



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월02일
(11) 등록번호 10-2051061
(24) 등록일자 2019년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0072798
(22) 출원일자 2012년07월04일
심사청구일자 2017년01월04일
(65) 공개번호 10-2013-0009625
(43) 공개일자 2013년01월23일
(30) 우선권주장
13/182,855 2011년07월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006156981 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
유니버설 디스플레이 코포레이션
미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 블바르 375
(72) 발명자
광 레이먼드
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375 유니버설 디스플레이 코포레이션 내
시아 추안준
미국 08618 뉴저지주 유잉 필립스 블바르 375
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 18 항

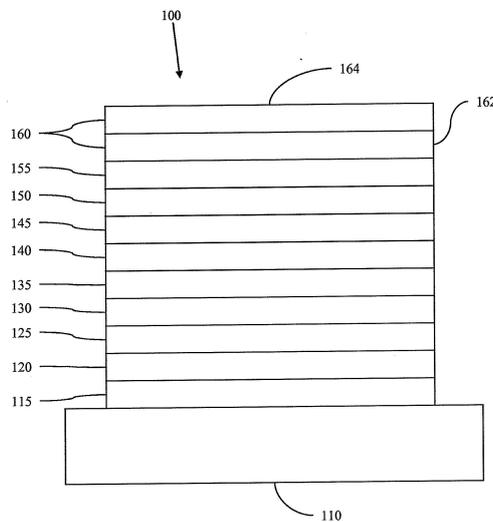
심사관 : 이옥우

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자를 위한 유기/무기 복합층

(57) 요약

공유 결합된 유기/무기 복합층을 포함하는 유기 전자 소자. 복합층은 금속 알루미늄과 하나 이상의 하이드록실기를 갖는 전하 수송 화합물의 반응에 의해 형성될 수 있다. 사용될 수 있는 금속 알루미늄의 예에는 바나듐 알루미늄, 몰리브덴 알루미늄, 티타늄 알루미늄 또는 규소 알루미늄이 포함된다. 이 복합층은 정공 주입층을 포함한, 유기 전자 소자 내의 임의의 다양한 전하 전도성 층에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

하리크리샤 모한 시드하르트

미국 08618 뉴저지주 윙 필립스 불바르 375 유니
버설 디스플레이 코포레이션 내

전 광욱

미국 08618 뉴저지주 윙 필립스 불바르 375 유니
버설 디스플레이 코포레이션 내

브룩스 제이슨

미국 08618 뉴저지주 윙 필립스 불바르 375 유니
버설 디스플레이 코포레이션 내

(56) 선행기술조사문헌

JP2006144002 A

JP09279135 A

KR1020000052560 A

US20040265253 A1

US20030012744 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

금속 원자를 함유하는 금속 알콕사이드, 및 2 이상의 하이드록실기를 포함하는 전하 수송 화합물을 포함하는 용액을 갖는 단계;

용액을 표면 상에 침착시켜 유기/무기 복합층을 형성하는 단계; 및

전하 수송 화합물을 금속 알콕사이드와 반응시켜, 금속 알콕사이드의 금속 원자와의 2 이상의 공유 결합이 금속-산소-탄소 공유 결합인 금속-유기 물질을 포함하는 공유 결합된 유기/무기 복합층을 형성하는 단계;

를 포함하는, 유기 전자 소자를 위한 유기/무기 복합층의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 침착된 복합층을 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 전하 수송 화합물은 금속 착물인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 전하 수송 화합물은 트리아릴아민 부분(moiety)을 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 금속 알콕사이드 내의 금속은 2 이상의 산화 상태를 갖는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 금속 알콕사이드는 바나듐 알콕사이드, 몰리브덴 알콕사이드 또는 티타늄 알콕사이드인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 전하 수송 화합물과 금속 알콕사이드는 용액 중에서 배합되어 도너-억셉터 전하 수송 착물을 형성하는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 용액은 용매 중에서 금속 알콕사이드와 전하 수송 화합물을 배합함으로써 제공되고, 그 결과 용액의 흡수 스펙트럼이 더 긴 파장 쪽으로 이동되면서 용액의 색 변화가 일어나는, 방법.

청구항 9

◆청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 전하 수송 화합물은 정공 수송 화합물인, 방법.

청구항 10

◆청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항에 있어서, 전하 수송 화합물은 전자 수송 화합물인, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 용액을 침착시키는 단계는 스핀 코팅, 분무 코팅, 딥(dip) 코팅, 슬롯(slot) 코팅, 노즐 인쇄

또는 잉크젯 인쇄에 의해 수행되는, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 금속 알콕사이드는 전하 수송 화합물에 대하여 전자 억셉터인, 방법.

청구항 13

제1 전극;

제2 전극; 및

제1 전극과 제2 전극 사이의 공유 결합된 유기/무기 복합층을 포함하며,

상기 공유 결합된 유기/무기 복합층은, 2 이상의 하이드록실기를 갖는 전하 수송 화합물에 2 이상의 공유 결합에 의해 결합된 금속 알콕사이드를 포함하는 금속-유기 물질을 포함하고,

상기 금속-유기 물질에서 금속 알콕사이드의 금속 원자와의 상기 2 이상의 공유 결합은 금속-산소-탄소 공유 결합인, 유기 전자 소자.

청구항 14

제13항에 있어서, 전하 수송 화합물은 정공 수송 화합물이며, 복합층은 정공 주입층인, 소자.

청구항 15

제13항에 있어서, 전하 수송 화합물은 전자 수송 화합물이며, 복합층은 전자 주입층인, 소자.

청구항 16

제14항에 있어서, 금속 알콕사이드는 바나듐 알콕사이드, 몰리브덴 알콕사이드 또는 티타늄 알콕사이드인, 소자.

청구항 17

제13항에 있어서, 복합층은 제1 전극에 바로 인접한 정공 주입층인, 소자.

청구항 18

제17항에 있어서, 정공 주입층은 50Å 내지 750Å의 두께를 갖는, 소자.

청구항 19

제13항에 있어서, 소자는 유기 발광 소자인, 소자.

청구항 20

◆청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제19항에 있어서, 복합층과 상기 제2 전극 사이에 발광층을 추가로 포함하는 소자.

청구항 21

◆청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제20항에 있어서, 복합층은 상기 제1 전극에 바로 인접한 정공 주입층인, 소자.

청구항 22

◆청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제20항에 있어서, 발광층은 인광 발광 도펀트를 포함하는, 소자.

청구항 23

◆청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제20항에 있어서, 발광층은 형광 발광 화합물을 포함하는, 소자.

청구항 24

◆청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제20항에 있어서, 발광층과 제2 전극 사이에 정공 차단층을 추가로 포함하는 소자.

청구항 25

2 이상의 하이드록실기를 갖는 전하 수송 화합물에 2 이상의 공유 결합에 의해 결합된 금속 알콕사이드를 포함하는 금속-유기 물질을 포함하는 공유 결합된 유기/무기 복합층으로서,

상기 금속-유기 물질에서 금속 알콕사이드의 금속 원자와의 상기 2 이상의 공유 결합은 금속-산소-탄소 공유 결합인, 복합층.

청구항 26

◆청구항 26은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제25항에 있어서, 전하 수송 화합물은 금속 착물인, 복합층.

청구항 27

◆청구항 27은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제25항에 있어서, 전하 수송 화합물은 트리아릴아민 부분을 포함하는, 복합층.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자(OLED)에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 그러한 소자에 사용되는 유기 층에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 물질을 사용하는 광전자 소자는 많은 이유로 점점 더 바람직하게 되고 있다. 그러한 소자를 제조하는 데 사용되는 많은 물질은 비교적 저렴하며, 따라서 유기 광전자 소자는 무기 소자에 비하여 비용 이점에 대한 잠재성을 갖는다. 또한, 가요성(flexibility)과 같은 유기 물질의 고유 특성으로 인해 이러한 유기 물질은 연성 기판(flexible substrate) 상에서의 제작과 같은 특정 응용에 매우 적합할 수 있다. 유기 광전자 소자의 예에는 유기 발광 소자(OLED), 유기 포토트랜지스터, 유기 광전지 및 유기 광검출기가 포함된다. OLED의 경우, 유기 물질은 통상의 물질에 비하여 성능 이점을 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 발광층이 방출하는 광의 파장은 일반적으로 적절한 도펀트를 사용하여 용이하게 조정될 수 있다.

[0003] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "유기"는 중합체 물질뿐만 아니라, 유기 광전자 소자를 제조하는 데 사용될 수 있는 소분자 유기 물질도 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 말하며, "소분자"는 실제로 매우 클 수도 있다. 소분자는 어떤 경우에는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기로서 장쇄 알킬기의 사용이 분자를 "소분자" 부류로부터 제외시키지는 않는다. 소분자는 또한, 예를 들어 중합체 골격 상의 펜던트 기로서 또는 골격의 일부로서 중합체 내로 혼입될 수 있다. 소분자는 또한 코어 부분 상에 구축된 일련의 화학적 셸(shell)로 이루어진 덴드리머(dendrimer)의 코어 부분으로서의 역할을 할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 소분자 발광체(emitter)일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야 에서 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 여겨진다. 일반적으로, 소분자는 단일 분자량과 함께 명확히 정의된 화학식을 갖는 반면, 중합체는 화학식 및 분자량이 분자에 따라 달라질 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "유기"는 하이드로카르빌 및 헤테로원자 치환된 하이드로카르빌 리간드의 금속 착물을 포함한다.

[0004] OLED는 소자를 가로질러 전압이 인가될 때 광을 방출하는 유기 박막을 사용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명

및 백라이팅(backlighting)과 같은 응용에 사용하기 위한 기술로서 점점 더 관심을 끌고 있다. 몇몇 OLED 물질 및 구성은, 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기재되어 있다.

[0005] OLED 소자는 (항상 그런 것은 아니지만) 일반적으로 전극들 중 적어도 하나를 통하여 광을 방출하도록 되어 있으며, 하나 이상의 투명 전극이 유기 광전자 소자에 유용할 수 있다. 예를 들어, 산화인듐주석(ITO)과 같은 투명 전극 물질이 하부 전극으로서 사용될 수 있다. 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에 개시된 것과 같은 투명 상부 전극이 또한 사용될 수 있다. 오로지 하부 전극을 통해서만 광을 방출하도록 된 소자의 경우, 상부 전극은 투명할 필요가 없으며, 상부 전극은 전기 전도도가 높은 두꺼운 반사성 금속층으로 구성될 수 있다. 유사하게, 오로지 상부 전극을 통해서만 광을 방출하도록 된 소자의 경우, 하부 전극은 불투명하고/불투명하거나 반사성일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우, 보다 두꺼운 층을 사용하면 보다 우수한 전도도를 제공할 수 있으며, 반사성 전극을 사용하면 광을 투명한 전극 쪽으로 되돌려 반사시킴으로써 나머지 다른 전극을 통하여 방출되는 광의 양을 증가시킬 수 있다. 완전히 투명한 소자가 또한 제작될 수 있는데, 여기서는 양쪽 전극이 투명하다. 측면 발광 OLED가 또한 제작될 수 있으며, 그러한 소자에서는 한쪽 또는 양쪽 전극이 불투명하거나 반사성일 수 있다.

[0006] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "상부"는 기관으로부터 가장 멀리 떨어져 있음을 의미하는 반면, "하부"는 기관에 가장 가까이 있음을 의미한다. 예를 들어, 2개의 전극을 갖는 소자의 경우, 하부 전극은 기관에 가장 가까운 전극이며, 일반적으로 제작된 제1 전극이다. 하부 전극은 2개의 표면, 즉 기관에 가장 가까운 하면과 기관으로부터 더 멀리 떨어진 상면을 갖는다. 제1층이 제2층 "위에 배치된" 것으로서 기재되는 경우, 제1층은 기관으로부터 더 멀리 떨어져서 배치된다. 제1층이 제2층과 "물리적으로 접촉되어 있다"고 명시되어 있지 않다면, 제1층과 제2층 사이에는 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들어, 다양한 유기층이 그 사이에 존재하더라도, 캐소드는 애노드 "위에 배치된" 것으로서 기재될 수 있다.

[0007] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "용액 가공가능한(solution processible)"은 용액 또는 현탁액 형태로 액체 매질 중에 용해, 분산 또는 수송되고/되거나 액체 매질로부터 침착될 수 있음을 의미한다.

[0008] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 그리고 당업자에 의해 일반적으로 이해될 바와 같이, 제1 "최고준위 점유 분자 궤도"(HOMO) 또는 "최저준위 비점유 분자 궤도"(LUMO) 에너지 준위는, 상기 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 보다 가까운 경우, 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "더 크거나" 또는 "더 높다". 이온화 전위(IP)가 진공 준위에 대하여 음의 에너지로서 측정되기 때문에, 보다 높은 HOMO 에너지 준위는 보다 작은 절대치를 가진 IP(덜 음인 IP)에 상응한다. 유사하게, 보다 높은 LUMO 에너지 준위는 보다 작은 절대치를 가진 전자 친화도(EA)(덜 음인 EA)에 상응한다. 진공 준위가 위쪽에 있는 통상의 에너지 준위 도표에서, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일 물질의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 그러한 도표의 위쪽에 더 가깝게 나타난다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 유기 전자 소자의 전하 전도성 층을 위한 유기/무기 복합층을 제공한다. 일 실시 형태에서, 본 발명은 (a) 금속 알콕사이드, 및 하이드록실기를 포함하는 전하 수송 화합물을 포함하는 용액을 갖는 단계; (b) 용액을 표면 상에 침착시켜 유기/무기 복합층을 형성하는 단계; 및 (c) 전하 수송 화합물을 금속 알콕사이드와 반응시켜 공유 결합된 유기/무기 복합층을 형성하는 단계;를 포함하는, 유기 전자 소자를 위한 유기/무기 복합층의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 다른 실시 형태에서, 본 발명은, (a) 제1 전극; (b) 제2 전극; 및 (c) 제1 전극과 제2 전극 사이의 공유 결합된 유기/무기 복합층을 포함하며, 상기 공유 결합된 유기/무기 복합층은 금속 알콕사이드와 하이드록실기를 갖는 전하 수송 화합물의 반응에 의해 제조되는, 유기 전자 소자를 제공한다.

[0011] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 금속 알콕사이드와 하이드록실기를 갖는 전하 수송 화합물의 반응에 의해 형성되는 금속-유기 물질을 포함하는 공유 결합된 유기/무기 복합층을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 별개의 전자 수송층, 정공 수송층 및 발광층뿐만 아니라 다른 층들도 갖는 유기 발광 소자를 나타낸다.
- 도 2는 별개의 전자 수송층을 갖지 않는 반전형(inverted) 유기 발광 소자를 나타낸다.
- 도 3a 내지 도 3j는 본 발명에서의 사용을 위해 하이드록실기가 부가될 수 있는 전하 수송 화합물의 예를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되고, 이들에 전기적으로 접속된 적어도 하나의 유기층을 포함한다. 전류가 인가될 때, 애노드는 유기층(들) 내로 정공을 주입하고, 캐소드는 유기층(들) 내로 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자 각각은 반대로 하전된 전극을 향해 이동한다. 전자 및 정공이 동일 분자 상에 국소화될 때, 여기 에너지 상태(excited energy state)를 갖는 국소화된 전자-정공 쌍인 "엑시톤(exciton)"이 형성된다. 엑시톤이 광전자 방출(photoemissive) 메커니즘을 통하여 이완될 때 광이 방출된다. 일부 경우에, 엑시톤은 엑시머(excimer) 또는 엑시플렉스(exciplex) 상에 국소화될 수 있다. 열 이완과 같은 비방사 메커니즘이 또한 일어날 수 있지만, 일반적으로 이는 바람직하지 않은 것으로 여겨진다.
- [0014] 초기의 OLED는 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제4,769,292호에 개시된 바와 같이, 일중항 상태에서 광을 방출하는(“형광”) 발광 분자를 사용하였다. 형광 발광은 일반적으로 10 나노초 미만의 시간 프레임 내에서 일어난다.
- [0015] 보다 최근에는, 삼중항 상태에서 광을 방출하는(“인광”) 발광 물질을 갖는 OLED가 보여져 왔다. 문헌[Baldo et al., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," Nature, vol. 395, 151-154, 1998 ("Baldo-I")] 및 문헌[Baldo et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 1, 4-6 (1999)("Baldo-II")], 상기 문헌들은 전체적으로 참고로 포함된다. 인광은 천이가 스핀 상태 변화를 요구하기 때문에 "금지된(forbidden)" 천이라고 말할 수 있으며, 양자 역학은 그러한 천이가 선호되지 않음을 나타낸다. 그 결과, 인광은 일반적으로 10 나노초 이상, 그리고 통상적으로는 100 나노초를 초과하는 시간 프레임 내에서 일어난다. 인광의 자연 방사 수명이 너무 길면, 삼중항은 비방사 메커니즘에 의해 붕괴될 수 있어서 광이 방출되지 않게 된다. 유기 인광은 또한 매우 저온에서 비공유 전자쌍을 갖는 헤테로원자를 함유하는 분자 내에서 종종 관찰된다. 2,2'-바이피리딘이 그러한 분자이다. 비방사 붕괴 메커니즘은 통상적으로 온도 의존적이어서 액체 질소 온도에서 인광을 나타내는 유기 물질은 통상적으로 실온에서는 인광을 나타내지 않는다. 그러나, 상기 문헌[Baldo]에 보여져 있는 바와 같이, 이러한 문제는 실온에서 인광을 나타내는 인광 화합물을 선택함으로써 대처할 수 있다. 대표적인 발광층은 미국 특허 제6,303,238호 및 제6,310,360호; 미국 특허출원 공개 제2002/0034656호; 제2002/0182441호; 제2003/0072964호; 및 PCT 공개 WO 제02/074015호에 개시된 것과 같은 도핑되거나 도핑되지 않은 인광 유기금속 물질을 포함한다.
- [0016] 일반적으로, OLED 내의 엑시톤은 약 3:1의 비로, 즉, 약 75%의 삼중항과 25%의 일중항으로 생성되는 것으로 여겨진다. 전체적으로 참고로 포함된 문헌[Adachi et al., "Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device," J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001)]을 참조한다. 많은 경우에, 일중항 엑시톤은 “계간 교차(intersystem crossing)”를 통하여 그의 에너지를 삼중항 여기 상태로 용이하게 전달시킬 수 있는 반면, 삼중항 엑시톤은 그의 에너지를 일중항 여기 상태로 용이하게 전달시킬 수 없다. 그 결과, 100% 내부 양자 효율이 이론적으로 인광 OLED로 가능하다. 형광 소자에서는, 삼중항 엑시톤의 에너지가 일반적으로 소자를 가열하는 비방사 붕괴 과정으로 손실되어, 그 결과 훨씬 더 낮은 내부 양자 효율이 초래된다. 삼중항 여기 상태에서부터 발광하는 인광 물질을 이용하는 OLED가 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,303,238호에 개시되어 있다.
- [0017] 인광에 앞서 삼중항 여기 상태에서부터 발광 붕괴가 일어나는 중간 비삼중항 상태로의 천이가 선행될 수 있다. 예를 들어, 란타늄 원소에 배워된 유기 분자는 종종 란타늄 금속 상에 국소화된 여기 상태에서부터 인광을 발한다. 그러나, 그러한 물질은 삼중항 여기 상태에서부터 직접 인광을 발하지 않지만, 그 대신 란타늄 금속 이온 상에 중심을 두고 있는 원자 여기 상태에서부터 발광한다. 유로퓸 디케토네이트 착물은 이러한 유형의 화학종의 일군을 예시한다.
- [0018] 삼중항으로부터의 인광은 유기 분자를 높은 원자 번호의 원자 부근에, 바람직하게는 결합을 통하여 가두어둠으

로써 형광에 비하여 증강될 수 있다. 중원자 효과(heavy atom effect)라 불리는 이 현상은 스핀 궤도 커플링으로 알려진 메커니즘에 의해 생성된다. 그러한 인광 천이(III)과 같은 유기금속 분자의 여기된 금속-리간드 전하 전달(metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 상태로부터 관찰될 수 있다.

[0019] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 “삼중항 에너지”는 주어진 물질의 인광 스펙트럼에서 판별할 수 있는 최고 에너지 특징에 상응하는 에너지를 말한다. 최고 에너지 특징은 반드시 인광 스펙트럼에서 최대 세기를 갖는 피크일 필요는 없으며, 예를 들어 그러한 피크의 고 에너지 측 상의 분명한 어깨부(shoulder)의 국소 최대(local maximum)일 수 있을 것이다.

[0020] 본 명세서에 사용된 용어 "유기금속"은 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 바와 같으며, 예를 들어 문헌 ["Inorganic Chemistry"(2nd Edition) by Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice Hall(1998)]에 주어진 바와 같다. 따라서, 유기금속이라는 용어는 탄소-금속 결합을 통하여 금속에 결합된 유기 기(organic group)를 갖는 화합물을 말한다. 이 부류는 그 자체로는, 아민, 할라이드, 유사할라이드(CN 등) 등의 금속 착물과 같은 헤테로원자로부터 단지 도너 결합만을 갖는 물질인 배위 화합물은 포함하지 않는다. 실제로 유기금속 화합물은 유기종에 대한 하나 이상의 탄소-금속 결합 이외에도 헤테로원자로부터의 하나 이상의 도너 결합을 일반적으로 포함한다. 유기종에 대한 탄소-금속 결합은 금속과 페닐, 알킬, 알케닐 등과 같은 유기 기의 탄소 원소 사이의 직접적인 결합을 말하며, CN 또는 CO의 탄소와 같은 "무기 탄소"에 대한 금속 결합을 말하지는 않는다.

[0021] 도 1은 유기 발광 소자(100)를 나타낸다. 도면은 반드시 축척대로 그려진 것은 아니다. 소자(100)는 기관(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155) 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도성 층(162) 및 제2 전도성 층(164)을 갖는 복합 캐소드(compound cathode)이다. 소자(100)는 기재된 층들을 순서대로 침착시킴으로써 제작될 수 있다.

[0022] 기관(110)은 원하는 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 기관일 수 있다. 기관(110)은 연성 또는 강성일 수 있다. 기관(110)은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 플라스틱 및 유리가 바람직한 강성 기관 물질의 예이다. 플라스틱 포일 및 금속 포일이 바람직한 연성 기관 물질의 예이다. 기관(110)은 회로의 제작을 용이하게 하기 위하여 반도체 물질일 수 있다. 예를 들어, 기관(110)은 당해 기관 상에 나중에 침착되는 OLED를 제어할 수 있는, 회로가 제작되는 규소 웨이퍼일 수 있다. 다른 기관이 사용될 수도 있다. 기관(110)의 물질 및 두께는 원하는 구조적 및 광학적 특성을 얻도록 선택될 수 있다.

[0023] 애노드(115)는 정공을 유기층으로 수송하기에 충분히 전도성인 임의의 적합한 애노드일 수 있다. 애노드(115)의 물질은 바람직하게 약 4eV 초과인 일함수를 갖는다(“고 일함수 물질”). 바람직한 애노드 물질에는 전도성 금속 산화물, 예를 들어 산화인듐주석(ITO) 및 산화인듐아연(IZO), 산화알루미늄아연(AIZnO) 및 금속이 포함된다. 애노드(115)(및 기관(110))는 하부 발광 소자를 생성하기에 충분히 투명할 수 있다. 투명 기관과 애노드의 바람직한 조합은 구배가능한 유리 또는 플라스틱(기관) 상에 침착된 ITO(애노드)이다. 연성이고 투명한 기관-애노드의 조합은 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,844,363호 및 제6,602,540호에 개시되어 있다. 애노드(115)는 불투명하고/불투명하거나 반사성일 수 있다. 반사성 애노드(115)는 몇몇 상부 발광 소자에 있어서, 소자의 상부로부터 방출되는 광의 양을 증가시키기 위하여 바람직할 수 있다. 애노드(115)의 물질 및 두께는 원하는 전도 특성 및 광학 특성을 얻도록 선택될 수 있다. 애노드(115)가 투명할 경우, 특정 물질에 대하여, 원하는 전도도를 제공하기에 충분히 두꺼우면서도, 여전히 원하는 투명도를 제공하기에 충분히 얇은 일정 범위의 두께를 가질 수 있다. 다른 애노드 물질 및 구조가 사용될 수도 있다.

[0024] 정공 수송층(125)은 정공을 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 정공 수송층(130)은 진성일(도핑되지 않을) 수도 있거나 도핑될 수도 있다. 도핑은 전도도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있다. α-NPD 및 TPD는 진성 정공 수송층의 예이다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허출원 공개 제 2003/0230980호(Forrest et al.)에 개시된 바와 같은, 50:1의 몰비로 F₄-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이다. 다른 정공 수송층이 사용될 수도 있다.

[0025] 발광층(135)은 전류가 애노드(115)와 캐소드(160) 사이를 통과할 때 광을 방출할 수 있는 유기 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게, 발광층(135)은 인광 발광 물질을 함유하지만, 형광 발광 물질이 또한 사용될 수 있다. 인광 물질이 바람직하데, 이는 그러한 물질과 관련된 보다 높은 루미네선스 효율 때문이다. 발광층(135)은 또한, 엑시톤이 광전자 방출 메커니즘을 통하여 발광 물질로부터 이완되도록, 전자, 정공 및/또는 엑시톤을 포획할 수 있는 발광 물질로 도핑된, 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있는 호스트 물질을 포함할 수 있다. 발광층(135)은

수송 특성과 발광 특성을 겸비한 단일 물질을 포함할 수 있다. 발광 물질이 도펀트이든 주요 성분이든 간에, 발광층(135)은 다른 물질, 예컨대 발광 물질의 발광을 조정하는 도펀트를 포함할 수 있다. 발광층(135)은 조합하여 원하는 광 스펙트럼을 방출할 수 있는 복수의 발광 물질을 포함할 수 있다. 인광 발광 물질의 예에는 Ir(ppy)₃이 포함된다. 형광 발광 물질의 예에는 DCM 및 DMQA가 포함된다. 호스트 물질의 예에는 Alq₃, CBP 및 mCP가 포함된다. 발광 물질 및 호스트 물질의 예가 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,303,238호 (Thompson et al.)에 개시되어 있다. 발광 물질은 다수의 방법으로 발광층(135) 내에 포함될 수 있다. 예를 들어, 발광 소분자가 중합체 내로 혼입될 수 있다. 이것은 여러 방법으로, 즉 소분자를 별개의 구별되는 분자종으로서 중합체 내로 도핑함으로써; 또는 공중합체를 형성하도록 하기 위하여 소분자를 중합체의 골격 내로 혼입시킴으로써; 또는 펜던트 기로서의 소분자를 중합체 상에 결합시킴으로써 달성될 수 있다. 다른 발광층 물질 및 구조가 사용될 수도 있다. 예를 들어, 소분자 발광 물질이 덴드리머의 코어로서 존재할 수 있다.

[0026] 많은 유용한 발광 물질은 금속 중심에 결합된 하나 이상의 리간드를 포함한다. 리간드는 그것이 유기금속 발광 물질의 광활성 특성에 직접 기여한다면, “광활성”으로 불릴 수 있다. “광활성” 리간드는 금속과 함께 하여, 광자가 방출될 때 전자가 그로부터 그리고 그로 이동하는 에너지 준위를 제공할 수 있다. 다른 리간드는 “보조(ancillary)”로 불릴 수 있다. 보조 리간드는, 예를 들어 광활성 리간드의 에너지 준위를 이동(shift)시킴으로써 분자의 광활성 특성을 변경시킬 수는 있지만, 보조 리간드는 발광에 관여하는 에너지 준위를 직접 제공하지는 않는다. 한 분자에서 광활성인 리간드는 다른 분자에서는 보조일 수 있다. 광활성 및 보조에 대한 이들 정의는 비제한적인 이론이고자 한다.

[0027] 전자 수송층(145)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층(145)은 진성일(도핑되지 않음) 수도 있거나 도핑될 수도 있다. 도핑은 전도도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있다. Alq₃은 진성 전자 수송층의 예이다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2003-0230980호 (Forrest et al.)에 개시된 바와 같은 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 Bphen이다. 다른 전자 수송층이 사용될 수도 있다.

[0028] 전자 수송층의 전하 운반 성분은 캐소드로부터 전자 수송층의 LUMO(최저준위 비점유 분자 궤도) 에너지 준위 내로 전자가 충분히 주입될 수 있도록 하는 것으로 선택될 수 있다. “전하 운반 성분”은 전자를 실제로 수송하는 LUMO 에너지 준위의 원인이 되는 물질이다. 이 성분은 베이스 물질일 수도 있거나, 도펀트일 수도 있다. 유기 물질의 LUMO 에너지 준위는 일반적으로 그 물질의 전자 친화도에 의해 특성화될 수 있으며, 캐소드의 상대 전자 주입 효율은 일반적으로 캐소드 물질의 일함수의 관점에서 특성화될 수 있다. 이는 전자 수송층 및 인접 캐소드의 바람직한 특성이 ETL의 전하 운반 성분의 전자 친화도 및 캐소드 물질의 일함수의 관점에서 특정될 수 있음을 의미한다. 특히, 높은 전자 주입 효율을 달성하도록 하기 위하여, 캐소드 물질의 일함수는 바람직하게 전자 수송층의 전하 운반 성분의 전자 친화도보다 약 0.75eV 초과만큼 더 크지 않으며, 더 바람직하게는 약 0.5eV이하만큼 더 크지 않다. 유사한 고찰이 전자가 그 안으로 주입되는 임의의 층에 적용된다.

[0029] 캐소드(160)는 캐소드(160)가 전자를 전도하고 소자(100)의 유기층 내로 그것을 주입할 수 있도록 하는, 당업계에 공지된 임의의 적합한 물질 또는 물질들의 조합일 수 있다. 캐소드(160)는 투명 또는 불투명할 수 있으며, 반사성일 수 있다. 금속 및 금속 산화물이 적합한 캐소드 물질의 예이다. 캐소드(160)는 단일층일 수도 있거나, 또는 복합 구조를 가질 수도 있다. 도 1은 금속 박층(162)과 보다 두꺼운 전도성 금속 산화물 층(164)을 갖는 복합 캐소드(160)를 나타낸다. 복합 캐소드에서, 보다 두꺼운 층(164)에 대한 바람직한 물질에는 ITO, IZO 및 당업계에 공지된 다른 물질이 포함된다. 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,703,436호, 제5,707,745호, 제6,548,956호 및 제6,576,134호는 Mg:Ag와 같은 금속의 박층과 함께 그 위에 놓인 투명하고 전기 전도성이며 스퍼터 침착된 ITO 층을 갖는 복합 캐소드를 포함한 캐소드의 예를 개시한다. 그 아래에 놓인 유기층과 접촉된 캐소드(160)의 부분은, 그것이 단일층 캐소드(160)이든, 복합 캐소드의 금속 박층(162)이든, 어떤 다른 부분이든 간에, 바람직하게는 약 4eV 미만의 일함수를 갖는 물질(“저 일함수 물질”)로 만들어진다. 다른 캐소드 물질 및 구조가 사용될 수도 있다.

[0030] 차단층은 발광층을 떠나는 전하 캐리어(전자 또는 정공) 및/또는 엑시톤의 수를 줄이는 데 사용될 수 있다. 전자 차단층(130)은 발광층(135)과 정공 수송층(125) 사이에 배치되어 전자가 정공 수송층(125)의 방향으로 발광층(135)을 떠나는 것을 차단할 수 있다. 유사하게, 정공 차단층(140)은 발광층(135)과 전자 수송층(145) 사이에 배치되어 정공이 전자 수송층(145)의 방향으로 발광층(135)을 떠나는 것을 차단할 수 있다. 차단층은 또한 엑시톤이 발광층 밖으로 확산되는 것을 차단하는 데 사용될 수 있다. 차단층의 이론 및 용도는 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,097,147호 및 미국 특허출원 공개 제2003/0230980호(Forrest et al.)에 보다 상세히 기

재되어 있다.

- [0031] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 그리고 당업자에 의해 이해될 바와 같이, 용어 “차단층”은 그 층이 소자를 통한 전하 캐리어 및/또는 엑시톤의 수송을 상당히 억제하는 장벽을 제공한다는 것을 의미하되, 그 층이 전하 캐리어 및/또는 엑시톤을 반드시 완전히 차단한다는 것을 시사하지는 않는다. 소자 내 그러한 차단층의 존재는 차단층이 결여된 유사한 소자와 비교할 때 상당히 더 높은 효율을 가져올 수 있다. 또한, 차단층은 발광을 OLED의 원하는 영역에 국한시키는 데에도 사용될 수 있다.
- [0032] 일반적으로, 주입층은 한 층, 예를 들어 전극 또는 유기층으로부터 인접 유기층 내로의 전하 캐리어의 주입을 개선할 수 있는 물질로 구성된다. 주입층은 또한 전하 수송 기능을 수행할 수 있다. 소자(100)에서, 정공 주입층(120)은 애노드(115)로부터 정공 수송층(125) 내로의 정공의 주입을 개선하는 임의의 층일 수 있다. CuPc는 ITO 애노드(115) 및 다른 애노드로부터의 정공 주입층으로서 사용될 수 있는 물질의 예이다. 소자(100)에서, 전자 주입층(150)은 전자 수송층(145) 내로의 전자의 주입을 개선하는 임의의 층일 수 있다. LiF/Al은 인접층으로부터 전자 수송층 내로의 전자 주입층으로서 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 물질들의 조합이 주입층에 사용될 수 있다. 특정 소자의 구성에 따라서는, 주입층이 소자(100)에 도시된 것과 상이한 위치에 배치될 수 있다. 주입층의 더 많은 예가 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,071,615호(Lu et al.)에 제공되어 있다. 정공 주입층은 용액 침착된 물질, 예를 들어 스펀 코팅된 중합체, 예컨대 PEDOT:PSS를 포함할 수 있거나, 또는 그것은 증기 침착된 소분자 물질, 예컨대 CuPc 또는 MTDATA일 수 있다.
- [0033] 정공 주입층(HIL)은 애노드로부터 정공 주입 물질 내로의 효율적인 정공 주입을 제공하도록 하기 위하여, 애노드 표면을 평탄화하거나 습윤시킬 수 있다. 정공 주입층은 또한 본 명세서에 기재된 상대 이온화 전위(IP) 에너지에 의해 정의된 바와 같이, HIL의 한쪽 면 상의 인접 애노드 층과 HIL의 반대면 상의 정공 수송층과 알맞게 조화를 이루는 HOMO(최고준위 점유 분자 궤도) 에너지 준위를 갖는 전하 운반 성분을 가질 수 있다. “전하 운반 성분”은 정공을 실제로 수송하는 HOMO 에너지 준위의 원인이 되는 물질이다. 이 성분은 HIL의 베이스 물질일 수도 있거나, 또는 도펀트일 수도 있다. 도핑된 HIL의 사용은 도펀트가 그의 전기적 특성을 위하여 선택될 수 있게 하고, 호스트가 형태학적 특성, 예를 들어 습윤, 가요성, 인성 등을 위하여 선택될 수 있게 한다. HIL 물질에 대한 바람직한 특성은 정공이 애노드로부터 HIL 물질 내로 효율적으로 주입될 수 있도록 하는 것이다. 특히, HIL의 전하 운반 성분은 바람직하게 애노드 물질의 IP보다 약 0.7eV 이하로 더 큰 IP를 갖는다. 더 바람직하게, 전하 운반 성분은 애노드 물질보다 약 0.5eV 이하로 더 큰 IP를 갖는다. 유사한 고찰이 정공이 그 안으로 주입되는 임의의 층에 적용된다. HIL 물질은 그러한 HIL 물질이 통상의 정공 수송 물질의 정공 전도도보다 사실상 더 적은 정공 전도도를 가질 수 있다는 점에서, OLED의 정공 수송층에 통상적으로 사용되는 통상의 정공 수송 물질과는 더욱 구별된다. 본 발명의 HIL의 두께는 애노드 층의 표면을 평탄화하거나 습윤시키는 것을 돕기에 충분히 두꺼울 수 있다. 예를 들어, 10nm 정도로 작은 HIL의 두께가 매우 평활한 애노드 표면을 위하여 허용 가능할 수 있다. 그러나, 애노드 표면은 매우 거친 경향이 있기 때문에, 일부 경우에는 최대 50nm의 HIL의 두께가 요구될 수 있다.
- [0034] 보호층은 후속 제작 공정 동안 그 아래에 놓인 층들을 보호하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물의 상부 전극을 제작하는 데 사용되는 공정은 유기층을 손상시킬 수 있으며, 보호층이 그러한 손상을 줄이거나 없애는 데 사용될 수 있다. 소자(100)에서, 보호층(155)은 캐소드(160)의 제작 동안 그 아래에 놓인 유기층에 대한 손상을 줄일 수 있다. 바람직하게, 보호층은 그것이 수송하는 캐리어(소자(100)에서는 전자)의 유형에 대하여 높은 캐리어 이동도를 가져서, 소자(100)의 작동 전압을 크게 증가시키지 않게 한다. CuPc, BCP 및 다양한 금속 프탈로시아닌이 보호층에 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 물질들의 조합이 사용될 수 있다. 보호층(155)의 두께는 바람직하게는 유기 보호층(160)이 침착된 후에 일어나는 제작 공정에 기인되는 그 아래에 놓인 층들에 대한 손상이 거의 없거나 전혀 없을 정도로 충분히 두꺼우면서도, 여전히 소자(100)의 작동 전압을 크게 증가시킬 정도로 두껍지는 않다. 보호층(155)은 그의 전도도를 증가시키기 위하여 도핑될 수 있다. 예를 들어, CuPc 또는 BCP 보호층(160)은 Li로 도핑될 수 있다. 보호층에 대한 보다 상세한 설명은 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,071,615호(Lu et al.)에서 찾아볼 수 있다.
- [0035] 도 2는 반전형 OLED(200)를 나타낸다. 이 소자는 기판(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 소자(200)는 기재된 층들을 순서대로 침착시킴으로써 제작될 수 있다. 가장 통상적인 OLED 구성은 애노드 위에 배치된 캐소드를 갖고, 소자(200)는 애노드(230) 아래에 배치된 캐소드(215)를 갖기 때문에, 소자(200)는 “반전형” OLED로 불릴 수 있다. 소자(100)에 관하여 기재된 것들과 유사한 물질이 소자(200)의 상응하는 층들에 사용될 수 있다. 도 2는 몇몇 층들이 소자(100)의 구조로부터 어떻게 생략될 수 있는

지의 한 예를 제공한다.

[0036] 도 1 및 도 2에 예시된 단순 층화된(layered) 구조는 비제한적인 예로서 제공되며, 본 발명의 실시 형태가 매우 다양한 다른 구조와 결부되어 사용될 수 있음이 이해된다. 기재된 특정 물질 및 구조는 본질적으로 예시적이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수도 있다. 기능성 OLED가 상이한 방법으로 기재된 다양한 층들을 조합함으로써 달성될 수 있거나, 또는 층들이 설계, 성능 및 비용 인자에 기초하여 전면적으로 생략될 수도 있다. 구체적으로 기재되지 않은 다른 층이 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 기재된 것 이외의 물질이 사용될 수 있다. 본 명세서에 제공된 실시예의 다수가 단일 물질을 포함하는 것으로서 다양한 층을 기재하고 있지만, 물질들의 조합, 예를 들어 호스트 및 도펀트의 혼합물, 또는 더 일반적으로는 혼합물이 사용될 수 있음이 이해된다. 또한, 이들 층은 다양한 하위층을 가질 수 있다. 본 명세서에서 다양한 층에 대하여 주어진 명칭은 엄격하게 제한하고자 하지 않는다. 예를 들어, 소자(200)에서, 정공 수송층(225)은 정공을 수송하고 정공을 발광층(220) 내로 주입시키며, 이는 정공 수송층 또는 정공 주입층으로서 기재될 수 있다. 일 실시 형태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 “유기층”을 갖는 것으로서 기재될 수 있다. 이 유기층은 단일층을 포함할 수도 있거나, 또는 예를 들어 도 1 및 도 2에 관하여 기재된 바와 같이 상이한 유기 물질의 다중층을 추가로 포함할 수도 있다.

[0037] 구체적으로 기재되지 않은 구조 및 물질이 또한 사용될 수 있는데, 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,247,190호(Friend et al.)에 개시된 것과 같은 중합체 물질로 구성된 OLED(PLED)와 같은 것이다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED가 사용될 수 있다. OLED는 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,707,745호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 예시된 단순 층화된 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들어, 기판은 아웃커플링(out-coupling)을 개선하기 위하여 각진(angled) 반사성 표면을 포함할 수 있으며, 예를 들어 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,091,195호(Forrest et al.)에 기재된 메사(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제5,834,893호(Bulovic et al.)에 기재된 피트(pit) 구조와 같은 것이다.

[0038] 달리 명시되지 않으면, 다양한 실시 형태의 임의의 층은 임의의 적합한 방법에 의해 침착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발, 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호에 기재된 것과 같은 잉크젯, 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,337,102호(Forrest et al.)에 기재된 것과 같은 유기 기상 침착(OVPD), 및 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,431,968호(Shtein et al.)에 기재된 것과 같은 유기 증기 제트 인쇄(OVJP)에 의한 침착이 포함된다. 다른 적합한 침착 방법에는 스펀 코팅 및 다른 용액 기반 공정이 포함된다. 용액 기반 공정은 바람직하게 질소 또는 불활성 분위기 내에서 수행된다. 나머지 다른 층들에 대한 바람직한 방법에는 열 증발이 포함된다. 바람직한 패터닝 방법에는 마스크를 통한 침착, 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호에 기재된 것과 같은 저온 용접, 및 잉크젯 및 OVJP와 같은 몇몇 침착 방법과 관련된 패터닝이 포함된다. 다른 방법도 또한 사용될 수 있다. 침착될 물질은 그것을 특정 침착 방법과 양립할 수 있도록 하기 위해 개질될 수 있다. 예를 들어, 분지형 또는 비분지형이고 바람직하게는 3개 이상의 탄소를 함유하는, 알킬 및 아릴 기와 같은 치환기가 소분자에 사용되어 용액 가공을 받을 수 있는 소분자의 능력을 향상시킬 수 있다. 20개 이상의 탄소를 갖는 치환기가 사용될 수 있으며, 3개 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 물질은 대칭 구조를 갖는 것보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있는데, 그 이유는 비대칭 물질은 재결정화에 대한 더 낮은 경향을 가질 수 있기 때문이다. 덴드리머 치환기가 용액 가공을 받을 수 있는 소분자의 능력을 향상시키기 위하여 사용될 수 있다.

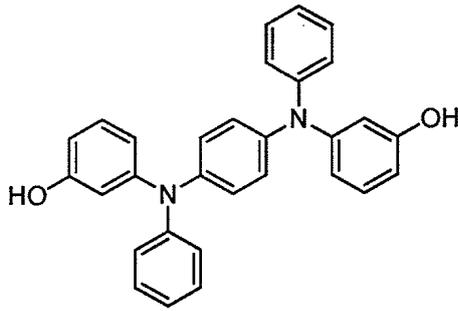
[0039] 본 명세서에 개시된 분자는 본 발명의 범주로부터 벗어남 없이 다수의 상이한 방법으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 3개의 두 자리 리간드를 갖는 화합물에 치환기가 부가될 수 있어서, 이들 치환기가 부가된 후 이들 두 자리 리간드 중 하나 이상이 함께 결합되어, 예를 들어 네 자리 또는 여섯 자리 리간드를 형성하게 된다. 그러한 다른 결합이 형성될 수도 있다. 이러한 유형의 결합은 당업계에서 “킬레이팅 효과”로서 일반적으로 이해되고 있는 것으로 인해 결합이 없는 유사한 화합물에 비하여 안정성을 증가시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0040] 본 발명의 실시 형태에 따라 제작된 소자는 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 광고게시판, 내장 또는 외장 조명등 및/또는 신호등, 헤드 업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 연성 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 개인 휴대 단말기(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로디스플레이, 차량, 대면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린 또는 간판을 포함한 매우 다양한 소비자 제품 내로 포함될 수 있다. 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스를 포함한 다양한 제어 메커니즘이 본 발명에 따라 제작되는 소자를 제어하는 데 사용될 수 있다. 소자의 다수는 사람에게 편안한 온도 범위, 예를 들어 18°C 내지 30°C에서, 그리고 더 바람직하게는 실온(20°C 내지 25°C)에서의 사용이 의도된다.

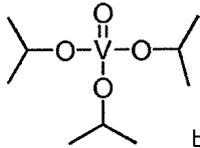
- [0041] 본 명세서에 기재된 물질 및 구조는 OLED 이외의 소자에 있어서의 응용을 가질 수 있다. 예를 들어, 유기 태양 전지 및 유기 광검출기와 같은 다른 광전자 소자는 이러한 물질 및 구조를 사용할 수 있다. 더 일반적으로, 유기 트랜지스터와 같은 유기 소자는 이러한 물질 및 구조를 사용할 수 있다.
- [0042] 일 태양에서, 본 발명은 전하 전도성 층으로서 공유 결합된 유기/무기 복합층을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다. 유기/무기 복합층은 (예를 들어, 가교 결합 또는 중합을 통해) 금속-산소-탄소 공유 결합을 갖는 금속-유기 물질을 포함한다. 이는 단지 금속-산소 결합만을 갖는 순수한 금속-산화물 물질과는 대조적이다. 본 발명의 유기/무기 복합층은 임의의 적합한 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0043] 일 실시 형태에서, 복합층은 금속 알콕사이드와 하나 이상의 하이드록실기를 갖는 전하 수송 화합물의 반응에 의해 제조된다. 다양한 상이한 종류의 (하이드록실기(들)를 갖는) 전하 수송 화합물이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 전하 수송 화합물은 정공 수송성, 전자 수송성, 또는 둘 모두일 수 있다. 본 발명에서의 사용을 위해 하이드록실기가 부가될 수 있는 전하 수송 화합물의 예가 도 3에 나타나 있다. 일부 경우에, 본 발명의 전하 수송 화합물은 금속 착물이다. 일부 경우에, 본 발명의 전하 수송 화합물은 하나 이상의 트리아릴아민 부분을 갖는 정공 수송 화합물이다. 복합층을 제조하는 데 참여하는 하나 초과 유형의 금속 알콕사이드 및/또는 하나 초과 유형의 하이드록실기(들)를 갖는 전하 수송 화합물이 있을 수 있다.
- [0044] 전하 수송 화합물 상의 하이드록실기(들)는 금속 알콕사이드와의 반응을 촉진시켜 공유 결합을 형성한다. 금속 알콕사이드 내의 금속은 유기 전자 소자의 전하 전도성 층에 사용하기에 적합한 다양한 금속 중 임의의 것일 수 있다. 사용될 수 있는 금속 원소의 예에는 바나듐, 몰리브덴, 티타늄 또는 규소(통상적으로는 “금속”으로 불리지 않더라도, 편의상 용어 “금속”은 규소를 포함시키고자 한다)가 포함되며, 즉 금속 알콕사이드는 바나듐 알콕사이드, 몰리브덴 알콕사이드, 티타늄 알콕사이드 또는 규소 알콕사이드일 수 있다. 금속 알콕사이드 내의 금속 원자는 상대적으로 높은 원자가 상태를 가질 수 있는데, 이러한 상태는 금속 알콕사이드의 전자 친화도를 증가시키고(이는 전도도를 향상시킬 수 있다)/증가시키거나 가교 결합 부위의 수를 증가시키는 데 특히 유용할 수 있다. 일부 경우에, 금속은 금속 알콕사이드 내에서 2 이상의 산화 상태를 갖는다. 일부 경우에, 금속은 3족, 4족, 5족 또는 6족의 전이 금속 중 하나로부터 선택될 수 있다. 일부 경우에, 알콕사이드 내의 알킬 부분은 1개 내지 15개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0045] 다양한 유형의 유기 용매 중 임의의 것, 예를 들어 사이클로헥사논이 본 발명의 복합층을 제조하는 데 적합할 수 있다. 용액 중의 하이드록실화 전하 수송 화합물 물질에 대한 금속 알콕사이드 물질의 양은 특정 응용에 따라 변할 것이다. 일부 경우에, 금속 알콕사이드 물질 대 하이드록실화 전하 수송 화합물 물질의 몰비는 1:1 내지 1:3이다.
- [0046] 금속 알콕사이드와 전하 수송 화합물이 배합될 때 용액의 색은 변할 수 있다. 이러한 색 변화는 금속 알콕사이드와 전하 수송 화합물이 배합되어 도너-억셉터 전하 수송 착물(이때, 전하 수송 화합물은 전자 도너로서 작용하고, 금속 알콕사이드는 전자 억셉터로서 작용함)을 형성할 때 일어나는 광 흡수의 결과일 수 있다. 이는 용액의 흡수 스펙트럼이 더 긴 파장(더 낮은 에너지) 쪽으로 이동되게 할 수 있다. 일부 경우에, 색 변화된 용액의 흡수 스펙트럼은 700nm 초과 파장을 포함하는 흡수대(absorption band)를 갖는다.
- [0047] 이 용액은 표면 상에 침착되어 유기/무기 복합층을 형성한다. 용액의 침착은 스펀 코팅, 분무 코팅, 딥 코팅, 슬롯 코팅, 노즐 인쇄 또는 잉크젯 인쇄를 포함한 임의의 적합한 용액 침착 기술에 의해 수행될 수 있다. 금속 알콕사이드 물질이 전하 수송 화합물 물질의 하이드록실기(들)를 통해 전하 수송 화합물 물질과 반응하여 공유 결합을 형성할 때 공유 결합된 유기/무기 복합층이 형성된다. 생성된 유기/무기 복합층은 (예를 들어, 가교 결합 또는 중합을 통해) 금속-산소-탄소 공유 결합을 갖는 금속-유기 물질로 제조된다. 이 반응은 침착된 용액의 가열을 포함한 다양한 수단에 의해 가속될 수 있다.
- [0048] 일부 경우에, 침착된 필름의 건조 및/또는 가열은 유기층을 제조하는 데 통상적으로 사용되는 물질에 대해 손상 효과를 가지거나 우수한 필름 형성을 방해하게 될 산소 및/또는 수분의 양을 함유하는 분위기 내에서 수행될 수 있다. 통상의 방법에서, 층 침착 공정은 산소 및/또는 수분의 악영향을 최소화하기 위하여 (예를 들어, 글로브 박스 내의) 불활성 분위기를 필요로 할 수 있다. 그러나 본 발명에서, 금속 알콕사이드는 이미 산화된 형태이기 때문에, 복합층의 적절한 반응 또는 형성이 산소의 존재에 덜 민감하다. 또한, 수분의 존재는 금속 알콕사이드의 가수분해를 촉진시킬 수 있다. 그렇기 때문에 일부 경우에, 용액의 침착, 건조 및/또는 가열은 18% 이상의 산소, 또는 5% 이상의 상대 습도, 또는 둘 모두를 함유하는 분위기 내에서 수행될 수 있으며, 여전히 우수한 필름 형성으로 이어진다. 일부 경우에, 침착된 용액은 주위 공기 중에서 건조 및/또는 가열될 수 있다. 예를

들어, 가열은 글로브 박스 내의 불활성 분위기를 필요로 하지 않고서 수행될 수 있다.

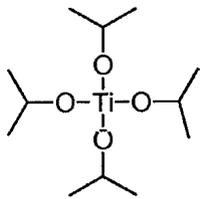
- [0049] 복합층은 유기 전자 소자의 다양한 전하 전도성 층들 중 임의의 것에 사용될 수 있다. 예를 들어, 복합층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 또는 전자 수송층으로서의 역할을 할 수 있다. 일부 경우에, 본 발명의 복합층은 전하 주입층, 예를 들어 정공 주입층 또는 전자 주입층이다. 전하 주입층은 전극 중 하나에 바로 인접할 수 있다(예컨대, 전자 주입성이라면 캐소드에 바로 인접하거나, 정공 주입성이라면 애노드에 바로 인접할 수 있다).
- [0050] 일부 경우에, 복합층은 정공 주입층이며, 이 정공 주입층은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 본 발명의 복합층은 상대적으로 보다 두꺼운 정공 주입층을 허용하기에 충분히 전도성일 수 있다. 일부 경우에, 정공 주입층은 50 Å 내지 750 Å 범위의 두께를 가지며; 일부 경우에는 300 Å 내지 750 Å 범위의 두께를 갖는다. 상대적으로 보다 두꺼운 정공 주입층은 단락 회로 결함 없이 거친 표면의 보다 우수한 피복(coverage)을 허용한다는 이점을 갖는다. 유기 발광 소자에서, 상대적으로 보다 두꺼운 정공 주입층을 가질 경우, 채도를 향상시키는 미세공동 효과(microcavity effect)를 제공하는 데 또한 유용할 수 있다.
- [0051] 공유 결합된 매트릭스로 형성된 유기/무기 복합층은 스핀 코팅, 분무 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 등과 같은 용액 가공 기술에 의한 유기 전자 소자의 제작에 유용할 수 있다. 용액 가공에서, 유기층은 용매 중에 침착된다. 따라서, 다층화된 구조에서, 임의의 그 아래에 놓인 층은 바람직하게 그 위에 침착되는 용매에 저항한다. 따라서, 소정 실시 형태에서, 복합층 내의 전하 수송 화합물과 금속 알콕사이드의 공유 결합은 복합층이 용매에 저항하게 할 수 있다. 그렇기 때문에, 복합층은 그 위에 침착되는 용매에 의해 용해되거나, 형태학적으로 영향을 받거나, 또는 분해되는 것을 피할 수 있다.
- [0052] [실험]
- [0053] 이제 본 발명의 특정 대표적인 실시 형태를 설명할 것인데, 이러한 설명에는 그러한 실시 형태가 어떻게 만들어질 수 있는지가 포함된다. 특정 방법, 물질, 조건, 공정 파라미터, 장치 등이 반드시 본 발명의 범주를 한정하는 것은 아님이 이해된다.
- [0054] 하이드록실화 정공 수송 화합물로서 하기 화합물 A 및 하기의 금속 알콕사이드를 사용하여 정공 주입층을 제조하여 실시예 유기 발광 소자를 제작하였다:



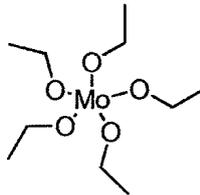
화합물 A



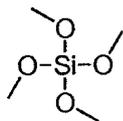
바나듐(V) 트리이소프로폭사이드 옥사이드



티타늄 이소프로폭사이드



몰리브덴(V) 에톡사이드



메틸 실리케이트

[0055]

[0056]

정공 주입층 HIL1의 제조: 이소프로폭시바나듐 옥사이드(0.225몰)를 5mL의 사이클로헥사논 중에 용해시켰다. 화합물 A(0.45몰)를 5mL의 사이클로헥사논 중에 용해시키고 바나듐 용액에 첨가하였다. 이 용액(몰비 1:2의 이소프로폭시바나듐 옥사이드:화합물 A)은 암록색으로 변화하였으며, 이 용액을 밤새 격렬하게 교반하였다. 생성된 용액의 농도를 (사이클로헥사논으로 희석함으로써) 조정하여 40초 동안 4000rpm으로 스핀 코팅했을 때 150Å의 두께를 생성하였다. 생성된 필름을 200℃에서 30분 동안 공기 중에서 베이킹하였다. 베이킹 후, 필름은 불용성으로 되었다. 본 생성된 필름은 HIL1로 표시되어 있다.

[0057]

정공 주입층 HIL2의 제조: 몰리브덴(V) 에톡사이드(0.225몰)를 5mL의 사이클로헥사논 중에 용해시켰다. 화합물 A(0.45몰)를 5mL의 사이클로헥사논 중에 용해시키고 바나듐 용액에 첨가하였다. 이 용액(몰비 1:2의 몰리브덴 에톡사이드:화합물 A)은 갈색으로 변화하였으며, 이 용액을 하룻밤 격렬하게 교반하였다. 생성된 용액의 농도를 (사이클로헥사논으로 희석함으로써) 조정하여 40초 동안 3000rpm으로 스핀 코팅했을 때 115Å의 두께를 생성하였다. 생성된 필름을 200℃에서 30분 동안 공기 중에서 베이킹하였다. 베이킹 후 필름은 불용성으로 되었다. 본 생성된 필름은 HIL2로 표시되어 있다.

[0058]

정공 주입층(비교용) HIL3의 제조: 비교용 소자를 위하여, 전도성 도펀트-1(하기 참조)과 함께 정공 주입 물질인 화합물 B를 사이클로헥사논 용매 중에 용해시켰다. 용액 중의 전도성 도펀트-1의 양은 화합물 B에 대하여 10

중량%이었다. 화합물 B 및 전도성 도펀트-1의 총 농도는 사이클로헥산은 중의 0.5중량%이었다. 이 용액을 패턴화된 산화인듐주석(ITO) 전극 상에 60초 동안 4000rpm으로 스핀 코팅하였다. 생성된 필름을 250℃에서 30분 동안 글로브 박스 내에서 베이킹하였다. 이 필름은 베이킹 후에 불용성이었다. 본 생성된 필름은 HIL3으로 표시되어 있다.

[0059] **정공 주입층(비교용) HIL PEDOT:PSS의 제조:** 저 전도도 PEDOT:PSS(Sigma-Aldrich Corp.로부터 구매함)를 탈이온수로 희석하였다. 이 용액을 4000rpm으로 스핀 코팅하고 200℃에서 10분 동안 공기 중에서 베이킹하였다.

[0060] 전술된 정공 주입층을 사용하여 유기 발광 소자를 제조하였다. 정공 주입층을 ITO 기판 상에 제조하고, 이어서 전공 수송층(HTL), 및 이어서 발광층(EML)을 스핀 코팅함으로써 형성하였다. 차단층 및 전자 수송층을 증착에 의해 제조하였다. 톨루엔 중의 정공 수송 재료 HTL1(하기 참조)의 0.5중량% 용액을 60초 동안 4000rpm으로 스핀 코팅함으로써 HTL을 제조하였다. HTL 필름을 30분 동안 200℃에서 베이킹하였다. 베이킹 후 HTL은 불용성 필름으로 되었다.

[0061] EML을 형성하기 위하여, 호스트-1:녹색 도펀트-1 중량비가 88:12인 호스트-1 및 녹색 도펀트-1(톨루엔 중의 0.75중량%의 순(net) 농도)을 함유하는 톨루엔 용액을 불용성 HTL 상부에 60초 동안 1000rpm으로 스핀 코팅하고, 이어서 60분 동안 80℃에서 베이킹하여 용매 잔류물을 제거하였다. 차단층(BL) 및 전자 수송층(ETL)을 형성하기 위하여, 화합물 BL1 또는 BL2(하기 참조)를 함유하는 50Å 정공 차단층을 EML 상에 증착시킨다. 이어서, LG201(LG Chemical Corp.)을 함유하는 350Å 전자 수송층을 증착시킨다. 이후, LiF를 함유하는 전자 주입층, 및 알루미늄 전극(캐소드)을 통상의 방식으로 순차적으로 진공 증착하였다.

[0062] 하기의 소자들을 상기의 설명에 따라 제조하였다:

[0063] **소자 1:** HIL1/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL1/LG201

[0064] **소자 2:** HIL2/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL1/LG201

[0065] **소자 3:** HIL1/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL2/LG201

[0066] **소자 4:** HIL2/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL2/LG201

[0067] **비교용 소자 5:** HIL3/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL1/LG201

[0068] **비교용 소자 6:** HIL3/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL2/LG201

[0069] **비교용 소자 7:** PEDOT:PSS/HTL1/호스트-1:녹색 도펀트-1(88:12)/BL2/LG201

[0070] 일정 DC 전류 하에서의 작동에 의해 이들 소자의 성능을 시험하였다. 하기 표 1은 소자의 성능을 요약한다(LE는 발광 효율이고, EQE는 외부 양자 효율이며, PE는 전력 효율이다). 수명 시험을 위해서는, 8,000cd/m²의 초기 휘도 수준에 상응하는 일정 DC 전류 하에서 이들 소자를 작동시켰다. 초기 수준의 80%까지의 휘도의 감쇠에 대해 경과된 시간에 의해 수명 LT₈₀을 측정한다.

표 1

[0071]

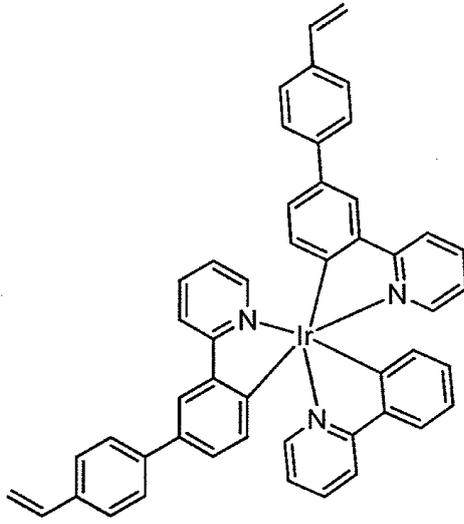
1000니트(nit)에서의 성능	소자 1	소자 2	소자 3	소자 4	비교용 소자 5	비교용 소자 6	비교용 소자 7
전압	7.9	7	8.4	7.3	6	6.4	7.4
LE(cd/A)	28	34	23	26	51	43	37
EQE(%)	7.5	9.2	6.3	6.9	13.9	11.7	11.7
PE(lm/W)	10.8	15.1	8.6	10.9	27	21.5	21.5
8k 니트에서의 LT ₈₀	72	99	48	59	79	78	1

[0072] 상기 소자들에서, 정공 차단 물질 BL1은 정공 차단 물질 BL2보다 더 전자 전도성이다. 이 실험의 다른 주목할 만한 결과 중 하나는 BL1의 더 전자 전도성인 차단층이 효율, 전압 및 수명에 대하여 더 우수한 성능을 제공한다는 것이다(소자 1 및 2와 소자 3 및 4의 비교). 따라서, 정공 차단층의 사용은 본 발명에서 소자 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

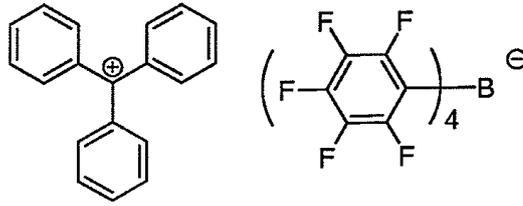
[0073] 상기에 설명된 바와 같이, 실험 소자 1 내지 4는 주위 공기 중에서 가공된 HIL1 및 HIL2를 사용하여 제조하였다. 공기 중에서 필름을 경화시킬 수 있는 이러한 능력은 이점일 수 있는데, 그 이유는 이는 소자를 제

조하는 데 있어서의 가공 요구(processing need)를 감소시키기 때문이다. 만약 통상의 HIL3이 공기 중에서 가공된다면, 생성된 소자의 성능은 매우 불량할 것이다. 비교용 소자 7에서는 PEDOT:PSS 정공 주입층을 공기 중에서 가공하였으며, 이 소자는 매우 짧은 수명을 가졌다.

[0074] 이들 소자를 제조하는 데 사용된 물질:

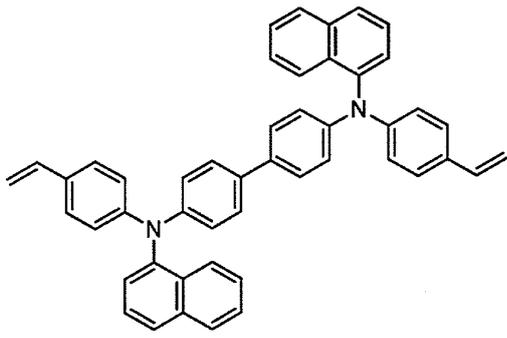


화합물 B

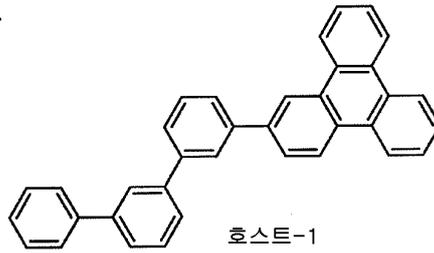


전도성 도펀트 1

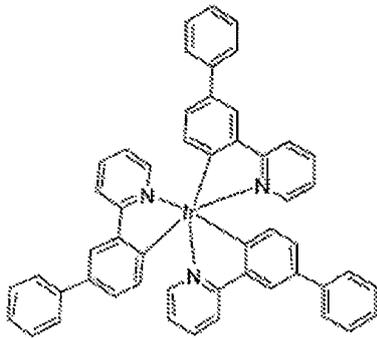
[0075]



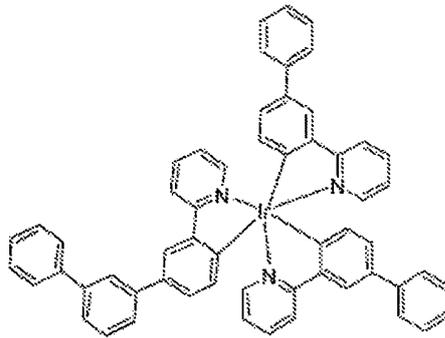
HTL-1



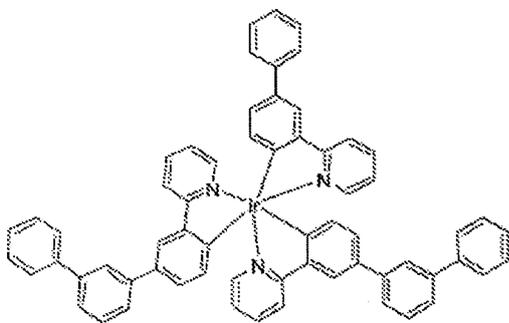
호스트-1



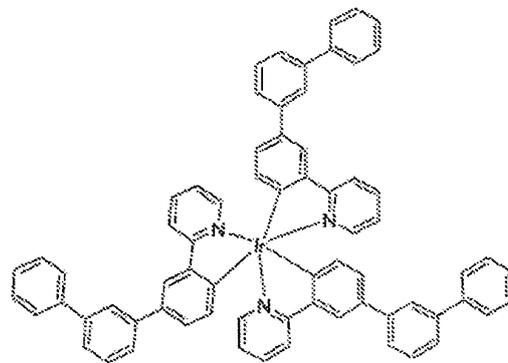
(A)



(B)



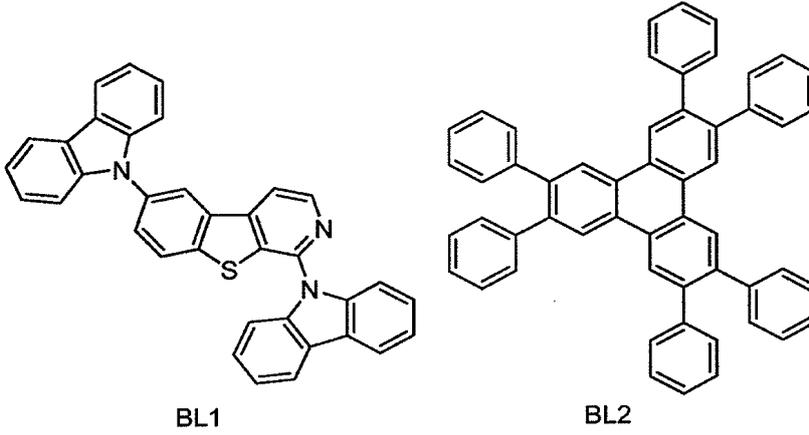
(C)



(D)

[0076]

[0077] 녹색 도펀트-1은 1.9:18.0:46.7:32.8비의 A, B, C 및 D의 혼합물이다.

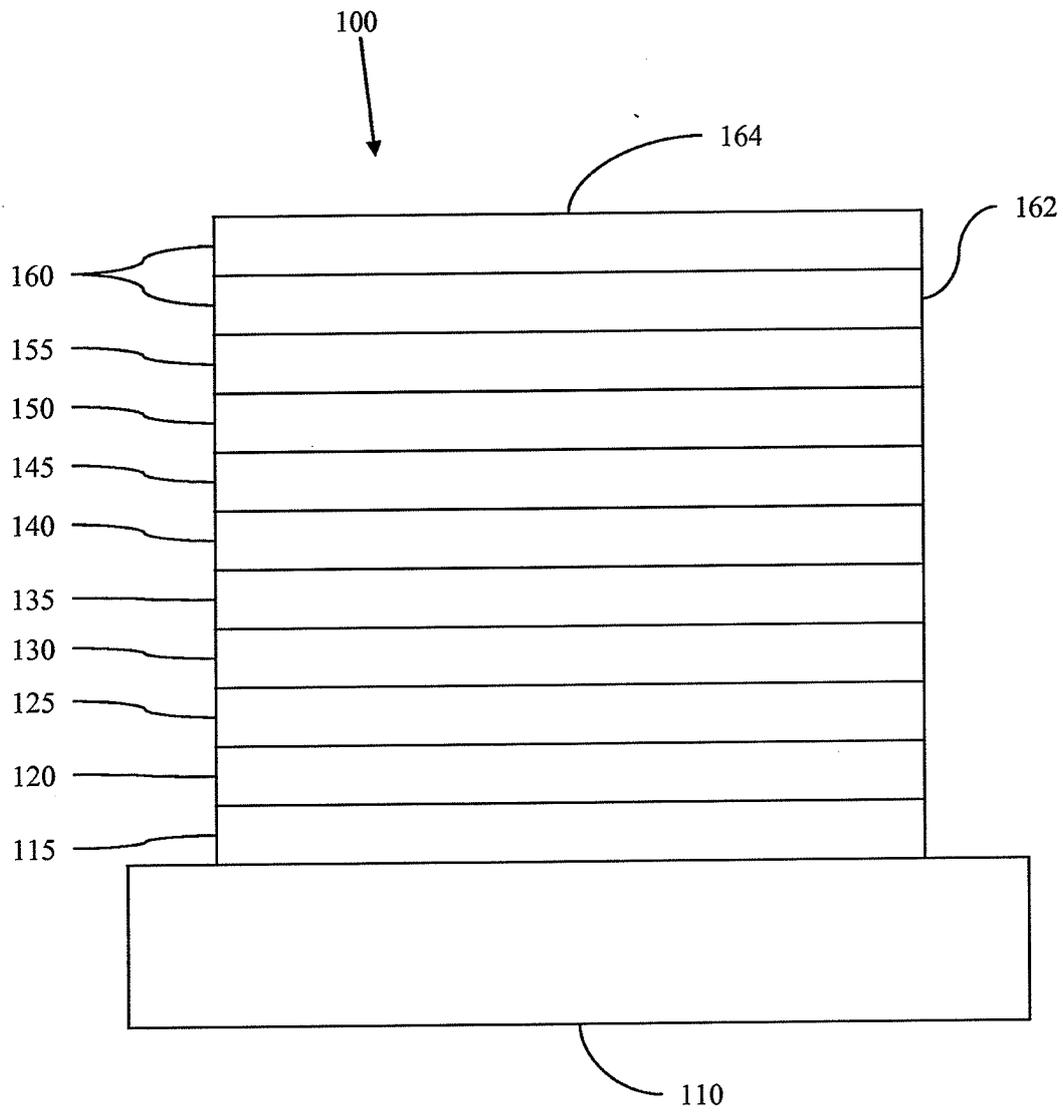


[0078]

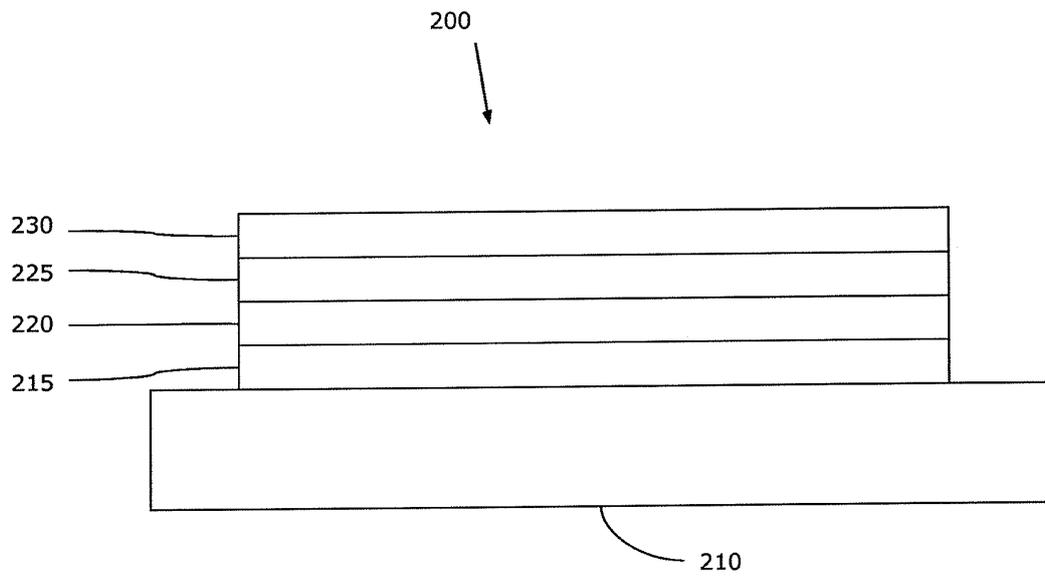
[0079] 본 명세서에 기재된 다양한 실시 형태는 단지 예로서이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하지 않음이 이해된다. 예를 들어, 본원에 기재된 물질 및 구조의 다수는 본 발명의 사상으로부터 벗어남이 없이 다른 물질 및 구조로 치환될 수 있다. 본 발명이 기능하는 이유에 대한 다양한 이론이 제한적이고자 하지 않음이 이해된다. 예를 들어, 전하 이동에 관한 이론은 제한적이고자 하지 않는다.

도면

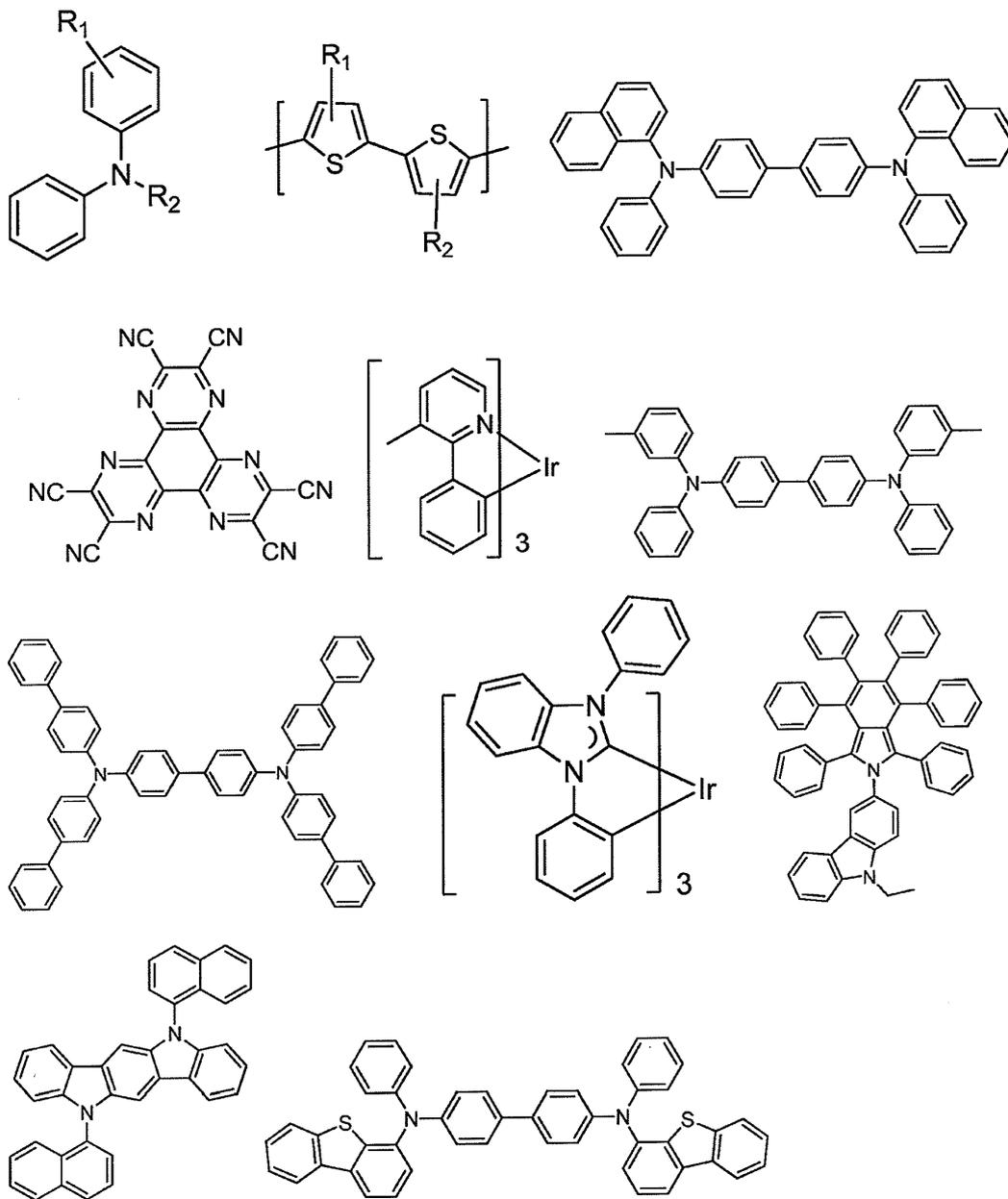
도면1



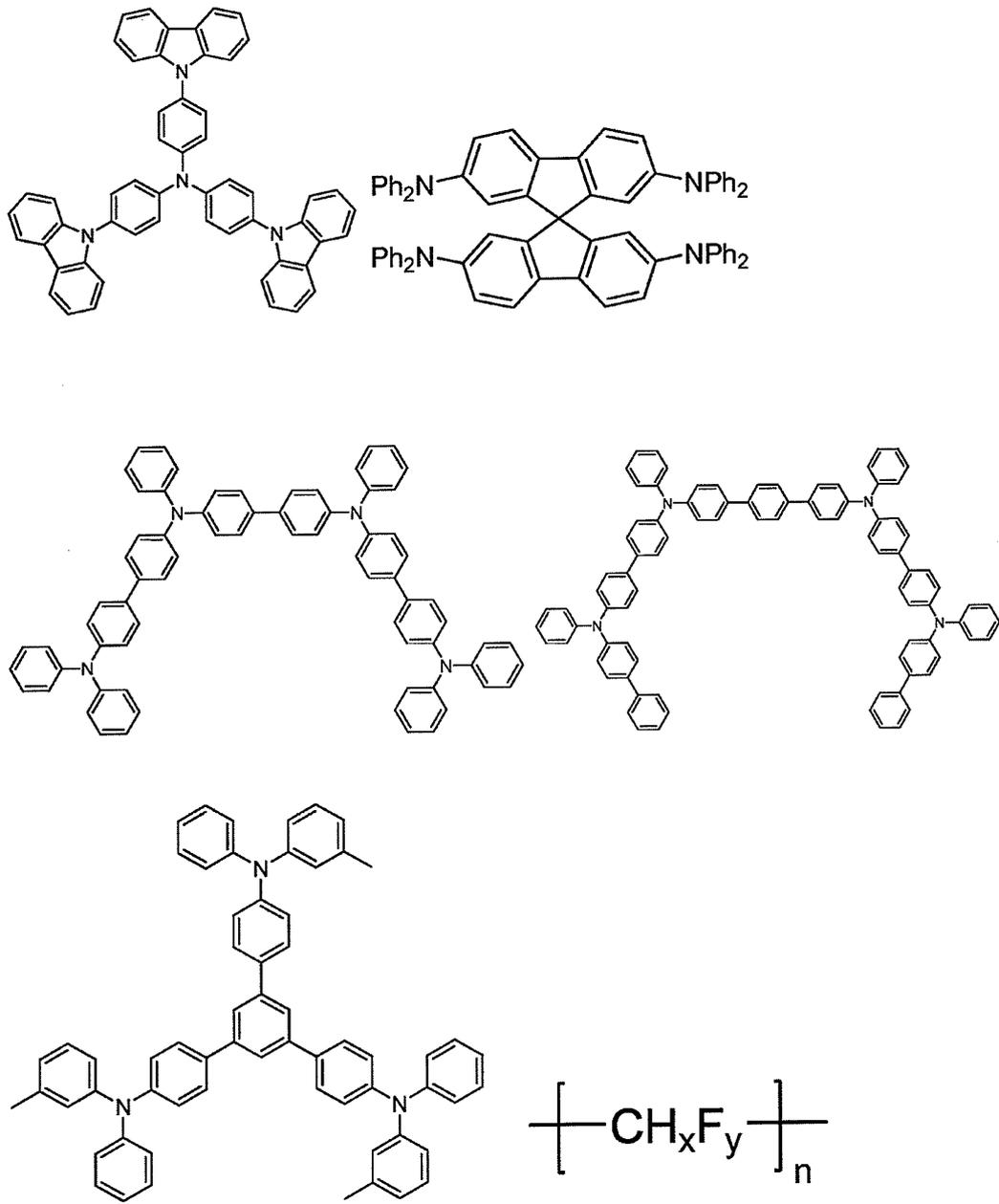
도면2



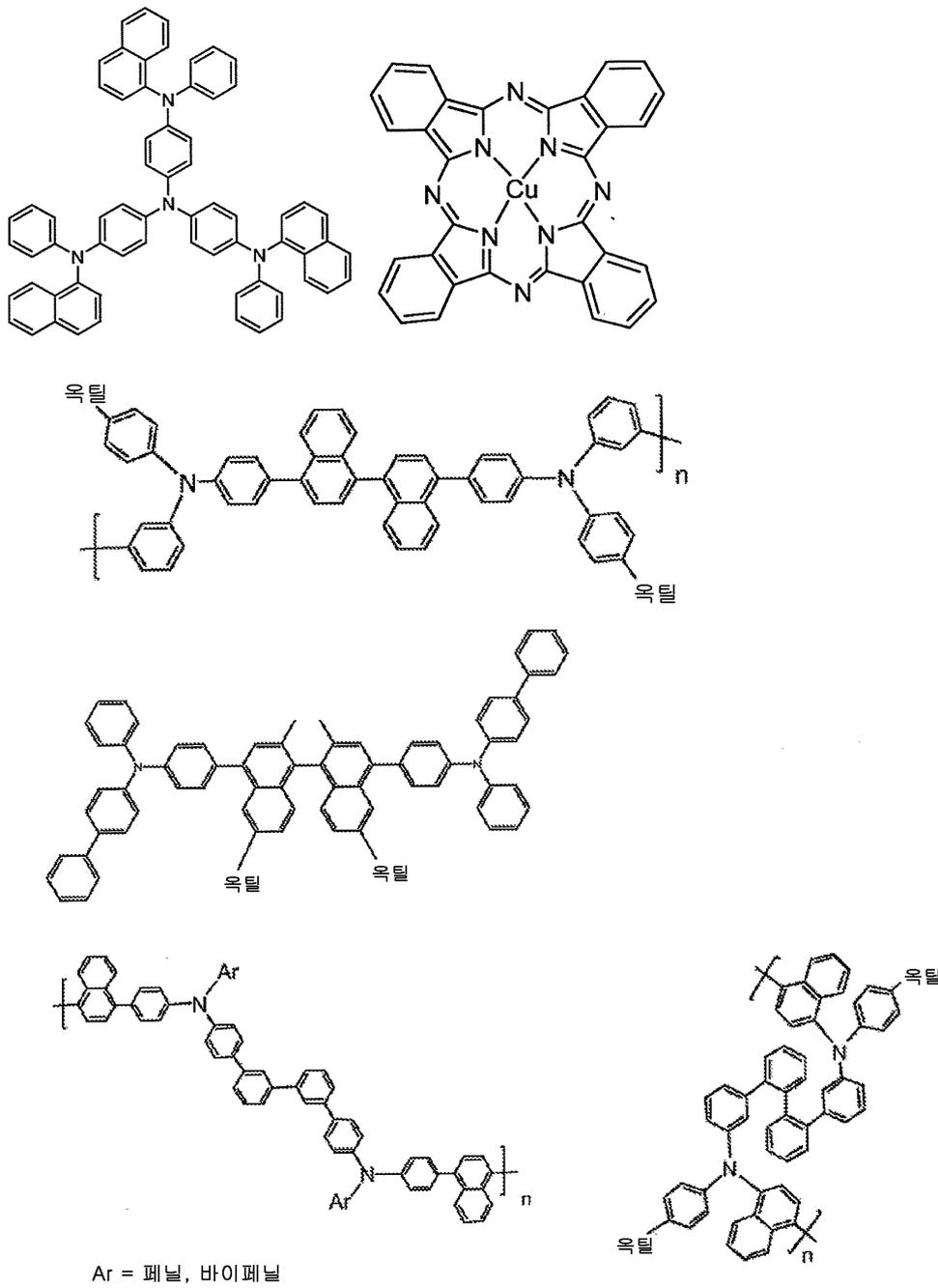
도면3a



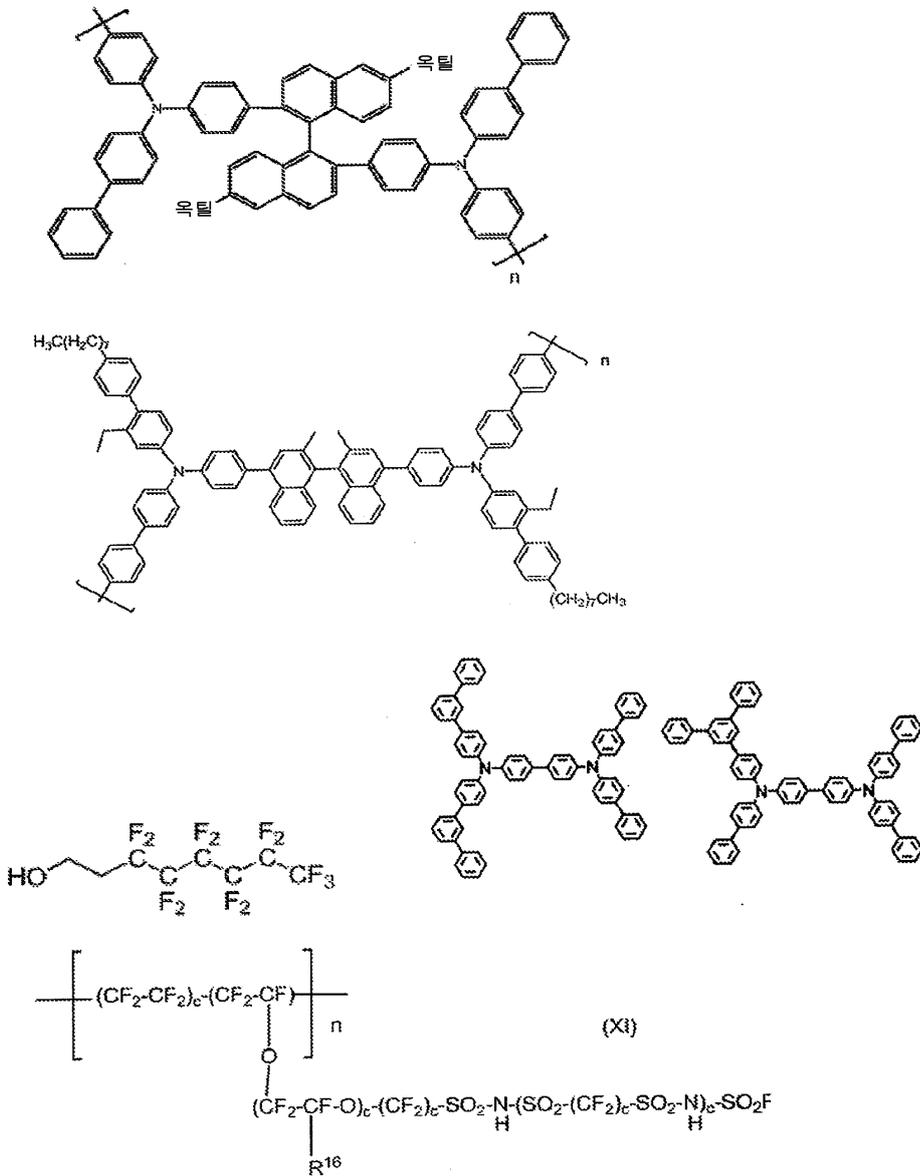
도면3b



도면3c

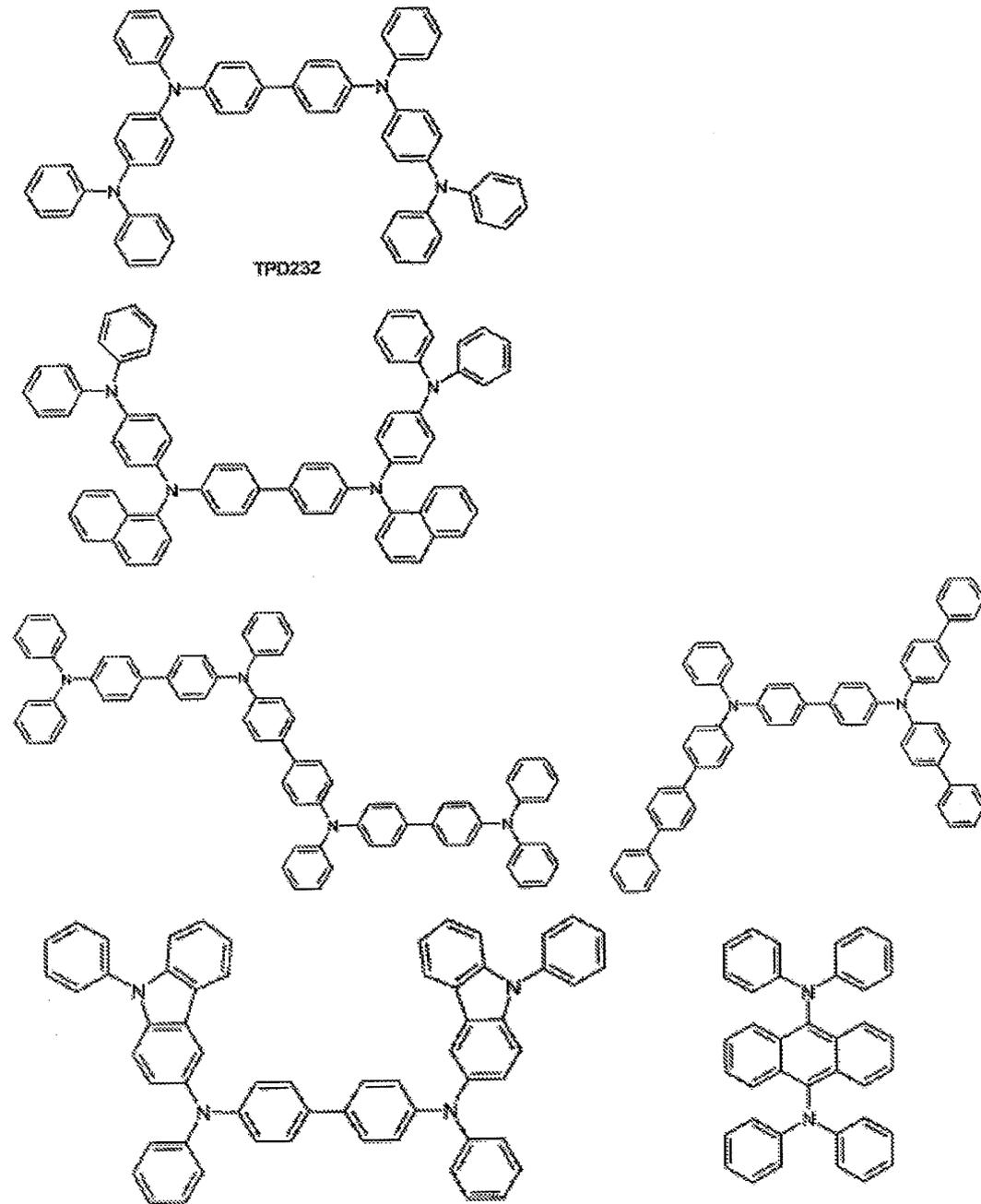


도면3d

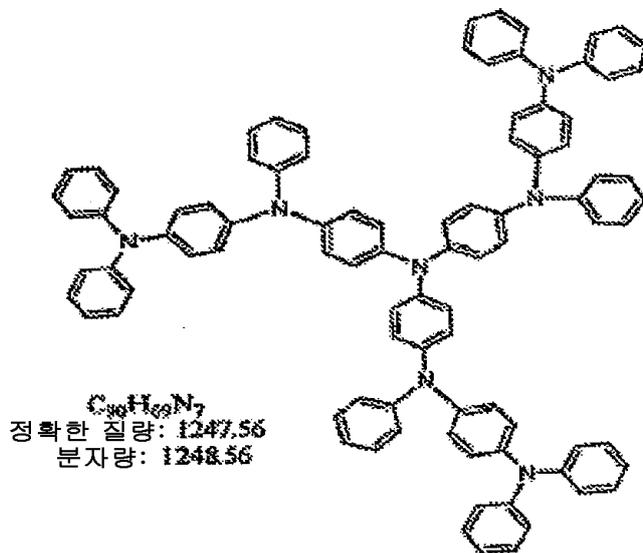
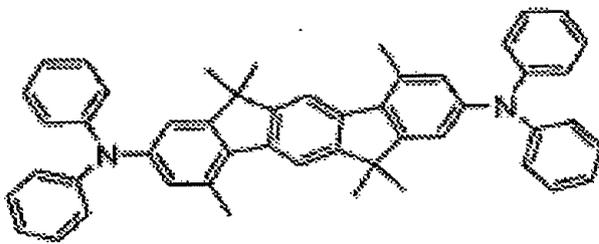
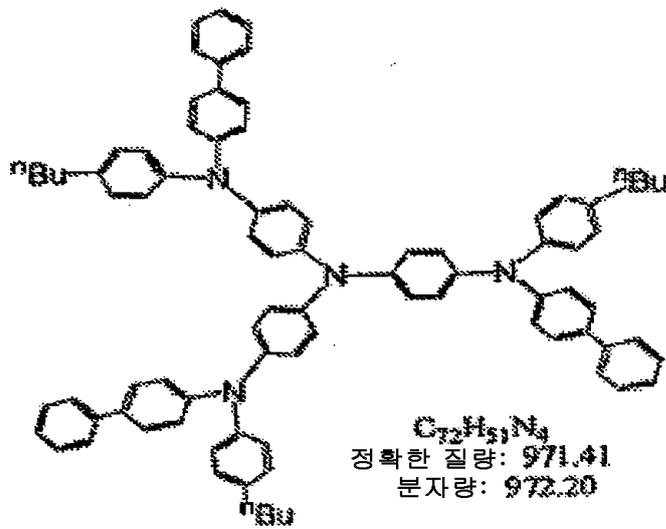


상기 화학식들에서,
 R^{36} 은 고도로 플루오르화된 알킬 또는 고도로 플루오르화된 아릴 기이고;
 c 는 독립적으로 0 또는 1 내지 3의 정수이며;
 n 은 4 이상이다.

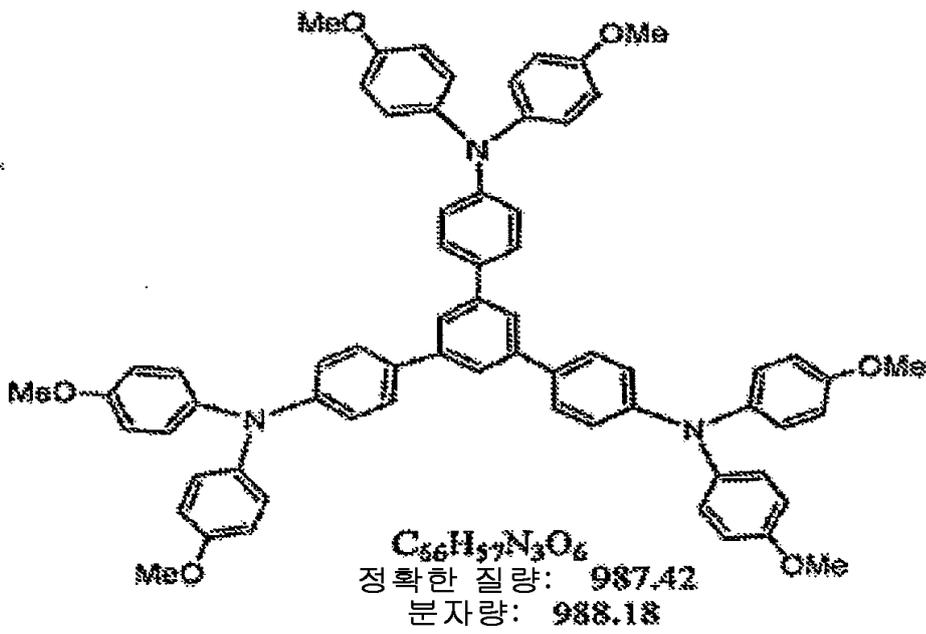
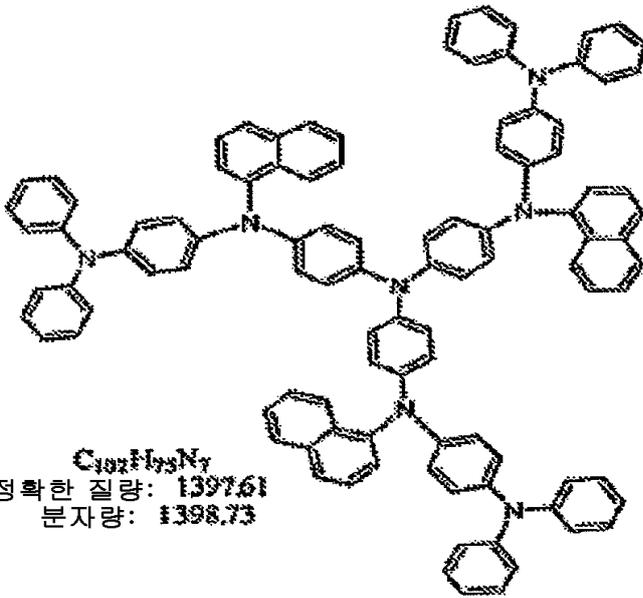
도면3e



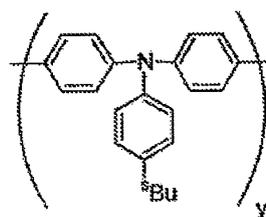
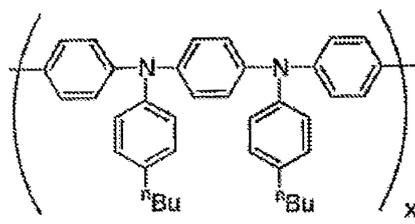
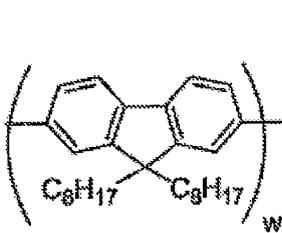
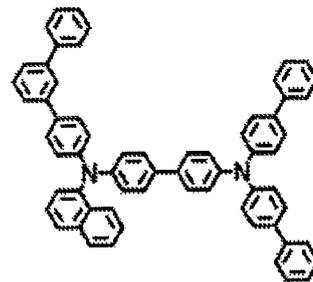
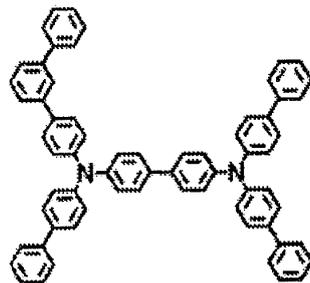
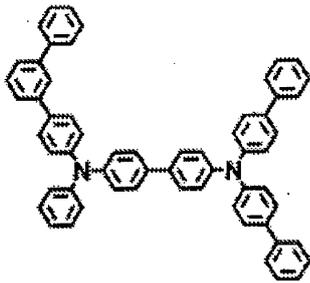
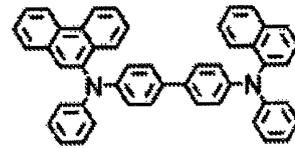
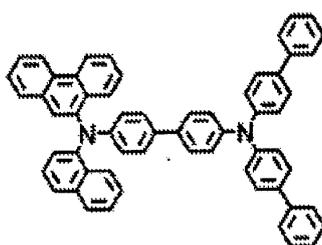
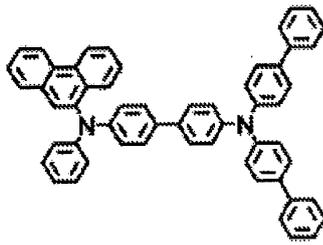
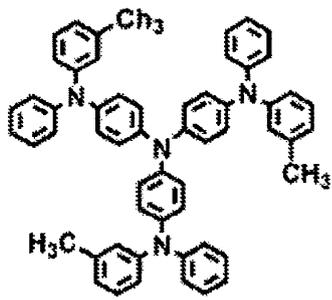
도면3f



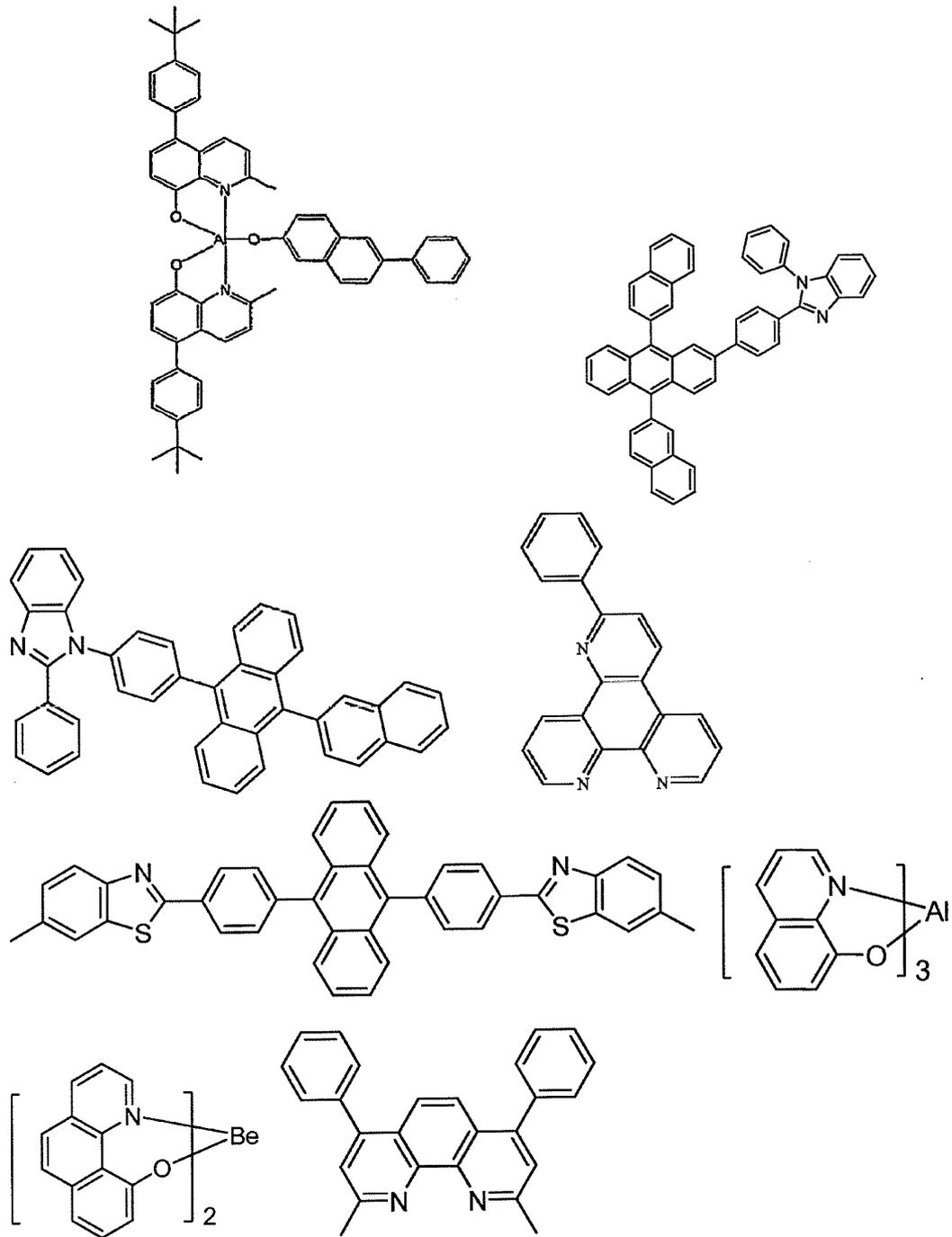
도면3g



도면3h



도면3i



도면3j

