(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0024747
(43) 공개일자 2012년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7029550
(22) 출원일자(국제) 2010년05월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년12월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/034341
(87) 국제공개번호 WO 2010/132416
국제공개일자 2010년11월18일
(30) 우선권주장
61/177,308 2009년05월12일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
가오, 웨잉
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 체인게이트 서클 223
데이블러, 딘 티.
미국 19061 펜실베니아주 부쓰윈 롤링 글렌 드라이브 1329
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **전자 터널링 층을 가진 유기 전자 소자**

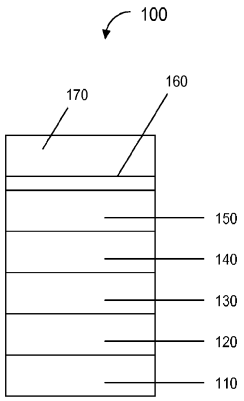
(57) 요 약

애노드, 광활성 층, 전자 수송 층,

두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

캐소드를 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

애노드;

광활성 층;

전자 수송 층;

두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

캐소드를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 전자 터널링 층은 두께가 1.4-3.5 ㎚(14-35 Å) 범위인 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 전자 터널링 층은 두께가 2-3 ㎚(20-30 Å) 범위인 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 전자 터널링 층은 LiF, Li_2O, Li-함유 유기금속 화합물, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, Cs_2CO_3 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 소자.

청구항 5

제1항에 있어서, 전자 터널링 층은 LiF, Li_2O, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, Cs_2CO_3 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료로 본질적으로 이루어지는 소자.

청구항 6

제1항에 있어서, 전자 터널링 층은 LiF 및 CsF로 이루어진 군으로부터 선택된 재료로 본질적으로 이루어지는 소자.

청구항 7

제1항에 있어서, 애노드와 광활성 층 사이에 정공 주입 층을 추가로 포함하는 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 애노드와 광활성 층 사이에 정공 수송 층을 추가로 포함하는 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

애노드;

정공 주입 층;

정공 수송 층;

발광 층;

전자 수송 층;

두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

캐소드를 포함하는 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 전자 터널링 층은 두께가 1.4-3.5 ㎚(14-35 Å) 범위인 소자.

청구항 11

제9항에 있어서, 전자 터널링 층은 두께가 2-3 ㎚(20-30 Å) 범위인 소자.

청구항 12

제9항에 있어서, 전자 터널링 층은 LiF, Li_2O, Li-함유 유기금속 화합물, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, Cs_2CO_3 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 소자.

청구항 13

제9항에 있어서, 전자 터널링 층은 LiF, Li_2O, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, Cs_2CO_3 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 소자.

청구항 14

제9항에 있어서, 전자 터널링 층은 LiF 및 CsF로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 소자.

청구항 15

애노드;

정공 주입 층;

정공 수송 층;

발광 층;

전자 수송 층;

두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

캐소드로 본질적으로 이루어지는 유기 전자 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함되는 2009년 5월 12일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 61/177,308호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 대체로 유기 전자 소자 및 특히 전자 터널링(electron tunneling) 층을 포함하는 소자 구조체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이를 구성하는 OLED와 같은 유기 전자 소자에서, 유기 활성 층은 2개의 전기 접촉 층 사이에 개재된다. OLED에서, 전기 접촉 층 중 적어도 하나는 광 투과성이며, 유기 활성 층은 전기 접촉 층을 가로질러 전압이 인가될 때 광투과성 전기 접촉 층을 통해 발광한다.

[0005] 발광 다이오드에서 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 주지되어 있다. 단순한 유기 분자, 공액 중합체, 및 유기금속 착물이 사용되어 왔다.

[0006] 소자는 종종, 광활성(예를 들어, 발광) 층과 전기 접촉 층 사이에 위치되는 하나 이상의 전하 수송 층을 포함한다. 소자는 2개 이상의 접촉 층을 포함할 수 있다. 정공 수송 층은 광활성 층과 정공-주입 접촉 층 사이에 위치할 수 있다. 정공-주입 접촉 층은 또한 애노드(anode)로 불릴 수 있다. 전자 수송 층은 광활성 층과 전자-

주입 접촉 층 사이에 위치할 수 있다. 전자-주입 접촉 층은 또한 캐소드(cathode)로 불릴 수 있다. 전하 수송 재료는 또한 광활성 재료와 조합하여 호스트로서 사용될 수 있다.

[0007] 개선된 특성을 가진 소자에 대한 계속적인 필요성이 존재한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0008] 애노드;

[0009] 광활성 층;

[0010] 전자 수송 층;

[0011] 두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

[0012] 캐소드를 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.

[0013] 다른 실시 형태에서, 소자는 애노드와 광활성 층 사이의 정공 주입 층 및/또는 정공 수송 층을 추가로 포함한다.

[0014] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 특허청구범위에 한정된 바와 같이 본 발명을 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 증진하기 위해 실시 형태들이 첨부 도면에 예시된다.

<도 1>

도 1은 유기 전자 소자의 일례의 예시를 포함한다.

당업자는 도면의 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 인식한다. 예를 들어, 실시 형태의 이해 증진을 돕기 위해 도면상의 일부 물체의 치수가 다른 물체에 비해 과장될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 많은 태양 및 실시 형태가 전술되었으며, 이들은 단지 예시적이며 제한적이지 않다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0017] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 실시 형태의 다른 특징 및 이득이 하기의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설을 언급하고, 이어서 전자 소자, 및 실시예를 언급한다.

[0018] 1. 용어의 정의 및 해설

[0019] 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 하기로 한다.

[0020] 층, 재료, 부재, 또는 구조와 관련하여 용어 "전하 수송"은, 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조가, 상대 효율 및 전하의 적은 손실을 가지면서 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조의 두께를 통과하여 이러한 전하의 이동을 촉진함을 의미하고자 하는 것이다. 정공 수송 재료는 양전하를 촉진하고; 전자 수송 재료는 음전하를 촉진한다. 발광 재료가 또한 일부 전하 수송 특성을 가질 수 있지만, "전하 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조체", "정공 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조체" 및 "전자 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조체"라는 용어는 주된 기능이 발광 또는 광 흡수인 층, 재료, 부재 또는 구조체를 포함하고자 하는 것은 아니다.

[0021] 용어 "도판트"는, 호스트 재료의 부재 시의 방사선 방출의 파장(들)과 비교한, 층의 방사선 방출의 파장(들)을 변화시키는 호스트 재료를 포함하는 층 내의 재료를 의미하고자 한다. 주어진 색상의 도판트는, 그 색상의 광을 방출하는 도판트를 말한다.

[0022] 용어 "전자 터널링"은 에너지 장벽을 통한 전자 수송의 순수한 양자 기계 효과를 지칭하고자 한다. 전자는 전달을 허용하지 않는 재료를 통해 침투할 수 있는 파동으로 다루어진다. 만일 장벽이 전자 전달을 허용하는 두

재료 사이에 개재되고 전형적으로 나노미터의 정도로 충분히 얇다면 전자는 장벽 재료를 통해 터널링할 수 있다. 터널링 전류는 장벽 폭에 역으로 그리고 지수적으로 종속한다.

[0023] 용어 "호스트 재료"는 보통 층 형태의 재료를 의미하고자 하며, 여기에 도판트를 첨가할 수 있거나 첨가하지 않을 수 있다. 호스트 재료는 전자적 특성(들) 또는 방사를 방출, 수용 또는 여과하는 능력을 갖거나 갖지 않을 수 있다. 도판트가 호스트 재료 내에 존재하는 경우, 호스트 재료는 도판트 물질의 방출 파장을 유의하게 변화시키지 않는다.

[0024] 용어 "층"은 용어 "필름"과 호환적으로 사용되며 목적하는 영역을 덮는 코팅을 지칭한다. 이 용어는 크기에 의해 한정되지 않는다. 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 영상 디스플레이(visual display)와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 단일 부화소(sub-pixel)만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 임의의 관용적인 침착(deposition) 기술, 예를 들어 증착(vapor deposition), 액체 침착(liquid deposition)(연속식 및 불연속식 기술), 및 열전사(thermal transfer)에 의해 형성될 수 있다. 연속식 침착 기술은 스핀 코팅(spin coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 커튼 코팅(curtain coating), 침지 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅(spray coating) 및 연속식 노즐 코팅(continuous nozzle coating)을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 불연속식 침착 기술은 잉크젯 인쇄(ink jet printing), 그라비어 인쇄(gravure printing) 및 스크린 인쇄(screen printing)를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0025] 용어 "액체 조성물"은 재료가 그 안에 용해되어 용액을 형성하는 액체 매질, 재료가 그 안에 분산되어 분산물을 형성하는 액체 매질, 또는 재료가 그 안에 현탁되어 현탁액 또는 에멀젼을 형성하는 액체 매질을 의미하고자 한다.

[0026] 용어 "액체 매질"은 순수한 액체, 액체들의 조합, 용액, 분산물, 현탁액, 및 에멀젼을 포함하는 액체 재료를 의미하려는 것이다. 액체 매질은 하나 이상의 용매가 존재하는 지와 상관 없이 사용된다.

[0027] 용어 "광활성"은 전계발광 또는 감광성을 나타내는 임의의 재료를 의미하고자 하는 것이다.

[0028] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참(또는 존재함)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음), A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재함), A 및 B 모두가 참(또는 존재함).

[0029] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소들 및 구성요소들을 설명하기 위해 채용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 전반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이 표현은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0030] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition(2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기(New Notation)" 규정을 사용한다.

[0031] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기재되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료는 본 명세서에 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은 원용에 의해 그 전체 내용이 포함되며, 상충되는 경우 특정 어구(passage)가 언급되지 않으면, 정의를 비롯한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한 재료, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0032] 본 명세서에 기술되지 않는 범위까지, 구체적인 재료, 가공 행위 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광전지 및 반도체 부재 기술 분야의 교재 및 기타 출처에서 확인할 수 있다.

[0033] 2. 전자 소자

[0034] 본 명세서에 기재된 녹색 발광 재료를 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 수 있는 유기

전자 소자는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 소자(예컨대, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 또는 다이오드 레이저), (2) 전자공학적 공정을 통해 신호를 검출하는 소자(예컨대, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, IR 검출기, 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 변환하는 소자(예컨대, 광기전 소자 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예컨대, 트랜지스터 또는 다이오드)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0035] 유기 전자 소자 구조체의 한 가지 예시가 도 1에 도시되어 있다. 소자(100)는 제1 전기 접촉 층, 애노드 층(110), 광활성 층(140), 전자 수송 층(150), 전자 터널링 층(160) 및 제2 전기 접촉 층, 캐소드 층(170)을 갖는다. 선택적인 정공 주입 층(120)이 애노드에 이웃하여 있다. 정공 주입 층에 인접하여, 정공 수송 재료를 포함하는 선택적인 정공 수송 층(130)이 존재한다. 추가의 층들이 선택적으로 존재할 수 있다. 선택 사양으로서, 소자는 애노드(110) 옆의 하나 이상의 추가적인 정공 주입 또는 정공 수송 층(도시하지 않음) 및/또는 광활성 층과 전자 장벽 층 사이의 하나 이상의 추가적인 전자 수송 층(도시하지 않음)을 사용할 수 있다. 애노드(110)와 캐소드(170) 사이의 층들은 개별적으로 그리고 집합적으로 활성 층으로 불린다.

[0036] 유기 발광 다이오드("OLED")에서 광활성 층은 발광 층이다. OLED는 전자와 정공이 발광 층 내로 주입되도록 하여, 여기서 전자와 정공이 재결합하여 광을 생성하도록 함으로써 작동한다. 전자와 정공의 균형은 고효율을 이루는데 있어서 중요한 요인이다. 페난트롤린과 같은 높은 전자 이동성을 가진 재료가 종종 높은 전력 효율을 얻기 위해 전자 수송 층으로 사용된다. 그러나, 이들 소자에서 수명은 종종 악영향을 받는다. 일반적으로, 유기 재료는 전자에 대해서는 상대적으로 불안정한 것으로 알려져 있다. OLED에서 전류를 제어하기 위하여 몇몇 상이한 접근법이 사용되어 왔다. 한 가지 접근법에서는, 낮은 전자 이동성 또는 얕은 최저 비점유 분자 궤도("LUMO")를 가진 재료가 전자 주입을 감소시키기 위하여 발광 층("EML")과 전자 수송 층("ETL") 사이에 삽입된다. 다른 접근법에서는, 전자 포착(electron trapping) 재료가 EML, 정공 수송 층("HTL"), 또는 둘 모두에 첨가되어 전자들을 포획하고 그들이 소자의 나머지 내로 더 깊이 들어가는 것을 방지한다. 그러나, 이들 방법은 이미 많은 것을 요구하는 OLED 제조 공정에 복잡성을 더한다. 동시에 그들은 포착된 전자에 의한, 또는 좁은 갭 재료 층의 낮은 전자 이동성에 의한 여기자 켄칭(exciton quenching)과 같은 추가적인 문제점을 생성한다.

[0037] 본 명세서에서는

[0038] 애노드;

[0039] 광활성 층;

[0040] 전자 수송 층;

[0041] 두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

[0042] 캐소드를 포함하는 유기 전자 소자가 제공된다.

[0043] 전자 터널링 층의 추가는 조정가능한 전류를 야기하는 것으로 밝혀졌다. 예상치 못하게 그리고 놀랍게도, 소자 수명이 전자 터널링 층의 최적 두께에서 개선되는 것으로 밝혀졌다. 전자 터널링 층은 전자 수송 층과 캐소드 사이에 그리고 그들과 물리적으로 접촉하고 있으며, 이들 둘 모두는 전자 전달을 허용한다.

[0044] 일부 실시 형태에서, 소자는 애노드와 광활성 층 사이에 정공 주입 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 소자는 애노드와 광활성 층 사이에 정공 수송 층을 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 발광 층이다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 유기 전자 소자는

[0046] 애노드;

[0047] 정공 주입 층;

[0048] 정공 수송 층;

[0049] 발광 층;

[0050] 전자 수송 층;

[0051] 두께가 1-5 ㎚(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및

[0052] 캐소드를 포함한다.

[0053] 일부 실시 형태에서, 유기 전자 소자는

[0054] 애노드;

[0055] 정공 주입 층;

[0056] 정공 수송 층;

[0057] 발광 층;

[0058] 전자 수송 층;

[0059] 두께가 1-5 nm(10-50 Å) 범위인 전자 터널링 층; 및캐소드로 본질적으로 이루어진다.

[0060] a. 전자 터널링 층

[0061] 전자 터널링 층(160)은 두께가 1-5 nm(10-50 Å) 범위이다. 일부 실시 형태에서, 층은 두께가 1.4-3.5 nm(14-35 Å) 범위이며; 일부 실시 형태에서는, 2-3 nm(20-30 Å)이다.

[0062] 일부 실시 형태에서, 전자 터널링 층은 알칼리 또는 알칼리 토금속의 산화물 또는 불화물인 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전자 터널링 층은 LiF, Li_2O, Li-함유 유기금속 화합물, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, Cs_2CO_3 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함한다. 유기금속 화합물은 알킬금속 화합물 또는 아릴금속 화합물일 수 있다. 예로는 페닐리튬, t-부틸리튬, 및 메틸세슘이 포함되지만, 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 전자 터널링 층은 LiF, Li_2O, Li-함유 유기금속 화합물, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, Cs_2CO_3 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 전자 터널링 층은 LiF 및 CsF로 이루어진 군으로부터 선택된 재료로 본질적으로 이루어진다.

[0063] b. 기타 소자 층

[0064] 애노드(110)는 양전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 이는, 예를 들어 금속, 혼합된 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합된-금속 산화물을 함유하는 재료로 만들어질 수 있고, 또는 전도성 중합체 및 이의 혼합물일 수 있다. 적합한 금속에는 제11족 금속, 제4, 5 및 6족의 금속 및 제8-10족 전이 금속이 포함된다. 애노드가 광투과성이라면, 12, 13 및 14족 금속의 혼합-금속 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물이 일반적으로 사용된다. 애노드는 또한 문헌[Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer, Nature vol. 357, pp 477 479 (11 June 1992)]에 기재된 바와 같이 유기 재료, 예컨대 폴리아닐린을 포함할 수 있다. 발생된 광의 관찰이 가능하도록, 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나는 적어도 부분적으로 투명해야 한다.

[0065] 선택적인 정공 주입 층(120)은 정공 주입 재료를 포함한다. 정공 주입 재료는 일반적으로 전기 전도성 또는 반전도성 재료이며, 하부 층의 평탄화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소나 금속 이온과 같은 불순물의 청소, 및 유기 전자 소자의 성능을 촉진하거나 개선할 기타 태양을 포함하지만 이에 한정되지 않는 유기 전자 소자의 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 정공 주입 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있으며 용액, 분산물, 현탁액, 에멀젼, 콜로이드 혼합물, 또는 다른 조성물의 형태일 수 있다.

[0066] 정공 주입 층은 양성자성 산(protonic acid)으로 종종 도핑되는, 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)과 같은 중합체성 재료로 형성될 수 있다. 양성자성 산은, 예를 들어 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등일 수 있다. 정공 주입 층은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은, 전하 전달 화합물 등을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 정공 주입 층은 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 중합체성 산의 분산물로부터 형성된다. 이러한 재료는, 예를 들어 미국 특허 출원 공보 제2004-0102577호, 제2004-0127637호 및 제2005-205860호에 기재되어 있다.

[0067] 선택적인 정공 수송 층(130)은 정공 수송 재료를 포함한다. 정공 수송 층을 위한 정공 수송 재료의 예는, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 소분자 및 중합체 둘 모두를 사용할 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민(TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민(MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(TPD); 4, 4'-비스(카르바졸-9-일)바이페닐(CBP); 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠(mCP); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로헥산(TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페

닐]-4,4'-다이아민(ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA); α-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH); 트라이페닐아민(TPA); 비스(4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린(PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘(α-NPB); 및 포르피린 화합물, 예를 들어 구리 프탈로시아닌을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 상기 언급한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 수득할 수도 있다. 일부 경우에는, 트라이아릴아민 중합체, 특히 트라이아릴아민-플루오렌 공중합체를 사용한다. 일부 경우에, 중합체 및 공중합체는 가교결합성이다. 가교결합성 정공 수송 중합체의 예는, 예를 들어 미국 특허 출원 공보 제2005-0184287호 및 국제특허 공개 WO 2005/052027호에서 확인할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도판트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드로 도핑된다.

[0068] 소자의 응용에 따라, 광활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 방사 에너지에 응답하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 발광 층이며 유기 전계발광("EL") 재료를 포함한다. 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는 임의의 EL 재료를 소자에 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는, 크리센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 안트라센, 티아다이아졸, 그의 유도체, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 금속 킬레이트(metal chelated) 옥시노이드 화합물, 예를 들어 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq3); 고리금속(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예를 들어, 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호와 국제특허 공개 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 바와 같은, 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 이리듐의 착물, 및 예를 들어, 국제특허 공개 WO 03/008424호, WO 03/091688호 및 WO 03/040257호에 기재된 유기금속 착물, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 경우에, 소분자 형광 또는 유기금속 재료는 가공 및/또는 전자 특성을 개선하기 위하여 호스트 재료와 함께 도펀트로서 침착된다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그 공중합체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0069] 전자 수송 층(150)은 전자 수송 재료를 포함한다. 전자 수송 재료의 예에는 금속 퀴놀레이트 유도체를 비롯한 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예를 들어 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(AlQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(p-페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토)하프늄(HfQ) 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀라토)지르코늄(ZrQ) 및 아졸 화합물, 예를 들어, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸(PBD), 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라이아졸(TAZ), 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠(TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어, 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 페난트롤린, 예를 들어, 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린(DDPA); 트라이아진; 풀러렌 및 이들의 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 재료는 금속 퀴놀레이트와 페난트롤린 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0070] 일부 실시 형태에서, 전자 수송 층은 n-도판트를 추가로 포함한다. N-도판트 재료는 주지되어 있다. n-도판트에는 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어, LiF, CsF, 및 Cs_2CO_3; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어, Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도판트, 예를 들어, 류코 염료(leuco dye), 금속 착물, 예를 들어, $W_2(hpp)_4$ - 여기서 hpp는 1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도-[1,2-a]-피리미딘 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아풀발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 이량체, 올리고머, 중합체, 다이스피로 화합물 및 폴리사이클이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0071] 캐소드(170)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토) 금속, 12족 금속(희토류 원소 및 란탄족 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수

있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수 있다.

[0072] 유기 전자 소자 내에 다른 층을 갖는 것이 공지되어 있다. 예를 들어, 주입되는 양전하의 양을 제어하고/하거나 층의 밴드갭 매칭(band-gap matching)을 제공하거나 또는 보호 층으로서 작용하는 층(도시되지 않음)이 애노드와 정공 주입 층 사이에 있을 수 있다. 당업계에 공지된 층, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌, 규소 옥시-니트라이드, 플루오로카본, 실란 또는 Pt와 같은 금속의 초박층(ultra-thin layer)을 사용할 수 있다. 대안적으로, 애노드 층, 캐소드 층, 이들 층 사이의 활성 층의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 캐리어 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층의 재료의 선정은 바람직하게는, 방출체 층 내의 양전하 및 음전하의 균형을 맞추어 높은 전계발광 효율을 갖는 소자를 제공하도록 결정된다.

[0073] 각각의 기능 층은 하나 초과의 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

[0074] 일 실시 형태에서, 상이한 층들은 하기의 두께 범위를 갖는다: 애노드, 50-500 nm(500-5000 Å), 일 실시 형태에서는 100-200 nm(1000-2000 Å); 선택적 정공 주입 층, 5-200 nm(50-2000 Å), 일 실시 형태에서는 20-100 nm(200-1000 Å); 선택적 정공 수송 층, 5-200 nm(50-2000 Å), 일 실시 형태에서는 20-100 nm(200-1000 Å); 광활성 층, 1-200 nm(10-2000 Å), 일 실시 형태에서는 10-100 nm(100-1000 Å); 전자 수송 층, 5-50 nm(50-500 Å), 일 실시 형태에서는 10-30 nm(100-300 Å); 전자 터널링 층 1-5 nm(10-50 Å), 일 실시 형태에서는 1.5-3.5 nm(15-35 Å); 캐소드, 20-1000 nm(200-10000 Å), 일 실시 형태에서는 30-500 nm(300-5000 Å). 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0075] 소자 층들은 증착, 액체 침착, 및 열전사를 포함하는 임의의 침착 기술 또는 기술들의 조합에 의해 형성될 수 있다. 유리, 플라스틱 및 금속과 같은 기재를 사용할 수 있다. 열증발, 화학 증착 등과 같은 관용적인 증착 기술을 사용할 수 있다. 유기 층은 스핀 코팅, 침지 코팅, 롤-투-롤(roll-to-roll) 기술, 잉크젯 인쇄, 연속식 노즐 인쇄(continuous nozzle printing), 스크린 인쇄, 그라비어 인쇄 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는 관용적인 코팅 또는 인쇄 기술을 사용하여 적합한 용매 중의 용액 또는 분산물로부터 적용할 수 있다.

[0076] 몇몇 실시 형태에서, 소자는 정공 주입 층, 정공 수송 층 및 발광 층의 액체 침착에 의해, 그리고 애노드, 전자 수송 층, 전자 터널링 층 및 캐소드의 증착에 의해 제조된다.

[0077] 몇몇 실시 형태에서, 소자는 정공 주입 층의 액체 침착에 의해, 그리고 애노드, 정공 수송 층, 발광 층, 전자 수송 층, 전자 터널링 층 및 캐소드의 증착에 의해 제조된다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 소자는 애노드, 전자 터널링 층 및 캐소드의 증착에 의해, 그리고 모든 다른 층들의 액체 침착에 의해 제조된다.

[0079] 본 명세서에 기재된 신규 조성물로 제조된 소자의 효율은 소자 내의 다른 층을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, Ca 또는 Ba와 같은 더 효율적인 캐소드를 사용할 수 있다. 작동 전압의 감소로 이어지거나 또는 양자 효율을 증가시키는 형상화된 기재 및 신규한 정공 수송 재료가 또한 적용가능하다. 추가 층을 또한 부가하여 다양한 층의 에너지 레벨을 맞추고 전계발광을 촉진할 수 있다.

[0080] 실시예

[0081] 본 명세서에 기술된 개념은 하기의 실시예에서 추가로 기술될 것이며, 이는 특허청구범위에 기술되는 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0082] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 A

[0083] 이들 실시예는 광활성 층이 증착되는 OLED 소자의 성능을 예시한다. 정공 주입 층은 스핀-코팅에 의해 형성하였다. 모든 다른 층들은 기상 증착에 의해 형성하였다. 소자는 하기에 열거된 재료를 가진 층을 가졌다:

[0084] 애노드 = 인듐 주석 산화물(ITO: Indium Tin Oxide)(50 nm)

[0085] 정공 주입 층 = HIJ-1(50 nm), (이는 전기 전도성 중합체 및 중합체성 플루오르화 설폰산의 수성 분산물로부터 제조됨). 이러한 재료는, 예를 들어, 공개된 미국 특허 출원 US 2004/0102577호, US 2004/0127637호, 및 US 2005/0205860호에 기술되어 있다.

[0086] 정공 수송 층 = HT-1(20 nm)(이는 아릴아민-함유 공중합체임). 그러한 재료는, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2008/0071049호에 기술되어 있다.

[0087] 광활성 층 = 13:1의 호스트 H1:도판트 E1(32 nm) 호스트 H1은 안트라센 유도체이다. 그러한 재료는, 예를 들

어, 미국 특허 제7,023,013호에 기재되어 있다. E1은 청색-발광 아릴아민 화합물이다. 그러한 재료는, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2006/0033421호에 기술되어 있다.

[0088] 전자 수송 층 = 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린(10 nm)

[0089] 전자 터널링 층 = CsF(표 1에 주어진 두께를 가짐)

[0090] 캐소드 = Al(100 nm)

[0091] 소자 특성은 표 1에 주어진다.

[0092] [표 1]

소자 특성

실시예	CsF (nm (Å))	EQE %	V (볼트)	CIEx	CIEy	T50 (시간)
비교예 A	0.7 (7)	8.6	3.3	0.139	0.109	2369
실시예 1	1.5 (15)	8.4	3.5	0.139	0.109	3799
실시예 2	2.5 (25)	7.1	4.2	0.139	0.109	5637
실시예 3	3.5 (35)	7.1	4.5	0.138	0.111	5821

EQE = 1000 니트에서의 외부 양자 효율; V = 300 A/m^2에서의 전압; CIEx 및 CIEy는 C.I.E. 색도 스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색상 좌표임; T50 은 1000 니트(nit)에서 초기 휘도의 50%에 도달하기 위한 시간(hour) 단위의 시간이다.

[0093]

[0094] 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 B

[0095] 이들 실시예는 광활성 층이 액체 침착에 의해 형성되는 OLED 소자의 성능을 예시한다. 정공 주입 층, 정공 수송 층, 및 광활성 층은 스핀-코팅에 의해 형성하였다. 모든 다른 층들은 기상 증착에 의해 형성하였다. 소자는 하기에 열거된 재료를 가진 층을 가졌다:

[0096] 애노드 = ITO(50 nm)

[0097] 정공 주입 층 = HIJ-1(50 nm)

[0098] 정공 수송 층 = HT-1(20 nm)

[0099] 광활성 층 = 13:1의 호스트 H1:도판트 E2(40 nm) E2는 청색-발광 아릴아민 화합물이다. 그러한 재료는, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2006/0033421호에 기술되어 있다.

[0100] 전자 수송 층 = 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린(10 nm)

[0101] 전자 터널링 층 = CsF(표 2에 주어진 두께를 가짐)

[0102] 캐소드 = Al(100 nm)

[0103] 소자 특성은 표 2에 주어진다.

[0104] [표 2]

소자 특성

실시예	CsF (nm (Å))	EQE %	V (볼트)	CIEx	CIEy	T50 (시간)
비교예 B	0.7 (7)	5.9	3.7	0.135	0.139	6755
실시예 4	1.4 (14)	6.0	4.0	0.135	0.133	9559
실시예 5	2.4 (24)	5.3	4.5	0.134	0.135	15,515
실시예 6	3.5 (35)	4.8	4.8	0.134	0.140	11,384

EQE = 1000 니트에서의 외부 양자 효율; V = 300 A/㎡에서의 전압; CIEx 및 CIEy는 C.I.E. 색도 스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색상 좌표임; T50 은 1000 니트에서 초기 휘도의 50%에 도달하기 위한 시간(hour) 단위의 시간이다.

[0105]

[0106] 실시예 7 내지 실시예 8 및 비교예 C

[0107] 이들 실시예는 광활성 층이 액체 침착에 의해 형성되는 OLED 소자의 성능을 예시한다. 녹색 발광 재료, E3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4 내지 실시예 6의 절차를 반복하였다. 그러한 재료는, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2006/0033421호에 기술되어 있다. CsF 층 두께 및 소자 결과가 표 3에 주어진다.

[0108] [표 3]

소자 특성

실시예	CsF (㎚ (Å))	EQE %	V (볼트)	CIEx	CIEy	T50 (시간)
비교예 C	0.7 (7)	8.5	4.4	0.237	0.643	199,392
실시예 7	1.4 (14)	8.0	4.6	0.240	0.644	231,885
실시예 8	2.1 (21)	6.9	4.9	0.244	0.644	240,570

EQE = 1000 니트에서의 외부 양자 효율; V = 300 A/㎡에서의 전압; CIEx 및 CIEy는 C.I.E. 색도 스케일(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)에 따른 x 및 y 색상 좌표임; T50은 1000 니트에서 초기 휘도의 50%에 도달하기 위한 시간(hour) 단위의 시간이다.

[0109]

[0110] 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

[0111] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0112] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

[0113] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 아울러, 범위로 기재된 값의 참조는 그 범위 내의 각각의 모든 값을 포함한다.

도면

도면1

