

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2009/091231 A2

(43) 국제공개일
2009년 7월 23일 (23.07.2009)

PCT

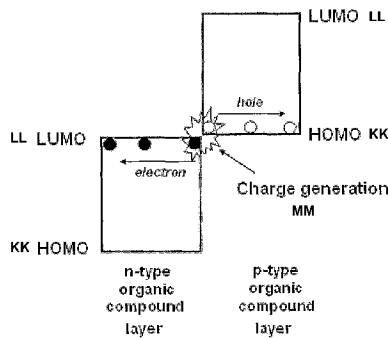
- (51) 국제특허분류: H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/000283
- (22) 국제출원일: 2009년 1월 19일 (19.01.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2008-0005812 2008년 1월 18일 (18.01.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 강민수 (KANG, Min-Soo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 용산동 우림필유아파트 1210 동 102 호, 305-500 Daejeon (KR). 손세환 (SON, Se-Hwan) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 102 동 704 호, 305-340 Daejeon (KR). 노정권 (NOH, Jeoung-Kwen) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학사원아파트 9 동 401 호, 305-340 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 677-25 큰길타워 9층, 135-914 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[다음 쪽 계속]

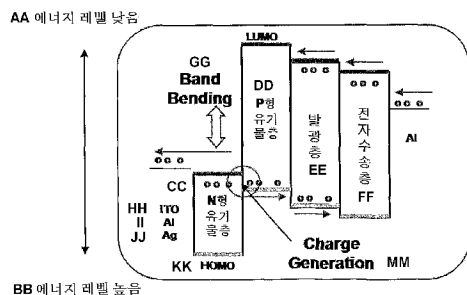
(54) Title: ORGANIC LUMINESCENT DEVICE AND A PRODUCTION METHOD FOR THE SAME

(54) 발명의 명칭: 유기발광소자 및 이의 제조 방법

[Fig. 2]
(a)



(b)



- AA ... Lower energy level
- BB ... Higher energy level
- CC ... N-Type organic layer
- DD ... P-Type organic layer
- EE ... Luminescent layer
- FF ... Electron transport layer
- GG ... Band Bending
- HH ... ITO
- II ... Ag
- JJ ... Ag
- KK ... HOMO
- LL ... LUMO
- MM ... Charge Generation

(57) Abstract: The present invention provides an organic luminescent device comprising a first electrode, two or more organic layers and a second electrode, and a manufacturing method for the same. A characterising feature is that the first electrode comprises a conductive layer and an n-type organic layer in contact with the conductive layer; one of the organic layers interposed between the n-type organic layer of the first electrode and the second electrode is a p-type organic layer forming an NP junction with the n-type organic layer of the first electrode; and the energy levels of the layers satisfy the following Formulae (1) and (2), and another characterising feature is that one or more of the organic layers interposed between the p-type organic layer and the second electrode is (are) n-type doped with an alkaline earth metal: $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1); and $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2). In Formulae (1) and (2), E_{F1} is the Fermi energy level, E_{nL} is the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy level of the n-type organic layer of the first electrode, and E_{pH} is the HOMO (highest occupied molecular orbital) energy level of the p-type organic layer forming the NP junction with the n-type organic layer of the first electrode.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

본 발명은 제 1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제 2 전극을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 제 1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 제 1 전극의 n-형 유기물층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층은 상기 제 1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층이며, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하고, 상기 p-형의 유기물층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 하는 유기발광소자 및 이의 제조 방법을 제공한다. $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1) $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2) 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제 1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제 1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제 1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

명세서

유기발광소자 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전극으로부터 유기물층으로 전하주입을 위한 에너지 장벽을 낮추어 구동전압이 낮으며 고효율 및 고휘도를 갖는 유기발광소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 출원은 2008년 1월 18일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2008-0005812호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [2] 유기발광소자는 통상 2개의 전극과 이들 전극 사이에 개재된 유기물층을 포함한다. 유기발광소자는 2 개의 전극으로부터 유기물층에 전자 및 정공을 주입하여 전류를 가지광으로 변환시킨다. 이러한 유기발광소자는 성능을 향상시키기 위하여, 전류를 가지광으로 변환시키는 유기물층 이외에 전자/정공주입층 또는 전자/정공수송층을 더 포함할 수 있다.
- [3] 그러나, 금속, 금속산화물 또는 도전성 폴리머로 이루어진 전극과 유기물층 사이의 계면은 불안정하다. 따라서, 외부로부터 가해지는 열, 내부발생열, 또는 소자에 가해지는 전계는 소자의 성능에 악영향을 줄 수 있다. 또한, 전자/정공주입층 또는 전자/정공수송층과 이에 인접하는 다른 유기물층 사이의 전도 에너지 준위(conductive energy level) 차이 때문에 소자 동작을 위한 구동전압이 커질 수 있다. 따라서, 전자/정공주입층 또는 전자/정공수송층과 다른 유기물층 사이의 계면을 안정화시키는 것 뿐만 아니라, 전극으로부터 유기물층으로 전자/정공을 주입하는 에너지 장벽을 최소화하여 전자/정공의 주입을 쉽게 만드는 것이 매우 중요하다.
- [4] 유기발광소자는 2 이상의 전극과 이들 전극 사이에 위치하는 유기물층 사이의 에너지 준위 차이를 조절할 수 있도록 개발되어 왔다. 예컨대, 양극 전극을 정공주입층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위와 비슷한 페르미 에너지 준위(Fermi energy level)를 갖도록 조절하거나 또는 정공주입층을 위하여 양극 전극의 페르미 에너지 준위와 비슷한 HOMO 에너지 준위를 갖는 물질을 선택한다. 그러나, 정공주입층은 양극 전극의 페르미 에너지 준위 뿐만 아니라 정공주입층과 접하는 정공수송층 또는 발광층의 HOMO 에너지 준위를 고려하여 선택되어야 하므로, 정공주입층용 물질을 선택하는 데에는 제한이 있다.
- [5] 따라서, 유기발광소자를 제조하는 데 있어서 일반적으로 전극의 페르미 에너지를 조절하는 방법이 채택되고 있다. 일반적으로 사용되는 양극 전극과 접하는 유기물층의 HOMO 준위가 약 5.0~5.5eV인 물질을 사용함으로써 인하여 양극 전극용 물질은 페르미 에너지 준위가 5.0~5.5eV로 높은 페르미 에너지

준위를 가지는 물질로 제한되며, 이러한 물질로는 ITO, IZO, Au, Ni 및 Mo 등이 있다. 음극 전극 역시 전자의 수송을 담당하는 전자수송층의 LUMO 에너지 준위와 페르미 에너지 준위를 맞추어 선택된다. 일반적으로 사용되는 전자수송층의 LUMO 준위는 약 3.0eV 영역을 가지게 되며, 따라서 음극 전극용 물질로는 페르미 에너지 준위가 3.0eV 보다 낮은 물질을 사용하는 것이 좋다. 이러한 물질들로는 리튬(Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 등이 있지만, 대부분 불안정한 상태이므로, 알루미늄(Al), 은(Ag) 등과 같은 상대적으로 페르미 에너지 준위가 높은 금속을 사용하면서 전자주입을 원활하게 하기 위하여 전극과 전자수송층 사이에 전자주입층이 사용된다. 이때 사용되는 전자주입층으로는 LiF, NaF, KF 등과 같은 물질들이 사용되며, 이러한 물질은 전자수송층으로의 전자주입 에너지 장벽을 낮추어 주는 역할을 한다고 알려져 있다.

- [6] 전극 물질은 유기물로의 전하주입을 원활하게 하기 위하여 전극 물질의 페르미 에너지 준위에 따라 양극 전극과 음극 전극으로 사용되는데 제한이 있게 된다. 높은 페르미 에너지 준위를 가지는 ITO, IZO 등과 같은 투명 전극 물질은 양극 전극으로 사용되는 반면, 낮은 페르미 준위를 가지면서 반사도가 높은 Al, Ag 등과 같은 물질은 음극 전극으로 사용된다. 이러한 전극 물질 선택의 제한 문제에 의하여 대부분의 유기발광소자의 경우 투명한 양극 전극 쪽으로 빛을 추출하는 구조를 하고 있다. 최근 들어 빛을 음극쪽으로 추출하는 필요에 의하여, 반사도가 좋은 양극 전극과 투과도가 우수한 음극 물질이 필요하게 되었으며, 또한 음극과 양극의 2 방향으로 광을 추출하는 투명 유기발광소자 개발에 있어서도 우수한 광투과도를 가지는 음극 물질의 필요는 더욱 커지게 되었다. 투명 음극 물질로는 페르미 에너지 준위가 낮은 Mg, Ag, MgAg, Ca, CaAg 등의 물질을 얇게 증착하여 반투명 특성을 가지는 재료가 사용되고 있다. 이러한 반투명 음극 물질은 투명도를 좋게 하기 위하여 전극의 두께를 얇게 사용하여야 함으로 인하여 전기 전도도가 저하되는 문제를 발생시키게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은, 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 전극으로부터 유기물로의 전하주입을 위한 에너지 장벽을 낮추어 유기발광소자의 구동전압을 낮추어 주고, 다양한 전극 물질을 제한없이 양극 및 음극 전극에 사용할 수 있는 성능이 우수하고 제조공정이 간소화된 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

- [8] 본 발명은
 [9] 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 유기발광소자로서,
 [10] 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고,

- 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층이며, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하고,
- [11] 상기 p-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 하는 유기발광소자를 제공한다.
- [12] $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1)
- [13] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2)
- [14] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [15] 또한, 본 발명은
- [16] 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서,
- [17] 도전층 상에 상기 도전층과 접하도록 n-형 유기물층을 형성하여 제1 전극을 형성하는 단계,
- [18] 상기 제1 전극의 n-형 유기물층 상에 상기 n-형 유기물층과 접하도록 p-형 유기물층을 형성하는 단계,
- [19] 상기 p-형 유기물층 위에(over) 알칼리 토금속을 이용하여 n-형 도핑하면서 유기물층을 형성하는 단계, 및
- [20] 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층 상에 상기 알칼리 토금속을 이용하여 n-형 도핑된 유기물층과 접하도록 제2 전극을 형성하는 단계
- [21] 를 포함하고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법을 제공한다.
- [22] $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1)
- [23] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2)
- [24] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [25] 또한, 본 발명은
- [26] 제2 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제1 전극을 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서,
- [27] 제2 전극을 형성하는 단계,
- [28] 상기 제2 전극 상에 상기 제2 전극과 접하도록 알칼리 토금속을 이용하여 n-형

- 도핑하면서 유기물층을 형성하는 단계,
- [29] 상기 n-형 도핑된 유기물층 위에(over) p-형 유기물층을 형성하는 단계, 및
- [30] 상기 p-형 유기물층 상에 상기 p-형 유기물층과 접하도록 n-형 유기물층을 형성하고, 상기 n-형 유기물층 상에 상기 n-유기물층과 접하도록 도전층을 형성하여 제1 전극을 형성하는 단계
- [31] 를 포함하고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법을 제공한다.
- [32] $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1)
- [33] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2)
- [34] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [35] 또한, 본 발명은 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 반복단위로서, 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층이며, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하고, 상기 p-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 하는 반복단위를 2 이상 포함하고, 하나의 반복단위의 상기 제2 전극은 직렬로 연결된 이웃한 반복단위의 상기 제1 전극에 연결된 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자를 제공한다.
- [36] $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1)
- [37] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2)
- [38] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [39] 또한, 본 발명은 제1 전극 및 제2 전극과, 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 2 이상의 발광 단위 및 상기 발광 단위들 사이에 배치된 중간전극층을 포함하는 스택형 유기발광소자로서,
- [40] 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고,
- [41] 상기 중간전극층은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고,
- [42] 상기 발광 단위는 각각 상기 제1 전극 또는 상기 중간전극층의 n-형 유기물층과

NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층을 포함하며, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하고, 상기 발광 단위는 각각 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자를 제공한다:

$$[43] \quad 0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV} \quad (1)$$

$$[44] \quad E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV} \quad (2)$$

[45] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

유리한 효과

[46] 본 발명에 따른 유기발광소자는 전하주입을 위한 에너지 장벽이 낮을 뿐만 아니라, 전하수송 유기물층의 전하수송능력이 우수하여 효율, 휘도, 구동전압 등의 소자 성능이 우수하다. 또한, 전극 물질로서 다양한 물질을 사용할 수 있기 때문에 소자 제조 공정을 간소화할 수 있고, 동일한 물질로 양극 및 음극을 형성할 수 있으므로 고휘도의 적층구조 유기발광소자를 얻을 수 있다. 그리고, 음극 전극 및 중간전극으로 페르미 에너지 준위가 높은 ITO, IZO 등의 전극을 사용할 수 있어 고휘도 유기발광소자의 제작이 가능하고, 양극과 음극 전극 모두를 투명한 ITO 및 IZO 전극을 사용함으로써 인하여 투명 유기발광소자의 제작이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[47] 도 1 (a) 및 (b)는 각각 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자에서 정공주입용 제1 전극내에 n-형 유기물층을 적용하기 전과 후의 상기 제1 전극의 에너지 준위를 나타낸다.

[48] 도 2는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자에서 정공주입용 제1 전극의 n-형 유기물층(n-type organic compound layer)과 p-형 유기물층(p-type organic compound layer)의 사이에서 형성된 NP 접합을 나타낸 것이다.

[49] 도 3은 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 정구조 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.

[50] 도 4는 종래 기술에 따른 유기발광소자의 에너지 준위를 나타낸다.

[51] 도 5는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자의 에너지 준위를 나타낸다.

[52] 도 6 및 도 7은 각각 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 스택형 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.

[53] 도 8은 금 필름 및 상기 금 필름위에 위치하는 HAT 필름의 UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectrum) 데이터를 나타내는 그래프이다.

- [54] 도 9는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 역구조 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- [55] 도 10은 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 반사형 음극 전극과 투명양극 전극을 사용한 정구조 전면발광 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다
- [56] 도 11은 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 반사형 양극 전극과 투명음극 전극을 사용한 정구조 후면발광 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다
- [57] 도 12는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 반사형 양극 전극과 투명음극 전극을 사용한 역구조 전면발광 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- [58] 도 13은 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 반사형 음극 전극과 투명양극 전극을 사용한 역구조 후면발광 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- [59] 도 14는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 투명 양극 전극과 투명 음극 전극을 사용한 정구조 양면발광 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- [60] 도 15는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 투명 양극 전극과 투명 음극 전극을 사용한 역구조 양면발광 유기발광소자를 나타내는 모식적인 단면도이다.
- [61] 도 16은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 NP 접합만을 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화 한 것이다.
- [62] 도 17은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 n-형 도핑 유기물만을 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다.
- [63] 도 18은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물적용을 모두 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다.
- [64] <도면의 주요 부호에 대한 설명>
- [65] 31: 기관 32: 양극
- [66] 32a : 도전층 32b : n-형 유기물층
- [67] 37: 음극 33: 정공주입층
- [68] 34: 정공수송층 35: 발광층
- [69] 36: n-도핑 전자 수송층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [70] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 첨부도면 및 이하의 상세한 설명은 그 성질상 예시적인 것이고 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니며, 본 발명은 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변화가 가능하다.
- [71] 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극의 사이에 위치하는 p-형 반도체 특성을 갖는

유기물층(이하 "p-형 유기물층")을 포함한다. 상기 p-형 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 또는 발광층을 포함한다. 상기 유기발광소자는 상기 p-형 유기물층과 상기 제2 전극의 사이에 적어도 하나의 유기물층을 더 포함하고, 이들 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-도핑된 것을 특징으로 한다. 상기 유기발광소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층들은 서로 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.

- [72] 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 반도체 특성을 갖는 유기물층(이하 "n-형 유기물층")을 포함한다. 상기 도전층은 n-형 유기물층과 접하고 있기 때문에, 종래 전극물질로 사용될 수 있는 재료보다 더 다양한 재료들이 사용될 수 있다. 예컨대, 상기 도전층으로는 금속, 금속 산화물, 또는 도전성 폴리머를 포함하는 재료들이 사용될 수 있다. 상기 도전성 폴리머는 전기 전도성 폴리머를 포함할 수 있다. 제1 전극의 도전층은 제2 전극과 동일한 물질로 형성될 수도 있다.
- [73] 상기 n-형 유기물층은 상기 도전층의 페르미 에너지 준위와 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위에 대하여 소정의 LUMO 에너지 준위를 갖는다. 상기 제1 전극의 n-형 유기물층은, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위의 에너지 차, 및 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위와 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차가 감소되도록 선택된다. 따라서, 정공이 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위를 통하여 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위로 용이하게 주입된다.
- [74] 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위의 에너지 차는 0eV 초과 4eV 이하인 것이 바람직하다. 이 에너지 차는 물질 선택의 관점에서는 약 0.01~4eV인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위와 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차는 1eV 이하인 것이 바람직하고, 약 0.5eV 이하(0eV는 포함되지 않는다)인 것이 더욱 바람직하다. 이 에너지 차는 물질 선택의 관점에서는 -1eV 이상 1eV 이하인 것이 바람직하며, 약 0.01~1eV인 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [75] 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위의 에너지 차가 4eV 보다 크면, 정공주입의 에너지 장벽에 대한 표면 쌍극자(surface dipole) 또는 갭 스테이트(gap state)의 효과가 감소한다. 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위와 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차가 1eV 보다 크면, 상기 p-형 유기물층과 상기 제1 전극의 n-형 유기물층 사이의 NP 접합이 용이하게 발생하지 않아서 정공주입을 위한 구동전압이 상승한다. 즉, 본 발명에 있어서, NP 접합이란 n-형 유기물층과 p-형 유기물층이 물리적으로 접하는 것 뿐만 아니라, 전술한 에너지 관계를 만족하여야 한다.

- [76] 본 발명에서 도전층의 페르미 준위 및 n-형 유기물층의 LUMO 준위 및 n-형 유기물층과 계면을 형성하고 있는 p-형 유기물층의 HOMO 준위가 매우 중요한 역할을 하고 있다.
- [77] 기존의 유기 발광소자에서는 양극전극으로부터 유기물의 HOMO준위로 직접 정공이 주입되는 방법을 사용하고 있으나, 본 발명에서는 전극에 LUMO 준위가 큰 n-형 유기물을 사용하여 n-형 유기물과 p-형 유기물이 NP 접합을 형성하게 하였고 이 NP 접합에 의하여 전하 발생(Charge generation)을 하도록 하였다. 또한 전극으로 사용된 도전층과 n-형 유기물층 사이에 전하의 이동을 n-형 유기물의 LUMO 준위로 이동 하게 하였다.
- [78] 이와 같은 경우 NP 접합에서 전하를 발생시키기 위해서는 p-형 유기물의 HOMO 준위가 n-형 유기물의 LUMO 준위보다 큰 값을 갖는 경우 p-형 유기물의 HOMO 준위의 전자가 n-형 유기물의 비어있는 LUMO 준위로 에너지 차이에 의한 자발적 이동이 가능하게 된다. 이 경우 p-형 유기물의 HOMO 준위에는 정공이 생성되고, n-형 유기물의 LUMO 준위에는 전자가 생성되게 되는데, 이것이 전하발생(charge generation)의 원리이다. 반대의 에너지 준위에서는 자발적 전하 발생은 일어나지 않으며, 이 경우 전하 발생을 위해서는 계면에서의 쌍극자 등에 의한 진공준위의 변화가 필요하다. 본 발명에서는 NP계면에서 쌍극자 영향에 의한 진공준위(VL) 이동이 약 1eV 정도 가능한 점을 밝혀내고, 자발적 전하 발생이 가능한 조건으로 p-형 유기물의 HOMO 준위를 n-형 유기물의 LUMO 준위에 비하여 1 eV 또는 그보다 큰 에너지 준위로 한정하였다.
- [79] 또한 도전층의 페르미 준위와 n-형 유기물질의 LUMO 준위는 앞서 NP 접합에서 발생된 전자와 정공 중 n-형 LUMO 준위의 전자가 도전층으로 이동이 가능한 값을 가져야 한다. 본 발명의 경우 도전층과 n-형 유기물층의 계면에서 도전층의 자유전자가 n-형 유기물질의 LUMO 준위로 이동함에 따른 진공준위(VL)변화, 갭스테이트 또는 쌍극자 형성 등에 의하여 전하의 이동이 가능하게 된다.
- [80] 본 발명에서 n-형 유기물의 LUMO 준위가 도전층의 페르미 보다 4eV 큰 값을 가져야 한다는 조건은 Ca 도전층(페르미 준위 2.6eV), n-형 유기물 HAT (LUMO 준위 ~5.7V)를 이용한 유기 발광 소자의 실험 결과에 의한 값이다.
- [81] 도 1(a) 및 도 1(b)는 각각 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자에서 정공주입용 제1 전극 내에 n-형 유기물층을 적용하기 전과 후의 상기 제1 전극의 에너지 준위를 나타낸다. 도 1(a)에서 상기 도전층은 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위 (F_{L-}) 보다 낮은 페르미 에너지 준위 (E_{F1})를 갖는다. 진공 준위(VL)는 도전층 및 n-형 유기물층에서 전자를 공기 중으로 빼어낼 수 있는 에너지 준위를 나타낸다.
- [82] 유기발광소자가 제1 전극의 일 부분으로서 n-형 유기물층을 사용하는 경우, 도전층은 n-형 유기물층과 접촉하게 된다. 도 1(b)에서 전자는 도전층으로부터

n-형 유기물층으로 이동하므로 상기 두 층의 페르미 에너지 준위($E_{F1,2}$)는 같아진다. 그 결과 표면 쌍극자가 도전층과 n-형 유기물층 사이의 계면에 형성되며, 진공 준위, 페르미 에너지 준위, HOMO 에너지 준위, 및 LUMO 에너지 준위는 도 1(b)에 도시된 바와 같이 변하게 된다.

- [83] 따라서, 도전층의 페르미 에너지 준위와 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 차이가 커도, 정공주입을 위한 에너지 장벽은 상기 도전층과 n-형 유기물층을 접촉시킴으로써 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 도전층이 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위 보다 낮은 페르미 에너지 준위를 갖는 경우, 전자는 도전층으로부터 n-형 유기물층으로 이동하여 상기 도전층과 n-형 유기물층 사이의 계면에 갭 스테이트를 형성한다. 따라서, 전자수송을 위한 에너지 장벽은 최소화된다.
- [84] 상기 n-형 유기물층은, 이에 한정되지는 않지만, 약 5.24eV의 LUMO 에너지 준위를 갖는 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 (F4TCNQ), 불소-치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (PTCDA), 시아노-치환된 PTCDA, 나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소-치환된 NTCDA, 시아노-치환된 NTCDA, 또는 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(HAT)을 포함한다.
- [85] 본 발명에 따른 유기발광소자는 정공을 주입하는 제1 전극의 n-형 유기물층에 접촉하는 p-형 유기물층을 포함한다. 따라서, NP 접합이 소자 내에 형성된다. 도 2는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 p-형 유기물층의 사이에서 형성된 NP 접합을 나타낸다.
- [86] NP 접합이 형성된 경우 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 준위와 p-형 유기물층의 HOMO 준위 사이의 에너지 준위 차이는 감소된다. 따라서, 외부 전압이나 광원에 의하여 정공 또는 전자가 용이하게 형성된다. 즉, NP 접합에 의하여 p-형 유기물층 내에서 정공이, 제1 전극의 n-형 유기물층 내에서 전자가 용이하게 형성된다. 상기 NP 접합에서 정공과 전자가 동시에 발생되므로, 전자는 제1 전극의 n-형 유기물층을 통하여 제1 전극의 도전층으로 수송되며 정공은 p-형 유기물층으로 수송된다.
- [87] NP 접합이 p-형 유기물층에 정공을 효율적으로 수송하기 위해서는 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 준위와 p-형 유기물층의 HOMO 준위 사이의 에너지 준위 차이가 소정 수준에 있는 것이 좋다. 즉, p-형 유기물층의 HOMO 준위와 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO 준위 의 에너지 준위 차는 예를 들면 약 1eV 이하인 것이 바람직하고, 약 0.5eV 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [88] 상기 p-형 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 또는 발광층일 수 있다.
- [89] 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자는 상기 p-형 유기물층과 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 층 사이 또는 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 층과 상기 제2 전극의 사이에 적어도 하나의 유기물층을 더 포함할 수 있다.

- [90] 본 발명에 따른 유기발광소자는 전술한 p-형 유기물층과 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상이 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 한다.
- [91] 본 발명에서는 상기와 같이 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층에 의하여 유기물층의 전하 캐리어의 밀도를 상승시켜 소자 내에서 전하 수송 효율을 향상시킬 수 있으며, 전극으로의 에너지 장벽을 최소화하여 구동전압을 낮출 수 있다. 또한 높은 페르미 에너지 준위를 가지는 음극 전극을 사용할 수 있음으로 인하여 투명 및 효율이 높은 적층형 유기발광소자의 제작이 가능하다. 본 발명에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 전자주입층, 전자수송층 또는 전자수송 및 주입층인 것이 바람직하다. 또한, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 제2 전극과 접하는 층인 것이 바람직하다. 특히, 본 발명에서는 전술한 바와 같이 도전층과 n-형 유기물층을 포함하는 제1 전극 및 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 이루는 p-형 유기물층에 의하여 제1 전극으로부터 유기물층으로의 정공주입을 위한 에너지 장벽을 크게 낮출 수 있다. 이에 의하여 제1 전극으로부터 유기발광소자의 발광영역까지의 정공 주입 및 수송이 효율적으로 이루어질 수 있다. 이와 같은 정공주입 효율이 높은 본 발명에 따른 유기발광소자에 있어서, 상기 p-형 유기물층과 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층, 예컨대 전자 주입 및/또는 수송 역할을 하는 유기물층에 알칼리 토금속을 n-형 도핑하여 전자수송 능력을 향상시키는 경우, 소자의 발광영역에는 정공 뿐만 아니라 전자도 역시 높은 농도로 도달할 수 있다. 이에 의하여, 본 발명에 따른 유기발광소자에서는 발광 영역에서 밸런싱(balancing)을 달성할 수 있다. 여기서, 밸런싱이란, 발광 영역에서 재조합하여 발광에 참여하는 정공과 전자의 밀도가 최대화 되면서 같아지도록 만드는 것을 의미한다. 본 발명에 따른 유기발광소자는 훨씬 더 우수한 저전압, 고휘도 및 고효율 특성을 나타낼 수 있다.
- [92] 도 16은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 NP 접합만을 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화 한 것이다. NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 NP 접합만을 적용한 유기 발광소자의 경우 정공의 주입특성과 수송특성만 향상 되어 발광층에서 정공의 농도가 전자의 농도에 비하여 상대적으로 높아져 정공과 전자의 밸런싱이 저하하게 된다. 그 결과 정공의 주입특성 및 수송특성 향상에 의한 구동 전압의 감소는 있으나 발광 휘도의 저하가 발생하고 따라서 발광휘도에 대한 전류 전압의 곱으로 표현되는 와트(Watt)비율인 발광효율의 상승을 기대할 수 없다.
- [93] 도 17은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 n-형 도핑 유기물만을 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다. NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 n-형 유기물 도핑만을 적용한 유기 발광소자의 경우 전자의 주입 특성과 수송 특성만 향상되어 발광층에서 전자의 농도가 정공의 농도에 비하여 상대적으로 높아져 정공과 전자의 밸런싱이 저하하게 된다. 그

결과 전자의 주입 특성 및 수송 특성 향상에 의한 구동 전압의 감소는 있으나 발광 휘도의 저하가 발생하고 따라서 발광휘도에 대한 전류 전압의 곱으로 표현되는 와트(Watt)비율인 발광효율의 상승을 기대 할 수 없다.

[94] 도 18은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물적용을 모두 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다. NP 접합과 n-형 도핑 유기물을 동시에 사용할 경우, NP 접합에 의한 정공의 주입 특성과 수송 특성의 향상과 n-형 도핑에 의한 전자의 주입 특성과 수송 특성의 향상이 같이 일어나게 되어 발광층에서 전자와 정공의 농도가 밸런싱을 이뤄 전하의 주입 특성 및 수송특성 향상에 의한 큰 구동 전압의 감소와 전자와 정공의 밸런싱에 의한 휘도 향상이 발생한다. 따라서 발광휘도에 대한 전류 전압의 곱으로 표현되는 와트(Watt)비율인 발광효율의 높은 유기 발광소자의 제작이 가능하다.

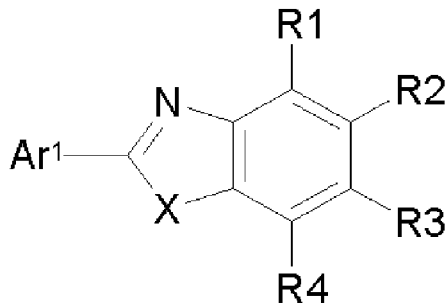
[95] 본 발명에 있어서, 유기물층을 도핑하는 알칼리 토금속으로는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 베릴륨(Be) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[96] 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층에 있어서, 도핑되는 유기물층 재료로는 특별히 한정되지 않으나, 전자 주입 또는 수송 물질이 사용될 수 있다. 예컨대, 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기, 퀴놀린 및 페난쓰롤린기로부터 선택되는 작용기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다.

[97] 상기 이미다졸기, 옥사졸기 및 티아졸기로부터 선택되는 작용기를 갖는 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1 또는 2의 화합물의 화합물이 있다:

[98] [화학식 1]

[99]

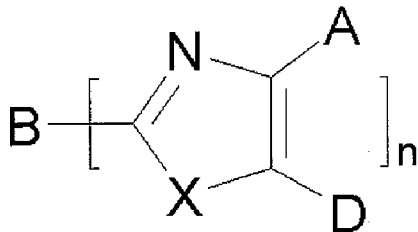


[100] 상기 화학식 1에 있어서, R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소원자; 할로젠 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₁~C₃₀의 알킬기; 할로젠 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₃~C₃₀의 시클로알킬기; 할로젠 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂

~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₅~C₃₀의 아릴기; 또는 할로젠 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기이고, 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고; Ar¹은 수소원자, 치환 또는 비치환의 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환의 방향족 헤테로 고리이며; X는 O, S 또는 NR^a이고; R^a는 수소, C₁-C₇의 지방족 탄화수소, 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리이고,

[101] [화학식 2]

[102]



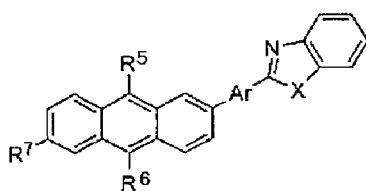
[103] 상기 화학식 2에 있어서, X는 O, S, NR^b 또는 C₁-C₇의 2가 탄화수소기이고; A, D 및 R^b는 각각 수소원자, 니트릴기(-CN), 니트로기(-NO₂), C₁-C₂₄의 알킬, C₅-C₂₀의 방향족 고리 또는 헤테로 원자를 포함하는 치환된 방향족 고리, 할로젠, 또는 인접 고리와 융합 고리를 형성할 수 있는 알킬렌 또는 헤테로 원자를 포함하는 알킬렌이며; A와 D는 연결되어 방향족 또는 헤테로 방향족 고리를 형성할 수 있고; B는 n이 2 이상인 경우 연결 유닛으로서 다수의 헤테로 고리를 공액 또는 비공액되도록 연결하는 치환 또는 비치환된 알킬렌 또는 아릴렌이며, n이 1인 경우 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴이고; n은 1 내지 8의 정수이다.

[104] 상기 화학식 1의 화합물의 예로는 한국 특허 공개 제2003-0067773호에 공지되어 있는 화합물을 포함하며, 상기 화학식 2의 화합물의 예로는 미국 특허 제5,645,948호에 기재된 화합물과 WO05/097756호에 기재된 화합물을 포함한다. 상기 문헌들은 그 내용 전부가 본 명세서에 포함된다.

[105] 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물에는 하기 화학식 3의 화합물도 포함된다:

[106] [화학식 3]

[107]

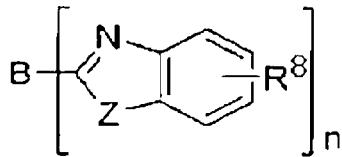


[108] 상기 화학식 3에 있어서, R⁵ 내지 R⁷은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소, 방향족 고리, 방향족 헤테로 고리 또는 지방족 또는 방향족 축합고리이며; Ar은 직접 결합, 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리이며; X는 O, S 또는 NR^a이며; R^a는 수소원자, C₁-C₇의 지방족 탄화수소, 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리이고; 단 R⁵ 및 R⁶이 동시에 수소인 경우는 제외된다.

[109] 또한, 상기 화학식 2의 화합물에는 하기 화학식 4의 화합물도 포함된다:

[110] [화학식 4]

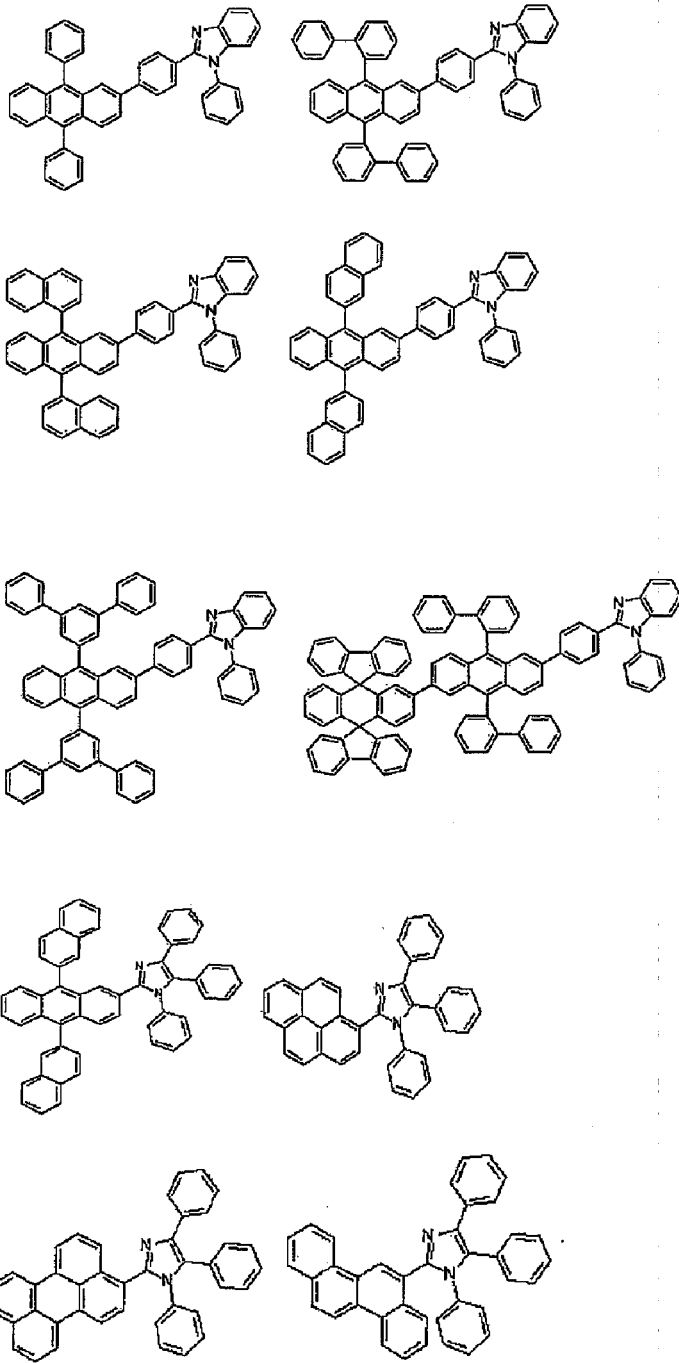
[111]



[112] 상기 화학식 4에 있어서, Z는 O, S 또는 NR^b이며; R⁸ 및 R^b는 수소원자, C₁-C₂₄의 알킬, C₅-C₂₀의 방향족 고리 또는 헤테로 원자를 포함하는 치환된 방향족 고리, 할로젠, 또는 벤자졸 고리와 융합 고리를 형성할 수 있는 알킬렌 또는 헤테로 원자를 포함하는 알킬렌이고; B는 n이 2 이상인 경우 연결 유니트로서 다수의 벤자졸들을 공액 또는 비공액되도록 연결하는 알킬렌, 아릴렌, 치환된 알킬렌, 또는 치환된 아릴렌이며, n이 1인 경우 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴이고; n은 1 내지 8의 정수이다.

[113] 바람직한 화합물로서 이미다졸기를 갖는 화합물로는 하기 구조의 화합물들이 있다:

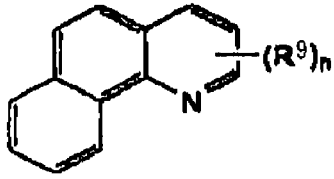
[114]



[115] 상기 퀴놀린기를 갖는 화합물의 예로는 하기 화학식 5 내지 11의 화합물이 있다.

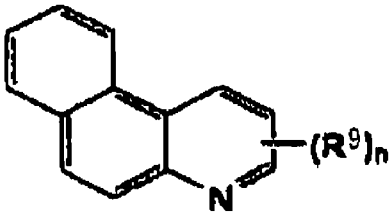
[116] [화학식 5]

[117]



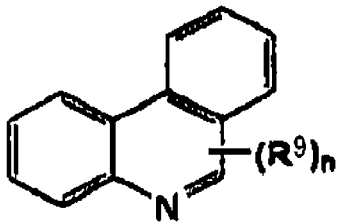
[118] [화학식 6]

[119]



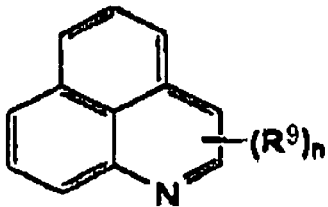
[120] [화학식 7]

[121]



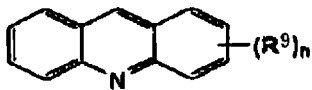
[122] [화학식 8]

[123]



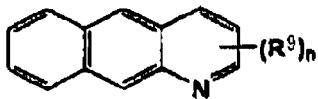
[124] [화학식 9]

[125]



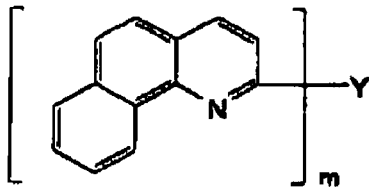
[126] [화학식 10]

[127]



[128] [화학식 11]

[129]



[130] 상기 화학식 5 내지 11에 있어서,

[131] n은 0 내지 9의 정수이고, m은 2 이상의 정수이며,

[132] R⁹는 수소, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 시클로헥실, 노르보르닐 등의 시클로알킬기, 벤질기 등의 아랄킬기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 시클로알케닐기, 메톡시기 등의 알콕시기, 알콕시기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 알킬티오기, 페녹시기 등의 아릴에테르기, 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 아릴티오에테르기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기, 푸릴기, 티에닐기, 옥사졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 카르바졸릴기 등의 복소환기, 할로젠, 시아노기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 트리메틸실릴기 등의 실릴기, 에테르 결합을 통해 규소를 갖는 기인 실록사닐기, 인접 치환기와의 사이의 환 구조로부터 선택되며; 상기 치환기들은 비치환 또는 치환될 수 있고, n이 2 이상인 경우 치환기들은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

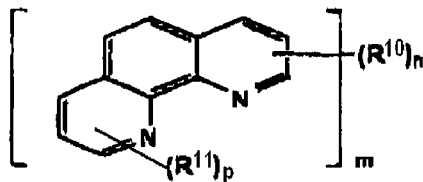
[133] Y는 상기 R⁹의 기들의 2가 이상의 기이다.

[134] 상기 화학식 5 내지 11의 화합물은 한국 공개특허 2007-0118711에 기재되어 있으며, 이 문헌 전부는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[135] 상기 페난쓰롤린기를 갖는 화합물의 예로는 하기 화학식 12 내지 22의 화합물들이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

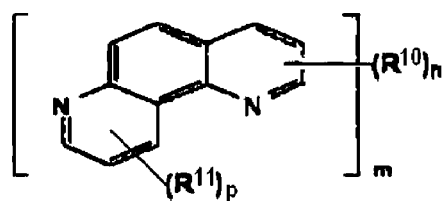
[136] [화학식 12]

[137]



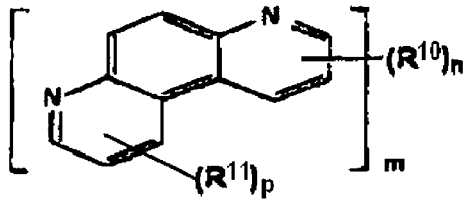
[138] [화학식 13]

[139]



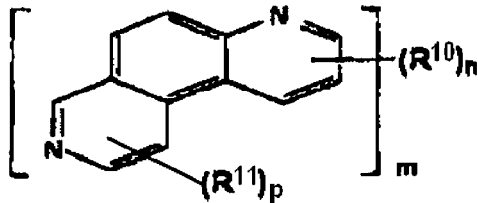
[140] [화학식 14]

[141]



[142] [화학식 15]

[143]



[144] 상기 화학식 12 내지 15에 있어서,

[145] m 은 1 이상의 정수이고, n 및 p 는 정수이며, $n+p$ 는 8 이하이고,

[146] m 이 1인 경우, R^{10} 및 R^{11} 은 수소, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 시클로헥실,

노르보르닐 등의 시클로알킬기, 벤질기 등의 아랄킬기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 시클로알케닐기,

메톡시기 등의 알콕시기, 알콕시기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 알킬티오기, 페녹시기 등의 아릴에테르기, 아릴에테르기의 에테르

결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 아릴티오에테르기, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기, 푸릴기, 티에닐기, 옥사졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기,

카르바졸릴기 등의 복소환기, 할로젠, 시아노기, 알데히드기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 카르바모일기, 아미노기, 니트로기, 트리메틸실릴기

등의 실릴기, 에테르 결합을 통해 규소를 갖는 기인 실록사닐기, 인접 치환기와의 사이의 환 구조로부터 선택되며;

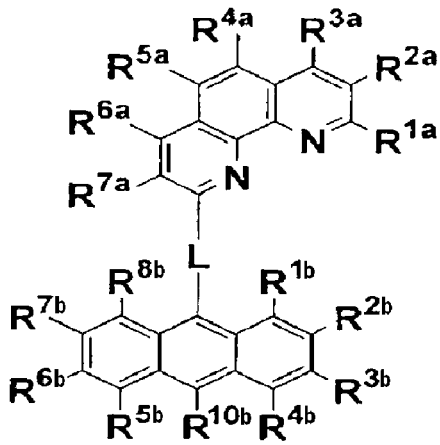
[147] m 이 2 이상인 경우, R^{10} 은 직접 결합 또는 전술한 기들의 2가 이상의 기이고, R^{11} 은 m 이 1인 경우와 같으며,

[148] 상기 치환기들은 비치환 또는 치환될 수 있고, n 또는 p 가 2 이상인 경우 치환기들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[149] 상기 화학식 12 내지 15의 화합물은 한국 공개특허 2007-0052764 및 2007-0118711에 기재되어 있으며, 이 문헌 전부는 본 명세서에 참고로 포함된다.

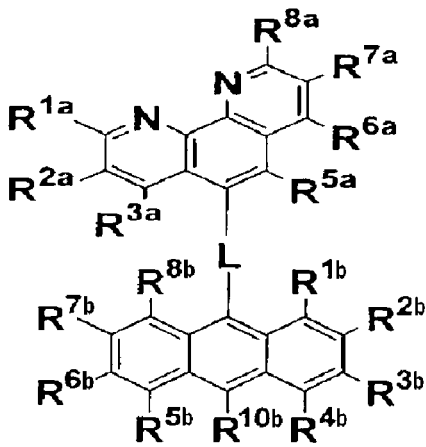
[150] [화학식 16]

[151]



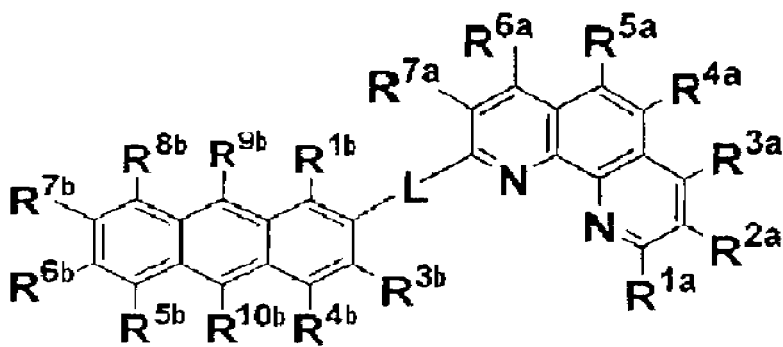
[152] [화학식 17]

[153]



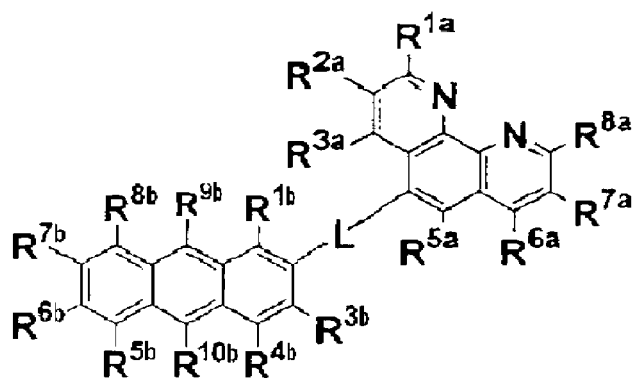
[154] [화학식 18]

[155]



[156] [화학식 19]

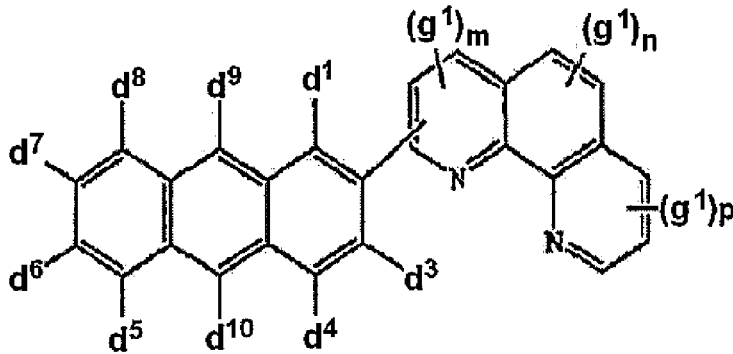
[157]



[158] 상기 화학식 16 내지 19에 있어서, R^{1a} 내지 R^{8a} 및 R^{1b} 내지 R^{10b}는 각각 수소 원자, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환의 피리딜기, 치환 또는 비치환의 퀴놀릴기, 치환 또는 비치환의 1-50의 알킬기, 이환 또는 비치환의 탄소수 3-50의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 6-50의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1-50의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5-50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5-50의 아릴티오기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1-50의 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환의 핵원자수 5-50의 아릴기로 치환된 아미노기, 할로젠원자, 시아노기, 니트로기, 히드록실기 또는 카르복실기이고, 이들은 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있으며, L은 치환 또는 비치환의 탄소수 6-60의 아릴렌기, 치환 또는 비치환의 피리디닐렌기, 치환 또는 비치환의 퀴놀리닐렌기 또는 치환 또는 비치환의 플루오레닐렌기이다. 상기 화학식 16 내지 19의 화합물은 일본 특허공개 2007-39405호에 기재되어 있으며, 이 문헌 전부는 본 명세서에 참고로 포함된다.

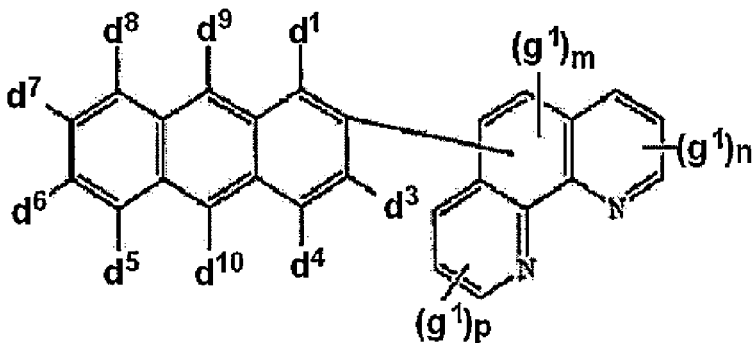
[159] [화학식 20]

[160]



[161] [화학식 21]

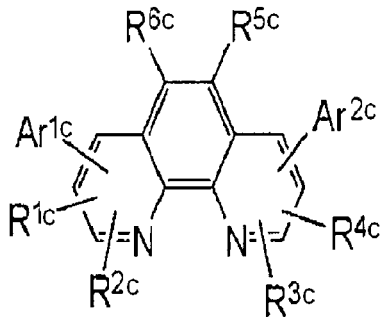
[162]



[163] 상기 화학식 20 및 21에 있어서, d¹, d³ 내지 d¹⁰ 및 g¹은 각각 수소 또는 방향족 또는 지방족 탄화수소기이고, m 및 n은 0 내지 2의 정수이고, p는 0 내지 3의 정수이다. 상기 화학식 20 및 21의 화합물은 미국 특허 공개 2007/0122656에 기재되어 있으며, 이 문헌 전부는 본 명세서에 참고로 포함된다.

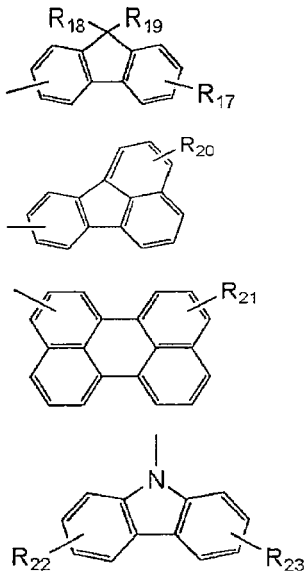
[164] [화학식 22]

[165]



[166] 상기 화학식 22에 있어서, R^{1c} 내지 R^{6c}은 각각 수소원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 복소환기 또는 할로젠 원자이고, Ar^{1c} 및 Ar^{2c}는 각각 하기 구조식에서 선택된다.

[167]



[168] 상기 구조식에서 R₁₇ 내지 R₂₃은 각각 수소원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아랄킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 치환 또는 비치환의 복소환기 또는 할로젠 원자이다. 상기 화학식 22의 화합물은 일본 특허 공개2004-107263에 기재되어 있으며, 이 문헌 전부는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[169] 본 발명에 있어서, 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층의 형성은 당 기술 분야에 알려져 있는 방법을 이용하여 이루어질 수 있으며, 본 발명의 범위가 특정 방법에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[170] 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층의 농도는 0.02 내지 50 부피%인 것이 전자주입 효율을 향상시키는데 효율적이다.

[171] 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 전자주입층, 전자수송층 또는 전자수송 및 주입층일 수 있다.

[172] 본 발명에 따른 유기발광소자는 상기 p-형 유기물층과 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 층 사이 또는 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 층과

- 상기 제2 전극의 사이에 적어도 하나의 유기물층을 더 포함할 수도 있다. 도 3은 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자를 나타낸다.
- [173] 도 3을 참조하면, 유기발광소자는 기판(31), 기판(31)상의 양극(32), 양극(32) 위에 위치하며 양극(32)으로부터 정공을 받는 p-형 정공주입층(HIL)(33), 정공주입층(33) 위에 위치하며 발광층(35)으로 정공을 전달하는 정공수송층(HTL)(34), 정공수송층(34) 위에 위치하며 정공과 전자를 이용하여 발광하는 발광층(EML)(35), 발광층(35) 위에 위치하며 음극(37)으로부터의 전자를 발광층(35)으로 수송하는 전자수송층(ETL)(36) 및 전자수송층(36) 위에 위치하는 음극(37)을 포함할 수 있다. 정공수송층(34), 발광층(35), 및 전자수송층(36)은 동일한 유기물질로 또는 다른 유기물질로 형성될 수 있다.
- [174] 도 3에 있어서, 양극(32)은 정공을 정공주입층(33), 정공수송층(34), 또는 발광층(35)으로 정공을 수송하며, 도전층(32a) 및 n-형 유기물층(32b)를 포함한다. 도전층(32a)은 금속, 금속 산화물, 또는 도전성 폴리머로 형성된다. n-형 유기물층(32b)의 LUMO 에너지 준위와 도전층(32a)의 페르미 에너지 준위의 에너지 차는 약 4eV 이하이다. p-형 정공주입층(33)의 HOMO 에너지 준위와 n-형 유기물층(32b)의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차는 약 1eV 이하이며 바람직하게는 약 0.5eV 이하이다. NP 접합이 양극(32)의 n-형 유기물층(32b)과 p-형 정공주입층(33)의 사이에서 형성된다.
- [175] 본 발명의 예시적인 다른 구체예에 따르면, 유기발광소자는 기판(31), 기판(31) 위에 위치하는 양극(32), 양극(32) 위에 위치하는 p-형 정공수송층(34), 정공수송층(34) 위에 위치하는 발광층(35), 발광층(35) 위에 위치하는 전자수송층(36) 및 전자수송층(36) 위에 위치하는 음극(37)을 포함할 수 있다. 발광층(35) 및 전자수송층(36)은 동일한 유기물질로 또는 다른 유기물질로 형성될 수 있다.
- [176] 본 발명의 예시적인 또 다른 구체예에 따르면, 유기발광소자는 기판(31), 기판(31)상의 양극(32), 양극(32) 위에 위치하는 p-형 발광층(35), 발광층(35) 위에 위치하는 전자수송층(36) 및 전자수송층(36) 위에 위치하는 음극(37)을 포함할 수 있다. 전자수송층(36)은 유기물질로 형성될 수 있다.
- [177] 본 발명의 상기 다른 예시적인 구체예에 따라 정공수송층(34) 또는 발광층(35)이 p-형 유기물로 형성된 경우, p-형 정공수송층(34) 또는 발광층(35)의 HOMO 에너지 준위와 n-형 유기물층(32b)의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차는 약 1eV 이하이며 바람직하게는 약 0.5eV 이하이다. NP 접합이 양극(32)의 n-형 유기물층(32b)과 p-형 정공수송층(34) 또는 p-형 발광층(35)의 사이에서 형성된다.
- [178] n-형 유기물층(32b)의 LUMO 에너지 준위와 도전층(32a)의 페르미 에너지 준위의 에너지 차가 약 4eV 보다 크면, p-형 정공주입층(33)으로의 정공주입을 위한 에너지 장벽에 대한 표면쌍극자 또는 갭 스테이트의 효과가 감소한다. 상기 n-형 유기물층(32b)의 LUMO 에너지 준위와 상기 p-형 정공주입층(33)의 HOMO

- 에너지 준위의 에너지 차가 약 1eV 보다 크면, p-형 정공주입층(33) 또는 n-형 유기물층(32b)에서 각각 정공 또는 전자가 용이하게 발생하지 않고, 정공주입을 위한 구동전압이 상승한다.
- [179] 도 3은 기관 상에 도전층 및 n-형 유기물층을 포함하는 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 실시상태가 도시되어 있으나, 본 발명은 기관상에 제2 전극, 유기물층 및 n-형 유기물층과 도전층을 포함하는 제1 전극이 순차적으로 적층된 역구조(Inverted Structure)를 포함한다.
- [180] 도 4는 종래의 유기발광소자의 이상적인 에너지 준위를 나타낸다. 이 에너지 준위에서, 양극 및 음극으로부터 각각 정공 및 전자를 주입하기 위한 에너지 손실이 최소화된다. 도 5는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자의 에너지 준위를 나타낸다.
- [181] 도 5를 참조하면, 본 발명의 다른 예시적인 구체예에 따른 유기발광소자는 도전층 및 n-형 유기물층(도 3 참조)을 갖는 양극, p-형 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL) 및 음극을 포함한다. 상기 양극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 양극의 도전층의 페르미 에너지 준위의 에너지 차는 약 4eV 이하이고 또한 p-형 정공주입층의 HOMO 에너지 준위와 상기 양극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차는 약 1eV 이하이다. 정공/전자 주입을 위한 에너지 장벽이 상기 양극의 n-형 유기물층에 의하여 낮아졌기 때문에, 상기 양극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위 및 상기 p-형 정공주입층의 HOMO 에너지 준위를 이용하여 정공은 양극으로부터 발광층으로 용이하게 수송된다.
- [182] 그외에, 본 발명에 따른 예시적인 구체예에 따른 유기발광소자를 도 9 내지 도 15에 예시하였다.
- [183] 본 발명에 있어서는, 상기 양극의 n-형 유기물층이 양극으로부터 p-형 정공주입층, p-형 정공수송층 또는 p-형 발광층으로의 정공주입을 위한 에너지 장벽을 낮추므로, 상기 양극의 도전층은 다양한 도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전층은 음극과 동일한 물질로 형성될 수 있다. 양극이 음극과 동일한 물질로 형성된 경우, 도전성 물질이 낮은 일함수를 갖는 유기발광소자와 같은 것이 제조될 수 있다.
- [184] 또한, 본 발명에서는 전술한 구성에 의하여 정공과 전자의 수송 능력을 향상시켜 정공과 전자의 밸런싱을 달성할 수 있으므로, LiF와 같은 재료로 이루어진 전자주입층을 구비하지 않아도, LiF층과 같은 전자주입층을 구비한 경우보다 더 우수한 소자 성능을 달성할 수 있다. 이 경우, 알칼리토금속으로 n-형 도핑된 유기물층은 제2 전극과 접할 수 있다. 그러나, 본 발명의 범위에서 전자주입층을 포함하는 것을 배제하는 것은 아니다.
- [185] 본 발명은 전술한 것과 같은 원리로 고효율 및 고휘도의 스택형 유기발광소자를 제공할 수 있다. 스택형 유기발광소자의 경우 동일한 구동 전압하에서 스택된 유기발광소자 단위의 수에 비례하여 휘도가 증가하므로

- 유기발광소자를 스택형으로 하면 고휘도 유기발광소자를 얻을 수 있다.
- [186] 본 발명의 일 실시상태는 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 반복단위로서, 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층이고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하고, 상기 p-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 하는 반복단위를 2 이상 포함하고, 하나의 반복단위의 상기 제2 전극은 직렬로 연결된 이웃한 반복단위의 상기 제1 전극에 연결된 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자를 제공한다:
- [187] $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1)
- [188] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2)
- [189] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [190] 상기와 같은 스택형 유기발광소자의 일 예가 도 6에 도시되어 있다. 도 6에 있어서, 양극(71)은 도전층과 n-형 유기물층을 포함한다.
- [191] 본 발명의 또 하나의 실시상태는 제1 전극 및 제2 전극과, 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 2 이상의 발광 단위 및 상기 발광 단위들 사이에 배치된 중간전극층을 포함하는 스택형 유기발광소자로서,
- [192] 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 중간전극층은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광 단위는 각각 상기 제1 전극 또는 상기 중간전극층의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층을 포함하며, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하고, 상기 발광 단위는 각각 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자를 제공한다.
- [193] $0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$ (1)
- [194] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$ (2)
- [195] 상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [196] 본 발명에서는 전술한 바와 같이 음극 및 양극이 동일한 재료로 형성될 수

있으므로, 도 6과 등가구조인 도 7에 도시된 스택형 유기발광소자를 얻을 수 있다. 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 스택형 유기발광소자는 양극(81)과 음극(87) 사이에 유기물층(83)과 중간전극층(85)의 반복단위가 복수개 적층된 구조를 갖는다. 양극(81) 및 중간전극층(85)은 도전층과 n-형 유기물층을 포함한다. 상기 도전층은 일함수가 음극(87) 물질의 그것과 비슷한 값을 가지면서 가시광선 투과율이 50% 이상인 투명한 물질로 형성되는 것이 바람직하다. 불투명 금속이 도전층으로 이용되는 경우, 도전층의 두께는 투명하게 될 정도로 얇게 형성되어야 한다. 불투명 금속의 구체적인 예로서는 Al, Ag, Cu, Ca, Mg, MgAg, CaAg 등을 들 수 있다. 특히, Al 금속을 이용하여 중간전극층(85)의 도전층을 형성하는 경우, 상기 도전층은 예컨대 약 5 내지 10nm의 두께를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 스택형 유기발광소자의 중간전극층에 포함되는 도전층은 매우 얇은 층, 예컨대 5Å~ 1,000Å, 바람직하게는 10Å~ 900Å로 사용할 수 있다.

[197] 상기 스택형 유기발광소자에 있어서 전극 및 각 유기물층의 설명은 전술한 단층의 유기발광소자에서 설명한 바와 같다.

[198] 이하, 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자를 구성하는 각 층에 대하여 구체적으로 설명한다. 이하에서 설명하는 각 층의 물질들은 단일 물질 또는 2 이상의 물질의 혼합물일 수 있다.

[199] **양극(Anode)**

[200] 양극은 정공주입층, 정공수송층 또는 발광층과 같은 p-형 유기물층내에 정공을 주입한다. 상기 양극은 도전층과 n-형 유기물층을 포함한다. 상기 도전층은 금속, 금속 산화물 또는 도전성 폴리머를 포함한다. 상기 도전성 폴리머는 전기전도성 폴리머를 포함할 수 있다.

[201] 상기 n-형 유기물층은 제1 전극으로부터 p-형 유기물층으로 정공을 주입하기 위한 에너지 장벽을 낮추기 때문에, 상기 도전층은 다양한 도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전층은 약 2 내지 5.5eV의 페르미 에너지 준위를 갖는다. 종래의 유기발광소자에서는 양극으로서 페르미 에너지 준위가 5 내지 6eV인 재료들밖에 사용될 수 없었으나, 본 발명에서는 페르미 에너지 준위가 2 내지 5eV인 재료, 특히 2 내지 4eV인 재료까지 사용할 수 있다. 예시적인 도전성 물질의 예는 탄소, 세슘, 칼륨, 리튬, 칼슘, 나트륨, 마그네슘, 니르코늄, 인듐, 알루미늄, 은, 탄탈, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 철, 텅스텐, 몰리브덴, 니켈, 금, 기타 금속 및 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물 및 기타 이와 유사한 금속 산화물; ZnO:Al 및 SnO₂:Sb와 같은 산화물과 금속의 혼합물 등이 있다. 유기발광소자가 전면발광형인 경우에는 상기 도전층으로서 투명 물질 뿐만 아니라 광반사율이 우수한 불투명 물질도 사용될 수 있다. 후면발광형 유기발광소자의 경우에는 상기 도전층으로서 투명 물질이어야 하며, 만일 불투명 물질이 사용되는 경우에는 투명하게 될 정도로 박막으로 형성되어야 한다. 상기 도전층의 페르미 에너지

- 준위를 조절하기 위하여 도전층 표면을 질소 플라즈마 또는 산소 플라즈마로 처리할 수 있다.
- [202] 플라즈마 처리로 인한 도전층의 페르미 준위는 산소 플라즈마 처리시 커지게 되며, 질소 플라즈마 처리에서는 낮아 지게 된다.
- [203] 또한 질소 플라즈마의 경우 도전층의 전도성을 높일 수 있고, 표면 산소 농도를 저하시키면서, 표면에 질화물을 생성시켜, 소자의 수명을 증가시킬 수 있다. 하지만 도전층의 페르미 준위가 낮아져 정공 주입 이 어려워져 구동전압이 상승하는 문제가 있었다.
- [204] 본 발명에서 사용한 n-형 유기물층과 NP 접합을 이용하는 방법을 사용할 경우, 도전층의 페르미 준위가 낮아지더라도 NP 접합에 의한 정공 주입 특성에 영향이 없으므로 인하여, 질소 플라즈마 처리가 가능하고, 이로 인하여 장수명, 저전압의 소자 구현이 가능하다.
- [205] n-형 유기물층은 상기 도전층과 p-형 유기물층의 사이에 위치하며, 저전계에서 정공을 p-형 유기물층으로 주입한다. n-형 유기물층은 상기 양극의 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 양극의 도전층의 페르미 에너지 준위의 에너지 차가 약 4eV 이하이고, 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위와 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 에너지 차가 약 1eV 이하가 되도록 선택된다.
- [206] 예를 들면, 상기 n-형 유기물층은 약 4~7eV의 LUMO 에너지 준위 및 약 $10^8\text{cm}^2/\text{Vs} \sim 1\text{cm}^2/\text{Vs}$, 바람직하게는 약 $10^6\text{cm}^2/\text{Vs} \sim 10^2\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자이동도를 갖는다. 전자이동도가 약 $10^8\text{cm}^2/\text{Vs}$ 미만이면 n-형 유기물층으로부터 p-형 유기물층으로 정공을 주입하기 쉽지 않다. 전자이동도가 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 를 초과하면 정공주입이 더욱 효율적이 되지만 이와 같은 물질은 통상적으로 결정성 유기물이므로 비결정성 유기물을 이용하는 유기발광소자에 적용하기 어렵다.
- [207] 상기 n-형 유기물층은 진공증착될 수 있는 물질 또는 솔루션 프로세스 (solution process)로 박막성형될 수 있는 물질로 형성될 수도 있다. 상기 n-형 유기물의 구체적인 예는 이에 한정되지 않지만 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4TCNQ), 불소-치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PTCDA), 시아노-치환된 PTCDA, 나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소-치환된 NTCDA, 시아노-치환된 NTCDA 또는 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(HAT)를 포함한다.
- [208] 정공주입층(HIL) 또는 정공수송층(HTL)
- [209] 정공주입층 또는 정공수송층은 양극과 음극의 사이에 위치하는 p-형 유기물층으로 형성될 수 있다. 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층과 상기 n-형 유기물층은 NP 접합을 형성하므로, 이 NP 접합에서 형성된 정공은 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층을 통하여 발광층으로 수송된다.
- [210] 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층의 HOMO 에너지 준위는 상기 n-형

유기물층의 LUMO 에너지 준위에 대하여 약 1eV 이하의 에너지 차이, 바람직하게는 약 0.5eV의 에너지 차이를 갖는다. 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층은 아릴아민계 화합물, 도전성 폴리머, 또는 공역 부분과 비공역 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[211] **발광층(EML)**

[212] 발광층에서는 정공전달과 전자전달이 동시에 일어나므로 발광층은 n-형 특성과 p-형 특성을 모두 가질 수 있다. 편의상 전자수송이 정공수송에 비하여 빠를 경우 n-형 발광층, 정공수송이 전자수송에 비하여 빠를 경우 p-형 발광층이라고 정의할 수 있다.

[213] n-형 발광층에서는 전자수송이 정공수송 보다 빠르기 때문에 정공수송층과 발광층의 계면 부근에서 발광이 이루어진다. 따라서, 정공수송층의 LUMO 준위가 발광층의 LUMO 준위보다 높으면 더 좋은 발광효율을 나타낼 수 있다. n-형 발광층은 이에 한정되지 않지만 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린)(Alq₃); 8-히드록시퀴놀린 베릴륨(BAlq); 벤즈옥사졸계 화합물, 벤즈티아졸계 화합물 또는 벤즈이미다졸계 화합물; 폴리플루오렌계 화합물; 실라사이클로펜타디엔(silole)계 화합물 등을 포함한다.

[214] p-형 발광층에서는 정공수송이 전자수송 보다 빠르기 때문에 전자수송층과 발광층의 계면 부근에서 발광이 이루어진다. 따라서, 전자수송층의 HOMO 준위가 발광층의 HOMO 준위보다 낮으면 더욱 좋은 발광 효율을 나타낼 수 있다.

[215] p-형 발광층을 사용하는 경우, 정공수송층의 LUMO 준위 변화에 의한 발광효율의 증대효과가 n-형 발광층을 사용하는 경우에 비하여 작다. 따라서, p-형 발광층을 사용하는 경우에는 정공주입층과 정공수송층을 사용하지 않고 n-형 유기물층과 p-형 발광층 사이의 NP 접합구조를 가지는 유기발광소자를 제조할 수 있다. p-형 발광층은 이에 한정되는 것은 아니지만 카바졸계 화합물; 안트라센계 화합물; 폴리페닐렌비닐렌(PPV)계 폴리머; 또는 스피로(spiro) 화합물 등을 포함한다.

[216] **전자수송층(ETL)**

[217] 전자수송층 물질로서는 음극으로부터 전자를 잘 주입받아 발광층으로 잘 수송할 수 있도록 전자이동도(electron mobility)가 큰 물질이 바람직하다. 상기 전자수송층은 이에 한정되지 않지만 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린)(Alq₃); Alq₃ 구조를 포함하는 유기화합물; 히드록시플라본-금속 착화합물 또는 실라사이클로펜타디엔(silole)계 화합물 등을 포함한다.

[218] **음극**

[219] 음극 물질로는 통상 전자수송층과 같은 유기물층으로 전자주입이 용이하게 이루어지도록 일함수가 작은 물질이 바람직하다. 알칼리 토금속이 도핑된 전자수송층을 사용할 경우 일함수(페르미 준위) 6.0 eV 이하의 물질까지 사용이 가능하다. 상기 음극은 이에 한정되지 않지만 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨,

티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 니켈, 금, 몰리, 철 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 및 ITO, IZO 등과 같은 금속산화물 물질을 포함한다. 상기 음극은 양극의 도전층과 동일한 물질로 형성될 수 있다. 또는, 음극 또는 양극의 도전층은 투명 물질을 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [220] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명의 다양한 실시상태 및 특징을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 다양한 실시상태 및 특징을 예시하기 위한 것에 불과하며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [221] <실시예>
- [222] 실시예 1
- [223] UPS 및 UV-VIS 흡수(absorption) 방법에 의한 HAT의 HOMO와 LUMO 준위 측정
- [224] 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(Hexanitrile hexaazatriphenylene: HAT)을 n-형 반도체 특성의 유기물로 사용하였다. HAT의 HOMO 준위를 측정하기 위하여 UPS(Ultraviolet photoelectron spectroscopy) 방법을 사용하였다. 이 방법은 초진공(10^{-8}Torr) 하에서 시료에 He 램프에서 나오는 진공 UV선(21.20eV)을 조사할 때, 시료에서 나오는 전자의 운동에너지를 분석함으로써, 금속의 경우 일함수를, 유기물의 경우 이온화 에너지, 즉 HOMO 준위 및 페르미 에너지 준위를 알아낼 수 있는 방법이다. 즉 진공 UV선(21.20eV)을 시료에 조사하였을 때 시료로부터 방출되는 전자의 운동에너지는 진공 UV 에너지인 21.2eV와 측정하고자 하는 시료의 전자 결합 에너지(electron binding energy)의 차이가 된다. 따라서 시료로부터 방출되는 전자의 운동에너지 분포를 분석함으로써 시료내 물질의 분자내 결합에너지 분포를 알 수 있게 된다. 이때 전자의 운동에너지 중 최대 에너지 값을 가지는 경우 시료의 결합에너지는 최소값을 갖게 된다. 이를 이용하여 시료의 일함수 (페르미 에너지 준위) 및 HOMO 준위를 결정할 수 있게 된다.
- [225] 여기에서는 금 필름(gold film)을 이용하여 금의 일함수를 측정하고, 상기 금 필름에 HAT 물질을 증착시키면서 HAT 물질에서 나오는 전자의 운동에너지를 분석함으로써 HAT의 HOMO 준위를 측정하였다. 도 8은 상기 금 필름과 그 위의 20nm의 두께를 가지는 HAT 필름에서 나오는 UPS 데이터를 도시한 것이다. 이하에서는 H. Ishii, et al., Advanced Materials, 11, 605-625 (1999)에서 사용된 용어를 이용하여 설명한다.
- [226] 도 8에서 x축의 결합에너지(eV)는 금 필름에서 측정된 일함수를 기준으로 하여 계산된 값이다. 즉, 본 측정에서 금의 일함수는 조사한 빛 에너지(21.20eV)에서 결합에너지의 최대값(15.92eV)을 뺀 값인 5.28eV로

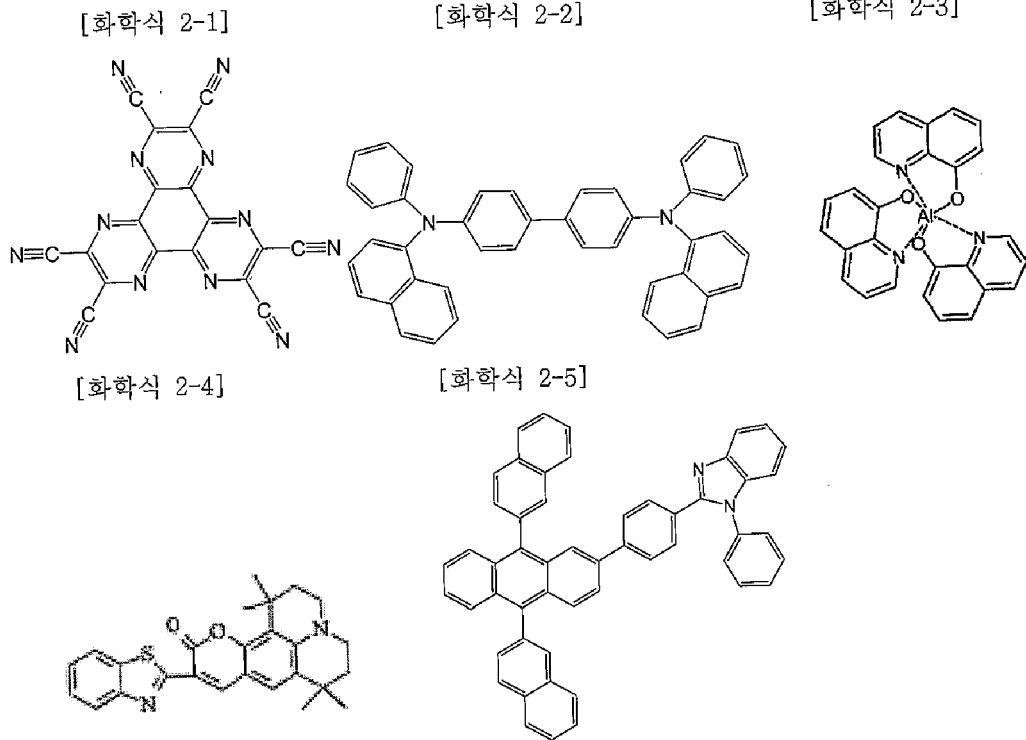
측정되었다. 상기 금 필름위에 증착된 HAT에 조사된 빛에너지에서 결합에너지 최대값(15.21eV)와 최소값(3.79eV)의 차이를 뺀 값으로 정의되는 HAT의 HOMO 준위는 9.78eV 이며, 페르미 에너지 준위는 6.02V 이다.

- [227] 상기 HAT을 유리 표면에 증착하여 형성된 유기물을 이용하여 다른 UV-VIS 스펙트럼을 얻었고 흡수 에지(absorption edge)를 분석한 결과, 약 3.26eV의 밴드 갭(band gap)을 갖는 것을 알았다. 이를 통하여 HAT의 LUMO는 약 6.54eV의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이 값은 HAT 물질의 엑시톤 결합에너지(exciton binding energy)에 의해서 변화될 수 있다. 즉, 6.54eV는 상기 물질의 페르미 준위(6.02eV) 보다 큰 값으로 LUMO 준위가 페르미 준위보다 더 작은 값을 갖기 위하여서는 엑시톤 결합에너지가 0.52eV 이상이어야 하는 것을 알 수 있다. 유기물의 엑시톤 결합에너지는 통상 0.5eV 내지 1eV의 값을 가지므로 상기 HAT의 LUMO 준위는 5.54 내지 6.02eV의 값을 가질 것으로 예측된다.

[228] 실시예 2

- [229] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 도전층을 형성한 후 상기 IZO 위에 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 500Å 두께로 진공 열 증착하여 IZO 도전층 및 n-형 유기물층을 갖는 투명 양극을 형성하였다. HAT의 HOMO 에너지 준위는 약 9.78eV이었다. 이어서 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃(HOMO 준위 = 약 5.7eV)에 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피% 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성하였다.
- [230] 상기 발광층 위에 전자수송층으로 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Mg를 30 부피% 도핑하여 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 도핑된 전자수송층 위에 1000Å 두께의 알루미늄을 순차적으로 진공증착하여 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 완성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 약 2Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-8}$ torr를 유지하였다.

[231]



[232] 실시예 3

[233] 전자수송층에 Mg 대신 Ca을 10 부피%로 도핑하여 200Å 두께로 진공 열 증착한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[234] 실시예 4

[235] 유리기판 위에 열 증착 방법을 이용하여 1000 Å 두께의 알루미늄 도전층을 형성한 후 상기 알루미늄 위에 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 500Å 두께로 진공 열 증착하여 알루미늄 도전층 및 n-형 유기물층을 갖는 반사형 양극을 형성하였다. 이어서 화학식 2-2로 표시되는 NPB을 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃(HOMO 준위 = 약 5.7eV)에 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피% 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성하였다.

[236] 상기 발광층 위에 전자수송층으로 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca을 10 부피% 도핑하여 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 도핑된 전자수송층 위에 150Å 두께의 Ca을 순차적으로 진공증착하여 반투명 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 완성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 약 2Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~ 5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[237] 실시예 5

[238] 유리기판 위에 열 증착 방법을 이용하여 1000Å 두께의 Ag 도전층을 형성한 후

상기 Ag 도전층 위에 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 500Å 두께로 진공 열 증착하여 Ag 도전층 및 n-형 유기물층을 갖는 반사형 양극을 형성한 것을 제외하고는 실시예 4와 같은 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[239] 실시예 6

[240] 유리기판 위에 열 증착 방법을 이용하여 1000Å 두께의 Ca 도전층을 형성한 후 상기 Ca 도전층 위에 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 500Å 두께로 진공 열 증착하여 Ca 도전층 및 n-형 유기물층을 갖는 반사형 양극을 형성한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[241] 실시예 7

[242] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 음극을 형성한 후 상기 IZO 위에 전자수송층으로 상기 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca를 10 부피% 도핑하여 약 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 전자수송층위에 상기 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃에 상기 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피%로 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 상기 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 상기 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 700Å의 두께로 진공 열 증착하고 이 위에 스퍼터를 사용하여 IZO 도전층을 약 1750Å의 두께로 증착하여 IZO 및 HAT n-형 유기물층을 갖는 투명 양극을 형성하였다. HAT의 HOMO 에너지 준위는 약 9.78eV이었다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, IZO은 약 0.5Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~ 5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[243] 실시예 8

[244] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 음극을 형성한 후 상기 IZO 위에 전자수송층으로 상기 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca를 10 부피% 도핑하여 약 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 전자수송층위에 상기 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃에 상기 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피%로 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 상기 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 상기 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 700Å의 두께로 진공 열 증착하고 이 위에 Al 도전층을 약 1000Å의 두께로 증착하여 Al 및 HAT n-형 유기물층을 갖는 양극을 형성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, IZO은 약 0.5Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~ 5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[245] 실시예 9

[246] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 음극을 형성한 후 상기 IZO 위에 전자수송층으로 상기 화학식 2-5로 표시되는

화합물에 Ca를 10 부피% 도핑하여 약 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 전자수송층위에 상기 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃에 상기 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피%로 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 상기 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 상기 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 700Å의 두께로 진공 열 증착하고 이 위에 Ag 도전층을 약 1000Å의 두께로 증착하여 Ag 도전층 및 HAT n-형 유기물층을 갖는 양극을 형성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, IZO은 약 0.5Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~ 5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[247] **실시예 10**

[248] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 음극을 형성한 후 상기 IZO 위에 전자수송층으로 상기 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca를 10 부피% 도핑하여 약 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 전자수송층위에 상기 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃에 상기 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피%로 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 상기 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 상기 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 700Å의 두께로 진공 열 증착하고 이 위에 Ca 도전층을 약 1000Å의 두께로 증착하여 Ca 도전층 및 HAT n-형 유기물층을 갖는 양극을 형성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, IZO은 약 0.5Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~ 5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[249] **실시예 11**

[250] 유리기판 위에 열증착 장비를 이용하여 알루미늄을 1000Å 두께의 반사형 음극을 형성한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 유기 발광소자를 제작하였다.

[251] **실시예 12**

[252] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 음극을 형성한 후 상기 IZO 위에 전자수송층으로 상기 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca를 10 부피% 도핑하여 약 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 전자수송층위에 상기 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃에 상기 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피%로 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 상기 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 상기 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 500Å의 두께로 진공 열 증착하고 이 위에 Ca을 도전층을 약 75Å의 두께로 증착하여 Ca층 및 HAT n-형 유기물층을 갖는 투명 중간 전극층을 형성하였다. 중간 전극층위에

전자수송층으로 상기 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca를 10 부피% 도핑하여 약 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 전자수송층위에 상기 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃에 상기 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피% 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 상기 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 400Å 두께로 진공 열 증착하여 p-형 정공수송층을 형성하였다. 상기 p-형 정공수송층 위에 상기 화학식 2-1로 표시되는 HAT를 약 700Å의 두께로 진공 열 증착하고 이 위에 스퍼터를 사용하여 IZO 도전층을 약 1000Å의 두께로 증착하여 IZO 및 HAT n-형 유기물층을 갖는 투명 양극 전극층을 형성하여 역구조 투명 적층형 유기 발광소자를 제작하였다. HAT의 HOMO 에너지 준위는 약 9.78eV이었다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, IZO은 약 0.5Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[253] **비교예 1**

[254] 전자수송층을 Mg로 도핑하지 않고 상기 화학식 2-5로 표시되는 화합물 (HOMO=5.7eV, LUMO=2.8eV)을 이용하여 200Å의 두께로 형성하고, 이 전자수송층 위에 12Å 리튬 플루오라이드 LiF 박막과 1000Å 두께의 알루미늄을 순차적으로 진공증착하여 음극을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, LiF는 약 0.3Å/sec, 알루미늄은 약 2Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[255] **비교예 2**

[256] 유리기판 위에 스퍼터 장비를 이용하여 1000Å 두께의 IZO(indium zinc oxide) 양극을 형성한 후 이어서 화학식 2-2로 표시되는 NPB를 약 900Å 두께로 진공 열 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층 위에 화학식 2-3로 표시되는 Alq₃(HOMO 준위 = 약 5.7eV)에 화학식 2-4로 표시되는 C545T 도판트를 6 부피% 도핑하여 약 300Å 두께로 진공 열 증착하여 발광층을 형성하였다.

[257] 상기 발광층 위에 전자수송층으로 화학식 2-5로 표시되는 화합물에 Ca을 10 부피% 도핑하여 200Å 두께로 진공 열 증착하였다. 상기 상기 도핑된 전자수송층 위에 1000Å 두께의 알루미늄을 순차적으로 진공증착하여 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 완성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착속도는 약 0.4~0.7Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 약 2Å/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시 증착챔버 내의 진공도는 약 2×10⁻⁷~5×10⁻⁸torr를 유지하였다.

[258] **표 1**

	소자 구조 및 양극 및 음극 구성 물질				@ 10mA/ cm ²	
	소자구조	발광 방식	양극의 도전층(두께 Å)	전자수송층 도핑물질/ 음극(두께 Å)	전압 (V)	휘도 (cd/m ²)
실시예.2	정구조	전면발광	IZO(1000)	Mg/Al(1000)	3.7	970
실시예.3	정구조	전면발광	IZO(1000)	Ca/Al(1000)	3.6	980
실시예.4	정구조	후면발광	Al(1000)	Ca/Ca(150)	3.5	880
실시예.5	정구조	후면발광	Ag(1000)	Ca/Ca(150)	3.6	900
실시예.6	정구조	후면발광	Ca(1000)	Ca/Ca(150)	3.4	850
실시예.7	역구조	양면발광	IZO(1000)	Ca/IZO(1000)	3.2	전면: 380 후면: 410
실시예.8	역구조	전면발광	Al(1000)	Ca/IZO(1000)	3.0	990
실시예.9	역구조	전면발광	Ag(1000)	Ca/IZO(1000)	3.1	960
실시예.10	역구조	전면발광	Ca(1000)	Ca/IZO(1000)	2.9	940
실시예.11	역구조	후면발광	IZO(1000)	Ca/Al(1000)	3.0	1200
실시예.12	역구조 적층형	양면발광	IZO(1000)	Ca/IZO(1000)	6.5	전면: 600 후면: 860
비교예.1	정구조	전면발광	IZO(1000)	*LiF/Al(1000)	3.8	930
비교예.2	정구조	전면발광	IZO(1000)	Ca/Al(1000)	6.2	880

[259]

[260] 표 1을 보면 알 수 있듯이, 전자수송층에 알칼리 토금속을 도핑하면, 알칼리 토금속을 도핑하지 않고 LiF를 사용한 비교예 1의 소자에 비하여 구동전압이 낮아지고 효율이 상승하였다. 실시예 2와 3에서 알 수 있듯이 알칼리 토금속인 Mg나 Ca을 전자수송층에 도핑하면 Al 전극으로부터 전자의 주입이 잘 이루어 짐을 알 수 있다.

[261] 또한 비교예 1과 2에서 알 수 있듯이 NP 접합 또는 n-형 도핑 유기물 중 한 가지 기술만 적용할 경우 전압 상승과 휘도 저하가 발생함을 알 수 있으며, 특히 n-형 유기물층만을 적용한 비교예 2의 경우 정공 주입특성 저하로 인한 구동 전압 상승이 매우 큼을 알 수 있다.

[262] 실시예 4, 5 및 6은 정구조 발광소자에서 양극전극의 도전층의 재료로서 낮은 페르미 준위를 가지는 반사형 금속을 사용한 것으로 후면발광소자이다, 구동전압에서 모두 3.6V이하로, 비교예 1보다 낮은 구동 전압을 보인다. 이것은 n-형 유기물을 사용하여 NP 접합을 사용할 경우 양극 도전층으로 낮은 페르미 준위의 물질을 사용할 수 있다는 것을 알 수 있다. 본 실시예의 소자의 휘도는 반투명 Ca 전극을 음극으로 사용하여 Ca 전극에 의한 흡수로 인하여 상대적으로 낮은 휘도를 보임을 알 수 있다.

[263] 실시예 7은 n-형 유기물층을 사용한 NP결합구조와 전자수송층에 알칼리 토금속을 도핑하여 역구조 투명 유기발광소자를 제작한 것이다. 양극 전극과 음극 전극을 모두 투명전극인 IZO를 사용하여 제작되었다. 전자수송층에 알칼리 토금속인 Ca 10 부피%를 도핑하면 IZO 음극 전극으로부터 전자수송층으로 전자주입이 원활이 이루어 짐을 알 수 있다.

- [264] 실시예 8, 9 및 10의 경우는 n-형 유기물층을 사용한 NP 결합구조와 전자 수송층에 알칼리 토금속인 Ca을 10 부피% 도핑하여 역구조 전면 발광소자를 제작한 것으로 양극 전극으로 페르미 준위가 낮은 Al (4.2eV), Ag (4.2 eV), Ca (2.6eV) 금속을 사용한 것이다. 양극전극으로 페르미 준위가 높은 IZO (5.0eV)를 사용한 실시예 4의 경우와 같이 낮은 구동 전압에서 발광특성이 관측됨을 알 수 있으며, 발광 휘도 역시 900cd/m²이상의 높은 발광특성이 관측됨을 알 수 있다. 또한 n-형 유기물질을 사용한 NP 접합의 소자 구현 시 낮은 페르미 준위를 가지는 금속 전극을 양극으로 사용할 수 있음을 알 수 있다.
- [265] 실시예 11의 경우는 음극전극으로 Al을 사용하고 양극전극으로 투명 IZO를 사용한 역구조 후면 발광소자로서 낮은 구동 전압과 높은 휘도 특성을 보임을 알 수 있다.
- [266] 실시예 12는 IZO투명 음극, 반투명 Ca 중간전극 및 IZO 투명 양극 도전층을 사용하여 역구조 투명 적층형 유기 발광소자의 예이다. 구동전압이 단일층 소자에 비하여 2배 증가 하였지만 단일 투명 소자에 비하여 발광 휘도 역시 2배 이상 상승 함을 알 수 있다. 중간 전극으로 사용된 Ca전극이 적층형 소자에서 음극과 양극의 도전층으로 잘 작용함을 알 수 있다.
- [267] 위의 실시예에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명에서 n-형 유기물층을 이용한 NP 접합과 n-형 도핑 유기물질을 사용할 경우 양극과 음극전극을 페르미 준위에 제한이 완화되어 기존에 사용할 수 없었던 낮은 페르미 준위의 물질인 Ca, Al, Ag, Mg 등의 물질을 양극 재료로 사용이 가능하고, 또한 음극 재료로도 IZO, ITO 등과 같은 높은 페르미 준위를 가지는 물질의 사용이 가능함을 알 수 있다. 이와 같이 양극, 음극에 사용되는 물질의 제한이 완화될 경우 위의 실시예에서 보여지듯이 정구조, 역구조, 전면 발광, 후면 발광 및 양방향 발광 등과 같은 다양한 유기발광소자의 제작이 가능함을 알 수 있다.

청구범위

- [1] 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층이고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하고, 상기 p-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 하는 유기발광소자:

$$0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV} \quad (1)$$

$$E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV} \quad (2)$$

상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

- [2] 청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 전자주입층, 전자수송층 또는 전자수송 및 주입층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [3] 청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 제2 전극과 접하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [4] 청구항 1에 있어서, 상기 유기발광소자는 기판상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극이 아래부터 순차적으로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [5] 청구항 1에 있어서, 상기 유기발광소자는 기판상에 제2 전극, 유기물층 및 제1 전극이 아래부터 순차적으로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [6] 청구항 1에 있어서, 상기 p-형 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 또는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [7] 청구항 1에 있어서, 상기 p-형 유기물층과 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 층 사이 또는 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 층과 상기 제2 전극의 사이에 적어도 하나의 유기물층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [8] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4TCNQ), 불소-치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PTCDA), 시아노-치환된 PTCDA,

나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소-치환된 NTCDA, 시아노-치환된 NTCDA, 및 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(HAT)로 이루어진 군에서 선택되는 유기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

- [9] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 전극의 도전층은 금속, 금속 산화물 및 도전성 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [10] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 전극의 도전층과 상기 제2 전극은 동일한 물질로 형성된 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [11] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 전극의 도전층 및 상기 제2 전극 중 적어도 하나는 투명 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [12] 청구항 1에 있어서, 상기 n-형 유기물층은 약 4 내지 7 eV의 LUMO 에너지 준위 및 약 $10^{-8} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 내지 $1 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자이동도를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [13] 청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 토금속은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 베릴륨(Be) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [14] 청구항 1에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 도핑 농도가 0.02 내지 50 부피%인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- [15] 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서,
 도전층 상에 상기 도전층과 접하도록 n-형 유기물층을 형성하여 제1 전극을 형성하는 단계,
 상기 제1 전극의 n-형 유기물층 상에 상기 n-형 유기물층과 접하도록 p-형 유기물층을 형성하는 단계,
 상기 p-형 유기물층 위에(over) 알칼리 토금속을 이용하여 n-형 도핑하면서 유기물층을 형성하는 단계, 및
 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층 상에 상기 알칼리 토금속을 이용하여 n-형 도핑된 유기물층과 접하도록 제2 전극을 형성하는 단계
 를 포함하고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법.

$$0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV} \quad (1)$$

$$E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV} \quad (2)$$

상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular

orbital) 에너지 준위이다.

[16] 청구항 15에 있어서, 상기 p-형 유기물층을 형성하는 단계와 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층을 형성하는 단계 사이에 유기물층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법.

[17] 제2 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제1 전극을 포함하는 유기발광소자의 제조방법으로서,
 제2 전극을 형성하는 단계,
 상기 제2 전극 상에 상기 제2 전극과 접하도록 알칼리 토금속을 이용하여 n-형 도핑하면서 유기물층을 형성하는 단계,
 상기 n-형 도핑된 유기물층 위에(over) p-형 유기물층을 형성하는 단계, 및
 상기 p-형 유기물층 상에 상기 p-형 유기물층과 접하도록 n-형 유기물층을 형성하고, 상기 n-형 유기물층 상에 상기 n-유기물층과 접하도록 도전층을 형성하여 제1 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법:

$$0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV} \quad (1)$$

$$E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV} \quad (2)$$

상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

[18] 청구항 17에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층을 형성하는 단계와 상기 p-형 유기물층을 형성하는 단계 사이에 유기물층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자의 제조방법.

[19] 제1 전극, 2층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 포함하는 반복단위로서, 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층은 상기 제1 전극의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층이고, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하고, 상기 p-형 유기물층과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 유기물층 중 1층 이상은 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 것을 특징으로 하는 반복단위를 2 이상 포함하고, 하나의 반복단위의 상기 제2 전극은 직렬로 연결된 이웃한 반복단위의 상기 제1 전극에 연결된 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.

$$0\text{eV} < E_{\text{nL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV} \quad (1)$$

$$E_{pH} - E_{nL} \leq 1eV \quad (2)$$

상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

[20] 청구항 19에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 전자주입층, 전자수송층 또는 전자수송 및 주입층인 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.

[21] 청구항 19에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 제2 전극과 접하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.

[22] 청구항 19에 있어서, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4TCNQ), 불소-치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PTCDA), 시아노-치환된 PTCDA, 나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소-치환된 NTCDA, 시아노-치환된 NTCDA, 및 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(HAT)로 이루어진 군에서 선택되는 유기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.

[23] 청구항 19에 있어서, 상기 알칼리 토금속은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 베릴륨(Be) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.

[24] 제1 전극 및 제2 전극과, 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 2 이상의 발광 단위 및 상기 발광 단위들 사이에 배치된 중간전극층을 포함하는 스택형 유기발광소자로서, 상기 제1 전극은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 중간전극층은 도전층 및 상기 도전층과 접하는 n-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광 단위는 각각 상기 제1 전극 또는 상기 중간전극층의 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성하는 p-형 유기물층을 포함하며, 상기 층들의 에너지 준위가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하고, 상기 발광 단위는 각각 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자:

$$0eV < E_{nL} - E_{F1} \leq 4eV \quad (1)$$

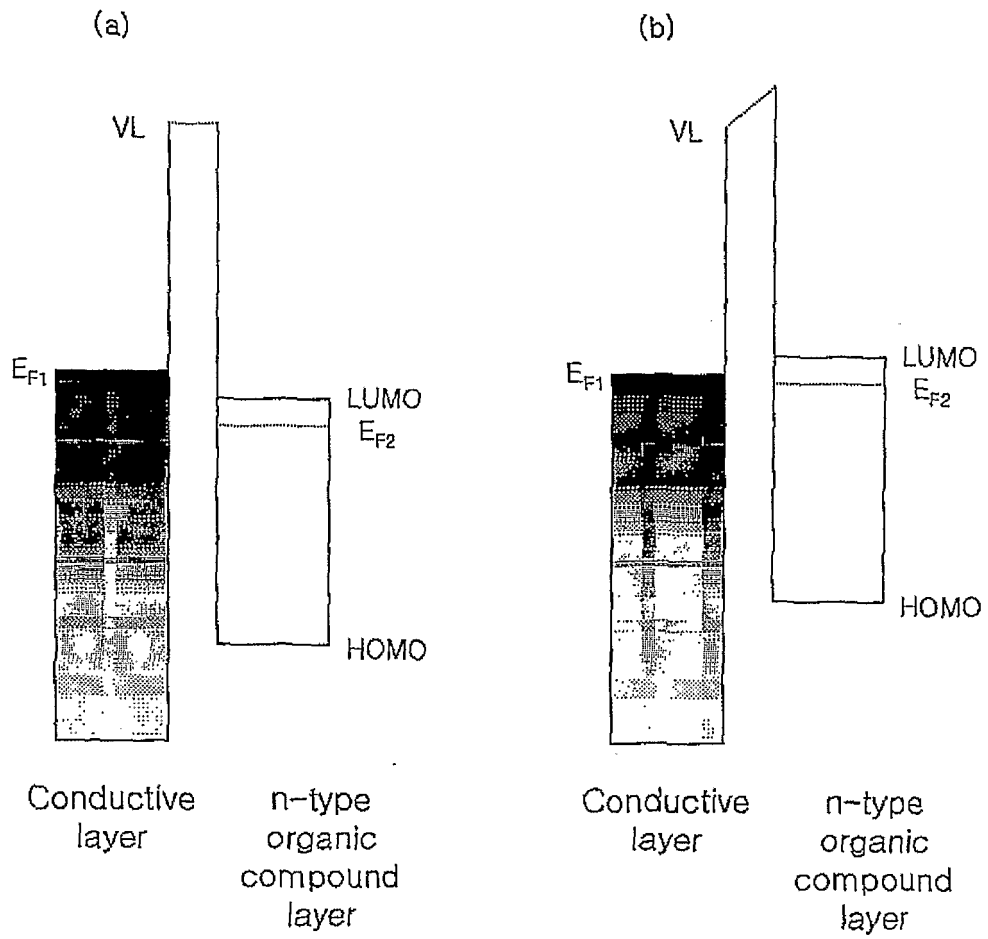
$$E_{pH} - E_{nL} \leq 1eV \quad (2)$$

상기 식 (1) 및 (2)에서, E_{F1} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 도전층의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH}

p_H 는 상기 제1 전극 또는 중간전극층의 n-형 유기물층과 NP접합을 형성하는 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

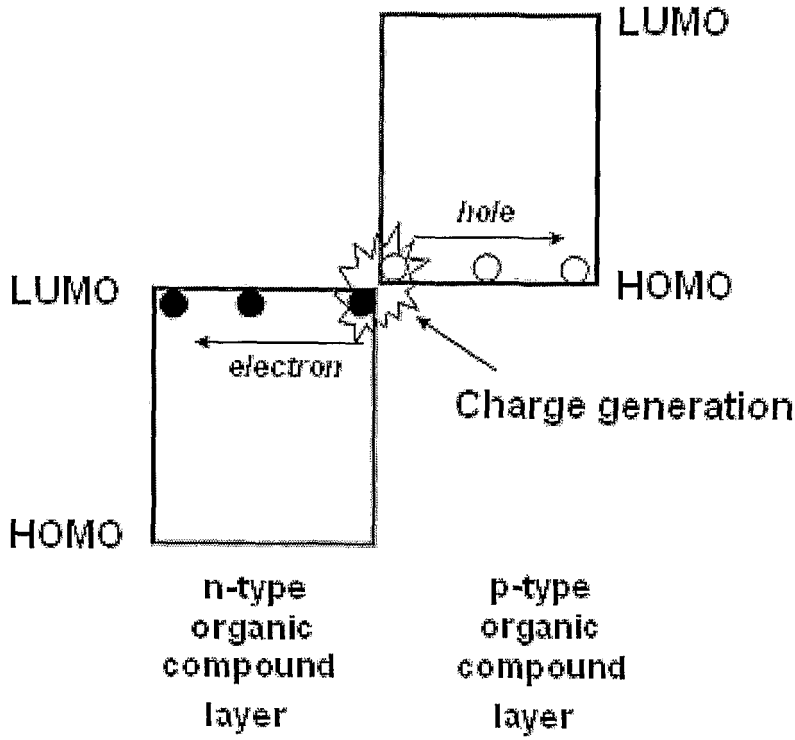
- [25] 청구항 24에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 상기 중간전극층 또는 상기 제2 전극과 접하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.
- [26] 청구항 24에 있어서, 상기 알칼리 토금속에 의하여 n-형 도핑된 유기물층은 전자주입층, 전자수송층 또는 전자수송 및 주입층인 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.
- [27] 청구항 24에 있어서, 상기 제1 전극의 n-형 유기물층은 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F4TCNQ), 불소-치환된 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(PTCDA), 시아노-치환된 PTCDA, 나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드(NTCDA), 불소-치환된 NTCDA, 시아노-치환된 NTCDA, 및 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(HAT)로 이루어진 군에서 선택되는 유기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.
- [28] 청구항 24에 있어서, 상기 알칼리 토금속은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 베릴륨(Be) 및 마그네슘(Mg)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 스택형 유기발광소자.

[Fig. 1]

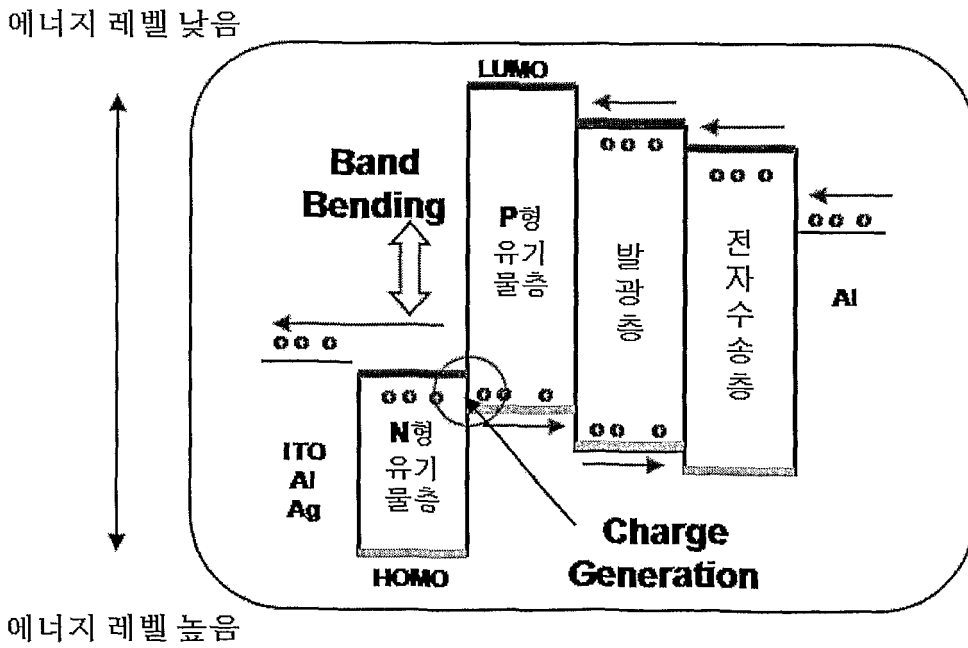


[Fig. 2]

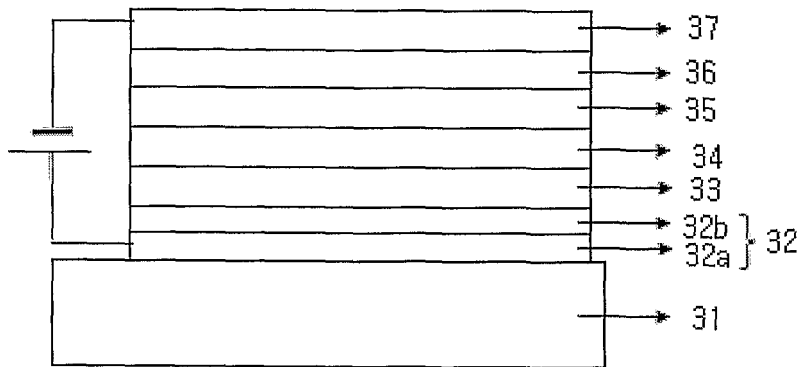
(a)



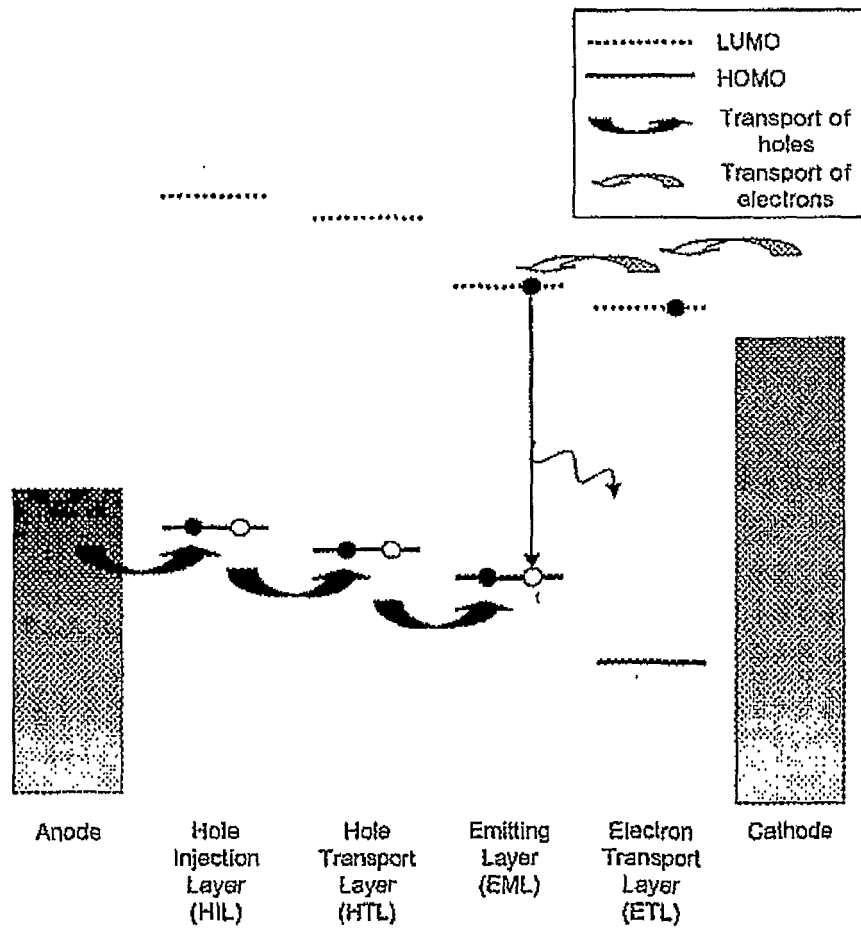
(b)



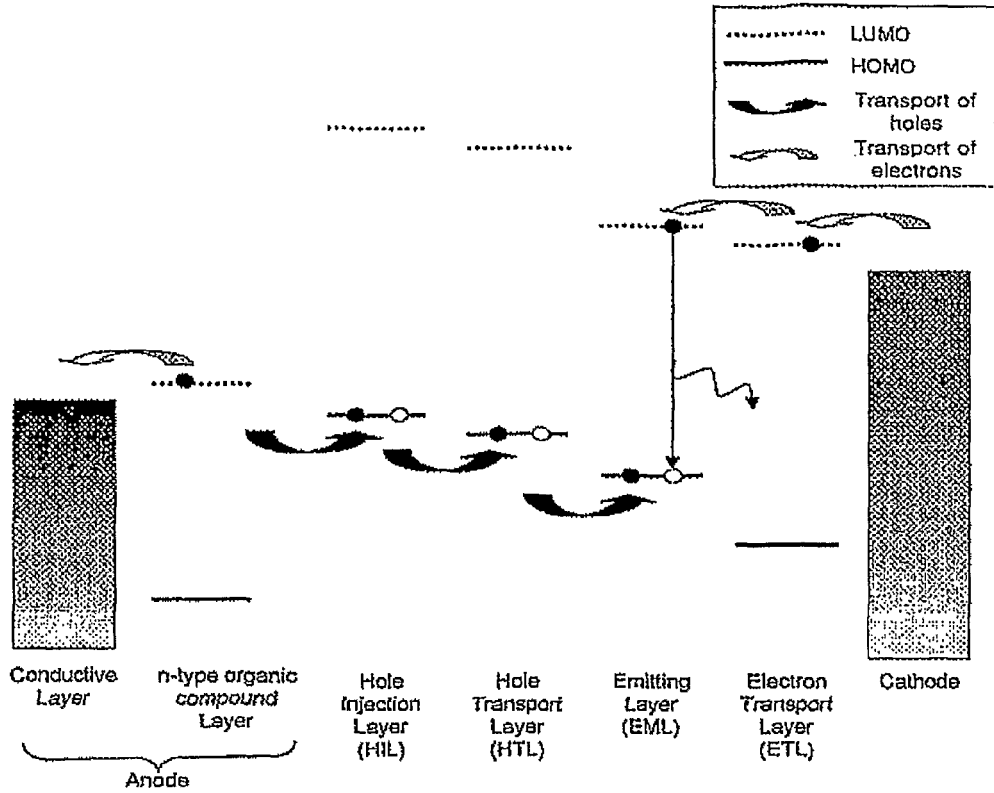
[Fig. 3]



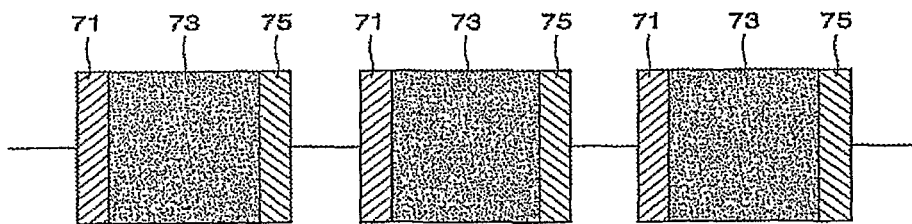
[Fig. 4]



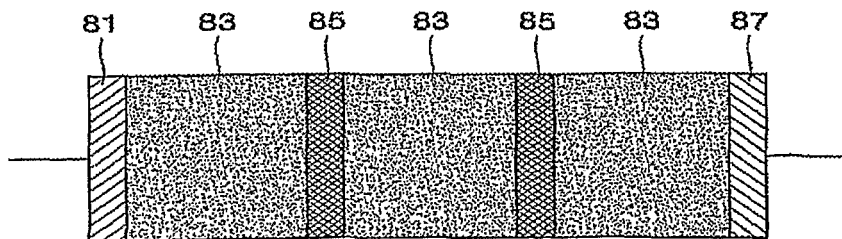
[Fig. 5]



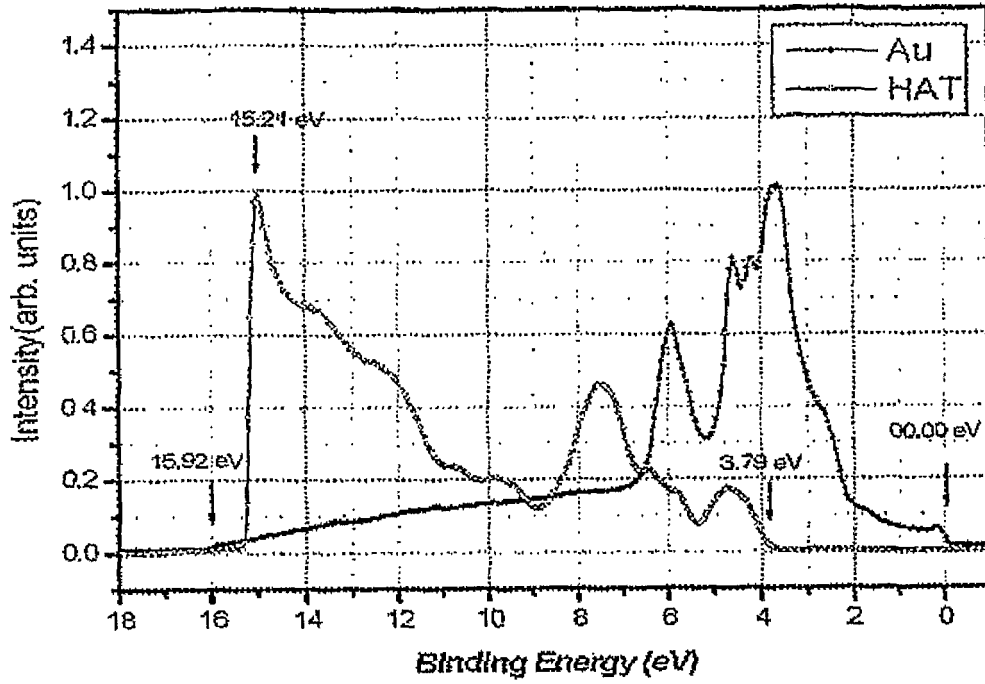
[Fig. 6]



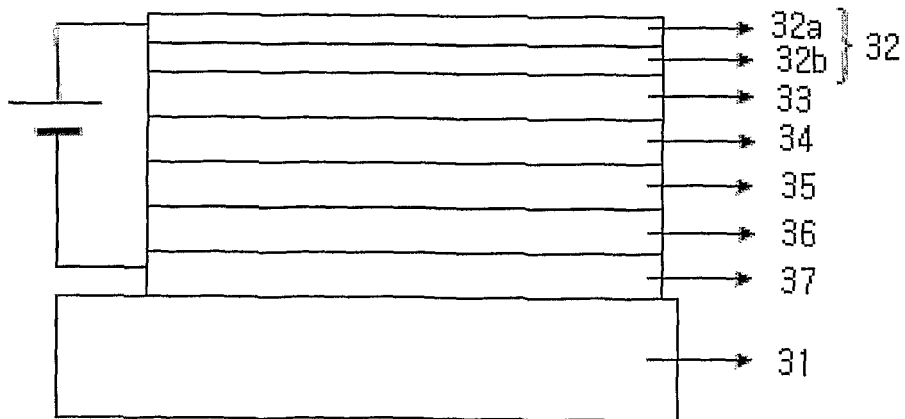
[Fig. 7]



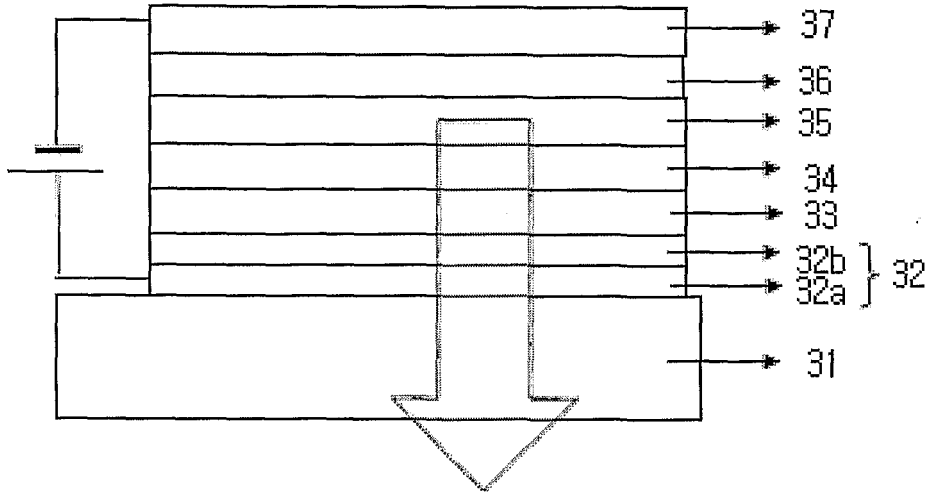
[Fig. 8]



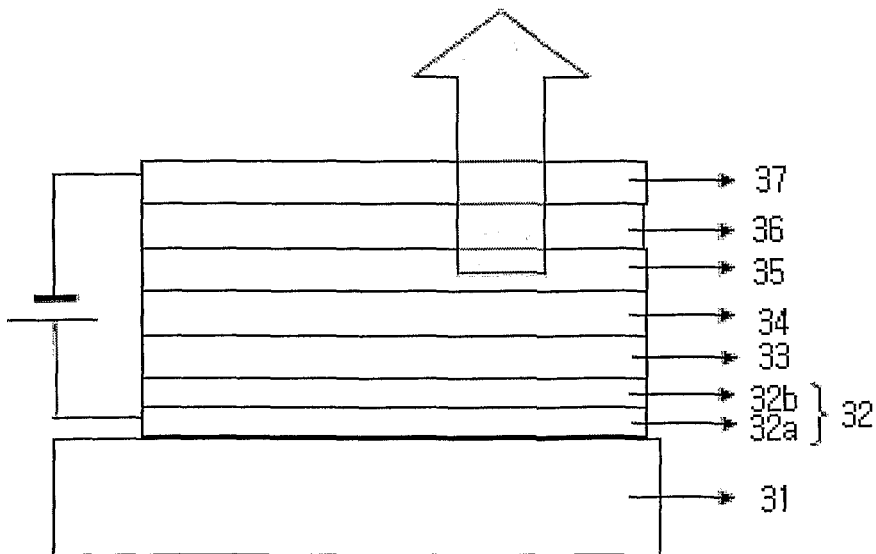
[Fig. 9]



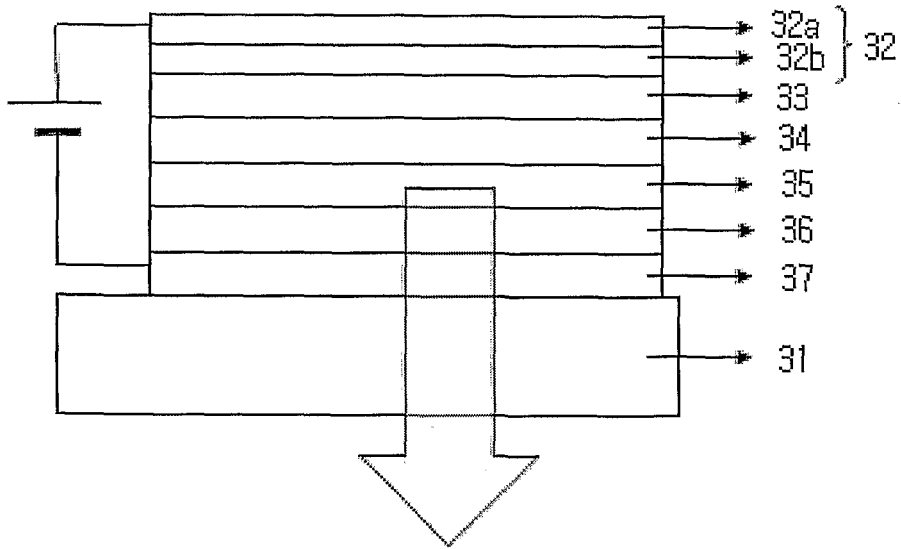
[Fig. 10]



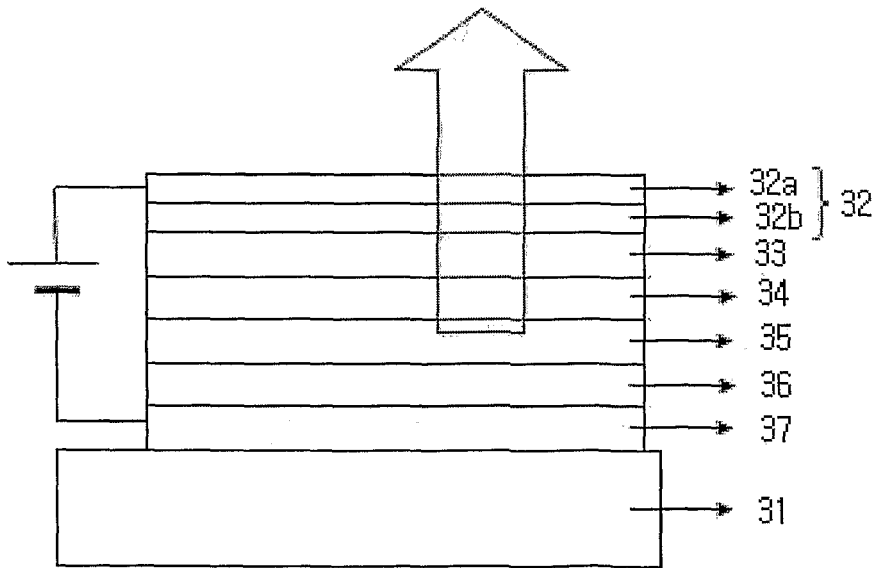
[Fig. 11]



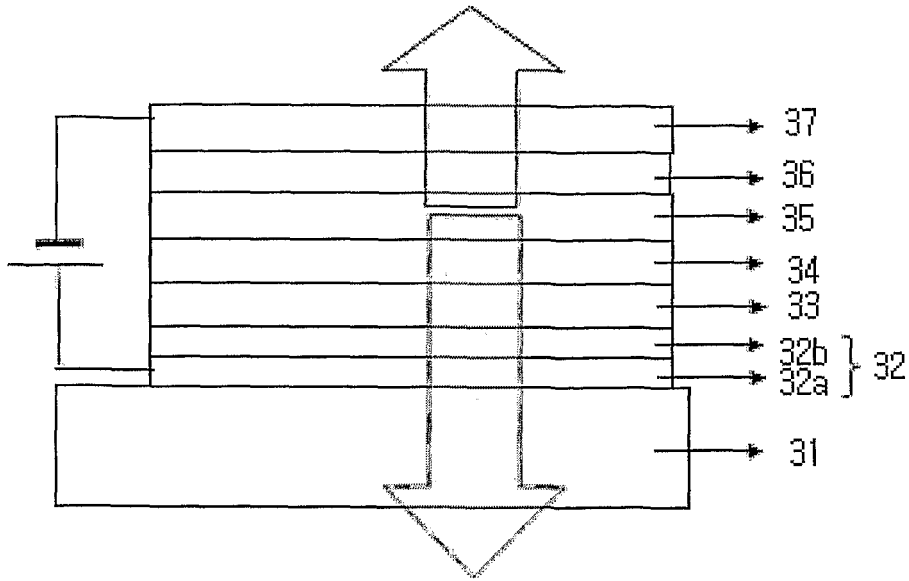
[Fig. 12]



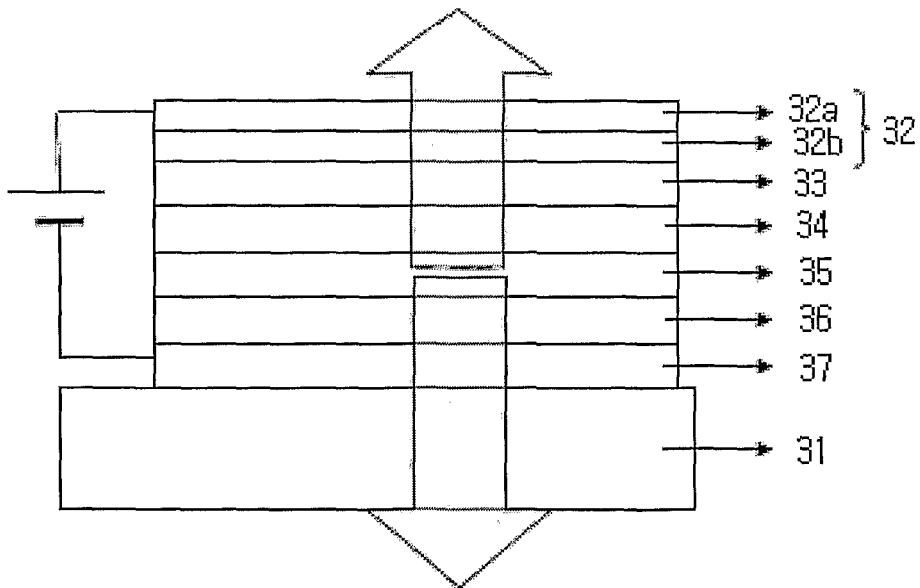
[Fig. 13]



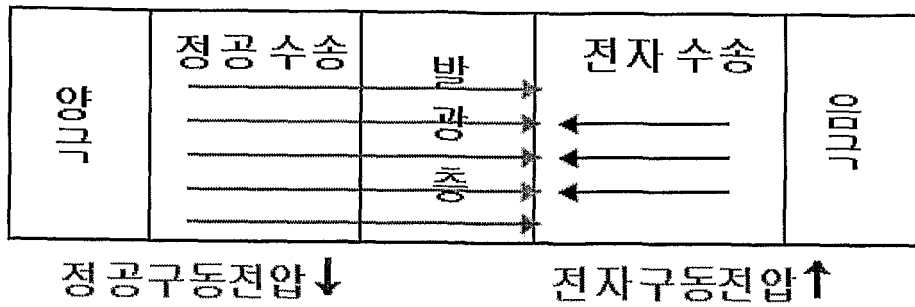
[Fig. 14]



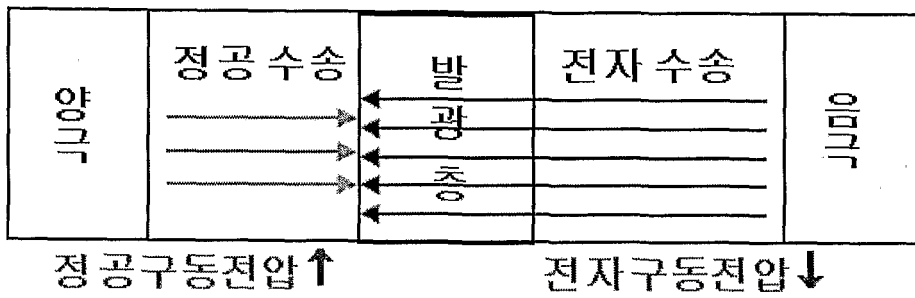
[Fig. 15]



[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]

