



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0084979
(43) 공개일자 2008년09월22일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7014881

(22) 출원일자 2008년06월19일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/046668

국제출원일자 2006년12월07일

(87) 국제공개번호 WO 2007/075286

국제공개일자 2007년07월05일

(30) 우선권주장

11/314,548 2005년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

이스트맨 코닥 컴파니

미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343

(72) 발명자

클루백 케빈 폴

미국 뉴욕주 14586 웨스트 헨리에타 버터플라이 레인 15

콘다코브 데니스 유리에비츠

미국 뉴욕주 14476 켄달 노르웨이 하이츠 17125

(74) 대리인

김창세, 장성구

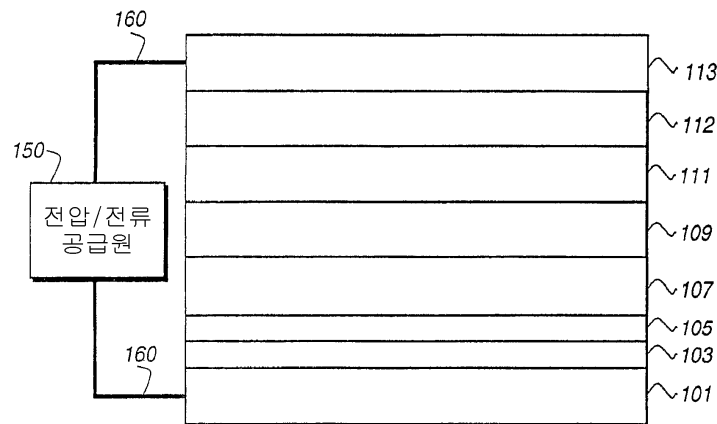
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 유기 발광 다이오드(OLED) 장치 중의 아미노 안트라센화합물

(57) 요약

OLED 장치는 캐소드, 애노드 및 그 사이에 발광층을 포함하고, 상기 장치는 발광층의 캐소드 면상에 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물을 함유하는 층을 추가로 포함하나, (1) 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물이 실질적으로 없는 캐소드에 인접하는 유기층이 존재하거나, 또는 (2) 안트라센의 9- 및 10-위치에 독립적으로 선택된 다이아릴아민기가 존재한다. 본 발명은 향상된 효율, 작동 수명 및 낮은 작동 전압의 조합을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

캐소드, 애노드 및 그 사이에 발광층을 포함하는 OLED 장치로서,

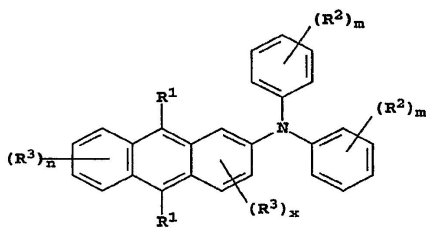
발광층의 캐소드 면상에 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물을 함유하는 층을 추가로 포함하나; (1) 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물이 실질적으로 없는 캐소드에 인접하는 유기층이 존재하거나, 또는 (2) 안트라센의 9- 및 10-위치에 독립적으로 선택된 다이아릴아민기가 존재하는 OLED 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(1)에서, 발광층에 인접한 층 중의 안트라센 화합물이 화학식 I로 표시되는 OLED 장치:

화학식 I



상기 식에서,

R¹은 H로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 아릴아민, 알킬아민, 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택된 치환체이고, 이들 중 하나 이상은 치환체이고,

R² 및 R³은 각각 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 서로 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고;

m은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고;

n은 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이고;

x는 0 내지 3으로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

R¹이 각각 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되고;

R² 및 R³이 각각 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 서로 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있는, OLED 장치.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

R¹이 각각 치환되거나 비치환된 페닐, 나프틸 및 안트릴기로부터 선택되는 OLED 장치.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

캐소드에 인접하는 층이 페난트롤린, 벤즈아졸, 금속 킬레이트화 옥시노이드, 트리아진, 트리아졸, 피리딘, 옥사다리아졸 및 퀴놀살린으로부터 선택된 화합물을 포함하는 OLED 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

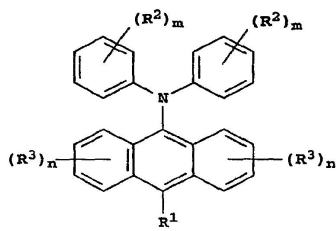
(1)에서, 안트라센 화합물이 9- 및 10-위치 중 하나이상에서 다이아릴아민기를 함유하고, 9- 및 10-위치의 나머지에서 H 또는 치환체를 함유하나, 9- 및 10-위치에서 다이아릴아민기를 갖고, 9- 및 10-위치의 나머지에서 H 또는 치환체를 갖는 안트라센 화합물이 실질적으로 없는 캐소드에 인접한 유기층이 존재하는 OLED 장치.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

발광층에 인접한 층에서 안트라센 화합물이 화학식 II로 표시되는 OLED 장치:

화학식 II



상기 식에서,

R¹은 9- 또는 10-위치이고, H, 아릴아민, 알킬아민, 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되고;

R² 및 R³은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고;

m은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고;

n은 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

R¹이 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되고,

R² 및 R³이 각각 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있는, OLED 장치.

청구항 9

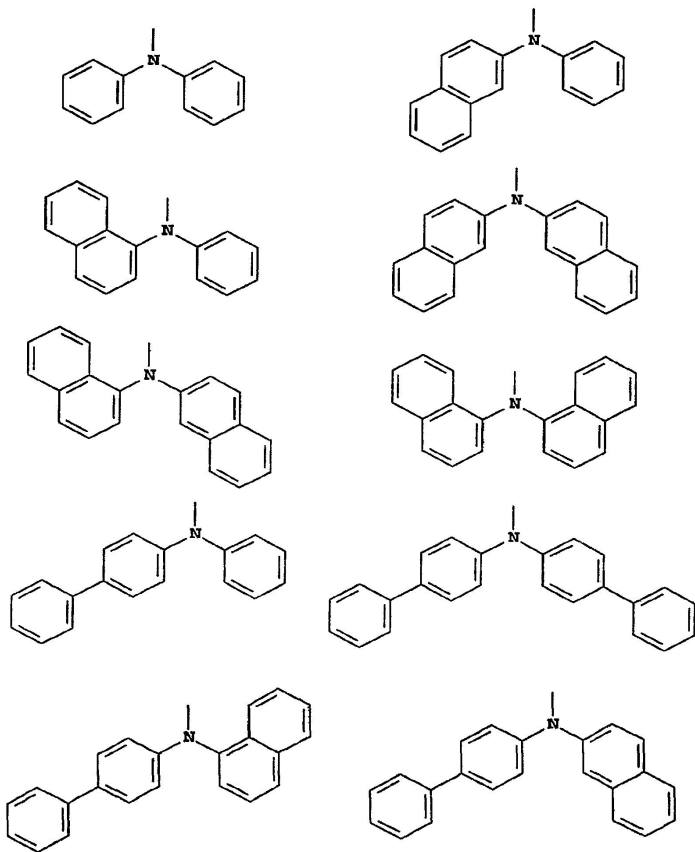
제 7 항에 있어서,

R¹이 치환되거나 비치환된 페닐, 나프틸 및 안트릴기로부터 선택되는 OLED 장치.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

R¹이 하기에 나타낸 치환되거나 비치환된 기로부터 선택되는 OLED 장치:



청구항 11

제 7 항에 있어서,

캐소드에 인접하는 층이 페난트롤린, 벤즈아졸, 금속 킬레이트화 옥시노이드, 트리아진, 트리아졸, 피리딘, 옥사디아아졸 및 퀴녹살린으로부터 선택된 화합물을 포함하는 OLED 장치.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

발광층의 캐소드 면상의 층에서 안트라센의 9- 또는 10-위치의 나머지에서 치환체가 페닐, 안트릴, 나프틸 및 펜타세닐기로부터 선택되는 OLED 장치.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

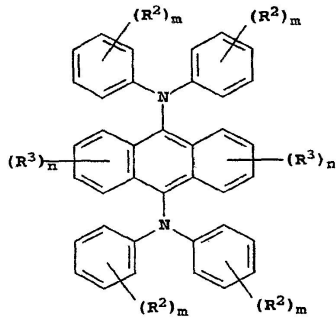
안트라센의 9- 및 10-위치 모두에 독립적으로 선택된 다이아릴아민기가 존재하는 OLED 장치.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

발광층에 인접한 층에서 안트라센 화합물이 화학식 III으로 표시되는 OLED 장치:

화학식 III



상기 식에서,

R^2 및 R^3 은 각각 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고;

m 은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고;

n 은 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

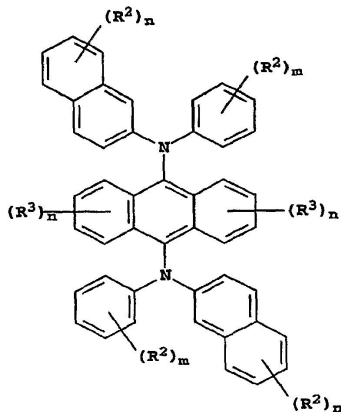
화학식 III으로 표시되는 안트라센 화합물이 9,10-다이(나프틸 페닐 아민)안트라센인 OLED 장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

발광층에 인접한 층에서 안트라센 화합물이 화학식 IV로 표시되는 OLED 장치:

화학식 IV



상기 식에서,

R^2 및 R^3 은 각각 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고;

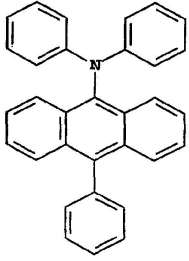
m 은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고;

n 은 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

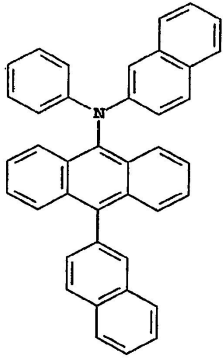
청구항 17

제 1 항에 있어서,

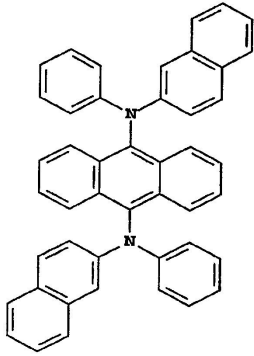
다이아릴아민 함유 안트라센이 하기로부터 선택되는 OLED 장치:



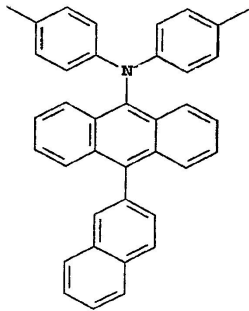
Inv-1



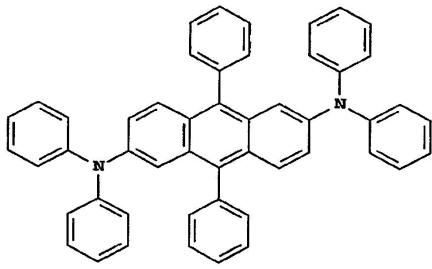
Inv-2



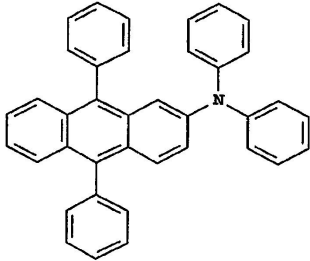
Inv-3



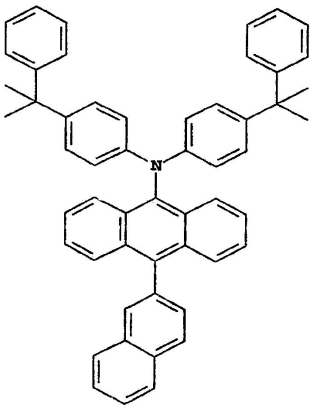
Inv-4



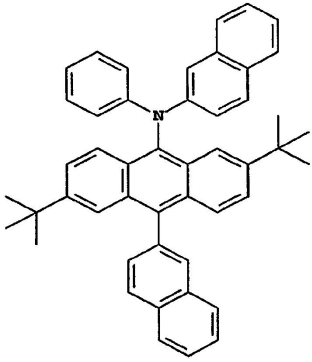
Inv-5



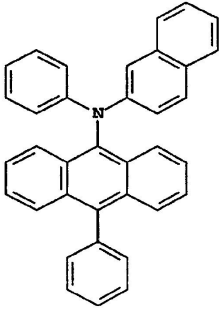
Inv-6



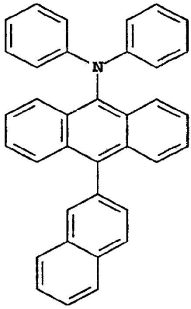
Inv-7



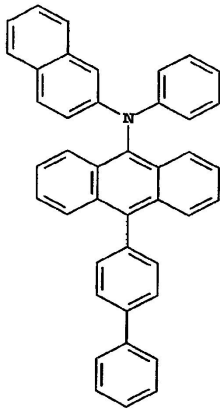
Inv-8



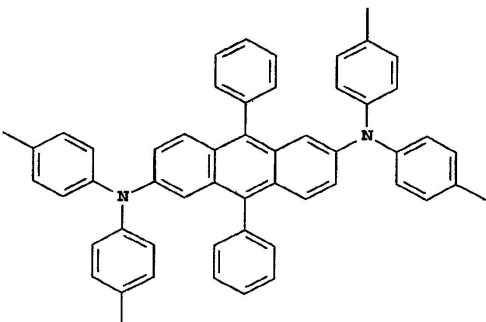
Inv-9



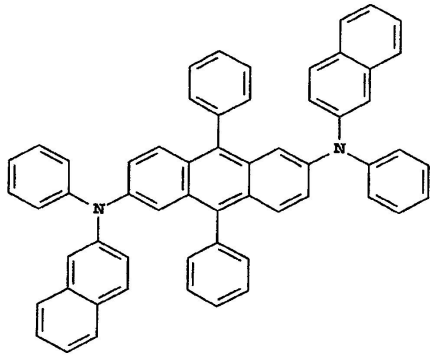
Inv-10



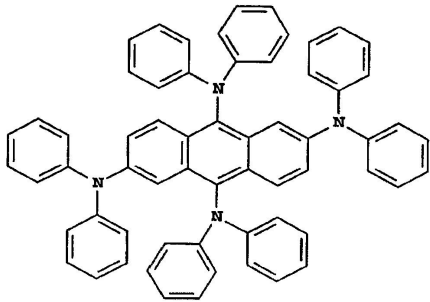
Inv-11



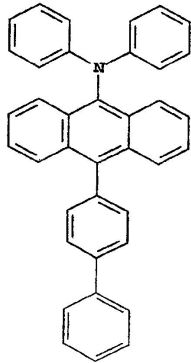
Inv-12



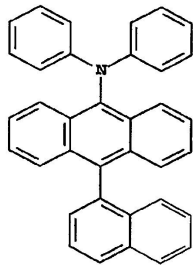
Inv-13



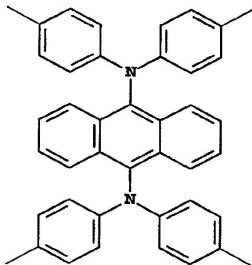
Inv-14



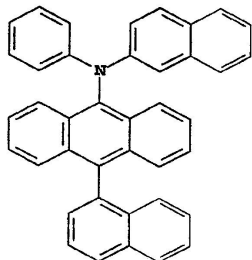
Inv-15



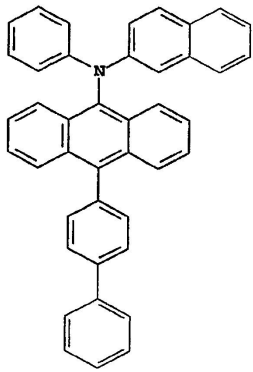
Inv-16



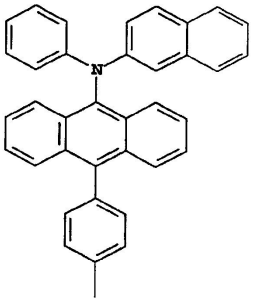
Inv-17



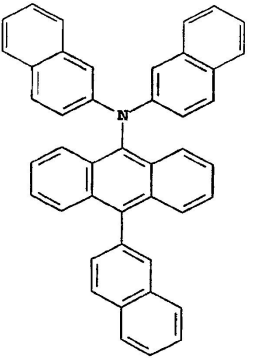
Inv-18



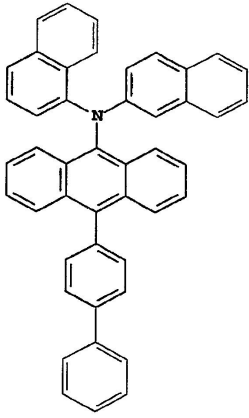
Inv-19



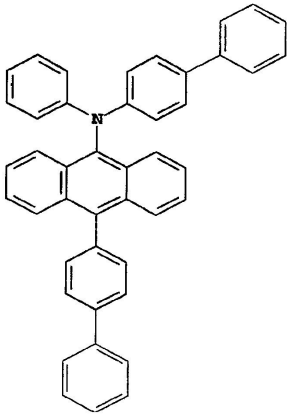
Inv-20



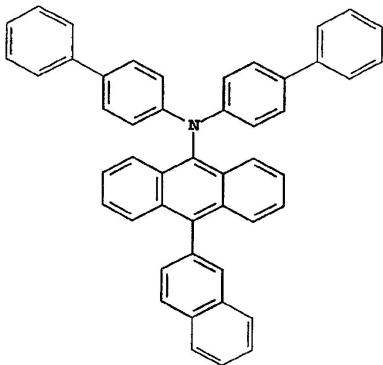
Inv-21



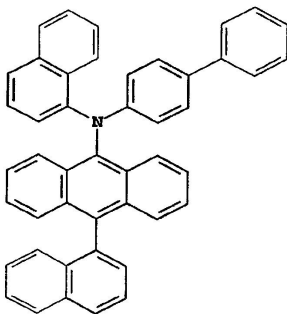
Inv-22



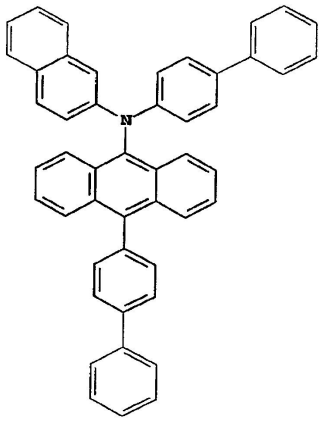
Inv-23



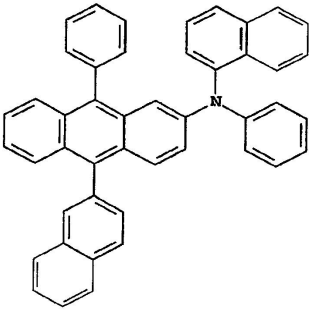
Inv-24



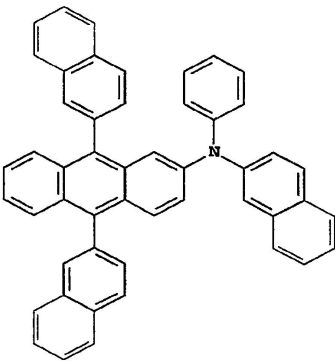
Inv-25



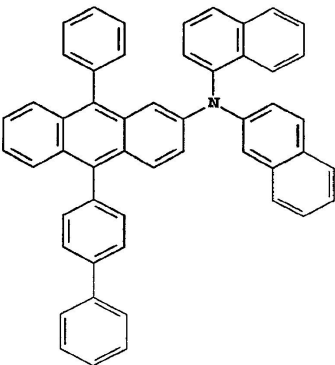
Inv-26



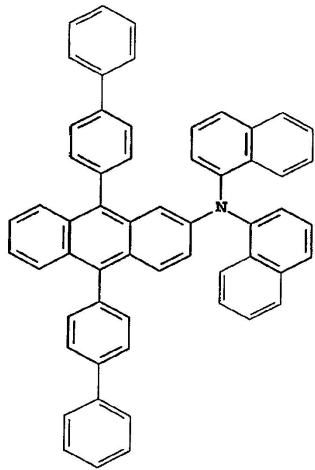
Inv-27



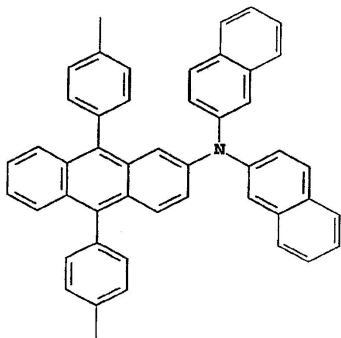
Inv-28



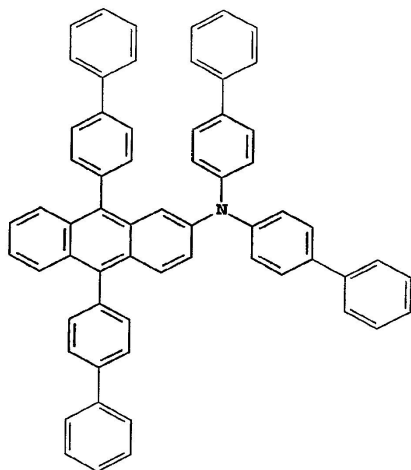
Inv-29



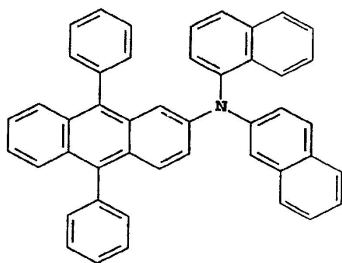
Inv-30



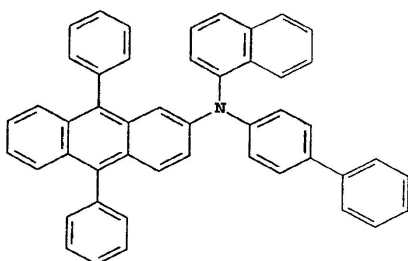
Inv-31



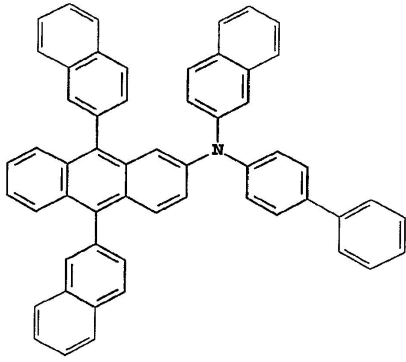
Inv-32



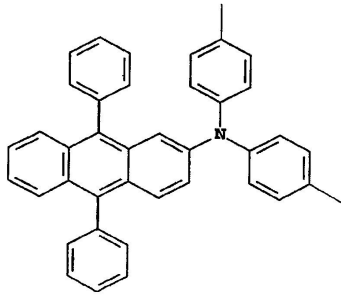
Inv-33



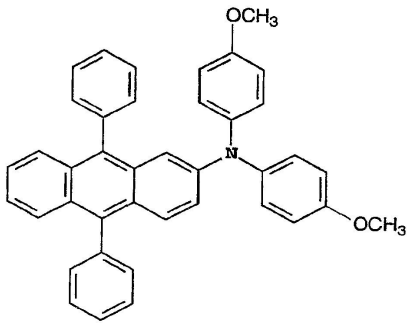
Inv-34



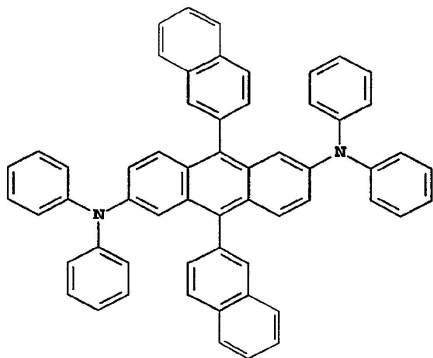
Inv-35



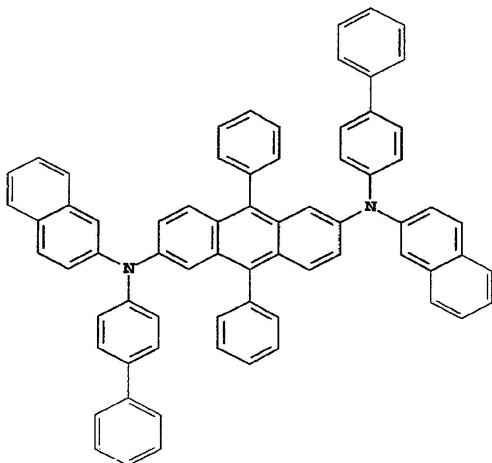
Inv-36



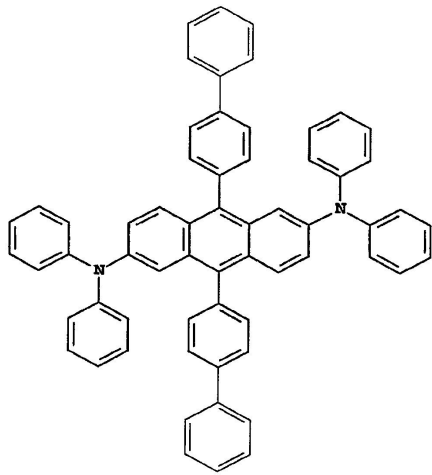
Inv-37



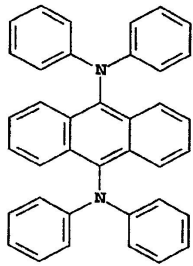
Inv-38



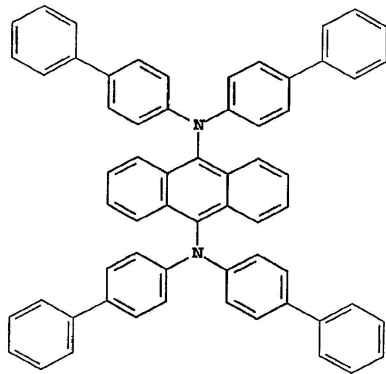
Inv-39



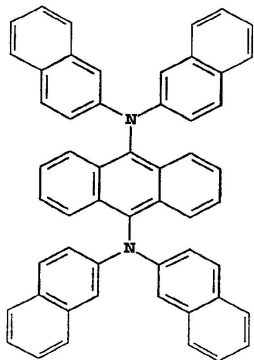
Inv-40



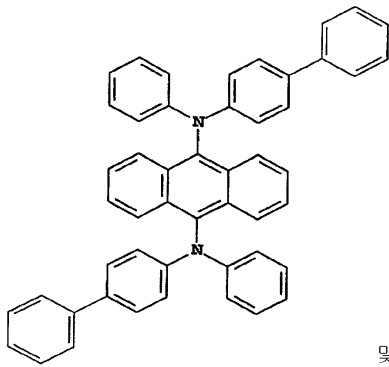
Inv-41



Inv-42

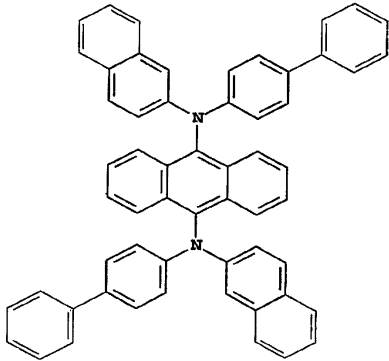


Inv-43



Inv-44

및



Inv-45

청구항 18

제 1 항에 있어서,
2층 캐소드를 포함하는 OLED 장치.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
2층 캐소드가 리튬 물질을 포함하는 OLED 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서,
2층 캐소드가 LiF를 포함하는 OLED 장치.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 아미노 안트라센 화합물을 포함하는 전자 수송층을 함유하는 유기 전기발광(EL) 장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 전기발광(EL) 장치는 지난 20여년 간에 걸쳐 알려져 왔지만, 많은 바람직한 용도에서 그들의 성능 한계를 나타내었다. 가장 간단한 형태에서, 유기 EL 장치는 정공 주입을 위한 애노드(anode), 전자 주입을 위한 캐소드(cathode), 및 광선을 방출하는 전하 재결합(charge recombination)을 지지하기 위하여 이들 전극들 사이에 삽입된 유기 매질(organic medium)로 구성된다. 이러한 장치는 또한 통상적으로는 유기 발광 다이오드 또는 OLED라 지칭된다. 대표적인 종래의 유기 EL 장치가 문헌[참조: 1965년 3월 9일자로 거니(Gurnee) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,172,862 호; 1965년 3월 9일자로 거니 등에게 허여된 미국 특허 제 3,173,050 호; Dresner, "Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, Vol. 30, 322-334, (1969); 및 1973년 1월 9일자로 드레스너(Dresner)에게 허여된 미국 특허 제 3,710,167 호]에 기술되어 있다. 일반적으로 폴리사이클릭 방향족 탄화수소로 구성된 이들 장치내의 유기층은 매우 두꺼웠다(1 μ m 이상). 결과적으로, 작동 전압

(operating voltage)이 때로는 100V 이상으로 매우 높았다.

- <3> 보다 근래의 유기 EL 장치는 애노드와 캐소드 사이에 극히 얇은 층(예를 들면 <math><1.0\mu\text{m}</math>)으로 이루어진 유기 EL 소자를 포함한다. 여기서, 용어 "유기 EL 소자"는 애노드와 캐소드 전극사이의 층을 포함한다. 두께가 감소되면 유기층의 저항이 낮아지며, 따라서 장치는 훨씬 더 낮은 전압에서 동작할 수 있게 된다. 먼저, 미국 특허 제 4,356,429 호에 기술된 기본적인 2-층 EL 장치 구조에서, 애노드에 인접한 EL 소자의 하나의 유기층은 구체적으로는 정공(hole)을 수송하도록 선택되고, 따라서 이는 정공-수송층(hole-transporting layer)이라 지칭되며, 다른 유기층은 구체적으로는 전자를 수송하도록 선택되며 이는 전자-수송층(electron-transporting layer)이라 지칭된다. 유기 EL 소자내에 주입된 정공과 전자가 재결합하여 효과적인 전기발광을 일으킨다.
- <4> 또한, 문헌[참조: C.Tang et al.(*J. Applied Physics*, Vol. 65, 3610-3616(1989))]에 개시되어 있는 바와 같은, 정공-수송층과 전자-수송층사이에 유기 발광층(LEL)을 함유하는 3-층 유기 EL 장치도 제안되어 왔다. 통상적으로, 발광층은 게스트 물질(guest material)로 도핑된 호스트 물질(host material)로 이루어진다. 또한, 미국 특허 제 4,769,292 호에서는 정공 주입층(HIL), 정공-수송층(HTL), 발광층(LEL) 및 전자-수송층(ETL)을 포함하는 4-층 EL 소자가 제안되어 있다. 이러한 구조는 개선된 장치 효율을 나타내었다.
- <5> 다수의 OLED 장치에 사용되는 가장 통상적인 물질 중의 하나는 트리스(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(III)(Alq)이다. 이 금속 착체는 우수한 전자-수송 물질이고, 산업상 수년동안 사용되어 있다.
- <6> 아미노안트라센은 JP200328534 호에 개시된 바와 같이, EL 장치, 전형적으로 HTL 또는 LEL에 유용하게 사용되어 있다.
- <7> 그러나, 전기발광 장치에서 Alq를 대체하여 더욱더 개선된 장치 효율, 작동 수명 및 낮은 작동 전압을 부여할 수 있는 새로운 물질을 찾는 것이 바람직할 것이다.

<8> 발명의 개요

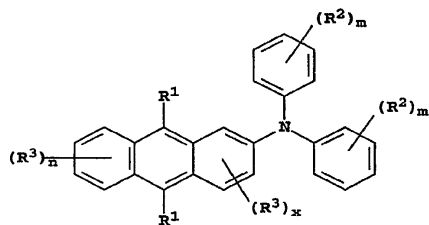
- <9> 본 발명은 캐소드, 애노드 및 그 사이에 발광층을 포함하는 OLED 장치를 제공하는 것으로, 상기 장치는 발광층의 캐소드 면상에 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물을 함유하는 층을 추가로 포함하나, (1) 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물이 실질적으로 없는 캐소드에 인접하는 유기층이 존재하거나, 또는 (2) 안트라센의 9- 및 10-위치에 독립적으로 선택된 다이아릴아민기가 존재한다.
- <10> 본 발명은 향상된 효율, 작동 수명 및 낮은 작동 전압의 조합을 제공한다.

발명의 상세한 설명

- <23> 본 발명은 일반적으로 상기 기술된 바와 같다. 본 발명은 캐소드, 애노드 및 그 사이에 위치된 발광층을 포함하는 OLED 장치의 한가지 양태를 제공하는 것으로, 상기 장치는 발광층의 캐소드 면상에 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물을 함유하는 층을 추가로 포함하나, 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물이 실질적으로 없는 캐소드에 인접하는 유기층이 존재한다. 본 발명에서 사용된 바와 같이, "실질적으로 없는"이란 10중량% 미만을 의미한다.

- <24> 발광층에 인접한 층 중의 안트라센 화합물은 화학식 I로 표시될 수 있다:

화학식 I



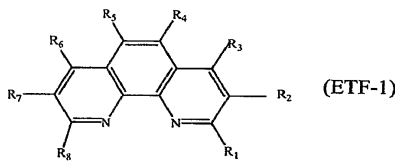
- <25> 상기 식에서,
- <26>
- <27> R¹은 각각 아릴아민, 알킬아민, 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 독립적으로 선택되고; R² 및 R³은 각각 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 서로 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고; m은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고; n은 0 내지

4로부터 독립적으로 선택된 정수이고; 및 x는 0 내지 3으로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

<28> 안트라센의 바람직한 양태에서, R¹은 각각 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되고; R² 및 R³은 각각 알킬, 아릴 및 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 서로 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있다. R¹의 예로는 치환되거나 비치환된 페닐, 나프틸 및 안트릴기이다.

<29> 캐소드와 인접하는 층은 바람직하게는 하나이상의 헤테로방향족 고리를 함유하는 화합물을 포함한다. 비제한적인 예로는 페난트롤린, 벤즈아졸, 금속 킬레이트화 옥시노이드, 트리아진, 트리아졸, 피리딘, 옥사디아아졸, 퀴놀살린, 퀴놀린 및 그들의 유도체를 비롯한 각종 부류로부터 광범위한 물질을 포함한다. 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 적합한 다른 물질은 이미다졸, 옥사졸, 피리미딘, 피라진 및 그들의 유도체로부터 선택될 수 있다.

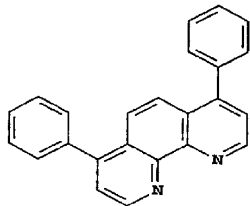
<30> 페난트롤린은 화학식(ETF-1)으로 표시될 수 있다:



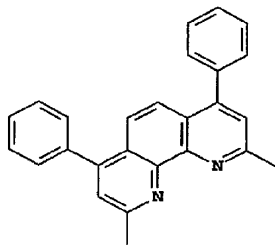
<31>

<32> 상기 식에서,

<33> R₁ 내지 R₈은 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴 또는 치환된 아릴기이고, 하나이상의 R₁ 내지 R₈은 아릴기 또는 치환된 아릴기이다. 페난트롤린의 예는 하기와 같다:

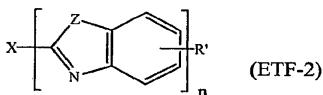


4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)



<34> 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-페난트롤린(BCP)

<35> 화학식(ETF-2)을 만족하는 벤즈아졸은 캐소드에 인접하는 물질로서 또한 유용하다:

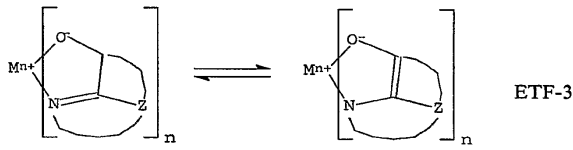


<36>

<37> 상기 식에서,

<38> n은 3 내지 8의 정수이고; Z는 0, NR 또는 S이고; R 및 R'은 각각 수소; 탄소수 1 내지 24의 알킬, 예컨대 프로필, t-뷰틸, 헵틸 등; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 헤테로 원자 치환된 아릴, 예컨대 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 싸이예닐, 피리딜, 퀴놀리닐 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 플루오로; 또는 융합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자이고; X는 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬, 또는 치환된 아릴로 이루어지는 결합 단위이고, 이는 복수의 벤즈아졸을 공액적으로 또는 비공액적으로 함께 결합한다. 유용한 벤즈아졸의 예로는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)이다.

<39> 금속 킬레이트화 옥시노이드(화학식 ETF-3)는 캐소드에 인접하는 층에 사용하기에 유용한 다른 부류의 물질을 구성한다:



<40> 상기 식에서,

<41> M은 금속을 나타내고;

<42> n은 1 내지 4의 정수이며;

<43> Z는 각 경우에 독립적으로 적어도 2개의 융합된 방향족 고리를 갖는 핵을 완성하는 원자를 나타낸다.

<44> 상기 사실로부터, 금속이 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속일 수 있음은 자명하다. 금속은, 예를 들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리토금속; 알루미늄 또는 갈륨과 같은 토금속, 또는 아연 또는 지르코늄과 같은 전이금속일 수 있다. 일반적으로는, 유용한 킬레이트화 금속으로 알려진 특성의 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속이 사용될 수 있다.

<45> Z는 적어도 2개의 융합된 방향족 고리(여기서, 이들 고리중의 적어도 하나는 아졸 또는 아진 고리이다)를 함유하는 헤테로사이클릭 핵을 완성한다. 필요한 경우에는, 지방족 고리 및 방향족 고리 모두를 포함한 부수적인 고리가 2개의 필요한 고리와 융합될 수 있다. 기능에 대한 개선이 없이 분자 벌크(molecular bulk)가 첨가되는 것을 피하기 위하여, 고리 원자의 개수가 일반적으로는 18개 이하로 유지된다.

<46> 유용한 킬레이트화된 옥시노이드 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:

<47> C0-1: 알루미늄 트리스옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III); Alq];

<48> C0-2: 마그네슘 비스옥신[별칭, 비스(8-퀴놀리놀레이트)마그네슘(II)];

<49> C0-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리놀레이트]아연(II);

<50> C0-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)-μ-옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III);

<51> C0-5: 인듐 트리스옥신(별칭, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)인듐);

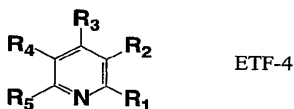
<52> C0-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신)[별칭, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)];

<53> C0-7: 리튬 옥신[별칭, (8-퀴놀리놀레이트)리튬(I)];

<54> C0-8: 갈륨 옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)갈륨(III)];

<55> C0-9: 지르코늄 옥신[별칭, 테트라(8-퀴놀리놀레이트)지르코늄(IV)].

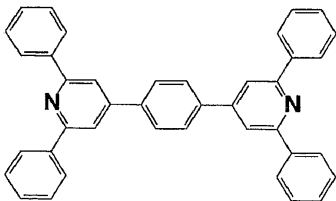
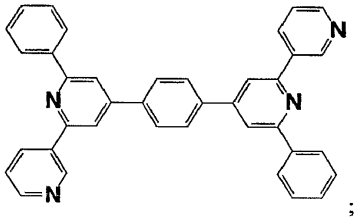
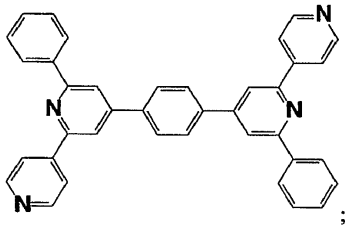
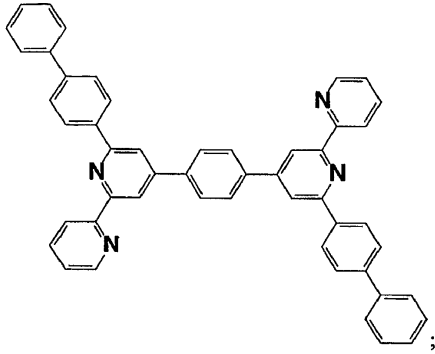
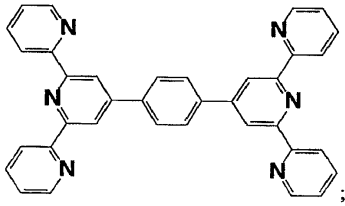
<56> 피리딘 함유 물질(화학식 ETF-4)은 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 유용한 다른 부류의 물질을 구성한다:



<57> 상기 식에서,

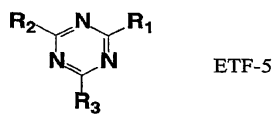
<58> R₁ 내지 R₅는 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴이나, R₁ 및 R₂, 또는 R₂ 및 R₃, 또는 R₃ 및 R₄, 또는 R₄ 및 R₅는 독립적으로 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있다.

<61> 유용한 피리딘 화합물의 예는 하기와 같다:



<63>

<64> 트리아진 함유 물질(화학식 ETF-5)은 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 유용한 다른 부류의 물질을 구성한다:

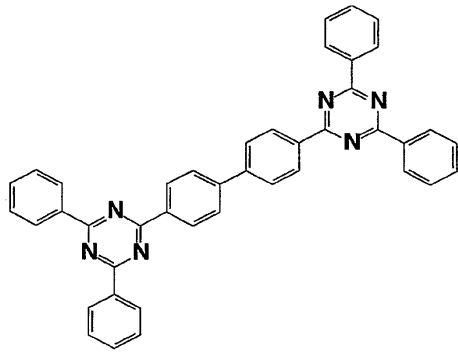


<65>

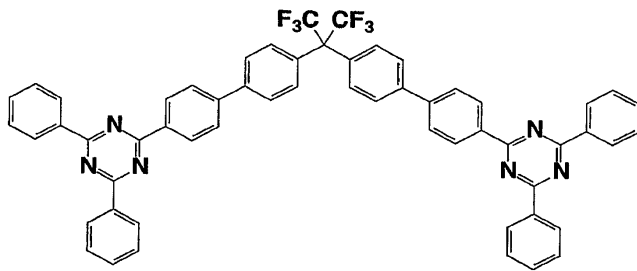
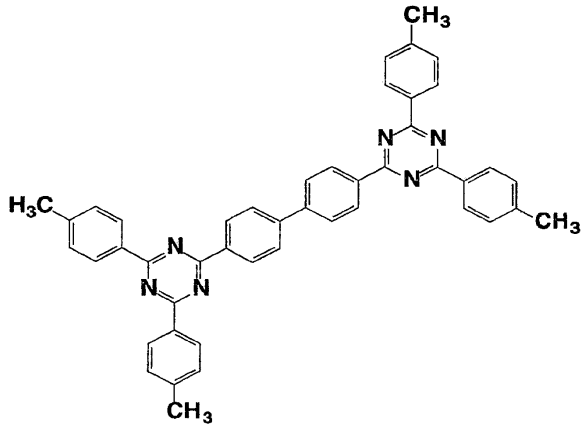
<66> 상기 식에서,

<67> R₁ 내지 R₃은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴이다.

<68> 유용한 트리아진 화합물의 예는 하기와 같다:

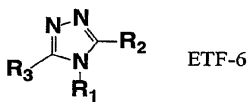


;



<69>

<70> 트리아졸 함유 물질(화학식 ETF-6)은 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 유용한 다른 부류의 물질을 구성한다:

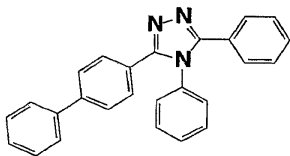


<71>

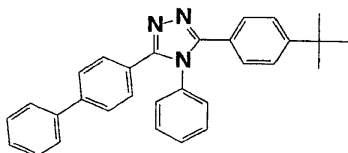
<72> 상기 식에서,

<73> R₁ 내지 R₃은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 치환된 헤테로아릴이고, 여기서 R₁ 및 R₂ 또는 R₁ 및 R₃은 독립적으로 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있다.

<74> 유용한 트리아졸 화합물의 예는 하기와 같다:

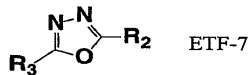


;



<75>

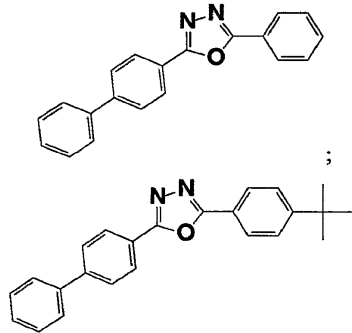
<76> 옥사다리아졸 함유 물질(화학식 ETF-7)은 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 유용한 다른 부류의 물질을 구성한다:



<78> 상기 식에서,

<79> R₁ 내지 R₂는 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 치환된 헤테로아릴이다.

<80> 유용한 옥사다리아졸 화합물의 예는 하기와 같다:



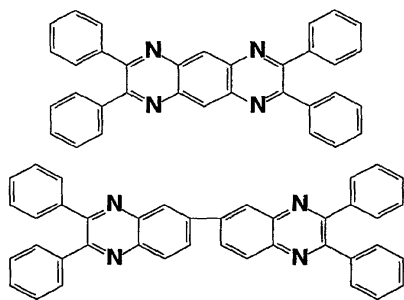
<82> 퀴녹살린 함유 물질(화학식 ETF-8)은 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 유용한 다른 부류의 물질을 구성한다:



<84> 상기 식에서,

<85> R₁ 내지 R₆은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 치환된 헤테로아릴이나, R₁ 및 R₂, 또는 R₃ 및 R₄, 또는 R₄ 및 R₅, 또는 R₅ 및 R₆은 독립적으로 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있다.

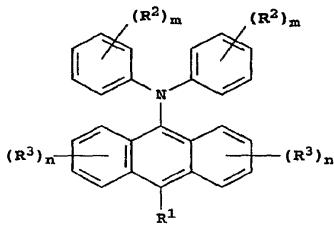
<86> 유용한 퀴녹살린 화합물의 예는 하기와 같다:



<88> 바람직한 양태에서, 안트라센 화합물은 9- 또는 10-위치에서 다이아릴아민기를 함유하고, 9- 또는 10-위치의 나머지에서 치환체를 함유하나, 단 이러한 화합물이 실질적으로 없는 캐소드에 인접한 유기층이 존재한다.

<89> 발광층에 인접한 층에서 안트라센 화합물은 화학식 II로 표시될 수 있다:

화학식 II



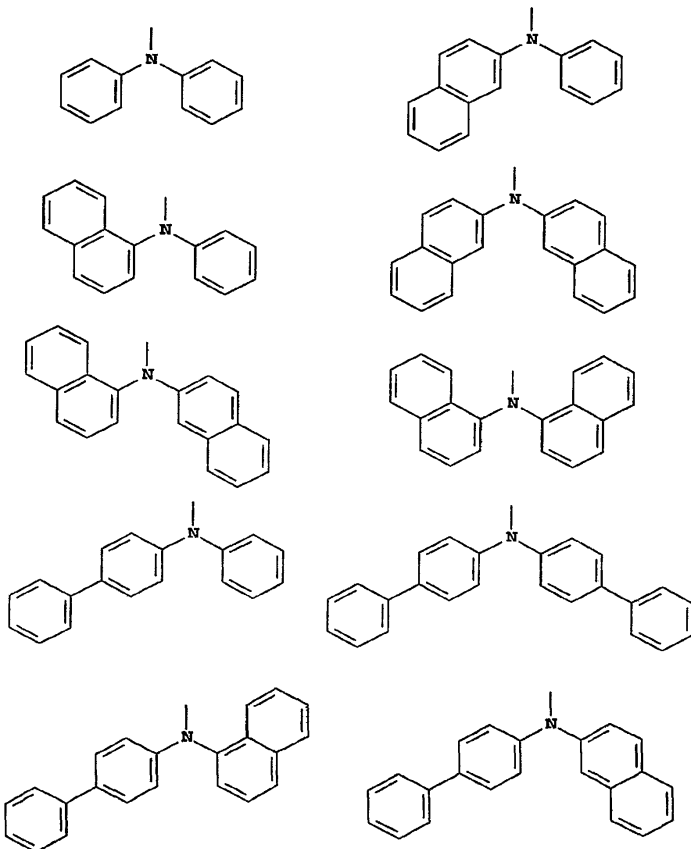
<90>

<91> 상기 식에서,

<92> R¹은 9- 또는 10-위치이고, H, 아릴아민, 알킬아민, 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되고; R² 및 R³은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고; m은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고; n은 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

<93> 한가지 예에서, R¹은 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 선택되고, R² 및 R³은 각각 알킬, 아릴 및 헤테로아릴기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있다. R¹의 예는 치환되거나 비치환된 페닐, 나프틸 및 안트릴기이다.

<94> 다른 예에서, R¹은 하기에 나타난 치환되거나 비치환된 기로부터 선택된다:



<95>

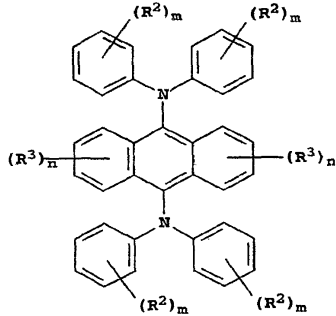
<96> 캐소드에 인접하는 층은 바람직하게는 하나이상의 헤테로방향족 고리를 함유하는 화합물을 포함한다. 비제한적인 예로는 페난트롤린, 벤즈아졸, 금속 킬레이트화 옥시노이드, 트리아진, 트리아졸, 피리딘, 옥사디아졸, 퀴놀살린, 퀴놀린 및 그들의 유도체를 비롯한 각종 부류로부터 광범위한 물질을 포함한다. 캐소드에 인접한 층에 사용하기에 적합한 다른 물질은 이미다졸, 옥사졸, 피리미딘, 피라진 및 그들의 유도체로부터 선택될 수 있다. 예들은 전술한 바와 같다.

<97> 다른 양태에서, 본 발명은 캐소드, 애노드 및 이들 사이에 위치한 발광층을 갖는 OLED 장치를 제공하는 것으로,

상기 장치는 발광층의 캐소드 면상에 9- 및 10-위치에서 독립적으로 선택된 다이아릴아민기를 갖는 안트라센 화합물을 함유하는 층을 포함한다.

<98> 발광층에 인접한 층에서 안트라센 화합물은 화학식 III으로 표시될 수 있다:

화학식 III



<99>

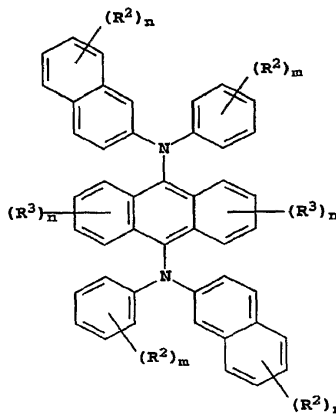
상기 식에서,

<101> R^2 및 R^3 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고; m은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고; n은 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

<102> 바람직한 양태에서, 화학식 III으로 표시되는 안트라센 화합물은 9,10-다이(나프틸 페닐 아민)안트라센이다.

<103> 다른 바람직한 양태에서, 발광층에 인접한 층에서 안트라센 화합물은 화학식 IV로 나타낼 수 있다:

화학식 IV



상기 식에서,

<106> R^2 및 R^3 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 플루오로, 아릴아민, 알킬아민 및 사이아노기로부터 독립적으로 선택되나, 상기 기들은 함께 결합하여 융합된 고리를 형성할 수도 있고; m은 각각 0 내지 5로부터 독립적으로 선택된 정수이고; n은 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수이다.

<107> 본 발명의 양태는 작동 효율, 높은 휘도, 색조, 낮은 구동 전압 및 향상된 작동 안정성 등의 이점을 제공할 수도 있다.

<108> 다르게 구체적으로 언급되지 않는 한, "치환된(substituted)" 또는 "치환체(substituent)"란 용어는 수소이외의 특성의 기 또는 원자를 의미한다. 부수적으로, "기(group)"란 용어가 사용된 경우, 이는 치환체가 치환가능한 수소를 함유하는 경우, 그것이 치환체의 치환되지 않은 형태뿐만 아니라, 치환체가 장치 효율에 필수적인 특성을 파괴하지 않는 한은 본원에서 언급된 특성의 치환체 또는 기들로 더 치환된 형태도 포함하는 것으로 간주된다는 것을 의미한다. 적합하게는, 치환체는 할로겐일 수 있거나, 또는 탄소, 규소, 산소, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 붕소 원자에 의해 분자의 나머지 부분에 결합될 수 있다. 치환체는, 예를 들면, 플루오로; 나이트로; 하이드록실; 사이아노; 카복실; 또는 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, t-부틸, 3-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)프로

필 및 테트라데실과 같은 직쇄 또는 분지쇄 또는 사이클릭 알킬을 비롯한 알킬과 같은, 더 치환될 수 있는 기; 에틸렌, 2-뷰텐과 같은 알케닐; 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 뷰톡시, 2-메톡시에톡시, sec-뷰톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에톡시 및 2-도데실옥시에톡시와 같은 알콕시; 페닐, 4-t-뷰틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸과 같은 아릴; 페녹시, 2-메틸페녹시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시, 및 4-톨릴옥시와 같은 아릴옥시; 아세트아마이드, 벤즈아마이드, 부티르아마이드, 테트라데칸아마이드, 알파-(2,4-다이-t-펜틸-페녹시)아세트아마이드, 알파-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)부티르아마이드, 알파-(3-펜타데실페녹시)-헥산아마이드, 알파-(4-하이드록시-3-t-뷰틸페녹시)테트라데칸아마이드, 2-옥소-피롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실피롤린-1-일, N-메틸테트라데칸아마이드, N-숙신이미도, N-프탈이미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리디닐, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-이미다졸릴, 및 N-아세틸-N-도데실아미노, 에톡시카보닐아미노, 페녹시카보닐아미노, 벤질옥시카보닐아미노, 헥사데실옥시카보닐아미노, 2,4-다이-t-뷰틸페녹시카보닐아미노, 페닐카보닐아미노, 2,5-(다이-t-펜틸페닐)카보닐아미노, p-도데실-페닐카보닐아미노, p-톨릴카보닐아미노, N-메틸우레이도, N,N-다이메틸우레이도, N-메틸-N-도데실우레이도, N-헥사데실우레이도, N,N-다이옥타데실우레이도, N,N-다이옥틸-N'-에틸우레이도, N-페닐우레이도, N,N-다이페닐우레이도, N-페닐-N-p-톨릴우레이도, N-(m-헥사데실페닐)우레이도, N,N-(2,5-다이-t-펜틸페닐)-N'-에틸우레이도, 및 t-뷰틸카본아마이드와 같은 카본아마이드; 메틸설포나마이드, 벤젠설포나미도, p-톨릴설포나미도, p-도데실벤젠설포나미도, N-메틸테트라데실설포나미도, N,N-다이프로필-설포모일아미노, 및 헥사데실설포나미도 같은 설포나미도; N-메틸설포모일, N-에틸설포모일, N,N-다이프로필설포모일, N-헥사데실설포모일, N,N-다이메틸설포모일, N-[3-(도데실옥시)프로필]설포모일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]설포모일, N-메틸-N-테트라데실설포모일, 및 N-도데실설포모일과 같은 설포모일; N-메틸카바모일, N,N-다이뷰틸카바모일, N-옥타데실카바모일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]카바모일, N-메틸-N-테트라데실카바모일, 및 N,N-다이옥틸카바모일과 같은 카바모일; 아세틸, (2,4-다이-t-아밀페녹시)아세틸, 페녹시카보닐, p-도데실옥시페녹시카보닐, 메톡시카보닐, 뷰톡시카보닐, 테트라데실옥시카보닐, 에톡시카보닐, 벤질옥시카보닐, 3-펜타데실옥시카보닐, 및 도데실옥시카보닐과 같은 아실; 메톡시설포닐, 옥틸옥시설포닐, 테트라데실옥시설포닐, 2-에틸헥실옥시설포닐, 페녹시설포닐, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설포닐, 메틸설포닐, 옥틸설포닐, 2-에틸헥실설포닐, 도데실설포닐, 헥사데실설포닐, 페닐설포닐, 4-노닐페닐설포닐, 및 p-톨릴설포닐과 같은 설포닐; 도데실설포닐옥시, 및 헥사데실설포닐옥시와 같은 설포닐옥시; 메틸설포피닐, 옥틸설포피닐, 2-에틸헥실설포피닐, 도데실설포피닐, 헥사데실설포피닐, 페닐설포피닐, 4-노닐페닐설포피닐, 및 p-톨릴설포피닐과 같은 설포피닐; 에틸싸이오, 옥틸싸이오, 벤질싸이오, 테트라데실싸이오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸싸이오, 페닐싸이오, 2-뷰톡시-5-t-옥틸페닐싸이오, 및 p-톨릴싸이오와 같은 싸이오; 아세틸옥시, 벤조일옥시, 옥타데카노일옥시, p-도데실아마이드벤조일옥시, N-페닐카바모일옥시, N-에틸카바모일옥시 및 사이클로헥실카보닐옥시와 같은 아실옥시; 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이에틸아민, 도데실아민과 같은 아민; 1-(N-페닐이미도)에틸, N-숙신이미도 또는 3-벤질하이단토이닐과 같은 이미노; 다이메틸포스페이트 및 에틸뷰틸포스페이트와 같은 포스페이트; 다이에틸 및 다이헥실포스파이트와 같은 포스파이트; 각각 치환될 수 있고, 탄소원자 및 산소, 질소, 황 또는 인으로 이루어진 군중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자로 구성된 3 내지 7-원 헤테로사이클릭 고리를 함유하는, 피리딜, 싸이에닐, 퓨릴, 아졸릴, 싸이아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피롤리디논일, 퀴놀리닐, 아이소퀴놀리닐, 2-퓨릴, 2-싸이에닐, 2-벤즈이미다졸릴옥시 또는 2-벤조싸이아졸릴과 같은 헤테로사이클릭기, 헤테로사이클릭 옥시기 또는 헤테로사이클릭 싸이오기; 트라이에틸암모늄과 같은 4급 암모늄; 트라이페닐포스포늄과 같은 4급 포스포늄; 및 트라이메틸실릴옥시와 같은 실릴옥시가 있다.

<109> 경우에 따라, 치환체는 상술된 치환체로 1회 이상 더 치환될 수 있다. 사용되는 특정 치환체는 구체적인 용도에 바람직한 특성을 달성하도록 본 기술분야의 전문가들에 의해 선택될 수 있으며, 예를 들면, 전자-끌기 기, 전자-공여 기 또는 입체적 기(steric group)를 포함할 수 있다. 다르게 제공되지 않는 한, 분자가 2개 이상의 치환체를 가질 수 있는 경우, 치환체는 함께 결합하여 융합된 고리와 같은 고리를 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 기 및 그들의 치환체는 48개 이하의 탄소원자, 전형적으로는 1 내지 36개의 탄소원자, 일반적으로는 24개 미만의 탄소원자를 갖는 것들을 포함하지만, 선택되는 특정 치환체에 따라 더 많은 탄소원자를 가질 수도 있다.

<110> 본 발명의 목적상, 또한 헤테로사이클릭 고리의 정의에 포함되는 것은 배위 또는 여격 결합을 포함하는 고리이다. 배위 결합의 정의는 문헌[Grant&Hackh's Chemical Dictionary, page 91]에서 찾을 수 있다. 필수적으로, O 또는 N과 같은 전자 풍부 원자가 Al 또는 B와 같은 전자 부족 원자에 한쌍의 전자를 공여할 때 배위 결합이 형성된다.

<111> 특정 기가 전자 공여 또는 전자 수용하느냐를 결정하는 것은 본 기술분야의 전문가에게 잘 알려져 있다. 전자

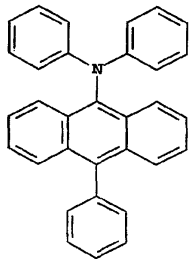
공여 또는 수용 특성의 가장 통상적인 측정방법은 해미트(Hammett) σ 값으로 환산한다. 수소는 0의 해미트 σ 값을 갖고, 전자 공여성기는 음의 해미트 σ 값을 갖고, 전자 수용 기는 양의 해미트 σ 값을 갖는다. 본원에 참고로 인용되어 있는 문헌[Lange's handbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 내지 3-138]은 보편적으로 접할 수 있는 기들에 대한 해미트 σ 값이 열거되어 있다. 해미트 σ 값은 페닐 고리 치환체를 기준으로 할당되지만, 해미트 σ 값은 페닐 고리에 기초하여 할당되지만, 그들은 정성적으로 선택되는 전자 공여성 기 및 전자 수용 기에 대한 실용적인 지침을 제공해 준다.

<112> 적합한 전자 공여성기는 -R', -OR', 및 -NR'(R'')(여기서, R'은 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 탄화수소이고, R''은 수소 또는 R'이다)로부터 선택될 수 있다. 전자 공여성기의 특정한 예로는 메틸, 에틸, 페닐, 메톡시, 에톡시, 페녹시, -N(CH₃)₂, -N(CH₂CH₃)₂, -NHCH₃, -N(C₆H₅)₂, -N(CH₃)(C₆H₅), 및 -NHC₆H₅를 포함한다.

<113> 적합한 전자 수용 기는 10개 이하의 탄소원자를 함유하는 사이아노, α -할로알킬, α -할로알콕시, 아마이드, 설폰, 카보닐, 카보닐옥시 및 옥시카보닐 치환체로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 특정한 예로는 -CN, -F, -CF₃, -OCF₃, -CONHC₆H₅, -SO₂C₆H₅, -COC₆H₅, -CO₂C₆H₅, 및 -OCOC₆H₅를 포함한다.

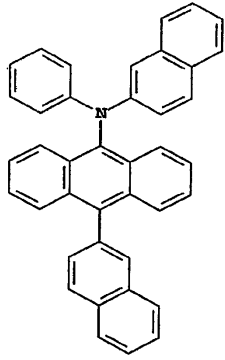
<114> 다르게 규정되지 않는한, 물질의 용어 "백분율(percentage)" 또는 "퍼센트(percent)" 및 기호 "%"는 존재하는 층에서 물질의 부피%를 나타낸다.

<115> 본 발명의 유용한 화합물은 다음의 화합물을 포함한다:

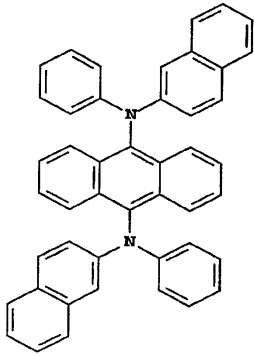


Inv-1

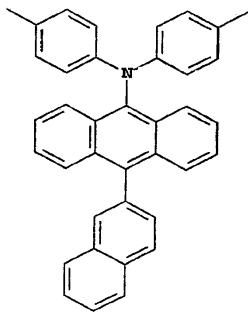
<116>



Inv-2

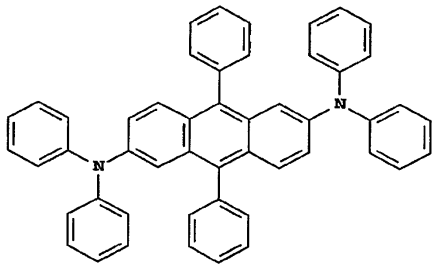


Inv-3

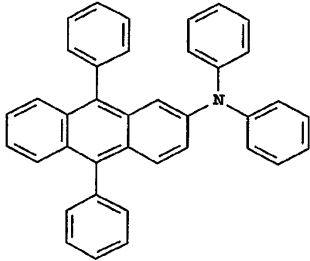


Inv-4

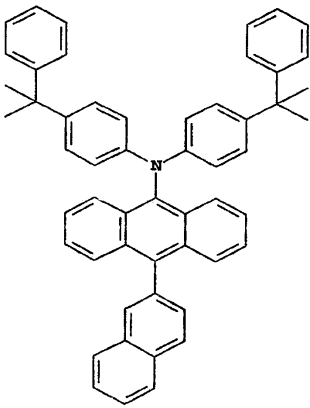
<117>



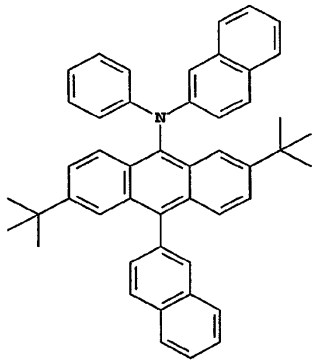
Inv-5



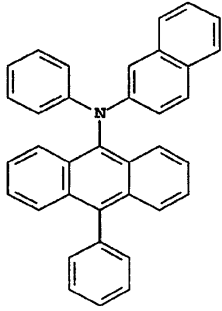
Inv-6



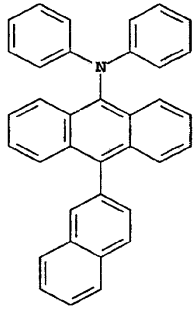
Inv-7



Inv-8

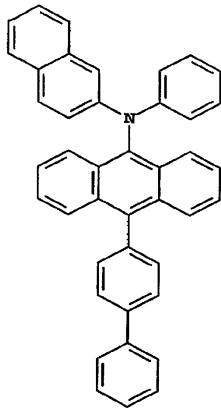


Inv-9

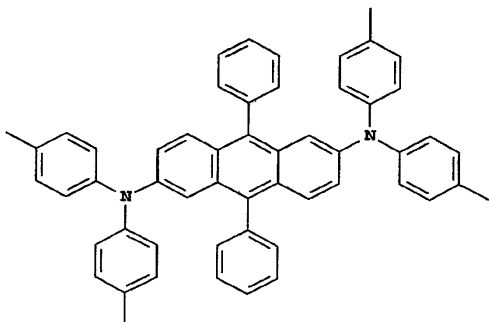


Inv-10

<119>

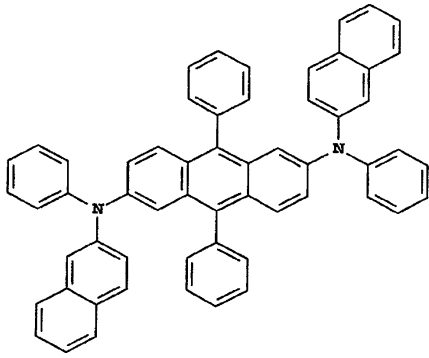


Inv-11

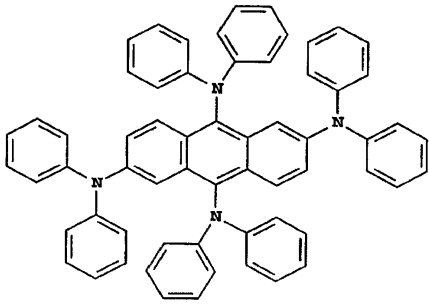


Inv-12

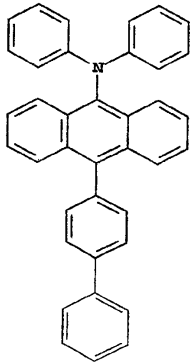
<120>



Inv-13

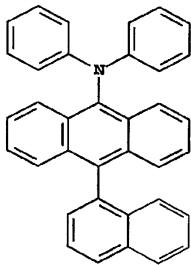


Inv-14

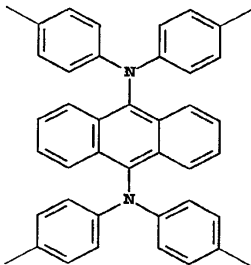


Inv-15

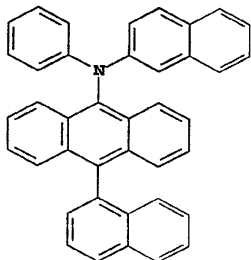
<121>



Inv-16

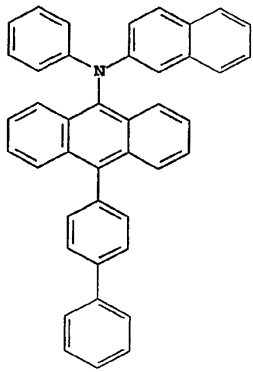


Inv-17

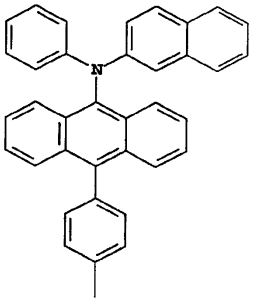


Inv-18

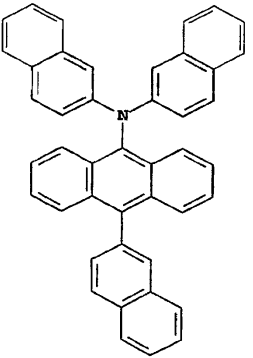
<122>



Inv-19

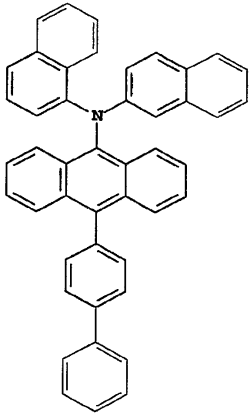


Inv-20

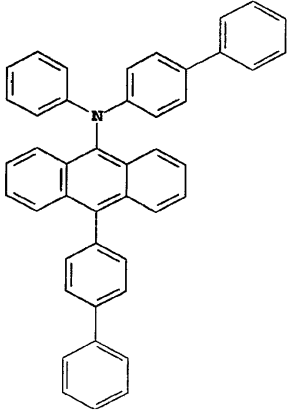


Inv-21

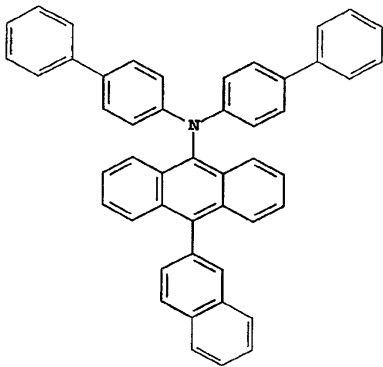
<123>



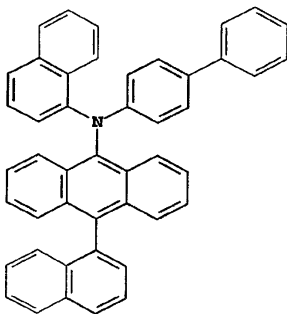
Inv-22



Inv-23



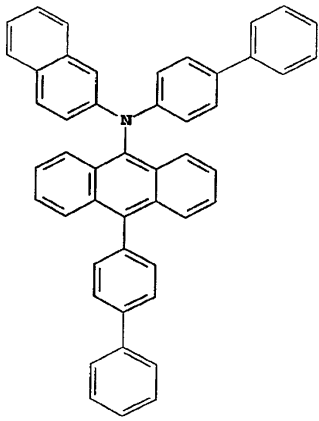
Inv-24



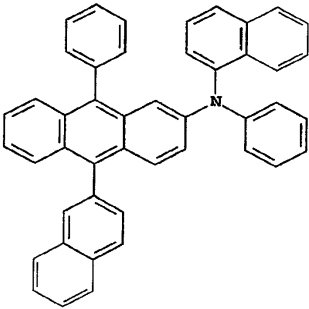
Inv-25

<124>

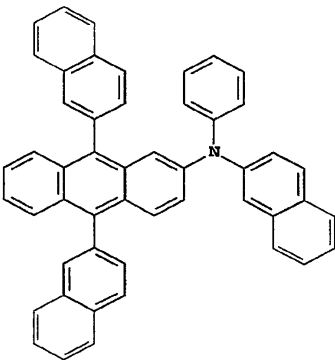
<125>



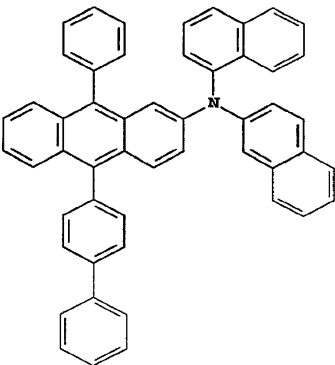
Inv-26



Inv-27



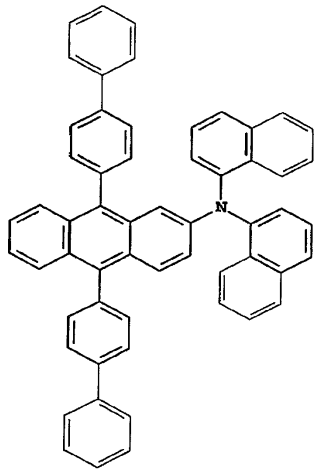
Inv-28



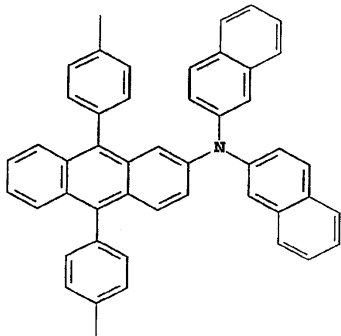
Inv-29

<126>

<127>

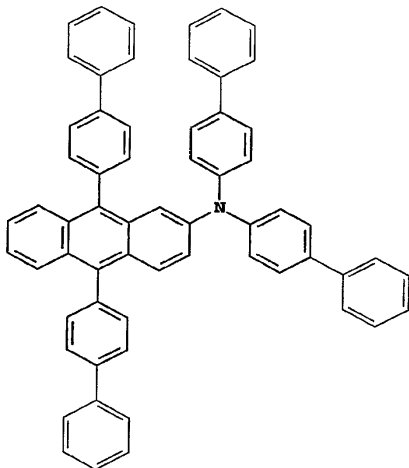


Inv-30

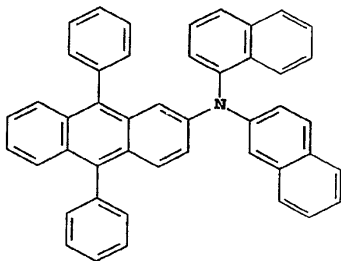


Inv-31

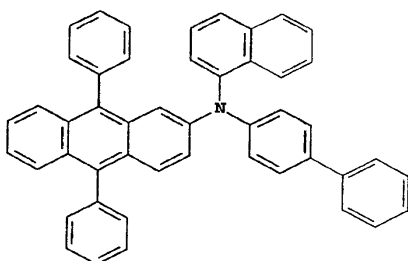
<128>



Inv-32

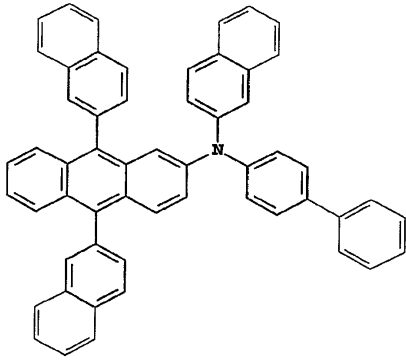


Inv-33

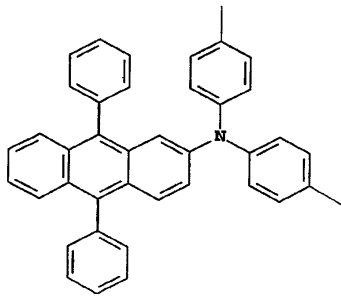


Inv-34

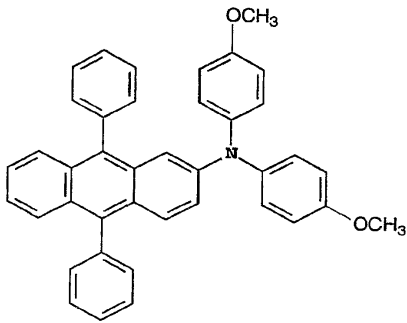
<129>



Inv-35

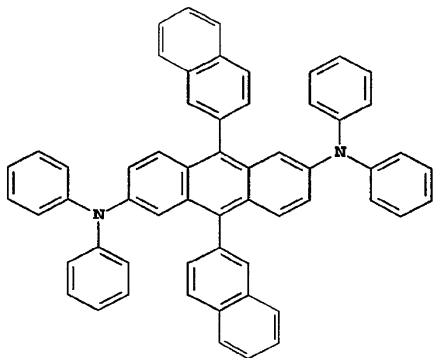


Inv-36

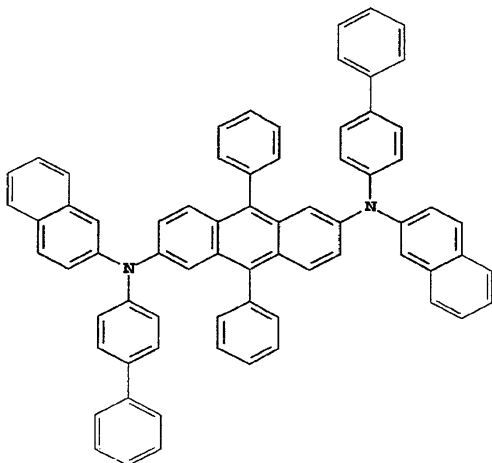


Inv-37

<130>

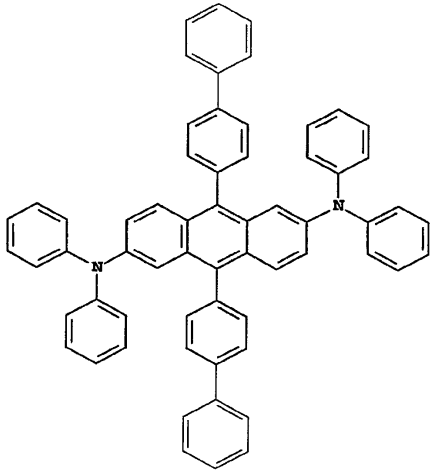


Inv-38

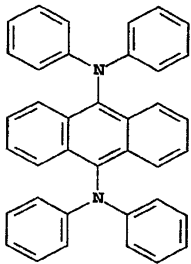


Inv-39

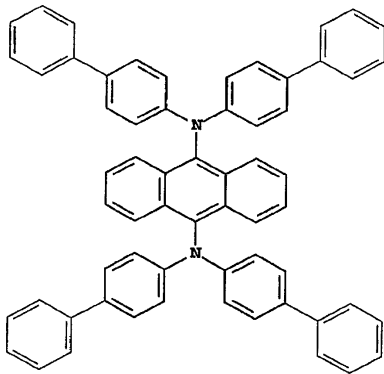
<131>



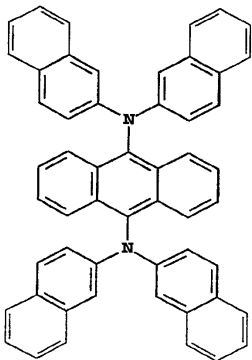
Inv-40



Inv-41



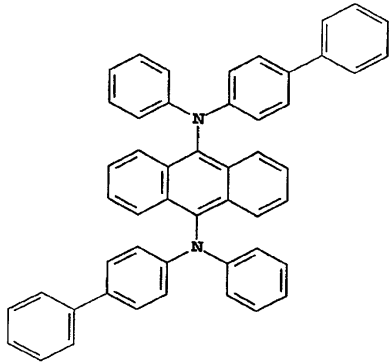
Inv-42



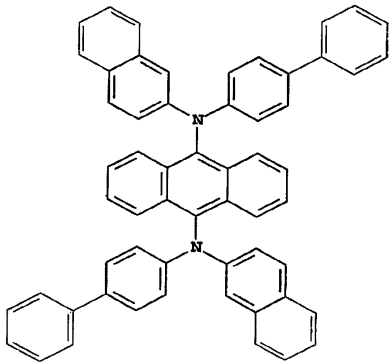
Inv-43

<132>

<133>



Inv-44



Inv-45

<134>

<135>

일반적인 장치 구조

<136>

본 발명은 소분자 물질, 올리고머 물질, 중합체 물질 또는 이들의 조합을 사용하는 많은 종류의 OLED 장치 구조에 사용될 수 있다. 이들은 단일의 애노드 및 캐소드를 포함하는 매우 간단한 구조에서부터 픽셀을 형성하는 애노드와 캐소드의 직교 어레이로 구성된 수동형 매트릭스 디스플레이, 및 각각의 픽셀을, 예를 들면, 박막 트랜지스터(TFTs)를 사용하여 독립적으로 제어하는 능동형-매트릭스 디스플레이와 같은 보다 복잡한 장치를 모두 포함한다.

<137>

본 발명이 성공적으로 실시될 수 있는 많은 구조의 유기층이 있다. OLED의 필수적인 요건은 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드사이에 위치한 유기 발광층이다. 이후에 상세히 기술되는 바와 같이 추가의 층이 사용될 수 있다.

<138>

소분자 장치에 특히 유용한 대표적인 구조가 도 1에 도시되어 있으며, 이는 기관(101), 애노드(103), 정공-주입층(105), 정공-수송층(107), 발광층(109), 전자-수송층(111), 및 캐소드(113)로 구성된다. 이들 층들을 이하에서 상세히 기술한다. 기관은 달리 캐소드에 인접하여 위치되거나, 또는 기관은 실질적으로는 애노드 또는 캐소드를 구성할 수 있다. 애노드와 캐소드사이의 유기층은 편리하게는 유기 EL 소자라 지칭된다. 또한, 유기층의 합한 전체 두께는 바람직하게는 500nm 미만이다.

<139>

OLED의 애노드 및 캐소드는 전기 전도체(160)를 통하여 전압/전류 공급원(150)에 연결된다. OLED는 애노드가 캐소드보다 더 양성(+)의 전위에 놓이도록 애노드와 캐소드사이에 전위를 인가함으로써 작동된다. 정공은 애노드로부터 유기 EL 소자내로 주입되며, 전자는 캐소드에서 유기 EL 소자내로 주입된다. 때로는 OLED가 AC 모드에서 얼마간의 시간동안 전위 바이어스가 역전되고 전류가 전혀 흐르지 않는 AC 모드에서 작동할 경우에 개선된 장치 안정성이 달성될 수 있다. AC 구동식 OLED의 예가 미국 특허 제 5,552,678 호에 기술되어 있다.

<140>

기관

<141>

본 발명의 OLED 장치는 전형적으로는 캐소드 또는 애노드가 기관과 접촉될 수 있는 지지 기관(101)상에 설치된다. 기관은 다층의 물질을 포함하는 복잡한 구조일 수 있다. 이는 대표적으로는 TFT가 OLED 층의 아래쪽에 설치된 능동 매트릭스 기관에 대한 경우이다. 아직까지도 기관은 적어도 방사성 픽셀화 영역(emissive pixelated area)에서 매우 투명한 물질을 포함할 필요가 있다. 기관과 접촉하는 전극은 편리하게는 바닥 전극(bottom electrode)이라 지칭된다. 편리하게는, 바닥 전극은 애노드이지만, 본 발명이 그러한 구조로 국한되는 것은 아니다. 기관은 계획된 발광의 방향에 따라 투광성이거나 또는 불투명할 수 있다. 기관을 통하여 EL 방출을 관찰하는 데에는 투광 특성이 바람직하다. 이러한 경우에는 통상 투명 유리 또는 플라스틱이 사용된다. EL 방출이 상부 전극을 통하여 관찰되는 용도의 경우, 저부 지지체의 투과 특성은 광선을 투과시키거나, 광선을 흡수하

거나, 또는 광선을 반사할 수 있다. 이러한 경우에 사용되는 기관의 예로는 유리, 플라스틱, 반도체 물질, 규소, 세라믹 및 회로기판 재료가 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다. 이러한 장치 구조에는 투광성 상부 전극을 제공하는 것이 필요하다.

<142> 애노드

<143> 목적하는 전기발광성 발광(EL)이 애노드를 통하여 관찰되는 경우, 애노드는 관심있는 방출에 투명하거나 실질적으로 투명하여야만 한다. 본 발명에 사용되는 통상의 투명한 애노드 물질은 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO) 및 산화주석으로, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 산화아연, 마그네슘-인듐 산화물 및 니켈-텅스텐 산화물을 비롯한 다른 금속 산화물이 사용될 수도 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다. 이러한 산화물 이외에도, 질화갈륨과 같은 금속 질화물, 아연 셀레나이드와 같은 금속 셀레나이드, 및 황화아연과 같은 금속 황화물도 애노드로서 사용될 수 있다. EL 방출이 단지 캐소드를 통해서만 관찰되는 용도의 경우, 애노드의 투과 특성은 중요하지 않으며, 따라서 투명하거나 불투명하거나 또는 반사성인 특성의 전도성 물질이 사용될 수 있다. 이러한 용도에 예시적인 전도체의 예로는 금, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐 및 백금이 있으나, 그들로 국한되는 것은 아니다. 투과성이거나 또는 그와 다른 대표적인 애노드 물질은 4.1 eV 이상의 일함수를 갖는다. 목적하는 애노드 물질은 통상적으로는 증발, 스퍼터링, 화학증착 또는 전기화학적 수단과 같은 특성의 적합한 수단으로 증착시킨다. 애노드는 잘 알려진 사진식판 공정을 이용하여 패터닝시킬 수 있다. 임의적으로는, 애노드를 폴리싱한 다음 다른 층을 도포하여 표면 조도를 감소시킴으로써 단락을 최소화시키거나 반사성을 개선시킬 수 있다.

<144> 정공-주입층(HIL)

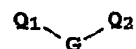
<145> 항상 필수적인 것은 아니지만, 정공-주입층(105)은 애노드(103)와 정공-수송층(107)사이에서 구비되는 것이 종종 유용하다. 정공 주입 물질은 후속하는 유기층의 필름 형성 특성을 개선하고 정공-수송층내로의 정공의 주입을 촉진시키는 역할을 할 수 있다. 정공-주입층에 사용하기에 적합한 물질의 예로는 미국 특허 제 4,720,432 호에 기술되어 있는 포르피린성 화합물, 미국 특허 제 6,208,075 호에 기술되어 있는 플라즈마-증착된 플루오로카본 중합체, 및 몇 가지 방향족 아민, 예를 들면, m-MTDATA(4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민)이 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다. 유기 EL 장치에서 유용한 것으로 보고된 다른 대용의 정공-주입 물질이 EP 0891121 및 EP 1029909에 기술되어 있다.

<146> 정공-수송층(HTL)

<147> 유기 EL 장치의 정공-수송층(107)은 방향족 3차 아민과 같은 적어도 하나의 정공-수송 화합물을 함유하고, 방향족 3차 아민은 적어도 하나의 3가 질소원자를 함유하고 단지 탄소원자(여기서, 탄소원자중의 적어도 하나는 방향족 고리의 구성원이다)에만 결합되는 화합물인 것으로 생각된다. 한 가지 형태에서, 방향족 3차 아민은 모노아릴아민, 다이아릴아민, 트리아릴아민 또는 중합체성 아릴아민과 같은 아릴아민일 수 있다. 예시적인 단량체성 트리아릴아민이 클럽펠(Klupfel) 등의 미국 특허 제 3,180,730 호에 예시되어 있다. 하나 이상의 비닐라디칼로 치환되고/되거나 적어도 하나의 활성 수소를 함유하는 기를 포함하는 다른 적합한 트리아릴아민이 브랜틀리(Brantley) 등의 미국 특허 제 3,567,450 호 및 제 3,658,520 호에 개시되어 있다.

<148> 보다 바람직한 부류의 방향족 3차 아민은 미국 특허 제 4,720,432 호 및 제 5,061,569 호에 기술되어 있는 바와 같이 적어도 2개의 방향족 3차 아민 잔기를 포함하는 아민이다. 이러한 화합물에는 하기 화학식(A)로 표시되는 것들이 포함된다:

화학식 A



<149> 상기 식에서,

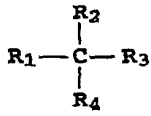
<151> Q₁ 및 Q₂는 독립적으로 선택된 방향족 3차 아민 잔기이며,

<152> G는 탄소-탄소 결합의 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 알킬렌기와 같은 결합기이다.

<153> 하나의 실시태양에서, Q₁ 또는 Q₂중의 적어도 하나는 폴리사이클릭 융합 고리 구조, 예를 들면, 나프탈렌을 함유한다. G가 아릴기인 경우, 그것은 편리하게는 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프탈렌 잔기이다.

<154> 화학식(A)을 만족하고 2개의 트리아릴아민 잔기를 함유하는 유용한 부류의 트리아릴아민은 하기 화학식(B)로 표시된다:

화학식 B



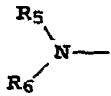
<155>

상기 식에서,

<157> R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소원자, 아릴기, 또는 알킬기를 나타내거나, 또는 R₁ 및 R₂는 함께 사이클로알킬기를 완성하는 원자를 나타내며;

<158> R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 아릴기를 나타내고, 상기 아릴기는 또한 하기 화학식(C)로 표시되는 바와 같은 다이아릴 치환된 아미노기로 치환된다:

화학식 C



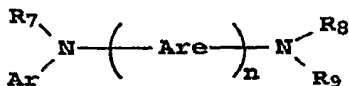
<159>

상기 식에서,

<161> R₅ 및 R₆은 독립적으로 선택된 아릴기이다. 하나의 실시태양에서, R₅ 또는 R₆중의 적어도 하나는 폴리사이클릭 융합 고리 구조, 예를 들면, 나프탈렌을 함유한다.

<162> 또 다른 부류의 방향족 3차 아민은 테트라아릴다이아민이다. 바람직한 테트라아릴다이아민은 아릴렌기를 통하여 연결된, 상기 화학식(C)로 표시된 바와 같은 2개의 다이아릴아미노기를 포함한다. 유용한 테트라아릴다이아민은 하기 화학식(D)로 표시된 것들을 포함한다:

화학식 D



<163>

상기 식에서,

<165> Are는 각각 독립적으로 선택된 아릴렌기, 예를 들면 페닐렌 또는 안트라센 잔기이고,

<166> n은 1 내지 4의 정수이며,

<167> Ar, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 선택된 아릴기이다.

<168> 대표적인 실시태양에서, Ar, R₇, R₈ 및 R₉중의 적어도 하나는 폴리사이클릭 융합 고리 구조, 예를 들면 나프탈렌이다.

<169> 실제로, 상기 화학식(A), (B), (C), (D)의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 잔기는 각각 치환될 수 있다. 대표적인 치환체의 예로는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 및 플루오라이드를 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 잔기는 전형적으로는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한다. 사이클로알킬 잔기는 3 내지 10개의 탄소원자를 함유하지만, 전형적으로는 5개, 6개 또는 7개의 고리 탄소원자, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 고리 구조를 함유한다. 아릴 및 아릴렌 잔기는 일반적으로는 페닐 및 페닐렌 잔기이다.

<170> 정공-수송층은 단일의 3차 아민 화합물 또는 그러한 화합물의 혼합물로 형성될 수 있다. 구체적으로는, 화학식(B)를 만족하는 트리아릴아민과 같은 트리아릴아민을 화학식(D)로 표시된 바와 같은 테트라아릴다이아민과 함께 사용할 수 있다. 트리아릴아민을 테트라아릴다이아민과 함께 사용할 때 후자는 트리아릴아민과 전자 주입층 및 수송층 사이에 개재된 층으로서 위치된다. 유용한 방향족 3차 아민의 대표적인 예는 다음과 같다:

- <171> 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)사이클로헥산(TAPC);
- <172> 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산;
- <173> 4,4'-비스(다이페닐아미노)퀴드리페닐;
- <174> 비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메탄;
- <175> N,N,N-트리(p-톨릴)아민;
- <176> 4-(다이-p-톨릴아미노)-4'-[4(다이-p-톨릴아미노)-스타이릴]스틸벤;
- <177> N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-다이아미노바이페닐;
- <178> N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐;
- <179> N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- <180> N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- <181> N-페닐카바졸;
- <182> 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <183> 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐;
- <184> 4,4"-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- <185> 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <186> 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <187> 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- <188> 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <189> 4,4"-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- <190> 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <191> 4,4'-비스[N-(8-플루오르안테닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <192> 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <193> 4,4'-비스[N-(2-나프타세닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <194> 4,4'-비스[N-(2-페릴레닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <195> 4,4'-비스[N-(1-코로네닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <196> 2,6-비스(다이-p-톨릴아미노)나프탈렌;
- <197> 2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;
- <198> 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;
- <199> N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4'-다이아미노-p-터페닐;
- <200> 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐;
- <201> 4,4'-비스[N-페닐-N-2(피레닐)아미노]바이페닐;
- <202> 2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아민]플루오렌;
- <203> 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- <204> 4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민.
- <205> 또 다른 부류의 유용한 정공-수송 물질은 EP 1 009 041 호에 기술된 바와 같은 폴리사이클릭 방향족 화합물을 포함한다. 올리고머성 물질을 비롯하여 2개 이상의 아민기를 가진 3차 방향족 아민이 사용될 수 있다. 또한,

폴리(N-비닐카바졸)(PVK), 폴리싸이오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 또한 PEDOT/PSS로도 불리는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜)/폴리(4-스타이렌설포네이트)와 같은 공중합체와 같은 중합체성 정공-수송 물질이 사용될 수도 있다.

<206> 발광층(LEL)

<207> 미국 특허 제 4,769,292 호 및 제 5,935,721 호에 상세히 기술되어 있는 바와 같이, 유기 EL 소자의 발광층(LEL)은 발광 형광 또는 인광 물질을 포함할 수 있고, 이때 이 영역에서 전자-정공쌍 재결합의 결과로서 전기발광이 일어난다. 발광층은 단일의 물질로 구성될 수 있지만, 보다 통상적으로는 게스트 발광 물질 또는 물질들로 도핑된 호스트 물질로 이루어 질 수도 있으며, 이때 발광은 주로 발광 물질로부터 나타날 수 있으며, 특정 칼라를 나타낼 수 있다. 발광층내의 호스트 물질은 이하에서 정의되는 바와 같은 전자-수송 물질, 상기에서 정의된 바와 같은 정공-수송 물질, 또는 정공-전자 재결합을 지지하는 또 다른 물질 또는 그들 물질의 조합일 수 있다. 발광 물질은 WO 98/55561, WO 00/18851, WO 00/57676 및 WO 00/70655에 기재된 바와 같이, 고도로 형광성 염료 및 인광성 화합물, 예컨대 전이 금속 착체로부터 통상 선택된다. 발광 물질은 전형적으로는 호스트 물질의 0.01 내지 10 중량%의 양으로 혼입된다.

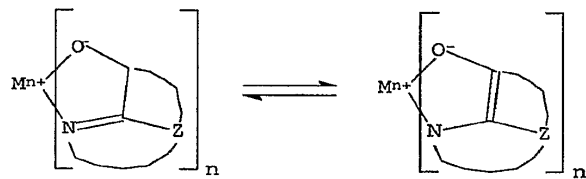
<208> 호스트 물질 및 발광 물질은 폴리플루오렌 및 폴리비닐아릴렌(예를 들면, 폴리(p-페닐렌비닐렌), PPV)과 같은 작은 비-중합체성 분자 또는 중합체성 물질일 수 있다. 중합체의 경우, 소-분자 발광 물질은 중합체 호스트내로 분자 상태로 분산될 수 있거나, 또는 미량의 성분을 호스트 중합체내에 공중합시킴으로써 발광 물질을 첨가할 수 있다.

<209> 발광 물질을 선택하기 위한 중요한 관계는 분자의 최고로 차지된 분자 궤도와 최저로 차지되지 않은 분자 궤도 사이의 에너지 차이로서 정의되는 밴드갭 전위의 비교이다. 호스트로부터 발광 물질까지의 에너지 전달을 효율적으로 하기 위해, 필수적인 조건은 도펀트의 밴드갭이 호스트 물질의 밴드갭보다 더 작은 것이다. 인광성 발광체에 있어서, 호스트의 호스트 삼중항 에너지 준위가 호스트로부터 발광 물질까지 에너지를 전달할 수 있을 정도로 충분히 높은 것이 또한 중요하다.

<210> 사용되는 것으로 알려진 호스트 및 발광 물질의 예로는 하기 문헌에 개시된 것들이 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다: US 4,768,292; US 5,141,671; US 5,150,006; US 5,151,629; US 5,405,709; US 5,484,922; US 5,593,788; US 5,645,948; US 5,683,823; US 5,755,999; US 5,928,802; US 5,935,720; US 5,935,721; 및 US 6,020,078.

<211> 8-하이드록시퀴놀린 및 유사 유도체의 금속 착체(화학식 E)는 전기발광을 지지할 수 있는 한 가지 부류의 유용한 호스트 화합물을 구성하며, 500nm보다 긴 파장, 예를 들면, 녹색, 황색, 오렌지색 및 적색 파장의 발광에 특히 적합하다.

화학식 E

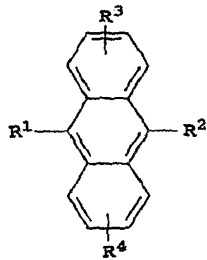


- <212>
- <213> 상기 식에서,
- <214> M은 금속을 나타내고;
- <215> n은 1 내지 4의 정수이며;
- <216> Z는 각 경우에 독립적으로 적어도 2개의 융합된 방향족 고리를 갖는 핵을 완성하는 원자를 나타낸다.
- <217> 상기 사실로부터, 금속이 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속일 수 있음은 자명하다. 금속은, 예를 들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리토금속; 알루미늄 또는 갈륨과 같은 토금속, 또는 아연 또는 지르코늄과 같은 전이금속일 수 있다. 일반적으로는, 유용한 킬레이트화 금속으로 알려진 특정의 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속이 사용될 수 있다.
- <218> Z는 적어도 2개의 융합된 방향족 고리(여기서, 이들 고리중의 적어도 하나는 아졸 또는 아진 고리이다)를 함유

하는 헤테로사이클릭 핵을 완성한다. 필요한 경우에는, 지방족 고리 및 방향족 고리 모두를 포함한 부수적인 고리가 2개의 필요한 고리와 융합될 수 있다. 기능에 대한 개선이 없이 분자 벌크(molecular bulk)가 첨가되는 것을 피하기 위하여, 고리 원자의 개수가 일반적으로는 18개 이하로 유지된다.

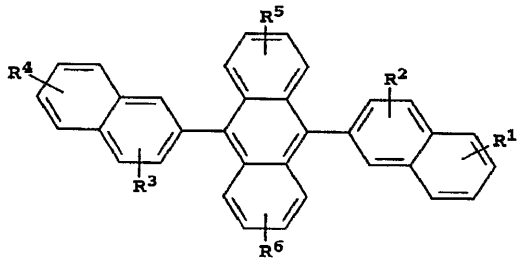
- <219> 유용한 킬레이트화된 옥시노이드 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:
- <220> CO-1: 알루미늄 트리스옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III); Alq];
- <221> CO-2: 마그네슘 비스옥신[별칭, 비스(8-퀴놀리놀레이트)마그네슘(II)];
- <222> CO-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리놀레이트]아연(II);
- <223> CO-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)-μ-옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III);
- <224> CO-5: 인듐 트리스옥신(별칭, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)인듐);
- <225> CO-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신)[별칭, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(III)];
- <226> CO-7: 리튬 옥신[별칭, (8-퀴놀리놀레이트)리튬(I)];
- <227> CO-8: 갈륨 옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)갈륨(III)];
- <228> CO-9: 지르코늄 옥신[별칭, 테트라(8-퀴놀리놀레이트)지르코늄(IV)].
- <229> 안트라센(화학식 F)의 유도체는 전기발광을 지지할 수 있는 한 가지 부류의 유용한 호스트 물질을 구성하며, 400nm보다 긴 파장, 예를 들면, 청색, 녹색, 황색, 오렌지색 또는 적색 파장의 발광에 특히 적합하다. 미국 특허 제 6,465,115 호 및 WO 2004/018587 호에 개시된 바와 같이 비대칭성 안트라센 유도체는 또한 유용한 호스트이다.

화학식 F



- <230>
- <231> 상기 식에서,
- <232> R¹ 및 R²는 나프틸, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐, 안트라센과 같은 독립적으로 선택된 아릴기를 나타낸다.
- <233> R³ 및 R⁴는 각 고리상의 하나 이상의 치환체를 나타내며, 이때 상기 각각의 치환체는 하기 치환체 그룹중에서 개별적으로 선택된다:
- <234> 그룹 1: 수소, 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬;
- <235> 그룹 2: 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴;
- <236> 그룹 3: 안트라세닐; 피레닐 또는 페릴레닐의 융합 방향족 고리를 완성하는데 필수적인 4 내지 24개의 탄소원자;
- <237> 그룹 4: 퓨릴, 싸이아닐, 피리딜, 퀴놀리닐 또는 다른 헤테로사이클릭 시스템의 융합 헤테로방향족 고리를 완성하는데 필수적인, 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴;
- <238> 그룹 5: 탄소수 1 내지 24의 알콕실아미노, 알킬아미노, 또는 아릴아미노; 및
- <239> 그룹 6: 불소, 또는 사이아노.
- <240> 안트라센의 유용한 부류는 하기 화학식 G의 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센의 유도체이다.

화학식 G



<241>

<242>

상기 식에서,

<243>

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 는 각 고리상의 하나 이상의 치환체를 나타내며, 이때 상기 각각의 치환체는 하기 치환체 그룹중에서 개별적으로 선택된다:

<244>

그룹 1: 수소, 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬;

<245>

그룹 2: 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴;

<246>

그룹 3: 안트라세닐; 피레닐 또는 페릴레닐의 융합 방향족 고리를 완성하는데 필수적인 4 내지 24개의 탄소원자;

<247>

그룹 4: 퓨릴, 싸이애닐, 피리딜, 퀴놀리닐 또는 다른 헤테로사이클릭 시스템의 융합 헤테로방향족 고리를 완성하는데 필수적인, 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴;

<248>

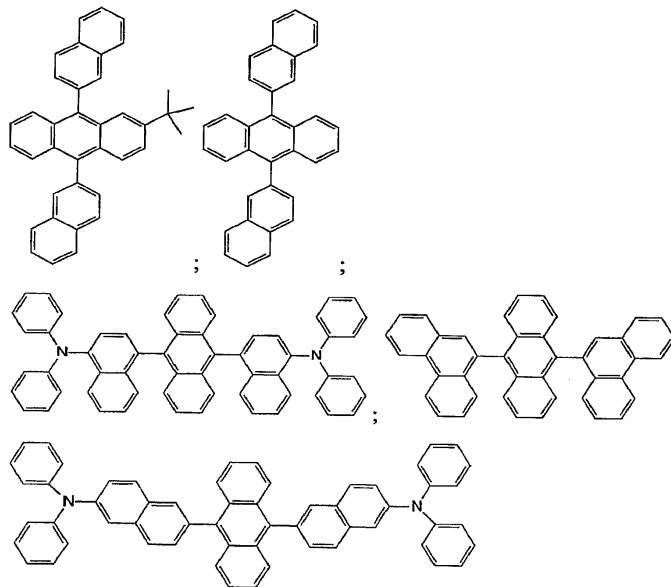
그룹 5: 탄소수 1 내지 24의 알콕실아미노, 알킬아미노, 또는 아릴아미노; 및

<249>

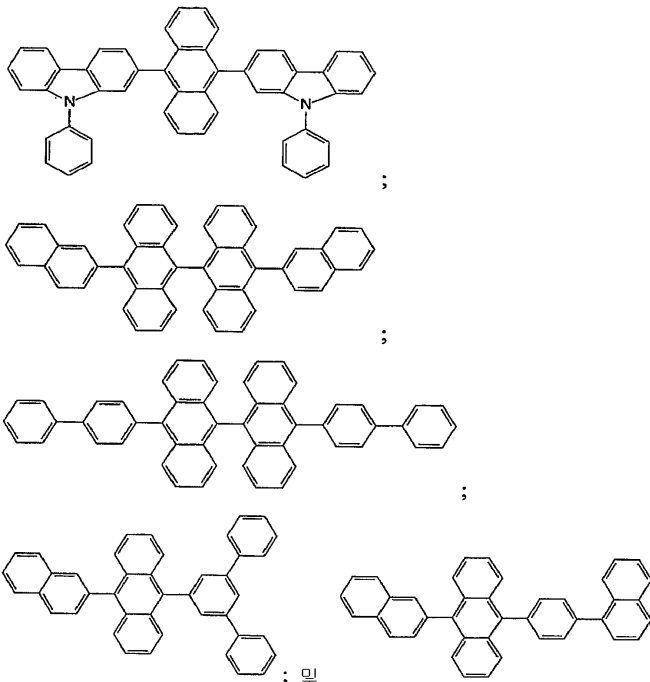
그룹 6: 불소, 또는 사이아노.

<250>

발광층에 사용하기 위한 안트라센 물질의 예는 하기 기술된 화합물 뿐만 아니라 2-(4-메틸페닐)-9,10-다이-(2-나프틸)-안트라센; 2-페닐-9,10-다이-(2-나프틸)-안트라센; 9-(2-나프틸)-10-(1,1'-바이페닐)-안트라센; 10-(4-바이페닐)-9-(2-나프틸)-안트라센; 9,10-비스[4-(2,2-다이페닐에테닐)페닐]-안트라센을 포함한다.



<251>

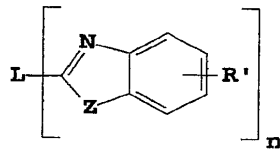


<252>

<253>

벤즈아졸 유도체(화학식 H)는 전기발광을 지지할 수 있는 또 다른 부류의 유용한 호스트 물질을 구성하며, 400 nm보다 긴 파장, 예를 들면, 청색, 녹색, 황색, 오렌지색 또는 적색 파장의 발광에 특히 적합하다:

화학식 H



<254>

<255>

상기 식에서,

<256>

n은 3 내지 8의 정수이고;

<257>

Z는 O, NR 또는 S이고;

<258>

R 및 R'는 개별적으로 수소; 탄소수 1 내지 24의 알킬, 예를 들면, 프로필, t-부틸, 헥실 등; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 헤테로원자 치환된 아릴, 예를 들면 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 싸이에닐, 피리딜, 퀴놀리닐 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 플루오로; 또는 융합 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자이며;

<259>

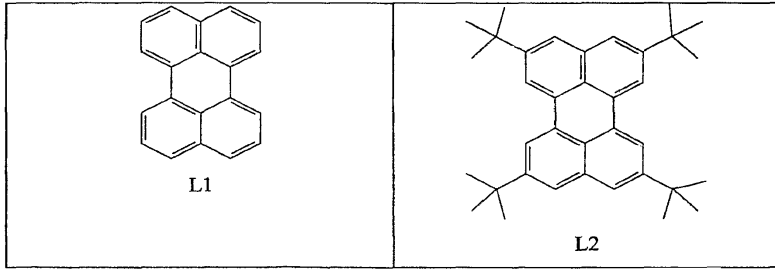
L은 다수의 벤즈아졸을 함께 공액적으로 또는 비공액적으로 연결시키는, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴을 구성하는 결합 단위이다. 유용한 벤즈아졸의 예는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸]이다.

<260>

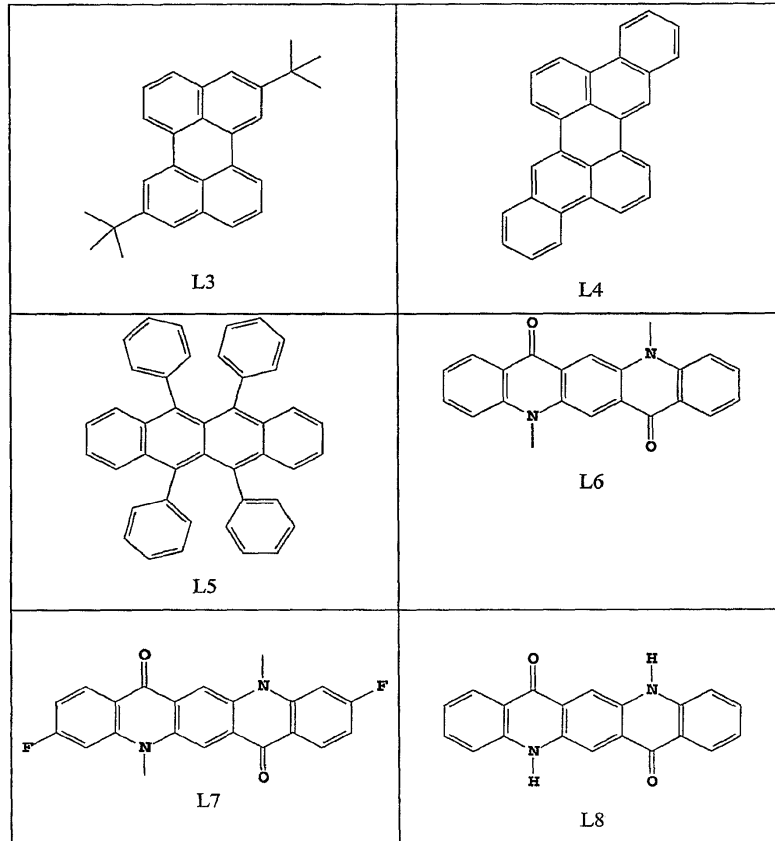
미국 특허 제 5,121,029 호에 기술되어 있는 바와 같은 다이스타이릴아릴렌 유도체도 또한 유용한 호스트이다. 카바졸 유도체는 인광 발광체에 대해 특히 유용한 호스트이다.

<261>

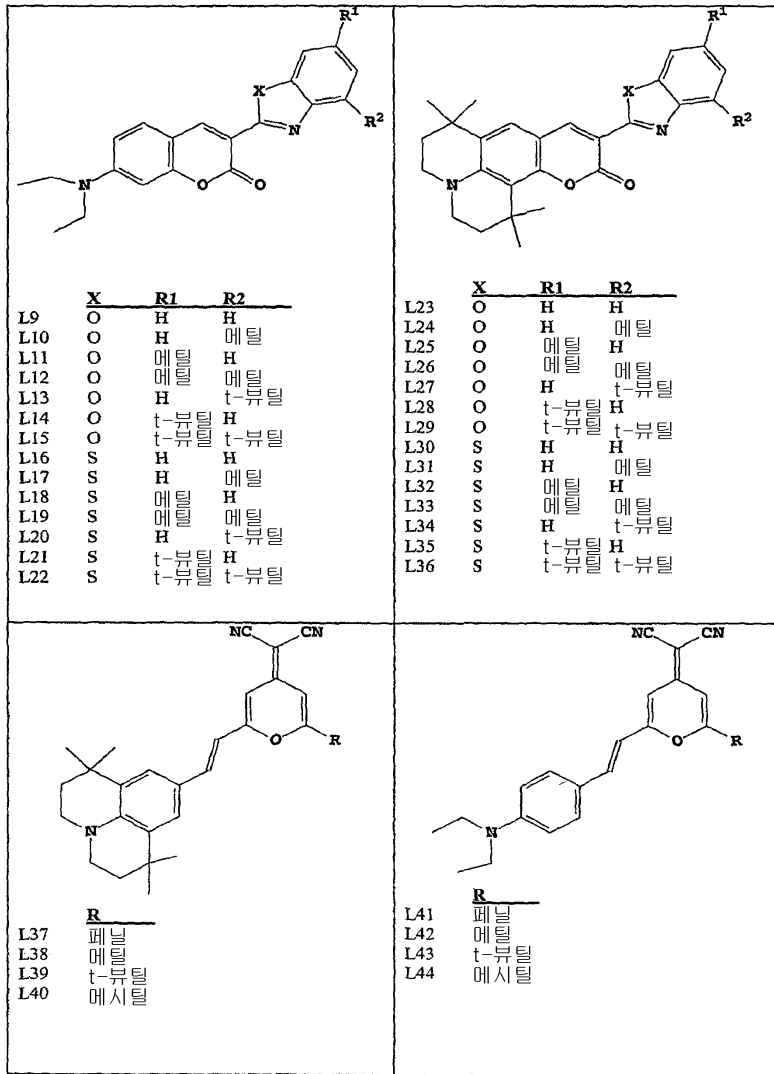
유용한 형광 발광 물질의 예로는 안트라센, 테트라센, 크산텐, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 로다민의 유도체, 및 퀴나크리돈, 다이사이아노메틸렌피란 화합물, 싸이오피란 화합물, 폴리메틴 화합물, 파이릴륨 및 싸이아파이릴륨 화합물, 플루오렌 유도체, 페리플란텐 유도체, 인데노페릴렌 유도체, 비스(아지닐)이민 보론 화합물, 비스(아지닐)메텐 화합물 및 카보스타이릴 화합물이 포함되지만, 그들로 국한되는 것은 아니다. 유용한 물질의 대표적인 예로는 다음의 것들이 포함되지만, 그들로 국한되는 것은 아니다:

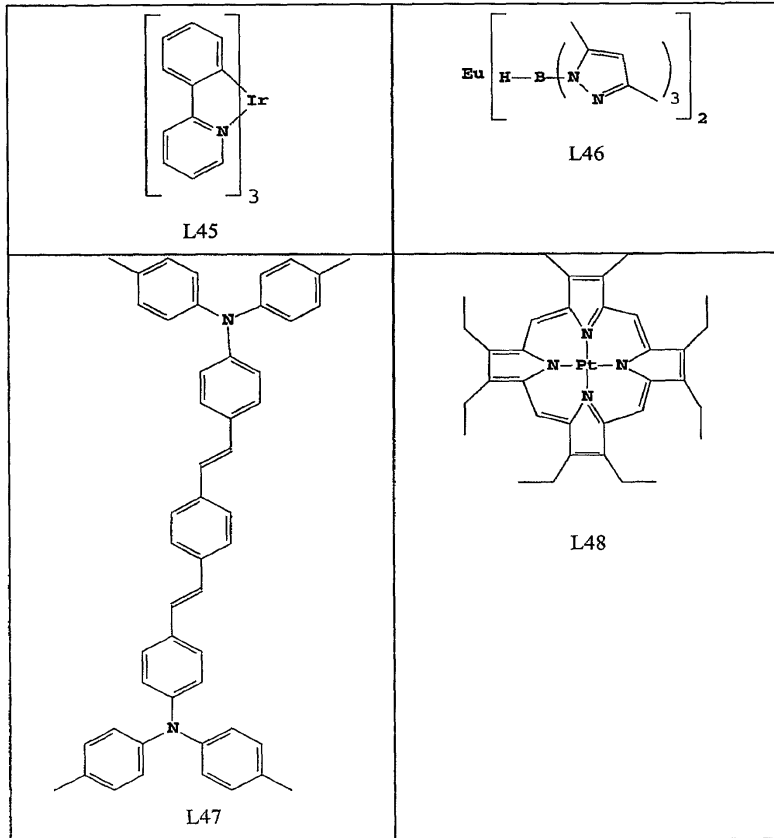


<262>

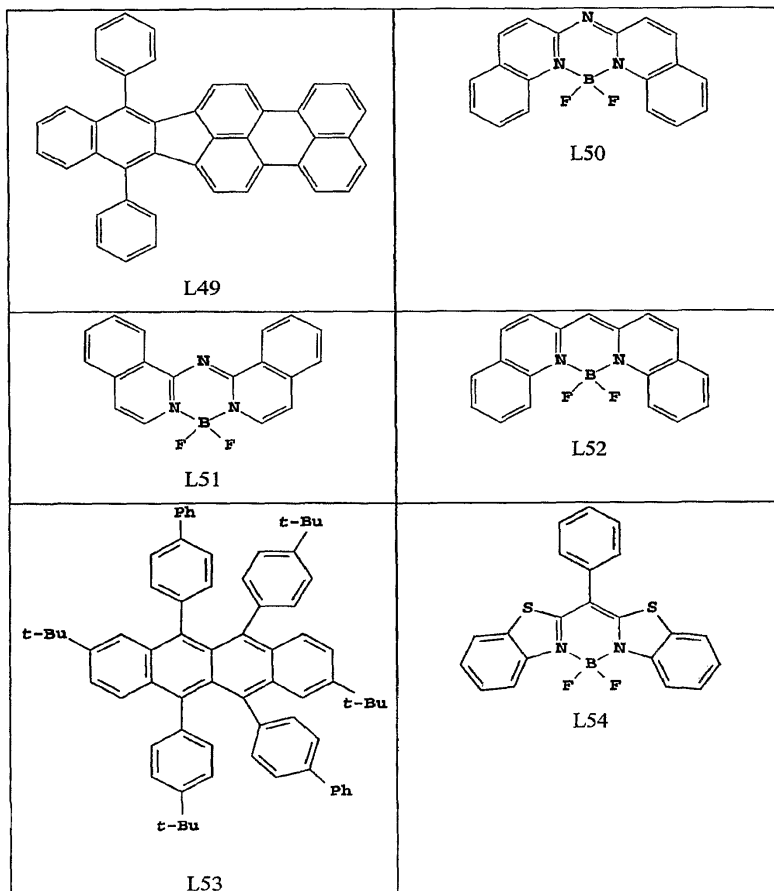


<263>

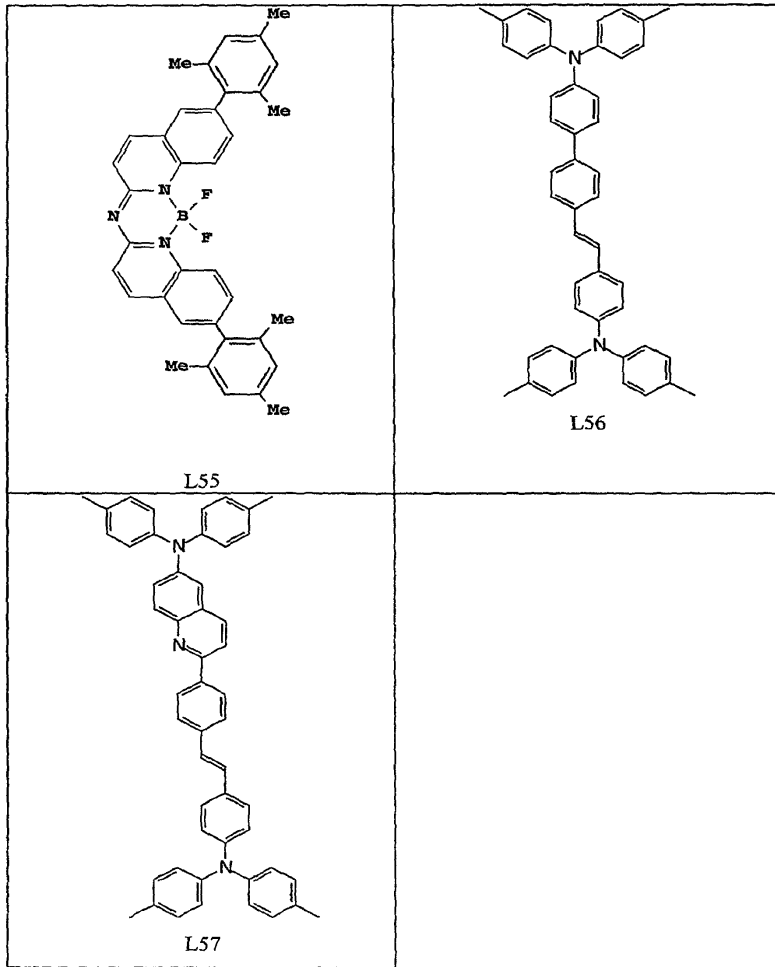




<265>



<266>



<267>

<268>

전자-수송층(Electron-Transporting Layer)(ETL)

<269>

본 발명의 유기 EL 장치의 전자-수송층을 형성하는데 사용하기에 바람직한 박막-형성 물질은 금속 킬레이트화된 옥시노이드 화합물, 예를 들면 옥신 자체의 킬레이트(이는 또한 8-퀴놀리놀 또는 8-하이드록시퀴놀린으로도 알려짐)이다. 이러한 화합물은 전자의 주입 및 수송을 도와 높은 수준의 성능을 나타내며, 박막 형태로 제작하기가 용이하다. 예상되는 옥시노이드 화합물의 예는 전술된 화학식(E)를 만족하는 화합물이다.

<270>

다른 전자-수송 물질은 미국 특허 제 4,356,429 호에 개시되어 있는 바와 같은 다양한 뷰타디엔 유도체 및 미국 특허 제 4,539,507 호에 기술되어 있는 바와 같은 다양한 헥테로사이클릭 형광 증백제(optical brightener)가 있다. 화학식(H)을 만족하는 벤즈아졸도 또한 유용한 전자 수송 물질이다. 트리아진도 또한 전자 수송 물질로서 유용한 것으로 알려져 있다.

<271>

캐소드

<272>

발광이 애노드만을 통하여 관찰되는 경우, 본 발명에 사용되는 캐소드는 거의 특성의 전도성 물질만으로 구성될 수 있다. 바람직한 물질은 하부 유기층과 양호한 접촉을 유지시키기에 양호한 막-형성 특성을 갖고, 저전압에서의 전자 주입을 촉진시키며, 양호한 안정성을 갖는다. 유용한 캐소드 물질은 때로는 낮은 일함수를 갖는 금속(<math><4.0\text{ eV}</math>) 또는 금속 합금을 함유한다. 한 가지 유용한 캐소드 물질은 미국 특허 제 4,885,221 호에 기술되어 있는 바와 같은 Mg:Ag 합금(여기서, 은의 백분율은 1 내지 20%의 범위이다)으로 구성된다. 또 다른 적합한 부류의 캐소드 물질은 더 두꺼운(thicker) 전도성 금속층으로 캡핑된 유기층(예를 들면, 전자-수송층(ETL))과 접촉하는 얇은 전자-주입층 및 캐소드 물질을 포함하는 이층(bilayer) 구조를 포함한다. 여기서, 캐소드 이층은 바람직하게는 낮은 일함수를 갖는 금속 또는 금속염을 포함하며, 그러한 경우, 더 두꺼운 캡핑층은 낮은 일함수를 가질 필요가 없다. 한 가지의 이러한 이층 캐소드는 미국 특허 제 5,677,572 호에 기술되어 있는 바와 같이 얇은 LiF층에 이어서 더 두꺼운 Al층으로 구성된다. 다른 유용한 캐소드 물질 세트가 미국 특허 제 5,059,861 호, 제 5,059,862 호 및 제 6,140,763 호에 개시되어 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다.

<273>

발광이 캐소드를 통하여 관찰되는 경우, 캐소드는 투명하거나 거의 투명하여야 한다. 이러한 용도에서, 금속이

얇아야 하거나, 또는 투명한 전도성 산화물 또는 그러한 물질의 조합을 사용하여야 한다. 광학적으로 투명한 캐소드가 US 4,885,211; US 5,247,190; JP 3,234,963; US 5,703,436; US 5,608,287; US 5,837,391; US 5,677,572; US 5,776,622; US 5,776,623; US 5,714,838; US 5,969,474; US 5,739,545; US 5,981,306; US 6,137,223; US 6,140,763; US 6,172,459; EP 1 076 368; US 6,278,236; 및 US 6,284,393에 보다 상세하게 기술되어 있다. 캐소드 물질은 전형적으로는 증발, 스퍼터링, 또는 화학 증착과 같은 특정의 적합한 방법으로 증착시킨다. 필요한 경우, 쓰루-마스킹 증착(through-mask deposition), 미국 특허 제 5,276,380 호 및 EP 0 732 868 호에 기술된 바와 같은 일체형 새도 마스크킹(integral shadow masking), 레이저 식각, 및 선택적 화학 증착을 포함한 많은 잘 알려진 방법을 통하여 패턴화할 수 있지만, 이들 방법으로 국한되는 것은 아니다.

<274> 다른 유용한 유기층 및 장치 구조

<275> 몇 가지 경우에, 층(109) 및 층(111)이 임의적으로는 발광 및 전자 수송을 지지하는 기능을 하는 단일 층으로 축약될 수 있다. 또한, 본 기술 분야에서는 발광 물질이 호스트로서 작용할 수 있는 정공-수송층내에 포함될 수 있는 것으로도 알려져 있다. 예를 들면, 청색-발광 물질 및 황색-발광 물질, 청록색-발광 물질 및 적색-발광 물질, 또는 적색-발광 물질, 녹색-발광 물질 및 청색-발광 물질을 혼합하여 백색-발광 OLED를 생성시키기 위하여 다수의 물질이 하나 이상의 층에 첨가될 수 있다. 백색-발광 장치가, 예를 들면 문헌[참조: EP 1 187 235, US 20020025419, EP 1 182 244, US 5,683,823, US 5,503,910, US 5,405,709 및 US 5,283,182]에 기술되어 있으며, 적합한 필터 장치와 함께 장치하여 칼라 방출을 유발시킬 수 있다.

<276> 본 기술 분야에 교시되어 있는 바와 같은 전자 또는 정공-차단층과 같은 추가의 층이 본 발명의 장치내에 사용될 수 있다. 정공-차단층은 발광층과 전자 수송층사이에 사용될 수 있다. 전자-차단층은 정공-수송층과 발광층사이에 사용될 수 있다. 이러한 층들은 통상적으로는, 예를 들면, US 20020015859호에서와 같이 발광 효율을 개선시키기 위하여 사용된다. 본 발명의 몇몇 양태에서, 장치는 캐소드에 인접한 층(112)을 포함한다.

<277> 본 발명은, 예를 들면, 미국 특허 제 5,703,436 호 및 제 6,337,492 호에 교시된 바와 같이 소위 적층 장치 구조에 사용될 수 있다.

<278> 유기층의 증착

<279> 상기 언급된 유기 물질은 유기 물질의 성형에 적합한 특성의 수단에 의해 적절히 증착시킨다. 작은 분자의 경우, 이들은 승화를 통하여 편리하게 증착시키지만, 임의의 결합제와 함께 용매와 같은 수단에 의해 증착시켜 필름 형성을 개선할 수도 있다. 물질이 중합체인 경우, 일반적으로는 용매 증착이 바람직하다. 승화에 의해 증착시킬 물질은, 예를 들면, 미국 특허 제 6,237,529 호에 기술된 바와 같이, 통상 탄탈륨 물질로 구성된 승화장치 "보트(boat)"로부터 기화시키거나, 또는 일차적으로 도너 시트(donor sheet)상에 코팅한 다음 기관에 아주 근접하여 승화시킬 수 있다. 물질의 혼합물을 층과 함께 사용하여 승화장치 보트를 분리하거나, 또는 물질을 예비-혼합한 다음 단일 보트 또는 도너 시트로부터 코팅할 수 있다. 패턴화 증착은 새도마스크, 일체형 새도마스크(미국 특허 제 5,294,870 호), 도너 시트로부터의 공간-한정된 열적 염료 전달(미국 특허 제 5,688,551 호, 제 5,851,709 호 및 제 6,066,357 호) 및 잉크젯식 방법(미국 특허 제 6,066,357 호)을 이용하여 달성할 수 있다.

<280> 다른 공급원 증발기를 사용하여 본 발명의 각각의 물질을 증발시키는, 본 발명의 물질을 증착하기 위한 한 가지 바람직한 방법이 미국 특허출원 제 2004/0255857 호 및 제 10/945,941 호에 기술되어 있다. 제 2의 바람직한 방법은 물질이 온도 제어식 물질 공급 통로를 따라 청량되는 플래시 증류의 사용을 포함한다. 이러한 바람직한 방법이 하기의 동시-양도된 미국 특허출원에 기술되어 있다: USSN 10/784,585; USSN 10/805,980; USSN 10/945,940; USSN 10/945,941; USSN 11/050,924; 및 USSN 11/050,934. 이러한 제 2 방법을 이용하여, 상이한 공급원 증발기를 사용하여 각각의 물질을 증발시킬 수 있거나, 또는 고체 물질을 혼합한 다음 동일한 공급원 증발기를 사용하여 증발시킬 수 있다.

<281> 캡슐화(Encapsulation)

<282> 대부분의 OLED 장치는 습기나 산소, 또는 이들 모두에 민감하기 때문에, 그들은 통상적으로는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기중에서 알루미늄, 보크사이드, 황산칼슘, 점토, 실리카겔, 제올라이트, 알칼리금속 산화물, 알칼리토금속 산화물, 셀레이트, 또는 금속 할라이드 및 과염소산염과 같은 건조제와 함께 밀봉한다. 캡슐화 및 건조 방법의 예로는 미국 특허 제 6,226,890 호에 기술된 것들을 들 수 있지만, 그들로 국한되는 것은 아니다. 또한, SiO_x, 테플론 및 교대하는 무기층/중합체층과 같은 차단층도 본 기술분야에서는 캡슐화로 알려져

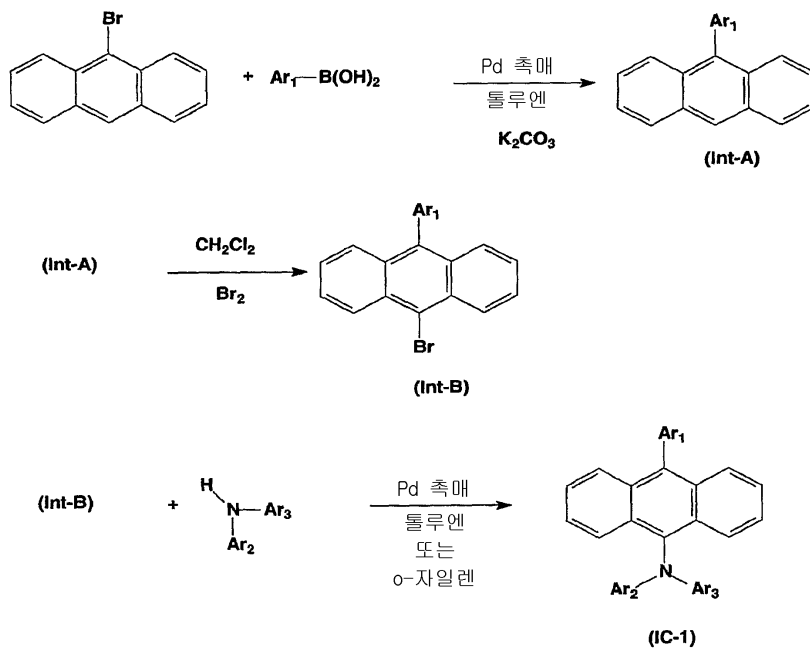
있다.

<283> 광학적 최적화(Optical Optimization)

<284> 본 발명의 OLED 장치는 경우에 따라서는 그들의 발광 특성을 향상시키기 위하여 다양한 잘 알려진 광학 효과를 이용할 수 있다. 이러한 방법으로는 최대의 투광성을 얻기 위하여 층 두께를 최적화하는 방법, 유전체 미러 구조물을 제공하는 방법, 반사성 전극을 광-흡수성 전극으로 대체하는 방법, 디스플레이상에 눈부심방지 코팅 또는 반사-방지 코팅을 제공하는 방법, 디스플레이상에 편광 매질을 제공하는 방법, 또는 디스플레이상에 착색된 중성 밀도 필터 또는 색-전환 필터를 제공하는 방법이 있다. 구체적으로는, 필터, 편광기 및 눈부심방지 또는 반사방지 코팅이 커버상에 또는 커버의 일부로서 제공될 수 있다.

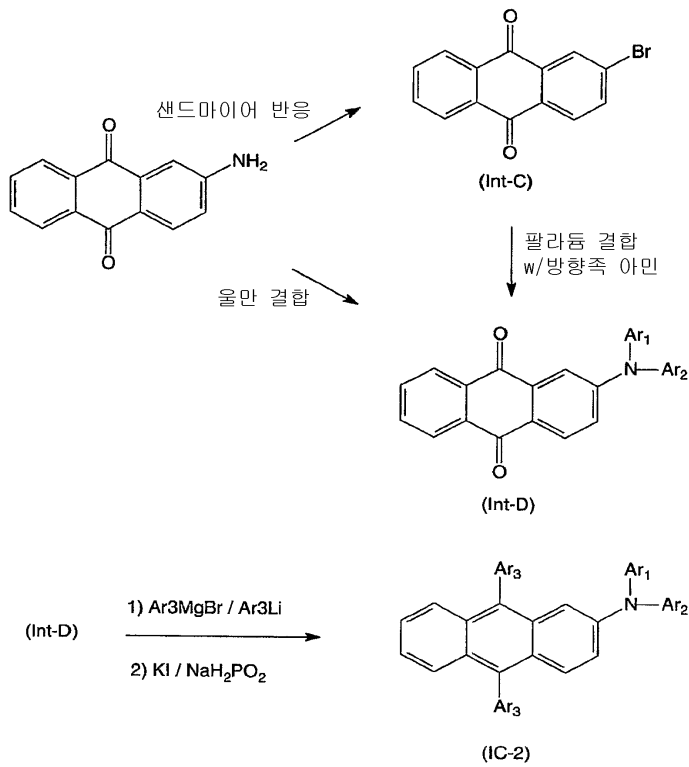
<285> 아미노안트라센은 각종 방법에 의해 합성할 수 있다. 한가지 특정한 방법은 합성 반응식(I)에서 개략적으로 나타내고 있다. 이 예에서, 9-브로모안트라센은 스즈키 교차 결합을 사용하여 특정 아릴기와 결합되어 Int-A를 형성한다. Int-A는 브롬화되어 Int-B를 제공하고; 그 후에 아민과 Pd 촉매화된 교차 결합을 하여 본 발명에서 유용한 물질의 한 부류인 IC-1을 수득한다.

반응식 I



<286> 아미노안트라센은 또한 합성 반응식(II)에 따라 합성될 수 있다. 이 예에서, 2-아미노-안트라퀴논은 샌드마이어(Sandmeyer) 반응을 사용하여 2-브로모-안트라퀴논(Int-C)으로 전환된다. 이어서, Int-C는 팔라듐 화학을 사용하여 방향족 아민과 결합하여 Int-D를 생성한다. 한편으로, Int-D는 울만(Ullman) 결합을 사용하여 2-아미노-안트라퀴논으로부터 직접 합성될 수 있다. 아릴 그리냐드 시약이나 또는 아릴리튬 시약과 Int-D의 반응 후에 생성된 다이올을 환원시킴으로써 본 발명에서 유용한 물질의 다른 부류인 IC-2를 수득한다.

반응식 II

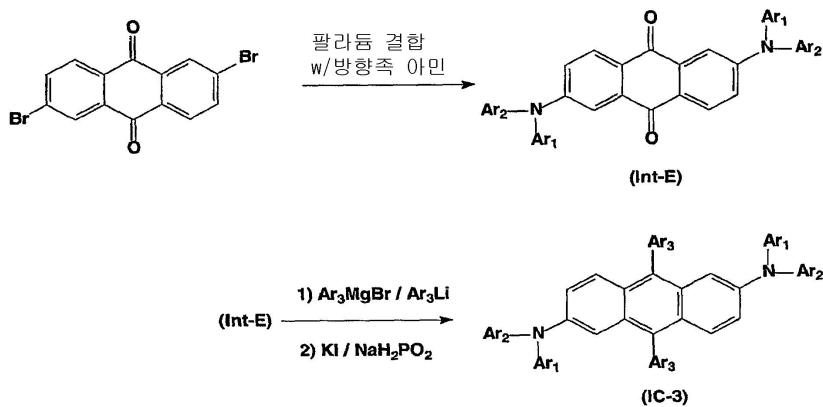


<288>

<289>

아미노안트라센은 또한 합성 반응식(III)에 따라서 합성될 수 있다. 이 예에서, 2,6-다이브로모안트라퀴논은 방향족 아민과 팔라듐 촉매화된 교차 결합을 행하여 Int-E를 생성한다. Int-E는 아릴 그리냐드 시약이나 아릴 리튬 시약과 반응하여 다이올을 생성하고, 이어서 환원되어 본 발명에서 유용한 물질의 다른 부류인 IC-3을 수득한다. 2,6-다이브로모안트라퀴논은 샌드마이어 반응을 사용하여 2,6-다이아미노안트라퀴논으로부터 합성될 수 있다. IC-3은 또한 출발 2,6-다이아미노안트라퀴논으로부터 울만 결합을 사용하여 1단계에서 합성될 수도 있다.

반응식 III

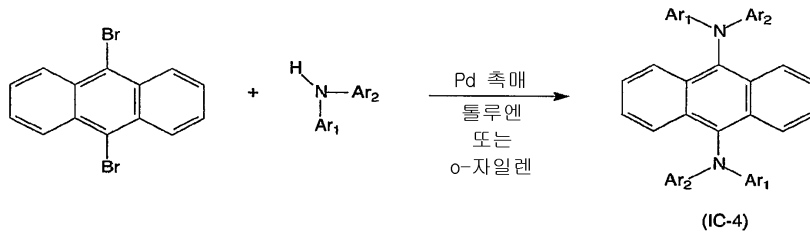


<290>

<291>

아미노안트라센은 또한 합성 반응식(IV)에 따라서 합성될 수 있다. 이 예에서, 9,10-다이브로모안트라센은 방향족 아민과 팔라듐 촉매화된 교차 결합을 행하여 본 발명에 유용한 물질의 다른 부류인 IC-4를 수득한다.

반응식 IV



<292>

실시예

<293>

합성실시예

<294>

9-(2-나프틸레닐)안트라센:

<295>

9-브로모안트라센(25.0g, 0.088mol), 2-나프틸보론산(17.1g, 0.099mol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)(0.7g), 300ml 톨루엔 및 150ml 탄산칼륨(2N)을 모두 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 가했다. 2일 동안 환류하에 반응물을 가열하였다. 용출물로서 핵산:다이클로로메탄(6:1 비율)을 사용하는 박층 크로마토그래피(TLC)는 9-브로모안트라센이 더이상 존재하지 않음을 나타내었다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 여과에 의해 회색 고형물을 수집하고, 물로 매우 잘 세척하였다. 이 고형물을 2시간동안 HCl(6M)중에서 약하게 가열한 다음 고형물을 여과에 의해 수집하고, 물로 잘 세척하고 건조하였다. 회색 고형물을 다이클로로메탄 중에서 현탁시키고 부드럽게 가열하였다. 현탁액을 여과하고 다이클로로메탄으로 잘 세척하였다. 여과물을 회전 증발시키고, 생성된 황색 고형물을 다이에틸에터 중에서 60분 동안 초음파 세정하였다. 황색 고형물을 여과에 의해 수집하고, 다이에틸에터로 세척한 다음 건조기 중에서 건조시켜 순수 황색 생성물 16.7g(62% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 304

<296>

9-브로모-10-(2-나프틸레닐)안트라센:

<297>

9-(2-나프틸레닐)안트라센(24.5g, 0.081mol)을 400ml 다이클로로메탄 중에서 용해시켰다. 100ml 다이클로로메탄 중에서 용해된 브롬(13.0g, 0.081mol)을 30분 동안 적하하고, 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 회전 증발에 의해 다이클로로메탄을 제거하고, 메탄올(250ml)을 플라스크에 가했다. 현탁액을 여과하고, 황색 고형물을 메탄올로 세척하고, 건조하여 순수 황색 생성물 30g(97% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 383.

<298>

N-10-(2-나프탈레닐)-N'-페닐-9-안트라센아민(Inv-2):

<299>

9-브로모-10-(2-나프틸레닐)안트라센(5.0g, 0.013mol), N-페닐-2-나프틸아민(3.2g, 0.014mol), 1.75g 나트륨 tert-부톡사이드, 0.16g 팔라듐(II) 아세테이트, 2 방울의 트라이-tert-부틸포스핀 및 25ml o-자일렌을 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 가했다. 혼합물을 100℃에서 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각한 후에, 불용성 물질을 여과하였다. 자일렌을 증류하고 나머지 고형물을 실리카겔 컬럼 상에서 크로마토그래피하여 순수 황색 생성물 6.0g(88% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 521.

<300>

N,N'-다이-2-나프탈레닐-N,N'-다이페닐-9,10-안트라센다이아민(Inv-3):

<301>

9,10-다이브로모안트라센(1.0g, 0.003mol), N-페닐-2-나프틸아민(1.43g, 0.007mol), 0.7g 나트륨 tert-부톡사이드, 0.04g 팔라듐(II) 아세테이트, 0.03g 트라이-tert-부틸포스핀 및 40ml o-자일렌을 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 가했다. 혼합물을 밤새 환류 가열하였다. 냉각후, 에탄올을 가하고, 여과에 의해 고형물을 수집하고, 에탄올로 잘 세척하였다. 수집된 고형물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피하여 순수 황색 생성물 1.68g을 수득하였다. FD-MS(m/z): 612.

<302>

N,N,9,10-테트라페닐-2-안트라센아민(Inv-6):

<303>

(단계 1) 2-(다이페닐아미노)-9,10-안트라센다이온:

<304>

2-아미노안트라퀴논(5g, 0.022mol), 아이오도벤젠(10.0g, 0.05mol), 브로모벤젠(20.0ml), 구리(2.0g) 및 탄산칼륨(6.5g, 0.05mol)을 질소 분위기하에서 4일동안 환류하였다. 가열 용액을 프릿 필터로 통과시켰다. 냉각함에 따라, 필터를 염화메틸렌으로 잘 세척하고 대부분의 고형물이 존재할 때까지 여과물을 회전식 증발시켰다. 아세톤을 가하고, 적색 고형물을 여과에 의해 수집하여 6.0g을 수득하였다. 72% 수율. FD-MS(m/z): 375.

- <305> (단계 2) N,N,9,10-테트라페닐-2-안트라센아민(Inv-10):
- <306> 2-(다이페닐아미노)-9,10-안트라센다이온(1.2g, 0.003mol) 및 무수 테트라하이드로퓨란(15ml)을 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 두고, 0℃로 냉각하였다. 페닐리튬(5.3ml, 사이클로헥산-에터 중 1.8M, 70:30)을 적하하였다. 밤새 교반하면서 온도를 실온으로 승온시켰다. 반응 혼합물을 물에 부었다. 다이에틸에터로 추출한 후에, 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 용매를 회전식 증발에 의해 제거하여 조질 고형물을 생성하였다. 조질 다이올을 32mL 아세트산 중에서 용해하였다. 요오드화나트륨(4.8g) 및 나트륨 하이포포스파이트 하이드레이트(4.8g)를 교반하면서 가하였다. 혼합물을 환류에서 60분동안 가열하고, 실온으로 냉각하고 물에 부었다. 침전된 고형물을 여과에 의해 수집하고, 물로 세척하고, 소량의 메탄올(약 20ml)로 세척한 다음 건조시켰다. 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 오렌지색 고형물로서 순수 생성물 0.95g(60% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 497.
- <307> N,10-페닐-N'-(2-나프탈레닐)-9-안트라센아민(Inv-9):
- <308> 9-브로모-10-페닐안트라센(1.5g, 0.005mol), N-페닐-2-나프틸아민(0.005mol), 0.5g 나트륨 tert-뷰톡사이드, 0.1g 팔라듐(II) 아세테이트, 2 방울의 트라이-tert-뷰틸포스핀 및 40ml 톨루엔을 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 가하였다. 혼합물을 2일 동안 환류에서 가열하였다. 냉각후에, 톨루엔을 회전식 증발에 의해 제거하고, 나머지 고형물을 실리카겔 칼럼 상에서 크로마토그래피하여 순수 황색 생성물 1.6g(75% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 471.
- <309> 10-(2-나프탈레닐)-N,N-다이페닐-9-안트라센아민(Inv-10):
- <310> 9-브로모-10-(2-나프틸레닐)안트라센(3.3g, 0.008mol), 다이페닐아민(1.5g, 0.008mol), 1.0g 나트륨 tert-뷰톡사이드, 0.1g 팔라듐(II) 아세테이트, 3 방울의 트라이-tert-뷰틸포스핀 및 80ml 톨루엔을 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 가했다. 혼합물을 2일 동안 환류에서 가열하였다. 냉각후에, 톨루엔을 회전식 증발에 의해 제거하고, 나머지 고형물을 실리카겔 칼럼 상에서 크로마토그래피하여 순수 황색 생성물 4.0g(99% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 471.
- <311> 10-[1,1'-바이페닐]-4-일-N-페닐-N'-(2-나프탈레닐)-9-안트라센아민(Inv-11):
- <312> 9-브로모-10-[1,1'-바이페닐]-4-일-안트라센(7.0g, 0.017mol), N-페닐-2-나프틸아민(3.5g, 0.017mol), 2.7g 나트륨 tert-뷰톡사이드, 1.0g 팔라듐(II) 아세테이트, 6 방울의 트라이-tert-뷰틸포스핀 및 120ml 톨루엔을 질소 분위기하에서 환저 플라스크에 가했다. 혼합물을 1일 동안 환류에서 가열하였다. 냉각후에, 메탄올을 가하고, 고형물을 여과에 의해 수집하였다. 고형물을 실리카겔 칼럼 상에서 크로마토그래피하여 순수 황색 생성물 7.0g(75% 수율)을 수득하였다. FD-MS(m/z): 547.
- <313> 장치 실시예:
- <314> 실시예 1
- <315> 장치 1-1 내지 1-4의 제조
- <316> 아래와 같은 방식으로 일련의 EL 장치(1-1 내지 1-3)를 제조하였다.
- <317> 1. 애노드로서의 인듐-주석 산화물(ITO)의 25nm 층으로 코팅된 유리 기관을 상업용 세제내에서 연속적으로 초음파처리하고, 탈이온수로 세정하고, 톨루엔 증기내에서 탈지(degrease)시킨 다음, 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.
- <318> 2. 미국 특허 제 6,208,075 호에 기술되어 있는 바와 같이 CHF₃의 플라즈마-보조 증착에 의해 ITO상에 1nm 플루오로카본(CFx) 정공-주입층(HIL)을 증착하였다.
- <319> 3. 다음으로, 정공-수송 물질 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 75nm의 두께로 증착하였다.
- <320> 4. 10-(4-바이페닐)-9-(2-나프틸)안트라센 및 발광 물질, 1중량%에서 L-55에 상응하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
- <321> 5. 표 1에 나타낸 물질의 40nm 전자-수송층(ETL)을 LEL상에서 진공 증착하였다.
- <322> 6. 불화리튬의 0.5nm 층을 ETL상에 진공 증착한 다음, 알루미늄의 100nm 층을 증착하여 2층 캐소드를 형성시켰

다.

<323> 상기 순서가 EL 장치의 증착의 전부이다. 이어서, 장치를 주변 환경으로부터 보호하기 위하여 건조 글로브 박스(dry glove box)내에서 밀폐 포장한다.

<324> ETL이 37.5nm의 Inv-10 층이고 2.5nm의 Bphen(여기서, Bphen은 불화리튬에 인접해 있었다) 층인 것을 제외하고는 장치 1-4는 장치 1-1과 동일한 방법으로 제조하였다.

<325> 상기 장치를 20mA/cm²의 작동 전류에서의 작동 전압 및 휘도 효율에 대해 테스트하였다. 그 결과가 전압(V), 휘도 수율(cd/A) 및 효율(w/A)의 형태로 하기 표 1에 기록되어 있고, 장치 효율은 입력 전류의 암페어당 장치에 의해 생성된 방사속(와트)이고, 여기서 방사속은 단위 시간당 장치에 의해 생성된 광선 에너지이다. 광선 세기는 장치 표면에 수직으로 측정되고, 각도 윤곽은 램버시안(Lambertian)이다. 상기 장치를 또한 작동 수명에 대해 시험하였다. 이들은 a-14V 역 바이어스로 100HZ에서 AC 드라이브로 실온에서 40mA/cm²에서 작동하였다. T₇₀에 대한 수명은 광 출력이 그의 초기 광 출력의 70%로 떨어지기 전에 작동하는 장치를 시간의 수로서 표 1에 나타낸다.

표 1

<326> 장치 1-1 내지 1-4에 대한 평가 결과

장치	실시예	ETL	전압 (V)	휘도 수율 (cd/A)	효율 (W/A)	T ₇₀ (h)
1-1	비교예	Alq	7.8	3.44	0.068	577
1-2	비교예	Bphen	5.7	5.29	0.132	6
1-3	비교예	Inv-10	11.2	2.41	0.051	300
1-4	발명예	2층 Inv-10/Bphen	5.1	5.74	0.115	133

<327> 장치 1-4는 Alq(장치 1-1)에 비해 안정성이 다소 떨어지고 전압 및 효율의 큰 개선을 나타낸다. ETL(장치 1-2)로서 단지 Bphen만을 사용하면 전압 및 효율에서 유사한 개선을 나타내지만, 장치 작동 수명에서 큰 감소를 겪게된다. ETL(장치 1-3)로서 단지 Inv-10만을 사용하면 바람직한 2층 구조를 나타내는 개선된 전압 및 효율을 나타내지 않는다.

<328> 실시예 2: 장치 2-1 내지 2-4의 제조

<329> ETL이 표 2에 나타난 화합물인 것을 제외하고는 장치 1-1과 동일한 방법으로 장치 2-1 내지 2-3을 제조하였다.

<330> ETL이 37.5nm의 Inv-3 층이고 2.5nm의 Bphen(여기서, Bphen은 불화리튬에 인접해 있었다) 층인 것을 제외하고는 장치 2-4는 장치 1-1과 동일한 방법으로 제조하였다.

<331> 상기 장치를 20mA/cm²의 작동 전류에서의 작동 전압 및 휘도 효율에 대해 테스트하였다. 그 결과가 전압(V), 휘도 수율(cd/A) 및 효율(w/A)의 형태로 하기 표 2에 기록되어 있고, 장치 효율은 입력 전류의 암페어당 장치에 의해 생성된 방사속(와트)이고, 여기서 방사속은 단위 시간당 장치에 의해 생성된 광선 에너지이다. 광선 세기는 장치 표면에 수직으로 측정되고, 각도 윤곽은 램버시안(Lambertian)이다. 상기 장치를 또한 작동 수명에 대해 시험하였다. 이들은 a-14V 역 바이어스로 100HZ에서 AC 드라이브로 실온에서 40mA/cm²에서 작동하였다. T₇₀에 대한 수명은 광 출력이 그의 초기 광 출력의 70%로 떨어지기 전에 작동하는 장치를 시간의 수로서 표 2에 나타낸다.

표 2

<332> 장치 2-1 내지 2-4에 대한 평가 결과

장치	실시예	ETL	전압 (V)	휘도 수율 (cd/A)	효율 (W/A)	T ₇₀ (h)
2-1	비교예	Alq	10.6	4.3	0.090	219

2-2	비교예	Bphen	6.5	6.01	0.144	2
2-3	비교예	Inv-3	10.0	4.53	0.083	148
2-4	발명예	2층 Inv-3/Bphen	6.1	5.07	0.098	68

<333> 장치 2-4는 A1q(장치 2-1)에 비해 전압 및 효율의 큰 개선을 나타낸다. ETL(장치 2-2)로서 단지 Bphen만을 사용하면 전압 및 효율에서 유사한 개선을 나타내지만, 장치 작동 수명에서 큰 감소를 겪게된다. ETL(장치 2-3)로서 단지 Inv-3만을 사용하면 바람직한 2층 구조를 나타내는 개선된 전압 및 효율을 나타내지 않는다.

<334> 실시예 3: 장치 3-1 내지 3-6의 제조

<335> 아래와 같은 방식으로 일련의 EL 장치(3-1 내지 3-6)를 제조하였다.

<336> 1. 애노드로서의 인듐-주석 산화물(ITO)의 25nm 층으로 코팅된 유리 기판을 상업용 세제내에서 연속적으로 초음파처리하고, 탈이온수로 세정하고, 톨루엔 증기내에서 탈지시킨 다음, 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.

<337> 2. 미국 특허 제 6,208,075 호에 기술되어 있는 바와 같이 CHF₃의 플라즈마-보조 증착에 의해 ITO상에 1nm 플루오로카본(CFx) 정공-주입층(HIL)을 증착하였다.

<338> 3. 다음으로, 정공-수송 물질 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 75nm의 두께로 증착하였다.

<339> 4. 2-페닐-9,10-다이-(2-나프틸)-안트라센 및 발광 물질 0.75중량%에서 L-55에 상응하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.

<340> 5. 표 3에 나타난 바와 같이, 각각의 두께를 갖는 Inv-6 및 Bphen의 전자-수송층(ETL)을 LEL상에서 진공 증착하였다.

<341> 6. 불화리튬의 0.5nm 층을 ETL상에 진공 증착한 다음, 알루미늄의 150nm 층을 증착하여 2층의 캐소드를 형성시켰다.

<342> 상기 순서가 EL 장치의 증착의 전부이다. 이어서, 장치를 주변 환경으로부터 보호하기 위하여 건조 글로브 박스내에서 밀폐 포장한다.

<343> 상기 장치를 20mA/cm²의 작동 전류에서의 작동 전압 및 휘도 효율에 대해 테스트하였다. 그 결과가 전압(V), 휘도 수율(cd/A) 및 효율(w/A)의 형태로 하기 표 3에 기록되어 있고, 장치 효율은 입력 전류의 암페어당 장치에 의해 생성된 방사속(와트)이고, 여기서 방사속은 단위 시간당 장치에 의해 생성된 광선 에너지이다. 광선 세기는 장치 표면에 수직으로 측정되고, 각도 윤곽은 램버시안(Lambertian)이다.

표 3

<344> 장치 3-1 내지 3-6에 대한 평가 결과

장치	Inv-6 두께 (nm)	Bphen 두께 (nm)	전압 (V)	휘도수율 (cd/A)	효율 (W/A)
3-1	35.0	0	9.6	0.541	0.011
3-2	34.2	1.1	5.4	5.83	0.101
3-3	33.7	1.7	5.0	6.20	0.104
3-4	32.0	3.0	4.5	5.85	0.101
3-5	25.1	10.0	4.1	5.43	0.095
3-6	0	35.2	4.9	6.07	0.144

<345> 총 ETL 두께를 동일하게 유지하면서 ETL 중에서 2층의 화합물의 두께를 변화시키면 전압 및 효율의 개선을 변화시킨다. 실시예 3-5에서 Inv-6 대신에 TBADN(2-(tert-부틸)-9,10-다이-(2-나프틸)-안트라센)을 사용하면 실시예 3-5와 필적하게 비교되지 않는 구동 전압 5.37V, 휘도 수율 2.98cd/A 및 효율 0.076W/A를 갖는 장치를 제조하였다.

<346> 실시예 4: 장치 4-1 내지 4-6의 제조

<347> ETL에서 Inv-6 대신에 Inv-9를 사용한 것을 제외하고는 장치 3-1과 동일한 방법으로 장치 4-1 내지 4-6을 제조하였다. ETL에서 각각의 물질의 두께는 표 4에 나타난다.

<348> 상기 장치를 20mA/cm²의 작동 전류에서의 작동 전압 및 휘도 효율에 대해 테스트하였다. 그 결과가 전압(V), 휘도 수율(cd/A) 및 효율(w/A)의 형태로 하기 표 4에 기록되어 있고, 장치 효율은 입력 전류의 암페어당 장치에 의해 생성된 방사속(와트)이고, 여기서 방사속은 단위 시간당 장치에 의해 생성된 광선 에너지이다. 광선 세기는 장치 표면에 수직으로 측정되고, 각도 윤곽은 램버시안(Lambertian)이다.

표 4

<349> 장치 4-1 내지 4-6에 대한 평가 결과

장치	Inv-9 두께 (nm)	Bphen 두께 (nm)	전압 (V)	휘도수율 (cd/A)	효율 (W/A)
4-1	35.0	0	8.8	0.687	0.015
4-2	33.9	1.0	5.8	3.41	0.071
4-3	33.8	1.5	5.1	4.25	0.087
4-4	31.9	3.0	4.6	4.98	0.101
4-5	25.2	10.0	4.1	5.55	0.107
4-6	0	35.2	4.8	6.11	0.149

<350> 총 ETL 두께를 동일하게 유지하면서 ETL 중에서 2층의 화합물의 두께를 변화시키면 전압 및 효율의 개선을 변화시킨다.

<351> 본 발명의 특정 실시태양을 참고하여 본 발명을 상세히 설명하였지만, 본 발명의 진의 및 범주내에서 변화 및 변형을 실시할 수 있다는 사실을 이해할 것이다. 본 명세서에서 언급된 특허 및 기타 다른 공개 문헌의 모든 내용은 본원에서 참고로 인용된 것이다.

도면의 간단한 설명

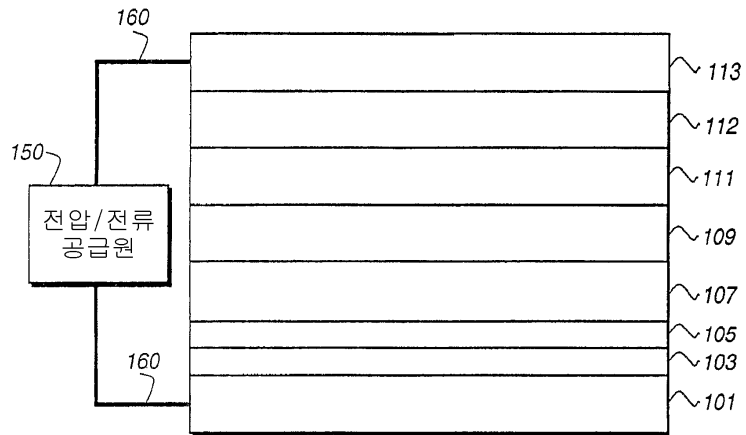
<11> 도 1은 본 발명의 OLED 장치의 단면도를 도시한다.

<12> *도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명

- <13> 101 기판
- <14> 103 애노드
- <15> 105 정공-주입층(HIL)
- <16> 107 정공-수송층(HTL)
- <17> 109 발광층(LEL)
- <18> 111 전자-수송층(ETL)
- <19> 112 캐소드-인접층
- <20> 113 캐소드
- <21> 150 전류/전압 공급원
- <22> 160 전도체

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光二极管 (OLED) 器件中的氨基蒽化合物		
公开(公告)号	KR1020080084979A	公开(公告)日	2008-09-22
申请号	KR1020087014881	申请日	2006-12-07
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	柯达公司针		
当前申请(专利权)人(译)	柯达公司针		
[标]发明人	KLUBEK KEVIN PAUL 클루벡케빈폴 KONDAKOV DENIS YURIEVICH		
发明人	클루벡케빈폴 콘다코브데니스유리에비츠		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0052 H05B33/14 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/0069 H01L2251/308 C09K11/06		
代理人(译)	KIM, CHANG SE 张居正, KU SEONG		
优先权	11/314548 2005-12-21 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

OLED装置使用阴极，阳极和金刚石卷轴胺基，其中作为具有该装置的蒽化合物的有机层是在发光层的阴极面内的金刚石卷轴胺基团 - 发光层包含在与阴极相邻的区间中，而没有具有 (1) 金刚石卷轴胺基的蒽化合物，含有的层进一步存在或者在 (2) 蒽的9-和10-位独立地选择。本发明提供了改进的效率，工作寿命和较低工作电压的组合。

