

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C09K 11/06	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0053687 2005년06월08일
--	------------------------	--------------------------------

(21) 출원번호	10-2005-7005030	(87) 국제공개번호	WO 2004/099338
(22) 출원일자	2005년03월24일	국제공개일자	2004년11월18일
번역문 제출일자	2005년03월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2003/029007		
국제출원출원일자	2003년09월15일		

(30) 우선권주장	10/254,237	2002년09월25일	미국(US)
(71) 출원인	쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터		
(72) 발명자	라만스키, 세르게이, 에이. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 비트홀드, 존, 피. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 맥코믹, 프레드, 비. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 니르말, 마노즈 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 로버츠, 랄프, 알. 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427		
(74) 대리인	장수길 김영		

심사청구 : 없음

(54) 유기 전계발광 조성물

명세서

기술분야

본 발명은 유기 발광 다이오드에 유용한 유기 전계발광 조성물에 관한 것이며, 다른 면에서는 이 조성물을 포함하는 소자, 물품, 및 열 전자 도너 시트에 관한 것이다. 또 다른 면에서, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

유기 재료를 사용하여 빛을 생성시키는 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 유기 전계발광 소자는 많은 디스플레이 분야에 대한 전통적인 디스플레이 기술(예를 들면, 액정 디스플레이(LCD) 및 음극선관(CRT))에 대한 매력적인 대안이다. OLED 기술은 LCD 및 CRT에 비하여 다양한 이점들, 예를 들면 증가된 밝기(brightness), 보다 경중량, 보다 얇은 프로파일(profile), 보다 넓은 작업 범위, 보다 양호한 전력 효율, 보다 완전한 시야각 및 자체-발광을 제공할 수 있다.

OLED 소자는 3가지 분류, 즉 저분자(small molecule) 소자, 발광 고분자(LEP) 소자 및 분자적으로 도핑된 고분자/분자막(MDP/MF) 소자로 나누어질 수 있다. 저분자 소자는 대표적으로는 비교적 저분자량의 전하 수송 재료 및 발광 도펀트(dopant)를 혼입한 많은 기능성 유기층들을 포함한다. LEP 소자는 대표적으로는 소자의 전하 수송 기능의 대부분 또는 모두를 또한 수행하는, 전계발광 발색단으로서 발광 공액 고분자를 포함한다. MDP/MF 소자는 대표적으로는 전하 수송 매트릭스(MDP의 경우, 1종 이상의 고분자 재료를 포함함) 및 비-고분자 발광 도펀트를 포함한다.

오늘날 제조되는 대부분의 상업적으로 입수가 가능한 OLED 디스플레이는 저분자 디스플레이이다. 저분자 소자는 대표적으로는 진공 증발 기술을 사용하여 제작된다. 진공실의 크기 뿐만 아니라 새도우 마스크 크기 및 해상도는 저분자 디스플레이의 크기를 제한할 수 있다. 이에 비하여, LEP 및 MDP/MF 소자는 마스크 기술없이 용액 가공처리에 의해 고해상도 및 대면적으로 제작될 수 있다. 따라서, LEP 및 MDP/MF 디스플레이는 잠재적으로 클 수 있고, 가능하게는 구부릴 수 있다.

대표적으로는, MDP/MF 소자는 MDP/MF 내로 각종 발광 도펀트를 혼입하는 것이 비교적 쉽기 때문에 LEP 소자보다 더 큰 색 조정성을 제공한다. 그럼에도 불구하고, MDP/MF 소자는, 저분자 및 LEP 소자가 모두 MDP/MF 소자보다 더 낮은 시동 및 작동 전압 및 상당히 더 긴 조작 수명(예를 들면, 주어진 정전류에서 초기 휘도(luminance)의 절반에 이르는 데 요구되는 시간)를 갖는 것으로 입증되었기 때문에 상업적으로 덜 주목을 받아왔다. MDP/MF OLED는 전형적으로는 비교적 높은 작동 전압 및 대표적으로는 약 1 내지 약 100 시간 미만까지의 범위의 매우 낮은 작동 수명을 보여왔다(예를 들면, 문헌[Wu et al., Applied Physics Letters, 70, 1348 (1997) reporting MDP device lifetimes of approximately 20-40 hours and turn-on voltages of 8-11 V; 및 Chang et al., Applied Physics Letters, 79, 2088 (2001) reporting MDP device lifetimes of approximately 40 hours] 참조).

<발명의 요약>

상기한 내용에 비추어, 본 발명자들은 개선된 조작 수명을 갖고 감소된 전압에서 작동하는 유기 전계발광 MDP/MF 소자를 제공하는데 사용될 수 있는 유기 전계발광 조성물에 대한 요구가 있음을 인식하였다.

요약하면, 한 면에서, 본 발명은 예를 들면, OLED와 같은 전계발광 소자에 유용한 유기 전계발광 조성물을 제공한다. 이 조성물은

(a) 1종 이상의 전자 수송 재료를 포함하는 전자 수송 매트릭스;

(b) 1종 이상의 비-고분자 발광 도펀트; 및

(c) 질소에 직접 결합된 3개의 유기기를 포함하고, (1) 적어도 하나의 상기 유기기가 파라-위치(질소에 대한 직접 결합에 대하여)에서 전자-공여 치환체를 갖거나 또는 메타-위치에서 2개의 독립적으로 선택된 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 페닐기를 포함하고, 상기 각 전자-공여 치환체가 그의 헤테로원자들 중 하나에 의해 상기 페닐기에 직접 결합된 헤테로시클릭 치환체 이외의 치환체인 3급 방향족 아민,

(2) 적어도 2개의 상기 유기기가 각각 그의 말단 페닐 고리(즉, 질소에 직접 결합되지 않은 페닐 고리)의 파라-위치(바이페닐기 또는 플루오레닐기의 2개의 페닐 고리들을 연결하는 탄소-탄소 결합에 대해)에서 전자-공여 치환체를 갖는, 독립적으로 선택된 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민, 및

(3) 적어도 하나의 상기 유기기가 융합된 다환방향족 기를 포함하고, 적어도 하나의 다른 상기 유기기가 그의 말단 페닐 고리(즉, 질소에 직접 결합되지 않은 페닐 고리)의 파라-위치(바이페닐기 또는 플루오레닐기의 2개의 페닐 고리들을 연결하는 탄소-탄소 결합에 대해)에서 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 (1), (2) 및 (3) 범주 내의 상기 3급 방향족 아민이 단지 전자-공여 치환체로만 임의로 추가로 치환되는 1종 이상의 3급 방향족 아민

을 포함하나,

단, 상기 전자 수송 매트릭스가 비-고분자인 전자 수송 재료로 본질적으로 이루어질 때, 상기 3급 방향족 아민이 (3) 범주의 비-고분자 아민 이외의 아민으로부터 선택되고,

또한, 상기 전자 수송 매트릭스가 폴리이미드를 함유할 때, 상기 전자 수송 매트릭스가 폴리이미드 이외의 제2 고분자 재료를 포함한다.

상기한 유기 전계발광 조성물을 사용하여 최대 1,000 시간 또는 그 이상의 수명을 갖는 고효율 및 작업적으로 안정한 MDP/MF OLED를 제작할 수 있음을 발견하였다. 이들 OLED는 이전에 보고된 MDP/MF OLED보다 낮은 작동 전압에서 작동한다. 사실상, 본 발명의 조성물을 포함하는 많은 OLED는 다양한 상업용 디스플레이 및 조명 분야에 대한 현재의 작동 전압 및 효율 요구조건을 충족시키면서 극적으로 개선된 작동 수명을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 조성물은 개선된 조작 수명을 가지면서 비교적 낮은 전압에서 작동하는 유기 전계발광 MDP/MF 소자를 제공하는데 사용될 수 있는 전계발광 조성물에 대한 당업계의 요구를 만족시킨다.

추가로, 본 발명의 유기 전계발광 조성물은 용액 가공처리가능할 뿐만 아니라 또한 열 인쇄가능하고, 예를 들면 발광 디스플레이를 제작하기 위해 열 패터닝을 사용하여 기관 또는 리셉터 층 상에 패터닝될 수 있음을 발견하였다. LEP의 양호한 열 전달을 위해서는 종종 추가적인 성분들이 필수적이다. 그러나, 이들 성분들은 때때로 LEP의 전기적 특성을 방해한다. 본 발명의 조성물은 추가적인 성분없이 열 전달에 매우 적합하다. 본 발명의 조성물을 포함하는 열 패터닝된 MDP/MF 소자는 종래의 회전 코팅(spin coating) 기술을 사용하여 제조된 소자의 그것과 필적가능한 성능을 나타낸다.

다른 면에서, 본 발명은 또한 예를 들면, OLED와 같이 본 발명의 조성물을 포함하는 유기 전계발광 소자, 및 예를 들면 디스플레이와 같은 유기 전계발광 소자를 포함하는 물품을 제공한다.

또 다른 면에서, 본 발명은 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 도너 시트로부터 리셉터 기관으로 선택적으로 전사하는 단계를 포함하는 유기 전계발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

또 다른 면에서, 본 발명은 유기 전계발광 소자의 제작에 유용한 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 도너 시트를 제공한다.

정의

본 명세서에서 사용될 때:

"전자-공여 치환체"는 문헌[레플러(Leffler) 등, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley and Sons, Inc., p. 172, New York (1963)]에 기재된 바와 같이 음의 σ 해머트(Hammett) 치환가를 갖는 방향족 고리 상의 치환체를 설명한다.

"고분자"는 10개 이상의 단량체-유도 반복 단위를 함유하는 분자를 설명한다.

"저분자" 또는 "비-고분자"는 단량체-유도 반복 단위를 함유하지 않는 분자(비-올리고머 분자) 또는 10개보다 적은 단량체-유도 반복 단위를 함유하는 분자(올리고머 분자)를 설명한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 유기 전계발광 조성물은 유기 전계발광 분자막(MF) 조성물 및 유기 전계발광성 분자적으로 도핑된 고분자(MDP) 조성물을 둘다 포함한다. MDP 조성물의 경우, 조성물은 1종 이상의 고분자(전하 수송 매트릭스의 성분으로서 및 (또는) 고분자 3급 방향족 아민의 형태로)를 포함한다. MF 조성물의 경우, 조성물은 고분자를 함유하지 않고, 오히려 단지 저분자 성분들만을 함유한다.

본 발명의 조성물은 예를 들면 하기 분자막 실시태양들을 포함한다: (1) 비-고분자 발광 도펀트, 저분자 3급 방향족 아민, 및 저분자 정공 수송 재료 및 저분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MF; (2) 비-고분자 발광 도펀트, 저분자 3급 방향족 아민, 및 전기적으로 불활성인 저분자 및 저분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MF; 및 (3) 비-고분자 발광 도펀트, 저분자 3급 방향족 아민, 및 저분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MF.

본 발명의 조성물은 또한 하기의 분자적으로 도핑된 고분자 실시태양들을 포함한다: (1) 비-고분자 발광 도펀트, 저분자 3급 방향족 아민, 및 고분자 정공 수송 재료 및 저분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MDP; (2) 비-고분자 발광 도펀트, 저분자 3급 방향족 아민, 및 고분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MDP; (3) 비-고분자 발광 도펀트, 저분자 3급 방향족 아민, 및 전기적으로 불활성인 고분자 및 저분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MDP; (4) 비-고분자 발광 도펀트, 고분자 3급 방향족 아민, 및 저분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MDP; 및 (5) 비-고분자 발광 도펀트, 고분자 3급 방향족 아민, 및 고분자 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함하는 MDP.

유기 전계발광 소자는 음극(cathode)과 양극(anode) 사이에 본 발명의 MF 또는 MDP 조성물로 된 층 또는 층들("유기층")을 배치시킴으로써 형성될 수 있다. 소자에 전위를 인가할 때, 전자는 음극으로부터 유기층 내로 주입되고, 정공은 양극으로부터 유기층 내로 주입된다. 주입된 전자가 반대로 대전된 전극을 향하여 이동할 때, 이들은 재결합하여 전자-정공 쌍을 형성할 수 있고, 이것은 전형적으로 엑시톤으로 언급된다. 엑시톤이 일반적으로 형성되는 소자의 영역을 재결합 대역이라고 할 수 있다. 이들 엑시톤 또는 들뜬 상태 종들은 이들이 감쇠하여 다시 바닥 상태로 돌아갈 때 빛의 형태로 에너지를 방출할 수 있다.

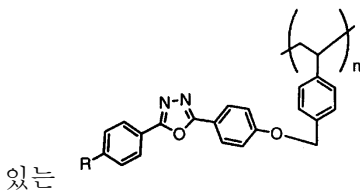
전하 수송 매트릭스

본 발명의 유기 전계발광 조성물은 1종 이상의 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스를 포함한다. 전하 수송 매트릭스는 임의로 예를 들면 정공 수송 재료, 추가적인 전자 수송 재료, 전기적으로 불활성인 고분자 또는 저분자, 정공 주입 재료, 전자 주입 재료 등, 및 이들의 혼합물과 같은 다른 성분들을 함유할 수 있다.

전자 수송 재료는 전자의 유기층 내로의 주입 및 이들의 재결합 대역을 향한 이동을 용이하게 만드는 재료이다. 전자 수송 재료는 또한 경우에 따라, 정공의 음극으로의 이동에 대한 장벽으로서 작용할 수 있다.

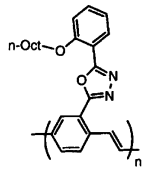
상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 조성물에 유용한 전자 수송 재료는 고분자 또는 비-고분자(저분자)일 수 있다.

유용한 전자 수송 고분자로는 옥사디아졸-함유 및 트리아졸-함유 고분자를 포함한다. 유용한 전자 수송 고분자의 대표적인 예로는 옥사디아졸-함유 폴리올레핀(예를 들면, 문헌[Jiang et al. in Chem. Mater., 12, 2542 (2000)]에 기재되어



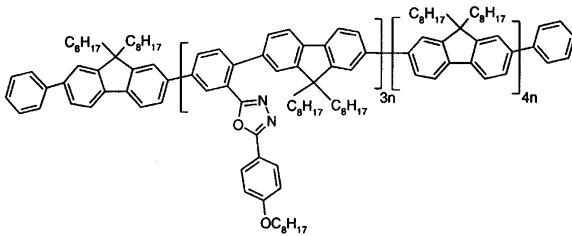
(R = H (PPVO) 및 R = C(CH₃)₃ (t-Bu) (PBVO))), 고분자 주쇄 내에 옥사디아졸 단위를

포함하는 공액 고분자(예를 들면, 문헌[Meng et al., Macromol., 32, 8841 (1999)]에 기재되어 있는

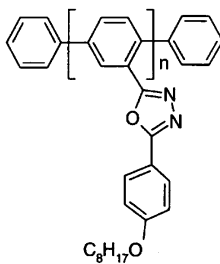


(OPO-PPV)

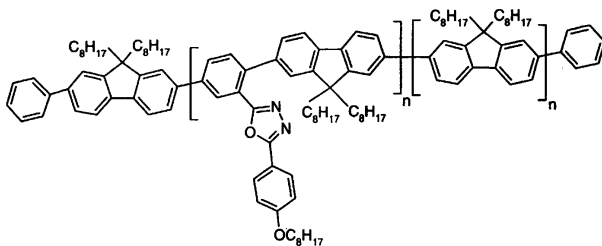
, 공액 주쇄에 대한 결가지인 옥사디아졸 단위를 포함하는 공액 고분자(예를 들면, 본원과 동일자로 출원된, 대리인 참조 번호 57906US002의 미국 특허 출원(발명의 명칭: "Electroactive Polymers")에 기재되어 있는



(ODP1)



(ODP2)



(ODP3)

등과 같은 옥사디아졸일 아릴렌 및 플루오렌의 공중합체)를 들 수 있다.

바람직한 전자 수송 고분자로는 예를 들면, ODP1, ODP2, 및 ODP3과 같은 옥사디아졸일 아릴렌 및 플루오렌의 공중합체를 들 수 있다.

유용한 전자 수송 저분자의 대표적인 예는 옥사디아졸, 예를 들면 2-(4-바이페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD), 1,3-비스[5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠(PBD 이량체), 1,3,5-트리스(5-(p-옥틸옥시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠(OPOB), 및 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸(BND) 뿐만 아니라 옥사디아졸의 스타버스트(starburst) 및 덴드리메릭(dendrimeric) 유도체(예를 들면, Bettenhausen et al., Synthetic Metals, 91, 223 (1997) 참조); N-치환된 트리아졸 유도체, 예를 들면 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ) 뿐만 아니라 트리아졸의 스타버스트 및 덴드리메릭 유도체; 금속 킬레이트, 예를 들면 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq_3) 및 바이페닐라토 비스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(BAlq); 및 문헌[C.H. Chen et al., Macromol. Symp., 125, 1 (1997) 및 J.V. Grazulevicius et al., "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses," Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa (ed.), 10, 233 (2001)]에 기재된 다른 화합물; 및 기타 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 전자 수송 저분자로는 PBD, OPOB, 및 TAZ를 들 수 있다.

정공 수송 재료는 양극으로부터 유기층 내로의 정공의 주입 및 이들의 재결합 대역을 향한 이동을 용이하게 하는 재료이다. 본 발명의 조성물은 3개의 명시된 범주(상기되고, 하기에서 보다 상세하게 설명됨) 중의 1종 이상의 3급 방향족 아민을 포함하는데, 이것이 정공 수송 재료이다. 그러나, 경우에 따라 전자 수송 매트릭스는 다른 정공 수송 재료를 포함할 수 있다.

전자 수송 매트릭스에 유용한 정공 수송 재료는 비교적 높은 이온화 퍼텐셜(ionization potential)(대표적으로는 약 5.4 eV 초과)을 갖는 고분자 또는 비-고분자(저분자) 정공 수송 재료일 수 있다.

적합한 정공 수송 고분자는 예를 들면, 폴리(9-비닐카르바졸)(PVK), 폴리(9-비닐카르바졸-디페닐아미노스티렌) 공중합체(PVK-DPAS), 및 폴리스티렌-디페닐아미노스티렌 공중합체(PS-DPAS)와 같은 정공 수송 재료를 포함한다. PVK가 바람직한 정공 수송 고분자이다.

적합한 정공 수송 저분자는 예를 들면, 디아릴아민 및 트리아릴아민 유도체, 예를 들면 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(TPD), 4,4'-비스(카르바졸-9-일)바이페닐(CBP), 및 4,4',4''-트리스(카르바졸-9-일)-트리페닐아민(TCTA)을 포함한다. 다른 예로는 구리 프탈로시아닌(CuPC) 및 문헌[H. Fujikawa et al., Synthetic Metals, 91, 161 (1997) 및 J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H. S. Nalwa (ed.), 10, 233-274 (2001)]에 기재된 것과 같은 화합물; 및 기타 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 정공 수송 저분자는 TPD 및 TCTA를 포함한다.

전하 수송 매트릭스는 전기적으로 불활성인 고분자 또는 저분자들을 포함할 수 있다. "전기적으로 불활성"인 재료는 재료의 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital)(HOMO)와 최저 공 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital)(LUMO) 사이의 갭이 충분히 커서 전자 및 정공이 모두 대표적인 유기 전계발광 소자 전극 재료, 예를 들면 인듐-주석-산화물, 알루미늄, 칼슘 등으로부터 재료 내로 효율적으로 주입될 수 없는 재료이다. 전기적으로 불활성인 재료는 대표적으로는 약 6.0 내지 약 6.5 eV보다 큰 이온화 포텐셜 및 약 2.0 내지 약 2.5 eV보다 낮은 전자 친화력을 갖는다.

전하 매트릭스 내로 혼입될 때, 전기적으로 불활성인 고분자 및 저분자는 주로 결합제 재료로서 기능하여, 전하 캐리어의 수송에 거의 도움을 주지 않는다. 적합한 전기적으로 불활성인 고분자의 예로는 폴리스티렌, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리(비닐 나프탈렌) 등 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 적합한 전기적으로 불활성인 저분자의 예로는 안트라센, 페난트렌, 및 1,2,3,4-테트라페닐-1,3-시클로펜타디엔을 들 수 있다.

전하 수송 매트릭스가 폴리이미드를 함유하는 경우, 전하 수송 매트릭스는 폴리이미드 이외의 제2 고분자 재료를 포함한다. 바람직하게는, 전하 수송 매트릭스는 폴리이미드를 함유하지 않는다(즉, 바람직하게는 전하 수송 매트릭스는 단지 폴리이미드 이외의 재료만을 함유한다).

전하 수송 매트릭스는 또한 정공 주입 재료, 예를 들면, 구리 프탈로시아닌(CuPc) 및 아연 프탈로시아닌 같은 포르피린계 화합물; 전자 주입 재료, 예를 들면 Li, Rb, Cs, Na, 또는 K 중 적어도 하나를 포함하는 알칼리 금속 화합물(예를 들면, 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 금속 염, 예를 들면 Li_2O , CS_2O , 또는 LiAlO , 또는 금속 플루오르화물, 예를 들면 LiF , CsF) 뿐만 아니라 SiO_2 , Al_2O_3 , 구리 프탈로시아닌(CuPc); 및 첨가제, 예를 들면 광 산란 충전제, 빛의 보다 높은 아웃커플링(outcoupling) 및 발광 균일성을 유발하기 위한 나노입자(바람직하게는 약 10 nm 내지 100 nm 사이의 입자 크기를 가짐), 가교결합제, 점착부여제 또는 가소제, 및 단일항 산소 및 유사 반응성 화합물용 소광제(quencher)를 포함할 수 있다.

발광 도펀트

본 발명의 조성물은 1종 이상의 비-고분자 발광 도펀트를 포함한다. 본 발명의 유기 전계발광 조성물에 유용한 비-고분자 발광 도펀트는 큰 범위의 파장(바람직하게는, 약 250 nm 내지 약 800 nm; 보다 바람직하게는, 약 400 nm 내지 약 700 nm) 내의 방사선을 방출할 수 있는 형광 및 인광(바람직하게는 인광) 저분자 방출원을 포함한다. 바람직하게는, 비-고분자 발광 도펀트는 약 10^{-9} 초 내지 약 10^{-2} 초(보다 바람직하게는, 약 10^{-9} 초 내지 약 10^{-4} 초)의 반감기 및 약 5% 내지 100%(보다 바람직하게는, 약 50% 내지 100%)의 발광 양자 수율을 갖는다.

본 발명에 유용한 저분자 방출원은 바람직하게는 형광 다핵 카르보시클릭 아릴렌 및 헤테로아릴렌 유도체, Ir(III), Rh(III), Os(II), Ru(II), Ni(II) 및 Pt(II)의 인광 시클로금속화 킬레이트 착체 및 Zn(II) 및 Al(III)의 형광 킬레이트 착체로부터 유도된 분자 방출원으로부터 선택된다.

유용한 형광 다핵 카르보시클릭 아릴렌 방출원의 예로는 페릴렌, 벤조[g,h,i]페릴렌, 안트라센, 피렌, 데카시클렌, 플루오렌, 및 2,5,8,11-테트라-t-부틸페릴렌(TBP)을 들 수 있다.

유용한 형광 다핵 헤테로아릴렌 유도체의 예는 10-(2-벤조티아졸일)-2,3,6,7-테트라히드로-1,1,7,7-테트라메틸-1H,5H,11H-[1]벤조피라노[6,7,8-i,j]퀴놀리진-11-온(또한 쿠마린(Coumarin) 545T로도 알려져 있음), 3-(2-벤조티아졸일)-7-디에틸아미노쿠마린(또한 쿠마린 6으로도 알려져 있음), 및 3-티오펜일-7-메톡시쿠마린과 같은 쿠마린으로부터 유도된 분자; 및 예를 들면, 미국 특허 제4,916,711호(보이어(Boyer) 등) 및 제5,189,029호(보이어 등)에 기재된 것과 같은 트리시클릭 피로메텐 염료로부터 유도된 분자를 포함한다.

Ir(III), Rh(III), Os(II), Ru(II), 및 Pt(II)의 유용한 인광 시클로금속화 킬레이트 착체의 예로는 인광 유기금속 $\text{L}^1_3\text{Ir(III)}$, $\text{L}^1_3\text{Rh(III)}$, $\text{L}^1\text{L}^2\text{Ir(III)X}$, $\text{L}^1\text{L}^2\text{Rh(III)X}$, $\text{L}^1\text{L}^2\text{Os(II)Y}$, $\text{L}^1\text{L}^2\text{Ru(II)Y}$, $\text{L}^1\text{L}^2\text{Pt(II)}$ 화합물(여기서, L^1 및 L^2 는 각 경우 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 2-(1-나프틸)벤조사졸, 2-페닐벤조사졸, 2-페닐벤조티아졸, 2-페닐벤즈이미다졸, 7,8-벤조퀴놀린, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘, 톨릴피리딘의 임의 치환된 시클로금속화 두자리수 리간드이고; X는 아세틸아세토네이트(acac), 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리덴, 피콜리네이트, 및 8-히드록시퀴놀리네이트로 이루어진 군으로부터 선택되고; 및 Y는 페나트롤린 또는 바이피리딘의 임의 치환된 유도체와 같은 전하 중성 킬레이팅 화합물로부터 선택됨)으로부터 유도된 분자를 들 수 있다. 유용한 시클로금속화 Ir(III) 킬레이트 유도체는 WO 0070655 및 WO 0141512 A1에 기재된 것을 포함하고, 유용한 시클로금속화 Os(II) 킬레이트 유도체는 2001년 8월 22일에 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제09/935,183호에 기재된 것들을 포함한다. 백금(II) 포르피린, 예를 들면 옥타에틸 포르피린(또한, Pt(OEP)로도 알려짐)도 또한 유용하다.

Zn(II) 및 Al(III)의 유용한 형광 킬레이트 착체의 예로는 비스(8-퀴놀리놀라토) 아연(II), 비스(2-(2-히드록시페닐)벤조사졸레이트) 아연(II), 비스(2-(2-히드록시페닐)벤조티아졸레이트) 아연(II), 비스(2-(2-히드록시페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸) 아연(II), 및 바이페닐라토 비스(8-히드록시퀴놀라토) 알루미늄(BAlq)과 같은 착체를 들 수 있다. 유용한 형광 Zn(II) 킬레이트는 문헌[Tokito et al., Synthetic Metals, 111-112, 393 (2000)] 및 WO 01/39234 A2에 기재된 것을 포함한다. 유용한 Al(III) 킬레이트는 미국 특허 제6,203,933호[나카야(Nakaya) 등]에 기재된 것을 포함한다.

바람직한 발광 도펀트는 비스-(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(PPIr), 비스-(2-벤조[c]티에닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(BTPIr), 비스((4,6-디플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)피콜리네이트(FLpic), 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸페릴렌(TBP), 3-(2-벤조티아졸일)-7-디에틸아미노쿠마린(쿠마린 6), 옥타에틸 포르피린(PtOEP), 및 피로메텐 567(Pyr567)[오하이오주 도튼의 엑시톤 인크.(Exciton Inc.)로부터 입수가 가능함]을 포함한다.

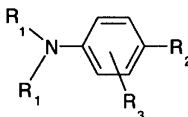
가장 바람직한 발광 도펀트는 인광 PPIr, BTPIr, 및 FLpic을 포함한다.

3급 방향족 아민

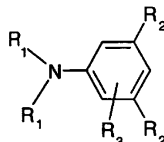
3급 방향족 아민은 1개의 질소에 직접 결합된 3개의 유기기들을 포함한다. 본 발명의 조성물에 유용한 정공-수송 3급 방향족 아민의 한 분류(이하, "범주 (1)" 3급 방향족 아민)는 적어도 하나의 유기기가 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖거나 또는 메타-위치에서 2개의 독립적으로 선택된 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 페닐기를 포함하고, 상기 각 전자-공여 치환체가 그의 헤테로원자들 중 하나에 의해 상기 페닐기에 직접 결합된 헤테로시클릭 치환체 이외의 치환체인 3급 방향족 아민을 포함하고, 이 아민은 임의로 추가로 치환되지만, 단지 전자-공여 치환체로만 치환된다.

범주 (1) 3급 방향족 아민의 바람직한 분류는 하기 화학식 I 또는 II로 나타낼 수 있다.

화학식 I



화학식 II

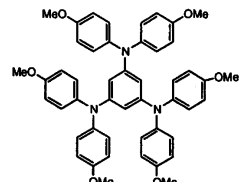
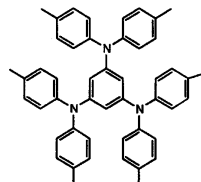
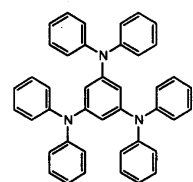
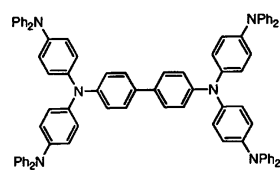
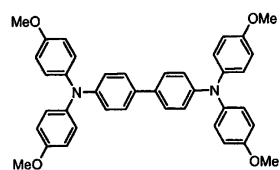
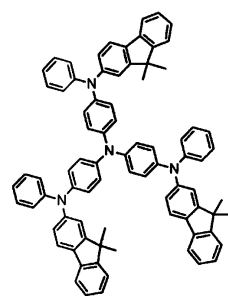
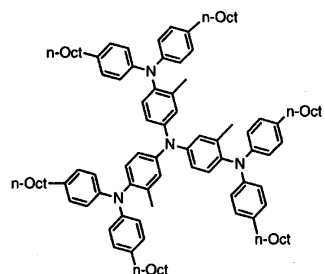
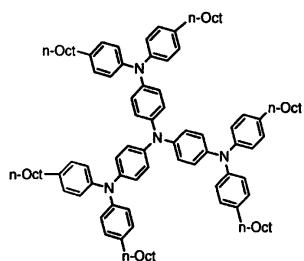
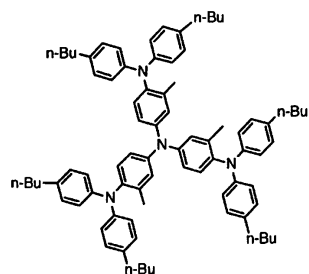
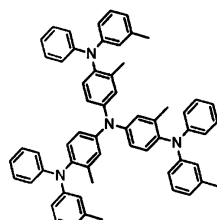
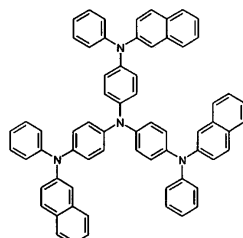
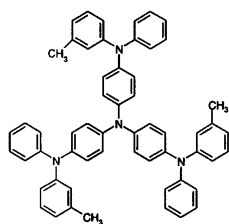
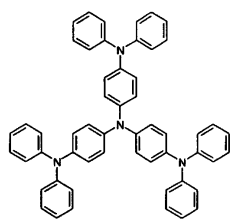


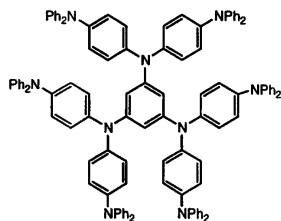
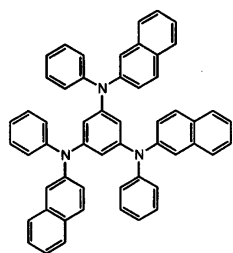
상기 식 중, 각 R₁은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 및 이들의 조합물(예를 들면, 시클로알킬-치환된 알킬기)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₂는 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 디알킬아미노, 디아릴아미노, 및 이들의 조합물(예를 들면, 알콕시-치환된 아릴옥시기)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₃은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 및 이들의 조합물(예를 들면, 시클로알킬-치환된 알킬기)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

바람직하게는, 각 R₁이 독립적으로 선택된 아릴기이고, 각 R₂가 독립적으로 선택된 디아릴아미노기이고, 각 R₃이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

보다 바람직하게는, 각 R₁이 페닐 및 *m*-톨릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₂가 디페닐아미노, *N*-페닐-*N*-(3-메틸페닐)아미노, 및 디(*p*-*t*-부틸페닐)아미노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₃이 수소, 메틸, *n*-부틸 및 *t*-부틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

범주 (1) 3급 방향족 아민의 대표적인 예로는 하기의 것들을 들 수 있다:

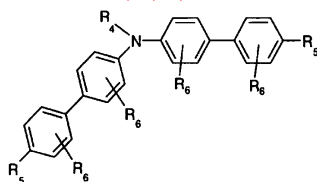




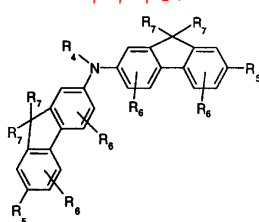
본 발명의 조성물에 유용한 정공-수송 3급 방향족 아민의 제2 분류(이하, "범주 (2)" 3급 방향족 아민)는 유기기들 중 적어도 2개가 각각 그의 말단 페닐 고리의 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖는, 독립적으로 선택된 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민을 포함하고, 이 아민은 단지 전자-공여 치환체로만 임의로 추가로 치환된다.

범주 (2) 3급 방향족 아민의 바람직한 분류는 하기 화학식 III, IV 또는 V로 나타낼 수 있다.

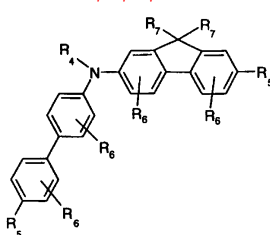
화학식 III



화학식 IV



화학식 V

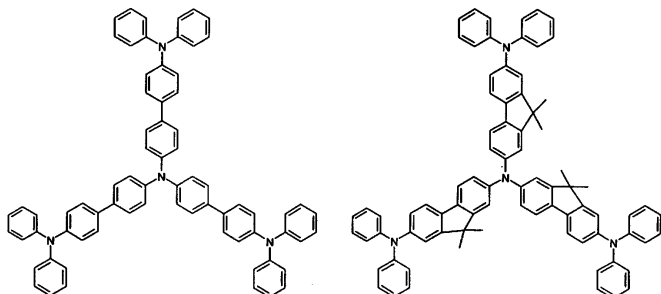


상기 식 중, 각 R_4 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_5 는 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 디알킬아미노, 디아릴아미노, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_6 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_7 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

바람직하게는, 각 R_4 가 독립적으로 선택된 아릴기이고, 각 R_5 가 독립적으로 선택된 디아릴아미노기이고, 각 R_6 이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_7 이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

보다 바람직하게는, 각 R_4 가 페닐 및 m-톨릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_5 가 디페닐아미노, N-페닐-N-(3-메틸페닐)아미노, 및 디(p-t-부틸페닐)아미노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_6 이 수소, 메틸, n-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_7 이 수소, 메틸, n-부틸 및 옥틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

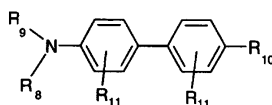
범주 (2) 3급 방향족 아민의 대표적인 예로는 하기의 것들을 들 수 있다:



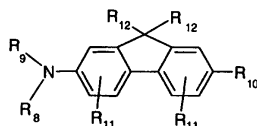
본 발명의 조성물에 유용한 정공-수송 3급 방향족 아민의 제3 분류(이하, "범주 (3)" 3급 방향족 아민)는 유기기들 중 적어도 하나가 융합된 다환방향족 기를 포함하고, 적어도 하나의 다른 상기 유기기가 그의 말단 페닐 고리의 para-위치에서 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민을 포함하고, 이 아민은 임의로 추가로 치환되지만, 단지 전자-공여 치환체로만 치환된다.

범주 (3) 3급 방향족 아민의 바람직한 분류는 하기 화학식 VI 또는 VII로 나타낼 수 있다.

화학식 VI



화학식 VII

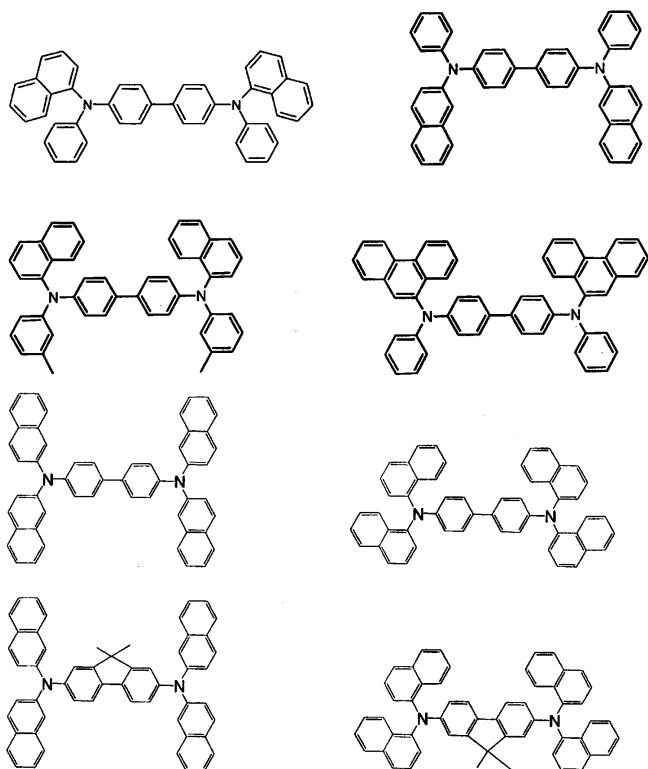


상기 식 중, 각 R_8 은 융합된 다환방향족 기이고, 각 R_9 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 융합된 다환방향족, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{10} 은 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 디알킬아미노, 디아릴아미노, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{11} 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{12} 는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

바람직하게는, 각 R_8 이 나프틸, 안트라세닐, 피레닐, 및 페난트레닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_9 가 아릴 및 융합된 다환방향족으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{10} 이 독립적으로 선택된 디아릴아미노 기이고, 각 R_{11} 이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{12} 가 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

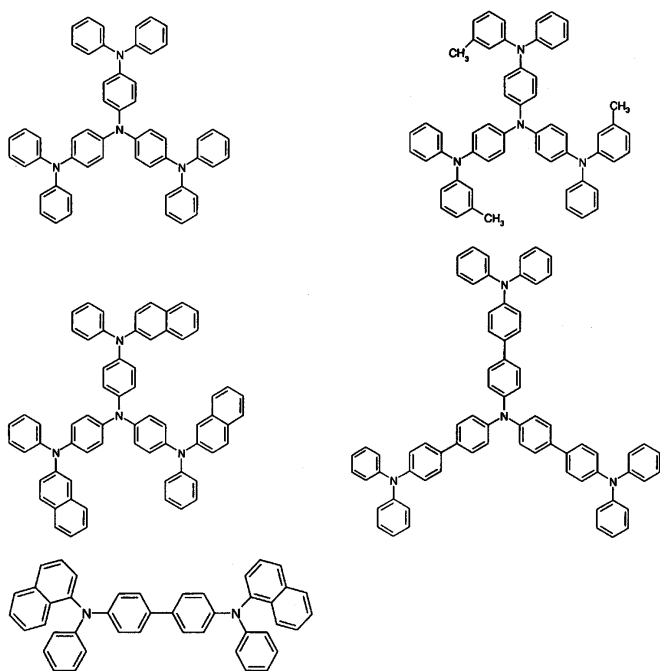
보다 바람직하게는, 각 R_8 이 나프틸, 안트라세닐, 및 페난트레닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_9 가 페닐, m-톨릴 및 나프틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{10} 이 디페닐아미노, N-페닐-N-(2-나프틸)아미노, N-(3-메틸페닐)-N-(2-나프틸)아미노, N-페닐-N-(3-메틸페닐)아미노, 및 디(p-t-부틸페닐)아미노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{11} 이 수소, 메틸 및 n-부틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{12} 가 수소, 메틸, n-부틸 및 옥틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

범주 (3) 3급 방향족 아민의 대표적인 예로는 하기의 것들을 들 수 있다:



범주 (1) 및 범주 (2) 3급 방향족 아민의 경우, 질소에 직접 결합된 유기기들 중 3개 모두가 동일한 것이 가장 바람직하다. 범주 (3) 3급 방향족 아민의 경우, 질소에 직접 결합된 유기기들 중 2개가 동일한 융합된 다환방향족기인 것이 가장 바람직하다.

바람직한 3급 방향족 아민은 다음을 포함한다:



본 발명의 유기 전계발광 조성물에 유용한 3급 방향족 아민은 비교적 높은 HOMO(최고 점유 분자 궤도) 에너지에 상응하는, 간접 전기화학적 레독스 전위 측정(예를 들면, 시클릭 전압전류계) 또는 직접 광전자 분광분석 측정을 사용하여 추정하였을 때, 비교적 낮은 이온화 포텐셜(바람직하게는 약 4.8 eV 내지 약 5.4 eV) 및 비교적 높은 정공 이동도(바람직하게는, 약 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 초과)를 갖는 정공 수송제이다.

본 발명에 유용한 3급 방향족 아민은 대표적으로는 상응하는 2급 방향족 아민과 아릴할라이드(대표적으로는 아릴요오다이드 및 아릴브로마이드) 사이의 울만(Ulmann) 커플링 반응에 의해 제조된다. 종래적으로, 울만 반응은 예를 들면, 문헌 [Macromolecules, 28, 5618 (1995)]에 기재된 것과 같은 구리 촉매를 사용하여 수행되지만, 최근에는 하티윅(Hartwig) 등(예를 들면, J. Am. Chem. Soc., 119, 11695 (1997) 참조) 및 부치왈드(Buchwald) 등(예를 들면, J. Org. Chem., 61, 1133 (1996) 참조)에 의해 팔라듐 촉매를 사용하는 보다 효율적인 접근법이 개발되었다. 또한, 팔라듐 촉매(예를 들면, Suzuki, A. in Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Diederich, F., and Stang, V.V.(ed.), Wiley-VCH, Chapter 2, Weinheim, Germany (1998) 참조)와 함께 상응하는 아릴보론산 및 아릴할라이드 사이의 스즈끼(Suzuki)-타입 커플링 반응을 사용하여, 몇몇 3급 방향족 아민, 특히 1개 이상의 바이페닐기를 포함하는 것을 합성할 수 있다. 본 발명에 유용한 3급 방향족 아민 중 몇 개는 상업적으로 입수가능하다.

조성물의 제조

본 발명의 조성물은 전하 수송 매트릭스, 비-고분자 도펀트 및 3급 방향족 아민의 블렌드를 제조함으로써 만들 수 있다. 대표적으로는 본 발명의 조성물의 모든 성분들을 함께 혼합하고, 예를 들면 염소화 유기 용매(예를 들면, 클로로포름, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠) 또는 방향족 탄화수소 용매(예를 들면, 톨루엔)와 같은 용매 중에 용해시킨 다음, 0.2 내지 0.5 μm 필터를 사용하여 여과시킬 수 있다.

일반적으로, 본 발명의 조성물은 약 0.1 내지 약 20 중량%(조성물의 총 중량에 대하여)의 비-고분자 발광 도펀트 및 약 5 내지 약 70 중량%의 3급 방향족 아민을 함유할 수 있다. 전하 수송 매트릭스가 조성물의 나머지를 구성한다. 일반적으로, 전하 수송 매트릭스는 약 20 중량% 내지 약 100 중량%(전하 수송 매트릭스 내의 모든 재료에 대하여)의 전자 수송 재료; 약 0 중량% 내지 약 80 중량%의 추가적인 정공 수송 또는 전기적으로 불활성인 재료; 및 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 추가적인 성분(예를 들면, 나노입자, 가교결합제, 점착부여제, 가소제, 소광제 등)을 함유할 수 있다.

유기 전계발광 소자

본 발명의 조성물은 예를 들면, 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 유기 전계발광(OEL) 소자 내에서 유기 발광층으로서 사용될 수 있다. OEL 소자는 일반적으로 음극과 양극 사이에 배치된 1종 이상의 적합한 유기 재료를 포함하는 1개 이상의 층들을 포함한다. 본 발명의 유기 전계발광 조성물은, 이들이 용액 가공처리가능하고 열적으로 인체가능한 조성물로부터 고효율 및 긴 작동 수명을 제공하기 때문에, OEL 소자 내에서 유기 발광층으로서 특히 유용하다.

대표적으로는 인듐-주석-산화물(ITO)로 만들어진 양극은 일반적으로 기판 상에 스퍼터링된다. 양극 재료는 전기 전도성이고, 일반적으로 광학적으로 투명 또는 반투명이다. ITO는 정공을 정공 수송 재료 HOMO (최고 점유 분자 궤도) 내로 주입하는데 특히 매우 적합하기 때문에 및 평판 인쇄 기술을 사용하여 패턴화가능하기 때문에 종종 양극 재료로 선택된다. ITO 외에, 적합한 양극 재료는 투명 전도성 산화물(TCO)(예를 들면, 산화인듐, 플루오로주석산화물(FTO), 산화아연, 산화바나듐, 아연주석산화물 등) 및 고 일함수 금속(예를 들면, 금, 구리, 백금, 팔라듐 등) 및 이들의 조합물을 포함한다. 실제로, 양극은 임의적으로 약 10 내지 약 100 Å의 전도성 고분자, 예를 들면 표면을 평탄화하는 것을 돕고 양극의 효과적인 일함수를 변형시키기 위하여 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDT) 또는 폴리아닐린(PANI)을 포함하는 조성물로 코팅된다.

유기 발광층은 일반적으로 양극과 음극 사이에 배치된다. 본 발명의 유기 전계발광 조성물은 OEL 소자의 유기 발광층으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 소자 내 유기 발광층의 두께는 일반적으로 약 20 nm 내지 약 200 nm(바람직하게는, 약 30 nm 내지 약 100 nm)의 범위일 수 있다.

음극은 대표적으로는 전자를 전자 수송 재료 LUMO(최저 공 분자 궤도) 내로 주입할 수 있는 저 일함수 금속(예를 들면, 알루미늄, 바륨, 칼슘, 사마륨, 마그네슘, 은, 마그네슘/은 합금, 리튬, 이터븀, 또는 칼슘과 마그네슘의 합금, 또는 이들의 조합물)이다.

예를 들면, 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(NPD), 또는 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(TPD)을 포함하는 추가적인 정공 수송 층; 트리스(8-히드록시퀴놀레이트)알루미늄(III)(Alq), 바이페닐라토 비스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(BAlq), 2-(4-바이페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD), 또는 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ)을 포함하는 추가적인 전자 수송 층; 예를 들면, 구리 프탈로시아닌(CuPc) 및 아연 프탈로시아닌 같은 포르피린계 화합물을 포함하는 정공 주입 층; 예를 들면, 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 금속 염을 포함하는 전자 주입 층; 예를 들면, 분자 옥사디아졸 및 트리아졸 유도체(예를 들면, 2-(4-바이페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트랄린(BCP), 바이페닐라토 비스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(BAlq), 및 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ))을 포함하는 정공 방지층; 예를 들면, N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(NPD) 및 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA)을 포함하는 전자 방지층; 완충층 등과 같은 다른 층들도 또한 OEL 소자 내에 존재할 수 있다. 또한, 예를 들면 전계발광 재료에 의해 방출된 빛의 색을 다른 색으로 변환시키기 위하여 광발광성 재료가 이들 층 내에 존재할 수 있다. 예를 들면, 1가지 이상의 특성, 예를 들면 소정의 전류/전압 반응, 소정의 소자 효율, 소정의 색상, 소정의 휘도, 소정의 소자 수명 또는 이들 특징들의 바람직한 조합을 달성하기 위하여, 이들 및 다른 상기 층들 및 재료를 사용하여 적층된 OEL 소자의 거동 및 전자적 특성을 변화 또는 조정할 수 있다.

OEL 소자 구조물은 1종 이상의 OEL 소자를 포함하는 층("소자 층") 및 소자 기판을 포함한다. 대표적으로는, 소자 기판은 제조, 시험 및(또는) 사용 동안에 소자 층을 지지한다. OEL 소자 기판은 경질 기판으로부터 고도의 유연성 기판에 이르는 범위일 수 있다. 적합한 OEL 소자 기판은 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱, 예를 들면 폴리올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리에틸렌, 고분자 다층 필름, 및 유기/무기 복합 다층 필름을 포함한다. 유리의 유연성 몰도 또한 사용될 수 있다. 상기 재료는 보다 양호한 구조적 일체성을 위하여 고분자 캐리어에 적층될 수 있다. 소자 기판 재료는 또한 예를 들면 스테레스 강, 결정질 규소, 폴리-실리콘 등과 같이 가시광에 대해 불투명할 수 있다.

본 발명의 조성물을 포함하는 OEL 소자는 각종의 다양한 발광 물품 및 분야에 사용될 수 있다. 이러한 물품은 예를 들면, 디스플레이(예를 들면, 개인용 컴퓨터, 휴대전화, 시계, 휴대용 소자, 장난감, 자동차 또는 항공기 분야 등에 사용하기 위한 것), 헤드-장착된(head-mounted) 마이크로디스플레이를 비롯한 마이크로디스플레이, 램프(예를 들면, 액정 디스플레이의 배면조명으로서 사용하기 위한 것), 표시등 등을 포함한다.

일부 발광 물품에서는, 소자층이 소자 기판을 통해 관찰자 위치(실제 사람 관찰자, 스크린, 광학 성분, 전자 소자 등일 수 있는, 방출된 빛의 의도된 목적지)를 향해 빛을 방출하는 1개 이상의 OEL 소자를 포함한다. 임의로, 전자 디스플레이, 소자 또는 램프(예를 들면, 트랜지스터 어레이, 색 필터, 편광자, 파장판, 확산체, 광 가이드, 렌즈, 광 조절 필름, 휘도 향상 필름, 절연체, 장벽 림(barrier rib), 블랙 매트릭스, 마스크 공작물(mask work) 등)과 함께 사용하기 적합한 추가적인 광학 부재 또는 다른 층 또는 소자들이 소자층과 관찰자 위치 사이에 제공될 수 있다. 다른 실시태양에서는, 소자층이 소자 기판과 관찰자 위치 사이에 위치할 수 있다. 기판이 기판 및 소자의 유기 발광층에 의해 방출된 빛에 대해 투과성일 때 "바닥 방출" 배치가 사용될 수 있다. 거꾸로 된, 또는 "상부 방출" 배치는 소자의 유기 발광층과 기판 사이에 배치된 전극이 소자에 의해 방출된 빛을 투과시키지 않을 때 사용될 수 있다.

소자층은 임의의 적합한 방식으로 배열된 1개 이상의 OEL 소자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 액정 디스플레이 모듈을 배면조명하기 위한 램프 분야에서, 소자층은 의도한 배면조명 영역 전반에 걸쳐있는 1개의 OEL 소자를 구성할 수 있다. 다르게는, 다른 램프 분야에서는, 소자층이 동시발생적으로 활성화될 수 있는 다수개의 밀접하게 이격된 소자를 함유할 수 있다.

몇몇 디스플레이 분야에서는 소자층이 동일하거나 또는 상이한 색상을 방출하는 다수개의 독립적으로 어드레싱가능한 OEL 소자를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 각 소자는 별난(pixelated) 디스플레이(예를 들면, 고해상도 디스플레이)의 별도의 픽셀 또는 별도의 서브-픽셀, 세그멘티드(segmented) 디스플레이(예를 들면, 저 정보 용량 디스플레이)의 별도의 세그먼트 또는 서브-세그먼트, 또는 별도의 아이콘 또는 아이콘의 일부분 또는 아이콘용 램프(예를 들면, 인디케이터 분야)에서)를 나타낼 수 있다.

유기 전계발광 소자 층들의 제작 방법

본 발명의 소자의 유기 발광층을 형성하기 위하여, 본 발명의 조성물은 양극 상에 박층으로 용액 침착(예를 들면, 회전 코팅, 침지 코팅, 잉크 젯 프린팅, 캐스팅 또는 다른 공지된 기술에 의해) 될 수 있다. 이러한 박층 방법은 예를 들면, 미국 특허 제5,408,109호(히이거(Heeger) 등)에 기재되어 있다.

특정 용도에서는, 예를 들면 고 해상도 발광 디스플레이를 제작하기 위하여 OEL 소자의 1개 이상의 층들을 기판 상에 패터닝하는 것이 바람직하다. 패터닝 방법은 선택적 전사, 예를 들면 열 전사, 사진평판인쇄 패터닝, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 등을 포함한다.

열 전사는 빛을 도너 필름 또는 시트를 통해 열로 전환시키는 방법이다. 열은 도너 시트의 배면 상에 코팅된 유기 전자 재료가 활성화되도록 하여, 리셉터 기판을 완전습윤시키고 여기에 부착시킨다. 뒤이어 일어나는, 일반적으로 주위 조건 하에서의 도너 시트의 후면박리(peel-back)가 리셉터 기판 상에 남겨진 유기 전자 재료의 패턴을 생성시킨다.

MF 또는 MDP로서의 본 발명의 유기 전계발광 조성물은 레이저 열 전사를 비롯한 열 전사 방법을 사용하여 기판 상에 성공적으로 패터닝될 수 있다. 본 발명은 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 도너 시트로부터 리셉터 기판으로 선택적으로 전사시키는 것을 포함하는 OEL 소자의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 전사층을 포함하는 열 전사 도너 시트를 제공한다.

바람직하게는, OEL 소자를 제조하는데 사용된 열 전사 방법은 레이저 열 전사이다. 레이저 열 전사는 미국 특허 제 6,242,152호(스타럴(Staral) 등), 제6,228,555호(하펜드(Hoffend) 등), 제6,228,543호(미즈노(Mizuno) 등), 제 6,221,553호(윌크(Wolk) 등), 제6,221,543호(겔러(Guehler) 등), 제6,214,520호(윌크 등), 제6,194,119호(윌크 등), 제 6,114,088호(윌크 등), 제5,998,085호(이스버그(Isberg) 등), 제5,725,989호(장(Chang) 등), 제5,710,097호(스타럴 등), 제5,695,907호(장), 및 제5,693,446호(스타럴 등)에 기재된다.

본 발명의 도너 시트는 베이스 기판, 광-대-열(light-to-heat) 변환(LTHC) 층, 및 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 전사 층을 포함한다. 도너 시트는 또한 임의로, 예를 들면 기층(underlayer), 중간층 또는 하도층(priming layer)과 같은 1개 이상의 다른 층들을 포함할 수도 있다.

도너 시트 기판은 예를 들면 고분자막일 수 있다. 한 적합한 타입의 고분자막은 폴리에스테르 필름, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN) 필름이다. 그러나, 구체적인 용도에 따라, 특정 과정에서 높은 빛 투과율 또는 충분한 기계적 및 열 안정성을 비롯한 충분한 광학적 특성을 갖는 다른 필름이 사용될 수 있다. 적어도 몇몇 경우에는, 도너 기판이 그 위에 균일한 코팅이 형성될 수 있도록 편평하다. 도너 기판은 또한 대표적으로는 도너의 1개 이상의 층들의 가열에도 불구하고 안정하게 유지되는 재료로부터 선택된다. 그러나, 하기한 바와 같이, 기판과

LTHC 층 사이의 기층의 포함은 상형성 동안 LTHC 층내에 발생된 열로부터 기관을 절연시키는데 이용될 수 있다. 도너 기관의 대표적인 두께는 약 0.025 내지 약 0.15 mm, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.1 mm 범위이지만, 보다 두껍거나 또는 보다 얇은 도너 기관이 사용될 수 있다.

도너 기관 및 임의적인 인접하는 기층을 형성하는데 사용된 재료는 도너 기관과 기층 사이의 접착성을 개선시키고, 기관과 하부층 사이의 열 이동을 조절하고, LTHC 층으로의 상형성 방사선 전송을 조절하고, 상형성 결합을 감소시키도록 선택될 수 있다. 임의적인 하도층을 사용하여 후속되는 층들의 기관 상으로의 코팅 동안 균일성을 증가시키고 또한 도너 기관과 인접 층들 사이의 결합 강도를 증가시킬 수 있다.

임의적인 기층은 예를 들면, 상형성 동안에 기관과 LTHC 층 사이의 열 흐름을 조절하거나 또는 저장, 취급, 도너 가공처리, 또는 상형성 동안 도너 부재에 기계적 안정성을 제공하기 위하여 코팅되거나 또는 다른 방식으로 도너 기관과 LTHC 층 사이에 배치될 수 있다. 적합한 기층 및 기층의 제공 방법의 예는 예를 들면 미국 특허 제6,284,425호(스태럴 등)에 개시된다.

기층은 도너 부재에 바람직한 기계적 또는 열적 특성들을 부여하는 재료를 포함할 수 있다. 예를 들면, 기층은 도너 기관에 비하여 낮은 비열 x 밀도 또는 낮은 열 전도율을 나타내는 재료를 포함할 수 있다. 이러한 기층을 사용하여 전사 층으로의 열 흐름을 증가시켜, 예를 들면 도너의 상형성 감응도를 개선시킬 수 있다.

기층은 또한 그들의 기계적 특성을 위한 또는 기관과 LTHC 사이의 접착성을 위한 재료를 포함할 수 있다. 기관과 LTHC 층 사이의 접착성을 개선하는 기층을 사용하면 전사된 상 내에 적은 왜곡을 가져올 수 있다. 그러나 다른 경우, 예를 들면 열 절연 기능을 제공할 수 있는 상형성 동안의 층들 사이의 에어 갭을 생성시키기 위하여, 상형성 동안 층들 사이에 적어도 어느 정도의 분리를 촉진시키는 기층을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상형성 동안의 분리는 또한 상형성 동안에 LTHC 층의 가열에 의해 발생될 수 있는 기체의 방출을 위한 채널을 제공할 수도 있다. 이러한 채널의 제공은 보다 적은 상형성 결합으로 이어질 수 있다.

기층은 상형성 과정에서 실질적으로 투명할 수 있거나, 또는 적어도 부분적으로는 상형성 방사선의 흡광성 또는 반사성일 수 있다. 기층에 의한 상형성 방사선의 쇄약 또는 반사는 상형성 동안의 열 발생을 조절하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 도너 시트의 LTHC 층은 조사 에너지를 도너 시트 내로 커플링시킨다. LTHC 층은 바람직하게는 입사 방사선(예를 들면, 레이저광)을 흡수하고 입사 방사선의 적어도 일부분을 열로 변환시켜 전사층의 도너 시트로부터 리셉터 기관으로의 전사를 가능하게 하는 방사선 흡수제를 포함한다.

일반적으로, LTHC 층 내의 방사선 흡수제(들)은 전자기 스펙트럼의 적외선, 가시선 또는 자외선 영역 내의 빛을 흡수하여 흡수된 방사선을 열로 변환한다. 방사선 흡수제(들)은 대표적으로는 선택된 상형성 방사선에 대해 매우 흡수성이고, 약 0.2 내지 3 또는 그 이상의 범위의 상형성 방사선의 파장에서의 광학 밀도를 갖는 LTHC 층을 제공한다. 층의 광학 밀도는 층 상에 입사되는 빛의 세기에 대한 층을 통해 투과된 빛의 세기의 비의 로그(기수 10) 절대 값이다.

방사선 흡수제 재료는 LTHC 층 전반에 걸쳐 균일하게 배치될 수 있거나, 또는 불균질하게 분포될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 출원 일련번호 제09/474,002호에 기재된 바와 같이, 불균질 LTHC 층을 사용하여 도너 부재 내의 온도 프로파일을 조절할 수 있다. 이것은 개선된 전사 특성(예를 들면, 의도한 전사 패턴과 실제 전사 패턴 사이의 보다 양호한 똑같음)을 갖는 도너 시트를 야기시킬 수 있다.

적합한 방사선 흡수 재료의 예로는 염료(예를 들면, 가시선 염료, 자외선(UV) 염료, 적외선(IR) 염료, 형광 염료, 및 방사선 편광 염료), 안료, 금속, 금속 화합물, 금속 필름 및 다른 적합한 흡수성 재료를 들 수 있다. 적합한 방사선 흡수제의 예로는 카본 블랙, 금속 산화물, 및 금속 황화물을 들 수 있다. 적합한 LTHC 층의 한 예는 안료, 예를 들면 카본 블랙, 및 결합제, 예를 들면 유기 고분자를 포함할 수 있다. 다른 적합한 LTHC 층은 박막, 예를 들면 블랙 알루미늄(즉, 블랙의 가시적인 외관을 갖는 부분적으로 산화된 알루미늄)으로 형성된 금속 또는 금속/금속 산화물을 포함한다. 금속성 및 금속 화합물 필름은 예를 들면 스퍼터링 및 증착과 같은 기술에 의해 형성될 수 있다. 미립자 코팅은 임의의 적합한 건식 또는 습식 코팅 기술 및 결합제를 사용하여 형성될 수 있다. LTHC 층은 또한 유사하거나 또는 유사하지 않은 재료들을 함유하는 2개 이상의 LTHC 층들을 합하여 형성될 수 있다. 예를 들면, LTHC 층은 결합제 내에 배치된 카본 블랙을 함유하는 코팅 상에 블랙 알루미늄으로 된 박층을 증착시킴으로써 형성될 수 있다.

LTHC 층 내의 방사선 흡수제로 사용하기 적합한 염료는 결합제 재료 중에 용해된 또는 적어도 부분적으로는 결합제 재료 내에 분산된 미립자 형태로 제공될 수 있다. 분산된 미립자 방사선 흡수제가 사용될 때, 입자 크기는 적어도 몇몇 경우에는, 약 10 μm 이하일 수 있고, 약 1 μm 이하일 수 있다. 적합한 염료는 스펙트럼의 IR 영역 내에 흡수되는 염료를 포함한다. 특정 결합제 또는 코팅 용매 중에서의 용해도 및 이들과의 혼화성 뿐만 아니라 흡수 파장 범위와 같은 인자들에 기초하여 특정 염료를 선택할 수 있다.

안료성 재료를 또한 LTHC 층 내에 방사선 흡수제로서 사용할 수 있다. 적합한 안료의 예로는 카본 블랙 및 그래파이트 뿐만 아니라 프탈로시아닌, 니켈 디티올렌, 및 미국 특허 제5,166,024호(버그너(Bugner) 등)에 기재된 다른 안료를 들 수 있다. 추가적으로, 예를 들면 피라졸론 엘로우, 디아니신딘 레드,의 구리 또는 크롬 착체에 기초한 블랙 아조 안료 및 니켈 아조 엘로우가 유용할 수 있다. 예를 들면, 알루미늄, 비스무스, 주석, 인듐, 아연, 티타늄, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금 구리, 은, 금, 지르코늄, 철, 납, 및 텔루륨과 같은 금속의 산화물 및 황화물을 비롯한 무기 안료도 또한 사용될 수 있다. 금속 붕소화물, 탄화물, 질화물, 카르보나이드, 청동-구조화된 산화물, 및 청동족(예를 들면, $\text{WO}_{2.9}$)과 구조적으로 관련된 산화물도 또한 사용될 수 있다.

금속 방사선 흡수제는 미국 특허 제4,252,671호(스미스(Smith))에 기재된 바와 같이, 입자의 형태로 또는, 미국 특허 제5,256,506호(엘리스(Ellis) 등)에 개시된 바와 같이, 필름으로서 사용될 수 있다. 적합한 금속의 예로는 알루미늄, 비스무스, 주석, 인듐, 텔루륨 및 아연을 들 수 있다.

LTHC 층에 사용하기 적합한 결합제는 예를 들면, 페놀계 수지(예를 들면, 노볼락 및 레졸 수지), 폴리비닐 부티랄 수지, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴레이트, 셀룰로스에 에테르 및 에스테르, 니트로셀룰로스 및 폴리카보네이트와 같은 막-형성 고분자를 포함한다. 적합한 결합제는 중합 또는 가교결합되었거나 또는 될 수 있는 단량체, 올리고머 또는 고분자를 포함한다. LTHC 결합제의 가교결합을 용이하게 하기 위하여 광개시제와 같은 첨가제도 또한 포함될 수 있다. 일부 실시태양에서, 결합제는 가교결합가능한 단량체 또는 올리고머의 임의적인 고분자로 코팅을 사용하여 주로 형성된다.

열가소성 수지(예를 들면, 고분자)의 포함은 적어도 일부 경우에는, LTHC 층의 성능(예를 들면, 전사 특성 또는 코팅성)을 개선시킬 수 있다. 결합제는 약 25 내지 약 50 중량%(중량%를 계산할 때 용매 제외)의 열가소성 수지(바람직하게는, 약 30 내지 약 45 중량%의 열가소성 수지)를 포함할 수 있지만, 더 적은 양의 열가소성 수지가 사용될 수 있다(예를 들면, 약 1 내지 약 15 중량%). 열가소성 수지는 대표적으로는 결합제의 다른 재료와 혼화성(즉, 1상 혼합물을 형성)이도록 선택된다. 대표적으로는 9 내지 13(cal/cm³)^{1/2}, 바람직하게는, 9.5 내지 12(cal/cm³)^{1/2} 범위의 용해도 파라미터를 갖는 열가소성 수지가 결합제로 선택된다. 적합한 열가소성 수지의 예로는 폴리아크릴계, 스티렌-아크릴계 고분자 및 수지, 폴리비닐 부티랄을 들 수 있다.

종래의 코팅 조제, 예를 들면 계면활성제 및 분산제들을 첨가하여 코팅 공정을 용이하게 할 수 있다. LTHC 층은 당업계에 공지된 각종의 코팅 방법을 사용하여 도너 기관 상에 코팅될 수 있다. 고분자 또는 유기 LTHC 층은 일반적으로 약 0.05 μm 내지 약 20 μm , 바람직하게는 약 0.5 μm 내지 약 10 μm , 더욱 바람직하게는 약 1 μm 내지 약 7 μm 의 두께로 코팅될 수 있다. 무기 LTHC 층은 일반적으로 약 0.0005 μm 내지 약 10 μm , 바람직하게는 약 0.001 μm 내지 약 1 μm 범위의 두께로 코팅될 수 있다.

LTHC 층과 전사층 사이에 임의적인 중간층이 배치될 수 있다. 중간층은 많은 이익을 제공할 수 있다. 중간층은 광-대-열 변환 층으로부터의 재료의 전사에 대한 차단층일 수 있다. 열적으로 불안정한 재료가 전사될 수 있도록 전사 층내에서 얻어지는 온도를 조절할 수도 있다. 예를 들면, 중간층은 LTHC 층에서 얻어지는 온도에 대해 상대적으로 중간층과 전사층 사이의 계면에서의 온도를 조절하는 열 확산체로서 작용할 수 있다. 이것은 전사된 층의 질(즉, 표면 거칠기, 연부 거칠기 등)을 개선시킬 수 있다. 중간층의 존재는 또한 전사된 재료에 개선된 가소성 기억을 야기시킬 수 있다.

대표적으로는, 중간층은 높은 내열성을 갖는다. 바람직하게는, 중간층은 상형성 조건 하에서, 구체적으로는 전사된 상이 비-기능성하도록 만드는 정도로까지 왜곡되거나 또는 화학적으로 분해되지 않는다. 중간층은 대표적으로는 전사 과정 동안 LTHC 층과 접촉되어 유지되고 실질적으로 전사층으로 전사되지 않는다.

적합한 중간층의 예로는 고분자막, 금속 층(예를 들면, 증착된 금속 층), 무기 층(예를 들면, 졸-겔 증착된 층 및 무기 산화물의 증착된 층(예를 들면, 실리카, 티타니아 및 다른 금속 산화물)), 및 유기/무기 복합체 층을 들 수 있다. 중간층 재료로서 적합한 유기 재료는 열경화성 및 열가소성 재료를 모두 포함한다.

적합한 열경화성 재료는 열, 방사선, 또는 화학적 처리에 의해 가교결합될 수 있는 수지, 예를 들면 가교결합된 또는 가교결합가능한 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에스테르, 에폭시 및 폴리우레탄을 포함한다. 열경화성 재료는 예를 들면 열가소성 전구체와 같은 LTHC 층 상에 코팅되고, 이어서 가교결합되어 가교결합된 중간층을 형성할 수 있다.

적합한 열가소성 재료는 예를 들면, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리술폰, 폴리에스테르 및 폴리이미드를 포함한다. 이들 열가소성 유기 재료는 종래의 코팅 기술(예를 들면, 용매 코팅, 분무 코팅 또는 압출 코팅)을 통해 도포될 수 있다. 대표적으로는, 중간층에 사용하기 적합한 열가소성 재료의 유리 전이 온도(T_g)는 약 25 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는, 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다. 중간층은 상형성 방사선 파장에서 투과성, 흡수성, 반사성 또는 이들의 몇몇 조합일 수 있다.

중간층 재료로서 적합한 무기 재료는 예를 들면, 금속, 금속 산화물, 금속 황화물, 및 상형성 파장에서 매우 투과성이거나 또는 반사성인 재료들을 비롯한 무기 탄소 코팅을 포함한다. 이들 재료는 종래의 코팅 기술(예를 들면, 진공 스퍼터링, 진공 증발 또는 플라즈마 췌 증착)을 통해 LTHC 층에 도포될 수 있다.

중간층은 예를 들면, 광개시제, 계면활성제, 안료, 가소제, 및 코팅 조제를 비롯한 첨가제들을 함유할 수 있다. 중간층의 두께는 예를 들면, 중간층의 재료, LTHC 층의 재료 및 특성, 상형성 방사선의 파장, 및 도너 시트의 상형성 방사선에의 노출 지속시간과 같은 인자들에 의존할 수 있다. 고분자 중간층의 경우, 중간층의 두께는 약 0.05 μm 내지 약 10 μm 의 범위이다. 무기 중간층(예를 들면, 금속 또는 금속 화합물 중간층)의 경우, 중간층의 두께는 대표적으로는 약 0.005 μm 내지 약 10 μm 의 범위이다.

본 발명의 도너 시트는 또한 열 전사층을 포함한다. 전사층은 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하고, 1개 이상의 발광 층들 내에 배치된, 임의의 다른 적합한 재료 또는 재료들을 포함할 수 있다. 전사층은 도너 부재가 광-대-열 변환기 재료에 의해 흡수되고 열로 변환될 수 있는 상형성 방사선에 또는 직접적인 가열에 노출될 때, 임의의 적합한 전사 메커니즘에 의해 일부분씩 또는 한 유닛으로 선택적으로 전사될 수 있다.

전사층을 제공하는 한 방식은 도너 기관 또는 상기한 임의의 층들(예를 들면, 기층, 중간층 또는 LTHC 층) 상에 발광층 재료(즉, 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 MF 및 MDP)를 용액 코팅하는 것에 의한다. 이 방법을 사용하면, 발광층 재료는 적합한 혼화성 용매의 첨가에 의해 가용화되고, 회전-코팅, 그라비어 코팅, 메이어(Mayer) 막대 코팅, 나이프 코팅 등에 의해 도너 기관 또는 상기한 층들 중 어느 하나 상에 코팅될 수 있다. 선택된 용매는 바람직하게는 도너 시트 내의 이미 존재하는 층들 중 어느 하나와 바람직하지 못하게 상호작용(예를 들면, 팽윤 또는 용해)하지 않는다. 이어서 코팅은 어닐링되고, 용매가 증발하여 전사층이 남게 된다.

이어서 전사층은 생성되는 도너 시트 또는 부재로부터 근접하게 위치하는 리셉터 기관으로 선택적으로 열적으로 전사될 수 있다. 경우에 따라, 단일 도너 시트를 사용하여 다층 구성물이 전사되도록 1개 이상의 전사층이 있을 수 있다. 리셉터 기관은 예를 들면, 유리, 투명 필름, 반사 필름, 금속, 반도체, 및 플라스틱을 비롯한 특정 용도에 적합한 임의의 품목일 수 있다. 예를 들면, 리셉터 기관은 디스플레이 분야에 적합한 임의의 타입의 기관 또는 디스플레이 부재일 수 있다. 액정 디스플레이 또는 방출 디스플레이와 같은 디스플레이에 사용하기 적합한 리셉터 기관은 가시광에 대해 실질적으로 투과성인 경질 또는 연질 기관을 포함한다.

적합한 경질 리셉터의 예는 인듐-주석 산화물(ITO)로 코팅 또는 패턴화되거나, 또는 저온 폴리-실리콘(LTPS) 또는 유기 트랜지스터를 비롯한 다른 트랜지스터 구조로 회로화되는 유리 및 경질 플라스틱을 포함한다.

적합한 연질 기관은 실질적으로 투명하고 투과성인 고분자막, 반사 필름, 트랜스플렉티브(transflective) 필름, 편광 필름, 다층 광학 필름 등을 포함한다. 연질 기관은 또한 전극 재료 또는 트랜지스터(예를 들면, 연질 기관 상에 직접 형성되거나 또는 일시적인 캐리어 기관 상에 형성된 후 연질 기관으로 전사된 트랜지스터 어레이)로 코팅 또는 패턴화될 수도 있다. 적합한 고분자 기관은 폴리에스테르 기재(예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리카보네이트 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리비닐 수지(예를 들면, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 아세탈 등), 셀룰로스 에스테르 기재(예를 들면, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트), 및 기관으로서 사용된 다른 종래의 고분자막을 포함한다. 플라스틱 기관 상에 OEL을 만들기 위하여, 유기 발광 소자 및 그들의 전극을 바람직하지 못한 양의 물, 산소 등에 노출되지 못하도록 플라스틱 기관의 한 표면 또는 두 표면 상에 차단층 필름 또는 코팅을 포함시키는 것이 종종 바람직하다.

리셉터 기관은 전극, 트랜지스터, 축전기, 절연체 링, 스페이서, 색 필터, 블랙 매트릭스, 정공 수송 층, 전자 수송 층 및 전자 디스플레이 또는 다른 소자에 유용한 다른 부재 중 어느 하나 이상으로 예비-패턴화될 수 있다.

본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 MF 및 MDP는 도너 시트의 전사층을 리셉터 기관에 인접하게 위치시키고, 도너 시트를 선택적으로 가열함으로써 도너 시트로부터 리셉터 기관으로 선택적으로 전사될 수 있다. 예를 들면, 도너 시트는 LTHC 층에 의해 흡수되고 열로 변환될 수 있는 상형성 방사선으로 도너 시트를 조사함으로써 선택적으로 가열될 수 있다.

도너 시트는 그의 기관을 통해, 리셉터 기관을 통해 또는 이들 모두를 통해 상형성 방사선에 노광될 수 있다. 방사선은 예를 들면 레이저, 램프 또는 다른 방사선원으로부터의 가시광, IR 또는 UV선을 비롯한 1종 이상의 파장을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 방사선원은 레이저이다. 다른 선택적 가열 방법, 예를 들면 열 프린트 헤드의 사용 또는 열 고온 스탬프(예를 들면, 도너를 선택적으로 가열시킬 수 있는 양각 패턴을 갖는 가열된 실리콘 스탬프와 같은 패턴화된 열 고온 스탬프)의 사용도 또한 사용될 수 있다. 열 전사층으로부터의 재료는 이러한 방식으로 리셉터 기관으로 선택적으로 전사되어 리셉터 상에 전사된 재료의 패턴을 상방식으로 형성할 수 있다.

많은 경우에, 도너를 패턴 방식으로 노출시키기 위해 예를 들면 램프 또는 레이저로부터의 빛을 사용하는 열 전사는 종종 달성될 수 있는 정확도 및 정밀성 때문에 유리할 수 있다. 전사된 패턴의 크기 및 형태(예를 들면, 선, 원, 사각형 또는 다른 형태)는 예를 들면, 광 빔의 크기, 광 빔의 노광 패턴, 도너 시트와 배향된 빔 접촉 지속기간 또는 도너 시트의 재료를 선택함으로써 조절될 수 있다. 전사된 패턴은 또한 도너 부재를 마스크를 통해 조사함으로써 조절될 수도 있다.

실시예

본 발명의 목적 및 이점들이 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 인용된 특정 재료 및 그의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 세부사항들이 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

폴리(N-비닐카르바졸-코-p-디페닐아미노스티렌)(PVK-DPAS)의 합성

N-비닐카르바졸과 트리아릴아민-함유 단량체의 공중합체를 하기하는 바와 같이 제조하였다. p-디페닐아미노스티렌 및 언급된 다른 것들을 제외하고는 본 실시예에 사용된 출발 재료는 위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼즈(Aldrich Chemicals)로부터 입수가능하다. p-디페닐아미노스티렌은 하기하는 바와 같이 문헌[Tew et al., Angew. Chem. Int. Ed., 39, 517 (2000)]에 기재된 것과 유사한 제법에 의해 합성하였다. 질소화 4-(디페닐아미노)벤즈알데히드(20.06 g, 73 mmol, 위스콘신주 밀워키의 플루카 케미칼즈(Fluka Chemicals)), 메틸트리페닐 포스포늄 브로마이드(26.22 g, 73 mmol) 및 건조 테트라히드로푸란(450 mL)의 혼합물에 테트라히드로푸란(80 mL, 80 mmol) 중의 포타슘 t-부톡시드의 1M 용액을 5 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 17시간 동안 교반하였다. 물(400 mL)을 첨가하고 테트라히드로푸란을 감압하에 제거하였다. 혼합물을 에테르로 추출하고, 합한 유기층들을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에 농축시켰다. 조 고상물을 메틸렌 클로라이드 및 헥산의 50/50 혼합물을 사용하는 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 고상물을 얻고, 이것을 헥산으로부터 1회 추가로 재결정화하고 자기 공명 분광분석법(NMR)으로 그의 구조를 확인하였다.

이 단량체를 함유하는 공중합체를 하기하는 바와 같이 제조하였다. 3.05 g의 N-비닐카르바졸 및 0.42 g의 p-디페닐아미노스티렌의 용액을 12.99 g의 메틸에틸케톤 중에서 제조하였다. 이 용액에 0.0243 g의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(바조(VAZO))TM 67, 델라웨어주 윌밍톤의 듀폰 케미칼즈(Dupont Chemicals)로부터 입수가능)를 첨가하였다. 생성된 혼합물에 질소 기체를 20분 동안 살포하고, 병에 밀폐하여 80 °C에서 20 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 용액을 과량의 메탄올(100 mL)에 부었다. 생성된 침전된 고분자를 여과하여 수집하고 실온에서 진공 오븐 중에서 밤새 건조시켰다. 이 고분자는 ¹H 및 ¹³C NMR에 기초하여 6.4 몰%의 p-디페닐아미노스티렌을 함유하였고, 폴리스티렌 표준에 대한 테트라히드로푸란 중에서의 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 측정치에 기초하여 14.3 kg/mol의 중량 평균 분자량과 2.8의 다분산도를 가졌다.

전자 수송 고분자, ODP1의 합성**부분 A****2,5-디브로모벤조일 클로라이드의 합성**

환류 응축기 및 자기 교반 막대가 장착된 2 L 플라스크에 50 g(0.1786 mol)의 2,5-디브로모벤조산 및 150 ml의 티오닐 클로라이드를 넣었다. 혼합물을 8 시간 동안 환류시켰다. 티오닐 클로라이드 대부분을 증류하여 버린 후 회전 증발에 의해 나머지를 제거하였다. 증류는 40 g의 2,5-디브로모벤조일 클로라이드를 제공하였다.

부분 B**4-옥톡시벤조일히드라진의 합성**

부분 A로부터의 플라스크의 내용물에 387.14 g의 98% 히드라진을 첨가하였다. 이것을 5 시간 동안 환류하였다 (106 °C). 냉각된 용액을 3L의 물 내에 붓고 침전된 고상물을 여과하고, 풍부한 양의 물로 세척하고 진공하에 건조시켜 4-옥톡시벤조일히드라진(343 g, 91% 수율, mp 90 °C)을 얻었다.

부분 C**2,5-디브로모-N'-[4-(옥틸옥시)벤조일]벤조히드라지드의 합성**

50.88 g(0.1925 몰)의 4-옥톡시벤조일 히드라진 및 19.48 g(0.1925 몰)의 막 증류한 트리에틸아민을 800 mL의 디클로로메탄에 첨가하였다. 여기에, 기계식 교반하면서 57.43 g의 2,4-디브로모벤조일 클로라이드를 첨가하였다. 생성물을 여과하고 디메틸 포름아미드(DMF)/물로부터 재결정화하여 79.38 g(78% 수율)의 2,5-디브로모-N'-[4-(옥틸옥시)벤조일]벤조히드라지드를 얻었다.

부분 D**2-(2,5-디브로모페닐)-5-[4-(옥틸옥시)페닐]1,3,4-옥사디아졸의 합성**

2L 플라스크에 39.1 g(0.0743 mol)의 N-(2,5-디브로모벤조일)-4-(옥틸옥시)벤조히드라지드 및 203 ml의 옥시염화인을 넣었다. 혼합물을 8 시간 동안 환류한 다음 용매를 약간의 진공 하에 증발시켰다. 잔류물을 분쇄한 얼음 상에 붓고 다음 날까지 정치시켰다. 여과하여 끈적끈적한 덩어리를 얻고, 이를 메탄올 중에 용해시키고, 약간의 물을 첨가하여 고상 재료를 얻었다. 여과 및 건조는 112 g의 필요한 생성물을 백색 결정질 고상물(59 % 수율)로서 제공하였다.

부분 E**전자 수송 고분자, ODP1의 제조**

5.38 g(8.37 mmole)의 2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-9,9-디옥틸-플루오렌, 문헌 [Ranger et al., Can. J. Chem., 1571 (1998)]에 기재된 바와 같이 만든 1.80 g(4.92 mmole)의 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 및 문헌 [Ranger et al., Chem. Commun., 1597 (1997)]에 기재된 바와 같이 만든 2.50 g(4.92 mmole)의 2-(2,5-디브로모페닐)-5-[4-(옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 150 mL의 톨루엔 중에 0.85 g(2.09 mmole)의 알리퀴트(ALIQUAT)TM 336(트리카프틸일메틸암모늄 클로라이드, 알드리치 케미칼로부터 입수가 가능)과 함께 혼합하였다. 여기에 28 mL의 수성 2M Na₂CO₃ 용액을 첨가한 다음, 생성된 혼합물을 실온에서 2 시간에 이어 50 °C에서 추가로 2 시간 동안 질소로 탈기시켰다. 메사추세츠주 뉴베리포트의 스트렘 케미칼(Strem Chemical)로부터 입수가 가능한 0.04 g(0.035 mmole)의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 혼합물에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 환류에서 질소하에 16 시간 동안 가열하였다. 톨루엔 중의 브로모벤젠 1 mL의 질소 퍼어징된 용액을 첨가한 후, 0.04 g의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 추가로 충전한 다음, 생성된 혼합물을 16 시간 동안 더 환류하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 2L 메탄올에 붓고 침전물을 여과에 의해 수집하였다. 침전물을 메틸렌 클로라이드 중에서의 용해에 이은 메탄올 중에서의 침전의 반복으로 정제하였다. 생성물을 5.4 g의 밝은 분말로서 얻었다. 생성물의 겔 투과 크로마토그래피 분석으로 Mw 7.30 x 10⁴, Mn 2.36 x 10⁴, 및 2.95의 다분산도를 얻었다.

전자-수송 고분자, ODP2의 합성**부분 A****메틸 4-옥톡시벤조에이트의 합성**

플라스크에 251.0 g(1.65 mol)의 메틸 4-히드록시벤조에이트, 276.37 g(1.99 mol)의 탄산칼륨 및 1200 g의 아세톤을 넣었다. 이것을 45 분 동안 환류한 다음, 386.17 g(1.99 mol)의 1-옥틸브로마이드를 1 시간의 기간 동안에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 2 일 동안 환류하였다. 냉각된 반응 혼합물의 여과 및 여액의 증발로 오일을 얻었다. 이것을 에틸 아세테

이트 중에 취하고 5 % NaOH(2 x 100 ml)에 이어 물(2 x 100 ml)로 추출하였다. 유기층을 건조(MgSO₄)시키고, 농축시키고, 1L 3구 플라스크로 이동시켰다. 플라스크의 내용물에 고진공 증류를 하여 과량의 1-옥틸브로마이드를 제거하였다. 유기 잔류물은 본질적으로 순수한 메틸 4-옥톡시벤조에이트(376 g, 86 %)이었다.

부분 B

2,4-디클로로벤조일 클로라이드의 합성

환류 응축기 및 자기 교반 막대가 장착된 2 L 플라스크에 150 g(0.785 mol)의 2,5-디클로로벤조산 및 575 ml(7.85 mol)의 티오닐 클로라이드를 넣었다. 혼합물을 8 시간 동안 환류시켰다. 티오닐 클로라이드 대부분을 증류하여 버린 후 회전 증발에 의해 나머지를 제거하였다. 증류는 130 g(79% 수율)의 2,4-디클로로벤조일 클로라이드를 제공하였다(용기 온도 110 °C; 증류 온도 70 °C/0.70 mm Hg).

부분 C

2,5-디클로로-N'-[4-(옥틸옥시)벤조일]벤조히드라지드

질소의 블랭킷 하에, 8.8 g(0.087 mol)의 2,4-디클로로벤조일 클로라이드를 348 ml 건조 클로로포름 중의 23.0 g(0.087 mol)의 4-옥톡시벤조일 히드라진 및 12.13 ml(8.8 g, 0.087 mol)의 방금 증류한 트리에틸아민의 용액에 첨가하였다. 약 1 시간 동안의 교반 후에, 생성물의 치밀한 백색 침전물이 형성되었다. 다음 날까지 교반을 계속하였다. 생성물을 여과하여 수집하고 에탄올/물로부터 재결정화시켜 31 g(81.5% 수율)의 2,5-디클로로-N'-[4-(옥틸옥시)벤조일]벤조히드라지드를 백색 고상물로서 얻었다.

부분 D

2-(2,5-디클로로페닐)-5-[4-(옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸의 합성

기계식 교반기 및 온도계가 구비된 250 ml 플라스크에 30 g(0.0686 mol)의 2,5-디클로로-N'-[4-(옥틸옥시)벤조일]벤조히드라지드 및 181 ml의 옥시염화인을 넣었다. 이것을 8 시간 동안 환류 및 교반하였다. 약 100 ml의 옥시염화인을 감압 하에 증류시켜 버렸다. 냉각된 잔류물을 손으로 교반하면서 물 및 분쇄된 얼음 상에 붓고 얼음이 녹을 때까지 정치시켰다. 침전된 백색 고상물을 여과하여 수집하고, 건조하고, 에탄올로부터 재결정화하였다. 25.7 g(89% 수율, mp 86 °C)의 2-(2,5-디클로로페닐)-5-[4-(옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 얻었다. 구조를 NMR로 확인하였다.

부분 E

2-(2,5-디클로로페닐)-5-[4-(옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸의 중합

격벽이 구비되고 질소 퍼어징되는 플라스크에 4.10 g(9.77 mmol)의 2-(2,5-디클로로페닐)-5-[4-(옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸, 2.85 g(10.89 mmol)의 트리페닐포스핀 및 0.31 g(1.421 mmol)의 무수 브롬화니켈(II)을 넣었다. 여기에 75 ml 건조 DMF 및 25 ml 건조 톨루엔을 첨가하였다. 이것을 딥-스타크 응축기를 사용하여 공비한 다음 많은 양의 톨루엔을 증류시켜 버렸다. 냉각된 반응 용액에 추가의 0.31 g(1.421 mmol)의 무수 브롬화니켈(II)을 강한 질소 퍼어지 하에 첨가하였다. 이것을 80 °C에서 30 분 동안 가열한 후, 말단-캡핑제로서 1.0 g의 클로로벤젠을 첨가하였다. 반응을 80 °C에서 8 시간 동안 진행시켰다. 냉각된 반응 혼합물을 약 500 ml 아세톤 내에 붓고 여과하였다. 고상물 케이크를 메틸렌 클로라이드 중에 취하고, 1N HCl을 첨가하고 2상계를 약 1 시간 동안 교반하였다. 생성된 고상물을 여과시켜 버리고, 여액을 분리 깔때기로 이동시켰다. 하부 유기층을 분리하고, 과량의 메탄올 내에 부었다. 고상물을 수집하고, 메탄올로 세척하고, 건조시켜 2.8 g의 고분자를 얻었다.

GPC 분석으로 2.49×10^4 의 중량 평균 분자량(Mw), 8.40×10^3 의 수 평균 분자량(Mn) 및 2.97의 다분산도(PD)를 얻었다.

1,3,5-트리스(5-(p-옥틸옥시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠(OPOB)의 합성

부분 A

5-(p-옥틸옥시페닐)-1,2,3,4-테트라졸의 합성

20.8 g의 p-(옥틸옥시)벤조니트릴(위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼 캄파니), 8.8 g의 소듐 아지드(위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼 캄파니) 및 7.2 g의 염화암모늄을 90 ml의 건조 DMF(수산화나트륨과 함께 교반 및 질소 대기 하에서 산화칼슘으로부터의 증류에 의해 건조됨) 중에서 질소 대기 하에 함께 혼합하였다. 반응 혼합물을 100 °C에서 질소 하에 밤새 교반한 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 700 ml의 탈이온수와 혼합한 후, 반응 혼합물을 묽은 염산으로 산성화하고, 생성된 백색 고상물을 여과하여 수집하였다. 고상물을 300 ml의 탈이온수에 이어 300 ml의 헥산으로 세척한 후, 진공 하에 데시케이터 중에서 건조하였다. 23.9 g의 백색 고상물 생성물을 수집하여 그의 구조를 NMR로 확인하였다.

부분 B

1,3,5-트리스(5-(p-옥틸옥시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠(OPOB)의 합성

5 g의 5-(p-옥틸옥시페닐)-1,2,3,4-테트라졸 및 1.5 g의 1,3,5-트리카르보닐트리클로로벤젠(위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼 캄파니)을 20 ml의 건조 피리딘 중에서 질소 대기하 환류에서 밤새 교반하였다.

실온으로 냉각하고 메탄올을 첨가한 후, 백색 침전물이 형성되었고, 이것을 여과하고 추가의 메탄올로 세척한 후, 진공 하 데시케이터 중에서 건조하였다. 3.5 g의 조 생성물을 단리하고, 이것을 50:50 디클로로메탄:에틸아세테이트 혼합물로 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 추가로 정제하고, 그의 구조를 NMR로 확인하였다.

4,4',4''-트리스((4-디페닐아미노)페닐)트리페닐아민(TDAPTA)의 합성

부분 A

4-브로모-N,N-디페닐아닐린의 합성

4-브로모-N,N-디페닐아닐린을 본질적으로 문헌[Creason et al., J. Org. Chem., 37, 4440 (1972)]에 기재된 바와 같이 만들었다.

부분 B

N,N-디페닐-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)아닐린의 합성

n-부틸리튬(알드리치 케미칼)의 2.5M 용액 82.57 mL를 -78 °C에서 주사기를 통해 175 ml의 건조 테트라히드로푸란 (THF) 중의 24 g(0.074 몰)의 4-브로모-N,N-디페닐아닐린의 용액에 적가하였다. -78 °C에서 1 시간 동안에 이어 -50 °C에서 1 시간 동안 교반을 계속하였다. 혼합물을 -78 °C로 냉각시키고, 17.22 g(0.0925 몰)의 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(알드리치 케미칼 캄파니)을 주사기를 통해 한번에 첨가하였다. 온도를 -78 °C에서 3 시간 동안 유지시켰다. 냉각조를 제거하고, 12 시간 동안 정치하면서 반응을 실온으로 가온되게 하였다. 반응 혼합물을 포화 암모늄 아세테이트에 붓고 에테르로 추출하였다. 에테르 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 농축시켜 점성 오일을 얻었다. 컬럼 크로마토그래피(100% 헥산으로부터 40% 헥산으로 증가하는 구배의 헥산:톨루엔 혼합물로 용출하는 실리카겔)에 의한 정제는 N,N-디페닐-4-(4,4,5,5-테트라페닐-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)아닐린을 오일(19.9 g, 72.8% 수율)로서 얻었는데, 이것은 정치하면 서서히 고상물로 결정화된다.

부분 C

TDAPTA의 합성

10.90 g(29.4 mmol, 3.15 당량)의 N,N-디페닐-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)아닐린, 4.49 g(9.30 mmol, 1 당량) 트리스(4-브로모페닐)아민(알드리치 케미칼 캄파니), 1.41 g(3.5 mmol, 0.375 당량)의 알리퀴트TM 336(알드리치 케미칼 캄파니) 및 17 mL의 2M Na₂CO₃ 수용액(70.4 mmol, 7.55 당량)을 160 mL의 톨루엔에 첨가하였다. 이 혼합물을 1시간 동안에 이어 50 °C에서 1 시간 동안 질소 스트림으로 피어징시켰다. 질소 피어지 하에서, 130 mg의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.10 mmol, 0.012 당량)을 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물을 18 시간 동안 환류하였다. 냉각된 반응물을 분리 깔때기로 이동시키고, 유기층을 수집하였다. 수성층을 에테르로 추출하고 합한 유기층을 건조시키고 증발시켜 오일상 고상물 덩어리를 얻었다. 오일을 고온 톨루엔 중에 취하고 냉각시켜 밝은 갈색 고상물을 침전시켰다. 침전물을 여과시키고(7.3 g), 박층 크로마토그래피(헥산/톨루엔 1:1)에 의해 주 성분으로 이루어졌음이 나타났다. 컬럼 크로마토그래피(100% 헥산으로부터 톨루엔:헥산 구배와 함께 실리카겔)는 5.10 g(56% 수율)의 TDAPTA를 생성시켰다. 양성-이온 질량 스펙트럼은 m/z 974(C₇₂H₅₄N₄ 요구치 M⁺ 974)를 제공하였다.

전자 수송 옥사디아졸(ODP3) 50 몰%를 함유하는 폴리플루오렌 공중합체의 합성

12.84 g(20 mmole)의 9,9-디옥틸-2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-플루오렌 및 8.856 g(18 mmole)의 2-(2,5-디브로모페닐)-5-[4-옥틸옥시)페닐]-1,3,4-옥사디아졸을 212 mL의 톨루엔 중에서 2.02 g(5 mmole)의 알리퀴트TM 336과 함께 혼합하였다. 이 현탁액에 36 mL의 2M Na₂CO₃ 수용액을 첨가한 다음 1 시간에 이어 65 °C에서 반 시간 동안 질소로 피어징하였다. 이어서, 0.232 g(0.2 mmole)의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 질소 하에 첨가하였다. 반응을 질소 하에 3일 동안 환류시켰다. 1 mL의 브로모벤젠을 첨가하고 반응을 18 시간 동안 추가로 환류시켰다. 반응을 냉각시킨 후, 이것을 500 mL의 메탄올 및 물(9:1)에 부었다. 고분자가 고무상의 접착체와 같은 반 고상물로서 침전되었다. 고상물을 여과시키고 흡입 하에 건조시켰다. 케이크를 클로로포름 중에 재용해시키고, 메탄올로부터 침전시켰다. 침전물을 여과시키고 메탄올로 세척하여 백색 고상물을 얻었다. GPC는 Mw=21K, Mn=7.6K, PD=2.8를 보여주었다.

비스(2-(5-트리플루오로메틸페닐)피리다나토-N,C^{2'})이리듐(III) 아세틸아세토네이트(5TFM PPIr)의 합성

4.18 g(22 mmole)의 3-트리플루오로메틸페닐 보론산(알드리치 케미칼 캄파니), 0.78 g(17.6 mmole)의 2-브로모피리딘 및 5.04 g(60 mmole) NaHCO₃를 60 mL의 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 중에서 함께 혼합하였다. 용액을 1 시간 동안 질소로 피어징한 후, 0.5 g의 (Ph₃P)₄Pd를 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에 밤새 환류하였다. 반응을 냉각시킨 후, 혼합물을 에테르로 추출하고, 합한 에테르층을 물 및 염수로 세척하였다. 회전 증발에 의해 에테르를 제거한 후, 조 생성물을 진공 증류하여 2.0 g의 생성물을 밝은 갈색 오일로서 얻었다. 생성물 구조를 NMR로 확인하였다.

1.85 g(8.29 mmol)의 2-(3'-트리플루오로메틸페닐)-피리딘 및 1.24 g의 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 84 ml의 2-에톡시에탄올 및 28 ml의 물 중에서 함께 혼합하였다. 혼합물을 질소하에 밤새 환류하였다. 반응을 냉각시킨 후, 100 ml의 물을 첨가하여 침전물을 형성시켰다. 침전물을 여과하고 물, 디에틸 에테르 및 헥산으로 연속적으로 세척하여 1.42 g의 밝은 녹색 고상물을 얻었다. 생성물 구조를 NMR로 확인하였다.

1.42 g의 밝은 녹색 고상물을 40 ml의 2-에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 0.23 g의 Na_2CO_3 및 2 g의 2,4-펜탄디온을 첨가하였다. 현탁액을 질소하에 밤새 환류하였다. 결과 얻어진 용액에 40 ml의 물을 첨가하여 녹색을 띤 분말을 침전시켰다. 분말을 여과하고 물, 디에틸 에테르 및 헥산으로 연속적으로 세척하여 1 g의 녹색 분말을 얻었다. 화합물의 절반을 2×10^{-6} 토르 하에 180-230 °C에서 승화시켰다. 0.37 g의 옅은 분말을 얻었다. 생성물 구조를 NMR로 확인하였다.

비교예 A-D: 인광 이리듐 방출원으로 도핑된 PVK:PBD 블렌드를 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

비교예 A-D는 정공 수송 고분자, 폴리(9-비닐카르바졸)(PVK), 전자 수송 재료, 2-(4-바이페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 및 각종 발광 도펀트를 포함하는 MPD 층으로 만들어진, 종래의 분자적으로 도핑된 고분자(MDP) 유기 전계발광 소자의 초기 전계발광 성능 및 작동 수명을 설명한다.

이리듐-주석-산화물(ITO)-유리 기판(어플라이드 필름즈 코포레이션(Applied Films Corporation), 콜로라도주 롱몬트; 약 25 ohms/square)를 아세톤 중에서 행구고, 질소로 건조하고, 메탄올 중에 침지된 TX1010 벡트라(Vectra)TM 실드-보더 와이퍼(Sealed-Border Wipers)(텍스 와이프(Texwipe), 뉴저지주 어퍼 새들 리버)로 문질렀다. 이어서 기판을 테크닉스 마이크로 리액티브 이온 에처(Technics Micro Reactive Ion Etcher) 시리즈(Series) 80 (캘리포니아주 더블린의 케이 앤엠 캄파니(K & M Company))에서 50 W의 출력 및 200 mTorr 기본 산소압에서 산소 플라즈마 처리하였다. PEDT 4083(펜실베이니아주 피츠버그의 바이엘 코포레이션(Bayer Corp), PEDT 4083)으로 입수가 가능한 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌술폰산)을 0.2 μm 나일론 마이크로필터를 통해 여과한 다음, 2500 RPM 회전 속도에서 그의 수 현탁액으로부터 제조된 기판 상으로 회전-코팅시켰다. 생성된 코팅된 기판을 110 °C에서 약 15 분 동안 질소 기체 흐름 하에서 어닐링하였다. 비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'}) 이리듐(III) 아세틸아세토네이트(PPIr) 및 비스(2-벤조[5]티에닐피리디나토-N,C^{2'}) 이리듐(III) 아세틸아세토네이트(BTPIr) 착체를 문헌에 보고된 바와 같이 합성하였다[예를 들면, 문헌(Lamansky et al., Inorg. Chem., 40, 1704 (2001)) 참조].

25 mg의 PVK(캐나다 퀘벡 도빌의 폴리머 소스 인크.(Polymer Source Inc.)), 10 mg의 PBD(메릴랜드주 게더스버그의 도진도 몰클라 테크놀로지스(Dojindo Molecular Technologies) 및 2 mg의 PPIr 또는 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시켰다. 생성 용액을 0.2 μm 나일론 마이크로필터를 통해 여과하고, 2500 RPM의 회전 속도에서 ITO-유리/PEDT 4083 기판 상으로 회전-코팅시켜 MDP 층을 형성하였다.

비교예 B 및 D에서, 플로리다주 주피터의 에이치. 더블유. 샌즈(H. W. Sands)로부터 입수가 가능한, 트리스(8-히드록시퀴놀레이트) 알루미늄(III)(Alq), 전자-수송 재료의 층을 0.5-2 Å/s의 승화 속도로 진공(약 10^{-5} torr) 하에 MDP 층 상에 증착시켰다. 각 소자를 약 7-10 Å의 불화리튬(메사추세츠주 워드 힐의 알파 애서 코.) 및 2000 Å의 알루미늄(알파 애저 캄파니)로 구성된 음극으로 캡핑하고, LiF의 경우 0.5 Å/s 및 Al의 경우 15-20 Å/s의 속도로 고 진공(10^{-6} - 10^{-5} torr) 하에 증착시켰다. 소자 전계발광 및 휘도-전류-전압 특성을 2 내지 20 mA/cm² 사이의 전류 밀도로 측정하였다. 모든 시험된 소자에 대해 연속적인 정전류 하에서 작동 수명 시험을 수행하였다.

성능 결과를 표 1에 요약하였다. 소자 A-D에서 관찰된 고 피크 효율(예를 들면, 소자 A의 경우 25-35 Cd/A의 및 소자 C의 경우 3-4 Cd/A의 피크 효율)에도 불구하고, 본 명세서에서 주어진 정전류에서 초기 휘도의 절반에 이르는 데 걸리는 시간으로 정의되는 작동 수명은 약 10 시간을 초과하여 연장되지 않았다.

비교예 E 및 F: 비교적 높은 이온화 포텐셜 정공 수송 재료를 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

1.8 ml의 클로로포름 중의 15 mg의 PVK, 10 mg의 에이치. 더블유. 샌즈로부터 입수가 가능한 4,4'-비스(카르바졸-9-일)바이페닐(CBP), 10 mg의 PBD 및 2 mg의 PPIr의 용액 및 1.8 ml의 클로로포름 중의 15 mg의 PVK, 10 mg의 역시 에이치. 더블유. 샌즈로부터 입수가 가능한 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(TPD), 10 mg의 PBD 및 2 mg의 PPIr의 제2 용액을 본질적으로 비교예 B에서 기재한 바와 같이 제조한 별도의 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅하였다. 실시예 E 및 F의 소자를 비교예 B에 기재한 과정에 따라 제작하였다.

소자 E 및 F의 소자 성능 및 작동 수명을 표 1에 요약하였다. 비교적 높은 이온화 포텐셜의 정공 수송 3급 방향족 아민, 예를 들면 CBP 및 TPD의 PVK:PBD 매트릭스로의 첨가는 소자 E 및 F의 작동 수명에 있어서의 임의의 상당한 개선을 야기시키지 않았다. CBP-함유 소자 E 및 TPD-함유 소자 F에 대해, 각각 20 시간 미만 및 약 30 시간의 반감기가 관찰되었다.

실시예 1-4: 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

1.8 ml의 클로로포름 중의 15 mg의 PVK, 에이치. 더블유. 샌즈로부터 입수가 가능한 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA), 10 mg의 PBD 및, 2 mg의 PPIr 또는 2 mg의 BTPIr을 혼합한, 본질적으로 비교예 E에서 기재된 바와 같이 제조한 용액을 본질적으로 비교예 A 또는 비교예 B에 기재한 바와 같은 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅하였다. 소자 1 및 2는 각각 비교예 A 및 B에 기재된 방법에 따라 만들었다.

소자 1-4의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 모든 소자 1-4는 비교예 A-F의 소자와 비교할 때, 보다 낮은 작동 전압(예를 들면, 4 mA/cm²에서 7-8 V) 및 상당히 개선된 작동 수명(1.6-1.7 mA/cm²의 전류 밀도에서 0.5-2 x 10³ 시간)을 나타냈다.

비교예 G 및 H 및 실시예 5 및 6: 정공-수송 고분자 PVK-DPAS를 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

각각 비교예 G 및 H에서 평가되는 소자의 제조의 경우 1.8 ml의 클로로포름 중의 25 mg의 PVK-DPAS, 10 mg의 PBD, 및 2 mg의 PPIr 또는 2 mg의 BTPIr을 유리-ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시키고, 또는 실시예 5 및 6에서의 소자의 제조의 경우 1.8 ml의 클로로포름 중의 15 mg의 PVK-DPAS, 10 mg의 MTDATA, 10 mg의 PBD 및 2 mg의 PPIr 또는 2 mg의 BTPIr을 유리-ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시키는 것을 제외하고는 본질적으로 비교예 A의 방법을 사용하여 용액을 제조하였다. 비교예 G 및 H 및 실시예 5 및 6의 소자를 비교예 B에 기재된 방법에 따라 제작하였다.

비교예 G 및 H 및 실시예 5 및 6의 소자의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 비교예 G 및 H의 PVK-DPAS-기재 소자는 겨우 1 시간의 작동 수명을 나타낸 반면, 본 발명의 조성물은 60(실시예 5) 내지 200 시간(실시예 6)의 수명을 입증하였다. 실시예 1-6과 함께 본 실시예는 MDP 소자 중에 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 사용하는 것은 광범위의 정공 수송 고분자 매트릭스로 수명 및 작동 전압 개선을 가져옴을 보여주었다.

실시예 7-8 및 비교예 I: 전기적으로 불활성인 폴리스티렌(PS)을 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

용액을 다음과 같이 제조하였다: 위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼로부터 입수가 가능한 10 mg의 폴리(스티렌)(PS)(Mw = 90,000), 15 mg의 MTDATA, 10 mg의 PBD, 및 2 mg의 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시킨 다음, 비교예 A에 기재된 방법에 따라 유리 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시켜 실시예 7을 형성하였다. 유사하게, 15 mg의 PS, 10 mg의 MTDATA, 10 mg의 PBD, 및 2 mg의 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시키고 회전-코팅시켜 실시예 8을 형성하였다. 10 mg의 PS, 에이치. 더블유. 샌즈로부터 입수가 가능한 15 mg의 4,4',4'-트리스(카르바졸-9-일)바이페닐(TCTA), 10 mg의 PBD, 및 2 mg의 BTPIr(2mg)을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시키고 회전-코팅시켜 비교예 I를 형성하였다. 실시예 7 및 8 및 비교예 I의 소자를 비교예 B에 기재한 방법을 사용하여 제작하였다.

소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 비교적 높은 이온화 포텐셜 3급 방향족 아민(TCTA)을 함유한 PS-기재 MDP 소자 I는 낮은 작동 수명을 나타냈다(1.6 mA/cm²의 정전류 밀도에서 7 시간). 이에 비하여, 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 PS-기재 MDP 소자는 180-280 시간의 작동 수명을 나타냈다(표 1). 실시예 7은, 전기적으로 불활성인 고분자 및 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 MDP 소자가 개선된 수명을 나타냄을 입증하는 반면, 실시예 8은 비교적 높은 이온화 포텐셜 3급 방향족 아민을 갖는 MDP 조성물이 보다 낮은 작동 수명을 나타냄을 입증하였다.

실시예 9-12: 전자 수송 고분자, ODP1을 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

실시예 9-12의 경우 클로로포름 중에 4가지의 상이한 비율로 ODP1, MTDATA 및 BTPIr을 혼입시켜 용액을 본질적으로 비교예 A에 기재된 바와 같이 제조하였다. 용액을 본질적으로 비교예 B에 기재된 바와 같이 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시켰다. 본질적으로 비교예 B에 기재된 바와 같이 실시예 9-12의 소자를 제작하였다.

실시예 9-12의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 소자 9-12의 경우에 측정된 작동 수명은 약 1.7 mA/cm²의 전류 밀도에서 500-700 시간 범위이었다. 이들 실시예는 전자 수송 고분자 및 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 MDP 소자가 개선된 수명을 나타냄을 입증하였다.

비교예 J 및 실시예 13: 전자 수송 고분자, ODP2를 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

비교예 J에 ODP2, CBP, 및 BTPIr을, 실시예 13에 ODP2, CBP, MTDATA, 및 BTPIr을 혼입시켜 본질적으로 비교예 A에서와 같이 용액을 제조하였다. 용액을 본질적으로 비교예 B에서와 같이 제조된 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅하였다. 본질적으로 비교예 B에 기재된 바와 같이 비교예 J 및 실시예 13의 소자를 제작하였다.

비교예 J 및 실시예 13의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 소자 13은 약 1.7 mA/cm²의 전류 밀도에서 100 시간에 근접하는 작업 반감기를 나타낸 반면, 동일한 전류 하에서 비교예 J는 1 시간 이내에 초기 휘도의 절반을 상실하였는데, 이것은 본 발명의 유기 전계발광 조성물 ODP2가 ODP2를 포함하는 MDP 소자의 작동 수명을 개선하였다.

실시예 14-15: PVK:MTDATA:PBD 호스트 및 PtOEP 도펀트를 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

15 mg의 PVK, 10 mg의 MTDATA, 10 mg의 PBD, 및 일리노이주 시카고의 미드-센츄리 케미칼즈(Mid-Century Chemicals)로부터 입수가 가능한 2 mg의 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-12H,23H-포르핀 백금(II)(PtOEP)을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시켰다. 용액을 본질적으로 비교예 A 및 비교예 B에 기재된 바와 같이 제조된 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시켰다. 소자 15 및 16을 각각 본질적으로 비교예 A 및 비교예 B에 기재된 바와 같이 제작하였다.

실시예 14 및 15의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 2가지 MDP 배합물 모두의 작동 반감기는 1.7 mA/cm²의 전류 밀도에서 600-700 시간에 속하고, 이것은 본 발명의 유기 전계발광 조성물을 포함하는 MDP 소자가 사용된 발광 도펀트와는 무관하게 전계발광 수명을 증가시킴을 입증하였다.

비교예 K 및 L 및 실시예 16 및 17: 형광 도펀트를 포함하는 MDP 전계발광 소자

50 mg의 PVK, 20 mg의 PBD, 및 0.15 mg의 [3-(2-벤조티아졸일)-7-(디에틸아미노)쿠마린(C6, 알드리치 케미칼 캄파니)]을 3.6 ml의 클로로포름 중에 용해시켜 비교예 K에 사용되는 용액을 형성하였다. 30 mg의 PVK, 20 mg의 MTDATA, 20 mg의 PBD, 및 0.15 mg의 C6을 3.6 ml의 클로로포름 중에 용해시켜 실시예 16에 사용되는 용액을 형성하였다. 50 mg의 PVK, 20 mg의 PBD, 및 0.15 mg의 피로메텐(Pyromethene) 567(Pyr567, 오하이오주 데이튼의 엑시톤 인크.)을 3.6 ml의 클로로포름 중에 용해시켜 비교예 L에 사용되는 용액을 형성하였다. 25 mg의 PVK, 20 mg의 MTDATA, 20 mg의 PBD, 및 0.15 mg의 C6을 3.6 ml의 클로로포름 중에 용해시켜 실시예 17에 사용되는 용액을 형성하였다. 용액들을 본질적으로 비교예 B에 기재된 바와 같이 제조된 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시켰다. 비교예 K 및 실시예 16의 소자를 본질적으로 비교예 B에 기재된 바와 같이 제작하였다.

비교예 K 및 L 및 실시예 16 및 17의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. MTDATA-함유 소자(실시예 16 및 17)는 1.7 mA/cm²의 전류 밀도에서 500-750 시간의 상당히 개선된 작동 수명을 보여준 반면, 비교예 K 및 L은 겨우 1-4 시간의 수명을 나타냈다. 이것은 본 발명의 유기 전계발광 조성물이 사용된 발광 도펀트와는 무관하게 증가된 전계발광 수명을 초래함을 의미하였다.

실시예 18-19: 전자 수송 재료 OPOB 및 BND를 포함하는 MDP 전계발광 소자

15 mg의 PVK, 10 mg의 MTDATA, 10 mg의 OPOB, 및 2 mg의 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시키고, 생성 용액을 사용하여 실시예 18을 제조하였다. 15 mg의 PVK, 10 mg의 MTDATA, 랭캐스터 신세스(Lancaster Synthesis), 윈드햄(Windham, N.H.)으로부터 입수가능한 2,5-비스-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸(BND), 2 mg의 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시켜 용액을 형성하고, 이것을 사용하여 실시예 19를 제조하였다. 용액을 본질적으로 비교예 B에 기재한 바와 같이 제조된 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅하였다. 소자를 본질적으로 비교예 B에 기재된 바와 같이 제작하였다.

실시예 18 및 19의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 실시예 18의 작동 수명은 1.7 mA/cm²의 전류 밀도 하에서 약 500 시간인 것으로 측정되었고, 이것은 본 발명의 유기 전계발광 조성물이 각종의 다양한 전자 수송 성분을 포함하는 MDP 소자의 개선된 작업적 안정성을 초래함을 의미하였다.

실시예 20 및 21: 정공 수송 재료 NDP 및 TDAPTA을 포함하는 MDP 유기 전계발광 소자

15 mg의 PVK, 10 mg의 TDAPTA, 10 mg의 PBD, 및 2 mg의 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시키고, 생성 용액을 사용하여 실시예 20을 제조하였다. 15 mg의 PVK, 10 mg의 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(NPD), 10 mg의 PBD, 및 2 mg의 BTPIr을 1.8 ml의 클로로포름 중에 용해시키고 생성 용액을 사용하여 실시예 21을 제조하였다. 용액을 본질적으로 비교예 B에 기재한 바와 같이 제조된 ITO/PEDT 4083 기판 상에 회전-코팅시켰다. 실시예 20 및 21의 소자를 본질적으로 비교예 B에 기재한 바와 같이 제작하였다.

실시예 20 및 21의 소자 성능 및 수명을 표 1에 요약하였다. 소자들의 작동 수명은 약 1.7 mA/cm²의 전류 밀도 하에서 400-600 시간에 속하고, 이것은 이들 3급 방향족 아민이 또한 소자 작업 안정성에서의 개선을 달성하기 위하여 MDP 소자 배합물 내에 첨가된 정공-수송제로서 사용될 수 있음을 의미하였다.

실시예 22-24: 가변 두께의 MDP 층을 갖는 MDP 유기 전계발광 소자

본 실시예에는 발광층의 두께가 변화되는 회전-코팅된 MDP의 초기 전계발광 성능 및 작동 수명을 설명한다.

다음의 저장 용액을 제조하고 적절한 배합물로 블렌딩하여 실시예 22-24에 대한 회전 코팅된 발광층을 제조하였다.

MTDATA: 왓만 푸러디스크™(Whatman Puradisc™) 0.45 μ m 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량 분배된, 클로로포름 중의 (4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아미노)(OSA 3939, 플로리다주 주피터의 에이치.더블유. 샌즈 코퍼레이션) 1.0 % (w/w).

PVK: 왓만 푸러디스크™ 0.45 μ m 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량 분배된, 클로로포름 중의 폴리(9-비닐카바졸)(위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼 캄파니) 1.0 % (w/w).

PBD: 클로로포름 중의 2-(4-바이페닐일)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(도진도) 1.0 % (w/w)를 왓만 푸러디스크™ 0.45 μ m 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량 분배하였다.

PPIr: 클로로포름 중의 본질적으로 문헌[J. Am. Chem. Soc., 123, 4304 (2001)]에 기재된 방법에 따라 제조된 비스-(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 아세틸아세토네이트 0.25% (w/w)를 왓만 푸러디스크™ 0.45 μ m 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량 분배하였다.

BTPIr: 클로로포름 중의 비스-(2-벤조[c]티에닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 아세틸아세토네이트(본질적으로 문헌[J. Am. Chem. Soc., 123, 4304 (2001)]에 기재된 방법에 따라 제조됨) 0.25 % (w/w)를 왓만 푸러디스크™ 0.45 μ m 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량 분배하였다.

리셉터 기판을 다음과 같이 제조하였다: 사진평판인쇄술을 사용하여 패터화한 ITO(산화주석인듐) 유리[미네소타주 스틸워터의 델타 테크놀로지스(Delta Technologies), 20 ohms/square 미만, 1.1 mm 두께]를 고온의 테코넥스

(Deconex)TM 12NS 세제[스위스 취히빌 보러 케미 아게(Borer Chemie AG)]의 3% 용액 중에서 초음파적으로 클리닝하였다. 이어서 기판을 100 sccm의 산소 흐름과 함께 500 watts(165 W/cm²) 전력에서 플라즈마 사이언스(Plasma Science) PS 500[메사추세츠주 빌레트카의 플라즈마 사이언스(Plasma Science)] 고 무선주파수 플라즈마 처리기 중에 2분 동안 두었다. 플라즈마 처리 직후, PEDT CH-8000의 용액을 리셉터 상에 회전 코팅하였다. PEDT CH-8000(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜/폴리(스티렌술폰산)) 용액(탈이온수로 1:1 희석된, 독일 레버쿠젠의 바이엘 아게로부터의 CH-8000)을 와트만 푸리디스크TM 0.45 μ m 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과시키고 ITO 리셉터 기판 상에 계량분배하였다. 이어서 리셉터 기판을 2000 rpm에서 30 초 동안 회전[헤드웨이 리서치 스피너코터(Headway Research spincoater)]하여, 40 nm의 PEDT CH-8000 필름 두께를 얻었다. 모든 기판을 질소 하에 5분 동안 200 °C로 가열하였다. 조성물을 상이한 속도에서 PEDT CH-8000 상에 회전 코팅하여, 각각 실시예 22-24의 소자를 형성하기 위한, 65, 75, 및 95 nm 두께의 샘플을 생성시켰다. 200 Å Alq, 7 Å LiF, 40 Å Al 및 4000 Å Ag의 순서로 진공 증착시켜 소자를 완성하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

실시예 25 및 26: 변화된 농도의 방출원을 갖는 MDP 조성물

본 실시예는 MDP 층 내의 발광 도펀트의 농도가 변화된 회전-코팅된 MDP 소자의 초기 전계발광 성능 및 작동 수명을 설명한다. PEDT CH-8000 상에 회전 코팅된 조성물을 표 1의 실시예 25 및 26에 나타낸 바와 같이 배합한 것을 제외하고는, 본질적으로 실시예 22-24에 기재된 방법과 동일한 방법을 사용하여 OLED 소자를 제조하였다. 결과를 표 2에 나타냈다.

비교예 M 및 실시예 27 및 28: 인광 이리듐 방출원을 포함하는 MF 유기 전계발광 소자

본 실시예는 TPD, PBD, PPIr을 포함하는 MF 소자를 MTDATA, TPD, PBD, 및 PPIr을 기재로 한 것과 비교한다. 본질적으로 비교예 4를 따라 ITO 기판을 제조하였다. PEDT 4083을 2500 RPM에서 슬라이드 상에 회전-코팅하고 동일한 실시예에서와 같이 어닐링하였다. 하기 용액을 제조하였다: a) 0.0397 g의 TPD, 0.0638 g의 PBD, 0.0021 g의 PPIr, 5.18 g의 CHCl₃ (약 2 wt% 고상물); b) 0.0336 g의 TPD, 0.1078 g의 PBD, 0.0040 g의 PPIr, 0.0540 g의 MTDATA, 9.77 g의 CHCl₃; c) 0.0370 g의 MTDATA, 0.010 g의 TPD, 0.053 g의 PBD, 0.004 g의 PPIr, 5.0 g의 CHCl₃. 용액 a) 및 b)를 4500 RPM에서 ITO/PEDT 4083 슬라이드 상에 회전-코팅하였다. 용액 c)를 3500 RPM에서 ITO/PEDT 4083 슬라이드 상에 회전-코팅하였다. 7 Å의 LiF 및 2000 Å의 알루미늄으로 이루어진 음극을 비교예 A 및 B에 기재한 바와 같이 증착하였다. 3가지 세트의 소자들에 대한 분자막 조성(중량 비율), 성능 및 신뢰성 데이터를 표 3에 나타냈다.

실시예 M의 소자의 수명은 약 5 시간으로 제한되었다. MF에 대한 MTDATA의 첨가는 소자 효율 및 휘도의 감소를 초래하였다(실시예 27 및 28). 그러나, 이들 소자는 상당히 개선된 수명을 나타냈다.

실시예 29: 전사층이 없는 도너 시트의 제조

3.55 부의 카본 블랙 안료[조지아주 애틀랜타의 레이븐 760 울트라 콜럼비안 케미칼 캄파니(Raven 760 Ultra Columbian Chemical Co.)], 0.63 부의 폴리비닐 부티랄 수지[부트바(Butvar)TM B-98, 미저리주 세인트 루이스의 솔루시아 인크.(Solutia Inc.)], 1.90 부의 아크릴계 수지[존크릴(Joncryl)TM 67, 위스콘신주 레이신의 에스.씨. 존슨 앤드 선스, 인크.(S.C. Johnson & Sons, Inc.)], 0.32 부의 분산제[디스퍼빅(Disperbyk)TM 161, 컨넥티컷주 윌링포드의 빅-케미 유에스에이(Byk-Chemie USA)], 예를 들면 미국 특허 제3,787,351호의 실시예 5에 설명된 바와 같은, 0.09 부의 플루오로화합 계면활성제, 12.09 부의 에폭시노블락 아크릴레이트[에베크릴(Ebecryl)TM 629, 사우스 캐롤라이나주 엔. 오거스타의 유씨비 래드큐어 인크.(UCB Radcure Inc.)], 8.06 부의 아크릴 수지[엘버사이트(Elvacite)TM 2669, 테네시주 멤피스의 아이씨아이 아크릴릭스 인크.(ICI Acrylics Inc.)], 0.82 부의 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(모르폴리닐)페닐)부타논[이르가큐어(Irgacure)TM 369, 뉴욕주 태리타운의 시바-가이거 코포레이션(Ciba-Geigy Corporation)], 0.12 부의 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤(이르가큐어TM 184, 시바-가이거), 45.31 부의 2-부타논 및 27.19 부의 1,2-프로판디올 모노메틸 에테르 아세테이트를 혼합하여 광-대-열 변환(LTHC) 용액을 제조하였다. 이 용액을 0.1 mm 두께 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 기판[일본 오사카의 테이진(Tejin)으로부터의 M7] 상에 코팅하였다. 야스이 세이끼 랩 코터(Yasui Seiki Lab Coater), 모델 CAG-150를 사용하고, 인치 당 150 나선형 셀을 갖는 마이크로그래비어 롤을 사용하여 코팅을 수행하였다. LTHC 코팅을 80 °C에서 인-라인 건조시키고, 자외선(UV) 하에 경화시켰다. 100% 에너지(UVA 320 내지 390 nm) 출력에서의 퓨전(Fusion) 600 와트(Watt) D 전구를 사용하여 방사선을 공급하였다. 노광은 6.1 m/min이었다.

이어서, 14.85 부의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 에스테르[SR 351HP, 펜실베이니아주 엑스톤의 사르토머(Sartomer)], 0.93 부의 부트바TM B-98, 2.78 부의 존크릴TM 67, 1.25 부의 이르가큐어TM 369, 0.19 부의 이르가큐어TM 184, 48 부의 2-부타논 및 32 부의 1-메톡시-2-프로판올을 혼합하여, 중간층 용액을 만들었다. 이 용액을 직선 인치 당 180 나선형 셀을 갖는 마이크로그래비어 롤과 야스이 세이끼 랩 코터, 모델 CAG-150를 사용하는 로토그래비어 코팅 방법에 의해 경화된 LTHC 층 상에 코팅하였다. 이 코팅을 60 °C에서 인-라인 건조시키고, 자외선(UV) 하에 경화시켰다. 코팅을 60% 에너지 출력에서의 퓨전 600 와트 D 전구 아래를 통과시켜 경화를 수행하였다.

리셉터용 용액의 제조

실시예 22-24에 기재된 바와 같이 PEDT CH-8000을 제조하였다.

리셉터 기판의 제조

실시예 22-24에 기재된 바와 같이 리셉터 기판을 제조하였다.

전사층용 용액의 제조

하기 저장 용액을 제조하였다:

MTDATA: 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배된, 1,2-디클로로에탄 중의 2.5 % (w/w) 및 톨루엔 중의 2.5 % (w/w) (4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아미노)(OSA 3939, 플로리다주 주피터의 에이치.더블유. 샌즈 코퍼레이션).

PVK: 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배된, 1,2-디클로로에탄 중의 2.5 % (w/w) 및 톨루엔 중의 2.5 % (w/w) 폴리(9-비닐카르바졸)(위스콘신주 밀워키의 알드리치 케미칼 캄파니).

ODP3의 용액: 톨루엔 중의 0.5 % (w/w)를 제조하고, 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배하였다.

PBD: 1,2-디클로로에탄 중의 2.5 % (w/w) 및 톨루엔 중의 2.5 % (w/w) 2-(4-바이페닐일)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(도진도)를 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배하였다.

PPIr: 1,2-디클로로에탄 중의 2.5 % (w/w) 본질적으로 문헌[J. Am. Chem. Soc., 123, 4304 (2001)]에 기재된 방법에 따라 제조된 비스-(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 아세틸아세토네이트를 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배하였다.

BTPIr: 1,2-디클로로에탄 중의 2.5 % (w/w)의 비스-(2-벤조[c]티에닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 아세틸아세토네이트(본질적으로 문헌[J. Am. Chem. Soc., 123, 4304 (2001)]에 기재된 방법에 따라 제조됨)를 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배하였다.

5TFM PPIr: 비스-(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III) 아세틸아세토네이트를 본질적으로 상기한 방법에 따라 제조하였다. 톨루엔 중의 0.25 % (w/w)를 와트만 푸러디스크™ 0.45 μm 폴리프로필렌(PP) 주사기 필터를 통해 여과 및 계량분배하였다.

비교예 N 및 O 및 실시예 30-34: 도너 시트 상의 전사층의 제조 및 전사층의 전사

표 4에 개략적으로 나타낸 조성물을 사용하여 실시예 29의 도너 시트 상에 전사층들을 형성하였다. 이 블렌드를 얻기 위하여, 전사층을 위해 제조된 용액들을 적절한 비로 혼합하고, 생성된 블렌드 용액을 실온에서 20분 동안 교반하였다. 전사층을 약 2000-2500 rpm에서 30 초 동안 회전(헤드웨이 리서치 스피코터)에 의해 도너 시트 상에 부착시켜 약 100 nm의 필름 두께를 얻었다.

상기한 바와 같이 코팅된 도너 시트를, 기관이 패터닝되지 않은 ITO-코팅된 유리인 것을 제외하고는 본질적으로 실시예 22-24에 기재된 바와 같이 리셉터 기관과 접촉하게 만들었다. 이어서, 도너를 2개의 단일-모드 Nd:YAG 레이저를 사용하여 상형성하였다. 직선 검류계 시스템을 사용하여 주사를 수행하는데, 복합 레이저 비임을 근접-텔레센트릭(near-telecentric) 배치의 일부분으로서 f-썸타 스캔 렌즈를 사용하여 상 평면 상에 집중시켰다. 레이저 에너지 밀도는 0.4 내지 0.8 J/cm²이었다. 1/e² 세기에서 측정된 레이저 스팟 크기는 30 마이크로미터 X 350 마이크로미터이었다. 선형 레이저 스팟 속도를 상 평면에서 측정하였을 때, 초 당 10 내지 30 미터 사이로 조정할 수 있었다. 레이저 스팟을 약 100 μm 진폭으로 주 변위 방향에 대해 수직으로 떼게 만들었다. 전사층들을 리셉터 기관 상에 선으로 전사하고, 선들의 의도된 폭은 약 100 μm 이었다.

전사층을 일련의 선으로 전사하였다. 상형성 결과를 표 4에 나타내는데, 여기서 "양호한 상형성"은 재료가 요구된 선 폭 및 전체 재료 두께의 10% 이내로 전사되고, 연부 거칠기가 5 미크론 미만이고 표면 결함 및 공극의 수가 최소일 때이다.

비교예 P 및 실시예 35: 레이저 유도 열 상형성(LITI) 제작된 유기 전계발광 소자의 제조

표 5에 열거한 조성물들을 갖는 MDP 층을 본질적으로 실시예 22-24에서와 같이 리셉터들 상에 LITI 패터닝하였다. LITI 패터닝을 0.55 J/cm²의 고정된 레이저 에너지에서 행하였다. 전사층들을 리셉터 상의 ITO 스트라이프들과 중첩되는 리지스터리 내에 있는 일련의 선으로 전사하였다. 전자 수송 층, Alq에 이어, LiF/Al/Ag 음극을 실시예 22-24에 기재된 바와 같이 패터닝된 MDP 층 상에 증착하여 비교예 P 및 실시예 35의 LITI 소자를 형성하였다. 소자 결과를 표 5에 나타낸다. 두 가지 경우 모두에 있어서, 녹색광이 소자로부터 방출되었다.

표 1.

실시예 번호	소자 구조	4mA/cm ² 에서의 전압 (V)	피크 효율 (Cd/A)	작동 반감기 (시간) J (mA/cm ²) 및 L (Cd/m ²)
A	ITO/PEDT 4083/PVK(0.66):PBD(0.27):PPIr/LiF/Al	12.5±1.5	30±5	<10 (1.6, 500±100)
B	ITO/PEDT 4083/PVK(0.66):PBD(0.27):PPIr/Alq/LiF/Al	13±2	30±5	<10 (1.7, 500±100)
C	ITO/PEDT 4083/PVK(0.66):PBD(0.27):BTPIr/LiF/Al	14±2	3±0.5	<10 (1.7, 65±10)
D	ITO/PEDT 4083/PVK(0.66):PBD(0.27):BTPIr/Alq/LiF/Al	14±2	4±0.5	<10 (1.6, 75±10)
E	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):CBP(0.26):PBD(0.26):PPIr/Alq/LiF/Al	12.5±1	20±4	<10 (1.5, 400±80)
F	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):TPD(0.26):PBD(0.26):PPIr/Alq/LiF/Al	11±1	4±1	30 (1.6, 60±10)
1	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):PPIr/LiF/Al	8±1	2.8±0.5	0.5×10 ³ (1.6, 45±10)
2	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):PPIr/Alq/LiF/Al	7.5±1	11±1	1×10 ³ (1.7, 120±20)
3	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):BTPIr/LiF/Al	8.5±1	1±0.2	0.5×10 ³ (1.7, 10±4)
4	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	8±1	2.5±0.5	1-2 ×10 ³ (1.7, 30±8)
G	ITO/PEDT 4083/PVK-DPAS(0.67):PBD(0.26):PPIr/Alq/LiF/Al	15±1	26±5	0.8 (1.6, 150±15)
5	ITO/PEDT 4083/PVK-DPAS(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):PPIr/Alq/LiF/Al	10±1	3.5±0.5	60 (1.6, 60±5)
H	ITO/PEDT 4083/PVK-DPAS(0.67):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	15±1	4±0.5	1.2 (1.6, 75±15)
6	ITO/PEDT 4083/PVK-DPAS(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	11±1.5	1±0.2	200 (1.7, 15±3)
7	ITO/PEDT 4083/PS(0.26):MTDATA(0.41):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	7.7±0.5	1.6±0.3	280 (1.6, 10±2)
8	ITO/PEDT 4083/PS(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	9.2±1	3.2±0.5	180 (1.6, 35±10)
I	ITO/PEDT 4083/PS(0.26):TCTA(0.41):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	9.3±0.5	3.7±0.5	7 (1.6, 70±15)
9	ITO/PEDT 4083/ODPI(0.69):MTDATA(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	10.6±0.5	2.7±0.4	—
10	ITO/PEDT 4083/ODPI(0.55):MTDATA(0.40):BTPIr/Alq/LiF/Al	8.8±0.3	2.0±0.3	0.5×10 ³ (1.7, 27±3)
11	ITO/PEDT 4083/ODPI(0.40):MTDATA(0.55):BTPIr/Alq/LiF/Al	7.1±0.4	1.75±0.3	0.7×10 ³ (1.7, 15±3)
12	ITO/PEDT 4083/ODPI(0.26):MTDATA(0.69):BTPIr/Alq/LiF/Al	7.1±0.3	1.5±0.3	0.65×10 ³ (1.7, 10±3)
J	ITO/PEDT 4083/ODP2(0.60):CBP(0.36):PPIr/Alq/LiF/Al	15.6±0.9	19.5±4.5	1 (1.7, 320±40)
13	ITO/PEDT 4083/ODP2(0.60):CBP(0.18):MTDATA(0.18):PPIr/Alq/LiF/Al	9.8±0.3	4.6±1.1	90 (1.7, 50±10)
14	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.27):PiOEP/LiF/Al	9.6±0.3	0.2±0.05	0.6×10 ³ (1.7, 5±1)
15	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):PBD(0.27):PiOEP/Alq/LiF/Al	9.6±0.4	0.75±0.1	0.7×10 ³ (1.7, 18±3)
K	ITO/PEDT 4083/PVK(0.713):PBD(0.285):C6/Alq/LiF/Al	9.8±0.4	4.0±0.45	1 (1.7, 70±6)
16	ITO/PEDT 4083/PVK(0.428):MTDATA(0.285):PBD(0.285):C6/Alq/LiF/Al	8.2±0.2	1.3±0.19	0.75×10 ³ (1.7, 20±3)
L	ITO/PEDT 4083/PVK(0.713):PBD(0.285):Pyr567/Alq/LiF/Al	11.5±0.5	6.8±0.8	4 (1.7, 110±10)
17	ITO/PEDT 4083/PVK(0.428):MTDATA(0.285):PBD(0.285):Pyr567/Alq/LiF/Al	9.5±0.3	1.8±0.15	0.5×10 ³ (1.7, 25±4)
18	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):OPOB(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	9.5±0.4	0.9±0.2	0.5×10 ³ (1.7, 15±2)
19	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):MTDATA(0.26):BND(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	8.7±0.4	1.45±0.3	—
20	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):TDAPTA(0.26):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	8.0±0.4	0.7±0.1	0.6×10 ³ (1.7, 10±2)
21	ITO/PEDT 4083/PVK(0.41):NPD(0.26):PBD(0.26):BTPIr/Alq/LiF/Al	8.1±0.3	1.5±0.2	0.4×10 ³ (1.7, 22±2)

표 2.

실시예 번호	소자 구조	MDP층 두께 (nm)	4mA/cm ² 에서의 전압 (V)	피크 효율 (Cd/A)	작동 반감기 (시간) J (mA/cm ²) 및 L (Cd/m ²)
22	ITO/PEDT CH-8000/PVK(0.42):MTDATA(0.28):PBD(0.27):PPIr(0.03)/LiF/Al/Ag	60	6.8	9.5 +/- 0.3	100 (5, 250)
23	ITO/PEDT CH-8000/PVK(0.42):MTDATA(0.28):PBD(0.27):PPIr(0.03) /LiF/Al/Ag	75	7.7	8.4 +/- 0.2	70 (6.6, 250)
24	ITO/PEDT CH-8000/PVK(0.42):MTDATA(0.28):PBD(0.27):PPIr(0.03) /LiF/Al/Ag	95	10.3	6.3 +/- 0.5	50 (4.6, 250)
25	ITO/PEDT CH-8000/PVK(0.42):MTDATA(0.28):PBD(0.27):BtPIr(0.03) /LiF/Al/Ag	62	7.2	1.2 +/- 0.1	400 (5.1, 50)
26	ITO/PEDT CH-8000/PVK(0.41):MTDATA(0.27):PBD(0.26):BtPIr(0.06) /LiF/Al/Ag	65	7	1.15 +/- 0.1	650 (4.3, 50)

표 3.

실시예 번호	소자 구조	4mA/cm ² 에서의 전압 (V)	피크 Ext. QE (%)	피크 효율 (Cd/A)	작동 반감기 (시간), J (mA/cm ²) 및 L (Cd/m ²)
M	ITO/PEDT 4083/TPD(0.38):PBD(0.6):PPIr/LiF/Al	8.0	6.3	23	5.1 (3.8, 737)
27	ITO/PEDT 4083/TPD(0.17):MTDATA(0.27):PBD(0.54):PPIr/LiF/Al	9.4	3.3	12	36 (3.8, 481)
28	ITO/PEDT 4083/TPD(0.1):MTDATA(0.36):PBD(0.51):PPIr/LiF/Al	9.97	1.32	4.8	117 (3.8, 162)

표 4.

실시에 번호	전사계	전사계용 용매	전사계 조성 (w%)	리셉터계	조사의 결과
N	PVK:PBD:PPIr	1, 2 디클로로에탄	69:28:3	PEDT CH-8000	양호한 상형성
30	PVK:MTDATA:PBD:PPIr	1, 2 디클로로에탄	60:10:27:3	PEDT CH-8000	양호한 상형성
31	PVK:MTDATA:PBD:PPIr	1, 2 디클로로에탄	50:20:27:3	PEDT CH-8000	양호한 상형성
32	PVK:MTDATA:PBD:PPIr	1, 2 디클로로에탄	42:28:27:3	PEDT CH-8000	양호한 상형성
O	PVK:PBD:BPiIr	1, 2 디클로로에탄	69:28:3	PEDT CH-8000	양호한 상형성
33	ODP3:MTDATA	톨루엔	50:50	PEDT CH-8000	양호한 상형성
34	MTDATA:TPD:PBD:5TFM PPIr	톨루엔	36:9:51:4	PEDT CH-8000	양호한 상형성

표 5.

실시에 번호	LITI 전사계	조성 (wt%)	500 Cd/m ² 에서의 전압 (V)	500 Cd/m ² 에서의 효율 (Cd/A)
P	ITO/PEDT CH-8000/PVK:PBD:PPIr/Alq/LiF/Al/Ag	69:28:3	12.5	18
35	ITO/PEDT CH-8000/PVK:MTDATA:PBD:PPIr/Alq/LiF/Al/Ag	42:28:27:3	14	5.5

본 발명에 대한 각종 변형 및 변화가 본 발명의 범위 및 본질에서 벗어나지 않고서 당업계의 통상의 숙련인에게 자명할 것이다. 본 발명은 본 명세서에서 기재된 예시적인 실시태양 및 실시예들에 의해 부당하게 제한되지 않고, 상기 실시예 및 실시태양들은 단지 예로서 제공되었을 뿐이며, 본 발명의 범위는 단지 하기하는 바와 같이 기재된 특허청구의 범위에 의해서만 제한되는 것임을 알아야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 1종 이상의 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스;

(b) 1종 이상의 비-고분자 발광 도펀트; 및

(c) 질소에 직접 결합된 3개의 유기기를 포함하고, (1) 적어도 하나의 상기 유기기가 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖거나 또는 메타-위치에서 2개의 독립적으로 선택된 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 페닐기를 포함하고, 상기 각 전자-공여 치환체가 그의 헤테로원자들 중 하나에 의해 상기 페닐기에 직접 결합된 헤테로시클릭 치환체 이외의 치환체인 3급 방향족 아민,

(2) 적어도 2개의 상기 유기기가 각각 그의 말단 페닐 고리의 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖는, 독립적으로 선택된 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민, 및

(3) 적어도 하나의 상기 유기기가 융합된 다환방향족 기를 포함하고, 적어도 하나의 다른 상기 유기기가 그의 말단 페닐 고리의 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 (1), (2) 및 (3) 범주 내의 상기 3급 방향족 아민이 단지 전자-공여 치환체로만 임의로 추가로 치환되는 1종 이상의 3급 방향족 아민

을 포함하나,

단, 상기 전하 수송 매트릭스가 비-고분자인 전자 수송 재료로 본질적으로 이루어질 때, 상기 3급 방향족 아민이 (3) 범주의 비-고분자 아민 이외의 아민으로부터 선택되고,

또한, 상기 전하 수송 매트릭스가 폴리이미드를 함유할 때, 상기 전하 수송 매트릭스가 폴리이미드 이외의 제2 고분자 재료를 포함하는 유기 전계발광 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 비-고분자 발광 도펀트가 인광인 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 재료가 2-(4-바이페닐)-5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 1,3,5-트리스(5-(*p*-옥틸옥시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠, 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-*tert*-부틸페닐)1,2,4-트리아졸 및 옥사디아졸-함유 및 트리아졸-함유 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

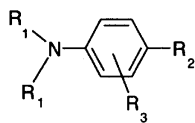
청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 매트릭스가 1종 이상의 정공 수송 재료 또는 전기적으로 불활성인 재료를 더 포함하는 것인 조성물.

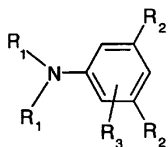
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 3급 방향족 아민이 하기 화학식 I 또는 II 중 어느 하나로 나타내어지는 것인 조성물:

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식 중, 각 R₁은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₂는 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 디알킬아미노, 디아릴아미노 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₃은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 각 R₁이 독립적으로 선택된 아릴이고, 상기 각 R₂가 독립적으로 선택된 디아릴아미노이며, 각 R₃이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것인 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 각 R₁이 페닐 및 *m*-톨릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 각 R₂가 디페닐아미노, *N*-페닐-*N*-(3-메틸페닐)아미노 및 디(*p*-*t*-부틸페닐)아미노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R₃이 수소, 메틸, *n*-부틸 및 *t*-부틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것인 조성물.

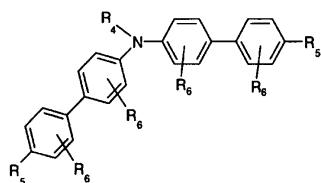
청구항 8.

제5항에 있어서, 질소에 직접 결합된 상기 3개의 유기기가 동일한 것인 조성물.

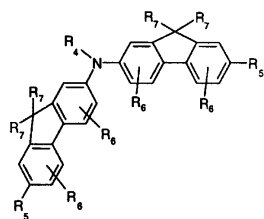
청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 3급 방향족 아민이 하기 화학식 III, IV 또는 V 중 어느 하나로 나타내어지는 것인 조성물:

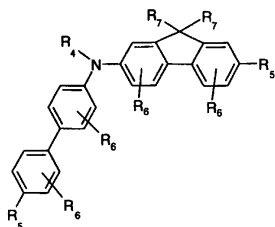
<화학식 III>



<화학식 IV>



<화학식 V>



상기 식 중, 각 R_4 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_5 는 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 디알킬아미노, 디아릴아미노 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_6 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_7 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 각 R_4 가 독립적으로 선택된 아릴이고, 상기 각 R_5 가 독립적으로 선택된 디아릴아미노이며, 각 R_6 이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_7 이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것인 조성물.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 각 R_4 가 페닐 및 m-톨릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 각 R_5 가 디페닐아미노, N-페닐-N-(3-메틸페닐)아미노 및 디(p-t-부틸페닐)아미노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_6 이 수소, 메틸, n-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_7 이 수소, 메틸, n-부틸 및 옥틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것인 조성물.

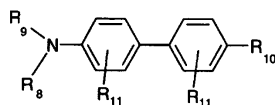
청구항 12.

제9항에 있어서, 질소에 직접 결합된 상기 3개의 유기기가 동일한 것인 조성물.

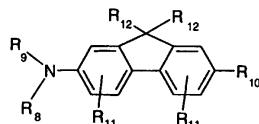
청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 3급 방향족 아민이 하기 화학식 VI 또는 VII 중 어느 하나로 나타내어지는 것인 조성물:

<화학식 VI>



<화학식 VII>



상기 식 중, 각 R_8 은 융합된 다환방향족 기이고, 각 R_9 는 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 융합된 다환방향족 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{10} 은 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 디알킬아미노, 디아릴아미노 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{11} 은 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{12} 는 수소, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐, 시클로알키닐, 아릴, 헤테로아릴 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 각 R_8 이 나프틸, 안트라세닐, 피레닐 및 페난트레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 각 R_9 가 아릴 및 융합된 다환방향족으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 각 R_{10} 이 독립적으로 선택된 디아릴아미노기이고, 각 R_{11} 이 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{12} 가 수소 및 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것인 조성물.

청구항 15.

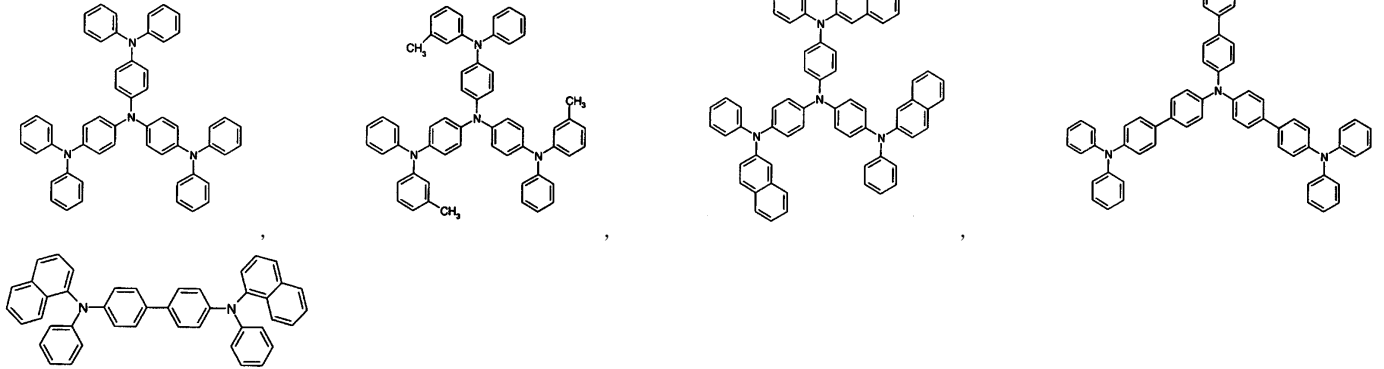
제14항에 있어서, 상기 각 R_8 이 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 각 R_9 가 페닐, m-톨릴 및 나프틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 각 R_{10} 이 디페닐아미노, N-페닐-N-(2-나프틸)아미노, N-(3-메틸페닐)-N-(2-나프틸)아미노, N-페닐-N-(3-메틸페닐)아미노 및 디(p-t-부틸페닐)아미노로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{11} 이 수소, 메틸 및 n-부틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 R_{12} 가 수소, 메틸, n-부틸 및 옥틸로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 것인 조성물.

청구항 16.

제13항에 있어서, 상기 R_8 및 R_9 가 동일한 융합된 다환방향족 기인 조성물.

청구항 17.

제1항에 있어서, 상기 3급 방향족 아민이 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.



청구항 18.

제1항에 있어서, 상기 전하 수송 매트릭스가 폴리이미드를 함유하지 않는 것인 조성물.

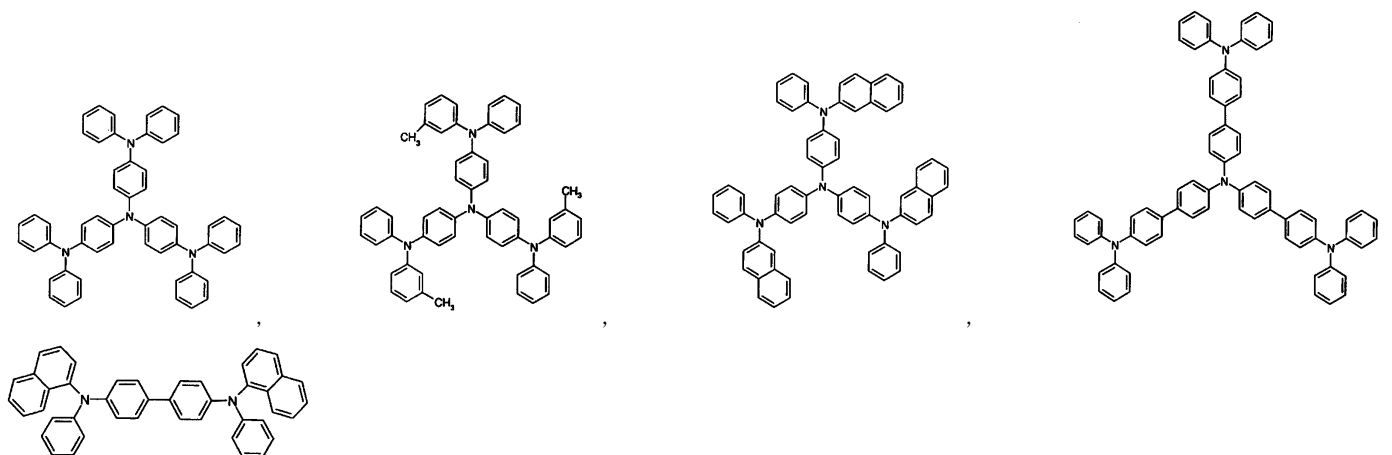
청구항 19.

(a) 2-(4-바이페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 1,3,5-트리스(5-(p-옥틸옥시페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠, 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)1,2,4-트리아졸 및 옥사디아졸-함유 및 트리아졸-함유 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스;

(b) 1종 이상의 비-고분자 발광 도펀트; 및

(c) 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 3급 방향족 아민

을 포함하는 유기 전계발광 조성물.



청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 전하 수송 매트릭스가 1종 이상의 정공 수송 재료 또는 전기적으로 불활성인 재료를 더 포함하는 것인 조성물.

청구항 21.

제19항에 있어서, 상기 비-고분자 발광 도펀트가 인광인 조성물.

청구항 22.

(a) 1종 이상의 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스;

(b) 1종 이상의 비-고분자 발광 도펀트; 및

(c) 약 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 초과와 정공 이동도 및 약 4.8 eV 내지 약 5.4 eV의 이온화 포텐셜(ionization potential)을 갖는 1종 이상의 3급 방향족 아민

을 포함하는 유기 전계발광 조성물.

청구항 23.

제1항, 제19항 및 제22항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 24.

제23항에 있어서, 유기 발광 다이오드인 유기 전계발광 소자.

청구항 25.

제23항에 기재된 유기 전계발광 소자 또는 제24항에 기재된 유기 발광 다이오드를 포함하는 물품.

청구항 26.

제25항에 있어서, 디스플레이인 물품.

청구항 27.

제1항, 제19항 및 제22항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 도너 시트로부터 리셉터 기판으로 선택적으로 전사하는 단계를 포함하는, 유기 전계발광 소자의 제조 방법.

청구항 28.

(a) 기판,

(b) 광-대-열 변환층, 및

(c) 제1항, 제19항 및 제22항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는 전사층

을 포함하는 도너 시트.

요약

본 발명의 유기 전계발광 조성물은

(a) 1종 이상의 전자 수송 재료를 포함하는 전하 수송 매트릭스;

(b) 1종 이상의 비-고분자 발광 도펀트; 및

(c) (1) 적어도 하나의 유기기가 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖거나 또는 메타-위치에서 2개의 독립적으로 선택된 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 페닐기를 포함하는 3급 방향족 아민,

(2) 적어도 2개의 유기기가 각각 그의 말단 페닐 고리의 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖는, 독립적으로 선택된 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민, 및

(3) 적어도 하나의 유기기가 융합된 다환방향족 기를 포함하고, 적어도 하나의 다른 유기기가 그의 말단 페닐 고리의 파라-위치에서 전자-공여 치환체를 갖는 치환된 바이페닐기 또는 치환된 플루오레닐기를 포함하는 3급 방향족 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 3급 방향족 아민을 포함한다.

색인어

유기 전계발광 조성물, 전자 수송 재료, 3급 방향족 아민, 전자-공여 치환체, 조작 수명