

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 5월 20일 (20.05.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/056070 A2

- (51) 국제특허분류:
H05B 33/20 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006700
- (22) 국제출원일: 2009년 11월 13일 (13.11.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0112886 2008년 11월 13일 (13.11.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 장준기 (JANG, Jun-Gi) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 101 동 708 호, 305-728 Daejeon Metropolitan City (KR). 전상영 (JEON, Sang-Young) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 신동아파밀리에 507 동 401 호, 305-745 Daejeon Metropolitan City (KR). 김성소 (KIM, Seong-So) [KR/KR]; 경기도 파주시 조리읍 동문그린씨티아파트 511 동 902 호, 413-738 Gyeonggi-do (KR). 김창환 (KIM, Chang-Hwan) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전

민동 엑스포아파트 402 동 204 호, 305-762 Daejeon Metropolitan City (KR).

- (74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 서울특별시 강남구 도곡동 412-1 한양빌딩, 135-854 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LOW VOLTAGE-DRIVEN ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 저전압 구동 유기발광소자 및 이의 제조 방법

[Fig. 1]

1
2
3
4
5
6
7

(57) Abstract: The present invention provides an organic electroluminescence device comprising a first electrode, a second electrode, and an organic material layer constituted by two or more layers containing a light-emitting layer interposed between the two electrodes, wherein said organic material layer includes a first hole injection or transporting layer containing a material with an LUMO energy level of -4eV or less, and a second hole injection or transporting layer which contacts the first hole injection or transporting layer, and which contains a material with an HOMO energy level of -4eV or less and a material with an LUMO energy level of -4eV or less. The present invention also provides a method for manufacturing said organic electroluminescence device.

(57) 요약서: 본 발명은 제 1 전극, 제 2 전극, 및 이들 2 개의 전극 사이에 배치된 발광층을 포함하는 2 층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제 1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제 1 정공 주입 또는 수송층에 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제 2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것인 유기발광소자 및 이의 제조방법을 제공한다.

WO 2010/056070 A2

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, **공개:**
SN, TD, TG).

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

저전압 구동 유기발광소자 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 저전압 구동 유기발광소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2008년 11월 13일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2008-0112886호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [3] 유기발광소자는 가해진 전압에 의해서 전류를 통하여 빛을 내는 전기소자이다. Tang. 등은 논문[Applied Physics Letters 51, p. 913, 1987]에서 좋은 특성의 유기발광소자를 보고하였다. 또한, 상기 논문에 개시된 유기발광소자의 구조를 이용하면서 고분자 물질을 이용한 유기발광소자도 개발된 바 있다.
- [4] 상기와 같은 선행 기술의 핵심은 유기발광소자가 빛을 내기 위한 과정, 즉 전하 주입, 전하 수송, 광 여기자 형성 및 빛의 발생들을 각각 다른 유기물층을 이용하여 역할 분담을 시키는 것이다. 그리하여, 최근에는 도 1에 개시되어 있는 바와 같이 양극(7), 정공주입층(6), 정공수송층(5), 발광층(4), 전자수송층(3), 전자주입층(2) 및 음극(1)을 포함하는 유기발광소자 또는 그 이상의 층으로 세분화된 구조의 유기발광소자가 사용되고 있다.
- [5] 상기 유기발광소자의 구조 중 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층에 대하여는 기존의 유기물의 도전율(mobility)을 향상시키기 위하여 여러 가지 다른 물질을 도핑하는 연구들이 이루어지고 있다{일본 특허공개 제2000-196140호, 논문 [Applied Physics Letters, 73, p. 729-731, 1998], 논문 [Applied Physics Letters, 72, pp. 2147-2149, 1998] 미국 특허 제5,093,698호, 국제 특허 공개 WO01/67825}.
- [6] 상기 문헌들은 도핑에 의하여 단순히 전하수송층 또는 전하주입층의 도전율을 증가시켜서 좋은 효율을 가지는 소자를 구현하고 있다. 예컨대, 국제 특허 공개 WO01/67825에는 정공수송층에 분자량이 200g/mol 이상으로 높은 억셉터형의 안정한 유기 분자 재료로 P-도핑하면(낮은 도핑 농도 1:110~10000) 그렇지 않은 것 보다 정공 도전율이 증가한다고 기재되어 있다. 이와 유사하게 전자수송층에는 분자 질량이 높은 도너형의 안정한 분자로 n-도핑하면 상기와 비슷한 효과를 얻을 수 있다고 기재되어 있다.
- [7]
- [8] 한편, 현재 유기발광소자에서 전자수송층으로부터 전자가 발광층으로 들어오는 정도가 정공수송층에서 정공이 발광층으로 들어오는 정도 보다 작기 때문에, 정공수송층의 도전율을 감소시켜서 소자의 효율을 크게 한 경우가 있다[Applied Physics letters, 86, 203507, 2005].

- [9] 위의 문헌에는 큰 에너지 밴드 갭을 가지는 정공수송층[N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(NPB), HOMO: -5.5eV, LUMO: -2.4eV]에 작은 에너지 밴드갭을 가지는 정공 주입 층[copper phthalocyanine (CuPC), HOMO: -5.1eV, LUMO: -3eV]을 도핑한 예가 기재되어 있다. 이와 같은 소자에서의 효율 증가는 CuPC의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 레벨을 이용하여 정공을 트랩(trapping)하여 발광층에 들어 오는 정공과 전자의 비율을 맞추어서 효율을 증가시킨 결과이다.
- [10] 또 다른 한편으로는 특허(KR 10-0823443)에서는 정공주입 및/또는 수송층을 본래 정공 주입 및/또는 수송 물질로 사용되는 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 함께 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 이용하여 형성하는 경우에 고효율의 유기발광소자를 얻을 수 있다는 사실을 밝혀내었다. 하지만 위의 기술에서는 유기물층의 두께가 두꺼운 경우 저 전압 구동을 달성하기 어려운 문제가 있다.
- [11] 유기발광소자의 구동전압을 낮춤으로써 파생되는 효과는 단순히 에너지 효율을 높이는 것뿐만 아니라 유기발광소자의 실제적 응용에 있어서 꼭 필요한 광학적 공명구조를 형성하는데 없어서는 안 되는 사항으로 알려져 있다. 알려진 광학적 공명구조의 형성은 (ㄱ) 내부 공명구조의 응용 [ref(Journal of applied physics v97 093102)], (ㄴ) MIM 공명구조의 응용[ref(Journal of applied physics v97 103112)], (ㄷ) 외부 공명구조의 응용[ref(Journal of applied physics v93 p19), (Journal of applied physics v86 p2407), (Journal of applied physics v80 p6954)]으로 분류할 수 있다. 이 중에서 (ㄱ)과 (ㄴ)의 경우, 본 발명은 유기발광소자의 구동전압을 낮추는 기술을 제공함으로써 전체적인 유기발광소자의 에너지 효율을 높이고 실제적응용에 필요한 광학적 공명구조를 형성하는데 있어서 발생하는 전압에 관련된 제한을 부분적으로 해소하는데 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명자들은 유기발광소자에서 정공 주입 또는 수송 유기물층으로서 본래 정공 주입 및/또는 수송 물질로 사용되는 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 함께 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 유기물층을 이용함과 동시에, 상기 유기물층에 접하는 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층을 이용함으로써 저전압 구동의 유기발광소자를 얻을 수 있다는 사실을 밝혀내었다. 이에 본 발명은 저전압 구동 가능한 유기발광소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

- [13] 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 이들 2개의 전극 사이에 배치된 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입

또는 수송층 및 상기 제1 정공 주입 또는 수송층에 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것인 유기발광소자를 제공한다.

[14] 또한, 본 발명은 제1 전극을 준비하는 단계, 제1 전극 상에 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층을 형성하는 단계, 및 상기 유기물층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 단계 및 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 상기 제1 정공 주입 또는 수송층과 접하도록 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법을 제공한다.

[15] 본 발명은 또한 제1 전극, 제2 전극, 및 이들 2개의 전극 사이에 배치된 적어도 2 이상의 발광유닛을 포함하는 스택형(stacked) 유기발광소자로서, 상기 발광유닛은 발광층, LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제1 정공 주입 또는 수송층에 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것인 스택형 유기발광소자를 제공한다.

유리한 효과

[16] 본 발명에서는 유기발광소자의 정공 주입 또는 수송층으로 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 상에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층이 구비된 구조를 이용함으로써 저 전압구동의 유기발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 유기발광소자의 구조를 예시한 단면도이다.

[18] * 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명*

[19] 음극(1) 전자주입층(2)

[20] 전자수송층(3) 발광층(4)

[21] 정공수송층(5) 정공주입층(6)

[22] 양극(7)

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하에서 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[24] 본 발명은 유기물층으로서 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제1 정공 주입 또는 수송층과 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 함께 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[25] 일반적으로 유기발광 소자는 고효율 특성을 얻기 위하여 여러 기능성 층,

예컨대 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층, 전자 수송층 또는 음극 등으로 이루어진 구성을 하고 있다. 또한, 보통의 경우 구동전압은 상기 각층간의 계면에서의 정공 또는 전자의 주입 특성 또는 계면에서 정공과 전자가 생겨나는 정도와 각 층에서의 정공 또는 전자의 이동속도(Carrier Mobility)에 의존 한다. 특히, 각 층간의 계면에서의 정공 또는 전자의 주입 특성 또는 계면에서 정공과 전자가 생겨나는 정도는 유기발광 소자에서는 매우 중요한 역할을 하게 된다.

- [26] 예를 들어, 양극과 발광층 사이를 고려하면 양극과 정공 주입층 그리고 정공 주입층과 정공 수송층의 계면은 구동전압 특성에 있어서 매우 중요하다. 만약 각 계면간에 정공 주입이 원활 하게 일어나지 않을 경우, 이는 구동 전압 상승으로 이어지며, 특히 정공 주입층 또는 정공 수송층의 두께가 늘어 날수록 구동 전압의 상승이 심해질 수 있다.
- [27] 또한, 정공 또는 전자 주입 특성은 계면에 걸리는 전기(Electric Field)가 클수록 좋아지게 되는데, 정공 주입층 또는 정공 수송층의 두께나 늘어 날수록 전계가 작아지므로 구동 전압이 상승하게 된다.
- [28] 이러한 특성으로 볼 때, HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 함께 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층 만을 사용할 경우 광학적인 공명 구조를 형성하여 고효율의 유기발광소자를 얻을 수 있으나, 이는 각 계면에서의 정공 또는 전자 주입이 원활하지 않거나 두께 증가으로 인하여 구동전압이 상승할 수 있다.
- [29] 따라서, 본 발명은 전극과 발광층 사이에 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 구비함으로써, 전극과 정공 주입 또는 수송층 계면에서의 정공 주입 특성을 향상시켜 정공 주입 및 수송 층의 두께 증가에 따른 구동 전압의 상승에 관계없이 저 전압에서도 효율이 우수한 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [30] 또한, 본 발명은 전극과 발광층 사이에 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하고, 상기 제2 정공 주입 또는 수송층과 발광층 사이에 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 정공 수송층 또는 전자 차단층으로 사용할 경우 각 층의 계면에서의 정공 주입 특성이 더욱 우수하여, 전극과 발광층 사이에서의 구동전압을 상승시킬 수 있는 여지를 최대한으로 억제하는 효과를 가져올 수 있다.
- [31] 본 발명에 있어서, HOMO 에너지 레벨(또는 IP(ionization potential)) 및 LUMO(또는 EA(Electron Affinity)) 에너지 레벨은 유기 또는 무기 물질이 필름형태로 측정되었을 때 당 기술분야에 알려진 장치 또는 계산 방법에 의하여

얻을 수 있다. 예컨대, HOMO 에너지 레벨은 UPS(ultra-violet photoemission spectroscopy) 또는 Riken Keiki(일본)사의 AC-2 또는 AC-3 장비를 이용하여 측정할 수 있다. 또한, LUMO 에너지 레벨은 IPES(inverse photoemission spectroscopy)를 이용하여 측정하거나, HOMO 에너지 레벨을 측정한 후 이 값에서 광학 밴드 갭을 빼서 계산할 수 있다.

- [32] 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 함께 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층에 있어서, 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 종래에 정공 주입 또는 수송 물질로 사용되는 것이면 제한되지 않고 사용할 수 있다. 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 HOMO 에너지 레벨이 -9 eV 이상인 것이 바람직하다.
- [33] 상기 정공 주입 또는 수송 물질로는 아민기, 카바졸기 및 티오펜기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 작용기를 갖는 유기물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 질소원자를 1개 이상 포함하는 아릴아민 화합물이 바람직하고, 구체적인 예로는 트리(터페닐-4-일)아민(p-TTA)(-5.6 eV), N, N'-비스-(1-나프틸)-N, N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPB)(-5.5 eV), N, N'-디페닐-N, N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)(-5.2 eV), m-트리스(디페닐아미노)트리페닐아민(m-TDATA)(-5.1 eV) 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [34] 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 함께 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층에 있어서, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 LUMO 에너지 레벨을 통하여 유기발광소자의 정공 주입 또는 수송층의 도전율을 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층과 접하는 제2 정공 주입 또는 수송층의 도전율을 증가시키는 역할을 한다. 이에 의하여 소자의 저전압 구동을 향상시킬 수 있다.
- [35] 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층은 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질 및 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층과 접하여 구비된다.
- [36] 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 제2 정공 주입 또는 수송층에 있어서, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하이지만 하면 그 종류에 특별히 한정되지 않는다. 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 LUMO 에너지 레벨이 -5 eV 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질은 LUMO 에너지 레벨이 -9 eV 이상인 것이 바람직하다. 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질의 구체적인 예로는

2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4TCNQ), 불소 치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PTCDA), 시아노 치환된 PTCDA, 나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소 치환된 NTCDA, 시아노 치환된 NTCDA, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌(HAT) 등이 있으나, 이들 예에만 한정되는 것은 아니다. 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 제2 정공 주입 또는 수송층에 각각 포함되는 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은 동일한 종류가 사용될 수도 있고, 상이한 종류가 사용될 수도 있다.

- [37] 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 이에 접하는 제2 정공 주입 또는 수송층은 제1 전극과 발광층 사이에 배치될 수 있다. 이때, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층이 상기 제1 전극측에 배치되고, 상기 제2 정공 주입 또는 수송층이 상기 발광층측에 배치되는 것이 바람직하나, 그 반대 방향으로 배치될 수도 있다.
- [38] 상기 제1 전극과 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제2 정공 주입 또는 수송층의 적층구조 사이에는 추가의 유기물층, 예컨대 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 1층 이상의 층 또는 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 1층 이상의 층을 포함할 수 있다. 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은 종래에 정공 주입 또는 수송 물질로 사용되는 것이면 제한되지 않고 사용할 수 있다. 또한, 기존의 여러 가지 방법에 의하여 제1 전극으로부터 유기물층으로 전하를 원활하게 주입 또는 수송시킬 수 있는 모든 구조[국제 특허 공개 WO01/67825] [Applied Physics letters, 86, 203507, 2005]를 포함할 수 있다. 또한, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제2 정공 주입 또는 수송층의 적층구조와 상기 발광층 사이에도 추가의 유기물층이 구비될 수 있다.
- [39] 본 발명에 따른 유기발광소자의 제2 정공 주입 또는 수송층에 있어서, 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질의 비는 특별히 한정되지 않으며, 각각의 물질이 단독으로 쓰이는 경우에 비하여 구동전압이 감소하는 때의 비율로 사용할 수 있다. 이와 같은 혼합 비율은 혼합되는 물질의 종류, 소자의 제작 또는 구동 조건 등에 따라 당업자에 의하여 선택될 수 있다.
- [40] 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제2 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 방법으로는 특별히 제한되지 않고 당 기술 분야에 알려져 있는 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 상기 물질들을 용액 공정으로 코팅하거나, 상기 물질들을 증착하는 방법 등에 의하여 형성할 수 있다. 코팅방법으로는 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [41] 본 발명에 따른 유기발광소자에서 상기 제1 정공 주입 또는 수송층의 두께는 $0.1\sim 100\text{nm}$ 가 바람직하며, 상기 제2 정공 주입 또는 수송층의 두께는 $1\sim 1000\text{nm}$ 가 바람직하다.
- [42] 본 발명에 따른 유기발광소자는 전술한 제1 정공 주입 또는 수송층과 제2 정공

주입 또는 수송층의 적층구조를 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 구조를 가질 수 있다.

- [43] 본 발명에 따른 유기발광소자에 있어서, 상기 제1 또는 제2 정공 주입 또는 수송층은 무기물을 추가로 포함할 수 있다. 무기물로는 금속 또는 금속 산화물인 것이 바람직하다. 무기물의 일함수는 6 eV 이하, 바람직하게는 2.5 eV 이상 6eV 이하인 것이 좋다. 일함수가 6eV 이하인 무기물의 구체적인 예로는 Au(5.1eV), Pt(5.6eV), Al(4.2eV), Ag(4.2eV), Li(2.9eV) 등이 있다.
- [44] 본 발명에 따른 유기발광소자는 제1 전극, 제2 전극 및 이들 2개의 전극 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로서, 상기 유기물층은 발광층 이외에 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층만을 포함할 수도 있고, 이외에 추가의 유기물층, 예컨대 전자수송층, 전자주입층, 정공 또는 전자 차단층 및 버퍼층 중에서 선택되는 1 이상의 층을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 제1 전극이 정공주입전극이고 제2 전극이 전자주입전극일 수도 있고, 그 반대일 수도 있다.
- [45] 예컨대, 본 발명의 유기발광소자는 기판, 정공주입전극, 제1 정공주입 또는 수송층, 제2 정공 주입 또는 수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 구조일 수 있다. 이와 같은 구조의 유기발광소자를 통상 정방향 구조의 유기발광소자라고 하는데, 본 발명은 이에 한정되지 않고 역방향 구조의 유기발광소자도 포함한다. 즉, 본 발명의 유기 발광 소자는 기판, 전자주입전극, 전자수송층, 발광층, 정공주입 및/또는 수송층 및 정공주입전극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수도 있다.
- [46] 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조방법은 제1 전극을 준비하는 단계, 제1 전극 상에 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층을 형성하는 단계, 및 상기 유기물층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 단계 및 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 상기 제1 정공 주입 또는 수송층과 접하도록 형성하는 단계를 포함한다.
- [47] 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조방법은 전술한 제1 정공 주입 또는 수송층과 제2 정공 주입 또는 수송층을 접하게 형성하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 방법 및 재료를 이용하여 제조될 수 있다.
- [48] 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering) 이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수

있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 전술한 바와 같이 역방향 구조의 유기발광소자를 제작하기 위하여 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 제작할 수도 있다.

- [49] 본 발명에 따른 유기발광소자 중 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [50] 본 발명에 따른 유기발광소자의 전극 중 정공주입 전극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 정공주입 전극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [51] 본 발명에 따른 유기발광소자의 전극 중 전자주입 전극 물질로는 통상 유기물층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [52] 상기 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물 (Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌; 인광 호스트 CBP[[4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl]; 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [53] 또한, 상기 발광 물질은 형광 또는 인광특성을 향상시키기 위해 인광 도판트 또는 형광 도판트를 추가로 포함할 수 있다. 상기 인광 도판트의 구체적인 예로는 ir(ppy)₃[fac tris(2-phenylpyridine) iridium] 또는 F2Irp[iridium(III)bis(4,6,-di-fluorophenyl-pyridinato-N,C2) picolinate] 등이 있다. 형광 도판트로는 당기술분야에 알려진 것들을 사용할 수 있다.
- [54] 상기 전자수송 물질로는 전자주입 전극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이

적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

- [55] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 이들 2개의 전극 사이에 배치된 적어도 2 이상의 발광유닛을 포함하는 스택형(stacked) 유기발광소자로서, 상기 발광유닛은 발광층, LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제1 정공 주입 또는 수송층에 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것인 스택형 유기발광소자를 제공한다. 상기 발광유닛들 사이에는 중간도전층 또는 전하발생층이 구비될 수 있다. 상기 중간도전층 또는 전하발생층은 단일층일 수도 있고, 2층 이상의 적층 구조일 수도 있으며, 당기술분야에 알려져 있는 재료 및 구조를 가질 수 있다.

- [56] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 이들에 의하여 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

- [57] 실시예

- [58] 실시예 1

- [59] 유기 기판 위에 정공주입 전극으로 투명전극(Indium Tin Oxide)을 100nm의 두께로 증착하고, 산소 플라즈마 처리를 30mtorr 압력에서 80w로 30sec동안 수행하였다. 그 위에 진공 상태에서 열을 가하여

헥사아자트리페닐렌헥사카본니트릴(LUMO: 약 -5.5~-6eV)[cp10]을 1nm의 두께로 증착하여 제1 정공 주입 또는 수송층을 형성하였다. 그 위에 제2 정공주입 또는 수송층으로

N,N'-비스-(1-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPB)[cp3](HOMO:약 -5.5eV)와 [cp10]을 다음 표와 같이 도핑농도를 부피 비율로 1:0 내지 0:1로 조절하여 40nm의 두께로 증착하였다. 그 위에 정공수송 및 전자차단층으로 NPB를 30nm의 두께로 증착하고, 그 위에 발광층으로 [cp1]과 [cp2]를 20nm의 두께로 증착하였다. 이어서, 그 위에 전자수송 및 주입층으로

tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(Alq₃)을 20nm의 두께로 증착하고, 그 위에 전자 주입층으로 LiF를 1nm의 두께로 증착하고, 그 위에 전자주입전극으로 알루미늄(Al)을 150nm의 두께로 증착하여 유기발광소자를 제작하였다.

- [60] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 1과 같다.

- [61] 표 1

부피비율(cp3:cp10)	구동 전압(v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	7.69	0
19:1	7.72	-0.4
9:1	7.42	-3.5
4:1	6.35	-17.4
3:2	5.68	-26.1
2:3	5.75	-25.2
1:4	5.88	-23.5
0:1	6.12	-20.4

- [62] (cp3:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp3:cp10=1:0)구조 구동전압 = B
- [63] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100
- [64] 상기 표에서 본 발명에 따른 유기발광소자는 전압 구동에 효과가 있음을 알 수 있으며 최적화된 구동전압은 체적비율 50:50 정도임을 알 수 있다.
- [65] 실시예 2
- [66] 상기 실시예 1에서, 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3]과 [cp10]의 도핑농도를 부피 비율로 1:1로 조절하여 각각 30 내지 150nm의 두께로 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.
- [67] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 2와 같다.
- [68] 표 2

[cp3]:[cp10]두께(nm)	전압(v)	dV/dL (10 ⁻³ V/nm)	구동 전압 변동률(%)
30	5.55	N/A	0
60	5.57	0.7	0.36
90	5.62	1.7	1.26
120	5.69	2.3	2.52
150	5.75	2.0	3.6

- [69] (cp3:cp10=xx nm)구조 구동전압 = A , (cp3:cp10=30nm)구조 구동전압 = B
- [70] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100
- [71] 상기 dV/dL은 구성된 유기물층의 단위두께당 구동전압의 1차 근사로 해석할 수 있으며, 본 발명이 주장하는 주된 성능지표이다. 특히 하기 비교예 2, 비교예 3, 비교예 4과 같이 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3]을 단독으로 사용했을 때 보다 약 15배 정도 적은 구동전압이 인가되는 것을 알 수 있다.
- [72] 실시예 3

[73] 상기 실시예 1에서, 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp4](HOMO:-5.33eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0 내지 1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[74] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 3과 같다.

[75] 표 3

[cp4]:[cp10]부피비율	전압 (v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	6.72	0
4:1	6.31	-6.1
5:5	5.2	-22.6
1:4	5.84	-14.4

[76] (cp4:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp4:cp10=1:0)구조 구동전압 = B

[77] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[78] 실시예 4

[79] 상기 실시예 1에서, 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp5](HOMO:-5.3eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0 내지 1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[80] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 4와 같다.

[81] 표 4

[cp5]:[cp10]부피비율	전압 (v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	7.52	0
4:1	7.01	-6.78
5:5	6.4	-14.9
1:4	6.55	-12.9

[82] (cp5:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp5:cp10=1:0)구조 구동전압 = B

[83] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[84] 실시예 5

[85] 상기 실시예 1에서, 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp6](HOMO:-5.2eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0 내지 1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[86] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 5와 같다.

[87] 표 5

[cp6]:[cp10]부피비율	전압 (v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	7.62	0
4:1	6.43	-15.6
5:5	5.78	-24.1
1:4	6.13	-19.5

[88] (cp6:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp6:cp10=1:0)구조 구동전압 = B

[89] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[90] 실시예 6

[91] 상기 실시예 1에서, 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp7](HOMO:-5.4eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0~1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[92] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 6과 같다.

[93] 표 6

[cp7]:[cp10] 부피비율	전압 (v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	8.01	0
4:1	7.42	-7.36
5:5	6.49	-19
1:4	6.98	-12.9

[94] (cp7:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp7:cp10=1:0)구조 구동전압 = B

[95] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[96] 실시예 7

[97] 상기 실시예 1에서, 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp8](HOMO:-5.4eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0~1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[98] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 7과 같다.

[99] 표 7

[cp8]:[cp10] 부피비율	전압 (v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	7.81	0
4:1	6.12	-21.6
5:5	5.48	-30
1:4	5.84	-25.2

[100] (cp8:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp8:cp10=1:0)구조 구동전압 = B

[101] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[102] 실시예 8

[103] 상기 실시예 1에서, 투명전극 상에 [cp9](LUMO: 약 -5.0~-5.3eV)을 1nm의 두께로 증착하여 제1 정공 주입 또는 수송층을 형성하고, 그 위에 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3](HOMO: 약 -5.5eV)와 [cp9](LUMO: 약 -5.0~-5.3eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0 내지 1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[104] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 8과 같다.

[105] 표 8

[cp3]:[cp9] 부피비율	전압 (v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	9.24	0
4:1	8.56	-7.35
5:5	7.98	-13.6
1:4	8.41	-9

[106] (cp3:cp9=x:y)구조 구동전압 = A , (cp3:cp9=1:0)구조 구동전압 = B

[107] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[108] 실시예 9

[109] 실시예 1에서 있어서, 투명전극 상에 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)을 1nm의 두께로 증착하여 제1 정공 주입 또는 수송층을 형성하고, 그 위에 제2 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3](HOMO:약 -5.5eV)을 1nm의 두께로 증착한 후 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)을 1nm의 두께로 증착하였다. 그 위에 정공주입 및 정공수송 층으로 [cp3](HOMO:약 -5.5eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:1로 조절하여 30nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[110] 전류 밀도 50mA/cm²에서 제조된 소자의 구동 전압은 5.61(V)이다.

[111] 비교예

[112] 비교예 1

[113] 실시예 1에서, 투명전극(Indium Tin Oxide) 위에 바로 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3](HOMO:약 -5.5eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:0 내지 1:4로 조절하여 40nm의 두께로 증착하고, 그 위에 정공수송 및 전자차단층으로 NPB를 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[114] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 9와 같다.

[115] 표 9

부피비율[cp3]:[cp10]	전압(v)	구동 전압 변동률(%)
1:0	6.36	0
4:1	8.92	40.2
3:2	12.41	95.12
2:3	12.68	99.37
1:4	9.66	51.88

- [116] (cp3:cp10=x:y)구조 구동전압 = A , (cp3:cp10=1:0)구조 구동전압 = B
- [117] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100
- [118] **비교예 2**
- [119] 실시예 1에서, 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3](HOMO: 약 -5.5eV)를 0nm 내지 120nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.
- [120] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 10과 같다.
- [121] 표 10

[cp3]두께(nm)	전압(v)	dV/dL (10 ⁻³ V/nm)	구동 전압 변동률(%)
0	6.7	N/A	0
30	7.66	32	14.3
60	8.57	30	27.9
90	9.48	30	41.49
120	10.47	33	56.3

- [122] (cp3= XX nm)구조 구동전압 = A , (cp3=0nm)구조 구동전압 = B
- [123] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100
- [124] **비교예 3**
- [125] 실시예 1에서, 투명전극(Indium Tin Oxide) 위에 바로 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3](HOMO: 약 -5.5eV)을 40nm 내지 150nm의 두께로 증착하고 그 위에 정공수송 및 전자차단층으로 NPB를 40nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.
- [126] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 11과 같다.
- [127] 표 11

[cp3]두께(nm)	전압(v)	dV/dL (10 ⁻³ V/nm)	구동 전압 변동률(%)
40	6.13	N/A	0
90	7.05	31	15
120	7.42	12	21
150	8.36	30	36.4

[128] (cp3= XX nm)구조 구동전압 = A , (cp3=40nm)구조 구동전압 = B

[129] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[130] **비교예 4**

[131] 실시예 1에서, 투명전극(Indium Tin Oxide) 위에 바로 NPB를 1nm의 두께로 증착하고, 그 위에 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3](HOMO: 약 -5.5eV)와 [cp10](LUMO: 약 -5.5~-6eV)의 도핑농도를 부피 비율로 1:1로 조절하여 30nm 내지 150nm 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[132] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자 특성은 아래 표 12와 같다.

[133] 표 12

[cp3]:[cp10]두께 (nm)	전압(v)	dV/dL (10 ⁻³ V/nm)	구동 전압 변동률(%)
30	10.41	N/A	0
60	11.77	45	13
90	14.75	100	41
120	16.76	66	61
150	17.57	26	68.8

[134] (cp3:cp10=XX nm)구조 구동전압 = A , (cp3:cp10=30nm)구조 구동전압 = B

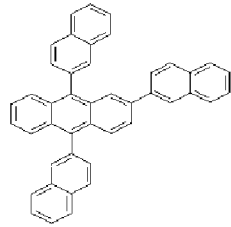
[135] 구동전압 변동률(%) = (A-B)/B*100

[136] **비교예 5**

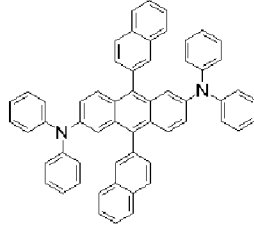
[137] 실시예 1에서, 투명전극(Indium Tin Oxide) 위에 [cp10] (LUMO: 약 -5.5~-6eV)을 1nm의 두께로 증착하고, 그 위에 [cp3] (HOMO:약 -5.5eV)을 1nm의 두께로 증착한 후, 정공 주입 또는 수송층으로 [cp3]와 [cp10]의 도핑농도를 부피 비율로 1:1로 조절하여 30nm의 두께로 증착한 것을 제외하고 실시예 1과 같은 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[138] 전류 밀도 50mA/cm² 에서 제조된 소자의 구동 전압은 11.25(V)이다.

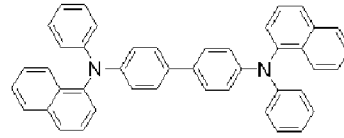
[139]



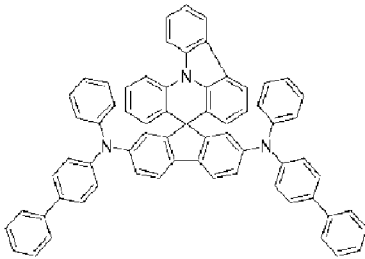
[cp1]



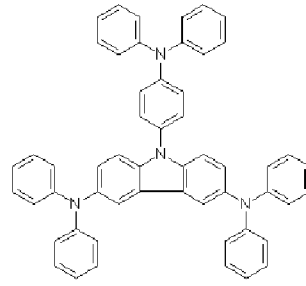
[cp2]



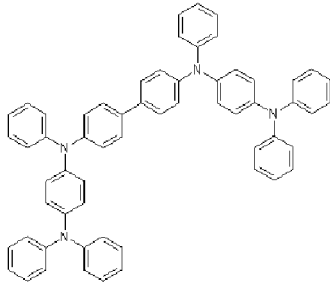
[cp3]



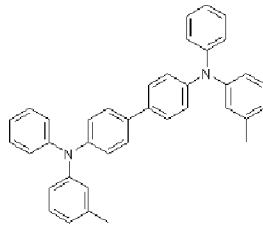
[cp4]



[cp5]

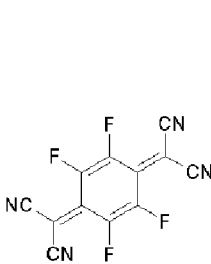
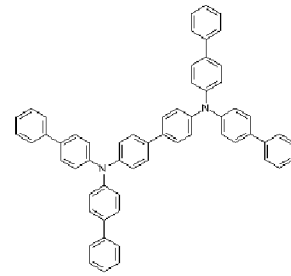


[cp6]

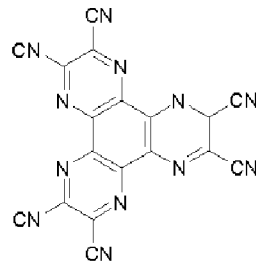


[cp7]

[cp8]



[cp9]



[cp10]

[140] 상기 실시예 1 내지 9의 결과를 통하여 유기발광소자에서 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 상에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 경우 30% 정도 구동 전압이 하강하는(구동전압 변동률 -30% 수준) 저 전압 구동을 가지는 소자를 구현할 수 있다는 사실을 확인할 수 있다.

[141] 비교예 1의 결과에서 투명전극 상에 바로 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 경우는 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는

층 상에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 경우보다 구동 전압이 높아짐을 알 수 있다. 한편으로는 실시예 2의 결과와 비교예 2 및 비교예 3의 결과를 비교하면, LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 상에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 두껍게 형성하는 경우에도 구동 전압 상승이 매우 억제되는 저 전압 구동을 가지는 소자를 구현함을 알 수 있다. 그리고 실시예 1 및 실시예 5의 결과와 비교예 4 및 비교예 5의 결과를 비교하여 보면, LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 상에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 경우가 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질이 아닌 다른 물질([cp3](LUMO: -2.4)) 다음에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 경우보다 저 전압구동에 있어서 이점이 있음을 알 수 있다.

- [142] 또한, 실시예 9의 결과와 비교예 5의 결과를 비교하여 보면, 제1전극 위에 여러 층이 존재하는 구조 위에 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 상에 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 및/또는 수송층을 형성하는 경우가 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질 없이 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질을 포함하는 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 경우보다 50%정도 구동 전압이 하강함을 알 수 있다.

청구범위

- [1] 제1 전극, 제2 전극, 및 이들 2개의 전극 사이에 배치된 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제1 정공 주입 또는 수송층에 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것인 유기발광소자.
- [2] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제2 정공 주입 또는 수송층은 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 순차적으로 구비된 것인 유기발광소자.
- [3] 청구항 2에 있어서, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층과 상기 제1 전극 사이에 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 및 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 층 중 1 층 이상이 추가로 구비된 것인 유기발광소자.
- [4] 청구항 2에 있어서, 상기 제2 정공 주입 또는 수송층과 상기 발광층 사이에 적어도 하나의 유기물층을 추가로 포함하는 유기발광소자.
- [5] 청구항 2에 있어서, 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 전자수송층, 전자주입층, 정공 또는 전자 차단층 및 버퍼층 중에서 선택되는 1 이상의 층을 추가로 포함하는 유기발광소자.
- [6] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층의 두께는 $0.1\sim 100\text{nm}$ 이고, 상기 제2 정공 주입 또는 수송층의 두께는 $1\sim 1000\text{nm}$ 인 것인 유기발광소자.
- [7] 청구항 1에 있어서, 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은 아민기, 카바졸기 및 티오펜기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 2이상의 작용기를 갖는 유기물을 포함하는 것인 유기발광소자.
- [8] 청구항 1에 있어서, 상기 HOMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은 HOMO 에너지 레벨이 -9eV 이상인 것인 유기발광소자.
- [9] 청구항 1에 있어서, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은 LUMO 에너지 레벨이 -9eV 이상인 것인 유기발광소자.
- [10] 청구항 1에 있어서, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4TCNQ), 불소 치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PTCDA), 시아노 치환된 PTCDA, 나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소 치환된 NTCDA, 시아노 치환된 NTCDA 및 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌(HAT) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 유기발광소자.
- [11] 청구항 1에 있어서, 상기 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질은

- 헥사아자트리페닐렌헥사카본니트릴인 것인 유기발광소자.
- [12] 청구항 1에 있어서, 상기 발광층은 형광 도판트 및 인광 도판트 중 적어도 하나를 포함하는 것인 유기발광소자.
- [13] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 및 제2 정공 주입 또는 수송층 중 적어도 하나는 무기물을 추가로 포함하는 것인 유기발광소자.
- [14] 청구항 13에 있어서, 상기 무기물은 금속 또는 금속 산화물인 것인 유기발광소자.
- [15] 청구항 13에 있어서, 상기 무기물은 일함수가 2.5eV 내지 6 eV인 것인 유기발광소자.
- [16] 청구항 1에 있어서, 상기 유기발광소자는 정공주입전극, 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층 및 전자주입전극이 아래에서부터 순차적으로 적층된 정방향 구조인 유기발광소자.
- [17] 청구항 1에 있어서, 전자주입전극, 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층 및 정공주입전극이 아래에서부터 순차적으로 적층된 역방향 구조인 유기발광소자.
- [18] 제1 전극, 제2 전극, 및 이들 2개의 전극 사이에 배치된 적어도 2 이상의 발광유닛을 포함하는 스택형(stacked) 유기발광소자로서, 상기 발광유닛은 발광층, LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층 및 상기 제1 정공 주입 또는 수송층에 접하는 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 포함하는 것인 스택형 유기발광소자.
- [19] 청구항 18에 있어서, 상기 발광유닛들 사이에는 중간도전층 또는 전하발생층이 추가로 구비된 것인 스택형 유기발광소자.
- [20] 제1 전극을 준비하는 단계, 제1 전극 상에 발광층을 포함하는 2층 이상의 유기물층을 형성하는 단계, 및 유기물층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제1 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 단계 및 HOMO 에너지 레벨이 -4 eV 이하인 물질과 LUMO 에너지 레벨이 -4eV 이하인 물질을 포함하는 제2 정공 주입 또는 수송층을 상기 제1 정공 주입 또는 수송층과 접하도록 형성하는 단계를 포함하는, 청구항 1 내지 18 중 어느 하나의 항의 유기발광소자의 제조방법.
- [21] 청구항 20에 있어서, 상기 제1 정공 주입 또는 수송층 또는 상기 제2 정공 주입 또는 수송층을 형성하는 단계는 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법에 의하여 수행되는 것인 유기발광소자의 제조방법.

[Fig. 1]

1
2
3
4
5
6
7