



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036543
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/0081 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0116318
(22) 출원일자 2018년09월28일
심사청구일자 2018년09월28일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
조사라
광주광역시 남구 제석로80번안길 11, 104동 201호
(봉선동, 한국아텔리움아파트)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이창훈
광주광역시 서구 치평로 15, 201동 2003호 (치평
동, 라인대주아파트)
권영완
서울특별시 성북구 성북로4길 52, 101동 706호 (한
진아파트)
조사라
광주광역시 남구 제석로80번안길 11, 104동 201호
(봉선동, 한국아텔리움아파트)
(74) 대리인
김인한

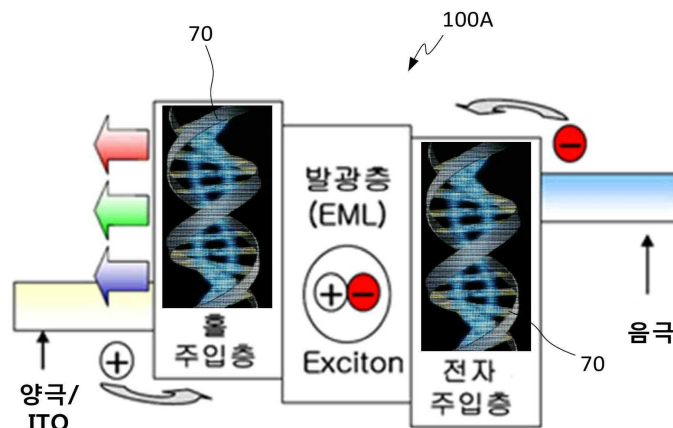
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자 및 그 제조방법

(57) 요약

스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자 및 그 제조방법이 개시된다. 유기전계발광소자는, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전극층을 포함하며, 상기 정공주입층 및 상기 전자주입층 중 어느 하나 이상에 스핀 선택 및 필터 화합물을 더 포함하고, 상기 헬리컬 화합물은 상기 정공주입층에서의 정공이 하나의 스핀 상태만을 선택하도록 기능하거나, 상기 전자주입층 또는 상기 전자수송층에서의 전자가 상기 하나의 스핀 상태만을 선택하도록 기능하며, 상기 정공과 상기 전자는 상기 전자주입층과 상기 정공주입층 사이의 상기 발광층에서 엑시톤 스핀 단일항 상태를 형성한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전극층을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 정공주입층 및 상기 전자주입층 중 어느 하나 이상에 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하며, 상기 헬리컬 화합물은 상기 정공주입층에서의 정공이 하나의 스핀 상태만을 선택하도록 기능하거나, 상기 전자주입층 또는 상기 전자수송층에서의 전자가 상기 하나의 스핀 상태만을 선택하도록 기능하며, 상기 정공과 상기 전자는 상기 전자주입층과 상기 정공주입층 사이의 상기 발광층에서 엑시톤 스핀 단일항 상태를 형성하는 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 스핀 선택 및 필터 화합물은 헬리컬(helical) 구조를 갖는 유기화합물인 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 헬리컬(helical) 구조를 갖는 유기화합물은 헬리센(helicene) 화합물인 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 헬리센(helicene) 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로 고리(Heterocyclic) 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 헬리센(helicene) 화합물은 5 내지 7 개의 고리 구조(cyclic structure)를 가지는 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 6

청구항 2에 있어서, 상기 헬리컬(helical) 구조를 갖는 유기화합물은 폴리사이클릭 방향족 화합물인 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 폴리사이클릭 방향족 화합물은 7 내지 9 개의 고리 구조(cyclic structure)를 가지는 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 폴리사이클릭 방향족 화합물은 포르피린 또는 상기 포르피린의 유도체를 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 스핀 선택 및 필터 화합물은 키랄성(chirality) 저분자 유기화합물인 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 스핀 선택 및 필터 화합물은 그래핀을 바탕으로 하는 그래핀 나노 솔레노이드(graphene nanosolenoid)인 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 그래핀 나노 솔레노이드는 그래핀 헬리코이드(graphene helicoid)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 정공주입층 및 전자주입층은 금속착물(metal complex) 및 자유 라디칼을 함유하는 유기 화합물 중 어느 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 금속 착물은 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물인 것을 특징으로 하는 스핀 선택성 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 14

스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법으로서,

기판의 일면 상에 형성된 양극 상에 정공주입층을 형성하는 단계;

상기 정공주입층 상에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전자주입층을 형성하는 단계; 및

상기 전자주입층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 정공주입층을 형성하는 단계는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함한 정공주입층 재료를 단분자 증착방식에 의해 형성하거나, 상기 전자주입층을 형성하는 단계는 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함한 전자주입층 재료를 단분자 증착방식에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 15

스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법으로서,

기판의 일면 상에 형성된 양극 상에 정공주입층을 형성하는 단계;

상기 정공주입층 상에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전자주입층을 형성하는 단계; 및

상기 전자주입층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 정공주입층 또는 상기 전자주입층은 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하고, 액정 배향막과 액정상을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 16

스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법으로서,

기판의 일면 상에 형성된 양극 상에 정공주입층을 형성하는 단계;

상기 정공주입층 상에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전자주입층을 형성하는 단계; 및

상기 전자주입층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 정공주입층 또는 상기 전자주입층은 상기 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하고, 잉크젯 인쇄, 롤투롤 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅 및 스핀 코팅 중 어느 하나의 방식에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는, 유기전계발광소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시예들은 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 유기전계발광소자(OLED)는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기전계발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 유기전계발광소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥 상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0003] OLED는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있어, 다양한 전자 제품의 디스플레이 및 조명분야로 그 적용 분야를 점차 확대해 가고 있지만, 효율 및 수명 특성이 응용분야 확대를 제약하고 있는 상황이며, 효율 및 수명 특성 개선을 위해서 재료 측면뿐만 아니라 소자 측면에서도 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] OLED는 발광층까지 전자나 홀이 전달되기 위해서 금속전극과 투명전극을 통해서 정공과 전자가 주입되고 이 정공과 전자를 효율적으로 전달하기 위해서 전극과 일함수 차이 등을 고려한 정공주입층, 정공수송층(HIL, HTL)과 전자주입층, 전자수송층(EIL, ETL)을 구비하고, 나아가서, 보다 발광효율을 개선시키기 위하여 정공장벽층(HBL) 등을 추가로 구비하고 있다.

[0005] OLED의 발광효율은 원리적으로 최대 25%에 이를 것으로 예측하고 있으나, 현재의 효율은 최대 약 10% 정도에 그치고 있다. 그 이유는 주입된 정공과 전자가 발광층에서 만나 엑시톤을 형성한 후 빛을 낼 때 이 엑시톤이 형성할 수 있는 상태가 일중항 상태(Singlet)와 삼중항 상태(Triplet)가 있는데 양자역학적으로 1:3의 비율로 존재한다. 형광물질에서는 일중항 엑시톤 상태에서만 빛으로 에너지가 변하고 삼중항은 열로 에너지가 소모되기 때문에 최대 양자효율이 25% 이내로 한정된다. 또한, 나머지 75%는 주로 열로 전환되기 때문에 장기간 사용할 경우에 발광층의 열화를 가져올 수 있다. 따라서, 발광층의 열을 효과적으로 제거해야 할 필요가 있다.

[0006] 또한, 전극에서 주입된 홀이 완전히 발광층에서 소모되지 않고 발광층을 지나 전자수송층(ETL)에 도달할 경우에 전자수송층(ETL)을 지나서 전자와 만나서 소멸되게 되면 발광층에 도달하는 전자의 수가 줄어들기 때문에 정공을 막아주는 정공장벽층(HBL)을 추가로 도입하여 홀의 유입을 막아주어 효율을 높이고 있다. 그러나, 현재 실용화된 소자의 경우 전극에서 정공과 전자가 주입될 때 홀의 스핀과 전자의 스핀이 서로 쌍을 이루는 상태로 주입되는 것이 아니고 +1/2과 -1/2 두 가지 상태로 무작위로 주입되기 때문에 이중에서 일중항의 엑시톤을 형성하여 발광하는 발광효율이 10% 정도에 그치고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 본 발명의 목적은 스핀 선택성 화합물을 함유한 정공주입층 또는 전자주입층을 형성하고 이를 통해 전공과 전자의 스핀을 선택함으로써 상대적으로 높은 발광효율과 우수한 생산성을 구현할 수 있는 유기전계발광소자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 $+1/2$ 및 $-1/2$ 의 두 가지 상태 중 하나의 스핀 상태만을 선택할 수 있는 스핀 선택성 화합물을 이용하는 유기전계발광소자 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 무기 LED(light emitting diode)의 홀 주입층 또는 전자 주입층에 포함한 스핀 선택성 화합물을 포함하며, 스핀 선택성 화합물의 분자배향이나 액정상을 제어하기 위하여 LCD(liquid crystal display)에서 사용되는 배향막을 이용한 여러 기법을 적용하고, 그에 의해 빛의 방출 여부 또는 방출량을 제어하는 장치 및 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자는, 캐소드; 애노드; 상기 캐소드와 애노드 사이에 홀과 전자의 스핀을 선택적으로 주입하여 엑시톤을 형성하도록 하는 (+), (-) 헬리컬(helical) 구조의 화합물을 함유한 정공주입층과 전자주입층; 및 상기 정공주입층과 상기 전자주입층 사이의 발광층을 포함한다. 캐소드는 음극 전극, 애노드는 양극 전극으로 지칭될 수 있다.
- [0011] 일 실시 예에서, 전자주입층은 전자수송층으로 대체될 수 있다. 이 경우, 전자주입층은 생략되고 전자수송층은 음극(cathode)과 발광층 사이에 배열될 수 있다.
- [0012] 일 실시 예에서, 발광층과 정공주입층 및 전자주입층은 유기층으로 형성될 수 있다. 구현에 따라, 전자주입층은 스핀 선택성 화합물을 함유한 전자수송층으로 대체될 수 있다.
- [0013] 일 실시 예에서, 발광층과 정공주입층 및 전자주입층은 무기층으로 형성될 수 있다. 구현에 따라, 전자주입층은 스핀 선택성 화합물을 함유한 전자수송층으로 대체될 수 있다.
- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 측면에 따른 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자는, 캐소드; 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이의 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층, 발광층을 포함하고, 상기 정공주입층 및 전자주입층 어느 하나 이상은 스핀 선택성 화합물을 포함한다. 스핀 선택성 화합물은 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시예로, 상기 스핀 선택성 화합물은 헬리컬(helical) 구조를 갖는 유기화합물일 수 있다.
- [0016] 일 실시 예로, 상기 헬리컬(helical) 구조를 갖는 유기화합물은 헬리센(helicene) 화합물일 수 있다.
- [0017] 일 실시 예로, 상기 헬리센(helicene) 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로 고리(Heterocyclic) 분자를 포함할 수 있다.
- [0018] 일 실시 예로, 상기 헬리센(helicene) 화합물은 5 내지 7 개의 고리 구조(cyclic structure)를 가질 수 있다.
- [0019] 일 실시 예로, 상기 헬리컬(helical) 구조를 갖는 유기화합물은 폴리사이클릭 방향족 화합물일 수 있다.
- [0020] 일 실시예로, 상기 폴리사이클릭 방향족 화합물은 7 내지 9 개의 고리 구조(cyclic structure)를 가질 수 있다.
- [0021] 일 실시 예로, 상기 폴리사이클릭 방향족 화합물은 포르피린(porphyrin) 또는 그 유도체일 수 있다. 포르피린의 유도체는 H2Pc(metal-free phthalocyanine)를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시 예로, 상기 폴리사이클릭 방향족 화합물은 액정(Liquid Crystal)일 수 있다.
- [0023] 일 실시 예로, 상기 스핀 선택 및 필터 화합물은 키랄성(chirality) 저분자 유기화합물일 수 있다.
- [0024] 일 실시 예로, 상기 정공주입층 및 전자주입층은 금속착물(metal complex) 및 자유 라디칼을 함유하는 유기 화합물 중 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0025] 일 실시 예로, 상기 금속 착물은 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물일 수 있다.

- [0026] 일 실시 예로, 상기 정공주입층 또는 전자주입층은 그래핀을 바탕으로 하는 그래핀 나노 솔레노이드(graphene nanosolenoid)일 수 있다.
- [0027] 일 실시 예로, 상기 그래핀 나노 솔레노이드는 그래핀 헬리코이드(helicoid)일 수 있다.
- [0028] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 측면에 따른 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법은, 음극, 양극 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 전자주입층 또는 전자수송층, 발광층 및 정공주입층을 포함한 적층 구조를 형성하는 유기전계발광소자의 제조방법으로서, 상기의 실시 예들 중 어느 하나의 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자의 전자주입층 또는 전자수송층, 및 정공주입층에 스핀 선택성 화합물을 함유하여 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 일 실시 예에서, 상기 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 정공주입층 또는 전자주입층은 단분자 증착방식에 의해 형성될 수 있다.
- [0030] 일 실시 예에서, 상기 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 정공주입층 또는 전자주입층은 액정 배향막 형성방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0031] 일 실시 예로, 상기 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 정공주입층 또는 전자주입층은 잉크젯 인쇄, 물투물 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅 및 스핀 코팅 중 어느 하나의 방식에 의해 형성될 수 있다.
- [0032] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 측면에 따른 LED(light emitting diode)의 제조방법은, 음극, 양극 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 전자주입층, 발광층 및 정공주입층을 포함한 적층 구조를 포함하는 유기 또는 무기 LED(light emitting diode)의 제조방법으로서, 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 스핀 선택성 화합물을 포함하는 유기전계발광소자의 전자주입층, 전자수송층 및 정공주입층 중 적어도 어느 하나 이상을 잉크젯 인쇄, 물투물 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅 및 스핀 코팅 중 어느 하나의 방식에 의해 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따른 유기전계발광소자 및 그 제조방법을 이용하는 경우에는 종래 소자에 비하여 유기물층의 구조가 간단하여 제조가 간단하다. 또한, 스핀 선택성 화합물을 이용하여 정공 또는 전자가 하나의 스핀 상태만을 선택하도록 함으로써 실질적으로 발광효율을 100%까지 구현할 수 있다. 즉, 홀(정공)과 전자가 발광층에서 삼중항 상태로 존재하다가 열로 전환되는 것을 방지할 수 있어, 열적 안정성이 우수하고 장수명의 유기전계발광소자의 구현이 가능하며, 이를 통해 우수한 성능의 표시소자, 평판 또는 플렉시블 디스플레이, 단색 또는 백색 조명용 소자 등을 효율적으로 구현할 수 있다.
- [0034] 또한, 각 주입층에서 정공과 전자의 스핀 방향을 스핀 선택 및 필터 효과를 갖는 화합물과 액정 배향을 임의로 선택하여 전계발광층에 주입할 수 있고, 그에 의해 전계발광층에서의 엑시톤 스핀 단일항 상태가 이론적으로 100%까지 형성되므로, 실질적으로 100% 발광효율 구현이 가능한 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.
- [0035] 즉, $+1/2$ 과 $-1/2$ 두 가지 상태 중 하나의 스핀 상태만을 선택적으로 주입하게 되면 발광층에서 정공과 전자는 일중항 엑시톤만을 형성할 수 있으므로 모두 빛으로 전환하여 발광효율이 100%인 유기전계발광소자를 구현할 수 있다. 또한, 정공과 전자가 발광층에서 삼중항 상태로 존재하다가 열로 전환되는 것을 사전에 막아 발광층이 열에 의해 열화되는 것을 방지할 수 있고, 그에 의해 장수명 특성을 갖는 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.
- [0036] 또한, 정공장벽층이 없는 경우에도 향상된 발광 효율의 구현이 가능한 유기전계발광소자를 제공하여 제조공정상으로도 높은 공정효율을 갖는 유기전계발광소자 및 그 제조방법이나 이러한 유기전계발광소자를 이용하는 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 의하면, 무기 LED(light emitting diode)의 정공주입층 및 전자주입층에 포함된 스핀 선택성 화합물을 포함하며, 스핀 선택성 화합물의 액정상을 제어하여 LCD(liquid crystal display)에서 사용되는 배향막과 같이 액정 배향 내 분자의 배향을 제어할 수 있고, 그에 의해 빛의 방출 여부 또는 방출량을 제어하는 새로운 장치 및 방법을 제공할 수 있다. 즉, 새로운 구조와 성능을 갖는 발광장치 등의 조명장치, 백라이트 장치 등을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있는 다층구조의 유기박막층을 갖는 유기전

계발광소자의 구조를 예시한 도면이다.

도 2는 도 1의 유기전계발광소자의 발광 원리를 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있고 헬리컬 구조를 구성할 수 있는 포르피린 구조에 대한 예시도이다.

도 5는 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있고 헬리컬 구조를 구성할 수 있는 나선형으로 감긴 그래핀 구조에 대한 예시도이다.

도 6은 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있고 헬리컬 구조를 구성할 수 있는 그래핀 헬리코이드에 대한 예시도이다.

도 7은 도 6의 그래핀 헬리코이드에 인가되는 유도 자기장 분위기에서 정공의 스핀 방향의 변화를 설명하기 위한 개략도이다.

도 8은 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 무기 LED(light emitting diode) 구조를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0040] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0041] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다만, 본 발명을 설명함에 있어서, 이미 공지된 기능 혹은 구성에 대한 설명은 본 발명의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있는 다층구조의 유기박막층을 갖는 유기전계발광소자의 구조를 예시한 도면이다. 도 2는 도 1의 유기전계발광소자의 발광 원리를 설명하기 위한 도면이다.
- [0043] 도 1을 참조하면, 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자(100)는 양극, 정공주입층(hole injection layer, HIL), 정공전달층(hole transport layer, HTL), 발광층(emitting layer, EML), 전자전달층(electron transport layer, ETL), 음극(cathode)의 적층형 구조를 구비할 수 있다. 양극은 ITO(indium tin oxide) 등의 투명전극으로 형성될 수 있고, 음극과 전자전달층 사이에는 전자주입층(electron injection layer, EIL)이 추가될 수 있으며, 정공주입층과 전자주입층은 전하주입층으로, 그리고 정공전달층과 전자전달층은 전하전달층으로 지칭될 수 있다.
- [0044] 양극과 음극 사이에 전원회로가 연결되면, 전하주입층은 각 전극으로부터 전하를 전하전달층으로 주입하는 역할을 하며, 전하전달층은 주입된 전하를 발광층(EML)으로 전달하는 역할을 한다. 발광층(EML)에서는 각 전극으로부터 주입된 정공과 전자가 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 엑시톤이 바닥 상태로 전이하면서 발광할 수 있다. 발광층(EML)에 사용되는 재료에 따라 녹색, 적색, 청색 등의 발광 파장이 결정될 수 있다.
- [0045] 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자(100)는 HIL, HTL 및 EIL 중 적어도 어느 하나 이상에 스핀 선택성 화합물(50)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 도 2를 참조하면, 양극(anode)과 음극(cathode) 사이의 발광층에서 생성되는 엑시톤은 전자의 스핀 상태에 따라 일중항 엑시톤 25%와 삼중항 엑시톤 75% 비율로 생성된다. 일반적인 유기물의 경우 25%의 일중항 엑시톤만 사용하여 발광하는데, 이를 형광(fluorescence)이라 한다. 형광 발광에 사용되는 재료를 형광 발광재료라고 하며, 형광 발광재료를 사용할 경우 사용되지 못한 삼중항 엑시톤은 발광하지 못하고 열 등의 형태로 소실된다.
- [0047] 삼중항 엑시톤을 사용하여 발광하기 위해서는 유기금속화합물을 이용하게 되는데, 이를 인광(phosphorescence)

이라 한다. 삼중항 엑시톤을 사용한 발광 물질을 인광 발광재료라고 한다. 인광 발광재료는 일중항 엑시톤을 계간 전이(intersystem crossing, ISC)를 통해 삼중항으로 변환시켜 삼중항 형태의 발광을 할 수 있다.

[0048] 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용하는 발광재료를 사용할 경우 더 높은 발광효율 특성을 구현할 수 있다. 또한 유기금속화합물을 사용하지 않고 삼중항 엑시톤을 일중항 엑시톤로 전환시키고, 일중항 엑시톤의 형광 발광만을 사용하여 발광 효율을 증대시킬 수 있는 방법이 있으며 이를 지연형광이라고 한다.

[0049] 지연형광의 일종인 열활성 지연형광(thermally activated delayed fluorescence)은 유기금속 화합물과 같은 인광 재료를 이용하지 않고도 인광재료와 동일한 효율을 얻어 낼 수 있는 방법으로, 일중항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 줄여 역 계간 전이(reversed intersystem crossing, RISC)를 통해 이론적으로 삼중항 엑시톤을 모두 일중항 엑시톤로 전환하여 100%의 일중항 생성이 가능하다.

[0050] 또 다른 지연 형광 방법으로는 TTA(triplet-triplet annihilation) 또는 TF(triplet fusion)이 있으며, 이 방법은 두 개의 삼중항 엑시톤(exciton)의 충돌을 통해 일중항 엑시톤을 생성하여 이용하는 것으로 이론적으로 62.5%의 일중항 생성이 가능하다.

[0051] 본 실시 예에서는 정공주입층(HIL), 정공전달층(HTL), 전자수송층(ETL) 또는 이들 조합에 엑시톤을 형성하는 (+)헬리컬 구조의 화합물 또는 (-)헬리컬 구조의 화합물 즉, 스핀 선택성 화합물(50)을 함유하도록 이루어지며, 이러한 구성에 의해 캐소드와 애노드 사이에서 특정 스핀을 갖는 홀과 전자를 선택적으로 주입하여 발광층에서의 발광 효율을 실질적으로 100%에 도달할 수 있도록 한다.

[0052] 도 3은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 나타낸 도면이다. 도 4는 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있고 헬리컬 구조를 구성할 수 있는 포르피린 구조에 대한 예시도이다. 도 5는 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있고 헬리컬 구조를 구성할 수 있는 나선형으로 감긴 그래핀 구조에 대한 예시도이다. 도 6은 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자에 채용할 수 있고 헬리컬 구조를 구성할 수 있는 그래핀 헬리코이드에 대한 예시도이다. 도 7은 도 6의 그래핀 헬리코이드에 인가되는 유도 자기장 분위기에서 정공의 스핀 방향의 변화를 설명하기 위한 개략도이다. 그리고 도 8은 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 무기 LED(light emitting diode) 구조를 나타낸 도면이다.

[0053] 도 3을 참조하면, 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자(100A)는 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 유기층을 구비하고, 상기 유기층은 정공과 전자의 스핀을 선택적으로 주입하여 엑시톤을 형성할 수 있는 (+), (-) 헬리컬(helical) 구조의 화합물을 함유한 정공주입층과 전자주입층 및 발광층으로 이루어질 수 있다. 정공주입층은 홀주입층으로 지칭될 수 있다.

[0054] 본 실시 예에 따른 유기전계발광소자(100A)는 정공수송층 및 전자수송층 등을 생략한 구조에 대한 예시일 수 있다.

[0055] 정공주입층과 전자주입층 모두에 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함할 수 있으며, 어느 하나에만 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함할 수 있다. 스핀 선택 및 필터 화합물은 스핀 선택성 화합물(도 1의 50 참조)에 대응될 수 있다.

[0056] 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 정공/전자 주입층은 OLED의 전극과 발광층 사이에 접촉하여 존재할 수 있다. 스핀 선택 및 필터 화합물은 와이드 밴드 갭(wide band-gap) 반도체의 성질을 가지고, 입체 구조적으로 헬리컬(helical) 구조(70)를 가져서 오른손형 또는 왼손형의 입체구조를 가질 수 있다.

[0057] 또한, 본 실시예의 스핀 선택 및 필터 화합물을 포함하는 정공/전자 주입층은 OLED 뿐만 아니라, LED의 전극과 무기층으로 이루어진 발광층 사이에 배치될 수 있다(도 8 참조).

[0058] 전술한 실시 예에 의하면, 스핀 선택 및 필터 화합물의 분자구조를 따라서 정공이나 전자가 지나가면서 솔레노이드와 같은 원리로 자체적으로 특정 방향의 자기장을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 자기장과 정공이나 전자의 스핀은 스핀-궤도결합(spin-orbit coupling)을 하게 되고, 이에 따라 특정 방향의 스핀만이 선택되어 주입되게 된다.

[0059] 스핀 선택 및 필터 화합물은 DNA와 같이 헬리컬 구조를 갖는 유기 화합물로서 폴리사이클릭 방향족 화합물, 포르피린(porphyrin), 또는 헬리센 화합물일 수 있으며, 키랄성(chirality) 저분자 유기 화합물, 그래핀 및 고분자 화합물일 수 있다.

[0060] 전술한 폴리사이클릭 방향족(polycyclic aromatics, PCA) 화합물은 방향족 추출물(aromatic extract)에서 얻을

수 있으며, 방향족 추출물은 일반적으로 10 ~ 50중량%의 폴리사이클릭 방향족, 25 ~ 60중량%의 파라핀 화합물 및 45 ~ 20중량%의 나프텐 화합물을 포함한다. PCA 화합물은 적어도 두 개의 탄소 원자가 공유되며 적어도 하나의 고리가 방향족인, 5 내지 6개의 탄소 원자의 적어도 두 개의 고리로 구성된 분자이다. 이러한 PCA 화합물은 방향족 고리에 연결되는 알킬 사슬의 치환에 의해 또한 방향족 고리의 수 및 배열에 따라 다른 성질을 가진다. 고리의 수에 따라, PCAs는 가벼운 PCA 화합물(세 개의 고리까지) 또는 무거운 PCAs(네 개 이상의 고리)로 분류되며, 서로 매우 다른 물리-화학적(physico-chemical) 및 독물학적(toxicological) 특성을 가진다. 이러한 폴리사이클릭 방향족 화합물의 일부는 적어도 하나의 황, 질소 및 산소 원자를 가지는 적어도 하나의 헤테로고리(heterocycle)를 포함한다.

- [0061] 포르피린(porphyrin)은 금속을 결합시켜 착물을 형성하는 리간드의 공액 산(conjugate acid)일 수 있다. 여기서 금속 이온은 일반적으로 양의 2가 또는 양의 3가의 전하를 띤다. 또한, 그 캐비티(cavity)에 금속 이온이 없는 포르피린은 유리 염기일 수 있다. 포르피린은 도 4에 도시한 바와 같이 기본적인 구조를 가진 포르피린(52)을 포함할 수 있다. 본 실시 예에서는 헬리컬 구조를 구현하는데 있어서 포르피린과 그 유도체를 이용할 수 있으며, 포르피린의 유도체는 H2Pc(metal-free phthalocyanine)를 포함할 수 있다.
- [0062] 헬리센(helicene) 화합물은 적어도 하나 이상의 헤테로고리(Heterocyclic) 분자를 포함할 수 있으며, 헬리센(helicene) 화합물은 5개 내지 7개의 고리 구조(cyclic structure)를 가질 수 있다. 전술한 폴리사이클릭 방향족 화합물은 7개 내지 9개의 고리 구조를 가질 수 있다. 고리구조가 상기 언급한 수치 미만일 경우에는 스핀 선택성이 저하될 수 있으며, 이상일 경우에는 발광효율이 저하될 수 있다.
- [0063] 그래핀은 나선형으로 감긴 그래핀(helically coiled graphene)이나 그래핀 헬리코이드(graphene helicoid)를 포함할 수 있다. 나선형으로 감긴 그래핀은 도 5에 도시한 바와 같은 구조(54)를 구비할 수 있다. 또한, 그래핀 헬리코이드는 열분해 흑연을 어닐링하는 공정에서 관찰되는 스크류 전위에 따라 구성할 수 있다. 그래핀 헬리코이드(56)는 도 6에 도시한 바와 같이 외부 반경(R), 내부 반경(r) 및 턴(N)/피치(b) 수에 의해 정의될 수 있다.
- [0064] 전술한 포르피린, 헬리센 화합물, 그래핀 헬리코이드 등에 의한 헬리컬 구조(70)를 이용하면, 도 7에 도시한 바와 같이, 정공(h^+)의 스핀 방향(D1)을 변경할 수 있다. 즉, 정공 흐름에 의해 헬리컬 구조에 전류가 생성되고, 앙페르 회로 법칙(Ampere's circuital law) 또는 암페어의 법칙에 따라 내부에 자기장이 유도되고, 그에 따라 정공의 스핀이 유도 자기장과 상호작용을 일으켜 정공의 스핀 방향(D1)이 90도만큼 회전할 수 있게 된다(D2 참조). 본 실시 예에 의하면, 정공의 초기 스핀 방향(D1)은 정공의 흐름 방향(D0)과 대략 직각 방향으로 향하고 있으나, 정공이 유도 자기장 하에서 암페어의 법칙에 의해 작용하는 힘에 따라 헬리컬 구조를 통과한 후에는 정공의 스핀 방향(D2)이 정공의 흐름 방향(D0)과 동일한 방향으로 향하도록 제어될 수 있다.
- [0065] 전술한 헤테로 고리 분자에는 탄소 이외에, N(질소), S(황), O(산소) 등이 함께 형성된 분자일 수 있으며, 바람직하게는 질소(N) 성분을 포함하는 헤테로 고리분자일 수 있다.
- [0066] 또한, 스핀 선택 및 필터 화합물의 스핀 선택 및 필터 효과를 더 향상시키기 위하여 정공주입층과 전자주입층은 금속 착물이나 유기자유 라디칼 화합물을 더 포함할 수 있다. 금속착물은 바람직하게 8-히드록시퀴놀린의 알루미늄 착물일 수 있다.
- [0067] 더불어 스핀 선택 및 필터 화합물은 액정(Liquid Crystal)에 포함될 수 있으며, 이러한 액정은 액정 배향법에 의해 구현될 수 있다. 액정 배향법은 경사 증착법, Langmuir-Blodgett (LB)법, 고분자 연신법, 러빙법, 광배향법, 이온빔 조사법 등이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 러빙(rubbing)된 폴리이미드(PI) 필름에 액정을 배향하여 액정의 방향성을 제어할 수 있다.
- [0068] 본 발명은 캐소드와 애노드 및 그 사이에 스핀 선택 및 필터 화합물을 함유한 정공주입층과 전자주입층을 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있다. 증착 방식은 스핀 선택 및 필터 화합물을 진공 또는 저압 상태에서 가열등을 통해 증발시켜 박막을 형성하는 방법을 의미하고, 용액공정은 스핀 선택 및 필터 화합물을 용매와 혼합하고 이를 잉크젯 인쇄, 롤투롤 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 스핀 코팅 등과 같은 방법을 통하여 박막을 형성하는 방법을 의미할 수 있다.
- [0069] 상기에서 기술한 바와 같이, 본 발명은 간단한 방식에 의해 발광효율과 수명성을 높인 유기전계발광소자를 제공하는데 적용될 수 있다.
- [0070] 한편, 전술한 실시 예에서는 유기전계발광소자에 대하여만 설명하였지만, 본 발명은 그러한 구성으로 한정되지 않고, 도 8에 도시한 바와 같이, 무기 LED(light emitting diode)를 구비한 전계발광소자(200)의 정공주입층 및

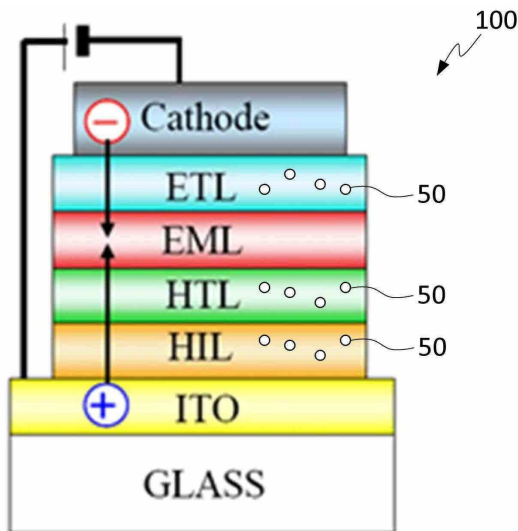
전자주입층에도 적용할 수 있다. 이 경우, 스핀 선택성 화합물은 액정상을 가질 수 있으며, LCD(liquid crystal display)에서 사용되는 배향막과 같이 액정 배향에서 그 분자의 배향을 제어하는 구성부로 사용될 수 있다. 이러한 구성에 의하면, 무기 LED를 이용하는 새로운 구조나 방식의 발광 장치, 조명 장치, 백라이트 장치 등을 제공할 수 있다.

[0071] 또 한편, 전술한 실시 예들 중 도 3 및 도 8을 참조한 설명에서 유기전계발광소자의 정공주입층(또는 홀주입층)과 전자주입층에 배치되는 헬리컬 구조(70)는 도시의 편이상 나선형 구조의 중심축 혹은 장축이 음극과 양극 사이에서 대략 직교하는 방향으로 연장되도록 도시되어 있으나, 실제 구현에 있어서 유기 또는 무기 발광층을 중심으로 그 양측면에 도시된 헬리컬 구조(70)는 그 장축이 음극 또는 양극에서 발광층을 향해 들어가는 방향으로 배치된다.

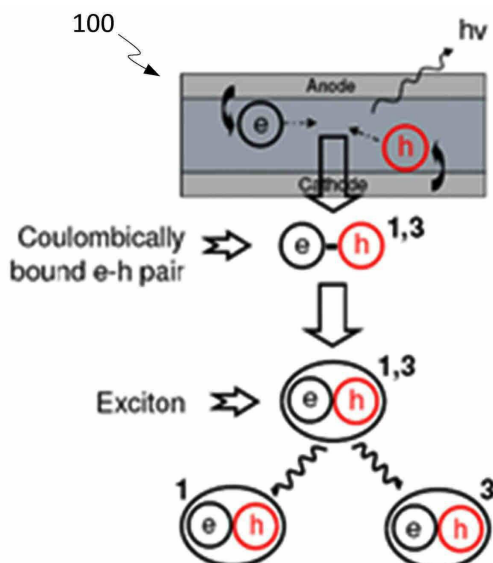
[0072] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

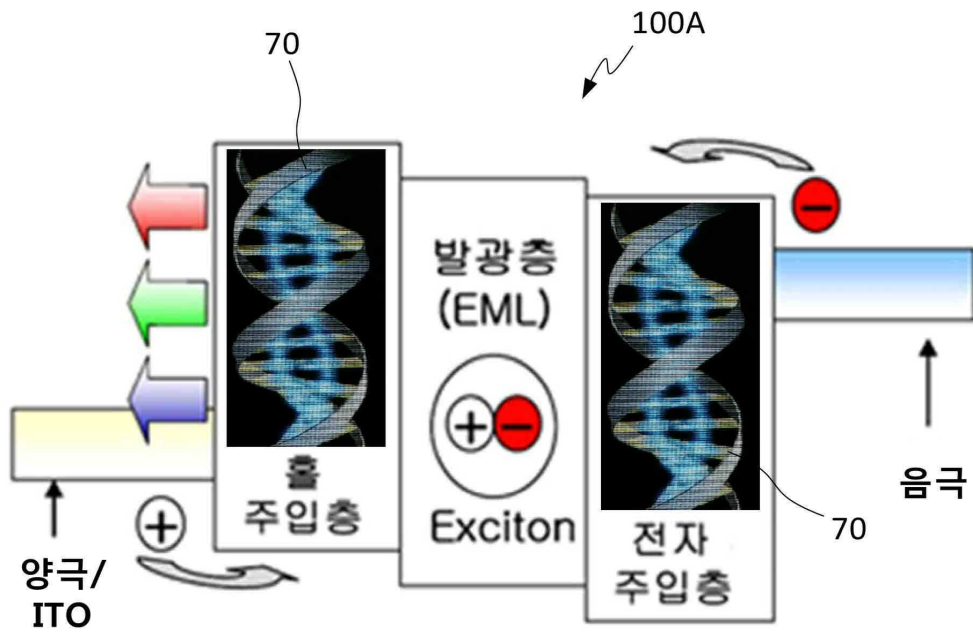
도면1



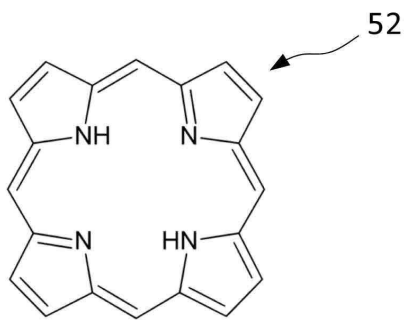
도면2



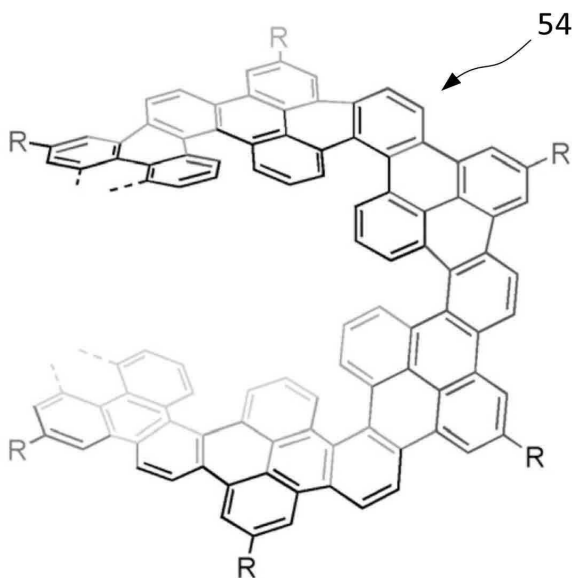
도면3



도면4

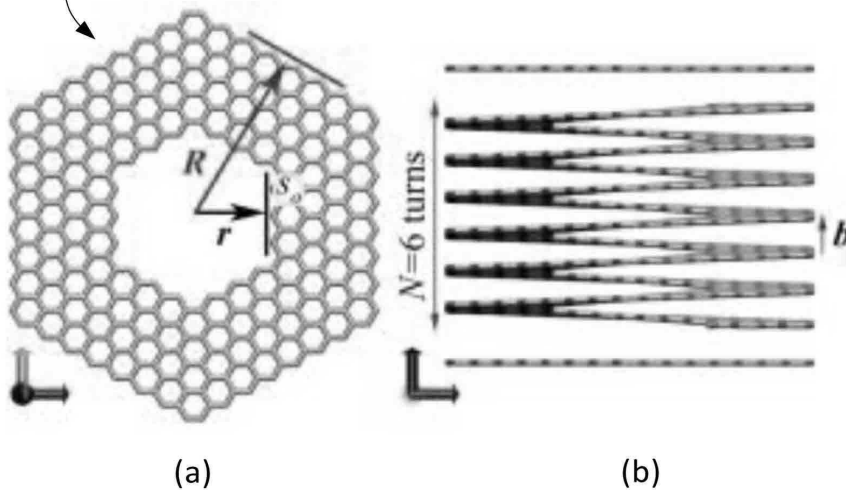


도면5

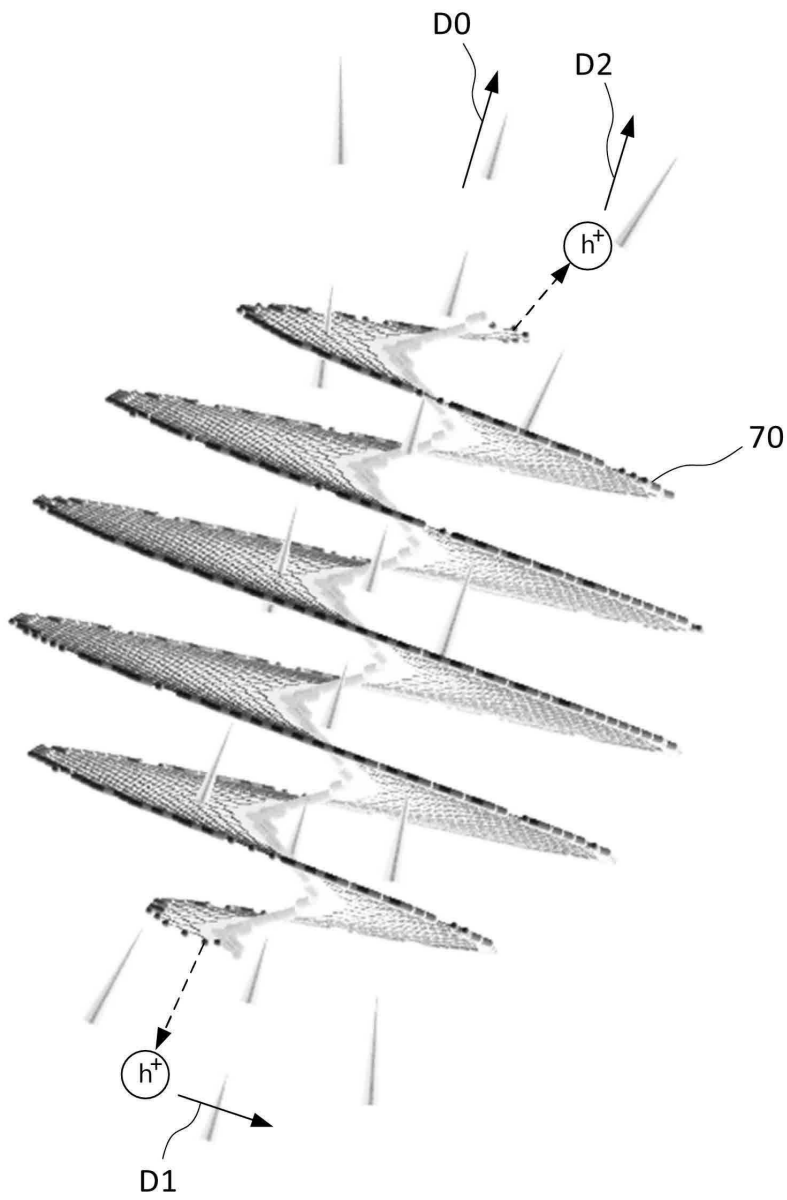


도면6

56



도면7



도면8

