



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월04일
(11) 등록번호 10-0910438
(24) 등록일자 2009년07월27일

(51) Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0005517

(22) 출원일자 2003년01월28일

심사청구일자 2007년11월22일

(65) 공개번호 10-2003-0065371

(43) 공개일자 2003년08월06일

(30) 우선권주장

10/060,670 2002년01월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP0851714 A2

W02000014777 A1

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

이스트맨 코닥 캄파니

미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343

(72) 발명자

버버리미첼스튜어트

미국뉴욕주14580웹스터메이드스톤드라이브299

터트리윌리엄

미국뉴욕주14580웹스터코니퍼커브레인1250

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세, 장성구

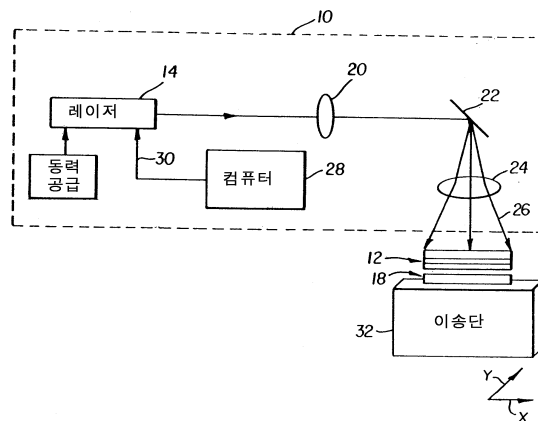
심사관 : 추장희

(54) 전기발광 디스플레이 장치의 제조방법

(57) 요약

디스플레이 기판상에 배치된 화소 어레이를 갖는 유기 전기발광 디스플레이 장치를 제공하는 방법은, 공여체 요소 및 디스플레이 기판을 제공하는 단계, 및 이들을 목적하는 온도까지 가열하는 단계를 포함한다. 그다음, 방사선 유도 열 이동에 의해 공여체 요소로부터 디스플레이 기판으로 유기 물질을 이동시킨다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

컬버미론윌리엄

미국뉴욕주14616로체스터베커테일로드245

탕칭완

미국뉴욕주14625로체스터파크레인176

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 디스플레이 기판에 제 1 전극들의 어레이를 제공하는 단계;
 - b) 공여체 지지체, 공여체 지지체 상의 방사선 흡수층, 및 방사선-흡수층 상의 유기층을 하나 이상 포함하는 공여체 요소를 제공하는 단계로서, 상기 유기층이 디스플레이 기판으로 이동되는 물질(들)을 포함하는 것인 단계;
 - c) 공여체 요소를, 제 1 전극들의 어레이에 의해 패턴화된 디스플레이 기판에 대해 이동하는 관계로 배치하는 단계;
 - d) 유기층을 이동시키기 전에 디스플레이 기판, 공여체 요소, 또는 이들 둘 다를 특정한 온도 범위내에서 가열하는 단계;
 - e) 파워와 스팟 크기를 조절한 레이저 빔을 공여체 요소의 방사선 흡수층에 집속(focusing) 및 주사(scanning)하여, 선택된 부분의 유기층을, 공여체 요소로부터, 제 1 전극과 전기적으로 접촉된 디스플레이 기판상의 화소에 상응하는 지정된 영역으로 이동시키는 단계; 및
 - f) 디스플레이 기판상의 이동된 유기 영역 위에 제 2 전극을 제공하는 단계
- 를 포함하는, 디스플레이 기판에 배치된 화소 어레이를 갖는 유기 전기발광 디스플레이 장치의 제조방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
- 가열 단계(d)가 공여체 요소 및 디스플레이 기판 둘다를 동일한 온도로 가열하는 단계를 포함하는 디스플레이 장치의 제조방법.

청구항 3

- 제 1 항에 있어서,
- 가열 단계(d)가 공여체 요소 및 디스플레이 기판을 상이한 온도로 가열하는 단계를 포함하는 디스플레이 장치의 제조방법.

청구항 4

- 제 1 항에 있어서,
- 온도 범위가 30℃ 초과 150℃ 미만인 디스플레이 장치의 제조방법.

청구항 5

- a) 디스플레이 기판에 제 1 전극들의 어레이를 제공하는 단계;
 - b) 디스플레이 기판으로 이동될 물질(들)을 포함하는 유기층을 하나 이상 포함하는 공여체 요소를 제공하는 단계;
 - c) 공여체 요소를, 제 1 전극들의 어레이에 의해 패턴화된 디스플레이 기판에 대해 이동하는 관계로 배치하는 단계;
 - d) 유기층을 이동시키기 전에 디스플레이 기판, 공여체 요소, 또는 둘 다를 특정한 온도 범위내에서 가열하는 단계;
 - e) 파워와 스팟 크기를 조절한 레이저 빔을 공여체 요소에 집속 및 주사하여, 선택된 부분의 유기층을 공여체 요소로부터, 제 1 전극(들)과 전기적으로 접촉된 디스플레이 기판상의 화소에 상응하는 지정된 영역으로 이동시키는 단계; 및
 - f) 디스플레이 기판상의 이동된 유기 영역 위에 제 2 전극을 제공하는 단계
- 를 포함하는, 디스플레이 기판상에 배치된 화소 어레이를 갖는 유기 전기발광 디스플레이 장치의 제조방법.

청구항 6

- a) 하나 이상의 제 1 전극을 갖는 디스플레이 기판을 제공하는 단계;
- b) 디스플레이 기판으로 이동되는 물질(들)을 포함하는 유기층을 하나 이상 포함하는 공여체 요소를 제공하는 단계;
- c) 공여체 요소를 제 1 전극들의 어레이에 의해 패턴화된 디스플레이 기판에 대해 이동하는 관계로 배치하는 단계;
- d) 유기층을 이동시키기 전에 디스플레이 기판, 공여체 요소, 또는 둘다를 특정한 온도 범위내에서 가열하는 단계;
- e) 파워와 면적을 조절한 방사선을 공여체 요소에 제공하여, 선택된 부분의 유기층을 공여체 요소로부터, 제 1 전극(들)과 전기적으로 접촉된 디스플레이 기판으로 이동시키는 단계; 및
- f) 디스플레이 기판상의 이동된 유기 영역의 일부 또는 전부 위에 제 2 전극을 제공하는 단계를 포함하는, 유기 전기발광 디스플레이 장치의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 유기 전기발광 장치의 제조방법, 보다 구체적으로는 유기 물질의 방사선 유도 열 이동을 이용하여 디스플레이 요소를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <5> 적색, 녹색 및 청색 화소(일반적으로 RGB 화소로 지칭됨)와 같은 착색된 화소 어레이를 갖는 컬러 또는 풀 컬러의 유기 전기발광(EL) 디스플레이에 있어서, RGB 화소를 제조하기 위해서는 컬러 생성 유기 EL 매질의 정밀한 패턴화(patterning)가 요구된다. 기본적인 유기 EL 장치는 공통적으로 애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 샌드위치된 유기 EL 매질로 구성된다. 유기 EL 매질은 하나 이상의 유기 박막으로 구성되고, 여기서 층 내부의 하나 이상의 층 또는 영역이 주로 광 발생 또는 전기발광에 기여한다. 이러한 특정한 층은 일반적으로 유기 EL 매질의 광-방출층으로서 지칭된다. 유기 EL 매질내에 존재할 수 있는 다른 유기층은 일반적으로 전자 수송을 용이하게 한다. 예를 들어 정공-수송층(정공 전도용) 또는 전자-수송층(전자 전도용)으로서 사용된다. 풀 컬러의 유기 EL 디스플레이 패널내에 RGB 화소를 형성하기 위해서, 유기 EL 매질의 광-방출층 또는 전체 유기 EL 매질의 정밀한 패턴화 방법을 고안하는 것이 요구된다. 또한, 가능한 고도의 안정성 및 효율을 증가시키는 것이 요구된다.
- <6> 전형적으로, 전기발광 화소는 미국 특허 제 5,742,129 호에서 제시한 바와 같이 새도우 마스크링 기법(shadow masking technique)에 의해 디스플레이에서 형성된다. 이 기법이 효과적이지만, 몇가지 단점을 보유한다. 새도우 마스크링 기법을 사용하는 경우 높은 해상도의 화소 크기를 수득하기가 어렵다. 또한, 기판과 새도우 마스크 사이의 정렬 문제가 존재하며, 적당한 위치에 화소가 형성되도록 주의를 기울여야만 한다. 기판 크기를 증가시키는 것이 바람직한 경우, 적절하게 배치된 화소를 형성하도록 새도우 마스크를 조작하는 것이 어렵다. 새도우 마스크 방법의 추가적인 단점은, 마스크의 구멍이 시간이 경과함에 따라 막힐 수 있다는 점이다. 마스크의 구멍이 막히면 목적하지 않은 결과로서 EL 디스플레이에 기능하지 않는 화소가 유발된다.
- <7> 또한, 새도우 마스크 방법에서는 특히 측부 치수가 수 인치 보다 큰 EL 장치를 마스크링하는 경우에 현저한 문제점이 나타난다. 정확하게 EL 장치를 형성하기 위해서, 요구되는 정확도(정공 위치 ± 5 마이크로미터)를 갖는 큰 새도우 마스크를 제조하는 것이 상당히 어렵다.
- <8> 높은 해상도로 유기 EL 디스플레이를 패턴화하는 방법은 그랜드(Grande) 등의 미국 특허 제 5,851,709 호에 개시되어 있다. 이러한 방법은 1) 마주보는 제 1 면과 제 2 면을 갖는 공여체 기판을 제공하는 단계; 2) 공여체 기판의 제 1 면 위에 광-투과성 단열층을 형성하는 단계; 3) 단열층에 광-흡수층을 형성하는 단계; 4) 공여체 기판에 제 2 면으로부터 단열층으로 연장되는 개구들의 어레이를 제공하는 단계; 5) 광-흡수층에 형성된 이동성

컬러-형성 유기 공여체 층을 제공하는 단계; 6) 공여체 기관을 기관내의 개구와 장치위의 상응하는 컬러 화소 사이에 배치되도록 정밀하게 디스플레이 기관과 정렬시키는 단계; 및 7) 개구 위의 광-흡수층에서 충분한 열을 생성하는 방사선 공급원을 사용하여 공여체 기관위의 유기층을 디스플레이 기관으로 이동시키는 단계로 구성된다. 그랜드 등의 접근법의 문제점은, 공여체 기관에서의 개구들의 어레이를 패턴화하는 것이 요구된다는 점이다. 이는 공여체 기관과 디스플레이 기관 사이의 정밀한 기계적 정렬의 요구를 비롯한 새도우 마스크 방법에서와 같이 다수의 동일한 문제를 유발한다. 부가적인 문제점은, 공여체 패턴이 고정되어 쉽게 변할 수 없다는 점이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 미패턴화된 공여체 시이트 및 정확한 광 공급원, 예를 들어 레이저를 사용하는 경우, 패턴화된 공여체로 인한 문제점 일부가 제거될 수 있다. 이러한 방법은 리트만(Littman)에 의해 미국 특허 제 5,688,551 호 및 월크(Wolk) 등에 의한 일련의 특허(미국 특허 제 6,114,088 호, 미국 특허 제 6,140,009 호, 미국 특허 제 6,214,520 호, 및 미국 특허 제 6,221,553 호)에 개시되어 있다. 그러나, 레이저에 의해 이동된 유기 디스플레이 물질의 특성은 통상적인 증착법에 의해 침착된 것에 비해 불량할 수 있음이 발견되었다. 이러한 특성으로는 균일성, 효율 및 안정성을 들 수 있다. 따라서, 방사선 유도 열 이동에 의해 제공되는 패턴화의 장점을 모두 달성하기 위해서, 이동될 물질의 특성을 개선시킬 필요가 여전히 존재한다.
- <10> 발명의 요약
- <11> 본 발명의 목적은 통상적인 포토리쓰그래피법 또는 새도우 마스크 방법에서 직면하는 제한요소 없이 유기 EL 매질을 패턴화하는 방법을 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명의 다른 목적은 높은 해상도의 풀 컬러의 유기 EL 디스플레이를 패턴화하는 개선된 방법을 제공하는 것이다.
- <13> 본 발명의 다른 목적은 기계적으로 정밀하게 정렬시키는 것에 대한 제한요소없이 높은 해상도의 컬러 EL 디스플레이를 패턴화하는 방법을 제공하는 것으로, 이로써 동적 정렬 및 간단한 패턴 변화를 성취할 수 있다.
- <14> 본 발명의 목적은 유기 EL 디스플레이의 수명 및 효율을 증진시키는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <15> 상기 목적은
- <16> a) 디스플레이 기관상에 제 1 전극들의 어레이를 제공하는 단계;
- <17> b) 공여체 지지체, 공여체 지지체 상의 방사선 흡수층, 및 방사선-흡수층 상의 유기층을 하나 이상 포함하는 공여체를 제공하는 단계로서, 상기 유기층이 디스플레이 기관으로 이동되는 물질을 포함하는 것인 단계;
- <18> c) 공여체 소자를, 제 1 전극들의 어레이에 의해 패턴화된 디스플레이 기관에 대해 이동하는 관개로 배치하는 단계;
- <19> d) 유기층을 이동하기 전에 디스플레이 기관, 공여체 소자, 또는 이들의 둘다를 특정한 온도 범위내에서 가열하는 단계;
- <20> e) 충분한 파워 및 목적하는 스팟 크기의 레이저 빔을 공여체 요소의 방사선 흡수층에 집속하고 주사하여 선택된 부분의 유기층을, 공여체 요소로부터 제 1 전극과 전기적으로 접속된 디스플레이 기관상의 화소에 상응하는 지정된 영역으로 이동시키는 단계; 및
- <21> f) 디스플레이 기관상으로 이동된 유기 영역에 제 2 전극을 제공하는 단계를 포함하는, 디스플레이 기관상에 배치된 화소 어레이를 갖는 유기 발광 디스플레이 장치의 제조방법에 의해 달성된다.
- <22> 도 1에는, 본 발명에 따라 하기에서 공여체 요소(12)로 지칭될 공여체 이동 요소로부터 디스플레이 기관(18)으로 물질을 이동시키기 위한 레이저 프린팅 장치(10)가 도시되어 있다. 프린팅 장치(10)의 레이저(14)는 다이오드 레이저 또는 레이저 빔(26)을 발생시키는 임의의 기타 높은 파워의 레이저일 수 있다. 본 발명에서 하나 보다는 많은 레이저 또는 레이저 빔이 동시에 사용될 수 있다. 레이저 빔(26)과 공여체 요소(12)가 상대적으로 움직이도록 레이저 빔을 스캔하기 위해서, 운동가능한 거울을 포함하는 갈바노미터(galvanometer, 22)가 f-췌타 렌즈(24)를 통해 빔을 주사하여 X 방향의 라인을 형성한다. 당 분야의 숙련자라면 레이저 빔을 스캐닝하는 것

은 경면을 갖는 회전성 폴리곤과 같은 다른 종류의 운동가능한 거울, 또는 회전성 회절용 회절발과 같은 다른 장치에 의해 달성될 수도 있다.

- <23> 도 1에서 도시한 실시양태에서, 공여체 요소(12) 및 디스플레이 기관(18)을 트랜스레이션 스테이지(32)까지 상기 라인에 대해 수직인 Y 방향으로 수송하여, 전체 영역이 주사되도록 하였다. 주사중 임의의 지점에서의 빔의 강도는 컴퓨터(28)로부터의 지시에 따르는 레이저 파워 조절 라인(30)에 의해 통제된다. 선택적으로 레이저 빔의 강도는 레이저 광학의 숙련자들에게 공지된 바와 같이, 개별적인 조절자, 예를 들어 음향광학 조절자(도시하지 않음)에 의해 제어될 수 있다. 선택적인 실시양태에서, 기관은 정지상태를 유지하고, 레이저 기기가 움직이거나 빔이 광학적으로 다시 방향을 돌리게 할 수 있다. 중요한 특징은 전체 영역에서 주사하기 위해서 레이저 빔과 디스플레이 기관 사이에 상대적인 움직임을 제공하는 것이다.
- <24> 도 2에서 도시하는 바와 같이, 공여체 요소(12)는 디스플레이 기관(18)과 이동 관계로 배치된다. 공여체 요소(12) 및 디스플레이 기관(18)의 구조, 재료 및 제작은 하기에서 보다 상세하게 논의할 것이다. 공여체 요소(12) 및 디스플레이 기관(18)은 죄거나, 압력 또는 접착제를 도포하는 등의 방법에 의해 상기 위치에 고정될 수 있다. 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 분위기 또는 진공상태에서 이동하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 물질 이동이 요구되는 디스플레이 기관의 일부분과 공여체 요소 사이에 일정 간격을 유지한다.
- <25> 갈바노미터(22)가 레이저 빔을 주사하는 동안, f-셰타 렌즈(24)는 공여체 요소(12)의 방사선-흡수층(36)에 레이저 빔을 집속시킨다. 레이저 빔은 유기층(38)의 물질을 디스플레이 기관(18)으로 이동시켜 이동된 유기층(44)을 형성하도록 하기에 충분히 높은 온도로 방사선-흡수층(36)을 가열시키기에 충분한 파워를 가져야 한다. 한 가지 실시양태에서, 유기층(38)의 물질을 부분적 또는 완전히 증발시킨 후, 디스플레이 기관(18)에서 응축시킨다. f-셰타 렌즈(24)에 의해 유발되는 스팟 크기는 이동될 유기층의 면적을 나타낸다. 레이저 빔이 설정된 주사 속도에 있어서 충분한 파워를 갖는 경우, 스팟 크기가 광 방출층의 조사 영역으로부터의 물질이 공여체 요소로부터 디스플레이 기관상의 화소에 상응하는 고안된 영역으로 선택적으로 이동하도록 정렬된다. 도 2에서, 레이저 빔은 간격을 둔 2개의 화살표로 도시된다. 설명상 편의를 위해서, 레이저 빔(26)은 실제로 유기층(38)의 부분을 이동시키기 위해 가동되는 경우, 2개의 상이한 위치로 움직인다.
- <26> 바람직한 실시양태에서, 레이저 파워가 컴퓨터(28)의 지시에 따라 조절되는 반면, 빔은 공여체 요소(12)를 관통하여 갈바노미터(22)에 의해 연속적으로 주사된다. 공여체 요소(12)에 입사된 레이저 파워를 조절하면, 유기층(38)의 유기 물질은 주사한 영역중 선택된 영역에서 선택가능한 양만큼 디스플레이 기관(18)으로 이동된다. 바람직한 실시양태에서, 유기층(38)내의 대부분 또는 모든 물질이 기관(18)으로 이동한다.
- <27> 레이저(14)는 적외선 고체상 레이저, 네오디뮴 YAG 레이저 또는 유기층의 이동을 유발하기에 충분한 파워를 제공하는 임의의 기타 레이저일 수 있다. 파워 요구량은 광 흡수층의 흡광도와 레이저의 파장 사이의 조화에 좌우될 것이다. 빔의 형태는 본원에서 참고로 인용되는 데이비드 케슬러(David Kessler) 등에게 허여된 것으로 공동으로 양도된 미국 특허 제 6,252,621 호에서 개시하는 바와 같이 저비용의 다중모드 레이저를 사용하면서 작은 라인을 기록할 수 있도록 타원형일 수 있다.
- <28> 다양한 컬러 또는 풀 컬러의 디스플레이를 제조하기 위해서 유기 EL 장치를 완전히 제작하는 경우, 상이한 컬러의 광을 제조할 수 있는 상이한 유기층(38)을 보유하는 상이한 공여체 요소(12)를 사용함으로써, 개별적인 화소 영역에 대해 상기 공정을 반복한다.
- <29> 바람직한 실시양태에서, 이동 공정에서 사용되는 공여체 요소(12)는 레이저 광에 대해 투과성인 공여체 지지체(34), 레이저 광을 열로 전환시키는 방사선 흡수층(36), 및 이동할 유기층(38)을 포함한다. 개별적인 실시양태에서, 유기층(38)은 또한 방사선-흡수층으로서 작용할 수 있어서, 층(36)이 제거될 수 있다. 선택적으로, 지지체(34)가 방사선-흡수층으로서 작용할 수 있어서, 별도의 층(36)은 제거될 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 공여체 지지체 및 방사선 흡수 물질의 예는 미국 특허 제 4,772,582 호에 개시되어 있다. 공여체 지지체는 광에 의해 열이 발생하고 그 열에 의한 이동 동안에 구조적 일체성을 유지할 수 있어야 한다. 부가적으로, 공여체 지지체는 한면에 비교적 얇은 유기 공여체 물질의 피막을 수용할 수 있고, 피복된 지지체의 예정된 저장 시간 동안 열화 없이 이러한 피막을 유지할 수 있어야 한다. 이러한 요구사항에 부합하는 지지체로는 예를 들어 유리, 금속 호일, 유리 전이 온도가 이동중에 예정된 지지체 온도보다 높은 가소성(중합체) 포일, 및 섬유 강화 가소성 호일을 들 수 있다. 가소성 호일이 바람직하다. 적당한 지지체 물질의 선택은 공지된 공업상 접근법을 기초로 할 수 있지만, 특정한 양태의 선택된 지지체 물질이 본 발명의 수행에서 유용한 공여체 지지체로서 정렬되는 경우 충분히 고려해야 함을 인식할 것이다. 예를 들어, 이동할 유기 물질에 의한 예비피복 단계 이전에, 지지체는 다단계 세척 및 표면 제조 공정을 요구할 수 있다.

- <30> 방사선-흡수층(36)에서 사용되는 물질은 미국 특허 제 5,578,416 호에서 개시한 염료와 같은 염료 또는 카본 블랙과 같은 안료일 수 있다. 방사선-흡수층은 크롬, 니켈, 또는 티탄과 같은 금속, 또는 반사방지 특성의 측면에서 방사선을 흡수하는 적층 스택 물질일 수 있다. 주요 장점은 대부분의 레이저 광을 흡수하기에 충분히 높은 광학 밀도를 갖는 광 흡수층이 레이저 방출 파장을 흡수하여, 유기층을 이동시키는 충분한 열을 제공해야 한다는 점이다. 이러한 이동은 레이저의 영향력, 스팟 크기, 빔 겹침 및 기타 인자에 좌우되는 것으로 공지되어 있다. 일반적으로 광 흡수층의 광학 밀도는 0.1 이상이어야 한다(광의 약 20%가 흡수된다).
- <31> 본 발명의 주요 특징은 공여체 요소(12) 및 디스플레이 기관(18)을 위한 가열 요소(16)를 도입하는 것이다. 가열 요소(16)는 공여체 요소(12) 및 디스플레이 기관(18)에 상이한 온도 또는 동일한 온도를 제공할 수 있다. 이러한 온도는 30℃ 초과 150℃ 미만이어야 하고, 보다 바람직하게는 40℃ 초과 130℃ 미만이어야 한다. 온도는 유기 물질의 기화 온도를 초과하지 않아야 한다. 가열 단계는 유기층(38)의 이동 이전에 수행되어야 한다. 가열 단계를 유기층(38)의 이동 전에 수행하거나 이동과 동시에 수행하는 것이 유리하다는 것이 발견되었다. 가열 요소(16)에 의해 부여되는 장점은 본 발명에서 개시한 방법에 의해 제조된 최종 디스플레이 요소의 효율 및 안정성에 있다. 이러한 개선점의 포괄적인 기작이 현재 완전하게 이해되지는 않지만, 유기층(38)이 레이저에 의해 이동되는 경우, 보다 고온을 사용하면 이동된 유기층(44) 물질을 보다 균일하게 분포시키고 보다 활성화시키는 것으로 보인다. 개선점의 기작의 상세한 내용에 무관하게, 본 발명의 방법에 의해 제작된 디스플레이는 가열 단계 없이 제작된 것에 비해 우수한 효율 및 우수한 안정성을 제공하는 것으로 관찰되었다.
- <32> 가열 요소(16)는 매입된 전기 저항 가열 요소를 보유하는 금속 블록, 또는 블록 내부로 가열된 유체를 순환시키는 수단, 또는 블록을 가열하기 위한 임의의 기타 편리한 방법일 수 있다. 유용한 실시양태에서, 가열 요소(16)는 디스플레이 기관(18)과 접촉하도록 배치된다. 가열 요소(16)는 이송단(32)의 일부분일 수 있거나 상기 이송단에 부착될 수 있다. 가열 요소(16)는 또한 방사선 또는 가시광선에 의해 가열하는 수단으로 구성될 수 있다.
- <33> 전술한 개시 내용에서는 유기 물질의 선택적인 침착을 위해 레이저가 사용되었지만, 가열 요소(16)의 사용이 이러한 실시양태로만 한정하고자 하는 것이 아님을 알 수 있을 것이다. 가열 요소(16)의 사용은 패턴화 여부에 무관하게 기화를 통해 유기 물질을 이동시키기 위해서 공여체 요소를 가열시키기 위해 임의의 종류의 방사선을 사용하는 경우에도 유리하다. 이는, 예를 들어 플래쉬-램프, IR 가열기, 전류의 이동에 의한 공여체 요소 층의 저항 가열법을 사용함으로써 유기 물질의 미패턴화 영역의 이동 또는 넓은 영역의 이동을 포함한다. 선택적인 침착은 이로서 제한하는 것은 아니지만 플래쉬 램프 및 공여체 사이의 광학 마스크를 사용함을 비롯한 임의의 국소 가열법을 사용함으로써 가능하다. 이러한 모든 경우에 있어서, 가열기 요소(16)의 사용은 레이저 유발 열 이동과 유사한 장점을 제공한다.
- <34> 디스플레이 기관(18), 유기 EL 디스플레이에 유용한 유기 물질, 및 기타 관련 정보에 대한 일반적인 내용을 하기에 기재하였다.
- <35> 본 발명은 대부분 OLED 장치 배치에서 사용될 수 있다. 이들은 단일 애노드 및 캐소드를 포함하는 매우 단순한 구조부터 보다 복잡한 장치, 예를 들어 화소를 형성을 위해 애노드 및 캐소드의 직교 어레이로 구성된 수동 매트릭스 디스플레이 및 각각의 화소가 박막 트랜지스터(TFT)로 독립적으로 제어되는 능동-매트릭스 디스플레이를 들 수 있다. 본 발명은 풀 컬러의 디스플레이 장치 제조에 적용되는 경우 가장 바람직하다.
- <36> 본 발명이 성공적으로 수행되는 것으로 당 업계에 공지된 다양한 배치의 유기층이 존재한다. 제한하는 것은 아니지만 전형적으로 구조물은 도 3에 도시된 바와 같이, 기관(101), 독립적으로 어드레싱(addressing)될 수 있는 애노드(103), 선택적으로 정공-주입층(105), 정공 수송층(107), 광 방출층(109)(추가로 적색 방출 화소에 대해서는 (109R)로 정의하고, 녹색 방출 화소에 대해서는 (109G)로 정의하고, 청색 방출 화소에 대해서는 (109B)로 정의함), 전자 수송층(111), 및 독립적으로 어드레싱될 수 있거나 없는 캐소드층(113)으로 구성된다. 이러한 층은 하기에서 기술되어 있다. 기관은 선택적으로 캐소드에 인접하여 배치될 수 있거나 실제로 애노드 또는 캐소드를 구성할 수 있음에 주목한다. 기관에 인접하게 형성된 전극은 통상적으로 제 1 전극으로 지칭되고, 유기 EL 물질이 침착된 후에 형성된 전극은 일반적으로 제 2 전극으로 지칭된다. 제 1 전극은 일반적으로 RGB 화소를 정의하는 패턴화 어레이로서 형성된다. 낮은 작동 전압이 요구되는 경우, 유기층의 전체 두께는 바람직하게는 500 nm 미만이다.
- <37> 본 발명에 의해 이동된, 즉 방사선 유도 열 이동에 의해 이동된 층이 전술한 바와 같을 수도 있다. 가장 바람직하게는, 본 발명에 의해 전달된 하나 이상의 층은 광-방출층으로서, 목적하는 색상, 예를 들어 적색을 갖는 화소 어레이를 형성하기 위해 공간상 정의되는 방식으로 제 1 전극의 패턴화된 어레이에 형성된다. 이러한 제

1 전극은 이동된 광-방출층과, 직접적으로 또는 정공 수송층과 같은 중간 층을 통해 전기적으로 접속된다. 유사하게, 다른 광 방출층은 본 발명의 방법에 의해 피복하여 다른 착색된 화소 어레이, 예를 들어 녹색 및 청색을 형성한다. 다수의 층을 공여체 요소(12)에 피복함으로써, 다수의 층 또는 물질을 디스플레이 기관(18)에 이동시킬 수 있다. 조건에 따라, 층을 약간, 부분적 또는 완전히 혼합함과 동시에 이동할 수 있다. 정밀한 패턴화가 요구되지 않은 다른 층은 하기에서 기술한 임의의 방법에 의해 피복할 수 있다. 일부 유용한 실시양태에서, 각각의 화소의 광-방출층은 레이저 이동에 의해 침착되고, 다른 층은 통상적인 승화법에 의해 브랭킷(blanket) 도포된다.

<38> 기관(101)은 의도된 방향의 광 방출에 따라 광-투과성이거나 불투명할 수 있다. 광-투과성은 기관을 통해 EL 방출을 관찰하는데 있어서 바람직하다. 이러한 경우에 투명한 유리 또는 가소성 물질이 일반적으로 사용된다. EL 방출이 상부 전극을 통해 관찰되는 용도에 있어서, 하부 지지체의 투과 특성은 중요하지 않고, 따라서 광 투과성, 광 흡수성 또는 광 반사성일 수 있다. 이러한 경우에 있어서 사용하기에 적당한 기관은 이로서 제한하는 것은 아니지만 유리, 가소성 물질, 반도체 물질, 세라믹 및 회로판 물질을 들 수 있다. 물론, 이러한 장치 배치로 광-투명 상부 전극을 제공하는 것이 필요하다.

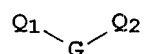
<39> 전도성 애노드 층(103)은 일반적으로 기관상에 형성되지만, EL 방출이 애노드를 통해 관찰되는 경우, 주요 방출에 대해 투명 또는 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명에서 사용되는 일반적인 투명 애노드 물질은 인듐-주석 산화물(ITO) 및 주석 산화물이지만, 알루미늄- 또는 인듐-도핑 아연 산화물(IZO), 마그네슘-인듐 산화물, 및 니켈-텅스텐 산화물(이로서 제한되는 것은 아님)과 같은 기타 금속 산화물이 사용될 수 있다. 이러한 산화물 이외에, 금속 니트라이드, 예를 들어 갈륨 니트라이드, 및 금속 세레나이드, 예를 들어 아연 세레나이드, 및 금속 실파이드, 예를 들어 아연 실파이드가 층(103)에서 사용될 수 있다. EL 방출이 상부 전극을 통해 관찰되는 용도에 있어서, 층(103)의 투과 특성은 중요하지 않으며, 투명, 반투명 또는 반사성의 임의의 전도성 물질이 사용될 수 있다. 이러한 용도를 위한 예시적인 전도체로는 이로서 한정하는 것은 아니지만 금, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐 및 백금을 들 수 있다. 투과성이거나 그렇지 않은 전형적인 애노드 물질은 4.1 eV 이상의 일함수를 갖는다. 바람직한 애노드 물질은 증발, 스퍼터링, 화학적 증착, 또는 전기화학적 수단과 같은 임의의 적당한 수단에 의해 일반적으로 침착된다. 애노드는 공지된 포토리소그래피 공정을 사용하여 패턴화될 수 있다.

<40> 항상 필요한 것은 아니지만, 정공-주입층(105)이 애노드(103) 및 정공 수송층(107) 사이에 제공되는 것이 유용하다. 정공-주입 물질은 후속적인 유기층의 필름 형성 특성을 개선하고, 정공-수송층으로의 정공의 주입을 용이하게 하는 역할을 할 수 있다. 이러한 정공-주입층에서 사용하기 위한 적당한 물질로는, 이로서 제한하는 것은 아니지만, 미국 특허 제 4,720,432 호에서 개시한 바와 같은 포스포린계 화합물, 및 미국 특허 제 6,208,075 호에서 개시한 바와 같은 플라즈마-침착된 플루오로탄소 중합체를 들 수 있다. 유기 EL 장치에서 유용한 것으로 보고되어 있는 선택적인 정공-주입 물질은 유럽 특허 제 0 891 121 A1 호 및 유럽 특허 제 1 029 909 A1 호에 개시되어 있다.

<41> 유기 EL 장치의 정공-수송층(107)은 하나 이상의 정공-수송 화합물, 예를 들어 방향족 3급 아민을 포함하고, 여기서 후자가 탄소에만 결합되어 있는 하나 이상의 3가 질소를 포함하고 이들중 하나 이상이 방향족 고리의 구성원인 화합물임이 이해될 것이다. 한가지 양상에서, 방향족 3급 아민은 아릴아민, 예를 들어 모노아릴아민, 디아릴아민, 트리아릴아민 또는 중합체 아릴아민일 수 있다. 예시적인 단량체성 트리아릴아민은 클루프펠(Klufel) 등에 의한 미국 특허 제 3,180,730 호에 예시되어 있다. 하나 이상의 비닐 라디칼로 치환되고/치환되거나 하나 이상의 활성 수소 함유기를 포함하는 기타 적당한 트리아릴아민이 브란틀레이(Brantley) 등의 미국 특허 제 3,567,450 호 및 미국 특허 제 3,658,520 호에 개시되어 있다.

<42> 보다 바람직한 부류의 방향족 3급 아민은 미국 특허 제 4,720,432 호 및 미국 특허 제 5,016,569 호에서 개시한 바와 같이 2개 이상의 방향족 3급 아민 잔기를 포함하는 것이다. 이러한 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다:

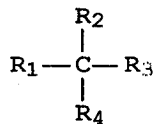
화학식 1



- <43>
- <44> 상기 식에서,
- <45> Q_1 및 Q_2 는 독립적으로 선택된 방향족 3급 아민 잔기이고,

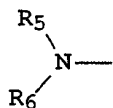
- <46> G는 탄소 대 탄소 결합의 연결기, 예를 들어 아릴렌, 사이클로알킬렌, 또는 알킬렌 기이다.
- <47> 한가지 실시양태에서, 하나 이상의 Q₁ 또는 Q₂는 폴리사이클릭 접합 고리 구조물, 예를 들어 나프탈렌을 포함한다. G가 아릴기인 경우, 이것은 편의상 페닐렌, 비페닐렌 또는 나프탈렌 잔기이다.
- <48> 화학식 1의 구조를 만족시키고 2개의 트리아릴아민 잔기를 포함하는 유용한 부류의 트리아릴아민은 하기 화학식 2로 표현된다:

화학식 2



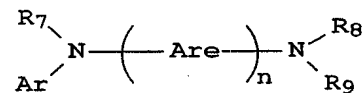
- <49>
- <50> 상기 식에서,
- <51> R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기 또는 알킬기를 나타내거나, R₁ 및 R₂는 함께 사이클로알킬기를 형성하는 원소를 나타내고;
- <52> R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 아릴기를 나타내면, 하기 화학식 3으로 표시되는 바와 같은 디아릴 치환된 아미노기로 치환된다:

화학식 3



- <53>
- <54> 상기 식에서,
- <55> R₅ 및 R₆은 독립적으로 선택된 아릴기이다.
- <56> 한가지 실시양태에서, 하나 이상의 R₅ 또는 R₆은 폴리사이클릭 접합 고리 구조물, 예를 들어 나프탈렌을 포함한다.
- <57> 다른 부류의 방향족 3급 아민은 테트라아릴디아민이다. 바람직한 테트라아릴디아민은 아릴렌기에 의해 연결된 것으로 화학식 3의 2개의 디아릴아미노기를 포함한다. 유용한 테트라아릴디아민은 하기 화학식 4의 화합물을 들 수 있다:

화학식 4



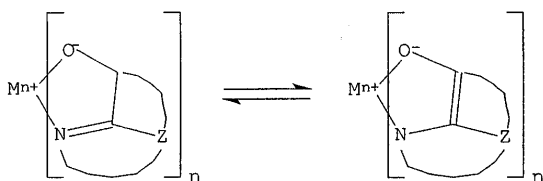
- <58>
- <59> 상기 식에서,
- <60> 각각의 Are는 독립적으로 아릴렌기, 예를 들어 페닐렌 또는 안트라센 잔기이고,
- <61> n은 1 내지 4의 정수이고;
- <62> Ar, R₇, R₈, 및 R₉는 독립적으로 선택된 아릴기이다.
- <63> 전형적인 실시양태에서, 하나 이상의 Ar, R₇, R₈ 및 R₉는 폴리사이클릭 접합 고리 구조물, 예를 들어 나프탈렌이다.
- <64> 전술한 화학식 1 내지 4의 다양한 알킬, 아킬렌, 아릴 및 아릴렌 잔기는 각각 다시 치환될 수 있다. 전형적인 치환체로는 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 및 불소, 염소 및 브롬과 같은 할로젠을 들 수 있다. 다양

한 알킬 및 알킬렌 잔기는 전형적으로 약 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 사이클로알킬 잔기는 3 내지 약 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 전형적으로 5개, 6개 또는 7개의 고리 탄소원자를 함유할 수 있으며, 그의 예로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로헵틸 고리 구조물을 들 수 있다. 아릴 및 아릴렌 잔기는 유용하게는 페닐 및 페닐렌 잔기이다.

- <65> 정공 수송층은 방향족 3급 아민 화합물 1종 또는 이들의 혼합물로 형성될 수 있다. 구체적으로 화학식 2를 만족시키는 트리아릴아민과 같은 트리아릴아민을, 화학식 4를 만족시키는 테트라아릴디아민과 혼합하여 사용할 수 있다. 트리아릴아민을 테트라아릴디아민과 혼합하여 사용하는 경우, 후자는 트리아릴아민과 전자 주입 및 수송층 사이에 간극에 배치된다. 유용한 방향족 3급 아민의 예로는 하기 화합물을 들 수 있다:
- <66> 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)사이클로헥산;
- <67> 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산;
- <68> 4,4'-비스(디페닐아미노)콰드릴페닐;
- <69> 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메탄;
- <70> N,N,N-트리(p-톨릴)아민;
- <71> 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4(디-p-톨릴아미노)-스티릴]스티렌;
- <72> N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐;
- <73> N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐;
- <74> N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-디아미노비페닐;
- <75> N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-디아미노비페닐;
- <76> N-페닐카바졸;
- <77> 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐;
- <78> 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]비페닐;
- <79> 4,4"-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐;
- <80> 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPM);
- <81> 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐아미노]비페닐;
- <82> 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- <83> 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]비페닐;
- <84> 4,4"-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- <85> 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]비페닐;
- <86> 4,4'-비스[N-(8-플루오란테닐)-N-페닐아미노]비페닐;
- <87> 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐아미노]비페닐;
- <88> 4,4'-비스[N-(2-나프타세닐)-N-페닐아미노]비페닐;
- <89> 4,4'-비스[N-(2-피릴레닐)-N-페닐아미노]비페닐;
- <90> 4,4'-비스[N-(1-코로네닐)-N-페닐아미노]비페닐;
- <91> 2,6-비스(디-p-톨릴아미노)나프탈렌;
- <92> 2,6-비스[디-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;
- <93> 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;
- <94> N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4"-디아미노-p-터페닐;

- <95> 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}비페닐;
- <96> 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피레닐)아미노]비페닐;
- <97> 2,6-비스[N,N-디(2-나프틸)아민]폴루오렌; 및
- <98> 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌.
- <99> 유용한 정공-수송 물질의 부류로는 유럽 특허 제 1 009 041 호에서 개시한 바와 같은 폴리사이클릭 방향족 화합물을 들 수 있다. 추가로, 중합체성 정공-수송 물질로는 예를 들어 폴리(N-비닐카바졸)(PVK), 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 PEDOT/PSS로 지칭되는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)과 같은 공중합체를 사용할 수 있다.
- <100> 미국 특허 제 4,769,292 호 및 미국 특허 제 5,935,721 호에서 충분히 설명하는 바와 같이, 유기 EL 요소의 광-방출층(LEL)(109)는, 상기 영역에서의 전자-전공쌍 재조합의 결과로서 전기발광이 유발되는 발광 또는 형광 물질을 포함한다. 광-방출층은 단일 물질로 구성될 수 있지만 보다 일반적으로는 게스트 화합물(들)이 도핑되어 있는 호스트 물질로 구성되며, 여기서 광 방출은 주로 도판트로부터 유발되고 임의의 색상을 나타낼 수 있다. 광 방출층에서의 호스트 물질은 하기에서 정의하는 바와 같은 전자-수송 물질, 전술한 바와 같은 정공-수송 물질, 또는 정공-전자 재조합을 지지하는 기타 물질 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 도판트는 일반적으로 고도의 형광 염료중에서 선택되지만, 인광 화합물, 예를 들어 국제특허 공개공보 제 98/55561 호, 국제특허 공개공보 제 00/18851 호, 국제특허 공개공보 제 00/57676 호, 및 국제특허 공개공보 제 00/70655 호에서 개시한 바와 같은 전이 금속 착체 또한 유용하다. 도판트는 호스트 물질에 전형적으로 0.01 중량% 내지 10 중량%의 양으로 피복된다. 상이한 호스트/도판트 조합이 상이한 광-방출 화소를 위해 사용된다.
- <101> 도판트로서 염료를 선택함에 있어서 중요한 관계성은 분자의 최고 점유 분자 궤도 함수와 분자의 최저 비점유 분자 궤도의 에너지 차이로서 정의되는 밴드갭 전위를 비교하는 것이다. 호스트로부터 도판트 분자로의 효율적인 에너지 이동을 위해서, 필요한 조건은 도판트의 밴드갭이 호스트 물질의 밴드갭보다 적어야 한다는 점이다.
- <102> 유용한 것으로 공지된 호스트 및 방출 분자로는 이로서 제한하는 것은 아니지만, 미국 특허 제 4,769,292 호, 미국 특허 제 5,141,671 호, 미국 특허 제 5,150,006 호, 미국 특허 제 5,151,629 호, 미국 특허 제 5,405,709 호, 미국 특허 제 5,484,922 호, 미국 특허 제 5,593,788 호, 미국 특허 제 5,645,948 호, 미국 특허 제 5,683,823 호, 미국 특허 제 5,755,999 호, 미국 특허 제 5,928,802 호, 미국 특허 제 5,935,720 호, 미국 특허 제 5,935,721 호, 및 미국 특허 제 6,020,078 호에 개시된 것을 들 수 있다.
- <103> 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착체 및 유사한 유도체(화학식 5)는 전기발광을 지지할 수 있는 유용한 호스트 화합물을 한가지 부류로 구성되고, 특히 500 nm 보다 장파장의 광, 예를 들어 녹색, 황색, 주황색 및 적색을 방출하는데 특히 적당하다:

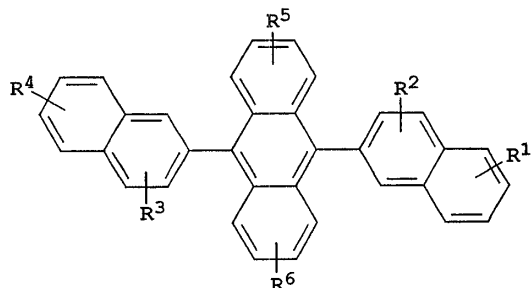
화학식 5



- <104>
- <105> 상기 식에서,
- <106> M은 금속이고;
- <107> n은 1 내지 4의 정수이고;
- <108> Z는 독립적으로 각각 2개 이상의 접합 방향족 고리를 갖는 핵을 완성하는 원자를 나타낸다.
- <109> 전술한 바로부터, 금속은 일가, 이가, 삼가 또는 사가 금속일 수 있다는 점이 명백하다. 금속은 예를 들어 알칼리 금속, 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨; 알칼리 토금속, 예를 들어 마그네슘 또는 칼슘; 토금속, 예를 들어 알루미늄 또는 갈륨; 또는 전이 금속, 예를 들어 아연 또는 지르코늄일 수 있다. 일반적으로, 유용한 킬레이트 금속으로 공지된 임의의 일가, 이가, 삼가 또는 사가 금속이 사용될 수 있다.

- <110> Z는 하나 이상이 아줄 또는 아진 고리인 2개 이상의 접합 방향족 고리를 함유하는 헤테로사이클릭 핵을 완성한다. 지방족 고리 및 방향족 고리 둘다를 포함하는 부가적인 고리는, 요구되는 경우, 2개의 요구되는 고리와 접합할 수 있다. 작용상의 개선점 없이 벌키한 분자를 첨가하는 것을 피하기 위해서, 고리 원자의 개수는 일반적으로 18 이하로 유지한다.
- <111> 유용한 킬레이트화 옥시노이드 화합물의 예로는 하기 화합물을 들 수 있다:
- <112> CO-1: 알루미늄 트리옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III), 일명 ALQ]
- <113> CO-2: 마그네슘 비스옥신[일명, 비스(8-퀴놀리놀라토)마그네슘(II)]
- <114> CO-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리놀라토]아연(II)
- <115> CO-4: 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)-μ-옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)
- <116> CO-5: 인듐 트리스옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)인듐]
- <117> CO-6: 알루미늄 트리스(5-메틸옥신)[일명, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄 (III)]
- <118> CO-7: 리튬 옥신[일명, (8-퀴놀리놀라토)리튬(I)]
- <119> CO-8: 갈륨 옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)갈륨(III)]
- <120> CO-9: 지르코늄 옥신[일명, 테트라(8-퀴놀리놀라토)지르코늄(IV)]
- <121> 9,10-디-2-(나프틸)안트라센(화학식 6)의 유도체는 전기발광을 지지할 수 있는 유용한 호스트의 부류로 구성되고, 특히 400 nm 보다 긴 파장의 광 방출, 예를 들어 청색, 녹색, 황색, 주황색 또는 적색의 광 방출에 적합하다:

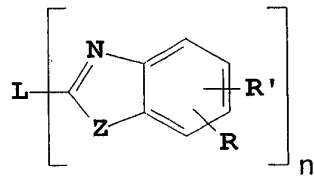
화학식 6



- <122>
- <123> 상기 식에서,
- <124> R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶은 각각의 고리에서의 하나 이상의 치환체를 나타내고, 여기서 각각의 치환체는 독립적으로 하기 그룹에서 선택된다:
- <125> 그룹 1: 수소, 탄소수 1 내지 24의 알킬;
- <126> 그룹 2: 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴;
- <127> 그룹 3: 안트라세닐, 피레닐 또는 페릴레닐의 접합 방향족 고리를 완성하기 위해서 필요한 4 내지 24개의 탄소 원자;
- <128> 그룹 4: 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀리닐 또는 기타 헤테로사이클릭 시스템의 접합 헤테로방향족 고리를 완성하기 위해서 필요한 탄소수 5 내지 24개의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴;
- <129> 그룹 5: 탄소수 1 내지 24의 알콕시아미노, 알킬아미노 또는 아릴아미노; 및
- <130> 그룹 6: 불소, 염소, 브롬 또는 시아노.
- <131> 예시적인 예로는 9,10-디-(2-나프틸)안트라센 및 2-t-부틸-9,10-디-(2-나프틸)안트라센(TBADN)을 들 수 있다. 9,10-비스[4-(2,2-디페닐에테닐)페닐]안트라센의 유도체를 비롯한 기타 안트라센 유도체가 LEL내 호스트로서 유용할 수 있다.

<132> 벤자졸 유도체(화학식 7)은 전기발광을 지지할 수 있는 유용한 호스트의 다른 부류를 구성하고, 특히 400 nm 보다 긴 파장의 광 방출, 예를 들어 청색, 녹색, 황색, 주황색 또는 적색에 적당하다:

화학식 7



<133>

<134> 상기 식에서,

<135> n은 3 내지 8의 정수이고;

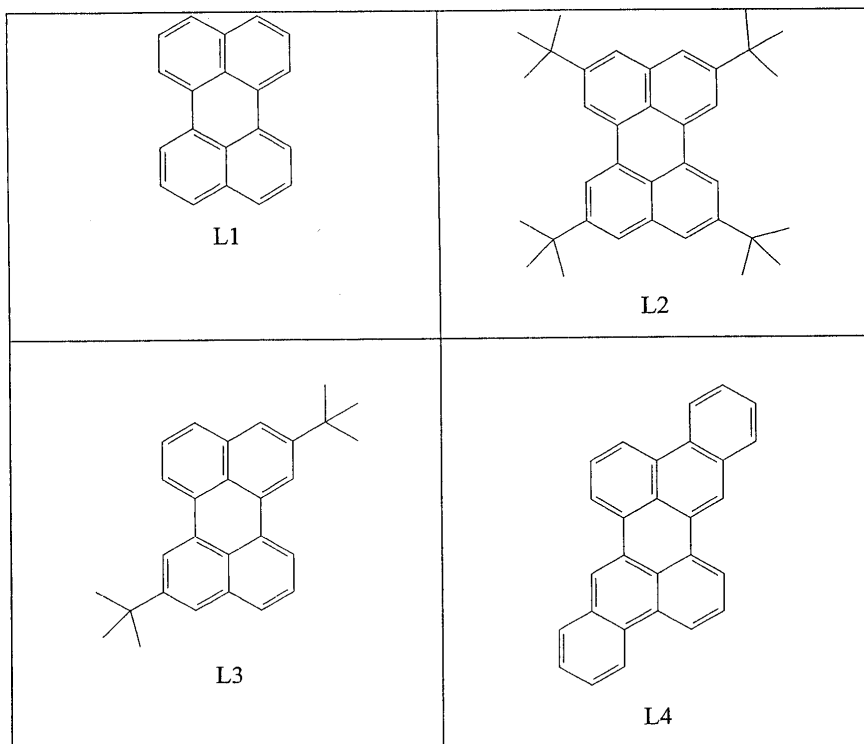
<136> Z는 O, NR, 또는 S이고;

<137> R 및 R'는 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 24의 알킬, 예를 들어 프로필, t-부틸, 헵틸, 등; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 헤테로-원자 치환된 아릴, 예를 들어 페닐 및 나프틸, 푸릴, 티에닐, 피리딜, 퀴놀리닐 및 기타 헤테로사이클릭 시스템; 또는 할로, 예를 들어 클로로, 플루오로; 또는 접합 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자이고;

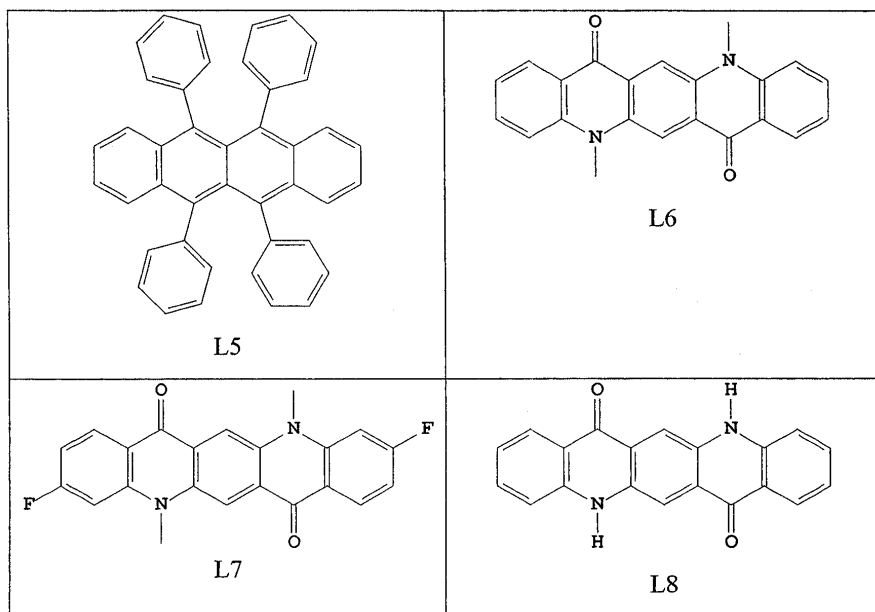
<138> L은 다수의 벤자졸을 서로 공액상태로 또는 비공액상태로 연결하는 것으로, 알킬, 아릴, 치환된 알킬, 또는 치환된 아릴로 구성된 연결 유닛이다.

<139> 유용한 벤자졸의 예는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸]이다.

<140> 바람직한 형광 도판트로는 안트라센, 테트라센, 크산텐, 페릴렌, 루브렌, 코우마린, 로다민, 퀴나크리돈, 디시아노메틸렌피란 화합물, 티오피란 화합물, 폴리메틴 화합물, 피리움 및 티아피리움 화합물, 카보스티릴 화합물의 유도체를 들 수 있다. 유용한 도판트의 예시적인 예로는 하기 화합물을 들 수 있지만 이로서 한정하는 것은 아니다:



<141>



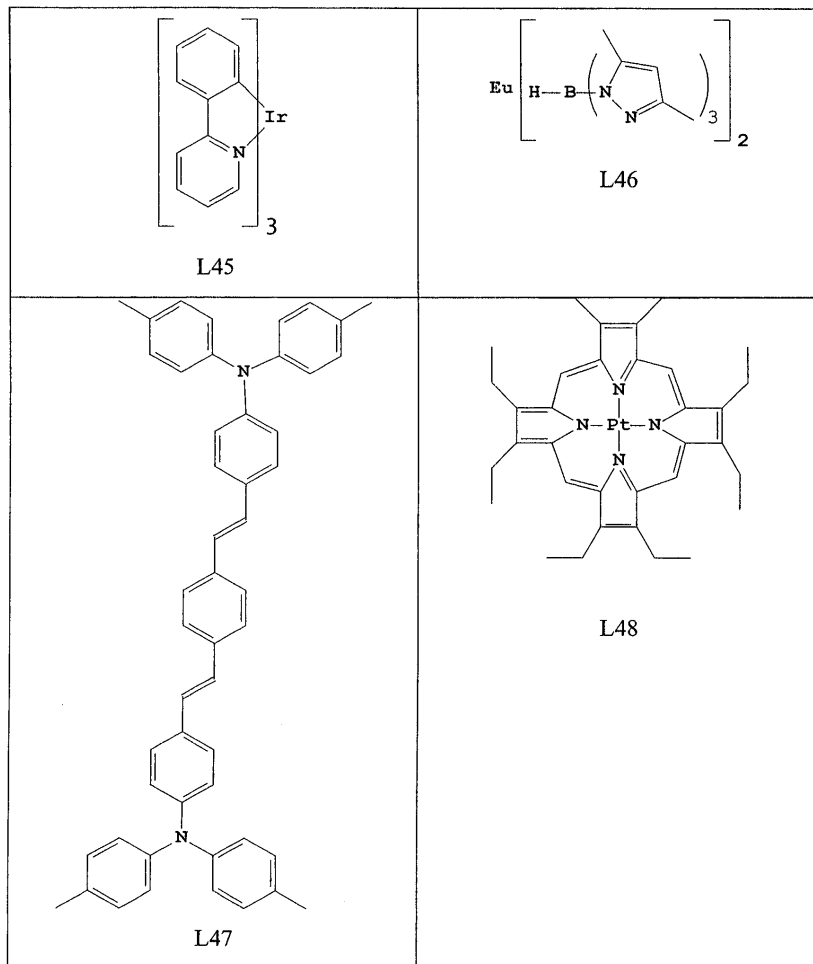
<142>

	X	R1	R2
L9	O	H	H
L10	O	H	메틸
L11	O	메틸	H
L12	O	메틸	메틸
L13	O	H	t-부틸
L14	O	t-부틸	H
L15	O	t-부틸	t-부틸
L16	S	H	H
L17	S	H	메틸
L18	S	메틸	H
L19	S	메틸	메틸
L20	S	H	t-부틸
L21	S	t-부틸	H
L22	S	t-부틸	t-부틸

	X	R1	R2
L23	O	H	H
L24	O	H	메틸
L25	O	메틸	H
L26	O	메틸	메틸
L27	O	H	t-부틸
L28	O	t-부틸	H
L29	O	t-부틸	t-부틸
L30	S	H	H
L31	S	H	메틸
L32	S	메틸	H
L33	S	메틸	메틸
L34	S	H	t-부틸
L35	S	t-부틸	H
L36	S	t-부틸	t-부틸

	R
L37	페닐
L38	메틸
L39	t-부틸 (DCJTB)
L40	메시릴

	R
L41	페닐
L42	메틸
L43	t-부틸
L44	메시릴



<144>

<145>

본 발명의 유기 EL 장치의 전자-수송층(111)을 형성하기 위한 바람직한 박막 형성 물질은 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 예를 들어 옥신(또한 통상적으로 8-퀴놀리놀 또는 8-하이드록시퀴놀린으로 지칭됨) 자체의 킬레이트를 들 수 있다. 이러한 화합물은 전자를 주입하여 수송하는 것을 보조하고, 고도의 성능을 나타내고 박막 형태로 용이하게 제조된다. 고려되는 옥시노이드 화합물의 예로는 전술한 화학식 5의 화합물을 들 수 있다.

<146>

다른 전자-수송 물질로는 미국 특허 제 4,356,429 호에 개시된 바와 같은 다양한 부타디엔 유도체, 및 미국 특허 제 4,539,507 호에 개시된 바와 같은 다양한 헤테로사이클릭 광학 증백제를 들 수 있다. 화학식 7의 벤자놀은 유용한 전자 수송 물질이다.

<147>

일부 경우에, 층(109 및 111)은 선택적으로 광 방출 및 전자 수송을 지지하는 작용을 하는 단일 층으로 붕괴될 수 있다. 유사하게, 층(109 및 107)은 선택적으로 광 방출 및 정공 수송을 지지하는 작용을 하는 단일 층으로 붕괴될 수 있다.

<148>

광 방출이 애노드에서 발생하는 경우, 본 발명에서 사용되는 캐소드 층(113)은 거의 임의의 전도성 물질로 구성할 수 있다. 바람직한 물질은 우수한 막-형성 특성을 보유하며, 하부 유기층과의 우수한 접착능을 보장하고, 낮은 전압에서의 전자 주입을 증진시키고, 우수한 안정성을 보유한다. 유용한 캐소드 물질은 종종 낮은 일함수 금속(< 4.0 eV) 또는 금속 합금을 함유한다. 하나의 바람직한 캐소드 물질은 Mg:Ag 합금으로 구성되고, 여기서 은의 함량은 미국 특허 제 4,885,221 호에서 개시한 바와 같이 1 내지 20 중량%이다. 다른 적당한 부류의 캐소드 물질로는 낮은 일함수의 금속 또는 금속 염의 박막과 보다 두꺼운 전도성 금속으로 구성된 이층을 들 수 있다. 이러한 캐소드는 미국 특허 제 5,677,572 호에서 개시한 바와 같은 것으로, LiF의 박막 및 Al의 보다 두꺼운 막으로 구성된다. 다른 유용한 캐소드 물질로는 미국 특허 제 5,059,861 호, 미국 특허 제 5,059,862 호, 및 미국 특허 제 6,140,763 호에서 개시된 것을 들 수 있지만, 이로써 한정하는 것은 아니다.

<149>

광 방출이 캐소드를 통해 관찰되는 경우, 캐소드는 투명하거나 거의 투명해야만 한다. 이러한 용도를 위해서, 금속이 얇거나 투명한 전도성 산화물 또는 이러한 물질의 조합물을 사용해야만 한다. 선택적으로 투명한 캐소드는 미국 특허 제 5,776,623 호에 보다 상세하게 기술되어 있다. 캐소드 물질은 증착, 스퍼터링(sputtering)

또는 화학적 증착에 의해 침착될 수 있다. 필요한 경우, 이로서 제한하는 것은 아니지만 마스트를 통한 증착법, 미국 특허 제 5,276,380 호 및 유럽 특허 제 0 732 868 호에서 개시한 바와 같은 통합 새도우 마스크법, 레이저 절제법, 및 선택적인 화학적 증착법을 비롯한 공지된 방법을 통해 패턴화될 수 있다.

<150> 전술한 유기 물질을 예를 들어 디스플레이 기관(18)으로 비-패턴화 침착하거나 공여체 지지체상에서 유기층(38)을 형성하는 것은 승화법을 통해 적당하게 달성된다. 그러나, 유기 물질은 필름 형성을 개선시키기 위해서 선택적인 결합제와 함께 용매로부터 침착될 수도 있다. 물질이 중합체인 경우, 용매 침착법이 일반적으로 바람직하다. 승화법에 의해 침착될 물질은 미국 특허 제 6,237,529 호에서 개시하는 바와 같이 탄탈 물질로 종종 구성된 승화기 "보트"로부터 증발될 수 있다. 패턴화를 요구하지 않는 층을 우선 지지체에 증착하여 공여체 요소(12)를 형성하고, 그다음 미패턴화된 플래쉬-램프 침착을 통해 밀접하게 기관으로 승화될 수 있다는 것을 주목해야 한다. 물질의 혼합물을 요구하는 층은 개별적인 승화기 보트를 사용할 수 있거나 물질은 예비혼합되거나 단일 보트 또는 공여체 시이트로부터 피복될 수 있다.

<151> 대부분의 OLED 장치는 습기 및/또는 산소에 민감하여, 건조제, 예를 들어 알루미늄, 보크사이트, 황산 칼슘, 점토, 실리카 겔, 제올라이트, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 설페이트, 또는 금속 할로겐화물 및 퍼클로레이트와 함께 비활성 대기, 예를 들어 질소 또는 아르곤내에서 통상적으로 밀봉한다. 캡슐화 및 건조화를 위한 방법은 미국 특허 제 6,226,890 호에서 개시한 방법을 예시할 수 있지만 이로서 제한하는 것은 아니다.

<152> 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해서 사용된 것이다.

<153> 실시예

<154> 실시예 1

<155> 공여체 요소는 125 μ m의 폴리이미드 공여체 지지체상에 60 nm의 크롬의 방사선 흡수층을 진공 침착함으로써 형성된다. 이러한 기관에 2.5 나노미터 두께의 CO-1(ALQ) 층과 0.2 nm의 L39(DCJTb), 11 nm의 TBADN과 0.6 nm의 NPB를 진공 침착시킨다.

<156> 깨끗한 유리 기관은 인듐 주석 산화물(ITP)로 마스크를 통해 진공 침착시켜, 40 내지 80 nm의 투명한 제 1 전극(애노드)을 패턴화한다. 정공 주입층으로서 ITO 표면에 플라즈마 산소를 예칭한 후 약 0.1nm의 CF_x를 플라즈마 침착시킨다. 그다음, 75nm의 NPB 정공-수송층을 진공 침착시킨다. 전술한 바와 같은 공여체 요소를 NPB 층 상부에 배치시키고, 진공에 의해 인접하게 접촉되도록 고정한다. 약 2 마이크로미터의 높이를 갖는 표면 조도 특성을 갖는 공여체 기관의 조직에 의해 작은 간격을 유지한다. 스테이지는 표 1에서 나타낸 온도까지 가열하였다.

<157> 방사선 레이저 빔으로 기관을 통해 공여체 요소를 조사함으로써 공여체 요소로부터 디스플레이 기관으로 광 방출 물질을 레이저 이동시켰다. 빔 크기는 약 16마이크로미터×80마이크로미터이고, 빔의 넓은 방향을 따라 1/e² 포인트 스케닝되었다. 제시한 바와 같은 파워 밀도에 따라 거주 시간은 27 마이크로초였다. 적색으로 착색시키고자 한 영역에서 이동이 발생하였다.

<158> 이동된 유기 물질을 향해 공여체 요소로부터 65 나노미터 층의 ALQ가 전자-수송층으로서 진공 증착되고, 그다음 20 나노미터의 은 및 200나노미터의 마그네슘이 제 2 전극(캐소드)로서 공동-침착되었다. 시험 장치는 다이오드를 통해서 일정한 전류를 방출하는 것과 광 출력을 모니터링하는 것으로 구성되어 있다. 이러한 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

표 1

<159> 디스플레이 기관 온도	레이저 이동 파워	피크 방출 파장	20 mA/cm ² 에서의 발광	20 mA/cm ² 에서의 10 시간 후의 발광
20℃(상온, 가열하지 않음)	390 mW	608	481	305
60℃	390 mW	612	488	375

<160> 60℃까지 가열하면 적색(피크 방출 파장)이 발생하고, 이는 가열 과정 없이 발생한 것이 비해 바람직하다. 60℃까지 가열하면 또한 약간 높은 초기 발광이 수득된다. 물론, 안정성은 100 시간 후의 고도의 발광에 의해 명

백해지는 바와 같이 이동중에 가열함으로써 상당히 개선된다.

<161> 실시예 2

<162> 공여체 요소는 125 μ m 폴리이미드 공여체 지지체에 60나노미터의 크롬의 방사선 흡수층을 진공 침착함으로써 형성되었다. 이 위에 18.7 나노미터 두께의 ALQ 층, 18.7 나노미터의 TBADN 층, 및 0.2 나노미터의 녹색 도판트 L7를 진공 침착시켰다. 이러한 공여체를 사용하여 전술한 실시예에서 개시하는 바와 같이 광 방출 다이오드를 제조하였다. 녹색 방출이 요구되는 경우 이동을 수행하였다. 시험 장치는 다이오드를 통해서 일정한 전류를 방출하는 것과 광 출력을 모니터링하는 것으로 구성된다. 이러한 결과를 하기 표 2에 제시하였다.

표 2

디스플레이 기 관 온도	이동 파워	피크 방출 파장	20 mA/cm ² 에서의 발 광	20 mA/cm ² 에서의 10 시 간 후의 발광
37℃	460 mW	524	217	162
60℃	460 mW	520	215	273

<164> 60℃까지 가열하면 녹색(피크 방출 파장)이 발생하고, 이는 37℃에서 발생한 것에 비해 바람직하다. 안정성은 상당히 개선되었다. 사실상, 100 시간 후의 높은 발광에 의해 증명되는 바와 같이 60℃까지 가열된 장치에 대한 시간 경과에 따라 발광은 증가하였다.

발명의 효과

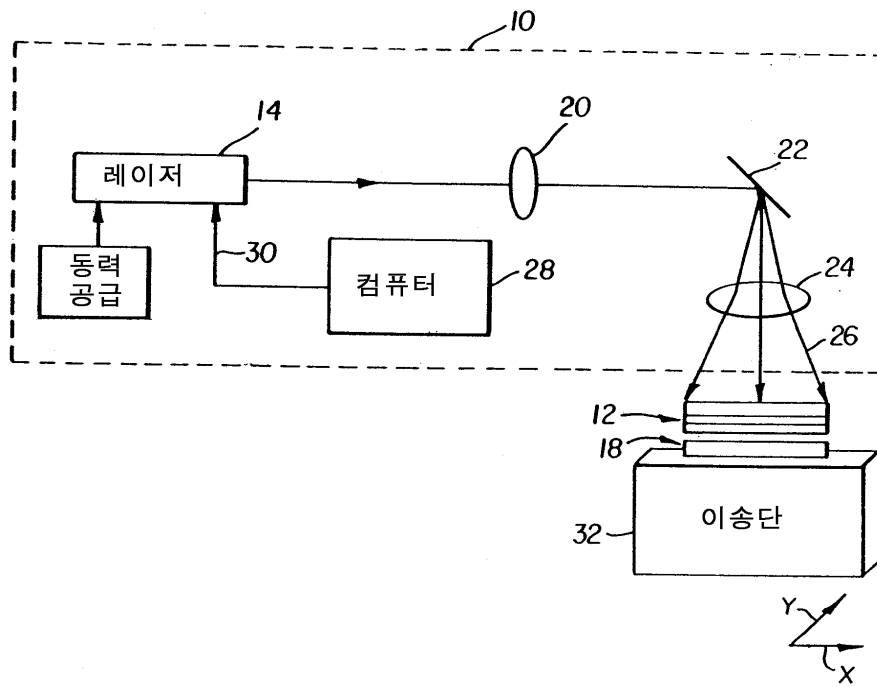
<165> 본 발명은 방사선 유도 열 이동 이전에 가열함으로써 높은 효율 및 높은 안정성을 갖는 유기 EL 디스플레이를 수득한다는 장점을 제공한다. 본 발명은 특히 고도의 품질, 우수한 효율 및 안정성을 갖춘 풀 컬러의 유기 EL 디스플레이를 제조하기에 적당하다. 주사 레이저 빔을 프린트함으로써, 착색된 화소의 정밀한 미세 패턴을 수득할 수 있고, 높은 해상도의 디스플레이를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

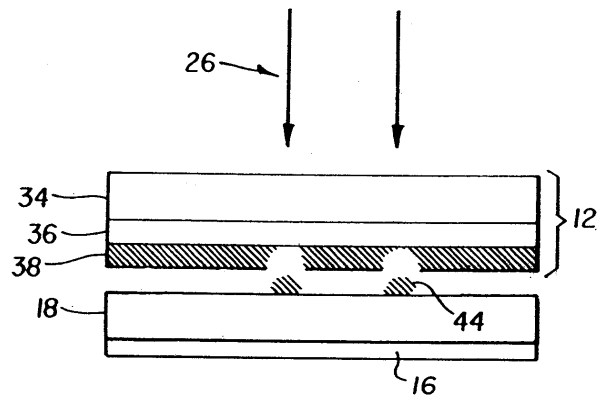
- <1> 도 1은 유기층의 일부분을 공여체 요소로부터 디스플레이 기관으로 이동시키는데 유용한 장치의 개략도이다.
- <2> 도 2는 가열 요소가 구비된 디스플레이 기관 및 공여체 요소를 구체적으로 도시한 단면도이다.
- <3> 도 3은 풀 컬러의 유기 전기발광 디스플레이 장치의 개략적인 단면도이다.

도면

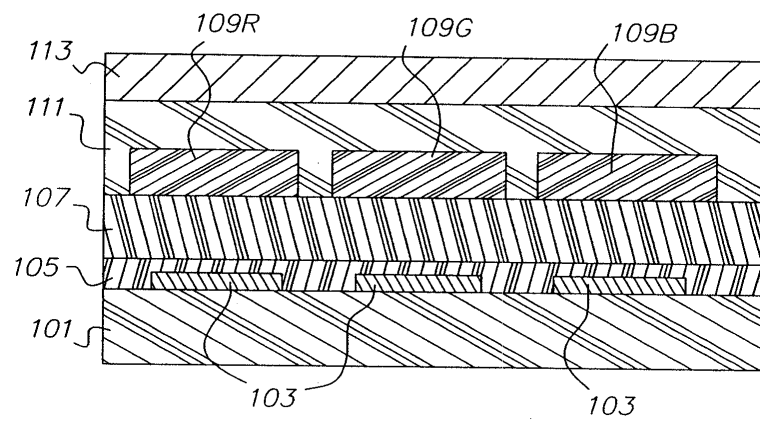
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	制造电致发光显示装置的方法		
公开(公告)号	KR100910438B1	公开(公告)日	2009-08-04
申请号	KR1020030005517	申请日	2003-01-28
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	柯达公司针		
当前申请(专利权)人(译)	柯达公司针		
[标]发明人	BURBERRY MITCHELLSTEWART 버버리미첼스튜어트 TUTT LEEWILLIAM 터트리윌리엄 CULVER MYRONWILLIAM 컬버미론윌리엄 TANG CHINGWAN 탕칭완		
发明人	버버리미첼스튜어트 터트리윌리엄 컬버미론윌리엄 탕칭완		
IPC分类号	H05B33/10 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H01L51/56 H05B33/12		
CPC分类号	H01L51/0013 C23C14/048 H01L27/3211 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/0089 H01L51/56		
代理人(译)	KIM, CHANG SE 张居正, KU SEONG		
优先权	10/060670 2002-01-30 US		
其他公开文献	KR1020030065371A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供具有设置在显示基板上的像素阵列的有机电致发光显示装置的方法包括提供供体元件和显示基板并将它们加热到所需温度的步骤。然后通过辐射诱导的热传递将有机材料从供体元件转移到显示基板。

