



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월25일
(11) 등록번호 10-1246284
(24) 등록일자 2013년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7010535
(22) 출원일자(국제) 2008년10월14일
심사청구일자 2012년08월29일
(85) 번역문제출일자 2010년05월13일
(65) 공개번호 10-2010-0095527
(43) 공개일자 2010년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/011700
(87) 국제공개번호 WO 2009/051684
국제공개일자 2009년04월23일
(30) 우선권주장
11/873,052 2007년10월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20060251922 A1
W02006019270 A1

(73) 특허권자
글로벌 오엘이디 테크놀로지 엘엘씨
미국 버지니아 20171 헌던 스위트 330 13873 파크
센터 로드
(72) 발명자
스핀들러 제프리 폴
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
헤트웨어 투캐럼 키즌
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
(74) 대리인
김용인, 석혜선

전체 청구항 수 : 총 10 항

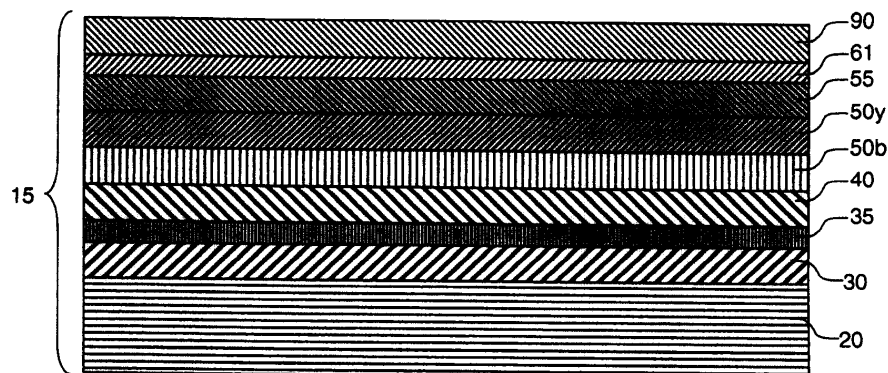
심사관 : 신창우

(54) 발명의 명칭 개선된 효율을 가진 인버티드 OLED 디바이스

(57) 요약

본 발명은 기판; 기판상에 배치된 음극; 음극으로부터 이격된 양극; 양극과 음극 사이에 배치된 적어도 하나의 발광층; 양극과 발광층(들) 사이에 배치된 정공-수송층; 음극과 발광층(들) 사이에 배치된 전자-수송층; 정공-수송층과 양극 사이에 배치되고 제 1 전자-수송층의 50 부피% 이상을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 -0.5V 보다 큰 환원 전위를 가진 제 1 전자-결핍 유기 재료를 포함하는 제 1 전자-수송층; 및 전자-수송층과 음극 사이에 배치되고 제 2 전자-수송층의 50 부피% 이상을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 -0.5V보다 큰 환원 전위를 가진 제 2 전자-결핍 유기 재료를 포함하는 제 2 전자-수송층을 포함하는 인버티드 OLED 디바이스에 관한 것이다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

- a. 기판;
 - b. 기판에 접촉된 음극(cathode);
 - c. 제 2 전자 수용층의 50 부피%보다 많은 부분을 구성하고 포화 칼로멜(Calomel) 전극과 대비하여 $-0.5V$ 보다 큰 환원 전위를 가진 제 2 전자-결핍 유기 재료를 포함하는 제 2 전자 수용층;
 - d. 전자 수송층;
 - e. 적어도 하나의 발광층;
 - f. 정공 수송층;
 - g. 제 1 전자 수용층의 50 부피%보다 많은 부분을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 $-0.5V$ 보다 큰 환원 전위를 가진 제 1 전자-결핍 유기 재료를 포함하는 제 1 전자 수용층; 및
 - h. 양극(anode)
- 을 차례대로 포함하는 인버티드(inverted) OLED 디바이스.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
제 1 또는 제 2 전자 결핍 유기 재료는 헥사아자트라이페닐렌 유도체인 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 3

- 제 2 항에 있어서,
헥사아자트라이페닐렌 유도체는 헥사사이아노헥사아자트라이페닐렌인 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 4

- 제 2 항에 있어서,
제 1 및 제 2 전자 결핍 유기 재료는 헥사사이아노헥사아자트라이페닐렌이고 제 1 및 제 2 전자 수용층의 부피의 전부를 구성하는 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 5

- 제 1 항에 있어서,
제 1 또는 제 2 전자 결핍 유기 재료들에 대한 환원 전위가 $-0.1V$ 보다 큰 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 6

- 제 1 항에 있어서,
양극은 알루미늄을 포함하고 음극은 인듐-주석 산화물을 포함하는 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 7

- 제 1 항에 있어서,
양극은 인듐 주석 산화물을 포함하고 음극은 알루미늄과 알루미늄 위의 인듐 주석 산화물의 층을 포함하는 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

제 1 전자 수용층은 양극과 접촉하는 것인 인버티드 OLED 디바이스.

청구항 9

a. 기판을 제공하는 단계;

b. 기판 바로 위에 음극을 형성하는 단계;

c. 음극 위에 제 2 전자 수용층의 50 부피%보다 많은 부분을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 -0.5V 보다 큰 환원 전위를 가진 제 2 전자 결핍 유기 재료를 포함하는 제 2 전자 수용층을 증착하는 단계;

d. 제 2 전자 수용층 위에 전자 수송층, 전자 수송층 위에 하나 이상의 발광층 및 최종 증착된 발광층 위에 정공 수송층을 순서대로 증착하는 단계;

e. 정공 수송층 위에 제 1 전자 수용층의 50 부피%보다 많은 부분을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 -0.5V 보다 큰 환원 전위를 가진 제 1 전자 결핍 유기 재료를 포함하는 제 1 전자 수용층을 증착하는 단계; 및

f. 제 1 전자 수용층과 접촉하게 양극을 형성하는 단계

를 포함하는 인버티드(inverted) OLED 디바이스 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

제 1 및 제 2 전자 결핍 유기 재료는 헥사사이아노헥사아자트라이페닐렌이고 제 1 및 제 2 전자 수용층의 부피의 전부를 구성하는 인버티드 OLED 디바이스 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 OLED 디바이스, 특히 인버티드 OLED 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] OLED로도 불리는 유기 발광 다이오드 디바이스는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 삽입된 유기 전계발광(EL) 장치를 포함한다. 유기 EL 장치는 적어도 하나의 정공-수송층(HTL), 발광층(LEL) 및 전자-수송층(ETL)을 포함한다. OLEDs는 낮은 전압 구동력, 높은 휘도, 넓은 시야각 및 풀 컬러 디스플레이 및 다른 응용분야에 대한 가능성 때문에 매력적이다. 탕 등은 이들의 미국특허 4,769,292 및 4,885,211에 이런 다층 OLED를 개시하였다.

[0003] OLED 디바이스들은 그 위에서 OLED가 제조될 기판 또는 지지체와 접촉하게 위치한 양성 전극 또는 양극으로 주로 제조된다. 이런 디바이스들은 정상 또는 역전되지 않은 OLED 구조로 알려져 있다. 낮은 전력 소비 디스플레이들은 통상적으로 액티브 매트릭스 백판을 사용하며 여기서 박막 트랜지스터들(a-Si 또는 LTPS로 제조된 TFT)이 전류를 OLED에 주입한다. 이런 경우에, OLED 층은 TFT의 소스에 위치하기 때문에, OLED 픽셀의 양극은 구동 TFT의 소스와 직접 연결된다. 비록 이런 제조 공정이 더욱 간단하지만, 회로는 OLED 재료들의 특성들에 의존한다. 노화 작용에 의한 OLED 전압의 임의의 변화들이 게이트와 소스 사이의 전압(Vgs) 및 구동 TFT와 OLED 픽셀을 통과하는 흐르는 전류(Ids) 모두에 영향을 미칠 것이다. 또한, OLED 층이 구동 TFT의 드레인에 위치할 수 있는 경우, OLED 특성들의 변화들은 전류(Ids)에만 영향을 주고 게이트와 소스 사이의 전압(Vgs)에는 영향을 주지 않는다. 그러나 이것은 OLED의 음극이 먼저 증착되어 OLED 양극을 구동 TFT의 드레인에 연결되는 인버티드 OLED 구조를 필요로 한다. 인버티드 OLED 구조에서는, 유기층들의 증착은 역순이어야 한다.

[0004] 인버티드 구조의 예들은 당업계에 공지되어 있다. Blochwitz et al. in U.S. Patent Application 2006/0033115 and Spindler et al. in *Conference Record of the 26th International Display Research Conference*, Society for Information Display, San Jose, CA, 2006, pp. 51-54은 인버티드 OLED 구조들의 예들을 기술한다. 그러나, 이런 디바이스들은 각각 양극과 음극 계면들에서 정공들과 전자들의 적거나 부적절한 주입 때문에 잘 작동하지 않는다. 이것이 원하는 발광을 얻는데 어려움들을 제공한다.

[0005] US 6,436,559 (우에노 등)는 표준 구조 OLED에서 특정 전자-결핍 유기 재료들의 사용을 개시하는데, 즉, 양극이

기관에 인접한다. 바람직한 실시예 및 예는 음극에 인접한 층에 전자 결핍 재료를 사용한다.

[0006] US 6,720,573 (손 등)은 표준 구조 OLED 디바이스에서 특정 전자-결핍 유기 재료들의 사용을 개시한다. 이런 경우, 재료는 양극에 인접한 층에 사용된다.

[0007] 우에노 등 및 손 등은 이런 층들을 구비하지 않은 디바이스들에 비해 개선된 수명과 낮은 개시 작동 전압을 주장한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 인버티드 구조, 즉, 양극이 기관에 인접한 구조에서 전자 결핍 유기 재료들을 사용하여 두 개의 전자-수송 층들의 조합을 요구한다. 한 전자-수송층은 정공-수송층과 양극 사이에 제공되는 반면 다른 하나는 전자-수송층과 음극 사이에 제공된다. 출원인은 외형들의 이런 조합인 디바이스의 작동 수명에 비해 전압 상승이 감소하는 뜻밖의 장점을 제공한다는 것을 발견하였다. 우에노 등 또는 손 등 단독 또는 조합에도 현재 청구된 본 발명을 위한 교시 또는 주장이 없다. 특허는 본 출원인이 청구한 조합은 시간에 따라 전압이 감소하는 뜻밖의 결과를 제공하는데 필수적이었다는 것을 인식하지 않았다.

과제의 해결 수단

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 시간에 따라 구동 전압의 감소된 상승을 보여주는 인버티드 OLED 디바이스를 제공하는 것이다.

[0010] 이 목적은 다음을 포함하는 인버티드 OLED 디바이스에 의해 성취된다:

- [0011] a. 기관;
- [0012] b. 기관상에 배치된 음극;
- [0013] c. 음극으로부터 이격된 양극;
- [0014] d. 양극과 음극 사이에 배치된 적어도 하나의 발광층;
- [0015] e. 양극과 발광층(들) 사이에 배치된 정공-수송층;
- [0016] f. 음극과 발광층(들) 사이에 배치된 전자-수송층;
- [0017] g. 정공-수송층과 양극 사이에 배치되고 제 1 전자-수송층의 50 부피% 이상을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 -0.5V보다 큰 환원 전위를 가진 제 1 전자-결핍 유기 재료를 포함하는 제 1 전자-수송층; 및
- [0018] h. 전자-수송층과 음극 사이에 배치되고 제 2 전자-수송층의 50 부피% 이상을 구성하고 포화 칼로멜 전극과 대비하여 -0.5V보다 큰 환원 전위를 가진 제 2 전자-결핍 유기 재료를 포함하는 제 2 전자-수송층.

[0019] 본 발명의 장점은 인버티드 OLED 디바이스에서 노화에 따라 구동 전압에서 더 낮은 상승을 나타내는 것이다.

[0020] 도 1을 참조하면, 종래의 인버티드 OLED 디바이스의 단면도가 도시된다. 인버티드 OLED 디바이스(10)는 기관(20) 위에 배치된 음극(30) 및 음극(30)으로부터 이격된 양극(90)을 포함한다. 적어도 하나의 발광층은 양극(90)과 음극(30) 사이에 배치된다. 이런 특정 실시예에서, 청색 발광층(50b)과 황색 발광층(50y)이 발광층들을 구성한다. 그러나, 많은 다른 발광층들 또는 발광층들의 조합이 종래 및 본 발명의 예들에 사용될 수 있다. 인버티드 OLED 디바이스(10)는 음극(90)과 발광층(들) 사이에 배치되고 발광층들 중 적어도 하나, 예를 들어, 황색 발광층(50y)과 접촉하는 정공-수송층(55)을 더 포함한다. 인버티드 OLED 디바이스(10)는 음극(30)과 발광층(들) 사이에 배치되고 발광층들 중 적어도 하나, 예를 들어, 청색 발광층(50b)과 접촉하는 전자-수송층(40)을 더 포함한다. 인버티드 OLED 디바이스(10)는 정공-수송층(55)과 양극(90) 사이에 배치되고 정공들의 주입을 촉진하는 전자-결핍 재료를 포함하는 정공-주입층(60)을 더 포함한다. 양극(90)은 정공-주입층(60)과 접촉한다.

[0021] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 인버티드 OLED의 한 실시예의 단면도가 도시된다.

[0022] 인버티드 OLED 디바이스(15)는 제 1 전자 결핍 유기 재료를 함유하는 제 1 전자-수송층(61)이 정공-주입층으로 대체된 것을 제외하고 상기 인버티드 OLED 디바이스(10)의 구성요소들을 포함한다. 인버티드 OLED 디바이스(15)는 전자-수송층(40)과 음극(30) 사이에 배치된 제 2 전극-수송층(35)을 더 포함한다. 음극(30)은 제 2 전자

결핍 유기 재료를 함유하는 제 2 전자-수용층(35)과 접촉하고 있다. 이런 구성요소들은 더 상세하게 설명될 것이다.

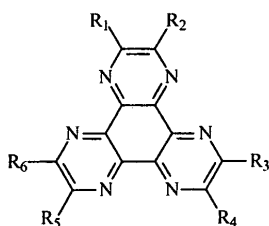
[0023] 본 발명의 제 1 및 제 2 전자-수용층들은 하나 이상의 전자 결핍 유기 재료를 포함하며, 각각은 전자-수용 특성과 포화 칼로멜 전극(SCE)과 대비하여 -0.5V 보다 큰 환원 전위를 가지며, 하나 이상의 전자 결핍 유기 재료들은 중간 커넥터에서 50 부피% 이상을 제공한다. 제 1 및 제 2 전자-수용층들의 전자 결핍 유기 재료들은 동일하거나 다를 수 있다. 제조 간편성을 위해, 제 1 및 제 2 전자-수용층들은 동일한 것이 바람직하다. 동일한 이유로, 전자-수용층은 100 부피%로 단일 전자 결핍 유기 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 제 1 및 제 2 전자-수용층들은 SCE와 대비하여 -0.1V 보다 큰 환원 전위를 가진 하나 이상의 전자 결핍 유기 재료들을 포함한다. 전자-수용층들이 유효 광 투명성을 갖는 것이 바람직하다.

[0024] 볼트로 표현된 "환원 전위"라는 용어는 전자에 대한 물질의 친화성을 측정하며, 양의 수가 크면 클수록 친화성이 더 크다. 하이드로늄 이온들의 수소로의 환원은 표준 조건들 하에서 0.00V의 환원 전위를 가질 것이다. 물질의 환원 전위는 순환 전압전류법(CV)에 의해 편리하게 얻을 수 있고 SCE와 비교해서 측정된다. 물질의 환원 전위의 측정은 다음 같을 수 있다: 모델 CHI 660 전기화학적 분석기(CH Instruments, Inc., Austin, TX)는 전기화학적 측정을 수행하기 위해 사용된다. CV 및 오스테리얼 스퀘어-웨이브 전압전류법(SWV)은 물질의 산화환원 특성들을 특징화하는데 사용될 수 있다. 유리 탄소(GC) 디스크 전극($A = 0.071 \text{ cm}^2$)은 작업 전극으로 사용된다. GC 전극은 0.05μm 알루미늄 슬러리로 연마되고, 탈 이온수로 2회 음과 세척한 후 물 세정 사이에 아세톤으로 헹군다. 전극은 마지막으로 세정되고 사용하기 전에 전기화학적 처리에 의해 활성화된다. 백금 전선은 카운터 전극으로 사용될 수 있고 SCE는 표준 3-전극 전기화학적 셀을 완성하기 위해 준-기준전극(quasi-reference electrode)으로 사용된다. 아세토나이트릴과 톨루엔(1:1 MeCN/톨루엔) 또는 염화 메틸렌(MeCl_2)의 혼합물은 유기 용매 시스템들로서 사용될 수 있다. 사용된 모든 용매들은 과도하게 낮은 물 등급이다(<10 ppm 물). 지지 전해질, 테트라뷰틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBAF)는 아이소프로판올에서 2회 재결정되고 3일 동안 진공하에서 건조된다. 페로센(Fc)은 내부 표준으로 사용될 수 있다($E_{\text{FC}}^{\text{red}} = 0.50 \text{ V vs. SCE in 1:1 MeCN/toluene}$, $E_{\text{FC}}^{\text{red}} = 0.55 \text{ V vs. SCE in MeCl}_2, 0.1 \text{ M TBAF}$). 검사 용액은 대략 15분 동안 고순도 질소 가스로 정제하여 산소를 제거하고 질소 블랭킷은 실험들의 과정 동안 용액의 상부에 유지된다. 모든 측정은 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 주위 온도에서 수행된다. 관심 화합물이 불충분한 용해도를 가진 경우, 당업자가 다른 용매들을 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 적절한 용매 시스템이 확인되지 않는 경우, 전자-수용 재료는 전극 위에 증착될 수 있고 변형 전극의 환원 전위가 측정될 수 있다.

[0025] 전자-수용층들에 사용하는데 적합한 전자 결핍 유기 재료들은, 이들의 환원 전위들이 SCE와 대비하여 -0.5V, 바람직하게는 -0.1V보다 더욱 양인 한, 적어도 탄소와 수소를 함유하는 단순 화합물들뿐만 아니라 금속 착물, 예를 들어, 유기 리간드들과 유기금속 화합물들을 가진 전이 금속 착물들을 포함한다. 전자-수용층을 위한 유기 재료들은 소형 분자들(증착에 의해 퇴적될 수 있는), 폴리머들, 덴드리머들, 조합들을 포함할 수 있다. 전자-수용층을 형성하는데 사용될 수 있는 SCE와 대비하여 -0.5V보다 큰 환원 전위를 가진 유기 재료들의 일부 예들은 헥사아자트라이페닐렌과 테트라사이아노퀴노다이메테인의 유도체들을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0026] 전자-수용층에 사용된 유기 재료는 화학식 I의 화합물일 수 있다:

Formula I



[0027]

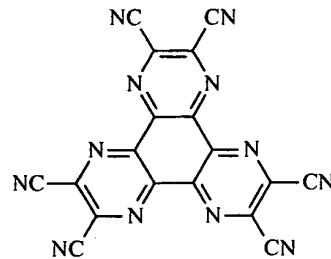
[0028] R_1 - R_6 는 수소 또는 할로, 나이트릴(-CN), 나이트로(-NO₂), 설포닐(-SO₂R), 설포사이드(-SOR), 트라이플루오로메틸(-CF₃), 에스터(-CO-OR), 아마이드(-CO-NHR 또는 -CO-NRR'), 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 이형아릴 및 치환되거나 치환되지 않은 알킬을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 치환기를

나타내며, R 및 R'는 치환되거나 치환되지 않은 알킬 또는 아릴을 포함하며; 또는 R₁ 및 R₂, R₃ 및 R₄ 또는 R₅ 및 R₆는 결합되어 방향족 고리, 이형방향족 고리 또는 비방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 각 고리는 치환되거나 치환되지 않는다.

[0029] 정의 내에 포함된 재료들은 소형 분자들, 덴드리머들 및 폴리머들을 포함한다. 예를 들어, 폴리머인 경우, 헥사아자트라이페닐렌 단위가 폴리머 주쇄에 부착되는 펜던트 그룹(pendant group)일 수 있거나 폴리머 주쇄의 일부일 수 있다. 시자르니크 등의 미국특허 제 4,780,536호는 이 화합물들의 제조를 개시하였다.

[0030] 구체적으로, 전자-수용층에 사용된 유기 재료는 헥사사이아노헥사아자트라이페닐렌으로 알려진 화학식 Ia의 화합물:

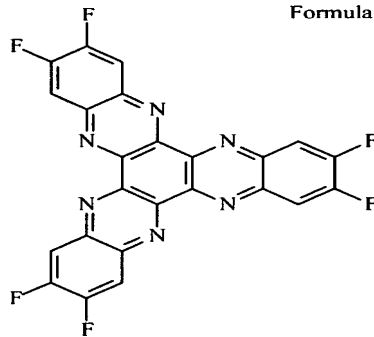
Formula Ia



[0031]

[0032] 또는 화학식 Ib의 화합물:

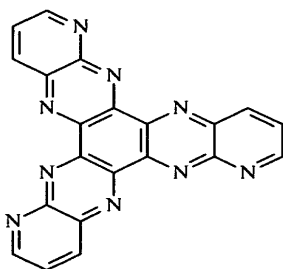
Formula Ib



[0033]

[0034] 또는 화학식 Ic의 화합물:

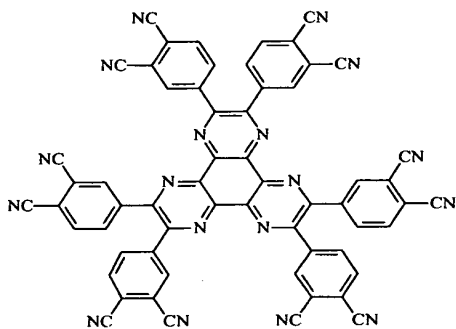
Formula Ic



[0035]

[0036] 또는 화학식 Id의 화합물:

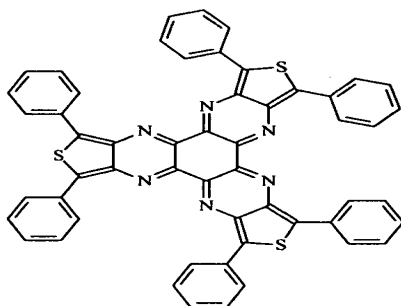
Formula Id



[0037]

[0038] 화학식 Ie의 화합물:

Formula Ie

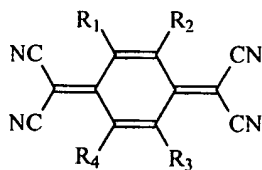


[0039]

[0040] 일 수 있다.

[0041] 전자-수용층에 사용된 유기 재료는 화학식 II의 화합물일 수 있다:

Formula II



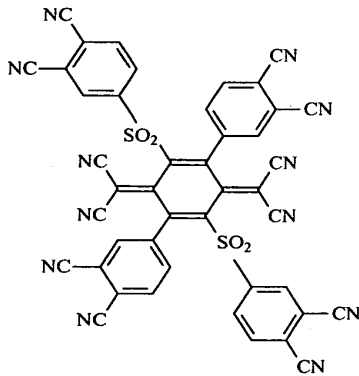
[0042]

[0043] R₁-R₄는 수소 또는 나이트릴(-CN), 나이트로(-NO₂), 설폰일(-SO₂R), 설폭사이드(-SOR), 트라이플루오로메틸(-CF₃), 에스터(-CO-OR), 아마이드(-CO-NHR 또는 -CO-NRR'), 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 이형아릴 및 치환되거나 치환되지 않은 알킬을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 치환기를 나타내며, R 및 R'는 치환되거나 치환되지 않은 알킬 또는 아릴을 포함하며; 또는 R₁ 및 R₂, 또는 R₃ 및 R₄는 결합되어 방향족 고리, 이형방향족 고리 또는 비방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 각 고리는 치환되거나 치환되지 않는다.

[0044] 정의 내에 포함된 재료들은 소형 분자들, 덴드리머들 및 폴리머들을 포함한다. 예를 들어, 폴리머인 경우, 테트라사이아노퀴논 단위가 폴리머 주쇄에 부착되는 펜던트 그룹(pendant group)일 수 있거나 폴리머 주쇄의 일부일 수 있다. 액커 등의 미국특허 제 3,115,506호는 이 화합물들의 제조를 개시하였다.

[0045] 구체적으로, 전자-수용층에 사용된 유기 재료는 화학식 IIa의 화합물:

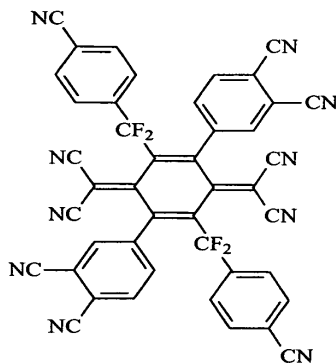
Formula IIa



[0046]

[0047] 또는 화학식 IIb의 화합물:

Formula IIb



[0048]

[0049] 일 수 있다.

[0050] 전자-수용층의 효과적인 두께는 통상적으로 3 내지 100nm이다.

[0051] OLED 디바이스들은 지지 기관, 예를 들어, OLED 기관(20) 위에 일반적으로 형성된다. 기관과 접촉된 전극은 하부 전극으로 편하게 불린다. 본 명세서에 기술된 인버티드 구조에서, 하부 전극은 음극이다. 기관은 발광의 의도된 방향에 따라, 광 투과성이거나 불투명할 수 있다. 광 투과성은 기관을 통한 EL 방출을 보는데 바람직하다. 투명 유리 또는 플라스틱이 이런 경우에 일반적으로 사용된다. EL 방출이 상부 전극을 통해 보이는 응용분야의 경우, 바닥 지지체의 투과 특성은 중요하지 않고, 따라서 광 투과성, 광 흡수성 또는 광 반사성일 수 있다. 이런 경우에 사용하기 위한 기관들은 유리, 플라스틱, 반도체 재료, 실리콘, 세라믹 및 회로 기관 재료를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 물론, 이런 디바이스 구조들에 광 투명 상부 전극을 제공하는 것이 필수적이다.

[0052] 음극(30)은 기관(20) 위에 형성된다. 디바이스가 하부 방출인 경우, 전극은 투명하거나 거의 투명해야 한다. 이런 응용분야의 경우, 금속들은 얇아야 하며(바람직하게는 25nm 미만) 또는 투명 도전성 산화물들(예를 들어, 인듐-주석 산화물, 인듐-아연 산화물) 또는 이런 재료들의 조합을 사용할 수 있다. 광학적으로 투명한 음극들은 미국특허 제 5,776,623호에 더욱 상세하게 기술되었다. 디바이스가 상부 발광인 경우, 음극은 알루미늄, 몰리부덴, 금, 이리듐, 은, 마그네슘, 상기 투명 도전성 산화물들 또는 이들의 조합과 같은 금속들을 포함하는 OLED 디바이스들에 효과적인 것으로 알려진 임의의 도전성 재료일 수 있다. 바람직한 재료들은 낮은 전압에서 전자 주입을 향상시키고 효과적인 안정성을 가진다. 효과적인 음극 재료들은 주로 낮은 일 함수 금속(<4.0 eV) 또는 금속 합금을 함유한다. 증발, 스퍼터링 또는 화학적 기상 증착으로 음극 재료들을 퇴적할 수 있다. 필요한 경우, 패터닝은 미국특허 제 5,276,380호 및 EP 제 0 732 868호에 기술된 스루-마스크 증착, 집적 섀도우 마스크킹(integral shadow masking), 레이저 제거 및 선택적 화학적 기상 증착을 포함하나 이에 제한되지 않는 여러 주지된 방법을 통해 이루어질 수 있다.

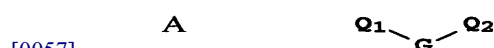
[0053] 양극(90)은 다른 OLED 층들 위에 형성된다. EL 발광이 양극을 통해 보일 때, 양극은 투명해야하며 또는 관심 발광에 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명에서 사용된 일반적인 투명 양극 재료들은 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO) 및 주석 산화물이나, 알루미늄- 또는 인듐-도핑 아연 산화물, 마그네슘-인듐 산화물, 및

니켈-텅스텐 산화물을 포함하나 이에 제한되지 않는 다른 금속 산화물들도 사용할 수 있다. 이런 산화물들 이외에, 갈륨 질화물과 같은 금속 질화물 및 아연 셀렌화물과 같은 금속 셀렌화물 및 아연 황화물과 같은 금속 황화물이 양극으로 사용될 수 있다. EL 발광이 음극 전극을 통해서만 보이는 응용분야의 경우, 양극의 투과 특성들은 중요하지 않고 투명한지, 불투명한지 또는 반사적인지에 상관없이 여러 도전성 재료가 사용될 수 있다. 본 발명에 대한 예시적 도체들은 금, 이리듐, 몰리부덴, 팔라듐 및 백금을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 투과성이든 아니든 전형적인 양극 재료들은 4.0eV보다 큰 일 함수를 가진다. 바람직한 양극 재료들은 증발, 스퍼터링, 화학적기상증착 또는 전기화학적 증착과 같은 임의의 적절한 방식으로 퇴적될 수 있다. 필요한 경우, 양극 재료들은 주지된 포토리소그래피 공정을 사용하여 패터닝될 수 있다.

[0054] 인버티드 OLED 디바이스(15)가 하부 발광 디바이스인 한 효과적인 실시예에서, 음극(30)은 인듐-주석 산화물을 포함하는 반면 양극(90)은 알루미늄을 포함한다. 인버티드 OLED 디바이스(15)가 상부 발광 디바이스인 다른 효과적인 실시예에서, 음극(30)은 알루미늄을 포함하는 반면 음극(90)은 인듐-주석 산화물을 포함한다.

[0055] 정공 수송층(55)은 OLED 디바이스들에 효과적인 임의의 정공-수송 재료를 포함할 수 있고, 이들 중 많은 예들은 당업자에게 공지되어 있다. 바람직한 정공-수송 재료들은 증발, 스퍼터링, 화학적기상증착, 전기화학적 공정, 도너 재료로부터의 열 전달 또는 레이저 열 전달과 같은 임의의 적절한 방식에 의해 퇴적될 수 있다. 정공 수송층들에서 효과적인 정공 수송 재료들은 방향족 3차 아민과 같은 화합물들을 포함하는 것으로 알려져 있고, 후자는 탄소 원자들에만 결합되는 적어도 하나의 3가 질소 원자를 함유하는 화합물로 이해되고, 이의 적어도 하나는 방향족 고리의 일원이다. 한 형태에서, 방향족 3차 아민은 모노아릴아민, 다이아릴아민, 트리아릴아민 또는 폴리머 아릴아민과 같은 아릴아민일 수 있다. 예시적인 모노머 트리아릴아민은 미국특허 제 3,180,730호에 클롭켈 등에 의해 설명된다. 하나 이상의 바이닐 라디칼로 치환 및/또는 적어도 하나의 활성 수소-함유 그룹을 포함하는 다른 적절한 트리아릴아민은 미국특허 제 3,567,450호 및 제 3,658,520호에 브랜들리 등에 의해 개시된다.

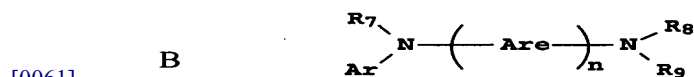
[0056] 방향족 3차 아민들의 가장 바람직한 부류는 미국특허 제 4,720,432호 및 제 5,061,569호에 개시된 적어도 2개의 방향족 3차 아민 모이어티를 포함하는 것들이다. 이런 화합물들은 구조식 A로 나타내어진 것들을 포함한다.



[0058] Q₁ 및 Q₂는 독립적으로 선택된 방향족 3차 아민 모이어티이고;

[0059] G는 탄소 대 탄소 결합의 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 알킬렌과 같은 연결 그룹이다.

[0060] 이런 방향족 3차 아민들의 한 부류는 테트라아릴다리아민들이다. 바람직한 테트라아릴다리아민은 아릴렌기를 통해 연결된 2개의 다이아릴아미노기를 포함한다. 효과적인 테트라아릴다리아민들은 구조식 B로 나타내어진 것들을 포함한다.



[0062] 각각의 Are는 페닐렌 또는 안트라센 모이어티와 같은 독립적으로 선택된 아릴렌기이고;

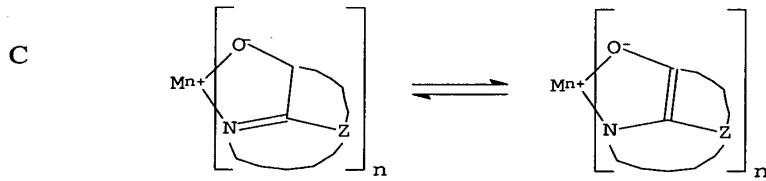
[0063] n은 1 내지 4의 정수이고;

[0064] Ar, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 선택된 아릴기들이다.

[0065] 상기 구조식 L 및 M의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 모이어티는 차례로 치환될 수 있다. 통상적인 치환기들은 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기 및 불소, 염소 및 브롬과 같은 할로젠을 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 모이어티는 1개 내지 약 6개 탄소 원자를 통상적으로 포함한다. 사이클로알킬 모이어티들은 3개 내지 약 10개 탄소 원자를 포함할 수 있으나, 통상적으로, 5개, 6개 또는 7개 탄소 원자를 포함할 수 있다 - 예를 들어, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸 고리 구조들. 아릴 및 아릴렌 모이어티는 주로 페닐 및 페닐렌 모이어티이다. 효과적으로, 정공 수송 호스트 재료는 N,N',N'-테트라아릴벤지딘이고, 구조식 B의 Are는 페닐렌기를 나타내고 n은 2이다.

[0066] 정공 수송층(55)은 여러 층과 정공 수송 재료들을 포함할 수 있다. 이런 층들 중 하나 이상은 F4-TCNQ와 같은 p-형 도펀트를 선택적으로 포함할 수 있다.

[0067] 전자 수송층(40)은 OLED 디바이스들에서 효과적인 임의의 전자 수송 재료를 포함할 수 있고, 이의 많은 예들은 당업자에게 공지되어 있다. 전자 수송층(40)은 일반적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 불리는 옥신 자체의 킬레이트를 포함하는, 하나 이상의 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물을 포함할 수 있다. 이런 화합물들은 전자들의 주입과 수송을 돕고 둘 다 높은 수준의 성능을 나타내며 박막들의 형성에서 쉽게 제조된다. 고려된 옥시노이드 화합물들의 예는 구조식 C를 만족하는 것들이다:



[0068]

[0069] M은 금속을 나타내고;

[0070] n은 1 내지 3의 정수이고,

[0071] Z는 각각의 경우에 독립적으로 적어도 두 개의 접합된 방향족 고리를 가진 중심 부분을 형성하는 원자들을 나타낸다.

[0072] 상기로부터, 금속은 1가, 2가 또는 3가 금속일 수 있다는 것이 명백하다. 예를 들어, 금속은 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리 금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리 토금속; 또는 붕소 또는 알루미늄과 같은 토금속일 수 있다. 효과적인 킬레이트 금속으로 공지된 일반적으로 임의의 1가, 2가 또는 3가 금속이 사용될 수 있다.

[0073] Z는 적어도 두 개의 접합된 방향족 고리를 포함하는 이형고리 중심 부분을 형성하며, 이중 적어도 하나는 아졸 또는 아진 고리이다. 지방족 또는 방향족 고리 모두를 포함하는 추가 고리들은 필요한 경우, 두 개의 필요한 고리와 접합될 수 있다. 기능에 대한 항상 없이 분자 부피가 증가하는 것을 피하기 위해서, 고리 원자들의 수는 18개 미만으로 주로 유지된다.

[0074] 효과적인 킬레이트화 옥시노이드 화합물들의 예는 다음과 같다:

[0075] CO-1: 알루미늄 트리스옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Aluminum trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)aluminum(III)]);

[0076] CO-2: 마그네슘 비스옥신[알리아스, 비스(8-퀴놀리노라토)망간(II)](Magnesium bisoxine [alias, bis(8-quinolinolato)magnesium(II)]);

[0077] CO-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리노라토]아연(II)](Bis[benzo{f}-8-quinolinolato]zinc (II));

[0078] CO-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)-μ-옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)-μ-oxo-bis(2-methyl-8-quinolinolato) aluminum(III));

[0079] CO-5: 인듐 트리스옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)인듐](Indium trisoxine [alias, tris(8-quinolinolato)indium]);

[0080] CO-6: 알루미늄 트리스(5-메톡실옥신)[알리아스, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리노라토)알루미늄(III)](Aluminum tris(5-methyloxine) [alias, tris(5-methyl-8-quinolinolato) aluminum(III)]);

[0081] CO-7: 리튬 옥신[알리아스, (8-퀴놀리노라토)리튬(I)](Lithium oxine [alias, (8-quinolinolato)lithium(I)]);

[0082] CO-8: 갈륨 옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)갈륨(III)](Gallium oxine [alias, tris(8-quinolinolato)gallium(III)]); 및

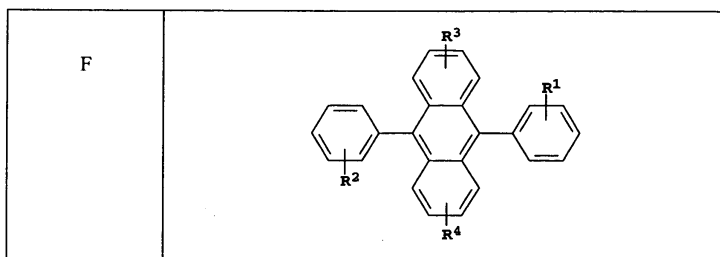
[0083] CO-9: 지르코늄 옥신[알리아스, 트리스(8-퀴놀리노라토)지르코늄(IV)](Zirconium oxine [alias, tetra(8-quinolinolato)zirconium(IV)])

[0084] 다른 전자-수송 재료들은 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 다양한 부타다이엔 유도체 및 미국특허 제 4,539,507호에 개시된 다양한 이형고리 형광 증백제들을 포함한다. 벤자졸, 옥시다이아졸, 트리아아졸, 파이리딘에티아다이아졸, 트리아아진, 페난트롤린 유도체들 및 일부 실롤(silole) 유도체들은 효과적인 전자-수송 재료들이다. 전자-수송 재료들로서 효과적인 것으로 알려진 치환된 1,10-페난트롤린 화합물들은 JP2003/115387; JP2004/311184; JP2001/267080; 및 WO2002/043449에 개시된다.

[0085] 전자-수송층(40)은 여러 층들의 전자-수송 재료들을 포함할 수 있다. 이런 층들 중 하나 이상은 n형 도펀트, 예를 들어, 리튬 또는 세슘과 같은 알칼리 또는 알칼리 토금속을 포함할 수 있다.

[0086] 본 명세서에 도시된 실시예는 두 개의 발광층: 청색 발광층(50b) 및 황색 발광층(50y)을 포함한다. 그러나, 본 발명은 이런 구조에 제한되지 않는다. 매우 다양한 발광층들이 당업계에 공지되어 있고 본 발명에서 사용될 수 있다. 이런 발광층은 적색 발광층, 황색 발광층, 녹색 발광층, 청색 발광층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본 명세서에 기술된 것과 같은 발광층들은 정공-전자 재결합에 반응하여 빛을 생성한다. 원하는 유기 발광 재료들은 증발, 스퍼터링, 화학적 기상 증착 또는 전기화학적 공정 또는 도너 재료로부터의 방사선 열 전달과 같은 임의의 적절한 방식으로 퇴적될 수 있다. 본 발명에서 발광층들은 하나 이상의 발광 게스트 화합물들 또는 도펀트들로 도핑된 하나 이상의 호스트 재료들을 포함하며 이 경우 발광이 주로 도펀트로부터 발생한다. 도펀트는 특정 스펙트럼을 갖는 컬러 빛을 생성하고 다른 바람직한 특성들을 갖도록 선택된다. 도펀트들은 통상적으로 0.01 내지 15중량%로 호스트 재료 속에 코팅된다.

[0087] 발광층은 안트라센 호스트, 바람직하게는 9,10-다이아릴안트라센을 포함할 수 있고, 이의(화학식 F) 특정 유도체들은 전계발광을 지원할 수 있는 유용한 호스트 재료들의 부류를 구성하는 것으로 알려져 있고, 예를 들어, 청색, 녹색, 황색, 오렌지색 또는 적색과 같은 400nm보다 긴 파장의 발광에 특히 적합하다.



[0088]

[0089] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각 고리 상의 하나 이상의 치환기들을 나타내고 각 치환기는 다음 그룹들로부터 개별적으로 선택된다:

[0090] 그룹 1: 수소 또는 1개 내지 24개 탄소 원자의 알킬;

[0091] 그룹 2: 5개 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 치환된 아릴;

[0092] 그룹 3: 안트라센일, 파이렌일 또는 퍼릴렌일의 접합 방향족 고리를 완성하는데 필요한 4개 내지 24개의 탄소 원자;

[0093] 그룹 4: 퓨릴, 티엔일, 파이리딜, 퀴놀린일 또는 다른 이형고리 시스템의 접합 이형방향족 고리를 완성하는데 필요한 5개 내지 24개 탄소 원자의 이형아릴 또는 치환 이형아릴;

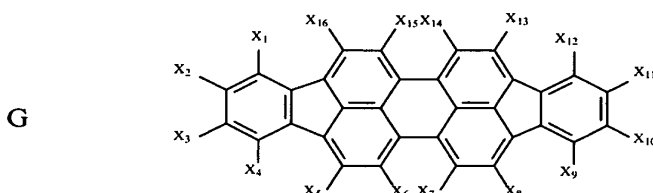
[0094] 그룹 5: 1개 내지 24개 탄소 원자의 알콕실아미노, 알킬아미노 또는 아릴아미노; 및

[0095] 그룹 6: 플루오린, 또는 사이아노.

[0096] R^1 및 R^2 , 일부 경우에 R^3 가 다른 방향족 고리를 나타내는 화합물들이 특히 효과적이다.

[0097] 효과적인 호스트 또는 보조-호스트 재료들은 방향족 3차 아민들(예를 들어, 상기 구조 A 및 B)과 같은 특정 정공-수송 재료들 및 킬레이트화 옥시노이드 화합물들(예를 들어, 상기 구조 C)과 같은 특정 전자-수송 재료들이다.

[0098] 상기한 호스트 재료 이외에, 발광층들은 제 1 발광 재료로서 하나 이상의 도펀트를 포함한다. 적색 발광 도펀트는 다음 구조 G의 다이인덴노페릴렌 화합물을 포함할 수 있다:

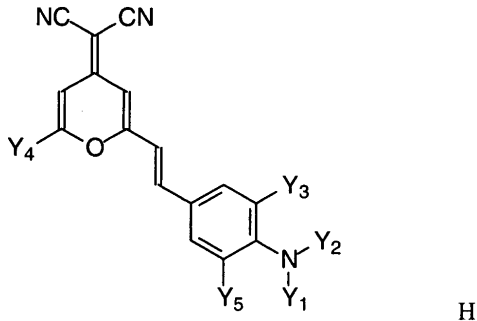


[0099]

[0100] X_1 - X_{16} 은 치환기들이 560nm 내지 640nm의 발광 최대값을 제공하도록 선택되는 경우, 수소 또는 1개 내지 24개 탄소 원자의 알킬기; 5개 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 치환 아릴기; 하나 이상의 접합 방향족 고리 또는 고리 시스템을 완성하는 4개 내지 24개 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기를 포함하는 치환기; 또는 할로젠으로 독립적으로 선택된다.

[0101] 이런 부류의 효과적인 적색 도펀트들의 예시적인 예는 참조로 본 발명에 포함된 공동으로 양도된 미국특허 제 7,247,394호에 햇워 등에 의해 도시된다.

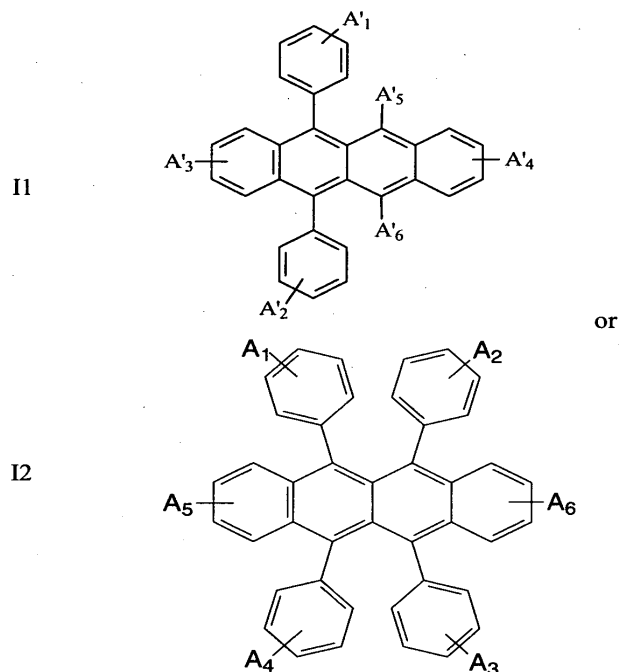
[0102] 일부 다른 적색 도펀트들은 구조식 F로 나타낸 염료의 DCM 부류에 속한다:



[0103]

[0104] Y_1 - Y_5 는, Y_3 및 Y_5 가 접합 고리를 형성하지 않는 경우, 수소, 알킬, 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 그룹을 나타내며; Y_1 - Y_5 는 독립적으로 비고리 그룹을 포함할 수 있거나 하나 이상의 접합 고리를 형성하기 위해 쌍으로 결합될 수 있다. 릭 등은 내용이 참조로 포함된 미국특허 제 7,252,893호에서 DCM 부류의 특히 효과적인 도펀트들의 구조들을 보여준다.

[0105] 황색 발광 도펀트는 다음 구조의 화합물을 포함할 수 있다:



[0106]

[0107] A_1 - A_6 및 A'_1 - A'_6 는 각 고리 상의 하나 이상의 치환기를 나타내고 각각의 치환기는 다음 중 하나로부터 개별적으로 선택된다:

[0108] 범주 1: 수소 또는 1개 내지 24개 탄소 원자의 알킬;

[0109] 범주 2: 5개 내지 20개 탄소 원자의 아릴 또는 치환된 아릴;

[0110] 범주 3: 접합 방향족 고리 또는 고리 시스템을 완성하는데 필요한 4개 내지 24개의 탄화 수소;

[0111] 범주 4: 티아졸일, 퓨릴, 티엔일, 피리리디, 퀴놀린일 또는 단일 결합을 통해 결합되거나 접합 방향족 고리 시

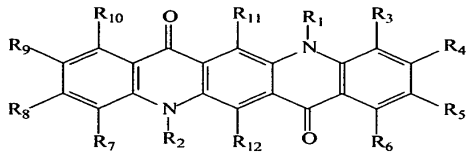
시스템을 완성하는 다른 이형고리 시스템의 5개 내지 24개 탄소 원자의 이형아릴 또는 치환된 이형아릴;

[0112] 범주 5: 1개 내지 24개 탄소 원자의 알콕실아미노, 알킬아미노 또는 아릴아미노; 및

[0113] 범주 6: 플루오로 또는 사이아노.

[0114] 릭 등은 특히 효과적인 황색 도펀트들의 예를 도시한다.

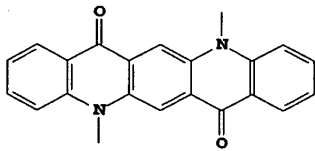
[0115] 녹색 발광 도펀트는 퀴나크리돈 화합물, 예를 들어, 다음 구조의 화합물을 포함할 수 있다:



J

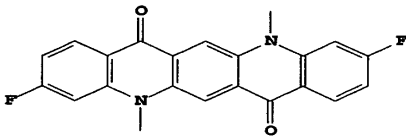
[0117] 치환기 R₁ 및 R₂는 독립적으로 알킬, 알콕시, 아릴 또는 이형아릴이고 치환기 R₃ 내지 R₁₂는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 할로젠, 아릴 또는 이형아릴이고, 치환기들이 510nm 내지 540nm의 발광 최대값을 제공하도록 선택되는 경우, 인접한 치환기 R₃ 내지 R₁₀은 접합 방향족 및 접합 이형방향족 고리를 포함하는 하나 이상의 고리 시스템을 형성하기 위해 선택적으로 연결될 수 있다. 알킬, 알콕시, 아릴, 이형아릴, 접합 방향족 고리 및 접합 이형방향족 고리 치환기들은 추가로 치환될 수 있다. 효과적인 퀴나크리돈의 일부 예들은 미국특허 제 5,593,778호 및 미국특허출원 2004/0001969A1에 개시된 것을 포함한다.

[0118] 효과적인 퀴나크리돈 녹색 도펀트들의 예는 다음을 포함한다:

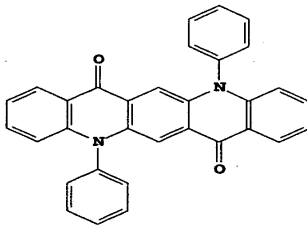


J1

[0119]



J2

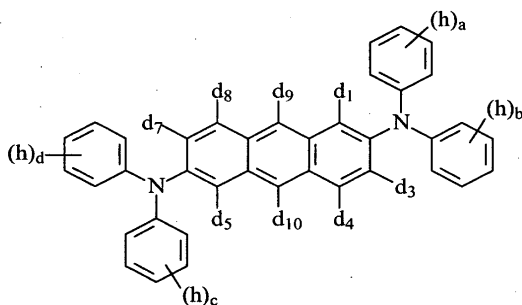


J3

[0120]

[0121] 녹색 발광 도펀트는 아래 화학식으로 나타낸 2,6-다이아미노안트라센 발광 도펀트를 포함할 수 있다:

K

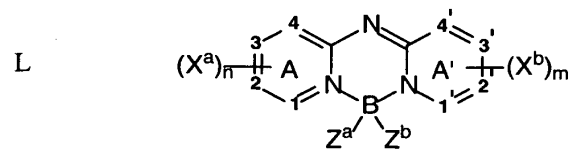


[0122]

[0123] d₁, d₃-d₅ 및 d₇-d₁₀은 같거나 다를 수 있고 각각은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기를 나타내며, 두 치환기가 한 고리 그룹을 형성하기 위해 결합될 수 있고 a-d가 독립적으로 0-5인 경우, 각각의 h는 같거나 다를 수 있고

각각은 하나 이상의 독립적으로 선택된 치환기를 나타낸다.

[0124] 청색 발광 도펀트는 구조 L의 비스(아진일)아젠 붕소 착화합물을 포함할 수 있다:



[0125]

[0126] A 및 A'는 적어도 하나의 질소를 포함하는 6-원 방향족 고리 시스템에 해당하는 독립된 아진 고리 시스템을 나타낸다;

[0127] $(X^a)_n$ 및 $(X^b)_m$ 은 하나의 독립적으로 선택된 치환기들을 나타내고 비고리 치환기들을 포함하거나 A 또는 A'와 접합된 고리를 형성하기 위해 결합된다;

[0128] m 및 n은 독립적으로 0 내지 4이다;

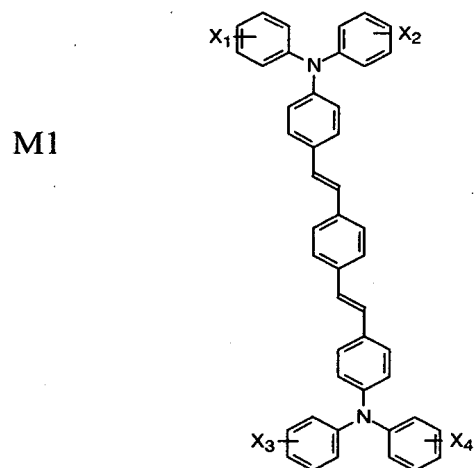
[0129] X^a , X^b , Z^a 및 Z^b , 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'가 청색 발광을 제공하도록 선택되는 경우, Z^a 및 Z^b 는 독립적으로 선택된 치환기들이다;

[0130] 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 및 4'는 탄소 또는 질소 원자로 독립적으로 선택된다.

[0131] 릭 등은 상기 종류의 도펀트들의 일부 예들을 개시한다. 발광층에서 이 부류의 도펀트들의 농도는 0.1% 내지 5%가 바람직하다.

[0132] 청색 도펀트들의 다른 부류는 퍼릴렌 부류이다. 퍼릴렌 부류의 특히 효과적인 청색 도펀트들은 퍼릴렌 및 테트라-t-부틸퍼릴렌(TBP)을 포함한다.

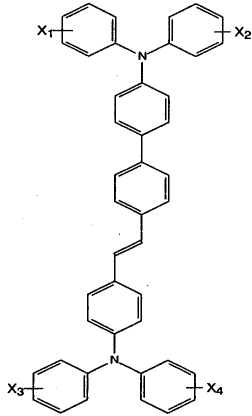
[0133] 청색 도펀트들의 다른 부류는 헬버 등에 의한 미국특허 제 5,121,029호 및 미국특허출원 제 2006/0093856호에 개시된 화합물들을 포함하는 다이스티릴벤젠, 스티릴바이페닐 및 다이스티릴바이페닐과 같은 스티릴아렌 및 다이스티릴아렌의 청색 유도체들을 포함한다. 청색 발광을 제공하는 이런 유도체들 중에서, 제 2 발광층(52)에서 특히 효과적인 것은 다이아릴아미노기들로 치환된 것들이고 아미노스티릴아렌 도펀트로 불린다. 예들은 아래 도식된 일반적인 구조 M1의 비스[2-[4-[N,N-다이아릴아미노]페닐]바이닐]-벤젠:



[0134]

[0135] 아래 도시된 일반적인 구조 M2의 [N,N-다이아릴아미노][2-[4-[N,N-다이아릴아미노]페닐]바이닐]바이페닐:

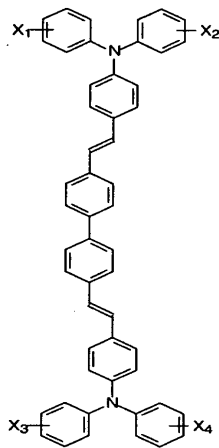
M2



[0136]

[0137] 및 아래 도시된 일반적인 구조 M3의 비스[2-[4-N,N-다이아릴아미노]페닐]바이닐]바이페닐:

M3



[0138]

[0139] 구조식 M1 내지 M3에서, X₁-X₄는 같거나 다를 수 있고 알킬, 아릴, 접합 아릴, 할로 또는 사이아노와 같은 하나 이상의 치환기들을 나타낸다. 한 바람직한 실시예에서, X₁-X₄는 개별적으로 알킬기이고, 각각은 1개 내지 약 10 개 탄소 원자를 포함한다.

[0140] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 인버티드 OLED 디바이스의 다른 실시예의 단면도가 도시된다. 이 실시예는 도 2의 인버티드 인버티드 OLED 디바이스(15)와 유사하다. 그러나, 음극의 경우, 인버티드 OLED 디바이스(18)는 두 층: 음극층(31a) 및 음극층(31b)을 포함한다. 이 실시예의 효과적인 예에서, 음극층(31a)은 알루미늄 층이고, 음극층(31b)은 알루미늄 위 인듐-주석 산화물 층이고, 양극(90)은 인듐-주석 산화물을 포함하고 인버티드 OLED 디바이스(18)는 상부 발광 디바이스이다.

[0141] 도 4와 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 인버티드 OLED 디바이스를 제조하는 방법의 한 실시예의 블록도가 도시된다. 방법의 개시(300)에서, 상기한 대로 기관(20)이 제공된다(단계 310). 그런 후에 음극(30)이 주지된 방법들에 의해 기관(20) 상에 형성된다(단계 320). 제 2 전자-수용층(35)이 음극(30) 상에 증착된다(단계 330). 제 2 전자-수용층(35)은 상기한 대로 전자들의 주입을 막지 않는 전자-결핍 유기 재료를 포함하며 정공 주입층들을 증착하기 위해 주지된 방법들에 의해 증착된다. 전자 수송층(40)은 주지된 방법들에 의해 제 2 전자 수용층(35) 위에 증착된다(단계 340). 하나 이상의 발광층(예를 들어, 50b 및 50a)이 주지된 방법들에 의해 전자 수송층(40) 위에 증착된다(단계 350). 정공 수송층(55)이 주지된 방법들에 의해 최종 증착된 발광층과 접촉되게 증착된다(단계 360). 제 1 전자-수용층(61)은 주지된 방법들에 의해 정공 수송층(55) 위에 증착된다(단계 370). 제 1 전자-수용층(61)은 상기한 대로 전자 결핍 유기 재료를 포함한다. 마지막으로, 양극(90)은 주지된 방법들에 의해 정공 주입층(60)과 접촉되게 형성된다(단계 380).

[0142] 추가 층들이 단계 340과 370 사이에 제공될 수 있고 당업계에서 교시된 대로 엑시톤, 전자 및 정공 차단층들이 본 발명의 디바이스들에서 사용될 수 있다. 정공-차단층들은, 예를 들어, US 20020015859, WO 00/70655A2, WO 01/93642A1, US 20030068528 및 US 20030175553 A1에서 인광 발광 디바이스들의 효율을 향상시키는데 일반적인

로 사용된다.

[0143] 본 발명은, 예를 들어, US 6,337,492, US 2003/0170491, 및 US 6,717,358에서 교시된 대로, 소위 탠덤 디바이스(tandem device) 구조에 사용될 수 있다. 이런 탠덤 디바이스들은 양극과 음극 사이에 제공된 여러 전계발광 장치들을 가지며, 전하 발생 및 전계발광 장치들 속으로의 주입을 향상시키기 위해 유닛들 사이에 연결층이 있다.

[0144] 상기한 유기 재료들은 승화와 같은 증기상 방법을 통해 적절하게 증착되거나 막 형성을 증가시키는 선택적 접합제에 의해 유체, 예를 들어, 용매로부터 증착될 수 있다. 재료가 폴리머인 경우, 용매 증착이 효과적이거나 스퍼터링 또는 도너 시트로부터의 열 전달과 같은 다른 방법들도 사용될 수 있다. 승화에 의해 증착될 재료는 미국특허 제 6,237,529호에 기술된 대로, 탄탈륨 재료로 구성된 승화 "그릇"(boat)로부터 증발될 수 있거나 도너 시트 상에 먼저 코팅된 후 기판에 더 가깝게 승화될 수 있다. 재료들의 혼합물을 가진 층들은 개개의 승화 그릇을 사용할 수 있거나 재료들은 미리 혼합되고 단일 그릇 또는 도너 시트로부터 또는 플래쉬 증발에 의해 코팅될 수 있다. 패터닝 증착은 섀도우 마스크, 집적 섀도우 마스크(미국특허 제 5,688,551호, 제 5,851,709호 및 제 6,066,357호), 도너 시트로부터 공간에 형성된 열 염료 전달(spatially-defined thermal dye transfer) 및 잉크젯 방법(미국특허 제 6,066,357호).

[0145] 대부분의 OLED 디바이스들은 수분 또는 산소 또는 둘 다에 민감하여, 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기하에서 일반적으로 밀봉된다. 불활성 환경에서 OLED 디바이스를 밀봉하는데, 보호 덮개는 유기 접착제, 금속 솔더 또는 저온 용융 유리를 사용하여 부착될 수 있다. 일반적으로, 게터 또는 건조제가 밀봉 공간 내에 제공된다. 효과적인 게터 및 건조제는 염기성 물질 및 알칼리 금속, 알루미늄, 보크사이트, 황산칼슘, 점토, 실리카겔, 제올라이트, 알칼리 토금속 산화물, 황산염 또는 금속 할로겐화물 및 과염소산염을 포함한다. 봉지 및 건조 방법은 미국특허 제 6,226,890호에 기술된 것들을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 또한, SiO_x, 테프론 및 교차하는 무기/폴리머 층들과 같은 장벽층들이 봉지를 위한 기술분야에서 공지되어 있다.

[0146] 본 발명의 OLED 디바이스들은 바람직한 경우 이의 특성들을 강화시키기 위해 여러 주지된 광학 효과들을 사용할 수 있다. 광학 효과들은 최대 광 투과율을 나타내기 위해 층 두께를 최적화하고, 유전체 거울 구조들을 제공하고, 반사 전극들을 광 흡수 전극들로 대체하고, 변색 방지 또는 반사 방지 코팅제를 디스플레이 위에 제공하고, 디스플레이 위에 편광 매질을 제공하거나 착색된, 중성 밀도 필터(neutral density filters) 또는 디스플레이의 발광 영역과 기능적인 관계에 있는 컬러 변환 필터들을 제공하는 것을 포함한다. 필터, 편광기 및 변색 방지 또는 반사 방지 코팅제들은 덮개 위에 또는 덮개의 일부로서 제공될 수 있다.

[0147] OLED 디바이스는 미세공동 구조를 가질 수 있다. 한 효과적인 예에서, 전극들 중 하나는 필수적으로 불투명하고 반사성이며; 다른 하나는 반사성이고 반투명하다. 반사 전극은 Au, Ag, Al 또는 이의 합금으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 광 경로 길이는 유기층들의 두께를 선택하거나 전극들 사이의 투명 광 스페이서를 위치시킴으로써 조절될 수 있다.

발명의 효과

[0148] 본 발명의 내용 중에 포함되어 있음

도면의 간단한 설명

[0149] 도 1(종래 기술)은 종래 기술의 인버티드 OLED 디바이스의 단면도를 도시한다;

도 2는 본 발명에 따른 인버티드 OLED 디바이스의 한 실시예의 단면도를 도시한다.

도 3은 본 발명에 따른 인버티드 OLED 디바이스의 다른 실시예의 단면도를 도시한다.

도 4는 본 발명에 따른 인버티드 OLED 디바이스의 제조 방법의 한 실시예의 블록도를 도시한다.

도 5는 종래 기술의 예와 비교된 본 발명의 인버티드 OLED 디바이스에 대한 전류 밀도 vs. 구동 전압의 비교를 도시한다.

도 6은 종래 기술의 예와 비교된 본 발명의 인버티드 OLED 디바이스에 대한 효율 vs. 전류 밀도의 비교를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0150] 본 발명 및 이의 장점들은 다음 실시예 및 비교예에 의해 더욱 잘 이해될 수 있다. 진공 증착된 것으로 기술된 층들은 대략 10^{-6} Torr의 진공하에서 가열된 그릇으로부터 증발시킴으로써 증착되었다. OLED 층들의 증착 후 각 디바이스를 봉지를 위한 건조 박스로 옮겼다. OLED는 10mm^2 의 발광 면적을 가진다. $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 전극들 위에 가하여 디바이스들을 시험하였고, 페이드 안정성은 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 시험하였다. 실시예 1 및 3의 결과들은 표 1에 제공된다.

[0151] 실시예 1(비교예)

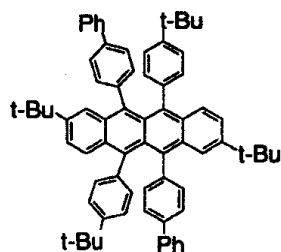
[0152] 비교를 위한 하부 발광 인버티드 OLED 디바이스를 다음 방식으로 제조하였다. 이 실시예는 HTL과 양극 사이에 제 1 전자-수송층을 사용하였으나 음극과 ETL 사이에 제 2 전자 수송층을 사용하지 않았다.

[0153] 1. 깨끗한 유리 기판에, 인듐 주석 산화물(ITO)을 스퍼터링으로 퇴적하여 85nm 두께의 투명 음극을 형성하였다.

[0154] 2. 49% 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(바토펜 또는 Bphen으로 알려짐), 보조 호스트로서 49% 트리스(8-키놀리노라토)알루미늄(III)(ALQ)와 2% Li 금속을 포함하는 40nm 의 혼합 전자-수송층을 진공 증착하였다.

[0155] 3. 위에서 제조된 기판을 92% 9-(2-나프틸)-10-(바이페닐-4-일)안트라센(NBA) 호스트 및 7% 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB) 보조 호스트와 청색 발광 도펀트로서 1% 테트라-*t*-뷰틸퍼릴렌(TBP)를 포함하는 20nm 청색 발광층을 진공증착하여 추가로 처리하였다.

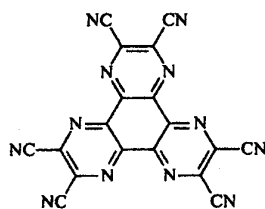
[0156] 4. 위에서 제조된 기판을 68% NPB(호스트) 및 30% NBA(보조 호스트)와 2% 황색-오렌지 발광 도펀트 다이페닐테트라-*t*-뷰틸루브렌(PTBR)의 20nm 황색 발광층을 진공증착함으로써 추가로 처리하였다.



[0157]

[0158] 5. 위에서 제조된 기판을 정공 수송층(HTL)으로서, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB)의 10nm 층을 진공증착함으로써 추가로 처리하였다.

[0159] 6. 위에서 제조된 기판을 제 1 전자 수송층으로서 헥사사이아노헥사아자트라이페닐렌(CHATP)의 10nm 층을 진공 증착함으로써 추가로 처리하였다.



[0160]

[0161] 7. 알루미늄의 100nm 층을 기판상에 증착하여 양극층을 형성하였다.

[0162] 실시예 2(본 발명)

[0163] 본 발명의 하부 발광 인버티드 OLED 디바이스를 다음 방식으로 제조하였다:

[0164] 1. 깨끗한 유리 기판에, 인듐 주석 산화물(ITO)을 스퍼터링으로 퇴적하여 85nm 두께의 투명 음극을 형성하였다.

[0165] 2. 위에서 제조된 기판을 제 2 전자-수송층으로 CHATP의 10nm 층을 증착함으로써 추가로 처리하였다.

[0166] 3. 49% Bphen, 보조 호스트로서 49% ALQ와 2% Li 금속을 포함하는 40nm 혼합 전자 수송층을 진공증착하였다.

[0167] 4. 위에서 제조된 기판을 92% NBA 호스트 및 7% NPB 보조 호스트와 청색 발광 도펀트로서 1% 테트라-*t*-뷰틸퍼릴렌(TBP)를 포함하는 20nm 청색 발광층을 진공증착하여 추가로 처리하였다.

- [0168] 5. 위에서 제조된 기판을 68% NPB(호스트) 및 30% NBA(보조 호스트)와 2% PTBR의 20nm 황색 발광층을 진공증착함으로써 추가로 처리하였다.
- [0169] 6. 위에서 제조된 기판을 정공 수송층(HTL)으로서, NPB의 10nm 층을 진공증착함으로써 추가로 처리하였다.
- [0170] 7. 위에서 제조된 기판을 제 1 전자 수용층으로서 CHATP의 10nm 층을 진공증착함으로써 추가로 처리하였다.
- [0171] 8. 알루미늄의 100nm 층을 기판상에 증착하여 양극층을 형성하였다.
- [0172] 실시예 3(본 발명)
- [0173] 본 발명의 상부 발광 인버티드 OLED 디바이스를 단계 1, 3, 6 및 8이 다음과 같은 것을 제외하고 실시예 2에 대해 상기한 대로 제조하였다:
- [0174] 1. 깨끗한 유리 기판에 알루미늄 금속을 증발 그릇에서 증착시켜 100nm 두께의 층을 형성하였고 10nm ITO 층을 이 위에 증착시켜 반사 음극을 형성하였다.
- [0175] 3. 49% Bphen, 보조 호스트로서 49% ALQ와 2% Li 금속을 포함하는 40nm 혼합 전자 수송층을 진공증착하였다.
- [0176] 6. 위에서 제조된 기판을 정공 수송층(HTL)으로서, NPB의 150nm 층을 진공증착함으로써 추가로 처리하였다.
- [0177] 8. 위에서 제조된 기판을 ITO를 스퍼터링함으로써 추가로 처리하여 50nm 투명 양극층을 형성하였다.
- [0178] 표 1에 도시된 대로, 디바이스의 수명 동안 본 발명의 예들에 대한 전압 상승은 비교 디바이스보다 작았다.

표 1

[0179] 20mA/cm²에서 측정된 디바이스 데이터(페이드 데이터 제외)

디바이스#	전압	발광 효율 (cd/A)	CIE _x	CIE _y	QE%	전압 상승	80mA/cm ² 에서 실온 페이드 안정성 (hrs to 50%)
실시예 1 (비교예)	4.6	10.8	0.33	0.37	4.4	1.2	630
실시예 2 (본 발명)	4.4	10.9	0.34	0.39	4.2	0.6	630
실시예 3 (본 발명)	5.2	7.50	0.36	0.35	3.7	0.1	400

- [0180] 도 5를 참조하면, 본 발명이 아닌 실시예(실시예 1)와 비교한 본 발명의 인버티드 OLED 디바이스(실시예 2)에 대한 전류 밀도 vs. 구동 전압의 비교가 도시된다. 본 발명의 실시예는 소정의 전류 밀도를 생산하는데 필수적인 더 낮은 구동 전압을 나타낸다.
- [0181] 도 6을 참조하면, 본 발명이 아닌 실시예(실시예 1)와 비교한 본 발명의 인버티드 OLED 디바이스(실시예 2)에 대한 효율 vs. 전류 밀도의 비교가 도시된다. 본 발명의 실시예는 더 높은 전류 밀도에서 더 큰 효율을 나타낸다.
- [0182] 종래의 (인버티드 아님) 디바이스 구조에서 제 1 및 제 2 전자 수용층을 사용하는 효율에 대해 시험을 했다.
- [0183] 아래 두 실시예들이 시험을 기술한다. 실시예 4 및 5로부터의 결과들이 표 2에 제공되고 상기한 대로 실시예 1 내지 3에 대해 얻었다.
- [0184] 실시예 4(비교예)
- [0185] 비교예의 하부 발광 종래 OLED 디바이스를 다음 방식으로 제조하였다:
- [0186] 1. 깨끗한 유리 기판에, 인듐 주석 산화물(ITO)을 스퍼터링으로 퇴적하여 85nm 두께의 투명 양극을 형성하였다.
- [0187] 2. 위에서 제조된 기판을 제 1 전자-수용층으로 CHATP의 10nm 층을 증착함으로써 추가로 처리하였다.
- [0188] 3. 위에서 제조된 기판을 68% NPB(호스트) 및 30% NBA(보조 호스트)와 2% PTBR의 20nm 황색 발광층을 진공증착

함으로써 추가로 처리하였다.

- [0189] 4. 위에서 제조된 기판을 92% NBA 호스트 및 7% NPB 보조 호스트와 청색 발광 도펀트로서 1% TBP를 포함하는 20nm 청색 발광층을 진공증착하여 추가로 처리하였다.
- [0190] 5. 49% Bphen, 보조 호스트로서 49% ALQ와 2% Li 금속을 포함하는 40nm 혼합 전자 수송층을 진공증착하였다.
- [0191] 6. 알루미늄의 100nm 층을 기판상에 증착하여 음극층을 형성하였다.
- [0192] 실시예 5(비교예)
- [0193] 비교예의 하부 발광 종래 OLED 디바이스를 단계 6 및 7이 다음과 같은 것을 제외하고 실시예 4에 대해 상기한 대로 제조하였다:
- [0194] 6. 위에서 제조된 기판을 제 2 전자-수용층으로 CHATP의 10nm 층을 증착함으로써 추가로 처리하였다.
- [0195] 7. 알루미늄의 100nm 층을 기판상에 증착하여 음극층을 형성하였다.
- [0196] 표 2에 도시된 대로, 디바이스들의 수명에 걸쳐 실시예들에 대한 전압 상승은 제 2 전자 수용층의 존재 또는 부존재에서 차이가 없었다. 이것은 본 발명의 인버티드 구조 예들과 반대이며 제 1 전자 수용층과 조합된 제 2 전자 수용층이 전압 상승에서 현저하고 예상치 못한 개선(감소)을 제공하였다.

표 2

[0197] 20mA/cm²에서 측정한 디바이스 데이터(페이드 데이터 제외)

디바이스#	전압	발광 효율 (cd/A)	CIE _x	CIE _y	QE%	전압 상승	80mA/cm ² 에서 실온 페이드 안정성 (hrs to 50%)
실시예 4 (비교예)	5.0	10.8	0.33	0.36	4.5	0.5	1900
실시예 5 (비교예)	5.0	10.3	0.33	0.37	4.3	0.5	2000

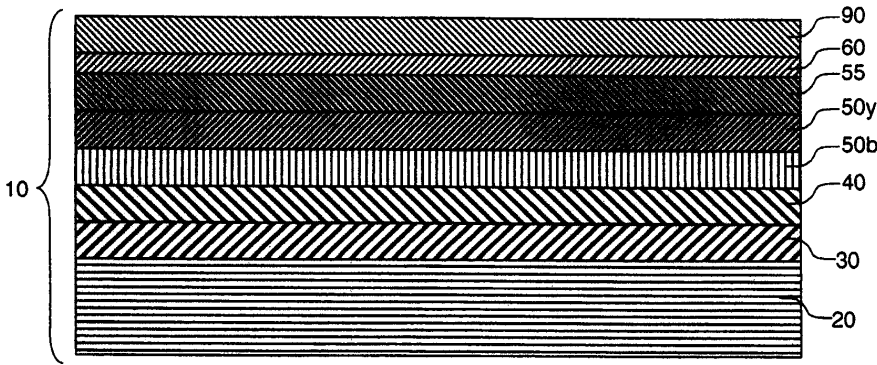
부호의 설명

- [0198]
- 10 인버티드 OLED 디바이스
 - 15 인버티드 OLED 디바이스
 - 18 인버티드 OLED 디바이스
 - 20 기판
 - 30 음극
 - 31a 음극층
 - 31b 음극층
 - 35 제 2 전자 수용층
 - 40 전자 수송층
 - 50b 청색 발광층
 - 50y 황색 발광층
 - 55 정공 수송층
 - 60 정공 주입층
 - 61 제 1 전자 수용층

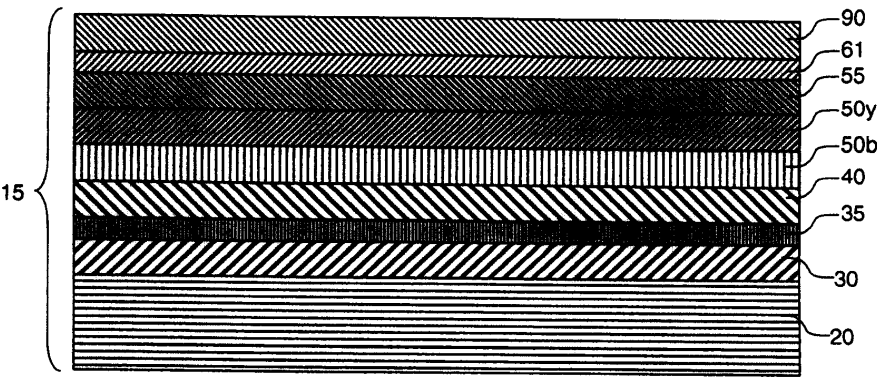
90	양극
300	방법
310	단계
320	단계
330	단계
340	단계
350	단계
360	단계
370	단계
380	단계

도면

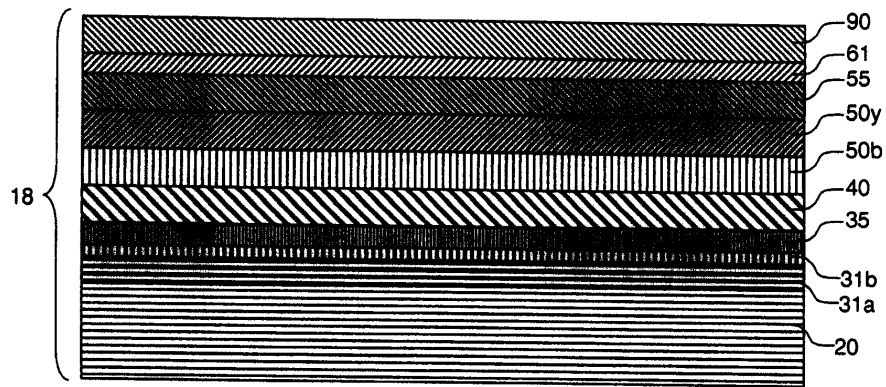
도면1



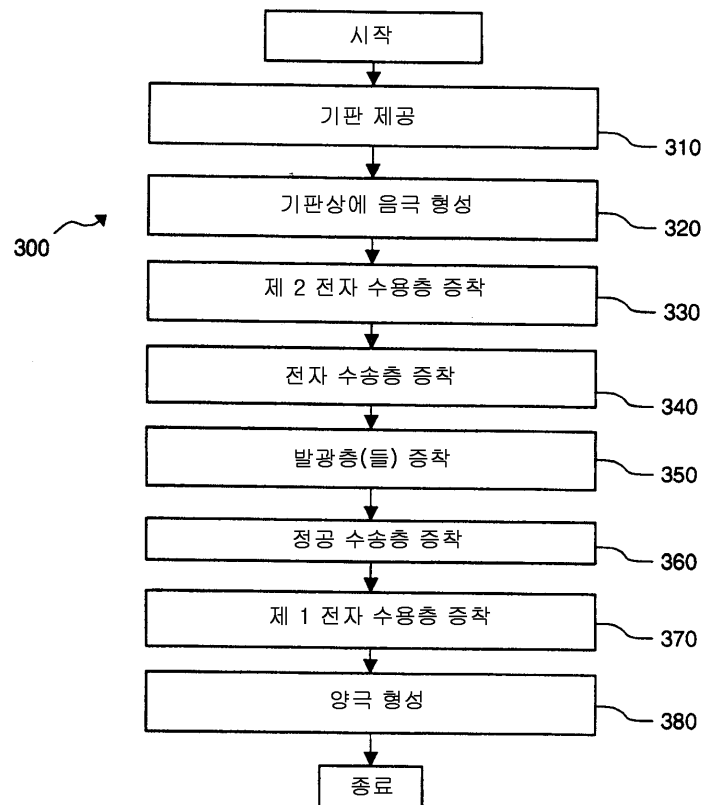
도면2



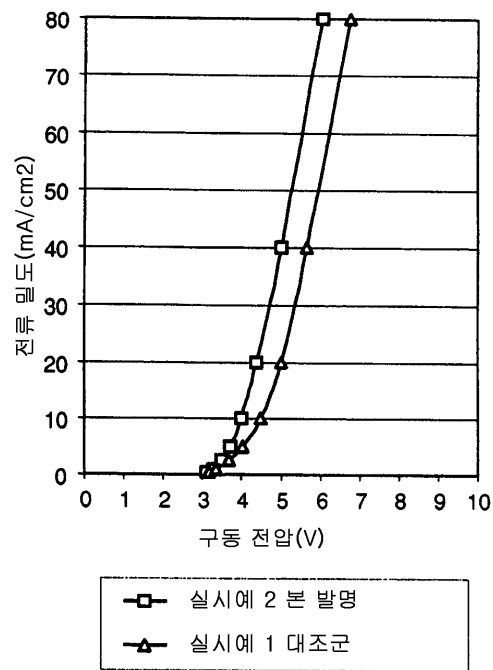
도면3



도면4



도면5



도면6

