



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월27일
(11) 등록번호 10-0983888
(24) 등록일자 2010년09월16일

(51) Int. Cl.
H05B 33/14 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0103636
(22) 출원일자 2008년10월22일
심사청구일자 2008년10월22일
(65) 공개번호 10-2010-0044484
(43) 공개일자 2010년04월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR100824732 B1*
KR1020080073199 A*
KR1020070091318 A
KR1020090075018 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)건양
울산 울주군 웅촌면 고연리 1033-16,23번지
경성대학교 산학협력단
부산 남구 대연동 314-79번지 경성대학교내
(72) 발명자
박동규
부산 해운대구 우1동 대우마리나아파트 204동 104호
우형석
부산 해운대구 좌동 1302 동신아파트 102동 1902호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

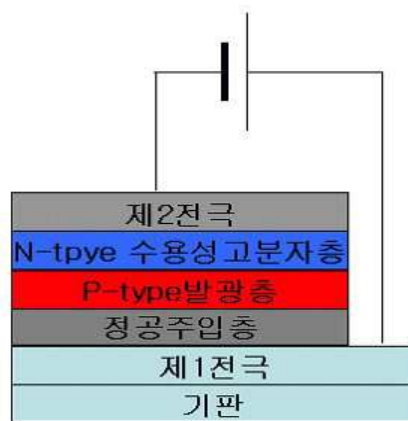
심사관 : 추장희

(54) 고분자 유기 전계 발광 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자 유기 전계 발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르면 P형 고분자 발광층 상부에 1차 박막용 재료인 발광층용 용매에 불용성인 N형 수용성 공액 고분자층을 적층하여 박막층 간의 혼합을 방지함으로써 습식 코팅에 의한 적층 구조의 제조가 가능하면서도, 정공 농도가 높은 P형 고분자와 전자 농도가 높은 N형 고분자의 접합을 통해 캐리어 농도의 경사도가 증가되어 정공과 전자의 수송 능력이 향상된다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

김충기

부산광역시 남구 대연동 통일스위트 714호

박경용

부산광역시 동구 수정4동 1183-14번지 13/4

이준성

부산광역시 영도구 동삼1동 382번지 영창그린 A동
302

특허청구의 범위

청구항 1

PN 접합 이중 적층 구조가 포함된 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서,

제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층 / 정공수송층 / P형 고분자 발광층 / N형 수용성 공액 고분자층 / 전자주입층을 포함하며,

상기 제1전극은 양극으로서 ITO 기판이고,

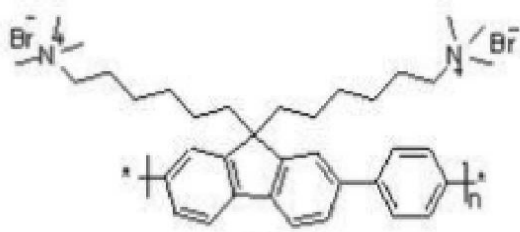
상기 정공주입층과 정공수송층은 PEDOT:PSS로 이루어지며,

상기 P형 고분자 발광층은 MEH-PPV층으로 이루어지고,

상기 N형 수용성 공액 고분자층은 하기 화학식 (1)로 표시되는 N형 폴리플루오렌층으로 이루어지며,

상기 전자주입층은 LiF층으로 이루어지고,

상기 제2전극은 Al 전극인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자:



(1)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 N형 수용성 공액 고분자층의 두께가 1 내지 15nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 P형 고분자 발광층의 두께는 50 내지 120nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 정공주입층 및 정공수송층의 두께는 20 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 전자주입층의 두께는 0.8nm 내지 1nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

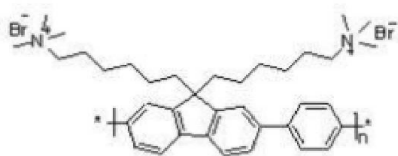
제1전극과 제2전극 사이에 P형 고분자 발광층과 N형 수용성 공액 고분자층의 PN 접합 이중 적층 구조를 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조 방법에 있어서,

ITO기판 상부에 정공주입층 및 정공수송층으로서 PEDOT:PSS를 형성하는 단계;

상기 PEDOT:PSS층 상부에 P형 고분자 발광층으로서 MEH-PPV 박막을 형성하는 단계;

상기 P형 고분자 발광층 상부에 전자주입층으로서 LiF층 및 음극으로서 Al 금속층을 진공 증착시키는 단계; 및

상기 P형 고분자 발광층 상부에 N형 수용성 공액 고분자층으로서 하기 화학식 (1)의 폴리플루오렌 박막을 스핀 코팅 방법으로 형성하는 단계;를 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조 방법:



(1)

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 12항에 있어서, 상기 N형 수용성 공액 고분자층의 두께가 1 내지 15nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 12항에 있어서, 상기 정공주입층 및 정공수송층의 두께는 20 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 19

제 12항에 있어서, 상기 P형 고분자 발광층의 두께는 50 내지 120nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 12항에 있어서, 상기 전자주입층의 두께는 0.8nm 내지 1nm인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 유기 전계 발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 P형 고분자 발광층 상부에 1차 박막용 재료인 P형 고분자 발광층용 용매에 불용성인 N형 수용성 공액 고분자층을 적층하여 박막층 간의 혼합을 방지함으로써 습식 코팅에 의한 적층 구조의 제조가 가능하면서도, 정공 농도가 높은 P형 고분자와 전자 농도가 높은 N형 고분자의 접합을 통해 캐리어 농도의 경사도를 증가시켜 정공과 전자의 수송 능력을 향상시킨 것이 특징이다.

배경기술

[0002] 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자 또는 OLED)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질의 광시야각을 확보하고 있다는 장점들을 갖는다. 또한, 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자 기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

[0003] 이러한 유기 전계 발광 소자의 내부 양자 효율은 인광 발광 재료의 개발과 새로운 적층 (multi-layer) 구조의 도입으로 100%에 가까워지고 있으며, 일반적으로 새로운 적층 구조의 개발은 양극에서의 정공과 음극에서의 전자가 적절히 균형을 이루어 소자의 안정성과 그 특성 향상을 이끌어 내는 방향으로 이루어지고 있다.

[0004] 한편, 유기 전계 발광 소자는 유기막 재료의 특성과 제작 공정 면에서 크게 저분자 물질을 이용한 저분자 유기 전계 발광 소자(OLED)와 고분자 물질을 이용한 고분자 유기 전계 발광 소자(PLED)로 구분될 수 있으며, 제조공정에 있어서 PLED는 주로 도포와 인쇄 등의 공정을 적용할 수 있음에 반해서, 저분자 OLED는 진공증착을 이용하여 한다는 점이 크게 다르다.

[0005] PLED에서도 새로운 적층 구조에 관한 연구가 이루어지고 있고, 이러한 구조가 소자 안정성이나 효율 향상을 위하여 유리하다고 제안되고 있으나, 저분자 OLED에 비해 적층 구조로 제작하는 것이 쉽지 않다. 그 이유는 PLED의 경우에 습식 공정에 의해서 박막을 형성하며, 이 경우 P형 고분자 발광층과 상기 P형 고분자 발광층 상부의 1차 및 2차 박막층 용매가 혼합되어 상기 P형 고분자 발광층을 이루는 박막층이 용해되거나 미세하게 부풀어오르는 현상이 발생되기 때문이다. 따라서, PLED의 적층 소자를 제작할 경우에는 P형 고분자 발광층 상부의 1차 및 2차 박막층에 사용되는 용매의 선별이 중요하다.

[0006] 그러므로, P형 고분자 발광층과 1차 박막층 또는 1차 박막층과 2차 박막층 사이의 혼합 현상 또는 1차 및 2차 박막층 형성용 용매에 의한 P형 고분자 발광층 및 1차 박막층의 용해 현상을 근본적으로 방지한 후에야 소자 안정성, 발광 효율 향상 및 휘도 향상 등을 도모하기 위한 새로운 적층 구조의 도입이 가능하게 될 것이다.

[0007] 또한, 이러한 문제를 극복하기 위해서 그동안 몇 가지 가능성들이 제안되어 왔다. 국내에서는 ETRI와 KAIST 연구진들이 중심이 되어 이온을 포함하는 폴리머 즉, 이오노머(ionomer)를 고분자 반도체층에 전자수송층(ETL)으로 사용하여 PLED내의 전자주입을 유도하였다.

- [0008] 이 경우 강력한 전기장으로 해리된 이온들이 각각의 상대전극으로 이동함에 있어서 P형 고분자 발광층 내에 원하지 않는 이온이 주입될 가능성이 있다. 이렇게 되면 발광 고분자 반도체내에 도핑(doping) 효과에 의한 바이폴라론(bipolaron)이라는 비선형 입자가 발생될 수 있고 이들은 궁극적으로 발생된 빛을 다시 흡수하게 된다(quenching). 결국, 시간의 함수로 이러한 도핑(doping) 효과가 증가함에 따른 소자의 수명저하를 초래할 가능성이 높다.
- [0009] 외국의 경우는 미국의 Heeger 그룹에서 물/메탄올에 용해성을 갖는 공액 고분자를 합성하여 ETL 물질로 도입하여 PLED의 효율이 기존의 성능보다 2배 이상이 증가되었음을 보고한 바 있으며, 또한 고분자적층의 예로서 대만 Chiao Tung 국립대학교의 Meng 교수팀에서 완충중간층(Intermediate liquid buffer layer)을 도입하여 Polymer 적층 공정에서의 층이 용해되는 문제점을 향상시키는 연구도 이루어고 있다. 그러나 이 방법은 완충중간층이 건조된 후에 고분자 박막사이에 공기층(air gap)이 형성될 가능성이 매우 높다. 이에 따라 계면에서의 접촉저항이 증가하게 되고 이로 인해서 소자의 구동전압이 증가함은 물론이고 또한 joule 열에 의한 수명단축을 초래할 것으로 보여진다.
- [0010] 그 외에도 일반적인 π -공액 고분자(π -conjugated polymer)를 이용한 적층 구조의 PLED 제조 과정에서 합성된 가교 고분자 및 물 또는 메탄올에 가용성인 공중합체를 도입하는 방법도 연구되고 있다. 하지만 이러한 방법들은 특정한 용매에 용해되는 특정 고분자에만 국한되는 것으로 일반적인 적층(multi-layer) 구조의 PLED의 제조 과정에 적용하기에는 많이 미흡한 상태이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0011] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 박막층 간 혼합이 이루어지지 않아 습식 코팅에 의한 적층 구조를 가지면서도 동시에 정공과 전자의 수송 능력이 높은 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 고분자 유기 전계 발광소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0013] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서, 제1전극; 및 제2전극을 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 P형 고분자 발광층 및 N형 수용성 공액 고분자층의 이중 적층 구조를 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0014] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 상기 P형 고분자 발광층 상부에 적층되는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 수용성 폴리플루오렌을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 N형 수용성 공액 고분자층의 두께는 1 내지 15 nm일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10 nm일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 P형 고분자 발광층으로 사용되는 고분자는 청색, 적색 또는 녹색 발광 물질일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자 유기 전계 발광 소자는 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자 유기 전계 발광 소자의 적층구조는, 제1전극/정공주입층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/제2전극, 제1전극/정공주입층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/전자주입층/제2전극, 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/전자수송층/전자주입층/제2

전극인 것일 수 있다.

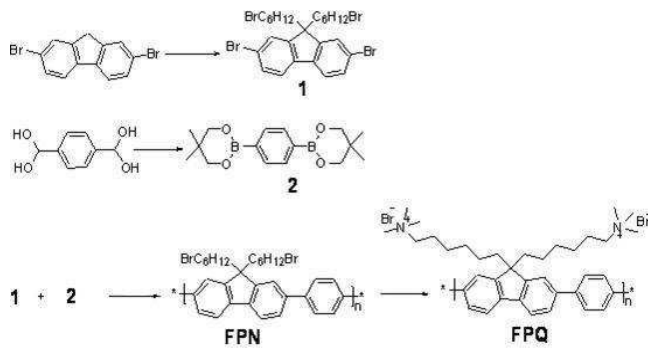
- [0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 정공주입층 및 정공수송층의 두께는 20 내지 50nm인 것이 바람직하다.
- [0021] 또한 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 P형 고분자 발광층의 두께는 50 내지 120nm인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 전자수송층의 두께는 20nm 내지 40nm인 것이 바람직하며, 상기 전자주입층의 두께는 0.8nm 내지 1nm인 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서, 기판 상에 제1전극을 형성하는 단계; 상기 제1전극 상에 P형 고분자 발광층을 형성하는 단계; 상기 P형 고분자 발광층 상에 습식 코팅에 의해서 N형 수용성 공액 고분자층을 형성하는 단계; 및 상기 N형 수용성 공액 고분자층 상에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 습식 코팅은 스핀코팅 또는 잉크젯 프린팅일 수 있다.

효 과

- [0026] 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자는 P형 고분자 발광층 상부에 1차 박막용 재료인 고분자 발광층용 용매에 불용성인 N형 수용성 공액 고분자층을 적층하여 박막층 간의 혼합을 방지함으로써 습식 코팅에 의한 적층 구조의 제조가 가능하면서도, P/N 접합(junction)을 통해 정공과 전자의 수송량이 증가되어 소자의 휘도 등이 향상되는 효과를 나타낸다. 특히 본 발명에서는 정공 농도가 높은 P형 고분자와 전자 농도가 높은 N형 고분자의 접합으로 인해 캐리어 농도의 경사도가 커지기 때문에 캐리어가 확산되어 정공과 전자의 수송 능력이 향상된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.
- [0028] 구체적으로, 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 및 제2전극을 포함하며, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 P형 고분자 발광층 및 N형 수용성 공액 고분자층의 이중 적층 구조를 포함한다. 이때 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 상기 P형 고분자 발광층 상부에 적층되는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 P형 고분자 발광층과 고분자 발광층 상부의 박막층 사이의 혼합을 방지하며, P형 고분자 발광층 내에서 전하의 균형을 이루게 하는 역할을 한다. 즉, 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 N형 수용성 공액 고분자를 물에 용해시켜 만든 용액을 유기 용매성인 P형 고분자 발광층 위에 습식 코팅하여 형성되기 때문에, 상기 N형 수용성 공액 고분자 용액에 의해 P형 고분자 발광층이 녹거나 미세하게 부푸는 문제가 발생하지 않아 발광 소자의 안정성과 효율을 더욱 향상시킬 수 있다. 더욱이, 상기 N형 수용성 공액 고분자층이 경화되어 고체상 박막을 형성하고 난 후에는 동일한 N형 수용성 공액 고분자층을 상기 고체상 박막 상에 형성하더라도 박막층 간의 혼합 현상이 발생되지 않기 때문에 다양한 적층 구조를 갖는 고분자 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있게 된다.
- [0030] 상기 수용성 공액 고분자층은 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 전자를 수송할 수 있는 고분자라면 어느 것이라도 무방하나, N형의 폴리플루오렌(FPQ)을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리플루오렌 수지는 광-발광(PL)과 전기 발광 양자수율이 높으며, 화학적 안정성 및 열 안정성이 우수하기 때문이다. 예를 들어, 폴리플루오렌 수지는 하기 반응식에 따라 합성할 수 있다.



[0031]

[0032]

또한 상기 N형 수용성 공액 고분자층의 두께는 특정한 범위로 제한되지 않으나 1 내지 15nm인 것이 바람직하고, 10nm인 것이 더욱 바람직하다. N형 수용성 공액 고분자층의 두께가 상기 범위 내일 경우, 발광 효율이 최대가 되며, N형 수용성 공액 고분자층의 두께가 1nm 미만이거나 15nm를 초과할 경우에는, 발광 휘도와 효율이 감소하게 되어 바람직하지 않다.

[0033]

한편, 상기 P형 고분자 발광층으로 사용되는 고분자는 청색, 적색 또는 녹색 발광 물질인 것이 바람직하나 특별히 이에 제한되는 것은 아니며, 청색, 적색 또는 녹색 발광 물질뿐만 아니라, 가시광선 영역 전체에 걸친 모든 색의 발광 물질을 포함할 수 있다.

[0034]

상기 고분자 유기 전계 발광 소자는 소자가 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층은 정공 또는 전자들을 발광 고분자로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 하는 것으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질들이 사용될 수 있다.

[0035]

본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자에 대한 다양한 구현 예는 도 1a 내지 도 1e에 예시되어 있다.

[0036]

도 1a의 소자는 제1전극/정공주입층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 소자는 제1전극/정공주입층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/ 전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/제2전극의 구조를 가지며, 도 1d의 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖고, 도 1e의 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/P형 고분자 발광층/N형 수용성 공액 고분자층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다.

[0037]

또한, 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조방법은 기판 상에 제1전극을 형성하는 단계; 상기 제1전극 상에 P형 고분자 발광층을 형성하는 단계; 상기 P형 고분자 발광층 상에 습식 코팅에 의해서 N형 수용성 공액 고분자층을 형성하는 단계; 및 상기 N형 수용성 공액 고분자층에 상기 제2전극을 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0038]

기관으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기관을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성 등을 고려하여, 유리 기관 또는 플라스틱 기관 등을 다양하게 사용할 수 있다. 상기 제1전극으로는 유기 전계 발광 소자에 가장 널리 사용되는 산화인듐주석 (ITO) 유리기관을 사용할 수도 있다.

[0039]

이어서, 선택적으로 정공주입층 및/또는 정공수송층이 제1전극 상부에 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등과 같은 습식 코팅 방법에 의해서 형성되고, 그 위에 P형 고분자 발광층이 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등의 습식 코팅을 통해 형성될 수 있다.

[0040]

마지막으로 상기 N형 고분자 층 상부로 제2전극이 진공증착 또는 스퍼터링 방법으로 형성된다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li, Ba:Li, Ca:Li 등이 사용된다.

[0041]

이때, 정공주입층 및 정공수송층의 두께는 20 내지 50nm인 것이 바람직한데, 정공주입층 및 정공수송층의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 정공주입 및 정공수송 특성이 불량하므로 바람직하지 않다. P형 고분자 발광층의 두께는 50 내지 120nm인 것이 바람직한데, P형 고분자 발광층의 두께가 50nm 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 120nm를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승되어 바람직하지 않다. 또한, 전자수송층 및 전자주입층

의 두께는 각각 20nm 내지 40nm 및 0.8nm 내지 1nm인 것이 바람직한데, 전자수송층 및 전자주입층의 두께가 상기 범위 미만인 경우 충분한 전자수송 특성 및 전자주입 특성을 구현하기 어렵고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 마찬가지로 구동전압이 상승되어 바람직하지 않다.

[0042] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 정공농도가 높은 P형 고분자와 전자 농도가 높은 N형 고분자의 접합으로 인해 캐리어 농도의 경사도가 커지기 때문에 캐리어 확산이 되어 정공과 전자의 수송 능력이 향상된다. 더욱 상세히 설명면, P형 고분자 층 및 N형 고분자층으로 이루어진 이중 적층 구조의 도입으로 인해, 정공 흐름 및 전자의 정전기적 끌어당김이 동시에 발생하여 정공 및 전자가 P형 고분자 발광층 내부에서 단위 시간 동안 재결합하는 회수가 증가하고, 이에 따라 전체적인 고분자 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 휘도가 향상된다.

[0043] 또한, 상기 N형 수용성 공액 고분자층은 P형 고분자 발광층과 P형 고분자 발광층 상부의 박막층 사이에 형성되어 상기 P형 고분자 발광층과 박막층의 혼합을 방지하며, P형 고분자 발광층 내에서 전하의 균형을 이루게 하는 역할을 한다. 정공농도가 높은 P형 고분자와 전자 농도가 높은 N형 고분자의 접합으로 캐리어 농도의 경사도가 커지기 때문에 캐리어 확산이 되어 정공과 전자의 수송 능력이 향상된다.

[0044] 본 발명에 따른 P형 고분자 층 및 N형 고분자 층의 이중 적층 구조를 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자는 다양한 형태의 평판 표시 장치, 예를 들면 수동 매트릭스 유기 전계 발광 표시 장치 및 능동 매트릭스 유기 전계 발광 표시 장치에 구비될 수 있다.

[0045] 이하에서, 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 구체적으로 예시하지만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0046] 실시예: P형 고분자 및 N형 고분자의 이중 적층 구조를 포함하는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조

[0047] 양극으로서 ITO 유리 기판을 양극으로 사용하고, ITO의 표면을 완만하게 해주며 정공의 주입과 흐름을 도와주기 위한 정공주입층 및 정공수송층으로서 PEDOT:PSS를 ITO 기판 상부에 형성시켰다. 공지의 방법을 사용하여 P형 고분자 발광층으로서 MEH-PPV를 50~70nm 범위의 박막을 PEDOT:PSS의 층 상부에 형성하였다. P형 고분자 발광층 상부에 전자주입층으로서 LiF층(1nm) 및 음극으로서 Al 금속(120 nm)층을 1×10^{-6} torr의 진공 조건 하에서 0.1~1 Å/sec의 속도로 진공 증착시켰으며, P형 고분자 발광층 상부에 N형 수용성 공액 고분자층으로서 폴리플루오렌 박막층을 사용하여 스핀코팅 방법으로 박막을 형성하여 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0048] 상기 폴리플루오렌 박막의 두께는 각각 10nm(실시예 1), 20nm(실시예 2), 30nm(실시예 3)으로 하였으며, N형 수용성 공액 고분자층의 두께는 α-step에 의해 측정되었다. 농도와 회전시간을 일정하게 한 상태에서 N형 수용성 공액 고분자의 스핀 코팅의 회전 속도(RPM)를 달리하면서 형성되는 N형 수용성 공액 고분자층의 두께를 측정하였다. 10nm 이상의 두께에 해당하는 각각의 농도와 두께를 이용하여 1차 방정식으로 그래프를 만들어 최소 자승법에 대한 농도를 결정하였다. 최소 자승법에 의한 두께 그래프는 도 2에 나타내었다.

[0049] 비교예 1: 종래기술에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조

[0050] P형 고분자 발광층 상부에 N형 수용성 공액 고분자층 박막을 형성하지 않았다는 점을 제외하고는, 실시예2 내지 4와 동일한 방법에 의해서 종래기술에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0051] 평가예 1: N형 수용성 공액 고분자층의 두께에 따른 발광 효율 평가.

[0052] 상기 실시예 1 내지 3에 따라 N형 수용성 공액 고분자층 (폴리플루오렌 (FPQ))의 두께를 각각 달리하여 ITO/PEDOT:PSS/PFO/FPQ/LiF/Al 구조의 고분자 유기 전계 발광 소자를 제작하고, 제작된 각 소자의 전류 및 휘도를 비교하였다. 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0053] 도 3 및 도 4에서 나타난 바와 같이 비교예 1의 폴리플루오렌 (FPQ)층을 포함하지 않는 종래의 고분자 유기 전계 발광 소자에 비하여 실시예 1의 10nm 두께의 폴리플루오렌(FPQ)층을 포함하는 경우, 고분자 유기 전계 발광 소자는 전류 및 휘도 면에서 우수한 결과를 나타내었다.

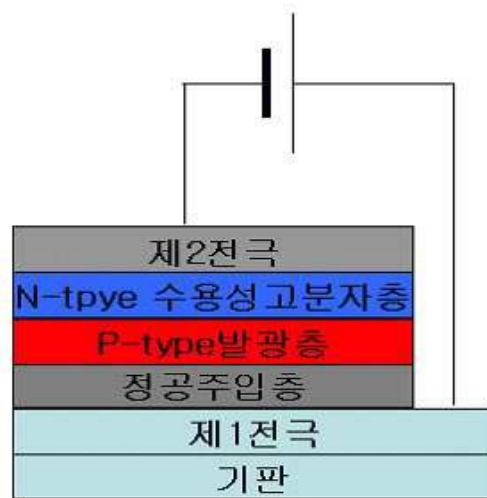
- [0054] 평가예 2: 전류, 휘도 및 발광 효율 평가
- [0055] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 고분자 유기 전계 발광 소자에 전압을 인가하여 각각에 대해 전류 특성(I-V), 휘도(L-V) 및 발광 효율(E-V)을 평가하였다.
- [0056] 제작된 소자는 KEITHLEY 2400 및 KEITHLEY 195A의 장치를 사용하여 인가된 전압에 따른 전류 및 소자에서 나온 빛을 전류로 환산한 값들이 테스트포인트 (Test Point)라는 프로그램에 의해 휘도와 효율 등의 데이터베이스로 만들어졌다. 제작된 소자의 I-V, L-V, E-V 특성을 측정하여 그 결과를 도 5 내지 7에 나타내었다.
- [0057] 도 5 내지 7에 도시된 그래프들로부터, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자는 전형적인 발광 소자의 전류 특성, 휘도 특성 및 발광효율 특성을 보여준다는 사실을 알 수 있다. 또한, 도 5 내지 도 7로부터 종래의 통상적인 소자에 비해서는 N형 고분자층을 적층한 소자가 더욱 우수한 전류, 휘도 및 발광효율 특성을 나타내며, 더 나아가 이러한 P/N형 접합구조로 이중 적층된 구조에서 전류, 휘도 및 발광효율 특성이 더욱 우수하다는 사실을 알 수 있다.
- [0058] 특히, 도 6의 휘도 특성을 도시한 그래프로부터, 인가전압 9.5V를 기준으로, N형 N형 수용성 공액 고분자층이 존재하지 않는 소자(비교예 1)의 경우 그 휘도가 897cd/m^2 이지만, N형 N형 수용성 공액 고분자층이 함께 포함하는 소자 (실시예 1)의 경우는 그 휘도가 3730cd/m^2 이며, 따라서 이러한 P/N 접합(junction) 의해서 휘도가 향상됨을 알 수 있다. 또한, 실시예 1에 따른 소자의 경우, 인가전압 7.5V 정도까지는 비교예 1에 따른 소자와 유사한 휘도 특성을 나타내지만, 그 이상의 인가전압에서는 급격한 휘도 향상 효과를 나타내는데, 이는 P형 고분자 발광층과 N형 N형 수용성 공액 고분자로 인해 정공과 전자를 끌어당기는 인력이 급증하는데 따른 것으로 판단된다.
- [0059] 한편, 도 7의 발광효율 특성을 도시된 바와 같이, 인가전압 10V 정도에서 실시예 1에 따른 소자는 그 발광효율이 0.45cd/A 이지만, 비교예 1에 따른 소자는 발광효율이 0.33cd/A 라는 사실로부터, P/N 접합(junction)에 의해서 발광효율 역시 현저하게 상승하였음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

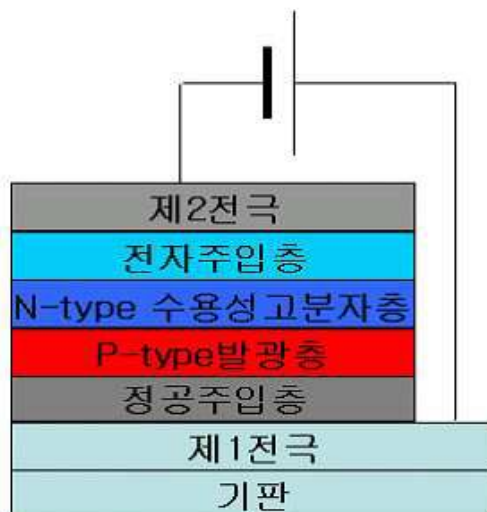
- [0060] 도 1a 내지 1e는 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0061] 도 2는 본 발명의 고분자 유기 전계 발광 소자의 제조 과정 있어서, N형 수용성 공액 고분자의 스핀 코팅 회전 속도에 따른 N형 수용성 공액 고분자층의 두께를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0062] 도 3은 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서, N형 수용성 공액 고분자층의 두께에 대한 고분자 유기 전계 발광 소자의 전류 측정값을 나타내는 그래프이다.
- [0063] 도 4는 본 발명에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서, N형 수용성 공액 고분자층의 두께에 대한 고분자 유기 전계 발광 소자의 휘도 측정값을 나타내는 그래프이다.
- [0064] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1 에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 인가 전압에 따른 전류 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0065] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1 에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 인가 전압에 따른 휘도 특성을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0066] 도 7은 실시예 1 및 비교예 1 에 따른 고분자 유기 전계 발광 소자의 인가 전압에 따른 발광 효율을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

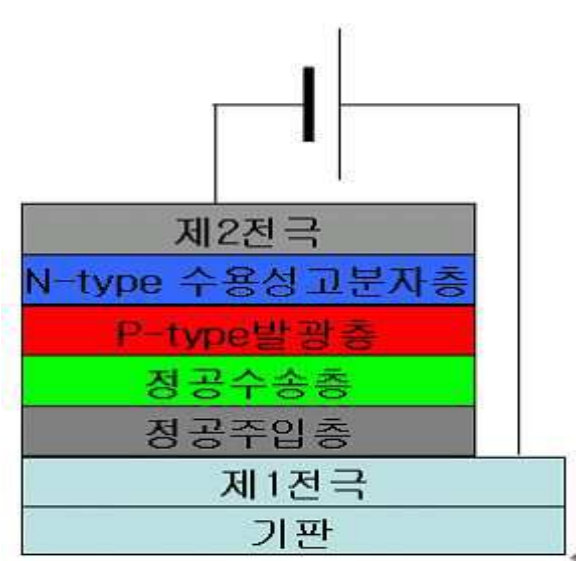
도면1a



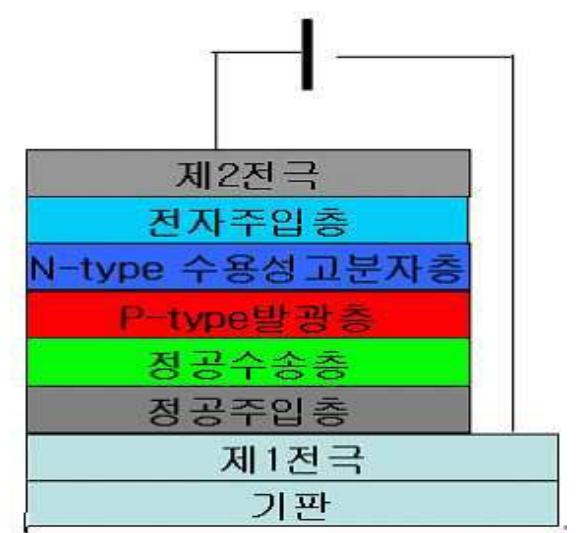
도면1b



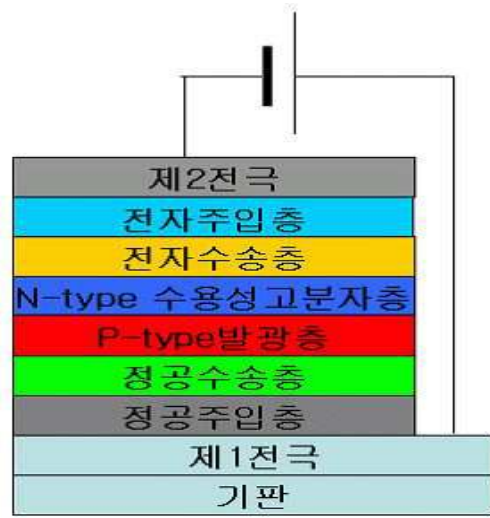
도면1c



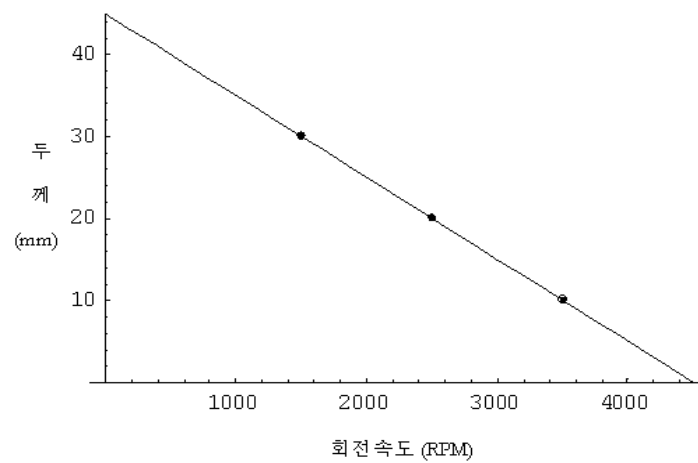
도면1d



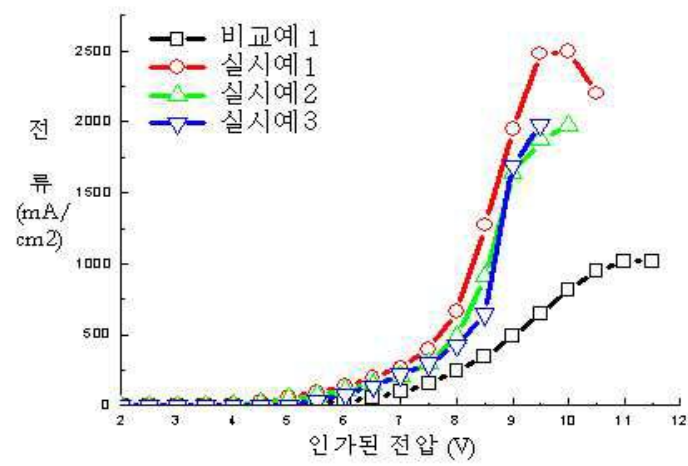
도면1e



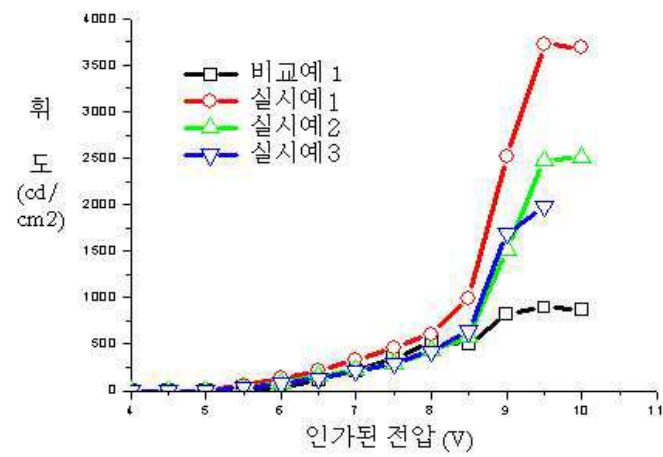
도면2



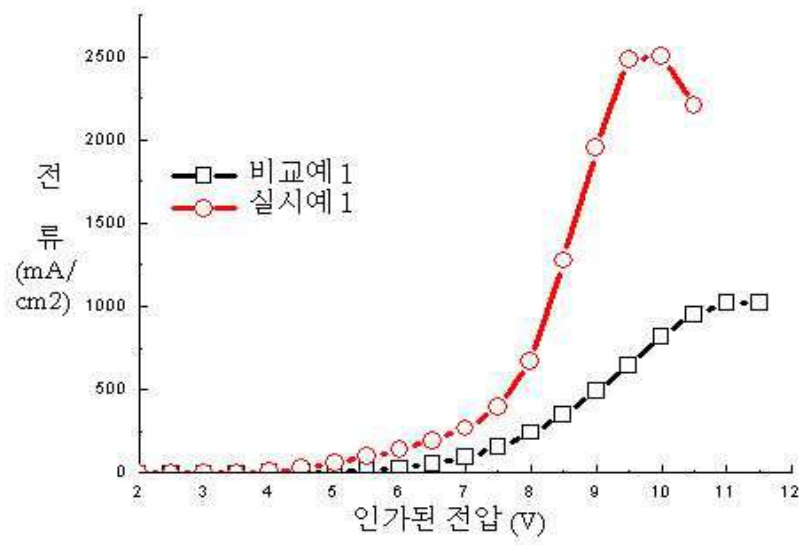
도면3



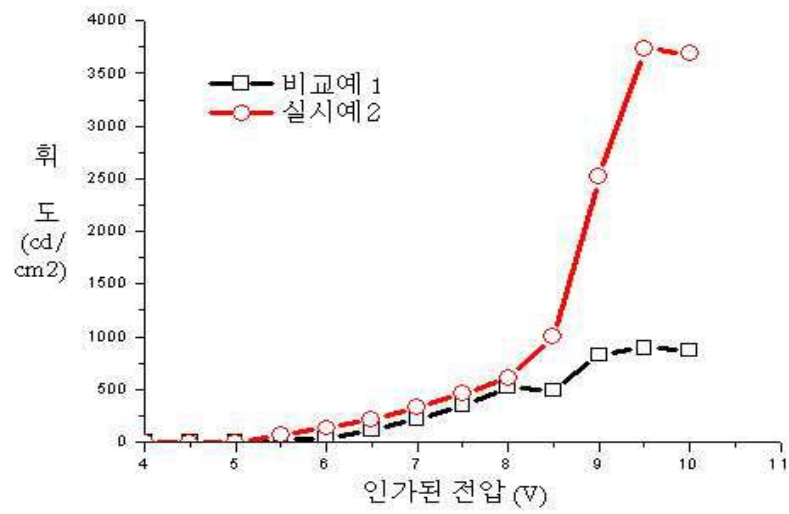
도면4



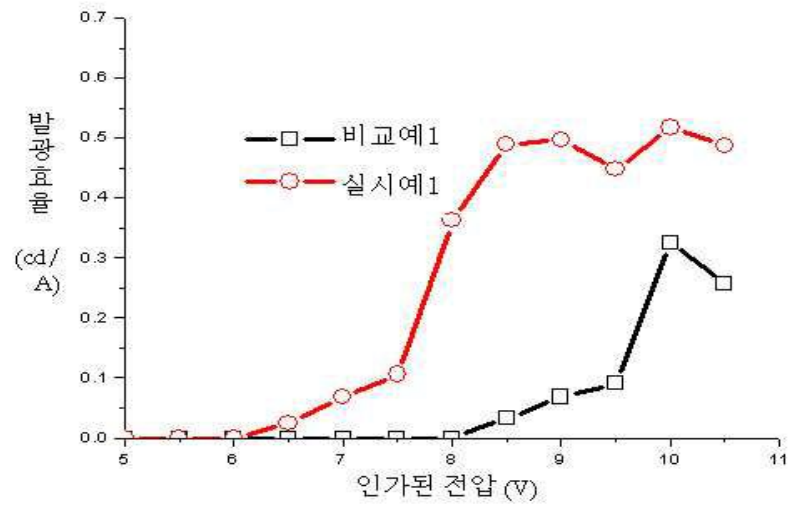
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	聚合物有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR100983888B1	公开(公告)日	2010-09-27
申请号	KR1020080103636	申请日	2008-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	昆阳		
申请(专利权)人(译)	刚性大学学术合作 (注) Konyang		
当前申请(专利权)人(译)	刚性大学学术合作 (注) Konyang		
[标]发明人	PARK DONG KYU 박동규 WOO HYUNG SUK 우형석 KIM CHUNG GI 김충기 PARK KYOUNG YOUNG 박경용 LEE JOON SUNG 이준성		
发明人	박동규 우형석 김충기 박경용 이준성		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/5206 H01L51/5221 H01L51/5088 H01L51/5056 H01L51/5092 H01L51/0003 H01L51/56 H01L2924/12044		
其他公开文献	KR1020100044484A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种聚合物有机电致发光器件及其制造方法，通过形成P型聚合物层和N型聚合物层的双层堆叠结构来提高发光效率和亮度。组成：聚合物有机电致发光器件包括第一电极和第二个电极。在第一电极和第二个电极之间形成P型聚合物发光层和N型水溶性共轭聚合物层的双层叠结构。N型水溶性共轭聚合物层层压在P型聚合物发光层上。N型水溶性共轭聚合物层包含N型聚芴。N型水溶性共轭聚合物层的厚度为1至15nm。P型聚合物发光层的厚度为50至120nm。COPYRIGHT KIPO 2010

