



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월13일
(11) 등록번호 10-1182700
(24) 등록일자 2012년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7014085
(22) 출원일자(국제) 2006년11월30일
심사청구일자 2011년07월25일
(85) 번역문제출일자 2008년06월12일
(65) 공개번호 10-2008-0085137
(43) 공개일자 2008년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/045829
(87) 국제공개번호 WO 2007/070257
국제공개일자 2007년06월21일
(30) 우선권주장
11/302,884 2005년12월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP1308494 A
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
글로벌 오엘이디 테크놀로지 엘엘씨
미국 버지니아 20171 헌던 스위트 330 13873 파크
센터 로드
(72) 발명자
콘다코브 데니스 유리에비치
미국 뉴욕주 14476 켄달 노르웨이 하이츠 17125
로이스터 토미 리 주니어
미국 뉴욕주 14625 로체스터 위더스폰 레인 36
브라운 크리스토퍼 타일러
미국 뉴욕주 14620 로체스터 크로스맨 테라스 240
(74) 대리인
김용인, 박영복

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 전자발광 호스트 물질

(57) 요약

OLED 디바이스는, 캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 1 알루미늄 또는 갈륨 착체를 포함하는 호스트 및 인광 이미터를 함유하는 발광 층을 갖고, 여기서, 페녹시 리간드가 아민으로 치환되거나, 또는 상기 캐소드 상의 상기 발광 층에 인접하게, 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 2 알루미늄 또는 갈륨 착체를 함유하는 층이 추가로 존재한다.

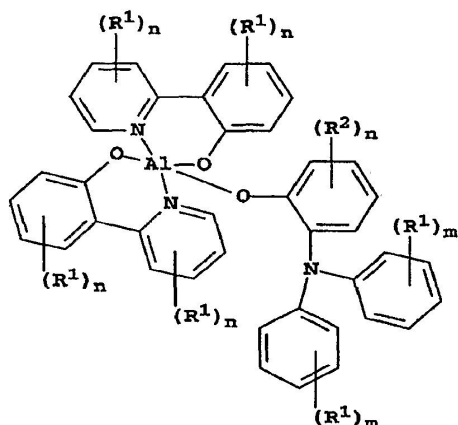
특허청구의 범위

청구항 1

캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 제 1 알루미늄 또는 갈륨 착체를 포함하는 호스트 및 인광 이미터를 함유하는 발광 층을 갖고,

상기 제 1 착체가 하기 화학식 II로 표시되는 OLED 디바이스:

화학식 II



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되고, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

m 은 0 내지 5이고,

여기서, 상기 캐소드 면 상의 상기 발광 층에 인접하게, 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 2 알루미늄 또는 갈륨 착체를 함유하는 층이 추가로 존재하는 OLED 디바이스.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 착체들이 동일한 화합물인 OLED 디바이스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 발광 층이 이리듐-함유 인광 이미지를 함유하는 OLED 디바이스.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

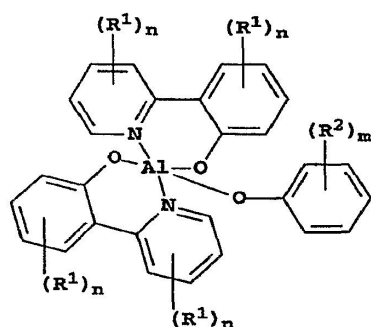
삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 착체가 하기 화학식 I로 표시되는 OLED 디바이스:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

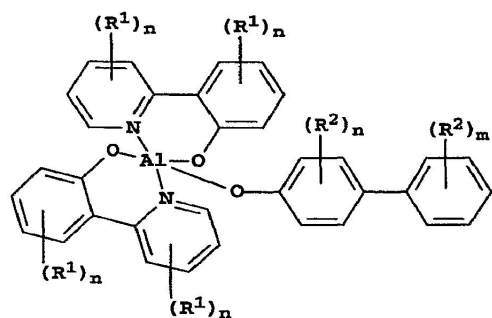
m 은 0 내지 5이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 착체가 하기 화학식 III으로 표시되는 OLED 디바이스:

화학식 III



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

m 은 0 내지 5이다.

청구항 11

캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 아민으로 치환된 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 1 알루미늄 또는 갈륨 착체를 포함하는 호스트 및 인광 이미터를 함유하는 발광 층을 갖는 OLED 디바이스.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 발광 층이 이리듐-함유 인광 이미터를 함유하는 OLED 디바이스.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

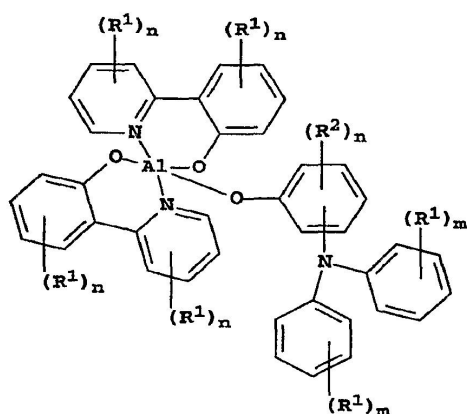
상기 아민이 피리딘, 피롤 및 인돌 기를 포함하는 것들로부터 선택되는 OLED 디바이스.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 착체가 하기 화학식 IV로 표시되는 OLED 디바이스:

화학식 IV



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

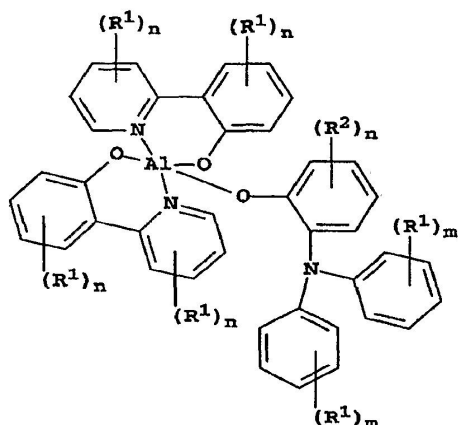
m 은 독립적으로 0 내지 5이다.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 제 1 착체가 하기 화학식 II로 표시되는 OLED 디바이스:

화학식 II



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로겐, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

m 은 독립적으로 0 내지 5이다.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

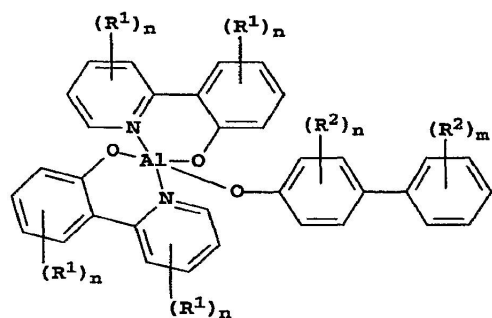
상기 캐소드 면 상의 발광 층에 인접하게, 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 2 알루미늄 또는 갈륨 착체를 함유하는 층이 추가로 존재하는 OLED 디바이스.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 제 2 착체가 하기 화학식 III으로 표시되는 OLED 디바이스:

화학식 III



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로겐, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

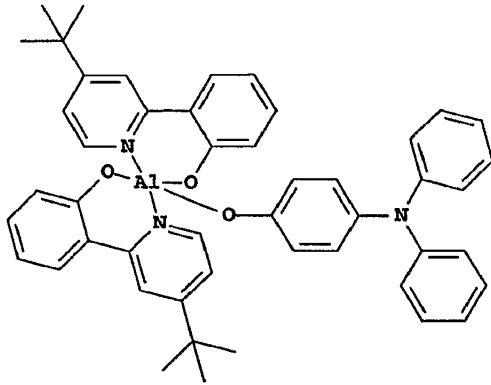
n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

m 은 0 내지 5이다.

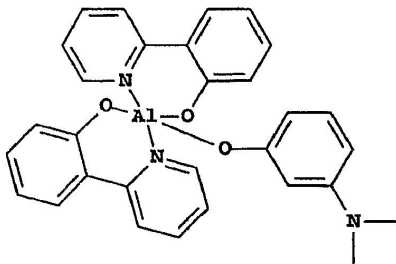
청구항 18

제 11 항에 있어서,

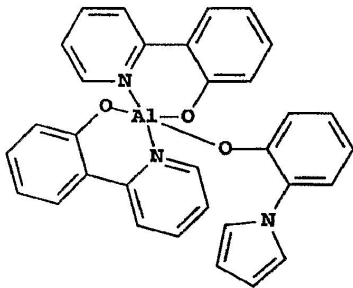
상기 제 1 착체가 하기 화합물들 중 하나 이상을 포함하는 OLED 디바이스:



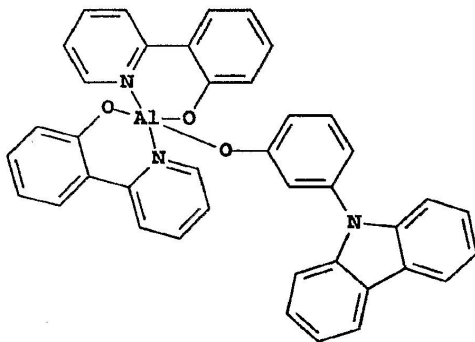
Inv-6



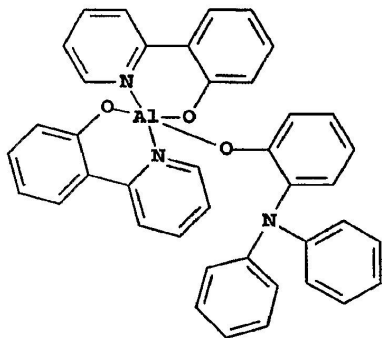
Inv-10



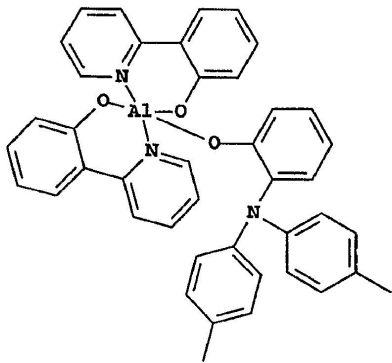
Inv-11



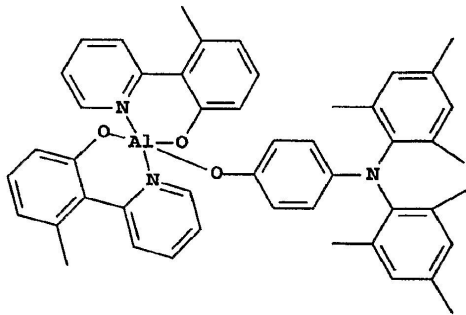
Inv-12



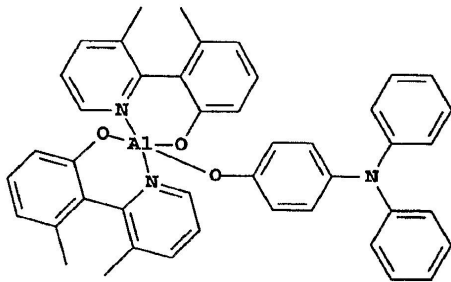
Inv-13



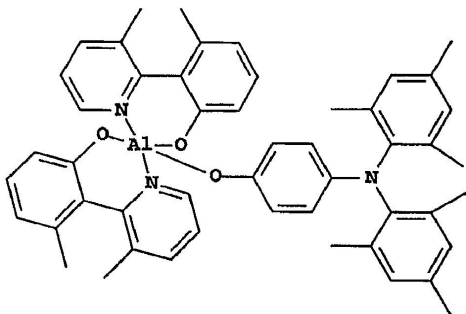
Inv-14



Inv-15



Inv-16

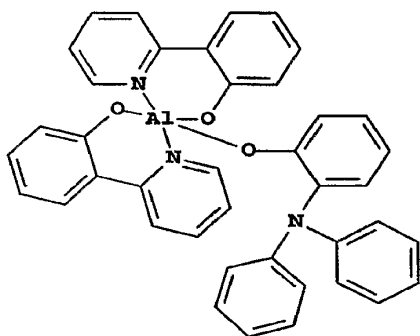


Inv-17

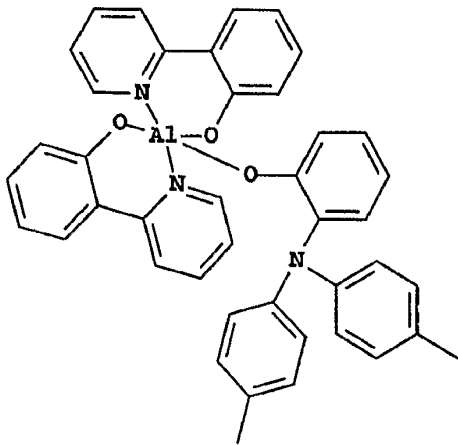
청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 착체가 하기 화합물들 중 하나 이상을 포함하는 OLED 디바이스:



Inv-13



Inv-14

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 인광 이미터 및 특정한 알루미늄 또는 갈륨 착체 호스트를 포함하는 발광 층을 함유하는 유기 전자 발광(EL) 디바이스에 관한 것이다. 더 특히는, 본 발명은 효율적이고 낮은 전압 인광 EL 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전자발광(EL) 디바이스가 20여년에 걸쳐 공지되어 왔으나, 이들의 성능 한계는 다수의 바람직한 용도에 장애가 되어 왔다. 가장 간단한 형태에서, 유기 EL 디바이스는 정공-주입용 애노드, 전자-주입용 캐소드, 및 이들 전극 사이에 끼워져 발광을 생성시키는 전하 재결합을 지지하는 유기 매질로 이루어진다. 이들 디바이스는 또한 유기 발광 다이오드 또는 OLED로서 통상적으로 지칭된다. 대표적인 초기 유기 EL 디바이스는 1965년 3월 9일자로 허여된 거니(Gurnee) 등의 US 3,172,862 호; 1965년 3월 9일자로 허여된 거니의 US 3,173,050 호; 드레스너(Dresner)의 문헌 ["Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, Vol. 30, pp. 322-334, 1969]; 및 1973년 1월 9일자로 허여된 드레스너의 US 3,710,167 호에 개시되어 있다. 통상 다환상 방향족 탄화수소로 이루어진 이들 디바이스 내의 유기 층은 매우 두꺼웠다(1 μm 보다 훨씬 더 두꺼움). 결과적으로, 작동 전압이 매우 높았다(종종 100 V보다 큼).

[0003] 더 최근의 유기 EL 디바이스는 애노드와 캐소드 사이의 매우 얇은 층(예컨대, 1.0 μm 미만)으로 이루어진 유기 EL 소자를 포함한다. 여기서, 용어 "유기 EL 소자"는 애노드와 캐소드 전극들 사이의 층들을 포괄한다. 두께를 감소시키면 유기 층의 저항이 저하되고, 훨씬 더 낮은 전압에서 디바이스가 작동될 수 있었다. US 4,356,429 호에 기재된 기본적인 2층 EL 디바이스 구조체에서, 애노드에 인접한 EL 소자의 한 유기 층은 정공을 수송하도록 특별히 선택되고, 따라서 정공-수송 층으로서 지칭되며, 다른 유기 층은 전자를 수송하도록 특별히 선택되어서 전자-수송 층으로서 지칭된다. 주입된 정공과 전자가 유기 EL 소자 내에서 재결합하면 효율적인 전자발광이 생성된다.

[0004] 탕(C. Tang) 등의 문헌 [*J. Applied Physics*, Vol. 65, Pages 3610-3616, 1989]에 개시된 것과 같이, 정공-수송 층과 전자-수송 층 사이에 유기 발광 층(LEL)을 함유하는 3층 유기 EL 디바이스가 또한 제안된 바 있다. 발광 층은 통상적으로 게스트 물질로 도핑된 호스트 물질로 이루어진다. 또한, 정공-주입 층(HIL), 정공-수송 층(HTL), 발광 층(LEL) 및 전자-수송/주입 층(ETL)을 포함하는 4층 EL 소자가 US 4,769,292 호에 제안된 바 있다. 이들 구조체는 개선된 디바이스 효율을 나타내었다.

[0005] OLED 디바이스에 유용한 것으로 기재된 다수의 발광 물질은 형광성에 의해 이들의 여기된 단일항 상태에서부터 광을 방출한다. OLED 디바이스에 생성된 여기자(exciton)가 이들의 에너지를 도판트의 여기 상태로 전달할 때 여기된 단일항 상태가 생성될 수 있다. 그러나, 일반적으로 EL 디바이스에서 생성된 여기자의 25%만이 단일항 여기자인 것으로 생각된다. 나머지 여기자는 삼중항인데, 이는 이들의 에너지를 쉽게 도판트의 단일항 여기 상태

로 전달할 수 없다. 여기자의 75%가 발광 과정에 사용되지 않기 때문에, 이로 인해 효율이 크게 손실된다.

[0006] 삼중항 여기자는 도판트가 에너지 면에서 충분히 낮은 삼중항 여기 상태를 갖는 경우 그들의 에너지를 도판트로 전달할 수 있다. 도판트의 삼중항 상태가 발광성이면, 이는 인광에 의해 발광할 수 있다. 다수의 경우, 단일항 여기자는 또한 이들의 에너지를 동일한 도판트의 최저 단일항 여기 상태로 전달할 수 있다. 단일항 여기 상태는 종종 시스템간 혼성 과정에 의해 발광성 삼중항 여기 상태로 이완될 수 있다. 따라서, 호스트 및 도판트의 적절한 선택에 의해 OLED 디바이스에서 생성된 단일항 및 삼중항 여기자로부터 에너지를 수집하고 매우 효율적인 인광성 발광을 생성시킬 수 있다.

[0007] 발광 층은 전형적으로 호스트 물질 및 도판트로 구성된다. 알루미늄 착체는 인광 디바이스에서 호스트 물질로서 사용하기 위한 통상적인 물질은 아니다. 그러나, 특정 전자-수송 물질과 조합되어 이들을 사용하는 것이 US 2004/0124769 호에 기재되어 있다. 전반적인 발광 층으로서의 알루미늄 착체의 예가 또한 JP 200357588 호에 개시되어 있다.

[0008] LEL과 ETL 사이에 위치하는 정공-차단 층(HBL)은 종종 정공을 LEL로 제한하고, 여기자 또는 전자-정공 조합 중심을 발광 층으로 제한하는 것을 돕는데 유용하다. 정공-차단 물질의 일례로는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III)(BaIQ)가 있으며; 다른 알루미늄 화합물들은 US 2005/0019605 호에 개시되어 있다.

[0009] 이들 발전에도 불구하고, 개선된 효율 및 낮은 구동 전압을 갖는 전자발광 디바이스에서 삼중항 호스트 및 정공-차단 물질로서 기능하는 신규 착체에 대한 요구가 있다.

[0010] 발명의 개요

[0011] 본 발명은, 캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 1 알루미늄 또는 갈륨 착체를 포함하는 호스트 및 인광 이미터를 함유하는 발광 층을 갖고, 여기서 페녹시 리간드가 아민으로 치환되거나, 또는 상기 캐소드 상의 상기 발광 층에 인접하게 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 2 알루미늄 또는 갈륨 착체를 함유하는 층이 추가로 존재하는 OLED 디바이스를 제공한다.

[0012] 본 발명의 디바이스는 개선된 휘도 효율 및/또는 낮은 구동 전압을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

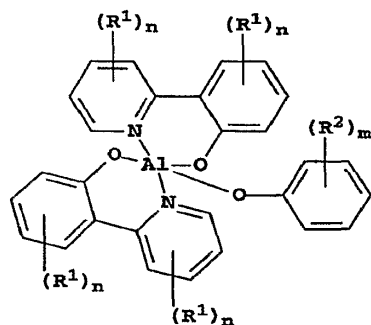
[0026] 실시양태 A

[0027] 본 발명은, 캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 1 알루미늄 또는 갈륨 착체를 포함하는 호스트 및 인광 이미터를 함유하는 발광 층을 갖고, 상기 캐소드 상의 상기 발광 층에 인접하게, 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 2 알루미늄 또는 갈륨 착체를 함유하는 층이 추가로 존재하는 OLED 디바이스를 제공한다.

[0028] 한 실시양태에서, 제 1 착체는 알루미늄 착체이다. 또한, 동일한 화합물인 제 1 및 제 2 착체들이 가능하다. 발광 층 내의 이미터는 이리듐 인광 이미터일 수 있다.

[0029] 적합하게는, 제 1 착체는 하기 화학식 I로 표시된다:

화학식 I



[0030]

[0031]

상기 식에서,

[0032]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0033]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0034]

m 은 0 내지 5이다.

[0035]

바람직한 실시양태에서, R^2 는 페닐 또는 아릴 아민 기이다.

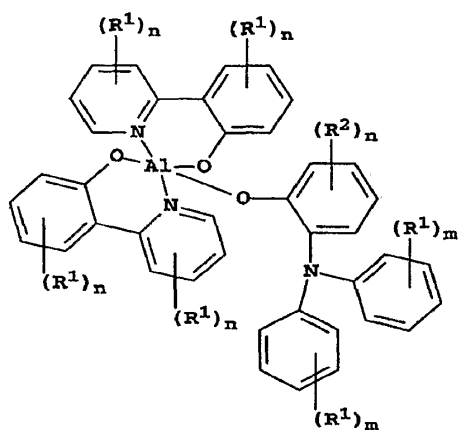
[0036]

페록시피리딘 리간드들은 다양한 퀴놀레이트, 예컨대 Alq 및 BALq에서의 것보다 높은 삼중항 에너지를 갖는다. 치환기들, 특히 리간드의 페놀과 피리딘 고리들 사이의 결합의 비틀림(twisting)을 유도하는 오쏘 치환기들을 배치시킴으로써 더욱더 높은 삼중항 에너지가 달성될 수 있다.

[0037]

다른 실시양태에서, 제 1 착체는 하기 화학식 II로 표시된다:

화학식 II



[0038]

[0039]

상기 식에서,

[0040]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0041]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

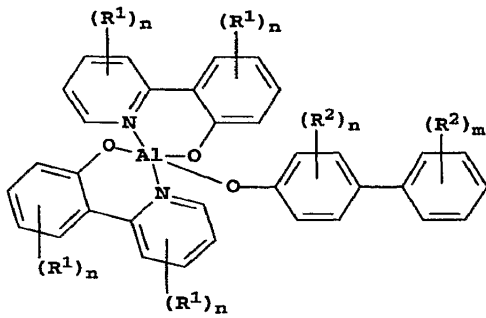
[0042]

m 은 독립적으로 0 내지 5이다.

[0043]

다른 실시양태에서, 제 1 착체는 하기 화학식 III으로 표시된다:

화학식 III



[0044]

[0045]

상기 식에서,

[0046]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0047]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0048]

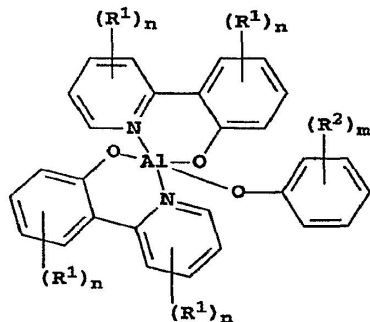
m 은 0 내지 5이다.

[0049]

바람직한 실시양태에서, 제 2 착체는 하기 화학식 I로 표시된다:

[0050]

화학식 I



[0051]

[0052]

상기 식에서,

[0053]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0054]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0055]

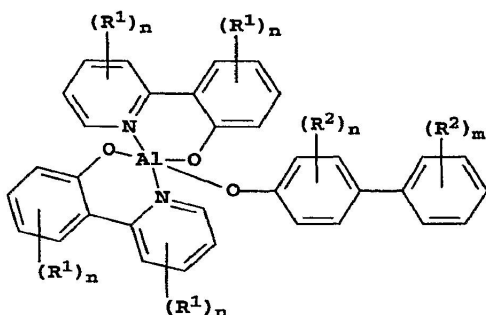
m 은 0 내지 5이다.

[0056]

다른 바람직한 실시양태에서, 제 2 착체는 하기 화학식 III으로 표시된다:

[0057]

화학식 III



[0058]

[0059]

상기 식에서,

[0060]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로겐, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0061]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0062]

m 은 0 내지 5이다.

[0063]

실시양태 B

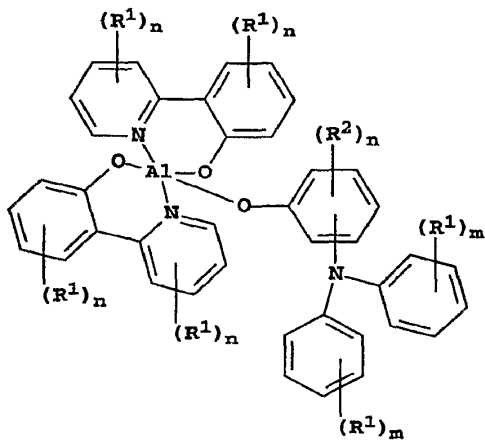
[0064]

다른 실시양태에서, OLED 디바이스는 캐소드 및 애노드를 포함하고, 그 사이에 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 아민으로 치환된 하나 이상의 폐록시 리간드를 함유하는 제 1 알루미늄 또는 갈륨 착체를 포함하는 호스트 및 인광 이미터를 함유하는 발광 층을 갖는다. 발광 층 내의 이미터는 이리듐 인광 이미터일 수 있다. 적합하게는, 아민은 피리딘, 피롤 및 인돌로부터 선택된다.

[0065]

한 실시양태에서, 제 1 착체는 하기 화학식 IV로 표시된다:

화학식 IV



[0066]

[0067]

상기 식에서,

[0068]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로겐, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0069]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0070]

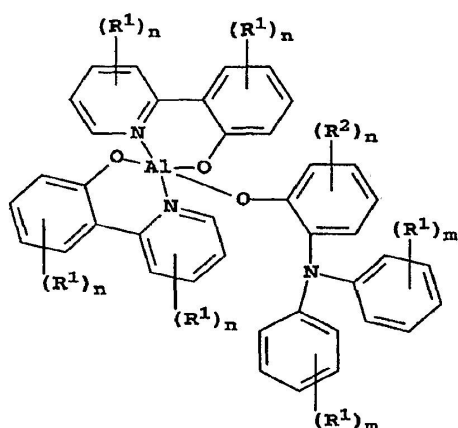
m 은 독립적으로 0 내지 5이다.

[0071]

바람직한 실시양태에서, 제 1 착체는 하기 화학식 II로 표시된다:

[0072]

화학식 II



[0073]

[0074]

상기 식에서,

[0075]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0076]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0077]

m 은 독립적으로 0 내지 5이다.

[0078]

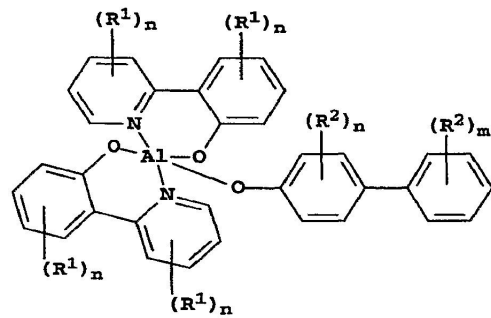
더 바람직한 실시양태에서, 캐소드 상의 발광 층에 인접하게, 하나 이상의 2-(2-하이드록시페닐)피리딘 리간드 및 하나 이상의 페녹시 리간드를 함유하는 제 2 알루미늄 또는 갈륨 착체를 함유하는 층이 추가로 존재한다.

[0079]

제 2 착체는 하기 화학식 III으로 표시될 수 있다:

[0080]

화학식 III



[0081]

상기 식에서,

[0082]

R^1 및 R^2 는 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 아릴 아민, 알킬 아민 및 사이아노 기로부터 선택되며, 상기 기들은 함께 연결되어 융합 고리를 형성할 수 있고;

[0084]

n 은 독립적으로 0 내지 4이고;

[0085]

m 은 0 내지 5이다.

[0086]

본 발명의 실시양태들은 작동 효율, 더 높은 휘도, 칼라 색조, 낮은 구동 전압 및 개선된 작동 안정성과 같은 유리한 특징들을 제공할 수 있다. 백색 광의 방출에 유용한 것을 비롯하여 본 발명에 유용한 유기금속 화합물의 실시양태들은 광범위한 색조를 (직접적으로 또는 다색 디스플레이를 제공하기 위한 필터를 통해) 제공할 수 있다.

[0087]

달리 구체적으로 지적되지 않는 한, 용어 "치환된" 또는 "치환기"의 사용은 수소 이외의 임의의 기 또는 원자를 의미한다. 또한, 용어 "기"가 사용되는 경우, 치환기가 치환 가능한 수소를 함유할 때에는, 치환기가 디바이스 용도에 필요한 특성을 파괴하지 않는 한, 치환되지 않은 형태뿐만 아니라 본원에서 언급된 임의의 치환기 또는 치환기들로 추가로 치환된 형태도 포괄하고자 한다. 적합하게는, 치환기는 할로젠일 수 있거나, 또는 탄소, 규소, 산소, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 붕소 원자에 의해 분자의 나머지에 결합될 수 있다. 치환기는 예컨대 클로로, 브로모 또는 플루오로와 같은 할로젠; 나이트로; 하이드록실; 사이아노; 카복실; 또는 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, *t*-부틸, 3-(2,4-다이-*t*-펜틸페녹시)프로필 및 테트라데실과 같은 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 알킬을 비롯한 알킬; 에틸렌, 2-부텐과 같은 알켄일; 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 2-메톡시에톡시, *s*-부톡시, 헥실옥시, 2-에틸헥실옥시, 테트라데실옥시, 2-(2,4-다이-*t*-펜틸페녹시)에톡시 및 2-도데실옥시에톡시와 같은 알콕시; 페닐, 4-*t*-부틸페닐, 2,4,6-트라이메틸페닐, 나프틸과 같은 아릴; 페녹시, 2-메틸페녹시, 알파- 또는 베타-나프틸옥시 및 4-톨릴옥시와 같은 아릴옥시; 아세트아미도, 벤즈아미도, 부티르아미도, 테트라데칸아미도, 알파-(2,4-다이-*t*-펜틸-페녹시)아세트아미도, 알파-(2,4-다이-*t*-펜틸페녹시)부티르아미도, 알파-(3-펜타데실페녹시)-헥산아미도, 알파-(4-하이드록시-3-*t*-부틸페녹시)-테트라데칸아미도, 2-옥소-피롤리딘-1-일, 2-옥소-5-테트라데실피롤리딘-1-일, *N*-메틸테트라데칸아미도, *N*-석신아미도, *N*-프탈아미도, 2,5-다이옥소-1-옥사졸리딘일, 3-도데실-2,5-다이옥소-1-이미다졸릴 및 *N*-아세틸-*N*-도데실아미노, 에톡시카본일아미노, 페녹시카본일아미노, 벤질옥시카본일아미노, 헥사데실옥시카본일아미노, 2,4-다이-*t*-부틸페녹시카본일아미노, 페닐카본일아미노, 2,5-(다이-*t*-펜틸페닐)카본일아미노, *p*-도데실-페닐카본일아미노, *p*-톨릴카본일아미노, *N*-메틸유레이도,

N,N-다이메틸유레이도, N-메틸-N-도데실유레이도, N-헥사데실유레이도, N,N-다이옥타데실유레이도, N,N-다이옥틸-N'-에틸유레이도, N-페닐유레이도, N,N-다이페닐유레이도, N-페닐-N-p-톨릴유레이도, N-(m-헥사데실페닐)유레이도, N,N-(2,5-다이-t-펜틸페닐)-N'-에틸유레이도 및 t-뷰틸카본아미도와 같은 카본아미도; 메틸설포아미도, 벤젠설포아미도, p-톨릴설포아미도, p-도데실벤젠설포아미도, N-메틸테트라데실설포아미도, N,N-다이프로필설포아미도 및 헥사데실설포아미도와 같은 설포아미도; N-메틸설팜오일, N-에틸설팜오일, N,N-다이프로필설팜오일, N-헥사데실설팜오일, N,N-다이메틸설팜오일, N-[3-(도데실옥시)프로필]설팜오일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]설팜오일, N-메틸-N-테트라데실설팜오일 및 N-도데실설팜오일과 같은 설팜오일; N-메틸카밤오일, N,N-다이뷰틸카밤오일, N-옥타데실카밤오일, N-[4-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)뷰틸]카밤오일, N-메틸-N-테트라데실카밤오일 및 N,N-다이옥틸카밤오일과 같은 카밤오일; 아세틸, (2,4-다이-t-아밀페녹시)아세틸, 페녹시카본일, p-도데실옥시페녹시카본일, 메톡시카본일, 테트라데실옥시카본일, 에톡시카본일, 벤질옥시카본일, 3-펜타데실옥시카본일 및 도데실옥시카본일과 같은 아실; 메톡시설포닐, 옥틸옥시설포닐, 테트라데실옥시설포닐, 2-에틸헥실옥시설포닐, 페녹시설포닐, 2,4-다이-t-펜틸페녹시설포닐, 메틸설포닐, 옥틸설포닐, 2-에틸헥실설포닐, 도데실설포닐, 헥사데실설포닐, 페닐설포닐, 4-노닐페닐설포닐 및 p-톨릴설포닐과 같은 설포닐; 도데실설포닐옥시 및 헥사데실설포닐옥시와 같은 설포닐옥시; 메틸섯일, 옥틸섯일, 2-에틸헥실섯일, 도데실섯일, 헥사데실섯일, 페닐섯일, 4-노닐페닐섯일 및 p-톨릴섯일과 같은 섯일; 에틸싸이오, 옥틸싸이오, 벤질싸이오, 테트라데실싸이오, 2-(2,4-다이-t-펜틸페녹시)에틸싸이오, 페닐싸이오, 2-뷰톡시-5-t-옥틸페닐싸이오 및 p-톨릴싸이오와 같은 싸이오; 아세틸옥시, 벤조일옥시, 옥타데칸오일옥시, p-도데실아미도벤조일옥시, N-페닐카밤오일옥시, N-에틸카밤오일옥시 및 사이클로헥실카본일옥시와 같은 아실옥시; 페닐아닐리노, 2-클로로아닐리노, 다이에틸아민, 도데실아민과 같은 아민; 1-(N-페닐이미도)에틸, N-석신이미도 또는 3-벤질하이드란토인일과 같은 이미노; 다이메틸포스페이트 및 에틸뷰틸포스페이트와 같은 포스페이트; 다이에틸 및 다이헥실포스파이트와 같은 포스파이트; 피리딜, 싸이엔일, 퓨릴, 아졸일, 싸이아졸일, 옥사졸일, 이미다졸일, 피라졸일, 피라진일, 피리미딘일, 피롤리디논일, 퀴놀린일, 아이소퀴놀린일, 2-퓨릴, 2-싸이엔일, 2-벤즈이미다졸릴옥시 또는 2-벤조싸이아졸릴과 같은, 각각 치환될 수 있고 탄소 원자 및 산소, 질소, 황 또는 인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 이루어진 3 내지 7원 헤테로사이클릭 고리를 함유하는 헤테로사이클릭 기, 헤테로사이클릭 옥시 기 또는 헤테로사이클릭 싸이오 기; 트라이에틸암모늄과 같은 4급 암모늄; 트라이페닐포스포늄과 같은 4급 포스포늄; 및 트라이메틸실릴옥시와 같은 실릴옥시로 치환될 수 있는 기일 수 있다.

[0088] 필요한 경우, 치환기 그 자체는 기재된 치환기로 1회 이상 추가로 치환될 수 있다. 사용되는 특정 치환기는 구체적인 용도에 요구되는 바람직한 특성을 달성하도록 당해 분야의 숙련자에 의해 선택될 수 있으며, 예를 들어 전자-끌기 기, 전자-공여 기 및 입체 기를 포함할 수 있다. 분자가 둘 이상의 치환기를 가질 수 있는 경우에는, 달리 제공되지 않는 한 치환기가 함께 연결되어 융합된 고리와 같은 고리를 형성할 수 있다. 일반적으로, 상기 기 및 이들의 치환기는 48개 이하, 전형적으로는 1 내지 36개, 통상 24개 미만의 탄소 원자를 갖는 것을 포함할 수 있으나, 선택되는 특정 치환기에 따라 더 많은 수의 탄소 원자도 가능하다.

[0089] 본 발명의 목적을 위해, 헤테로사이클릭 고리의 정의에는 배위 결합을 포함하는 고리가 또한 포함된다. 배위 결합의 정의는 문헌 [Grant & Hackh's Chemical Dictionary, page 91]에서 찾을 수 있다. 본질적으로, 배위 결합은 전자-풍부 원자(예: O 또는 N)가 전자-부족 원자(예: Al 또는 B)에 전자 쌍을 공여하는 경우 형성된다.

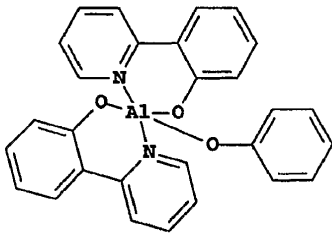
[0090] 특정 기가 전자 공여성인지 전자 수용성인지를 결정하는 것은 당해 분야의 기술에 속하는 것이다. 전자 공여 및 수용 특성의 가장 통상적인 척도는 해멧(Hammett) σ 값에 의한 것이다. 수소는 0의 해멧 σ 값을 갖는 반면, 전자 공여 기는 음의 해멧 σ 값을 갖고, 전자 수용 기는 양의 해멧 σ 값을 갖는다. 본원에 참고로 인용된 문헌 [Lange's handbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134 to 3-138]에서는 다수의 통상적으로 사용되는 기의 해멧 σ 값을 기재하고 있다. 해멧 σ 값은 페닐 고리 치환에 기초하여 부여되지만, 이들은 전자 공여 및 수용 기를 정성적으로 선택하는 실제적인 지침을 제공한다.

[0091] 적합한 전자 공여 기는 -R', -OR' 및 -NR'(R'')으로부터 선택될 수 있되, R'은 6개 이하의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소이고, R''은 수소 또는 R'이다. 전자 공여 기의 구체적인 예는 메틸, 에틸, 페닐, 메톡시, 에톡시, 페녹시, -N(CH₃)₂, -N(CH₂CH₃)₂, -NHCH₃, -N(C₆H₅)₂, -N(CH₃)(C₆H₅) 및 -NHC₆H₅를 포함한다.

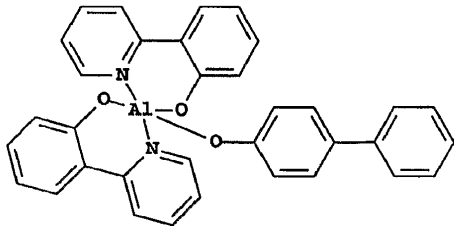
[0092] 적합한 전자 수용 기는 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 사이아노, α -할로알킬, α -할로알콕시, 아미도, 섯일, 카본일, 카본일옥시 및 옥시카본일 치환기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 구체적인 예로는 -CN, -F, -CF₃, -OCF₃, -CONHC₆H₅, -SO₂C₆H₅, -COC₆H₅, -CO₂C₆H₅ 및 -OCOC₆H₅가 포함된다.

[0093] 달리 특정화되지 않는다면, 물질에 대한 용어 "백분율" 또는 "퍼센트" 또는 기호 "%"는 존재하는 층 내의 물질의 부피 %를 나타낸다.

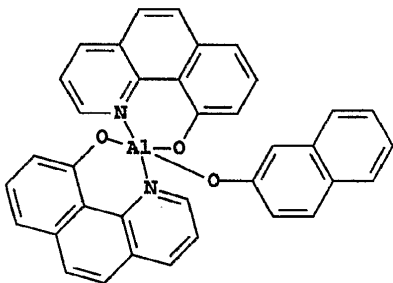
[0094] 본 발명에 유용한 화합물은 다음과 같다:



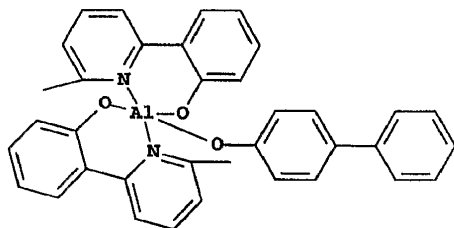
Inv-1



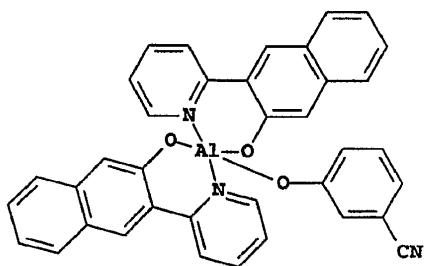
Inv-2



Inv-3

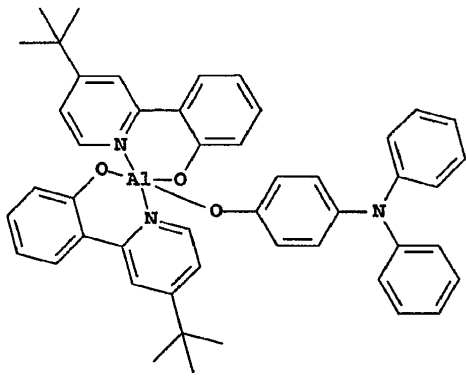


Inv-4

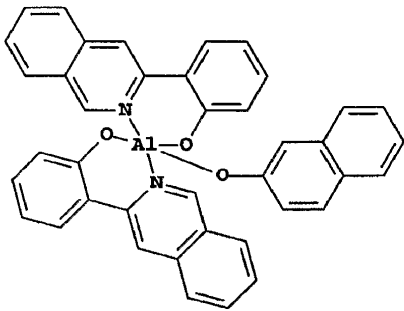


Inv-5

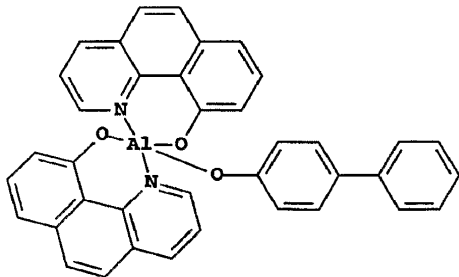
[0095]



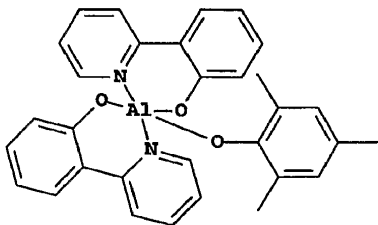
Inv-6



Inv-7

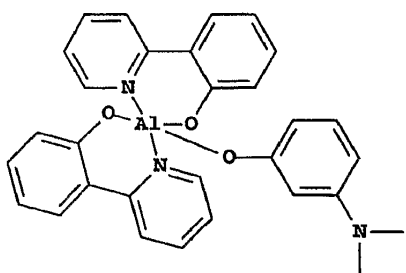


Inv-8

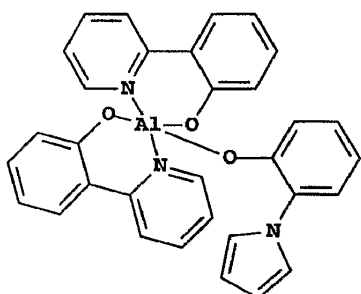


Inv-9

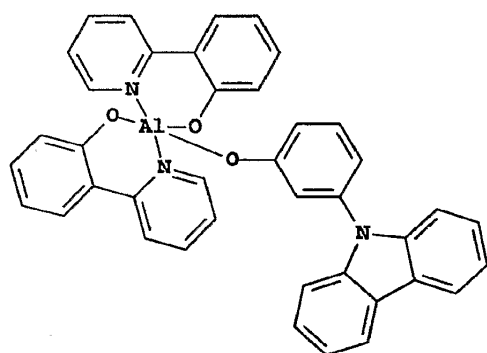
[0096]



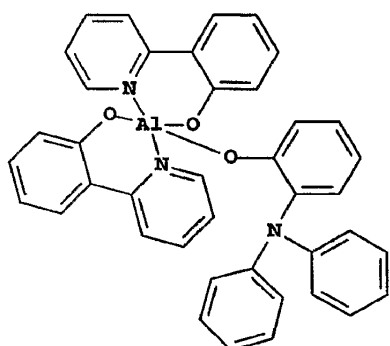
Inv-10



Inv-11

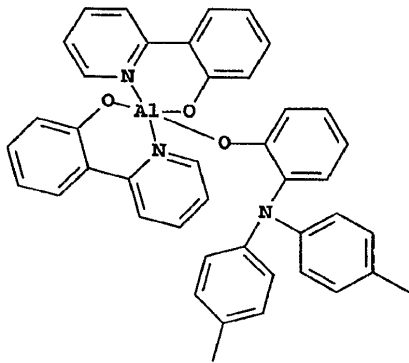


Inv-12

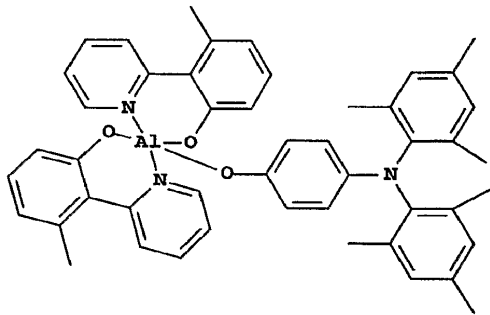


Inv-13

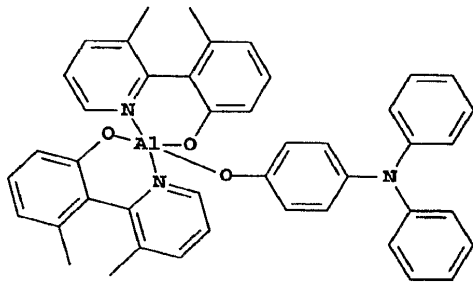
[0097]



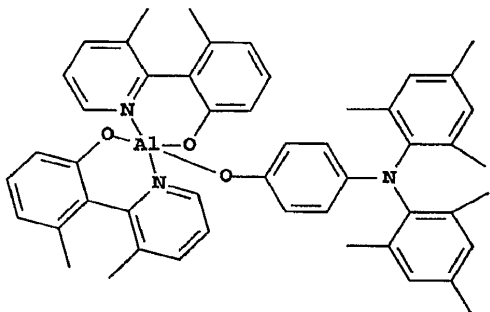
Inv-14



Inv-15



Inv-16



Inv-17

[0098]

[0099]

일반적인 디바이스 구성

[0100]

본 발명은 작은 분자 물질, 올리고머 물질, 중합체 물질 또는 이들의 조합을 사용하는 다수의 OLED 디바이스 구성에 사용될 수 있다. 이들은 단일 애노드 및 캐소드를 포함하는 매우 간단한 구조체로부터, 화소를 생성시키기 위한 애노드와 캐소드의 직교 어레이를 포함하는 수동 매트릭스 디스플레이, 및 각각의 화소가 예컨대 박막 트랜지스터(TFT)로 독립적으로 제어되는 능동-매트릭스 디스플레이와 같은 더 복잡한 디바이스까지를 포함한다.

[0101]

본 발명을 성공적으로 실행할 수 있는 유기 층의 다수의 구성이 있다. OLED의 필수적인 요건은 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 유기 발광 층이다. 이후 본원에서 더 상세하게 설명되는 바와 같이 추가 층들이 사용될 수 있다.

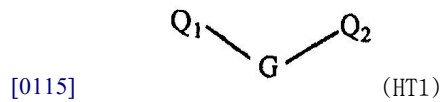
[0102]

작은 분자 디바이스에 특히 유용한 전형적인 구조체가 도 1에 도시되어 있으며, 기관(101), 애노드(103), 정공-주입 층(105), 정공-수송 층(107), 여기자-차단 층(108), 발광 층(109), 정공- 또는 여기자-차단 층(110), 전자-수송 층(111) 및 캐소드(113)를 포함한다. 이들 층은 아래에 상세하게 기재된다. 기관은 캐소드에 인접하여 위치할 수도 있거나, 또는 기관은 애노드 또는 캐소드를 실제로 구성할 수도 있음에 주의한다. 애노드와 캐소드 사이의 유기 층은 편의상 유기 EL 소자라고 지칭된다. 또한, 유기 층의 조합된 층 두께는 바람직하게는 500 nm 미만이다.

- [0103] OLED의 애노드와 캐소드는 전기 전도체(160)를 통해 전압/전류 공급원(150)에 연결된다. 애노드가 캐소드보다 더 양의 전위에 있도록 애노드와 캐소드 사이에 전위를 인가함으로써 OLED를 작동시킨다. 정공은 애노드로부터 유기 EL 소자로 주입되고, 전자는 캐소드에서 유기 EL 소자로 주입된다. OLED가, 사이클의 일부 기간동안 전위 바이어스가 역전되고 전류가 흐르지 않는 AC 모드로 작동될 때, 종종 향상된 디바이스 안정성이 달성될 수 있다. AC 구동된 OLED의 예는 US 5,552,678 호에 기재되어 있다.
- [0104] 기관
- [0105] 본 발명의 OLED 디바이스는 전형적으로 지지 기관(101) 상에 제공되는데, 캐소드 또는 애노드가 기관과 접촉할 수 있다. 기관은 물질의 다수 층을 포함하는 복합 구조체일 수 있다. 이는 전형적으로 TFT가 OLED 층 아래 존재하는 능동 매트릭스 기관의 경우이다. 적어도 방출 화소 처리된 영역에서 주로 투명한 물질로 구성될 필요가 여전히 있다. 기관과 접촉하는 전극은 편의상 바닥 전극이라고 지칭한다. 통상적으로는, 바닥 전극은 애노드이지만, 본 발명은 이러한 구성으로 한정되지 않는다. 기관은 의도하는 광 투과 방향에 따라 광 투과성 또는 불투명성일 수 있다. 기관을 통해 EL 발광을 보는 경우에는 광 투과 특성이 바람직하다. 투명한 유리 또는 플라스틱을 이 경우에 통상적으로 사용한다. 상부 전극을 통해 EL 발광을 보는 용도에서는, 바닥 지지체의 투과 특성이 중요하지 않고, 따라서 기관은 광 투과성, 광 흡수성 또는 광 반사성일 수 있다. 이 경우 사용하기 위한 기관은 유리, 플라스틱, 반도체 물질, 실리콘, 세라믹 및 회로판 물질을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 이들 디바이스 구성에는 광-투명성 상부 전극을 제공할 필요가 있다.
- [0106] 애노드
- [0107] 목적하는 전자발광성 발광(EL)을 애노드를 통해 보는 경우, 애노드(103)는 해당하는 발광에 대해 투명하거나 실질적으로 투명해야 한다. 본 발명에서 사용되는 통상적인 투명한 애노드 물질은 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO) 및 주석 산화물이지만, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 아연 산화물, 마그네슘 인듐 산화물 및 니켈 텅스텐 산화물을 포함하지만 이에 국한되지는 않은 다른 금속 산화물도 작동할 수 있다. 이들 산화물에 더불어, 질화갈륨과 같은 금속 질화물, 셀렌화아연과 같은 금속 셀렌화물, 및 황화아연과 같은 금속 황화물을 애노드로서 사용할 수 있다. EL 발광이 캐소드를 통해서만 보이는 용도에서는, 투명하거나 불투명하거나 또는 반사성인 임의의 전도성 물질을 사용할 수 있다. 이 용도의 예시적인 전도체는 금, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐 및 백금을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 투명하거나 그렇지 않은 전형적인 애노드 물질은 4.1 eV 이상의 일 함수를 갖는다. 증발, 스퍼터링, 화학적 증착 또는 전기화학적 수단과 같은 임의의 적합한 수단에 의해 목적하는 애노드 물질을 통상적으로 침적시킨다. 잘 알려진 사진식각 공정을 이용하여 애노드를 패터닝시킬 수 있다. 선택적으로는, 다른 층을 적용시키기 전에 애노드를 연마시켜 표면 조도를 감소시킴으로써 단락을 최소화하거나 반사율을 향상시킬 수 있다.
- [0108] 정공-주입 층(HIL)
- [0109] 정공-주입 층(105)은 애노드와 정공-수송 층 사이에 제공될 수 있다. 정공-주입 물질은 후속 유기 층의 필름 형성 특성을 개선시키고 정공-수송 층으로의 정공의 주입을 용이하게 하는 역할을 할 수 있다. 정공-주입 층에 사용하기 적합한 물질은 US 4,720,432 호에 기재된 포피린 화합물, US 6,127,004 호, US 6,208,075 호 및 US 6,208,077 호에 기재된 플라스마-침적된 플루오르카본 중합체, 및 일부 방향족 아민, 예컨대 MTDATA(4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민), 및 바나듐 산화물(VOx), 몰리브덴 산화물(MoOx) 및 니켈 산화물(NiOx)을 비롯한 무기 산화물을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 유기 EL 디바이스에 유용한 것으로 알려진 다른 정공-주입 물질은 EP 0 891 121 A1 호 및 EP 1 029 909 A1 호에 기재되어 있다.
- [0110] 플라스마-침적된 플루오르카본 중합체를 함유하는 정공-주입 층의 두께는 0.2 내지 15 nm, 적합하게는 0.3 내지 1.5 nm일 수 있다.
- [0111] 정공-수송 층(HTL)
- [0112] 애노드와 발광 층 사이에 침적되는 정공-수송 층(107)을 갖는 것이 통상적으로 유리하다. 애노드와 발광 층 사이의 상기 정공-수송 층에 침적된 정공-수송 물질은 본 발명에 따른 공동-호스트로서 또는 여기자-차단 층에 사용되는 정공-수송 화합물과 동일하거나 상이할 수 있다. 정공-수송 층은 선택적으로 정공-주입 층을 포함할 수 있다. 정공-수송 층은 블렌드로서 또는 별도의 층으로 분할되어 침적되는 하나보다 많은 정공-수송 화합물을 포함할 수 있다.
- [0113] 정공-수송 층은 방향족 3급 아민과 같은 하나 이상의 정공-수송 화합물을 함유하되, 상기 방향족 3급 아민은 탄

소 원자(이들 중 하나 이상은 방향족 고리의 일원임)에만 결합된 하나 이상의 3가 질소 원자를 함유하는 화합물로 이해된다. 한 형태에서, 방향족 3급 아민은 모노아릴아민, 디아릴아민, 트리아릴아민 또는 중합체 아릴아민과 같은 아릴아민일 수 있다. 예시적인 단량체 트리아릴아민은 클립펠(Klupfel) 등의 US 3,180,730 호에 예시되어 있다. 하나 이상의 바이닐 라디칼로 치환되고/되거나 하나 이상의 활성 수소 함유 기를 포함하는 다른 적합한 트리아릴아민은 브랜틀리(Brantley) 등의 US 3,567,450 호 및 US 3,658,520 호에 개시되어 있다.

[0114] 방향족 3급 아민의 더 바람직한 부류는 US 4,720,432 호 및 US 5,061,569 호에 기재된 둘 이상의 방향족 3급 아민 잔기를 포함하는 것이다. 이들 화합물은 하기 식 HT1로 표시되는 것을 포함한다:

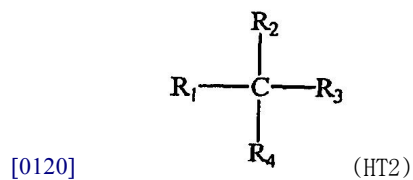


[0116] 상기 식에서,

[0117] Q₁ 및 Q₂는 독립적으로 선택된 방향족 3급 아민 잔기이고,

[0118] G는 탄소-탄소 결합의 아릴렌, 사이클로알킬렌 또는 알킬렌 기와 같은 연결기이다.

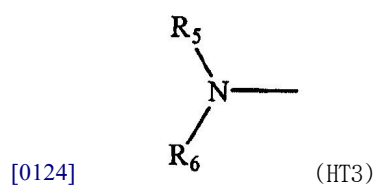
[0119] 한 실시양태에서, Q₁ 또는 Q₂ 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조체, 예컨대 나프탈렌을 함유한다. G가 아릴 기인 경우, 이는 편리하게는 페닐렌, 바이페닐렌 또는 나프탈렌 잔기이다. 식 HT1을 충족시키고 2개의 트리아릴아민 잔기를 함유하는 트리아릴아민의 유용한 부류는 하기 식 HT2로 표시된다:



[0121] 상기 식에서,

[0122] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴 기 또는 알킬 기이거나, 또는 R₁ 및 R₂는 함께 사이클로알킬 기를 완성시키는 원자들이고,

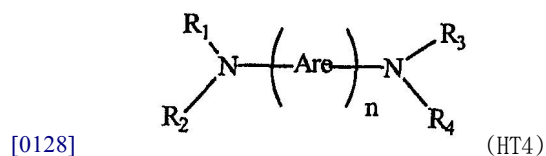
[0123] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 하기 식 HT3으로 표시되는 바와 같이 디아릴 치환된 아미노 기로 다시 치환된 아릴 기이다:



[0125] [상기 식에서, R₅ 및 R₆은 독립적으로 선택된 아릴 기이다].

[0126] 한 실시양태에서, R₅ 또는 R₆ 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조체, 예컨대 나프탈렌을 함유한다.

[0127] 방향족 3급 아민의 다른 부류는 테트라아릴디아민이다. 바람직한 테트라아릴디아민은 아릴렌 기를 통해 연결된, 상기 식 HT3으로 표시되는 것과 같은 디아릴아미노 기를 2개 포함한다. 유용한 테트라아릴디아민은 하기 식 HT4로 표시되는 화합물을 포함한다:



[0129] 상기 식에서,

[0130] 각각의 Are는 페닐렌 또는 안트라센 잔기와 같은 독립적으로 선택된 아릴렌 기이고,

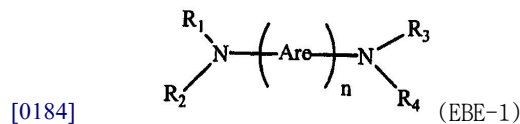
- [0131] n은 1 내지 4의 정수이고,
- [0132] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 선택된 아릴 기이다.
- [0133] 전형적인 실시양태에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조체, 예를 들어 나프탈렌이다.
- [0134] 상기 식 HT1, HT2, HT3 및 HT4의 다양한 알킬, 알킬렌, 아릴 및 아릴렌 잔기는 각각 다시 치환될 수 있다. 전형적인 치환기는 알킬 기, 알콕시 기, 아릴 기, 아릴옥시 기, 및 플루오라이드, 클로라이드 및 브로마이드와 같은 할라이드를 포함한다. 다양한 알킬 및 알킬렌 잔기는 전형적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 사이클로알킬 잔기는 3 내지 10개의 탄소 원자를 함유할 수 있으나, 전형적으로는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헥틸 고리 구조체와 같이 5개, 6개 또는 7개의 고리 탄소 원자를 함유한다. 아릴 및 아릴렌 잔기는 통상 페닐 및 페닐렌 잔기이다.
- [0135] 정공-수송 층은 단일 3급 아민 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물로 제조될 수 있다. 구체적으로, 식 HT4으로 표시되는 것과 같은 테트라아릴다이아민과 함께 식 HT2를 충족시키는 트리아릴아민과 같은 트리아릴아민을 사용할 수 있다. 유용한 방향족 3급 아민의 예는 하기 화합물이다:
- [0136] 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)사이클로헥세인(TAPC);
- [0137] 1,1-비스(4-다이-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥세인;
- [0138] N,N,N',N'-테트라페닐-4,4''-다이아미노-1,1':4',1'':4'',1'''-쿼터페닐;
- [0139] 비스(4-다이메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메테인;
- [0140] 1,4-비스[2-[4-[N,N-다이(p-톨릴)아미노]페닐]바이닐]벤젠(BDTAPVB);
- [0141] N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0142] N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0143] N,N,N',N'-테트라-1-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0144] N,N,N',N'-테트라-2-나프틸-4,4'-다이아미노바이페닐;
- [0145] N-페닐카바졸;
- [0146] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB);
- [0147] 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]바이페닐(TPD);
- [0148] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB);
- [0149] 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]p-터페닐;
- [0150] 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0151] 4,4'-비스[N-(3-아세나프텐일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0152] 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]나프탈렌;
- [0153] 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0154] 4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐아미노]-p-터페닐;
- [0155] 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0156] 4,4'-비스[N-(8-플루오르안테닐)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0157] 4,4'-비스[N-(2-피렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0158] 4,4'-비스[N-(2-나프타센일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0159] 4,4'-비스[N-(2-페릴렌일)-N-페닐아미노]바이페닐;
- [0160] 4,4'-비스[N-(1-코로넨일)-N-페닐아미노]바이페닐;

- [0161] 2,6-비스(다이-p-톨릴아미노)나프탈렌;
- [0162] 2,6-비스[다이-(1-나프틸)아미노]나프탈렌;
- [0163] 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌;
- [0164] N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4"-다이아미노-p-터페닐;
- [0165] 4,4'-비스[N-페닐-N-[4-(1-나프틸)-페닐]아미노}바이페닐;
- [0166] 2,6-비스[N,N-다이(2-나프틸)아미노]플루오린;
- [0167] 4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(MTDATA);
- [0168] N,N-비스[2,5-다이메틸-4[(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐]-2,5-다이메틸-N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐-1,4-벤젠다이아민;
- [0169] 4-(9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민(TCTA);
- [0170] 4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민;
- [0171] 9,9'-(2,2'-다이메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스-9H-카바졸(CDBP);
- [0172] 9,9'-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일비스-9H-카바졸(CBP);
- [0173] 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP);
- [0174] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민;
- [0175] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민];
- [0176] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민.
- [0177] 유용한 정공-수송 물질의 다른 부류는 EP 1 009 041 호에 기재된 바와 같은 폴리사이클릭 방향족 화합물을 포함한다. EP 0 891 121 A1 호 및 EP 1 029 909 A1 호에 기재된 일부 정공-주입 물질이 또한 유용한 정공-수송 물질을 만들 수 있다. 또한, 폴리(N-바이닐카바졸)(PVK), 폴리싸이오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 PEDOT/PSS로 도 일컫는 폴리(3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜)/폴리(4-스타이렌설포네이트)와 같은 공중합체 등의 중합체 정공-수송 물질을 사용할 수 있다.
- [0178] 여기자-차단 층
- [0179] 본 발명에 따른 OLED 디바이스는, 애노드 상에서 발광 층(109)에 인접하게 위치하는 하나 이상의 여기자-차단 층(108)(도 1)을 포함하여서, 삼중항 여기자를 발광 층으로 제한하는데 도움을 줄 수 있다. 여기자-차단 층이 삼중항 여기자를 제한할 수 있기 위해서는, 이 층의 물질 또는 물질들이 인광 이미터의 삼중항 에너지를 초과하는 삼중항 에너지를 가져야 한다. 발광 층에 인접한 층의 임의의 물질의 삼중항 에너지 수준이 인광 이미터의 삼중항 에너지 미만이면, 흔히 물질이 발광 층에서 여기 상태를 억제하여서 디바이스 발광 효율을 감소시킨다. 바람직한 실시양태에서, 여기자-차단 층이 발광 층으로부터 여기자-차단 층으로의 전자의 탈출을 차단함으로써 또한 전자-정공 재결합을 발광 층으로만 한정하는데 도움을 준다. 여기자-차단 층이 이 전자 차단 특성을 갖기 위하여, 이 층의 물질은 발광 층의 호스트 물질보다 0.2 eV 이상 더 큰 최저 비점유 분자 궤적(LUMO) 에너지 수준을 가져야 한다. 호스트가 호스트 물질의 혼합물을 포함하는 실시양태에서, 여기자 차단단의 LUMO 에너지 수준은 바람직한 여기자-차단 특성을 갖기 위해 최저 LUMO 에너지 수준을 갖는 호스트 물질의 것보다 0.2 eV 이상 더 커야 한다.
- [0180] 물질의 최고 점유 분자 궤적(HOMO)과 LUMO의 상대적 에너지 수준은 당해 분야에 공지된 일부 방법에 의해 예측될 수 있다. 2개의 물질의 에너지 수준들을 비교하는 경우, 각각에 대해 동일한 방법에 의해 획득된 예측 에너지 수준을 사용하는 것이 중요하다. HOMO 에너지 수준을 예측하기 위한 2가지 방법은, 자외선 광전자 분광계에 의해 물질의 이온화 전위를 측정하고, 전기화학적 기술, 예컨대 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry)에 의해 산화 전위를 측정하는 것을 포함한다. 그 다음, LUMO 에너지 수준은 광학 대역 갭 에너지를 미리 측정된 HOMO 에너지 수준을 더함으로써 예측될 수 있다. 광학 대역 갭은 LUMO와 HOMO 사이의 에너지 차이인 것으로 예측된다. 또한, 물질의 상대적 LUMO 에너지 수준은 용액 중에서 측정된 물질의 환원 전위로부터 전기화학적 기술, 예컨대 순환 전압-전류법에 의해 예측될 수 있다.

[0181] 본 발명자들은, 선택된 여기자-차단 물질 또는 물질들이 2.5 eV 이상의 삼중항 에너지를 가지면, OLED 디바이스의 발광 수율 및 동력 효율을, 발광 층에 인광 이미터를 사용하여 특히 녹색 또는 청색-방출 인광 이미터의 경우 상당히 개선시킬 수 있음을 발견하였다.

[0182] 여기자-차단 층은 두께가 1 내지 500 nm, 적합하게는 10 내지 300 nm일 수 있다. 이 범위의 두께는 제조시 제어하기가 비교적 용이하다. 높은 삼중항 에너지를 갖는데 더불어, 여기자-차단 층(108)은 발광 층(109)으로 정공을 수송할 수 있어야 한다. 여기자-차단 층(108)을 단독으로 또는 정공-수송 층(107)과 함께 사용할 수 있다. 여기자-차단 층은 블렌드로서 또는 별도의 층으로 분할되어 침적된 하나보다 많은 화합물을 포함할 수 있다. 정공-수송 화합물이 호스트 또는 공동-호스트로서 사용되는 실시양태에서, 애노드와 발광 층 사이의 여기자-차단 층에 침적된 정공-수송 물질은 호스트 또는 공동-호스트로서 사용되는 정공-수송 화합물과 동일하거나 상이할 수 있다. 여기자-차단 물질은 하나 이상의 트리아릴아민기를 함유하는 화합물을 포함할 수 있되, 이들 화합물의 삼중항 에너지는 인광 물질의 것을 초과한다. 바람직한 실시양태에서, 삼중항 에너지는 2.5 eV 이상이다. 2.5 eV 이상의 바람직한 실시양태에 대한 삼중항 에너지 조건을 충족시키기 위하여, 상기 화합물은 방향족 탄화수소 융합된 고리(예컨대, 나프탈렌 기)를 함유해서는 안된다.

[0183] 본 발명에서 여기자-차단 물질로서 작용하는 치환된 트리아릴아민은 하기 식 EBE-1의 화합물로부터 선택될 수 있다:



[0185] 상기 식에서,

[0186] Are는 알킬, 치환된 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0187] R₁ 내지 R₅는 독립적으로 선택된 아릴 기이고;

[0188] n은 1 내지 4의 정수이다.

[0189] 바람직한 실시양태에서, Are 및 R₁ 내지 R₅는 방향족 탄화수소 융합된 고리를 포함하지 않는다.

[0190] 여기자-차단 층(108)에 유용한 물질의 예는 하기 화합물을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다:

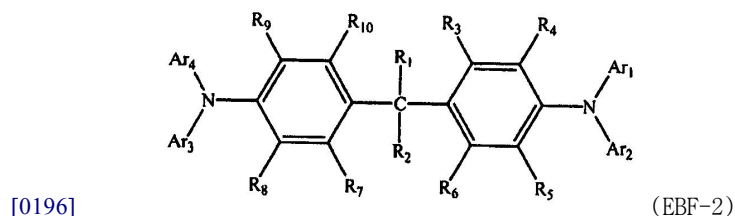
[0191] 2,2'-다이메틸-N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민;

[0192] 4,4',4''-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(MTDATA);

[0193] 4,4',4''-트리스(N,N-다이페닐-아미노)트라이페닐아민(TDATA);

[0194] N,N-비스[2,5-다이메틸-4-[(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐]-2,5-다이메틸-N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐-1,4-벤젠다이아민.

[0195] 한 바람직한 실시양태에서, 여기자-차단 층의 물질은 하기 식 EBF-2로부터 선택된다:



[0197] 상기 식에서,

[0198] R₁ 및 R₂는 치환기이되, 단 R₁과 R₂는 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 예컨대 R₁ 및 R₂는 메틸 기일 수 있거나, 또는 연결되어 사이클로헥실 고리를 형성할 수 있고;

[0199] Ar₁ 내지 Ar₄는 독립적으로 선택된 방향족 기, 예컨대 페닐 기 또는 톨릴 기이고;

[0200] R₃ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴 기이다.

[0201] 한 바람직한 실시양태에서, R_1 , R_2 , Ar_1 내지 Ar_4 및 R_3 내지 R_{10} 은 융합된 방향족 고리를 함유하지 않는다.

[0202] 이러한 물질의 몇몇 비제한적인 예는 다음과 같다:

[0203] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)사이클로헥세인(TAPC);

[0204] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)사이클로펜테인;

[0205] 4,4'-(9H-플루오렌-9-일리텐)비스[N,N-비스(4-메틸페닐)-벤젠아민];

[0206] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-4-페닐사이클로헥세인;

[0207] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-4-메틸사이클로헥세인;

[0208] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-3-페닐프로페인;

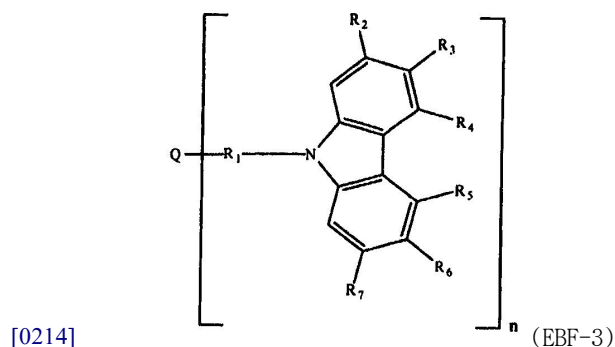
[0209] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메테인;

[0210] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)에테인;

[0211] 4-(4-다이에틸아미노페닐)트라이페닐메테인;

[0212] 4,4'-비스(4-다이에틸아미노페닐)다이페닐메테인.

[0213] 한 적합한 실시양태에서, 여기자-차단 물질은 하기 식 EBF-3의 물질을 포함한다:



[0215] 상기 식에서,

[0216] n 은 1 내지 4의 정수이고;

[0217] Q 는 N, C, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고;

[0218] R_1 은 페닐, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페닐, 아릴 또는 치환된 아릴이며;

[0219] R_2 내지 R_7 은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이되, 단 R_2 내지 R_7 은 방향족 탄화수소 융합된 고리를 함유하지 않는다.

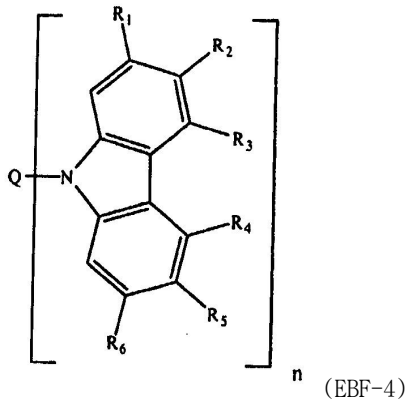
[0220] 이들 화합물의 몇몇 비제한적인 예는 다음과 같다:

[0221] 4-(9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민(TCTA);

[0222] 4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민;

[0223] 9,9'-[5'-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐][1,1':3',1"-터페닐]-4,4"-다이일]비스-9H-카바졸.

[0224] 한 적합한 실시양태에서, 여기자-차단 물질은 하기 식 EBF-4의 물질을 포함한다:



[0225]

[0226]

[0227]

[0228]

[0229]

[0230]

[0231]

[0232]

[0233]

[0234]

[0235]

[0236]

[0237]

[0238]

[0239]

[0240]

[0241]

[0242]

[0243]

[0244]

상기 식에서,

n은 1 내지 4의 정수이고;

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

R₁ 내지 R₆은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이되, 단 R₁ 내지 R₆은 방향족 탄화수소 융합된 고리를 함유하지 않는다.

적합한 물질의 비제한적인 예는 다음과 같다:

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

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

9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP);

9,9'-(1,4-페닐렌)비스-9H-카바졸;

9,9',9''-(1,3,5-벤젠트라이일)트리스-9H-카바졸;

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

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

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

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

9-페닐-9H-카바졸.

금속 착체는 또한 이들이 목적하는 삼중항 에너지 및 정공-수송 및 전자-차단 특성들을 갖는 한 여기자-차단 층으로서 작용할 수 있다. 이의 일례로는 US 20030175553 호에 기재된 바와 같이 fac-트리스(1-페닐피라졸라토-N,C2)이리듐(III)(Ir(ppz)₃)이 있다.

발광 층(LEL)

적합하게는, OLED 디바이스의 발광 층은 발광을 위해 하나 이상의 호스트 물질 및 하나 이상의 게스트 물질을 포함한다. 하나 이상의 게스트 물질은 적합하게는 형광 또는 인광 물질이다. 발광 게스트 물질(들)은 통상적으로 호스트 물질의 양보다 적은 양으로 존재하며, 전형적으로 호스트의 20중량% 이하, 더 전형적으로 0.1 내지 10중량%의 양으로 존재한다. 편의상, 발광 게스트 물질은 발광 도판트로서 지칭될 수 있다. 인광 게스트 물질은 본원에서 인광 물질 또는 인광 도판트로서 지칭될 수 있다. 인광 물질은 바람직하게는 저분자량 화합물이지만, 또한 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 이는 호스트 물질 내에 분산된 개별 물질로서 제공될 수 있거나, 또는 이는 호스트 물질에 대해 임의의 방식으로 결합될 수 있다. 예를 들면, 이는 중합체 호스트 내에 공유 결합될 수 있다.

형광 물질은 인광 물질과 동일한 층에, 인접한 층에, 인접한 화소에 또는 임의의 조합으로 사용할 수 있다. 본 발명의 인광 물질의 성능에 불리하게 영향을 끼치는 물질을 선택하지 않도록 주의해야 한다. 당해 분야의 숙련자는 인광 물질과 동일한 층 또는 인접한 층의 물질의 농도 및 삼중항 에너지가 인광의 원치 않는 억제 방지

하도록 적절하게 설정되어야 함을 알 것이다.

[0245] 인광 물질의 호스트 물질

[0246] 적합한 호스트 물질은 인광 이미터의 삼중항 에너지보다 높거나 동일한 삼중항 에너지를 갖는다(호스트의 최저 삼중항 여기된 상태와 단일항 바닥 상태 사이의 에너지 차이). 이 에너지 수준 상태는 삼중항 여기자가 인광 이미터 분자로 전달되고 인광 이미터 분자 상에 직접 형성된 임의의 삼중항 여기자가 방출 때까지 잔류하는데 필수적인 것이다. 그러나, 호스트 물질이 인광 이미터보다 낮은 삼중항 에너지를 갖는 디바이스로부터의 효율적인 방출은, 아다치(C. Adachi) 등의 문헌 [Appl. Phys. Lett., 79 2082-2084 (2001)]에서 보고된 바와 같이 일부 경우에서 여전히 가능한 것이다. 삼중항 에너지는 예컨대 무로브(S. L. Murov), 카미카엘(I. Carmichael) 및 헉(G. L. Hug)의 문헌 [Handbook of Photochemistry, 2nd ed. (Marcel Dekker, New York, 1993)]에 논의된 바와 같이 몇 가지 수단 중 임의의 수단에 의해 편리하게 측정된다.

[0247] 실험 데이터의 부재 하에서, 삼중항 에너지는 이하 방식으로 예측될 수 있다. 분자의 삼중항 상태 에너지는 분자의 기저 상태 에너지(E_{gs})와 분자의 최저 삼중항 상태의 에너지(E_{ts}) 사이의 차이로서 취득된다(둘 다 eV로서 제시됨). 가우시안(Gaussian) 98[가우시안 인코포레이티드(Gaussian, Inc.), 펜실베이니아주 피츠버그] 컴퓨터 프로그램에 설치된 B3LYP 방법을 이용하여 이들 에너지를 취득한다. B3LYP 방법에 사용하기 위한 기본 세트는 다음과 같이 한정된다: MIDI!가 한정되는 모든 원자의 경우 MIDI!, 6-31G*에서는 한정되지만 MIDI!에서는 한정되지 않는 모든 원자의 경우 6-31G*, 및 MIDI! 또는 6-31G*에서 한정되지 않는 원자의 경우 LACV3P 또는 LANL2DZ 기본 세트 중 하나 및 의사 포텐셜(pseudopotential)(LACV3P가 바람직한 방법임). 임의의 나머지 원자의 경우, 임의의 공개된 기본 세트 및 의사 포텐셜을 사용할 수 있다. MIDI!, 6-31G* 및 LANL2DZ는 가우시안 98 컴퓨터 코드에 설치된 대로 사용되며, LACV3P는 재규어(Jaguar) 4.1[슈로딩거 인코포레이티드(Schrodinger, Inc.), 오레곤주 포틀랜드] 컴퓨터 코드에 설치된 대로 사용된다. 각 상태의 에너지를 이 상태의 최소-에너지 기하학적 구성에서 산출한다. 두 상태 사이의 에너지 차이를 하기 수학적 식 1에 의해 추가로 변형시켜, 삼중항 상태 에너지($E(t)$)를 취득한다.

수학적 식 1

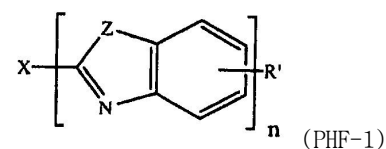
[0248] $E(t) = 0.84 \cdot (E_{ts} - E_{gs}) + 0.35$

[0249] 중합체 또는 올리고머 물질의 경우, 추가 단위가 물질의 산출된 삼중항 에너지를 실질적으로 변화시키지 않도록 충분한 크기의 단량체 또는 올리고머에 대해 삼중항 에너지를 산출하는 것이면 충분하다.

[0250] 바람직한 호스트 물질은 연속 필름을 형성할 수 있다. 발광 층은 디바이스 필름 형태, 전기적 특성, 발광 효율 및 수명을 개선시키기 위해 하나보다 많은 호스트 물질을 함유할 수 있다. 적합한 호스트 물질은 WO 00/70655 호; WO 01/39234 호; WO 01/93642 호; WO 02/074015 호; WO 02/15645 호 및 US 20020117662 호에 기재되어 있다.

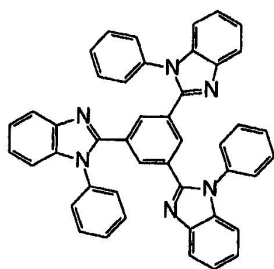
[0251] 삼중항 호스트 물질의 유형은 이들의 전하 수송 특성들에 따라 분류될 수 있다. 2개의 주요 유형으로는 전자-수송을 주로 하는 것과 정공-수송을 주로 하는 것이 있다. 한 유형의 전하를 주로 수송하는 것으로 분류될 수 있는 일부 호스트 물질이 특히 아다치, 쿵(R. Kwong) 및 포레스트(S.R. Forrest)의 문헌 [Organic Electronics, 2, 37-43 (2001)]에 기재되어 있는 CBP와 같은 특정 디바이스 구조체에서 2가지 유형 모두의 전하를 수송할 수 있음을 주지해야 한다. 다른 유형의 호스트로는, 어느 한 유형의 전하가 쉽게 수송되지 않고 그 대신 인광 도판트 분자 내로의 직접적 전하 주입에 의존하도록 HOMO와 LUMO 사이의 광대역 에너지를 갖는 것이 있다.

[0252] 바람직한 전자-수송 호스트는 사용되는 인광 이미터보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 한 임의의 적합한 전자-수송 화합물(예컨대, 벤즈아졸, 페난트롤린, 1,3,4-옥사다이아졸, 트리아아졸, 트리아진 또는 트리아릴보레인)일 수 있다. 벤즈아졸의 바람직한 부류는 지안민(Jianmin Shi) 등의 US 5,645,948 호 및 US 5,766,779 호에 기재되어 있다. 이들 화합물은 하기 식 PHF-1로 표시된다:



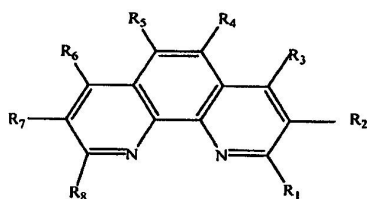
[0253]

- [0254] 상기 식에서,
- [0255] n 은 2 내지 8로부터 선택되고;
- [0256] Z 는 독립적으로 0, NR 또는 S이고;
- [0257] R 및 R'은 개별적으로 수소; 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 예를 들어 프로필, t-부틸, 헵틸 등; 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로원자 치환된 아릴, 예컨대 페닐 및 나프틸, 푸릴, 싸이엔일, 피리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 융합된 방향족 고리를 완성시키는데 필요한 원자이고;
- [0258] X는, 다수의 벤즈아졸을 함께 공액 또는 비공액 연결시키는, 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴로 이루어진 연결 단위이다.
- [0259] 유용한 벤즈아졸의 예는 하기 식 PHF-2로 표시되는 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)이다:



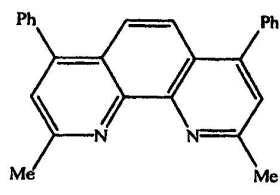
(PHF-2)

- [0260]
- [0261] 호스트로서 사용하기에 적합한 전자-수송 물질의 다른 부류는 하기 식 PHF-3으로 표시되는 다양한 치환된 페난트롤린을 포함한다:

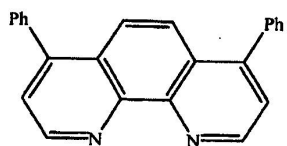


(PHF-3)

- [0262]
- [0263] 상기 식에서,
- [0264] R_1 내지 R_8 은 독립적으로 수소, 알킬 기, 아릴 또는 치환된 아릴 기이며, R_1 내지 R_8 중 하나 이상은 아릴 기 또는 치환된 아릴 기이다.
- [0265] 적합한 물질의 예는 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-페난트롤린(BCP)(하기 식 PH-1 참조) 및 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)(하기 식 PH-2 참조)이다:

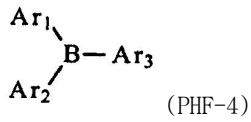


(PH-1)



(PH-2)

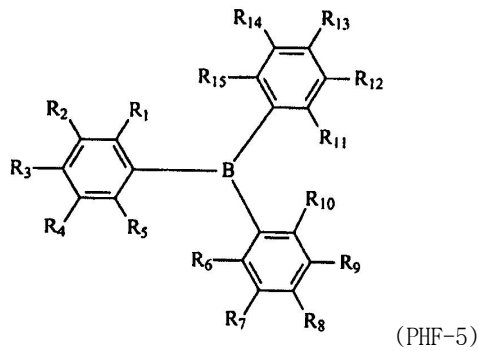
- [0267]
- [0268] 전자-수송 호스트로서 기능하는 트리아릴보레인은 하기 식 PHF-4를 갖는 화합물로부터 선택될 수 있다:



상기 식에서,

Ar₁ 내지 Ar₃은 독립적으로 하나 이상의 치환기를 가질 수 있는 방향족 하이드로카보사이클릭 기 또는 방향족 헤테로사이클릭 기이다.

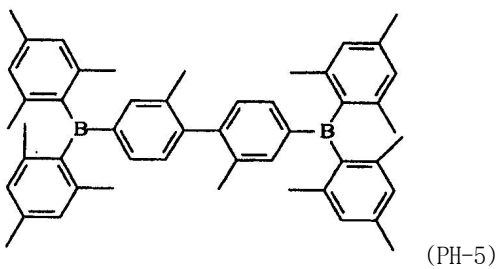
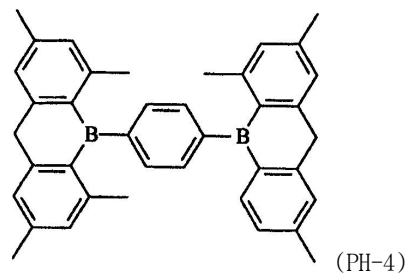
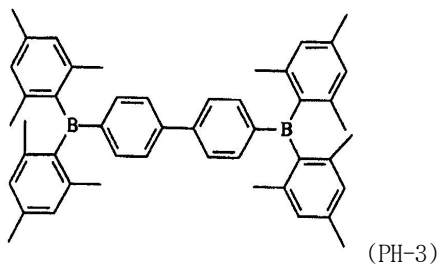
상기 구조를 갖는 화합물이 하기 식 PHF-5로부터 선택되는 것이 바람직하다:

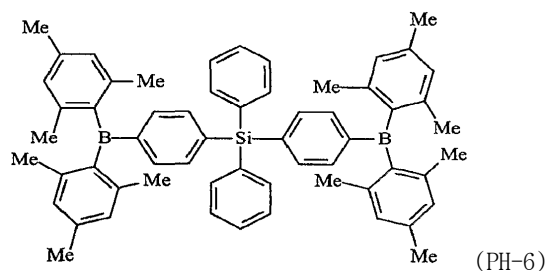


상기 식에서,

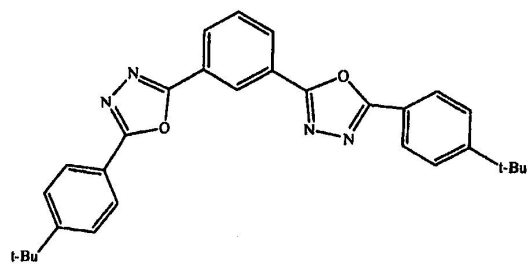
R₁ 내지 R₁₅는 독립적으로 수소, 플루오로, 사이아노, 트라이플루오로메틸, 설펜일, 알킬, 아릴 또는 치환기 아릴 기이다.

트리아릴보레인의 구체적인 대표적인 실시양태는 하기 식 PH-3 내지 식 PH-6의 화합물을 포함한다:

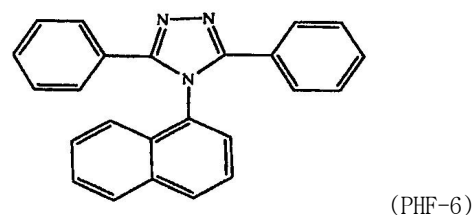




전자-수송 호스트는 치환된 1,3,4-옥사다리아졸로부터 선택될 수 있다. 유용한 치환된 옥사다리아졸의 예는 하기 식 PH-8의 화합물이다:



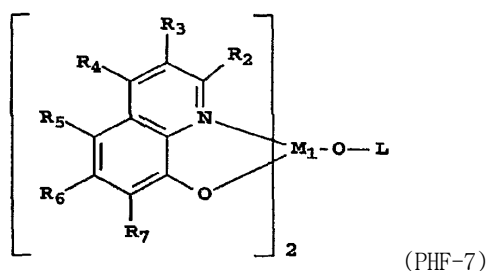
전자-수송 호스트는 또한 치환된 1,2,4-트리아졸로부터 선택될 수 있다. 유용한 트리아졸의 예는 하기 식 PHF-6의 3-페닐-4-(1-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸이다:



전자-수송 호스트는 또한 치환된 1,3,5-트리아진으로부터 선택될 수도 있다. 적합한 물질의 예는 하기 화합물이다:

- [0286] 2,4,6-트리스(다이페닐아미노)-1,3,5-트리아진;
- [0287] 2,4,6-트라이카바졸로-1,3,5-트리아진;
- [0288] 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;
- [0289] 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진;
- [0290] 4,4',6,6'-테트라페닐-2,2'-바이-1,3,5-트리아진;
- [0291] 2,4,6-트리스([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)-1,3,5-트리아진.

한 실시양태에서, 적합한 호스트 물질은 알루미늄 또는 갈륨 착체이다. 특히 유용한 호스트 물질은 하기 식 PHF-7로 표시된다:



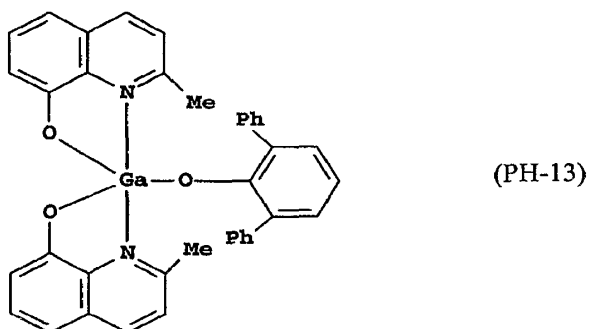
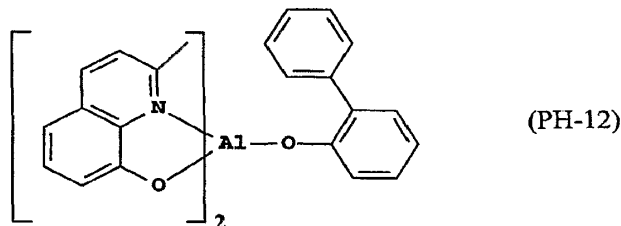
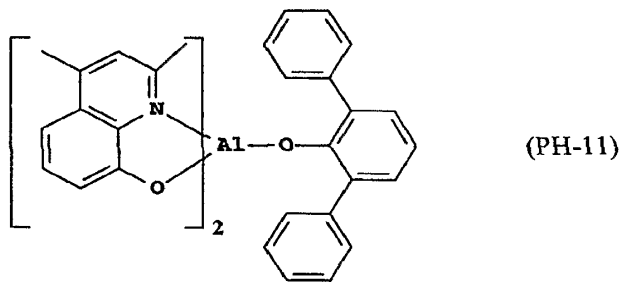
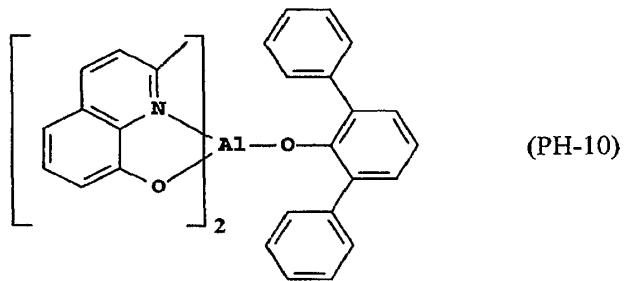
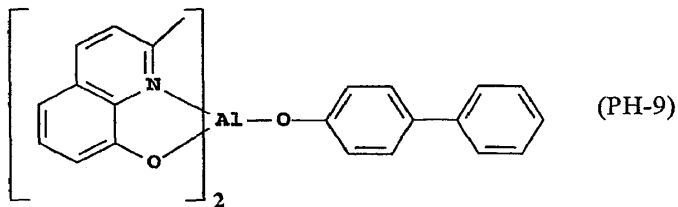
상기 식에서,

[0295] M_1 은 Al 또는 Ga이고,

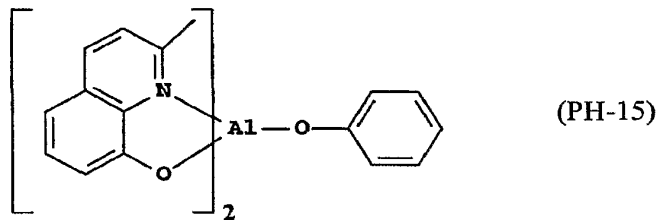
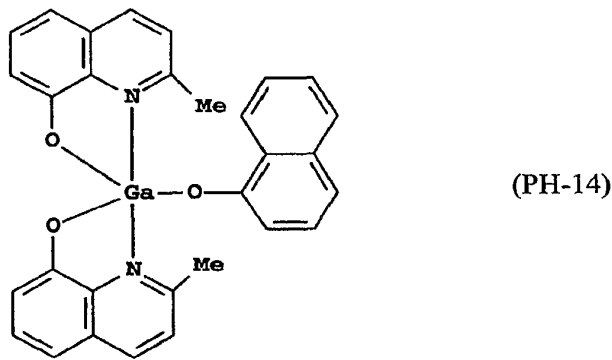
[0296] R_2 내지 R_7 은 수소 또는 독립적으로 선택된 치환기이고, 바람직하게는, R_2 는 전자-공여 기, 예컨대 메틸 기이고, 적합하게는, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 또는 전자-공여 치환기이고, 바람직하게는, R_5 , R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 또는 전자-수용 기이고, 인접한 치환기들 R_2 내지 R_7 은 조합되어 고리 기를 형성할 수 있고,

[0297] L은 산소에 의해 알루미늄에 연결되는 방향족 잔기이며, 이는 L이 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖도록 치환될 수 있다.

[0298] 식 PHF-7의 예는 이하 열거된다:



[0299]



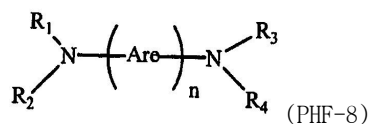
[0300]

[0301]

바람직한 정공-수송 호스트는, 사용되는 인광 이미터보다 높은 삼중항 에너지를 갖는 한, 임의의 적합한 정공-수송 화합물, 예컨대 트리아릴아민 또는 카바졸일 수 있다. 호스트로서 사용하기에 적합한 부류의 정공-수송 화합물은 방향족 3급 아민이며, 이는 단지 탄소 원자(이들 중 하나 이상은 방향족 고리의 일원임)에만 결합된 하나 이상의 3가 질소 원자를 함유하는 화합물로 이해된다. 한 형태에서, 방향족 3급 아민은 모노아릴아민, 다이아릴아민, 트리아릴아민 또는 중합체 아릴아민과 같은 아릴아민일 수 있다. 예시적인 단량체 트리아릴아민은 클렙펠 등의 US 3,180,730 호에 예시되어 있다. 하나 이상의 바이닐 라디칼로 치환되고/되거나 하나 이상의 활성 수소 함유 기를 포함하는 다른 적합한 트리아릴아민은 브랜틀리 등의 US 3,567,450 호 및 US 3,658,520 호에 개시되어 있다.

[0302]

방향족 3급 아민의 더 바람직한 부류는 US 4,720,432 호 및 US 5,061,569 호에 기재된 바와 같이 2개 이상의 방향족 3급 아민 잔기를 포함하는 것, 예컨대 테트라아릴다이아민이다. 바람직한 테트라아릴다이아민은 하기 식 PHF-8로 표시되는 바와 같이 2개의 다이아릴아미노 기를 포함한다:



[0303]

상기 식에서,

[0304]

각각의 Are는 페닐렌 또는 안트라센 잔기와 같은 독립적으로 선택된 아릴렌 기이고,

[0305]

n은 1 내지 4의 정수이고,

[0306]

R₁ 내지 R₄는 독립적으로 선택된 아릴 기이다.

[0307]

전형적인 실시양태에서, R₁ 내지 R₄ 중 하나 이상은 폴리사이클릭 융합된 고리 구조체, 예를 들어 나프탈렌이다. 그러나, 도판트의 방출이 청색 또는 녹색 칼라인 경우, 폴리사이클릭 융합된 고리 치환기를 갖는 아릴 아민 호스트 물질을 갖는 것이 덜 바람직하다.

[0308]

유용한 화합물의 대표적인 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0309]

4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB);

[0310]

4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]바이페닐(TNB);

[0311]

4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]바이페닐(TPD);

[0312]

4,4'-비스-다이페닐아미노-터페닐;

[0313]

2,6,2',6'-테트라메틸-N,N,N',N'-테트라페닐-벤지딘;

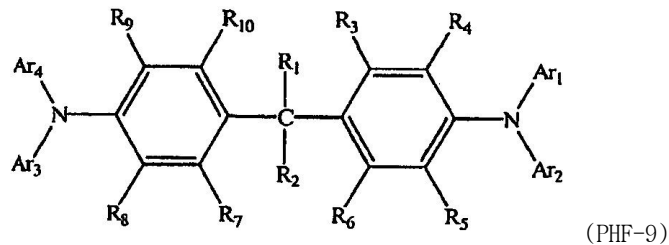
[0314]

[0315] 4,4',4''-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노]트라이페닐아민(MTDATA);

[0316] 4,4',4''-트리스(N,N-다이페닐-아미노)트라이페닐아민(TDATA);

[0317] N,N-비스[2,5-다이메틸-4-[(3-메틸페닐)페닐아미노]페닐]-2,5-다이메틸-N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐-1,4-벤젠다이아민.

[0318] 한 바람직한 실시양태에서, 정공-수송 호스트는 하기 식 PHF-9의 물질을 포함한다:



[0319]

[0320] 상기 식에서,

[0321] R₁ 및 R₂는 치환기이되, 단 R₁과 R₂는 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 예컨대 R₁ 및 R₂는 메틸 기일 수 있거나 또는 연결되어 사이클로헥실 고리를 형성할 수 있고;

[0322] Ar₁ 내지 Ar₄는 독립적으로 선택된 방향족 기, 예를 들어 페닐 기 또는 톨릴 기이고;

[0323] R₃ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴 기이다.

[0324] 적합한 물질의 예는 하기 화합물을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다:

[0325] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)사이클로헥세인(TAPC);

[0326] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)사이클로펜테인;

[0327] 4,4'-(9H-플루오렌-9-일리텐)비스[N,N-비스(4-메틸페닐)-벤젠아민];

[0328] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-4-페닐사이클로헥세인;

[0329] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-4-메틸사이클로헥세인;

[0330] 1,1-비스(4-(N,N-다이-p-톨릴아미노)페닐)-3-페닐프로페인;

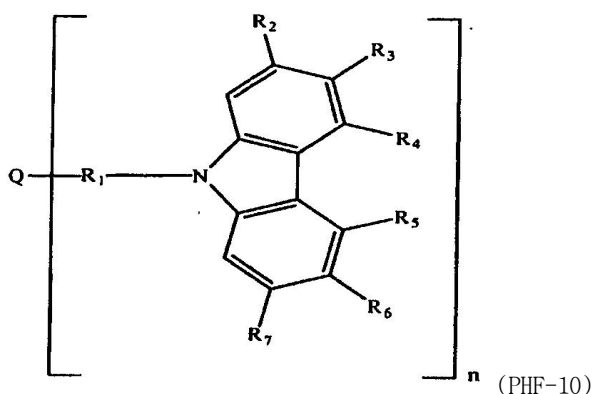
[0331] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메테인;

[0332] 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)에테인;

[0333] 4-(4-다이에틸아미노페닐)트라이페닐메테인;

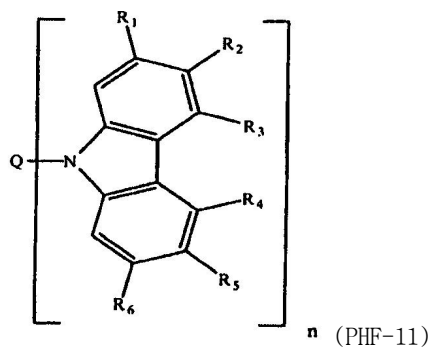
[0334] 4,4'-비스(4-다이에틸아미노페닐)다이페닐메테인.

[0335] 정공-수송 호스트로서 사용하기에 적합한 화합물의 유용한 부류는 하기 식 PHF-10으로 표시되는 것과 같은 카바졸 유도체를 포함한다:



[0336]

- [0337] 상기 식에서,
- [0338] Q는 독립적으로 질소, 탄소, 규소, 치환된 규소 기, 아릴 기 또는 치환된 아릴 기, 바람직하게는 페닐 기이고;
- [0339] R₁은 바람직하게는 아릴 또는 치환된 아릴 기, 더 바람직하게는 페닐 기, 치환된 페닐, 바이페닐, 치환된 바이페닐 기이고;
- [0340] R₂ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐 기, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이고;
- [0341] n은 1 내지 4로부터 선택된다.
- [0342] 유용한 치환된 카바졸의 예는 하기 화합물이다:
- [0343] 4-(9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민(TCTA);
- [0344] 4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)-N,N-비스[4-(3-페닐-9H-카바졸-9-일)페닐]-벤젠아민;
- [0345] 9,9'-[5'-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐][1,1':3',1"-터페닐]-4,4"-다이일]비스-9H-카바졸;
- [0346] 3,5-비스(9-카바졸일)테트라페닐실레인(SimCP).
- [0347] 한 적합한 실시양태에서, 정공-수송 호스트는 하기 식 PHF-11의 물질을 포함한다:



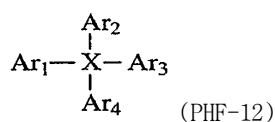
- [0348]
- [0349] 상기 식에서,
- [0350] n은 1 내지 4로부터 선택되고;
- [0351] Q는 독립적으로 페닐 기, 치환된 페닐 기, 바이페닐, 치환된 바이페닐 기, 아릴 또는 치환된 아릴 기이고;
- [0352] R₁ 내지 R₆은 독립적으로 수소, 알킬, 페닐 또는 치환된 페닐, 아릴 아민, 카바졸 또는 치환된 카바졸이다.
- [0353] 적합한 물질의 예는 다음과 같다:
- [0354] 9,9'-(2,2'-다이메틸[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스-9H-카바졸(CDBP);
- [0355] 9,9'-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일비스-9H-카바졸(CBP);
- [0356] 9,9'-(1,3-페닐렌)비스-9H-카바졸(mCP);
- [0357] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스-9H-카바졸;
- [0358] 9,9',9''-(1,3,5-벤젠트라이일)트리스-9H-카바졸;
- [0359] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민];
- [0360] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민;
- [0361] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스[N,N-다이페닐-9H-카바졸-3-아민];
- [0362] 9-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N,N',N'-테트라페닐-9H-카바졸-3,6-다이아민.
- [0363] 전자-수송하거나 또는 일부 전자-수송 특성과 함께 정공-수송하는 호스트 물질, 예컨대 카바졸은 일반적으로 단일 호스트 물질로서 사용되는 경우 보다 바람직하다. 이는 정공-포획하거나 또는 주입된 정공을 수용할 수 있는 전형적인 인광 도판트의 경우 특히 그러하다. 덜 바람직한 호스트 물질은 주로 정공-수송하고 덜 전자-수송 특성을 갖는 것이며, 예컨대 트리아릴아민이 있다. 전자를 이들 정공-수송 호스트 내에 주입하는 것은 어려

운데, 이는 이들의 상대적으로 높은 LUMO 에너지 때문이다.

[0364] 호스트 물질은 2개 이상의 호스트 물질의 혼합물을 포함할 수 있다. 각각의 전자-수송 및 정공-수송 공동-호스트 중 하나 이상을 포함하는 혼합물이 특히 유용하다. 정공-수송 공동-호스트(들)의 최적 농도는 실험에 의해 결정될 수 있으며, 발광 층의 정공- 및 전자-수송 공동-호스트 물질의 총량의 10 내지 60중량%일 수 있으며, 종종 15 내지 30중량%인 것으로 밝혀졌다. 전자-수송 분자 및 정공-수송 분자가 함께 공유결합되어서 전자-수송 및 정공-수송 특성 모두를 갖는 단일한 호스트 분자를 형성할 수 있다.

[0365] 광대역 에너지 갭 호스트 물질은, 인광성 발광 물질의 HOMO 및 LUMO가 호스트의 HOMO 및 LUMO 내에 속하도록 하는 큰 HOMO-LUMO 갭을 갖는 임의의 적합한 화합물일 수 있다. 이 경우, 인광성 발광 물질은 전자 및 정공 모두를 위한 1차 전하 캐리어로서 뿐만 아니라 여기자의 포획을 위한 부위로서 작용한다. 광대역 에너지 갭 호스트로 사용하기 위한 인광 도판트는 흔히 전자-주입을 촉진시키기 위해 전자-끌기 치환기를 갖도록 선택된다. "광대역 에너지 갭" 호스트 물질은 시스템에서 비-전하 전달 물질로서 기능한다. 이러한 조합으로 인해 디바이스의 작동 전압이 높아질 수 있는데, 이는 전하-전달 도판트의 농도가 전형적으로 방출 층에서 10% 미만이기 때문이다.

[0366] 톰슨(Thompson) 등의 US 2004/0209115 호 및 US 2004/0209116 호에는 청색 인광 OLED에 적합한 삼중항 에너지를 갖는 광대역 에너지 갭 호스트의 군을 개시하고 있다. 이러한 화합물은 하기 식 PHF-12로 표시되는 것을 포함한다:



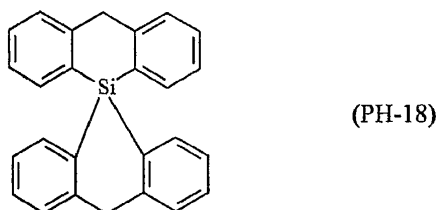
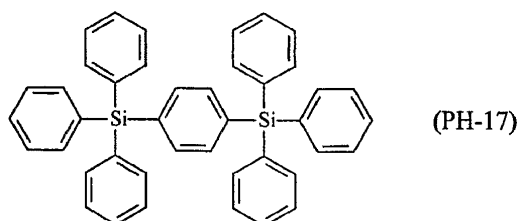
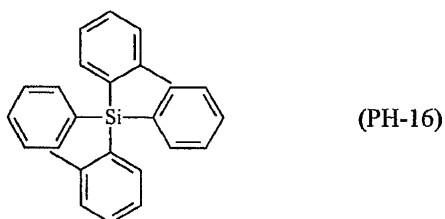
[0367] 상기 식에서,
[0368]

[0369] X는 Si 또는 Pb이고;

[0370] Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 페닐, 높은 삼중항 에너지 헤테로사이클릭 기로부터 독립적으로 선택된 방향족 기, 예컨대 피리딘, 피라졸, 싸이오펜 등이다.

[0371] 이들 물질에서는 HOMO-LUMO 갭이 큰데, 이는 전자적으로 단리된 방향족 단위, 및 임의의 공액결합성 치환기들의 부족 때문인 것으로 생각된다.

[0372] 이 유형의 호스트의 예는 이하의 것들을 포함한다:

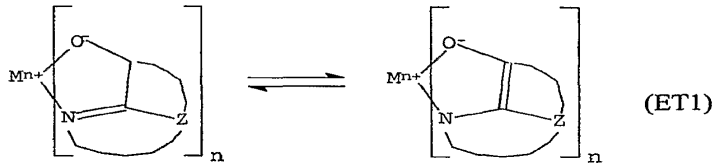


[0373]
[0374] 인광 물질

- [0375] 인광 물질은 단독으로 또는 다른 인광 물질과 조합하여 동일한 또는 상이한 층에 사용될 수 있다. 일부 다른 인광 물질은 WO 00/57676 호, WO 00/70655 호, WO 01/41512 호, WO 02/15645 호, US 2003/0017361 호, WO 01/93642 호, WO 01/39234 호, US 6,458,475 호, WO 02/071813 호, US 6,573,651 호, US 2002/0197511 호, WO 02/074015 호, US 6,451,455 호, US 2003/0072964 호, US 2003/0068528 호, US 6,413,656 호, US 6,515,298 호, US 6,451,415 호, US 6,097,147 호, US 2003/0124381 호, US 2003/0059646 호, US 2003/0054198 호, EP 1 239 526 호, EP 1 238 981 호, EP 1 244 155 호, US 2002/0100906 호, US 2003/0068526 호, US 2003/0068535 호, JP 2003073387 호, JP 2003073388 호, US 2003/0141809 호, US 2003/0040627 호, JP 2003059667 호, JP 2003073665 호 및 US 2002/0121638 호에 기재되어 있다.
- [0376] 인광 OLED에 대한 다수의 공지된 호스트 및 디바이스 구조에서, 발광 효율에 대한 인광 도판트의 최적 농도는 호스트 물질에 대해 1 내지 20부피%, 흔히 6 내지 8부피%인 것으로 밝혀졌다. 그러나, 호스트가 발광 층에서 하나 이상의 전자-수송 공동-호스트 및 하나 이상의 정공-수송 공동-호스트를 포함하는 바람직한 실시양태에서, 0.5 내지 6%의 인광 물질 농도가 종종 높은 발광 효율을 제공한다.
- [0377] 유형 IrL_3 및 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 의 사이클로메탈화된 Ir(III) 착체, 예컨대 녹색-방출 *fac*-트리스(2-페닐피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)이리듐(III)(Ir(ppy)_3) 및 비스(2-페닐피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)이리듐(III)(아세틸아세토네이트)의 방출 파장은 사이클로메탈화 리간드 L 상의 적절한 위치에서 전자 공여 또는 끌기 기의 치환에 의해, 또는 사이클로메탈화 리간드 L에 대한 여러 헤테로사이클의 선택에 의해 이동될 수 있다. 방출 파장은 또한 보조 리간드 L'의 선택에 의해 이동될 수 있다. 적색 이미터의 예는 비스(2-(2'-벤조사이엔일)페닐피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{3'}$)이리듐(III)(아세틸아세토네이트) 및 트리스(2-페닐아이소퀴놀리나토- N, C)이리듐(III)이다. 청색-방출 예로는 비스(2-(4,6-다이플루오로페닐)-피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)이리듐(III)(피콜리네이트)가 있다.
- [0378] 비스(2-(2'-벤조[4,5-a]싸이엔일)피리디나토- N, C^3)이리듐(아세틸아세토네이트)[$\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$]를 인광 물질로서 사용하는 적색 전기인광이 보고되어 있다(아다치, 라만스키(Lamansky, S.), 발도(Baldo, M. A.), 쿡, 톰슨 및 포레스트의 문헌 [*App. Phys. Lett.*, **78**, 1622-1624 (2001)]).
- [0379] 다른 중요한 인광 물질로는, 사이클로메탈화 Pt(II) 착체, 예컨대 시스-비스(2-페닐피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)백금(II), 시스-비스(2-(2'-싸이엔일)피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{3'}$)백금(II), 시스-비스(2-(2'-싸이엔일)퀴놀리나토- $\text{N}, \text{C}^{5'}$)백금(II) 또는 (2-(4,6-다이플루오로페닐)피리디나토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)백금(II)아세틸아세토네이트를 포함한다. Pt(II) 포피린 착체, 예컨대 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포핀 백금(II)이 또한 유용한 인광 물질이다.
- [0380] 유용한 인광 물질의 또 다른 예로는 3가 란타게의 배위 착체, 예컨대 Tb^{3+} 및 Eu^{3+} 가 포함된다(키도(J. Kido) 등의 문헌 [*App. Phys. Lett.*, **65**, 2124 (1994)]).
- [0381] 차단 층
- [0382] 적합한 호스트 및 수송 물질에 더불어, 인광 물질을 사용하는 OLED 디바이스는, 종종 호스트 및 인광 물질을 포함하는 발광 층으로 여기자 또는 전자-정공 재조합 중심을 한정하는데 도움을 주기 위해, 하나 이상의 여기자 또는 정공-차단 층을 요구한다. 한 실시양태에서, 이러한 차단 층(110)은 전자-수송 층과 발광 층 사이에 위치한다(도 1 참조). 이 경우, 차단 층의 이온화 전위는 발광 층으로부터 전자-수송 층으로의 정공 이동에 대한 에너지 차단이 존재하도록 해야 하는데 반해, 전자 친화도는 전자가 전자-수송 층으로부터 발광 층으로 용이하게 통과하도록 해야 한다. 차단 물질의 삼중항 에너지가 인광 물질의 것보다 큰 것이 또한 바람직하지만 반드시 그럴 필요는 없다. 적합한 정공-차단 물질은 WO 00/70655 호 및 WO 01/93642 호에 기재되어 있다. 유용한 물질의 2가지 예는 바토크프로인(BCP) 및 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III)(BALQ)이다. BALQ 이외의 금속 착체가 또한 US 20030068528 호에 기재된 바와 같이 정공 및 여기자를 차단하는 것으로 알려져 있다. 또한, US 20030175553 호는 전자/여기자-차단 층에서의 *fac*-트리스(1-페닐피라졸라토- N, C^2)이리듐(III)(Irppz)의 사용을 기재한다.
- [0383] 전자-수송 층(ETL)
- [0384] 캐소드와 발광 층 사이의 상기 전자-수송 층에 침적된 전자-수송 물질은 전자-수송 공동-호스트 물질과 동일하거나 상이할 수 있다. 전자-수송 층은 블렌드로서 또는 별도의 층으로 분할되어 침적된 하나보다 많은 전자-수

송 화합물을 포함할 수 있다.

[0385] 본 발명의 유기 EL 디바이스의 전자-수송 층을 제조하는데 사용하기 바람직한 박막-형성 물질은 옥신 자체(또한 8-퀴놀린을 또는 8-하이드록시퀴놀린으로서 통상적으로 일컬어짐)의 킬레이트화물을 비롯한 금속-킬레이트화된 옥시노이드 화합물이다. 이들 화합물은 전자의 주입 및 수송을 도와서 높은 성능 수준을 나타내며, 박막의 형태로 용이하게 제조된다. 고려되는 옥시노이드 화합물의 예는 하기 식 ET1을 충족시키는 것이다:



[0386]

[0387]

상기 식에서,

[0388]

M은 금속이고;

[0389]

n은 1 내지 4의 정수이고;

[0390]

Z는 각 경우 독립적으로 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는 핵을 완성시키는 원자이다.

[0391]

상기 내용으로부터, 금속은 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속일 수 있음이 명백하다. 금속은 예를 들어 리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은 알칼리금속; 마그네슘 또는 칼슘과 같은 알칼리토금속; 알루미늄 또는 갈륨과 같은 토류 금속; 또는 아연 또는 지르코늄과 같은 전이금속일 수 있다. 일반적으로 유용한 킬레이트화 금속으로 알려진 임의의 1가, 2가, 3가 또는 4가 금속을 사용할 수 있다.

[0392]

Z는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 함유하는 헤테로사이클릭 핵을 완성시키는데, 상기 방향족 고리 중 하나 이상은 아졸 또는 아진 고리이다. 필요한 경우, 지방족 고리 및 방향족 고리를 비롯한 추가의 고리를 2개의 요구되는 고리와 융합시킬 수 있다. 기능을 개선시키지 않으면서 분자 벌크성을 부가하는 것을 피하기 위하여, 고리 원자의 수는 통상 18개 이하로 유지시킨다.

[0393]

유용한 킬레이트화된 옥시노이드 화합물의 예는 다음 화합물이다:

[0394]

CO-1: 알루미늄 트리스옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)];

[0395]

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

[0396]

CO-3: 비스[벤조{f}-8-퀴놀리놀라토]징크(II);

[0397]

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

[0398]

CO-5: 인듐 트리스옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)인듐];

[0399]

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

[0400]

CO-7: 리튬 옥신[일명, (8-퀴놀리놀라토)리튬(I)];

[0401]

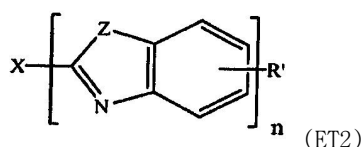
CO-8: 갈륨 옥신[일명, 트리스(8-퀴놀리놀라토)갈륨(III)];

[0402]

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

[0403]

전자-수송 층에 사용하기 적합한 다른 전자-수송 물질은 US 4,356,429 호에 개시된 다양한 뷰타다이엔 유도체 및 US 4,539,507 호에 기재된 다양한 헤테로사이클릭 광학 증백제를 포함한다. 하기 식 ET2를 충족시키는 벤즈 아졸도 또한 유용한 전자-수송 물질이다:



[0404]

[0405]

상기 식에서,

[0406]

n은 3 내지 8의 정수이고;

- [0407] Z는 0, NR 또는 S이고;
- [0408] R 및 R'은 개별적으로 수소; 1 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 예를 들어 프로필, t-뷰틸, 헵틸 등; 탄소 원자 5 내지 20개의 아릴 또는 헤테로원자 치환된 아릴, 예컨대 페닐 및 나프틸, 퓨릴, 싸이엔일, 피리딜, 퀴놀린일 및 다른 헤테로사이클릭 시스템; 또는 클로로, 플루오로와 같은 할로; 또는 융합된 방향족 고리를 완성하는데 필요한 원자이고;
- [0409] X는, 다수의 벤즈아졸을 함께 공액 또는 비공액 연결하는, 탄소, 알킬, 아릴, 치환된 알킬 또는 치환된 아릴로 이루어진 연결 단위이다.
- [0410] 유용한 벤즈아졸의 예는 시(Shi) 등의 US 5,766,779 호에 개시된 2,2',2''-(1,3,5-페닐렌)트리스[1-페닐-1H-벤즈이미다졸](TPBI)이다.
- [0411] 전자-수송 층에 사용하기 적합한 다른 전자-수송 물질은 트리아진, 트리아아졸, 이미다졸, 옥사졸, 싸이아졸 및 이들의 유도체, 폴리벤조비스아졸, 피리딘- 및 퀴놀린계 물질, 사이아노-함유 중합체 및 과플루오르화된 물질로부터 선택될 수 있다.
- [0412] 전자-수송 층, 또는 캐소드에 인접한 전자-수송 층 부분을 알칼리금속으로 추가로 도핑하여서 전자-주입 차단을 감소시키며 따라서 디바이스의 구동 전압을 낮출 수 있다. 이 목적에 적합한 알칼리금속은 리튬 및 세슘을 포함한다.
- [0413] 캐소드
- [0414] 발광이 애노드(103)를 통해서만 보이는 경우, 본 발명에 사용되는 캐소드는 거의 임의의 전도성 물질로 이루어질 수 있다. 바람직한 물질은, 아래에 놓인 유기 층과의 우수한 접촉을 보장하고 낮은 전압에서 전자-주입을 촉진시키며 우수한 안정성을 갖도록 우수한 필름-형성 특성을 갖는다. 유용한 캐소드 물질은 흔히 낮은 일 함수의 금속(4.0 eV 미만) 또는 금속 합금을 함유한다. 한 유용한 캐소드 물질은 US 4,885,221 호에 기재된 바와 같은 은의 백분율이 1 내지 20%인 Mg:Ag 합금으로 구성된다. 캐소드 물질의 다른 적합한 부류는, 전도성 금속의 더 두꺼운 층으로 덮이는 유기 층(예컨대, 전자-수송 층(ETL))과 접촉하는 얇은 전자-주입 층(EIL)을 포함하는 2층을 포함한다. 여기서, EIL은 바람직하게는 낮은 일 함수의 금속 또는 금속 염을 포함하며, 이러한 경우 더 두꺼운 캡핑 층은 낮은 일 함수를 가질 필요가 없다. 이러한 하나의 캐소드는 US 5,677,572 호에 기재된 바와 같은 LiF의 박층 및 이어서 Al의 더 두꺼운 층으로 이루어진다. 알칼리금속으로 도핑된 ETL 물질, 예를 들어 Li-도핑된 Alq는 유용한 EIL의 다른 예이다. 다른 유용한 캐소드 물질 세트는 US 5,059,861 호, 5,059,862 호 및 6,140,763 호에 개시된 것을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.
- [0415] 발광이 캐소드를 통해 보이는 경우, 캐소드는 투명하거나 거의 투명해야 한다. 이러한 용도에서, 금속은 얇아야 하거나 또는 투명한 전도성 산화물 또는 이들 물질의 조합을 사용해야 한다. 광학적으로 투명한 캐소드는 US 4,885,211 호, US 5,247,190 호, JP 3,234,963 호, US 5,703,436 호, US 5,608,287 호, US 5,837,391 호, US 5,677,572 호, US 5,776,622 호, US 5,776,623 호, US 5,714,838 호, US 5,969,474 호, US 5,739,545 호, US 5,981,306 호, US 6,137,223 호, US 6,140,763 호, US 6,172,459 호, EP 1 076 368 호, US 6,278,236 호 및 US 6,284,393 호에 더 상세하게 기재되어 있다. 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 캐소드 물질을 전형적으로 침적시킨다. 필요한 경우, 마스크를 통한 침적, US 5,276,380 호 및 EP 0 732 868 호에 기재된 일체형 섀도우 마스크, 레이저 삭마 및 선택적인 화학적 증착을 포함하지만 이에 국한되지는 않은 다수의 널리 공지된 방법을 통해 패턴화시킬 수 있다.
- [0416] 다른 유용한 유기 층 및 디바이스 구성
- [0417] 일부 예에서는, 층(109 및 111)은 선택적으로 발광 및 전자-수송을 지지하는 기능을 하는 단일 층으로 합쳐질 수 있다. 또한 당해 분야에서는 발광 도판트가 호스트로서 기능할 수 있는 정공-수송 층에 첨가될 수 있음이 알려져 있다. 예를 들면, 청색- 및 황색-발광 물질, 청록색- 및 적색-발광 물질, 또는 적색-, 녹색- 및 청색-발광 물질을 조합함으로써 백색-발광 OLED를 생성시키기 위하여 다수의 도판트를 하나 이상의 층에 첨가할 수 있다. 백색-발광 디바이스는 예를 들어 EP 1 187 235 호, EP 1 182 244 호, US 5,683,823 호, US 5,503,910 호, US 5,405,709 호, US 5,283,182 호, US 20020186214 호, US 20020025419 호, US 20040009367 호 및 US 6627333 호에 기재되어 있다.
- [0418] 추가의 층, 예컨대 여기자, 전자 및 정공-차단 층이 당해 분야에서 교시하는바와 같이 본 발명의 디바이스에 사용될 수 있다. 정공-차단 층은 통상적으로 예컨대 US 20020015859 호, WO 00/70655A2 호, WO 01/93642A1 호,

US 20030068528 호 및 US 20030175553 A1 호에서와 같이 인광 이미터 디바이스의 효율을 개선시키는데 사용된다.

[0419] 본 발명은 예컨대 US 5,703,436 호 및 US 6,337,492 호에 교시된 바와 같이 소위 스택형(stacked) 디바이스 구성에 사용될 수 있다.

[0420] 유기 층의 침적

[0421] 앞서 언급된 유기 물질은 승화와 같은 증기상 방법을 통해 적합하게 침적되지만, 필름 형성을 개선시키기 위하여 선택적인 결합제와 함께 유체로부터, 예컨대 용매로부터 침적될 수 있다. 물질이 중합체인 경우, 용매 침적이 유용하지만, 도너 시트로부터의 스퍼터링 또는 열 전달과 같은 다른 방법이 사용될 수 있다. 승화에 의해 침적되는 물질을 예컨대 US 6,237,529 호에 기재된 바와 같이 흔히 탄탈 물질로 이루어진 승화 "보트(boat)"로부터 기화시킬 수 있거나, 또는 먼저 도너 시트 상으로 코팅한 후, 기판에 더 근접시켜 승화시킬 수 있다. 물질의 혼합물을 갖는 층은 별도의 승화 보트를 사용할 수 있거나, 또는 물질을 미리 혼합하고 단일 보트 또는 도너 시트로부터 코팅시킬 수 있다. 웨도우 마스크, 일체형 웨도우 마스크(US 5,294,870 호), 도너 시트로부터의 공간-한정된 열 염료 전사(US 5,688,551 호, US 5,851,709 호 및 US 6,066,357 호) 또는 잉크젯 방법(US 6,066,357 호)을 이용하여 패턴화된 침적을 달성할 수 있다.

[0422] 본 발명의 물질을 침적시키는 바람직한 방법들 중 하나는 US 2004/0255857 호 및 USSN 10/945,941 호에서 여러 소오스 증발기를 사용하여 본 발명의 각 물질들을 증발시키는 것에 대해 기재되어 있다. 다른 바람직한 방법은, 온도가 제어되는 물질 공급 경로를 따라 물질을 계량하는 플래쉬 증발의 사용을 포함한다. 이러한 바람직한 방법은 다음의 동시-양도된 특허출원들에 기재되어 있다. USSN 10/784,585 호; USSN 10/805,980 호; USSN 10/945,940 호; USSN 10/945,941 호; USSN 11/050,924 호 및 USSN 11/050,934 호. 상기 방법을 사용하면, 각각의 물질이 여러 소오스 증발기를 사용하여 증발될 수 있거나, 또는 고체 물질이 동일한 소오스 증발기를 사용하여 증발시키기 전에 혼합될 수 있다.

[0423] 캡슐화

[0424] 대부분의 OLED 디바이스는 수분 또는 산소, 또는 둘 다에 대해 감수성인 바, 통상적으로 이들을 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기 중에서 밀봉시킨다. 불활성 대기에서 OLED 디바이스를 밀봉시키는데 있어서, 보호 덮개가 유기 접착제, 금속 땀납 또는 저융점 유리를 사용하여 부착될 수 있다. 통상적으로 게터(getter) 또는 건조제가 또한 밀봉된 공간 내에 제공된다. 유용한 게터 및 건조제로는 알칼리 및 알칼리성 금속, 알루미늄, 보크사이드, 황산칼슘, 클레이, 실리카 겔, 제올라이트, 알칼리금속 산화물, 알칼리토금속 산화물, 황산염, 또는 금속 할로젠화물 및 과염소산염이 포함된다. 캡슐화 및 건조 방법은 US 6,226,890 호에 기재된 방법을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 또한, SiO_x, 테플론 및 교호성 무기/중합체 층과 같은 차단 층은 캡슐화를 위해 당해 분야에 알려져 있다.

[0425] 광학 최적화

[0426] 본 발명의 OLED 디바이스는 필요한 경우 이의 특성을 증강시키기 위하여 널리 알려진 다양한 광학 효과를 이용할 수 있다. 이는 최대 광 투과율을 수득하도록 층 두께를 최적화시키거나, 유전성 거울 구조체를 제공하거나, 반사성 전극을 광-흡수 전극으로 대체하거나, 번쩍임 방지 또는 반사 방지 코팅을 디스플레이 위에 제공하거나, 디스플레이 위에 편광 매질을 제공하거나, 또는 디스플레이 위에 착색, 중성 밀도 또는 칼라-전환 필터를 제공할 수 있다. 필터, 편광판 및 번쩍임 방지 또는 반사 방지 코팅을 커버 위에 또는 커버의 일부로서 제공할 수 있다.

[0427] OLED 디바이스는 미소강 구조체를 가질 수 있다. 유용한 실시예에서, 금속 전극들 중 하나는 본질적으로 불투명하고 반사성이고, 다른 하나는 반사성이고 반투명이다. 반사성 전극은 Au, Ag, Mg, Ca 또는 이들의 합금으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 2개의 반사성 금속 전극의 존재 때문에, 디바이스는 미소강 구조체를 갖는다. 이 구조체 내에서의 강한 광학적 간섭으로 인해 공명 조건이 생성된다. 공명 파장에 인접한 방출이 증강되고, 공명 파장으로부터 먼 방출은 억압된다. 광학 경로 길이는 유기 층들의 두께를 선택함으로써 또는 전극들 사이에 투명한 광학적 스페이서를 위치시킴으로써 조정될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 OLED 디바이스는 반사성 애노드와 유기 EL 매질 사이에 위치한 ITO 스페이서 층을 가질 수 있으며, 반투명 캐소드는 유기 EL 매질 위에 존재한다.

실시예

실시예 1:

본 발명의 요건을 충족시키는 EL 디바이스를 하기 방식으로 제작하였다.

1. 애노드로서의 인듐 주석 산화물(ITO)의 85 nm 층으로 코팅된 유리 기판을 연속적으로 시판 중인 세제 중에서 초음파 처리하고, 탈이온수 중에서 세정한 후, 톨루엔 증기 중에서 탈지시키고(degrease), 산소 플라즈마에 약 1분 동안 노출시켰다.

2. CHF_3 의 플라즈마-보조된 침적에 의해 ITO 위에 1 nm의 플루오르카본(CF_x) 정공-주입 층(HIL)을 침적시켰다.

3. 그 다음, 75 nm의 두께를 갖는 N,N'-다이-1-나프틸-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노바이페닐(NPB)의 정공-수송 층(HTL)을 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

4. 그 다음, Inv-2와 fac-트리스(2-페닐-피리디나토- N^{C} -)이리듐(III)($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)의 35 nm 발광 층(LEL)(6중량%)을 정공-수송 층에 침적시켰다. 이들 물질을 또한 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

5. 그 다음, 두께 10 nm의 Inv-2의 정공-차단 층을 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

6. 그 다음, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(AlQ_3)의 40 nm 전자-수송 층(ETL)을 정공-차단 층에 침적시켰다. 이 물질도 또한 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

7. AlQ_3 층의 상부에, 10:1 부피비의 Mg와 Ag로 제조된 220 nm 캐소드를 침적시켰다.

상기 순서대로 EL 디바이스의 침적을 완료하였다. 주변 환경으로부터 보호하기 위하여 디바이스를 무수 글로브 박스에서 밀봉 포장하였다.

실시예 2를 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하되, 단 Inv-2 대신 비스(2-메틸-퀴놀리놀라토)(2,4,6-트라이페닐페놀라토)알루미늄(III)(BALq)을 정공-차단 층에 사용하였다.

실시예 3을 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하되, 단 Inv-2 대신 CBP를 방출 층에 사용하고, Inv-2 대신 BCP를 정공-차단 층에 사용하였다.

실시예 4를 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하되, 단 Inv-2 대신 70% CBP와 30% Alq 의 혼합물을 방출 층에 사용하고, Inv-2 대신 BCP를 정공-차단 층에 사용하였다.

이렇게 제조된 샘플 셀을 20 mA/cm^2 에서 효율 및 전압에 대해 측정하고, 결과를 하기 표 I에 제시한다.

표 I

실시예	전압(V)	cd/m^2
1	13	4298
2	13.4	4170
3	12.8	3390
4	12.8	74

실시예 1과 실시예 2를 비교하면, BALq 대신에 Inv-2를 정공-차단 층으로서 사용할 때의 더 낮은 전압과 더 높은 휘도 효율의 장점이 설명된다. 실시예 3과 실시예 4를 비교하면, 방출 층에 Alq 를 사용하면 디바이스 효율이 크게 감소된다는 것이 나타난다. 이 문제점은 실시예 1과 실시예 2에서는 나타나지 않으며, 방출 층에서 Alq 를 사용하고 정공-차단 층에서 BCP를 사용하는 대신, 방출 층에서 Inv-2를 사용하고 정공-차단 층에서 Inv-2를 사용할 때의 장점들이 강조된다.

실시예 5:

본 발명의 요건을 충족시키는 EL 디바이스를 하기 방식으로 제작하였다.

1. 애노드로서의 인듐 주석 산화물(ITO)의 85 nm 층으로 코팅된 유리 기판을 연속적으로 시판 중인 세제 중에서

초음파 처리하고, 탈이온수 중에서 세정한 후, 톨루엔 증기 중에서 탈지시키고, 산소 플라즈마에 약 1분 동안 노출시켰다.

[0447] 2. CHF_3 의 플라즈마-보조된 침적에 의해 ITO 위에 1 nm의 플루오르카본(CF_x) 정공-주입 층(HIL)을 침적시켰다.

[0448] 3. 그 다음, 75 nm의 두께를 갖는 N,N'-다이-1-나프틸-N,N'-다이페닐-4,4'-다이아미노바이페닐(NPB)의 정공-수송 층(HTL)을 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

[0449] 4. 그 다음, Inv-13과 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 35 nm 발광 층(LEL)(6중량%)을 정공-수송 층에 침적시켰다. 이들 물질을 또한 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

[0450] 5. 그 다음, 두께 10 nm의 Inv-2의 정공-차단 층을 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

[0451] 6. 그 다음, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(AlQ_3)의 40 nm 전자-수송 층(ETL)을 정공-차단 층에 침적시켰다. 이 물질도 또한 탄탈 보트로부터 증발시켰다.

[0452] 7. AlQ_3 층의 상부에, 10:1 부피비의 Mg와 Ag로 제조된 220 nm 캐소드를 침적시켰다.

[0453] 상기 순서대로 EL 디바이스의 침적을 완료하였다. 주변 환경으로부터 보호하기 위하여 디바이스를 무수 글로브 박스에서 밀봉 포장하였다.

[0454] 실시예 6을 실시예 5와 유사한 방식으로 제조하되, 단 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 을 LEL에서 6중량% 대신 12중량%로 사용하였다.

[0455] 실시예 7을 실시예 5와 유사한 방식으로 제조하되, 단 Inv-2 대신 비스(2-메틸-퀴놀리놀라토)(2,4,6-트라이페닐페놀라토)알루미늄(III)(BAIq)을 정공-차단 층에 사용하였다. 이렇게 제조된 샘플 셀을 20 mA/cm^2 에서 효율 및 전압에 대해 측정하고, 결과를 하기 표 II에 제시한다.

표 II

실시예	전압(V)	cd/m^2
5	8.73	4487
6	8.83	4590
7	9.43	1726

[0456]

[0457] 실시예 5 및 6과 실시예 7을 비교하면, BAIq 대신에 Inv-2를 정공-차단 층으로서 사용할 때의 장점이 설명된다. 도판트의 농도는 실시예 5 대 실시예 6에서 6중량%에서 12중량%로 변할 수 있고, 효율 및 전압에 대한 개선은 유의적으로 변하지 않는다.

[0458] 본 발명을 그의 특정한 바람직한 실시양태를 구체적으로 참조하여 상세하게 기재하였으나, 본 발명의 원리 및 범위 내에서 변화 및 변형시킬 수 있음을 알 것이다. 본원에 언급된 특허 및 다른 간행물의 전체 내용은 본원에 참고로 인용된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 전형적인 OLED 디바이스의 개략적인 단면을 도시한다.

[0014] * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

[0015] 101: 기판

[0016] 103: 애노드

[0017] 105: 정공-주입 층(HIL)

[0018] 107: 정공-수송 층(HTL)

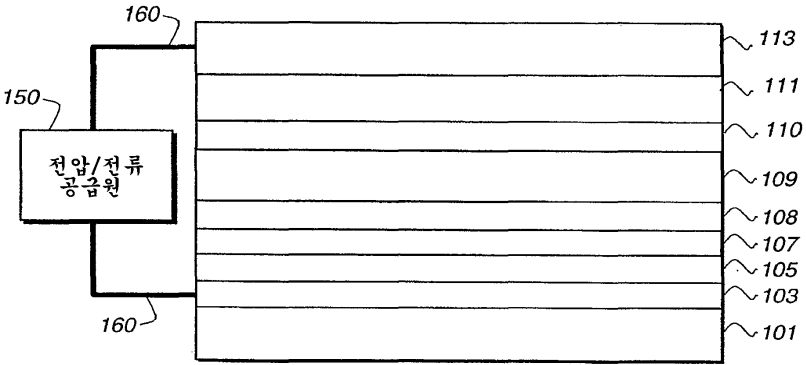
[0019] 108: 여기자-차단 층(EBL)

[0020] 109: 발광 층(LEL)

- [0021] 110: 정공-차단 층(HBL)
- [0022] 111: 전자-수송 층(ETL)
- [0023] 113: 캐소드
- [0024] 150: 전류/전압 공급원
- [0025] 160: 전기 전도체

도면

도면1



专利名称(译)	电致发光主体材料		
公开(公告)号	KR101182700B1	公开(公告)日	2012-09-13
申请号	KR1020087014085	申请日	2006-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	全球OLED TECH		
申请(专利权)人(译)	글로벌오엘이디테크놀로지엘엘씨		
当前申请(专利权)人(译)	글로벌오엘이디테크놀로지엘엘씨		
[标]发明人	KONDAKOV DENIS YURIEVICH 콘다코브데니스유리에비치 ROYSTER TOMMIE LEE JR 로이스터토미리쥬니어 BROWN CHRISTOPHER TYLER 브라운크리스토퍼타일러		
发明人	콘다코브데니스유리에비치 로이스터토미리쥬니어 브라운크리스토퍼타일러		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/20		
CPC分类号	H01L51/0079 H01L51/5016 H01L51/5036 H01L51/5096 Y10S428/917		
代理人(译)	Gimyongin Bakyoungbok		
优先权	11/302884 2005-12-14 US		
其他公开文献	KR1020080085137A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

OLED器件包括阴极，阳极，并且在其间具有包含磷光发光体的发光层和包含含有至少一个2- (2-羟基苯基) 吡啶配体和至少一个苯氧基的第一铝或镓配合物的主体。配位体，其中苯氧基配体被胺取代或在阴极侧的发光层附近还存在含有第二铝或镓配合物的层，该第二铝或镓配合物含有至少一个2- (2-羟基苯基) 吡啶配体和至少一种苯氧基配体。©KIPO和WIPO 2008

