



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0005038
(43) 공개일자 2009년01월12일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2008-7025895

(22) 출원일자 2008년10월23일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년10월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/009164

국제출원일자 2007년04월13일

(87) 국제공개번호 WO 2007/130259

국제공개일자 2007년11월15일

(30) 우선권주장

11/412,602 2006년04월27일 미국(US)

(71) 출원인

이스트맨 코닥 캄파니

미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343

(72) 발명자

오크자지크 지슬라우 로만

미국 뉴욕주 14580 웨스터 존 글렌 불러바드 769

콘다코브 데니스 유리에비치

미국 뉴욕주 14476 켄달 노르웨이 헤이츠 17125

사티오사탐 무현탄

미국 뉴욕주 14450 페어포트 선셋 트레일 34

(74) 대리인

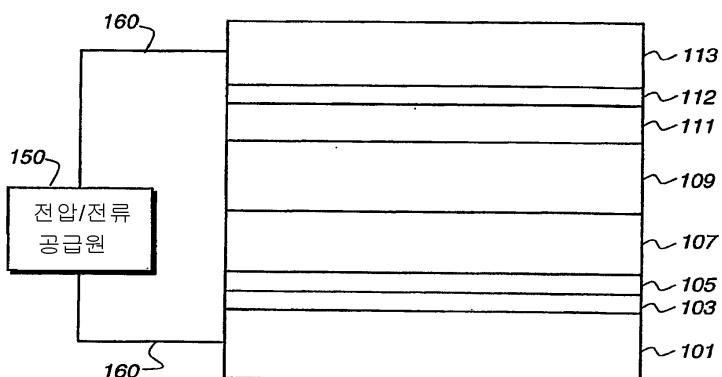
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 안트라센 유도체를 포함하는 전기발광 디바이스

(57) 요 약

본 발명의 OLED 디바이스는, 캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 호스트 물질 및 방출 도판트 물질이 함유된 발광 층을 갖는 것으로서, 상기 호스트가, 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기를 가지며, 1.28 V 미만의 측정 산화 전위를 나타내는 안트라센 유도체를 제공하기에 충분한 전자 공여 기로 추가로 치환 또는 비치환된 모노안트라센 화합물을 포함한다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 호스트 물질 및 방출 도판트 물질을 함유한 발광 층을 갖는 OLED 디바이스로서,

상기 호스트가, 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기를 가지며, 1.28 V 미만의 측정 산화 전위를 나타내는 안트라센 유도체를 제공하기에 충분한 전자 공여 기로 추가로 치환 또는 비치환된 모노안트라센 화합물을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 1.25 V 미만의 산화 전위를 나타내는 OLED 디바이스.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 1.20 V 이하의 산화 전위를 나타내는 OLED 디바이스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 1.10 내지 1.25 V의 산화 전위를 나타내는 OLED 디바이스.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 -0.25 내지 -0.50의 시그마 파라(sigma para; σ_p) 값을 갖는 하나 이상의 치환기를 갖는 OLED 디바이스.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 -0.50 미만의 σ_p 값을 갖는 임의의 치환기를 갖지 않는 OLED 디바이스.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가, 알콕시 기로 추가로 치환된 2-위치에서의 방향족 기를 갖는 OLED 디바이스.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 6-위치에서 수소 또는 알킬 기를 갖는 OLED 디바이스.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

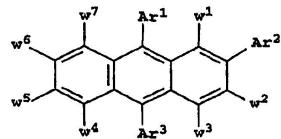
안트라센 유도체가 9-위치에서 나프틸 기 또는 바이페닐 기를 갖고 10-위치에서 나프틸 기 또는 바이페닐 기를 갖는 OLED 디바이스.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 하기 화학식 1로 표시되는 OLED 디바이스.

화학식 1



상기 식에서,

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 동일하거나 상이하며, 각각은 방향족 기이고;

w^1 내지 w^7 은 수소 또는 치환기이다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

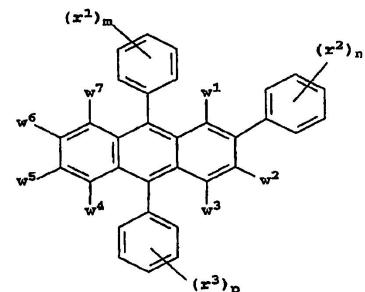
Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 중 하나 이상이 -0.25 이하의 σp 값을 갖는 치환기를 갖는 OLED 디바이스.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

안트라센 유도체가 하기 화학식 2로 표시되는 OLED 디바이스.

화학식 2



상기 식에서,

각각의 r^1 , r^2 및 r^3 은 동일하거나 상이하며, 각각은 치환기이되, 인접한 치환기들은 합쳐져서 고리 기들을 형성 할 수 있고, r^1 , r^2 및 r^3 중 하나 이상은 -0.25 내지 -0.50 범위로 σp 값을 갖는 기이고;

m , n 및 p 는 독립적으로 0 내지 5이되, m , n 및 p 는 모두 0이 아니고;

w^1 내지 w^7 은 수소 또는 치환기이다.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

하나 이상의 $r^3 \geq -0.25$ 이하의 σp 값을 갖는 OLED 디바이스.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

방출 도판트 물질이 봉소 원자를 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
 발광 층과 캐소드 사이에 위치하는 추가 층을 포함하되,
 상기 추가 층이 안트라센 또는 테트라센 핵을 갖는 전자-수송 물질을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
 추가 층 내의 전자-수송 물질이 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기로 치환된 안트라센 핵을 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 17

제 15 항에 있어서,
 추가 층과 캐소드 사이에 제 2 추가 층이 위치하되,
 상기 제 2 추가 층은 폐난트롤린 핵을 포함하는 물질, 또는 8-퀴놀리놀레이트 핵을 포함하는 금속 착체를 포함하는 OLED 디바이스.

청구항 18

캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 호스트 물질 및 방출 도판트 물질을 함유한 발광 층을 갖는 OLED 디바이스로서,
 상기 호스트가, 9- 및 10-위치에서 방향족 기를 갖고 2-위치에서 2개 이하의 융합된 고리를 갖는 방향족 기를 포함하는 안트라센 화합물을 포함하되, 상기 안트라센 화합물이 1.25 V 미만의 산화 전위를 나타내는 안트라센 유도체를 제공하기에 충분한 전자 공여 기로 추가로 치환 또는 비치환되는 OLED 디바이스.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
 안트라센 화합물이 1.20 V 이하의 산화 전위를 나타내는 OLED 디바이스.

청구항 20

제 18 항에 있어서,
 발광 층과 캐소드 사이에 위치하는 추가 층을 포함하되,
 상기 추가 층이 안트라센 핵을 포함하는 전자-수송 물질을 포함하는 OLED 디바이스.

명세서**기술 분야**

<1> 본 발명은, 바람직한 전기발광 성질을 제공할 수 있는, 하나 이상의 안트라센 유도체를 포함하는 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED) 전기발광(EL) 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 전기발광(EL) 디바이스가 20여년 넘게 공지되어 왔으나, 이들의 성능 한계는 다수의 바람직한 용도에 대해 장애가 되어 왔다. 가장 간단한 형태에서, 유기 EL 디바이스는 정공-주입용 애노드, 전자-주입용 캐소드, 및 이를 전극 사이에 끼워져서 발광시키는 전하 재결합을 지지하는 유기 매질로 구성된다. 이들 디바이스는 또한 유기 발광 다이오드 또는 OLED로서 통상적으로 지칭된다. 대표적인 초기 유기 EL 디바이스는 1965년 3월 9일자로 허여된 거니(Gurnee) 등의 US 특허 3,172,862; 1965년 3월 9일자로 허여된 거니의 US 특허 3,173,050; 드레스너(Dresner)의 문헌 ["Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, Vol. 30, 322,

(1969)]; 및 1973년 1월 9일자로 허여된 드레스너의 US 특허 3,710,167에 개시되어 있다. 폴리사이클릭 방향족 탄화수소로 통상 이루어진 이들 디바이스 내의 유기 층들은 매우 두꺼웠다(1 μm 보다 훨씬 더 두꺼움). 결과적으로, 작동 전압이 매우 높았다(종종 100 V보다 높음).

<3> 더 최근의 유기 EL 디바이스는 애노드와 캐소드 사이의 매우 얇은 층(예컨대, 1.0 μm 미만)으로 이루어진 유기 EL 소자를 포함한다. 여기서, 용어 "유기 EL 소자"는 애노드와 캐소드 사이의 층들을 포함한다. 두께를 감소시키면 유기 층들의 저항이 저하되고, 훨씬 더 낮은 전압에서 디바이스가 작동될 수 있었다. US 4,356,429에 최초로 기재된 기본적인 2층 EL 디바이스 구조에서, 애노드에 인접한 EL 소자의 한 유기 층은 정공을 수송하도록 특별히 선택되고, 따라서 정공-수송 층으로서 지정되며, 다른 유기 층은 전자를 수송하도록 특별히 선택되어서 전자-수송 층으로서 지정된다. 주입된 정공과 전자가 유기 EL 소자 내에서 재결합하면 효율적인 전기발광이 생성된다.

<4> 탕(C. Tang) 등의 문헌 [J. Applied Physics, Vol. 65, 3610, (1989)]에 개시된 것과 같이, 정공-수송 층과 전자-수송 층 사이에 유기 발광 층(EL)을 함유하는 3층 유기 EL 디바이스가 또한 제안된 바 있다. 발광 층은 통상적으로 도판트로서도 알려져 있는 게스트 물질로 도핑된 호스트 물질로 이루어진다. 또한, 정공-주입 층(HIL), 정공-수송 층(HTL), 발광 층(EL) 및 전자-수송/주입 층(ETL)을 포함하는 4층 EL 소자가 US 4,769,292에 제안된 바 있다. 이들 구조는 개선된 디바이스 효율을 나타내었다.

<5> 이들 초기 발명 이후, 예컨대 그들 중에서도 US 5,061,569, US 5,409,783, US 5,554,450, US 5,593,788, US 5,683,823, US 5,908,581, US 5,928,802, US 6,020,078 및 US 6,208,077에 개시된 바와 같이, 디바이스 물질을 더욱 개선시킴으로써 칼라, 안정성, 휘도 효율 및 제조성과 같은 속성에서의 성능을 개선하여 왔다.

<6> 백색 광을 방출하는 EL 디바이스는 매우 유용한 것으로 입증되어 있다. 이들은 풀-칼라(full-color) 디스플레이 디바이스에서 칼라 필터와 함께 사용될 수 있다. 이들은 또한 다른 멀티칼라 또는 기능성-칼라 디스플레이 디바이스에서 칼라 필터와 함께 사용될 수도 있다. 이러한 디스플레이 디바이스 내에 사용되는 백색 EL 디바이스는 제조하기 용이하며, 이들은 디스플레이의 각각의 화소 내에서 확실한 백색 광을 생성시킨다. OLED를 백색으로서 언급하고 있지만, 이들은 이러한 용도에 대해서 백색 또는 회백색을 나타낼 수 있고, OLED에 의해 방출된 광의 CIE 좌표는 각각의 칼라 필터에 의해 통과된 스펙트럼 성분이 광에서 충분한 세기로 존재해야 하는 요건보다 덜 중요하다. 따라서, 백색 OLED 디바이스 내에 사용되는 높은 휘도 세기를 제공하는 새로운 물질이 필요하다.

<7> 안트라센계 호스트가 종종 EL 디바이스에 사용된다. 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센 호스트의 유용한 부류가 US 5,935,721에 개시되어 있다. 개선된 디바이스 반감기를 갖는 발광 층에 사용되는 비스-안트라센 화합물들이 US 6,534,199 및 US 2002/0136922에 개시되어 있다.

<8> 안트라센 화합물을 사용하여 휘도를 개선시킨 전기발광 디바이스가 US 6,582,837에 개시되어 있다. 안트라센은 또한 US 6,465,115에 개시된 바와 같이 정공-수송 층(HTL)에 사용되어 왔다. 또한, EL 디바이스에 안트라센 물질을 사용하는 것에 대한 다른 개시내용들이 예컨대 US 5,972,247, JP 2001/097897, JP 2000/273056, US 2002/0048687, WO 2003/060956, WO 2002/088274, WO 2003/087023, EP 0429821, WO 2003/007658, JP 2000/053677 및 JP 2001/335516에 존재한다.

<9> 김(K. Kim)과 공동 연구자들(US 2004/0023060)은 이중 스피로 안트라센 유도체를 개시한다. 보고된 물질들 중에는 9,10 치환된 안트라센의 2-위치에서 이중 스피로 기를 갖는 것들이 있지만, 이 속성의 물질들은 다수의 카보사이클릭 고리를 가지며 높은 승화 온도를 가질 수도 있다.

<10> 윤(S. Yoon)과 공동 연구자들(WO 2003/060956)은 9,10 치환된 안트라센의 2- 또는 2,6-위치에서 1 내지 2개의 이미다졸 기가 배치되어 있는 안트라센 물질을 개시한다. 히데츠구(I. Hidetsugu)(JP 2004/059535)에는 아릴 및 헤테로아릴 기가 2- 또는 2,6-위치에 배치되어 있는 유사 9,10 치환된 안트라센이 개시되어 있다.

<11> 히데츠구 및 공동 연구자들(JP 2005/170911)은 페닐 기로 2-위치에서 치환된 안트라센 물질을 추가로 보고하고 있다. 페닐 기는 아릴 기로 오쏘-위치에서 치환된다. 예시적인 화합물은 9- 및 10-위치에서 동일한 치환기로 치환된다.

<12> 히데츠구 등(JP 2001/335516)은 또한 발광 물질을 위한 호스트로서의 치환된 안트라센의 용도를 보고하고 있다. 그 예에서는, 단순한 바이페닐 기로 9,10-위치에서 치환된 안트라센의 사용이 추가로 치환된 바이페닐 기를 갖는 더 복잡한 안트라센에 비해 불량한 발광을 나타낸다고 기재되어 있다.

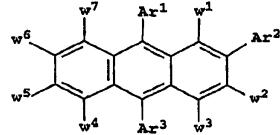
- <13> 콘리(S. Conley), 브릴랜드(W. Vreeland) 및 코심베스쿠(L. Cosimbesch) (US 2005/211958)는, 하나 이상의 아릴 고리를 2-위치에서 갖고 수소 또는 알킬 기를 6-위치에서 갖고 하나 이상의 나프탈렌 기를 비롯한 12개 이하의 방향족 카보사이클릭 고리를 안트라센 기의 9-위치에서 갖고 아릴 기를 10-위치에서 갖는 안트라센 화합물을 기재하고 있다.
- <14> 그러나, 종래 기재된 안트라센들은 호스트 물질의 모든 바람직한 실시양태들을 제공할 수 없다. 특히, EL 디바이스에서 낮은 구동 전압 또는 높은 휘도 또는 이들 모두를 나타내는 신규 물질을 갖고자 한다.
- <15> 발명의 요약
- <16> 본 발명은, 캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 호스트 물질 및 방출 도판트 물질을 함유하는 발광 층을 갖는 것으로서, 상기 호스트가, 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기를 가지며, 1.28 V 미만의 측정 산화 전위를 나타내는 안트라센 유도체를 제공하기에 충분한 전자 공여 기로 추가로 치환 또는 비치환된 모노안트라센 화합물을 포함하는 OLED 디바이스를 제공한다. 전형적인 실시양태에서는, 하나 이상의 개선된 성질, 예컨대 감소된 구동 전압 또는 개선된 효율이 입증된다.
- 발명의 상세한 설명**
- <29> 본 발명은 총체적으로 앞서 요약된다. 본 발명은 캐소드, 애노드 및 하나 이상의 발광 층(LEL)을 포함하는 다층 전기발광 디바이스를 제공한다. 상기 발광 층은 호스트 물질 및 방출 물질을 함유한다. 상기 호스트 물질은 안트라센 유도체를 포함한다. 바람직하게는, 안트라센 유도체는 합성 경로를 단순하게 유지하고 높은 승화 온도를 피하기 위해 단지 하나의 안트라센 핵을 갖는다. 모노안트라센 핵은 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기로 치환되며, 추가로 치환될 수 있다. 방향족 기는 안트라센 핵에 직접 결합된다. 유용한 방향족 기의 예로는 나프틸 기, 예컨대 1-나프틸, 2-나프틸, 및 바이페닐 기, 예컨대 4-바이페닐 및 3-바이페닐이 포함된다. 방향족 기는 추가로 치환될 수 있으며; 특히 유용한 치환기는 전자 공여 기, 예컨대 알콕시 기이다.
- <30> 안트라센 유도체는 SCE에 대해 1.28 V 미만의 측정 산화 전위를 나타낸다. 산화 전위는 잘 공지된 문헌 절차, 예컨대 사이클릭 전압계(Cyclic voltammetry; CV) 및 오스테리영 스퀘어-웨이브 전압계(Ostryoung square-wave voltammetry; SWV)에 의해 측정될 수 있다. 전기화학적 측정을 검토하기 위해, 보크리스(J. O. Bockris) 및 레디(A. K. N. Reddy)의 문헌 [Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York]; 및 바드(A. J. Bard) 및 펄크너(L. R. Faulkner)의 문헌 [Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, New York], 및 그 안에 인용된 참고문헌을 참조한다. 산화 전위는 항상 기준, 예컨대 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode; SCE)에 대하여 기록된다.
- <31> 하나의 적합한 실시양태에서, 안트라센 유도체는 SCE에 대해 1.25 V 미만, 1.20 V 이하, 또는 심지어 1.15 V 이하의 산화 전위를 갖는다. 바람직하게는, 산화 전위는 SCE에 대해 1.10 내지 1.25 V이다.
- <32> 다른 실시양태에서, 안트라센 유도체는 단지 카보사이클릭 고리만을 포함하며, 이는 해테로사이클릭 치환기, 예컨대 알콕시 기로 추가로 치환될 수 있다. 존재하는 고리의 개수는 6개 이상이다. 하나의 적합한 실시양태에서, 존재하는 고리의 개수는 12개 미만, 바람직하게는 10개 미만의 고리이다.
- <33> 특정 실시양태에서, 바람직한 산화 전위를 달성하기 위해서는 안트라센 핵의 방향족 고리 상에 전자-공여 치환기를 포함하는 것이 바람직하다. 특정 기가 전자 공여성인지 전자 수용성인지를 결정하는 것은 당해 분야의 기술에 속하는 것이다. 전자 공여 및 수용 특성의 가장 통상적인 척도는 해멧(Hammett) σ 값을 위한 것이다. 수소는 0의 해멧 σ 값을 갖는 반면, 전자 공여 기는 음의 해멧 σ 값을 갖고, 전자 수용 기는 양의 해멧 σ 값을 갖는다. 본원에 참고로 인용된 문헌 [Lange's handbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 to 3-138]에서는 다수의 통상적으로 사용되는 기의 해멧 σ 값을 열거하고 있다. 해멧 σ 값을 폐닐 고리 치환에 기초하여 부여되지만, 이들은 전자 공여 및 수용 기를 정성적으로 선택하기 위한 실제적 지침을 제공한다.
- <34> 특히 유용한 치환기로는 -0.10, -0.15, -0.20보다 더 음이거나, 또는 심지어 -0.25보다 더 음인 시그마 파라 (sigma para; σ_p) 값을 갖는 것이 포함된다. 그러나, 치환기가 너무 전자 공여성이라면, 호스트의 전자적 성질은 원하지 않는 범위로 이동되며, 호스트와 도판트 사이의 효율적인 에너지 전이가 방해될 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, -0.50보다 더 음인 σ_p 값을 갖는 치환기를 갖지 않는 것이 바람직하다.
- <35> 유용한 치환기의 예로는 알킬 기, 예컨대 메틸 기, 에틸 기, t-뷰틸 기, 네오펜틸 기, 및 알콕시 기, 예컨대 메

톡시 기 및 에톡시 기가 포함된다. 한 실시양태에서, 2-, 9- 및 10-위치에서 하나 이상의 치환기는 알콕시 기를 포함한다. 다른 적합한 실시양태에서, 2-위치에서의 방향족 기는 알콕시 기, 예컨대 메톡시 치환기로 추가로 치환된다.

<36> 하나의 적합한 실시양태에서, 안트라센 핵은 합성을 단순화시키기 위해 6-위치에서 수소 또는 알킬 기를 갖는다. 추가의 실시양태에서, 안트라센 핵은 2개 초과의 융합된 고리를 갖는 임의의 치환기, 예컨대 페난트렌 기를 갖지 않는다.

<37> 본 발명의 하나의 실시양태에서, 안트라센 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



<38>

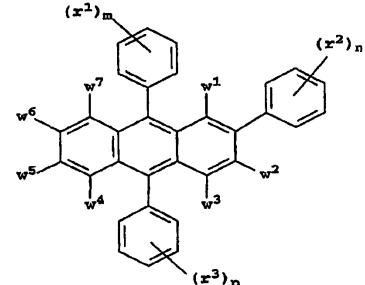
상기 식에서,

<40> Ar¹, Ar² 및 Ar³은 동일하거나 상이하며, 각각은 방향족 기, 예컨대 나프틸 기이며, 하나의 적합한 실시양태에서, Ar¹, Ar² 및 Ar³ 중 하나 이상은 -0.10 이하, -0.15 이하, -0.20 이하, 또는 -0.25 이하이지만 -0.50 초과인 σp 값의 치환기를 가지며, 다른 바람직한 실시양태에서, Ar²는 -0.25 이하의 σp 값의 치환기, 예컨대 메톡시 치환기와 같은 알콕시 기를 갖고;

<41> w¹ 내지 w⁷은 수소, 또는 메틸 기 또는 페닐 기와 같은 치환기이며, 하나의 적합한 실시양태에서, w⁵는 수소 또는 알킬 기이다.

<42> 추가의 바람직한 실시양태에서, 안트라센 유도체는 하기 화학식 2로 표시된다.

화학식 2



<43>

상기 식에서,

<45> 각각의 r¹, r² 및 r³은 동일하거나 상이하며, 각각은 치환기이되, 인접한 치환기들은 합쳐져서 고리 기들을 형성할 수 있으며, r¹, r² 및 r³ 중 하나 이상은 존재하며 -0.25 내지 -0.50 범위로 σp 값을 갖는 기, 예컨대 메톡시 또는 에톡시 치환기이고;

<46> m, n 및 p는 독립적으로 0 내지 5이되, m, n 및 p는 모두 0이 아니고;

<47> w¹ 내지 w⁷은 수소, 또는 알킬 기 또는 페닐 기와 같은 치환기이다.

<48> 본 발명의 다른 양태에서, 안트라센 화합물은 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기로 치환되며, 2-위치에서의 치환기는 승화 온도를 바람직한 범위 내에 유지시키기 위해 2개 이하의 융합된 고리를 가져야 한다. 이 양태에서, 안트라센 화합물은 SCE에 대해 1.25 V 미만 또는 심지어 1.20 V 미만의 산화 전위를 가져야 한다.

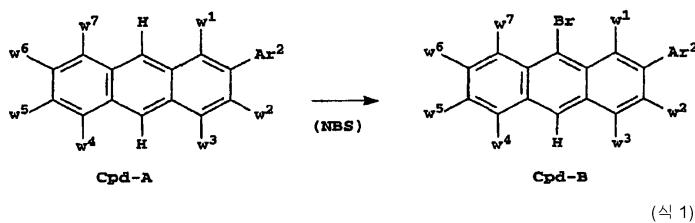
<49> 유용한 안트라센 물질은 문헌 절차들 또는 이러한 절차들의 변형에 의해 합성될 수 있다. 유용한 합성 경로는 하기 반응식 I에 제시된 것을 포함한다.

<50> 반응식 I에서, Cpd-A는 w^1 내지 w^7 이 앞서 기재된 바와 같고 Ar^2 가 방향족 기인 안트라센 유도체이다. 적절하게 선택된 치환기에서, Cpd-A는 예컨대 N-브로모석신이미드로 처리함으로써 일브롬화되어서(식 1) Cpd-B를 수득할 수 있다.

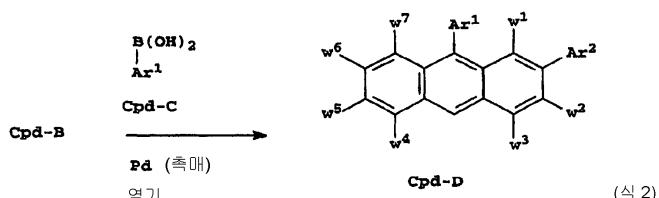
<51> 다음 단계(식 2)는 Cpd-B를 아릴 보론산(Cpd-C)과 반응시키는 것을 포함한다. Cpd-C의 식에서, Ar^1 은 방향족 기이다. 이 반응은 팔라듐 촉매화 커플링이다. 이 유형의 커플링 반응의 예를 위해, 하산(J. Hassan), 세비그논(M. Sevignon), 고지(C. Gozzi), 슐즈(E. Schulz), 레마이어(M. Lemaire)의 문헌 [Marc, Chem. Rev, 102, 1359 (2002)] 및 그 안에 인용된 참고문헌, 및 리태(A. F. Little), 다이(C. Dai) 및 푸(G. C. Fu)의 문헌 [J. Am. Chem. Soc, 122, 4020 (2000)]을 참조한다.

<52> 식 2 커플링 반응에서 형성된 생성물(Cpd-D)은 브롬화될 수 있다(식 3). 생성된 브로모 화합물(Cpd-E)은 보론산 유도체(Cpd-F)(여기서, Ar^3 은 방향족 기이다)와의 다른 커플링 반응(식 4)에 가해질 수 있다. 최종 생성물(Cpd-G)은 화학식 1의 물질이다.

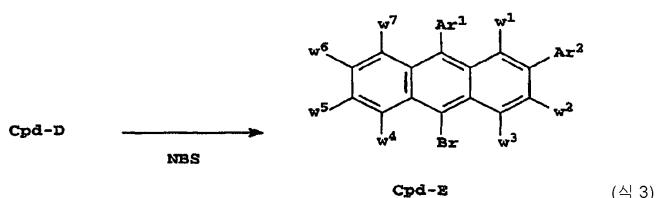
반응식 I



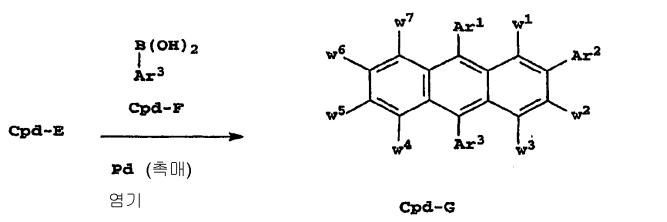
(식 1)



(식 2)



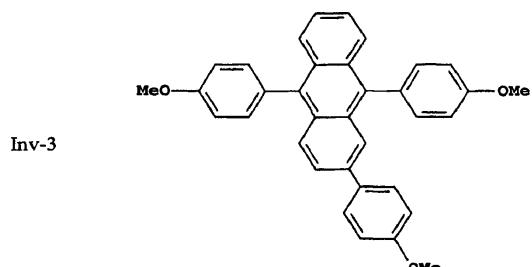
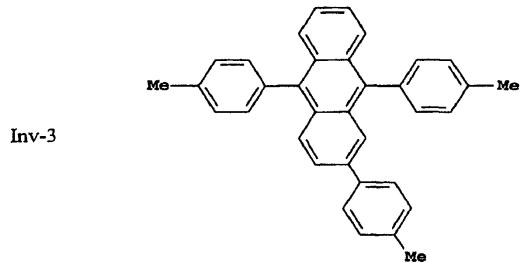
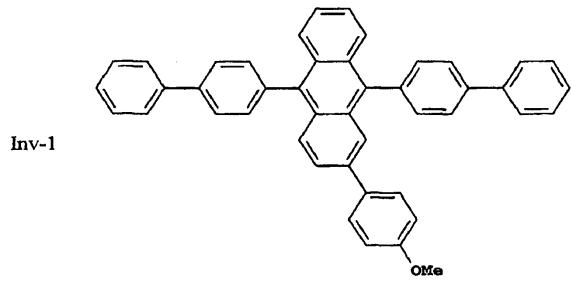
(식 3)



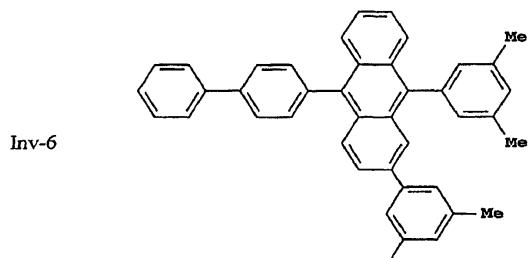
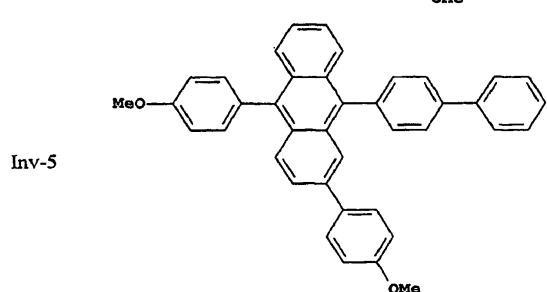
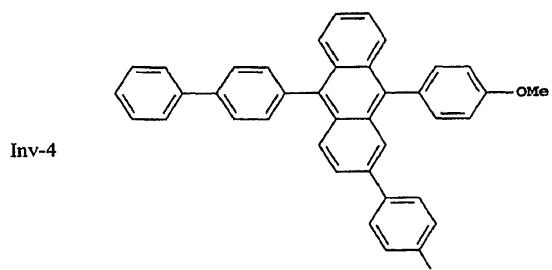
(식 4)

<54>

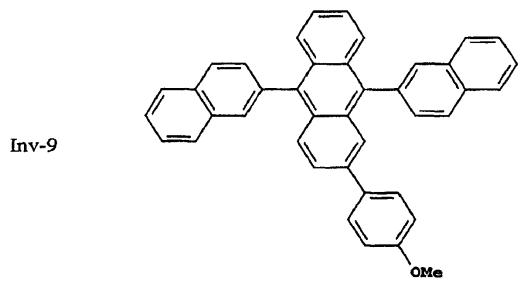
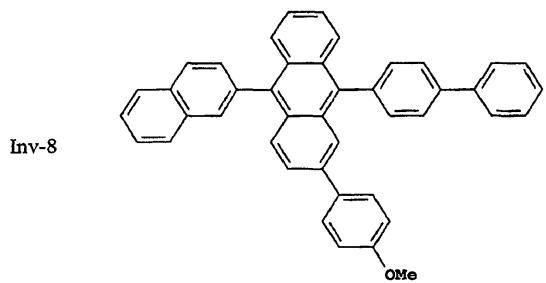
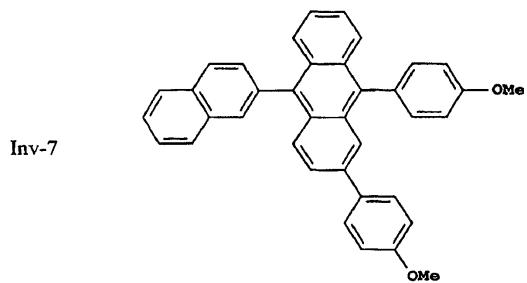
유용한 안트라센 유도체의 예는 이하 열거된다.



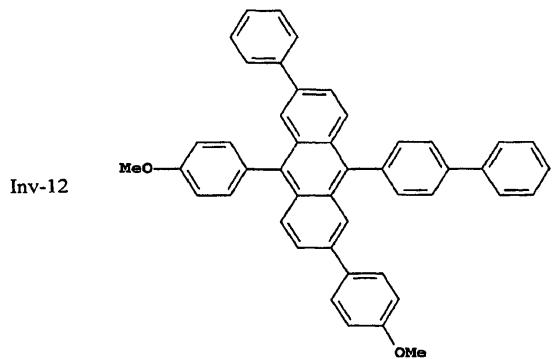
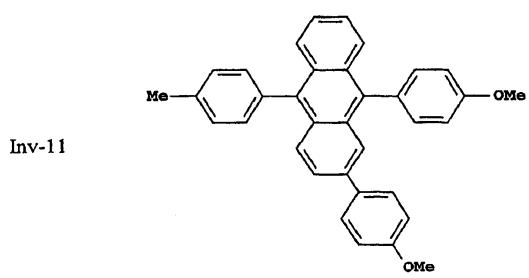
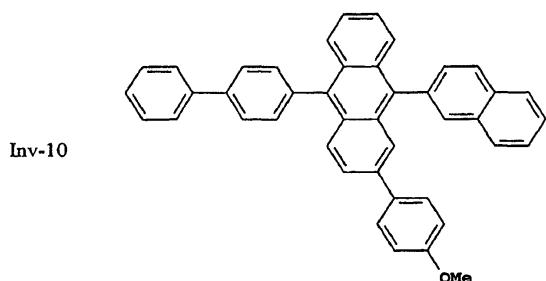
<55>



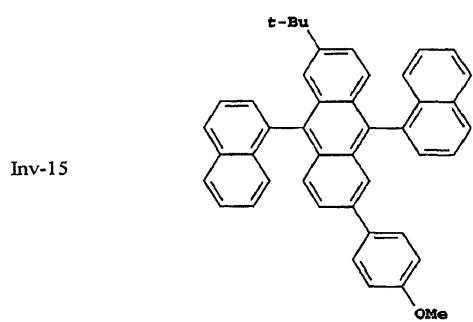
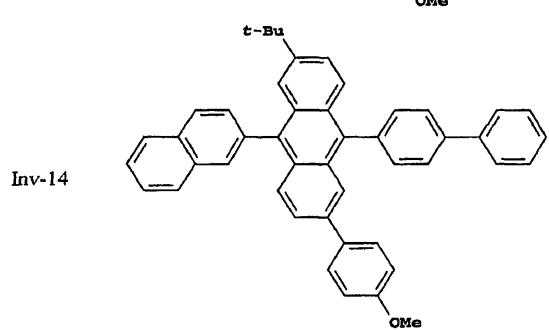
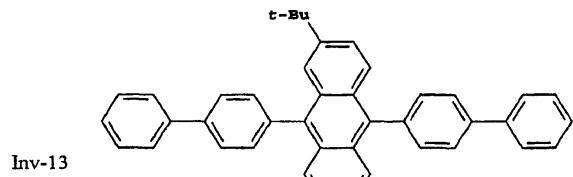
<56>



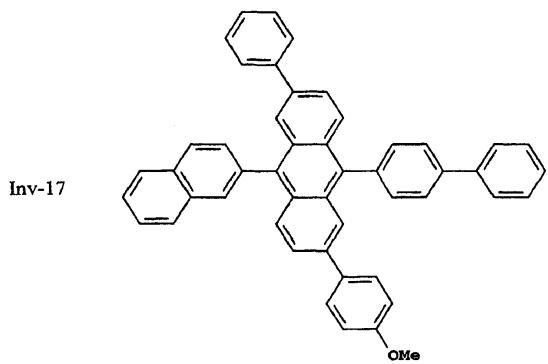
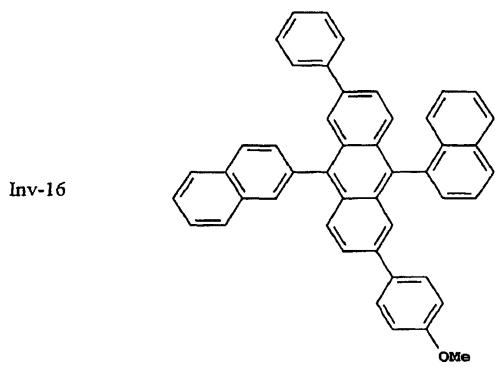
<57>



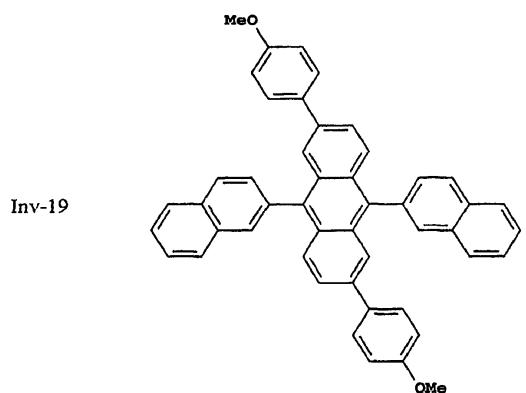
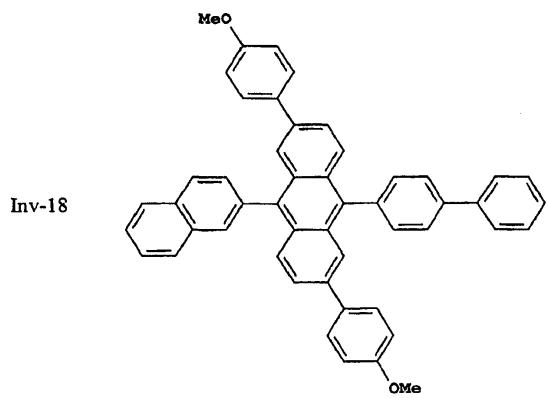
<58>



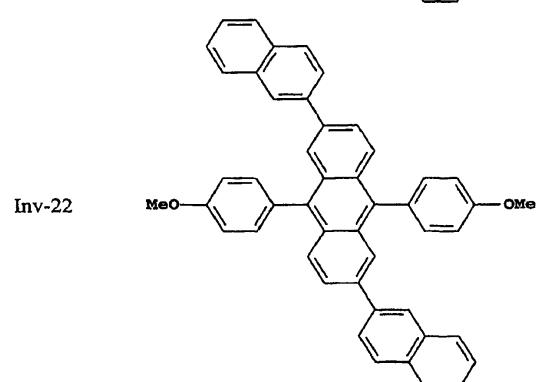
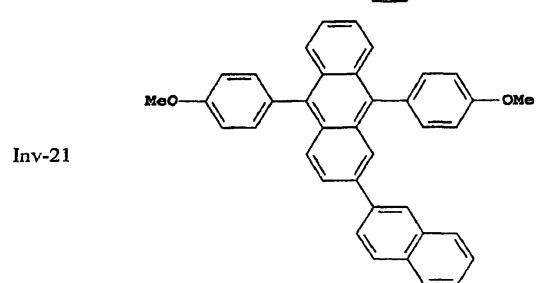
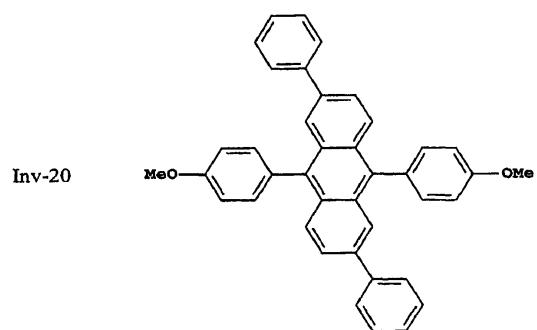
<59>



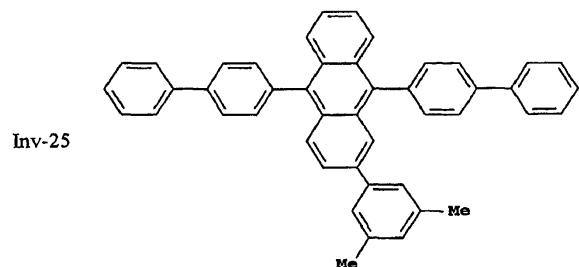
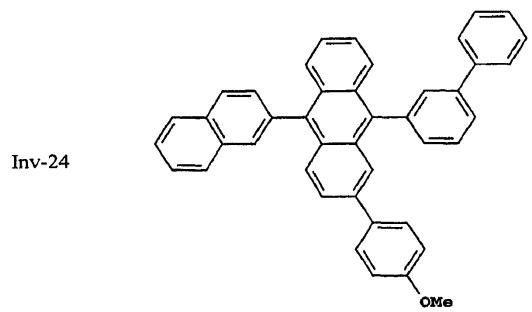
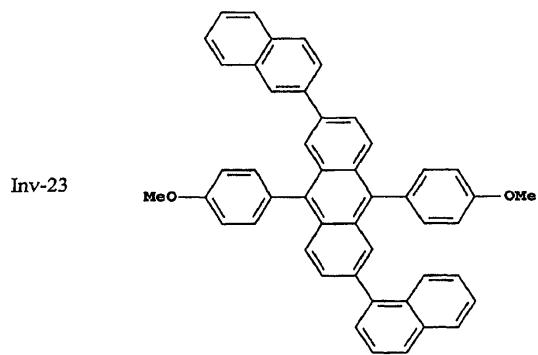
<60>



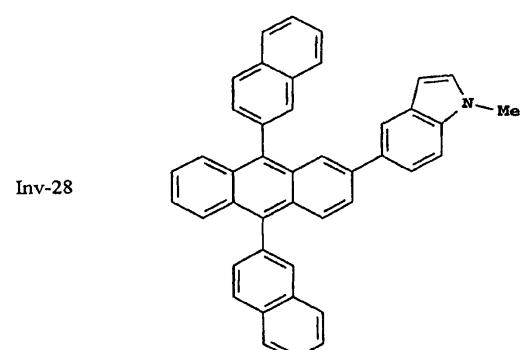
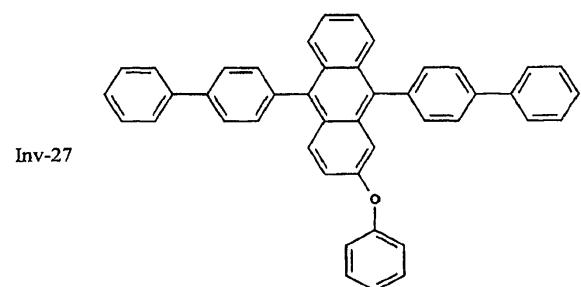
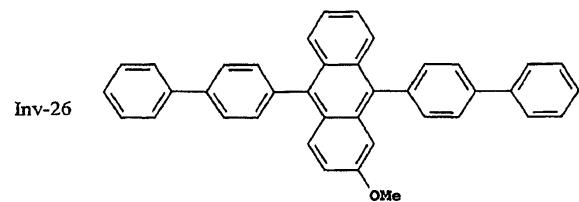
<61>



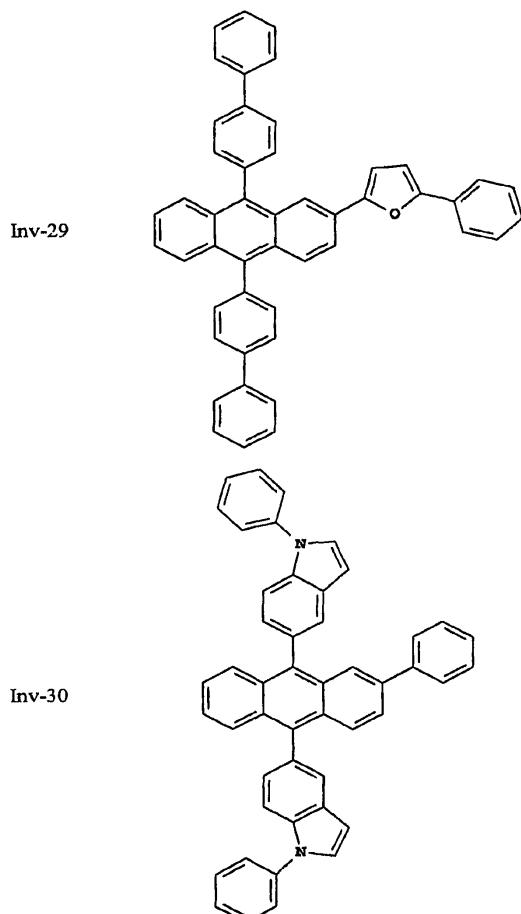
<62>



<63>



<64>



<65>

<66> 달리 구체적으로 지적되지 않는 한, 용어 "치환된" 또는 "치환기"의 사용은 수소 이외의 임의의 기 또는 원자를 의미한다. 또한, 달리 구체적으로 지적되지 않는 한, 치환 가능한 수소를 갖는 화합물이 확인되거나 또는 용어 "기"가 사용되는 경우, 치환기가 디바이스 용도에 필요한 특성을 파괴하지 않는 한, 치환되지 않은 형태뿐만 아니라 본원에서 언급된 임의의 치환기 또는 치환기들로 추가로 치환된 형태도 포함하는 것이다. 적합하게는, 치환기는 할로젠일 수 있거나, 또는 탄소, 규소, 산소, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 붕소 원자에 의해 분자의 나머지에 결합될 수 있다. 치환기는 예컨대 클로로, 브로모 또는 플루오로와 같은 할로젠; 나이트로; 하이드록실; 사이아노; 카복실; 또는 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, t-부틸, 3-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)프로필 및 테트라데실과 같은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬을 비롯한 알킬; 에틸렌, 2-부텐과 같은 알켄일; 메톡시, 에톡시, 프로포록시, 뷰톡시, 2-메톡시에톡시, s-뷰톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에톡시 및 2-도데실옥시에톡시와 같은 알콕시; 페닐, 4-t-부틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸과 같은 아릴; 페녹시, 2-메틸페녹시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시 및 4-톨릴옥시와 같은 아릴옥시; 아세트아미도, 벤즈아미도, 뷰티르아미도, 테트라데칸아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸-페녹시)아세트아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰티르아미도, 알파-(3-펜타데실페녹시)-헥산아미도, 알파-(4-하이드록시-3-t-부틸페녹시)-테트라데칸아미도, 2-옥소-피롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실피롤린-1-일, N-메틸테트라데칸아미도, N-석신아미도, N-프탈이미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리딘일, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-이미다졸릴 및 N-아세틸-N-도데실아미노, 에톡시카본일아미노, 페녹시카본일아미노, 벤질옥시카본일아미노, 헥사데실옥시카본일아미노, 2,4-다이-t-부틸페녹시카본일아미노, 페닐카본일아미노, 2,5-(다이-t-펜틸페닐)카본일아미노, p-도데실-페닐카본일아미노, p-톨릴카본일아미노, N-메틸유레이도, N,N-다이메틸유레이도, N-메틸-N-도데실유레이도, N-헥사데실유레이도, N,N-다이옥타데실유레이도, N,N-다이옥틸-N'-에틸유레이도, N-페닐유레이도, N,N-다이페닐유레이도, N-페닐-N-p-톨릴유레이도, N-(m-헥사데실페닐)유레이도, N,N-(2,5-다이-t-펜틸페닐)-N'-에틸유레이도 및 t-부틸카본아미도와 같은 카본아미도; 메틸설폰아미도, 벤젠설폰아미도, p-톨릴설폰아미도, p-도데실벤젠설폰아미도, N-메틸테트라데실설폰아미도, N,N-다이프로필-설팜오일아미노 및 헥사데실설폰아미도와 같은 설폰아미도; N-메틸설팜오일, N-에틸설팜오일, N,N-다이프로필설팜오일, N-헥사데실설팜오일, N,N-다이메틸설팜오일, N-[3-(도데실옥시)프로필]설팜오일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]설팜오일, N-메틸-N-테트라데실설팜오일 및 N-도데실설팜오일과 같은 설팜오일; N-메틸카밤오일, N,N-다이뷰틸카밤오일, N-옥타데실카밤오일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹

시)뷰틸]카bam오일, N-메틸-N-테트라데실카bam오일 및 N,N-다이옥틸카bam오일과 같은 카bam오일; 아세틸, (2,4-다이-t-아밀페녹시)아세틸, 페녹시카본일, p-도데실옥시페녹시카본일 메톡시카본일, 뷰록시카본일, 테트라데실옥시카본일, 에톡시카본일, 벤질옥시카본일, 3-펜타데실옥시카본일 및 도데실옥시카본일과 같은 아실; 메톡시설폰일, 옥틸옥시설폰일, 테트라데실옥시설폰일, 2-에틸헥실옥시설폰일, 페녹시설폰일, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설폰일, 메틸설폰일, 옥틸설폰일, 2-에틸헥실설폰일, 도데실설폰일, 핵사데실설폰일, 페닐설폰일, 4-노닐페닐설폰일 및 p-톨릴설폰일과 같은설폰일; 도데실설폰일옥시 및 핵사데실설폰일옥시와 같은설폰일옥시; 메틸설편일, 옥틸설편일, 2-에틸헥실설편일, 도데실설편일, 핵사데실설편일, 페닐설편일, 4-노닐페닐설편일 및 p-톨릴설편일과 같은설편일; 에틸싸이오, 옥틸싸이오, 벤질싸이오, 테트라데실싸이오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸싸이오, 페닐싸이오, 2-뷰록시-5-t-옥틸페닐싸이오 및 p-톨릴싸이오와 같은싸이오; 아세틸옥시, 벤조일옥시, 옥타데칸오일옥시, p-도데실아미도벤조일옥시, N-페닐카bam오일옥시, N-에틸카bam오일옥시 및 사이클로헥실카본일옥시와 같은아실옥시; 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이에틸아민, 도데실아민과 같은아민; 1-(N-페닐이미도)에틸, N-석신이미도 또는 3-벤질하이단토인일과 같은이미노; 다이메틸포스페이트 및 에틸뷰틸포스페이트와 같은포스페이트; 다이에틸 및 다이헥실포스파이트와 같은포스파이트; 2-퓨릴, 2-싸이엔일, 2-벤즈이미다졸릴옥시 또는 2-벤조싸이아졸릴과 같은, 각각 치환될 수 있고 탄소 원자 및 산소, 질소, 횡, 인 또는 붕소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 이루어진 3 내지 7원 헤테로사이클릭 고리를 함유하는 헤테로사이클릭 기, 헤테로사이클릭 옥시 기 또는 헤테로사이클릭 싸이오 기; 트라이에틸암모늄과 같은4급암모늄; 트라이페닐포스포늄과 같은4급포스포늄; 및 트라이메틸설릴옥시와 같은설릴옥시로 치환될 수 있는 기일 수 있다.

<67> 필요한 경우, 치환기 그 자체는 앞서 기재된 치환기로 1회 이상 추가로 치환될 수 있다. 사용되는 특정 치환기는 구체적인 용도에 요구되는 바람직한 특성을 달성하도록 당해 분야의 숙련자에 의해 선택될 수 있으며, 예컨대 전자-끌기 기, 전자-공여 기 및 입체 기를 포함할 수 있다. 문자가 2개 이상의 치환기를 가질 수 있는 경우에는, 달리 제공되지 않는 한 치환기들이 함께 연결되어 융합된 고리와 같은 고리를 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 기 및 이들의 치환기는 48개 이하, 전형적으로는 1 내지 36개, 통상 24개 미만의 탄소 원자를 갖는 것을 포함할 수 있으나, 선택되는 특정 치환기에 따라 더 많은 수도 가능하다.

<68> 본 발명의 목적을 위해, 헤테로사이클릭 고리의 정의에는 배위 결합을 포함하는 고리가 또한 포함된다. 배위 결합의 정의는 문헌 [Grant & Hackh's Chemical Dictionary, page 91]에서 찾을 수 있다. 본질적으로, 배위 결합은 전자-풍부 원자(예: O 또는 N)가 전자-부족 원자(예: Al 또는 B)에 전자 쌍을 공여하는 경우 형성된다.

<69> 안트라센 유도체는 하나 이상의 발광 물질을 포함하는 총 내의 호스트 물질이다. 상기 안트라센 호스트 물질과 더불어, 총 내에는 하나 이상의 코-호스트(co-host)가 존재한다.

<70> 한 실시양태에서, 정공-수송 물질인 코-호스트가 존재한다. 예를 들면, 코-호스트는 정공-수송 물질, 예컨대 3급 아민 또는 이러한 화합물들의 혼합물일 수 있다. 유용한 정공-수송 코-호스트 물질의 예는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB) 및 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB)이다.

<71> 다른 실시양태에서, 전자-수송 물질인 코-호스트가 존재한다. 금속-킬레이트화된 옥시노이드 화합물로서도 공지되어 있는 8-하이드록시퀴놀린과 유사 유도체들의 금속 캐체가 유용한 부류의 코-호스트 화합물을 구성한다. 전자-수송 코-호스트 물질의 유용한 예로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(AlQ)이다.

<72> 존재하는 경우, 코-호스트는 흔히는 총의 1 내지 50부피%, 종종 1 내지 20부피%, 통상적으로는 5 내지 15부피%의 수준으로 존재한다.

<73> LEL은 바람직하게는 발광 총의 15부피% 이하, 통상적으로는 0.1 내지 10부피%, 더 전형적으로는 0.5 내지 8.0부피%의 양으로 존재하는 발광 물질(들)을 포함한다.

<74> 호스트와 함께 사용하기 위해 발광 형광 물질을 선택하기 위한 중요한 관계는 호스트와 형광 물질의 여기된 단일항-상태 에너지들의 비교이다. 발광 물질의 여기된 단일항-상태 에너지가 호스트 물질의 것보다 낮은 것이 매우 바람직하다. 여기된 단일항-상태 에너지는 방출하는 단일항-상태와 기저-상태 사이의 에너지에서의 차이로서 정의된다. 비-방출성 호스트에서, 기저 상태로서 동일한 전자 스펀의 최저 여기 상태가 방출 상태로서 고려된다.

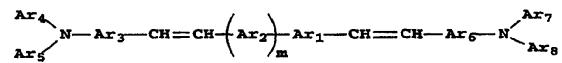
<75> 총은 발광 물질의 속성에 따라 청색으로부터 적색까지 발광한다. 일반적으로 헌트(R. W. Hunt)의 문헌 [The Reproduction of Colour in Photography, Printing & Television, 4th Edition 1987, Fountain Press]에서 정의되는 바와 같이, 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 청색 광은 450 내지 480 nm, 청록색은 480 내지 510 nm,

녹색은 510 내지 550 nm, 녹황색은 550 내지 570 nm, 황색은 570 내지 590 nm, 주황색은 590 내지 630 nm, 적색은 630 내지 700 nm의 파장 범위를 갖는 것으로 정의된다. 이들 성분의 적합한 조합이 백색 광을 생성시킨다.

<76> 화학식 1의 안트라센 물질은 청색 또는 청록색 물질에 특히 유용한 호스트일 수 있다. 청색 또는 청록색 광을 방출하는 다수의 물질이 당해 분야에 공지되어 있으며, 본 발명의 실시에 사용하기 위해 고려된다. 특히 유용한 부류의 청색 이미터는 페릴렌 및 이의 유도체, 예컨대 알킬 기와 같은 하나 이상의 치환기를 갖는 페릴렌 핵을 포함한다. 방출 물질로서 사용하기에 바람직한 페릴렌 유도체는 2,5,8,11-테트라-t-뷰틸페릴렌이다.

<77> 유용한 다른 부류의 형광 물질은 청색 또는 청록색 발광 유도체, 스티릴라렌, 예컨대 다이스티릴벤젠 및 다이스티릴바이페닐, 예컨대 US 5,121,029에 기재된 화합물을 포함한다. 청색 또는 청록색 발광을 제공하는 스티릴라렌의 유도체는 스티릴아민으로서도 공지되어 있는 다이아릴아미노 기로 치환된 것이다. 그 예로는 하기 화학식 4a의 것이 포함된다.

화학식 4a

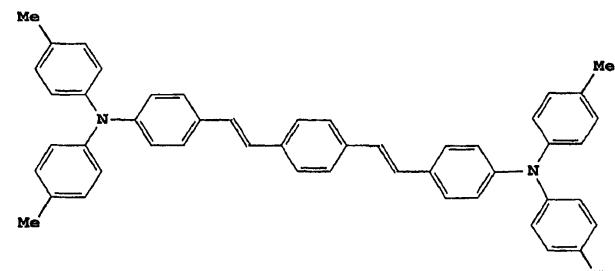


<78> 상기 식에서,

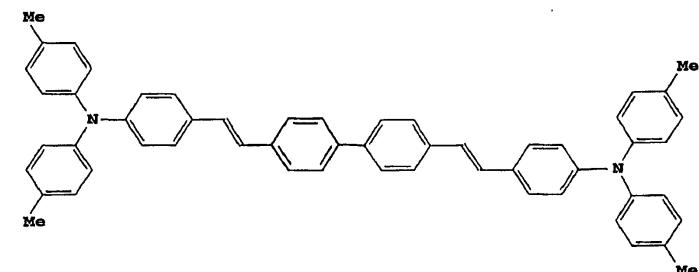
<80> Ar₁, 각각의 Ar₂, Ar₃ 내지 Ar₈은 독립적으로 선택된 아릴 또는 헤テ로아릴 기이되, 이들은 추가의 융합된 고리를 함유할 수 있으며, 2개의 아릴 또는 헤테로아릴 고리는 고리 융합에 의해 연결될 수 있고;

<81> m은 0 또는 1이다.

<82> 한 실시양태에서, Ar₁, 각각의 Ar₂, Ar₃ 내지 Ar₈은 페닐렌 또는 페닐 기이다. 유용한 스티릴아민의 예는 이하 열거된 청색 또는 청록색 이미터이다.



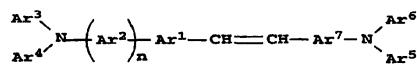
<83>



<84>

<85> 마가레트(Margaret J. Helber) 등에 의해 명칭 "Organic Element for Electroluminescent Devices"으로 2004년 10월 29일자로 출원되어 통상 양도된 10/977,839에는 추가의 유용한 청색 및 청록색 발광 물질이 기재되어 있다.

<86> 한 실시양태에서, 발광 물질은 하기 화학식 4b로 표시된다.

화학식 4b

<88> 상기 식에서,

<89> Ar^1 내지 Ar^6 은 독립적으로 선택된 아릴 기이며, 각각은 페닐 기, 융합된 방향족 고리, 예컨대 나프틸, 안트란일 또는 페난트릴, 헤테로사이클릭 방향족 고리(여기서, 하나 이상의 탄소원자는 질소, 산소 또는 황에 의해 대체된다), 및 일가 연결된 방향족 고리, 예컨대 바이페닐일 수 있으며, Ar^1 내지 Ar^6 은 수소를 갖는 고리 위치에서 추가로 치환 또는 비치환될 수 있고,

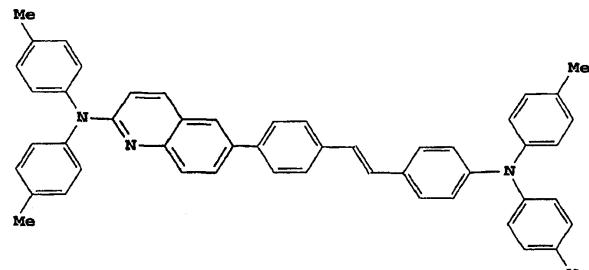
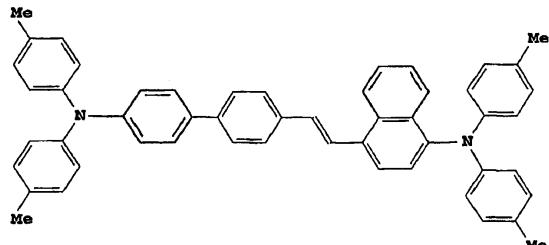
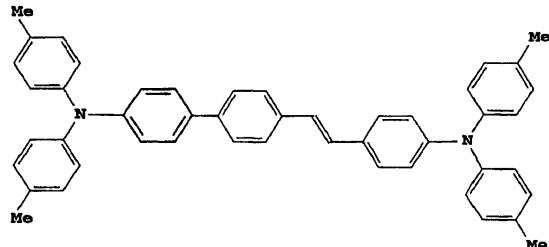
<90> Ar^3 및 Ar^4 는 직접 또는 추가 원자들을 통해 연결되어 카보사이클릭 또는 헤�테로사이클릭 고리를 형성할 수 있고,

<91> Ar^5 및 Ar^6 은 직접 또는 추가 원자들을 통해 연결되어 카보사이클릭 또는 헤�테로사이클릭 고리를 형성할 수 있고,

<92> Ar^7 은 페닐렌 기, 융합된 고리 방향족 카보사이클릭 기 또는 헤�테로사이클릭 기이며, Ar^7 은 수소를 갖는 고리 위치에서 추가로 치환 또는 비치환될 수 있고,

<93> n은 1, 2 또는 3이다.

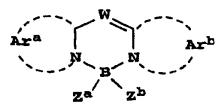
<94> 유용한 물질의 예는 이하 제시된다.



<95>

<96> 다른 유용한 부류의 이미터는 봉소 원자를 포함한다. 봉소를 함유하는 바람직한 발광 물질은 US 2003/0198829, US 2003/0201415 및 US 2005/0170204에 기재된 것들을 포함한다. 청색 또는 청록색 광을 방출하는 것들을 비롯한 적합한 발광 물질은 하기 화학식 5로 표시된다.

화학식 5



<97>

상기 식에서,

<98>

Ar^{a} 및 Ar^{b} 는 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 고리 기, 예컨대 피리딘 기를 형성하는데 필요한 원자이고;

<99>

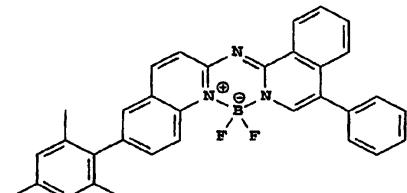
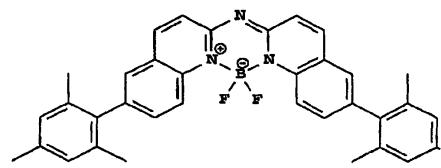
Z^{a} 및 Z^{b} 는 독립적으로 선택된 치환기, 예컨대 플루오로 치환기이고;

<100>

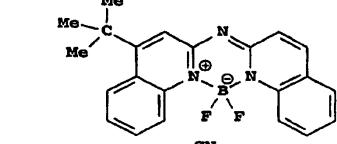
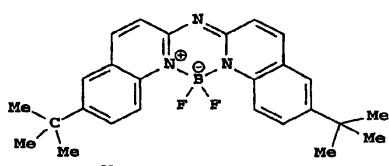
W 는 N 또는 C-Y이되, Y는 수소 또는 치환기, 예컨대 병향족 기, 예컨대 폐닐 기 또는 톨릴 기, 알킬 기, 예컨대 메틸 기, 사이아노 치환기 또는 트라이플루오로메틸 치환기이다.

<101>

유용한 봉소-함유 형광 물질의 예는 이하 열거된다.



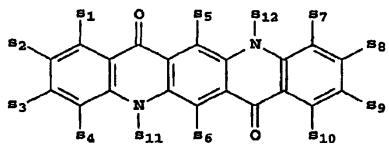
<102>



<103>

특히 유용한 부류의 녹색 발광 물질은 퀴나크리돈 화합물을 포함한다. 유용한 퀴나크리돈은 US 2004/0001969, US 6,664,396, US 5,593,788 및 JP 09-13026에 기재되어 있다. 하나의 실시양태에서, 발광 층 내의 발광 물질은 하기 화학식 6으로 표시되는 퀴나크리돈 화합물이다.

화학식 6



<106>

상기 식에서,

<108>

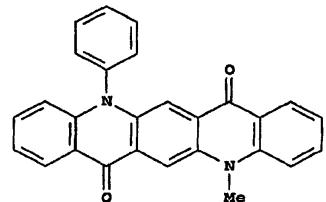
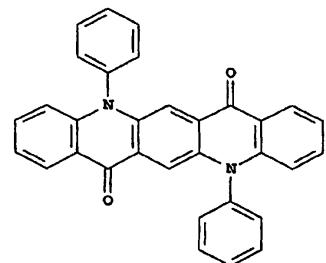
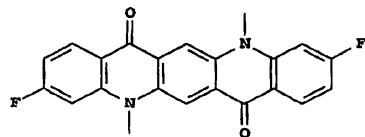
s₁ 내지 s₁₀은 독립적으로 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기, 페닐 기, 톨릴 기, 할로젠, 예컨대 F, 또는 알킬 기, 예컨대 메틸 기이며, 인접한 치환기들은 합쳐져 융합된 벤젠 고리 기와 같은 고리를 형성할 수 있고;

<109>

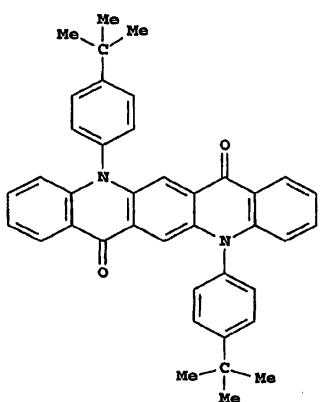
s₁₁ 및 s₁₂는 독립적으로 알킬 기 또는 방향족 기이며, 하나의 적합한 실시양태에서, s₁₁ 및 s₁₂는 독립적으로 페닐 고리 기, 예컨대 페닐 고리 또는 톨릴 고리이다.

<110>

유용한 퀴나크리돈 화합물의 예는 이하 제시된다.



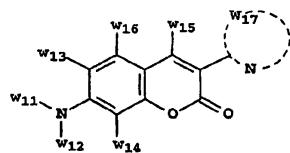
<111>



<112>

다른 유용한 부류의 녹색 발광 물질은 쿠마린 화합물을 포함한다. 예를 들면, 유용한 쿠마린은 탕(Tang) 등의 US 4,769,292 및 US 6,020,078에 기재되어 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 발광 층 내의 제 3 물질은 하기 화학식 7로 표시되는 쿠마린이다.

화학식 7



<114>

상기 식에서,

<115>

w₁₁ 및 w₁₂는 독립적으로 선택된 치환기, 예컨대 알킬 기 또는 아릴 기이되, w₁₁ 및 w₁₂는 서로 합쳐져 또는 w₁₃ 및 w₁₄와 함께 고리를 형성할 수 있으며, 바람직하게는 w₁₁ 및 w₁₂는 독립적으로 선택된 알킬 기이되, w₁₁ 및 w₁₂는 서로 합쳐져 또는 w₁₃ 및 w₁₄와 함께 포화 고리를 형성할 수 있고;

<116>

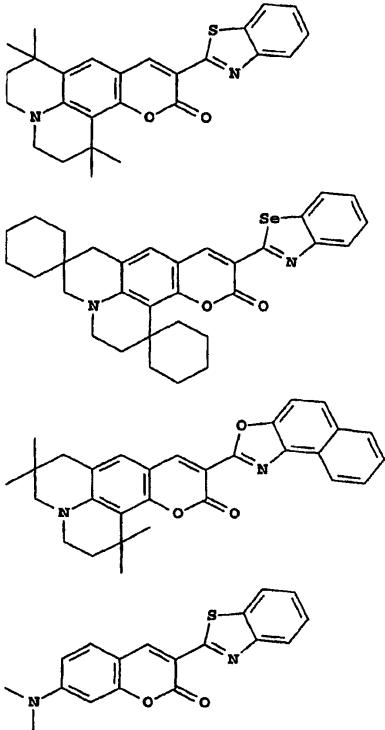
w₁₃ 내지 w₁₆은 독립적으로 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기, 예컨대 페닐 고리 기 또는 메틸 기이며, 인접한 치환기들은 합쳐져 융합된 벤젠 고리와 같은 고리를 형성할 수 있고;

<117>

w₁₇은 헤테로방향족 고리, 예컨대 벤조싸이아졸 고리 기를 완성하는데 필요한 원자이다.

<118>

유용한 쿠마린 화합물의 예는 이하 제시된다.



<119>

추가의 유용한 방출 물질의 예는 안트라센, 플루오렌, 페리플란텐 및 인데노페릴렌의 유도체를 포함한다.

<120>

한 실시양태에서, 화학식 I의 안트라센 화합물이 포함된 하나의 층은 청색 또는 청록색 광을 방출하고, 추가 층은 황색 또는 적색 광을 방출하며 루브렌 유도체를 함유한다.

<121>

다른 실시양태에서, 방출되는 광이 백색이 되도록 추가 층들이 존재하는 경우, 백색 광의 스펙트럼 성분들, 예컨대 적색, 녹색 및 청색을 제어할 수 있는 필터는 디바이스 상에 위치시켜서 칼라 디스플레이에 유용한 디바이스를 수득할 수 있다.

<122>

본 발명의 다른 양태에서, 유용한 디바이스는 발광 층과 캐소드 사이에 위치하는 추가 층을 포함한다. 추가 층은 3개 이상의 융합된 카보사이클릭 고리를 갖는 전자-수송 물질, 예컨대 안트라센 또는 테트라센 핵을 포함한다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 전자-수송 물질은 안트라센 핵을 포함한다. 바람직하게는, 안트라센 핵은 2-, 9- 및 10-위치에서 방향족 기로 치환된다. 유용한 방향족 기의 예로는 나프틸 기, 예컨대 1-나프틸 기, 2-나프틸 기, 및 바이페닐 기, 예컨대 4-바이페닐 기 및 3-바이페닐 기가 포함된다. 다른 적합한 실시양태에서,

전자-수송 물질은 테트라센 핵, 예컨대 루브렌 또는 루브렌의 유도체를 포함한다.

<125> 바람직하게는, 추가 층과 캐소드 사이에 제 2 추가 층이 존재하며, 이 제 2 추가 층은 제 2 전자-수송 층으로서 또는 전자-주입 층으로서 기능한다. 이 실시양태에서, 제 2 추가 층은 헤테로사이클릭 화합물을 포함한다. 적합하게는, 헤�테로사이클릭 화합물은 폐난트롤린 핵, 예컨대 1,10-폐난트롤린 또는 이의 유도체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 헤�테로사이클릭 화합물은 8-퀴놀리놀레이트 핵을 포함하는 금속 착체를 포함한다. 특히 바람직한 금속은 알루미늄 및 갈륨을 포함한다. 유용한 착체의 예는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(Alq), 트리스(8-퀴놀리놀라토)갈륨(III) 및 유사 물질이다.

일반적인 디바이스 구성

<127> 본 발명은 작은 분자 물질, 올리고머 물질, 중합체 물질 또는 이들의 조합을 사용하는 다수의 OLED 디바이스 구성에 사용될 수 있다. 이들은 단일 애노드 및 캐소드를 포함하는 매우 간단한 구조로부터, 화소를 생성시키기 위한 애노드와 캐소드의 직교 어레이를 포함하는 수동 매트릭스 디스플레이, 및 각각의 화소가 예컨대 박막 트랜지스터(TFT)로 독립적으로 제어되는 능동-매트릭스 디스플레이와 같은 더 복잡한 디바이스까지를 포함한다.

<128> 본 발명을 성공적으로 실행할 수 있는 유기 층의 다수의 구성이 있다. OLED의 필수적인 요건은 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 유기 발광 층이다. 이후 본원에서 더 상세하게 설명되는 바와 같이 추가 층들이 사용될 수 있다.

<129> 작은 분자 디바이스에 특히 유용한 전형적인 구조가 도면에 도시되어 있으며, 기판(101), 애노드(103), 정공-주입 층(105), 정공-수송 층(107), 발광 층(109), 전자-수송 층(111), 전자-주입 층(112) 및 캐소드(113)로 구성된다. 이들 층은 아래에 상세하게 기재된다. 다르게는, 기판은 캐소드에 인접하게 위치할 수도 있거나, 또는 기판은 애노드 또는 캐소드를 실제로 구성할 수도 있음에 주지한다. 애노드와 캐소드 사이의 유기 층은 편의상 유기 EL 소자라고 지칭된다. 또한, 유기 층의 조합된 총 두께는 바람직하게는 500 nm 미만이다.

<130> OLED의 애노드와 캐소드는 전기 전도체(160)를 통해 전압/전류 공급원(150)에 연결된다. 애노드가 캐소드보다 더 양의 전위에 있도록 애노드와 캐소드 사이에 전위를 인가함으로써 OLED를 작동시킨다. 정공은 애노드로부터 유기 EL 소자 내로 주입되고, 전자는 캐소드에서 유기 EL 소자 내로 주입된다. OLED가, 사이클의 일부 기간 동안 전위 바이어스가 역전되고 전류가 흐르지 않는 AC 모드로 작동될 때, 종종 향상된 디바이스 안정성이 달성될 수 있다. AC 구동된 OLED의 예는 US 5,552,678에 기재되어 있다.

기판

<131> 본 발명의 OLED 디바이스는 전형적으로 지지 기판(101) 상에 제공되는데, 캐소드 또는 애노드가 기판과 접촉할 수 있다. 기판은 물질의 다수 층을 포함하는 복합 구조일 수 있다. 이는 전형적으로 TFT가 OLED 층 아래에 존재하는 능동 매트릭스 기판의 경우이다. 기판은 적어도 방출 화소 처리된 영역에서 주로 투명한 물질들로 구성될 것이 여전히 요구된다. 기판과 접촉하는 전극은 편의상 바닥 전극이라고 지칭한다. 통상적으로는, 바닥 전극은 애노드이지만, 본 발명은 이러한 구성으로 한정되지 않는다. 기판은 의도하는 광 방출 방향에 따라 광 투과성 또는 불투명성일 수 있다. 광 투과 성질은 기판을 통하는 EL 방출을 보는 경우 바람직하다. 투명한 유리 또는 플라스틱을 이 경우에 통상적으로 사용한다. 상부 전극을 통해 EL 방출을 보는 용도에서, 바닥 지지체의 투과 특성은 광 투과성, 광 흡수성 또는 광 반사성이 있다. 이 경우 사용하기 위한 기판은 유리, 플라스틱, 반도체 물질, 규소, 세라믹 및 회로판 물질을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 이들 디바이스 구성에는 광-투명성 상부 전극을 제공할 필요가 있다.

애노드

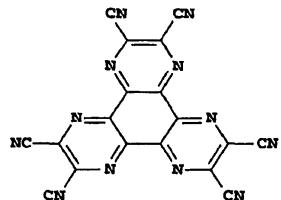
<132> 바람직한 전기발광성 발광(EL)을 애노드를 통해 보는 경우, 애노드는 해당하는 방출에 대해 투명하거나 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명에서 사용되는 통상적인 투명한 애노드 물질은 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO) 및 주석 산화물이지만, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 아연 산화물, 마그네슘 인듐 산화물 및 니켈 텅스텐 산화물을 포함하지만 이에 국한되지는 않은 다른 금속 산화물도 작동할 수 있다. 이들 산화물에 더불어, 질화갈륨과 같은 금속 질화물, 셀렌화아연과 같은 금속 셀렌화물, 및 황화아연과 같은 금속 황화물을 애노드로서 사용할 수 있다. EL 방출이 캐소드를 통해서만 보이는 용도에서, 애노드의 투과 특성은 중요하지 않으며, 투명하거나 불투명하거나 또는 반사성이 임의의 전도성 물질을 사용할 수 있다. 이 용도의 예시적인 전도체는 금, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐 및 백금을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 투과성이거나 그렇지 않은 전형적인 애노드 물질은 4.1 eV 이상의 일 함수를 갖는다. 증발, 스퍼터링, 화학적 증착 또는 전기화학적 수단과 같은 임의의 적합한 수단에 의해 바람직한 애노드 물질을 통상적으로 증착시킨다. 잘 알려진 사진석판

공정을 이용하여 애노드를 패턴화시킬 수 있다. 선택적으로는, 다른 층을 적용시키기 전에 애노드를 폴리싱시켜 표면 조도를 감소시킴으로써 단락을 최소화하거나 반사율을 향상시킬 수 있다.

<135> 정공-주입 층(HIL)

항상 필수적인 것은 아니지만, 정공-주입 층(105)이 애노드(103)와 정공-수송 층(107) 사이에 제공되는 것이 종종 유용하다. 정공-주입 물질은 후속 유기 층들의 필름 형성 성질을 개선시키고 정공-수송 층 내로의 정공의 주입을 촉진시키는 역할을 할 수 있다. 정공-주입 층에 사용하기 적합한 물질은 US 4,720,432에 기재된 포페린화합물, US 6,208,075에 기재된 플라즈마-증착된 플루오로카본 중합체, 및 일부 방향족 아민, 예컨대 m-MTDATA(4,4'-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민)을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 유기 EL 디바이스에 유용한 것으로 보고된 다른 정공-주입 물질은 EP 0891121 및 EP 1029909에 기재되어 있다.

<137> 추가의 유용한 정공-주입 물질은 US 6,720,573에 기재되어 있다. 예를 들면, 이러한 목적에는 하기 물질이 유용할 수 있다.

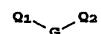


<139> 정공-수송 층(HTL)

<140> 유기 EL 디바이스의 정공-수송 층(107)은 방향족 3급 아민과 같은 하나 이상의 정공-수송 화합물을 함유하되, 상기 방향족 3급 아민은 탄소 원자(이들 중 하나 이상은 방향족 고리의 일원임)에만 결합된 하나 이상의 3가 질소 원자를 함유하는 화합물로 이해된다. 한 형태에서, 방향족 3급 아민은 모노아릴아민, 다이아릴아민, 트라이아릴아민 또는 중합체 아릴아민과 같은 아릴아민일 수 있다. 예시적인 단량체 트라이아릴아민은 클魯펠(Klupfel) 등의 US 3,180,730에 예시되어 있다. 하나 이상의 바이닐 라디칼로 치환되고/되거나 하나 이상의 활성 수소 함유 기를 포함하는 다른 적합한 트라이아릴아민은 브랜틀리(Brantley) 등의 US 3,567,450 및 US 3,658,520에 개시되어 있다.

<141> 방향족 3급 아민의 더 바람직한 부류는 US 4,720,432 및 US 5,061,569에 기재된 2개 이상의 방향족 3급 아민 잔기를 포함하는 것이다. 이들 화합물은 하기 화학식 A로 표시되는 것을 포함한다:

화학식 A



<143> 상기 식에서,

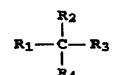
<144> Q_1 및 Q_2 는 독립적으로 선택된 방향족 3급 아민 잔기이고,

<145> G는 탄소-탄소 결합의 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 알킬렌 기와 같은 연결기이다.

<146> 한 실시양태에서, Q_1 또는 Q_2 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조, 예컨대 나프탈렌을 함유한다. G가 아릴 기인 경우, 이는 편의상 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프탈렌다이일 잔기이다.

<147> 화학식 A를 충족시키고 2개의 트라이아릴아민 잔기를 함유하는 트라이아릴아민의 유용한 부류는 하기 화학식 B로 표시된다:

화학식 B



<149> 상기 식에서,

<150> R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴 기 또는 알킬 기이거나, 또는 R_1 및 R_2 는 함께 사이클로알킬 기를

완성시키는 원자들이고,

<151> R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 아릴 기이며, 이는 하기 화학식 C로 표시되는 바와 같이 다이아릴 치환된 아미노 기로 다시 치환된다:

화학식 C



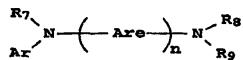
<152>

상기 식에서,

<154> R₅ 및 R₆은 독립적으로 선택된 아릴 기이며, 한 실시양태에서, R₅ 또는 R₆ 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조, 예컨대 나프탈렌을 함유한다.

<155> 방향족 3급 아민의 다른 부류는 테트라아릴다이아민이다. 바람직한 테트라아릴다이아민은 아릴렌 기를 통해 연결된, 상기 화학식 C로 표시되는 것과 같은 다이아릴아미노 기를 2개 포함한다. 유용한 테트라아릴다이아민은 하기 화학식 D로 표시되는 화합물을 포함한다:

화학식 D



<156>

상기 식에서,

<158> 각각의 Are는 페닐렌, 나프틸렌다이일 또는 안트라센다이일 잔기와 같은 독립적으로 선택된 아릴렌 기이고,

<159> n은 1 내지 4의 정수이고,

<160> Ar, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 선택된 아릴 기이며, 전형적인 실시양태에서, Ar, R₇, R₈ 및 R₉ 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조, 예컨대 나프탈렌이다.

<161> 상기 화학식 A, B, C 및 D의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 잔기는 각각 다시 치환될 수 있다. 전형적인 치환기는 알킬 기, 알콕시 기, 아릴 기, 아릴옥시 기, 벤조, 및 플루오라이드와 같은 할로젠을 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 잔기는 전형적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 사이클로알킬 잔기는 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있으나, 전형적으로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 고리 구조와 같이 5개, 6개 또는 7개의 고리 탄소 원자를 함유한다. 아릴 및 아릴렌 잔기는 통상 페닐 및 페닐렌 잔기이다.

<162> 정공-수송 층은 단일 방향족 3급 아민 화합물 또는 이들의 혼합물로 제조될 수 있다. 구체적으로, 화학식 D로 표시되는 것과 같은 테트라아릴다이아민과 함께 화학식 B를 충족시키는 트라이아릴아민과 같은 트라이아릴아민을 사용할 수 있다. 트라이아릴아민이 테트라아릴다이아민과 조합되어 사용되는 경우, 테트라아릴다이아민은 트라이아릴아민과 전자-주입 및 전자-수송 층 사이의 층으로서 위치한다. 유용한 방향족 3급 아민의 예는 하기 화합물이다.

<163> 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)사이클로헥세인(TAPC);

<164> 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥세인;

<165> 4,4'-비스(다이페닐아미노)콰드리페닐;

<166> 비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메테인;

<167> N,N,N-트라이(p-톨릴)아민;

<168> 4-(다이-p-톨릴아미노)-4'-(4-(다이-p-톨릴아미노)-스티릴]스틸벤;

<169> N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-다이아미노바이페닐;

<170> N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐;

<171> N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;

- <172> N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- <173> N-페닐카바졸;
- <174> 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <175> 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐;
- <176> 4,4"-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐;
- <177> 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <178> 4,4'-비스[N-(3-아세나프텐일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <179> 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- <180> 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <181> 4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- <182> 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <183> 4,4'-비스[N-(8-플루오르안텐일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <184> 4,4'-비스[N-(2-피렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <185> 4,4'-비스[N-(2-나프타센일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <186> 4,4'-비스[N-(2-페릴렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <187> 4,4'-비스[N-(1-코로넨일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- <188> 2,6-비스(다이-p-톨릴아미노)나프탈렌;
- <189> 2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;
- <190> 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;
- <191> N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4"-다이아미노-p-터페닐;
- <192> 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐;
- <193> 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피렌일)아미노]바이페닐;
- <194> 2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아민]플루오렌;
- <195> 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- <196> 4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민.

<197> 유용한 정공-수송 물질의 다른 부류는 EP 1,009,041에 기재된 바와 같은 폴리사이클릭 방향족 화합물을 포함한다. 올리고머 물질을 비롯해 2개 초과의 아민 기를 갖는 3급 방향족 아민이 사용될 수 있다. 또한, 중합체 정공-수송 물질, 예컨대 폴리(N-바이닐카바졸)(PVK), 폴리싸이오펜, 폴리페롤, 폴리아닐린, 및 PEDOT/PSS로도 일컫는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜)/폴리(4-스타이렌설폰에이트)와 같은 공중합체를 사용할 수 있다.

발광 층(LEL)

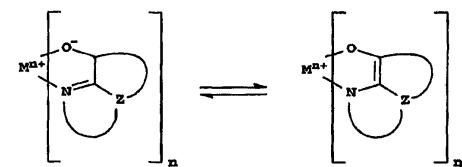
<199> 유용한 발광 층(LEL)이 앞서 기재되어 있다. 일부 실시양태에서, 유용한 디바이스는 하나 초과의 LEL을 포함한다. 추가 발광 층은 발광 형광 또는 인광 물질을 포함할 수 있다. 발광 층은 단일 물질로 구성될 수 있지만, 더 통상적으로는 게스트 방출 물질(들)로 도핑된 호스트 물질로 이루어지며, 여기서 광 방출은 주로 방출 물질로부터 일어나며 임의의 칼라일 수 있다. 발광 층 내의 호스트 물질은 이하 정의되는 바와 같은 전자-수송 물질, 앞서 정의된 바와 같은 정공-수송 물질, 또는 정공-전자 재결합을 지지하는 또 다른 물질 또는 그들 물질의 조합일 수 있다. 방출 물질은 통상적으로 WO 98/55561, WO 00/18851, WO 00/57676 및 WO 00/70655에 기재된 바와 같이 높은 형광 염료 및 인광 화합물, 예컨대 전이금속 착체로부터 선택된다. 방출 물질은 전형적으로는 호스트 물질의 0.01 내지 10 중량%의 양으로 혼입된다.

<200> 호스트 물질 및 방출 물질은 폴리플루오렌 및 폴리바이닐아릴렌(예를 들면, 폴리(p-페닐렌바이닐렌), PPV)과 같

은 작은 비-중합체 분자 또는 중합체 물질일 수 있다. 중합체의 경우, 작은 분자 방출 물질은 중합체 호스트 내로 분자 상태로 분산될 수 있거나, 또는 미량의 성분을 호스트 중합체 내에 공중합시킴으로써 방출 물질을 첨가할 수 있다.

- <201> 방출 물질을 선택하기 위한 중요한 관계는 분자의 최고 점유 분자 궤적과 최저 비점유 분자 궤적 사이의 에너지 차이로서 정의되는 밴드갭 전위의 비교이다. 호스트로부터 방출 물질까지의 효율적인 에너지 전달을 위해, 필요 조건은 도판트의 밴드갭이 호스트 물질의 것보다 작다는 것이다. 인광 이미터에서, 호스트의 호스트 삼중 에너지 수준이 호스트로부터 방출 물질까지의 에너지 전달이 가능하도록 충분히 높아야 하는 것이 또한 중요하다.
- <202> 사용되는 것으로 알려진 호스트 및 방출 물질의 예로는 하기 문헌에 개시된 것들이 있지만 이에 국한되지 않는다: US 4,768,292; US 5,141,671; US 5,150,006; US 5,151,629; US 5,405,709; US 5,484,922; US 5,593,788; US 5,645,948; US 5,683,823; US 5,755,999; US 5,928,802; US 5,935,720; US 5,935,721 및 US 6,020,078.
- <203> 8-하이드록시퀴놀린 및 유사 유도체의 금속 착체(하기 화학식 E)는 전기발광을 지지할 수 있는 한 부류의 유용한 호스트 화합물을 구성하며, 500 nm보다 긴 파장, 예컨대 녹색, 황색, 주황색 및 적색 파장의 발광에 특히 적합하다.

화학식 E



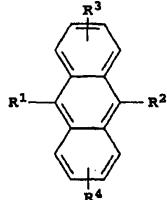
- <205>
- <206> 상기 식에서,
- <207> M은 금속이고;
- <208> n은 1 내지 4의 정수이고;
- <209> Z는 각 경우 독립적으로 2개 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는 핵을 완성하는 원자를 나타낸다.
- <210> 상기한 것으로부터, 금속이 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속일 수 있음은 자명하다. 금속은 예컨대 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리토 금속; 알루미늄 또는 갈륨과 같은 토류 금속, 또는 아연 또는 지르코늄과 같은 전이 금속일 수 있다. 일반적으로, 유용한 퀼레이트화 금속으로 알려진 특정의 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속이 사용될 수 있다.
- <211> Z는 2개 이상의 융합된 방향족 고리(여기서, 이들 고리 중 하나 이상은 아졸 또는 아진 고리이다)를 함유하는 헤테로사이클릭 핵을 완성한다. 필요한 경우에는, 지방족 고리 및 방향족 고리 모두를 포함한 추가 고리는 2개의 필수 고리와 융합될 수 있다. 기능에 대한 개선이 없이 분자 벌크(molecular bulk)가 부가되는 것을 피하기 위하여, 고리 원자의 개수가 일반적으로는 18개 이하로 유지된다.
- <212> 유용한 퀼레이트화된 옥시노이드 화합물의 예는 다음과 같다.
- <213> C0-1: 알루미늄 트리스옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III); Alq];
- <214> C0-2: 마그네슘 비스옥신[일명, 비스(8-퀴놀리놀라토)마그네슘(II)];
- <215> C0-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리놀라토]아연(II);
- <216> C0-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)- μ -옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III);
- <217> C0-5: 인듐 트리스옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)인듐];
- <218> C0-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신)[일명, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)];
- <219> C0-7: 리튬 옥신[일명, (8-퀴놀리놀라토)리튬(I)];

<220> CO-8: 갈륨 옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)갈륨(III)];

<221> CO-9: 지르코늄 옥신[일명, 테트라(8-퀴놀리놀라토)지르코늄(IV)].

<222> 안트라센의 유도체(하기 화학식 F)은 전기발광을 지지할 수 있는 한 부류의 유용한 호스트 물질을 구성하며, 400 nm보다 긴 파장, 예컨대 청색, 녹색, 황색, 주황색 또는 적색 파장의 발광에 특히 적합하다. US 6,465,115 및 US 2004/018587에 개시된 바와 같은 비대칭성 안트라센 유도체가 또한 유용한 호스트이다.

화학식 F



<223>

상기 식에서,

<225> R¹ 및 R²는 독립적으로 선택된 아릴 기, 예컨대 나프틸, 폐닐, 바이페닐, 트라이페닐, 안트라센이고;

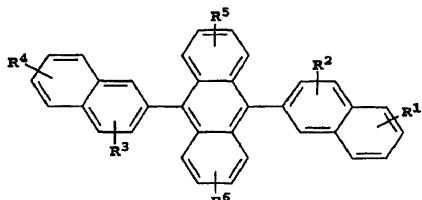
<226> R³ 및 R⁴는 각 고리 상의 하나 이상의 치환기이되,

<227> 각각의 치환기는, 수소 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬로 이루어진 제 1 군; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴로 이루어진 제 2 군; 안트라센일, 피렌일 또는 폐릴렌일의 융합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 4 내지 24개의 탄소원자로 이루어진 제 3 군; 퓨릴, 싸이엔일, 피리딜, 퀴놀린일 또는 다른 혼테로사이클릭 시스템의 융합된 혼테로방향족 고리를 완성하는데 필요한 탄소수 5 내지 24의 혼테로아릴 또는 치환된 혼테로아릴로 이루어진 제 4 군; 탄소수 1 내지 24의 알콕시아미노, 알킬아미노 또는 아릴아미노로 이루어진 제 5 군; 및 플루오르 또는 사이아노로 이루어진 제 6 군으로부터 개별적으로 선택된다.

<228>

유용한 부류의 안트라센은 9,10-다이-(2-나프틸)안트라센의 유도체이다(하기 화학식 G).

화학식 G



<229>

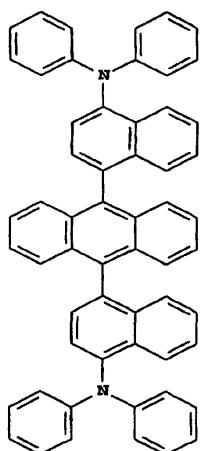
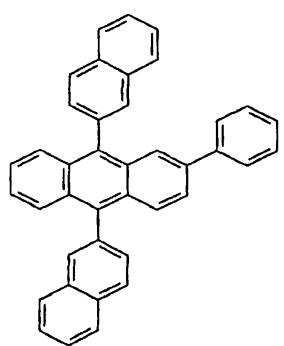
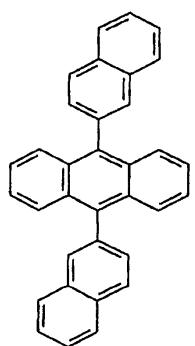
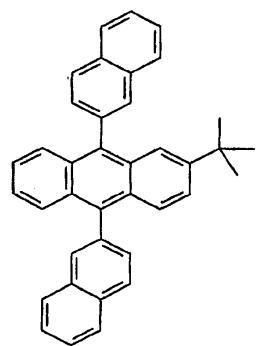
상기 식에서,

<231> R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각 고리 상의 하나 이상의 치환기이되,

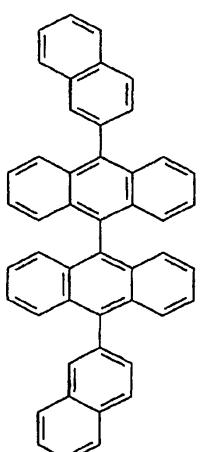
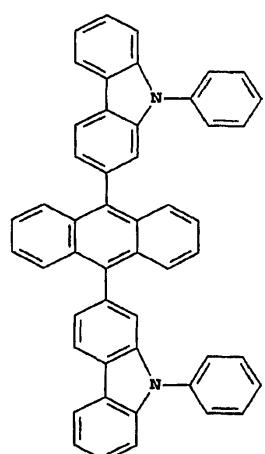
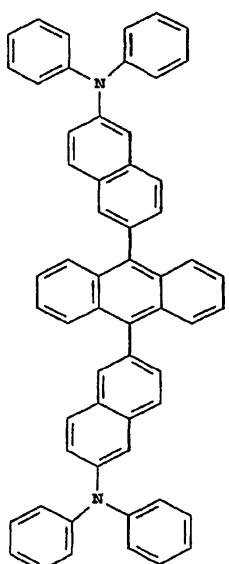
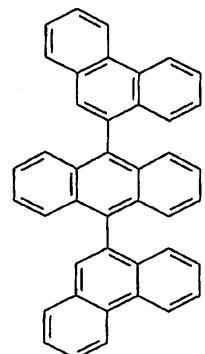
<232> 각각의 치환기는, 수소 또는 탄소수 1 내지 24의 알킬로 이루어진 제 1 군; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴로 이루어진 제 2 군; 안트라센일, 피렌일 또는 폐릴렌일의 융합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 4 내지 24개의 탄소원자로 이루어진 제 3 군; 퓨릴, 싸이엔일, 피리딜, 퀴놀린일 또는 다른 혼테로사이클릭 시스템의 융합된 혼테로방향족 고리를 완성하는데 필요한 탄소수 5 내지 24의 혼테로아릴 또는 치환된 혼테로아릴로 이루어진 제 4 군; 탄소수 1 내지 24의 알콕시아미노, 알킬아미노 또는 아릴아미노로 이루어진 제 5 군; 및 플루오르 또는 사이아노로 이루어진 제 6 군으로부터 개별적으로 선택된다.

<233>

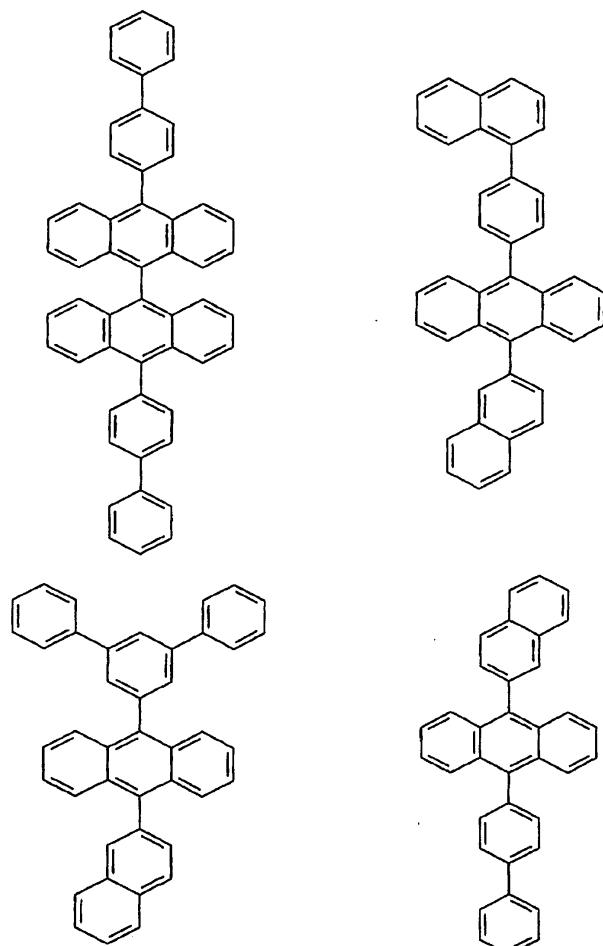
발광 층에 사용하기 위한 안트라센 물질의 예로는 2-(4-메틸페닐)-9,10-다이-(2-나프틸)-안트라센; 9-(2-나프틸)-10-(1,1'-바이페닐)-안트라센; 9,10-비스[4-(2,2-다이페닐에텐일)페닐]-안트라센, 및 이하 열거된 화합물들이 포함된다.



<234>



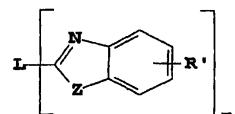
<235>



<236>

벤즈아졸 유도체(하기 화학식 H)는 전기발광을 지지할 수 있는 한 부류의 유용한 호스트 물질을 구성하며, 400 nm보다 긴 파장, 예컨대 청색, 녹색, 황색, 주황색 또는 적색 파장의 발광에 특히 적합하다.

화학식 H



<238>

상기 식에서,

<240>

n은 3 내지 8의 정수이고;

<241>

Z는 0, NR 또는 S이고;

<242>

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 폐닐 및 나프틸, 퓨릴, 싸이엔일, 피리딜, 쿠놀린일 및 다른 헤테로 사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 융합된 방향족 고리를 완성시키는데 필요한 원자이고;

<243>

L은, 다수의 벤즈아졸을 함께 공액 또는 비공액 연결시키는, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴로 이루어진 연결 단위이다.

<244>

유용한 벤즈아졸의 예는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸]이다.

<245>

다이스티릴아릴렌 유도체도 또한 US 5,121,029에 기재된 바와 같이 유용한 호스트이다. 카바졸 유도체가 인광 이미터를 위한 특히 유용한 호스트이다.

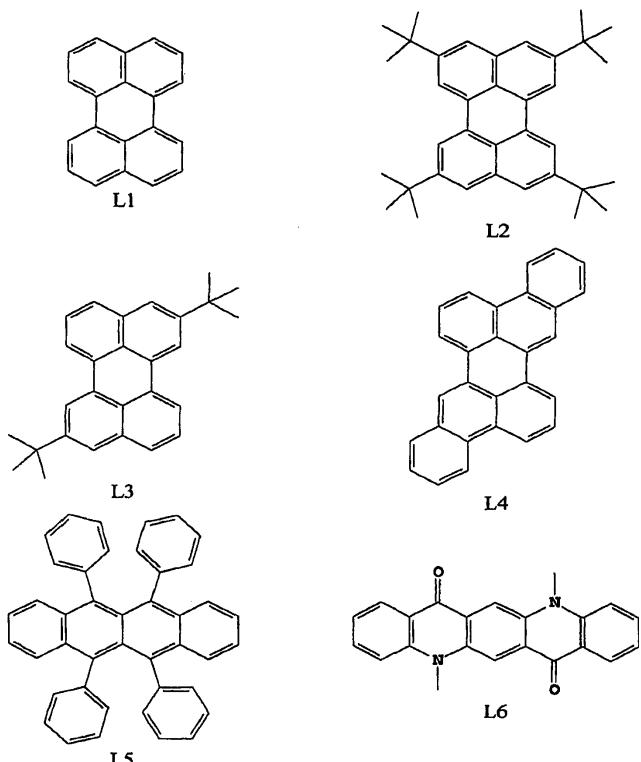
<246>

유용한 형광 방출 물질로는 안트라센, 테트라센, 잔텐, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 로다민의 유도체, 및 쿠나크리

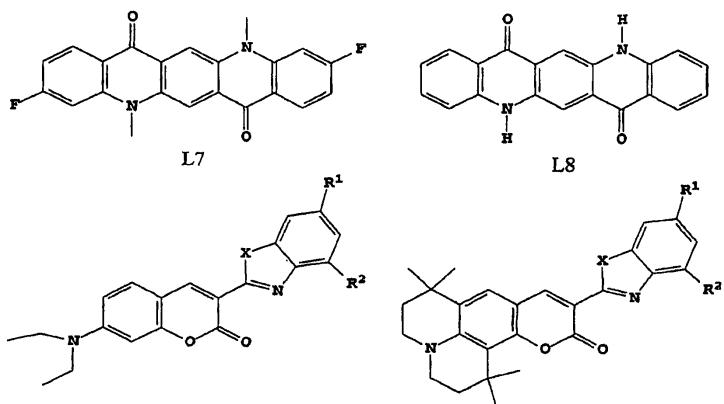
돈, 다이사이아노메틸렌페란 화합물, 싸이오피란 화합물, 폴리메탄 화합물, 피릴륨 및 싸이아피릴륨 화합물, 플루오렌 유도체, 페리플란텐 유도체, 인데노페릴렌 유도체, 비스(아지닐)이민 보론 화합물, 비스(아지닐)메테인 화합물 및 카보스타이릴 화합물이 포함되지만 이에 국한되지 않는다.

<247> 유용한 인광 물질의 예는 WO 00/57676, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/15645, US 2003/0017361, WO 01/93642, WO 01/39234, US 6,458,475, WO 02/071813, US 6,573,651, US 2002/0197511, WO 02/074015, US 6,451,455, US 2003/0072964, US 2003/0068528, US 6,413,656, US 6,515,298, US 6,451,415, US 6,097,147, US 2003/0124381, US 2003/0059646, US 2003/0054198, EP 1 239 526, EP 1 238 981, EP 1 244 155, US 2002/0100906, US 2003/0068526, US 2003/0068535, JP 2003073387, JP 2003073388, US 2003/0141809, US 2003/0040627, JP 2003059667, JP 2003073665 및 US 2002/0121638에 보고되어 있다.

<248> 유용한 형광 및 인광 방출 물질의 예는 하기 화합물들을 포함하지만 이에 국한되지 않는다.

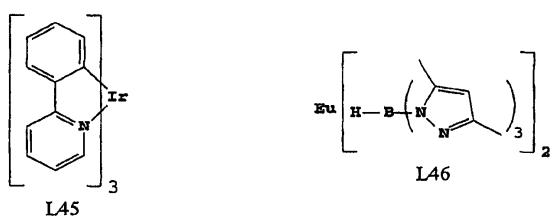
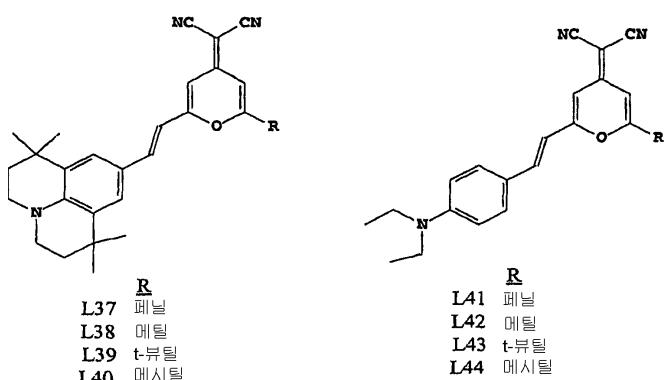


<249>

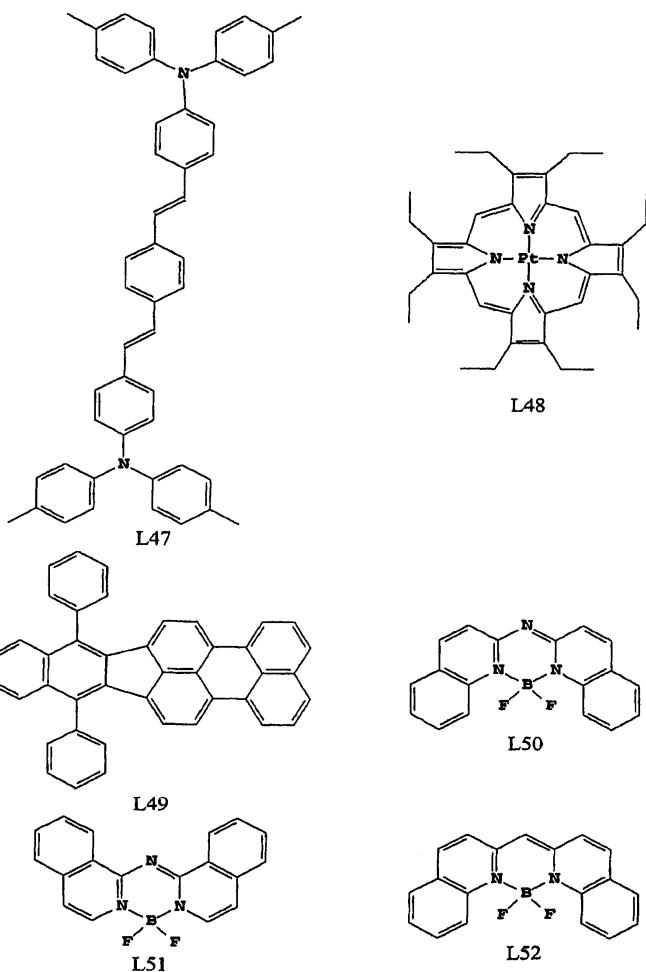


X	R1	R2	X	R1	R2	
L9	O	H	H	L23	O	H
L10	O	H	메틸	L24	O	H
L11	O	메틸	H	L25	O	메틸
L12	O	메틸	메틸	L26	O	메틸
L13	O	H	t-부틸	L27	O	H
L14	O	t-부틸	H	L28	O	t-부틸
L15	O	t-부틸	t-부틸	L29	O	t-부틸
L16	S	H	H	L30	S	H
L17	S	H	메틸	L31	S	H
L18	S	메틸	H	L32	S	메틸
L19	S	메틸	메틸	L33	S	메틸
L20	S	H	t-부틸	L34	S	H
L21	S	t-부틸	H	L35	S	t-부틸
L22	S	t-부틸	t-부틸	L36	S	t-부틸

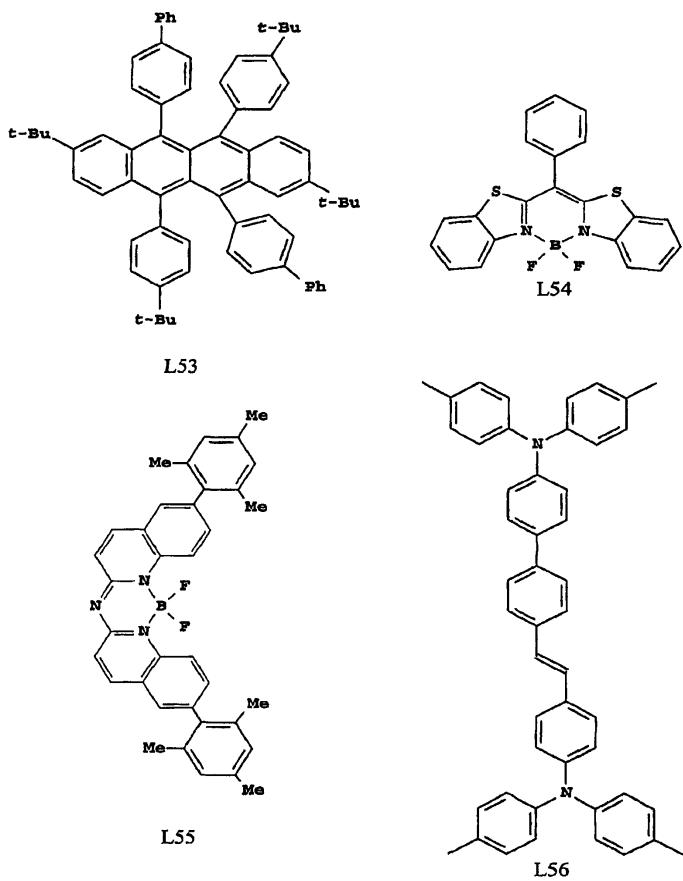
<250>



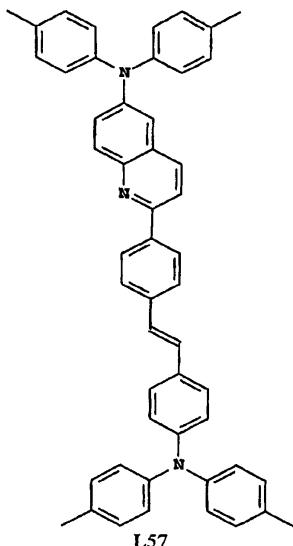
<251>



<252>



<253>



<254>

전자-수송 층(ETL)

<256>

본 발명의 유기 EL 디바이스의 추가 전자-수송 층을 형성시키는데 사용하기 바람직한 박막-형성 물질은 옥신 자체의 퀼레이트화물(또한 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린으로서 통상적으로 일컬어짐)을 비롯한 금속 퀼레이트화된 옥시노이드 화합물이다. 이들 화합물은 전자의 주입 및 수송을 도와서 높은 성능 수준을 나타내며, 박막의 형태로 용이하게 제조된다. 고려되는 옥시노이드 화합물의 예는 상기 화학식 E를 충족시키는 것이다.

<257>

다른 전자-수송 물질은 US 4,356,429에 개시된 바와 같은 다양한 뷰타다이엔 유도체 및 US 4,539,507에 기재된 바와 같은 다양한 혜테로사이클릭 광학 증백제를 포함한다. 화학식 H를 충족시키는 벤즈아졸도 또한 유용한 전자-수송 물질이다. 트라이아진도 또한 전자-수송 물질로서 유용한 것으로 알려져 있다. 추가의 유용한 물질은 EP 1,480,280; EP 1,478,032 및 EP 1,469,533에 기재된 실라사이클로펜타다이엔 유도체이다. 치환된 1,10-페난트롤린 화합물은 예컨대 JP 2003-115387; JP 2004-311184; JP 2001-267080 및 WO 2002-043449에 개시되어 있다. JP 2004-200162에서는 피리딘 유도체가 전자-수송 물질로서 유용한 것으로 기재되어 있다.

<258>

3개 이상의 융합된 고리를 갖는 물질, 예컨대 안트라센 핵을 포함하는 유용한 ETL은 앞서 기재되어 있다. 혜테로사이클릭 화합물을 포함하는 제 2 ETL에 인접하는 이 속성의 ETL을 사용하는 것이 바람직하다. 제 2 ETL은 캐소드에 인접하거나, 또는 캐소드에 인접하는 전자-주입 층에 인접한다. 제 2 ETL 내에 사용될 수 있는 유용한 혜테로사이클릭 화합물의 예로는 1,10-페난트롤린 및 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(Alq)가 포함된다.

<259>

전자-주입 층(EIL)

<260>

존재하는 경우, 추가의 전자-주입 층은 US 5,608,287; US 5,776,622; US 5,776,623; US 6,137,223; US 6,140,763 및 US 6,914,269에 개시된 것들을 포함한다. 전자-주입 층은 일반적으로는 4.0 eV 미만의 일함수를 갖는 물질로 이루어진다. Li, Cs, Ca, Mg와 같은, 낮은 일함수를 갖는 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속을 함유하는 박막이 사용될 수 있다. 또한, 이들 낮은 일함수 금속으로 도핑된 유기 물질도 전자-주입 층으로서 효과적으로 사용될 수 있다. 그 예는 Li- 또는 Cs-도핑된 Alq이다. 하나의 적합한 실시태양에서, 추가의 전자-주입 층은 LiF를 포함한다. 실제, 추가의 전자-주입 층은 종종 0.1 내지 3.0 nm의 적합한 두께까지 증착되는 박층이다.

<261>

캐소드

<262>

발광이 애노드를 통해서만 보이는 경우, 본 발명에 사용되는 캐소드는 거의 임의의 전도성 물질로 구성될 수 있다. 바람직한 물질은 우수한 필름-형성 특성을 가진, 아래에 놓인 유기 층과의 우수한 접촉을 보장하고 낮은 전압에서 전자-주입을 촉진시키며 우수한 안정성을 갖는다. 유용한 캐소드 물질은 흔히 낮은 일함수의 금속(4.0 eV 미만) 또는 금속 합금을 함유한다. 한 유용한 캐소드 물질은 US 4,885,221에 기재된 바와 같은 은의 백분율이 1 내지 20%인 Mg:Ag 합금으로 구성된다. 캐소드 물질의 다른 적합한 부류는, 전도성 금속의 더 두꺼운 층으로 덮이는 유기 층(예컨대, 전자-수송 층(ETL))과 접촉하는 얇은 전자-주입 층(EIL) 및 캐소드를 포함하는 2층을 포함한다. 여기서, EIL은 바람직하게는 낮은 일함수의 금속 또는 금속 염을 포함하며, 이러한 경우

더 두꺼운 캡핑 층은 낮은 일 함수를 가질 필요가 없다. 이러한 하나의 캐소드는 US 5,677,572에 기재된 바와 같은 LiF의 박층 및 이어서 Al의 더 두꺼운 층으로 구성된다. 다른 유용한 캐소드 물질 세트는 US 5,059,861, 5,059,862 및 6,140,763에 개시된 것을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.

<263> 발광이 캐소드를 통해 보이는 경우, 캐소드는 투명하거나 거의 투명해야 한다. 이러한 용도에서, 금속은 얇아야 하거나 또는 투명한 전도성 산화물 또는 이들 물질의 조합을 사용해야 한다. 광학적으로 투명한 캐소드는 US 4,885,211, US 5,247,190, JP 3,234,963, US 5,703,436, US 5,608,287, US 5,837,391, US 5,677,572, US 5,776,622, US 5,776,623, US 5,714,838, US 5,969,474, US 5,739,545, US 5,981,306, US 6,137,223, US 6,140,763, US 6,172,459, EP 1 076 368, US 6,278,236 및 US 6,284,3936에 더 상세하게 기재되어 있다. 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 캐소드 물질을 전형적으로 증착시킨다. 필요한 경우, 마스크를 통한 증착, US 5,276,380 및 EP 0 732 868에 기재된 일체형 쉐도우 마스킹, 레이저 삭마 및 선택적인 화학적 증착을 포함하지만 이에 국한되지는 않은 다수의 널리 공지된 방법을 통해 패턴화시킬 수 있다.

다른 유용한 유기 층 및 디바이스 구성

<265> 일부 예에서는, 층(109 및 111)은 발광 및 전자-수송을 모두 지지하는 기능을 하는 단일 층으로 선택적으로 합쳐질 수 있다. 또한 당해 분야에서는 방출 물질이 호스트로서 기능할 수 있는 정공-수송 층에 첨가될 수 있음이 알려져 있다. 예를 들면, 청색- 및 황색-방출 물질, 청록색- 및 적색-방출 물질, 또는 적색-, 녹색- 및 청색-방출 물질을 조합함으로써 백색-방출 OLED를 생성시키기 위하여 다수의 물질을 하나 이상의 층에 첨가할 수 있다. 백색-방출 디바이스는 예컨대 EP 1 187 235, US 20020025419, EP 1 182 244, US 5,683,823, US 5,503,910, US 5,405,709 및 US 5,283,182에 기재되어 있으며, 칼라 방출을 생성시키도록 적합한 필터 배열이 구비될 수 있다.

<266> 추가의 층, 예컨대 전자 또는 정공-차단 층이 당해 분야에서 교시하는 바와 같이 본 발명의 디바이스에 사용될 수 있다. 정공-차단 층은 발광 층과 전자-수송 층 사이에서 사용될 수 있다. 전자-차단 층은 정공-수송 층과 발광 층 사이에서 사용될 수 있다. 이들 층은 통상적으로 예컨대 US 20020015859에서와 같이 방출의 효율을 개선시키는데 사용된다.

<267> 본 발명은 예컨대 US 5,703,436 및 US 6,337,492에 교시된 바와 같이 소위 스택형(stacked) 디바이스 구성에 사용될 수 있다.

유기 층의 증착

<269> 앞서 언급된 유기 물질은 유기 물질 형태에 적합한 임의의 수단에 의해 적합하게 증착된다. 작은 분자의 경우, 이들은 승화를 통해 편리하게 증착되지만, 필름 형성을 개선시키기 위하여 다른 수단에 의해 예컨대 선택적인 결합제와 함께 용매로부터 증착될 수 있다. 물질이 중합체인 경우, 용매 증착이 통상적으로 바람직하다. 승화에 의해 증착되는 물질을 예컨대 US 6,237,529에 기재된 바와 같이 흔히 탄탈 물질로 구성된 승화 "보트(boat)"로부터 기화시킬 수 있거나, 또는 먼저 도너 시트 상으로 코팅한 후, 기판에 더 균접시켜 승화시킬 수 있다. 물질의 혼합물을 갖는 층은 별도의 승화 보트를 사용할 수 있거나, 또는 물질을 미리 혼합하고 단일 보트 또는 도너 시트로부터 코팅시킬 수 있다. 쉐도우 마스크, 일체형 쉐도우 마스크(US 5,294,870), 도너 시트로부터의 공간-한정된 열 염료 전사(US 5,688,551, US 5,851,709 및 US 6,066,357) 또는 잉크젯 방법(US 6,066,357)을 이용하여 패턴화된 증착을 달성할 수 있다.

<270> 본 발명의 물질을 증착시키는 바람직한 방법들 중 하나는 US 2004/0255857 및 USSN 10/945,941에서 기재되어 있으며, 여기서 여러 소오스 증발기가 본 발명의 각 물질들을 증발시키는데 사용된다. 바람직한 제 2 방법은, 온도가 제어되는 물질 공급 경로를 따라 물질을 칭량하는 플래쉬 증발의 사용을 포함한다. 이러한 바람직한 방법은 다음의 동시-양도된 특허출원들에 기재되어 있다. USSN 10/784,585; USSN 10/805,980; USSN 10/945,940; USSN 10/945,941; USSN 11/050,924 및 USSN 11/050,934. 제 2 방법을 사용하면, 각각의 물질이 여러 소오스 증발기를 사용하여 증발될 수 있거나, 또는 고체 물질이 동일한 소오스 증발기를 사용하여 증발시키기 전에 혼합될 수 있다.

캡슐화

<272> 대부분의 OLED 디바이스는 수분 또는 산소, 또는 둘 다에 대해 감수성이기 때문에, 이들을 알루미나, 보크사이트, 황산칼슘, 클레이, 실리카 겔, 제올라이트, 알칼리금속 산화물, 알칼리토금속 산화물, 황산염, 또는 금속 할로젠헤몰 및 과염소산염과 같은 건조제와 함께 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기 중에 통상적으로 밀봉

시킨다. 캡슐화 및 건조 방법은 US 6,226,890에 기재된 방법을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 또한, 캡슐화를 위한 SiO_x , 테플론(Teflon) 및 교호성 무기/중합체 층과 같은 차단 층이 당해 분야에 알려져 있다.

<273> 광학 최적화

<274> 본 발명의 OLED 디바이스는 필요한 경우 이의 성질을 증강시키기 위하여 널리 알려진 다양한 광학 효과를 이용할 수 있다. 이는 최대 광 투과율을 수득하도록 층 두께를 최적화시키거나, 유전성 거울 구조를 제공하거나, 반사성 전극을 광-흡수 전극으로 대체하거나, 번쩍임 방지 또는 반사 방지 코팅을 디스플레이 상에 제공하거나, 디스플레이 상에 편광 매질을 제공하거나, 또는 디스플레이 상에 착색, 중성 밀도 또는 칼라-전환 필터를 제공함을 포함한다. 필터, 편광기 및 번쩍임 방지 또는 반사 방지 코팅을 커버 상에 또는 커버의 일부로서 제공할 수 있다.

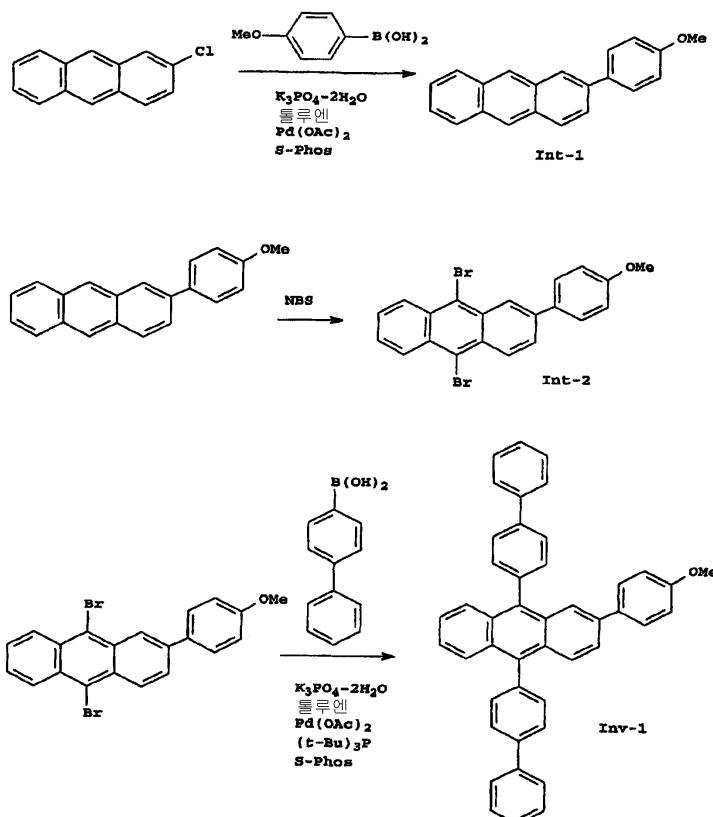
<275> 본 발명의 실시양태들은 더 높은 발광 수율, 더 낮은 구동 전압 및 더 높은 전력 효율, 더 긴 작업 수명 또는 제조의 용이성과 같은 유리한 특징을 제공할 수 있다. 본 발명에서 유용한 디바이스의 실시양태들은 백색 광(직접 또는 필터를 통하여 다색 디스플레이를 제공한다)의 방출에 유용한 칼라를 포함한 광범위한 색조를 제공할 수 있다. 본 발명의 실시양태들은 또한 지면 조명장치(area lighting device)를 제공할 수도 있다.

<276> 본 발명 및 그의 장점들을 하기 특정 실시예에 의해 추가로 설명한다. 용어 "백분율" 또는 "퍼센트" 및 기호 "%"는 본 발명의 총 및 디바이스의 다른 구성요소 내의 전체 물질 중의 특정의 제 1 또는 제 2 화합물의 부피%(또는 박막 두께 모니터 상에서 측정된 두께 비율)를 나타낸다. 하나 초과의 제 2 화합물이 존재하는 경우, 제 2 화합물의 총 부피도 또한 본 발명의 총 내의 전체 물질의 백분율로 나타낼 수 있다.

실시예

<277> 실시예 1: Inv-1의 합성(반응식 II)

반응식 II



<278>

<279> 2-(p-메톡시페닐)안트라센(Int-1)의 제조

<280> 톨루엔 20 mL 중의 2-클로로안트라센(415 mg, 2 밀리몰), 팔라듐 디아세테이트(224 mg, 1 밀리몰) 및 Sphos(2-(2',6'-다이메톡시바이페닐)다이사이클로헥실포스파인, 455 mg, 1.1 밀리몰)를 합치고, 혼합물을 35 내

지 40°C에서 10분 동안 교반하여 커플링 촉매를 제조하였다. 상기 촉매를 툴루엔 280 mL 중의 2-클로로안트라센(21.8 g, 103 밀리몰), p-메톡시페닐보론산(18.0 g, 118 밀리몰) 및 포타슘 포스페이트 다이하이드레이트(78.0 g, 340 밀리몰)의 혼합물에 첨가하였다. 반응 온도를 교반하면서 20분에 걸쳐 22°C로부터 45°C까지 증가시켰다. 그 다음, 온도를 3시간 더 55 내지 60°C까지 증가시켰다. 추가량의 촉매를 첨가하고(0.2 몰%, 앞서 기재된 바와 동일한 방식으로 제조함), 혼합물을 70°C에서 2시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 100°C까지 가열하고, 헵테인 130 mL를 첨가한 후, 물 200 mL를 첨가하였다. 혼합물을 100°C에서 가열하고, 약 10°C까지 서서히 냉각시켰다. 조생성물을 여과에 의해 단리시키고, 물로 세척한 후(3개의 100 mL 부분), 메탄올로 세척하여 건조 후 2-(p-메톡시페닐)안트라센 25.9 g(87% 수율)을 수득하였다.

<281> 9,10-다이브로모-2-(p-메톡시페닐)안트라센(Int-2)의 제조

<282> N-브로모석신이미드(2.2 당량) 및 2-(p-메톡시페닐)안트라센(1.0 g, 14 밀리몰)을 1,2-다이클로로에테인 60 mL와 합치고, 18시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 수득된 고체를 1,2-다이클로로에테인으로 세척한 후, 메탄올로 세척하고, 건조시켰다. 조생성물을 에탄올 100 mL 중에서의 재활류에 의해 정제시켰다. 실온까지 냉각시킨 후, 고체를 여과에 의해 수거하고, 건조시켜 9,10-다이브로모-2-(p-메톡시페닐)안트라센 3.12 g을 수득하였으며, 이는 고성능 액체 크로마토그래피(hplc) 분석에 따르면 97% 순도이었다.

<283> Inv-1의 제조

<284> 9,10-다이브로모-2-(p-메톡시페닐)안트라센(2.2 g, 5 밀리몰), 4-바이페닐보론산(2.2 g, 11 밀리몰), 팔라듐 디아세테이트(18 mg, 0.7 몰%) 및 트라이-(t-부틸)포스파인(0.8 몰%, 툴루엔 중 1 M 용액 0.09 mL)을 교반하면서 툴루엔 20 mL 중에서 합쳤다. 포타슘 포스페이트 다이하이드레이트(17.0 g, 30 밀리몰)를 첨가하고, 혼합물을 1시간 동안 주변 온도에서 1시간 동안 65°C에서 교반하였다. 물을 첨가하고, 생성물을 단리시켜 Inv-1 2.66 g(90% 수율)을 수득하였으며, 이는 hplc 분석에 따르면 99% 순도이었다.

<285> 실시예 2: 전기화학적 산화환원 전위

<286> 하기 전기화학적 방법들에 의해 실험적으로 전기화학적 산화환원 전위를 결정한다. 모델 CHI660 전기화학적 분석기(CH 인스트루먼츠 인코포레이티드, 미국 텍사스주 오스틴)를 사용하여 전기화학적 측정을 실시하였다. 사이클릭 전압계(Cyclic voltammetry; CV) 및 오스테리영 스퀘어-웨이브 전압계(Ostryoung square-wave voltammetry; SWV)를 사용하여 해당 화합물의 산화환원 성질을 특성화시켰다. 유리질 탄소(GC) 디스크 전극($A = 0.071 \text{ cm}^2$)을 작동 전극으로서 사용하였다. GC 전극을 0.05 μm 알루미나 슬러리로 폴리싱한 후, 밀리-Q(Milli-Q) 탈이온수 중에서 2회 초음파 세정하고, 물 세정 사이에 아세톤으로 행웠다. 전극을 최종적으로 세정하고, 사용하기 전에 전기화학적 처리에 의해 활성화시켰다. 백금 와이어를 대전극으로서 제공하고, 포화 칼로멜 전극(SCE)을 준기준 전극으로서 사용하여 3-전극 전기화학적 전지를를 완성하였다. 페로센(Fc)을 내부 표준으로서 사용하였다($E_{Fc} = 1:1$ 아세토나이트릴/툴루엔 중의 SCE에 대해 0.50 V, 0.1 M TBAF). 아세토나이트릴과 툴루엔의 혼합물(50%/50% v/v, 또는 1:1)을 유기 용매 시스템으로서 사용하였다. 지지 전해질, 테트라부틸암모늄 테트라풀루오로보레이트(TBAF)를 아이소프로판을 중에서 2회 재결정화시키고, 진공 하에서 건조시켰다. 사용된 모든 용매는 저급수(20 ppm 미만의 물)이었다. 시험 용액을 약 5분 동안 고순도 질소 기체로 페징하여 산소를 제거하고, 질소 블랭킷을 실험 동안 용액의 상부에 유지하였다. 모든 측정은 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 주변 온도에서 실시하였다. 가역적 또는 준가역적 전극 과정에 대해 애노드 피크 전위($E_{p,a}$) 및 캐소드 피크 전위($E_{p,c}$)을 평균내거나, 또는 비가역적 과정에 대해 (SWV 중의) 피크 전위에 기초하여 산화환원 전위를 결정하였다. 측정된 $E_{산화}$ 대 SCE 값을 하기 표 1에 열거한다.

<287> 해당 화합물의 산화 전위는 또한 분자 궤적 계산으로부터 예측할 수 있다. 전형적인 계산은 가우시안(Gaussian) 98(가우시안 인코포레이티드(Gaussian, Inc.), 미국 웬실베니아주 피츠버그) 컴퓨터 프로그램으로 실시함에 따라 B3LYP 방법을 사용함으로써 실시한다. B3LYP 방법을 사용하기 위한 기본 세트는 다음과 같이 한정한다. MIDI!가 한정되는 모든 원자에 대한 MIDI!, MIDI!가 아닌 6-31G*에서 한정되는 모든 원자에 대한 6-31G*, 및 MIDI! 또는 6-31G*에서 한정되지 않은 원자에 대한 LACV3P 또는 LANL2DZ 기본 세트 및 슈도포텐셜(pseudopotential)이 되며, 여기서 LACV3P가 바람직한 방법이다. 임의의 잔여 원자에서, 임의의 공개된 기본 세트 및 슈도전위를 사용할 수 있다. 가우시안 98 컴퓨터 코드에서 실시함에 따라 MIDI!, 6-31G* 및 LANL2DZ를 사용하고, 재규어(Jaguar) 4.1(스크로딩거 인코포레이티드(Schrodinger, Inc.), 미국 오레곤주 포틀랜드) 컴퓨터 코드에서 실시함에 따라 LACV3P를 사용한다. 계산하면, 최고 점유 분자 궤적(HOMO) 및 최저 비점유 분자 궤

적(LUMO)의 에너지 수준이 하트리(Hartree) 단위로 제공되며, 여기서 1 하트리 단위는 27.21 eV이다. 화합물 E 산화 대 SCE 값은 하기 식으로부터 수득한다.

<288> $E_{\text{산화}} = -0.643(E_{\text{H}}) - 2.03 \text{ V}$

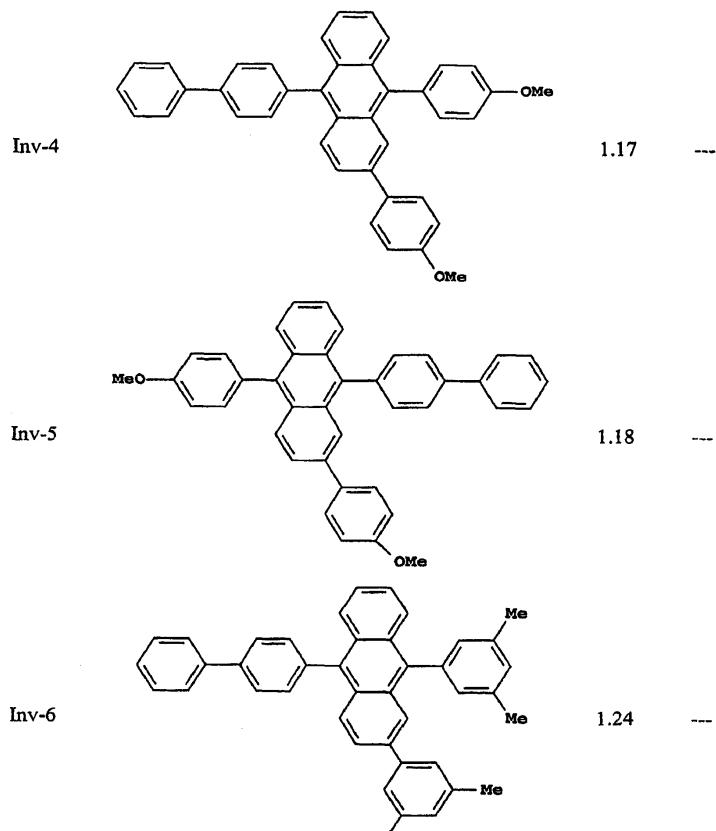
<289> 선택 화합물의 측정되고 계산된 산화 전위를 하기 표 1에 열거한다.

표 1

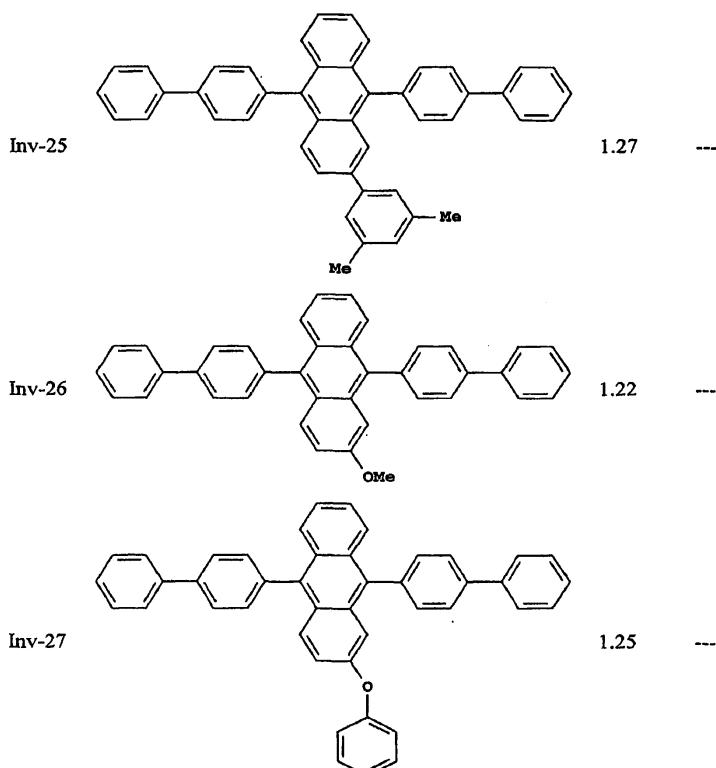
실험 및 계산된 산화 전위

화합물	구조	계산된 E_{ox}	측정된 E_{ox} (vs SCE)
Inv-1		1.22	1.24
Inv-2		1.23	1.24
Inv-3		1.13	---

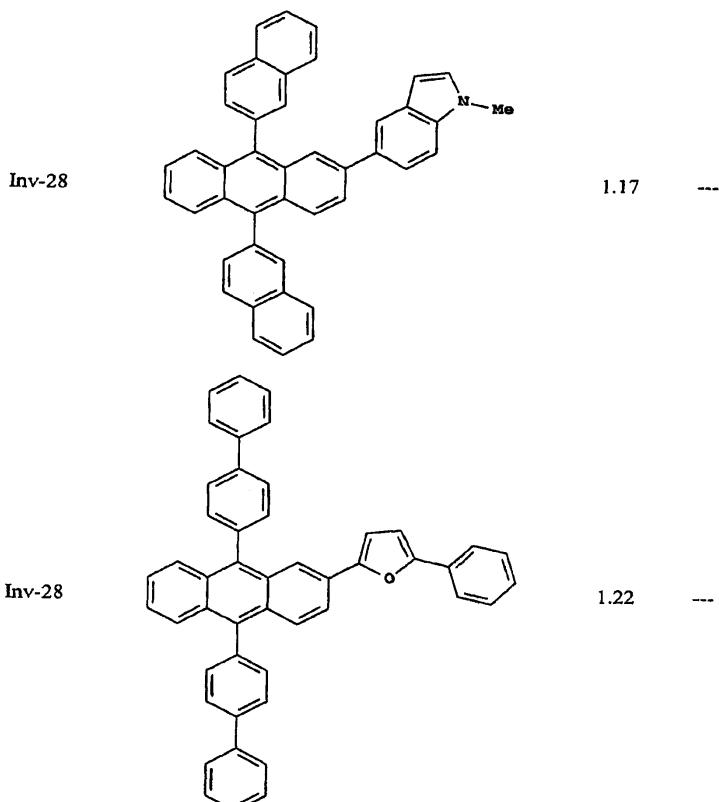
<290>



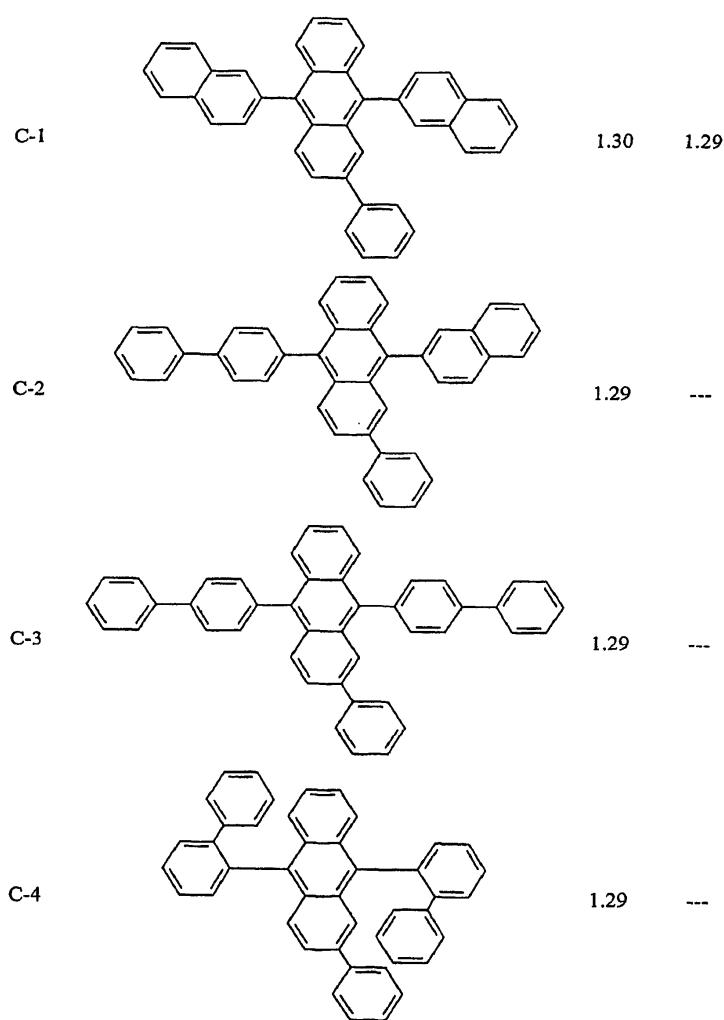
<291>



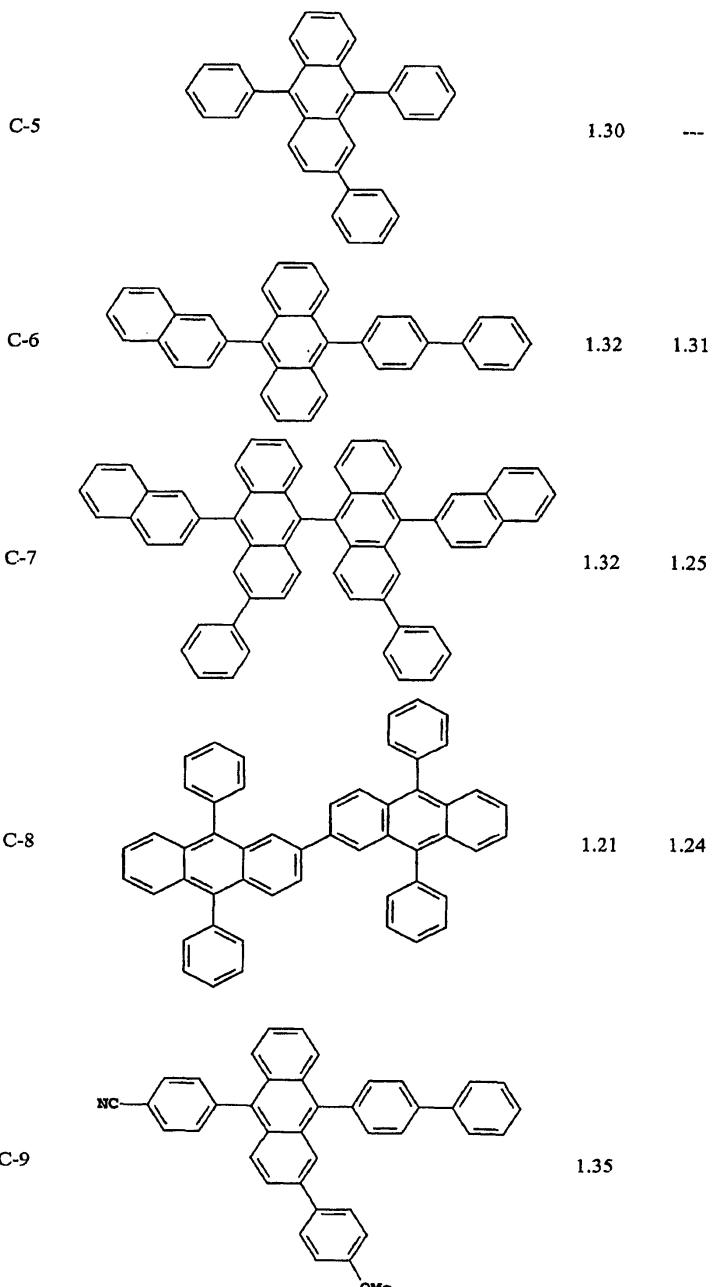
<292>



<293>



<294>



<296> 실시예 3: 디바이스 1-1 내지 1-4의 제조

<297> 일련의 EL 디바이스(1-1 내지 1-4)를 하기 방식으로 제작하였다.

<298> 1. 애노드로서의 인듐-주석 산화물(ITO)의 21.5 nm 층으로 코팅된 유리 기판을 연속적으로 시판 중인 세제 중에서 초음파 처리하고, 탈이온수 중에서 헹굼 후, 톨루엔 증기 중에서 탈그리스화시키고(degrease), 산소 플라즈마에 약 1분 동안 노출시켰다.

<299> 2. US 6,208,075에 기재된 바와 같이 CHF₃의 플라즈마-보조된 증착에 의해 ITO 상에 1 nm의 플루오르카본(CF_x) 정공-주입 층(HIL)을 증착시켰다.

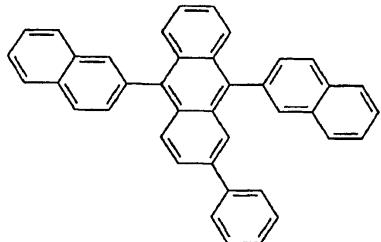
<300> 3. 그 다음, 정공-수송 물질 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 75 nm의 두께까지 증착시켰다.

<301> 4. 그 다음, 표 2a에 제시된 두께에서 C-1 또는 Inv-1에 상응하며(표 2a 참조) 발광 물질 D-1을 포함하는 발광 층(LEL)을, 층의 0.75부피%의 수준으로 증착시켰다.

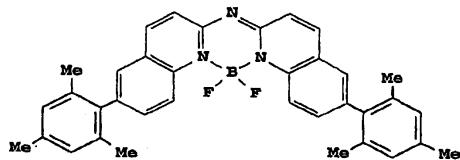
<302> 5. 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(Alq)의 전자-수송 층(ETL)을 LEL 상에 진공 증착시켰다. ETL의 두께는 각각의 제작된 디바이스가 동일한 전체 디바이스 두께를 갖도록 조정하였다(표 2a).

<303> 6. 리튬 플루오라이드의 0.5 nm 층을 ETL 상에 진공 증착시킨 후, 알루미늄 150 nm 층을 증착시켜 캐소드 층을 형성하였다.

<304> 상기 순서대로 EL 디바이스의 증착을 완료하였다. 그 다음, 주변 환경으로부터 보호하기 위하여 디바이스를 무수 글로브 박스에서 밀봉 포장하였다.



(C-1)



(D-1)

표 2a

<306>

디바이스 1-1 내지 1-4의 LEL 및 ETL						
	실시예	LEL 호스트	LEL 두께(nm)	이미터 수준(%)	ETL 물질	ETL 두께(nm)
1-1	비교예	C-1	20	0.75	Alq	35
1-2	본 발명	Inv-1	20	0.75	Alq	35
1-3	본 발명	Inv-1	30	0.75	Alq	25
1-4	본 발명	Inv-1	40	0.75	Alq	15

<307>

20 mA/cm²의 작동 전류에서 발광 효과 및 칼라에 대해 디바이스를 시험하고, 결과를 발광 수율(cd/A) 및 효율(w/A)의 형태로 표 2b에 기록하며, 여기서 디바이스 효율은 입력 전류의 암페어당 디바이스에 의해 생성된 방사성 풀러스(watt)이고, 상기 방사성 풀러스는 단위 시간당 디바이스에 의해 생성된 광 에너지이다. 디바이스 효율은 입력 전류의 암페어당 디바이스에 의해 생성된 방사성 풀러스(radiant flux)(watt)이며, 여기서 방사상 풀러스는 단위 시간당 디바이스에 의해 생성된 광 에너지이다. 광 세기는 디바이스 표면에 대해 수직에서 측정하며, 이는 각 프로파일이 람베르티안(Lambertian)인 것으로 추정된다. 디바이스에 의해 생성된 광의 칼라는 1931 CIE(Commission Internationale de L'Eclairage) 좌표로서 기록한다. 구동 전압은 볼트로서 기록한다.

표 2b

<308>

디바이스 1-1 내지 1-4의 평가 결과						
디바이스	실시예	CIEx	CIEy	휘도 수율(cd/A)	효율(W/A)	전압(V)
1-1	비교예	0.162	0.169	2.45	0.046	7.06
1-2	본 발명	0.177	0.207	2.68	0.042	6.12
1-3	본 발명	0.159	0.164	2.56	0.049	6.51
1-4	본 발명	0.148	0.136	2.27	0.051	7.09

<309>

표 2b에서, LEL 내에 안트라센 호스트 Inv-1을 사용하는 본 발명의 디바이스 1-2가 생성된 광의 칼라가 상이할 지라도 C-1 호스트 물질을 사용하는 비교용 디바이스 1-1에 비해 유의적으로 낮은 전압을 산출하는 것으로 확인 할 수 있다. 디바이스 1-3 및 1-4에서, LEL 및 ETL의 두께의 변화는 1-2에 비해 디바이스에 의해 생성된 광의 칼라가 변화하는 것으로 나타난다. 디바이스 1-3은 비교용 디바이스 1-1의 것과 매우 유사한 칼라 출력력을 산출 하지만, 휘도 수율 및 효율은 더 높고, 전압은 더 낮다. 디바이스 1-4는 디바이스 1-1보다 청색인 광을 생성시키며, 디바이스는 더 높은 효율을 갖는다.

<310> 실시예 4: 디바이스 2-1 내지 2-4의 제조

<311> 일련의 EL 디바이스(2-1 내지 2-4)를 디바이스(1-1 내지 1-4)에서와 동일한 방식으로 제작하였다. 디바이스(2-1)는 디바이스(1-1)와 동일하며, LEL 내에 호스트 물질로서 C-1을 갖는다. 디바이스(2-2)는 디바이스(1-2)와 동일하되 LEL 내의 Inv-1은 Inv-2로 대체하였다. 디바이스(2-3 및 2-4)에서, Inv-2가 LEL 내의 호스트 물질이고, LEL 및 ETL의 두께, 및 이미터 수준은 디바이스(2-2)에 비해 변화시킨다. LEL 및 ETL의 조성 및 두께에 대해 표 3a를 참조한다. 20 mA/cm²의 작동 전류에서 발광 효율, 칼라 및 전압에 대해 디바이스를 시험하고, 결과를 표 3b에 기록한다.

표 3a

디바이스 2-1 내지 2-4의 LEL 및 ETL							
	실시예	LEL 호스트	LEL 두께(nm)	이미터	이미터 수준(%)	ETL 물질	ETL 두께(nm)
2-1	비교예	C-1	20	D-1	0.75	Alq	35
2-2	본 발명	Inv-2	20	D-1	0.75	Alq	35
2-3	본 발명	Inv-2	30	D-1	0.50	Alq	25
2-4	본 발명	Inv-2	40	D-1	0.40	Alq	15

표 3b

디바이스 2-1 내지 2-4의 평가 결과						
디바이스	실시예	CIE _x	CIE _y	휘도 수율(cd/A)	효율(W/A)	전압(V)
2-1	비교예	0.165	0.172	2.40	0.040	6.60
2-2	본 발명	0.209	0.273	2.44	0.030	5.80
2-3	본 발명	0.179	0.201	1.99	0.032	5.76
2-4	본 발명	0.157	0.151	1.54	0.032	6.05

<314> 표 3b에서 확인할 수 있는 바와 같이, Inv-2를 LEL 내의 호스트로서 갖는 본 발명의 디바이스는 C-1을 호스트 물질로서 사용하는 비교용 디바이스(2-1)에 비해 낮은 구동 전압을 제공한다.

<315> 실시예 5: 디바이스 3-1 내지 3-4의 제조

<316> 일련의 EL 디바이스(3-1 및 3-2)를 하기 방식으로 제작하였다.

<317> 1. 애노드로서의 인듐-주석 산화물(ITO)의 21.5 nm 층으로 코팅된 유리 기판을 연속적으로 시판 중인 세제 중에서 초음파 처리하고, 탈이온수 중에서 행군 후, 톨루엔 증기 중에서 탈그리스화시키고, 산소 플라즈마에 약 1분 동안 노출시켰다.

<318> 2. US 6,208,075에 기재된 바와 같이 CHF₃의 플라즈마-보조된 증착에 의해 ITO 상에 1 nm의 플루오르카본(CF_x) 정공-주입 층(HIL)을 증착시켰다.

<319> 3. 그 다음, 정공-수송 물질 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 층을 75 nm의 두께까지 증착시켰다.

<320> 4. 그 다음, 20 nm의 두께에서 Inv-1에 상응하며 발광 물질 D-1을 포함하는 발광 층(EL)을, 층의 0.75부피%의 수준으로 증착시켰다.

<321> 5. C-1로 구성되며 34 또는 33 nm의 두께를 갖는 제 1 전자-수송 층(ETL-1)(표 4a 참조)을 LEL 상에 증착시켰다.

<322> 6. 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(Alq)의 제 2 전자-수송 층(ETL)을 ETL-1 상에 진공 증착시켰다. ETL의 두께는 각각의 제작된 디바이스가 동일한 전체 디바이스 두께를 갖도록 조정하였다(표 4a).

<323> 7. 리튬 플루오라이드의 0.5 nm 층을 ETL 상에 진공 증착시킨 후, 알루미늄 150 nm 층을 증착시켜 캐소드 층을 형성하였다.

<324> 상기 순서대로 EL 디바이스의 증착을 완료하였다. 그 다음, 주변 환경으로부터 보호하기 위하여 디바이스를 무수 클로브 박스에서 밀봉 포장하였다.

<325> 디바이스(3-3 및 3-4)를 디바이스(3-1 및 3-2)와 동일한 방식으로 제작하되, Inv-1은 Inv-2로 대체하였다(표 4a 참조). 휘도 수율, 효율, 구동 전압 및 생성 광의 칼라에 대해 디바이스를 시험하였으며, 결과를 표 4b에 기록한다.

표 4a

디바이스 3-1 내지 3-4의 LEL 및 ETL							
	실시예	LEL 호스트	LEL 두께(nm)	ETL-1 물질	ETL-1 두께(nm)	ETL 물질	ETL 두께(nm)
3-1	본 발명	Inv-1	20	C-1	34	Alq	1.0
3-2	본 발명	Inv-1	20	C-1	33	Alq	2.0
3-3	본 발명	Inv-2	20	C-1	34	Alq	1.0
3-4	본 발명	Inv-2	20	C-1	33	Alq	2.0

표 4b

디바이스 3-1 내지 3-4의 평가 결과						
디바이스	실시예	CIE _x	CIE _y	휘도 수율(cd/A)	효율(W/A)	전압(V)
3-1	본 발명	0.143	0.143	3.34	0.080	6.38
3-2	본 발명	0.129	0.128	3.96	0.095	5.49
3-3	본 발명	0.142	0.114	3.53	0.093	5.73
3-4	본 발명	0.142	0.113	4.01	0.106	5.21

<328> 본 발명의 화합물을 포함하는 LEL, 안트라센 유도체를 포함하는 제 1 전자-수송 층 및 Alq의 제 2 전자-수송 층을 갖는 상기 형태로 제조된 디바이스는 매우 높은 휘도를 산출한다. 디바이스는 실시예 3 및 4로부터 유사한 디바이스의 휘도 수율 및 효율보다 거의 2배이다. 더불어, 디바이스는 비교적 낮은 구동 전압을 갖고, 우수한 청색 칼라를 갖는 광을 생성시킨다.

<329> 본원에 언급된 특허 및 다른 간행물의 전체 내용은 본원에 참고로 인용된다. 본 발명을 그의 특정의 바람직한 실시양태를 구체적으로 참조하여 상세하게 기재하였으나, 본 발명의 취지 및 범위 내에서 변화 및 변형시킬 수 있음을 알 것이다.

도면의 간단한 설명

<17> 도 1은 본 발명의 한 실시양태인 OLED 디바이스의 개략적인 단면을 도시한다.

<18> * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

<19> 101: 기판

<20> 103: 애노드

<21> 105: 정공-주입 층(HIL)

<22> 107: 정공-수송 층(HTL)

<23> 109: 발광 층(LEL)

<24> 111: 정공-수송 층(ETL)

<25> 112: 전자-주입 층(EIL)

<26> 113: 캐소드

<27> 150: 전원

<28>

160: 전도체

도면

도면1

