



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0057425
(43) 공개일자 2013년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7026737
(22) 출원일자(국제) 2010년03월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년10월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/028676
(87) 국제공개번호 WO 2011/119162
국제공개일자 2011년09월29일

(71) 출원인
유니버설 디스플레이 코퍼레이션
미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375
(72) 발명자
시아 추안준
미국 08648 뉴저지주 로렌스빌 클리브텐 코트 16
천 광욱
미국 18966 펜실베이니아주 홀랜드 플럼리 웨이 101
(74) 대리인
김진희, 김성기

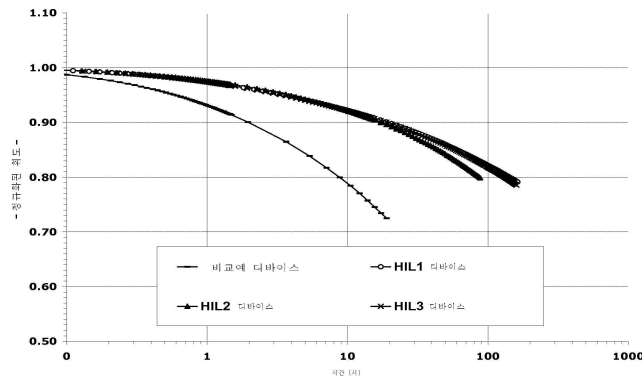
전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 발명의 명칭 **용액 처리 가능한 도핑된 트리아릴아민 정공 주입 물질**

(57) 요약

본 발명은 용액 처리된 OLED의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체의 혼합물을 포함하는 유기층을 증착시켜 비극성 용매에 불용성인 층을 형성하는 것을 포함한다. 유기층을 포함하는 디바이스는 개선된 수명을 나타내며, 우수한 발광 효율을 유지하면서 더 낮은 작동 전압을 가질 수 있다.

대표도 - 도3



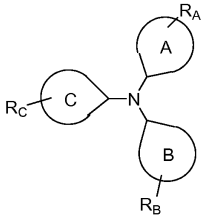
특허청구의 범위

청구항 1

전극을 제공하는 단계;

용액 공정에 의하여 제1의 유기층을 전극과 접촉되게 증착시키는 단계로서, 제1의 유기층은 유기 전자 수용체 및 하기 화학식을 갖는 유기 전자 공여체를 포함하는 단계;

제1의 유기층을 가열하여 비극성 용매 중에서 불용성인 층을 형성하는 단계를 포함하는, 유기 발광 디바이스의 제조 방법:



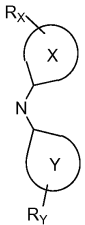
(상기 화학식에서,

A, B 및 C는 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이고;

R_A, R_B 및 R_C는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R_A, R_B 및 R_C는 A, B 및 C에 임의로 융합되며;

R_A, R_B 및 R_C 중 2개 이상은 하기 구조를 함유하고:



상기 화학식에서, X 및 Y는 독립적으로 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이고; R_X 및 R_Y는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R_X 및 R_Y는 X 및 Y에 임의로 융합되며;

R_X 및 R_Y는 A 및 B에 임의로 결합된다).

청구항 2

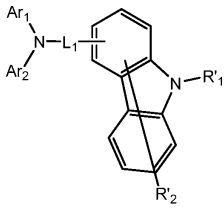
제1항에 있어서, 비극성 용매가 벤젠, 사염화탄소, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 디-에틸 에테르, 헵탄, 헥산, 메틸-t-부틸 에테르, 펜탄, 디-이소-프로필 에테르, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 비극성 용매가 톨루엔인 방법.

청구항 4

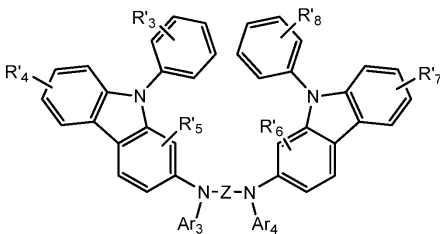
제1항에 있어서, 유기 전자 공여체가 하기 화학식을 갖는 것인 방법:



(상기 화학식에서, L₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌 기를 나타내며; Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 기를 나타내며; R'₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기를 나타내며; R'₂는 수소 원자, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 고리를 형성하는 6 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴옥시 기, 고리를 형성하는 5 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴티오 기, 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐 기, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기로 치환된 아미노 기, 할로젠 원자, 시아노 기, 니트로 기, 히드록실 기 또는 카르복실 기를 나타내지만; 단 Ar₁ 또는 Ar₂는 어느 것도 플루오렌 구조를 함유하지 않으며 그리고 화학식에 의하여 나타낸 방향족 아민 유도체에서 카르바졸 구조의 수는 1 또는 2개이다).

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 전자 공여체가 하기 화학식을 갖는 것인 방법:

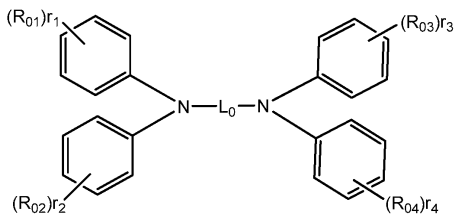


(상기 화학식에서, Z는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 알케닐렌 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌 기 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기로 이루어진 군으로부터 선택되며; 각각의 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알콕시 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴옥시 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 축합된 폴리시클릭 기, 히드록시 기, 시아노 기 및 치환 또는 비치환된 아미노 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 대안으로 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈ 중 2개 이상의 인접하는 기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 카르보사이클을 형성할 수 있으며;

각각의 Ar₃ 및 Ar₄는 A 상 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌 기 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 알케닐렌 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌 기 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

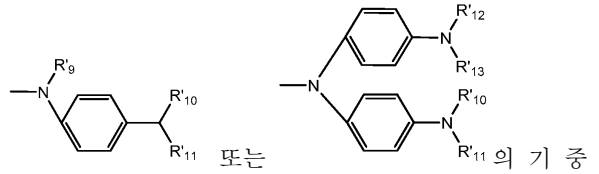
청구항 6

제1항에 있어서, 유기 전자 공여체가 하기 화학식을 갖는 것인 방법:



(상기 화학식에서, L₀는 2, 3 또는 4개의 고리를 가지며 그리고 치환기를 갖는 o-, p- 및 m-페닐렌 기 중 임의의 하나이지만, 단 L₀이 4개의 고리를 갖는 페닐렌 기인 경우, 페닐렌 기는 그의 어느 위치에 비치환 또는 치환

된 아미노페닐 기를 가질 수 있으며, R₀₁, R₀₂, R₀₃ 및 R₀₄는



임의의 하나이며, 여기서 R'₉, R'₁₀, R'₁₁, R'₁₂ 및 R'₁₃은 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이고, r₁, r₂, r₃ 및 r₄는 각각 0 내지 5의 정수이지만, 단 r₁+r₂+r₃+r₄≥1이다).

청구항 7

제1항에 있어서, 전극이 애노드이고, 제1의 유기층을 애노드와 접촉되게 증착시키는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1의 유기층 위에 비극성 용매를 함유하는 제2의 유기층이 증착되며, 제1의 유기층이 제2의 유기층내의 비극성 용매에 대하여 불용성인 방법.

청구항 9

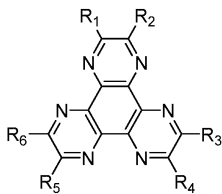
제1항에 있어서, 제1의 유기층이 정공 주입층인 방법.

청구항 10

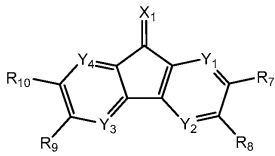
제1항에 있어서, 제2의 유기층이 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 발광층인 방법.

청구항 11

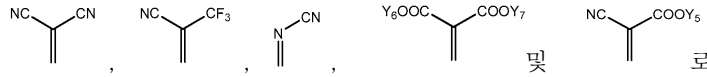
제1항에 있어서, 유기 전자 수용체가 하기 화학식을 갖는 화합물의 군으로부터 선택되는 것인 방법:



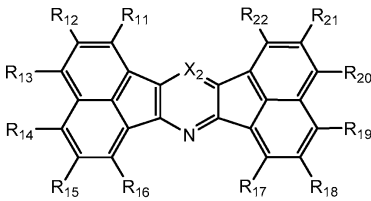
(상기 화학식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 술폰닐, 술폰시드, 술폰아미드, 술폰네이트, 트리플루오로메틸, 에스테르, 아미드, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬, 방향족 또는 비-방향족 (치환 또는 비치환된) 헤테로시클릭, 치환 또는 비치환된 아릴, 모노- 또는 디-(치환 또는 비치환된)아릴-아민 및 (치환 또는 비치환된)알킬-(치환 또는 비치환된)아릴-아민으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는 R₁과 R₂, R₃과 R₄ 및 R₅와 R₆이 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 그리고 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다);



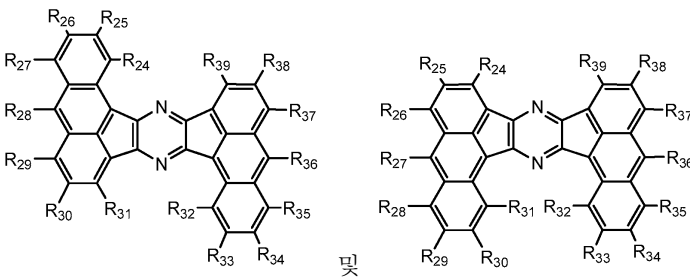
(상기 화학식에서, Y₁ 내지 Y₄는 독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자이며, R₇ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 치환 또는 비치환된 아릴 기, 치환 또는 비치환된 헤테로사이클, 할로젠 원자, 플루오로알킬 기 또는 시아노 기이며, R₇과 R₈ 및 R₉와 R₁₀은 독립적으로 결합되어 치환 또는 비치환된 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X₁은



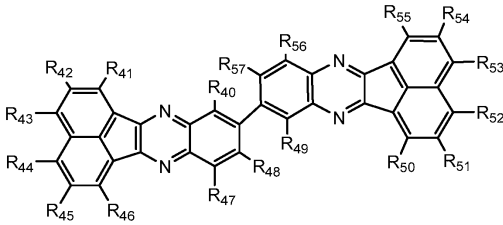
는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X₁은 루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 Y₅ 내지 Y₇은 독립적으로 수소 원자, 플루오로알킬 기, 알킬 기, 아릴 기 또는 헤테로시클릭 기이며; Y₆ 및 Y₇은 고리를 형성할 수 있다);



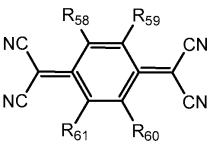
(상기 화학식에서, X₂는 C/R₂₃이며, 여기서 C(R₂₃) 또는 N, R₁₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 알킬 기가 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 트리알킬실릴 기, 아릴 기가 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₁₁ 내지 R₂₃ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며, R₁₁ 내지 R₂₃ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



(상기 화학식에서, R₂₄ 내지 R₃₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 알킬 기가 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 트리알킬실릴 기, 아릴 기가 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₂₄ 내지 R₃₉ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R₂₄ 내지 R₃₉ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);

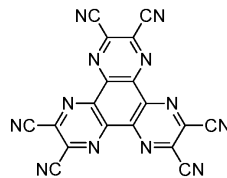


(상기 화학식에서, R₄₀ 내지 R₅₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 알킬 기가 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 트리알킬실릴 기, 아릴 기가 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₄₀ 내지 R₅₇ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R₄₀ 내지 R₅₇ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다); 및



(상기 화학식에서, R₅₈-R₆₁은 독립적으로 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R), 술폭시드(-SOR), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-CO-OR), 아마이드(-CONHR 또는 -CO-NRR'), 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 치환 또는 비치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된 치환기, 불소 또는 수소를 나타내며, 여기서 R 및 R'는 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴을 포함하거나; 또는 R₅₈과 R₅₉ 또는 R₆₀과 R₆₁은 함하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며, 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다).

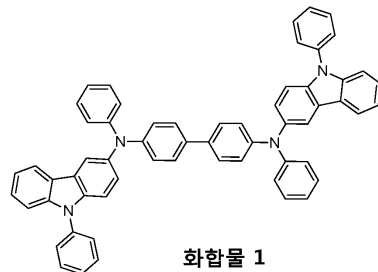
청구항 12



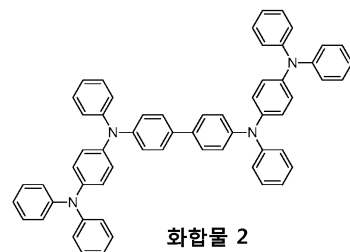
도펀트 1

제1항에 있어서, 유기 전자 수용체가 인 방법.

청구항 13

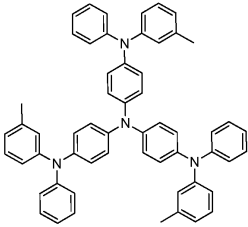


화합물 1



화합물 2

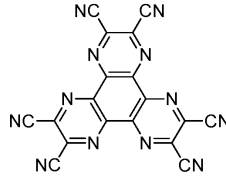
제1항에 있어서, 유기 전자 공여체가 , 및



화합물 3

으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

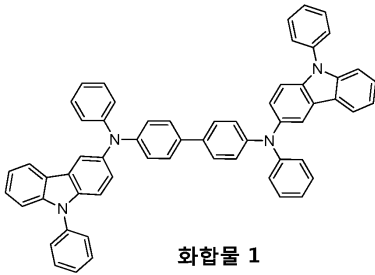
청구항 14



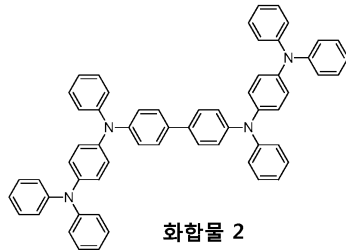
도펀트 1

제1항에 있어서, 유기 전자 수용체가

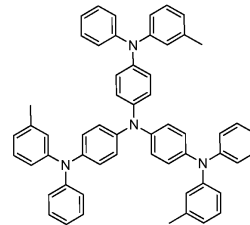
이고, 유기 전자 공여체가



화합물 1



화합물 2



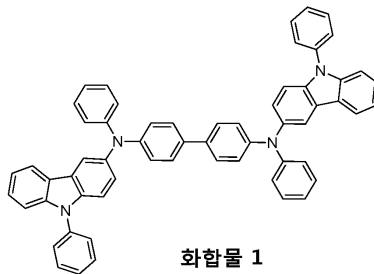
화합물 3

및

으로 이루어진

군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 15



화합물 1

제14항에 있어서, 유기 전자 공여체가

인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 용액 공정이 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체가 1:1 또는 2:1의 몰비로 혼합되는 것인 방법.

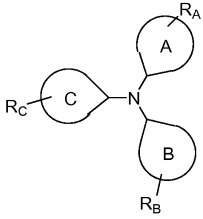
청구항 18

제1항에 있어서, 조성물을 약 100°C 이상 및 약 250°C 이하의 온도에서 가열하는 경우 불용성 유기층이 형성되는 것인 방법.

청구항 19

유기 발광 디바이스를 포함하며, 애노드, 캐소드 및, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 제1의 유기층을 더 포함하며, 제1의 유기층이 유기 전자 수용체 및 하기 화학식을 갖는 유기 전자 공여체를 포함하며, 조성물을 가열하

는 경우 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체가 불용성 유기층을 형성하는 것인 제1의 디바이스:



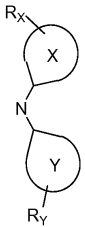
(상기 화학식에서,

A, B 및 C는 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이고;

RA, RB 및 RC는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

RA, RB 및 RC는 A, B 및 C에 임의로 융합되며;

RA, RB 및 RC는 중 2개 이상은 하기 구조를 함유하고:



상기 화학식에서, X 및 Y는 독립적으로 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이고; RX 및 RY는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

RX 및 RY는 X 및 Y에 임의로 융합되며;

RX 및 RY는 A 및 B에 임의로 결합된다).

청구항 20

제19항에 있어서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체가 비극성 용매 중에서 불용성인 층을 형성하는 것인 제1의 디바이스.

청구항 21

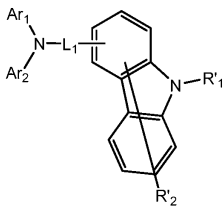
제19항에 있어서, 비극성 용매가 벤젠, 사염화탄소, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 디-에틸 에테르, 헵탄, 헥산, 메틸-t-부틸 에테르, 펜탄, 디-이소-프로필 에테르, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제1의 디바이스.

청구항 22

제19항에 있어서, 비극성 용매가 톨루엔인 제1의 디바이스.

청구항 23

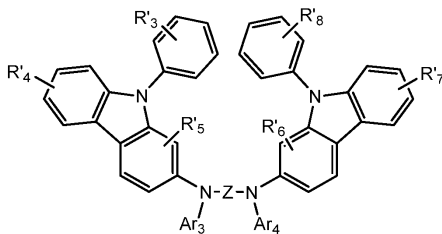
제19항에 있어서, 유기 전자 공여체가 하기 화학식을 갖는 것인 제1의 디바이스:



(상기 화학식에서, L₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌 기를 나타내며; Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 기를 나타내며; R'₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기를 나타내며; R'₂는 수소 원자, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 고리를 형성하는 6 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴옥시 기, 고리를 형성하는 5 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴티오 기, 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐 기, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기로 치환된 아미노 기, 할로젠 원자, 시아노 기, 니트로 기, 히드록실 기 또는 카르복실 기를 나타내지만; 단 Ar₁ 또는 Ar₂는 어느 것도 플루오렌 구조를 함유하지 않으며 그리고 화학식에 의하여 나타낸 방향족 아민 유도체에서 카르바졸 구조의 수는 1 또는 2개이다).

청구항 24

제19항에 있어서, 유기 전자 공여체가 하기 화학식을 갖는 것인 제1의 디바이스:

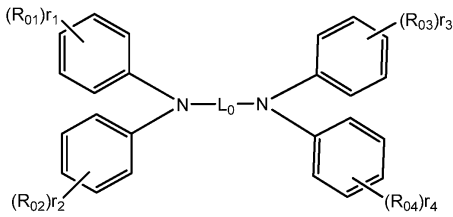


(상기 화학식에서, Z는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 알케닐렌 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌 기 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기로 이루어진 군으로부터 선택되며; 각각의 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알콕시 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴옥시 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 축합된 폴리시클릭 기, 히드록시 기, 시아노 기 및 치환 또는 비치환된 아미노 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 대안으로 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈ 중 2개 이상의 인접하는 기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 카르보사이클을 형성할 수 있으며;

각각의 Ar₃ 및 Ar₄는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴 기이다).

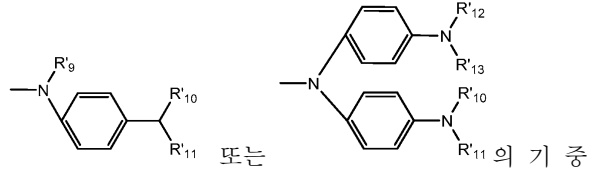
청구항 25

제19항에 있어서, 유기 전자 공여체가 하기 화학식을 갖는 것인 제1의 디바이스:



(상기 화학식에서, L₀는 2, 3 또는 4개의 고리를 가지며 그리고 치환기를 갖는 o-, p- 및 m-페닐렌 기 중 임의의 하나이지만, 단 L₀이 4개의 고리를 갖는 페닐렌 기인 경우, 페닐렌 기는 그의 어느 위치에 비치환 또는 치환

된 아미노페닐 기를 가질 수 있으며, R₀₁, R₀₂, R₀₃ 및 R₀₄는



임의의 하나이며, 여기서 R'₉, R'₁₀, R'₁₁, R'₁₂ 및 R'₁₃는 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이고, r₁, r₂, r₃ 및 r₄는 각각 0 내지 5의 정수이지만, 단 r₁+r₂+r₃+r₄≥1이다).

청구항 26

제19항에 있어서, 제1의 유기층을 애노드와 접촉되게 증착시키는 것인 제1의 디바이스.

청구항 27

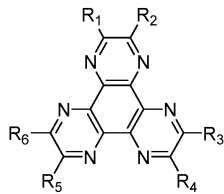
제19항에 있어서, 제1의 유기층 위에 비극성 용매를 함유하는 제2의 유기층이 증착되며, 제1의 유기층이 제2의 유기층 내의 비극성 용매에 대하여 불용성인 제1의 디바이스.

청구항 28

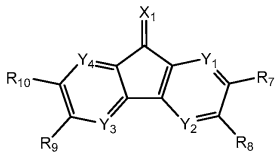
제19항에 있어서, 제1의 층이 정공 주입층인 제1의 디바이스.

청구항 29

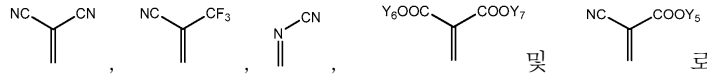
제19항에 있어서, 유기 전자 수용체가 하기 화학식을 갖는 것인 제1의 디바이스:



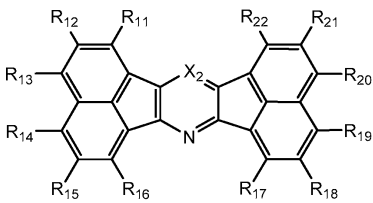
(상기 화학식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 술폰닐, 술폭시드, 술폰아미드, 술폰네이트, 트리플루오로메틸, 에스테르, 아마이드, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬, 방향족 또는 비-방향족 (치환 또는 비치환된) 헤테로시클릭, 치환 또는 비치환된 아릴, 모노- 또는 디-(치환 또는 비치환된)아릴-아민 및 (치환 또는 비치환된)알킬-(치환 또는 비치환된)아릴-아민으로 이루어진 군 으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는 R₁과 R₂, R₃과 R₄ 및 R₅와 R₆이 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 그리고 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다);



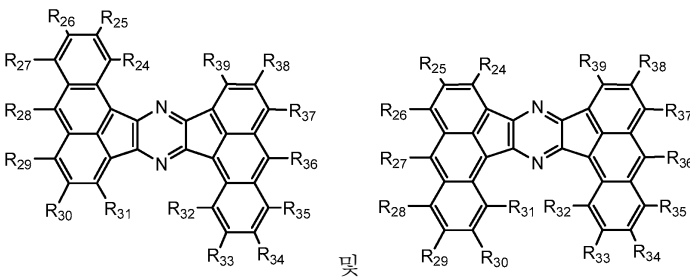
(상기 화학식에서, Y₁ 내지 Y₄는 독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자이며, R₇ 내지 R₁₀은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 치환 또는 비치환된 아릴 기, 치환 또는 비치환된 헤테로사이클, 할로젠 원자, 플루오로알킬 기 또는 시아노 기이며, R₇과 R₈ 및 R₉와 R₁₀은 독립적으로 결합되어 치환 또는 비치환된 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X₁은



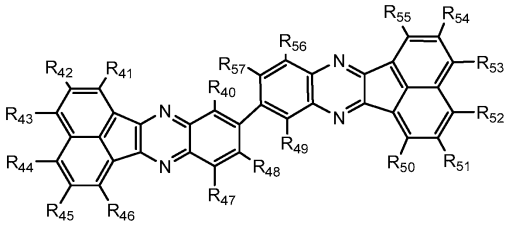
는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X₁은 루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 Y₅ 내지 Y₇은 독립적으로 수소 원자, 플루오로알킬 기, 알킬 기, 아릴 기 또는 헤테로시클릭 기이며; Y₆ 및 Y₇은 고리를 형성할 수 있다);



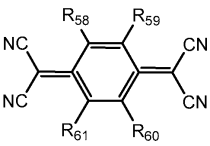
(상기 화학식에서, X₂는 C/R₂₃이며, 여기서 C(R₂₃) 또는 N, R₁₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 알킬 기가 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 트리알킬실릴 기, 아릴 기가 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₁₁ 내지 R₂₃ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며, R₁₁ 내지 R₂₃ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



(상기 화학식에서, R₂₄ 내지 R₃₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 알킬 기가 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 트리알킬실릴 기, 아릴 기가 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₂₄ 내지 R₃₉ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R₂₄ 내지 R₃₉ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);

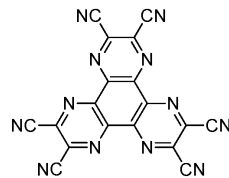


(상기 화학식에서, R₄₀ 내지 R₅₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 알킬 기가 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 트리알킬실릴 기, 아릴 기가 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시 기, 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₄₀ 내지 R₅₇ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R₄₀ 내지 R₅₇ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다); 또는



(상기 화학식에서, R₅₈-R₆₁은 독립적으로 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술포닐(-SO₂R), 술폭시드(-SOR), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-CO-OR), 아마이드(-CONHR 또는 -CO-NRR'), 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 치환 또는 비치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된 치환기, 불소 또는 수소를 나타내며, 여기서 R 및 R'는 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴을 포함하거나; 또는 R₅₈과 R₅₉ 또는 R₆₀과 R₆₁은 함하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며, 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다).

청구항 30

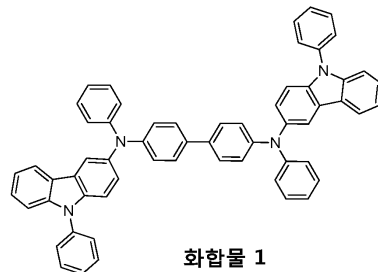


도펀트 1

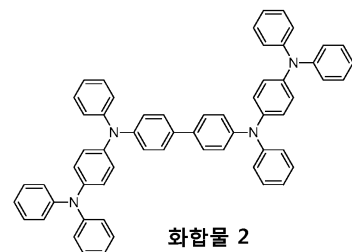
제19항에 있어서, 유기 전자 수용체가

인 제1의 디바이스.

청구항 31



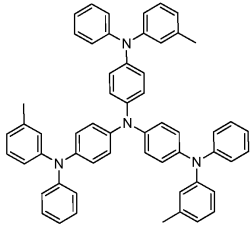
화합물 1



화합물 2

제19항에 있어서, 유기 전자 공여체가

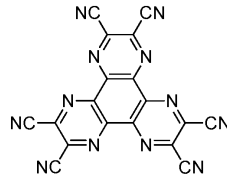
및



화합물 3

으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제1의 디바이스.

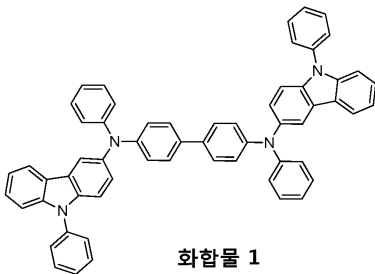
청구항 32



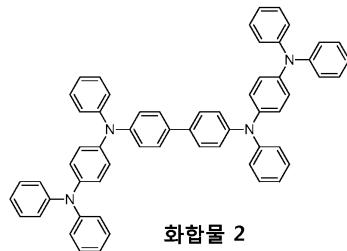
도펀트 1

제19항에 있어서, 유기 전자 수용체가

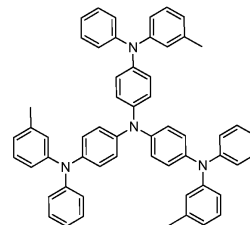
이고, 유기 전자 공여체가



화합물 1



화합물 2



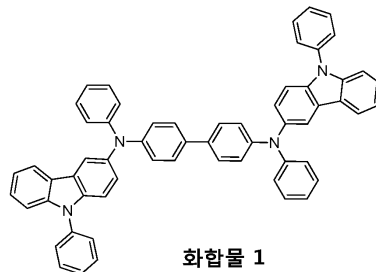
화합물 3

및

으로 이루어진

군으로부터 선택되는 것인 제1의 디바이스.

청구항 33



화합물 1

제32항에 있어서, 유기 전자 공여체가

인 제1의 디바이스.

청구항 34

제19항에 있어서, 소비재인 제1의 디바이스.

청구항 35

제19항에 있어서, 유기 발광 디바이스인 제1의 디바이스.

청구항 36

제19항에 있어서, 조성물을 약 100℃ 이상 그리고 약 250℃ 이하의 온도에서 가열하는 경우 불용성 유기층이 형성되는 것인 제1의 디바이스.

청구항 37

제19항에 있어서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체를 1:1 또는 2:1의 몰비로 혼합하는 것인 제1의 디바이스.

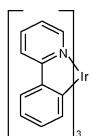
명세서

기술분야

- [0001] 당해 발명은 합동 산학 연구 협정에 따라 리전즈 오브 더 유니버시티 오브 미시간, 프린스턴 유니버시티, 더 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 및 더 유니버설 디스플레이 코퍼레이션 당사자 중 하나 이상에 의하여, 이를 대신하여 및/또는 이와 관련하여 완성되었다. 협정은 당해 발명이 완성된 일자에 그리고 일자 이전에 발표되었으며, 당해 발명은 협정서의 범주 내에서 수행된 활동의 결과로서 완성되었다.
- [0002] 본 발명은 유기 발광 디바이스(OLED)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 비극성 용매에 불용성인 층을 형성하는 유기 전자 공여체 및 유기 전자 수용체를 포함하는 유기층을 함유하는 디바이스의 제조 방법 및 유기층을 함유하는 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 유기 물질을 사용하는 광전자 디바이스는 여러 이유로 인하여 점차로 중요해지고 있다. 이와 같은 디바이스를 제조하는데 사용되는 다수의 물질은 비교적 저렴하여 유기 광전자 디바이스는 무기 디바이스에 비하여 경제적 잇점면에서 잠재성을 갖는다. 또한, 유기 물질의 고유한 성질, 예컨대 이의 가요성은 가요성 기관상에서의 제조와 같은 특정 적용예에 매우 적합하게 될 수 있다. 유기 광전자 디바이스의 예로는 유기 발광 디바이스(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광전지 및 유기 광검출기를 들 수 있다. OLED의 경우, 유기 물질은 통상의 물질에 비하여 성능면에서의 잇점을 가질 수 있다. 예를 들면, 유기 발광층이 광을 방출하는 파장은 일반적으로 적절한 도펀트로 용이하게 조절될 수 있다.
- [0004] OLED는 디바이스를 가로질러 전압을 인가시 광을 방출하는 유기 박막을 사용하게 한다. OLED는 평판 패널 디스플레이, 조명 및 역광과 같은 적용예에 사용하기 위한 점차로 중요해지는 기술이다. 여러가지의 OLED 물질 및 형상은 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.
- [0005] 인광 발광 분자에 대한 하나의 적용예는 총 천연색 디스플레이이다. 이러한 디스플레이에 대한 산업적 기준은 "포화" 색상으로서 지칭하는 특정 색상을 방출하도록 조정된 픽셀을 필요로 한다. 특히, 이러한 기준은 포화 적색, 녹색 및 청색 픽셀을 필요로 한다. 색상은 당업계에서 공지된 CIE 좌표를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0006] 녹색 발광 분자의 일례로는 하기 화학식을 갖는 Ir(ppy)₃으로 나타낸 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐이다:



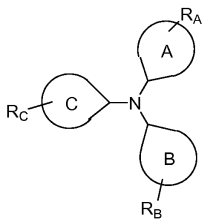
- [0007]
- [0008] 본원에서의 이와 같은 화학식 및 하기의 화학식에서, 본 출원인은 질소로부터 금속(여기에서는 Ir)으로의 배위 결합을 직선으로 도시한다.
- [0009] 본원에서, 용어 "유기"라는 것은 유기 광전자 디바이스를 제조하는데 사용될 수 있는 중합체 물질뿐 아니라, 소분자 유기 물질을 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 지칭하며, "소분자"는 실제로 꽤 클 수도 있다. 소분자는 일부의 상황에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들면, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하는 것은 "소분자" 유형으로부터 분자를 제거하지 않는다. 소분자는 또한 예를 들면 중합체 주쇄상에서의 측쇄기로서 또는 주쇄의 일부로서 중합체에 투입될 수 있다. 소분자는 또한 코어 부분상에 생성된 일련의 화학적 셀로 이루어진 덴드리머의 코어 부분으로서 작용할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 소분자 방출체일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 통상적으로 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 밝혀졌다.
- [0010] 본원에서 사용한 바와 같이, "상부"는 기관으로부터 가장 멀리 떨어져 있다는 것을 의미하며, "하부"는 기관에 가장 근접하다는 것을 의미한다. 제1층이 제2층의 상부에 위치하는" 것으로 기재될 경우, 제1층은 기관으로부터 멀리 떨어져 배치된다. 제1층이 제2층과 "접촉되어 있는" 것으로 명시되지 않는다면 제1층과 제2층 사이에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들면, 캐소드와 애노드의 사이에 다양한 유기층이 존재할 수 있을지라도, 캐소드는 애노드의 상부에 위치하는" 것으로 기재될 수 있다.

- [0011] 본원에서 사용한 바와 같이, "용액 가공성"은 용액 또는 현탁액 형태로 액체 매체에 용해, 분산 또는 수송될 수 있거나 및/또는 액체 매체로부터 증착될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0012] 리간드가 발광 물질의 광활성 성질에 직접적으로 기여하는 것으로 밝혀질 경우, 리간드는 "광활성"으로서 지칭될 수 있다. 보조적 리간드가 광활성 리간드의 성질을 변경시킬 수 있을지라도, 리간드가 발광 물질의 광활성 성질에 기여하지 않는 것으로 밝혀질 경우, 리간드는 "보조적"인 것으로 지칭될 수 있다.
- [0013] 본원에서 사용한 바와 같이 그리고 일반적으로 당업자가 이해하고 있는 바와 같이, 제1의 "최고 점유 분자 궤도"(HOMO) 또는 "최저 점유 분자 궤도"(LUMO) 에너지 레벨이 진공 에너지 레벨에 근접할 경우, 제1의 에너지 레벨은 제2의 HOMO 또는 LUMO보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 전위(IP)가 진공 레벨에 대하여 음의 에너지로서 측정되므로, 더 높은 HOMO 에너지 레벨은 더 작은 절대값을 갖는 IP에 해당한다(IP는 음의 값이 더 작다). 유사하게, 더 높은 LUMO 에너지 레벨은 절대값이 더 작은 전자 친화도(EA)에 해당한다(EA의 음의 값이 더 작다). 상부에서의 진공 레벨을 갖는 통상의 에너지 레벨 다이어그램에서, 물질의 LUMO 에너지 레벨은 동일한 물질의 HOMO 에너지 레벨보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 레벨은 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 레벨보다 상기 다이어그램의 상부에 더 근접한다는 것을 나타낸다.
- [0014] 본원에서 사용한 바와 같이 그리고 일반적으로 당업자가 이해하는 바와 같이, 제1의 일 함수의 절대값이 더 클 경우, 제1의 일 함수는 제2의 일 함수보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 일 함수는 일반적으로 진공 레벨에 대하여 음의 수로서 측정되므로, 이는 "더 높은" 일 함수의 음의 값이 더 크다는 것을 의미한다. 상부에서 진공 레벨을 갖는 통상의 에너지 레벨 다이어그램에서, "더 높은" 일 함수는 진공 레벨로부터 아래 방향으로 더 먼 것으로서 도시된다. 그래서, HOMO 및 LUMO 에너지 레벨의 정의는 일 함수와는 상이한 조약을 따른다.
- [0015] OLED에 대한 세부사항 및 기술한 정의는 미국 특허 제7,279,704호에서 찾아볼 수 있으며, 이 특허 문헌의 개시 내용은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

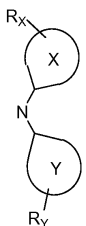
발명의 내용

[0016] 발명의 개요

- [0017] 유기 발광 디바이스의 제조 방법이 제공된다. 그러한 방법은 전극을 제공하며; 용액 공정에 의하여 제1의 유기층을 전극과 접촉되게 증착시키며; 제1의 유기층을 가열하여 비극성 용매 중에서 불용성인 층을 형성하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 전극은 애노드이고, 제1의 유기층을 애노드와 접촉되게 증착시킨다.
- [0018] 제1의 유기층은 유기 전자 수용체 및 하기 화학식을 갖는 유기 전자 공여체를 포함한다:



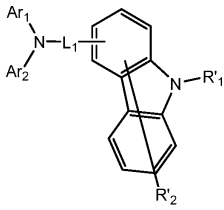
- [0019]
- [0020] A, B 및 C는 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이다. RA, RB 및 RC는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. RA, RB 및 RC는 A, B 및 C에 임의로 융합된다. RA, RB 및 RC 중 2개 이상은 하기 구조를 함유한다:



- [0021]
- [0022] X 및 Y는 독립적으로 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이다. RX 및 RY는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. RX 및 RY는 X 및 Y에

임의로 융합된다. R_x 및 R_y 는 A 및 B에 임의로 결합된다.

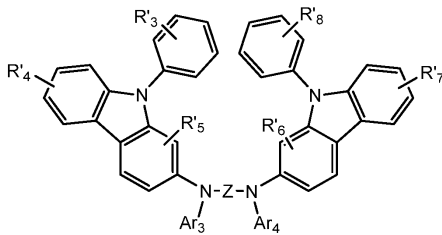
[0023] 하나의 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0024]

[0025] L_1 은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌 기를 나타내며; Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 기를 나타내며; R'_1 은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기를 나타내며; R'_2 는 수소 원자, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 고리를 형성하는 6 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴옥시 기, 고리를 형성하는 5 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴티오 기, 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐 기, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기로 치환된 아미노 기, 할로젠 원자, 시아노 기, 니트로 기, 히드록실 기 또는 카르복실 기를 나타내지만; 단 Ar_1 또는 Ar_2 는 어느 것도 플루오렌 구조를 함유하지 않으며 그리고 화학식에 의하여 나타낸 방향족 아민 유도체에서 카르바졸 구조의 수는 1 또는 2개이다.

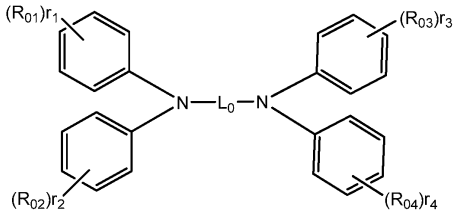
[0026] 또다른 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0027]

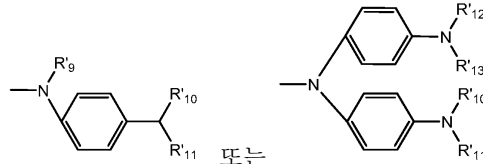
[0028] Z는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 알케닐렌 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 헤테로아릴렌 기 및 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 헤테로시클릭 기로 이루어진 군으로부터 선택되며; 각각의 R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 , R'_7 및 R'_8 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{30} 알콕시 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴옥시 기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 헤테로시클릭 기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 축합된 폴리시클릭 기, 히드록시 기, 시아노 기 및 치환 또는 비치환된 아미노 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 대안으로 R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 , R'_7 및 R'_8 중 2개 이상의 인접하는 기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 카르보사이클을 형성할 수 있으며; 각각의 Ar_3 및 Ar_4 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴 기 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{30} 헤테로아릴 기이다.

[0029] 여전히 또다른 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0030]

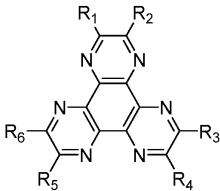
[0031] L0는 2, 3 또는 4개의 고리를 가지며 그리고 치환기를 갖는 o-, p- 및 m-페닐렌 기 중 임의의 하나이지만, 단 L0이 4개의 고리를 갖는 페닐렌 기인 경우, 페닐렌 기는 그의 어느 위치에 비치환 또는 치환된 아미노페닐 기를



가질 수 있으며, R01, R02, R03 및 R04는

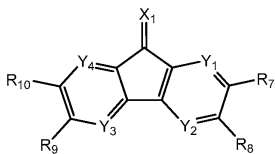
[0032] R'9, R'10, R'11, R'12 및 R'13은 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이고, r1, r2, r3 및 r4는 각각 0 내지 5의 정수이지만, 단 r1+r2+r3+r4 ≥ 1이다.

[0033] 하나의 구체예에서, 유기 전자 수용체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



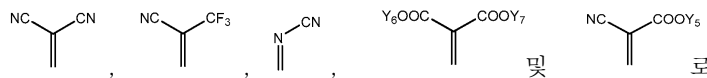
[0034]

[0035] (상기 화학식에서, R1, R2, R3, R4, R5 및 R6이 수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 술폰닐, 술폭시드, 술폰아미드, 술폰네이트, 트리플루오로메틸, 에스테르, 아미드, 직쇄형 또는 분지형 C1-C12 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C1-C12 알킬, 방향족 또는 비-방향족 (치환 또는 비치환된) 헤테로시클릭, 치환 또는 비치환된 아릴, 모노- 또는 디-(치환 또는 비치환된)아릴-아민 및 (치환 또는 비치환된)알킬-(치환 또는 비치환된)아릴-아민으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는 R1과 R2, R3과 R4 및 R5와 R6이 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 그리고 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다);

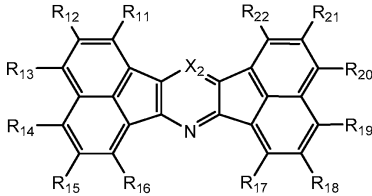


[0036]

[0037] (상기 화학식에서, Y1 내지 Y4는 독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자이며, R7 내지 R10은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 치환 또는 비치환된 아릴 기, 치환 또는 비치환된 헤테로사이클, 할로젠 원자, 플루오로알킬 기 또는 시아노 기이며, R7과 R8 및 R9와 R10은 독립적으로 결합되어 치환 또는 비치환된 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X1은

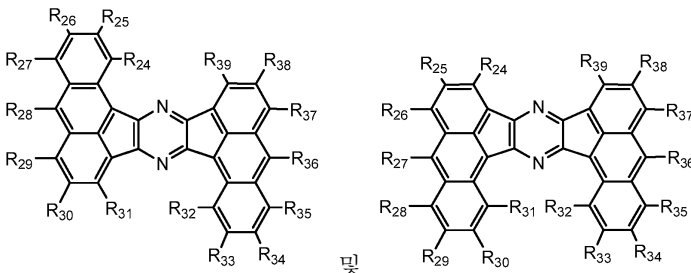


는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X1은 , , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 Y5 내지 Y7은 독립적으로 수소 원자, 플루오로알킬 기, 알킬 기, 아릴 기 또는 헤테로시클릭 기이며; Y6 및 Y7은 고리를 형성할 수 있다);



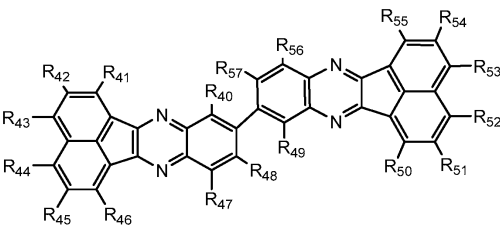
[0038]

[0039] (상기 화학식에서, X_2 는 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N \end{matrix}$ 이며, 여기서 C(R_{23}) 또는 N, R_{11} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R_{11} 내지 R_{23} 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며, R_{11} 내지 R_{23} 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



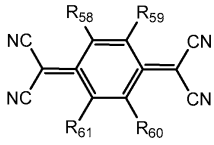
[0040]

[0041] (상기 화학식에서, R_{24} 내지 R_{39} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R_{24} 내지 R_{39} 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R_{24} 내지 R_{39} 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



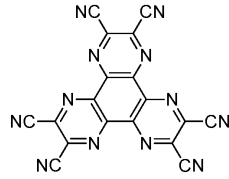
[0042]

[0043] (상기 화학식에서, R_{40} 내지 R_{57} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R_{40} 내지 R_{57} 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R_{40} 내지 R_{57} 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



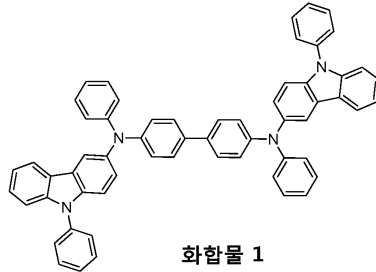
[0044]

[0045] (상기 화학식에서, R₅₈-R₆₁은 독립적으로 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R), 술폭시드(-SOR), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-CO-OR), 아마이드(-CONHR 또는 -CO-NRR'), 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 치환 또는 비치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된 치환기, 불소 또는 수소를 나타내며, 여기서 R 및 R'는 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴을 포함하거나; 또는 R₅₈과 R₅₉ 또는 R₆₀과 R₆₁은 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며, 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다).

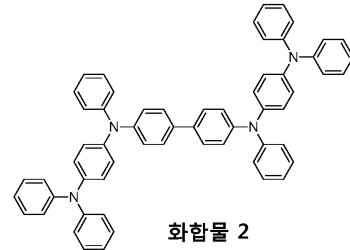


도펀트 1

[0046] 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 이다.

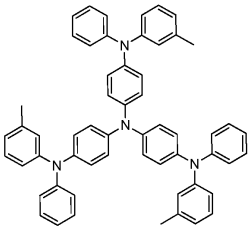


화합물 1



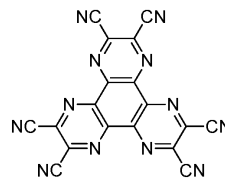
화합물 2

[0047] 바람직하게는, 유기 전자 공여체는 , 및



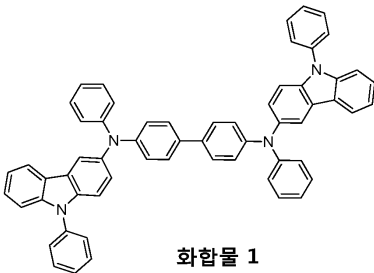
화합물 3

으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

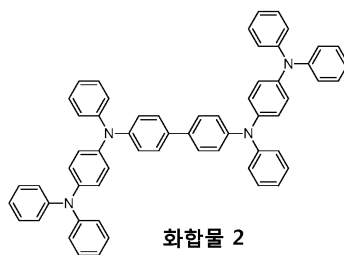


도펀트 1

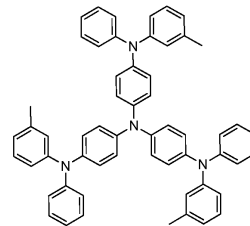
[0048] 더욱 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 이고, 유기 전자 공여체는



화합물 1



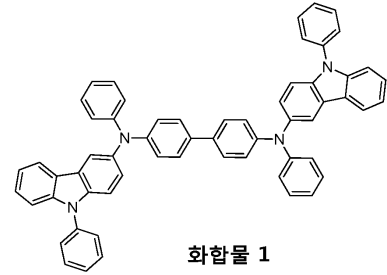
화합물 2



화합물 3

및 으로 이루어진

군으로부터 선택된다.



- [0049] 가장 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 도펀트 1이고, 유기 전자 공여체는 이다.
- [0050] 하나의 구체예에서, 제1의 유기층 위에 비극성 용매를 함유하는 제2의 유기층은 증착되며, 제1의 유기층은 제2의 유기층내의 비극성 용매에 대하여 불용성이다. 바람직하게는, 제1의 유기층은 정공 주입층이다. 바람직하게는, 제2의 유기층은 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 발광층이다.
- [0051] 본원에서 사용한 바와 같이 비극성 용매는 극성도가 3.5 이하이다. 하나의 구체예에서, 비극성 용매는 벤젠, 사염화탄소, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 디-에틸 에테르, 헵탄, 헥산, 메틸-t-부틸 에테르, 펜탄, 디-이소-프로필 에테르, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 비극성 용매는 톨루엔이다.
- [0052] 하나의 구체예에서, 용액 공정은 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅이다.
- [0053] 또다른 구체예에서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체는 1:1 또는 2:1의 몰비로 혼합된다.
- [0054] 여전히 또다른 구체예에서, 조성물을 약 100℃ 이상 및 약 250℃ 이하의 온도에서 가열하는 경우 불용성 유기층이 형성된다.
- [0055] 추가로, 제1의 디바이스가 제공되며, 디바이스는 유기 발광 디바이스를 포함하며, 애노드, 캐소드 및, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 제1의 유기층을 더 포함하며, 유기층은 전자 수용체 및 전자 공여체를 포함한다. 상기 방법에 대하여 바람직한 것으로 기재된 치환기, 용매, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체 몰비 및 온도의 선택도 또한 전자 수용체 및 전자 공여체를 포함하는 유기층을 포함하는 디바이스에 사용하기에 바람직하다. 이러한 선택은 적어도 A, B, C, R_A, R_B, R_C, X, Y, R_X, R_Y, R₁-R₆₁, Y₁-Y₇, X₁, X₂, R'₁-R'₁₃, Ar₁-Ar₄, L₀, L₁, Z, r₁-r₄ 및 R₀₁-R₀₄에 대하여 기재된 것을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 유기 발광 디바이스를 도시한다.
- 도 2는 별도의 전자 수송층을 갖지 않는 역전된 유기 발광 디바이스를 도시한다.
- 도 3은 디바이스 수명의 플롯을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 일반적으로, OLED는 애노드 및 캐소드 사이에 배치되어 이에 전기 접속되는 1종 이상의 유기층을 포함한다. 전류가 인가되면, 애노드는 정공을 유기층(들)에 주입하고, 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대로 하전된 전극을 향하여 이동한다. 전자 및 정공이 동일한 분자상에 편재화될 경우, 여기된 에너지 상태를 갖는 편재화된 전자-정공쌍인 "엑시톤"이 형성된다. 엑시톤이 광발광 메커니즘에 의하여 이완될 경우 광이 방출된다. 일부의 경우에서, 엑시톤은 엑시머 또는 엑시플렉스상에 편재화될 수 있다. 비-방사 메커니즘, 예컨대 열 이완도 또한 발생할 수 있으나, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 간주된다.
- [0058] 초기 OLED는 예를 들면 미국 특허 제 4,769,292호에 개시된 바와 같은 단일항 상태로부터 광("형광")을 방출하는 발광 분자를 사용하였으며, 상기 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 형광 방출은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 기간으로 발생한다.
- [0059] 보다 최근에는, 삼중항 상태로부터의 광("인광")을 방출하는 발광 물질을 갖는 OLED가 예시되어 있다. 문헌 [Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices,"

Nature, vol. 395, 151-154, 1998 ("Baldo-I") 및 [Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) ("Baldo-II")]을 참조하며, 이들 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 인광은 참고로 포함되는 미국 특허 제7,279,704호의 컬럼 5-6에 보다 구체적으로 기재되어 있다.

[0060] 도 1은 유기 발광 디바이스(100)를 도시한다. 도 1은 반드시 축척에 의하여 도시하지는 않았다. 디바이스(100)는 기관(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155) 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1의 전도층(162) 및 제2의 전도층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 디바이스(100)는 기재된 순서로 층을 증착시켜 제조될 수 있다. 이들 다양한 층뿐 아니라, 예시의 물질의 성질 및 기능은 참고로 포함되는 미국 특허 제 7,279,704호의 컬럼 6-10에 보다 구체적으로 기재되어 있다.

[0061] 이들 각각의 층에 대한 더 많은 예도 이용 가능하다. 예를 들면 가요성 및 투명한 기관-애노드 조합은 미국 특허 제 5,844,363호에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 50:1의 몰비로 F₄-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 발광 및 호스트 물질의 예는 미국 특허 제 6,303,238호(Thompson et al.)에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 개시된 바와 같이, 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 BPhen이고, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 그 전문이 본원에 참고로 포함되는 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에는 적층된 투명, 전기전도성 스퍼터-증착된 ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 박층을 갖는 화합물 캐소드를 비롯한 캐소드의 예가 개시되어 있다. 차단층의 이론 및 용도는 미국 특허 제 6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/0230980호에 보다 구체적으로 기재되어 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 주입층의 예는 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에 제공되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 보호층의 설명은 미국 특허 출원 공개 공보 제2004/0174116호에서 찾아볼 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0062] 도 2는 역전된 OLED(200)를 도시한다. 디바이스는 기관(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 디바이스(200)는 기재된 순서로 층을 적층시켜 제조될 수 있다. 가장 흔한 OLED 구조는 애노드의 위에 캐소드가 배치되어 있고 그리고 디바이스(200)가 애노드(230)의 아래에 캐소드(215)가 배치되어 있으므로, 디바이스(200)는 "역전된" OLED로 지칭될 수 있다. 디바이스(100)에 관하여 기재된 것과 유사한 물질이 디바이스(200)의 해당 층에 사용될 수 있다. 도 2는 디바이스(100)의 구조로부터 일부 층이 얼마나 생략될 수 있는지의 일례를 제공한다.

[0063] 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조는 비제한적인 예로서 제공하며, 본 발명의 실시양태는 다양한 기타의 구조와 관련하여 사용될 수 있는 것으로 이해하여야 한다. 기재된 특정한 물질 및 구조는 사실상 예시를 위한 것이며, 기타의 물질 및 구조도 사용될 수 있다. 작동성 OLED는 기재된 다양한 층을 상이한 방식으로 조합하여 달성될 수 있거나 또는 층은 디자인, 성능 및 비용 요인에 기초하여 전적으로 생략할 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 기타의 층도 또한 포함될 수 있다. 이들 구체적으로 기재된 층을 제외한 물질을 사용할 수 있다. 본원에 제공된 다수의 예가 단일 물질을 포함하는 것으로서 다양한 층을 기재하기는 하나, 물질, 예컨대 호스트 및 도펀트의 혼합물 또는 보다 일반적으로 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 층은 다수의 하부층을 가질 수 있다. 본원에서 다양한 층에 제시된 명칭은 엄격하게 제한하고자 하는 것은 아니다. 예를 들면, 디바이스(200)에서 정공 수송층(225)은 정공을 수송하며, 정공을 발광층(220)에 주입하며, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로서 기재될 수 있다. 하나의 실시양태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 "유기층"을 갖는 것으로 기재될 수 있다. 이러한 유기층은 단일층을 포함할 수 있거나 또는 예를 들면 도 1 및 도 2와 관련하여 기재된 바와 같은 상이한 유기 물질의 복수의 층을 더 포함할 수 있다.

[0064] 구체적으로 기재하지 않은 구조 및 물질, 예컨대 미국 특허 제 5,247,190호(Friend et al.)에 기재된 바와 같은 중합체 물질(PLED)을 포함하는 OLED를 사용할 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED를 사용할 수 있다. OLED는 예를 들면 미국 특허 제 5,707,745호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 도시된 단순 적층된 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들면, 기관은 미국 특허 제 6,091,195호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같은 메사형(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제 5,834,893호(Bulovic et al.)에 기재된 피트형(pit) 구조와 같은 아웃-커플링(out-coupling)을 개선시키기 위한 각진 반사

면을 포함할 수 있으며, 이들 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

- [0065] 달리 명시하지 않는 한, 다양한 실시양태의 임의의 층은 임의의 적절한 방법에 의하여 적층될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법으로는 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 열 증발, 잉크-젯트, 미국 특허 제 6,337,102호(Forrest et al.)(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기상 증착(OVPD), 미국 특허 출원 번호 제 10/233,470호(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 유기 증기 제트 프린팅(OVJP)에 의한 증착을 들 수 있다. 기타의 적절한 증착 방법은 스핀 코팅 및 기타의 용액계 공정을 포함한다. 용액계 공정은 질소 또는 불활성 대기 중에서 실시되는 것이 바람직하다. 기타의 층의 경우, 바람직한 방법은 열 증발을 포함한다. 바람직한 패턴 형성 방법은 마스크를 통한 증착, 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호(이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함됨)에 기재된 바와 같은 냉간 용접 및, 잉크-젯트 및 OVJD와 같은 일부 증착 방법과 관련된 패턴 형성을 포함한다. 기타의 방법도 또한 사용될 수 있다. 증착시킴으로써 하는 물질은 특정한 증착 방법과 상용성을 갖도록 변형될 수 있다. 예를 들면, 분지형 또는 비분지형, 바람직하게는 3개 이상의 탄소를 포함하는 알킬 및 아릴 기와 같은 치환기는 그의 용액 가공의 처리 능력을 향상시키기 위하여 소분자에 사용될 수 있다. 20개 이상의 탄소를 갖는 치환기를 사용할 수 있으며, 3 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 물질은 대칭 구조를 갖는 것보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있는데, 비대칭 물질은 재결정화되는 경향이 낮을 수 있기 때문이다. 덴드리머 치환기는 용액 가공을 처리하는 소분자의 능력을 향상시키기 위하여 사용될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 실시양태에 의하여 제조되는 디바이스는 평판 패널 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 광고판, 실내 또는 옥외 조명 및/또는 시그널링을 위한 라이트, 헤드업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 플렉시블 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 개인용 정보 단말기(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로디스플레이, 자동차, 거대 월, 극장 또는 스타디움 스크린 또는 간판을 비롯한 다양한 소비재에 투입될 수 있다. 패시브 매트릭스 및 액티브 매트릭스를 비롯한 다양한 조절 메커니즘을 사용하여 본 발명에 의한 디바이스를 조절할 수 있다. 다수의 디바이스는 사람에게 안락감을 주는 온도 범위, 예컨대 18℃ 내지 30℃, 더욱 바람직하게는 실온(20℃ 내지 25℃)에서 사용하고자 한다.
- [0067] 본원에 기재된 물질 및 구조는 OLED를 제외한 디바이스에서의 적용예를 가질 수 있다. 예를 들면, 기타의 광전자 디바이스, 예컨대 유기 태양 전지 및 유기 광검출기는 물질 및 구조를 사용할 수 있다. 보다 일반적으로, 유기 디바이스, 예컨대 유기 트랜지스터는 물질 및 구조를 사용할 수 있다.
- [0068] 용어 할로, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴알킬, 헤테로시클릭 기, 아릴, 방향족 기 및 헤테로아릴은 당업계에서 공지되어 있으며, 미국 특허 제7,279,704호의 컬럼 31-32에서 정의되어 있으며, 이 특허 문헌은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.
- [0069] 비극성 용매에 대하여 불용성인 층을 형성하는 유기 전자 공여체 및 유기 전자 수용체를 포함하는 유기층을 용액 증착시켜 유기 발광 디바이스를 제조하는 방법이 제공된다. 바람직하게는, 유기층은 디바이스에서 정공 주입층(HIL)을 형성한다. HIL은 OLED에서 특히 중요한 유기층인데, 이는 발광층내에서 발광 물질에 대한 정공을 제공하는 것을 돕기 때문이다.
- [0070] 용액 처리된 OLED의 경우, 유기층은 그 다음 유기층에 사용된 용매에 대하여 내성을 지녀야만 한다. 종래에는, 그 다음의 층에 대하여 내성이 있는 유기층을 제공하는데 이용 가능한 방법은 단 2종이 존재한다. 첫째, 직교(orthogonal) 용매, 예컨대 수용액층의 PEDOT/PSS를 사용할 수 있다. 둘째, 가교성 중합체를 사용할 수 있다. 제2의 경우에서, 필름은 층을 처리하여 중합체를 가교시킨 후 불용성이 된다. (예를 들면 W02008073440 참조).
- [0071] 여기서 비-가교성 유기 화합물의 혼합물은 그 다음의 유기층에 사용되는 비극성 용매에 대하여 불용성인 층을 형성한다. 본원에서 사용한 바와 같이, "비극성 용매"는 극성도가 3.5 이하이다. 극성도는 페노메닉스(Phenomenex) 카타로그의 부록에서의 용매 혼화성 표에서 정의되어 있다(또한 <http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm> 참조). 불용성 유기층은 유기 전자 공여체, 예를 들면 트리아릴아민 유도체 및 유기 전자 수용체, 예를 들면 아자트리페닐렌을 포함한다. 특히 바람직한 유기 전자 공여체는 Fc^+/Fc 에 대한 산화 전위가 0.6 V 미만이다. 유기 전자 수용체는 Fc^+/Fc 에 대한 제1의 환원 전위가 -1.0 V보다 높다. 특정한 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니나, 유기 전자 공여체 및 유기 전자 수용체는 이온 하전 전달 복합체를 형성하여 비극성 용매에 대하여 불용성인 층을 생성하게 되는 것으로 여겨진다.
- [0072] 트리아릴아민 유도체를 함유하는 진공 열 증발 OLED는 문헌에 보고되어 있다. (예를 들면 US2008107919A1,

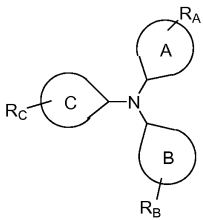
US2008124572A1 및 US6344283B1 참조). 특히, 진공 열 증발 OLED를 위한 HIL 물질로서 p-도핑된 트리아릴아민 유도체의 사용은 보고되어 있다. (문헌[Walzer et al., *Chemical Review*, 2007, 107, 1233] 참조). 무기 전자 공여체와 조합하여 트리아릴아민의 불용성 층을 포함하며, 층이 금속 산화물에 매립되어 있는 용액 처리된 OLED도 또한 보고되어 있다. (문헌[Suzuki et al., *SID Digest*, 2007, 1840-1843] 참조). 그러나, 유기 전자 수용체와 조합하여 비-가교성 트리아릴아민 유도체를 함유하는 유기층은 보고되지 않았다. 이들 화합물을 사용하여 우수한 유기층 필름의 형성은 여러가지 이유로 인하여 예상되지 못하였다. 이러한 화합물의 성질은 용액 처리된 다중층 디바이스에 대하여 불량한 필름을 생성한다는 것을 시사한다. 특히, 트리아릴아민 유도체 및 아자트리페닐렌의 결정화도는 불량한 필름 형성을 시사한다. 추가로, 이러한 화합물은 VTE 처리를 사용하여 층을 증착시키는 OLED에 통상적으로 사용되어 왔으며, 이러한 방법은 용액 처리와는 매우 상이하다.

[0073] 게다가, 트리아릴아민 유도체의 가열시 불용성 층의 형성 및 전도도 도펀트 조성물은 놀라웠다. 필름은 매우 불량한 내용매성을 지녀서 용액 처리된 다중층 디바이스에서 사용하기에 부적절한 것으로 예상된다. 별도로 가열시, 화합물은 불용성이 되지 않는다. 여기서, 유기 전자 공여체, 즉 트리아릴아민 유도체 및 유기 전자 수용체, 즉 아자트리페닐렌을 포함하는 유기층을 가열하는 것은 예상밖으로 비극성 용매에 대하여 불용성인 층을 형성하게 된다. 가교를 필요로 하지 않는 소분자 화합물을 포함하는 불용성 유기층은 종래에는 보고되지 않았다. 그래서, 이들 소분자 물질이 가열시 불용성이 될 것으로 예상되지는 않는다. 본원에 기재된 불용성 층은 용액 처리된 OLED의 제조에 특히 이롭다.

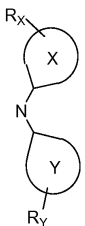
[0074] 추가로, 유기 전자 공여체, 즉 트리아릴아민 유도체 및 유기 전자 수용체, 즉 아자트리페닐렌을 함유하는 유기층을 포함하는 디바이스는 도 3에서 예시된 바와 같이 더 긴 수명, 우수한 재현성, 발광 효율을 유지하면서 더 낮은 작동 전압 및 개선된 정제와 같은 개선된 성질을 가질 수 있다.

[0075] 유기 발광 디바이스의 제조 방법이 제공된다. 이러한 방법은 전극을 제공하며, 용액 공정에 의하여 제1의 유기층을 전극과 접촉되게 증착시키며, 제1의 유기층을 가열하여 비극성 용매중에서 불용성인 층을 형성하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 전극은 애노드이며, 제1의 유기층을 애노드와 접촉되게 증착시킨다.

[0076] 제1의 유기층은 유기 전자 수용체 및 하기 화학식을 갖는 유기 전자 공여체를 포함한다:

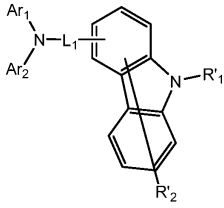


[0077] A, B 및 C는 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이다. RA, RB 및 RC는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. RA, RB 및 RC는 A, B 및 C에 임의로 융합된다. RA, RB 및 RC 중 2개 이상은 하기 구조를 함유한다:



[0079] X 및 Y는 독립적으로 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이다. RX 및 RY는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. RX 및 RY는 X 및 Y에 임의로 융합된다. RX 및 RY는 A 및 B에 임의로 결합된다.

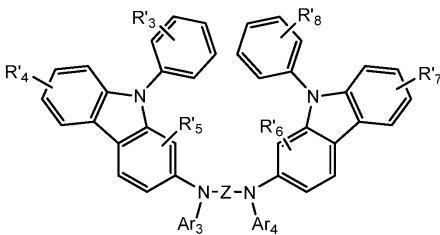
[0081] 하나의 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0082]

[0083] L₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌 기를 나타내며; Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 기를 나타내며; R'₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기를 나타내며; R'₂는 수소 원자, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 고리를 형성하는 6 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴옥시 기, 고리를 형성하는 5 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴티오 기, 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐 기, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기로 치환된 아미노 기, 할로젠 원자, 시아노 기, 니트로 기, 히드록실 기 또는 카르복실 기를 나타내지만; 단 Ar₁ 또는 Ar₂는 어느 것도 플루오렌 구조를 함유하지 않으며 그리고 화학식에 의하여 나타난 방향족 아민 유도체에서 카르바졸 구조의 수는 1 또는 2개이다.

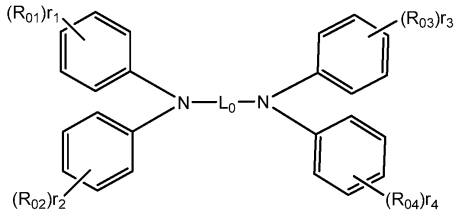
[0084] 또다른 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0085]

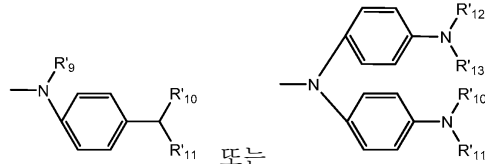
[0086] Z는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 알케닐렌 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌 기 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기로 이루어진 군으로부터 선택되며; 각각의 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알콕시 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 옥시 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 축합된 폴리시클릭 기, 히드록시 기, 시아노 기 및 치환 또는 비치환된 아미노 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 대안으로 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈ 중 2개 이상의 인접하는 기는 서로 결합되어 포화 또는 불포화 카르보사이클을 형성할 수 있으며; 각각의 Ar₃ 및 Ar₄는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴 기이다.

[0087] 여전히 또다른 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0088]

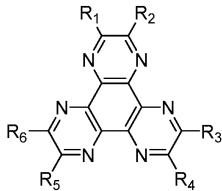
[0089] L0는 2, 3 또는 4개의 고리를 가지며 그리고 치환기를 갖는 o-, p- 및 m-페닐렌 기 중 임의의 하나이지만, 단 L0이 4개의 고리를 갖는 페닐렌 기인 경우, 페닐렌 기는 그의 어느 위치에 비치환 또는 치환된 아미노페닐 기를



가질 수 있으며, R01, R02, R03 및 R04는

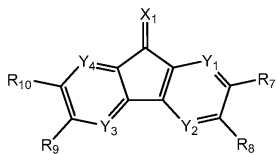
[0090] R'9, R'10, R'11, R'12 및 R'13은 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이고, r1, r2, r3 및 r4는 각각 0 내지 5의 정수이지만, 단 r1+r2+r3+r4 ≥ 1이다.

[0091] 하나의 구체예에서, 유기 전자 수용체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



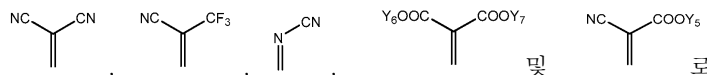
[0092]

[0093] (상기 화학식에서, R1, R2, R3, R4, R5 및 R6이 수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 술폰닐, 술폭시드, 술폰아미드, 술폰네이트, 트리플루오로메틸, 에스테르, 아미드, 직쇄형 또는 분지형 C1-C12 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C1-C12 알킬, 방향족 또는 비-방향족 (치환 또는 비치환된) 헤테로시클릭, 치환 또는 비치환된 아릴, 모노- 또는 디-(치환 또는 비치환된)아릴-아민 및 (치환 또는 비치환된)알킬-(치환 또는 비치환된)아릴-아민으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는 R1과 R2, R3과 R4 및 R5와 R6이 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 그리고 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다);

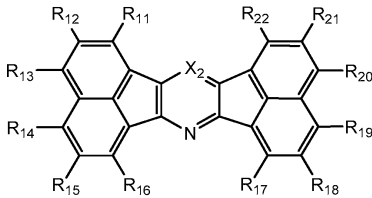


[0094]

[0095] (상기 화학식에서, Y1 내지 Y4는 독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자이며, R7 내지 R10은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 치환 또는 비치환된 아릴 기, 치환 또는 비치환된 헤테로사이클, 할로젠 원자, 플루오로알킬 기 또는 시아노 기이며, R7과 R8 및 R9와 R10은 독립적으로 결합되어 치환 또는 비치환된 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X1은

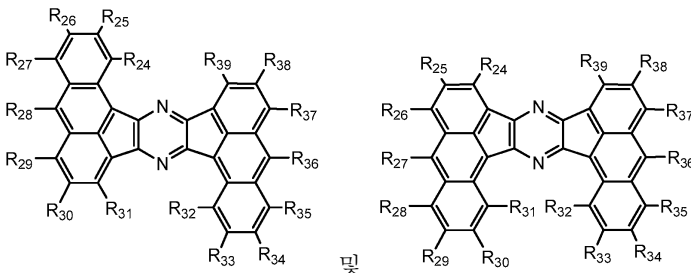


는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X1은 , , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 Y5 내지 Y7은 독립적으로 수소 원자, 플루오로알킬 기, 알킬 기, 아릴 기 또는 헤테로시클릭 기이며; Y6 및 Y7은 고리를 형성할 수 있다);



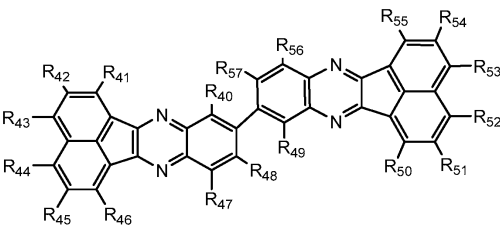
[0096]

[0097] (상기 화학식에서, X₂는 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N \end{matrix}$ 이며, 여기서 C(R₂₃) 또는 N, R₁₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₁₁ 내지 R₂₃ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며, R₁₁ 내지 R₂₃ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



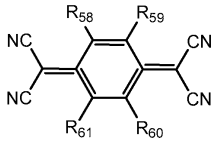
[0098]

[0099] (상기 화학식에서, R₂₄ 내지 R₃₉는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₂₄ 내지 R₃₉ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R₂₄ 내지 R₃₉ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



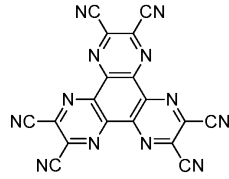
[0100]

[0101] (상기 화학식에서, R₄₀ 내지 R₅₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R₄₀ 내지 R₅₇ 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R₄₀ 내지 R₅₇ 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



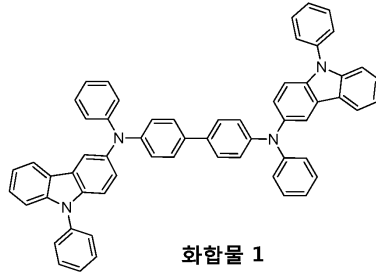
[0102]

[0103] (상기 화학식에서, R₅₈-R₆₁은 독립적으로 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R), 술폭시드(-SOR), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-CO-OR), 아마이드(-CONHR 또는 -CO-NRR'), 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 치환 또는 비치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된 치환기, 불소 또는 수소를 나타내며, 여기서 R 및 R'는 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴을 포함하거나; 또는 R₅₈과 R₅₉ 또는 R₆₀과 R₆₁은 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며, 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다).

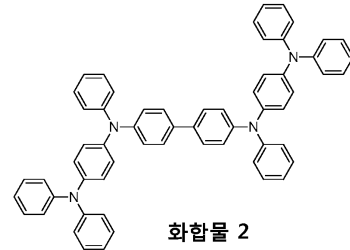


도펀트 1

[0104] 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 이다.

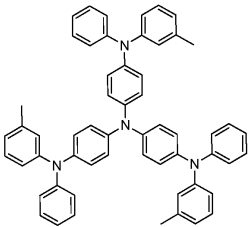


화합물 1



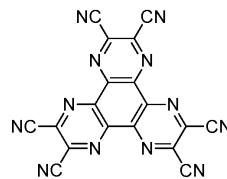
화합물 2

[0105] 바람직하게는, 유기 전자 공여체는 , 및



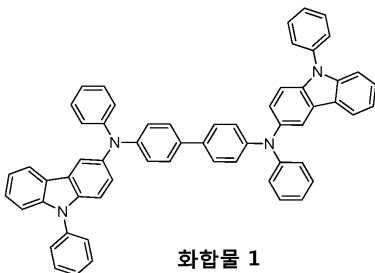
화합물 3

으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

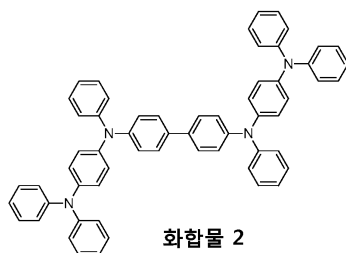


도펀트 1

[0106] 더욱 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 이고, 유기 전자 공여체는

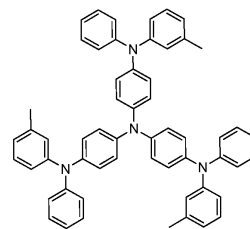


화합물 1



화합물 2

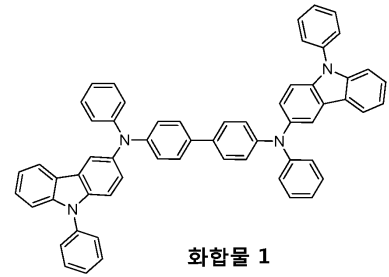
및



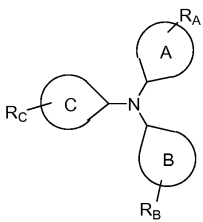
화합물 3

으로 이루어진

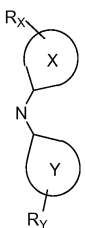
군으로부터 선택된다.



- [0107] 가장 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 도펀트 1이고, 유기 전자 공여체는 이다.
- [0108] 하나의 구체예에서, 제1의 유기층 위에 비극성 용매를 함유하는 제2의 유기층은 증착되며, 제1의 유기층은 제2의 유기층내의 비극성 용매에 대하여 불용성이다. 바람직하게는, 제1의 유기층은 정공 주입층이다. 바람직하게는, 제2의 유기층은 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 발광층이다.
- [0109] 본원에서 사용한 바와 같이 비극성 용매는 극성도가 3.5 이하이다. 비극성 용매의 비제한적인 예로는 벤젠, 사염화탄소, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 디-에틸 에테르, 헵탄, 헥산, 메틸-t-부틸 에테르, 펜탄, 디-이소-프로필 에테르, 톨루엔 및 크실렌을 들 수 있다. 바람직하게는, 비극성 용매는 톨루엔이다.
- [0110] 하나의 구체예에서, 용액 공정은 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅이다.
- [0111] 또다른 구체예에서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체는 1:1 또는 2:1의 몰비로 혼합된다. 특정한 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니나, 유기 전자 수용체의 높은 몰비는 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체 사이에서 이온 복합체의 우수한 형성을 제공하는 것으로 여겨진다. 도핑된 VTE HIL에서, 애노드로부터의 효율적인 전자 주입 및 높은 전도율을 달성하는데는 전자 수용체의 단지 약간의 %, 통상적으로 5% 미만이 요구된다. 그러나, 전자 수용체 비율이 낮은 불용성 층을 형성하는데 충분하지 않을 수 있다. 예를 들면, 공여체 대 수용체의 몰비가 1:20인 경우, 대부분의 전자 공여체는 전자 수용체와 반응하지 않는다. 그러므로, 훨씬 더 높은 전자 수용체 농도(몰비)가 필요할 수 있다.
- [0112] 여전히 또다른 구체예에서, 조성물을 100°C 이하 및 약 250°C 이하의 온도에서 가열하는 경우 불용성 유기층이 형성된다. 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체 사이에 형성된 이온 복합체는 더욱 효율적으로 형성되며, 용매는 더 우수하게 증발되며, 물질은 이러한 온도 범위내에서 붕괴되지 않는 것으로 여겨진다.
- [0113] 추가로, 제1의 디바이스가 제공되며, 디바이스는 유기 발광 디바이스를 포함하며, 애노드, 캐소드 및, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 제1의 유기층을 더 포함한다. 제1의 유기층은 유기 전자 수용체 및 하기 화학식을 갖는 유기 전자 공여체를 포함한다:



- [0114]
- [0115] A, B 및 C는 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이다. RA, RB 및 RC는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. RA, RB 및 RC는 A, B 및 C에 임의로 융합된다. RA, RB 및 RC 중 2개 이상은 하기 구조를 함유한다:

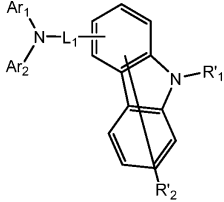


[0116]

[0117] X 및 Y는 독립적으로 5 또는 6-원 시클릭 또는 헤테로시클릭 고리이다. R_X 및 R_Y는 수소, 할로젠, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. R_X 및 R_Y는 X 및 Y에 임의로 융합된다. R_X 및 R_Y는 A 및 B에 임의로 결합된다. 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체를 가열시 비극성 용매중에서 불용성인 층이 형성된다.

[0118] 하나의 구체예에서, 제1의 유기층은 애노드와 접촉되게 증착시킨다.

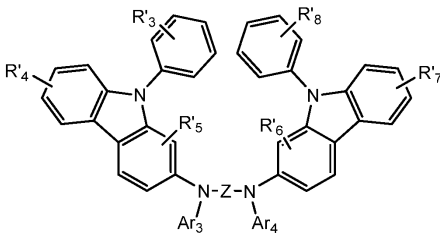
[0119] 하나의 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0120]

[0121] L₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌 기를 나타내며; Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기 또는 고리를 형성하는 5 내지 60개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 기를 나타내며; R'₁은 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기를 나타내며; R'₂는 수소 원자, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 60개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 고리를 형성하는 6 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴옥시 기, 고리를 형성하는 5 내지 50개의 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴티오 기, 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시카르보닐 기, 방향족 고리를 형성하는 6 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기로 치환된 아미노 기, 할로젠 원자, 시아노 기, 니트로 기, 히드록실 기 또는 카르복실 기를 나타내지만; 단 Ar₁ 또는 Ar₂는 어느 것도 플루오렌 구조를 함유하지 않으며 그리고 화학식에 의하여 나타낸 방향족 아민 유도체에서 카르바졸 구조의 수는 1 또는 2개이다.

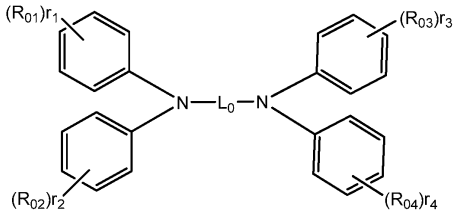
[0122] 또다른 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0123]

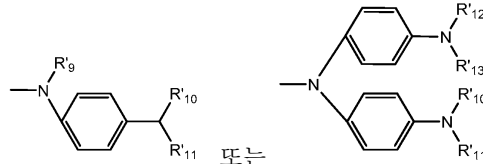
[0124] Z는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 알케닐렌 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴렌 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌 기 및 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기로 이루어진 군으로부터 선택되며; 각각의 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬 기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알콕시 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴옥시 기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로시클릭 기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 축합된 폴리시클릭 기, 히드록시 기, 시아노 기 및 치환 또는 비치환된 아미노 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 대안으로 R'₃, R'₄, R'₅, R'₆, R'₇ 및 R'₈ 중 2개 이상의 인접하는 기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 카르보사이클을 형성할 수 있으며; 각각의 Ar₃ 및 Ar₄는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴 기 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀ 헤테로아릴 기이다.

[0125] 여전히 또다른 구체예에서, 유기 전자 공여체는 하기 화학식을 갖는다:



[0126]

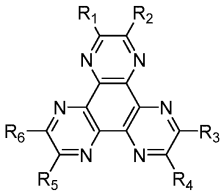
[0127] L0는 2, 3 또는 4개의 고리를 가지며 그리고 치환기를 갖는 o-, p- 및 m-페닐렌 기 중 임의의 하나이지만, 단 L0이 4개의 고리를 갖는 페닐렌 기인 경우, 페닐렌 기는 그의 어느 위치에 비치환 또는 치환된 아미노페닐 기를



가질 수 있으며, R01, R02, R03 및 R04는

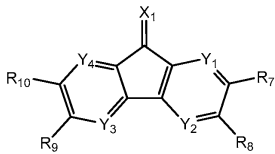
[0128] R'9, R'10, R'11, R'12 및 R'13은 각각 치환 또는 비치환된 아릴 기이고, r1, r2, r3 및 r4는 각각 0 내지 5의 정수이지만, 단 r1+r2+r3+r4 ≥ 1이다.

[0129] 하나의 구체예에서, 유기 전자 수용체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:



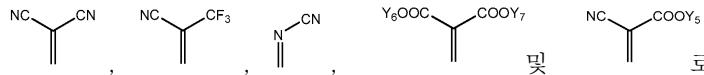
[0130]

[0131] (상기 화학식에서, R1, R2, R3, R4, R5 및 R6이 수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 술폰닐, 술폭시드, 술폰아미드, 술폰네이트, 트리플루오로메틸, 에스테르, 아미드, 직쇄형 또는 분지형 C1-C12 알콕시, 직쇄형 또는 분지형 C1-C12 알킬, 방향족 또는 비-방향족 (치환 또는 비치환된) 헤테로시클릭, 치환 또는 비치환된 아릴, 모노- 또는 디-(치환 또는 비치환된)아릴-아민 및 (치환 또는 비치환된)알킬-(치환 또는 비치환된)아릴-아민으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는 R1과 R2, R3과 R4 및 R5와 R6이 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며 그리고 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다);

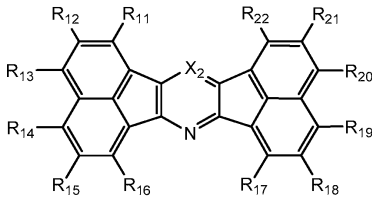


[0132]

[0133] (상기 화학식에서, Y1 내지 Y4는 독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자이며, R7 내지 R10은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 치환 또는 비치환된 아릴 기, 치환 또는 비치환된 헤테로사이클, 할로젠 원자, 플루오로알킬 기 또는 시아노 기이며, R7과 R8 및 R9와 R10은 독립적으로 결합되어 치환 또는 비치환된 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X1은

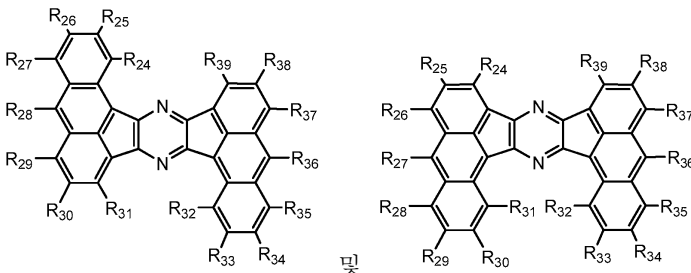


는 비치환된 헤테로사이클을 형성하며, X1은 , , , 및 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 Y5 내지 Y7은 독립적으로 수소 원자, 플루오로알킬 기, 알킬 기, 아릴 기 또는 헤테로시클릭 기이며; Y6 및 Y7은 고리를 형성할 수 있다);



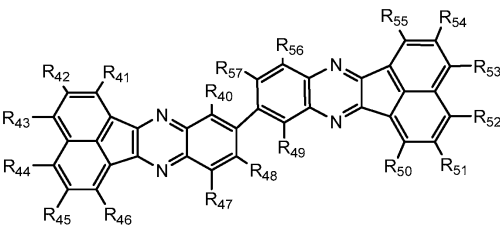
[0134]

[0135] (상기 화학식에서, X_2 는 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N \end{matrix}$ 이며, 여기서 C(R_{23}) 또는 N, R_{11} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R_{11} 내지 R_{23} 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며, R_{11} 내지 R_{23} 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



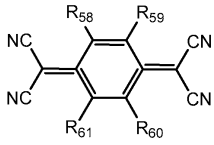
[0136]

[0137] (상기 화학식에서, R_{24} 내지 R_{39} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R_{24} 내지 R_{39} 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R_{24} 내지 R_{39} 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);



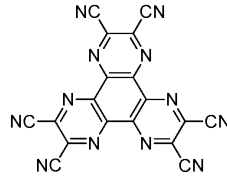
[0138]

[0139] (상기 화학식에서, R_{40} 내지 R_{57} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬 기, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알콕시 기, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 기, 트리알킬실릴 기(여기서 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 아릴옥시 기(여기서 아릴 기는 6 내지 40개의 탄소 원자를 가지며 그리고 치환기를 가질 수 있음), 할로젠 원자 또는 시아노 기를 나타내지만, 단 R_{40} 내지 R_{57} 중 2개 이상은 각각 시아노 기, 트리플루오로메틸 기 또는 불소 원자를 나타내며 그리고 R_{40} 내지 R_{57} 중 서로 인접하는 2개 이상은 함께 결합하여 고리 구조를 형성한다);

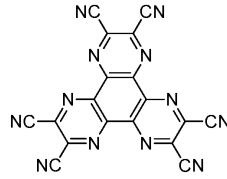


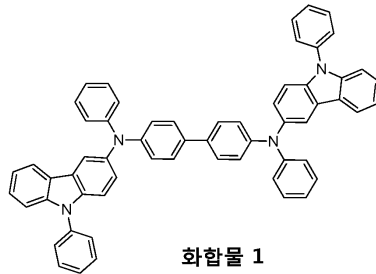
[0140]

[0141] (상기 화학식에서, R₅₈-R₆₁은 독립적으로 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R), 술폭시드(-SOR), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-CO-OR), 아마이드(-CONHR 또는 -CO-NRR'), 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 치환 또는 비치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된 치환기, 불소 또는 수소를 나타내며, 여기서 R 및 R'는 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴을 포함하거나; 또는 R₅₈과 R₅₉ 또는 R₆₀과 R₆₁은 합하여 방향족 고리, 헤테로방향족 고리 또는 비-방향족 고리를 포함하는 고리 구조를 형성하며, 각각의 고리는 치환 또는 비치환된다).

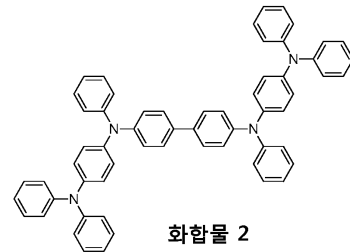


도펀트 1

[0142] 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 화학식  을 갖는다.

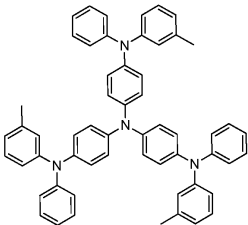


화합물 1



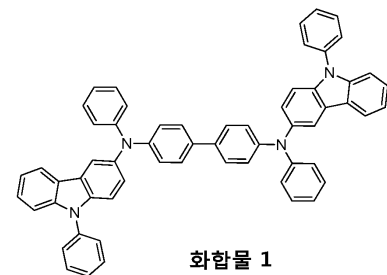
화합물 2

[0143] 바람직하게는, 유기 전자 공여체는  및

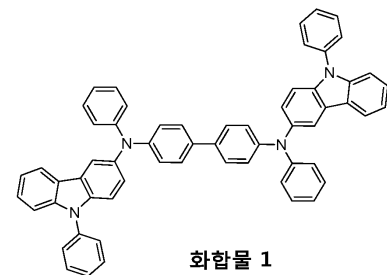


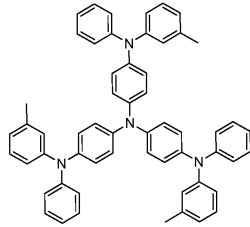
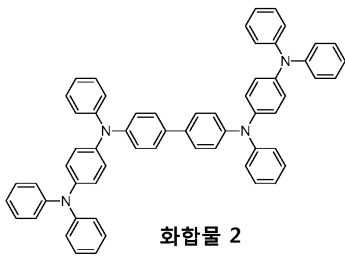
화합물 3

으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

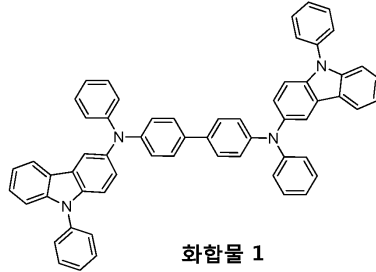


화합물 1

[0144] 더욱 바람직하게는, 유기 전자 수용체는 도펀트 1이고, 유기 전자 공여체는  ,

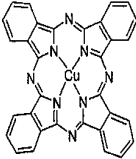
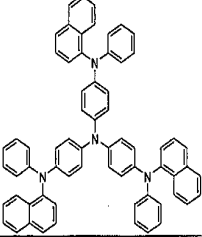
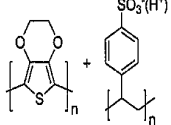
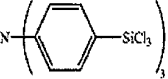
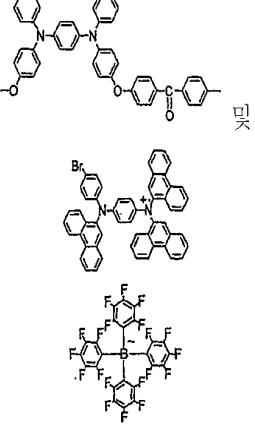


및 으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

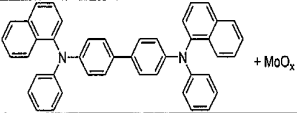
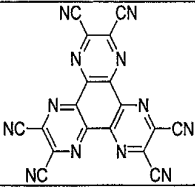
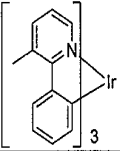
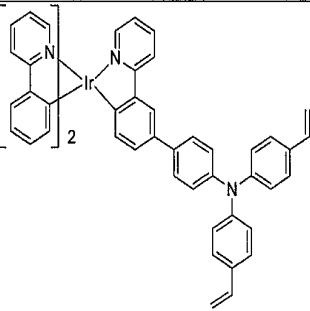
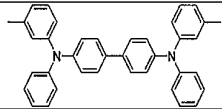
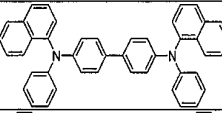
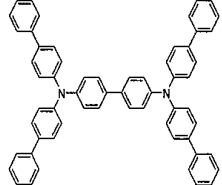


- [0145] 가장 바람직하게는, 유기 전자 공여체는 화학식 을 갖는다.
- [0146] 하나의 구체예에서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체는 극성도가 3.5 이하인 비극성 용매중에서 불용성인 층을 형성한다. 비극성 용매의 비제한적인 예로는 벤젠, 사염화탄소, 시클로헥산, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 디-에틸 에테르, 헵탄, 헥산, 메틸-t-부틸 에테르, 펜탄, 디-이소-프로필 에테르, 톨루엔 및 크실렌을 들 수 있다. 바람직하게는, 비극성 용매는 톨루엔이다.
- [0147] 하나의 구체예에서, 제1의 디바이스는 소비재이다. 또다른 구체예에서, 제1의 디바이스는 유기 발광 디바이스이다.
- [0148] 또다른 구체예에서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체를 약 100℃ 이상 및 약 250℃ 이하의 온도에서 가열하는 경우 비극성 용매 중에서 불용성인 층이 형성된다. 상기 논의된 이유로 인하여, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체 사이의 이온 복합체는 상기 온도 범위내에서 더욱 효율적으로 형성되는 것으로 여겨진다.
- [0149] 하나의 구체예에서, 유기 전자 수용체 및 유기 전자 공여체는 1:1 또는 2:1의 몰비로 혼합된다.
- [0150] 또다른 구체예에서, 제1의 유기층 위에 비극성 용매를 함유하는 제2의 유기층은 증착되며, 제1의 유기층은 제2의 유기층에 함유된 비극성 용매에 대하여 불용성이다. 바람직하게는, 제1의 유기층은 정공 주입층이다. 여전히 추가의 구체예에서, 제2의 유기층은 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 발광층이다.
- [0151] 유기 발광 디바이스에서 특정한 층에 대하여 유용한 것으로 본원에 기재된 물질은 디바이스에 존재하는 각종 기타의 물질과 조합되어 사용될 수 있다. 예를 들면, 본원에 개시된 발광 도펀트는 각종 호스트, 수송층, 차단층, 주입층, 전극 및 기타의 존재할 수 있는 층과 함께 사용될 수 있다. 하기에 기재되거나 또는 언급된 물질은 본원에 개시된 화합물과의 조합하여 유용할 수 있는 물질의 비제한적인 예이며, 당업자는 조합으로 유용할 수 있는 기타의 물질을 식별하는 문헌을 용이하게 참조할 수 있다.
- [0152] 본원에 개시된 물질 이외에 및/또는 이와 조합하여, 다수의 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 호스트 물질, 도펀트 물질, 엑시톤/정공 차단층 물질, 전자 수송 및 전자 주입 물질이 OLED에 사용될 수 있다. 본원에 개시된 물질과 조합하여 OLED에 사용될 수 있는 물질의 비제한적인 예는 하기 표 1에 제시되어 있다. 표 1은 물질의 비제한적인 유형, 각각의 유형에 대한 화합물의 비제한적인 예 및 물질을 개시하는 참고 문헌을 제시한다.

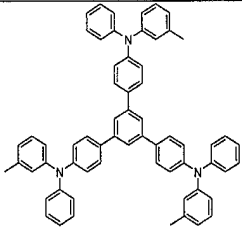
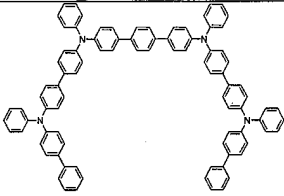
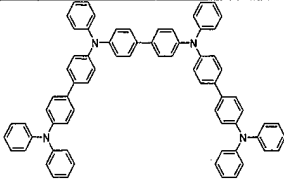
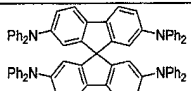
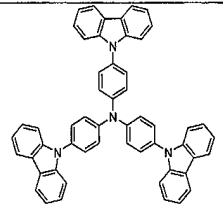
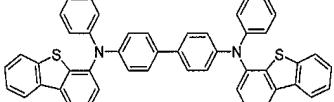
[0153] 표 1

물질	물질의 예	문헌
정공 주입 물질		
프탈로시아닌 및 포르피린 화합물		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
스타버스트 트리아릴아민		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 플루오로탄화수소 중합체	$\left[\text{CH}_2\text{CF}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
전도성 중합체 (예, PEDOT:PSS, 폴리 아닐린, 폴리티오펜)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
포스폰산 및 실란 SAM		US20030162053
전도성 도펀트를 갖는 트리아릴아민 또는 폴리티오펜 중합체		EA01725079A1

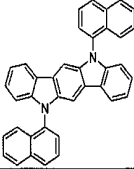
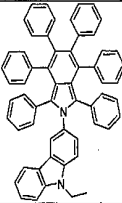
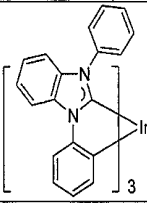
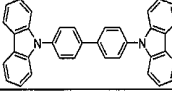
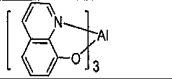
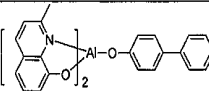
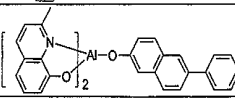
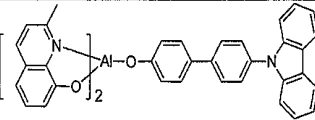
[0154]

<p>몰리브덴 및 텅스텐 산화물과 같은 산화물과 아릴아민</p>		<p>SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009</p>
<p>p-형 반도체 유기 착물</p>		<p>US20020158242</p>
<p>금속 유기금속 착물</p>		<p>US20060240279</p>
<p>교차 화합물</p>		<p>US20080220265</p>
<p>정공 수송 물질</p>		
<p>트리아릴아민 (예, TPD, α-NPD)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)</p>
		<p>US5061569</p>
		<p>EP650955</p>

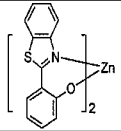
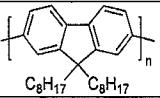
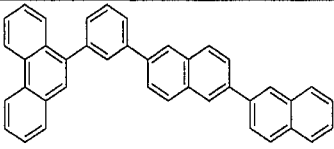
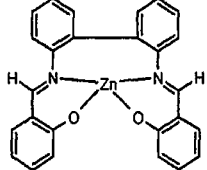
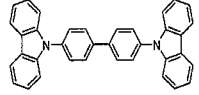
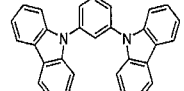
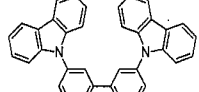

[0155]

		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
스피로플루오렌 코어상의 트리아릴아민		Synth. Met. 91, 209 (1997)
아릴아민 카르바졸 화합물		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572
(디)벤조티오펜 / (디)벤조푸란과의 트리아릴아민		US20070278938, US20080106190

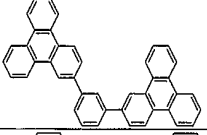
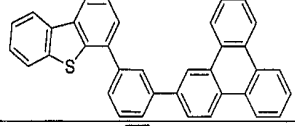
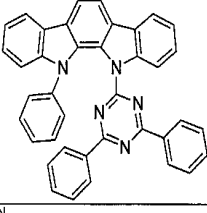
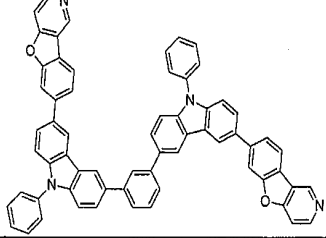
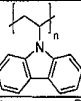
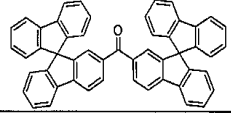
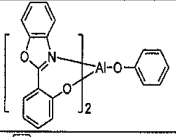
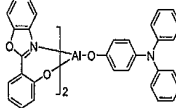
[0156]

인돌로카르바졸		Synth. Met. 111, 421 (2000)
이소인돌 화합물		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
금속 카르벤 착물		US20080018221
인광 OLED 호스트 물질 적색 호스트		
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
금속 8-히드록시 퀴놀레이트 (예, Alq ₃ , BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2006072002

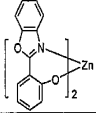
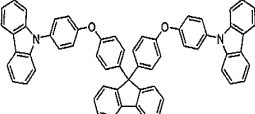
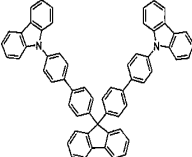
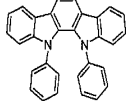
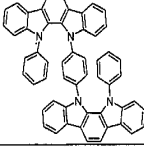
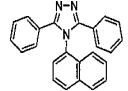
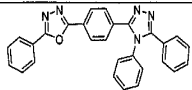
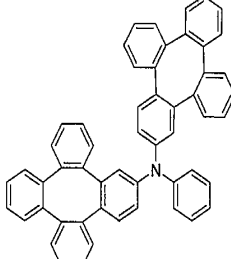
[0157]

<p>금속 펜옥시 벤조티아졸 화합물</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)</p>
<p>공액 올리고머 및 중합체 (예, 폴리플루오렌)</p>		<p>Org. Electron. 1, 15 (2000)</p>
<p>방향족 융합 고리</p>		<p>WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US20090008605, US20090009065</p>
<p>아연 착물</p>		<p>WO2009062578</p>
<p>녹색 호스트</p>		
<p>아릴카르바졸</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)</p>
		<p>US20030175553</p>
		<p>WO2001039234</p>
<p>아릴트리페닐렌 화합물</p>		<p>US20060280965</p>

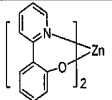
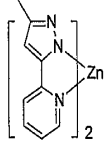
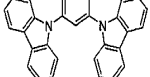
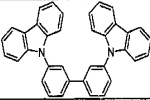
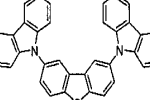
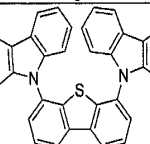
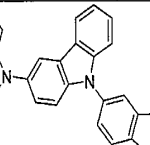
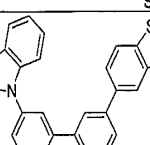
[0158]

		US20060280965
		WO2009021126
공여체 수용체 타입 분자		WO2008056746
아자-카르바졸 /DBT/DBF		JP2008074939
중합체 (예, PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
스피로플루오렌 화합물		WO2004093207
금속 펜옥시 벤조옥사졸 화합물		WO2005089025
		WO2006132173

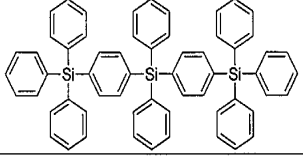
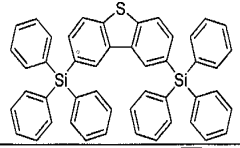
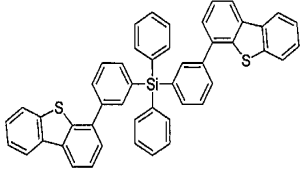
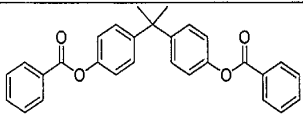
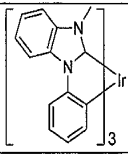
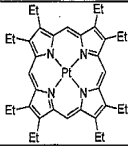
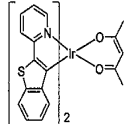
[0159]

		JP200511610
스피로플루오렌-카르바졸 화합물		JP2007254297
		JP2007254297
인돌로카르바졸		WO2007063796
		WO2007063754
5-원 고리 전자 결여 헤테로사이클 (예, 트리아졸, 옥사디아졸)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
테트라페닐렌 착물		US20050112407

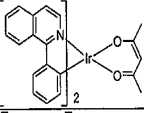
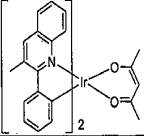
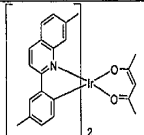
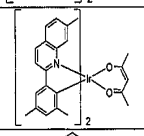
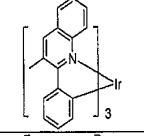
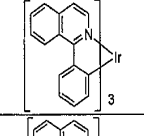
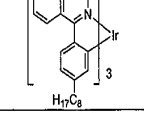
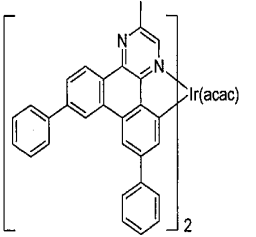
[0160]

<p>금속 펜옥시피리딘 화합물</p>		<p>WO2005030900</p>
<p>금속 배위 결합 착물 (예, N^N 리간드를 갖는 Zn, Al)</p>		<p>US20040137268, US20040137267</p>
<p>경색 호스트</p>		
<p>아릴카르바졸</p>		<p>Appl. Phys. Lett., 82, 2422 (2003)</p>
		<p>US20070190359</p>
<p>디벤조티오펜 /디벤조푸란- 카르바졸 화합물</p>		<p>WO2006114966, US20090167162</p>
		<p>US20090167162</p>
		<p>WO2009086028</p>
		<p>US20090030202, US20090017330</p>

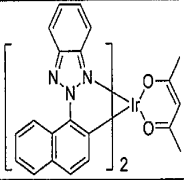
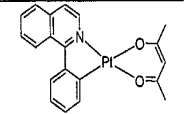
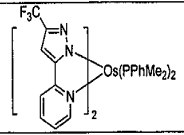
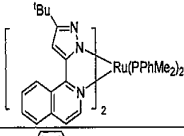
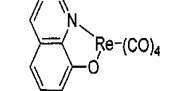
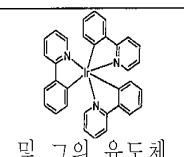
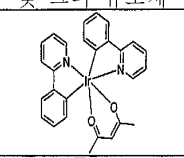
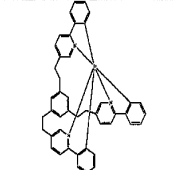
[0161]

규소 아릴 화합물		US20050238919
		WO2009003898
규소/게르마늄 아릴 화합물		EP2034538A
아릴 벤조일 에스테르		WO2006100298
고 삼중항 금속 유기금속 착물		US7154114
인광 도펀트 적색 도펀트		
중금속 포르피린 (예, PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
인듐(III) 유기금속 착물		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)

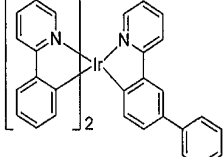
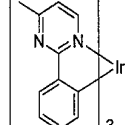
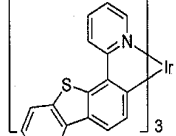
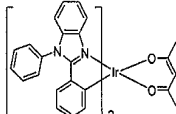
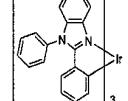
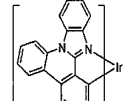
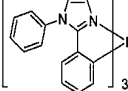
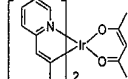
[0162]

		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194
		US20070087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991

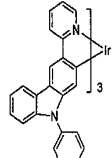
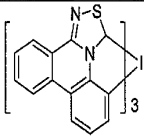
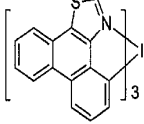
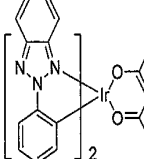
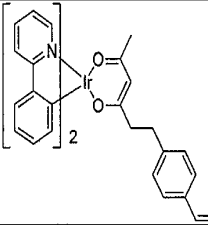
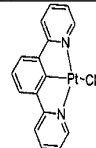
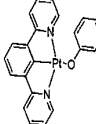
[0163]

		WO2008101842
백금(II) 유기금속 착물		WO2003040257
오스뮴(III) 착물		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
루테튬(II) 착물		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
레늄(I), (II) 및 (III) 착물		US20050244673
녹색 도펀트		
이리듐(III) 유기금속 착물	 및 그의 유도체	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US20020034656
		US7332232

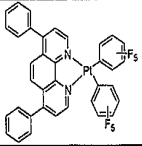
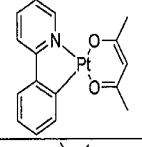
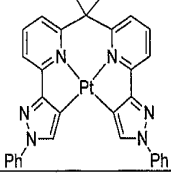
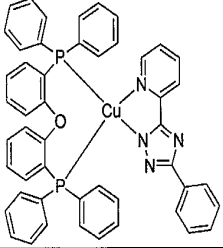
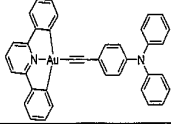
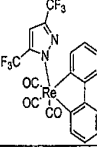
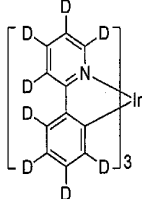
[0164]

		US20090108737
		US20090039776
		US6921915
		US6687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 20060008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)

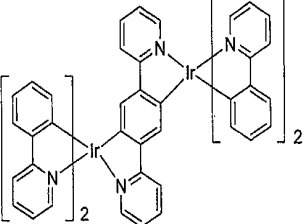
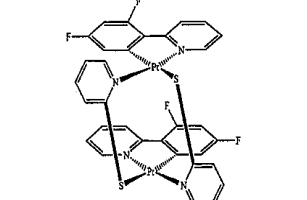
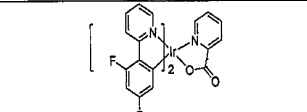
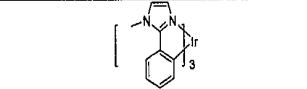
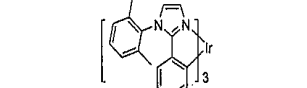
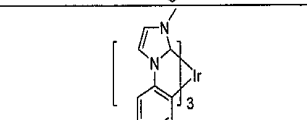
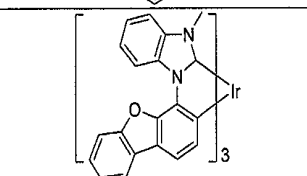
[0165]

		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
중합체 금속 유기금속 화합물에 대한 단량체		US7250226, US7396598
폴리덴테이트 리간드를 포함하는 Pt(II) 유기금속 착물		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)

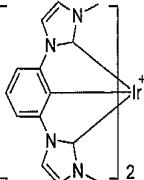
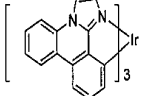
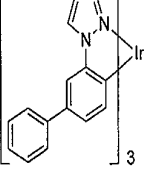
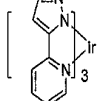
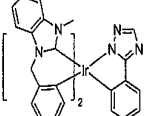
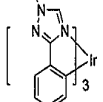
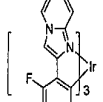
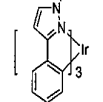
[0166]

		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO2002015645
		US20060263635
Cu 착물		WO2009000673
금 착물		Chem. Commun. 2906 (2005)
레늄(III) 착물		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
중수소화 유기금속 착물		US20030138657

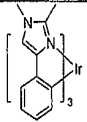
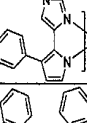
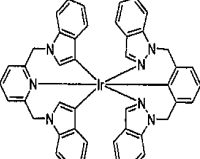
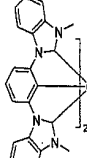
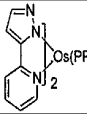

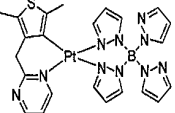
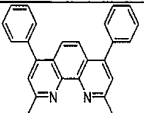
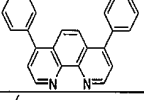
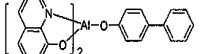
[0167]

<p>2종 이상의 금속 중심을 갖는 유기금속 착물</p>		<p>US20030152802</p>
		<p>US7090928</p>
<p>청색 도펀트 이리듐(III) 유기금속 착물</p>		<p>WO2002002714</p>
		<p>WO2006009024</p>
		<p>US20060251923</p>
		<p>US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373</p>
		<p>US7534505</p>

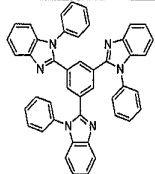
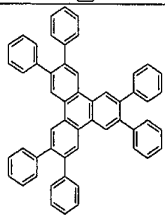
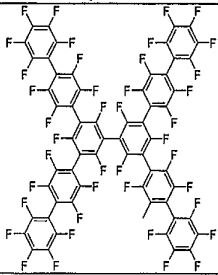
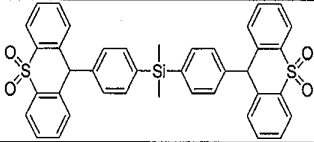
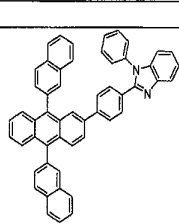
[0168]

		US7445855
		US20070190359, US20080297033
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873

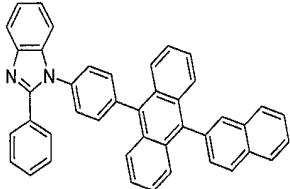
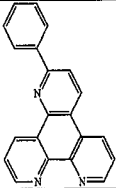
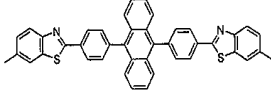
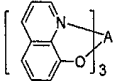
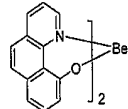
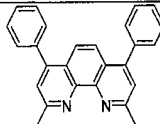
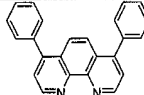
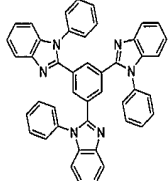
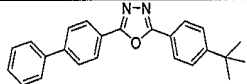
[0169]

		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742
오스뮴(II) 착물		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
금 착물		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
백금(II) 착물		WO2006098120, WO2006103874
엑시톤/정공 차단층 물질		
바토쿠프린 화합물 (예, BCP, BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
금속 8-히드록시퀴놀레이트 (예, BA1q)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

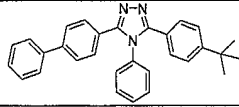
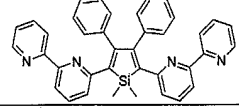
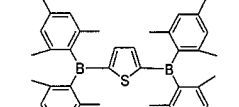
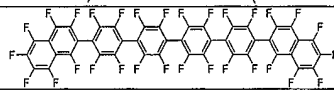

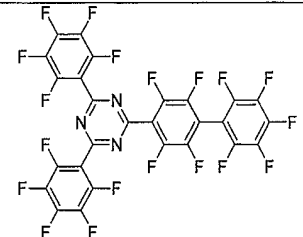
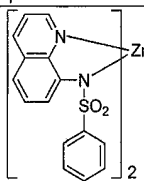
[0170]

<p>5-원 고리 전자 결여 헤테로사이클, 예컨대 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)</p>
<p>트리페닐렌 화합물</p>		<p>US20050025993</p>
<p>불소화 방향족 화합물</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)</p>
<p>페노티아진-S-옥시드</p>		<p>WO2008132085</p>
<p>전자 수송 물질 안트라센- 벤조이미다졸 화합물</p>		<p>WO2003060956</p>

[0171]

		US20090179554
아자 트리페닐렌 유도체		US20090115316
안트라센-벤조티아졸 화합물		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
금속 8-히드록시 퀴놀레이트 (예, Alq ₃ , ZrQ ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
금속 히드록시 벤조퀴놀레이트		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
바토큐프린 화합물, 예컨대 BCP, BPhen 등		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
5-원 고리 전자 결여 헤테로사이클 (예, 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)

[0172]

		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
실론 화합물		Org. Electron. 4, 113 (2003)
아틸보란 화합물		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
불소화 방향족 화합물		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
풀러렌(예, C60)		US20090101870
트리아진 착물		US20040036077
Zn (N^N) 착물		US6528187

[0173]

[0174] 실험

[0175] 여러가지 디바이스는 하기와 같이 제조하였다:

[0176] 정공 주입층(HIL) 용액은 트리아릴아민 유도체 및 전도도 도펀트를 (몰비 1:1 또는 2:1) 유기 용매중에서 혼합하여 생성하였다. 하기 표 2는 HIL 용액의 조성을 나타낸다. HIL 필름은 다양한 속도에서 HIL 용액을 스핀 코팅하여 형성하였다. 그후, 필름을 250℃에서 소성시켰다.

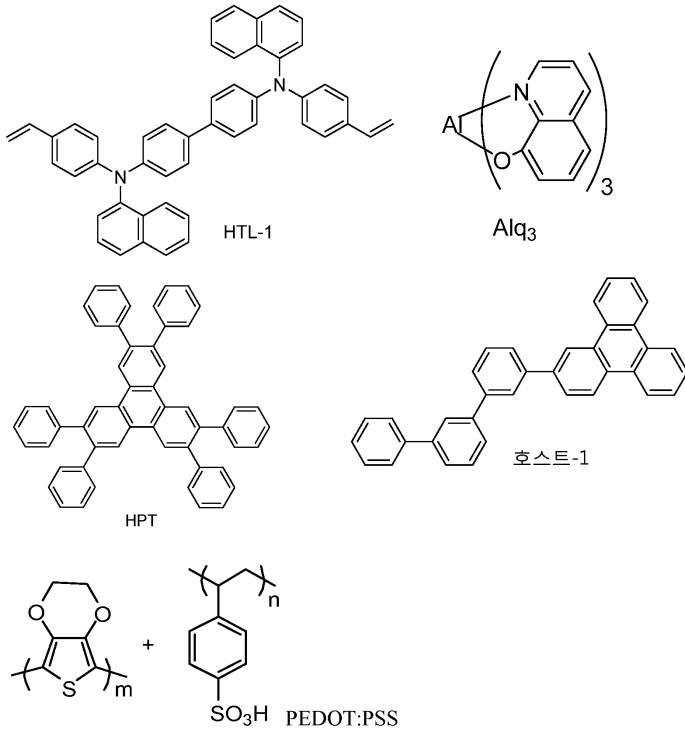
[0177] 표 2

	유기 전자 수용체	유기 전자 공여체	몰비	용매	총 농도 (mg/mL)
HIL1	화합물 1	도펀트 1	1:1	시클로헥사논	15
HIL2	화합물 2	도펀트 1	1:1	시클로헥사논	15
HIL3	화합물 2	도펀트 1	2:1	시클로헥사논	13

[0178]

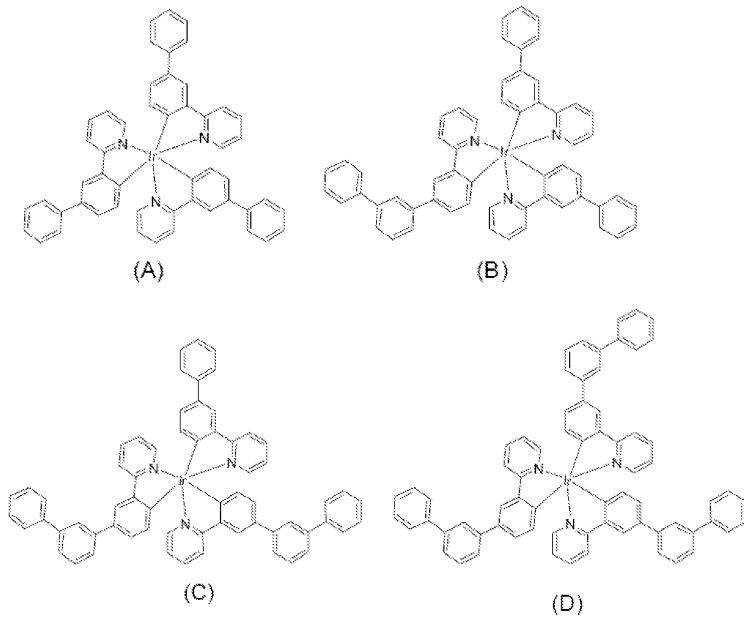
[0179] 녹색-발광 OLED는 정공 주입층을 위하여 HIL1, HIL2 및 HIL3을 사용하여 생성하였다. HIL을 형성하기 위하여, 용액을 2,500 rpm에서 60 초 동안 패턴 형성된 산화인듐주석(ITO) 전극에 스핀-코팅시켰다. 생성된 필름을 30 분 동안 250℃에서 소성시켰다.

[0180] 본원에서 사용한 바와 같이, 하기 화합물은 하기 구조를 갖는다:



[0181]

[0182] 본원에서 사용한 바와 같이, 도펀트 1은 1.9:18.0:46.7:32.8의 비의 A, B, C 및 D의 혼합물이며, D는 하기 구조를 갖는다:



[0183]

[0184] 용해도를 체크하기 위하여, HIL1 용액을 Si-웨이퍼의 상부에서 스핀-코팅시키고, 스핀 및 소성 조건은 IT0에서와 동일하였다. 소성후, HIL1 필름을 측정하였다. 그후, 니트 톨루엔 용매를 HIL1 필름의 상부에서 스핀 처리하여 HIL1 필름을 세척하고자 하였으며, 이는 디바이스 제조에 사용된 정공 수송층(HTL) 스핀-코팅 공정과 동일하다. HIL1 필름 두께는 세척전 133 Å 및 톨루엔 세척후 86 Å로 측정되었다. 필름 두께의 약 60%가 톨루엔 세척 후 남았다.

[0185] 비교예 녹색-발광 디바이스는 HIL 물질로서 PEDOT:PSS(베이트론(Baytron), CH8000)를 사용하여 제조하였다. 수성 분산액중의 PEDOT:PSS는 4,000 rpm에서 60 초 동안 패턴 형성된 산화인듐주석(ITO) 전극상에서 스핀-코팅하였다. 생성된 필름을 5 분 동안 200°C에서 소성시켰다.

[0186] HIL의 상부에서, 정공 수송층(HTL)에 이어서 발광층(EML)을 또한 스핀-코팅에 의하여 형성하였다. HTL은 정공 수송 물질 HTL-1의 0.5 중량% 용액을 4,000 rpm에서 60 초 동안 스핀-코팅시켜 생성하였다. HTL 필름을 200℃에서 30 분 동안 소성시켰다. 소성후, HTL은 불용성 필름이 되었다.

[0187] EML은 호스트 물질로서 호스트-1을 사용하고 그리고 발광 물질로서 녹색-발광 인광 도펀트-1을 사용하여 생성하였다. EML을 형성하기 위하여, 호스트-1:도펀트-1 중량비 88:12로 (총 0.75 중량%의) 호스트-1 및 도펀트-1을 함유하는 톨루엔 용액을 불용성 HTL에 1,000 rpm에서 60 초 동안 스핀-코팅시킨 후, 100℃에서 30 분 동안 소성시켰다.

[0188] 정공 차단층(화합물 HPT 함유), 전자 수송층(Alq_3 함유), 전자 주입층(LiF 함유) 및 알루미늄 전극을 순차적으로 진공 증착시켰다.

[0189] 성능 테스트를 위하여, 이들 녹색-발광 디바이스는 일정한 DC 전류하에서 작동하였다. 도 3은 디바이스에 대하여 발광 강도 대 시간의 플롯을 나타낸다. 수명 LT_{80} (휘도 붕괴가 초기 레벨의 80%로 경과된 시간으로 측정함)은 비교예, HIL1, HIL2 및 HIL3 디바이스 각각에 대하여 9 시간, 143 시간, 87 시간 및 131 시간이었다. 새로운 HIL 물질을 갖는 디바이스는 비교예 PEDOT:PSS 디바이스보다 수명이 훨씬 더 길다.

[0190] 하기 표 3은 녹색-발광 디바이스의 성능을 요약한다. 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, HIL1 디바이스는 4,000 cd/m^2 에서 비교예 디바이스(42 cd/A , 8.1 V)에 비하여 발광 효율에서의 유사한 성능(39 cd/A) 및 더 낮은 작동 전압(7.8 V)을 갖는다. 그러나, HIL2 및 HIL3은 비교예 디바이스에 비하여 효율이 더 낮으며 그리고 전압은 더 높았다.

[0191] 표 3

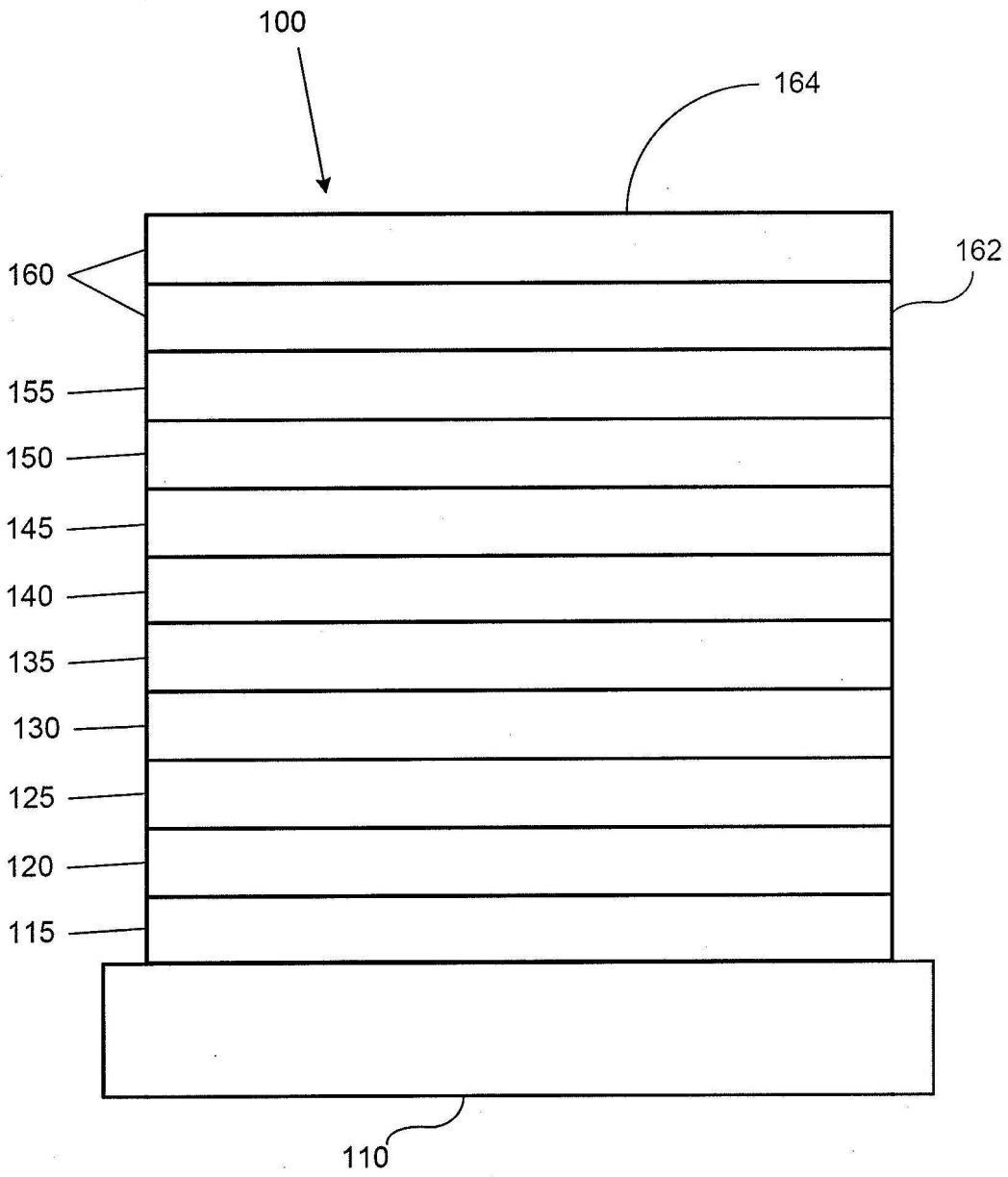
	비교예 디바이스	HIL1 디바이스	HIL2 디바이스	HIL3 디바이스
작동 전압(V) @ 4000 cd/m^2	8.1	7.8	8.2	8.6
발광 효율(cd/A) @ 4000 cd/m^2	42	39	20	20
4000 cd/m^2 로부터의 수명 LT_{80} (시)	9	143	87	131
색상 좌표 CIE 1931 (x,y)	(0.36, 0.60)	(0.33, 0.62)	(0.33, 0.63)	(0.32, 0.63)

[0192]

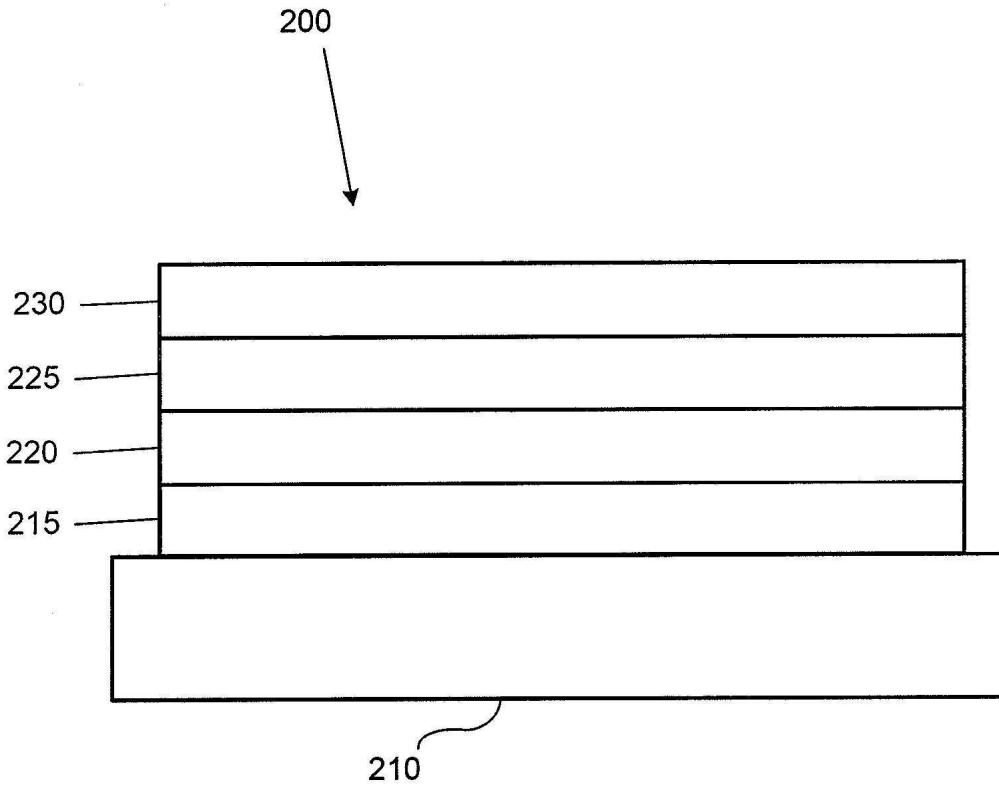
[0193] 본원에 기재된 다양한 실시양태는 단지 예시를 위한 것이며, 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것이 아닌 것으로 이해하여야 한다. 예를 들면, 본원에 기재된 다수의 물질 및 구조는 본 발명의 정신으로부터 벗어남이 없이 기타의 물질 및 구조로 치환될 수 있다. 청구된 바와 같은 본 발명은 당업자에게 자명한 바와 같이 본원에 기재된 특정한 예 및 바람직한 실시양태로부터의 변형을 포함한다. 본 발명이 작동되는 이유와 관련한 다양한 이론은 제한을 의도하는 것이 아닌 것으로 이해하여야 한다.

도면

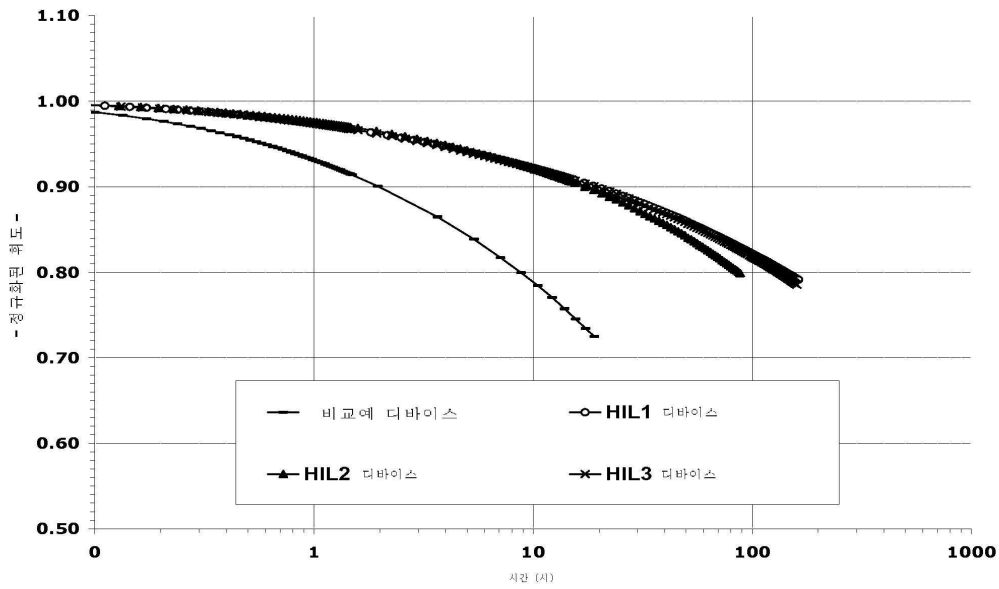
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	可溶液加工的掺杂三芳基胺空穴注入材料		
公开(公告)号	KR1020130057425A	公开(公告)日	2013-05-31
申请号	KR1020127026737	申请日	2010-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
[标]发明人	XIA CHUANJUN 시아추안준 CHEON KWANG OHK 천광옥		
发明人	시아추안준 천광옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0026 H01L51/002 H01L51/0059 H01L51/0037 H01L51/0061 H01L51/5052 H01L51/0085 H01L51/0054 H01L51/0003 H01L2251/308 H01L51/0072 H01L51/0062 H01L51/0081 H01L51/5088		
代理人(译)	Gimjinhoe		
其他公开文献	KR101823602B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用溶液处理的OLED的制造方法。该方法包括形成有机电子受体和蒸发包括有机电子给体的混合物的有机层的层，并且是在非极性溶剂中的不溶性。示出了改善包括有机层的器件的寿命，并且在保持优异的发光效率的同时，其可以具有更低的工作电压。

