

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2009/139607 A2

(43) 국제공개일
2009년 11월 19일 (19.11.2009)

PCT

- (51) 국제특허분류: H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/002600
- (22) 국제출원일: 2009년 5월 15일 (15.05.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2008-0045361 2008년 5월 16일 (16.05.2008) 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 우림 필유 아파트 1210 동 102 호, 305-500 Daejeon (KR). 노정권 (NOH, Jeoung-Kwen) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 LG 화학사원아파트 9 동 401 호, 305-340 Daejeon (KR). 손세환 (SON, Se-Hwan) [KR/KR]; 대전광역시

역시 유성구 도룡동 현대아파트 102 호 704 동, 305-340 Daejeon (KR). 김경범 (KIM, Jung-Bum) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 LG 화학사원아파트 2 동 101 호, 305-340 Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 677-25 큰길타워 9 층, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: STACKED ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE

(54) 발명의 명칭: 적층형 유기발광소자

[Fig. 1]



AA ... first organic emitting unit
BB ... second organic emitting unit
CC ... nth organic emitting unit
DD ... second electrode
EE, HH, KK ... n-type doping layer
FF, II, LL ... p-type organic layer
GG, JJ, MM ... n-type organic layer
NN ... first electrode

(57) Abstract: The present invention relates to a stacked organic light-emitting diode that includes a first electrode, a second electrode, and at least two light-emitting units located between the first and second electrode. The light-emitting units satisfy the following energy relationship and include an n-type organic layer and a p-type organic layer that form an NP junction. The doped n-type organic layer is located between the light-emitting units: $E_{PH} - E_{nL} \leq 1eV$ In the above formula, E_{nL} is the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy level of the n-type organic layer and E_{PH} is the HOMO (highest occupied molecular orbital) energy level of the p-type organic layer.

(57) 요약서: 본 발명은 제 1 전극, 제 2 전극, 및 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 2 이상의 발광유닛을 포함하는 적층형 유기 발광소자에 있어서, 상기 발광유닛은 하기 에너지 관계를 만족하고 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층 및 p-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광유닛들 사이에는 n-형 도핑된 유기물층을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기발광소자를 제공한다: $E_{PH} - E_{nL} \leq 1eV$ 상기 식에 있어서, E_{nL} 은 상기 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{PH} 는 상기 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

WO 2009/139607 A2



KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유
럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
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))

명세서

적층형 유기발광소자

기술분야

- [1] 본 발명은 전극으로부터 유기물층으로 정공주입을 위한 에너지 장벽이 낮고, 구동전압이 낮으며, 고효율 및 고휘도를 갖는 적층형 유기발광소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 출원은 2008년 5월 16일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2008-0045361호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [2] 유기발광소자는 통상 2개의 전극과 이들 전극 사이에 개재된 유기물층을 포함한다. 유기발광소자는 2개의 전극으로부터 유기물층에 전자 및 정공을 주입하여 전류를 가시광으로 변환시킨다. 이러한 유기발광소자는 성능을 향상시키기 위하여, 전류를 가시광으로 변환시키는 유기물층 이외에 전자/정공 주입층 또는 전자/정공 수송층을 더 포함할 수 있다.
- [3] 그러나, 금속, 금속산화물 또는 도전성 폴리머로 이루어진 전극과 유기물층 사이의 계면은 불안정하다. 따라서, 외부로부터 가해지는 열, 내부 발생열, 또는 소자에 가해지는 전계는 소자의 성능에 악영향을 줄 수 있다. 또한, 전자/정공 주입층 또는 전자/정공 수송층과 이에 인접하는 다른 유기물층 사이의 전도 에너지 준위(conductive energy level) 차이 때문에 소자 동작을 위한 구동전압이 커질 수 있다. 따라서, 전자/정공 주입층 또는 전자/정공 수송층과 다른 유기물층 사이의 계면을 안정화시키는 것뿐만 아니라, 전극으로부터 유기물층으로 전자/정공을 주입하는 에너지 장벽을 최소화하는 것이 중요하다.
- [4] 유기발광소자는 2 이상의 전극과 이들 전극 사이에 위치하는 유기물층 사이의 에너지 준위 차이를 조절할 수 있도록 개발되어 왔다. 유기발광소자에 있어서, 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 준위뿐만 아니라 정공주입층과 접하는 정공수송층 또는 발광층의 HOMO 에너지 준위를 고려하여 선택되어야 하므로, 정공주입층용 물질을 선택하는 데에는 제한이 있다. 따라서, 유기발광소자를 제조하는 데 있어서 일반적으로 양극 전극의 페르미 에너지를 조절하는 방법이 채택되고 있다. 그러나, 양극 전극용 물질은 제한된다.
- [5] 한편, 다층의 유기물층을 갖는 소자의 성능 특성은 각 층의 유기물층이 갖는 전하 캐리어의 수송 능력에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 동작시 전하수송층에서 발생하는 저항 손실은 전도율과 관련되는데, 이러한

전도율은 필요한 동작 전압뿐만 아니라 소자의 열부하에 큰 영향을 미친다. 유기물층의 전하 캐리어의 농도에 따라서 유기물층과 금속 접점 가까이에서 밴드 밴딩(band bending) 현상이 나타나는데, 이러한 현상에 의하여 전하 캐리어의 주입이 쉬워져서 접촉 저항이 낮아질 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 정공주입을 위한 에너지 장벽을 낮추고, 전하수송 유기물의 전하수송 능력을 향상시켜, 성능이 우수하고 제조공정이 간소화된 적층형 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

- [7] 본 발명은 제 1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 2 이상의 발광유닛을 포함하는 적층형 유기발광소자에 있어서, 상기 발광유닛은 하기 에너지 관계를 만족하고 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층 및 p-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광유닛들 사이에는 n-형 도핑된 유기물층을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기발광소자를 제공한다:

[8] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$

- [9] 상기 식에 있어서, E_{nL} 은 상기 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

유리한 효과

- [10] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 각 발광유닛들이 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층과 p-형 유기물층을 포함함으로써 상기 NP 접합의 계면에서의 전하 발생에 의하여 정공 주입을 위한 에너지 장벽이 낮을 뿐만 아니라, 전극 물질로서 다양한 물질을 사용할 수 있다. 이에 의하여 소자 제조 공정을 간소화할 수 있을 뿐만 아니라, 동일한 물질로 양극 및 음극을 형성할 수 있으므로 고휘도의 적층형 유기발광소자를 제공할 수 있다. 또한, 발광유닛들 사이에 중간도전층이 구비된 종래의 적층형 유기발광소자와 달리, 본 발명에서는 발광유닛들 사이에 n-형 도핑된 유기물층만을 배치하는 경우에도 다수의 발광 단위가 적층된 고휘도의 유기발광소자를 제공할 수 있다.
- [11] 본 발명에 따른 유기발광소자에 있어서, 제2 전극에 접하는 발광유닛이 n-형 도핑된 유기물층을 포함하는 경우에는 정공수송능력뿐만 아니라, 전자수송능력이 향상되어 각 발광유닛의 발광영역에서의 전하 밸런싱(balancing)을 이룰 수 있고, 이에 의하여 효율, 휘도, 구동전압 등의 소자 성능이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 유기발광소자를 나타낸 도이다.
- [13] 도 2의 (a) 및 (b)는 각각 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 유기발광소자에서

제1 전극에 n-형 유기물층을 적용하기 전과 후의 제1 전극 및 n-형 유기물층의 에너지 준위를 나타낸 도이다.

[14] 도 3은 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 유기발광소자에서 n-형 유기물층과 p-형 유기물층의 사이에서 형성된 NP 접합을 나타낸 도이다.

[15] 도 4는 종래 기술에 따른 유기발광소자의 에너지 준위를 나타낸 도이다.

[16] 도 5는 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 유기발광소자의 에너지 준위를 나타낸 도이다.

[17] 도 6은 금 필름 및 상기 금 필름 위에 위치하는 HAT 필름의 UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectrum) 데이터를 나타내는 그래프이다.

[18] 도 7은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 NP 접합만을 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화 한 것이다.

[19] 도 8은 NP 접합과 n-형 도핑 유기물 적용 기술 중 n-형 도핑 유기물만을 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다.

[20] 도 9는 NP 접합과 n-형 도핑 유기물적용을 모두 적용한 유기발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다.

[21] 도 10는 NP 접합과 n-형 도핑 유기물적용을 모두 적용한 단위 유기발광소자를 2개 적층한 적층유기 발광소자의 전자와 정공의 이동을 도식화한 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[22] 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.

[23] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 2 이상의 발광유닛을 포함하는 적층형 유기발광소자에 있어서, 상기 발광유닛은 하기 에너지 관계를 만족하고 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층 및 p-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광유닛들 사이에는 n-형 도핑된 유기물층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[24] $E_{pH} - E_{nL} \leq 1eV$

[25] 상기 식에 있어서, E_{nL} 은 상기 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.

[26] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자에서는 NP 접합이 각 발광유닛 내에 형성된다. 도 3은 상기 n-형 유기물층과 p-형 유기물층의 사이에서 형성된 NP 접합을 나타낸다.

[27] NP 접합이 형성된 경우 n-형 유기물층의 LUMO 준위와 p-형 유기물층의 HOMO 준위에서 전하 발생이 일어날 수 있다. 따라서, 외부 전압이나 광원에 의하여 정공 또는 전자가 용이하게 형성된다. 즉, NP 접합에 의하여 p-형

유기물층 내에서 정공이, n-형 유기물층 내에서 전자가 용이하게 형성된다. 상기 NP 접합에서 정공과 전자가 동시에 발생되므로, 전자는 n-형 유기물층의 LUMO 준위를 통하여 제1 전극 방향으로 수송되며 정공은 p-형 유기물층의 HOMO 준위를 통하여 제2 전극 방향으로 수송된다.

- [28] 본 발명에 있어서 NP접합에 의한 전하 발생이 일어나기 위하여서는, 상기 n-형 유기물층은 상기 p-형 유기물층의 HOMO 에너지 준위에 대하여 소정의 LUMO 에너지 준위를 갖는 것이 바람직하다. p-형 유기물의 HOMO 준위가 n-형 유기물의 LUMO 준위에 비하여 작다면 자발적 전하 발생이 이루어질 수 있다. 참고로, 에너지 준위가 작은 값을 가질수록 전자의 에너지값은 큰 값을 갖는다. 자발적 전하 발생이 이루어지기 위해서는 p-형 유기물의 HOMO 준위가 n-형 유기물의 LUMO 준위에 비하여 작지만 하다면 되고, 그 에너지 차이의 크기는 특별히 제한되지 않는다. 다시 말하면, p-형 유기물의 HOMO 준위와 n-형 유기물의 LUMO 준위의 차이가 아무리 크다고 하더라도 p-형 유기물의 HOMO 준위가 n-형 유기물의 LUMO 준위에 비하여 작지만 하다면 자발적 전하 발생이 일어난다.
- [29] 상기와 같은 에너지 관계를 갖는 NP 접합에서는 p-형 유기물의 HOMO 준위에 있는 전자가 n-형 유기물의 비어있는 LUMO 준위로 자발적 이동이 가능하게 된다. 이 경우 p-형 유기물층의 HOMO 준위에는 정공이 생성되고, n-형 유기물층의 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 NP 접합 계면에서 쌍극자 영향에 의한 진공준위(VL) 이동이 약 1eV 정도 가능한 점을 밝혀내고, 자발적 전하 발생이 가능한 조건으로 p-형 유기물층의 HOMO 준위를 n-형 유기물층의 LUMO 준위에 비하여 1 eV 만큼까지 큰 에너지 준위까지로 한정하였다.
- [30] 상기 p-형 유기물의 HOMO 준위와 n-형 유기물의 LUMO 준위가 전술한 에너지 관계를 갖지 않으면, 상기 p-형 유기물층과 상기 n-형 유기물층 사이의 NP 접합이 용이하게 발생하지 않아서 정공 주입을 위한 구동전압이 상승한다. 즉, 본 발명에 있어서, NP 접합이란 n-형 유기물층과 p-형 유기물층이 물리적으로 접하는 것뿐만 아니라, 전술한 에너지 관계를 만족하여야 한다.
- [31] 이러한 전하 발생 구조를 단위 유기발광 소자에 적용할 경우 전하 주입 장벽을 낮추어 저전압 소자 구동을 가능하게 한다. 또한 상기 NP 접합 구조를 갖는 전하발생층은 단위 소자를 적층하여 적층형 발광소자를 구현할 때 두 단위의 유기발광소자의 연결층 역할을 할 수 있다.
- [32] 기존의 유기발광소자에서는 양극전극으로부터 유기물의 HOMO 준위로 직접 정공이 주입되는 방법을 사용하고 있으나, 본 발명에서는 양극전극 또는 n-형 도핑된 유기물층에 접한 유기물층으로서, LUMO 준위가 큰 n-형 유기물을 사용하고 n-형 유기물과 p형 유기물이 NP 접합을 형성하게 하였다. 이에 의하여,

상기 NP 접합에 의하여 전하 발생(Charge generation)을 하도록 하였고, 전극 또는 n-형 도핑된 유기물층과 n-형 유기물층 사이에 전자의 이동을 n-형 유기물 및 n-형 도핑된 유기물의 LUMO 준위로 이동하게 하였다.

- [33] 본 발명에 있어서, 상기 제1 전극과 접하는 발광유닛에서 상기 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층은 상기 제1 전극과 접하고, 하기 에너지 관계를 만족하는 것이 바람직하다:
- [34] $0\text{eV} < E_{\text{NL}} - E_{\text{F1}} \leq 4\text{eV}$
- [35] 상기 식에 있어서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 페르미 에너지 준위이고, E_{NL} 은 상기 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [36] 또한, 상기 제1 전극과 접하는 발광유닛 이외의 발광유닛에서, 상기 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층은 상기 n-형 도핑된 유기물층과 접하는 것이 바람직하다.
- [37] 상기 제1 전극이 상기 NP 접합 구조와 접함으로써, 상기 제1 전극은 종래 전극물질로 사용될 수 있는 재료보다 더 다양한 재료들이 사용될 수 있다. 예컨대, 상기 제1 전극으로는 금속, 금속 산화물, 또는 도전성 폴리머 및 n-형 도핑된 유기물질을 포함하는 재료들이 사용될 수 있다. 상기 도전성 폴리머는 전기 전도성 폴리머를 포함할 수 있다. 제1 전극은 제2 전극과 동일한 물질로 형성될 수도 있다.
- [38] 본 발명에서는 적층형 소자에서 NP 접합 구조가 n-형 도핑된 유기물층과 함께 중간접속자로서 역할을 할 뿐만 아니라, 각 단위 발광소자에도 NP 접합을 사용할 경우 저전압 장수명 소자구현이 가능함을 밝혀내었다. 따라서 각 단위 발광소자에 NP 접합 구조인 전하발생층을 포함시키게 되면, 전하발생층이 포함된 단위 발광소자를 n회 단순 반복 적층할 경우 n개의 단위 발광소자가 적층된 적층형 발광소자를 제공할 수 있다. 이에 의하여 추가 중간 접속층 없이 단위 발광소자의 반복구조로 적층형 발광소자가 가능하게 됨으로 인하여, 적층소자의 공정 단순화가 가능하게 된다. 또한 제1전극과 접하는 층으로 NP 접합을 사용함으로써 인하여, n단위 발광소자가 적층된 소자에서 NP 접합을 포함하는 중간접속자층을 n-1개 포함하는 적층형 소자에 비하여, 저전압구동 및 장수명 적층형 소자의 구현이 가능하게 된다.
- [39] 제1 전극의 페르미 준위와, n-형 유기물층의 LUMO 준위는 앞서 NP 접합에서 발생된 전자와 정공 중 n-형 유기물층의 LUMO 준위의 전자가 제1 전극으로 이동할 수 있는 값을 가져야 한다. 본 발명의 경우 제1 전극과 n-형 유기물층의 계면에서 제1 전극의 자유전자가 n-형 유기층의 LUMO 준위로 이동함에 따른 진공준위(VL)변화, 갭스테이트 또는 쌍극자 형성 등에 의하여 전하의 이동이 가능하게 된다.
- [40] 본 발명에 있어서, 제1 전극의 페르미 준위와 상기 n-형 유기물층의 LUMO 준위의 에너지 차이는 물질 선택의 관점에서는 약 0.01 ~ 4 eV인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 제1 전극의

- 페르미 에너지 준위의 에너지 차이가 4 eV 보다 크면, 정공 주입의 에너지 장벽에 대한 표면 쌍극자(surface dipole) 또는 갭 스테이트(gap state)의 효과가 감소한다.
- [41] 상기 p-형 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 또는 발광층을 포함할 수 있다.
- [42] 상기 제1 전극은 도전층을 포함할 수 있다. 상기 도전층은 금속, 금속 산화물, 또는 도전성 폴리머 및 n-형 도핑된 유기물을 포함한다. 상기 도전성 폴리머는 전기 전도성 폴리머를 포함할 수 있다. 제1 전극은 제2 전극과 동일한 물질로 형성될 수도 있다.
- [43] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자에 있어서, 각각의 발광유닛은 적어도 하나의 발광층을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 유기발광소자는 전술한 유기물층 이외에 추가의 유기물층을 구비할 수 있다. 본 발명에 따른 유기발광소자가 하나 이상의 유기물층을 더 포함하는 경우 이들은 서로 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.
- [44] 도 1은 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 유기발광소자를 나타낸다. 즉 본 발명에 따른 유기발광소자는 제1 전극과 제2 전극의 사이에 2 이상의 발광유닛을 포함하고, 상기 발광유닛은 전술한 에너지 관계를 만족하고 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층 및 p-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광유닛들 사이에는 n-형 도핑된 유기물층을 포함한다. 상기 발광유닛들은 각각 적어도 하나의 발광층을 비롯한 유기물층을 더 포함할 수 있다.
- [45] 도 1에는 제1 전극이 하부 전극으로 도시되어 있으나, 반대로 제1 전극이 상부전극이고, 제2 전극이 하부 전극인 경우도 본 발명에 포함된다. 또한, 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 상기 발광유닛을 2개 또는 3개 이상 포함할 수 있다. 상기 적층된 구조는 필요에 따라 개수를 선택할 수 있으며, 그 개수의 상한은 특별히 한정되지 않는다.
- [46] 도 2의 (a) 및 (b)는 각각 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 적층형 유기발광소자에서 제1 전극에 n-형 유기물층을 적용하기 전과 후의 제1 전극 및 n-형 유기물층의 에너지 준위를 나타낸다. 도 2의 (a)에서 상기 제1 전극은 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위(E_{nL}) 보다 작은 페르미 에너지 준위(E_{F1})를 갖는다. 진공 준위(VL)는 제1 전극 및 n-형 유기물층에서 전자를 공기 중으로 빼어낼 수 있는 에너지 준위를 나타낸다.
- [47] 도 2의 (b)에서 전자는 제1 전극으로부터 n-형 유기물층으로 이동하므로 상기 두 층의 에너지 준위(E_{nL} , E_{F1})는 같아진다. 그 결과 표면 쌍극자가 제1 전극과 n-형 유기물층 사이의 계면에 형성되며, 진공 준위, 페르미 에너지 준위, HOMO 에너지 준위, 및 LUMO 에너지 준위는 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이 변하게 된다.
- [48] 따라서, 제1 전극의 페르미 에너지 준위와 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위의 차이가 커도, 정공 주입을 위한 에너지 장벽은 상기 제1 전극과 n-형 유기물층을 접촉시킴으로써 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 제1 전극이 n-형

유기물층의 LUMO 에너지 준위보다 작은 페르미 에너지 준위를 갖는 경우, 전자는 제1 전극으로부터 n-형 유기물층으로 이동하여 상기 제1 전극과 n-형 유기물층 사이의 계면에 갭 스테이트를 형성한다. 따라서, 전자 수송을 위한 에너지 장벽은 최소화된다.

- [49] 또한, 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 발광유닛들 사이에 n-형 도핑된 유기물층을 포함한다. 본 발명에서는 상기 n-형 도핑된 유기물층에 의하여 유기물층의 전하 캐리어의 밀도를 상승시켜 소자 내에서 전하 수송 효율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 중간도전층 없이 적층형 유기발광소자를 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 n-형 도핑은 적합한 도너 재료를 유기물층에 도핑함으로써 이루어질 수 있으며, 이에 의하여 유기물층의 전하 캐리어의 밀도가 크게 높아질 수 있고, 이에 따라 전하의 전도율이 크게 높아질 수 있다. 이에 의하여, 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자에서는 각 발광유닛의 발광영역에서 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.
- [50] 특히, 본 발명에서는 전술한 바와 같이 n-형 유기물층과 p-형 유기물층의 NP 접합에 의하여 정공 주입을 위한 에너지 장벽을 크게 낮출 수 있다. 이에 의하여 제1 전극으로부터 유기발광소자의 발광영역까지의 정공 주입 및 수송이 효율적으로 이루어질 수 있다. 이와 같은 정공 주입 효율이 높은 본 발명에 따른 유기발광소자에 있어서, 유기물층에 유기물 또는 무기물을 n-형 도핑하여 전자 수송 능력을 향상시키는 경우, 소자의 발광영역에는 정공뿐만 아니라 전자도 역시 높은 농도로 도달할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자는 중간도전층의 삽입 없이 다수의 발광 단위가 적층되므로, 훨씬 더 우수한 저전압, 고휘도 및 고효율 특성을 나타낼 수 있다.
- [51] 본 발명에 있어서, 상기 제2 전극과 접하는 발광유닛은 n-형 도핑된 유기물층을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 제2 전극과 접하는 발광유닛에 포함된 n-형 도핑된 유기물층은 전자 주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입 및 수송층일 수 있다. 이와 같이, 상기 제2 전극과 접하는 발광유닛은 n-형 도핑된 유기물층을 추가로 포함하는 경우 각 발광유닛의 발광영역에서는 전하 밸런싱(balancing)을 더욱 효율적으로 달성할 수 있다.
- [52] 도 7은 NP 접합과 n-형 도핑된 유기물층 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.
- [53] 도 8은 NP 접합과 n-형 도핑된 유기물층 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 기대할 수 없다.
- [54] 도 9는 NP 접합과 n-형 도핑된 유기물층 적용을 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.
- [55] 도 10은 적층형 유기발광소자에 있어서, 각 발광유닛이 NP 접합 구조를 포함하고, 제1 전극이 NP 접합 구조와 접하고, 발광유닛 사이 및 제2 전극에 접하는 유기물층으로서 n-형 도핑된 유기물층이 적용된 경우를 도식화한 것이다.
- [56] 이와 같이, 제1 전극과 제2 전극 사이의 단위 유기발광소자들의 n-회 반복구조를 이용하게 되면 n회 적층된 적층형 고효율 적층형 소자의 제작이 가능하다.
- [57] 본 발명에 있어서, 상기 n-형 도핑된 유기물층의 n-형 도핑을 위한 물질로는 유기물 또는 무기물이 사용될 수 있다. 예컨대, 상기 무기물로는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속; 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 등의 알칼리 토금속, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Th, Dy, Ho, Er, Em, Gd, Yb, Lu, Y, Mn 등, 또는 이들 금속 중 적어도 하나를 포함하는 금속화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 유기물로는 시클로펜타디엔, 시클로헥타트리엔, 6원 헤테로 고리 또는 이들 고리가 포함된 축합고리를 포함하는 유기물, 구체적으로 크산텐계, 아크리딘계, 디페닐아민계, 아진계, 옥사진계, 티아진계 또는 티오크산텐계 등의 유기물이 사용될 수 있다. 또한, 도핑 유기물로서 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 (F4TCNQ) 등이 사용될 수도 있다.
- [58] n-형 도핑 농도는 0.02 내지 50 부피%인 것이 바람직하다. n-형 도핑된 유기물층의 두께는 500 Å 미만이 바람직하다, 이보다 두껍게 사용하게 되면 n-형

도핑물질에 의한 가시광 흡수에 의하여 발광효율이 저하될 수 있다. 보다 바람직하게는 100 Å 미만이 바람직하다. 상기 n-형 도핑된 유기물층의 두께는 10 Å 이상으로 형성할 수 있다.

- [59] 본 발명에 있어서, 유기물 또는 무기물에 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.
- [60] 예컨대, 피로닌 B(pyronin B)의 HCl 염과 같은 유기물염을 승화시켜 유기물의 루코염기를 제조한 후, 이것을 도핑된 유기물층을 형성하고자 하는 기체가 존재하는 진공하에서 도핑될 유기물과 함께 증발시킴으로써 도핑된 유기물층을 형성할 수 있다.
- [61] 또한, 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ)와 같은 도핑될 유기물을 막자사발(mortar)에서 분쇄한 후, 이를 도펀트 이량체(dimmer), 예컨대 디-(p-메톡시페닐아민)메틸과 혼합하고, 여기에 빛을 조사하여 이량체의 산화 및 TCNQ로의 전자 이송이 이루어지게 함으로써 도핑된 유기물층을 형성할 수 있다.
- [62] 또한, 도핑 재료인 유기물을 비전하성 상태, 예컨대 수소 첨가 형태로 도핑될 유기물층에 주입한 후, 유기물층에 주입된 상태의 비전하성 유기물을 양이온 또는 라디칼로 변환시키는 방법을 이용할 수도 있다.
- [63] 구체적으로, 수소 첨가 형태의 유기물은 이것이 도핑될 유기물층 재료가 없는 상태에서 독자적으로 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 수소 첨가 형태의 유기물은 유기물의 염을 승화시킴으로써 제조될 수 있다. 필요한 경우, 수소 첨가 형태의 유기물의 수득률 및 순도를 개선하기 위하여 추가의 정제 공정을 실행할 수도 있으며, 수소 첨가 형태의 유기물은 정제된 상태로 사용하는 것이 바람직하다.
- [64] 수소 첨가 형태의 유기물은, 예컨대 도핑될 유기물층 재료와의 혼합 증발 또는 연속적인 증발에 의하여, 도핑되는 유기물층에 직접 주입될 수 있다. 수소 첨가 형태의 유기물은 비이온성 중성 분자이므로, 거의 완전한 승화를 나타낸다. 따라서, 수소 첨가 형태의 유기물을 승화시키는 경우도 역시 수소 첨가 형태의 유기물을 증발시키는 경우의 작용과 동일하다.
- [65] 상기와 같이 수소 첨가 형태의 유기물을 도핑되는 유기물층에 주입시킨 후, 상기 수소 첨가 형태의 유기물로부터 수소, 일산화탄소, 질소 또는 히드록시 라디칼을 분리함으로써 유기물의 양이온 또는 라디칼을 형성할 수 있다. 상기 분리는 빛 또는 전자선 조사에 의하여 이루어질 수 있다. 상기 빛의 조사에 사용되는 복사 스펙트럼은 수소 첨가 형태의 비전하성 유기물과 도핑되는 유기물층 재료 중 어느 하나의 흡수 영역과 적어도 부분적으로 중복되는 것이 바람직하다. 상기와 같이 형성된 라디칼로부터 도핑되는 유기물층 재료로 전자를 이동시키는 방식으로 n-형 도핑이 이루어질 수 있다.
- [66] 본 발명에 있어서, 상기 수소, 일산화탄소, 질소 또는 히드록시 라디칼은 유기물의 시클로펜타디엔, 시클로헥타트리엔 또는 6원 헥테로 고리로부터

분리될 수 있다. 이와 같은 종류의 작용기로부터 수소, 일산화탄소, 질소 또는 히드록시 라디칼이 분리되는 경우, 전자 방출(n-형 도핑)은 6 파이-방향족계의 형성에 의하여 이루어진다.

[67] 또한, 상기 시클로펜타디엔, 시클로헥사트리엔 또는 6원 헤테로 고리가 축합고리계(condensed-ring system)의 일부인 경우, 전자 방출 또는 수용은 8파이-, 10파이-, 12파이-, 또는 (2n)파이(n은 7 이상의 정수임)-계의 형성에 의하여 이루어진다.

[68] 상기 수소 첨가 형태의 유기물은 양이온 염료의 카르비놀(carbinol) 염기 또는 루코(leuco) 염기일 수 있다. 통상 양이온 염료는 유기발광소자의 광출력에 대해 높은 양자효율을 갖는 것으로 알려져 있다. 예컨대, 로다민 B(rhodamin B)와 같은 양이온 염료는 유기발광소자에서 발광 도펀트로 사용시 높은 발광양자 효율을 나타낸다.

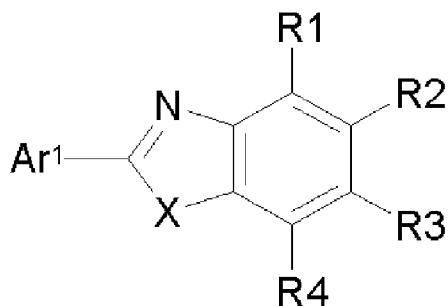
[69] 상기 양이온 염료로는 크산텐계 염료, 아크리딘계 염료, 디페닐아민계 염료, 아진계 염료, 옥사진계 염료, 티아진계 염료 또는 티오크산텐계 염료 등을 사용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 수소화물로 구성된 작용기의 분리에 의하여 양이온으로 변환될 수 있는 화합물도 역시 상기 양이온 염료로서 사용될 수 있다.

[70] 상기 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.

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

[72] [화학식 1]

[73]

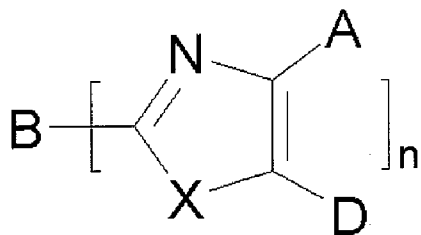


[74] 상기 화학식 1에 있어서, R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소원자; 할로젠 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₁~C₃₀의 알킬기; 할로젠 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의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

[75] [화학식 2]

[76]



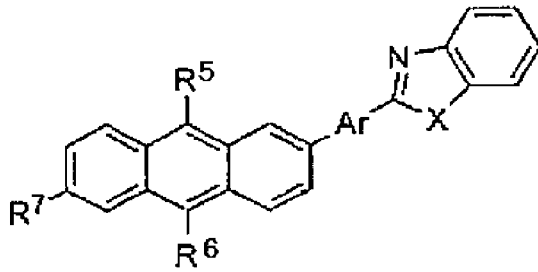
[77] 상기 화학식 2에 있어서, X는 O, S, NR^b 또는 C₁-C₇의 2가 탄화수소기이고; A, D 및 R^b는 각각 수소원자, 니트릴기(-CN), 니트로기(-NO₂), C₁-C₂₄의 알킬, C₅-C₂₀의 방향족 고리 또는 헤테로 원자를 포함하는 치환된 방향족 고리, 할로젠, 또는 인접 고리와 융합 고리를 형성할 수 있는 알킬렌 또는 헤테로 원자를 포함하는 알킬렌이며; A와 D는 연결되어 방향족 또는 헤테로 방향족고리를 형성할 수 있고; B는 n이 2 이상인 경우 연결 유니트로서 다수의 헤테로 고리를 공액 또는 비공액되도록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

[78] 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.

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

[80] [화학식 3]

[81]

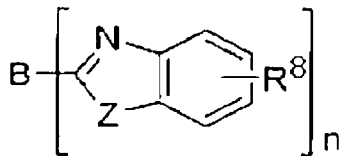


[82] 상기 화학식 3에 있어서, R⁵ 내지 R⁷은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소, 방향족 고리, 방향족 헤테로 고리 또는 지방족 또는 방향족 축합고리이며; Ar은 직접 결합, 방향족 고리, 방향족 헤테로 고리 또는 지방족 또는 방향족 축합고리이며; X는 O, S 또는 NR^a이며; R^a는 수소원자, C₁-C₇의 지방족 탄화수소, 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리이고; 단 R⁵ 및 R⁶이 동시에 수소인 경우는 제외된다.

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

[84] [화학식 4]

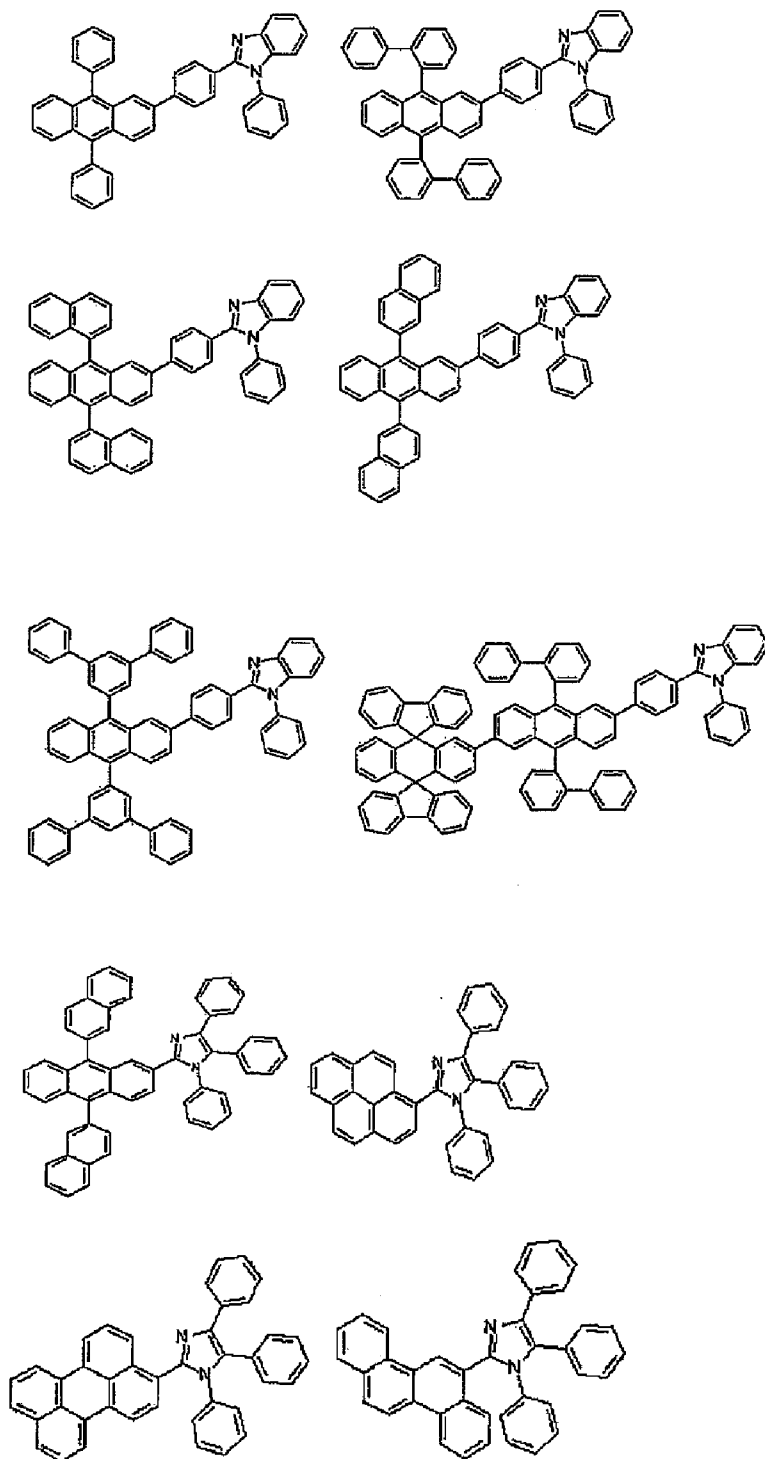
[85]



[86] 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.

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

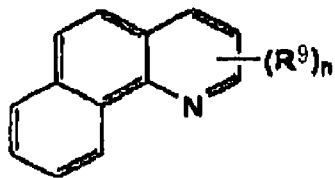
[88]



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

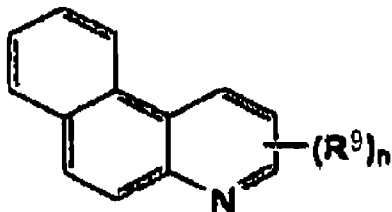
[90] [화학식 5]

[91]



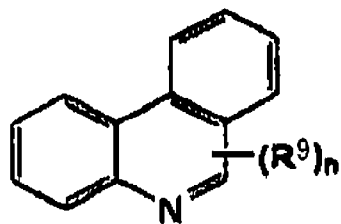
[92] [화학식 6]

[93]



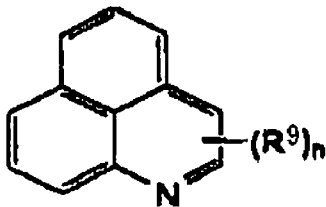
[94] [화학식 7]

[95]



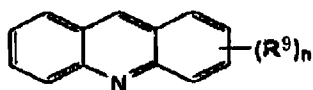
[96] [화학식 8]

[97]



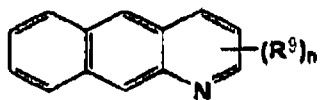
[98] [화학식 9]

[99]



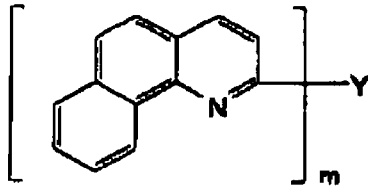
[100] [화학식 10]

[101]



[102] [화학식 11]

[103]



[104] 상기 화학식 5 내지 11에 있어서,

[105] n 은 0 내지 9의 정수이고, m 은 2 이상의 정수이며,

[106] R^9 는 수소, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 시클로헥실, 노르보르닐 등의 시클로알킬기, 벤질기 등의 아릴킬기, 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, n 이 2 이상인 경우 치환기들은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

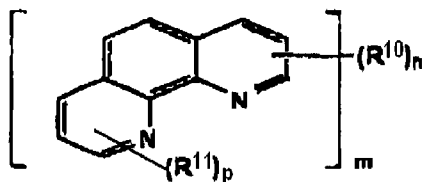
[107] Y 는 상기 R^9 의 기들의 2가 이상의 기이다.

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

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

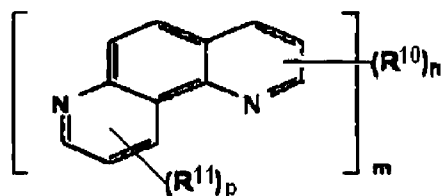
[110] [화학식 12]

[111]



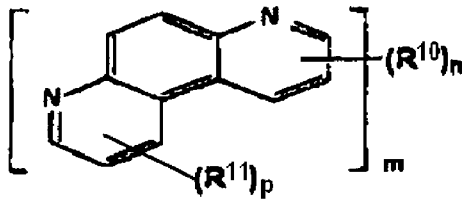
[112] [화학식 13]

[113]



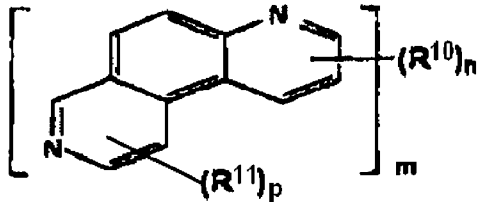
[114] [화학식 14]

[115]



[116] [화학식 15]

[117]



[118] 상기 화학식 12 내지 15에 있어서,

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

[120] m 이 1인 경우, R^{10} 및 R^{11} 은 수소, 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 시클로헥실, 노르보르닐 등의 시클로알킬기, 벤질기 등의 아릴킬기, 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;

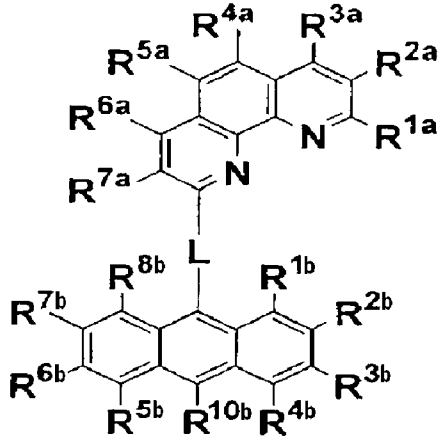
[121] m 이 2 이상인 경우, R^{10} 은 직접 결합 또는 전술한 기들의 2가 이상의 기이고, R^{11} 은 m 이 1인 경우와 같으며,

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

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

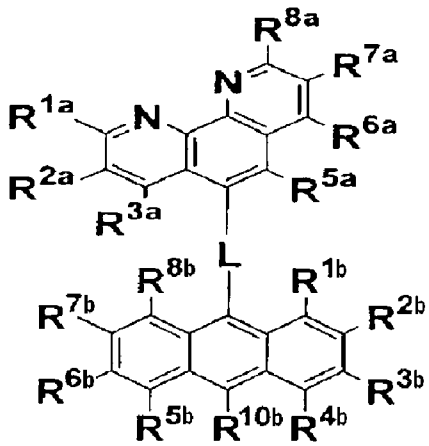
[124] [화학식 16]

[125]



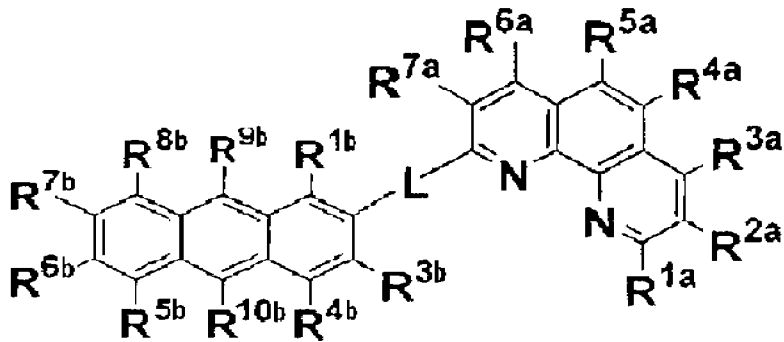
[126] [화학식 17]

[127]



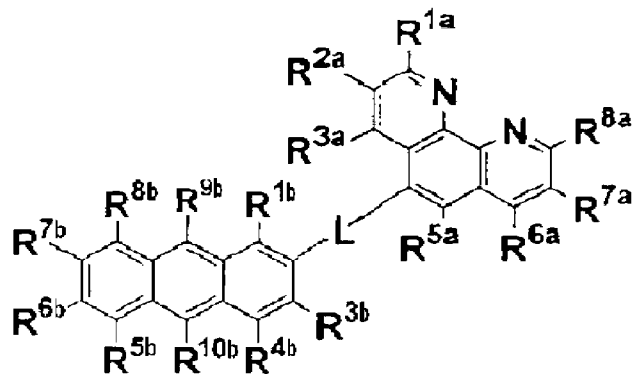
[128] [화학식 18]

[129]



[130] [화학식 19]

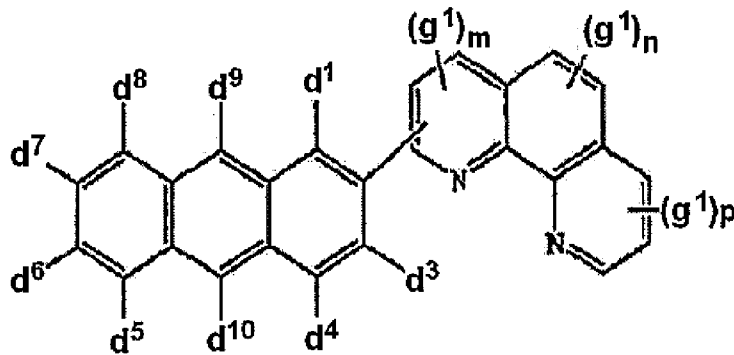
[131]



[132] 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.

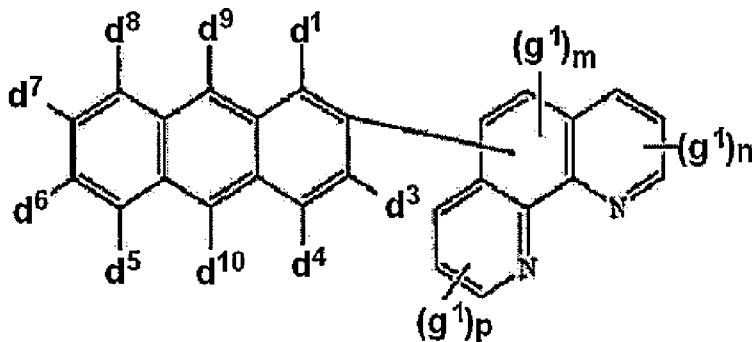
[133] [화학식 20]

[134]



[135] [화학식 21]

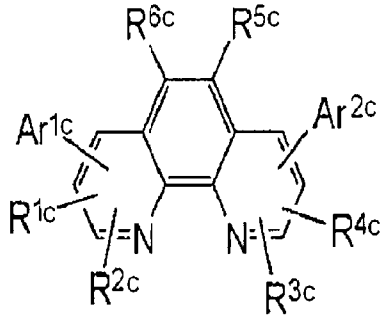
[136]



[137] 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.

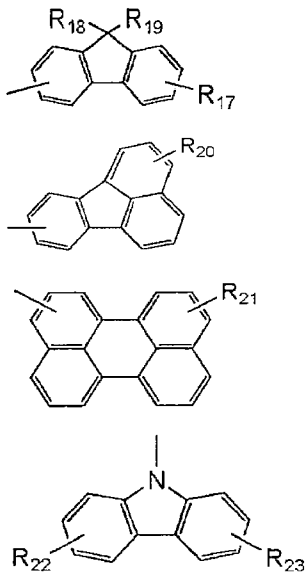
[138] [화학식 22]

[139]



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

[141]



[142] 상기 구조식에서 R₁₇ 내지 R₂₃은 각각 수소원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴킬기, 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.

[143] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 당기술분야에 알려져 있는 방법을 이용하여 전술한 구조로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조방법에 있어서, 각 층의 재료와 n-형 도핑의 방법은 전술한 바와 동일하므로, 이에 대한 구체적인 내용은 생략하기로 한다.

[144] 도 4는 종래의 유기발광소자의 이상적인 에너지 준위를 나타낸다. 이 에너지 준위에서, 양극 및 음극으로부터 각각 정공 및 전자를 주입하기 위한 에너지 손실이 최소화된다.

[145] 도 5는 본 발명의 예시적인 일 구체예에 따른 적층형 유기발광소자의 에너지 준위를 설명하기 위하여, 하나의 발광단위를 갖는 유기발광소자에서의 에너지

준위를 나타낸다. 도 5의 유기발광소자는 양극, n-형 유기물층, p-형 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL) 및 음극을 포함한다. 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 상기 양극의 페르미 에너지 준위의 에너지 차이는 약 4eV 이하이고, 또한 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위와 p-형 정공주입층의 HOMO 에너지 준위는 하기 식의 에너지 관계를 만족한다.

[146] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$

[147] 정공/전자 주입을 위한 에너지 장벽이 상기 n-형 유기물층에 의하여 낮아졌기 때문에, 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위 및 상기 p-형 정공주입층의 HOMO 에너지 준위를 이용하여 정공은 양극으로부터 발광층으로 용이하게 수송된다.

[148] 상기 n-형 유기물층이 양극으로부터 p-형 정공주입층, p-형 정공수송층 또는 p-형 발광층으로의 정공 주입을 위한 에너지 장벽을 낮추므로, 상기 양극은 다양한 도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 음극과 동일한 물질로 형성될 수 있다. 양극이 음극과 동일한 물질로 형성된 경우, 도전성 물질이 낮은 일함수를 갖는 유기발광소자가 제조될 수 있다.

[149] 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.

[150] 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.

[151] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 기판상에 음극, 유기물층 및 양극이 아래로부터 순차적으로 적층된 인버티드(inverted) 구조일 수도 있다. 즉, 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자에 있어서, 제1 전극이 양극이고, 제2 전극이 음극인 경우, 상기 제2 전극이 기판 상에 위치하는 하부 전극이고, 상기 제1 전극이 상부 전극일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 기판 상에 양극, 유기물층 및 음극이 아래로부터 순차적으로 적층된 노말(normal) 구조일 수도 있다. 즉, 상기 제1 전극이 양극이고, 제2 전극이 음극인 경우, 상기 제1 전극이 기판 상에 위치하는 하부 전극이고, 상기 제2 전극이 상부 전극일 수 있다.

[152] 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.

[153] 제1 전극

[154] 제1 전극은 도전층을 포함한다. 상기 도전층은 금속, 금속 산화물 또는 도전성 폴리머를 포함한다. 상기 도전성 폴리머는 전기전도성 폴리머를 포함할 수 있다.

[155] 유기발광소자 내에 포함되는 n-형 유기물층은 제1 전극으로부터 p-형 유기물층으로 정공을 주입하기 위한 에너지 장벽을 낮추기 때문에, 상기 제1 전극은 다양한 도전성 물질로 형성될 수 있다. 예를 들면, 약 2 내지 5.5eV의 페르미 에너지 준위를 갖는다. 종래의 유기발광소자에서는 제1 전극으로서 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 제1 전극으로서 투명 물질이어야 하며, 만일 불투명 물질이 사용되는 경우에는 투명하게 될 정도로 박막으로 형성되어야 한다.

[156] 상기 제1 전극의 페르미 에너지 준위를 조절하기 위하여 도전층 표면을 질소 플라즈마 또는 산소 플라즈마로 처리할 수 있다.

[157] 플라즈마 처리로 인한 제1 전극의 페르미 준위는 산소 플라즈마 처리시 커지게 되며, 질소 플라즈마 처리에서는 낮아 지게 된다.

[158] 또한 질소 플라즈마의 경우 제1 전극의 전도성을 높일 수 있고, 표면 산소 농도를 저하시키면서, 표면에 질화물을 생성시켜, 소자의 수명을 증가시킬 수 있다. 하지만 제1 전극의 페르미 준위가 낮아져 정공 주입이 어려워져 구동전압이 상승하는 문제가 있었다.

[159] 본 발명에서와 같이 NP 접합 구조를 사용할 경우, 제1 전극의 페르미 준위가 낮아지더라도 NP 접합에 의한 정공 주입 특성에 영향이 없으므로 인하여, 질소 플라즈마 처리가 가능하고, 이로 인하여 장수명, 저전압의 소자 구현이 가능하다.

[160] 유기물층

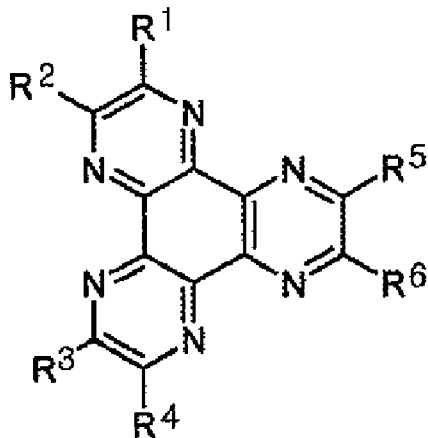
[161] 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치한 2 이상의 발광단위를 포함하며, 이들 발광단위는 각각 NP접합을 이루는 n-형 유기물층 및 p-형 유기물층을 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 적층형 유기발광소자는 상기 발광단위들 사이에 n-형 도핑된 유기물층을 포함하고, 필요한 경우 제2 전극과 접하는 유기물층으로서 n-형 도핑된 유기물층을 포함한다.

[162] 상기 n-형 유기물층은 저전계에서 정공을 유기물층으로 주입한다. 상기 n-형 유기물층은 약 4 ~ 7eV의 LUMO 에너지 준위를 갖는 것이 바람직하며, 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 갖는 것이 바람직하다. 전자이동도가 약 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 미만이면 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.

[163] 상기 n-형 유기물층은 진공증착될 수 있는 물질 또는 솔루션 프로세스 (solution process)로 박막 성형될 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 하기 화학식 23의 화합물을 포함한다.

[164] [화학식 23]

[165]

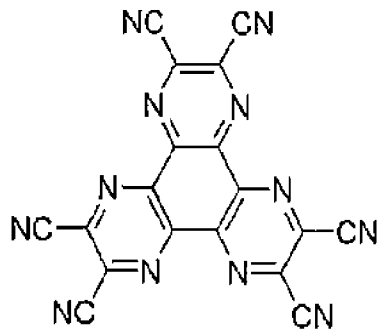


[166] 상기 화학식 23에 있어서, R¹ 내지 R⁶은 각각 수소, 할로젠 원자, 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술포닐(-SO₂R), 술폭사이드(-SOR), 술포아미드(-SO₂NR), 술포네이트(-SO₃R), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-COOR), 아마이드(-CONHR 또는 -CONRR'), 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₁₂의 알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 또는 비방향족의 헥테로 고리, 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환된 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되며, 상기 R 및 R'는 각각 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀의 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴 및 치환 또는 비치환된 5-7원 헥테로 고리로 이루어진 군에서 선택된다.

[167] 상기 화학식 23의 화합물은 하기 화학식 23-1 내지 23-6의 화합물로 예시될 수 있다.

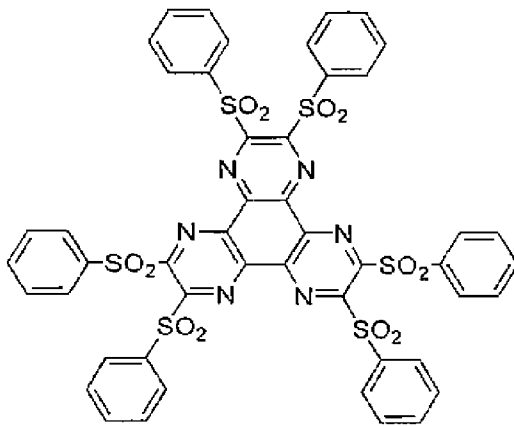
[168] [화학식 23-1]

[169]



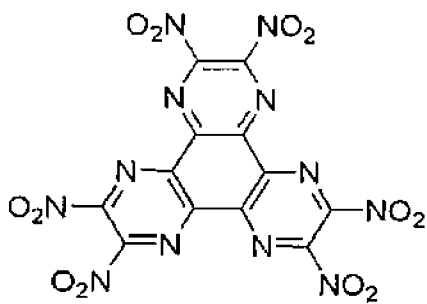
[170] [화학식 23-2]

[171]



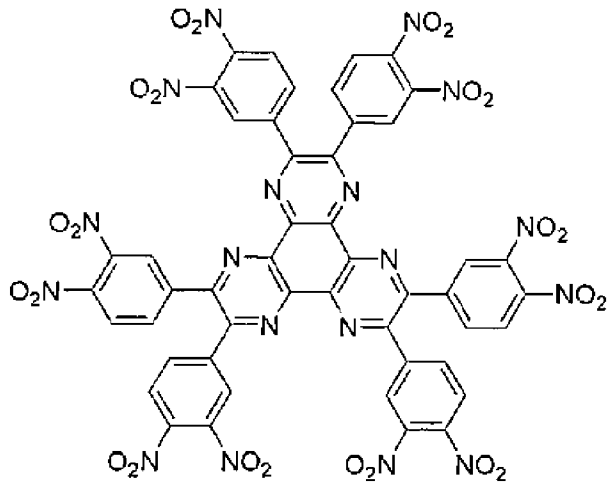
[172] [화학식 23-3]

[173]



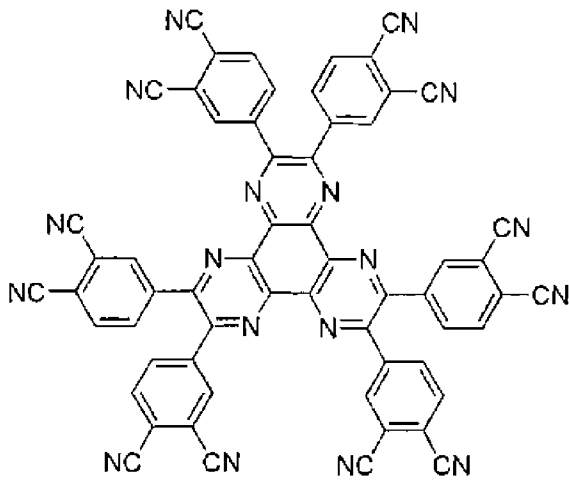
[174] [화학식 23-4]

[175]



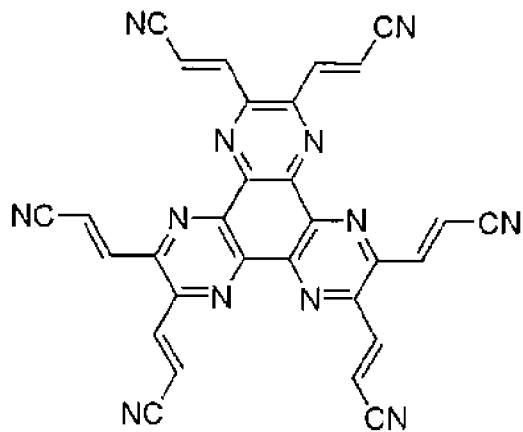
[176] [화학식 23-5]

[177]



[178] [화학식 23-6]

[179]



[180] 상기 화학식 23의 다른 예들이나, 합성 방법 및 다양한 특징들은 미국 특허 출원 제2002-0158242호, 미국 특허 제6,436,559호 및 미국 특허 제4,780,536호에

- 기재되어 있으며, 이들 문헌의 내용은 모두 본 명세서에 포함된다.
- [181] 상기 발광유닛들은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층을 비롯한 하나 이상의 유기물층을 더 포함할 수 있다.
- [182] 정공주입층 또는 정공수송층은 p-형 유기물층으로 형성될 수 있다. 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층은 상기 n-형 유기물층과 NP 접합을 형성할 수 있으며, 이 NP 접합에서 형성된 정공은 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층을 통하여 발광층으로 수송된다.
- [183] 상기 p-형 정공주입층 또는 p-형 정공수송층의 HOMO 에너지 준위와 상기 n-형 유기물층의 LUMO 에너지 준위는 하기 식의 에너지 관계를 만족한다.
- [184] $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 1\text{eV}$, 바람직하게는 $E_{\text{pH}} - E_{\text{nL}} \leq 0.5\text{eV}$
- [185] 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.
- [186] 발광층에서는 정공전달과 전자전달이 동시에 일어나므로 발광층은 n-형 특성과 p-형 특성을 모두 가질 수 있다. 편의상 전자 수송이 정공 수송에 비하여 빠를 경우 n-형 발광층, 정공 수송이 전자 수송에 비하여 빠를 경우 p-형 발광층이라고 정의할 수 있다.
- [187] 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.
- [188] 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.
- [189] 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.
- [190] 전자수송층 물질로서는 음극으로부터 전자를 잘 주입받아 발광층으로 잘 수송할 수 있도록 전자 이동도(electron mobility)가 큰 물질이 바람직하다. 상기 전자수송층은 이에 한정되지 않지만, 알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린)(Alq₃);

Alq₃ 구조를 포함하는 유기화합물; 히드록시플라본-금속 착화합물 또는 실라사이클로펜 타디엔(silole)계 화합물 등을 포함한다.

[191] **제2 전극**

[192] 제2 전극 물질로는 통상 유기물층으로 전자주입이 용이하게 이루어지도록 일함수가 작은 물질이 바람직하다. 상기 제2 전극은 이에 한정되지 않지만, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등을 포함한다. 상기 제2 전극은 제1 전극과 동일한 물질로 형성될 수 있다. 또한, 제2 전극 또는 제1 전극은 투명 물질을 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[193] 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.

[194] <실시예>

[195] **실시예 1**

[196] **UPS 및 UV-VIS 흡수(absorption) 방법에 의한 HAT의 HOMO와 LUMO 준위 측정**

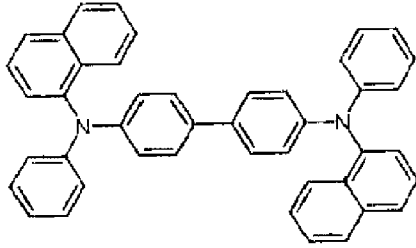
[197] 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(Hexanitrite hexaazatriphenylene: HAT)을 n-형 반도체 특성의 유기물로 사용하였다. HAT의 HOMO 준위를 측정하기 위하여 UPS(Ultraviolet photoelectron spectroscopy) 방법을 사용하였다. 이 방법은 초진공(10⁻⁸Torr) 하에서 시료에 He 램프에서 나오는 진공 UV선(21.20eV)을 조사할 때, 시료에서 나오는 전자의 운동에너지를 분석함으로써, 금속의 경우 일함수를, 유기물의 경우 이온화 에너지, 즉 HOMO 준위 및 페르미 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 시료 내 물질의 분자 내 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.

[198] 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 7은 상기 금 필름과 그 위의 20nm의 두께를 가지는 HAT 필름에서 나오는 UPS 데이터 그래프를 도시한 것이다. 이하에서는 H. Ishii, et al., Advanced Materials, 11, 605-625 (1999)에서 사용된

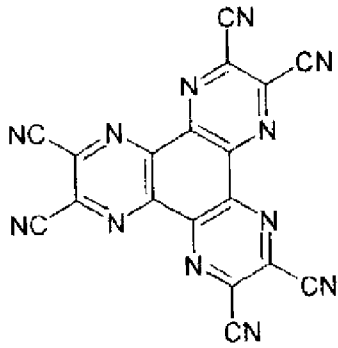
용어를 이용하여 설명한다.

- [199] 도 6에서 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 필름 위에 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.
- [200] 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.
- [201] 비교예 1
- [202] 기판상에 IZO를 스퍼터링의 방법으로 1000Å 두께의 투명 양극(제1 전극)을 형성하고, 그 위에 HAT을 열 진공 증착하여 두께가 500Å인 n-형 유기물을 형성하고, 그 위에 하기 화학식의 NPB를 진공증착하여 두께가 400Å인 정공수송층을 형성하여 NP접합을 형성하였다.
- [203] 그리고 하기 화학식의 CBP에 하기 화학식의 Ir(ppy)₃를 10중량%로 도핑하고, 도핑된 유기층으로 두께가 300Å인 발광층을 구성하였다.
- [204] 그리고, 그 위에 하기 화학식의 정공차단층 재료인 BAlq를 50Å의 두께로 형성하였다.
- [205] 그 위에 하기 화학식의 전자수송층 재료를 150Å의 두께로 형성하고, 그 위에 하기 화학식의 전자 수송 재료에 Ca를 10중량% 도핑하여, 도핑된 전자수송층을 두께 50Å으로 형성하였다. 도핑된 전자수송층위에 반사 음극(제2전극)으로 알루미늄을 1000Å 두께로 형성하여 단위 유기 발광소자를 만들었다. 이때 소자 구조는 IZO/HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BAlq/ETL/Ca+ETL/Al 이다.
- [206]

[NPB]

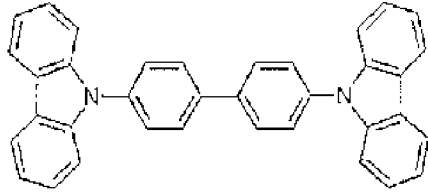
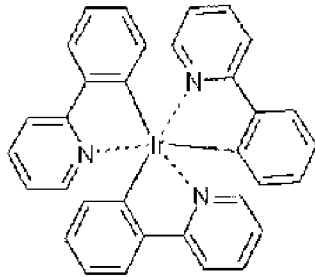


[HAT]

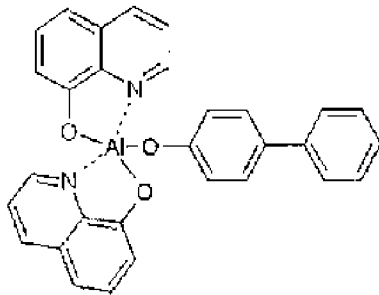


[207]

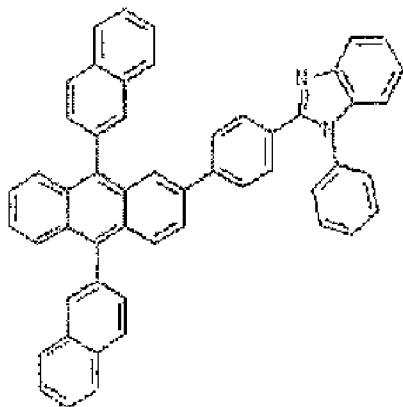
[CBP]

[Ir(ppy)₃]

[BA1q]



[전자 수송 재료]



[208] 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 $0.5 \sim 1.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 유지하였고, 증착시 진공도는 $2 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-8} \text{ torr}$ 정도로 유지하였다.

[209] 실시예 2

[210] 기판상에 IZO를 스퍼터링의 방법으로 1000Å 두께의 투명 양극(제1 전극)을 형성하고, 그 위에 HAT을 열 진공 증착하여 두께가 500Å인 n-형 유기물을 형성하고, 그 위에 하기 화학식의 NPB를 진공증착하여 두께가 400Å인 정공수송층을 형성하여 NP접합을 형성하였다.

[211] 그리고 하기 화학식의 CBP에 하기 화학식의 Ir(ppy)₃를 10중량%로 도핑하고, 도핑된 유기층으로 두께가 300Å인 발광층을 구성하였다.

[212] 그리고, 그 위에 하기 화학식의 정공차단층 재료인 BA1q를 50Å의 두께로 형성하였다.

[213] 그 위에 하기 화학식의 전자수송층 재료를 150Å의 두께로 형성하고, 그 위에 하기 화학식의 전자 수송 재료에 Ca를 10중량% 도핑하여, 도핑된 전자수송층을 두께 50Å으로 형성하여, HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Ca+ETL의 단위 소자 구조를 만들었다. 도핑된 Ca 전자수송층위에 위의 단위소자 증착방법과 동일한 방법과 두께로 HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Ca+ETL 단위소자층을 형성하여 2개의 단위 발광소자가 적층된 IZO/HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Ca+ETL/HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Ca+ETL/Al 유기물 층을 형성하였다.

[214] 2번째 Ca 도핑된 전자수송층위에 제2 전극으로 알루미늄을 1000Å 두께로 형성하여 단위 유기 발광소자를 만들었다.

[215] 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 0.5 ~ 1.0Å/sec로 유지하였고, 증착 시 진공도는 2 x 10⁻⁷ ~ 2 x 10⁻⁸ torr 정도로 유지하였다.

[216] 실시예 3

[217] n-형 도핑된 전자수송층으로 Ca 대신 Mg 부피 10%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 같은 방법을 이용하여 적층형 유기 발광소자를 제작하였다. 이 적층형 소자구조는 IZO/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Mg+ETL/HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Mg+ETL/Al 이다.

[218] 비교예 2

[219] 기판상에 IZO를 스퍼터링의 방법으로 1000Å 두께의 투명 양극(제1 전극)을 형성하고, 그 위에 하기 화학식의 NPB를 진공증착하여 두께가 900Å인 정공수송층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 2와 같은 방법을 이용하여 적층형 유기 발광소자를 제작하였다. 이 적층형 유기물 소자구조는 IZO/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Ca+ETL/HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BA1q/ETL/Ca+ETL/Al 이다.

[220] 비교예 3

[221] 기판상에 IZO를 스퍼터링의 방법으로 1000Å 두께의 투명 양극(제1 전극)을 형성하고, 그 위에 하기 화학식의 NPB를 진공증착하여 두께가 900Å인 정공수송층을 형성하는 것과 제2 전극에 접하는 두번째 단위 발광소자의 전자수송층의 두께를 200Å으로 증착하고 그 위에 전자주입층으로 LiF를 15Å

증착한 것을 제외하고는 실시예 2와 같은 방법을 이용하여 적층형 유기 발광소자를 제작하였다. 이 적층형 유기물 소자구조는 IZO/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BAIq/ETL/Ca+ETL/HAT/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/BAIq/ETL/LiF/Al 이다.

[222] 표 1

@10mA/cm ² D	구동 전압(V)	전류 효율(cd/A)	파워 효율(lm/W)
실시예 2	8.5	98	36.2
실시예 3	9.3	96	32.4
비교예 1	4.5	52	36.3
비교예 2	14.2	100	22.1
비교예 3	15.2	92	19.0

[223]

[224] 표 1에서 알 수 있듯이 비교예 1의 소자를 2개 적층한 실시예 3의 소자의 경우 비교예 1의 소자대비 전압은 4.5V에서 8.5V로 약 2배 상승하였으며, 전류 효율 역시 적층으로 인하여 52cd/A에서 98 cd/A로 약 2배 상승함을 알 수 있다. 이것은 발광 파워 효율 36lm/W의 감소 없이 단일소자와 동일한 파워 효율을 가지는 적층형 발광소자의 제작이 가능함을 보여준다. 또한 실시예 4에서처럼 전자 수송층에 Ca 대신 Mg를 사용하는 경우에도 Ca 대비 약간의 파워 효율 저하는 있었지만 적층 소자로 잘 작용함을 알 수 있었다. 즉 2개의 발광단위가 적층된 구조에서 2 개의 NP 접합층과, 2개의 n-형 도핑층을 사용할 경우 매우 효율이 우수하면서 단위면적당 밝기가 2배인 적층형 소자를 제작 가능함을 알 수 있다.

[225] 비교예 2,3의 경우 2개의 발광단위가 적층된 소자구조에서 1개의 NP접합 또는 1개의 n-도핑 층을 사용하는 경우 2개의 NP 접합 및 2개의 n-도핑층을 사용하는 경우에 비하여 파워 효율이 많이 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 NP 접합 및 n-형 유기물이 전하 발생 및 전하 주입특성을 향상시킴으로 인하여, 저전압 구동 및 중간접속자층의 역할을 잘 해주고 있음을 보여 주는 것이고 또한 이러한 전자 발생 및 주입특성이 발광층의 전자와 정공의 균형(balancing)에 많은 도움을 준다는 것을 알 수 있다.

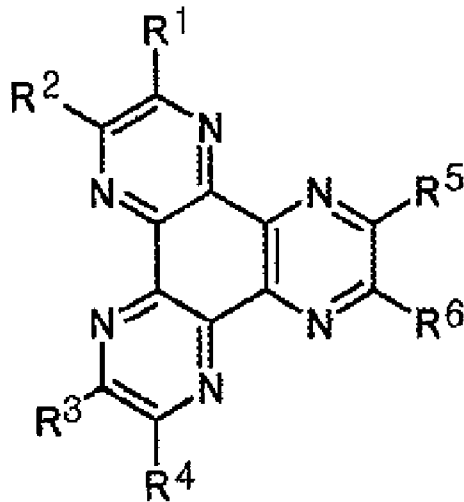
[226] 즉 이것은 n개의 단위 발광소자가 적층된 적층형 소자에서 n 개의 NP접합에 의한 전하발생층과 n 개의 n-형 도핑된 유기물을 사용하게 되면 효율 좋은 유기 발광소자의 제작이 가능함을 알 수 있다.

청구범위

- [1] 제 1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치하는 2 이상의 발광유닛을 포함하는 적층형 유기발광소자에 있어서, 상기 발광유닛은 하기 에너지 관계를 만족하고 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층 및 p-형 유기물층을 포함하고, 상기 발광유닛들 사이에는 n-형 도핑된 유기물층을 포함하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기발광소자:
 $E_{pH} - E_{nL} \leq 1eV$
 상기 식에 있어서, E_{nL} 은 상기 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이며, E_{pH} 는 상기 p-형 유기물층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [2] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 전극과 접하는 발광유닛에서 상기 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층은 상기 제1 전극과 접하고, 하기 에너지 관계를 만족하는 것인 적층형 유기발광소자:
 $0eV < E_{nL} - E_{F1} \leq 4eV$
 상기 식에 있어서, E_{F1} 은 상기 제1 전극의 페르미 에너지 준위이고, E_{nL} 은 상기 n-형 유기물층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위이다.
- [3] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 전극과 접하는 발광유닛 이외의 발광유닛에서, 상기 NP 접합을 형성하는 n-형 유기물층은 상기 n-형 도핑된 유기물층과 접하는 것인 적층형 유기발광소자.
- [4] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 전극과 접하는 발광유닛은 n-형 도핑된 유기물층을 추가로 포함하는 것인 적층형 유기발광소자.
- [5] 청구항 4에 있어서, 상기 n-형 도핑된 유기물층은 상기 제2 전극에 접하는 것인 적층형 유기발광소자.
- [6] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 발광유닛들은 각각 적어도 하나의 발광층을 포함하는 것인 적층형 유기발광소자.
- [7] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 n-형 도핑된 유기물층에 있어서 n-형 도핑 물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Th, Dy, Ho, Er, Em, Gd, Yb, Lu, Y 및 Mn로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 금속 또는 상기 1 이상의 금속을 포함하는 금속 화합물을 포함하는 것인 적층형 유기발광소자.
- [8] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 n-형 도핑된 유기물층에 있어서 n-형 도핑 물질은 시클로펜타디엔, 시클로헥타트리엔, 6원 헥테로 고리 또는 이들 고리가 포함된 축합고리를 포함하는 물질인 것인 적층형 유기발광소자.
- [9] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 n-형 도핑된 유기물층에 있어서 도핑되는 유기물은 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기,

퀴놀린 및 페난쓰롤린기로부터 선택되는 작용기를 갖는 화합물인 것인 적층형 유기발광소자.

- [10] 청구항 4에 있어서, 상기 제2 전극과 접하는 발광유닛에 포함된 n-형 도핑된 유기물층은 전자 주입층, 전자 수송층 또는 전자 주입 및 수송층인 것인 적층형 유기발광소자.
- [11] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 p-형 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 또는 발광층인 것인 적층형 유기발광소자.
- [12] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 n-형 유기물층은 4 내지 7 eV의 LUMO 에너지 준위를 갖는 것인 유기발광소자.
- [13] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 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 하기 화학식 23의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기물을 포함하는 것인 적층형 유기발광소자:
[화학식 23]



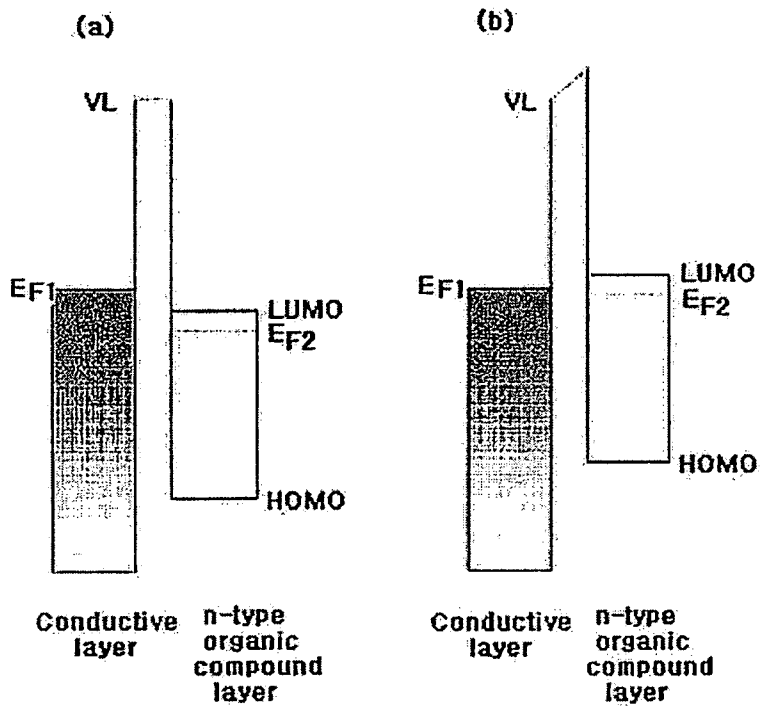
상기 화학식 23에 있어서, R¹ 내지 R⁶은 각각 수소, 할로젠 원자, 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R), 술폭사이드(-SOR), 술폰아미드(-SO₂NR), 술폰네이트(-SO₃R), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-COOR), 아미드(-CONHR 또는 -CONRR'), 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₁₂의 알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 또는 비방향족의 헤테로 고리, 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환된 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되며, 상기 R 및 R'는 각각 치환 또는 비치환된 C₁-C₆₀의 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴 및 치환

- 또는 비치환된 5-7원 헥테로 고리로 이루어진 군에서 선택된다.
- [14] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극인 것인 적층형 유기발광소자.
- [15] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 유기발광소자는 기관 상에 음극, 유기물층 및 양극이 순차적으로 형성된 인버티드(inverted) 구조인 것인 적층형 유기발광소자.
- [16] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 동일한 물질로 형성된 것인 적층형 유기발광소자.
- [17] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 중 적어도 하나는 투명 물질을 포함하는 것인 적층형 유기발광소자.

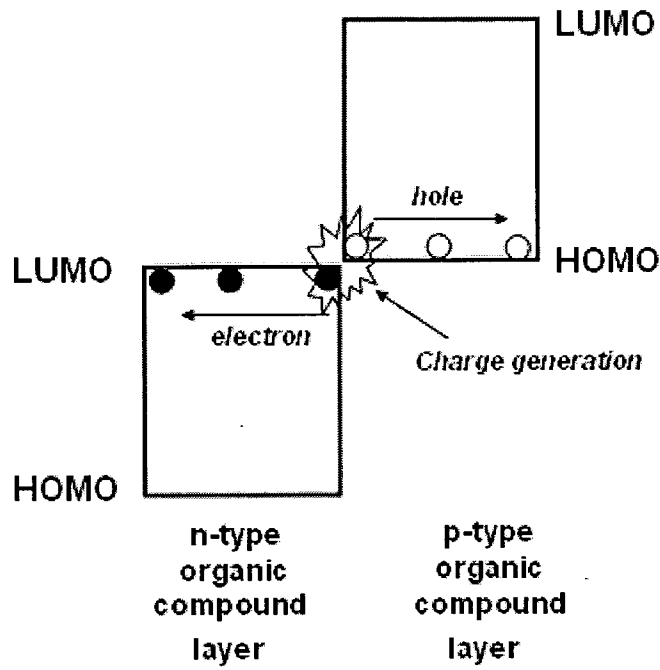
[Fig. 1]



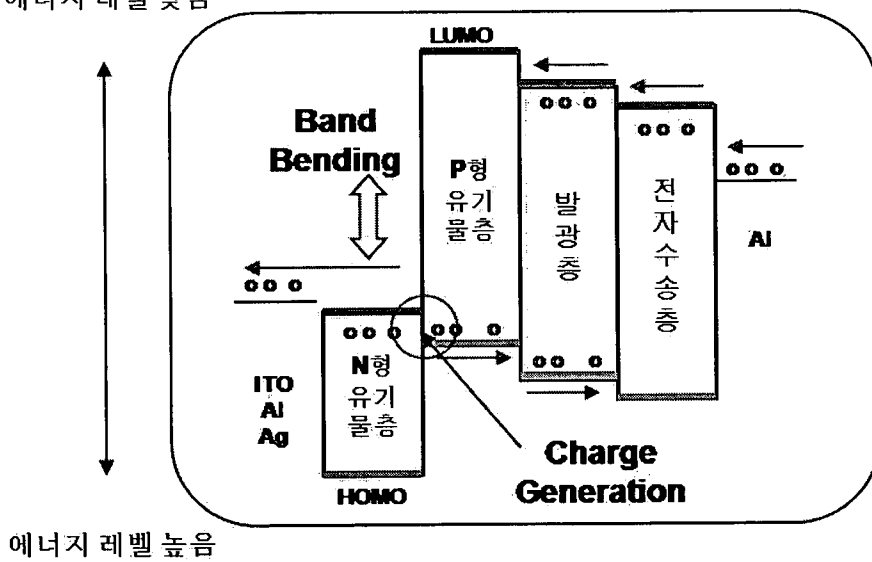
[Fig. 2]



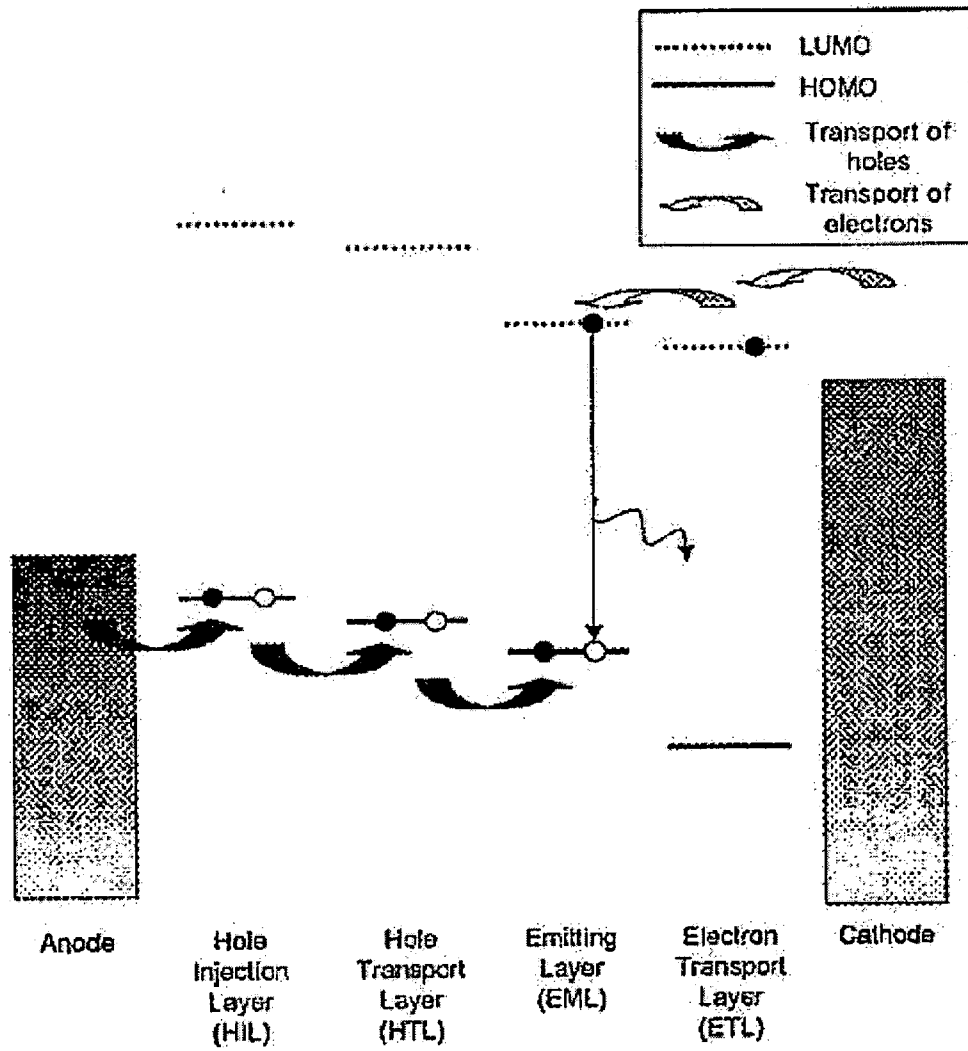
[Fig. 3]
(a)



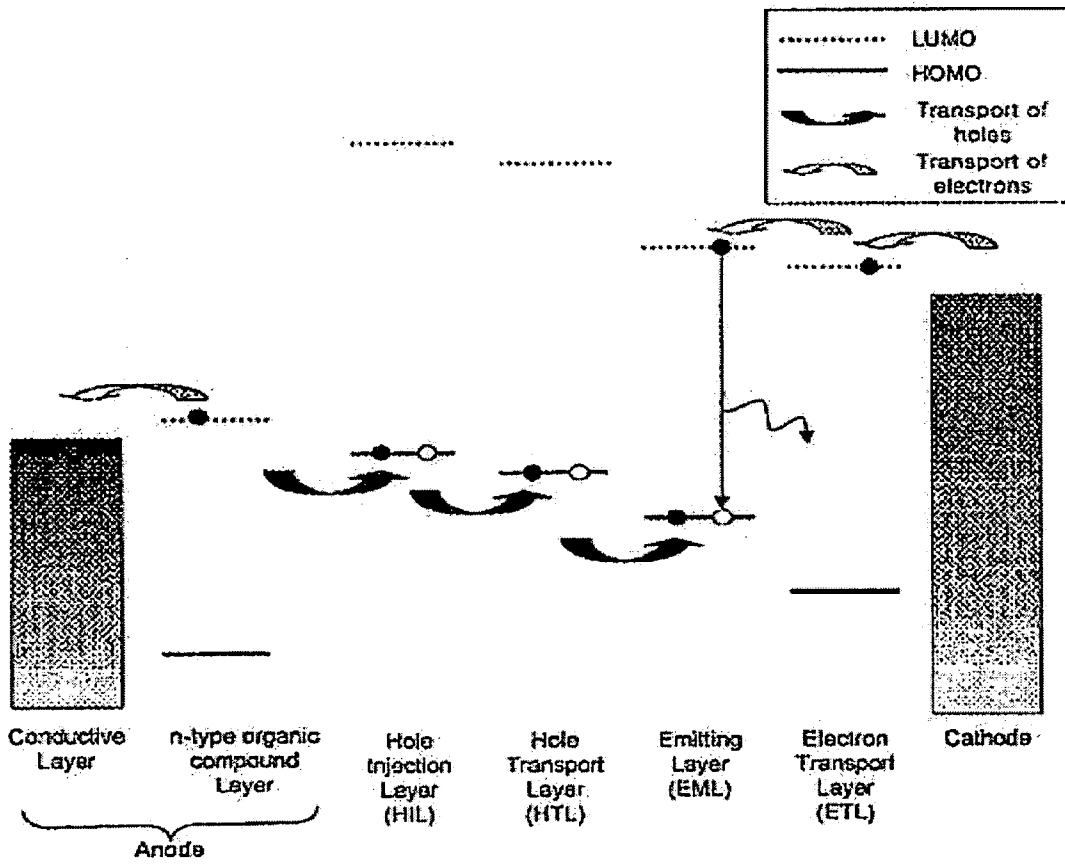
(b)
에너지 레벨 낮음



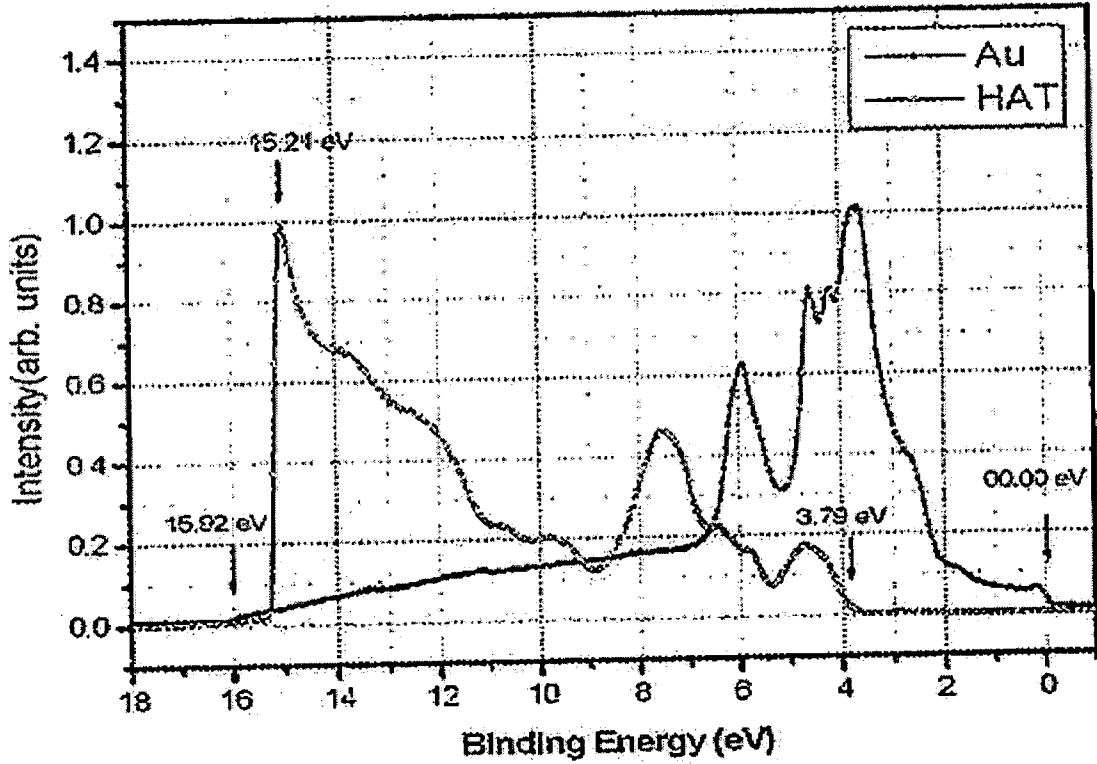
[Fig. 4]



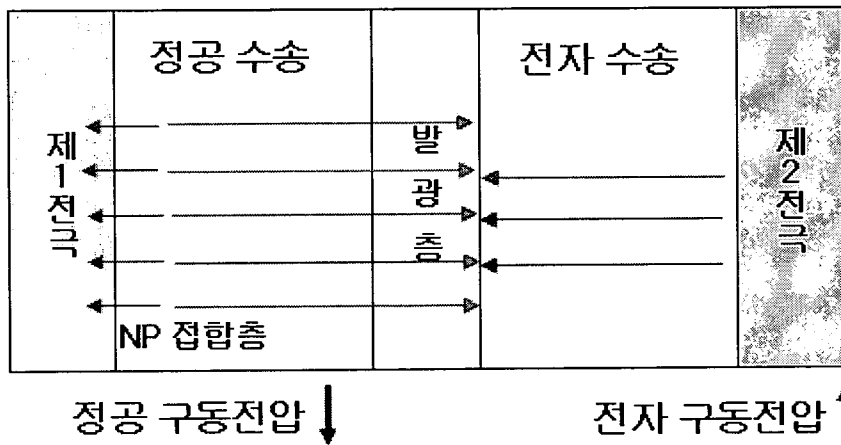
[Fig. 5]



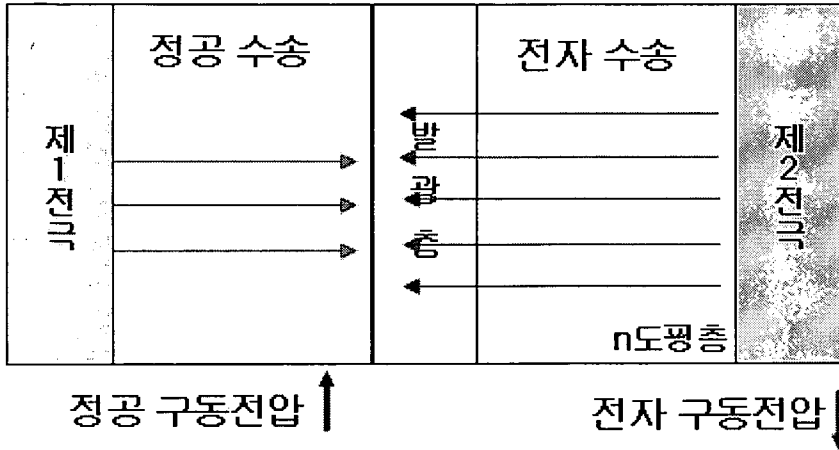
[Fig. 6]



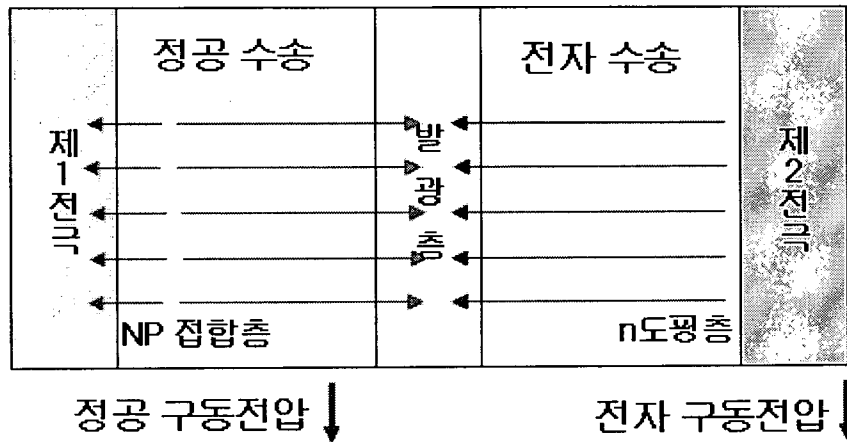
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]

