(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
H05B 33/10

(11) 공개번호 특2001-0105298
(43) 공개일자 2001년11월28일

(21) 출원번호 10-2001-0027480
(22) 출원일자 2001년05월19일

(30) 우선권주장 09/574,532 2000년05월19일 미국(US)

(71) 출원인 이스트맨 코닥 캄파니
로버트 디. 크루그
미합중국 뉴욕 로체스터 스테이트 스트리트 343

(72) 발명자 쉬지안민
미국뉴욕주14580웹스터그루즈포인트34

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 유기 발광 디바이스를 제조하기 위해 예비-도핑된 물질을사용하는 방법

요약

본 발명은 하나 이상의 유기 발광 호스트 물질 및 하나 이상의 발광 유기 도펀트 물질을 포함하는 증착가능한 균질 고체 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 균질 고체 혼합물을 증착시켜서 유기 발광 디바이스내에 층을 형성하는 단계를 포함하는, 예비-도핑된 유기 발광 물질을 증착시켜서 유기 발광 디바이스내에 층을 형성시키는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 도핑된 발광 층을 갖는 유기 발광 디바이스의 개략적 단면도로서, 여기서 광은 양극과 기판을 통해 방출된다.

도 2는 2개의 독립적으로 제어되는 증착 소오스를 사용하여 도핑된 발광 층을 형성하는 종래 기술에 따른 진공 증착 시스템의 개략도이다.

도 3은 단일 증착 소오스를 사용하여 예비-도핑된 유기 발광 물질로부터 도핑된 발광 층을 형성하는 진공 증착 시스템의 개략도이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10 - 유기 발광 디바이스12 - 기판

14 - 정공-주입 양극16 - 전자-주입 음극

20 - 유기 EL-매체 구조22 - 유기 정공-수송 층

23 - 계면 발광 접합부24 - 유기 발광 층

24D - 발광 도펀트 물질24g - 성장하는 발광 층

24H - 유기 발광 호스트 물질26 - 유기 전자-수송 층

30 - 유도 전압 소오스34, 36 - 리드

40 - 방출된 광100 - 증착 시스템

102 - 진공 펌프104 - 밸브

110 - 베이스 판111 - 챔버

112 - 펌핑 포트(pumping port)114 - 스페이서

116 - 플랫폼120, 130 - 전원

140 - 호스트 물질 증발 소오스142, 152 - 가열 요소

150 - 도펀트 물질 증발 소오스160 - 증발 소오스

162 - 가열 요소170, 180 - 증기 플럭스 검출기

172, 182 - 증착율 모니터V_D - 도펀트 증기 스트림

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 유기 발광 디바이스, 구체적으로는 예비-도핑된 유기 물질을 사용하는 유기 발광 디바이스의 제조방법에 관한 것이다.

유기 전계발광(electroluminescent, EL) 디바이스 또는 유기 내부 접합(internal junction) 발광 디바이스로도 지칭되는 유기 발광 디바이스는, 전위차를 전극 전반에 걸쳐 적용하면 전자기적 방사선, 전형적으로 광을 방출하는 유기 발광 구조물(또한 유기 EL-매체로서도 지칭됨)에 의해 분리되는 이격된 전극을 포함한다. 유기 발광 구조물은 광을 효

율적으로 생성시킬 수 있어야 할뿐만 아니라 연속적인 형태의 제조가 가능해야 하고(즉 핀홀(pinhole) 및 입자 결함이 없어야 하고) 제조를 촉진시켜서 작업을 지지하기에 충분히 안정적이어야 한다.

초기의 유기 EL 디바이스는 멜(Mehl) 등의 미국 특허 제 3,530,325 호 및 윌리엄즈(Williams)의 미국 특허 제 3,621,321 호에 의해 설명된 바와 같이 단일 결정의 유기 물질을 사용하여 제조되었다. 단일 유기 결정 EL 디바이스는 비교적 제작하기 어려웠으며, 또한 상기 디바이스 자체를 박막 구조로 쉽게 제조할 수 없었다.

최근, 바람직한 유기 EL 디바이스가 박막 증착법을 사용하여 제조되었다. 디바이스 지지체로서 양극을 사용하여, 유기 EL-매체를 박막의 조합물로서 증착시킨 후 역시 박막 증착법에 의해 형성된 음극을 증착시켜 형성시켰다. 따라서, 양극 구조물로부터 시작하여, 박막 증착 기술에 의해 유기 EL 디바이스의 모든 활성 구조물을 형성시킬 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, " 박막" 이라는 용어는 두께 5 ㎛ 미만의 층 두께를 지칭하며, 전형적으로는 약 2 ㎛ 미만의 층 두께를 갖는다.

유기 EL-매체를 형성하는 박막의 조합은 양극과 접촉하는 하나 이상의 유기 정공-수송 층, 및 상기 정공-수송 층 위에 배치되어 음극과 접촉하는 유기 전자-수송 층을 포함한다. 광은 양극과 음극 사이에 전위를 적용함에 따라 유기 층 사이의 계면에서 또는 그에 근접하게 내부 접합부로부터 방출되어서, 음극이 양극보다 큰 음(-)의 포텐셜을 갖는다. 방출된 광은 유기 전자-수송 층 및 정공-수송 층을 형성시키기 위해 선택된 물질의 분자적 특성에 의해 좌우되는 파장의 분광 분포를 갖는다.

방출된 광의 색 또는 색조, 즉 분광 분포는, 박막 증착 동안 " 도펀트" 를 전자-수송 층내로 도입시킴으로써 변성되어서, 도핑된 발광 대역이 전자-수송 층과 정공-수송 층 사이의 계면에서 또는 그에 근접하게 형성될 것이다. 이러한 도펀트는, 비도핑된 층 구조물의 계면-접합부에서 발생되는 광에 의해 여기될 때, 발광 물질을 특징으로 하는 광을 방출하도록 자극을 받는 발광 물질이다.

유사하게는, 유기 EL-매체가 3개 이상의 유기 박막으로 구성되는 경우, 유기 발광 박막은 유기 정공-수송 층과 유기 전자-수송 층 사이에 배치된 도핑된 층으로서 형성될 수 있다.

도핑된 발광 층으로부터의 발광 효율 또는 층의 도핑된 발광 대역으로부터의 발광 효율은, 실질적으로 유기 호스트 물질의 선택, 유기 도펀트 물질의 선택, 상기 호스트 물질의 층내의 상기 도펀트의 농도, 및 상기 도펀트가 상기 호스트 물질의 층내에서 " 분자적으로 분산될 수 있는" 균일도에 의해 영향을 받을 수 있다. 이들 요인을 적절히 고려하면, 약 0.01 내지 수 몰%, 전형적으로 0.01 내지 1 몰%의 도펀트 농도로 유기 발광 층을 통해 균질하게 분산된 발광 도펀트를 갖는 효율적인 유기 발광 디바이스가 구성될 수 있다.

종래 기술의 유기 발광 디바이스의 도핑된 발광 층은 2개의 독립적으로 제어되는 증착 소오스, 즉 호스트 물질을 제공하는 증착 소오스 및 도펀트 물질을 제공하는 증착 소오스로부터의 동시-증착에 의해 형성되었다. 도핑된 유기 발광 층을 형성하는데 유용한 증착법에서, 형성될 호스트 층내의 발광 도펀트의 농도는 도펀트 증착 소오스로부터의 도펀트 물질의 증발율을 제어하고, 호스트 증착 소오스로부터의 호스트 물질의 증착율을 제어함으로써 제어되었다. 이렇게 독립적으로 제어되는 동시-증착법은 연구 및 디바이스 개발 환경에서 발광의 허용가능한 효율을 갖는 도핑된 유기 발광 디바이스를 제조하는데 효과적이었다. 그러나, 전술된 동시-증착법에는 하기의 2개 이상의 단점을 가지고 있다:

(i) 특히 도펀트의 0.01 내지 0.1 몰%의 비교적 낮은 농도 수준이 호스트 물질의 도핑된 층내에 혼입되는 경우, (호스트 물질과 도펀트 물질의) 증착율을 정밀하게 제어하기 어렵다는 점; 및

(ii) 동시-증착 소오스 각각이 디바이스의 미리 형성된 유기 층 위에 층 형성을 개시하기 전에 원하는 증기 플럭스로 활성화되고 조정되어야 하는 물질 이용 측면에서, 동시-증착법이 비교적 낭비적이라는 점. 통상적으로, 기계 셔터(shutter)는 호스 물질의 증기 플럭스와 도펀트 물질의 증기 플럭스를 조정하는데 필요한 시간까지 디바이스를 보호하는데 사용된다. 이러한 물질의 낭비는 디바이스의 비용을 증가시킬 뿐만 아니라 증착 시스템의 유지에 대한 어려움을 증가시킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기 나열된 종래 기술의 단점을 최소화하는 예비-도핑된 유기 층의 제조방법을 제공하는 것이다.

이런 목적은, (a) 하나 이상의 유기 발광 호스트 물질 및 하나 이상의 발광 유기 도펀트 물질을 포함하는 증착가능한 균질 고체 혼합물을 제공하는 단계; 및 (b) 상기 균질 고체 혼합물을 증착시켜서 유기 발광 디바이스내에 층을 형성하는 단계를 포함하는, 예비-도핑된 유기 발광 물질을 증착시켜서 유기 발광 디바이스내에 층을 형성시키는 방법에 의해 달성된다.

본 발명은 단일 증착 소오스를 사용한다는 이점을 갖는다. 단일 증착 소오스를 사용하면, 디바이스 사이에 견실함을 갖는 유기 예비-도핑된 층이 유기 발광 디바이스내에 형성될 수 있다. 또한, 단일 증착 소오스를 사용하면, 단일 증착 소오스로부터의 예비-도핑된 유기 물질은 선택된 도펀트 농도를 갖는 유기 발광 층을 형성시키기에 효과적인 방식을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

도 1은 광-전달 정공-주입 양극(14)이 형성된 광-전달 기판(12)을 갖는 유기 발광 디바이스(10)의 도시예이다. 기판(12)은 유리 또는 수정일 수 있고, 양극(14)은 기판(12) 위에 형성된 인듐 주석 산화물(ITO)의 박층인 것이 바람직하다. 유기 EL-매체 구조(20)는 양극(14) 위에 형성된 유기 정공-수송 층(22), 유기 발광 층(24) 및 유기 전자-수송 층(26)으로 구성된다. 전자-주입 음극(16)은 전자-수송 층(26) 위에 형성된다.

발광 층(24)은 하나 이상의 유기 발광 호스트 물질(24H), 및 상기 호스트 물질(24H)내에 선택된 농도로 미세하게 분사된 하나 이상의 발광 도펀트 물질(24D)로 구성된다. 발광 층(24)의 호스트 물질(24H)은 전자-수송 층(26)에서와 같이 그들을 통해 전자를 수송할 수 있다. 계면 발광 접합부(23)는 정공-수송 층(22)과 발광 층(24) 사이의 계면에서 또는 그에 근접하게 형성된다.

유기 발광 디바이스(10)는 전자-주입 음극(16)과 정공-주입 양극(14) 사이에 전위를 적용하여 상기 음극(16)이 상기 양극(14)에 비해 큰 음(-)의 포텐셜이도록 작동된다. 이런 경우, 전자(음으로 하전된 담체)는 음극(16)으로부터 전자-수송 층(26)내로 주입된다. 동시에, 정공(양으로 하전된 담체)은 양극(14)으로부터 유기 정공-수송 층(22)내로 주입된다. 전자 및 정공은 내부 접합부(23)에서 또는 그에 근접하게 조합된다. 이런 전자-정공 조합은 접합부(23)에 근접한 영역으로부터의 발광을 초래한다. 전위는 리드(36)에 의해 음극(16)과 연결되고 리드(34)에 의해 양극(14)과 연결된 유도 전압 소오스(30)에 의해 제공된다. 유도 전압 소오스(30)는 직류 전압 소오스, 펄스된 전압 소오스 또는 교류 전압 소오스일 수 있다. 도 1에 도시된 유도 전압 소오스 조건하에서, 방출된 광(40)은 접합부(23)에서 또는 그에 근접하게 생성하고, 정공-수송 층(22), 광-전달 양극(14) 및 광-전달 기판(12)을 통해 관측자로 향하는 것으로 도식적으로 나타난다.

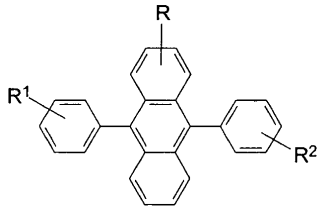
방출된 광(40)의 색 또는 색조는 하나 이상의 발광 유기 도펀트 물질(24D)을 발광 층(24)의 호스트 물질(24H)내에 혼입함으로써 선택될 수 있다. 하나 이상의 발광 호스트 물질(24H)은 예컨대 가시 스펙트럼의 청색 영역과 같은 분광 영역에서 도펀트 물질(24D)의 부재하에서 발광하도록 선택된다. 발광 도펀트 물질(24D)의 존재하에서, 호스트 물질

(24H)로부터의 발광에 상응하는 에너지는 도펀트 물질(24D)로 이동된 후, 발광 도펀트 물질(24D)의 특징적인 분광 영역, 일반적으로 예컨대 녹색 분광 영역에서의 광, 황색 분광 영역에서의 광 또는 적색 분광 영역에서의 광과 같이 더욱 낮은 에너지에 상응하는 분광 영역에서 광을 방출시킨다.

EL-매체 구조(20)의 층(22, 24 및 26)을 형성하는 유기 물질은, 본원에 참고로 인용되고 있는 통상-양도된 미국 특허 제 4,356,429 호, 제 4,539,507 호, 제 4,720,432 호, 제 4,885,211 호, 제 4,769,292 호, 제 5,047,687 호, 제 5,059,862 호 및 제 5,061,569 호에 기술된 바와 같이, 통상의 유기 발광 디바이스의 물질, 층의 구조 및 바람직한 층의 두께로부터 선택될 수 있다. 본 발명을 실시하는데 특히 바람직한 유기 발광 호스트 물질은 본원에 참고로 인용되고 있는 통상-양도된 미국 특허 제 5,935,721 호 및 제 5,972,247 호에 기술되어 있다.

본 발명의 한가지 바람직한 태양에서, 유기 발광 호스트 물질은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:

화학식 1

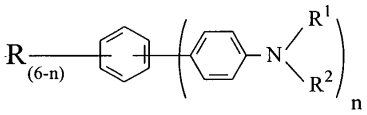


상기 식에서,

R, R^1 및 R^2는 각각 개별적으로 수소; 탄소수 1 내지 24의 알킬; 탄소수 1 내지 24의 알콕시; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 탄소수 4 내지 12의 융합된 아릴 그룹; 불소, 염소, 브롬; 또는 시아노 그룹이다.

본 발명의 또 다른 바람직한 태양에서, 유기 발광 호스트 물질은 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다:

화학식 2



상기 식에서,

n은 1 내지 6이고,

R^1 및 R^2는 개별적으로 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 탄소수 4 내지 12의 융합된 아릴 그룹이고,

R은 수소 및 탄소수 1 내지 24의 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

전자-주입 음극(16)뿐만 아니라 유기 층(22, 24 및 26)은 잘 공지된 증착법에 의해 형성될 수 있다.

특별히 하나 이상의 발광 호스트 물질(24H) 및 하나 이상의 발광 도펀트 물질(24D)을 포함하는 발광 층(24)에 있어서, 이러한 도핑된 발광 층의 증착법은 지금 종래의 증착법으로서 기술될 것이다.

도 2를 참고하면, 증착 시스템(100)은 챔버(111)내에 위치한 요소를 상기 챔버 외측에 위치한 요소 또는 부품과 연결시키기 위한 피드-쓰루(feed-through)(도시되어 있지 않음)를 갖는 챔버(111) 및 베이스 판(110)을 갖는다. 진공 펌프(102)는 밸브(104) 및 베이스 판(110)내에 배치된 펌핑 포트(112)를 통해 챔버(111)의 내측을 예컨대 10^{-6} Torr의 기초 압력으로 진공시키는데 사용된다. 플랫폼(116)은 스페이서(114)에 의해 베이스 판(110)으로부터 이격된다. 호스트 물질(H)을 포함하는 호스트 물질 증발 소오스(140)는 플랫폼(116) 위에 위치되고, 도펀트 물질(D)을 포함하는 도펀트 물질 증발 소오스(150)는 동일한 플랫폼(116) 위에 위치된다. 호스트 물질 증발 소오스(140)는 그의 외측에 배치된 가열 요소(142)를 갖는 콘테이너로서 도식적으로 도시되고, 상기 가열 요소(142)는 이를 가열시키도록 제어될 수 있는 전원(120)과 연결되고, 이로써 증발 소오스(140)내의 호스트 물질(H)을 데쉬선으로 표시한 V_H에서 증기 스트림을 제공하도록 (통상적으로 승화와 같은 공지된 방법에 의해) 증발시키는 온도로 가열시킨다. 호스트 증기 스트림(V_H)은 증기 플럭스 검출기(180)에 의해 검출되고, 증착율 모니터(182) 상에 나타난다.

도펀트 물질 증발 소오스(150)는 전원(130)과 연결된 가열 요소(152)에 의해 외측상에 둘러싸이고, 상기 가열 요소(152)를 가열하도록 제어되고, 따라서 도펀트 물질(D)이 (통상적으로 승화법에 의해) 증발하는 온도로 승온시켜서 점선의 V_D에서 도펀트 증기 스트림을 제공한다. 도펀트 증기 스트림(V_D)은 증기 플럭스 검출기(170)에 의해 측정되고, 증착율 모니터(172) 상에 표시된다.

증기 스트림(V_H, V_D)은 챔버(111)내의 중심 영역내에서 중첩되고, 기판(12)은 챔버(111)의 상면 상의 이런 중첩 영역내에 배치된다. 기판(12)은 도 1에 대해 기술된 바와 같이 양극(14) 및 미리 형성된 정공-수송 층(22)을 갖는다. 성장하는 발광 층(24g)은 정공-수송 층(22) 상에 형성되는 것으로 도식적으로 나타난다.

증기 스팀(V_D)이 2개의 독립적으로 제어된 증발 소오스로부터의 이런 동시-증착으로 성장하는 발광 층(24g)의 호스트 물질(H)내의 선택된 농도의 도펀트에 상응하도록 전원(120 및 130) 각각이 조정되어야 하는 것으로 생각된다. 이러한 제어로는 0.01 내지 0.5 몰%의 신뢰할만하고 특히 비교적 낮은 원하는 도펀트 농도를 달성하기란 어려웠다.

증발 소오스(140 및 150)는 단지 예시적인 것이며, 다수의 상이한 구조의 증발 소오스가, 증착법에 의해 층을 형성시키는 당해 분야의 숙련자에게 잘 공지되어 있다. 이와 같이, 안정한 증기 스트림(V_H, V_D)의 달성이 필요함에 따라 이런 시간 동안 기판을 덮고 있고, 이후에 도핑된 발광 층이 증착되도록 개방되는 셔터(도시되어 있지 않음)를 사용하는 것도 잘 공지되어 있다.

도 3을 참고하면, 증착 시스템(100)은 도 2에 대해 기술된 시스템과 실질적으로 동일하다. 따라서, 숫자는 해당 부품을 지칭하는 것으로, 도 3의 시스템(100)에서는 이러한 유사 부품에 대해 추가로 설명할 필요가 없을 것이다.

증착 시스템(100)은, H+D에서 나타낸 바와 같이, 예비-도핑된 물질의 균질 혼합물을 함유하기 위한 단일 증발 소오스(160)만을 갖는다. 증발 소오스(160)는 가열 요소(162)를 가열시키고, 이로 인해 예비-도핑된 물질(H+D)이 데쉬선과 점선으로 도시된 증기 스트림(V_{H+D})에 의해 나타낸 바와 같이 증발되는 온도로 상기 예비-도핑된 물질을 가열시키기 위해 조정가능한 전원(130)과 연결된 가열 요소(162)에 의해 둘러싸여 진다. 증기 시스템(V_{H+D})은 증기 플럭스 검출기(170)에 의해 검출되고, 증착율 모니터(172)상에 표시된다.

균질 혼합물(H+D)은 하나 이상의 호스트 물질(H) 및 하나 이상의 발광 도펀트 물질(D)을 함유할 수 있으며, 이들 각각은 선택된 색 또는 색조를 갖는 광을 방출시킬 수 있는, 즉 선택된 분광 영역에서 발광시킬 수 있는 발광 층을 제공하도록 선택된다.

단일 증발 소오스로부터의 증착에 의해 도핑된 발광 층을 형성시키면, 도 2에 대해 이미 기술된 바와 같은, 2개의 독립적으로 제어된 증발 소오스로부터의 동시-증착과 관련된 증발 제어 문제가 해소된다.

혼합물중 2개 이상의 성분을 분별증류시키는 분야에 잘 공지되어 있는 바와 같이, 이러한 성분을 승화(증발)시켜 분리시킨다는 것은 혼합물의 성분 각각의 증기압이 동일하거나 근접한 경우 거의 불가능한 것이다.

하나 이상의 유기 발광 호스트 물질과 하나 이상의 유기 발광 도펀트 물질의 균질 혼합물을 사용하는 본 발명은 상기한 지식을 기초로 한다. 따라서, 하나 이상의 유기 발광 호스트 물질 및 하나 이상의 유기 발광 도펀트 물질은 비교적 근접하게 부합된 증발 온도를 기초로 균질 혼합물을 형성하기 위해 선택된다.

하나 이상의 유기 발광 호스트 물질과 하나 이상의 유기 발광 도펀트 물질의 균질 혼합물에서, 유기 발광 층이 단일 증발 소오스로부터 증착시킴으로써 재생적으로 형성될 수 있는 것으로 밝혀져 있다. 소정의 증발 온도(T)를 갖는 각각 하나 이상의 호스트 성분, 및 각각 (T-40) ℃ 내지 (T+40) ℃의 증발 온도를 갖는 하나 이상의 유기 발광 도펀트 물질이 존재할 수 있다. 이상적으로, 혼합물의 각 성분의 증발 온도는 호스트 물질내의 도펀트의 몰%와 곱한 순수한 물질의 증발 온도와 동일하다.

발광 호스트 물질과 발광 도펀트 물질의 균질 혼합물은 각각의 측정된 양의 고체 물질을 혼합하고, 상기 혼합물을 화학적으로 불활성인 분위기(예: 불활성 기체)가 제공될 수 있는 콘테이너내에 위치시킴으로써 제조될 수 있다. 이어, 혼합물은 콘테이너내에서 용융되어 균질 혼합물을 수득한다. 주위 온도로 냉각시킴에 따라, 호스트 물질과 도펀트의 균질 혼합물은 콘테이너로부터 제거되고, 상기 균질 혼합물의 일부는 이로부터 승화시키거나 증발시키기 위해 증발 소오스내에 위치시켜서 유기 정공-수송 층(22)상에 성장하는 발광 층(24g)을 형성시킨다. 호스트 물질내의 도펀트 물질의 바람직한 농도는 0.05 내지 5.0 몰%이다.

다르게는, 하나 이상의 유기 발광 호스트 물질과 하나 이상의 유기 발광 도펀트 물질의 균질 혼합물은, 통상의 용매 또는 용매 혼합물내의 각각의 측정된 양의 물질을 용해시키고, 상기 용액을 용매가 제어적으로 제거가능한 콘테이너내에 위치시키고, 그에 따라 균질 혼합물의 일부가 콘테이너로부터 제거되고 이로부터 승화시키거나 증발시키기 위한 증발 소오스(160)내에 위치시킴으로써 형성될 수 있다.

상기 상세한 설명이 유기 발광 디바이스내에 도핑된 발광 층을 형성시키기 위해 예비-도핑된 유기 발광 물질을 사용하는 것에 관한 것이지만, 본 발명은 예비-도핑된 유기 발광 물질을 제공하거나 사용하는데에만 한정되지는 않는다.

본 발명은 유기 발광 디바이스에서 도핑된 유기 정공-수송 층 및 도핑된 유기 전자-수송 층 각각을 형성시키는데 있어 예비-도핑된 유기 정공-수송 물질 및 예비-도핑된 유기 전자-수송 물질을 제공하여 사용하는 것을 포함한다.

유기 정공-수송 물질 및/또는 유기 전자-수송 물질을 예비-도핑하면, 주요 목적으로서, 그로부터 형성된 도핑된 유기 층의 물리적 측면이 개선된다. 예를 들면, 단일 증발 소오스로부터의 증착에 의해 각각의 예비-도핑된 물질로부터 형성된 도핑된 유기 정공-수송 층 및/또는 도핑된 유기 전자-수송 층은 유기 발광 디바이스에서 하기의 하나 이상의 유리한 특징을 가질 수 있다:

(i) 감소된 수의 핀홀 결함,

(ii) 개선된 전하-수송 특성,

(iii) 디바이스 작동중의 개선된 내열성,

(iv) 디바이스 작동 및 디바이스 저장중의 개선된 안정성, 및

(v) 이러한 층의 개선된 무정형 특징.

예비-도핑된 유기 정공-수송 물질은 하나 이상의 선택량의 유기 정공-수송 호스트 물질과 하나 이상의 선택량의 유기 정공-수송 도펀트 물질의 균질 고체 혼합물을 형성시킴으로써 제공된다. 호스트 물질내에서 도펀트 물질 농도, 바람직

하게는 1.0 내지 50 몰%의 농도를 갖는 균질 혼합물을 제공하도록 양이 선택된다. 정공-수송 호스트 물질은, 소정의 증발 온도(T)를 갖는 하나 이상의 호스트 성분, 및 각각 (T-40) ℃ 내지 (T+40) ℃의 증발 온도를 갖는 하나 이상의 유기 도펀트 물질을 포함한다.

이어, 예비-도핑된 유기 정공-수송 물질의 균질 고체 혼합물은 그로부터 승화시키거나 증발시키기 위해 증발 소오스(160)(도 3 참조)에서 사용되어 양극 상에 도핑된 유기 정공-수송 층을 형성시킨다.

유사하게, 예비-도핑된 유기 전자-수송 물질은 하나 이상의 선택량의 유기 전자-수송 호스트 물질과 하나 이상의 선택량의 유기 전자-수송 도펀트 물질의 균질 고체 혼합물을 형성시킴으로써 제공된다. 호스트 물질내에서 도펀트 물질 농도, 바람직하게는 1.0 내지 50 몰%의 농도를 갖는 균질 혼합물을 제공하도록 양이 선택된다. 전자-수송 호스트 물질은 호스트 물질 증기압을 갖도록 추가로 선택되고, 전자-수송 도펀트 물질은 상기 호스트 물질 증기압의 0.75 내지 1.25배의 도펀트 물질 증기압을 갖도록 추가로 선택된다.

이어, 예비-도핑된 유기 전자-수송 물질의 균질 고체 혼합물은, 3층 또는 2층의 유기 EL-매체 구조를 제공하도록, 그로부터 승화시키거나 증발시키기 위한 증발 소오스(160)(도 3 참조)에 사용되어 도핑된 유기 발광 층 상에 도핑된 유기 전자-수송 층이 형성되거나, 다르게는 도핑된 유기 정공-수송 층상에 도핑된 유기 전자-수송 층이 형성된다.

실시예

하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕고자 제공된다. 간략하게 설명하기 위해, 물질 및 이로부터 형성된 층은 하기와 같이 생략될 것이다:

Alq: 알루미늄 트리스옥신으로도 또한 알려져 있는, 전자-수송 층(26)을 형성시키는데 사용되는 8-하이드록시퀴놀린.

ITO: 광-전달 양극을 형성시키는데 사용되는 인듐 주석 산화물.

MgAg: 음극을 형성시키는데 사용되는 10:1 부피비의 마그네슘:은.

NPB: 정공-수송 층을 형성시키는데 사용되는 4,4'-비스[(1-나프틸)-N-페닐아미노]-비페닐.

발광 호스트 물질:

ADN: 9,10-디(2-나프틸)안트라센.

TBADN: 2-3급-부틸-9,10-디(2-나프틸)안트라센.

도펀트 물질:

루브렌(Rubrene): 시판중인 발광 물질.

TBP: 2,5,8,11-테트라-3급-부틸페릴렌.

실시예 1: 예비-도핑된 발광 물질 BEM-1의 제조예

청색 발광 예비-도핑된 물질 BEM-1을 고체 물질, 즉 49.5 몰%의 ADN, 49.5 몰%의 TBADN 및 1 몰%의 TBP를 혼합한 후, 화학적 불활성 분위기를 갖는 콘테이너내에서 상기 혼합물을 용융시킴으로써 제조하였다. 균질한 예비-도핑된 발광 물질을 주위 온도로 냉각시키면서 콘테이너로부터 제거하였다. 예비-도핑된 물질 일부를 도핑된 발광 층을 증착시키는데 사용하였다.

실시예 2: 예비-도핑된 발광 물질 BEM-2의 제조예

청색 발광 예비-도핑된 물질 BEM-2를 고체 물질, 즉 99 몰%의 TBADN을 1.0 몰%의 TBP와 혼합하여 제조하였다. 이런 혼합물을 실시예 1에서 기술된 바와 같이 가공하고, 이런 예비-도핑된 물질 일부를 도핑된 발광 층을 증착시키는데 사용하였다.

실시예 3: 예비-도핑된 발광 물질 BEM-3의 제조예

청색 발광 예비-도핑된 물질 BEM-3을 고체 물질, 즉 95 몰%의 TBADN을 5.0 몰%의 TBP와 혼합하여 제조하였다. 이런 혼합물을 실시예 2에서 기술된 바와 같이 가공하고, 이런 예비-도핑된 물질 일부를 도핑된 발광 층을 증착시키는데 사용하였다.

실시예 4: 예비-도핑된 발광 물질 YEM-1의 제조예

황색 발광 예비-도핑된 물질 YEM-1을 고체 물질, 즉 95 몰%의 TBADN을 5 몰%의 TBP와 혼합하여 제조하였다. 이런 혼합물을 실시예 3에서 기술된 바와 같이 가공하고, 이런 예비-도핑된 물질 일부를 도핑된 발광 층을 증착시키는데 사용하였다.

예비-도핑된 발광 물질로부터의 유기 발광 디바이스(OLED)의 제조예

하기 실시예에서, 광-전달 ITO-코팅된 유기판을 상업용 세제중에서 초음파처리하고, 탈이온수중에서 헹구고, 톨루엔 증발과정에서 탈지시키고(degrease), 강한 산화제와 접촉시켰다.

실시예 5: 유기 발광 디바이스(OLED-1A)의 제조예

a) 두께 150 ㎚의 NPB 정공-수송 층을 열 증착법에 의해 ITO상에 증착시키는 단계;

b) 두께 20 ㎚의 발광 층을 증착 소오스로부터의 BEM-1 예비-도핑된 물질을 열 증착시킴으로써 NPB 층상에 증착시키는 단계(도 3 참조);

c) 두께 37.5 ㎚의 Alq 전자-수송 층을 열 증착법에 의해 발광 층상에 증착시키는 단계; 및

d) 두께 200 ㎚의 MgAg 음극을 2개의 증착 소오스(Mg 및 Ag)로부터의 열 동시-증착법에 의해 Alq 층상에 증착시키는 단계.

상기 OLED 구조는 ITO/NPB(150)/BEM-1(t)/Alq(37.5)MgAg(200)로서 표 2에 간략하게 나타낸다.

실시예 6: 유기 발광 디바이스(OLED-1B)의 제조예

두께 25 ㎚의 발광 층을 NPB 층상에 증착시키는 것을 제외하고는, 본 실시예의 디바이스를 디바이스 OLED-1A와 동일한 공정 단계에 의해 제조하였다.

실시예 7: 유기 발광 디바이스(OLED-1)의 제조예

두께 30 ㎚의 발광 층을 NPB 층상에 증착시키는 것을 제외하고는, 본 실시예의 디바이스를 디바이스 OLED-1A와 동일한 공정 단계에 의해 제조하였다.

실시예 8: 유기 발광 디바이스(OLED-2A, OLED-2B, OLED-2C 및 OLED-2D)의 제조예

4개의 OLED를 하기의 공칭 동일한 공정 단계에 의해 연속적으로 제조하였다.

a) 두께 150 ㎚의 NPB 정공-수송 층을 열 증착법에 의해 ITO상에 증착시키는 단계;

b) 두께 20 ㎚의 발광 층을 증착 소오스로부터의 BEM-2 예비-도핑된 물질을 열 증착시킴으로써 NPB 층상에 증착시키는 단계(도 3 참조);

c) 두께 37.5 ㎚의 Alq 전자-수송 층을 열 증착법에 의해 발광 층상에 증착시키는 단계; 및

d) 두께 200 ㎚의 MgAg 음극을 2개의 증착 소오스(Mg 및 Ag)로부터의 열 동시-증착법에 의해 Alq 층상에 증착시키는 단계.

상기 OLED 구조는 ITO/NPB(150)/BEM-2(20)/Alq(37.5)MgAg(200)로서 표 3에 간략하게 나타낸다.

실시예 9: 유기 발광 디바이스(OLED-3A, OLED-3B, OLED-3C, OLED-3D, OLED-3E 및 OLED-3F)의 제조예

6개의 OLED를 하기의 공칭 동일한 공정 단계에 의해 연속적으로 제조하였다.

a) 두께 150 ㎚의 NPB 정공-수송 층을 열 증착법에 의해 ITO상에 증착시키는 단계;

b) 두께 20 ㎚의 발광 층을 증착 소오스로부터의 YEM-1 예비-도핑된 물질을 열 증착시킴으로써 NPB 층상에 증착시키는 단계(도 3 참조);

c) 두께 37.5 ㎚의 Alq 전자-수송 층을 열 증착법에 의해 발광 층상에 증착시키는 단계; 및

d) 두께 200 ㎚의 MgAg 음극을 2개의 증착 소오스(Mg 및 Ag)로부터의 열 동시-증착법에 의해 Alq 층상에 증착시키는 단계.

상기 OLED 구조는 ITO/NPB(150)/YEM-1(20)/Alq(37.5)MgAg(200)로서 표 3에 간략하게 나타낸다.

각각의 제조된 OLED에서, 음극이 양극보다 큰 음(-)의 포텐셜이도록 유도 전압을 각각의 디바이스에 적용하였다. 유도 전압을 20 ㎃/㎠의 전류 밀도를 제공하도록 조정하였다. 발광 광도를 칸델라/㎡(cd/㎡)로서 측정하였다. 발광 효율을 광도 및 전류 밀도로부터 칸델라/암페어(cd/A)로서 계산하였다. 발광의 색 좌표를 측정하여 CIE x 및 CIE y로서 나타냈다. 발광 피크의 파장을 이미션 피크(emission peak, EP)(㎚)로서 측정하였다.

전술된 OLED에 대한 시험 결과를 표 1, 2 및 3에 제시한다.

[표 1]

ITO/NPB(150)/BEM-1(20 30)/Alq(37.5)MgAg(200)								
디바이스	BEM-1의 두께(㎚)	MA/㎠	V	cd/㎡	cd/A	CIE x	CIE y	EP(㎚)
OLED-1A	20	20	7.3	585	2.92	0.145	0.214	464
OLED-1B	25	20	7.5	576	2.88	0.145	0.228	464
OLED-1C	30	20	7.5	571	2.86	0.147	0.244	464

표 1에서, 디바이스의 BEM-1 층 두께를 증가시키면, 광도가 약간 감소되고, CIE y 값이 높아지는 것으로 나타난다.

[표 2]

ITO/NPB(150)/BEM-2(20)/Alq(37.5)MgAg(200)								
디바이스	BEM-1의 두께(㎚)	MA/㎠	V	cd/㎡	cd/A	CIE x	CIE y	EP(㎚)
OLED-2A	20	20	7.6	571	2.86	0.146	0.226	464
OLED-2B	20	20	7.6	554	2.77	0.146	0.219	464
OLED-2C	20	20	7.5	5.7	2.88	0.146	0.213	464
OLED-2D	20	20	7.7	564	2.86	0.147	0.221	464

[표 3]

ITO/NPB(150)/YEM-1(20)/Alq(37.5)MgAg(200)								
디바이스	BEM-1의 두께(㎚)	MA/㎠	V	cd/㎡	cd/A	CIE x	CIE y	EP(㎚)
OLED-3A	20	20	7.6	1017	5.08	0.476	0.509	564
OLED-3B	20	20	7.4	956	4.78	0.472	0.512	564
OLED-3C	20	20	7.5	927	4.63	0.472	0.512	564
OLED-3D	20	20	7.4	896	4.48	0.477	0.508	564
OLED-3E	20	20	7.5	860	4.30	0.477	0.508	564
OLED-3F	20	20	7.5	917	4.59	0.476	0.509	564

표 2 및 3에서, 연속적으로 제조된 디바이스의 각 세트들간의 실제 재생산성을 나타낸다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 단일 증착 소오스를 사용하므로 비용이 저렴할 뿐만 아니라, 생성된 유기 발광 디바이스 사이가 견실하고, 도펀트 농도가 제어가능한 유기 발광 층을 형성할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 하나 이상의 유기 발광 호스트 물질 및 하나 이상의 발광 유기 도펀트 물질을 포함하는 증착가능한 균질 고체 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 균질 고체 혼합물을 증착시켜서 유기 발광 디바이스내에 층을 형성하는 단계를 포함하되,

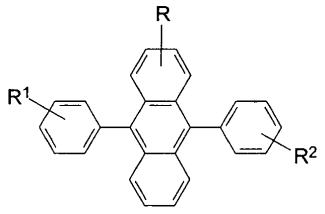
(c) 상기 유기 발광 호스트 물질이 각각 소정의 증발 온도(T)를 갖는 하나 이상의 호스트 성분, 및 각각 (T-40) ℃ 내지 (T+40) ℃의 증발 온도를 갖는 하나 이상의 유기 발광 도펀트 물질을 포함하는,

예비-도핑된 유기 발광 물질을 증착시켜서 유기 발광 디바이스내에 층을 형성하는 방법.

청구항 2.

하나 이상의 유기 발광 호스트 물질이 하기 화학식 1의 화합물인, 제 1 항에 따른 예비-도핑된 유기 발광 물질:

화학식 1



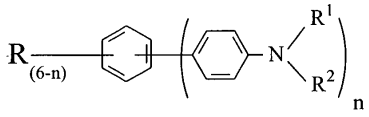
상기 식에서,

R, R^1 및 R^2 는 각각 개별적으로 수소; 탄소수 1 내지 24의 알킬; 탄소수 1 내지 24의 알콕시; 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 탄소수 4 내지 12의 융합된 아릴 그룹; 불소, 염소, 브롬; 또는 시아노 그룹이다.

청구항 3.

하나 이상의 유기 발광 호스트 물질이 하기 화학식 2의 화합물인, 제 1 항에 따른 예비-도핑된 유기 발광 물질:

화학식 2



상기 식에서,

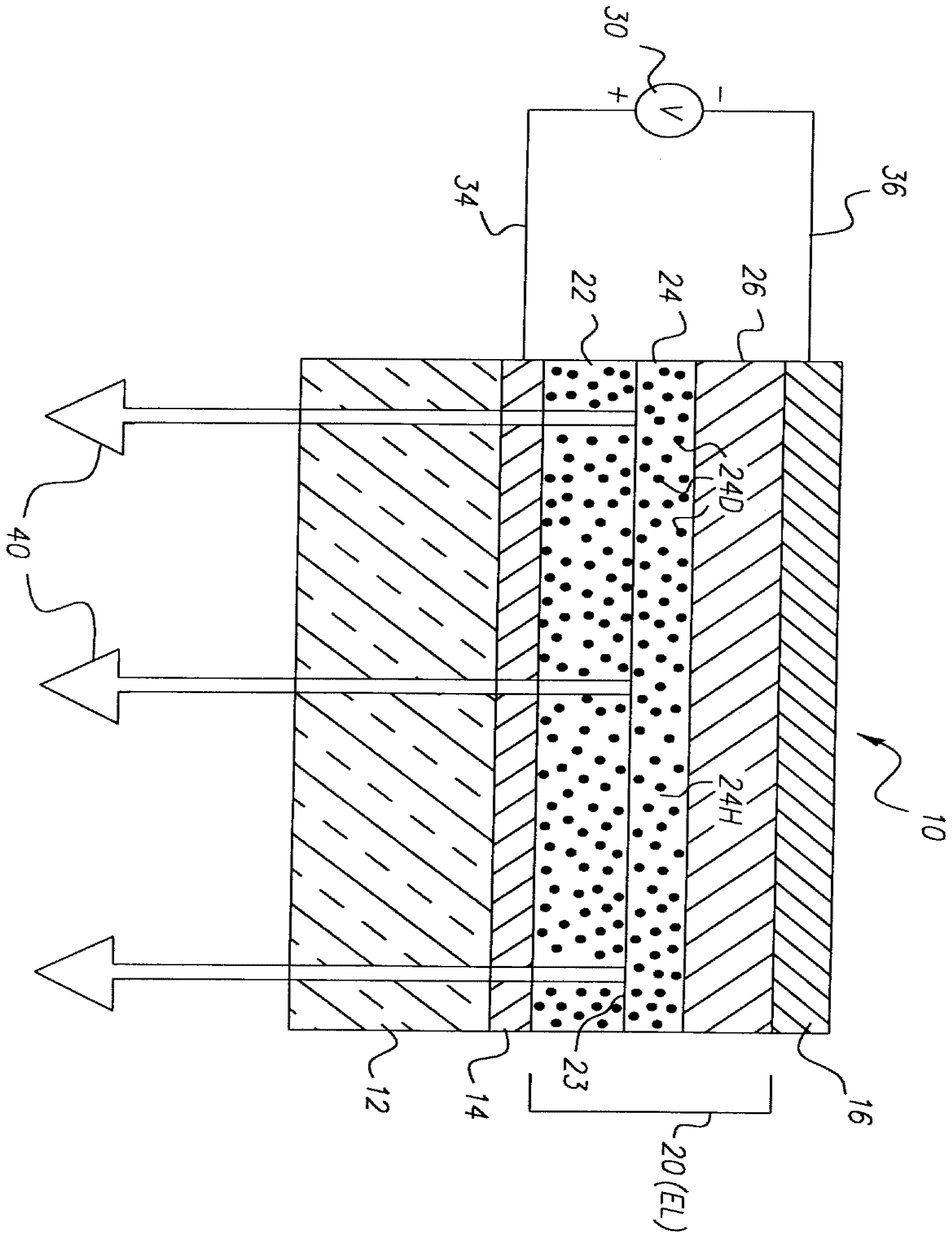
n은 1 내지 6이고,

R^1 및 R^2 는 개별적으로 탄소수 5 내지 20의 아릴 또는 치환된 아릴; 탄소수 5 내지 24의 헤테로아릴 또는 치환된 헤테로아릴; 또는 탄소수 4 내지 12의 융합된 아릴 그룹이고,

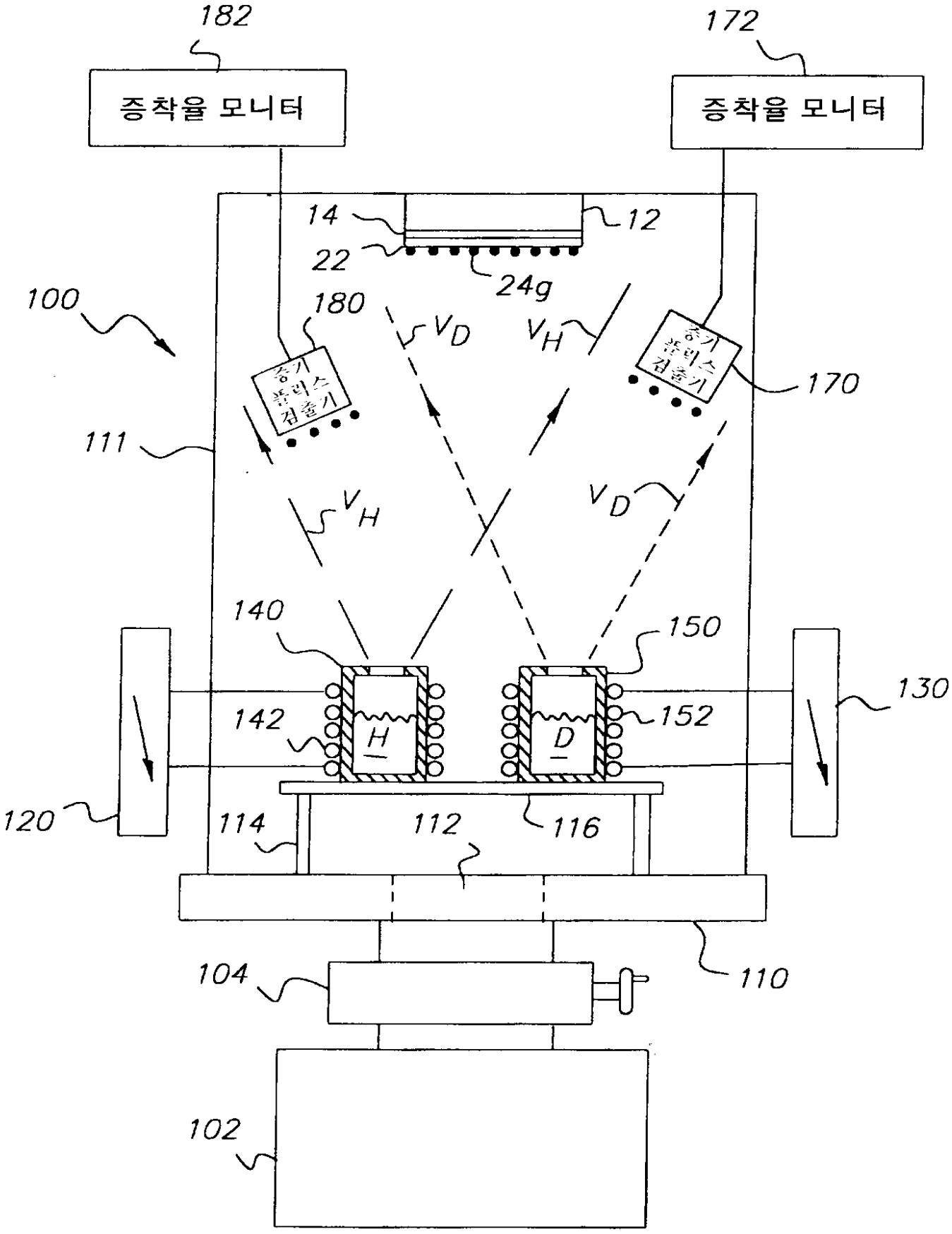
R은 수소 및 탄소수 1 내지 24의 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

도면

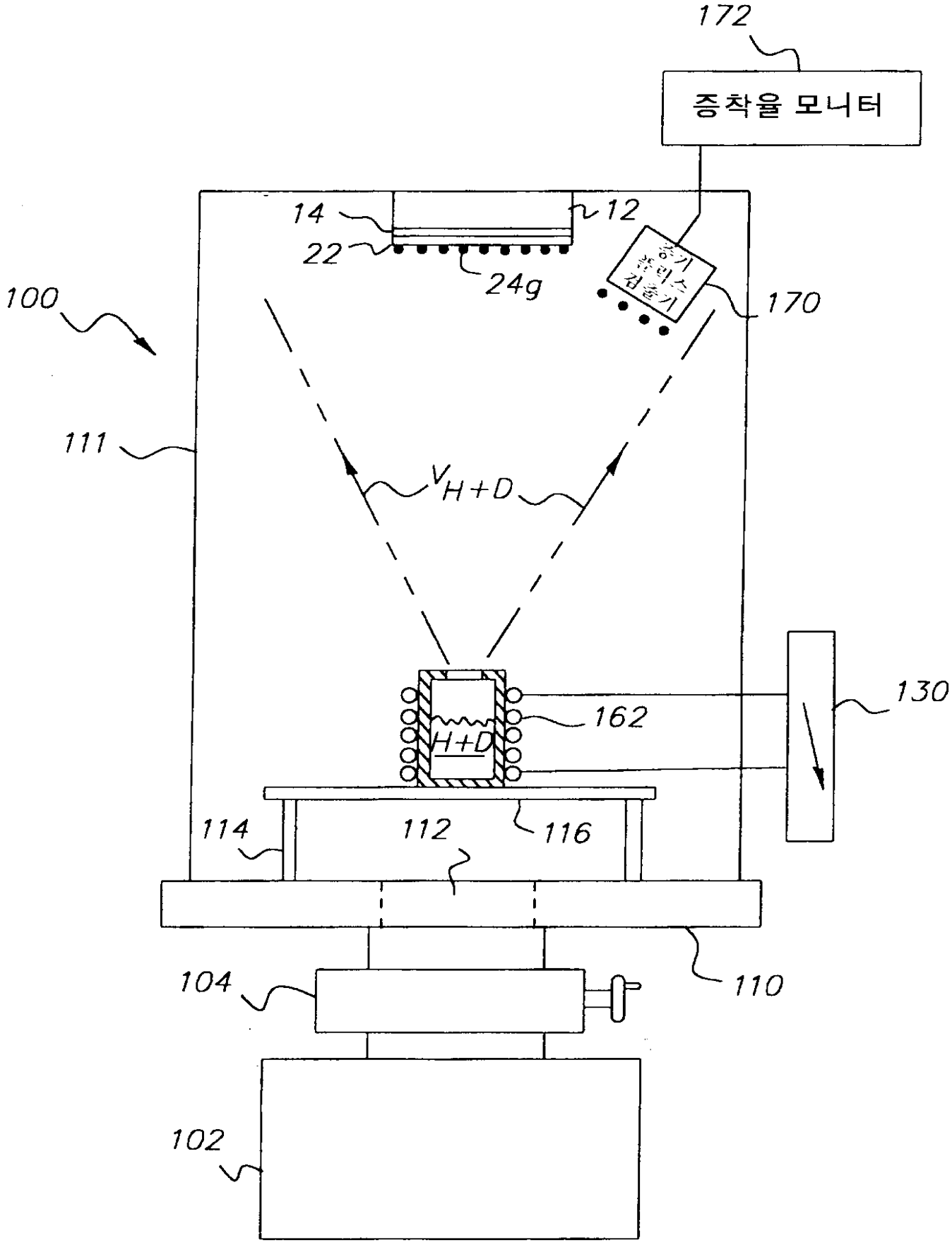
도면 1



도면 2


182
증착율 모니터
172
증착율 모니터
14
12
22
24g
100
180
V_D
V_H
증기 분자 검출기
170
111
V_H
V_D
140
150
130
142
H
D
152
120
114
112
116
110
104
102

도면 3


172
증착율 모니터
14
12
22
24g
100
170
111
V_{H+D}
130
162
H+D
114
112
116
110
104
102

专利名称(译)	使用预掺杂材料制造有机发光器件的方法		
公开(公告)号	KR1020010105298A	公开(公告)日	2001-11-28
申请号	KR1020010027480	申请日	2001-05-19
[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	SHI JIANMIN		
发明人	SHI,JIANMIN		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/06 C23C14/12 C23C14/24 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0008 H01L51/002 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L2251/308		
代理人(译)	KIM, CHANG SE 张居正，KU SEONG		
优先权	09/574532 2000-05-19 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及在有机发光器件内形成层的方法，其蒸发提供能够蒸发的均匀固体混合物的步骤和在有机发光器件内形成层的步骤，均匀固体混合物被蒸发，至少包括一种有机发光主体材料和至少一种辐射有机掺杂剂材料。