

## (19) 대한민국특허청(KR)

### (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0115399

H01L 51/30 (2006.01)

(43) 공개일자 2006년11월08일

H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7010890

(22) 출원일자 2006년06월02일

번역문 제출일자 2006년06월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/039866

(87) 국제공개번호 WO 2005/056715

국제출원일자 2004년11월29일

국제공개일자 2005년06월23일

(30) 우선권주장 10/729,738 2003년12월05일 미국(US)

(71) 출원인 이스트맨 코닥 캄파니  
미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343(72) 발명자 디아톤 조셉 찰스  
미국 뉴욕주 14617 로체스터 농 힐 37  
헬버 마가렛 존스  
미국 뉴욕주 14580 웨스터 클라렌돈 코트 445  
기센 데이비드 존  
미국 뉴욕주 14580 웨스터 임페리얼 드라이브 1225(74) 대리인 김창세  
장성구

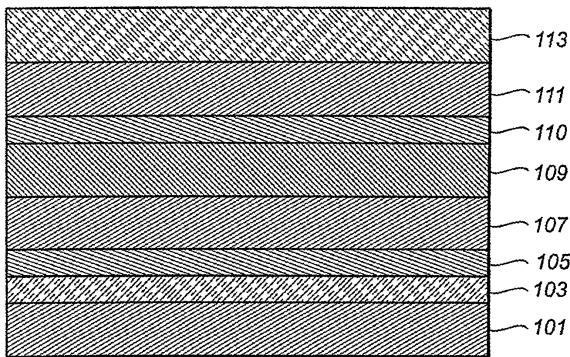
심사청구 : 없음

(54) 전기발광 디바이스용 유기 소자

#### 요약

본 발명은 이리듐, 및 비치환된 페닐 고리를 갖는 인돌 화합물을 포함하거나 또는 Ir, Rh, Ru, Os, Pt 또는 Pd, 및 아이소인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스를 제공한다. 또한, 본 발명은 특정한 이와 같은 착체의 조성물, 뿐만 아니라 디스플레이 또는 구역 조명 장치 및 발광 방법을 제공한다. 본 유기금속 물질은 전기발광 디바이스에서 유용한 인광성 발광 물질로서 작용한다.

#### 대표도



## 명세서

### 기술분야

본 발명은 바람직한 전기발광 성질을 제공할 수 있는 유기금속 캐체를 함유하는 발광층을 포함한 유기 발광 다이오드(OLED) 전기발광(EL) 디바이스에 관한 것이다.

### 배경기술

유기 전기발광(EL) 디바이스는 20년 넘게 알려졌지만, 이들의 성능 한계는 많은 바람직한 용도에 대한 장벽이 되었다. 가장 간단한 형태에서, 유기 EL 디바이스는 정공 주입을 위한 애노드, 전자 주입을 위한 캐소드, 및 이들 전극 사이에 샌드위치되어 발광을 초래하는 전하 재조합을 지지하는 유기 매체로 이루어진다. 또한, 이들 디바이스는 보통 유기 발광 다이오드 또는 OLED로 불린다. 초기의 유기 EL 디바이스의 대표적인 것들에는 1965년 3월 9일자로 허여된 거니(Gurnee) 등의 미국 특허 제 3,172,862 호; 1965년 3월 9일자로 허여된 거니 등의 미국 특허 제 3,173,050 호; 드레스너(Dresner)의 문헌 ["Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, Vol. 30, pp.322-334, 1969]; 및 1973년 1월 9일자로 허여된 드레스너의 미국 특허 제 3,710,167 호에 개시된 것들이 있다. 보통 다환형 방향족 탄화수소로 이루어진 이들 디바이스의 유기층은 매우 두꺼웠다( $1\mu\text{m}$  보다 훨씬 컸다). 결과적으로, 작동 전압이 매우 높았고, 종종 100V를 초과하였다.

보다 최근의 유기 EL 디바이스는 애노드와 캐소드 사이에 극히 얇은 층(예:  $<1.0\mu\text{m}$ )으로 이루어진 유기 EL 소자를 포함한다. 본원에서, "유기 EL 소자"라는 용어는 애노드와 캐소드 전극 사이의 층들을 포함한다. 두께를 감소시키면 유기층의 저항이 낮아지고, 훨씬 더 낮은 전압에서 작동하는 디바이스를 가능케 하였다. 미국 특허 제 4,356,429 호에 최초로 기술된 기본적 2층 EL 디바이스 구조에서, 애노드에 인접한 EL 디바이스의 하나의 유기층은 정공을 수송하도록 특정하게 선택되므로, 정공 수송층으로서 불리고, 다른 유기층은 전자를 수송하도록 특정하게 선택되어, 전자 수송층으로서 불린다. 유기 EL 소자 내에서의 주입된 정공 및 전자의 재조합은 효율적인 전기발광을 생성한다.

또한, 정공 수송층과 전자 수송층 사이에 유기 발광층(LEL)을 함유하는 3층 유기 EL 디바이스가 제안되었고, 예를 들면, 탕(Tang) 등의 문헌[J. Applied Physics, Vol. 65, pages 3610-3616, 1989]에 개시되어 있다. 보통 발광층은 게스트(guest) 물질로 도핑된 호스트(host) 물질로 이루어진다. 또한, 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(LEL) 및 전자 수송/주입층(ETL)을 포함하는 4층 EL 소자가 미국 특허 제 4,769,292 호에 제안되었다. 이들 구조들은 개선된 디바이스 효율을 가져 왔다.

OLED 디바이스에 유용한 것으로서 기술된 많은 발광 물질들은 형광에 의해 여기된 단일선(singlet) 상태로부터 발광한다. 여기된 단일선 상태는 OLED 디바이스에서 형성된 여기자(exciton)가 여기된 상태의 도판트로 그의 에너지를 전달시키는 경우에 생성된다. 그러나, 일반적으로 EL 디바이스에서 생성된 여기자의 단지 25%만이 단일선 여기자인 것으로 여겨진다. 나머지 여기자는 단일선 여기된 상태의 도판트로 그의 에너지를 용이하게 전달시킬 수 없는 삼중선이다. 이는 여기자의 75%가 발광 과정에 사용되지 않기 때문에 효율면에서 많은 손실을 가져온다.

에너지에 있어서 충분히 낮은 삼중선 여기된 상태를 갖는 경우, 삼중선 여기자는 그의 에너지를 도판트로 전달시킬 수 있다. 도판트의 삼중선 상태가 발광성인 경우, 여기된 상태와 기저 상태 사이에 스펀 상태의 전하를 포함하는 발광인 인광에 의해 광을 생성할 수 있다. 많은 경우, 단일선 여기자는 또한 그의 에너지를 동일한 도판트의 최저 단일선 여기 상태로 전

달시킬 수 있다. 단일선 여기 상태는 시스템간 교차 과정(intersystem crossing process)에 의해 발광성 삼중선 여기 상태로 종종 이완될 수 있다. 따라서, 호스트 및 도판트의 적당한 선택에 의해 OLED 디바이스에서 생성된 단일선 및 삼중선 여기자 모두로부터 에너지를 수집하고, 매우 효율적인 인광성 발광을 생성할 수 있다.

유용한 인광성 물질의 한 부류는 삼중선 여기 상태를 갖는 전이 금속 착체이다. 예컨대 fac-트리스(2-페닐파리디네이토-N,C<sup>2</sup>')(이리듐(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)은 무거운 원자의 큰 스픈-궤도 커플링에 의해 및 기저 상태로의 (궤도 대칭) 전이가 허용된 라포르테(Laporte)를 갖는 전하 전달 상태인 최저 여기 상태에 의해 삼중선 여기 상태로부터 녹색 광을 강하게 방출한다(문헌[K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1431 (1985), M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Reidener, H. U. Gudel, M. Fortsch, and H. -B. Burgi, *Inorg. Chem.*, 33, 545 (1994)]). 높은 효율성을 갖는 소분자 진공-침착 OLED도 또한 인광성 물질로서의 Ir(ppy)<sub>3</sub> 및 호스트로서의 4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐(CBP)을 사용하여 입증되었다(문헌[M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 4 (1999), T. Tsutsui, M.-J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, L1502 (1999)]).

다른 부류의 인광성 물질은 d<sup>10</sup> 전자 배열을 갖는 원자들 사이에서의 상호작용을 갖는 화합물, 예컨대 Au<sub>2</sub>(dppm)Cl<sub>2</sub> (dppm = 비스(다이페닐포스피노)메테인)을 포함한다(문헌[Y. Ma et al, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1361 (1998)]). 유용한 인광성 물질의 다른 예는 3가 란탄족(예컨대 Tb<sup>3+</sup> 및 Eu<sup>3+</sup>)의 배위결합 착체를 포함한다(문헌[J. Kido et al, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2124 (1994)]). 후자의 인광성 화합물은 반드시 최저 여기 상태로서의 삼중선을 갖는 것은 아니지만, 이들의 광학적 전이는 1의 스픈 상태의 변화를 수반하므로, OLED 디바이스에서 삼중선 여기자를 수득할 수 있다.

톰슨(M. E. Thompsom) 및 공동 연구자들은 많은 수의 이리듐 착체의 합성 및 특성규명에 대해 기술했다(문헌[J. Am. Chem. Soc. (2003), 125 (24), 7377 (2003)]). 이런 발전에도 불구하고, 전기발광 디바이스에서 인광성 발광 물질로서 작용할 신규 유기금속 물질에 대한 필요성이 남아 있다.

## 발명의 요약

본 발명은 이리듐, 및 비치환된 페닐 고리를 갖는 인돌 화합물을 포함하거나 또는 Ir, Rh, Ru, Os, Pt 또는 Pd, 및 아이소인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스를 제공한다. 또한, 본 발명은 특정한 상기 착체의 조성을 뿐만 아니라, 디스플레이 또는 구역 조명 장치 및 발광 방법을 제공한다.

본 유기금속 물질은 전기발광 디바이스에서 유용한 인광성 발광 물질로서 작용한다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명이 사용될 수 있는 전형적인 OLED 디바이스의 단면을 도시한다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

101 기판

103 애노드

105 정공 주입층(HIL)

107 정공 수송층(HTL)

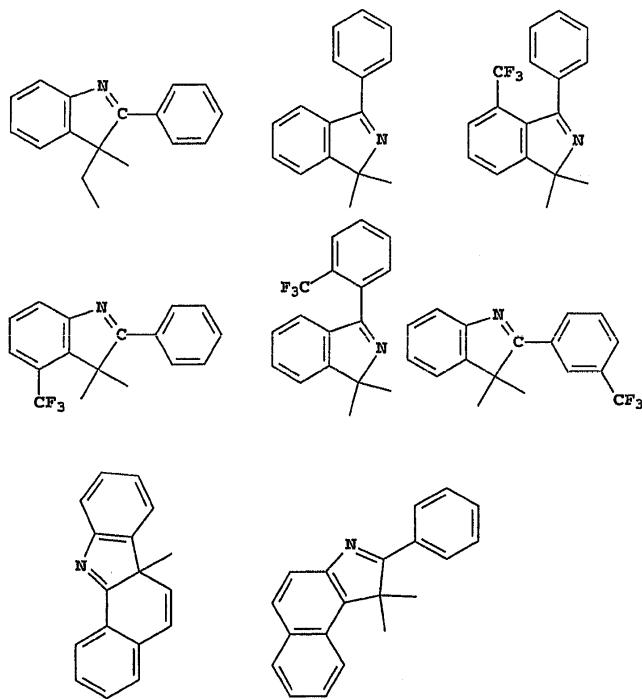
109 발광층(LEL)

110 정공 차단층(HBL)

111 전자 수송층(ETL)

### 발명의 상세한 설명

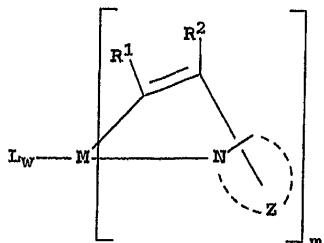
본 발명은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 또는 아이소인돌 화합물을 포함하는 유기금속 촉체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스를 제공한다. 본 발명의 실시에 유용한 인돌 또는 아이소인돌 화합물은 질소 원자를 함유하고 하나 이상의 방향족 고리와 접합된 5원 불포화 고리를 갖는 화합물이다. 인돌 또는 아이소인돌 고리계는 하나 이상의 이중 결합을 갖는 치환기로 추가로 치환되는 것이 보다 바람직하다. 보다 더 바람직하게는, 이중 결합은 5 또는 6원 방향족 고리의 일부이다. 이런 이중 결합이 또한 금속과의 결합을 형성할 수 있는 것이 바람직하다. 인돌 또는 아이소인돌은 독립적으로 선택되는 두 개의 치환기를 헤테로사이클릭 고리의 하나의 탄소 원자 상에 포함하는 것이 보다 바람직하다. 인돌 및 아이소인돌 화합물의 예시적 예는 다음과 같다:



하나의 바람직한 실시양태에서, 이리듐, 및 비치환된 페닐 고리를 갖는 인돌 화합물을 포함하는 유기금속 촉체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스를 제공한다.

유기금속 촉체는 하기 화학식 1의 특정 실시양태(이후에 추가로 기술됨)로 표시될 수 있다:

화학식 1



상기 식에서,

Z는 하나 이상의 방향족 고리 기와 접합되는 피롤 고리 기(즉, 인돌 기 및 하나 이상의 비치환된 페닐 고리를 갖는 인돌 기)를 형성하는데 필요한 원자를 나타내고;

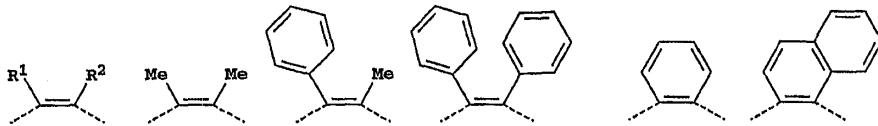
M은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고, 하나의 실시양태에서, M은 Ir 또는 Rh를 나타내고, 보다 바람직하게는 M은 Ir을 나타내고;

M이 Ir 또는 Rh인 경우 m은 1, 2 또는 3이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 m은 1 또는 2이고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 w는 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 w는 4개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 2이다.

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타낸다. 그 리간드는 금속과 착체를 형성할 수 있도록 선택된다. 예컨대, L은 사이아나이드 또는 할로겐(예컨대 클로라이드)을 나타낸다. 바람직하게는, L은 두자리 리간드를 나타낸다. 예컨대, L은 카보닐-치환된 기, 예컨대 아세틸아세토네이트 기, 헥사플루오로아세틸아세토네이트 기, 또는 살리실알데히드 기를 나타낸다. 또한 L은 화학식  $R^aCO_2^-$  [상기 식에서,  $R^a$ 는 아릴 기(예컨대 페닐 또는 톨일 기), 알킬 기(예컨대 메틸 또는 부틸 기)를 나타낸다]의 산 유도체를 나타낸다. 바람직한 산 유도체의 예는 피콜린산 및 3-브로모피콜린산이다. 또한, L은 화학식  $R^aO^-$  (상기 식에서,  $R^a$ 는 상기 정의된 바와 같다)의 알콕사이드 또는 아릴옥사이드를 나타낼 수 있고, 예컨대  $R^aO^-$ 는 페녹사이드 기를 나타낼 수 있다.

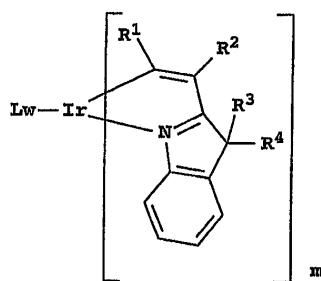
$R^1$  및  $R^2$ 는 치환기를 나타내되, 단  $R^1$  및  $R^2$ 는 고리 기를 형성할 수 있다.  $R^1$  및  $R^2$ 의 예는 방향족 기(예컨대 페닐 및 톨일 기) 및 알킬 기(예컨대 메틸 및 에틸 기)를 포함한다. 하나의 바람직한 실시양태에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 함께 결합되어 벤젠 고리 기와 같은 방향족 고리를 형성하는 원자를 나타낸다.  $R^1$  및  $R^2$ 의 예시적 예는 다음과 같다:



하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 유기금속 화합물은 w가 0이고, m이 3이고,  $R^1$  및  $R^2$ 가 6원 방향족 고리 기를 형성하는데 필요한 원자를 나타내는 화학식 1로 표시된다.

화학식 1의 유기금속 착체의 하나의 유용한 하나의 실시양태는 하기 화학식 1a로 표시된다:

화학식 1a



상기 식에서,

상기 식에서,

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

m은 1, 2 또는 3이고;

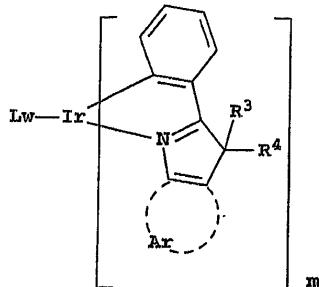
w은 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이고;

$R^1$  및  $R^2$ 는 치환기를 나타내되, 단  $R^1$  및  $R^2$ 는 고리 기를 형성할 수 있고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다.

본 발명의 다른 유용한 하나의 실시양태에서, 화학식 1의 유기금속 착체는 하기 화학식 1b로 표시된다:

화학식 1b



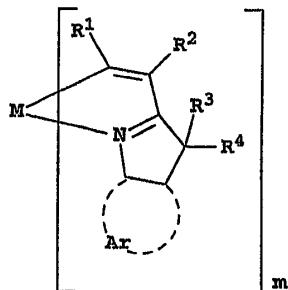
상기 식에서,

$L$ ,  $w$ ,  $m$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 상기 화학식 1에 정의된 바와 같고;

$Ar$ 은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

하나의 바람직한 실시양태는 Ir, Rh, Ru, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 화합물을 포함하는 유기 금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함하되, 상기 금속이 복수의 인돌 화합물과 전체적으로 착체화되는 전기발광 디바이스로 이루어진다. 일부 경우에서, 복수의 인돌 화합물과의 유기금속 착체는 보조 리간드가 존재하는 경우에 보다 안정하다. 적당한 하나의 실시양태에서, 본 발명의 유기금속성 착체는 하기 화학식 2로 표시된다:

화학식 2



상기 식에서,

$M$ 은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고;

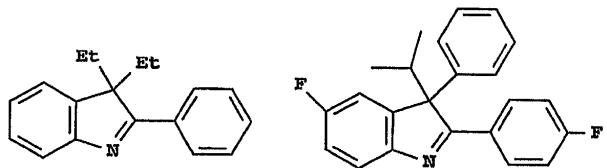
$M \mid Ir, Rh$  또는  $Os$ 인 경우  $m$ 은 3이며,  $M \mid Pt$  또는  $Pd$ 인 경우  $m$ 은 2이고;

$R^1$  및  $R^2$ 는 치환기를 나타내되, 단  $R^1$  및  $R^2$ 는 고리 기를 형성할 수 있고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

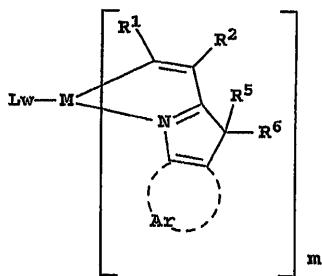
$Ar$ 은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

하나의 바람직한 실시양태는 Ir, Rh, Ru, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 화합물을 포함하는 유기 금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함하되, 상기 인돌 화합물이 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 및 알킬 성분으로부터 선택된 두 개의 치환기를 3번 위치에 함유하는 전기발광 디바이스로 이루어진다. 이런 인돌 화합물의 두 개의 예시적 예는 다음과 같다:



본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명의 유기금속 착체는 하기 화학식 3으로 표시된다:

화학식 3



상기 식에서,

M은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 m은 1, 2 또는 3이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 m은 1 또는 2이고;

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 w는 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 w는 4개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 2이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 치환기를 나타내되, 단 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 고리 기를 형성할 수 있고,

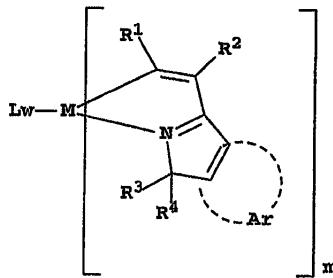
Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고;

R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 독립적으로 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기 또는 치환 또는 비치환된 알킬 성분을 나타낸다. 예컨대, R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 독립적으로 에틸 기, 아이소프로필 기, 폐닐 기 및 톨일 기를 나타낼 수 있다.

다른 유용한 하나의 실시양태에서 본 발명의 유기금속 착체는 Ir, Rh, Os, Ru, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 아이소인돌 화합물을 포함한다. 보다 바람직하게는 금속은 Ir이다.

본 발명의 다른 유용한 하나의 실시양태에서 본 발명의 유기금속 착체는 하기 화학식 4로 표시된다.

## 화학식 4



상기 식에서,

M은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 m은 1, 2 또는 3이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 m은 1 또는 2이고;

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 w는 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 w는 4개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 2이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 치환기를 나타내되, 단 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 고리 기를 형성할 수 있고,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

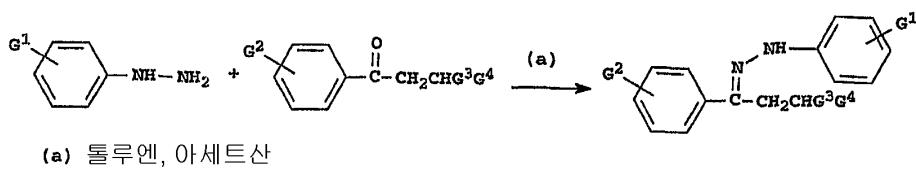
Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

본 발명에 유용한 발광 물질의 합성은 유기 리간드를 제조한 후 금속을 사용하여 리간드와 착체화시켜 유기금속 화합물을 형성시킴으로써 성취될 수 있다. 본 발명에 유용한 인돌 또는 아이소인돌 리간드의 합성은 문헌에 기술되어 있는 다양한 방법에 의해 성취될 수 있다(예컨대, 문헌[R. J. Sundberg, *Chemistry of Indoles*; Organic Chemistry, v18, (1970, publisher Academic Press, New York, NY)] 및 [A. Weissberger and W. J. Houlihan, *Chemistry of heterocyclic Compounds*, v25, pts 1-2, (1972, publisher John Wiley & Sons, New York, NY)] 참조). 예컨대, 인돌 리간드는 하이드라진 화합물과 케톤 화합물을 반응시켜 하이드라존을 수득하고(반응식 1, 여기서 G<sup>1</sup> 내지 G<sup>4</sup>는 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기이다), 이후 폐환시켜 인돌을 수득함(반응식 2)에 의해 제조될 수 있다.

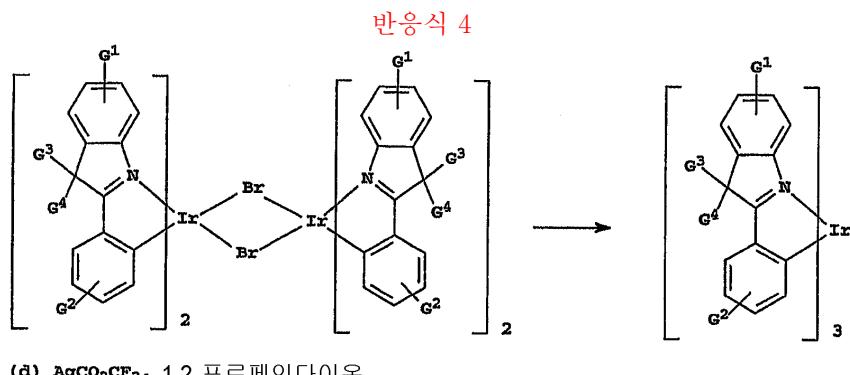
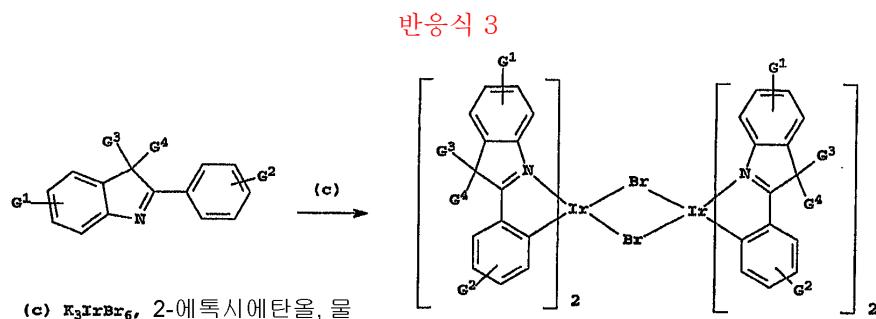
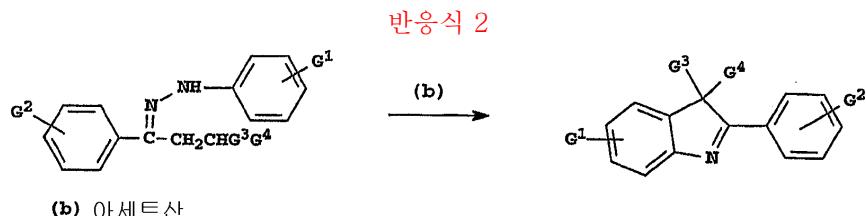
본 발명에 유용한 유기금속 착체는 다양한 문헌의 방법에 의해 합성될 수 있다. 예컨대, 문헌[A. Tamayo, B. Alleyne, P. Djurovich, S. Lamansky, 1. Tsyba, N. Ho, R. Bau, M. Thompson, Department of J. of the Amer. Chem. Soc. 125, 7377 (2003), H. Konno, Y. Sasaki, Chem. Lett. , 32, 252 (2003), and V. Grushin, N. Hurron, D. LeCloux, W. Marshall, V. Petrov, and Y. Wang, Chem. Comm., 1494 (2001)] 참조한다.

이리듐을 함유하는 본 발명의 화합물을 제조하는 하나의 바람직한 방법이 후술된다. 아릴인돌과 이리듐 할라이드(예컨대, K<sub>3</sub>IrBr<sub>6</sub>)의 반응으로 이리듐 사이클로메탈레이트화된(cyclometallated) 이량체를 수득한다(반응식 3). 이 물질과 할라이드 수용 반응물(예컨대, 은 트라이플루오로아세테이트)의 추가적 반응(반응식 4)으로 트라이사이클로메탈레이트화된 유기금속 착체를 수득한다.

## 반응식 1



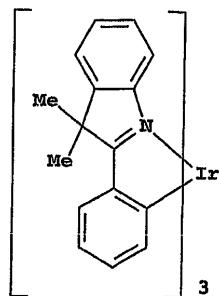
(a) 툴루엔, 아세트산



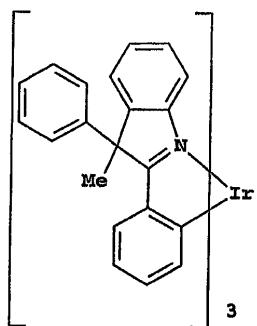
전술된 방법은 본 발명에 기술된 치환된 화합물의 제조에 성공적으로 사용되었다.

본 발명에 유용한 하기 화학식 1의 조치의 예시적 예는 다음과 같다(본원에서 "Inv-"는 본 발명의 화합물을 의미한다. 예컨대, Inv-1은 본 발명의 화합물-1이다):

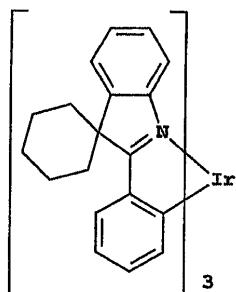
Inv-1



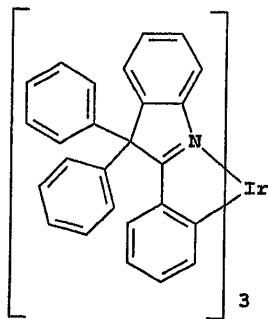
Inv-2



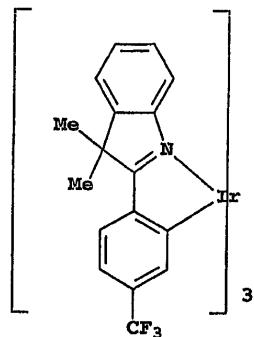
Inv-3



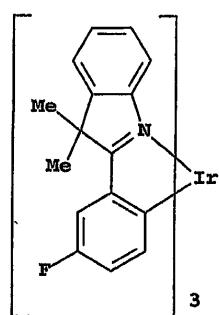
Inv-4

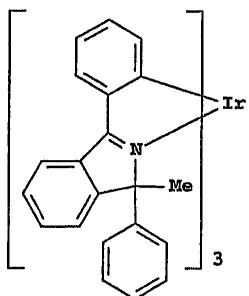
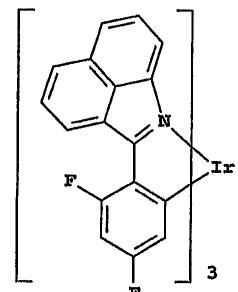
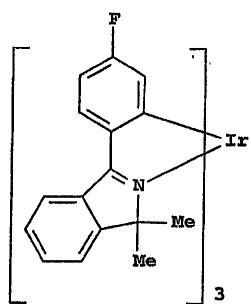
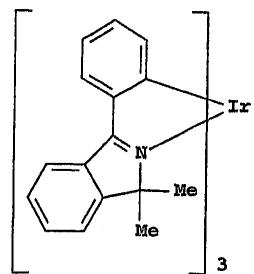


Inv-5

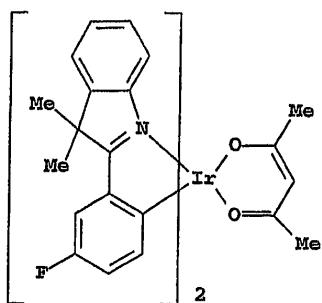


Inv-6

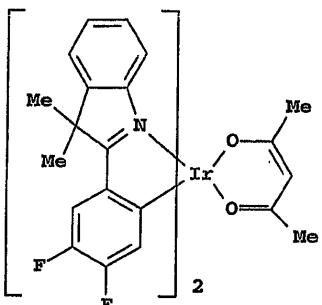




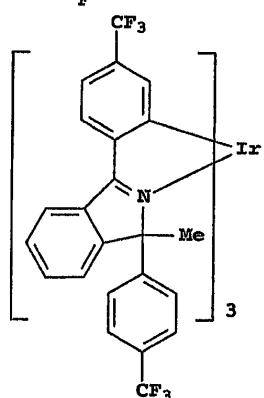
Inv-11



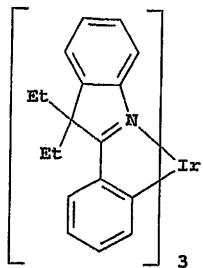
Inv-12



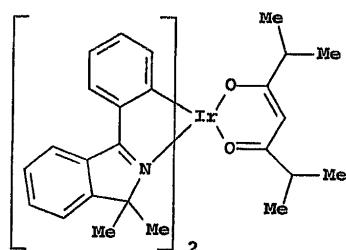
Inv-13



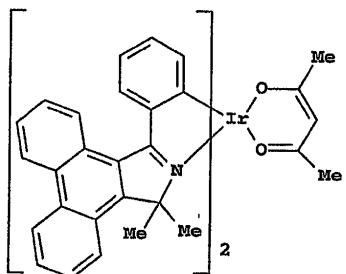
Inv-14



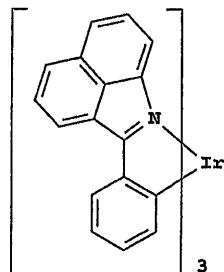
Inv-15

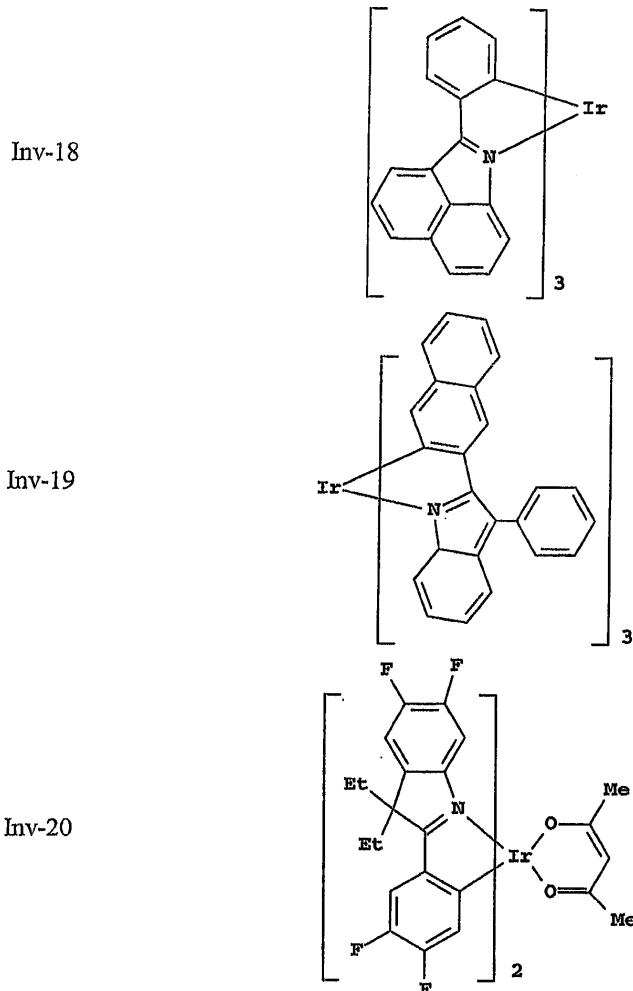


Inv-16



Inv-17





달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 용어 "치환된" 또는 "치환기"의 사용은 수소 이외의 임의의 기 또는 원자를 의미한다. 달리 규정되지 않는 한, 치환성 수소를 함유하는 기(화합물 또는 착체 포함)가 언급되는 경우, 치환기가 디바이스 유용성에 필수적인 성질을 파괴하지 않는 한, 비치환된 형태 뿐만 아니라 본원에서 언급된 임의의 치환기 또는 치환기들로 추가로 치환된 유도체 형태를 포함하는 것으로 또한 의도된다. 적당하게는, 치환기는 할로겐일 수 있거나, 또는 탄소, 규소, 산소, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 봉소의 원자에 의해 분자의 나머지 부분에 결합될 수 있다. 치환기는 예컨대 할로겐, 예로 클로로, 브로모 또는 플루오로; 나이트로; 하이드록실; 사이아노; 카복실; 또는 추가로 치환될 수 있는 기, 예컨대 직쇄 또는 분자쇄를 포함하는 알킬 또는 환형 알킬, 예컨대 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, t-부틸, 3-(2,4-다이-t-펜틸펜옥시)프로필 및 테트라데실; 알켄일, 예컨대 에틸렌, 2-부텐; 알콕시, 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로포시, 부톡시, 2-메톡시에톡시, 2-급-부톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-t-펜틸펜옥시)에톡시 및 2-도데실옥시에톡시; 아릴, 예컨대 폐닐, 4-t-부틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸; 아릴옥시, 예컨대 펜옥시, 2-메틸펜옥시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시 및 4-톨일옥시; 카본아미도, 예컨대 아세트아미도, 벤즈아미도, 부티르아미도, 테트라데칸아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸-펜옥시)아세트아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸펜옥시)부티르아미도, 알파-(3-펜타데실펜옥시)-헥세인아미도, 알파-(4-하이드록시-3-t-부틸펜옥시)-테트라데칸아미도, 2-옥소-피롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실피롤린-1-일, N-메틸테트라데칸아미도, N-석신아미도, N-프탈아미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리딘일, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-이미다졸일 및 N-아세틸-N-도데실아미노, 에톡시카보닐아미노, 펜옥시카보닐아미노, 벤질옥시카보닐아미노, 헥사데실옥시카보닐아미노, 2,4-다이-t-부틸펜옥시카보닐아미노, 폐닐카보닐아미노, 2,5-(다이-t-펜틸페닐)카보닐아미노, p-도데실-페닐카보닐아미노, p-톨일카보닐아미노, 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-부틸카본아미도; 셀론아미도, 예컨대 메틸셀론아미도, 벤젠셀론아미도, p-톨일셀론아미도, p-도데실벤젠셀론아미도, N-메틸테트라데실셀론아미도, N,N-다이프로필-설파모일아미노 및 헥사데실셀론아미도; 설파모일, 예컨대 N-메틸설파모일, N-에틸설파모일, N,N-다이프로필설파모일, N-헥사데실설파모일, N,N-다이메틸설파모일, N-[3-(도데실옥시)프로필]설파모일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸펜옥시)부틸]설파모일, N-메틸-N-테트라데실설파모일 및 N-도데

실설파모일; 카바모일, 예컨대 N-메틸카바모일, N,N-다이부틸카바모일, N-옥타데실카바모일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸펜옥시)부틸]카바모일, N-메틸-N-테트라데실카바모일 및 N,N-다이옥틸카바모일; 아실, 예컨대 아세틸, (2,4-다이-t-아밀펜옥시)아세틸, 펜옥시카보닐, p-도데실옥시펜옥시카보닐 메톡시카보닐, 부톡시카보닐, 테트라데실옥시카보닐, 에톡시카보닐, 벤질옥시카보닐, 3-펜타데실옥시카보닐 및 도데실옥시카보닐; 셀폰일, 예컨대 메톡시셀폰일, 옥틸옥시셀폰일, 테트라데실옥시셀폰일, 2-에틸헥실옥시셀폰일, 펜옥시셀폰일, 2,4-다이-t-펜틸펜옥시셀폰일, 메틸셀폰일, 옥틸셀폰일, 2-에틸헥실셀폰일, 도데실셀폰일, 헥사데실셀폰일, 페닐셀폰일, 4-노닐페닐셀폰일 및 p-톨일셀폰일; 셀폰일옥시, 예컨대 도데실셀폰일옥시 및 헥사데실셀폰일옥시; 셀피닐, 예컨대 메틸셀피닐, 옥틸셀피닐, 2-에틸헥실셀피닐, 도데실셀피닐, 헥사데실셀피닐, 페닐셀피닐, 4-노닐페닐셀피닐 및 p-톨일셀피닐; 티오, 예컨대 에틸티오, 옥틸티오, 벤질티오, 테트라데실티오, 2-(2,4-다이-t-펜틸펜옥시)에틸티오, 페닐티오, 2-부톡시-5-t-옥틸페닐티오 및 p-톨일티오; 아실옥시, 예컨대 아세틸옥시, 벤조일옥시, 옥타데칸오일옥시, p-도데실아미도벤조일옥시, N-페닐카바모일옥시, N-에틸카바모일옥시 및 사이클로헥실카보닐옥시; 아민, 예컨대 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이에틸아민, 도데실아민; 이미노, 예컨대 1(N-페닐아미도)에틸, N-석신아미도 또는 3-벤질하이단토인일; 포스페이트, 예컨대 다이메틸포스페이트 및 에틸부틸포스페이트; 포스파이트, 예컨대 다이에틸 및 다이헥실포스파이트; 헤테로사이클릭 기, 헤테로사이클릭 옥시 기 또는 헤테로사이클릭 티오 기(여기서, 이들 각각은 치환될 수 있고, 산소, 질소, 황, 인 또는 봉소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자 및 탄소 원자로 구성된 3 내지 7원 헤테로사이클릭 고리를 함유한다), 예컨대 2-퓨릴, 2-티에닐, 2-벤즈아미다졸일옥시 또는 2-벤조티아졸일; 4급 암모늄, 예컨대 트라이에틸 암모늄; 4급 포스포늄, 예컨대 트라이페닐포스포늄; 및 실릴옥시, 예컨대 트라이메틸실릴옥시일 수 있다.

필요한 경우, 치환기는 그 자체가 전술된 치환기로 1회 이상 추가로 치환될 수 있다. 사용되는 특정한 치환기는 특정 용도에 목적하는 바람직한 성질을 갖도록 당업자에 의해 선택될 수 있고, 이는 예컨대 전자-끄는(electron-withdrawing) 기, 전자-공여(electron-donating) 기 및 입체 기를 포함할 수 있다. 분자가 둘 이상의 치환기를 갖는 경우, 달리 언급되지 않는 한 치환기는 서로 결합되어 고리, 예컨대 접합 고리를 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 기 및 이들의 치환기는 48개 이하의 탄소 원자, 전형적으로는 1 내지 36개의 탄소 원자, 보통 24개 미만의 탄소 원자를 갖지만, 선택된 특정 치환기에 따라 더 많은 수도 가능하다.

적당하게는, OLED 디바이스의 발광층은 발광을 위해 호스트 물질 및 하나 이상의 게스트 물질을 포함한다. 게스트 물질 중 하나 이상은 적당하게는 화학식 1, 2, 3 또는 4의 고리 시스템을 포함하는 인광성 착체이다. 발광 게스트 물질(들)은 보통 호스트 물질의 양보다 적은 양으로 존재하고, 전형적으로 호스트의 15중량% 이하, 보다 전형적으로는 호스트의 0.1 내지 10.0중량%의 양으로 존재한다. 편의상, 인광성 착체 게스트 물질은 본원에서 인광성 물질로서 지칭될 수 있다. 화학식 1, 2, 3 또는 4의 인광성 물질은 바람직하게는 저분자량 화합물이지만, 또한 화학식 1, 2, 3 또는 4로 표시되는 잔기를 갖는 반복 단위의 주쇄 또는 측쇄를 갖는 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 이는 호스트 물질에 분산된 불연속성 물질로서 제공될 수 있거나, 또는 호스트 물질에 어떠한 방식으로 결합(예컨대 중합체성 호스트에 공유결합적으로 결합됨)될 수 있다.

#### 인광성 물질에 대한 호스트 물질

적당한 호스트 물질은 삼중선 여기가 호스트 물질로부터 인광성 물질로 효율적으로 전달될 수 있도록 선택되어야 한다. 이런 전달이 일어나기 위해 매우 바람직한 조건은 인광성 물질의 여기된 상태의 에너지가 최저 삼중선 상태와 호스트 물질의 기저 상태 사이의 에너지 차보다 작아야 하는 것이다. 그러나, 호스트의 밴드 갭은 OLED의 작동 전압에서 허용불가한 증가를 일으킬 정도로 크게 선택되어서는 안된다. 적당한 호스트 물질은 WO 00/70655 A2 호; 01/39234 A2 호; 01/93642 A1 호; 02/074015 A2 호; 02/15645 A1 호 및 US 20020117662 호에 기술되어 있다. 적당한 호스트는 특정 아릴아민, 트라이아졸, 인돌 및 카바졸 화합물을 포함한다. 바람직한 호스트의 예는 4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐(CBP), 2,2'-다이메틸-4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐, m-(N,N'-다이카바졸)벤젠 및 폴리(N-비닐카바졸)(이들의 유도체를 포함한다)이다.

바람직한 호스트 물질은 연속성 막을 형성할 수 있다. 발광층은 디바이스의 막 형태, 전기적 성질, 발광 효율 및 수명을 개선시키기 위해 하나 초과의 호스트 물질을 함유할 수 있다. 발광층은 우수한 정공 수송 성질을 갖는 제 1 호스트 물질 및 우수한 전자 수송 성질을 갖는 제 2 호스트 물질을 함유할 수 있다.

#### 다른 인광성 물질

화학식 1, 2, 3 또는 4의 인광성 물질은 동일한 또는 상이한 층에서 다른 인광성 물질과 조합되어 사용될 수 있다. 다른 일부 인광성 물질이 WO 00/57676 호, WO 00/70655 호, WO 02/15645 A1 호, US2003/0017361 A1 호, WO 01/93642 A1 호, WO 01/39234 A2 호, US 6,458,475 B1 호, WO 02/071813 A1 호, US 6,573,651 B2 호, US 2002/0197511 A1 호, WO 02/074015 A2 호, US 6,451,455 B1 호, US 2003/0072964 A1 호, US 2003/0068528 A1 호, US

6,413,656 B1 호, US 6,515,298 B2 호, US 6,451,415 B1 호, US 6,097,147 호, US 2003/0124381 A1 호, US 2003/0059646 A1 호, US 2003/0054198 A1 호, EP 1 239 526 A2 호, EP 1 238 981 A2 호, EP 1 244 155 A2 호, US 2002/0100906 A1 호, US 2003/0068526 A1 호, US 2003/0068535 A1 호, JP 2003073387A 호, JP 2003 073388A 호, US 2003/0141809 A1 호, US 2003/0040627 A1 호, JP 2003059667A 호, JP 2003073665A 호 및 US 2002/0121638 A1 호에 기술되어 있다.

유형  $\text{IrL}_3$  및  $\text{IrL}_2\text{L}'$ 의 사이클로메탈레이트화된 Ir(III) 착체, 예컨대 녹색-발광 fac-트리스(2-페닐페리디네이토-N,C<sup>2'</sup>)이리듐(III) 및 비스(2-페닐페리디네이토-N,C<sup>2'</sup>)이리듐(III)(아세틸아세토네이트)의 발광 파장은 사이클로메탈레이트화 리간드 L에서의 적당한 위치에서 전자 공여 또는 끄는 기의 치환에 의해 또는 사이클로메탈레이트화 리간드 L에 대해 상이한 헤테로사이클의 선택에 의해 이동될 수 있다. 또한 발광 파장은 보조 리간드(L')의 선택에 의해 이동될 수 있다. 적색 이미터의 예는 비스(2-(2'-벤조티엔일)페리디네이토-N,C<sup>3'</sup>)이리듐(III)(아세틸아세토네이트) 및 트리스(1-페닐아이소퀴놀리네이토-N,C)이리듐(III)이다. 청색 발광의 예는 비스(2-(4,6-다이플루오로페닐)-페리디네이토-N,C<sup>2'</sup>)이리듐(III)(페콜리네이트)이다.

비스(2-(2'-벤조[4,5-a]티엔일)페리디네이토-N,C<sup>3'</sup>)이리듐(III)(아세틸아세토네이트)[ $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ]를 인광성 물질로서 사용한 적색 전기인광이 보고되었다(문헌[Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E., and Forrest, S. R., *App. Phys. Lett.*, 78, 1622-1624(2001)]).

다른 중요한 인광성 물질은 사이클로메탈레이트화된 Pt(II) 착체, 예컨대 시스-비스(2-페닐페리디네이토-N,C<sup>2'</sup>)백금(II), 시스-비스(2-(2'-티엔일)페리디네이토-N,C<sup>3'</sup>)백금(II), 시스-비스(2-(2'-티엔일)퀴놀리네이토-N,C<sup>5'</sup>)백금(II), 또는 (2-(4,6-다이플루오로페닐)페리디네이토-N,C<sup>2'</sup>)백금(II) 아세틸아세토네이트를 포함한다. Pt(II) 포르핀 착체, 예컨대 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르핀 백금(II)이 또한 유용한 인광성 물질이다.

유용한 인광성 물질의 또 다른 예는 3가 란탄족(예컨대  $\text{Tb}^{3+}$  및  $\text{Eu}^{3+}$ )의 배위결합 착체를 포함한다(문헌[J. Kido et al, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2124 (1994)]).

### 차단층

적당한 호스트 외에, 인광성 물질을 사용하는 OLED 디바이스는 여기자 또는 전자-정공 재조합 중심을 호스트 및 인광성 물질을 포함한 발광층에 구속하는 것을 돋는 하나 이상의 여기자 또는 정공 차단층을 종종 필요로 한다. 하나의 실시양태에서, 이러한 차단층은 전자 수송층과 발광층 사이에 위치된다(도 1의 층(110) 참조). 이런 경우, 차단층의 이온화 포텐셜(potential)은 호스트로부터 전자 수송층으로의 정공 이동에 대한 에너지 장벽이 있도록 존재하는 반면, 전자 친화도는 전자 수송층으로부터 호스트 및 인광성 물질을 포함한 발광층으로 보다 용이하게 전자가 통과하도록 되어야 한다. 차단 물질의 삼중선 에너지가 인광성 물질의 것보다 큰 것이 또한 바람직하지만 절대적으로 필요한 것은 아니다. 적당한 정공-차단 물질은 WO 00/70655 A2 호 및 WO 01/93642 A1 호에 기술되어 있다. 유용한 물질의 두 개의 예는 바소쿠프로인(BCP) 및 비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)(4-페닐페놀레이토)알루미늄(III)(Balq)이다. Balq 외의 금속 착체가 또한 US 20030068528 호에 기술된 차단 정공 및 여기자로 알려져 있다. US 20030175553 A1 호는 전자/여기자 차단층에서의 fac-트리스(1-페닐페라졸레이토-N,C<sub>2</sub>)이리듐(III)(Irppz)의 사용을 기술한다.

본 발명의 실시양태는 작동 효율, 보다 높은 휘도, 컬러 색조, 낮은 작동 전압 및 개선된 작동 안정성과 같은 이로운 특징을 제공할 수 있다. 본 발명에 유용한 유기금속 화합물의 실시양태는 백색 발광에 유용한 색조를 비롯한 넓은 범위의 색조를 제공할 수 있다(직접적으로 또는 필터를 통해 다색 디스플레이를 제공함).

### 일반적 디바이스 구조

본 발명은 소분자 물질, 올리고머성 물질, 중합체성 물질 또는 이들의 조합을 사용하는 다수의 OLED 디바이스 구조에서 사용될 수 있다. 이들은 단일 애노드 및 캐소드를 포함하는 매우 단순한 구조로부터 보다 복잡한 디바이스, 예컨대 애노드 및 캐소드의 각각 아래이로 이루어져 픽셀을 형성하는 수동(passive) 매트릭스 디스플레이, 및 각 픽셀이 예컨대 박막 트랜지스터(TFT)에서 독립적으로 제어되는 능동 매트릭스 디스플레이를 포함한다.

본 발명이 성공적으로 실시될 수 있는 유기층의 많은 구조가 있다. OLED의 필수적 요건 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이에 위치되는 유기 발광층이다. 이후에서 보다 충실하게 기술되는 부가적 층이 사용될 수 있다.

소분자 디바이스에 특히 유용한 전형적인 구조가 도 1에 도시되어 있고, 기판(101), 애노드(103), 임의적 정공 주입층(105), 정공 수송층(107), 발광층(109), 정공 또는 여기자 차단층(110), 전자 수송층(111), 및 캐소드(113)를 포함한다. 이들 층들은 이후에 상세하게 기술된다. 기판은 다르게는 캐소드에 인접하게 위치될 수 있거나, 또는 기판은 실제로 애노드 또는 캐소드를 구성할 수 있음을 주지한다. 편의상, 애노드와 캐소드 사이의 유기층을 유기 EL 소자로 부른다. 또한, 유기 층의 총합 두께는 바람직하게는 500nm 미만이다.

OLED의 애노드 및 캐소드는 전기 도체를 통해 전압/전류원에 연결된다. OLED는 애노드와 캐소드의 사이에 애노드가 캐소드보다 더 양성 전위가 되도록 전위를 인가함으로써 작동된다. 정공은 애노드로부터 유기 EL 소자로 주입되고, 전자는 캐소드에서 유기 EL 소자로 주입된다. 사이클에서 약간의 기간 동안 전위 바이어스가 역전되고 전류 흐름이 없는 AC 방식으로 OLED가 작동되는 경우 개선된 디바이스 안정성이 때때로 달성될 수 있다. AC 구동 OLED의 예가 미국 특허 제 5,552,678 호에 기술되어 있다.

## 기판

본 발명의 OLED 디바이스는 캐소드 또는 애노드가 기판에 접촉될 수 있는 지지 기판(101) 위에 전형적으로 제공된다. 기판과 접촉되는 전극을 간편하게 하부 전극으로 부른다. 통상적으로, 하부 전극은 애노드이지만, 본 발명은 이런 구조에 한정되지 않는다. 기판은 발광의 의도된 방향에 따라 광 투과성 또는 불투명성일 수 있다. 광 투과성은 기판을 통한 EL 발광을 시인하는데 바람직하다. 투명 유리 또는 플라스틱이 보통 이런 경우에 사용된다. 기판은 물질들의 다중 층을 포함하는 복합 구조일 수 있다. 전형적으로 이는 TFT가 OLED 층 아래에 제공되는 능동 매트릭스 기판에 대한 경우이다. 적어도 발광 이상(emissive pixilated) 영역에서 기판은 여전히 예컨대 유리 또는 중합체와 같은 넓은 투명 물질로 이루어질 필요가 있다. EL 발광이 상부 전극을 통해 시인되는 용도에서, 하부 지지체의 투과성은 중요하지 않으므로, 광 투과성, 광 흡수 또는 광 반사성일 수 있다. 이런 경우에 사용되는 기판은 유리, 플라스틱, 반도체 물질, 규소, 세라믹 및 회로판 물질을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 기판은 능동 매트릭스 TFT 설계에서 발견되는 물질의 다중 층을 포함하는 복합 구조일 수 있다. 당연히, 광 투명성 상부 전극을 이런 디바이스 구조에 제공하는 것이 필요하다.

## 애노드

목적하는 전기발광성 발광(EL)이 애노드를 통해 시인되는 경우, 그 애노드는 특정의 발광에 대해 투명하거나 또는 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명에 사용되는 일반적인 투명 애노드 물질은 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO) 및 주석 옥사이드지만, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 아연 옥사이드, 마그네슘-인듐 옥사이드 및 니켈-텅스텐 옥사이드를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는 다른 금속 산화물이 작용할 수 있다. 이들 산화물 외에, 금속 질화물(예컨대 갈륨 나이트라이드), 금속 셀레나이드(예컨대 아연 셀레나이드) 및 금속 황화물(예컨대 아연 설파이드)이 애노드로서 사용될 수 있다. EL 발광이 캐소드를 통해서만 시인되는 용도에서, 애노드의 투과성은 중요하지 않고, 투명성, 불투명성 또는 반사성의 임의의 전도성 물질이 사용될 수 있다. 이런 용도에서의 예시적 도체는 금, 이리듐, 몰리브렌, 팔라듐 및 백금을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 전형적인 애노드 물질(투과성이거나 아니거나)은 4.1 eV 이상의 일 함수를 갖는다. 바람직한 애노드 물질은 임의의 적당한 기법, 예컨대 증착(evaporation), 스퍼터링, 화학 기상 증착(chemical vapor deposition), 또는 전기화학적 기법에 의해 통상적으로 침착된다. 애노드는 공자의 포토리소그래피 공정을 이용하여 패턴화될 수 있다. 임의적으로, 애노드는 다른 층의 적용 이전에 단락(short)을 최소화시키거나 반사율을 증진시키기 위해 연마(polishing)되어 표면 조도(roughness)를 감소시킬 수 있다.

## 캐소드

발광이 유일하게 애노드를 통해서 시인되는 경우, 본 발명에서 사용되는 캐소드는 거의 임의의 전도성 물질로 이루어질 수 있다. 바람직한 물질은 하부 유기층과의 우수한 접촉을 보장하고, 저전압에서도 전자 주입을 촉진하고, 우수한 안정도를 갖기 위해 우수한 막 형성 특성을 갖는다. 유용한 캐소드 물질은 종종 낮은 일 함수 금속(<4.0 eV) 또는 금속 합금을 함유한다. 하나의 유용한 캐소드 물질은 미국 특허 제 4,885,221 호에 기술된 바와 같이 은의 분율이 1 내지 20%인 Mg:Ag 합금으로 이루어진다. 다른 적당한 부류의 캐소드 물질은 전도성 금속의 두꺼운 층으로 캐핑된 유기층(예, 전자 수송층(ETL))과 접촉하는 얇은 전자 주입층(EIL) 및 캐소드를 포함하는 이중층을 포함한다. 본원에서, EIL은 바람직하게는 낮은 일 함수의 금속 또는 금속 염을 포함하고, 이런 경우, 보다 두꺼운 캐핑 층은 낮은 일 함수를 가질 필요는 없다. 이런 캐소드

의 하나는 미국 특허 제 5,677,572 호에 기술된 바와 같이 얇은 LiF 층 이후에 보다 두꺼운 Al 층으로 이루어진다. 알칼리 금속 도핑된 ETL 물질(예컨대 Li-도핑된 Alq)는 유용한 EIL의 다른 예이다. 다른 유용한 캐소드 물질 세트는 미국 특허 제 5,059,861 호, 제 5,059,862 호 및 제 6,140,763 호에 개시된 것들이다.

밸광이 캐소드를 통해 시인되는 경우, 캐소드는 투명하거나 또는 거의 투명해야 한다. 이런 용도에서, 금속은 얇아야 하거나, 또는 투명 전도성 산화물 또는 이런 물질들의 조합을 사용해야 한다. 광학적으로 투명한 캐소드는 US 4,885,211 호, US 5,247,190 호, JP 3,234,963 호, US 5,703,436 호, US 5,608,287 호, US 5,837,391 호, US 5,677,572 호, US 5,776,622 호, US 5,776,623 호, US 5,714,838 호, US 5,969,474 호, US 5,739,545 호, US 5,981,306 호, US 6,137,223 호, US 6,140,763 호, US 6,172,459 호, EP 1 076 368 호, US 6,278,236 호 및 US 6,284,3936 호에 보다 상세하게 기술되어 있다. 캐소드 물질은 임의의 적당한 기법, 예컨대 증착, 스퍼터링 또는 화학 기상 증착에 의해 전형적으로 침착된다. 필요한 경우, 패턴화는 스루-마스크(through-mask) 침착, 일체형 새도우 마스킹(integral shadow masking)(US 5,276,380 및 EP 0 732 868에 기술됨), 레이저 용발(ablation) 및 선택적 화학 기상 증착을 통해 달성될 수 있다.

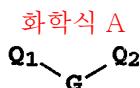
### 정공 주입층(HIL)

정공 주입층(105)이 애노드(103)와 정공 수송층(107) 사이에 제공될 수 있다. 정공 주입 물질은 후속의 유기층의 막 형성 속성을 개선시키고 정공 수송층내로 정공의 주입을 촉진시키는 역할을 할 수 있다. 정공 주입층에 사용되는 적합한 물질로는, 미국 특허 제 4,720,432 호에 기술된 바의 포르피린성 화합물 및 미국 특허 제 6,208,075 호에 기술된 바의 플라즈마-침착된 탄화불소 중합체 및 일부 방향족 아민, 예컨대 m-MTDATA(4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민)이 있지만, 이에 한정되지 않는다. 유기 EL 디바이스에 유용한 것으로 보고된 다른 정공 주입 물질은 EP 0 891 121 A1 호 및 EP 1 029 909 A1 호에 기술되어 있다.

### 정공 수송층(HTL)

유기 EL 디바이스의 정공 수송층(107)은 방향족 3급 아민과 같은 하나 이상의 정공 수송 화합물을 포함하되, 방향족 3급 아민은 오직 탄소 원자에만 결합하는 1개 이상의 3가 질소원자를 함유하는 화합물(이들중 1개 이상은 방향족 고리의 구성 원이다)인 것으로 이해된다. 한 형태에서, 방향족 3급 아민은 모노아릴아민, 다이아릴아민, 트라이아릴아민 또는 중합체 아릴아민 기와 같은 아릴아민일 수 있다. 단량체 트라이아릴아민의 예는 미국 특허 제 3,180,730 호에 클루펠(Klupfel) 등에 의해 예시되어 있다. 1개 이상의 비닐 라디칼로 치환되고/치환되거나 1개 이상의 활성 수소 함유 기를 포함하는 다른 적합한 트라이아릴아민은, 브랜틀레이(Brantley) 등에 의한 미국 특허 제 3,567,450 호 및 제 3,658,520 호에 개시되어 있다.

방향족 3급 아민의 보다 바람직한 종류는 미국 특허 제 4,720,432 호 및 제 5,061,569 호에 기술된 바와 같은 2개 이상의 방향족 3급 아민 잔기를 포함하는 것들이다. 이러한 화합물은 하기 화학식 A의 화합물을 포함한다:

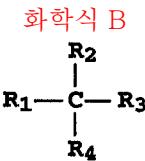


상기 식에서,

$Q_1$  및  $Q_2$ 는 독립적으로 선택된 방향족 3급 아민 잔기이고,

$G$ 는 연결기이며, 그 예로는 아릴렌, 사이클로알킬렌, 또는 탄소-탄소 결합의 알킬렌기가 있다. 하나의 실시양태에서,  $Q_1$  또는  $Q_2$ 중 하나 이상은 다환 접합 고리 구조, 예컨대 나프탈렌을 함유한다.  $G$ 가 아릴 기일 경우, 이는 편의상 페닐렌, 바이페닐렌, 또는 나프탈렌 잔기이다.

화학식 A를 만족시키고 2개의 트라이아릴아민 잔기를 함유하는 유용한 종류의 트라이아릴아민은 하기 화학식 B로 표시된다:



상기 식에서,

$R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴 기 또는 알킬 기이거나,  $R_1$  및  $R_2$ 는 함께 사이클로알킬 기를 완성시키는 원자들이고,

$R_3$  및  $R_4$ 는 각각 독립적으로 아릴 기이며, 이는 이후에 하기 화학식 C의 다이아릴 치환된 아미노 기로 치환된다:



상기 식에서,

$R_5$  및  $R_6$ 은 독립적으로 선택된 아릴 기이다. 하나의 실시양태에서,  $R_5$  또는  $R_6$  중 하나 이상은 다환 접합 고리 구조, 예컨대 나프탈렌을 함유한다.

또 다른 종류의 방향족 3급 아민으로는 테트라아릴다이아민이 있다. 바람직한 테트라아릴다이아민은 하기 화학식 C에 의해 지시된 바와 같이 아릴렌 기를 통해 연결된 2개의 다이아릴아미노기를 포함한다. 유용한 테트라아릴다이아민은 하기 화학식 D의 화합물을 포함한다:



상기 식에서,

각각의 Are는 독립적으로 선택된 아릴렌 기, 예컨대 페닐렌 또는 안트라센 기이고,

$n$ 은 1 내지 4의 정수이고,

$Ar$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및  $R_9$ 는 독립적으로 선택된 아릴 기이다.

통상의 실시양태에서,  $Ar$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  및  $R_9$  중 하나 이상은 다환 접합 기, 예컨대 나프탈렌이다.

상기 화학식 A, B, C, D의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 잔기는 각각 이후에 치환될 수 있다. 전형적인 치환기는 알킬 기, 알콕시 기, 아릴 기, 아릴옥시 기 및 할로겐(예컨대 플루오라이드, 클로라이드 및 브로마이드)을 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 잔기는 전형적으로 약 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 사이클로알킬 잔기는 3 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있으나, 통상적으로 5, 6 또는 7개의 고리 탄소 원자를 함유하며, 그 예로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 고리 구조가 있다. 아릴 및 아릴렌 잔기는 통상적으로 페닐 또는 페닐렌 잔기이다.

정공 수송층은 방향족 3급 아민 화합물 단독으로 또는 그의 혼합물로 형성될 수 있다. 구체적으로, 트라이아릴아민, 예컨대 화학식 B를 만족시키는 트라이아릴아민이 화학식 D에 의해 지시된 테트라아릴다이아민과 조합되어 사용될 수 있다. 트라이아릴아민이 테트라아릴다이아민과 조합되어 사용될 때, 후자는 트라이아릴아민과 전자 주입층 및 수송층 사이에 삽입된 층으로서 위치한다. 유용한 방향족 3급 아민의 예는 하기와 같다:

1,1-비스(4-다이-p-톨일아미노페닐)사이클로헥세인

1,1-비스(4-다이-p-톨일아미노페닐)-4-페닐사이클로헥세인

N,N,N',N'-테트라페닐-4,4''-다이아미노-1,1':4',1":4",1'''-쿼터페닐(quaterphenyl)

비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메테인

1,4-비스[2-[4-[N,N-다이](p-톨일)아미노]페닐]비닐]벤젠(BDTAPVB)

N,N,N',N'-테트라-p-톨일-4,4'-다이아미노바이페닐

N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐

N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐

N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐

N-페닐카바졸

4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)

4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB)

4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐

4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(3-아세나프텐일)-N-페닐아미노]바이페닐

1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌

4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐

4,4'-비스[N-(2-펜안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(8-플루오르안тен일)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(2-페렌일)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(2-나프타센일)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(2-페닐렌일)-N-페닐아미노]바이페닐

4,4'-비스[N-(1-코로넨일)-N-페닐아미노]바이페닐

2,6-비스(다이-p-톨일아미노)나프탈렌

2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌

2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌

N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4"-다이아미노-p-터페닐

4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐

2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아미노]플루오렌

4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(MTADATA)

4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]바이페닐(TPD)

또다른 종류의 유용한 정공 수송 물질로는 EP 1 009 041 호에 기술된 바와 같은 다환 방향족 화합물을 포함한다. 올리고머성 물질을 포함하는 두 개 초과의 아민 기를 갖는 3급 방향족 아민이 사용될 수 있다. 또한, 중합체성 정공 수송 물질은, 예컨대 폴리(N-비닐카바졸)(PVK), 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 및 공중합체, 예컨대 PEDOT/PSS로 지칭되는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)가 사용될 수 있다.

#### 형광성 발광 물질 및 층(LEL)

본 발명의 인광성 물질 외에, 형광 물질을 포함하는 다른 발광 물질이 OLED 디바이스에 사용될 수 있다. 용어 "형광성"이 임의의 발광 물질을 기술하기 위해 일반적으로 사용되지만, 이 경우 본 출원인은 단일선 여기 상태로부터 발광하는 물질을 일컫는다. 형광성 물질은 인광성 물질과 동일한 층에, 인접한 층에, 인접한 광셀에 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명의 인광성 물질의 성능에 악영향을 줄 물질을 선택하지 않도록 주의해야 한다. 당업자는 인광성 물질과 동일한 층에서의 또는 인접한 층에서의 물질의 삼중선 여기 상태 에너지가 원치 않는 급냉(quenching)을 방지하도록 적절하게 설정되어야 함을 이해할 것이다.

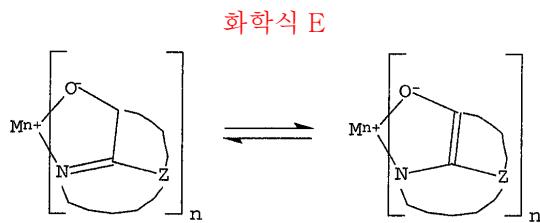
미국 특허 제 4,769,292 호 및 제 5,935,721 호에 더욱 충분하게 기술된 바와 같이, 유기 EL 소자의 발광층(LEL)은 그 영역에서 전자-정공 쌍 재조합의 결과로서 전기발광이 생성되는 발광성, 형광성 또는 인광성 물질을 포함한다. 발광층은 단일 물질로 구성될 수 있으나, 더욱 통상적으로는 발광이 주로 발광 물질로부터 나오는 게스트 발광 물질(들)로 도핑된 호스트 물질로 구성될 수 있으며 임의의 색일 수 있다. 발광층에서의 호스트 물질은 전자 수송 물질(하기 정의되는 바와 같음), 정공 수송 물질(상기 정의된 바와 같음), 또는 정공-전자 재조합을 지지하는 또다른 물질일 수 있다. 형광성 발광 물질은 전형적으로 호스트 물질의 0.01 내지 10중량%로 혼입된다.

호스트 및 발광 물질은 작은 비-중합체성 분자 또는 중합체성 물질, 예컨대 폴리플루오렌 및 폴리비닐아릴렌(예, 폴리(p-페닐렌비닐렌), PPV)일 수 있다. 중합체의 경우, 소분자 발광 물질은 중합체성 호스트로 분자적으로 분산될 수 있거나, 또는 발광 물질은 소량의 성분들을 호스트 중합체로 공중합시킴으로써 첨가될 수 있다. 막 형성, 전기적 성질, 발광 효율, 수명 또는 제조가능성을 개선시키기 위해 호스트 물질들이 함께 혼합될 수 있다. 호스트는 우수한 정공 수송 성질을 갖는 물질 및 우수한 전자 수송 성질을 갖는 물질을 포함할 수 있다.

게스트 발광 물질로서 형광성 염료를 선택하는데 있어 중요한 관련성은 호스트 및 발광 물질의 단일선 여기 상태 에너지의 비교에 있다. 호스트로부터 도판트 분자로의 효율적인 에너지 전달을 위해 발광 물질의 단일선 여기 상태 에너지를 호스트 물질의 것보다 작게 하는 것이 매우 바람직하다.

그의 사용이 공지된 호스트 및 발광 물질은, US 4,768,292 호, US 5,141,671 호, US 5,150,006 호, US 5,151,629 호, US 5,405,709 호, US 5,484,922 호, US 5,593,788 호, US 5,645,948 호, US 5,683,823 호, US 5,755,999호, US 5,928,802 호, US 5,935,720 호, US 5,935,721 호 및 US 6,020,078 호에 개시된 것들을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

8-하이드록시퀴놀린 및 유사한 유도체의 금속 캐체(화학식 E)가 전기발광을 지지할 수 있는 유용한 호스트 화합물의 한 종류를 구성하며, 500 nm보다 긴 파장, 예컨대 녹색, 황색, 오렌지색 및 적색 발광에 특히 적합하다:



상기 식에서,

M은 금속이고;

n은 1 내지 4의 정수이고;

Z는 각각의 경우에서 독립적으로 2개 이상의 접합 방향족 고리를 갖는 핵을 완성시키는 원자를 나타낸다.

앞서 언급한 것으로부터, 금속이 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속일 수 있는 것은 명백하다. 상기 금속은 예컨대 알칼리 금속(예: 리튬, 나트륨 또는 칼륨); 알칼리 토금속(예: 마그네슘 또는 칼슘); 토금속(예: 알루미늄 또는 갈륨); 또는 전이 금속(예: 아연 또는 지르코늄)일 수 있다. 일반적으로, 유용한 퀼레이트화 금속으로 공지된 임의의 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속이 사용될 수 있다.

Z는, 2개 이상의 접합 방향족 고리를 함유하는(이들 중 적어도 1개는 아졸 또는 아진 고리이다) 헤테로사이클릭 핵을 완성시킨다. 지방족 및 방향족 고리 모두를 포함하는 추가의 고리들은, 필요하다면, 2개의 필수 고리와 접합될 수 있다. 기능을 향상시키지 않으면서 분자 크기(bulk)가 커지는 것을 피하기 위해서, 고리 원자의 수는 통상적으로 18개 이하로 유지된다.

유용한 퀼레이트화된 옥시노이드 화합물의 예는 아래와 같다:

CO-1: 알루미늄 트리스옥신[가칭, 트리스(8-퀴놀린올레이토)알루미늄(III)]

CO-2: 마그네슘 비스옥신[가칭, 비스(8-퀴놀린올레이토)마그네슘(II)]

CO-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀린올레이토]아연(II)

CO-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄(III)- $\mu$ -옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄(III)

CO-5: 인듐 트리스옥신[가칭, 트리스(8-퀴놀린올레이토)인듐]

CO-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신)[가칭, 트리스(5-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄(III)]

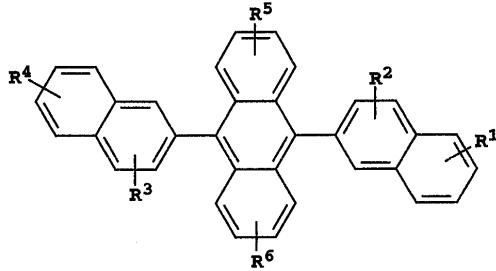
CO-7: 리튬 옥신[가칭, (8-퀴놀린올레이토)리튬(I)]

CO-8: 갈륨 옥신[가칭, 트리스(8-퀴놀린올레이토)갈륨(III)]

CO-9: 지르코늄 옥신[가칭, 테트라(8-퀴놀린올레이토)지르코늄(IV)]

9,10-다이-(2-나프틸)안트라센의 유도체(화학식 F)는 전기발광을 지지할 수 있는 유용한 호스트들의 한 종류이고, 400 nm보다 긴 파장, 예컨대 청색, 녹색, 황색, 오렌지색 또는 적색 발광에 특히 적합하다:

## 화학식 F



상기 식에서,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  및  $R^6$ 은 각각의 고리상에서 각 치환기가 하기 군으로부터 개별적으로 선택된 하나 이상의 치환기를 나타낸다:

1 군: 수소, 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬;

2 군: 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴;

3 군: 안트라센일, 피렌일 또는 페릴렌일의 접합 방향족 고리를 완성시키는데 필요한 4 내지 24개의 탄소원자를 갖는 기;

4 군: 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀린일 또는 다른 헤테로환계의 접합 헤테로방향족 고리를 완성시키는데 필요한 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴;

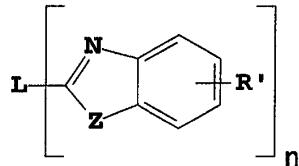
5 군: 탄소수 1 내지 24의 알콕실아미노, 알킬아미노 또는 아릴아미노; 및

6 군: 불소, 염소, 브롬 또는 사이아노.

예시적 예는 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센 및 2-t-부틸-9,10-다이-(2-나프틸)안트라센을 포함한다. 9,10-비스[4-(2,2-다이페닐에텐일)페닐]안트라센의 유도체를 포함하는 다른 안트라센 유도체도 LEL에서의 호스트로서 유용할 수 있다.

벤자졸 유도체(화학식 G)는 전기발광을 지지할 수 있는 유용한 호스트의 또 다른 부류이고, 400 nm 보다 긴 파장, 예컨대 청색, 녹색, 황색, 주황색 또는 적색 발광에 특히 적합하다:

## 화학식 G



상기 식에서,

$n$ 은 3 내지 8의 정수이고;

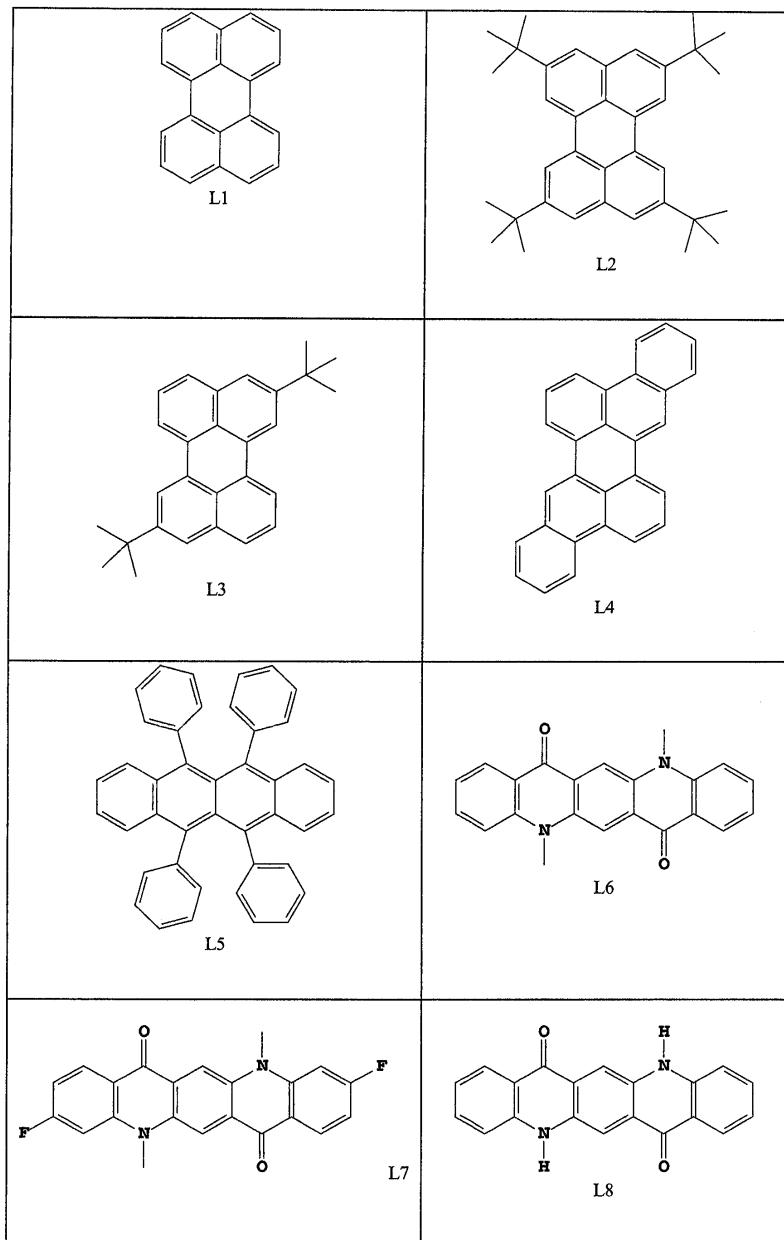
$Z$ 는 O, NR 또는 S이고; 및

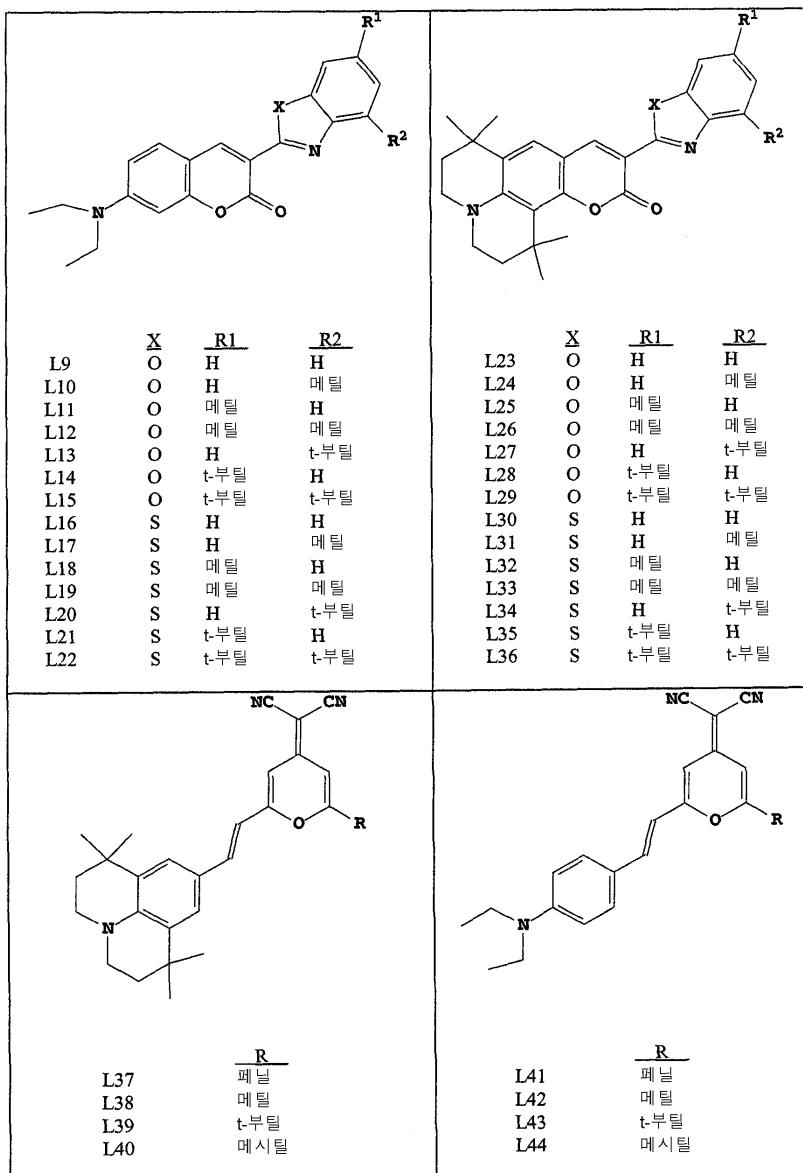
$R$  및  $R'$ 은 개별적으로 수소; 탄소수 1 내지 24의 알킬, 예컨대 프로필, t-부틸, 헵틸 등; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 헤테로원자-치환된 아릴, 예컨대 페닐 및 나프틸, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로환계; 또는 할로, 예컨대 클로로, 플루오로; 또는 접합 방향족 고리를 완성시키는데 필요한 원자이고;

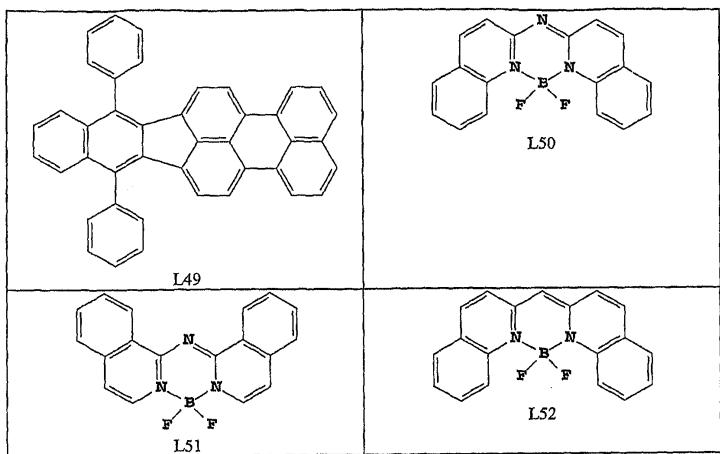
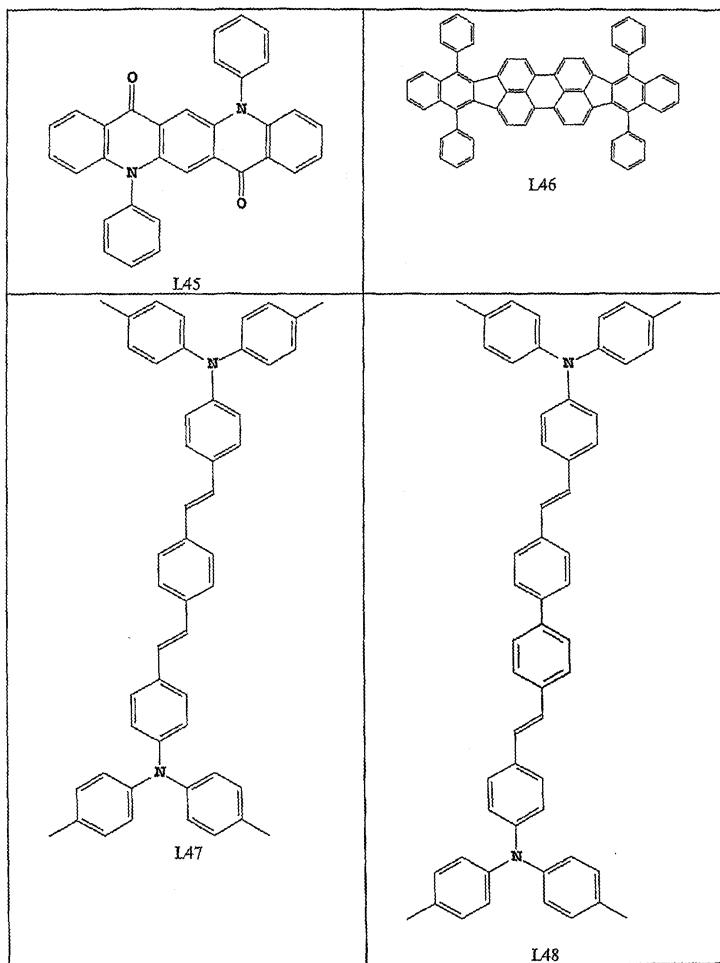
L은 알킬, 아릴, 치환된 아킬, 또는 치환된 아릴로 이루어진 연결 단위로, 다수 벤자졸과 함께 공액 또는 비공액 결합된다. 유용한 벤자졸의 예로는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸]이 있다.

또한 미국 특허 제 5,121,029 호 및 JP 08333569 호에 기술된 스티릴아릴렌 유도체가 청색 발광에 유용한 호스트이다. 예컨대, 9,10-비스[4-(2,2-다이페닐에텐일)페닐]안트라센 및 4,4'-비스(2,2-다이페닐에텐일)-1,1'-바이페닐(DPVBi)이 청색 발광에 유용한 호스트이다.

유용한 형광성 발광 물질은 안트라센, 테트라센, 잔텐, 페닐렌, 루브렌, 쿠마린, 로다민, 퀴나크리돈, 다이사이아노메틸렌 피란 화합물, 티오피란 화합물, 폴리메틴 화합물, 피릴륨 및 티아피릴륨 화합물, 플루오렌 유도체, 페리플란텐 유도체, 인데노페닐렌 유도체, 비스(아진일)아민 봉소 화합물, 비스(아진일)메테인 화합물 및 카보스티릴 화합물을 포함한다. 유용한 물질의 예는 다음을 포함하지만 이에 한정되지 않는다:







### 전자 수송층(ETL)

본 발명의 유기 EL 디바이스의 전자 수송층(111)을 형성하는 데에 사용되는 바람직한 박막 형성 물질은, 옥신 자체의 킬레이트를 포함하는, 금속-킬레이트화된 옥시노이드 화합물이다(또한 통상적으로 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 지칭됨). 이러한 화합물들은 전자를 주입 및 수송하는 것을 돋고, 모두 높은 수준의 성능을 나타내며, 박막의 형태로 쉽게 제작된다. 고려되는 옥시노이드 화합물의 예는 전술된 화학식 E를 충족시키는 것들이다.

다른 전자 수송 물질은 미국 특허 제 4,356,429 호에 개시된 다양한 부타디엔 유도체, 및 미국 특허 제 4,539,507 호에 기술된 다양한 헤테로사이클릭 광학 광택제(brightner)를 포함한다. 또한, 화학식 G를 만족시키는 벤자졸이 유용한 전자 수송 물질이다. 또한, 트라이아진도 전자 수송 물질로서 유용한 것으로 공지되어 있다.

## 다른 유용한 유기층 및 디바이스 구조

일부 경우에서, 층(109) 내지 (111)은 발광 및 전자 수송 모두를 지지하는 기능을 수행하는 단일 층으로 임의적으로 합몰될 수 있다. 층(110) 및 (111)이 또한 정공 또는 여기자를 차단하는 기능을 하고, 전자 수송을 지지하는 단일 층으로 합몰될 수 있다. 또한, 호스트로서 작용할 수 있는 발광 물질이 정공 수송층에 포함될 수 있다는 것이 당해 기술분야에 공지되어 있다. 백색-발광 OLED를 생성하기 위해 여러 물질이 예컨대 청색- 및 황색-발광 물질, 사이언- 및 적색-발광 물질, 또는 적색-, 녹색- 및 청색-발광 물질을 조합시킴으로써 하나 이상의 층에 첨가될 수 있다. 백색 발광 디바이스는 예컨대 EP 1 187 235 호, US 20020025419 호, EP 1 182 244 호, US 5,683,823 호, US 5,503,910 호, US 5,405,709 호 및 US 5,283,182 호에 기술되어 있고, 적당한 필터 배열로 구비되어 컬러 발광을 생성할 수 있다.

본 발명은 예컨대 미국 특허 제 5,703,436 호 및 제 6,337,492 호에 교시된 소위 적층된 디바이스 구조에서 사용될 수 있다.

## 유기층의 침착

상기에 언급된 유기 물질은 유기 물질의 형성에 적당한 임의의 기법에 의해 적절하게 침착된다. 소분자의 경우에서, 이들은 승화를 통해서 간단하게 침착되지만, 막 형성을 개선시키기 위해 다른 방식, 예컨대 임의적인 결합제와 함께 용매로부터 침착될 수 있다. 물질이 중합체인 경우, 용매 침착이 일반적으로 바람직하다. 승화에 의해 침착되는 물질은, 예를 들어 미국 특허 제 6,237,529 호에 기술된 바와 같은 탄탈 물질로 종종 구성된 승화기 "보트(boat)"로부터 증기화되거나, 먼저 도너 시이트상에 코팅되고, 이어서 기판에 보다 근접하게 승화될 수 있다. 물질들의 혼합물을 갖는 층은 각각의 승화기 보트를 사용하거나, 상기 물질들이 예비 혼합되어 단일 보트 또는 도너 시이트로부터 코팅될 수 있다. 패턴화된 침착은 새도우 마스크, 일체형 새도우 마스크(미국 특허 제 5,294,870 호), 도너 시이트로부터의 공간적으로 한정된 열 염료 전달(미국 특허 제 5,688,551 호, 미국 특허 제 5,851,709 호 및 미국 특허 제 6,066,357 호) 및 잉크젯 방법(미국 특허 제 6,066,357 호)을 사용함으로써 달성될 수 있다.

## 캡슐화

대부분의 유기 OLED 디바이스는 습도 또는 산소, 또는 이들 모두에 민감하므로 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 분위기에서 건조제(예컨대 알루미나, 보크사이트, 황산 칼슘, 점토, 실리카 젠, 제올라이트, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 설페이트 또는 금속 할라이드 및 퍼클로레이트)와 함께 통상적으로 밀봉된다. 캡슐화 및 건조를 위한 방법으로는 미국 특허 제 6,226,890 호에 기술된 방법을 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 또한, SiO<sub>x</sub>, 텅플론 및 교대로 존재하는 무기/중합체 층과 같은 장벽 층이 당해 기술분야에서 캡슐화에 대해 공지되어 있다.

## 광학적 최적화

본 발명의 OLED 디바이스는 필요한 경우 이것의 성질을 증진시키기 위해 다양한 공자의 광학적 효과를 이용할 수 있다. 이는 층 두께를 최적화시켜 최대 광 투과를 수득하는 것, 유전성 미러 구조체를 제공하는 것, 반사 전극을 흡광 전극으로 대체시키는 것, 글래어(glare) 방지 또는 반사 방지 코팅을 디스플레이 위에 제공하는 것, 디스플레이 위에 편광 매질을 제공하는 것, 또는 디스플레이 위에 착색된 중성 밀도 필터 또는 색상 전환 필터를 제공하는 것을 포함한다. 필터, 편광기 및 글래어 방지 또는 반사 방지 코팅은 커버 위에 또는 커버의 일부로서 특정하게 제공될 수 있다.

본 발명 및 이것의 장점은 하기 실시예에 의해 보다 잘 이해될 수 있다.

## 실시예

### 합성예 1- Inv-1의 제조

0.5 mL 아세트산을 함유하는 100 mL 톨루엔 중에서 페닐하이드라진(180 mmol) 및 아이소부티로페논(180 mmol)을 조합시켜 리간드인 2-페닐-3,3-다이메틸인돌을 제조하였다. 4시간 동안 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩 하에 150°C에서 그 용액을 가열하였다. 톨루엔의 제거 후에, 잔류 오일을 헥세인으로 희석시키고, -70°C로 냉각시켰다. 페닐하이드라존을 백색 고체로서 수집하고, 50 mL 아세트산에 재용해시킨 후, 환류 하에 4시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 에터와 물 사이에 분배시키고, 유기 층을 조합시키고, 견조시키고, 농축시켰다. 생성 오일을 감압 하에 증류시켜 2-페닐-3,3-다이메틸인돌(28.4 g)을 점성 황색 오일로서 수득하였다.

36 mL의 2-에톡시에탄올 및 12 mL의 물과 함께  $K_3IrBr_6$ (3.96 g) 및 2-페닐-3,3-다이메틸인돌(3.33 g)을 125 mL 플라스크에 넣었다. 그 혼합물을 냉동-해동(freeze-thaw) 탈기시킨 후, 질소 하에 4시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 깊은 적색 침전물을 여과에 의해 수집하고, 물로 세척하고, 건조시켰다(2.71 g). 이 물질[테트라키스(2-페닐-3,3'-다이메틸인돌-N,C)( $\mu$ -다이브로모)다이아리듐(III)]을 다음 반응에서 추가 정제 없이 사용하였다.

테트라키스(2-페닐-3,3-다이메틸인돌-N,C)( $\mu$ -다이브로모)다이아리듐(III)(0.83 g) 및 2-페닐-3,3-다이메틸인돌(0.90 g) 및 은 트라이플루오로아세테이트(0.36 g)을 35 mL 1,2-프로페인디아이올과 함께 100 mL 플라스크에 넣었다. 그 혼합물을 냉동-해동 탈기시킨 후, 질소 하에 4시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 적색 침전물을 여과에 의해 수집하고, 에탄올로 세척하고, 건조시켰다(1.17 g). 질량 스펙트럼(m/e): 852.4, 854.4.

이후 이런 조질 생성물의 일부(0.38 g)를 진공(0.6 Torr) 하에 질소 탑승(entrainment) 가스와 함께 260 내지 268°C에서 관노(tube furnace)에서 승화시켜 테트라키스(2-페닐-3,3-다이메틸인돌-N,C)아리듐(III)( $\mu$ -다이브로모)다이아리듐(III)(Inv-1)을 적색 고체(0.25 g)로서 수득하였다.

#### 디바이스 실시예 1

본 발명의 필요조건을 만족시키는 EL 디바이스(샘플 1)를 다음 방식으로 제조하였다:

1. 애노드로서 85nm 층의 인듐-주석 산화물(ITO)로 코팅된 유리 기판을 순차적으로 시판되는 세제(detergent)에서 초음파처리하고, 탈이온수에서 린스(rinse)하고, 톨루엔 증기에서 탈지시키고(degrease), 약 1분 동안 산소 플라즈마에 노출시켰다.
2.  $CHF_3$ 의 플라즈마-보조 침착에 의해 ITO 위에 1nm의 탄화불소(CFx) 정공 주입층(HIL)을 침착시켰다.
3. 그 후, 75nm의 두께를 갖는 N,N'-다이-1-나프틸-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노바이페닐(NPB)의 정공 수송층을 탄탈 보트로부터 증착시켰다(evaporated).
4. 그 후, 4,4'-N,N'-다이카바졸바이페닐(CBP) 및 Inv-1(4중량%)의 35nm의 발광층(LEL)을 정공 수송층에 침착시켰다. 이들 물질도 또한 탄탈 보트로부터 증착시켰다.
5. 이후 비스(2-메틸-퀴놀린올레이트)(4-페닐페놀레이트)(Al(Balq))의 10nm 정공 차단층을 탄탈 보트로부터 증착시켰다.
6. 이후 트리스(8-퀴놀린올레이토)알루미늄(III)( $AlQ_3$ )의 40nm 전자 수송층(ETL)을 발광층에 침착시켰다. 또한, 이 물질도 탄탈 보트로부터 증착시켰다.
7.  $AlQ_3$  층의 상부에 10:1 체적비의 Mg 및 Ag로 형성된 220nm 캐소드를 침착시켰다.

상기 순서에 의해 EL 디바이스의 침착이 완결되었다. 이후 디바이스는 주변 환경에 대한 보호를 위해 건조 글로브 박스에서 밀봉 포장되었다.

이미터 Inv-1를 하기 표에 지시된 수준으로 사용한 것을 제외하고는 샘플 1과 동일한 방식으로 샘플 2 내지 5를 제조하였다. 화합물 Inv-1을 포함시키지 않은 것을 제외하고는 샘플 1과 동일한 방식으로 샘플 6을 제조하였다. 이와 같이 형성된 셀을  $20\text{ mA/cm}^2$ 의 작동 전류에서 효율 및 색상에 대해 시험하고, 출력 효율(W/A), 발광의 최대 파장( $\lambda_{max}$ ) 및 CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) 좌표의 형식으로 그 결과를 표 1에 보고하였다.

[표 1]

EL 디바이스에 대한 평가

샘플	Inv-1(%)	효율(W/A)	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	CIEx	CIEy	유형
1	4	0.020	616	0.579	0.344	본 발명
2	6	0.022	616	0.610	0.341	본 발명
3	8	0.023	616	0.623	0.338	본 발명
4	10	0.025	616	0.632	0.340	본 발명
5	12	0.028	616	0.638	0.344	본 발명
6	0	0.012	512	0.257	0.432	비교

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 발광 물질을 혼입시킨 모든 시험된 EL 디바이스는 본 발명의 발광 물질을 포함하지 않는 비교 디바이스에 비해 우수한 적색 색상 및 보다 높은 효율을 나타내었다.

본 명세서에서 인용된 특허 및 기타 문헌의 전체 내용은 본원에 참고로 통합된다. 본 발명은 특정한 바람직한 실시양태를 참고하여 상세히 기술되었지만, 변화 몇 변형이 본 발명의 정신 및 범위 내에서 가해질 수 있다는 것을 이해할 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

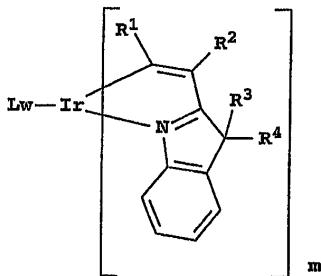
이리듐, 및 비치환된 폐닐 고리를 갖는 인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

발광층이 하기 화학식 1a의 발광 화합물을 함유하는 디바이스:

화학식 1a



상기 식에서,

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

m은 1, 2 또는 3이고;

w은 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내되, 단 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 고리 기를 형성할 수 있고,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다.

**청구항 3.**

제 2 항에 있어서,

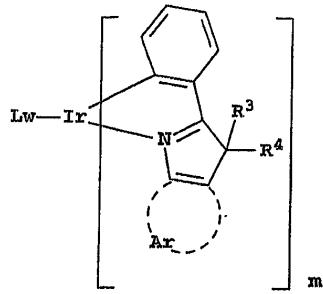
$m \geq 3$ 이고,  $R^1$  및  $R^2$ 가 함께 결합하여 방향족 고리를 형성하는 디바이스.

**청구항 4.**

제 2 항에 있어서,

발광층이 하기 화학식 1b의 발광 화합물을 함유하는 디바이스:

화학식 1b



상기 식에서,

$L$ ,  $w$ ,  $m$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 제 2 항에 정의된 바와 같고;

$Ar$ 은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

**청구항 5.**

제 4 항에 있어서,

$m \geq 3$ 이고,  $Ar$ 이 치환된 벤젠 고리를 나타내는 디바이스.

**청구항 6.**

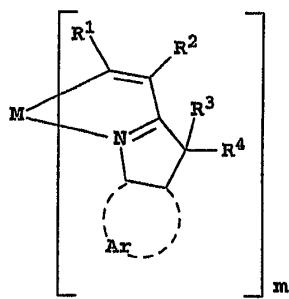
$Ir$ ,  $Rh$ ,  $Ru$ ,  $Os$ ,  $Pt$  및  $Pd$ 로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함하되, 상기 금속이 복수의 인돌 화합물과 전체적으로 착체화되는 전기발광 디바이스.

**청구항 7.**

제 6 항에 있어서,

발광층이 하기 화학식 2의 발광 화합물을 함유하는 디바이스:

## 화학식 2



상기 식에서,

M은 Ir, Rh, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고;

M이 Ir 또는 Rh인 경우 m은 3이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 m은 2이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 치환기를 나타내되, 단 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 고리 기를 형성할 수 있고;

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

## 청구항 8.

제 7 항에 있어서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 함께 결합하여 방향족 고리를 형성하는 디바이스.

## 청구항 9.

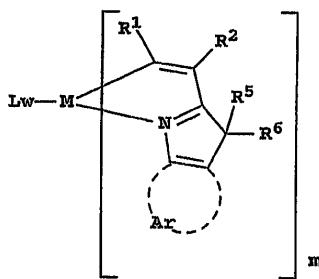
Ir, Rh, Ru, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함하되, 상기 인돌이 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 및 알킬 성분으로부터 선택된 두 개의 치환기를 3번 위치에 함유하는 전기발광 디바이스.

## 청구항 10.

제 9 항에 있어서,

발광층이 하기 화학식 3의 발광 화합물을 함유하는 디바이스:

## 화학식 3



상기 식에서,

M은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 m은 1, 2 또는 3이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 m은 1 또는 2이고;

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

M이 Ir, Rh 또는 Os인 경우 w는 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 w는 4개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 2이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 치환기를 나타내되, 단 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 고리 기를 형성할 수 있고,

Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타내고;

R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>는 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기 또는 알킬 기를 독립적으로 나타낸다.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 함께 결합하여 방향족 고리를 형성하고, M이 Ir을 나타내고, m이 3인 디바이스.

### 청구항 12.

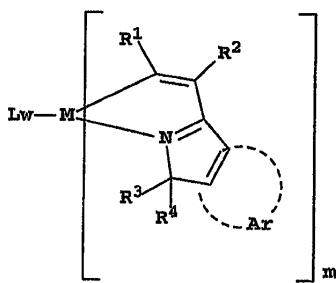
Ir, Rh, Os, Ru, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 아이소인돌 화합물을 포함하는 유기금속 촉체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스.

### 청구항 13.

제 12 항에 있어서,

발광층이 하기 화학식 4의 발광 화합물을 함유하는 디바이스:

화학식 4



상기 식에서,

M은 Ir, Rh, Os, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 배위결합된 금속이고;

M이 Ir, Os 또는 Rh인 경우 m은 1, 2 또는 3이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 m은 1 또는 2이고;

L은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

M이 Ir 또는 Rh인 경우 w는 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이며, M이 Pt 또는 Pd인 경우 w는 4개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 2이고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 치환기를 나타내되, 단 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 고리 기를 형성할 수 있고,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

#### 청구항 14.

제 13 항에 있어서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 함께 결합하여 방향족 고리를 형성하고, M이 Ir을 나타내고, m이 3인 디바이스.

#### 청구항 15.

Ir, Rh, Ru, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 또는 아릴 고리계 중 하나 이상에서 비치환된 아릴 인돌 또는 아릴 아이소인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체를 함유한 인광성 발광 물질을 함유하는 발광층을 포함한 전기발광 디바이스.

#### 청구항 16.

Ir, 및 비치환된 페닐 고리를 포함하는 인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체.

#### 청구항 17.

Ir, Rh, Ru, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 화합물을 포함하되, 상기 금속이 복수의 인돌 성분과 전체적으로 착체화되는 유기금속 착체.

## 청구항 18.

Ir, Rh, Ru, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 인돌 화합물을 포함하되, 상기 인돌이 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 및 알킬 성분으로부터 선택된 두 개의 치환기를 3번 위치에 함유하는 유기금속 착체.

## 청구항 19.

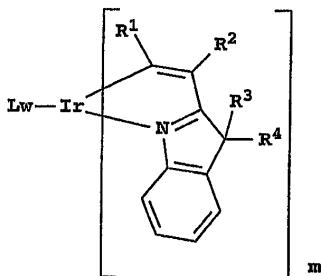
Ir, Rh, Ru, Pt 및 Pd로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 및 아이소인돌 화합물을 포함하는 유기금속 착체.

## 청구항 20.

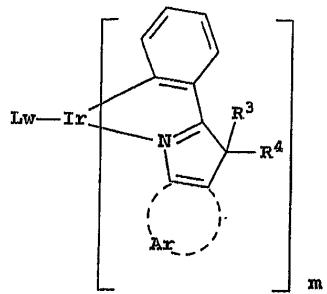
제 1 항에 있어서,

발광층이 하기 화학식 1a 또는 1b의 발광 화합물을 함유하는 디바이스:

화학식 1a



화학식 1b



상기 식에서,

$m$ 은 1, 2 또는 3이고;

$w$ 는 6개의 배위 사이트를 만족시키기 위해 필요한 것으로서 0 내지 4이고;

$L$ 은 독립적으로 선택된 리간드 기를 나타내고;

$R^1$  및  $R^2$ 는 치환기를 나타내되, 단  $R^1$  및  $R^2$ 는 고리 기를 형성할 수 있고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고;

Ar은 치환 또는 비치환된 방향족 기를 나타낸다.

### 청구항 21.

제 1 항에 있어서,

발광 물질이 호스트 물질에 배치되는 인광성 물질 화합물인 디바이스.

### 청구항 22.

제 21 항에 있어서,

인광성 물질이 호스트를 기준으로 15중량% 이하의 양으로 존재하는 디바이스.

### 청구항 23.

제 1 항에 있어서,

발광 물질이 중합체의 일부인 디바이스.

### 청구항 24.

제 1 항에 있어서,

백색 발광을 위한 수단을 포함하는 디바이스.

### 청구항 25.

제 24 항에 있어서,

필터링(filtering) 수단을 포함하는 디바이스.

### 청구항 26.

제 1 항에 있어서,

형광성 발광 물질을 추가적으로 포함하는 디바이스.

### 청구항 27.

제 1 항의 유기 발광 다이오드(OLED) 디바이스를 포함하는 디스플레이 장치.

### 청구항 28.

제 1 항의 OLED 디바이스를 포함하는 구역 조명 장치.

청구항 29.

제 1 항의 디바이스를 가로질러 전위를 인가하는 것을 포함하는 발광 방법.

도면

도면1

