



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월12일
(11) 등록번호 10-1056477
(24) 등록일자 2011년08월05일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7018713

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월29일

심사청구일자 2009년02월18일

(85) 번역문제출일자 2005년09월30일

(65) 공개번호 10-2005-0109618

(43) 공개일자 2005년11월21일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/009683

(87) 국제공개번호 WO 2004/093210

국제공개일자 2004년10월28일

(30) 우선권주장

10/404,785 2003년04월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003073388 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유니버시티 오브 쉐던 캘리포니아

미국 캘리포니아주 90089 로스앤젤레스 맥클린톡
애브뉴 3740 휴즈 센터 스위트 이이비 131 유에스
씨 스티븐스

(72) 발명자

톰슨 마크 이.

미국 캘리포니아주 92807 애너하임 페퍼 크릭 웨
이 4447

알레인 버트

미국 캘리포니아주 90012 로스 앤젤레스 피구어로
아 테라스 930아파트먼트 411

드주로비치 피터

미국 캘리포니아주 90802 롱 비치 이스트 세컨드
스트리트 1/21723

(74) 대리인

김성기, 강승욱

전체 청구항 수 : 총 27 항

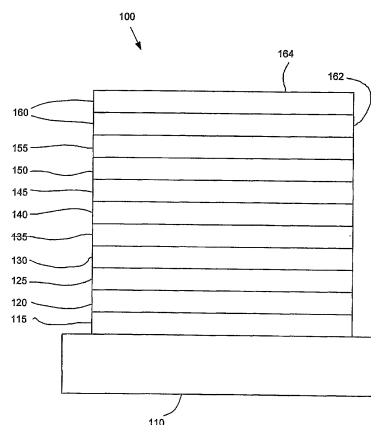
심사관 : 권도훈

(54) 방출 물질로서 이핵성 금속 화합물을 이용한 유기 발광소자

(57) 요약

애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 애노드와 캐소드에 전기적으로 접속된 방출층을 갖는 소자가 제공된다. 방출층은 1 이상의 금속 중심을 갖는 방출 물질을 포함한다. 일 구체예에서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 독립적으로 d7, d8 및 d9 금속으로 구성된 군에서 선택된다. 다리 리간드는 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배위된다. 일 구체예에서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 각각 3 이상의 배위수를 갖고, 더욱 바람직하게는 각각 4의 배위수를 갖는다. 일 구체예에서, 광활성 리간드는 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배위된다. 일 구체예에서, 광활성 리간드는 존재하지 않는다. 일 구체예에서, 전하가 중성인 이핵성 방출 물질이 제공된다. 일 구체예에서, 제1 금속 중심은 동일면 배치를 갖고, 바람직하게는 사각형 평면 동일면 배치를 갖는다. 일 구체예에서, 금속 중심은 40 이상의 원자수를 갖는 금속으로부터 선택된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

애노드; 캐소드; 및 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 애노드와 캐소드에 전기적으로 접속된 방출층(emissive layer)을 포함하는 유기 발광 소자로서,

상기 방출층은

d8 금속으로 구성된 군에서 선택된 제1 금속 중심;

d8 금속으로 구성된 군에서 선택된 제2 금속 중심; 및

제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배워된 다리 리간드(bridging ligand)

를 포함하는 이핵성 방출 물질(emissive material)을 추가로 포함하고,

제1 금속 중심과 제2 금속 중심 사이의 거리는 4 Å 미만이며, 상기 2개의 금속 중심은 다리 리간드에 의해 동일면 배치(co-facial configuration)로 유지되는 것인 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 모두 d8 금속으로 구성된 군에서 선택되는 것인 소자.

청구항 3

제2항에 있어서, 제1 금속 중심과 제2 금속 중심 사이의 거리는 제1 금속 중심의 d8 오비탈과 제2 금속 중심의 d8 오비탈 사이에 중첩이 존재하는 정도인 소자.

청구항 4

제2항에 있어서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 모두 동일 금속인 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 모두 Pt인 소자.

청구항 6

제1항에 있어서, 방출 물질은 각각의 다리 리간드가 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배워된 4개의 다리 리간드를 포함하는 이핵성 물질인 소자.

청구항 7

제1항에 있어서, 방출 물질은

각각의 다리 리간드가 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배워된 2개의 다리 리간드;

제1 금속 중심에 결합된 제1 두자리(bidentate) 광활성 리간드; 및

제2 금속 중심에 결합된 제2 두자리 광활성 리간드

를 포함하는 이핵성 물질인 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드는 다리 리간드에 의해 근접한 상태를 유지하고, 제1 금속 중심과 제2 금속 중심은 제1 광활성 리간드와 제2 광활성 리간드 사이의 $\pi-\pi$ 상호작용을 가능하게 하는 것인 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드는 동일한 구조를 갖는 것인 소자.

청구항 10

제1항에 있어서, 방출 물질은

제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배워된 1개의 다리 리간드;

제1 금속 중심에 결합된 제1 세자리(tridentate) 광활성 리간드; 및

제2 금속 중심에 결합된 제2 세자리 광활성 리간드

를 포함하는 이핵성 물질인 소자.

청구항 11

제10항에 있어서, 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드는 다리 리간드에 의해 근접한 상태를 유지하고, 제1 금속 중심과 제2 금속 중심은 제1 광활성 리간드와 제2 광활성 리간드 사이의 $\pi-\pi$ 상호작용을 가능하게 하는 것인 소자.

청구항 12

제11항에 있어서, 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드는 동일한 구조를 갖는 것인 소자.

청구항 13

제1항에 있어서, 방출층은 호스트 물질을 추가로 포함하고, 방출 물질은 호스트 물질 중에 도펀트로서 존재하는 것인 소자.

청구항 14

제1항에 있어서,

애노드;

정공 수송층;

전자 수송층;

캐소드; 및

정공 수송층과 전자 수송층 사이에 배치된 방출층

을 포함하는 것인 소자.

청구항 15

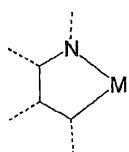
제1항에 있어서, 소자로부터 발광되는 광은 엑시머 발광에서 유래된 것인 소자.

청구항 16

제1항에 있어서, 방출 분자는 인광성 방출 물질인 것인 소자.

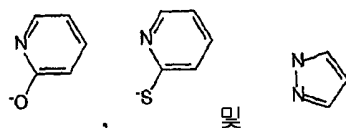
청구항 17

제7항에 있어서, 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드는 하기 부분 구조식을 갖는 것인 소자:



여기서, M은 금속 중심이다.

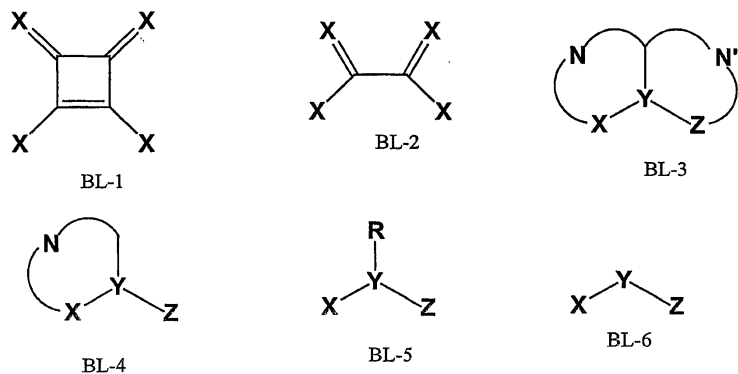
청구항 18



제1항에 있어서, 각 다리 리간드는 , 및 로 구성된 군에서 선택되는 것인 소자.

청구항 19

제1항에 있어서, 다리 리간드는 하기 화합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 소자:



상기 화학식들에서,

X 및 Z는 C, CR, O, N, NR, S 및 P로 구성된 군에서 선택되고;

Y는 C, N, S 및 P로 구성된 군에서 선택되며;

R은 H 또는 유기 치환기이고;

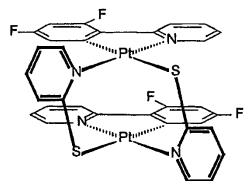
N 및 N'는 4~8원 탄화수소쇄이다.

청구항 20

제19항에 있어서, N 및 N'는 헤테로 원자를 포함하는 것인 소자.

청구항 21

제1항에 있어서, 방출 분자는 하기 구조식을 갖는 것인 소자:



청구항 22

삭제

청구항 23

제1항에 있어서, 제1 금속 중심과 제2 금속 중심 사이의 거리는 2.5 Å~2.8 Å인 소자.

청구항 24

제1항에 있어서, 방출 물질은 광활성 리간드를 포함하지 않는 것인 소자.

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

제1항에 있어서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 각각 사각형 평면 배치를 갖는 것인 소자.

청구항 38

삭제

청구항 39

제1항에 있어서, 이핵성 방출 물질은 전하 중성인 것인 소자.

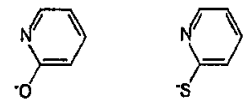
청구항 40

제1항에 있어서, 다리 리간드는 하기 화학식을 갖는 것인 소자:



상기 식에서, B는 5원 또는 6원 고리이고, X 및 Y는 제1 금속 중심 또는 제2 금속 중심에 대해 공여 결합을 형성할 수 있는 원자 또는 부분이다.

청구항 41



제1항에 있어서, 2개의 금속 중심은 사각형 평면 배치로 유지되고, 다리 리간드는 또는 인 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자(OLED), 더욱 구체적으로는 그러한 소자에 사용되는 인광 유기 금속 물질에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 방출층(emissive layer)이 다수의 금속 중심을 갖는 인광 방출 물질(emissive material)을 포함하는 OLED에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 물질을 이용하는 광전자 소자는 여러 가지 이유로 그 요구도가 증가되고 있는 추세이다. 그러한 소자를 제조하는 데 사용되는 다수의 소재는 비교적 저렴하므로, 유기 광전자 소자는 무기 소자에 비하여 비용면에서 유리할 가능성이 있다. 또한, 유기 물질은 고유 성질, 예컨대 그 가요성으로 인하여 가요성 기판 상에서의 제작과 같은 특정 용도에 특히 적합할 수 있다. 유기 광전자 소자의 예로는 유기 발광 소자(OLED), 유기 포토트랜지스터, 유기 광검출기 전지 및 유기 광검출기 등이 있다. OLED의 경우, 유기 물질은 성능면에서 통상의 재료에 비해 장점을 나타낼 수 있다. 예컨대, 유기 방출층이 빛을 방출하는 과정은 일반적으로 적절한 도펀트로 쉽게 조정할 수 있다.

[0003] 본 명세서에서 사용된 용어 "유기"는 유기 광전자 소자를 제작하는 데 사용할 수 있는 소분자의 유기 물질뿐 아니라 중합체 물질도 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 의미하며, "소분자"는 실제로는 매우 클 수도 있다. 소분자는 어떤 환경 하에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예컨대, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하여도 "소분자" 부류로부터 분자가 제외되지 않는다. 소분자는, 예컨대 중합체 골격 상의 펜던트 기로서 또는 골격의 일부로서, 중합체 내로 도입할 수 있다. 소분자는, 코어 부분 상에 형성된 일련의 케미칼 셀로 구성된 덴드리머(dendrimer)의 코어 부분으로서 작용할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광성 또는 인광성의 소분자 에미터(emitter)일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소분자이다.

[0004] OLED는 전압을 소자에 인가할 때 빛을 방출하는 유기 박막을 이용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명 및 배경 조명(backlighting)과 같은 용도에 사용하기 위한 기술로서 더욱 주목받고 있다. 몇몇 OLED 소재 및 구성은, 그 전문이 참고 인용된 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 개시되어 있다.

[0005] OLED 소자는 (항상 그런 것은 아니지만) 일반적으로 하나 이상의 전극을 통해 빛을 방출하도록 되어 있고, 유기 광전자 소자에서는 하나 이상의 투명 전극이 유용할 수 있다. 예컨대, 산화주석인듐(ITO) 등의 투명 전극 소재를 하부 전극으로서 사용할 수 있다. 참고 인용된 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에 개시된 바와 같은 투명 상부 전극을 사용할 수 있다. 하부 전극을 통해서만 빛을 방출하게 하려는 소자의 경우, 상부 전극이

투명할 필요는 없으며, 전기 전도도가 높은 두꺼운 반사성 금속층으로 구성할 수 있다. 유사하게, 상부 전극을 통해서만 빛을 방출하게 하려는 소자의 경우, 하부 전극은 불투명 및/또는 반사성일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우에는, 더 두꺼운 층을 사용하여 전도도를 높이고, 반사성 전극을 사용하여 투명한 전극 쪽으로 빛을 다시 반사시킴으로써 다른 전극을 통해 방출되는 빛의 양을 증가시킬 수 있다. 전부가 투명한 소자를 제작할 수 있으며, 이 경우 양 전극이 투명하다. 측면 방출성 OLED를 제작할 수 있으며, 그러한 소자에서는 한쪽 또는 양쪽 전극이 불투명하거나 또는 반사성일 수 있다.

[0006] 본 명세서에 사용된 "상부(top)"는 기판으로부터 가장 먼 것을, "하부(bottom)"는 기판으로부터 가장 가까운 것을 의미한다. 예컨대, 2개의 전극을 구비한 소자의 경우, 하부 전극은 기판에 가장 근접한 전극이고, 일반적으로 제작된 제1 전극이다. 하부 전극은 2개의 표면, 즉 기판에 가장 근접한 하부면과 기판에서 가장 멀리 떨어진 상부면을 갖는다. 제1층이 제2층 "위에 배치된" 것으로 설명되는 경우, 제1층은 기판으로부터 더 멀리 배치된다. 제1층이 제2층과 "물리적으로 접촉하고 있다"고 명시되어 있지 않은 경우에는, 제1층과 제2층 사이에 다른 층이 있을 수 있다. 예컨대, 캐소드와 애노드 사이에 각종 유기층이 존재하더라도, 캐소드가 애노드 "위에 배치된" 것으로 설명될 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0007] **발명의 개요**

[0008] 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 애노드 및 캐소드에 전기적으로 접속된 방출층을 구비한 소자가 제공된다. 방출층은 하나보다 많은 금속 중심을 갖는 방출 물질을 포함한다. 일 구체예에서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 독립적으로 d7, d8 및 d9 금속으로 구성된 군에서 선택된다. 다리 리간드(bridging ligand)는 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배위된다. 일 구체예에서, 제1 및 제2 금속 중심의 배위수는 각각 3 이상, 더욱 바람직하게는 각각 4이다. 일 구체예에서, 광활성 리간드는 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심에 배위된다. 일 구체예에서, 광활성 리간드는 없다. 일 구체예에서, 전하 중성 이핵성 방출 물질이 제공된다. 일 구체예에서, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 동일면 배치(co-facial configuration)를 가지며, 바람직하게는 사각형 평면 동일면 배치를 갖는다. 일 구체예에서, 금속 중심은 원자 번호가 40 이상인 금속으로부터 선택된다.

실시예

[0133] 본 발명의 구체적인 대표적 구체예를 이러한 구체예가 어떻게 이루어질 수 있는지를 포함하여 이제 설명할 것이다. 구체적인 방법, 물질, 조건, 공정 파라미터, 장치 등이 본 발명의 범위를 반드시 제한하지는 않는다는 것을 이해해야 한다.

[0134] **실시예 1**

[0135] 문헌[Brooks et al., "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes," Inorganic Chemistry, 2002, 41(12), 3055-3066(전체로서 인용문헌으로 편입됨)]에 기재된 바와 같이, 2-머캅토피리딘(0.53 g, 4.80 mmol)을 4,6-dfppyPt 이량체(2.00 g, 2.38 mmol)의 메탄올성 용액에 첨가하였다. 탄산칼슘(0.50 g)을 용액에 첨가하고, 60°C로 18 시간 동안 가열하였다. 이어서 용액을 냉각시켰고 감압 하에 용매를 제거하였다. 미정제 생성물을 아세톤에 용해시키고, 용출액으로 아세톤을 가지고 실리카 겔 컬럼을 통과시켰다. 감압 하에서 용매를 다시 한번 제거하였고 생성물을 메탄올로부터 재결정하여 적색 결정 화합물로서 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂를 82%의 수율로 얻었다.

[0136] **실시예 2**

[0137] 세제로 세척하고 탈이온수, 이어서 아세톤으로 행구어서 유리 기판을 준비하였다. 이어서 유리를 질소 스트림 하에 건조시킨 후, 10 분 동안 오존 오븐에 두었다. 5.00 mg의 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂ 및 100 mg의 CBP를 100 ml의 부피측정 플라스크에서 톨루엔에 용해시켜서 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂/CBP 100 ml 용액(용액 A)을 제조하였다. 5.00 mg의 FPt 및 100 mg의 CBP를 100 ml의 부피측정 플라스크에서 톨루엔에 용해시켜서 FPt/CBP 100 ml 용액(용액 B)를 제조하였다. 이들 용액으로부터 두 개의 박막을 제조하였다. 용액 A를 40,000 rpm에서 40 초 동안 유리 기판 위에 스핀코팅(spincoating)하여 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 박막을 얻었다. 용액 B를 40,000 rpm에서 40 초 동안 또 다른 유리 기판에 스핀코팅하여 FPt의 박막을 얻었다.

[0138] CBP에 도핑된 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 의 박막을, 하나는 370 nm에서 피크이고 다른 하나는 500 nm에서 피크인 두개의 스펙트럼으로 여기시켰다. 이들 두개의 스펙트럼은 CBP 및 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 각각의 흡수 스펙트럼과 대체로 일치하도록 선택하였다. 수득된 PL 스펙트럼을 도 3에 도시한다. 플롯(310)은 370 nm에서의 여기를 위한 PL 스펙트럼을 나타낸다. 플롯(320)은 500 nm에서의 여기를 위한 PL 스펙트럼을 나타낸다. 370 nm에서의 여기를 위한 플롯은 CBP에 의하여 흡수된 에너지가 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 로 전달되어 빛으로 방출될 수 있음을 나타낸다.

[0139] 도 4는 605 nm에서 방출 세트로 CBP 중에 5%로 도핑된 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 의 박막의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 플롯(420)은 플롯(410)과 동일한 데이터에 기초하지만, 보다 상세하게 볼 수 있도록 수치의 20을 곱하였다. 플롯(410)에서 가장 명확하게 볼 수 있는 350 nm 부근의 피크는 CBP에 의한 흡수로 인한 것이다. 플롯(420)에서 가장 명확하게 볼 수 있는 500 nm 부근의 피크는 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 에 의한 흡수로 인한 것이고, 바닥 상태에서 2개의 Pt 금속 중심 간의 상호작용을 입증한다.

[0140] 도 5는 FPt, FPtdpm 및 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 의 방출 스펙트럼의 비교를 나타낸다. 각각 5%로 도핑된 CBP 중 FPt, FPtdpm 및 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 의 측광 필름을 상기한 바와 같이 스핀코팅으로 제조하였고 370 nm에서 여기시켰다. FPt, FPtdpm 및 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 각각의 PL 스펙트럼은 각각 플롯(510, 520 및 530)으로 나타낸다.

[0141] 실시예 3

[0142] ~20 $\Omega/\square$ 의 전단 저항성을 갖는 ~100 nm 두께의 산화주석인듐(ITO) 층으로 예비코팅된 유리 기판에 유기 발광 소자를 설치하였다. 기판을 용매로 탈지(degrease)시킨 다음 UV-오존 대기에 10 분 동안 노출시켜서 세정하였다. 세정 후, 기판을 즉시 $\sim 1 \times 10^{-6}$ 토르의 기본압에서 작동하는 열 증발 시스템으로 로딩시켰다. 도 6 및 8에 도시된 바와 같이, 다수의 다양한 소자 구조물들을 제작하였다. 우선, 400 Å 두께의 4-4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(α -NPD) 정공 수송층(HTL)을 증착시켰다. 일부 소자에서, 200 Å 두께의 mCP층을 전자 차단층(EBL)으로서 증착시켰다. 다음으로, 9 중량%의 $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 를 mCP 또는 CBP와 함께 증착시켜서 300 Å 두께의 방출층을 형성하였다. 일부 소자에서, 120 Å 두께의 BCP층을 전자 차단층(EBL)로서 증착시켰다. 마지막으로, 지르코늄(IV) 테트라스(8-히드록시퀴놀린)(ZrQ₄)으로 이루어진 350 Å 두께의 전자 수송층(ETL)을 증착시켰다. 10 Å 두께의 LiF 층, 이어서 1000 Å 두께의 알루미늄층으로 이루어진 소자 캐소드를 쉘도우 마스크(shadow mask)를 통하여 증착시켰다. 소자 활성 영역은 2×2 mm였다. 하기 4개의 구조물이 제작되었다.

구조 1: ITO / NPD / $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$:CBP / ZrQ₄ / LiF:Al

구조 2: ITO / NPD / $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$:CBP / BCP / ZrQ₄ / LiF:Al

구조 3: ITO / NPD / $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$:mCP / ZrQ₄ / LiF:Al

구조 4: ITO / NPD / mCP / $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$:mCP / ZrQ₄ / LiF:Al

[0143]

[0144] 도 6은 구조 1 및 2를 갖는 소자의 개략도를 나타낸다. 구조 1은 애노드(615), 정공 수송층(625), 방출층(635), 전자 수송층(645) 및 캐소드(660)을 갖는다. 구조 2는 구조 1과 동일하지만, 방출층(635) 및 전자 수송층(645) 사이에 배치된 추가적인 정공 차단층(640)을 갖는다. 다양한 층들의 재료 및 두께는 이전 문단에서 나타낸 바와 같았다.

[0145] 도 7은 구조 1 및 2를 갖는 소자에 대하여, 전류 밀도에 대한 양자 효율의 플롯을 나타낸다. 플롯(710)은 구조 1에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(720)은 구조 2에 대한 데이터를 나타낸다. 두 소자 모두 약 6.0%의 최대 양자 효율을 나타낸다.

[0146] 도 8은 구조 1 및 2를 갖는 소자에 대하여, 전류 밀도 대 전압의 플롯을 나타낸다. 플롯(810)은 구조 1에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(820)은 구조 2에 대한 데이터를 나타낸다.

[0147] 도 9는 구조 1 및 2를 갖는 소자에 대하여, 전계발광 스펙트럼의 플롯을 나타낸다. 플롯(910)은 구조 1에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(920)은 구조 2에 대한 데이터를 나타낸다.

[0148] 도 10은 구조 1 및 2를 갖는 소자에 대한 휘도 대 전압의 플롯을 나타낸다. 플롯(1010)은 구조 1에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(1020)은 구조 2에 대한 데이터를 나타낸다. 구조 1이 6 볼트에서 약 100 Cd/m²의 보다 높은

회도를 나타낸다.

- [0149] 도 11은 구조 3 및 4를 갖는 소자의 개략도를 나타낸다. 구조 3은 애노드(1115), 정공 수송층(1125), 방출층(1135), 전자 수송층(1145) 및 캐소드(1160)를 갖는다. 구조 4는 구조 3과 동일하지만, 정공 수송층(1125) 및 방출층(1135) 사이에 배치된 추가적인 전자 차단층(1130)을 갖는다. 다양한 층들의 재료 및 두께는 이전 문단에서 나타낸 바와 같았다.
- [0150] 도 12는 구조 NPD/mCP/EL/Zr_{q4} 및 NPD/EL/Zr_{q4}(구조 4 및 3)을 갖는 소자에 대하여, 전류 밀도에 대한 양자 효율의 플롯을 나타낸다. 플롯(1210)은 구조 3에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(1220)은 구조 4에 대한 데이터를 나타낸다. 두 소자 모두 약 3.1%의 최대 양자 효율을 나타낸다.
- [0151] 도 13은 구조 NPD/mCP/EL/Zr_{q4} 및 NPD/EL/Zr_{q4}(구조 4 및 3)을 갖는 소자에 대하여, 전류 밀도 대 전압의 플롯을 나타낸다. 플롯(1310)은 구조 3에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(1320)은 구조 4에 대한 데이터를 나타낸다.
- [0152] 도 14는 구조 NPD/mCP/EL/Zr_{q4} 및 NPD/EL/Zr_{q4}(구조 4 및 3)을 갖는 소자에 대하여, 전계발광 스펙트럼의 플롯을 나타낸다. 플롯(1410)은 구조 3에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(1420)은 구조 4에 대한 데이터를 나타낸다.
- [0153] 도 15은 구조 NPD/mCP/EL/Zr_{q4} 및 NPD/EL/Zr_{q4}(구조 4 및 3)을 갖는 소자에 대한 회도 대 전압의 플롯을 나타낸다. 플롯(1510)은 구조 3에 대한 데이터를 나타내고, 플롯(1520)은 구조 4에 대한 데이터를 나타낸다.
- [0154] 도 16은 FPt, FPtdpm 및 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 화학 구조를 나타낸다.
- [0155] 도 17은 X선 결정법으로 측정된 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 구조를 나타낸다.
- [0156] Pt₂Spy₄(n) 및 Spy(n)을 문헌[Umakoshi et al., "Binuclear Platinum(II) and -(III) Complexes of Pyridine-2-thiol and Its 4-Methyl Analogue, Synthesis, Structure, and Electrochemistry," Inorg. Chem. 1987, 26, 3551-3556(전체로서 인용문헌으로 편입됨)]에 기재된 바와 같이 제조하였다.
- [0157] 도 18은 2-메틸-테트라-히드로-퓨란(2-메틸-THF) 중에서 1 nM 미만의 농도에서 Pt₂Spy₄의 PL 방출 스펙트럼을 나타낸다. 플롯(1810)은 2-메틸-THF에 대한 방출 피크를 나타내고, 플롯(1220)은 Pt₂Spy₄에 대한 방출 피크를 나타낸다. 플롯(1820)의 피크는 400 nm 근방이고, 꼬리는 470 nm에서 유의성있게 약화되는데, 이는 광활성 리간드를 갖지 않는 이핵성 물질로 덩블루 방출을 얻을 수 있음을 입증한다.
- [0158] 도 19는 용액 중에서 Pt₂Spy₄ 및 Spy에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 플롯(1910)은 Spy에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 플롯(1920)은 Pt₂Spy₄에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸다.
- [0159] 특정 실시예 및 바람직한 구체예에 대하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예 및 구체예로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 따라서, 당업자에게 명확한 것인 바와 같이, 청구된 본 발명은 본원에서 설명된 특정 실시예 및 바람직한 구체예로부터의 변형들을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 별개의 전자 수송층, 정공(hole) 수송층 및 방출층과 다른 층들을 구비한 유기 발광 소자를 도시한다.
- [0010] 도 2는 별개의 전자 수송층을 구비하지 않은 역전 유기 발광 소자를 도시한다.
- [0011] 도 3은 CBP 중에 5%로 도핑된 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂ 박막의 측광 방출 스펙트럼을 도시한다.
- [0012] 도 4는 605 nm로 설정된 발광시 CBP 중에 5%로 도핑된 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂ 박막의 여기 스펙트럼을 도시한다. 500 nm에서의 흡광 밴드를 확인할 수 있다.
- [0013] 도 5는 FPt, FPtdpm 및 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 방출 스펙트럼을 비교한 도면이다. 각각 CBP 중에 5%로 도핑된 FPt, FPtdpm 및 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 측광 필름을 스핀 코팅으로 제조하고, 370 nm에서 여기시켰다.
- [0014] 도 6은 소자 ITO/NPD(400 Å)/이핵성 착물, 9%: CBP(300 Å)/BCP(120 Å, 임의 성분)/Zr_{q4}(350 Å)/Li:Al(1000 Å)의 개략도를 도시한다.

- [0015] 도 7은 도 6에 예시된 구조를 갖는 소자의 전류 밀도에 대한 양자 효율을 도시한 도면이다.
- [0016] 도 8은 도 6에 예시된 구조를 갖는 소자의 전류 밀도 대 전압을 도시한 도면이다.
- [0017] 도 9은 도 6에 예시된 구조를 갖는 소자의 전계발광(EL) 스펙트럼을 도시한다.
- [0018] 도 10는 도 6에 예시된 구조를 갖는 소자의 휘도(brightness) 대 전압을 도시한 도면이다.
- [0019] 도 11은 소자 ITO/NPD(400 Å)/mCP(200 Å, 임의 성분)/이핵성 착물, 9%: mCP(300 Å)/Zr_q(350 Å)/Li:Al(1000 Å)의 개략도를 도시한다.
- [0020] 도 12는 도 11에 예시된 구조를 갖는 소자의 전류 밀도에 대한 양자 효율을 도시한 도면이다.
- [0021] 도 13은 도 11에 예시된 구조를 갖는 소자의 전류 밀도 대 전압을 도시한 도면이다.
- [0022] 도 14은 도 11에 예시된 구조를 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한다.
- [0023] 도 15는 도 11에 예시된 구조를 갖는 소자의 휘도 대 전압을 도시한 도면이다.
- [0024] 도 16은 FPt, FPtdpm 및 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 화학 구조를 도시한다.
- [0025] 도 17은 X선 결정학으로 측정한 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 구조를 도시한다.
- [0026] 도 18은 용액 중 Pt₂Spy₄의 PL 방출 스펙트럼을 도시한다.
- [0027] 도 19는 용액 중 Pt₂Spy₄ 및 Spy의 흡수 스펙트럼을 도시한다.
- [0028] **발명의 상세한 설명**
- [0029] 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 그 애노드와 캐소드 에 전기적으로 접속된 하나 이상의 유기층을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "사이에 배치되고 전기적으로 접속된"이라는 용어는 인용된 층들이 반드시 인접하여 직접 접촉 상태로 존재한다는 것을 의미하지 않는다. 오히려, 상기 용어는 상기 열거된 층들 사이에 추가적인 층들의 배치를 허용하는 것을 의미한다. 소자에 전류가 인가될 때, 애노드는 정공을 유기층(들) 내로 주입하고 캐소드는 전자를 유기층(들) 내로 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대 하전된 전극을 향해 이동한다. 전자 및 정공이 동일 분자 상에서 편재화될 때, 여기 에너지 상태를 갖는 편재화된 전자-정공 쌍인 "엑시톤(exciton)"이 형성된다. 엑시톤이 광전자 방출(photoemissive) 메커니즘을 통해 이완될 때, 광이 방출된다. 일부 경우에서, 엑시톤은 엑시머(excimer) 또는 엑시플렉스(exciplex) 상에 편재화될 수 있다. 비방사성 메커니즘, 예컨대 열적 이완도 일어날 수 있지만, 일반적으로 이는 바람직하지 못한 것으로 간주된다.
- [0030] 초기 OLED는, 예컨대 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 미국 특허 제4,769,292호에 개시되어 있는 바와 같이, 그 단일항 상태(singlet state)로부터 광을 방출하는 방출 분자("형광(fluorescence)")를 사용하였다. 형광성 방출은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 프레임에서 일어난다.
- [0031] 보다 최근에는 삼중항 상태(triplet state)로부터 광을 방출하는 방출 물질("인광(phosphorescence)")을 갖는 OLED가 입증되고 있다. 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 문헌[Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices, "Nature, vol. 395, 151-154, 1998; ("Baldo-I")] 및 문헌[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")]을 참조할 수 있다. 인광은 "금지된(forbidden)" 전이라고 칭할 수 있는데, 그 이유는 상기 전이가 스핀 상태의 변화를 필요로 하고, 양자 역학에 의하면, 그러한 전이가 유리하지 않기 때문이다. 그 결과, 인광은 일반적으로 10 나노초 이상을 초과하는 시간 프레임에서 일어나고, 전형적으로 100 나노초 이상에서 일어난다. 인광의 자연계 방사성 수명이 너무 길다면, 삼중항은 비방사성 메커니즘에 의해 붕괴될 수 있으므로, 광이 전혀 방출되지 않는다. 또한, 유기 인광은 매우 낮은 온도에서 비공유 전자쌍을 지닌 헤테로 원자를 함유하는 분자에서 자주 관찰된다. 2,2'-바이피리딘이 그러한 분자이다. 비방사성 붕괴 메커니즘은 전형적으로 온도 의존적이므로, 액체 질소 온도에서 인광을 나타내는 물질이 실온에서 인광을 나타낼 수 없다. 그러나, 상기 문헌[Baldo]에 의해 입증된 바와 같이, 이러한 문제는 실온에서 인광을 나타내는 인광성 화합물을 선택함으로써 해결할 수 있다.
- [0032] 일반적으로, OLED에서 엑시톤은 약 3:1, 즉 약 75% 삼중항 대 25% 단일항의 비율로 형성되는 것으로 간주된다.

본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 문헌[Adachi et al., "Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device," J. Appl. Phys., 90,5048 (2001)]을 참조할 수 있다. 많은 경우, 단일항 엑시톤은 그 에너지를 "인터시스템 크로싱(intersystem crossing)"을 통해 삼중항 여기된 상태로 용이하게 전이할 수 있는 반면에, 삼중항 엑시톤은 그 에너지를 단일항 여기된 상태로 용이하게 전이할 수 없다. 그 결과, 100% 내부 양자 효율이 이론적으로 인광성 OLED에 대하여 가능하다. 인광 소자에서, 삼중항 엑시톤의 에너지는 일반적으로 소자를 가열하는 비방사성 붕괴 과정으로 소실되는데, 이는 결과적으로 훨씬 더 낮은 내부 양자 효율을 발생하게 된다. 삼중항 여기된 상태로부터 방출되는 인광 물질을 이용하는 OLED는, 예컨대 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 미국 특허 제6,303,238호에 개시되어 있다.

[0033] 인광은 방출 붕괴가 일어나는 삼중항 여기된 상태에서 중간 비삼중항 상태로의 전이에 의해 진행될 수 있다. 예컨대, 란타넘 원소에 배워된 유기 분자는 종종 란타넘 금속 상에 편재화되어 있는 여기된 상태로부터 인광을 나타낸다. 그러나, 그러한 물질은 삼중항 여기된 상태로부터 직접 인광을 나타내는 것이 아니라 그 대신 란타넘 금속 이온 상의 중심에 있는 원자 여기된 상태로부터 방출된다. 유러븀 디케토네이트 착물은 이러한 유형의 화학종 중 일군을 예시하고 있다.

[0034] 삼중항으로부터 유래한 인광은 높은 원자 번호의 원자에 밀접한 상태로 있는 유기 분자를 한정함으로써, 바람직하게는 결합을 통해 한정함으로써 형광보다 강화될 수 있다. 이러한 현상은, 중원자 효과(heavy atom effect)라고 칭하는 것으로, 스핀-오비트 커플링(spin-orbit coupling)으로서 공지된 메카니즘에 의해 형성된다. 그러한 인광성 전이는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)과 같은 유기 분자의 여기된 금속-리간드 전하 이동(MLCT: excited metal-to-ligand charge transfer) 상태로부터 관찰될 수 있다.

[0035] 도 1은 유기 발광 소자(100)를 도시한 것이다. 이 도면은 반드시 실제 척도인 것은 아니다. 소자(100)는 기판(100), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 방출층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155), 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 보유하는 복합 캐소드이다. 소자(100)는 설명한 층들을 순서대로 배치함으로써 제조할 수 있다.

[0036] 기판(110)은 소정의 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 기판일 수 있다. 기판(110)은 연질 또는 경질일 수 있다. 기판(110)은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 플라스틱 및 유리가 바람직한 경질 기판 재료의 예이다. 플라스틱 및 금속 호일은 바람직한 연질 기판 재료의 예이다. 기판(110)은 회로의 제조를 용이하게 하기 위해서 반도체 재료일 수 있다. 예컨대, 기판(110)은 그 기판 상에 후속 배치되는 OLED를 제어할 수 있는 회로가 제조되는 실리콘 웨이퍼일 수 있다. 또한, 다른 기판도 사용할 수 있다. 기판(110)의 재료 및 두께는 소정의 구조 및 광학 특성을 얻도록 선택할 수 있다.

[0037] 애노드(115)는 정공을 유기층으로 수송할 수 있을 정도로 충분히 전도성을 지닌 임의의 적합한 애노드일 수 있다. 애노드(115)의 재료는 바람직하게는 약 4 eV 이상의 일 함수(work function)를 갖는다("고 일 함수 재료"). 바람직한 애노드 재료는 전도성 금속 산화물, 예컨대 산화주석인듐(ITO) 및 산화아연인듐(IZO), 산화아연알루미늄(AIZnO) 및 금속을 포함한다. 애노드(115)(및 기판(110))는 하부 방출 소자(bottom-emitting device)를 형성할 수 있을 정도로 투명할 수 있다. 바람직한 투명 기판과 애노드의 조합으로는 유리 또는 플라스틱(기판) 상에 침착된 상업적으로 이용가능한 ITO(애노드)가 있다. 연질 투명 기판-애노드 조합은 본 명세서에 참고 인용되어 있는 미국 특허 제5,844,363호에 개시되어 있다. 애노드(115)는 불투명하고/하거나, 반사성일 수 있다. 반사성 애노드(115)는, 일부 상부 방출 소자(top emitting device)가 소자의 상부로부터 방출된 광의 양을 증가시키는 데 바람직할 수 있다. 애노드(115)의 재료 및 두께는 소정의 전도성 및 광학 특성을 얻도록 선택할 수 있다. 애노드(115)가 투명한 경우, 소정의 전도도를 제공하기에 충분히 두껍지만, 소정의 투명도를 제공하기에 충분히 얇은 특수 재료에 대한 두께 범위가 존재할 수 있다. 또한, 다른 애노드 및 구조도 사용할 수 있다.

[0038] 정공 수송층(125)은 정공을 수송할 수 있는 재료를 포함할 수 있다. 정공 수송층(125)은 진성(intrinsic)일 수 있거나(도핑 비처리될 수 있거나), 도핑 처리될 수 있다. 도핑 공정은 전도도를 강화시키는 데 이용될 수 있다. α-NPD 및 TPD는 진성 정공 수송층의 예이다. p-도핑 처리된 정공 수송층의 예로는, 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 미국 특허 출원 제10/173,682호(Forest et al.에 허여됨)에 개시되어 있는 바와 같이, 50:1의 몰비로 F₄-TCNQD에 의해 도핑 처리된 m-MTDATA가 있다. 또한, 다른 정공 수송층도 사용할 수 있다.

[0039] 방출층(135)은 전류가 애노드(115)와 캐소드(160) 사이로 통과될 때 광을 방출할 수 있는 하나 이상의 방출 물질을 포함한다. 방출층(135)은 인광성 방출 물질을 함유하는 것이 바람직하긴 하지만, 형광성 방출 물질도 사용할 수 있다. 인광성 물질은 이 물질과 관련된 발광 효율이 보다 높기 때문에 바람직하다. 또한, 방출층(135)은,

엑시톤이 광전자 방출 메커니즘을 통해 방출 물질로부터 이완되도록, 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있고, 전자, 정공 및/또는 엑시톤을 포획할 수 있는 방출 물질로 도핑 처리되어 있는 호스트 물질을 포함할 수 있다. 방출층(135)은 수송 및 방출 특성을 조합한 단일 물질을 포함할 수 있다. 방출 물질이 도펀트이든 또는 주요 성분 이든 간에, 방출층(135)은 방출 물질의 방출을 조정하는 다른 물질, 예컨대 도펀트를 포함할 수 있다. 방출층(135)은 조합하여 소정의 광 스펙트럼을 방출할 수 있는 다수의 방출 물질을 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 구체예에서, 조합된 방출이 가시광선 스펙트럼에 걸쳐 효율적으로 백색 방출을 생성하도록, 방출층은 이핵성 방출 물질 및 제2 방출 물질을 포함한다. 형광성 방출 물질의 예로는 DCM 및 DMQA를 들 수 있다. 호스트 물질의 예로는 Alq₃, CBP 및 mCP를 들 수 있다. 방출 물질 및 호스트 물질의 예들은 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 미국 특허 제6,303,238호(Thompson et al.에 하여됨)에 개시되어 있다. 방출 물질은 다수의 방식으로 방출층(135) 내에 포함될 수 있다. 예컨대, 작은 방출 분자가 중합체 내에 혼입될 수 있다. 다른 방출층 물질 및 구조도 사용할 수 있다.

[0040] 전자 수송층(140)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층(140)은 진성일 수 있거나(도핑 비처리될 수 있거나), 또는 도핑 처리될 수 있다. 도핑 공정은 전도도를 강화시키는 데 이용할 수 있다. Alq₃은 진성 전자 수송층의 예이다. n-도핑 처리된 전자 수송층의 예로는, 본 명세서에 그 전체 내용이 참고 인용되어 있는 미국 특허 출원 제10/173,682호(Forrest et al.에게 하여됨)에 개시되어 있는 바와 같이, 1:1의 몰비로 Li에 의해 도핑 처리된 BPhen이 있다. 다른 전자 수송층도 사용할 수 있다.

[0041] 전자 수송층의 전하 운반 성분은 전자가 효율적으로 캐소드로부터 전자 수송층의 LUMO(최저 비점유 분자 오비탈: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 레벨로 주입될 수 있도록 선택될 수 있다. "전하 운반 성분"은 실질적으로 전자를 수송하는 LUMO의 원인이 되는 재료이다. 이러한 성분은 기본 재료이거나 도펀트일 수 있다. 유기 재료의 LUMO 레벨은 일반적으로 상기 재료의 전자 친화도를 특징으로 할 수 있으며, 캐소드의 상대적 전자 주입 효율은 캐소드 재료의 일함수로 특성화될 수 있다. 이것은, 전자 수송층 및 인접 캐소드의 바람직한 특성을 ETL의 전하 운반 성분의 전자 친화도 및 캐소드 재료의 일함수로 나타낼 수 있음을 의미한다. 특히, 높은 전자 주입 효율을 얻기 위해서, 캐소드 재료의 일함수는 전자 수송층의 전하 운반 성분의 전자 친화도보다 약 0.75 eV 이상 크지 않은 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 약 0.5 eV 이상 크지 않다. 전자 수송층의 전하 운반 성분의 전자 친화도는 캐소드 재료의 일함수보다 큰 것이 가장 바람직하다. 전자가 주입되는 임의의 층에도 유사하게 적용된다.

[0042] 캐소드(160)는 전자를 전도하여 소자(100)의 유기 층에 주입할 수 있는 업계에 공지된 임의의 적당한 재료 또는 재료 조합물일 수 있다. 캐소드(160)는 투명 또는 불투명일 수 있고 반사성일 수 있다. 금속 및 금속 산화물은 적당한 캐소드 재료의 예이다. 캐소드(160)는 단일층이거나 복합 구조를 가질 수 있다. 도 1은 얇은 금속층(162) 및 보다 두꺼운 전도성 금속 산화물층(164)을 구비하는 복합 캐소드(160)를 도시한다. 복합 캐소드에서, 두꺼운 층(164)에 바람직한 재료는 ITO, IZO, 및 기타 업계에 공지된 재료를 포함한다. 본원에 그 전체가 참고 문헌으로 인용되어 있는 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호는 투명한 전기 전도성 스퍼터-증착 ITO층을 증착시킨 Mg:Ag와 같은 얇은 금속층을 구비하는 복합 캐소드를 포함한 캐소드의 예를 개시하고 있다. 밑에 있는 유기층과 접촉하는 캐소드(160) 부분은, 단일층 캐소드(160), 복합 캐소드의 얇은 금속층(162) 또는 다른 부분 이든지 무관하게, 약 4 eV보다 낮은 일함수를 갖는 재료("저 일함수 재료")로 제조되는 것이 바람직하다. 다른 캐소드 재료 및 구조를 사용할 수 있다.

[0043] 차단층은 방출층을 이탈하는 엑시톤 및/또는 전하 운반자(전자 또는 정공)의 수를 감소시키기 위하여 사용할 수 있다. 전자 차단층(130)은 방출층(135)과 정공 수송층(125) 사이에 배치되어 전자가 정공 수송층(125)의 방향으로 방출층(135)을 이탈하는 것을 차단할 수 있다. 유사하게, 정공 차단층(140)은 방출층(135)과 전자 수송층(145) 사이에 배치되어 정공이 전자 수송층(145)의 방향으로 방출층(135)을 이탈하는 것을 차단할 수 있다. 차단층은 엑시톤이 방출층 밖으로 확산되는 것을 차단하는 데 사용할 수도 있다. 차단층의 이론 및 용도는 본원에 그 전체가 참고문헌으로 인용되어 있는 미국 특허 제6,097,147호 및 Forrest 등의 미국 특허 출원 제10/173,682호에 보다 상세히 개시되어 있다.

[0044] 일반적으로, 주입층은 전극 또는 유기층과 같은 하나의 층으로부터 인접 유기층으로의 전하 운반자의 주입을 개선시킬 수 있는 재료를 포함한다. 주입층도 전하 운반 작용을 할 수 있다. 소자(100)에서, 정공 주입층(120)은 애노드(115)로부터 정공 수송층(125)으로의 정공 주입을 개선시키는 임의의 층일 수 있다. CuPc는 ITO 애노드(115) 및 다른 애노드로부터 정공 주입층으로서 사용할 수 있는 재료의 한 예이다. 소자(100)에서, 전자 주입층(150)은 전자 수송층(145)으로의 전자 주입을 개선시키는 임의의 층일 수 있다. LiF/Al은 인접 층으로부터 전자

수송층으로의 전자 주입층으로서 사용할 수 있는 재료의 한 예이다. 다른 재료 또는 재료의 조합도 주입층에 사용할 수 있다. 특정 소자의 구성에 따라, 주입층은 소자(100)에 도시된 것과는 상이한 위치에 배치될 수 있다. 주입층의 또다른 예는 본원에 그 전체가 참고문헌으로 인용되어 있는 Lu 등의 미국 특허 출원 제09/931,948호에 제공되어 있다. 정공 주입층은 용액 증착된 재료, 예컨대, 스핀-코팅된 중합체(예, PEDOT:PSS)를 포함하거나, 또는 증착된 소분자 재료(예, CuPc 또는 MTDATA)일 수 있다.

[0045] 정공 주입층(HIL)은 애노드 표면을 평면화하거나 습윤시켜 애노드로부터 정공 주입 재료로의 정공 주입을 효율적으로 한다. 정공 주입층은 또한, 본원에 개시된 상대적 이온화 전위(IP) 에너지에 의해서 정의되는 바와 같이, 유리하게 정합되는 HOMO(최고 점유 분자 오비탈: Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨을 갖는 전하 운반 성분을 가질 수 있으며, 인접 애노드 층이 HIL의 한 측부에, 정공 수송층이 HIL의 반대편 측부에 존재한다. "전하 운반 성분"은 실제로 정공을 운반하는 HOMO의 원인이 되는 재료이다. 이 성분은 HIL의 기본 재료이거나 또는 도펀트일 수 있다. 도핑된 HIL을 사용하여 도펀트를 전기 특성에 따라, 호스트를 습윤성, 가요성, 강성 등과 같은 모폴로지 특성에 따라 선택할 수 있다. HIL 재료의 바람직한 특성은 정공이 애노드로부터 HIL 재료로 효율적으로 주입될 수 있도록 하는 특성이다. 특히, HIL의 전하 운반 성분의 IP는 바람직하게는 애노드 재료의 IP보다 약 0.7 eV 이하 더 크다. 더 바람직하게는 HIL의 전하 운반 성분의 IP는 애노드 재료의 IP보다 약 0.5 eV 이하 더 크다. 정공이 주입되는 임의의 층에도 유사하게 적용된다. HIL 재료는, 정공 전도성이 종래의 정공 수송 재료의 정공 전도성보다 실질적으로 낮을 수 있다는 점에서, OLED의 정공 수송층에 일반적으로 사용되는 종래의 정공 수송 재료와는 더 구별된다. 본 발명의 HIL의 두께는 애노드 층의 표면의 평면화 또는 습윤을 돕기에 충분한 두께일 수 있다. 예컨대, 애노드 표면이 매우 평탄하기 위해서는 10 nm의 작은 HIL 두께가 허용될 수 있다. 그러나, 애노드 표면이 매우 거친 경향이 있으므로, 일부 경우에는 50 nm까지의 HIL 두께가 바람직할 수 있다.

[0046] 차후 제작 공정 동안 하지층을 보호하기 위하여 보호층을 사용할 수 있다. 예컨대, 금속 또는 금속 산화물 상부 전극을 제작하는 데 사용되는 공정은 유기층을 손상시킬 수 있으므로, 보호층을 사용하여 이러한 손상을 감소 또는 제거할 수 있다. 소자(100)에서, 보호층(155)은 캐소드(160) 제작 동안 밑에 있는 유기층에 대한 손상을 감소시킬 수 있다. 보호층은 소자(100)의 작동 전압이 현저히 증가하지 않도록 이것이 수송하는 운반자(소자(100) 중 전자)의 유형에 대하여 높은 운반자 유동성을 갖는 것이 바람직하다. CuPc, BCP, 및 여러가지 금속 프탈로시아닌이 보호층에 사용될 수 있는 재료의 예들이다. 다른 재료 또는 재료 조합을 사용할 수 있다. 보호층(155)의 두께는 유기 보호층(160)이 증착된 후 발생하는 제작 공정으로 인한 하지층에 대한 손상이 거의 없거나 완전히 없도록 충분히 두꺼우면서 소자(100)의 작동 전압을 현저히 증가시킬 정도로 두껍지 않은 것이 바람직하다. 보호층(155)을 도핑하여 전도성을 증가시킬 수 있다. 예컨대, CuPc 또는 BCP 보호층(160)은 Li로 도핑할 수 있다. 보호층에 대한 더 상세한 설명은 본원에 그 전체 내용이 참고문헌으로 인용되어 있는 Lu 등의 미국 특허 출원 제09/931,948호에서 찾을 수 있다.

[0047] 도 2는 역전 OLED(200)를 도시한다. 소자는 기판(210), 캐소드(215), 방출층(220), 정공 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 소자(200)는 상기한 층들을 순서대로 증착시킴으로써 제작할 수 있다. 가장 통상적인 OLED 구성은 애노드 상에 캐소드를 배치한 구성을 취하므로, 소자(200)가 애노드(230) 아래에 배치된 캐소드(215)를 구비하면, 소자(200)는 "역전" OLED로 지칭될 수 있다. 소자(200)의 상응하는 층에 소자(100)에 대하여 개시한 것과 유사한 재료를 사용할 수 있다. 도 2는 소자(100)의 구조로부터 일부 층을 생략할 수 있는 방법의 한 예를 제공한다.

[0048] 도 1 및 2에 예시된 단순 층 구조(simple layered structure)는 비제한적인 예로 제공되는 것이며, 본 발명의 구체예가 다양한 다른 구조와 함께 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 서술된 특정 재료 및 구조는 본질적으로 예시적인 것이며, 기타 재료 및 구조도 사용될 수 있다. 기능성 OLED는 상이한 방식으로 서술된 다양한 층을 조합하여 얻어질 수 있거나, 또는 디자인, 성능 및 비용 인자를 고려하여 층이 전체적으로 생략될 수도 있다. 구체적으로 서술되지 않는 다른 층들도 포함될 수 있다. 구체적으로 서술되지 않는 다른 재료들도 사용될 수 있다. 본 명세서에 제공된 여러 예들이 단일 재료를 포함하는 다양한 층에 대해 서술하고 있음에도, 재료의 조합, 예컨대, 호스트와 도펀트의 혼합물, 또는 보다 일반적으로 혼합물이 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 층은 다양한 서브층을 가질 수 있다. 본 명세서에서 다양한 층에 주어진 명칭은 엄격히 제한되는 것은 아니다. 예컨대, 소자(200)에서, 정공 수송층(225)은 정공을 수송하여 방출층(220)으로 정공을 주입하며, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로 서술될 수 있다. 한 구체예에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 위치한 "유기층"을 가질 수 있다. 상기 유기층은 단일층을 포함할 수 있거나, 또는 예컨대, 도 1 및 2에 나타낸 바와 같이 상이한 유기 재료로 된 다중 층을 추가로 포함할 수 있다.

- [0049] 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제5,247,190호(Friend et al.)에 개시된 것과 같은, 중합체 재료로 구성된 OLED(PLED)와 같이, 본 명세서에 서술되지 않은 구조 및 재료도 사용될 수 있다. 추가적인 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED도 사용될 수 있다. 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제5,707,745호(Forrest et al.)에 개시된 것과 같이, OLED는 적층(stack)될 수 있다. OLED 구조는 도 1 및 2에 도시된 단순 층 구조로부터 유래될 수 있다. 예컨대, 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제6,091,195호(Forrest et al.)에 서술된 것과 같은 메사(mesa) 구조, 및/또는 미국 특허 제5,834,893호(Bulovic et al.)에 서술된 바와 같은 피트(pit) 구조와 같이, 아웃-커플링(out-coupling)을 개선시키기 위해 기판은 각이 있는 반사성 표면을 포함할 수 있다.
- [0050] 달리 설명된 바 없으면, 다양한 구체예의 임의의 층이 임의의 적합한 방법으로 증착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발, 잉크-젯(예컨대, 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제6,013,982호 및 제 6,087,196호에 서술된 것), 유기 기상 증착(OVPD)(예컨대, 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제 6,337,102호, Forrest et al.에 서술된 것), 및 유기 기상 젯 프린팅(OVJP)에 의한 증착(예컨대, 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 출원 제10/233,470호에 서술된 것)이 포함된다. 기타 적합한 증착 방법에는 스핀 코팅 및 기타 용액계 방법이 포함된다. 용액계 방법은 질소 또는 비활성 대기에서 수행되는 것이 바람직하다. 다른 층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발이 포함된다. 바람직한 패터닝(patterning) 방법에는 마스크를 통한 증착, 콜드 웰딩(예컨대, 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 미국 특허 제6,294,398호 및 제 6,468,819호에 서술된 것), 및 잉크-젯 및 OVJD와 같은 증착 방법의 일부와 연관된 패터닝이 포함된다. 다른 방법들도 사용될 수 있다. 증착되는 재료는 이들이 특정 증착 방법과 조화되도록 변형될 수 있다. 예컨대, 소분자의 경우에는 용액 가공을 견딜만한 능력을 개선시키기 위해, 알킬 및 아릴기, 분지형 또는 비분지형, 및 바람직하게는 적어도 3개의 탄소를 함유하는 치환기가 사용될 수 있다. 20개 이상의 탄소를 갖는 치환기가 사용될 수 있으며, 3~20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 재료가 대칭 구조를 갖는 재료보다 용액 가공성 면에서 더 뛰어날 수 있는데, 이는 비대칭 재료가 재결정화되려는 경향이 낮기 때문이다. 텐드리머 치환기도 소분자가 용액 가공을 견디는 능력을 개선시켜 주기 위해 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 구체예에 따라 제작되는 소자는 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 게시판, 실내외 조명 및/또는 신호용 전등, 헤드업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 가요성 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 퍼스날 디지털 어시스턴트(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로-디스플레이, 비히클, 대형면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린, 또는 사인을 비롯한, 광범위한 소비 제품들에 포함될 수 있다. 수동 매트릭스와 능동 매트릭스를 비롯한, 다양한 제어 메카니즘이 본 발명에 따라 제작된 소자를 제어하는데 사용될 수 있다. 여러 장치들은 인간에게 편안한 온도 범위, 예컨대, 18~30℃, 보다 바람직하게는 상온(20~25℃)에서 사용되어야 한다.
- [0052] 본 명세서에 서술된 재료 및 구조는 OLED가 아닌 다른 소자에 적용될 수 있다. 예컨대, 유기 태양 전지 및 유기 광검출기와 같은 기타 광전자 소자도 상기 재료 및 구조를 사용할 수 있다. 보다 일반적으로, 유기 트랜지스터와 같은 유기 소자는 상기 재료 및 구조를 사용할 수 있다.
- [0053] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "가공가능한 용액(solution processible)"은 용액 또는 현탁액 형태로, 액체 매질에 용해, 분산 또는 수송되거나 및/또는 액체 매질로부터 증착될 수 있는 것을 의미한다.
- [0054] 본 명세서에서 사용된 용어 "이핵성(binuclear)"은 정확히 2개의 금속 중심을 갖는 착물을 나타낸다. 본 발명의 이핵성 화합물은 2개의 금속 중심을 포함하며, 각각의 금속 중심은 금속 중심의 양쪽에 결합되어 있는 적어도 하나의 다리 리간드(bridging ligand)에 결합된다. 한 구체예에서, 각각의 금속 중심은 또한 적어도 하나의 다리 리간드 외에, 적어도 하나의 "광활성" 리간드에 결합된다. 각각의 금속 중심에 결합된 리간드는 거의 사각형 평면 배치(square planar configuration)를 갖는 금속 중심을 제공할 수 있다. 본 발명의 일부 구체예에서, 2개 이상의 금속 중심이 존재할 수 있으나, 이러한 구체예는 "이핵성"으로 서술되지는 않을 것이다.
- [0055] 본 발명의 구체예의 방출 물질은 적어도 하나의 "다리 리간드"를 포함할 수 있다. 이러한 리간드는 2개의 상이한 금속 중심에 결합되어 있기 때문에 다리로 언급된다. 다리 리간드(들)는 2개의 금속 중심이 매우 가깝게 근접해 있도록(전형적으로 약 4 Å 이내임) 2개의 금속 중심에 결합할 수 있다. 4 Å 이하의 금속 중심간의 거리는 개별적인 금속 원자의 d-오비탈들의 유의적인 중첩을 가능하게 한다. 바람직하게는, 이핵성 착물의 2개의 금속 중심은 약 2.5 내지 약 2.8 Å 만큼 떨어져 있다. 다리 리간드의 선택은 2개의 금속 중심간의 거리 조절을 가능하게 한다. 다리 리간드를 변경시킴으로써, 이핵성 착물의 방출 에너지를 조정할 수 있다.
- [0056] 일부 구체예에서, 2개의 금속 중심은 하나 이상의 다리 리간드에 의한 동일면 배치로 함께 결합된다. 동일면 배치는 금속 중심간의 거리 및 이로 인한 분자의 방출 스펙트럼이 동일면 배치에서 보다 쉽게 조정될 수 있기 때

문에 바람직하다. 예컨대, 다리 리간드의 선택에 따라, 동일면 배치는 2 Å 이하의 금속-금속 거리를 초래할 수 있다. 이렇게 좁은 거리는 동일면 배치가 아닌 경우에는 얻기 어려울 수 있다. "동일면"이란 2개의 금속 중심간의 축에 수직인 평면을 한정하는 각각의 금속 중심으로부터 적어도 3개의 결합이 존재함을 의미한다. 바람직한 동일면 배치는 예컨대 d^8 금속으로 얻을 수 있는 사각형 평면 동일면 배치이다. 사각형 평면 배치에서, 각각의 금속 중심은 모두가 거의 동일한 평면에 있는 4개의 결합을 가지며, 서로 약 90° 만큼 분리되어 있다. 도 10 및 11에 도시된, $(F_2ppy)_2Pt_2(SPy)_2$ 는 사각형 평면 동일면 이핵성 화합물의 예이다.

[0057] 바람직하게는, 금속 중심은 원소 주기율표의 제1열 전이 금속이 아니라, 제2열 이상의 금속, 즉, 40 이상의 원자수를 갖는 금속에서 선택된다. 제2열 이상의 금속은 높은 인광 수율을 갖는 방출 물질을 생성하는 높은 스핀 오비트 커플링을 갖는다.

[0058] 일부 구체예는 양쪽 금속 중심과 배워된 광활성 리간드를 갖는다. 이러한 구체예에서는 상이한 금속 중심에 배워된 2개의 광활성 리간드의 π 오비탈 사이의 상호작용을 얻고 조절하기 위해 다리 리간드를 사용함으로써 방출을 조절할 수 있다. 2개의 광활성 리간드가 3.5 Å 이하의 거리로 함께 유지되고 있는 경우 현저한 π - π 상호작용이 2개의 광활성 리간드 사이에 일어날 것이라고 여겨진다.

[0059] 또한, 다리 리간드는 두자리(bidentate) 리간드로 작용할 수 없는 것이 바람직하다. 따라서, 다리 리간드는 결합 자리가 동일한 금속 중심보다는 상이한 2개의 금속 중심에 우선적으로 결합하도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0060] 다리 리간드는 직접적으로 분자에 광활성을 부여하지는 않지만 분자의 광활성을 변형시킬 수 있다고 여겨지기 때문에, "보조적(ancillary)"이라고 언급될 수 있다. 그러나, 다리 리간드가 방출 시스템의 일부인 것은 가능할 수 있다. "광활성"과 "보조적"이라는 정의는 이론에 구속되지 않는다.

[0061] 다리 리간드는 이핵성 방출 화합물의 두 금속 중심 사이에 안정한 결합을 제공한다. 다리 리간드는 대칭적이거나(즉, 금속 중심에 대한 결합 자리가 동일함) 또는 비대칭적일 수 있다(즉, 금속 중심에 대한 결합 자리가 비동등함). 따라서, 다리 리간드는 적어도 2개의 배워 자리를 갖는 분자이다. 적합한 다리 리간드는 안정한 이핵성 화학종을 제공할 수 있는 당업계에 공지된 것으로부터 선택될 수 있다. 이때, "안정한"이라는 용어는 발광 소자에 삽입시, 특히 이러한 소자의 작동 동안의 이핵성 착물의 안정성을 나타낸다. 몇몇 적합한 리간드는 본 명세서에 참고자료로 포함된 문헌들[Matsumoto et al., "Organometallic chemistry of platinum-blue derived platinum III dinuclear complexes," Coordination Chemistry Reviews 231 (2002), pages 229-238 및 Tejel et al., "From Platinum Blues to Rhodium and Iridium Blues," Chem. Eur. J. (1999) 5, No. 4, pages 1131-1135; Belitto et al., "Metal-Metal Interactions in One Dimension. 3. Segregated Canting Stacks of Tetrakis (dithioacetato) diplatinum (II)," Inorg. Chem. (1980) 19, pages 3632-3636; Oskui et al., "Di- and Tripalladium(II) and -platinum(II) Complexes Containing 7-Amino-1,8-naphthyridin-2-one as a Bridging Ligand - Oxidation of a $[Pt_3]^{6+}$ Core to $[Pt_3]^{8+}$," Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 1325-1333; Navarro et al., "Binuclear Platinum(II) Triazolopyrimidine Bridged Complexes. Preparation, Crystal Structure, NMR Spectroscopy, and ab Initio MO Investigation on the Bonding Nature of the Pt(II)...Pt(II) Interaction in the Model Compound $\{Pt_2[NHCHN(C(CH_2)(CH_3))_4]\}$," Inorg. Chem. (1996) 35, 7829-7835; Lewis et al., "Oligomerization and Two-Center Oxidative Addition Reactions of a Dimeric Rhodium(I) Complex," J. Am. Chem. Soc. (1976) 98, 7461-7463]에 개시되어 있다.

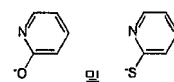
[0062] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 다리 리간드(들)는 하기 화학식 III의 화합물이다:

화학식 III



[0063]

[0064] 식 중, X 및 Y는 금속 중심에 대해 공여 결합을 형성할 수 있는 원자들 또는 부분들로부터 선택되며, B는 5원

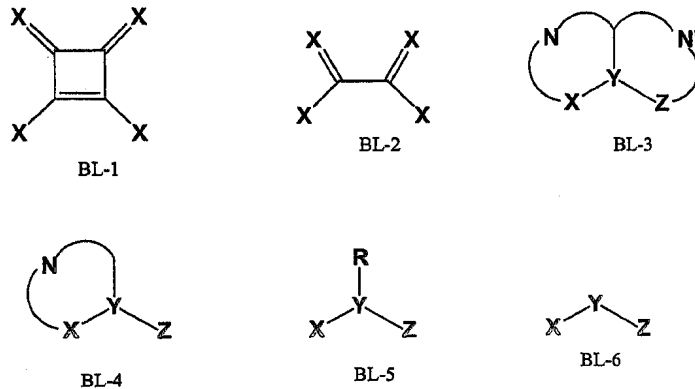


또는 6원 고리이다. 점선은 임의의 이중 결합을 나타낸다. 바람직한 다리 리간드는

및 이

의 유도체를 포함한다. 다른 바람직한 다리 리간드로는 카르복실레이트(RCOO^-), 티오키르복실산 (thiocarboxyloic acid)(RCSS^-), 피로포스페이트($\text{O}_3\text{P-O-P}(\text{O})_3^-$), 또는 화학식  의 화합물 및 이의 유도체가 있다.

[0065] 다른 바람직한 다리 리간드는 하기를 포함한다:



[0066]

[0067] 식 중:

[0068] X 및 Z는 C, CR, O, N, NR, S 및 P로 구성된 군으로부터 선택되며;

[0069] Y는 C, N, S 및 P로 구성된 군으로부터 선택되며;

[0070] R은 H 또는 임의의 유기 치환기이고;

[0071] N 및 N'는 가능하게는 헤테로 원자를 포함하는, 4~8원 탄화수소쇄이다.

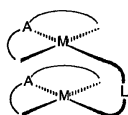
[0072] 다리 리간드(들)는 이핵성 방출 물질의 두 금속 중심이 서로 아주 근접한 상태로 유지되는 것을 보장해 준다. 이는 상기 이핵성 방출 물질이 단일-금속(단량체) 화학종으로부터가 아니라, 집합적 여기 상태에서 방출되는 것을 허용한다. 상기 두 금속 중심은 바닥 상태에서 강하게 또는 약하게 커플링될 수 있다. 상기의 상태는 매우 상이한 광물리학적 과정으로 이어질 수 있다.

[0073] 바닥 상태에서 약하게 상호작용하는 이핵성 화학종(M-M 거리: $\geq 3 \text{ \AA}$)은 여기 상태와 같이 엑시머를 갖는 경향이 있다. 일반적으로, 엑시머는 각각의 루모포어(lumophore)가 바닥 상태가 아닌 여기 상태에서 결합되는 경우에 형성된다. 엑시머는 두 분자 또는 성분 화학종에 걸쳐 확장되는 여기 상태 파동함수를 갖는 이량체이다. 본 발명의 목적을 위해, "성분 화학종"은 각각의 금속 착물, 즉, 금속 중심과 이것이 부착되는 리간드를 의미한다. 본 발명의 이핵성 방출 물질에 있어서, 엑시머를 포함하는 두 금속 착물은 다리 리간드에 의해 상대적으로 아주 근접하게 유지되어 있다. 상기 시스템의 여기 상태 파동함수는 두 금속 착물에 걸쳐 확장되며, 일반적으로 핵간 공간의 현저한 감소를 초래한다. 여기 상태가 완화되는 경우 상기 분자의 두 부분은 서로 밀어내며 시스템은 바닥 상태에서 발견되는 핵간 분리의 정도가 높은 상태로 복귀한다. 상기 약하게 상호작용하는 시스템은 상기 두 성분 화학종이 다리 리간드의 구속으로 인해 완전히 해리될 수 없기 때문에, 진정한 엑시머를 나타내지는 않는다. 그러나, 광물리학은 엑시머-유사 방법, 즉 금속 착물 중 하나의 여기, 여기 상태 파동함수의 두 금속 착물로의 확장, 수축, 완화(발광) 및 최종적으로, 팽창이다.

[0074] 강하게 상호작용하는 금속 착물을 갖는 이핵성 화학종은 다른 광물리학을 나타낼 수 있다. 이 경우에, 바닥 상태 배치는 M-M 결합 오비탈의 형성과 관계될 수 있다. d^8 금속 착물에 있어서, 상기 결합 오비탈은, 각 금속 중심으로부터의 두 전자의 기여, 즉 채워진 σ 결합 및 σ 반결합(anti-bonding)(σ^*) 오비탈을 형성하고, 상기 상호작용에 대한 전체 결합 정도가 0 이 되도록 하는데 관여한다. 상기 결합의 도식은 이전에 기술되었고, 당업자에게 잘 공지되어 있다. 문헌[Siu-Wai Lai et al., "Probing d8-d8 Interactions in Luminescent Mono- and Binuclear Cyclometalated Platinum(II) Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridines", Inorg. Chem. (1999) 38, 4046-4055; Mann et al., "Characterization of Oligomers of Tetrakis(phenyl isocyanide)rhodium(I) in Acetonitrile Solution", J. Am. Chem. Soc. (1975) 97, 3553-3555]을 참조하며, 상기 각각은 참조로서 포함된다.

- [0075] 삭제
- [0076] 바닥 상태에서, 가장 많이 채워진 오비탈은 일반적으로 σ^* 오비탈이다. 이런 상태의 광물리학은 리간드의 M-M σ^* 오비탈로부터 π^* 오비탈 또는 더 높은 상태에 놓인 M-M 결합 오비탈로의 전자의 들뜸에 관계한다.
- [0077] 수용하는 오비탈이 π^* 오비탈인 경우, 전이는 MMLCT(metal-metal-to-ligand-charge-transfer)로서 지칭된다. π^* 오비탈은 이핵성 착물의 단량체 형태의 MLCT 전이에 관계하는 동일한 상태이며, 일반적으로 "광활성 리간드"와 연관된다. 이는 σ^* 오비탈이 감소하기 때문에, 일부의 M-M 거리의 수축이 MMLCT 여기 상태에서 예상되지만, 전이의 특성은 약하게 상호작용하는 시스템에 대해 기술된 엑시머-유사 전이와는 아주 상이하다. 문헌 [Novozhilova et al., "Theoretical Analysis of the Triplet Excited State of the [Pt2(H2P2O5)4]4-Ion and Comparison with Time-Resolved X-ray and Spectroscopic Results", J. Am. Chem. Soc. (2003) 125, 1079-1087; Rice et al., "Electronic Absorption and Emission Spectra of Binuclear Platinum(II) Complexes. Characterization of the Lowest Singlet and Triplet Excited States of Pt2(H2P2O5)44-", J. Am. Chem. Soc. (1983) 105, 4571-4575]을 참조하며, 이들 각각은 참조로서 포함된다.
- [0078] 약하게 상호작용하는 시스템의 여기가 단량체 형태와 같은 반면, MMLCT는 σ^* 에서 π^* 로의 전이에 대한 새로운 흡수를 발생시키는데, 이는 단량체 착물의 흡수 스펙트럼에는 존재하지 않는다. 예컨대, 상기 새로운 밴드는 500 nm에서 이핵성 Pt 착물 (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂의 여기 스펙트럼에서 보여진다(도 4 참조).
- [0079] 이핵성 물질은 바닥 상태에서 발생하는 어느 정도의 금속-금속 결합을 가질 수 있다. 실제로, OLED의 제조에 사용되는 유형의 분자 박막으로 도핑되는 경우에, 이핵성 에미터를 포함하는 성분 화학종이 바닥 상태에서 직접적으로 결합하는지의 여부를 측정하는 것은 어려울 수 있다. 일부 에미터들에 있어서 양극단 사이에 어딘가 가능성이 있을 수 있다. 예컨대, 이핵성 에미터를 포함하는 성분 화학종은 바닥 상태에서 약한 금속-금속 결합을 가질 수 있지만, 여기 상태에서는 결합이 줄어들고 화학종들은 강하게 결합한다. 이러한 경우에, 에미터는 성분 화학종이 바닥 상태에서 결합하기 때문에 "진정한" 엑시머가 아니다. 성분 화학종들은 물론 도핑된 필름에서 π - π 적층과 금속-금속 상호작용 모두에 관여하여, 엑시머 또는 MMLCT 여기 상태를 초래할 수 있다. 따라서, 본원에 사용된 용어 "엑시머"는 일부의 경우에서 강하게 결합된 여기 상태 및 약하게 결합된 바닥 상태를 갖는 성분 화학종을 지칭할 수 있다.
- [0080] 엑시머 에너지는 이를 구성하는 두 성분 화학종의 하나에 편재된 엑시톤의 에너지보다 낮으며, 이의 방출은 보통 상대적으로 광범위하다. 엑시머의 결합된 바닥 상태의 부족으로, 이들은 전하 운반 호스트 매트릭스로부터 광 방출 중심으로의 효율적인 에너지 전달의 달성으로의 독특한 해결책을 제공한다. 실제로, 두 방출 물질의 경우에 있어서, 엑시머의 사용은 두 에미터들 사이의 에너지 전달을 방해하여 복잡한 분자간 상호작용을 제거하여, 다중 도펀트를 사용한 색상 균형에 있어 문제를 일으킨다. 엑시머 및 엑시톤의 특성 고찰을 위해, 문헌 [Andrew Gilbert and Jim Baggott, Essentials of Molecular Photochemistry, 1991, CRC Press, Boston, pp. 145-167]을 참조한다.
- [0081] 광활성 리간드는 전자에 대한 π^* 오비탈을 제공함으로써 방출 물질의 광활성 특성에 기여한다고 여겨지기 때문에 광활성으로서 지칭된다. 전자가 리간드-기재 π^* 오비탈로부터 이온화되거나, 금속-기재 오비탈로부터 리간드-기재 오비탈로 이동하는 경우이면, 리간드는 광활성으로 여겨진다. 상기 광활성 리간드는 두자리 또는 세자리(tridentate)일 수 있으며, 여기에서 용어 두자리 및 세자리는 리간드가 갖는 단일 금속 중심에의 결합 수를 가리킨다. 광활성 리간드에 있어서, 바람직하게는 금속 중심에의 하나 이상의 결합은 탄소-금속 결합일 것이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 광활성 리간드는 하나 이상의 방향족 고리를 포함한다. 본 발명의 일부 구체예에서, 제1 금속 중심에 배워진 제1 광활성 리간드와 제2 금속 중심에 배워진 제2 광활성 리간드는 다리 리간드(들)에 의해 근접한 상태로 유지되며, 제1 금속 중심 및 제2 금속 중심은 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드 사이의 π - π 상호작용을 허용한다. 임의의 적절한 광활성 리간드가 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 제1 광활성 리간드 및 제2 광활성 리간드는 동일한 구조를 가질 수 있다.
- [0082] 본 발명의 한 구체예에서, 이핵성 방출 화합물은 두 금속 중심을 포함하며, 여기에서 각 금속 중심은 세자리 광활성 리간드 및 다리 리간드의 결합 자리 중 하나에 결합되어 하기 화학식 I의 화합물을 제공한다:

화학식 I

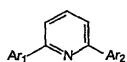


[0083]

[0084]

식 중, A는 세자리 광활성 리간드이고, L은 다리 리간드이고 각각의 M은 금속 중심이다. 상기 구체예에서 금속 중심은 각각 사각형 평면 배치를 갖는다. 광활성의 세자리 리간드인 A는, 세 결합을 통해 금속 중심에 결합하는데, 여기서 하나 이상은 탄소-금속 결합이며, 금속에의 나머지 결합은 공여(헤테로 원자-금속) 결합이다. 바람직한 세자리 리간드는 삼환식 방향족 화합물이다. 본 발명의 한 구체예에서, A는 하기 화학식 IIa의 세자리 광활성 리간드이다:

화학식 IIa



[0085]

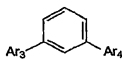
[0086]

식 중, Ar₁은 5원 또는 6원 아자시클릭 고리이며, 여기에서 상기 고리는 금속 중심에 공여 결합을 형성할 수 있는 2-위치에서 질소 원자를 갖는다. 2-위치는 본원에서 고리 내에서 중심 피리딘 고리에의 결합에 인접한 위치로서 정의된다. 바람직한 구체예에서, Ar₁는 피리딘 또는 치환된 피리딘이고 Ar₂은 페닐 또는 치환된 페닐이다.

[0087]

본 발명의 다른 구체예에서, A는 하기 화학식 IIb의 세자리 광활성 리간드이다:

화학식 IIb



[0088]

[0089]

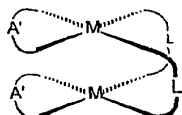
식 중, Ar₃ 및 Ar₄는 독립적으로 선택된 5원 또는 6원 아자시클릭 고리이며, 여기에서 각 고리는 금속 중심에 공여 결합을 형성할 수 있는 2-위치에서 질소 원자를 갖는다. 바람직한 구체예에서, 고리 Ar₃ 및 Ar₄ 중 하나는 피리딘 또는 치환된 피리딘이다. 특히 바람직한 구체예에서, Ar₃ 및 Ar₄ 모두는 피리딘 또는 치환된 피리딘이다.

[0090]

본 발명의 일 구체예에서, 이핵성 방출 화합물은 2개의 금속 중심을 포함하며, 여기서 각 금속 중심은 두자리 광활성 리간드 및 2개의 다리 리간드에 결합하여 하기 화학식 III의 화합물을 제공하게 된다:

[0091]

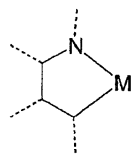
화학식 III



[0092]

[0093]

여기서 A'은 두자리 광활성 리간드이며, L은 다리 리간드이고 그리고 M은 금속 중심이다. 두자리 광활성 리간드, A'는 하나의 금속-탄소 결합 및 하나의 공여(헤테로 원자-금속) 결합을 가지며, 그리고 당업계에 공지된 다양한 것으로부터 선택할 수 있다. 특히 바람직한 구체예에서, A'는 2-페닐피리딘 및 이의 유도체로부터 선택한다. 많은 바람직한 두자리 광활성 리간드는 US-2003-0017361에 개시된 것과 같은 고리금속화 유기금속 화합물을 형성하기 위하여, 하기 도시된 바와 같이, 금속과 배위된 이하의 부분 구조를 포함하며, 이 문헌은 그것의 전문을 참고문헌으로 인용하였다:



[0094]

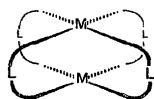
[0095]

M은 임의의 적절한 금속, 예컨대 d7, d8 또는 d9 금속일 수 있으며, 그리고 점선은 광활성 리간드의 나머지에 대한 결합을 나타낸다.

[0096]

본 발명의 일 구체예에서, 이핵성 방출 화합물은 다리 리간드에 의해 결합된 2개의 금속 중심을 포함한다. 본 구체예는 임의의 광활성 리간드를 가지지 않을 수 있다. 예컨대, 2개의 금속 중심은 4개의 다리 리간드에 의해 결합되어 화학식 IV의 화합물을 제공할 수 있다:

화학식 IV



[0097]

[0098]

여기서 M은 금속 중심이고 그리고 L은 다리 리간드이다.

[0099]

이핵성 화합물을 포함하는 두 금속 중심을 갖는 화합물이, 임의의 광활성 리간드를 갖지 않는 경우, 광활성 리간드와 연관된 π^* 오비탈을 수반하지 않는 메카니즘에 의해 발광이 발생할 수 있다. 특히적으로, 임의의 광활성 리간드를 갖지 않는 이핵성 화합물의 HOMO는 또한 금속 d_{z^2} 오비탈로 우세하게 구성된 σ^* 오비탈일 수 있다. 비 여기 상태에서 LUMO는 σ_p 오비탈(더 위에 위치하는 금속 p_z 오비탈의 중첩에 의해 형성된 σ 결합 오비탈)일 수 있으며, σ^* 오비탈로부터 σ_p 오비탈로 전자가 이동하는 때에 여기 상태가 발생하게 된다. 그런 전이는 2가지 이유로 두 금속 중심 사이의 거리를 감소시킬 수 있는데, 첫째는 반결합 σ^* 오비탈이 줄어들게 되기 때문이며 두번째는 결합 σ_p 오비탈이 늘어나게 되기 때문이다. σ_p 오비탈로부터 σ^* 오비탈로 전자의 이완에 의해 방출이 발생할 수 있다. 이 유형의 방출을 인광이라고 여긴다.

[0100]

일반적으로, 광활성 리간드를 갖는 분자는 σ_p 오비탈이 아닌 π^* 오비탈과 연관된 LUMO를 갖는다. 인광 블루-방출 물질을 얻기 위한 많은 종래의 노력은 광활성 리간드와 연관된 π^* 오비탈과 σ_p 오비탈 사이의 차이를 조정하는 것과 관련되었다. 본 발명의 구체예는 광활성 리간드 없이 이핵성 또는 다핵성 분자를 디자인함으로써, LUMO가 더이상 π^* 오비탈이 아니도록 블루 물질을 얻게 한다. 오히려, LUMO는 σ_p 오비탈이며, 방출 스펙트럼은 σ^* 와 σ_p 오비탈 사이의 에너지 차이로 측정한다. 이 에너지 차이는 몇가지 방식으로 조정할 수 있다. 먼저, 금속 중심 사이의 거리를 다리 리간드의 선택을 통해 조절할 수 있다. 이 거리는 σ^* 와 σ_p 오비탈 사이의 에너지 차이, 그리고 이에 따라 방출 스펙트럼에 강한 영향을 미친다. 다른 모든것이 동일하다면, 더 적은 거리일수록 일반적으로 더 낮은 에너지 및 레드-쉬프트 방출을 초래하며, 더 큰 거리일수록 더 높은 에너지 및 블루-쉬프트 방출을 초래한다. 두번째, 다리 리간드는 금속 중심의 전자 구조를 조정하여 선택할 수 있다. 예컨대, 이핵성 분자 중 σ^* 와 σ_p 오비탈은 개별 금속 중심의 d_z 오비탈 사이의 상호작용의 결과이다. 일부 다리 리간드는 리간드장(ligand field) 상호작용을 통해 금속 d 및 p 오비탈의 에너지에 현저하게 영향을 미칠 수 있다. 그런 오비탈 에너지의 리간드장 "조정"은, 다리 리간드의 성질 및 결합 배열에 따라 개별 금속 d 및 p 오비탈의 에너지를 낮추거나 또는 상승시킬 수 있다. 따라서, 그런 리간드장 효과는 두 금속 중심의 원자 오비탈 사이의 에너지 차이를 증가시킬 수 있으며 그리고 σ^* 오비탈과 σ_p 오비탈 사이의 에너지 차이를 증가시키며, 그럼으로써 분자의 방출 스펙트럼을 블루-쉬프트시키는 것이 가능하다.

[0101]

바람직한 구체예에서, 이핵성 방출 물질은 광활성 리간드 없이 4개의 다리 리간드에 의해 서로 결합된 두 금속

중심을 갖는다. 금속 중심은 바람직하게는 4개의 배위 자리를 갖는다. Pt는 4개의 동일평면 배위 자리를 가지기 때문에 금속 중심에 바람직한 금속이다.

[0102] 바람직하게는, 이핵성 방출 물질의 금속 중심은 적어도 3개의 배위 자리를 가지며, 더 바람직하게는 적어도 4개의 배위 자리를 갖는다. 3 또는 4 배위 자리를 갖는 금속 중심을 갖는 물질은 더 적은 배위 자리를 갖는 물질보다 더 안정한 경향이 있는 것으로 여겨진다. 적어도 4개의 배위 자리를 갖는 금속 중심이 특히 안정한 것으로 여겨진다. 정확히 4개의 배위 자리를 동일평면 배열로 갖는 금속, 예컨대 Pt는 특히 안정한 이핵성 분자를 생성시킬 수 있다.

[0103] 본 발명의 구체예의 화합물은 두 금속 중심을 포함한다. 금속은 원자량 40 이상의 중금속으로부터 선택할 수 있다. 금속 중심의 바람직한 전자 배치는 8개의 d 전자를 갖지만(예컨대 Pt(II), Pd(II), Ni(II), Ir(I), Rh(I), Ag(III), Au(III) 등), 본 발명은 이들 금속 또는 산화 상태에 한정되지 않는다. 이들 금속 중심을 "d8" 금속 중심라고 언급한다. d8 금속 중심이 바람직한데, 그 이유는 두 d8 금속 중심 사이에는 비록 바닥 상태에서 결합이 없어도 일반적으로 강한 상호작용이 있기 때문이다. Pt가 특히 바람직한 d8 금속 중심이다. 사용할 수 있는 다른 전자 배치는 7개의 d 전자를 갖는 금속 중심("d7" 금속 중심), 및 9개의 d 전자를 갖는 금속 중심("d9" 금속 중심)을 포함할 수 있다. d10 금속 중심은 바람직하지 않으며, 그 이유는 그들이 일반적으로 긴 상호작용을 가지며 바닥 상태에서 결합이 없기 때문이다. 일부 구체예에서, 상이한 수의 d 전자를 갖는 두 금속으로부터 이핵성 착물을 형성할 수 있다. 즉, d7 금속을 d8 금속과 쌍을 이루게 할 수 있다. 바람직하게는, 두 금속은 동일한 수의 d 전자를 갖는다. 가장 바람직하게는, 용이한 제조를 위해, 이핵성 착물의 두 금속 중심은 동일한 금속이다.

[0104] 일부 구체예에서, 방출 물질은 이핵성 전하-중성 화합물이다. 전하 중성 화합물은 일부 용도에 대해 바람직한데 그 이유는 그들이 더 용이하게 승화 및 진공 증착되어, 특정 방법에 의한 소자 제작을 용이하게 하기 때문이다. 전하-중성이 아닌 화합물은 다른 구체예에 사용할 수 있지만, 그런 화합물의 승화는 어려울 수 있으며 그렇기 때문에 그런 화합물에 대해서는 용액 가공이 바람직하다.

[0105] 본원에 기재된 다양한 구체예는 단지 예시이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 예컨대, 본원에 기재된 많은 물질과 구조는 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않고 다른 물질과 구조로 대체할 수 있다. 왜 본 발명이 작동하는지에 대한 다양한 이론은 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해된다. 예컨대, 전하 전달에 관한 이론들은 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0106] 물질 정의:

[0107] 본원에서 사용한 것으로서, 약자는 다음과 같은 물질을 나타낸다:

[0108] CBP: 4,4'-N,N-디카바졸-비페닐

[0109] m-MTDATA: 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민

[0110] Alq₃: 8-트리스-히드록시퀴놀린 알루미늄

[0111] Bphen: 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린

[0112] n-BPhen: n-도핑 BPhen(리튬으로 도핑)

[0113] F₄-TCNQ: 테트라플루오로-테트라시아노-퀴노디메탄

[0114] p-MTDATA: p-도핑 m-MTDATA(F₄-TCNQ로 도핑)

[0115] Ir(ppy)₃: 트리스(2-페닐피리딘)-이리듐

[0116] Ir(ppz)₃: 트리스(1-페닐피라졸로토,N,C(2'))이리듐(III)

[0117] BCP: 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린

[0118] TAZ: 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸

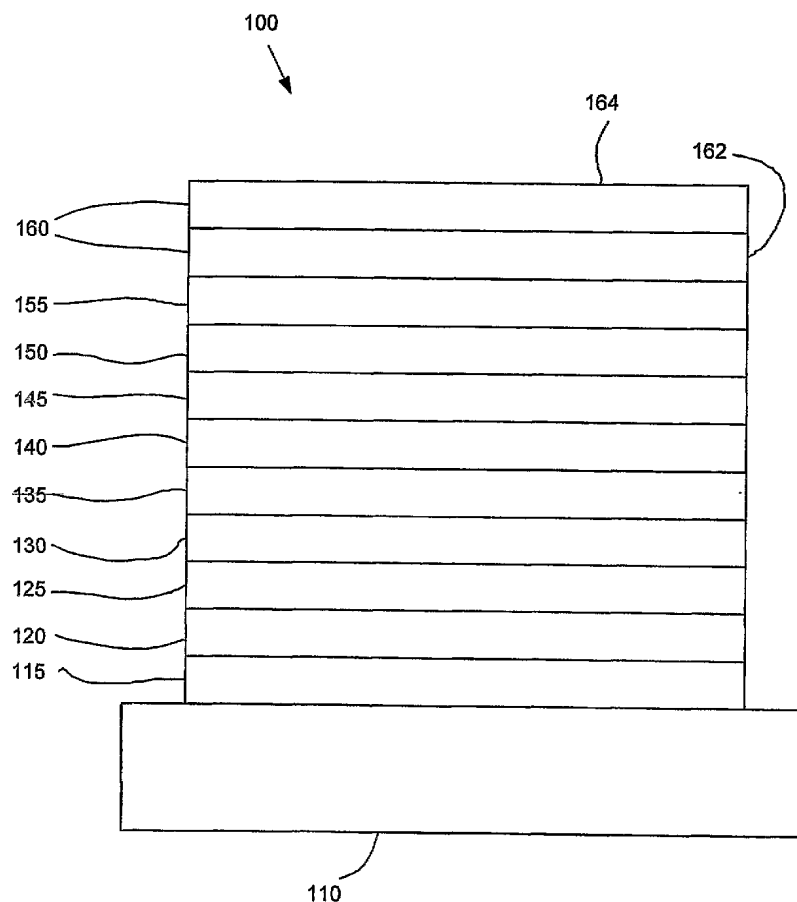
[0119] CuPc: 프탈로시아닌 구리

[0120] ITO: 산화주석인듐

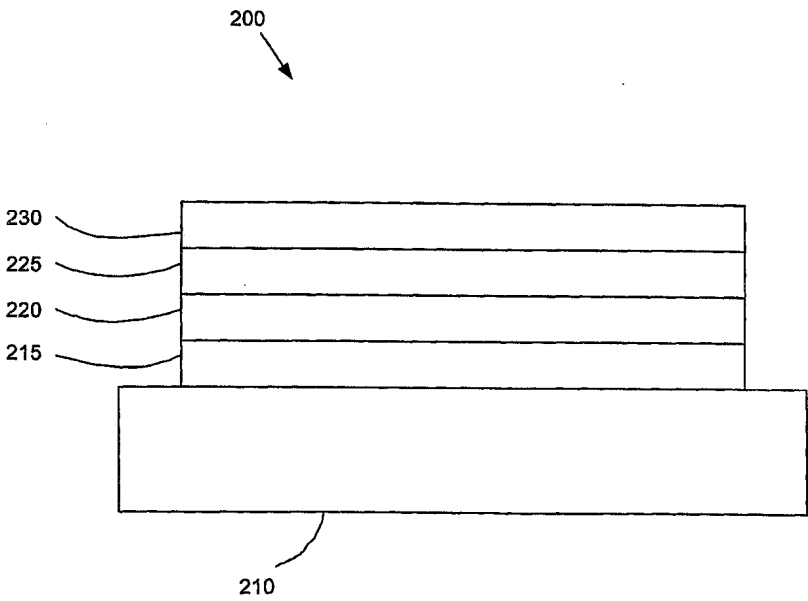
- [0121] NPD: 나프틸-페닐-디아민
- [0122] TPD: N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스-(페닐)-벤지딘
- [0123] BA1q: 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)4-페닐페놀레이트
- [0124] mCP: 1,3-N,N-디카바졸-벤젠
- [0125] DCM: 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란
- [0126] DMQA: N,N'-디메틸퀴나크리돈
- [0127] PEDOT:PSS: 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌설포네이트(PSS)의 수성 분산액
- [0128] FPt: 백금(II) (2-(4-,6-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C²)(2,4-펜탄디오네이트-0,0)
- [0129] FPtdpm: 백금(II) (2-(4-,6-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C²) (2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트-0,0)
- [0130] (F₂ppy)₂Pt₂(SPy)₂ : 이백금(II), 비스(2-(4-,6-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C²) 비스[μ -(2-피리딘티오네이토-N1:S2)]
- [0131] Pt₂Spy₄: 이백금(II), 테트라키스[μ -(2-피리딘티오네이토-N1:S2)]
- [0132] Spy: 2-티오피리딘

도면

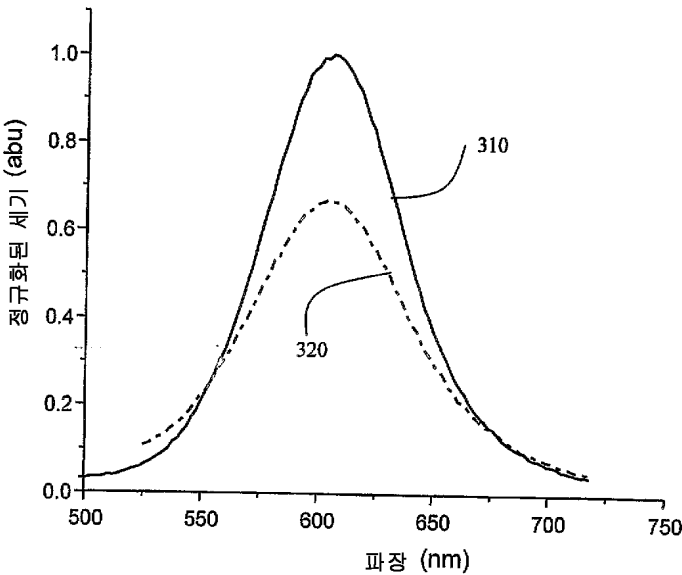
도면1



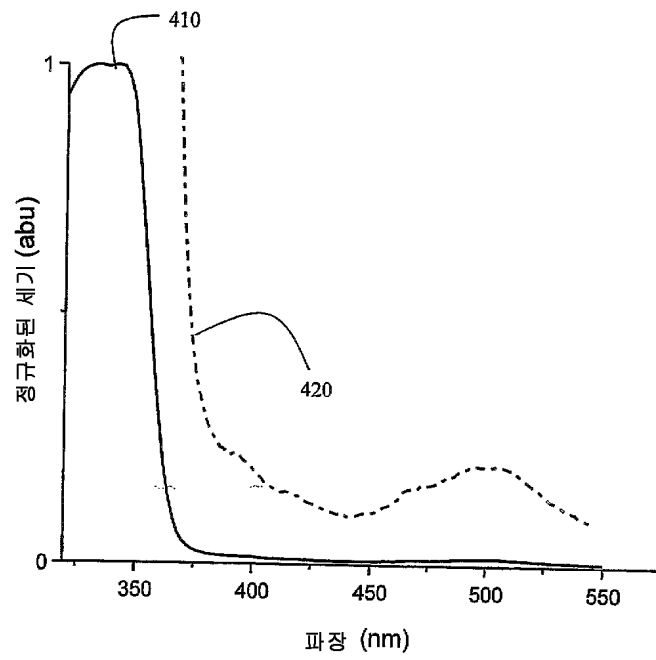
도면2



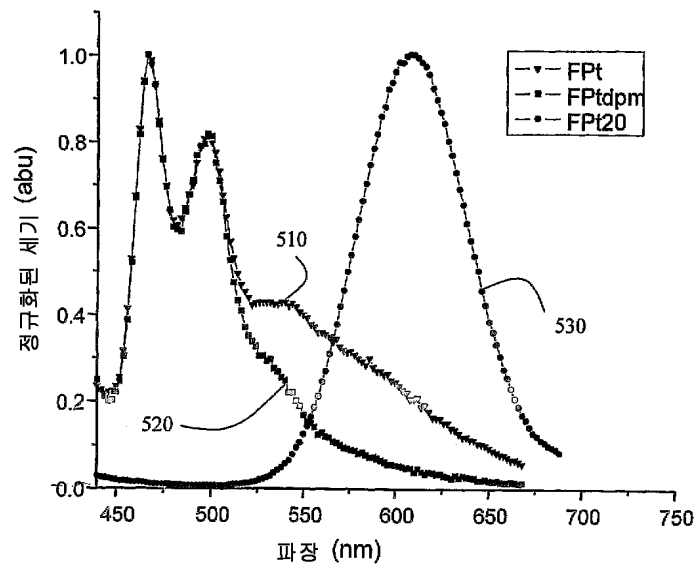
도면3



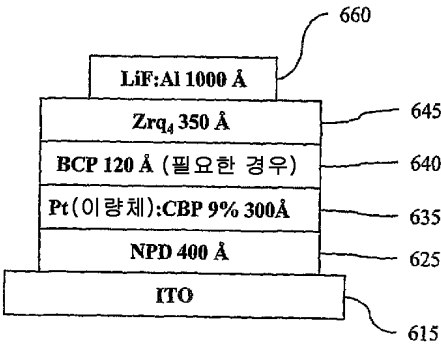
도면4



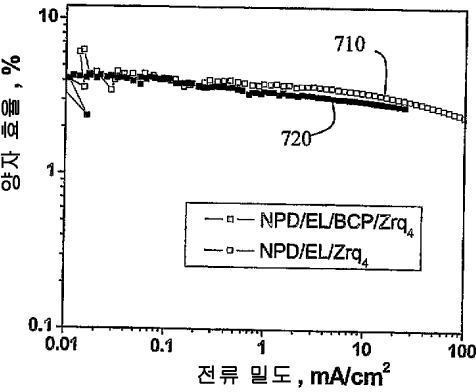
도면5



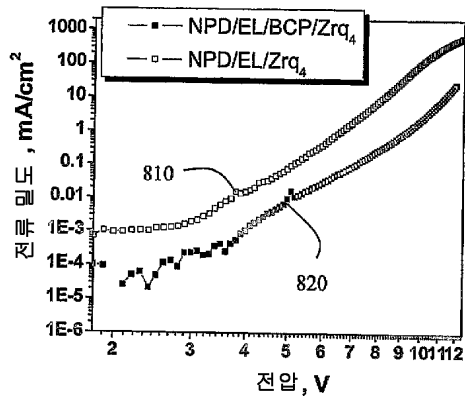
도면6



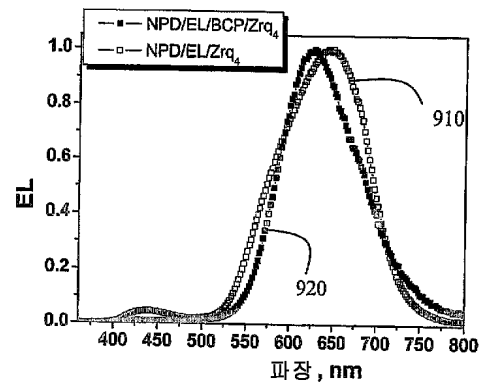
도면7



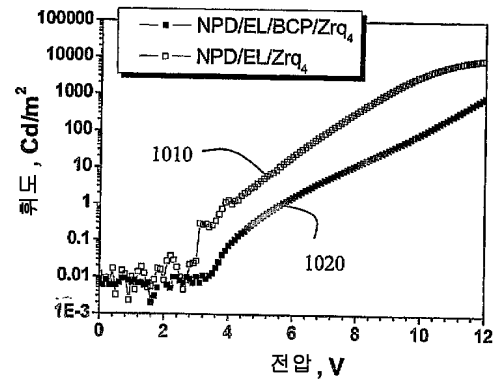
도면8



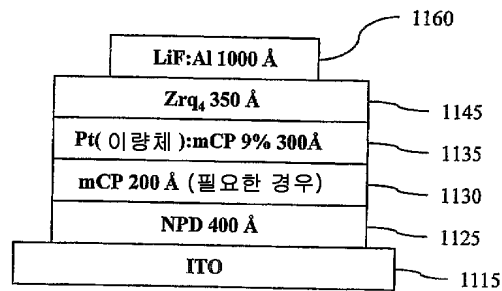
도면9



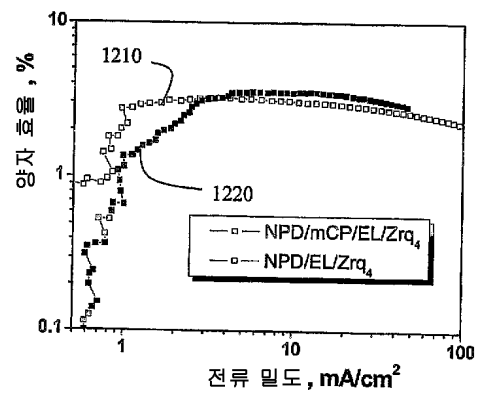
도면10



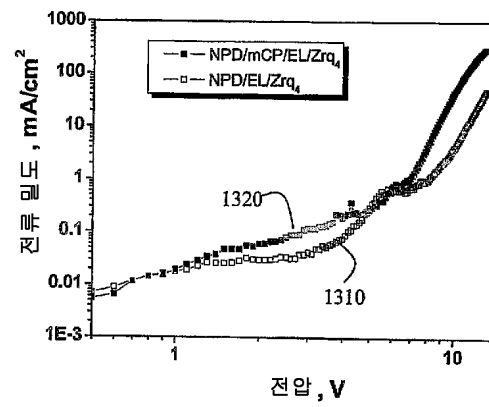
도면11



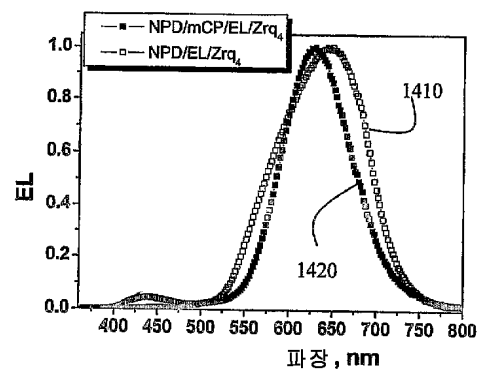
도면12



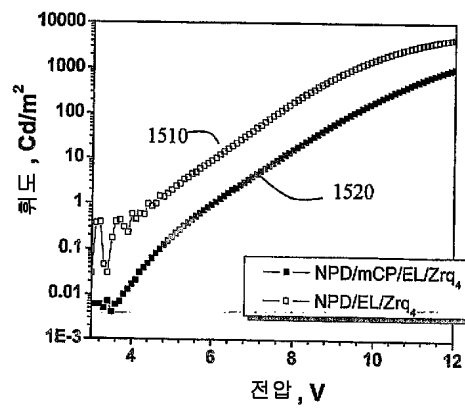
도면13



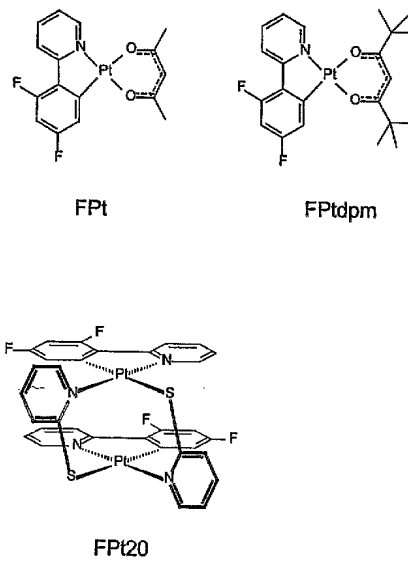
도면14



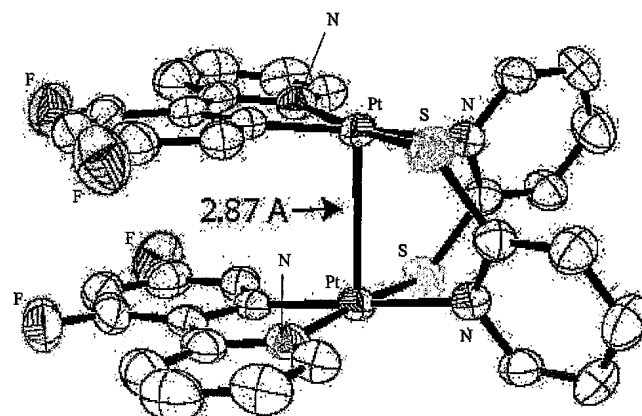
도면15



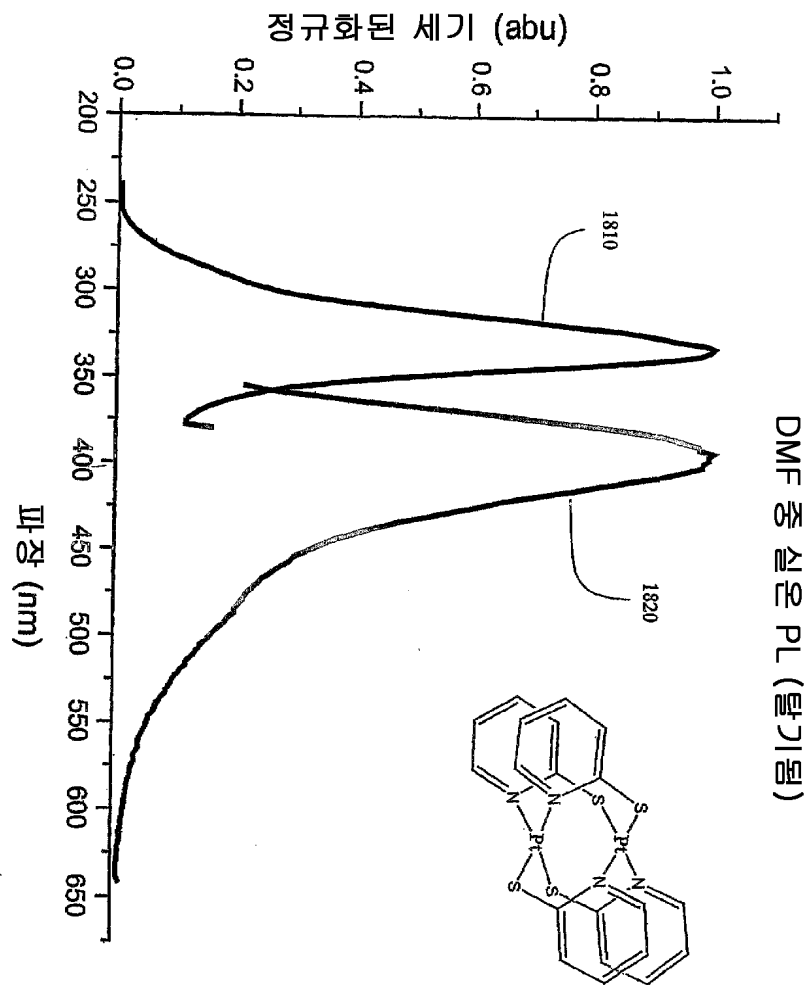
도면16



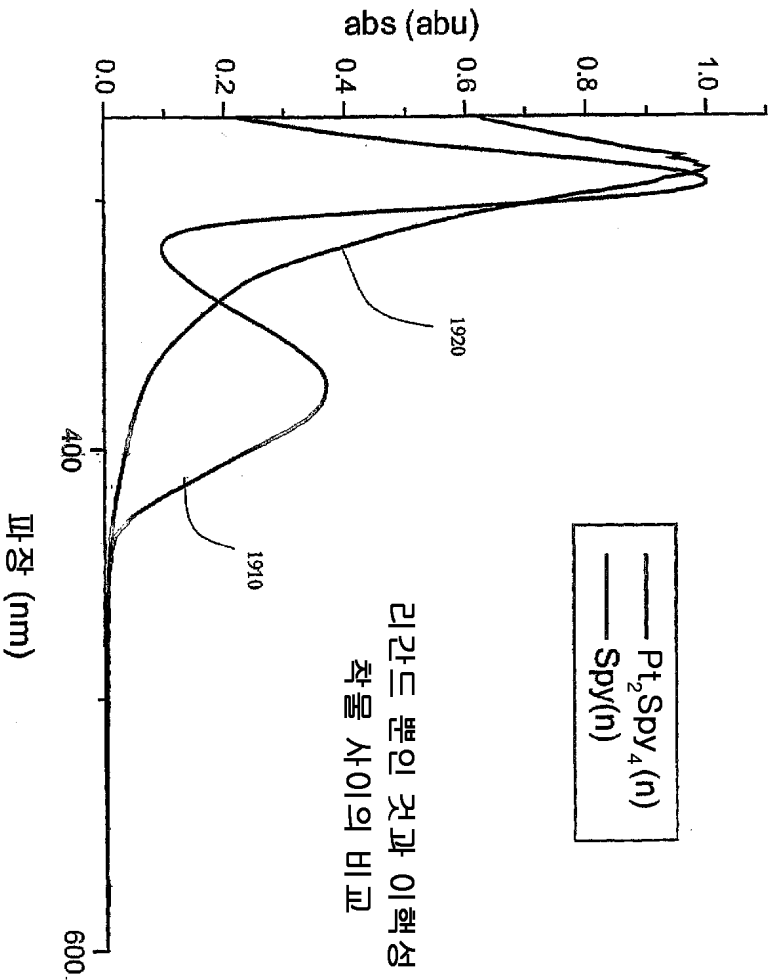
도면17



도면18



도면19



专利名称(译)	使用双核金属化合物作为发光材料的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101056477B1	公开(公告)日	2011-08-12
申请号	KR1020057018713	申请日	2004-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	南加州大学		
当前申请(专利权)人(译)	南加州大学		
[标]发明人	THOMPSON MARK E 툼슨마크이 ALLEYNE BERT 알레인버트 DJUROVICH PETER 드주로비치피터		
发明人	툼슨마크이. 알레인버트 드주로비치피터		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/009 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0077 H01L51/0087 H01L51/5016 H01L51/5036 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimseonggi		
优先权	10/404785 2003-04-01 US		
其他公开文献	KR1020050109618A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了具有阳极，阴极和布置在阳极和阴极之间并与之电连接的发射层的器件。发射层包括具有多于一个金属中心的发光材料。在一个实施方案中，第一和第二金属中心独立地选自d7，d8和d9金属。桥连配体与第一金属中心和第二金属中心配位。在一个实施方案中，第一和第二金属中心各自具有至少3的配位数，并且更优选地各自具有4的配位数。在一个实施方案中，光活性配体与第一和第二金属中心配位。在一个实施方案中，不存在光活性配体。在一个实施例例中，提供电荷中性双核发射材料。在一个实施例例中，第一和金属中心具有共面配置，并且优选地是正方形平面协同配置。在一个实施方案中，金属中心选自原子序数大于或等于40的金属。©KIPO & WIPO 2007

