

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 8 월 25 일 (25.08.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/133252 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/007768
- (22) 국제출원일: 2015 년 7 월 27 일 (27.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0024243 2015 년 2 월 17 일 (17.02.2015) KR
- (71) 출원인: 서울대학교 산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 151-742 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김장주 (KIM, Jang-Joo); 110-819 서울시 종로구 창의문로 5 길 32-2, Seoul (KR). 김현구 (KIM, Hyun-Gu); 131-787 서울시 중랑구 신내로 17 길 41, 713-601, Seoul (KR). 김권현 (KIM, Kwon-Hyeon); 642-751 경상남도 창원시 성산구 대정로 73, 106-1401, Gyeong-sangnam-do (KR). 선진원 (SUN, Jin-Won); 137-882 서울시 서초구 서초중앙로 24 길 43, 102-902, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 리앤목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 135-971 서울시 강남구 언주로 30 길 13 대림아크로텔 12 층, Seoul (KR).

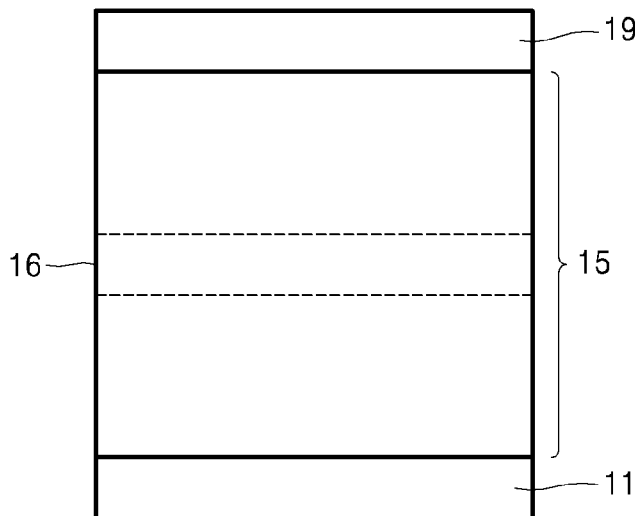
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT COMPRISING HOST, PHOSPHORESCENT DOPANT, AND FLUORESCENT DOPANT

(54) 발명의 명칭 : 호스트, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 포함하는 유기발광소자



(57) Abstract: According to an aspect, provided is an organic light-emitting element, comprising: a first electrode; a second electrode facing the first electrode; and a light-emitting layer interposed between the first electrode and the second electrode and containing a host and a dopant, wherein the host is a combination (exciplex host) of a hole transportable host and an electron transportable host, which are combined to form an exciplex, or a delayed-fluorescent organic compound, and wherein the dopant includes both a phosphorescent dopant and a fluorescent dopant.

(57) 요약서: 일 측면에 따라 제 1 전극; 상기 제 1 전극과 대향하는 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 개재되고, 호스트 및 도펀트를 포함하는 발광층을 포함하되, 상기 호스트는 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합(엑시플렉스 호스트) 또는 지연형광 유기화합물이고, 상기 도펀트는 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 모두 포함하는 유기발광소자.를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 호스트, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 포함하는 유기발광소자

기술분야

- [1] 유기발광소자에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 호스트, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 호스트 및 형광 도펀트를 사용하는 종래의 형광 유기발광소자는 전기적인 여기조건 아래에서 생성된 여기자(exciton) 중 25%의 비율로 형성되는 일중항(singlet) 엑시톤만 발광하여 고효율을 얻지 못한다. 한편, 형광 도펀트 대신 인광 도펀트를 사용하는 인광 유기발광소자는 일중항 및 삼중항(triplet) 엑시톤 모두 빛으로 전환할 수 있어서 효율은 높지만, 인광 도펀트의 가격이 높아서 경제적인 면에서 불리하다. 이에 따라 형광 도펀트의 삼중항 상태를 역항간 교차(reverse intersystem crossing; RISC) 등에 의하여 일중항 상태로 바꾸어 일중항 상태를 늘림으로써 발광효율을 향상시키는 지연형광 도펀트에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 지연형광 도펀트는 발광 스펙트럼이 넓고 수명에 대한 검증이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 경제적이면서 높은 외부 양자 효율을 가지며 롤오프 특성이 향상된 형광 유기발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [4] 일 측면에 따라서 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하는 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재되고, 지연형광 호스트 및 도펀트를 포함하는 발광층을 포함하는 유기발광소자를 개시한다. 상기 지연형광 호스트는 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합(엑시플렉스 호스트)일 수 있다. 또는 상기 지연형광 호스트는 전자공여그룹(electron donation group: D)-연결그룹(C)-전자수용그룹(electron accepting group: A) 형태(D-C-A 형태), D-C-A-C-D 형태, 또는 A-C-D-C-A 형태를 지닌 지연형광 유기화합물일 수 있다. 상기 도펀트는 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 함께 포함할 수 있다.
- [5] 상기 엑시플렉스 호스트에 의하여 형성되는 엑시플렉스의 일중항 및 삼중항 에너지 준위(일중항 및 삼중항 엑시플렉스 에너지 준위)의 차이가 0eV 이상 0.3 eV 미만 일 수 있다.
- [6] 상기 엑시플렉스 호스트의 일중항 및 삼중항 엑시플렉스 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의 일중항 여기상태 에너지 준위보다 더 높을 수 있다.

- [7] 상기 엑시플렉스 호스트를 구성하는 상기 정공수송성 호스트와 상기 전자수송성 호스트의 중량비는 20:80 내지 80:20 일 수 있다.
- [8] 상기 지연형광 유기화합물은 일중항 및 삼중항의 여기상태 에너지 준위 차이가 0 eV 이상 0.3 eV 미만일 수 있다.
- [9] 상기 지연형광 유기화합물의 일중항 및 삼중항 여기상태 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의 일중항 여기상태 에너지 준위보다 더 높을 수 있다.
- [10] 상기 인광 도펀트의 삼중항 여기상태 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의 일중항 및 삼중항 여기상태 에너지 준위보다 더 높을 수 있다.
- [11] 상기 인광 도펀트가 지연형광 호스트의 역항간 교차를 촉진 및 증가시켜 삼중항 상태의 엑시플렉스를 일중항 상태의 엑시플렉스로 전환하거나 지연형광 유기화합물의 삼중항 여기상태를 일중항 여기상태로 전환할 수 있다.
- [12] 상기 일중항 상태의 엑시플렉스 또는 지연형광 유기화합물의 일중항 여기상태의 에너지는 상기 형광 도펀트로 전이될 수 있다.
- [13] 상기 지연형광 호스트의 광발광 스펙트럼과 상기 형광 도펀트의 흡수 스펙트럼이 중첩될 수 있다.
- [14] 상기 인광 도펀트의 광발광 스펙트럼과 상기 형광 도펀트의 흡수 스펙트럼이 중첩될 수 있다.
- [15] 상기 정공수송성 호스트는 카바졸 유도체 또는 방향족 아민을 포함할 수 있다.
- [16] 상기 전자수송성 호스트는 π 전자 결여형 복소 방향환, 포스핀 옥사이드 그룹 함유 화합물, 술폰 옥사이드 그룹 함유 화합물, 또는 트리아진 유도체를 포함할 수 있다.
- [17] 상기 인광 도펀트는 전이 금속의 착체일 수 있다.
- [18] 상기 인광 도펀트는 이리듐(Ir), 백금(Pt), 오스뮴(Os), 금(Au), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb) 또는 툴륨(Tm)를 포함하는 착체일 수 있다.
- [19] 상기 인광 도펀트는 동종 리간드(homoleptic) 또는 이종 리간드(heteroleptic)를 갖는 이리듐 착체일 수 있다.
- [20] 상기 형광 도펀트는 예를 들어 페릴렌(perylene),
 TBPe(2,5,8,11-tetra-tert-butylperylene),
 BCzVB(1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene),
 BCzVBi(4,4'-bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl),
 BDAVBi(4,4'-bis[4-diphenylamino]styryl)biphenyl),
 DPAVB(4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene),
 DPAVBi(4,4'-bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]bipnehyl),
 DSA-Ph(1-4-di-[4-(N,N-diphenyl)amino]styryl-benzene), Coumarin 6, C545T,
 DMQA(N,N'-dimethyl-quinacridone), DBQA(5,12-Dibutylquinacridone),
 TTPA(9,10-bis[N,N-di-(p-tolyl)-amino]anthracene),
 TPA(9,10-bis[phenyl(m-tolyl)-amino]anthracene), BA-TTB(N¹⁰,N¹⁰,N^{10'},N^{10'}

-tetra-tolyl-9,9'-bianthracene-10,10'-diamine), BA-TAB($N^{10}, N^{10'}, N^{10'}$, $N^{10'}$ -tetraphenyl-9,9'-bianthracene-10,10'-diamine), BA-NPB($N^{10}, N^{10'}$ -diphenyl- $N^{10}, N^{10'}$ -dinaphthalenyl-9,9'-bianthracene-10,10'-diamine), DEQ(N, N' -diethylquinacridone), DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyran), DCM2(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9-enyl-4H-pyran), DCJT(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran), DCJTB(4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran), DCJTI, DCJMTB, DPP(6,13-diphenylpentacene), DCDDC(3-(dicyanomethylene)-5,5-dimethyl-1-[(4-dimethylamino)styryl]cyclohexene), AAAP(6-methyl-3-[3-(1,1,6,6-tetramethyl-10-oxo-2,3,5,6-tetrahydro-1H,4H,10H-11-oxa-3a-azabenzode]-anthracen-9-yl)acryloyl]pyran-2,4-dione), (PPA)(PSA)Pe-1(3-(N-phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino)perylen), BSN(1,10-dicyano-substituted bis-styrylnaphthalene derivative), DBP(tetraphenyldibenzoperiflanthene), TBRb(2,8-di-tert-butyl-5,11-bis(4-tert-butylphenyl)-6,12-diphenyltetracene) 또는 루브렌(rubrene)을 포함할 수 있다.

- [21] 상기 지연형광 호스트 대 상기 인광 도펀트 대 상기 형광 도펀트의 중량비는 99.8:0.1:0.1 내지 70:15:15의 범위일 수 있다.
- [22] 상기 발광층과 상기 제1 전극 사이에 정공수송영역을 더 포함하고, 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 전자수송영역을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [23] 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합 또는 지연형광 유기화합물을 발광층의 호스트로 사용하고 인광 도펀트와 형광 도펀트를 함께 도핑함으로써 높은 외부양자효율과 고휘도에서 고효율을 갖는 형광유기발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 일 구현 예에 따른 유기발광소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [25] 도 2는 다른 일 구현 예에 따른 유기발광소자의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [26] 도 3는 TCTA 박막, B4PYMPM 박막, TCTA:B4PYMPM 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이다.
- [27] 도 4는 (mCP:PO-T2T):Ir(ppy)₃:DCJTB 박막, (mCP:PO-T2T):4CzIPN:DCJTB 박막, 2CzPN:Ir(ppy)₃:DCJTB 박막, 및 2CzPN:4CzIPN:DCJTB 박막의 시간에 따른 발광 그래프이다.
- [28] 도 5는 TCTA:B4PYMPM 박막, Ir(ppy)₃ 박막 및 DCJTB 박막의 광발광

스펙트럼, 및 DCJTb 용액 및 Ir(ppy)₃ 용액의 흡수 스펙트럼이다.

[29] 도 6a 내지 도 6d는 각각 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 유기발광소자의 전류밀도 및 휘도(luminance) 대 전압의 그래프이다.

[30] 도 7a 내지 도 7d는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 유기발광소자의 외부양자효율 및 전력효율 대 휘도를 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[31] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 구현예들을 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 구현예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려 여기서 소개되는 구현예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 동일한 참조번호는 동일한 요소를 지칭한다.

[32] 본 명세서에서 "지연형광 호스트"는 역항간 교차 등에 의하여 삼중항 여기상태로부터 일중항 여기상태로의 전이가 일어나는 호스트를 의미한다.

[33] 본 명세서에서 "엑시플렉스 호스트"는 발광층에서 엑시플렉스를 형성하는 호스트들의 조합으로 이루어진 호스트를 의미한다.

[34] 본 명세서에서 "호스트 엑시플렉스"는 엑시플렉스 호스트에 의하여 생성된 엑시플렉스를 의미한다.

[35] 본 명세서에서 "삼중항 엑시플렉스 에너지 준위"는 엑시플렉스의 삼중항 에너지 준위를 의미하며, 엑시플렉스의 삼중항 여기상태 에너지 준위와 같은 의미이다.

[36] 본 명세서에서 "일중항 엑시플렉스 에너지 준위"는 엑시플렉스의 일중항 에너지 준위를 의미하며, 엑시플렉스의 일중항 여기상태 에너지 준위와 같은 의미이다.

[37] 도 1은 일 구현예에 따른 유기발광소자(10)의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[38] 일 구현예에 따른 유기발광소자(10)는 제1 전극(11), 상기 제1 전극(11)에 대향하는 제2 전극(19) 및 상기 제1 전극(11)과 상기 제2 전극(19) 사이에 개재된 유기층(15)을 포함한다. 유기층(15)은 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 호스트들의 조합(엑시플렉스 호스트) 또는 지연형광 유기화합물, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 포함하는 발광층(16)을 포함한다.

[39] 제1 전극(11)은 (+) 전압이 인가되는 양극(anode)일 수 있고 제2 전극(19)은 (-) 전압이 인가되는 음극(cathode)일 수 있다. 이와 반대로 제1 전극(11)이 음극일 수 있고 제2 전극(19)은 양극일 수도 있다. 편의상, 제1 전극(11)이 양극이고 제2 전극(19)은 음극인 경우를 중심으로 설명한다.

[40] 제1 전극(11)과 제2 전극(19)에 전압을 인가시키면, 유기층(15)에서 정공은 정공수송성 물질에 의해 수송되고 전자는 전자수송성 물질에 의해 수송되어

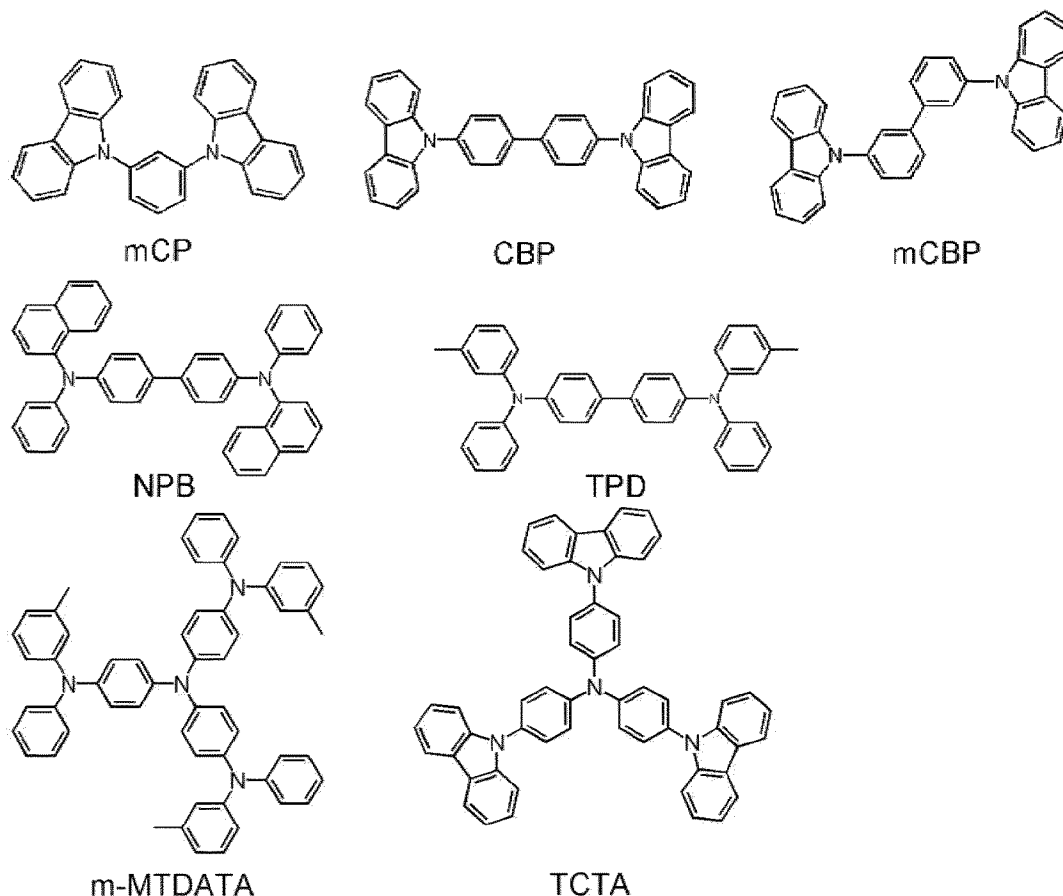
발광층(16)에서 여기상태(엑시플렉스 또는 엑시톤)이 생성된다.

- [41] 한편, 유기층(15)은 발광층(16)과 제1 전극(11) 사이에 정공 수송 영역(미도시)을 포함할 수 있고, 발광층(16)과 제2 전극(19) 사이에 정공 수송 영역(미도시)을 포함할 수 있다. 정공 수송 영역은 양극으로부터 발광층으로의 정공의 주입 및 수송에 관련된 영역이고, 전자 수송 영역은 음극으로부터 발광층으로의 전자의 주입 및 수송에 관련된 영역이다.
- [42] 발광층(16)은 지연형광 호스트, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 함께 포함한다. 지연형광 호스트는 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 호스트들의 조합(엑시플렉스 호스트)이거나 단일의 지연형광 유기화합물로 이루어진 호스트일 수 있다.
- [43] 상기 엑시플렉스 호스트에 의하여 형성되는 엑시플렉스(호스트 엑시플렉스)의 일중항 및 삼중항 에너지 준위(일중항 및 삼중항 엑시플렉스 에너지 준위) 차이 또는 상기 지연형광 유기화합물의 일중항 및 삼중항 여기상태 에너지 준위 차이가 0eV 이상 0.3 eV 미만 일 수 있다. 호스트 엑시플렉스의 삼중항 엑시플렉스 에너지 준위와 일중항 엑시플렉스 에너지 준위 사이의 차이가 적어서 삼중항 엑시플렉스 에너지 준위로부터 일중항 엑시플렉스 에너지 준위로의 역항간 교차가 수월해 질 수 있다. 또는 지연형광 유기화합물의 삼중항 에너지 준위와 일중항 에너지 준위 사이의 차이가 적어서 삼중항 상태에서부터 일중항 상태로의 역항간 교차가 수월해 질 수 있다. 즉, 지연형광 호스트의 일중항 및 삼중항 에너지 준위의 차이가 적어서 삼중항 상태에서부터 일중항 상태로의 역항간 교차가 수월해 질 수 있다.
- [44] 상기 호스트 엑시플렉스의 일중항 및 삼중항 엑시플렉스 에너지 준위 또는 상기 지연형광 유기화합물의 일중항 및 삼중항 여기상태 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의 일중항 여기상태 에너지 준위보다 높을 수 있다.
- [45] 상기 인광 도펀트의 삼중항 여기상태 에너지 준위가 형광 도펀트의 일중항 및 삼중항 여기상태 에너지 준위보다 높을 수 있다.
- [46] 상기 인광 도펀트의 존재는 호스트 엑시플렉스의 역항간 교차를 더욱 촉진시키고 증가시켜 삼중항 엑시플렉스를 일중항 엑시플렉스로 인광 도펀트가 존재하지 않는 경우보다 더 많이 전환할 수 있다. 또한, 상기 인광 도펀트의 존재는 지연형광 유기화합물의 역항간 교차를 더욱 촉진시키고 증가시켜 지연형광 유기화합물의 삼중항 여기상태를 일중항 여기상태로 인광 도펀트가 존재하지 않는 경우보다 더 많이 전환할 수 있다.
- [47] 역항간 교차의 증가로 생성된 일중항 상태의 엑시플렉스나 지연형광 유기화합물의 일중항 여기상태는 상기 형광 도펀트로 에너지가 전이될 수 있다. 상기 에너지 전이에 의하여 일중항 여기상태의 상기 형광 도펀트가 더욱 많이 생성되어 형광 발광의 효율이 높아질 수 있다.
- [48] 이때 지연형광 호스트의 광발광 스펙트럼과 형광 도펀트의 흡수 스펙트럼이 중첩되고, 중첩되는 정도가 클 수 있다. 중첩되는 정도가 크다는 것은, 예를 들어,

스펙트럼 피크를 규준화(normalize)하였을 때 피크의 반치폭(FWHM)의 1/3 이상이 중첩되는 것을 의미할 수 있다. 또한, 인광 도펀트의 광발광 스펙트럼과 형광 도펀트의 흡수 스펙트럼이 중첩되고, 중첩되는 정도가 클 수 있다. 한편, 지연형광 호스트의 발광 스펙트럼 및 인광 도펀트의 발광 스펙트럼끼리 중첩되고, 중첩되는 정도가 클 수 있다.

- [49] 발광층(16)에서 엑시플렉스 호스트는 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합일 수 있다. 이때 정공수송성 호스트의 LUMO(lower unoccupied molecular orbital)가 전자수송성 호스트의 LUMO 보다 0.2 eV 이상 정공수송성 호스트의 밴드갭 이하만큼 높을 수 있고, 정공수송성 호스트의 HOMO(highest occupied molecular orbital)는 전자수송성 호스트의 HOMO 보다 0.2 eV 이상 정공수송성 호스트의 밴드갭 이하만큼 높을 수 있다. 정공수송성 호스트 및 전자수송성 호스트의 LUMO 및 HOMO가 상기 범위를 만족함으로써 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트가 엑시플렉스를 형성할 가능성이 높아진다.
- [50] 형광 도펀트의 일중항 여기상태가 기저상태(ground state)로 전이하면서 형광을 발광할 수 있다. 본 구현예에서 지연형광 호스트, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 사용함에 의하여 형광 도펀트의 일중항 여기상태의 점유 비율이 높아져서 형광 발광의 효율이 높아질 수 있다.
- [51] 발광층(16)에서 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트로는 예를 들어 카바졸 유도체 또는 방향족 아민 화합물을 사용할 수 있다. 정공수송성 호스트는 예를 들어, TCTA(Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine), mCP(1,3-bis(9-carbazolyl)benzene), CBP(4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), mCBP(3,3-bis(carbazol-9-yl)biphenyl), NPB(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), m-MTDATA(4,4',4''-tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine), TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[52]



[53] 발광층(16)에서 엑시플렉스를 형성하는 전자수송성 호스트는 예를 들어, π -전자 결여형 헤테로아릴 화합물, 포스핀 옥사이드 그룹 함유 화합물, 설퍼 옥사이드 그룹 함유 화합물 또는 트리아진 유도체를 포함할 수 있다. 전자수송성 호스트는 예를 들어,

B2PYMPM(bis-4,6-(3,5-di-2-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine),

B3PYMPM(bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine),

B4PYMPM(bis-4,6-(3,5-di-4-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine),

TPBi(2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris-[1-phenyl-1H-benzimidazole]),

3TPYMB(Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane),

BmPyPB(1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene),

BmPyPhB(1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene),

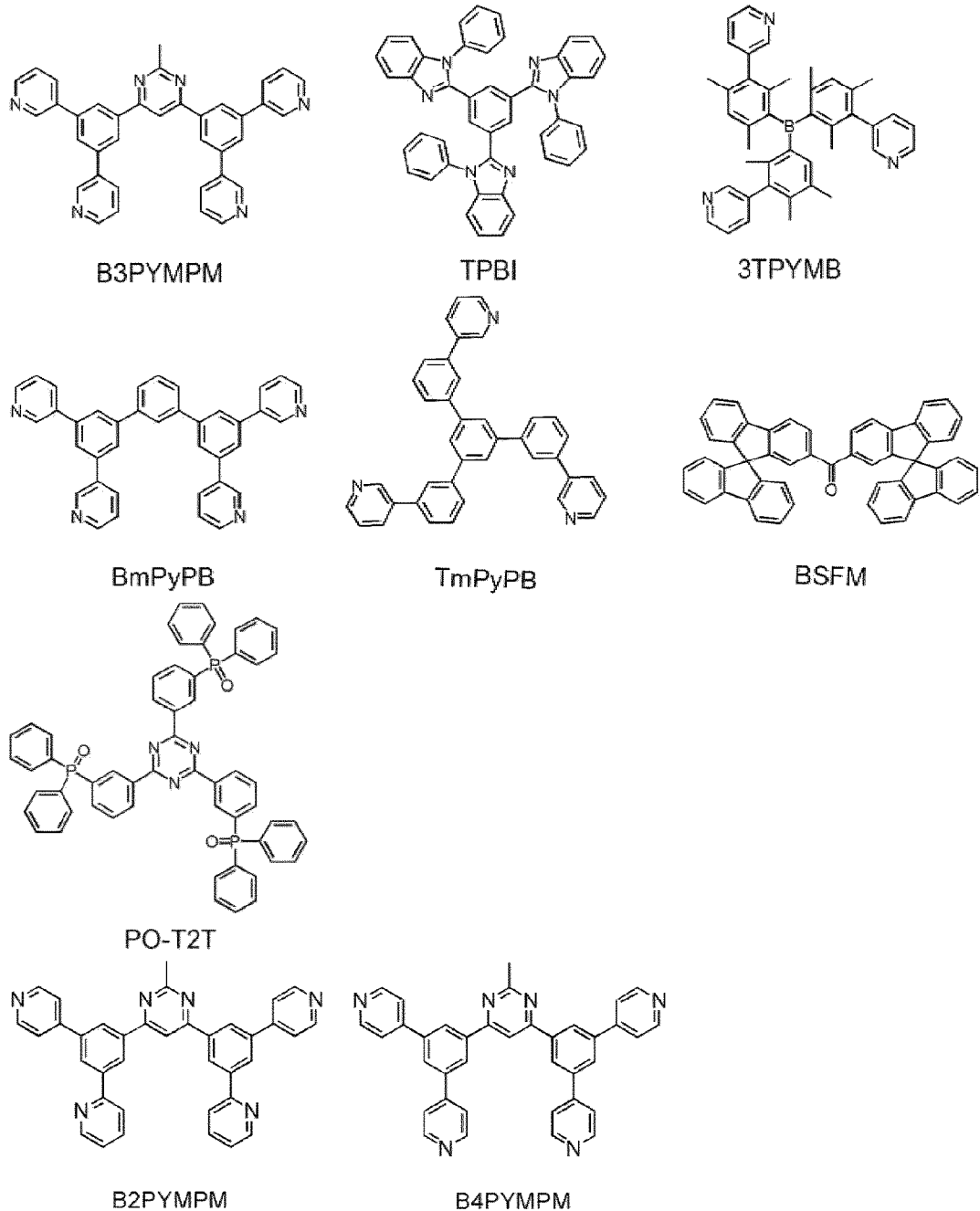
BP4mPy(3,3',5,5'-tetra[(M-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl),

TmPyPB(3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phenyl][1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl]bispyridine),

BSFM(하기 화학식 참조), PO-T2T(하기 화학식 참조),

PO15(dibenzo[b,d]thiophene-2,8-diylbis(diphenylphosphine oxide)) 등을 포함할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[54]



[55] 엑시플렉스 호스트를 형성하는 정공수송성 호스트 대 전자수송성 호스트의 중량비는 20:80 내지 80:20 일 수 있다. 정공수송성 호스트 대 전자수송성 호스트의 중량비가 상기 범위일 경우 엑시플렉스 호스트가 효율적으로 생성될 수 있다.

[56] 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합은 예를 들어, TCTA:B4PYMPM, TCTA:B3PYMPM, TCTA:TPBi, TCTA:3TPYMB, TCTA:BmPyPB, TCTA:BSFM, CBP:B3PYMPM, mCP:B3PYMPM 또는 NPB:BSFM일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[57] 발광층(16)에서 지연형광 유기화합물은 전자공여그룹(electron donating group: D)-연결그룹(C)-전자수용그룹(electron accepting group: A)의 형태(D-A-C 형태),

D-C-A-C-D 형태, 또는 A-C-D-C-A 형태를 지닌 형광유기물질은 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, D-C-A 형태는 전자공여그룹(D)이 연결그룹(C)를 통하여 전자수용그룹(A)에 연결되어 있는 구조이다. D-C-A-C-D 형태는 전자수용그룹(A)에 하나의 전자공여그룹(D)이 연결그룹(C)를 통하여 연결되고 또 하나의 전자공여그룹(D)이 다른 연결그룹(C)를 통하여 연결된 것이다. A-C-D-C-A 형태는 전자공여그룹(D)에 하나의 전자수용그룹(A)이 연결그룹(C)를 통하여 연결되고 또 하나의 전자수용그룹(A)이 다른 연결그룹(C)를 통하여 연결된 것이다.

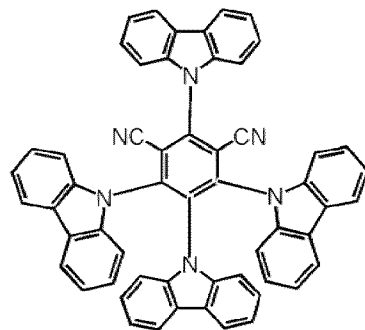
[58] 전자공여그룹(D)은 예를 들어 카바졸계 그룹 또는 방향족 아민계 그룹을 포함할 수 있다.

[59] 전자수용그룹(A)은 예를 들어 피리딘계 그룹, 피롤계 그룹, 트리아진계 그룹, 포스핀옥사이드계 그룹 또는 설퍼 옥사이드계 그룹을 포함할 수 있다.

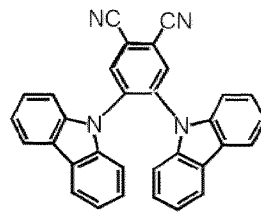
[60] 연결그룹(C)은 예를 들어 페닐렌 그룹 또는 나프틸렌 그룹과 같은 아릴렌 그룹을 포함할 수 있다.

[61] 이러한 형태의 지연형광 유기화합물의 예로서 4CzIPN, 2CzPN, 4CzTPN-Ph, PXZ-DPS 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

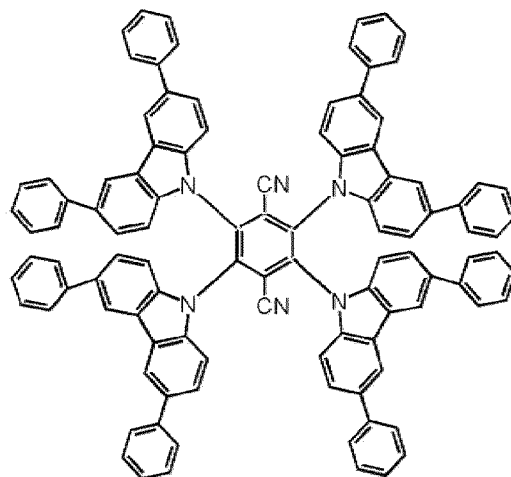
[62]



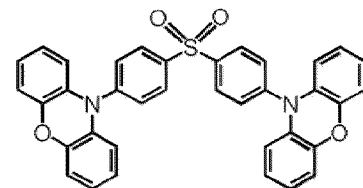
4CzIPN



2CzPN



4CzTPN-Ph



PXZ-DPS

[63] 발광층(16)에서 상기 도펀트는 인광 도펀트와 형광 도펀트를 모두 포함한다.

[64] 상기 인광 도펀트는 전이금속의 착체(complex)일 수 있다. 상기 전이금속의

착체는 예를 들어 이리듐(Ir), 백금(Pt), 오스뮴(Os), 백금(Au), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 유로퓸(Eu), 테르븀(Tb) 또는 툴륨(Tm)의 착체일 수 있다. 상기 인광 도펀트는 예를 들어 Ir(ppy)₃, Ir(ppy)₂(acac), Ir(mppy)₃, Ir(mpp)₂acac, F₂Irpic, (F₂ppy)₂Ir(tmd), Ir(ppy)₂tmd, Ir(pmi)₃, Ir(pmb)₃, FCNIr, FCNIrpic, Flr6, FlrN4, Flrpic, PtOEP, Ir(chpy)₃, P0-01(C₃₁H₂₃IrN₂O₂S₂), Ir(ppz)₃ 또는 Ir(dfppz)₃를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [65] 상기 형광 도펀트는 예를 들어 Perylene, TBPe(2,5,8,11-tetra-tert-butylperylene), BCzVB(1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene), BCzVBi(4,4'-bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl), BDAVBi(4,4'-bis[4-diphenylamino]styryl)biphenyl), DPAVB(4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene), DPAVBi(4,4'-bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]bipnehy), DSA-Ph(1-4-di-[4-(N,N-diphenyl)amino]styryl-benzene), Coumarin 6, C545T, DMQA(N,N'-dimethyl-quinacridone), DBQA(5,12-Dibutylquinacridone), TTPA(9,10-bis[N,N-di-(p-tolyl)-amino]anthracene), TPA(9,10-bis[phenyl(m-tolyl)-amino]anthracene), BA-TTB(N¹⁰,N¹⁰,N^{10'},N^{10'}-tetra-tolyl-9,9'-bianthracene-10,10'-diamine), BA-TAB(N¹⁰,N¹⁰,N^{10'},N^{10'}-tetraphenyl-9,9'-bianthracene-10,10'-diamine), BA-NPB(N¹⁰,N^{10'}-diphenyl-N¹⁰,N^{10'}-dinaphthalenyl-9,9'-bianthracene-10,10'-diamine), DEQ(N,N'-diethylquinacridone), DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-[p-(dimethylamino)styryl]-4H-pyran), DCM2(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9-enyl-4H-pyran), DCJT(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran), DCJTB(4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran), DCJTI, DCJMTB, DPP(6,13-diphenylpentacene), DCDDC(3-(dicyanomethylene)-5,5-dimethyl-1-[(4-dimethylamino)styryl]cyclohexene), AAAP(6-methyl-3-[3-(1,1,6,6-tetramethyl-10-oxo-2,3,5,6-tetrahydro-1H,4H,10H-11-oxa-3a-azabenz[de]-anthracen-9-yl)acryloyl]pyran-2,4-dione), (PPA)(PSA)Pe-1(3-(N-phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino)perylene), BSN(1,10-dicyano-substituted bis-styrylnaphthalene derivative) DBP(tetraphenyldibenzoperiflanthene), TBRb(2,8-di-tert-butyl-5,11-bis(4-tert-butylphenyl)-6,12-diphenyltetracene) 또는 루브렌(Rubrene)을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [66] 유기발광소자(10)의 발광층(16)에서 지연형광 호스트 대 인광도펀트 대 형광도판트의 중량비는 99.8:0.1:0.1 내지 70:15:15의 범위일 수 있다. 지연형광 호스트 대 인광도펀트 대 형광도판트의 중량비가 상기 범위를 만족할 경우 만족스러운 수준의 에너지 전이와 발광이 일어날 수 있다.

- [67] 도 2는 다른 일 구현예에 따른 유기발광소자(20)의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [68] 유기발광소자(20)는 제1 전극(21), 상기 제1 전극(21)과 대향된 제2 전극(29) 및 상기 제1 전극(21)과 상기 제2 전극(29) 사이에 개재된 유기층(25)을 포함한다. 유기층(25)은 발광층(26), 상기 발광층(26)과 상기 제1 전극(21) 사이에 개재된 정공수송층(23), 상기 정공수송층(23)과 상기 제1 전극(21) 사이에 개재된 정공주입층(22), 상기 발광층(26)과 상기 제2 전극(28) 사이에 개재된 전자수송층(27), 상기 전자수송층(27)과 상기 제2 전극(28) 사이에 개재된 전자주입층(28)을 포함한다. 여기서, 정공주입층(22) 및 전자주입층(28) 중 적어도 하나는 생략될 수 있다. 또한, 발광층(26)과 정공수송층(23) 사이 또는 발광층(26)과 전자수송층(27) 사이에 버퍼층(미도시)을 더 포함할 수도 있다.
- [69] 유기발광소자(20)는 기판(미도시)을 더 포함할 수 있다. 기판(미도시)으로는 통상적인 유기발광소자에 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판 또는 금속 기판을 사용할 수 있다.
- [70] 제1 전극(21)은 투명 전극 또는 반사 전극으로 형성할 수 있으며, 배면 발광형인 경우에는 투명 전극으로 형성할 수 있다. 투명 전극으로 형성할 때는 ITO, IZO, ZnO, Ag 나노와이어, 탄소 나노튜브, 그래핀 또는 이들의 조합 등을 사용할 수 있고, 반사 전극으로 형성할 때에는 Ag, Mg, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr 또는 이들의 화합물 등으로 반사막을 형성한 후, 그 위에 ITO, IZO, ZnO 또는 그래핀 등으로 막을 형성함으로써 형성할 수 있다. 제1 전극(21)은 공지된 다양한 방법, 예를 들면, 증착법, 스퍼터링법 또는 스핀코팅법 등을 이용하여 형성될 수 있다.
- [71] 정공주입층(22)은 제1 전극(21) 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(22)에 사용되는 물질로는 적절한 정공주입 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 구리프탈로시아닌 등과 같은 프탈로시아닌 화합물, m-MTDATA, TDATA, TAPC(4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), 2-TNATA(4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine), PANI/DBSA (폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (폴리아닐린/캠퍼술포산) 또는 PANI/PSS (폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [72] 정공수송층(23)은 발광층(26)의 정공수송성 호스트를 사용할 수 있다. 또는 정공수송층(23)은 TPD, NPB, α -NPD, TCTA 등과 같은 적절한 정공수송성 호스트를 사용할 수 있다. 정공수송층(23)의 형성은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [73] 유기발광소자(20)의 발광층(26)은 유기발광소자(10)의 발광층(16)과 같은

구성을 갖는다. 즉, 발광층(26)은 지연형광 호스트, 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 포함한다. 상기 지연형광 호스트는 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합이거나 단일의 지연형광 유기화합물일 수 있다. 유기발광소자(20)의 발광층(26)에 관하여 유기발광소자(10)의 발광층(16)의 설명을 참조한다. 발광층(26)은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등과 같은 다양한 방법을 사용하여 형성될 수 있다.

- [74] 전자수송층(27)은 발광층(26)의 전자수송성 호스트를 사용할 수 있다. 또는 전자수송층(27)은 예를 들어 Alq₃, BCP(Bathocuproine), Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), Balq(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Beq₂(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium), ADN (9,10-Di(naphth-2-yl)anthracene) 등과 같은 적절한 전자수송성 호스트를 사용할 수 있다. 전자수송층(27)의 형성은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [75] 전자주입층(28)은 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등과 같은 물질을 이용하여 형성할 수 있다. 전자주입층(28)의 형성은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용할 수 있다.
- [76] 제2 전극(29)은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 알칼리 금속, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속, 알루미늄, 스칸듐, 바나듐, 아연, 이트륨, 인듐, 세륨, 사마륨, 유로퓸, 테르븀, 이테르븀 등의 금속, 이들 중 2개 이상의 합금, 또는 이들 중 1개 이상과 금, 은, 백금, 구리, 망간, 티탄, 코발트, 니켈, 텅스텐, 주석 중 1개 이상과의 합금, 및 이들 중 적어도 2종을 포함하는 구조체로 형성할 수 있다. 전면 발광형 유기발광소자인 경우 제2 전극(29)은 ITO, IZO, ZnO 또는 그래핀 같은 투명한 산화물로 형성될 수도 있다. 제2 전극(29)은 공지된 다양한 방법, 예를 들면, 증착법, 스퍼터링법 또는 스퍼코팅법 등을 이용하여 형성될 수 있다.

- [77] 이하에서 비제한적인 실험예 및 실시예를 통하여 일 구현예를 따르는 유기발광소자에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명이 하기의 참조예 및 실시예로 한정되지 않는다.

[78] 실험예

- [79] 도 3는 TCTA 박막, B4PYMPM 박막, TCTA:B4PYMPM 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이다. TCTA:B4PYMPM 박막은 TCTA와 B4PYMPM을 1:1 비율(몰비)로 혼합한 박막이다. TCTA 박막 및 B4PYMPM 박막의 광발광 스펙트럼은 295K의 온도에서 측정하였고, TCTA:B4PYMPM

박막의 광발광 스펙트럼은 295K 및 30K의 두가지 온도에서 측정하였다. Nd:YAG 레이저(continuum)의 355nm 파장의 빛으로 박막을 여기시키고 iCCD(intensified charge-coupled device)로 파장에 따른 광발광을 탐지하여 광발광 스펙트럼을 측정하였다. 도 3을 참조하면, TCTA:B4PYMPM 박막의 광발광 스펙트럼이 TCTA 박막과 B4PYMPM 박막보다 장파장 영역에서 나타난다. 이는 TCTA:B4PYMPM 박막에서 TCTA와 B4PYMPM이 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는 것을 나타낸다.

- [80] 도 4는 mCP:PO-T2T 엑시플렉스 호스트에 Ir(ppy)₃과 DCJTB를 도핑한 박막((mCP:PO-T2T):Ir(ppy)₃:DCJTB) 및 mCP:PO-T2T 엑시플렉스 호스트에 4CzIPN과 DCJTB((mCP:PO-T2T):4CzIPN:DCJTB)를 도핑한 박막, 2CzPN 지연형광 유기화합물에 Ir(ppy)₃과 DCJTB를 도핑한 박막(2CzPN:Ir(ppy)₃:DCJTB), 및 2CzPN 지연형광 유기화합물에 4CzIPN과 DCJTB(2CzPN:4CzIPN:DCJTB)를 도핑한 박막의 시간에 따른 발광 그래프이다. (mCP:PO-T2T):Ir(ppy)₃:DCJTB, (mCP:PO-T2T):4CzIPN:DCJTB, 2CzPN:Ir(ppy)₃:DCJTB, 2CzPN:4CzIPN:DCJTB 박막들은 각각 91.5:8:0.5, 94.5:5:0.5, 91.5:8:0.5, 94.5:5:0.5의 중량비로 혼합하였고 mCP와 PO-T2T는 1:1 비율(몰비)로 혼합하였다. Nd:YAG 레이저(continuum)의 355nm 파장의 빛으로 박막을 여기시키고 iCCD(intensified charge-coupled device)로 0초부터 1마이크로초 동안 시간에 따른 광발광을 탐지하여 지연시간에 따른 광발광 비율을 측정하였다. 도 4를 참조하면, mCP:PO-T2T 엑시플렉스 호스트와 지연형광 유기화합물 2CzPN에 인광 도펀트인 Ir(ppy)₃를 도핑하였을 경우 지연형광물질인 4CzIPN를 도핑하였을 때와 비교하여 DCJTB 형광 도펀트 일중항 여기상태의 지연형광 비율이 더 높은 것으로 나타났다. 이는 지연형광 호스트에 인광 도펀트를 도핑하였을 경우 형광 도펀트의 일중항 여기상태로 전이되는 양이 증가할 수 있음을 나타낸다.
- [81] 도 5는 TCTA:B4PYMPM 박막, Ir(ppy)₃ 박막 및 DCJTB 박막의 광발광 스펙트럼 및 DCJTB 용액, Ir(ppy)₃ 용액의 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [82] DCJTB와 Ir(ppy)₃의 흡수 스펙트럼은 용액 상태에서 분광광도계(Cary 5000 UV-VIS-NIR spectrometer)를 이용하여 측정되었다. 용매로서 클로로포름을 사용하였고, 용질의 함량은 10⁻⁵M 이었다. 도 5를 참조하면, DCJTB의 흡수 스펙트럼이 TCTA:B4PYMPM 및 Ir(ppy)₃의 광발광 스펙트럼과 중첩되는 면적이 매우 크다. 이것은 TCTA:B4PYMPM 호스트 및 Ir(ppy)₃ 인광 도펀트로부터 DCJTB 형광 도펀트로의 에너지 전이가 효율적일 수 있음을 나타낸다.
- [83] 표 1은 TCTA, B4PYMPM, TCTA:B4PYMPM의 엑시플렉스, Ir(ppy)₃ 및 DCJTB의 삼중항 또는 일중항 에너지 준위를 나타낸 표이다.

[84] [표1]

TCTA	B4PYMPM	TCTA:B4PYMPM 엑시플렉스	Ir(ppy) ₃	DCJTb
2.8 eV(삼중항에 너지)	2.75 eV(삼중항에 너지)	2.45 eV(일중항 및 삼중항 에너지)	2.4 eV(삼중항에 너지)	1.75 eV(일중항에 너지)

[85] 표 1을 참조하면, TCTA:B4PYMPM 엑시플렉스의 일중항 에너지 준위($S1_{EX}$)과 삼중항 에너지 준위가 거의 같기 때문에 역항간교차가 빠르게 일어날 수 있고, Ir(ppy)₃에 의하여 상기 엑시플렉스의 역항간교차가 촉진 및 증가될 수 있다. 또한, 엑시플렉스 발광스펙트럼과 DCJTb 흡수스펙트럼과의 중첩이 크기 때문에 엑시플렉스의 일중항 여기상태($S1_{EX}$)의 에너지가 DCJTb의 일중항 여기상태($S1_F$)로 잘 전이될 수 있다. 또한, Ir(ppy)₃의 삼중항 여기상태($T1_P$)는 DCJTb의 일중항($S1_F$) 및 삼중항 여기상태($T1_F$)보다 에너지가 높기 때문에 DCJTb의 일중항이 Ir(ppy)₃로 전이되지 않고, 형광을 발광할 수 있다.

[86]

[87] [실시예]

[88] 전류밀도, 휘도(luminance), 전기발광 스펙트럼(EL spectra)을 프로그램 가능한 소스 미터 (Keithley 2400) 및 스펙트로포토미터(SpectraScan PR650)를 사용하여 측정하였다. EL의 각 분포(angular distribution)를 프로그램 가능한 소스 미터(Keithley 2400) 및 섬유 광 스펙트로미터(Ocean Optics S2000)을 사용하여 측정하였다. 유기발광소자의 외부양자효율 및 전력효율을 전류밀도 대 전압 대 휘도 특성, EL 스펙트럼 및 EL 강도의 각 분포로부터 계산하였다.

[89]

[90] 실시예 1

[91] 양극으로서 1,000Å 두께의 ITO가 패터닝되어 있는 유리 기판을 사용하였다. 상기 ITO 유리 기판을 이소프로필 알코올과 아세톤으로 미리 세정하였고, UV-오존에 10분 동안 노출시켰다. 상기 ITO 유리 기판 상부에 TAPC를 증착하여 650Å 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에 TCTA를 증착하여 100Å 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 TCTA:B4PYMPM을 1:1의 몰비를 유지하면서, (TCTA:B4PYMPM):Ir(ppy)₃:DCJTb를 97.5:2:0.5의 중량비로 공증착하여 300Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에 B4PYMPM를 증착하여 550Å 두께의 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF를 증착하여 7Å 두께의 전자주입층을 형성한 다음, Al을 증착하여 1,000Å 두께의 음극 전극을 형성하였다. 이때 각 층들은 5×10^{-7} Torr의 진공을 유지하면서 열증착되었다.

[92]

[93] 실시예 2

- [94] 발광층에서 (TCTA:B4PYMPM):Ir(ppy)₃:DCJTb 를 97.5:2:0.5 의 중량비 대신 95.5:4:0.5 의 중량비로 공증착한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 실시예 2의 유기발광소자를 제조하였다.
- [95]
- [96] 실시예 3
- [97] 발광층에서 (TCTA:B4PYMPM):Ir(ppy)₃:DCJTb 를 97.5:2:0.5 의 중량비 대신 91.5:8:0.5 의 중량비로 공증착한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 실시예 3의 유기발광소자를 제조하였다.
- [98]
- [99] 비교예 1
- [100] 발광층에서 (TCTA:B4PYMPM):Ir(ppy)₃:DCJTb 를 97.5:2:0.5 의 중량비로 공증착 하는 대신 (TCTA:B4PYMPM):DCJTb 를 99.5:0.5 의 중량비로 공증착한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 비교예 1의 유기발광소자를 제조하였다.
- [101] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에서 형성한 유기발광소자의 구조를 표 2에 나타내었다.
- [102] [표2]

	구조
실시예 1	ITO (100 nm) / TAPC (65 nm) / TCTA (10 nm) / TCTA:B4PYMPM:2 wt% Ir(ppy) ₃ :0.5 wt% DCJTb (30 nm) / B4PYMPM (55 nm) / LiF (0.7 nm) / Al (100 nm)
실시예 2	ITO (100 nm) / TAPC (65 nm) / TCTA (10 nm) / TCTA:B4PYMPM:4 wt% Ir(ppy) ₃ :0.5 wt% DCJTb (30 nm) / B4PYMPM (55 nm) / LiF (0.7 nm) / Al (100 nm)
실시예 3	ITO (100 nm) / TAPC (65 nm) / TCTA (10 nm) / TCTA:B4PYMPM:8 wt% Ir(ppy) ₃ :0.5 wt% DCJTb (30 nm) / B4PYMPM (55 nm) / LiF (0.7 nm) / Al (100 nm)
비교예 1	ITO (100 nm) / TAPC (65 nm) / TCTA (10 nm) / <u>TCTA:B4PYMPM:0.5 wt% DCJTb (30 nm)</u> / B4PYMPM (55 nm) / LiF (0.7 nm) / Al (100 nm)

- [103] 도 6a 내지 도 6d는 각각 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 유기발광소자의 전류밀도 대 전압, 및 휘도(luminance) 대 전압의 그래프들이다. 도 6a 내지 도 6d를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3의 유기발광소자는 전압에 따른 전류밀도 및 휘도가 거의 비슷하고, 발광시작전압도 약 2.4V 로서 서로 유사한 것으로 나타났다. 반면, 비교예 1의 유기발광소자의 경우 발광시작전압은 약 2.7V 로서 실시예들의 유기발광소자보다 높았고, 휘도는 실시예들의 유기발광소자 보다 작은 것으로 나타났다.

- [104] 도 7a 및 도 7d는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 유기발광소자의 외부양자효율 및 전력효율을 도시한 그래프이다. 도 7a 내지 도 7d를 참조하면, 실시예 3의 유기발광소자의 외부양자효율이 최고 24.5%로서 가장 높은 발광효율을 보였다. 또한, 10,000 cd/m²에서 실시예 1 내지 실시예 3의 유기발광소자의 외부양자효율이 모두 최소 17%를 넘고 롤-오프(roll-off)가 거의 없었다. 따라서 실시예 1 내지 3의 유기발광소자는 형광 도펀트를 사용하면서도 롤-오프가 없으면서 현저히 높은 외부양자효율을 나타내고 있다. 반면, 비교예 1의 유기발광소자는 9.9%의 외부양자효율을 나타내어 외부양자효율 및 전력효율이 실시예들의 유기발광소자보다 상당히 낮은 것으로 나타났다.

- [105] [표3]

	전압		외부양자효율		전력효율	
	시작(turn-on)	@ 1000 cd/m ²	최대	@ 1000 cd/m ²	최대	@ 1000 cd/m ²
실시예 1	2.4 V	3.8 V	21.6%	20.2%	56.8 lm/W	35.9 lm/W
실시예 2	2.4 V	3.8 V	23.5%	21.4%	68.5 lm/W	39.6 lm/W
실시예 3	2.4 V	3.9 V	24.5%	22.8%	69.2 lm/W	41.0 lm/W
비교예 1	2.4 V	4.3 V	9.9%	7.3%	24.9lm/W	12.5 lm/W

청구범위

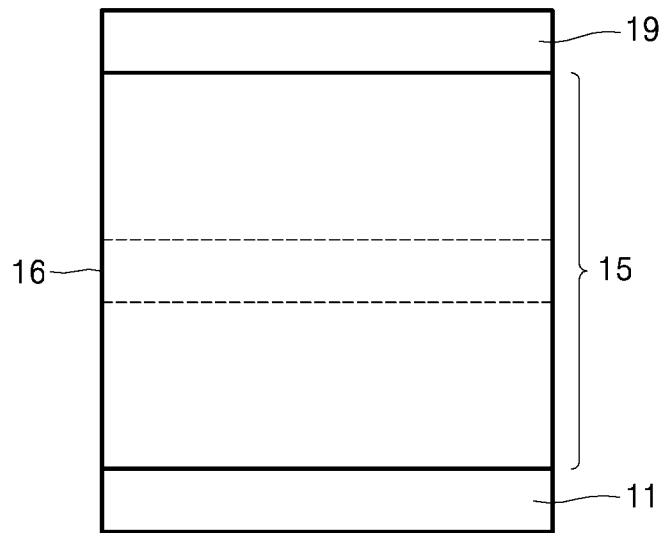
- [청구항 1] 제1 전극;
 상기 제1 전극과 대향하는 제2 전극; 및
 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재되고, 지연형광 호스트 및 도펀트를 포함하는 발광층을 포함하되,
 상기 지연형광 호스트는,
 서로 결합하여 엑시플렉스를 형성하는, 정공수송성 호스트와 전자수송성 호스트의 조합(엑시플렉스 호스트)이거나,
 전자공여그룹(electron donation group:
 D)-연결그룹(C)-전자수용그룹(electron accepting group: A)의 형태(D-C-A 형태), D-C-A-C-D 형태, 또는 A-C-D-C-A 형태를 지닌 지연형광 유기화합물이고;
 상기 도펀트는 인광 도펀트 및 형광 도펀트를 함께 포함하는 유기발광소자.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
 상기 엑시플렉스 호스트의 일중항 엑시플렉스의 에너지 준위 및 삼중항 엑시플렉스의 에너지 준위의 차이가 0eV 이상 0.3 eV 미만인 유기발광소자.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서,
 상기 엑시플렉스 호스트의 일중항 엑시플렉스의 에너지 준위 및 삼중항 엑시플렉스의 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의 일중항 여기상태 에너지 준위보다 더 높은 유기발광소자.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서,
 상기 정공수송성 호스트의 LUMO는, 상기 전자수송성 호스트의 LUMO 보다 0.2 eV 이상 정공수송성 호스트의 밴드갭 이하만큼 더 높고,
 상기 정공수송성 호스트의 HOMO는, 상기 전자수송성 호스트의 HOMO 보다 0.2 eV 이상 정공수송성 호스트의 밴드갭 이하만큼 더 높은, 유기발광소자.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서,
 상기 지연형광 호스트가 엑시플렉스 호스트인 경우, 상기 정공수송성 호스트와 상기 전자수송성 호스트의 중량비는 20:80 내지 80:20인 유기발광소자.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서,
 상기 지연형광 호스트가 상기 지연형광 유기화합물인 경우, 상기 지연형광 유기화합물의 일중항 여기상태 에너지 준위 및 상기 지연형광 유기화합물의 삼중항의 여기상태 에너지 준위의 차이가 0 eV 이상 0.3 eV 미만인 유기발광소자.

- [청구항 7] 제1 항에 있어서,
상기 지연형광 호스트가 상기 지연형광 유기화합물인 경우, 상기
지연형광 유기화합물의 일중항 여기상태 에너지 준위 및 상기 지연형광
유기화합물의 삼중항 여기상태 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의
일중항 여기상태 에너지 준위보다 더 높은 유기발광소자.
- [청구항 8] 제1 항에 있어서,
상기 인광 도펀트의 삼중항 여기상태 에너지 준위가 상기 형광 도펀트의
일중항 여기상태 에너지 준위 및 상기 형광 도펀트의 삼중항 여기상태
에너지 준위보다 높은 유기발광소자.
- [청구항 9] 제1 항에 있어서,
상기 엑시플렉스의 일중항 여기상태 또는 상기 지연형광 유기화합물의
일중항 여기상태로부터 상기 형광 도펀트로 에너지 전이가 일어나는
유기발광소자.
- [청구항 10] 제1 항에 있어서,
상기 지연형광 호스트의 광발광 스펙트럼과 상기 형광 도펀트의 흡수
스펙트럼이 중첩되고,
상기 인광 도펀트의 광발광 스펙트럼과 상기 형광 도펀트의 흡수
스펙트럼이 중첩되는 유기발광소자.
- [청구항 11] 제1 항에 있어서,
상기 정공수송성 호스트는 카바졸 유도체 또는 방향족 아민을 포함하는
유기발광소자.
- [청구항 12] 제1 항에 있어서,
상기 전자수송성 호스트는 π -전자 결여형 복소 방향환을 포함하는
유기발광소자.
- [청구항 13] 제1 항에 있어서,
상기 전자수송성 호스트는 포스핀 옥사이드 그룹 함유 화합물, 설퍼
옥사이드 그룹 함유 화합물 또는 트리아진 유도체를 포함하는
유기발광소자.
- [청구항 14] 제1 항에 있어서,
상기 인광 도펀트는 전이 금속의 착체인 유기발광소자.
- [청구항 15] 제1 항에 있어서,
상기 인광 도펀트는 이리듐(Ir), 백금(Pt), 오스뮴(Os), 금(Au), 티탄(Ti),
지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb) 또는 툴륨(Tm)를
포함하는 착체인 유기발광소자.
- [청구항 16] 제1 항에 있어서,
상기 지연형광 호스트 대 상기 인광 도펀트 대 상기 형광 도펀트의
중량비는 99.8:0.1:0.1 내지 70:15:15의 범위인 유기발광소자.
- [청구항 17] 제1 항에 있어서,

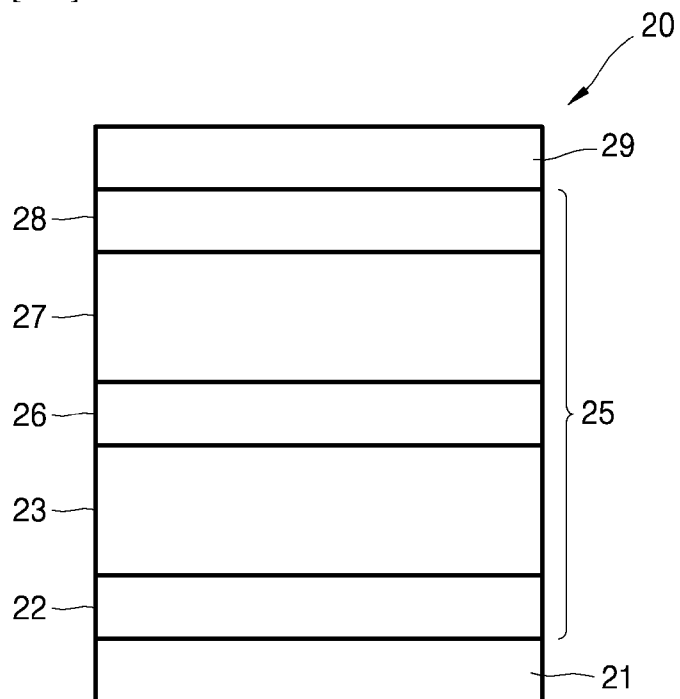
상기 발광층과 상기 제1 전극 사이에 정공수송영역을 더 포함하는
유기발광소자.

[청구항 18] 제1 항에 있어서,
상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 전자수송영역을 더 포함하는
유기발광소자.

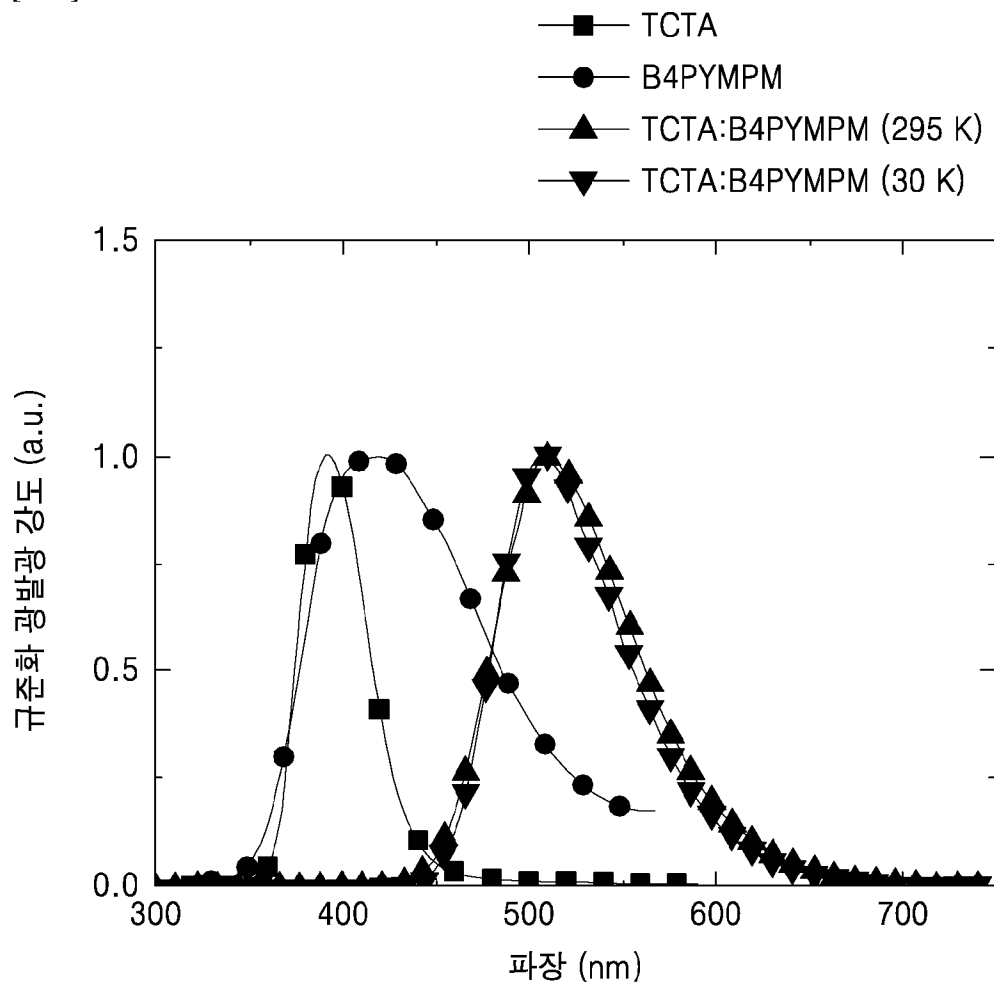
[도1]



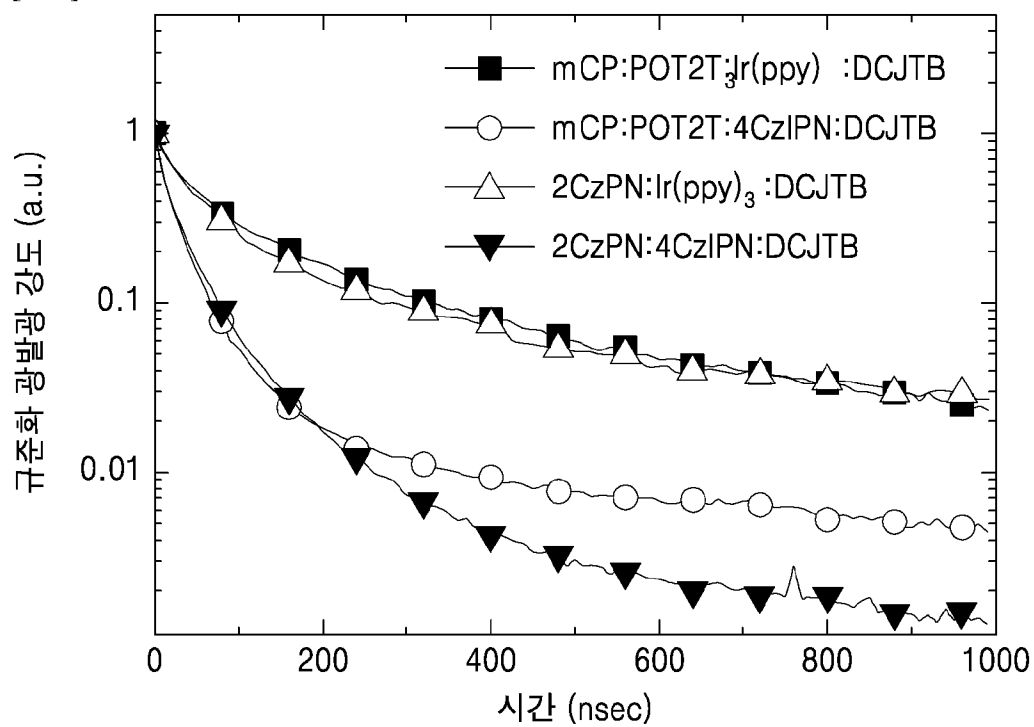
[도2]



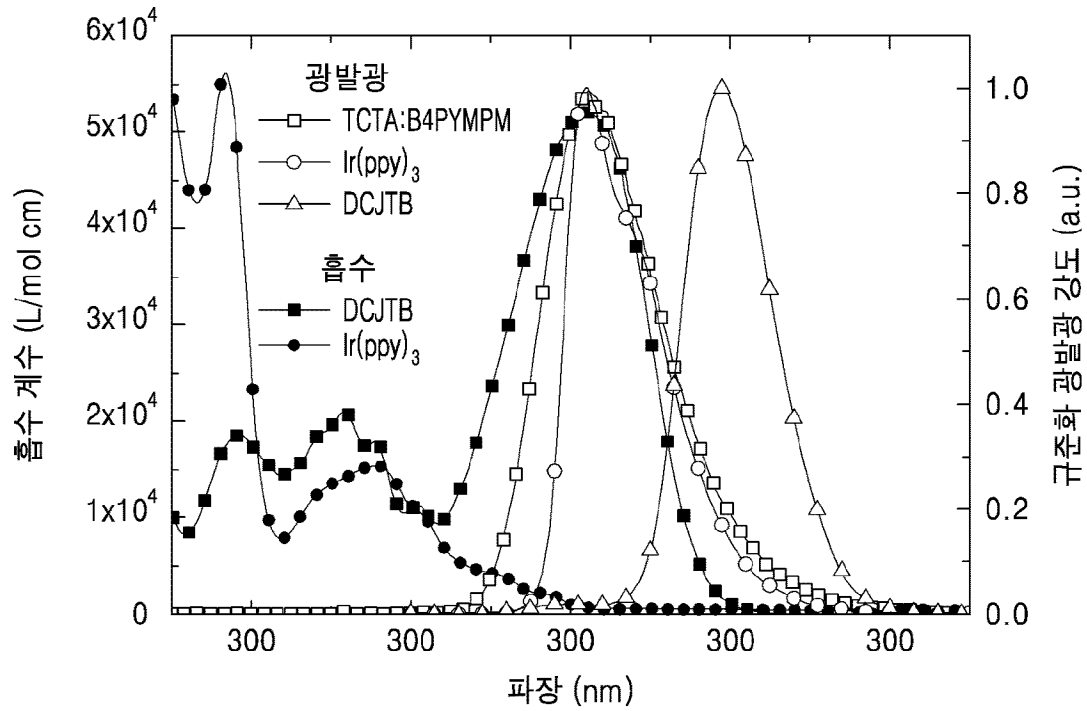
[도3]



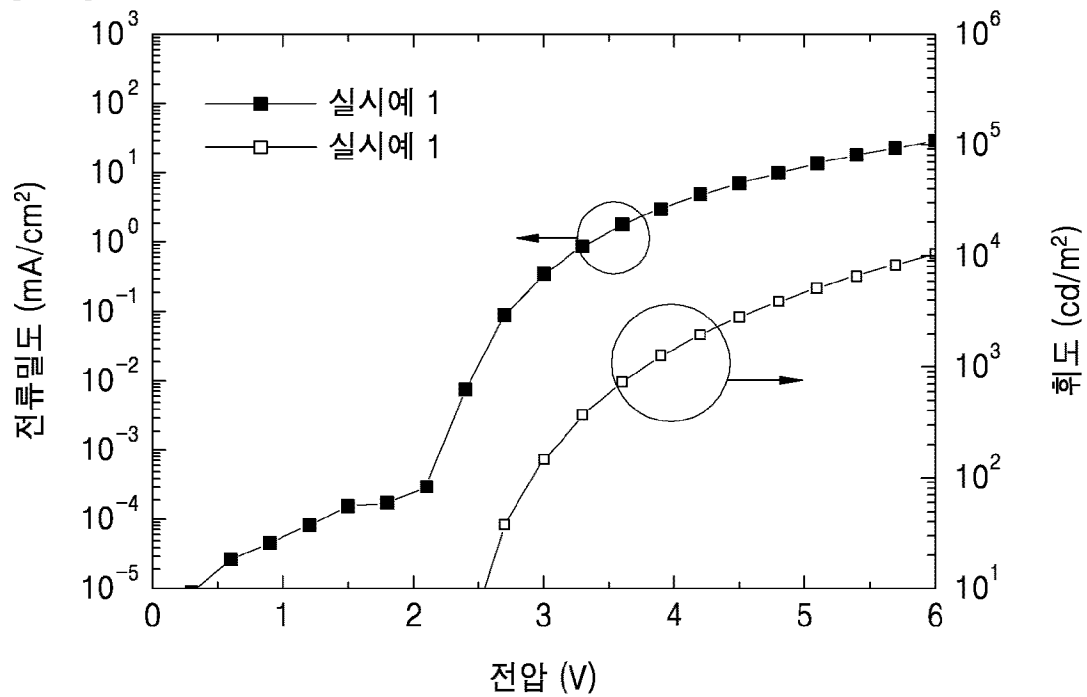
[도4]



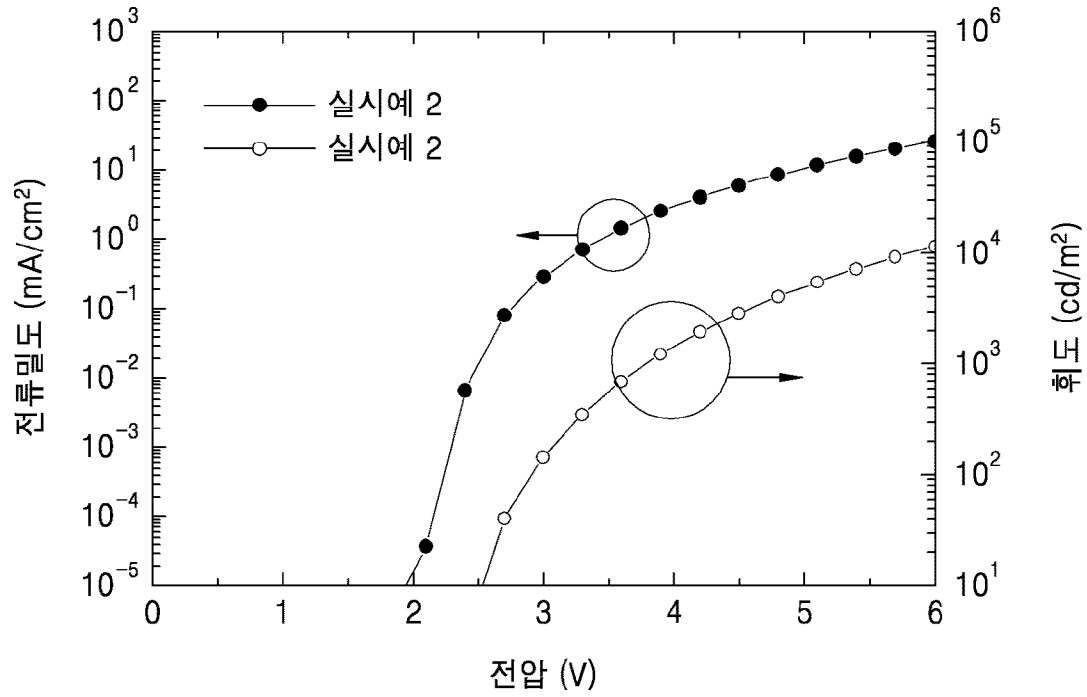
[도5]



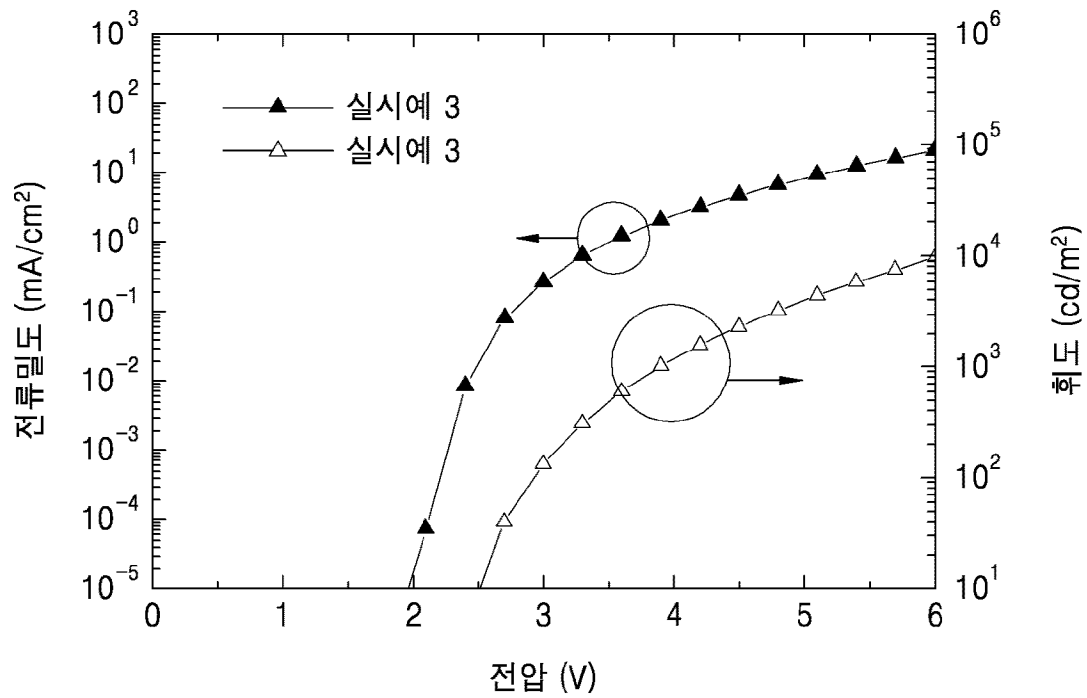
[도6a]



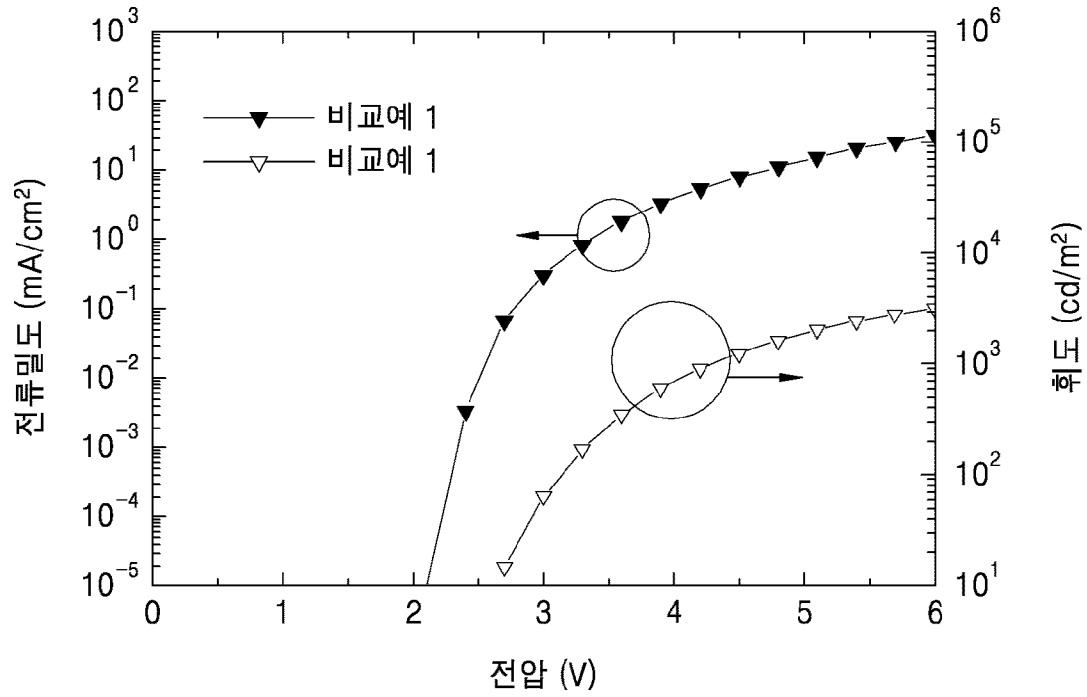
[도6b]



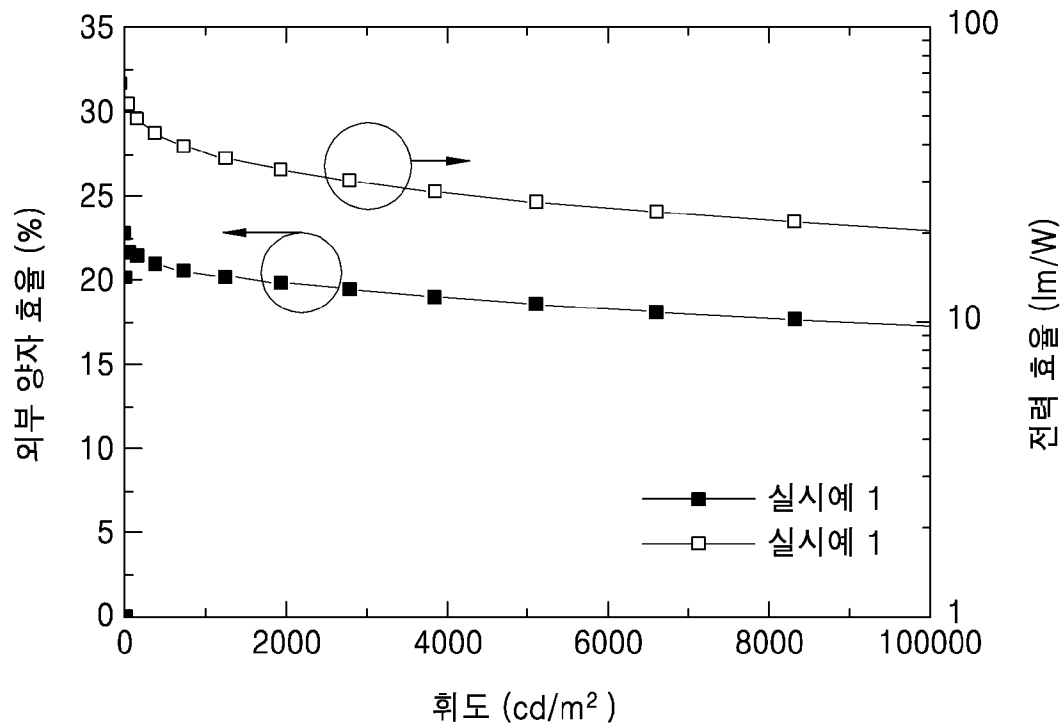
[도6c]



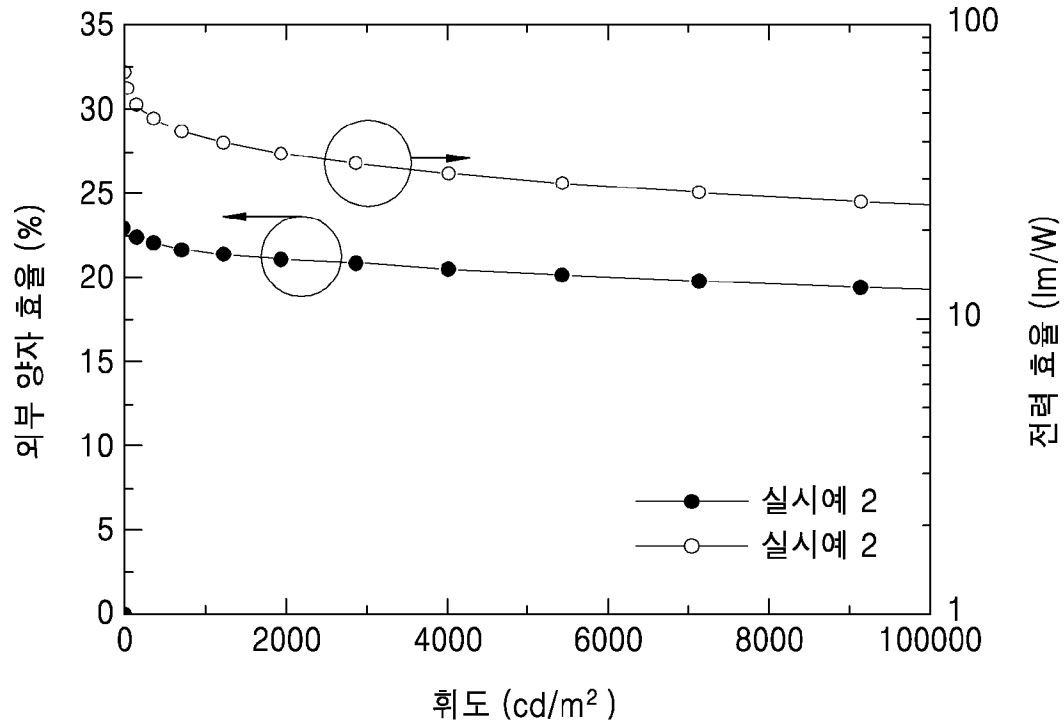
[도6d]



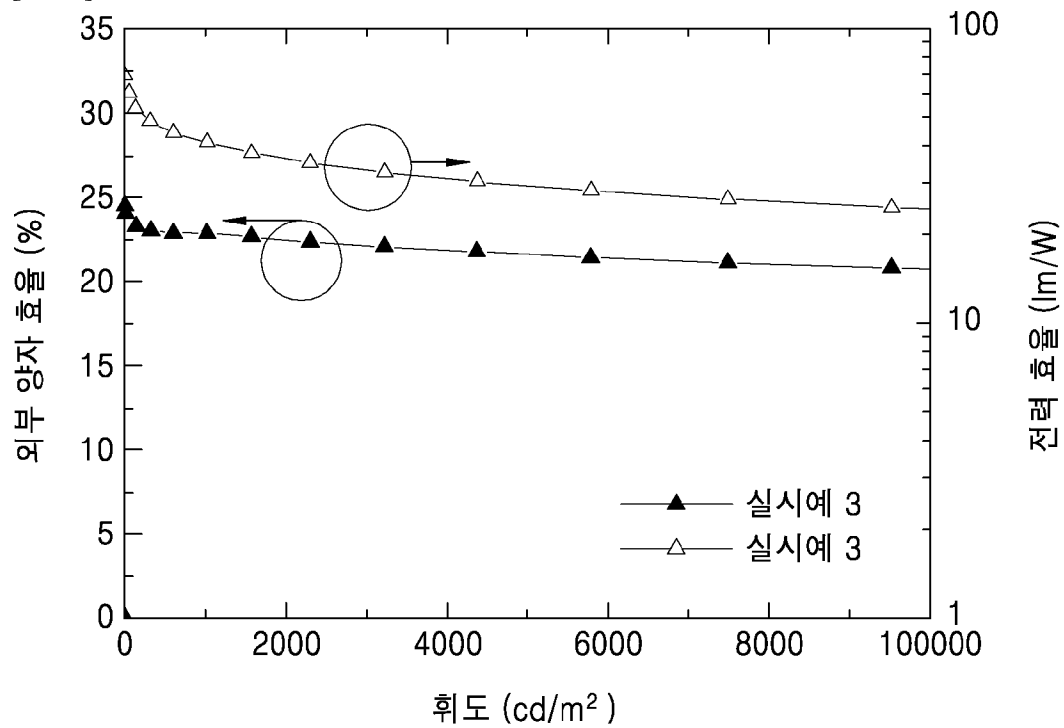
[도7a]



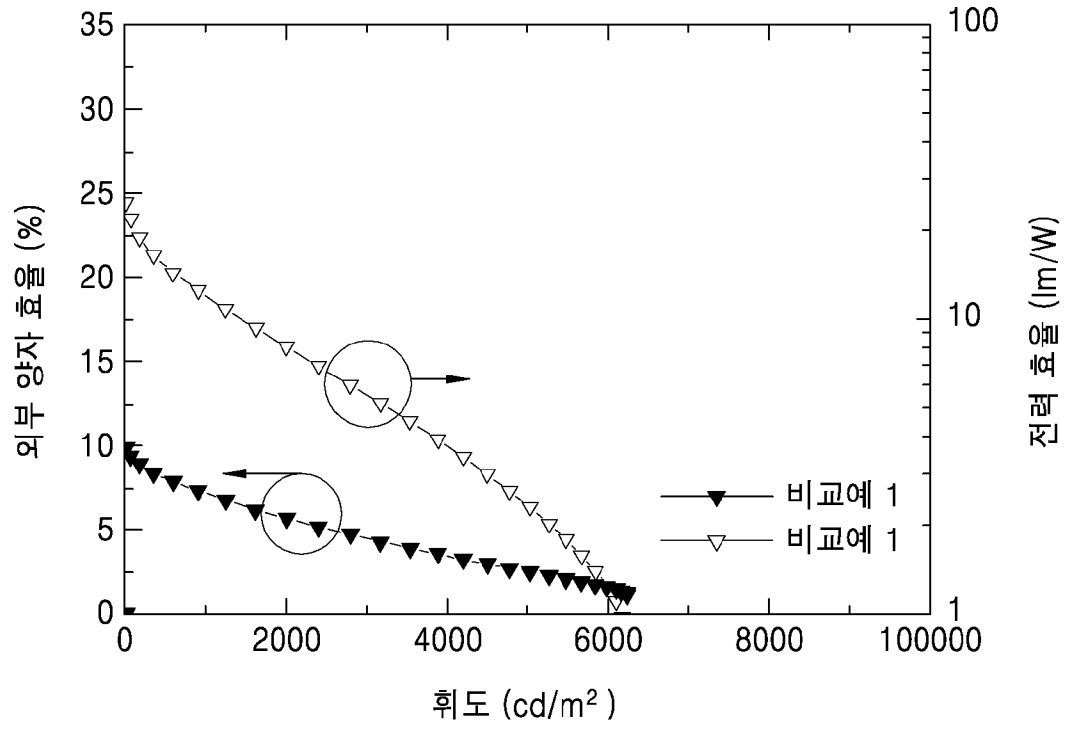
[도7b]



[도7c]



[도7d]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/50; C07D 519/00; H01L 51/54; H05B 33/14; C09K 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: "host", "dopant or dopant or dopant", "fluorescence or fluoresce"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0115027 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 21 October 2013 See abstract, claims 1-2, pages 8-9, figures 2-4.	1-9,11-15,17-18
A		10,16
Y	KR 10-2012-0112517 A (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION et al.) 11 October 2012 See abstract, claims 1-2, pages 7-8, figure 1.	1-9,11-15,17-18
A		10,16
A	KR 10-2014-0092710 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 24 July 2014 See abstract, claims 1-2, pages 8-7, figures 1-5.	1-18
A	KR 10-2009-0090656 A (LG DISPLAY CO., LTD. et al.) 26 August 2009 See abstract, claims 1-6, figures 4-7.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 NOVEMBER 2015 (17.11.2015)

Date of mailing of the international search report

17 NOVEMBER 2015 (17.11.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/007768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0115027 A	21/10/2013	US 2015-0069352 A1 WO 2013-154342 A1	12/03/2015 17/10/2013
KR 10-2012-0112517 A	11/10/2012	CN102648268 A CN102648268 B EP 2511360 A1 JP 05-124785B2 US 2012-0241732 A1 US 2015-0166886 A1 US 8993129 B2 WO 2011-070963 A1	22/08/2012 13/08/2014 17/10/2012 23/01/2013 27/09/2012 18/06/2015 31/03/2015 16/06/2011
KR 10-2014-0092710 A	24/07/2014	WO 2014-112821 A1	24/07/2014
KR 10-2009-0090656 A	26/08/2009	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 51/50(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 51/50; C07D 519/00; H01L 51/54; H05B 33/14; C09K 11/06 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: "호스트", "도판트 또는 도판트 또는 dopant", "형광 또는 fluoresce*"																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0115027 A (서울대학교산학협력단) 2013.10.21 요약, 청구항 1-2, 페이지 8-9, 도면 2-4 참조.</td> <td>1-9, 11-15, 17-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>10, 16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2012-0112517 A (고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 등) 2012.10.11 요약, 청구항 1-2, 페이지 7-8, 도면 1 참조.</td> <td>1-9, 11-15, 17-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>10, 16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0092710 A (서울대학교산학협력단) 2014.07.24 요약, 청구항 1-2, 페이지 8-7, 도면 1-5 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2009-0090656 A (엘지디스플레이 주식회사 등) 2009.08.26 요약, 청구항 1-6, 도면 4-7 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2013-0115027 A (서울대학교산학협력단) 2013.10.21 요약, 청구항 1-2, 페이지 8-9, 도면 2-4 참조.	1-9, 11-15, 17-18	A		10, 16	Y	KR 10-2012-0112517 A (고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 등) 2012.10.11 요약, 청구항 1-2, 페이지 7-8, 도면 1 참조.	1-9, 11-15, 17-18	A		10, 16	A	KR 10-2014-0092710 A (서울대학교산학협력단) 2014.07.24 요약, 청구항 1-2, 페이지 8-7, 도면 1-5 참조.	1-18	A	KR 10-2009-0090656 A (엘지디스플레이 주식회사 등) 2009.08.26 요약, 청구항 1-6, 도면 4-7 참조.	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
Y	KR 10-2013-0115027 A (서울대학교산학협력단) 2013.10.21 요약, 청구항 1-2, 페이지 8-9, 도면 2-4 참조.	1-9, 11-15, 17-18																					
A		10, 16																					
Y	KR 10-2012-0112517 A (고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠 등) 2012.10.11 요약, 청구항 1-2, 페이지 7-8, 도면 1 참조.	1-9, 11-15, 17-18																					
A		10, 16																					
A	KR 10-2014-0092710 A (서울대학교산학협력단) 2014.07.24 요약, 청구항 1-2, 페이지 8-7, 도면 1-5 참조.	1-18																					
A	KR 10-2009-0090656 A (엘지디스플레이 주식회사 등) 2009.08.26 요약, 청구항 1-6, 도면 4-7 참조.	1-18																					
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																							
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2015년 11월 17일 (17.11.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 11월 17일 (17.11.2015)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이옥우 전화번호 +82-42-481-8236 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/007768

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0115027 A	2013/10/21	US 2015-0069352 A1 WO 2013-154342 A1	2015/03/12 2013/10/17
KR 10-2012-0112517 A	2012/10/11	CN102648268 A CN102648268 B EP 2511360 A1 JP 05-124785B2 US 2012-0241732 A1 US 2015-0166886 A1 US 8993129 B2 WO 2011-070963 A1	2012/08/22 2014/08/13 2012/10/17 2013/01/23 2012/09/27 2015/06/18 2015/03/31 2011/06/16
KR 10-2014-0092710 A	2014/07/24	WO 2014-112821 A1	2014/07/24
KR 10-2009-0090656 A	2009/08/26	없음	