



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0071313
(43) 공개일자 2020년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5024 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0158906
(22) 출원일자 2018년12월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
김춘기
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
양중환
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
네이트특허법인

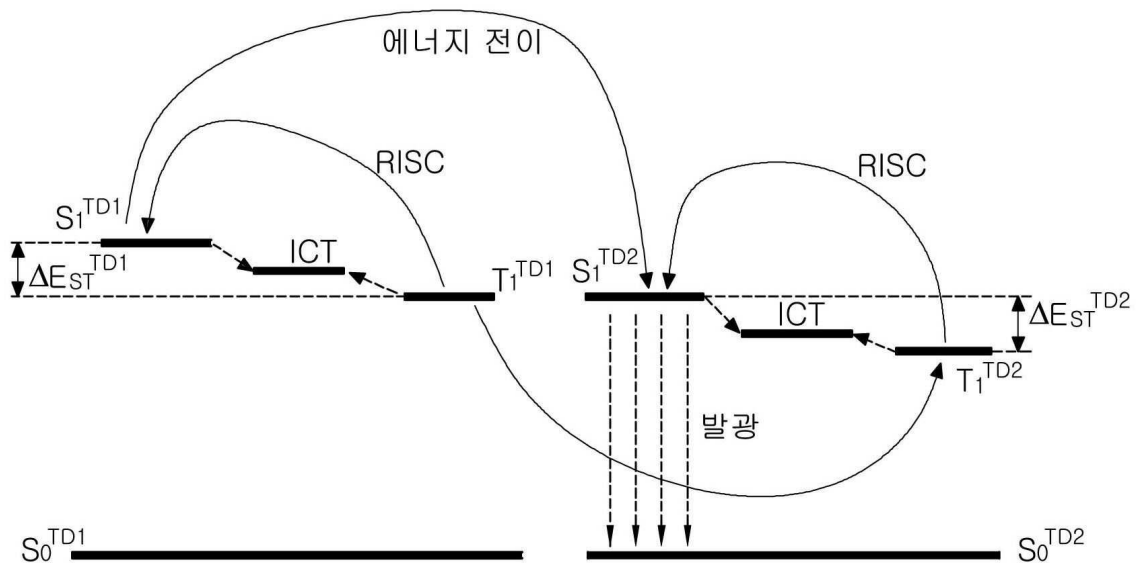
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 유기발광다이오드 및 이를 포함하는 유기발광장치

(57) 요약

본 발명은 마주하는 전극 사이에 위치하는 발광물질층이 호스트와 2개의 상이한 지연형광도펀트를 포함하는 유기 발광다이오드 및 이를 이용한 유기발광장치에 관한 것이다. 제 1 지연형광도펀트로부터 상대적으로 단일항 에너지 준위 및 삼중항 에너지 준위가 낮으며, 반치폭이 좁은 제 2 지연형광도펀트로 에너지가 전달되면서 효율적인 발광이 일어난다. 발광 효율을 극대화하면서도 색 순도가 우수한 유기발광다이오드 및 유기발광장치를 구현할 수 있다.

대표도 - 도4



- (52) CPC특허분류
H01L 51/008 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)

윤대위

경기도 과주시 월롱면 엘지로 245

- (72) 발명자
서보민
경기도 과주시 월롱면 엘지로 245
-

명세서

청구범위

청구항 1

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 및

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고,

상기 발광물질층은 제 1 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하고,

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고,

상기 제 1 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (1)과 하기 식 (3)을 충족하며,

상기 제 1 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (5)와 식 하기 (7)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$HOMO^H \leq HOMO^{TD1} \quad (1)$$

$$HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} > 0.2 \text{ eV} \quad (3)$$

$$LUMO^H > LUMO^{TD1} \quad (5)$$

$$LUMO^{TD1} \geq LUMO^{TD2} \quad (7)$$

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (2)와 하기 식 (4)를 충족하는 유기발광다이오드.

$$|HOMO^H - HOMO^{TD1}| < 0.2 \text{ eV} \quad (2)$$

$$0.2 \text{ eV} < HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (4)$$

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기

제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 하기 식 (6)과 하기 식 (8)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$0.3 \text{ eV} < \text{LUMO}^{\text{H}} - \text{LUMO}^{\text{TD1}} < 1.0 \text{ eV} \quad (6)$$

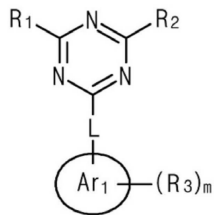
$$|\text{LUMO}^{\text{TD1}} - \text{LUMO}^{\text{TD2}}| < 0.2 \text{ eV} \quad (8)$$

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제 1 지연형광도펀트는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

[화학식 1]



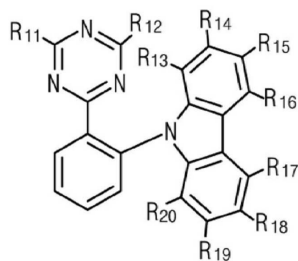
화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₅~C₃₀ 아틸기 또는 C₄~C₃₀ 헤테로 아틸기임; R₃은 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기, C₁~C₂₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기, 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₅~C₃₀ 아틸기, 또는 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아틸기임; m은 치환기의 개수로서 1 내지 5의 정수임; Ar₁은 C₁₀~C₃₀ 축합 헤테로 아틸기임; L은 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₅~C₃₀ 아틸렌기, 또는 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아틸렌기임.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제 1 지연형광도펀트는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

[화학식 2]



화학식 2에서, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 C₅~C₂₀ 아틸기임; R₁₃ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로 수소, 시아노기, C₁~C₁₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 치환되지 않거나 시아노기로 치환된 C₅~C₃₀ 아틸기 또는 치환되지 않거나 시아노

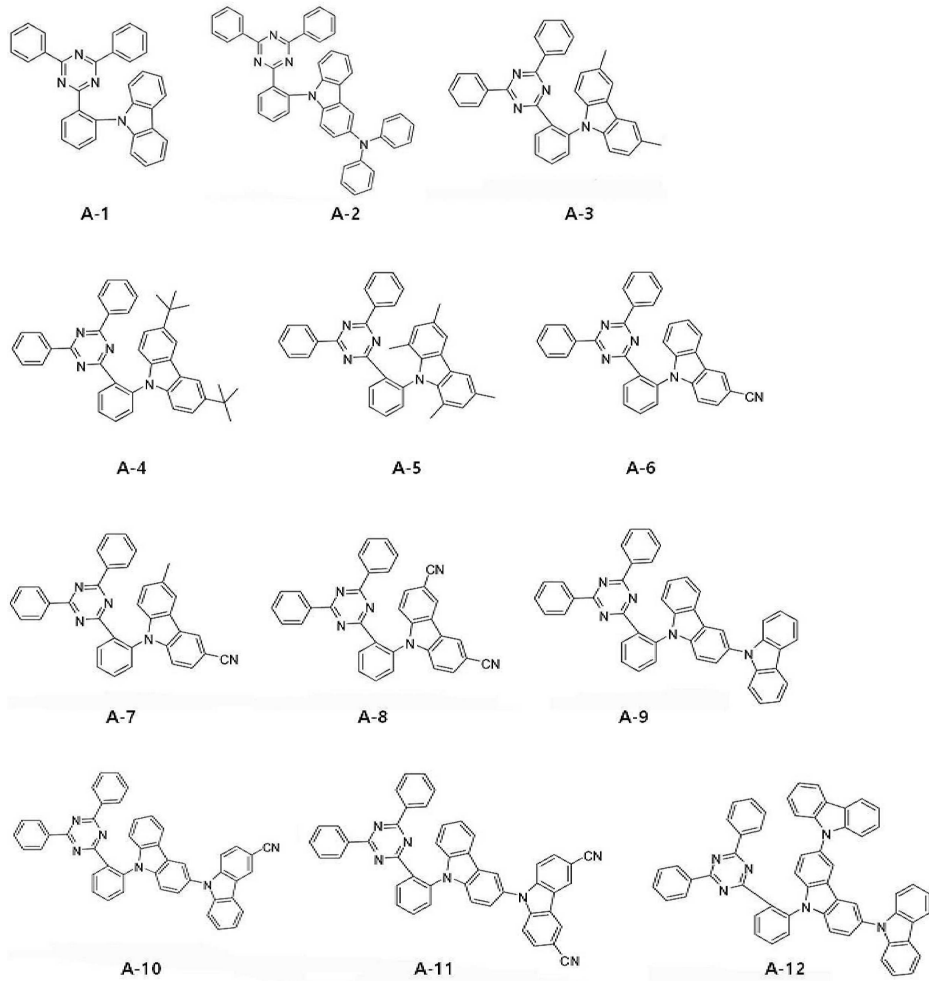
기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기이임.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 제 1 지연형광도펀트는 하기 화학식 3으로 표시되는 어느 하나의 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

[화학식 3]

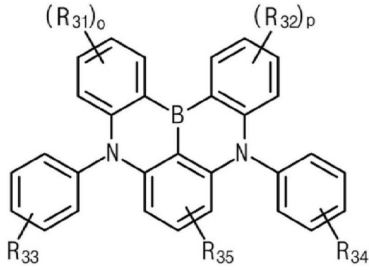


청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제 2 지연형광도펀트는 하기 화학식 4로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

[화학식 4]



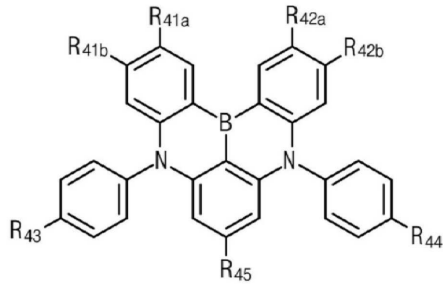
화학식 4에서, R₃₁과 R₃₂는 각각 독립적으로 C₁~C₂₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기, C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴 아민기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴 아민기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기이거나, 인접한 기와 합쳐져서 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 아릴기로 치환된 C₅~C₂₀ 축합 방향족 고리 또는 C₄~C₂₀ 축합 헤테로 방향족 고리를 형성함; o와 p는 각각 치환기의 개수로서 1 내지 3의 정수임; R₃₃ 및 R₃₄는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기, C₅~C₃₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임; R₃₅는 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기 또는 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기임.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 제 2 지연형광도펀트는 하기 화학식 5로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

[화학식 5]



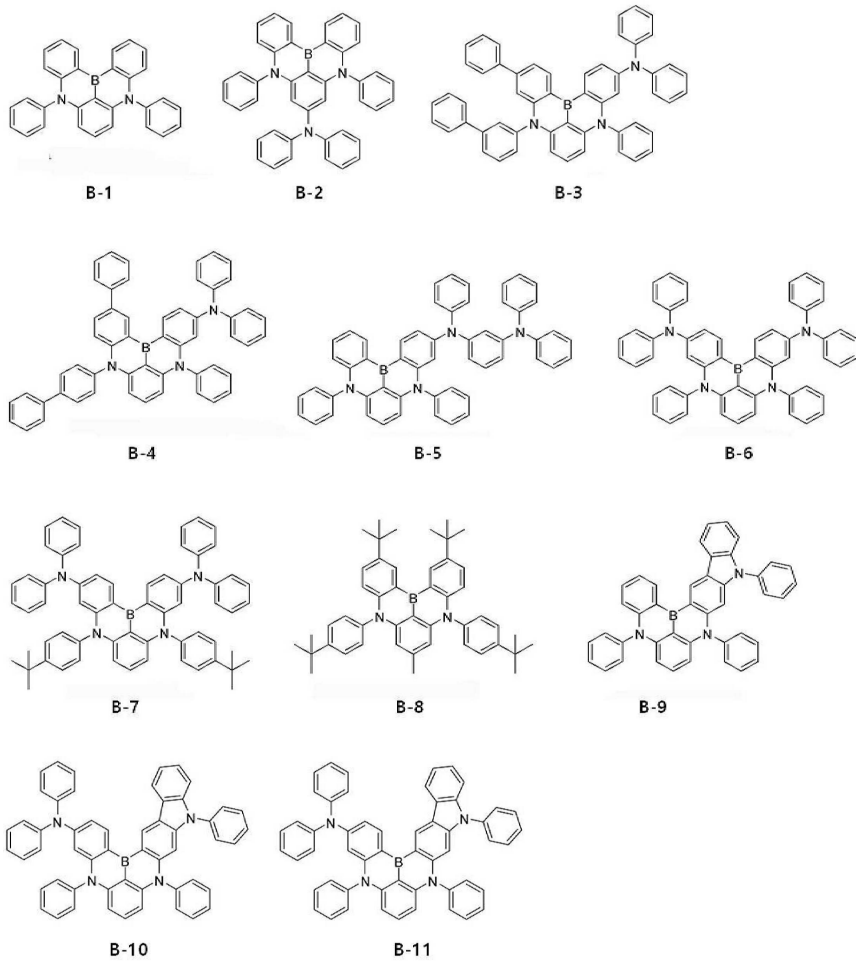
화학식 5에서, R_{41a}, R_{41b}, R_{42a} 및 R_{42b}는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴 아민기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴 아민기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기이거나, 인접한 기와 합쳐져서 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₄~C₂₀ 축합 헤테로 방향족 고리를 형성함; R₄₃과 R₄₄는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₀ 알킬기, C₅~C₃₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임; R₄₅는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₀ 알킬기 또는 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기임.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제 2 지연형광도펀트는 하기 화학식 6으로 표시되는 어느 하나의 유기 화합물을 포함하는 유기발광다이오드.

[화학식 6]



청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{M1})는 상기 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{H})보다 낮은 유기발광다이오드.

청구항 11

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 및

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고,

상기 발광물질층은 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 1 호스트 및 제 1 지연형광도펀트를 포함하는 제 1 발광물질층과,

상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이 또는 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 2 호스트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 제 2 발광물질층을 포함하고,

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (1)과 하기 식 (3)을 충족하며,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (5)와 식 하기 (7)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$HOMO^H \leq HOMO^{TD1} \quad (1)$$

$$HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} > 0.2 \text{ eV} \quad (3)$$

$$LUMO^H > LUMO^{TD1} \quad (5)$$

$$LUMO^{TD1} \geq LUMO^{TD2} \quad (7)$$

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (2)와 하기 식 (4)를 충족하는 유기발광다이오드.

$$|HOMO^H - HOMO^{TD1}| < 0.2 \text{ eV} \quad (2)$$

$$0.2 \text{ eV} < HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (4)$$

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (6)과 하기 식 (8)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$0.3 \text{ eV} < LUMO^H - LUMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (6)$$

$$|LUMO^{TD1} - LUMO^{TD2}| < 0.2 \text{ eV} \quad (8)$$

청구항 14

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 상기 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너

지 준위(T_1^H)보다 낮은 유기발광다이오드.

청구항 15

제 11항에 있어서,

상기 제 2 발광물질층은 상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이에 위치하고,

상기 제 1 전극과 상기 제 2 발광물질층 사이에 위치하는 전자차단층을 더욱 포함하고, 상기 제 2 호스트는 상기 전자차단층의 물질과 동일한 유기발광다이오드.

청구항 16

제 11항에 있어서,

상기 제 2 발광물질층은 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하고,

상기 제 2 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 정공차단층을 더욱 포함하고, 상기 제 2 호스트는 상기 정공차단층의 물질과 동일한 유기발광다이오드.

청구항 17

제 11항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H1})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 높고,

상기 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높은 유기발광다이오드.

청구항 18

제 11항에 있어서,

상기 제 2 발광물질층을 중심으로 상기 제 1 발광물질층의 반대쪽에 위치하는 제 3 발광물질층을 더욱 포함하고,

상기 제 3 발광물질층은 제 3 호스트와 제 3 지연형광도펀트를 포함하는 유기발광다이오드.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 제 1 발광물질층은 상기 제 1 전극과 상기 제 2 발광물질층 사이에 위치하고, 상기 제 3 발광물질층은 상기 제 2 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며,

상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이에 위치하는 전자차단층을 더욱 포함하고, 상기 제 1 호스트는 상기 전자차단층의 물질과 동일한 유기발광다이오드.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 제 3 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자차단층을 더욱 포함하고, 상기 제 3 호스트는 상기 전자차단층의 물질과 동일한 유기발광다이오드.

청구항 21

제 18항에 있어서,

상기 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD3})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD3})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높은 유기발광다이오드.

청구항 22

제 18항에 있어서,

상기 제 1 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H1})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 높고,

상기 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높으며,

상기 제 3 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H3})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H3})는 각각 상기 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD3})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD3})보다 높은 유기발광다이오드.

청구항 23

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극;

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 하부 발광물질층을 포함하는 제 1 발광 유닛;

상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상부 발광물질층을 포함하는 제 2 발광 유닛; 및

상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 발광 유닛 사이에 위치하는 전하생성층을 포함하고,

상기 하부 발광물질층과 상기 상부 발광물질층 중에서 어느 하나는 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하고,

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (1)과 하기 식 (3)을 충족하며,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위(LUMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 하기 식 (5)와 하기 식 (7)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$\text{HOMO}^{\text{H}} \leq \text{HOMO}^{\text{TD1}} \quad (1)$$

$$\text{HOMO}^{\text{TD2}} - \text{HOMO}^{\text{TD1}} > 0.2 \text{ eV} \quad (3)$$

$$\text{LUMO}^{\text{H}} > \text{LUMO}^{\text{TD1}} \quad (5)$$

$$\text{LUMO}^{\text{TD1}} \geq \text{LUMO}^{\text{TD2}} \quad (7)$$

청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^{TD2})는 각각 하기 식 (2)와 하기 식 (4)를 충족하는 유기발광다이오드.

$$|\text{HOMO}^{\text{H}} - \text{HOMO}^{\text{TD1}}| < 0.2 \text{ eV} \quad (2)$$

$$0.2 \text{ eV} < \text{HOMO}^{\text{TD2}} - \text{HOMO}^{\text{TD1}} < 1.0 \text{ eV} \quad (4)$$

청구항 25

제 23항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 하기 식 (6)과 하기 식 (8)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$0.3 \text{ eV} < \text{LUMO}^{\text{H}} - \text{LUMO}^{\text{TD1}} < 1.0 \text{ eV} \quad (6)$$

$$|\text{LUMO}^{\text{TD1}} - \text{LUMO}^{\text{TD2}}| < 0.2 \text{ eV} \quad (8)$$

청구항 26

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁^{TD1})는 상기 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁^H)보다 낮은 유기발광다이오드.

청구항 27

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극;

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 하부 발광물질층을 포함하는 제 1 발광 유닛;

상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상부 발광물질층을 포함하는 제 2 발광 유닛; 및

상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 발광 유닛 사이에 위치하는 전하생성층을 포함하고,

상기 하부 발광물질층과 상기 상부 발광물질층 중에서 어느 하나는 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 1 호스트 및 제 1 지연형광도펀트를 포함하는 제 1 발광물질층과,

상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이 또는 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 2 호스트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 발광물질층을 포함하고,

상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (1)과 하기 식 (3)을 충족하며,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (5)와 하기 식 (7)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$HOMO^H \leq HOMO^{TD1} \quad (1)$$

$$HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} > 0.2 \text{ eV} \quad (3)$$

$$LUMO^H > LUMO^{TD1} \quad (5)$$

$$LUMO^{TD1} \geq LUMO^{TD2} \quad (7)$$

청구항 28

제 27항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (2)와 하기 식 (4)를 충족하는 유기발광다이오드.

$$|HOMO^H - HOMO^{TD1}| < 0.2 \text{ eV} \quad (2)$$

$$0.2 \text{ eV} < HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (4)$$

청구항 29

제 27항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 호스트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (6)과 하기 식 (8)을 충족하는 유기발광다이오드.

$$0.3 \text{ eV} < LUMO^H - LUMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (6)$$

$$|LUMO^{TD1} - LUMO^{TD2}| < 0.2 \text{ eV} \quad (8)$$

청구항 30

기판; 및

상기 기판 상에 위치하며, 제 1항 내지 제 29항 중에서 어느 하나의 청구항에 기재된 유기발광다이오드를 포함하는 유기발광장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광다이오드에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 발광 효율 및 색 순도가 향상된 유기발광다이오드와 이를 포함하는 유기발광장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 표시장치가 대형화됨에 따라, 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있다. 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기전계발광소자(Organic Electroluminescent device; OLED)라고도 불리는 유기발광다이오드를 이용한 표시장치가 주목을 받고 있다.

[0003] 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode; OLED)는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 유기발광다이오드를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V 이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색 순도가 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기발광다이오드소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0004] 그런데, 녹색 및 적색 발광 물질과 비교하여 청색 발광 물질은 넓은 에너지 밴드갭을 가져야 하기 때문에 소재 개발에 어려움이 있다. 또한, 청색 발광 물질을 적용한 발광 소자의 발광 효율이 낮을 뿐만 아니라, 소자 수명과 색 순도도 만족스럽지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 발광 효율 및 색 순도가 향상된 유기발광다이오드 및 이를 포함하는 유기발광장치를 제공하고자 하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 발광 수명이 개선된 유기발광다이오드 및 이를 포함하는 유기발광장치를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면, 본 발명은 서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고, 상기 발광물질층은 제 1 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하고, 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고, 상기 제 1 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 하기 식 (1)과 하기 식 (3)을 충족하며, 상기 제 1 호스트의 최저준위비

점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위(LUMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 하기 식 (5)와 하기 식 (7)을 충족하는 유기발광다이오드를 제공한다.

[0008]
$$\text{HOMO}^{\text{H}} \leq \text{HOMO}^{\text{TD1}} \quad (1)$$

[0009]
$$\text{HOMO}^{\text{TD2}} - \text{HOMO}^{\text{TD1}} > 0.2 \text{ eV} \quad (3)$$

[0010]
$$\text{LUMO}^{\text{H}} > \text{LUMO}^{\text{TD1}} \quad (5)$$

[0011]
$$\text{LUMO}^{\text{TD1}} \geq \text{LUMO}^{\text{TD2}} \quad (7)$$

[0012] 예시적인 실시형태에서, 상기 제 1 호스트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^{TD2})는 각각 하기 식 (2)와 하기 식 (4)를 충족할 수 있다.

[0013]
$$|\text{HOMO}^{\text{H}} - \text{HOMO}^{\text{TD1}}| < 0.2 \text{ eV} \quad (2)$$

[0014]
$$0.2 \text{ eV} < \text{HOMO}^{\text{TD2}} - \text{HOMO}^{\text{TD1}} < 1.0 \text{ eV} \quad (4)$$

[0015] 다른 예시적인 실시형태에서, 상기 제 1 호스트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 하기 식 (6)과 하기 식 (8)을 충족할 수 있다.

[0016]
$$0.3 \text{ eV} < \text{LUMO}^{\text{H}} - \text{LUMO}^{\text{TD1}} < 1.0 \text{ eV} \quad (6)$$

[0017]
$$|\text{LUMO}^{\text{TD1}} - \text{LUMO}^{\text{TD2}}| < 0.2 \text{ eV} \quad (8)$$

[0018] 예를 들어, 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁^{TD1})는 상기 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁^H)보다 낮을 수 있다.

[0019] 다른 측면에서, 본 발명은 서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층을 포함하고, 상기 발광물질층은 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 1 호스트 및 제 1 지연형광도펀트를 포함하는 제 1 발광물질층과, 상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이 또는 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 2 호스트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 제 2 발광물질층을 포함하고, 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S₁^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S₁^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁^{TD2})보다 높고, 상기 제 1 및 제 2 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위(HOMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위(HOMO^{TD2})는 각각 상기 식 (1)과 상기 식 (3)을 충족하며, 상기 제 1 및 제 2 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위(LUMO^H), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 상기 식 (5)와 상기 식 (7)을 충족하는 유기발광다이오드를 제공한다.

[0020] 이때, 상기 제 1 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S₁^{H1})와 삼중항 에너지 준위(T₁^{H2})는 각각 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S₁^{TD1})와 삼중항 에너지 준위(T₁^{TD1})보다 높고, 상기 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S₁^{H2})와 삼중항 에너지 준위(T₁^{H2})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태

단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높을 수 있다.

[0021] 선택적인 실시형태에서, 상기 제 2 발광물질층을 중심으로 상기 제 1 발광물질층의 반대쪽에 위치하는 제 3 발광물질층을 더욱 포함하고, 상기 제 3 발광물질층은 제 3 호스트와 제 3 지연형광도펀트를 포함할 수 있다.

[0022] 이때, 상기 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD3})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD3})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높을 수 있다.

[0023] 예를 들어, 상기 제 1 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H1})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 높고, 상기 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높으며, 상기 제 3 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H3})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{H3})는 각각 상기 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD3})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD3})보다 높을 수 있다.

[0024] 또 다른 측면에서, 본 발명은 서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 하부 발광물질층을 포함하는 제 1 발광 유닛; 상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상부 발광물질층을 포함하는 제 2 발광 유닛; 및 상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 발광 유닛 사이에 위치하는 전하생성층을 포함하고, 상기 하부 발광물질층과 상기 상부 발광물질층 중에서 어느 하나는 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하고, 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고, 상기 제 1 및 제 2 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 상기 식 (1)과 상기 식 (3)을 충족하며, 상기 제 1 및 제 2 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD2}$)는 각각 상기 식 (5)와 식 (7)을 충족하는 유기발광다이오드를 제공한다.

[0025] 또 다른 측면에서, 본 발명은 서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 하부 발광물질층을 포함하는 제 1 발광 유닛; 상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상부 발광물질층을 포함하는 제 2 발광 유닛; 및 상기 제 1 발광 유닛과 상기 제 2 발광 유닛 사이에 위치하는 전하생성층을 포함하고, 상기 하부 발광물질층과 상기 상부 발광물질층 중에서 어느 하나는 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 1 호스트 및 제 1 지연형광도펀트를 포함하는 제 1 발광물질층과, 상기 제 1 전극과 상기 제 1 발광물질층 사이 또는 상기 제 1 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 제 2 호스트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 발광물질층을 포함하고, 상기 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 상기 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높고, 상기 제 1 및 제 2 호스트의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위($HOMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 각각 상기 식 (1)과 상기 식 (3)을 충족하며, 상기 제 1 및 제 2 호스트의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위($LUMO^H$), 상기 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위($LUMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연

형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 각각 상기 식 (5)와 상기 식 (7)을 충족하는 유기발광다이오드를 제공한다.

[0026] 또 다른 측면에서, 본 발명은 기관; 및 상기 기관 상에 위치하는 전술한 유기발광다이오드를 포함하는 유기발광장치를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명은 여기 상태 단일항 에너지 준위 및 삼중항 에너지 준위와, HOMO 및 LUMO 에너지 준위가 상이한 복수의 지연 형광 물질을 발광물질층에 도입한 유기발광다이오드 및 유기발광장치를 제공한다.

[0028] 우수한 발광 효율을 가지는 지연 형광 물질로부터 전이된 엑시톤 에너지가 효율적으로 활용되면서 발광 소자의 발광 효율을 극대화할 수 있다. 이에 따라 지연 형광 물질의 여기 상태 엑시톤 에너지의 소멸에 따라 야기되는 발광 수명이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0029] 또한 최종적으로 발광이 일어나는 제 2 지연 형광 물질은 반치폭이 협소하기 때문에 색 순도가 향상된다. 본 발명을 이용하여 발광 효율, 발광 수명 및 색 순도가 크게 향상된 초형광을 구현할 수 있는 유기발광다이오드 및 유기발광장치를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드를 가지는 유기발광장치의 일례로서 유기발광다이오드 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 3은 지연 형광 물질의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 모식도이다.

도 4는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 여기 상태 삼중항 에너지 준위가 상이한 2개의 지연 형광 물질을 사용하는 경우의 발광 메커니즘을 설명하기 위한 모식도이다.

도 5는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 호스트와, 복수의 지연 형광 물질이 포함된 발광물질층에서, 이들 물질의 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위의 관계를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 6은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라, 호스트와 복수의 지연 형광 물질을 포함하는 발광물질층에서 이들 물질 사이의 에너지 준위에 따른 발광 메커니즘을 설명하기 위한 모식도이다.

도 7은 본 발명의 예시적인 제 2 실시형태에 따른 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 8은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 2개의 발광물질층으로 이루어진 발광물질층에서 호스트, 복수의 지연 형광 물질 및 형광 물질 사이의 에너지 준위에 따른 발광 메커니즘을 설명하기 위한 모식도이다.

도 9는 본 발명의 예시적인 제 3 실시형태에 따른 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 10은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 3개의 발광물질층으로 이루어진 발광물질층에서 호스트, 복수의 지연 형광 물질 및 복수의 형광 물질 사이의 에너지 준위에 따른 발광 메커니즘을 설명하기 위한 모식도이다.

도 11은 본 발명의 예시적인 제 4 실시형태에 따른 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 12 내지 도 14는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 복수의 지연 형광 물질을 적용하여 제조된 유기발광다이오드에서 전류 밀도에 따른 외부양자효율(External Quantum Efficiency; EQE)을 측정된 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 설명한다.

[0032] [유기발광장치]

[0033] 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 발광물질층에 2개의 상이한 지연 형광 물질을 사용하여 발광 효율을 향상시키고, 소자 수명 및 색 순도를 개선할 수 있다. 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 유기발광다이오드 표시장치 또는 유기발광다이오드를 적용한 조명 장치 등의 유기발광장치에 적용될 수 있다. 먼저, 본 발명의 유기발광다

이오드를 적용한 유기발광장치에 대해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드 표시장치의 개략적인 단면도이다.

- [0034] 도 1에 나타난 바와 같이, 유기발광다이오드 표시장치(100)는 박막트랜지스터(Tr)와, 박막트랜지스터(Tr)를 덮는 평탄화층(160)과, 평탄화층(160) 상에 위치하며 박막트랜지스터(Tr)에 연결되는 유기발광다이오드(200)를 포함한다. 박막트랜지스터(Tr)는, 반도체층(110)과, 게이트 전극(130)과, 소스 전극(152)과, 드레인 전극(154)을 포함한다.
- [0035] 기판(102)은 유리 기판, 얇은 플렉서블(flexible) 기판 또는 고분자 플라스틱 기판일 수 있다. 예를 들어, 플렉서블 기판은 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리에테르술폰(Polyethersulfone; PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate; PEN), 폴리에틸테레프탈레이트(polyethylene Terephthalate; PET) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC) 중 어느 하나로 형성될 수 있다. 박막트랜지스터(Tr)와, 유기발광다이오드(200)가 위치하는 기판(102)은 어레이 기판을 이룬다.
- [0036] 기판(102) 상에 버퍼층(104)이 형성되고, 버퍼층(104) 상에 박막트랜지스터(Tr)가 형성된다. 버퍼층(104)은 생략될 수 있다.
- [0037] 버퍼층(104) 상부에 반도체층(110)이 형성된다. 예를 들어, 반도체층(110)은 산화물 반도체 물질로 이루어질 수 있다. 반도체층(110)이 산화물 반도체 물질로 이루어지는 경우, 반도체층(110) 하부에 차광패턴(도시하지 않음)이 형성될 수 있다. 차광패턴은 반도체층(110)으로 빛이 입사되는 것을 방지하여 반도체층(110)이 빛에 의하여 열화되는 것을 방지한다. 이와 달리, 반도체층(110)은 다결정 실리콘으로 이루어질 수도 있으며, 이 경우 반도체층(110)의 양 가장자리에 불순물이 도핑되어 있을 수 있다.
- [0038] 반도체층(110) 상부에는 절연물질로 이루어진 게이트 절연막(120)이 기판(102) 전면에 형성된다. 게이트 절연막(120)은 실리콘산화물(SiO_x) 또는 실리콘질화물(SiN_x)과 같은 무기절연물질로 이루어질 수 있다.
- [0039] 게이트 절연막(120) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어진 게이트 전극(130)이 반도체층(110)의 중앙에 대응하여 형성된다. 도 1에서 게이트 절연막(120)은 기판(102) 전면에 형성되어 있으나, 게이트 절연막(120)은 게이트 전극(130)과 동일한 모양으로 패턴링 될 수도 있다.
- [0040] 게이트 전극(130) 상부에는 절연물질로 이루어진 층간 절연막(140)이 기판(102) 전면에 형성된다. 층간 절연막(140)은 실리콘산화물(SiO_x) 또는 실리콘질화물(SiN_x)과 같은 무기절연물질로 형성되거나, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴(photo-acryl)과 같은 유기절연물질로 형성될 수 있다.
- [0041] 층간 절연막(140)은 반도체층(110)의 양측 상면을 노출하는 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)을 갖는다. 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)은 게이트 전극(130)의 양측에서 게이트 전극(130)과 이격되어 위치한다. 여기서, 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)은 게이트 절연막(120) 내에도 형성된다. 이와 달리, 게이트 절연막(120)이 게이트 전극(130)과 동일한 모양으로 패턴링 될 경우, 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)은 층간 절연막(140) 내에만 형성된다.
- [0042] 층간 절연막(140) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어진 소스 전극(152)과 드레인 전극(154)이 형성된다. 소스 전극(152)과 드레인 전극(154)은 게이트 전극(130)을 중심으로 이격되어 위치하며, 각각 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)을 통해 반도체층(110)의 양측과 접촉한다.
- [0043] 반도체층(110), 게이트 전극(130), 소스 전극(152) 및 드레인 전극(154)은 박막트랜지스터(Tr)를 이루며, 박막트랜지스터(Tr)는 구동 소자(driving element)로 기능한다. 도 1에 예시된 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층(110)의 상부에 게이트 전극(130), 소스 전극(152) 및 드레인 전극(154)이 위치하는 코플라나(coplanar) 구조를 가진다. 이와 달리, 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층의 하부에 게이트 전극이 위치하고, 반도체층의 상부에 소스 전극과 드레인 전극이 위치하는 역 스테aggerd(inverted staggered) 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 반도체층은 비정질 실리콘으로 이루어질 수 있다.
- [0044] 도 1에 도시하지 않았으나, 게이트 배선과 데이터 배선이 서로 교차하여 화소영역을 정의하며, 게이트 배선과 데이터 배선에 연결되는 스위칭 소자가 더 형성된다. 상기 스위칭 소자는 구동 소자인 박막트랜지스터(Tr)에 연결된다. 또한, 파워 배선이 데이터 배선 또는 데이터 배선과 평행하게 이격되어 형성되며, 일 프레임(frame) 동안 구동 소자인 박막트랜지스터(Tr)의 게이트 전극의 전압을 일정하게 유지되도록 하기 위한 스토리지 캐패시터가 더 구성될 수 있다.

- [0045] 한편, 유기발광다이오드 표시장치(100)는 유기발광다이오드(200)에서 생성된 빛을 흡수하는 컬러 필터(미도시)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 컬러 필터(미도시)는 적색(R), 녹색(G), 청색(B) 및 백색(W) 광을 흡수할 수 있다. 이 경우, 광을 흡수하는 적색, 녹색 및 청색의 컬러 필터 패턴이 각각의 화소영역 별로 분리되어 형성될 수 있으며, 이들 각각의 컬러 필터 패턴은 흡수하고자 하는 파장 대역의 빛을 방출하는 유기발광다이오드(200) 중의 발광 유닛(230)과 각각 중첩되게 배치될 수 있다. 컬러 필터(미도시)를 채택함으로써, 유기발광다이오드 표시장치(100)는 풀-컬러를 구현할 수 있다.
- [0046] 예를 들어, 유기발광다이오드 표시장치(100)가 하부 발광 타입인 경우, 유기발광다이오드(200)에 대응하는 층간 절연막(140) 상부에 광을 흡수하는 컬러 필터(미도시)가 위치할 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 유기발광다이오드 표시장치(100)가 상부 발광 타입인 경우, 컬러 필터는 유기발광다이오드(200)의 상부, 즉 제 2 전극(220) 상부에 위치할 수도 있다.
- [0047] 소스 전극(152)과 드레인 전극(154) 상부에는 평탄화층(160)이 기판(102) 전면에서 형성된다. 평탄화층(160)은 상면이 평탄하며, 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(154)을 노출하는 드레인 콘택홀(162)을 갖는다. 여기서, 드레인 콘택홀(162)은 제 2 반도체층 콘택홀(144) 바로 위에 형성된 것으로 도시되어 있으나, 제 2 반도체층 콘택홀(144)과 이격되어 형성될 수도 있다.
- [0048] 유기발광다이오드(200)는 평탄화층(160) 상에 위치하며 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(154)에 연결되는 제 1 전극(210)과, 제 1 전극(210) 상에 순차 적층되는 발광 유닛(230) 및 제 2 전극(220)을 포함한다.
- [0049] 1 전극(210)은 각 화소영역 별로 분리되어 형성된다. 제 1 전극(210)은 양극(anode)일 수 있으며, 일함수(work function) 값이 비교적 큰 도전성 물질, 예를 들어 투명 도전성 산화물(transparent conductive oxide; TCO)로 이루어질 수 있다. 구체적으로, 제 1 전극(210)은 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide; ITO), 인듐-아연-산화물(indium-zinc-oxide; IZO), 인듐-주석-아연-산화물(indium-tin-zinc oxide; ITZO), 주석산화물(SnO), 아연산화물(ZnO), 인듐-구리-산화물(indium-copper-oxide; ICO) 및 알루미늄:산화아연(Al:ZnO; AZO)으로 이루어질 수 있다.
- [0050] 한편, 본 발명의 유기발광다이오드 표시장치(100)가 상부 발광 방식(top-emission type)인 경우, 제 1 전극(210) 하부에는 반사전극 또는 반사층이 더욱 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 반사전극 또는 상기 반사층은 알루미늄-팔라듐-구리(aluminum-palladium-copper: APC) 합금으로 이루어질 수 있다.
- [0051] 또한, 평탄화층(160) 상에는 제 1 전극(210)의 가장자리를 덮는 बैं크층(170)이 형성된다. बैं크층(170)은 화소영역에 대응하여 제 1 전극(210)의 중앙을 노출한다.
- [0052] 제 1 전극(210) 상에는 발광 유닛(230)이 형성된다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 발광 유닛(230)은 발광물질층(emitting material layer; EML)의 단층 구조를 가질 수 있다. 이와 달리, 발광 유닛(230)은 후술하는 도 2, 도 7, 도 9 및 도 11에 도시한 바와 같이, 발광물질층 이외에도, 다수의 전하이동층을 가질 수 있다. 일례로, 발광 유닛(230)은 정공주입층(hole injection layer; HIL), 정공수송층(hole transport layer; HTL), 전자차단층(electron blocking layer; EBL), 정공차단층(hole blocking layer; HBL), 전자수송층(electron transport layer; ETL) 및/또는 전자주입층(electron injection layer; EIL)을 포함할 수 있다. 또한 발광 유닛(230)은 단층으로 이루어질 수도 있고, 2개 이상의 발광 유닛이 탠덤 구조를 형성할 수도 있다. 이때, 발광 유닛(230)은 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함한다. 발광 유닛(230)의 구조 및 구성 물질에 대해서는 유기발광다이오드를 설명할 때 상세하게 설명한다.
- [0053] 발광 유닛(230)이 형성된 기판(102) 상부로 제 2 전극(220)이 형성된다. 제 2 전극(220)은 표시영역의 전면에서 위치하며 일함수 값이 비교적 작은 도전성 물질로 이루어져 음극(cathode)으로 이용될 수 있다. 예를 들어, 제 2 전극(220)은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 은(Ag), 또는 이들의 합금이나 조합과 같은 반사 특성이 좋은 소재로 이루어질 수 있다.
- [0054] 제 2 전극(220) 상에는, 외부 수분이 유기발광다이오드(200)로 침투하는 것을 방지하기 위해, 인캡슐레이션 필름(encapsulation film, 180)이 형성된다. 인캡슐레이션 필름(180)은 제 1 무기 절연층(182)과, 유기 절연층(184)과 제 2 무기 절연층(186)의 적층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0055] [유기발광다이오드]
- [0056] 도 2는 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기발광다이오드(300)는 서로 마주하는 제 1 전극(310) 및 제 2 전

극(320)과, 제 1 및 제 2 전극(310, 320) 사이에 위치하는 발광 유닛(330)을 포함한다. 예시적인 실시형태에서, 발광 유닛(330)은 제 1 전극(310)으로부터 순차적으로 적층되는 정공주입층(hole injection layer, HIL, 340), 정공수송층(hole transfer layer, HTL, 350), 발광물질층(emissive material layer, EML, 360), 전자수송층(electron transfer layer, ETL, 370) 및 전자주입층(electron injection layer, EIL, 380)을 포함한다. 선택적으로, 발광 유닛(330)은 정공수송층(350)과 발광물질층(360) 사이에 위치하는 제 1 엑시톤 차단층(electron blocking layer, EBL, 355) 및/또는 발광물질층(360)과 전자수송층(370) 사이에 위치하는 제 2 엑시톤 차단층인 정공차단층(hole blocking layer, HBL, 375)을 더욱 포함할 수 있다.

[0057] 제 1 전극(310)은 발광물질층(360)에 정공을 공급하는 양극(anode)일 수 있다. 제 1 전극(310)은 일함수(work function) 값이 비교적 큰 도전성 물질, 예를 들어 투명 도전성 산화물(transparent conductive oxide; TCO)로 형성되는 것이 바람직하다. 예시적인 실시형태에서, 제 1 전극(310)은 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide; ITO), 인듐-아연-산화물(indium-zinc-oxide; IZO), 인듐-주석-아연-산화물(indium-tin-zinc oxide; ITZO), 주석산화물(SnO), 아연산화물(ZnO), 인듐-구리-산화물(indium-copper-oxide; ICO) 및 알루미늄:산화아연(Al:ZnO; AZO)으로 이루어질 수 있다.

[0058] 제 2 전극(320)은 발광물질층(360)에 전자를 공급하는 음극(cathode)일 수 있다. 제 2 전극(320)은 일함수 값이 비교적 작은 도전성 물질, 예를 들어 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 은(Ag), 또는 이들의 합금이나 조합과 같은 반사 특성이 좋은 소재로 이루어질 수 있다.

[0059] 정공주입층(340)은 제 1 전극(310)과 정공수송층(350) 사이에 위치하는데, 무기물인 제 1 전극(310)과 유기물인 정공수송층(350) 사이의 계면 특성을 향상시킨다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 정공주입층(340)은 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(4,4',4"-Tris(3-methylphenylamino)triphenylamine; MTDATA), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4"-Tris(N,N-diphenyl-amino)triphenylamine; NATA), 4,4',4"-트리스(N-(나프탈렌-1-일)-N-페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4"-Tris(N-(naphthalene-1-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamine; 1T-NATA), 4,4',4"-트리스(N-(나프탈렌-2-일)-N-페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4"-Tris(N-(naphthalene-2-yl)-N-phenyl-amino)triphenylamine; 2T-NATA), 프탈로시아닌구리(Copper phthalocyanine; CuPc), 트리스(4-카바조일-9일-페닐)아민(Tris(4-carbazoyl-9-yl-phenyl)amine; TCTA), N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-바이페닐-4,4"-디아민(N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine; NPB; NPD), 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌헥사카보니트릴(1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile, Dipyrazino[2,3-f:2'3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile; HAT-CN), 1,3,5-트리스[4-(디페닐아미노)페닐]벤젠(1,3,5-tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene; TDAPB), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 술포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)polystyrene sulfonate; PEDOT/PSS) 및/또는 N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바조일-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민(N-(biphenyl-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine) 등으로 이루어지는 어느 하나의 화합물로 이루어질 수 있다. 유기 발광다이오드(300)의 특성에 따라 정공주입층(340)은 생략될 수 있다.

[0060] 정공수송층(350)은 제 1 전극(310)과 발광물질층(360) 사이에 발광물질층(360)에 인접하여 위치한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 정공수송층(350)은 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4"-디아민(N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine; TPD), NPB(NPD), 4,4'-비스(N-카바조일)-1,1'-바이페닐(4,4'-bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl; CBP), 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘](Poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine]; Poly-TPD), 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-co-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐)디페닐아민))](Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))]), TFB), 디-[4-(N,N-디-p-톨릴-아미노)페닐]사이클로헥산(Di-[4-(N,N-di-p-tolyl-amino)-phenyl]cyclohexane; TAPC), N-(비페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바조일-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민(N-(biphenyl-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine) 및/또는 N-(바이페닐-4-일)-N-(4-(9-페닐-9H-카바조일-3-일)페닐)바이페닐-4-아민(N-(biphenyl-4-yl)-N-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)biphenyl-4-amine) 등으로 구성되는 군에서 선택되는 화합물로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0061] 발광물질층(360)은 호스트(host)에 지연 형광 물질이 도핑되어 이루어질 수 있다. 일례로, 발광물질층(360)은 청색을 발광할 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 발광물질층(360)은 호스트(제 1 호스트)와, 제 1 지연 형광도펀트와 제 2 지연형광도펀트를 포함할 수 있다. 발광물질층(360)이 지연형광 물질을 포함하는 경우, 발광

효율이 더욱 향상된 유기발광다이오드(300)를 구현할 수 있는데, 이에 대해서 설명한다.

- [0062] 유기발광다이오드는 양극에서 주입된 정공(hole)과 음극에서 주입된 전자(electron)가 발광물질층에서 결합하여 엑시톤을 형성하여 불안정한 에너지 상태(excited state)로 되었다가, 안정한 바닥 상태(ground state)로 돌아오며 빛을 방출한다. 이론적으로 정공과 전자가 만나 엑시톤을 형성할 때, 스핀의 배열에 따라 짝스핀(paired spin) 형태인 단일항 엑시톤(singlet exciton)과 홀스핀(unpaired spin) 형태인 삼중항 엑시톤(triplet exciton)이 1:3의 비율로 생성된다. 형광 물질에서는 단일항 엑시톤만이 발광에 참여하고 나머지 75%의 삼중항 엑시톤은 발광에 참여하지 못하기 때문에, 통상적인 형광 물질을 이용한 유기발광다이오드의 최대 발광 효율은 약 5%에 불과하다.
- [0063] 반면, 인광 물질은 단일항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 빛으로 전환시키는 발광 메커니즘을 가지고 있다. 인광 물질은 단일항 엑시톤을 계간전이(intersystem crossing; ISC)를 통해 삼중항으로 변환시킨다. 따라서 단일항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용하는 인광 물질을 사용하는 경우, 형광 물질이 가지는 낮은 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 하지만, 특히 청색 인광 물질은 색-순도가 표시장치에 적용하기 어려운 수준이며, 수명 또한 매우 짧아 상용화 수준에 크게 미치지 못하고 있다.
- [0064] 최근에는 종래의 형광 도펀트와 인광 도펀트가 가지는 문제점을 해결할 수 있는 이른바 지연형광 물질이 개발되었다. 대표적인 지연형광 물질은 열-활성 지연형광(thermally activated delayed fluorescence; TADF) 물질이다. 지연형광 물질은 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 모두 가지고 있어서, 분자내전하이동(intramolecular charge transfer; ICT)이 가능하다. 지연형광 물질을 발광물질층의 도펀트로 사용하면, 발광 과정에서 단일항 에너지와 삼중항 에너지를 모두 이용할 수 있다. 지연형광 물질의 발광 메커니즘을 도 3을 참조하면서 설명한다.
- [0065] 지연형광 물질에서 단일항 에너지 준위(S_1^{TD})를 가지는 엑시톤은 형광으로 발광한다. 한편, 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD})를 가지는 엑시톤은 ICT가 가능하기 때문에 전하이동(charge transfer; CT) 상태이다. CT 상태는 단일항 또는 삼중항의 성격을 가질 수 있는데, CT 상태의 삼중항 엑시톤이 역 계간전이(Reverse Inter System Crossing; RISC)에 의하여 단일항 엑시톤으로 전환되면서, 바닥 상태(ground state, S_0)로 전이된다. 이에 따라, 단일항 에너지 준위(S_1^{TD})를 가지는 엑시톤과 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD})를 가지는 엑시톤이 모두 발광에 참여하기 때문에 내부양자효율이 향상되고, 이에 따라 발광 효율이 향상된다.
- [0066] 종래의 형광 물질은 최고준위점유분자궤도(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)와 최저준위비점유분자궤도(Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO)가 분자 전체에 퍼져있기 때문에, 단일항 상태와 삼중항 상태 사이의 상호 전환이 불가능하다(선택 규칙, selection rule). 하지만, ICT 상태를 가지는 화합물은 HOMO와 LUMO의 궤도 겹침이 적기 때문에, HOMO 상태의 분자 궤도와 LUMO 상태의 분자 궤도 사이의 상호작용이 작다. 따라서 전자의 스핀 상태 변화가 다른 전자에 영향을 미치지 않게 되고, 선택 규칙을 따르지 않는 새로운 전하이동 밴드(charge transfer band, CT band)가 형성된다.
- [0067] 즉, 지연형광 물질에서 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 분자 내에서 이격되어 있기 때문에, 분자 내 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 큰 분극 상태로 존재하게 된다.
- [0068] 쌍극자 모멘트가 분극된 상태에서 HOMO와 LUMO 상태의 분자 궤도 간의 상호작용이 작아지면서, ICT가 가능하게 되어, 단일항 또는 삼중항의 성격을 가지는 CT 상태가 된다. CT 상태의 삼중항 엑시톤이 RISC에 의해 단일항 엑시톤으로 전환되면서 지연 발광이 일어난다. 따라서 지연형광 물질을 포함하는 발광 소자가 구동되면, 원래의 25%의 단일항 에너지 준위(S_1^{TD})를 가지는 엑시톤은 물론이고, 열이나 전계에 의하여 75%의 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD})를 가지는 엑시톤도 단일항 엑시톤으로 전환되어 모두 바닥 상태(S_0)로 떨어지면서 발광이 일어나기 때문에, 내부양자효율은 이론적으로 100%가 된다.
- [0069] 삼중항 상태와 단일항 상태에서 모두 에너지 전이가 일어나기 위해서는, 지연 형광 물질은 단일항 에너지 준위(S_1^{TD})와 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD})의 차이($\Delta E_{\text{ST}}^{\text{TD}}$)가 0.3 eV 이하, 예를 들어 0.05 내지 0.3 eV이어야 한다. 단일항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이가 작은 재료는 원래의 단일항 엑시톤이 발광하면서 형광을 나타낼 뿐만 아니라, 상온 수준의 열 에너지 또는 전계에 의하여 삼중항 상태에서 에너지가 보다 높은 단일항 상태로 역 계

간전이(Reverse Inter System Crossing; RISC)가 일어나고, 단일항 상태가 바닥 상태로 전이되면서 지연 형광을 나타낸다.

- [0070] 그런데, 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티로 이루어지는 지연형광 물질은 이들 모이어티 사이의 구조 및 구조적 뒤틀림으로 인하여, 추가적인 전하이동 전이(charge transfer transition, CT transition)이 유발된다. CT 발광 메커니즘에 기인하는 발광의 특성 상, 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티로 이루어지는 지연형광 물질은 반치폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)이 매우 넓은 발광 파장을 가지기 때문에, 색 순도가 저하된다.
- [0071] 반치폭이 넓은 지연 형광 물질의 한계를 극복하기 위하여 상대적으로 반치폭이 좁은 형광 물질을 적용하여 초형광(Hyper-fluorescence)을 구현하는 것을 고려해 볼 수 있다. 이 경우, 지연형광 물질의 여기 상태 삼중항 엑시톤(T_1^{TD})은 여기 상태 단일항 엑시톤(S_1^{TD})으로의 up-conversion과 함께 형광 물질의 여기 상태 삼중항 엑시톤으로 전달된다. 형광 물질은 삼중항 엑시톤이 발광 메커니즘에 참여하지 않기 때문에, 지연형광 물질의 여기 상태 삼중항 엑시톤 에너지가 소멸(quenching)된다. 이에 따라, 실제로 지연형광 물질을 단독으로 적용한 유기발광다이오드의 발광 효율과, 형광 물질을 더욱 포함한 유기발광다이오드의 발광 효율이 대략 2 내지 3% 감소하게 된다.
- [0072] 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기발광다이오드(300)를 구성하는 발광물질층(360)은 상이한 에너지 준위를 가지는 복수의 지연형광물질을 적용하여 발광 효율을 향상시키고 색 순도를 개선할 수 있다. 본 발명의 제 1 실시형태에 따라 2개의 지연형광물질이 적용된 발광물질층(360)에서 이들 지연 형광 물질 사이의 발광 메커니즘을 도 4에 개략적으로 나타낸다.
- [0073] 도 2 와 도 4를 참조하면, 발광물질층(360)은 제 1 지연형광도펀트(TD1)과 제 2 지연형광도펀트(TD2)를 포함하고 있다. 이때, 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1}) 및 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2}) 및 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높다.
- [0074] 따라서, 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})에 있는 엑시톤 에너지의 일부는 RISC에 의하여 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1}) 상태의 엑시톤 에너지로 전환되고(up-conversion), 나머지는 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})로 전달된다. 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(S_1^{TD1})로부터 전환된 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})는 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2}) 상태의 엑시톤 에너지로 전이된다. 또한, 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})로부터 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})로 부터 전달된 엑시톤 에너지는 RISC에 의하여 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2}) 상태의 엑시톤 에너지로 전환된다(up-conversion).
- [0075] 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})에서, 1) 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})로부터 전이된 엑시톤 에너지는 물론이고, 2) 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})로부터 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})를 거쳐서 전달된 엑시톤 에너지를 모두 활용하여 발광할 수 있다. 이처럼, 본 발명에 따르면 에너지 준위가 조절된 복수의 지연형광 물질을 발광물질층(360)에 적용하여, 제 1 지연형광도펀트로부터 전달되는 엑시톤 에너지를 소멸시키지 않고 모두 획득(harvesting)하여 최종적인 발광에 관여할 수 있다. 이에 따라, 발광 효율이 극대화되어 실질적인 초형광을 구현할 수 있다. 또한, 최종적인 발광은 제 2 지연형광도펀트(TD2)에서 일어나는데, 반치폭이 협소한 제 2 지연형광도펀트를 사용하여, 색 순도가 향상된 발광 소자를 제조할 수 있다.
- [0076] 지연 형광을 구현할 수 있도록, 제 1 지연형광도펀트(TD1)와 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 단일항 에

너지 준위 및 삼중항 에너지 준위의 차이는 형광 물질에 비하여 적다. 일례로, 제 1 지연형광도펀트(TD1)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})의 차이(ΔE_{ST}^{TD1})는 0.3 eV 이하, 예를 들어 0.05 내지 0.3 eV일 수 있다. 한편, 제 2 지연형광도펀트(TD2)의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})의 차이(ΔE_{ST}^{TD2})는 0.2 eV 이하, 예를 들어 0.05 내지 0.2 eV일 수 있다. 하지만, 본 발명이 이에 제한되지 않는다.

[0077] 한편, 제 1 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 발광물질층(360)에서 효율적인 발광을 구현하기 위해서는 이들 물질의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO) 에너지 준위 및/또는 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위가 하나의 중요한 파라미터로 고려될 수 있다. 도 5는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 호스트와, 복수의 지연 형광 물질이 포함된 발광물질층에서, 이들 물질의 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위의 관계를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0078] 도 5에 개략적으로 도시한 바와 같이, 발광물질층(360, 도 2 참조)을 구성하는 제 1 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$)는 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$)보다 동일하거나 더 깊다(deep). 달리 말하면, 제 1 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$)와 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$)는 하기 식 (1)을 충족하여야 한다.

[0079]
$$HOMO^H \leq HOMO^{TD1} \quad (1)$$

[0080] 이때, 제 1 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$)와 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$)의 차이가 너무 큰 경우에 정공의 엑시톤 에너지가 제 1 지연형광도펀트로 전달되지 못할 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 호스트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^H$)와 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$)의 차이 ($|HOMO^H - HOMO^{TD1}|$)는 식 (2)를 충족한다.

[0081]
$$|HOMO^H - HOMO^{TD1}| < 0.2 \text{ eV} \quad (2)$$

[0082] 한편, 1 지연형광도펀트는 제 2 지연형광도펀트의 발광 메커니즘을 방해하지 않아야 한다. 이러한 목적과 관련하여, 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$)는 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)보다 깊다(deep). 일례로, 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 하기 식 (3)을 충족한다.

[0083]
$$HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} > 0.2 \text{ eV} \quad (3)$$

[0084] 제 1 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위가 상기 식 (1)과 상기 식 (3)을 충족하는 경우, 제 1 호스트로 주입된 정공은 제 1 지연형광도펀트를 통하여 제 2 지연형광도펀트로 주입될 수 있다. 이에 따라, 제 1 지연형광도펀트와 무관하게 정공은 제 2 지연형광도펀트에서 전자와 재결합(recombination)되어 엑시톤이 발생하여 발광이 일어날 수 있다.

[0085] 예를 들어, 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$)가 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)와 동일하거나 보다 얕은(shallow) 경우, 제 1 호스트를 통해 주입된 정공이 제 1 지연형광도펀트에 포획(trap)된다. 이에 따라 정공을 흡수한 제 1 지연형광도펀트와 전자를 포획한 제 2 지연형광도펀트 사이에 들뜬복합체(exciplex)가 형성되어, 최종 발광 과정은 장과장화되고, 발광 수명 역시 증가하지 못한다.

[0086] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD1}$) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 HOMO 에너지 준위($HOMO^{TD2}$)는 하기 식 (4)를 충족할 수 있다. 식 (4)를 충족할 때, 제 1 호스트로부터 주입된 정공은 제 1 지연형광도펀트에서 포획되지 않고, 신속하게 제 2 지연형광도펀트로 전달될 수 있다.

[0087]
$$0.2 \text{ eV} < HOMO^{TD2} - HOMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (4)$$

[0088] HOMO 에너지 준위와 유사하게, 발광물질층(360, 도 2 참조)을 구성하는 제 1 호스트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^H)는 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(HOMO^{TD1})보다 얕다(shallower). 달리 말하면, 제 1 호스트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^H)와 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1})는 하기 식 (5)를 충족하여야 한다. 한편, 제 1 지연형광도펀트는 제 2 지연형광도펀트의 발광 메커니즘을 방해하지 않아야 한다. 이러한 목적과 관련하여, 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1})는 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})와 동일하거나 얕다(shallower). 일례로, 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 하기 식 (7)을 충족한다.

[0089]
$$LUMO^H > LUMO^{TD1} \quad (5)$$

[0090]
$$LUMO^{TD1} \geq LUMO^{TD2} \quad (7)$$

[0091] 제 1 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위가 상기 식 (5)과 상기 식 (7)을 충족하는 경우, 제 1 호스트로 주입된 전자는 제 1 지연형광도펀트를 통하여 제 2 지연형광도펀트로 주입될 수 있다. 이에 따라, 제 1 지연형광도펀트와 무관하게 전자는 제 2 지연형광도펀트에서 정공과 재결합(recombination)되어 엑시톤이 발생하여 발광이 일어날 수 있다.

[0092] 이때, 제 1 호스트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^H)와 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1})의 차이가 너무 큰 경우에 전자의 엑시톤 에너지가 제 1 지연형광도펀트로 전달되지 못할 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 호스트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^H)와 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1})의 차이 ($|HOMO^H - HOMO^{TD1}|$)는 식 (6)을 충족한다.

[0093]
$$0.3 \text{ eV} < LUMO^H - LUMO^{TD1} < 1.0 \text{ eV} \quad (6)$$

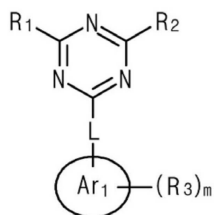
[0094] 반면, 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1})가 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})보다 깊은(deep) 경우, 제 1 호스트를 통해 주입된 전자가 제 1 지연형광도펀트에 포획(trap)된다. 이에 따라 정공을 흡수한 제 2 지연형광도펀트와 전자를 포획한 제 1 지연형광도펀트 사이에 들뜬복합체(exciplex)가 형성되어, 최종 발광 파장은 장파장화되고, 발광 효율 및 발광 수명 역시 증가하지 못한다.

[0095] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD1}) 및 상기 제 2 지연형광도펀트의 LUMO 에너지 준위(LUMO^{TD2})는 하기 식 (8)을 충족할 수 있다. 식 (8)을 충족할 때, 제 1 호스트로부터 주입된 전자는 제 1 지연형광도펀트에서 포획되지 않고, 신속하게 제 2 지연형광도펀트로 전달될 수 있다.

[0096]
$$|LUMO^{TD1} - LUMO^{TD2}| < 0.2 \text{ eV} \quad (8)$$

[0097] 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 지연형광도펀트(TD1)는 지연 형광을 구현할 수 있도록, 전자주개(electron donor) 모이어티와, 전자받개(electron acceptor) 모이어티가 적절한 링커(linker; 연결기)를 통하여 연결된 분자 구조를 가질 수 있다. 일례로, 제 1 지연형광도펀트는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0098] [화학식 1]



[0099]

[0100] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₅~C₃₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임; R₃은 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기, C₁~C₂₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기, 치환되지 않거나 할로젠

원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴기, 또는 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임; m은 치환기의 개수로서 1 내지 5의 정수임; Ar₁은 C₁₀~C₃₀ 축합 헤테로 아릴기임; L은 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴렌기, 또는 치환되지 않거나 할로젠 원자, C₁~C₂₀ 알킬 할라이드, 시아노기, 니트로기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 작용기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴렌기임.

[0101] 본 명세서에서 '치환되지 않은' 또는 '치환되지 않거나'란, 수소 원자가 결합된 것을 의미하며, 이 경우 수소 원자는 경수소, 중수소 및 삼중수소가 포함된다.

[0102] 본 명세서에서 '헤테로 방향족 고리', '헤테로 사이클로알킬기', '헤테로 아릴기', '헤테로 아랄킬기', '헤테로 아릴옥시기', '헤테로 아릴 아민기', '헤테로 아릴렌기', '헤테로 아랄킬렌기', '헤테로 아릴옥실렌기' 등에서 사용된 용어 '헤테로'는 이들 방향족 또는 지환족(alicyclic) 고리를 구성하는 탄소 원자 중 1개 이상, 예를 들어 1 내지 5개의 탄소 원자가 N, O, S 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0103] 예를 들어, 화학식 1에서 R₁ 내지 R₃을 구성하는 C₅~C₃₀ 아릴기는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 인데닐기, 인다세닐기, 페날레닐기, 페난트레닐기, 벤조페난트레닐기, 디벤조페난트레닐기, 아줄레닐기, 파이레닐기, 플루오란테닐기, 크라이세닐기, 테트라페닐기, 테트라세닐기, 플레이다에닐기, 파이세닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 플루오레닐기, 인데노인데닐기, 인데노플루오레닐기 또는 스파이로 플루오레닐기(R₄와 R₅가 합쳐지는 경우)와 같은 축합되지 않거나 축합된(fused) 아릴기일 수 있다.

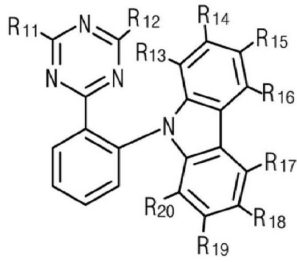
[0104] 또한, 화학식 1에서 R₁ 내지 R₃을 구성하는 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기는 퓨라닐기, 티오펜기, 피롤릴기, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 테트라지닐기, 이미다졸일기, 피라졸일기, 인돌일기, 카바졸일기, 벤조카바졸일기, 디벤조카바졸일기, 인돌로카바졸일기, 인데노카바졸일기, 벤조퓨라노카바졸일기, 벤조티에노카바졸일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 프탈라지닐기, 퀴놀살리닐기, 시놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 벤조이소퀴놀리닐기, 벤조퀴나졸리닐기, 벤조퀴놀살리닐기, 아크리디닐기, 페난트롤리닐기, 페나지닐기, 페녹사지닐기, 페노티아지닐기, 피이라닐기, 옥사지닐기, 옥사졸일기, 이소옥사졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아졸일기, 디옥시닐기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 티오피이라닐기, 티아지닐기, 티오펜기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 잔텐 등과 연결된 스파이로 아크리디닐기, 1개 이상의 C₁~C₁₀ 알킬기로 치환된 디하이드로아크리디닐기, N-치환된 스파이로 플루오레닐기(R₄와 R₅가 합쳐지는 경우)와 같은 축합되지 않거나 축합된 헤테로 아릴기일 수 있다.

[0105] 예를 들어, 화학식 1에서 전자받개 모이어티인 Ar₁은 카바졸일기, 인돌로카바졸일기, 페나지닐기, 페녹사지닐기, 페노티아지닐기, 아크리디닐기, 스파이로플루오로아크리디닐기, 스파이로잔데노아크리디닐기 등을 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0106] 또한 화학식 1에서 전자주개 모이어티인 Ar₁과 전자받개 모이어티인 트리아진 모이어티를 연결하는 링커인 L은 페닐렌기(phenylene), 바이페닐렌기(biphenylene), 터페닐렌기(terphenylene), 테트라페닐렌기(tetraphenylene), 인데닐렌기(indenylene), 나프틸렌기(naphthylene), 아줄레닐렌기(azulenylene), 인다세닐렌기(indacenylene), 아세나프틸렌기(acenaphthylene), 플루오레닐렌기(fluorenylene), 스파이로-플루오레닐렌기, 페날레닐렌기(phenalenylene), 페난트레닐렌기(phenanthrenylene), 안트라세닐렌기(anthracenylene), 플루오란트레닐렌기(fluoranthrenylene), 트리페닐레닐렌기(triphenylenylene), 파이레닐렌기(pyrenylene), 크라이세닐렌기(chrysenylene), 나프타세닐렌기(naphthacenylene), 피세닐렌기(picenylene), 페릴레닐렌기(peryleneylene), 펜타페닐렌기(pentaphenylene) 및 헥사세닐렌기(hexacenylene)로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0107] 하나의 예시적인 실시형태에서, Ar₁은 카바졸 모이어티를 포함할 수 있다. 일례로, 제 1 지연형광도펀트는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 화합물을 포함한다.

[0108] [화학식 2]



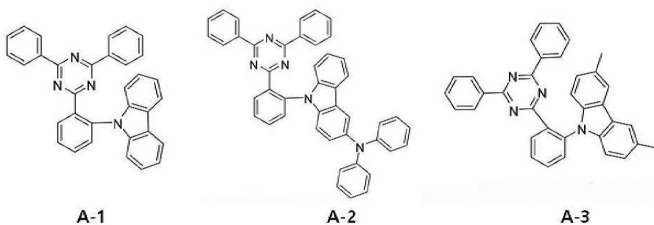
[0109]

[0110] 화학식 2에서, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 C₅~C₂₀ 아릴기임; R₁₃ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로 수소, 시아노기, C₁~C₁₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, 치환되지 않거나 시아노기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴기 또는 치환되지 않거나 시아노기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임,

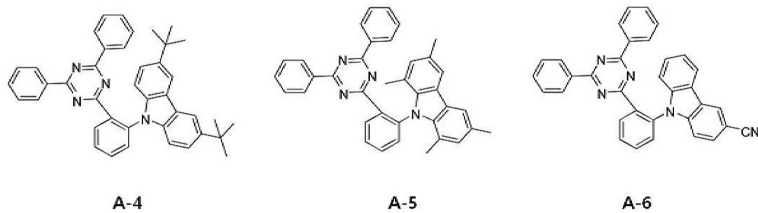
[0111] 일례로, 화학식 2에서 R₁₃ 내지 R₂₀ 중에서 적어도 하나는 수소가 아닐 수 있다.

[0112] 구체적으로 살펴보면, 제 1 지연형광도펀트는 하기 화학식 3으로 표시되는 어느 하나의 유기 화합물을 포함할 수 있다.

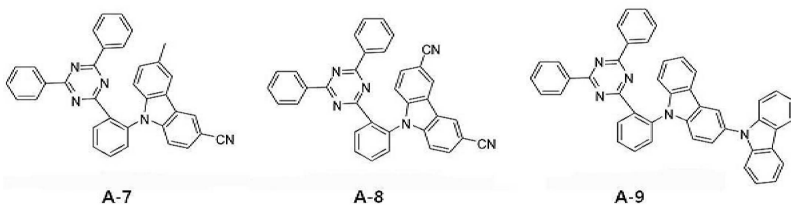
[0113] [화학식 3]



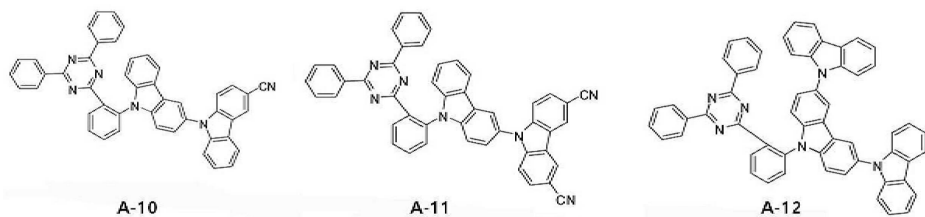
[0114]



[0115]



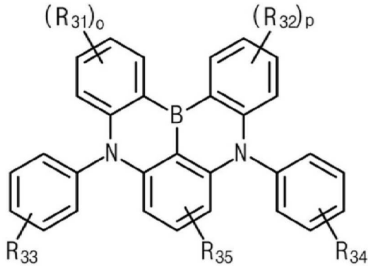
[0116]



[0117]

[0118] 예시적인 실시형태에서, 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 포함하는 제 1 지연형광도펀트와 달리, 제 2 지연형광도펀트는 다수의 축합 헤테로 방향족 모이어티를 포함하면서 반치폭이 협소한 유기 화합물일 수 있다. 일례로, 제 2 지연형광도펀트는 하기 화학식 4로 표시되는 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0119] [화학식 4]



[0120]

[0121]

화학식 4에서, R₃₁과 R₃₂는 각각 독립적으로 C₁~C₂₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기, C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴 아민기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴 아민기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기이거나, 인접한 기와 합쳐져서 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 아릴기로 치환된 C₅~C₂₀ 축합 방향족 고리 또는 C₄~C₂₀ 축합 헤테로 방향족 고리를 형성함; o와 p는 각각 치환기의 개수로서 1 내지 3의 정수임; R₃₃ 및 R₃₄는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기, C₅~C₃₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임; R₃₅는 독립적으로 수소, C₁~C₂₀ 알킬기, C₁~C₂₀ 알콕시기 또는 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기임.

[0122]

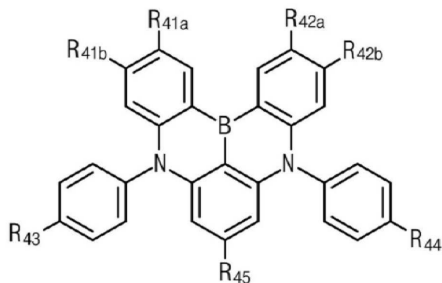
예시적인 실시형태에 따르면, 화학식 4에서 R₃₁ 내지 R₃₅를 각각 구성하는 아릴기 및 헤테로 아릴기는 화학식 1에서 R₁ 내지 R₃를 각각 구성하는 아릴기 및 헤테로 아릴기와 동일할 수 있다.

[0123]

일례로, 제 2 지연형광도펀트는 하기 화학식 5로 표시되는 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0124]

[화학식 5]



[0125]

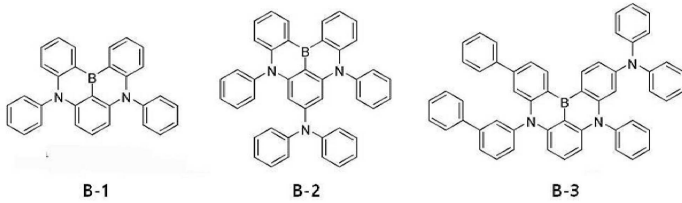
[0126]

화학식 5에서, R_{41a}, R_{41b}, R_{42a} 및 R_{42b}는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₀ 직쇄 또는 측쇄 알킬기, C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₅~C₃₀ 아릴 아민기, 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴 아민기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기이거나, 인접한 기와 합쳐져서 치환되지 않거나 C₅~C₂₀ 아릴기로 치환된 C₄~C₂₀ 축합 헤테로 방향족 고리를 형성함; R₄₃과 R₄₄는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₀ 알킬기, C₅~C₃₀ 아릴기 또는 C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기임; R₄₅는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₀ 알킬기 또는 방향족 치환 아민기로서, 방향족 치환기는 C₅~C₃₀ 아릴기, C₄~C₃₀ 헤테로 아릴기 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 치환 아민기임.

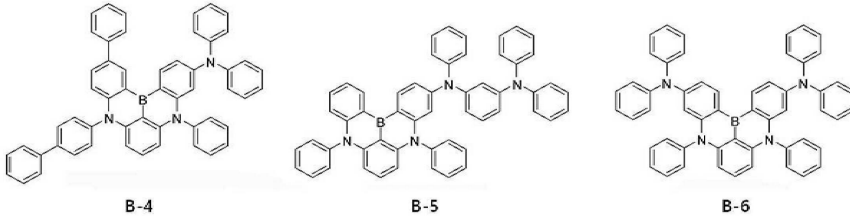
[0127]

보다 구체적으로, 제 2 지연형광도펀트는 하기 화학식 6으로 표시되는 어느 하나의 유기 화합물을 포함할 수 있다.

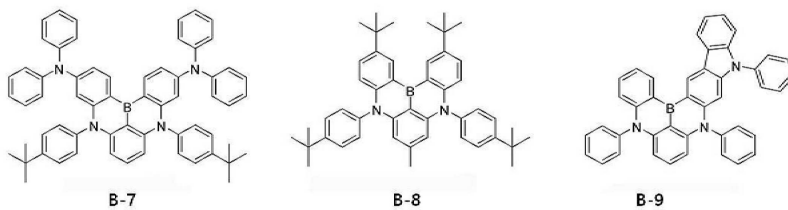
[0128] [화학식 6]



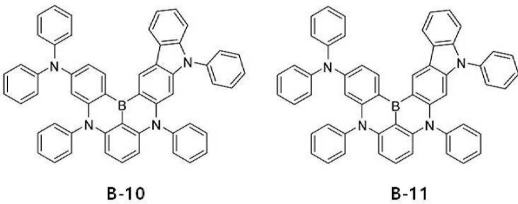
[0129]



[0130]



[0131]



[0132]

[0133] 계속해서, 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기발광다이오드(300)를 구성하는 발광물질층(360)이 제 1 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 경우, 이들 물질 사이의 단일항 에너지 준위 및 삼중항 에너지 준위에 대해서 첨부하는 도 6을 참조하면서 설명한다.

[0134] 도 6을 참조하면, 제 1 호스트에서 생성된 엑시톤 에너지가 제 1 지연형광도펀트를 경유하여 제 2 지연형광도펀트로 전이되어 발광하여야 한다. 이러한 목적과 관련하여, 제 1 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^H) 및 /또는 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^H)는 각각 제 1 및 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1} , S_1^{TD2}) 및/또는 제 1 및 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1} , T_1^{TD2})보다 높다.

[0135] 예를 들어, 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^H)가 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 충분히 높지 않은 경우에는, 제 1 지연형광도펀트의 삼중항 상태 엑시톤 에너지가 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^H)로 넘어가는 엑시톤 소멸(exciton quenching)이 발생한다. 이에 따라 삼중항 엑시톤이 발광할 수 없는 제 1 호스트에서 삼중항 엑시톤이 비-발광 소멸되기 때문에, 제 2 지연형광도펀트의 삼중항 상태 엑시톤이 발광이 기여하지 못하게 된다. 예를 들어, 제 1 호스트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^H)는 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 최소 0.2 eV 이상 높을 수 있다.

[0136] 여기 상태 삼중항 에너지 준위가 지연형광 물질보다 높으며, 지연형광 물질과 비교하여 전술한 HOMO 및 LUMO 에너지 준위의 관계를 충족할 수 있다면, 발광물질층(360, 도 2 참조)에 사용될 수 있는 제 1 호스트의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 일례로, 제 1 호스트는 9-(3-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-카바졸-3-카보니트릴(9-(3-(9H-

carbazol-9-yl)phenyl)-9H-carbazole-3-carbonitrile; mCP-CN), CBP, 3,3'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-바이페닐(3,3'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; mCBP), 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠(1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzene; mCP), (옥시비스(2,1-페닐렌))비스(디페닐포스핀옥사이드)(Oxybis(2,1-phenylene))bis(diphenylphosphine oxide; DPEPO), 2,8-비스(디페닐포스포릴)디벤조티오펜(2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzothiophene; PPT), 1,3,5-트리[(3-피리딜)-펜-3-일]벤젠(1,3,5-Tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene; TmPyPB), 2,6-디(9H-카바졸-9-일)피리딘(2,6-Di(9H-carbazol-9-yl)pyridine; PYD-2Cz), 2,8-디(9H-카바졸-9-일)디벤조티오펜(2,8-di(9H-carbazol-9-yl)dibenzothiophene; DCzDBT), 3', 5'-디(카바졸-9-일)-[1,1'-바이페닐]-3,5-디카보니트릴(3',5'-Di(carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-3,5-dicarbonitrile; DCzTPA), 4'-(9H-카바졸-9-일)바이페닐-3,5-디카보니트릴(4'-(9H-carbazol-9-yl)biphenyl-3,5-dicarbonitrile(4'-(9H-carbazol-9-yl)biphenyl-3,5-dicarbonitrile; pCzB-2CN), 3'-(9H-카바졸-9-일)바이페닐-3,5-디카보니트릴(3'-(9H-carbazol-9-yl)biphenyl-3,5-dicarbonitrile; mCzB-2CN), 디페닐-4-트리페닐실릴페닐-포스핀옥사이드(Diphenyl-4-triphenylsilylphenyl-phosphine oxide; TPSO1), 9-(9-페닐-9H-카바졸-6-일)-9H-카바졸(9-(9-phenyl-9H-carbazol-6-yl)-9H-carbazole; CCP), 4-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)디벤조[b,d]티오펜(4-(3-(triphenylen-2-yl)phenyl)dibenzo[b,d]thiophene), 9-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸(9-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-9H-3,9'-bicarbazole), 9-(3-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸(9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-9H-3,9'-bicarbazole) 및/또는 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸(9-(6-(9H-carbazol-9-yl)pyridin-3-yl)-9H-3,9'-bicabazole)을 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0137] 발광물질층(360)이 제 1 지연형광도펀트와, 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 경우, 제 2 지연형광도펀트의 함량은 제 1 지연형광도펀트의 함량보다 적을 수 있다. 반면, 제 2 지연형광도펀트의 함량이 제 1 지연형광도펀트의 함량보다 많은 경우, 제 1 지연형광도펀트로부터 제 2 지연형광도펀트로 엑시톤 에너지가 효율적으로 전이되지 못할 수 있다. 일례로, 발광물질층(360, 도 2 참조) 중에 제 1 호스트는 50 내지 75 중량%, 바람직하게는 60 내지 75 중량%, 제 1 지연형광도펀트는 20 내지 40 중량%, 제 2 지연형광도펀트는 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%의 비율로 배합될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0138] 한편, 전술한 실시형태에 따르면, 발광물질층(360)은 제 1 호스트와, 지연형광물질일 수 있는 제 1 및 제 2 지연형광도펀트로 이루어진다. 전술한 바와 같이, 지연형광 물질은 전자주개-전자받개의 결합 구조 및 구조적 뒤틀림으로 인하여, 추가적인 전하이동 전이(charge transfer transition, CT transition)이 유발된다. CT 발광 메커니즘에 기인하는 발광의 특성 상, 지연형광 물질은 반치폭이 매우 넓은 발광 파장을 가지기 때문에, 색 순도가 저하된다. 즉, 지연형광 물질은 삼중항 엑시톤을 활용하는 CT 발광 메커니즘에 의하여 발광하기 때문에 반치폭이 매우 넓어서 색 순도 측면에서 한계가 있다.

[0139] 지연형광 물질이 가지는 한계점을 해결하기 위한 초형광은 단일항 엑시톤 만을 활용할 수 있는 형광 물질의 단일항 엑시톤 생성 비율을 높이기 위하여 지연형광 물질을 이용한다. 지연형광 물질은 단일항 에너지는 물론이고 삼중항 에너지도 이용할 수 있기 때문에, 지연형광 물질의 엑시톤 에너지가 방출되면 형광 물질이 흡수하고, 형광 물질에 흡수된 에너지는 100% 단일항 엑시톤만 생성하면서 발광에 활용된다.

[0140] 다시 도 3을 참조하면, 발광물질층(360)과 제 2 전극(320) 사이에는 전자수송층(370)과 전자주입층(380)이 순차적으로 적층될 수 있다. 전자수송층(370)을 이루는 소재는 높은 전자 이동도가 요구되는데, 원활한 전자 수송을 통하여 발광물질층(360)에 전자를 안정적으로 공급한다.

[0141] 하나의 예시적인 실시형태에서, 전자수송층(370)은 옥사디아졸계(oxadiazole-base), 트리아졸계(triazole-base), 페난트롤린계(phenanthroline-base), 벤족사졸계(benzoxazole-based), 벤조티아졸계(benzothiazole-base), 벤즈이미다졸계(benzimidazole-base), 트리아진(triazine-base) 등의 유도체일 수 있다.

[0142] 보다 구체적으로, 전자수송층(370)은 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(tris-(8-hydroxyquinoline aluminum; Alq₃), 2-바이페닐-4-일-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(2-biphenyl-4-yl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole; PBD), 스파이로-PBD, 리튬 퀴놀레이트(lithium quinolate; Liq), 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene; TPBi), 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토-N1,08)-(1,1'-바이페닐-4-올라토)알루미늄(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,08)-(1,1'-biphenyl-4-olato)aluminum; BA1q), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; Bphen), 2,9-비스(나프탈렌-2-일)4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(2,9-Bis(naphthalene-2-yl)4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; NBphen), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; BCP), 3-(4-바이페닐)-4-페닐-5-터셔리-부틸페닐-1,2,4-트리아졸(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-

triazole; TAZ), 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole; NTAZ), 1,3,5-트리(p-피리드-3-일-페닐)벤젠(1,3,5-Tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene; TpPyPB), 2,4,6-트리스(3'-(피리딘-3-일)바이페닐-3-일)1,3,5-트리아진(2,4,6-Tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)1,3,5-triazine; TmPPyTz), 폴리[(9,9-비스(3'-((N,N-디메틸)-N-에틸암모늄)-프로필)-2,7-플루오렌)-알트-2,7-(9,9-디옥틸플루오렌)](Poly[9,9-bis(3'-((N,N-dimethyl)-N-ethylammonium)-propyl)-2,7-fluorene]-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]; PFNBr 및/또는 트리스(페닐퀴놀살린)(tris(phenylquinoxaline; TPQ) 등으로 구성되는 군에서 선택될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0143] 전자주입층(380)은 제 2 전극(320)과 전자수송층(370) 사이에 위치하는데, 제 2 전극(320)의 특성을 개선하여 소자의 수명을 개선할 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 전자주입층(380)의 소재로는 LiF, CsF, NaF, BaF₂ 등의 알칼리 할라이드계 물질 및/또는 Liq(lithium quinolate), 리튬 벤조에이트(lithium benzoate), 소듐 스테아레이트(sodium stearate) 등의 유기금속계 물질이 사용될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0144] 한편, 정공이 발광물질층(360)을 제 2 전극(320)으로 이동하거나, 전자가 발광물질층(360)을 지나 제 1 전극(310)으로 가는 경우, 소자의 수명과 효율에 감소를 가져올 수 있다. 이를 방지하기 위하여, 본 발명의 예시적인 제 1 실시형태에 따른 유기발광다이오드(300)는 발광물질층(360)에 인접하여 적어도 1개의 엑시톤 차단층이 위치한다.

[0145] 예를 들어, 본 발명의 제 1 실시형태에 따른 유기발광다이오드(300)는 정공수송층(350)과 발광물질층(360) 사이에 전자의 이동을 제어, 방지할 수 있는 전자차단층(355)이 위치한다. 일례로, 전자차단층(355)은 TCTA, 트리스[4-(디에틸아미노)페닐]아민(tris[4-(diethylamino)phenyl]amine), N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민, TAPC, MTDATA, mCP, mCBP, CuPC, N,N'-비스[4-[비스(3-메틸페닐)아미노]페닐]-N,N'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민(N,N'-bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine; DNTPD), TDAPB, 3,6-비스(N-카바조일)-N-페닐카바졸(3,6-Bis(N-carbazolyl)-N-phenylcarbazole, 3Cz) 및/또는 2,8-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)디벤조[b,d]티오펜(2,8-bis(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)dibenzo[b,d]thiophene)으로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0146] 또한, 발광물질층(360)과 전자수송층(370) 사이에 제 2 엑시톤 차단층으로서 정공차단층(375)이 위치하여 발광물질층(360)과 전자수송층(370) 사이에 정공의 이동을 방지한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 정공차단층(375)의 소재로서 전자수송층(370)에 사용될 수 있는 옥사디아졸계, 트리아졸계, 페난트롤린계, 벤족사졸계, 벤조티아졸계, 벤즈이미다졸계, 트리아진계 등의 유도체가 사용될 수 있다.

[0147] 예를 들어, 정공차단층(375)은 발광물질층(360)에 사용된 소재와 비교해서 HOMO 에너지 준위가 낮은 BCP, BA1q, Alq3, PBD, 스파이로-PBD, Liq, 비스-4,6-(3,5-디-3-피리딜페닐)-2-메틸피리미딘(bis-4,6-(3,5-di-3-pyridylphenyl)-2-methylpyrimidine; B3PYMPM), DPEPO, 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 화합물로 이루어질 수 있다.

[0148] 즉, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따르면, 제 1 지연형광도펀트만을 사용하는 경우에 색 순도가 저하되는 것을 방지하기 위하여 반치폭이 좁은 제 2 지연형광도펀트가 발광물질층(360)에 포함된다. 역 계간전이에 의해 제 1 지연형광도펀트의 삼중항 에너지가 단일항 에너지로 전환되고, 제 1 지연형광도펀트의 단일항 에너지는, 분자간 전자의 교환에 의한 엑시톤의 확산에 의하여 인접한 분자 사이의 파동 함수 중첩에 의존하는 Dexter 에너지 전이에 의하여 동일한 발광물질층 내의 제 2 지연형광도펀트로 전달된다. 제 1 지연형광도펀트로부터 제 2 지연형광도펀트로 에너지가 전이되면서, 최종적인 발광은 반치폭이 협소한 제 2 지연형광도펀트가 여기 상태에서 바닥 상태로 전이되면서 일어난다. 이에 따라 발광 효율 및 소자 수명이 향상되고, 색 순도가 개선된 유기발광다이오드를 구현할 수 있다.

[0149] 한편, 전술한 제 1 실시형태에서는 발광물질층이 단층으로 이루어진 유기발광다이오드를 설명하였다. 이와 달리, 본 발명에 따른 유기발광다이오드는 다층의 발광물질층으로 이루어질 수 있다. 도 7은 본 발명의 제 2 실시형태에 따라 유기 화합물이 발광 유닛에 적용된 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0150] 도 7에 도시한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 제 2 실시형태에 따른 유기발광다이오드(400)는 서로 마주하는 제 1 전극(410) 및 제 2 전극(420)과, 제 1 및 제 2 전극(410, 620) 사이에 위치하는 발광 유닛(430)을 포함한

다.

- [0151] 예시적인 실시형태에서, 발광 유닛(430)은 제 1 전극(410)으로부터 순차적으로 적층되는 정공주입층(440), 정공수송층(450), 발광물질층(460), 전자수송층(470) 및 전자주입층(480)을 포함할 수 있다. 또한, 발광 유닛(430)은 정공수송층(450)과 발광물질층(460) 사이에 위치하는 제 1 엑시톤 차단층인 전자차단층(455) 및/또는 발광물질층(460)과 전자수송층(470) 사이에 위치하는 제 2 엑시톤 차단층인 정공차단층(475)을 더욱 포함할 수 있다.
- [0152] 전술한 바와 같이, 제 1 전극(410)은 양극일 수 있으며, 일함수 값이 비교적 큰 도전성 물질인 ITO, IZO, ITZO, SnO, ZnO, ICO 및 AZO 등으로 이루어질 수 있다. 제 2 전극(420)은 음극일 수 있으며, 일함수 값이 비교적 적은 도전성 물질인 Al, Mg, Ca, Ag 또는 이들의 합금이나 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0153] 정공주입층(440)은 제 1 전극(410)과 정공수송층(450) 사이에 위치한다. 정공주입층(440)은 MTDATA, NATA, 1T-NATA, 2T-NATA, CuPc, TCTA, NPB(NPD), HAT-CN, TDAPB, PEDOT/PSS 및/또는 N-(비페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 등으로 이루어지는 어느 하나의 화합물로 이루어질 수 있다. 정공주입층(440)은 유기발광다이오드(400)의 구조에 따라 생략될 수 있다.
- [0154] 정공수송층(450)은 제 1 전극(410)과 발광물질층(460) 사이에 발광물질층(460)에 인접하여 위치한다. 정공수송층(450)은 TPD, NPD(NPB), CBP, Poly-TPD, TFB, TAPC, N-(비페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 및/또는 N-(비페닐-4-일)-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)비페닐-4-아민 등의 방향족 아민 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0155] 전자차단층(455)은 TCTA, 트리스[4-(디에틸아미노)페닐]아민(tris[4-(diethylamino)phenyl]amine), N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민, TAPC, MTDATA, mCP, mCBP, CuPC, N,N'-비스[4-[비스(3-메틸페닐)아미노]페닐]-N,N'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민(N,N'-bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine; DNTPD), TDAPB, 3Cz 및/또는 2,8-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)디벤조[b,d]티오펜으로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0156] 발광물질층(460)은 정공수송층(450)과 전자수송층(470) 사이에 위치하는 제 1 발광물질층(EML1, 462)과, 제 1 발광물질층(462)과 전자수송층(470) 사이에 위치하는 제 2 발광물질층(EML, 464)을 포함한다. 발광물질층(460)을 구성하는 물질 및 이들의 에너지 준위 등에 대해서는 후술한다.
- [0157] 정공차단층(475)은 옥사디아졸계, 트리아졸계, 페난트롤린계, 벤족사졸계, 벤조티아졸계, 벤즈이미다졸계, 트리아진계 등의 유도체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 정공차단층(475)은 발광물질층(460)에 사용된 소재와 비교해서 HOMO 에너지 준위가 낮은 BCP, BA1q, Alq3, PBD, 스파이로-PBD, Liq, B3PYMPM, DPEPO, 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0158] 전자수송층(470)은 발광물질층(460)과 전자주입층(480) 사이에 위치한다. 일례로, 전자수송층(470)은 옥사디아졸계, 트리아졸계, 페난트롤린계, 벤족사졸계, 벤조티아졸계, 벤즈이미다졸계, 트리아진계 등의 유도체일 수 있다. 예를 들어, 전자수송층(470)은 Alq3, PBD, 스파이로-PBD, Liq, TPBi, BA1q, Bphen, NBphen, BCP, TAZ, NTAZ, TppPyPB, TmPPPz, PFNBr 및/또는 TPQ 등으로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0159] 전자주입층(480)은 제 2 전극(420)과 전자수송층(470) 사이에 위치한다. 전자주입층(480)의 소재로는 LiF, CsF, NaF, BaF2 등의 알칼리 할라이드계 물질 및/또는 Liq, 리튬 벤조에이트, 소듐 스테아레이트 등의 유기금속계 물질이 사용될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0160] 제 1 발광물질층(462)과 제 2 발광물질층(464) 중에서 어느 하나는 제 1 호스트와 제 1 지연형광도펀트를 포함하고, 다른 하나는 제 2 호스트와 제 2 지연형광도펀트를 포함한다. 이하에서는, 제 1 발광물질층(462)이 제 1 지연형광도펀트를 포함하고, 제 2 발광물질층(464)이 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 경우를 중심으로 후술한다.
- [0161] 본 발명의 예시적인 제 2 실시형태에서, 제 1 발광물질층(462)은 제 1 호스트와 제 1 지연형광도펀트를 포함한다. 한편, 제 2 발광물질층(464)은 제 2 호스트와 제 2 지연형광도펀트를 포함한다. 전술한 제 1 실시형태에서 살펴본 바와 같이, 상이한 삼중항 에너지 준위, HOMO 에너지 준위 및 LUMO 에너지 준위를 가지는 지연형광물질

을 사용하여 발광 효율 및 발광 수명을 향상시킬 수 있다. 특히, 반치폭이 협소한 제 2 지연형광도펀트를 적용하여 색 순도를 개선할 수 있다.

- [0162] 즉, 본 발명의 제 2 실시형태에 따르면, 제 1 발광물질층(462)에 포함된 제 1 지연형광도펀트의 단일항 에너지 및 삼중항 에너지는, 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)에 의한 전기장을 통하여 비방사 형태로 전달되는 Forster 공명에너지전이(Forster resonance energy transfer, FRET)를 통하여 인접한 제 2 발광물질층(464)에 포함된 제 2 지연형광도펀트로 전달되어, 제 2 지연형광도펀트에서 최종적인 발광이 일어난다.
- [0163] 즉, 역 계간전이 현상에 의해 제 1 발광물질층(462)의 제 1 지연형광도펀트의 삼중항 에너지가 단일항 에너지로 전환되는데, 제 1 지연형광도펀트의 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})는 제 2 발광물질층(464)의 제 2 지연형광도펀트의 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})보다 높기 때문에, 제 1 지연형광도펀트의 단일항 에너지가 제 2 지연형광도펀트의 단일항 에너지로 전달된다(도 8 참조).
- [0164] 제 1 실시형태에서와 마찬가지로, 제 2 발광물질층(464)의 제 2 지연형광도펀트는 제 1 지연형광도펀트의 단일항 엑시톤 에너지와 삼중항 엑시톤 에너지 모두를 이용하여 발광하여 실질적인 초형광을 구현할 수 있다. 따라서 유기발광다이오드(400)의 양자 효율이 향상되고, 반치폭이 좁아지면서, 색 순도가 향상된다.
- [0165] 이때, 제 1 지연형광도펀트는 에너지를 제 2 지연형광도펀트로 전달하는 역할을 할 뿐이고, 제 1 지연형광도펀트를 포함하는 제 1 발광물질층(462)은 발광에 참여하지 않고, 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 제 2 발광물질층(464)에서 발광이 일어난다.
- [0166] 한편, 제 1 발광물질층(462) 및 제 2 발광물질층(464)은 각각 제 1 호스트 및 제 2 호스트를 포함할 수 있다. 제 1 호스트와 제 2 호스트는 동일하거나 다를 수 있다. 예를 들어, 제 1 호스트 및 제 2 호스트는 각각 독립적으로 mCP-CN, CBP, mCBP, mCP, DPEPO, PPT, TmPyPB, PYD-2Cz, DCzDBT, DCzTP, pCzB-2CN, mCzB-2CN, TPS01, CCP, 4-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)디벤조[b,d]티오펜, 9-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸, 9-(3-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸 및/또는 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸을 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0167] 제 1 발광물질층(462)에 포함될 수 있는 제 1 및 제 2 지연형광도펀트는 전술한 식 (1) 내지 식 (8)을 충족한다면, 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 제 1 지연형광도펀트는 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 유기 화합물을 포함하고, 제 2 지연형광도펀트는 화학식 4 또는 화학식 6으로 표시되는 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0168] 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 및 제 2 발광물질층(462, 464) 각각에서, 제 1 및 제 2 호스트는 제 1 및 제 2 지연형광도펀트보다 큰 중량비를 가질 수 있다. 또한, 제 1 발광물질층(462)에서 제 1 지연형광도펀트의 중량비는, 제 2 발광물질층(464)에서 제 2 지연형광도펀트의 중량비보다 클 수 있다. 이에 따라, 제 1 발광물질층(462)의 제 1 지연형광도펀트로부터 제 2 발광물질층(464)의 제 2 지연형광도펀트로의 FRET에 의한 에너지 전달이 충분히 일어날 수 있다.
- [0169] 예를 들어, 제 1, 2 발광물질층(462, 464)에서 제 1 및 제 2 호스트는 각각 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 제 1 및 제 2 지연형광도펀트는 각각 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 비율로 배합될 수 있다.
- [0170] 본 발명의 제 2 실시형태에 따라 2개의 발광물질층(462, 464)으로 이루어진 발광물질층(460)에서 각각의 물질 사이의 에너지 준위 관계에 대해서 도 9를 참조하면서 설명한다.
- [0171] 도 8에 개략적으로 도시한 바와 같이, 제 1 발광물질층(EML1, 462)을 구성하는 제 1 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H1}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{H1})는 각각 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 높다. 또한, 제 2 발광물질층(EML2)을 구성하는 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H2}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높다. 필요한 경우, 제 2 발광물질층(EML2)을 구성하는 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H2}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 제 1 지

연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})보다 높을 수 있다.

- [0172] 또한, 제 1 발광물질층(EML1)을 구성하는 제 1 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1})는 각각 제 2 발광물질층(EML2)을 구성하는 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높다.
- [0173] 이와 같은 조건을 만족시키지 못하면, 호스트, 제 1 지연형광도펀트 및/또는 제 2 지연형광도펀트에서 엑시톤 에너지의 비-발광 소멸인 소광(quenching)이 일어나거나 호스트에서 도펀트로의 에너지 전달이 일어나지 않아, 유기발광다이오드(400)의 양자 효율이 저하될 수 있다.
- [0174] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 2 지연형광도펀트와 함께 제 2 발광물질층(464)을 이루는 제 2 호스트는 정공 차단층(475)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 2 발광물질층(464)은 발광 기능과 함께 정공 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 2 발광물질층(464)은 정공을 차단하기 위한 버퍼층으로 기능한다. 한편, 정공 차단층(475)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 2 발광물질층(464)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.
- [0175] 다른 예시적인 실시형태에 따라, 제 1 발광물질층(462)이 제 2 호스트와 제 2 지연형광도펀트를 포함하고, 제 2 발광물질층(464)이 제 1 호스트와 제 1 지연형광도펀트를 포함할 수 있다. 이 경우, 제 1 발광물질층(462)을 이루는 제 2 호스트는 전자차단층(455)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 1 발광물질층(462)은 발광 기능과 함께 전자 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 1 발광물질층(462)은 전자를 차단하기 위한 버퍼층으로 기능한다. 한편, 전자차단층(455)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 1 발광물질층(462)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용된다.
- [0176] 계속해서, 발광물질층이 3개의 층으로 이루어진 유기발광다이오드에 대해서 설명한다. 도 9는 본 발명의 제 3 실시형태에 따라 유기 화합물이 유기 발광층에 적용된 유기발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 9에 도시한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 제 3 실시형태에 따른 유기발광다이오드(500)는 서로 마주하는 제 1 전극(510) 및 제 2 전극(520)과, 제 1 및 제 2 전극(510, 520) 사이에 위치하는 발광 유닛(530)을 포함한다.
- [0177] 예시적인 실시형태에서, 발광 유닛(530)은 제 1 전극(510)으로부터 순차적으로 적층되는 정공주입층(540), 정공수송층(550), 발광물질층(560), 전자수송층(570) 및 전자주입층(580)을 포함할 수 있다. 또한, 발광 유닛(530)은 정공수송층(550)과 발광물질층(560) 사이에 위치하는 제 1 엑시톤 차단층인 전자차단층(555) 및/또는 발광물질층(560)과 전자수송층(570) 사이에 위치하는 제 2 엑시톤 차단층인 정공차단층(575)을 더욱 포함할 수 있다.
- [0178] 제 1 전극(510) 및 제 2 전극(520)과, 발광 유닛(530)을 구성하는 정공주입층(540), 정공수송층(550), 전자차단층(555), 정공차단층(575), 전자수송층(570) 및 전자주입층(580)의 구성은 전술한 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태에서 설명한 것과 실질적으로 동일하다. 이들에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0179] 발광물질층(560)은 정공수송층(550)과 전자수송층(570) 사이에 위치하는 제 1 발광물질층(562)과, 제 1 발광물질층(560)과 전자수송층(570) 사이에 위치하는 제 2 발광물질층(564)과, 제 2 발광물질층(564)과 전자수송층(570) 사이에 위치하는 제 3 발광물질층(566)을 포함한다.
- [0180] 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 발광물질층(562) 및 제 3 발광물질층(566)은 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함하고, 제 2 발광물질층(564)은 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함할 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 발광물질층(562) 및 제 3 발광물질층(566)은 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함하고, 제 2 발광물질층(564)은 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함할 수 있다. 이하에서는 제 1 및 제 3 발광물질층(562, 566)이 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 지연형광 물질을 포함하고, 제 2 발광물질층(564)이 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 지연형광 물질을 포함하는 경우를 중심으로 설명한다. 예를 들어, 제 1 내지 제 3 발광물질층(562, 564, 566)은 각각 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트를 포함할 수 있다. 이 경우, 제 1 지연형광도펀트와 제 3 지연형광도펀트는 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 가지는 유기 화합물일 수 있다. 한편, 제 1 내지 제 3 발광물질층(562, 564, 566)은 또한 제 1 호스트 내지 제 3호스트를 더욱 포함한다.
- [0181] 본 실시형태에 따르면, 제 1, 3 발광물질층(562, 566)에 포함된 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 단일항 에너지 및 삼중항 에너지는, Foster 에너지 전이인 FRET을 통하여 인접한 제 2 발광물질층(564)에 포함된 제 2 지연형

광도펀트로 전달되어, 제 2 지연형광도펀트에서 최종적인 발광이 일어난다.

- [0182] 즉, 역 계간전이 현상에 의해 제 1, 3 발광물질층(562, 566)에 포함되는 제 1, 제 3 지연형광도펀트의 삼중항 에너지가 단일항 에너지로 전환된다. 제 1, 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1} , S_1^{TD3})는 제 2 발광물질층(564)의 제 2 형광 도펀트의 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})보다 높기 때문에, 제 1, 제 3 지연형광도펀트의 단일항 에너지가 제 2 지연형광도펀트의 단일항 에너지로 전달된다(도 10 참조).
- [0183] 따라서, 제 2 발광물질층(564)의 제 2 지연형광도펀트는 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 단일항 에너지와 삼중항 에너지 모두를 이용하여 발광하게 된다. 따라서 유기발광다이오드(500)의 양자 효율이 향상되고, 반치폭이 좁아지면서, 색 순도가 향상된다.
- [0184] 이때, 제 1 및 제 3 지연형광도펀트는 에너지를 제 2 지연형광도펀트로 전달하는 역할을 할 뿐이고, 제 1 및 제 3 지연형광도펀트를 포함하는 제 1 및 3 발광물질층(562, 566)은 발광에 참여하지 않고, 제 2 지연형광도펀트를 포함하는 제 2 발광물질층(564)에서 발광이 일어난다.
- [0185] 한편, 제 1 발광물질층 내지 제 3 발광물질층(562, 564, 566)은 각각 제 1 호스트 내지 제 3 호스트를 포함할 수 있다. 제 1 호스트 내지 제 3 호스트는 동일하거나 다를 수 있다. 예를 들어, 제 1 호스트 내지 제 3 호스트는 각각 독립적으로 mCP-CN, CBP, mCBP, mCP, DPEPO, PPT, TmPyPB, PYD-2Cz, DCzDBT, DCzTP, pCzB-2CN, mCzB-2CN, TPSO1, CCP, 4-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)디벤조[b,d]티오펜, 9-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸, 9-(3-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸 및/또는 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸을 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0186] 제 1 내지 제 3 발광물질층(562, 564, 566)에 포함될 수 있는 제 1 및 제 2 지연형광도펀트는 전술한 식 (1) 내지 식 (8)을 충족한다면, 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 제 1 및 제 3 지연형광도펀트는 각각 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 유기 화합물을 포함하고, 제 2 지연형광도펀트는 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0187] 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 내지 제 3 발광물질층(562, 564, 566) 각각에서, 제 1 내지 제 3 호스트는 각각 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트보다 큰 중량비를 가질 수 있다. 또한, 제 1, 3 발광물질층(562, 566)에서 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 중량비는, 제 2 발광물질층(564)을 구성하는 제 2 지연형광도펀트의 중량비보다 클 수 있다. 이에 따라, 제 1 및 3 발광물질층(562, 566)의 제 1 및 제 3 지연형광도펀트로부터 제 2 발광물질층(564)의 제 2 지연형광도펀트로의 FRET에 의한 에너지 전달이 충분히 일어날 수 있다.
- [0188] 예를 들어, 제 1 내지 제 3 발광물질층(562, 564, 566)에서 제 1 내지 제 3 호스트는 각각 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%, 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트는 각각 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 비율로 배합될 수 있다.
- [0189] 본 발명의 제 3 실시형태에 따라 3개의 발광물질층(562, 564, 566)으로 이루어진 발광물질층(560)에서 각각의 물질 사이의 에너지 준위 관계에 대해서 도 10을 참조하면서 설명한다. 도 10에 개략적으로 도시한 바와 같이, 제 1 내지 제 3 발광물질층(EML1, EML2, EML3)을 각각 구성하는 제 1 내지 제 3 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H1} , S_1^{H2} , S_1^{H3}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{H1} , T_1^{H2} , T_1^{H3})는 각각 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1} , S_1^{TD2} , S_1^{TD3}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1} , T_1^{TD2} , T_1^{TD3})보다 높다.
- [0190] 필요한 경우, 제 2 발광물질층(EML2)을 구성하는 제 2 호스트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{H2}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{H2})는 각각 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1} , S_1^{TD3}) 및/또는 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1} , T_1^{TD3})보다 높을 수 있다.
- [0191] 또한, 제 1 및 제 3 발광물질층(EML1, EML3)을 각각 구성하는 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD1} , S_1^{TD3})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD1} , T_1^{TD3})는 각각 제 2 발광물질층(EML2)을 구성하는 제 2 지연형광도펀트의 여기 상태 단일항 에너지 준위(S_1^{TD2})와 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T_1^{TD2})보다 높다.

- [0192] 이와 같은 조건을 만족시키지 못하면, 호스트 및/또는 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트에서 엑시톤 에너지의 비-발광 소멸인 소광(quenching)이 일어나거나 호스트에서 도펀트로의 에너지 전달이 일어나지 않아, 유기발광다이오드(500)의 양자 효율이 저하될 수 있다.
- [0194] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 지연형광도펀트와 함께 제 1 발광물질층(562)을 이루는 제 1 호스트는 전자 차단층(555)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 1 발광물질층(562)은 발광 기능과 함께 전자 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 1 발광물질층(562)은 전자를 차단하기 위한 버퍼층으로 기능한다. 한편, 전자 차단층(555)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 1 발광물질층(562)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용된다.
- [0195] 한편, 제 3 지연형광도펀트와 함께 제 3 발광물질층(566)을 이루는 제 3 호스트는 정공차단층(575)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 3 발광물질층(566)은 발광 기능과 함께 정공 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 3 발광물질층(566)은 정공을 차단하기 위한 버퍼층으로 기능한다. 한편, 정공차단층(575)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 3 발광물질층(566)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.
- [0196] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 발광물질층(562)을 이루는 제 1 호스트는 전자차단층(555)의 물질과 동일한 물질이고, 제 3 발광물질층(566)을 이루는 제 3 호스트는 정공차단층(575)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 1 발광물질층(562)은 발광 기능과 함께 전자 차단 기능을 동시에 가지며, 제 3 발광물질층(566)은 발광 기능과 함께 정공 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 1 발광물질층(562) 및 제 3 발광물질층(566)은 각각 전자 차단을 위한 버퍼층과 정공 차단을 위한 버퍼층으로 기능할 수 있다. 한편, 전자차단층(555) 및 정공차단층(575)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 1 발광물질층(562)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용되며, 제 3 발광물질층(566)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.
- [0197] 한편, 단순한 실시형태에서는 단일 발광 유닛으로 이루어진 유기발광다이오드를 설명하였으나, 이와 달리 탠덤(tandem) 구조를 가지는 유기발광다이오드에도 본 발명이 적용될 수 있는데, 이에 대해서 설명한다. 도 11은 본 발명의 예시적인 제 4 실시형태에 따른 유기발광다이오드의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0198] 도 10에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제 4 실시형태에 따른 유기발광다이오드(600)는 서로 마주하는 제 1 전극(610) 및 제 2 전극(620)과, 제 1 전극(610)과 제 2 전극(620) 사이에 위치하는 제 1 발광 유닛(630)와, 제 1 발광 유닛(630)과 제 2 전극(620) 사이에 위치하는 제 2 발광 유닛(730)과, 제 1 및 제 2 발광 유닛(630, 730) 사이에 위치하는 전하생성층(800)을 포함한다.
- [0199] 제 1 전극(610)은 양극일 수 있으며, 일함수 값이 비교적 큰 도전성 물질, 예를 들어 투명 도전성 산화물(transparent conductive oxide, TCO)로 형성되는 것이 바람직하다. 예시적인 실시형태에서, 제 1 전극(610)은 ITO, IZO, ITZO, SnO, ZnO, IZO 및/또는 AZO로 이루어질 수 있다. 제 2 전극(620)은 음극일 수 있으며, 일함수 값이 비교적 작은 도전성 물질, 예를 들어 Al, Mg, Ca, Ag, 또는 이들의 합금이나 조합과 같은 반사 특성이 좋은 소재로 이루어질 수 있다.
- [0200] 제 1 발광 유닛(630)은 정공주입층(640), 제 1 정공수송층(하부 정공수송층, 650), 하부 발광물질층(660) 및 제 1 전자수송층(하부 전자수송층, 670)을 포함한다. 필요에 따라, 제 1 발광 유닛(630)은 제 1 정공수송층(650)과 하부 발광물질층(660) 사이에 위치하는 제 1 전자차단층(하부 전자차단층, 655) 및/또는 하부 발광물질층(660)과 제 1 전자수송층(670) 사이에 위치하는 제 1 정공차단층(하부 정공차단층, 675)을 더욱 포함할 수 있다.
- [0201] 제 2 발광 유닛(730)은 제 2 정공수송층(상부 정공수송층, 750)과, 상부 발광물질층(760)과, 제 2 전자수송층(상부 전자수송층, 770) 및 전자주입층(780)을 포함한다. 필요에 따라, 제 2 발광 유닛(730)은 제 2 정공수송층(750)과 상부 발광물질층(760) 사이에 위치하는 제 2 전자차단층(상부 전자차단층, 755) 및/또는 상부 발광물질층(760)과 제 2 전자수송층(770) 사이에 제 2 정공차단층(상부 정공차단층, 775)을 더욱 포함할 수 있다.
- [0202] 이때, 하부 발광물질층(660) 및 상부 발광물질층(760) 중에서 어느 하나는 청색(B) 발광을 구현하고, 나머지 하나는 이보다 장파장인 녹색(G), 황록색(YG), 황색(Y) 또는 오렌지색을 발광할 수 있다. 이하에서는 하부 발광물질층(660)이 청색 발광을 구현하고, 상부 발광물질층(760)이 녹색/황록색/황색/오렌지색 발광을 구현하는 경우를 중심으로 설명한다.
- [0203] 정공주입층(640)은 제 1 전극(610)과 제 1 정공수송층(650) 사이에 위치하여, 무기물인 제 1 전극(610)과 유기물인 제 1 정공수송층(650) 사이의 계면 특성을 향상시킨다. 일례로, 정공주입층(640)은 MTDATA, NATA, 1T-NATA, 2T-NATA, CuPc, TCTA, NPB(NPD), HAT-CN, TDAPB, PEDOT/PS) 및/또는 N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-

(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 등으로 이루어지는 어느 하나의 화합물로 이루어질 수 있다. 유기발광다이오드(600)의 특성에 따라 정공주입층(640)은 생략될 수 있다.

- [0204] 제 1 및 제 2 정공수송층(650, 750)은 각각 TPD, NPB, CBP, Poly-TPD, TFB, TAPC, N-(비페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 및/또는 N-(바이페닐-4-일)-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)바이페닐)-4-아민 등으로 구성되는 군에서 선택되는 화합물로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0205] 제 1 전자수송층(670)과 제 2 전자수송층(770)은 각각 제 1 발광 유닛(630)과 제 2 발광 유닛(730)에서의 전자수송을 원활하게 한다. 일례로, 제 1 및 제 2 전자수송층(670, 770)은 각각 옥사디아졸계(oxadiazole-base), 트리아졸계(triazole-base), 페난트롤린계(phenanthroline-base), 벤족사졸계(benzoxazole-based), 벤조티아졸계(benzothiazole-base), 벤즈이미다졸계(benzimidazole-base), 트리아진(triazine-base) 등의 유도체일 수 있다.
- [0206] 예를 들어, 제 1 및 제 2 전자수송층(670, 770)은 각각 Alq₃, PBD, 스파이로-PBD, Liq, TPBi, BAlq, Bphen, NBphen, BCP, TAZ, NTAZ, TppPyPB, TmPPPyTz, PFNBr 및/또는 TPQ 등으로 구성되는 군에서 선택되는 소재로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0207] 전자주입층(780)은 제 2 전극(720)과 제 2 전자수송층(770) 사이에 위치하는데, 제 2 전극(720)의 특성을 개선하여 소자의 수명을 개선할 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 전자주입층(780)의 소재로는 LiF, CsF, NaF, BaF₂ 등의 알칼리 할라이드계 물질 및/또는 Liq(lithium quinolate), 리튬 벤조에이트(lithium benzoate), 소듐 스테아레이트(sodium stearate) 등의 유기금속계 물질이 사용될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0208] 또한, 제 1 및 제 2 전자차단층(655, 755)은 각각 TCTA, 트리스[4-(디에틸아미노)페닐]아민, N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민, TAPC, MTDATA, mCP, mCBP, CuPC, DNTPD, TDAPB, 3Cz 및/또는 2,8-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)디벤조[b,d]티오펜으로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0209] 제 1 및 제 2 정공차단층(675, 775)은 각각 제 1 및 제 2 전자수송층(670, 770)에 사용될 수 있는 옥사디아졸계, 트리아졸계, 페난트롤린계, 벤족사졸계, 벤조티아졸계, 벤즈이미다졸계, 트리아진계 등의 유도체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 제 1 및 제 2 정공차단층(675, 775)은 각각 BCP, BAlq, Alq₃, PBD, 스파이로-PBD, Liq, B3PYMPM, DPEPO, 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0210] 상부 발광물질층(760)이 녹색(G) 발광물질층인 경우, 상부 발광물질층(760)은 CBP 등의 호스트와 이리듐(iridium) 계열의 도펀트(예를 들어, dp₂Ir(acac), op₂Ir(acac) 등)를 포함하는 인광 발광물질층일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 선택적으로, 상부 발광물질층(760)은 Alq를 포함하는 형광 발광물질층일 수도 있다. 이때, 상부 발광물질층(760)에서의 발광 파장은 510 nm 내지 570 nm 범위일 수 있다.
- [0211] 상부 발광물질층(760)이 황색(Y) 발광물질층인 경우, 황록색(Yellow-Green, YG) 발광물질층의 단일 구조 또는 황록색 발광물질층과 녹색(Green) 발광물질층의 이중층 구조일 수 있다. 일례로, 상부 발광물질층(760)인 황색 발광물질층인 경우, 황색 발광물질층은 CBP 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리노레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium; BAlq) 중 선택된 적어도 하나의 호스트와, 황록색을 발광하는 황록색 인광 도펀트를 포함할 수 있다. 이때, 상부 발광물질층(760)에서의 발광 파장은 510 nm 내지 590 nm 범위일 수 있다.
- [0212] 선택적인 실시형태에서, 상부 발광물질층(760)은 2개의 발광물질층, 일례로 황록색 발광물질층과 적색 발광물질층으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상부 발광물질층(760)이 황록색 발광물질층인 경우, 황록색(YG) 발광물질층의 단층 구조 또는 황록색 발광물질층과 녹색(G) 발광물질층의 이중층 구조로 이루어질 수 있다. 상부 발광물질층(760)이 황록색 발광물질층의 단층 구조인 경우, 상부 발광물질층(760)은 CBP 또는 BAlq 중에서 선택된 적어도 하나의 호스트와, 황록색을 발광하는 황록색 인광 도펀트를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0213] 전하생성층(charge generation layer, CGL; 800)은 제 1 발광 유닛(630)과 제 2 발광 유닛(930) 사이에 위치한다. 전하생성층(800)은 제 1 발광 유닛(630)에 인접하게 위치하는 N타입 전하생성층(N-CGL, 810)과 제 2 발광

유닛(730)에 인접하게 위치하는 P타입 전하생성층(P-CGL, 820)을 포함한다. N타입 전하생성층(810)은 제 1 발광 유닛(630)으로 전자(electron)를 주입해주고, P타입 전하생성층(820)은 제 2 발광 유닛(730)으로 정공(hole)을 주입해준다.

- [0214] N타입 전하생성층(810)은 Li, Na, K, Cs와 같은 알칼리 금속 및/또는 Mg, Sr, Ba, Ra와 같은 알칼리토금속으로 도핑된 유기층일 수 있다. 예를 들어, N타입 전하생성층(810)에 사용되는 호스트 유기물은 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; Bphen), MTDATA와 같은 물질일 수 있으며, 알칼리 금속 또는 알칼리토금속은 약 0.01 내지 30 중량%로 도핑될 수 있다.
- [0215] 한편, P타입 전하생성층(820)은 텅스텐산화물(WOx), 몰리브덴산화물(MoOx), 베릴륨산화물(Be₂O₃), 마나듐산화물(V₂O₅) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 무기물 및/또는 NPD, HAT-CN, F4TCNQ, TPD, N,N,N',N'-테트라나프탈레닐-벤지딘(TNB), TCTA, N,N'-디옥틸-3,4,9,10-페릴렌디카복시미드(N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide; PTCDI-C8) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 유기물로 이루어질 수 있다.
- [0216] 하부 발광물질층(760)은 제 1 정공수송층(650) 제 1 전자수송층(670) 사이에 위치하는 제 1 발광물질층(662)과, 제 1 발광물질층(662)과 제 1 전자수송층(670) 사이에 위치하는 제 2 발광물질층(664)과, 제 2 발광물질층(664)과 제 1 전자수송층(670) 사이에 위치하는 제 3 발광물질층(666)을 포함할 수 있다.
- [0217] 일례로, 제 1 발광물질층(662) 및 제 3 발광물질층(666)은 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함하고, 제 2 발광물질층(664)은 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함할 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 발광물질층(662) 및 제 3 발광물질층(666)은 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함하고, 제 2 발광물질층(664)은 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시될 수 있는 지연형광 물질을 포함할 수 있다. 이하에서는 제 1 및 제 3 발광물질층(662, 666)이 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 지연형광 물질을 포함하고, 제 2 발광물질층(664)이 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 지연형광 물질을 포함하는 경우를 중심으로 설명한다. 예를 들어, 제 1 내지 제 3 발광물질층(662, 664, 666)은 각각 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트를 포함할 수 있다. 이 경우, 제 1 지연형광도펀트와 제 3 지연형광도펀트는 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 가지는 유기 화합물일 수 있다. 한편, 제 1 내지 제 3 발광물질층(662, 664, 666)은 또한 제 1 호스트 내지 제 3호스트를 더욱 포함한다.
- [0218] 이 경우, 전술한 제 3 실시형태에서와 유사하게, 제 1 및 제 3 발광물질층(662, 666)에 포함된 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 단일항 에너지 및 삼중항 에너지는, Foster 에너지 전이인 FRET을 통하여 인접한 제 2 발광물질층(664)에 포함된 제 2 지연형광도펀트로 전달되어, 제 2 지연형광도펀트에서 최종적인 발광이 일어날 수 있다.
- [0219] 즉, 역 계간전이 현상에 의해 제 1 및 제 3 발광물질층(662, 666)에 각각 포함되는 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 삼중항 에너지가 단일항 에너지로 전환된다. 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 단일항 에너지 준위(S₁^{TD1}, S₁^{TD3})는 제 2 발광물질층(664)의 제 2 지연형광도펀트의 단일항 에너지 준위(S₁^{TD2})보다 높기 때문에, 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 단일항 에너지가 제 2 지연형광도펀트의 단일항 에너지로 전달된다(도 10 참조).
- [0220] 제 2 발광물질층(664)의 제 2 지연형광도펀트는, 제 1 및 제 3 지연형광도펀트에서 생성된 단일항 에너지와 삼중항 에너지 모두를 이용하여 발광하게 된다. 따라서 유기발광다이오드(600)의 양자 효율이 향상되고, 반치폭이 좁아지면서, 색 순도가 향상된다.
- [0221] 한편, 제 1 발광물질층 내지 제 3 발광물질층(662, 664, 662)은 각각 제 1 호스트 내지 제 3 호스트를 포함할 수 있다. 제 1 호스트 내지 제 3 호스트는 동일하거나 다를 수 있다. 예를 들어, 제 1 호스트 내지 제 3 호스트는 각각 독립적으로 mCP-CN, CBP, mCBP, mCP, DPEPO, PPT, TmPyPB, PYD-2Cz, DCzDBT, DCzTP, pCzB-2CN, mCzB-2CN, TPSO1, CCP, 4-(3-(트리페닐렌-2-일)페닐)디벤조[b,d]티오펜, 9-(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸, 9-(3-(9H-카바졸-9-일)페닐)-9H-3,9'-바이카바졸 및/또는 9-(6-(9H-카바졸-9-일)피리딘-3-일)-9H-3,9'-바이카바졸을 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0222] 제 1 내지 제 3 발광물질층(662, 664, 666)에 포함될 수 있는 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트는 전술한 식 (1) 내지 식 (8)을 충족한다면, 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 제 1 및 제 3 지연형광도펀트는 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하고, 제 2 지연형광도펀트는 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0223] 이 경우, 발광물질층(660)을 구성하는 제 1 호스트 내지 제 3 호스트와, 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트의 에너지 준위 관계는 도 10에서 설명한 것과 동일할 수 있다.

[0224] 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 1 내지 제 3 발광물질층(662, 664, 666) 각각에서, 제 1 내지 제 3 호스트는 제 1 내지 제 3 지연형광도펀트보다 큰 중량비를 가질 수 있다. 또한, 제 1 및 제 3 발광물질층(662, 666)에서 제 1 및 제 3 지연형광도펀트의 중량비는, 제 2 발광물질층(664)의 제 2 지연형광도펀트의 중량비보다 클 수 있다. 이에 따라, 제 1 및 제 3 발광물질층(662, 666)의 제 1 및 제 3 지연형광도펀트로부터 제 2 발광물질층(664)의 제 2 지연형광도펀트로의 FRET에 의한 에너지 전달이 충분히 일어날 수 있다.

[0225] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 지연형광도펀트와 함께 제 1 발광물질층(662)을 이루는 제 1 호스트는 제 1 전자차단층(655)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 1 발광물질층(662)은 발광 기능과 함께 전자 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 1 발광물질층(662)은 전자를 차단하기 위한 버퍼층으로 기능한다. 한편, 제 1 전자차단층(655)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 1 발광물질층(662)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용된다.

[0226] 한편, 제 3 지연형광도펀트와 함께 제 3 발광물질층(666)을 이루는 제 3 호스트는 제 1 정공차단층(675)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 3 발광물질층(666)은 발광 기능과 함께 정공 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 3 발광물질층(666)은 정공을 차단하기 위한 버퍼층으로 기능한다. 한편, 제 1 정공차단층(675)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 3 발광물질층(666)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.

[0227] 다른 예시적인 실시형태에서, 제 1 발광물질층(662)을 이루는 제 1 호스트는 제 1 전자차단층(655)의 물질과 동일한 물질이고, 제 3 발광물질층(666)을 이루는 제 3 호스트는 제 1 정공차단층(675)의 물질과 동일한 물질일 수 있다. 이때, 제 1 발광물질층(662)은 발광 기능과 함께 전자 차단 기능을 동시에 가지며, 제 3 발광물질층(666)은 발광 기능과 함께 정공 차단 기능을 동시에 가질 수 있다. 즉, 제 1 발광물질층(662) 및 제 3 발광물질층(666)은 각각 전자 차단을 위한 버퍼층과 정공 차단을 위한 버퍼층으로 기능할 수 있다. 한편, 제 1 전자차단층(655) 및 제 2 정공차단층(675)은 생략될 수 있고, 이 경우 제 1 발광물질층(662)은 발광물질층과 전자차단층으로 이용되며, 제 3 발광물질층(666)은 발광물질층과 정공차단층으로 이용된다.

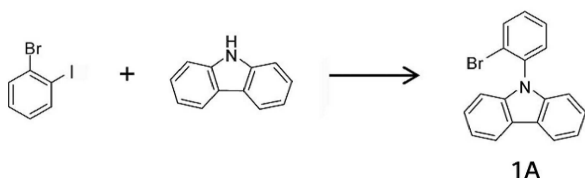
[0228] 한편, 도 11에서는 하부 발광물질층(660)의 3개의 발광물질층(662, 664, 666)으로 이루어진 경우를 예시하고 있다. 하지만, 하부 발광물질층(660)은 제 1 호스트/제 1 지연형광도펀트/제 2 지연형광도펀트로 이루어질 수 있다(도 2 참조). 아울러, 하부 발광물질층(660)은 제 1 호스트 및 제 1 지연형광도펀트로 이루어지는 제 1 발광물질층과, 제 2 호스트 및 제 2 지연형광도펀트로 이루어지는 제 2 발광물질층의 2층으로 이루어질 수 있다(도 7 참조).

[0229] 이하, 예시적인 실시형태를 통하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다.

[0230] 합성예 1: 화합물 A-1의 합성

[0231] (1) 화합물 1A 합성

[0232] [반응식 1-1]

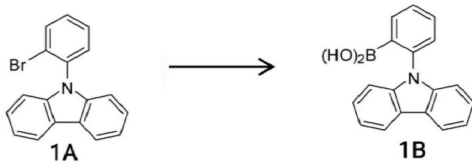


[0233]

[0234] 카바졸 20g (119.6 mmol), 2-브로모아이오도 벤젠 67.7.4g (239.2 mmol), Copper iodide 11.4g (59.8 mmol), 포타슘 카보네이트 33.1g (239.2 mmol)을 톨루엔에 현탁시킨 후, 12시간 동안 환류, 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 실리카겔로 여과한다. 추출액을 감압 증류한 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 1A 32.6g (수율: 85%)을 얻었다.

[0235] (2) 화합물 1B 합성

[0236] [반응식 1-2]

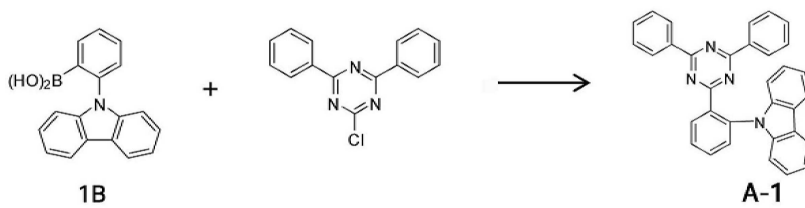


[0237]

[0238] 화합물 1A 6.4g (20.0 mmol)을 dry THF 70 mL에 녹인 후, -78°C로 냉각시킨다. 질소 분위기에서 n-BuLi (2.5 M in hexane) 8.8 mL (22 mmol)을 천천히 주입한다. 2시간 동안 교반하고, 다시 -78°C로 냉각시킨 후에 트리이소프로필 보레이트 5.6g (30 mmol)를 주입한다. 실온에서 5시간 교반한 후, 1N HCl로 급랭(quenching)한다. 에틸아세테이트와 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에서 유기층을 건조시킨 후, 여과한다. 추출액을 감압증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 1B 3.8g (수율: 68%)을 얻었다.

[0239] (3) 화합물 A-1 합성

[0240] [반응식 1-3]



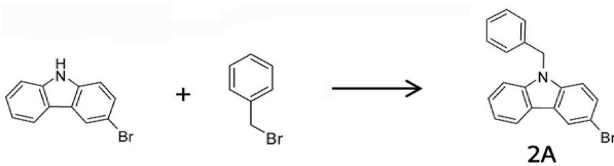
[0241]

[0242] 화합물 1B 5.7g (20 mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 5.3g (20 mmol), Pd(PPh₃)₄ (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 0.7g (0.6 mmol), 포타슘 카보네이트 8.3g (60 mmol)을 THF 75 mL: 물 15 mL의 혼합 용매에 현탁하여 질소 분위기에서 12 시간 환류, 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 실리카겔로 여과한다. 추출액을 감압 증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 A-1 5.6g (수율: 60%)을 얻었다.

[0243] 합성예 2: 화합물 A-2의 합성

[0244] (1) 화합물 2A 합성

[0245] [반응식 2-1]

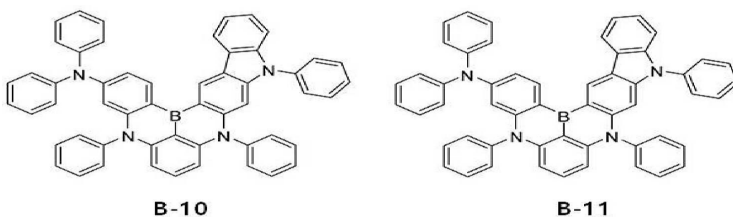


[0246]

[0247] 3-브로모카바졸 10g (41 mmol)과 수산화나트륨 1.8g (45 mmol)에 DMF 100 mL을 첨가한 후, 질소 분위기에서 교반하면서 벤질 브로마이드 7.4g (43 mmol)을 적하(drop-wise)하여 주입하였다. 상온에서 20시간 동안 교반한 후, 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 실리카겔로 여과한다. 추출액을 감압 증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 2A 11g (수율: 80%)을 얻었다.

[0248] (2) 화합물 2B 합성

[0249] [반응식 2-2]

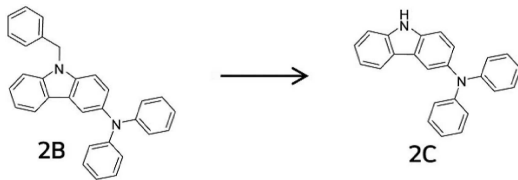


[0250]

[0251] 화합물 2A 4.47g (13.3 mmol), Pd₂(dba)₃CHCl₃(Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) chloroform complex) 0.69g (0.67 mmol), P(t-Bu)₃HBF₄ (Tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate) 0.82g (2.7 mmol), tert-BuONa(Sodium tert-Butoxide) 1.9g (20 mmol), 다이페닐 아민 2.5g (14.6 mmol)을 dry 톨루엔에 녹이고, 100°C 질소 분위기에서 18시간 동안 환류, 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 실리카겔로 여과한다. 추출액을 감압 증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 2B 4.3g (수율: 76%)을 얻었다.

[0252] (3) 화합물 2C 합성

[0253] [반응식 2-3]

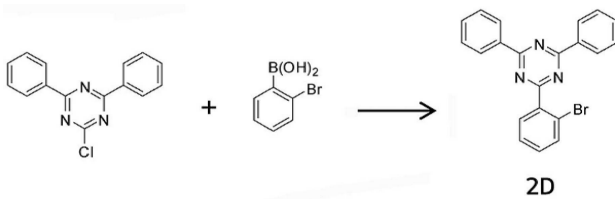


[0254]

[0255] 화합물 2B 6.3g (15.0 mmol)을 45 mL anisole에 녹인 후, AlCl₃ 12.0g (90.0 mmol)을 anisole 현탁액에 0°C에서 천천히 주입한다. 65°C에서 24시간 동안 교반한 후, 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 여과하였다. 추출액을 감압 증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 2C 2.3g (수율: 46%)을 얻었다.

[0256] (4) 화합물 2D 합성

[0257] [반응식 2-4]

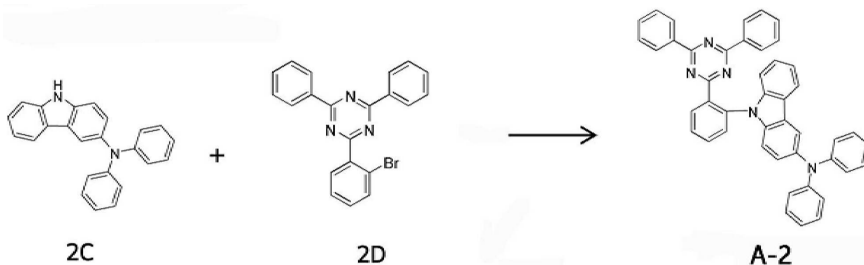


[0258]

[0259] 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 5.3g (20 mmol), 2-브로모페닐 보론산 4.4g (22 mmol), 포타슘 카보네이트 8.3g (60 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.7g (0.6 mmol)을 THF 75mL: 물 15mL의 혼합 용매에 현탁하여 질소 분위기에서 12 시간 환류, 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 실리카겔로 여과한다. 추출액을 감압 증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 2D 5.0g (수율: 65%)을 얻었다.

[0260] (5) 화합물 A-2 합성

[0261] [반응식 2-5]



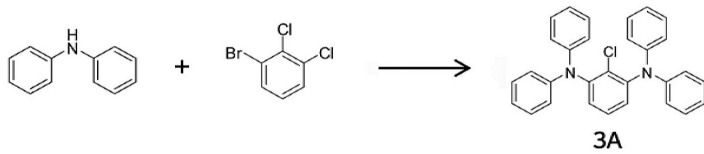
[0262]

[0263] 화합물 2C 5.0g (15.0 mmol), 화합물 2D 6.4g (16.5 mmol), Pd₂(dba)₃CHCl₃ 0.78g (0.75 mol), P(t-Bu)₃HBF₄ 0.91g (3.0 mmol), tert-BuONa 2.2g (22.5 mmol)을 dry 톨루엔 100 mL에 녹이고 100°C 질소 분위기에서 18시간 동안 환류, 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 실리카겔로 여과한다. 추출액을 감압 증류 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 정제하여 화합물 A-2 5.8g (수율: 60%)을 얻었다.

[0264] 합성예 3: 화합물 B-1의 합성

[0265] (1) 화합물 3A 합성

[0266] [반응식 3-1]

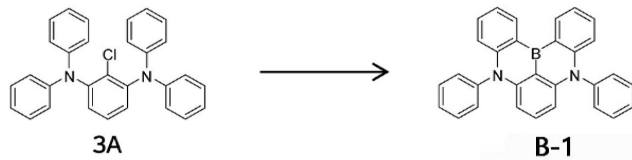


[0267]

[0268] 디페닐 아민 50g (0.29 mol), tert-BuONa 32.3g (0.34 mol), PdCl₂(Amphos)₂ (Dichlorobis[di-tert-butyl(p-dimethylaminiophenyl)phosphine]palladium (II)) 1.0g (1.4 mmol), 1-브로모-2,3-디클로로벤젠 30g (0.13 mol)을 질소 분위기에서 o-xylene 330 mL에 녹인 후, 80°C에서 2시간 교반한다. 추가로 120°C에서 3시간 동안 교반한 후, 에틸 아세테이트와 물을 사용하여 침전을 생성한다. 여과하여 분리한 후에 끓는 톨루엔에 녹여서 실리카겔 컬럼을 통과시킨다. 감압증류 후 화합물 3A 29g (수율: 50%)을 얻었다.

[0269] (2) 화합물 B-1 합성

[0270] [반응식 3-2]



[0271]

[0272] tert-butylbenzene 150 mL에 화합물 3A 20g (44.7 mmol)을 녹인 후, -30°C에서 1.7 M tert-BuLi(in pentane) 31.6 mL (53.7 mmol)을 천천히 적하 방법으로 주입한다. 60°C에서 2시간 동안 교반한 후, 펜탄을 증발시키고, -30°C로 냉각한 후 트리 브로마이드 5.1 mL (53.9 mmol)을 주입하고, 상온에서 0.5 시간 교반한다. N,N-디이소프로필아민 15.6 mL (91 mmol)을 0°C에서 주입하고 온도를 올려서 120°C에서 3시간 교반한다. 소듐 아세테이트 13g이 용해된 물 100 mL과 에틸 아세테이트 50 mL를 반응 용기에 넣는다. 이 후, 에틸 아세테이트로 추출하고 마그네슘 설페이트에 유기층을 건조시킨 후 여과하였다. 감압 증류 후, 톨루엔과 펜탄을 사용하여 침전을 생성하여 화합물 B-1 4g (수율: 21%)을 얻었다.

[0273] 실험예 1: 화합물의 에너지 준위 측정

[0274] 합성예 1 내지 합성예 3에서 각각 합성한 유기 화합물 여기 상태 단일항 에너지 준위(S₁), 여기 상태 삼중항 에너지 준위(T₁), HOMO 에너지 준위 및 LUMO 에너지 준위를 각각 측정하였다. S₁을 측정하기 위하여, 각각의 유기 화합물을 유리 기판에 50 nm의 두께로 증착하고, 298K에서 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 흡수 스펙트럼의 장파장 측의 하강에 대해 접선을 그어 접선과 가로축과의 교점에서의 파장 값(λ_{edge}, nm)을 사용하여 아래 환산식 1로부터 S₁을 계산하였다.

[0275] 환산식 1: S₁ (eV) = 1242 / λ_{edge}

[0276] 한편, T₁을 측정하기 위하여, mCBP에 각각 20% 도핑한 필름을 유리 기판에 50 nm의 두께로 증착하여 저온(77K)에서 측정하였다. 355 nm beam을 사용하여 얻어진 인광 피크의 파장 값(λ_{max}, nm)을 사용하여 환산식 2로부터 T₁을 계산하였다.

[0277] 환산식 2: T₁ (eV) = 1242 / λ_{max}

[0278] 한편, HOMO는 S₁을 측정할 때 사용된 샘플과 동일한 조건으로 제작하여 photoelectron spectroscopy (Riken Keiki, AC-2)를 사용하여 측정하였다. LUMO는 환산식 3을 사용하여 계산하였다.

[0279] 환산식 3: LUMO (eV) = |HOMO - S₁|

[0280] 본 실험예에 따른 에너지 준위 측정 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 발광물질층의 호스트로 사용될 수 있는 mCBP의 에너지 준위 값을 문헌을 토대로 포함하였다.

표 1

[0281] 유기 화합물의 에너지 준위

화합물	S ₁ (eV)	T ₁ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
mCBP	3.60	2.90	-6.00	-2.40	3.60
A-1	2.91	2.69	-5.77	-2.86	2.91
A-2	2.80	2.65	-5.50	-2.70	2.80
B-1	2.64	2.50	-5.50	-2.86	2.64

E_g: LUMO - HOMO

[0282] 실시예 1: 유기발광다이오드 제조

[0283] 실험예에서 사용된 호스트와, 제 1 지연형광도펀트로서 화합물 A-1, 제 2 지연형광도펀트로서 화합물 B-1을 발광물질층에 적용한 유기발광다이오드를 제조하였다. ITO 기판은 사용 전에 UV 오존으로 세척한 다음에 증발 시스템에 적재하였다. 기판 상부에 유기물층을 증착하기 위하여 진공 증착 챔버 내로 기판을 이송하였다. 약 10⁻⁷ Torr 진공 상태에서 가열 보트에서 증발시켜 아래와 같은 층들을 순차적으로 증착하였다.

[0284] 음극(ITO, 500 Å), 정공주입층(HAT-CN, 70 Å), 정공수송층(NPB, 500 Å), 전자차단층(3Cz, 100 Å), 발광물질층(mCBP: A-1: B-1 = 79: 20: 1 중량 비율로 배합, 250 Å), 정공차단층(TSP01, 150 Å), 전자수송층(TPBi, 350 Å), 전자주입층(LiF, 10 Å), 양극(Al, 1000 Å).

[0285] 양극, 발광 유닛 및 음극을 증착한 후, 피막을 형성하기 위하여 증착 챔버에서 건조 박스 내로 옮기고, 후속적으로 UV 경화 에폭시 및 수분 게터를 사용하여 인캡슐레이션 하였다.

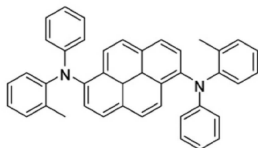
[0286] 실시예 2: 유기발광다이오드 제작

[0287] 2층으로 이루어진 발광물질층을 포함하는 유기발광다이오드를 제조하였다. 전자차단층 상부에 하부 발광물질층(mCBP: B-1 = 80: 20 중량 비율, 100 Å)과 상부 발광물질층(mCBP: A-1 = 80: 20 중량 비율, 150 Å)을 순차 형성한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 유기발광다이오드를 제조하였다.

[0288] 비교예 1 내지 5: 유기발광다이오드 제조

[0289] 발광물질층의 물질로서 mCBP: A-1 (80: 20 중량 비율, 비교예 1), mCBP: B-1 (80: 20 중량 비율, 비교예 2), mCBP: A-2 (80: 20 중량 비율, 비교예 3), mCBP: A-2: B-1 (79: 20: 1 중량 비율, 비교예 4), mCBP: A-2: 아래에 표시한 형광 도펀트 (79: 20: 1 중량 비율, 비교예 5), 하부 발광물질층의 물질로서 mCBP: 아래 표시한 형광 도펀트 (80: 20 중량 비율, 100 Å), 상부 발광물질층으로서 mCBP: A-1 (80: 20 중량 비율, 150 Å)을 각각 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 유기발광다이오드를 제조하였다.

[0290] [형광 도펀트]



[0291]

[0292] 실험예 2: 유기발광다이오드의 발광 특성 측정

[0293] 실시예 1 내지 실시예 2와, 비교예 1 내지 비교예 6에서 각각 제조된 유기발광다이오드를 대상으로 물성을 측정하였다. 9 mm²의 방출 영역을 갖는 각각의 유기발광다이오드를 외부전력 공급원에 연결하였으며, 전류 공급원(KEITHLEY) 및 광도계(PR 650)를 사용하여 실온에서 소자 특성을 평가하였다. 10 mA/cm²의 전류밀도에서 측정된 각각의 발광다이오드의 최대 외부양자효율(maximum External Quantum Efficiency, EQE_{max}, %), 외부양자효율(EQE, %), 최대 발광 파장(λ_{max}, nm), 반치폭(FWHM, nm) 및 CIE 색 좌표를 각각 측정하였다. 평가 결과를 하기 표 2와 도 12 내지 도 14에 각각 나타낸다.

표 2

발광다이오드의 발광 특성 평가

샘플	EQE _{max} (%)	EQE(%)	λ_{max} (nm)	FWHM(nm)	CIE _x	CIE _y
비교예 1	8.0	4.9	466	65	0.148	0.192
비교예 2	10	4.2	464	33	0.132	0.133
비교예 3	9.2	6.4	473	71	0.150	0.241
비교예 4	9.6	7.2	464	36	0.141	0.152
비교예 5	4.5	4.0	462	51	0.143	0.160
비교예 6	4.0	3.8	463	53	0.145	0.165
실시예 1	18.2	11.0	462	35	0.139	0.145
실시예 2	16.2	8.2	464	40	0.142	0.165

[0295] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 에너지 준위가 조절된 2개의 지연형광도펀트를 적용한 유기 발광다이오드는 발광 효율이 향상되고, 반치폭이 좁아지면서 색 순도가 향상된 것을 알 수 있다.

[0296] 구체적으로, 1개의 지연형광도펀트 중에서 제 2 지연형광도펀트를 적용한 비교예 2의 유기발광다이오드와 비교해서, 본 발명의 실시예 1에 따라 에너지 준위가 조절된 2개의 지연형광도펀트를 적용한 유기발광다이오드는 최대 EQE 및 EQE는 각각 최대 127.5%, 162.0% 향상되었다(도 12 참조). 또한, 제 1 지연형광도펀트에 해당하는 A-1, A-3 화합물만을 발광물질층에 적용한 비교예 1, 3의 유기발광다이오드와 비교해서, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기발광다이오드의 반치폭이 크게 좁아져서 색 순도가 향상되었고, 색 좌표에서도 깊은 청색(deep blue)을 구현할 수 있다.

[0297] 또한, 제 1 지연형광도펀트와 비교하여 HOMO 에너지 준위가 동일한 제 2 지연형광도펀트를 적용한 비교예 4의 유기발광다이오드와 비교해서, 실시예 1의 유기발광다이오드의 최대 EQE 및 EQE는 각각 89.6%, 52.8% 향상되었다. 제 1 지연형광도펀트만을 적용한 비교예 3의 유기발광다이오드와 비교하면, 에너지 준위가 조절되지 않은 제 2 지연형광도펀트를 적용한 비교예 4의 유기발광다이오드에서 발광 효율은 거의 향상되지 않은 것을 알 수 있다(도 13 참조).

[0298] 아울러, 제 2 지연형광도펀트를 대신하여 형광도펀트를 적용한 비교예 5의 유기발광다이오드와 비교해서, 실시예 1의 유기발광다이오드는 최대 EQE 및 EQE는 각각 최대 304.4%, 175% 향상되었다(도 14 참조). 또한, 형광도펀트를 사용하는 경우와 비교해서도 반치폭이 좁아지면서 색 순도가 향상되었다. 최종 발광 재료로 형광 물질을 사용하는 경우(비교예 5)와 비교해서, 에너지 준위가 조절된 지연형광 물질을 사용하여 발광 효율을 향상시키고 색 순도를 개선할 수 있다.

[0299] 2개의 발광물질층 중 어느 하나에 형광도펀트를 적용한 비교예 6의 유기발광다이오드와 비교해서, 실시예 1에 따라 2개의 발광물질층에 각각 에너지 준위가 조절된 지연형광도펀트를 적용한 실시예 2의 유기발광다이오드는 최대 EQE 및 EQE는 각각 최대 305%, 115.8% 향상되었으며, 색 순도가 향상된 것을 확인하였다.

[0300] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 상기 실시형태 및 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되는 것은 아니다. 오히려 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 전술한 실시형태 및 실시예를 토대로 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있다. 하지만, 이러한 변형과 변경은 모두 본 발명의 권리범위에 속한다는 점은, 첨부하는 청구범위에서 분명하다.

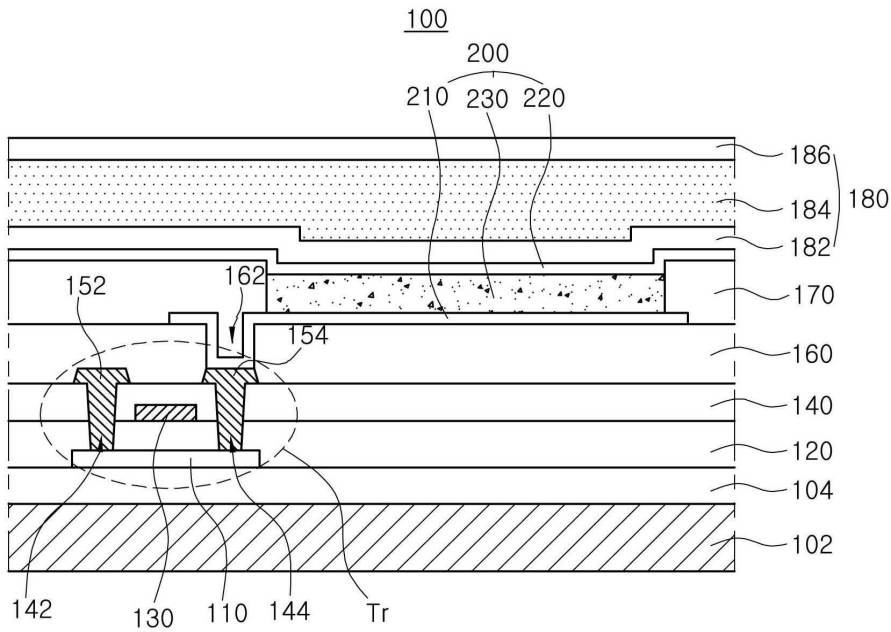
부호의 설명

- [0301] 100: 유기발광다이오드 표시장치
- 200, 300, 400, 500, 600: 유기발광다이오드
- 210, 310, 410, 510, 610: 제 1 전극
- 220, 320, 420, 520, 620: 제 2 전극
- 230, 330, 430, 530, 630, 730: 발광 유닛
- 340, 440, 540, 640: 정공주입층

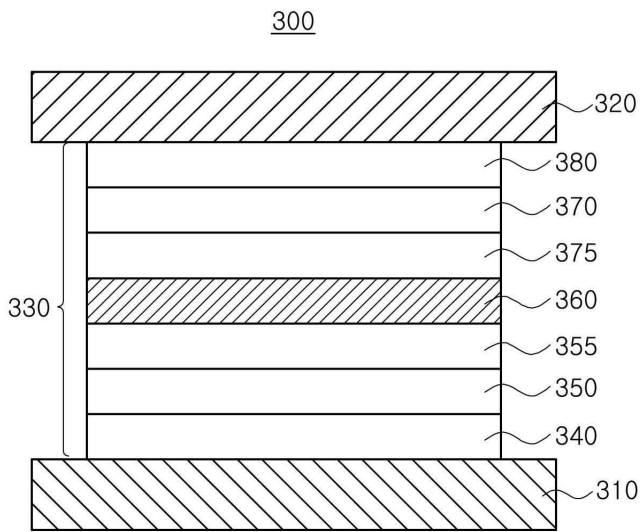
- 350, 450, 550, 650, 750: 정공수송층
- 355, 455, 555, 655, 755: 전자차단층
- 360, 460, 560, 660, 760: 발광물질층
- 375, 475, 575, 675, 775: 정공차단층
- 370, 470, 570, 670, 770: 전자수송층
- 380, 480, 580, 780: 전자주입층
- 462, 562, 662: 제 1 발광물질층
- 464, 564, 664: 제 2 발광물질층
- 566, 666: 제 3 발광물질층
- 800: 전하생성층
- 810: N타입 전하생성층
- 820: P타입 전하생성층

도면

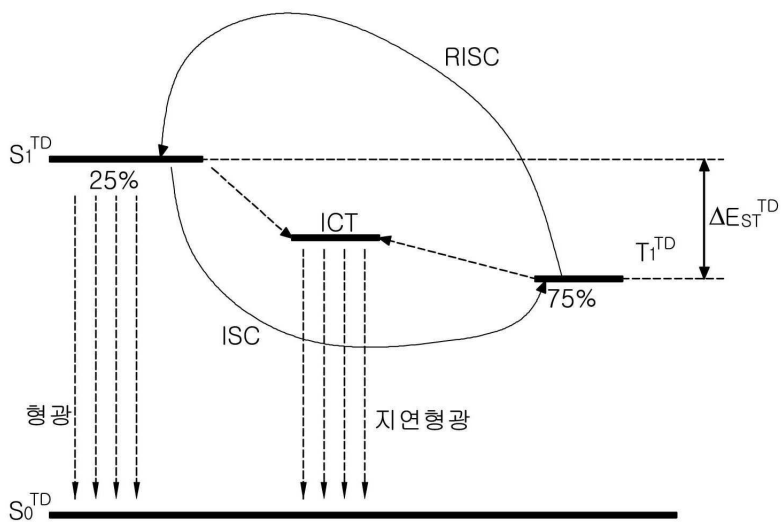
도면1



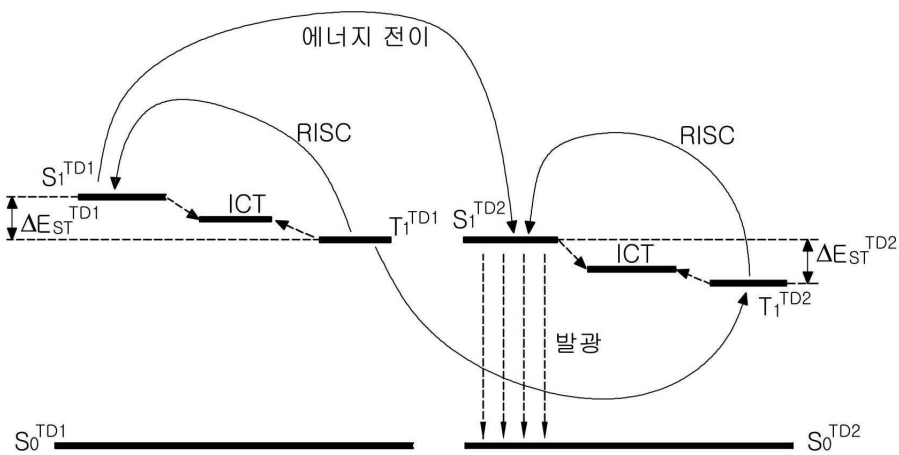
도면2



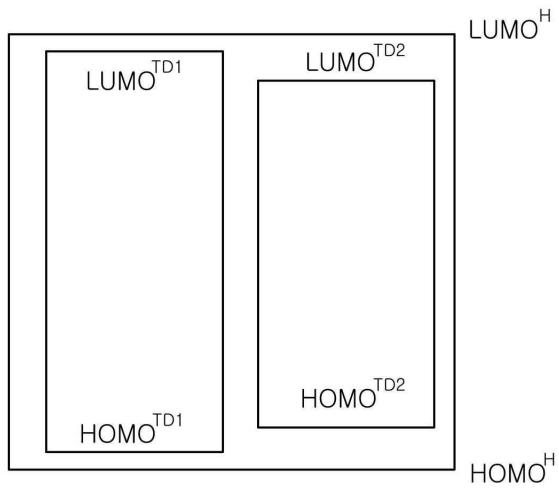
도면3



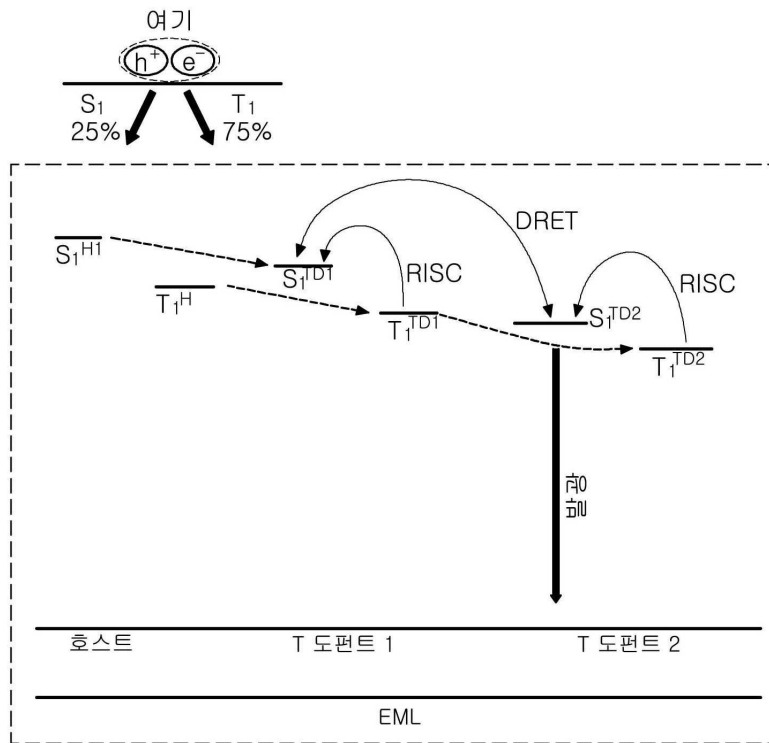
도면4



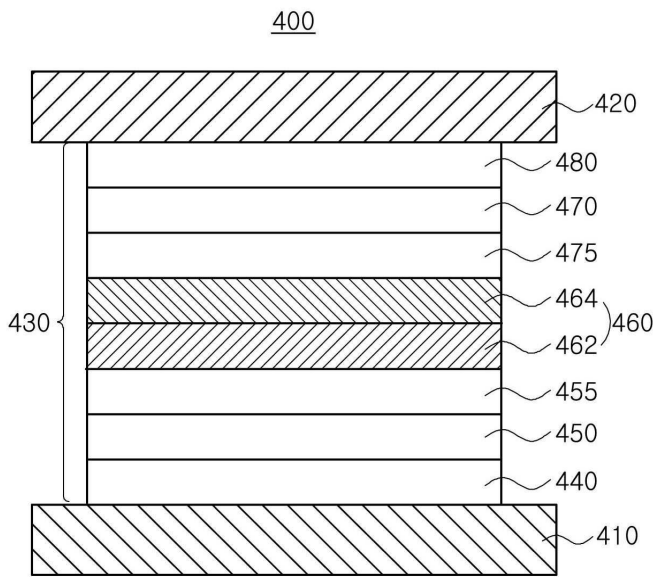
도면5



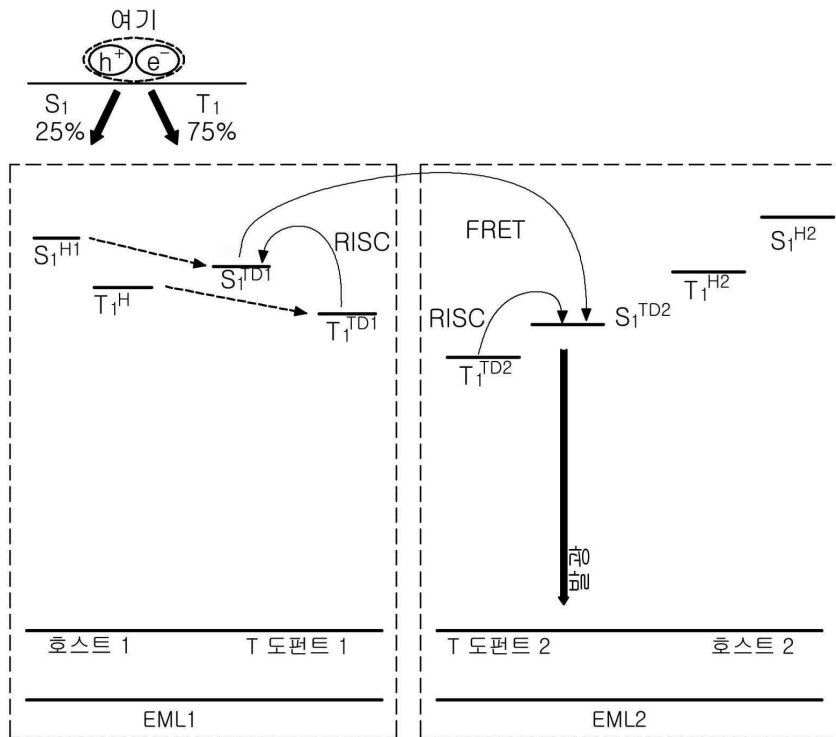
도면6



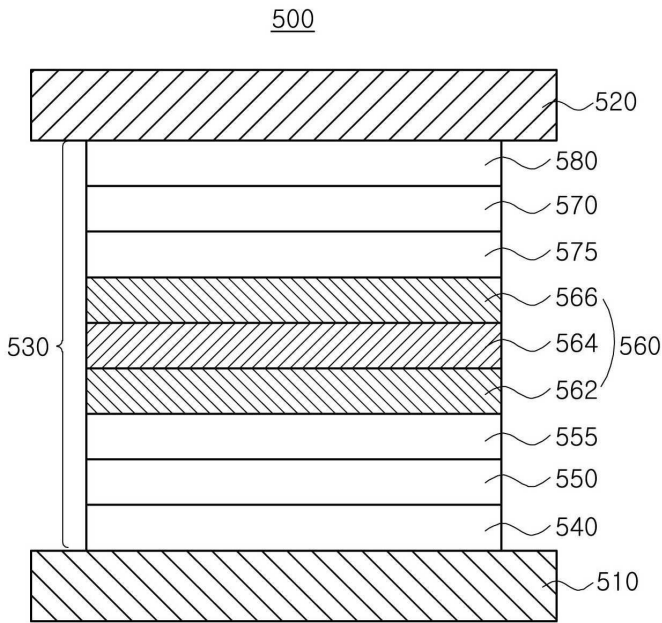
도면7



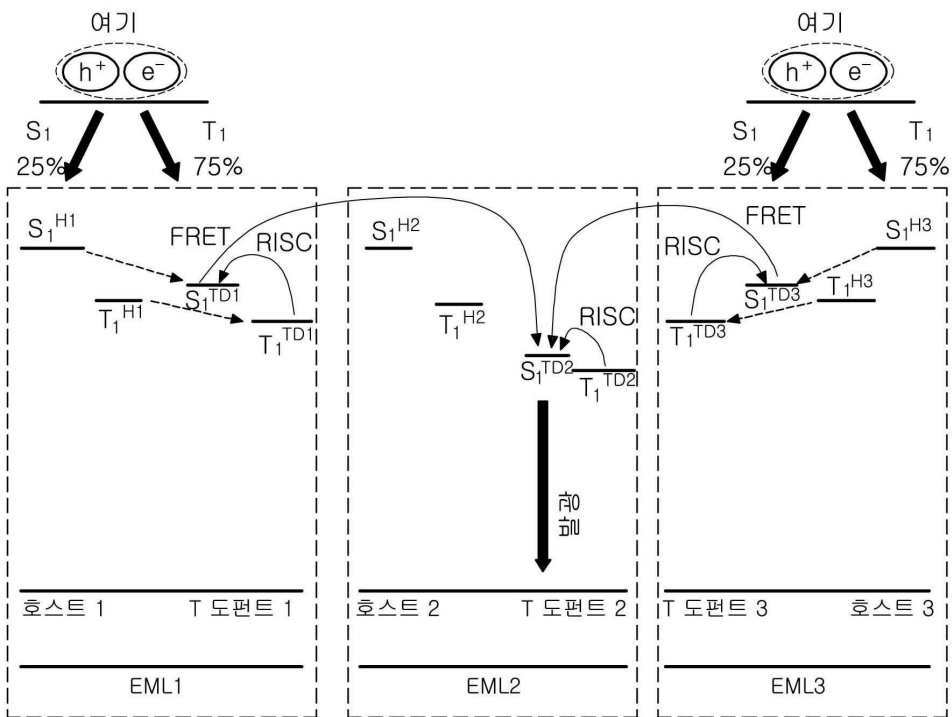
도면8



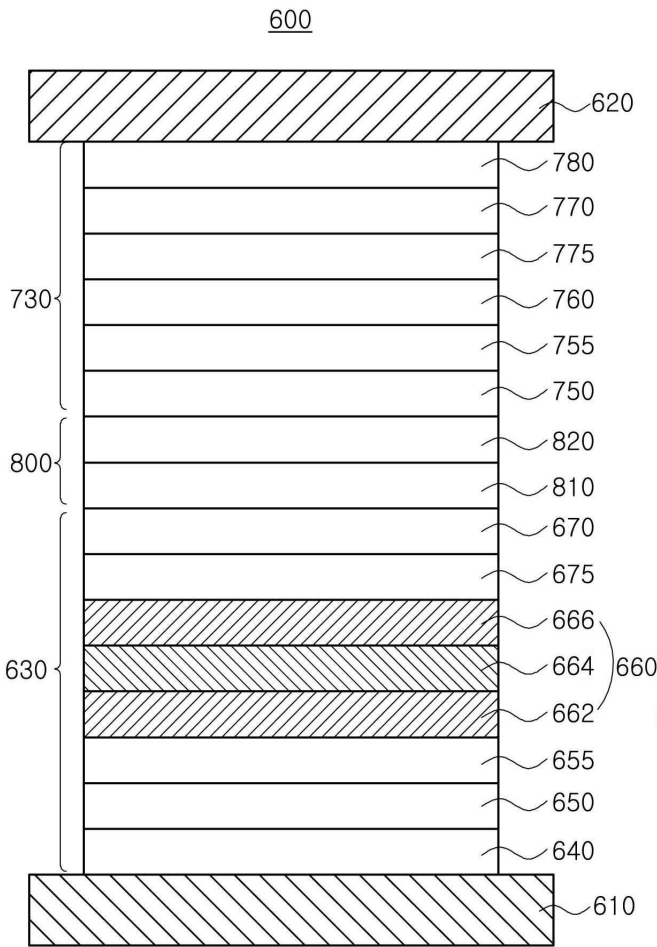
도면9



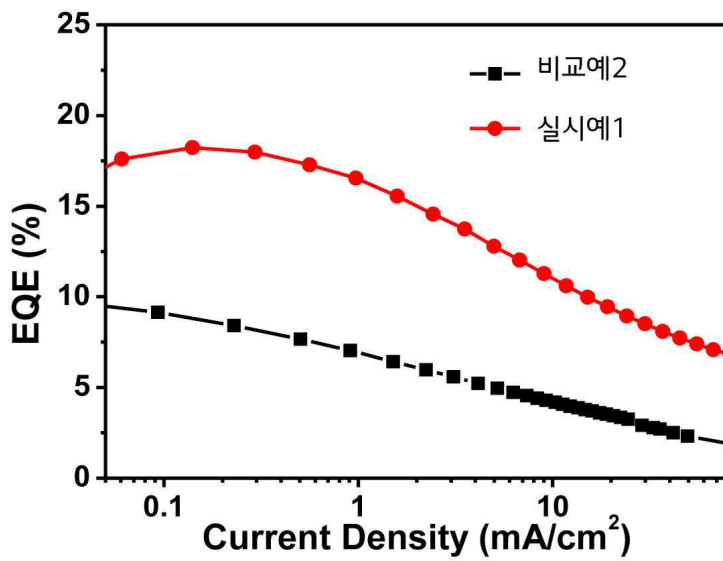
도면10



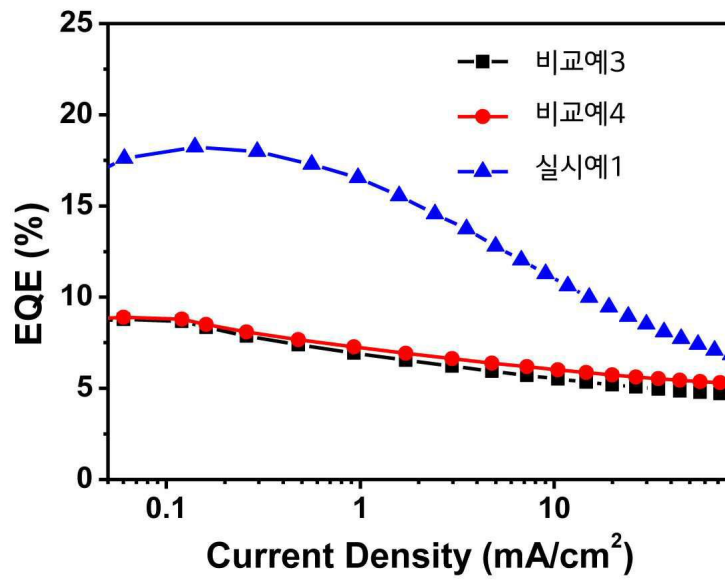
도면11



도면12



도면13



도면14

