



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월29일
(11) 등록번호 10-1661437
(24) 등록일자 2016년09월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/5004 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7017565(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2009년05월18일
심사청구일자 2015년06월30일
- (85) 번역문제출일자 2015년06월30일
- (65) 공개번호 10-2015-0083141
- (43) 공개일자 2015년07월16일
- (62) 원출원 특허 10-2010-7025270
원출원일자(국제) 2009년05월18일
심사청구일자 2014년04월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/DE2009/000701
- (87) 국제공개번호 WO 2009/143807
국제공개일자 2009년12월03일
- (30) 우선권주장
10 2008 025 920.9 2008년05월30일 독일(DE)
10 2008 039 361.4 2008년08월22일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080051095 A
KR1020080080374 A
KR1020080012926 A
- (73) 특허권자
오스람 오엘이디 게엠베하
독일 레겐스부르크 베르너베르크슈트라세 2 (우:
93049)
- (72) 발명자
슈미드, 건터
독일, 91334 헴호펜, 랭 스트라베 13
크라우세, 랄프
독일, 91052 엘란겐, 위체른스트라베 14/707
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

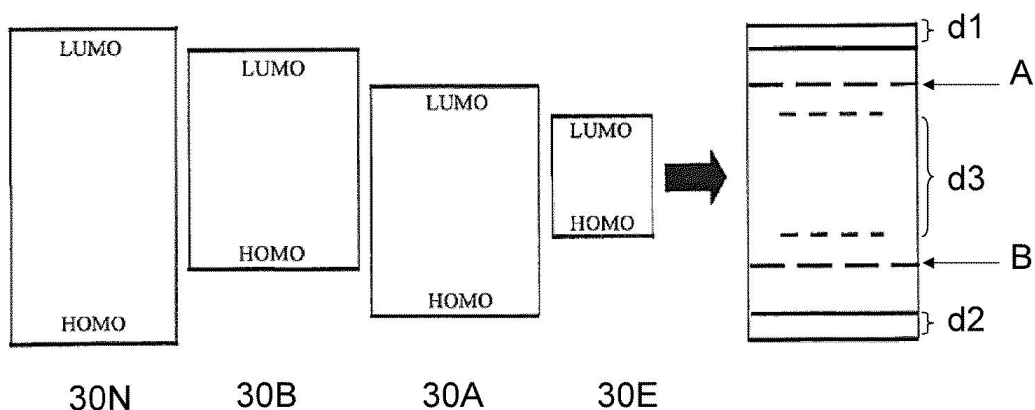
심사관 : 이옥우

(54) 발명의 명칭 전자 장치

(57) 요약

기관, 제1전극, 적어도 하나의 유기 기능층 및 제2전극을 포함한 전자 장치가 기술된다. 유기 기능층은 제 1(30W), 제2(30B) 및 제3매트릭스 물질(30A)을 포함하고, 이때 상기 매트릭스 물질(30N)은 제2(30B) 및 제3매트릭스 물질(30A)보다 큰 밴드갭을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 2251/5384 (2013.01)

H01L 2251/552 (2013.01)

(72) 발명자

세이델, 스테판

독일, 93098 민트라칭, 툴펜스트라베 2

웨이스, 올리버

독일, 69221 도쎌헤임, 슐스트라베 1

가디츠, 크리스토프

독일, 93051 레겐스부르크, 비스쵸프-콘라드-스트
라쎈 2

수호넨, 루카

독일, 91054 엘란겐, 팜산라게 4에이

니더메이어, 올리츠

독일, 94339 레이블핑, 오버왈팅 61

코즈로우스키, 프리데릭

독일, 91056 엘란겐, 우르츠버거 링 31

명세서

청구범위

청구항 1

기관,

제1전극,

적어도 하나의 유기 기능층, 및

제2전극

을 포함하고,

상기 적어도 하나의 유기 기능층은 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 상기 적어도 하나의 유기 기능층은 적어도 제1매트릭스 물질, 제2매트릭스 물질 및 제3매트릭스 물질을 포함하고, 상기 제3매트릭스 물질의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)는 제2매트릭스 물질의 LUMO 및 제1매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 낮고, 상기 제2매트릭스 물질의 최고 점유 분자 궤도(HOMO: Highest Unoccupied Molecular Orbital)는 제1매트릭스 물질의 HOMO 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 높고,

상기 제1매트릭스 물질의 LUMO는 제2매트릭스 물질의 LUMO 및 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 높고, 상기 제1매트릭스 물질의 HOMO는 제2매트릭스 물질의 HOMO 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 낮은 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제2매트릭스 물질의 LUMO는 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 높고, 상기 제2매트릭스 물질의 HOMO는 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 높은 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 제1매트릭스 물질의 전하 캐리어 이동도는 상기 제2매트릭스 물질 및 상기 제3매트릭스 물질의 전하 캐리어 이동도보다 낮은 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 제2매트릭스 물질은 정공 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 제3매트릭스 물질은 전자 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 유기 기능층은 방출층, 전자 수송층, 정공 수송층, 전자 차단층, 정공 차단층, 정공 주입층, 전자 주입층 및 중간층을 포함한 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 유기 기능층은 방출층이며, 적어도 하나의 방사체 물질로 도핑되는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 방사체 물질은 방출층에서 10 중량퍼센트 이하의 농도를 가지는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 방사체 물질의 농도는 방출층에서 구배(gradient)를 가지는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 방사체 물질의 LUMO는 상기 제1매트릭스 물질, 상기 제2매트릭스 물질 및 상기 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 낮고, 상기 방사체 물질의 HOMO는 상기 제1매트릭스 물질, 상기 제2매트릭스 물질 및 상기 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 높은 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 전자 장치는 복사 방출 장치로서 형성되는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 12

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 장치는 유기 광 방출 장치, 태양 전지 및 트랜지스터를 포함한 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 장치.

청구항 13

청구항 1 또는 청구항 2에 따른 전자 장치를 제조하는 방법에 있어서,

A) 기판의 제공 단계,

B) 제1전극 및 제2전극의 제공 단계,

C) 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 하나의 유기 기능층을 배치하는 단계를 포함하고,

상기 C) 단계에서 적어도 제1매트릭스 물질, 제2매트릭스 물질 및 제3매트릭스 물질이 동시에 도포되는 것을 특징으로 하는 전자 장치의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 C) 단계에서 상기 제1매트릭스 물질, 상기 제2매트릭스 물질 및 상기 제3매트릭스 물질은 기상증착에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 전자 장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전자 장치 및 전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

[0002] 본 특허 출원은 독일 특허 출원 10 2008 025920.9 및 독일 특허 출원 10 2008 039361.4의 우선권을 청구하고, 그 공개 내용은 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 예를 들면, 유기발광다이오드(OLED)와 같은 전자 장치는 일련의 복수 개의 기능적 유기층들로 구성된다. 이때, 방출층은 방사체 분자로 도핑된 매트릭스 물질을 포함한다. 방출층에는 전자 및 "정공"의 재조합에 의해 여기자(exiton)가 형성되고, 상기 여기자는 광 방출을 야기한다. 전자 장치의 높은 효율을 얻기 위해, 방출층에서 수송되는 전자와 "정공"간의 비율이 중요하다. 정공 수송 및 전자 수송간의 비율이 균일화되지 않으면 장치의 복사 효율이 낮다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 과제는 유기층에서 전하 캐리어 수송 및 전하 캐리어 균형이 개선되어 효율이 향상된 전자 장치를 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 과제는 전자 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이러한 과제는 특허 청구 범위 제1항에 따른 전자 장치 및 특허 청구 범위 제12항에 따른 전자 장치의 제조 방법에 의하여 해결된다. 본 장치 및 방법의 다른 실시예는 다른 청구항의 대상이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 실시예에 따르면, 전자 장치는 기판, 제1전극, 적어도 하나의 유기 기능층 및 제2전극을 포함하여 제공되고, 이때 상기 적어도 하나의 유기 기능층은 상기 제1전극과 제2전극 사이에 배치된다. 예를 들면, 제1전극은 기판 상에 배치되고, 적어도 하나의 유기 기능층은 상기 제1전극상에, 그리고 제2전극은 상기 적어도 하나의 유기 기능층상에 배치될 수 있다. 적어도 하나의 유기 기능층은 적어도 제1매트릭스 물질, 제2매트릭스 물질 및 제3매트릭스 물질을 포함하고, 이때 제3매트릭스 물질의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)는 제2매트릭스 물질의 LUMO 및 제1매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 낮고, 상기 제2매트릭스 물질의 최고 점유 분자 궤도(HOMO)는 상기 제1매트릭스 물질의 HOMO 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 더 높다. 따라서, 유기 기능층에서 2개보다 많은 수의 서로 다른 매트릭스 물질을 포함하는 전자 장치가 제공된다. 이때, 3개의 서로 다른 매트릭스 물질이 있을 수 있으며, 필요 시 3개를 초과할 수 있다.

[0006] 분자 궤도 이론에 따르면, 분자에는 다양한 에너지 레벨을 가진 다양한 분자 궤도가 있고, 상기 분자 궤도는 존 재하고 있는 전자에 의해 점유될 수 있다. 이러한 분자 궤도는 에너지 레벨의 증가에 따라 점유된다. LUMO는 에너지적으로 최저 분자 궤도이며, 더 이상 전자로 점유되지 않는다. HOMO는 에너지적으로 가장 높게 위치한 분자 궤도이며, 전자로 더 점유된다.

[0007] 이러한 전자 장치는 유기 기능층에서 개선된 전하 캐리어 수송 및 개선된 전하 캐리어 균형을 포함하고, 정공 수송과 전자 수송간의 비율이 조정 가능하다. 제1매트릭스 물질은 큰 밴드갭, 즉 HOMO와 LUMO 사이의 차를 가지도록 선택되어, 예를 들면, 상기 매트릭스 물질의 HOMO는 다른 두 매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 하 부에 위치하고, LUMO는 다른 두 매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 위에 위치한다.

[0008] 또한, 제1매트릭스 물질이 포함할 수 있는 LUMO는 제2매트릭스 물질의 LUMO 및 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 높으며, HOMO는 제2매트릭스 물질의 HOMO 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 더 낮다.

[0009] 또한, 전자 장치에서 제2매트릭스 물질은 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 높은 LUMO, 그리고 제3 매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 더 높은 HOMO를 포함할 수 있다. 따라서, 제1매트릭스 물질은 제2 및 제3매트릭스 물질에 비해 HOMO와 LUMO간의 밴드갭이 최대이며, 제2매트릭스 물질은 제3매트릭스 물질의 밴드갭 쪽으로 에너지적으로 이동한 밴드갭을 포함한다. 따라서, 제3매트릭스 물질의 LUMO상에 전자가 수송될 수 있고, 제2매트릭스 물질의 HOMO상에 정공이 수송될 수 있는데, 이러한 에너지 레벨은 각각의 전하 수송을 위해 각각 에너지적으로 가장 효과적이기 때문이다.

[0010] 전자 장치에서 제1매트릭스 물질은 제2 및 제3매트릭스 물질의 전하 캐리어 이동도보다 작은 전하 캐리어 이동도를 가질 수 있다. 제1매트릭스 물질은 초광대역 밴드갭 물질(UGH)일 수 있고, 상기 물질은 나머지 매트릭스 물질에 비해 큰 밴드갭을 가진다. 이를 통해, 전하 캐리어 수송 비율이 없을 수 있다.

- [0011] 제2매트릭스 물질은 정공 수송 물질을 더 포함하고, 제3매트릭스 물질은 전자 수송 물질을 포함할 수 있다.
- [0012] 전하 캐리어 수송, 즉 정공 수송 및 전자 수송은 특히 물질에서 정공이나 전자의 이동도, 그리고 매트릭스 물질의 HOMO, LUMO 에너지 레벨의 위치에 의존한다. 물질의 HOMO 및 LUMO는 전하 캐리어 주입에 관여한다.
- [0013] 3개의 매트릭스 물질로 구성된 매트릭스에서 정공을 생성하기 위해 예를 들면, 전자가 HOMO로부터 제거되어야만 하며, 이는 에너지적으로 높게 위치하는 HOMO보다 에너지적으로 깊게 위치한 HOMO일 때가 더 어렵다. 따라서, 제3매트릭스 물질보다 더 높게 위치한 HOMO를 포함하는 제2매트릭스 물질은 제3매트릭스 물질보다 정공 수송 물질로서 더 적합하다. 이는, 에너지적으로 깊게 위치한 LUMO일 때 에너지적으로 유리한 LUMO에서 전자의 생성을 위한 경우에도 유사하게 적용된다. 따라서, 제2매트릭스 물질보다 더 낮은 LUMO를 포함하는 제3매트릭스 물질은 전자 수송 물질로서 적합하다.
- [0014] 또한, 정공 및 전자가 생성되면, 물질에서 상기 전하 캐리어의 이동도가 중요하다. 매트릭스 물질에서 상기 두 인자가 어떻게 상호 작용하는가에 따라, 매트릭스 물질은 전자 수송 물질 또는 정공 수송 물질로서 역할할 수 있다. 이때, 각각 다른 전하의 전하 캐리어 수송이 시작되나, 어느 한 전하 캐리어의 수송이 우세하긴 하다. 본 발명의 실시예에 따른 제1매트릭스 물질에서의 경우와 같이, 매트릭스 물질에서 전하 캐리어 수송이 시작되지 않는다면, 이는, 전하 캐리어가 생성되지 않거나 전하 캐리어의 이동이 없다는 점에 소급할 수 있다. 제1매트릭스 물질외에 유기 기능층에는 전하 캐리어 수송을 위해 기여하지 않는 다른 매트릭스 물질이 있을 수 있다.
- [0015] 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질용으로 적합한 물질을 선택하기 위해 물질의 에너지 레벨 HOMO 및 LUMO가 측정될 수 있다. 물질의 HOMO가 순환 전압 전류(cyclic voltammetry)를 이용하여 결정될 수 있다. 또한, 밴드갭, 즉 HOMO와 LUMO간의 에너지적 차는 분광법을 이용하여 산출될 수 있으며, 상기 분광법에서는 방출된 광의 파장이 측정되고 그로부터 발생하는 여기자 및 밴드갭이 산정된다. LUMO의 에너지 레벨은 산출된 HOMO 및 밴드갭으로부터 산정된다. 또는, HOMO는 광전자 분광법을 이용하여서도 산출될 수 있다.
- [0016] 전자 및 정공의 이동도는 분자 간격, 즉 각각의 매트릭스 물질에서 전하 캐리어 수송 분자의 평균 간격에 의존할 수 있다. 따라서, 복수 개의 매트릭스 물질들의 혼합물에서 일 매트릭스 물질의 농도가 중요하다. 제2 및 제3매트릭스 물질에 비해 최대 밴드갭 및 최저 전하 캐리어 이동도를 가지는 제1매트릭스 물질은 제2 및 제3매트릭스 물질의 농도를 각각 별도로 조절하는 역할을 할 수 있다. 제2 및 제3매트릭스 물질의 선택된 농도에 따라 각각의 분자간의 간격이 변경된다. 미시적 전하 캐리어 수송은 각각의 매트릭스 물질에서 전하 캐리어 수송 분자의 분자 간격에 의존하여, 농도 조절에 의해, 적어도 3개의 매트릭스 물질을 포함한 매트릭스에서 전자 및 정공의 이동도가 서로 별도로 절대적으로 조절될 수 있다.
- [0017] 밀러 및 아브라함에 따르면 이동도는 이하와 같이 결정될 수 있다:
- [0018]
$$v_{ij} = v_0 \exp[-2\gamma a (\Delta R_{ij}/a)]$$
- [0019] 이러한 모델에서 고체는 i 및 j 라는 위치로부터 볼 때 개략적으로 구성되며, 상기 위치상에 전하 캐리어가 위치할 수 있다. 각 위치는 국소화된 상태를 나타낸다. 위치 i와 j 사이의 전하 캐리어 수송은 저항 R_{ij} 에 의해 표현된다. 온도 종속적 저항의 크기는 위치들간의 공간적 간격, 및 전이를 위해 필요한 활성화 에너지를 반영한다. 매개변수(γ)는 전하 캐리어의 전자파 기능 감쇄, a는 평균 격자 간격을 위한 매개변수를 나타낸다. 포논 주파수(phonon frequency)(v_0)는 국소화된 일 상태에서부터 국소화된 다른 상태로 전하 캐리어가 도달하게 하려는 시도의 수를 제공하고, 약 10^{13} s^{-1} 의 범위를 가지며, 전자 포논 결합의 세기를 고려한다.
- [0020] 전자 장치는 유기 기능층을 더 포함할 수 있고, 상기 유기 기능층은 방출층, 전자 수송층, 정공 수송층, 전자 차단층, 정공 차단층, 정공 주입층, 전자 주입층 및 중간층을 포함한 군으로부터 선택된다. 중간층은 2개의 방출층 사이에 배치된 층을 가리킨다. 유기 기능층을 위해 무엇이 선택되는가에 따라, 상기 층은 부가적 도펀트를 더 포함할 수 있다. 유기 기능층은 방출층일 수 있고, 적어도 하나의 방사체 물질로 도핑될 수 있다. 방사체 물질은 소분자 또는 폴리머를 포함할 수 있다. 방출층에서 방사체 물질의 농도는 10 중량퍼센트까지 될 수 있다. 또한, 방사체 물질은 방출층에서의 농도가 낮아 전하 캐리어 이동도가 낮을 뿐이어서, 전하 캐리어 수송을 위해 근소한 정도로만 기여할 수 있다.
- [0021] 방출층에는 2개 또는 3개의 방사체 물질이 존재할 수 있다. 방사체 물질은 예를 들면, 녹색 방출 Ir(ppy)₃ (Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)), 적색 방출 Ir(piq)₃ (Tris(1-phenylisoquinolin)iridium(III)) 또는 청

색 방출 Firpic (Bis(3,5-Difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl)-(2-carboxypyridyl)iridium(III))으로부터 선택될 수 있다.

- [0022] 유기 기능층에서 방사체 물질 및 매트릭스 물질의 농도는 유기 기능층내에서 구배를 포함할 수 있다. 따라서, 예를 들면, 상기 층의 제2부분 영역보다 층의 제1부분 영역에서 방사체 물질의 농도가 더 높을 수 있다.
- [0023] 방사체 물질을 이용한 도핑이 생략됨으로써 수송층, 중간층 및 차단층이 제조될 수 있다.
- [0024] 전자 장치에서 복수 개의 유기 기능층이 있을 수 있고, 이때 층들은 서로 다른 기능 또는 동일한 기능을 가질 수 있다. 예를 들면, 전자 장치는 일련의 복수 개의 기능적 유기층을 포함할 수 있고, 상기 유기층은 예를 들면, 정공 주입층, 정공 수송층, 제1방출층, 중간층, 제2방출층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 구성된다. 이러한 각 층은 적어도 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질을 함유한 매트릭스를 포함할 수 있다. 다양한 유기 기능층에서의 매트릭스 물질은 모든 층에서 동일하거나 서로 다르게 선택될 수 있다.
- [0025] 방출층이 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질을 포함한 경우, 전자 장치의 층 스택에서 방출층이 어디에 위치하는가에 따라, 상기 층내의 해당 위치에서 전자 및 정공의 이동도가 각각 별도로 최적화될 수 있다. 이동도는 복수 개의 층들에 걸쳐 최적화될 수 있다.
- [0026] 3개의 매트릭스 물질을 포함한 방출층이 애노드 또는 캐소드의 근방에 위치하면, 전자 및 정공의 이동도가 조절될 수 있어, 방출층에서 정공 및 전자의 비율이 균일화된다. 어떠한 종류의 전하 캐리어가 더 큰 이동도를 가지는가에 따라, 매트릭스는 각각의 더 큰 농도의 매트릭스 물질을 포함할 수 있다. 따라서, 방출층에서는 전자 장치의 상기 방출층의 위치와 무관하게 많은 수의 여기자가 형성될 수 있다.
- [0027] 유기 기능층이 방사체 물질을 함유한 방출층이면, 방사체 물질의 LUMO는 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 낮고, 방사체 물질의 HOMO는 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 더 높을 수 있다. 따라서, 방사체 물질의 HOMO와 LUMO 사이의 밴드갭은 3개의 매트릭스 물질의 밴드갭보다 더 작고, 에너지적으로 모든 매트릭스 물질의 모든 밴드갭 사이에 위치한다. 그러므로, 방출층에서 2극성 전하 수송이 가능하다.
- [0028] 바람직하게는, 제2 및 제3매트릭스 물질의 분자는 각각 한 종류의 전하 캐리어만을, 즉 정공 또는 전자를 수송하여, 그 위에 여기자가 형성되지 않는다. 그러므로, 매트릭스의 유효 수명이 증가하는데, 여기 에너지에 의한 감쇄가 시작될 수 없기 때문이다. 매트릭스 물질의 서로 다른 분자들 사이에 여기된 상태(엑시머)가 발생하며, 상기 상태는 그 여기 에너지가 에너지 전달에 의해 방사체 분자에 전달될 수 있다. 따라서, 전자 장치의 효율은 더욱 증가한다.
- [0029] 전자 장치는 상기 장치에서 인광 및 형광 방사체 물질을 조합하기 위해 복수 개의 방출층을 포함할 수 있다. 이때, 방출층들 사이에서 예를 들면, 2극성 전하 수송 특성을 가질 수 있는 중간층이 삽입될 필요가 있을 수 있다. 이는 3개의 매트릭스 물질의 조합에 의해 가능하다.
- [0030] 3개의 매트릭스 물질을 이용하여 전하 캐리어 이동도가 조절됨으로써, 방출층에서 재조합 영역의 위치가 목적에 맞게 영향을 받을 수 있다. 재조합 영역은 층내에 또는 복수 개의 층에 걸쳐 분포하며 위치할 수 있다. 전하 수송을 포함하지 않은 제1매트릭스가 방출층내에 삽입됨으로써, 전하 캐리어 이동도의 절대값이 감소한다. 그 결과, 재조합 영역, 즉 여기자가 형성된 영역은 방출층의 테두리로부터 중심까지 이동한다. 이는 장치의 효율을 증가시키는데, 특히 여기자의 비복사 안정화(quenching)가 감소하고, 인접한 층들대신 고유의 방출층에서 더 많은 여기자가 형성되기 때문이다.
- [0031] 전자 장치는 복사 방출 장치, 예를 들면, 유기 광방출 장치를 가리킬 수 있다. 광 방출 장치는 유기 발광다이오드(OLED)일 수 있다. 또한, 전자 장치는 태양 전지 또는 트랜지스터를 포함할 수 있다.
- [0032] 예를 들면, 트랜지스터의 경우 적어도 하나의 유기 기능층은 제1전극과 제2전극 사이에 배치된다. 또한, 제3전극이 존재한다. 전극은 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극으로부터 선택될 수 있다. 트랜지스터는 전기 신호의 스위칭 또는 증폭을 위해 사용될 수 있다.
- [0033] 태양 전지의 경우, 광은 전기 에너지로 변환될 수 있다. 이때, 유기 기능층은 제1전극과 제2전극 사이에 배치되고, 전극 중 적어도 하나는 투명하게 형성된다.
- [0034] 본 장치는 유기 기능층에서 제1매트릭스 물질로서 예를 들면, mCP(m-Bis(N-carbazolyl)benzol))을, 정공 수송 물질일 수 있는 제2매트릭스 물질로서 TCTA(9H-carbazol,9,9',9''-(1,3,5-Benzotriyl)tris-(9Cl))를, 전자 수송

물질일 수 있는 제3매트릭스 물질로서 예를 들면, TPBi(1,3,5-Tris(N-Phenylbenzylimidazol-2-yl))를 포함할 수 있다. 방출층을 위해 매트릭스가 제공되어야 하는 경우, 방사체 물질로서 예를 들면, 황색 방사체 루브린(5,6,11,12-Tetraphenylanthracene)이 삽입될 수 있다.

[0035] 또한, 상기에 기술된 특성을 가진 전자 장치의 제조 방법도 제공된다. 본 방법은 A) 기관의 제공 단계, B) 제1전극 및 제2전극의 제공 단계, C) 상기 제1전극과 제2전극 사이에 적어도 하나의 유기층을 배치하는 단계를 포함한다. 예를 들면, 적어도 하나의 유기 기능층은 제1전극상에, 제2전극은 유기 기능층상에 배치될 수 있다. C) 단계에서, 적어도 제1매트릭스 물질, 제2매트릭스 물질 및 제3매트릭스 물질이 동시에 도포된다. C) 단계에서 상기 도포 단계는 예를 들면, 기상증착(동시기상증착)에 의해 수행될 수 있다. 동시 도포에 의해, 각각의 매트릭스 물질의 농도는 다른 매트릭스 물질과 무관하게 결정될 수 있어서, 매트릭스 물질은 다양한 농도로 도포될 수 있다.

[0036] 도면 및 실시예에 의거하여 본 발명은 더 상세히 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 전자 장치의 개략적 측면도이다.

도 2는 다양한 매트릭스 물질의 에너지 상태를 도시한 개략도이다.

도 3은 전자 장치의 개략적 측면도이다.

도 4는 방출층에서 전하 캐리어의 이동도 모의 실험을 도시한 도면이다.

도 5는 복수 개의 매트릭스 물질을 포함한 층의 제조를 위한 개략적 구성을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 도 1은 전자 장치의 개략적 측면도를 도시하며, 상기 장치는 기관(10), 제1전극(20), 방출층(30) 및 제2전극(40)을 포함한다. 제1전극은 예를 들면, 애노드이고, 제2전극은 캐소드일 수 있다. 기관 및 제1전극 또는 제2전극이 투명하게 형성되는가에 따라, 전자 장치는 바텀 방출 또는 탑 방출 장치, 예를 들면, OLED를 가리킬 수 있다. 방출층(30)은 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질을 포함하고, 방사체 물질로 도핑될 수 있다.

[0039] 도 2는 일 실시예에서 방출층에 위치한 각 물질의 에너지 레벨을 개략도로 도시한다. 제1매트릭스 물질(30N), 제2매트릭스 물질(30B) 및 제3매트릭스 물질(30A)의 HOMO 및 LUMO가 도시되어 있다. 제1매트릭스 물질의 HOMO는 제2매트릭스 물질의 HOMO 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 더 낮다. 또한, 제1매트릭스 물질의 LUMO는 제2매트릭스 물질의 LUMO 및 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 높다. 제2매트릭스 물질은 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 에너지적으로 더 높은 LUMO 및 제3매트릭스 물질의 HOMO보다 에너지적으로 더 높은 HOMO를 포함한다. 따라서, 제1매트릭스 물질은 다른 두 매트릭스 물질보다 더 낮은 전하 캐리어 이동도를 포함하고, 제2매트릭스 물질은 정공 수송 물질을, 제3매트릭스 물질은 전자 수송 물질을 포함할 수 있다.

[0040] 방사체 물질(30E)의 HOMO 및 LUMO는 매트릭스 물질에 비해 최저 밴드갭을 가지고, 3개의 매트릭스 물질의 LUMO와 HOMO 사이에 위치한다.

[0041] 도식의 우측에는 다양한 에너지 레벨의 합이 도시되어 있다. A는 전자 수송이 시작될 때의 에너지 레벨, B는 정공 수송이 시작되는 에너지 레벨을 표시한다. d1 및 d2는 제1 및 제2매트릭스 물질의 LUMO간의 에너지 간격(d1), 그리고 제1 및 제3매트릭스 물질의 HOMO(d2)간의 에너지 간격을 나타낸다. d3은 방사체 물질의 밴드갭을 표시한다. 방사체 물질이 사용되지 않으면, 층은 전하 캐리어 수송층, 전하 캐리어 주입층 또는 전하 캐리어 차단층을 가리킬 수 있다. 또한, 복수 개의 방사체 물질이 사용될 수 있다. 방사체 물질은 방출층에서 10 중량퍼센트 이하의 농도를 가진다.

[0042] 도 3은 전자 장치의 다른 실시예를 개략적 측면도로 도시하며, 상기 장치는 방출층(30)을 포함하고, 상기 방출층에는 각각 일 측에서 전자 수송층(32) 및 정공 수송층(31)이 인접한다. 이때, 제1전극(20)은 애노드를 가리킨다. 방출층(30)뿐만 아니라 전자 수송층(32) 및 정공 수송층(31)은 3개 이상의 매트릭스 물질로 구성되는 매트릭스를 포함할 수 있다.

[0043] 도 4는 OLED의 전하 캐리어 수송을 모의 실험한 도면을 도시하며, 상기 OLED에는 방출층, 정공 수송층(31) 및 전자 수송층(32)이 있다. x축은 각 층이 애노드(D, [nm])로부터 가지는 이격 거리를, y축은 정규화된 재조합율

(R_n)을 나타낸다. 정공 수송층(31) 및 전자 수송층(32)에 비해 방출층(30)에서 전하 캐리어 이동도의 절대값이 감소하면 재조합 영역은 방출층의 테두리로부터 중심으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 방출층(30)에서 전하 캐리어의 이동도가 감소하면서 재조합은 인접한 층(32, 31)에서는 감소하고, 방출층(30)의 중심으로 이동한다.

[0044] 모의 실험에서, 방출층에서 전자- 및 정공 이동도는 동일한 것으로 간주되며, 즉 2극성 전하 수송이 수용된다. 오믹 접합이 수용되며, 2개의 층의 HOMO와 LUMO 사이의 모든 에너지 장벽은 각 전하 캐리어 종류를 위해 400 meV이다. 다이어그램에서, 다양한 선형을 위해, 전하 캐리어의 각 이동도를 m^2/Vs 로 기술되며, 이는 10^{-8} 내지 10^{-12} 사이에서 이동한다.

[0045] 도 5는 전자 장치의 제조를 위한 구조체를 개략적 측면도로 도시한다. 홀더(51) 상에 예를 들면, 4개의 기화 소스(50)가 도포되며, 상기 기화 소스로부터 각각 매트릭스 물질 및/또는 도펀트가 증착 기판(60)상에 기상증착될 수 있다. 매트릭스 물질 및/또는 도펀트의 각 농도를 정확하게 결정하기 위해, 기화율은 층 두께 모니터(55)에 의해 측정 및 조절된다. 층 두께 모니터는 예를 들면, 수정 발진기(crystal oscillator)를 가리킬 수 있다.

[0046] 예를 들면, 도 5에 따른 구조체를 이용하여 방출층이 제조될 수 있고, 상기 방출층은 mCP(m-Bis(N-carbazolyl)benzol))을 함유하며 3.8 Å/S의 기상증착율로 도포된 제1매트릭스 물질을 포함한다. 제2매트릭스 물질, 즉 정공 수송 물질은 TCTA(9H-carbazol-9',9''-(1,3,5-Benzotriyl)tris-(9Cl))일 수 있고, 8 Å/S의 기상증착율로 도포될 수 있다. 제3매트릭스 물질, 즉 전자 수송 물질은 예를 들면, TPBi(1,3,5-Tris(N-Phenylbenzyl)imidazol-2-yl)일 수 있고, 8 Å/S의 기상증착율로 도포될 수 있다. 방사체 물질로서 예를 들면, 황색 방사체 루브린(5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalene)이 삽입될 수 있고, 0.2 Å/S의 기상증착율로 도포될 수 있다. 따라서, 전하 캐리어 수송 물질을 위해 40%, 방사체를 위해 1%의 용적 농도를 가진 층이 얻어진다. 표 1에는 이러한 물질의 HOMO 및 LUMO가 기술된다. TCTA, TPBi, mCP의 값은 UV 광방출 분광법을 이용하여 결정되고, 흡수에 필요한 에너지가 HOMO값으로 간주되면서 이에 대응되는 LUMO값이 평가된다. 루브린의 HOMO- 및 LUMO값은 순환 전압 전류 및 광전자 분광법을 이용하여 결정된다.

표 1

	HOMO[eV]	LUMO[eV]
mCP	-5.9	-2.4
TCTA	-5.7	-2.3
TPBi	-6.3	-2.8
루브린	-5.5	-3.0

[0048] 제3매트릭스 물질 TPBi는 다른 매트릭스 물질에 비해 최소 LUMO값을 가지므로 전자 수송 물질이다. 제2매트릭스 물질 TCTA는 다른 매트릭스 물질에 비해 최대 HOMO값을 가지므로 정공 수송 물질이다. 제1매트릭스 물질 mCP는 전하 캐리어 수송에 관여하지 않는데, 그 LUMO가 제3매트릭스 물질의 LUMO보다 더 낮지 않고, HOMO가 제2매트릭스 물질의 HOMO보다 더 높지 않기 때문이다.

[0049] 다른 가능한 정공 수송 물질들은:

[0050] NPB N,N'-Bis(Naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-Benzidine

[0051] TCTA 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin

[0052] CPB 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl

[0053] IT-NATA 4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamin

[0054] Spiro-TAD 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren

[0055] 이다.

[0056] 또한, 전자 수송 물질로서 사용될 수 있는 것은:

[0057] TPBi 2,2',2''-(1,3,5-Benzotriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol)

- [0058] TAZ 3-(4-Biphenyl)-4-Phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazol
- [0059] Alq₃ Tris(8-Hydroxy-quinolinato)aluminium
- [0060] BCP 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
- [0061] NTAZ 4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol
- [0062] Balq Bis-(2-methyl-8-quinolinolat)-4-(phenylphenolato)aluminium
- [0063] 이다.
- [0064] 다른 매트릭스 물질에 비해 최저 전하 캐리어 이동도를 가지는 제1매트릭스 물질로서 사용될 수 있는 것은:
- [0065] UGH-2 1,4-Bis(triphenylsilyl)benzol
- [0066] UGH-3 1,3-Bis(triphenylsilyl)benzol
- [0067] mCP 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzol
- [0068] 이다.
- [0069] UGH-2 및 UGH-3의 HOMO는 -7.2 ± 0.1 eV, LUMO는 2.8 eV의 값을 가진다. 이러한 HOMO값은 광전자 분광법을 이용하여 결정될 수 있고, LUMO값은 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 교차점에서 HOMO값과 LUMO값의 간격으로부터 평가될 수 있다.
- [0070] 가능한 방사체 물질은:
- [0071] Ir(ppy)₃Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)
- [0072] Ir(ppy)₂Bis(2-phenylpyridin)(acetylacetonat)iridium(II)(acac)
- [0073] BczVBi 4,4'-Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl
- [0074] FirPic Bis(3,5-Difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl)-(2-carboxy-pyridyl)iridium(III)
- [0075] 루브린 테트라페닐나프타센(Tetraphenyl-naphthalen)
- [0076] Ir(piq)₃Tris(1-phenylisoquinolin)iridium(III)
- [0077] 이다.
- [0078] 상기 방사체 물질은 비폴리머 소분자를 가리킨다. 마찬가지로, 폴리머 방사체 물질도 사용될 수 있다.
- [0079] HOMO 및 LUMO의 상호 간 위치에 따라 제1, 제2 또는 제3매트릭스로서 사용될 수 있는 다른 가능한 물질은:
- [0080] Bphen 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline
- [0081] DPAVBi 4,4'-Bis(2-(4-(N,N-diphenylamino)phenyl)vinyl)biphenyl
- [0082] CuPC 프탈로시아닌 구리 착물
- [0083] S-DPVBi 2,2',7,7'-Tetrakis(2,2-diphenylvinyl)spiro-9,9'-bifluorene-CP
- [0084] TAPC 1,1-Bis-(4-bis(4-methylphenyl)-aminophenyl)-cyclohexan
- [0085] TBADN 9,10-Bis(2-naphthyl)-2-t-butylanthracen
- [0086] TPD N,N',N'-Tetraphenylbenzidine
- [0087] 이다.
- [0088] 일부의 전자 수송 물질 및 정공 수송 물질은 제1매트릭스 물질로서 역할할 수 있다. 매트릭스를 위한 제1, 제2 및 제3매트릭스 물질의 조성 시 중요한 것은 3개의 조합된 물질의 LUMO와 HOMO의 위치 및 상대적 비율이다.
- [0089] 매트릭스는 화학적 친화도에 의해 인광 방사체를 위해 임의적으로 선택될 수 없다. 적색 방사체 Iridium(III)bis(2-methyldibenzo-[f,h]quinoxalin)-acetylacetonat)은 NBP 매트릭스에서만 효율적이다. 그러

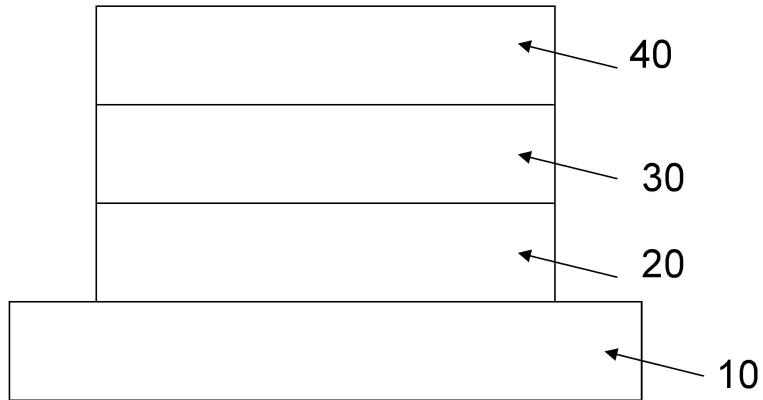
나, NPB는 정공 수송 물질이다. 애노드측에 다른 방사체층이 더 위치하면, 상기 방사체층은 전자를 충분하게 공급받지 못한다. 예를 들면, BCP와 같은 전자 수송 물질의 도핑에 의해, 상대적인 수송 특성이 조절될 수 있다. 수송 특성의 미세 조정은 UGH4를 이용하여 수행된다.

[0090]

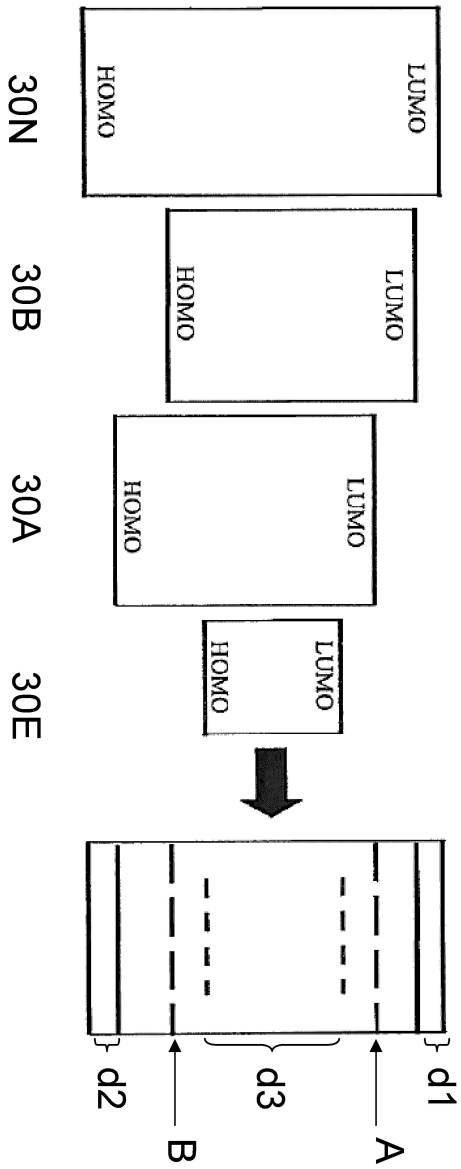
도면 및 실시예에 도시된 실시형태는 임의적으로 변경될 수 있다. 또한, 본 발명은 상기 예에 한정되지 않고 본 명세서에 상술되지 않은 다른 형상에도 허용함을 주지해야 할 것이다.

도면

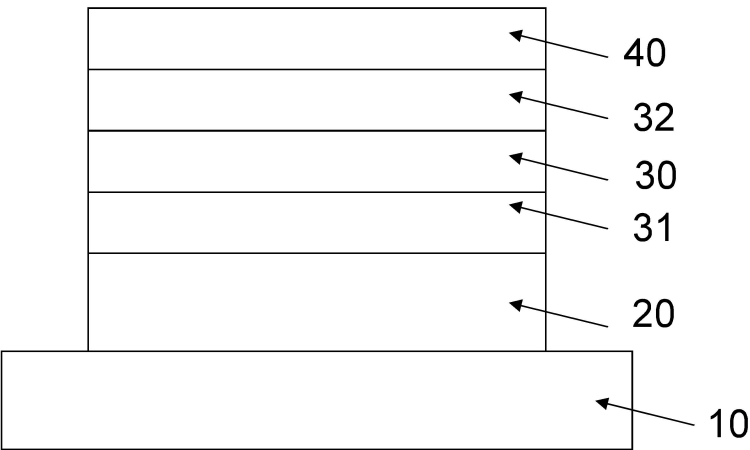
도면1



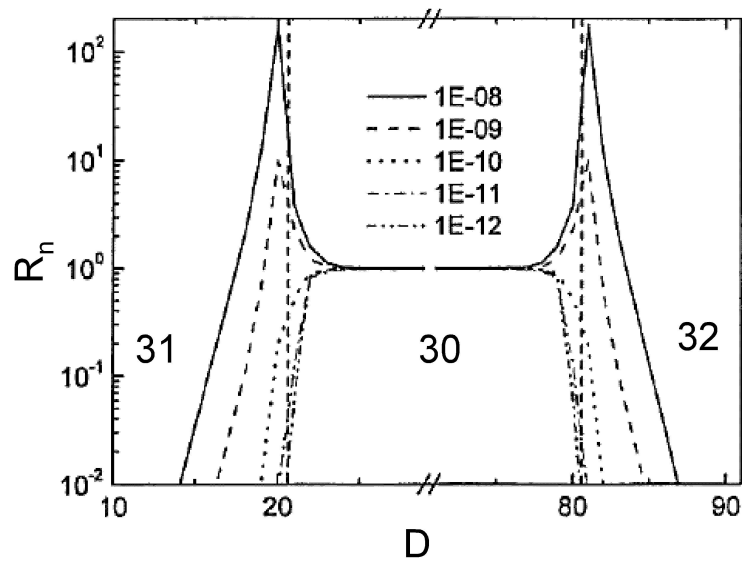
도면2



도면3



도면4



도면5

