Pd(OAc)₂ 52.4mg(0.233mmol), dppp 144mg(0.349mmol), edpa 2.1mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 메탄올/톨루엔으로 재결정을 하고, 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1107을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TBPO-(DPPO)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 0.618g(0.70mmol), 수율 61%).

[0325]

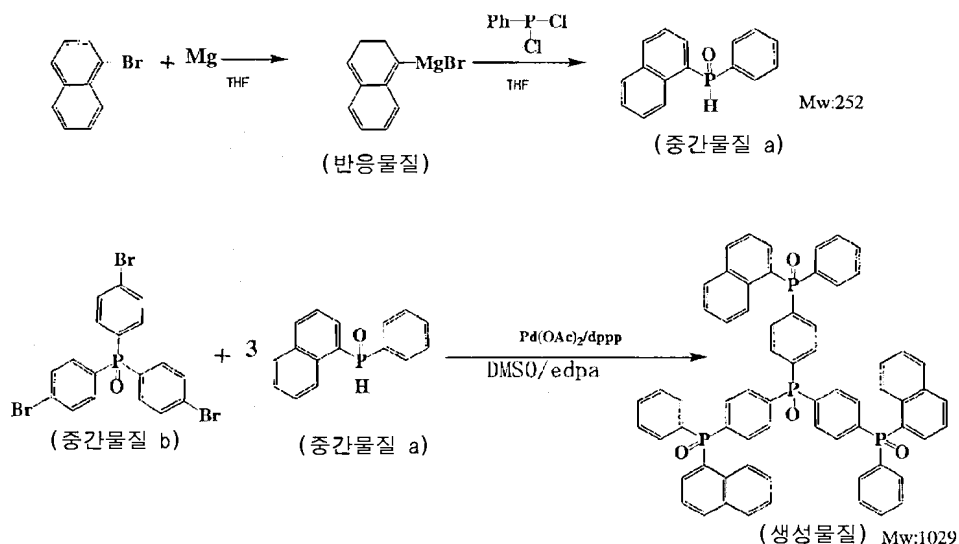
(실시예 11)

[0326]

4, 4', 4"-트리스(1-나프틸-페닐-포스피닐)-트리페닐포스핀옥사이드 [TPPO-(α-NPPO)Burst]의 합성

[0327]

TPPO-(α-NPPO)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 1-나프틸-페닐-포스핀옥사이드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0328]

[0329] (중간 물질 a의 합성)

[0330]

질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 3.15g(129.6mmol)에 1-브로모나프탈렌 28.35g(137mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액을, 디클로로페닐포스핀 26.0g(145mmol)의 건조 THF 용액에 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하였다. 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 21mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후 시클로헥산으로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=253을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질인 것을 확인하였다(수량(收量) 12.7g(50.3mmol), 수율 36%).

[0331]

(중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0332]

중간 물질 a 4.03g(16.0mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 1.17g(2.28mmol)을 용매 DMSO 22.8mL, Pd(OAc)₂ 144mg(0.643mmol), dppp 377mg(0.915mmol), edpa 4.2mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 시클로헥산/톨루엔으로 재결정을 하고, 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1029를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(α-NPPO)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.75g(1.70mmol), 수율 75%).

[0333]

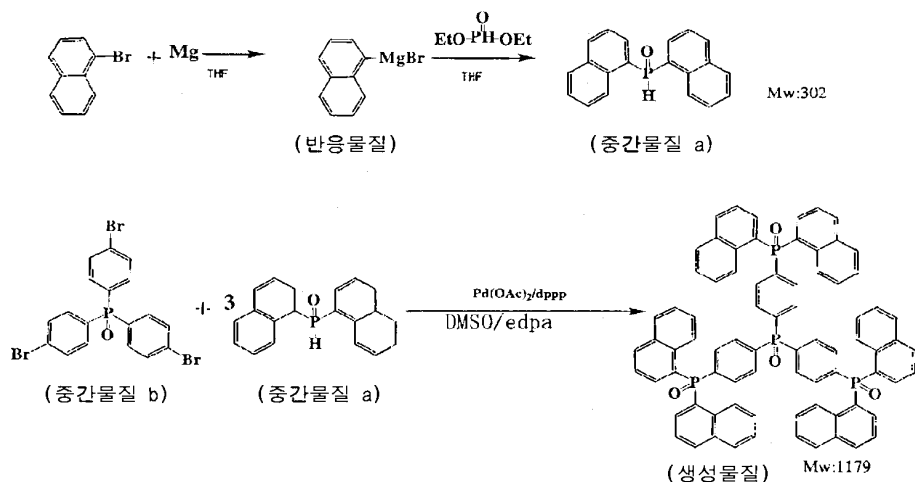
(실시예 12)

[0334]

4, 4', 4"-트리스(디-1-나프틸-포스포닐)-트리페닐포스핀옥사이드 [TPPO-(α-DNPO)Burst]의 합성

[0335]

TPPO-(α-DNPO)Burst를, 하기의 반응식과 같이, 디-1-나프틸포스핀옥사이드(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0336]

[0337] (중간 물질 a의 합성)

[0338] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘 12.6g(519mmol)에 1-브로모나프탈렌 114g(551mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리나르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 34.0g(246mmol)의 건조 THF 용액에 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 가열 환류하였다. 그 용액에 염산 용액(농도 18%) 200mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후 에테르로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=303을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 a인 것을 확인하였다(수량(收量) 52.8g(175mmol), 수율 71%).

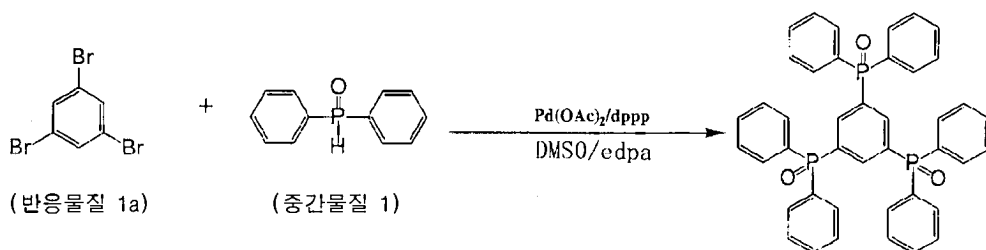
[0339] (중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

[0340] 중간 물질 a 13.59g(45mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 3.86g(7.5mmol)을 용매 DMSO 75mL, Pd(OAc)₂ 338mg(1.5mmol), dppp 927mg(2.25mmol), edpa 13.5mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 메탄올/톨루엔으로 재결정을 하여 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1179를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TPPO-(DNPO)Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 6.03g(5.11mmol), 수율 68%).

[0341] (실시예 13)

[0342] 1, 3, 5-트리스(디페닐포스피닐)벤젠 [TDPPOB라 한다] 의 합성

[0343] TDPPOB를, 하기의 반응식과 같이, 1, 3, 5-트리브로모벤젠(반응 물질 1a)과 디페닐포스핀옥사이드(중간 물질 1)를 이용하여 합성하였다.



[0344]

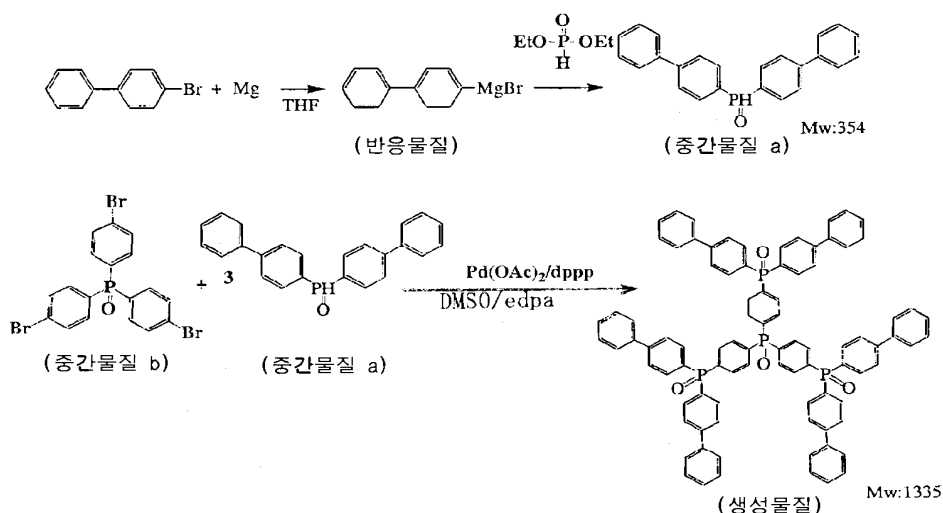
[0345] 시판하고 있는 1, 3, 5-트리브로모벤젠(반응 물질 1a) 0.63g(2mmol)과 디페닐포스핀옥사이드(중간 물질 1) 1.21g(6.0mmol)을 용매 DMSO 20mL, Pd(OAc)₂ 93mg(0.41mmol), edpa 3.7mL, dppp 261mg(0.63mmol)의 존재 하에 있어서 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름상을 분리하여 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 분리 후에 재결정을 하고, 또한 진공 중에서 승화 정제를 하였다. 얻어진 물질의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=679를 확인하고, 얻어진 물질이 목적으로 하는 TDPPOB(생성 물질)인 것을 확인하였다(수량(收量)

0.64g(0.94mmol), 수율 47%, Tg: 79.7℃).

(실시예 14)

트리스-(디비페닐-포스피닐)트리페닐포스핀옥사이드 [TRIS-(DBPPO)-TPPO-Burst] 의 합성

TRIS-(DBPPO)-TPPO-Burst 를, 하기의 반응식과 같이, DBPPO(중간 물질 a)의 합성, 중간 물질 a 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



(중간 물질 a의 합성)

질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 10.4g(428mmol)에 4-브로모비페닐 100.0g(388.5mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 29.5g(213.6mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 40mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 디에틸에테르에서 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=355를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 a인 것을 확인하였다(수량(收量) 22.73g(64.2mmol), 수율 30%).

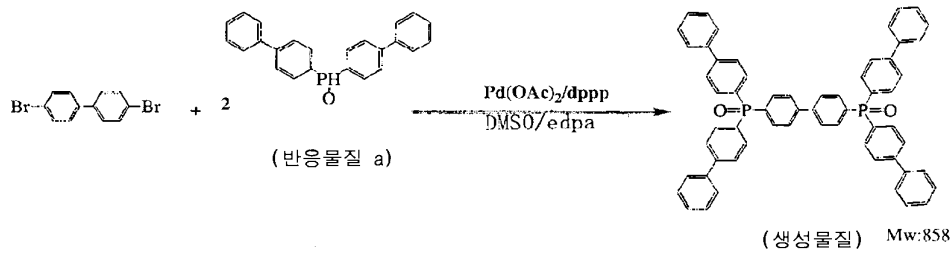
(중간 물질 a 및 b로부터의 합성)

중간 물질 a 18.5g(52.3mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 3.9g(7.6mmol)을 용매 DMSO 중, Pd(OAc)₂ 250mg(1.1mmol), dppp 460mg(1.1mmol), edpa 7.7mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 시클로헥산으로 재결정을 하여 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1335를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TRIS-(DBPPO)-TPPO-Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 2.8g(2.1mmol), 수율 28%).

(실시예 15)

비스-(디비페닐-포스피닐)-비페닐렌 [BIS(DBPPO)-BP]의 합성

[BIS(DBPPO)-BP] 를, 하기의 반응식과 같이, DBPPO(중간 물질 a) 및 4, 4' -디브로모비페닐로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0357]

[0358]

(중간 물질 a 및 4, 4' - 디브로모비페닐로부터의 합성)

[0359]

중간 물질 a 18.49g(52.2mmol)과, 4, 4' - 디브로모비페닐 3.61g(11.6mmol)을 용매 DMSO 중, Pd(OAc)₂ 250mg(1.1mmol), dppp 460mg(1.1mmol), edpa 7.9mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 재결정을 하고, 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=858을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는bIS(DBPPO)-BP인 것을 확인하였다(수량(收量) 7.7g(9.0mmol), 수율 77%).

[0360]

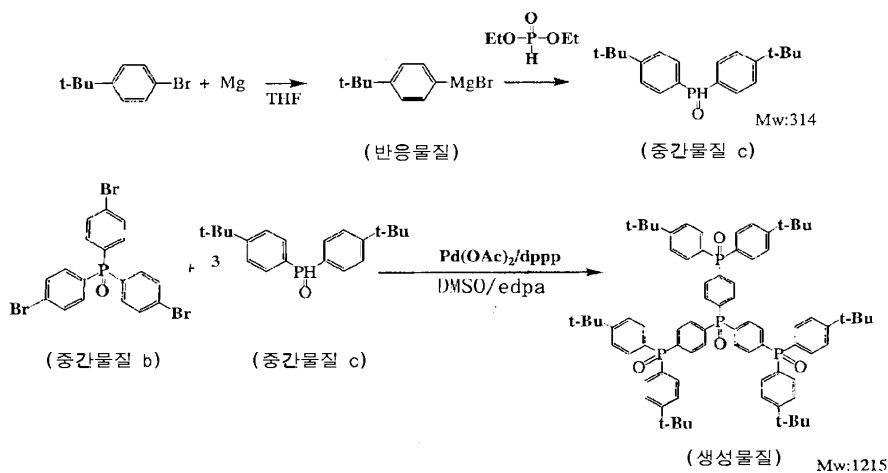
(실시예 16)

[0361]

트리스(t-부틸-디페닐-포스피닐)트리페닐포스핀옥사이드 [TRIS-(t-Bu-DPPO)-TPPO-Burst]의 합성

[0362]

TRIS-(t-Bu-DPPO)-TPPO-Burst를, 하기의 반응식과 같이, t-Bu-DPPO(중간 물질 c)의 합성, 중간 물질 c 및 b로부터의 합성이라는 공정으로 합성하였다.



[0363]

[0364]

(중간 물질 c의 합성)

[0365]

질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 2.85g(117.3mmol)에 4-tert-부틸-브로모벤젠 25.0g(117.3mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸 8.10g(58.66mmol)의 건조 THF 용액에 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 30mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 디에틸에테르로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량 +1=315를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 c인 것을 확인하였다(수량(收量) 8.65g(18.4mmol), 수율 47%).

[0366]

(중간 물질 c 및 b로부터의 합성)

[0367]

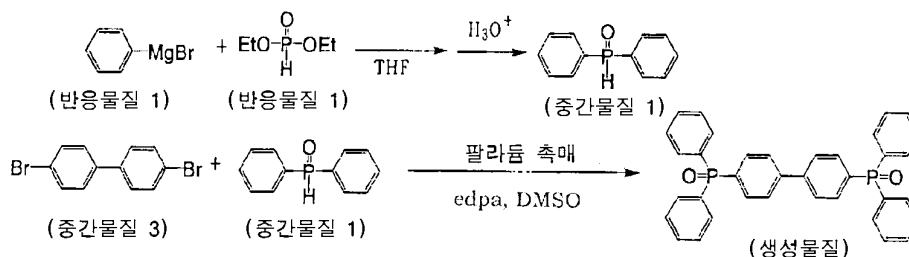
중간 물질 c 15.5g(49.4mmol)과, 중간 물질 b인 트리페닐포스핀옥사이드 4.2g(8.2mmol)를 용매 DMSO 중, Pd(OAc)₂ 270mg(1.2mmol), dppp 510mg(1.2mmol), edpa 8.4mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름층을 분리하고, 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고 충전

제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의한 분리 후에 톨루엔-클로로포름으로 재결정을 하여 백색 결정을 얻었다. 얻어진 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=1215를 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 TRIS-(t-Bu-DPPO)-TPPO-Burst인 것을 확인하였다(수량(收量) 1.5g(1.2mmol), 수율 15%).

[0368] (실시예 17)

[0369] 4, 4' -비스(디페닐포스포닐)-비페닐 [TPPO-Dimer]의 합성

[0370] TPPO-Dimer를, 하기의 반응식과 같이, 중간 물질 1인 디페닐포스포핀옥사이드의 합성, 중간 물질 1로부터의 합성이라는 공정을 경유하여 합성하였다.



[0371]

[0372] (중간 물질 1의 합성)

[0373] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 2.4g(98.8mmol)에 브로모벤젠 17.2g(110mmol)의 건조 THF 용액을 용매가 환류하지 않게 냉각하면서 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질 1)을 조제하였다. 그 용액에, 아인산디에틸(반응 물질 2) 5.18g(37.5mmol)의 건조 THF 용액을 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하고, 그 용액에 1mol/L 염산을 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름상을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔인 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후에 디에틸에테르보다 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=203을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 1인 것을 확인하였다. (3.57g(17.7mmol), 수율 47%)

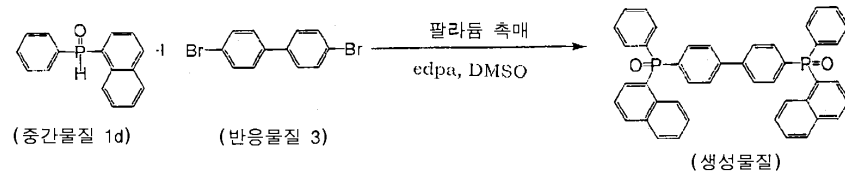
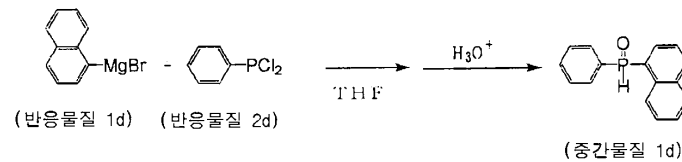
[0374] (중간 물질 1로부터의 합성)

[0375] 중간 물질 1의 4.04g(20mmol)과, 시판하고 있는 4, 4' -디브로모비페닐(반응 물질 3) 3.12g(10mmol)을 용매 DMSO 중, Pd(OAc)₂ 89.8mg(0.4mmol), dppp 247mg(0.6mmol), edpa 9mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름상을 분리하여 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 분리 후에 재결정을 하고, 또한 진공 중에서 승화 정제를 하였다. 얻어진 물질의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=555를 확인하고, 얻어진 물질이 목적으로 하는 TPPO-Dimer(생성 물질)인 것을 확인하였다. (4.56g(8.22mmol), 수율 82%)

[0376] (실시예 18)

[0377] [4, 4' -비스 [(1-나프틸)-페닐-포스포닐]] -비페닐 [α-NPPOB]의 합성

[0378] α-NPPOB를, 하기의 반응식과 같이, (1-나프틸)-페닐-포스포핀옥사이드(중간 물질 1d)의 합성, 중간 물질 1d로부터의 합성이라는 공정을 경유하여 합성하였다.



[0379]

[0380] (중간 물질 1d의 합성)

[0381] 질소 분위기 하에 있어서, 금속 마그네슘편 3.15g(129.6mmol)에 1-브로모나프탈렌 28.35g(137mmol)의 건조 THF 용액을 적하하고, 그리냐르 시약(반응 물질 1d)을 조제하였다. 그 용액을, 디클로로페닐포스핀(반응 물질 2d) 26.0g(145mmol)의 건조 THF 용액에 천천히 적하하였다. 적하 종료 후, 하룻밤 교반하였다. 그 용액에 염산 용액(농도 36%) 21mL를 적하하였다. 그 용액을 증류수/클로로포름으로 추출 후, 클로로포름층을 분리하고, 로터리 증발기로 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 또한 분리 후 시클로헥산으로 재결정을 하였다. 정출(晶出)한 결정의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량+1=253을 확인하고, 얻어진 결정이 목적으로 하는 중간 물질 1d인 것을 확인하였다(수량(收量) 12.7g(50.3mmol), 수율 36%).

[0382] (중간 물질 1d로부터의 합성)

[0383] 중간 물질 1 5.04g(20mmol)과 시판하고 있는 4, 4'-디브로모비페닐(반응 물질 3) 3.12g(10mmol)을 용매 DMSO 중, Pd(OAc)₂ 89.8mg(0.4mmol), dppp 247mg(0.6mmol), edpa 9mL의 존재 하, 100℃에서 반응시켰다. 그 용액을 클로로포름/증류수로 추출하고, 클로로포름상을 분리하여 농축하였다. 남은 점성 액체를 소량의 클로로포름에 녹이고, 충전제 실리카 겔의 칼럼 크로마토그래피에 의하여 분리하였다. 분리 후에 재결정을 하고, 또한 진공 중에서 승화 정제를 하였다. 얻어진 물질의 FAB 질량 분석을 하고, 분자량=655를 확인하고, 얻어진 물질이 목적으로 하는 α-NPPOB(생성 물질)인 것을 확인하였다(5.15g(7.87mmol), 수율 79%).

[0384] (실시에 19)

[0385] 실시예 17에서 조제한 TPPO-Dimer의 특성을 평가하였다.

[0386] [TPPO-Dimer의 성질]

[0387] (이온화 포텐셜, 밴드 갭)

[0388] 얻어진 TPPO-Dimer의 이온화 포텐셜을 리켄계기(주) 제조의 자외선 광전자 분광 분석 장치(AC-2)를 이용하여 측정한 바, 측정 범위의 6.8eV까지에서는 역치는 검출되지 않고 6.8eV 이상이었다. 밴드 갭은 4.07eV이었다. TPPO-Dimer는 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 바소큐프로 인(이온화 포텐셜: 6.8eV, 밴드 갭: 3.7eV)과 비교하여, 이온화 포텐셜이 높다고 예상되고, 또한 밴드 갭도 크다. 따라서, TPPO-Dimer는 정공 저지능이 높고, 여기자 가둠 효과가 높다. 따라서, 인광 발광 소자의 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 유망하다.

[0389] (유리 전이 온도)

[0390] TPPO-Dimer의 Tg를 세이코 전자사 제조 DSC-6200에 의하여 시차열분석 측정한 바, Tg가 90.8℃로 높은 값을 나타내었다. 이는 정공 수송 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 N, N'-비스(3-메틸페닐)-N, N'-비스(페닐)-벤지딘(TPD)의 Tg 63℃보다도 높고, TPPO-Dimer가 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0391] [TPPO-Dimer를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작]

[0392] 전자 수송 재료로서 TPPO-Dimer를 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하

와 같다.

- [0393] 투명 전극(ITO)/홀 수송층(TPD)/발광층(Alq_3)/전자 수송층(TPPO-Dimer)/음극(MgAg)
- [0394] 즉, ITO로 구성되는 투명 전극(100nm) 부착의 유리 기판 상에, TPD를 진공 증착법에 의하여 증착하고, 홀 수송층을 형성하였다. 진공도는 2.0×10^{-4} Pa이고(실시에 20 이하도 동일), 홀 수송층의 막 두께는 55nm이다. 홀 수송층 상에 발광층으로서 Alq_3 를 증착하여 성막하였다. 발광층의 막 두께는 20nm로 하였다. 증착 속도는 0.2nm/sec로 하였다. 발광층 상에 TPPO-Dimer를 이용하여 증착을 하고, 두께 30nm의 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층 상에 음극으로서 MgAg 전극을 100nm 증착하고 음극을 얻었다.
- [0395] (비교예 4)
- [0396] 전자 수송 재료로서 TPPO-Dimer를 이용하지 않고, 또한 발광층(Alq_3)의 막 두께를 50nm로 한 이외에는 실시예 19와 동일하게 하여 소자를 제작하고, 이를 비교예 4로 하였다.
- [0397] [유기 전계 발광 소자의 휘도-전압 특성]
- [0398] 실시예 19 및 비교예 4에 관계되는 소자에 전압을 각각 인가하여, 휘도-전압 특성을 조사하였다.
- [0399] 도 13은 실시예 19 및 비교예 4에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도를 나타낸다.
- [0400] 도 13에 나타내듯이, 실시예 19에서는 비교예 4보다도 저전압에서 발광이 보였다. 이에 의하여, TPPO-Dimer는 우수한 전자 수송성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.
- [0401] (실시예 20)
- [0402] 실시예 13에서 조제한 TDPPOB의 특성을 평가하였다.
- [0403] [TDPPOB의 성질]
- [0404] (이온화 포텐셜, 밴드 갭)
- [0405] TDPPOB의 이온화 포텐셜을 리켄계기주식회사 제조의 자외선 광전자 분광 분석 장치(AC-2)를 이용하여 측정한 바, 측정 범위의 6.8eV까지에서는 역치는 검출되지 않고 6.8eV 이상이였다. 밴드 갭은 3.98eV이였다. TDPPOB는 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 바소큐프로인(이온화 포텐셜: 6.8eV, 밴드 갭: 3.7eV)과 비교하여 이온화 포텐셜이 높다고 예상되고, 또한 밴드 갭도 크다. 따라서, TDPPOB는 정공 저지능이 높고, 여기자 가둠 효과가 높다. 따라서, 인광 발광 소자의 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 유망하다.
- [0406] (유리 전이 온도)
- [0407] 얻어진 TDPPOB의 Tg를 세이코전자사 제조 DSC-6200에 의하여 시차열분석 측정한 바, Tg가 79.7℃로 높은 값을 나타내었다. 이는 정공 수송 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 TPD의 Tg 63℃보다도 높고, TDPPOB가 내열성이 우수하다는것을 알 수 있다.
- [0408] [TDPPOB를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작]
- [0409] 전자 수송 재료로서 TDPPOB를 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하와 같다.
- [0410] 투명 전극(ITO)/홀 수송층(TPD)/발광층(Alq_3)/전자 수송층(TDPPOB)/음극(MgAg)
- [0411] 즉, 전자 수송 재료로서 TDPPOB를 이용하여 전자 수송층(막 두께는 30nm)을 형성한 이외에는 실시예 19와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0412] [유기 전계 발광 소자의 휘도-전압 특성]
- [0413] 실시예 20에 관계되는 유기 전계 발광 소자에 전압을 인가하여, 휘도-전압 특성을 조사하였다. 도 14는 실시예 20에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도를 나타내고, 상기한 비교예 4에 관계되는 소자의 그래프와 아울러 함께 나타낸다.
- [0414] 도 14에 나타내듯이, 실시예 20에서는 비교예 4보다 저전압에서 발광이 보였다. 이에 의하여, TDPPOB는 우수한

전자 수송성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

- [0415] (실시예 21)
- [0416] 실시예 4에서 조제한 TPPO-Trimer의 특성을 평가하였다.
- [0417] [TPPO-Trimer의 성질]
- [0418] (이온화 포텐셜, 밴드 갭)
- [0419] TPPO-Trimer의 이온화 포텐셜을 리켄계기주식회사 제조의 자외선 광전자 분광 분석 장치(AC-2)를 이용하여 측정한 바, 측정 범위의 6.8eV까지에서는 역치는 검출되지 않고 6.8eV 이상이었다. 밴드 갭은 4.02eV이었다. TPPO-Trimer는 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 바소큐프로인(이온화 포텐셜: 6.8eV, 밴드 갭: 3.7eV)과 비교하여 이온화 포텐셜이 높다고 예상되고, 또한 밴드 갭도 크다. 따라서, TPPO-Trimer는 정공 저지능이 높고, 여기자 가둠 효과가 높다. 따라서, 인광 발광 소자의 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 유망하다.
- [0420] (유리 전이 온도)
- [0421] 얻어진 TPPO-Trimer의 Tg를 세이코전자사 제조 DSC-6200에 의하여 시차열 분석 측정한 바, Tg가 105℃로 높은 값을 나타내었다. 이는 정공 수송 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 TPD(N, N'-비스(3-메틸페닐)-N, N'-비스(페닐)-벤지딘)의 Tg 63℃보다도 높고, TPPO-Trimer가 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
- [0422] [TPPO-Trimer를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작]
- [0423] 전자 수송 재료로서 TPPO-Trimer를 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하와 같다.
- [0424] 투명 전극(ITO)/홀 수송층(TPD)/발광층(Alq₃)/전자 수송층(TPPO-Dimer)/음극(MgAg)
- [0425] 즉, 전자 수송 재료로서 TPPO-Trimer를 이용하여 전자 수송층(막 두께는 30nm)을 형성한 이외에는 실시예 19와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0426] [유기 전계 발광 소자의 휘도-전압 특성]
- [0427] 실시예 21에 전압을 각각 인가하여, 휘도-전압 특성을 조사하였다. 도 15는 실시예 21에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도를 나타내고, 상기한 비교예 4에 관계되는 소자의 그래프와 아울러 함께 나타낸다.
- [0428] 도 15에 나타내듯이, 실시예 21에서는 비교예 4보다 저전압에서 발광이 보였다. 이에 의하여, TPPO-Trimer는 우수한 전자 수송성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.
- [0429] (실시예 22)
- [0430] 실시예 18에서 조제한 α-NPPOB의 특성을 평가하였다.
- [0431] [α-NPPOB의 성질]
- [0432] (이온화 포텐셜, 밴드 갭)
- [0433] 얻어진 α-NPPOB의 이온화 포텐셜을 리켄계기(주) 제조의 자외선 광전자 분광 분석 장치(AC-2)를 이용하여 측정한 바, 측정 범위의 6.8eV까지에서는 역치는 검출되지 않고 6.8eV 이상이었다. 밴드 갭은 3.92eV이었다. α-NPPOB는 전자 수송 재료, 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 바소큐프로인(이온화 포텐셜: 6.8eV, 밴드 갭: 3.7eV)과 비교하여 이온화 포텐셜이 높다고 예상되고, 또한 밴드 갭도 크다. 따라서, α-NPPOB는 정공 저지능이 높고, 여기자 가둠 효과가 높다. 따라서, 인광 발광 소자의 정공 저지 재료 및 여기자 가둠 재료로서 유망하다.
- [0434] (유리 전이 온도)
- [0435] 얻어진 α-NPPOB의 Tg를 세이코전자사 제조 DSC-6200에 의하여 시차열분석 측정한 바, Tg가 125℃로 높은 값을 나타내었다. 이는 정공 수송 재료로서 일반적으로 이용되고 있는 TPD(N, N'-비스(3-메틸페닐)-N, N'-비스(페닐)-벤지딘)의 Tg 63℃보다도 높고, α-NPPOB가 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

- [0436] [α-NPPOB를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작]
- [0437] 전자 수송 재료로서 NPPOB를 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 소자 구성의 자세한 것은 이하와 같다.
- [0438] 투명 전극(ITO)/홀 수송층(TPD)/발광층(Alq₃)/전자 수송층(α-NPPOB)/음극(MgAg)
- [0439] 즉, 전자 수송 재료로서 α-NPPOB를 이용하여 전자 수송층(막 두께는 30nm)을 형성한 이외에는 실시예 19와 동일하게 하여 소자를 제작하였다.
- [0440] [유기 전계 발광 소자의 휘도-전압 특성]
- [0441] 실시예 22에 전압을 각각 인가하여, 휘도-전압 특성을 조사하였다. 도 16은 실시예 22에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도를 나타내고, 상기한 비교예 4에 관계되는 소자의 그래프와 아울러 함께 나타낸다.
- [0442] 도 16에 나타내듯이, 실시예 22에서는 비교예 4보다도 저전압에서 발광이 보였다. 이에 의하여, α-NPPOB는 우수한 전자 수송성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

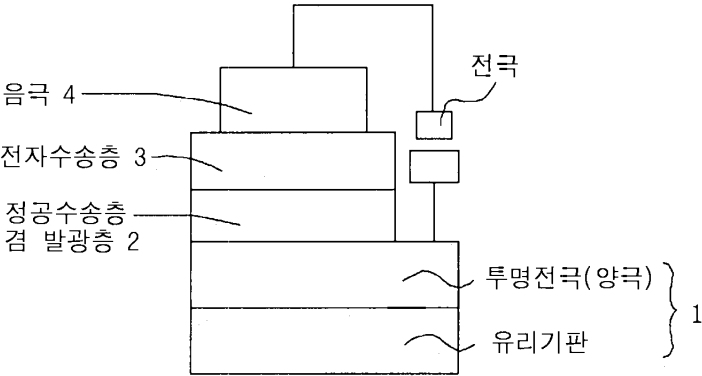
도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다.
- [0055] 도 2는 비교예 1에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다.
- [0056] 도 3은 상기의 실시예 1 및 비교예 1에 관계되는 소자의 전압-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0057] 도 4는 상기의 실시예 1 및 비교예 1에 관계되는 소자의 전류-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0058] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다.
- [0059] 도 6은 비교예 2에 관계되는 유기 전계 발광 소자를 나타내는 설명도이다.
- [0060] 도 7은 상기의 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자의 전압-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0061] 도 8은 상기의 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자의 전류-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0062] 도 9는 상기의 실시예 2 및 비교예 2에 관계되는 소자의 전압-EL 효율의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0063] 도 10은 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전압-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0064] 도 11은 상기의 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전류-휘도의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0065] 도 12는 상기의 실시예 3 및 비교예 3에 관계되는 소자의 전압-EL 효율의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0066] 도 13은 실시예 19 및 비교예 4에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0067] 도 14는 실시예 20 및 비교예 4에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0068] 도 15는 실시예 21 및 비교예 4에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0069] 도 16은 실시예 22 및 비교예 4에 관계되는 소자의 휘도-전압의 관계를 나타내는 특성도이다.
- [0070] <부호의 설명>
- [0071] 1 투명 전극 부착의 유리 기판
- [0072] 2 정공 수송층 겸 발광층
- [0073] 3 전자 수송층
- [0074] 4 음극
- [0075] 5 정공 주입층

도면

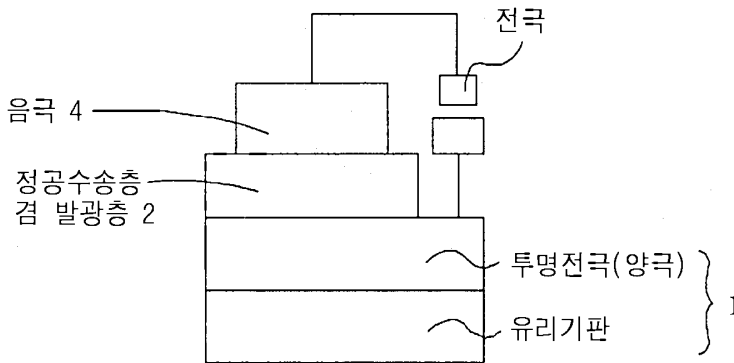
도면1

[실시에 1]

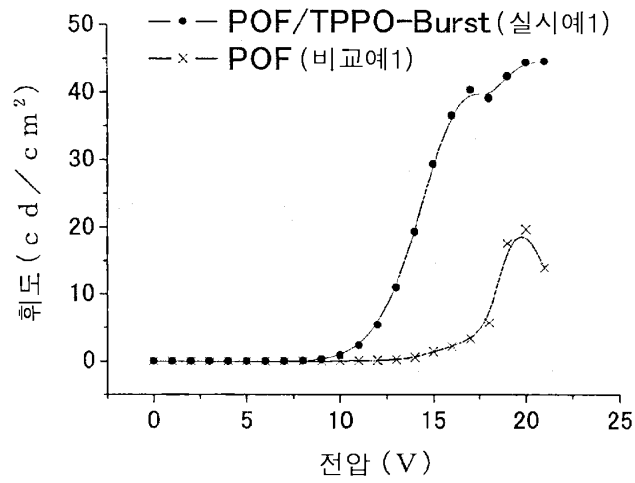


도면2

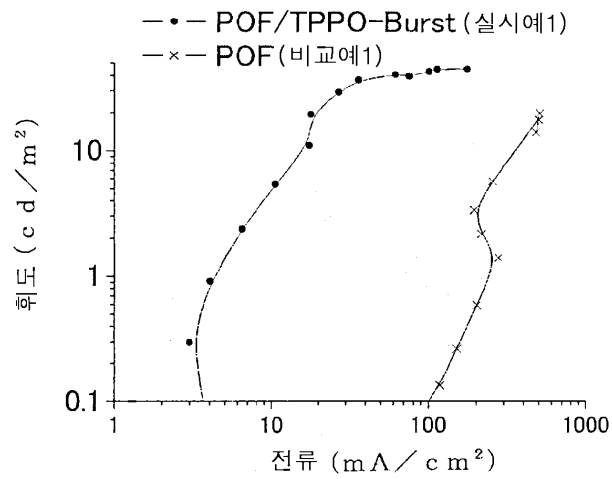
[비교예 1]



도면3

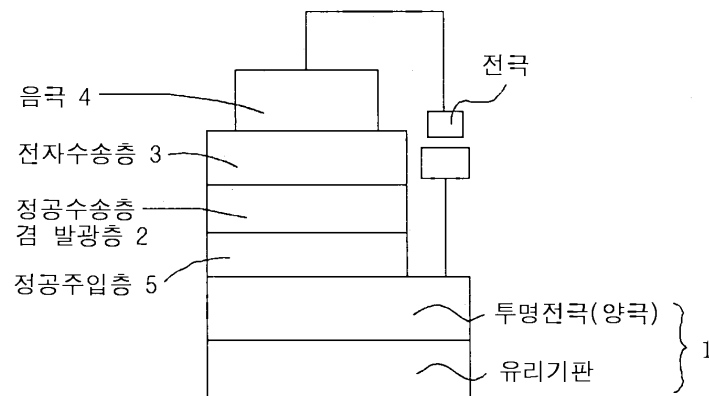


도면4

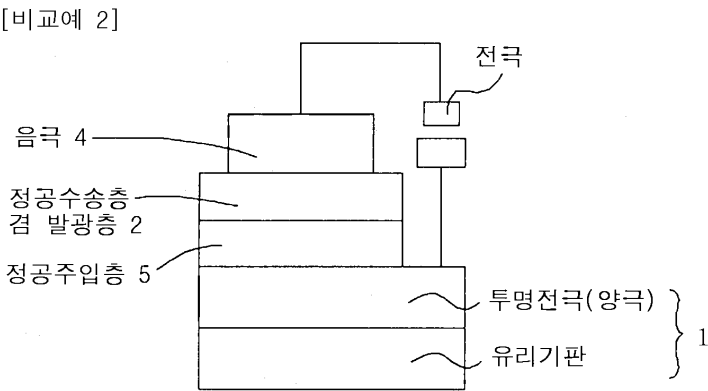


도면5

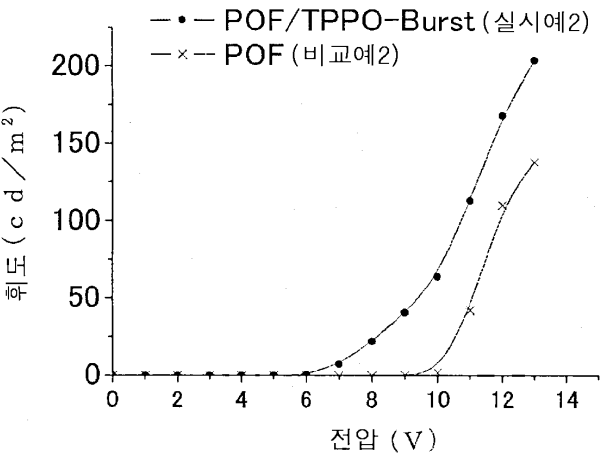
[실시예 2]



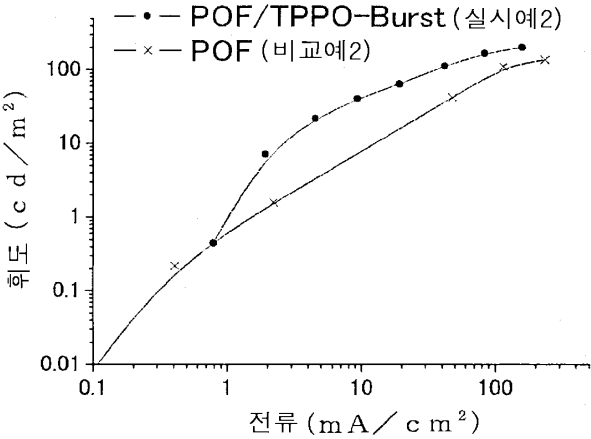
도면6



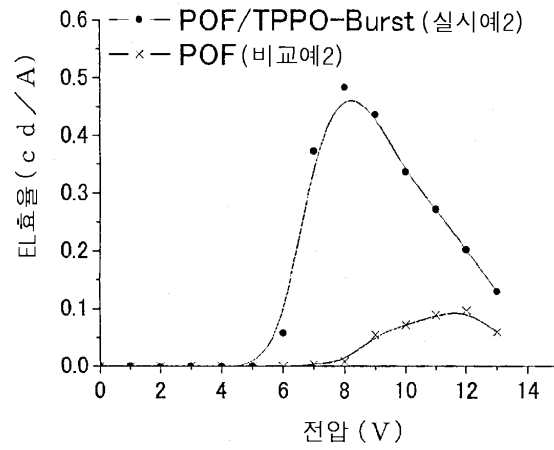
도면7



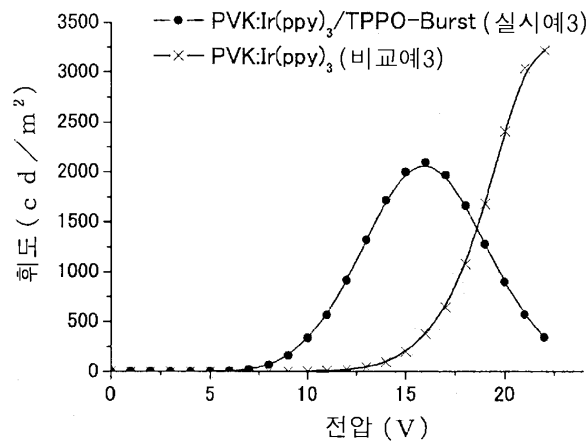
도면8



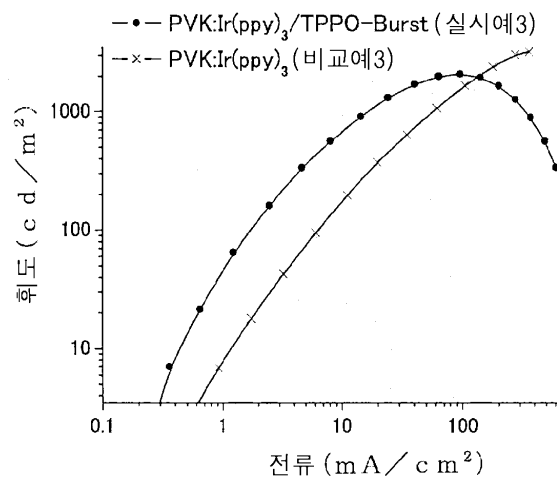
도면9



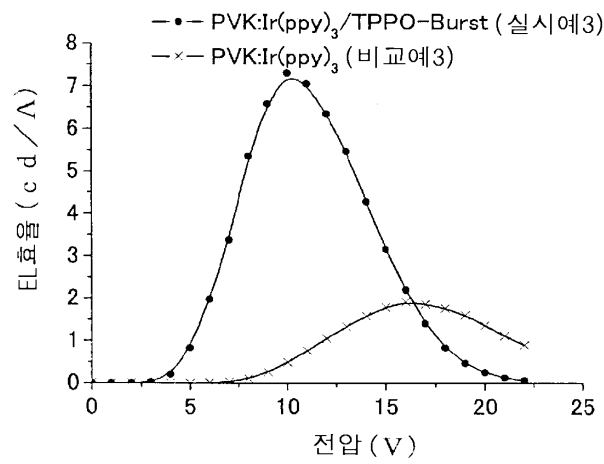
도면10



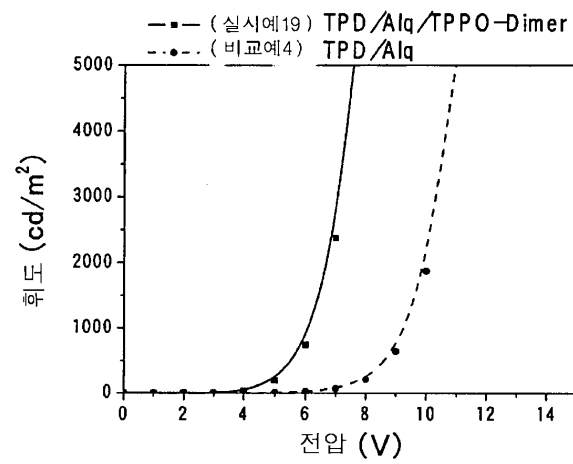
도면11



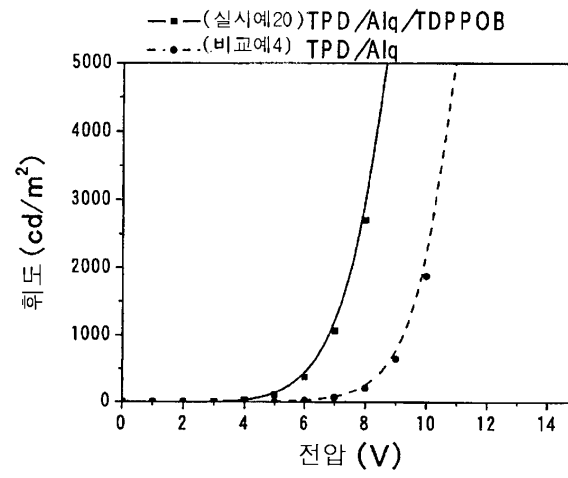
도면12



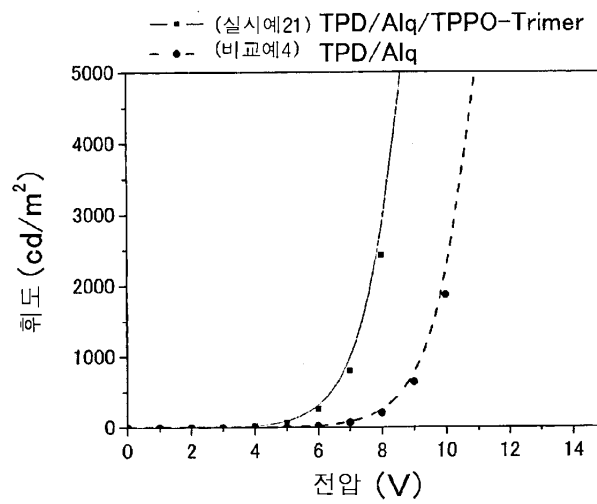
도면13



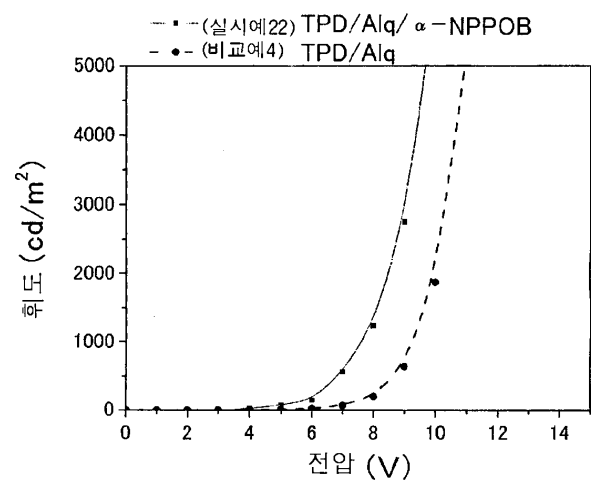
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	标题：有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR101222329B1	公开(公告)日	2013-01-15
申请号	KR1020067021477	申请日	2005-04-20
[标]申请(专利权)人(译)	九州有限公司书斋ryoku到款 大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	九州有限公司书斋ryoku到款 模具书房株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	九州有限公司书斋ryoku到款 模具书房株式会社		
[标]发明人	GOTO YASUYUKI 고토야스유키 NOTO MITSUHARU 노토미츠하루 HAYASHIDA TSUYOSHI 하야시다츠요시 ERA MASANAO 에라마사나오		
发明人	고토야스유키 노토미츠하루 하야시다츠요시 에라마사나오		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22 C07F9/53 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/56 C07F9/5329 H01L51/0007 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0042 H01L51/005 H01L51/0058 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5048		
代理人(译)	Chaejonggil		
优先权	2004124712 2004-04-20 JP		
其他公开文献	KR1020070015545A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机电致发光器件，包括插入在阳极和阴极之间的多个有机化合物层，该有机电致发光器件包括：由不溶于醇溶剂的有机化合物制成的空穴传输层；和通过湿法在空穴传输层上形成的电子传输层，一种含磷有机化合物，其中传输层的材料可溶于醇类溶剂，制备有机电致发光元件的方法和含磷有机化合物，以及制备含磷有机化合物的方法。

[실시예 1]

