



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0082200
(43) 공개일자 2009년07월29일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>H01L 51/52</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7008656</p> <p>(22) 출원일자 2007년09월18일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년04월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/020304</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/054578
국제공개일자 2008년05월08일</p> <p>(30) 우선권주장
11/588,619 2006년10월27일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
더 유니버시티 오브 썬더 캘리포니아
미국 캘리포니아주 90089 로스앤젤레스 맥클린톡 애브뉴 3740 휴즈 센터 스위트 이이비 131 유에스 씨 스티븐스</p> <p>더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간
미국 미시간주 48104-2592 앤 아버 세컨드 플로어 에스. 유니버시티 애비뉴 1214 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼</p> <p>(72) 발명자
포레스트 스티븐 알.
미국 미시간주 48104 앤 아버 록 크릭 코트 336
롭슨 마크 이.
미국 캘리포니아주 92807 애너하임 페퍼 크릭 웨이 4447</p> <p>(74) 대리인
김성기, 김진희</p> |
|--|--|

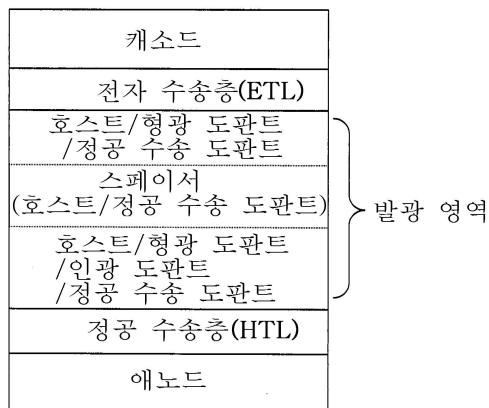
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 백색 발광 OLED용 단일항 및 삼중항 엑시톤의 효율적인 수집을 위한 물질 및 구조

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 디바이스(OLED)에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기적으로 발생된 엑시톤 모두의 효과적인 이용을 위해 형광 에미터와 인광 에미터의 조합을 이용하여 발광하는 OLED에 관한 것이다.

대표도 - 도7B



특허청구의 범위

청구항 1

캐소드,

발광 영역, 및

애노드

를 포함하는 유기 발광 디바이스로서, 상기 발광 영역은

형광 발광 도펀트 및 호스트 물질 내 전하-수송 도펀트를 포함하는 형광층, 및

인광 발광 도펀트 및 호스트 물질 내 및 전하-수송 도펀트를 포함하는 인광층

을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전하-수송 도펀트가 정공-수송 도펀트인 유기 발광 디바이스.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 정공-수송 도펀트의 HOMO 준위가 형광 발광 도펀트의 HOMO 준위 및 인광 발광 도펀트의 HOMO 준위 이상인 유기 발광 디바이스.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 정공-수송 도펀트의 삼중항 에너지는 호스트 물질의 삼중항 에너지 보다 높은 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전하-수송 도펀트가 전자-수송 도펀트인 유기 발광 디바이스.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전자-수송 도펀트의 LUMO 준위가 형광 발광 도펀트의 LUMO 준위 및 인광 발광 도펀트의 LUMO 준위 이하인 유기 발광 디바이스.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전자-수송 도펀트의 삼중항 에너지는 호스트 물질의 삼중항 에너지 보다 높은 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 디바이스는 형광층과 인광층 사이에 스페이서층을 포함하고, 상기 스페이서층은 호스트 물질 내 전하-수송 도펀트를 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 발광 영역은 형광층, 스페이서층 및 인광층을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 형광층을 위한 호스트 물질, 인광층을 위한 호스트 물질, 및 스페이서층은 동일한 물질을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 형광층을 위한 호스트 물질, 인광층을 위한 호스트 물질, 및 스페이서층은 CBP를 포함하

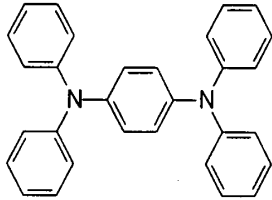
는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 형광층을 위한 정공 수송 도펀트, 인광층을 위한 정공 수송 도펀트, 및 스페이서층을 위한 정공 수송 도펀트는 동일한 물질을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 정공 수송 도펀트가 하기 화합물인 유기 발광 디바이스:



청구항 14

제1항에 있어서, 상기 형광 발광 도펀트가 청색 발광 형광 물질인 유기 발광 디바이스.

청구항 15

제1항에 있어서, 엑시톤의 약 75% 이상은 형광층 내에서 발생하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 16

캐소드,

발광 영역, 및

애노드

를 포함하는 유기 발광 디바이스로서, 상기 발광 영역은

정공-수송 호스트 물질 내 도펀트로서 형광 발광 물질을 포함하는 형광층, 및

정공-수송 호스트 물질 내 도펀트로서 인광 발광 물질을 포함하는 인광층

을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 디바이스는 형광층과 인광층 사이에 스페이서층을 포함하고, 상기 스페이서층은 정공-수송 호스트 물질을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 발광 영역은 형광층, 스페이서층 및 인광층을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 형광층을 위한 정공-수송 호스트 물질, 인광층을 위한 정공-수송 호스트 물질 및 스페이서층을 위한 정공-수송 호스트 물질은 동일한 물질을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 형광 발광 물질이 청색 발광 형광 물질인 유기 발광 디바이스.

청구항 21

제16항에 있어서, 엑시톤의 약 75% 이상은 형광층 내 발생하는 것인 유기 발광 디바이스.

명세서

기술분야

<1> 연구 협정

<2> 본 발명은 대학 법인 공동 연구 협정에 대한 하기 당사자: 프린스턴 유니버시티, 더 유니버시티 오브 썬더랜드 칼리포니아 및 더 유니버설 디스플레이 코퍼레이션 중 1 이상에 의해, 이를 대신하여 및/또는 이와 함께 수행되었다. 그 협정은 본 발명이 수행되고 본 발명이 협정의 범위 내에서 착수된 활동의 결과로서 이루어진 일자에 및 그 이전에 발효되었다.

<3> 기술 분야

<4> 본 발명은 유기 발광 디바이스(OLED)에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기적으로 발생된 모든 엑시톤의 효과적인 이용을 위해 형광 에미터와 인광 에미터의 조합을 이용하여 발광하는 OLED에 관한 것이다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 백색-발광 OLED(WOLED)에 관한 것이다. 본 발명의 디바이스는 OLED의 구조 내 단일 영역 또는 계면에서 재결합이 발생하도록 하는 물질 및 구조를 이용한다.

배경 기술

<5> 유기 물질을 이용하는 광전자 디바이스는 여러 가지 이유로 그 요구도가 증가되고 있는 추세이다. 그러한 디바이스를 제조하는 데 사용되는 다수의 물질은 비교적 저렴하므로, 유기 광전자 디바이스는 무기 디바이스에 비하여 비용면에서 유리할 가능성이 있다. 또한, 유기 물질은 고유 성질, 예컨대 그 유연성으로 인하여 유연 기판 상에서의 제작과 같은 특정 용도에 특히 적합할 수 있다. 유기 광전자 디바이스의 예로는 유기 발광 디바이스(OLED), 유기 포토트랜지스터, 유기 광기전력 전지 및 유기 광검출기 등이 있다. OLED의 경우, 유기 물질은 성능면에서 통상의 물질에 비해 장점을 나타낸다. 예를 들어, 유기 발광층이 발광하는 과정은 일반적으로 적절한 도펀트로 쉽게 조정할 수 있다.

<6> 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "유기"는 유기 광전자 디바이스를 제조하는 데 사용할 수 있는 소분자 유기 물질 뿐만 아니라 중합체 물질도 포함한다. "소분자"는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 의미하며, "소분자"는 실제로는 매우 클 수도 있다. 소분자는 어떤 환경 하에서는 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하여도 "소분자" 부류로부터 분자가 제외되지 않는다. 소분자는, 예컨대 중합체 골격 상의 펜던트 기로서 또는 골격의 일부로서, 중합체 내로 혼입할 수 있다. 소분자는, 코어 부분 상에 형성된 일련의 케미칼 셀로 구성된 덴드리머(dendrimer)의 코어 부분으로서 작용할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광성 또는 인광성의 소분자 에미터일 수 있다. 덴드리머는 "소분자"일 수 있으며, OLED 분야에서 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 알려져 있다. 일반적으로, 소분자는 단일 분자량을 갖는 잘 정의된 화학식을 갖는 반면에, 중합체는 분자에 따라 달라지는 화학식 및 분자량을 갖는다. 본원에서 사용된 바와 같이, "유기"는 히드로카르빌 및 헤테로 원자로 치환된 히드로카르빌 리간드의 금속 착체를 포함한다.

<7> OLED는 전압이 디바이스에 인가될 때 발광하는 유기 박막을 이용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명 및 배경 조명(backlighting)과 같은 용도에 사용하기 위한 기술로서 더욱 주목받고 있다. 몇몇 OLED 물질 및 구성은, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제5,844,363호, 제6,303,238호 및 제5,707,745호에 기술되어 있다.

<8> OLED 디바이스는 (항상 그런 것은 아니지만) 일반적으로 하나 이상의 전극을 통해 발광하도록 되어 있고, 하나 이상의 투명 전극이 유기 광전자 디바이스에서 유용할 수 있다. 예를 들어, 산화인듐주석(ITO) 등의 투명 전극 물질을 하부 전극으로서 사용할 수 있다. 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제 5,703,436호 및 제5,707,745호에 개시된 바와 같은 투명 상부 전극도 사용될 수 있다. 하부 전극을 통해서만 발광하려는 디바이스의 경우, 상부 전극은 투명할 필요는 없으며, 전기 전도도가 높은 두꺼운 반사성 금속층으로 구성할 수 있다. 유사하게, 상부 전극을 통해서만 발광하려는 디바이스의 경우, 하부 전극은 불투명성 및/또는 반사성일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우에는, 보다 두꺼운 층을 사용하면 보다 우수한 전도도를 제공할 수 있으며, 그리고 반사성 전극을 사용하면 투명한 전극 쪽으로 광을 다시 반사시킴으로써 다른 전극을 통해 발광되는 광의 양을 증가시킬 수 있다. 완전 투명한 디바이스도 제작할 수 있으며, 이 경우 양 전극이 투명하다. 또한, 측면 발광 OLED도 제작할 수 있으며, 그러한 디바이스에서는 한쪽 또는 양쪽 전극이 불투명성 또는 반사성일 수 있다

- <9> 본원에서 사용된 바와 같이, "상부"는 기관으로부터 가장 먼 것을, "하부"는 기관으로부터 가장 가까운 것을 의미한다. 예를 들어, 2개의 전극을 구비한 디바이스의 경우, 하부 전극은 기관에 가장 근접한 전극이고, 일반적으로 제작된 제1 전극이다. 하부 전극은 2개의 표면, 즉 기관에 가장 근접한 하부면과 기관에서 가장 멀리 떨어진 상부면을 갖는다. 제1층이 제2층 "위에 배치된" 것으로 설명되는 경우, 제1층은 기관으로부터 더 멀리 배치된다. 제1층이 제2층과 "물리적으로 접촉하고 있다"고 명시되어 있지 않은 경우에는, 제1층과 제2층 사이에 다른 층이 있을 수 있다. 예를 들어, 캐소드와 애노드 사이에 각종 유기층이 존재하더라도, 캐소드가 애노드 "위에 배치된" 것으로 설명될 수 있다.
- <10> 본원에서 사용된 바와 같이, "가공가능한 용액"은 용액 또는 현탁액 형태로, 액체 매질 중에 용해, 분산 또는 수송되고/되거나, 그 액체 매질로부터 증착될 수 있는 것을 의미한다.
- <11> 본원에서 사용된 바와 같이, 그리고 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같이, 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 더 가까운 경우, 제1 "최고 점유 분자 궤도 함수"(HOMO) 또는 "최저 비점유 분자 궤도 함수"(LUMO) 에너지 준위는 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 "크거나" 또는 "높다". 이온화 전위(IP)가 진공 준위에 대해 음 에너지로서 측정되기 때문에, 더 높은 HOMO 에너지 준위는 더 작은 절대 값을 갖는 IP(덜 음인 IP)에 해당한다. 유사하게, 더 높은 LUMO 에너지 준위는 더 작은 절대 값을 갖는 전자 친화도(EA)(덜 음인 EA)에 해당한다. 통상적인 에너지 준위 도식 상에서, 진공 준위가 상부에 있으면, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일한 물질의 HOMO 에너지 준위보다 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다는 이러한 도식의 상부에 더 가까운 것으로 보인다.
- <12> 백색 조명의 품질은 파라미터의 단순 세트에 의해 충분히 기술될 수 있다. 광원의 색상은 그것의 CIE 색도 좌표 x 및 y (1931 2-도 표준 관찰자 CIE 색도)에 의해 제공된다. CIE 좌표는 전형적으로 2차원 플롯 상에 표시된다. 단색성의 색은 하부 좌측에서의 청색으로부터 시작하여 시계 방향으로 스펙트럼 색상을 지나 하부 우측에서의 적색에 이르는 말굽 모양의 곡선의 주변부에 속한다. 소정의 에너지 및 스펙트럼 모양의 광원에 대한 CDE 좌표는 곡선 면적 내에 속한다. 모든 파장에서의 광을 총합하는 것은 균일하게 백색 또는 중성 점을 제공하는데, 이 점은 다이어그램의 중심(CDE x,y -좌표, 0.33, 0.33)에서 발견된다. 2가지 이상의 광원으로부터 유래한 광들을 혼합하는 것은 독립적 광원의 CIE 좌표의 강도 가중 평균에 의해 표시되는 색을 갖는 광을 생성한다. 따라서, 2가지 이상의 광원으로부터 유래한 광들을 혼합하는 것은 백색광을 생성시키는데 이용할 수 있다.
- <13> 조명을 위한 이러한 백색 광원의 사용을 고려하는 경우, 광원의 CIE 좌표 이외에도, CIE 연색 지수(color rendering index; CRI)가 고려될 수 있다. CRI는 광원이 얼마나 그것이 조명하는 물체의 연색을 수행하는지의 지표를 제공한다. 표준 조명물질에 대한 소정의 광원의 완벽한 매치는 100의 CRI를 제공한다. 70 이상의 CRI 값이 특정 용도에서 허용가능할 수 있으나, 바람직한 백색 광원은 약 80 이상의 CRI를 가질 수 있다.
- <14> 인광 발광 물질만을 가지는 백색 OLED가 매우 효율적일 수 있으나, 그것의 작동 안정성은 현재 청색 인광 성분의 수명에 의해 제한된다. 모든 형광 발광 물질을 갖는 백색 OLED는 양호한 작동 안정성을 가질 수 있으나, 외부 양자 효율은 일반적으로 모든 인광 물질을 갖는 백색 OLED의 것보다 약 3배 더 낮다. 본 발명은 향상된 디바이스 구조에서 인광 및 형광 기술을 조합하여, 백색 OLED에서 효율 및 수명의 향상된 균형을 달성한다.

발명의 상세한 설명

- <15> 발명의 개요
- <16> 본 발명은, 전기적으로 발생된 모든 엑시톤을 직접적으로 이용하기 위해, 적어도 2가지 발광 물질, 형광 발광 물질 및 인광 발광 물질로부터 조합된 발광을 갖는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 형광 발광 물질 및 인광 발광 물질은 분리 발광층에 존재하고, 재결합이 형광층에서 또는 형광층과의 계면에서 발생한다. 편재 재결합은 본 발명에 따른 디바이스의 형광 및 인광 발광층을 전하-수송 도펀트로 도핑함으로써 달성된다.
- <17> 본 발명에 따른 디바이스는 발생된 엑시톤의 단일항 분율을 수집하기 위한 고효율 형광 에미터와 상기 발생된 엑시톤의 삼중항 분율을 위한 고효율 인광 에미터를 이용한다. 따라서, 본 발명은 전기적으로 발생된 모든 엑시톤(잠재적으로 100%의 내부 효율을 나타내는)의 효율적인 이용에 관한 것이다.
- <18> 또한, 본 발명은 캐소드, 발광 영역, 및 애노드를 포함하는 유기 발광 디바이스로서, 상기 발광 영역은 호스트 물질 내 도펀트로서 형광 발광 물질을 포함하는 형광층 및 호스트 물질 내 도펀트로서 인광 발광 물질을 포함하는 인광층을 포함하는 것인 유기 발광 디바이스를 제공한다. 발광 영역은 호스트 물질 내 도핑되는 전하-수송 도펀트를 추가로 포함한다.

- <19> 본 발명은 또한, 캐소드, 발광 영역, 및 애노드를 포함하는 유기 발광 디바이스로서, 상기 발광 영역은 다음의 층: 호스트 물질 내 도펀트로서 형광 발광 물질을 포함하는 형광층, 선택적인 스페이서층, 및 호스트 물질 내 도펀트로서 인광 발광 물질을 포함하는 인광층을 순서대로 포함하는 유기 발광 디바이스를 제공한다. 상기 형광층, 스페이서층 및 인광층은 또한 전하-수송 도펀트 물질을 추가로 포함한다.
- <20> 도면의 간단한 설명
- <21> 도 1은 분리 전자 수송층, 정공 수송층 및 발광층과 다른 층을 포함하는 유기 발광 디바이스를 나타낸다.
- <22> 도 2는 분리 전자 수송층을 포함하지 않는 인버트형 유기 발광 디바이스를 나타낸다.
- <23> 도 3은 애노드, 정공 수송층(HTL), 발광 영역, 전자 수송층(ETL), 및 캐소드를 포함하는 실시양태에 대한 개략적인 디바이스 구조를 나타낸다. 상기 발광 영역은 적색(R), 녹색(G) 발광을 위한 분리 인광층, 스페이서층, 및 청색 발광을 위한 형광층을 포함한다. 상기 발광 영역은 정공-수송 도펀트를 추가로 포함한다.
- <24> 도 4는 애노드, 정공 수송층, 발광 영역, 전자 수송층, 및 캐소드를 포함하는 실시양태에 대한 개략적인 디바이스 구조를 나타낸다. 상기 발광 영역은 녹색(G) 발광을 위한 인광 도펀트 및 적색(R) 발광을 위한 형광 도펀트를 포함하는 인광-감작된 형광층, 스페이서층, 청색 발광을 위한 형광층을 포함한다. 상기 발광 영역은 정공-수송 도펀트를 추가로 포함한다.
- <25> 도 5는 애노드, 정공 수송층, 발광 영역, 전자 수송층, 및 캐소드를 포함하는 실시양태에 대한 개략적인 디바이스 구조를 나타낸다. 상기 발광 영역은 적색(R) 및 녹색(G) 발광을 위한 분리 인광층, 스페이서층, 및 청색 발광을 위한 형광층을 포함한다. 상기 발광 영역을 정공-수송 도펀트를 추가로 포함한다.
- <26> 도 6은 본 발명의 실시양태에 따른 개략적인 디바이스 구조를 보여준다.
- <27> 도 7은 본 발명의 실시양태에 따른 개략적인 디바이스 구조를 보여준다.
- <28> 상세한 설명
- <29> 형광 유기 발광 디바이스는, 스핀-대칭 보존의 요건으로 인해, 내부 양자 효율(IQE)에 대해 대략 25%의 상한을 가진다. 대안적 인광 방사 공정은 매우 높은 IOE, 심지어는 거의 100%인 IQE를 나타낸다. 그러나, 긴 수명을 갖는 청색 인광 도펀트는 아직 달성되지 않고 있는데, 이는 디바이스 수명을 제한하며, 이에 따라 적색, 녹색 및 청색 인광 도펀트를 이용하는 삼색 백색 OLED(WOLED)의 적용 가능성도 제한하게 된다. 또한, 인광 발광 물질만을 갖는 디바이스에서, 인광 물질이 유기 시스템에서 스핀-비대칭 엑시톤(단일항)보다 ~0.8 eV 더 낮은 에너지 준위를 갖는 스핀-대칭 엑시톤(삼중항)으로부터 발광하기 때문에, 교환 상호작용 에너지가 효과적으로 소실된다. 본 발명에서, 이 결여사항은 형광 도펀트를 사용하여 청색 발광에 보다 높은 에너지의 단일항 엑시톤을 이용하고, 인광 도펀트를 사용하여 적색 및 녹색 발광에 보다 낮은 에너지의 삼중항 엑시톤을 이용함으로써 극복된다. 본 발명의 디바이스에 있어서, IQE는 100% 정도로 높을 수 있다.
- <30> 따라서, 본 발명은 전기적으로 발생된 모든 엑시톤(잠재적으로 100% 내부 효율을 부여하는)의 효율적인 이용에 관한 것이다. 본원에서 언급된 접근법은, 전기적으로 발생된 모든 엑시톤을 직접적으로 이용하기 위해, 형광 및 인광 발광 물질을 조합하여 사용한다. 인광 발광 물질은 삼중항 엑시톤의 효율적인 수집 및 발광에 사용되고, 반면에 정공-전자 재결합에 의해 형성된 단일항 엑시톤은 형광 발광 물질에서 포획되고, 인광 발광 물질로 전송되지 않는다. 따라서, 본 발명의 디바이스는 단일항 및 삼중항 발광 센터, 형광 발광 물질 및 인광 발광 물질 각각으로부터 발광한다.
- <31> 전계인광의 종래 적용에 비하여 본 발명의 주요한 이점은 개별적인 색상들이 단순화된 디바이스 구조 내 형광 및 인광 센터로부터 방출될 수 있다는 것이다. 예를 들면, 본 발명의 실시양태에 따른 장치 내에서, 형광 도펀트로부터 청색 발광과 인광 도펀트로부터 녹색 발광을 갖도록 설계된다. 이는 청색 및 녹색 발광 스펙트럼을 모두 합한 발광 스펙트럼을 갖는 OLED의 결과를 가져온다. 대안으로, 본 발명의 다른 실시양태에 따른 디바이스는 스펙트럼의 고-에너지 성분(즉, 청색)이 형광 도펀트로부터, 그리고 백색광의 녹색-적색(G-R) 성분이 인광 도펀트(들)에 의해 제공된 백색 발광 OLED의 제조에 사용될 수 있다. 상기 G-R 인광체는 넓은 발광 스펙트럼으로 발광하는 단일항 도펀트 또는 2개의 도펀트일 수 있고, 이들 스펙트럼 총합이 녹색 내지 적색의 범위를 포괄하도록 선택된다. 이러한 식으로, 엑시톤의 약 25%가 형광 청색 발광 물질로부터 청색 광을 생성시킬 것이며, 한편 엑시톤의 나머지 75%는 발광 스펙트럼의 G-R 부분을 위해 사용된다. 이는 대략 전형적 백색 OLED 스펙트럼에서 청색대 G-R의 비이다. 백색 OLED에 대한 이 접근법은, 구동 전압 증가에 따른 안정한 색 균형 및 증진된 디바이스 안정성을 제공할 수 있다. 증진된 안정성은 단일 디바이스 내 장기 수명 G-R 인광체와 함께 사용되는 장기수

명 형광 청색 발광 물질로부터 비롯된다.

- <32> 대안으로, 본 발명의 실시양태에 따른 디바이스는 청색-발광 형광 도펀트를 사용하여 청색 발광에 보다 높은-에너지 단일항 엑시톤을 이용하고 적색 형광 에미터로 공-도핑된 녹색 인광 에미터를 사용하여 보다 낮은-에너지 삼중항 엑시톤을 이용하는 것으로 구성된다. 적색 형광 에미터로부터의 발광은 통상의 전도성 호스트 내 공-도핑된 인광체의 존재에 의해 감작된다. 감작층을 형광체로 약간 도핑함으로써, 적색과 녹색 발광의 혼합물에서는 녹색 형광체로부터의 삼중항의 보다 덜 완벽한 전이를 야기하게 된다. 단일항-수집 청색 형광체로부터 발광을 조합에 의해, 원하는 색상 조화가 달성된다.
- <33> 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되고, 이들과 전기적으로 접촉된 하나 이상의 유기층을 포함한다. 디바이스에 전류가 인가될 때, 애노드는 유기층 내로 정공을 주입하고 캐소드는 유기층 내로 전자를 주입한다. 상기 주입된 정공 및 전자는 각각 반대 하전된 전극을 향해 이동한다. 전자 및 정공이 동일 분자 상에서 편재화될 때, 여기 에너지 상태를 갖는 편재화된 전자-정공 쌍인 "엑시톤(exciton)"이 형성된다. 엑시톤이 광전자 발광(photoemissive) 메카니즘을 통해 이완될 때, 빛이 방출된다. 일부 경우에서, 엑시톤은 엑시머(excimer) 또는 엑시플렉스(exciplex) 상에 편재화될 수 있다. 비방사성 메카니즘, 예컨대 열적 이완도 일어날 수 있지만, 일반적으로 이는 바람직하지 못한 것으로 간주된다.
- <34> 초기 OLED는, 예를 들어 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제4,769,292호에 개시되어 있는 바와 같이, 그 단일항 상태에서부터 발광("형광")하는 발광 분자를 사용하였다. 형광 발광은 일반적으로 10 나노초 이하의 시간 프레임에서 일어난다.
- <35> 보다 최근에는 삼중항 상태에서부터 발광("인광")하는 발광 물질을 갖는 OLED가 입증되고 있다. 본원에서 그 전문이 참고 인용되어 있는 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. 3, 4-6(1999)("Baldo-II")]을 참조할 수 있다. 인광은 "금지된(forbidden)" 전이라고 칭할 수 있는데, 그 이유는 상기 전이가 스핀 상태의 변화를 필요로 하고, 양자 메카니즘에 의하면, 그러한 전이가 유리하지 않기 때문이다. 그 결과, 인광은 일반적으로 10 밀리초 이상을 초과하는 시간 프레임에서 일어나고, 전형적으로 100 밀리초 이상에서 일어난다. 인광의 자연계 방사성 수명이 너무 길다면, 삼중항은 비방사성 메카니즘에 의해 붕괴될 수 있으므로, 광이 전혀 방출되지 않는다. 또한, 유기 인광은 매우 낮은 온도에서 비공유 전자쌍을 지닌 헤테로원자를 함유하는 분자에서 자주 관찰된다. 2,2'-바이피리딘이 그러한 분자이다. 비방사성 붕괴 메카니즘은 전형적으로 온도 의존적이므로, 액체 질소 온도에서 인광을 나타내는 물질이 실온에서 인광을 나타낼 수 없다. 그러나, 상기 문헌[Baldo]에 의해 입증된 바와 같이, 이러한 문제는 실온에서 인광을 나타내지 않는 인광성 화합물을 선택함으로써 해결할 수 있다. 그러나 상기 문헌[Baldo]에 제시된 바에 따르면, 이러한 문제는 상온에서 인광 발광하는 인광 화합물의 선택에 의해 해소가 가능하다. 대표적인 발광층은 미국특허 제 6,303,238호 및 제6,310,360호; 미국특허 공개 제2002-0034656호; 제2002-0182441호; 제2003-0072964호; 및 국제공개 WO-02/074015에서 언급된 바와 같은 도핑된 또는 비도핑된 인광 유기금속 물질을 포함한다.
- <36> 일반적으로, OLED에서 엑시톤은 약 3:1, 즉 약 75% 삼중항 대 25% 단일항의 비율로 형성되는 것으로 간주된다. 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어있는 문헌[Adachi *et al.*, "Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device," *J. Appl. Phys.*, 90,5048(2001)]을 참조할 수 있다. 많은 경우, 단일항 엑시톤은 그 에너지를 "인터시스템 크로싱(intersystem crossing)"을 통해 삼중항 여기된 상태로 용이하게 전이할 수 있는 반면에, 삼중항 엑시톤은 그 에너지를 단일항 여기된 상태로 용이하게 전이할 수 없다. 그 결과, 100% 내부 양자 효율이 이론적으로 인광성 OLED에 대하여 가능하다. 형광 디바이스에서, 삼중항 엑시톤의 에너지는 일반적으로 디바이스를 가열하는 비방사성 붕괴 과정으로 소실되는데, 이는 결과적으로 훨씬 더 낮은 내부 양자 효율을 발생하게 된다. 삼중항 여기된 상태에서부터 발광되는 인광 물질을 이용하는 OLED는, 예컨대 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제6,303,238호에 개시되어 있다.
- <37> 인광은 발광 붕괴가 일어나는 삼중항 여기된 상태에서 중간 비-삼중항 상태로의 전이에 의해 진행될 수 있다. 예컨대, 란타네 원소에 배워된 유기 분자는 란타네 금속 상에 편재화되어 있는 여기된 상태에서부터 인광을 나타낸다. 그러나, 그러한 물질은 삼중항 여기된 상태에서부터 직접 인광을 나타내는 것이 아니라 그 대신 란타네 금속 이온 상의 중심에 있는 원자 여기된 상태에서부터 인광을 나타낸다. 유러퓸 디케톤 착물은 이러한 유형의 화학 종 중 일군을 예시하고 있다.
- <38> 삼중항으로부터 유래한 인광은 높은 원자 번호의 원자에 밀접한 상태로 있는 유기 분자를 한정함으로써, 바람직

하계는 결합을 통해 한정함으로써 형광보다 강화될 수 있다. 이러한 현상은, 중원자 효과(heavy atom effect)라고 칭하는 것으로, 스핀-오비트 커플링(spin-orbit coupling)으로서 공지된 메카니즘에 의해 형성된다. 그러한 인광성 전이는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)과 같은 유기 분자의 여기된 금속-리간드 전하 이동(MLCT: excited metal-to-ligand charge transfer) 상태에서부터 관찰될 수 있다.

- <39> 본원에서 사용되는 용어 "삼중항 에너지"은 주어진 물질의 인광 스펙트럼 내 식별가능한 최고 에너지 형태에 대응되는 에너지를 의미한다. 상기 최고 에너지 형태는 인광 스펙트럼 내 가장 큰 강도를 갖는 피크가 필수적이지 않고, 예컨대 이러한 피크의 높은 에너지측 면에서 강한 솔더의 최고점일 수 있다.
- <40> 본원에서 사용되는 용어 "유기금속"은 일반적으로 이 분야의 통상의 기술자에 의해 주지되고, 예를 들면 문헌 ["Inorganic Chemistry"(2nd Edition) by Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice Hall(1998)] 내에서 찾아볼 수 있다. 이에 유기금속의 용어는 탄소-금속 결합을 통해 금속에 결합된 유기 작용기를 갖는 화합물을 의미한다. 이는 본질적으로 배위 화합물을 포함하지 않고, 아민, 할로젠, 유사할로젠(CN, 등) 등의 금속 착체와 같은 헤테로원자로부터 도너 결합을 갖는 물질이다. 실제 유기금속 화합물은 일반적으로 유기종에 대한 하나 또는 그 이상의 탄소-금속 결합 이외에도 헤테로원자로부터 유래한 하나 또는 그 이상의 도너 결합을 추가로 포함한다. 상기 유기종에 대한 탄소-금속 결합은 금속과 페닐, 알킬, 알케닐 등의 유기 작용기의 탄소 원소 간의 직접적인 결합을 의미하고, CN 또는 CO의 탄소와 같은 "무기 탄소"에 대한 금속 결합을 의미하지 않는다.
- <41> 도 1은 유기 발광 디바이스(100)를 도시한 것이다. 이 도면은 반드시 실제 척도인 것은 아니다. 디바이스(100)는 기관(100), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 수송층(125, HTL), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 수송층(145, ETL), 전자 주입층(150), 보호층(155), 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 보유하는 복합체 캐소드이다. 디바이스(100)는 설명한 층들을 순서 대로 배치함으로써 제조할 수 있다.
- <42> 기관(110)은 소정의 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 기관일 수 있다. 기관(110)은 연질 또는 경질일 수 있다. 기관(110)은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 플라스틱 및 유리가 바람직한 경질 기관 물질의 예이다. 플라스틱 및 금속 호일은 바람직한 연질 기관 물질의 예이다. 기관(110)은 회로의 제조를 용이하게 하기 위해서 반도체 물질일 수 있다. 예를 들면, 기관(110)은 그 기관 상에 후속 배치되는 OLED를 제어할 수 있는 회로가 제조되는 실리콘 웨이퍼일 수 있다. 또한, 다른 기관도 사용할 수 있다. 기관(110)의 물질 및 두께는 소정의 구조 및 광학 특성을 얻도록 선택할 수 있다.
- <43> 애노드(115)는 정공을 유기층으로 수송할 수 있을 정도로 충분히 전도성을 지닌 임의의 적합한 애노드일 수 있다. 애노드(115)의 물질은 약 4 eV 이상의 일함수를 갖는다("높은 일함수 물질"). 바람직한 애노드 물질은 전도성 금속 산화물, 예컨대 산화인듐주석(ITO) 및 산화인듐아연(IZO), 산화알루미늄아연(AIZnO) 및 금속을 포함한다. 애노드(115)(및 기관(110))는 후면 발광 디바이스(bottom-emitting device)를 형성할 수 있을 정도로 투명할 수 있다. 바람직한 투명 기관과 애노드의 조합으로는 유리 또는 플라스틱(기관) 상에 증착된 상업적으로 이용가능한 ITO(애노드)가 있다. 연질 투명한 기관-애노드 조합은 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제5,844,363호 및 제6,602,540호 B2에 개시되어 있다. 애노드(115)는 불투명성 및/또는 반사성을 일 수 있다. 반사성 애노드(115)는, 일부 전면 발광 디바이스(top emitting device)가 디바이스의 정상으로부터 방출된 광의 양을 증가시키는 데 바람직할 수 있다. 애노드(115)의 물질 및 두께는 소정의 전도성 및 광학 특성을 얻도록 선택할 수 있다. 애노드(115)가 투명한 경우, 소정의 전도도를 제공하기에 충분히 두껍지만, 소정의 투명도를 제공하기에 충분히 얇은 특수 물질에 대한 두께 범위가 존재한다. 또한, 다른 애노드 물질 및 구조들이 사용할 수 있다.
- <44> 정공 수송층(125)은 정공을 수송할 수 있는 물질을 포함한다. 정공 수송층(130)은 내인성(비도핑)일 수 있거나, 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도성을 높이기 위해 사용이 가능하다. α-NPD 및 TPD는 내인성 정공 수송층의 예일 수 있다. p-도핑된 정공 수송층의 예는 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 공개 제 2003-02309890호[Forrest *et al*]에 언급된 바와 같이 50:1의 몰비인 F₄-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이다. 다른 정공 수송층이 사용 가능하다.
- <45> 발광 영역(135)은 적어도 2개의 발광층을 포함하고, 각각은 전류가 애노드(115) 및 캐소드(160) 사이를 통과하는 경우 발광할 수 있는 유기 금속을 포함한다. 적어도 하나의 발광 물질이 인광 발광 물질일 수 있고, 적어도 하나의 발광 물질은 형광 발광 물질이어야 한다. 상기 발광층들은 또한 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있는 호스트 물질을 포함하고, 전자들, 정공들, 및 또는 엑시톤들을 포접하는 발광 물질로 도핑되고, 광발광 메카니즘을 통해 발광 물질로부터 엑시톤이 이완된다. 발광층은 수송 및 발광 특성을 조합하는 단일 물질을 포함한다.

상기 발광 물질이 도펀트 또는 주요 성분인 경우, 발광층은 발광 물질의 발광은 조절하는 도펀트와 같은 다른 물질을 포함한다. 발광 영역(135)은 적절한 광 스펙트럼을 방출할 수 있는 다수의 발광 물질을 조합하여 포함한다. 인광 발광 물질의 예로 Ir(ppy)₃를 포함한다. 형광 발광 물질의 예로는 DCM 및 DMQA를 포함한다. 호스트 물질의 예로는 AIQ₃, CBP 및 mCP를 포함한다. 발광 및 호스트 물질의 예는 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제6,303,238호[Thompson *et al*]에 언급되어 있다. 발광 물질은 여러 가지 방법으로 발광 영역(135) 내 포함된다. 예컨대, 발광성 소분자는 중합체 내 포함된다. 이는 여러 가지 방법으로 수행된다: 분리 및 별개 분자 종으로 중합체 내 소분자의 도핑; 또는 중합체 골격 내 소분자를 포함하여 공중합체를 형성하거나; 또는 중합체 상 펜던트기로서 소분자를 결합한다. 다른 발광층 물질들 및 구조들이 사용이 가능하다. 예를 들면, 소분자 발광 물질은 덴드리머의 코어로서 존재가 가능하다.

<46> 많은 유용한 발광성 물질에는 금속 중심에 결합된 하나 이상의 리간드를 포함한다. 리간드는 유기금속 발광성 물질의 광활성 성질에 직접 기여할 경우, "광활성"이라 칭해질 수 있다. "광활성" 리간드는 금속과 함께 광자가 방출될 때 전자가 이동해 가거나 이동해 오는 에너지 준위를 제공할 수 있다. 기타 리간드는 "부속성"이라 칭해질 수 있다. 부속성 리간드는 분자의 광활성 성질을, 예를 들어 광활성 리간드의 에너지 준위를 이동시킴으로써, 변형시킬 수 있으나, 부속성 리간드는 발광과 관련된 에너지 준위를 직접 제공하지는 않는다. 한 분자에서 광활성인 리간드는 상호 부속성일 수 있다. 광활성 및 부속성의 이러한 정의는 비제한적 이론으로서 의도된다.

<47> 전자 수송층(145)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층(145)은 진성일 수 있거나(비도핑될 수 있거나), 또는 도핑될 수 있다. 도핑 공정은 전도도를 강화시키는데 이용할 수 있다. AIQ₃은 진성 전자 수송층의 예이다. n-도핑 처리된 전자 수송층의 예로는, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 출원 공개번호 제2003-02309890호[Forrest *et al*]에 개시되어 있는 바와 같이, 1:1의 몰비로 Li에 의해 도핑 처리된 BPhen이 있다. 다른 전자 수송층도 사용할 수 있다.

<48> 전자 수송층의 전하 운반 성분은 전자가 효율적으로 캐소드로부터 전자 수송층의 LUMO 준위로 주입될 수 있도록 선택될 수 있다. "전하 운반 성분"은 실질적으로 전자를 운반하는 LUMO 준위에 적합한 물질이다. 이러한 성분은 염기 물질이거나 도펀트일 수 있다. 유기 물질의 LUMO 준위는 일반적으로 상기 물질의 전자 친화도를 특징으로 할 수 있으며, 캐소드의 상대적 전자 주입 효율은 캐소드 물질의 일함수로 특성화될 수 있다. 이것은, 전자 수송층 및 인접 캐소드의 바람직한 특성은 ETL의 전하 운반 성분의 전자 친화도 및 캐소드 물질의 일함수로 나타낼 수 있음을 의미한다. 특히, 높은 전자 주입 효율을 얻기 위해서, 캐소드 물질의 일함수는 전자 수송층의 전하 운반 성분의 전자 친화도보다 약 0.75 eV 초과 만큼 크지 않은 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 약 0.5 eV 이하 만큼 크지 않다. 전자 수송층의 전하 운반 성분의 전자 친화도는 캐소드 물질의 일함수보다 큰 것이 가장 바람직하다. 전자가 주입되는 임의의 층에도 유사하게 적용된다.

<49> 캐소드(160)는 전자를 전도하여 디바이스(100)의 유기 층에 주입할 수 있는 업계에 공지된 임의의 적당한 물질 또는 물질 조합물일 수 있다. 캐소드(160)는 투명 또는 불투명일 수 있고 반사성일 수 있다. 금속 및 금속 산화물은 적당한 캐소드 물질의 예이다. 캐소드(160)는 단일층이거나 복합 구조를 가질 수 있다. 도 1은 금속 박막(162)과 보다 두꺼운 전도성 금속산화물층(164)을 구비하는 복합 캐소드(160)를 도시한다. 복합 캐소드에서, 보다 두꺼운 막(164)에 바람직한 물질은 ITO, IZO, 및 기타 업계에 공지된 물질을 포함한다. 본원에 그 전체가 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제5,703,436호, 제5,707,745호, 제6,548,956호 B2 및 제6,576,134호 B2는 투명한 전기 전도성 스퍼터-증착된 ITO 막을 증착시킨 Mg:Ag와 같은 금속 박막을 구비하는 복합 캐소드를 포함한 캐소드의 예를 개시하고 있다. 하부 유기층과 접촉하는 캐소드(160) 부분은, 단일층 캐소드(160), 복합 캐소드의 금속 박막(162) 또는 다른 부분이든지 무관하게, 약 4 eV보다 낮은 일함수를 갖는 물질("저 일함수 물질")로 제조되는 것이 바람직하다. 다른 캐소드 물질 및 구조를 사용할 수 있다.

<50> 차단층은 발광층을 떠나는 다수의 전하 캐리어(전자 또는 정공) 및/또는 엑시톤의 수를 감소시키기 위하여 사용할 수 있다. 전자 차단층(130)은 발광층(135)과 정공 수송층(125) 사이에 배치되어, 상기 정공 수송층(125) 층으로 발광층(135)을 떠나는 전자를 차단할 수 있다. 유사하게, 정공 차단층(140)은 발광층(135)과 전자 수송층(145) 사이에 배치되어, 상기 전자 수송층(145) 층으로 발광층(135)을 떠나는 정공을 차단할 수 있다. 차단층은 또한 엑시톤이 발광층 밖으로 확산되는 것을 차단하는 데 사용할 수도 있다. 차단층의 이론 및 용도는 본원에 그 전체가 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제6,097,147호 및 미국특허 공개 제2003-02309890호[Forrest *et al*]에 보다 상세히 개시되어 있다.

- <51> 본원에서 사용되며, 당업자에 의해 일반적으로 이해되고 있는 바와 같이, 용어 "차단층"은, 이 층이 디바이스를 통과하는 전하 캐리어 및/또는 엑시톤의 수송을 유의적으로 억제하는 장벽을 제공한다는 것을 의미하나, 그 층이 반드시 전하 캐리어 및/또는 엑시톤의 수송을 완전히 차단한다는 것을 제시하지는 않는다. 디바이스 내 그러한 차단층의 존재는 차단층이 결여된 유사한 디바이스에 비해 실질적으로 보다 높은 효율을 생성할 수 있다. 또한, 차단층은 OLED의 원하는 영역으로 발광을 국한시키는데 사용할 수 있다.
- <52> 일반적으로, 주입층은 전극 또는 유기층과 같은 하나의 층으로부터 인접 유기층으로의 전하 캐리어의 주입을 개선시킬 수 있는 물질을 포함한다. 주입층들은 또한, 전하 운반 작용을 수행한다. 디바이스(100)에서, 정공 주입층(120)은 애노드(115)로부터 정공 이송층(125)으로 정공 주입을 개선시키는 임의의 층일 수 있다. CuPc는 ITO 애노드(115) 및 다른 애노드로부터 정공 주입층으로 사용 가능한 물질의 예이다. 디바이스(100) 내에서, 전자 주입층(150)은 전자 수송층(145)으로 전자의 주입을 향상시키는 층일 수 있다. LiF/Al은 인접층으로부터 전자 수송층으로 전자 주입층으로 사용할 수 있는 물질의 한 예이다. 다른 물질 또는 물질의 조합도 주입층으로 사용할 수 있다. 특정 디바이스의 구성에 의하면, 주입층은 디바이스(100)에 도시된 것과는 상이한 위치에 배치 가능하다. 주입층의 또 다른 예는 본원에 그 전체가 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 출원 제09/931,948호 [Lu et al]에 제공되어 있다. 정공 주입층은 스피ن-코팅된 중합체, 일례로 PEDOT:PSS의 용액 증착 물질을 포함하고, 일례로 진공 증착된 CuPc 또는 MTDATA인 소분자일 수 있다.
- <53> 정공 주입층(HIL)은 애노드 표면을 평면화하거나 습윤화하여 애노드로부터 정공 주입 물질로의 정공 주입을 효율적으로 한다. 정공 주입층은 또한, 본원에 개시된 상대적 이온화 전위(IP) 에너지에 의해서 정의되는 바와 같이, 유리하게 정합되는 HOMO 준위를 갖는 전하 운반 성분을 가질 수 있으며, 인접 애노드 층이 HIL의 한 측부에 정공 수송층이 HIL의 반대편 측부에 존재한다. "전하 운반 성분"은 실제로 정공을 운반하는 HOMO 준위에 기여하는 물질이다. 이 성분은 HIL의 기본 물질이거나 도펀트일 수 있다. 도핑된 HIL을 사용하여 도펀트를 전기 특성에 따라, 호스트를 습윤성, 유연성, 인성 등과 같은 모폴로지 특성에 따라 선택할 수 있다. HIL 물질의 바람직한 특성은 정공이 애노드로부터 HIL 물질로 효율적으로 주입될 수 있도록 하는 특성이다. 특히, HIL의 전하 운반 성분의 IP는 바람직하게는 애노드 물질의 IP보다 약 0.7 eV 이하 더 크다. 더 바람직하게는 HIL의 전하 운반 성분의 IP는 애노드 물질의 IP보다 약 0.5 eV 이하 더 크다. 정공이 주입되는 임의의 층에도 유사하게 적용된다. HIL 물질은, 정공 전도성이 종래의 정공 운반 물질의 정공 전도성보다 실질적으로 낮을 수 있다는 점에서, OLED의 정공 수송층에 일반적으로 사용되는 종래의 정공 운반 물질와는 더 구별된다. 본 발명의 HIL의 두께는 애노드 층의 표면의 평면화 또는 습윤화를 돕기에 충분한 두께일 수 있다. 예컨대, 애노드 표면이 매우 평탄하기 위해서는 10 nm의 작은 HIL 두께가 허용될 수 있다. 그러나, 애노드 표면이 매우 거친 경향이 있으므로, 일부 경우에는 50 nm까지의 HIL 두께가 바람직할 수 있다.
- <54> 보호층은 연속 제작 공정 중 하부 층을 보호하기 위하여 사용할 수 있다. 예컨대, 금속 또는 금속 산화물 표층 전극을 제작하는 데 사용되는 공정은 유기층을 손상시킬 수 있으므로, 보호층을 사용하여 이러한 손상을 감소 또는 제거할 수 있다. 디바이스(100)에서, 보호층(155)은 캐소드(160) 제작 동안 하부 유기층에 대한 손상을 감소시킬 수 있다. 보호층은 디바이스(100)의 작동 전압이 현저히 증가하지 않도록 이것이 운반하는 캐리어(디바이스(100) 중 전자)의 유형에 대하여 높은 캐리어 유동성을 갖는 것이 바람직하다. CuPc, BCP, 및 여러 가지 금속 프탈로시아닌이 보호층에 사용될 수 있는 예들이다. 다른 물질 또는 물질 조합을 사용할 수 있다. 보호층(155)의 두께는 유기 보호층(160)이 부착된 후 발생하는 제작 공정으로 인한 하부 층에 대한 손상이 거의 없거나 완전히 없도록 충분히 두꺼우면서 디바이스(100)의 작동 전압을 현저히 증가시킬 정도로 두껍지 않은 것이 바람직하다. 보호층(155)을 도핑하여 전도성을 증가시킬 수 있다. 예컨대, CuPc 또는 BCP 보호층(160)은 Li로 도핑할 수 있다. 보호층에 대한 더 상세한 설명은 본원에 그 전체 내용이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 출원 제09/931,948[Lu et al]호에서 찾을 수 있다.
- <55> 도 2는 인버트형 OLED(200)를 도시한다. 디바이스는 기판(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 수송층(225), 및 애노드(230)를 포함한다. 디바이스(200)는 상기 언급한 층들을 순서대로 부착시킴으로써 제작할 수 있다. 가장 통상적인 OLED 구성은 애노드 상에 캐소드를 덮는 구성을 취하므로, 디바이스(200)가 애노드(230) 하부에 위치한 캐소드(215)를 구비하면, 디바이스(200)는 "인버트" OLED로 불릴 수 있다. 디바이스(200)의 상응하는 층에 디바이스(100)에 대하여 개시한 것과 유사한 물질을 사용할 수 있다. 도 2는 디바이스(100)의 구조로부터 일부 층을 생략할 수 있는 방법의 한 예를 제공한다.
- <56> 도 1 및 2에 서술된 단순 적층 구조(simple layered structure)는 비제한적인 예로 제공되는 것이며, 본 발명의 실시양태가 다양한 다른 구조와 함께 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 서술된 특정 물질 및 구조는 본질적으로 예시적인 것이며, 기타 물질 및 구조도 사용될 수 있다. 기능성 OLED는 상이한 방식으로 서술된 층을 조합하여

얻어질 수 있거나, 또는 디자인, 성능 및 비용 인자를 고려하여 층이 전체적으로 생략될 수도 있다. 특별히 언급되지 않는 다른 층들도 포함될 수 있다. 구체적으로 서술되지 않은 다른 물질들도 사용될 수 있다. 본원에서 제공된 여러 실시예들이 단일 물질을 포함하는 다양한 층에 대해 서술하고 있음에도, 물질의 조합, 예컨대, 호스트와 도펀트의 혼합물, 또는 보다 일반적인 혼합물이 사용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 층은 다양한 서브층을 가질 수 있다. 본 명세서에서 다양한 층에 주어진 명칭은 엄격히 제한되는 것은 아니다. 예컨대, 디바이스(200)에서, 정공 수송층(225)은 정공을 이동하여 발광층(220)으로 정공을 주입시키며, 정공 수송층 또는 정공 주입층으로 서술될 수 있다. 한 실시양태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 위치한 "유기층"을 가질 수 있다. 상기 유기층은 단일층을 포함할 수 있으며, 또는 예컨대, 도 1 및 2에 나타난 바와 같이 상이한 유기 물질로 된 다중 층을 추가로 포함할 수 있다.

<57> 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용된 미국특허 제5,247,190호[*Friend et al*]에 공개된 것과 같은, 중합체 물질로 구성된 OLED(PLED)와 같이, 본 명세서에서 서술되지 않은 구조 및 물질도 사용될 수 있다. 추가적인 예로서, 단일 유기층을 가지는 OLED도 사용될 수 있다. 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용된 미국특허 제 5,707,745호[*Forrest et al*]에 공개된 것과 같이, OLED는 스택(stack)될 수 있다. OLED 구조는 도 1 및 2에 서술된 단순 층 구조로부터 유래될 수 있다. 예컨대, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제6,091,195호[*Forrest et al*]에 서술된 것과 같은 메사(mesa) 구조, 및/또는 미국특허 제5,834,893호[*Bulovic et al*]에 서술된 바와 같은 피트(pit) 구조와 같이, 아웃-커플링(out-coupling)을 개선시키기 위해 기판은 각이 있는 반사성 표면을 포함할 수 있다.

<58> 달리 설명된 바 없으면, 다양한 실시양태의 임의의 층이 임의의 적합한 방법으로 증착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발, 잉크-젯[예컨대, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용된 미국특허 제 6,013,982호 및 제6,087,196호에 서술된 것], 유기 기상 증착(OVPD)[예컨대, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용된 미국특허 제6,337,102호, *Forrest et al.*에 서술된 것], 및 유기 기상 젯 프린팅(OVJP)에 의한 증착[예컨대, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 출원 제10/233,470호에 서술된 것]이 포함된다. 기타 적합한 증착 방법에는 스핀 코팅 및 기타 용액계 방법이 포함된다. 용액계 방법은 질소 또는 비활성 대기에서 수행되는 것이 바람직하다. 다른 층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발이 포함된다. 바람직한 패터닝(patterning) 방법에는 마스크를 통한 증착, 콜드 웰딩[예컨대, 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호에 서술된 것], 및 잉크-젯 및 OVJD와 같은 증착 방법의 일부와 연관된 패터닝이 포함된다. 다른 방법들도 사용될 수 있다. 증착되는 물질은 이들이 특정 증착 방법과 조화 되도록 변형될 수 있다. 예컨대, 소분자의 경우에는 용액 가공을 견딜만한 능력을 개선시키기 위해, 알킬 및 아릴기, 분지형 또는 비분지형, 및 바람직하게는 적어도 3개의 탄소를 함유하는 치환기가 사용될 수 있다. 20개 이상의 탄소를 가지는 치환기가 사용될 수 있으며, 3~20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 가지는 물질이 대칭 구조를 가지는 물질보다 용액 가공성 면에서 더 뛰어날 수 있는데, 이는 비대칭 물질이 재결정화하려는 경향이 낮기 때문이다. 덴드리머 치환기도 소분자가 용액 가공을 견디는 능력을 개선시켜 주기 위해 사용될 수 있다.

<59> 본원에서 개시된 분자는 본 발명의 범주를 벗어나지 않도록 하면서 다수의 상이한 방식들로 치환될 수 있다. 예를 들어, 치환기가 3개의 세자리 리간드를 갖는 화합물에 부가될 수 있어, 치환기 부가 후에 세자리 리간드들 중 하나 이상이 함께 연결되어, 예컨대 네자리 또는 여섯자리 리간드를 형성하도록 할 수 있다. 그러한 기타 연결기가 형성될 수 있다. 이 유형의 연결은, "킬레이트화 효과(chelating effect)"로 당업계에서 일반적으로 이해되는 것으로 인해, 연결없이 유사 화합물에 대한 안정성을 증가시킬 수 있는 것으로 사료된다.

<60> 본 발명의 실시양태에 따라 제작되는 디바이스는 플랫 패널 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 계시판, 실내외 조명 및/또는 신호용 전등, 헤드업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 유연 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 퍼스날 디지털 어시스턴트(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로-디스플레이, 비히클, 대형면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린, 또는 사인을 비롯한, 광범위한 소비 제품들에 포함될 수 있다. 수동 매트릭스와 능동 매트릭스를 비롯한, 다양한 제어 메카니즘이 본 발명에 따라 제작된 디바이스를 제어하는데 사용될 수 있다. 여러 장치들은 인간에게 편안한 온도 범위, 예컨대, 18~30°C, 보다 바람직하게는 상온(20~25°C)에서 사용되어야 한다.

<61> 본 명세서에서 서술된 물질 및 구조는 OLED가 아닌 다른 디바이스에 적용될 수 있다. 예컨대, 유기 태양 전지 및 유기 광검출기와 같은 기타 광전자 디바이스도 상기 물질 및 구조를 사용할 수 있다. 보다 일반적으로, 유기 트랜지스터와 같은 유기 디바이스는 상기 물질 및 구조를 사용할 수 있다.

- <62> 본 발명의 디바이스는 발생된 엑시톤의 단일항 분획을 수집하기 위한 제1 형광 에미터(전형적으로 청색 에미터), 및 발생된 엑시톤의 삼중항 분획을 위한 인광 에미터를 이용한다. 백색 디바이스의 경우, 본 발명의 디바이스는 녹색 인광 발광 물질 및 적색 형광 물질과 조합하여 청색 형광 물질을 이용하여, 높은 전력 효율, 안정한 색 균형 및 100% 내부 양자 효율을 위한 포텐셜을 생성시킨다. 2가지 구분된 에너지 이동 모드는, 형광 발광 물질에만 단일항 에너지를 보유키면서, 거의 모든 삼중항 에너지를 인광 발광 물질에 통과시킨다. 부가적으로, 단일항 엑시톤으로부터의 교환 에너지 손실의 제거는 인광 단독 디바이스에 비해 전력 효율이 약 20%까지 증가되도록 한다. 이 디바이스 구조는, 단일항 및 삼중항 엑시톤이 독립적 채널을 따라 수거될 수 있고, 이에 따라 양 종에 대한 호스트에서 도펀트로의 이동이 거의 공명이 되도록 분리되어 최적화될 수 있으며, 이에 의해 단일도 IQE를 유지시키면서 에너지 손실을 최소화한다는 점에서 특징적이다.
- <63> 본 발명은 효율적인 백색-발광 또는 다색 발광 OLED를 제공한다. 백색 발광 디바이스의 경우, 발광 물질의 조합된 발광은 디바이스로부터 백색 발광을 제공한다. 바람직한 백색-발광 디바이스의 경우, 디바이스로부터의 조합된 발광이 $X=0.37\pm 0.07$ 및 $Y=0.37\pm 0.07$ 의 CIE 범위를 가지도록 2개 이상의 발광 도펀트가 선택된다. 보다 바람직하게는, CIE 좌표가 $X=0.35\pm 0.05$, 및 $Y=0.35\pm 0.05$, 더욱 더 바람직하게는 $X=0.33\pm 0.02$, $Y=0.33\pm 0.02$ 이다. 용어 "다색"은 각기 상이한 발광성 스펙트럼을 갖는 2개 이상의 상이한 발광 물질로부터 비롯되는 디바이스로부터의 발광을 지칭한다. 높은 CRI 값이 특정 조명 용도에 바람직할 수 있으나, 본 발명의 디바이스를 사용하여, 다른 색도 제공하는 광원을 생성시킬 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 디바이스는 약 6% 이상의 외부 양자 효율을 달성할 수 있다.
- <64> 조명을 위한 백색-발광 디바이스의 경우, 연색 지수(CRI)는, CRI가 광원이 얼마나 그것이 조명하는 물체의 연색을 수행하는지를 나타내기 때문에, 중요한 고려사항일 수 있다. 본 발명의 바람직한 백색-발광 디바이스의 경우, CRI 값은 약 75 이상, 더욱 바람직하게는 약 80 이상, 가장 바람직하게는 약 85 이상이다.
- <65> 상기 발광 영역은 다층 막으로 구성되며, 형광 발광 물질과 인광 발광 물질은 발광 영역 내 서로 다른 층 내에서 도핑된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 상기 발광 영역은 2개 또는 그 이상의 층을 포함하고, 형광 발광 물질과 인광 발광 물질은 발광 영역 내 서로 다른 층으로 도핑된다. 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 발광 영역은 2개의 인접 발광층, 형광 발광층과 인광 발광층을 포함한다. 이러한 실시양태에 따른 디바이스의 대표적인 구조는 도 6A에 언급된다. 형광층은 형광 메카니즘(즉, 단일항 엑시톤의 소멸에 의한)을 거쳐 발광하는 물질을 포함한다. 바람직한 실시양태에 따르면, 형광층은 형광 발광 물질이 도핑된 호스트 물질을 포함한다. 상기 인광층은 호스트 물질 내 도펀트로 존재하는 하나 또는 그 이상의 인광 발광 물질을 포함한다. 인광발광 물질은 발광 영역 내 동일층 또는 분리층 내에 존재한다.
- <66> 2개의 인광 발광 물질이 사용되는 경우(예를 들면, 녹색 발광 인광 물질과 적색 발광 인광 물질), 상기 2개의 인광 발광 물질은 동일층 내에서 공-도핑 된다. 택일적으로, 2개의 인광 발광 물질은 분리 인광층(예컨대, 분리 녹색 인광층 및 적색 인광층) 내 도핑된다.
- <67> 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 인광층은 인광 발광 물질로 공-도핑되어 호스트 물질 내 도펀트로서 제2 형광 발광 물질과 인광 발광 물질을 포함하는 인광-감작 형광층을 생성하게 된다. 바람직한 실시양태에서, 제1 형광 발광 물질은 청색 발광 물질이고, 인광 감작 형광층은 녹색 발광 인광 물질과 적색 발광 형광 물질을 포함한다(도 4 참조). 제2(적색) 형광 도펀트로부터의 발광은 인광 감작된 발광층의 통상의 호스트 내 공-도핑된 인광 발광 물질의 존재에 의해 감작된다. 제2형광 발광 물질을 갖는 감작된 층의 도핑에 의해, 인광 발광 물질로부터의 삼중항의 완벽하지 못한 전이는 인광 감작된 층의 2개의 발광 물질로부터 조합된 발광을 가져온다. 바람직한 실시양태에 있어서, 조합된 발광은 각각 형광 에미터와 인광 에미터로부터의 적색과 녹색 발광의 조합이다. 단일 수집 청색 형광체로부터 발광이 조합되고, 원하는 백색 균일성이 얻어진다. 이러한 방법으로, 높은 발광 및 양자 효율을 유지하면서 다양한 형광 염료가 WOLED에 사용된다.
- <68> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 형광(단독)층은 스페이서에 의해 인광층 또는 인광 감작층과 분리된다. 이러한 실시양태에 따른 디바이스의 대표적 구조가 도 3, 4, 5, 6B 및 7B에 나와 있다. 형광-단독/인광 도핑 계면을 가로지르는 직접적 에너지 이동은, 모든 엑시톤이 형광층 내에서도 보다 낮은 에너지의 인광체로부터 발광하는 것을 억제하는 작용을 할 수 있다. 스페이서는 엑시톤 이동을 직접적으로 억제하는 것을 도울 수 있거나, 심지어 보다 높은 에너지 호스트가 상기 억제를 돕기 위해 에너지 장벽을 제공할 것이나, 텍스터(터널링) 이동을 제거할만큼 두껍지 않을 것이다. 스페이서층은 완충층으로 작용하여, 단일항에서 인접한 인광층으로의 직접적 이동을 방지한다. 단일항의 수명은 매우 짧기 때문에, 형광-도핑 층 및 인광-도핑 층 사이에 스페이서를 뒹으로써, 단일항 대부분이 인광 도펀트 단일항 상태로 용이하게 이동하지 않으면서 형광 도펀트 분자에 편재화한 후,

그것들의 삼중항으로 효과적으로 시스템간에 교차하도록 함을 확실히 할 수 있다. 스페이서층은 바람직하게 퍼르스터 메커니즘을 통해 단일한 이동을 방지하기에 충분히 두꺼우며, 즉 스페이서는 포스터 반경($\sim 30 \text{ \AA}$) 이상의 두께를 가진다. 스페이서층은 바람직하게 삼중항 엑시톤이 인광 층에 도달하도록 하기에 충분히 얇다. 바람직한 실시양태에서, 스페이서층은 약 30 \AA 내지 200 \AA 이고, 더욱 바람직한 실시양태서는 스페이서층이 약 40 \AA 내지 150 \AA 의 두께를 갖는다. 상기 스페이서층은 바람직하게 형광층 및/또는 인광층에 대한 호스트와 동일한 물질로 이루어진다.

- <69> 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 형광층과 인광층에 대한 호스트 물질은 동일한 물질이다. 형광층과 인광층을 분리시키는 스페이서층을 갖는 본 발명의 실시양태에 있어서, 상기 스페이서층은 또한 바람직하게 호스트 물질로 구성된다. 이는 최적의 성능 및 수송에 대한 에너지 장벽 제거를 허용한다.
- <70> 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 디바이스의 발광 영역은, 발광 영역이 하기 구조를 가지도록 하는 층들로 구성된다:
- <71> 형광층/인광층;
- <72> 형광층/스페이서/인광층;
- <73> 형광층/스페이서/인광층/인광층;
- <74> 형광층/인광 감작층; 및
- <75> 형광층/스페이서/인광 감작층.
- <76> 발광 영역의 각 배치에 있어, 상기 발광 영역에 직접 인접하는 층이 엑시톤 및 이들이 전도하는 반대 전하를 차단하는 것이 바람직하다.
- <77> 본 발명의 디바이스가 구성되어 형광층 내 우선적으로 재결합이 발생한다. 보다 바람직하기로, 상기 디바이스는 구성되어 재결합 영역은 형광층과 인접한 수송층(HTL 또는 ETL) 또는 차단층과의 계면이 된다. 이는 발광 영역의 층 내에서 전하-수송 도펀트의 도핑에 의해 수행된다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 형광층, 인광층(들) 및 스페이서층은 전하 수송-도펀트로 각각 도핑된다.
- <78> 발광층 내 전하 수송 도펀트의 사용은 OLED 내의 단일 영역 또는 계면에서 실질적으로 재결합이 발생하도록 한다. 바람직하기로, 재결합은 형광층 내, 또는 형광층과 인접층 사이의 계면(예를 들면, 전자 수송층, 정공 수송층 또는 차단층)에서 우선적으로 발생한다.
- <79> 전하-수송 도펀트 물질은 호스트 물질(들) 또는 발광 영역에 도핑시 발광 영역을 거쳐 정공 또는 전자들의 수송을 용이하게 하는 그 어떤 물질로부터 선택되고, 실질적으로 발광층로부터의 발광을 방해하지 않는다. 바람직하기로, 상기 전하 수송 물질은 표준 기술, 보다 바람직하기로 진공 증착에 의해 발광 영역 내 공-도핑이 가능하다. 전하-수송 도펀트는 약 10% 내지 약 50%의 농도로 호스트 물질 내 바람직하게 도핑된다.
- <80> 본 발명의 일 실시양태에서, 전하-수송 도펀트는 정공 수송 도펀트이다. 정공-수송 도펀트는 발광 영역을 거쳐 HTL로부터 정공의 이송에 이용하여 실질적으로 재결합은 발광 영역과 ETL 또는 상기 ETL에 인접한 차단층과의 계면 또는 그 근처에서 발생한다. 이러한 실시양태에서, 발광 영역의 형광층은 ETL 또는 상기 ETL에 인접한 차단층의 근처에 위치하여, 실질적으로 모든 엑시톤이 형광층 내 형성되도록 한다. 상기에서 언급한 바와 같이, 단일항 엑시톤은 형광층 내 형광 발광 물질 상에서 포획되어 이로부터 발광하고, 반면에 삼중항 엑시톤은 인광층 또는 그 층으로 확산한다. 바람직하기로, 상기 정공-수송 도펀트는 (i) 자체 HOMO 준위가 형광 발광 물질(들)과 인광 발광 물질(들) 모두의 에너지 준위 이상이고, (ii) 호스트 물질의 삼중항 에너지 이상의 삼중항 에너지를 갖는 것으로 선택된다. 이러한 방식으로, 정공-수송 도펀트는 발광 영역의 모든 층 내에서 정공을 포획하고 운반하며, 삼중항 또는 단일항 엑시톤을 포획하지 않는다. 또한, 이러한 인자들은 인광 발광 물질에서 캐리어의 포획과 재결합을 방지하고, 전압 변화에 따라 형광/인광 발광비가 변하여, 이에 전압의 함수로서 향상된 색도 안정성을 갖는 디바이스를 제공할 수 있다. 바람직하기로, 정공-수송 도펀트는 적어도 0.1 eV , 보다 바람직하게는 적어도 0.2 eV , 가장 바람직하게는 적어도 0.3 eV 만큼 발광 물질의 HOMO 준위 이상인 HOMO 준위를 갖는다.
- <81> 정공-수송 도펀트 물질은 호스트 물질 내 도핑시 발광 영역을 거쳐 정공 수송을 용이하게 하는 그 어떤 물질로부터 선택이 가능하고, 이는 발광층으로부터의 발광을 실질적으로 방해하지 않는다. 바람직한 정공 수송 물질은 폴리 아릴 아민, 아미노 벤젠의 나프틸 유사체, 융착된 폴리사이클릭 방향체, 올리고아렌, 올리고플로렌, 및 금

속 착체를 포함한다. 정공-수송 도펀트는 이 분야에서 공지된 HTL 물질(예를 들면, NPD, TPD, HMTPD, TCTA 등 및 이들의 유도체)로부터 선택이 가능하다. 그러나, 정공-수송 도펀트가 안정한 비정질 막 형성능이 요구되지 않음에 따라, 정공-수송 도펀트로서 채용 가능한 물질의 범위는 HTL 물질에 제한적이지 않다. 정공-수송 도펀트로서 사용을 위한 바람직한 폴리aryl 아민은 파라-비스(N,N-디페닐아미노)벤젠을 포함한다.

<82> 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 전자-수송 도펀트는 전자-수송 도펀트이다. 전자-수송 도펀트는 발광 영역을 거쳐 ETL로부터 전자를 수송하는데 사용되며 발광 영역과 HTL 또는 ETL에 인접한 차단층과의 계면 또는 근처에서 실질적으로 재결합이 발생하게 된다. 이러한 실시양태에 있어서, 발광 영역의 형광층은 HTL 또는 ETL에 인접한 차단층에 근접하여야 하며, 실질적으로 모든 엑시톤들이 형광층 내에 형성된다. 상기에서 언급한 바에 따르면, 단일항 엑시톤은 형광층 내 형광 발광 물질을 포획되어 이로부터 발광하고, 반면에 삼중항 엑시톤은 인광층 또는 층들로 확산한다. 바람직하기로, 전자-수송 도펀트는 (i) 자체 LUMO 준위가 형광 발광 물질과 인광 발광 물질(들) 모두의 에너지 준위 이하가 되고, (ii) 호스트 물질의 삼중항 에너지보다 이상인 삼중항 에너지를 갖는 것이 선택된다. 이러한 방식으로, 전자-수송 도펀트는 발광 영역의 모든 층 내에서 전자를 포획하여 이송하고, 삼중항 또는 단일항 엑시톤들은 포획하지 않는다. 또한, 이러한 인자들은 인광 발광 물질에서 전하의 포획과 재결합을 방지하고, 전압 변화에 따라 형광/인광 발광비가 변하여, 이에 전압의 함수로서 향상된 색도 안정성을 갖는 디바이스를 제공할 수 있다. 바람직하기로, 전자-수송 도펀트는 적어도 0.1 eV, 보다 바람직하게는 적어도 0.2 eV, 더욱 바람직하게는 적어도 0.3 eV만큼 발광 물질의 LUMO 준위 이하인 LUMO 준위를 갖는다.

<83> 전자-수송 도펀트 물질은 호스트 물질에 도핑시 발광 영역을 거쳐 전자 수송을 용이하게 하는 물질이면 그 어떤 물질로부터 선택이 가능하며, 이는 발광층으로부터 발광을 실질적으로 방해하지 않는다. 바람직한 전자-수송 물질은 페난트롤린, 아릴 치환된 옥사졸 및 트리아졸, 올리고플로렌, 올리고렌, 및 금속 착체를 포함한다. 전자-수송 도펀트는 이 분야에서 공지된 ETL 물질(예를 들면, AIQ₃, TAZ, OXD-7 등 및 이들의 유도체)로부터 선택된다. 그러나, 전자-수송 도펀트가 안정한 비정질막의 형성 가능성이 요구되지 않음에 따라, 전자-수송 도펀트로서 채용 가능한 물질 범위는 ETL 물질에 제한적이지 않다.

<84> 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 발광 영역의 층을 위한 호스트 물질은 정공-수송 호스트 물질이다. 이러한 실시양태에서, 발광 영역의 형광층은 ETL 또는 상기 ETL에 인접한 차단층에 인접되어야 하며, 실질적으로 엑시톤 모두는 형광층 내에서 형성된다. 상기에서 언급한 바와 같이, 단일항 엑시톤은 형광층 내 형광 발광 물질로 포획되어 이로부터 발광하고, 반면에 삼중항 엑시톤은 인광층 또는 층들로 확산한다. 바람직하기로, 정공-수송 호스트는 (i) 자체 HOMO 준위가 형광 발광 물질(들)과 인광 발광 물질(들) 모두의 에너지 준위 이상이 되도록 선택된다. 이러한 방식으로, 정공-수송 호스트는 발광 영역의 모든 층 내에서 포획되어 정공을 이송한다. 또한, 이들 인자들은 인광 발광 물질에서 캐리어 포획과 재결합을 방지하여, 전압의 변화에 따라 형광/인광 발광 비가 변하고, 이에 전압의 함수로서 향상된 색도 안정성을 갖는 디바이스를 제공할 수 있다. 바람직하기로, 정공-수송 호스트는 적어도 0.1 eV, 보다 바람직하게는 적어도 0.2 eV, 더욱 바람직하게는 적어도 0.3 eV만큼 발광 물질의 HOMO 준위 이상인 HOMO 준위를 갖는다. 정공 수송 호스트 물질은 안정한 막을 형성하도록 이 분야에서 공지된 HTL 물질로부터 선택이 가능하다.

<85> 형광(단독) 층에 있어서, 정공과 전자의 재결합에 의해 발생하는 단일항 엑시톤은 형광 발광 물질로 포획되고 이로부터 발광한다. 형광층의 두께 및 상기 층 내 형광 발광 물질의 농도는 단일항 엑시톤이 형광 발광 물질 내에서 완전히 포획되도록 조절된다. 형광 도펀트의 삼중항은 삼중항 엑시톤이 형광 도펀트로 포획되지 않도록 충분히 높은 에너지이어야 한다. 이에, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 재결합의 약 75% 이상이 형광층 내에서 발생하고, 특히 바람직한 실시양태에서는 상기 형광층 내에서 90% 이상의 재결합이 발생한다.

<86> 재결합에 의해 발생하는 삼중항 엑시톤은 형광층 내 재결합 영역으로부터 인광 발광층 또는 인광 감각층 내로 확산된다. 상기 삼중항 엑시톤은 인광체 도핑 영역으로 확산되어 포획된다. 물질의 적절한 선택에 의해, 각각의 도펀트는 고효율로 발광하고 높은 전체 효율이 상기 디바이스에 의해 달성된다.

<87> 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 형광층의 형광 발광 물질은 청색-발광 형광 물질이다. 현재까지, 인광 청색 에미터는 일반적으로 OLED 내 열악한 작동 안정성으로 구현되어 왔다. 형광 청색 에미터는 OLED 내 고효율 및 좋은 작동 수명을 갖도록 선택된다.

<88> 바람직한 형광 청색 에미터는, 특히 바람직한 형광 청색 에미터로 4,4'-비스(9-에틸-3-카바조비닐렌)-1-바이페닐과 9,10-디(2-나프탈인트라센), 페릴렌, 페닐렌, 및 플루오렌과 같은 폴리방향족 화합물을 포함한다. 바람직한 형광 청색 에미터는 본원에서 그 전문이 각각 참고문헌으로 인용되어 있는 문헌[CH. Chen, J. Shi, and CW. Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials," *Macromol. Symp.* 125,

pp. 1-48(1997)] 및 이 문헌에 인용된 참고 문헌; 문헌[L.S. Hung and CH. Chen, "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices," *Mat. Sci and Eng. R*, 39(2002), pp. 143-222] 및 이 문헌에 인용된 참고 문헌에 기재되어 있다. 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는, 계류출원 중인 미국특허 출원 제11/097352호 ["Arylpyrene Compounds," filed April 4, 2005]에 언급된 바에 따르면, 다른 바람직한 형광 청색 에미터는 아틸피렌을 포함한다. 다른 바람직한 청색 형광 에미터는 본원에서 그 전문이 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제5,121,029호 및 제5,130,603호에서 제시된 아틸렌비닐렌 화합물을 포함한다. 형광 청색 발광 물질은 약 1% 내지 약 5%의 농도로 호스트 물질 내 바람직하게 도핑된다. 상기 형광층은 약 50 Å 내지 약 200 Å의 두께를 갖는다.

<89> 바람직한 인광 녹색 에미터는 각기 전체가 본원에서 참고문헌으로 인용되어 있는 문헌[Baldo, M. A., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. High efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer, *Nature* 403, 750-753(2000); 및 미국특허 제6,830,828호]; 및 미국특허 제 6,830,828호에서 찾아볼 수 있다. 바람직한 인광 적색 에미터는 PQIr과 같은 2-페닐피리딘 이리듐 복합체의 유도체들이다. 바람직한 인광 적색 에미터는 그 전문이 본원에서 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제 6,835,469호 및 제6,830,828호에서 찾을 수 있다. 상기 인광 녹색 발광 물질은 바람직하기로 약 2% 내지 약 20%의 농도로 호스트 물질 내에 도핑된다. 상기 인광 적색 발광 물질은 바람직하기로 약 2% 내지 약 10%의 농도로 호스트 물질 내에 도핑된다.

<90> 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 백색 디바이스의 녹색 및 적색 발광은 넓은 발광 스펙트럼으로 발광하는 단일 인광 물질에 의해 제공된다. 이러한 타입의 바람직한 도펀트는 평면 사각형 유기금속 백금 화합물을 포함하고, 그 전문이 본원에 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제6,869,695호 및 제6,863,997호에서 찾을 수 있다. 상기 인광 R-G 발광 물질은 바람직하기로 약 5% 내지 약 20%의 농도로 호스트 물질 내에 도핑된다.

<91> 형광 적색 발광 물질은 각기 그 전문이 본원에서 참고문헌으로 인용되어 있는 미국특허 제5,989,737호, 제 4769292호, 제5,908,581호 및 제5,935,720호에서 찾아볼 수 있다. 바람직한 적색 형광 물질에는 DCM/DCJ 부류의 적색 에미터(예컨대, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란 및 주롤리딜 유도체), 및 키나크리돈이 포함된다. 인광-감작된 발광층에서, 공-도핑된 인광 발광 물질의 존재는 방출을 위해 형광 발광 물질을 감작화한다. 따라서, 이 형광 발광 물질은 매우 낮은 농도로 존재할 수 있다. 일반적으로, 적색 발광 도펀트는 캐리어 포획 부위로 작용하고, 궁극적으로 작동 전압은 감소된 캐리어 이동으로 인해 증가된다. 인발광-감작 WOLED에서, 적색 도펀트는 단지 약간 도핑되고, 이로써 형광체 상의 유의적 캐리어 포획을 방지한다. 또한, 전력 효율은, 형광 호스트의 단일항 및 삼중항 상태로부터 청색 인광체를 여기하는 데 필요한 매우 높은 에너지에 의해 유발되는 교환 에너지 손실을 제거함으로써, 전체-인광체 도핑 발광 영역에 대해 예상되는 전력 효율보다 크게 증가한다. 바람직한 실시양태에서, 인광체-감작화 층의 형광 발광 물질은 약 1% 이하, 바람직하게는 약 0.5% 이하, 더욱 바람직하게는 약 0.1% 이하의 농도로 존재한다.

<92> 본원에 기재된 다양한 실시양태는 단지 예시의 방식이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 예컨대, 본원에 기재된 많은 물질과 구조는 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않고 다른 물질과 구조로 치환할 수 있다. 왜 본 발명이 작동하는지에 대한 다양한 이론은 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해된다. 예컨대, 전하 수송에 관한 이론들은 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 이 분야의 당업자는 소정의 전류 밀도를 유지하면서 구동 전압과 같은 다른 인자의 제어하는 방법을 주지한다.

실시예

<93> 물질 정의:

<94> 본원에서 사용된 바와 같이, 약자는 다음과 같은 물질을 나타낸다:

<95> CBP: 4,4'-N,N-디카바졸-바이페닐

<96> m-MTDATA: 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민

<97> AIq₃: 8-트리스-하이드로퀴논린 알루미늄

<98> Bphen: 4,7-디페닐- 1,10-페난트롤린

<99> n-BPhen: n-도핑된 BPhen(리튬으로 도핑된)

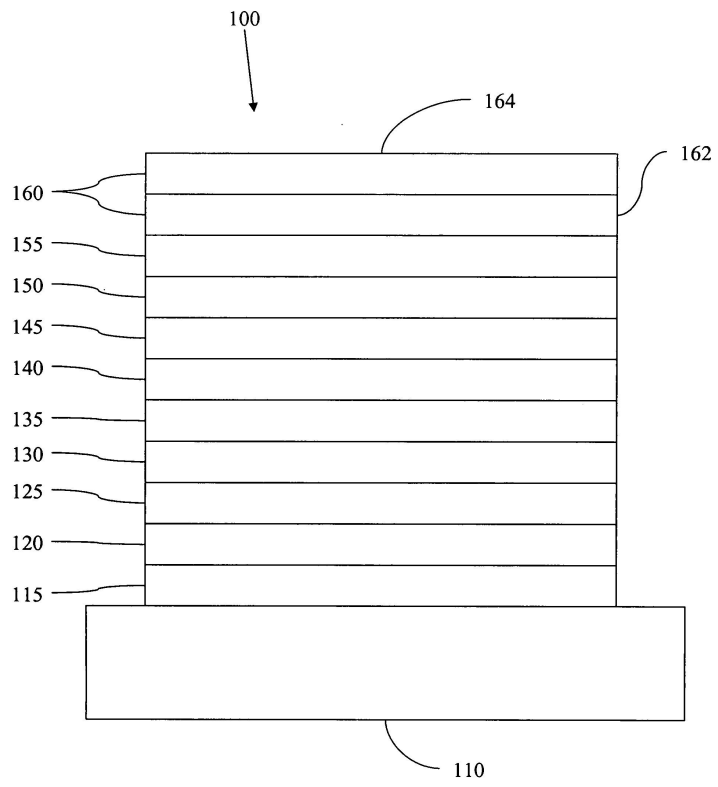
- <100> F₄-TCNQ: 테트라플루오로-테트라시아노-퀴노디메탄
- <101> p-MTDATA: p-도핑된 m-MTDATA(F₄-TCNQ로 도핑된)
- <102> Ir(ppy)₃: 트리스(2-페닐피리딘)-이리듐(또한 Irppy)
- <103> Ir(ppz)₃: 트리스(1-페닐피라졸로토,N,C(2'))이리듐(III)
- <104> BCP: 2,9-디메틸-4,7-디페닐- 1,10-페난트롤린
- <105> TAZ: 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸
- <106> CuPc: 구리 프탈로시아닌
- <107> ITO: 인듐 주석 산화물
- <108> NPD: 4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐
- <109> TPD: N,N'-디페닐-N-N'-디(3-토리)-벤지딘
- <110> BAIq: 알루미늄(III)-비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)-4-페닐페놀레이트
- <111> mCP: 1,3-N,N-디카바졸-벤젠
- <112> DCM: 4-(디시아노에틸렌)-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란
- <113> DMQA: N,N'-디메틸퀴나크리돈
- <114> PEDOTrPSS: 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌설포네이트(PSS)의 수성 분산액
- <115> BCzVBi: 4,4'-(비스(9-에틸-3-카바조비닐렌)-1,1'-바이페닐
- <116> PQIr: 이리듐(III)-비스(2-페닐 퀴노일-N,C2')-아세틸아세토네이트
- <117> UGH2: p-비스(트리페닐시릴릴)벤젠
- <118> DCJTb: 4-(디시아노메틸렌)-2-t-부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸주로리딜-9-에닐)-4H-피란
- <119> BCzVB₁: 4,4'-비스(9-에틸-3-카바조비닐렌)-1,1'-바이페닐

<120> **실험:**

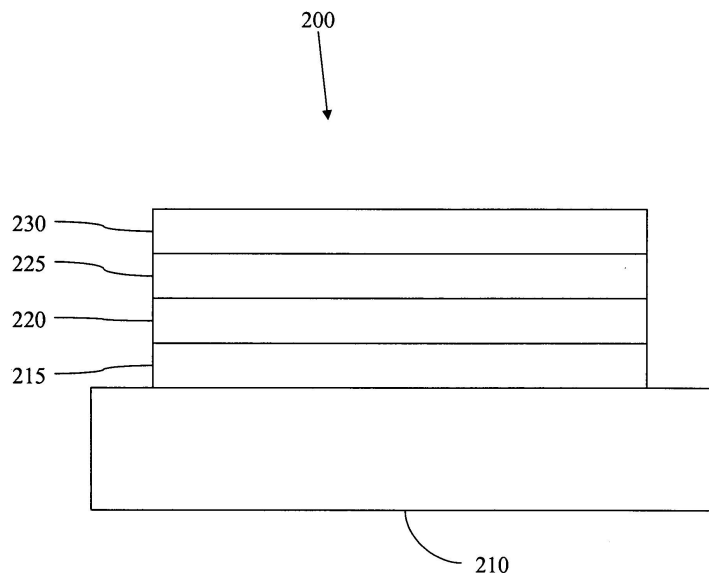
<121> 열중발법에 의해 10⁻⁶ Torr의 진공 챔버 내에서 유기층을 증착하였다. 애노드 전극은 ~1200 Å 두께의 산화인듐 주석(ITO)이다. 직경 1mm의 새도우 마스크로 LiF/Al 캐소드 크기를 한정하는데 사용하였다. 상기 캐소드는 10 Å의 LiF, 및 이후 1000 Å의 Al로 구성되었다. 디바이스는 제조 후 곧바로 질소 글로브 박스 내(<1 ppm의 수분 및 산소)에서 에폭시 수지로 밀봉된 유리 리드로 봉지하고, 수분 게터를 이들 패키지 내에 집어넣었다. 상기 디바이스는 일반적으로 Hewlett-Packard 4156C 반도체 인자 분석기 및 Newport Model 2932-C dual-channel 파워 미터기를 이용하여 암실 내 임의 조건하에서 테스트하였다.

도면

도면1

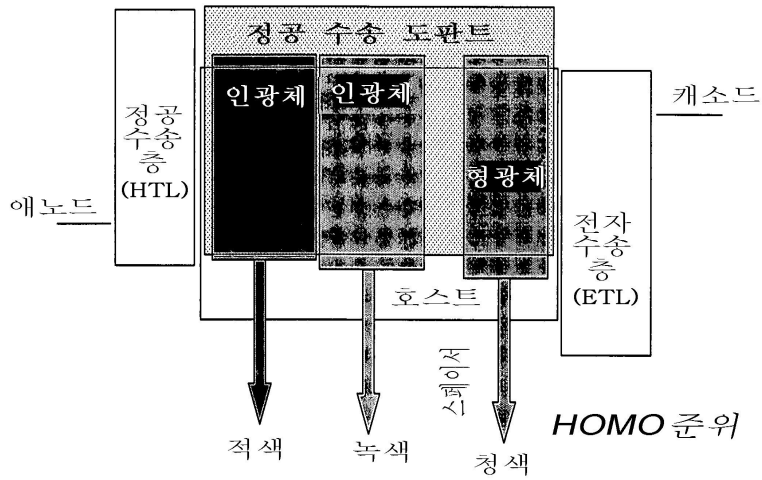


도면2



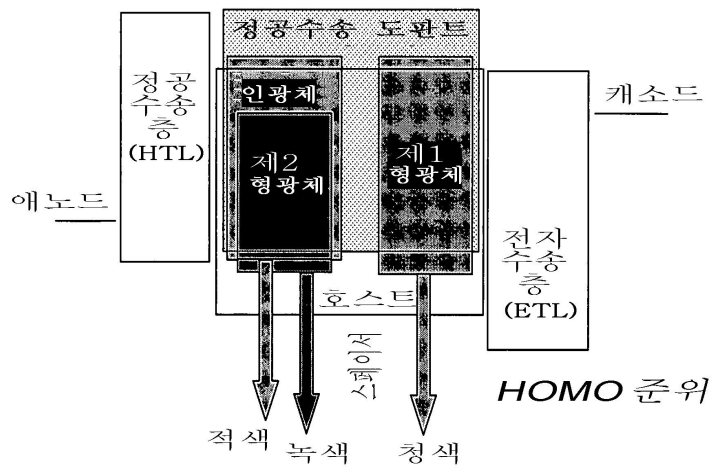
도면3

LUMO 준위

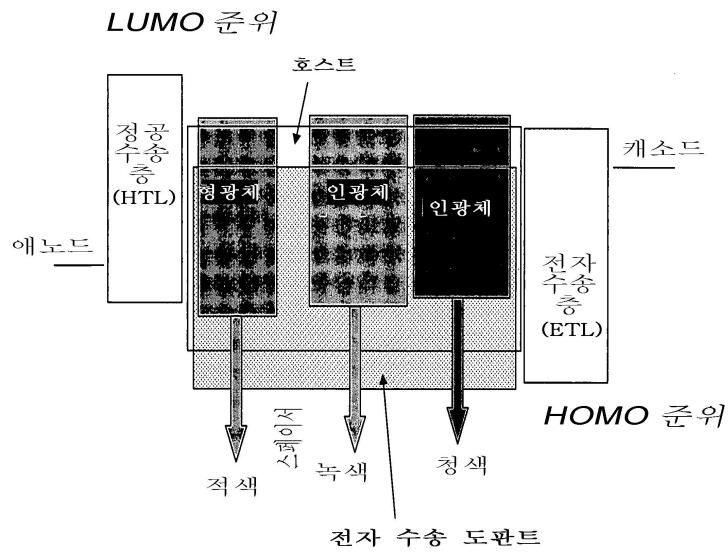


도면4

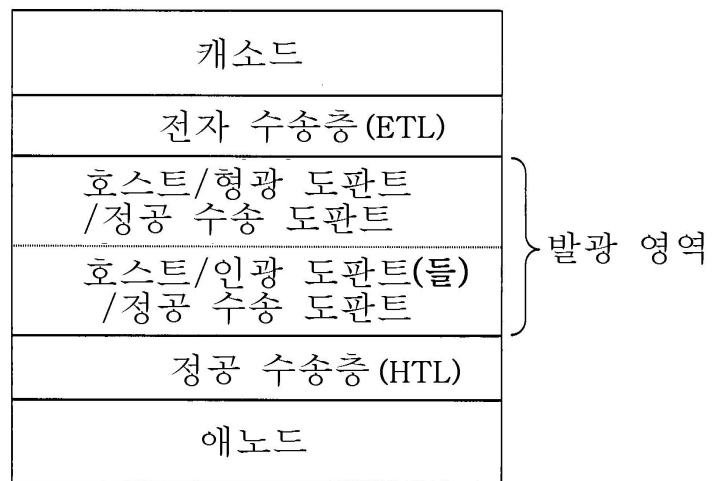
LUMO 준위



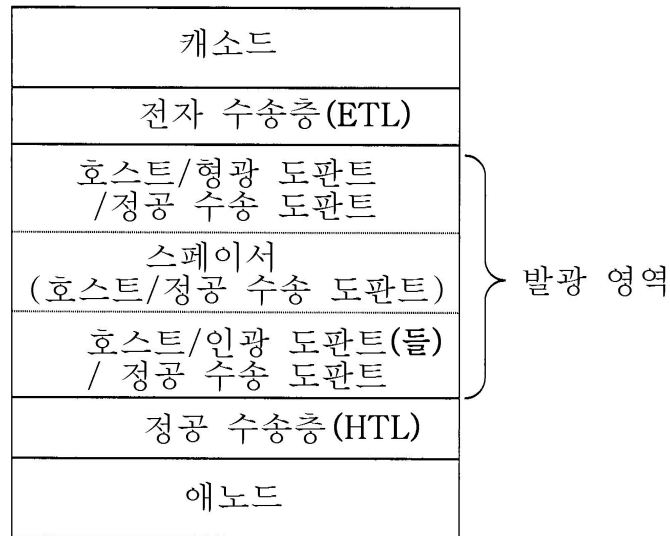
도면5



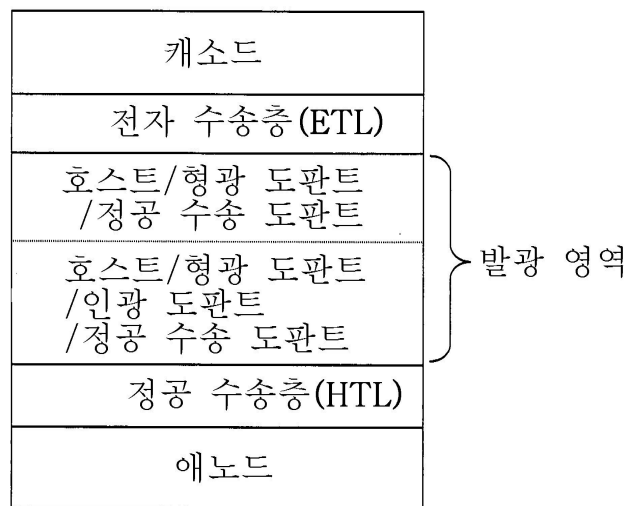
도면6A



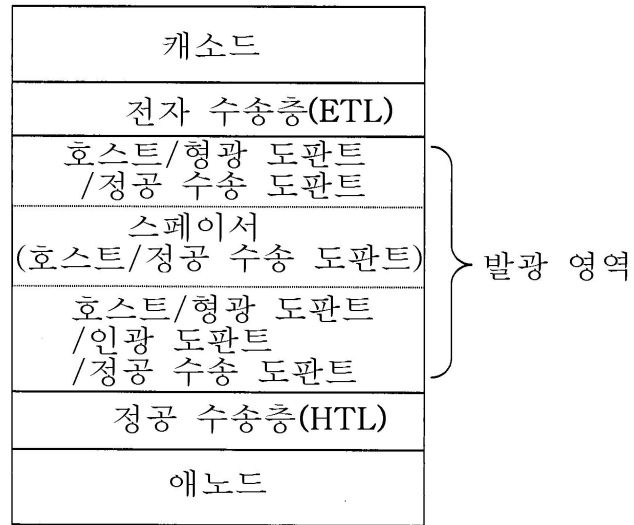
도면6B



도면7A



도면7B



专利名称(译)	用于有效收集白色发光OLED的单激子和三激子的材料和结构		
公开(公告)号	KR1020090082200A	公开(公告)日	2009-07-29
申请号	KR1020097008656	申请日	2007-09-18
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 密歇根大学 摄政大学密西根		
申请(专利权)人(译)	南加州大学 摄政大学密西根		
当前申请(专利权)人(译)	南加州大学 摄政大学密西根		
[标]发明人	FORREST STEPHEN R 포레스트스티븐알 THOMPSON MARK E 툼슨마크이		
发明人	포레스트스티븐알. 툼슨마크이.		
IPC分类号	H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5036 H01L51/5016 B32B2457/206 Y10S428/917 Y10T428/31504		
代理人(译)	Gimjinhoe		
优先权	11/588619 2006-10-27 US		
其他公开文献	KR101490303B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)
OKIPO0026 #WIPO 2009

