



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월17일
 (11) 등록번호 10-1074445
 (24) 등록일자 2011년10월11일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7008258
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월07일
 심사청구일자 2008년11월07일
 (85) 번역문제출일자 2005년05월09일
 (65) 공개번호 10-2005-0086462
 (43) 공개일자 2005년08월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/035535
 (87) 국제공개번호 WO 2004/045002
 국제공개일자 2004년05월27일
 (30) 우선권주장
 10/291,338 2002년11월08일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02002015645 A1

(73) 특허권자
유니버시티 오브 쉐던 캘리포니아
 미국 캘리포니아주 90089 로스앤젤레스 맥클린톡
 애브뉴 3740 휴즈 센터 스위트 이이비 131 유에스
 씨 스티븐스
유니버설 디스플레이 코퍼레이션
 미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375
 (72) 발명자
마 빈
 미국 펜실베니아 15146 몬로에빌, 피노오크 درا
 이브 507
노올레스 데이비드 비.
 미국 펜실베니아 15613 아폴로, 블루베리 드라이
 브 1006
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 41 항

심사관 : 고영수

(54) 유기 발광 물질 및 장치

(57) 요약

유기 발광 장치가 제공된다. 그 장치는 아노드, 캐소드, 및 아노드와 캐소드 사이에 배치된 발광층을 포함한다. 발광층은 구조 (I)을 갖는 물질을 함유한다: M은 원자량 40 이상의 금속이고, m은 1 이상이고, n은 0 이상이고, R"은 H 또는 임의의 치환기이고, X는 보조 리간드이고, 그리고 A는 아릴 및 헤테로아릴 고리로 구성되는 군으로부터 선택되고, 그리고 B는 아릴 고리이다. 상기 물질의 광활성 리간드를 함유하는 물질이 또한 제공된다.

(72) 발명자

브라운 코리 에스

미국 펜실베이니아 15146 몬로에빌, 아파트 210, 제
레미 드라이브2100

머피 드류

미국 캘리포니아 90650 노와크, 파이어스톤 블루바
드 #108, 11635

툼슨 마크 이

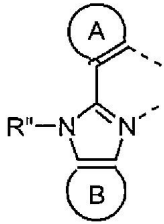
미국 캘리포니아 92807 애너하임, 페퍼 크릭 웨
이 4447

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 아노드;
- (b) 캐소드; 및
- (c) 아노드와 캐소드 사이에 배치된 발광층

을 포함하는 유기 발광 장치로서, 발광층이 이하의 구조를 가지는 리간드를 가지는 물질을 포함하는 것인 유기 발광 장치:



여기서 상기 리간드는 원자량 40 이상인 금속에 부착되며, 그리고 A는 아릴 및 헤테로아릴 고리로 구성되는 군으로부터 선택되고, B는 아릴 고리이고, 그리고 R''는 수소, 알킬, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택된다.

청구항 2

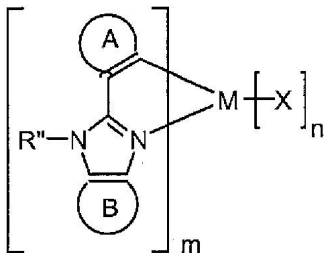
제1항에 있어서, A 및 B는 5 또는 6-원 아릴 고리계인 장치.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 발광층이 이하의 구조를 가지는 물질을 포함하는 것인 장치:



여기서 M은 원자량 40 이상의 금속이고, m은 1 이상이고, n은 0(zero) 이상이고, R''은 수소, 알킬, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되고, X는 보조 리간드이고, 그리고 A는 아릴 및 헤테로아릴 고리로 구성되는 군으로부터 선택되고, 그리고 B는 아릴 고리이다.

청구항 5

제4항에 있어서, A 및 B는 5 또는 6-원 아릴 고리계인 장치.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제4항에 있어서, A와 B 중 하나 이상이 알킬, 알콕시, 아미노, 할로겐, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되는 치환기를 포함하는 것인 장치.

청구항 9

제4항에 있어서, M이 Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, 및 Ag로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 장치.

청구항 10

제4항에 있어서, M이 Ir인 장치.

청구항 11

제4항에 있어서, M이 Pt인 장치.

청구항 12

제4항에 있어서, n이 0(zero)인 장치.

청구항 13

제4항에 있어서, 발광 물질이 중합체 내로 도입된 것인 장치.

청구항 14

제4항에 있어서, 발광 물질이 덴드리머(dendrimer) 내로 도입된 것인 장치.

청구항 15

제4항에 있어서, 발광층이 호스트 물질을 더 함유하는 것인 장치.

청구항 16

제15항에 있어서, 발광 물질이 상기 호스트 물질 중의 도펀트(dopant)인 장치.

청구항 17

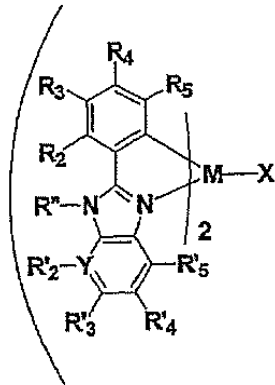
제4항에 있어서, 발광 물질이 발광 물질의 순수한 필름(neat film)으로 구성되는 것인 장치.

청구항 18

제9항에 있어서, m이 2이고, 그리고 n이 1인 장치.

청구항 19

제4항에 있어서, 발광층이 이하의 구조를 가지는 물질을 포함하는 것인 장치:



여기서

M은 Ir이고;

Y는 C이고;

R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4, 및 R'5는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 할로젠, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되고;

R"는 수소, 알킬, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되고; 그리고

여기서 다수의 치환기가 존재하는 경우, R", R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5는 R", R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5 기 중의 다른 하나에 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 20

삭제

청구항 21

제19항에 있어서, R3, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5는 각각 수소 원자이고, R2는 F이고, R4는 F이고, R"는 -CH₃이고, X는 피콜리네이트인 장치.

청구항 22

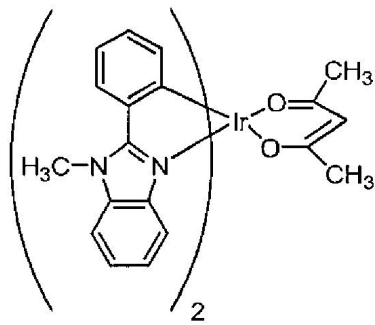
제19항에 있어서, R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5가 각각 수소 원자이고, R"가 -CH₃이고, 그리고 X가 아세틸아세토네이트인 장치.

청구항 23

제19항에 있어서, R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5 기 중 하나 이상이 R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5 기 중 다른 하나에 연결되어 고리를 형성하는 것인 장치.

청구항 24

제4항에 있어서, 발광층이 이하의 구조를 가지는 물질을 포함하는 것인 장치:

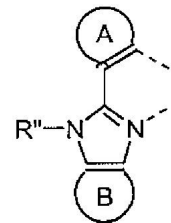


청구항 25

제4항에 있어서, 상기 장치가 루미넌스(luminance) 500 cd/m²에서 발광 효율 22.5 cd/A 이상인 장치.

청구항 26

이하의 구조를 가지는 리간드를 가지는 발광 물질:



여기서 상기 리간드는 원자량 40 이상인 금속에 부착되며, A는 아릴 및 헤테로아릴 고리로 구성되는 군으로부터 선택되고, B는 아릴 고리이고, 그리고 R''는 수소, 알킬, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택된다.

청구항 27

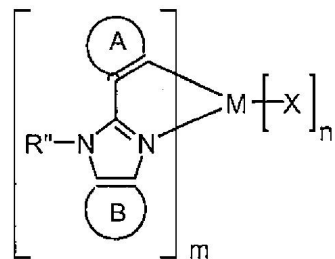
제26항에 있어서, A 및 B는 5 또는 6-원 아릴 고리계인 발광 물질.

청구항 28

삭제

청구항 29

제26항에 있어서, 이하의 구조를 가지는 발광 물질:



여기서 M은 원자량 40 이상의 금속이고, m은 1 이상이고, n은 0(zero) 이상이고, R''는 수소, 알킬, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되고, X는 보조 리간드이고, 그리고 A는 아릴 및 헤테로아릴 고리로 구성되는 군으로부터 선택되고, 그리고 B는 아릴 고리이다.

청구항 30

제29항에 있어서, A 및 B는 5 또는 6-원 아릴 고리계인 발광 물질.

청구항 31

삭제

청구항 32

제29항에 있어서, A와 B 중 하나 이상이 알킬, 알콕시, 아미노, 할로젠, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알키닐로 구성되는 군으로부터 선택되는 치환기를 포함하는 것인 발광 물질.

청구항 33

삭제

청구항 34

제29항에 있어서, M이 Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, 및 Ag로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 발광 물질.

청구항 35

제29항에 있어서, M이 Ir인 발광 물질.

청구항 36

제29항에 있어서, M이 Pt인 발광 물질.

청구항 37

제29항에 있어서, n이 0(zero)인 발광 물질.

청구항 38

제29항에 있어서, 발광 물질이 중합체 내로 도입된 것인 발광 물질.

청구항 39

제29항에 있어서, 발광 물질이 덴드리머 내로 도입된 것인 발광 물질.

청구항 40

제29항에 있어서, 발광층이 호스트 물질을 더 함유하는 것인 발광 물질.

청구항 41

제40항에 있어서, 발광 물질이 상기 호스트 물질 중의 도펀트인 발광 물질.

청구항 42

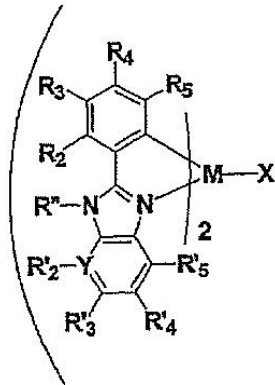
제29항에 있어서, 발광 물질이 발광 물질의 순수한 필름으로 구성되는 것인 발광 물질.

청구항 43

제34항에 있어서, m이 2이고, 그리고 n이 1인 발광 물질.

청구항 44

제29항에 있어서, 발광 물질이 이하의 구조를 가지는 물질을 함유하는 것인 발광 물질:



여기서

M은 Ir이고;

Y는 C이고;

R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄, 및 R'₅는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 할로젠, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알킬닐로 구성되는 군으로부터 선택되고;

R''는 수소, 알킬, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 및 알킬닐로 구성되는 군으로부터 선택되고; 그리고

여기서 다수의 치환기가 존재하는 경우, R'', R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ 및 R'₅는 R'', R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ 및 R'₅ 기 중의 다른 하나에 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 45

삭제

청구항 46

제44항에 있어서, R₃, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ 및 R'₅는 각각 수소 원자이고, R₂는 F이고, R₄는 F이고, R''는 -CH₃이고, X는 피콜리네이트인 발광 물질.

청구항 47

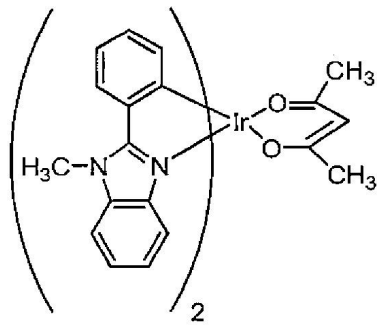
제44항에 있어서, R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ 및 R'₅가 각각 수소 원자이고, R''가 -CH₃이고, 그리고 X가 아세틸아세토네이트인 발광 물질.

청구항 48

제44항에 있어서, R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ 및 R'₅ 기 중 하나 이상이 R₂, R₃, R₄, R₅, R'₂, R'₃, R'₄ 및 R'₅ 기 중 다른 하나에 연결되어 고리를 형성하는 것인 장치.

청구항 49

제29항에 있어서, 이하의 구조를 가지는 발광 물질:



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 장치 (OLED)에 관한 것이며, 및 더 구체적으로는 그 장치에 사용되는 유기 물질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 여러 가지 이유로 광전자식 장치에 유기 물질을 사용하는 것이 바람직하게 증가하고 있다. 그런 장치에 사용되는 많은 물질은 상대적으로 저렴하며, 따라서 유기 광전자식 장치는 무기 장치에 대해 비용적 장점에 대한 잠재력을 가진다. 게다가, 유기 물질의 고유한 성질, 예컨대 그들의 가요성(flexibility)은, 그들로 하여금 가요성 기재 상에서의 조립과 같은 특별한 응용에 잘 들어맞도록 한다. 유기 광전자식 장치의 예는 유기 발광 장치 (OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광볼타전지, 및 유기 광검출기를 포함한다. OLED의 경우, 유기 물질은 종래의 물질에 대해 성능상의 장점을 가질 수 있다. 예컨대, 유기 발광층이 빛을 방출하는 과정은 일반적으로 적절한 도펀트(dopant)에 의해 용이하게 튜닝될 수 있다.

[0003] 본원에 사용된 것으로서, 용어 "유기"는 유기 광전자식 장치를 조립하는데 사용될 수 있는 중합체 분자 뿐 아니라 소형 분자 유기 물질을 포함한다. "소형 분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 의미하며, "소형 분자"는 실질적으로 대형일 수 있다. 소형 분자는 어떤 환경에서는 반복하는 단위를 포함할 수 있다. 예컨대, 치환기로서 긴 체인 알킬기를 사용하는 것은 "소형 분자" 클래스로부터 분자를 제거하지 않는다. 소형 분자는 또한 중합체 내로, 예컨대 중합체 백본 또는 백본의 일부 상에 펜던트 기로 도입될 수 있다. 소형 분자는 또한 덴드리머(dendrimer)의 코어 모이어티로 작용할 수 있으며, 코어 모이어티 상에 구축된 일련의 화학적 결합으로 구성된다. 덴드리머의 코어 모이어티는 형광 또는 인광 소형 분자 발광기일 수 있다.

[0004] OLED는 장치에 걸쳐 전압이 인가될 때 빛을 방출하는 얇은 유기 필름을 사용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명, 및 역광조명과 같은 응용에 사용되기 위한 관심이 증가하는 기술이 되어가고 있다. 몇개의 OLED 물질 및 구조가 미국 특허 5,844,363, 6,303,238, 및 5,707,745에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.

[0005] OLED 장치는 일반적으로 (항상은 아니지만) 1 이상의 전극을 통해 빛을 방출하는 경향이 있으며, 1 또는 그 이상의 투명 전극이 유기 광전자식 장치에 있어 유용할 수 있다. 예컨대, 투명 전극 물질, 예컨대 인듐 틴 옥사이드(ITO)가, 바닥 전극으로 사용될 수 있다. 투명 탑 전극, 예컨대 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용된 미국 특허 5,703,436 및 5,707,745에 개시된 것이 또한 사용될 수 있다. 바닥 전극을 통해서만 빛을 방출하는 경향의 장치의 경우, 탑 전극은 투명하지 않아도 되며, 높은 전기 전도성을 가지면서 두껍고 그리고 반사형 금속 층을 포함할 수 있다. 유사하게, 탑 전극을 통해서만 빛을 방출하는 경향의 장치의 경우, 바닥 전극은 반투명이거나 및/또는 반사형일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우, 더 두꺼운 층을 사용하는 것이 더 나은 전도성을 제공하며, 그리고 반사형 전극을 사용하는 것은, 투명 전극에 대한 역광을 반사함으로써 다른 전극을 통해 방출되는 빛의 양을 증가시킬 수 있다. 두 전극이 다 투명한 경우, 완전 투명 장치가 또한 조립될 수 있다. 측면 발광 OLED가 또한 조립될 수 있으며, 그런 장치에서는 하나 또는 두 전극이 반투명이거나 또는 반사형일 수 있다.

[0006] 본원에 사용된 것으로서, "탑"은 기재로부터 가장 멀다는 의미이며, "바닥"은 기재로부터 가장 가깝다는 의미이다. 예컨대, 두 전극을 가지는 장치의 경우, 바닥 전극은 기재로부터 가장 가까운 전극이고, 그리고 일반적으로 첫번째 조립된 전극이다. 바닥 전극은 두 표면을 가지며, 바닥 표면이 기재와 가장 가깝고, 탑 표면은 기재로부

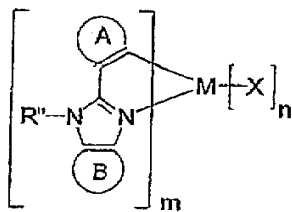
터 더 멀리 있다. 첫번째 층이 두번째 층 상에 "걸쳐 배치된" 것으로 설명된 경우, 첫번째 층은 기계로부터 더 멀리 배치된다. 첫번째 층이 두번째 층과 "물리적으로 접촉"한다고 특정되지 않는 한, 첫번째와 두번째 층 사이에는 다른 층들이 존재할 수 있다. 예컨대, 그 사이에 다양한 유기 층들이 있음에도 불구하고, 캐소드가 아노드에 "걸쳐 배치된" 것으로 설명될 수 있다.

[0007] 인광 발광 물질에 대한 하나의 응용은 완전 컬러 디스플레이이다. 그런 디스플레이에 대한 산업 표준은, "포화" 컬러라고 언급되는 것인 특정 컬러를 방출하도록 적용된 픽셀을 요구한다. 구체적으로, 이들 표준은 포화 레드, 그린, 및 블루 픽셀을 요구한다. 컬러는 CIE 좌표를 사용하여 측정될 수 있으며, 당업계에서 공지되어 있다. CIE 좌표는 H. Zollinger, "Color Chemistry" VCH Publishers, 1991 및 H. J. A. Dartnall, J. K. Bowmaker, and J. D. Mollon, Proc. Roy. Soc. B (London), 1983, 220, 115-130에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.

[0008] 인광 발광 물질에 대한 다른 응용은 디스플레이, 완전 컬러 또는 달리 말하면, 배터리에 의해 전원이 공급되는 것, 예컨대 이동 전화기 또는 디지털 카메라의 디스플레이이다. 그런 응용의 경우, 효율적인 발광이 배터리 수명을 현저하게 연장시킬 수 있기 때문에, 그리고/또는 더 소형의 배터리를 사용하는 것을 가능하게 하기 때문에, 전원 효율이 특히 중요한 파라미터이다. 얇은 부피의 전원이 조명 제품에 사용되기 때문에, 조명은 효율이 특히 중요한 또다른 응용이다. 많은 다른 응용에 있어서 효율 또한 중요하다. 게다가, 비효율적인 장치는 일반적으로 빛을 방출하는 대신에 열로 전원을 소비하기 때문에, 그리고 열은 장치의 수명에 악영향을 미칠 수 있기 때문에, 고효율은 더 긴 수명을 유도할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0009] 유기 발광 장치가 제공된다. 그 장치는 아노드, 캐소드, 및 아노드와 캐소드 사이에 배치된 발광층을 포함한다. 발광층은 이하의 구조를 가지는 물질을 포함한다:



[0010] 여기서 M은 원자량 40 이상의 금속이고, m은 1 이상이고, n은 0(zero) 이상이고, R''은 H 또는 임의의 치환기이고, X는 보조 리간드이고, 그리고 A는 아릴 및 헤테로아릴 고리로 구성되는 군으로부터 선택되고, 그리고 B는 아릴 고리이다. 상기 물질의 광활성 리간드를 포함하는 물질이 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 별개의 전자 수송층, 홀 수송층, 및 발광층, 뿐 아니라 다른 층을 가지는 유기 발광 장치를 보여준다.

[0014] 도 2는 전자 수송층을 가지지 않는 역 유기 발광 장치를 보여준다.

[0015] 도 3은 다양한 장치에 대해 발광 효율 η_v 루미넌스의 플랏을 보여준다.

[0016] 도 4는 다양한 장치에 대해 외부 양자 효율 η_{ext} 루미넌스의 플랏을 보여준다.

발명의 상세한 설명

[0018] 일반적으로, OLED는 아노드와 캐소드에 전기적으로 연결되고 그리고 아노드와 캐소드 사이에 배치된 하나 이상의 유기 층을 포함한다. 전류가 인가될 때, 그 유기 층(들) 내로 아노드는 홀을 주입하고 그리고 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 홀과 전자는 각각 반대로 하전된 전극을 향해 이동한다. 동일한 분자 상에 전자와 홀이 편재될 때, 여기된 에너지 상태를 갖는 전가-홀 쌍이 편재되고, "엑시톤"이 형성된다. 엑시톤이 광발광 메커니즘을 통해 이완될 때 빛이 방출된다. 어떤 경우, 엑시톤이 엑시머 또는 엑시플렉스 상에 편재될 수 있다. 비-발광 메커니즘, 예컨대 열 이완이 또한 발생할 수 있지만, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 고려된다.

[0019] 초기 OLED는 그들의 싱글렛 상태("형광")로부터 발광하는 발광 분자를 사용하였으며, 이것은 예컨대, 미국 특허 4,769,292에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 형광 발광은 일반적으로 10 나노초 이하의 시간 프레임으로 발생한다.

- [0020] 더 최근에는, 트리플렛 상태("인광")로부터 발광하는 발광 물질을 가지는 OLED가 이하에서 연구되었으며, Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices", Nature, vol.395, 151-154, 1998; ("Baldo-I") 및 Baldo et al., "Very high-efficiency Green Organic light-emitting Devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4-6 (1999) ("Baldo-II"), 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 인광은 전이될 때 스핀 상태의 변화를 요구하며, 양자 역학에서는 그런 전이가 잘 일어나지 않는다고 하기 때문에, "금지된" 전이라고 언급된다. 결과적으로, 인광은 일반적으로 10 나노초 이상을 초과하는 시간 프레임으로 발생하며, 통상적으로 100 나노초 이상이다. 만약 인광의 자연 발광 수명이 너무 길다면, 트리플렛은 비-발광으로 붕괴될 수 있으며, 따라서 빛이 방출되지 않게 된다. 유기 인광은 또한 매우 낮은 온도에서 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로원자를 포함하는 분자 중에서 종종 발견된다. 2,2'-비피리딘이 그런 분자이다. 비-발광 붕괴 메카니즘은 통상적으로 온도 의존적이며, 따라서 액체 질소 온도에서 인광을 나타내는 물질이 실온에서는 인광을 나타내기 않게 된다. 그렇지만, Baldo에 의해 설명된 바와 같이, 이 문제점은 실온에서 인광인 인광 화합물을 선택함으로써 해결될 수 있게 되었다.
- [0021] 일반적으로, OLED 중 엑시톤은 약 3:1의 비율로, 즉, 대략 75% 트리플렛 및 25% 싱글렛으로 생성되는 것으로 여겨진다. Adachi et al., "Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device", J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001) 참조, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 많은 경우, 싱글렛 엑시톤은 "시스템간 교차"에 의해 트리플렛 여기 상태로 그들의 에너지를 용이하게 전이시킬 수 있으며 트리플렛 엑시톤은 싱글렛 여기 상태로 그들의 에너지를 용이하게 전이할 수 없다. 결과적으로, 100% 내부 양자 효율은 이론적으로 인광 OLED에서 가능하다. 형광 장치에서, 일반적으로 장치를 가열시키는 비발광 붕괴로 트리플렛 엑시톤의 에너지를 잃게 되고, 더 낮은 내부 양자 효율을 초래하게 된다. 트리플렛 여기 상태로부터 방출하는 인광 물질을 사용하는 OLED는, 예컨대, 미국 특허 6,303,238에 개시되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.
- [0022] 트리플렛 여기 상태로부터 중간 비-트리플렛 상태까지 발광 붕괴가 발생하는 전이에 의해 인광이 선행할 수 있다. 예컨대, 란탄족 원소에 배워된 유기 분자는 란탄족 금속 상에 편재된 여기 상태로부터 종종 인광을 발한다. 그렇지만, 그런 분자는 트리플렛 여기 상태로부터 직접 인광을 발하지 않지만 대신에 란탄족 금속 이온 상에 중앙 집중된 원자 여기 상태로부터 방출한다. 유로퓸 디케토네이트 착화합물은 이들 유형의 종의 하나의 균을 예시한다.
- [0023] 트리플렛으로부터의 인광은 유기 분자를 높은 원자 번호의 원자에 가까이 가둠으로써, 바람직하게는 결합을 통해 형광에 대해 향상될 수 있다. 중원자(heavy atom) 효과라고 불리는 이 현상은 스핀-궤도 커플링으로 알려진 메카니즘에 의해 생성된다. 그런 인광 전이는 유기금속 분자 예컨대 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (III)의 여기 금속-리간드 전하 전이 (MLCT) 상태로부터 관찰될 수 있다.
- [0024] 도 1은 유기 발광 장치(100)를 보여준다. 도면은 반드시 스케일대로 그려질 필요는 없다. 장치(100)는 기재(110), 아노드(115), 홀 주입층(120), 홀 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 홀 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155), 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1도전층(162) 및 제2도전층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 장치(100)는 기재된 층들을 순서대로 침착시킴으로써 조립될 수 있다.
- [0025] 기재(110)는 바람직한 구조적 성질을 구비한 임의의 적절한 기재일 수 있다. 기재(110)는 가요성이거나 또는 견고성일 수 있다. 기재(110)는 투명, 반투명 또는 불투명일 수 있다. 플라스틱과 유리는 바람직한 견고성 기재 물질의 예이다. 플라스틱과 금속 호일은 바람직한 가요성 기재 물질의 예이다. 기재(110)는 회로 조립을 돕기 위한 반도체 물질일 수 있다. 예컨대, 기재(110)는 기재 상에 연속적으로 침착된 OLED를 제어할 수 있는 회로가 조립되는 실리콘(silicon) 웨이퍼일 수 있다. 다른 기재가 사용될 수 있다. 기재(110)의 물질 및 두께는 목적하는 구조적 및 광학적 성질을 얻기 위해 선택될 수 있다.
- [0026] 아노드(115)는 유기 층들에 홀을 수송하도록 충분히 전도성인 임의의 적절한 아노드일 수 있다. 아노드(115)의 물질은 바람직하게는 약 4 eV 이상의 일함수를 가진다("고 일함수 물질"). 바람직한 아노드 물질은 전도성 금속 옥사이드, 예컨대 인듐 틴 옥사이드(ITO) 및 인듐 아연 옥사이드(IZO), 알루미늄 아연 옥사이드(AlZnO), 및 금속류를 포함한다. 아노드(115) (및 기재(110))는 바닥-발광 장치를 생성하도록 충분히 투명일 수 있다. 바람직한 투명 기재 및 아노드 조합은 상업상 구입할 수 있는 것인 유리 또는 플라스틱 (기재) 상에 침착된 ITO (아노드)이다. 가요성 및 투명 기재-아노드 조합은 미국 특허 5,844,363에 개시되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 아노드(115)는 불투명 및/또는 반사형일 수 있다. 반사형 아노드(115)는 장치의 탑

로부터 발광된 빛의 양이 증가하는 일부 탑-발광 장치에 바람직할 수 있다. 아노드(115)의 물질 및 두께는 목적하는 전도성 및 광학적 성질을 얻기 위해 선택될 수 있다. 아노드(115)가 투명한 경우, 목적하는 전도성을 제공하기에 충분히 두껍지만, 목적하는 투명도를 제공하도록 충분히 얇은, 특정 물질에 대한 두께의 범위가 있을 수 있다. 다른 아노드 물질 및 구조가 사용될 수 있다.

[0027] 홀 수송층(125)은 홀을 수송할 수 있는 물질을 함유할 수 있다. 홀 수송층(130)은 고유할 수 있거나(도핑되지 않거나), 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도성을 향상시키는데 사용될 있다. α -NPD 및 TPD는 고유한 홀 수송층의 예이다. p-도핑된 홀 수송층의 예는 1:50의 몰비로 F_4 -TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이며, 미국 특허출원 10/173,682 (Forrest et al.)에 개시되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 다른 홀 수송층이 사용될 수 있다.

[0028] 발광층(135)은 전류가 아노드(115)와 캐소드(160) 사이를 통과할 때 발광할 수 있는 유기 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 발광층(135)은 인광 발광 물질을 함유하지만, 그렇지만 형광 발광 물질 또한 사용될 수 있다. 더 높은 발광 효율은 그런 물질과 관련되기 때문에 인광 물질이 바람직하다. 발광층(135)은 또한 전자 및/또는 홀을 수송할 수 있으면서, 전자, 홀, 및/또는 엑시톤을 트랩핑할 수 있는 발광 물질로 도핑된 호스트 물질을 함유할 수 있으며, 따라서 엑시톤이 발광 물질로부터 광발광 메커니즘을 통해 이완된다. 발광층(135)은 수송 및 발광 성질을 조합한 단일 물질을 함유할 수 있다. 발광 물질이 도펀트 또는 주구성이라면, 발광층(135)은 발광 물질의 발광을 튜닝하는 도펀트와 같은 다른 물질을 함유할 수 있다. 발광층(135)은 빛의 목적하는 스펙트럼을 방출할 수 있는 복수의 발광 물질을 조합하여 포함할 수 있다. 인광 발광 물질의 예는 $Ir(ppy)_3$ 을 포함한다. 형광 발광 물질의 예는 DCM 및 DMQA를 포함한다. 호스트 물질의 예는 Alq_3 , CBP 및 mCP를 포함한다. 발광 및 호스트 물질의 예는 미국 특허 6,303,238 (Thompson et al.)에 개시되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 발광 물질은 다수의 방식으로 발광층(135)에 함유될 수 있다. 예컨대, 발광 소형 분자가 중합체 또는 덴드리머 분자 내로 도입될 수 있다. 다른 발광층 물질 구조가 사용될 수 있다.

[0029] 전자 수송층(140)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 함유할 수 있다. 전자 수송층(140)은 고유할 수 있거나(도핑되지 않거나), 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도성을 향상시키는데 사용될 있다. Alq_3 는 고유한 전자 수송층의 예이다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 1:1의 몰비로 Li으로 도핑된 BPhen이며, 미국 특허출원 10/173,682 (Forrest et al.)에 개시되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 다른 전자 수송층이 사용될 수 있다.

[0030] 캐소드(160)는 본 기술분야에 공지된 임의의 적절한 물질 또는 물질들의 조합일 수 있으며, 그런 캐소드(160)는 장치(100)의 유기 층들 내로 전자를 운반할 수 있으며 그들을 주입할 수 있다. 캐소드(160)는 투명 또는 불투명일 수 있으며, 반사형일 수 있다. 금속 및 금속 옥사이드가 적절한 캐소드 물질의 예이다. 캐소드(160)는 단일 층일 수 있거나, 또는 화합물 구조를 가질 수 있다. 도 1은 금속 박층(162) 및 더 두꺼운 전도성 금속 옥사이드 층(164)을 갖는 화합물 캐소드(160)를 보여준다. 화합물 캐소드에서, 더 두꺼운 층(164)에 바람직한 물질은 ITO, IZO, 및 기타 본 기술분야에 공지된 물질을 포함한다. 미국 특허 5,703,436 및 5,707,745에 알려져 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었으며, 금속 예컨대 Mg:Ag의 박층을 갖는 화합물 캐소드를 포함하며, 과도하게 투명하며, 전기적으로 전도성이며, 스퍼터(sputter)-침착된 ITO 층으로 된 캐소드의 예를 개시하고 있다. 밑에 놓인 유기 층과 접촉하는 캐소드(160)의 일부는, 그것이 단일층 캐소드(160)라면, 화합물 캐소드의 금속 박층(162), 또는 일부 다른 부분이, 바람직하게는 약 4 eV 이하의 일함수를 갖는 물질("저 일함수 물질")로 이루어진다. 다른 캐소드 물질 및 구조가 사용될 수 있다.

[0031] 발광층을 벗어나는 전하 담체 (전자 또는 홀) 및/또는 엑시톤의 수를 감소시키기 위해 차단층이 사용될 수 있다. 전자 차단층(130)은, 발광층(135)을 벗어나는 것으로부터 홀 수송층(125)의 방향에서 전자를 차단하도록 발광층(135)과 홀 수송층(125) 사이에 배치될 수 있다. 유사하게, 홀 차단층(140)이 발광층(135)을 벗어나는 것으로부터 전자 수송층(140)의 방향에서 홀을 차단하도록 발광층(135)과 전자 수송층(145) 사이에 배치될 수 있다. 차단층은 또한 발광층을 확산시키는 것으로부터 엑시톤을 차단하는데 사용될 수 있다. 차단층의 이론 및 용도는 미국 특허 6,097,147 및 미국 특허출원 10/173,682 (Forrest et al.)에 더 상세히 설명되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.

[0032] 일반적으로, 주입층은 하나의 층, 예컨대 전극 또는 유기층으로부터, 인접한 유기층 내로 전하 담체의 주입을 향상시킬 수 있는 물질에 함유된다. 주입층은 또한 전하 수송 기능을 수행할 수 있다. 장치(100)에서, 홀 주입층(120)은 아노드(115)로부터 홀 수송층(125) 내로 홀의 주입을 향상시키는 임의의 층일 수 있다. CuPc는 ITO

아노드(115), 및 다른 아노드로부터 홀 주입층으로 사용될 수 있는 물질의 예이다. 장치(100)에서, 전자 주입층(150)은 전자 수송층(145) 내로 전자의 주입을 향상시키는 임의의 층일 수 있다. LiF/Al은 인접한 층으로부터 전자 수송층 내로 전자 주입층으로서 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 물질의 조합이 주입층에 대해 사용될 수 있다. 특정 장치의 구조에 좌우되어, 주입층은 장치(100)에 보여진 것과는 상이한 위치에 배치될 수 있다. 주입층의 다른 예는 미국 특허출원 09/931,948 (Lu et al.)에 제공되며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.

[0033] 뒤이은 조립 과정 동안 밑에 놓여진 층들을 보호하기 위해 보호층이 사용될 수 있다. 예컨대, 금속 또는 금속 옥사이드 탑 전극을 조립하는데 사용된 공정은 유기층을 손상시킬 수 있으며, 그리고 보호층은 그런 손상을 감소시키거나 또는 제거하는데 사용될 수 있다. 장치(100)에서, 보호층(155)은 캐소드(160)의 조립 동안 밑에 놓여진 유기층에 대한 손상을 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 보호층은 그것이 수송하는 담체 (장치(100)에서 전자)의 유형에 대해 높은 담체 유동성을 가지며, 따라서 장치(100)의 작동 전압을 현저하게 증가시키지 않게 된다. CuPc, BCP, 및 다양한 금속 프탈로시아닌은 보호층으로 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 물질의 조합이 사용될 수 있다. 보호층(155)의 두께는 바람직하게는, 유기 보호층(160)이 침착된 이후 발생하는 조립 과정에 의해 밑에 놓여진 층을 거의 손상시키지 않거나 또는 손상시키지 않도록 충분한 두께이지만, 장치(100)의 작동 전압을 현저하게 증가시킬만한 두께는 아니다. 보호층(155)은 그것의 전도성을 증가시키기 위해 도핑될 수 있다. 예컨대, CuPc 또는 BCP 보호층(160)은 Li로 도핑될 수 있다. 보호층의 상세한 설명은 미국 특허출원 09/931,948 (Lu et al.)에서 발견될 수 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.

[0034] 도 2는 역 OLED(200)를 보여준다. 그 장치는 기재(210), 캐소드(215), 발광층(220), 홀 수송층(225), 및 아노드(230)를 포함한다. 장치(200)는 설명된 층들을 순서대로 침착시킴으로써 조립될 수 있다. 대부분 일반적인 OLED 구조는 아노드 상에 배치된 캐소드를 가지며, 그리고 장치(200)는 아노드(230) 하부에 배치된 캐소드(215)를 가지며, 장치(200)는 "역" OLED로 언급될 수 있다. 장치(100)에 대해 기재된 것과 유사한 물질이 장치(200)의 대응하는 층에 사용될 수 있다. 도 2는 일부 층들이 장치(100)의 구조로부터 어떻게 생략될 수 있는지 하나의 예를 제공한다.

[0035] 도 1과 2에 예시된 단순 층 구조는 제한하지 않는 예의 방식으로 제공되며, 본 발명의 구체예가 광범위한 다른 구조와 연관되어 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 기재된 특정 물질 및 구조는 당연히 예시이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수 있다. 디자인, 성능, 및 비용 인자에 기초한 상이한 방식으로 기재된 다양한 층, 또는 전체적으로 생략될 수 있는 층들을 조합함으로써 기능적 OLED를 얻을 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 다른 층들이 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 언급한 것 외에 다른 물질이 사용될 수 있다. 본원에 기재된 많은 실시예가 단일 물질을 함유하는 다양한 층으로 기재되었지만, 그것은 물질들의 조합, 예컨대 호스트와 도펀트의 혼합물, 또는 더 일반적으로 혼합물이 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 또한, 그 층들은 다양한 하부층을 가질 수 있다. 본원에 다양한 층으로 주어진 명칭은 엄격하게 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 예컨대, 장치(200)에서, 홀 수송층(225)은 홀을 수송하고 그리고 홀을 발광층(220) 내로 주입하며, 홀 수송층 또는 홀 주입층으로 설명될 수 있다. 하나의 구체예에서, OLED는 캐소드와 아노드 사이에 배치된 "유기층"을 갖는 것으로 설명될 수 있다. 이 유기층은 단일 층을 포함할 수 있거나, 또는 예컨대, 도 1과 2에 설명된 것과 같은 상이한 유기 물질의 다중 층을 더 포함할 수 있다.

[0036] 구체적으로 언급되지 않은 구조 및 물질, 예컨대 중합체 물질 (PLEDs)을 함유하는 OLED 또한 미국 특허 5,247,190 (Friend et al.)에 개시된 바와 같이 사용될 수 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 추가의 실시예의 방식으로, 단일 유기층을 갖는 OLED가 사용될 수 있다. OLED는 적층될 수 있으며, 예컨대 미국 특허 5,707,745 (Forrest et al.)에 기재된 바와 같으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. OLED 구조는 도 1과 2에 도시된 단순 층 구조로부터 벗어날 수 있다. 예컨대, 그 기재는 아웃-커플링을 향상시키기 위한 각도화된 반사형 표면, 예컨대 미국 특허 6,091,195 (Forrest et al.)에 기재된 바와 같이 메사 (mesa) 구조 및/또는 미국 특허 5,834,893 (Bulovic et al.)에 기재된 바와 같이 핏(pit) 구조를 포함할 수 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다.

[0037] 다양한 구체예의 임의의 층들이 임의의 적절한 방법으로 침착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법은 열 증착, 잉크-젯트를 포함하며, 예컨대 미국 특허 6,013,982 및 6,087,196에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 유기 증기상 침착 (OVPD)은, 예컨대 미국 특허 6,337,102 (Forrest et al.)에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었으며, 그리고 유기 증기 제트 침착 (OVJD)은, 예컨대 미국 특허출원 10/233,470에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다. 다른 적절한 침착 방법은 스프인 코팅 및 기타 용액에 기초하는 과정을 포함한다. 다른 층들의 경우, 바람직한 방법은 열

증착을 포함한다. 바람직한 패터닝 방법은 마스크를 통한 침착, 냉각 용접을 포함하며 예컨대 미국 특허 6,294,398 및 6,468,819에 기재되어 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었으며, 패터닝은 일부 침착 방법 예컨대 잉크-젯 및 OVJD와 관련된다. 다른 방법이 또한 사용될 수 있다. 침착되는 물질은 특정 침착 방법과 양립할 수 있도록 그들을 변형시킬 수 있다.

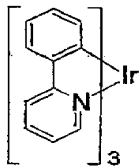
[0038] 본 발명의 구체예와 관련하여 조립되는 장치는 광범위한 소비자 제품으로 도입될 수 있으며, 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 광고판, 내부 또는 외부 조명을 위한 빛 및/또는 시그널링, 헤드업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 가요성 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 개인용 디지털 보조기 (PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로-디스플레이, 자동차, 광장벽, 극장 또는 운동장 스크린, 또는 싸인을 포함한다. 본 발명과 관련하여 조립된 장치를 조절하는데 있어 다양한 제어 메카니즘이 사용될 수 있으며, 패시브 매트릭스 및 액티브 매트릭스를 포함한다. 인간에게 편안한 온도 범위, 예컨대 18°C 내지 30°C, 및 더 바람직하게는 실온(20-25°C)에서 사용하기 위해 많은 장치가 고안되었다.

[0039] 본원에 기재된 물질과 구조는 OLED 이외의 장치에 응용될 수 있다. 예컨대, 다른 광전자 장치 예컨대 유기 태양 전지 및 유기 광검출기가 그 물질과 구조를 사용할 수 있다. 더 일반적으로, 유기 장치, 예컨대 유기 트랜지스터가 그 물질과 구조를 사용할 수 있다.

[0040] 완전 컬러 디스플레이에 대한 산업 표준은 포화 레드, 그린 및 블루 발광 물질을 필요로 한다. 특정 색, 예컨대 높이 포화된 컬러가 얻어질 수 있도록, 색 좌표의 광범위에 걸쳐 "튜닝"될 수 있는 물질을 갖는 것이 바람직하다.

[0041] 인광 발광 물질은, 부분적으로 그런 물질로서 얻어질 수 있는 고효율 때문에 관심이 된다. 그런 물질의 예는 Ir(ppy)₃이다:

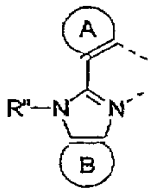
[0042] 화학식 1:



[0043]

[0044] 본 발명의 하나의 구체예에서, 높이 튜닝될 수 있는 인광 발광 물질이 제공된다. 그 물질은 이하의 구조를 가지는 리간드를 포함할 수 있다:

[0045] 화학식 2:



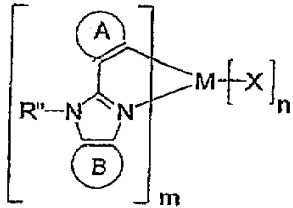
[0046]

[0047] 화학식 2에서, 고리 A와 B는 임의의 아릴 또는 헤테로아릴 고리일 수 있다. 바람직하게는, 헤테로아릴 B 고리가 합성되기 어려울 수 있기 때문에 고리 B는 아릴 고리이다. 바람직하게는, 고리 A와 B는 5 또는 6-원 아릴 고리 시스템이다. 또한 A와 B가 아릴 고리일 때 장치 안정성이 더 우수하다고 여겨지기 때문에 아릴 고리가 헤테로아릴 고리에 비해 바람직하다. 고리 A와 B는 단일 또는 다중 헤테로원자를 도입할 수 있다. 질소가 적절한 헤테로원자의 예이다. 고리 A와 B는 벤즈고리화(benzannulated)될 수 있거나 치환기를 함유할 수 있다. H 또는 임의의 치환기가 고리 A와 B, 뿐만 아니라 R"에 사용될 수 있다. 바람직한 치환기는 알킬, 알콕시, 아미노, 할로젠, 카복시, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 및 알키닐을 포함한다. 고리 A와 B는 동일한 고리 시스템으로부터 선택될 수 있거나, 또는 상이할 수 있다. 고리 A와 B는 동일하거나 또는 상이한 치환기를 포함할 수 있다. R"는 H 또는 임의의 치환기일 수 있다.

[0048] 화학식 2의 리간드가 원자량 40 이상인 금속 M에 결합할 수 있다. 바람직한 금속은 Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, 및 Ag를 포함한다. 더 바람직하게는, 금속은 Pt이다. 가장

바람직하게는, 금속은 Ir이다. 다중 리간드가 금속에 결합할 수 있다. 하나의 구체예에서, 리간드는 다음과 같이 금속 M과 결합할 수 있다:

[0049] 화학식 3:

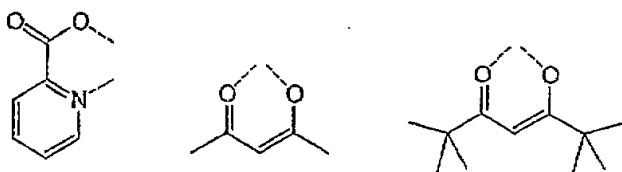


[0050] 고리 A와 B, 뿐 아니라 R"는 화학식 2에서 설명된 바와 같다.
 [0051]

[0052] "X"는 "보조 리간드"로 언급될 수 있다. 바람직한 리간드는 임의의 단일-음이온계 리간드를 포함한다. X는 단일 또는 다중 위치에서 금속과 배위될 수 있다. 예컨대, X는 두자리 리간드일 수 있다. X 리간드는 그것이 광활성 성질에 직접 기여하는 것과는 달리 물질의 광활성 성질을 변형시킬 수 있다고 여겨지기 때문에 "보조"로 언급된다. 대조적으로, 왼쪽의 리간드는 그것이 물질의 광활성 성질에 기여한다고 여겨지기 때문에 "광활성"으로 언급된다. 광활성 및 보조의 정의는 이론으로 제한하지 않는 것으로 여겨진다.

[0053] "m"은 특정 유형의 광활성 리간드의 수이며, 그리고 "n"은 특정 유형의 보조 리간드의 수이다. 금속 M에 좌우되어, 일정 수의 리간드가 금속과 결합할 수 있다. 일반적으로, 리간드는 두자리이며, 그것은 그들이 금속과 두개의 결합을 형성한다는 의미이지만, 두자리 리간드가 필요한 것은 아니다. 예컨대, 두개의 염소가 두자리 보조 리간드를 대신하여 금속과 결합할 수 있다. "m"은 1 이상이며, 0 이상부터 금속과 결합할 수 있는 리간드의 최대수 까지의 임의의 정수일 수 있다. "n"은 0일 수 있으며, "m"이 1 이상인 요건에 대해서는 0 이상의 임의의 정수일 수 있다. "m" + "n"은 M에 결합할 수 있는 리간드의 총 수 이하일 수 있으며, 따라서 화학식 2에 구체적으로 예시한 것 이외의 리간드가 또한 M과 결합할 수 있다. 이들 추가 리간드는 광활성 또는 보조일 수 있다. 이리듬의 경우, 3개의 두자리 리간드가 결합할 수 있으며, "m"은 1, 2 또는 3일 수 있으며, 그리고 "n"은 0, 1 또는 2일 수 있다.

[0054] 바람직한 보조 리간드는 아세틸아세토네이트(acac), 피콜리네이트(pic) 및 디피발로일메타네이트(t-부틸 acac)를 포함한다. 몇가지 바람직한 보조 리간드는 화학식 4(pic), 화학식 5(acac); 및 화학식 6(t-부틸 acac)에 따른 이하의 구조를 가진다. 다른 보조 리간드가 사용될 수 있다. 보조 리간드의 비-제한적인 추가의 예는 PCT 출원 공보 WO 02/15645 A1 (Lamansky et al.) 페이지 89-90에서 발견될 수 있으며, 그것의 전문이 참고문헌으로 본원에 인용되었다:



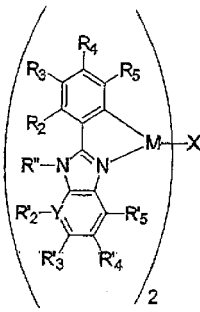
피콜리네이트 아세틸아세토네이트 디피발로일메타네이트

[0055] 바람직한 구체예에서, n은 0이고, 그리고 m은 금속과 결합할 수 있는 리간드의 최대수이다. 예컨대, Ir의 경우, 이 바람직한 구체예에서 m은 3이고, 그 구조는 "트리스" 구조로 언급될 수 있다. 트리스 구조는 특별히 안정하다고 여겨지기 때문에 바람직하다. 트리스 구조의 안정도는, R₃ 기에 의해 제공된 안정성 및 컬러 튜닝과 조합되어, 특히 안정한 블루 발광 인광 물질을 초래할 수 있다.

[0057] 하나의 구체예에서, m + n은 문제의 금속과 결합할 수 있는 두자리 리간드의 총수와 동일하며 - 예컨대, Ir의 경우 3이다. 다른 구체예에서, m + n은 금속과 결합할 수 있는 두자리 리간드의 최대 수 이하일 수 있으며, 다른 리간드의 경우 - 보조, 광활성, 또는 그 이외의 것 - 또한 금속과 결합할 수 있다. 바람직하게는, 상이한 광활성 리간드가 금속과 결합한다면, 각 광활성 리간드는 화학식 2에 도시된 구조를 가진다.

[0058] 하나의 구체예에서, 화학식 3의 물질은 화학식 7의 구조를 가진다:

[0059] 화학식 7:



[0060]

[0061] Y는 C 및 N으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 화학식 3에 따른 화합물을 사용하는 것이 탑과 바닥의 고리가 헤테로아릴 고리에 대해 반대로 아릴 고리인 때 더 안정한 장치를 유도한다고 여겨지기 때문에, Y는 C이다. R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4, R'5, 및 R''는 각각 독립적으로 H 및 임의의 치환기로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 다중 치환기가 있는 경우, R'', R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5는 R'', R2, R3, R4, R5, R'2, R'3, R'4 및 R'5 기 중 나머지와 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0062] 본원에 언급된 다양한 구체예는 단지 예시의 방식이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해된다. 예컨대, 본원에 언급된 많은 물질 및 구조가 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않고 다른 물질과 구조로 치환될 수 있다. 다양한 이론들은 왜 본 발명이 제한하는 것으로 의도되지 않는지 이해한다. 예컨대, 전하 이전에 관한 이론은 제한되는 것으로 의도되지 않는다.

[0063] **물질 정의:**

[0064] 본원에 사용된 것으로서, 약자는 다음과 같은 물질을 의미한다:

[0065] CBP: 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐

[0066] m-MTDATA: 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민

[0067] Alq3: 8-트리스-하이드록시퀴놀린 알루미늄

[0068] BPhen: 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린

[0069] n-BPhen: n-도핑된 BPhen (리튬으로 도핑)

[0070] F4-TCNQ: 네트라플루오로-테트라싱노-퀴노디메탄

[0071] p-MTDATA: p-도핑된 m-MTDATA (F4-TCNQ으로 도핑)

[0072] Ir(ppy)₃: 트리스(2-페닐피리딘)-이리듐

[0073] Ir(ppz)₃: 트리스(1-페닐피라졸로토, N,C(2'))이리듐 (III)

[0074] BCP: 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린

[0075] TAZ: 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸

[0076] CuPc: 구리 프탈로시아닌

[0077] ITO: 인듐 틴 옥사이드

[0078] NPD: 나프틸-페닐-디아민

[0079] TPD: N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스-(페닐)-벤지딘

[0080] BA1q: 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트

[0081] mCP: 1,3-디카바졸-벤젠

[0082] DCM: 4-(디시아노메틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피리딘

[0083] DMQA: N,N'-디메틸퀴나크리돈

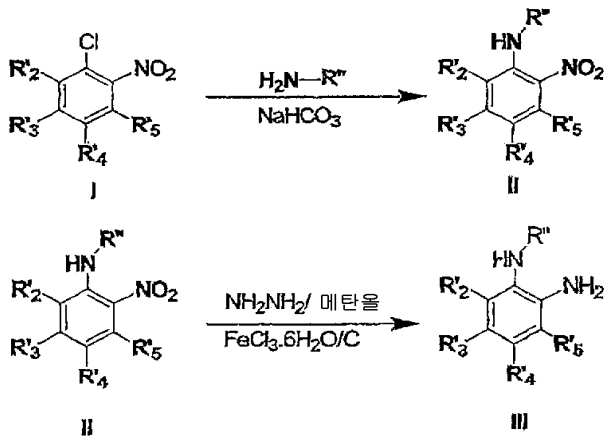
실시예

[0084] 실험예:

[0085] 본 발명의 특정 대표적 구체예는, 그런 구체예가 어떻게 만들어 질 수 있는 지를 포함하여 이제 설명될 것이다. 특정 방법, 물질, 조건, 공정 파라미터, 장치 등은 본 발명의 사상을 제한할 필요가 없는 것으로 이해된다.

[0086] 일반적으로, 벤즈이미다졸 리간드의 합성은 이하의 반응 A와 B에 도시된 두 단계에서 보여지는 바와 같이 제조될 수 있다. 치환되거나 또는 치환되지 않은 방향족 디아민은 상업상 구입할 수 있거나 또는 반응 A를 통해 합성된다. 반응 A에서, 치환되거나 또는 치환되지 않은 구조식 I로 나타낸 2-클로로니트로벤젠이, 치환된 아닐린 및 베이스 예컨대 NaHCO₃와 질소 대기 하에서 환류시킴으로써 순수하게 반응하여 구조식 II로 나타낸 화합물을 제공하게 된다. 정제 이후 생성물이 임의의 수의 환원제, 즉 하이드라진을 사용함으로써 대응하는 방향족 디아민으로 환원될 수 있으며 그리고 FeCl₃ · 6H₂O를 첨가하여 III을 제공한다.

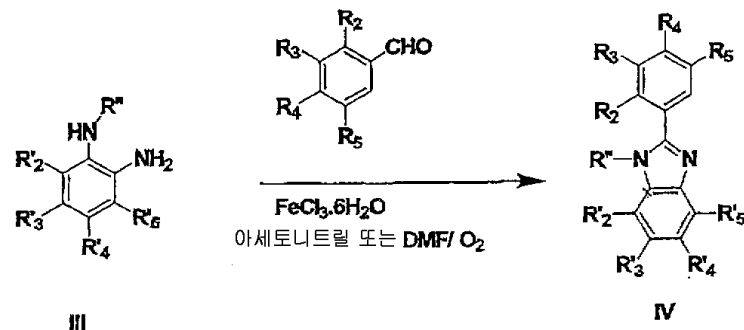
[0087] 반응 스킴 A



[0088]

[0089] 치환되거나 또는 치환되지 않은 벤즈이미다졸 리간드의 합성은 반응 B에 도시된 구조식 III으로 나타낸 디아민을 사용하여 제조될 수 있다. 디아민 III은 이후 Synthesis 2000, 10, 1380-90에 설명된 것으로서, 반응 스킴 B에 도시된 바와 같이 치환되거나 또는 치환되지 않은 벤즈알데히드와 반응할 수 있으며, 구조식 IV로 나타낸 치환된 벤즈이미다졸 리간드를 제공하게 된다.

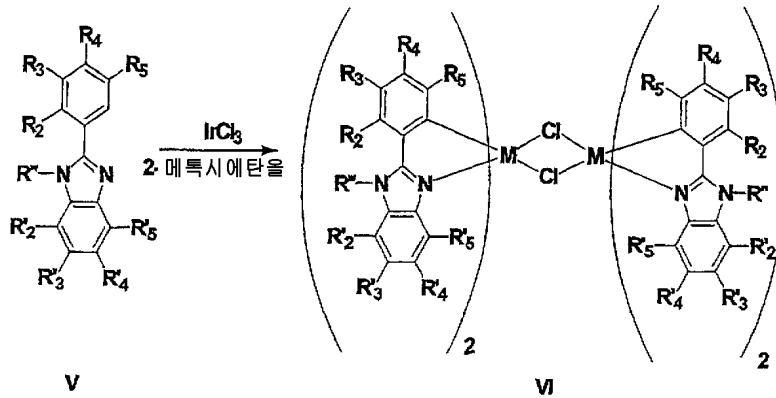
[0090] 반응 스킴 B



[0091]

[0092] 반응 C에서, 반응 B로부터 제조되고 그리고 구조식 IV로 나타낸 벤즈이미다졸 리간드가, 환류 조건하에서 용매, 예컨대 2-메톡시에탄올 또는 2-에톡시에탄올 그리고 물의 존재하에서 다양한 금속, 예컨대, 이리듐, 플라티늄과 반응하여, 구조식 V로 나타낸 디클로로-가교 이합체를 제조하게 된다. 반응의 완료시 형성된 고형 침전은 진공 여과 기술로 수집하고 필요하다면 추가로 정제한다.

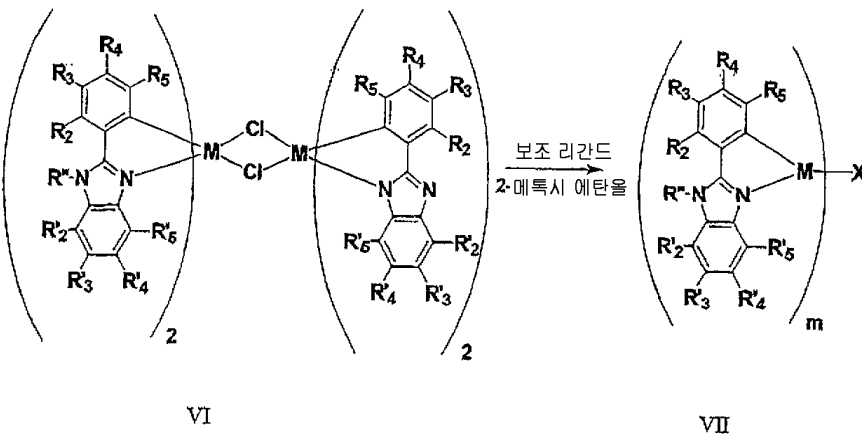
[0093] 반응 C



[0094]

[0095] 반응 D에서 구조식 VI로 나타낸 X로 표시한 디클로로-가교 이합체가 다양한 단일-음이온계 배위 리간드, 예컨대 아세톤아세틸(acac), 피콜린산, 4-디메틸아미노피콜린산 (DMAPic) 및 단일-음이온계 금속-탄소 배위 리간드 예컨대, 치환된 2-페닐피리딘 등과 반응할 수 있다. 구조식 VII로 나타낸 최종 분리 생성물은 표준 기술로 정제하였다.

[0096] 반응 D



[0097]

[0098] 표 1에 나열된 물질은 화학식 7에 따라 전술한 합성 경로 또는 유사한 경로를 사용하여 제조된 것이다:

표 1

Cm P	M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R'	Y	R' ₂	R' ₃	X	C.I.E (MeCl ₂)	PL (nm)
1	Ir	H	H	H	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.32, 0.60	509
2	Ir	F	H	F	H	H	CH ₃	C	H	H	pic	0.25, 0.48	476
3	Ir	H	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.23, 0.53	488
4	Ir	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	pic	0.34, 0.59	510
5	Ir	H	CF ₃	H	H	H	H	C	H	H	pic	0.28, 0.55	490
6	Ir	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	C	H	CF ₃	acac	0.37, 0.60	522
7	Ir	H	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	tris	0.25, 0.54	488
8	Ir	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	C ₆ H ₅	C	H	H	acac	0.35, 0.60	519
9	Ir	H	H	CF ₃	H	H	C ₆ H ₅	N	H	H	acac	0.54, 0.45	584
10	Ir	H	H	H	H	H	p-OCH ₃ Ph	C	H	H	acac	0.36, 0.60	515
11	Ir	Cl	Cl	H	H	H	C ₆ H ₁₀	C	H	OCH ₃	acac	0.50, 0.49	580
12	Pt	OCH ₃	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.55, 0.53	494
13	Ir	F	F	F	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.28, 0.55	490
14	Ir	F	F	F	H	H	CH ₃	C	H	H	pic	0.28, 0.55	488
15	Ir	Cl	Cl	H	Cl	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.26, 0.47	470
16	Ir	H	CF ₃	F	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.27, 0.53	485
17	Ir	H	CF ₃	F	H	H	CH ₃	C	H	H	pic	0.24, 0.46	474
18	Ir	H	F	OCH ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.29, 0.52	488
19	Ir	H	디옥솔렌 링	H	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.35, 0.54	522
20	Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.30, 0.56	490
21	Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	H	CH ₃	C	H	H	pic	0.30, 0.56	488
22	Ir	H	H	OCF ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.32, 0.58	500
23	Ir	H	H	OCF ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	pic	0.27, 0.54	486
24	Ir	CF ₃	H	CF ₃	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.55, 0.45	580
25	Ir	F	F	F	F	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.32, 0.58	496
26	Pt	H	H	H	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.31, 0.56	486
27	Pt	F	H	F	H	H	CH ₃	C	H	H	acac	0.28, 0.52	479
28	Ir	H	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ - R'	C	CH ₂ CH ₂ - R''	H	acac	0.33, 0.60	508

[0099]

[0100]

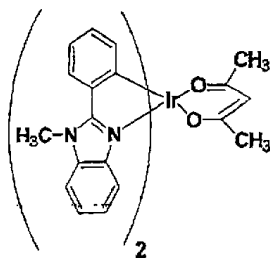
제조된 각 물질의 경우, R'3 = R'5 = H이다. 보조 리간드 X에 있어서 부기한 "트리스"는 화학식 7로부터의 편이, 즉 보조 리간드 X가 없고, 세개의 광활성 리간드를 의미한다 (m = 3, n = 0). 화합물 28에서, R" 및 R'2 치환기는 연결된다, 즉, 두 치환기 위치는 에틸렌기에 의해 연결된다. PL은 nm로 측정된 광발광 파장의 피크이다. Pt 화합물 또한 화학식 7로부터 편이되는데, 이는 Pt가 단지 두개의 두자리 리간드와 배위될 수 있으며, 따라서 표 1에 나열된 그런 Pt 화합물은 단지 하나의 보조 및 하나의 광활성 리간드를 가지며 (m = 1, n = 1), 화학식 7에 도시된 바와 같이 두개의 광활성 리간드를 가지지 않기 때문이다.

[0101]

각 화합물 1 내지 28의 경우, 소량의 화합물을 디클로로메탄에 용해시켰다. 각 용액을 광학적으로 편광하고, 얻어진 광발광 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 피크 파장 및 CIE 좌표는 표 1에 도표화하였다.

[0102]

바람직한 구체예에서, 화합물 1은 화학식 8의 구조를 가진다:



[0103]

[0104]

화합물 1, 3 및 5, 뿐 아니라 Ir(ppy)₃을 도입한 장치를 조립하고 성질을 확인하였다. 모든 시료는 ITO 아노드로 코팅된 유리 기재 상에 약 130-150 nm 두께로 조립되었다 (Applied Films Corp. of Longmont, Colorado로부터 구입). 얇은 필름이 < 1×10⁻⁶ Torr의 압력에서 열증착으로 침착되었다. 홀 주입층으로서 첫번째 CuPc가 아노드 상에 두께 10 nm로 0.3 Å/s의 속력으로 침착되었다. 다음, 홀 수송층으로서 NPD가 두께 30 nm로 1.5 Å/s의 속력으로 침착되었다. 다음, 상이한 공급원으로부터 공-증착에 의해 발광층이 침착되었다. 각 장치는 호스트

물질로서, 성질을 확인한 6 중량%의 화합물로 도핑된 CBP를 가지는 발광층을 가진다. 화합물 1, 3 및 5, 뿐 아니라 도펀트로서 Ir(ppy)₃을 가지는 장치가 조립되었다. 발광층의 CBP는 30 nm의 두께로 1.6 Å/s의 속력으로 침착되었다 (6% 도핑). 다음, 발광층 상에, 홀 차단층으로서 BAlq가 10 nm의 두께로 1.0 Å/s의 속력으로 침착되었다. 다음, 홀 차단층 상에, 전자 수송층으로서 Alq₃가 40 nm의 두께로 1.0 Å/s의 속력으로 침착되었다. 다음, 전자 수송층 상에, 전자 주입 층으로서 리튬 플루오리드 (LiF)가 0.5 nm의 두께로 0.5 Å/s의 속력으로 침착되었다. 최종적으로, 알루미늄(Al)의 캐소드가 전자 주입 층 상에 100 nm의 두께로 2 Å/s의 속력으로 침착되어 유기 발광 장치를 완성하였다.

[0105] 화합물 1, 3 및 5, 뿐 아니라 Ir(ppy)₃을 도입한 장치를 다양한 루미넌스에서 특성을 확인하였다. 도 3은 발광 효율 η . 루미넌스의 플랏을 보여준다. 플랏 310, 320, 330 및 340은 각각 화합물 1, 화합물 3, 화합물 5, 및 Ir(ppy)₃으로 도핑된 장치이다. 도 4는 외부 양자 효율 η . 루미넌스의 플랏을 보여준다. 플랏 410, 420, 430 및 440은 각각 화합물 1, 화합물 3, 화합물 5, 및 Ir(ppy)₃으로 도핑된 장치이다.

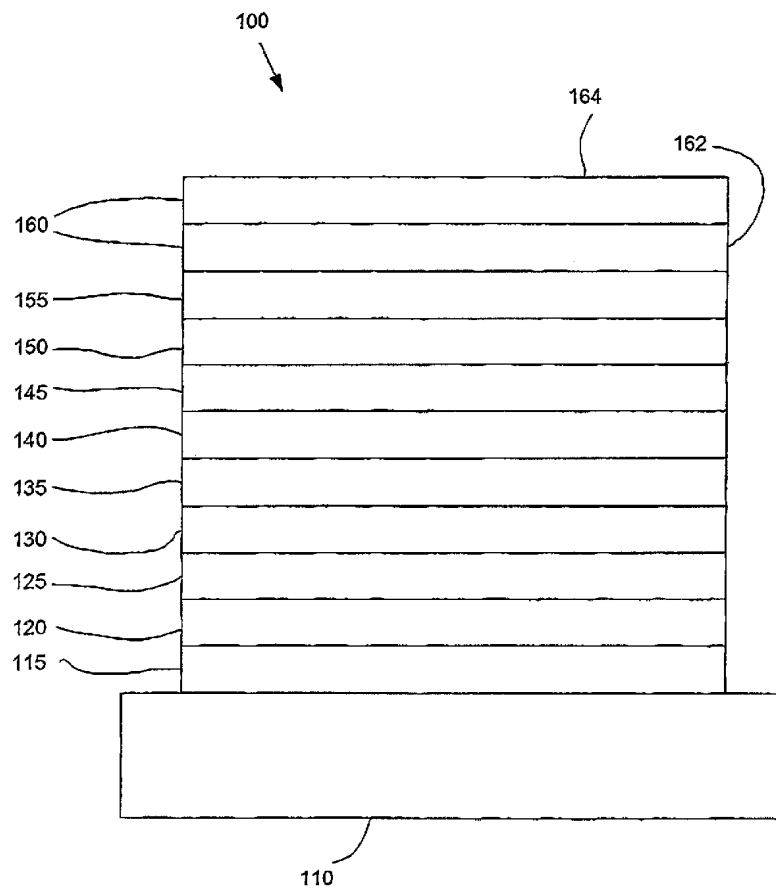
[0106] 도 3과 4는 화합물 1로 조립된 장치가 Ir(ppy)₃으로 조립된 유사한 장치보다 더 효율적임을 보여준다. 화합물 3은 대략 Ir(ppy)₃ 만큼 효율적인 것으로 나타났으며, 화합물 5는 덜 효율적인 것으로 나타났으며, 그 장치 구조는 Ir(ppy)₃에 최적화되어 있는 것이다. 상이한 구조를 사용하는 것은 화합물 1, 3 및 5의 효율을 Ir(ppy)₃에 비해 향상시킬 수 있다. Ir(ppy)₃에 비해 화합물 1의 더 높은 효율은 Ir(ppy)₃에 최적화된 장치 구조에서 화합물 1이 현저한 효율의 향상을 나타낸다는 것을 보여준다. 도 3은 또한 화합물 1을 사용한 장치가 루미넌스 500cd/m²에서 발광 효율 20 cd/A 이상, 및 더 바람직하게는 22.5 cd/A 이상을 얻을 수 있다는 것을 보여주며, 이는 테스트된 Ir(ppy)₃ 장치에서 보다 더 우수하다.

[0107] 발광층 내로 도입된 화합물 5의 농도가 6% 대신 12%인 것을 제외하고는 전술한 바와 같이 장치가 조립되었다. 12% 도핑된 장치는 6% 도핑의 화합물 5로 된 장치보다 약간 더 높은 효율을 나타내었으며, 이는 장치를 최적화함으로써 얻을 수 있는 효율에 있어서 약간의 향상을 의미한다.

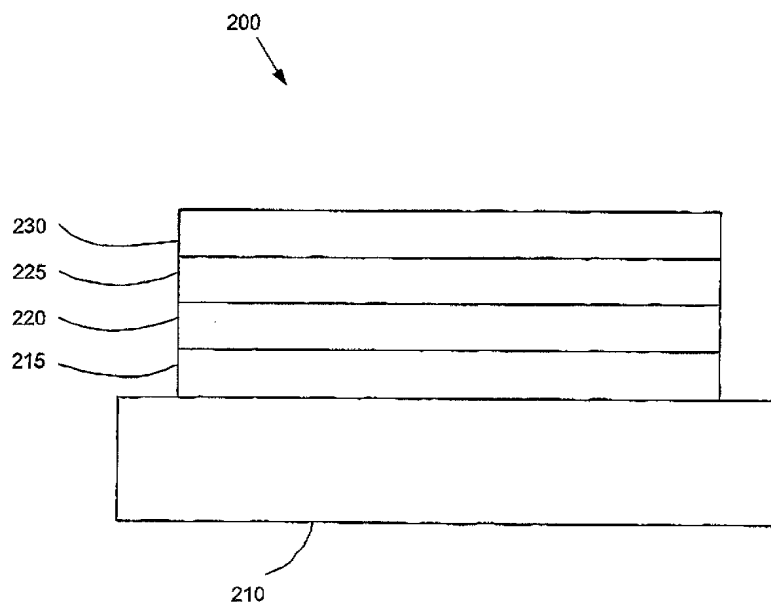
[0108] 본 발명은 특정 실시예 및 바람직한 구체예에 대해 설명되었으며, 본 발명이 이들 실시예 및 구체예로 제한되지 않는 것으로 이해된다. 청구범위에 기재된 본 발명은 따라서 본원에 설명된 특정 실시예 및 바람직한 구체예로부터 본 기술 분야에서 당업자에게 자명한 변형을 포함한다.

도면

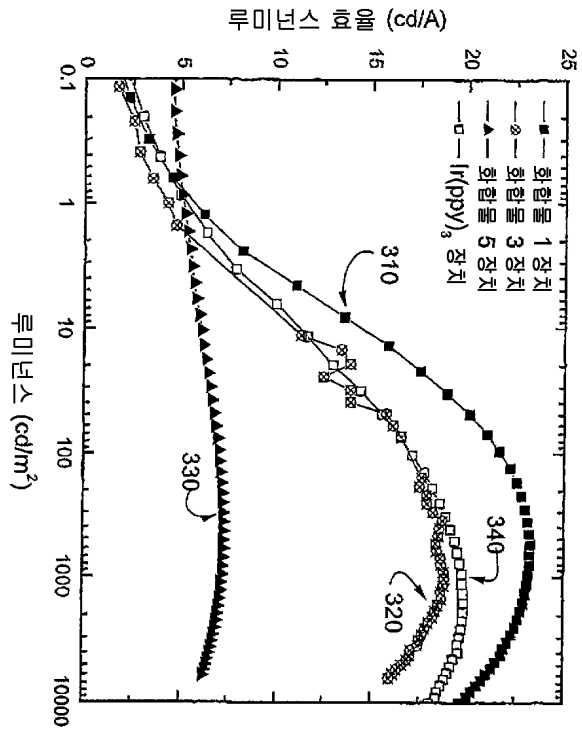
도면1



도면2

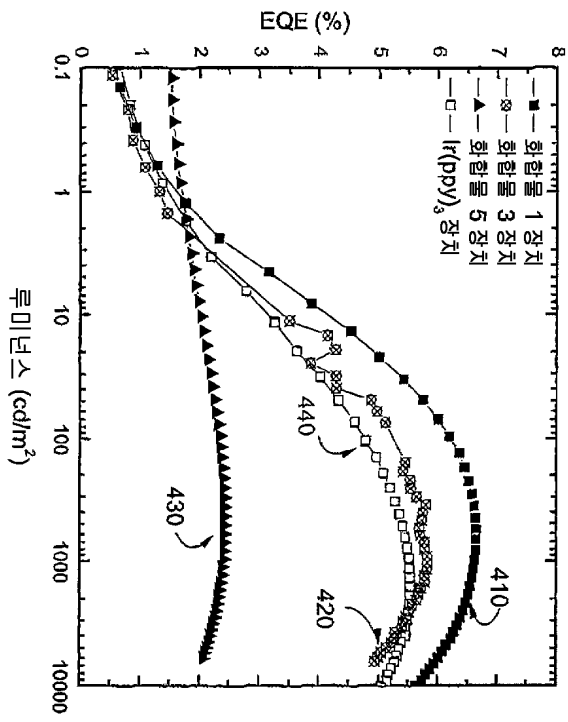


화합물 1, 3 및 5 vs Ir(ppy)₃, 6% 도핑



도면3

화합물 1, 3 및 5 vs Ir(ppy)₃, 6% 도핑



도면4

专利名称(译)	有机发光材料和器件		
公开(公告)号	KR101074445B1	公开(公告)日	2011-10-17
申请号	KR1020057008258	申请日	2003-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司 南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司 南加州大学		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示器公司 南加州大学		
[标]发明人	MA BIN 마빈 KNOWLES DAVID B 노올레스데이비드비 BROWN CORY S 브라운코리에스 MURPHY DREW 머피드류 THOMSON MARK E 툼슨마크이		
发明人	마빈 노올레스데이비드비. 브라운코리에스 머피드류 툼슨마크이		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07F15/00 H01L21/50 H01L51/50 H01S3/30		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14		
代理人(译)	Gimseonggi Gimjinhoe		
优先权	10/291338 2002-11-08 US		
其他公开文献	KR1020050086462A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种有机发光器件。该器件包括阳极，阴极和设置在阳极和阴极之间的发光层。发光层包括具有以下结构的材料：(I) M是原子量大于40，m至少为1，n至少为0，R为H或任何取代基，X为辅助配体的金属，A和A选自芳基和杂芳基环，B是芳基环。还提供了包含上述材料的光活性配体的材料。

