



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월13일
(11) 등록번호 10-1182701
(24) 등록일자 2012년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7026443
(22) 출원일자(국제) 2008년06월03일
심사청구일자 2012년08월13일
(85) 번역문제출일자 2009년12월18일
(65) 공개번호 10-2010-0022985
(43) 공개일자 2010년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/006962
(87) 국제공개번호 WO 2008/156554
국제공개일자 2008년12월24일
(30) 우선권주장
11/765,598 2007년06월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20060175957 A1

(73) 특허권자
글로벌 오엘이디 테크놀로지 엘엘씨
미국 버지니아 20171 헌던 스위트 330 13873 파크
센터 로드
(72) 발명자
리아오 리아-헝
미국 뉴욕주 14650 로체스터 스테이트 스트리트
343
랜 지아오판
미국 뉴욕주 14650 로체스터 스테이트 스트리트
343
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김용인, 박영복

전체 청구항 수 : 총 19 항

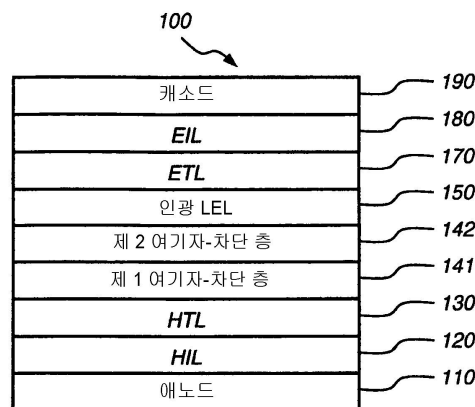
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 이중 여기자-차단 층을 갖는 인광 OLED

(57) 요약

본 발명은 애노드; 캐소드; 애노드와 캐소드 사이에 위치한 정공-수송 층; 정공 수송 층과 캐소드 사이에 위치한 인광 발광 층(여기서 인광 발광 층은 하나 이상의 호스트 및 하나 이상의 인광 도판트를 포함한다); 정공 수송 층과 인광 발광 층 사이에 배치된 제 1 여기자-차단 층(여기서, 제 1 여기자-차단 층은 인광 발광 층의 호스트의 삼중항 에너지보다 더 큰 삼중항 에너지를 갖는다); 및 제 1 여기자-차단 층과 인광 발광 층 사이에 위치한 제 2 여기자-차단 층(여기서, 제 2 여기자-차단 층은 인광 발광 층과 접촉하고, 제 2 여기자-차단 층은 제 1 여기자-차단 층의 삼중항 에너지보다 더 작은 에너지를 갖는다)을 포함하는 유기 발광 디바이스에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

펠로우 신시아 에이

미국 뉴욕주 14650 로체스터 스테이트 스트리트
343

티안 유안-헝

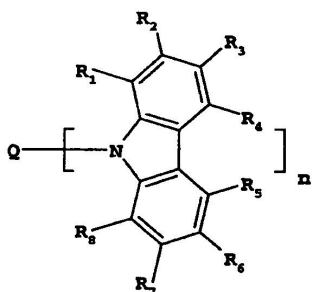
미국 뉴욕주 14650 로체스터 스테이트 스트리트
343

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 애노드;
 - b) 캐소드;
 - c) 애노드와 캐소드 사이에 위치한 정공 수송 층;
 - d) 정공 수송 층과 캐소드 사이에 위치하고, 하나 이상의 호스트 및 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 인광 발광 층;
 - e) 정공 수송 층과 인광 발광 층 사이에 위치하고, 인광 발광층의 호스트의 삼중항 에너지보다 더 큰 삼중항 에너지를 갖는 제 1 여기자 차단 물질을 구비한 제 1 여기자 차단 층; 및
 - f) 제 1 여기자 차단 층과 인광 발광 층 사이에 배치되고, 인광 발광 층과 접촉하고, 제 1 여기자 차단 물질의 삼중항 에너지보다 더 적은 삼중항 에너지를 갖는 제 2 여기자 차단 물질을 구비한 제 2 여기자 차단 층을 포함하고,
- 상기 제 1 여기자 차단 물질과 제 2 여기자 차단 물질은 하기 화학식 J의 다른 카바졸 유도체인 유기 발광 디바이스:

화학식 J



상기 식에서,

n은 1 내지 4의 정수이고,

Q는 페닐, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페닐, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고,

R₁ 내지 R₈은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이고,

단 R₁ 내지 R₈은 방향족 탄화수소 축합 고리를 함유하지 않는다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 2 여기자-차단 층이 여기자-차단 효과를 개선시키고, 정공 수송 층으로부터의 발광을 제거하는 유기 발광 디바이스.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

제 2 여기자 차단 층이 인광 발광 층의 도판트의 삼중항 에너지보다 더 큰 삼중항 에너지를 갖는 유기 발광 디바이스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

제 2 여기자 차단 층이 제 1 여기자 차단 층의 산화 포텐셜 이상의 산화 포텐셜을 갖는 유기 발광 디바이스.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

제 2 여기자 차단 층이 인광 발광 층의 호스트의 산화 포텐셜 보다 더 적은 산화 포텐셜을 갖는 유기 발광 디바이스.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제 2 여기자 차단 층이 인광 발광 층의 호스트의 환원 포텐셜보다 더 적은 환원 포텐셜을 갖는 유기 발광 디바이스.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제 1 여기자 차단 층 및 제 2 여기자 차단 층 각각이 1nm 내지 50nm의 범위의 두께를 갖는 유기 발광 디바이스.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

제 1 여기자 차단 층 및 제 2 여기자 차단 층 각각이 2nm 내지 20nm의 범위의 두께를 갖는 유기 발광 디바이스.

청구항 9

삭제

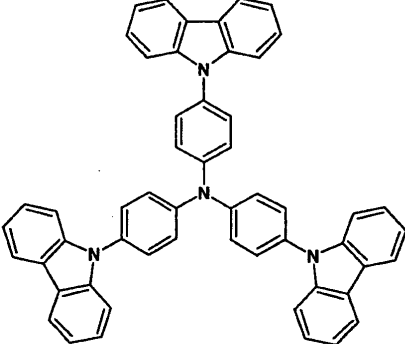
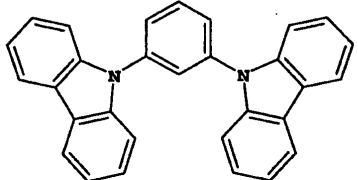
청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

제 1 여기자 차단 층의 카바졸 유도체가 하기에서 선택되는 유기 발광 디바이스:

EXBM-1 (TCTA)	
EXBM-3 (MCP)	

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 1 항에 있어서,

제 2 여기자 차단 층의 카바졸 유도체가 9,9'-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일비스-9H-카바졸(CBP), 9,9'-(2,2'-다이메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스-9H-카바졸(CDBP) 및 9,9'-(1,4-페닐렌)비스-9H-카바졸에서 선택되는 유기 발광 디바이스.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

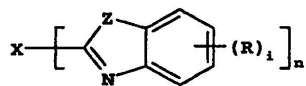
인광 발광 층의 호스트가 전자 수송 물질을 포함하는 유기 발광 디바이스.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

전자 수송 물질이 하기 화학식 K의 벤자졸 유도체인 유기 발광 디바이스:

화학식 K



상기 식에서,

n은 2 내지 8에서 선택되고,

i는 1 내지 5에서 선택되고,

Z는 독립적으로 O, NR 또는 S이고,

R은 개별적으로 수소, 탄소수 1 내지 24의 알킬, 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 헤테로-원자 치환된 아릴, 할로, 또는 축합 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자이고,

X는 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴을 포함하는 연결 단위이고, 이는 다수의 벤자졸을 함께 공액 또는 비공액 연결한다.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

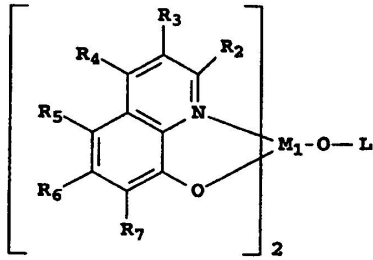
벤자졸 유도체가 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)을 포함하는 유기 발광 디바이스.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

전자 수송 물질이 하기 화학식 Ra의 알루미늄 또는 갈륨 착체인 유기 발광 디바이스:

화학식 Ra



상기 식에서,

M₁은 Al 또는 Ga이고,

R₂ 내지 R₇은 독립적으로 수소 또는 알킬 기이고,

L은 탄소수 6 내지 30의 방향족 잔기이다.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

알루미늄 또는 갈륨 착체가 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀린)-4-페닐페놀레이트(일명, Balq) 및 갈륨 옥신(일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)갈륨(III))을 포함하는 유기 발광 디바이스.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

2개의 발광 층을 포함하는 유기 발광 디바이스.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

2개의 발광 층이 실질적으로 서로 다른 색의 빛을 방출하는 유기 발광 디바이스.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

인광 발광 층의 인광 도판트가 트리스(1-페닐아이소퀴놀린)이리듐(III)(Ir(piq)₃), Ir(ppy)₂(coul), Ir(coul)₂ppy 또는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(ppy)₃)에서 선택되는 유기 발광 디바이스.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

백색 광을 생성하는 유기 발광 디바이스.

명세서

기술분야

본 발명은 인광 발광 층 및 2개의 인접한 여기자-차단 층을 포함하는 유기 발광 디바이스(OLED) 또는 유기 전자 발광(EL) 디바이스에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 유기 발광 디바이스(OLED) 또는 유기 전자발광(EL) 디바이스는 수십년동안 알려져 왔지만, 이들의 성능 한계는 많은 용도에서 장애를 나타내고 있다. 가장 단순한 형태로, OLED는 정공 주입을 위한 애노드, 전자 주입을 위한 캐소드, 및 전하 재조합 및 빛의 방출을 지지하기 위해 이들 전극 사이에 삽입된 유기 매질을 포함한다. 초기 OLED의 대표적인 예는 [RCA Review, 30, 322 (1969), "Double Injection Electroluminescence in Anthracene"] 및 미국 특허 제3,172,862호; 제3,173,050호, 및 제3,710,167호에서 발견할 수 있다. 이들 디바이스에서 일반적으로 다환상 방향족 탄화수소로 구성된 유기 층은 매우 두껍다($1\mu\text{m}$ 초과). 결론적으로, 작동 전압은 매우 높아서 종종 100V를 초과한다.
- [0003] 보다 최근의 OLED는 애노드와 캐소드 사이에 매우 얇은 층(예를 들면 $1.0\mu\text{m}$ 미만)을 함유하는 유기 EL 매질을 포함한다. 본원에서 용어 "유기 EL 매질"은 애노드와 캐소드 사이의 층을 포함한다. 두께를 감소시키면 유기 층의 저항이 감소되고 디바이스가 훨씬 더 낮은 전압에서 작동할 수 있게 한다. Tang(Tang)의 미국 특허 제 4,356,429호에 처음 개시된 기본적인 2층 OLED 구조에서는, 애노드에 인접한 EL 매질의 한 유기 층이 정공을 수송하도록 특정하게 선택되고, 따라서 정공 수송 층(HTL)로서 언급되며, 다른 유기 층은 전자를 이동하도록 특정하게 선택되고, 전자 수송 층(ETL)으로서 언급된다. 유기 EL 매질 내에서 주입된 정공과 전자의 재조합은 효율적인 전자발광을 생성한다.
- [0004] 2층 OLED 구조에 근거하여, 교차 층 구조를 갖는 다수의 OLED가 개시되어 있다. 예를 들면 [Adachi et al., "Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure", Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269 (1988)] 및 [Tang et al., "Electroluminescence of Doped Organic Thin Films", Journal of Applied Physics, 65, 3610 (1989)]에 개시된 것과 같은, HTL과 ETL 사이에 유기 발광 층(LEL)을 함유하는 3층 OLED가 있다. LEL은 공통적으로 게스트 물질(이는 다르게는 도판트로 공지되어 있다)로 도핑된 호스트 물질을 포함한다. 또한, 추가의 작용성 층, 예를 들면 정공 주입 층(HIL), 전자 주입 층(EIL), 전자-차단 층(EBL) 또는 정공 차단 층(HBL)을 디바이스에 함유하는 다른 다층 OLED가 있다. 이들 새로운 구조는 개선된 디바이스 성능을 생성한다.
- [0005] 많은 발광 물질은 인광에 의해 이들의 여기된 단일항 상태에서 나온 빛을 방출한다. OLED에서 형성된 여기자가 이들의 에너지를 도판트의 단일항 여기된 상태로 전달할 때 여기된 단일항 상태가 생성될 수 있다. 그러나, OLED에서 생성된 여기자의 25%만이 단일항이다. 나머지 여기는 삼중항이고, 이는 이의 에너지를 도판트로 쉽게 전달하여 도판트의 단일항 여기된 상태를 생성할 수 없다. 이로 인해 여기자의 75%가 발광 과정에서 사용되지 않으므로, 효율이 크게 손실된다.
- [0006] 도판트가 에너지가 충분히 낮은 삼중항 여기된 상태를 갖는다면, 삼중항 여기자는 이의 에너지를 도판트로 전달할 수 있다. 도판트의 삼중항 상태가 방출성이면 이는 인광에 의해 빛을 생성할 수 있다. 많은 경우, 단일항 여기는 또한 이의 에너지를 동일한 도판트의 가장 낮은 단일항 여기된 상태로 전달할 수 있다. 단일항 여기된 상태는 종종 시스템간 교차 공정에 의해 방출성 삼중항 여기 상태로 이완될 수 있다. 호스트와 도판트를 적절히 선택함으로써, OLED에서 생성된 단일항 및 삼중항 여기 둘 모두로부터 에너지가 수집될 수 있다. 발광 기작이 인광인 EL을 묘사하는데 종종 전자인광이라는 용어가 이용되고; 전자인광을 생성하는 OLED를 묘사하는데 인광 OLED라는 용어가 이용된다.
- [0007] 디바이스 구조 투시도로부터, 인광 OLED에서 개선된 양자 효율을 달성하기 위해, 정공 차단층 또는 전자 차단층 중 하나인 차단층이 캐리어와 여기자를 발광 층 내부에 한정하는데 이용된다. 예를 들면 발도(Baldo) 등의 미국 특허 제6,097,147호는 인광 OLED에서 발광층과 전자 수송 층 사이에 바토쿠프리온(BCP)과 같은 정공 차단층을 형성함을 개시한다. 톰슨(Thompson) 등의 미국 특허 제6,951,694호는 순수한 정공 및 인광 도판트를 갖는 전자 차단 층 및 발광 층을 포함하는 인광 OLED를 개시하고 있다. 정공 수송 층과 발광 층 사이에 전자 차단층을 삽입함으로써 전자 누출이 제거될 수 있고, 따라서 발광 효율이 증가된다. *Fac*-트리스(1-페닐피라졸라토, $\text{N},\text{C}^{2'}$)이리듐(III)(Irppz) 및 이리듐(III)비스(1-페닐피라졸라토, $\text{N},\text{C}^{2'}$)(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타다이오네이토-0,0)(ppz₂Ir(dpm))이 적합한 전자 차단 물질로서 개시되어 왔다.
- [0008] 최근, 콘다코바(Kondakova) 등의 미국 특허 출원 제2006/134,460A1호는 여기자-차단 층, 및 하나 이상의 인광 도판트와 함께 하나 이상의 정공 수송 호스트 및 하나 이상의 전자 수송 호스트를 갖는 보조-호스트 발광 층을 포함하는 인광 OLED를 개시한다. 디바이스에서 여기자-차단 층은 애노드 측면 상의 발광 층에 인접하여 2.5eV

이상의 삼중항 에너지를 갖는 정공 수송 물질을 포함한다.

[0009] 이들 모든 발전에도 불구하고, 인광 OLED의 양자 효율 및 작동 수명을 추가로 개선시킬 필요가 있다.

[0010] 발명의 요약

[0011] 비록, 정공 수송 층과 인광 발광 층 사이의 여기자 차단 층이 여기자가 정공 수송 층으로 분산되는 것을 효과적으로 차단할 수 있고, 인광 OLED에서 양자 효율을 증가시킬 수 있지만, 정공 수송 층과 인광 발광 층 사이의 단 하나의 여기자 차단 층만으로는 발광 층으로부터 정공 수송 층으로의 단일항 여기 확산을 완전히 차단할 수는 없다. 이는 또한 발광 층으로부터 정공 수송 층으로의 삼중항 여기자 확산을 완전히 차단하지 못할 수 있다. 결과적으로, 인광 OLED의 전자발광은 부분적으로 급냉되고, 작동 수명에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 인광 OLED의 양자 효율을 개선시키는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 인광 OLED의 작동 수명을 개선시키는 것이다.

[0014] 이들 목적은 a) 애노드; b) 캐소드; c) 애노드와 캐소드 사이에 위치한 정공 수송 층; d) 정공 수송 층과 캐소드 사이에 위치하고, 하나 이상의 호스트 및 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 인광 발광 층; e) 정공 수송 층과 인광 발광 층 사이에 위치하고, 인광 발광층의 호스트의 삼중항 에너지보다 더 큰 삼중항 에너지를 갖는, 제 1 여기자 차단 층; 및 f) 제 1 여기자 차단 층과 인광 발광 층 사이에 배치되고, 인광 발광 층과 접촉하고, 제 1 여기자 차단 층의 삼중항 에너지보다 더 적은 삼중항 에너지를 갖는, 제 2 여기자 차단 층을 포함하는 유기 발광 디바이스에 의해 달성된다.

[0015] 본 발명은 제 1 여기자 차단 층과 발광 층 사이에 제 2 여기자 차단 층을 삽입하여 여기자 차단 효과를 추가로 개선시킨다. 본 발명의 이점은 제 2 여기자 차단 층을 갖는 인광 OLED가 개선된 양자 효율 및 작동 수명을 갖는 전자인광을 생성할 수 있다는 점이다.

발명의 상세한 설명

[0041] 본 발명은 작은 분자 물질, 다량체 물질, 중합체 물질 또는 이의 조합을 이용하는 많은 OLED 배열에서 이용될 수 있다. 이들은 단일 애노드 및 캐소드를 갖는 매우 단순한 구조로부터 보다 복잡한 디바이스, 예를 들면 애노드와 캐소드의 대각선 배열이 픽셀을 형성하는 패시브 매트릭스 디스플레이 및 각각의 픽셀이 예를 들면 박막 트랜지스터(TFT)를 이용하여 독립적으로 제어되는 액티브 매트릭스 디스플레이까지를 포함한다. 본 발명이 성공적으로 실시되는 유기 층의 다수의 배열이 있다.

[0042] 본 발명에 따른, 특히 소분자 디바이스에 적합한 전형적인 구조가 도 1에 도시되어 있다. 도 1에서 OLED(1)는 애노드(110), HIL(120), HTL(130), 제1 여기자 차단 층(141), 제 2 여기자 차단 층(142), 인광 LEL(150), ETL(170), EIL(180) 및 캐소드(190)를 포함한다. OLED(100)는 한쌍의 전극인 애노드(110)와 캐소드(190) 사이의 전압/전류 공급원에 의해 생성되는 전기 포텐셜을 인가함으로써 작동될 수 있다. 도 2에는 본 발명에 따라 제조된 OLED의 또다른 양태인 OLED(200)가 도시되어 있다. 도 2의 OLED(200)에는 HIL(120)과 EIL(180)이 없다는 점을 제외하고는 OLED(200)는 OLED(100)와 동일하다.

[0043] 비교예로서, 도 3 및 도 4에는 각각 종래 기술에 따라 제조된 OLED인 OLED(300) 및 OLED(400)가 도시되어 있다. 도 3의 OLED(300)는 애노드(110), HIL(120), HTL(130), 인광 LEL(150), ETL(170), EIL(180) 및 캐소드(190)를 포함한다. 도 4의 OLED(400)에는 HTL(130)과 인광 LEL(150) 사이에 배치된 여기자-차단 층(440)이 있다는 점을 제외하고는 OLED(400)는 OLED(300)와 동일하다. 종래 기술의 OLED와 본 발명에 따라 제조된 OLED의 차이점은 종래 기술의 OLED에는 제 2 여기자-차단 층이 없다는 것이다.

[0044] 전술된 OLED에 대한 추가의 논의가 용의해지도록, 여러 용어를 하기와 같이 논의한다.

[0045] 삼중항 에너지는 예를 들면 [S. L. Murov, I. Carmichael, and G. L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd ed. (Marcel Dekker, New York, 1993)]에 논의된 바와 같은 여러 수단중 임의의 것에 의해 측정될 수 있다. 그러나, 직접적인 측정은 종종 달성하기가 어려울 수 있다.

[0046] 단순하고 편리하도록, 화합물의 삼중항 상태는 본 발명을 위해서 계산되어야만 하고, 주어진 화합물의 삼중항 상태 에너지에 대한 계산된 값이 전형적으로는 실험 값으로부터의 일부 편차를 나타낼 수 있다. 계산된 삼중항 에너지 값이 이용가능하지 않은 경우, 실험적으로 측정된 값이 이용될 수 있다. 삼중항 에너지가 일부 상황에

서는 계산되지 않거나 정확하게 측정되지 않을 수 있기 때문에, 0.05 미만의 차이는 본 발명의 목적에서는 동일한 것으로 간주되어야만 한다.

- [0047] 분자에 대해 계산된 삼중항 상태 에너지는 분자의 바닥 상태 에너지($E(\text{gs})$)와 분자의 가장 낮은 삼중항 상태의 에너지($E(\text{ts})$)(이들 에너지는 둘 모두 eV 단위로 제시된다)의 차이로부터 유래된다. 이러한 차이는 $E(\text{ts}) - E(\text{gs})$ 의 결과를 실험적 삼중항 에너지와 비교하여 수득되는 실험적으로 유래된 상수에 의해 개질되고, 따라서, 삼중항 상태 에너지는 하기 수학식 1로 주어진다:

수학식 1

- [0048] $E(\text{t}) = 0.84 \times (E(\text{ts}) - E(\text{gs})) + 0.35$

- [0049] $E(\text{gs})$ 및 $E(\text{ts})$ 의 값은 가우시안(Gaussian) 98(펜실바니아주 피츠버그 소재의 가우시안 인코포레이티드)에 의해 실시되는 B3LYP를 이용하여 달성된다. B3LYP 방법을 이용하기 위한 기본 설정은 다음과 같다: MIDI!가 한정되는 모든 원자에 대한 MIDI!, 6-31G*에서 정의되지만 MIDI!에서는 정의되지 않은 모든 원자에 대한 6-31G*, 및 LACV3P 또는 LANL2DZ 기본 설정 중 하나 및 MIDI! 또는 6-31G*에서 정의되지 않은 원자에 대한 슈도포텐셜(LACV3P가 바람직한 방법이다). 임의의 나머지 원자의 경우, 임의의 공개된 기본 설정 및 슈도포텐셜을 이용할 수 있다. MIDI!, 6-31G* 및 LANL2DZ가 가우시안98 컴퓨터 코드에서 실행되도록 이용되고, LACV3P가 재규어(Jaguar) 4.1(오레곤주 포틀랜드 소재의 슈로딩거 인코포레이티드(Schrodinger Inc.))에서 실행되도록 이용된다. 각각의 상태의 에너지는 그 상태를 위한 최소 에너지 기하학에서 계산된다.

- [0050] 중합체 또는 다량체 물질의 경우, 추가의 단위체가 계산된 삼중항 에너지를 실질적으로 변화시키지 않도록 충분한 크기의 단량체 또는 다량체에 대한 삼중항 에너지를 계산하면 충분하다.

- [0051] 볼트 단위로 표현되고, E^{red} 의 약자로 표현되는 용어 "환원 포텐셜"은 전자에 대한 물질 친화성을 측정하고, 수가 더 커질수록(더 양성일 수록) 친화성이 더 크다. 물질의 환원 포텐셜은 편리하게는 주기적 전압 전류계(CV)에 의해 수득되고, 이는 SCE에 대해 측정된다. 물질의 환원 포텐셜의 측정은 다음과 같을 수 있다: 전기화학적 분석기(예를 들면 텍사스주 오스틴 소재의 CH 인스트루먼트 인코포레이티드(CH Instruments Inc.))에 의해 제조된 CHI660 전기화학적 분석기)를 이용하여 전기화학적 측정을 수행한다. CV 및 오스터영(Osteryoung) 구형과 전압전류계(SWV)를 이용하여 물질의 산화환원 성질을 특징지을 수 있다. 유리같은 탄소(GC) 디스크 전극($A=0.071\text{cm}^2$)을 작업 전극으로 이용한다. GC 전극은 $0.05\mu\text{m}$ 알루미늄 슬러리로 연마된 후, 탈이온수에서 2회 초음파 세척되고, 2회의 수 세척 사이에 아세톤으로 세정한다. 전극을 최종적으로 세척하고, 사용하기 전에 전기화학적 처리에 의해 활성화시킨다. 반대 전극으로 백금 와이어를 이용할 수 있고, SCE를 준-참고 전극으로 이용하여 표준 3-전극 전기화학적 전지를 완성한다. 아세토니트릴과 톨루엔의 혼합물(1:1 MeCN/톨루엔) 또는 메틸렌 클로라이드(MeCl_2)를 유기 용매 시스템으로 이용할 수 있다. 이용된 모든 용매는 매우 낮은 물 등급($<10\text{ppm}$ 물)이다. 지지 전해질, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAF)를 아이소프로판올 중에서 2회 재결정화시키고, 진공 하에서 3일동안 건조시켰다. 페로센(Fc)을 내부 표준으로서 이용할 수 있다($E^{\text{red}}_{\text{Fc}}: 1:1$ MeCN/톨루엔 중의 SCE에 대해 0.50V , $E^{\text{red}}_{\text{Fc}}: \text{MeCl}_2$, 0.1M TBAF 중의 SCE에 대해 0.55V , 이 두 값은 모두 페로세늄 라디칼 음이온의 환원을 기준으로 한다). 시험 용액을 고순도 질소 기체를 이용하여 약 15분간 퍼징하여 산소를 제거하고, 실험 과정동안 용액의 상부에 질소 블랭킷을 둔다. 모든 측정은 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 주위 온도에서 수행하였다. 대상 화합물이 불충분한 용해성을 갖는 경우, 당분야의 숙련자가 다른 용매를 선택하고 사용할 수 있다. 다르게는, 적합한 용매 시스템이 확인될 수 없는 경우, 전자 수용 물질을 전극 상에 침착시킬 수 있고, 개질된 전극의 환원 포텐셜이 측정될 수 있다.

- [0052] 유사하게, 볼트 단위로 표현되고 약자로서 E^{ox} 로 표시되는 용어 "산화 포텐셜"은 물질로부터 전자를 잃어버리는 능력을 측정하고, 값이 더 커질수록 전자를 잃어버리기 더 어렵다. 상기 논의된 바와 같은 CV는 또한 편리하게는 물질의 산화 포텐셜을 수득할 수 있다.

- [0053] 유기 물질의 가장 낮은 채워지지 않은 분자 오비탈(LUMO: Unoccupied Molecular Orbital)의 전자 에너지 수준은 유기 물질의 환원 포텐셜의 값에 근거하여 수득될 수 있다. LUMO 에너지와 E^{red} 사이의 관계는 다음과 같다:

수학식 2

$$\text{LUMO (eV)} = -4.8 - e \times (\text{E}^{\text{red}} \text{ vs. SCE} - \text{E}^{\text{red}}_{\text{Fc}} \text{ vs. SCE})$$

유사하게는, 유기 물질의 가장 높은 채워진 분자 오비탈(HOMO)의 전자 에너지 수준은 유기 물질의 산화 포텐셜의 값에 근거하여 수득될 수 있다. LUMO 에너지와 E^{ox} 와의 관계는 다음과 같다:

수학식 3

$$\text{HOMO (eV)} = -4.8 - e \times (\text{E}^{\text{ox}} \text{ vs. SCE} - \text{E}^{\text{red}}_{\text{Fc}} \text{ vs. SCE})$$

예를 들면 1:1 MeCN/톨루엔에서, 물질이 -2.0V의 SEC에 대한 E^{red} 및 1.0V의 SCE에 대한 E^{ox} 를 갖는 경우, 물질의 LUMO는 -2.3eV이고, 물질의 HOMO는 -5.3eV이다(1:1 MeCN/톨루엔 중의 SCE에 대해 0.50V의 $\text{E}^{\text{red}}_{\text{Fc}}$).

또한, 역 광전자 분광학(IPES)과 같은 LUMO 에너지를 측정하기 위한 다른 수단이 있는 경우, 자외선 광전자 분광계(UPS)와 같은 HOMO 에너지를 측정하기 위한 다른 수단이 있다. LUMO 에너지는 또한 측정된 HOMO 에너지에서 동일한 물질의 광학 밴드 갭을 뺀 값에 근거하여 추정된다.

달리 특정하게 규정되지 않으면, 분자 구조가 논의되는 경우, 용어 "치환된" 또는 "치환체"의 이용은 수소가 아닌 임의의 기 또는 원자를 의미한다. 달리 규정되어 있지 않으면, 치환가능한 수소를 함유하는 기(화합물 또는 착체 포함)가 언급되는 경우, 이는 또한 치환되지 않은 형태를 포함할 뿐만 아니라 또한, 치환체가 용도에 필요한 성질을 파괴하지 않는 한, 본원에 언급된 임의의 치환체 기를 갖는 치환된 유도체를 추가로 형성하고자 한다. 적합하게는, 치환체 기는 할로젠이거나, 또는 탄소, 규소, 산소, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 붕소 원자에 의해 분자의 나머지에 결합될 수 있다. 치환체는 예를 들면 할로젠, 예를 들면 클로로, 브로모 또는 플루오로; 니트로; 하이드록실; 시아노; 카복실; 또는 추가로 치환될 수 있는 기, 예를 들면 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, t-부틸, 3-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)프로필 및 테트라데실과 같이 직쇄 또는 분지쇄 또는 환상 알킬을 포함하는 알킬; 알케닐, 예를 들면 에틸렌, 2-부텐; 알콕시, 예를 들면 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 2-메톡시에톡시, sec-부톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에톡시, 및 2-도데실옥시에톡시; 아릴, 예를 들면 페닐, 4-t-부틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸; 아릴옥시, 예를 들면 페녹시, 2-메틸페녹시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시, 및 4-톨릴옥시; 카본아미도, 예를 들면 아세트아미도, 벤즈아미도, 부티르아미도, 테트라데칸아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸-페녹시)아세트아미도, 알파-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)부티르아미도, 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-석신이미도, N-나프탈이미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리디닐, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-이미다졸릴, 및 N-아세틸-N-도데실아미노, 에톡시카보닐아미노, 페녹시카보닐아미노, 벤질옥시카보닐아미노, 헥사데실옥시카보닐아미노, 2,4-다이-t-부틸페녹시카보닐아미노, 페닐카보닐아미노, 2,5-(다이-t-펜틸페닐)카보닐아미노, p-도데실-페닐카보닐아미노, p-톨릴카보닐아미노, 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-톨릴우레이도, N-(m-헥사데실페닐)우레이도, N,N-(2,5-다이-t-펜틸페닐)-N'-에틸우레이도, 및 t-부틸카본아미도; 설폰아미도, 예를 들면 메틸설폰아미도, 벤젠설폰아미도, p-톨릴설폰아미도, p-도데실벤젠설폰아미도, N-메틸테트라데실설폰아미도, N,N-다이프로필-설폰아미도, 및 헥사데실설폰아미도; 설폰아미도, 예를 들면 N-메틸설폰아미도, N-에틸설폰아미도, N,N-다이프로필설폰아미도, N-헥사데실설폰아미도, N,N-다이메틸설폰아미도, N-[3-(도데실옥시)프로필]설폰아미도, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)부틸]설폰아미도, N-메틸-N-테트라데실설폰아미도, 및 N-도데실설폰아미도; 카바모일, 예를 들면 N-메틸카바모일, N,N-다이부틸카바모일, N-옥타데실카바모일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)부틸]카바모일, N-메틸-N-테트라데실카바모일, 및 N,N-다이옥틸 카바모일; 아실, 예를 들면 아세틸, (2,4-다이-t-아밀페녹시)아세틸, 페녹시카보닐, p-도데실옥시페녹시카보닐, 메톡시카보닐, 부톡시카보닐, 테트라데실옥시카보닐, 에톡시카보닐, 벤질옥시카보닐, 3-펜타데실옥시카보닐, 및 도데실옥시카보닐; 설포닐, 예를 들면 메톡시설포닐, 옥틸옥시설포닐, 테트라데실옥시설포닐, 2-에틸헥실옥시설포닐, 페녹시설포닐, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설포닐, 메틸설포닐, 옥틸설포닐, 2-에틸헥실설포닐, 도데실설포닐, 헥사데실설포닐, 페닐설포닐, 4-노닐페닐설포닐, 및 p-톨릴설포닐; 설포닐옥시, 예를 들면 도데실설포닐옥시, 및 헥사데실설포닐옥시; 설피닐, 예를 들면 메틸설피닐, 옥틸설피닐, 2-에틸헥실설피닐, 도데실설피닐, 헥사데

실설편, 페닐설편, 4-노닐페닐설편, 및 p-톨릴설편; 티오, 예를 들면 에틸티오, 옥틸티오, 벤질티오, 테트라데실티오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸티오, 페닐티오, 2-부톡시-5-t-옥틸페닐티오, 및 p-톨릴티오; 아실옥시, 예를 들면 아세틸옥시, 벤조일옥시, 옥타데카노일옥시, p-도데실아미도벤조일옥시, N-페닐카바모일옥시, N-에틸카바모일옥시, 및 사이클로헥실카보닐옥시; 아민, 예를 들면 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이 에틸아민, 도데실아민; 이미노, 예를 들면 1(N-페닐이미도)에틸, N-석신이미도 또는 3-벤질하이단토이닐; 포스 페이트, 예를 들면 다이메틸포스페이트 및 에틸부틸포스페이트; 포스파이트, 예를 들면 다이에틸 및 다이헥실포 스파이트; 헤테로사이클릭 기, 헤테로사이클릭 옥시 기 또는 헤테로사이클릭 티오 기(이들 각각은 치환될 수 있 고, 탄소 원자 및 산소, 질소, 황, 인 또는 붕소를 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하 는 3 내지 7원 헤테로사이클릭 고리를 함유하고, 예를 들면 2-푸릴, 2-티에닐, 2-벤즈이미다졸릴옥시 또는 2-벤 조티아졸릴이다); 4차 암모늄, 예를 들면 트라이에틸암모늄; 4차 포스포늄, 예를 들면 트라이페닐포스포늄; 및 실릴옥시, 예를 들면 트라이메틸실릴옥시일 수 있다.

[0060] 필요한 경우, 치환체는 그 자체로는 개시된 치환체 기로 1회 이상 추가로 치환될 수 있다. 사용된 특정한 치환 체는 특정한 용도에 바람직한 필요한 성질을 달성하도록 당분야의 숙련자에 의해 선택될 수 있고, 예를 들면 전 자 당김 기, 전자-공여 기, 및 입체 기를 포함할 수 있다. 분자가 2개 이상의 치환체를 가질 수 있는 경우, 달 리 규정되어 있지 않은 한, 치환체는 함께 연결되어 융합 고리와 같은 고리를 형성할 수 있다. 일반적으로 상 기 기 및 이의 치환체는 48개 이하의 탄소 원자, 전형적으로 1 내지 36개의 탄소 원자 및 일반적으로 24개 미만 의 탄소 원자를 갖는 것들을 포함할 수 있지만, 선택된 특정한 치환체에 따라 더 큰 수도 가능하다.

[0061] 특정한 기가 전자 공여성인지 전자 수용성인지를 측정하는 것은 당해 분야의 기술 범위 이내이다. 전자 공여 및 수용성의 가장 흔한 측정법은 해밋(Hammett) σ 값에 의한 것이다. 수소는 0의 해밋 σ 값을 갖고, 전자 공여 기는 음의 해밋 σ 값을 갖고, 전자 수용 기는 양의 해밋 σ 값을 갖는다. 본원에 참고로 인용된 [Lange's handbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 to 3-138]에는 흔히 보는 많은 기의 해밋 σ 값이 열거되어 있다. 해밋 σ 값은 페닐 고리 치환에 근거하여 할당되지만, 이들은 정성적으로 선 택되는 전자 공여 및 수용 기에 대한 실질적 지침을 제공한다.

[0062] 적합한 전자 공여 기는 -R', -OR', 및 -NR'(R'')(여기서, R'은 탄소수 6 이하의 탄화수소이고, R''은 수소 또는 R'이다)이다. 전자 공여 기의 특정한 예는 메틸, 에틸, 페닐, 메톡시, 에톡시, 페녹시, -N(CH₃)₂, -N(CH₂CH₃)₂, -NHCH₃, -N(C₆H₅)₂, -N(CH₃)(C₆H₅) 및 -NHC₆H₅를 포함한다.

[0063] 적합한 전자 수용 기는 시아노, 탄소수 10 이하의 α -할로알킬, α -할로알콕시, 아미도, 설폰, 카보닐, 카보 닐옥시 및 옥시카보닐 치환체를 함유하는 군에서 선택될 수 있다. 특정한 예는 -CN, -F, -CF₃, -OCF₃, -CONHC₆H₅, -SO₂C₆H₅, -COC₆H₅, -CO₂C₆H₅, 및 -OCOC₆H₅를 포함한다.

[0064] 전술된 용어는 하기 논의에서 종종 사용될 것이다. 하기는 도 1 내지 4에 도시된 OLED 양태를 위한 층, 물질 선택 및 가공 공정에 대한 설명이다.

[0065] 바람직한 EL 방출이 애노드로부터 보이는 경우, 애노드(110)는 대상 방출에 대해 투명하거나 실질적으로 투명해 야한다. 본 발명에서 이용되는 흔한 투명한 애노드 물질은 인듐-산화 주석(ITO), 인듐-산화 아연(IZO) 및 산화 주석이지만, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 산화 아연, 마그네슘-산화 인듐 및 니켈-산화 텅스텐을 포함하지만 이 로 제한되지는 않는 다른 금속 산화물도 작용할 수 있다. 이들 산화물에 추가하여, 질화 금속, 예를 들면 질화 갈륨 및 금속 셀레나이드, 예를 들면 아연 셀레나이드 및 금속 황화물, 예를 들면 황화 아연이 애노드(110)로서 사용될 수 있다. EL 방출이 단지 캐소드(190)를 통해서만 보이는 경우, 애노드의 전달 특성은 중요하지 않고, 투명하거나, 반투명하거나 또는 반사성인 임의의 전도성 물질이 사용될 수 있다. 이 용도에 예시적인 전도체는 금, 이리듐, 몰리브데늄, 팔라듐 및 백금을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 투명하거나 그렇지 않은 전 형적인 애노드 물질은 4.1eV 이상의 일 함수를 갖는다. 바람직한 애노드 물질은 흔히 증발, 스퍼터링, 화학적 증착 또는 전기화학적 수단과 같은 임의의 적합한 수단에 의해 침착된다. 애노드는 잘 공지된 포토리쓰그래피 공정을 이용하여 패터닝된다. 선택적으로, 단락을 감소시키거나 반사성을 개선시키기 위해 표면 조도를 감소시 키기 위해 다른 층을 적용하기 전에 애노드를 연마할 수 있다.

[0066] 항상 필요한 것은 아니지만, OLED에 HIL을 제공하는 것이 종종 유용하다. OLED중의 HIL(120)은 애노드로부터 HTL로의 정공 주입을 용이하게 하는 작용을 하고, 이에 의해 OLED의 구동 전압을 감소시킨다. HIL(120)에 이용 하기에 적합한 물질은 미국 특허 제4,720,432호에 개시된 바와 같은 포피린 화합물, 및 일부 방향족 아민, 예를 들면, 4,4',4''-트리스[(3-에틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(m-TDATA)를 포함하지만, 이로 제한되지는

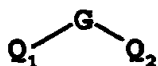
않는다. OLED에 유용한 것으로 보고된 다른 정공 주입 물질은 유럽 특허 출원 제0 891 121 A1호 및 제1 029 909 A1호에 개시되어 있다. 하기 논의된 방향족 3차 아민 또한 정공 주입 물질로서 유용할 수 있다. 다른 유용한 정공 주입 물질, 예를 들면 다이피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴녹살린헥사카보나이트릴은 미국 특허 제 2004/0113547A1호 및 제6,720,573호에 개시되어 있다. 또한, 미국 특허 제6,423,429호에 개시된 바와 같이 p-형 도핑된 유기 층이 HIL에 유용하다. 용어 "p-형 도핑된 유기 층"은 이 층이 도핑 후에 반전도성 성질을 갖고, 이 층을 통한 전기 전류가 실질적으로 정공에 의해 운반됨을 의미한다. 전도성은 도판트로부터 호스트 물질로의 정공 수송의 결과로서 전하-수송 복합체의 형성에 의해 제공된다.

[0067] HIL(120)의 두께는 0.1nm 내지 200nm, 바람직하게는 0.5nm 내지 150nm의 범위이다.

[0068] HTL(130)은 방향족 3차 아민과 같은 하나 이상의 정공 수송 물질을 함유하고, 여기서 방향족 3차 아민은 탄소 원자(이중 하나 이상이 방향족 고리의 부재이다)에만 결합되어 있는 하나 이상의 3가 질소 원자를 함유하는 화합물로서 이해된다. 한 형태에서, 방향족 3차 아민은 아릴아민, 예를 들면 모노아릴아민, 디아릴아민, 트리아릴아민 또는 중합성 아릴아민이다. 예시적인 단량체 트리아릴아민은 클러펠(Klupfel) 등의 미국 특허 제 3,180,730호에 예시되어 있다. 브랜틀리(Brantley) 등의 미국 특허 제3,567,450호 및 제3,658,520호는 하나 이상의 비닐 라디칼 또는 하나 이상의 활성 수소-함유 기로 치환된 다른 적합한 트리아릴아민을 개시한다.

[0069] 보다 바람직한 부류의 방향족 3차 아민은 미국 특허 제4,720,432호 및 미국 특허 제5,061,569호에 개시된 2개 이상의 방향족 3차 아민 잔기를 포함하는 것들이다. 이런 화합물은 하기 화학식 A로 대표되는 것들을 포함한다:

화학식 A



[0070]

[0071] 상기 식에서,

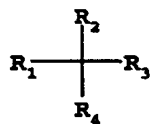
[0072] Q_1 및 Q_2 는 독립적으로 선택되는 방향족 3차 아민 잔기이고,

[0073] G는 연결기, 예를 들면 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 탄소-대-탄소 결합의 알킬렌 기이다.

[0074] 한 양태에서, Q_1 및 Q_2 중 하나 이상은 다환식 융합 고리 구조, 예를 들면 나프탈렌을 함유한다. G가 아릴 기이면, 이는 통상적으로 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프탈렌 잔기이다.

[0075] 화학식 A를 만족하고 2개의 트리아릴아민 잔기를 함유하는 트리아릴아민의 유용한 군은 하기 화학식 B로 표현된다:

화학식 B



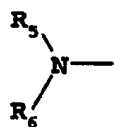
[0076]

[0077] 상기 식에서,

[0078] 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 완성하는 원자를 나타내고,

[0079] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 아릴 기이고, 이는 또한 하기 화학식 C로 표현되는 다이아릴 치환된 아미노 기로 치환된다:

화학식 C



[0080]

[0081]

상기 식에서,

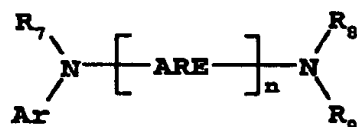
[0082]

R₅ 및 R₆은 독립적으로 선택된 아릴 기이다. 한 양태에서, R₅ 또는 R₆ 중 하나 이상은 다환상 융합 고리 구조, 예를 들면 나프탈렌을 함유한다.

[0083]

다른 부류의 방향족 3차 아민은 테트라아릴다이아민이다. 바람직한 테트라아릴다이아민은 예를 들면 상기 화학식 C로 표현되는 2개의 다이아릴아미노 기를 포함하고, 아릴렌 기에 의해 연결된다. 유용한 테트라아릴다이아민은 화학식 D로 표현되는 것들을 포함한다:

화학식 D



[0084]

[0085]

상기 식에서,

[0086]

각각의 ARE는 독립적으로 선택된 아릴렌 기, 예를 들면 페닐렌 또는 안트라센 잔기이고,

[0087]

n은 1 내지 4의 정수이고,

[0088]

Ar, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 선택된 아릴 기이다.

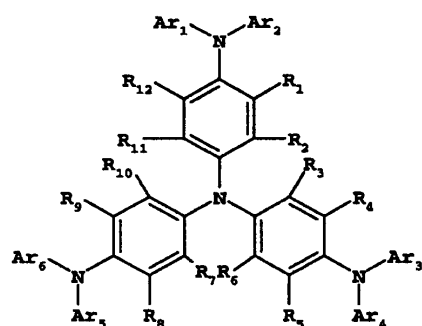
[0089]

전형적인 양태에서, Ar, R₇, R₈ 및 R₉중 하나 이상은 다환상 융합 고리 구조, 예를 들면 나프탈렌이다.

[0090]

정공 수송 물질의 다른 부류는 하기 화학식 E의 물질을 포함한다:

화학식 E



[0091]

[0092]

화학식 E에서, Ar₁ 내지 Ar₆은 독립적으로 방향족 기, 예를 들면 페닐 기 또는 톨릴 기를 나타낸다.

[0093]

R₁ 내지 R₁₂는 독립적으로 수소를 나타내거나 독립적으로 선택된 치환기, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알킬 기, 아릴 기, 치환된 아릴기이다.

[0094]

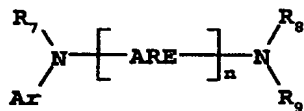
전술된 화학식 A, B, C, D 및 D의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 잔기는 또한 각각 치환될 수 있다. 전형적인 치환체는 알킬 기, 알콕시 기, 아릴 기, 아릴옥시 기, 할로젠, 예를 들면 플루오라이드, 클로라이드 및 브로마이드를 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 잔기는 약 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 사이클로알킬 잔기는 전형적으로 3 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유하지만, 전형적으로 5, 6 또는 7개의 고리 탄소 원자를 함유하며, 예를 들면 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 고리 구조이다. 아릴 및 아릴렌 잔기는 전

형적으로 페닐 및 페닐렌 잔기이다.

- [0095] HTL은 단일 방향족 3차 아민 화합물 또는 이의 혼합물로 형성된다. 특히, 테트라아릴다이아민, 예를 들면 화학식 D의 테트라아릴다이아민과 조합된, 화학식 B를 만족하는 트리아릴아민과 같은 트리아릴아민을 이용할 수 있다. 트리아릴아민을 테트라아릴다이아민과 조합하여 이용하는 경우, 테트라아릴다이아민은 트리아릴아민과 전자 주입 및 수송 층 사이에 삽입된 층으로서 위치한다. 방향족 3차 아민은 또한 정공 주입 물질로서 유용하다. 유용한 방향족 3차 아민의 예는 다음과 같다:
- [0096] 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)사이클로헥산;
- [0097] 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산;
- [0098] 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- [0099] 2,6-비스(다이-p-톨릴아미노)나프탈렌;
- [0100] 2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;
- [0101] 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;
- [0102] 2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아민]플루오렌;
- [0103] 4-(다이-p-톨릴아미노)-4'-[4(다이-p-톨릴아미노)-스티릴]스티렌;
- [0104] 4,4'-비스(다이페닐아미노)콰드리페닐;
- [0105] 4,4"-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- [0106] 4,4'-비스[N-(1-코로네닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0107] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB);
- [0108] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB);
- [0109] 4,4"-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐;
- [0110] 4,4'-비스[N-(2-나프타세닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0111] 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0112] 4,4'-비스[N-(2-페릴레닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0113] 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0114] 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0115] 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0116] 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]바이페닐(TPD);
- [0117] 4,4'-비스[N-(8-플루오란테닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0118] 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0119] 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐;
- [0120] 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피레닐)아미노]바이페닐;
- [0121] 4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(m-TDATA);
- [0122] 비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메탄;
- [0123] N-페닐카바졸;
- [0124] N,N'-비스[4-([1,1'-바이페닐]-4-일페닐아미노)페닐]-N,N'-다이-1-나프탈레닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0125] N,N'-비스[4-(다이-1-나프탈레닐아미노)페닐]-N,N'-다이-1-나프탈레닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0126] N,N'-비스[4-[(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐]-N,N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;

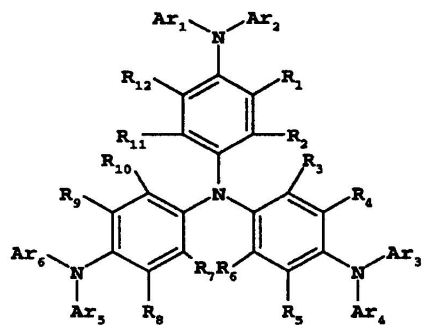
- [0127] N,N-비스[4-(다이페닐아미노)페닐]-N',N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0128] N,N'-다이-1-나프탈레닐-N,N'-비스[4-(1-나프탈레닐페닐아미노)페닐]-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0129] N,N'-다이-1-나프탈레닐-N,N'-비스[4-(2-나프탈레닐페닐아미노)페닐]-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민;
- [0130] N,N,N-트라이(p-톨릴)아민;
- [0131] N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0132] N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0133] N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0134] N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐; 및
- [0135] N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4"-다이아미노-p-터페닐.
- [0136] 유용한 정공 수송 물질의 다른 부류는 유럽 특허 제1 009 041호에 개시된 다환상 방향족 화합물을 포함한다. 다량체 물질을 포함하는 2개 이상의 아민 기를 갖는 3차 방향족 아민이 사용될 수 있다. 또한, 폴리(N-비닐카바졸)(PVK), 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 및 공중합체, 예를 들면 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(이는 또한 PEDOT/PSS라 불린다)를 포함하는 중합성 정공-수송 물질이 이용된다.
- [0137] HTL(130)의 두께는 5nm 내지 200nm, 바람직하게는 10nm 내지 150nm의 범위이다.
- [0138] 제 1 EXBL(141)은 인광 도판트(또는 인광 이미터)를 이용하는 OLED에서 유용하다. 애노드 측 상에서 인광 LEL에 인접하게 위치된 경우, 이는 이 층을 통해 애노드 측면으로 빠져나지 않고 삼중항 여기를 한정하는 것을 돕는다. 제 1 EXBL이 삼중항 여기를 한정할 수 있으려면, 이 층의 물질이 인광 LEL(LEL(150)은 이후에 논의될 것이다) 중의 호스트 물질의 삼중항 에너지를 초과하는 삼중항 에너지를 가져야만 한다. 일부 경우, 전자가 LEL로부터 제 1 EXBL(141)로 빠져나가는 것을 차단함으로써 제 1 EXBL(141)이 또한 전자-정공 재조합 사건을 LEL로 한정하는 것을 돕는 것이 바람직하다.
- [0139] 높은 삼중항 에너지를 갖는 것에 추가하여, 제 1 EXBL은 정공을 LEL로 전달할 수 있어야만 한다. 따라서, 정공 수송 물질은 제 1 EXBL에 이용되는 것이 바람직하다. 제 1 EXBL에 이용하기 위한 정공 수송 물질은 HTL(130)에 이용되는 정공 수송 물질과 동일하거나 상이할 수 있고, 단 정공 수송 물질의 삼중항 에너지가 인광 LEL(150) 중의 호스트의 삼중항 에너지보다 더 크다.
- [0140] 제 1 EXBL에서 이용된 여기자-차단 물질은 하나 이상의 트리아릴아민 기를 함유하는 화합물로부터 선택될 수 있고, 이들 화합물의 삼중항 에너지는 인광 LEL 중의 호스트의 삼중항 에너지를 초과한다. 이런 삼중항 에너지 요구조건을 만족하기 위해서, 상기 화합물은 방향족 축합 고리(예를 들면 나프탈렌)를 함유하지 않아야만 한다.
- [0141] 본 발명에서 여기자-차단 물질로서 작용하는 치환된 트리아릴아민은 하기 화학식 F를 갖는 화합물로부터 선택될 수 있다:

화학식 F



- [0142]
- [0143] 화학식 F에서, Are는 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고,
- [0144] R₁ 내지 R₄는 독립적으로 선택된 아릴 기이고,
- [0145] 단, Are 및 R₁ 내지 R₄는 방향족 탄화수소 축합 고리를 포함하지 않고,
- [0146] n은 1 내지 4의 정수이다.
- [0147] 한 적합한 양태에서, 여기자-차단 물질은 이전에 논의된 화학식 E의 물질을 포함한다:

[0148] 화학식 E



[0149]

[0150] 상기 식에서,

[0151] Ar₁ 내지 Ar₆은 독립적으로 방향족 기, 예를 들면 페닐 기 또는 톨릴 기를 나타내고,

[0152] R₁ 내지 R₁₂는 독립적으로 수소를 나타내거나 독립적으로 선택된 치환기, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알킬 기, 아릴 기 또는 치환된 아릴 기이고,

[0153] 단, R₁ 내지 R₁₂ 및 Ar₅ 내지 Ar₁₀은 방향족 탄화수소 축합 고리를 함유하지 않는다.

[0154] 제 1 EXBL(141)에 유용한 물질의 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다:

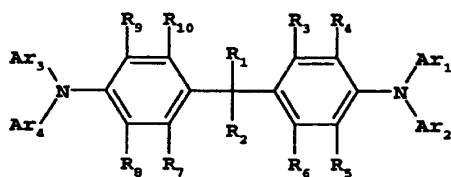
[0155] 4,4',4''-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(MTDATA);

[0156] 4,4',4''-트리스(N,N-다이페닐-아미노)트라이페닐아민(TDATA);

[0157] N,N-비스[2,5-다이메틸-4-[(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐]-2,5-다이메틸-N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐-1,4-벤젠다이아민.

[0158] 한 바람직한 양태에서, 여기자-차단 층의 물질은 하기 화학식 G에서 선택된다:

화학식 G



[0159]

[0160] 화학식 G에서, R₁ 및 R₂가 치환체를 나타내고, 단 R₁ 및 R₂가 함께 고리를 형성할 수 있다. 예를 들면, R₁ 및 R₂가 메틸 기일 수 있거나 함께 연결되어 사이클로헥실 고리를 형성할 수 있다. Ar₁ 내지 Ar₄는 독립적으로 선택된 방향족 기, 예를 들면 페닐 기 또는 톨릴 기를 나타낸다. R₃ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴 기를 나타낸다. 한 바람직한 양태에서, R₁, R₂, Ar₁ 내지 Ar₄ 및 R₃ 내지 R₁₀은 융합된 방향족 고리를 함유하지 않는다.

[0161] 이런 물질의 일부 비-제한적인 예는 다음과 같다:

[0162] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)사이클로헥산(TAPC);

[0163] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)사이클로펜탄;

[0164] 4,4'-(9H-플루오렌-9-일리덴)비스[N,N-비스(4-메틸페닐)-벤젠아민];

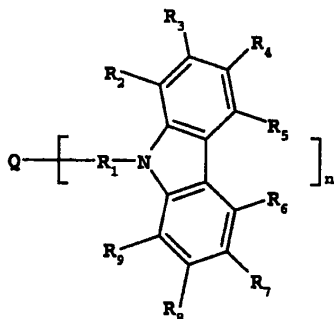
[0165] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-4-페닐사이클로헥산;

[0166] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-4-메틸사이클로헥산;

[0167] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-3-페닐프로판;

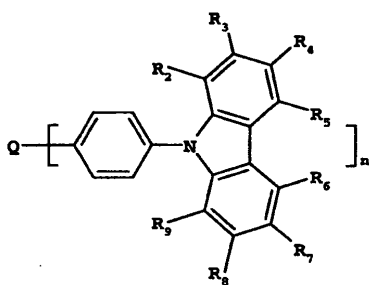
- [0168] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄;
 [0169] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)에탄;
 [0170] 4-(4-다이에틸아미노페닐)트라이페닐메탄;
 [0171] 4,4'-비스(4-다이에틸아미노페닐)다이페닐메탄.
 [0172] 한 적합한 양태에서, 여기자-차단 물질은 화학식 H의 물질을 포함한다:

화학식 H



- [0173]
 [0174] 상기 식에서,
 [0175] n은 1 내지 4의 정수이고,
 [0176] Q는 N, C, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고,
 [0177] R1은 페닐, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페닐, 아릴 또는 치환된 아릴이고,
 [0178] R2 내지 R9는 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이고,
 [0179] 단, R2 내지 R9는 방향족 탄화수소 축합 고리를 함유하지 않는다.
 [0180] 여기자-차단 물질이 하기 화학식 I에서 선택되는 것이 추가로 바람직하다:

화학식 I

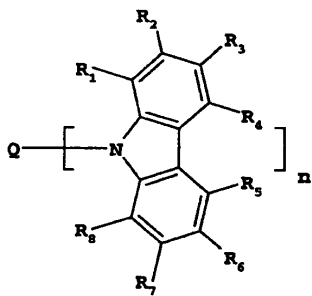


- [0181]
 [0182] 상기 식에서,
 [0183] n은 1 내지 4의 정수이고,
 [0184] Q는 N, C, 아릴 또는 치환된 아릴이고,
 [0185] R2 내지 R9는 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸이고, 단 R2 내지 R9는 방향족 탄화수소 축합 고리를 함유하지 않는다.
 [0186] 이런 물질의 일부 비한정적인 예는 다음과 같다:
 [0187] 4-(9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민(TCTA);
 [0188] 4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4(3-페닐-9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민;

[0189] 9,9'-[5'-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐][1,1':3',1"-터페닐]-4,4"-다이일]비스-9H-카바졸.

[0190] 한 적합한 양태에서, 여기자-차단 물질은 하기 화학식 J의 물질을 포함한다:

화학식 J



[0191]

[0192] 상기 식에서,

[0193] n은 1 내지 4의 정수이고,

[0194] Q는 페닐, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페닐, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고,

[0195] R₁ 내지 R₈은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이고,

[0196] 단, R₁ 내지 R₈은 방향족 탄화수소 융합 고리를 함유하지 않는다.

[0197] 적합한 물질의 비한정적 예는 다음과 같다:

[0198] 9,9'-(2,2'-다이메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스-9H-카바졸 (CDBP);

[0199] 9,9'-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이일비스-9H-카바졸 (CBP);

[0200] 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸 (mCP);

[0201] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스-9H-카바졸;

[0202] 9,9',9''-(1,3,5-벤젠트라이일)트리스-9H-카바졸;

[0203] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민];

[0204] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민;

[0205] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민];

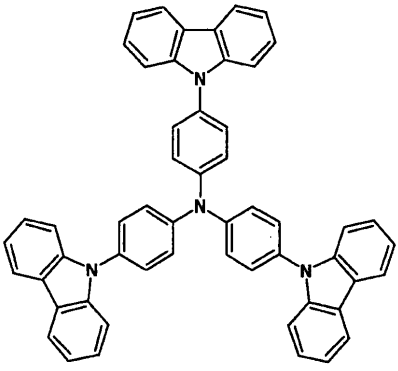
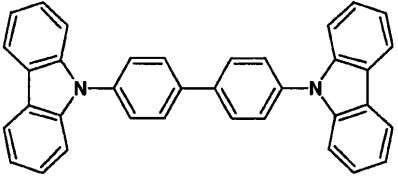
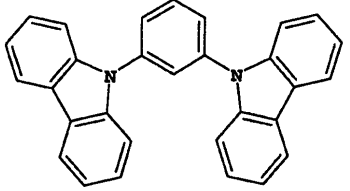
[0206] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민;

[0207] 9-페닐-9H-카바졸.

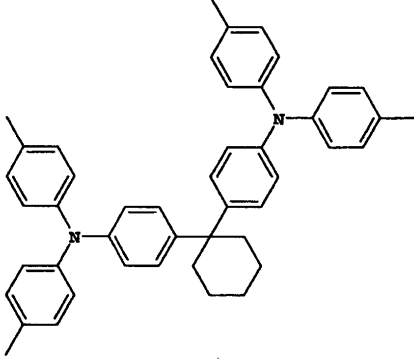
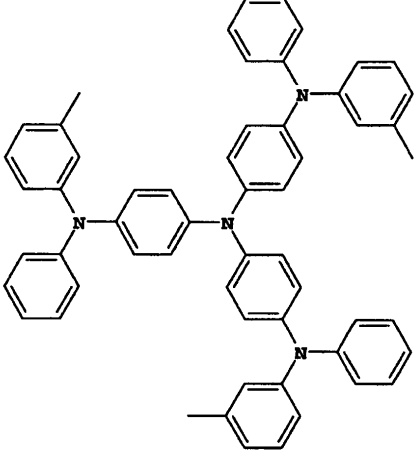
[0208] 제 1 EXBL에 이용되는 여기자-차단 물질을 위한 요구조건을 만족하는 정공-수송 물질의 예는 TCTA이고, 제 1 EXBL에 이용되는 여기자-차단 물질에 대한 요구 조건을 만족하는데 실패한 정공 수송 물질의 예는 NPB이다.

[0209] 하기 표는 인광 OLED에서 여기자-차단 물질로서 이용하기에 적합한 정공 수송 물질의 일부 대표적인 구조의 HOMO 에너지, LUMO 에너지, 산화환원 포텐셜(볼트 단위) 및 삼중항 에너지를 열거하고 있다. 모든 값은 달리 언급되지 않으면 eV 단위로 표현되어 있다.

[0210] 여기자-차단 물질(EXBM)

식별자	HOMO 에너지	LUMO 에너지	삼중항 에너지	구조
EXBM-1 (TCTA)	-5.43	-1.88	2.85	 <p>$E^{\text{ox}} = 1.3; E^{\text{red}} = -2.50$</p>
EXBM-2 (CBP)	-5.58	-2.13	2.67	 <p>$E^{\text{ox}} = 1.3; E^{\text{red}} = -2.34$</p>
EXBM-3 (MCP)	-5.68	-1.75	3.15	

[0211]

EXBM-4	-5.15	-1.30	2.95	
EXBM-5 (m-TDATA)	-4.93	-1.91	2.65	

[0212]

- [0213] 제1 EXBL(141)은 1 내지 50nm 두께일 수 있고, 적합하게는 2 내지 20nm 두께이다. 제 1 EXBL은 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있고, 블렌드로서 침착되거나 또는 개별적인 층으로 나누어질 수 있다.
- [0214] 하나 이상의 물질이 제1 EXBL에 존재하는 경우, 전체 층의 삼중항 에너지는 주 물질의 삼중항 에너지와 동일한 것으로 간주된다. 둘 이상의 물질이 동일한 양으로 존재하는 경우, 층의 삼중항 에너지는 인광 호스트의 삼중항 에너지에 비해 가장 낮은 삼중항 에너지를 갖는 물질의 삼중항 에너지와 대략 동일한 것으로 간주된다.
- [0215] 비록 제 1 EXBL(141)이 HTL(130)으로의 분산으로부터 여기자를 효과적으로 차단할 수 있고, 인광 OLED에서 양자 효율을 증가시킬 수 있지만, 단 하나의 여기자-차단 층만으로는 인광 LEL(150)으로부터 HTL(130)로의 여기자 확산을 충분히 차단시킬 수 없음을 발견하였다. 따라서, 제2 EXBL(142)은 인광 도판트를 이용하는 OLED에서 매우 유용하다. 제2 EXBL(142)은 애노드 측면 상에서 인광 LEL(150)과 접촉하도록 배치되고, 이는 삼중항 여기자를 LEL로 한정하는 것을 돕는다. 제2 EXBL이 삼중항 여기를 한정할 수 있도록 하기 위해서, 이 층의 물질은 인광 도판트의 삼중항 에너지를 초과하는 삼중항 에너지를 가져야만 한다. 달리 말하자면, 제2 EXBL층의 임의의 물질의 삼중항 에너지 수준이 인광 도판트의 삼중항 에너지 수준보다 낮으면, 종종 물질은 LEL에서 여기된 상태를 급냉시킬 것이고, 디바이스 휘도 효율은 감소될 것이다. 더욱이, 제2 EXBL(142)에 이용되는 여기자 차단 물질이 제 1 EXBL(141)에 이용되는 여기자-차단 물질의 삼중항 에너지보다 더 낮은 삼중항 에너지를 가져서 바람직하지 않은 여기자 확산 조건을 생성해야만 한다. 그 결과, 제2 EXBL(142)은 여기자-차단 효과를 개선시키고, 정공 수송 층으로부터의 발광을 제거한다.
- [0216] 제 2 여기자-차단 층이 제 1 여기자-차단 층의 여기자-차단 효과를 개선시키는 것이 바람직하다. 이는 정공 수송 층으로부터의 발광의 임의의 상당한 양을 제거할 수 있어야만 한다. 정공 수송 층으로부터의 발광은 바람직한 여기자가 발광 층에 함유되어 있지 않다는 사실을 나타내기 때문에 바람직하지 않고, 따라서, 의도된 발광의 전반적인 강도를 감소시킨다.
- [0217] 제 2 EXBL은 정공을 인광 LEL(150)로 수송할 수 있어야만 하기 때문에, 제2 EXBL은 바람직하게는 제1 EXBL(141)의 산화 포텐셜보다 더 적지 않은 산화 포텐셜을 갖거나, 또는 제 2 EXBL(142)의 HOMO(가장 높은 채워진 분자 오비탈) 수준이 제 1 EXBL(141)보다 높지 않아야 한다. 유사하게, 제2 EXBL(142)은 바람직하게는 인광 LEL(150)의 산화 포텐셜보다 더 큰 산화 포텐셜을 갖거나, 또는 제2 EXBL(142)의 HOMO 수준이 인광 LEL(150)보다 더 높다. 이런 방식으로, 애노드로부터 주입된 정공은 제1 EXBL(141)로부터 제2 EXBL(142)로 쉽게 수송된 후 인광 LEL(150)로 쉽게 수송될 수 있다.
- [0218] LEL에서 나온 전자가 제2 EXBL(142)로 탈출하는 것을 차단함으로써 제2 EXBL(142)이 또한 전자-정공 재조합 사건을 LEL로 한정하는 것을 돕는 것이 바람직하다. 따라서, 제2 EXBL(142)은 인광 LEL(150)의 호스트의 환원 포텐셜보다 낮은 환원 포텐셜을 갖거나, 또는 제 2 EXBL(142)의 LUMO(가장 낮은 채워지지 않은 분자 오비탈)은 LEL(150)보다 더 높고, 전공 에너지 레벨에 더 가깝다. 달리 말하자면, 인광 LEL(150)로부터 제2 EXBL(142)로의 전자 탈출 차단벽이 있다.
- [0219] 하나 이상의 물질이 제2 EXBL에 존재하는 경우, 전체 층의 (임의의 종류의)에너지 값이 주 물질의 에너지 값과 동일한 것으로 간주된다. 둘 이상의 물질이 동일한 양으로 존재하는 경우, 층의 삼중항 에너지는 가장 낮은 삼중항 에너지를 갖는 물질의 삼중항 에너지와 동일한 것으로 간주된다. 산화 포텐셜의 경우, 둘 이상의 물질이 동일한 양으로 존재할 때마다, 이는 가장 낮은 산화 포텐셜을 갖는 물질이다. HOMO의 측면에서의 동일한 상황의 경우, 이는 가장 높은 HOMO를 갖는 물질이다. 환원 포텐셜의 경우, 이는 인광 호스트에 비해 가장 높은 LUMO를 갖는 물질이다.
- [0220] 제 2 EXBL(142)에 사용된 여기자-차단 물질은 제1 EXBL(141) 중의 여기자-차단 물질로서 이용되는 정공-수송 물질로부터 선택될 수 있고, 단, 삼중항 에너지, HOMO 수준 및 LUMO 에너지는 상기 논의된 요구조건을 충족한다. 명확하게, 제2 EXBL(142)에 사용된 여기자-차단 물질은 제 1 EXBL(141)에 사용된 것과는 상이하다.
- [0221] 제1 EXBL에서 이용되는 여기자-차단 물질이 TCTA인 경우, 제 2 EXBL에서 이용되는 여기자-차단 물질에 대한 요구조건을 만족하는 정공-수송 물질의 예는 CBP이다. 제 1 EXBL에 이용된 여기자-차단 물질이 CBP인 경우, 제2 EXBL에 이용되는 여기자-차단 물질에 대한 요구조건을 만족하는데 실패한 정공 수송 물질의 예는 TCTA이다. (HOMO 에너지, LUMO 에너지 및 TCTA 및 CBP의 삼중항 에너지는 이전 표에서 발견될 수 있다).
- [0222] 제2 EXBL(142)는 1 내지 50nm의 두께일 수 있고, 적합하게는 2 내지 20nm 두께일 수 있다. 제2 EXBL은 블렌드로서 침착되거나 별개의 층에 분할된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0223] 인광 LEL(150)은 하나 이상의 호스트(또는 호스트 물질) 및 하나 이상의 인광 도판트(또는 도판트 물질)를 포함한다.

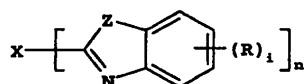
[0224] 삼중항 여기의 전달이 호스트로부터 인광 도판트로 효율적으로 발생할 수 있지만, 인광 도판트에서 호스트로는 효율적으로 발생하지 않도록 인광 LEL(150)에 적합한 호스트가 선택되어야만 한다. 따라서, 호스트의 삼중항 에너지가 인광 도판트의 삼중항 에너지보다 더 높은 것이 매우 바람직하다. 일반적으로 말해서, 큰 삼중항 에너지는 큰 광학 밴드 갭을 의미한다. 그러나, 호스트의 밴드 갭이 너무 커서 정공 또는 전자의 주입에 대한 허용가능하지 않은 차단벽을 야기하거나 OLED의 구동 전압을 허용가능하지 않게 증가시키지는 않도록 선택되어야만 한다. 인광 LEL(150)의 호스트는 HTL(150)에 이용되는 전술된 정공 수송 물질이 층의 인광 도판트보다 더 높은 삼중항 에너지를 갖는 한 이들을 포함할 수 있다. 본 발명에서 보다 중요한 점은, 인광 LEL(150)층의 호스트가 인광 LEL(150)의 인광 도판트보다 더 높은 삼중항 에너지를 갖는 한, 이들이 전자 수송 물질인 것이 바람직하다.

[0225] 둘 이상의 인광 호스트가 존재하는 경우, 삼중항 에너지는 주 호스트의 삼중항 에너지와 동일한 것으로 간주된다. 둘 이상의 호스트가 동일한 양으로 존재하는 경우, 층의 삼중항 에너지는 가장 높은 삼중항 에너지를 갖는 호스트의 삼중항 에너지와 동일한 것으로 간주된다.

[0226] 바람직한 전자-수송 호스트는, 이용되는 인광 도판트보다 더 높은 삼중항 에너지를 갖는 한, 임의의 적합한 전자 수송 화합물, 예를 들면 벤자졸, 페난트롤린, 1,3,4-옥사디아졸, 트리아졸, 트리아진 또는 트리아릴보란이다.

[0227] 바람직한 부류의 벤자졸은 시(Shi) 등의 미국 특허 제5,645,948호 및 제5,766,779호에 개시되어 있다. 이런 화합물은 하기 화학식 K로 표현된다:

화학식 K



[0228]

[0229] 화학식 K에서,

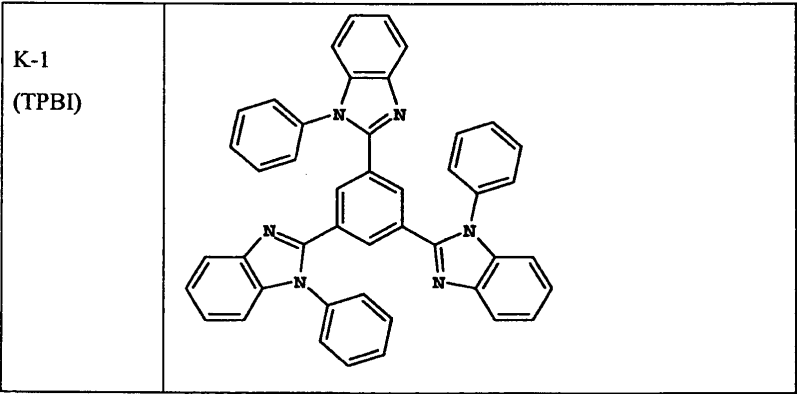
[0230] n은 2 내지 8에서 선택되고,

[0231] Z는 독립적으로 O, NR 또는 S이고,

[0232] R 및 R'은 개별적으로 수소, 탄소수 1 내지 24의 알킬, 예를 들면 프로필, t-부틸, 헵틸 등; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 헤테로원자 치환된 아릴, 예를 들면 페닐 및 나프틸, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀리닐 및 다른 헤테로환 시스템; 또는 할로, 예를 들면 클로로, 플루오로; 또는 축합 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자이고;

[0233] X는 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴을 포함하는 연결기이고, 이는 여러 벤자졸을 함께 공액 또는 비공액 연결시킨다.

[0234] 유용한 벤자졸의 예는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)(화학식 K-1 참고)는 하기 도시된 바와 같이 표시된다:

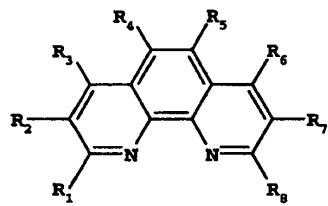


[0235]

[0236]

호스트로서 사용하기에 적합한 전자 수송 물질의 다른 부류는 하기 화학식 L로 표시되는 다양한 치환된 페난트롤린을 포함한다:

화학식 L



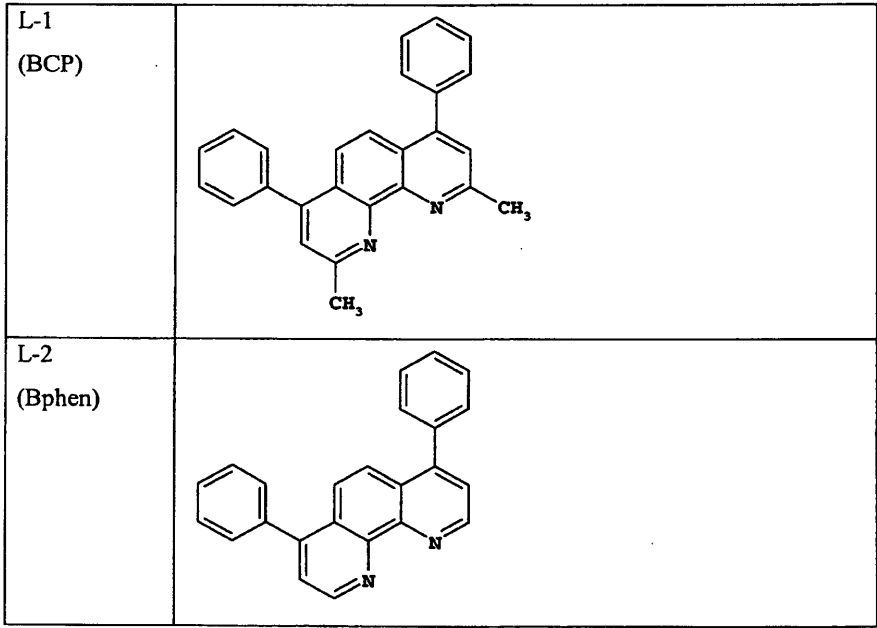
[0237]

[0238]

화학식 L에서, R₁ 내지 R₈은 독립적으로 수소, 알킬 기, 아릴 기 또는 치환된 아릴 기이고, R₁ 내지 R₈중 하나 이상은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기이다.

[0239]

이 부류의 특히 적합한 물질의 예는 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(BCP)(화학식 L-1 참조) 및 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)(화학식 L-2 참조)이다:

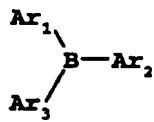


[0240]

[0241]

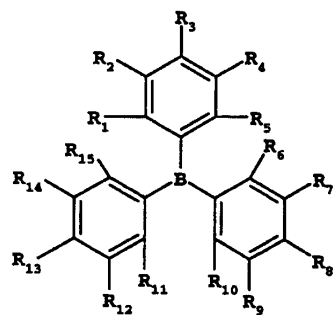
본 발명에서 전자 수송 호스트로서 작용하는 트리아릴보란은 화학식 M을 갖는 화합물로부터 선택될 수 있다:

화학식 Ma



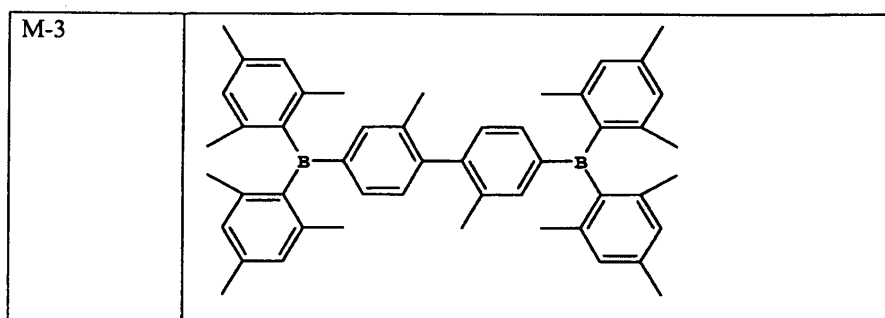
상기 식에서,
Ar₁ 내지 Ar₃은 독립적으로 방향족 하이드로카보사이클릭 기 또는 방향족 헤테로사이클릭 기이고, 이들은 치환체를 가질 수 있다.
상기 구조를 갖는 화합물이 하기 화학식 Mb에서 선택되는 것이 바람직하다:

화학식 Mb



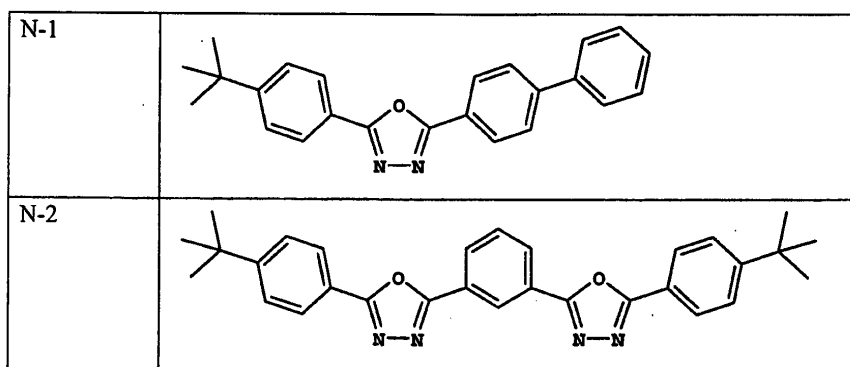
상기 식에서,
R₁ 내지 R₁₅는 독립적으로 수소, 불소, 시아노, 트라이플루오로메틸, 설포닐, 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴 기이다.
트리아릴보란의 특정한 대표적인 양태는 하기를 포함한다:

M-1	
M-2	



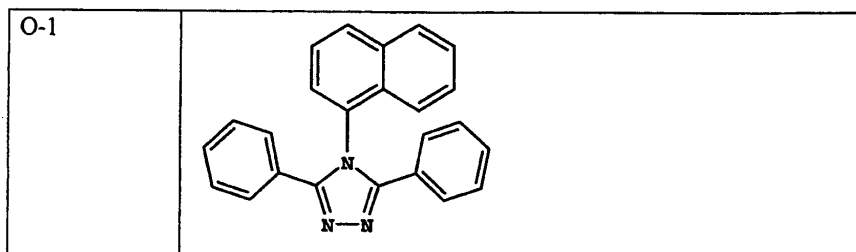
[0251]

[0252] 본 발명의 전자 수송 호스트는 치환된 1,3,4-옥사다리아졸에서 선택될 수 있다. 유용한 치환된 옥사다리아졸의 예는 다음과 같다:



[0253]

[0254] 본 발명의 전자 수송 호스트는 또한 치환된 1,2,4-트리아졸에서 선택될 수 있다. 유용한 트리아졸의 예는 3-페닐-4-(1-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸이다.



[0255]

[0256] 본 발명의 전자 수송 호스트는 또한 치환된 1,3,5-트리아진으로부터 선택될 수 있다. 적합한 물질의 예는 다음과 같다:

[0257] 2,4,6-트리스(다이페닐아미노)-1,3,5-트리아진;

[0258] 2,4,6-트라이카바졸-1,3,5-트리아진;

[0259] 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;

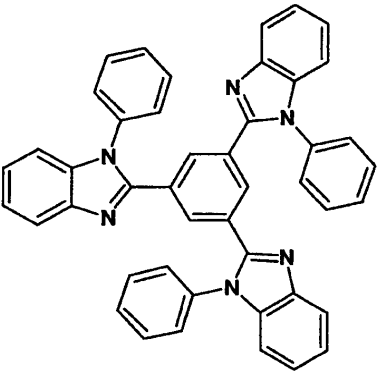
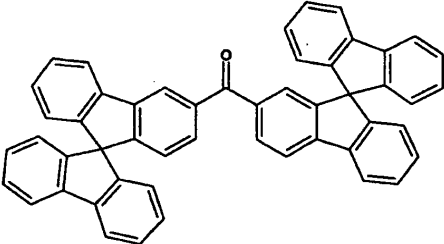
[0260] 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;

[0261] 4,4',6,6'-테트라페닐-2,2'-바이-1,3,5-트리아진;

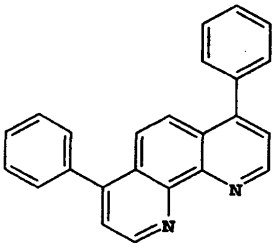
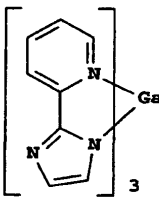
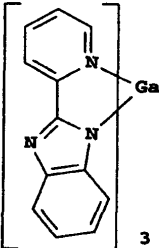
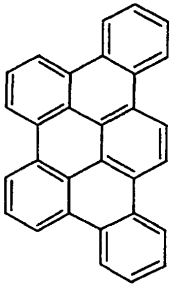
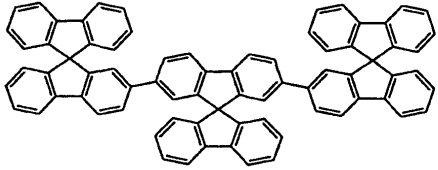
[0262] 2,4,6-트리스([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-1,3,5-트리아진.

[0263] 하기 표는 인광 LEL(150)의 호스트의 일부 대표적인 구조의 HOMO 에너지, LUMO 에너지 및 삼중항 에너지를 열거하고 있다.

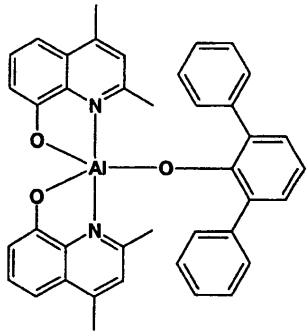
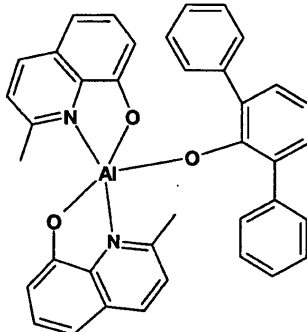
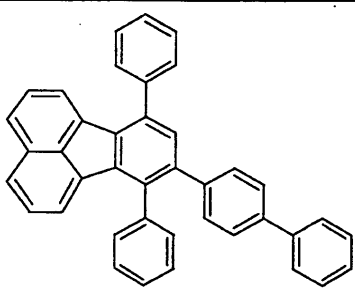
[0264] 발광 층의 호스트

식별자	HOMO 에너지	LUMO 에너지	삼중항 에너지	구조
ETM-1 (TPBI)	-5.79	-2.09	2.69	<div><p>$E^{ox} = 1.7; E^{red} = -2.02$</p></div>
ETM-2	-5.88	-2.54	2.95	<div></div>

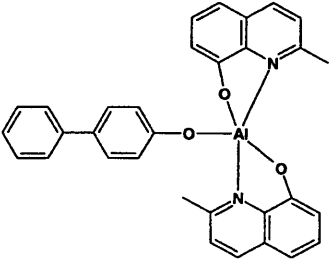
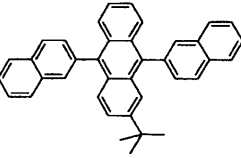
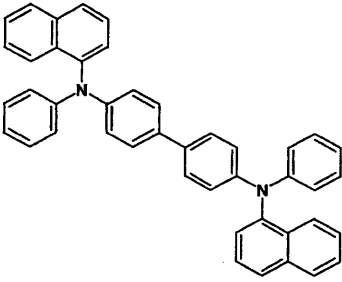
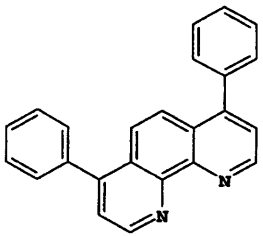
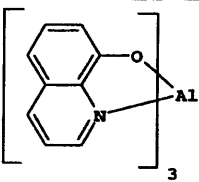
[0265]

ETM-3 (BPhen)	-6.03	-2.29	2.64	 <p>$E^{\text{ox}} = 1.8; E^{\text{red}} = -1.9$</p>
ETM-4	-5.63	-2.42	2.57	
ETM-5	-5.69	-2.69	2.43	
ETM-6	-5.63	-2.39	2.47	
ETM-7	-5.55	-2.26	2.47	

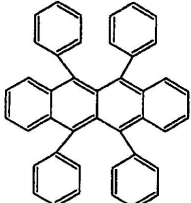
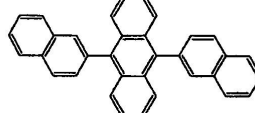
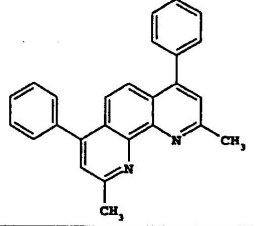
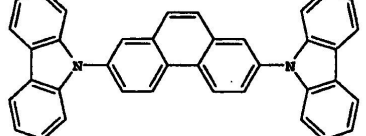
[0266]

ETM-8	-5.54	-2.41	2.25	
ETM-9	-5.58	-2.50	2.21	
ETM-10	-5.74	-2.57	2.29	

[0267]

ETM-11 (Balq)	-5.50	-2.53	2.25	
ETM-12 (TBADN)	-5.44	-2.40	1.86	
ETM-13 (NPB)	-5.19	-2.06	2.50	
ETM-14 (BPhen)	-6.03	-2.29	2.64	
ETM-15 (ALQ)	-5.36	-2.51	2.11	

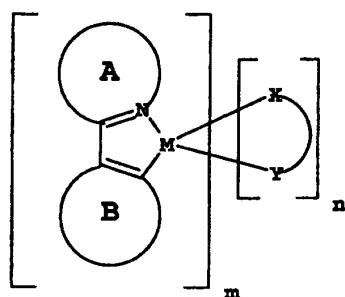
[0268]

ETM-16 (rubrene)	-5.17	-2.85	1.24	
ETM-17 (ADN)	-5.49	-2.45	1.84	
ETM-18 (BCP)	-5.91	-2.16	2.61	
ETM-19	-5.58	-2.30	2.76	

인광 LEL(150)의 인광 도판트는 전형적으로 발광 층의 1 내지 25체적%, 통상적으로 발광 층의 2 내지 10체적%의 양으로 존재한다. 일부 양태에서, 인광 착체 게스트 물질은 하나 이상의 호스트 물질에 부착될 수 있다. 호스트 물질은 추가로 중합체일 수 있다. 편의상, 인광 착체 게스트 물질은 또한 본원에서 인광 도판트로서 언급될 수 있다.

특히 유용한 인광 도판트는 하기 화학식 P로 개시된다:

화학식 P



상기 식에서,

A는 하나 이상의 N 원자를 함유하는 치환되거나 비치환된 헤테로사이클릭 고리이고,

B는 치환되거나 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이거나, 또는 M에 결합된 비닐 탄소를 함유하는 고리이고,

X-Y는 음이온성 2좌배위자 리간드이고,

M이 Rh 또는 Ir인 경우 m+n이 3이도록 m은 1 내지 3의 정수이고, n은 0 내지 2의 정수이거나, 또는

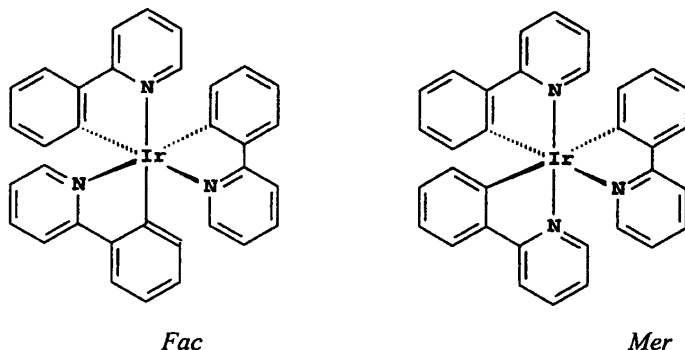
M이 Pt 또는 Pd인 경우 m+n이 2이도록 m은 1 또는 2의 정수이고, n은 0 또는 1의 정수이다.

화학식 P에 따른 화합물은, 금속 원자를 하나 이상의 리간드의 탄소 및 질소 원자에 결합시킴으로써 형성된 환상 단위에 중심 금속 원자가 함유되어 있음을 나타내도록 C,N-사이클로메탈화된 착체로서 언급될 수 있다. 화

화합식 P에서 헤테로사이클릭 고리 A의 예는 치환되거나 비치환된 피리딘, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 피리미딘, 인돌, 인다졸, 티아졸 및 옥사졸 고리를 포함한다. 화합식 P의 고리 B의 예는 치환되거나 비치환된 페닐, 나프틸, 티에닐, 벤조티에닐, 푸리닐 고리를 포함한다. 화합식 P에서 고리 B는 또한 N-함유 고리, 예를 들면 피리딘일 수 있고, 단, 화합식 P에 도시된 바와 같이, N-함유 고리가 N 원자가 아니라 C 원자를 통해 M에 결합되어 있다.

[0280]

m이 3이고 n이 0인 화합식 P에 따른 트리스-C,N-사이클로메탈화된 착체의 예는 트리스(2-페닐-피리디나토-N,C^{2'}-)이리듐(III)이고, 이는 하기에 면각(fac-) 또는 자오선(mer-) 이성질체로서 입체도식으로 도시되어 있다:



[0281]

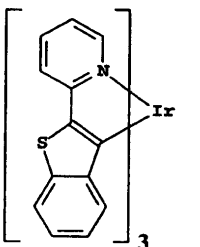
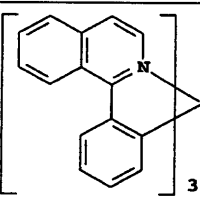
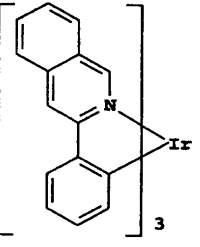
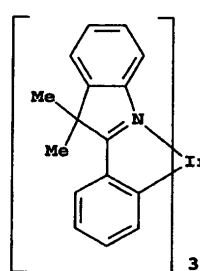
[0282]

일반적으로, 면각 이성체가 종종 자오선 이성체보다 더 높은 인광 양자 수율을 갖는 것으로 발견되기 때문에 면각 이성체가 바람직하다. 화합식 P의 트리스-C,N-사이클로메탈화된 인광 도판트의 추가의 예는 트리스(2-(4'-메틸페닐)피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(3-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-페닐퀴놀라토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(1-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(1-(4'-메틸페닐)아이소퀴놀라토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-(5'-페닐-4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-(5'-페닐-페닐)피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 트리스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,C^{3'})이리듐(III), 트리스(2-페닐-3,3'-다이메틸)인돌라토-N,C^{2'})Ir(III), 트리스(1-페닐-1H-인다졸라토-N,C^{2'})Ir(III).

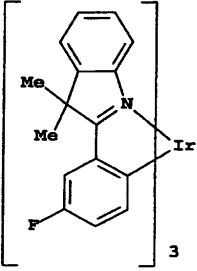
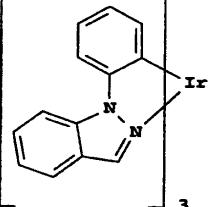
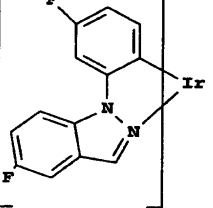
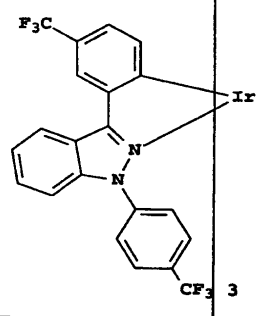
[0283]

트리스-C,N-사이클로메탈화된 인광 도판트는 또한 일음이온성 2좌배위좌 리간드 X-Y가 다른 C,N-사이클로메탈화 리간드인 화합식 P의 화합물을 포함한다. 예는 비스(1-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})(1-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})이리듐(III), 비스(1-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})(2-페닐-5-메틸-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 비스(1-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})(2-페닐-4-메틸-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III), 및 비스(1-페닐아이소퀴놀라토-N,C^{2'})(2-페닐-3-메틸-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)를 포함한다.

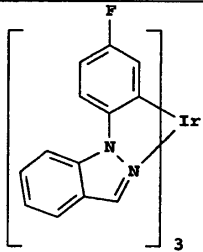
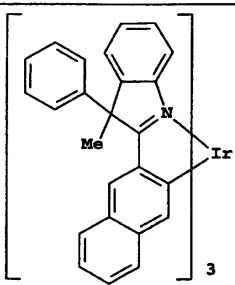
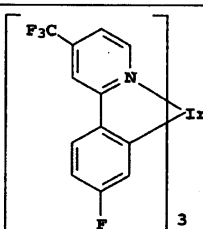
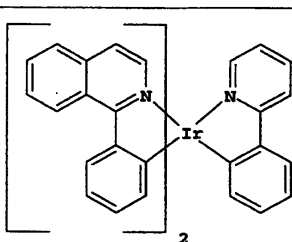
[0284] 일부 트리스-C,N-사이클로메탈화된 이리듐 착체의 구조식은 하기 도시되어 있다.

P-1	
P-2	
P-3	
P-4	

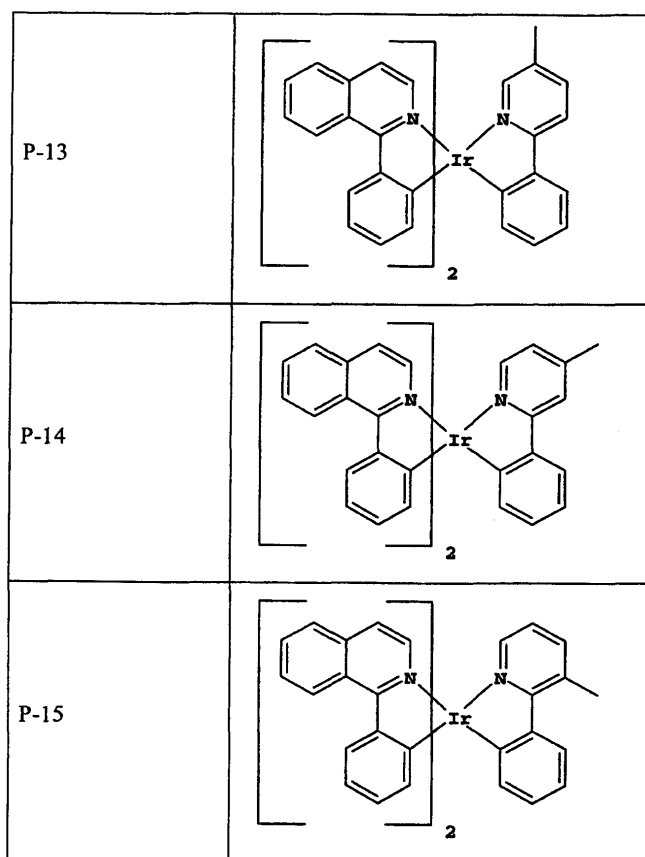
[0285]

P-5	
P-6	
P-7	
P-8	

[0286]

P-9	
P-10	
P-11	
P-12	

[0287]



[0288]

[0289]

화학식 P에 따른 적합한 인광 도판트는 C,N-사이클로메탈화 리간드에 추가하여 또한 C,N-사이클로메탈화가 아닌 일음이온성 2좌배위좌 리간드 X-Y를 함유한다. 혼한 예는 베타-다이케토네이트, 예를 들면 아세틸아세토네이트, 및 쉬프 염기, 예를 들면 피콜리네이트이다. 화학식 P에 따른 이런 혼합된 리간드 착체의 예는 비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(아세틸아세토네이트), 비스(2-(2'-벤조티에닐)피리디나토-N,C^{3'})이리듐(III)(아세틸아세토네이트), 및 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트)를 포함한다..

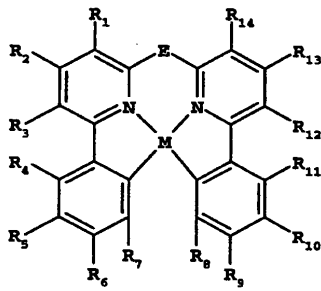
[0290]

화학식 P에 따른 다른 중요한 인광 도판트는 C,N-사이클로메탈화된 Pt(II) 착체, 예를 들면 시스-비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})백금(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)피리디나토-N,C^{3'}) 백금(II), 시스-비스(2-(2'-티에닐)퀴놀리나토-N,C^{5'})백금(II) 또는 (2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})백금 (II) (아세틸 아세토네이트)를 포함한다.

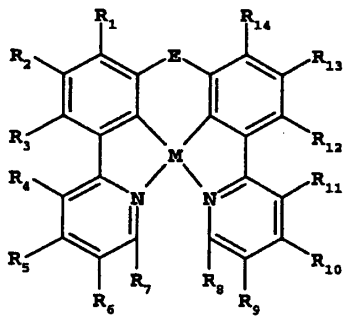
[0291]

화학식 P로 표현된 2좌배위좌 C,N-사이클로메탈화 착체에 추가하여, 많은 적합한 인광 이미터가 다좌배위좌 C,N-사이클로메탈화 리간드를 함유한다. 본 발명에서 이용하기에 적합한 3좌배위좌 리간드를 갖는 인광 이미터는 본원에 참고로 전체가 혼입되어 있는 미국 특허 제6,824,895 BI호 및 미국 특허 출원 제No.10/729,238호(계류중) 및 이의 참고 문헌에 개시되어 있다. 본 발명에서 이용하기에 적합한 4좌배위좌 리간드를 갖는 인광 도판트는 하기 구조식으로 개시되어 있다:

화학식 PTa



화학식 PTb



상기 식에서,

M은 Pt 또는 Pd이고,

R^1 내지 R^7 은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환체이고, 단 R^1 과 R^2 , R^2 과 R^3 , R^3 과 R^4 , R^4 와 R^5 , R^5 와 R^6 , 및 또한 R^6 과 R^7 은 연결되어 고리 기를 형성할 수 있고,

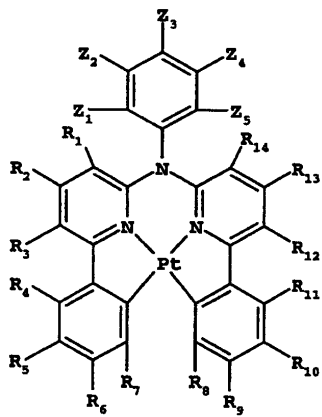
R^8 내지 R^{14} 은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환체이고, 단 R^8 과 R^9 , R^9 와 R^{10} , R^{10} 과 R^{11} , R^{11} 과 R^{12} , R^{12} 와 R^{13} , 및 또한 R^{13} 과 R^{14} 는 연결되어 고리 기를 형성할 수 있고,

E는 에서 선택된 가교 기를 나타내고,

여기서, R 및 R'은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내고, 단 R 및 R'은 조합되어 고리 기를 형성할 수 있다.

한 바람직한 양태에서, 본 발명에서 사용하기에 적합한 4좌배위와 C,N-사이클로메탈화된 인광 이미터는 하기 화학식에 의해 표현된다:

화학식 P_{Tc}



[0301]

[0302] 상기 식에서,

[0303] R¹ 내지 R⁷은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환체이고, 단 R¹과 R², R²과 R³, R³과 R⁴, R⁴와 R⁵, R⁵와 R⁶, 및 또한 R⁶과 R⁷은 연결되어 고리 기를 형성할 수 있고,

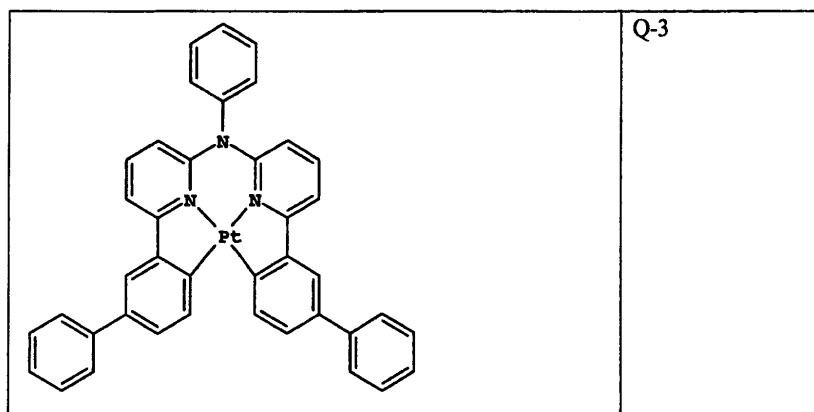
[0304] R⁸ 내지 R¹⁴는 수소 또는 독립적으로 선택된 치환체이고, 단 R⁸과 R⁹, R⁹와 R¹⁰, R¹⁰과 R¹¹, R¹¹과 R¹², R¹²와 R¹³, 및 또한 R¹³과 R¹⁴는 연결되어 고리 기를 형성할 수 있고,

[0305] Z¹ 내지 Z⁵는 수소 또는 독립적으로 선택된 치환체를 나타내고, 단 Z¹과 Z², Z²와 Z³, Z³과 Z⁴ 및 또한 Z⁴와 Z⁵는 조합되어 고리 기를 형성할 수 있다.

[0306] 4좌배위와 C,N-사이클로메탈화 리간드를 갖는 인광 도판트의 예는 하기 화합물을 포함한다:

	Q-1
	Q-2

[0307]



[0308]

[0309]

화학식 P, P-T-a, P-T-b 및 P-T-c의 C,N-사이클로메탈화된 인광 도판트의 방출 파장(색)이 주로 착체의 가장 낮은 에너지 광학 전이에 의해서, 따라서 C,N-사이클로메탈화 리간드에 선택에 의해 주로 지배된다. 예를 들면, 2-페닐-피리디나토-N,C^{2'}-착체는 전형적으로 녹색 방출이고, 1-페닐-아이소퀴놀리놀라토-N,C^{2'} 착체는 전형적으로 적색 방출이다. 하나 이상의 C,N-사이클로메탈화 리간드를 갖는 착체의 경우, 방출은 가장 긴 파장 방출의 성질을 갖는 리간드의 것일 것이다. 방출 파장은 C,N-사이클로메탈화 리간드 상의 치환체 기의 효과에 의해 추가로 이동될 수 있다. 예를 들면, N-함유 고리 A 상의 적절한 위치에서의 전자 공여 기 또는 C-함유 고리 B상의 전자 당김 기의 치환은 비치환된 C,N-사이클로메탈화된 리간드 착체에 비해 방출을 청색-시프트되게 하는 경향을 갖는다. 보다 많은 전자 당김 성질을 갖는 화학식 P에서 1좌배위좌 음이온 리간드 X, Y를 선택하면 또한 C,N-사이클로메탈화된 리간드 착체의 방출을 청색-시프트시키는 경향을 갖는다. 전자-당김 성질을 갖는 일음이온성 2좌배위좌 리간드 및 C-함유 고리 B상의 전자-당김 치환체 기 둘 모두를 갖는 착체의 예는 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트); 비스(2-[4"-트라이플루오로메틸-5'-페닐-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'}]이리듐(III)(피콜리네이트); 비스(2-(5'-페닐-4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트); 비스(2-(5'-시아노-4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(피콜리네이트); 비스(2-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(테트라키스(1-피라졸릴)보레이트); 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C^{2'}]{2-[(3-트라이플루오로메틸)-1H-피라졸-5-yl]피리디나토-N,N'}이리듐(III); 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)-4-메틸피리디나토-N,C^{2'}]{2-[(3-트라이플루오로메틸)-1H-피라졸-5-yl]피리디나토-N,N'}이리듐(III); 및 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)-4-메톡시피리디나토-N,C^{2'}]{2-[(3-트라이플루오로메틸)-1H-피라졸-5-yl]피리디나토-N,N'}이리듐(III)을 포함한다.

[0310]

화학식 P에 따른 인광 도판트에서 중심 금속 원자는 (m+n=3)의 경우 Rh 또는 Ir이고, (m+n=2)의 경우 Pd 또는 Pt이다. 바람직한 금속 원자는 Ir 및 Pt이고, 이들이 제 3 전이 계열의 원소를 이용하여 일반적으로 수득되는 더 강한 스핀-오비탈 커플링 상호작용에 따라 더 높은 인광 양자 효율을 생성하는 경향이 있기 때문이다.

[0311]

C,N-사이클로메탈화 리간드를 포함하지 않는 다른 인광 도판트가 공지되어 있다. Pt(II), Ir(I) 및 Rh(I)의 말레오니트릴다이티올레이트와의 인광 착체가 보고되고 있다([Johnson et al, J. Am. Chem. Soc., 105, 1795-1802 (1983)]). Re(I) 트라이카보닐 다이아민 착체 또한 매우 인광성인 것으로 공지되어 있다([Wrighton and Morse, J. Am. Chem. Soc, 96, 998-1003 (1974)]; [Stufkens, Comments Inorg. Chem., 13, 359-385 (1992)]; [Yam, Chem. Commun., 2001, 789-796])). 시아노 리간드 및 바이피리딜 또는 페난트롤린 리간드를 포함하는 리간드의 조합을 함유하는 Os(II) 착체 또한 중합체 OLED에서 입증되어왔다([Ma et al, Synthetic Metals, 94, 245-248 (1998)]).

[0312]

포피린 착체, 예를 들면 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포피린 백금(II) 또한 유용한 인광 도판트이다.

[0313]

유용한 인광 도판트의 또다른 예는 Tb³⁺ 및 Eu³⁺와 같은 3좌배위좌 란타나이드의 배위 착체를 포함한다([Kido et al., Chem Lett., 657 (1990)]; [J. Alloys and Compounds, 192, 30-33 (1993)]; [Jpn J. Appl Phys, 35, L394-6 (1996) and Appl. Phys. Lett., 65, 2124 (1994)]).

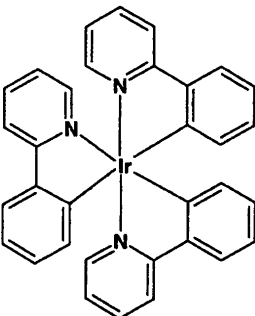
[0314]

본원에 참고로 혼입되어 있는 적합한 인광 도판트에 대한 추가의 정보는 제US6,303,238B1호, 제W000/57676호,

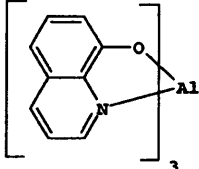
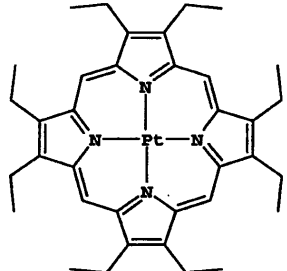
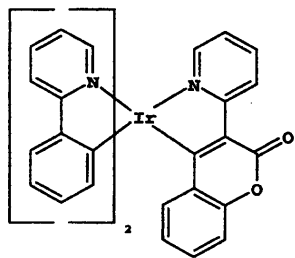
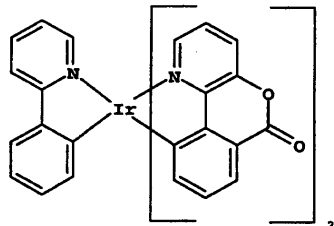
제W000/70655호, 제W001/41512A1호, 제 US2002/0182441A1호, 제US2003/0017361A1호, 제US2003/0072964A1호, 제US6,413,656 B1호, 제US6,687,266B1호, 제US2004/0086743A1호, 제US2004/0121184A1호, 제US2003/0059646A1호, 제US2003/0054198A1호, 제EP1 239 526A2호, 제EP1 238 981A2호, 제EP1 244 155A2호, 제US2002/0100906A1호, 제US2003/0068526A1호, 제US2003/0068535A1호, 제JP2003073387A호, 제JP2003 073388A호, 제US6,677,060B2호, 제US2003/0235712A1호, 제US2004/0013905A1호, 제US6,733,905B2호, 제US6,780,528B2호, 제US2003/0040627A1호, 제JP2003059667A호, 제JP2003073665A호, 제US2002/0121638A1호, 제EP1371708A1호, 제US2003/010877A1호, 제W003/040256A2호, 제US2003/0096138A1호, 제US2003/0173896A1호, 제US6,670645B2호, 제US2004/0068132A1호, 제W02004/015025A1호, 제US2004/0072018A1호, 제US 2002/0134984A1호, 제W003/079737A2호, 제W02004/020448A1호, 제W003/091355A2호, 제US Ser. No.10/729,402호, 제US10/729,712호, 제US10/729,738호, 제US10/729,238호, 제US6,824,895B1호, 제US Ser. No.10/729,207(이제 허여됨)호, 제US Ser. No.10/729,263호(이제 허여됨)에서 발견될 수 있다.

[0315] 일부 적합한 인광 도판트의 HOMO 에너지, LUMO 에너지 및 삼중항 에너지는 하기 표에 도시되어 있다:

[0316] 인광 도판트

식별자	HOMO 에너지	LUMO 에너지	삼중항 에너지	구조
Ir(ppy) ₃	-5.27	-2.10	2.54	 <p>$E^{\text{ox}} = 0.77; E^{\text{red}} = -2.27$</p>

[0317]

$\text{Ir}(\text{piq})_3$	-5.24	-2.63	2.12	
OEPPt	-5.40	-2.67	2.13	
$\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{cou1}$	-5.45	-2.33	2.36	
$\text{Ir}(\text{cou2})_2\text{ppy}$	-5.39	-2.48	2.51	

예로서, 인광 LEL의 인광 도판트는 트리스(1-페닐아이소퀴놀린)이리듐(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_3$), $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{cou1}$, $\text{Ir}(\text{cou2})_2\text{ppy}$ 또는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)에서 선택될 수 있다.

인광 LEL(150)은 서로 다른 색을 갖는 인광 물질로부터 선택된 하나의 인광 도판트를 포함한다. 인광 LEL(150)은 또한 서로 다른 색을 갖는 인광 발광 물질로부터 선택된 2개의 인광 도판트를 포함할 수 있다. 또한 인광 LEL(150)은 또한 백색 광을 생성할 수 있다.

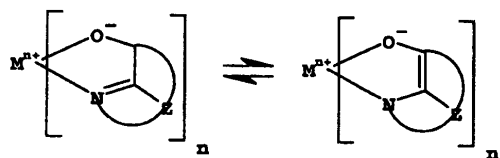
인광 LEL(150)의 두께는 0.5nm 초과, 바람직하게는 1.0nm 내지 40nm의 범위이다.

ETL(170)은 인광 LEL(150)에 논의된 바와 같은 벤자졸, 페난트롤린, 1,3,4-옥사다리아졸, 트리아아졸, 트리아아진 또는 트리아릴보란과 같은 하나 이상의 전자-수송 물질을 함유한다. 예를 들면 이들 전자 수송 물질은 이전에 논의된 바와 같은 화학식 K, 화학식 L, 화학식 Ma, M-b, 화학식 N-1 및 N-2 및 형태 0-1의 분자 구조를 갖는다.

전술된 전자-수송 물질에 추가하여, ETL(170)에 이용하기 위한 전자 수송 물질은 또한 킬레이트화된 옥시노이드 화합물, 안트라센 유도체, 피리딘계 물질, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸 및 이의 유도체, 폴리벤조비스아졸, 시아노-함유 중합체 및 과불화된 물질에서 선택될 수 있지만, 이로 제한되지 않는다.

예를 들면 ETL(170)에 사용하기 위한 전자 수송 물질은 옥신 그 자체의 킬레이트를 포함하는 금속 킬레이트된 옥시노이드 화합물일 수 있다(이는 또한 8-퀴놀리놀 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 언급된다). 예상된 옥시노이드 화합물의 예는 하기 화학식 R을 만족하는 것들이다:

화학식 R



[0325]

[0326]

[0327]

[0328]

[0329]

[0330]

상기 식에서,

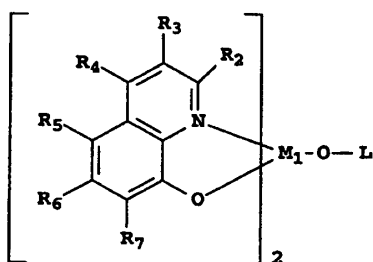
M은 금속을 나타내고,

n은 1 내지 4의 정수이고,

Z는 각각 독립적으로 2개 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는 핵을 완성하는 원자를 나타낸다.

특히 유용한 전자 수송 알루미늄 또는 갈륨 착체 호스트 물질은 하기 화학식 Ra로 표현된다:

화학식 Ra



[0331]

[0332]

화학식 Ra에서, M₁은 Al 또는 Ga를 나타낸다. R₂ 내지 R₇은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환체를 나타낸다. 바람직하게는, R₂는 전자 공여 기를 나타낸다. 적합하게는 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 전자 공여 치환체이다. 바람직한 전자-공여 기는 알킬, 예를 들면 메틸이다. 바람직하게는 R₅, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 전자 수용기이다. 인접한 치환체, R₂ 내지 R₇은 조합되어 고리 기를 형성할 수 있다. L은 산소에 의해 알루미늄에 연결된 방향족 잔기이고, 이는 L이 6 내지 30개 탄소 원자를 갖도록 치환체 기로 치환될 수 있다.

[0333]

ETL(170)에 이용하기 위한 유용한 킬레이트화된 옥시노이드 화합물의 예는 다음과 같다:

[0334]

R-1 : 알루미늄 트리스옥신 [일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III) 또는 Alq 또는 Alq₃];

[0335]

R-2: 마그네슘 비스옥신 [일명, 비스(8-퀴놀리놀라토)마그네슘(II)];

[0336]

R-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리놀라토]아연 (II);

[0337]

R-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)-μ-옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III);

[0338]

R-5: 인듐 트리스옥신 [일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)인듐];

[0339]

R-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신) [일명, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)];

[0340]

R-7: 리튬 옥신 [일명, (8-퀴놀리놀라토)리튬(I)];

[0341]

R-8: 갈륨 옥신 [일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)갈륨(III)]; 및

[0342]

R-9: 지르코늄 옥신 [일명, 테트라(8-퀴놀리놀라토)지르코늄(IV)]

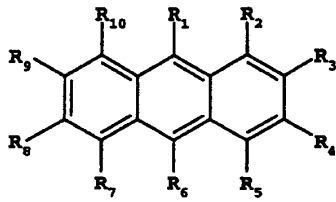
[0343]

R-a-1: 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀린)-4-페닐페놀레이트[일명, Balq].

[0344]

다른 예로서, 화학식 S에 따른 안트라센 유도체가 ETL(170)에 유용하다:

화학식 S



[0345]

[0346]

상기 식에서,

[0347]

R₁ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 24의 알킬 기 또는 탄소 수 1 내지 24의 방향족 기이다.

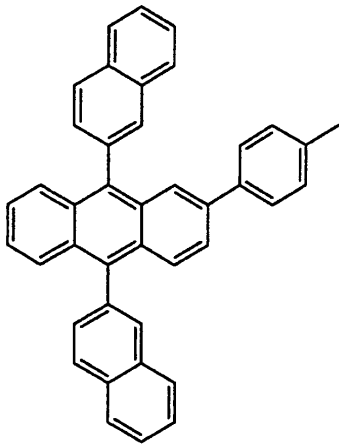
[0348]

R₁ 및 R₆이 페닐, 바이페닐 또는 나프틸이고, R₃이 페닐, 치환된 페닐 또는 나프틸이고, R₂, R₄, R₅, R₇ 내지 R₁₀이 모두 수소인 화합물이 특히 바람직하다.

[0349]

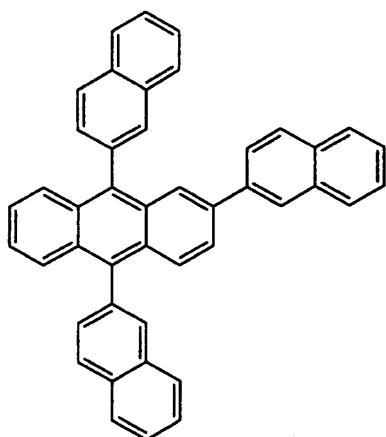
적합한 안트라센의 일부 예시적인 예는 하기이다:

(S-1)

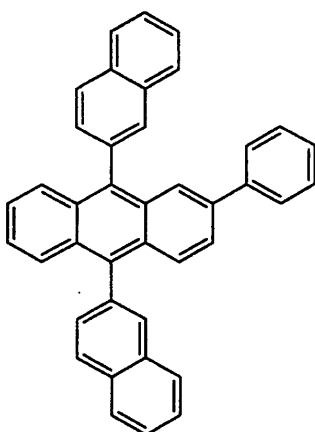


[0350]

(S-2)

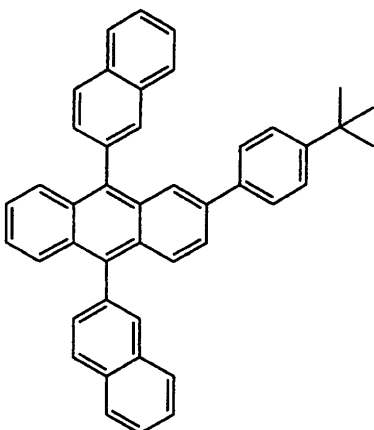


(S-3)

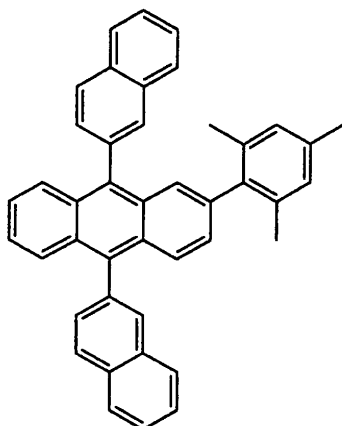


[0351]

(S-4)

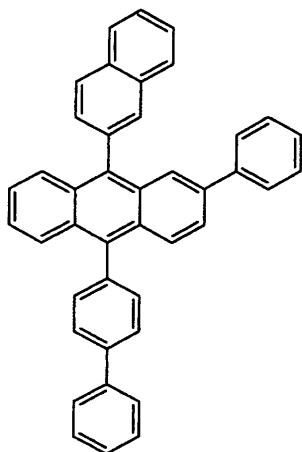


(S-5)

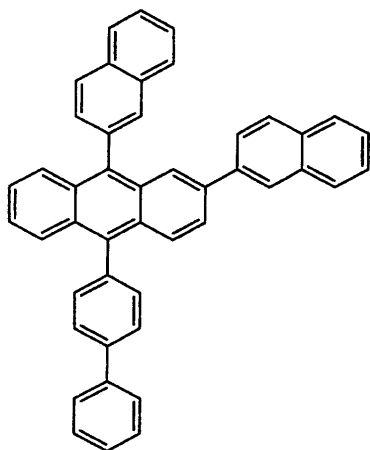


[0352]

(S-6)

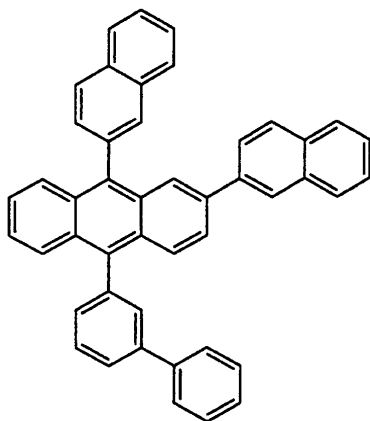


(S-7)

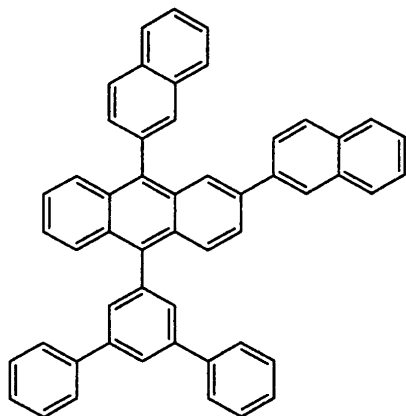


[0353]

(S-8)

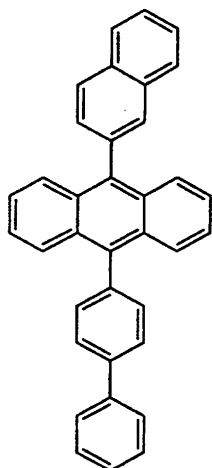


(S-9)

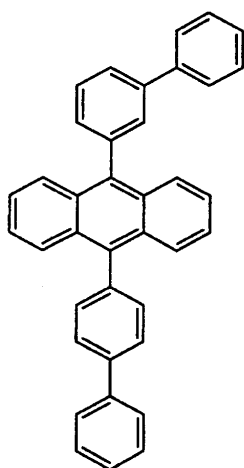


[0354]

(S-10)

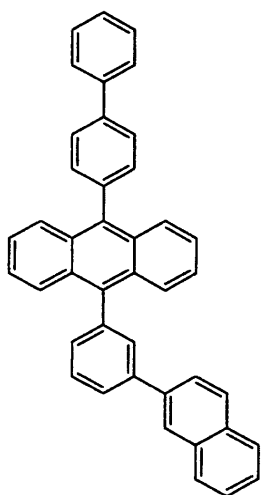


(S-11)

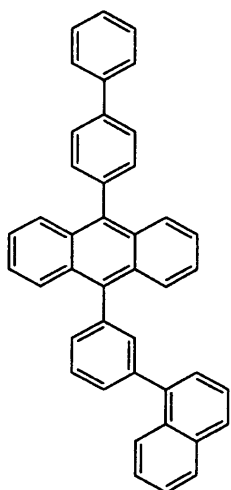


[0355]

(S-12)

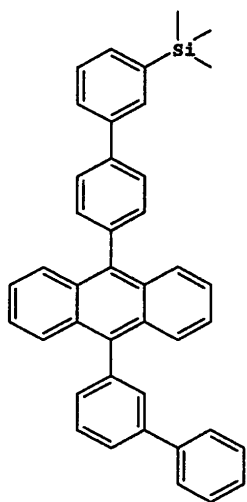


(S-13)

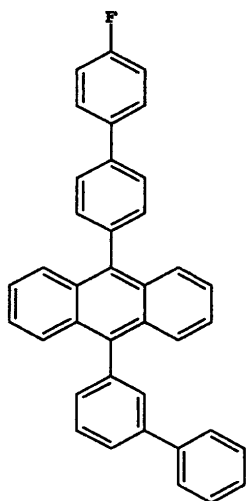


[0356]

(S-14)

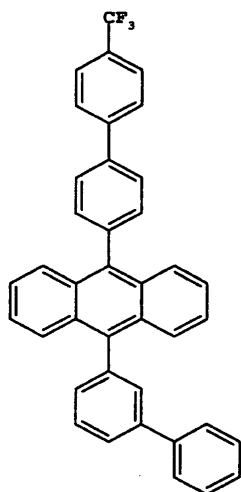


(S-15)

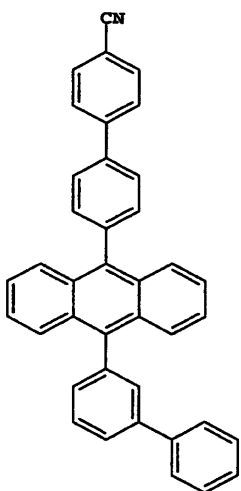


[0357]

(S-16)

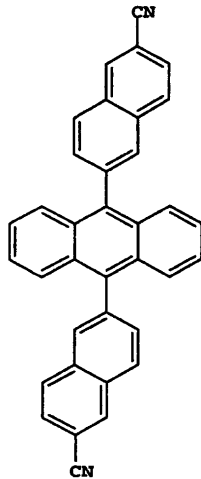


(S-17)

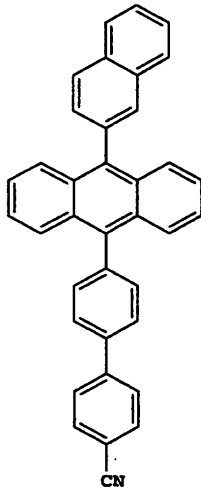


[0358]

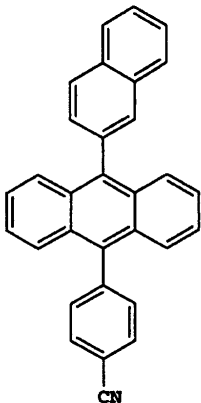
(S-18)



(S-19)



(S-20)



ETL(170)의 두께는 5nm 내지 200nm의 범위이고, 바람직하게는 10nm 내지 150nm의 범위이다.

EIL(180)은 호스트로서 하나 이상의 전자 수송 물질 및 하나 이상의 n-형 도판트를 함유하는 n-형 도핑된 층일 수 있다. 도판트는 전하 전달에 의해 호스트를 환원시킬 수 있다. 용어 "n-형 도핑된 층"은 이 층이 도핑된 후에 반전도성 성질을 갖고 있고, 이 층을 통한 전기 전류가 실질적으로 전자에 의해 운반됨을 의미한다.

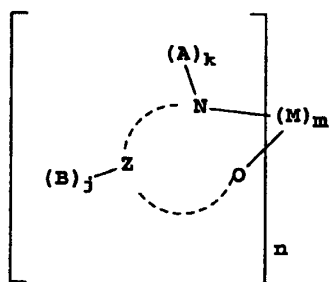
EIL(180)의 호스트는 전자 주입 및 전자 수송을 지지할 수 있는 전자 수송 물질이다. 전자 수송 물질은 상기 정의된 바와 같은 ETL 영역에서 이용하기 위한 전자 수송 물질로부터 선택될 수 있다.

n-형 도핑된 EIL(180)의 n-형 도판트는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 또는 알칼리 토금속 화합물 또는 이의 조합으로부터 선택된다. 용어 "금속 화합물"은 유기금속 착체, 금속-유기 염 및 무기 염, 산 화물 및 할로겐화물을 포함한다. 금속-함유 n-형 도판트의 부류 중에서, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy 또는 Yb 및 이들의 혼합물이 특히 적합하다. n-형 도핑된 EIL(180)에서 n-형 도판트

로서 이용되는 물질은 또한 강한 전자-공여성을 갖는 유기 환원제를 포함한다. "강한 전자-공여성"이란, 유기 도판트가 적어도 일부 전기 전하를 호스트에 공여하여 호스트와 전하-전달 복합체를 형성할 수 있음을 의미한다. 유기 분자의 비한정적인 예는 비스(에틸렌다이티오)-테트라티아폴발렌(BEDT-TTF), 테트라티아폴발렌(TTF) 및 이의 유도체를 포함한다. 중합성 호스트의 경우, 도판트는 임의의 상기의 것이거나, 또는 소수 성분으로서 호스트에 분자적으로 분산되거나 이와 공중합한 물질이다. 바람직하게는 n-형 도핑된 EIL(180) 중의 n-형 도판트는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy 또는 Yb 및 이들의 혼합물을 포함한다. n-형 도핑된 농도는 바람직하게는 총의 0.01 내지 20체적%의 범위이다. n-형 도핑된 EIL(180)의 두께는 전형적으로 200nm 미만, 바람직하게는 150nm 미만의 범위이다.

[0365] EIL(180)은 또한 알칼리 금속 착체 또는 알칼리 토금속 착체를 포함할 수 있다. 여기서, 전자-주입 층의 금속 착체는 하기 화학식 T의 사이클로메탈화된 착체를 포함한다:

화학식 T



[0366]

[0367] 상기 식에서,

[0368] Z 및 점선 곡선은 M과 함께 5원 또는 6원 고리를 완성하는데 필요한 2 또는 3개의 원소 및 결합이고,

[0369] A는 각각 H 또는 치환체이고, B는 각각 Z 원자 상의 독립적으로 선택된 치환체이고, 단 2개 이상의 치환체가 조합하여 축합 고리 또는 축합 고리 시스템을 형성할 수 있고,

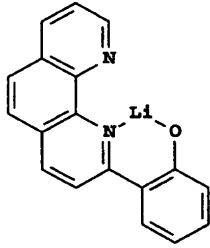
[0370] j는 0 내지 3이고, k는 1 또는 2이고,

[0371] M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이고,

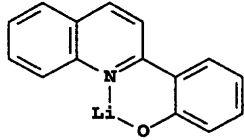
[0372] m 및 n은 착체 상에 중성 전하가 제공되도록 독립적으로 선택된 정수이다.

[0373] 유용한 전자-주입 물질의 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다:

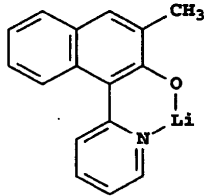
(T-1)



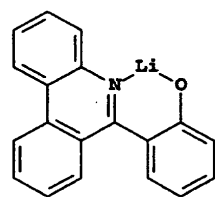
(T-2)



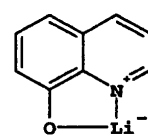
(T-3)



(T-4)



(T-5)



[0374]

[0375] 알칼리 금속 착체 또는 알칼리 토금속 착체를 포함하는 EIL(180)의 두께는 전형적으로 20nm 미만, 바람직하게는 5nm 미만의 범위이다.

[0376]

발광을 애노드(110)를 통해서만 보았을 때, 캐소드(190)는 거의 임의의 전도성 물질을 포함한다. 바람직한 물질은 하부의 유기 층과의 효과적인 접촉을 보증하는 효과적인 필름 형성 성질을 갖고, 낮은 전압에서 전자 주입을 촉진하고, 효과적인 안정성을 갖는다. 유용한 캐소드 물질은 종종 낮은 일 함수 금속(<4.0eV) 또는 금속 합금을 함유한다. 하나의 바람직한 캐소드 물질은 제US4,885,221호에 개시된 바와 같은 Mg:Ag 합금을 포함한다. 캐소드 물질의 다른 적합한 부류는 유기 층(예를 들면 유기 EIL 또는 ETL)과 접촉하는 얇은 무기 EIL을 포함하고, 이는 더 두꺼운 전도성 금속 층으로 캡핑되어 있는 이중층을 포함한다. 여기서, 무기 EIL은 바람직하게는 낮은 일 함수 금속 또는 금속 염을 포함하고, 그렇다면, 더 두꺼운 캡핑 층은 낮은 일 함수를 가질 필요가 없다. 제US5,677,572호에 개시된 바와 같이, 하나의 이런 캐소드는 얇은 LiF 층 및 이어서 더 두꺼운 Al 층을 포함한다. 다른 유용한 캐소드 물질 구성은 미국 특허 제5,059,861호, 제5,059,862호, 제6,140,763호에 개시된 것을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다.

[0377]

발광을 캐소드를 통해서 보았을 때, 캐소드(190)는 투명하거나 거의 투명해야만 한다. 이런 용도의 경우, 금속은 얇아야만 하고, 투명한 전도성 산화물을 이용해야만 하거나, 또는 이들 물질을 포함해야만 한다. 광학적으로 투명한 캐소드는 미국 특허 제4,885,211호, 제5,247,190호, 제5,703,436호, 제5,608,287호, 제5,837,391호, 제5,677,572호, 제5,776,622호, 제5,776,623호, 제5,714,838호, 제5,969,474호, 제5,739,545호, 제5,981,306호, 제6,137,223호, 제6,140,763호, 제6,172,459호, 제6,278,236호, 제6,284,393호 및 유럽 특허 제1 076 368호에 보다 상세하게 개시되어 있다. 캐소드 물질은 전형적으로 열 증착, 전자 빔 증착, 이온 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해 침착된다. 필요한 경우, 마스크 통과(through-mask) 침착, 일체적 샷도우 마스크, 예를 들면 미국 특허 제5,276,380호 및 유럽 특허 제0 732 868호에 개시된 것들, 레이저 제거 및 선택적 화학적 증착을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는 많은 잘 공지된 방법을 통해 패턴화가 달성된다.

- [0378] 종래 기술의 OLED(400)에서, 여기자 차단 층(440)은 본 발명의 OLED(100) 및 OLED(200)에 이용된 여기자 차단 층중 하나와 유사하다. 보다 상세한 논의는 미국 특허 출원 제2006/0,134,460A1호에서 발견할 수 있다.
- [0379] 일부 경우, 정공 차단 층(HBL)은 LEL(150)과 ETL(170) 사이에 배치될 수 있다. 정공 차단 층은 LEL(150)의 호스트보다 0.2eV 이상 더 낮은 HOMO 수준을 갖는 전자-수송 물질을 포함한다. 달리 말하자면, LEL과 인접한 HBL을 적용하면 LEL과 HBL 사이의 계면에서 정공 탈출 차단벽을 생성할 수 있다. 일부 경우에, 층(150) 또는 (170)은 선택적으로 인접한 층과 함께 발광 및 전자 수송 둘 모두를 지지하는 작용을 하는 단일 층으로 붕괴될 수 있다. 예를 들면, 청색 및 황색 발광 물질, 시안- 및 적색 발광 물질, 또는 적색-, 녹색- 및 청색 발광 물질을 조합함으로써, 백색 발광 OLED를 생성하기 위해 여러 물질이 하나 이상의 층에 첨가될 수 있다는 것 또한 당 분야에 공지되어 있다. 백색 방출 디바이스는 예를 들면 제EP 1 187 235호, 제US 20020025419호, 제EP 1 182 244호, 제US 5,683,823호, 제US5,503,910호, 제US5,405,709호 및 제US5,283,182호에 개시되어 있고, 적합한 필터 배열을 이용하여 장착되어 색 방출을 생성할 수 있다.
- [0380] 인광 OLED는 전형적으로 애노드(110) 또는 캐소드(190)중 하나가 기판과 접촉할 수 있는 지지 기판 상에 제공된다. 기판과 접촉하는 전극은 통상적으로 바닥 전극이라 언급된다. 편리하게는, 바닥 전극은 애노드(110)이지만, 본 발명은 이 배열로 한정되지 않는다. 기판은, 발광의 의도된 방향에 따라, 광 투과성이거나 불투명할 수 있다. 기판을 통해 EL 방출을 보기 위해서는 광 투과성이 바람직하다. 투명한 유리 또는 플라스틱이 이런 경우에 흔히 이용된다. 기판은 여러 층의 물질을 포함하는 복합 구조일 수 있다. 이는 전형적으로 TFT가 OLED 층 하부에 제공되는 활성 매트릭스 기판의 경우이다. 적어도 방출 픽셀화 영역에서 기판이 유리 또는 중합체와 같은 큰 투명한 물질로 구성되는 것이 여전히 필요하다. EL 방출이 상부 전극을 통해 보이는 용도의 경우, 바닥 지지체의 전달 특성은 중요하지 않고, 따라서, 기판은 광 전달성, 광 흡수성 또는 광 반사성일 수 있다. 이런 용도에 사용하기 위한 기판은 유리, 플라스틱, 반전도성 물질, 예를 들면 규소, 세라믹 및 회로판 물질을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다. 또다시, 기판은 활성 매트릭스 TFT 디자인에서 발견될 수 있는 다층 물질을 포함하는 복합 구조일 수 있다. 이들 디바이스 배열에 광-투과성 상부 전극을 제공하는 것이 필요하다.
- [0381] 상기 언급된 유기 물질은 유기 물질의 형태에 적합한 임의의 수단에 의해 적합하게 침착된다. 작은 분자의 경우, 이들은 편리하게는 승화 또는 증발을 통해 침착되지만, 필름 형성을 개선시키기 위한 선택적 결합체와 함께 용매로부터의 코팅과 같은 다른 수단에 의해 침착될 수 있다. 물질이 중합체인 경우, 일반적으로 용매 침착이 바람직하다. 승화 또는 증발에 의해 침착되는 물질은 종종, 예를 들면 미국 특허 제6,237,529호에 개시된 바와 같은 탄탈 물질로 구성된 승화기 "보트"로부터 증발될 수 있거나, 또는 먼저 도너 시트 상으로 코팅된 후 기판에 더 가깝게 근접하여 승화될 수 있다. 물질의 혼합물을 갖는 층은 별개의 승화기 보트를 이용할 수 있거나, 또는 물질은 예비혼합되고 단일 보트 또는 도너 시트로부터 코팅될 수 있다. 패턴화된 침착은 사도우 마스크, 일체형 사도우 마스크(미국 특허 제5,294,870호), 도너 시트로부터의 공간적으로 한정된 열 염료 전달(미국 특허 제5,688,551호, 제5,851,709호 및 제6,066,357호) 또는 잉크젯 방법(미국 특허 제6,066,357호)를 이용하여 달성될 수 있다.
- [0382] 본 발명의 OLED 디바이스는 필요한 경우 이들의 방출 성질을 개선시키기 위해 다양한 잘 공지된 광학 효과를 이용할 수 있다. 이는 층 두께를 최적화시켜 최대 광 전달을 생성하는 것, 유전체 거울 구조를 제공하는 것, 반사성 전극을 광 흡수 전극으로 대체하는 것, 디스플레이 상에 반짝임 방지(anti-glare) 또는 반사 방지 코팅을 제공하는 것, 디스플레이 상에 편광 매질을 제공하는 것 또는 디스플레이 상에 유색, 중성 밀도 또는 색 전환 필터를 제공하는 것을 포함한다. 필터, 편광기 및 반짝임 방지 또는 반사 방지 코팅이 EL 디바이스 상에 또는 EL 디바이스의 일부로서 특정하게 제공될 수 있다.
- [0383] 대부분의 OLED 디바이스는 습기 또는 산소 또는 이들 둘 모두에 민감하여, 이들은 흔히 알루미늄, 보크사이트, 칼슘 설페이트, 클레이, 실리카 겔, 제올라이트, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 황화물 또는 금속 할라이드 및 퍼클로레이트와 같은 건조제와 함께 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기 중에서 밀봉된다. 캡슐화 및 건조 방법은 미국 특허 제6,226,890호에 개시된 것들을 포함하지만, 이로 한정되지는 않는다. 또한 SiO_x, 테프론 및 교차 무기/중합성 층과 같은 차단벽 층이 캡슐화를 위해 당 분야에 공지되어 있다. 임의의 이들 밀봉 또는 캡슐화 및 건조 방법을 본 발명에 따라 구축된 EL 디바이스에 이용할 수 있다.
- [0384] 본 발명의 한가지 유리한 용도는 비-방출 중간 연결자에 의해 함께 연결되는 둘 이상의 발광 단위를 일반적으로 갖는 탠덤 OLED의 일부이다. 이들 개별적인 발광 유니트는 각각 하나 이상의 별개의 발광 층으로 구성되고, 각각의 유니트는 실질적으로 동일하거나 상이한 색의 광을 방출할 수 있다. 바람직하게는, 이들은 서로 다른 색의 광을 방출한다. 실질적이란, 한 색의 광이 우세함(방출의 50% 이상)을 의미한다. 우세한 색 방출에 추가하

여 다른 더 작은 양의 상이한 색이 존재할 수 있다. 본 발명은 탠덤 OLED 디바이스의 발광 유니트중 하나 이상에 사용될 수 있다.

[0385] 본 발명의 양태(OLED(100) 및 OLED(200))는 더 높은 휘도 수율, 낮은 구동 전압 및 더 높은 전력 효율과 같은 유리한 특징을 제공할 수 있다. 한 바람직한 양태에서, OLED는 디스플레이 디바이스의 일부이다. 본 발명의 양태는 또한 부분 조명 디바이스 또는 다른 전자 디바이스를 제공할 수 있다.

실시예

[0386] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 이해하도록 제공된다. 물질의 환원 포텐셜 및 산화 포텐셜이 이전에 논의된 방법을 이용하여 모델 CHI660 전기화학적 분석기(텍사스주 오스틴 소재의 CH 인스트루먼트 인코포레이티드)를 이용하여 측정된다. OLED의 가공 동안, 유기 층의 두께 및 도핑 농도를 제어하고 증발 시스템(뉴욕 페어포트 소재의 토로바토 엠에프지 인코포레이티드(Torovato Mfg, Inc.) 제품)에 구축된 보정된 두께 모니터를 이용하여 동일 반응계에서 측정하였다. 모든 가공된 디바이스의 EL 특성을 실온에서 일정한 전류 공급원(오하이오주 클리블랜드 소재의 케이슬리 인스트루먼트 인코포레이티드(Keithley Instruments Inc.) 제품인 KEITHLEY 2400 SourceMeter) 및 광도계(캘리포니아주 채트워스 소재의 포토 리서치 인코포레이티드(Photo Research Inc.) 제품인 포토 리서치 스펙트라스캔(PHOTO RESEARCH SpectraScan) PR 650)를 이용하여 평가하였다. 디바이스를 통해 일정 전류를 구동시킴으로써 디바이스의 작동 수명(또는 안정성)을 실온 및 $1,000\text{cd/m}^2$ 의 초기 휘도에서 시험하였다. 색은 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 좌표를 이용하여 보고된다.

[0387] 비교예 1 내지 3

[0388] 종래의 OLED(디바이스 1)의 제조는 다음과 같다:

[0389] 투명한 ITO 전도성 층으로 코팅된 약 1.1mm 두께의 유리 기판을 상업적인 유리 세정 도구를 이용하여 세정하고 건조시켰다. ITO의 두께는 약 22nm이고, ITO의 시트 내성은 약 $68\Omega/\square$ 이다. ITO 표면은 애노드로서의 표면을 컨디셔닝하기 위해 산화성 플라스마로 후속적으로 처리되었다. RF 플라스마 처리실에서 CHF_3 기체를 분해시킴으로써 1nm 두께의 CF_x 층을 애노드 완충층 층으로서의 깨끗한 ITO 표면상에 침착시켰다. 그런 다음, 기판 상부의 모든 다른 층을 침착시키기 위해 기판을 진공 침착실로 이동시킨다. 약 10^{-6} 토르의 진공 하에서 가열된 보트로부터의 증발에 의해 하기 순서로 하기 층을 침착시켰다:

[0390] a) N,N'-다이-1-나프틸-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노바이페닐(NPB)을 포함하는 95nm 두께의 HTL;

[0391] d) 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)을 포함하는 20nm 두께의 LEL;

[0392] e) 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)을 포함하는 40nm 두께의 ETL;

[0393] f) EIL, 1nm 두께의 LiF;

[0394] g) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.

[0395] 이들 층을 침착시킨 후, 캡슐화를 위해 디바이스를 침착실에서 건조 박스(캘리포니아주 호튼 소재의 VAC 배큘에트모스피어 캄파니(Vacuum Atmosphere Company) 제품)으로 이동시켰다. OLED는 10mm^2 의 방출 면적을 가졌다.

[0396] 디바이스 1은 ITO/95nm NPB/20nm TPBI/40nm Bphen/1nm LiF/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 여기자 형성 대역은 NPB/TPBI(또는 HTL/LEL)의 계면 또는 계면 부근이다. 디바이스 1의 EL 스펙트럼이 도 5에 도시되어 있다. 이 디바이스는 약 447nm의 EL 피크 파장을 갖는다. 447nm의 피크 파장을 갖는 디바이스의 EL 방출은 NPB 층으로부터 나오는 것으로 생각된다. TPBI의 단일항 에너지 및 삼중항 에너지 둘 모두가 NPB 보다 더 높기 때문에, 여기자가 NPB 층으로 쉽게 분산되어 NPB 층으로부터의 발광을 야기하는 것으로 이해된다. NPB와 TPBI 사이(또는 HTL/LEL 사이)에 여기자-차단 층이 없기 때문에, 여기자가 LEL로 한정되어 TPB 층으로부터의 발광을 야기할 수 없다. 따라서, 인광 도판트가 TPBI 층으로 도핑되어 인광 OLED를 형성하는 경우, 높은 양자 효율이 달성될 수 없는 것으로 예상될 수 있다.

[0397] 다른 OLED(디바이스 2)가 실시예 1과 동일한 방법 및 동일한 층 구조로 가공될 수 있고, 단 제 1 여기자-차단 층이 HTL과 LEL 층 사이에 삽입된다. 층 구조는 다음과 같다:

- [0398] a) NPB를 포함하는 85nm 두께의 HTL;
- [0399] b) 4-(9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민(TCTA)을 포함하는 10nm 두께의 제1 여기자 차단층(제1 EBL);
- [0400] d) TPBI를 포함하는 20nm 두께의 LEL;
- [0401] e) Bphen을 포함하는 40nm 두께의 ETL;
- [0402] f) EIL, 1nm 두께의 LiF; 및
- [0403] g) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.
- [0404] 디바이스 2는 ITO/85nm NPB/10nm TCTA/20nm TPBI/40nm Bphen/1nm LiF/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 여기자 형성 대역은 TCTA/TPBI(또는 제1 EXBL/LEL)의 계면 또는 계면 부근이다. 디바이스 1의 EL 스펙트럼이 도 5에 도시되어 있다. 디바이스 1과 비교하여 디바이스 2는 더 넓은 스펙트럼 폭을 갖고 약 447nm의 EL 피크 파장을 또한 갖는다. 그러나, 디바이스 2의 EL 피크 강도는 더 낮다. 디바이스 1과 디바이스 2의 피크 강도 비는 약 2.5이다. 이는 TCTA가 LEL로부터 HTL로의 여기자 확산을 감소시킬 수 있는 효과적인 여기자 차단 층임을 나타낸다. 그러나, 이 EXBL은 여기자 확산을 완전히 차단할 수 없는 것으로 또한 나타난다. 스펙트럼 확장은 약 470nm에서의 약한 엑시플렉스(exciplex) 방출 및 약 415nm에서의 약한 TPBI 방출에 의해 야기되는 것으로 생각된다. 따라서, 인광 도판트가 TPBI 층으로 도핑되어 인광 OLED를 형성할 경우 여기자-차단 효과로 인해 개선된 양자 효율이 달성될 수 있는 것으로 예상된다.
- [0405] 다른 OLED(디바이스 3)가 실시예 1과 동일한 방법 및 동일한 층 구조로 가공될 수 있고, 단 2개의 여기자-차단 층이 HTL과 LEL 층 사이에 삽입된다. 층 구조는 다음과 같다:
- [0406] a) NPB를 포함하는 75nm 두께의 HTL;
- [0407] b) TCTA를 포함하는 10nm 두께의 제 1 EBL;
- [0408] c) 9,9'-[1,1]-바이페닐]-4,4'-다이일비스-9H-카바졸(CBP)을 포함하는 10nm 두께의 제 2 EBL;
- [0409] d) TPBI를 포함하는 20nm 두께의 LEL;
- [0410] e) Bphen을 포함하는 40nm 두께의 ETL;
- [0411] f) EIL, 1nm 두께의 LiF;
- [0412] g) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.
- [0413] 디바이스 3은 ITO/75nm NPB/10nm TCTA/10 CBP/20nm TPBI/40nm Bphen/1nm LiF/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 여기자 형성 대역은 CBP/TPBI(또는 제2 EXBL/LEL)의 계면 또는 계면 부근이다. 디바이스 1의 EL 스펙트럼이 도 5에 도시되어 있다. 디바이스 1 및 디바이스 2와 비교하여, 디바이스 3은 약 415nm의 EL 피크 파장을 갖는다. 415nm의 피크 파장을 갖는 디바이스의 EL 방출은 TPBI 층에서 나오는 것으로 생각된다. 2개의 여기자-차단 층을 이용할 경우, 여기자는 HTL로 분산되지 않고 완전히 한정될 수 있는 것으로 나타난다. 따라서, 인광 도판트가 TPBI 층으로 도핑되어 인광 OLED를 형성하는 경우 완전 여기-차단 효과로 인해 높은 양자 효율이 달성될 수 있는 것으로 예상된다.
- [0414] 실시예 4 내지 6
- [0415] 비교용 인광 OLED(디바이스 4)를 실시예 1과 동일한 방법 및 동일한 층 구조로 가공하였지만, LEL은 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₃으로 도핑된 TPBI 층이다.
- [0416] 디바이스 4는 ITO/95nm NPB/20nm TPBI:7체적% Ir(ppy)₃/40nm Bphen/1nm LiF/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 EL 성능이 표 1에 요약되어 있고, 이의 EL 스펙트럼이 도 6에 도시되어 있다.
- [0417] 다른 비교용 인광 OLED(디바이스 5)는 실시예 2와 동일한 방법 및 동일한 층 구조로 가공되지만, LEL은 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₃으로 도핑된 TPBI 층이다.
- [0418] 디바이스 5는 ITO/85nm NPB/10nm TCTA/20nm TPBI:7체적% Ir(ppy)₃/40nm Bphen/1nm LiF/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 EL 성능이 표 1에 요약되어 있고, 이의 EL 스펙트럼이 도 6에 도시되어 있다.

[0419] 본 발명의 인광 OLED(디바이스 6)는 실시예 3과 동일한 방법 및 동일한 층 구조로 가공되지만, LEL은 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₃으로 도핑된 TPBI 층이다.

[0420] 디바이스 6은 ITO/75nm NPB/10nm TCTA/10nm CBP/20nm TPBI:7체적% Ir(ppy)₃/40nm Bphen/1nm LiF/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 EL 성능이 표 1에 요약되어 있고, 이의 EL 스펙트럼이 도 6에 도시되어 있다.

표 1

[0421]	실시예(실온 및 1.0mA/cm ² 에서 측정된 EL)	전압(V)	휘도(cd/m ²)	휘도 효율(cd/A)	CIE _x (1931)	CIE _y (1931)	외부 양자 효율(%)
	4(비교예)	3.4	145	14.5	0.281	0.613	5.26
	5(비교예)	3.7	576	57.6	0.281	0.631	16.7
	6(본 발명)	4.1	637	63.7	0.283	0.632	18.3

[0422] 표 1에 도시된 바와 같이, HTL과 LEL 사이에 제 1 EXBL을 삽입함으로써, 디바이스 5의 외부 양자 효율이 상당히 증가한다. 외부 양자 효율은 제 1 EXBL과 LEL사이에 제 2 EXBL을 삽입함으로써 10% 더 증가하였다(디바이스 6). 이는 여기자가 HTL로 분산되는 것을 효과적으로 차단하면 인광 OLED의 양자 효율을 개선시킬 수 있음을 확인시킨다. 이 예에서, 제 1 XBL(TCTA)이 2.69의 삼중항 에너지를 갖는 인광 호스트(TPBI)보다 더 큰 삼중항 에너지(2.85)를 갖는다. 제 2 XBL 층의 삼중항 에너지(CBP는 2.67)는 제 1 XBL(TCTA = 2.85)보다 더 적다. 또한 제 2 XBL 층의 삼중항 에너지(CBP = 2.67)는 또한 인광 도판트(Ir(ppy)₃ = 2.54) 보다 더 크다. 또한, 제 1 및 제 2 XBL 둘 모두의 E^{ox}는 동일하고(-1.3V), 제 2 XBL(CBP=-2.34V)의 E^{red}는 인광 호스트(TPBI = -2.02V)보다 더 적다.

[0423] 실시예 7 및 8

[0424] 비교예 인광 OLED(디바이스 7)는 실시예 1과 동일한 방식으로 구축되었다. 층 구조는 다음과 같다:

[0425] a) 헥사아자트라이페닐렌 헥사카보니트릴(HAT-CN)을 포함하는 10nm 두께의 HIL;

[0426] b) NPB를 포함하는 75nm 두께의 HTL;

[0427] c) TCTA를 포함하는 10nm 두께의 제 1 EBL;

[0428] e) 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₂(coul)로 도핑된 Bphen을 포함하는 20nm 두께의 LEL;

[0429] f) Bphen을 포함하는 50nm 두께의 ETL;

[0430] g) 화학식 T-1을 포함하는 2nm 두께의 EIL;

[0431] h) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.

[0432] 디바이스 7은 ITO/10nm HAT-CN/75nm NPB/10nm TCTA/20nm Bphen:7% Ir(ppy)₂(coul)/50nm Bphen/2nm (T-1)/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 EL 성능은 표 2에 요약되어 있고, 이의 EL 스펙트럼은 도 7에 도시되어 있다.

[0433] 본 발명의 인광 OLED(디바이스 8)는 실시예 7과 동일한 방식 및 동일한 층 구조로 구축되어 있고, 단, 제 2 EXBL이 제 1 EXBL과 LEL 층 사이에 삽입된다. 층 구조는 다음과 같다:

[0434] a) HAT-CN을 포함하는 10nm 두께의 HIL;

[0435] b) NPB를 포함하는 75nm 두께의 HTL;

[0436] c) TCTA를 포함하는 10nm 두께의 제 1 EBL;

[0437] d) CBP를 포함하는 8nm 두께의 제 2 EBL;

[0438] e) 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₂(coul)로 도핑된 Bphen을 포함하는 20nm 두께의 LEL;

[0439] f) Bphen을 포함하는 50nm 두께의 ETL;

[0440] g) 화학식 T-1을 포함하는 2nm 두께의 EIL;

[0441] h) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.

[0442] 디바이스 8은 ITO/10nm HAT-CN/75nm NPB/10nm TCTA/8nm CBP/20nm Bphen:7% Ir(ppy)₂(coul)/50nm Bphen/2nm (T-1)/100nm Al으로 표시된다. 디바이스의 EL 성능은 표 2에 요약되어 있고, 이의 EL 스펙트럼은 도 7에 도시되어 있다.

표 2

[0443]	실시예(실온 및 1.0mA/cm ² 에서 측정된 EL)	전압(V)	휘도(cd/m ²)	휘도 효율(cd/A)	CIE _x (1931)	CIE _y (1931)	외부 양자 효율(%)
	7(비교예)	3.6	421	42.1	0.449	0.542	12.6
	8(본 발명)	3.6	598	59.8	0.453	0.540	17.8

[0444] 실시예 7 및 8에서, 삼중항 녹색 도판트 대신 삼중항 황색 도판트를 Bphen 층으로 도핑하여 LEL을 형성한다. 도판트와 호스트가 실시예 4 내지 6의 것과 서로 다르긴 하지만, 제1 EXBL과 LEL 사이에 제2 EXBL을 삽입함으로써, 디바이스 8의 외부 양자 효율이 실시예 7보다 40% 이상 증가한다. 제1 EXBL과 LEL 사이에 제2 EXBL을 삽입함으로써 여기자가 HTL로 확산되는 것을 추가로 효과적으로 차단할 수 있고, 이로 인해 인광 OLED의 양자 효율이 개선됨을 또다시 확인하였다. 실시예 8에서, 제1 XBL의 삼중항 에너지(TCTA=2.85)는 인광 호스트(Bphen = 2.64)보다 더 크다.

[0445] 실시예 9 내지 14

[0446] 비교용 인광 OLED(디바이스 9)를 실시예 7과 동일한 방식으로 구축한다. 층 구조는 다음과 같다:

[0447] a) HAT-CN을 포함하는 10nm 두께의 HIL;

[0448] b) NPB를 포함하는 75nm 두께의 HTL;

[0449] c) TCTA를 포함하는 10nm 두께의 제 1 EBL;

[0450] e) 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₂(coul)로 도핑된 TPBI를 포함하는 20nm 두께의 LEL;

[0451] f) Bphen을 포함하는 50nm 두께의 ETL;

[0452] g) 화학식 T-1을 포함하는 2nm 두께의 EIL; 및

[0453] h) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.

[0454] 디바이스 9는 ITO/10nm HAT-CN/75nm NPB/10nm TCTA/20nm TPBI:7% Ir(ppy)₂(coul)/50nm Bphen/2nm (T-1)/100nm Al으로 표시된다. 디바이스 9의 EL 성능은 표 3에 요약되어 있고, 휘도 효율 대 전류 밀도의 변화는 도 8에 도시되어 있다. 더욱이 이 디바이스의 작동 안정성 대 작동 수명은 도 9에 도시되어 있다.

[0455] 본 발명의 인광 OLED(디바이스 10)를 실시예 9와 동일한 방식으로 동일한 층 구조로 구축하고, 단 제2 EXBL을 제1 EXBL과 LEL 사이에 삽입한다. 층 구조는 다음과 같다:

[0456] a) HAT-CN을 포함하는 10nm 두께의 HIL;

[0457] b) NPB를 포함하는 75nm 두께의 HTL;

[0458] c) TCTA를 포함하는 10nm 두께의 제 1 EBL;

[0459] d) CBP를 포함하는 2nm 두께의 제 2 EBL;

[0460] e) 체적 기준으로 7%의 Ir(ppy)₂(coul)로 도핑된 TPBI를 포함하는 20nm 두께의 LEL;

[0461] f) Bphen을 포함하는 50nm 두께의 ETL;

[0462] g) 화학식 T-1을 포함하는 2nm 두께의 EIL; 및

[0463] h) Al을 포함하는 약 100nm 두께의 캐소드.

[0464] 디바이스 10은 ITO/10nm HAT-CN/75nm NPB/10nm TCTA/2nm CBP/20nm TPBI:7% Ir(ppy)₂(coul)/50nm Bphen/2nm (T-1)/100nm Al으로 표시된다. 디바이스 10의 EL 성능은 표 3에 요약되어 있고, 휘도 효율 대 전류 밀도의 변화는 도 8에 도시되어 있다. 더욱이 이 디바이스의 작동 안정성 대 작동 수명은 도 9에 도시되어 있다.

[0465] 다른 본 발명의 인광 OLED(디바이스 11)는 실시예 10과 동일한 방식 및 동일한 층 구조로 구축되고, 단, 층 (d)의 제2 EXBL의 두께가 2nm에서 4nm로 증가된다. 디바이스(11)의 EL 성능을 표 3에 요약하고, 휘도 효율 대 전류 밀도의 변화를 도 8에 도시한다. 더욱이, 이 디바이스의 작동 안정성 대 작동 수명이 도 9에 도시되어 있다.

[0466] 다른 본 발명의 인광 OLED(디바이스 12)는 실시예 10과 동일한 방식 및 동일한 층 구조로 구축되고, 단, 층 (d)의 제2 EXBL의 두께가 2nm에서 8nm로 증가된다. 디바이스(12)의 EL 성능을 표 3에 요약하고, 휘도 효율 대 전류 밀도의 변화를 도 8에 도시한다.

[0467] 다른 본 발명의 인광 OLED(디바이스 13)는 실시예 10과 동일한 방식 및 동일한 층 구조로 구축되고, 단, 층 (d)의 제2 EXBL의 두께가 2nm에서 10nm로 증가된다. 디바이스(13)의 EL 성능을 표 3에 요약하고, 휘도 효율 대 전류 밀도의 변화를 도 8에 도시한다.

[0468] 다른 본 발명의 인광 OLED(디바이스 14)는 실시예 10과 동일한 방식 및 동일한 층 구조로 구축되고, 단, 층 (d)의 제2 EXBL의 두께가 2nm에서 12nm로 증가된다. 디바이스(14)의 EL 성능을 표 3에 요약하고, 휘도 효율 대 전류 밀도의 변화를 도 8에 도시한다. 더욱이, 이 디바이스의 작동 안정성 대 작동 수명이 도 9에 도시되어 있다.

표 3

[0469]

실시예 (실온 및 1.0mA/cm ² 에서 측정된 EL)	전압 (V)	휘도 (cd/m ²)	휘도 효율 (cd/A)	CIE _x (1931)	CIE _y (1931)	외부 양자 효율(%)	수명(1000nit s에서의 T ₅₀) (h)
9(비교예)	3.4	374	37.4	0.445	0.546	11.0	약 20
10(본 발명)	3.4	513	51.3	0.446	0.546	15.2	약 250
11(본 발명)	3.5	556	55.6	0.446	0.546	16.4	약 290
12(본 발명)	3.6	577	57.7	0.446	0.546	17.0	
13(본 발명)	3.6	586	58.6	0.446	0.546	17.3	
14(본 발명)	3.7	598	59.8	0.447	0.546	17.6	약 290

[0470] 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 제1 EXBL과 LEL사이에 제2 EXBL을 삽입함으로써, 외부 양자 효율이 디바이스의 이 세트에서 60%까지(디바이스(14) 대 디바이스(9)) 증가된다. 보다 중요하게는 제2 EXBL을 갖는 디바이스의 수명이 상당히 증가된다.

[0471] 본 발명은 이의 일부 바람직한 OLED 양태를 특별히 언급하면서 상세하게 개시되어 있지만, 본 발명의 진의 및 범위 이내에서 변형 및 개질이 수행될 수 있음을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 인광 OLED의 한 양태의 횡단면도를 보여준다.

[0017] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 인광 OLED의 다른 양태의 횡단면도를 보여준다.

[0018] 도 3은 종래 기술의 인광 OLED의 횡단면도를 보여준다.

[0019] 도 4는 다른 종래 기술의 인광 OLED의 횡단면도를 보여준다.

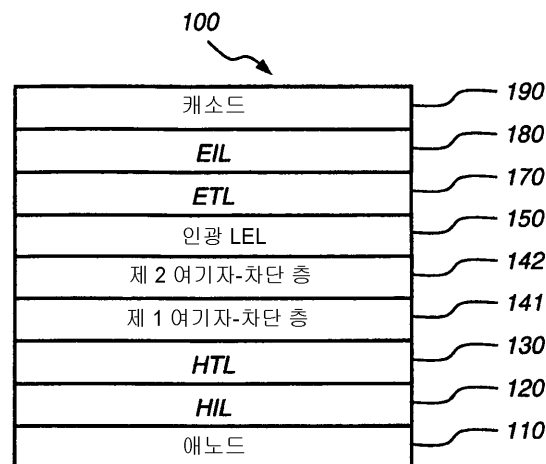
[0020] 도 5는 1.0mA/cm²에서 시험된 디바이스 1, 2 및 3의 EL 스펙트럼을 보여준다.

[0021] 도 6은 1.0mA/cm²에서 시험된 디바이스 4, 5 및 6의 EL 스펙트럼을 보여준다.

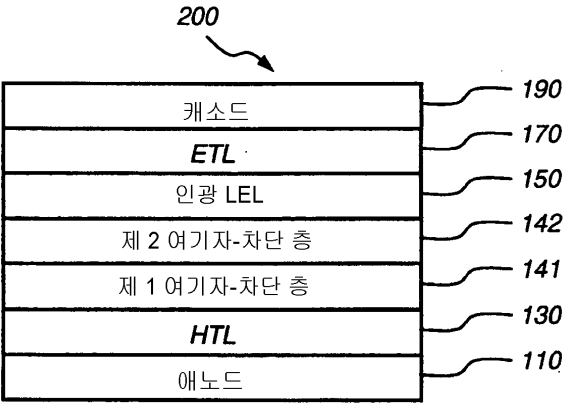
- [0022] 도 7은 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 시험된 디바이스 7 및 8의 EL 스펙트럼을 보여준다.
- [0023] 도 8은 디바이스 9 내지 14의 휘도 효율 대 전류 밀도의 도면을 보여준다.
- [0024] 도 9는 1000nit의 초기 휘도 및 실온에서 시험된 디바이스 9, 10, 11 및 14의 작동 안정성을 보여준다.
- [0025] 개별적인 층이 너무 얇고, 다양한 층의 두께 차이가 너무 커서 도면을 일정한 비율로 묘사할 수 없기 때문에 도 1 내지 4는 일정한 축척으로 그려지지 않았다.
- [0026] 부품 목록
- [0027] 100: 유기 발광 디바이스(OLED)
- [0028] 110: 애노드
- [0029] 120: 정공 주입 층(HIL)
- [0030] 130: 정공 수송 층(HTL)
- [0031] 141: 제1 여기자 차단 층(제1 EXBL)
- [0032] 142: 제2 여기자 차단 층(제2 EXBL)
- [0033] 150: 인광 발광 층(LEL)
- [0034] 170: 전자 수송 층(ETL)
- [0035] 180: 전자 주입 층(EIL)
- [0036] 190: 캐소드
- [0037] 200: 유기 발광 디바이스(OLED)
- [0038] 300: 유기 발광 디바이스(OLED)
- [0039] 400: 유기 발광 디바이스(OLED)
- [0040] 440: 종래 기술 OLED의 여기자-차단 층

도면

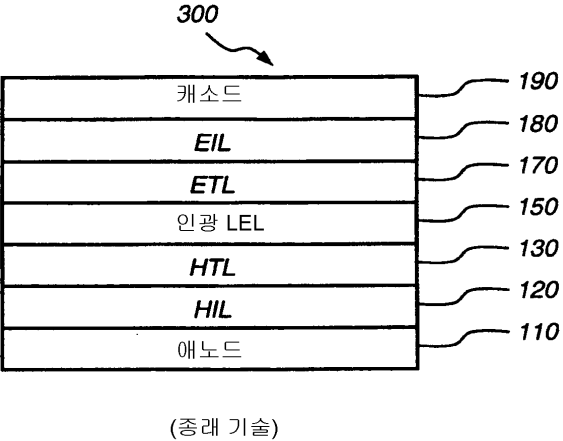
도면1



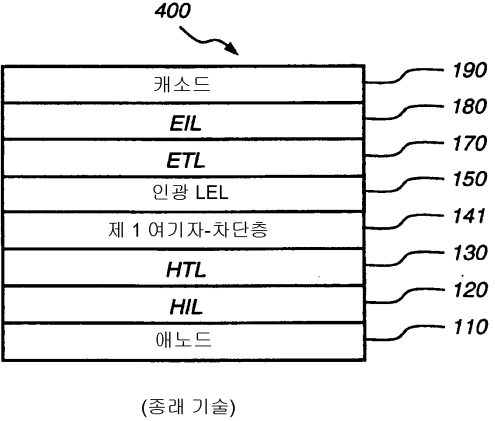
도면2



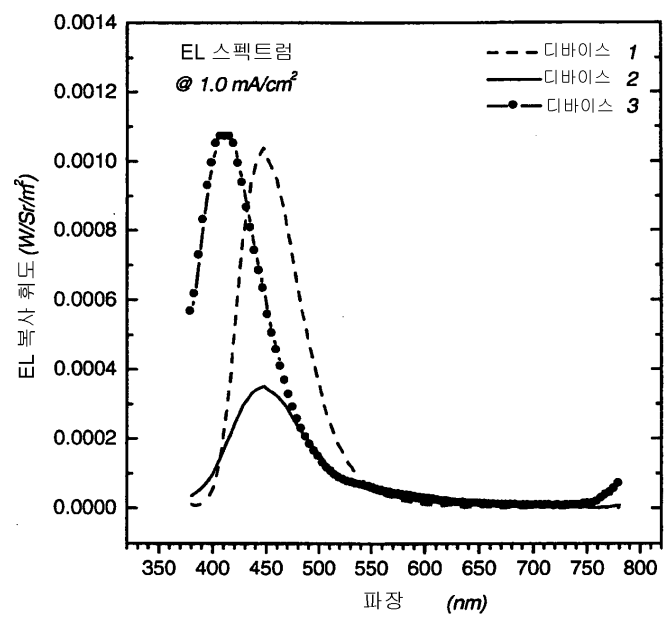
도면3



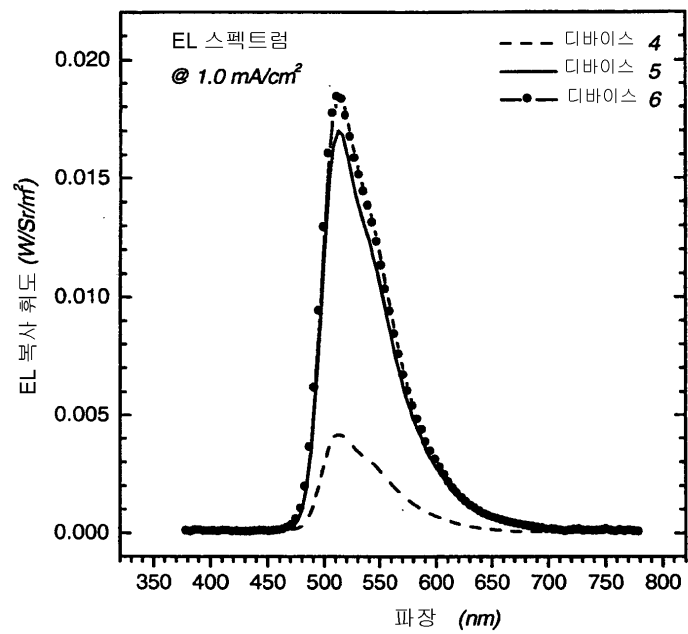
도면4



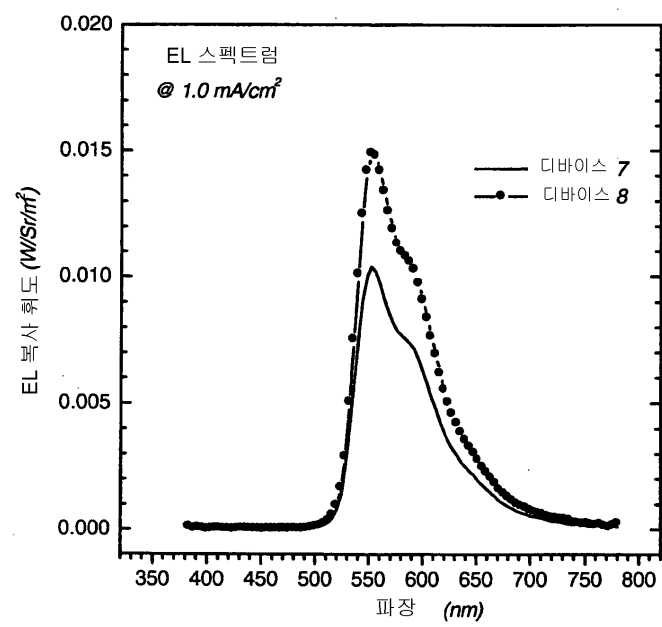
도면5



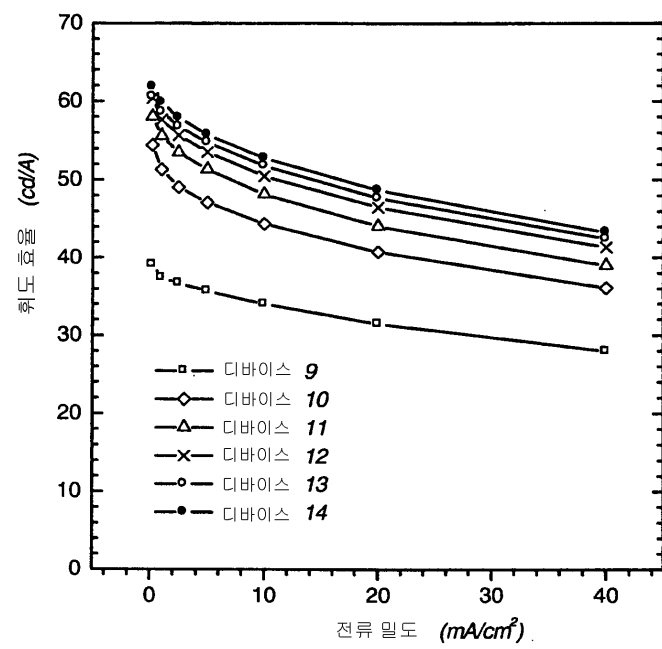
도면6



도면7



도면8



도면9

