



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년04월18일
 (11) 등록번호 10-1030158
 (24) 등록일자 2011년04월12일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7009842
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월09일
 심사청구일자 2008년11월07일
 (85) 번역문제출일자 2005년05월31일
 (65) 공개번호 10-2005-0085239
 (43) 공개일자 2005년08월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/013927
 (87) 국제공개번호 WO 2004/058911
 국제공개일자 2004년07월15일
 (30) 우선권주장
 102 61 545.4 2002년12월23일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020020055418 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
페스트베버, 호르스트
 독일 34330 길세르베르크 텐크말스트라세 6
게르하드, 안자
 독일 97209 바이트쇠크하임 훔볼트스트라세 29
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 오현식

(54) 유기 전자발광 부품

(57) 요약

본 발명은 발광층이 정공 전도성을 가지는 하나의 재료와 발광 특성을 가지는 다른 재료로 되는 두 가지 물질의 혼합물을 포함하고, 이들 화합물 중 1 이상이 스피로-9, 9'-비플루오렌 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치의 개선에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈퇴셀, 필립프

독일 65929 프랑크푸르트 암 마인 호르텐진-링 17

스프라이치, 허버트

독일 68519 비에른하임 브루노-타우트-스트라쎄 20

특허청구의 범위

청구항 1

1 이상의 정공 전도체 재료와 1 이상의 발광이 가능한 발광 재료의 혼합물을 포함하는 1 이상의 발광층(EML)을 가지는 유기 전자발광 장치에 있어서, 상기 정공 전도체 재료의 HOMO가 4.8 내지 5.8 eV(진공에 대하여)의 범위에 있고, 상기 화합물이 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위 및 치환되거나 또는 치환되지 않은 디아릴아미노, 트리아릴아미노, 카바졸 또는 티오펜 단위에서 선택되는 1 이상의 잔기를 포함하며, 상기 발광이 가능한 발광 재료가 금속 복합물, 스틸벤아민, 융합된 방향족 또는 이중방향족 시스템, 인광성 중금속 복합물, 로드아민, 쿠마린, 알루미늄, 아연, 또는 갈륨의 치환되거나 또는 치환되지 않은 히드록시퀴놀리네이트, 비스(p-디아릴아미노스티릴)아릴렌, 안트라센, 나프타센, 펜타센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 퀴나크리돈, 벤조티아디아졸 화합물, DCM (4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(4-디메틸아미노스티릴)-4H-피란), DCJTB ([2-(1,1-디메틸에틸)-6-[2-(2,3,6,7-테트라히드로-1,1,7,7-테트라메틸-1H,5H-벤조[ij]퀴놀리진-9-일)에테닐]-4H-피란-4-일리덴]프로판디니트릴), 이리듐, 유로피움 또는 백금의 복합물로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 정공 전도체 재료 대 상기 발광 재료의 중량비가 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 발광층이 1 이상의 정공 전도체 재료와 1 이상의 발광이 가능한 발광 재료의 혼합물을 포함하고, 상기 정공 전도체 재료의 HOMO가 4.8 내지 5.8 eV(진공에 대하여)의 범위에 있고, 상기 화합물이 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위 및 치환되거나 또는 치환되지 않은 디아릴아미노, 트리아릴아미노, 카바졸 또는 티오펜 단위에서 선택되는 1 이상의 잔기를 포함하며, 상기 발광이 가능한 발광 재료가 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위를 포함하고, 상기 정공 전도체 재료 대 상기 발광 재료의 중량비가 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 5

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 상기 정공 전도체 재료 대 상기 발광 재료의 중량비가 5:95 내지 80:20인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 6

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 상기 정공 전도체 재료 대 상기 발광 재료의 중량비가 5:95 내지 25:75인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 7

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 상기 정공 전도체 재료의 유리전이온도 T_g 가 90℃ 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 8

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 상기 발광 재료의 유리전이온도 T_g 가 100℃ 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 1 이상의 층이 승화 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 12

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 1 이상의 층이 유기 물리 증착방법에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 13

제 1항 또는 제 4항에 있어서, 1 이상의 층이 프린팅 기술에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 프린팅 기술이 잉크젯 방법인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 프린팅 기술이 광전사(LITI) 방법인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치.

청구항 16

정공 전도체 재료와 발광 재료 중 1 이상이 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위를 포함하고 정공 전도체 재료 대 발광 재료의 중량비가 1 : 99 내지 99 : 1인 것을 특징으로 하는 1 이상의 정공 전도체 재료와 1 이상의 발광 가능한 발광 재료를 포함하는 제 15항에 따른 광전사 방법으로 유기 전자발광 장치를 제조하기 위한 유기 층.

명세서

발명의 상세한 설명

- [0001] 본 발명은 유기 전자발광 부품 및 이에 기초한 디스플레이에서의 이들의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 광범위한 관점에서 전자 산업내로 분류될 수 있는 일련의 상이한 종류의 장치에 있어서, 기능적 요소(기능적 재료)로 유기 반도체의 이용은 실현되었거나 가까운 미래에 예견되고 있다. 예를 들어, 감광(light-sensitive) 유기 재료(예들 들어, 프탈로시아닌) 및 유기 물질에 기초한 전하 전달 재료(일반적으로 트리아크릴아민을 포함하는 정공 전달체)는 복사기에서 이미 이용되었다.
- [0003] 일부는 가시 광선 영역에서 빛을 방출할 수 있는 특정 반도체 유기 화합물의 용도가 유기 전자발광 장치 등에서 시장에 소개되기 시작하였다. 이들의 개별적 구성 성분인, 유기 감광 다이오드 (organic light-emitting diodes; OLED)는 광범위한 적용 범위를 갖는다.
- [0004] 1. 단색 또는 다색 디스플레이 부품용 백색 또는 유색 역광조명(backlighting) (휴대용 계산기, 이동 전화기 및 다른 휴대용 장치)
- [0005] 2. 거대-표면 영역 디스플레이(교통 표지판, 광고 게시판 및 다른 장치)
- [0006] 3. 모든 색과 형태의 조명 부품

- [0007] 4. 휴대용 장치를 위한 단색 또는 컬러 수동 매트릭스 디스플레이(이동 전화기, PDA, 캠코더 및 다른 장치 등)
- [0008] 5. 다양한 장치를 위한 컬러, 거대 표면 영역, 고-해상도 능동 매트릭스 디스플레이(이동 전화기, PDA, 휴대용 컴퓨터, 텔레비전 및 다른 장치)
- [0009] 이러한 장치에서, 일부 분야에서 이미 많은 진전이 있었으나, 그럼에도 불구하고 기술적 개선이 여전히 요구되고 있다.
- [0010] Pioneer의 유기 디스플레이를 가지는 차 라디오가 증명하듯이, OLED를 포함하는 비교적 단순한 장치는 이미 시장에 출시되었다. 그러나, 시급한 개선이 요구되는 문제점이 여전히 존재한다.
- [0011] 1. 특히, 청색 발출에 있어서, OLED의 작동 수명(OPERATIVE LIFETIME), 이 매우 저조하여, 오직 단순한 장치만이 현재까지 상업적으로 실현되고 있다. 산요는 청색 OLED의 장치와 관련한 밝기의 수명이 약 3000시간 범위라고 보고하였다. 코닥사 재료도 유사한 값을 가진다.
- [0012] 2. 상대적으로 짧은 수명은 다음과 같은 문제점을 초래한다: 특히, 컬러 장치(full-color-displays), 즉, 세그멘테이션이 없는 디스플레이는 전체 표면에상에 모든 색깔을 나타낼 수 있지만 통상의 경우에서 처럼, 색이 상이한 속도로 퇴화될 때 특히 심각하다. 녹색 및 적색 OLED의 일반적 수명은 각각 약 30,000 및 20,000 시간이다. 이는 언급한 수명의 한도 전이라고 해도(일반적으로 출발 밝기의 50% 정도로 하락된 것으로 정의), 표준 백광(white point)에서 뚜렷한 전환, 즉 디스플레이 상 표시되는 색의 실현성이 매우 불량해지는 결과를 가져온다. 이런 점을 피하기 위하여, 일부 디스플레이 제조사는 수명의 70% 또는 90%로 그 수명(즉, 출발 밝기가 각 시작 값의 70% 및 90% 로 하락한 정도)을 정의한다. 그러나, 이것은, 청색OLED에 대해 수백 시간 범위로 그 수명을 더 짧게 만든다.
- [0013] 3. 특히 청색에서, 밝기의 감소를 보완하기 위하여, 요구되는 작동 전류가 증가될 수 있다. 그러나, 이런 조절 모드는 상당히 복잡하고 비용이 많이 든다.
- [0014] 4. OLED의 효율성은, 특히 청색에서 이미 꽤 우수하지만, 특히 휴대용 장치에서는 개선이 여전히 요구된다.
- [0015] 5. OLED의 색 코디네이트는, 특히 청색에서 이미 꽤 우수하지만, 개선이 여전히 요구된다. 특히, 높은 효율성의 과 양호한 색 코디네이트의 조합은 여전히 개선되어야 한다.
- [0016] 6. 퇴화과정은 일반적으로 전압의 상승이 수반된다. 이러한 작용으로 전압-유도된 유기 전자발광 장치, 예를 들어 디스플레이 또는 디스플레이 부품이, 어려워지거나 불가능하게 된다. 그러나, 전류-유도된 조절 모드는 더 복잡하고 비용이 많이 든다.
- [0017] 7. 요구되는 작동 전압은 지난 몇 년 사이에 감소되고 있으나, 전력 효율성을 개선시키기 위해서는 좀 더 감소되어야 한다. 이는 휴대용 장치에서 특히 더 중요하다.
- [0018] 8. 요구되는 작동 전류도 마찬가지로 지난 몇 년 동안에 감소하였으나, 전력 효율성을 개선시키기 위하여 좀 더 감소되어야 한다. 이는 휴대용 장치에서 특히 더 중요하다.
- [0019] 상기에서 언급한 1 내지 8의 이유로 OLED의 생산에서 개선이 더욱 요구된다.
- [0020] 유기 전자발광 장치의 일반적 구조는, 예를 들어, US 4,539,507 및 US 5,151,629에 개시되어 있다.
- [0021] 일반적으로, 유기 전자발광 장치는 바람직하게는 진공 방법으로 한 층의 위에 다른 층이 도포된 다수개의 층을 포함한다. 구체적으로 이들 층은 다음과 같다:
- [0022] 1. 운반 판(carrier plate)=기질(일반적으로 유리 또는 플라스틱 필름)
- [0023] 2. 투명 어노드(anode)(일반적으로 이디움 틴 옥사이드, ITO)
- [0024] 3. 정공 주입 층(Hole Injection Layer = HIL) : 예를 들어, 구리-프탈로시아닌(CuPc) 또는 폴리아닐린(PANI) 등의 전도성 폴리머 또는 폴리티오펜 유도체(PEDOT 등)에 기반한다.
- [0025] 4. 하나 이상의 정공 전달 층(Hole Transport Layer = HTL): 일반적으로 트리아릴아민 유도체, 예를 들어, 제 1층으로 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐-아민(NaphDATA) 그리고 제 2 정공 전달 층으로 N,N'-디(나프티-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB)에 기반한다

- [0026] 5. 발광층(Emission Layer = EML) : 이 층은 층 4 또는 6과 부분적으로 부합하나, 일반적으로 형광 염료, 예들 들어 N, N'-디페닐퀸아크리돈(QA), 또는 인광 염료, 예들 들어, 트리스(페닐피리디)이리듐(IrPPy)으로 도핑된 호스트 분자, 예들 들어 알루미늄 트리스-8-히드록시-퀴놀리네이트(AIQ₃)를 포함한다,
- [0027] 6. 전자 전달 층(Electron Transport Layer = ETL): 대부분 부위는 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀리네이트(AIQ₃)에 기반한다.
- [0028] 7. 전자 주입 층(Electron Injection Layer = EIL) : 이 층은 층 6에 부분적으로 부합하나, 캐서드(cathode)의 적은 부위는 특별히 처리되거나 침전된다
- [0029] 8. 추가의 전자 주입 층(Electron Injection Layer = EIL) : 높은 유전 상수(dielectric constant)를 가지는 재료, 예들 들어 LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 를 포함하는 얇은 층이다.
- [0030] 9. 캐서드(cathode) : 본 발명에서는, 일반적으로 낮은 일 함수(work function)를 가지는 금속, 금속 혼합물 또는 금속 합금, 예들 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag 등이 사용된다.
- [0031] 이러한 장치들의 수명은 물 및/또는 공기 존재 하에 급격하게 단축되므로 전체 장치는 적절하게 (장치에 따라) 구성되고 접촉되며 최종적으로 밀봉된다. 또한, 광이 캐서드에서 방출되는 역상 구조에도 적용가능하다. 역상 OLED에서, 어노드는 예들 들어, Al/Ni/NiOx, Al/Pt/PtOx 또는 HOMO가 5eV 이상인 다른 금속/금속 옥사이드 화합물을 포함한다. 금속이 Ca, Ba, Mg, Al, In 등이라는 차이를 가지면 상기, 8 및 9에서 기술한 것과 같은 동일한 재료를 포함하는 캐서드는 매우 얇고 따라서 투명하다. 층 두께는 50nm 이하, 바람직하게는 30nm 이하, 보다 바람직하게는 10nm 이하이다. 투명 캐서드는 추가의 투명 재료가 적용될 수 있으며, 예들 들어 ITO (indium tin oxide), IZO (indium zinc oxide) 등이 있다.
- [0032] 발광층이 1 이상의 기질을 포함하는 유기 전자발광 장치는 오랫동안 알려져 왔다.
- [0033] EP-A-281381은 EML이 정공 및 전자를 전달할 수 있는 호스트 재료와 광을 방출하는 도판트를 포함하는, OLED에 대하여 기술하고 있다. 이런 장치의 특징중의 하나는 도판트가 비교적 적은 양(일반적으로 약 1%의 영역에서)으로 사용된다는 것이며 다른 특징은 호스트 재료가 (효과적으로) 정공 및 전자 모두를 전달할 수 있다는 것이다.
- [0034] EP-A-610514에는 EML이 적은 양(< 19%, 바람직하게는 < 9%)의 정공-수송 화합물을 가지는 OLED에 대하여 기술하고 있다. 그러나, 아주 특이적인 기질중만이 이런 화합물에서 허용된다. 이런 장치의 저장 안정성은 상당히 낮다.
- [0035] EP-A-1162674에는 EML이 동시에 정공-전달 및 전자-전달 기질로 도핑된 발광체를 포함하는 OLDE에 대하여 기술하고 있다. 기술적 관점에서 문제점은 세 가지 화합물이 한 층에 매우 정확한 혼합비로 적용되어야 한다는 것이다. 충분한 재생성을 기술적으로 달성하는 것은, 특히 주 공정에서(진공 증기 증착) 매우 어렵다.
- [0036] EP-A-1167488은 EML로 안트라센 유도체와 아미노디스티릴아릴 화합물의 특이적 배합을 OLED에 대하여 기술하고 있다. 기술적 관점에서의 문제점은 아주 고분자량을 가지는 화합물이 주 공정 및 여기에 필요한 승화온도에서 분자의 부분적 분해를 초래할 수 있고 그리하여 작동 변수가 악화될 수 있다는 점이다.
- [0037] 하기에 자세히 기술되는 본 발명에 해당하는 OLED는 선행 기술과 구별되는 개선점을 가진다.
- [0038] 본 발명은 두 가지 재료 중의 1 이상이 1 이상의 스피로-9,-9'-비플루오렌 단위를 포함하고 정공 전도체 재료 대 발광 재료의 중량비가 1:99 내지 99:1 이고, 바람직하게는 5:95 내지 80:20이고, 보다 바람직하게는 5:95 내지 25:75인 것을 특징으로 하는 1 이상의 정공 전도체 재료(hole conductor material)와 1 이상의 발광 가능한 발광 재료(emission material)의 혼합물을 포함하는 1 이상의 발광층(EML)을 가지는 유기 전자발광장치를 제공한다.
- [0039] 본 발명의 명세서에서, "발광 가능한(capable of emission)"은 OLED의 퓨어 필름(pure film)으로, 기질이 380 내지 750nm 범위에서 발광하는 것을 의미한다.

- [0040] 바람직한 양태에서, 본 발명은 1 이상의 정공 전도체 재료와 1 이상의 발광 가능한 발광 재료의 혼합물을 포함하는 1 이상의 EML을 가지는 유기 전자발광 장치인 것으로, 상기 정공 전도체 재료의 HOMO는 4.8 내지 5.8eV(진공에 대하여)의 범위에 있고 상기 화합물이 1 이상의 치환되거나 또는 치환되지 않은 디아릴아미노 그룹, 바람직하게는 1 이상의 트리아릴아미노 단위 또는 카바졸 그룹을 가지고, 발광 가능한 발광 재료는 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위를 포함하며, 정공 전도체 재료 대 발광 재료의 비는 1:99 내지 99:1 이고, 바람직하게는 5:95 내지 80:20이고, 보다 바람직하게는 5:95 내지 25:75이다.
- [0041] 보다 바람직한 양태에서, 본 발명은 1 이상의 정공 전도체 재료와 1 이상의 발광 가능한 발광 재료의 혼합물을 포함하는 1 이상의 EML을 가지는 유기 전자발광 장치인 것으로, 상기 정공 전도체 재료의 HOMO는 4.8 내지 5.8eV(진공에 대하여) 범위에 있고, 상기 화합물이 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위 및 치환되거나 또는 치환되지 않은 디아릴아미노, 카바졸 또는 티오펜 단위에서 선택되는 1 이상의 잔기를 포함하며, 발광이 가능한 발광 재료는 스틸벤아민, 스틸벤아릴렌 등의 금속 복합물, 융합된 방향족 또는 이중 방향족 시스템, 로드아민, 쿠마린 등의 인광성 중금속 복합물, 알루미늄, 아연, 갈륨의 치환되거나 또는 치환되지 않은 히드록시퀴놀리네이트, 비스(p-디아릴아미노스티릴)아릴렌, DPVBi (4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐) 및 안트라센, 나프타센, 펜타센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 퀴나크리돈 등의 유사 화합물, DCM (4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(4-디메틸아미노스티릴)-4H-피란), DCJTb ([2-(1,1-디메틸에틸)-6-[2-(2,3,6,7-테트라히드로-1,1,7,7-테트라메틸-1H,5H-벤조[ij]퀴놀리진-9-일)에틸렌]-4H-피란-4-일리덴]프로판디니트릴) 등의 벤조티아디아졸 화합물, 이리듐, 유로피움 또는 백금의 복합물로 이루어진 군에서 선택되며, 정공 전도체 재료 대 발광 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1고, 바람직하게는 5:95 내지 80:20이고, 보다 바람직하게는 5:95 내지 25:75이다.
- [0042] 보다 바람직한 양태에서, 본 발명은 1 이상의 정공 전도체 재료와 1 이상의 발광이 가능한 발광 재료의 혼합물을 포함하는 1 이상의 EML을 가지는 유기 전자발광 장치인 것으로, 상기 정공 전도체 재료의 HOMO는 4.8 내지 5.8eV(진공에 대하여)의 범위에 있고, 상기 화합물이 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위 및 치환되거나 또는 치환되지 않은 디아릴아미노, 카바졸 또는 티오펜 단위에서 선택되는 1 이상의 잔기를 포함하며, 상기한 발광이 가능한 발광 재료는 1 이상의 스피로-9,9'-비플루오렌 단위를 포함하고 정공 전도체 재료 대 발광 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 5:95 내지 80:20, 보다 바람직하게는 5:95 내지 25:75이다.
- [0043] 상기한 장치는 선행기술에 비하여 하기의 장점을 가진다.
- [0044] 1. 작동 수명은 수배 더 증가한다
- [0045] 2. 해당 장치의 효율성은 본 발명의 설계를 따르지 않는 시스템에 비하여 훨씬 높아진다.
- [0046] 3. 색 코디네이트가 더 좋아져서, 특히 청색 영역에서, 순도가 높아진 색(saturated color)이 획득된다.
- [0047] 본 발명의 특징들은 하기에 기술되는 실시예에서 발견할 수 있다.
- [0048] 바람직한 양태에서, 본 발명의 OLED는 특정 정공 전도체 화합물의 유리전이 온도(Tg)가 90℃ 이상, 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 120℃ 이상이다.
- [0049] 또한, 바람직한 양태에서, 특정 발광 화합물의 유리 전이온도(Tg)는 100℃ 이상, 바람직하게는 120℃ 이상, 보다 바람직하게는 130℃ 이상이다.
- [0050] 정공 전도체와 발광 재료 유리 전이온도가 모두 동시에 기재된 바와 같이 높을 때 특히 바람직하다.
- [0051] 바람직한 양태에서, 본 발명에 기술된 장치는 높은 유리전이온도로 인하여 증가된 작동 및 저장 수명을 갖는다.
- [0052] 본 발명의 OLED에서, EML의 층 두께는 일반적으로 5 내지 150 nm 범위에서, 바람직하게는 10 내지 100 nm 범위에서, 보다 바람직하게는 15 내지 60 nm에서, 가장 바람직하게는 20 내지 40 nm에서 선택된다.
- [0053] 1. 색 코디네이트가 더 좋아지고, 공명 조건 $d = \lambda / 2n$ 에 따라 각각의 원하는 색에 대해 최적의 층 두께가 얻어진다. 청색-발광 OLED에서, 특히 양호한 색 코디네이트는 20 내지 40nm의 얇은 발광층이 선택될 때 획득된다.

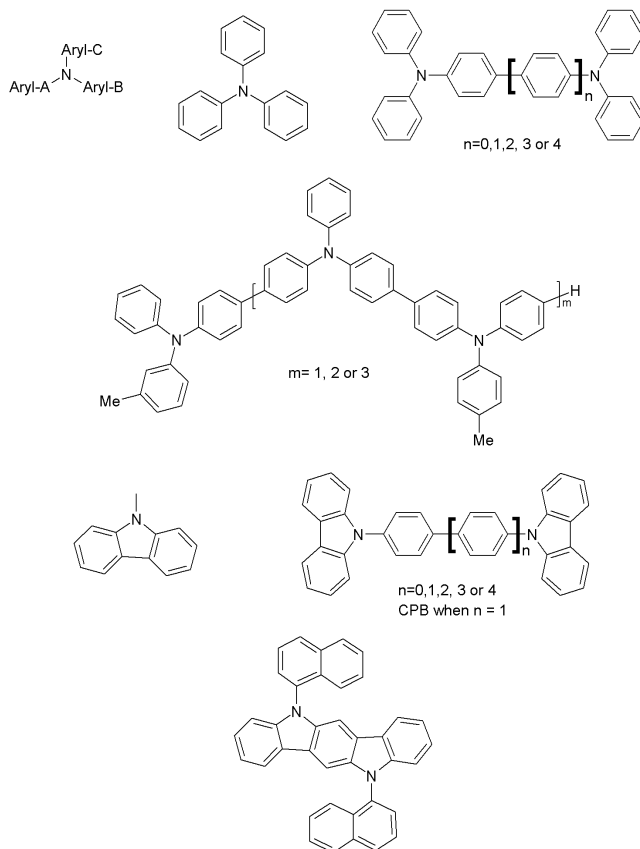
녹색 및 적색 OLED의 경우, 층 두께는 변경되어야 하는데, 즉 증가하여야 한다.

[0054] 2. 관련된 장치의 효율이 좋아진다. 최적의 층 두께는 발광층(발광 필름)에서 균형 전하(balanced charge)를 확보하여 효율성을 개선시킨다. 특히, 20 내지 40 nm의 얇은 발광층일 때 전력 효율성이 최대가 된다.

[0055] 3. 작동 수명은 층 두께가 최적의 선택일 때 수 배 개선되는데, 최적의 색 코디네이트 및 효율성을 가질때 낮은 전류가 요구되기 때문이다.

[0056] 바람직한 정공 전도체 화합물은, 트리페닐아민 유도체 등의 치환되거나 치환되지 않은 트리아릴아민 유도체이거나, 상응하는 디머릭 또는 올리고머릭 화합물, 즉 2 이상의 트리아릴아민 서브유니트를 포함하는 화합물이고, 서브그룹으로 시스- 또는 트랜스-인돌로카바졸 유도체 등의 상응하는 카바졸 유도체, 비스카바졸 유도체 또는 올리고카바졸 유도체, 또한 피롤, 비스피롤 및 올리고피롤 유도체 등의 티오펜, 비스티오펜 및 올리고티오펜 유도체이다. 선택된 경우에, 트리아릴아미노 잔기는 하이드라존 단위로 치환가능하다.

[0057] 특히 바람직한 정공 전도체 화합물은 치환되거나 또는 치환되지 않은 하기 식으로 표시되는 화합물들이다.



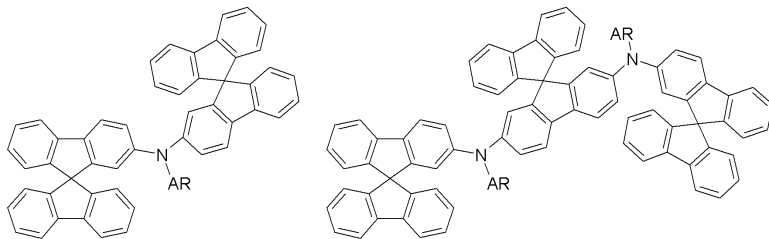
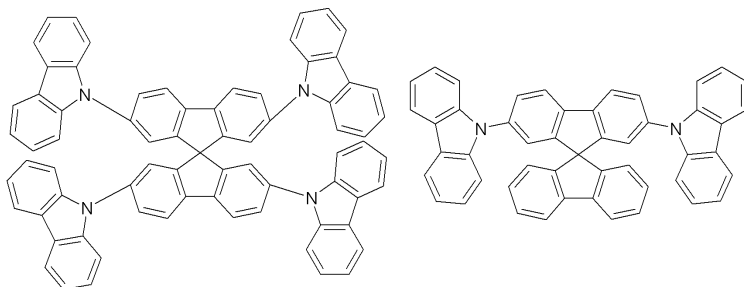
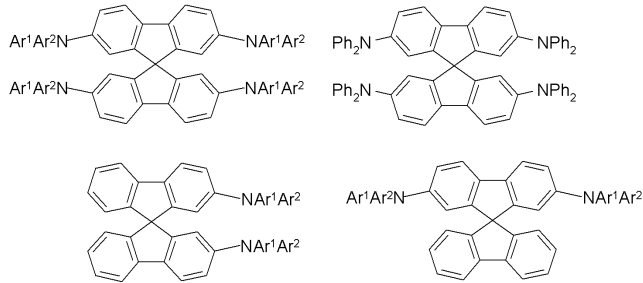
[0058]

[0059] 아릴-A 내지 아릴-C는 탄소원자수가 4 내지 40인 방향족 또는 이중방향족 고리이다.

[0060] 바람직한 정공 전도체 화합물은 치환되거나 또는 치환되지 않은 디아릴아미노, 카바졸, 티오펜, 비티오펜 또는 올리고티오펜 잔기, 치환체로서 또는 단일 아릴 그룹 대신에 1 이상의 치환되거나 또는 치환되지 않은 스피로 9,9'-비플루오렌 유도체에서 선택되는 1 내지 6의 치환체를 가지는 스피로-9,9'-비플루오렌 유도체이다. 바람직하게는, 정공 전도체 재료는 폴리머 형태이며 반복 단위로 스피로-9,9'-비플루오렌 유도체 또는 Mw가 10,000 g/mol 이하인 스피로-9,9'-비플루오렌 유도체를 포함한다. 특히 바람직하게는, 정공 전도체 재료가 Mw가

10,000g/mol 이하인 스피로-9,9'-비플루오렌 유도체를 포함한다.

[0061] 특히 바람직한 정공 전도체 화합물은 하기한 식으로 표시되는 치환되거나 또는 치환되지 않은 화합물이다.

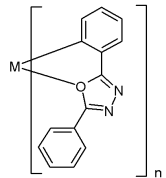
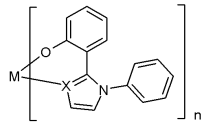
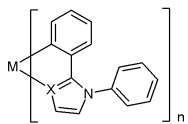
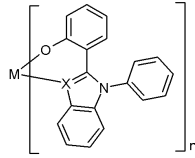
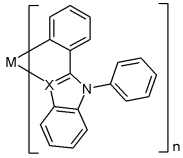
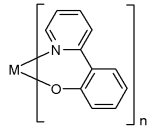
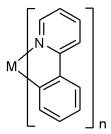


[0062]

[0063] 상기식에서 Ar¹, Ar² 및 AR 은 탄소원자수가 4 내지 40인 방향족 또는 이중방향족 고리이다.

[0064] 상기한 바와 같이, 바람직한 발광 재료로는 스티벤아민, 스티벤아릴렌 등의 금속-히드록시-퀴놀린 복합물, 융합된 방향족 또는 이중방향족 시스템, 로드아민, 쿠마린 등의 인광성 중금속 복합물, 알루미늄, 아연, 갈륨의 치환되거나 또는 치환되지 않은 히드록시퀴놀리네이트, 비스(p-디아릴아미노스티릴)아릴렌, DPVBi 및 안트라센, 나프타센, 펜타센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 키나크리돈 등의 유사 화합물, DCM, DCJTb 등의 벤조티아디아졸 화합물, 이리듐, 유로피움 또는 백금의 복합물 등이 있다.

[0065] 특히 바람직한 발광 재료는 하기식으로 표시되는 치환되거나 또는 치환되지 않은 화합물이다:



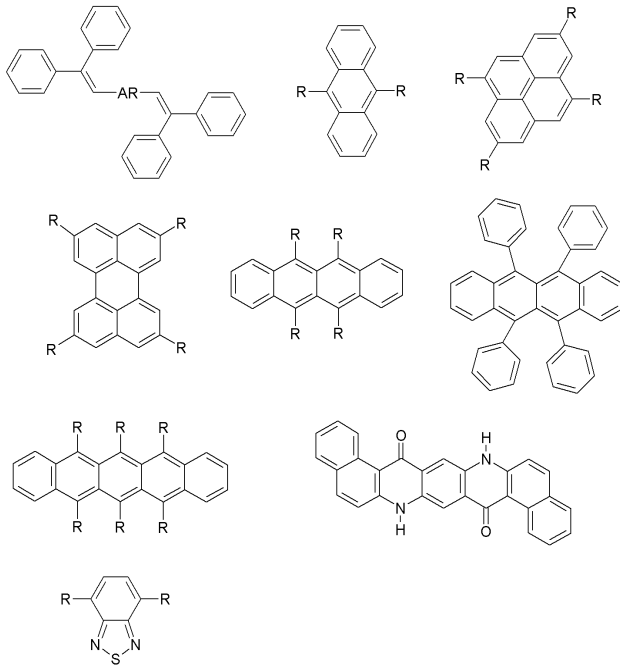
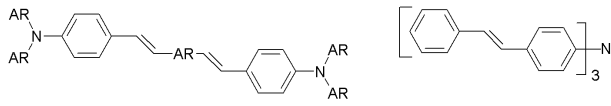
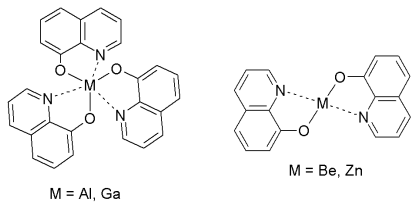
[0066]

[0067] 상기 식에서

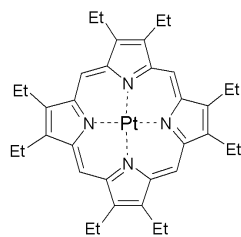
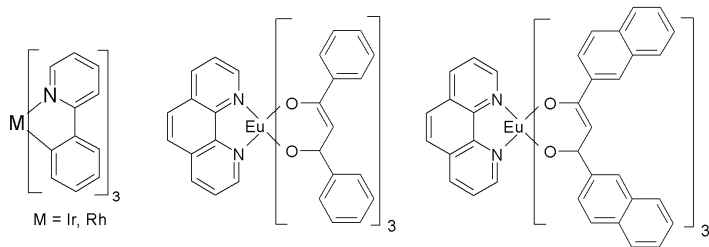
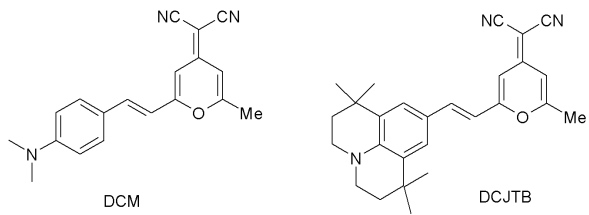
[0068] n은 같거나 다르고 1, 2 또는 3이고,

[0069] X는 같거나 다르고 N, O 또는 S이고,

[0070] M은 같거나 다르고 Li, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Zn, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Lu이다.



[0071]

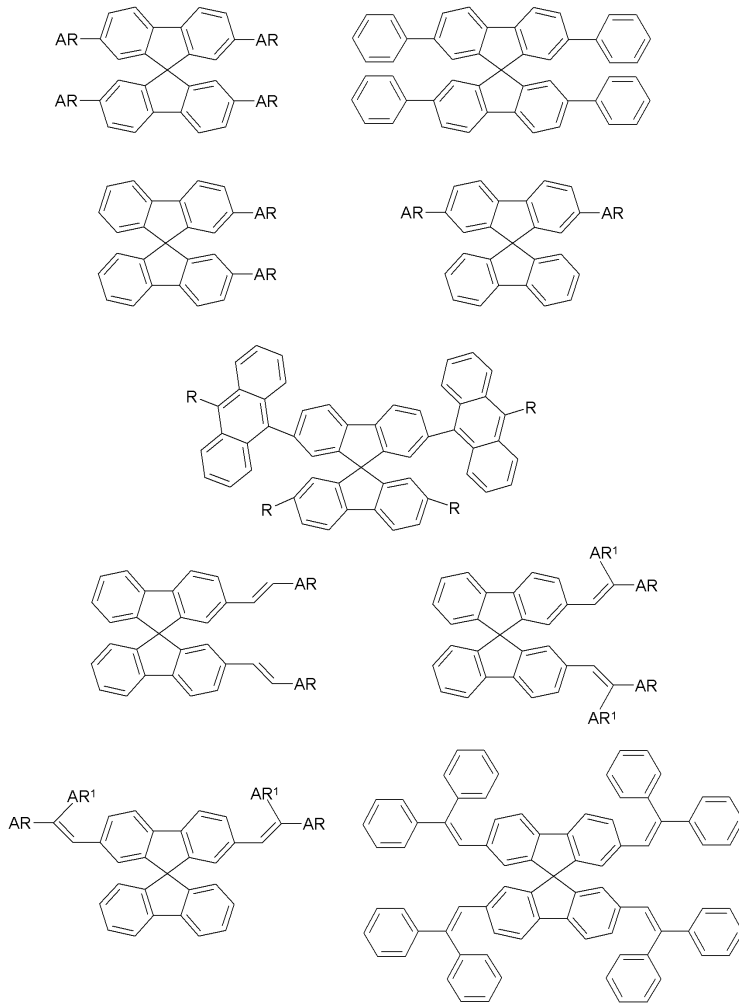


[0072]

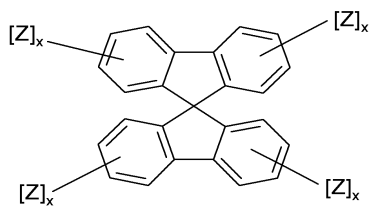
[0073] 상기 식에서 AR은 탄소원자수가 4 내지 40인 방향족 또는 이종 방향족 고리이고; 치환체 R은 이들 그룹의 바람직한 위치를 특정하는 것으로, 여기에 특별히 제한되지 않는다.

[0074] 바람직한 발광 화합물은 치환되거나 또는 치환되지 않은 아릴렌, 이종아릴렌, 아릴비닐렌 또는 디아릴비닐렌에서 선택되는 1 내지 6의 치환체를 가지는 스피로-9,9'-비플루오렌 유도체인거나, 치환체로 1 이상의 치환되거나 또는 치환되지 않은 스피로-9,9'-비플루오렌 유도체를 가지는 아릴렌, 이종아릴렌 또는 아릴비닐렌이다.

[0075] 특히 바람직한 발광 화합물은 하기 식으로 표시되는 치환되거나 또는 치환되지 않은 화합물이다.

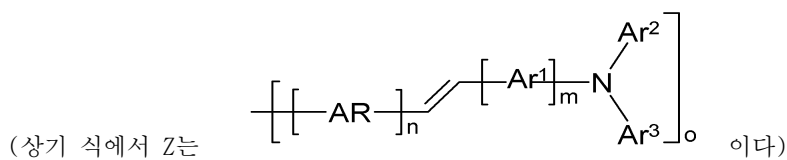


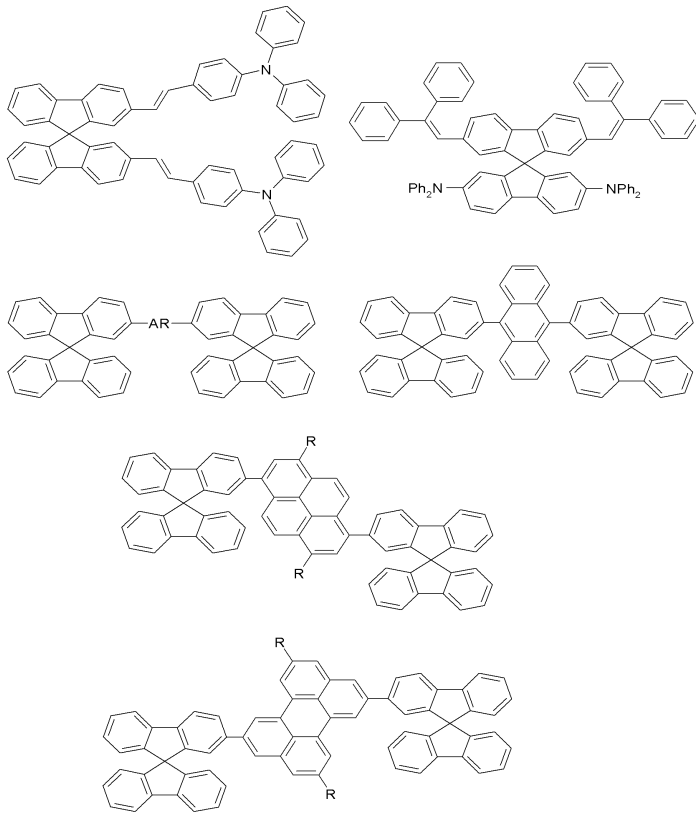
[0076]



[0077]

[0078]





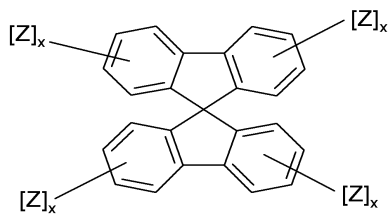
[0079]

[0080] 상기식에서 AR, Ar¹, Ar² 및 Ar³는 탄소 원자수가 4 내지 40인 방향족 또는 이중방향족 고리이고; n은 0, 1 또는 2에 해당하고; m은 1 또는 2에 해당하고; o는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6에 해당하고; 치환체 R은 이들 그룹의 바람직한 위치를 특정하는 것으로, 여기에 특별히 제한되지는 않는다. 화학식 1에서 라디칼 Z는 하나의 방향족 고리에서 다수개가 존재할 수 있다.

[0081] 다음 화학식 1로 표시되는 화합물은 신규한 화합물이다.

[0082] 따라서, 본 발명은 다음 화학식 1의 화합물을 제공한다.

화학식 1

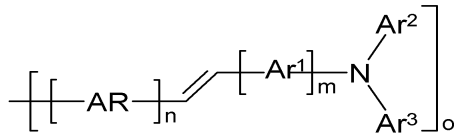


[0083]

[0084] 삭제

[0085] 상기에서 Z는 다음 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 그룹이다.

화학식 2



[0086]

[0087]

삭제

[0088]

상기 식에서,

[0089]

AR, Ar¹, Ar² 또는 Ar³는 각각의 예에서 같거나 다르고, 각각 탄소원자수가 4 내지 40이며 모든 위치에 치환가능한 치환체 R¹을 가질 수 있는 방향족 또는 이종방향족 고리이며;

[0090]

n은 각각의 예에서 같거나 다르며 0, 1 또는 2의 정수이고;

[0091]

m은 각각의 예에서 같거나 다르며 1 또는 2의 정수이고,

[0092]

o는 각각의 예에서 같거나 다르며 1, 2, 3, 4, 5 또는 6의 정수이고; 여기에서 Ar² 또는 Ar³에 대해 또는 모두에 대해 AR이 덴드리머의 형태로 결합될 수 있고;

[0093]

x는 각각의 예에서 같거나 다르며 0, 1, 2, 3 또는 4의 정수이나, 정수 x의 합은 0이 아니며;

[0094]

R¹은 각각의 예에서 같거나 다르고, 탄소원자수가 1 내지 22이고 1 이상의 이웃하지 않은 탄소원자가 N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O로 치환될 수 있는 직쇄, 측쇄 또는 환형 알킬 또는 알콕시 사슬이며, 상기에서 1 이상의 수소원자는 불소, 탄소원자수가 5 내지 40이고 1 이상의 탄소원자가 O, S 또는 N으로 치환될 수 있으며 1 이상의 방향족이 아닌 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는 아릴 또는 아릴옥시 그룹, Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂로 치환될 수 있고, 여기에서 2 이상의 라디칼 R¹은 서로 지방족 또는 방향족, 모노 또는 폴리시클릭 고리 시스템을 형성할 수 있으며;

[0095]

R²는 각각의 예에서 같거나 다르고, 수소원자이거나 탄소원자수가 1 내지 22이고 1 이상의 이웃하지 않은 탄소원자가 O, S, -CO-O-, O-CO-O로 치환될 수 있는 직쇄, 측쇄 또는 환형 알킬 사슬이며 여기에서 1 이상의 수소원자는 불소, 탄소원자수가 5 내지 40이고 1 이상의 탄소원자가 O, S 또는 N으로 치환될 수 있으며 1 이상의 방향족이 아닌 라디칼 R¹으로 치환될 수 있는 아릴 그룹이다.

[0096]

본 발명의 전자발광 장치는 예를 들어, 하기와 같이 제조될 수 있다:

[0097]

1. ITO-코팅된 기판: 사용된 기판은 머크-발저(Merck-Balzers) 또는 아카이(Akai)의 균일 유리를 포함하는, 이온 불순물이 최소 수준이거나 존재하지 않는 ITO-코팅된 유리가 바람직하다. 그러나 유연 플라스틱 필름 또는 적층물(laminate)을 포함하는, ITO-코팅된 투명 기판 또한 사용이 가능하다. ITO는 최대 열전도성과 고투명성을 겸비하여야 한다. ITO 층 두께는 50 내지 200nm 사이가 특히 적당하다. ITO 코팅은 최대의 평면도와 2nm 이하의 거칠기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 기판을 4% 데코넥스(Dekonex)를 포함하는 탈이온수로 세척한다. 그 후, ITO-코팅된 기판에 오존을 10분 이상 처리하거나 산소 플라즈마를 몇 분 처리하거나, 또는 엑시머 램프(excimer lamp)를 짧은 시간 동안 조사한다.

[0098]

2. 정공 주입층(Hole Injection Layer = HIL): 사용된 HIL은 중합체 또는 저분자량 기판이다. 특히 적당한 중합체는 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리티오펜(PEDOT) 및 이들의 유도체이다. 이들은 일반적으로 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅 또는 다른 코팅 방법에 의해 ITO 기판에 20 내지 200nm, 바람직하게는 40 내지 150nm 두께의 박층으로 도포되는 1 내지 5% 수성 분산물이다. 이 후, PEDOT 또는 PANI 코팅된 ITO 기판은 건조된다. 건조는 다양한 방법이 가능하다. 일반적으로, 필름은 110 내지 200℃, 바람직하게는 150 내지 180℃의 건조 오븐에서 1 내지 10분 동안 건조된다. 그러나 적외선 조사 같이 조사시간이 단지 몇 초간 지속되는 새로운 건조 방법 또한 매우 좋은 결과를 보인다. 사용된 저분자량 재료는 바람직하게는 5 내지 30nm의 구리-프탈로시아닌(CuPc) 박층

이다. 일반적으로, CuPc는 10^{-5} mbar, 바람직하게는 10^{-6} mbar, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 그러나 유기 물리 증착방법(Organic Physical Vapor Deposition; OPVD) 또는 광전사 방법(Light-Induced Thermal Imaging; LITI)을 포함하는 새로운 방법 또한 저분자 재료의 코팅에 적합하다. 모든 HILs는 매우 효율적으로 정공을 주입해야 할 뿐만 아니라, 매우 단단하게 ITO 및 유리에 부착해야 한다; 이는 CuPc 및 PEDOT와 PANI 모두에 해당한다. PEDOT 및 PANI는 가시영역에서 특히 낮은 흡수 및 이로 인한 고투명성을 나타내며, 이것은 HIL의 필수적 특성이다.

[0099] 3. 하나 이상의 정공 전달층(Hole Transport Layer = HTL): 대부분의 OLEDs에서, 하나 이상의 HTLs는 우수한 효율성과 높은 안정성이 필요하다. 예를 들면, 제1 HTL로 MTDATA(4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민) 또는 NaphDATA(4,4',4"-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민)을 포함하는 트리아릴아민과 제2 HTL로 NPB(N,N'-디(나프트-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘) 또는 스피로-TAD(테트라키스(2,2',7,7'-디페닐아미노)스피로-9,9'-비플루오렌)를 포함하는 두 층의 조합으로 좋은 결과를 얻을 수 있다. MTDATA 또는 NaphDATA는 대부분의 OLEDs에서 약 20 내지 40% 효율성을 증가시키는데; 유리전이온도 T_g 가 더 높기 때문에 MTDATA($T_g = 100^\circ\text{C}$)보다 NaphData($T_g = 130^\circ\text{C}$)가 더 바람직하다. 두 번째 층으로서, T_g 가 높은 스피로-TAD($T_g = 130^\circ\text{C}$)가 NPB($T_g = 95^\circ\text{C}$)보다 바람직하다. 또한, 스피로-TAD를 포함하는 청색 OLEDs가 더 좋은 효율성을 갖는다. MTDATA 및 NaphDATA는 5 내지 100nm, 바람직하게는 10 내지 60nm, 더욱 바람직하게는 15 내지 40nm의 층 두께를 갖는다. 더 두꺼운 층의 경우, 같은 밝기를 나타내기 위해 대단히 높은 전압이 요구되며; 동시에 결점의 수도 줄어든다. 스피로-TAD 및 NPB는 5 내지 150nm, 바람직하게는 10 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 60nm의 층 두께를 갖는다. NPB 및 대부분의 다른 트리아릴아민의 층 두께가 증가할수록, 같은 밝기를 위해 더 높은 전압이 요구된다. 그러나 스피로-TAD의 층 두께는 특징적인 전압-전류 전자발광선에 아주 약간의 영향을 끼친다. 즉, 특정 밝기에 도달하기 위해 필요한 전압은 스피로-TAD 층 두께에 아주 약간 의존한다. 모든 재료는 10^{-5} mbar, 바람직하게는 10^{-6} mbar, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 증착율은 0.01 내지 10nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 1nm/s의 범위일 수 있다. HTL의 경우, HIL의 경우와 같이 적용된다; OPVD 또는 LITI를 포함하는 새로운 공정이 저분자량 재료의 코팅에 적합하다.

[0100] 4. 발광층(Emission Layer = EML): 이 층은 3의 층 및/또는 5의 층과 부분적으로 일치할 수 있다. 예를 들면, 이 층은 주재료와 스피로-DPVBi(2,2',7,7'-테트라키스(2,2-디페닐비닐)스피로-9,9'-비플루오렌)을 포함하는 형광염료 및 스피로-TAD를 포함하는 정공 전달층을 포함한다. 15 내지 70nm, 바람직하게는 20 내지 50nm 두께의 EML에서 스피로-DPVBi 층의 스피로-TAD 농도가 5 내지 10%일 때 좋은 결과가 얻어진다. 모든 재료는 10^{-5} mbar, 바람직하게는 10^{-6} mbar, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 증착율은 0.01 내지 10nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 1nm/s의 범위일 수 있다. EML의 경우, HIL 및 HTL의 경우와 같이 적용된다; OPVD 또는 LITI를 포함하는 상대적으로 새로운 공정이 저분자량 재료의 코팅에 적합하다. 도핑된 층의 경우, 원하는 혼합물의 확립이 매우 능률적으로 성공하기 때문에 OPVD가 특히 큰 잠재력을 갖는다. 또한 도판트의 농도를 지속적으로 변화시킬 수 있다. 따라서 OPVD의 경우, 전자발광 장치의 개선을 위한 필요조건으로 적절하다.

[0101] 5. 전자 전달 및 정공 차단층(Hole Blocking Layer = HBL): 매우 효과적인 HBL재료는 특히 BCP(2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린=바토쿠프로인)인 것을 확인하였다. 3 내지 20nm, 바람직하게는 5 내지 10nm의 박층은 매우 효과적으로 효율성을 증가시킨다. 모든 재료는 10^{-5} mbar, 바람직하게는 10^{-6} mbar, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 증착율은 0.01 내지 10nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 1nm/s의 범위일 수 있다. OPVD는 이러한 재료를 기관에 도포할 수 있는 또 다른 방법이다.

[0102] 6. 전자 전달층(Electron Transport Layer = ETL): 금속 히드록시퀴놀레이트는 ETL 재료로 매우 적합하다; 특히 알루미늄 트리소-8-히드록시퀴놀레이트(AlO_3)가 가장 안정한 전자 전도체 중 하나인 것을 확인하였다. 모든 재료는 10^{-5} mbar, 바람직하게는 10^{-6} mbar, 더욱 바람직하게는 10^{-7} mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 증착율은 0.01 내지 10nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 1nm/s의 범위일 수 있다. EML의 경우, HIL 및 HTL의 경우와 같이 적용된다; OPVD 또는 LITI를 포함하는 비교적 새로운 방법들은 저분자량 재

료의 코팅에 적당하다.

- [0103] 7. 전자 주입층(Electron Injection Layer = EIL): 0.2 내지 8nm, 바람직하게는 0.5 내지 5nm의 층 두께를 가지고 높은 유전체 상수를 갖는 재료, 특히 LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 및 다른 금속을 포함하는 무기 불화물 및 산화물을 포함하는 박층은 EIL로서 특히 좋은 것을 확인하였다. 특히 Al과의 결합에서, 이 추가층은 전자 주입에서 뚜렷한 개선을 유발하였고, 수명, 양자효율 및 전력효율과 관련된 결과를 증진시켰다. 모든 재료는 10⁻⁵ mbar, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar, 더욱 바람직하게는 10⁻⁷ mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 증착율은 0.01 내지 1nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 0.5nm/s의 범위일 수 있다.
- [0104] 8. 캐소드(Cathode): 본 발명에서는 일반적으로 낮은 일함수를 가지는 금속, 금속 혼합물 또는 금속 합금이 사용되는데, 예를 들면 Ca, Ba, Cs, K, Na, Mg, Al, In, Mg/Ag 등이 사용된다. 모든 재료는 10⁻⁵ mbar, 바람직하게는 10⁻⁶ mbar, 더욱 바람직하게는 10⁻⁷ mbar 이하의 압력에서 진공 승화 유니트의 증착방법에 의해 도포된다. 증착율은 0.01 내지 1nm/s, 바람직하게는 0.1 내지 0.5nm/s의 범위일 수 있다.
- [0105] 9. 보호법(Encapsulation): EIL 및 음극을 포함하는 유기층의 효과적인 보호법은 유기 전자발광 장치를 위해 필요하다. 유기 디스플레이가 유리 기판에 형성되는 경우 여러 가지 방법이 있다. 한 가지 방법은 두 번째 유리 또는 금속판에 전체 구조를 접착 결합하는 것이다. 두 성분 또는 UV-경화 에폭시 접착제가 특히 적합하다. 전자발광 장치는 전체적으로 또는 가장자리 부분만 접착 결합할 수 있다. 유기 디스플레이가 가장자리 부분만 접착 결합할 경우, 게터(getter)로 알려진 것을 첨가하여 내구성을 추가로 증가시킬 수 있다. 게터는 유입된 물 및 수증기와 결합하는 BaO, CaO 등의 금속 산화물을 포함하는 흡습성이 강한 재료로 구성된다. 산소의 추가적 결합은 Ca, Ba 등의 게터 재료로 이를 수 있다. 유연한 기판의 경우, 높은 확산 장애에 각별한 관심을 기울여야 한다. 본 발명에서는 얇은 플라스틱 및 무기층(예, SiO_x 또는 SiN_x)이 교대로 구성된 라미네이트가 유용하다는 것이 확인되었다.
- [0106] 10. 적용 스펙트럼: 상기 1 내지 9에 기재된 구조는 이동전하, PDAs, 캠코더 및 다른 용도의 이동 유니트를 위한 단색 및 컬러의 능동적 또는 수동적으로 작동되는, 매트릭스 디스플레이 모두에 적당하다. 수동 매트릭스 디스플레이의 경우 픽셀 수에 따라 1000 내지 수십만 cd/m²의 피크 밝기가 요구된다; 첫 번째 적용은 피크 밝기가 5000 내지 20000 cd/m² 범위이다. 컬러, 거대 표면 영역 고해상도 디스플레이의 경우, 능동-매트릭스 조정 장치가 바람직하다. 각 픽셀의 요구되는 밝기는 50 내지 1000 cd/m², 바람직하게는 100 내지 300 cd/m² 범위이다. 이러한 목적으로 상기 1 내지 9에서 설명된 구조가 적당하다. 능동-매트릭스 조정장치는 모든 디스플레이 용도(이동전하, PDAs 및 다른 용도)로 적당하지만 휴대용 컴퓨터 및 텔레비전처럼 거대 표면을 갖는 용도가 특히 적당하다. 또 다른 용도로는 단색 또는 다색 디스플레이 부품을 위한 백색 또는 유색 역광 조명(포켓 계산기, 이동전화 및 다른 휴대용 장치), 거대 표면 영역 디스플레이(신호등, 광고게시판 및 다른 장치 등), 또는 모든 색 및 형태의 조명 부품이 있다.
- [0107] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 장치는 승화방법 또는 OPVD 방법, 특정 프린팅 방법(LITI)에 의해 제조될 수 있다. 이는 제조의 확장가능성 및 사용되는 혼합층의 혼합비의 확립에 있어서 이점이 있다. 이러한 목적 때문에 실제 기판으로 전달되는 상응하는 층(LITI: 전달층)의 제조가 일반적으로 필요하다. 이 층들은 상기에서 설명된 정공 전도체 재료 및 발광 재료의 혼합물의 바람직한 비율로 구성된다(전달 단계에서 필요하다면 어떠한 보조제도 첨가). 또한 이 층들은 본 발명의 주된 부분을 형성하고, 본 발명의 장치를 생산하기 위해 사용된다.
- [0108] 본 발명의 장치 제조는 잉크젯 프린팅 방법을 포함하는 다른 프린팅 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0109] 본 발명의 명세서와 하기의 실시예는 유기 발광 다이오드 및 상응하는 디스플레이에 대한 것이다. 이러한 기재상의 제약성에도 불구하고, 이 분야의 숙련된 기술사라면 예를 들어, 유기 태양전지(O-SCs), 유기 전계 효과 트랜지스터(O-FETs) 또는 다른 유기 레이저 다이오드(O-lasers)용으로 상응하는 층을 생산 및 사용하는 것은 어떤 독창적인 활동 없이도 가능하다.
- [0110] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐이며, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이 분야에 숙련된 사람이라면 특별한 활동 없이도 본 발명

의 상세한 설명과 예시된 실시예로부터 본 발명의 장치를 제조할 수 있다.

[0111] **실시예**

[0112] 하기 나열된 실시예는 다음의 층 구조를 가졌다:

[0113] 유리/ITO (80 nm)/HIL (60 nm)/HTL 1 (20 nm)/HTL 2 (20 nm)/EML (20-40 nm)/ETL (10-20 nm)/금속 1 (5 nm)/금속 2 (150 nm). 실시예 10 및 11은 EML과 ETL 사이에 정공을 위한 차단층(HBL)을 추가로 포함하였다. 이는 하기 실시예들의 층 구조를 생성하였다: 유리/ITO (80 nm)/HIL (60 nm)/HTL 1 (20 nm)/HTL 2 (20 nm)/EML (20-40 nm)/HBL (5-10 nm)/ETL (10-20 nm)/금속 1 (5-10 nm)/금속 2 (150 nm).

[0114] · ITO 80 nm로 코팅된 유리는 머크-발저에서 구입하였다.

[0115] · 사용된 HIL은 코비온(Pat 010)의 60 nm-두께 PANI 층 또는 바이엘(Baytron P 4083)의 60 nm-두께 PEDOT 층이었다. PANI 층은 4000rpm에서 스핀코팅에 의해 4% 분산물로부터 제조되었다. 생성된 층을 180°C에서 5분간 가열하였다. PEDOT 층은 3000rpm에서 스핀코팅에 의해 2% 분산물로부터 제조되었다. 생성된 층을 110°C에서 5분간 가열하였다.

[0116] · 사용된 HTL 1은 신탭(Syntec)의 NaphDATA이었다. 이 재료는 OLEDs에서 사용되기 전에 승화법으로 정제되었다.

[0117] · 사용된 HTL 2는 코비온의 스피로-TAD이었다.

[0118] · 사용된 EML을 실시예 1 내지 13에서 좀더 상세히 설명한다.

[0119] · 사용된 HBL은 ABCR의 BCP이었다. 이 재료는 OLEDs에서 사용되기 전에 승화법으로 정제되었다.

[0120] · 사용된 ETL은 코비온의 AlQ₃이었다.

[0121] · 사용된 금속 1은 알드리치의 Ba이었다.

[0122] · 사용된 금속 2는 알드리치의 Ag이었다.

[0123] 유기 재료(HTL 1/HTL 2/EML/(HBL)/ETL)는 10^{-6} mbar의 압력에서 코비온에 의해 개조된 페이퍼-바쿰(Pfeiffer-Vakuum)의 증착기구 안에서 차례로 증착방법에 의해 도포되었다. 이 장치에는 자동 속도 조절장치와 층 두께 조절장치가 설치되었다. HTL 1, HTL 2, ETL 및 HBL 처럼 참조용으로 제조된 미혼합 EML 층은 10^{-6} mbar의 압력에서 페이퍼 증착기구 안에서 증착방법에 의해 도포되었다. 혼합된 EML 층(두 가지 다른 재료의 혼합물)의 경우, 두 가지 재료는 증착방법에 의해 동시에 도포되었다. 실시예에서 기술된 농도는 혼합비율에 따른 비율로 조절하여 얻어졌다. 금속(금속 1/금속 2)은 10^{-6} mbar의 압력에서 코비온에 의해 개조된 발저 증착기구 안에서 증착방법에 의해 도포되었다. 이 장치에는 자동 속도 조절장치 및 층 두께 조절장치가 설치되었다.

[0124] 실시예에 기재된 혼합물의 기질들을 실시예 이후에 다시 기재하였다.

[0125] 실시예 1:

[0126] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/NaphDATA/ 스피로-TAD/EML = 스피로-DPVBi (+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 스피로-DPVBi+ 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-DPVBi+ 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 1500에서 4500h로 3배 증가하였다. 동시에, 광도효율(단위: cd/A)이 약 10% 개선되었고, 전력효율 역시 증가하였다. 15% 농도의 스피로-DPVBi를 포함하는 스피로-TAD 및 스피로-DPVBi의 혼합물을 제조하였을 때, 수명은 약 1500에서 6000h로 4배 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 5.5V 대신 4.5V의 낮은

전압이 요구되었다.

[0127] 실시예 2:

[0128] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/NaphDATA/스피로-TAD/EML = 스피로-DPVBi (+ 스피로-AA2)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 스피로-DPVBi 및 스피로-AA2)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-DPVBi+ 스피로-AA2)의 혼합물을 포함하고, 스피로-AA2는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-AA2 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 1500에서 >12000h로 8배 이상 증가하였다. 또한 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 5.5V 대신 4.5V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0129] 실시예 3:

[0130] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = 스피로-Ant1 (+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 스피로-Ant1 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-Ant1 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 50%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 100에서 >10000h로 100배 이상 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 6V 대신 4.5V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0131] 실시예 4:

[0132] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = 스피로-Ant2 (+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 스피로-Ant2 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-Ant2 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 300에서 >900h로 3배 이상 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 6.5V 대신 5.5V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0133] 실시예 5:

[0134] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = 스피로-피렌(+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 스피로-피렌 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-피렌 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 1500에서 4500h로 3배 증가하였다. 동시에, 광도효율(단위: cd/A)이 20%까지 개선되었고, 전력 효율 역시 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 5.5V 대신 4.5V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0135] 실시예 6:

[0136] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = TBPP(+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 TBPP 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(TBPP 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때,

약 500에서 5000h로 10배 증가하였다. 동시에, 광도효율(단위: cd/A)이 100%까지 개선되었고, 전력효율 역시 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 7V 대신 6V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0137] 실시예 7:

[0138] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = DTBTD(+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 DTBTD 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(DTBTD 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 500에서 4000h로 8배 증가하였다.

[0139] 실시예 8:

[0140] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = BDPBTD(+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 BDPBTD 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(BDPBTD 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 90%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 1000에서 >10000h로 10배 이상 증가하였다. 동시에, 광도효율(단위: cd/A)이 100%까지 개선되었고, 전력효율 역시 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 8V 대신 5V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0141] 실시예 9:

[0142] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = BDTBTD(+ 스피로-TAD)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 BDTBTD 및 스피로-TAD)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(BDTBTD 및 스피로-TAD)의 혼합물을 포함하고, 스피로-TAD는 90%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-TAD 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 1000에서 10000h로 10배 증가하였다. 동시에, 광도효율(단위: cd/A)이 400% 이상 개선되었고, 전력효율 역시 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 9V 대신 6V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0143] 실시예 10:

[0144] 층 구조는 HBL을 포함하는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = IrPPy(+ 스피로-카바졸)/BCP/AlQ₃/Ba/Ag. IrPPy는 코비온에서 합성하였고, 스피로-카바졸은 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(IrPPy 및 스피로-카바졸)의 혼합물을 포함하고, 스피로-카바졸은 90%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-카바졸 없이 생산하였다. 광도효율(단위: cd/A)이 500%까지 개선되었고, 전력효율 역시 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 9V 대신 6V의 낮은 전압이 요구되었다.

[0145] 실시예 11:

[0146] 층 구조는 HBL을 포함하는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = IrPPy(+ 스피로-4PP6)/BCP/AlQ₃/Ba/Ag. IrPPy는 코비온에서 합성하였고, 스피로-4PP6은 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(IrPPy 및 스피로-4PP6)의 혼합물을 포함하고, 스피로-4PP6은 90%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 스피로-4PP6 없이 생산하였다. 광도효율(단위: cd/A)이 400%까지 개선되었고, 전력효율 역시 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특

정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 9V 대신 5.5V의 낮은 전압이 요구되었다.

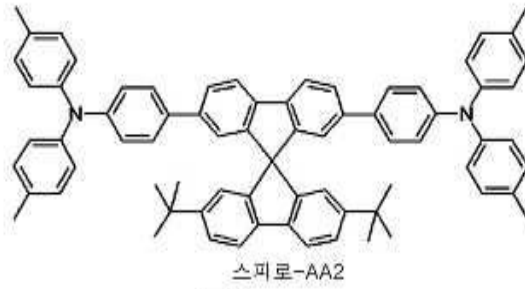
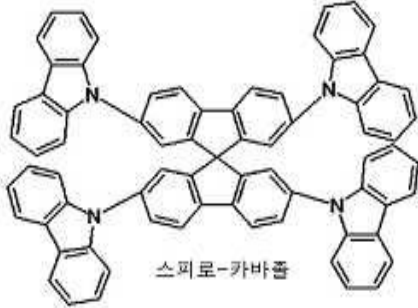
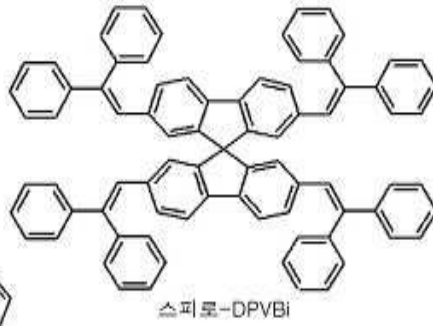
[0147] 실시예 12:

[0148] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = 스피로-Ant2(+CPB)/AlQ₃/Ba/Ag. EML의 두 가지 재료(기질 스피로-Ant2 및 CPB)는 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-Ant2 및 CPB)의 혼합물을 포함하고, CPB는 20%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 CPB 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 300에서 > 1800h로 6배 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 7V 대신 6V의 낮은 전압이 요구되었다. 또한, 색 코디네이트가 개선되었다: 참조 OLED의 경우, x = 0.15 및 y = 0.15의 CIE 값을 획득하였다; CPB 20%의 경우, x = 0.15 및 y = 0.12를 얻었다.

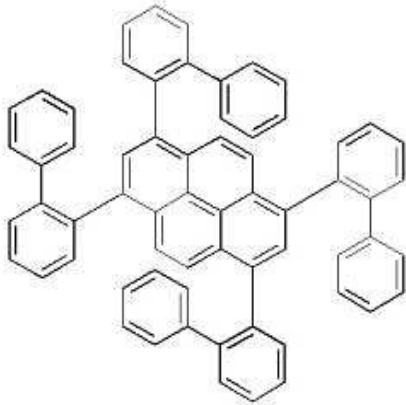
[0149] 실시예 13:

[0150] 층 구조는 상기에서 기술된 것에 해당하였다: 유리/ITO/PEDOT/ NaphDATA/스피로-TAD/EML = 스피로-피렌(+CPB)/AlQ₃/Ba/Ag. CPB는 코비온에서 합성하였고, 스피로-피렌은 코비온에서 개발 및 합성하였다. EML은 두 가지 재료(스피로-피렌 및 CPB)의 혼합물을 포함하고, CPB는 10%에 해당하였다. 또한, 참조 OLEDs를 EML에서 기질 CPB 없이 생산하였다. EML의 혼합물의 경우, OLED의 수명은 참조 OLED와 비교하였을 때, 약 300에서 > 1800h로 6배 증가하였다. 또한, 스티퍼(steeper) 특징이 있는 I-U-EL 선을 획득하였다. 즉, 특정 밝기를 나타내기 위해, 예를 들어 100 cd/m²의 밝기에 7V 대신 6V의 낮은 전압이 요구되었다. 또한, 색 코디네이트가 개선되었다: 참조 OLED의 경우, x = 0.15 및 y = 0.20의 CIE 값을 획득하였다; CPB 10%의 경우, x = 0.15 및 y = 0.17을 얻었다.

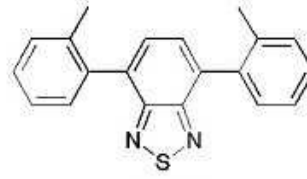
[0151] 보다 명확하게 하기 위해, 상기에서 인용된 실시예의 기질들을 하기에 다시 기재하였다:



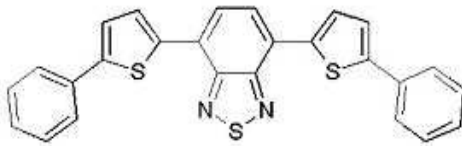
[0152]



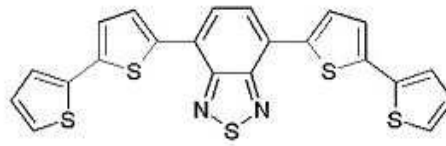
TBPP



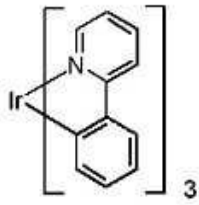
DTBTD



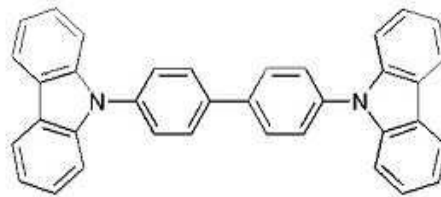
BDPBTD



BDTBTD



Ir(ppy)₃



CPB

[0153]