

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0055765  
*C09K 11/06* (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월24일

(21) 출원번호 10-2004-0094911

(22) 출원일자 2004년11월19일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사  
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 천민승  
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5  
 이준엽  
 경기 성남시 분당구 금곡동 청솔마을한라아파트 307동 802호  
 최용중  
 경기 용인시 기흥읍 보라리 553 민속마을쌍용아파트 116동 703호

(74) 대리인 리앤목특허법인  
 이해영

심사청구 : 있음

### (54) 유기 전계 발광 소자

#### 요약

본 발명은 제1 전극 및 제2 전극 사이에 복수개의 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 발광층 중 전극과 인접된 최외각층은 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하고, 상기 최외각층의 사이에 형성된 적어도 하나 이상의 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 홀수개인 복수의 발광층을 사용함으로써 효율 및 수명 특성이 개선된다.

#### 대표도

도 1

#### 색인어

유기 전계 발광 소자, 발광층, 호스트, 인광 도펀트

#### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층을 도시한 도면이다.

도 3는 유기 전계 발광 소자의 효율 특성에 대한 본 발명에 의한 일실시에 및 비교예를 나타낸 도면이다.

도 4은 유기 전계 발광 소자의 수명 특성에 대한 본 발명에 의한 일실시에 및 비교예를 나타낸 도면이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 복수개의 발광층을 채용하여 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자의 발광 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다.

인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기금속 화합물 구조를 가지고 있으며 이러한 인광 재료를 이용하면, 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용 전이를 거쳐 발광 하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 생성 확률을 갖는 일중항 엑시톤을 이용하는 형광 재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

인광 재료를 이용한 발광층은 호스트 물질과 이로부터 에너지를 전이받아 발광하는 도펀트 물질로 구성된다. 상기 도펀트 물질로는 프린스턴 대학과 남캘리포니아 대학에서 이리듐 금속 화합물을 이용한 여러 재료들이 보고되고 있다. 특히 청색 발광 재료로는 (4,6-F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Irpic이나 불소화된 ppy(fluorinated ppy) 리간드 구조를 기본으로 하는 Ir 화합물이 개발되었으며 이들 물질의 호스트 재료로는 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) 물질이 많이 사용되고 있다. CBP 분자는 그 삼중항 상태의 에너지 밴드 갭(band gap)이 녹색, 적색 재료의 에너지 갭에는 충분한 에너지 전이를 가능케 하지만 청색 재료의 에너지 갭보다는 적어 발열 에너지 전이가 아닌 매우 비효율적인 흡열 전이가 일어난다고 보고되고 있다. 이러한 결과로 CBP 호스트는 청색 도펀트로의 에너지 전이가 충분하지 못하므로 청색 발광 효율이 낮고 수명이 짧은 문제점들의 원인으로 지적되고 있다.

최근에 인광 재료를 이용한 발광층 형성시 CBP보다 더 큰 삼중항 에너지 밴드 갭을 갖는 카바졸계 화합물을 호스트로 이용하는 방법이 공지되었다.

그러나 지금까지 알려진 카바졸계 화합물을 이용하는 경우, 인광 디바이스의 효율 및 수명 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는

제1 전극 및 제2 전극 사이에 복수개의 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광층 중 전극과 인접된 최외각층은 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하고, 상기 최외각층의 사이에 구비된 적어도 하나 이상의 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

도 1에 나타난 바와 같이, 유기 전계 발광 소자는 기관상에 투명 전극막을 포함하는 정공 주입 전극(애노드)이 형성되어 있다. 정공 주입 전극 상에는 유기 재료를 포함하는 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 및 발광층(EML)이 순서대로 형성되어 있다. 또한 발광층 상에는 유기 재료를 포함하는 정공 블로킹층(HBL), 전자 수송층(ETL), 및 전자 주입층(EIL)이 순서대로 형성되어 있고, 전자 주입층 상에는 전자 주입 전극(캐소드)이 형성되어 있다.

본 발명은, 제1 전극 및 제2 전극 사이에 형성된 발광층이 복수층 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 발광층 중 최외각층들은 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하고, 상기 최외각층의 사이에 형성된 적어도 하나 이상의 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

복수층 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자는 양극과 음극에서 각각 주입되는 정공과 전자의 농도를 발광층에서 맞추는 역할을 수행함으로써 도펀트의 발광효율을 증대시키고 소자의 수명을 연장시키는 역할을 한다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제(2n-1) 발광층, 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 제2n 발광층, 및 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제(2n+1) 발광층으로 이루어질 수 있고, 상기 n은 1 내지 24의 자연수이다. 상기 n이 24를 초과하는 경우에는 제조공정상 발광층의 구현이 불가능하다. 따라서 소자의 발광층 형성시 정공 수송 물질과 인광 도펀트로 이루어지는 발광층 및 전자 수송 물질과 인광 도펀트로 이루어지는 발광층이 교대로 적층될 수 있다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 3개의 복수층 구조로 이루어지는 발광층인 경우에 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제1 발광층, 인광도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 제2 발광층, 및 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제3 발광층으로 이루어지는 3개층으로 이루어질 수 있다.

도 1은 3개의 복수층 구조로 이루어지는 발광층을 도시하고 있다. 발광층의 두께가 a로 나타낼 수 있고, 정공 수송층이 인접하는 면으로부터 제1 발광층, 제2 발광층, 제3 발광층이 순서대로 적층될 수 있다.

본 발명의 다른 일구현예에 의하면, 5, 7, 9, 또는 11개 등의 복수층 구조로 이루어지는 발광층인 경우에 있어서 제1 전극 또는 제2 전극으로부터 홀수번째 발광층은 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하고, 제1 전극 또는 제2 전극으로부터 짝수번째 발광층은 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함한다.

도 2는 5개의 복수층 구조로 이루어지는 발광층을 도시하고 있다. 발광층의 두께는 a이고, 정공 수송층에 인접하는 최외각층(21)과 전자 수송층에 인접하는 최외각층(25)은 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하고, 상기 최외각층(21, 25)의 사이에 형성된 층들(22, 23, 24) 중 적어도 하나의 층은 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함할 수 있다.

또한 유기 전계 발광 소자는 소자의 효율과 수명을 향상시키기 위하여 상기의 층들을 혼합 물질로 구성하거나 추가적인 역할을 하는 층들을 도입할 수 있다. 이와 함께 소자의 제작을 간단히 하기 위하여 여러가지 기능을 동시에 갖는 물질을 사용하여 사용되는 층의 수를 줄일 수도 있다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 발광층을 구성하는 상기 정공 수송 물질은 정공 수송 특성을 갖는 물질로서 아릴 아민(aryl amine)계 화합물을 사용할 수 있고, 바람직하게는 카바졸계 화합물이다.

상기 정공 수송 특성을 갖는 정공 수송 물질은 카바졸계 화합물을 사용하며, 카바졸계 화합물의 예로서는 1,3,5-트리카바졸릴벤젠(1,3,5-triscarbazolylbenzene), 4,4'-비스카바졸릴비페닐{4,4'-biscarbazolylbiphenyl}[CBP], 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), m-비스카바졸릴페닐(m-biscarbazolylphenyl), 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐{(4,4'-biscarbazolyl-2,2'-dimethylbiphenyl)}[dmCBP], 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민{4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenylamine}, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠{1,3,5-tris(2-carbazolylphenyl)benzene}, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠{1,3,5-tris(2-carbazolyl-5-methoxyphenyl)benzene} 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란(bis(4-carbazolylphenyl)silane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

상기 전자 수송 특성을 갖는 물질로는 금속과 유기 리간드를 포함하는 유기 금속 착체, 스피로플루오렌계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 및 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 화합물일 수 있다.

상기 유기 금속 착체의 비한정적인 예로는 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속{bis(8-hydroxyquinolato)biphenoxy 금속}, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속{bis(8-hydroxyquinolato)phenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속{bis(2-methyl-8-hydroxyquinolato)biphenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속{bis(2-methyl-8-hydroxyquinolato)phenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)금속{Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenyl-phenolato) 금속}, 및 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토) 금속{bis(2-(2-hydroxyphenyl)quinolato) 금속}으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 금속은 알루미늄(Al), 아연(Zn), 베릴륨(Be), 또는 갈륨(Ga)이다.

상기 전자 수송 물질은 특히 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)알루미늄(BAlq), 또는 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토) 아연인 것이 바람직하다.

상기 스피로플루오렌(spirofluorene)계 화합물은 2개의 스피로플루오렌 사이에 연결 고리를 갖고 연결되는 구조로서, 상기 연결은 트리아졸(triazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 또는 페닐(phenyl) 등으로 치환될 수 있고, 각 플루오렌의 9번 위치가 O, S, Se, N-R, P-R 등으로 치환된 구조이거나, 또는 2개의 스피로플루오렌 사이를 N-R 또는 P-R이 직접 연결해 주는 구조 등이 될 수 있다. 상기 R은 각각 H이거나, 또는 탄소수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소수 1 내지 20개의 알킬기를 갖는 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 바람직하게는 상기 스피로플루오렌계 화합물은 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸(2,5-Dispirobifluorene-1,3,4-oxadiazole)이다.

상기 옥사디아졸계 화합물의 예로는, (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 등을 들 수 있고, 상기 페난트롤린계 화합물의 예로는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린(BCP) 등을 들 수 있고, 상기 트리아진계 화합물의 예로는 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 또는 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다. 상기 트리아졸계 화합물은 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸 등을 들 수 있다.

또한 인광 도펀트를 포함하는 발광층 형성시 호스트로서 정공 수송 특성을 갖는 카바졸계 화합물과 전자 수송 특성을 갖는 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 및 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 함께 사용하는 경우에는 정공 블로킹층(HBL)을 형성하지 않으므로 디바이스 구조가 단순화되고 발광 효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 발광층 형성시 사용되는 인광 도펀트는 발광 물질로서, 이의 비제한적인 예로서, 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline) Iridium}, 또는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐{tris(2-phenylpyridine) Iridium}(Ir(ppy)<sub>3</sub>) 등을 들 수 있다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 3개의 복수층으로 이루어진 발광층에 있어서, 제1 발광층 및 제3 발광층은 호스트로서 카바졸계 화합물, 바람직하게는 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP)을 포함하고, 인광 도펀트로서 이리듐 착체, 바람직하게는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)<sub>3</sub>)을 포함한다. 또한 제2 발광층은 호스트로서 유기금속 착체, 바람직하게는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)알루미늄(BAlq)을 포함하고, 인광 도펀트로서 이리듐 착체, 바람직하게는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)<sub>3</sub>)을 포함한다.

상기 각 발광층에서 상기 호스트로 사용되는 물질의 함량은 각 발광층 형성재료 총중량 100중량부를 기준으로 하여 70 내지 99중량부일 수 있다. 70중량부 미만인 경우에는 삼중항의 소광 현상이 일어나 효율이 저하되고, 99중량부를 초과하는 경우에는 발광 물질이 부족하여 효율 및 수명이 저하되어 바람직하지 못하다.

상기 복수개의 발광층에서 최외각층의 호스트로서 사용되는 정공 수송 물질의 함량은 최외각 발광층 형성재료 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 70 내지 99중량부일 수 있다. 70중량부 미만인 경우에는 단일층 호스트에 비하여 특성이 개선되지 못하고, 99중량부를 초과하는 경우에는 특성 개선효과가 나타나지 않기 때문에 바람직하지 못하다.

상기 최외각층 사이에 형성된 발광층에서 전자 수송 물질의 함량은 당해 발광층 형성재료 100중량부를 기준으로 하여 70 내지 99중량부일 수 있다. 70중량부 미만인 경우에는 소광현상으로 발광을 방해하고, 99중량부를 초과하는 경우에는 발광 도펀트가 적절한 세기의 발광을 행하지 못한다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 상기 복수개의 발광층을 구성하는 발광층의 총두께는 100 내지 800Å일 수 있다. 100Å 미만이면 효율 및 수명이 저하되고, 800 Å을 초과하면 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다. 만일 3개의 복수층으로 이루어지는 발광층에 있어서, 제1 발광층 및 제3 발광층은 두께가 50 내지 400Å이고, 제2 발광층은 두께가 50 내지 400Å일 수 있다. 상기 두께 범위를 벗어나는 경우에는 발광층 내의 적절한 캐리어를 농도를 유지하지 못하여 바람직하지 못하다.

각각의 발광층은 상기과 같은 두께의 박막으로 형성되며, 이러한 박막의 형성은 고진공 속에서의 열 진공 증착(thermal evaporation)을 하거나, 사용되는 물질의 종류에 따라서는 용액에 녹인 후 스핀코팅(spin-coating), 딥 코팅(dip-coating), 닥터 블레이딩(doctor-blading), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 또는 열 전사법(thermal transfer) 등의 방법을 사용할 수 있고, 열 진공 증착법(thermal evaporation)을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 제1 전극 또는 제2 전극과 복수개의 발광층 중 최외각층의 사이에 정공 주입층, 전공 수송층 중에서 선택된 하나 이상이 적층될 수 있다. 또한 상기 제1 전극 또는 제2 전극과 복수개의 발광층 중 최외각층의 사이에 전자 블로킹층, 전자 수송층, 전자 주입층 중에서 선택된 하나 이상이 적층될 수 있다. 발광층 이외의 다른 유기 층도 위의 발광층 형성 방법에서 제시한 것과 같은 다양한 방식으로 형성 할수 있다.

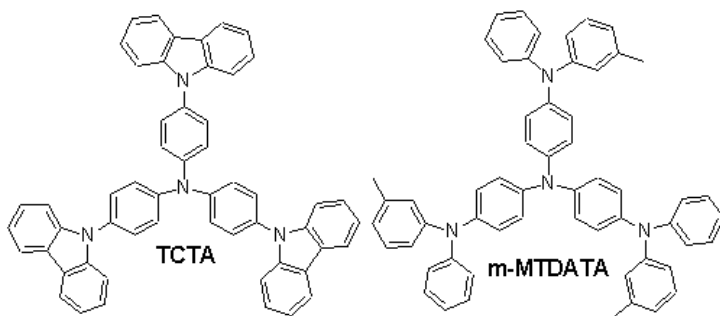
이하, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

도 1을 참조하여 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

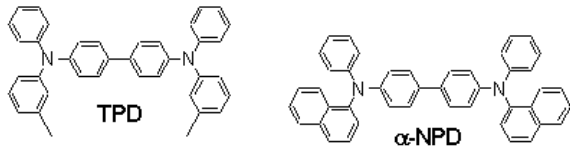
먼저 기판 상부에 제1전극인 애노드용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 또는 유기기판, 혹은 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드용 물질로는 고일함수 금속(high work function metal)( $\geq 4.5\text{eV}$ ), 또는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석( $\text{SnO}_2$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 등을 사용한다.

상기 애노드 상부에 정공 주입층 물질을 상기 예시한 진공 열증착, 또는 스핀 코팅과 같은 다양한 방법으로 코팅하여 정공 주입층(HIL)을 선택적으로 형성한다. 여기에서 정공 주입층의 두께는 50 내지 1500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공주입층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 정공주입 특성이 저하되고, 1500Å을 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.

상기 정공 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 구리 프탈로시아닌( $\text{CuPc}$ ) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, IDE406 (이데미쯔사 재료) 등을 정공 주입층으로 사용할 수 있다.



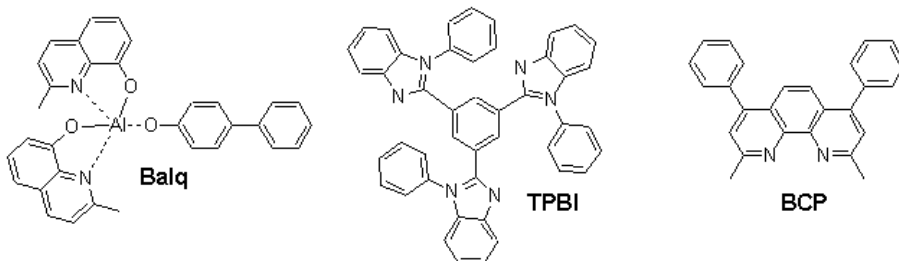
상기 과정에 따라 형성된 정공 주입층 상부에 정공 수송층 물질을 상기 예시한 진공 열증착 또는 스핀 코팅과 같은 다양한 방법으로 코팅하여 정공 수송층(HTL)을 선택적으로 형성한다. 상기 정공 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘, N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-diphenyl-benzidine : $\alpha$ -NPD), IDE320(이데미쯔사 재료) 등이 사용된다. 여기에서 정공 수송층의 두께는 50 내지 1500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 정공전달 특성이 저하되며 1500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.



이어서 정공 수송층 상부에, 호스트로서 상술한 전자 수송 물질과 정공 수송 물질의 혼합물과, 인광 도펀트를 함께 사용하여 발광층(EML)이 형성된다. 여기에서 발광층 형성 방법은 특별하게 제한되지는 않으나, 상기 예시한 바와 같이 진공 증착, 잉크젯 프린팅, 레이저 전사법, 포토리소그래피법(photolithography)등의 다양한 방법을 이용한다.

상기 발광층의 두께는 100 내지 800 Å인 것이 바람직하다. 만약 발광층의 두께가 100Å 미만이면, 효율 및 수명이 저하되고, 800 Å를 초과하면 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다.

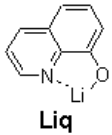
상기 발광층 위에 정공 블로킹층 물질을 상기 예시한 진공 증착 또는 스핀코팅과 같은 다양한 방법으로 코팅하여 정공 블로킹층(HBL)을 선택적으로 형성한다. 이 때 사용되는 정공 블로킹층용 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자 수송 능력을 가지면서 발광 화합물 보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP, TPBI 등이 사용된다. 만약 정공 블로킹층의 두께는 30 내지 500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공 블로킹층의 두께가 30 Å 미만인 경우에는 정공 방지 특성이 좋지 않아 효율이 저하되며, 500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.



상기와 같이 발광층 형성시 인광 도펀트를 사용하는 것이 일반적이나, 호스트로서 정공 수송 특성을 갖는 카바졸계 화합물과 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 함께 사용하는 경우에는 정공 블로킹층(HBL)을 형성하지 않을 수도 있다.

상기 정공 블로킹층 위에 전자 수송층이 상기 예시한 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅과 같은 방법을 이용하여 전자 수송층(ETL)을 형성한다. 전자 수송층 재료로서는 특별히 제한되지는 않으며 Alq3를 이용할 수 있다. 상기 전자수송층의 두께는 50 내지 600Å인 것이 바람직하다. 만약 전자수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 수명 특성이 저하되며, 600Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.

또한 상기 전자 수송층 위에 전자 주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자 주입층 형성 재료로서는 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께는 1 내지 100Å인 것이 바람직하다. 만약 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우에는 효과적인 전자주입층으로서 역할을 못하여 구동전압이 높고, 100Å를 초과하는 경우에는 절연층으로 작용하여 구동전압이 높아 바람직하지 못하다.



이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드용 금속을 진공열증착, 스퍼터링(Sputtering), 금속-유기 화학증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)등의 방법을 이용하여 제2전극인 캐소드를 형성함으로써 유기 전계 발광 소자가 완성된다.

상기 캐소드 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 캐소드의 필요에 따라 한 층 또는 두 층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 위에서 언급한 층 외에도 정공 블록킹층, 전자 블록킹층이 들어갈 수도 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 각 5 분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV, 오존 세정하여 사용하였다.

상기 기판 상부에 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPD)을 진공 증착하여 정공 수송층을 600Å 두께로 형성하였다.

상기 정공 수송층 상부에 호스트인 정공 수송 물질 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP) 95중량부와 인광 도펀트인 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)<sub>3</sub>) 5중량부를 진공증착하여 약 100Å의 두께로 제1 발광층을 형성하였다. 상기 제1 발광층의 상부에 전자 수송 물질인 BAlq 93중량부와 인광 도펀트인 Ir(ppy)<sub>3</sub> 7중량부를 진공증착하여 약 100Å의 두께로 제2 발광층을 형성하였다. 이어서 상기 제2 발광층의 상부에 정공 수송 물질인 CBP 95중량부와 인광 도펀트인 Ir(ppy)<sub>3</sub> 5중량부를 진공증착하여 약 100Å의 두께로 제3 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 약 300Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

상기 전자 수송층 상부에 LiF 10Å (전자 주입층)과 Al 1000Å (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

#### 비교예 1

애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 각 5 분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV, 오존 세정하여 사용하였다.

상기 기판 상부에 NPD를 진공 증착하여 정공 수송층을 600Å 두께로 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에 호스트인 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP)에 인광 도펀트인 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ir(ppy)<sub>3</sub>) 5중량부를 진공증착하여 약 400Å의 두께로 단층의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 약 300Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

상기 전자 수송층 상부에 LiF 10Å (전자 주입층)과 Al 1000Å (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 효율 및 수명 특성을 조사하였다.

그 결과, 비교예 1의 유기 전계 발광 소자의 효율은 1,000cd/m<sup>2</sup>에서 약 32cd/A이고, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 효율이 1,000cd/m<sup>2</sup>에서 약 46cd/A로서, 비교예 1의 경우에 비하여 효율이 40% 개선되었다.

또한, 수명 특성은 최초 발광 휘도가 50%전까지 감소하는 시간으로 나타내는데 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 5,000cd/m<sup>2</sup>에서 350시간이고, 비교예 1의 유기 전계 발광 소자는 5,000cd/m<sup>2</sup>에서 290시간으로 나타나 실시예 1은 비교예 1의 경우에 비하여 수명 특성이 20% 개선됨을 확인할 수 있다.

### 발명의 효과

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 사용함으로써 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

제1 전극 및 제2 전극 사이에 복수개의 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광층 중 전극과 인접된 최외각층은 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하고, 상기 최외각층의 사이에 형성된 적어도 하나 이상의 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제(2n-1) 발광층, 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 제2n 발광층, 및 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제(2n+1) 발광층으로 이루어지고, 상기 n은 1 내지 24의 자연수인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 발광층이 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제1 발광층, 인광 도펀트와 호스트로서 전자 수송 물질을 포함하는 제2 발광층, 및 인광 도펀트와 호스트로서 정공 수송 물질을 포함하는 제3 발광층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 아릴 아민(aryl amine)계 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 정공 수송 물질은 카바졸(carbazol)계 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 6.**

제5항에 있어서, 상기 카바졸계 화합물은 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐, 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4, 4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 물질이 유기 금속 착체, 스피로플루오렌계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 8.**

제7항에 있어서, 상기 유기 금속 착체가 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)금속, 및 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토)금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 금속은 Al, Zn, Be, 또는 Ga인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 9.**

제7항에 있어서, 상기 유기 금속 착체가 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토)아연, 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페닐-페놀라토)알루미늄인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 10.**

제7항에 있어서, 상기 스피로플루오렌(spirofluorene)계 화합물은 2개의 스피로플루오렌 사이에 연결 고리를 갖고 연결되는 구조로서, 상기 연결은 트리아졸, 옥사디아졸, 나프탈렌, 안트라센, 또는 페닐로 치환되고, 각 플루오렌의 9번 위치가 O, S, Se, N-R, P-R으로 치환된 구조이거나, 또는 2개의 스피로플루오렌 사이를 N-R 또는 P-R이 직접 연결해 주는 구조이고, 상기 R은 각각 H이거나, 또는 탄소수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소수 1 내지 20개의 알킬기를 갖는 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 11.**

제7항에 있어서, 상기 스피로플루오렌계 화합물은 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸(2,5-Dispirobifluorene-1,3,4-oxadiazole)인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 12.**

제7항에 있어서, 상기 옥사디아졸계 화합물이 (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 13.

제7항에 있어서, 상기 페난트롤린계 화합물이 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 14.

제7항에 있어서, 상기 트리아진계 화합물이 2,4,6-트리스(디아릴아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스바이페닐-1,3,5-트리아진이고, 상기 트리아졸계 화합물이 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 15.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 발광층에서 인광 도펀트가, 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐 아세틸아세토네이트, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐, 및 트리스(2-페닐피리딘)이리듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 16.

제3항에 있어서, 제1 발광층 및 제3 발광층은 호스트로서 카바졸계 화합물을 포함하고, 인광 도펀트로서 이리듐 착체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 17.

제3항에 있어서, 제2 발광층은 호스트로서 유기금속 착체를 포함하고, 인광 도펀트로서 이리듐 착체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 카바졸계 화합물은 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP)이고, 상기 이리듐 착체는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 ( $\text{Ir(ppy)}_3$ )인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 19.

제1항에 있어서, 상기 각 발광층에서 상기 호스트로서 사용되는 물질의 함량은 발광층 형성재료 총중량 100중량부를 기준으로 하여 50 내지 99중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 20.

제1항에 있어서, 상기 최외각 발광층에서 정공 수송 물질의 함량은 당해 발광층 형성재료 100중량부를 기준으로 하여 70 내지 99중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 21.

제1항에 있어서, 상기 최외각층 사이에 형성된 발광층에서 전자 수송 물질의 함량은 당해 발광층 형성재료 100중량부를 기준으로 하여 70 내지 99중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 22.

제1항에 있어서, 상기 복수의 발광층을 구성하는 발광층의 총두께가 100 내지 800Å인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 23.

제3항에 있어서, 상기 제1 발광층과 제3 발광층의 두께가 50 내지 400Å인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 24.

제3항에 있어서, 상기 제2 발광층의 두께가 50 내지 400Å인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 25.

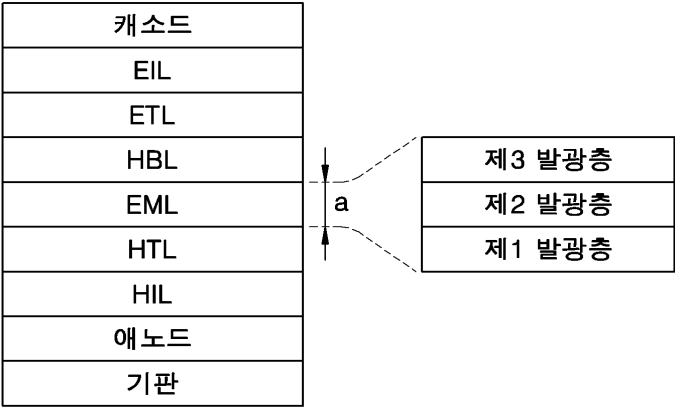
제1항에 있어서, 상기 제1 전극 또는 제2 전극과 복수개의 발광층 중 최외각층의 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 중에서 선택된 하나 이상이 적층된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 26.

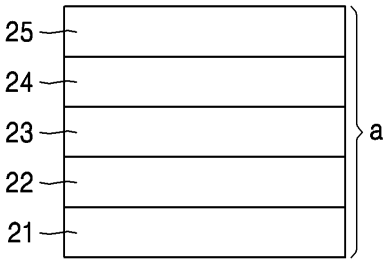
제1항에 있어서, 상기 제1 전극 또는 제2 전극과 복수개의 발광층 중 최외각층의 사이에 정공 블로킹층, 전자 수송층, 전자 주입층 중에서 선택된 하나 이상이 적층된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

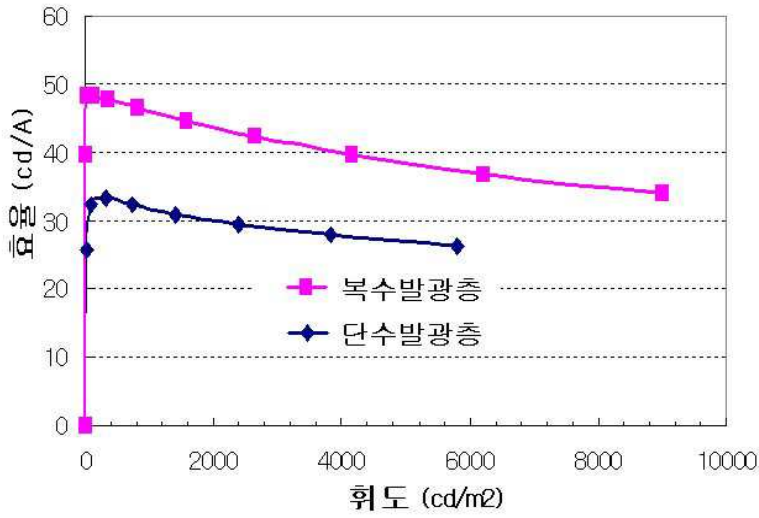
도면1



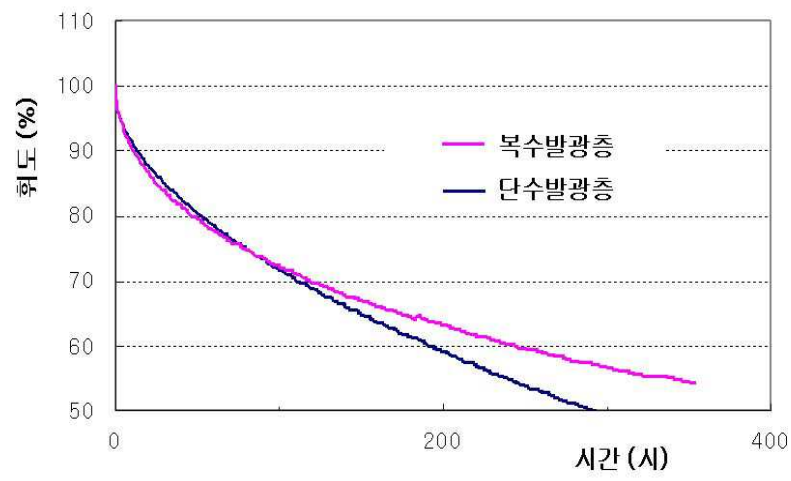
도면2



도면3



도면4



|               |                                                                     |         |            |
|---------------|---------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)       | 有机电致发光器件                                                            |         |            |
| 公开(公告)号       | <a href="#">KR1020060055765A</a>                                    | 公开(公告)日 | 2006-05-24 |
| 申请号           | KR1020040094911                                                     | 申请日     | 2004-11-19 |
| 申请(专利权)人(译)   | 三星SD眼有限公司                                                           |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译) | 三星SD眼有限公司                                                           |         |            |
| [标]发明人        | CHUN MINSEUNG<br>천민승<br>LEE JUNYEOB<br>이준엽<br>CHOI YONGJOONG<br>최용중 |         |            |
| 发明人           | 천민승<br>이준엽<br>최용중                                                   |         |            |
| IPC分类号        | C09K11/06                                                           |         |            |
| 代理人(译)        | 李，杨HAE                                                              |         |            |
| 其他公开文献        | KR100669775B1                                                       |         |            |
| 外部链接          | <a href="#">Espacenet</a>                                           |         |            |

#### 摘要(译)

用途：提供一种有机电致发光显示装置，其具有第一和第二电极的结构，以及在第一和第二电极之间的多个发光层，以通过采用奇数个发光层来提高显示装置的效率和耐用性或寿命其中，最外层包含空穴传输材料，而多个最外层之间的至少一个发光层包含电子传输材料。

