



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월23일
(11) 등록번호 10-0904067
(24) 등록일자 2009년06월15일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H05B 33/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7025872(분할)
(22) 출원일자 2008년10월22일
심사청구일자 2008년11월13일
번역문제출일자 2008년10월22일
(65) 공개번호 10-2008-0103110
(43) 공개일자 2008년11월26일
(62) 원출원 특허 10-2007-7018541
원출원일자 2007년08월13일
심사청구일자 2007년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/GB1999/000741
국제출원일자 1999년03월12일
(87) 국제공개번호 WO 1999/48160
국제공개일자 1999년09월23일
(30) 우선권주장
9805476.0 1998년03월13일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
EP0805143 A

(73) 특허권자
캠브리지 디스플레이 테크놀로지 리미티드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 6디더블유 캠퍼
른 비지니스 파크 캠퍼른 빌딩 2020
(72) 발명자
버로거스 제레미 헨리
영국 캠브리지 씨비1 3큐티 러스태트 로드 36
프렌드 리차드 헨리
영국 캠브리지 씨비3 9엘지 바톤 로드 37
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 4 항

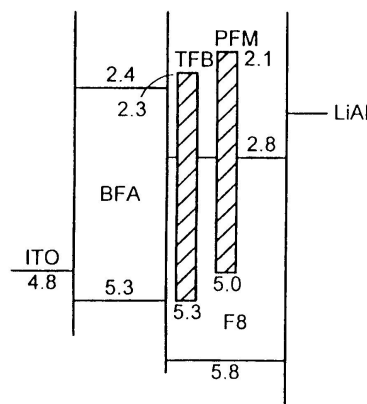
심사관 : 정명주

(54) 전장 발광 디바이스들

(57) 요약

전장 발광 디바이스는, 양전하 캐리어들을 주입하기위한 제 1전하 캐리어 주입층과, 음전하 캐리어들을 주입하기 위한 제 2전하 캐리어 주입층과, 그리고 상기 전하 캐리어 주입층들 상에 위치하는 발광 층으로 이루어지며, 상기 제 1전하 캐리어 주입층으로부터 양전하 캐리어를 받아들이기 위한 제 1요소와, 상기 제 2전하 캐리어 주입층으로부터 음전하 캐리어를 받아들이기 위한 제 2요소와, 그리고 제 3요소로써 상기 제 1 및 제 2요소들로부터의 전하 캐리어들 결합 결과인 광 생성을 위한 유기 발광 요소의 혼합으로 이루어지며, 상기 제 1, 제 2 및 제 3요소들 중 적어도 하나와 상기 제 1, 제 2 및 제 3요소들의 다른 하나 사이에 타입 II 반도체 인터페이스를 형성한다.

대표도 - 도12



(72) 발명자

브라이트 크리스토퍼 존

영국 캠브리지셔 파이17 6에이치이 헌팅던 세인트
아이브스 반 고흐 플레이스 3

레시 데이비드 존

영국 허트포드셔 에스지7 5엘에스 에쉬웰 스테이션
로드 46

디바인 피터

영국 캠브리지 씨비4 6비더블유 밀턴 콜레스 로드
34

특허청구의 범위

청구항 1

전장 발광 디바이스(electroluminescent device)로서,

애노드 전극 층과;

상기 애노드 전극 층 위의 도핑된 PEDOT를 포함하는 층과;

상기 애노드 전극 층 위의 반도체 영역과, 여기서 상기 반도체 영역은 제 1 반도체 유기 요소(semiconducting organic component)로 이루어진 제 1 반도체 유기 층을 포함하고, 상기 제 1 반도체 유기 층은 제 2 반도체 유기 요소로 이루어진 제 2 반도체 유기 층에 인접하며, 상기 제 1 반도체 유기 층은 상기 도핑된 PEDOT의 층과 상기 제 2 반도체 유기 층 사이에 배치되고; 그리고

상기 반도체 영역 위의 캐소드 전극 층을 포함하여 구성되며,

상기 제 1 반도체 유기 층은 정공 전달(hole transport)이 가능하고, 그리고 상기 제 2 반도체 유기 층은 발광성인 것을 특징으로 하는 전장 발광 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제 1 반도체 유기 층은 TFB인 것을 특징으로 하는 전장 발광 디바이스.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

전장 발광 디바이스를 형성하는 방법으로서,

애노드 전극 층을 형성하는 단계와;

도핑된 PEDOT를 포함하는 층을 상기 애노드 전극 층 위에 형성하는 단계와;

상기 애노드 전극 층 위에 반도체 영역을 형성하는 단계와, 여기서 상기 반도체 영역은 제 1 반도체 유기 요소로 이루어진 제 1 반도체 유기 층을 포함하고, 상기 제 1 반도체 유기 층은 제 2 반도체 유기 요소로 이루어진 제 2 반도체 유기 층에 인접하며, 상기 제 1 반도체 유기 층은 상기 도핑된 PEDOT의 층과 상기 제 2 반도체 유기 층 사이에 배치되고; 그리고

상기 반도체 영역 위에 캐소드 전극 층을 형성하는 단계를 포함하여 구성되며,

상기 제 1 반도체 유기 층은 정공 전달이 가능하고, 그리고 상기 제 2 반도체 유기 층은 발광성인 것을 특징으로 하는 전장 발광 디바이스 형성 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제 1 반도체 유기 층은 TFB인 것을 특징으로 하는 전장 발광 디바이스 형성 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 전장 발광 디바이스(electroluminescent devices)에 관한 것으로, 특히 발광용(light emission) 유기 물질을 이용한 것에 관한 것이다.

배경기술

<2> 발광용 유기 물질을 적용한 전장 발광 디바이스들은 PCT/W090/13148 및 US 4,539,507에 설명되며, 이들 모두의 내용은 여기서 참조로써 관계된다. 이러한 디바이스들의 기본 구조는 두 전극들 사이에 끼워진, 예를들어 폴리(p-페닐린비닐렌(phenylenevinylene)("PPV"))의 막과 같은 유기 발광층(light-emissive organic layer)이다. 상기 전극들 중 하나(캐소드)는 음 전하 캐리어들(전자들)을 주입하고, 다른 전극(애노드)는 양 전하 캐리어들(정공들)을 주입한다. 상기 전자들과 정공들은 상기 유기 발광층에서 광자(photon)들을 생성하면서 결합한다. PCT/W090/13148에서, 상기 유기 발광 물질은 작은 분자 물질들로 알려진 계열들로서, 이를테면 (8-하이드록시퀴놀린(hydroxyquinolino))알루미늄("Alq")이 있다. 실용적인 디바이스에서, 전극들의 하나는 전형적으로 투명하여, 상기 광자들이 상기 디바이스를 탈출할 수 있도록 한다.

<3> 이러한 디바이스들은 표시기들으로써의 대단한 가능성을 가진다. 그러나, 이러한 것들은 몇가지 특기 할만한 문제점들이 있다. 하나는 그 출력효율 및 그 외부효율에 의해 측정되는 바와 같은, 디바이스의 효율을 효율적으로 만드는 것이다. 다른 하나는 최대 효율이 얻어지는 전압을 줄이는 것이다.

<4> 앞서 지정한 바와 같이, 여기서 에너지 레벨들, 일함수들(workfunctions) 등을 나타내는 값들은 일반적으로 절대적인 것이 아니고 예시적이라는 것을 유의해야 한다. ITO의 일함수는 대단히 포괄적일 수 있다. 문헌에서 인용한 숫자들은 4와 5.2eV 사이의 범위를 제한한다. 여기서 사용되는 4.8eV는 절대적인 값이 아니고 예시적인 값으로써 사용된다. 발명자는 켈빈 검사 측정(Kelvin probe measurement)들을 통해 상기 4.8eV가 적당한 값이라는 것을 도출해 내었다. 그러나, 실질적인 값이 ITO 증착 공정 및 내력(history)에 따른다는 사실은 잘 알려져 있다. 유기 반도체들에 대한 중요한 특성들은 결합 에너지들이며, 이들은 특히 "최고 점유 분자 오비탈"("highest occupied molecular orbital(HOMO)")과 "최저 비점유 분자 오비탈"("lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)") 레벨들과 같은 전자적 에너지 레벨들의 진공 레벨에 대해서 측정된다. 이들은 광전자 방출의 측정 및 특히 산화 또는 환원에 대한 전자화학적 전위(potential)들의 측정을 통해 산출될 수 있다. 이러한 예

너지들은 이를테면 인터페이스 근방의 국부적 환경과 같은 다수의 요인들에 영향받을 수 있고, 이들은 상기 값이 결정되는 곡선상의 포인트(피크), 예를 들어, 피크(peak), 피크 베이스(peak base), 중간 지점(half-way point)이기 때문에, 이러한 값들의 사용은 양적인 것이 아니고 표시적인 것이다. 그러나, 상대적인 값들은 중요하다.

<5> 도 1a는 녹색 광을 방출하기 위한 전형적인 디바이스의 단면을 보인다. 도 1b는 상기 디바이스를 가로지르는 에너지 레벨들을 보인다. 애노드(1)는 4.8eV의 일함수를 갖는 투명한 인듐-주석 옥사이드(indium-tin oxide("ITO"))층이다. 캐소드(2)는 2.4eV의 일함수를 가지는 LiAl층이다. 상기 전극들 사이에는 PPV의 발광 층(3)이 있으며, 상기 PPV 발광 층(3)은 대략 2.7eV의 LUMO 에너지 레벨(5)과 대략 5.2eV의 HOMO 에너지 레벨(6)을 가진다. 상기 디바이스로 주입된 정공들과 전자들은 상기 PPV층에서 발광하면서 재결합한다. 상기 디바이스에서 유용하기는 하지만 필수불가결하지는 않은 피처(feature)는 도핑된 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene)("PEDOT")(EP 0 686 662와 베이어 에이지(Bayer AG)의 시제품 Al 4071을 위한 임시 제품 자료를 참조)의 정공 전달층(4)이다. 이는 4.8eV의 중간 에너지 레벨을 제공하며, 이는 ITO로부터 주입된 정공들이 상기 PPV의 HOMO 레벨에 도달하도록 돕는다.

<6> 다른 광학적 간격들을 갖는 다른 유기 발광 물질들이 다른 색의 광을 생성하도록 상기 PPV를 대체할 수 있다. 그러나, 가시 스펙트럼(visible spectrum)의 청색 종단으로 접근하는 더 큰 광학적 간격들을 갖는 물질에서, 상기 HOMO 레벨은 일반적으로 상기 ITO의 해당 에너지 레벨보다 상당히 낮다. 이는 정공들을 발광 층으로 주입하는 것을 어렵게 하는바, 즉 정공들을 상기 반도체층으로 주입하기 위해서는 높은 전계가 요구된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 한가지 방법은 애노드에 대해 다른 물질을 선택하는 것이지만, ITO가 우수한 투과성, 낮은 면(sheet) 저항, 및 확립된 공정 수단을 갖기 때문에 적당한 대체물을 찾기란 쉽지 않다. 다른 해결책은 추가의 정공 전달층을 추가하여, 상기 애노드와 상기 발광 층 사이에 일련의 중간 에너지 단들을 제공하는 것이다. 그러나, 층들이 상기 해결책에 따라 증착되는 경우에, 다음 층이 증착될 때 먼저 있던 층이 붕괴되는 것을 피하기가 어렵고, 증가된 수의 층간 경계들 사이에 트랩된(trapped) 물질 또는 보이드(void)로 인한 문제들이 발생할 수 있다.

<7> 다이오드 구조에서 다수의 유기 반도체들을 이용함으로써 상당한 이점들을 얻을 수 있으며, 이러한 구조의 기능에 대한 임계는 서로 접촉해 있는 임의의 두 요소들 사이의 인터페이스 전자 구조의 특성이다. 이러한 설명은 에피텍셜하게 성장한 III-V족 반도체들에서 형성된 이질 접합(heterojunction)들로 알려진 것에서부터 일반적으로 시작한다. 상기 이질 접합들은 타입 I 및 타입 II을 포함하는 몇 가지 타입으로 분류되는바: 타입 I에서는 도 2a에 도시된 바와 같이 제 1 물질(물질A)의 LUMO 및 HOMO 레벨들이 제 2 물질(물질B)의 LUMO-HOMO 에너지 간격 내에 위치하고, 타입 II에서는 도 2b에 도시된 바와 같이 최상위 HOMO 상태와 최하위 LUMO 상태 간의 최소 에너지 차이가 이질 접합의 서로 다른 측상에 존재한다. 일반적으로 이러한 이질 접합들에 아주 근접한 곳에 있는 전자-정공 쌍은, 전자가 최하위 LUMO 레벨을 점유하고 정공이 최상위 HOMO 레벨을 점유하도록, 배열되는 것으로 간주된다. 따라서, 타입 I에서 상기 전자 및 정공은 접합의 동일 측상에 존재하지만, 타입 II에서 상기 전자 및 정공은 이질 접합에 의해 분리되어 있다. 이것의 중요한 결과는 전자-정공의 포획 및 후속 발광이 타입 I에 대해서는 기대되지만, 타입 II의 이질 접합에서는 기대되지 않는다는 점이다.

<8> 청색-발광층들에서 요소들을 결합하려는 시도가 있어왔는데, 호소카와(Hosokawa) 등의 "새로운 도펀트를 이용한 디스티릴아릴렌 발광층으로부터의 고 효율 청색 전장 발광(Highly Efficient Blue Electroluminescence from a Distyrylarylene Emitting Layer with a new Dopant)", Appl. Phys. Lett. 67(26), 1995년 12월 25일, 페이지 3853-5에서, 작은 분자 디바이스는 BCzVB 또는 BczVBi와 섞인 DPVBi로 된 발광층을 가진다. 상기 도펀트들은 호스트(host) 물질과 비교하여 다소 작은 밴드간격을 갖고 변위된 HOMO 위치를 갖는다.

<9> 관찰되는 발광은 상기 도펀트로부터만 발생된다. 이는 상기 도펀트 분자들 상의 보다 작은 에너지의 여기자(exciton)에 기인하는 뫼르스터(Forster) 에너지 전송으로부터 발생하는 것으로서 설명된다. 버거슨(birgerson) 등의 "공액 중합체 혼합으로부터의 효율적 청색-발광 디바이스(Efficient Blue-Light Emitting Devices from Conjugated Polymer Blends)", Adv. Mater. 1996. 8, 12호, 페이지 982-5는 공액 중합체 혼합들을 적용한 청색-발광 디바이스를 설명한다. 상기 디바이스의 발광층은 PDPP와 PDHPT의 혼합으로 구성된다. 이러한 물질들은 타입 I 반도체 인터페이스(도 2a참조)를 형성하여, 발광은 상기 PDHPT에서만 발생한다. 상기 논문은 "발광 (게스트(guest)) 중합체의 상기 HOMO-LUMO 간격은 상기 호스트 중합체의 HOMO-LUMO 간격보다 작아야 한다는 것은 필요조건이지만, 충분조건은 아니다. 다른 부가적인 조건은... 상기 게스트 중합체의 HOMO 에너지 레벨은 호스트 중합체의 것보다 낮은 결합 에너지를 가져야만 하고, 그리고 상기 게스트 중합체의 LUMO 에너지 레벨은 상기 호스트 중합체의 것보다 높은 결합 에너지를 가져야만 한다."고 강조한다. 상기 발광층에서 I 타입 인터페이스를

갖는 다른 디바이스들이 EP 0 532 798A1(모리(Mori) 등)과 US 5,378,519(키쿠치(Kikuchi) 등)에서 설명된다.

- <10> US 5,514,878에 설명된 바와 같이, PPV의 시아노-유도체(cyano-derivatives)의 높은 전자 친화력을 이용하는 2층 EL 디바이스들은 높은 효율을 가진다. 그러나, 혼합물이 CN-PPV와 용해된 PPV로 형성될 때, 제이 제이 엠 홀스(J J M Halls) 등의 "상호 침투하는 중합체 네트워크들로부터의 효율적인 포토다이오드들(Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer networks", 네이처(Nature), 376권, 1995년 8월 10, 페이지498-500 및 US 5,670,791에 설명된 바와 같이, 발광을 강력하게 소멸하는 MEH-PPV가 관찰된다.
- <11> 팡(Peng) 등의 "발광 다이오드들을 위한 옥사디아졸-함유 공액 중합체들(Oxadiazole-Containing Conjugated Polymers for Light-Emitting Diodes", Adv. Mater. 1998, 10, 9호는 옥사디아졸-함유 PPV 중합체를 포함하는 발광층을 가진 발광 디바이스를 설명한다. 상기 옥사디아졸은 전자 전달을 돕기 위해 제공된다. "상기 PPV 세그먼트는 정공 전달자와 방출제(emitter) 모두로써 동작할 수 있다"는 점이 주목된다.
- <12> 가튼(Garten) 등의 "이중-층 구조에서 부분적으로 공액인 실리콘-함유 PPV 공중합체로부터의 효율적인 청색 LED들(Efficient Blue LEDs from a Partially Conjugated Si-Containing PPV Copolymer in a Double-Layer Configuration)", Adv. Mater., 1997, 9, 2호, 페이지 127-131에서, 발광 디바이스는 발광층을 구비하며, 상기 발광층에서는 어그리게이션(aggregation)을 줄이기 위해 Si-PPV가 PVK로 희석된다. 상기 디바이스의 촉광(photoluminescent) 효율은, 상기 어그리게이션이 감소할 때, 증가하는 것으로 관찰된다.
- <13> 심로바(Cimrova) 등의 "새로운 중합체 혼합물을 기반으로 하는 청색 발광 디바이스들(Blue Light-Emitting Devices Based on Novel Polymer Blends)", Adv. Mater., 1998, 10, 9호는 "거의 동일한 HOMO 레벨들"을 가지는 두개의 중합체들의 혼합을 포함하는 발광층을 갖는 발광 디바이스들을 설명한다.

발명의 내용

과제 해결수단

- <14> 본 발명의 제 1측면에 따르면, 전장 발광 디바이스는, 양전하 캐리어들을 주입하기 위한 제 1전하 캐리어 주입층과, 음전하 캐리어들을 주입하기 위한 제 2전하 캐리어 주입층과, 그리고 상기 전하 캐리어 주입층들 상에 위치하는 발광 층으로 이루어지며, 상기 제 1전하 캐리어 주입층으로부터 양전하 캐리어를 받아들이기 위한 제 1요소와, 상기 제 2전하 캐리어 주입층으로부터 음전하 캐리어를 받아들이기 위한 제 2요소와, 그리고 제 3요소로써 상기 제 1 및 제 2요소들로부터의 전하 캐리어들 결합 결과인 광 생성을 위한 유기 발광 요소의 혼합으로 이루어지며, 상기 제 1, 제 2 및 제 3요소들 중 적어도 하나와 상기 제 1, 제 2 및 제 3요소들의 다른 하나 사이에 타입 II 반도체 인터페이스를 형성한다.
- <15> 전하 캐리어들을 수용하고 결합하는 공정은 다른 요소로부터의 여기자 수용 및/또는 후속으로 여기자를 형성하는 별개의 양 및 음전하 캐리어들을 수용하는 것을 포함한다.
- <16> 상기 발광층의 상기 하나 혹은 모든 요소들이 상기 발광층에서 다소(예를들어 부분적으로 또는 전부) 상 분리되는 것이 바람직하다. 상기 발광층은 상기 요소들의 각 영역들을 적절히 포함하여, 상기 각 영역들은 상기 발광층을 통해 분산되는 것이 바람직하다. 이러한 영역들 각각은 실질적으로 상기 요소들의 단 하나만을 적절하게 포함하여, 상기 요소에 의해 제공되는 전자적 특성을 가지는 것이 바람직하다. 상기 요소들은 상기 발광층에 균일하거나 불균일하게 분포될 수 있다. 하나 이상의 요소들은 제 1 혹은 제 2전하 캐리어 주입층과의 상기 발광층의 인터페이스들 근처에서 집중될(concentrated) 수 있다. 농도(concentration)는 임의의 요소의 상기 인터페이스 근처에서 사실상 혼합물의 다른 요소들에 의해 희석되지 않는다. 그래서, 상기 요소는 상기 인터페이스에서 완전한 농도에 도달하거나 적절히 근접할 수 있다. 제 1전하 캐리어 주입층과의 인터페이스 근처는, 상기 발광층의 중앙 영역 및/또는 상기 제 2전하 캐리어 주입층과의 인터페이스 근처보다 상기 제 1요소의 농도가 큰 것이 바람직하다. 제 2전하 캐리어 주입층과의 인터페이스 근처는, 상기 발광층의 중앙 영역 및/또는 상기 제 1전하 캐리어 주입층과의 인터페이스 근처보다 상기 제 2요소의 농도가 큰 것이 바람직하다. 상기 발광층의 제 1요소 농도는 상기 제 1전하 캐리어 주입층 방향으로 증가할 수 있다. 상기 발광층의 제 2요소 농도는 상기 제 2전하 캐리어 주입층 방향으로 증가할 수 있다.
- <17> 위에 상기 발광층이 증착되는 층은 상기 농도들에 영향을 주도록 처리될 수 있다. 만일 상기 발광층이 상기 제 1주입층 상에 직접 또는 간접적으로 증착된다면, 상기 제 1 주입층은 자신에 인접한 상기 제 1요소의 농도를 더 크게 하기위해 처리될 수 있다. 만일 상기 발광층이 상기 제 2주입층 상에 직접 또는 간접적으로 증착된다면, 상기 제 2층은 그 근처의 상기 제 2요소 농도를 더 크게 하기위해 처리될 수 있다. 상기 처리는 예를들어 표면

변경(예를들어 옥시젠 플라즈마의 응용) 또는 다른 물질 층을 증착하는 것일 수 있는데, 상기 다른 물질은 예를 들자면 제 1요소가 제 2요소보다 더 큰 친화력을 가지는 물질 또는 제 2 요소가 제 1요소보다 더 큰 친화력을 가지는 물질이다. 상기 물질은 상기 제 1요소 또는 상기 제 2요소이거나 이들을 포함할 수 있다. 상기 표면 변경은 상기 발광층이 증착된 표면의 표면 자유 에너지에 적절하게 영향을 준다.

<18> 상기 발광층에서 두개 이상의 요소들은 단일 분자의 모이어티들(moieties) 또는 기능적 화학적 유닛들로서 제공된다. 상기 층의 임의의 추가의 요소들이 상기 단일 분자와 물리적으로 혼합되는 하나 이상의 추가의 분자들에 의해 제공될 수 있다. 대안적으로, 상기 발광층의 모든 요소들은 물리적으로 함께 혼합된 각각의 서로다른 분자들에 의해 제공될 수 있다. 단일 분자가 하나보다 많은 요소를 제공할 경우, 상기 요소들은 공중합체(예를들어 주 사슬(main chain), 측 사슬(side chain), 블록에서 또는 자유 형태)로서 결합될 수 있다. 하나 이상의 상기 요소들은 다른 하나 이상의 요소들의 중합체 사슬의 펜던트 그룹(pendant group)으로서 제공된다. 단일 분자가 하나보다 많은 요소를 제공할 경우, 상기 분자에 의해 제공되는 요소들은 바람직하게 제 3요소를 포함한다. 적절하게 제 3요소와 제 1 및 제 2요소들 중 적어도 하나는 공중합체로서 제공된다. 적절하게, 상기 제3요소는 상기 제 1 및 제 2 요소들 중 적어도 하나의 중합체 사슬의 펜던트 그룹으로서 제공된다. 상기 제1 및 제 2요소들 중 적어도 하나는 제3 요소의 중합체 사슬의 하나 이상의 펜던트 그룹으로서 제공된다.

<19> 상기 발광층은 제 1, 제 2 및 제 3 요소들을 함께 증착함으로써 형성되는 것이 바람직하다. 상기 발광층의 모든 요소들은 용해될 수 있는 것이 바람직하며, 무엇보다도 모든 요소들이 동일한 용매 혹은 동일한 용매 혼합물에 의해 용해될 수 있는 것이 바람직하다. 이는 상기 요소들이 상기 용매로부터 용이하게 공동 증착(codeposited) 되는 것을 허용한다. 상기 발광층은 각각 제 1, 제 2 및 제 3요소들을 포함하는 두개 이상의 하위층들을 포함할 수 있다.

<20> 하나 이상의 제 1, 제 2 및 제 3요소들은 다른 제 1, 제 2 및 제 3요소들과 타입 II 반도체 인터페이스를 형성하는 것이 바람직하다. 전하 분리를 유도하지 않는 타입 II 인터페이스들(이는 "발광 타입 II 인터페이스"로 설명될 수 있음)과 전하 분리를 유도하여 상기 또는 다른 메커니즘에 의해 발광을 소멸하는 경향이 있는 타입 II 인터페이스들("비-발광 타입 II 인터페이스") 사이에는 구별이 생길 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 타입 II 인터페이스들은 적당한 발광 타입이다. 발광 및 비-발광 인터페이스들은 적절한 인터페이스들(이중-층들(bi-layers) 또는 용매로부터 형성된 혼합물로서)을 형성함으로써 그리고 광학적 여기하에서 발광 특성의 측정에 의해 쉽게 구별될 수 있다. 절대 발광효율을 측정하는 방법은 상기 언급된 홀스(Halls) 등의 논문에서 인용된다.

<21> 본 출원인은 중성으로 여기된(excited) 전자 상태(여기자)로서 형성되는 경우 전자와 정공들 간의 결합 에너지의 역할을 고려함으로써 이러한 타입 II 인터페이스들의 행동을 판장하는 근본적인 원칙을 이해할 수 있으리라 여긴다. 이러한 "여기자 결합 에너지"는 부분적으로 전자와 정공들 간의 정전기적 인력에 기인하며, 이는 III-V 물질들과 같은 무기 반도체에서보다 분자 및 중합 반도체들-이는 제 1, 제 2 및 제 3요소들 중 하나 이상을 제공하는 것으로 본 발명의 실시예에서 바람직하게 사용된다-에서 훨씬 강력한 것으로 보인다. 상기 여기자 결합 에너지는 이질 접합의 동일한 면에서 전자 및 정공 모두를 유지할 수 있도록 기능한다. 따라서, 전하 분리를 달성하기 위하여, HOMO와 LUMO(적절한 것으로서) 레벨들 사이의 상기 이질 접합의 에너지 오프셋들(도 2에서 타입 II로 도시함)은 상기 여기자 결합 에너지보다 큰 것이 바람직 하다.

<22> 모든 제 1, 제 2 및 제 3 요소들이 다른 제 1, 제 2 및 제 3 요소들과 타입 II 반도체 인터페이스들을 형성하는 것이 가장 바람직하다. 제 1요소는 상기 제 2요소와 타입 II 반도체 인터페이스를 형성할 수 있다. 제 2요소는 상기 제 3요소와 타입 II 반도체 인터페이스를 형성할 수 있다. 제 1요소는 상기 제 3요소와 타입 II 반도체 인터페이스를 형성할 수 있다. 상기 설명한 바와 같이, 이러한 것들 중 어느 하나 혹은 모두는 적절한 "발광 타입 II 인터페이스들" 이다. 이러한 인터페이스의 전위 물리적 구조는 타입 II 인터페이스로, 여기서 전자/정공 쌍이 별개의 요소들로 분리되는 것보다, 여기자가 상기 요소들 중 하나(발광 요소인 것이 바람직 하지만 꼭 그럴 필요는 없음)를 형성하는 것이 훨씬 바람직하다. 이는 일반적으로 상기 디바이스의 요소들의 상기 HOMO 그리고/또는 상기 LUMO 레벨들 간에 비교적 작은 오프셋을 갖기 때문일 것이다. 많은 바람직한 실제 상황들에 있어서, 이는 일 요소의 HOMO 레벨과 더 낮은 HOMO 레벨을 갖는 다른 요소의 HOMO 레벨 사이의 에너지 갭이 상기 일 요소 상의 여기자 결합 에너지보다 작기 때문이다. 이러한 시스템에서 전자들은 상기 타 요소의 낮은 HOMO 레벨로, 정공들은 상기 일 요소의 높은 LUMO 레벨로 주입될 수 있다. 그러나, 전자 및 정공이 상기 일 요소에서 여기자를 형성하도록 결합하는 것이 매우 효율적이다. 그래서, 상기 디바이스로부터의 방출이 지속되는 동안, 상기 낮은 HOMO와 높은 LUMO 레벨들(이는 디바이스 전극들 물질의 더 큰 선택을 가능하게 하며)에서 효율적인 주입으로부터 이점을 얻을 수 있다. 발명자는 이러한 효과가 발광 디바이스 효율의 두드러진 증가를 유발한다는

것을 발견했다.

- <23> 발광층은 다른 물질들을 포함할 수 있고, 혹은 선택적으로 임의의 불순물들과 함께, 제 1, 제 2 및 제 3요소들로 구성될 수(혹은 반드시 구성되어야만 할 수)있다.
- <24> 제 3요소는 스펙트럼에서 가시광(예를들어 적색, 녹색, 혹은 청색) 그리고/또는 적외선 근처 그리고/또는 자외선 근처 영역에서 발광할 수 있는 물질인 것이 바람직하다. 상기 제 3요소의 광학적 간격은 1.8eV 이상인 것이 바람직하다. 디바이스가 사용중일 경우, 제 1 및 제 2요소들로부터의 방출은 없는(혹은 실질적으로 거의 없는) 것이 바람직하다. 상기 제 3요소는 상기 제 1 및 제 2요소들의 광학적 간격들보다 작은 적절한 광학적 간격을 가질 수 있다. 물질의 상기 "광학적 간격"은 상기 물질이 강한 광학적 흡수를 보일 때의 광자 에너지로써 측정되어질 수 있다. 상기 제 3요소는 고효율 발광 물질인 것이 바람직하다.
- <25> 일부 환경에서, 상기 제 1요소가 상기 제 2 및 제 3요소들의 LUMO 에너지 레벨들 사이에서 LUMO 에너지 레벨을 가지는 것이 바람직할 수 있고, 이는 상기 제 2 및 제 3요소들 간 음전하 캐리어들의 움직임을 적절하게 도와줄 수 있다. 적절하게, 상기 제 1요소는 상기 제 2 및 제 3요소들의 HOMO 에너지 레벨들 사이에서 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 이는 상기 제 2 그리고/또는 제 3요소들로의 양전하 캐리어들의 움직임을 적절하게 도와줄 수 있다. 상기 제 1요소는 제 1전하 주입층의 에너지 레벨보다 크거나 같은 HOMO 에너지 레벨을 적절히 가진다.
- <26> 제 1, 제 2 및 제 3요소들은 각각 유기 물질일 수 있고, 중합체인 것이 적당하며, 공액 혹은 부분적으로 공액인 중합체인것이 바람직하다. 적당한 물질들은 PPV, 폴리(2-메톡시(methoxy)-5(2'-에틸)헥시록시페닐렌-비닐렌(hexyloxyphenylene -vinylene))("MEH-PPV"), PPV-유도체(PPV-derivative)(예를들어 디-알콕시(di-alkoxy) 또는 디-알킬(di-alkyl) 유도체), 폴리플루오렌(polyfluorene) 그리고/또는 폴리플루오렌 세그먼트들을 통합하는 공-중합체(co-polymer), PPV들 그리고/또는 연관된 공-중합체들을 포함한다. 상기 제 1 및 제 2요소들(부가적으로 제 3요소)은 발광 물질일 수 있다. 상기 제 1요소는 제 1전하 캐리어 주입층으로부터 양전하 캐리어들을 받아들일 수 있는 적절한 공액 중합체이고, 주 사슬 내에 아민(amine) 그룹들을 포함하고 및/또는 아민 그룹들을 펜던트 그룹(pendant group)들을 포함할 수 있다. 대안적인 물질들은 유기 분자 발광 물질들을 포함하며, 예를 들면, Alq₃, 또는 종래 기술에 알려진 바와 같은 임의의 다른 작은 승화된(sublimed) 분자나 공액 중합체 전장 발광 물질이다. 상기 제 1요소는 폴리(2,7-(9,9-디-n-옥틸플루오렌(9-di-octylfluorene))-(1,4-페닐렌-((4-세부틸페닐(secbutylphenyl)아미노)-1,4-페닐렌))("TFB")일 수 있다. 제 2 요소는 폴리(2,7-(9,9-디-엔-옥틸플루오렌))-(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene))("F8")일 수 있다. 상기 제 3 요소는 폴리(2,7-(9,9-디-n-옥틸플루오렌))-(1,4-페닐렌-((4-메틸페닐(methylphenyl)아미노)-1,4-페닐렌-((4-메틸페닐)아미노)-1,4-페닐렌))("PFM"), 폴리(2,7-(9,9-디-n-옥틸플루오렌))-(1,4-페닐렌-((4-메톡시페닐(methoxyphenyl)아미노)-1,4-페닐렌-((4-메톡시페닐)아미노)-1,4-페닐렌))("PFMO") 또는 폴리(2,7-(9,9-디-n-옥틸플루오렌))-3,6-벤조티아디아졸(Benzothiadiazole)("F8BT")일 수 있다. (도 3 참조). 상기 제 3요소는 용해될 수 있는 PPV일 수 있다. 다른 물질들도 이용될 수 있다.
- <27> 상기 제 1전하 캐리어 주입층은 발광층과 애노드 전극층 사이, 혹은 애노드 전극층에 위치한 양전하 캐리어 전달층일 수 있다. 상기 제 2전하 캐리어 주입층은 발광층과 캐소드 전극층 사이, 혹은 캐소드 전극층에 위치한 음전하 캐리어 전달층일 수 있다. 어떠한 전극층 그리고/또는 전하 전달층은 상기 디바이스로부터의 적절한 발광 주파수에서 광 투과성인것이 적당하고, 투명한 것이 바람직하다.
- <28> 상기 애노드 전극층은 4.0eV 이상의 일함수를 가지는 것이 적당하다. 상기 캐소드 전극층은 3.5eV 미만의 일함수를 가지는 것이 적당하다.
- <29> 본 발명의 제 2측면에 따르면, 제공되는 전장 발광 디바이스는, 양전하 캐리어들을 주입하기위한 제 1전하 캐리어 주입층과, 음전하 캐리어들을 주입하기위한 제 2전하 캐리어 주입층과, 그리고 상기 전하 캐리어 주입층들 상에 위치하는 발광 층으로 이루어지며, 광 생성을 위해 상기 제 1전하 캐리어 주입층으로부터의 양전하 캐리어와 제 2발광 요소로부터의 음전하 캐리어를 받아들이고 결합시키기 위한 제 1유기 발광 요소와, 광 생성을 위해 상기 제 2전하 캐리어 주입층으로부터의 음전하 캐리어와 제 1발광 요소로부터의 양전하 캐리어를 받아들이고 결합시키기 위한 제 2유기 발광 요소와의 혼합으로 이루어지며, 상기 제 1, 제 2 요소들의 서로에 대해 타입 II 반도체 인터페이스를 형성한다.
- <30> 상기 타입 II 반도체 인터페이스는 발광 타입 II 인터페이스인 것이 바람직하다.
- <31> 발광 층의 상기 요소들이 상기 발광층에서 다소(예를들어 부분적으로 또는 전부)으로 상 분리 되는 것이 바람직하다. 상기 발광층은 상기 요소들의 각 영역들을 적절히 포함하여, 상기 영역들이 상기 발광층을 통해 분산되는

것이 바람직하다. 이러한 영역들 각각은 실질적으로 상기 요소들의 단 하나만을 적절하게 포함하며, 그 요소에 의해 제공되는 전자적 특성을 가지는 것이 바람직하다. 상기 요소들은 상기 발광층에 균일하거나 불균일하게 분포될 수 있다. 상기 요소들 중 하나는 제 1 혹은 제 2전하 캐리어 주입층과의 상기 발광층의 인터페이스들 중 한쪽 혹은 양쪽 모두의 근처에서 집중될 수 있다. 상기 요소는 제 1요소인 것이 바람직하다. 상기 요소의 농도는 상기 인터페이스들 중 한쪽 혹은 양쪽 모두의 근처에서 사실상 혼합물의 다른 요소들로 희석되지 않는다. 따라서, 상기 요소는 상기 인터페이스들 중 한쪽 혹은 양쪽 모두에서 완전한 농도에 도달하거나 적절히 근접할 수 있다.

- <32> 상기 발광층의 요소는 단일 분자의 모이어티들 또는 기능 화학적 유닛들로서, 혹은 물리적인 혼합 또는 다른 분자들로서 제공될 수 있다. 단일 분자가 하나 이상의 요소를 제공할 경우, 이러한 요소들은 공중합체(예를 들어 주 사슬, 측 사슬, 블록 또는 자유 형태)로써 결합될 수 있다. 상기 요소들 중 하나(제 1요소 또는 제 2요소 중 하나)는 다른 요소(제 2요소 또는 제 1요소 중 하나)의 중합체 사슬의 펜던트 그룹으로서 제공된다.
- <33> 상기 발광층의 모든 요소들은 용해될 수 있는 것이 바람직하며, 무엇보다도 모든 요소들이 동일한 용매 혹은 동일한 용매 혼합물(예를 들어)에 용해될 수 있는 것이 바람직하다. 이는 상기 요소들이 상기 용매로부터 용이하게 공동 증착 되는 것을 허용한다.
- <34> 상기 제 1요소는 상기 제 2요소보다 높은 HOMO 에너지 레벨을 가지는 것이 바람직하다. 상기 제 2요소는 제 3요소보다 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지는 것이 바람직하다.
- <35> 상기 발광층은 다른 물질들을 포함하거나, 혹은 제 1 및 제 2요소들과 다른 불순물들을 선택적으로 같이 구성될 수(혹은 반드시 구성되어야만 할 수)있다.
- <36> 상기 제 1과 제 2요소 중 하나 혹은 둘 모두는 스펙트럼에서 가시광(예를 들어 적색, 녹색, 혹은 청색) 그리고/또는 적외선 근처 그리고/또는 자외선 근처 영역에서 방출할 수 있는 물질인 것이 바람직하다. 상기 제 1과 제 2요소 중 하나 혹은 둘 모두의 광학적 간격은 1.8eV 이상인 것이 바람직하다.
- <37> 제 1 및 제 2요소들은 각각 유기 물질일 수 있고, 중합체인 것이 적당하며, 공액 혹은 부분적으로 공액인 중합체인 것이 바람직하다. 적당한 물질들은 PPV, 폴리(2-메톡시-5(2'-에틸)헥시록시페닐렌-비닐렌)("MEH-PPV"), PPV-파생물(예를 들어 디-알콕시 또는 디-알킬 파생물), 폴리플루오렌 그리고/또는 폴리플루오렌 세그먼트들과 관계하는 공-중합체, PPV들 그리고/또는 연관된 공-중합체들을 포함한다. 대안적인 물질들은 유기 분자 발광 물질들을 포함하며, 예를 들면, Alq₃, 또는 다른 어떠한 작은 승화된 분자나 당 업계에서 알려진 바와 같이 공액 중합체 전장 발광 물질이다. 제 2요소는 예를 들어 TFB일 수 있다. 상기 제 1요소는 제 1전하 캐리어 주입층으로부터 양전하 캐리어들을 받아들일 수 있는 적절한 공액 중합체이고, 주 사슬 내에 아민 그룹들을 포함하며 이는 펜던트 그룹일 수도 아닐 수도 있다. 다른 물질들도 이용될 수 있다.
- <38> 상기 제 1전하 캐리어 주입층은 발광층과 애노드 전극층 사이, 혹은 애노드 전극층에 위치한 양전하 캐리어 전달층일 수 있다. 상기 제 2전하 캐리어 주입층은 발광층과 캐소드 전극층 사이, 혹은 캐소드 전극층에 위치한 음전하 캐리어 전달층일 수 있다. 어떠한 전극층 그리고/또는 전하 전달층은 상기 디바이스로부터의 적절한 발광 주파수에서 광 투과성인 것이 적당하고, 투명한 것이 바람직하다.
- <39> 상기 애노드 전극층은 4.0eV 이상의 일함수를 가지는 것이 적당하다. 상기 캐소드 전극층은 3.0eV 미만의 일함수를 가지는 것이 적당하다.
- <40> 본 발명의 제 3측면에 따르면, 제공되는 전장 발광 디바이스는, 양전하 캐리어들을 주입하기 위한 제 1전하 캐리어 주입층과, 음전하 캐리어들을 주입하기 위한 제 2전하 캐리어 주입층과, 상기 전하 캐리어 주입층들 상에 위치하는 유기 발광층과, 그리고 상기 발광층과 전하 캐리어 주입층들 중 하나 사이에 위치하는 유기 전하 전달층으로 이루어지며, 여기서 상기 전달층과 상기 발광층 간에 형성된 이질 접합은 발광 타입 II 이질 접합이다.
- <41> 본 발명의 제 4측면에 따르면, 제공되는 전장 발광 디바이스를 형성하는 방법은, 제 1극성의 캐리어들을 주입하기 위한 제 1전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계와, 상기 제 1전하 캐리어 주입층 상부에 발광층을 증착하는 단계와, 상기 발광층은 상기 제 1전하 캐리어 주입층으로부터 제 1극성의 전하 캐리어를 받아들이기 위한 제 1요소와, 상기 제 2전하 캐리어 주입층으로부터 반대 극성의 전하 캐리어를 받아들이기 위한 제 2요소와, 그리고 제 3요소로써 상기 제 1 및 제 2요소들로부터의 전하 캐리어들 결합 결과인 광 생성을 위한 유기 발광 요소의 혼합으로 이루어지며, 상기 제 1, 제 2 및 제 3요소들 중 적어도 하나와 상기 제 1, 제 2 및 제 3요소들의 다른 하나 사이에 타입 II 반도체 인터페이스를 형성하고, 그리고 상기 반대 극성의 캐리어들을 주입하기 위한 제 2전

하 캐리어 주입층을 상기 발광층 상부에 증착하는 단계로 이루어진다.

<42> 본 발명의 제 5측면에 따르면, 제공되는 전장 발광 디바이스를 형성하는 방법은, 제 1극성의 캐리어들을 주입하기 위한 제 1전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계와, 광 생성을 위해 상기 제 1전하 캐리어 주입층으로부터 제 1극성의 전하 캐리어와 제 2발광 요소로부터 반대 극성의 전하 캐리어를 받아들이고 결합시키기 위한 제 1유기 발광 요소와, 광 생성을 위해 상기 제 2전하 캐리어 주입층으로부터 상기 반대 극성의 전하 캐리어와 제 1발광 요소로부터 제 1극성의 전하 캐리어를 받아들이고 결합시키기 위한 제 2유기 발광 요소와의 혼합으로 이루어진 발광층을 증착하는 단계와, 상기 제 1, 제 2 요소들의 서로에 대해 타입 II 반도체 인터페이스를 형성하며, 그리고 상기 반대 극성의 캐리어들을 주입하기 위한 제 2전하 캐리어 주입층을 증착하는 단계로 이루어진다.

<43> 본 발명의 상기 제 4 및 제 5측면들에서, 제1, 제2 및 제 3(이용된 경우에만) 요소들은 같이 증착되는 것이 바람직하다. 상기 제 1극성은 양극인 것이 바람직 하지만 음극일 수도 있다. 상기 반대 극성은 음극인 것이 바람직 하지만 양극일 수도 있다. 상기 방법들은 상기 발광층을 증착하기 전에 상기 발광층의 상 구조에 영향을 주기 위하여 상기 제 1전하 캐리어 주입층을 처리하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이는 상기 제 1요소를 상기 제 1전하 캐리어 주입층 근처에 더 많이 집중되도록 할 수 있다.

<44> 본 발명의 모든 측면에 있어서, 상기 디바이스가 최대 전력효율 또는 외부 효율을 가지는 공급 전압은 10V미만인 것이 바람직하며, 7V미만인 것이 더욱 바람직하고, 4V미만인 것이 가장 바람직하다. 본 발명의 양 측면에 있어서, 상기 디바이스가 가지는 최대 전력효율은 상기 디바이스 방출이 녹색광에서 1lm/W에 상당하는 것 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2lm/W 이상, 가장 바람직하게는 6lm/W 이상이다. 본 발명의 양 측면에 있어서, 상기 디바이스가 가지는 최대 외부 효율은 상기 디바이스 방출이 녹색광에서 2Cd/A에 상당하는 것 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5Cd/A 이상, 가장 바람직하게는 7Cd/A 이상이다.

<45> 본 발명의 모든 측면에 있어서, 상기 발광층의 두께는 400nm이하인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 40에서 160nm의 영역이다.

<46> 본 발명의 진가에 대한 중요한 측면은 다음에 설명되며, 이질 접합의 일반적인 설명은 여기서 설명되는 분자와 중합 반도체들에는 일반적으로 적용되지 않는다. 특정한 경우, 비록 타입 II 이질 접합들은 종종 전하 분리(발광 없이)에 효과적이지만, 이들이 효율적인 발광을 제공할 수 있기 위해서는 중요한 환경들이 있어야 한다는 것이 발견되었다. 다음에 예시하는 바와 같이, "타입 II" 이질 접합의 바람직한 특성들에 대한 가능성은 발명자가 아는 종래기술에서는 찾을 수 없었다. 더우기, 본 발명자에게 알려진 종래기술에서 타입 II 접합들을 가진 EL 다이오드의 실현(realisation)을 얻은 것과 존재하는 몇몇 반도체 요소들 존재의 효력에 의해 동작 전압이 낮아지는 것을 보지 못했다.

<47> 본 발명에 따르는 디바이스는 혼합되지 않은 형태에서 상기 발광층의 방출요소(예를 들어 제 3요소)에 대한 촉광효율보다 실질적으로 낮지 않은 촉광효율을 가질 수 있다. 상기 촉광효율은 30%이상인 것이 적당할 수 있다.

효 과

<48> 전장발광 디바이스의 효율을 개선하고, 전장 발광 디바이스의 형성을 단순화할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<49> 표 1은 몇몇 발광 물질들의 물질 특성들을 제공한다.

표 1

물질	%PL 효율 ¹	%PL 효율 ²	HOMO 레벨(eV)	LUMO 레벨(eV)	광학간격(eV)	발광 색상
F8	80	50	5.8	2.8	3.0	청색
TFB	40	15	5.3	2.3	3.0	청색
PFMO	40	13	5.0	2.0	3.0	청색
PFM	20	5	5.0	2.1	2.9	청색
5F8BT	95	80	5.9	3.5	2.4	녹색
Bis-DMOS PPV			5.7	3.5	2.2	녹색
PPVA ³			5.6	3.2	2.6	녹색

- <51> 표 1에서,
- <52> 1. 촉광(PL) 효율들은 홀스(Halls) 등의 기법(상기 참조)을 이용하여 측정되었다.
- <53> 2. 홀스 등의 기법에 기반한 개량된 기법으로 측정되었다.
- <54> 3. 다음의 도 25의 설명을 참조할것.
- <55> HOMO 위치들은 전자화학적 측정법을 통해 평가되었다. 상기 광학적 간격들은 UV/가시광 흡수 스펙트럼으로부터 결정되었다. 상기 LUMO 위치들은 상기 HOMO 위치와 상기 광학적 간격으로부터 평가되었다. 5F8BT는 5%의 F8BT와 95%의 F8 w/w의 혼합을 의미하는 약자이다.
- <56> 청색 방출제 중, F8이 최대 PL 효율을 갖는다. 그러므로, 이들 물질들 중에서, 일반적으로 청색 발광층을 위한 물질로서 F8이 선택된다. 도 4는 발광층이 F8인 디바이스의 밴드 다이어그램이다. 폴리(2,7-(9,9-디-엔-옥틸플루오렌)-(1,4-페닐렌-(4-이미노(imino)(벤조익(benzoic 산(acid))-1,4-페닐렌-(4-이미노(벤조익 산))-1,4-페닐렌))("BFA")의 층이 중간 정공 전달층으로써 포함된다. BFA에 대한 대체물로는 PEDOT-PSS(도전성을 수정하기 위해서 폴리스텔렌설포네이트(polystyrenesulphonate)로 도핑된 폴리에틸렌(polyethylene) 디옥시티오펜(dioxythiophene)-바예 아게(Bayer AG)로부터 이용가능하며 영국 특허 출원 번호 9703172.8호에서 설명됨), 폴리아닐린(polyaniline), PVK 등이 있다. 상기 정공 전달층은 또한 애노드로의 전자들의 통행을 차단하는 기능을 수행한다. 상기 BFA와 상기 F8 사이에 타입 II 반도체 인터페이스가 존재한다. 도 5는 구동전압에 대한 디바이스의 전력효율 및 외부효율을 도시한다. ITO의 HOMO 레벨(4.8eV)에 비해 F8의 깊은 HOMO 레벨(5.8eV) 때문에, 상기 디바이스는 비록 BFA 중간층을 가지더라도 높은 구동 전압을 필요로 하고 낮은 전력 효율을 갖는다. 전력효율은 약 0.03lm/W에서 최대되며, 이는 실제 디바이스에서 수용가능한 전력 효율보다 상당히 낮은 것이다. 그리고, 전력 효율이 낮기 때문에, 상기 디바이스에서는 심한 가열이 발생하고 그 수명이 짧다(대략 수분(minutes)). 도 5에 대한 데이터를 위한 측정 기간동안에도, 상기 디바이스는 급격한 감소를 겪는 것이 발견되며, 이는 가열로 인한 재결정 때문인 것으로 여겨진다. 이는 상기 디바이스의 방출 스펙트럼의 변동을 야기하며, 이는 낮은 에너지 방출들이 높은 에너지 방출들에 비해 증가하게 되는 것이다.
- <57> 도 6은 제 2디바이스에 대한 밴드 다이어그램으로, 여기서 발광층은 84% F8과 16% PFM의 혼합물이다. BFA 층은 중간 정공 전달층으로서 다시 포함된다. 상기 BFA와 상기 F8, 상기 BFA와 상기 PFM, 그리고 상기 PFM과 상기 F8 사이에 타입 II 반도체 인터페이스들이 존재한다. 도 7은 구동전압에 대한 디바이스의 전력효율 및 외부효율을 도시한다. 도 4 및 도 5의 디바이스에 비해, 이 디바이스의 최대 전력효율은 증가(0.03lm/W에서 0.33lm/W)되지만, 상기 최대 전력효율에서의 전압은 줄어들지 않는다. 이는 이 디바이스에서 정공들이 F8 호스트 중합체로 주입(도 4와 도 5의 디바이스와 같이)된 후 PFM 세그먼트들 상에 집중됨을 제시한다. 도 8은 F8의 스펙트럼(11)에 대한 상기 디바이스로부터의 방출 스펙트럼(10)을 보인 것이다. 도 8은 F8에서 충분한 재결합이 일어나 BFA 정공 전달층으로부터 정공들이 상기 F8로 주입된다는 것을 제시하지만, 정공들 및 전자들 재결합의 대부분은 상기 F8에서보다는 상기 PFM에서 발생한다는 것을 보여준다. 상기 전자가 PFM 영역으로 여기될 수 있는 적절한 가능성을 가지고 국부적으로 집중된 정공들이 전자-정공 쌍들을 형성한다. 상기 디바이스의 최대 외부 효율(도 7참조)은 약 1Cd/A이고, 이는 도 4 및 도 5의 디바이스에 대해 대략 10배에 달하는 것이다.
- <58> 도 9는 제 3디바이스에 대한 밴드 다이어그램으로, 상기 발광층은 84% F8과 16% TFB의 혼합이다. BFA층은 중간 정공 전달층으로서 다시 포함된다. 적어도 상기 BFA와 상기 F8, 그리고 상기 TFB와 상기 F8 사이에 타입 II 반도체 인터페이스들이 있다. 도 10은 구동전압에 대한 디바이스의 전력효율 및 외부효율을 도시한다. 도 4 및 도 5의 디바이스와 비교하면 최대 외부효율에서 약간의 증가 있었고(0.38Cd/A로), 그래서 최대 전력 효율은 낮아진다(약 0.15lm/W). 구동 전압의 감소는 상기 정공 전달 물질(BFA)의 에너지 레벨에 대충 일치하는 상기 TFB의 HOMO 레벨 때문이고, 이는 상기 발광층의 격자구조로의 정공 주입을 용이하게 한다. 도 11은 상기 디바이스로부터의 방출 스펙트럼을 보이고, 이는 상기 디바이스로부터의 방출을 가리키므로 상기 디바이스에서의 발광하는 재결합은 상기 TFB와 상기 F8 중합체들 사이에서 대충 비슷하게 나누어진다.
- <59> 도 12는 제 4디바이스에 대한 밴드 다이어그램으로, 상기 발광층은 78% F8, 15% TFB 그리고 7% PFM의 혼합이다. BFA층은 중간 정공 전달층으로서 다시 포함된다. 적어도 상기 BFA와 상기 F8, 상기 BFA와 상기 PFM, 상기 TFB와 상기 PFM, 상기 TFB와 상기 F8, 그리고 상기 PFM과 상기 F8 사이에 타입 II 반도체 인터페이스들이 있다. 도 13은 구동전압에 대한 디바이스의 전력효율 및 외부효율을 도시한다. 상기 디바이스는 성능에 있어서 괄목할만한 개선을 보인다. 최대 외부효율은 약 2.4Cd/A이고 최대 전력 효율은 약 1.05lm/W이다. 최대 전력효율은 단지 약 6.5V에서 발생한다. 도 14는 상기 디바이스로부터의 방출 스펙트럼을 보이며, 이는 상기 방출 모두가 PFM으로부

터임을 나타낸다. 다음의 표는 도 4에서 11의 다바이스에 대한 결과치들을 비교한 것이다.

표 2

<60>

발광층의 구성	최대 전력효율 (lm/W)	최대 전력효율에서의 전압(V)	최대 외부효율 (Cd/A)	방출 물질
F8	0.03	8.7	0.074	F8
PFM:F8	0.33	9.0	1	PFM+F8
TFB:F8	0.15	7.0	0.37	TFB+F8
TFB:PFM:F8	1.05	6.5	2.4	PFM

<61>

도 12에서 14의 다바이스의 높은 효율은 표 1에서 도시한 바와 같이 사용되는 다른 어떠한 물질들의 PL효율보다 아주 낮은 PFM으로부터의 방출이므로 특히 놀라운것이다.

<62>

도 12에서 14의 상기 다바이스에서, 상기 TFB는 상기 정공 전달층에서 상기 발광층의 중합체 격자구조로 정공들을 받아들이도록 행동한 후, 상기 정공들은 PFM 세그먼트들 상에 위치된다고 여겨진다. 그래서, 상기 TFB는 정공들에 대한 상기 발광층으로의 주입을 향상시키도록 행동한다. 상기 TFB의 LUMO 레벨은 상기 F8과 상기 PFM 간에서 대충 절반 정도이고, 그래서 상기 TFB LUMO 레벨 또한 상기 다바이스가 바이어스 상태일때 PFM으로의 전자 전달률을 개선하는 중간 에너지 단계를 제공한다고 여겨진다. 또한, PFM은 상기 PFM 영역들 상에 형성되기위한 여기자들에 대해 에너지적으로 바람직하도록 만들면서 F8이나 TFB보다 약간 낮은 광학적 간격을 가진다.

<63>

도 12에서 14의 다바이스는 PFM에 대해 PFMO를 대치하는 것으로도 적용될 수 있다. PFMO는 40%의 PL 효율을 가지며(표 1참조) 다바이스의 전력 효율이 최대 1.5lm/W에 이르고, 방출은 상기 PFMO에서 이루어진다. PFMO가 F8 및 TFB(표 1참조)와 같은 광학적 간격을 가지므로 이러한 결과는 비록 이것이 효율을 개선할 수 있음이 관찰되더라도 여기자가 상기 PFMO 중합체에 갇히게 됨으로 인한 웨르스터 전달이 주된 매커니즘이 되지 않도록 한다. 그 대신, 바이어스 하에서, 상기 에너지는 상기 정공 전달층 사이에 위치하고 TFB는 상기 발광층의 혼합으로의 정공 주입을 향상시킨다. 이는 상기 PFMO의 낮은 에너지 HOMO 레벨로의 전달 후에 일어난다. 한편, TFB가 존재하면, 상기 PFMO 및 상기 F8의 LUMO 레벨들 사이의 대략적으로 중간 정도의 LUMO 레벨들에서 에너지 단계또한 존재한다. 그래서, 상기 다바이스가 바이어스되면, 상기 TFB는 PFMO 중합체 세그먼트들로의 정공 전달을 향상시킨다. 실질적으로, 도 12의 간단한 묘사와는 다르게 상기 중합체 인터페이스들 근처 에너지 레벨들의 왜곡이 있을 수 있다.

<64>

본 설명은 캐소드를 LiAl에서 CaAl로 바꾼 결과에 의해 지지된다. CaAl은 LiAl보다 더 높은 일함수를 가진다. 만일 정공 전달이 상기 발광층의 격자를 통해 F8을 지났다면, 후속되는 PFM 또는 PFMO는 여기(excitation)되고, 그 다음, 상기 일함수가 도 8의 LUMO 레벨에 근접하기 때문에 더 높은 일함수 물질을 사용하는 것은 효율에 영향을 미쳐서는 안된다. 그러나, 만일 전자들이 상기 LiAl 캐소드로부터 주입되고 상기 TFB를 지나 PFM에 주로 전달되면, CaAl과 TFB 사이의 전자 주입을 위한 장벽을 극복하기위해 요구되는 더 높은 구동 전압때문에 전력효율은 낮아질 것이다. 발명자는 LiAl 또는 CaAl 캐소드들을 가진 다바이스 간에 특별한 성능의 차이를 관찰하지 못했다.

<65>

도 15는 또다른 두개의 중합체 요소들의 혼합으로 된 발광층을 가지는 녹색발광 밴드 다이어그램이다. 상기 다바이스에서, 발광층은 95% F8과 5% F8BT의 혼합이다. 상기 F8BT 도펀트는 상기 주 F8과 타입 I 반도체 인터페이스를 형성하지만, BFA와는 타입 II 반도체 인터페이스들을 형성한다. 도 16은 구동 전압에 대한 상기 다바이스의 전력효율 및 외부효율을 보인다. 상기 전력 효율은 약 2.0에서 2.5lm/W이다. 도 17은 도 15 및 16의 것과 유사한 구동 전압에 대한 상기 다바이스의 전력효율 및 외부효율을 보이지만, 상기 발광층은 세개 요소들의 혼합으로, 먼저 F8과 F8BT를 19:1의 비율로 혼합하고, 상기 혼합물을 TFB와 4:1로 혼합한다(즉, (F8:F8BT[0.95:0.05]):TFB[0.75:0.25]). 도 18은 이러한 다바이스에 대한 밴드 다이어그램이다. 도 19는 도 15 및 16의 것과 유사한 구동 전압에 대한 상기 다바이스의 전력효율 및 외부효율을 보이지만, 상기 발광층은 세개 요소들을 (F8:F8BT[0.95:0.05]):TFB[0.5:0.5])로 혼합한다. 이러한 세가지 다바이스들의 결과들은 다음의 표와 같다.

표 3

<66>

발광층의 TFB 양 (%)	최대 전력효율 (lm/W)	최대 전력효율에서의 전압(V)	최대 외부효율 (Cd/A)	최대 외부효율에서의 전압(V)
0	2.4	6.8	5.2	약 8.5
25	6	3.8	8	4.5
50	6.7	3.5	7.8	3.8

<67>

TFB의 양은 50에서 60% 사이에 달하므로, 최대 효율은 줄어든다. TFB가 주로 0에서 20% TFB 범위 이상으로 첨가되면 외부효율 또한 증가된다. 이는 실질적인 응용에 있어서 가치가 있다.

<68>

20lm/W 이상의 효율은 이러한 5F8BT:TFB 80:20 구조들은 정공-전달층으로서 PEDOT:PSS를 함께 이용함으로써 달성될 수 있다.(도 22 참조)

<69>

상기 설명한 바와 같은 세 요소 청색-방출 혼합물로서, 상기 TFB는 형성을위한 엑사이플렉스들(exciplexes)을 허용하면서 상기 발광층의 중합체 혼합물로의 정공주입을 향상시킨다. 녹색-방출 디바이스에서, 상기 엑사이플렉스들은 상기 F8BT 중합체 상에 여기자들을 형성하는 비교적 높은 가능성을 가지는데, 높은 내부 전계와 그로 인해 웨르스터 전달에 의한 에너지를 줄일 수 있기 때문이다(F8BT는 격자구조에 가장 좁은 광학적 간격을 가진다). 이는 상기 외부효율과 전력효율에서의 개선을 유도한다.

<70>

상기 디바이스의 효율은 상기 TFB와 상기 F8의 HOMO 레벨들 간에 위치한 HOMO 레벨들(예를들어 약 5.5eV)을 가진 하나이상의 다른 중합체들로 된 발광층을 포함하는 것으로 더욱 개선될 수 있다. 이는 상기 TFB로부터 상기 방출 물질로의 정공들 여기와, 높은 바이어스 전계에서 상기 발광층 자신의 격자구조로의 정공주입을 촉진한다.

<71>

상기 녹색발광 혼합에서 PFM을 포함하는 것은 실질적으로 디바이스 효율을 감소 시킨다. 이는 그의 비교적 얇은 HOMO 레벨 때문에, 매개물로서 보다는 깊은 정공 트랩으로서 동작하며, 그로인해 상기 F8BT 중합체 상에 여기자들의 형성을 방지한다고 여겨진다.

<72>

도 20에서 27은 상기 논의된 원리들의 다른 실시예들을 예시한 것이다.

<73>

도 20에서, 발광층은 F8BT, F8 그리고 PPV의 혼합이다. F8BT:F8 혼합은 상기 PPV 상에 코팅되고, 전자를 캐소드 및 상기 PPV의 유도 밴드(conduction band) 간에 전달하는 전자 전달층으로서 동작한다. 상기 F8BT와 F8의 부가는 비록 더 높은 일함수를 가지지만 일반적인 AILi 캐소드보다 안정적인 캐소드의 사용을 허용한다. 도 18에서, 상기 캐소드는 Mg이며, 그 일함수는 3.5eV이다. 대안물은 Al이며, 그 일함수는 4.2eV이다. 상기 혼합에 그 LUMO 레벨이 F8BT(3.4eV)와 F8(2.8eV)의 사이에 있는 세번째 중합체를 포함하는 것으로 더욱 개선될 수 있다. 도 21에서, 발광층은 폴리(파라페닐렌(paraphenylene))("PPP"), TFB와 F8의 혼합이며 CaAl 캐소드와 함께 이루어진다. 정공 주입 개선과 관련된 상기 설명한 원리들은 전자 주입을 개선하기위해 상기 디바이스에 적용된다.

<74>

도 22는 플루오렌-기반 방출 시스템에 대한 TFB의 부가 효과를 예시한 것이다. 도 22의 상부 패널은 발광층이 5F8BT인 디바이스에 대한 전압범위에서 휘도(luminance)와 광도(luminous intensity)를 도시한 것이다. 도 22의 하부 패널은 발광층이 5F8BT와 20% TFB인 디바이스에 상응하는 데이터를 보인다. 양 디바이스는 PEDOT:PSS 정공 전달층을 가진다. 상기 결과들은 상기 발광층에 대한 TFB의 첨가가 최대 효율을 약 3.5lm/W에서 약 20lm/W로 향상시키는 것을 보인다. 상기 디바이스에서, 특히 "전자 그레이드(grade)" PEDOT:PSS 가 이용된 경우 PEDOT:PSS는 정공 전달층으로서 BFA보다 우수하다.

<75>

도 23에서 25는 플루오렌-기반이 아닌 방출 요소를 가진 디바이스들에 대한 데이터를 보인다. 도 23은 용해될 수 있는 PPV 방출기 Bis-DMOS PPV(페닐 링 상의 SiMe₂C₈H₁₇을 이루는 화학식의 양 측면 유닛들과 함께, 비스(bis) 디메틸(dimethyl) 옥틸(octyl) 시릴(silyl) 폴리 페닐렌 비닐린, 도 27참조)가 발광층인 8픽셀 디바이스에 대한 전압 범위에서 휘도(Cd/m²), 전류 밀도(mA/cm²), 발광효율(lm/W) 그리고 외부효율(Ca/A)의 그래프 셋을 도시한다. 발광층은 PEDOT:PSS 정공 전달층들에 대해 꼬여있다. 도 24는 발광층이 Bis-DMOS PPV와 25% TFB인 디바이스에 상응하는 데이터를 보인다. 부가되는 TFB는 턴-온 전압을 약 3.5에서 약 2.5V로 개선하며, 효율을 약 2.0lm/W 증가시킨다. 도 25는 다른 용해될 수 있는 PPV(표 1의 PPV A)를 각각 0%, 2%, 10% 또는 20% TFB와 함께 형성한 발광층을 가진 디바이스의 직렬들에 대한 특성들의 그래프를 보인다. 도 25의 상부 패널은 전압에 대한 상기 디바이스들의 전류 밀도를 도시한다. 도 25의 중간 패널은 전압에 대한 상기 디바이스들의 휘도를 도시

한다. 도 25의 하부 패널은 고정전압 5.6V에서 상기 디바이스들의 휘도를 보인다. 상기 휘도와 전류 밀도는 TFB 내용물이 증가함에 따라 증가한다.

<76> 5.6V에서, 부가적인 20% TFB는 0% TFB를 가진 디바이스에 비해 약 400%의 휘도 증가를 볼 수 있다.

<77> 도 26은 TPD-기반 측 사슬들과 함께 70% 5F8BT와 30% 폴리에틸렌-기반 중합체의 혼합으로부터 형성되는 발광층을 가진 4픽셀 디바이스에 대한 전압 범위에서 휘도(Cd/m^2), 전류 밀도(mA/cm^2), 발광효율(lm/W) 그리고 외부효율(Ca/A)의 그래프 셋을 도시한다. 단일 5F8BT의 발광층을 가진 유사 디바이스들이 $21\text{lm}/\text{W}$ 의 최대 효율들을 가지는데 반해 상기의 최대 효율은 $81\text{lm}/\text{W}$ 인 것을 알 수 있다. 도 29는 TPD-기반 측 사슬들로서 폴리에틸렌-기반 중합체의 주기적 전압전류 산화 곡선을 도시하며, 그 HOMO 레벨이 5.25eV의 영역, 즉 방출 요소의 HOMO 레벨과 정공-주입층의 HOMO 레벨에 있다는 것을 보인다.

<78> 몇몇 경우에 있어서, 표면 상 분리의 정도는 상기 인접 표면과 상기 발광층 물질(들)의 상호작용때문에 상기 발광층 표면에 인접한 농도를 증가시키면서 발광층의 하나이상의 요소들을 통해 발생한다. 이러한 분리를 검출하는데 사용되는 방법들은 테핑모드에서 원자력(atomic force) 현미경과 다른 유사한 기법들을 포함한다.

<79> 도 28은 PEDOT:PSS 정공 전달층 상에 증착된 5F8BT:TFB의 혼합으로부터 형성되는 발광층을 가지는 디바이스쌍에 대한 전압 범위들에서 휘도 그래프를 도시한다. 한 디바이스(A)에서, 상기 방출 혼합물은 상기 PEDOT:PSS 상에 직접 증착된다. 다른 디바이스(B)에서, TFB의 얇은 중간층은 상기 PEDOT:PSS 상에 직접 증착되고 상기 방출 혼합물은 그 층 상에 증착된다. 도 28은 TFB의 중간층을 가지는 디바이스가 고정 전압에서 특히할만큼 증가된 휘도를 보이는 것을 알 수 있다. 상기 혼합물에서 TFB 요소의 농도가 기울기를 형성하기 때문에 상기 중간 TFB층에 대한 요소의 친화력이 5F8BT보다 크다고 여겨진다. 상기 TFB가 상기 혼합물에서 정공 전달/포획 요소로서 행동할 수 있기 때문에 상기 발광층의 정공-주입 면으로, 즉 상기 PEDOT:PSS와의 인터페이스에 더욱 근접한 곳으로 더욱 집중되기위한 요소로서 이점을 가진다고 여겨질 수 있다. 상기 농도의 기울기를 활성화 하는 다른 방법과 상기 발광층의 정공-주입 면을 향한 임의의 전자 전달/포획 요소의 유사한 농도 기울기를 생성하는 것으로 유사한 결과들을 얻어낼 수 있다.

<80> 상기 TFB 중간층의 효율성에 대한 표시로서, 표 4는 시험중인 4가지 디바이스 타입에 대해 얻은 최대 휘도 효율들을 보인다.

표 4

발광층의 구성	TFB 중간층이 있는가?	최대 발광효율(lm/W)
5F8BT	아니요	6
5F8BT	네	8
5F8BT:TFB(4:1)	아니요	9
5F8BT:TFB(4:1)	네	12

<82> 상기 설명된 타입들의 다중-요소 층은 단일층으로서 증착되는 것이 바람직하다. 이를 달성하기위하여, 상기 층을 형성하기위한 요소들은 증착 전 또는 증착 동안 함께 결합되는 것이 바람직하다. 이러한 결합은 요소들을 포함하는 물질의 형성을 포함하는 것이 적당하며, 예를들어 물리적으로 요소들을 함께 혼합하거나 상기 하나 이상의 요소들과 관계하는 분자들을 형성(예를 들어서)하는 것으로 인한 화학적 혼합을 형성할 수 있다.

<83> 화학적으로 결합된 요소들을 가지는 물질들의 한 예는 F8, F8BT 그리고 TFB의 3량체이며, 예를들어 (5F8BT):TFB [80:20]이다. 이러한 물질은 다음 방법에 의해 형성될 수 있다. 500ml r.b. 플라스크는 역류 응축기(reflux condenser)에 맞추어지고(니트로젠 관과 연결되고), 기계적 교반기(stirrer)는 9-9-디옥틸플루오렌(dioctylfluorene)-2,7-디보로닉(diboronic) 산 1,2 에틸렌글리콜(ethyleneglycol) 디에스터(diester)(4.773g, 9.0몰), 2,7-디브로모벤조티아디아졸(dibromobenzothiadiazole)(0.1504g, 0.51몰), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸플루오렌 (3.574g, 6.54몰), N,N'-디-(4-브로모)페닐-4-(세부틸(secbutyl))아닐린(0.8923g, 1.945몰), 90ml 톨루엔, 테트라키스(tetrakis)(트리페닐포스핀 (triphenylphosphine)) 팔라듐(palladium)(31.2mg) 그리고 20ml 2몰의 소듐 카보네이트 용액으로 채워진다. 상기 혼합물은 빠르게 섞여지고 115°C (기름 탕(oil bath) 온도)에서 18시간에 이르도록 가열된다. 추가적인 100ml 톨루엔이 브로모벤젠(1ml)와 함께 첨가되고, 상기 혼합물은 다시 3시간 동안 상기 온도(115°C 기름 탕 온도)에서 섞인다. 그 다음, 페닐 브로닉(bronic) 산(1.5g)이 첨가되고 그 혼합물을 같은 온도에서 다시 1시간동안 섞은 다음 상온으로 식한다. 그 다음 상기 반응 혼합물을 41의 메탄올에 천천히 부어 중합체로 응결시킨다. 그 다음 상기 중합체는 발광 디바이스의 발광층을 형성하기위하여 (예

를들어 용액으로부터)증착된다. 일반적으로, 적절한 3량체들의 형성을 위한 한가지 방법은 상기 요소들 중 두개를 제공하면서 단량체들을 부분적으로 반응시키는 것 일 수 있으며, 그런 연후에 단량체를 첨가하기위해서 세번째 요소를 제공하고 계속되는 중합 반응을 허용한다. 상기 공중합체들은 어떠한 적절한 형태일 수 있고, 예를들면 자유, 블록 또는 분기된 공중합체들이 있다.

<84> 전하 전달 요소들 중 하나에 발광 요소를 더하거나 혹은 두개의 전하 전달 요소들 모두에 상기 발광 요소를 더한 것은 단일 분자로 결합된다. 여기서 두개의 요소들은 결합되고, 공중합체가 형성되지만, 상기 모든 세 요소들의 결합은 3량체가 될 수 있다. 요소들의 물리적 혼합에서, 상 분리에 의해 상기 요소들은 깊은 혼합이 될 수 없을 수 있고, 이는 상기 전하 전달 요소들 중 하나 혹은 모두에서 발광 요소로의 전하 전달이 비효율적일 수 있다. 상기 전하 전달과 발광 요소들이 결합된 분자에 있어서, 이러한 유닛들은 화학적으로 연결되고, 그래서 전하 전달은 물리적으로 혼합된 경우보다 용이하다고 생각될 수 있다. 정공 전달 및 발광 요소들 모두를 포함하는 분자들은 효율적인 발광층을 생성하기 위하여 전하 전달 물질들(species)과 결합될 수 있다. 대안적으로, 전자 전달 및 발광 요소들 모두를 가지는 분자들은 정공 전달 물질들과 물리적으로 결합될 수 있다. 만일 전극들 중 하나가 특히 효율적이라면, 효율적 LED 구조는 상기 전극에 해당하는 전하 전달 요소를 생략하고 적절한 반대 전하 전달 요소와 발광 요소를 포함하는 두개의 요소 분자 발광층을 이용함으로써 형성될 수 있다.

<85> 발광층의 두 요소들은 화학적으로 혼합되어 단일 분자가 될 수 있고, 상기 물질들은 제 2분자에 의해 제공되는 제 3요소와 물리적으로 혼합된다.

<86> 상기 설명된 디바이스들은 상업적으로 구할 수있는 유리/ITO 기판상에 용액으로부터 상기 중합체 층을 증착하는 일반적인 방법으로 형성될 수 있고, 캐소드의 증기 증착이 후속된다. 예를 들어서, 도 4 및 도 5의 디바이스 형성이 구체적으로 설명될 것이다. 먼저, 상업적으로-구입할 수 있는 유리/ITO 기판상으로, 상기 BFA가 N,N-디메틸포름아미드(Dimethylformamide)("DMF")를 용제로 하는 0.8% 농도 용액으로부터 회전-코팅에 의해 증착된다. 상기 중합체 층은 상기 샘플을 80℃ 니트로겐 가스 하에서 30분간 가열함으로써 건조된다. 그 다음 상기 발광층은 엑실렌(xylene)을 용제로하는 1.6% 농도 용액으로부터 회전-코팅된다. 상기 BFA층과 발광층의 목표 두께는 각각 10에서 80nm와 60에서 200nm 이며, 전형적인 두께는 각각 65nm와 95nm이다. 마지막으로 캐소드가 20nm 두께를 가진 Li층을 형성하기위해 증기를 이용하여 증착되고, 200nm의 Al층이 후속된다. 니트로겐과 같은 불활성 대기에서, 상기 디바이스는 유리/에폭시 캡슐화물질(encapsulant) 내에 봉인되는 것으로 캡슐화된다.

<87> 대안적인 물질들이 상기 설명된 원리를 구체화 하는 디바이스들에 사용될 수 있다. 예를들자면, 애노드에 대한 대체 물질들은 Tin 옥사이드("TO")와 플루오르화된 TO를 포함하고, 정공 전달층에 대한 대체 물질들은 PEDOT:PSS와 폴리-아닐린을 포함하고, 발광층에 대한 대체 물질들은 PPV와 MEH-PPV를 포함하고, 그리고 캐소드에 대한 대체 물질들은 Li, Ba, Mg, Ca, Ce, Cs, Eu, Rb, K, Sm, Na, Sm, Sr, Tb 그리고 Yb를 포함하며, 이러한 금속들 중 두개 이상의 합금으로, 이러한 금속들 중 하나 이상의 플루오라이드(fluoride), 카바이드(carbide), 옥사이드 또는 니트라이드(예를들어 CsF, LiF), 그리고 이러한 금속들 중 하나 이상과 Al, Zr, Si, Sb, Sn, Zn, Mn, Ti, Cu, Co, W, Pb, In 또는 Ag와 같은 금속들 중 하나 이상과의 합금(예를들어 LiAl)을 포함한다. 상기 캐소드는 투명할 수 있다. 상기 정공 전달층은 제거될 수 있고, 혹은 하나 이상의 정공 전달층이 있을 수 있다. 상기 캐소드와 상기 발광층 사이에 하나 이상의 전자 전달층이 있을 수 있고, 이는 상기 캐소드에서 방기 발광층으로의 전자 전달을 용이하게 할 수 있으며, 그리고/또는 상기 캐소드로의 정공 이동을 방지할 수 있다.

<88> 상기 정공 전달층은 물질들의 혼합일 수 있다. 예를들어, BFA는 PFM-유사 중합체와 섞일 수 있지만 용액의 용해력에 따라서 BFA는 카복시릭(carboxylic) 산 그룹들의 함유물에 의해 조절된다. 임의의 전자 전달층은 또한 F8 및 F8BT와 같은 물질들의 혼합물로 이루어질 수 있다.

<89> 부가적으로 고효율의 청색 및 녹색 방출 디바이스들을 제공하기 위해서, 상기 설명된 원리들은 더 긴 파장(예를들어 적색) 방출 디바이스들을 위해 사용될 수 있다. 깊은 LUMO 레벨들을 가지고 있기 때문에 이러한 디바이스들에 대해 아주 바람직한 중합체들은 높은 일함수를 허용하며, 더 안정된 금속이 캐소드로 사용되고, 높은 PL 효율을 가진다. 그러나, 이러한 중합체들은 해당하는 깊은 HOMO 레벨들을 가진다. 상기 설명된 원리들은 그들의 깊은 HOMO 레벨들에도 불구하고 이용될 수 있는 중합체들을 허용한다.

<90> 다중-요소 발광층들을 가진 디바이스를 형성할 경우, 상기 요소들은 증착 전에 함께 섞이는 것이 적절하다. 그러나, 전자 효과들을 최적화 하기 위해서 상기 설명된 원리들을 이용할 수 있도록, 상기 발광층의 요소들은 부분적으로 혹은 전부 상-분리되고, 그래서 상기 발광층 내에서 각 요소들의 영역들은 분산된다(여기서 참조로서 관계하는 미국 5,760,791 참조). 한 요소에서 다른 요소로의 전하 캐리어들의 이동이 바람직한 부분으로서 상기

혼합층의 구조(특히 이러한 요소들의 비율과 각 영역의 크기들)는 그러한 요소들 간의 적절한 인터페이스를 제공하는 것이 바람직하다. 각 요소의 영역들은 상기 층을 통해서 고르게 분포될 수 있거나 이는 하나 이상의 요소들이 한 또는 다른 발광층과 전하 캐리어 주입층과의 인터페이스 근처에 집중될 수 있도록 하는데 이점이 될 수 있다. 애노드에 더 근접한 발광층의 측면에서 정공 주입 물질이 더 큰 농도(그리고 캐소드에 근접한 측면에서는 더 적은 농도)를 가지는 것이 바람직하다는 것이 발견되었다. 캐소드에 더 근접한 발광층의 측면에서 전자 주입 물질이 더 큰 농도(그리고 애노드에 근접한 측면에서는 더 적은 농도)를 가지는 것이 바람직하다는 것이 발견되었다.

<91> 상기 혼합층(상기 층을 통해 다양한 요소들의 단면을 가지는)의 분포 특성들에 영향을 미치기 위해서 많은 기법들이 이용될 수 있다. 하나 이상의 요소들과 상기 디바이스의 다른 층들(특히 상기 발광층이 증착된 층) 간에서 상호 작용하는 표면은 상기 발광층에서 상 분리의 정도를 촉진하기 위해서 적용될 수 있다. 상기 증착 조건은 정공-또는 전자-전달 물질들 중 적당한 하나가 우선적으로 상기 발광층이 그 상부에 증착된 층으로 끌어 당겨지거나 그로부터 반발되도록 하기 위해서 정해지는 것이 바람직하다. 그래서, 만일 상기 발광층이 정공-주입 애노드 층 상에 증착되면, 상기 정공-주입 물질은 우선적으로 상기 표면으로 끌어당겨지고, 그리고/또는 상기 전자-주입 물질은 상기 표면으로부터 반발되는 것이 바람직하다. 상기의 반대는 만일 상기 방출 층이 상기 전자-주입 캐소드 층 상에 증착되면 적용하는 것이 바람직하다. 상기 발광층이 그 상부에 증착되는 표면의 물질은 처리되거나 이러한 우선적 효과를 일으키기위해 선택된다. 발광층의 두개 이상의 요소들이 동일한 분자로 결합되는 그들의 결합 방법은 원하는 상태의 상 분리(또는 세그먼트화)또는 균일성을 촉진하기위해 사용될 수 있다. 예를들어, 상기 결합된 분자들은 원하는 효과를 달성 하기 위하여 적절한 자유, 불릭 또는 분기 공중합체들로서 합성될 수 있다. 상 분리에 관련된 다른 요인(factor)들은 사용되는 용제(예를들어 클로로포름(chloroform) 또는 엑실렌), 용제기상 압력(vapour pressure), 분자 질량, 요소 표면 에너지들(각각에 대한 그리고/또는 상기 발광층이 증착되는 자유표면에 대한), 폴리 분포, 요소 용적 단편들(volume fractions), 구조적 형태들 등이 있다.

<92> 본 발명은 여기서 함축적이거나 명백하게 밝힌 어떠한 특징이나 특징들의 결합 혹은 본 청구된 발명과의 관계 여부에 상관 없는 그에 대한 개념을 포함할 수 있다. 앞서 설명한 관점에서, 당 업자라면 본 발명의 범위 내에서 다양한 변경들을 만들 수 있다는 것은 명백하다.

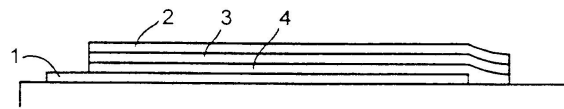
도면의 간단한 설명

- <93> 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하는 예제의 방법으로 설명될 것이다.
- <94> 도 3은 이하에서 설명될 몇몇 물질의 화학적 구조를 도시한 것이다.
- <95> 도 4는 전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <96> 도 5는 도 4의 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <97> 도 6은 제 2전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <98> 도 7은 도 6의 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <99> 도 8은 도 6의 디바이스에 대한 방출 스펙트럼을 보인 것이다.
- <100> 도 9는 제 3전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <101> 도 10은 도 9의 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <102> 도 11은 도 6의 디바이스에 대한 방출 스펙트럼을 보인 것이다.
- <103> 도 12는 제 4전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <104> 도 13은 도 12의 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <105> 도 14는 도 12의 디바이스에 대한 방출 스펙트럼을 보인 것이다.
- <106> 도 15는 제 5전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <107> 도 16은 도 15의 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <108> 도 17은 제 6전장 발광 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <109> 도 18은 도 17의 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.

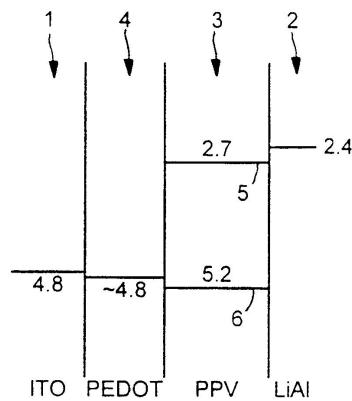
- <110> 도 19는 제 7전장 발광 디바이스의 전압에 대한 효율을 도시한 그래프이다.
- <111> 도 20은 제 8전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <112> 도 21은 제 9전장 발광 디바이스에 대한 밴드 다이어그램이다.
- <113> 도 22는 또다른 2개의 전장 발광 디바이스들의 특성들을 도시한다.
- <114> 도 23은 8픽셀 전장 발광 디바이스의 특성들을 도시한다.
- <115> 도 24는 다른 8픽셀 전장 발광 디바이스의 특성들을 도시한다.
- <116> 도 25는 0%에서 20%의 TFB를 가지는 디바이스들 셋에 대한 특성들을 도시한다.
- <117> 도 26은 TPD 중합체를 포함하는 발광층들을 가지는 4픽셀 전장 발광 디바이스의 특성들을 도시한다.
- <118> 도 27은 Bis-DMOS PPV의 구조를 보인다.
- <119> 도 28은 두개의 다른 디바이스들의 특성들을 보인다.
- <120> 도 29는 TPD 측쇄 중합체의 주기적인 전압전류 분석들을 보인다.

도면

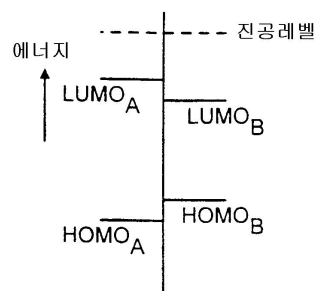
도면1a



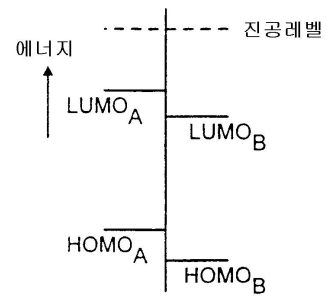
도면1b



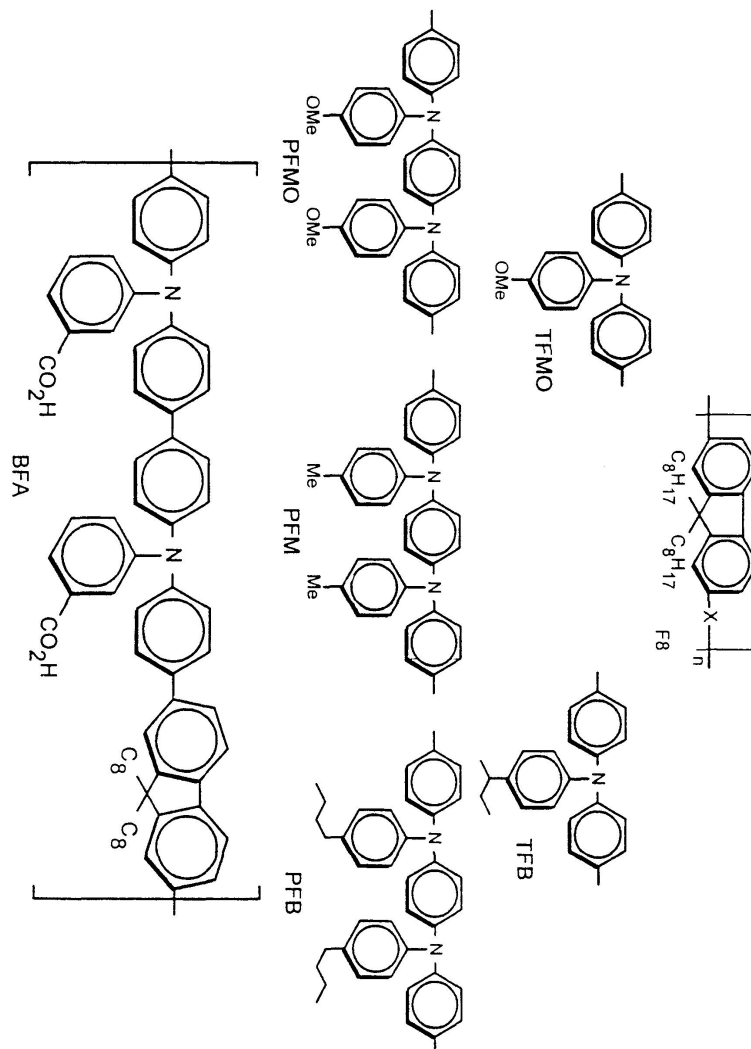
도면2a



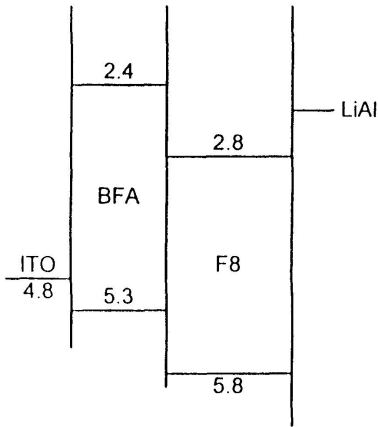
도면2b



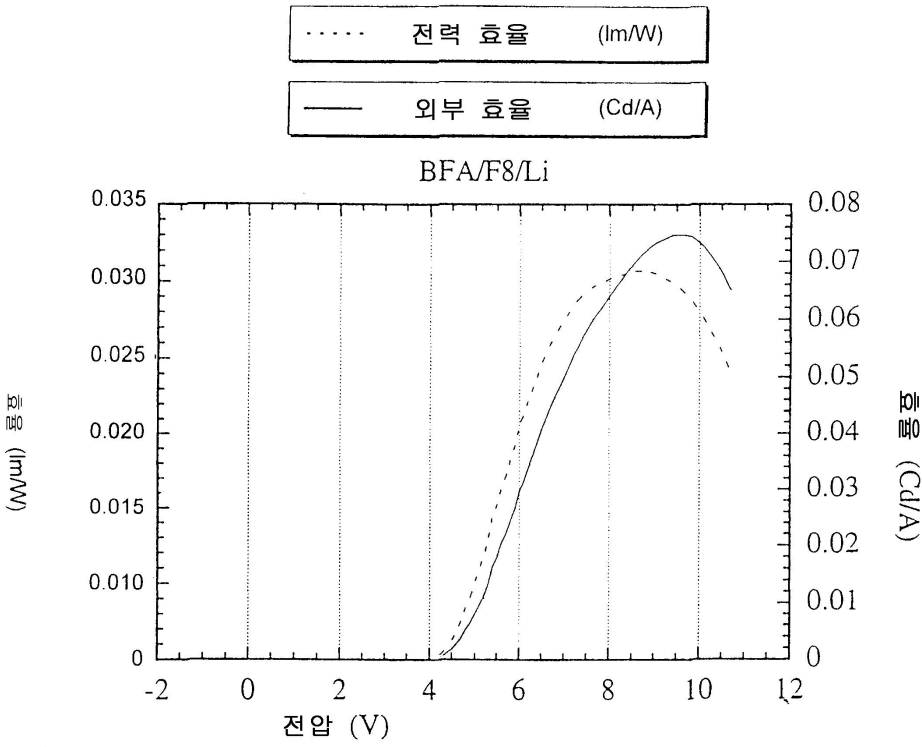
도면3



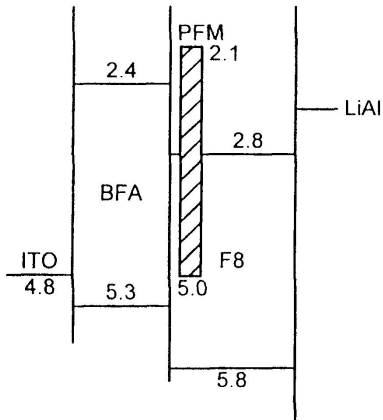
도면4



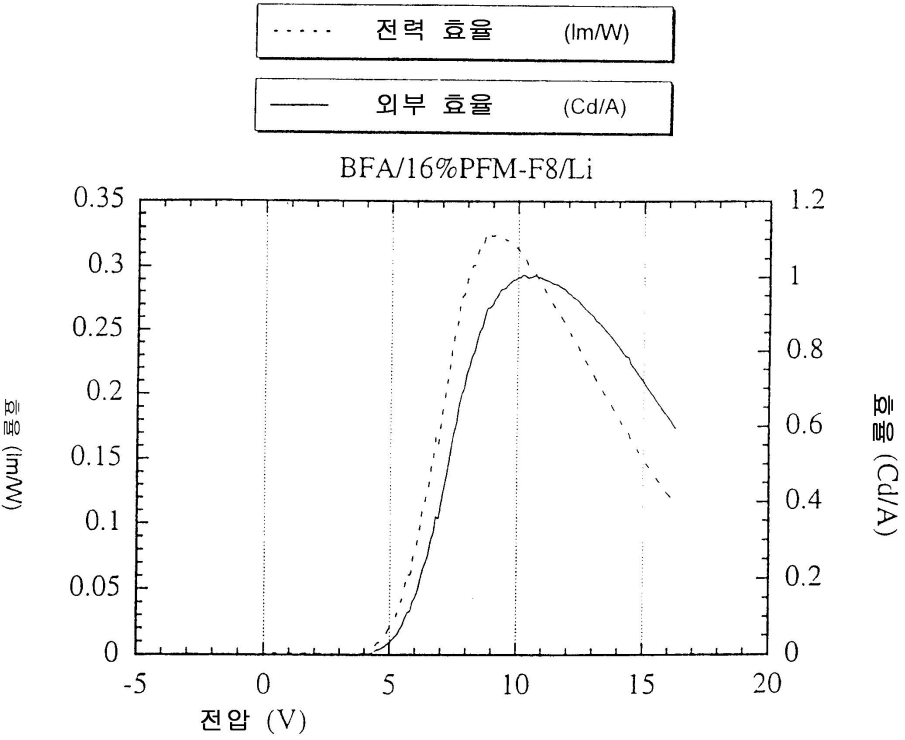
도면5



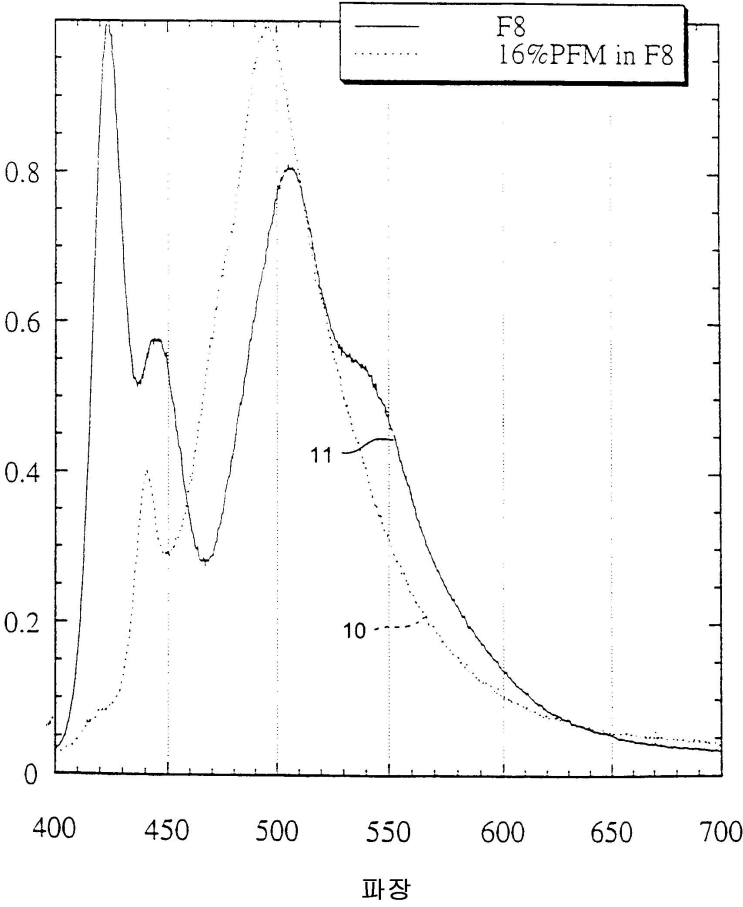
도면6



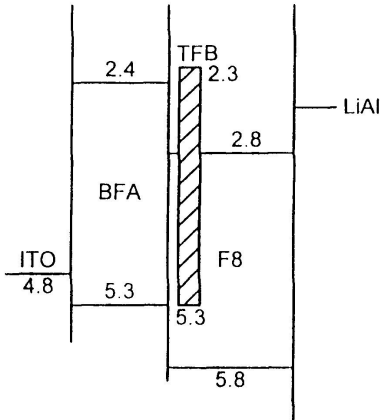
도면7



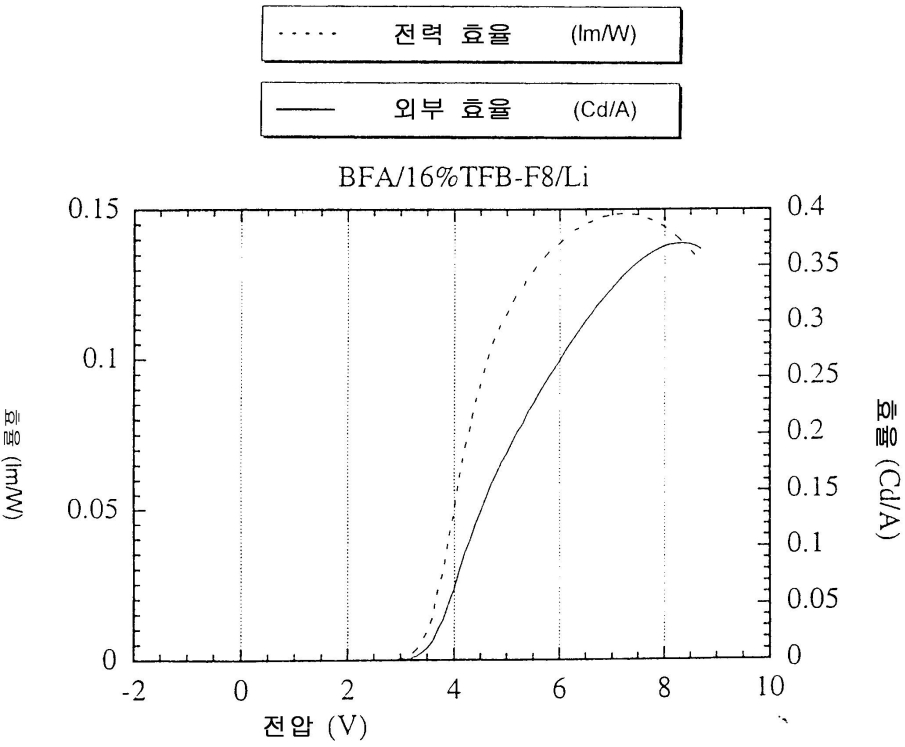
도면8



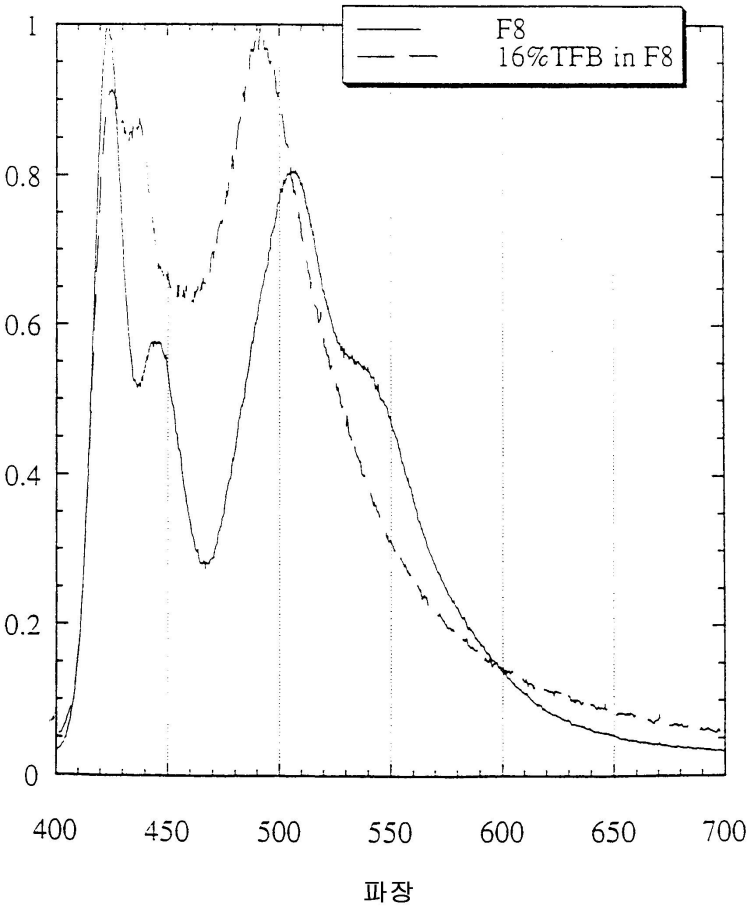
도면9



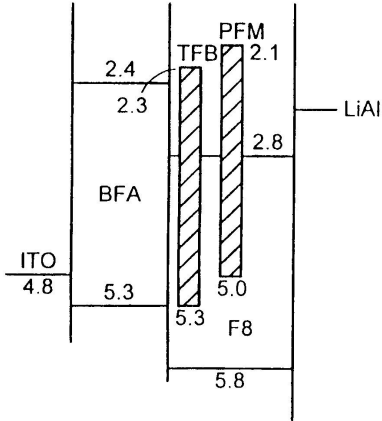
도면10



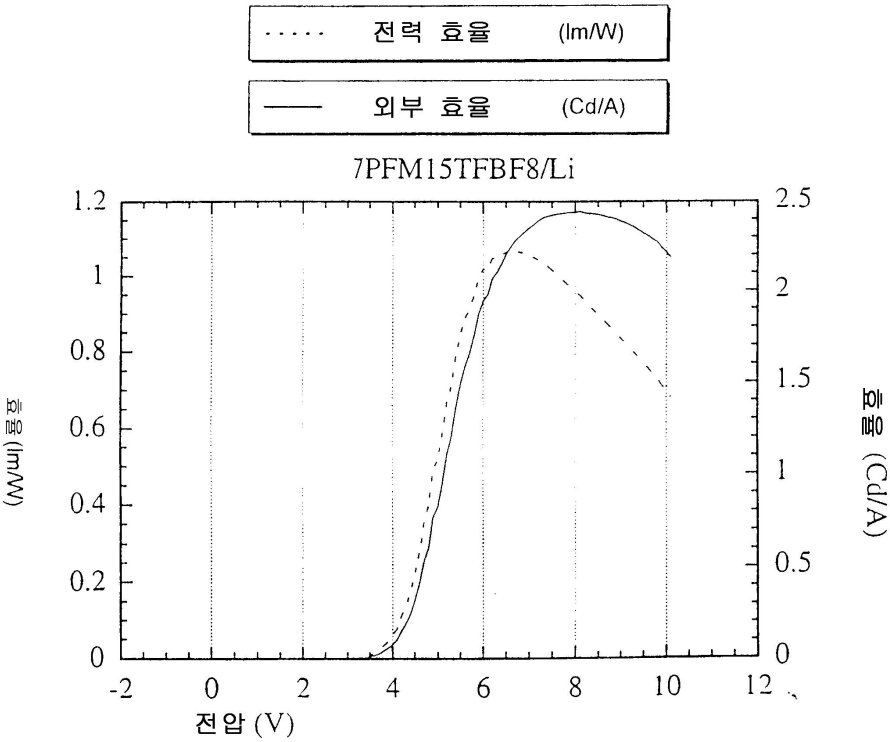
도면11



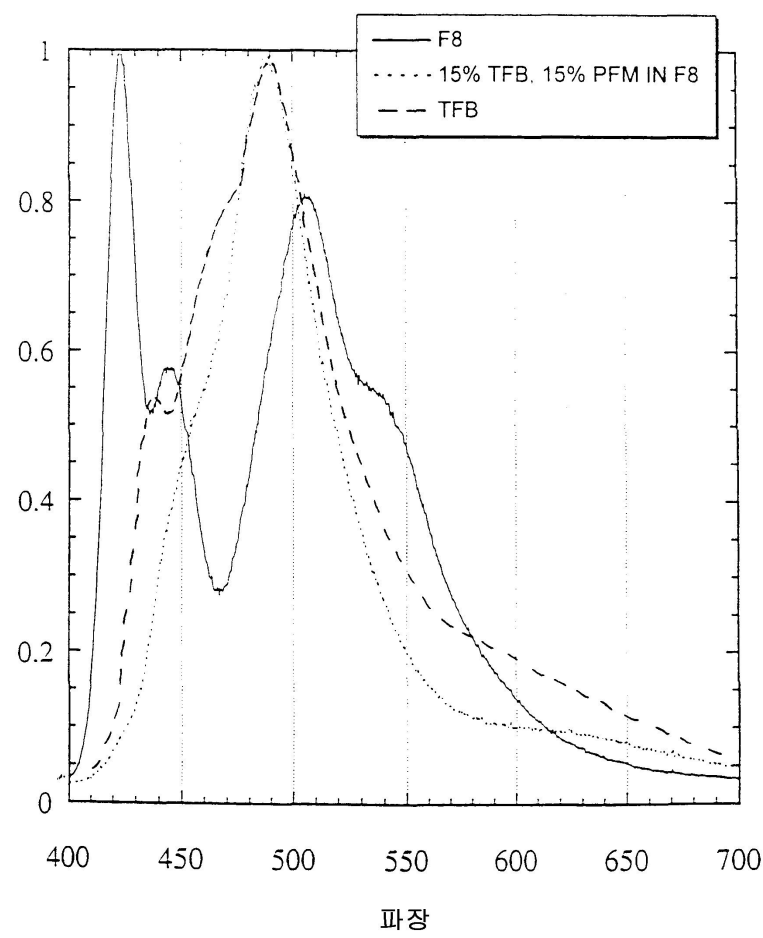
도면12



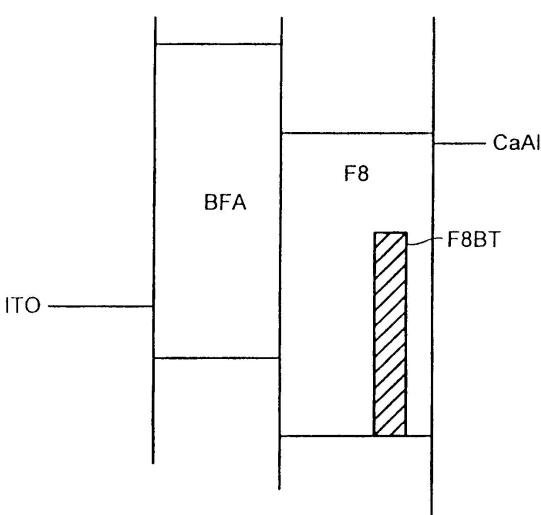
도면13



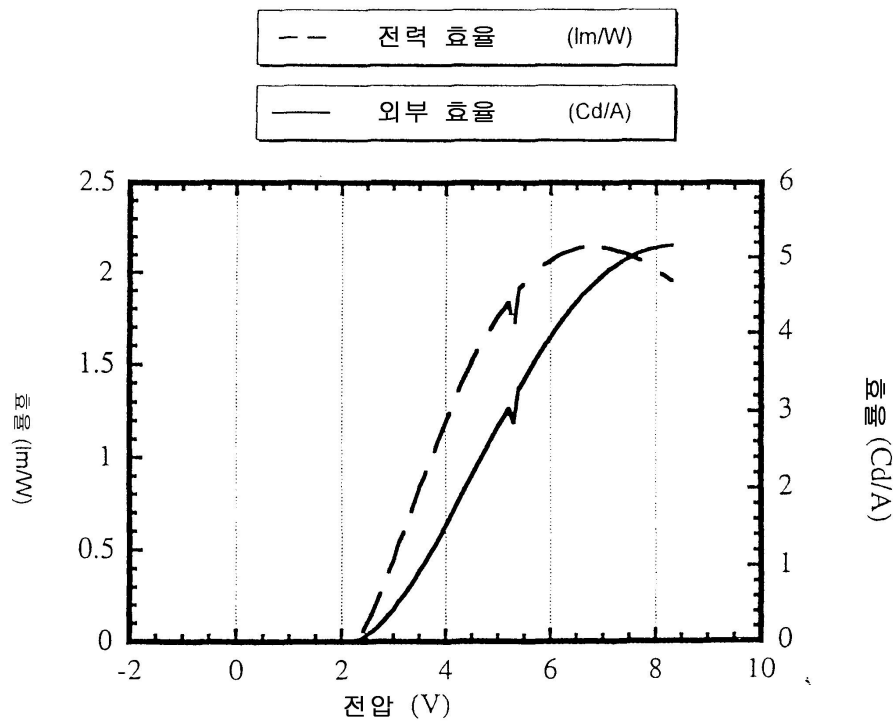
도면14



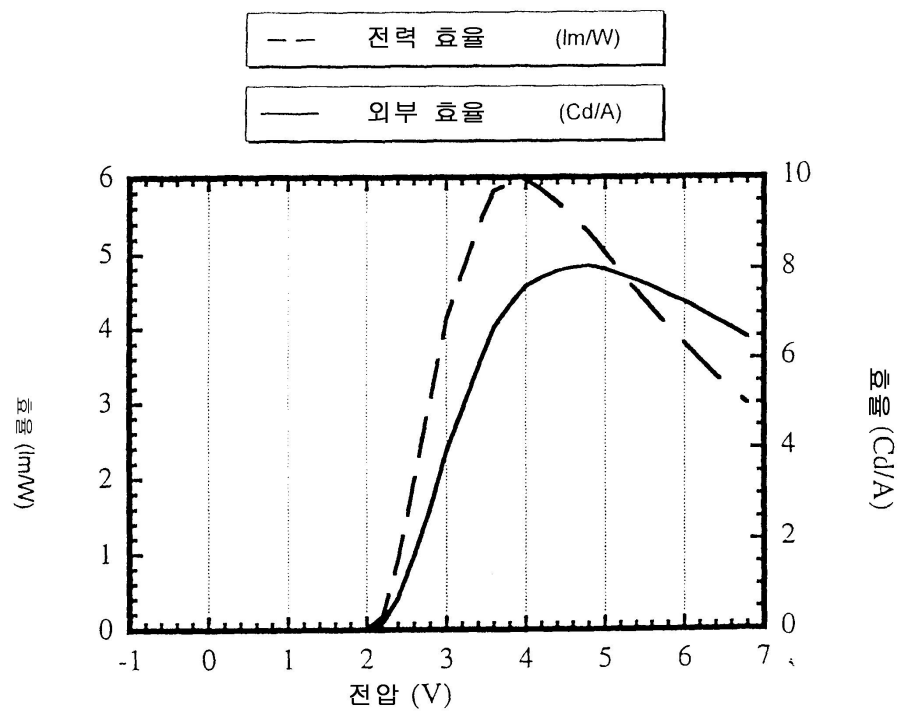
도면15



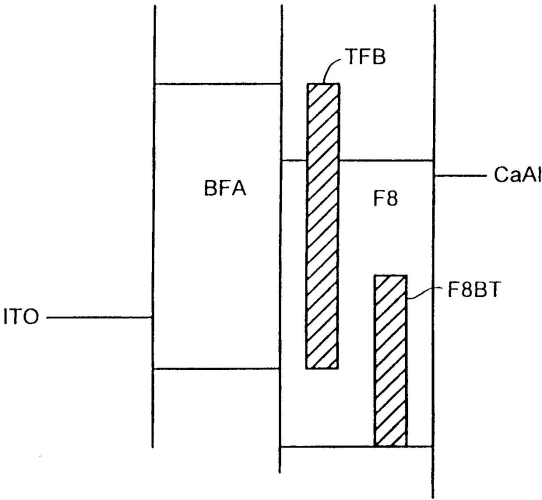
도면16



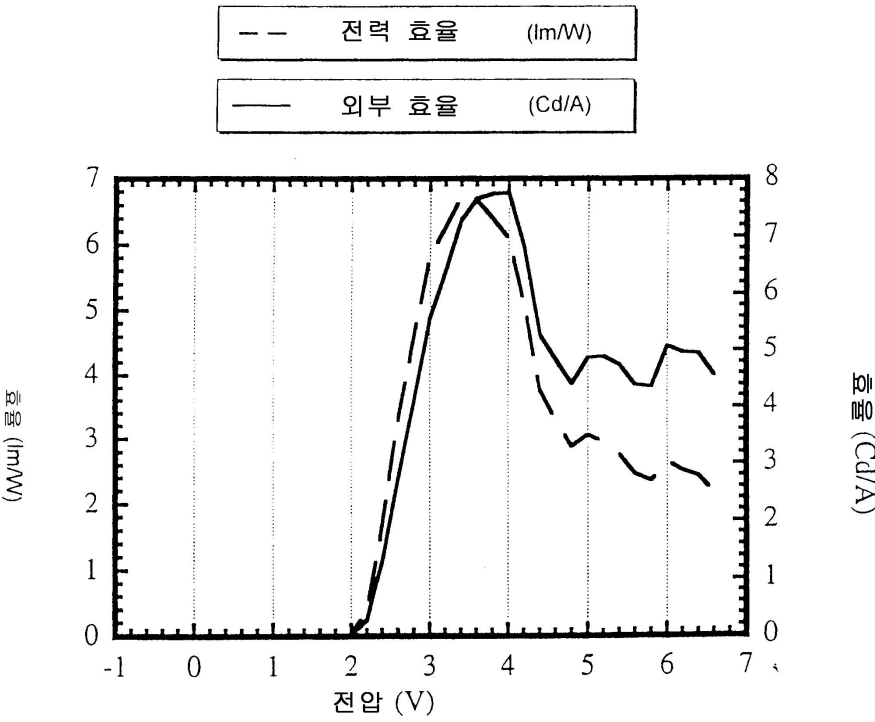
도면17



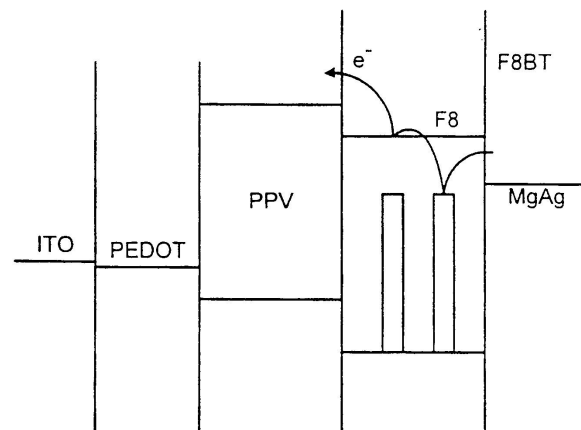
도면18



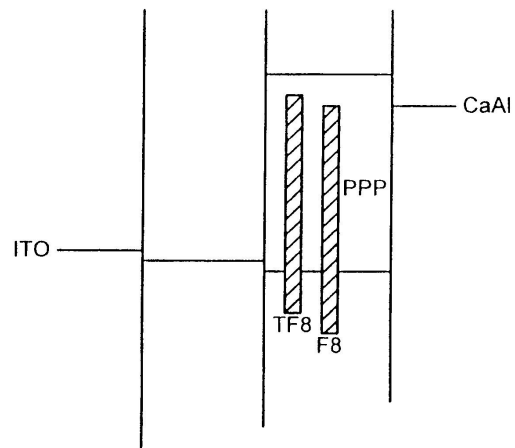
도면19



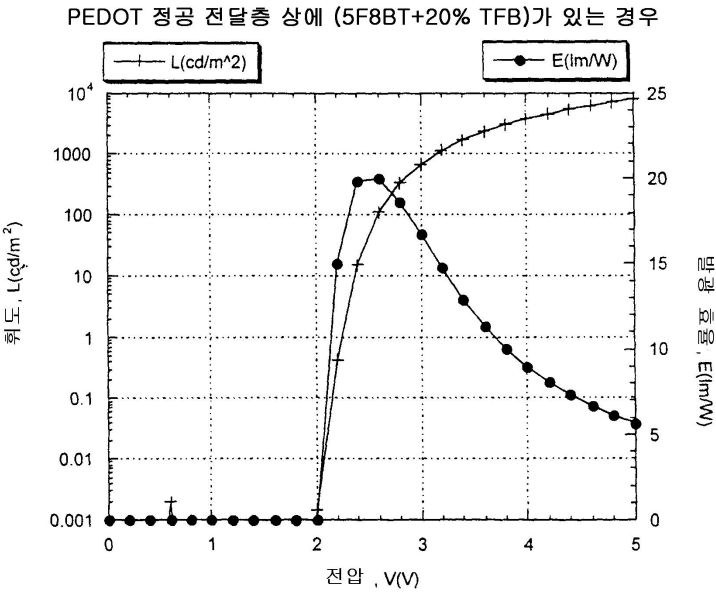
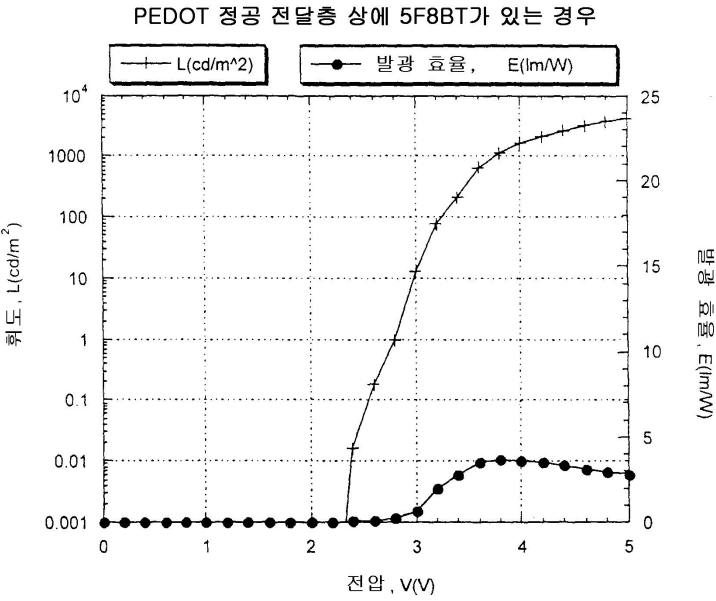
도면20



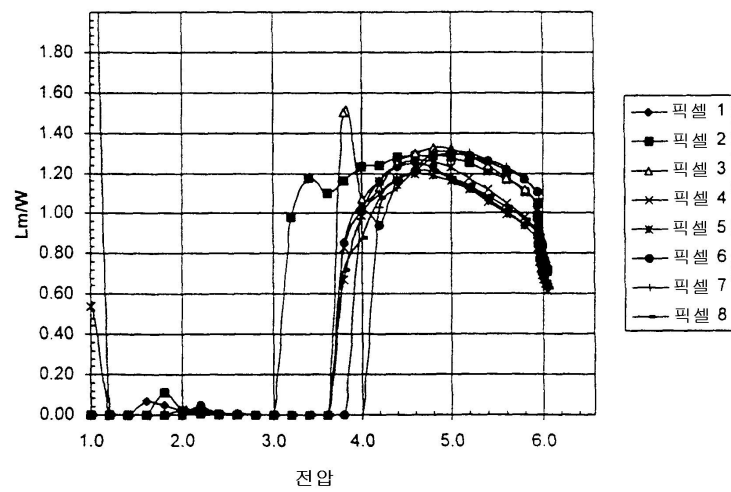
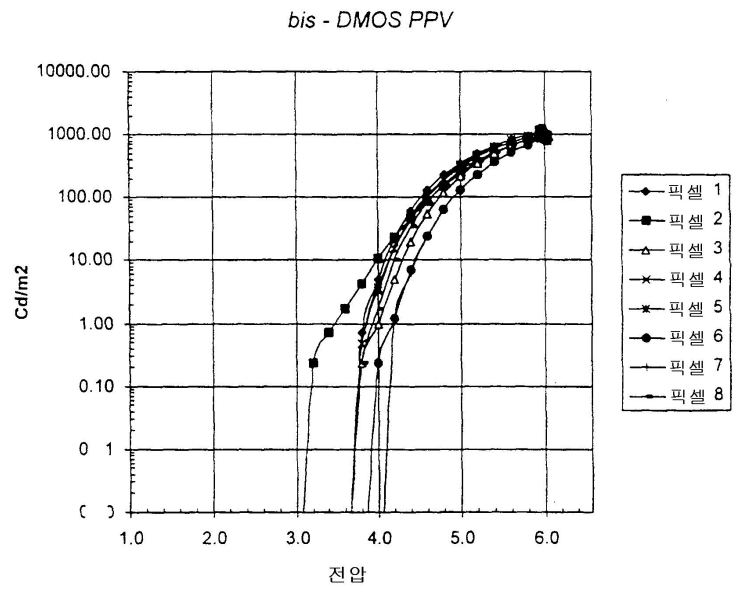
도면21



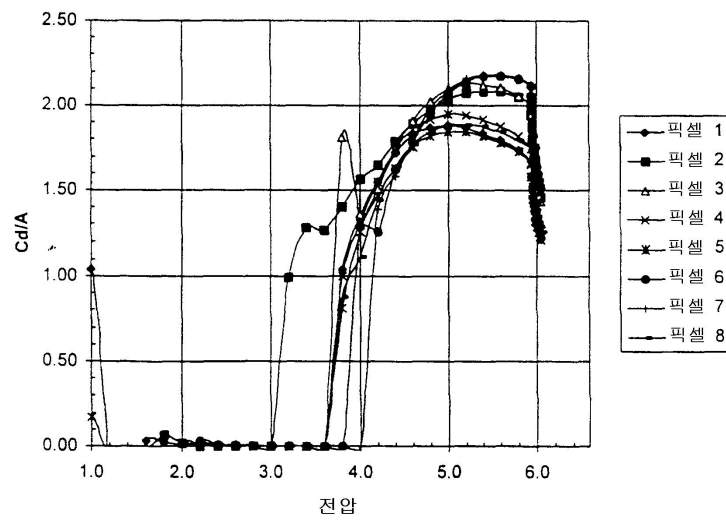
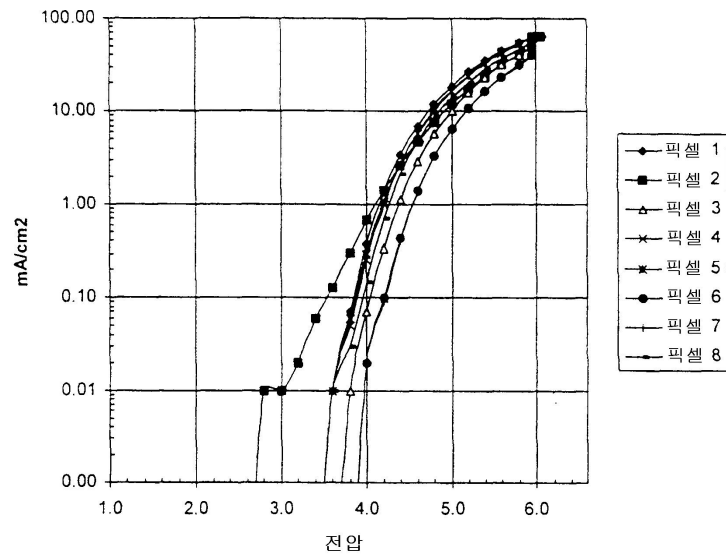
도면22



도면23

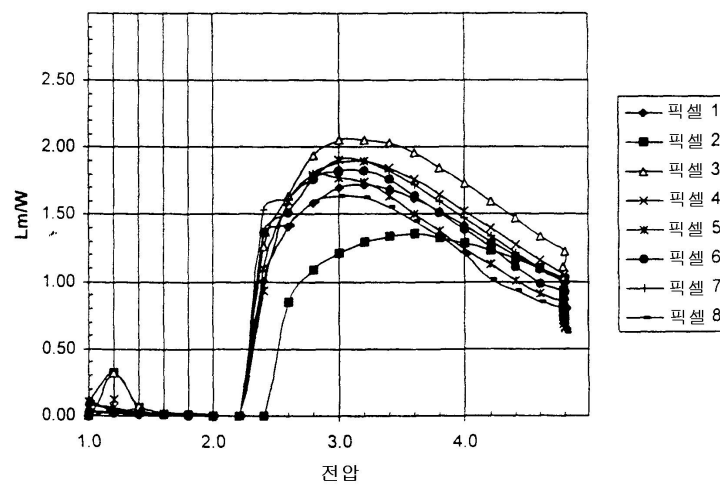
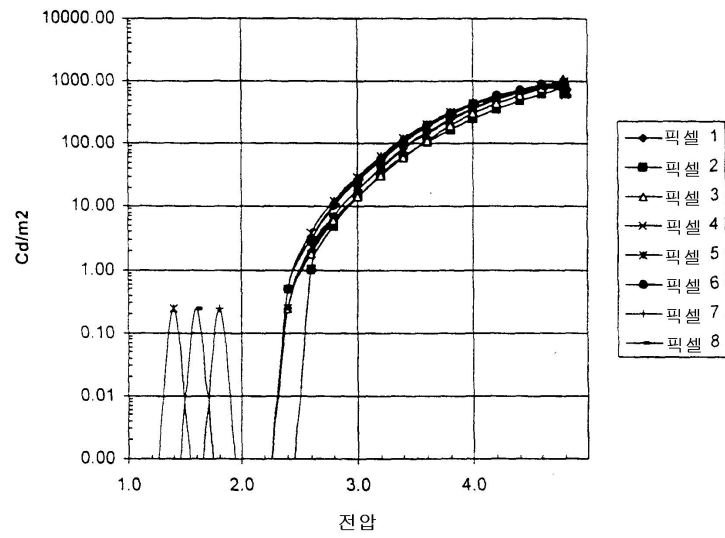


도면23a

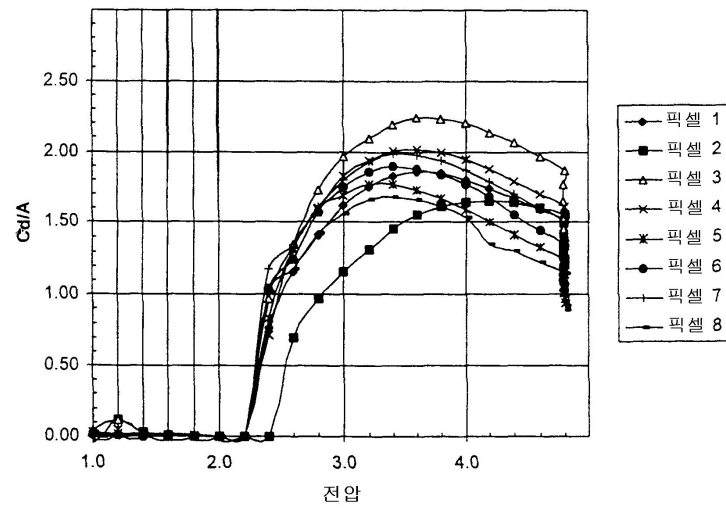
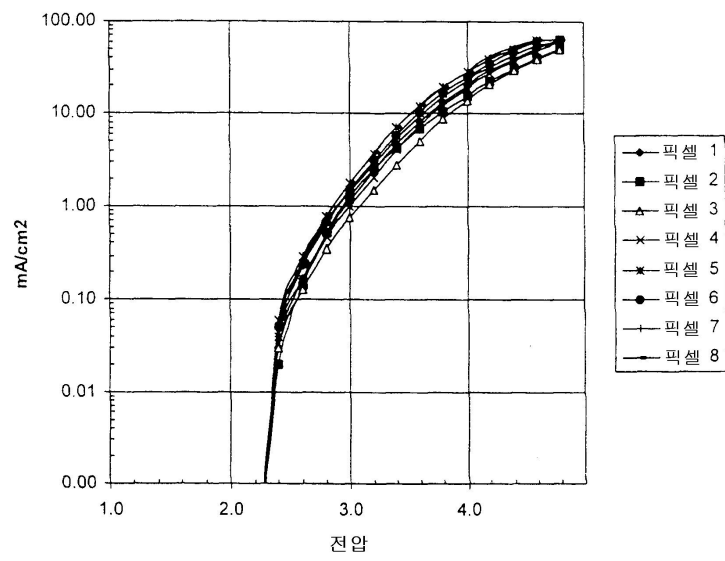


도면24

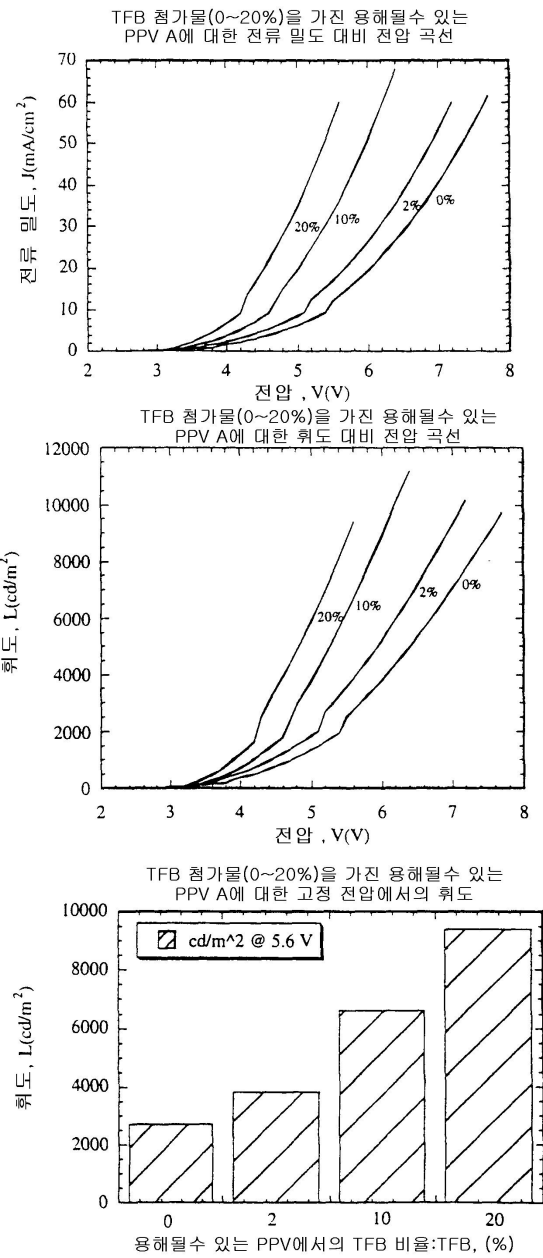
bis-DMOS PPV + 25% TFB



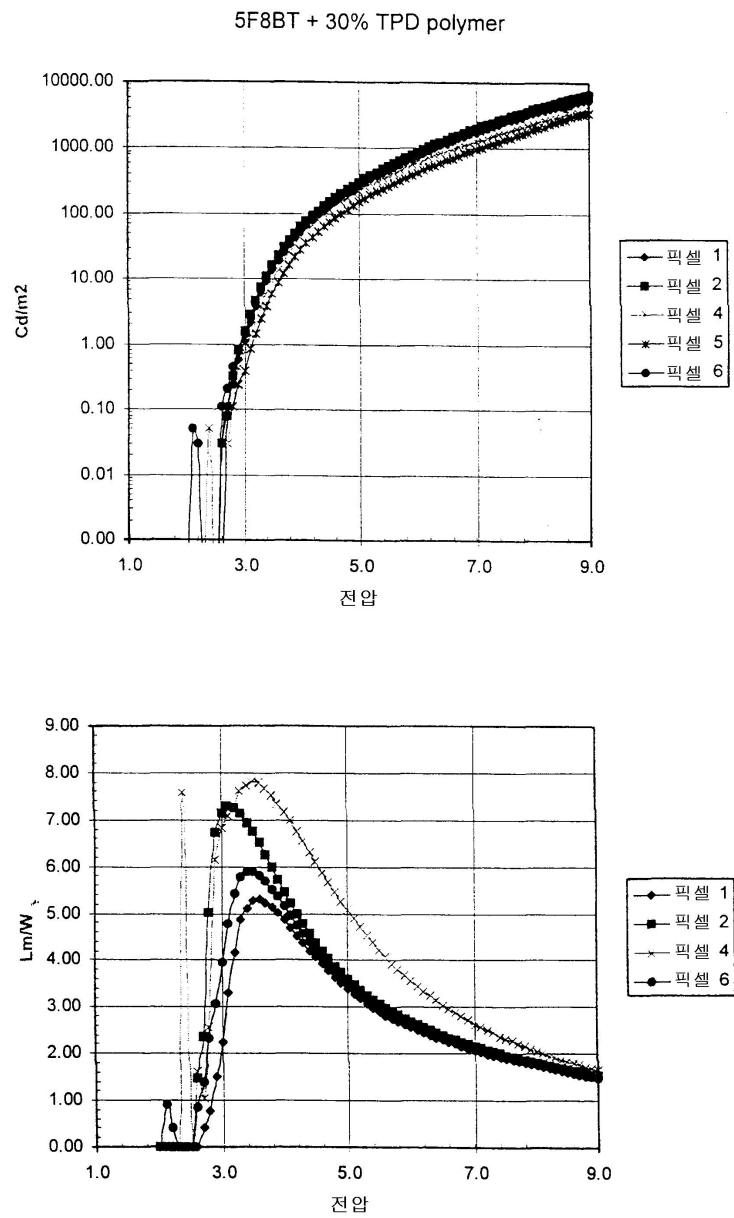
도면24a



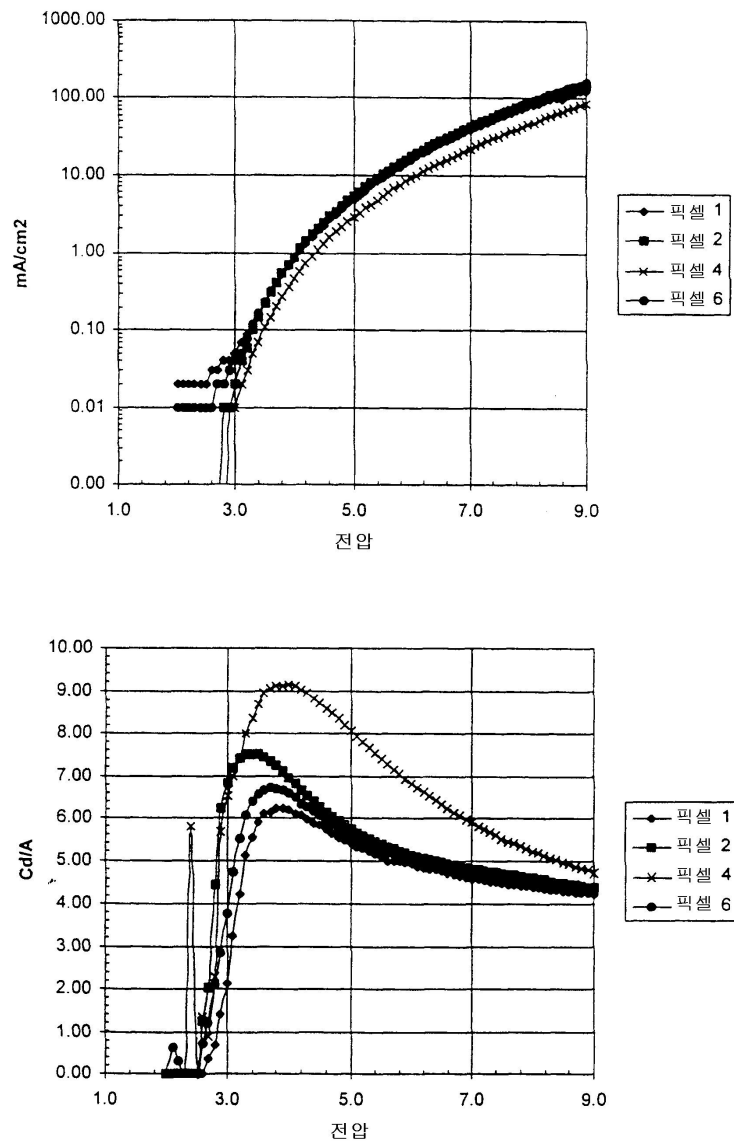
도면25



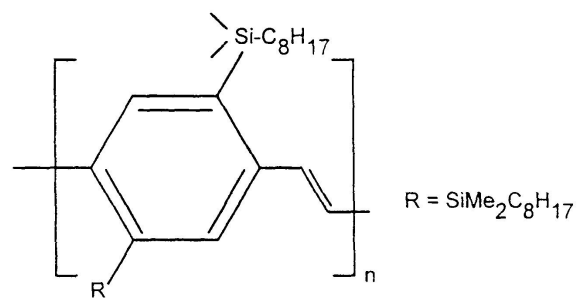
도면26



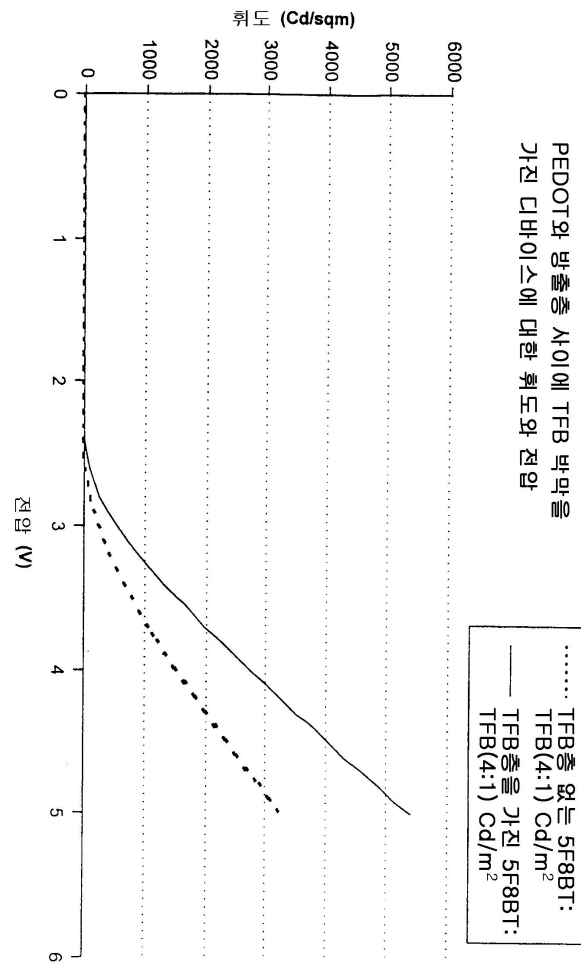
도면26a



도면27



도면28



도면29

