



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0128835
(43) 공개일자 2011년11월30일

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01) C07C 13/66 (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7020186

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년02월12일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년08월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/000399

(87) 국제공개번호 WO 2010/093457

국제공개일자 2010년08월19일

(30) 우선권주장

12/370,696 2009년02월13일 미국(US)

(71) 출원인

글로벌 오엘이디 테크놀로지 엘엘씨

미국 버지니아 20171 헌던 스위트 330 13873 파크
센터 로드

(72) 발명자

베글리 윌리엄 제이

미국 뉴욕 14650 로체스터 스테이트 스트리트 343

안드리예프스키 나타샤

미국 뉴욕 14650 로체스터 스테이트 스트리트 343

(74) 대리인

석혜선, 김용인

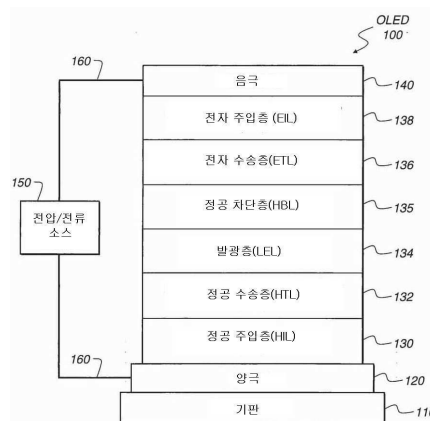
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 플루란텐 거대고리 물질을 가진 OLED 디바이스

(57) 요약

본 발명은 음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 거대고리 화합물을 포함하는 제 1 층을 더 포함하는 OLED 디바이스를 제공한다. 플루란텐 거대고리 화합물은 연결 그룹에 의해 연결된 7,10-위치를 가진 플루란텐 중심부를 포함한다. 플루란텐 중심부는, 만약 8- 및 9-위치에 있는 치환기들이 5원 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 없는 경우, 추가로 치환될 수 있다. OLED 디바이스는 발광층과 음극 사이에, 알칼리 금속 재료를 포함하는 적어도 하나의 층을 포함한다. 바람직하게는 제 1 층 또는 음극과 제 1 층 사이에 위치한 제 2 층에 존재하는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함한다. OLED 디바이스는 플루란텐 거대고리 화합물 이외에, 제 1 층에 존재하는 안트라센 유도체를 포함할 수 있다. 본 발명의 디바이스들은 효율과 구동 전압과 같은 특징들을 향상시킨다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 음극과 발광층 사이에, 연결 그룹에 의해 연결된 7,10-위치를 가진 플루란텐 중심부를 포함하는 플루란텐 거대고리 화합물을 포함하는 제 1 층을 더 포함하며, 상기 플루란텐 중심부는 만약 8- 및 9-위치가 5원 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 없는 경우, 추가로 치환될 수 있고; 발광층과 음극 사이에, 알칼리 금속 재료를 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

연결 그룹은 8개 원자 이상 및 30개 원자 미만의 길이를 가지는 OLED 디바이스.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

연결 그룹은 10개 원자 이상 및 20개 원자 미만의 길이를 가지는 OLED 디바이스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

플루란텐 거대고리 화합물은 하나 및 단지 하나의 플루란텐 중심부를 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 5

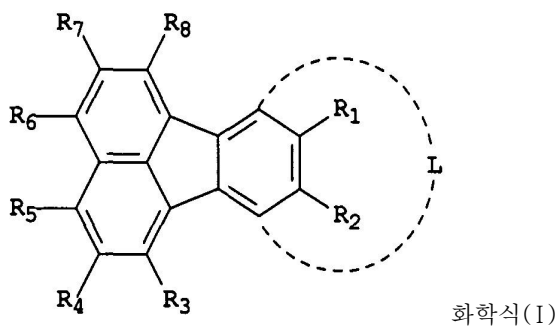
제 1 항에 있어서,

플루란텐 중심부에 고리를 형성하는 방향족 고리가 없는 OLED 디바이스.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

플루란텐 거대고리 화합물은 화학식(I):



(여기서:

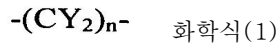
R_1 내지 R_8 은 독립적으로 수소 또는 치환기들을 나타내며 R_1 및 R_2 가 5원 고리 그룹을 형성하도록 결합할 수 없는 경우, 인접 R_1 - R_8 치환기들은 결합되어 고리 그룹을 형성할 수 있고; 그리고

L은 연결 그룹을 완성하는데 필요한 원자들을 나타낸다)로 나타내어지는 OLED 디바이스.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

L은 화학식(1):



(여기서: 각각의 Y는 동일하거나 다를 수 있고 각각의 Y는 인접 치환기들이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 수소 또는 치환기를 나타내며;

n은 8-25이다)으로 나타내어지는 OLED 디바이스.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

L은 화학식(2):



(여기서: 각각의 Y는 동일하거나 다를 수 있고 각각의 Y는 인접 치환기들이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 수소 또는 치환기를 나타내며;

각각의 X는 동일하거나 다를 수 있고 각각의 X는 CY_2 , N, O 또는 S를 나타내며;

r, t 및 s가 L이 적어도 8개 원자, 25개 원자 미만의 길이를 갖도록 선택되는 경우, r은 0 내지 10이고, t는 0 내지 10이고, s는 1 내지 10이다)로 나타내어지는 OLED 디바이스.

청구항 9

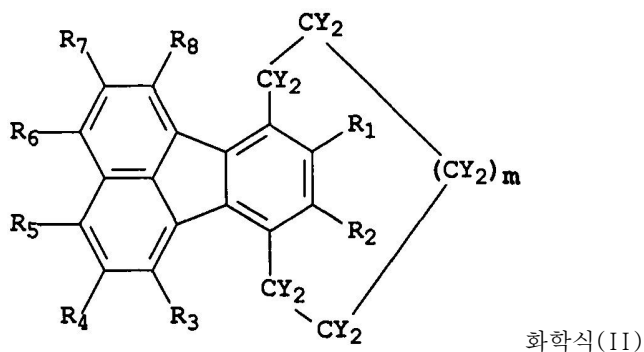
제 6 항에 있어서,

인접 그룹들이 플루란텐 중심부에 접합된 방향족 고리를 형성하기 위해 결합할 수 없는 경우, R_1 - R_8 의 각각은 독립적으로 수소, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타내는 OLED 디바이스.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

플루란텐 거대고리 화합물은 화학식(II):



(여기서:

R_1 - R_8 의 각각은 인접 그룹들이 플루란텐 중심부에 접합된 방향족 고리를 형성하기 위해 결합할 수 없는 경우 독립적으로 수소, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타내며,

각각의 Y는 동일하거나 다를 수 있고 각각은 인접한 Y 그룹들이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 수소, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타내며; 및

m은 4 이상이나, 30 미만이다)에 의해 나타내어지는 OLED 디바이스.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

m은 6 이상이나, 25 미만인 OLED 디바이스.

OLED 디바이스.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

알칼리 금속 재료는 리튬 금속 또는 유기 리튬 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

제 1 층은 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

제 1 층과 음극 사이에 위치하고 제 1 층에 인접한 제 2 층은 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 15

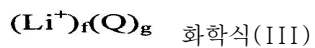
제 1 항에 있어서,

제 1 층은 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함하며, 제 1 층과 음극 사이에 위치하고 제 1 층에 인접한 제 2 층은 독립적으로 선택된 알칼리 금속 또는 독립적으로 선택된 유기 알칼리 금속 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

알칼리 금속 재료는 화학식(III):



(여기서:

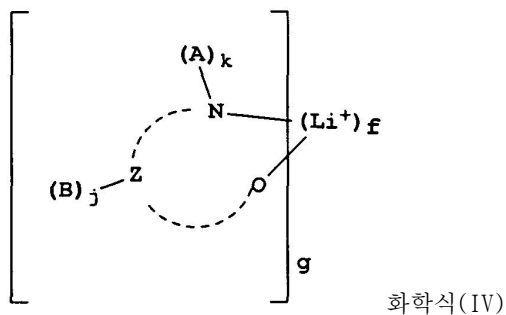
Q는 음이온성 유기 리간드이고;

f 및 g는 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다)로 나타내어지는 화합물을 포함하는 OLED 디바이스

청구항 17

제 1 항에 있어서,

알칼리 금속 재료는 화학식(IV):



(여기서;

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

각 A는 수소 또는 치환기를 나타내고 각 B는 수소 또는 둘 이상의 치환기가 결합되어 접합된 고리 또는 접합된 고리 시스템을 형성하는 경우, Z 원자들 상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

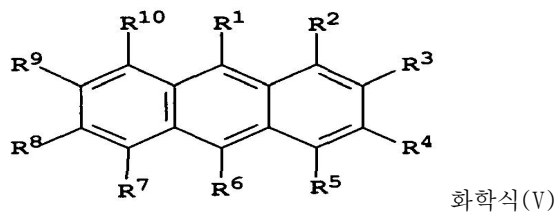
j는 0-3이고 k는 1 또는 2이고;

f 및 g는 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다)로 나타내어진 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

제 1 층은, 플루란텐 거대고리 화합물 이외에, 화학식(V):



(여기서;

R^1 및 R^6 는 각각 독립적으로 페닐기 또는 나프틸기와 같은 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타내며;

R^2 - R^5 및 R^7 - R^{10} 은 수소, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 방향족기로부터 각각 독립적으로 선택된다)에 따른 안트라센 유도체를 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

플루란텐 거대고리 화합물은 제 1 층과 발광층에 존재하는 OLED 디바이스.

청구항 20

음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 발광층과 음극 사이에 제 1 층을 더 포함하며, 제 1 층은 비 발광 전자 수송층이며,

a) 제 1 층은 연결 그룹에 의해 연결된 7,10-위치를 가진 플루란텐 중심부를 포함하는 플루란텐 거대고리 화합물을 포함하며, 연결 그룹은 적어도 8개 원자의 길이를 가지며, 플루란텐 중심부는 만약 8- 및 9-위치에 있는 치환기들이 5원 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 없는 경우, 추가로 치환될 수 있으며;

b) 제 1 층은 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함하며; 또는 제 1 층과 음극 사이에 위치하고 제 1 층에 인접한 제 2 층은 제 1 및 제 2 층 모두가 독립적으로 선택된 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함할 수 있는 경우, 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광층을 구비하며 전자 수송층이 특정 형태의 플루란텐 거대고리 화합물을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED) 전계발광(EL) 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전계발광(EL) 디바이스들은 20년 동안 알려져 왔으나, 이들의 성능 한계들은 여러 바람직한 응용분야에 대

한 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); 및 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 처음 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] 썬 탕 등(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 재료를 일반적으로 포함한다. 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, 미국특허 5,061,569, 5,409,783, 5,554,450, 5,593,788, 5,683,823, 5,908,581, 5,928,802, 6,020,078, 및 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 전자 수송 재료 및 전자 주입 재료들과 같은 유기 EL 디바이스 구성요소들에 대한 요구가 계속된다.

[0008] 전자 주입층의 예들은 미국특허 5,608,287; 5,776,622; 5,776,623; 6,137,223 및 6,140,763에 개시된 것들을 포함한다. 전자 주입층은 4.0eV 미만의 일 함수를 가진 재료를 일반적으로 포함한다. 일함수의 정의는 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, 1989-1990, CRC Press Inc., 페이지 F- 132에서 발견할 수 있고 다양한 금속에 대한 일함수의 목록은 페이지 E-93과 E-94에서 발견할 수 있다. 이런 금속의 전형적인 예들은 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Sm, Gd, Yb를 포함한다. Li, Cs, Ca, Mg와 같은 저 일함수 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 박막이 전자 주입을 위해 사용될 수 있다. 또한, 이런 저 일함수 금속으로 도핑된 유기 재료는 전자 주입층으로서 효과적으로 사용될 수 있다. 예들은 Li- 또는 Cs-도핑 Alq이다.

[0009] 미국특허 6,509,109 및 미국특허출원 공개공보 20030044643은 유기 전계발광 디바이스를 기술하며, 여기서 전자 주입 영역은 호스트 재료로서 질소-제거 방향족 화합물 및 알칼리 금속 화합물과 같은 환원성 도펀트를 포함한다. 미국특허 6,396,209는 전자 수송 유기 화합물 및 적어도 하나의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 희토류 금속 이온을 포함하는 유기 금속 착화합물의 전자 주입층을 기술한다. EL 디바이스의 전자 주입층의 유기 리튬 화합물의 다른 예들은 미국특허출원 공개공보 20060286405; 20020086180; 20040207318; 미국특허 6,396,209; 6,468,676, JP 2000053957 및 WO 9963023을 포함한다.

[0010] 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 있

다. 탕 등., 미국특허 4,769,292 및 반슬리키 등., 미국특허 4,539,507은 발광층 또는 발광 지역에서 전자 수송 재료로서 Alq의 사용을 교시함으로써 EL 디바이스들의 구동 전압을 낮춘다. 발도 등., 미국특허 6,097,147 및 형 등., 미국특허 6,172,459는 전자들이 음극으로부터 전자 수송층으로 주입될 때, 전자들이 전자 수송층과 발광층 모두를 가로지르도록 음극에 인접한 유기 전자 수송층의 사용을 교시한다.

[0011] 전자 수송층에서 치환된 플루란텐의 사용은 공지되어 있고, 예들은 미국특허출원 공개공보 20080007160; 20070252516; 20060257684; 20060097227 및 JP 200409144를 포함한다.

[0012] JP 2003123978은 7,14-알카노아세나프토[1,2-k]플루란텐 유도체를 포함하는 유기전계발광 소자를 기술하며 특히 발광층에 이런 형태의 재료의 사용이 기술된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 모든 이런 발전들에도 불구하고, OLED 디바이스들의 효율을 개선하고 구동 전압을 감소시키는 새로운 화합물들을 개발할 뿐만 아니라 다른 개선된 특징들을 가진 실시예들을 제공할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 음극, 양극을 포함하고 그 사이에 발광층을 가지며, 음극과 발광층 사이에, 플루란텐 거대고리 화합물을 포함하는 제 1 층을 더 포함하는 OLED 디바이스를 제공한다. 플루란텐 거대고리 화합물은 연결 그룹에 의해 연결된 7,10-위치를 가진 플루란텐 중심부를 포함한다. 플루란텐 중심부는, 만약 8- 및 9-위치에 있는 치환기들이 5원 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 없는 경우, 추가로 치환될 수 있다. OLED 디바이스는 발광층과 음극 사이에, 알칼리 금속 재료를 포함하는 적어도 하나의 층을 포함한다.

[0015] 제 2 실시예에서, OLED 디바이스는 제 1 층 또는 음극과 제 1 층 사이에 위치한 제 2 층에 존재하는 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함한다.

[0016] 제 3 실시예에서, OLED 디바이스는 플루란텐 거대고리 화합물 이외에, 제 1 층에 존재하는 안트라센 유도체를 포함한다.

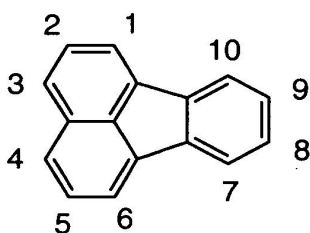
[0017] 본 발명의 OLED 디바이스들은 효율 및 구동 전압과 같은 특징들의 향상을 제공한다.

[0018] 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.

[0019] 발광층과 음극 사이의 제 1 층은 플루란텐 거대고리 화합물을 포함한다. 플루란텐 거대고리 화합물은 음극으로부터 발광층으로 전자들의 수송을 촉진한다. 바람직하게는, 제 1 층은 전자 수송층이다. 전자 수송층의 두께는 종종 2nm 내지 750nm, 빈번하게 5nm 내지 50nm 및 통상적으로 10nm 내지 40nm의 범위이다. 전자 수송층은 둘 이상의 하부층으로 추가로 세분화될 수 있는데, 예를 들어, 전자 수송층은 제 1(ETL1) 및 제 2(ETL2) 수송층으로 나뉠 수 있고 세분될 수 있다.

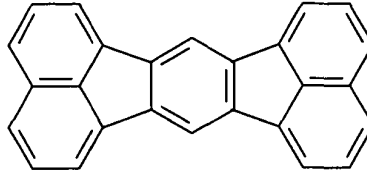
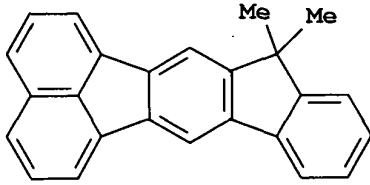
[0020] 한 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 비-발광층인 적어도 하나의 전자 수송층에 존재하는데, 즉, 전체 디바이스 발광의 25% 미만을 제공해야 한다. 이상적으로, 플루란텐 거대고리 화합물은 실질적으로 발광을 하지 않는다.

[0021] 본 발명의 플루란텐 거대고리 화합물은 4개의 고리를 포함하는 플루란텐 중심부를 포함하며; 중심부 넘버링 순서는 아래에 도시된다:



[0022]

[0023] 플루란텐 거대고리 화합물은 8,9-위치에 고리를 형성하는 5원 고리 그룹을 포함하지 않는 경우, 플루란텐 중심부에 고리를 형성하는 추가 고리들을 포함할 수 있다. 통상적으로 접합 고리들로 불리는 환상 고리들은 플루란텐 중심부의 임의의 두 탄소 원소 사이에 공통 고리 결합을 공유하는 고리들이다. 본 발명으로부터 제외된 8,9-위치에 고리를 형성하는 5원 고리를 가진 플루란텐 중심부를 포함하는 화합물들의 예는 아래 도시된다. 한 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 플루란텐 중심부에 고리를 형성하는 어떠한 방향족 고리들을 포함하지 않는다.



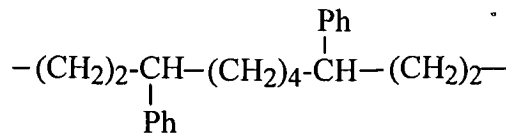
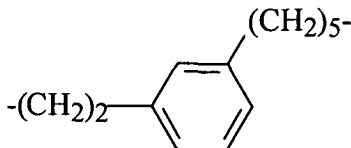
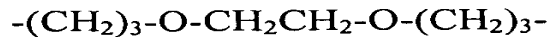
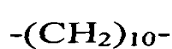
[0024]

[0025] 플루란텐 중심부의 7,10-위치들은 연결 그룹에 의해 연결되며, 연결 그룹은 7-위치와 10-위치 모두에 결합하는 2가 종들이다. 연결 그룹은 탄소 원자들을 포함하며 N, O 및 S와 같은 이형원자를 포함할 수 있다.

[0026] 7,10-위치를 결합하면 고리를 형성하며 연결 그룹은 과도한 고리 스트레인 존재하지 않거나 화합물이 불안정해지지 않도록 충분한 길이여야 한다. 따라서, 고리 스트레인을 피하기 위해서, 거대고리라고 불리는 대형 고리를 형성하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 연결 그룹은 형성된 거대고리가 10원 고리 이상, 더욱 적절하게는 12원 고리 이상 및 바람직하게는 14원 고리 이상이 되도록 선택된다.

[0027] 본 발명에서, 연결 그룹의 길이는 원자들 상의 치환기들을 포함하지 않는 플루란텐 중심부의 위치 7 및 10을 연결하는 사슬을 형성하는 연속된 원자들의 최저 수로 정의된다. 바람직하게는, 연결 그룹의 길이는 6개 원자 이상이고, 적절하게는 8개 원자 이상이고 더욱 바람직하게는 10개 원자 이상이다. 연결 그룹이 너무 긴 경우, 적절한 승화 온도와 같은 바람직한 물리적 특성들을 갖지 않는 화합물들을 얻을 수 있다. 바람직하게는, 연결 그룹은 30개 원자 이하의 길이 및 적절하게는 25개 원자 이하 또는 20개 원자 이하의 길이를 가진다. 예를 들어, 아래 나열된 연결 그룹들의 각각은 10개 원자의 길이를 가진다.

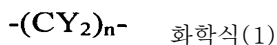
[0028]



[0029]

[0030] 유용한 2가 연결 그룹의 한 예는 화학식(1)로 나타내어진다.

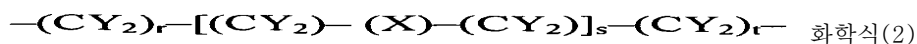
[0031]



[0032] 화학식(1)에서, 직선 표시는 화학식(1)의 단편을 플루란텐 중심부의 7- 및 10-위치에 연결하는 결합을 나타낸다. 각각의 Y는 동일하거나 다를 수 있고 각각의 Y는 수소 또는 예를 들어, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기와 같은 치환기를 나타낸다. 인접한 Y 그룹들은 결합되어 고리 그룹, 예를 들어, 5원 또는 6원 고리 그룹을 형성할 수 있고 고리 그룹은 방향족, 예를 들어, 벤젠 고리일 수 있거나 비 방향족, 예를 들어, 사이클로헥세인 고리 그룹일 수 있고 고리 그룹은 이형원자를 포함할 수 있다. 한 실시예에서, 각각의 Y는 수소를 나타낸다. 화학식(1)에서, n은 6-30의 정수이다. 다른 적절한 실시예에서, n은 8-25이며 바람직하게는 n은 10-20이다.

[0033] 유용한 연결 그룹의 다른 예는 화학식(2)로 나타내어진다.

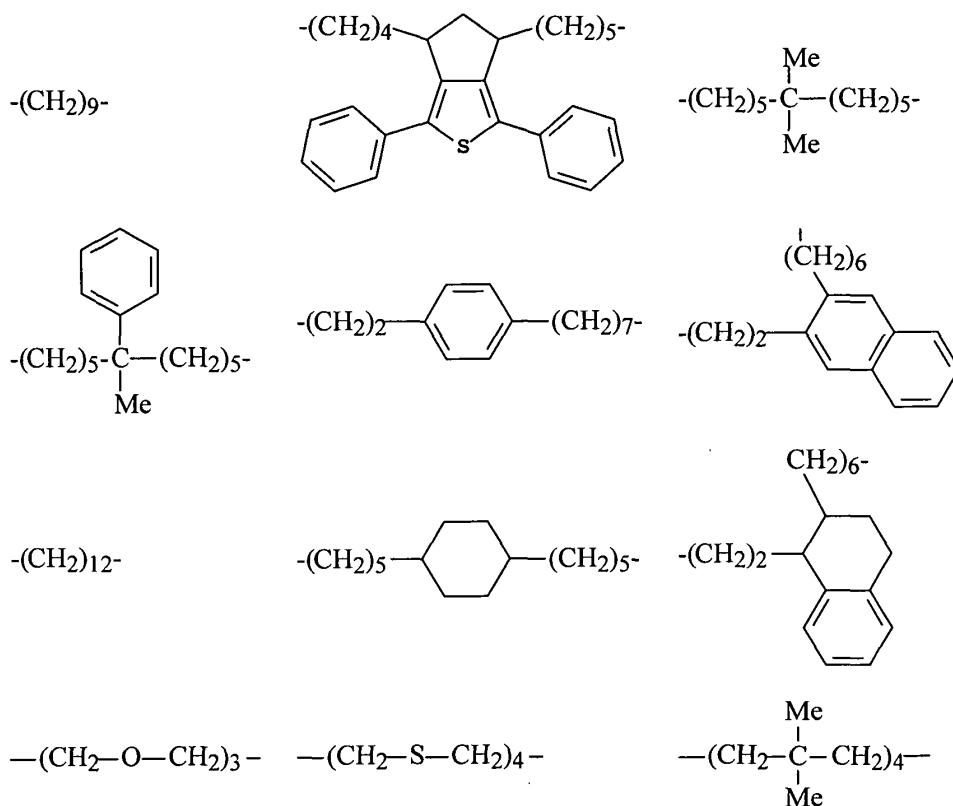
[0034]



[0035] 화학식(2)에서, 첫 번째 및 마지막 직선 표시는 화학식(2)의 단편을 플루란텐 중심부의 7- 및 10-위치에 연결하는 결합을 나타낸다. 각각의 X는 동일하거나 다를 수 있고 각각 독립적으로 CY_2 , N, O 또는 S를 나타낸다. 화학식(2)에서, 각각의 Y는 인접한 Y 그룹이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 독립적으로 수소 또는 치환기를 나타낸다. Y 그룹의 예들은 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 및 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를

포함한다. 화학식(2)에서, r, t 및 s가 화학식(2)로 나타내어진 연결 그룹이 6 내지 30개 원자, 적절하게는 8 내지 25개 원자 및 바람직하게는 10 내지 20개 원자를 갖도록 선택되는 경우, r은 0 내지 10이고, t는 0 내지 10이고, S는 1 내지 10이다.

[0036] 예시적이고, 비제한적인 구체적인 유용한 연결 그룹들의 예는 아래 도시된다.

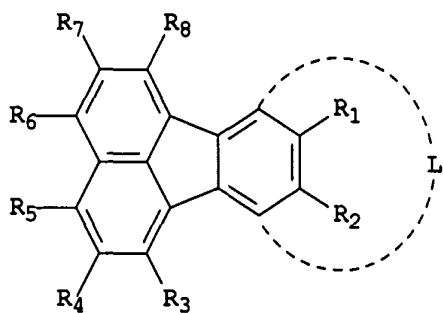


[0037]

[0038] 한 바람직한 실시예에서, 플루란텐 중심부와 이의 치환기를 포함하는 플루란텐 거대고리 화합물은 전체 10개의 접합 방향족 고리 미만 또는 8개 접합 방향족 고리 미만 또는 6개 접합 방향족 고리 미만을 포함한다. 본 발명의 플루란텐 거대고리 화합물들은 하나 이상의 플루란텐 중심부를 포함할 수 있는데, 즉, 둘 이상의 플루란텐 그룹은 단일 결합 또는 함께 고리를 형성하여 연결될 수 있다. 그러나, 한 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 하나 및 단지 하나의 플루란텐 중심부를 포함한다.

[0039] 본 발명에 사용된 플루란텐 거대고리 화합물들은 폴리머 주쇄에 공유결합된 여러 플루란텐 그룹 또는 플루란텐 중심부가 폴리머 사슬의 직접 일부인 화합물들을 포함하지 않는다. 본 발명의 플루란텐 거대고리 화합물들은 통상적으로 1500 달톤 이하, 바람직하게는 1000 달톤 이하의 분자량을 가진 작은 분자들이다.

[0040] 한 바람직한 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 화학식(I)로 나타내어진다.



화학식(I)

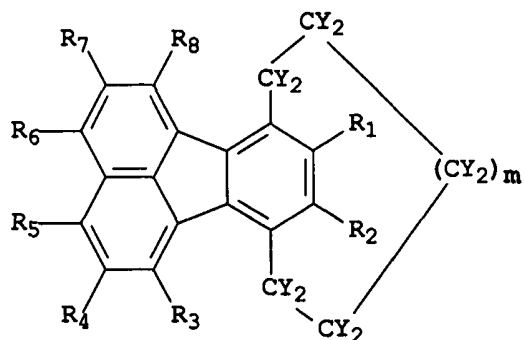
[0041]

[0042] 화학식(I)에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 개별적으로 선택된 치환기들을 나타내며 R₁ 및 R₂가 5 원 고리 그룹을 형성하도록 결합할 수 없는 경우, 인접 치환기들은 결합되어 고리 그룹을 형성할 수 있다. 적절한 치환기들은, 예를 들어, 메틸기와 t-부틸기와 같은 1-24개 탄소원자를 가진 알킬기 및 페닐 및 나프틸기와 같은 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 포함한다. 한 실시예에서, 인접 R₁ 내지 R₈ 치환기들은 결합되어 접합

벤젠 고리 그룹을 형성할 수 있고, 추가로 치환될 수 있다. 다른 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 플루란텐 중심부에 접합된 방향족 고리들을 포함하지 않는다.

[0043] 화학식(I)에서, L은 연결 그룹을 형성하는데 필요한 원자들을 나타낸다. 바람직하게는, L은 6-30개 원자, 적절하게는 8-25개 원자 및 더욱 바람직하게는 10-20개 원자의 길이를 가진다. L의 길이는 원자들 상의 치환기들을 포함하지 않는, 플루란텐 중심부의 위치 7 및 10을 연결하는 사슬을 형성하는 연속된 원자들의 최저 수로 정의된다. 연결 그룹은 탄소, 수소 및 N, O 및 S와 같은 이형원자를 포함할 수 있다. 연결 그룹은 고리 그룹들을 포함할 수 있다. 한 바람직한 실시예에서, L은 상기한 화학식(1) 또는 화학식(2)로 나타내어진다.

[0044] 다른 바람직한 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 화학식(II)로 나타내어진다.



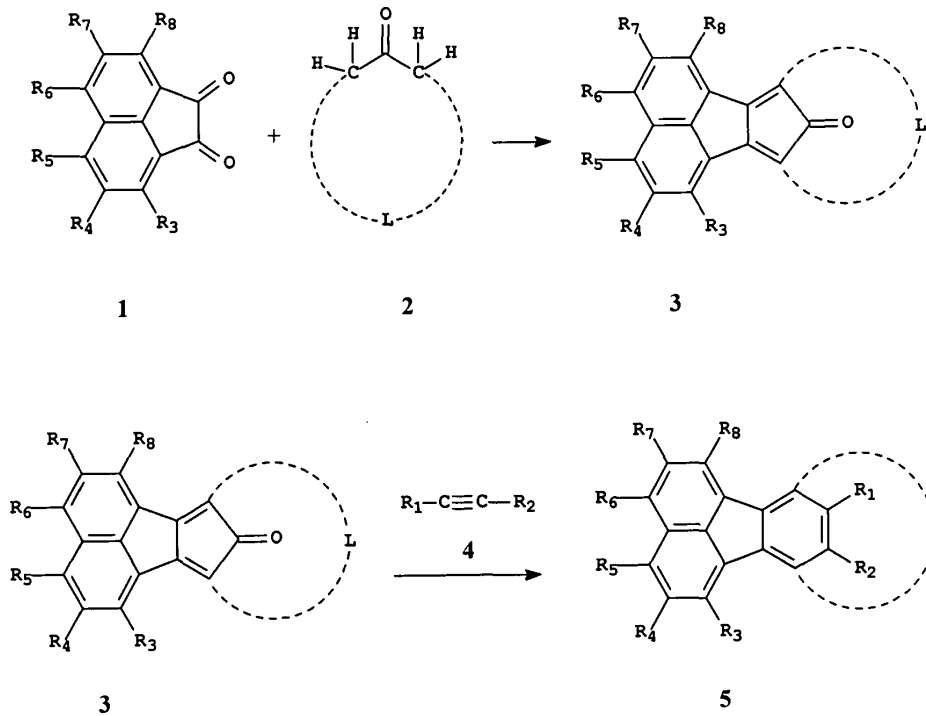
화학식(II)

[0045] 화학식(II)에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 또는 개별적으로 선택된 치환기들을 나타낸다. R₁ 및 R₂가 5원 고리 그룹을 형성하도록 결합할 수 없는 경우, 인접 치환기들은 결합되어 고리 그룹을 형성할 수 있다. 그러나, 한 실시예에서, 인접 R₁ 내지 R₈ 치환기들은 임의의 형태의 고리 그룹을 형성하도록 결합할 수 없다. 따라서, 적절한 실시예에서, 화학식(II)의 플루란텐 거대고리 화합물은 플루란텐 중심부에 접합된 방향족 고리들을 포함하지 않는다. 또 다른 실시예에서, R₁ 및 R₂의 적어도 하나는 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타낸다.

[0047] 화학식(II)에서, Y는 동일하거나 다를 수 있고 각각의 Y는 인접 Y 그룹들이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 수소 또는 치환기를 나타낸다. 한 실시예에서, 각각의 Y는 인접 Y 그룹들이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 독립적으로 수소, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타낸다. 화학식(II)에서, m은 4 이상이나 30 미만이며, 적절하게는 m은 6 이상이나 25 미만이며 바람직하게는 m은 8 이상이나 20 미만이다.

[0048] 또 다른 실시예에서, 본 발명의 플루란텐 거대고리 화합물들은 치환기로서 또는 치환기 내에 포함된 이형원자들을 포함하지 않는다.

[0049] 적절한 플루란텐 거대고리 화합물들은 공지된 합성 방법의 변형을 사용하여, 예를 들어, Marappan Velusamy et al, *Dalton Trans.*, 3025- 3034 (2007) 또는 P. Bergmann et al, *Chemische Berichte*, 828-35 (1967)에 기술된 것과 유사한 방법들에 제조될 수 있다. 한 일반적인 합성 경로의 한 예는 아래 도시된다(반응식 A). 화합물 (1)은 수산화칼륨과 같은 염기의 존재하에서 케톤(2)과 반응하여 3을 생성한다. 0-다이클로로벤젠 또는 다이페닐에터와 같은 고 용융점 용매 속에서 고온에서 아세틸렌(4)으로 3을 처리하면 플루란텐 거대고리 화합물(5)을 형성한다.



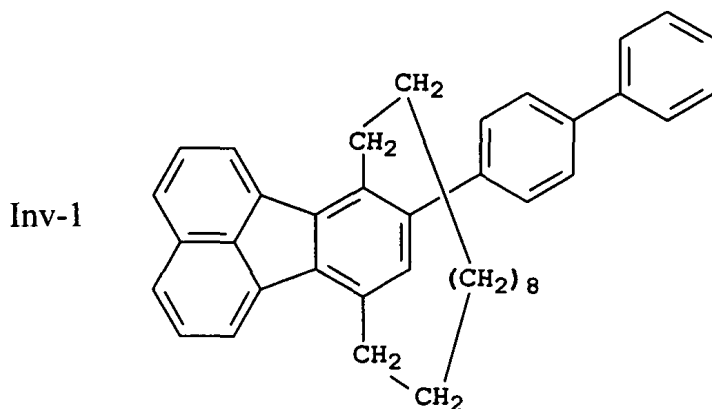
[0050]

[0051]

유기 분자들의 합성에서, 특정 합성 경로는 전적으로 동일한 분자식을 가지나 분자에 어디에선가 다른 위치에 위치한 특정 치환기를 갖는 것에서만 차이가 나는 분자들 또는 분자들의 혼합물을 생성할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 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, 이 물질들은 이성질체로 불린다. 이성질체의 더 넓은 정의는 *Grant and Hackh's Chemical Dictionary, Fifth Edition, McGraw-Hill Book Company, page 313*에서 발견할 수 있다. 반응식 A에 약술된 합성 경로는 어떻게 아세틸렌 분자(4)가 화합물(3)이 비대칭인 경우, 화합물(3)과 공간에서 반응하는 지에 의해 이성질체들을 생성할 수 있는 경로의 한 예이다. 본 발명은 화학식(I) 및 (II)로 나타낸 분자들 및 이들의 구체적인 분자 예들뿐만 아니라 이런 구조들과 결합된 모든 이성질체를 포함한다는 것을 알아야 한다. 또한, 본 발명의 화합물들 및 이들의 이성질체들의 예는 일반적 구조(3)의 대칭 또는 비대칭 화합물들로부터 유도된 것들에 제한되지 않으며, 다른 구조들 및 화학식(I) 및 (II)의 화합물들을 생산하는데 유용한 제조 방법을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 이성질체들의 혼합물로 이루어진 플루란텐 거대고리 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

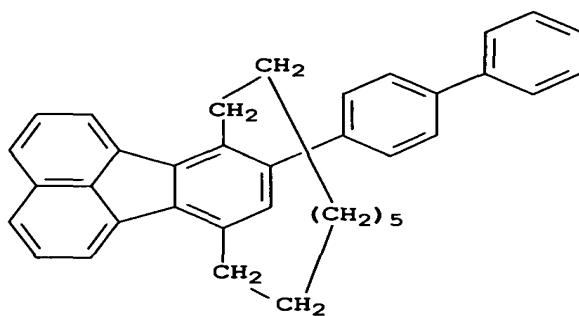
[0052]

예시적이고, 비제한적인 구체적인 유용한 연결 그룹들의 예는 아래 도시된다.

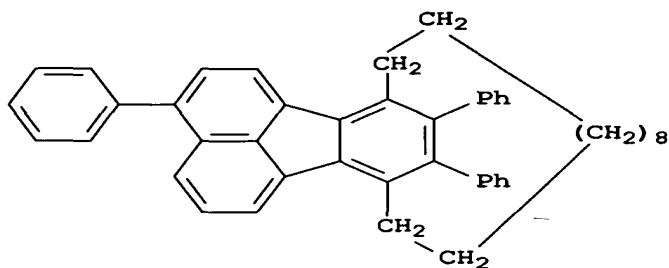


[0053]

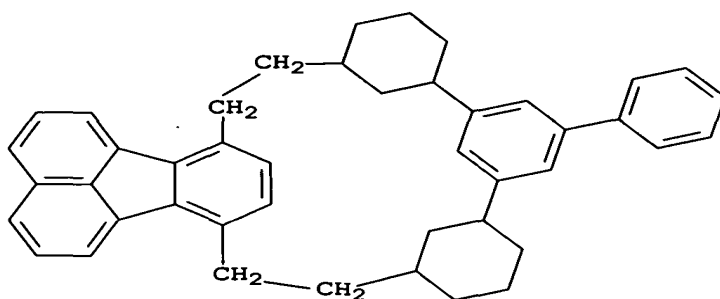
Inv-2



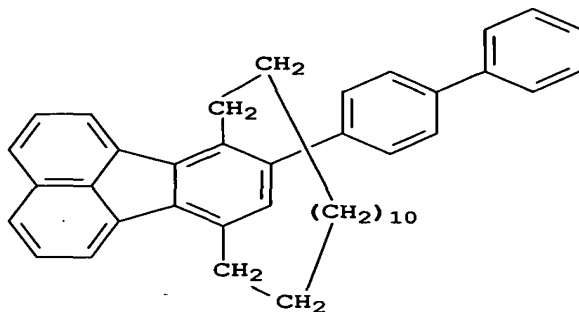
Inv-3



Inv-4

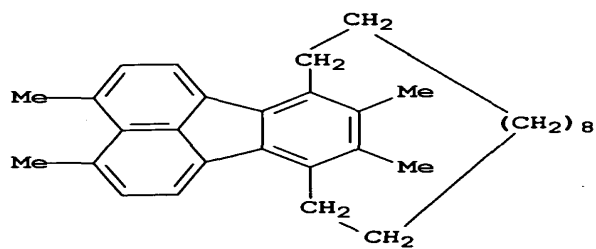


Inv-5

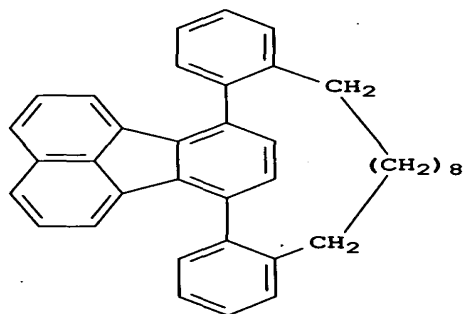


[0054]

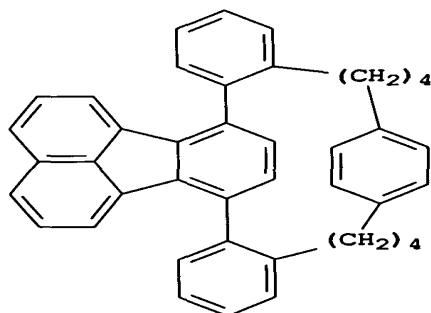
Inv-6



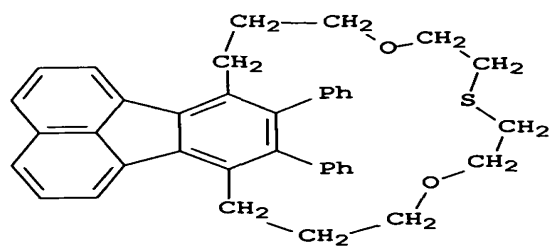
Inv-7



Inv-8

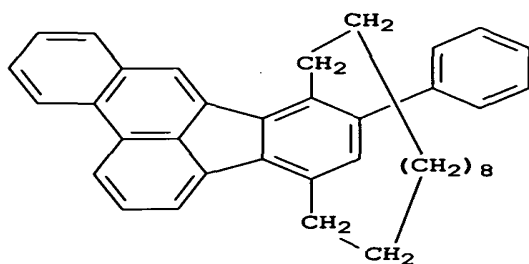


Inv-9

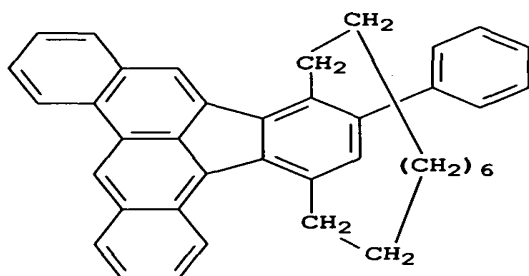


[0055]

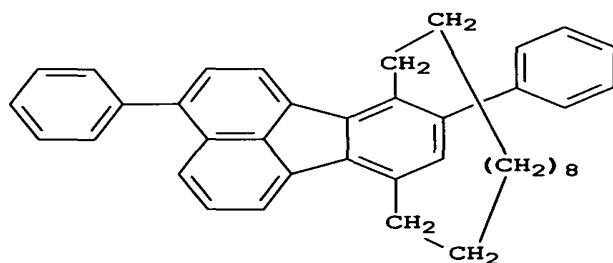
Inv-10



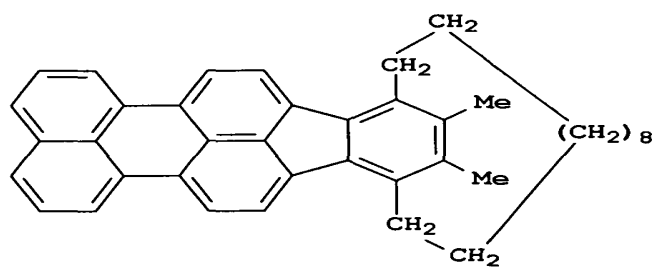
Inv-11



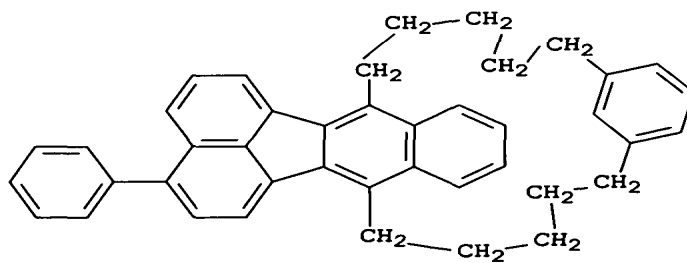
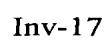
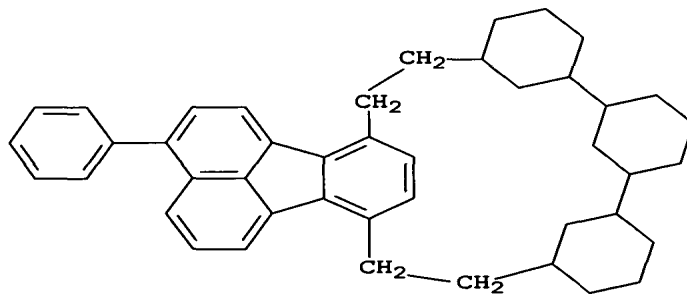
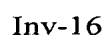
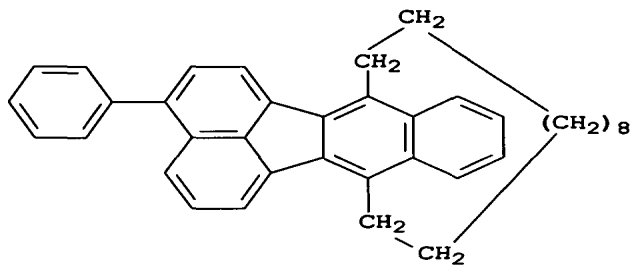
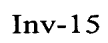
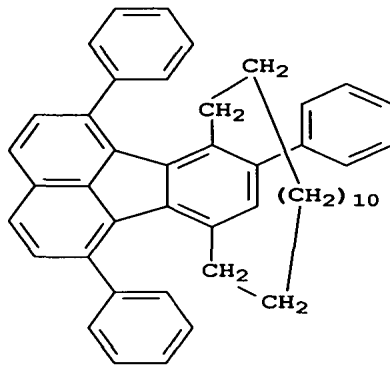
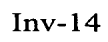
Inv-12



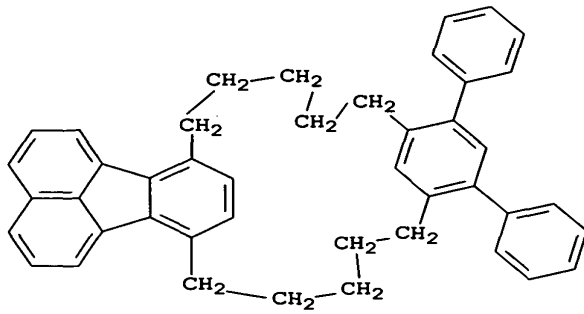
Inv-13



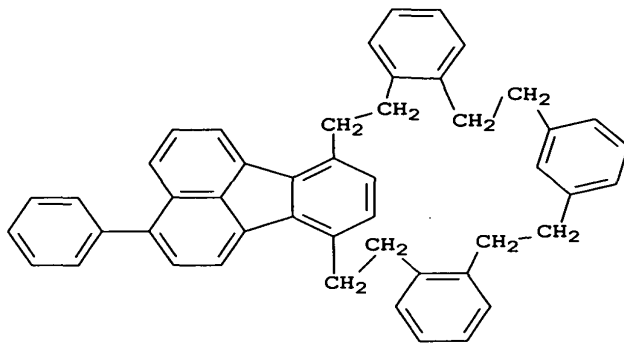
[0056]



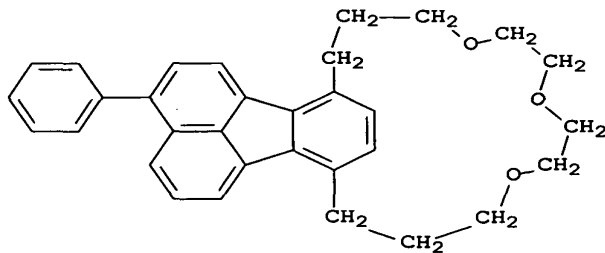
Inv-18



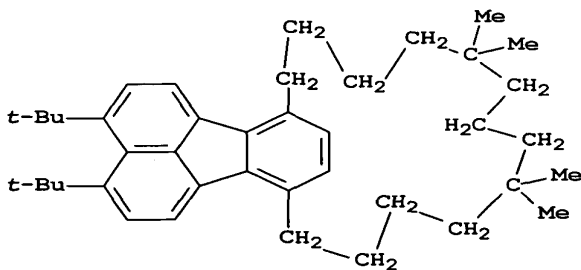
Inv-19



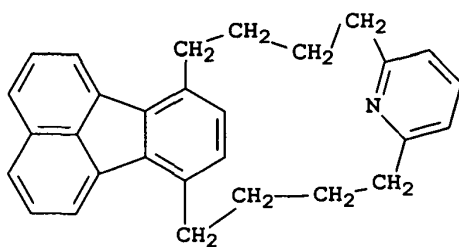
Inv-20



Inv-21



Inv-22



[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

OLED 디바이스는 발광층과 음극 사이에, 알칼리 금속 재료를 포함하는 적어도 하나의 층을 포함한다. 본 발명에
서, 알칼리 금속 재료는 알칼리 금속, 유기 알칼리 금속 화합물 또는 무기 알칼리 금속 화합물로 정의된다.

바람직하게는, 음극과 제 1 층 사이에 및 바람직하게는 제 1 층에 인접하게 위치하고, 알칼리 금속 또는 유기
알칼리 금속 화합물을 포함하는 제 2 층이 추가로 제공된다. 이 층은 통상적으로 전자 주입층(EIL)으로 불린다.
이런 층들은 일반적으로 음극과 직접 접촉하게 위치되고 전자들이 발광층으로 효과적으로 이동하는 것을
돕는다. 일반적인 층 순서는 LEL | ETL | EIL | 음극이다. ETL과 EIL은 여러 하부층으로 나눌 수 있다. 이런 3개의
계면 중 임의의 것 사이에 중간층, 예를 들어, 음극과 EIL 사이에 무기 알칼리 금속 화합물의 박층이 존재할 수
있다. 유용한 무기 알칼리 금속 화합물들의 예는 LiF 및 CsF를 포함한다. 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속

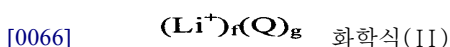
화합물은 ETL뿐만 아니라 EIL에 존재할 수 있다.

[0062] EIL은 단일 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물로만 구성될 수 있거나 둘 이상의 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물의 혼합물로 구성될 수 있다. 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물 이외에, EIL은 하나 이상의 추가 재료를 포함할 수 있다; 예를 들어, EIL은 12-50개 탄소 원자를 가진 다환 방향족 탄화수소를 포함할 수 있다. 알칼리 금속 대 추가 재료의 부피% 비율은 대략 0.1% 내지 10%, 통상적으로 0.5% 내지 8%, 적절하게는 0.5% 내지 5%일 수 있다. 유기 알칼리 금속 화합물 대 추가 재료의 부피% 비율은 대략 0.1% 내지 99%, 통상적으로 0.5% 내지 95%, 더욱 적절하게는 10% 내지 90% 및 가장 바람직하게는 30% 내지 70%일 수 있다. 제 1 층은 추가 재료들을 포함할 수 있다. EIL의 두께는 통상적으로 0.1nm 내지 20nm, 자주 0.4nm 내지 10nm 및 종종 1nm 내지 8nm일 수 있다.

[0063] 유용한 알칼리 금속들의 예는 Li, Na, K, Rb 및 Cs 금속을 포함하며 Li 금속이 바람직하다.

[0064] 유기 알칼리 금속 화합물은 유기 리간드가 알칼리 금속 이온에 결합되어 있는 유기금속 화합물이다. 알칼리 금속들은 주기율표의 1족에 속한다. 이들 중에서, 리튬이 매우 바람직하다.

[0065] 유용한 유기 알칼리 금속 화합물들은 화학식(III)에 따른 유기 리튬 화합물들을 포함한다:



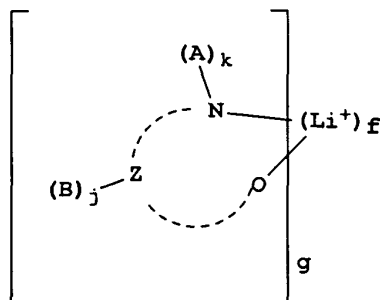
[0067] 여기서:

[0068] Q는 음이온성 유기 리간드이고;

[0069] f 및 g는 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

[0070] 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 f 및 g는 1보다 클 수 있어서 일부 유기 리튬 화합물들이 클러스터 착물들을 형성하는 공지된 경향을 나타낸다.

[0071] 유용한 유기 알칼리 금속 화합물들은 화학식(IV)에 따른 유기 리튬 화합물들을 포함한다:



[0072] 화학식(IV)

[0073] 여기서;

[0074] Z와 점선 원호는 2 내지 4개 원자 및 리튬 양이온과 5- 내지 7-원 고리를 완성하는데 필요한 결합을 나타내고;

[0075] 각 A는 수소 또는 치환기를 나타내고 각 B는 수소 또는 둘 이상의 치환기가 결합되어 접합된 고리 또는 접합된 고리 시스템을 형성하는 경우, Z 원자들 상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

[0076] j는 0-3이고 k는 1 또는 2이고;

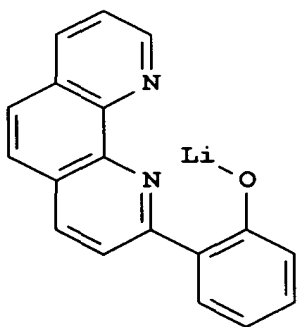
[0077] f 및 g는 착물에 중성 전하를 제공하도록 선택된 독립적으로 선택된 정수들이다.

[0078] 화학식(IV)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.

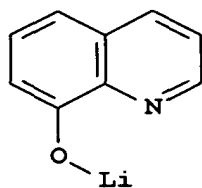
[0079] 화학식(IV)에서, 도식된 산소는 하이드록실, 카복시 또는 케토 그룹의 일부인 것이 바람직하다. 적절한 질소 리간드들의 예들은 8-하이드록시퀴놀린, 2-하이드록시메틸피리딘, 피페롤린산 또는 2-피리딘카복실산이다.

[0080] 유용한 유기 알칼리 금속 화합물들의 구체적인 예들은 아래에 도시된다.

AM-1

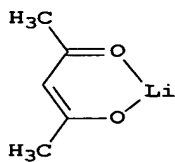


AM-2

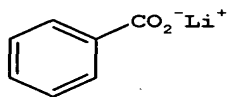


[0081]

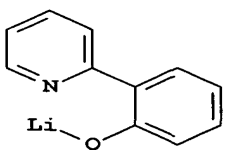
AM-3



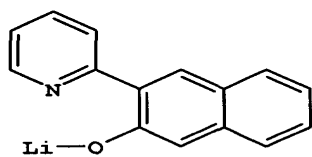
AM-4



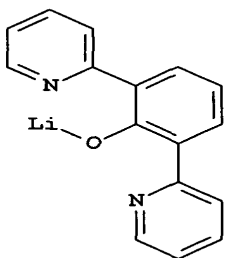
AM-5



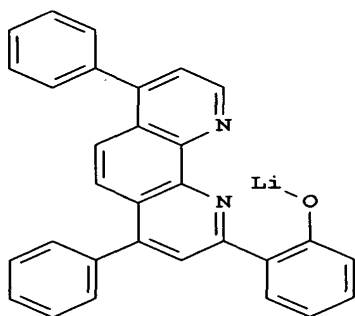
AM-7



AM-8

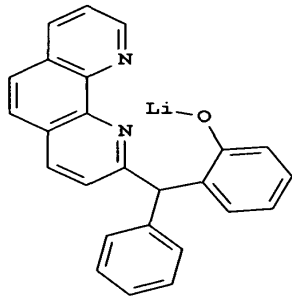


AM-9

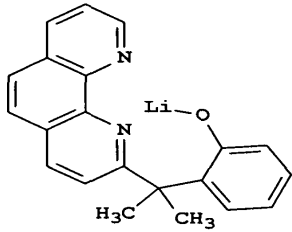


[0082]

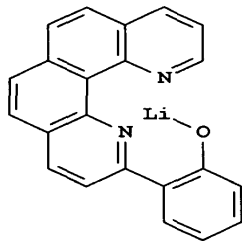
AM-10



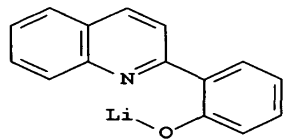
AM-11



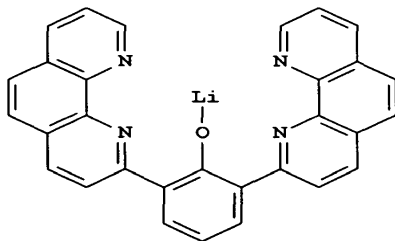
AM-12



AM-13

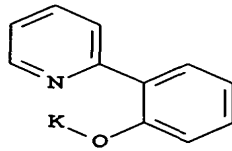


AM-14

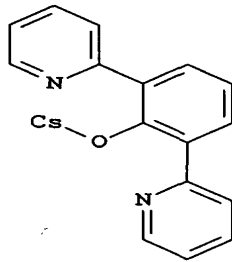


[0083]

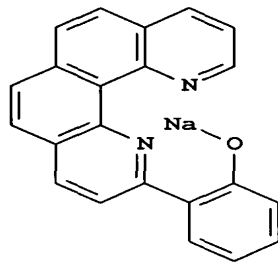
AM-15



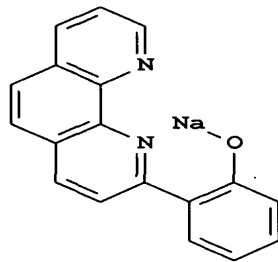
AM-16



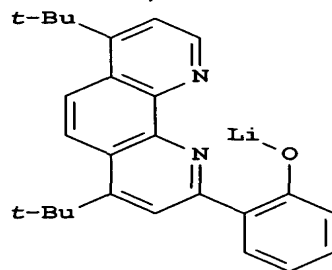
AM-17



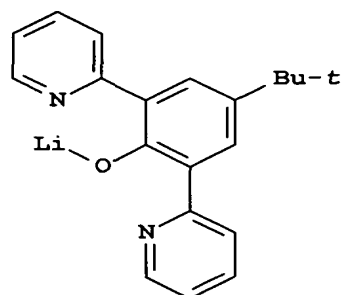
AM-18



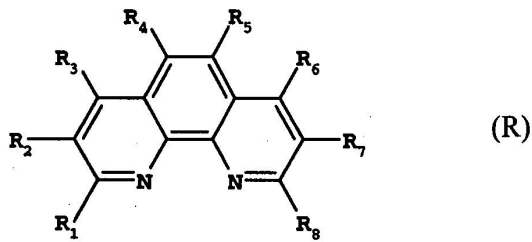
AM-19



AM-20



유용한 제 2 층(EIL)은 제자리에서 형성되는, 즉 층의 형성 동안 알칼리 금속과 유기 리간드를 혼합하여 형성되는 유기 알칼리 금속 화합물을 포함한다. 예를 들어, 유용한 EIL은 페난트롤린 유도체들과 같은 유기 리간드 및 Li 금속과 같은 알칼리 금속을 모두를 포함한다. 적절한 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb 및 Cs를 포함하며, 리튬 금속이 가장 바람직하다. 적절한 치환된 페난트롤린 유도체들은 화학식(R)로 나타내어진 것들을 포함한다.



[0087]

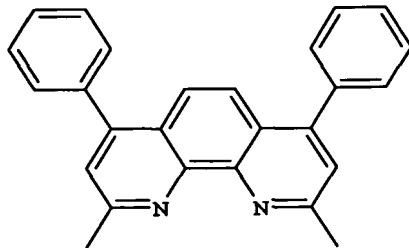
[0088]

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

[0089]

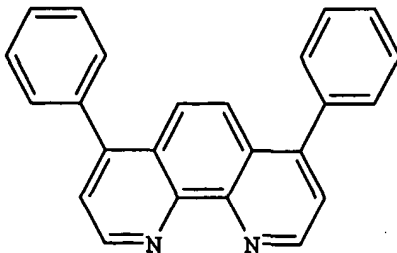
EIL에서 유용한 페난트롤린들의 구체적인 예는 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-페난트롤린(BCP)(화학식(R-1) 참조) 및 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)(화학식(R-2) 참조)이다.

R-1



[0090]

R-2



[0091]

[0092]

다른 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 ETL에 존재하고 EIL은 둘 이상의 하부층, 예를 들어, EIL1(ETL에 인접) 및 EIL2(음극에 인접)으로 세분된다. 페난트롤린 화합물은 EIL1에 존재하고 유기 알칼리 금속 화합물 또는 무기 알칼리 금속 화합물은 EIL2에 존재한다. 유용한 무기 알칼리 금속 화합물들의 예는 LiF와 CsF를 포함한다.

[0093]

도 1은 전자 수송층(ETL, 136) 및 전자 주입층(EIL, 138)이 존재하는 본 발명의 한 실시예를 도시한다. 선택적인 정공 차단층(HBL, 135)은 발광층과 전자 수송층 사이에 도시된다. 도면은 또한 선택적인 정공 주입층(HIL, 130)을 도시한다. 다른 실시예에서, ETL과 LEL 사이에 위치한 정공 차단층(HBL, 135)이 없다. 또 다른 실시예들에서, 전자 주입층은 둘 이상의 하부층으로 세분될 수 있다(도시되지 않음).

[0094]

한 예에서, OLED 디바이스(100)는 정공 차단층을 갖지 않고 단지 하나의 정공 주입층, 전자 주입 및 전자 수송층을 가진다. 플루란텐 거대고리 화합물은 ETL(136)에 존재하고 유기 알칼리 금속 화합물, 예를 들어, AM-1은 EIL(138)에 존재한다.

[0095]

플루란텐 거대고리 화합물은 제 1 층의 100%를 차지할 수 있거나 층에 다른 구성요소가 존재할 수 있는데, 이 경우 플루란텐 거대고리 화합물은 층의 실질적으로 100% 미만의 수준으로 존재할 수 있는데, 예를 들어, 90부피%, 80부피%, 70부피% 또는 50부피% 또는 그 미만으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 다른 구성요소들이 층에 존재하는 경우 이들은 우수한 전자 수송 특성을 가진다.

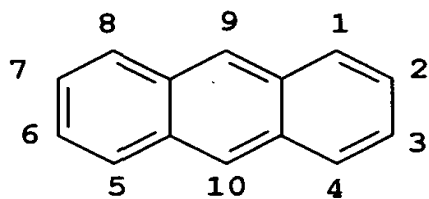
[0096]

상기한 대로, 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물은 ETL뿐만 아니라 EIL에 존재할 수 있다. 예를 들어, 특히 유용한 조합은 플루란텐 거대고리 화합물과 유리 리튬 화합물 AM-2를 모두 함유하는 ETL을 포함하며 이 층은 AM-2를 함유하는 EIL에 인접한다.

[0097]

다른 바람직한 실시예에서, 제 1 층은, 플루란텐 거대고리 화합물 이외에, 안트라센 유도체를 포함한다. 안트라센 유도체는 9- 및 10-위치에 6-24개 탄소 원자를 가진 독립적으로 선택된 아릴기를 가지는 안트라센 중심부를

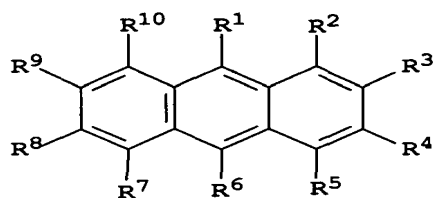
포함하며 안트라센 중심부는 추가로 치환될 수 있다. 안트라센 중심부에 대한 넘버링 순서는 아래에 도시된다.



[0098]

[0099]

유용한 안트라센 유도체들은 화학식(V)에 따라 나타내어진 것들을 포함한다.



화학식(V)

[0100]

[0101]

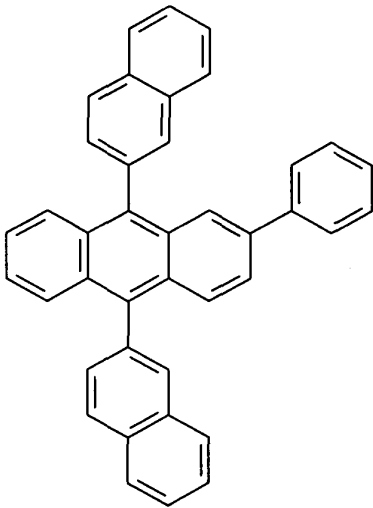
화학식(V)에서, R¹ 및 R⁶는 각각 독립적으로 페닐기 또는 나프틸기와 같은 6-24개 탄소 원자를 가진 아릴기를 나타낸다. R²-R⁵ 및 R⁷-R¹⁰은 수소, 1-24개 탄소 원자를 가진 알킬기 또는 6-24개 탄소 원자를 가진 방향족기로부터 각각 독립적으로 선택된다.

[0102]

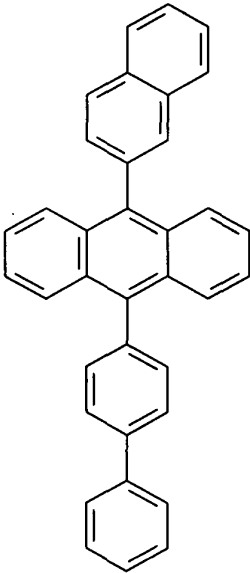
한 적절한 실시예에서 R¹ 및 R⁶는 각각 독립적으로 선택된 페닐기, 바이페닐기 또는 나프틸기를 나타낸다. R³는 수소 또는 페닐 또는 나프틸기를 나타낸다. R², R⁴, R⁵, R⁷-R¹⁰은 수소를 나타낸다.

[0103] 유용한 안트라센의 예들은 아래에 나열된다.

P-1

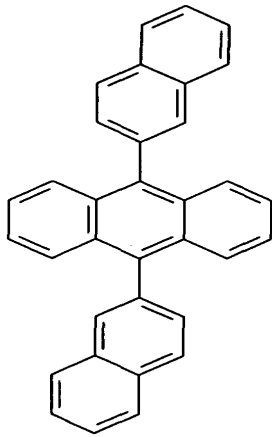


P-2

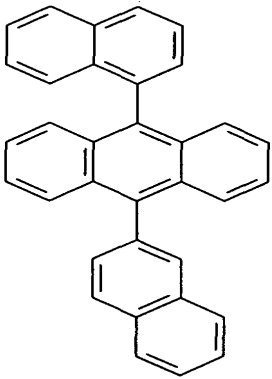


[0104]

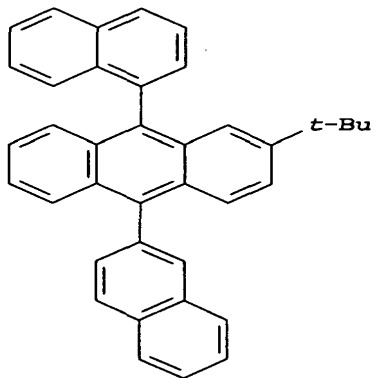
P-3



P-4

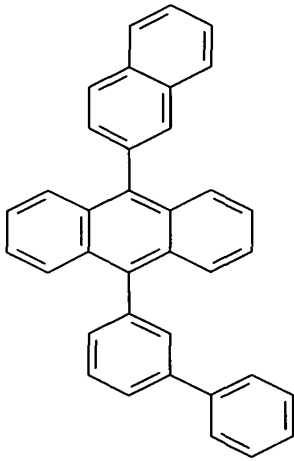


P-5

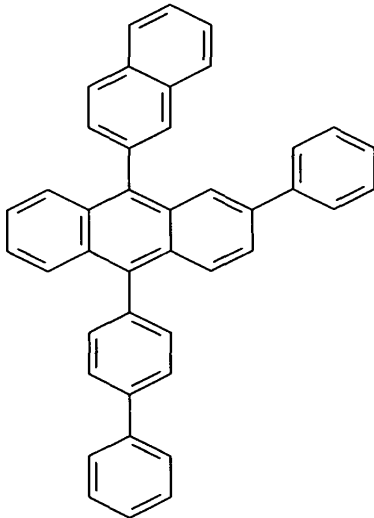


[0105]

P-6

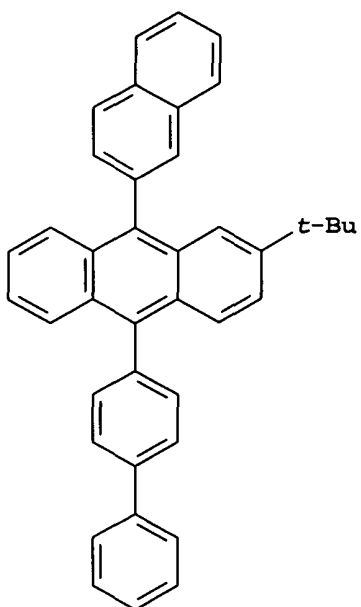


P-7

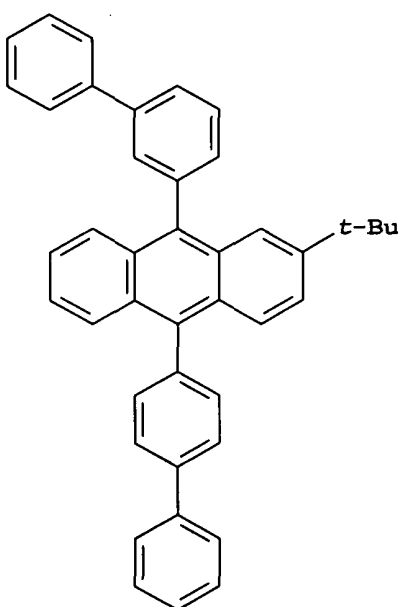


[0106]

P-8

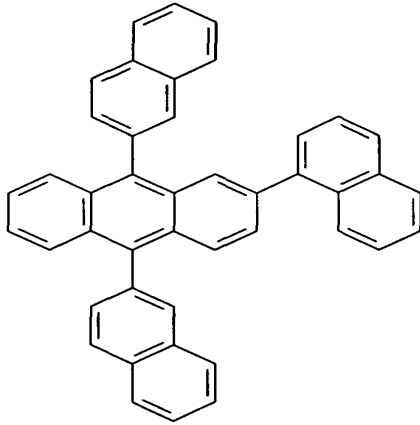


P-9

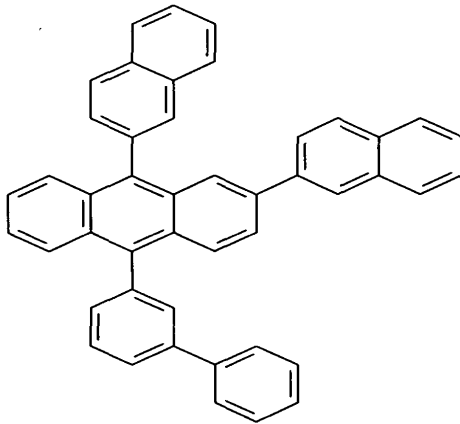


[0107]

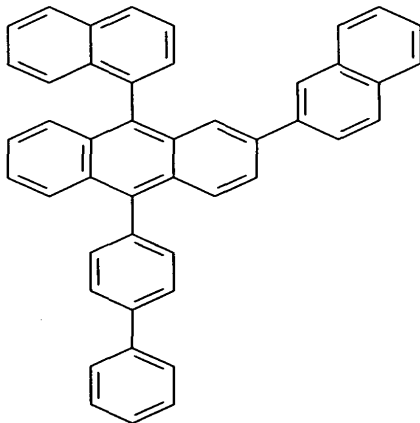
P-10



P-11



P-12



[0108]

[0109]

본 발명의 바람직한 조합들의 예들은 플루란텐 거대고리 화합물이 Inv-1, Inv-2, Inv-3, Inv-4 및 Inv-5 또는 이의 조합으로부터 선택되며; 알칼리 금속은 Li 금속이고, 유기 알칼리 금속 화합물은 AM-1, AM-2 및 AM-3 또는 이의 혼합물로부터 선택되며; 그리고 안트라센 유도체(존재하는 경우)는 P-1, P-2, P-3 및 P-4 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것들이다.

[0110]

한 적절한 실시예에서, EL 디바이스는 백색광을 방출하며, 이는 상보적 이미터, 백색 이미터, 또는 필터를 포함하여 성취될 수 있다. 본 발명은, 예를 들어, 미국특허 5,703,436 및 6,337,492에 교시된 소위 적층 디바이스 구조에 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예들은 백색광을 만들기 위해 형광 소자들만을 포함하는 적층 디바이스에 사용될 수 있다. 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 유용할 수 있다. 백색 발광이 아닌 하이브리드 형광/인광 소자들은 적층 OLED에 연속적으로 다른 인광 소자들과 결합될 수 있다. 예를 들어, 백색 발광은 탕 등의 미국특허 6936961B2에 개시된 대로 p/n 접합 커넥터들을 사용하는 녹색 인광 소자와 연속적으로 적층된 하나 이상의 하이브리드 청색 형광/적색 인광 소자들에 의해 일어날 수 있다.

- [0111] 한 바람직한 실시예에서 EL 디바이스는 디스플레이 디바이스의 일부이다. 다른 적절한 실시예에서 EL 디바이스는 지역 발광 디바이스의 일부이다.
- [0112] 본 발명의 EL 디바이스는 램프 또는 텔레비전, 휴대폰, DVD 플레이어 또는 컴퓨터 모니터와 같은 정적 또는 동적 영상 디바이스에서 구성요소와 같이 안정한 발광이 요구되는 임의의 장치에서 유용하다.
- [0113] 본 명세서 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(Ga), 붕소(B), 베릴륨(Be), 인듐(In), 알루미늄(Al) 및 고리 시스템을 형성하는데 유용한 주기율표에서 발견된 다른 원소들과 같은 비-탄소 원자들을 함유하는 임의의 방향족 또는 비-방향족 고리 시스템이다. 본 발명의 목적을 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 0 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 리간드의 정의는 *Grant & Hackh's Chemical Dictionary*, 페이지 337 및 176에서 각각 발견할 수 있다.
- [0114] 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, "치환된 " 또는 "치환기"라는 용어의 사용은 수소 이외의 임의의 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 임의의 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; 페닐, 4-t-뷰틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸과 같은 아릴; 페녹시, 2-메틸페녹시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시 및 4-톨일옥시와 같은 아릴옥시; 아세트아미도, 벤즈아미도, 뷰틸르아미도, 테트라데칸아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸-페녹시)아세트아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸르아미도, 알파-(3-펜타데실페녹시)-헥세인아미도, 알파-(4-하이드록시-3-t-뷰틸페녹시)-테트라데케인아미도, 2-옥소-피롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실피롤린-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; 메틸설포나미도, 벤젠설포나미도, p-톨일설포나미도, p-도데실벤젠설포나미도, N-메틸테트라데실설포나미도, N,N-다이프로필-설포나미도 및 헥사데실설포나미도와 같은 설포나미도; N-메틸설포나미드, N-에틸설포나미드, N,N-다이프로필설포나미드, N-헥사데실설포나미드, N,N-다이메틸설포나미드, N-[3-(도데실옥시)프로필]설포나미드, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]설포나미드, N-메틸-N-테트라데실설포나미드 및 N-도데실설포나미드와 같은 설포나미드; 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-아밀페녹시)아세틸, 페녹시카본일, p-도데실옥시페녹시카본일, 메톡시카본일, 뷰톡시카본일, 테트라데실옥시카본일, 에톡시카본일, 벤질옥시카본일, 3-펜타데실옥시카본일, 및 도데실옥시카본일과 같은 아실; 메톡시설포나미드, 옥틸옥시설포나미드, 테트라데실옥시설포나미드, 2-에틸헥실옥시설포나미드, 페녹시설포나미드, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설포나미드, 메틸설포나미드, 옥틸설포나미드, 2-에틸헥실설포나미드, 도데실설포나미드, 헥사데실설포나미드, 페닐설포나미드, 4-노닐페닐설포나미드, 및 p-톨일설포나미드와 같은 설포나미드; 도데실설포나미드옥시 및 헥사데실설포나미드옥시와 같은 설포나미드옥시; 메틸설포나미드, 옥틸설포나미드, 2-에틸헥실설포나미드, 도데실설포나미드, 헥사데실설포나미드, 페닐설포나미드, 4-노닐페닐설포나미드 및 p-톨일설포나미드

와 같은 설펜일; 에틸티오, 옥틸티오, 벤질티오, 테트라데실티오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸티오, 페닐티오, 2-뷰톡시-5-t-옥틸페닐티오 및 p-톨일티오와 같은 티오; 아세틸옥시, 벤조일옥시, 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-벤질하이단토일과 같은 이미도; 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 2-퓨릴, 2-티에닐, 2-벤즈이미다졸일옥시 또는 2-벤조티아졸일과 같은 헤테로사이클 그룹, 헤테로사이클 옥시 그룹 또는 헤테로사이클 티오 그룹; 트라이에틸암모늄과 같은 4차 암모늄; 트라이페닐포스포늄과 같은 4차 포스포늄 및 트라이메틸실일옥시와 같은 실일옥시와 같은 추가로 치환될 수 있는 그룹들일 수 있다.

[0115] 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.

[0116] 다음은 OLED 디바이스들에 대한 층 구조, 재료 선택 및 제조 공정의 설명이다.

[0117] 일반적인 OLED 디바이스 구조

[0118] 본 발명은 소형 분자 재료들, 올리고머 재료들, 폴리머 재료들 또는 이의 조합을 사용하는 여러 OLED 구조에서 사용될 수 있다. 이들은 단일 양극과 음극을 가진 매우 단순한 구조들로부터 픽셀들을 형성하기 위해 양극들과 음극들의 직각 어레이들을 가진 패시브 매트릭스 디스플레이 및 각 픽셀이 박막 트랜지스터(TFTs)에 의해 독립적으로 제어되는 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.

[0119] 상기한 대로, 본 발명에 따르면 소형 분자 디바이스에 특히 유용한 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 선택적으로 음극에 인접하게 위치될 수 있고 또는 기판이 실제로 양극 또는 음극을 구성할 수 있다. 또한, 유기층들의 전체 결합 두께는 500nm 미만이 바람직하다.

[0120] 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 디바이스 안정성은 OLED가 사이클에서 일부 기간 동안, 전위 바이어스가 역전되고 전류가 흐르지 않는 AC 모드에서 작동할 때 얻을 수 있다. AC 구동 OLED의 예는 미국특허 5,552,678에 기술된다.

[0121] 양극

[0122] 바람직한 EL 발광이 양극을 통해 보일 때, 양극(120)은 관심 발광에 투명해야하며 또는 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 투명한, 불투명한 또는 반사성인 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, 화학적기상증착 또는 전기화학적 기술과 같은 임의의 적절한 기술로 일반적으로 증착될 수 있다. 양극들은 주어진 포토리소그래피 공정을 사용하여 패터닝될 수 있다. 선택적으로, 양극들은 단락을 최소화하거나 반사성을 향상하도록 표면 거칠기를 줄이기 위해 다른 층들의 도포 이전에 연마될 수 있다.

[0123] 정공 주입층

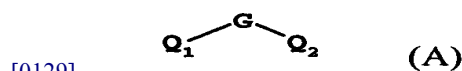
[0124] 비록 항상 필요한 것은 아니지만, OLEDs에 HIL을 제공하는 것은 주로 효과적이다. OLEDs에서 HIL(130)은 양극으로부터 HTL속으로 정공 주입을 촉진하는 역할을 할 수 있어서, OLEDs의 구동 전압을 감소시킨다. HIL(130)에서 사용하기 위한 적절한 재료들은 미국특허 제 4,720,432호에 기술된 포르피린 화합물들 및 4,4',4''-트리스[(3-에틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(m-TDATA)과 같은 일부 방향족 아민을 포함하나 이에 제한되지 않는다. OLEDs에 유용한 것으로 보고된 다른 정공-주입 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]퀴녹살린헥사카보나이트릴과 같은 다른 효과적인 정공-주입 재료들은 미국특허출원공보 2004/0113547A1 및 미국특허 제 6,720,573호에 기술된다. 또한, P-형 도핑 유기층은 미국특허 제 6,423,429호에 기술된 대로 HIL로 유용하다. "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 전하-수송 착물의 형성에 의해 제공된다.

[0125] HIL(130)의 두께는 0.1nm 내지 200nm, 바람직하게는 0.5nm 내지 150nm의 범위이다.

[0126] 정공 수송층

[0127] 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 클롬펠 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.

[0128] 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 화학식 (A)로 나타내어진 것들을 포함한다.

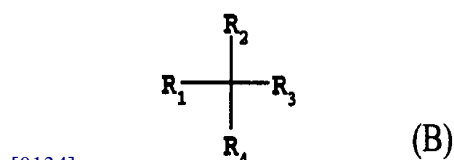


[0130] Q₁ 및 Q₂는 독립적으로 선택된 방향족 3차 아민 모이어티이고;

[0131] G는 탄소 대 탄소 결합의 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 알킬렌기와 같은 연결 그룹이다.

[0132] 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.

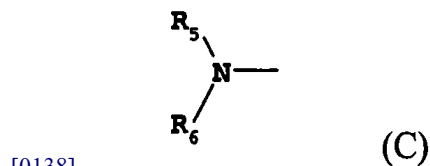
[0133] 화학식 A를 만족하고 두 개의 트리아릴아민 모이어티를 함유하는 트리아릴아민들의 효과적인 부류는 화학식 (B)로 나타내어진다.



[0135] 여기서:

[0136] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타내고 또는 R₁ 및 R₂는 함께 사이클로알킬기를 완성하는 원자들을 나타내며; 및

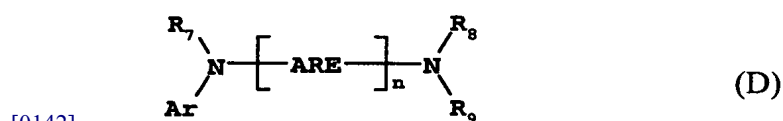
[0137] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 화학식 (C)로 나타낸 대로, 다이아릴 치환된 아미노기로 치환된 아릴기를 나타낸다.



여기서:

[0140] R_5 및 R_6 는 독립적으로 선택된 아릴기들이다. 한 실시예에서, R_5 또는 R_6 의 적어도 하나는, 예를 들어, 나프탈렌과 같은 폴리사이클릭 접합 고리 구조를 함유한다.

[0141] 다른 부류의 방향족 3차 아민들은 테트라아릴다이아민들이다. 바람직한 테트라아릴다이아민들은 아릴렌기를 통해 연결된 화학식 (C)로 나타낸 것과 같은 2개의 다이아릴아미노기를 포함한다. 효과적인 테트라아릴다이아민들은 화학식 (D)로 나타낸 것들이다



여기서:

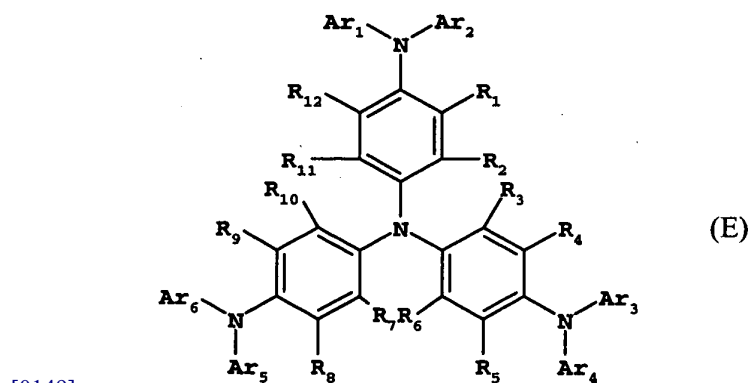
[0144] 각 ARE는, 페닐렌 또는 안트라센 모이어티와 같은 독립적으로 선택된 아릴렌기이며;

[0145] n 은 1 내지 4의 정수이고; 및

[0146] Ar, R_7 , R_8 및 R_9 은 독립적으로 선택된 아릴기들이다.

[0147] 전형적인 실시예에서, Ar, R_7 , R_8 및 R_9 의 적어도 하나는, 예를 들어, 나프탈렌과 같은 폴리사이클릭 접합 고리 구조이다.

[0148] 다른 부류의 정공-수송 재료는 화학식(E)의 재료를 포함한다:



화학식(E)에서, Ar_1 - Ar_6 는, 예를 들어, 페닐기 또는 톨일기와 같은 방향족 그룹들을 독립적으로 나타낸다;

[0151] R_1 - R_{12} 는 독립적으로 수소 또는 예를 들어, 1 내지 4개 탄소 원자들을 함유하는 알킬기, 아릴기, 치환된 아릴기와 같이 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다.

[0152] 상기 화학식 (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 브롬과 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.

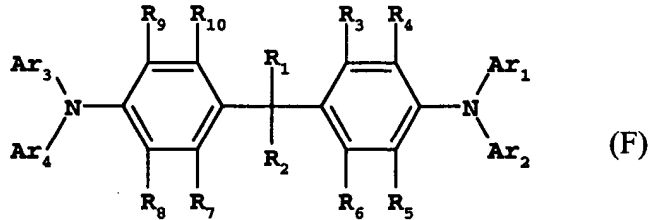
- [0153] HTL은 단일 방향족 3차 아민 화합물들 또는 방향족 3차 아민 화합물들의 혼합물로 형성된다. 구체적으로, 화학식(B)를 만족하는 트리아릴아민과 화학식(D)와 같은 테트라아릴다이아민을 조합해서 사용할 수 있다. 트리아릴아민이 테트라아릴다이아민과 조합해서 사용될 때, 후자는 트리아릴아민과 전자 주입층 및 전자 수송층 사이에 삽입된 층으로 위치된다. 방향족 3차 아민들은 정공-주입 재료들로서 유용하다. 유용한 방향족 3차 아민들의 예는 다음과 같다;
- [0154] 1,1-비스(4-다이-p-톨일아미노페닐)사이클로헥세인;
- [0155] 1,1-비스(4-다이-p-톨일아미노페닐)-4-페닐사이클로헥세인;
- [0156] 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- [0157] 2,6-비스(다이-p-톨일아미노)나프탈렌;
- [0158] 2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;
- [0159] 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;
- [0160] 2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아민]플로렌;
- [0161] 4-(다이-p-톨일아미노)-4'-[4-(다이-p-톨일아미노)-스티릴]스티렌;
- [0162] 4,4'-비스(다이페닐아미노)퀴드리페닐;
- [0163] 4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- [0164] 4,4'-비스[N-(1-코로넨일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0165] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB);
- [0166] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB);
- [0167] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐;
- [0168] 4,4'-비스[N-(2-나프타아셀일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0169] 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0170] 4,4'-비스[N-(2-피릴렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0171] 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0172] 4,4'-비스[N-(2-피렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0173] 4,4'-비스[N-(3-아세나프텐일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0174] 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]바이페닐(TPD);
- [0175] 4,4'-비스[N-(8-플루란텐일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0176] 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0177] 4,4'-비스[N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐;
- [0178] 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-파이렌일)아미노]바이페닐;
- [0179] 4,4',4' '-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(m-TDATA);
- [0180] 비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메테인;
- [0181] N-페닐카바졸;
- [0182] N,N'-비스[4-([1,1'-바이페닐]-4-일페닐아미노)페닐]-N,N'-다이-1-나프탈렌일-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0183] N,N'-비스[4-(다이-1-나프탈렌일아미노)페닐]-N,N'-다이-1-나프탈렌일-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0184] N,N'-비스[4-[(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐]-N,N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0185] N,N'-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N,N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;

- [0186] N,N'-다이-1-나프탈렌일-N,N'-비스[4-(1-나프탈렌일페닐아미노)페닐]-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0187] N,N'-다이-1-나프탈렌일-N,N'-비스[4-(2-나프탈렌일페닐아미노)페닐]-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0188] N,N,N-트라이(p-톨일)아민;
- [0189] N,N,N',N'-테트라-p-톨일-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0190] N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0191] N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0192] N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐; 및
- [0193] N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4'-다이아미노-p-터페닐.
- [0194] 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-바인닐카바졸)(PVK), 폴리티오펜, 폴리파이롤, 폴리아닐린 및 PEDOT/PSS로 불리는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)와 같은 코폴리머이다.
- [0195] HTL(132)의 두께는 5nm 내지 200nm, 바람직하게는 10nm 내지 150nm의 범위이다.
- [0196] 엑시톤 차단층(EBL)
- [0197] 선택적인 엑시톤- 또는 전자-차단층(도 1에 도시되지 않음)이 HTL과 LEL 사이에 존재할 수 있다. 이런 차단층들의 일부 적절한 예들은 미국출원공보 20060134460 A1에 기술된다.
- [0198] 발광층
- [0199] 미국특허 4,769,292 및 5,935,721에 더욱 상세하게 기술된 대로, 도 1에 도시된 유기 EL 소자의 발광층(들)(LEL)(134)은 냉광, 형광 또는 인광 재료를 포함하며, 전계발광은 이 영역에서 전자-정공 쌍 재결합의 결과로 일어난다. 발광층은 단일 재료로 이루어질 수 있으나, 더욱 일반적으로 전계발광 게스트 화합물(일반적으로 도펀트로 불림) 또는 화합물들로 도핑된 비-전계발광 화합물들(일반적으로 호스트로 불림)을 포함하며 발광은 주로 전계발광 화합물로부터 발생하며 임의의 컬러일 수 있다. 전계발광 화합물(들)은 비-전계발광 구성요소 재료 속에 0.01 내지 50%로 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.
- [0200] 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 유용할 수 있다.
- [0201] 사용될 비-전계발광 화합물들 및 발광 분자들의 일부 예들은 미국특허 5,141,671; 5,150,006; 5,151,629; 5,405,709; 5,484,922; 5,593,788; 5,645,948; 5,683,823; 5,755,999; 5,928,802; 5,935,720; 5,935,721 및 6,020,078에 기술된 것을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0202] a) 인광 발광층들
- [0203] 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 형광 청색 LE 속으로 정공들의 주입에 대해 허용할 수 없는 장벽을 형성하고 OLED의 구동 전압에 허용할 수 없는 증가를 일으키도록 크게 선택해서는 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 도

편트의 삼중항 에너지보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 한, 전자-수송 재료(이하에서 기술된 것임)를 적절하게 포함할 수 있다.

[0204] HTL(132)에 있는 상기한 정공-수송 재료들 이외에, 인광 LEL에 호스트로 사용하기 적절한 정공-수송 재료들의 여러 다른 부류가 있다.

[0205] 한 바람직한 호스트는 화학식(F)의 정공-수송 재료를 포함한다:



[0206]

[0207] 화학식(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.

[0208] Ar₁-Ar₄는, 예를 들어, 페닐기 또는 톨일기와 같은 독립적으로 선택된 방향족 그룹들을 나타낸다;

[0209] R₃-R₁₀은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴기를 나타낸다.

[0210] 적절한 재료들의 예들은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다:

[0211] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)사이클로헥세인(TAPC);

[0212] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)사이클로펜테인;

[0213] 4,4'-(9H-플로렌-9-일리덴)비스[N,N-비스(4-메틸페닐)-벤젠아민];

[0214] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)-4-페닐사이클로헥세인;

[0215] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)-4-메틸사이클로헥세인;

[0216] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨일아미노)페닐)-3-페닐프로페인;

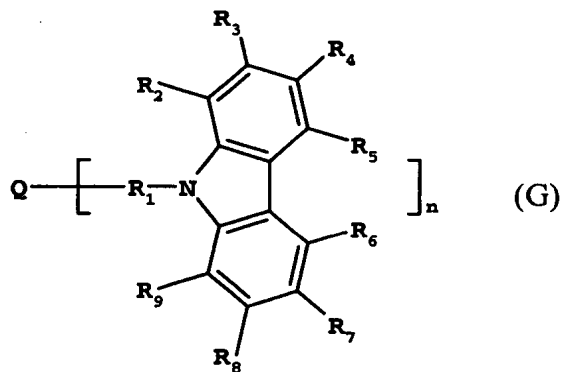
[0217] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메테인;

[0218] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)에테인;

[0219] 4-(4-다이에틸아미노페닐)트라이페닐메테인;

[0220] 4,4'-비스(4-다이에틸아미노페닐)다이페닐메테인.

[0221] 호스트로서 사용하기 적합한 유용한 부류의 트리아릴아민들은 화학식(G)로 나타낸 것과 같은 카바졸 유도체들을 포함한다:



[0222]

[0223] 화학식(G)에서, Q는 독립적으로 질소, 탄소, 아릴기 또는 치환된 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고;

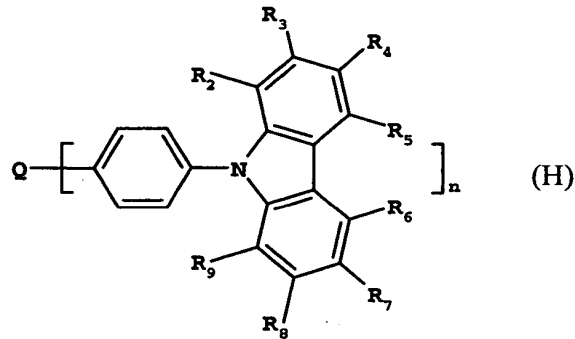
[0224] R₁은 바람직하게는 아릴 또는 치환된 아릴기, 더욱 바람직하게는 페닐기, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페

닐기이고;

R_2 내지 R_7 은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐기, 아릴 아민, 카바졸, 또는 치환된 카바졸이고;

및 n 은 1 내지 4로부터 선택된다.

화학식(G)을 만족하는 카바졸들의 다른 유용한 부류는 화학식(H)로 나타내어진다:



여기서:

n 은 1 내지 4의 정수이고;

Q 는 질소, 탄소, 아릴 또는 치환된 아릴이고;

R_2 내지 R_7 은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐기, 아릴 아민, 카바졸, 및 치환된 카바졸이다.

유용한 치환된 카바졸들의 예는 다음과 같다;

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

4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[(4(3-페닐-9H-카바졸-9-일)페닐)-벤젠아민;

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

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

9,9'-[1,1'-바이페닐]-4,4''-다이일비스-9H-카바졸(CBP);

9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP);

9,9'-(1,4-페닐렌)비스-9H-카바졸;

9,9',9''-(1,3,5-벤젠트라이일)트리스-9H-카바졸;

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

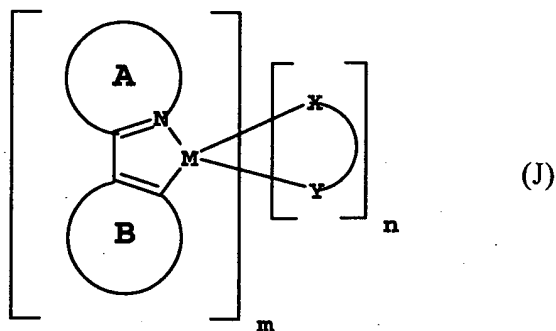
9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민;

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

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

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

인광 LEL에서 사용하기 위한 적절한 인광 도펀트들은 아래 화학식(J)로 기술된 인광 재료들로부터 선택될 수 있다:



여기서:

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

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

X-Y는 음이온성 두자리 리간드이며;

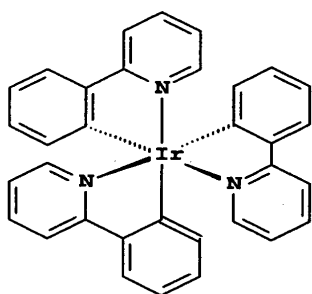
m은 1 내지 3의 정수이고

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

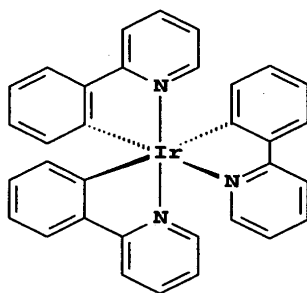
m은 1 내지 2의 정수이고 n은 0 내지 1의 정수이어서 M = Pt 또는 Pd인 경우 $m+n = 2$ 이다.

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

m = 3 및 n = 0인 구조식(J)에 따른 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

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

이들 중, 트리스(1-페닐아이소퀴놀린)이리듐(III)(Ir(piq)₃)로 불림 및 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)₃)

로 불림)은 본 발명에 특히 적합하다.

[0261] 트리스-C,N-고리형 금속 인광 재료들은 화학식(J)에 따른 화합물들을 포함하며, 여기서 단음이온성 두자리 리간드 X-Y는 다른 C,N-고리형 금속 리간드이다. 예들은 비스(1-페닐아이소퀴놀리나토-N,C^{2'})(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 및 비스(2-페닐피리디나토-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 설펝사이드와 같은 적절한 용매 속에서 가열하여 모두 상호 간에 cis인 이성질체로 변환될 수 있다.

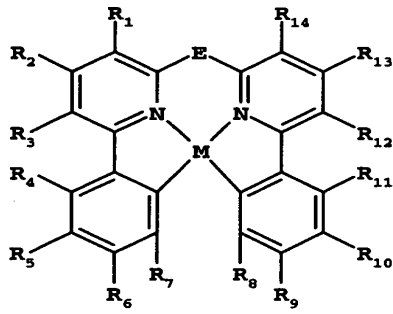
[0262] 화학식(J)에 따른 적절한 인광 재료들은 C,N-고리형 금속 리간드(들) 이외에 C,N-고리형 금속이 아닌 단음이온성 두자리 리간드(들) X-Y를 포함한다. 일반적인 예들은 아세틸아세토네이트와 같은 베타-다이케토네이트 및 피콜리네이트와 같은 시프 염기이다. 화학식(J)에 따른 이런 혼합된 리간드 착물들의 예들은 비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(아세틸아세토네이트), 비스(2-(2'-벤조티엔일)피리디나토-N,C^{3'})이리듐(III)(아세틸아세토네이트), 및 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트)를 포함한다.

[0263] 화학식(J)에 따른 다른 중요한 인광 재료들은 시스-비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})백금(II), 시스-비스(2-(2'-티엔일)피리디나토-N,C^{3'})백금(II), 시스-비스(2-(2'-티엔일)퀴놀리나토-N,C^{5'})백금(II) 또는 (2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})백금(II)(아세틸아세토네이트)와 같은 C,N-사이클로금속화된 Pt(II) 착물들을 포함한다.

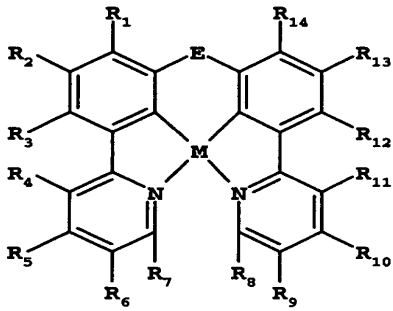
[0264] 화학식(J)에 따른 C,N-고리형 금속 인광 재료들의 발광 파장들(컬러)은 원칙적으로 착물의 최저 에너지 광 전이 및 C,N-고리형 금속 리간드의 선택에 의해 좌우된다. 예를 들어, 2-페닐-피리디나토-N,C^{2'} 착물들은 1-페닐-아이소퀴놀리나토-N,C^{2'} 착물들이 통상적인 적색 발광인 반면 통상적으로 녹색 발광이다. 하나 이상의 C,N-고리형 금속 리간드를 가진 착물들의 경우에, 발광은 가장 긴 파장 발광의 특성을 가진 리간드의 발광일 것이다. 발광 파장들은 C,N-고리형 금속 리간드들 상의 치환기들의 효과들에 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 비 치환된 C,N-고리형 금속 리간드 착물에 비해 발광을 청색-이동시키는 경향이 있다. 더 많은 전자 수용 특성들을 가진 화학식(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)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트) 및 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(테트라키스(1-피라졸일)보레이트)를 포함한다.

[0265] 화학식(J)에 따른 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 더 강한 스핀-오비트 결합 상호작용에 따라 더 높은 인광 양자 효율들을 나타내기 때문이다.

[0266] 화학식(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 화학식으로 기술된다:



(K)



(L)

[0267]

[0268]

여기서:

[0269]

M은 Pt 또는 Pd이며;

[0270]

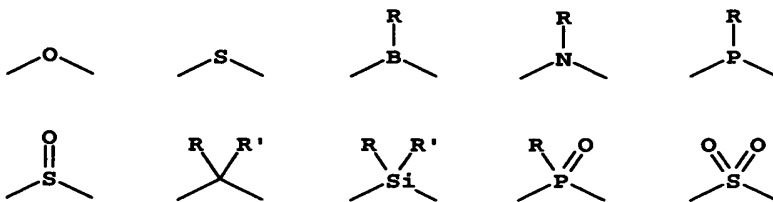
R^1-R^7 은 수소 또는 R^1 및 R^2 , R^2 및 R^3 , R^3 및 R^4 , R^4 및 R^5 , R^5 및 R^6 뿐만 아니라 R^6 및 R^7 이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내며;

[0271]

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;

[0272]

E는 다음으로부터 선택된 브리징 그룹을 나타낸다:



[0273]

[0274]

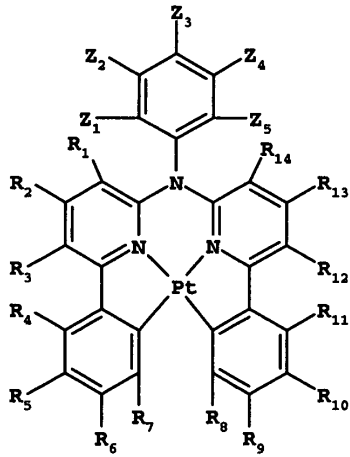
여기서:

[0275]

R 및 R'는 수소 또는 R 및 R'가 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타낸다.

[0276]

인광 도펀트로서 사용하기에 적합한 한 바람직한 네자리 C,N-고리형 금속 인광 재료는 다음 화학식으로 나타내어진다:



(M)

여기서:

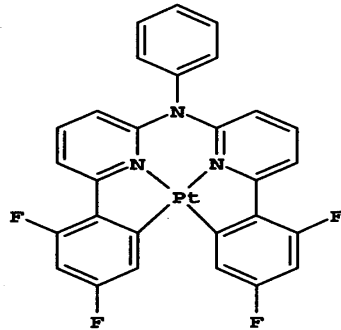
R^1-R^7 은 수소 또는 R^1 및 R^2 , R^2 및 R^3 , R^3 및 R^4 , R^4 및 R^5 , R^5 및 R^6 뿐만 아니라 R^6 및 R^7 이 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내며;

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;

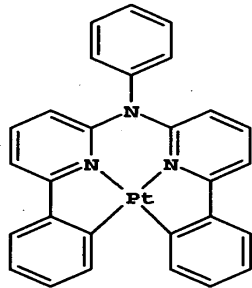
Z^1-Z^5 는 수소 또는 Z^1 및 Z^2 , Z^2 및 Z^3 , Z^3 및 Z^4 뿐만 아니라 Z^4 및 Z^5 가 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있는 경우, 독립적으로 선택된 치환기들을 나타낸다.

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

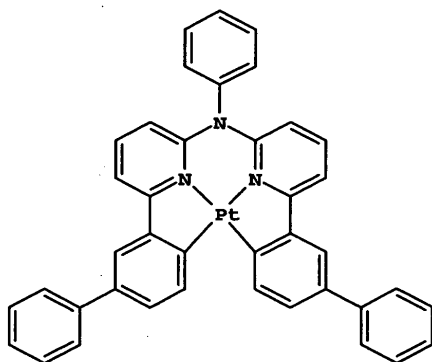
(M-1)



(M-2)



(M-3)



[0284]

[0285]

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.

[0286]

C,N-고리형 금속 리간드를 포함하지 않는 다른 인광 재료들이 공지되어 있다. 말레오나이트릴다티올레이트와 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 바이피리딜 또는 페난트롤린 리간드들을 포함하는 리간드들의 조합을 함유하는 Os(II) 착물들은 폴리머 OLED에서 입증되었다(Ma et al, Synthetic Metals, 94, 245 (1998)).

[0287]

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

[0288]

유용한 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)).

[0289]

인광 LEL에서 인광 도펀트는 통상적으로 LEL의 1 내지 20부피% 및 편리하게는 LEL의 2 내지 8부피%의 양으로 존재한다. 일부 실시예들에서, 인광 도펀트(들)는 하나 이상의 호스트 재료들에 부착될 수 있다. 호스트 재료들은 추가로 폴리머들일 수 있다. 제 1 인광 발광층에서 인광 도펀트는 녹색 및 적색 인광 재료로부터 선택된다.

[0290]

인광 LEL의 두께는 0.5nm 보다 크고, 바람직하게는 1.0nm 내지 40nm의 범위이다.

[0291]

b) 형광 발광층들

[0292]

비록 "형광"이란 용어가 임의의 발광 재료를 기술하는데 일반적으로 사용되나, 이런 경우 일중항 여기 상태로부터 발광하는 재료를 의미한다. 형광 재료들은 인광 재료와 동일한 층에, 인접 층들에, 인접 픽셀들에 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명의 인광 재료들의 성능에 악영향을 줄 재료들을 선택하지 않도록 주의해야 한다. 당업자는 인광 재료와 동일한 층에서 또는 인접 층에서 재료들의 농도들 및 삼중항 에너지들은 인광의 원치 않는 소광을 막기 위해 적절하게 설정돼야 한다는 것을 이해할 것이다.

[0293]

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.

[0294]

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.

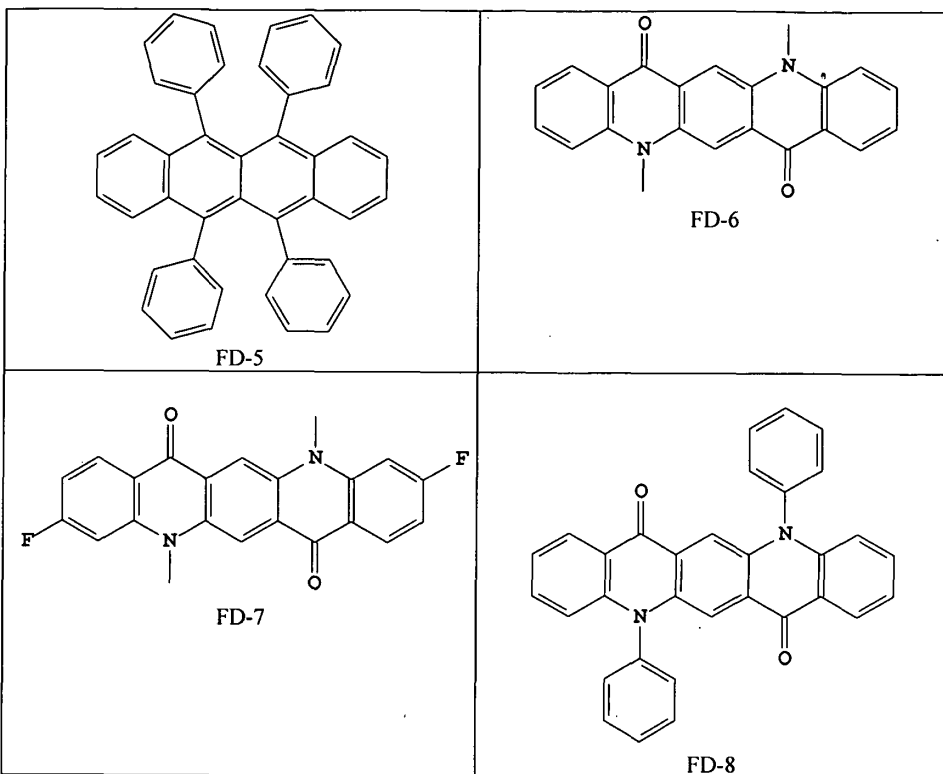
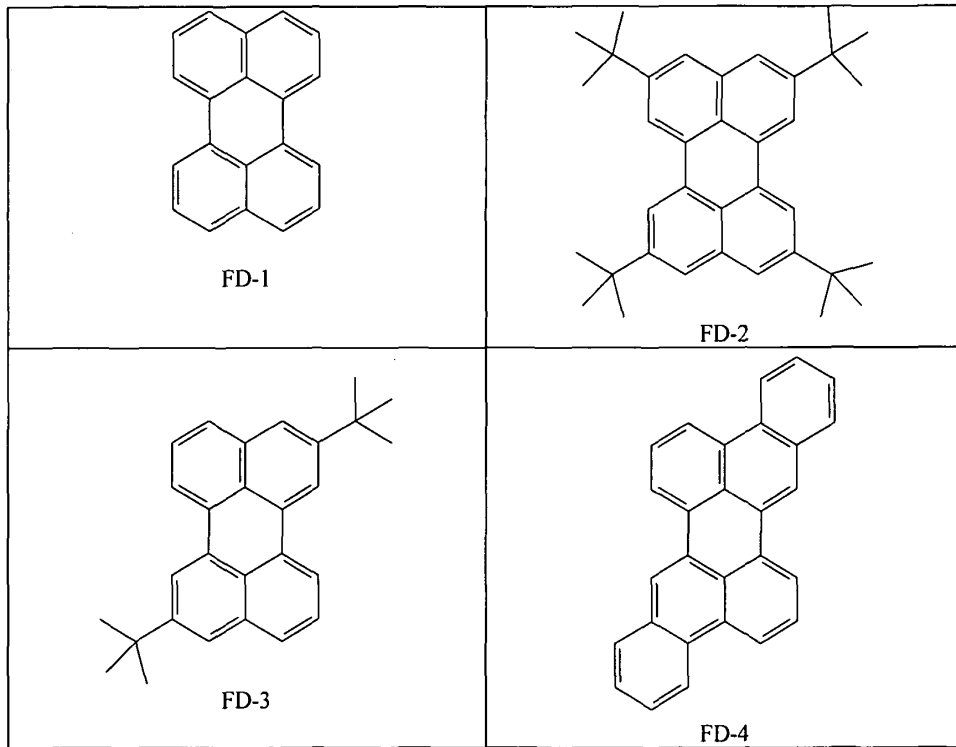
[0295]

유용한 형광 도펀트들은 안트라센, 테트라센, 잔텐, 퍼릴렌, 페닐렌의 유도체, 다이사이아노메틸렌파이란 화합물들, 티오파이란 화합물들, 폴리메틴 화합물들, 파이릴륨 및 티아파이릴륨 화합물들, 알릴파이렌 화합물들, 아릴렌바이닐렌 화합물들, 퍼리플란텐 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.

[0296]

일부 형광 발광 재료들은 안트라센, 테트라센, 잔텐, 퍼릴렌, 루브렌, 쿠마린, 로다민 및 퀴나크리돈의 유도체, 다이사이아노메틸렌파이란 화합물들, 티오파이란 화합물들, 폴리메틴 화합물들, 파이릴륨 및 티아파이릴륨 화합

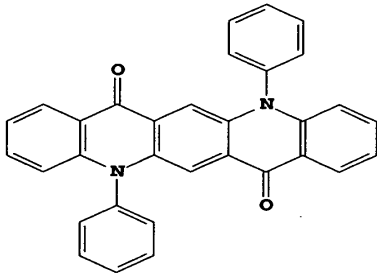
물들, 플루오렌 유도체들, 페리플란텐 유도체들, 인테노퍼릴렌 유도체들, 비스(아진일)아민 붕소 화합물들, 비스(아진일)메테인 화합물들(미국특허 제 5,121,029호에 기술) 및 카보스티릴 화합물들을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 효과적인 재료들의 예시적인 예는 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다:



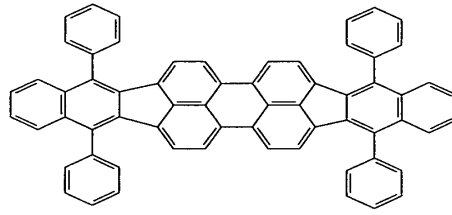
FD-9	X	R1	R2	FD-13	X	R1	R2
FD-10	O	H	H	FD-24	O	H	Methyl
FD-11	O	Methyl	H	FD-25	O	Methyl	H
FD-12	O	Methyl	Methyl	FD-26	O	Methyl	Methyl
FD-13	O	H	t-butyl	FD-27	O	H	t-butyl
FD-14	O	t-butyl	H	FD-28	O	t-butyl	H
FD-15	O	t-butyl	t-butyl	FD-29	O	t-butyl	t-butyl
FD-16	S	H	H	FD-30	S	H	H
FD-17	S	H	Methyl	FD-31	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

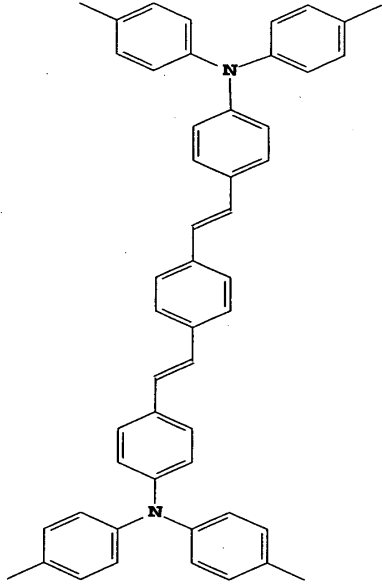
[0299]



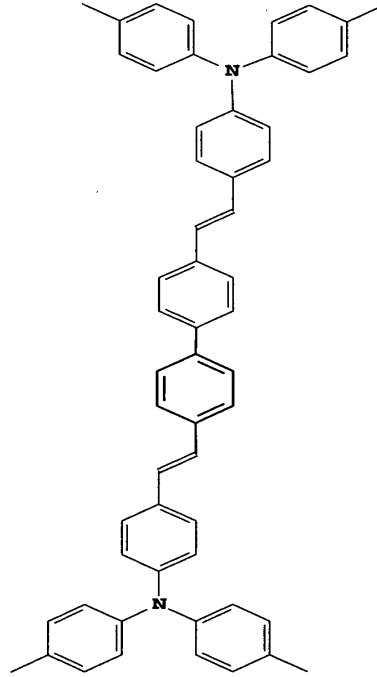
FD-45



FD-46

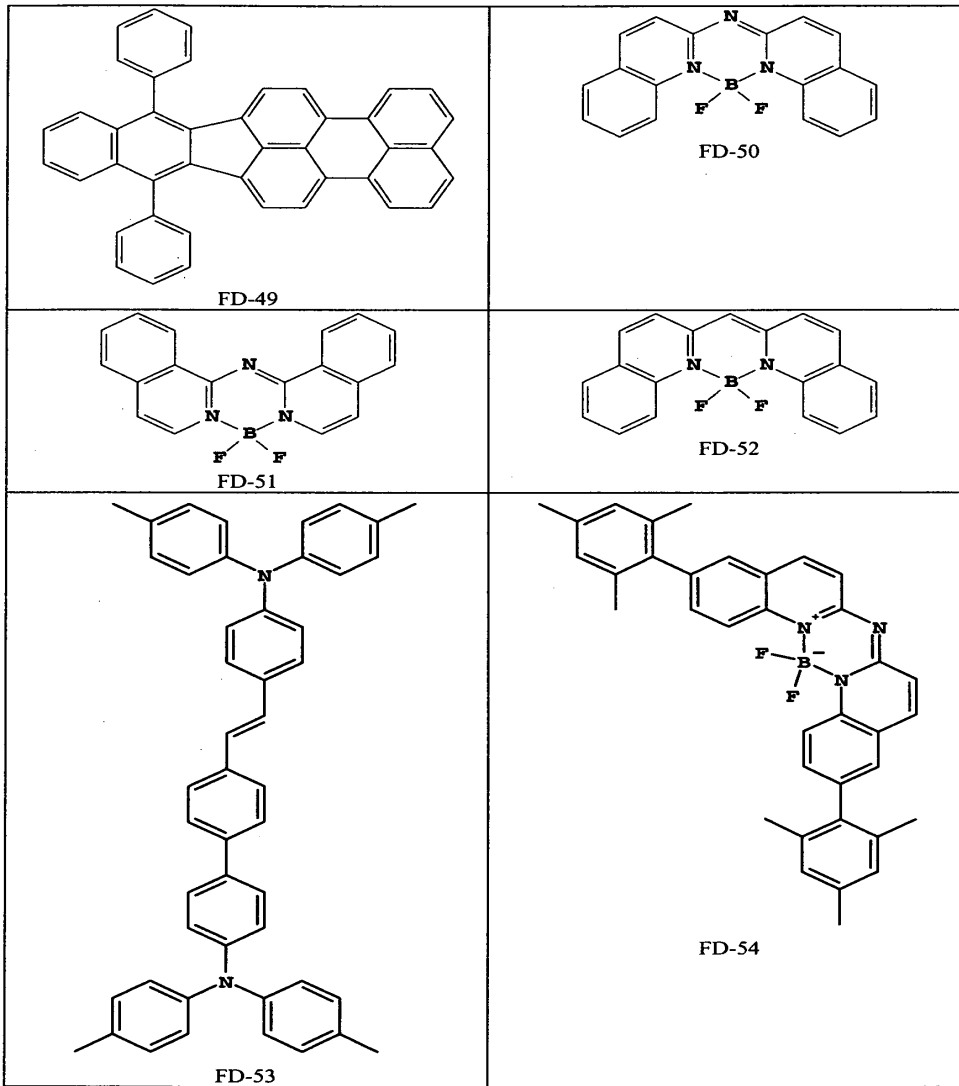


FD-47

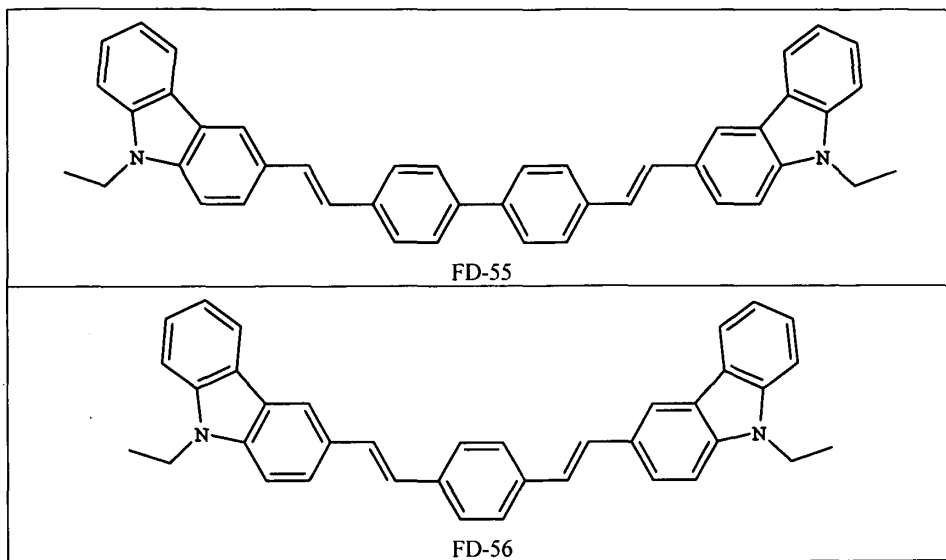


FD-48

[0300]



[0301]

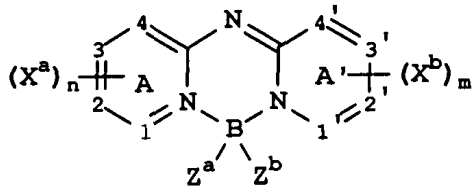


[0302]

[0303]

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.

[0304] 특히 바람직한 부류의 청색 발광 형광 도펀트들은 비스(아진일)아민 보레인 착물로 알려진 화학식(N)으로 나타내어지고 미국특허 6,661,023에 기술된다.



[0305] 화학식(N)

[0306] 여기서:

[0307] A 및 A'는 적어도 하나의 질소를 포함하는 6-원 방향족 고리 시스템에 해당하는 독립된 아진 고리 시스템을 나타낸다;

[0308] X^a 및 X^b 는 각각 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내고, 이중 둘은 결합되어 A 또는 A'와 접합된 고리를 형성하며;

[0309] m 및 n은 독립적으로 0 내지 4이고;

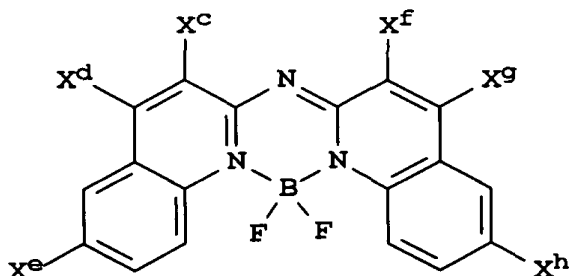
[0310] Z^a 및 Z^b 는 독립적으로 선택된 치환기들이며;

[0311] 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 탄소 또는 질소 원자로 독립적으로 선택된다.

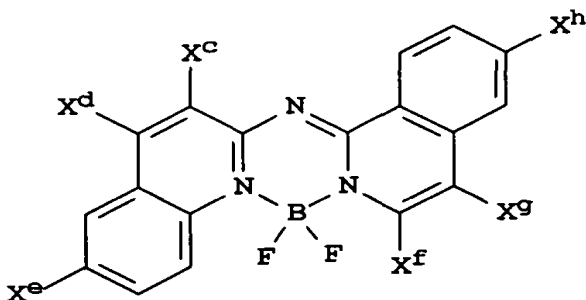
[0312] 바람직하게는, 아진 고리들은 퀴놀린일 또는 아이소퀴놀린일 고리여서 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 모두 탄소이며; m 및 n은 2 이상이며; X^a 및 X^b 는 결합되어 방향족 고리를 형성하는 적어도 두 개의 탄소 치환기들을 나타낸다. 바람직하게는, Z^a 및 Z^b 는 플루오린 원자들이다.

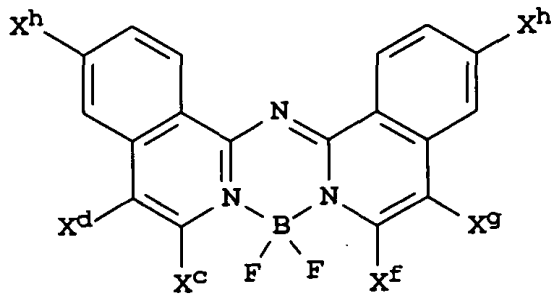
[0313] 바람직한 실시예들은 두 접합된 고리 시스템이 퀴놀린 또는 아이소퀴놀린 시스템인 디바이스들을 더 포함하며; 아릴 또는 헤테로사이클릴 치환기는 페닐기이고; 결합되어 6-6 접합 고리를 형성하는 적어도 두 개의 X^a 그룹 및 X^b 그룹에 존재하며, 접합된 고리 시스템들은 각각 1-2, 3-4, 1'-2' 또는 3'-4' 위치에서 접합되며; 접합된 고리의 하나 또는 모두는 페닐기로 치환되며; 도펀트는 화학식(N-a), (N-b) 또는 (N-c)에 도시된다.

[0314] 화학식(N-a)



[0315] 화학식(N-b)





화학식(N-c)

여기서:

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

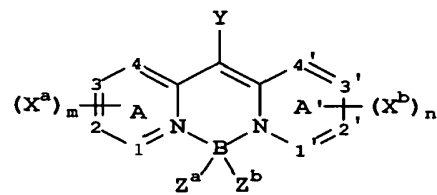
바람직하게는, 아진 고리들은 퀴놀린일 또는 아이소퀴놀린일 고리여서 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 모두 탄소이며; m 및 n은 2 이상이며; X^a 및 X^b 는 결합되어 방향족 고리를 형성하는 적어도 두 개의 탄소 치환기들을 나타내며, 아릴 또는 치환된 아릴기이다. 바람직하게는, Z^a 및 Z^b 는 플루오린 원자들이다.

이들 중에서, 화합물 FD-54가 특히 유용하다.

쿠마린들은 미국특허 제 4,769,292호 및 제 6,020,078호에서 탕 등에 의해 기술된 대로 녹색 발광 도펀트들의 유용한 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%로 코팅될 수 있다. 유용한 녹색-발광 쿠마린들의 예들은 C545T 및 C545TB를 포함한다. 퀴나크리돈들은 녹색 발광 도펀트들의 다른 유용한 부류를 나타낸다. 효과적인 퀴나크리돈들은 미국특허 제 5,593,788호, 일본공개공보 JP 09-13026A 및 현재는 포기된 전문이 본 발명에 포함된 "녹색 유기 발광 다이오드를 함유하는 디바이스"라는 제목으로, 텔리아 코심베스쿠에 의해 2002년 6월27일에 출원된 공동으로 양도된 미국출원 일련번호 제 10/184,356호에 기술된다.

특히 유용한 녹색 발광 퀴나크리돈들의 예는 FD-7 및 FD-8이다.

화학식(N-d)은 본 발명에서 효과적인 녹색 발광 도펀트들의 다른 부류를 나타낸다.



화학식(N-d)

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;

Y는 H 또는 치환기이며;

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.

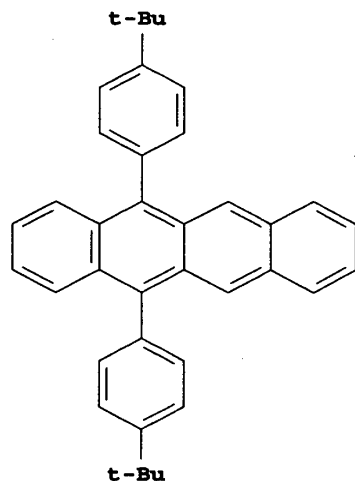
디바이스에서, 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 편리하게 모두 탄소 원자들이다. 디바이스는 결합되어 접합된 고리를 형성하는 치환기들을 함유하는 고리 A 또는 A'의 적어도 하나 또는 둘 다를 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 한 유용한 실시예에서, 할로젠화물 및 알킬, 아릴, 알콕시 및 아릴옥시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터

선택된 적어도 하나의 X^a 또는 X^b 그룹이 존재한다. 다른 실시예에서, 플루오린 및 알킬, 아릴, 알콕시 및 아릴 옥시 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.

[0333] 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.

[0334] 나프타센들 및 이의 유도체들은 발광 도펀트들의 유용한 부류를 나타내며, 안정체들로도 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 안정체로서 사용된 도펀트 재료의 한 예이다.

YD-1

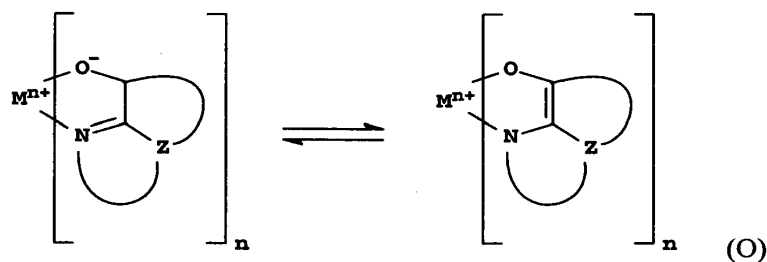


[0335]

[0336] 이런 부류의 재료들의 일부 예들은 호스트 재료들뿐만 아니라 도펀트들로서 적합하다. 예를 들어, 미국특허 6773832 또는 미국특허 6720092 참조. 이의 구체적인 예는 루브렌(FD-5)일 수 있다.

[0337] 다른 부류의 유용한 도펀트들은 퍼릴렌 유도체들이며; 예를 들어, 미국특허 6689493 참조. 구체적인 예는 FD-46이다.

[0338] 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착물들 및 유사한 유도체(화학식 O)는 전계발광을 지원할 수 있는 유용한 비 전계발광 호스트 화합물의 한 부류를 구성하며, 예를 들어, 녹색, 황색, 오렌지색 및 적색인 500nm 보다 긴 파장들의 발광에 특히 적합하다.



[0339]

[0340] 여기서:

[0341] M은 금속을 나타내고;

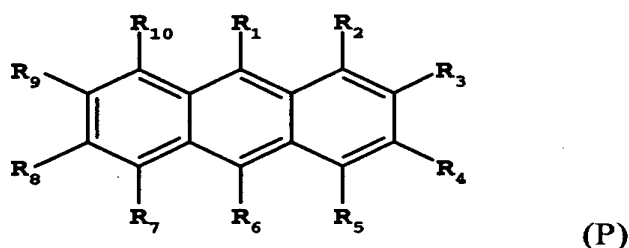
[0342] n은 1 내지 4의 정수이고,

[0343] Z는 각각의 경우에 독립적으로 적어도 두 개의 접합된 방향족 고리를 가진 중심부를 형성하는 원자들을 나타낸다.

[0344] 상기로부터, 금속은 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속일 수 있다는 것이 명백하다. 예를 들어, 금속은 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리 토금속; 또는 알루미늄 또는 갈륨과 같은 토금속 또는 아연 또는 지르코늄과 같은 전이금속일 수 있다. 유용한 킬레이트 금속으로 공지된 일반적으로 임의

의 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속이 사용될 수 있다.

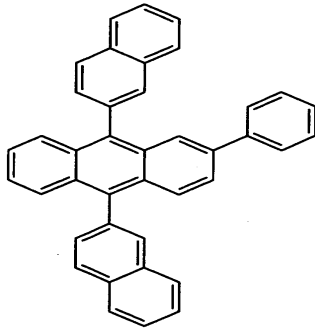
- [0345] Z는 적어도 두 개의 접합된 방향족 고리를 포함하는 이형고리 중심부를 형성하며, 이중 적어도 하나는 아졸 또는 아진 고리이다. 지방족 또는 방향족 고리 모두를 포함하는 추가 고리들은 필요한 경우, 두 개의 필요한 고리와 접합될 수 있다. 기능에 대한 항상 없이 분자 부피가 증가하는 것을 피하기 위해서, 고리 원자들의 수는 18개 이하로 주로 유지된다.
- [0346] 유용한 킬레이트화 옥시노이드 화합물들의 예는 다음과 같다:
- [0347] 0-1: 알루미늄 트리스옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Aluminum trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)aluminum(III)])
- [0348] 0-2: 마그네슘 비스옥신[별칭, 비스(8-퀴놀리노라토)마그네슘(II)](Magnesium bisoxine [alias, bis(8-quinolinolato)magnesium(II)])
- [0349] 0-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리노라토]아연(II)](Bis[benzo{f}-8-quinolinolato]zinc (II))
- [0350] 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))
- [0351] 0-5: 인듐 트리스옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리노라토)인듐](Indium trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)indium])
- [0352] 0-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신)[별칭, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Aluminum tris(5-methyloxine) [alias, tris(5-methyl-8-quinolinolato) aluminum(III)])
- [0353] 0-7: 리튬 옥신[별칭, (8-퀴놀리노라토)리튬(I)](Lithium oxine [alias, (8-quinolinolato)lithium(I)])
- [0354] 0-8: 갈륨 옥신[별칭, 트리스(8-퀴놀리노라토)갈륨(III)](Gallium oxine [alias, tris(8-quinolinolato)gallium(III)])
- [0355] 0-9: 지르코늄 옥신[별칭, 테트라(8-퀴놀리노라토)지르코늄(IV)](Zirconium oxine [alias, tetra(8-quinolinolato)zirconium(IV)])
- [0356] 0-10: 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)-4-페닐페놀라토알루미늄(III)(Bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolatoaluminum (III))
- [0357] 화학식(P)에 따른 안트라센 유도체들은 LEL에서 유용한 호스트 재료들이다:



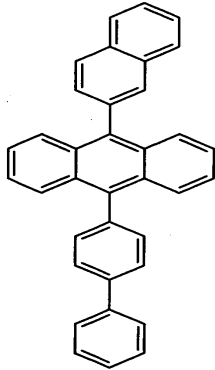
- [0358]
- [0359] 여기서:
- [0360] R₁-R₁₀은 수소, 1-24개 탄소 원자의 알킬 그룹 또는 6-24개 탄소 원자의 방향족 그룹으로부터 독립적으로 선택된다. R₁ 및 R₆가 페닐, 바이페닐 또는 나프틸이고, R₃가 페닐, 치환된 페닐 또는 나프틸이고 R₂, R₄, R₅, R₇-R₁₀이 모두 수소인 화합물들이 특히 바람직하다. 이런 안트라센 호스트들은 뛰어난 전자 수송 특성들을 가진 것으로 알려져 있다.
- [0361] 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센의 유도체들이 특히 바람직하다. 예시적인 예들은 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센(ADN) 및 2-t-뷰틸-9,10-다이-(2-나프틸)안트라센(TBADN)을 포함한다. 미국특허 제 5,927,247호에 기술된 대로 다이페닐안트라센 및 그의 유도체들과 같은 다른 안트라센 유도체들은 LEL에서 비 전계발광 화합물로서 유용할 수 있다. 미국특허 제 5,121,029호 및 JP 0833569에 개시된 스티릴아릴렌 유도체들은 유용한 비 전계발광 재료들이다. 예를 들어, 9,10-비스[4-(2,2-다이페닐에텐일)페닐]안트라센, 4,4'-비스(2,2-다이페닐에텐일)-1,1'-바이페닐(DPVB) 및 EP 681, 019에 기술된 페닐안트라센 유도체가 유용한 비 전계발광 재료들이다.

[0362] 적절한 안트라센들의 일부 예시적인 예들은 다음이다:

(P-1)

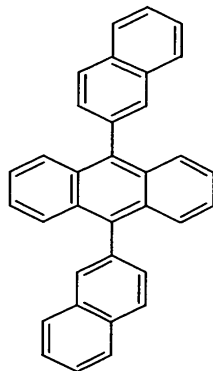


(P-2)

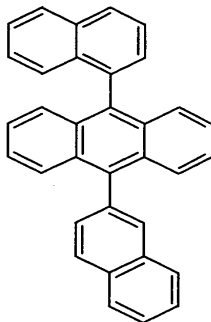


[0363]

(P-3)



(P-4)



[0364]

[0365] 스페이스 층

[0366]

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.

[0367] 정공-차단층(HBL)

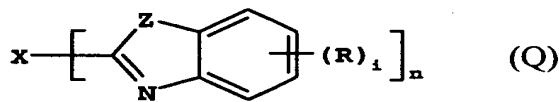
[0368] 인광 이미터를 함유하는 LEL이 존재할 때, 엑시톤들을 가두고 LEL에 재결합 사건들을 돕기 위해 전자-수송층(136)과 발광층(134) 사이에 정공-차단층(135)을 위치시키는데 바람직하다. 이런 경우, 보조 호스트들로부터 정공-차단층 속으로 정공 이동에 대한 에너지 장벽이 있어야 하며, 전자들은 정공-차단층으로부터 보조-호스트 재료들과 인광 이미터를 포함하는 발광층 속으로 쉽게 통과해야 한다. 정공-차단 재료의 삼중항 에너지는 인광 재료의 삼중항 에너지보다 커야하는 것이 더욱 바람직하다. 적절한 정공-차단 재료들은 WO 00/70655A2, WO 01/41512 및 WO 01/93642 A1에 기술된다. 유용한 정공-차단 재료들의 두 예는 바토쿠프로인(BCP) 및 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III)(BALq)이다. BALq 이외의 금속 착물들은 미국특허출원공보 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.

[0369] 전자 수송층

[0370] 상기한 대로, 전자 수송층(136)은 플루란텐 거대고리 화합물을 포함하는 것이 바람직하고 또는 플루란텐 거대고리 화합물과 다른 적절한 재료들의 혼합물일 수 있다.

[0371] 일부 실시예에서, 추가 전자 수송층 재료들이 ETL 또는 추가 전자 수송층에 사용하는데 적합할 수 있다. 킬레이트된 옥시노이드 화합물들, 안트라센 유도체들, 피리딘-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.

[0372] 바람직한 부류의 벤자졸들은 미국특허 제 5,645,948호 및 제 5,766,779호에서 쉬 등에 의해 기술된다. 이런 화합물들은 화학식(Q)로 나타내어진다:



[0373]

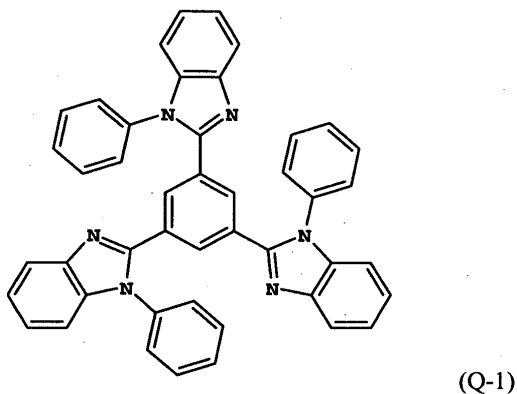
[0374] 화학식(Q)에서, n은 2 내지 8로부터 선택되며 i는 1-5로부터 선택되며;

[0375] Z는 독립적으로 O, NR 또는 S이고;

[0376] R은 개별적으로 수소; 1 내지 24개 탄소 원자의 알킬, 예를 들어, 프로필, t-뷰틸, 헵틸 등; 5 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 헤테로-원자 치환된 아릴, 예를 들어, 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 티엔일, 피리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 접합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자들이고; 및

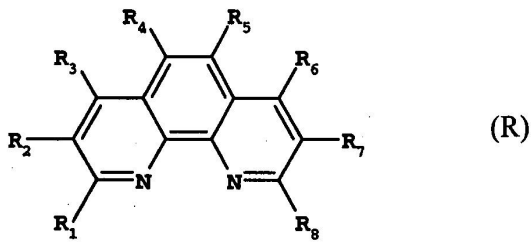
[0377] X는 여러 벤자졸들과 함께 컬레결합되거나 컬레결합되지 않는 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴로 이루어진 연결 단위이다.

[0378] 유용한 벤자졸의 한 예는 아래 화학식(Q-1)으로 나타낸 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)이다:



[0379]

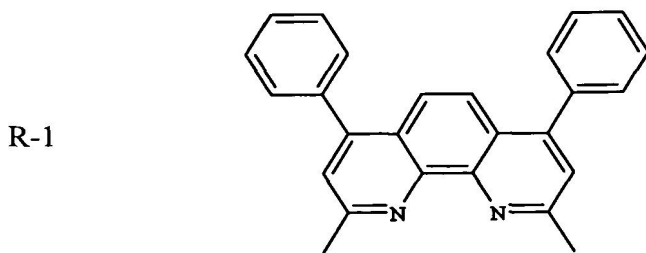
[0380] 전자 수송 재료들의 다른 적절한 부류는 화학식(R)로 나타낸 다양한 치환된 페난트롤린을 포함한다.



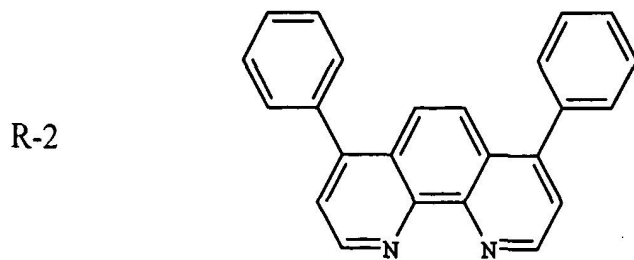
[0381]

[0382] 화학식(R)에서, R₁-R₈은 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고, R₁-R₈ 중 적어도 하나는 아릴 기 또는 치환된 아릴기이다.

[0383] EIL에서 유용한 페난트롤린들의 구체적인 예는 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-페난트롤린(BCP)(화학식(R-1) 참조) 및 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)(화학식(R-2) 참조)이다.

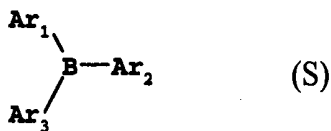


[0384]



[0385]

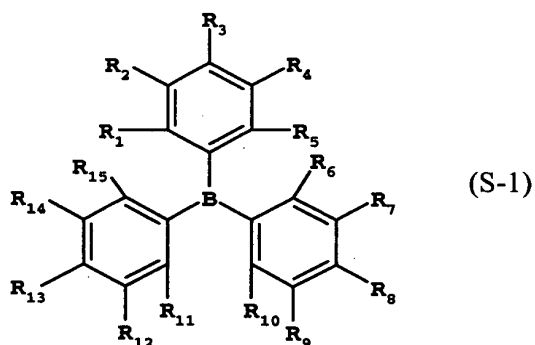
[0386] 전자-수송 재료로 작동하는 적절한 트리아릴보레인은 화학식(S)을 가진 화합물들로부터 선택될 수 있다:



[0387]

[0388] 여기서:

[0389] Ar₁ 내지 Ar₃는 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 하이드로카보사이클릭 그룹 또는 방향족 헤테로사이클릭 그룹이다. 상기 구조를 갖는 화합물들이 화학식(S-1)으로부터 선택되는 것이 바람직하다:



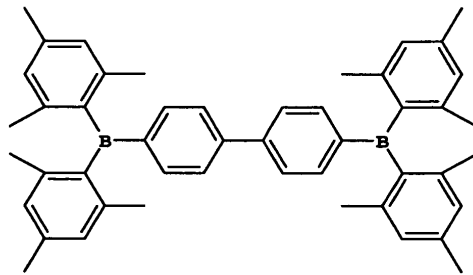
[0390]

[0391] 여기서:

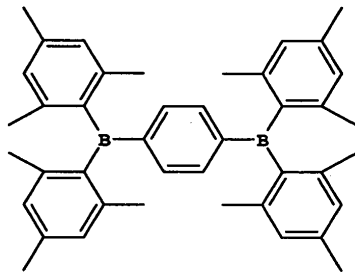
[0392] R_1 - R_{15} 는 독립적으로 수소, 플루오로, 사이아노, 트라이플루오로메틸, 설펜일, 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴기이다.

[0393] 트리아릴보레인의 구체적인 대표적 실시예들은 다음을 포함한다:

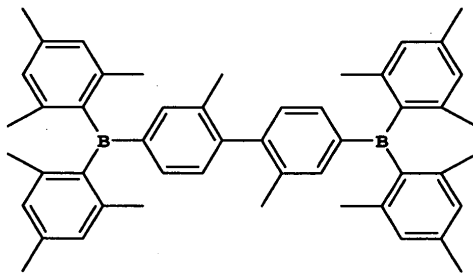
(S-1)



(S-2)

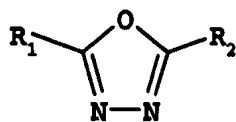


(S-3)



[0394]

[0395] 전자-수송 재료는 화학식(T)의 치환된 1,3,4-옥사다리아졸로부터 선택될 수 있다:



(T)

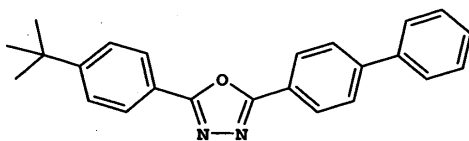
[0396]

[0397] 여기서:

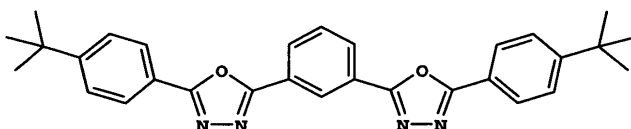
[0398] R_1 및 R_2 는 개별적으로 수소; 1 내지 24개 탄소 원자의 알킬, 예를 들어, 프로필, t-뷰틸, 헵틸 등; 5 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 헤테로-원자 치환된 아릴, 예를 들어, 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 티엔일, 피리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 접합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자들이다.

[0399] 유용한 치환된 옥사다리아졸들의 예는 다음과 같다:

(T-1)

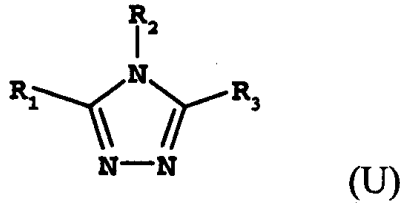


(T-2)



[0400]

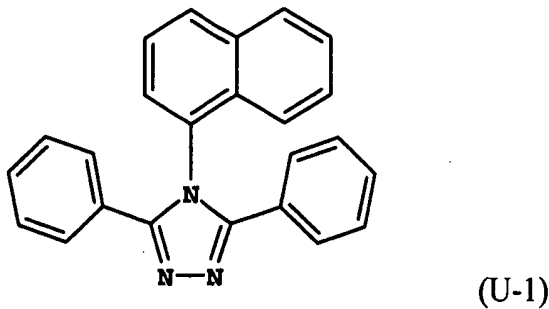
[0401] 전자-수송 재료는 화학식(U)에 따른 치환된 1,2,4-트리아졸로부터 선택될 수 있다:



[0402]

[0403] 여기서:

[0404] R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴 또는 치환된 아릴기이며 R₁-R₃ 중 적어도 하나는 아릴기 또는 치환된 아릴기이다. 유용한 트리아졸의 한 예는 화학식(U-1)으로 나타낸 3-페닐-4-(1-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸이다:



[0405]

[0406] 전자-수송 재료는 치환된 1,3,5-트리아진들로부터 선택될 수 있다. 적절한 재료들의 예들은 다음이다:

[0407] 2,4,6-트리스(다이페닐아미노)-1,3,5-트리아진;

[0408] 2,4,6-트라이카바졸로-1,3,5-트리아진;

[0409] 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;

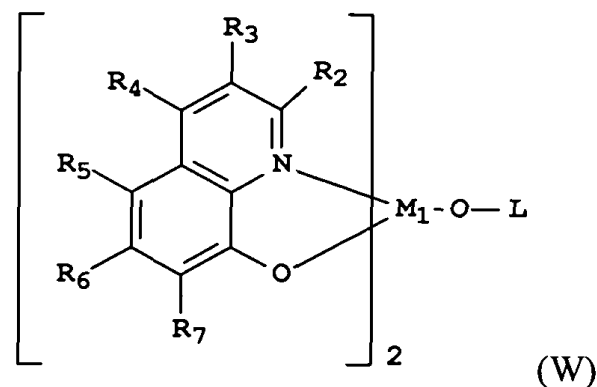
[0410] 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;

[0411] 4,4',6,6'-테트라페닐-2,2'-바이-1,3,5-트리아진;

[0412] 2,4,6-트리스([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-1,3,5-트리아진.

[0413] 또한, LEL에서 호스트 재료들로서 유용한 화학식(0)의 옥신 자체의 킬레이트(통상적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 불림)를 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물들 중 임의의 것은 ETL에 사용하는데 적합하다.

[0414] 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 화학식(W)로 나타내어진다.



[0415]

- [0416] 화학식(W)에서, M1은 Al 또는 Ga를 나타낸다. R₂-R₇은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다. 바람직하게는, 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 고리 그룹을 형성하기 위해 결합할 수 있다. L은 산소에 의해 알루미늄에 연결된 방향족 모이어티이며, 치환기들로 치환될 수 있어서 L은 6 내지 30개 탄소 원자들을 가진다.
- [0417] ETL에 사용하기 위한 유용한 킬레이트 옥시노이드 화합물들의 예는 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀린)-4-페닐페놀레이트[별칭, Balq]이다.
- [0418] LEL에서 호스트 재료들로서 유용한 화학식(P)에 따른 동일한 안트라센 유도체들은 또한 ETL에서 사용될 수 있다.
- [0419] ETL의 두께는 5nm 내지 200nm의 범위, 바람직하게는 10nm 내지 150nm의 범위이다.
- [0420] 전자 주입층
- [0421] 상기한 대로, 일부 실시예들에서 알칼리 금속 또는 유기 알칼리 금속 화합물, 예를 들어, AM-1 또는 AM-2와 같은 유기 리튬 화합물이 EIL(138)에 존재한다. 추가 실시예들에서, EIL은 둘 이상의 하부층, 예를 들어, EIL1(ETL에 인접) 및 EIL2(음극에 인접)으로 세분될 수 있고 EIL1 및 EIL2는 알칼리 금속, 무기 알칼리 금속 화합물 또는 유기 알칼리 금속 화합물 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은, ETL에 존재하며, 화학식(R)로 나타난 페난트롤린 화합물, 예를 들어, Bphen은 EIL에 존재하며 알칼리 금속도 EIL에 존재한다. 또 다른 실시예에서, 플루란텐 거대고리 화합물은 ETL에 존재하고, 페난트롤린 화합물은 EIL1에 존재하고 AM-1과 같은 유기 알칼리 금속 화합물 또는 LiF와 같은 무기 리튬 화합물은 EIL2에 존재한다.
- [0422] 일부 실시예들에서, 추가 전자 주입 재료들은 EIL 또는 추가 전자 주입층들에서 사용하기에 적합할 수 있다. 호스트로서 적어도 하나의 전자-수송 재료 및 적어도 하나의 n-형 도펀트를 함유하는 n-형 도핑 층이 포함될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 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.
- [0423] 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.
- [0424] 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, 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 유용하다. 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 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 또는 Yb 또는 이의 조합을 포함한다. n-형 도핑 농도는 바람직하게는 이 층의 0.01-20부피%의 범위이다.
- [0425] EIL의 두께는 통상적으로 20nm 미만, 주로 10nm 미만 또는 5nm 이하이다.
- [0426] 음극
- [0427] 발광이 양극을 통해서만 보이는 경우, 음극(140)은 거의 임의의 도전성 재료를 포함한다. 바람직한 재료들은 기본 유기층과의 효과적인 접촉을 확보하고, 낮은 전압에서 전자 주입을 향상시키고 효과적인 안정성을 가진 효과적인 막-형성 특성들을 가진다. 유용한 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 금속염

을 포함하며, 이런 경우, 더 두꺼운 덮개층은 낮은 일 함수를 가질 필요가 없다. 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.

[0428] 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 유럽특허 1 076 368에 더욱 상세하게 기술되어있다. 음극 재료들은 통상적으로 열 증착, 전자빔 증착, 이온 스퍼터링 또는 화학적기상증착에 의해 증착된다. 필요한 경우, 패터닝은 미국특허 제 5,276,380호 및 유럽특허 제 0 732 868호에 개시된 스루-마스크 증착(through-mask deposition), 집적 새도우 마스크킹(integral shadow masking), 레이저 제거 및 선택적 화학적기상증착을 포함하나 이에 제한되지 않는 여러 주지된 방법을 통해 이루어질 수 있다.

[0429] EIL의 두께는 주로 0.1nm 내지 20nm이며, 통상적으로 1nm 내지 5nm이다.

[0430] 기관

[0431] 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 재료들의 다층을 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, 실리콘과 같은 반도체 재료, 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.

[0432] 유기층들의 증착

[0433] 상기한 유기 재료들은 승화와 같은 증기상 방법을 통해 적절하게 증착되나 막 형성을 증가시키는 선택적 접합제에 의해 용매로부터 증착될 수 있다. 재료가 폴리머인 경우, 용매 증착이 주로 선호된다. 승화에 의해 증착될 재료는 미국특허 제 6,237,529호에 기술된 대로, 탄탈륨 재료로 구성된 승화 "그릇"(boat)으로부터 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 코팅될 수 있다. 패터닝 증착은 섀도우 마스크, 집적 섀도우 마스크(미국특허 제 5,688,551호), 도너 시트로부터 공간에 형성된 열염료 전달(spatially-defined thermal dye transfer)(미국특허 제 5,851,709호 및 제 6,066,357호) 및 잉크젯 방법(미국특허 제 6,066,357호)을 사용하여 이루어질 수 있다.

[0434] OLEDs를 제조하는데 유용한 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 소스 속으로 배치하기 위해 사용되었고 여기서 열은 유기 재료의 승화 또는 증발에 의해 증기를 형성하기 위해 가해지며, 증기는 기관상에 응축되어 그 위에 유기층을 제공한다.

[0435] 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 또는 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, 이것이 전위적으로 불균일한 기상-증착 유기층들을 기관상에 형성시킬 수 있다.

[0436] 이런 유기 분말들은 고체 알갱이로 합칠 수 있다. 승화성 유기 재료 분말의 혼합물로부터 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 성분 재료들의 혼합물을 포함하는 혼합물로 형성된 고체 알갱이는 유기층을 만들기 위한 물리적기상증착 소스에 놓일 수 있다. 이런 합쳐진 알갱이들은 물리적기상증착 장치들에서 사용될 수 있다.

[0437] 한 태양에서, 본 발명은 기관상의 유기 재료들의 조밀한 알갱이들로 유기층을 제조하는 방법을 제공하며, 유기층은 OLED의 일부를 형성하게 될 것이다.

[0438] 본 발명의 재료들을 증착하기 위한 한 바람직한 방법은 미국특허출원 공보 20040255857 및 미국특허출원 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 공동양도 미국특허 7,232,588; 7,238,389; 7,288,285; 7,288,286; 7,165,340 및 미국특허출원 11/050,924에 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.

[0439] 봉지(encapsulation)

[0440] 대부분의 OLED 디바이스들은 수분 및 산소에 민감하여, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기하에서, 알루미늄, 보크사이트, 황화칼슘, 점토, 실리카겔, 제올라이트, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 황산염 또는 금속 할로겐화물 및 과염소산염과 같은 건조제와 함께 일반적으로 밀봉된다. 봉지 및 건조 방법은 미국특허 제 6,226,890호에 기술된 것들을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0441] OLED 디바이스 디자인 기준

[0442] 풀 컬러 디스플레이의 경우, LELs의 픽셀화가 필요할 수 있다. LELs의 이런 픽셀화된 증착은 섀도우 마스크, 집적 섀도우 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.

[0443] 본 발명의 OLED 디바이스들은 바람직한 경우 이의 방출 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, 번쩍임 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 번쩍임 방지 또는 반사 방지 코팅제들은 OLED 위에 또는 OLED의 일부로서 제공될 수 있다.

[0444] 본 발명의 OLED 디바이스들은 원하는 경우 이의 특성들을 향상시키기 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, 번쩍임 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 번쩍임 방지 또는 반사 방지 코팅제들은 덮개 위에 또는 덮개의 일부로서 제공될 수 있다.

[0445] 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.

[0446] 본 발명과 이의 장점은 다음 구체적인 실시예들에 의해 추가로 설명된다. "백분율" 또는 "퍼센트"라는 용어 및 "%" 표시는 본 발명의 층 및 다른 디바이스들의 다른 구성요소에서 전체 재료의 특정 제 1 또는 제 2 화합물의 부피 백분율(또는 박막 두께 모니터에서 측정된 두께 비율)을 나타낸다. 하나 이상의 제 2 화합물이 존재하는 경우, 제 2 화합물들의 전체 부피는 본 발명의 층에서 전체 재료의 백분율로 표현될 수 있다.

발명의 효과

[0447] 본 발명의 내용 중에 포함되어 있음

도면의 간단한 설명

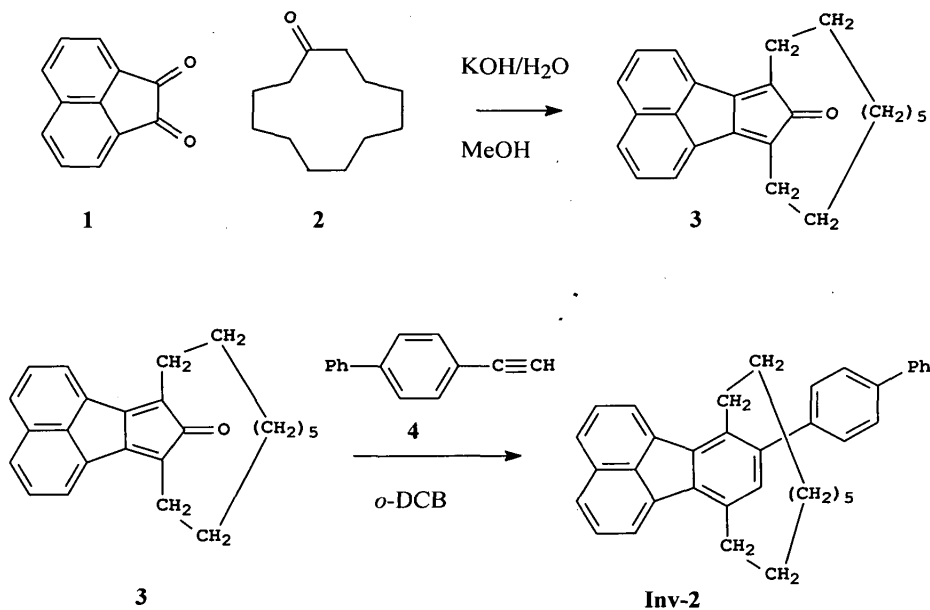
[0448] 도 1은 본 발명의 OLED 디바이스의 한 실시예의 개략적 단면도를 도시하다. 도 1은 개별 층들이 너무 얇고 여러 층들의 두께 차이들이 묘사를 일정 비율로 축소하기에 너무 크기 때문에 일정 비율로 축소하지 않는다는 것을 알 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0449] 실시예 1: 본 발명의 화합물 Inv-2의 합성.

[0450] Inv-2는 약술한 반응식 1과 아래 기술한 대로 합성하였다.

[0451] 반응식 1



[0452]

[0453] 화합물 3의 제조

[0454] 메탄올(120mL) 속 사이클로도데카논(Cpd 2, 11g, 60.3mMole)을 65℃로 가열하고 1,2-아세나프틸렌다이온(Cpd 1, 10g, 54.9mMole)을 첨가하였다. 충분히 교반하면서, 그런 다음 수산화칼륨(20mL의 1M 용액, 20mMole)의 수용액을 적하하여 첨가한다. 첨가의 종료시에, 갈색 용액을 65℃에서 대략 36시간 동안 가열하였다. 그런 다음 용액을 냉각하고 침전물을 여과하고, 메탄올로 세척하고 공기 건조하여 8,9,10,11,12,13,14,15,16-노나하이드로-7,17-메타노사이클로트라이데[카]아세나프틸렌-18-온, (Cpd 3, 6.4g 수율)을 얻었다.

[0455] 화합물 Inv-2의 제조

[0456] 화합물 3(8,9,10,11,12,13,14,15,16-노나하이드로-7,17-메타노사이클로트라이데[카]아세나프틸렌-18-온, 5.4g, 16.4mMoles)과 4-에타인일-1,1'-바이페닐(Cpd 4, 2.9g, 16.3mMoles)을 1,2-다이클로로벤젠(150mL) 속에서 200℃에서 12시간 동안 가열하였다. 그런 다음 용액을 냉각하고 용매를 감압하에서 제거하여 대략 50mL의 용액을 남겼다. 메탄올(50mL)을 첨가하여 결정작용을 유도하였다. 결과로 얻은 노란색 고체를 여과하고, 메탄올로 세척하고 공기 건조하여 6.4g의 Inv-2를 얻었고, 220℃의 수축도와 340℃의 용융점을 가진다. Inv-2는 180-210℃/3x10⁻¹Torr에서 승화하였다. ¹H NMR 스펙트럼의 분석이 원하는 생성물을 얻었다는 것을 나타내었다.

[0457] 실시예 2. 청색 발광 OLED 디바이스 2.1 내지 2.11의 제조

[0458] 일련의 OLED 디바이스(2.1 내지 2.6)를 다음 방식으로 제조하였다:

[0459] 1. 양극으로서, 85nm 층의 인듐-주석 산화물(ITO)로 코팅된 유리 기판을 순차적으로 상업용 세제에서 초음파처

리하고 탈이온수에서 세정하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.

2. ITO 위에 미국특허 6,208,075에 기술된 대로 CHF_3 의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 플루오로카본(CF_x) 정공 주입층(HIL)을 1nm 증착하였다.

3. 다음 정공 수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 95nm의 두께로 증착하였다.

4. 그런 다음 호스트 재료 P-4와 5.0부피%의 도펀트 FD-53에 해당하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.

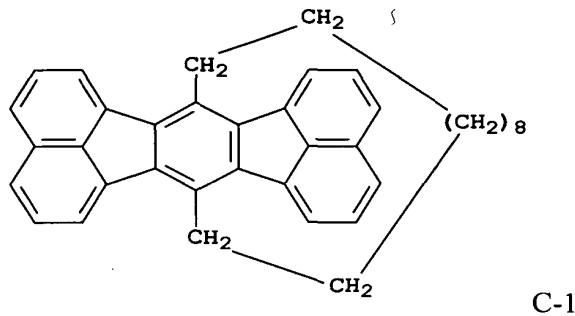
5. 표 1에 나타난 대로 Inv-1에 해당하는 제 1 전자 수송 재료(ETM1) 또는 P-4에 해당하는 제 2 전자 수송 재료(ETM2) 또는 Inv-1과 P-4의 혼합물을 포함하는 35.0nm 전자 수송층(ETL)을 LEL 위에 증착하였다.

6. 그런 다음 AM-1에 해당하는 3.5nm 전자 주입층(EIL)을 증착하였다.

7. 마지막으로, 100nm 층의 알루미늄을 EIL 위에 증착하여 음극을 형성하였다.

상기 절차는 EL 디바이스의 증착을 완결한다. 그런 다음 디바이스는 주위 환경에 대해 보호하기 위해 마른 글로브 박스에 밀봉하여 포장하였다.

디바이스 2.7 내지 2.11은 존재하는 경우, 표 1에 나타난 대로 전자 수송층에서 Inv-1을 C-1로 대체하는 것을 제외하고, 디바이스 2.1 내지 2.6과 동일한 방식으로 제조하였다.



이들의 제조 동안 각각의 디바이스는 복제되어 각 실시예에 대해 4개의 동일하게 제조된 디바이스를 제공하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 구동 전압과 발광 효율에 대해 검사하였다. 4개의 복제 디바이스로부터의 결과들을 평균하였고 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

디바이스 2.1-2.11의 성능

실시예 (형태)	ETM1	ETM1 (%)	ETM2	ETM2 (%)	EIM	구동전압 (Volts)	효율 (cd/A)
2.1 (본 발명)	Inv-1	100	-	-	AM-1	5.4	8.1
2.2 (본 발명)	Inv-1	75	P-4	25	AM-1	5.5	8.0
2.3 (본 발명)	Inv-1	50	P-4	50	AM-1	5.5	7.8
2.4 (본 발명)	Inv-1	25	P-4	75	AM-1	5.6	7.6
2.5 (본 발명)	Inv-1	10	P-4	90	AM-1	5.7	7.5
2.6 (비교예)	-		P-4	100	AM-1	5.6	7.3
2.7 (비교예)	C-1	100	-	-	AM-1	5.9	5.0

2.8 (비교예)	C-1	75	P-4	25	AM-1	5.7	6.2
2.9 (비교예)	C-1	50	P-4	50	AM-1	7.1	7.0
2.10 (비교예)	C-1	25	P-4	75	AM-1	6.5	7.3
2.11 (비교예)	C-1	10	P-4	90	AM-1	7.1	7.2

[0471] 표 1로부터, 전자 수송층(디바이스 2.1-2.5)에 Inv-1 단독으로 또는 안트라센 유도체 P-4와 조합하여 Inv-1를 포함하는 디바이스들은 ETL에 P-4만을 포함하는 비교 디바이스 2.6에 비해 더 높은 휘도 및 유사하거나 더 낮은 구동 전압을 나타낸다.

[0472] 비교 디바이스 2.7 내지 2.11은 Inv-1을 플루란텐 유도체 C-1로 대체하는 것을 제외하고, 본 발명의 디바이스 2.1 내지 2.6과 동일한 방식으로 제조하였다. 화합물 C-1은 본 발명의 범위 밖에 해당하며 7.10-연결 그룹을 가졌으나, 8,9-위치에서 중심부에 접합된 5원 고리 그룹을 가지는 플루란텐 중심부로 기술될 수 있다. 화합물 C-1 및 OLED 디바이스에서 이의 용도는 이미 개시되었다(JP2003123978). 표 1로부터, 각각의 상응하는 수준에서, Inv-1를 포함하는 디바이스들은 C-1을 포함하는 디바이스들에 비해 더 낮은 구동 전압과 더 높은 발광 효율을 제공한다. 또한, 비교 디바이스 2.7-2.11은 ETL에 안트라센 유도체 P-4만을 포함하는 비교 디바이스 2.6에 비해 불리하다; 이들은 디바이스 2.6에 비해 더 높은 구동 전압을 제공하며, 단지 동일하거나 더 낮은 휘도를 제공한다.

[0473] 실시예 3: 적색 발광 디바이스 3.1 내지 3.6의 제조

[0474] 일련의 OLED 디바이스(3.1 내지 3.6)을 다음 방식으로 제조하였다:

[0475] 1. 양극으로서, 85nm 층의 인듐-주석 산화물(ITO)로 코팅된 유리 기판을 순차적으로 상업용 세제에서 초음파처리하고 탈이온수에서 세정하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.

[0476] 2. ITO 위에 미국특허 6,208,075에 기술된 대로 CHF₃의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 플루오로카본(CF_x) 정공 주입층(HIL)을 1nm 증착하였다.

[0477] 3. 다음 정공 수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 144.0nm의 두께로 증착하였다.

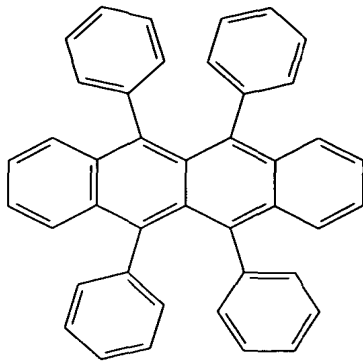
[0478] 4. 그런 다음 표 2에 나타난 대로 루브렌(FD-5)에 해당하는 제 1 호스트 재료(호스트 1) 또는 FD-5와 Inv-1에 해당하는 제 2 호스트 재료(호스트 2)의 혼합물 및 0.5부피%의 도펀트 FD-46을 포함하는 40nm 발광층(LEL)을 증착하였다.

[0479] 5. 31.5nm의 두께로 Inv-1의 전자 수송층(ETL)을 LEL 위에 진공 증착하였다.

[0480] 6. AM-1에 해당하는 전자 주입층(EIL)을 ETL 위에 3.5nm의 두께로 증착하였다.

[0481] 7. 마지막으로, 100nm 층의 알루미늄을 EIL 위에 증착하여 음극을 형성하였다.

[0482] 상기 절차는 EL 디바이스의 증착을 완결한다. 그런 다음 디바이스는 주위 환경에 대해 보호하기 위해 마른 글로브 박스에 밀봉하여 포장하였다.



FD-5

이들의 제조 동안 각각의 디바이스는 복제되어 각 실시예에 대해 4개의 동일하게 제조된 디바이스를 제공하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 구동 전압과 발광 효율에 대해 검사하였다. 4개의 복제 디바이스로부터의 결과들을 평균하였고 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

디바이스 3.1-3.6의 성능

실시예 (형태)	LEL 호스트 1	호스트1 수준 (%)	LEL 호스트2	호스트2 수준 (%)	ETL	구동전압 (Volts)	효율 (cd/A)
3.1 (본 발명)	FD-5	99.5	-	-	Inv-1	4.3	3.7
3.2 (본 발명)	FD-5	79.5	Inv-1	20	Inv-1	4.3	4.6
3.3 (본 발명)	FD-5	74.5	Inv-1	25.0	Inv-1	4.3	4.7
3.4 (본 발명)	FD-5	69.5	Inv-1	30.0	Inv-1	4.4	5.0
3.5 (본 발명)	FD-5	64.5	Inv-1	35.0	Inv-1	4.2	5.1
3.6 (본 발명)	FD-5	59.5	Inv-1	40.0	Inv-1	4.3	5.3

표 2로부터, ETL에 Inv-1를 사용하는 것 이외에, Inv-1이 LEL에 보조 호스트인 경우(디바이스 3.2-3.6), 개선된 발광 효율을 가지며 디바이스 3.4를 제외하고, LEL에 Inv-1을 포함하지 않는 디바이스 3.1에 비해 동일하거나 더 낮은 구동 전압을 가지는 디바이스들을 얻는다. 모든 디바이스들은 동일한 두께를 가진다.

실시예 4: 청색 발광 디바이스 4.1 내지 4.6의 제조

일련의 OLED 디바이스(4.1 내지 4.6)를 다음 방식으로 제조하였다:

1. 양극으로서, 85nm 층의 인듐-주석 산화물(ITO)로 코팅된 유리 기판을 순차적으로 상업용 세제에서 초음파처리하고 탈이온수에서 세정하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.
2. ITO 위에 미국특허 6,208,075에 기술된 대로 CHF_3 의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 플루오로카본(CF_x) 정공 주입층(HIL)을 1nm 증착하였다.
3. 다음 정공 수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 95nm의 두께로 증착하였다.
4. 그런 다음 호스트 재료 P-4와 5.0부피%의 도펀트 FD-53에 해당하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
5. 표 3에 나열한 수준에서 Inv-2에 해당하는 제 1 전자 수송 재료(ETM1) 또는 Inv-2와 표 3에 나열된 수준에서 AM-2에 해당하는 제 2 전자 수송 재료(ETM2)의 혼합물을 포함하는 전자 수송층(ETL)을 LEL 위에 진공 증착하였

다.

- [0494] 6. 디바이스 4.2-4.6의 경우, 표 3에 나열된 수준에서 AM-2에 해당하는 전자 주입층(EIL)을 ETL 위에 증착하였다.
- [0495] 7. 마지막으로, 100nm 층의 알루미늄을 EIL 위에 증착하여 음극을 형성하였다. 디바이스 4.1의 경우, 이 층을 ETL 위에 직접 증착하였다.
- [0496] 상기 절차는 EL 디바이스의 증착을 완결한다. 그런 다음 디바이스는 주위 환경에 대해 보호하기 위해 마른 글로브 박스에 밀봉하여 포장하였다.
- [0497] 이들의 제조 동안 각각의 디바이스는 복제되어 각 실시예에 대해 4개의 동일하게 제조된 디바이스를 제공하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 구동 전압과 발광 효율에 대해 검사하였다. 4개의 복제 디바이스로부터의 결과들을 평균하였고 결과는 표 3에 나타내었다.

표 3

[0498] 디바이스 4.1-4.6의 성능

실시예 (형태)	ETL 수준 (nm)	ETM1 Inv-2 (%)	ETM2 AM-2 (%)	EIL	ETL 수준 (nm)	구동전압 (Volts)	효율 (cd/A)
4.1 (비교예)	35.0	100	0	없음	없음	16.3	0.09
4.2 (본 발명)	32.5	100	0	AM-2	2.5	6.4	7.9
4.3 (본 발명)	31.5	100	0	AM-2	3.5	7.9	7.2
4.4 (본 발명)	32.5	60	40	AM-2	2.5	6.4	7.8
4.5 (본 발명)	32.5	50	50	AM-2	2.5	7.0	7.6
4.6 (본 발명)	32.5	40	60	AM-2	2.5	7.0	7.3

- [0499] 제조하고 검사한 모든 디바이스들은 동일한 전체 두께를 가졌다. 표 3으로부터 볼 수 있듯이, AM-2를 포함하는 EIL 및 Inv-1 또는 Inv-1와 AM-2를 포함하는 ETL을 가진 디바이스 4.2-4.6은 알칼리 금속 재료를 포함하지 않는 디바이스 4.1에 비해 우수한 휘도와 비교적 낮은 구동 전압을 제공하였다.

[0500] 실시예 5: 청색 발광 OLED 디바이스 5.1 내지 5.11의 제조

[0501] 일련의 OLED 디바이스(5.1 내지 5.5)을 다음 방식으로 제조하였다:

- [0502] 1. 양극으로서, 85nm 층의 인듐-주석 산화물(ITO)로 코팅된 유리 기판을 순차적으로 상업용 세제에서 초음파처리하고 탈이온수에서 세정하고 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.
- [0503] 2. ITO 위에 미국특허 6,208,075에 기술된 대로 CHF_3 의 플라즈마-지원 증착에 의해 1nm 플루오로카본(CF_x) 정공 주입층(HIL)을 1nm 증착하였다.
- [0504] 3. 다음 정공 수송 재료 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 95nm의 두께로 증착하였다.
- [0505] 4. 그런 다음 호스트 재료 P-4 및 1.5부피%의 도펀트 FD-54에 해당하는 20nm 발광층(LEL)을 증착하였다.
- [0506] 5. 표 4에 나열된 수준에서 Inv-1에 해당하는 제 1 전자 수송 재료(ETM1) 또는 P-4에 해당하는 제 2 전자 수송 재료(ETM2) 또는 Inv-1와 P-4의 혼합물을 포함하는 35.0nm 전자 수송층(ETL)을 LEL 위에 진공 증착하였다.
- [0507] 6. AM-1에 해당하는 3.5nm 전자 주입층(EIL)을 ETL 위에 증착하였다.
- [0508] 7. 마지막으로, 100nm 층의 알루미늄을 EIL 위에 증착하여 음극을 형성하였다.

- [0509] 상기 절차는 EL 디바이스의 증착을 완결한다. 그런 다음 디바이스는 주위 환경에 대해 보호하기 위해 마른 글로브 박스에 밀봉하여 포장하였다.
- [0510] 두 번째 일련의 OLED 디바이스(5.6-5.11)는 존재하는 경우, Inv-1가 Inv-2로 대체되는 것을 제외하고 디바이스 5.1-5.5(표 4 참조)와 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0511] 이들의 제조 동안 각각의 디바이스는 복제되어 각 실시예에 대해 4개의 동일하게 제조된 디바이스를 제공하였다. 이렇게 형성된 디바이스들을 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 작동 전류에서 구동 전압과 발광 효율에 대해 검사하였다. 4개의 복제 디바이스로부터의 결과들을 평균하였고 결과는 표 4에 나타내었다.

표 4

- [0512] 디바이스 5.1-5.11의 성능

실시예 (형태)	ETM1	ETM1 (%)	ETM2	ETM2 (%)	EIM	구동전압 (Volts)	효율 (cd/A)
5.1 (비교예)	Inv-1	100	-	-	AM-1	4.9	6.5
5.2 (본 발명)	Inv-1	50	P-4	50	AM-1	4.8	6.4
5.3 (본 발명)	Inv-1	25	P-4	75	AM-1	4.8	6.5
5.4 (본 발명)	Inv-1	10	P-4	90	AM-1	4.8	6.2
5.5 (비교예)	-	-	P-4	100	AM-1	4.8	6.0
5.6 (본 발명)	Inv-2	100	-	-	AM-1	5.5	4.2
5.7 (본 발명)	Inv-2	75	P-4	25	AM-1	5.5	4.7
5.8 (본 발명)	Inv-2	50	P-4	50	AM-1	5.5	4.4
5.9 (본 발명)	Inv-2	25	P-4	75	AM-1	5.7	4.1
5.10 (본 발명)	Inv-2	10	P-4	90	AM-1	5.8	4.6
5.11 (비교예)	-	-	P-4	100	AM-1	4.9	5.8

- [0513] 모든 디바이스들은 동일한 전체 두께를 가진다. 비교 디바이스 5.5 및 5.11은 Inv-1 또는 Inv-2를 포함하지 않으며 전자 수송 재료로서 안트라센 유도체 P-4를 사용한다. 표 4로부터, Inv-1 또는 Inv-2 단독 또는 P-4와의 조합을 포함하는 ETL를 사용하면, 평균적으로 우수한 휘도와 구동 전압을 얻는다는 것을 볼 수 있다.
- [0514] 본 발명은 이의 특정한 바람직한 실시예들을 특히 참조하여 상세하게 기술되었으나, 변형 및 변화는 본 발명의 취지와 범위 내에서 이루어질 수 있다는 것을 이해할 것이다.

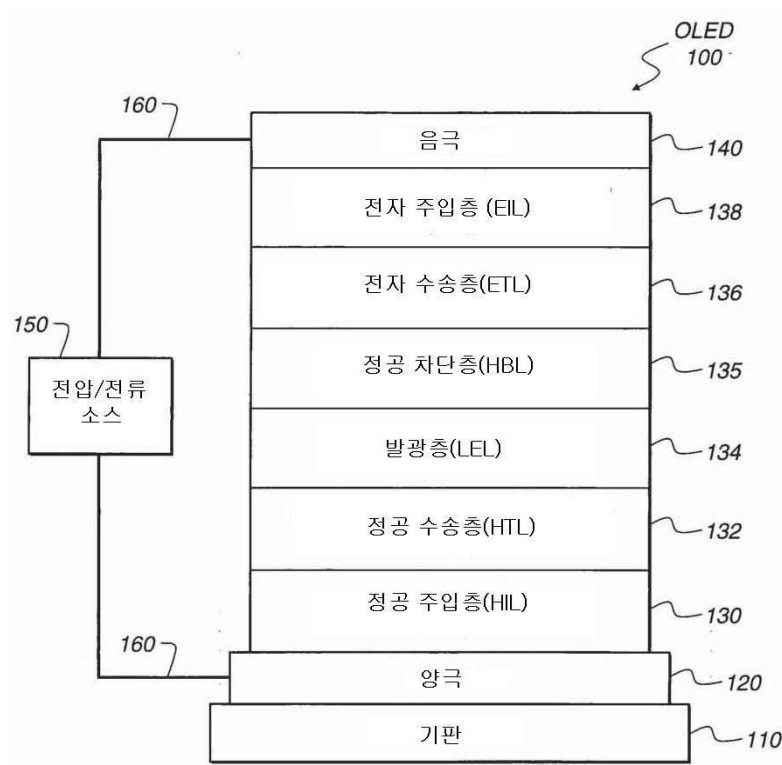
부호의 설명

- [0515] 100 OLED
- 110 기관
- 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)	具有蒽大环材料的OLED器件		
公开(公告)号	KR1020110128835A	公开(公告)日	2011-11-30
申请号	KR1020117020186	申请日	2010-02-12
[标]申请(专利权)人(译)	全球OLED TECH		
申请(专利权)人(译)	글로벌오엘이디테크놀로지엘엘씨		
[标]发明人	BEGLEY WILLIAM J 베글리윌리엄제이 ANDRIEVSKY NATASHA 안드리에프스키나타샤		
发明人	베글리윌리엄제이 안드리에프스키나타샤		
IPC分类号	H01L51/50 C07C13/66 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0054 H01L51/0056 H01L51/5052 H01L51/0067 H01L51/0077 H01L51/008 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5048 H01L51/0084 C09K2211/1011 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimyongin		
优先权	12/370696 2009-02-13 US		
其他公开文献	KR101238309B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种OLED器件，还包括第一层，第一层包括阴极，阳极，其间的发光层，以及阴极和发光层之间，第一层包含蒽大环化合物。Pluranthene大环化合物包括通过连接基团连接的7-位10-连接的蒽的中心部分。如果8位和9位的取代基不能组合形成五元环基，则蒽的中心部分可以进一步被取代。OLED器件包括至少一个层，该层包括在发光层和阴极之间的碱金属材料。优选存在于第一层或位于阴极和第一层之间的第二层中的有机碱金属化合物。除了pluthene大环化合物之外，OLED器件可以包含存在于第一层中的蒽衍生物。本发明的器件改善了诸如效率和驱动电压的特征。

