



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월25일
(11) 등록번호 10-1246286
(24) 등록일자 2013년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) C07C 13/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7011537
(22) 출원일자(국제) 2008년10월16일
심사청구일자 2012년08월29일
(85) 번역문제출일자 2010년05월26일
(65) 공개번호 10-2010-0101578
(43) 공개일자 2010년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/011788
(87) 국제공개번호 WO 2009/054905
국제공개일자 2009년04월30일
(30) 우선권주장
11/924,631 2007년10월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6208075 A
US6172459 A

(73) 특허권자
글로벌 오엘이디 테크놀로지 엘엘씨
미국 버지니아 20171 헌던 스위트 330 13873 파크
센터 로드
(72) 발명자
베글리 윌리엄 제임스
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
랴오 량성
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
안드리에브스키 나타샤
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
(74) 대리인
김용인, 석혜선

전체 청구항 수 : 총 18 항

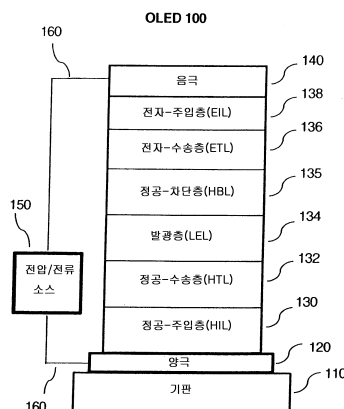
심사관 : 신창우

(54) 발명의 명칭 플루란텐 전자 수송 재료를 가진 OLED 디바이스

(57) 요약

본 발명은 음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 중심부에 고리연결된(annulated) 방향족 고리들을 갖지 않는 7,10-다이아릴 치환 플루란텐 중심부를 가진 화합물을 함유하는 비발광 전자 수송층을 더 포함하며, 바람직하게는 음극과 전자 수송층 사이에 위치되고 유기 알칼리 금속 화합물을 함유하는 추가층을 포함하는 OLED 디바이스에 관한 것이다. 본 발명의 디바이스들은 효율, 구동 전압 및 작동 안정성과 같은 특징들을 개선한다.

대표도 - 도1

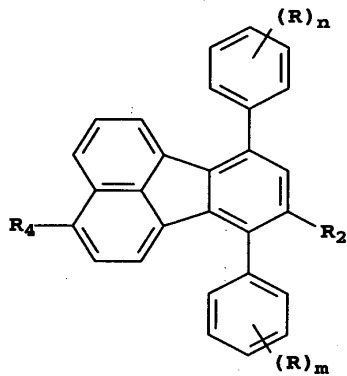


특허청구의 범위

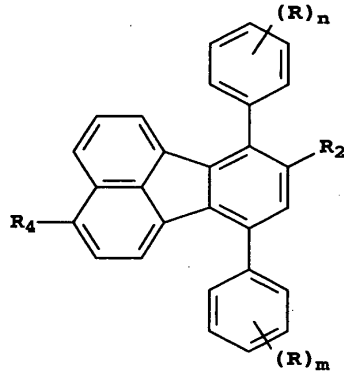
청구항 1

음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 중심부에 고리연결된 (annulated) 방향족 고리들을 갖지 않는 7,10-다이아릴 치환 플루란텐 중심부를 가진 화합물을 함유하는 비 발광 전자 수송층을 더 포함하고,

플루란텐 화합물은 하기 구조식(IIIa) 또는 (IIIb)를 가지는 OLED 디바이스:



Formula (III-a)



Formula (III-b)

상기 구조식(IIIa) 또는 (IIIb)에서,

R_2 및 R_4 는 독립적으로 수소 또는 6 내지 24개의 탄소 원자를 함유하는 방향족기이고, 단 R_2 및 R_4 가 둘 다 동시에 수소는 아니고, R_2 가 R과 결합하여 고리를 형성하지 않고;

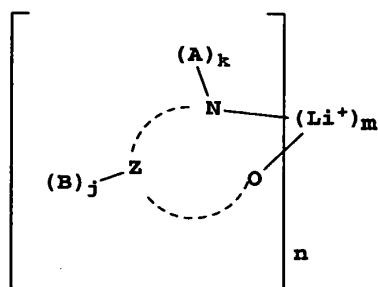
R은 수소 또는 선택적인 치환기이고; 및

n 및 m은 독립적으로 1-5이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

비 발광 전자 수송층은 구조식(V)에 따르는 유기 리튬 재료를 함유하는 OLED 디바이스:



Formula (V)

상기 구조식(V)에서,

Z와 점선 원호는 리튬 양이온과 5- 내지 7-원 고리를 완성하는데 필요한 2 내지 4개 원자 및 결합을 나타내고;

각 A는 수소 또는 치환기를 나타내고, 각 B는 수소 또는 Z 원자들 상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고, 단 둘 이상의 치환기가 결합되어 접합된 고리 또는 접합된 고리 시스템을 형성할 수 있고;

j는 0-3이고, k는 1 또는 2이고;

m과 n은 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

청구항 3

제 1 항의 디바이스에 전류가 통과하도록 전위가 가해지는 단계를 포함하는 발광하는 방법.

청구항 4

제 1 항의 디바이스를 포함하는 디스플레이.

청구항 5

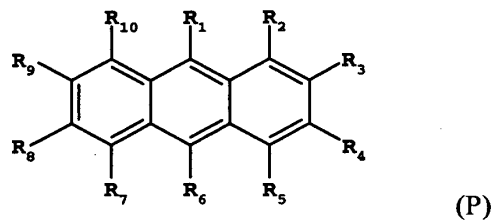
제 1 항에 있어서,

비 발광 전자 수송층은 추가 전자 수송 재료로서 폴리방향족 탄화수소를 함유하는 OLED 디바이스.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

비 발광 전자 수송층은 추가 전자 수송 재료로서 구조식(P)에 따르는 안트라센 유도체를 함유하는 OLED 디바이스:



상기 구조식(P)에서,

R₁-R₁₀은 수소, 1-24개 탄소 원자의 알킬기 또는 1-24개 탄소 원자의 방향족기로부터 독립적으로 선택된다.

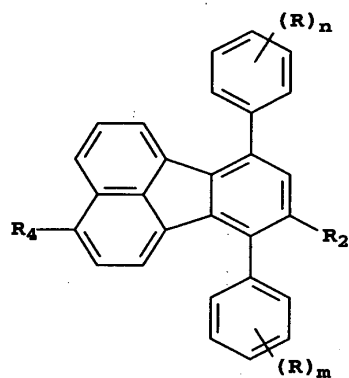
청구항 7

음극, 양극을 포함하고, 그 사이에 발광층을 가지며,

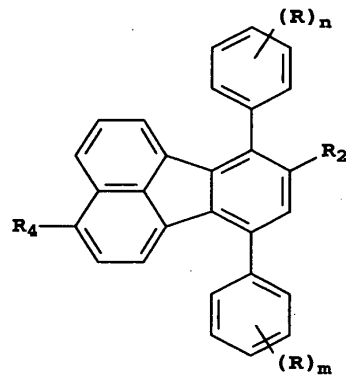
(a) 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 중심부에 고리연결된(annulated) 방향족 고리들을 갖지 않는 7,10-다이아릴 치환 플루란텐 중심부를 가진 화합물을 함유하는 비 발광 전자 수송층을 포함하고, 및

(b) 음극과 전자 수송층 사이에 위치되고, 유기 알칼리 금속 화합물을 함유하는 추가층을 더 포함하고,

플루란텐 화합물은 하기 구조식(IIIa) 또는 (IIIb)를 가지는 것인 OLED 디바이스:



Formula (III-a)



Formula (III-b)

상기 구조식(IIIa) 또는 (IIIb)에서,

R_2 및 R_4 는 독립적으로 수소 또는 6 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 방향족기이고, 단 R_2 및 R_4 가 둘 다 수소가 아니고 R_2 가 R과 결합하여 고리를 형성하지 않고;

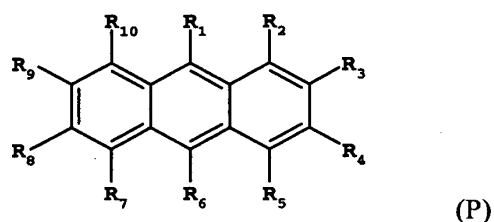
R은 수소 또는 선택적인 치환기이고; 및

n 및 m은 독립적으로 1-5이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

비 발광 전자 수송층은 추가 전자 수송 재료를 포함하고, 추가 전자 수송 재료는 하기 구조식(P)에 따르는 안트라센 유도체인 OLED 디바이스:



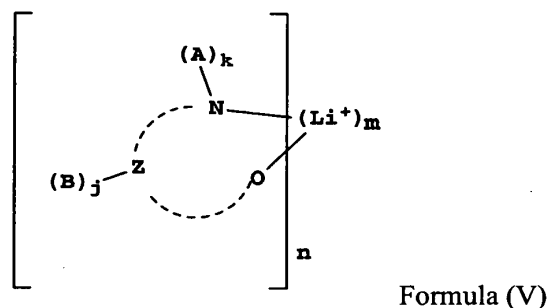
상기 구조식(P)에서,

R_1 - R_{10} 은 수소, 1-24개 탄소 원자의 알킬기 또는 1-24개 탄소 원자의 방향족기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

비 발광 전자 수송층은 구조식(V)에 따르는 적어도 하나의 추가 유기 리튬 재료를 함유하는 OLED 디바이스:



상기 구조식(V)에서,

Z와 점선 원호는 리튬 양이온과 5- 내지 7-원 고리를 완성하는데 필요한 2 내지 4개 원자 및 결합을 나타내고;

각 A는 수소 또는 치환기를 나타내고, 각 B는 수소 또는 Z 원자들 상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고, 단 둘 이상의 치환기가 결합되어 접합된 고리 또는 접합된 고리 시스템을 형성할 수 있고;

j는 0-3이고, k는 1 또는 2이고;

m과 n은 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

유기 알칼리 금속 화합물은 유기 리튬 화합물인 OLED 디바이스.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

유기 리튬 화합물은 구조식(IV)에 따르는 OLED 디바이스:



상기 구조식(IV)에서,

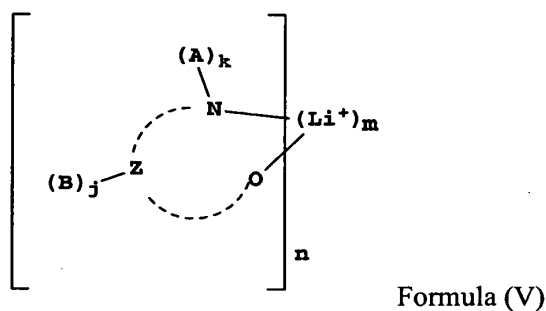
Q는 음이온성 유기 리간드이고;

m과 n은 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

유기 리튬 화합물은 구조식(V)에 따르는 OLED 디바이스:



상기 구조식(V)에서,

Z와 점선 원호는 리튬 양이온과 5- 내지 7-원 고리를 완성하는데 필요한 2 내지 4개 원자 및 결합을 나타내고;

각 A는 수소 또는 치환기를 나타내고, 각 B는 수소 또는 Z 원자들 상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고, 단 둘 이상의 치환기가 결합되어 접합된 고리 또는 접합된 고리 시스템을 형성할 수 있고;

j는 0-3이고, k는 1 또는 2이고;

m과 n은 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

구조식(V)의 A 및 B 치환기는 함께 추가 고리 시스템을 형성하는 OLED 디바이스.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

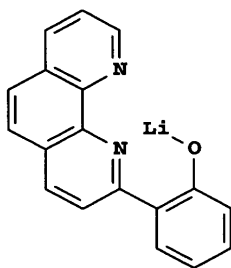
A 및 B 치환기 사이에 형성된 고리는 A에 부착되는 질소뿐만 아니라 적어도 하나의 헤테로원자(heteroatom)를 함유하는 OLED 디바이스.

청구항 15

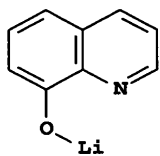
제 12 항에 있어서,

유기 리튬 화합물은 다음으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 OLED 디바이스:

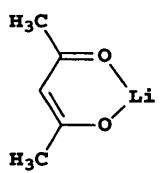
EIM1



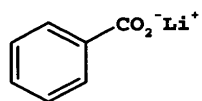
EIM2



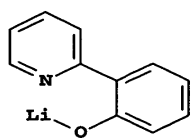
EIM3



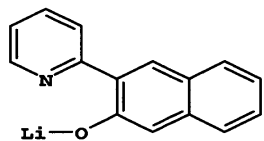
EIM4



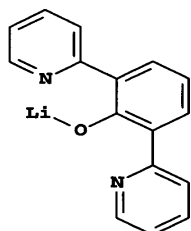
EIM5



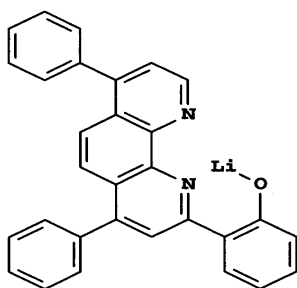
EIM7



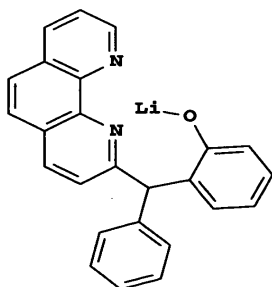
EIM8



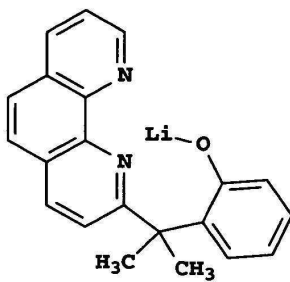
EIM9



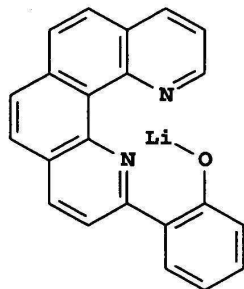
EIM10



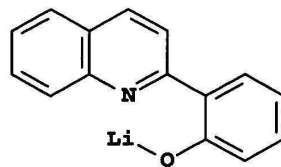
EIM11



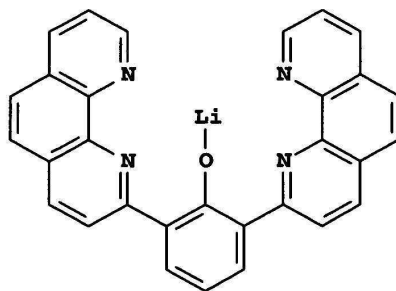
EIM12



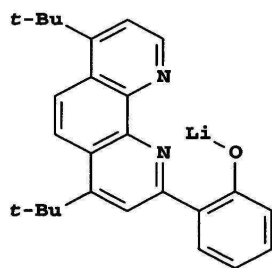
EIM13



EIM14

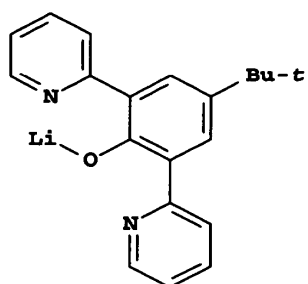


EIM19



및

EIM20



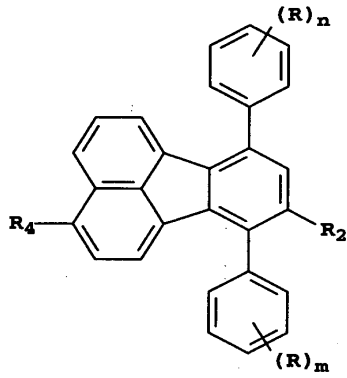
청구항 16

음극, 양극을 포함하고, 그 사이에 발광층을 가지며,

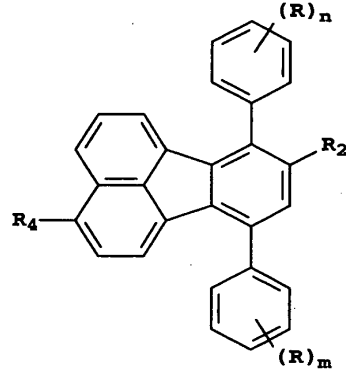
(a) 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 중심부에 고리연결된(annulated) 방향족 고리들을 갖지 않는 7,10-다이아릴 치환 플루란텐 중심부를 가진 화합물을 함유하는 비 발광 전자 수송층을 포함하고, 및

(b) 음극과 전자 수송층 사이에 위치되고, 페난트롤린 화합물 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 함유하는 추가층을 더 포함하고,

플루란텐 화합물은 하기 구조식(IIIa) 또는 (IIIb)를 가지는 것인 OLED 디바이스:



Formula (III-a)



Formula (III-b)

상기 구조식(IIIa) 또는 (IIIb)에서,

R_2 및 R_4 는 독립적으로 수소 또는 6 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 방향족 기이고, 단 R_2 및 R_4 가 둘 다 수소는 아니고, R_2 가 R과 결합하여 고리를 형성하지 않고;

R은 수소 또는 선택적인 치환기이고; 및

n 및 m은 독립적으로 1-5이다.

청구항 17

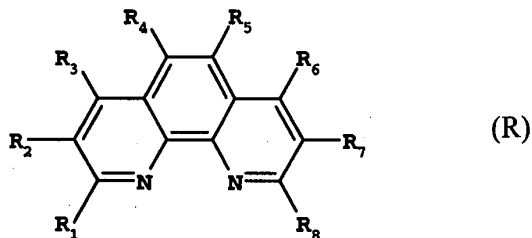
제 16 항에 있어서,

알칼리 금속은 리튬인 OLED 디바이스.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

페난트롤린 화합물은 구조식(R)에 따르는 OLED 디바이스:



(R)

상기 구조식(R)에서,

R_1 - R_8 는 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기 또는 치환된 아릴기이고, R_1 - R_8 중 적어도 하나는 아릴기 또는 치환된 아릴기이다.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광층 및 특정 형태의 플루란텐 화합물을 포함하는 비 발광 전자 수송층을 가진 유기 발광 다이오드(OLED) 전계발광(EL) 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기전계발광(EL) 디바이스들은 20년 동안 알려져 왔으나, 이들의 성능 한계들은 여러 바람직한 응용분야에 대한 장벽을 나타내었다. 가장 단순한 형태로, 유기 EL 디바이스는 정공 주입을 위한 양극, 전자 주입을 위한 음극 및 발광을 일으키는 전하 재결합을 지원하기 위해 이들 전극 사이에 삽입된 유기 매질로 구성된다. 이런 디바이스들은 유기 발광 다이오드 또는 OLEDs로 일반적으로 불린다. 대표적인 초기 유기 EL 디바이스들은 Gurnee et al. U.S. Pat. No. 3,172,862, issued Mar. 9, 1965; Gurnee U.S. Pat. No. 3,173,050, issued Mar. 9, 1965; Dresner, "Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, 30, 322, (1969); and Dresner U.S. Pat. No. 3,710,167, issued Jan. 9, 1973이다. 주로 폴리사이클릭 방향족 탄화수소로 구성된 이런 디바이스들의 유기층들은 매우 두꺼웠다($1\mu\text{m}$ 훨씬 초과). 결과적으로, 작동 전압은 매우 높았으며, 주로 100V를 초과한다.

[0003] 더욱 최근의 유기 EL 디바이스들은 양극과 음극 사이에 매우 얇은 층(예를 들어, $<1.0\mu\text{m}$)으로 이루어진 유기 EL 소자를 포함한다. 여기서, "유기 EL 소자"라는 용어는 양극과 음극 사이에 층들을 포함한다. 두께를 줄이면 유기층들의 저항을 낮추어서 디바이스들을 훨씬 낮은 전압에서 작동시킬 수 있다. US 4,356,429에 기술된 기본 2층 EL 디바이스 구조에서, 양극에 인접하는 EL 소자의 한 유기층은 정공들을 수송하도록 특별히 선택되며, 따라서 정공 수송층으로 불리며, 다른 유기층은 전자들을 수송하도록 특별히 선택되며, 전자 수송층으로 불린다. 유기 EL 소자 내에서 주입된 정공들과 전자들의 재결합이 효과적인 전계발광을 일으킨다.

[0004] C. Tang et al. (J. Applied Physics, Vol. 65, 3610 (1989))에 의해 개시된 것과 같은 정공 수송층과 전자 수송층 사이에 유기 발광층(LEL)을 포함하는 3층 유기 EL 디바이스들이 제안되었다. 발광층은 달리 도펀트로 알려진 게스트 재료로 도핑된 호스트 재료로 일반적으로 이루어진다. 또한, US 4,769,292에서 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(LEL) 및 전자-수송/주입층(ETL)을 포함하는 4층 EL 소자가 제안되었다. 이런 구조들은 개선된 디바이스 효율을 나타내었다.

[0005] 최근에 EL 디바이스들은 적색, 녹색 및 청색과 같은 단색 발광 디바이스뿐만 아니라 백색광을 발광하는 백색-디바이스까지 확장되었다. 효과적인 백색 발광 OLED 디바이스들은 산업계에서 매우 바람직하며 종이 두께 광원, LCD 디스플레이의 백라이트, 자동차 원형 라이트 및 사무실 조명과 같은 여러 응용분야에 대한 저가 대체물로 인식된다. 백색 발광 OLED 디바이스들은 밝고, 효과적이어야 하며 일반적으로 약 (0.33, 0.33)의 국제조명위원회(CIE) 색도 좌표를 가진다. 어쨌든, 본 명세서에 따라, 백색광은 백색을 가진 것으로 사용자에게 인식되는 빛이다.

- [0006] 초기 발명들 이후, 다른 것들 중에서, US 5,061,569, US 5,409,783, US 5,554,450, US 5,593,788, US 5,683,823, US 5, 908,581, US 5,928,802, US 6,020,078, 및 US 6,208,077에 개시된 대로, 디바이스 재료들의 추가 개선이 색, 안정성, 발광 효율 및 제조성과 같은 개선된 성능에 영향을 미쳤다.
- [0007] 이런 모든 발전에도 불구하고, 더 낮은 디바이스 구동 전압과 더 낮은 전력 소비를 제공하면서 고 발광 효율 및 고 컬러 순도와 함께 긴 수명을 유지하는 발광층을 위한 호스트 및/또는 전자 주입 재료들과 같은 유기 EL 디바이스 구성요소들에 대한 요구가 계속된다.
- [0008] 효과적인 종류의 전자-수송 재료는 일반적으로 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 불리는 옥신 자체의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물들로부터 유도된다. Alq 또는 Alq₃로 알려진 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(III) 및 다른 금속 및 비금속 옥신 킬레이트는 전자 수송층 재료들로 당업계에 주지되어 있다. 탕 등., US 4,769,292 및 반슬리키 등., US 4,539,507은 발광층 또는 발광 지역에서 전자 수송 재료로서 Alq의 사용을 교시함으로써 EL 디바이스들의 구동 전압을 낮춘다. 발도 등., US 6,097,147 및 형 등., US 6,172,459는 전자들이 음극으로부터 전자 수송층으로 주입될 때, 전자들이 전자 수송층과 발광층 모두를 가로지르도록 음극에 인접한 유기 전자 수송층의 사용을 교시한다.
- [0009] 플루란텐 유도체들은 발광 화합물들로서 효과적인 것으로 당업계에 주지되어 있다; 예를 들어, US20050271899A1, US6613454, US20020168544A1, US7183010B2, US7175922B2, EP1718124A1, EP1719748A2, US20060141287A1, 및 US20070069198 참조. US20060238110A1 및 W02007039344A2는 청색 발광 도펀트들로서 폴리머 플루란텐 유도체들의 사용을 기술한다.
- [0010] 특히, 발광 화합물들로서 7,10-다이아릴-플루란텐 유도체의 예들은 JP2002069044, JP2005320286, US2007/0069198, US2005/0067955, US2006/0246315, US 6,803,120, US6866947, W02007/039344 및 R. Tseng et al, Applied Physics Letters (2006), 88(9), 09351/1-3에 개시되어있다. 3,8-다이페닐플루란텐 유도체들은 US2007/0063189에서 발광체로서 개시된다.
- [0011] US20020022151A1은 발광층들뿐만 아니라 정공 및 전자 수송층들에서 플루란텐 고리의 나프탈렌 고리 상에 직접 치환된 적어도 하나의 아미노기를 가진 7,10-다이아릴-플루란텐의 사용을 기술한다. US 2007149815는 플루란텐 치환기들을 가진 방향족 비스-아민들의 사용을 기술한다.
- [0012] EL 디바이스의 전자-주입층에 유기 리튬 화합물들의 사용이 공지되어 있다; 예를 들어, US20060286405, US20020086180, US20040207318, US6396209, JP2000053957, W09963023 및 US6468676 참조.
- [0013] US2005/0244676은 전자-주입층에 유기 리튬 염들과 함께 발광층에 고리연결된(annulated) 고리들을 가진 3-치환 플루란텐 유도체들의 사용을 기술한다.
- [0014] 전자-수송층에 치환된 플루란텐들의 사용은 US20060257684에 기술된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 그러나, 이런 디바이스들은 낮은 구동 전압들과 구성요소들의 높은 발광성 및 안정성의 면에서 모든 바람직한 EL 특성들을 갖지 않는다.
- [0016] 모든 이런 발전들에도 불구하고, OLED 디바이스들의 효율과 작동 안정성을 증가시키고 개선된 백색 컬러 밸런스와 같은 다른 개선된 특징들을 가진 실시예들을 제공할 필요가 존재한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명은 음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 중심부와 고리 연결된(annulated) 방향족 고리들을 갖지 않는 7,10-다이아릴 치환 플루란텐 중심부를 가진 화합물을 함유하는 비 발광 전자 수송층을 더 포함하는 OLED 디바이스를 제공한다.
- [0018] 제 2 실시예에서, OLED 디바이스는 음극과 전자 수송층 사이에 위치한 유기 알칼리 금속 화합물을 함유하는 추가 층을 더 포함한다.
- [0019] 제 3 실시예에서, OLEE 디바이스는 음극과 전자 수송층 사이에 위치한 리튬 금속 및 페난트롤린 화합물을 함유

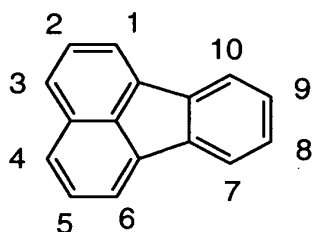
하는 추가 층을 더 포함한다.

[0020] 본 발명의 디바이스들은 효율, 구동 전압 및 작동 안정성과 같은 특징들에 개선을 제공한다.

[0021] 본 발명은 일반적으로 상기한 대로이다. 본 발명의 OLED 디바이스는 음극, 양극, 발광층(들)(LEL), 전자-수송층(들)(ETL) 및 전자-주입층(들)(EIL) 및 선택적으로, 정공 주입층(들), 정공 수송층(들), 엑시톤-차단층(들), 스페이서 층(들), 연결층(들) 및 정공 차단층(들)을 포함하는 다층 전계발광 디바이스이다.

[0022] 본 발명의 전자-수송층(ETL)은 음극과 발광층(LEL) 사이에 위치하고 특정 종류의 플루란텐 화합물을 함유한다. 이런 전자-수송층은 비 발광층인데, 즉, 전체 디바이스 발광의 25% 미만을 제공해야 한다. 이상적으로 실질적으로 발광이 없어야 한다.

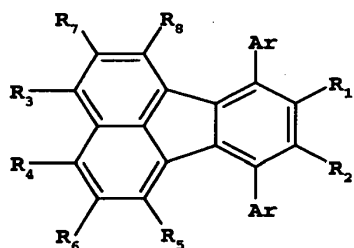
[0023] 본 발명의 플루란텐 화합물들은 플루란텐 중심부 상에 고리연결된(annulated) 고리들을 가지 않는다. 이들은 폴리사이클릭 방향족 탄화수소이며 중심부의 고리 시스템의 일부로서 이형원자들을 함유하지 않는다. 플루란텐 중심부는 4개의 고리를 함유하며 넘버링 순서는 아래에 도시된다:



[0024]

[0025] 본 발명의 플루란텐은 상기 중심부에 추가로 고리연결된(annulated) 고리를 함유하지 않는다. 고리연결된(annulated)(또는 접합된) 고리들은 플루란텐 중심부의 임의의 둘 이상의 탄소 원자들 사이에 공통적인 고리 결합들을 공유하는 고리들이다.

[0026] 적절하게는, 본 발명의 7,10-다이아릴-플루란텐 화합물들은 구조식(I)에 따른다:



Formula (I)

[0027]

여기서:

[0028]

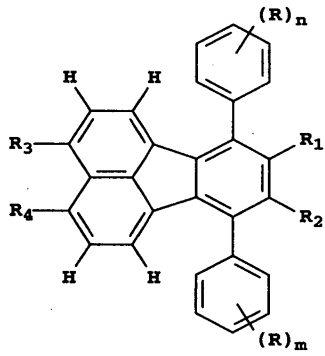
각각의 Ar은 6 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 방향족 고리이고 동일하거나 다를 수 있고; 그리고

[0029]

[0030] R₁-R₈은 두 인접한 R₁-R₈ 치환기가 연결되거나 접합된 방향족 고리 시스템을 형성하지 않는 경우 수소 및 6 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 방향족 고리로부터 개별적으로 선택된다.

[0031] 구조식(I)에서, Ar 그룹(들)은 헤테로사이클릭일 수 있으나 카보사이클릭 그룹이 바람직하다. Ar 그룹(들)은 플루란텐 중심부와 접합될 수 없으나 하나의 단일 결합에 의해서만 연결된다. 바람직한 Ar 그룹들은 페닐 또는 나프틸이며 페닐이 특히 바람직하다. Ar 그룹들이 동일한 화합물들이 바람직할 수 있다.

[0032] 본 발명의 가장 바람직한 화합물들은 구조식(II)에 따른다;



Formula (II)

[0033]

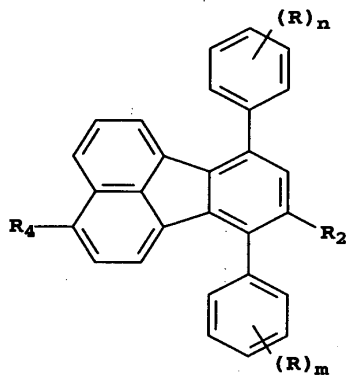
[0034] 여기서

[0035] R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 R₁-R₄가 고리연결된(annulated) 방향족 고리 시스템의 일부가 아닌 경우 독립적으로 수소 또는 6 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 방향족기이고;

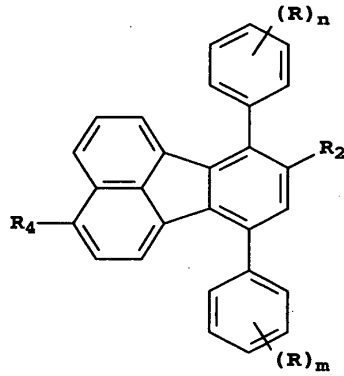
[0036] R은 수소 또는 선택적인 치환기이고; 그리고

[0037] n 및 m은 독립적으로 1-5이다.

[0038] 가장 바람직한 플루란텐은 구조식(III-a) 또는 (III-b)에 따른다:



Formula (III-a)



Formula (III-b)

[0039]

[0040] 여기서

[0041] R₂ 및 R₄는 독립적으로 수소 또는 6 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 방향족기이고, 단 R₂ 및 R₄는 둘 다 동시에 수소는 아니고, R₂가 R과 결합하여 고리를 형성하지 않고;

[0042] R은 수소 또는 선택적인 치환기이고; 및

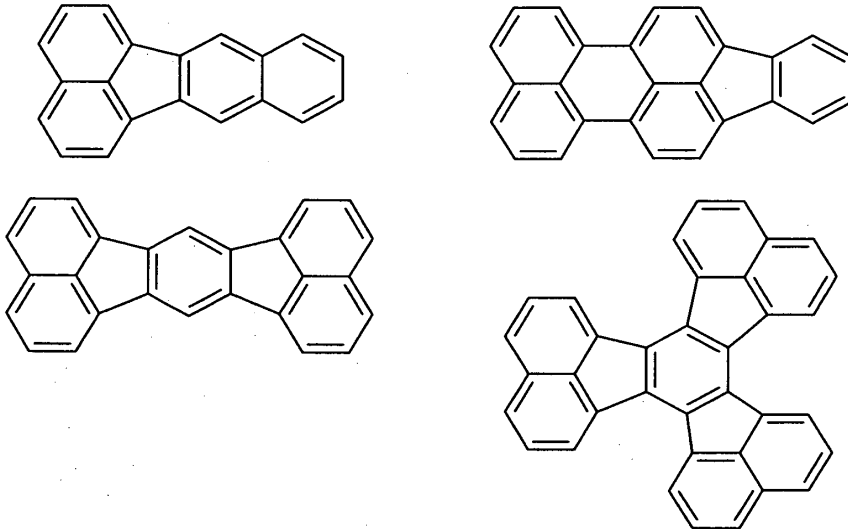
[0043] n 및 m은 독립적으로 1-5이다.

[0044] 구조식(II) 및 (III)에서, 가장 바람직한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 그룹은 페닐 또는 나프틸이고, 추가로 치환될 수 있다. 특히 바람직한 R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 그룹은 바이페닐이다. 바이페닐은 오르쏘(o), 메타(m) 또는 파라(p) 치환 바이페닐일 수 있고, p-바이페닐이 특히 바람직하다. 안트라센, 페난트렌 및 퍼릴렌과 같은 다른 방향족 고리 시스템들이 이런 치환기들로서 적절할 수 있다. 통상적으로, R 치환기(들)는 수소이나 분자 특성들을 변형하도록 선택된 임의의 적절한 그룹일 수 있다. 본 발명의 플루란텐은 하나 이상의 분리된 플루란텐 중심부로 이루어질 수 있고; 즉, 둘 이상의 플루란텐 그룹이 단일 결합에 의해 연결되어 서로 인접 고리가 연결되지 않는다.

[0045] 그러나, 본 발명에 사용된 플루란텐 유도체들은 폴리머가 아니며; 즉, 폴리머 주쇄에 공유 결합으로 부착된 여러 플루란텐 그룹들을 갖거나 플루란텐 중심부가 폴리머 사슬의 직접적인 일부이다. 본 발명의 플루란텐은 통상적으로 1500 미만, 바람직하게는 1000 미만의 분자량을 가진 소형 분자들이다.

[0046] 또한, 본 발명에 사용된 플루란텐 화합물들은 플루란텐 중심부와 직접 부착된 임의의 아미노 치환기들을 가질 수 없다. 따라서, 구조식(I), (II) 또는 (III)에서 R_1-R_8 의 어느 것도 다이아릴아민과 같은 아미노기일 수 없다. 그러나, R_1-R_8 의 6 내지 24개 탄소 원자들을 함유하는 방향족 고리들은 아미노기들로 추가로 치환될 수 있다. 그러나, 본 발명의 플루란텐 화합물들은 완전히 탄화수소인 것이 바람직한데, 즉, 치환기로서 이형원자 또는 치환기 내에 함유된 이형원자가 없다.

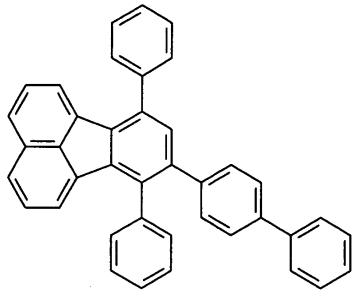
[0047] 본 발명에서 사용된 플루란텐 화합물들은 플루란텐 고리 시스템의 페닐 또는 나프틸 고리들에 고리연결된(annulated) 다른 방향족 고리들을 가질 수 없다. 다른 고리연결된(annulated) 고리 시스템들을 가진 플루란텐들은 본 발명의 일부가 아니다. 포함되지 않는 고리연결된(annulated) 고리 시스템들을 가진 플루란텐 중심부를 함유하는 화합물들의 4개의 구체적인 예는 다음과 같다:



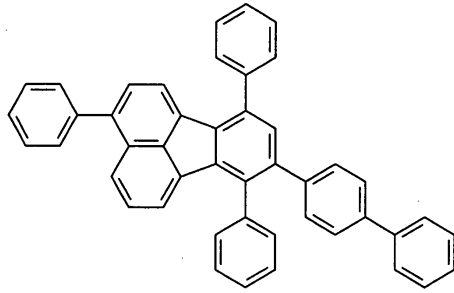
[0048]

[0049] 본 발명의 플루란텐 호스트 재료들 중 구체적인 예들은 다음과 같다:

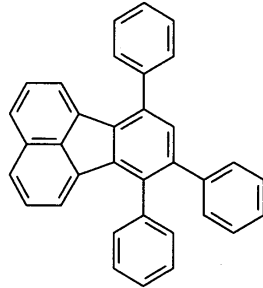
ETM1



ETM2

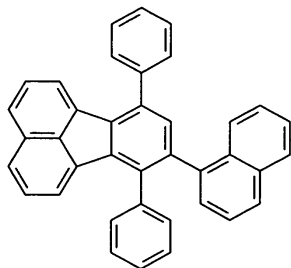


ETM3

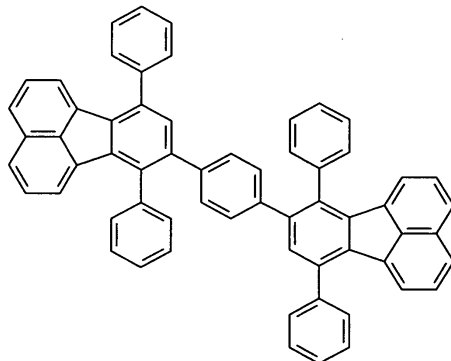


[0050]

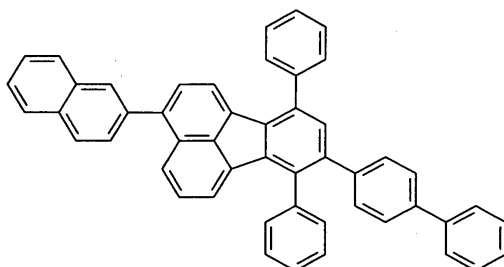
ETM4



ETM5

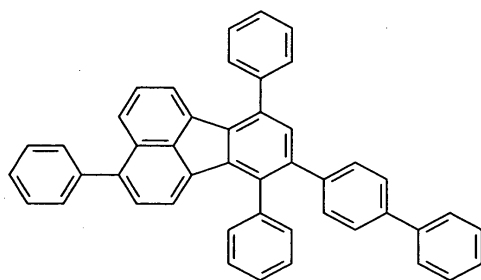


ETM6

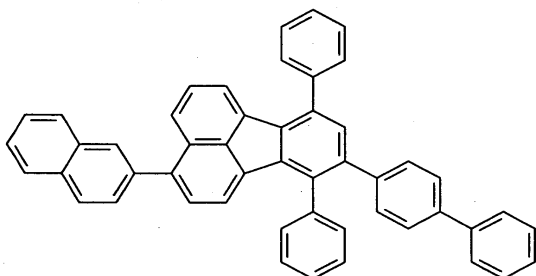


[0051]

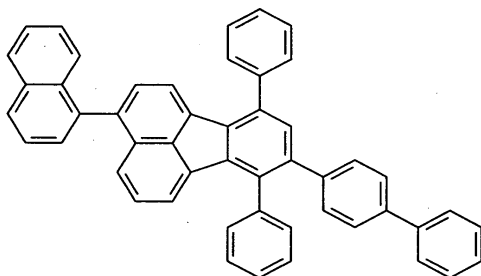
ETM7



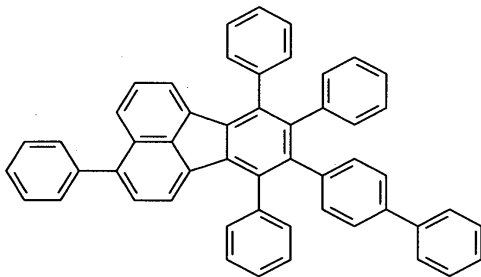
ETM8



ETM9

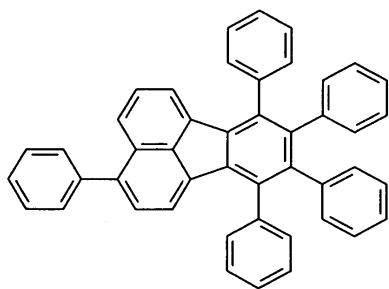


ETM10

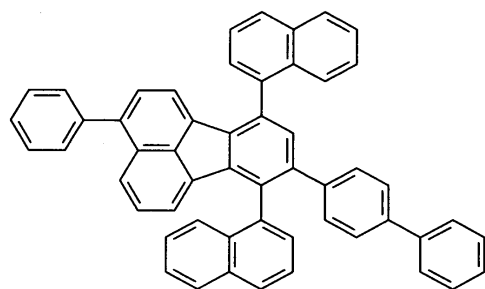


[0052]

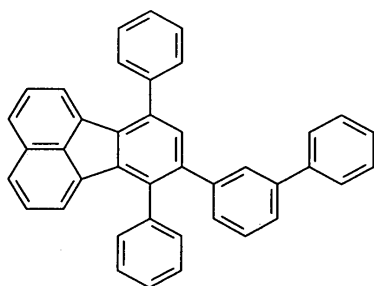
ETM11



ETM12

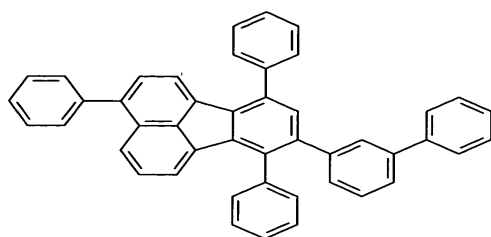


ETM13

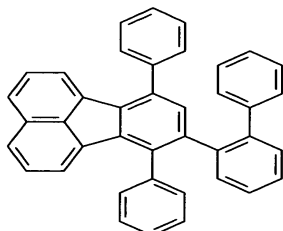


[0053]

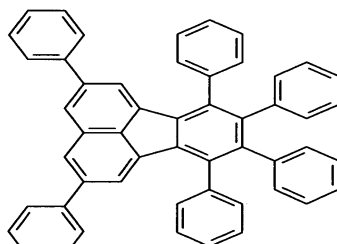
ETM14



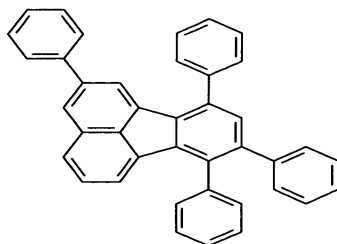
ETM15



ETM16

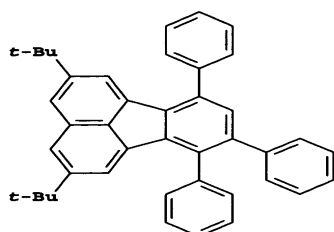


ETM17

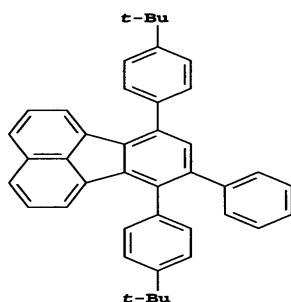


[0054]

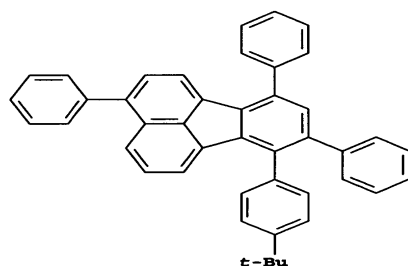
ETM18



ETM19

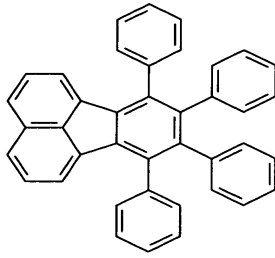


ETM20



[0055]

ETM21



[0056]

[0057]

본 발명의 한 실시예에서, 음극과 전자 수송층 사이에 위치되고 유기 알칼리 금속 화합물을 함유하는 층이 추가로 존재한다. 이 층은 전자-주입층(EIL)으로 통상적으로 불린다. 이런 층들은 일반적으로 음극에 직접 인접하게 위치되어 전자들이 발광층을 향해 효과적으로 이동하는 것을 돕는다. 일반적인 부분 층 순서는 LEL | ETL | EIL | 음극이다. ETL과 EIL은 여러 하부층으로 나뉠 수 있다. 이런 3 계면들 중 임의의 것 사이에 중간층들이 있을 수 있는데, 예를 들어, 음극과 EIL 사이에 LiF의 박층. 유기 알칼리 금속 성분들은 ETL뿐만 아니라 EIL에 존재할 수 있다.

[0058]

EIL은 단일 유기 알칼리 금속 화합물로만 구성될 수 있거나 둘 이상의 유기 알칼리 금속 화합물의 혼합물일 수 있다. 알칼리 금속 화합물들 이외에, EIL은 하나 이상의 폴리방향족 탄화수소를 함유할 수 있다. 유기 알칼리 금속 화합물 대 다른 금속의 % 부피 비는 1% 내지 99%, 더욱 적절하게는 적어도 10% 및 통상적으로, 적어도 30% 일 수 있다. EIL의 두께는 0.1nm 내지 20nm, 바람직하게는 0.4nm 내지 10nm, 더욱 바람직하게는 1nm 내지 8nm 일 수 있다.

[0059]

사용된 알칼리 금속은 주기율표의 1족에 속한다. 이들 중, 리튬이 가장 바람직하다.

[0060]

본 발명의 EIL에 효과적인 유기 리튬 화합물들(전자 주입 재료 또는 EIM)은 구조식(IV)에 따른다:



[0061]

여기서:

[0062]

Q는 음이온성 유기 리간드이고;

[0063]

m과 n은 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

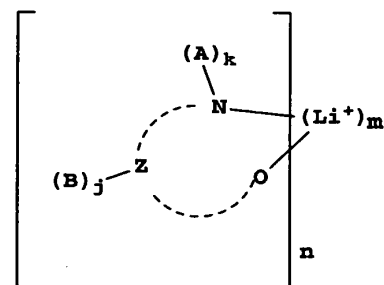
[0064]

음이온성 유기 리간드 Q는 가장 적절한 단음이온성이고 산소, 질소 또는 탄소로 이루어진 적어도 하나의 이온화 가능한 위치를 함유한다. 에놀레이트 또는 산소를 함유하는 다른 토토머 시스템의 경우에, 리튬은 어느 곳에서도 결합되어 킬레이트를 형성할 수 있지만 리튬이 산소에 결합되는 것으로 생각되고 일어날 것이다. 리간드가 리튬과 배위 결합을 형성할 수 있는 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 정수 m과 n은 1보다 클 수 있어서 일부 유기 리튬 화합물들이 클러스터 착물들을 형성하는 공지된 경향을 나타낸다.

[0065]

[0066]

다른 실시예에서, 구조식(V)은 EIM을 나타낸다.



Formula (V)

[0067]

여기서;

[0068]

Z와 점선 원호는 리튬 양이온과 5- 내지 7-원 고리를 완성하는데 필요한 2 내지 4개 원자 및 결합을 나타내고;

[0069]

각 A는 수소 또는 치환기를 나타내고, 각 B는 수소 또는 Z 원자들 상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고, 단 둘 이상의 치환기가 결합되어 접합된 고리 또는 접합된 고리 시스템을 형성할 수 있고;

[0070]

[0071] j는 0-3이고 k는 1 또는 2이고;

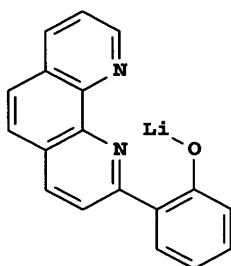
[0072] m과 n은 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

[0073] 구조식(V)의 화합물들 중에서 A 및 B 치환기는 함께 다른 고리 시스템을 형성하는 것이 가장 바람직하다. 이런 다른 고리 시스템은 리튬과 배위 결합을 가진 여러자리 리간드를 형성하는 다른 이형원자들을 추가로 함유할 수 있다. 바람직한 이형원자들은 질소 또는 산소이다.

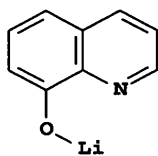
[0074] 구조식(V)에서, 도식된 산소는 하이드록실, 카복시 또는 케토 그룹의 일부인 것이 바람직하다. 적절한 질소 리간드들의 예들은 8-하이드록시퀴놀린, 2-하이드록시메틸피리딘, 피페콜린산 또는 2-피리딘카복실산이다.

[0075] 효과적인 유기 알칼리 금속 화합물들의 구체적인 예들은 다음과 같다:

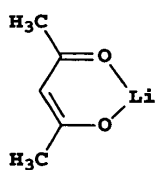
EIM1



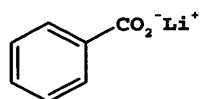
EIM2



EIM3

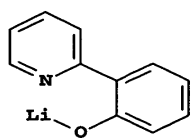


EIM4

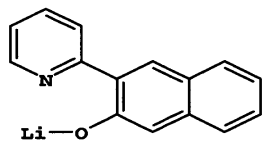


[0076]

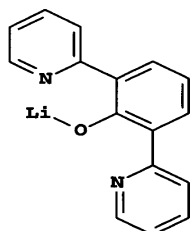
EIM5



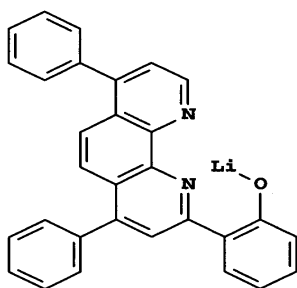
EIM7



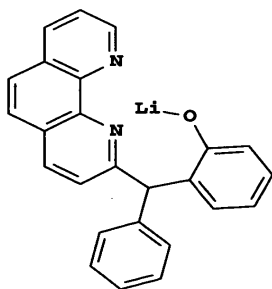
EIM8



EIM9

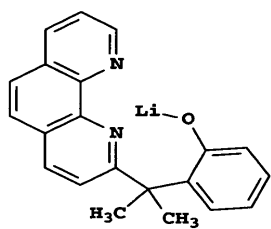


EIM10

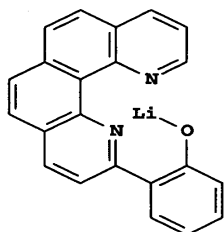


[0077]

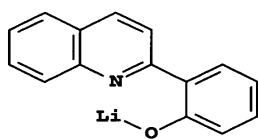
EIM11



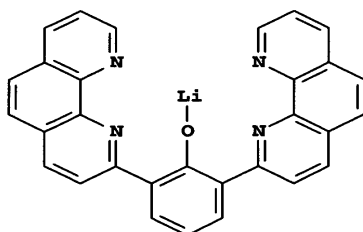
EIM12



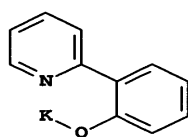
EIM13



EIM14

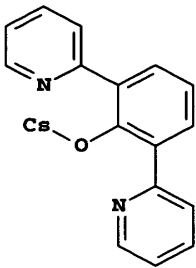


EIM15

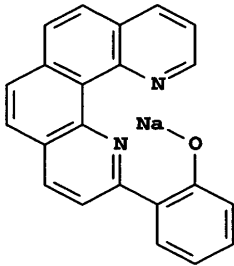


[0078]

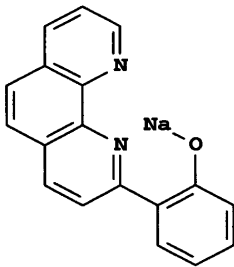
EIM16



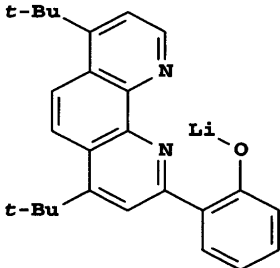
EIM17



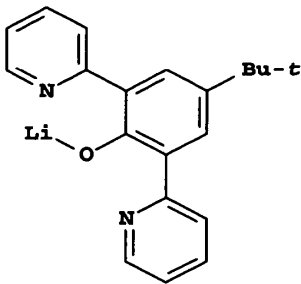
EIM18



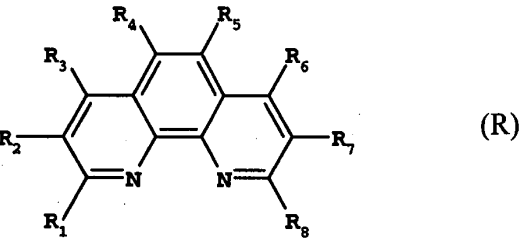
EIM19



EIM20



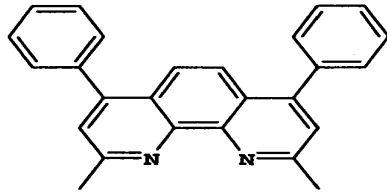
한 바람직한 실시예에서, 음극과 전자 수송층 사이에 위치한 전자-주입층은 금속으로 도핑된 페난트롤린 유도체를 함유한다. 적절한 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy 또는 Yb을 포함하며 리튬이 가장 바람직하다. 이런 용도를 위해 적절한 치환된 페난트롤린들은 구조식(R)에 따른다:



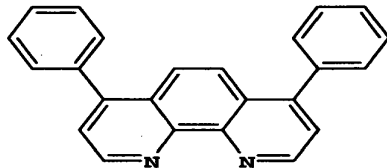
[0083] 구조식(R)에서, R₁-R₈은 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고, R₁-R₈ 중 적어도 하나는 아릴 기 또는 치환된 아릴기이다.

[0084] EIL에서 효과적인 페난트롤린들의 구체적인 예들은 2,9-다이페닐-4,7-다이페닐-페난트롤린(BCP)(구조식(R-1) 참조) 및 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)(구조식(R-2) 참조)이다.

(R-1)



(R-2)



[0085]

[0086] 도 1은 발광층, 전자-수송층 및 전자-주입층이 존재하는 본 발명의 한 실시예를 도시한다. 본 발명의 플루란텐 화합물들은 전자-수송층(ETL, 136)에 위치된다. 선택적인 정공-차단층(HBL, 135)은 발광층과 전자-수송층 사이에 도시된다. 도면은 또한 선택적인 정공-주입층(HIL, 130)을 도시한다. 일부 실시예에서, 유기 리튬 화합물 또는 리튬-도핑 페난트롤린은 전자-주입층(EIL, 138)에 포함되며 상기 추가층으로서 역할을 한다. 다른 실시예에서, ETL과 LEL 사이에 위치한 정공-차단층(HBL, 135)이 없다. 또 다른 실시예들에서, 하나 이상의 정공-주입층, 전자-주입 및 전자-수송층이 있을 수 있다.

[0087] 본 발명의 바람직한 조합들의 예는 플루란텐 화합물이 ETM1, ETM2, ETM3, ETM6, ETM9 및 ETM11로부터 선택되고 유기 리튬 화합물은 EIM1, EIM2 및 EIM3로부터 선택된다.

[0088] 한 적절한 실시예에서, EL 디바이스는 백색 발광을 위한 상보적 이미터, 백색 이미터, 또는 필터링 장치를 포함할 수 있는 장치들을 포함한다. 디바이스는 형광 발광 재료들과 인광 발광 재료들의 조합을 포함할 수 있다(때때로 하이브리드 OLED 디바이스로 불림). 백색 발광 디바이스를 생산하기 위해서, 이상적으로 하이브리드 형광/인광 디바이스는 청색 형광 이미터 및 적절한 비율의 녹색 및 적색 인광 이미터 또는 백색 발광을 일으키는데 적합한 다른 컬러 조합을 포함할 수 있다. 그러나, 백색 발광이 아닌 하이브리드 디바이스들도 자체로 효과적일 수 있다. 백색 발광이 아닌 하이브리드 형광/인광 소자들은 적층 OLED에 연속적으로 다른 인광 소자들과 결합될 수 있다. 예를 들어, 백색 발광은 탕 등의 US6936961B2에 개시된 대로 p/n 접합 커넥터들을 사용하는 녹색 인광 소자와 연속적으로 적층된 하나 이상의 하이브리드 청색 형광/적색 인광 소자들에 일어날 수 있다. 본 발명은, 예를 들어, US 5,703,436 및 US 6,337,492에 교시된 대로 소위 적층 디바이스 구조로 사용될 수 있다.

[0089] 한 바람직한 실시예에서 EL 디바이스는 디스플레이 디바이스의 일부이다. 다른 적절한 실시예에서 EL 디바이스는 지역 발광 디바이스의 일부이다.

[0090] 본 발명의 EL 디바이스는 램프 또는 텔레비전, 휴대폰, DVD 플레이어 또는 컴퓨터 모니터와 같은 정적 또는 동적 영상 디바이스에서 구성요소와 같이 안정한 발광이 바람직한 임의의 장치에서 효과적이다.

[0091] 명세서와 본 출원 전체에서 사용된 대로, 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭 고리 또는 그룹이란 용어는 일반적으로 *Grant & Hackh's Chemical Dictionary*, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company에 의해 정의된다. 카보사이클릭 고리는 탄소 원자들만 함유하는 임의의 방향족 또는 비-방향족 고리 시스템이고 헤테로사이클릭 고리는 탄소 및 질소(N), 산소(O), 황(S), 인(P), 실리콘(Si), 갈륨(Ge), 붕소(B), 베릴륨(Be), 인듐(In), 알루미늄(Al) 및 고리 시스템을 형성하는데 효과적인 주기율표에서 발견된 다른 원소들과 같은 비-탄소 원자들을 함유하는 임의의 방향족 또는 비-방향족 고리 시스템이다. 본 발명을 위해서, 배위 결합들을 포함하는 고리들이 헤테로사이클릭 고리의 정의에 포함된다. 배위 결합의 정의는 *Grant & Hackh's Chemical Dictionary*, 페이지 91 및 153에서 발견할 수 있다. 요약하면, 배위 결합은 O 또는 N과 같은 전자가 풍부한 원자들이 전자들의 한 쌍을 전자가 부족한 원자들 또는 알루미늄, 붕소와 같은 이온들 또는 Li⁺, Na⁺, K⁺ 및 Cs⁺와 같은 알칼리 금속 이온들에 제공할 때 형성된다. 이런 한 예는 Alq로도 불리는 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)에서 발견되며, 퀴놀린 모이어티 상의 질소가 전자들의 이온 쌍을 알루미늄 원자에게 제공하여 헤테로사이클을 형성하여 Alq에게 전체

3개의 접합 고리를 제공한다. 여러자리 리간드(multidentate ligand)를 포함하는 리간의 정의는 *Grant & Hackh's Chemical Dictionary*, 페이지 337 및 176에서 각각 발견할 수 있다.

[0092]

달리 구체적으로 나타내지 않는 한, "치환된 " 또는 "치환기"라는 용어의 사용은 수소 이외의 기 또는 원자를 의미한다. 또한, "기(group)"라는 용어가 사용될 때, 치환기가 치환가능한 수소를 함유할 때, 치환기의 비치환 형태뿐만 아니라 치환기가 디바이스 용도에 필수적인 특성들을 파괴하지 않는 한, 상기한 선택적인 치환기 또는 치환기들로 추가로 치환된 형태를 포함하는 것을 의미한다. 적절하게는, 치환기는 할로젠일 수 있거나 탄소, 실리콘, 산소, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 붕소의 원자에 의해 분자의 나머지에 결합될 수 있다. 치환기는, 예를 들어, 클로로, 브로모 또는 플루오로와 같은 할로젠; 나이트로; 하이드록실; 사이아노; 카복시; 또는 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, t-뷰틸, 3-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)프로필 및 테트라데실과 같은 직선형 또는 가지형 사슬 또는 사이클릭 알킬을 포함하는 알킬; 에틸렌, 2-뷰텐과 같은 알켄일; 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 뷰톡시, 2-메톡시에톡시, sec-뷰톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에톡시, 및 2-도데실옥시에톡시와 같은 알콕시; 페녹시, 2-메틸페녹시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시 및 4-톨일옥시와 같은 아릴옥시; 아세트아미도, 벤즈아미도, 뷰틸라미도, 테트라데칸아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸-페녹시)아세트아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰티르아미도, 알파-(3-펜타데실페녹시)-헥세인아미도, 알파-(4-하이드록시-3-t-뷰틸페녹시)-테트라데케인아미도, 2-옥소-파이롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실파이롤린-1-일, N-메틸테트라데케인아미도, N-숙신이미도, N-프탈이미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리딘일, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-아미다졸일, 및 N-아세틸-N-도데실아미노, 에톡시카본일아미노, 페녹시카본일아미노, 벤질옥시카본일아미노, 헥사데실옥시카본일아미노, 2,4-다이-t-뷰틸페녹시카본일아미노, 페닐카본일아미노, 2,5-(다이-t-펜틸페닐)카본일아미노, p-도데실-페닐카본일아미노, p-톨일카본일아미노, 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-톨일우레이도, N-(m-헥사데실페닐)우레이도, N,N-(2,5-다이-t-펜틸페닐)-N'-에틸우레이도 및 t-뷰틸카본아미도와 같은 카본아미도; 메틸설포아미도, 벤젠설포아미도, p-톨일설포아미도, p-도데실벤젠설포아미도, N-메틸테트라데실설포아미도, N,N-다이프로필-설포아미도 및 헥사데실설포아미도와 같은 설포아미도; N-메틸설포아미도, N,N-다이메틸설포아미도, N-[3-(도데실옥시)프로필]설포아미도, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]설포아미도, N-메틸-N-테트라데실설포아미도 및 N-도데실설포아미도와 같은 설포아미도; N-메틸카바모일, N,N-다이뷰틸카바모일, N-옥타도데실카바모일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]카바모일, N-메틸-N-테트라데실카바모일, 및 N,N-다이옥틸카바모일과 같은 카바모일; 아세틸, (2,4-다이-t-아릴페녹시)아세틸, 페녹시카본일, p-도데실옥시페녹시카본일, 메톡시카본일, 뷰톡시카본일, 테트라데실옥시카본일, 에톡시카본일, 벤질옥시카본일, 3-펜타데실옥시카본일, 및 도데실옥시카본일과 같은 아실; 메톡시설포닐, 옥틸옥시설포닐, 테트라데실옥시설포닐, 2-에틸헥실옥시설포닐, 페녹시설포닐, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설포닐, 메틸설포닐, 옥틸설포닐, 2-에틸헥실설포닐, 도데실설포닐, 헥사데실설포닐, 페닐설포닐, 4-노닐페닐설포닐, 및 p-톨일설포닐과 같은 설포닐; 도데실설포닐옥시 및 헥사데실설포닐옥시와 같은 설포닐옥시; 메틸설포닐, 옥틸설포닐, 2-에틸헥실설포닐, 도데실설포닐, 헥사데실설포닐, 페닐설포닐, 4-노닐페닐설포닐 및 p-톨일설포닐과 같은 설포닐; 에틸티오, 옥틸티오, 벤질티오, 테트라데실티오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸티오, 페닐티오, 2-뷰톡시-5-t-옥틸페닐티오 및 p-톨일티오와 같은 티오; 아세틸옥시, 벤질옥시, 옥타데카노일옥시, p-도데실아미도벤조일옥시, N-페닐카바모일옥시, N-에틸카바모일옥시 및 사이클로헥실카본일옥시와 같은 아실옥시; 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이에틸아민, 도데실아민과 같은 아민; 1-(N-페닐아미도)에틸, N-숙신이미도 또는 3-벤질하이드란토인일과 같은 아미도; 다이메틸인산염 및 에틸뷰틸인산염과 같은 인산염; 다이에틸 및 다이헥실아인산염과 같은 아인산염; 각각이 치환될 수 있고 탄소 원자 및 산소, 질소, 황, 인 또는 붕소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자로 구성된 3 내지 7원 헤테로사이클을 함유하는 헤테로사이클 그룹, 헤테로사이클 옥시 그룹 또는 헤테로사이클 티오 그룹; 2-퓨릴, 2-티에닐, 2-벤질이미다졸일옥시 또는 2-벤조티아졸일; 트라이에틸암모늄과 같은 4차 암모늄; 트라이페닐포스포늄과 같은 4차 포스포늄 및 트라이메틸실일옥시와 같은 실일옥시와 같은 추가로 치환된 그룹들일 수 있다.

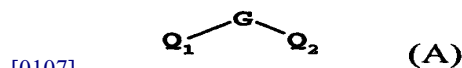
[0093]

원한다면, 치환기들은 상기한 치환기들에 의해 1회 이상 더 치환될 수 있다. 사용된 구체적인 치환기들은 특정 응용분야를 위한 바람직한 특성들을 얻기 위해 당업자에 의해 선택될 수 있고, 예를 들어, 전자-당김 그룹, 전자-제공 그룹 및 입체 장애 그룹을 포함할 수 있다. 분자가 둘 이상의 치환기를 가질 경우, 치환기들은 달리 제공하지 않는 한 접합된 고리와 같은 고리를 형성하기 위해 서로 결합할 수 있다. 일반적으로, 상기 그룹들과 이의 치환기들은 48개 탄소 원자, 통상적으로 1 내지 36개 탄소 원자 및 주로 24개 미만 탄소 원자를 가진 것들을 포함하나, 더 큰 수도 선택된 특정 치환기들에 따라 가능하다.

- [0094] 다음은 OLED 디바이스들에 대한 층 구조, 재료 선택 및 제조 공정의 설명이다.
- [0095] 일반적인 OLED 디바이스 구조
- [0096] 본 발명은 소형 재료들, 올리고머 재료들, 폴리머 재료들 또는 이의 조합을 사용하는 여러 OLED 구조에서 사용될 수 있다. 이들은 단일 양극과 음극을 가진 매우 단순한 구조들로부터 각 픽셀이 박막 트랜지스터(TFTs)에 의해 독립적으로 제어되는 픽셀들을 형성하기 위해 양극들과 음극들의 직각 어레이들을 가진 패시브 매트릭스 디스플레이 및 액티브 매트릭스 디스플레이와 같은 더욱 복잡한 디바이스들을 포함한다. 본 발명에서 성공적으로 실행되는 여러 구조의 유기층들이 있다. 본 발명을 위해서, 필수 조건들은 음극, 양극, LEL, ETL 및 HIL이다.
- [0097] 본 발명에 따르며 소형 분자 디바이스에 특히 효과적인 한 실시예는 도 1에 도시된다. OLED(100)는 기판(110), 양극(120), 정공-주입층(130), 정공-수송층(132), 발광층(134), 정공-차단층(135), 전자-수송층(136), 전자-주입층(138) 및 음극(140)을 포함한다. 일부 다른 실시예들에서, LEL의 한 면에 임의의 스페이서 층들을 있다. 이런 스페이서 층들은 발광 재료들을 통상적으로 포함하지 않는다. 이런 층 형태들의 전부는 아래에서 상세하게 기술될 것이다. 기판은 음극에 인접하게 교대로 위치될 수 있고 또는 기판이 실제로 양극 또는 음극을 구성할 수 있다. 또한, 유기층들의 전체 결합 두께는 500nm이 바람직하다.
- [0098] OLED의 양극과 음극은 전기 컨덕터들(160)을 통해 전압/전류 소스(150)에 연결된다. 양극과 음극 사이에 전위를 가하면 양극은 음극이 OLED를 작동하는 것보다 더 양의 전위에 있게 된다. 정공들이 양극으로부터 유기 EL 소자 속으로 주입된다. 향상된 소자 안정성은 OLED가 사이클에서 일부 기간 동안, 전위 바이어스가 역전되고 전류가 흐르지 않는 AC 모드에서 작동할 때 얻을 수 있다. AC 구동 OLED의 예는 US 5,552,678에 기술된다.
- [0099] 양극
- [0100] 바람직한 EL 발광이 양극을 통해 보일 때, 양극은 투명해야하며 또는 관심 발광에 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명에서 사용된 일반적인 투명 양극 재료들은 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO) 및 주석 산화물이나, 알루미늄- 또는 인듐-도핑 아연 산화물, 마그네슘-인듐 산화물, 및 니켈-텅스텐 산화물을 포함하나 이에 제한되지 않는 다른 금속 산화물들도 유효하게 작용할 수 있다. 이런 산화물들 이외에, 갈륨 질화물과 같은 금속 질화물 및 아연 셀렌화물과 같은 금속 셀렌화물 및 아연 황화물과 같은 금속 황화물이 양극(120)으로 사용될 수 있다. EL 발광이 음극(140)을 통해서만 보이는 응용분야의 경우, 양극(120)의 투과 특성들은 중요하지 않고 투명한지, 불투명한지 또는 반사적인지에 상관없이 여러 도전성 재료가 사용될 수 있다. 본 발명에 대한 예시적 도체들은 금, 이리듐, 몰리부덴, 팔라듐 및 백금을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 투과성이든 아니든 전형적인 양극 재료들은 4.1eV 이상의 일 함수를 가진다. 바람직한 양극 재료들은 증착, 스퍼터링, 화학적 기상 증착 또는 전기화학적 공정과 같은 임의의 적절한 방식으로 퇴적될 수 있다. 양극들은 주어진 포토리소그래피 공정을 사용하여 패턴화될 수 있다. 선택적으로, 양극들은 짧은 회로 최소화하거나 반사성을 향상하도록 표면 거칠기를 줄이기 위해 다른 층들의 도포 이전에 연마될 수 있다.
- [0101] 정공 주입층
- [0102] 비록 항상 필요한 것은 아니지만, OLEDs에 HIL을 제공하는 것은 주로 효과적이다. OLEDs에서 HIL(130)은 양극으로부터 HTL속으로 정공 주입을 촉진하는 역할을 할 수 있어서, OLEDs의 구동 전압을 감소시킨다. HIL(130)에서 사용하기 위한 적절한 재료들은 미국특허 제 4,720,432호에 기술된 포르피린 화합물들 및 4,4',4''-트리스[(3-에틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(m-TDATA)과 같은 일부 방향족 아민을 포함하나 이에 제한되지 않는다. OLEDs에 효과적인 것으로 보고된 다른 정공-주입 재료들은 EP 0 891 121 A1 및 EP 1 029 909 A1에 기술된다. 아래 논의된 방향족 3차 아민들은 정공-주입 재료들로서 효과적일 수 있다. 다이파이라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴논 살린헥사카보나이트릴과 같은 다른 효과적인 정공-주입 재료들은 미국특허출원공보 2004/0113547A1 및 미국특허출원 제 6,720,573호에 기술된다. 또한, P-형 도핑 유기층은 미국특허 제 6,423,429호에 기술된 대로 HIL로 효과적이다. "p-형 도핑 유기층"이란 용어는 이 층은 도핑 후 반도체 특성을 가지며, 이 층을 통과한 전류는 정공들에 의해 실질적으로 운반된다는 것을 의미한다. 도전성은 도펀트로부터 호스트 재료까지 정공 수송의 결과로서 전자-수송 작용의 형성에 의해 제공된다.
- [0103] HIL(130)의 두께는 0.1nm 내지 200nm, 바람직하게는 0.5nm 내지 150nm의 범위이다.
- [0104] 정공 수송층
- [0105] HTL(132)은 방향족 3차 아민과 같은 적어도 하나의 정공-수송 재료를 포함하며, 후자는 탄소 원자들에만 결합되는 적어도 하나의 3가 질소 원자를 함유하는 화합물로 이해되고, 이의 적어도 하나는 방향족 고리의 일원이다.

한 형태에서, 방향족 3차 아민은 모노아릴아민, 디아릴아민, 트리아릴아민 또는 폴리머 아릴아민과 같은 아릴아민일 수 있다. 예시적인 모노머 트리아릴아민은 미국특허 제 3,180/730호에 클롭펜 등에 의해 설명된다. 하나 이상의 바이닐 라디칼로 치환 및/또는 적어도 하나의 활성 수소-함유 그룹을 포함하는 다른 적절한 트리아릴아민은 미국특허 제 3,567,450호 및 제 3,658,520호에 브랜들리 등에 의해 개시된다.

[0106] 방향족 3차 아민들의 더욱 바람직한 부류는 미국특허 제 4,720,432호 및 제 5,061,569호에 개시된 적어도 2개의 방향족 3차 아민 모이어티를 포함하는 것들이다. 이런 화합물들은 구조식 (A)로 나타내어진 것들을 포함한다.

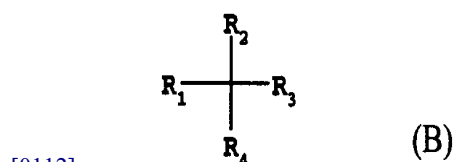


[0108] Q₁ 및 Q₂는 독립적으로 선택된 방향족 3차 아민 모이어티이고;

[0109] G는 탄소 대 탄소 결합의 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 알킬렌기와 같은 연결 그룹이다.

[0110] 한 실시예에서, Q₁ 또는 Q₂의 적어도 하나는, 예를 들어, 나프탈렌과 같은 폴리사이클릭 접합 고리 구조를 포함한다. G가 아릴기일 때, 편리하게 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프탈렌 모이어티이다.

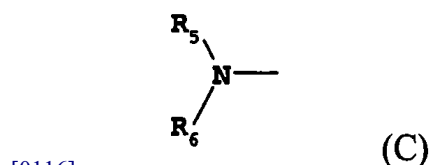
[0111] 구조식 A를 만족하고 두 개의 트리아릴아민 모이어티를 함유하는 트리아릴아민들의 효과적인 부류는 구조식 (B)로 나타내어진다.



[0113] 여기서:

[0114] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타내고 또는 R₁ 및 R₂는 함께 사이클로알킬기를 완성하는 원자들을 나타내며; 및

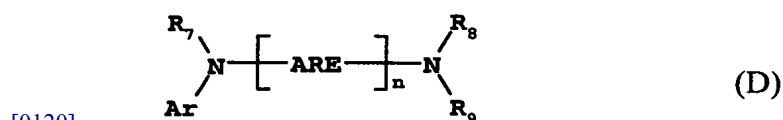
[0115] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 구조식 (C)로 나타낸 대로, 디아릴 치환된 아미노기로 치환된 아릴기를 나타낸다.



[0117] 여기서:

[0118] R₅ 및 R₆는 독립적으로 선택된 아릴기들이다. 한 실시예에서, R₅ 또는 R₆의 적어도 하나는, 예를 들어, 나프탈렌과 같은 폴리사이클릭 접합 고리 구조를 함유한다.

[0119] 다른 부류의 방향족 3차 아민들은 테트라아릴다이아민들이다. 바람직한 테트라아릴다이아민들은 아릴렌기를 통해 연결된 구조식 (C)로 나타낸 것과 같은 2개의 디아릴아미노기를 포함한다. 효과적인 테트라아릴다이아민들은 구조식(D)로 나타낸 것들이다



[0121] 여기서:

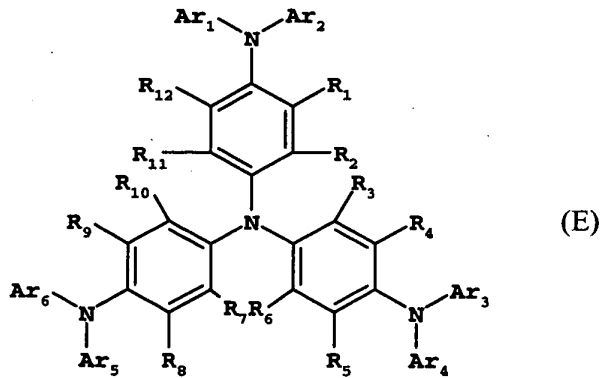
[0122] 각 ARE는, 페닐렌 또는 안트라센 모이어티와 같은 독립적으로 선택된 아릴렌기이며;

[0123] n은 1 내지 4의 정수이고; 및

[0124] Ar, R₇, R₈ 및 R₉은 독립적으로 선택된 아릴기들이다.

[0125] 전형적인 실시예에서, Ar, R₇, R₈ 및 R₉의 적어도 하나는, 예를 들어, 나프탈렌과 같은 폴리사이클릭 접합 고리 구조이다.

[0126] 다른 부류의 정공-수송 재료는 구조식 (E)의 재료를 포함한다:



[0127]

[0128] 구조식(E)에서, Ar₁-Ar₆는, 예를 들어, 페닐기 또는 톨일기와 같은 방향족기들을 독립적으로 나타낸다;

[0129] R₁-R₁₂는 독립적으로 수소 또는 예를 들어, 1 내지 4개 탄소 원자들을 함유하는 알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기와 같이 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다.

[0130] 상기 구조식 (A), (B), (C), (D) 및 (E)의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 모이어티들은 각각 치환될 수 있다. 통상적인 치환기들은 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기 및 불소, 염소 및 브로마와 같은 할로젠을 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 모이어티들은 통상적으로 약 1 내지 6개 탄소 원자를 포함한다. 사이클로알킬 모이어티들은 3 내지 약 10개 탄소 원자를 포함할 수 있으나, 예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 고리 구조와 같은 5, 6 또는 7개 고리 탄소 원자들을 통상적으로 포함할 수 있다. 아릴 및 아릴렌 모이어티들은 통상적으로 페닐과 페닐렌 모이어티이다.

[0131] HTL은 단일 방향족 3차 아민 화합물들 또는 방향족 3차 아민 화합물들의 혼합물로 형성된다. 구체적으로, 구조식 (B)를 만족하는 트리아릴아민과 구조식 (D)와 같은 테트라아릴다이아민을 조합해서 사용할 수 있다. 트리아릴아민이 테트라아릴다이아민과 조합해서 사용될 때, 후자는 트리아릴아민과 전자 주입층 및 전자 수송층 사이에 삽입된 층으로 위치된다. 방향족 3차 아민들은 정공-주입 재료들로서 효과적이다. 효과적인 방향족 3차 아민들의 예는 다음과 같다;

[0132] 1,1-비스(4-다이-p-톨일아미노페닐)사이클로헥세인;

[0133] 1,1-비스(4-다이-p-톨일아미노페닐)-4-페닐사이클로헥세인;

[0134] 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;

[0135] 2,6-비스(다이-p-톨일아미노)나프탈렌;

[0136] 2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;

[0137] 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;

[0138] 2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아민]플로렌;

[0139] 4-(다이-p-톨일아미노)-4'-[4-(다이-p-톨일아미노)-스티릴]스틸벤;

[0140] 4,4'-비스(다이페닐아미노)퀴드리페닐;

[0141] 4,4''-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;

[0142] 4,4'-비스[N-(1-코로넬일)-N-페닐아미노]바이페닐;

[0143] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB);

- [0144] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB);
- [0145] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐;
- [0146] 4,4'-비스[N-(2-나프타아센일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0147] 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0148] 4,4'-비스[N-(2-퍼릴렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0149] 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0150] 4,4'-비스[N-(2-퍼릴렌)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0151] 4,4'-비스[N-(3-아세나프틸렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0152] 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0153] 4,4'-비스[N-(8-플루란테일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0154] 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0155] 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐;
- [0156] 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-파이렌일)아미노]바이페닐;
- [0157] 4,4',4'-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(m-TDATA);
- [0158] 비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메테인;
- [0159] N-페닐카바졸;
- [0160] N,N'-비스[4-(1,1'-바이페닐)-4-일페닐아미노]페닐-N,N'-다이-1-나프탈렌일-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0161] N,N'-비스[4-(다이-1-나프탈렌일아미노)페닐]-N,N'-다이-1-나프탈렌일-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0162] N,N'-비스[4-(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐-N,N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0163] N,N'-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N,N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0164] N,N'-다이-나프탈렌일-N,N'-비스[4-(1-나프탈렌일페닐아미노)페닐]-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0165] N,N'-다이-1-나프탈렌일-N,N'-비스[4-(2-나프탈렌일페닐아미노)페닐]-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0166] N,N,N'-트라이(p-톨일)아민;
- [0167] N,N,N,N'-테트라-p-톨일-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0168] N,N,N,N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0169] N,N,N,N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0170] N,N,N,N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐; 및
- [0171] N,N,N,N'-테트라(2-나프틸)-4,4'-다이아미노-p-터페닐.
- [0172] 다른 부류의 효과적인 정공-수송 재료들은 EP 1 009 041에 기술된 폴리사이클릭 방향족 화합물들을 포함한다. 올리고머 재료들을 포함하는 둘 이상의 아민 그룹들을 가진 3차 방향족 아민들이 사용될 수 있다. 또한, 폴리머 정공-수송 재료들은 폴리(N-바이닐카바졸)(PVK), 폴리티오펜, 폴리파이롤, 폴리아닐린 및 PEDOT/PSS로 불리는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)와 같은 코폴리머이다.
- [0173] HTL(132)의 두께는 5nm 내지 200nm, 바람직하게는 10nm 내지 150nm의 범위이다.
- [0174] 엑시톤 차단층(EBL)
- [0175] 선택적인 엑시톤- 또는 전자-차단층(도 1에 도시되지 않음)이 HTL과 LEL 사이에 존재할 수 있다. 이런 차단층들의 일부 적절한 예들은 미국출원 20060134460 A1에 기술된다.
- [0176] 발광층

[0177] US 4,769,292 및 5,935,721에 더욱 상세하게 기술된 대로, 도 1에 도시된 유기 EL 소자의 발광층(들)(LEL)(134)은 발광 재료를 포함하며, 전계발광은 이 영역에서 전자-정공 쌍 재결합의 결과로 일어난다. 발광층은 단일 재료로 이루어질 수 있으나, 더욱 일반적으로 전계발광 또는 발광 게스트 화합물(일반적으로 도펀트로 불림) 또는 화합물들로 도핑된 비-전계발광 화합물들(일반적으로 호스트로 불림)으로 이루어지며 발광은 주로 전계발광 화합물로부터 발생하며 임의의 컬러일 수 있다. 전계발광 화합물들은 비-전계발광 구성요소 재료 속에 0.01 내지 50%으로 코팅될 수 있으나, 통상적으로 0.01 내지 30% 및 더욱 통상적으로 0.01 내지 15%로 코팅될 수 있다. LEL의 두께는 임의의 적절한 두께일 수 있다. LEL의 두께는 0.1mm 내지 100mm의 범위일 수 있다.

[0178] 전계발광 구성요소로서 염료를 선택하는 중요한 상관관계는 최고 점유 분자궤도함수 및 최저 비점유 분자 궤도함수 사이의 에너지 차이로 정의되는 밴드 갭 전위의 비교이다. 비 전계발광 화합물로부터 전계발광 화합물 분자로의 효과적인 에너지 전달을 위해서, 필수 조건은 전계발광 화합물의 밴드 갭이 비 전계발광 화합물 또는 화합물들의 밴드 개보다 적어야 한다. 따라서, 적절한 호스트 재료의 선택은 방출된 빛의 특성과 효율에 대해 선택되는 전계발광 화합물의 전자적 특성들과 비교한 이의 전자적 특성들을 기초로 한다. 하기한 대로, 형광 및 인광 도펀트들은 각각에 대해 가장 적절한 호스트들이 다를 수 있도록 다른 전자적 특성들을 가진다. 그러나, 일부 경우에, 동일한 호스트 재료가 각 형태의 도펀트에 대해 효과적인 수 있다.

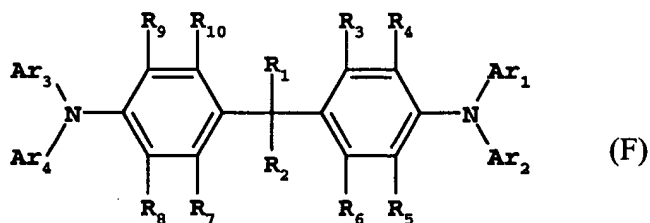
[0179] 사용될 비 전계발광 화합물들 및 발광 분자들은 US 4,768,292, US 5,141,671, US 5,150,006, US 5,151,629, US 5,405,709, US 5,484,922, US 5,593,788, US 5,645,948, US 5,683,823, US 5,755,999, US 5,928,802, US 5,935,720, US 5,935,721, 및 US 6,020,078에 기술된 것을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0180] a) 인광 발광층들.

[0181] 인광 LELs에 대한 적절한 호스트들은 삼중항 엑시톤의 전달이 호스트로부터 인광 도펀트(들)까지 효과적으로 일어나나 인광 도펀트(들)로부터 호스트로 효과적으로 일어나지 않도록 선택돼야 한다. 따라서, 호스트의 삼중항 에너지는 인광 도펀트의 삼중항 에너지들보다 높은 것이 바람직하다. 일반적으로 말하면, 큰 삼중항 에너지는 큰 광학 밴드 갭을 의미한다. 그러나, 호스트의 밴드 갭은 정공들의 주입에 대해 허용할 수 없는 장벽을 형성하고 OLED의 구동 전압에 허용할 수 없는 증가를 일으키도록 크게 선택돼서는 안 된다. 인광 LEL에서 호스트는, 정공 수송층에서 인광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 한, HTL(132)로 사용된 상기한 정공-수송 재료 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 인광 LEL에 사용된 호스트는 HTL(132)에 사용된 정공-수송 재료와 동일하거나 다를 수 있다. 일부 경우에, 인광 LEL에서 호스트는, 인광 도펀트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 한, 전자-수송 재료(이하에서 기술된 것임)를 적절하게 포함할 수 있다.

[0182] HTL(132) 속 상기한 정공-수송 재료들 이외에, 인광 LEL 속 플루란텐 이외에 보조 호스트로서 적절한 정공-수송 재료들의 여러 다른 부류가 있다.

[0183] 한 바람직한 호스트는 구조식(F)의 정공-수송 재료를 포함한다:



[0184]

[0185] 구조식(F)에서, R₁ 및 R₂는, R₁ 및 R₂이 연결되어 고리를 형성하는 경우, 치환기들을 나타낸다. 예를 들어, R₁ 및 R₂는 메틸기일 수 있거나 결합되어 사이클로헥실 고리를 형성할 수 있다.

[0186] Ar₁-Ar₄는, 예를 들어, 페닐기 또는 톨일기와 같은 독립적으로 선택된 방향족기들을 나타낸다;

[0187] R₃-R₁₀은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴기를 나타낸다.

[0188] 적절한 재료들의 예들은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다:

[0189] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)사이클로헥세인(TAPC);

[0190] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)사이클로펜테인;

[0191] 4,4'-(9H-플로렌-9-일리덴)비스[N,N-비스(4-메틸페닐)-벤젠아민];

[0192] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)-4-페닐사이클로헥세인;

[0193] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)-4-메틸사이클로헥세인;

[0194] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)-3-페닐프로페인;

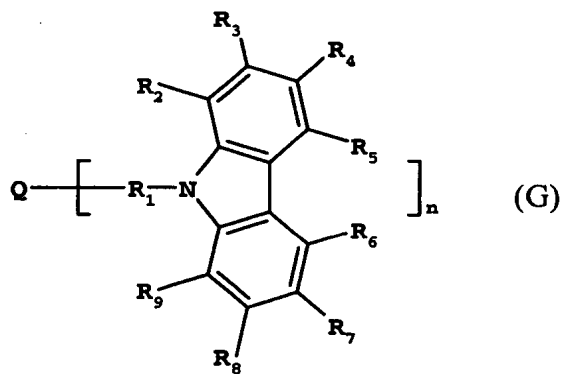
[0195] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메테인;

[0196] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)에테인;

[0197] 4-(4-다이에틸아미노페닐)트라이페닐메테인;

[0198] 4,4'-비스(4-다이에틸아미노페닐)다이페닐메테인.

[0199] 호스트로서 사용하기 적합한 효과적인 부류의 트리아릴아민들은 구조식(G)로 나타낸 것과 같은 카바졸 유도체들을 포함한다:



[0200]

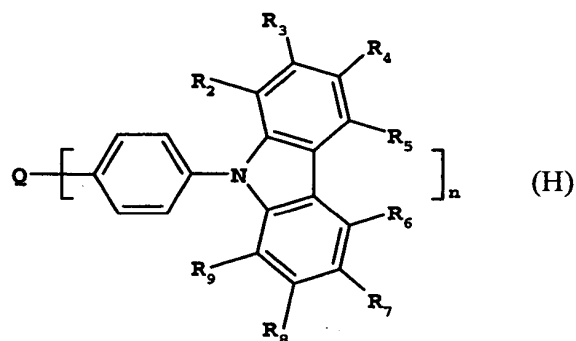
[0201] 구조식(G)에서, Q는 독립적으로 질소, 탄소, 아릴기 또는 치환된 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고;

[0202] R₁은 바람직하게는 아릴 또는 치환된 아릴기, 더욱 바람직하게는 페닐기, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페닐기이고;

[0203] R₂ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐기, 아릴 아민, 카바졸, 또는 치환된 카바졸이고;

[0204] 및 n은 1 내지 4로부터 선택된다.

[0205] 구조식(G)을 만족하는 카바졸들의 다른 효과적인 부류는 구조식(H)로 나타내어진다:



[0206]

[0207] 여기서:

[0208] n은 1 내지 4의 정수이고;

[0209] Q는 질소, 탄소, 아릴 또는 치환된 아릴기이고;

[0210] R₂ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐기, 아릴 아민, 카바졸, 및 치환된 카바졸이다.

[0211] 효과적인 치환된 카바졸들의 예는 다음과 같다;

[0212] 4-(9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민;

[0213] 9,9'-[5'-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐][1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-다이일]비스-9H-카바졸.

[0214] 9,9'-(2,2'-다이메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스-9H-카바졸(CDBP);

[0215] 9,9'-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일]비스-9H-카바졸(CBP);

[0216] 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸;

[0217] 9,9',9''-(1,3,5-벤젠트라이일)트리스-9H-카바졸;

[0218] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민];

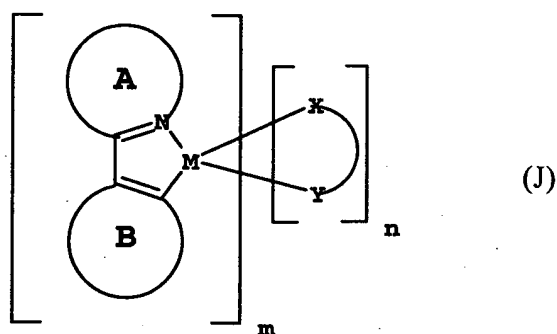
[0219] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민;

[0220] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민];

[0221] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민.

[0222] 인광 LELs에 적합한 호스트들의 상기 부류들은 형광 LELs에서도 호스트들로 사용될 수 있다.

[0223] 인광 LEL에서 사용하기 위한 적절한 인광 도펀트들은 아래 구조식(J)로 기술된 인광 재료들로부터 선택될 수 있다:



[0224]

[0225] 여기서:

[0226] A는 적어도 하나의 질소 원자를 함유하는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로사이클릭 고리이며;

[0227] B는 M에 치환된 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 또는 결합된 바이닐 탄소를 함유하는 고리이며;

[0228] X-Y는 음이온성 두자리 리간드이며;

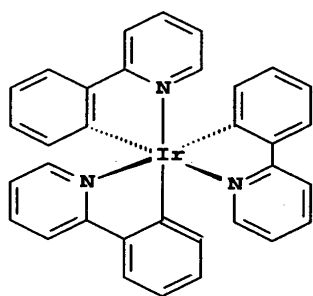
[0229] m은 1 내지 3의 정수이고

[0230] n은 0 내지 2의 정수이어서 M = Rh 또는 Ir인 경우 m+n = 3이며; 또는

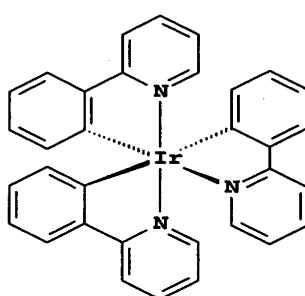
[0231] m은 1 내지 2의 정수이고 n은 0 내지 1의 정수이어서 M = Pt 또는 Pd인 경우 m+n = 2이다.

[0232] 구조식(J)에 따르는 화합물들은 중심 금속 원자가 하나 이상의 리간드들의 탄소 및 질소 원자들에 금속 원자를 결합함으로써 형성된 사이클릭 단위에 함유한다는 것을 나타내도록 C,N-(또는 C^N-) 고리형 금속 착물들로 불릴 수 있다. 구조식(J)에서 헤테로사이클릭 고리 A의 예들은 치환되거나 치환되지 않는 파이리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 파이리미딘, 인돌, 인다졸, 티아졸 및 옥사졸 고리들을 포함한다. 구조식(J)에서 고리 B의 예들은 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸, 티엔일, 벤조티엔일, 퓨란일 고리들을 포함한다. 구조식(J)에서 고리 B는 N-함유 고리가 구조식(J)에 도시된 대로 N 원자가 아닌 C 원자를 통해 M과 결합하는 경우, 파이리딘과 같은 N-함유 고리일 수 있다.

[0233] m = 3 및 n = 0인 구조식(J)에 다른 트리스-C,N-고리형 금속 착물의 예는 면(fac-) 또는 자오선(mer-) 이성질체들과 같은 입체 도면으로 아래 나타낸 트리스(2-페닐-파이리디나토-N,C^2-)이리듐(III)이다.



Fac



Mer

[0234]

[0235]

일반적으로, 면 이성질체들이 바람직한데 이는 자오선 이성질체들보다 더 높은 인광 양자 수율을 갖는 것을 종종 발견되기 때문이다. 구조식(J)에 따르는 트리스-C,N-고리형 금속 인광 재료들의 다른 예들은 트리스(2-(4'-메틸페닐)파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(3-페닐아이소퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-페닐퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(1-페닐퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(1-(4'-메틸페닐)아이소퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-((5'-페닐)-페닐)파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-(2'-벤조티엔일)파이리디나토-N,C^{3'})이리듐(III), 트리스(2-페닐-3,3'-다이메틸)인돌라토-N,C^{2'})Ir(III), 트리스(1-페닐-1H-인다졸라토-N,C^{2'})Ir(III)이다.

[0236]

이들 중, 트리스(1-페닐아이소퀴놀린)이리듐(III)(Ir(piq)₃)로 불림)은 본 발명에 특히 적합하다.

[0237]

트리스-C,N-고리형 금속 인광 재료들은 구조식(J)에 따르는 화합물들을 포함하며, 여기서 단음이온성 두자리 리간드 X-Y는 다른 C,N-고리형 금속 리간드이다. 예들은 비스(1-페닐아이소퀴놀리나토-N,C^{2'})(2-페닐파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 및 비스(2-페닐파이리디나토-N,C^{2'})(1-페닐아이소퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III)을 포함한다. 두 개의 다른 C,N-고리형 금속 리간드들을 함유하는 이런 트리스-C,N-고리형 금속 착물들의 합성은 다음 단계에 의해 편리하게 합성될 수 있다. 첫째, 비스-C,N-고리형 금속 다이이리듐 다이헬라이드 착물(또는 유사한 다이이리듐 착물)은 노노야마의 방법에 따라 제조된다(Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)). 둘째, 제 2, 유사하지 않은 C,N-고리형 금속 리간드의 아연 착물은 리튬 착물 또는 고리형 금속 리간드의 그리니야드 시약과 아연 할로젠화물의 반응에 의해 제조된다. 셋째, 이렇게 형성된 제 2 C,N-고리형 금속 리간드의 아연 착물은 이미 형성된 비스-C,N-고리형 금속 다이이리듐 다이헬라이드 착물과 반응하여 두 개의 다른 C,N-고리형 금속 리간드를 함유하는 트리스-C,N-고리형 금속 착물을 형성한다. 바람직하게는, 이렇게 얻은 두 개의 다른 C,N-고리형 금속 리간드를 함유하는 트리스-C,N-고리형 금속 착물은 금속(예를 들어, Ir)에 연결된 C 원자들이 다이메틸 설폭사이드와 같은 적절한 용매 속에서 가열하여 모두 상호간에 cis인 이성질체로 변환될 수 있다.

[0238]

구조식(J)에 따르는 적절한 인광 재료들은 C,N-고리형 금속 리간드(들) 이외에 C,N-고리형 금속이 아닌 단음이온성 두자리 리간드(들) X-Y를 포함한다. 일반적인 예들은 아세틸아세토네이트와 같은 베타-다이크토네이트 및 피콜리네이트와 같은 시프 염기이다. 구조식(J)에 따르는 이런 혼합된 리간드 착물들의 예들은 비스(2-페닐파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(아세틸아세토네이트), 비스(2-(2'-벤조티엔일)파이리디나토-N,C^{3'})이리듐(III)(아세틸아세토네이트), 및 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트)를 포함한다.

[0239]

구조식(J)에 따르는 다른 중요한 인광 재료들은 시스-비스(2-페닐파이리디나토-N,C^{2'})백금(II), 시스-비스(2-(2'-티엔일)파이리디나토-N,C^{3'})백금(II), 시스-비스(2-(2'-티엔일)퀴놀리나토-N,C^{5'})백금(II) 또는 (2-(4',6'-다이플루오로페닐)파이리디나토-N,C^{2'})백금(II)(아세틸아세토네이트)와 같은 C,N-사이클로금속화된 Pt(II) 착물들을 포함한다.

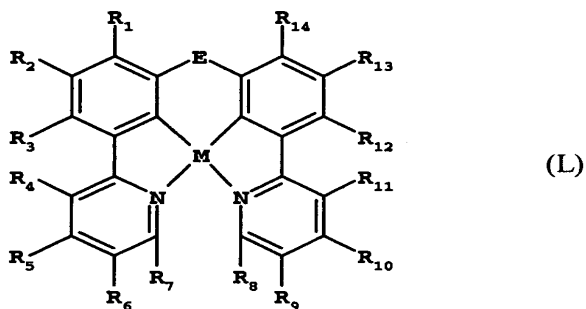
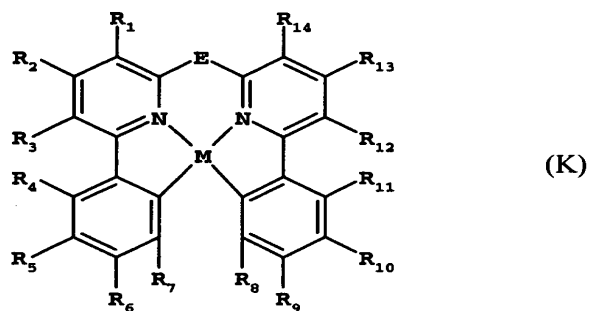
[0240]

구조식(J)에 따르는 C,N-고리형 금속 인광 재료들의 발광 파장들(컬러)은 원칙적으로 착물의 최저 에너지 광 전이 및 C,N-고리형 금속 리간드의 선택에 의해 좌우된다. 예를 들어, 2-페닐-파이리디나토-N,C^{2'} 착물들은 1-페닐-아이소퀴놀리나토-N,C^{2'} 착물들이 통상적인 적색 발광인 반면 통상적으로 녹색 발광이다. 하나 이상의 C,N-고리

형 금속 리간드를 가진 착물들의 경우에, 발광은 가장 긴 파장 발광의 특성을 가진 리간드의 발광일 것이다. 발광 파장들은 C,N-고리형 금속 리간드들 상의 치환기들의 효과들에 의해 추가로 이동할 수 있다. 예를 들어, N-함유 고리 A 상의 적절한 위치에 있는 전자 제공 그룹들 또는 C-함유 고리 B 상의 전자 수용 그룹들의 치환은 비치환된 C,N-고리형 금속 리간드 착물에 비해 발광을 청색-이동시키는 경향이 있다. 더 많은 전자 수용 특성들을 가진 구조식(J)에서 한자리 음이온성 리간드 X,Y를 선택하면 C,N-고리형 금속 리간드 착물의 발광을 청색-이동시키는 경향이 있다. C-함유 고리 B상에 전자 수용 특성들을 가진 단음이온성 두자리 리간드들과 전자 수용 치환기들을 가진 착물들의 예는 비스(2-4',6'-다이플루오로페닐)-파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트) 및 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-파이리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(테트라키스(1-피이라졸일)보레이트)를 포함한다.

[0241] 구조식(J)에 따르는 인광 재료들에서 중심 금속 원자는 Rh 또는 Ir($m + n = 3$) 및 Pd 또는 Pt($m + n = 2$)일 수 있다. 바람직한 금속 원자들은 Ir 및 Pt인데 이는 이들이 제 3 전이 종류인 원소들로 일반적으로 얻은 강한 스핀-오비트 결합 상호작용에 따라 더 높은 인광 양자 효율들을 나타내기 때문이다.

[0242] 구조식(J)로 나타내어진 두자리 C,N-고리형 금속 착물들 이외에, 여러 적절한 인광 재료들은 여러자리 C,N-고리형 금속 리간드들을 함유한다. 본 발명에 사용하기 적합한 세자리 리간드들을 가진 인광 재료들은 미국특허 제 6,824,859B1 및 참조로 전문이 본 발명에 포함된 참조문헌에 개시된다. 본 발명에 사용하기 적합한 네자리 리간드들을 가진 인광 재료들은 다음 구조식에 의해 기술된다:



[0243]

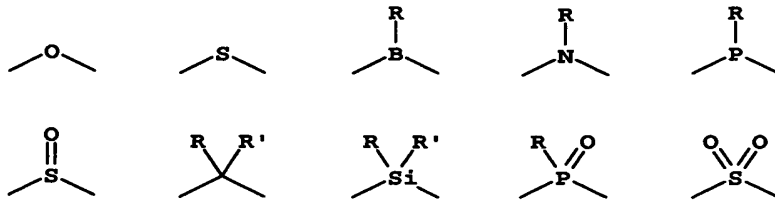
[0244] 여기서:

[0245] M은 Pt 또는 Pd이며;

[0246] R¹-R⁷은 수소 또는 R¹ 및 R², R² 및 R³, R³ 및 R⁴, R⁴ 및 R⁵, R⁵ 및 R⁶뿐만 아니라 R⁶ 및 R⁷이 결합하여 고리 그룹을 형성하는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내며;

[0247] R⁸-R¹⁴는 수소 또는 R⁸ 및 R⁹, R⁹ 및 R¹⁰, R¹⁰ 및 R¹¹, R¹¹ 및 R¹², R¹² 및 R¹³뿐만 아니라 R¹³ 및 R¹⁴가 결합되어 고리 그룹을 형성하는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내며;

[0248] E는 다음으로부터 선택된 브리징 그룹을 나타낸다:

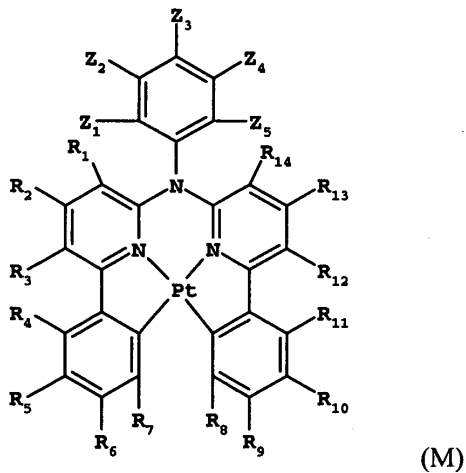


[0249]

[0250] 여기서:

[0251] R 및 R'는 수소 또는 R 및 R'가 결합하여 고리 그룹을 형성하는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타낸다.

[0252] 인광 도펀트로서 사용하기에 적합한 한 바람직한 네자리 C,N-고리형 금속 인광 재료는 다음 구조식으로 나타내어진다:



[0253]

[0254] 여기서:

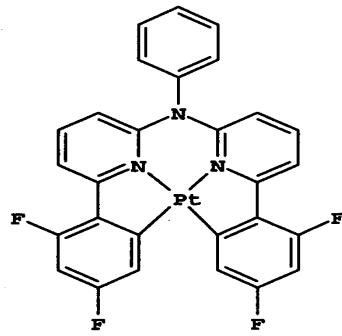
[0255] R^1 - R^7 은 수소 또는 R^1 및 R^2 , R^2 및 R^3 , R^3 및 R^4 , R^4 및 R^5 , R^5 및 R^6 뿐만 아니라 R^6 및 R^7 이 결합하여 고리 그룹을 형성하는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내며;

[0256] R^8 - R^{14} 는 수소 또는 R^8 및 R^9 , R^9 및 R^{10} , R^{10} 및 R^{11} , R^{11} 및 R^{12} , R^{12} 및 R^{13} 뿐만 아니라 R^{13} 및 R^{14} 가 결합되어 고리 그룹을 형성하는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내며;

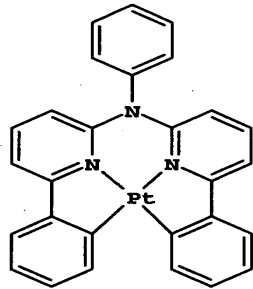
[0257] Z^1 - Z^5 는 수소 또는 Z^1 및 Z^2 , Z^2 및 Z^3 , Z^3 및 Z^4 뿐만 아니라 Z^4 및 Z^5 가 결합하여 고리 그룹을 형성하는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타낸다.

[0258] 본 발명에 사용하는데 적합한 네자리 C,N-고리형 금속 리간드들을 가진 인광 재료들의 구체적인 예들은 아래 나타낸 화합물(M-1), (M-2) 및 (M-3)를 포함한다.

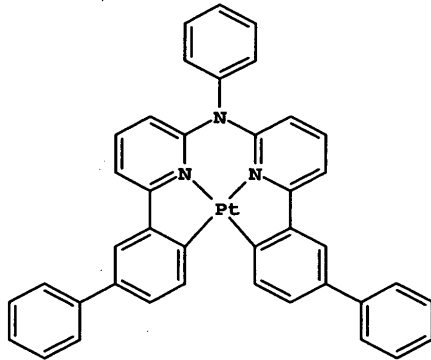
(M-1)



(M-2)



(M-3)



네자리 C,N-고리형 금속 리간드들을 가진 인광 재료들은 찬 아세트산과 같은 적절한 유기 용매 속에서 K_2PtCl_4 와 같은 원하는 금속의 염과 네자리 C,N-고리형 금속 리간드를 반응시켜 합성될 수 있다. 테트라뷰틸암모늄 클로라이드와 같은 테트라알킬암모늄 염은 반응을 가속하기 위한 상 전이 촉매로 사용될 수 있다.

C,N-고리형 금속 리간드를 포함하지 않는 다른 인광 재료들이 공지되어 있다. 말레오나이트릴다이티올레이트와 Pt(II), Ir(I) 및 Rh(I)의 인광 착물들이 보고되었다(Johnson et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 1795 (1983)). Re(I) 트라이카본일 다이이민 착물들은 매우 인광성인 것으로 알려져 있다(Wrighton and Morse, J. Am. Chem. Soc., 96, 998 (1974); Stufkens, Comments Inorg. Chem., 13, 359 (1992); Yam, Chem. Commun., 789 (2001)). 사이아노 리간드들과 바이파이리딜 또는 페난트롤린 리간드들을 포함하는 리간드들의 조합을 함유하는 Os(II) 착물들은 폴리머 OLED에서 입증되었다(Ma et al, Synthetic Metals, 94, 245 (1998)).

2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H, 23H-프로핀 백금(II)과 같은 포르피린 착물들은 효과적인 인광 도펀트이다.

효과적인 인광 재료들의 또 다른 예들은 Tb^{3+} 및 Eu^{3+} 와 같은 3가 란타넘족의 배위 착물들을 포함한다(Kido et al., Chem. Lett., 657 (1990); J. Alloys and Compounds, 192, 30 (1993); Jpn. J. Appl. Phys., 35, L394 (1996) and Appl. Phys. Lett., 65, 2124 (1994)).

인광 LEL에서 인광 도펀트는 LEL의 1 내지 20부피% 및 편리하게는 LEL의 2 내지 8부피%의 양으로 통상적으로 존재한다. 일부 실시예들에서, 인광 도펀트(들)는 하나 이상의 호스트 재료들에 부착될 수 있다. 호스트 재료들은 추가로 폴리머들일 수 있다. 인광 LEL의 두께는 0.5nm 보다 크고, 바람직하게는 1.0nm 내지 40nm의 범위이다.

플루란텐 유도체 및 인광 적색 발광 재료를 함유하는 LEL을 갖는 것 이외에, 본 발명의 OLED 디바이스에 형광 또는 인광일 수 있는 다른 추가 발광층들이 존재할 수 있다. 본 발명의 한 바람직한 실시예는 백색을 발광하는 하이브리드 OLED에 적어도 하나의 개별 형광 발광층(일반적으로 이하에서 기술됨)과 함께 본 발명의 적색 인광

층을 함유한다. 이런 실시예에서, 형광 발광층은 청색을 발광하는 것이 바람직하다.

b) 형광 발광층들

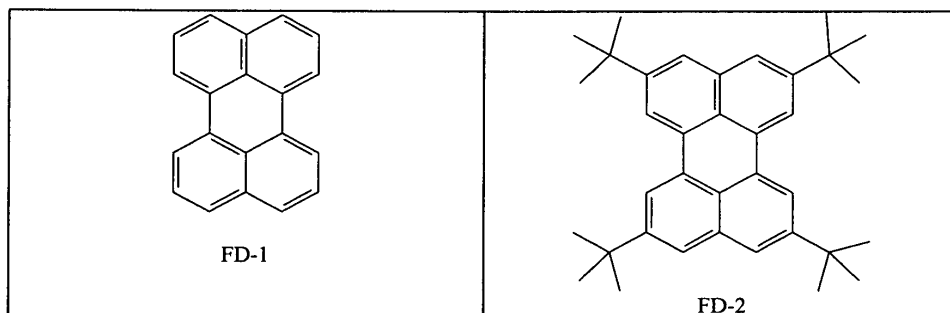
비록 "형광"이란 용어가 임의의 발광 재료를 기술하는데 일반적으로 사용되던, 이런 경우 일중항 여기 상태로부터 발광하는 재료를 의미한다. 형광 재료들은 인접 층들, 인접 픽셀들 또는 인광 재료와의 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명의 인광 재료들의 성능에 악영향을 줄 재료들을 선택하지 않도록 주의해야 한다. 당업자는 인접 층에서 형광 재료들의 농도들 및 삼중항 에너지들은 인광의 원치않는 소광을 막기 위해 적절하게 설정해야 한다.

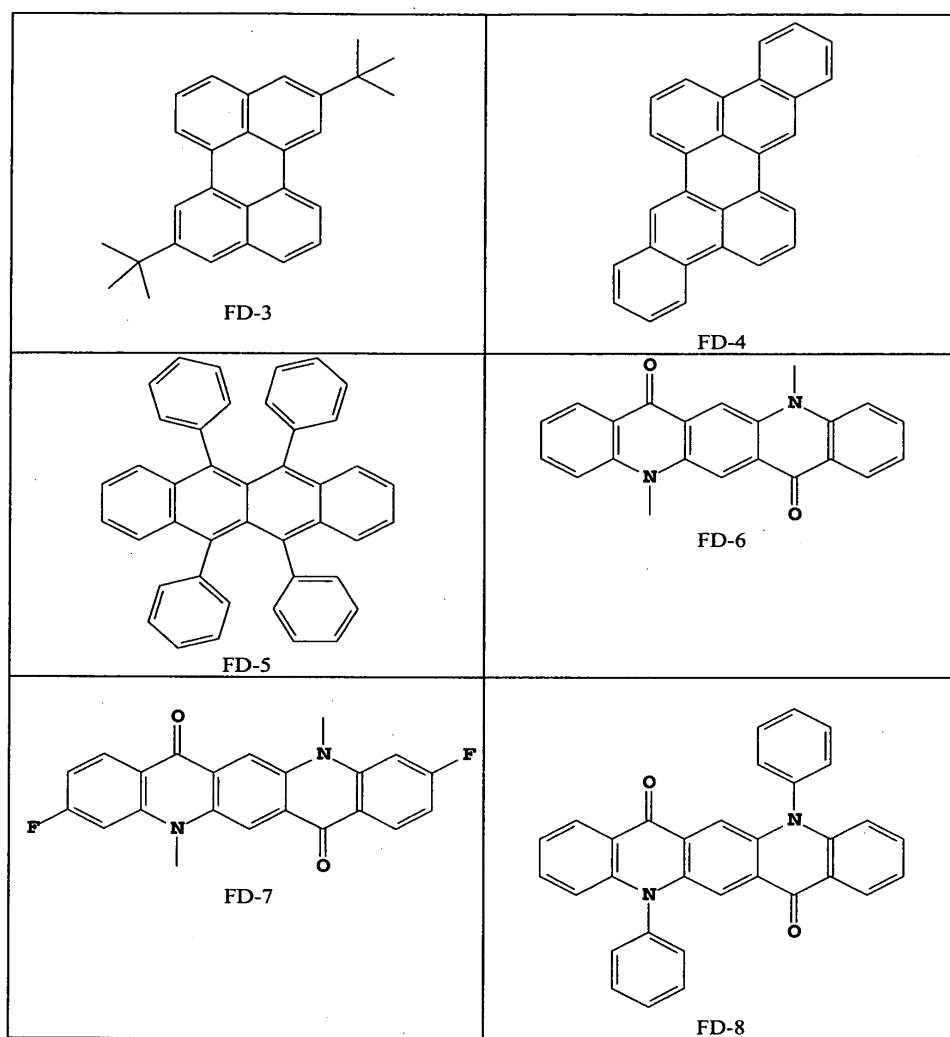
통상적으로, 형광 LEL은 적어도 하나의 호스트 및 적어도 하나의 형광 도펀트를 포함한다. 호스트는 정공-수송 재료 또는 상기한 인광 도펀트들에 대한 적절한 호스트들 중 임의의 것일 수 있거나 아래 정의한 대로 전자-수송 재료일 수 있다.

도펀트는, 예를 들어, WO 98/55561 A1, WO 00/18851 A1, WO 00/57676 A1, 및 WO 00/70655에 기술된 대로, 예를 들어, 전이 금속 착물들과 같은 고 형광 염료들로부터 통상적으로 선택된다.

효과적인 형광 도펀트들은 안트라센, 테트라센, 잔텐, 퍼릴렌, 페닐렌의 유도체, 다이사이아노메틸렌파이란 화합물들, 티오파이란 화합물들, 폴리메틴 화합물들, 파이릴륨 및 티아파이릴륨 화합물들, 알릴파이렌 화합물들, 아릴렌바이닐렌 화합물들, 페리플란텐 유도체들, 인데노퍼릴렌 유도체들, 비스(아진일)아민 붕소 화합물들, 비스(아진일)메테인 붕소 화합물들, 다이스티릴벤젠 유도체들, 다이스티릴바이페닐 유도체들, 다이스티릴아민 유도체들 및 카보스티릴 화합물들을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

일부 형광 발광 재료들은 안트라센, 테트라센, 잔텐, 퍼릴렌, 루브렌, 쿠마린, 로다민 및 퀴나크리돈의 유도체, 다이사이아노메틸렌파이란 화합물들, 티오파이란 화합물들, 폴리메틴 화합물들, 파이릴륨 및 티아파이릴륨 화합물들, 플루오렌 유도체들, 페리플란텐 유도체들, 인데노퍼릴렌 유도체들, 비스(아진일)아민 붕소 화합물들, 비스(아진일)메테인 붕소 화합물들(미국특허 제 5,121,029호에 기술) 및 카보스티릴 화합물들을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 효과적인 재료들의 예시적인 예는 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다:



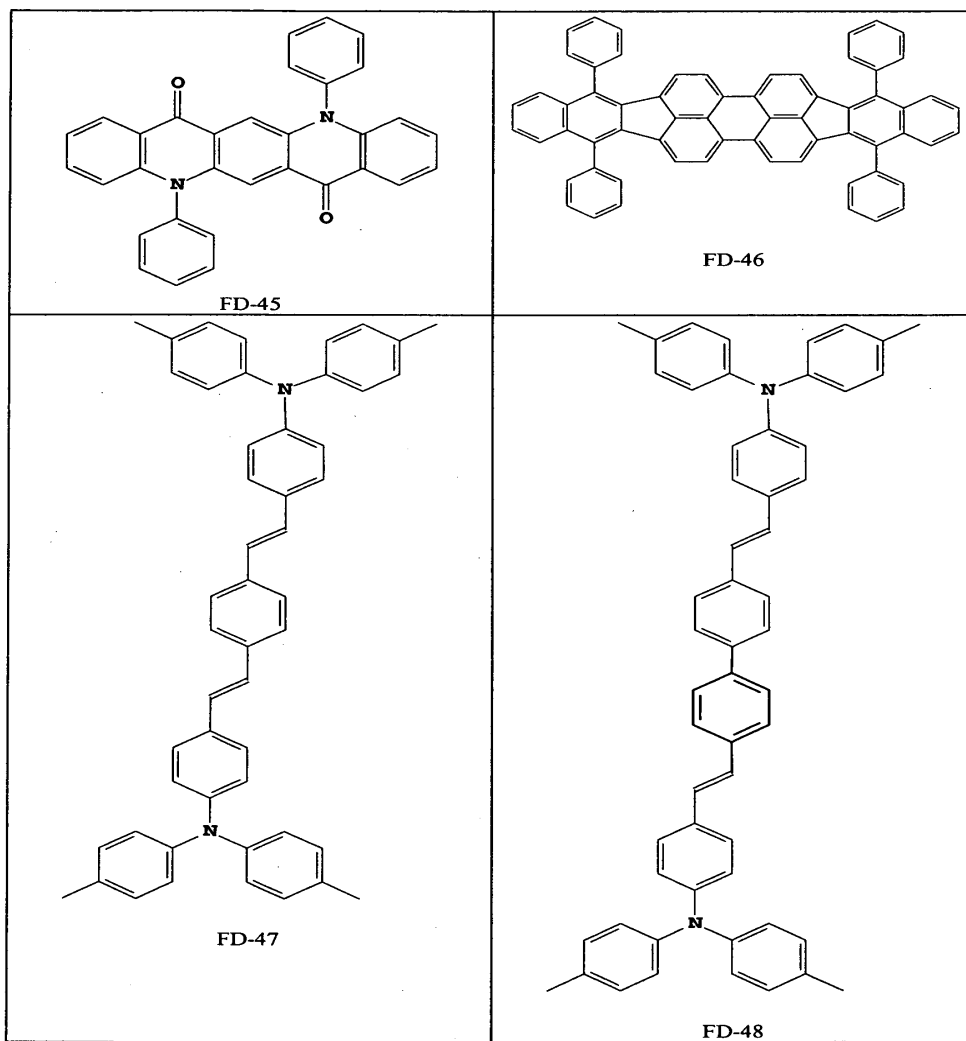


[0274]

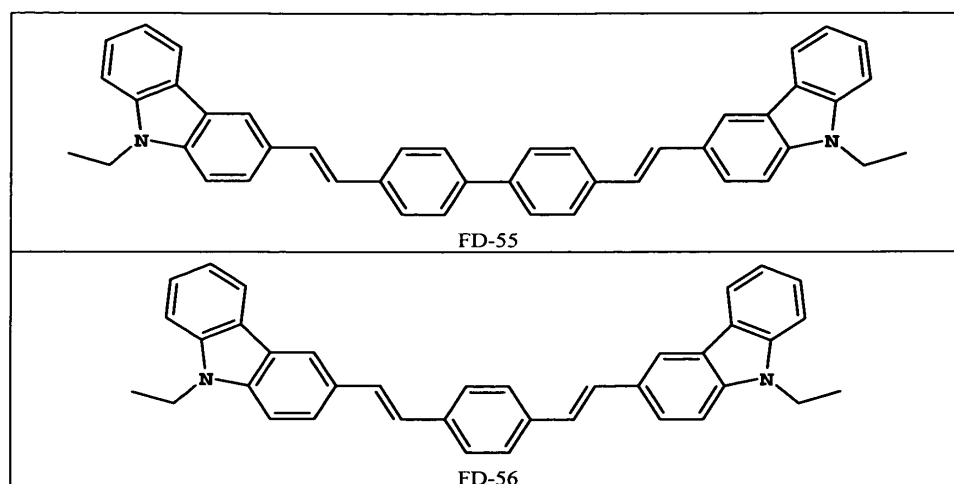
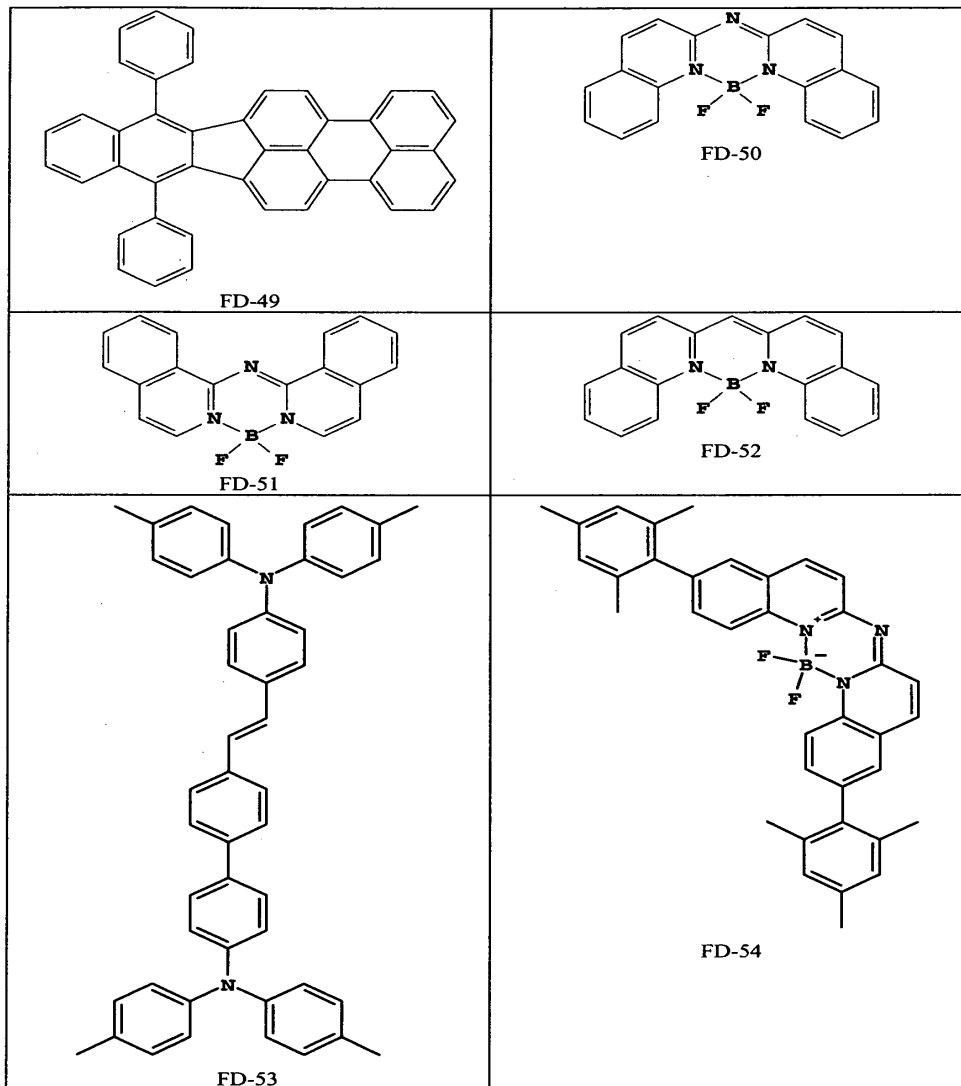
FD-9	X	R1	R2	FD-13	X	R1	R2
FD-10	O	H	H	FD-24	O	H	Methyl
FD-11	O	Methyl	H	FD-25	O	Methyl	H
FD-12	O	Methyl	Methyl	FD-26	O	Methyl	Methyl
FD-13	O	H	t-butyl	FD-27	O	H	t-butyl
FD-14	O	t-butyl	H	FD-28	O	t-butyl	H
FD-15	O	t-butyl	t-butyl	FD-29	O	t-butyl	t-butyl
FD-16	S	H	H	FD-30	S	H	H
FD-17	S	H	Methyl	FD-31	S	H	Methyl
FD-18	S	Methyl	H	FD-32	S	Methyl	H
FD-19	S	Methyl	Methyl	FD-33	S	Methyl	Methyl
FD-20	S	H	t-butyl	FD-34	S	H	t-butyl
FD-21	S	t-butyl	H	FD-35	S	t-butyl	H
FD-22	S	t-butyl	t-butyl	FD-36	S	t-butyl	t-butyl

FD-37	R	FD-41	R
FD-38	phenyl	FD-42	phenyl
FD-39	methyl	FD-43	methyl
FD-40	t-butyl	FD-44	t-butyl
	mesityl		mesityl

[0275]



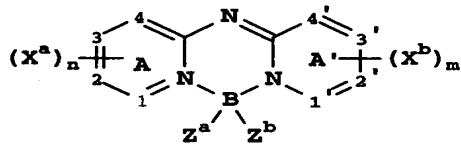
[0276]



바람직한 형광 청색 도펀트들은 Chen, Shi, and Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials," Macromol. Symp. 125, 1 (1997)와 본 발명에서 인용한 참고문헌; Hung and Chen, "Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices," Mat. Sci. and Eng. R39, 143 (2002) 및 본 발명에서 인용한 참조문헌에서 발견할 수 있다. FD-46 및 FD-49는 고리연결된 (annulated) 고리들을 가진 플루란텐 유도체들이라는 것을 알아야 한다.

특히 바람직한 부류의 청색 발광 형광 도펀트들은 비스(아진일)아민 붕소 착물로 알려진 구조식(N)으로 나타내

어지고 US 6,661,023에 기술된다.



Formula (N)

여기서:

A 및 A'는 적어도 하나의 질소를 포함하는 6-원 방향족 고리 시스템에 해당하는 독립된 아진 고리 시스템을 나타낸다;

X^a 및 X^b 는 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내고, 이중 둘은 결합되어 A 또는 A'와 접합된 고리를 형성하며;

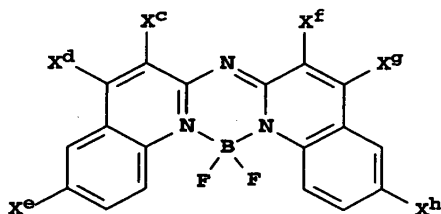
m 및 n은 독립적으로 0 내지 4이고;

Z^a 및 Z^b 는 독립적으로 선택된 치환기들이며;

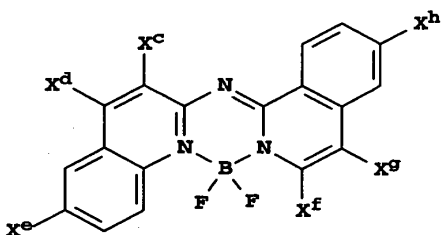
1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 탄소 또는 질소 원자로 독립적으로 선택된다.

바람직하게는, 아진 고리들은 퀴놀린일 또는 아이소퀴놀린일 고리여서 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 모두 탄소이며; m 및 n은 2 이상이며; X^a 및 X^b 는 결합되어 방향족 고리를 형성하는 적어도 두 개의 탄소 치환기들을 나타낸다. 바람직하게는, Z^a 및 Z^b 는 플루오린 원자들이다.

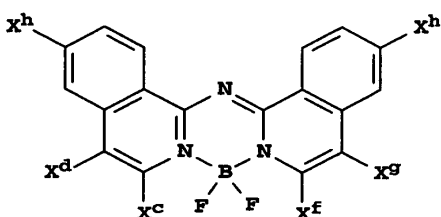
바람직한 실시예들은 두 접합된 고리 시스템이 퀴놀린 또는 아이소퀴놀린 시스템인 디바이스들을 더 포함하며; 아릴 또는 헤테로사이클릴 치환기는 페닐기이고; 결합되어 6-6 접합 고리를 형성하는 적어도 두 개의 X_a 그룹 및 X_b 그룹에 존재하며, 접합된 고리 시스템들은 각각 1-2, 3-4, 1'-2' 또는 3'-4' 위치에서 접합되며; 접합된 고리의 하나 또는 모두는 페닐기로 치환되며; 도판트는 구조식(N-a), (N-b) 또는 (N-c)에 도시된다.



Formula (N-a)



Formula (N-b)



Formula (N-c)

여기서:

[0292] X^c , X^d , X^e , X^f , X^g 및 X^h 는 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기이고, 이의 하나는 아릴 또는 헤테로사이클릭 그룹이어야 한다.

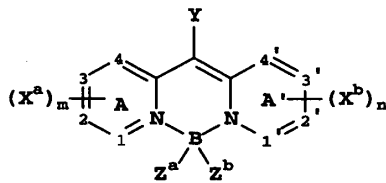
[0293] 바람직하게는, 아진 고리들은 퀴놀린일 또는 아이소퀴놀린일 고리여서 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 모두 탄소이며; m 및 n은 2 이상이며; X^a 및 X^b 는 결합되어 방향족 고리를 형성하는 적어도 두 개의 탄소 치환기들을 나타낸다. 바람직하게는, Z^a 및 Z^b 는 플루오린 원자들이다.

[0294] 이들 중에서, 화합물 FD-54가 특히 효과적이다.

[0295] 쿠마린들은 미국특허 제 4,769,292호 및 제 6,020,978호에서 탕 등에 의해 기술된 대로 녹색 발광 도펀트들의 효과적인 부류를 나타낸다. 녹색 도펀트들 또는 발광 재료들은 호스트 재료 속에 0.01 내지 50중량%, 통상적으로 0.01 내지 30중량% 및 더욱 통상적으로 0.01 내지 15중량%으로 코팅될 수 있다. 효과적인 녹색-발광 쿠마린들의 예들은 C545T 및 C545TB를 포함한다. 퀴나크리돈들은 녹색 발광 도펀트들의 다른 효과적인 부류를 나타낸다. 효과적인 퀴나크리돈들은 미국특허 제 5,593,788호, 공개공보 JP 09-13026A 및 전문이 본 발명에 포함된 "녹색 유기 발광 다이오드를 함유하는 디바이스"라는 제목으로, 엘리아 코심베스쿠에 의해 2002년 6월27일 출원된 공동으로 양도된 미국출원 일련번호 제 10.184,356호에 기술된다.

[0296] 특히 효과적인 녹색 발광 퀴나크리돈들의 예는 FD-7 및 FD-8이다.

[0297] 구조식(N-d)은 본 발명에서 효과적인 녹색 발광 도펀트들의 다른 부류를 나타낸다.



Formula (N-d)

[0298]

[0299] 여기서:

[0300] A 및 A'는 적어도 하나의 질소를 포함하는 6-원 방향족 고리 시스템에 해당하는 독립된 아진 고리 시스템을 나타낸다;

[0301] X^a 및 X^b 는 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내고, 이중 둘은 결합되어 A 또는 A'와 접합된 고리를 형성하며;

[0302] m 및 n은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0303] Y는 H 또는 치환기이며;

[0304] Z^a 및 Z^b 는 독립적으로 선택된 치환기들이며;

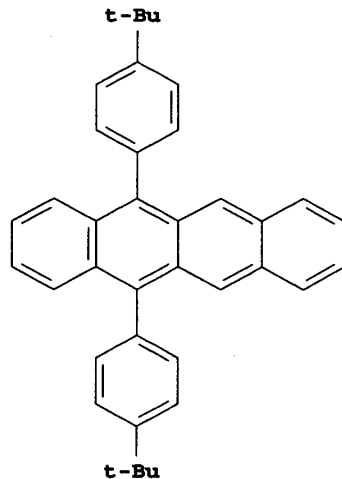
[0305] 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 탄소 또는 질소 원자로 독립적으로 선택된다.

[0306] 디바이스에서, 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 편리하게 모두 탄소 원자들이다. 디바이스는 결합되어 접합된 고리를 형성하는 치환기들을 함유하는 고리 A 또는 A'의 적어도 하나 또는 둘 다를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 한 효과적인 실시예에서, 할로겐화물 및 알킬, 아릴, 알콕시 및 아릴옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 X^a 또는 X^b 그룹이 존재한다. 다른 실시예에서, 플루오린 및 알킬, 아릴, 알콕시 및 아릴옥시 그룹들로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된 Z^a 및 Z^b 그룹이 존재한다. 바람직한 실시예는 Z^a 및 Z^b 가 F인 것이다. Y는 적절하게 수소 또는 알킬, 아릴 또는 헤테로사이클릭 그룹과 같은 치환기이다.

[0307] 이런 화합물들의 발광 파장은 컬러 목적, 즉 녹색을 충족하기 위해 중앙 비스(아진일)메텐 붕소 그룹 주위에 적절한 치환에 의해 어느 정도 조절될 수 있다. 효과적인 재료들의 일부 예들은 FD-50, FD-51 및 FD-52이다.

[0308] 나프타센들 및 이의 유도체들은 발광 도펀트들의 효과적인 부류를 나타내며, 안정제들로도 사용될 수 있다. 이런 도펀트 재료들은 호스트 재료 속에 0.01 내지 50중량%, 통상적으로 0.01 내지 30중량% 및 더욱 통상적으로 0.01 내지 15중량%으로 코팅될 수 있다. 나프타센 유도체 YD-1(t-BuDPN)은 안정제로서 사용된 도펀트 재료의 한 예이다.

YD-1

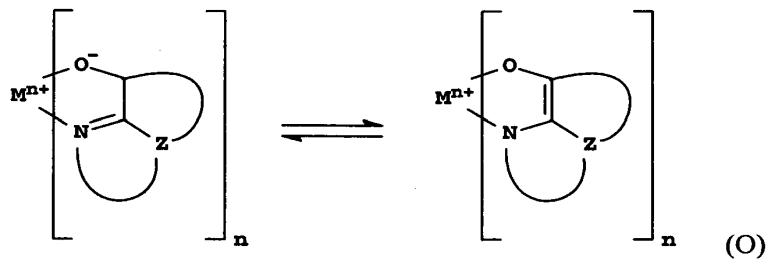


[0309]

[0310] 이런 부류의 재료들의 일부 예들은 호스트 재료들뿐만 아니라 도펀트들로서 적합하다. 예를 들어, US6773832 또는 US6720092 참조. 이의 구체적인 예는 루브렌(FD-5)일 수 있다.

[0311] 다른 부류의 효과적인 도펀트들은 퍼릴렌 유도체들이며; 예를 들어, US6689493 참조. 구체적인 예는 FD-46이다.

[0312] 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착물들 및 유사한 유도체(구조식 O)는 전계발광을 지원할 수 있는 효과적인 비 전계 발광 호스트 화합물의 한 부류를 구성하며, 예를 들어, 녹색, 황색, 오렌지색 및 적색인 500nm 보다 긴 파장들의 형광 발광에 특히 적합하다.



[0313]

[0314] 여기서:

[0315] M은 금속을 나타내고;

[0316] n은 1 내지 4의 정수이고,

[0317] Z는 각각의 경우에 독립적으로 적어도 두 개의 접합된 방향족 고리를 가진 중심부를 형성하는 원자들을 나타낸다.

[0318] 상기로부터, 금속은 1가, 2가 또는 3가 금속일 수 있다는 것이 명백하다. 예를 들어, 금속은 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리 토금속; 또는 붕소 또는 알루미늄과 같은 토금속일 수 있다. 효과적인 킬레이트 금속으로 공지된 일반적으로 임의의 1가, 2가 또는 3가 금속이 사용될 수 있다.

[0319] Z는 적어도 두 개의 접합된 방향족 고리를 포함하는 이형고리 중심부를 형성하며, 이중 적어도 하나는 아졸 또는 아진 고리이다. 지방족 또는 방향족 고리 모두를 포함하는 추가 고리들은 필요한 경우, 두 개의 필요한 고리와 접합될 수 있다. 기능에 대한 항상 없이 분자 부피가 증가하는 것을 피하기 위해서, 고리 원자들의 수는 18 개 미만으로 주로 유지된다.

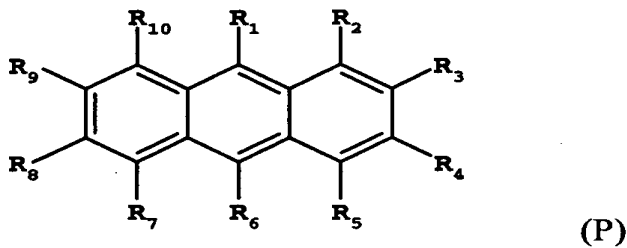
[0320] 효과적인 킬레이트화 옥시노이드 화합물들의 예는 다음과 같다:

[0321] 0-1: 알루미늄 트리스옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Aluminum trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)aluminum(III)])

[0322] 0-2: 마그네슘 비스옥신[알리아스, 비스(8-퀴놀리노라토)망간(II)](Magnesium bisoxine [alias, bis(8-quinolinolato)magnesium(II)])

[0323] 0-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리노라토]아연(II)](Bis[benzo{f}-8-quinolinolato]zinc (II))

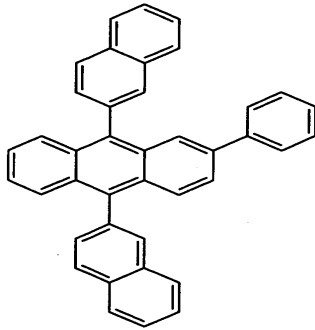
- [0324] 0-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)- μ -옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)(Bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)- μ -oxo-bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum(III))
- [0325] 0-5: 인듐 트리스옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)인듐](Indium trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)indium])
- [0326] 0-6: 알루미늄 트리스(5-메톡실옥신)[알리아스, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Aluminum tris(5-methyloxine) [alias, tris(5-methyl-8-quinolinolato) aluminum(III)])
- [0327] 0-7: 리튬 옥신[알리아스, (8-퀴놀리노라토)리튬(I)](Lithium oxine [alias, (8-quinolinolato)lithium(I)])
- [0328] 0-8: 갈륨 옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)갈륨(III)](Gallium oxine [alias, tris(8-quinolinolato)gallium(III)])
- [0329] 0-9: 지르코늄 옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)지르코늄(IV)](Zirconium oxine [alias, tetra(8-quinolinolato)zirconium(IV)])
- [0330] 0-10: 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolatoaluminum (III))
- [0331] 구조식(P)에 따르는 안트라센 유도체들은 LEL에서 매우 효과적인 재료들이다:



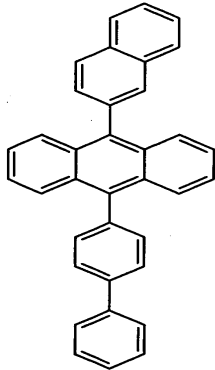
- [0332] 여기서:
- [0333] R₁-R₁₀은 수소, 1-24개 탄소 원자의 방향족기는 1-24개 탄소 원자의 방향족기로부터 독립적으로 선택된다. R₁ 및 R₆가 페닐, 바이페닐 또는 나프틸이고, R₃가 페닐, 치환된 페닐 또는 나프틸이고 R₂, R₄, R₅, R₇-R₁₀이 모두 수소인 화합물들이 특히 바람직하다. 이런 안트라센 호스트들은 뛰어난 전자 수송 특성들을 가진 것으로 알려져 있다.
- [0335] 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센의 유도체들이 특히 바람직하다. 예시적인 예들은 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센(ADN) 및 2-t-뷰틸-9,10-다이-(2-나프틸)안트라센(TBADN)을 포함한다. 미국특허 제 5,927,247호에 기술된 대로 다이페닐안트라센 및 이의 유도체들과 같은 다른 안트라센 유도체들은 LEL에서 비 전계발광 화합물로서 효과적일 수 있다. 미국특허 제 5,121,029호 및 JP 08333569에 개시된 스티릴아릴렌 유도체들은 효과적인 비 전계발광 재료들이다. 예를 들어, 9,10-비스[4-(2,2-다이페닐에텐일)페닐]안트라센, 4,4'-비스(2,2-다이페닐에텐일)-1,1'-바이페닐(DPVBi) 및 EP 681, 019에 기술된 페닐안트라센 유도체가 효과적인 비 전계발광 재료들이다.

[0336] 적절한 안트라센들의 일부 예시적인 예들은 다음이다:

(P-1)

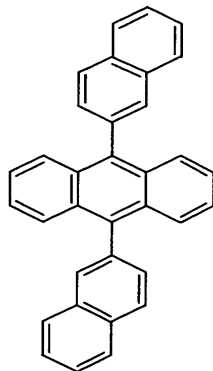


(P-2)

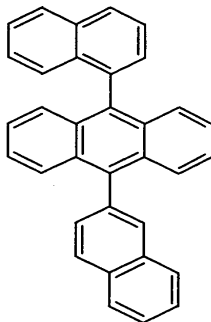


[0337]

(P-3)



(P-4)



[0338]

[0339] 스페이스 층

[0340] 스페이스 층들은, 존재할 때, LEL과 직접 접촉하게 위치된다. 이들은 LEL의 양극 또는 음극 면상 또는 두 면상에 위치될 수 있다. 이들은 통상적으로 어떠한 발광 도펀트들도 포함하지 않는다. 하나 이상의 재료들이 사용될 수 있고 상기한 대로 정공-수송 재료 또는 하기한 대로 전자-수송 재료일 수 있다. 인광 LEL 옆에 위치하면, 스페이스 층에 있는 재료는 LEL에 있는 인광 도펀트의 삼중항 에너지보다 더 높은 삼중항 에너지를 가져야 한다. 가장 바람직하게는, 스페이스 층에 있는 재료들은 인접 LEL에 있는 호스트로서 사용된 것과 동일할 것이다. 따라서, 개시된 호스트 재료들 중 임의의 것이 스페이스 층에 사용하기에 적합한 것으로 기술되어 있다. 스페이스 층은 얇아야 하는데; 적어도 0.1nm이나, 1.0nm 내지 20nm의 범위가 바람직하다.

[0341] 정공-차단층(HBL)

[0342] 인광 이미터를 함유하는 LEL이 존재할 때, 엑시톤들을 가두고 LEL에 재결합 사건들을 돕기 위해 전자-수송층(136)과 발광층(134) 사이에 정공-차단층(135)을 위치시키는데 바람직하다. 이런 경우, 보조 호스트들로부터 정공-차단층 속으로 정공 이동에 대한 에너지 장벽이 있어야 하며, 전자들은 정공-차단층으로부터 보조-호스트 재료들과 인광 이미터를 포함하는 발광층 속으로 쉽게 통과해야 한다. 정공-차단 재료의 삼중항 에너지는 인광 재료의 삼중항 에너지보다 커야하는 것이 더욱 바람직하다. 적절한 정공-차단 재료들은 WO 00/70655A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1에 기술된다. 효과적인 정공-차단 재료들의 두 예는 바토쿠프로인(BCP) 및 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III)(BA1q)이다. BA1q 이외의 금속 착물들은 US 20030068528에 기술된 대로 정공들과 엑시톤들을 차단하는 것으로 알려져 있다. 정공-차단층이 사용될 때, 이의 두께는 2 내지 100nm 및 적절하게는 5 내지 10nm일 수 있다.

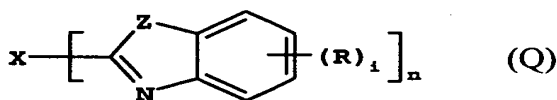
[0343] 전자 수송층

[0344] 전자-수송층(136)은 구조식(I)의 플루란텐 유도체만 구성될 수 있거나 다른 적절한 재료들과 플루란텐의 혼합물일 수 있다. 다른 재료에 대한 플루란텐의 부피% 비율은 1% 내지 99%, 더욱 적절하게는 적어도 10% 및 통상적으로, 적어도 30%일 수 있다. 사용된 플루란텐 또는 임의의 다른 재료들은 LEL에서 사용된 것과 동일하거나 다를 수 있다. ETL(136)은 선택적으로 하부층들로 나눌 수 있다.

[0345] 전자-수송 재료들의 안트라센 부류는 본 발명의 플루란텐과 조합하여 특히 바람직하다. 이런 안트라센 전자 수송 유도체들은 LEL에 대한 호스트 재료들과 함께 상기한 구조식(P)으로 나타내어진다.

[0346] 이미 기술된 전자-수송 재료들 중 임의의 것 이외에, ETL에 사용하는데 적합한 것으로 알려진 임의의 다른 재료들도 사용될 수 있다. 킬레이트된 옥시노이드 화합물들, 안트라센 유도체들, 파이리딘-기초 재료들, 이미다졸들, 옥사졸들, 티아졸들 및 이들의 유도체, 폴리벤조바이사졸, 사이아노-함유 폴리머들 및 과불소화 재료들을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 다른 전자-수송 재료들은 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 다양한 뷰타다이엔 유도체들 및 미국특허 제 4,539,507호에 기술된 다양한 헤테로사이클릭 광학 광택제를 포함한다.

[0347] 바람직한 부류의 벤자졸들은 미국특허 제 5,645,948호 및 제 5,766,779호에서 쉬 등에 의해 기술된다. 이런 화합물들은 구조식(Q)로 나타내어진다:



[0348]

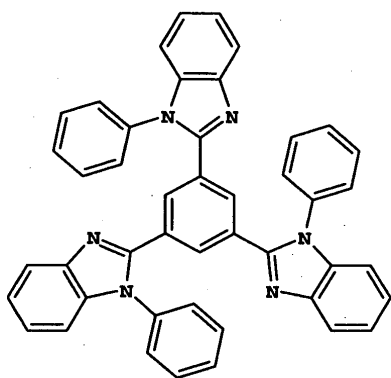
[0349] 구조식(Q)에서, n은 2 내지 8로부터 선택되며 i는 1-5로부터 선택되며;

[0350] Z는 독립적으로 0, NR 또는 S이고;

[0351] R은 개별적으로 수소; 1 내지 24개 탄소 원자의 알킬, 예를 들어, 프로필, t-부틸, 헵틸 등; 5 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 헤테로-원자 치환된 아릴, 예를 들어, 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 티엔일, 파이리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 접합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자들이고; 및

[0352] X는 여러 벤자졸들과 함께 킬레결합되거나 킬레결합되지 않는 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴로 이루어진 연결 단위이다.

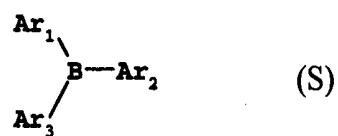
[0353] 효과적인 벤자졸의 한 예는 아래 구조식(Q-1)으로 나타난 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)이다:



(Q-1)

전자-수송 재료들의 다른 적절한 부류는 이미 논의한 대로 구조식(R)로 나타낸 다양한 치환된 페난트롤린들을 포함한다.

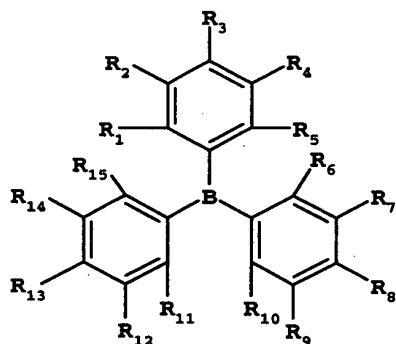
전자-수송 재료로 작동하는 적절한 트리아릴보레인은 구조식(S)을 가진 화합물들로부터 선택될 수 있다:



(S)

여기서:

Ar₁ 내지 Ar₃는 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 하이드로카보사이클릭 그룹 또는 방향족 헤테로사이클릭 그룹이다. 상기 구조를 갖는 화합물들이 구조식(S-1)으로부터 선택되는 것이 바람직하다:



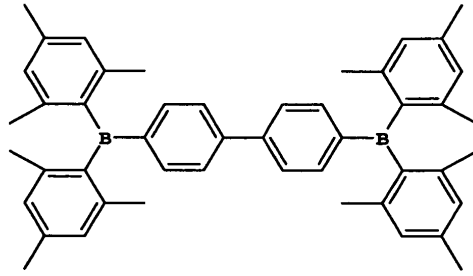
(S-1)

여기서:

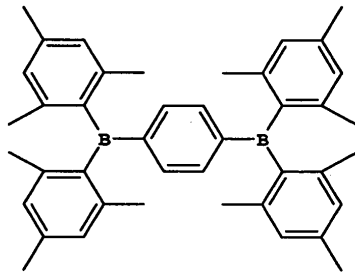
R₁-R₁₅는 독립적으로 수소, 플루오로, 사이아노, 트라이플루오로메틸, 설펜일, 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴기이다.

[0363] 트라이아릴보레인의 구체적인 대표적 실시예들은 다음을 포함한다:

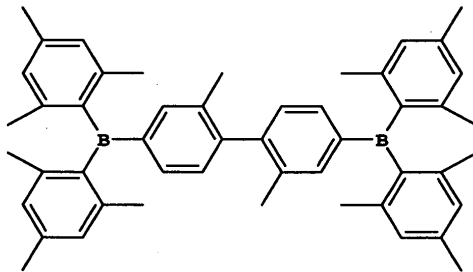
(S-1)



(S-2)

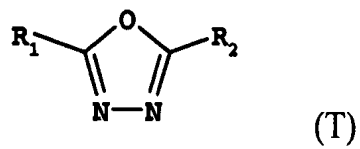


(S-3)



[0364]

[0365] 전자-수송 재료는 구조식(T)의 치환된 1,3,4-옥사다리아졸로부터 선택될 수 있다:



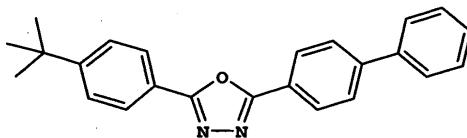
[0366]

[0367] 여기서:

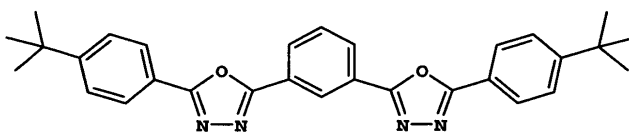
[0368] R₁ 및 R₂는 개별적으로 수소; 1 내지 24개 탄소 원자의 알킬, 예를 들어, 프로필, t-부틸, 헵틸 등; 5 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 헤테로-원자 치환된 아릴, 예를 들어, 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 티엔일, 파이리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 접합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자들이다.

[0369] 효과적인 치환된 옥사다리아졸들의 예는 다음과 같다:

(T-1)

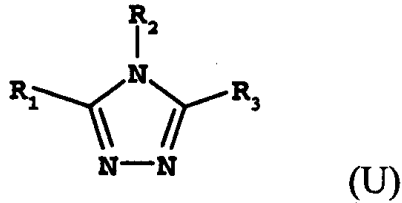


(T-2)



[0370]

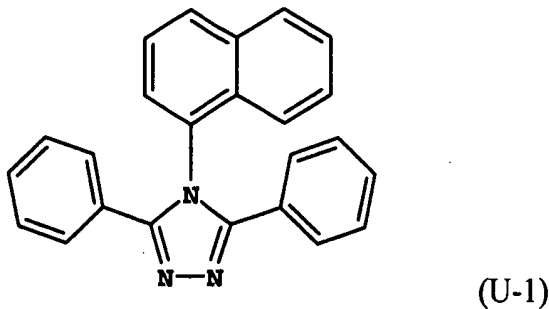
[0371] 전자-수송 재료는 구조식(U)에 따르는 치환된 1,2,4-트리아졸로부터 선택될 수 있다:



[0372]

[0373] 여기서:

[0374] R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴 또는 치환된 아릴기이며 R₁-R₃ 중 적어도 하나는 아릴기 또는 치환된 아릴기이다. 효과적인 트리아졸의 한 예는 구조식(U-1)으로 나타낸 3-페닐-4-(1-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸이다:



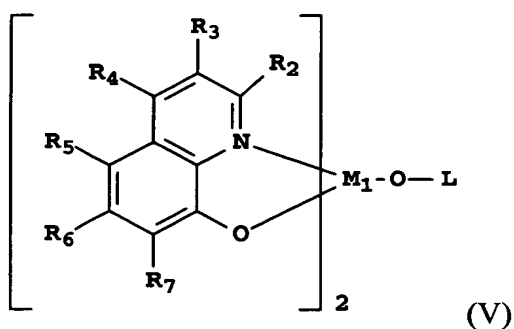
[0375]

[0376] 전자-수송 재료는 치환된 1,3,5-트리아진들로부터 선택될 수 있다. 적절한 재료들의 예들은 다음이다:

- [0377] 2,4,6-트리스(다이페닐아미노)-1,3,5-트리아진;
- [0378] 2,4,6-트라이카바졸로-1,3,5-트리아진;
- [0379] 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;
- [0380] 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;
- [0381] 4,4',6,6'-테트라페닐-2,2'-바이-1,3,5-트리아진;
- [0382] 2,4,6-트리스([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-1,3,5-트리아진.

[0383] 또한, LEL에서 호스트 재료들로서 효과적인 구조식(0)의 옥신 자체의 킬레이트(통상적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 불림)를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물들 중 임의의 것은 ETL에 사용하는데 적합하다.

[0384] 높은 삼중항 에너지를 가진 일부 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물들은 전자-수송 재료들로서 특히 효과적일 수 있다. 이런 재료들은 인광 층들을 위한 적절한 호스트들이다. 높은 삼중항 에너지 수준들을 가진 특히 효과적인 알루미늄 또는 갈륨 착물 재료들은 구조식(V)로 나타내어진다.



[0385]

[0386] 구조식(V)에서, M1은 Al 또는 Ga를 나타낸다. R₂-R₇은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다. 바람직

하계는, R₂는 전자-제공 그룹을 나타낸다. 적절하게는, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 전자 제공 치환기를 나타낸다. 바람직한 전자-제공 그룹은 메틸과 같은 알킬이다. 바람직하게는, R₅, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 전자-수용 그룹을 나타낸다. 인접한 치환기들, R₂-R₇은 결합하여 고리 그룹을 형성할 수 있다. L은 산소에 의해 알루미늄에 연결된 방향족 모이어티이며, 치환기들로 치환될 수 있어서 L은 6 내지 30개 탄소 원자들을 가진다.

[0387] ETL에 사용하기 위한 효과적인 킬레이트 화합물들의 예는 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀린)-4-페닐페놀레이트[별칭, Balq]이다.

[0388] ETL의 두께는 5nm 내지 200nm의 범위, 바람직하게는 10nm 내지 150nm의 범위이다.

[0389] 전자 주입층

[0390] 본 발명의 일부 실시예들의 유기 알칼리 금속 화합물 또는 금속 도핑 페난트롤린은 EIL(138)에 위치된다. 다른 적절한 재료들이 EIL에 사용될 수 있다. 예를 들어, EIL은 호스트로서 적어도 하나의 전자-수송 재료 및 적어도 하나의 n-형 도펀트를 함유하는 n-형 도핑 층일 수 있다. 도펀트는 전하 전달에 의해 호스트를 환원시킬 수 있다. "n-형 도핑 층"이란 용어는 이 층은 도핑 후 반도체 특성들을 가지며 이 층을 통한 전류는 전자들에 의해 실질적으로 운반된다.

[0391] EIL에 있는 호스트는 전자 주입 및 전자 수송을 지원할 수 있는 전자-수송 재료일 수 있다. 전자-수송 재료는 위에서 정의한 대로 ETL 영역에서 사용하기 위한 전자-수송 재료들로부터 선택될 수 있다. 페난트롤린들은 EIL을 위한 바람직한 호스트들의 한 부류이다.

[0392] n-형 도핑 EIL에서 n-형 도펀트는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 또는 알칼리 토금속 화합물 또는 이의 조합으로부터 선택될 수 있다. "금속 화합물"이란 용어는 유기금속 착물, 금속-유기 염, 및 무기 염, 탄산염, 산화물 및 할로겐화물을 포함한다. 금속-함유 n-형 도펀트들의 부류 중에서, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy 또는 Yb 및 이들의 화합물이 특히 효과적이다. n-형 도핑 EIL에서 n-형 도펀트들로서 사용된 재료들은 강한 전자-제공 특성들을 가진 유기 환원제들을 포함한다. "강한 전자-제공 특성들"은 유기 도펀트가 적어도 일부 전자 전하를 호스트에 제공하여 호스트와 전하-전달 착물을 형성할 수 있어야 하는 것을 의미한다. 유기 분자들의 비 제한적인 예들은 비스(에틸렌다이티오)-테트라티아폴발렌(BEDT-TTF), 테트라티아폴발렌(TTF) 및 이들의 유도체들을 포함한다. 폴리머 호스트의 경우, 도펀트는 상기한 것 중 임의의 것 또는 분자적으로 분산되거나 소량 성분으로서 호스트와 코폴리머화된 재료이다. 바람직하게는, n-형 도핑 EIL에서 n-형 도펀트는 금속 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy 또는 Yb 또는 이의 조합을 포함한다. n-형 도핑 농도는 바람직하게는 이 층의 0.01-20부피%의 범위이다.

[0393] EIL의 두께는 통상적으로 20nm 미만, 바람직하게는 5nm 미만이다. n-형 도핑 EIL이 사용되는 경우, 두께는 통상적으로 200nm 미만, 바람직하게는 150nm 미만이다.

[0394] 음극

[0395] 발광이 양극을 통해서만 보이는 경우, 음극(140)은 거의 아무 도전성 재료를 포함한다. 바람직한 재료들은 기본 유기층과의 효과적인 접촉을 확보하고, 낮은 전압에서 전자 주입을 향상시키고 효과적인 안정성을 가진 효과적인 막-형성 특성들을 가진다. 효과적인 음극 재료들은 종종 낮은 일 함수 금속(<4.0eV) 또는 금속 합금을 포함한다. 한 바람직한 음극 재료는 미국특허 제 4,885, 221호에 기술된 대로 Mg:Ag 합금을 포함한다. 다른 적절한 부류의 음극 재료들은 더 두꺼운 층의 도전성 금속으로 덮인 유기층(예를 들어, 유기 EIL 또는 ETL)과 접촉하는 얇은 무기 EIL을 포함하는 이중층을 포함한다. 여기서 무기 EIL은 바람직하게는 낮은 일 함수 금속 또는 금속염을 포함하며, 이런 경우, 더 두꺼운 덮개층은 낮은 일 함수를 갖는데 필요하지 않다. 하나의 이런 음극은 미국특허 제 5,677,572호에 기술된 대로 Al의 더 두꺼운 층 아래 있는 LiF의 박층을 포함한다. 다른 효과적인 음극 재료 세트는 미국특허 5,059,861, 5,059,862 및 6,140,763에 기술된 것을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0396] 발광이 음극을 통해서 보이는 경우, 음극(140)은 투명하거나 거의 투명해야 한다. 이런 응용분야의 경우, 금속들은 얇아야 하며 또는 투명한 도전성 산화물을 사용해야 하며 또는 이런 금속들을 포함해야 한다. 광학적으로 투명한 음극들은 미국특허 4,885,211, 5,247,190, 5,703,436, 5,608,287, 5,837,391, 5,677,572, 5,776,622, 5,776,623, 5,714,838, 5,969,474, 5,739,545, 5,981,306, 6,137,223, 6,140,763, 6,172,459, 6,278,236, 6,284,393, 및 EP 1 076 368에 더욱 상세하게 기술되어있다. 음극 재료들은 통상적으로 열 증착, 전자빔 증착, 이온 스퍼터링 또는 화학적기상증착에 의해 퇴적된다. 필요한 경우, 패터닝은 미국특허 제 5,276,380호 및 유럽

특허 제 0 732 868호에 개시된 스루-마스크 증착(through-mask deposition), 집적 새도우 마스크링(integral shadow masking), 레이저 제거 및 선택적 화학적기상증착을 포함하나 이에 제한되지 않는 여러 주지된 방법들 통해 이루어질 수 있다.

[0397] 기관

[0398] OLED(100)는 지지 기관(110) 위에 통상적으로 제공되며 양극(120) 또는 음극(140)은 기관과 접촉할 수 있다. 기관과 접촉하는 전극은 하부 전극으로 편리하게 불린다. 통상적으로, 하부 전극은 양극(120)이나, 본 발명은 이런 구조에 제한되지 않는다. 기관은 발광의 의도된 방향에 따라, 광 투과성이거나 불투명할 수 있다. 광 투과성은 기관을 통한 EL 방출을 보는데 바람직하다. 투명 유리 또는 플라스틱이 이런 경우에 일반적으로 사용된다. 기관은 다층의 재료들을 포함하는 착물 구조일 수 있다. 이것은 통상적으로 액티브 매트릭스 기관들의 경우이며 여기서 TFTs는 OLED 층들 아래에 제공된다. 적어도 발광 픽셀화 영역에서 기관은 유리 또는 폴리머들과 같은 매우 투명한 재료들로 구성되어야 한다는 것은 여전히 필수적이다. EL 발광이 상부 전극을 통해 보이는 응용분야의 경우, 바닥 지지체의 투과 특성은 중요하지 않고, 따라서 광 투과성, 광 흡수성 또는 광 반사성일 수 있다. 이런 경우에 사용하기 위한 기관들은 유리, 플라스틱, 반도체 재료, 실리콘, 세라믹 및 회로 기관 재료를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 또한, 기관은 액티브 매트릭스 TFT 디자인들에서 발견된 것과 같은 재료들의 다층을 포함하는 착물 구조일 수 있다. 이런 디바이스 구조들에 광 투명 상부 전극을 제공하는 것이 필수적이다.

[0399] 유기층들의 증착

[0400] 상기한 유기 재료들은 승화와 같은 증기상 방법을 통해 적절하게 증착되나 막 형성을 증가시키는 선택적 접합제에 의해 유체, 예를 들어, 용매로부터 증착될 수 있다. 재료가 폴리머인 경우, 용매 증착이 효과적이거나 스퍼터링 또는 도너 시트로부터의 열 전달과 같은 다른 방법들도 사용될 수 있다. 승화에 의해 증착될 재료는 미국특허 제 6,237,529호에 기술된 대로, 탄탈륨 재료로 구성된 승화 "그릇"(boat)로부터 증발될 수 있거나 도너 시트 상에 먼저 코팅된 후 기관에 더 가깝게 승화될 수 있다. 재료들의 혼합물을 가진 층들은 개개의 승화 그릇을 사용할 수 있거나 재료들은 미리 혼합되고 단일 그릇 또는 도너 시트로부터 또는 플래쉬 증발에 의해 코팅될 수 있다. 패터닝 증착은 새도우 마스크, 집적 새도우 마스크(미국특허 제 5,688,551호, 제 5,851,709호 및 제 6,066,357호), 도너 시트로부터 공간에 형성된 열 염료 전달(spatially-defined thermal dye transfer) 및 잉크젯 방법(미국특허 제 6,066,357호)을 사용하여 이루어질 수 있다.

[0401] OLEDs를 제조하는데 효과적인 유기 재료들, 예를 들어, 유기 정공-수송 재료들, 유기 전계발광 화합물들로 도핑된 유기 발광 재료들은 비교적 복잡한 분자 구조들과 비교적 약한 분자 결합력을 가져서, 물리적기상증착 동안 유기 재료(들)의 분해를 피하기 위해 주의해야 한다. 상기 유기 재료들은 비교적 높은 등급의 순도로 합성되며 분말들, 조각들 또는 과립들의 형태로 제공된다. 이런 분말들 또는 조각들은 물리적기상증착 속으로 배치하기 위해 사용되었고 여기서 열은 유기 재료의 승화 또는 증발에 의한 증기를 형성하기 위해 가해지며, 증기는 기관 상에 응축되어 그 위에 유기층을 제공한다.

[0402] 물리적기상증착에 유기 분말들, 조각들 또는 과립들을 사용하는데 여러 문제가 관찰되었다: 이런 분말들, 조각들 또는 과립들은 다루기 어렵다. 이런 유기 재료들은, 특히 10^{-6} Torr 정도의 낮은 감압으로 진공된 챔버에 놓인 물리적기상증착 소스에 놓일 때, 일반적으로 비교적 낮은 물리적 밀도와 바람직하지 않은 낮은 열 전도도를 가진다. 결과적으로, 분말 입자들, 조각들, 과립들은 가열된 소스로부터의 복사 가열, 및 소스의 가열된 표면들과 직접 접촉된 입자들 또는 조각들의 전도 가열에 의해서만 가열된다. 소스의 가열 표면들과 접촉하지 않는 분말 입자들, 조각들 또는 과립들은 비교적 낮은 입자 대 입자 접촉면적 때문에 전도 가열에 의해 효과적으로 가열되지 않는다. 이것이 물리적기상증착 소스들에서 이런 유기 재료들의 불균일한 가열을 일으킨다. 따라서, 전위적으로 불균일한 기상-증착 유기층들이 기관상에 형성되었다.

[0403] 이런 유기 분말들은 고체 알갱이로 합칠 수 있다. 승화성 유기 재료 분말로부터 고체 알갱이로 합쳐지는 이런 고체 알갱이는 다루기가 더 쉽다. 유기 분말의 고체 알갱이로의 합쳐짐은 비교적 간단한 도구들로 이루어질 수 있다. 하나 이상의 비 발광 유기 비-전계발광 성분 재료들 또는 발광 전계발광 성분 재료들 또는 비-전계발광 성분 및 전계발광 구성 재료들의 혼합물을 포함하는 혼합물로 형성된 고체 알갱이는 유기층을 만들기 위한 물리적기상증착 소스에 놓일 수 있다. 이런 합쳐진 알갱이들은 물리적기상증착 장치들에서 사용될 수 있다.

[0404] 한 태양에서, 본 발명은 기관상의 유기 재료들의 조밀한 알갱이들로 유기층을 제조하는 방법을 제공하며, 유기층은 OLED의 일부를 형성하게 될 것이다.

[0405] 본 발명의 재료들을 증착하기 위한 한 바람직한 방법은 US 2004/0255857 및 USSN 10/945,941에 기술되며, 다른

소스 증발기들이 본 발명의 재료들의 각각을 증발시키는데 사용된다. 제 2 바람직한 방법은 플래쉬 증발의 사용을 포함하며 여기서 재료들은 온도가 제어되는 재료 공급 통로를 따라 계량된다. 이런 바람직한 방법은 다음 공동 특허출원: USSN 10/784,585; USSN 10/805,980; USSN10/945,940; USSN 10/945,941 ; USSN 11/050,924; 및 USSN 11/050,934에 기술된다. 이런 제 2 방법을 사용하면, 각 재료는 다른 소스 증발기를 사용하여 증발될 수 있거나 고체 재료들은 동일한 소스 증발기를 사용하여 증발 전에 혼합될 수 있다.

[0406] 봉지

대부분의 OLED 디바이스들은 수분 또는 산소 또는 둘 다에 민감하여, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기하에서, 알루미늄, 보크사이트, 황화칼슘, 점토, 실리카겔, 제올라이트, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 황산염 또는 금속 할로젠화물 및 과염소산염과 같은 건조제와 함께 일반적으로 밀봉된다. 봉지 및 건조 방법은 미국특허 제 6,226,890호에 기술된 것들을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0408] OLED 디바이스 디자인 기준

풀 컬러 디스플레이의 경우, LELs의 픽셀화가 필요할 수 있다. LELs의 이런 픽셀화된 증착은 웨도우 마스크, 집적 웨도우 마스크, 미국특허 제 5,294,870호, 도너로부터 열 염료 전달(spatially-defined thermal dye transfer), 미국특허 제 5,688,551호, 제 5,851,709호 및 제 6,066,357호 및 잉크젯 방법, 미국특허 제 6,066,357호를 사용하여 이루어질 수 있다.

본 발명의 OLEDs는 바람직한 경우 이의 특성들을 강화시키기 위해 여러 주지된 광학 효과들을 사용할 수 있다. 광학 효과들은 최대 광 투과율을 나타내기 위해 층 두께를 최적화하고, 유전체 거울 구조들을 제공하고, 반사 전극들을 광 흡수 전극들로 대체하고, 변색임 방지 또는 반사 방지 코팅제를 디스플레이 위에 제공하고, 디스플레이 위에 편광 매질을 제공하거나 착색된, 중성 밀도 필터(neutral density filters) 또는 컬러 변환 필터들(color-conversion filters)을 제공하는 것을 포함한다. 필터, 편광기 및 변색임 방지 또는 반사 방지 코팅제들은 OLED 위에 또는 OLED의 일부로서 제공될 수 있다.

본 발명의 OLED 디바이스들은 바람직한 경우 이의 특성들을 강화시키기 위해 여러 주지된 광학 효과들을 사용할 수 있다. 광학 효과들은 최대 광 투과율을 나타내기 위해 층 두께를 최적화하고, 유전체 거울 구조들을 제공하고, 반사 전극들을 광 흡수 전극들로 대체하고, 변색임 방지 또는 반사 방지 코팅제를 디스플레이 위에 제공하고, 디스플레이 위에 편광 매질을 제공하거나 착색된, 중성 밀도 필터(neutral density filters) 또는 컬러 변환 필터들(color-conversion filters)을 제공하는 것을 포함한다. 필터, 편광기 및 변색임 방지 또는 반사 방지 코팅제들은 덮개 위에 또는 덮개의 일부로서 제공될 수 있다.

본 발명의 실시예들은 우수한 발광 효율, 우수한 작업 안정성 및 감소된 구동 전압을 가진 EL 디바이스들을 제공할 수 있다. 본 발명의 실시예들은 디바이스들의 수명 동안 감소된 전압 상승을 제공할 수 있고 높은 재생성을 가지며 우수한 발광 효율을 일정하게 제공하도록 생산될 수 있다. 이들은 더 낮은 전력 소비 조건들을 가질 수 있고, 배터리와 함께 사용될 때, 더 긴 배터리 수명을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0413] 본 발명의 내용 중에 포함되어 있음

도면의 간단한 설명

[0414] 도 1은 본 발명의 OLED 디바이스의 한 실시예의 개략적 단면도를 도시하다. 도 1은 개별 층들이 너무 얇고 여러 층들의 두께 차이들이 묘사를 일정 비율로 축소하기에 너무 크기 때문에 일정 비율로 축소하지 않는다는 것을 알 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

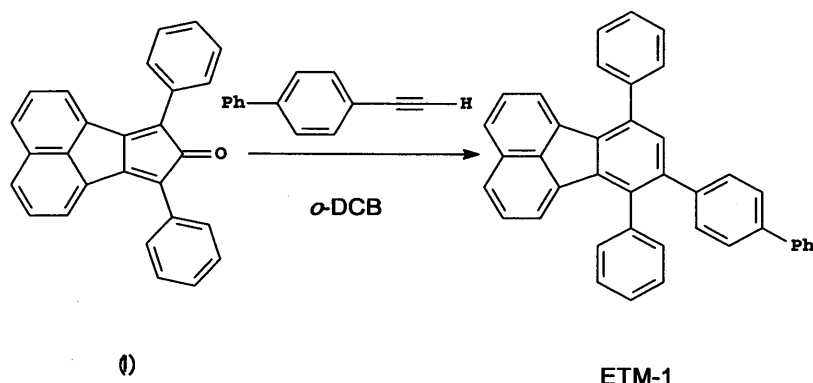
[0415] 실험예들

[0416] 유기 분자들의 합성에서, 특정 합성 경로는 전적으로 동일한 분자식을 가지나 분자에 어디에 선가 다른 위치에 위치한 특정 치환기를 갖는 것에서만 차이가 나는 분자들 또는 분자들의 혼합물을 생성할 수 있다. 다시 말하면, 분자들 또는 혼합물들 속에 분자들은 이들의 치환기들의 배열 또는 더욱 일반적으로, 공간에서 이들 원자들의 일부의 배열이 서로 다를 수 있다. 이것이 발생할 때, 재료들은 이성질체로 불린다. 이성질체의 더 넓은 정의는 *Grant and Hackh 's Chemical Dictionary, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, page 313*에서

발견할 수 있다. 실시예 2에 대한 개략적인 합성 경로는 어떻게 아세틸렌 분자가 제 2 분자의 8H-사이클로펜트[아]아세나프틸렌-8-온(8H-cyclopent[a]acenaphthylen-8-one)의 비대칭 구조와 공간에서 반응하는지에 의해 이성질체들을 생성할 수 있는 경로의 한 예이다. 이런 특정예에서, 두 이성질체 ETM2 및 ETM7이 가능하다. 본 발명은 일반식 I, II 및 III으로 나타낸 분자들의 예 및 이들의 특이적 분자 예들을 포함할 뿐만 아니라 이런 구조들과 관련된 모든 이성질체들을 포함한다는 것을 알아야 한다. 또한, 본 발명의 화합물들 및 이의 이성질체들의 예들은 대칭 또는 비대칭 8H-사이클로펜트[아]아세나프틸렌-8-온 구조로부터 유도된 것들에 제한되지 않으나 다른 구조들 및 구조식 I, II 및 III의 화합물들을 생산하는데 효과적인 제조 방법들을 포함할 수 있다.

실시예 1:

본 발명의 화합물, ETM1을 다음 계획에서 약술한 대로 합성하였다:



7,9-다이페닐-8H-사이클로펜트[아]아세나프틸렌-8-온(1):

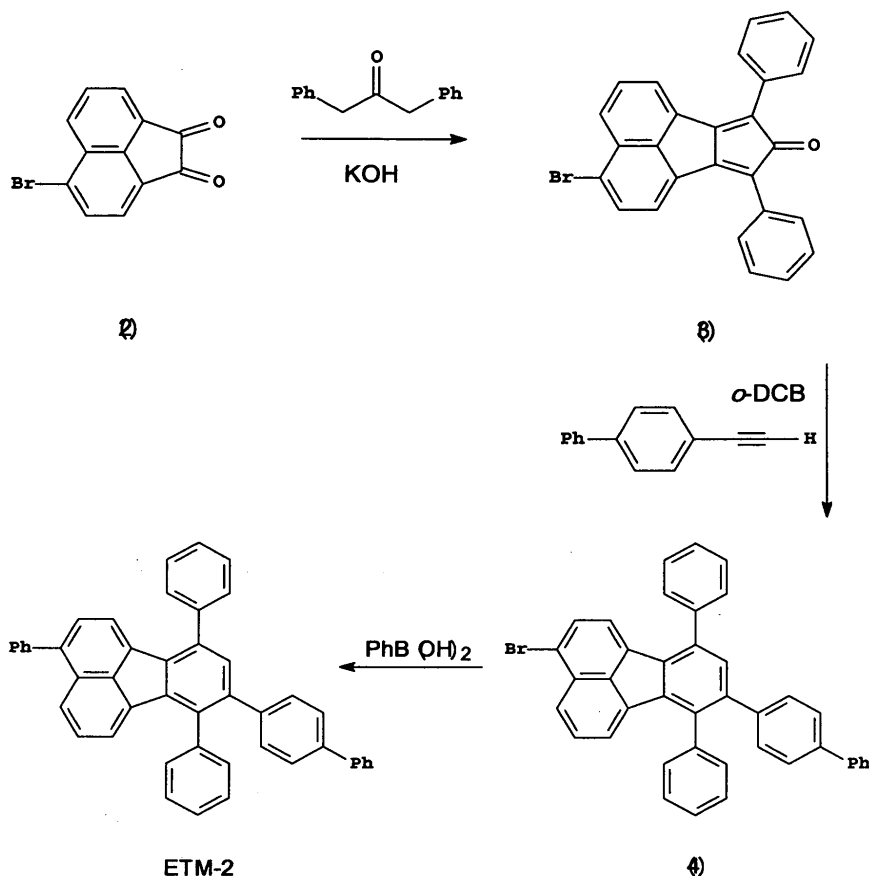
7,9-다이페닐-8H-사이클로펜트[아]아세나프틸렌-8-온, (즉 아세사이클론)(1)을 W. Diltthey, I ter Horst and W. Schommer; *Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig)*, **143**, (1935), 189-210의 순서에 따라 만족할만한 수율로 제조하였다.

8-[1,1'-바이페닐]-4-일-7,10-다이페닐플루란텐(ETM1):

아세사이클론(12g, 33.6mMole)과 4-바이페닐아세틸렌(9.0g, 50.5mMole)을 2시간 동안 오르쏘-다이클로로벤젠(100mL)에서 가열하여 부드럽게 환류하였다. 반응을 냉각하고, 메탄올(20mL)로 처리하고 1시간 동안 실온에서 교반하였다. 결과로 얻은 노란색 고체를 여과하고, 메탄올로 잘 세척하고 건조하였다. 생성물 ETM1의 수율, 17.4g. 디바이스 제조에 사용하기 전, ETM1을 220℃/10⁻³ mm Hg에서 승화시켰다.

실시예 2:

[0425] 본 발명의 화합물 ETM2를 다음 계획에서 약술한 대로 합성하였다:



[0426]

[0427] 5-브로모아세나프텐퀴논(2):

[0428] 5-브로모아세나프텐퀴논(2)을 Gordon H. Rule and Samuel B. Thompson; *Journal of the Chemical Society*, (1937), 1761-1763의 순서에 따라 만족할만한 수율로 제조하였다.

[0429] 3-브로모-7,9-다이페닐-8H-사이클로펜트[아]아세나프텐-8-온(3):

[0430] 1,3-다이페닐아세톤(17.5g, 83mMole)을 메탄올(240ml)에 용해하고 65℃로 가열하였다. 이 용액에 5-브로모아세나프텐퀴논(2), (20g, 75mMole)을 첨가하였다. 결과로 얻은 잘 교반된 현탁액을 1M-메탄올성 KOH(100mL, 100mMole)로 빠르게 적하하면서 처리하였고, 검은색 생성물이 즉시 침전되었다. 혼합물을 1시간 동안 65℃에서 교반하고, 냉각하고 여과하였다. 검은색 고체를 메탄올, 에터로 잘 세척하고 건조하였다. 생성물(3)의 수율, (31g).

[0431] 3-브로모-8-[1,1'-바이페닐]-4-일-7,10-다이페닐플루란텐(4):

[0432] 3-브로모-7,9-다이페닐-8H-사이클로펜트[아], (20g, 46mMole) 및 4-페닐아세틸렌(12.3g, 6.9mMole)을 2시간 동안 오르쏘-다이클로로벤젠(100mL)에서 가열하여 부드럽게 환류하였다. 결과로 얻은 용액을 냉각하고 메탄올로 처리하였다(150mL). 1시간의 과정 동안 생성물은 밝은 황색 고체로 결정화되었다. 생성물의 수율(4), 22g.

[0433] 8-[1,1'-바이페닐]-4-일-3,7,10-트라이페닐플루란텐(ETM2):

[0434] 3-브로모-8-[1,1'-바이페닐]-4-일-7,10-다이페닐플루란텐(7.2g, 12mMole), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐 (0)(0.44g, 플루란텐을 기초로 3-mol-%) 및 페닐보론산(1.8g, 14mMole)을 톨루엔(100mL) 속에 현탁하였고 기계적 교반기로 잘 교반하였다. 이에 2M- Na_2CO_3 (14mL)을 첨가한 후 에탄올(20mL)을 첨가하고 혼합물을 가열하여 1시간 동안 부드럽게 환류하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하고 메탄올(100mL)로 처리하였다. 황색 고체를 여과하고, 물, 메탄올 및 에터로 잘 세척하고 건조하였다. 생성물의 수율 ETM, 5.1g. 디바이스 제조에 사용하기 전에, ETM2를 $260^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mm Hg}$ 에서 승화하였다.

[0435] 실시예 3: 디바이스들 3.1 내지 3.14의 제조.

- [0436] 본 발명 및 이의 장점들은 다음 구체적인 예들에 의해 추가로 설명된다. "백분율"이란 용어와 % 기호는 본 발명의 층 및 디바이스들의 다른 성분들에서 전체 재료의 특정 제 1 또는 제 2 화합물의 부피 백분율(박막 두께 모니터에서 측정된 두께비)을 나타낸다. 하나 이상의 제 2 화합물이 존재하는 경우, 제 2 화합물들의 전체 부피는 본 발명의 층에서 전체 재료의 백분율로 표현할 수 있다.
- [0437] 일련의 OLED 디바이스들(3.1 내지 3.14)은 다음 방식으로 제조하였다:
- [0438] 1. 양극으로 인듐-주석-산화물(ITO)의 85nm 층으로 코팅된 유리 기판을 상업용 세제로 뒤이어 초음파 처리하고, 탈이온수에서 세척하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출하였다.
- [0439] 2. ITO 위에 US 6,208,075에 기술된 대로 CHF_3 의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 불화탄소(CF_x) 정공-주입층(HIL)을 증착하였다.
- [0440] 3. 다음 정공-수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 95nm의 두께로 증착하였다.
- [0441] 4. 호스트 재료 P-2 및 3부피%의 FD-47에 해당하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
- [0442] 5. 표 1에 도시된 대로, P-2, ETM2 또는 둘의 혼합물의 35nm 전자-수송층(ETL)을 LEL 상에 진공 증착하였다.
- [0443] 6. 표 1에 도시된 전자-주입층(EIL)을 ETL 상에 진공 증착하였다. LiF가 사용되었을 때, 두께는 0.5nm이었고, 유기 알칼리 금속 화합물들의 경우, 두께는 3.5nm이었다.
- [0444] 7. 마지막으로, 100nm 층의 알루미늄을 EIL 상에 증착하여 음극을 형성하였다.
- [0445] 상기 순서는 EL 디바이스들의 증착을 완료한다. 그런 후에 디바이스를 주위환경에 대해 보호하기 위해 건조된 글러브 박스에서 기밀하게 포장하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 발광 효율을 검사하였고 결과는 표 1에 나타난다.

표 1

[0446] 디바이스 3.1-3.14의 결과들

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
3.1 (비교예)	ETM2:P-2 (100:0)	없음	15.3	0.17
3.2 (비교예)	ETM2:P-2 (30:70)	없음	13.9	0.21
3.3 (비교예)	ETM2:P-2 (0:100)	없음	13.7	0.18
3.4 (비교예)	ETM2:P-2 (100:0)	LiF	7.7	11.0
3.5 (비교예)	ETM2:P-2 (30:70)	LiF	10.3	10.2
3.6 (비교예)	ETM2:P-2 (0:100)	LiF	10.9	8.7
3.7 (본 발명)	ETM2:P-2 (100:0)	EIM1	4.5	21.0
3.8 (본 발명)	ETM2:P-2 (90:10)	EIM1	4.4	19.9
3.9 (본 발명)	ETM2:P-2 (60:40)	EIM1	4.5	20.7
3.10 (본 발명)	ETM2:P-2 (30:70)	EIM1	4.8	20.8
3.11 (본 발명)	ETM2:P-2 (0:100)	EIM1	4.6	19

3.12 (본 발명)	ETM2:P-2 (100:0)	EIM2	4.5	19.0
3.13 (본 발명)	ETM2:P-2 (30:70)	EIM2	5.4	18.7
3.14 (본 발명)	ETM2:P-2 (0:100)	EIM2	6.4	16.5

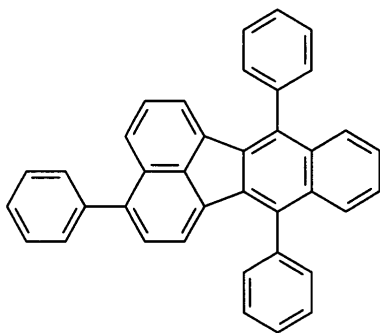
[0447] 표 1로부터, ETL이 ETM2, P-2 또는 둘의 혼합물이고 EILs가 유기리튬 착물들 EIM1 또는 EIM2인 경우, 본 발명의 디바이스 3.7 내지 3.14는 동일한 ETL을 가지나 EIL이 없는 비교 디바이스 3.1 내지 3.3보다 더 낮은 구동 전압과 뛰어난 발광 효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. 본 발명의 디바이스들은 동일한 ETL을 가지며 산업 표준인 EIL과 동일한 LiF를 가진 비교 디바이스 3.4 내지 3.6보다 더 낮은 구동 전압과 뛰어난 발광 효율을 나타낸다.

[0448] 실시예 4: 디바이스들 4.1 내지 4.15의 제조

[0449] 일련의 EL 디바이스(4.1 및 4.15)를 단계 4의 LEL 층에 P-4를 P-2 대신에 사용하고 2% 수준에서 FD-54를 FD-47에 사용하는 것을 제외하고 실시예 3과 유사한 방식으로 제조하였다. 또한, P-4를 단계 5의 ETL 층에서 P-2 대신에 사용하였고 추가 비교를 위해, Comp1을 단계 4의 ETL 층에서 P-2 대신에 사용하였다.

[0450] 결과는 표 2에 나타난다.

Comp1



[0451]

표 2

[0452] 디바이스 4.1-4.15의 결과들

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
4.1 (비교예)	ETM2:P-4 (100:0)	없음	11.3	0.03
4.2 (비교예)	ETM2:P-4 (72:25)	없음	11.7	0.05
4.3 (비교예)	ETM2:P-4 (0:100)	없음	11.5	0.02
4.4 (비교예)	ETM2:P-4 (100:0)	LiF	8.9	2.5
4.5 (비교예)	ETM2:P-4 (75:25)	LiF	9.3	2.0
4.6 (비교예)	ETM2:P-4 (0:100)	LiF	11.5	1.2
4.7 (비교예)	Comp1 (100)	EIM1	7.7	2.2
4.8 (본 발명)	ETM2:P-4 (100:0)	EIM1	4.6	6.1
4.9 (본 발명)	ETM2:P-4 (75:25)	EIM1	4.5	6.2

4.10 (본 발명)	ETM2:P-4 (50:50)	EIM1	4.4	5.8
4.11 (본 발명)	ETM2:P-4 (10:90)	EIM1	4.8	5.9
4.12 (본 발명)	ETM2:P-4 (0:100)	EIM1	4.8	5.7
4.13 (본 발명)	ETM2:P-4 (100:0)	EIM2	5.2	6.3
4.14 (본 발명)	ETM2:P-4 (75:25)	EIM2	5.1	6.4
4.15 (본 발명)	ETM2:P-4 (0:100)	EIM2	5.6	6.0

[0453] 표 2로부터, ETL이 ETM2, P-4 또는 둘의 혼합물이고 EILs가 유기리튬 착물들 EIM1 또는 EIM2인 경우, 본 발명의 디바이스 4.8 내지 4.15는 동일한 ETL을 가지나 EIL이 없는 비교 디바이스 4.1 내지 4.3보다 더 낮은 구동 전압과 뛰어난 발광 효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. 본 발명의 디바이스들은 동일한 ETL을 가지며 산업 표준인 EIL과 동일한 LiF를 가진 비교 디바이스 4.4 내지 4.6보다 더 낮은 구동 전압과 뛰어난 발광 효율을 나타낸다. 추가로, EIL에 유기리튬 착물 EIM1을 갖는 경우에도, ETL에서 본 발명의 범위 밖에 있는 비교 화합물 Comp1을 가진 비교 디바이스 4.7은 본 발명의 디바이스들과 비교할 때 열등한 전압과 발광 효율을 나타낸다.

[0454] 실시예 5: 디바이스 5.1 내지 5.3의 제조

[0455] 일련의 EL 디바이스(5.1 및 5.3)를 단계 4의 LEL 층에 P-1을 P-2 대신에 사용하고 2% 수준에서 FD-54를 FD-47에 사용하는 것을 제외하고 실시예 3과 유사한 방식으로 제조하였다. ETM3, P-1 또는 둘의 혼합물을 ETL에 사용하였다. 결과는 표 3에 나타난다.

표 3

[0456] 디바이스 5.1 - 5.3의 결과

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
5.1 (본 발명)	ETM3:P-1 (100:0)	EIM1	5.0	6.3
5.2 (본 발명)	ETM3:P-1 (50:50)	EIM1	4.6	6.3
5.3 (본 발명)	ETM3:P-1 (0:100)	EIM1	4.6	5.3

[0457] 표 3으로부터, EIL이 EIM1이고 EIL이 ETM3, P-1 또는 둘의 50% 혼합물일 때, 구동 전압은 낮고 발광 효율은 높다는 것을 볼 수 있다.

[0458] 실시예 6: 디바이스 6.1 내지 6.3의 제조

[0459] 일련의 EL 디바이스(6.1 및 6.3)를 단계 4의 LEL 층에 P-1을 P-2 대신에 사용하고 2% 수준에서 FD-54를 FD-47에 사용하는 것을 제외하고 실시예 3과 유사한 방식으로 제조하였다. ETM4, P-1 또는 둘의 혼합물을 ETL에 사용하였다. 결과는 표 4에 나타난다.

표 4

[0460] 디바이스 6.1 - 6.3의 결과

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
6.1 (본 발명)	ETM4:P-1 (100:0)	EIM1	4.2	6.4

6.2 (본 발명)	ETM4:P-1 (50:50)	EIM1	4.2	6.4
6.3 (본 발명)	ETM4:P-1 (0:100)	EIM1	5.3	5.8

[0461] 표 4로부터, EIL이 EIM1이고 EIL이 ETM4, P-1 또는 둘의 50% 혼합물일 때, 구동 전압은 낮고 발광 효율은 높다는 것을 볼 수 있다.

[0462] 실시예 7: 디바이스 7.1 내지 7.3의 제조

[0463] 일련의 EL 디바이스(7.1 및 7.3)를 단계 4의 LEL 층에 P-1을 P-2 대신에 사용하고 2% 수준에서 FD-54를 FD-47에 사용하는 것을 제외하고 실시예 3과 유사한 방식으로 제조하였다. ETM5, P-1 또는 둘의 혼합물을 ETL에 사용하였다. 결과는 표 5에 나타난다.

표 5

[0464] 디바이스 7.1 - 7.3의 결과

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
7.1 (본 발명)	ETM5:P-1 (100:0)	EIM1	4.4	6.7
7.2 (본 발명)	ETM5:P-1 (50:50)	EIM1	4.3	6.8
7.3 (본 발명)	ETM5:P-1 (0:100)	EIM1	4.2	6.4

[0465] 표 5로부터, EIL이 EIM1이고 EIL이 ETM5, P-1 또는 둘의 50% 혼합물일 때, 구동 전압은 낮고 발광 효율은 높다는 것을 볼 수 있다.

[0466] 실시예 8: 디바이스 8.1 내지 8.4의 제조

[0467] 일련의 EL 디바이스(8.1 및 8.4)를 단계 4의 LEL 층에 P-4를 P-2 대신에 사용하고 2% 수준에서 FD-54를 FD-47에 사용하는 것을 제외하고 실시예 3과 유사한 방식으로 제조하였다. ETM6, P-4 또는 둘의 혼합물을 ETL에 사용하였다. 결과는 표 6에 나타난다.

표 6

[0468] 디바이스 8.1 - 8.4의 결과

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
8.1 (본 발명)	ETM6:P-4 (100:0)	EIM1	5.2	6.0
8.2 (본 발명)	ETM6:P-4 (60:40)	EIM1	5.2	6.1
8.3 (본 발명)	ETM6:P-4 (40:60)	EIM1	5.4	6.2
8.4 (본 발명)	ETM6:P-4 (0:100)	EIM1	5.6	5.9

[0469] 표 6으로부터, EIL이 EIM1이고 EIL이 ETM6, P-4 또는 둘의 혼합물일 때, 구동 전압은 낮고 발광 효율은 높다는 것을 볼 수 있다.

[0470] 실시예 9: 디바이스 9.1 내지 9.2의 제조

[0471] 일련의 EL 디바이스들(9.1 내지 9.2)은 다음 방식으로 제조하였다:

- [0472] 1. 양극으로 인듐-주석-산화물(ITO)의 85nm 층으로 코팅된 유리 기판을 상업용 세제로 뒤이어 초음파 처리하고, 탈이온수에서 세척하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출하였다.
- [0473] 2. ITO 위에 US 6,208,075에 기술된 대로 CHF_3 의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 불화탄소(CF_x) 정공-주입층(HIL)을 증착하였다.
- [0474] 3. 다음 정공-수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 144nm의 두께로 증착하였다.
- [0475] 4. 호스트 재료 루브렌(FD-5) 및 0.5 부피%의 FD-46에 해당하는 40nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
- [0476] 5. ETM2의 35nm 전자-수송층(ETL)을 LEL 상에 진공 증착하였다.
- [0477] 6. EIM1 또는 EIM2의 전자-주입층(EIL)을 ETL 상에 진공 증착하였다.
- [0478] 7. 마지막으로, 100nm 층의 알루미늄을 EIL 상에 증착하여 음극을 형성하였다.
- [0479] 상기 순서는 EL 디바이스들의 증착을 완료한다. 그런 후에 디바이스를 주위환경에 대해 보호하기 위해 건조된 글러브 박스에서 기밀하게 포장하였다.
- [0480] 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 발광 효율을 검사하였고 결과는 표 7에 나타난다.

표 7

[0481] 디바이스 9.1 - 9.2의 결과

실시예 (형태)	ETL (비율)	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
9.1 (본 발명)	ETM2	EIM1	5.5	10.4
9.2 (본 발명)	ETM2	EIM2	6.3	7.3

- [0482] 표 7로부터, ETL이 ETM1이고 EIL이 유기리튬 착물 EIM1 또는 EIM2일 때, 본 발명의 디바이스들은 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. FD-46은 본 발명의 범위 밖의 플루란텐 유도체이고 LEL에 위치된다는 것을 주목해야 한다.
- [0483] 실시예 10: 디바이스 10.1 내지 10.9의 제조
- [0484] 일련의 EL 디바이스들(10.1 내지 10.9)은 다음 방식으로 제조하였다:
- [0485] 1. 양극으로 인듐-주석-산화물(ITO)의 85nm 층으로 코팅된 유리 기판을 상업용 세제로 뒤이어 초음파 처리하고, 탈이온수에서 세척하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출하였다.
- [0486] 2. ITO 위에 US 6,208,075에 기술된 대로 CHF_3 의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 불화탄소(CF_x) 정공-주입층(HIL)을 증착하였다.
- [0487] 3. 다음 다이파이라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴녹살린헥사카보나이트릴의 층을 HTL로서 10nm의 두께로 증착하였다.
- [0488] 4. 다음 정공-수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 80nm의 두께로 증착하였다.
- [0489] 5. 호스트 재료 P-2 및 7 부피%의 FD-53에 해당하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
- [0490] 5. 표 8에 나열한 전자-수송층(ETL1)을 LEL 상에 증착하였다. 일부 예들에서, 표 8에 상술된 전자-수송층(ETL2)을 추가로 진공 증착하였다.
- [0491] 7. 마지막으로, 80nm 층의 알루미늄을 EIL 상에 증착하여 음극을 형성하였다.
- [0492] 상기 순서는 EL 디바이스들의 증착을 완료한다. 그런 후에 디바이스를 주위환경에 대해 보호하기 위해 건조된 글러브 박스에서 기밀하게 포장하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 발광 효율을 검사

하였고 결과는 표 8에 나타난다.

표 8

디바이스 10.1-10.9의 결과들

실시예 (형태)	ETL1	ETL2	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
10.1 (비교예)	P-2 (20nm)		Bphen + 0.8% Li(20nm)	5.38	9.11
10.2 (비교예)	P-4 (20nm)		Bphen + 0.8% Li(20nm)	5.27	8.78
10.3 (본 발명)	ETM2 (20nm)		Bphen + 0.8% Li(20nm)	4.84	10.10
10.4 (비교예)	ALQ (20nm)		Bphen + 0.8% Li(20nm)	6.53	5.94
10.5 (본 발명)	ETM2 (20nm)		Bphen + 0.8% Li(20nm)	5.36	8.45
10.6 (본 발명)	ETM2 (20nm)	Bphen (15nm)	LiF (1nm)	6.63	11.60
10.7 (본 발명)	ETM2 (20nm)	EIM1 (15nm)	LiF (1nm)	9.43	8.94
10.8 (본 발명)	ETM2 (20nm)	ALQ (15nm)	LiF (1nm)	9.00	7.92
10.9 (본 발명)	ETM2 (35nm)		LiF (1nm)	9.64	8.30

표 8로부터 ETL에 본 발명의 플루란텐들을 가진 본 발명의 디바이스들은 다른 ETL 재료들에 비해 높은 발광 효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. 또한, 낮은 구동 전압은 EIL에 리튬 금속으로 도핑된 페난트롤린 유도체를 사용함으로써 효율에 크게 영향을 미치지 않고 얻어진다.

실시예 11: 디바이스 11.1 내지 11.11의 제조

일련의 EL 디바이스들(11.1 내지 11.11)은 다음 방식으로 제조하였다:

1. 양극으로 인듐-주석-산화물(ITO)의 85nm 층으로 코팅된 유리 기판을 상업용 세제로 뒤이어 초음파 처리하고, 탈이온수에서 세척하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출하였다.
 2. 다음 다이파이라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴녹살린헥사카보나이트릴의 층을 HTL로서 10nm의 두께로 증착하였다.
 3. 다음 정공-수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 85nm의 두께로 증착하였다.
 4. 98.5 부피%의 호스트 재료 P-1 및 1.5 부피%의 FD-54에 해당하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
 5. 표 9에 상술된 제 1 전자-수송층(ETL1)을 LEL 상에 증착하였다. 일부 예들에서, 표 9에 상술된 제 2 전자-수송층(ETL2)을 추가로 진공 증착하였다.
 6. 표 9에 상술된 전자-수송층(EIL)을 ETL 상에 진공 증착하였다.
 7. 마지막으로, 80nm 층의 알루미늄을 EIL 상에 증착하여 음극을 형성하였다.
- 상기 순서는 EL 디바이스들의 증착을 완료한다. 그런 후에 디바이스를 주위환경에 대해 보호하기 위해 건조된 글러브 박스에서 기밀하게 포장하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 20mA/cm²의 작동 전류에서 발광 효율을 검사하였고 결과는 표 9에 나타난다.

표 9

[0505]

디바이스 11.1-11.11의 결과들

실시예 (형태)	ETL1	ETL2	EIL	구동 전압 (Volts)	효율 (cd/A)
11.1 (비교예)	ETM2 (35nm)		LiF (0.5nm)	8.36	0.29
11.2 (본 발명)	ETM2 (32nm)		ETM1 (3.5nm)	4.49	5.44
11.3 (본 발명)	ETM2 (27nm)	Bphen (5nm)	ETM1 (3.5nm)	4.50	6.12
11.4 (본 발명)	ETM2 (24.5nm)	Bphen (7.5nm)	ETM1 (3.5nm)	4.66	6.30
11.5 (본 발명)	ETM2 (22nm)	Bphen (10nm)	ETM1 (3.5nm)	5.30	5.45
11.6 (본 발명)	ETM2 (19.5nm)	Bphen (12.5nm)	ETM1 (3.5nm)	5.41	5.33
11.7 (본 발명)	ETM1 (32nm)	-	ETM1 (3.5nm)	4.63	6.31
11.8 (본 발명)	ETM1 (27nm)	Bphen (5nm)	ETM1 (3.5nm)	4.47	6.42
11.9 (본 발명)	ETM1 (24.5nm)	Bphen (7.5nm)	ETM1 (3.5nm)	4.53	6.51
11.10 (본 발명)	ETM1 (22nm)	Bphen (10nm)	ETM1 (3.5nm)	5.05	6.57
11.11 (본 발명)	ETM1 (19.5nm)	Bphen (12.5nm)	ETM1 (3.5nm)	4.93	6.34

[0506]

표 9로부터 유기 리튬 화합물이 EIL에 사용되는 경우 본 발명의 디바이스들은 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율을 가진다는 것을 볼 수 있다. 이런 실험들은 본 발명의 장점들을 유지하면서 추가 ETL 층들이 존재할 수 있다는 것을 입증한다.

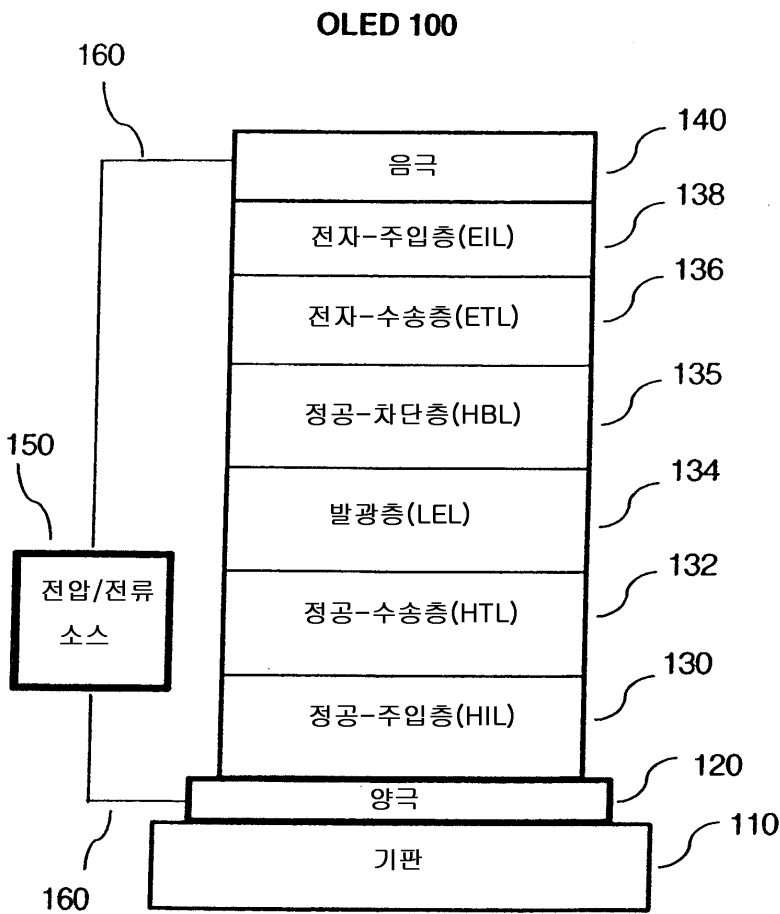
부호의 설명

[0507]

100	OLED
110	기판
120	양극
130	정공-주입층(HIL)
132	정공-수송층(HTL)
134	발광층(LEL)
135	정공-차단층(HBL)
136	전자-수송층(ETL)
138	전자-주입층(EIL)
140	음극
150	전압/전류 소스
160	전기 배선

도면

도면1



专利名称(译)	标题：具有荧蒽电子传输材料的OLED器件		
公开(公告)号	KR101246286B1	公开(公告)日	2013-03-25
申请号	KR1020107011537	申请日	2008-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	全球OLED TECH		
申请(专利权)人(译)	글로벌오엘이디테크놀로지엘엘씨		
当前申请(专利权)人(译)	글로벌오엘이디테크놀로지엘엘씨		
[标]发明人	BEGLEY WILLIAM JAMES 베글리윌리엄제임스 LIAO LIANG SHENG 랴오량성 ANDRIEVSKY NATASHA 안드리에브스키나타샤		
发明人	베글리윌리엄제임스 랴오량성 안드리에브스키나타샤		
IPC分类号	H01L51/54 C07C13/62		
CPC分类号	H01L51/0054 C07C13/62 C07C13/66 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/008 H01L51/0087 H01L51/5092 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimyongin		
优先权	11/924631 2007-10-26 US		
其他公开文献	KR1020100101578A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括阴极，阴极，进一步包括具有环状芳环的发光电子传输层，
Lt; RTI ID = 0.0 & gt; OLED & lt; & gt; 提高品质等品质。在阴极和发光层之间，具有7,10-二芳基取代的呋喃烯的中心部分的化合物，其在荧光的中心部分不具有环结构，并且优选位于阴极和电子传输层之间并用于有机碱金属化合物装置。本发明的装置可用于各种应用，

