



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월23일
(11) 등록번호 10-1841892
(24) 등록일자 2018년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5036 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7002752(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년10월28일
심사청구일자 2017년01월31일
(85) 번역문제출일자 2017년01월31일
(65) 공개번호 10-2017-0016028
(43) 공개일자 2017년02월10일
(62) 원출원 특허 10-2011-7009506
원출원일자(국제) 2009년10월28일
심사청구일자 2014년09월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/062354
(87) 국제공개번호 WO 2010/062643
국제공개일자 2010년06월03일
(30) 우선권주장
61/109,074 2008년10월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008239613 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
더 리첸츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간
미국 48109 미시간주 앤 아버 세컨드 플로어 휴론
파크웨이 1600 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼
(72) 발명자
포레스트 스티븐
미국 미시간 48104-1857 앤 아버 락 크릭 코트
336
치 시앙페이
미국 미시간 48105 앤 아버 윈드우드 디알. 아파
트먼트 12 2805
스투스카이 마이클
미국 미시간 48105 앤 아버 맥킨타이어 스트리트
1939
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 21 항

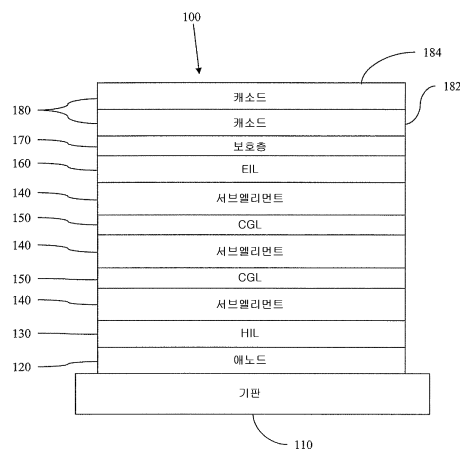
심사관 : 이옥우

(54) 발명의 명칭 별개의 적색, 녹색 및 청색 서브엘리먼트를 갖는 적층형 백색 OLED

(57) 요약

본 발명은 효율적인 유기 발광 소자(organic light emitting device, OLED)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 백색 발광(white-emitting) OLED(또는 WOLED)에 관한 것이다. 본 발명의 소자는 가시 스펙트럼을 충분히 커버하기 위하여, 전형적으로 적색, 녹색 및 청색을 발광하는 3개의 발광 서브엘리먼트(sub-element)를 사용한다. 이들 서브엘리먼트는 전하 발생층에 의해 분리된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5278 (2013.01)

Y10S 428/917 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP07320864 A*

JP2003272860 A

KR1020080068472 A

US20050140275 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

유기 발광 소자에 있어서,

캐소드;

전자 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 청색 발광 서브엘리먼트(sub-element);

전자와 정공 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 녹색 발광 서브엘리먼트;

정공 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 적색 발광 서브엘리먼트; 및

애노드;

를 포함하며;

상기 서브엘리먼트들 각각은 전하 발생층(charge-generating layer)에 의해 이격되고,

상기 소자는, 상기 인광 발광 물질들의 조합된 발광으로부터 적어도 75의 CRI 값의 백색 발광을 생성하고, 약 1000cd/m^2 의 휘도에서 적어도 28%의 총 외부 양자 효율(total external quantum efficiency)을 갖는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 서브엘리먼트들 각각은 정공 수송층, 전자 수송층 및 상기 발광층을 포함하며, 여기서 상기 발광층은 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 또는 별개의 층(separate layer)인 것인, 유기 발광 소자.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 최대 외부 양자 효율이 적어도 30%일 수 있는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층들은 p형 층에 인접한 n형 층을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 p형 층은 MoO_3 , V_2O_5 , ITO , TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 p형 층은 MoO_3 를 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 발광층들 각각은, 발광층 자신의 최대 발광의 적어도 90%를 제공하도록 하기 위하여, 파장에 충분히 가까운 것인, 유기 발광 소자.

청구항 9

유기 발광 소자에 있어서,

캐소드;

전자 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 녹색 발광 서브엘리먼트;

전자와 정공 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 청색 발광 서브엘리먼트;

정공 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 적색 발광 서브엘리먼트; 및

애노드;

를 이 순서대로 포함하며;

상기 서브엘리먼트들 각각은 전하 발생층에 의해 이격되고,

각각의 서브엘리먼트의 발광층들은 해당 발광체(emitter)에 대한 파복(antinode)까지의 거리의 20% 이내에 있으며,

상기 소자는, 상기 인광 발광 물질들의 조합된 발광으로부터 적어도 75의 CRI 값의 백색 발광을 생성하고, 약 1000cd/m^2 의 휘도에서 적어도 28%의 총 외부 양자 효율을 갖는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 서브엘리먼트들 각각은 정공 수송층, 전자 수송층 및 상기 발광층을 포함하며, 여기서 상기 발광층은 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 또는 별개의 층인 것인, 유기 발광 소자.

청구항 11

삭제

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 최대 외부 양자 효율이 적어도 30%일 수 있는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 전하 발생층들은 p형 층에 인접한 n형 층을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 p형 층은 MoO_3 , V_2O_5 , ITO , TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 p형 층은 MoO_3 를 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 발광층들 각각은, 발광층 자신의 최대 발광의 적어도 90%를 제공하도록 하기 위하여, 파복에 충분히 가까운 것인, 유기 발광 소자.

청구항 17

유기 발광 소자에 있어서,

캐소드;

전자 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 청색 발광 서브엘리먼트;
전자와 정공 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 녹색 발광 서브엘리먼트;

정공 수송을 위한 호스트 물질 및 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 적색 발광 서브엘리먼트;
및

애노드;

를 포함하며;

상기 서브엘리먼트들 각각은 전하 발생층에 의해 이격되고,

각각의 서브엘리먼트의 발광층들은 해당 발광체(emitter)에 대한 파복(antinode)까지의 거리의 20% 이내에 있으며,

각각의 서브셀(sub-cell)은 0.9 내지 1의 전하 균형 인자(charge balance factor)를 갖고, 상기 소자는 상기 인광 발광 물질들의 조합된 발광으로부터 적어도 75의 CRI 값의 백색 발광을 생성하고, 약 1000cd/m^2 의 휘도에 서 적어도 28%의 총 외부 양자 효율을 갖는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 18

제17항에 있어서, 각각의 서브셀은 0.95 내지 1의 전하 균형 인자를 갖는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 19

제17항에 있어서, 각각의 서브엘리먼트는 정공 수송층, 전자 수송층 및 상기 발광층을 포함하며, 여기서 상기 발광층은 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 또는 별개의 층인 것인, 유기 발광 소자.

청구항 20

삭제

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 최대 외부 양자 효율이 적어도 30%일 수 있는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 전하 발생층들은 p형 층에 인접한 n형 층을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 p형 층은 MoO_3 , V_2O_5 , ITO , TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 로부터 선택되는 물질을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 p형 층은 MoO_3 를 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 2008년 10월 28일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/109,074호의 이득을 주장한다.

[0003] 정부 권리

[0004] 본 발명은 미국 에너지국(Department of Energy)에 의해 허여된 계약 번호 DE-FG02-07ER84809 하에 미국 정부

지원으로 이루어졌다. 미국 정부는 본 발명에 대해 소정의 권리를 가질 수 있다.

[0005] 기술분야

[0006] 본 발명은 효율적인 유기 발광 소자(organic light emitting device, OLED)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 백색 발광(white-emitting) OLED(또는 WOLED)에 관한 것이다. 본 발명의 소자는 가시 스펙트럼을 충분히 커버하기 위하여, 전형적으로 적색, 녹색 및 청색을 발광하는 3개의 발광 서브엘리먼트(sub-element)를 사용한다. 이들 서브엘리먼트는 전하 발생층에 의해 분리된다. 이는 높은 연색 지수(color rendering index)를 나타내는 밝고 효율적인 WOLED의 구성을 가능하게 한다.

배경 기술

[0007] 유기 물질을 사용하는 광전자 소자는 많은 이유로 점점 더 바람직하게 되고 있다. 그러한 소자를 제조하는 데 사용되는 많은 물질은 비교적 저렴하며, 따라서 유기 광전자 소자는 무기 소자에 비하여 비용 이점에 대한 잠재성을 갖는다. 또한, 가요성(flexibility)과 같은 유기 물질의 고유 특성에 의해 이러한 유기 물질은 연성 기판(flexible substrate) 상에서의 제작과 같은 특정 응용에 매우 적합할 수 있다. 유기 광전자 소자의 예에는 유기 발광 소자(OLED), 유기 포토트랜지스터, 유기 광기전력 전지 및 유기 광검출기가 포함된다. OLED의 경우, 유기 물질은 통상의 물질에 비하여 성능 이점을 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 발광층이 방출하는 광의 파장은 일반적으로 적절한 도펀트를 사용하여 용이하게 조정될 수 있다.

[0008] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "유기"는 중합체 물질뿐만 아니라, 유기 광전자 소자를 제작하는 데 사용될 수 있는 소분자 유기 물질도 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 말하며, "소분자"는 실제로 매우 클 수도 있다. 소분자는 어떤 경우에는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기로서 장쇄 알킬기의 사용이 분자를 "소분자" 부류로부터 제외시키지는 않는다. 소분자는 또한, 예를 들어 중합체 골격상의 펜던트 기로서 또는 골격의 일부로서 중합체 내로 혼입될 수 있다. 소분자는 또한 코어 부분 상에 구축된 일련의 화학적 셸(shell)로 이루어진 덴드리머(dendrimer)의 코어 부분으로서의 역할을 할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 소분자 발광체(emitter)일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에 있어 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 여겨진다. 일반적으로, 소분자는 단일 분자량과 함께 명확히 정의된 화학식을 갖는 반면, 중합체는 화학식 및 분자량이 분자에 따라 달라질 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "유기"는 하이드로카르빌 및 헤테로원자가 치환된 하이드로카르빌 리간드의 금속 착물을 포함한다.

[0009] OLED는 소자를 가로질러 전압이 인가될 때 광을 방출하는 유기 박막을 사용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명 및 백라이트(backlighting)와 같은 응용에 사용하기 위한 기술로서 점점 더 관심을 끌고 있다. 몇몇 OLED 물질 및 구성이 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기재되어 있다.

[0010] OLED 소자는 (항상 그런 것은 아니지만) 일반적으로 전극들 중 적어도 하나를 통하여 광을 방출하도록 되어 있으며, 하나 이상의 투명 전극이 유기 광전자 소자에 유용할 수 있다. 예를 들어, 산화인듐주석(ITO)과 같은 투명 전극 물질이 하부 전극으로서 사용될 수 있다. 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에 개시된 것과 같은 투명 상부 전극이 또한 사용될 수 있다. 오로지 하부 전극을 통해서만 광을 방출하도록 된 소자의 경우, 상부 전극은 투명할 필요가 없으며, 상부 전극은 전기 전도도가 높은 두꺼운 반사성 금속층으로 구성될 수 있다. 유사하게, 오로지 상부 전극을 통해서만 광을 방출하도록 된 소자의 경우, 하부 전극은 불투명하고/하거나 반사성일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우, 보다 두꺼운 층을 사용하면 보다 우수한 전도도를 제공할 수 있으며, 반사성 전극을 사용하면 광을 투명한 전극 쪽으로 되돌려 반사시킴으로써 나머지 다른 전극을 통하여 방출되는 광의 양을 증가시킬 수 있다. 완전히 투명한 소자가 또한 제작될 수 있는데, 여기서는 양쪽 전극이 투명하다. 측면 발광 OLED가 또한 제작될 수 있으며, 그러한 소자에서는 한쪽 또는 양쪽 전극이 불투명하거나 반사성일 수 있다.

[0011] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "상부"는 기판으로부터 가장 멀리 떨어져 있음을 의미하는 반면, "하부"는 기판에 가장 가까이 있음을 의미한다. 예를 들어, 2개의 전극을 갖는 소자의 경우, 하부 전극은 기판에 가장 가까운 전극이며, 일반적으로 제작된 제1 전극이다. 하부 전극은 2개의 표면, 즉 기판에 가장 가까운 하면과 기판으로부터 더 멀리 떨어진 상면을 갖는다. 제1층이 제2층 "위에 배치된" 것으로서 기재되는 경우, 제1층은 기판으로부터 더 멀리 떨어져서 배치된다. 제1층이 제2층과 "물리적으로 접촉되어 있다"고 명시되어 있지 않다면, 제1층과 제2층 사이에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들어, 다양한 유기층이 그 사이에 존재하더라도, 캐소

드는 애노드 "위에 배치된" 것으로서 기재될 수 있다.

[0012] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "용액 가공가능한(solution processible)"은 용액 또는 현탁액 형태로 액체 매질 중에 용해, 분산 또는 수송 및/또는 액체 매질로부터 침착될 수 있음을 의미한다.

[0013] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 그리고 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 바와 같이, 제1 "최고 점유 분자 궤도"(HOMO) 또는 "최저 비점유 분자 궤도"(LUMO) 에너지 준위는, 상기 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 보다 가까운 경우, 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 전위(IP)가 진공 준위에 대하여 음의 에너지로서 측정되기 때문에, 보다 높은 HOMO 에너지 준위는 보다 작은 절대치를 가진 IP (덜 음인 IP)에 상응한다. 유사하게, 보다 높은 LUMO 에너지 준위는 보다 작은 절대치를 가진 전자 친화도(EA) (덜 음인 EA)에 상응한다. 진공 준위가 위쪽에 있는 통상의 에너지 준위 도표에서, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일 물질의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 그러한 도표의 위쪽에 더 가깝게 나타난다.

[0014] 백색 조명의 품질은 파라미터들의 간단한 세트에 의해 기재될 수 있다. 광원의 색상은 그것의 CIE 색도 좌표 x 및 y 에 의해 제공된다. CIE 좌표는 전형적으로 2차원 플롯 상에 표시된다. 단색성의 색은 하부 좌측에서의 청색으로부터 시작하여 시계 방향으로 스펙트럼 색상을 지나 하부 우측에서의 적색에 이르는 말굽 모양의 곡선의 주변부에 속한다. 주어진 에너지 및 스펙트럼 모양의 광원에 대한 CIE 좌표는 곡선의 면적 내에 속할 것이다. 모든 파장에서의 광을 합하게 되면, 백색점 또는 중성점을 균일하게 제공하게 되는데, 이 점은 다이어그램의 중심(CIE x, y 좌표, 0.33, 0.33)에서 발견된다. 2가지 이상의 광원으로부터의 광을 혼합하게 되면, 독립적 광원의 CIE 좌표의 세기 가중 평균(intensity weighted average)에 의해 표시되는 색을 갖는 광을 제공하게 된다. 따라서, 2가지 이상의 광원으로부터의 광의 혼합이 백색광을 생성하는 데 사용될 수 있다. 2성분 및 3성분 백색 광원이 관측자에게 동일한 것으로 보일 수 있지만(CIE x, y 좌표, 0.32, 0.32), 그들은 등가의 조명이 아닐 수 있다. 이러한 백색 광원을 조명에 사용하는 것을 고려하는 경우, 광원의 CIE 좌표 이외에도, CIE 연색 지수(CRI)가 유용할 수 있다. CRI는 광원이 그것이 조명하는 물체의 색을 얼마나 잘 표현하는지의 지표를 제공한다. 주어진 광원이 표준 광원(standard illuminant)에 완벽히 매치되면, 100의 CRI를 제공하게 된다. 적어도 70의 CRI 값이 소정의 응용에 대하여 허용가능할 수 있지만, 바람직한 백색 광원은 CRI가 약 80 이상일 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 백색 유기 발광 다이오드(WOLED)는 고상(solid-state) 광원의 새로운 세대로서의 잠재성을 보여주어 왔다. 그러나, 일반적인 조명 응용에 실용적이기 위해서는, 고휘도(예를 들어, 약 1000cd/m^2)에서 고효율을 얻는 것이 중요하다. 통상의 WOLED는 단일 발광층(emission layer, EML) 내에, 또는 확장된 영역에서 엑시톤 형성을 가능하게 하는 다수의 발광층 내에 적색, 녹색 및 청색(R, G 및 B) 인광 및/또는 형광 도펀트를 도입해 왔다. 후자의 구조의 경우, 이들 아키텍처 내의 구성 성분의 상대 에너지에 놓여 있는 여러 제약으로 인해 호스트와 인광 도펀트의 적합한 조합이 어려울 수 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 개별적 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B) 서브엘리먼트가 수직으로 적층되고, 투명한 전하 발생층(charge-generating layer, CGL)에 의해 전기적으로 접속된 적층형 OLED를 제공한다. 적색, 녹색 및 청색 서브엘리먼트로부터의 조합된 발광은 적층형 소자로부터 백색 발광을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시 형태에서, 적층형 유기 발광 소자는 순서대로 캐소드; 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 적색 발광 서브엘리먼트; 전하 발생층; 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 녹색 발광 서브엘리먼트; 전하 발생층; 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 청색 발광 서브엘리먼트; 및 애노드를 포함하며, 상기 발광 물질들의 조합된 발광이 소자로부터 백색 발광을 제공한다.

[0018] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 적층형 유기 발광 소자는 순서대로 캐소드; 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 적색 발광 서브엘리먼트; 전하 발생층; 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 청색 발광 서브엘리먼트; 전하 발생층; 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 녹색 발광 서브엘리먼트; 및 애노드를 포함하며, 상기 발광 물질들의 조합된 발광이 소자로부터 백색 발광을 제공한다.

[0019] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 적층형 유기 발광 소자는 캐소드; 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포

합하는 적색 발광 서브엘리먼트; 전하 발생층; 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 녹색 발광 서브엘리먼트; 전하 발생층; 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함하는 청색 발광 서브엘리먼트; 및 애노드를 포함하며, 상기 발광 물질들의 조합된 발광이 소자로부터 백색 발광을 제공하고, 적색, 녹색 및 청색 서브엘리먼트 각각은 사실상 전하 균형이 이루어진다. 적층체 내의 각각의 서브엘리먼트에서 전하 균형 및 고효율을 달성하기 위하여, 각각의 엘리먼트에 대하여 상이한 전하 균형 메커니즘이 사용될 수 있다. 이들에는 (1) ETL의 두께를 조정하는 것, (2) EML 주위에 전하 차단층(들)을 삽입하는 것, 및 (3) HTL의 두께를 조정하는 것이 포함된다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 전하 균형 인자(charge balance factor) γ 는 적층형 소자 내의 각각의 서브셀(subcell)에 대하여 거의 1(near unity)이다. 바람직하게, 각각의 서브셀에 대한 전하 균형 인자는 약 0.9 내지 1, 그리고 더 바람직하게는 약 0.95 내지 1이다.

- [0020] 바람직한 실시 형태에서, 각각의 서브엘리먼트는 정공 수송층, 전자 수송층 및 발광층을 포함하며, 여기서 상기 발광층은 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 또는 별개의 층이다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 적층형 OLED의 각각의 발광층은 그의 최대 발광의 적어도 90%를 제공하도록 하기 위하여 그의 파복(antinode)에 충분히 가깝다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 전하 발생층은 MoO_3 , V_2O_5 , ITO, TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 로부터 선택되는 물질을 포함한다.
- [0023] 본 발명의 목적은 고효율을 갖는 적층형 WOLED를 제공하는 것이다. 따라서, 바람직한 실시 형태에서, 소자는 총 최대 외부 양자 효율이 적어도 약 30%이다.
- [0024] 본 발명의 목적은 고휘도에서 고효율을 갖는 적층형 WOLED를 제공하는 것이다. 따라서, 바람직한 실시 형태에서, 소자는 약 1000cd/m^2 의 휘도에서 총 외부 양자 효율이 적어도 약 28%이다.
- [0025] 본 발명의 추가의 목적은 실내 조명 응용에 적합한 백색 발광을 갖는 적층형 WOLED를 제공하는 것이다. 따라서, 바람직한 실시 형태에서, 소자는 CIE 좌표가 $X=0.37\pm0.08$ 이고, $Y=0.37\pm0.08$ 인 광을 방출한다.
- [0026] 본 발명의 추가의 목적은 높은 CRI를 갖는 적층형 WOLED를 제공하는 것이다. 따라서, 바람직한 실시 형태에서, 소자는 CRI가 적어도 70, 그리고 더 바람직하게는 적어도 75인 광을 방출한다.

발명의 효과

- [0027] 고휘도에서 고효율과, 높은 CRI를 가지며, 실내 조명 응용에 적합한 백색 발광을 갖는 적층형 WOLED를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 전하 발생층에 의해 분리된 개별적 서브엘리먼트뿐만 아니라 다른 층도 갖는 적층형 유기 발광 소자를 나타낸다.
- 도 2는 발광층뿐만 아니라 다른 층도 갖는 서브엘리먼트를 나타낸다.
- 도 3은 전하 발생층에 의해 분리된 적색, 녹색 및 청색 서브엘리먼트를 갖는 본 발명의 백색 발광 OLED에 대한 개략적인 소자 구조를 나타낸다.
- 도 4는 적색, 녹색 및 청색 OLED 서브엘리먼트로 이루어진 실시예 1의 R-G-B WOLED의 개략적인 에너지 준위 도표를 나타낸다.
- 도 5는 적층형 OLED 구조 내 위치의 함수로서의 각각의 서브엘리먼트에 대한 발광 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 6은 $J=1, 10, 100\text{mA/cm}^2$ 의 전류 밀도에서 실시예 1의 소자에 대하여 측정 및 시뮬레이션된 전계발광 스펙트럼을 나타낸다. 이 시뮬레이션된 스펙트럼은 R, G 및 B 셀로부터 발생되는 광자의 비를 피팅함에 의한 공동 증강(cavity enhancement) 및 추출 효율에 기초한다.
- 도 7은 실시예 1의 적층형 OLED 및 별개의 개별적 서브엘리먼트를 포함하는 제어 소자의 전류 밀도 대 전압 특성의 플롯을 나타낸다.
- 도 8은 실시예 1의 R-G-B SOLED 및 참조로서의 개별적 적색, 녹색 및 청색 제어 소자의 전류 밀도의 함수로서의

총 외부 양자 효율을 나타낸다.

도 9는 실시예 1의 R-G-B SOLED 및 참조로서의 개별적 적색, 녹색 및 청색 제어 소자에 대한 전류 밀도의 함수로서의 총 전력 효율을 나타낸다. 화살표는 1000cd/m^2 의 휘도에서의 값을 나타낸다.

도 10은 서브엘리먼트의 순서가 B-G-R(실선) 및 R-G-B(파선)인 광학적으로 최적화된 적층형 소자의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 11은 적층형 OLED에 대한 위치 및 파장의 함수로서의, 미세공동 효과(microcavity effect)뿐만 아니라 추출 효율도 고려하여 추출된 전력을 나타낸다.

도 12는 (a) 3개의 서브엘리먼트 트리스-(페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)_3) SOLED의 제안된 에너지 준위 도표; 및 (b) 제안된 열적으로 보조된 터널링 모델에서의 CGL의 에너지 준위(여기서, ϕ_t 는 MoO_3 가전자대 최대에 대한 포획 준위이고, ϕ_B 는 터널링 장벽이다)를 나타낸다. 이때, 정공(열린 원) 및 전자(채워진 원)는 전계 하에서 해리되어 전류 밀도가 각각 $J_{h,CGL}$ 및 $J_{e,CGL}$ 로 된다.

도 13은 (a) 전자 단독 소자 및 (b) 정공 단독 소자의 제안된 에너지 준위 도표를 나타낸다.

도 14는 (a) 두께 50\AA (사각형), 100\AA (원) 및 200\AA (삼각형)의 MoO_3 를 갖는 전자 단독 소자의 실온 J - V 특성; 및 (b) 159K (열린 사각형) 및 296K (열린 원) 하에서 $\text{MoO}_3/\text{Al } 500\text{\AA}/\text{Li:BCP } 100\text{\AA}/\text{NPD } 400\text{\AA}/\text{MoO}_3 \text{ } 50\text{\AA}/\text{Al } 500\text{\AA}$ 를 갖지 않는 정공 단독 소자의 J - V 특성을 나타낸다.

도 15는 (a) C - V 특성; (b) 200Hz 의 주파수에서 두께 50\AA (사각형), 100\AA (원) 및 200\AA (삼각형)의 MoO_3 를 갖는 전자 단독 소자의 계산된 공핍폭; 및 (c) 100\AA 두께의 MoO_3 를 Li:BCP 와 1:10 몰비로 갖고(원), Li:BCP 와 1:1 몰비로 갖고(삼각형), Li 도핑을 갖지 않는(사각형) 전자 단독 소자의 계산된 공핍폭을 나타낸다.

도 16은 159K 부터 296K 까지 변하는 온도 하에서 MoO_3 두께가 (a) 50\AA , (b) 100\AA 및 (c) 200\AA 인 전자 단독 소자에 대한 전류 밀도(J) 대 역전계(inverse electric field)(E)를 나타낸다. 실선은 표 1에 열거된 터널링 및 포획 에너지 장벽 둘 모두를 생성하기 위한 식 (1) 및 식 (2)에 따른 피트(fit)이다.

도 17은 200\AA 두께의 MoO_3 를 갖는 소자에서는 $E=2.6\times 10^7\text{V/cm}$ 가 사용된 것을 제외하고는, 인가된 전계 $E=2.0\times 10^7\text{V/cm}$ 에서 전자 단독 소자에 대한 전류 밀도(J) 대 $1000/T$ (여기서, T 는 온도이다)를 나타낸다. 실선 피트는 표 1에 열거된 포획 에너지 준위 ϕ_t 를 생성한다.

도 18은 180K 부터 296K 까지 변하는 온도 하에서 MoO_3 두께가 (a) 50\AA , (b) 100\AA 및 (c) 200\AA 인 정공 단독 소자에 대한 전류 밀도(J) 대 역전계(E)를 나타낸다. 실선은 표 1에 열거된 터널링 및 포획 에너지 장벽 둘 모두를 생성하기 위한 식 (1) 및 식 (2)에 따른 피트이다.

도 19는 인가된 전계 $E=1.6\times 10^7\text{V/cm}$ 에서 정공 단독 소자에 대한 전류 밀도(J) 대 $1000/T$ (여기서, T 는 온도이다)를 나타낸다. 실선 피트는 표 1에 열거된 포획 에너지 준위 ϕ_t 를 생성한다.

도 20은 (a) 3개의 서브엘리먼트를 갖는 SOLED에서 전하 균형을 확립시키는 전류의 개략도(여기서 전류 밀도의 방향은 화살표로 표시되고, 기생 누설 전류는 파선으로 표시된다); 셀-L(열린 사각형), 셀-M(역삼각형), 셀-R(열린 원) 및 제어 소자(삼각형)의 (b) 외부 양자 효율 및 (c) 전력 효율을 나타낸다.

도 21은 다양한 BCP 두께를 갖는 셀-R의 (a) 외부 양자 효율 및 (b) 전력 효율을 나타낸다.

도 22는 셀-R에 있어서 다양한 BCP 두께를 갖는 G-G-G SOLED의 (a) 외부 양자 효율 및 (b) 전력 효율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 개별적 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B) 서브엘리먼트가 수직으로 적층되고, 투명한 전하 발생층(CGL)에 의해 전기적으로 접속된 적층형 OLED를 제공한다.

[0029]

- [0030] 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되고, 이들에 전기적으로 접속된 적어도 하나의 유기층을 포함한다. 전류가 인가될 때, 애노드는 유기층(들) 내로 정공을 주입하고, 캐소드는 유기층(들) 내로 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자 각각은 반대로 하전된 전극을 향해 이동한다. 전자 및 정공이 동일 분자 상에 국소화될 때, 여기 에너지 상태(excited energy state)를 갖는 국소화된 전자-정공 쌍인 "엑시톤(exciton)"이 형성된다. 엑시톤이 광전자 방출(photoemissive) 메커니즘을 통하여 이완될 때 광이 방출된다. 일부 경우에, 엑시톤은 엑시머(excimer) 또는 엑시플렉스(exciplex) 상에 국소화될 수 있다. 열 이완과 같은 비방사 메커니즘이 또한 일어날 수 있지만, 일반적으로 이는 바람직하지 않은 것으로 여겨진다.
- [0031] 초기 OLED는 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제4,769,292호에 개시된 바와 같이, 일중항 상태에서부터 광을 방출하는(“형광”) 발광 분자를 사용하였다. 형광 발광은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 프레임 내에서 일어난다.
- [0032] 보다 최근에는, 삼중항 상태에서부터 광을 방출하는(“인광”) 발광 물질을 갖는 OLED가 보여져 왔다. 문헌[Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," Nature, vol. 395, 151-154, 1998 ("Baldo-I")], 및 문헌[Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 1, 4-6 (1999) ("Baldo-II")], 상기 문헌들은 전체적으로 참고로 포함된다. 인광은 천이가 스핀 상태 변화를 요구하기 때문에 "금지된(forbidden)" 천이라고 말할 수 있으며, 양자 역학은 그러한 천이가 선호되지 않음을 나타낸다. 그 결과, 인광은 일반적으로 적어도 10 나노초, 그리고 전형적으로는 100 나노초를 초과하는 시간 프레임 내에서 일어난다. 인광의 자연 방사 수명이 너무 길면, 삼중항은 비방사 메커니즘에 의해 붕괴될 수 있어서 광이 방출되지 않게 된다. 유기 인광은 또한 매우 저온에서 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로원자를 함유하는 분자 내에서 종종 관찰된다. 2,2'-바이피리딘이 그러한 분자이다. 비방사 붕괴 메커니즘은 전형적으로 온도 의존적이어서 액체 질소 온도에서 인광을 나타내는 유기 물질은 전형적으로 실온에서는 인광을 나타내지 않는다. 그러나, 상기 문헌[Baldo]에 보여져 있는 바와 같이, 이러한 문제는 실온에서 인광을 나타내는 인광 화합물을 선택함으로써 대처할 수 있다. 대표적인 발광층은 미국 특허 제6,303,238호 및 제6,310,360호; 미국 특허 출원 공개 제2002/0034656호; 제2002/0182441호; 제2003/0072964호; 및 국제공개공보 WO-02/074015호에 개시된 것과 같은 도핑되거나 도핑되지 않은 인광 유기금속 물질을 포함한다.
- [0033] 일반적으로, OLED 내의 엑시톤은 약 3:1의 비로, 즉, 약 75%의 삼중항과 25%의 일중항으로 생성되는 것으로 여겨진다. 전체적으로 참고로 포함된 문헌[Adachi et al., "Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device," J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001)]을 참조한다. 많은 경우에, 일중항 엑시톤은 "계간 교차(intersystem crossing)"를 통하여 그의 에너지를 삼중항 여기 상태로 용이하게 전달시킬 수 있는 반면, 삼중항 엑시톤은 그의 에너지를 일중항 여기 상태로 용이하게 전달시킬 수 없다. 그 결과, 100% 내부 양자 효율이 이론적으로 인광 OLED로 가능하다. 형광 소자에서는, 삼중항 엑시톤의 에너지가 일반적으로 소자를 가열하는 비방사 붕괴 과정으로 손실되어, 그 결과 훨씬 더 낮은 내부 양자 효율이 초래된다. 삼중항 여기 상태에서부터 발광하는 인광 물질을 이용하는 OLED가 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,303,238호에 개시되어 있다.
- [0034] 인광에 앞서 삼중항 여기 상태에서부터, 발광 붕괴가 일어나는 중간 비삼중항 상태로의 천이가 선행될 수 있다. 예를 들어, 란타늄 원소에 배위된 유기 분자는 종종 란타늄 금속 상에 국소화된 여기 상태에서부터 인광을 발한다. 그러나, 그러한 물질은 삼중항 여기 상태에서부터 직접 인광을 발하지 않고, 그 대신 란타늄 금속 이온 상에 중심을 두고 있는 원자 여기 상태에서부터 발광한다. 유효한 디케토네이트 착물은 이러한 유형의 화학종의 일군을 예시한다.
- [0035] 삼중항으로부터의 인광은 유기 분자를 높은 원자 번호의 원자에 근접하게, 바람직하게는 결합을 통하여 가두어둠으로써 형광에 비하여 증강될 수 있다. 중원자 효과(heavy atom effect)라 불리는 이 현상은 스핀 궤도 커플링으로 알려진 메커니즘에 의해 생성된다. 그러한 인광 천이는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)과 같은 유기금속 분자의 여기된 금속-리간드 전하 전달(metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 상태에서부터 관찰될 수 있다.
- [0036] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 “삼중항 에너지”는 주어진 물질의 인광 스펙트럼에서 판별할 수 있는 최고 에너지 특징에 상응하는 에너지를 말한다. 최고 에너지 특징은 반드시 인광 스펙트럼에서 최대 세기를 갖는 피크일 필요는 없으며, 예를 들어 그러한 피크의 고 에너지 측 상의 분명한 어깨부(shoulder)의 국소 최대(local maximum)일 수 있을 것이다.

- [0037] 본 명세서에 사용된 용어 "유기금속"은 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 바와 같으며, 예를 들어 문헌 ["Inorganic Chemistry"(2nd Edition) by Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice Hall(1998)]에 주어진 바와 같다. 따라서, 유기금속이라는 용어는 탄소-금속 결합을 통하여 금속에 결합된 유기 기(organic group)를 갖는 화합물을 말한다. 이 부류는 그 자체로는, 아민, 할라이드, 유사할라이드(CN 등) 등의 금속 착물과 같은 헤테로원자로부터 단지 도너 결합만을 갖는 물질인 배위 화합물은 포함하지 않는다. 실제로 유기금속 화합물은 유기종에 대한 하나 이상의 탄소-금속 결합 이외에도 헤테로원자로부터의 하나 이상의 도너 결합을 일반적으로 포함한다. 유기종에 대한 탄소-금속 결합은 금속과 페닐, 알킬, 알케닐 등과 같은 유기 기의 탄소 원소 사이의 직접적인 결합을 말하며, CN 또는 CO의 탄소와 같은 "무기 탄소"에 대한 금속 결합을 말하지는 않는다.
- [0038] 도 1은 적층형 유기 발광 소자(100)를 나타낸다. 도면은 반드시 축척대로 그려진 것은 아니다. 소자(100)는 기판(110), 애노드(120), 정공 주입층(130), OLED 서브엘리먼트(140), 전하 발생층(150), 전자 주입층(160), 보호층(170) 및 캐소드(180)를 포함할 수 있다. 캐소드(180)는 제1 전도성 층(182) 및 제2 전도성 층(184)을 갖는 복합 캐소드(compound cathode)일 수 있다. 소자(100)는 기재된 층들을 순서대로 침착시킴으로써 제작될 수 있다.
- [0039] 도 2는 서브엘리먼트(140)를 나타낸다. 각각의 OLED 서브엘리먼트(140)는 정공 주입층(220), 정공 수송층(225), 전자 차단층(230), 발광층(235), 정공 차단층(240), 전자 수송층(245), 전자 주입층(250), 보호층(255)을 포함할 수 있다. 각각의 별개의 서브엘리먼트는 나머지 다른 서브엘리먼트들과 상이한 층 구조를 가질 수 있고/있거나 상이한 물질로 구성될 수 있다.
- [0040] 기판(110)은 원하는 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 기판일 수 있다. 기판(110)은 연성 또는 강성일 수 있다. 기판(110)은 투명, 반투명, 또는 불투명할 수 있다. 플라스틱 및 유리가 바람직한 강성 기판 물질의 예이다. 플라스틱 포일 및 금속 포일이 바람직한 연성 기판 물질의 예이다. 기판(110)은 회로의 제작을 용이하게 하기 위하여 반도체 물질일 수 있다. 예를 들어, 기판(110)은 당해 기판 상에 나중에 침착되는 OLED를 제어할 수 있는, 회로가 제작되는 규소 웨이퍼일 수 있다. 다른 기판이 사용될 수도 있다. 기판(110)의 물질 및 두께는 원하는 구조 및 광학 특성을 얻도록 선택될 수 있다.
- [0041] 애노드(120)는 정공을 유기층으로 수송하기에 충분히 전도성인 임의의 적합한 애노드일 수 있다. 애노드(120)의 물질은 바람직하게 약 4eV 초과인 일함수를 갖는다("고 일함수 물질"). 바람직한 애노드 물질에는 전도성 금속 산화물, 예를 들어 산화인듐주석(ITO) 및 산화인듐아연(IZO), 산화알루미늄아연(AIZnO) 및 금속이 포함된다. 애노드(120)(및 기판(110))는 하부 발광 소자를 생성하기에 충분히 투명할 수 있다. 투명 기판과 애노드의 바람직한 조합은 구매가능한 유리 또는 플라스틱(기판) 상에 침착된 ITO(애노드)이다. 연성이고 투명한 기판-애노드의 조합은 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,844,363호 및 제6,602,540 B2호에 개시되어 있다. 애노드(120)는 불투명하고/하거나 반사성일 수 있다. 반사성 애노드(120)는 몇몇 상부 발광 소자에 있어서, 소자의 상부로부터 방출되는 광의 양을 증가시키기 위하여 바람직할 수 있다. 애노드(120)의 물질 및 두께는 원하는 전도 특성 및 광학 특성을 얻도록 선택될 수 있다. 애노드(120)가 투명할 경우, 특정 물질에 대하여, 원하는 전도도를 제공하기에 충분히 두꺼우면서도, 여전히 원하는 투명도를 제공하기에 충분히 얇은 일정 범위의 두께를 가질 수 있다. 다른 애노드 물질 및 구조가 사용될 수도 있다.
- [0042] 일반적으로, 주입층은 한 층, 예를 들어 전극 또는 전하 발생층으로부터 인접 유기층 내로의 전하 캐리어의 주입을 개선할 수 있는 물질로 구성된다. 주입층은 또한 전하 수송 기능을 수행할 수 있다. 소자(100)에서, 정공 주입층(130)은 애노드(120)로부터 인접 유기층 내로의 정공의 주입을 개선하는 임의의 층일 수 있다. CuPc는 ITO 애노드(120) 및 다른 애노드로부터의 정공 주입층으로서 사용될 수 있는 물질의 예이다. 소자(100)에서, 전자 주입층(160)은 인접 유기층 내로의 전자의 주입을 개선하는 임의의 층일 수 있다. LiF/Al은 인접층으로부터 전자 수송층 내로의 전자 주입층으로서 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 물질들의 조합이 주입층에 사용될 수 있다. 특정 소자의 구성에 따라서는, 주입층이 소자(100)에 도시된 것과 상이한 위치에 배치될 수 있다. 주입층의 더 많은 예가 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 출원 제09/931,948호(Lu et al.)에 제공되어 있다. 정공 주입층은 용액 침착된 물질, 예를 들어 스핀 코팅된 중합체, 예컨대 PEDOT:PSS를 포함할 수 있거나, 또는 그것은 증기 침착된 소분자 물질, 예컨대 CuPc 또는 MTDATA일 수 있다.
- [0043] 정공 주입층(HIL)은 애노드 또는 전하 발생층으로부터 정공 주입 물질 내로의 효율적인 정공 주입을 제공하도록 하기 위하여, 애노드 또는 전하 발생층의 표면을 평탄화하거나 습윤시킬 수 있다. 정공 주입층은 또한 본 명세서에 기재된 상대 이온화 전위(IP) 에너지에 의해 정의된 바와 같이, HIL의 한쪽 면 상의 인접 애노드 층과 HIL

의 반대면 상의 정공 수송층과 알맞게 조화를 이루는 HOMO(최고 점유 분자 궤도) 에너지 준위를 갖는 전하 운반 성분을 가질 수 있다. “전하 운반 성분”은 정공을 실제로 수송하는 HOMO 에너지 준위의 원인이 되는 물질이다. 이 성분은 HIL의 베이스 물질일 수도 있거나, 또는 도펀트일 수도 있다. 도핑된 HIL의 사용은 도펀트가 그의 전기적 특성을 위하여 선택될 수 있게 하고, 호스트가 형태학적 특성, 예를 들어 습윤, 가요성, 인성 등을 위하여 선택될 수 있게 한다. HIL 물질을 위한 바람직한 특성은 정공이 애노드로부터 HIL 물질 내로 효율적으로 주입될 수 있도록 하는 것이다. 특히, HIL의 전하 운반 성분은 바람직하게 애노드 물질의 IP보다 약 0.7eV 이하로 더 큰 IP를 갖는다. 더 바람직하게, 전하 운반 성분은 애노드 물질보다 약 0.5eV 이하로 더 큰 IP를 갖는다. 유사한 고찰이 정공이 그 안으로 주입되는 임의의 층에 적용된다. HIL 물질은 그러한 HIL 물질이 통상의 정공 수송 물질의 정공 전도도보다 사실상 더 적은 정공 전도도를 가질 수 있다는 점에서, OLED의 정공 수송층에 전형적으로 사용되는 통상의 정공 수송 물질과는 더욱 구별된다. 본 발명의 HIL의 두께는 애노드 층 또는 전하 발생층의 표면을 평탄화하거나 습윤시키는 것을 돕기에 충분히 두꺼울 수 있다. 예를 들어, 10nm 정도로 작은 HIL의 두께가 매우 평활한 애노드 표면을 위하여 허용가능할 수 있다. 그러나, 애노드 표면은 매우 거친 경향이 있기 때문에, 일부 경우에는 최대 50nm의 HIL의 두께가 요구될 수 있다.

[0044] 적층형 OLED(100)는 3개의 개별적 서브엘리먼트(140)를 포함한다. 각각의 서브엘리먼트는 바람직하게 상이한 1차 색상을 발광한다. 따라서, 적층형 소자는 바람직하게 적색 발광 서브엘리먼트, 녹색 발광 서브엘리먼트 및 청색 발광 서브엘리먼트를 포함한다. 이상적으로 개별적 서브엘리먼트의 조합된 발광은 소자로부터 백색 발광을 제공한다.

[0045] 서브엘리먼트는 발광층(즉, 이 층은 적층형 소자를 가로질러 전압이 인가될 때 광을 방출할 수 있다)인 적어도 하나의 유기층을 포함한다. 발광층은 인광 발광 물질을 바람직하게는 호스트 물질 내의 도펀트로서 포함한다. 더 바람직한 소자 구조에서, 각각의 서브엘리먼트는 적어도 2개의 층을 포함하며, 하나는 전자 수송층이고 다른 하나는 정공 수송층이다. 이 실시 형태에서, 전자 수송층 또는 정공 수송층은 발광층일 수 있다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 전자 수송층은 발광층이다. 다른 바람직한 소자 구조에서, 서브엘리먼트는 적어도 3개의 층, 즉 전자 수송층, 발광층 및 정공 수송층을 포함한다. 그러한 별개의 발광층을 갖는 실시 형태에서, 발광층은 전자 또는 정공을 주로 전도할 수 있다. 추가의 층이 서브엘리먼트에 추가될 수 있다. 도 2는 서브엘리먼트(140)를 나타낸다. 각각의 OLED 서브엘리먼트(140)는 정공 주입층(220), 정공 수송층(225), 전자 차단층(230), 발광층(235), 정공 차단층(240), 전자 수송층(245), 전자 주입층(250), 보호층(255)을 포함할 수 있다. 적층형 OLED(100) 내의 각각의 OLED 서브엘리먼트(140)는 나머지 다른 서브엘리먼트와 동일한 층 구조 또는 상이한 층 구조를 가질 수 있다.

[0046] 전하 발생층(150)은 전하 캐리어를 인접층(들) 내로 주입하지만 직접적인 외부 접촉은 갖지 않는 층이다. 전하 발생층(150)은 적층형 OLED의 서브엘리먼트(140)를 분리시킨다. 각각의 전하 발생층(150)은 동일 물질(들)로 구성될 수 있거나, 또는 대부분은 상이한 조성을 갖는다. 전하 발생층을 갖는 적층형 OLED를 가로질러 전압이 인가될 때, 전하 발생층은 당해 전하 발생층의 캐소드 측에 접한 유기 인광 서브엘리먼트 내로 정공을 주입할 수 있고, 애노드 측에 접한 유기 인광 서브엘리먼트 내로 전자를 주입할 수 있다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 층 또는 소자의 “애노드 측”은 정공이 당해 층 또는 소자 내로 들어갈 것으로 예상되는 층 또는 소자의 측을 말한다. 유사하게, “캐소드 측”은 전자가 당해 층 또는 소자 내로 들어갈 것으로 예상되는 층 또는 소자의 측을 말한다.

[0047] 각각의 전하 발생층은 도핑된 n형(Li, Cs, Mg 등으로 도핑됨) 층과 p형(금속 산화물, F4-TCNQ 등) 층의 접촉에 의해 형성될 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 도핑된 n형 층은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 도핑된 유기 층, 예를 들어 Li 도핑된 BCP 또는 Mg 도핑된 Alq₃으로부터 선택될 수 있으며, Li 도핑된 BCP가 바람직하다. 다른 바람직한 실시 형태에서, 전하 발생층은 MoO₃, V₂O₅, IT0, TiO₂, WO₃ 및 SnO₂를 포함한 안정한 금속 산화물로부터 선택되는 무기 물질을 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 실시 형태에서, 전하 발생층은 MoO₃ 또는 V₂O₅의 층을 사용하며, MoO₃가 가장 바람직하다.

[0048] 보호층은 후속 제작 공정 동안 그 아래에 놓인 층들을 보호하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물의 상부 전극을 제작하는 데 사용되는 공정은 유기층을 손상시킬 수 있으며, 보호층이 그러한 손상을 줄이거나 없애는 데 사용될 수 있다. 소자(100)에서, 보호층(170)은 캐소드(180)의 제작 동안 그 아래에 놓인 유기층에 대한 손상을 줄일 수 있다. 바람직하게, 보호층은 그것이 수송하는 캐리어(소자(100)에서는 전자)의 유형에 대하여 높은 캐리어 이동도를 가져서, 소자(100)의 작동 전압을 크게 증가시키지 않게 한다. CuPc, BCP 및 다양한 금속 프탈로시아닌이 보호층에 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 물질들의 조합이 사용될

수 있다. 보호층(170)의 두께는 바람직하게는 유기 보호층(160)이 침착된 후에 일어나는 제작 공정에 기인되는 그 아래에 놓인 층들에 대한 손상이 거의 없거나 전혀 없을 정도로 충분히 두꺼우면서도, 여전히 소자(100)의 작동 전압을 크게 증가시킬 정도로 두껍지는 않다. 보호층(170)은 그의 전도도를 증가시키기 위하여 도핑될 수 있다. 예를 들어, CuPc 또는 BCP 보호층은 Li로 도핑될 수 있다. 보호층에 대한 보다 상세한 설명은 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 제09/931,948호(Lu et al.)에서 찾아볼 수 있다.

[0049] 캐소드(180)는 캐소드(180)가 전자를 전도하고 소자(100)의 유기층 내로 그것을 주입할 수 있도록 하는, 당업계에 공지된 임의의 적합한 물질 또는 물질들의 조합일 수 있다. 캐소드(180)는 투명 또는 불투명할 수 있으며, 반사성일 수 있다. 금속 및 금속 산화물이 적합한 캐소드 물질의 예이다. 캐소드(180)는 단일층일 수도 있거나, 또는 복합 구조를 가질 수도 있다. 도 1은 금속 박층(182)과 보다 두꺼운 전도성 금속 산화물 층(184)을 갖는 복합 캐소드(180)를 나타낸다. 복합 캐소드에서, 보다 두꺼운 층(164)에 대한 바람직한 물질에는 ITO, IZO 및 당업계에 공지된 다른 물질이 포함된다. 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,703,436호, 제5,707,745호, 제6,548,956 B2호 및 제6,576,134 B2호는 Mg:Ag와 같은 금속의 박층과 함께 그 위에 놓인 투명하고 전기 전도성이며 스퍼터 침착된 ITO 층을 갖는 복합 캐소드를 포함한 캐소드의 예를 개시한다. 그 아래에 놓인 유기층과 접촉된 캐소드(180)의 부분은, 그것이 단일층 캐소드(180)이든, 복합 캐소드의 금속 박층(182)이든, 어떤 다른 부분이든 간에, 바람직하게는 약 4eV 미만의 일함수를 갖는 물질(“저 일함수 물질”)로 만들어진다. 다른 캐소드 물질 및 구조가 사용될 수도 있다.

[0050] 정공 수송층(225)은 정공을 수송할 수 있는 물질을 포함한다. 정공 수송층(225)은 진성일(도핑되지 않을) 수도 있거나 도핑될 수도 있다. 도핑은 전도도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있다. α -NPD 및 TPD는 진성 정공 수송층의 예이다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2003-0230980호(Forrest et al.)에 개시된 바와 같은, 50:1의 몰비로 F_4 -TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이다. 바람직한 정공 수송 화합물에는 방향족 3차 아민이 포함되며, 이에는 α -NPD, TPD, MTDATA 및 HMTDP가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다른 정공 수송층이 사용될 수도 있다.

[0051] 발광층(235)은 전류가 애노드(120)와 캐소드(180) 사이를 통과할 때 광을 방출할 수 있는 유기 물질을 포함한다. 바람직하게, 발광층(235)은 인광 발광 물질을 함유한다. 인광 물질이 바람직하는데, 이는 그러한 물질과 관련된 보다 높은 루미네선트 효율 때문이다. 발광층(235)은 또한, 엑시톤이 광전자 방출 메커니즘을 통하여 발광 물질로부터 이완되도록, 전자, 정공, 및/또는 엑시톤을 포획할 수 있는 발광 물질로 도핑된, 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있는 호스트 물질을 포함할 수 있다. 발광층(235)은 수송 특성과 발광 특성을 겸비한 단일 물질을 포함할 수 있다. 발광 물질이 도펀트이든 주요 성분이든 간에, 발광층(235)은 다른 물질, 예컨대 발광 물질의 발광을 조정하는 도펀트를 포함할 수 있다. 발광층(235)은 조합하여 원하는 광 스펙트럼을 방출할 수 있는 다수의 발광 물질을 포함할 수 있다. 인광 발광 물질의 예에는 $Ir(ppy)_3$ 이 포함된다. 호스트 물질의 예에는 Alq_3 , CBP 및 mCP가 포함된다. 발광 물질 및 호스트 물질의 예가 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제 6,303,238호(Thompson et al.)에 개시되어 있다. 발광 물질은 다수의 방법으로 발광층(235) 내에 포함될 수 있다. 예를 들어, 발광 소분자가 중합체 내로 혼입될 수 있다. 이것은 여러 방법으로, 즉 소분자를 별개의 구별되는 분자종으로서 중합체 내로 도핑함으로써; 또는 공중합체를 형성하도록 하기 위하여 소분자를 중합체의 골격 내로 혼입시킴으로써; 또는 펜던트 기로서의 소분자를 중합체 상에 결합시킴으로써 달성될 수 있다. 다른 발광층 물질 및 구조가 사용될 수도 있다. 예를 들어, 소분자 발광 물질이 덴드리머의 코어로서 존재할 수 있다.

[0052] 많은 유용한 발광 물질은 금속 중심에 결합된 하나 이상의 리간드를 포함한다. 리간드는 그것이 유기금속 발광 물질의 광활성 특성에 직접 기여한다면, “광활성”으로 불릴 수 있다. “광활성” 리간드는 금속과 함께 하여, 광자가 방출될 때 전자가 그로부터 그리고 그로 이동하는 에너지 준위를 제공할 수 있다. 다른 리간드는 “보조(ancillary)”로 불릴 수 있다. 보조 리간드는, 예를 들어 광활성 리간드의 에너지 준위를 이동(shift)시킴으로써 분자의 광활성 특성을 변경시킬 수는 있지만, 보조 리간드는 발광에 관여하는 에너지 준위를 직접 제공하지는 않는다. 한 분자에서 광활성인 리간드는 다른 분자에서는 보조일 수 있다. 광활성 및 보조에 대한 이들 정의는 비제한적인 이론이고자 한다.

[0053] 전자 수송층(245)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층(245)은 진성일(도핑되지 않을) 수도 있거나 도핑될 수도 있다. 도핑은 전도도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있다. Alq_3 은 진성 전자 수송층의 예이다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2003-0230980호(Forrest et al.)에 개시된 바와 같은 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 BPhen이다. 다른 전자 수송층이 사용될 수도

있다.

- [0054] 전자 수송층의 전하 운반 성분은 캐소드로부터 전자 수송층의 LUMO(최저 비점유 분자 궤도) 에너지 준위 내로 전자가 충분히 주입될 수 있도록 하는 것으로 선택될 수 있다. “전하 운반 성분”은 전자를 실제로 수송하는 LUMO 에너지 준위의 원인이 되는 물질이다. 이 성분은 베이스 물질일 수도 있거나, 도펀트일 수도 있다. 유기 물질의 LUMO 에너지 준위는 일반적으로 그 물질의 전자 친화도에 의해 특성화될 수 있으며, 캐소드의 상대 전자 주입 효율은 일반적으로 캐소드 물질의 일함수의 관점에서 특성화될 수 있다. 이는 전자 수송층 및 인접 캐소드의 바람직한 특성이 ETL의 전하 운반 성분의 전자 친화도 및 캐소드 물질의 일함수의 관점에서 특정될 수 있음을 의미한다. 특히, 높은 전자 주입 효율을 달성하도록 하기 위하여, 캐소드 물질의 일함수는 바람직하게 전자 수송층의 전하 운반 성분의 전자 친화도보다 약 0.75eV 초과만큼 더 크지 않으며, 더 바람직하게는, 약 0.5eV 이하만큼 더 크지 않다. 유사한 고찰이 전자가 그 안으로 주입되는 임의의 층에 적용된다.
- [0055] 차단층은 발광층을 떠나는 전하 캐리어(전자 또는 정공) 및/또는 엑시톤의 수를 줄이는 데 사용될 수 있다. 전자 차단층(230)은 발광층(235)과 정공 수송층(225) 사이에 배치되어 정공 수송층(225)의 방향으로 발광층(235)을 떠나는 전자를 차단할 수 있다. 유사하게, 정공 차단층(240)은 발광층(235)과 전자 수송층(245) 사이에 배치되어 전자 수송층(245)의 방향으로 발광층(235)을 떠나는 정공을 차단할 수 있다. 차단층은 또한 엑시톤이 발광층 밖으로 확산되는 것을 차단하는 데 사용될 수 있다. 차단층의 이론 및 용도는 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 제2003-0230980호(Forrest et al.)에 보다 상세히 기재되어 있다.
- [0056] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 그리고 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 용어 “차단층”은 그 층이 소자를 통한 전하 캐리어 및/또는 엑시톤의 수송을 상당히 억제하는 장벽을 제공한다는 것을 의미하되, 그 층이 전하 캐리어 및/또는 엑시톤을 반드시 완전히 차단한다는 것을 시사하지는 않는다. 소자 내 그러한 차단층의 존재는 차단층이 결여된 유사한 소자와 비교할 때 상당히 더 높은 효율을 가져올 수 있다. 또한, 차단층은 발광을 OLED의 원하는 영역에 국한시키는 데에도 사용될 수 있다.
- [0057] 대안적인 실시 형태에서, 도 1의 OLED는 기판이 애노드보다는 캐소드에 인접한 “반전형(inverted)” OLED의 형태일 수 있다. 그러한 반전형 소자는 기재된 층들을 기판 상에 순서대로 침착시킴으로써 제작될 수 있다.
- [0058] 도 1 및 도 2에 예시된 단순 층화된(layered) 구조는 비제한적인 예로서 제공되며, 본 발명의 실시 형태가 매우 다양한 다른 구조와 결부되어 사용될 수 있음이 이해된다. 기재된 특정 물질 및 구조는 본래는 예시적이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수도 있다. 기능성 OLED가 상이한 방법으로 기재된 다양한 층들을 조합함으로써 달성될 수 있거나, 또는 층들이 설계, 성능 및 비용 인자에 기초하여 전면적으로 생략될 수도 있다. 따라서, 소정의 층은 단일층 내에 둘 이상의 층의 기능을 겸비할 수 있다. 구체적으로 기재되지 않은 다른 층이 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 기재된 것 이외의 물질이 사용될 수 있다. 본 명세서에 제공된 실시예의 다수가 단일 물질을 포함하는 것으로서 다양한 층을 기재하고 있지만, 물질들의 조합, 예를 들어 호스트 및 도펀트의 혼합물, 또는 더 일반적으로는 혼합물이 사용될 수 있음이 이해된다. 또한, 이들 층은 다양한 하위층을 가질 수 있다. 본 명세서에서 다양한 층에 대하여 주어진 명칭은 엄격하게 제한하고자 하지 않는다. 예를 들어, 정공 수송층은 정공을 수송하는 것과 정공을 발광층 내로 주입시키는 것 둘 모두를 행할 수 있으며, 이는 정공 수송층 또는 정공 주입층으로서 기재될 수 있다. 일 실시 형태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 “유기층”을 갖는 것으로서 기재될 수 있다. 이 유기층은 단일층을 포함할 수도 있거나, 또는 예를 들어 도 1 및 도 2에 관하여 기재된 상이한 유기 물질의 다수의 층을 추가로 포함할 수도 있다.
- [0059] 구체적으로 기재되지 않은 구조 및 물질이 또한 사용될 수 있는데, 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,247,190호(Friend et al.)에 개시된 것과 같은 중합체 물질로 구성된 OLED(PLED)와 같은 것이다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED가 사용될 수 있다. OLED는 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,707,745호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 예시된 단순 층화된 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들어, 기판은 아웃커플링(out-coupling)을 개선하기 위하여 각진(angled) 반사성 표면을 포함할 수 있으며, 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,091,195호(Forrest et al.)에 기재된 메사(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제5,834,893호(Bulovic et al.)에 기재된 피트(pit) 구조와 같은 것이다.
- [0060] 달리 명시되지 않는다면, 다양한 실시 형태의 임의의 층은 임의의 적합한 방법에 의해 침착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발, 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호에 기재된 것과 같은 잉크젯, 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,337,102호(Forrest et al.)에 기재된 것과

같은 유기 기상 침착(OVPD), 및 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 제10/233,470호에 기재된 것과 같은 유기 증기 제트 인쇄(OVJP)에 의한 침착이 포함된다. 다른 적합한 침착 방법에는 스핀 코팅 및 다른 용액 기반 공정이 포함된다. 용액 기반 공정은 바람직하게 질소 또는 불활성 분위기 내에서 수행된다. 나머지 다른 층들에 대한 바람직한 방법에는 열 증발이 포함된다. 바람직한 패턴화 방법에는 마스크를 통한 침착, 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호에 기재된 것과 같은 저온 용접, 및 잉크젯 및 OVJP와 같은 몇몇 침착 방법과 관련된 패턴화가 포함된다. 다른 방법이 또한 사용될 수 있다. 침착될 물질은 그것을 특정 침착 방법과 양립될 수 있도록 하기 위해 개질될 수 있다. 예를 들어, 분지형 또는 비분지형이고 바람직하게는 적어도 3개의 탄소를 함유하는, 알킬 및 아릴 기와 같은 치환기가 소분자에 사용되어 용액 가공을 받을 수 있는 소분자의 능력을 향상시킬 수 있다. 20개의 탄소 또는 그 이상을 갖는 치환기가 사용될 수 있으며, 3 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 물질은 대칭 구조를 갖는 것보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있는데, 그 이유는 비대칭 물질은 재결정화에 대한 더 낮은 경향을 가질 수 있기 때문이다. 덴드리머 치환기가 용액 가공을 받을 수 있는 소분자의 능력을 향상시키기 위하여 사용될 수 있다.

[0061] 본 명세서에 개시된 분자는 본 발명의 범주로부터 벗어남 없이 다수의 상이한 방법으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 3개의 두 자리 리간드를 갖는 화합물에 치환기가 부가될 수 있어서, 이들 치환기가 부가된 후 이들 두 자리 리간드 중 하나 이상이 함께 결합되어, 예를 들어 네 자리 또는 여섯 자리 리간드를 형성하게 된다. 그러한 다른 결합이 형성될 수도 있다. 이러한 유형의 결합은 당업계에서 “킬레이팅 효과”로서 일반적으로 이해되고 있는 것으로 인해 결합이 없는 유사한 화합물에 비하여 안정성을 증가시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0062] 본 발명의 실시 형태에 따라 제작된 소자는 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 광고게시판, 내장 또는 외장 조명등 및/또는 신호등, 헤드 업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 연성 디스플레이, 레이저 프린터, 전 화기, 휴대폰, 개인 휴대 단말기(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로디스플레이, 차량, 대면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린 또는 간판을 포함한 매우 다양한 소비자 제품 내로 포함될 수 있다. 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스를 포함한 다양한 제어 메커니즘이 본 발명에 따라 제작되는 소자를 제어하는 데 사용될 수 있다. 소자의 다수는 사람에게 편안한 온도 범위, 예를 들어 18℃ 내지 30℃에서, 그리고 더 바람직하게는 실온(20 내지 25℃)에서의 사용이 의도된다.

[0063] 바람직한 실시 형태에서, 각각의 서브엘리먼트는 정공 수송층, 전자 수송층 및 발광층을 포함하며, 여기서 상기 발광층은 상기 정공 수송층, 상기 전자 수송층 또는 별개의 층이다.

[0064] 적색 발광 서브엘리먼트는 인광 적색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함한다. 인광 적색 발광 물질은 당업계에 공지되어 있으며, 이에는 Ir(III)-비스-(2-페닐퀴놀린-N,C^{2'})-아세틸아세토네이트(PQIr)가 포함된다.

[0065] 녹색 발광 서브엘리먼트는 인광 녹색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함한다. 인광 녹색 발광 물질은 당업계에 공지되어 있으며, 이에는 트리스-(페닐피리딘) 이리듐(Ir(ppy)₃)이 포함된다.

[0066] 청색 발광 서브엘리먼트는 인광 청색 발광 물질을 포함하는 발광층을 포함한다. 인광 청색 발광 물질은 당업계에 공지되어 있으며, 이에는 비스-(4',6'-디플루오로페닐피리디나토)테트라키스(1-피라졸릴)보레이트(FIr6)가 포함된다. 인광 청색 발광 도펀트가 사용될 때, 호스트는 바람직하게 고 에너지 갭 호스트 또는 “와이드 갭(wide-gap)” 호스트 물질로부터 선택될 수 있다. 와이드 갭 호스트는 에너지 갭이 약 3.0eV 초과이며, 바람직하게는 에너지 갭이 약 3.2eV 이상이며, 약 3.5eV 이상의 에너지 갭이 특히 바람직할 수 있다. 와이드 갭 호스트 물질은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 공개 출원 제2004/0209116호에 개시된 물질로부터 선택될 수 있다. 발광층 내에 발광 물질 이외에도 전하 운반 도펀트가 사용될 수 있다.

[0067] 본 발명의 적층형 소자로부터 고효율 및 균형된 백색 발광을 달성함에 있어서, 적층형 소자의 적색, 청색 및 녹색 서브엘리먼트의 순서는 중요한 고찰 대상일 수 있다. 각각의 OLED 서브엘리먼트로부터의 균형된 발광 세기에 대해서는, 원하는 백색 성능을 달성하기 위하여 적층형 구조체에서 광학 간섭을 제어하고 약한 미세공동 효과를 최적화하는 것이 중요할 수 있다. 적층형 OLED 내의 적색, 녹색 및 청색 서브유닛의 추출 효율은 고유모드 확장 및 개선된 경계 조건의 조합에 기초한 소프트웨어인 Cavity Modeling Framework(CAMFR)에 의해 얻어질 수 있다. 적색, 녹색 및 청색 서브유닛의 순서 및 유기층의 두께를 변화시킴으로서, 시뮬레이션은 공기 증으로 추출된 전력이 파장 및 광원 위치(즉, 상부, 중간 및 하부, 이 때 하부 서브엘리먼트는 ITO/기판에 가장 가깝고 상부 서브엘리먼트는 캐소드에 가장 가까움) 둘 모두의 함수임을 보여준다. 이 결과는 다른 파라미터는 동일하게 유지한 상태에서 상이한 순서대로 배열된 적색, 녹색 및 청색 서브엘리먼트가 적층형 소자의 상이한 추출 효율을 가지며, 따라서 상이한 색 온도 및 연색 지수(CRI)를 생성함을 나타낸다.

[0068] 본 발명의 소정의 바람직한 실시 형태에서, 적색 발광 서브엘리먼트는 적층형 WOLED 내의 상부 서브엘리먼트이다. 일 실시 형태에서, 적색 발광 서브엘리먼트는 상부 서브엘리먼트이고, 녹색 발광 서브엘리먼트는 중간 서브엘리먼트이며, 청색 발광 서브엘리먼트는 하부 서브엘리먼트이다(도 3a 참조). 다른 실시 형태에서, 적색 발광 서브엘리먼트는 상부 서브엘리먼트이고, 청색 발광 서브엘리먼트는 중간 서브엘리먼트이며, 녹색 발광 서브엘리먼트는 하부 서브엘리먼트이다(도 3b 참조).

[0069] 특히 최적의 RGB 순서에 의해, 금속 전극에 대한 각각의 발광체의 위치를 조정함으로써 광 출력이 추가로 최적화될 수 있다. 광학 파복(발광체-캐소드 왕복 상변화= $((2n + 1) \pi$ (여기서, $n=1, 2$ 등이다)) 중 하나에 보다 가까운 발광체에 의해 상응하는 발광이 증진될 수 있으며, 그 반대로 가능하다. 발광체 위치를 조정하는 한 가지 방법은 서브엘리먼트 내에 높은 캐리어 이동도를 갖는 층을 추가하거나, 또는 서브엘리먼트의 하나 이상의 층의 두께를 조정하는 것이다. 바람직하게, 발광층은 그 발광체에 대한 파복까지의 거리의 약 20% 이내에 있다. 따라서, 바람직한 실시 형태에서 최대 발광의 적어도 90%, 그리고 더 바람직하게는 최대 발광의 적어도 95%를 제공하도록 하기 위하여 발광층 중 적어도 2개, 그리고 더 바람직하게는 모든 발광층이 파복에 충분히 가깝다.

[0070] 추가의 고찰 대상은 전극 또는 전하 발생층으로부터 인접 서브엘리먼트 내로의 전하 캐리어에 대한 주입 효율일 수 있다. 우수한 전기 주입과 우수한 연색 사이에 트레이드오프(tradeoff)가 있을 수 있다. 따라서, 예를 들어 소자로부터의 백색 발광의 CRI 및 CIE 파라미터를 최대화하기 위하여 발광 서브엘리먼트의 순서가 중요할 수 있다. 본 발명의 소정 실시 형태에서, 균형된 백색 발광을 얻을 때, 적색 및 청색 서브엘리먼트에 비하여 녹색 서브엘리먼트로부터의 보다 낮은 발광이 허용가능하거나, 심지어는 바람직하기까지 하다. 이 실시 형태에서, 녹색 서브엘리먼트는 바람직하게 중간 서브엘리먼트인데, 이는 2개의 인접 전하 발생층으로부터의 주입 효율이 인접 전극으로부터의 주입보다 덜 효율적일 수 있기 때문이다.

[0071] 복합 CGL로부터의 전하 주입은 (1.2 ± 0.2) eV의 주입 장벽을 넘는 터널링 보조 열이온 방출 및 MoO_3 가전자대 가 장자리 위 (0.06 ± 0.01) eV에서의 산소 빈자리(vacancy)로 인한 포획 준위로 이루어진 2단계 과정에 기초하여 모델링될 수 있다.

[0072] 이론에 의해 제한되지 않고서, 전자 주입은 도 12b에 나타난 바와 같이, 금속 산화물(예를 들어, MoO_3 등) 가전자대 최대(valance band maximum) 위 에너지 ϕ_t 에 위치된 트랩 내로의 열이온적으로 여기된 전자를 통하여 일어나는 것으로 여겨진다. 이에 이어, 인접한 도핑된 유기층의 얇은 공핍 영역을 통한 전계 보조 터널링이 행해진다. 인가된 전압 V 에서, 도 12의 CGL 계면 영역에서의 전자($J_{e,CGL}$) 및 정공($J_{h,CGL}$)의 전류 밀도는 다음과 같다:

[0073]
$$J_{e,CGL} = J_{h,CGL} = qv_e N_t fP(V) \quad (1)$$

[0074] 여기서, $f=1/(1+\exp[q\phi_t/kT])$ 는 페르미-디랙 함수이고, q 는 소전하(elementary charge)이며, k 는 볼츠만 상수이고, T 는 온도이며, ϕ_t 는 금속 산화물(MoO_3) 가전자대 최대 위 포획 준위이고, v_e 는 자유 전자 속도이며, N_t 는 포획 농도이고, $P(V)$ 는 높이 ϕ_B 의 계면 장벽을 넘을 터널링 확률이다. 이 때,

[0075]
$$P(V) = \exp\left[-\frac{\alpha}{E(V)} \phi_B^{3/2}\right] \quad (2)$$

[0076] 여기서, 삼각형 에너지 장벽에 대하여 $\alpha = (4\sqrt{2m_s^* q})/3\hbar$ 이다. 여기서, $E(V)$ 는 전압 V 에서의 전계이고, m_s^* 는 유기 반도체 내의 전자 유효 질량이며, \hbar 는 플랑크 상수를 2π 로 나눈 값이다.

[0077] 전류 밀도 J 에서의 엑시톤 발생 속도는 다음과 같다:

[0078]
$$G(J) = \int G(x, J) dx = \frac{1}{q} \int \frac{d[J_e(x)]}{dx} dx = -\frac{1}{q} \int \frac{d[J_h(x)]}{dx} dx \approx \frac{1}{q} J_f \quad (3)$$

[0079] 여기서, $G(x, J)$ 는 EML 내의 위치 x 와 $x+dx$ 사이의 엑시톤의 부피 발생 속도이며, 이때 EML/ETL 계면에서 $x=0$ 이 취해진다. 적분은 EML의 전폭을 가로지른다. 전하 균형 인자 γ 는 EML 내로 주입된 정공 대 전자의 비이며, 다음 식으로 주어진다:

$$\gamma = \frac{J_{h,A} - J_{h,C}}{J} = \frac{J_{e,C} - J_{e,A}}{J} \quad (4)$$

[0080]

[0081]

여기서, $J_{h,A}$, $J_{h,C}$, $J_{e,A}$, $J_{e,C}$ 는 EML의 애노드(A) 및 캐소드(C) 측에서의 정공(h) 및 전자(e)의 전류 밀도이다. 고효율 전기인광 OLED의 경우, 전하 균형 인자는 거의 1이며, 이는 동등한 수의 전자 및 정공이 재결합 영역(recombination zone)에 동시에 존재함을 나타낸다.

[0082]

본 발명의 바람직한 태양에서, 각각의 서브엘리먼트를 가로질러 효율과 전하 주입의 균형을 이룸으로써 적층형 OLED의 효율이 개선된다. 이러한 적층형 소자에 대한 각각의 서브셀은 바람직하게 전하 균형이 이루어진다. 본 발명의 소정 실시 형태에서, 3개의 서브엘리먼트를 갖는 적층형 OLED의 상부 엘리먼트는 통상의 캐소드 및 CGL(예를 들어, $\text{MoO}_3/\text{Li:BCP}$) 애노드를 포함하고, 중간 OLED는 캐소드 및 애노드 둘 모두에 대한 CGL을 포함하며, 하부 엘리먼트는 CGL 캐소드 및 ITO 애노드로 이루어진다. 적층체 내의 각각의 서브엘리먼트에서 동등하게 고효율을 달성하기 위하여, 각각의 엘리먼트에 대하여 상이한 전하 균형 메커니즘이 사용될 수 있다. 이들에는 (1) ETL의 두께를 조정하는 것, (2) EML 주위에 전하 차단층(들)을 삽입하는 것 및 (3) HTL의 두께를 조정하는 것이 포함된다.

[0083]

따라서, 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 전하 균형 인자 γ 는 적층형 소자 내의 각각의 서브셀에 대하여 거의 1이다. 바람직하게, 각각의 서브셀에 대한 전하 균형 인자는 약 0.9 내지 1, 그리고 더 바람직하게는 약 0.95 내지 1이다.

[0084]

본 발명의 최적화된 적층형 WOLED는 고효율을 나타낸다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 적층형 소자는 총 최대 외부 양자 효율이 적어도 약 30%이다. 더 바람직하게, 본 발명의 적층형 소자는 총 최대 외부 양자 효율이 적어도 약 35%이다. 특히 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 적층형 WOLED는 고휘도에서 고효율을 가질 것이다. 본 발명의 특히 바람직한 적층형 WOLED는 총 외부 양자 효율이 1000cd/m^2 의 휘도에서 적어도 약 28%, 그리고 더 바람직하게는 적어도 약 32%이다.

[0085]

적색, 녹색 및 청색 서브엘리먼트로부터의 조합된 발광은 적층형 OLED로부터 백색 발광을 제공한다. 바람직한 실시 형태에서, 소자는 CIE 좌표가 $X=0.37\pm0.08$ 이고, $Y=0.37\pm0.08$ 인 광을 방출할 수 있다. 더 바람직하게, 소자는 CIE 좌표가 $X=0.33\pm0.02$ 이고, $Y=0.33\pm0.02$ 인 광을 방출할 수 있다. 게다가, 본 발명의 소자는 바람직하게 CRI가 적어도 약 70인 갖는 백색 발광을 생성할 수 있다. 더 바람직하게, CRI는 약 75 초과이며, 훨씬 더 바람직하게는 CRI는 약 80 초과이다.

[0086]

본 명세서에 기재된 다양한 실시 형태는 단지 예시적일 뿐이며, 본 발명의 범주를 한정하려는 것이 아님이 이해된다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 많은 물질 및 구조는 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않으면서 다른 물질 및 구조로 대체될 수 있다. 본 발명이 왜 작용하는 지에 대한 다양한 이론이 한정적인 것으로 의도되지 않음이 이해된다. 예를 들어, 전하 수송에 관한 이론은 한정적인 것으로 의도되지 않는다.

[0087]

물질 정의 및 약어:

[0088]

CBP 4,4'-N,N-디카르바졸-바이페닐

[0089]

m-MTDATA 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민

[0090]

Alq₃ 8-트리스-하이드록시퀴놀린 알루미늄

[0091]

BPhen 4,7-디페닐-1,10-페난트론

[0092]

n-BPhen n-도핑된 BPhen (리튬으로 도핑됨)

[0093]

F₄-TCNQ 테트라플루오로-테트라시아노-퀴노디메탄

[0094]

p-MTDATA p-도핑된 m-MTDATA (F₄-TCNQ로 도핑됨)

[0095]

Ir(ppy)₃ 트리스(2-페닐피리딘)-이리듐

[0096]

Ir(ppz)₃ 트리스(1-페닐피라졸로토,N,C(2'))이리듐(III)

| | | |
|--------|---|---|
| [0097] | BCP | 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 |
| [0098] | TAZ | 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸 |
| [0099] | CuPc | 구리 프탈로시아닌 |
| [0100] | ITO | 산화인듐주석 |
| [0101] | NPD | N,N'-디페닐-N-N'-디(1-나프틸)-벤지딘 |
| [0102] | TPD | N,N'-디페닐-N-N'-디(3-톨릴)-벤지딘 |
| [0103] | BAIq | 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트 |
| [0104] | mCP | 1,3-N,N-디카르바졸-벤젠 |
| [0105] | DCM | 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란 |
| [0106] | DMOA | N,N'-디메틸퀴나크리돈 |
| [0107] | PEDOT:PSS | 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌설포네이트(PSS)의 수성 분산액 |
| [0108] | hfac | 헥사플루오로아세틸아세토네이트 |
| [0109] | 1,5-COD | 1,5-사이클로옥타디엔 |
| [0110] | VTES | 비닐트리에틸실란 |
| [0111] | BTMSA | 비스(트리메틸실릴)아세틸렌 |
| [0112] | Ru(acac) ₃ | 트리스(아세틸아세토나토)루테튬(III) |
| [0113] | C ₆₀ | 카본 60("버크민스터풀러렌(Buckminsterfullerene)") |
| [0114] | FIr6 | 비스-(4',6'-디플루오로페닐피리디나토)테트라키스(1-피라졸릴)보레이트 |
| [0115] | PQIr | Ir(III)-비스-(2-페닐퀴놀릴-N,C ^{2'})-아세틸아세토네이트 |
| [0116] | UGH2 | p-비스(트리페닐실릴)벤젠 |
| [0117] | HTL | 정공 수송층 |
| [0118] | ETL | 전자 수송층 |
| [0119] | EML | 발광층 |
| [0120] | CGL | 전하 발생층 |
| [0121] | 실시예 | |
| [0122] | 이제, 본 발명의 특정한 대표적인 실시 형태가 그러한 실시 형태가 어떻게 이루어질 수 있는지를 포함하여 기재될 것이다. 특정 방법, 물질, 조건, 공정 파라미터, 장치 등이 본 발명의 범주를 반드시 제한하는 것은 아님이 이해된다. | |
| [0123] | 실시예 1 | |
| [0124] | 20Ω/sq 산화인듐주석 사전 코팅된 유리 기판을 세제 용액 중에서 탈지하고 용매에 의해 세정하며, 이어서 10분 동안 UV/오존으로 처리한 후, 10 ⁻⁷ Torr의 고진공으로 옮겼다. 이어서, B, G 및 R OLED 서브엘리먼트를 진공을 파괴시키지 않고서 열 증발에 의해 1:1 몰비로 Li로 도핑된 10nm BPhen 층으로 순차적으로 침착시키고, 이어서 10nm MoO ₃ 를 각각의 서브엘리먼트 사이에 위치되도록 침착시켰다. 본 명세서에서 n형 도펀트인 리튬은 전자를 LUMO 상태로 전달하기 위하여 불순물을 첨가하는 것이다. 각각의 OLED 서브엘리먼트에 대하여, HTL로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N'-페닐-아미노]-바이페닐(NPD)의 40nm 필름을 침착시키고, 이어서 25nm EML을 침착시키며, 그 후 50nm 두께의 BPhen의 ETL을 침착시켰다. 여기서는, 소자 구동 전압을 감소시키기 위하여 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP) 대신에 BPhen을 사용한다. 또한, 전하 누설이 에너지 장벽에 의해 효과적으로 방지되지 않을 때 높은 바이어스에서 우수한 전하 균형을 유지하기 위하여, 통상(50nm)보다 두꺼운 BPhen 층이 침 | |

작됨을 주목한다.

[0125] 청색, 녹색 및 적색 발광은 각각 비스-(4',6'-디플루오로페닐피리디나토)테트라키스(1-피라졸릴)보레이트 (FIr6), 트리스-(페닐피리딘) 이리듐(Ir(ppy)₃) 및 Ir(III)-비스-(2-페닐퀴놀릴-N,C^{2'})-아세틸아세토네이트 (PQIr)의 인광 도펀트로부터 얻어진다. 각각의 도펀트에 대하여 호스트 물질을 최적화하기 위하여, 도펀트/호스트 조합이 청색 발광에 대해서는 FIr6: *p*-비스-(트리페닐실릴)벤젠(UGH2), 녹색에 대해서는 Ir(ppy)₃: 4,4'-*N,N'*-디카르바졸-바이페닐(CBP), 적색에 대해서는 PQIr: 4,4'-*N,N'*-디카르바졸-바이페닐(CBP)로서 선택된다. 도핑 농도는 각각의 셀에 대하여 8 중량% 내지 10 중량%로 제어된다. 마지막으로, LiF(0.8nm) 및 Al(120nm)로 이루어진 캐소드를 새도우 마스크로 침착시켜 1.0mm 직경의 소자 영역을 한정하였다.

[0126] 고정된 전류 밀도에서의 휘도가 각각의 독립적인 OLED 셀에 대한 것의 합으로서 근사적으로 증가된다. 도 4는 R, G 및 B OLED 셀로 이루어진 R-G-B SOLED의 개략적인 에너지 준위 도표를 나타낸다. 수치는 진공에 대한 각각의 HOMO 및 LUMO 에너지(단위 eV)를 나타낸다. FIr6, Ir(ppy)₃ 및 PQIr의 HOMO 및 LUMO 에너지는 각각 (6.1eV, 3.1eV), (5.1eV, 2.6eV) 및 (5.0eV, 2.7eV)이다. 화살표는 전극 및 MoO₃ 전하 발생층으로부터의 캐리어 주입을 나타낸다.

[0127] 원하는 백색 성능을 달성하기 위하여 각각의 OLED 엘리먼트로부터의 균형된 방출을 위하여, 적층형 소자에서 약한 미세공동 효과를 제어하는 것이 중요할 수 있다. 따라서 구조를 최적화하기 위하여, 적층형 구조체 내의 R, G 및 B 셀의 추출 효율이 전달 행렬 시뮬레이션에 기초하여 계산된다. 이 시뮬레이션에 사용되는 유기 물질, ITO 및 MoO₃의 복소 굴절률은 각각 1.7, 1.9-0.036·i 및 1.9-0.3·i이다. 3개의 셀의 순서 및 유기층의 두께를 변화시키므로써, 시뮬레이션은 공기 증으로 추출된 전력이 파장 및 광원 위치(즉, 상부, 중간 및 하부, 이때 하부층은 ITO 기판에 인접함) 둘 모두의 함수임을 보여준다. 결과는 다른 파라미터는 동일하게 유지한 상태에서 상이한 순서대로 배열된 R, G 및 B 서브엘리먼트가 적층형 소자의 상이한 추출 효율을 가지며, 따라서 상이한 색 온도 및 연색 지수(CRI)를 생성함을 나타낸다. 3개의 EML을 그들의 상응하는 광학 파복에 가깝게 이동시키므로써, B-G-R(이때, R은 ITO 애노드에 인접함)의 순서는 최적의 색 균형으로 이어지며, 이때 휘도>1000cd/m²로 될 것으로 추산된 J=10mA/cm²의 전류 밀도에서 CIE(Commission Internationale de L'Eclairage) 좌표는 (0.39, 0.42)이고 연색 지수 CRI=79이다.

[0128] 도 5는 적층형 구조체 내의 위치의 함수로서 각각의 서브엘리먼트에 대한 발광 스펙트럼을 나타내는데, 이때 공동 증강 및 추출 효율이 고려된다. 도 11은 본 발명에서 사용되는 SOLED의 특정 두께에 대한 위치 및 파장의 함수로서 미세공동 효과뿐만 아니라 추출 효율도 고려하여 추출된 전력을 나타낸다. 최적화된 도핑 농도에 대하여, 상기에 나타난 구성은 각각의 셀이 1(unity)에 근접한 IQE를 가지며 CGL이 정공 및 전자를 발생시키에 있어서 효율적이라는 가정 하에서, 휘도>1000cd/m²로 될 것으로 추산된 J=10mA/cm²의 전류 밀도에서 (0.39, 0.42) 및 79의 계산된 CIE 좌표 및 CRI 값을 제공하는 6가지 순서 배열(RBG, RGB 등) 중 하나이다.

[0129] 도 6은 상이한 전류 밀도(J=1, 10, 100mA/cm²) 하에서의 소자에 대한 실험 및 시뮬레이션된 전계발광 스펙트럼을 나타낸다. CIE 좌표 및 CRI 값은 각각 J=1mA/cm²에서 (0.46, 0.36) 및 61이고, J=100mA/cm²에서 (0.36, 0.37) 및 78이다. 시뮬레이션된 스펙트럼은 각각의 셀로부터 생성되는 광자의 비(수치가 표 1에 나타나 있음)를 피팅함에 의한 공동 증강 및 추출 효율에 기초한다. 도 7은 적층형 구조체 및 제어 소자들의 전류 밀도 대 전압 특성을 비교한다. 곡선은 MoO₃ 층 상의 전압 강하를 고려하지 않고서 제어 소자들의 J-V 곡선에 기초한 적층형 소자의 이상적인 J-V 곡선이다. 3개의 모든 제어 소자 상의 것의 합계(실선)와 비교하여 SOLED 상에 과잉 구동 전압이 존재한다. CGL에서의 에너지 장벽으로 인한 이 효과는 전력 효율에 있어서 (10.3±0.7)%의 부수적 감소에 대한 이유가 된다.

[0130] 적분구에서 측정된 RGB SOLED 및 단색 OLED 제어 소자의 외부 양자 및 전력 효율이 도 8 및 도 9에 나타나 있다. 청색, 녹색 및 적색 제어 소자는 각각 (13.9±1.0)%, (17.5±1.0)%, 및 (20.1±1.0)%에서 EQE 피크를 나타낸다. RGB SOLED의 총 EQE 및 전력 효율은 각각 J=82 μA/cm²의 전류 밀도에서 $\eta_{ext}=(36\pm2)\%$ 에서, 그리고 J=17 μA/cm²에서 $\eta_p=(21\pm1)lm/W$ 에서 최대를 갖는다. 이들 값은 J=2mA/cm²에 상응하는 1000cd/m²에서 (32±2)% 및 (13±1)lm/W로 롤(roll off)된다. RGB SOLED의 최대 외부 효율은 넓은 범위의 전류 밀도에 걸친 3개의 개별

적 엘리먼트의 EQE의 합계에 근사하며, 이는 투명한 CGL에서의 손실이 최소임을 나타낸다. SOLED EQE의 피트가 실선으로 나타나 있으며, 이는 B, G 및 R 엘리먼트에서 0.7:0.5:1의 발광 세기 비를 생성한다. 적층체 내 위치에 대한 엑시톤 형성의 이러한 의존성은 CGL 및 ITO 애노드의 주입 효율에 기인된다.

[0131] 표 1은 3개의 적층된 엘리먼트로부터의 내부 양자 효율 및 생성되는 광자의 분율을 제공한다. 전류 밀도가 증가가 증가함에 따라, 적색 엘리먼트의 것에 대하여 청색 및 녹색 엘리먼트 상에서의 엑시톤 형성의 증가가 관찰된다. 이는 CGL로부터의 전류 의존적 전자 및 정공 주입 효율을 나타낸다.

표 1

[0132] 적층형 소자 내의 R, G 및 B 셀로부터의 내부 양자 효율 및 생성되는 광자의 비

| | 내부 양자 효율 | | | 생성되는 광자의 비 ^(a) | | |
|-------|----------|------|-------|---------------------------|------|-------|
| | J=1 | J=10 | J=100 | J=1 | J=10 | J=100 |
| R(상부) | 0.69 | 0.67 | 0.48 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| G(중간) | 0.84 | 0.65 | 0.42 | 0.45 | 0.64 | 2.22 |
| B(하부) | 0.52 | 0.33 | 0.15 | 0.73 | 0.82 | 1.44 |

[0133] (a) 수치는 임의의 단위이며, 각각의 전류 밀도 하에서의 적색 소자의 값으로 정규화된다.

[0134] R-G-B SOLED에 대한 전력 효율의 구성요소 중에서, V_A/V_0 로 정의되는 전기 효율이 전력 효율의 개선에 중요하다. V_A 는 방출 광자 에너지(단위: eV)이고, V_0 는 소정의 전류 밀도에서의 작동 전압임을 주목한다. SOLED의 전기 효율은 $J=1\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.14로부터 $J=100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.09로 강하하는데, 이는 동일 전류 밀도에서 B, G, 및 R 제어 소자의 경우 각각 0.25, 0.38 및 0.28인 것과 비교된다. 그것은 전하 수송 및 특히 CGL로부터의 전하 주입을 개선함으로써 증가될 수 있다.

[0135] 요약하면, 모든 인광 발광체를 이용하고 투명한 CGL, 예컨대 $\text{MoO}_3/\text{Li}:\text{BPhen}$ 을 사용하여 제작된 R-G-B SOLED는 개선된 소자 성능을 나타낸다. 효율적인 전하 주입을 달성하기 위한 색 발광 엘리먼트 순서와 고 CRI에서의 최대 아웃커플링 효율 사이에 트레이드오프를 이용함으로써 백색 발광 및 SOLED 효율을 최적화하였다. 소자는 최대 총 외부 양자 및 전력 효율이 각각 $\eta_{\text{ext}}=(36\pm2)\%$ 및 $\eta_p=(21\pm1)\text{lm/W}$ 에 이른다. 이들 결과는 전기인광 RGB SOLED가 실내 조명을 위한 고휘도 및 고효율을 달성하기 위한 유망한 아키텍처를 나타냄을 입증한다.

[0136] 실시예 2

[0137] CGL 아키텍처를 한층 더 이해하고 최적화하기 위하여, 투명한 금속 산화물에 기초한 CGL 내의 전하 발생을 체계적으로 연구하였다. 넓은 온도 범위에 걸쳐, 그리고 두께를 변화시키면서 MoO_3 층으로 이루어진 전자 단독 소자 및 정공 단독 소자에 대하여 전류 밀도-전압(J - V) 및 커패시턴스-전압(C - V) 특성을 분석하였다. MoO_3 의 두께뿐만 아니라 BCP 내 Li 도핑비를 변화시킴으로써 $\text{LiBCP}/\text{MoO}_3$ CGL의 최적화된 성능이 입증된다. 전자 단독 소자 및 정공 단독 소자 둘 모두에서의 J - V 특성의 온도 의존성을 설명하기 위하여, 인접 유기층 내로의 MoO_3 가전자대 최대 위 $(0.06\pm0.01)\text{eV}$ 에서의 포획 준위로부터의 열적으로 보조된 터널링이 제안된다.

[0138] UV/오존 처리에 10분 노출 후 베이스 압력이 10^{-7} Torr인 진공 챔버 내로 즉시 옮겨진 세제 및 용매 세정된 유리 기판 상에 전자 단독 소자 및 정공 단독 소자 둘 모두를 제조하였다. 도 13a에 나타난 전자 단독 소자의 경우, 정공 주입을 최소화하기 위하여 50nm 두께의 Al 캐소드를 1mm 폭 스트라이프드 새도우 마스크를 통하여 유리 기판 상에 침착시켰다. 이에 이어서, 40nm 두께의 BCP 층 및 10nm 두께의 1:1 몰비로 Li 도핑된 BCP 층을 침착시켰다. 이 표면에, 상이한 두께(5, 10, 및 20nm)의 MoO_3 층을 침착시키고, 이어서 제2의 50nm 두께의 Al 캐소드를 애노드 스트라이프에 수직으로 위치정렬된 1mm 폭 스트라이프드 새도우 마스크를 통하여 침착시켰다. 유사하게, 정공 단독 소자(도 13b 참조)의 경우, 50nm 두께의 Al 전극을 유리 기판 상에 침착시키고, 이어서 10nm 두께의 1:1 몰비로 Li 도핑된 BCP, 및 다양한 두께(0, 5, 10 및 20nm)의 MoO_3 를 침착시켰다. 이어서, 정공 수송층(HTL)으로서 40nm 두께의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐(NPD) 층을 침착시키고, 이어서 전자 차단층(EBL)으로서 50nm 두께의 MoO_3 를 침착시키며, 50nm 두께의 Al 캐소드로 캐핑하였다.

- [0139] 에너지 준위 도표에 사용된 이온화 전위 및 일함수는 문헌으로부터 얻었다. MoO₃에 대하여 5.7eV의 일함수가 사용되었다.
- [0140] 특성화를 위하여, 온도가 159K부터 296K까지 변하는 저온유지장치(cryostat) 내에 샘플을 고정시켜 두고, 파라미터 분석기(HP 4145B)를 사용하여 J - V 특성을 측정하였다. C - V 측정에는 임피던스/이득-위상 분석기(HP 4194A)를 이용하였는데, 이 분석기로부터는 계면 장벽의 위치 및 자유 캐리어 농도가 추론되었다. C - V 측정은 유전 완화를 가능하게 하기에 충분히 낮은 200Hz의 주파수에서 얻었다. 소자의 광학 특성화에는 이미 기재된 표준 방법을 사용하여 교정된 검출기 기준을 이용하였다(문헌[S. R. Forrest, D. D. C. Bradley and M. E. Thompson, *Adv. Mater.* 2003, 15, 1043]).
- [0141] MoO₃ 두께가 50 Å, 100 Å 및 200 Å인 전자 단독 소자의 실온 J - V 특성이 도 14a에 나타나 있다. 전자 주입에 대하여, BCP 측 상의 Al 전극이 MoO₃ 측 상의 Al 전극에 대하여 양으로 바이어스된다. J - V 특성의 정류(rectification)의 결여는 CGL 및 캐소드로부터의 거의 동등하게 효율적인 전자 주입임을 나타낸다. 순방향 바이어스($V > 0$) 하에서, MoO₃ 두께에 대한 의존성이 관찰되며, 100 Å인 전자 단독 소자에 대하여 최적화된 두께이다. 도 14b는 MoO₃가 도입되지 않은 정공 단독 소자를 나타내는데, 주어진 순방향 바이어스에서의 전류 밀도가 296K부터 159K까지에 이르는 온도에서 감소되며, $\pm 5V$ 에서 약 $\sim 10^4$ 의 정류비가 실온에서 관찰된다.
- [0142] 전자 단독 소자의 C - V 특성이 도 15a에 나타나 있다. 커패시턴스로부터 계산된 공핍층 폭이 도 15b에 나타나 있다. 도 15c에서는, 100 Å 두께의 MoO₃ 층을 갖는 CGL에 대하여 상이한 자유 캐리어 농도가 계면 공핍폭에 미치는 효과가 입증되어 있다. BCP 내의 Li의 농도는 1:1로부터 1:10까지의 몰비로 변하며, 이는 각각 24 Å 및 85 Å의 공핍폭에 상응한다. Li 도핑이 없는 소자는 110 Å 두께의 완전히 공핍된 영역을 나타낸다.
- [0143] 159K부터 296K까지에 이르는 다양한 온도에 대한 $1/E(V)$ 의 함수로서의 전류 밀도가 도 13a에 나타낸 전자 단독 소자에 대하여 플롯되어 있다(도 16). 여기서, 전계는 2.7V 내부 전위(built-in potential)를 뺀 후, 인가된 전압 대 전하 발생층 두께의 비로서 취해진다. 접촉 전극(contact)/유기층 계면에서의, 그리고 고도로 Li 도핑된 층을 통한 작은 전압 강하는 무시된다. 도 17에는, 전류 밀도 J 대 $1000/T$ 가 전계 $E = 2.0 \times 10^7 V/cm$ 에 대하여 플롯되어 있으며, 포획 활성화 에너지 ϕ_i 가 얻어진다. 정공 단독 소자에 대한 상응하는 플롯이 도 18 및 도 19에 각각 나타나 있다.
- [0144] MoO₃ 층의 존재는 도 14a 및 도 14b의 비교에 의해 밝혀진 바와 같이, 효율적인 전하 발생에 중요하다. 역방향 바이어스 하에서, BCP 내의 높은 Li 농도로 인해, 뿐만 아니라 NPD와 Al 캐소드 사이의 50 Å 두께의 MoO₃로 인해(이들은 조합하여 정공 주입을 향상시킨다) Al 접촉 둘 모두는 거의 옴믹(ohmic)이다. 그러나 순방향 바이어스 하에서, 전자 주입 및 정공 주입 둘 모두는 이들 전극에서 감소되며, 전류 밀도는 CGL로부터의 캐리어 발생의 결과이다. 역방향 및 순방향 바이어스 둘 모두 하에서 전자 및 정공 둘 모두에 대하여 용이하게 된 효율적인 주입 및 수송에 의해, 도 14a에 나타낸 바와 같이 다양한 MoO₃ 두께를 갖는 전자 단독 소자에 대하여 대칭적인 J - V 특성이 관찰된다. 다양한 두께의 MoO₃를 갖는 CGL 중에서 100 Å 두께의 CGL을 갖는 소자가 높은 발생 효율을 나타내는데, 전류가 순방향 바이어스 하에서 2V 초과에서 50 Å 및 200 Å 두께의 MoO₃ 층에 대한 것보다 3 내지 4배 더 높다. 50 Å에서는 MoO₃가 너무 얇아서 완전하고 균일한 피복이 얻어지지 않으며, 따라서 이 계면에서의 주입이 감소되고, 한편, 100 Å 초과 두께에서는 터널링 주입이 상당히 감소된다.
- [0145] 정공 단독 소자의 J - V 특성은 MoO₃ 두께에 대한 유사한 의존성을 생성한다. MoO₃가 없는 정공 단독 소자의 J - V 특성이 도 14b에 나타나 있는데, 이 소자는 Al(500 Å)/Li:BCP(100 Å)/NPD(400 Å)/MoO₃(50 Å)/Al(500 Å) 구조를 갖는다. 여기서, Al에 인접한 50 Å 두께의 MoO₃는 EBL로서 작용한다. MoO₃의 부재로 인해 순방향 바이어스 하에서 비효율적인 캐리어 발생이 관찰되었으며, 그 결과 실온에서 $\pm 5V$ 에서 정류비가 약 $\sim 10^4$ 로 얻어졌다. -5V부터 5V까지 소인된 전압에 대하여 제로 전류가 -1.2V에서 일어나는 도 14b에 나타낸 159K에서의 히스테리시스 거동은 아마도 필름 침착 동안 도입된 MoO₃에 있어서의 결함 상태에서의 지연된 재방출(delayed re-emission) 및 전자 포획 때문일 것이다.
- [0146] 전하 캐리어 발생 효율의 두께 의존성을 이해하기 위하여, 전자 단독 소자에 대한 C - V 측정이 도 15a에 나타나

있다. 도핑된 BCP 층에서의 공핍폭은 MoO_3 두께가 50Å, 100Å 및 200Å인 CGL에 대하여 각각 30Å, 24Å 및 26Å이다(도 15b). 캐리어 농도를 결정하는 데 사용되는 상대 정적 유전율(relative static permittivity)은 유기층에 대하여 3.0이다. 1:1 Li:BCP의 경우, BCP에서의 전자 농도는 24Å의 공핍폭으로부터 추론될 때 $N_d=10^{19}$ 내지 10^{20} cm^{-3} 로 계산된다. 이는 1:1 몰비의 Li:BCP 도핑 농도와 일치하며, 이는 Li 원자당 전자 1개임을 제시한다. N_d 의 추산은 전도도 측정으로부터 이미 보고된 것(약 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)보다 상당히 더 큰데, 여기서는 Li 도핑 농도와 도핑된 필름의 캐리어 밀도의 차이를 설명하기 위하여 BCP-Li 착물의 형성이 제시되었다. 도핑된 BCP 층은 효율적인 전자 주입을 가능하게 하는 매우 얇은 공핍층을 확보한다. 터널링 확률이 터널링 거리의 지수 함수이기 때문에, 100Å 두께의 MoO_3 샘플이 사용된 나머지 다른 두께와 비교하여 최고의 터널링 주입 효율을 가져온다.

[0147] 에너지 장벽 ϕ_B 를 얻기 위하여, 다양한 MoO_3 두께를 갖는 전자 단독 소자의 J 대 E^{-1} 특성이 도 16에 플롯되어 있는데, 여기서 E 는 인가된 전압으로부터 내부 전위 2.7V를 뺀으로써 계산된다. Li:BCP 및 MoO_3 는 각각 고도로 도핑된 n형 및 p형 반도체 물질이기 때문에, Li:BCP/ MoO_3 접합점(junction)에서의 내부 전위는 BCP LUMO(3.0eV)와 MoO_3 가전자대 최대(5.7eV) 사이의 차에 의해 결정된다. 296K부터 159K까지의 온도 범위의 소자에 대하여 $\log(J)$ 대 E^{-1} 에 있어서 선형 관계가 관찰된다. 이들 데이터에 대한 식 (1)의 피트로부터 얻어진 에너지 장벽 ϕ_B 가 표 2에 열거되어 있다.

[0148] 포획 활성화 에너지 ϕ_t 를 얻기 위하여, 이들 동일한 데이터에 대한 전류 밀도 J 대 $1000/T$ 가 도 17에 플롯되어 있다. 피트의 기울기(실선)는 MoO_3 두께와 무관하게 $\phi_t=(0.06\pm0.01)\text{eV}$ 를 생성한다. 절편은 값 $qv_eN_t-10^6 \text{ A/cm}^2$ 를 생성한다. $v_e=10^7 \text{ cm/s}$ 의 전자 열 속도를 취하면, 표 2에 열거된 바와 같이 포획 농도 N_t 가 약 10^{18} /cm^3 로 얻어진다.

[0149] 정공 단독 소자에 대한 유사한 플롯이 도 18 및 도 19에 나타나 있다. CGL 내의 전계는 도핑되지 않은 NPD를 통한 전압 강하로 인해 전자 단독 소자보다 추산하기가 더 복잡하다. 이에 따라, 본 발명자들은 E 를 결정하기 위하여 소자 ITO(1500Å)/NPD(400Å)/ MoO_3 (100Å)/Al(500Å)를 제작하였다. 이들 데이터로부터, ϕ_B 및 ϕ_t 가 얻어지며, 이들 결과 또한 표 2에 제시되어 있다. 전자 단독 소자 및 정공 단독 소자 둘 모두에 대하여 얻어진 에너지와 포획 밀도 사이의 일치는 이 모델에 대한 상당한 뒷받침을 제공해준다.

표 2

| MoO ₃ 두께에 따른 전자 단독 소자 및 정공 단독 소자의 터널링 장벽 ϕ_B 및 포획 깊이 ϕ_t 및 포획 밀도 N_t | | | | |
|---|---------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 소자 | | 50Å | 100Å | 200Å |
| 전자 단독 | $\phi_B(\text{eV})$ | 1.1±0.1 | 1.3±0.1 | 1.2±0.1 |
| | $\phi_t(\text{eV})$ | 0.07±0.01 | 0.06±0.01 | 0.06±0.01 |
| | $N_t(\times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ | 1.2±0.8 | 12.5±7.3 | 2.5±1.4 |
| 정공 단독 | $\phi_B(\text{eV})$ | 1.1±0.1 | 1.0±0.1 | 1.0±0.1 |
| | $\phi_t(\text{eV})$ | 0.08±0.02 | 0.09±0.02 | 0.09±0.02 |
| | $N_t(\times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ | 15.7±9.2 | 9.9±5.8 | 3.1±1.9 |

[0150]

[0151] 실시예 3

[0152]

2개 초과인 서브엘리먼트를 갖는 녹색 발광 SOLED의 성능에 미치는 전하 발생 효율의 효과를 결정하기 위하여, 캐소드로서(셀-L), 애노드로서(셀-R), 또는 둘 모두로서(셀-M) CGL을 사용하는 OLED를 제작하였으며(도 20a 참조), 뿐만 아니라 ITO 애노드/Al 캐소드 조합을 갖는 제어 소자도 제작하였다. 상세한 구조가 표 3에 제공되어 있다. 셀-R 및 셀-M에 대해서는, 금속/유기 물질 계면에서의 밴드 정렬(band alignment)을 확보하기 위하여, 그리고 따라서 CGL로부터 ITO로의 전자 수송을 방지하는 상당한 에너지 장벽을 감소시키기 위하여, 20Å 두께의 Al을 ITO 상에 직접 침착하였음을 주목한다.

표 3

3 층 SOLED 및 대조 OLED 에서의 서브셀의 구조

| 소자 | 층 기능 | 물질 | 두께 (Å) |
|-----|------|---------------------------|---------|
| 셀-L | 애노드 | ITO | 1500 |
| | HTL | NPD | 400 |
| | EML | Ir(ppy) ₃ :CBP | 250 |
| | ETL | BCP | 500 |
| | CGL | Li:BCP/MoO ₃ | 100/100 |
| | 캐소드 | Al | 500 |
| 셀-M | 애노드 | ITO/Al | 1500/20 |
| | CGL | Li:BCP/MoO ₃ | 100/100 |
| | HTL | NPD | 400 |
| | EML | Ir(ppy) ₃ :CBP | 250 |
| | ETL | BCP | 500 |
| | CGL | Li:BCP/MoO ₃ | 100/100 |
| 셀-R | 캐소드 | Al | 500 |
| | 애노드 | ITO/Al | 1500/20 |
| | CGL | Li:BCP/MoO ₃ | 100/100 |
| | HTL | NPD | 400 |
| | EML | Ir(ppy) ₃ :CBP | 250 |
| | ETL | BCP | 400 |
| 대조 | 캐소드 | LiF/Al | 8/500 |
| | 애노드 | ITO | 1500 |
| | HTL | NPD | 400 |
| | EML | Ir(ppy) ₃ :CBP | 250 |
| | ETL | BCP | 400 |
| 대조 | 캐소드 | LiF/Al | 8/500 |

[0153]

[0154]

각각의 소자의 EQE 및 PE가 도 20b 및 도 20c에 나타나 있다. 제어 소자는 전류 밀도 $J=0.13\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 피크 전방직시(peak forward-viewing) EQE=(8.9 ± 0.2)%를 나타내는데, 이는 이미 보고된 Ir(ppy)₃-기재 전기인광 OLED와 유사하다. 셀-L에 대해서는 $J=0.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 피크 전방직시 EQE=(10.5 ± 0.2)%가 관찰되고, 셀-M에 대해서는

$J=39 \mu A/cm^2$ 에서 $EQE=(10.6 \pm 0.2)\%$ 가 관찰된다. 대조적으로, 셀-R은 $J=0.92mA/cm^2$ 의 전류 밀도에서 상당히 감소된 피크 $EQE=(5.3 \pm 0.2)\%$ 를 나타낸다. 셀-L, 셀-M 및 셀-R에 대한 PE는 각각 최대값이 (26 ± 1) , (29 ± 1) 및 $(15 \pm 1)lm/W$ 이며, 이는 제어 소자에 대한 $PE=(23 \pm 1)lm/W$ 와 비교된다.

[0155] 고효율 및 고휘도를 달성하기 위하여, CGL은 또한 바람직하게 식 (3) 및 식 (4)에 의해 제시된 바와 같이 SOLED에서 접속 전극(connecting electrode)으로서 사용될 때 각각의 발광 엘리먼트에 있어서 전하 균형을 제공한다. 도 20a의 소자의 경우, NPD 방출이 전류 밀도의 함수로서 관찰되지 않으며, 따라서 소자는 정공 풍부한 것으로 추론된다. 셀-L 내의 CGL에 의해 달성되는 EML으로의 개선된 전자 수송은 향상된 EQE로 이어진다. 대조적으로, 셀-R을 통한 정공 누설은 전하 불균형 및 셀-L, 셀-M 및 제어 OLED의 것보다 상당히 작은 EQE를 초래한다. 3개의 모든 셀 내의 CGL 및 Al 박층에 의해 도입된 광학 간섭 효과는 전달 행렬 시뮬레이션에 기초하여 계산되었음을 주목하며, 이는 전력 효율에 대한 단지 작은(3%) 효과로 이어지고, 따라서 셀-R의 감소된 EQE의 원인이 될 수 없다.

[0156] 제어 소자의 효율과 적층체 내의 각각의 서브엘리먼트의 효율을 비교하여, 셀-L, 셀-M 및 셀-R에 대하여 다음의 전하 균형 분율이 얻어진다(도 20a 비교):

$$\gamma_{\text{셀-L}} = \frac{J_{h,L} - J'_{h,L}}{J_{h,L}} = \frac{10.5\%}{EQE_{\text{max}}} \quad (5a)$$

$$\gamma_{\text{셀-M}} = \frac{J_{h,M} - J'_{h,M}}{J_{h,M}} = \frac{10.1\%}{EQE_{\text{max}}} \quad (5b)$$

$$\gamma_{\text{셀-R}} = \frac{J_{h,R} - J'_{h,R}}{J_{h,R}} = \frac{5.1\%}{EQE_{\text{max}}} \quad (5c)$$

[0160] 양쪽 전극에서의 전하 중성 하에서는 다음 식을 얻는다:

$$J_{h,L} = J_{e,R} + J_{h,R} = J_{\text{max}} \approx 0.4mA/cm^2 \quad (5d)$$

[0162] 그러면 식 (5a) 내지 식 (5d)는 $\gamma_{\text{셀-L}}=1$, $\gamma_{\text{셀-M}}=0.96$, 및 $\gamma_{\text{셀-R}}=0.49$ 를 제공하며, 이는 앞의 2개의 셀 내의 전하 균형이 거의 1임을 시사한다. 그러나, 셀-R 내에는 $J_{h,R}=0.19mA/cm^2$ 의 큰 정공-전류 불균형이 있으며, 이는 존재는 그 서브엘리먼트의 상당히 감소된 EQE를 초래한다.

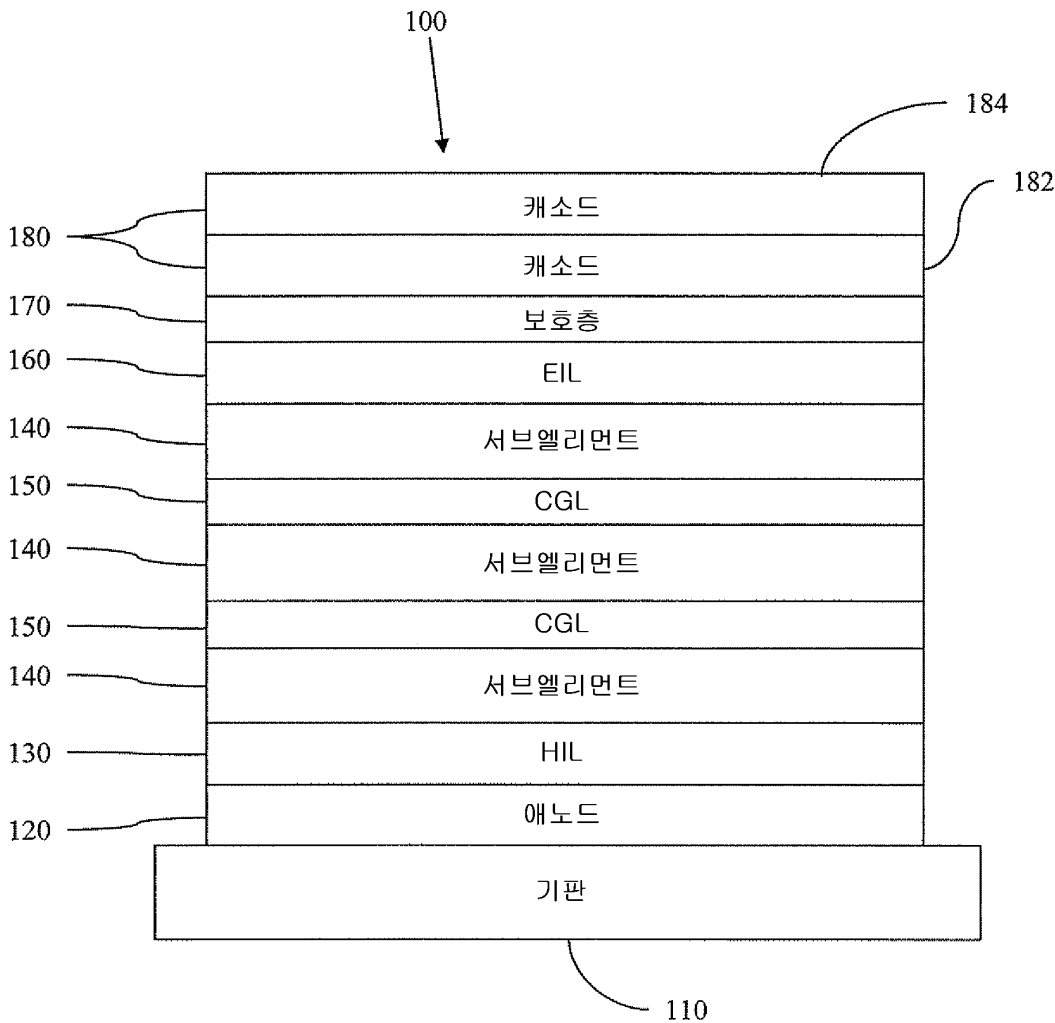
[0163] 셀-R을 최적화하기 위하여, 300Å 내지 600Å 범위의 다양한 두께의 BCP를 사용함으로써 정공 전류를 제어하였다. 도 21에 나타난 바와 같이, 300Å, 400Å, 500Å 및 600Å의 BCP 두께에 대하여 각각 $(3.7 \pm 0.2)\%$, $(5.1 \pm 0.2)\%$, $(8.3 \pm 0.2)\%$ 및 $(8.6 \pm 0.2)\%$ 의 피크 EQE가 관찰된다. 상응하는 전력 효율은 최대값이 $(11 \pm 1)lm/W$, $(15 \pm 1)lm/W$, $(24 \pm 1)lm/W$ 및 $(22 \pm 1)lm/W$ 이다. BCP 두께가 500Å 및 600Å인 소자에 대하여 증가된 EQE 및 PE가 관찰된다. 따라서 단지 수송층 두께(및 이에 따라 그의 저항)만을 변화시킴으로써, 셀 효율이 상당히 개선될 수 있으며, 이는 셀-R에서의 전하 불균형이 효율 손실에 대한 1차 메커니즘이라는 결론을 지지한다. 전하 균형을 달성하는 다양한 수단 중, EML 내로의 오믹(ohmic) 정공 및 전자 주입이 최적일 수 있다. 이에 따라, 층 저항을 증가시키는 것(여기서 행해진 바와 같이)과는 대조적으로 전하 차단층을 이용하는 것은 적층체 내의 각각의 엘리먼트에 대한 PE 및 EQE의 최고 조합을 제공한다.

[0164] 셀-R에 있어서 400Å 내지 600Å의 다양한 BCP 두께를 갖는 G-G-G SOLED의 EQE 및 PE가 도 22a 및 도 22b에 각각 나타나 있다. 300Å, 400Å, 500Å 및 600Å 두께의 BCP를 갖는 소자는 $J=1.4 \times 10^{-4} A/cm^2$ 의 전류 밀도에서 각각 $(20.5 \pm 1.0)\%$, $(21.6 \pm 1.0)\%$, $(24.3 \pm 1.0)\%$ 및 $(23.1 \pm 1.0)\%$ 에서 피크에 이르는 전방직시 EQE를 나타낸다. 셀-R에 있어서 500Å 두께의 BCP를 갖는 최적화된 G-G-G SOLED는 $J=1.7 \times 10^{-5} A/cm^2$ 의 전류 밀도에서 피크 전방직시 $PE=(19 \pm 1)lm/W$ 를 나타내며, 이는 $J=1.2 \times 10^{-3} A/cm^2$ 에 상응하는 $1000cd/m^2$ 에서 $(12 \pm 1)lm/W$ 로 롤 오프된다. G-G-G SOLED의 EQE는 넓은 범위의 전류 밀도에 걸친 3개의 개별적 OLED의 EQE의 합계에 근사하며, 이는 투명한 CGL에서의 손실이 최소임을 나타낸다.

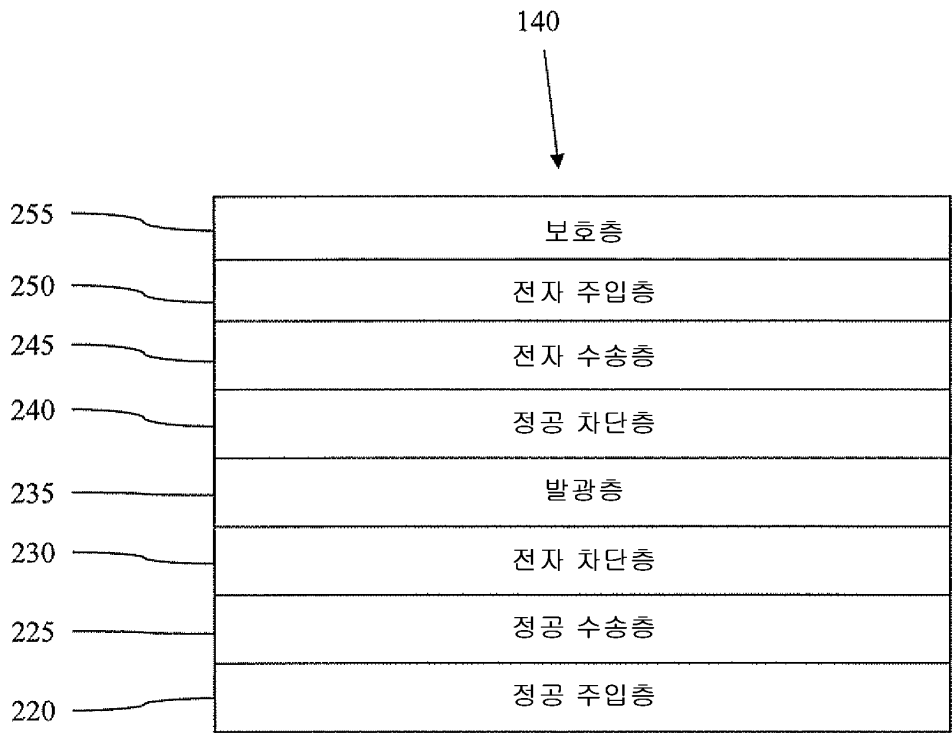
[0165] 본 발명은 특정 실시예와 바람직한 실시 형태에 관하여 기재되어 있지만, 본 발명이 이러한 실시예와 실시 형태로 한정되는 것이 아님이 이해된다. 그러므로, 청구된 바와 같은 본 발명은 당업자에게 명백한 바와 같이 본 명세서에 기재된 특정 실시예와 바람직한 실시 형태로부터의 변형을 포함한다.

도면

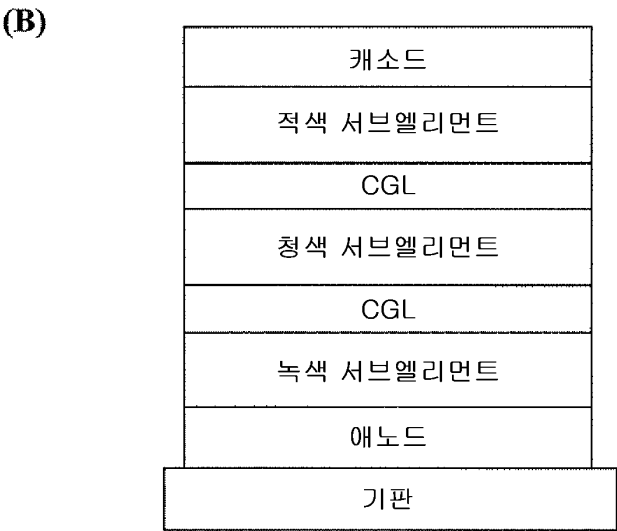
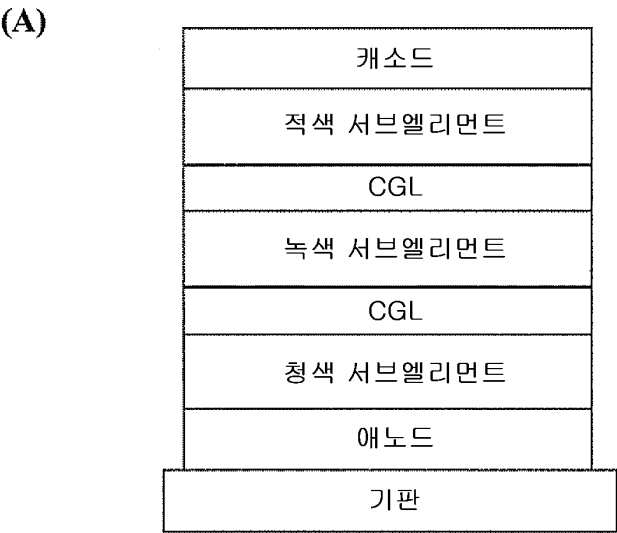
도면1



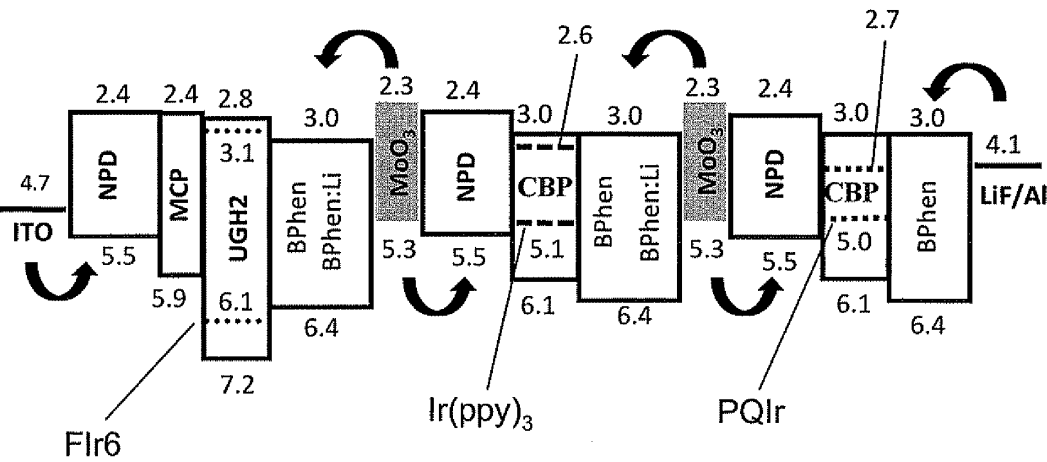
도면2



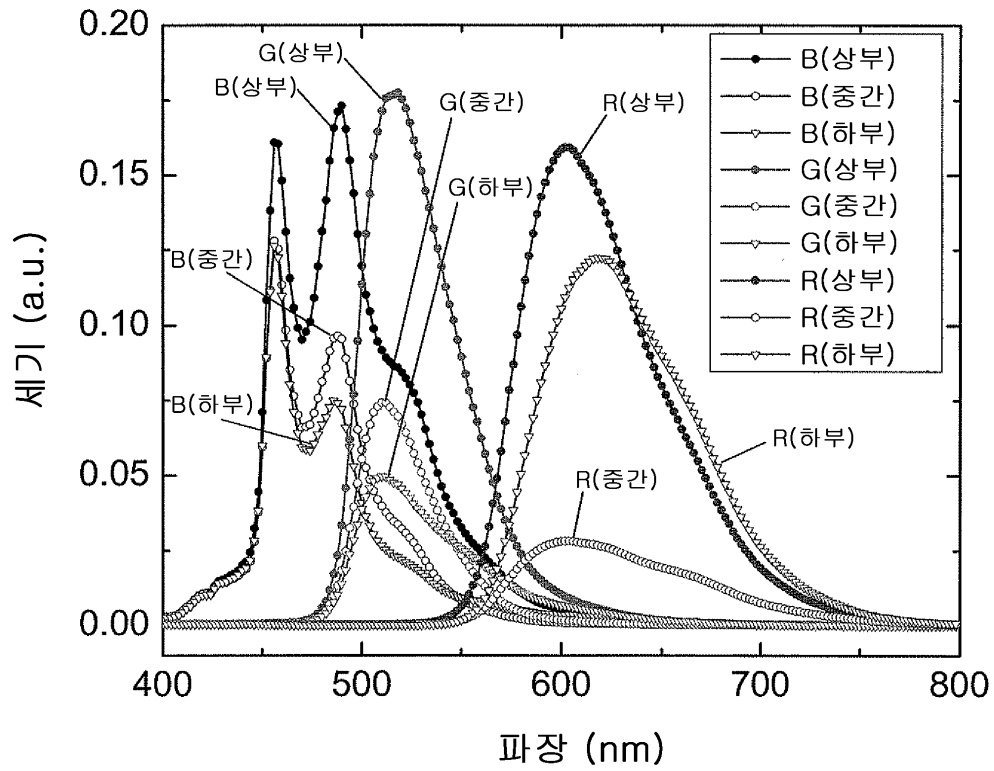
도면3



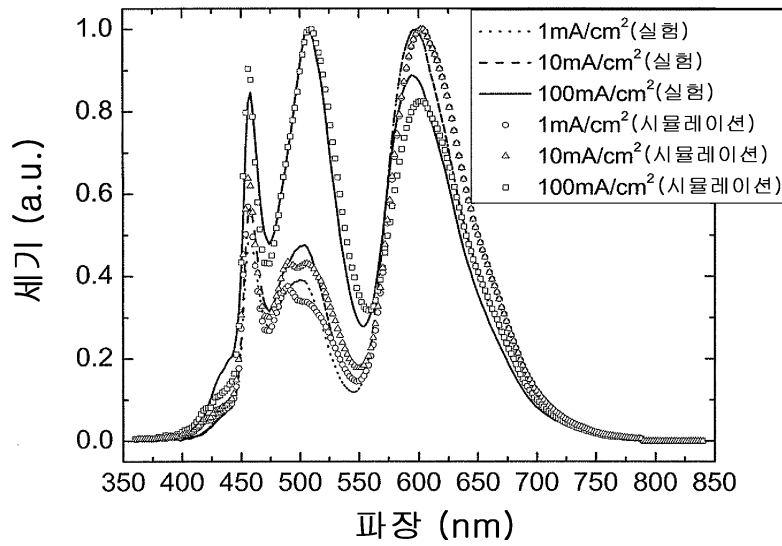
도면4



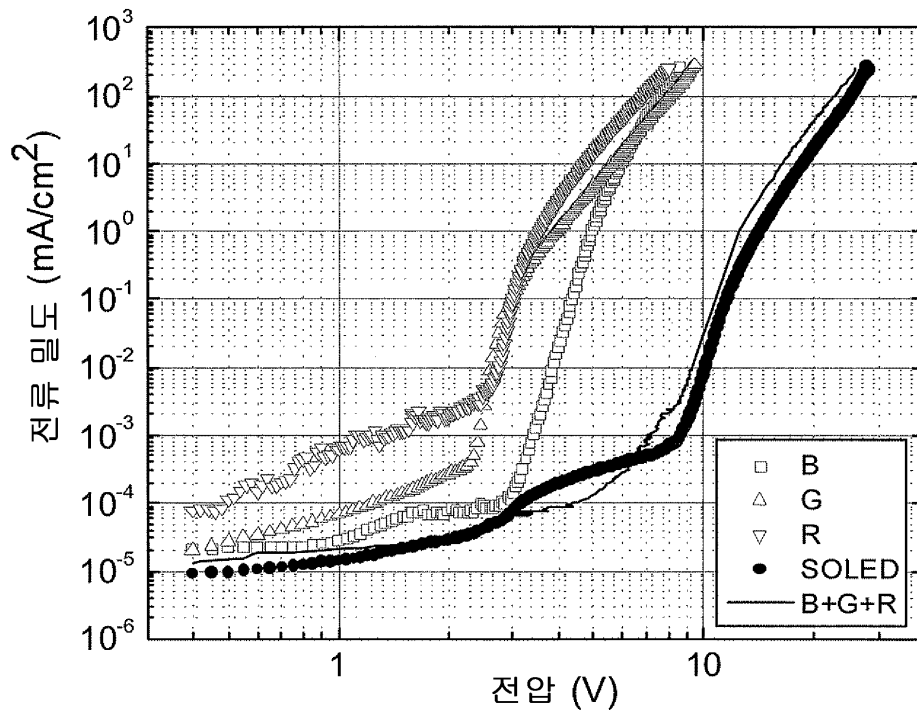
도면5



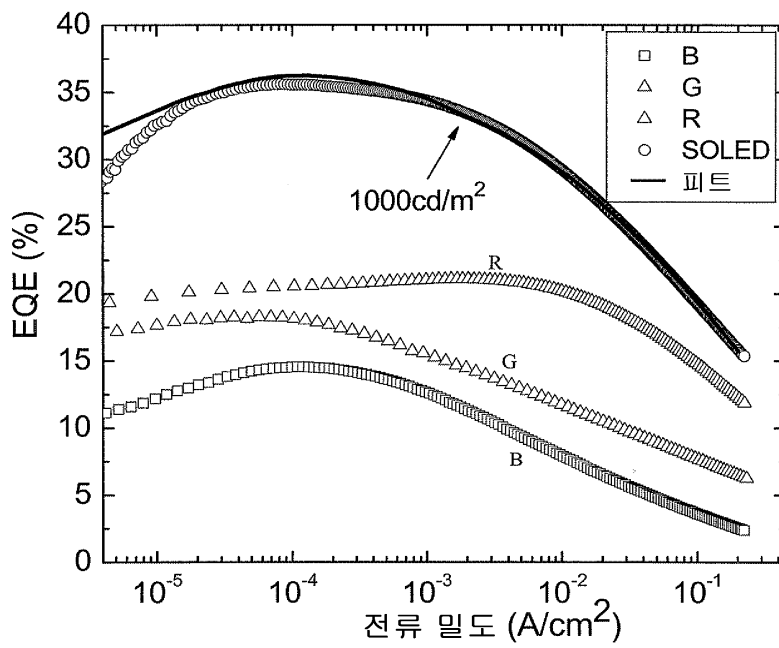
도면6



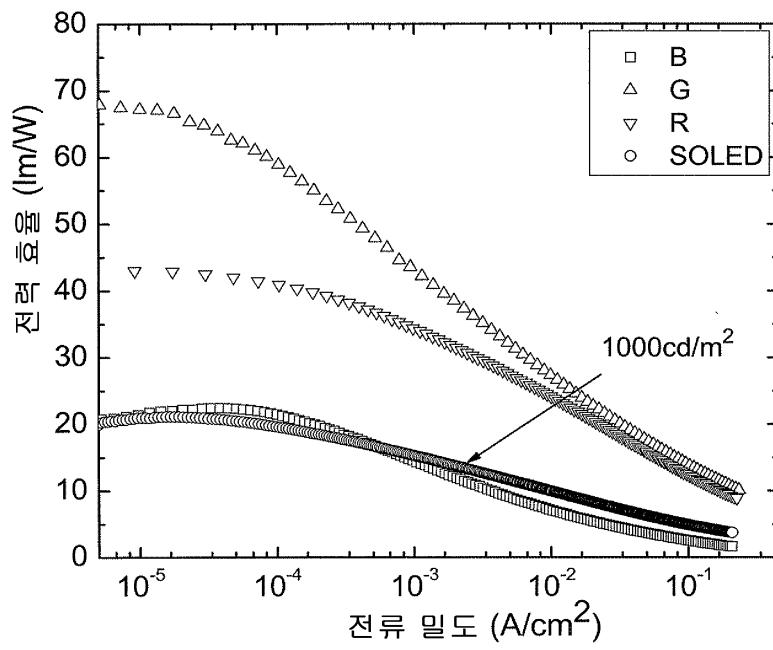
도면7



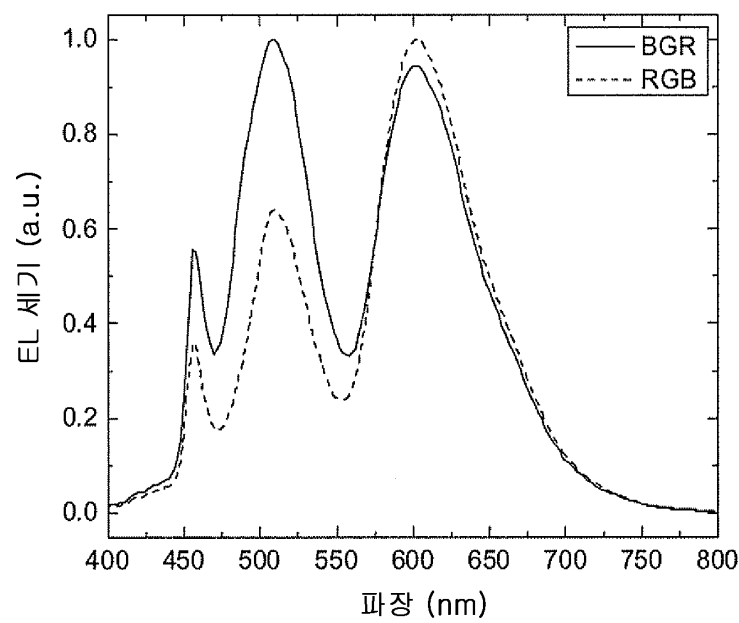
도면8



도면9



도면10



R-G-B:

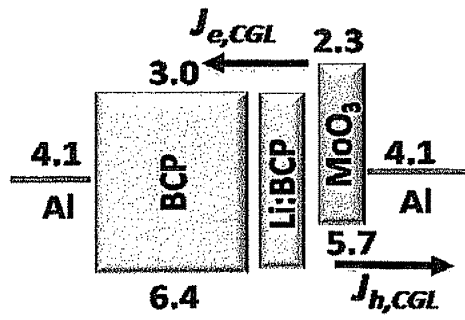
| |
|-----------|
| 캐소드 |
| 적색 서브엘리먼트 |
| CGL |
| 녹색 서브엘리먼트 |
| CGL |
| 청색 서브엘리먼트 |
| 애노드 |
| 기판 |

B-G-R:

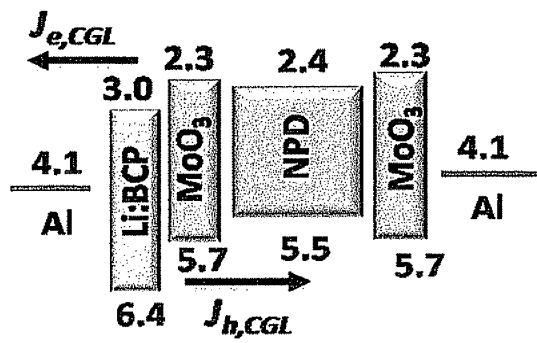
| |
|-----------|
| 캐소드 |
| 청색 서브엘리먼트 |
| CGL |
| 녹색 서브엘리먼트 |
| CGL |
| 적색 서브엘리먼트 |
| 애노드 |
| 기판 |

도면13

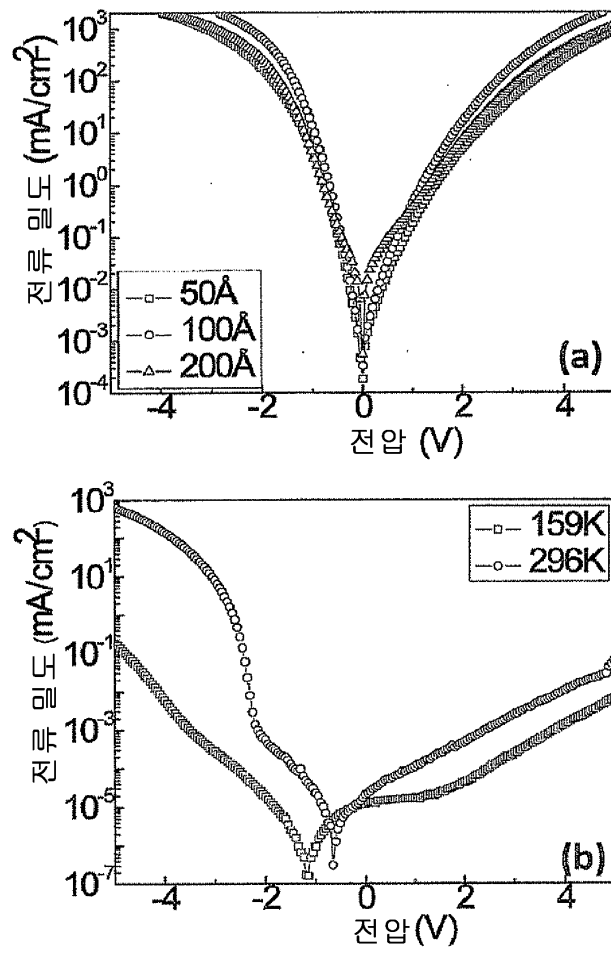
(a)



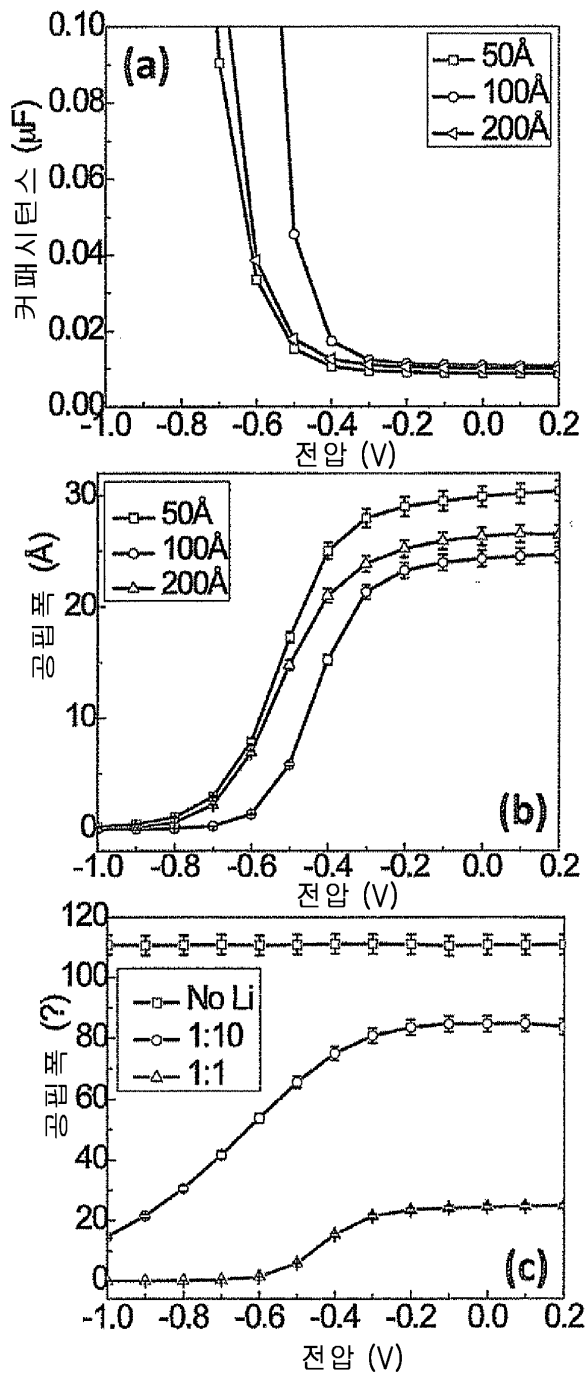
(b)



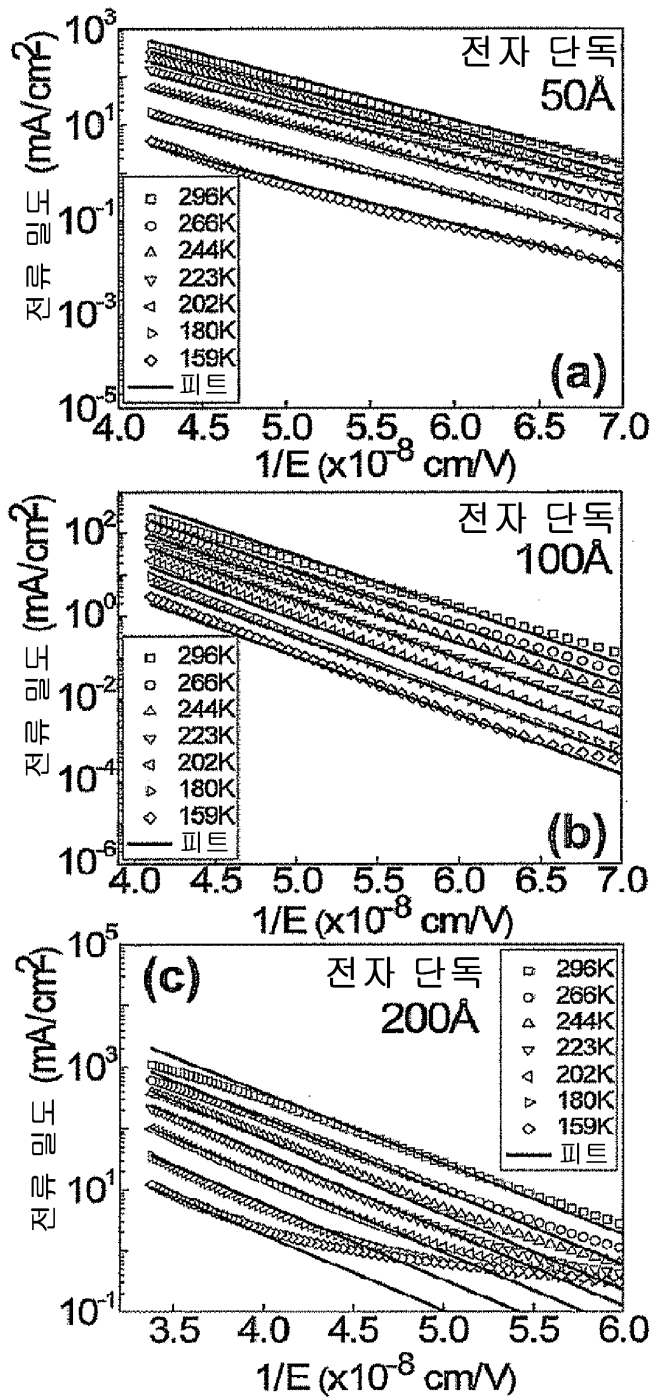
도면14



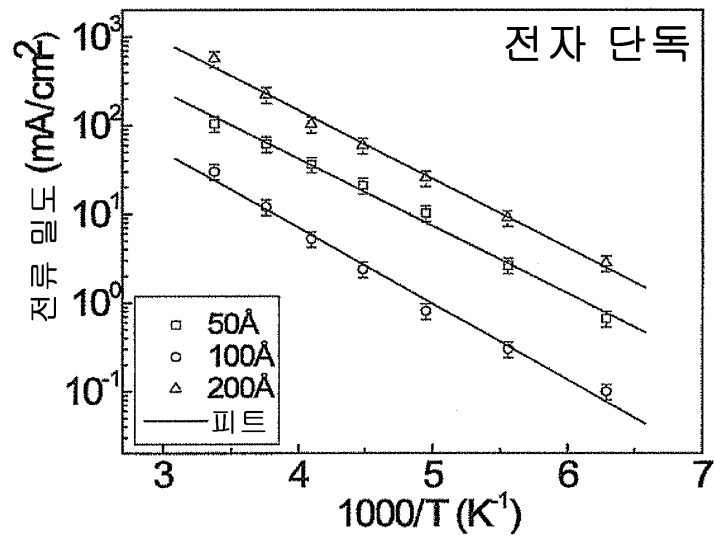
도면15



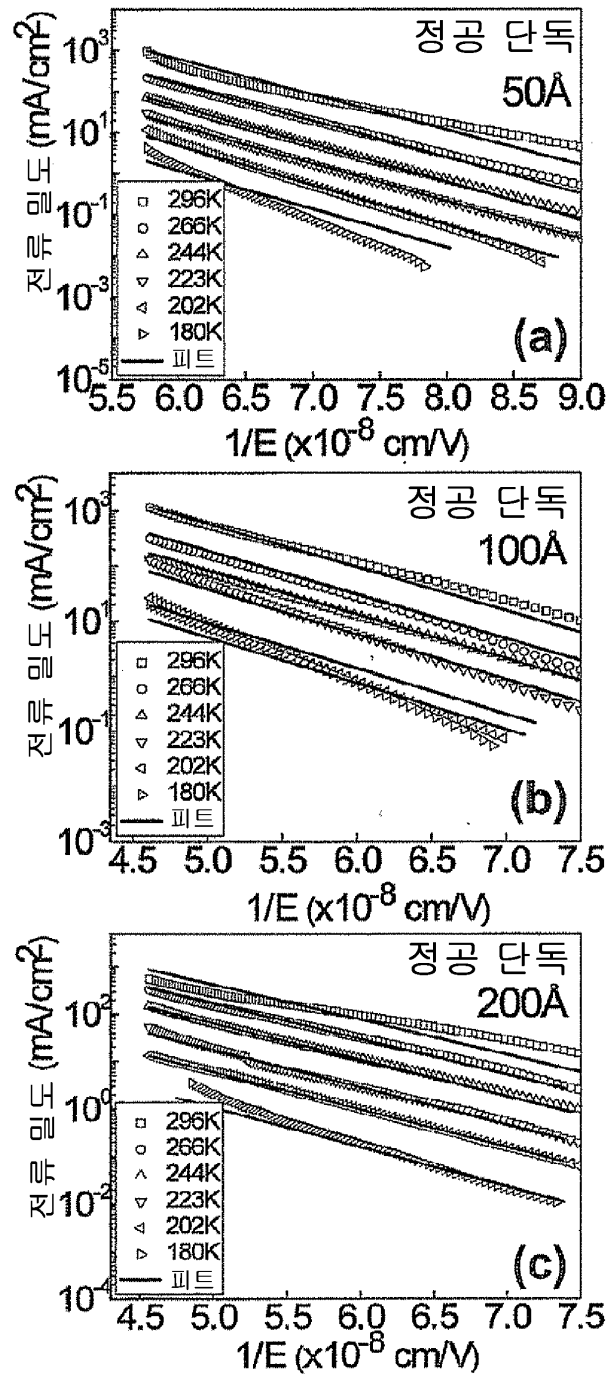
도면16



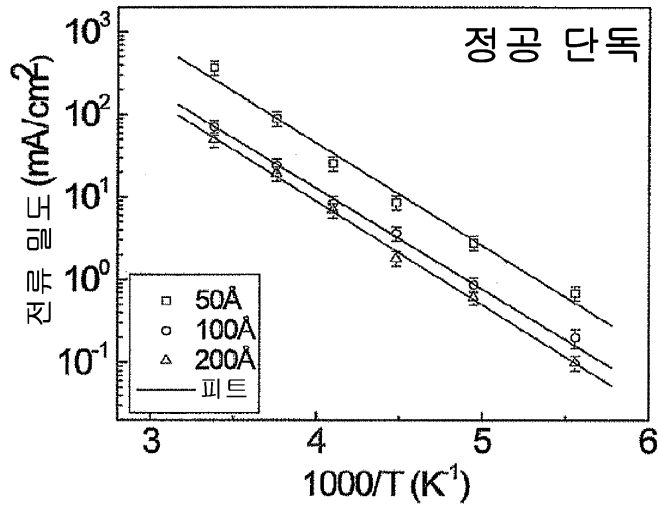
도면17



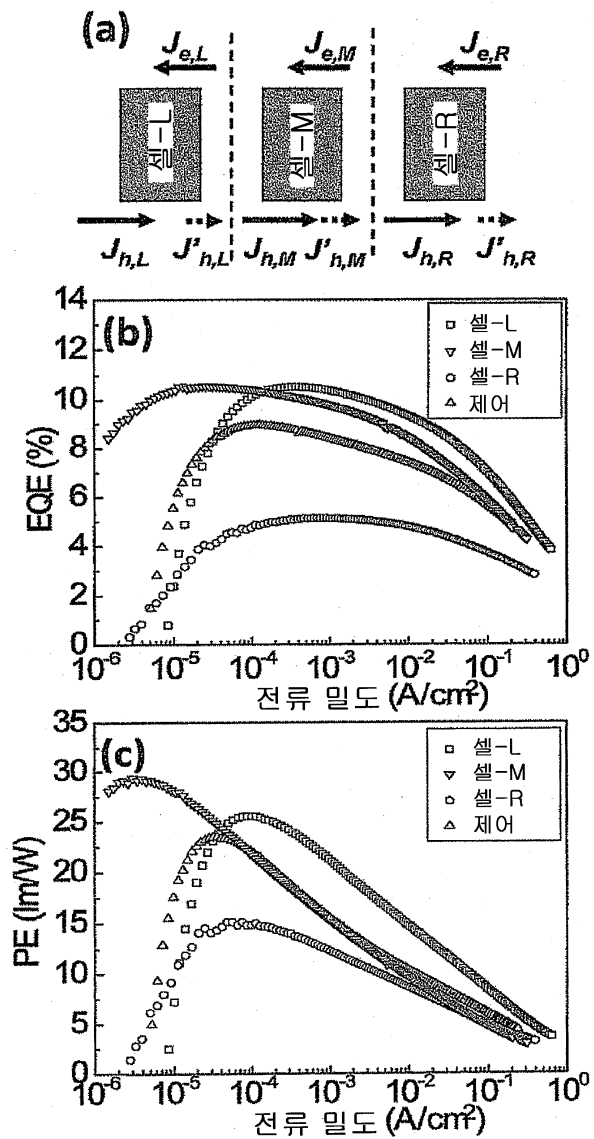
도면18



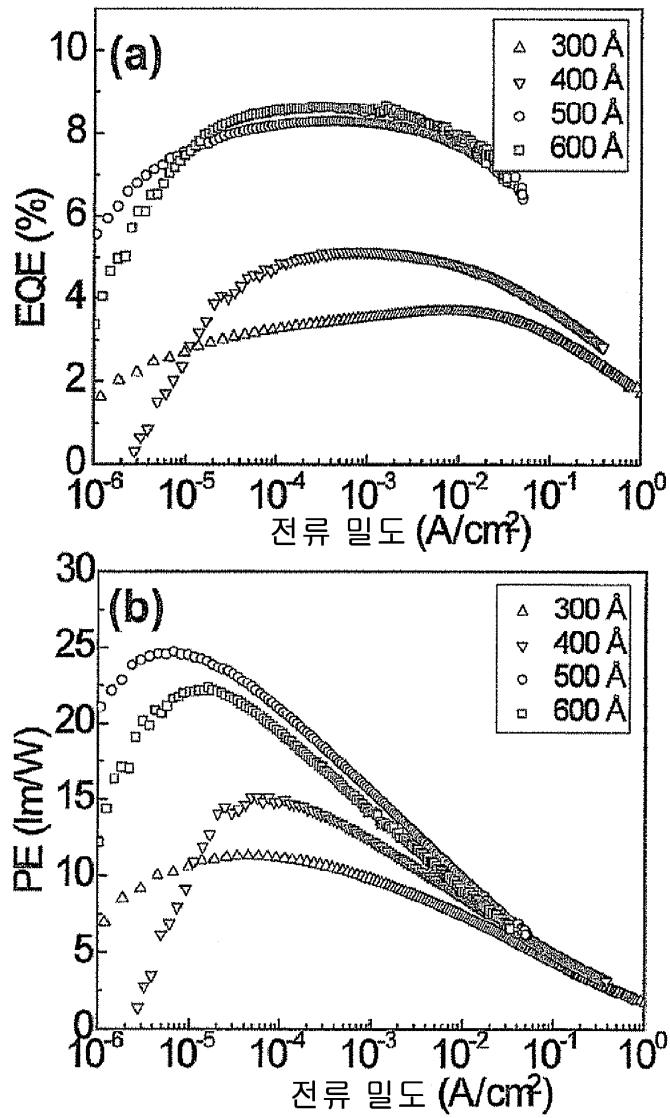
도면19



도면20



도면21



도면22

