



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월28일
(11) 등록번호 10-2641027
(24) 등록일자 2024년02월22일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 50/00 (2023.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H10K 50/15 (2023.02)
H10K 50/17 (2023.02)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0056164</p> <p>(22) 출원일자 2018년05월16일
심사청구일자 2021년04월30일</p> <p>(65) 공개번호 10-2018-0131398</p> <p>(43) 공개일자 2018년12월10일</p> <p>(30) 우선권주장
1020170067654 2017년05월31일 대한민국(KR)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP2010123716 A*
US20150357587 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
롬앤드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)</p> <p>(72) 발명자
장성우
경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20
이동형
경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장훈</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 6 항

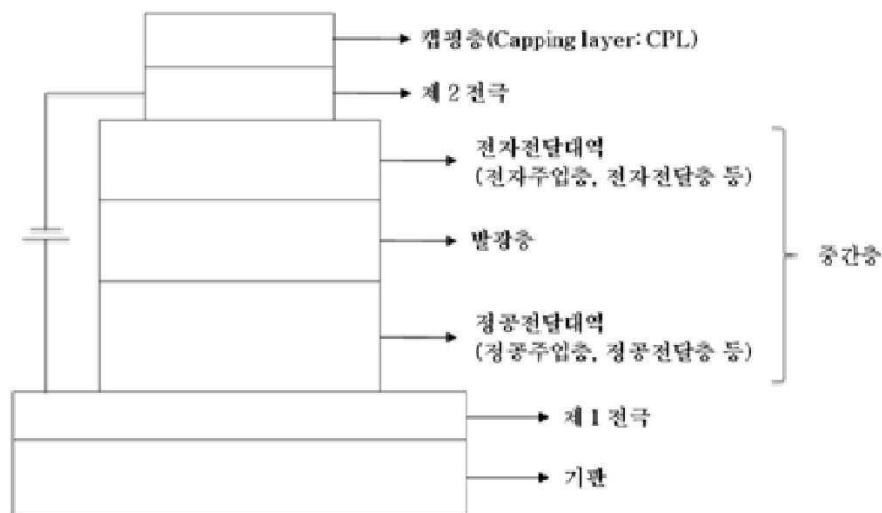
심사관 : 이용백

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 고굴절률의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 목표한 색좌표를 구현하면서도 두께가 감소되거나, 동일한 소자 두께에서 더 짙은 색좌표를 구현할 수 있는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 이로써, 유기 전계 발광 소자에 사용되는 재료의 양을 감소시켜 소자의 제조 효율성을 높이거나, 동일한 소자 두께에서 더 짙은 색 특성으로 인해 더 넓은 색의 발광 영역을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
조상희
경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20

김남균
경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하는 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 적어도 정공 전달 대역 및 발광층을 포함하고; 상기 정공 전달 대역 및 발광층은 각각 하나 이상의 층으로 이루어지며, 상기 정공 전달 대역을 이루는 층들 및 상기 발광층을 이루는 층들 각각의 굴절률이 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함하고,

제1 전극 및 제2 전극 중 하나의 전극이 반사막일 때, 다른 하나의 전극은 620 nm의 파장에서의 투과율이 10% 내지 60%인, 적색 발광 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 정공 전달 대역에 포함되는 굴절률이 1.8 이상인 화합물의 하기 수식 1을 이용하여 계산된 분자량 기준 상대 분극률이 30 이상인, 적색 발광 유기 전계 발광 소자.

$$[\text{수식 1}] \text{ 분자량 기준 상대 분극률} = \text{분극률}(\text{Bohr}^3) - \text{분자량}(\text{g/mol})$$

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 정공 전달 대역에 포함되는 굴절률이 1.8 이상인 화합물의 분자 동력학 계산을 통하여 얻어진 밀도가 1.1 이상인, 적색 발광 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 정공 전달 대역에 포함되는 굴절률이 1.8 이상인 화합물의 분자 동력학 계산을 통하여 얻어진 밀도가 1.1 이상인, 적색 발광 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, CIE 1931 표색계를 기준으로 x 좌표의 수치가 0.660 내지 0.750인 빛을 발광하는, 적색 발광 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 수치가 0.660 내지 0.700인, 적색 발광 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고굴절률의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 전계 발광 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescence device: OLED)는 유기 발광 재료에 전기를 가해 전기 에너

지를 빛으로 바꾸는 소자로서, 통상 양극(애노드) 및 음극(캐소드)과 이들 사이에 중간층을 포함하는 구조를 가진다. 유기 전계 발광 소자의 중간층은 정공 주입층, 정공 전달층, 전자 차단층, 발광층, 전자 버퍼층, 정공 차단층, 전자 전달층, 전자 주입층 등을 포함할 수 있다. 상기 중간층에 사용되는 재료는 기능에 따라 정공 주입 재료, 정공 전달 재료, 전자 차단 재료, 발광 재료, 전자 버퍼 재료, 정공 차단 재료, 전자 전달 재료, 전자 주입 재료 등으로 나뉜다. 이러한 유기 전계 발광 소자에서는 전압 인가에 의해 양극에서 정공이, 음극에서 전자가 발광층에 주입되고, 정공과 전자의 재결합에 의해 에너지가 높은 엑시톤이 형성된다. 이 에너지에 의해 유기 발광 화합물이 여기 상태로 되며, 유기 발광 화합물의 여기 상태가 기저 상태로 돌아가면서 에너지를 빛의 형태로 방출하여 발광하게 된다.

[0004] 한편, 색순도의 향상 및/또는 광추출 효율의 증가를 위하여 유기 전계 발광 소자의 광학 두께를 최적화할 필요가 있다.

[0005] 대한민국 특허공개공보 KR 2016-0049157 A는 유기 전계 발광 소자의 캡핑층(capping layer)의 굴절률 및 두께를 조절함으로써 광효율이 향상되고 색틀어짐 현상이 개선된 유기 전계 발광 소자를 개시하고 있다. 그러나, 상기 문헌은 복수의 캡핑층의 굴절률 및 두께를 조절하는 것에 대하여만 기재되어 있다. 대한민국 등록특허공보 KR 1496789 B1은 발광층이 사출하는 광의 스펙트럼의 최대 피크 파장에 있어서 정공수송층의 굴절률이 1.20 내지 1.65인 재료로 구성되는 유기 전계 발광 소자를 개시하고 있다. J. phys. Chem. A. 1999, 103, 1818~1821은 할로젠으로 치환된 벤젠의 굴절률 측정방법을 개시하고 있고, J. Mater. Chem., 2011, 21, 19187-19202는 저분자 OLED에 포함되는 재료의 분자 배향과 이에 따른 전기적 및 광학적 성질의 향상 효과를 개시하고 있다.

[0006] 그러나, 상기 문헌들은 정공 전달 대역의 하나 이상의 층 및/또는 발광층이 약 1.8 이상의 굴절률을 갖는 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자를 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 KR 2016-0049157 A (2016. 5. 9 공개)
 (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 KR 1496789 B1 (2015. 2. 27 공고)

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) J. phys. Chem. A. 1999, 103, 1818~1821
 (비특허문헌 0002) J. Mater. Chem., 2011, 21, 19187-19202

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 목표한 색좌표를 구현하면서도 두께가 감소되거나, 동일한 두께의 소자 구조에서 더 짙은 색좌표 특성을 구현하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다. 또한, 유기 전계 발광 소자에 사용되는 재료의 양을 감소시켜 소자의 제조효율성을 높이거나, 동일한 소자 두께에서 소자 특성을 높일 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 제1 전극; 상기 제1 전극에 대항하는 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 적어도 정공 전달 대역 및 발광층을 포함하고; 상기 정공 전달 대역 및 발광층은 각각 하나 이상의 층으로 이루어지며, 상기 정공 전달 대역을 이루는 층들 및 상기 발광층을 이루는 층들 중 적어도 1층은 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자가 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면 색순도의 손실 없이 적색 발광하는 유기 전계 발광 소자에 사용되는 재료의 양을 감소시켜 소자의 두께를 줄임으로써 제조효율성을 높이거나, 소자의 두께를 늘리지 않고도 순도 높은 짙은 색을 표현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일양태에 따른 유기 전계 발광 소자의 개략적 구성도이다.

도 2는 CIE 1931 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서 본원을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본원의 범위를 제한하도록 해석되어서는 안 된다.

[0014] 본원의 제1의 실시양태는 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하는 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 적어도 정공 전달 대역 및 발광층을 포함하고; 상기 정공 전달 대역 및 발광층은 각각 하나 이상의 층으로 이루어지며, 상기 정공 전달 대역을 이루는 층들 및 상기 발광층을 이루는 층들 중 적어도 1층은 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0015] 본원의 제2의 실시양태는 제1의 실시양태에 있어서, 정공 전달 대역에 포함되는 상기 굴절률이 약 1.8 이상인 화합물의 본원의 수식 1을 이용하여 계산된 분자량 기준 상대 분극률이 약 30 이상인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0016] 본원의 제3의 실시양태는 제1 또는 제2의 실시양태에 있어서, 정공 전달 대역에 포함되는 상기 굴절률이 약 1.8 이상인 화합물의 분자 동력학 계산을 통하여 얻어진 밀도가 약 1.1 이상인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0017] 본원의 제4의 실시양태는 제1 내지 제3의 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 제1 전극 및 제2 전극 중 하나의 전극이 반사막일 때, 다른 하나의 전극은 약 620 nm의 파장에서의 투과율이 약 10% 내지 약 60%인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0018] 본원의 제5의 실시양태는 제1 내지 제4의 실시양태 중 어느 하나에 있어서, CIE 1931 표색계를 기준으로 x 좌표의 수치가 약 0.660 내지 약 0.750인 빛을 발광하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0019] 본원의 제6의 실시양태는 제1 내지 제5의 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 상기 수치가 약 0.660 내지 약 0.700인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0020] 본원에서 "유기 전계 발광 화합물"은 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 화합물을 의미하며, 필요에 따라 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 포함될 수 있다.

[0021] 본원에서 "유기 전계 발광 재료"는 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 재료를 의미하고, 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 필요에 따라 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 전계 발광 재료는 정공 주입 재료, 정공 전달 재료, 정공 보조 재료, 발광 보조 재료, 전자 차단 재료, 발광 재료, 전자 버퍼 재료, 정공 차단 재료, 전자 전달 재료, 전자 주입 재료일 수 있다.

[0022] 유기 전계 발광 소자는 발광 구조에 따라 배면 발광 소자(bottom emission device)와 전면 발광 소자(top emission device)로 분류된다. 유기 전계 발광 소자의 빛의 대부분이 박막 트랜지스터(TFT) 쪽으로 향하는 구조가 배면 발광 소자이고, 유기 전계 발광 소자의 빛의 대부분이 박막 트랜지스터의 반대쪽으로 출력되는 구조가 전면 발광 소자이다.

[0023] 유기 전계 발광 소자를 구동하기 위하여 박막 트랜지스터, 축전 소자(capacitor), 화소 정의막 등의 복수의 층들이 구성되기 때문에 비공진 구조의 배면 발광 소자는 전면 발광 소자에 비해 낮은 개구율 등의 장치 구동에서의 약점을 가지고 있다. 개구율이란 단위 화소에서 실제로 빛이 나올 수 있는 면적의 비율로, 개구율이 높으면 동일 전류를 흘렸을 때 나오는 빛의 양이 많아 휘도가 높다. 그 결과, 전력소모에서 유리하고, 누적전류량에 의한 열화가 적어 소자의 수명이 길어진다. 이 때문에 효과적인 화소를 표현하는 데에 전면 발광 소자가 유리한 면이 있다.

[0024] 최근에는 유기 전계 발광 소자의 특성을 향상시킬 수 있는 재료의 연구뿐만 아니라, 특히, 공진 구조를 포함하는 전면 발광 소자에서 애노드와 캐소드 사이에 광학 두께를 최적화함으로써 색순도 향상 및 광추출 효율 증가

에 의하여 소자의 성능을 개선시키는 데에도 연구가 되고 있다.

- [0025] 특정 색구현을 위한 특정 파장의 효과적인 광추출 조건을 만족하기 위해서는 소자의 두께와 굴절률을 조절해 볼 수 있는데 이 둘은 서로 상보적인 관계이다. 따라서, 고굴절률 재료를 사용하면 소자의 두께를 줄일 수 있으므로 재료의 절감 및 공정 생산성의 향상을 기대할 수 있다. 특히, 적색 발광 유기 전계 발광 소자에서는 소자의 두께가 청색 또는 녹색 발광 소자에 비해 두껍기 때문에 고굴절률 재료를 사용하게 되면 소자의 제조효율성을 크게 향상시킬 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 전면 발광 구조의 소자에 적용될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 배면 발광 구조의 소자에도 적용이 가능하다.
- [0026] 구체적으로, 유기 전계 발광 소자의 발광층에서 발생된 빛이 외부로 추출될 때, 여러 층간 계면을 거치게 되고, 여러 층간 계면을 거친 빛은 층간 계면을 투과하지 못하고 반사되기도 한다. 이와 같이 빛은 투과와 반사를 거치며 외부로 추출된다. 또한, 각 층 사이의 계면에서 반사를 반복할 수 있고, 그 과정에서 많은 광이 공진되기도 한다. 이러한 공진 현상으로 인해 빛이 증폭되어 외부로 방출되는 광량이 증가하고, 유기 전계 발광 소자의 발광층에서 발생하는 광이 효과적으로 증폭되어 광효율이 향상될 수 있다.
- [0027] 두 전극 중 한 전극이 반사막으로 형성되고 다른 하나의 전극이 반투과막으로 형성된 경우에 두 전극 중 한 전극이 투과막으로 형성된 경우에 비해 공진현상이 크게 나타난다. 이러한 공진 현상은 재료의 광학적 특성과 광경로(optical path)를 조절하여 최적화될 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 계면을 통과할 때 빛의 굴절에 의한 광경로와 스필의 법칙(굴절률과 막 두께는 파장의 정수 배에 비례)을 고려하였을 때, 짙은 적색(deep red)을 표현하기 위해 동일한 발광 재료를 전제하였을 때 유기물층의 두께를 두껍게 하여 광경로를 증가시키거나, 높은 굴절률을 가진 재료를 구성할 수 있다.
- [0029] 그러나, 광경로를 증가시키기 위해 유기물층의 두께를 두껍게 형성하는 경우는 사용되는 재료의 양이나 공정상 사용되는 모든 소모품을 더 많이 사용하게 되어 비효율적이다.
- [0030] 이에, 본 발명에서는 높은 굴절률을 나타내는 재료를 이용해 얇은 두께로 공진 현상을 최적화하고, 그러면서도 목표하는 CIE 1931 색좌표에 도달할 수 있기 때문에, 공정 상의 장점을 지닌 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 또한, 높은 굴절률을 가진 재료를 이용해 동일한 두께에서 더 짙은 색을 얻을 수 있기 때문에 색좌표 측면의 소자 특성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0031] 이하에서는, 도 1을 이용하여 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조를 살펴본다.
- [0032] 본 발명의 일양태에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 아래에서부터 기판, 제1 전극, 중간층, 제2 전극 및 캡핑층이 순서대로 적층된 구조를 갖는다.
- [0033] 서로 대향하는 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 즉, 상기 제1 전극이 애노드이고 상기 제2 전극이 캐소드일 수 있고, 반대로 상기 제1 전극이 캐소드이고 상기 제2 전극이 애노드일 수 있다. 상기 제1 전극이 반사막으로 형성되고, 상기 제2 전극이 반투과막으로 형성될 수 있다(전면 발광 소자). 다만, 이에 한정되지 않고 상기 제1 전극이 반투과막으로 형성되고, 상기 제2 전극이 반사막으로 형성될 수 있다(배면 발광 소자).
- [0034] 본 발명에서 반사막은, 빛을 반사하는 기능만 있으면 충분하고, 광투과성을 구비한 것도 포함한다. 반사막은 반사율이 높은 은, 은 합금 등으로 이루어질 수 있으며, 본 발명의 기술분야에서 통상적으로 사용되는 반사막일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 반사막은 투과율이 약 50% 이하이고, 바람직하게는 약 30% 이하이고, 더욱 바람직하게는 약 10% 이하이다. 상기 상한치 이하의 투과율을 보여야 빛을 충분히 반사함으로써 반사막으로서의 기능을 효과적으로 할 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 반투과막은, 빛의 투과율이 약 10% 내지 약 60%, 바람직하게는 약 20% 내지 약 50%를 가진 막으로서 일부 빛을 반사함과 동시에 일부 빛을 투과시켜 광 추출이 가능하도록 기능하는 막이다.
- [0036] 상기 제1 전극 및 제2 전극 중 하나의 전극이 반사막으로 작용할 때, 다른 하나의 전극의 약 620 nm의 파장에서의 투과율은 약 10% 이상일 수 있고, 바람직하게는 약 10% 내지 약 60%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 약 20% 내지 약 50%일 수 있다. 상기 하한치 이상의 투과율을 보여야 광이 투과하여 효율적으로 추출될 수 있고, 상기 상한치 이하의 투과율을 보여야 반사에 의해 효과적인 공진 현상이 일어날 수 있다.
- [0037] 상기 제2 전극 상에 형성된 캡핑층(capping layer: CPL)은 제1 전극, 중간층 및 제2 전극을 보호하고, 중간층 내에서 생성된 빛이 외부로 효과적으로 추출될 수 있도록 하는 역할을 한다.

- [0038] 상기 제1 전극과 제2 전극 사이의 중간층은 하나 이상의 발광층 및 하나 이상의 정공 전달 대역을 포함할 수 있고, 이에 추가하여 하나 이상의 전자 전달 대역을 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 정공 전달 대역은 애노드와 발광층 사이에서 정공이 이동하는 영역으로, 정공 전달층, 정공 주입층, 전자 차단층, 정공 보조층 및 발광 보조층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층으로 구성될 수 있고, 필요에 따라 추가의 층을 포함할 수 있으며, 상기 각 층들은 하나 이상의 층으로 이루어질 수 있다. 상기 정공 전달 대역을 구성하는 층들 중 적어도 1층은 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다. 상기 하한치 이상의 굴절률을 보여야 층의 두께를 효과적으로 줄여 소자의 제조효율성을 높일 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 발광층은 정공 전달 대역과 전자 전달 대역 사이에서 전자와 정공이 만나서 빛을 내는 영역으로, 하나 또는 두 개 이상의 층으로 구성될 수 있고, 필요에 따라 재료가 혼합된 층을 포함할 수 있다. 상기 발광층을 구성하는 층들 중 적어도 1층은 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다. 상기 하한치 이상의 굴절률을 보여야 동일한 소자 두께에서 더 짙은 발광색을 구현할 수 있다.
- [0041] 도 2는 CIE 1931 다이어그램이다. 적색의 경우 CIE X 값이 클수록 RGB의 3개의 꼭지점을 연결한 삼각형의 면적이 커지며, 이는 디스플레이로서 색 표현 영역이 증가하는 장점을 보여주는 것이다.
- [0042] 상기 정공 전달층은 애노드(또는 정공 주입층)와 발광층 사이에 위치하고, 애노드에서 전달되어 온 정공을 원활하게 발광층으로 이동하게 하며, 캐소드에서 전달되어 온 전자를 차단하여 발광층에 머무르도록 하는 기능도 할 수 있다. 상기 정공 주입층은 애노드에서 정공 전달층 또는 전자 차단층으로의 정공 주입 장벽(또는 정공 주입 전압)을 낮추는 목적으로 사용될 수 있다. 상기 전자 차단층은 정공 전달층(또는 정공 주입층)과 발광층 사이에 위치하고, 발광층으로부터의 전자의 오버플로우를 차단하여 엑시톤을 발광층 내에 가두어 발광 누수를 방지할 수 있다. 상기 정공 보조층은 정공 전달층(또는 정공 주입층)과 발광층 사이에 위치하고, 정공의 전달 속도(또는 주입 속도)를 원활하게 하거나 블록킹하는 효과를 나타낼 수 있으며, 이에 따라 전하 밸런스(charge balance)를 조절할 수 있다. 상기 발광 보조층은 애노드와 발광층 사이에 위치하거나, 캐소드와 발광층 사이에 위치하는 층으로서, 발광 보조층이 상기 애노드와 발광층 사이에 위치할 경우, 정공의 주입 및/또는 전달을 원활하게 하거나 전자의 오버플로우를 차단하는 용도로 사용될 수 있고, 발광 보조층이 캐소드와 발광층 사이에 위치할 경우, 전자의 주입 및/또는 전달을 원활하게 하거나 정공의 오버플로우를 차단하는 용도로 사용될 수 있다. 또한, 유기 전계 발광 소자가 정공 전달층을 2 층 이상 포함할 경우, 추가로 포함되는 정공 전달층은 발광 보조층, 정공 보조층, 전자 차단층 등의 용도로 사용될 수 있다. 상기 발광 보조층, 상기 정공 보조층, 및/또는 상기 전자 차단층은 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및/또는 수명의 개선 효과를 가질 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일양태에 의하면, 상기 정공 전달 대역은 정공 전달층을 포함한다. 이 때 정공 전달층은 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 다른 일양태에 의하면, 상기 정공 전달 대역은 정공 전달층을 포함하고, 정공 주입층, 전자 차단층 및 정공 보조층 중 하나 이상의 층을 추가로 더 포함할 수 있다. 이 때 정공 전달층, 정공 주입층, 전자 차단층, 정공 보조층 및 발광 보조층 중 하나 이상의 층이 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 일양태에 의하면, 발광층은 하나 또는 두 개 이상의 층으로 구성될 수 있다. 이 때 하나 이상의 발광층이 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0046] 일정 색을 표현하기 위해, 즉 목표한 CIE 1931 색좌표를 구현하기 위해 상기 중간층의 두께에 변화를 줄 수 있다. 상기 정공 전달 대역의 두께가 두껍게 형성될수록 CIE 1931 색좌표는 짙은 적색으로 변화하게 된다. 또한, 정공 전달 대역에 사용된 재료의 특성에 따라 목표한 CIE 1931 색좌표를 구현하는데 각각 다른 두께의 특성을 보인다. 본 발명에서는 두께 증가를 억제하면서도 목표한 CIE 1931 색좌표를 효과적으로 구현하기 위하여 정공 전달 대역 중 적어도 1층이 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 두께의 증가 없이 짙은 적색을 표현하기 위하여 발광층 중 적어도 1층이 굴절률이 약 1.8 이상인 유기 전계 발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0047] 구체적으로, CIE 1931 표색계를 기준으로 x 좌표의 수치가 약 0.660 내지 약 0.750, 바람직하게는 약 0.660 내지 약 0.700의 빛을 발광하는 유기 전계 발광 소자에서 본 발명이 적용될 수 있다. 상기 수치 범위 내에 있어야 본 발명에서 바람직하게 목표하는 적색 광을 구현할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명에서는 정공 전달 대역의 상기 굴절률이 약 1.8 이상인 화합물의 분자량 기준 상대 분극률이 약

30 이상일 수 있다. 이와 동시에 또는 별개로, 본 발명에서는 정공 전달 대역의 상기 굴절률이 약 1.8 이상인 화합물이 분자 동역학 계산을 통하여 얻어진 밀도가 약 1.1 이상일 수 있다.

[0049] 빛의 굴절 현상은, 빛이 서로 다른 매질의 경계를 지날 때 굴절되는 현상으로서, 서로 다른 매질에서의 빛의 속도 차이에 의해서 유발된다. 그리고 진공에서의 속도 대 매질에서의 속도의 비를 굴절률이라고 정의한다. 빛이 매질에 들어가게 되면 매질을 이루고 있는 분자와 만나게 된다. 빛이 분자에 존재하는 전자를 진동시키게 되고 진동된 전자는 같은 진동수를 가지는 빛을 만들어낸다. 이러한 과정을 수없이 거치면서 매질에서 빛이 전파되고 물질의 분극률이 클수록 상호작용을 크게 하여 빛의 진행속도가 느려진다. 또한, 빛의 진행경로에 분자의 개수가 많을수록 상호작용 횟수가 늘어나 빛이 더 느려진다. 즉, 분극률과 밀도가 클수록 빛은 느려지고 굴절률은 커진다.

[0050] 본 발명에서는 분극률 및 물질의 밀도를 양자역학 계산 및 분자 동역학 계산을 통하여 구하고 굴절률과의 상관관계를 파악하였다.

[0051] 분자 내의 전자가 많을수록 또는 전자가 핵에서부터 멀어져 핵의 영향력이 약해질수록 분극률은 커진다. 따라서 분자량이 커질수록 분극률이 증가하는 경향을 보인다. 분극률이 분자량의 영향을 받기 때문에 서로 다른 분자량을 가질 때에는 분극률을 비교하는 데 어려움이 있다. 이에 상대적인 분극률(분자량 기준 상대 분극률)을 분자량을 x축, 분극률을 y축으로 하는 그래프에서 기울기가 1인 지점에서의 오프셋(off set) 값으로 정의하였다. 구체적으로, 분자량 기준 상대 분극률은 하기 수식 1에 의하여 계산할 수 있다.

[수식 1] 분자량 기준 상대 분극률 = 분극률(Bohr³) - 분자량 (g/mol)

[0053] 분자량 기준 상대 분극률이 30 이상인 화합물 및/또는 밀도가 1.1 이상인 물질은 굴절률이 1.8 이상을 보이는 것을 확인하였다. 즉, 분자량 기준 상대 분극률 및 밀도를 계산하여 분자량 기준 상대 분극률이 30 이상 또는 밀도가 1.1 이상, 바람직하게는 둘 다를 만족하는 재료를 정공 전달 대역에 사용해도 본 발명의 목적을 달성할 수 있다. 따라서, 1.8 이상의 고굴절률 재료를 사용하면 소자의 두께를 줄일 수 있으므로 재료의 절감 및 공정 생산성의 향상을 얻을 수 있거나 동일한 소자 두께에서 더 짙은 색 특성의 소자 특성 향상을 얻을 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 청색, 녹색, 적색 소자에 모두 적용 가능하나, 특히 바람직하게는 소자의 두께가 가장 두꺼운 적색 소자에서 최대의 효과를 얻을 수 있다.

[0054] 상기 발광층 중 적어도 1층은 1종 이상의 도판트 화합물 및 1종 이상의 호스트 화합물을 포함할 수 있다.

[0055] 상기 전자 전달 대역은 캐소드와 발광층 사이에서 전자가 이동하는 영역으로, 전자 전달층, 전자 버퍼층, 전자 주입층, 계면층(interlayer), 정공 차단층 및 발광 보조층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층으로 구성될 수 있고, 필요에 따라 추가의 층을 포함할 수 있으며, 상기 각 층들은 하나 이상의 층으로 이루어질 수 있다.

[0056] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각 층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막 법이나 잉크 젯 프린팅(ink jet printing), 노즐 프린팅(nozzle printing), 슬롯 코팅(slot coating), 스핀 코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중의 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0057] 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 각 층을 형성하는 재료가 용해 또는 분산될 수 있고, 성막성에 문제가 없는 것이라면 어느 것이어도 된다.

[0058] 또한, 본원 발명의 유기 전계 발광 소자를 이용하여 디스플레이 장치, 예를 들면, 스마트폰, 태블릿, 노트북, PC, TV 또는 차량용의 디스플레이 장치, 또는 조명 장치, 예를 들면, 옥외 또는 옥내용 조명 장치를 제조하는 것이 가능하다.

[0059] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조방법과 발광특성을 설명한다.

[0060] **실시예**

[0061] **[굴절률의 측정방법]**

[0062] 본 발명에서 유기 전계 발광 재료의 굴절률을 얻기 위하여, 진공 증착 장비 내의 셀에 굴절률을 측정하고자 하는 재료를 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 실

리온웨이퍼 기판 위에 30 nm 두께의 시편을 제작하였다.

[0063] 굴절률의 측정은 타원편광분석기(Ellipsometer)를 이용하였다. 구체적으로, 호리바(HORIBA)사의 UVSEL을 이용하여 350 nm ~ 800 nm의 파장에서의 굴절률을 입사각 60° 조건에서 620 nm 기준의 굴절률을 활용하였다.

[0064] 상기 측정된 굴절률과 물질의 분자 구조를 통한 양자역학 계산 및 분자 동역학 계산의 결과를 비교하였다.

[0065] **[분극률의 계산방법]**

[0066] 분극률의 모든 계산은 가우시안 09 (Gaussian 09) 프로그램 내의 밀도 범함수 이론(Density Functional Theory)을 이용하였다. 먼저, B3LYP/6-31g* 수준에서 구조를 최적화한 다음 620 nm에서의 주파수 종속 분극률을 계산하였다. 분극률은 단위 전기장 당 쌍극자 모멘트의 변화량으로 표현되며, 2차 랭크 텐서의 형태로 표현이 된다. 분극률의 3X3 행렬에서 대각 부분의 평균인 등방 분극률을 취하였다.

[0067] **[밀도의 계산방법]**

[0068] 유기 전계 발광 소자는 기본적으로 박막이 무정형 상태이기 때문에, 무정형 상태를 시뮬레이션하기 위하여 100 개의 동일한 분자를 밀도 0.1 g/mL인 상태로 무정형 셀을 생성한 뒤, 정압 및 정온 상태에서 분자 동역학 계산을 실시하였다. 시스템의 밀도가 더 이상 변하지 않는 상태까지 시뮬레이션을 진행하였다.

[0069] 밀도에 관한 모든 계산은 바이오비아(BIOVIA)사의 머티리얼 스튜디오(Material Studio) 프로그램을 사용하였다.

[0070] 밀도의 계산은, 우선 비정질 셀(Amorphous cell) 모듈을 사용하여 100개의 분자를 밀도 0.1 g/mL 인 상태로 비정질 셀을 생성한 다음 포사이트(Forcite) 모듈을 이용하여 밀도가 더 이상 변하지 않는 상태까지 분자동역학 계산을 진행하여 수행하였다.

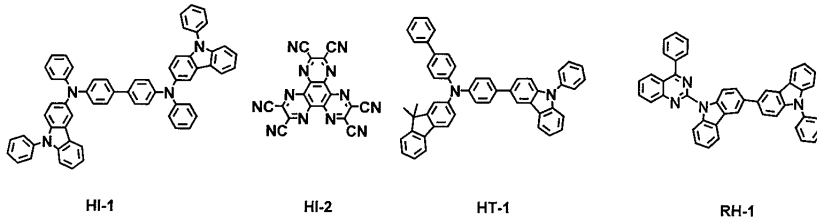
[0071] **[실시예 1 내지 4] 본 발명에 따른 고굴절률 재료를 정공 전달 대역 중 적어도 하나의 층에 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조**

[0072] 본 발명에 따른 적색 발광 OLED 소자를 제조하였다. 우선, 제1 전극이 반사막으로 형성된 전면 발광 소자의 ITO/Ag/ITO 글래스 기판을 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 상기 글래스 기판을 장착한 후, 진공 증착 장비 내의 셀에 화합물 HI-1을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 상기 글래스 기판 위에 65 nm 두께의 제1 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HI-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 주입층 위에 5 nm 두께의 제2 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-1을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공 주입층 위에 65 nm 두께의 제1 정공 전달층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기 [표 1]의 화합물을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 전달층 위에 하기 [표 1]에 해당하는 두께의 제2 정공 전달층을 증착하였다. 정공 주입층, 정공 전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 발광층의 호스트로서 화합물 RH-1 또는 RH-2를 넣고, 또 다른 셀에는 발광층의 도판트로서 화합물 RD-1을 넣은 후, 두 물질을 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 2 중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 제2 정공 전달층 위에 40 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 또 다른 셀 두 군데에 화합물 ET-1과 화합물 EI-1을 1:1의 속도로 증발시켜 상기 발광층 위에 35 nm 두께의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서, 전자 주입층으로 화합물 EI-1을 상기 전자 전달층 위에 2 nm의 두께로 증착한 후, 제2 전극으로서 Mg (마그네슘)과 Ag (은)을 18:1의 속도로 16 nm의 두께로 증착하였다. 그 이후에 캡핑층으로 화합물 HI-1을 63 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다.

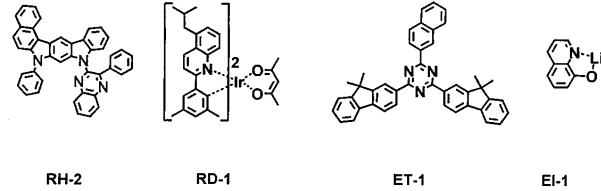
[0073] **[비교예 1 내지 3] 종래의 저굴절률 재료를 정공 전달 대역 중 적어도 하나의 층에 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조**

[0074] 제2 정공 전달 재료로서 하기 [표 1]의 화합물을 사용한 것 외에는 실시예 1 내지 4와 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

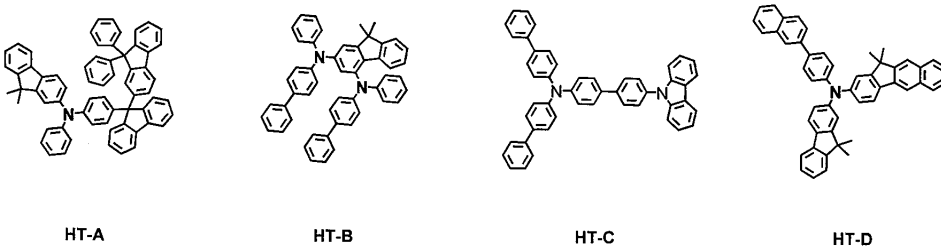
[0075] 이상과 같이 제조된 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 3,700 nits 휘도 기준의 구동전압, 발광효율, 및 포토리서치(PHOTO RESEARCH)사의 휘도계(PR-655)을 이용해 전압을 인가하여 측정된 CIE 1931 표색계의 X 및 Y 값의 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다.



[0076]



[0077]



[0078]

[0079] [표 1]

항목	제2 정공 전달재료	제2 정공전달재료 특성			제2 정공전달층두께 [nm]	발광층 (호스트: 도판트)	구동전압 [V]	발광효율 [Cd/A]	CIE 1931표색계	
		굴절률	분자량 기준 상대분극률	밀도					CIEx	CIEy
실시예 1	HT-C	1.83	68.37	1.117	75	RH-1:RD-1	5.2	41.0	0.669	0.331
실시예 2	HT-D	1.86	116.07	1.103	75	RH-1:RD-1	4.1	43.0	0.670	0.329
실시예 3	HT-C	1.83	68.37	1.117	75	RH-2:RD-1	4.4	43.0	0.667	0.333
실시예 4	HT-D	1.86	116.07	1.103	73	RH-2:RD-1	3.5	42.6	0.668	0.332
비교예 1	HT-A	1.74	-61.54	1.102	91	RH-1:RD-1	5.1	43.0	0.669	0.332
비교예 2	HT-A	1.74	-61.54	1.102	87	RH-2:RD-1	4.3	45.3	0.659	0.340
비교예 3	HT-B	1.77	3.93	1.111	83	RH-2:RD-1	3.8	41.4	0.670	0.329

[0080]

상기 표 1로부터, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자가 종래의 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자에 비해 적은 두께로 x 좌표의 수치가 0.670에 근접하는 색을 발광하는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있었다. 이러한 차이로써 양산 규모의 대규모 공정에서 제조효율성을 현저하게 개선할 수 있다.

[0082]

[실시예 5 및 6] 본 발명에 따른 고굴절률 재료를 발광층 중 적어도 하나의 층에 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조

[0083]

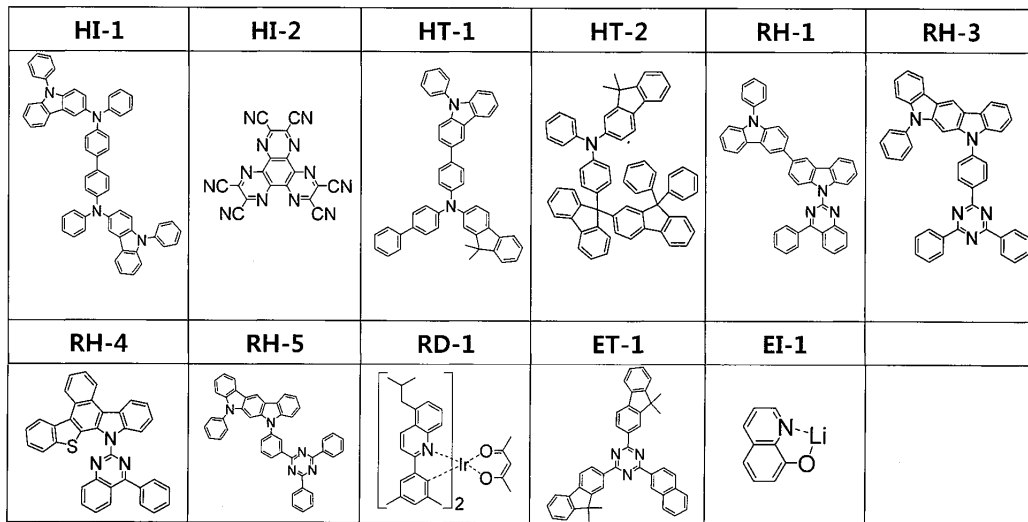
본 발명에 따른 적색 발광 OLED 소자를 제조하였다. 우선, 제1 전극이 반사막으로 형성된 전면 발광 소자의 ITO/Ag/ITO 글래스 기판을 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 상기 글래스 기판을 장착한 후, 진공 증착 장비 내의 셀에 화합물 HI-1을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 상기 글래스 기판 위에 65 nm 두께의 제1 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HI-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 주입층 위에 5 nm 두께의 제2 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-1을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공 주입층 위에 65 nm 두께의 제1 정공 전달층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 전달층 위에 95 nm 두께의 제2 정공 전달층을 증착하였다. 정공 주입층, 정공 전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 발광층의 호스트로서 화합물 RH-1 또는 RH-3을 넣고, 또 다른 셀에는 발광층의 도판트로서 화합물 RD-1을 넣은 후, 두 물질을 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 3

증량%의 양으로 도핑함으로써 상기 제2 정공 전달층 위에 40 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 또 다른 셀 두 군데에 화합물 ET-1과 화합물 EI-1을 1:1의 속도로 증발시켜 상기 발광층 위에 35 nm 두께의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서, 전자 주입층으로 화합물 EI-1 를 상기 전자 전달층 위에 2 nm의 두께로 증착한 후, 제2 전극으로서 Mg (마그네슘)과 Ag (은)를 9:1의 속도로 17 nm의 두께로 증착하였다. 그 이후에 캡핑층으로 화합물 HT-1을 83 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다.

[0084] [비교예 4 및 5] 종래의 저굴절률 재료를 발광층 중 적어도 하나의 층에 포함하는 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조

[0085] 발광층의 호스트 재료로서 화합물 RH-4 또는 RH-5를 사용한 것 외에는 실시예 5 및 6과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

[0086] 이상과 같이 제조된 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 5,000 nits 휘도 기준의 구동전압, 발광효율, 및 포토리서치(PHOTO RESEARCH) 사의 휘도계(PR-655)을 이용해 전압을 인가하여 측정된 CIE 1931 표색계의 X 및 Y 값의 결과와 EL 메인 피크를 하기 [표 2]에 나타내었다.



[0087]

[0088] [표 2]

항목	호스트 재료	굴절률 (@620nm)	EL Peak (nm)	CIE 1931표색계	
				CIE X	CIE Y
실시예 5	RH-1	1.92	616	0.667	0.333
실시예 6	RH-3	1.85	616	0.666	0.334
비교예 4	RH-4	1.75	608	0.655	0.344
비교예 5	RH-5	1.77	612	0.658	0.342

[0089]

[0090] 상기 표 2로부터 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자가 종래의 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자에 비해 동일한 소자 두께 및 구조에서 CIE X 좌표의 수치가 0.670에 근접하는, 즉 더 짙은 색을 발광하였다. 이러한 차이는 디스플레이로서 표현할 수 있는 색 영역이 크게 증가하는 장점을 보여주는 것이다.

[0091] 이러한 장점은 하기 표 3에 의하여 더욱 구체적으로 나타난다.

[0092] [표 3]

구분	청색 좌표	녹색 좌표	적색 좌표	사각형 (S) 면적	T1 면적	T2 면적	T3 면적	삼각형 면적 (S-T1-T2-T3)	NTSC 대비 비율
NTSC 기준	0.140, 0.080	0.210, 0.710	0.670, 0.330	333900	24570	87400	66250	155680	100%
실시예 5	0.140, 0.080	0.210, 0.710	0.667, 0.333	332010	24570	86144.5	66665.5	154630	99.33%
실시예 6	0.140, 0.080	0.210, 0.710	0.666, 0.334	331380	24570	85728	66802	154280	99.10%
비교예 4	0.140, 0.080	0.210, 0.710	0.655, 0.344	324450	24570	81435	67980	150465	96.65%
비교예 5	0.140, 0.080	0.210, 0.710	0.658, 0.342	326340	24570	82432	67858	151480	97.30%

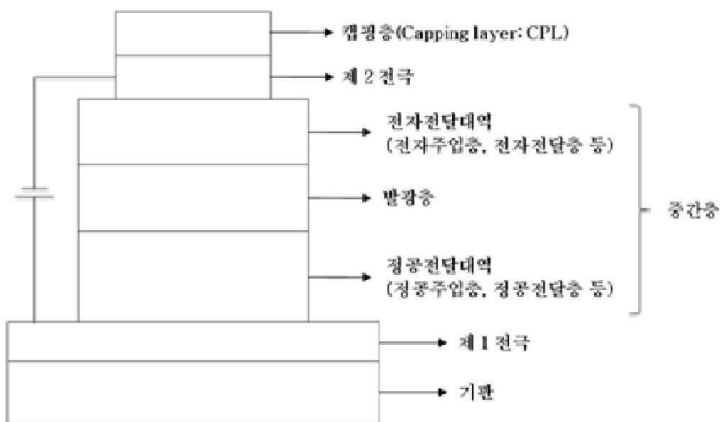
[0093]

[0094] 상기 표 3은 도 2의 CIE 1931 다이어그램을 바탕으로 각 항목이 작성된 것으로, T1 내지 T3은 도 2에서의 T1 내지 T3을 의미한다.

[0095] 표 3으로부터 굴절률이 높은 화합물을 사용한 실시예 5 및 6의 소자의 색좌표 특성이 굴절률이 비교적 낮은 화합물을 사용한 비교예 4 및 5의 소자의 색좌표 특성과 비교하여 표현 가능한 범위가 넓을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

