

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0109704 (43) 공개일자 2009년10월21일
(51) Int. Cl. <i>H05B 33/10</i> (2006.01) <i>H01L 51/56</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0035074 (22) 출원일자 2008년04월16일 심사청구일자 2008년04월16일	(71) 출원인 한국과학기술원 대전 유성구 구성동 373-1 (72) 발명자 안성일 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 전기전자 영 상동 1332호 최경철 대전 유성구 구성동 한국과학기술원 전기전자 영 상동 1332호 (74) 대리인 특허법인명문	

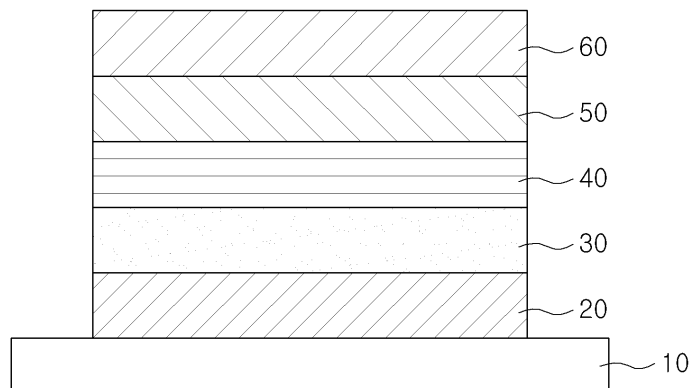
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 고분자 유기 전계발광 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

고분자 유기 전계발광 소자 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자는 제1 전극층, 정공 주입층, 유기 발광층, 전자 주입층, 및 제2 전극층이 순차적으로 형성되는 고분자 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 제1 전극층, 상기 정공 주입층, 상기 유기 발광층, 상기 전자 주입층, 및 상기 제2 전극층 중의 적어도 하나는 복수의 잉크젯 헤드로부터 각각 분사된 용액이 서로 반응하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

제1 전극층, 정공 주입층, 유기 발광층, 전자 주입층, 및 제2 전극층이 순차적으로 형성되는 고분자 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 제1 전극층, 상기 정공 주입층, 상기 유기 발광층, 상기 전자 주입층, 및 상기 제2 전극층 중의 적어도 하나는 복수의 잉크젯 헤드로부터 각각 분사된 용액이 서로 반응하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 중의 적어도 하나는, 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 제 1 잉크 조성물과 상기 제1 잉크 조성물을 환원시킬 수 있는 환원성 화합물이 함유된 제2 잉크 조성물이 서로 반응하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 제1 잉크 조성물은, 황산구리 5g을 100ml 물에 녹인 후 얻은 구리 조성물 용액에 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 구리 이온 농도와 동일한 양을 첨가하여 구리 착화물을 만든 후 폴리 알킬렌글리콜, 폴리 파이롤리돈 중의 적어도 하나를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 제1 잉크 조성물은, 황산구리 5g을 100ml 물에 녹인 후 얻은 구리 조성물 용액에 LiCl, LiF, CsF, MgF₂, CaF₂, LiO₂, NaF, NaCl, KCl, K₂O, RbCl을 포함하는 이온 화합물 중의 적어도 하나를 구리이온 몰 대비 1% 내지 20% 내외의 비율로 혼합한 다음, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 구리 이온 농도와 동일한 양을 첨가하여 구리 착화물을 만든 후 폴리 알킬렌글리콜, 폴리 파이롤리돈 중의 적어도 하나를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 제2 잉크 조성물은, 알데히드 계열의 포름알데히드, 부틸 알데히드, 벤질 알데히드 중의 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물, 또는 NaBH₄(나트륨보로하이드리드)를 잉크액으로 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 정공 주입층은 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크가 서로 반응하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 제1 잉크는 PEDOT의 모노머 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene) 0.01몰을 100ml 증류수에 녹인 다음, 고분자 안정화제 및 도판트로서 PSSA(polystylenesulfonic acid) 0.02몰을 첨가하여 교반한 후, 에틸렌 클리콜 50ml 및 계면활성제를 전체 용액의 부피에 대하여 10% 이내로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 제2 잉크는 암모니움퍼설페이트(Ammonium Persulfate, APS) 0.05몰을 증류수 25ml에 넣고 산화 중합개시제로 녹인 후 에틸렌 클리콜 5ml를 첨가하고, 계면활성제를 용액의 부피비 10% 이내로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 산화 중합개시제는 황산 삼산화철, 과황산 칼륨, 삼염화철, 및 클로로술폰산을 포함하는 무기산, 루이스산, 알루미늄, 크롬, 주석, 티탄, 지르코늄, 망간, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬, 및 백금을 포함하는 금속의 염화물, 황산염, 질산염 및 상기 금속의 아세틸아세톤의 착화합물을 포함하는 금속 화합물 중의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 유기 발광층은 알코올류, 할로젠화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크가 서로 반응하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 제1 잉크는 클로로포름 100ml에 10밀리몰의 티오펜 모노머를 녹인 후 에틸렌 클리콜 50ml 및 계면활성제를 전체 용액의 부피에 대하여 10% 이내로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 제2 잉크는 1몰의 무수염화제이철을 산화 중합개시제로 클로로포름 용액에 녹인 후 에틸렌 클리콜 50ml를 첨가하고, 계면활성제를 용액의 부피비 10% 이내로 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 산화 중합개시제는 황산, 염산, 및 클로로술폰산을 포함하는 무기산, 루이스산, 알루미늄, 크롬, 주석, 티탄, 지르코늄, 망간, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬, 및 백금을 포함하는 금속의 염화물, 황산염, 질산염 및 상기 금속의 아세틸아세톤의 착화합물을 포함하는 금속 화합물 중의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자.

청구항 14

유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계;

상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계;

상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 MEH-PPV 용액을 스핀 코팅 방법을 이용하여 발광층을 형성시키는 단계; 및

상기 발광층의 상부에 전자 주입층으로서 LiCl을 형성시키고, Al 금속을 진공 증착하는 단계를 포함하

는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법.

청구항 15

유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계;

상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계;

상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 알코올류, 할로젠화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제3 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제4 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 발광층을 형성시키는 단계; 및

상기 발광층의 상부에 전자 주입층으로서 LiCl을 형성시키고, Al 금속을 진공 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법.

청구항 16

유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계;

상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계;

상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 알코올류, 할로젠화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제3 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제4 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 발광층을 형성시키는 단계;

상기 발광층의 상부에 전자 주입층으로서 LiCl을 형성시키는 단계; 및

상기 전자 주입층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 제5 잉크 조성물과 상기 제1 잉크 조성물을 환원시킬 수 있는 환원성 화합물이 함유된 제6 잉크 조성물을 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 금속 전극을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법.

청구항 17

유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계;

상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계;

상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 알코올류, 할로젠화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제3 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제4 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 발광층을 형성시키는 단계; 및

상기 발광층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 제5 잉크 조성물과 상기 제1 잉크 조성물을 환원시킬 수 있는 환원성 화합물이 함유된 제6 잉크 조성물을 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 금속 전극을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 고분자 유기 전계발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고분자의 분자량이 커

짐에 따라 성형을 위한 용액화가 힘든 경우 또는 용액에 녹지 않는 고분자의 경우에도 적층 구조의 제조가 가능한 고분자 유기 전계발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 유기 전계발광은 양극(陽極) 사이에 유기 전계 발광층을 형성하고, 양극에 전하를 주입하면 전자(electron)와 정공(hole)이 결합하여 여기자(exciton)를 형성하고 형성된 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 것으로, 유기 전계발광 소자는 크게 저분자 물질을 이용한 저분자 유기 전계발광 소자(OLED : Organic Light Emitting Diode)와 고분자를 이용한 고분자 유기 전계발광 소자(PLED : Polymer organic Light Emitting Diode)로 구분할 수 있다.
- <3> 저분자 OLED는 진공 증착을 이용하는데 반해, PLED의 경우는 잉크젯을 이용한 인쇄기술이 각광을 받고 있으며, 버블젯 혹은 피에조 잉크젯 기술에 관한 기술개발이 활발히 진행되어 왔고, 많은 연구들이 현재에도 진행되고 있다.
- <4> 잉크젯 프린팅 기술은 대기의 압력하에서 프린팅 시에만 잉크 방울을 분사하여 기록하는 방법으로 잉크방울을 형성하는데 압전변환기를 써서 잉크방울을 만드는 압전 방식과 열을 이용하여 기포를 만들어 잉크를 분사하는 가열방법으로 크게 나눌 수 있고, 압전 방식은 다시 압전 변환기의 형태에 따라 박막이나 피스톤 같은 평면형 변환기와 원통형 변환기로 나누어진다. 압전 변환기를 사용할 경우는 잉크실이나 노즐에 변환기를 부착하여 압전소자의 수축에 따라 잉크방울이 형성되며, 버블을 사용할 경우는 거품사이즈가 커짐에 따라 부피가 팽창하여 잉크실에서 잉크를 밖으로 밀어냄으로써 잉크방울을 형성하게 된다. 이와 같은 방법에 있어서 잉크의 재공급은 모세관흡입작용에 의해서 자동으로 되므로 펌프가 별도로 필요하지 않고 기록을 원할 때만 잉크방울을 사출할 수 있기 때문에 DOD(Drop-On-Demand)라고 불리기도 한다.
- <5> 그런데, PLED에서의 적층 구조가 소자 안정성이나 효율 향상을 위하여 유리하다고 제안되고 있으나, 저분자 OLED에 비해 적층 구조로 제작하는 것이 쉽지 않다. 이는 PLED의 경우에는 습식 방법으로 박막 층을 형성시키기 때문이다. 즉, 기판 위에 1차 박막 층을 코팅한 후, 1차 박막 층 위에 2차 박막용 재료를 녹인 용액을 떨어뜨리면 2차 박막용 재료를 녹인 용매에 의해 1차 박막 층이 녹거나 박리되는 경우가 발생할 수 있기 때문이다.
- <6> 이에 대해, 고분자를 이용한 적층 구조의 PLED 제조 과정에서 합성된 가교 고분자 및 몰 또는 메탄올에 가용성인 공중합체를 도입하는 방법이 연구되고 있지만, 이러한 방법들은 특정한 용매에 용해되는 특정 고분자에만 국한되는 것으로, 일반적인 적층(multi-layer) 구조의 PLED의 제조 과정에 적용하기에는 어려운 상태이다. 뿐만 아니라, 고분자 막의 경우 분자량이 커짐에 따라 가공이 어렵게 되며, 잉크화하기 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로서, 일반적인 적층 구조의 PLED의 제조 과정에 적용될 수 있으며, 고분자의 분자량이 커짐에 따라 성형을 위한 용액화가 힘든 경우 또는 용액에 녹지 않는 고분자의 경우에도 적층 구조의 제조가 가능한 고분자 유기 전계발광 소자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <8> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자는, 제1 전극층, 정공 주입층, 유기 발광층, 전자 주입층, 및 제2 전극층이 순차적으로 형성되는 고분자 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 제1 전극층, 상기 정공 주입층, 상기 유기 발광층, 상기 전자 주입층, 및 상기 제2 전극층 중의 적어도 하나는 복수의 잉크젯 헤드로부터 각각 분사된 용액이 서로 반응하여 형성되는 것을 특징으로 한다.
- <9> 여기서, 상기 제1 전극층 및 상기 제2 전극층 중의 적어도 하나는, 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 제1 잉크 조성물과 상기 제1 잉크 조성물을 환원시킬 수 있는 환원성 화합물이 함유된 제2 잉크 조성물이 서로 반응하여 형성될 수 있다.
- <10> 이때, 상기 제1 잉크 조성물은, 황산구리 5g을 100ml 물에 녹인 후 얻은 구리 조성물 용액에 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 구리 이온 농도와 동일한 양을 첨가하여 구리 착화물을 만든 후 폴리알킬렌글리콜, 폴리 파이롤리돈 중의 적어도 하나를 첨가하여 제조할 수 있다.

- <11> 또는, 상기 제1 잉크 조성물은, 황산구리 5g을 100ml 물에 녹인 후 얻은 구리 조성물 용액에 LiCl, LiF, CsF, MgF₂, CaF₂, LiO₂, NaF, NaCl, KCl, K₂O, RbCl을 포함하는 이온 화합물 중의 적어도 하나를 구리이온 물 대비 1% 내지 20% 내외의 비율로 혼합한 다음, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 구리 이온 농도와 동일한 양을 첨가하여 구리 착화물을 만든 후 폴리 알킬렌글리콜, 폴리 파이롤리돈 중의 적어도 하나를 첨가하여 제조할 수도 있다.
- <12> 또한, 상기 제2 잉크 조성물은, 알데히드 계열의 포름알데히드, 부틸 알데히드, 벤질 알데히드 중의 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물, 또는 NaBH₄(나트륨보로하이드리드)를 잉크액으로 제조할 수 있다.
- <13> 또한, 상기 정공 주입층은 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크가 서로 반응하여 형성될 수 있다.
- <14> 여기서, 상기 제1 잉크는 PEDOT의 모노머 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene) 0.01몰을 100ml 증류수에 녹인 다음, 고분자 안정화제 및 도판트로서 PSSA(polystylenesulfonic acid) 0.02몰을 첨가하여 교반한 후, 에틸렌 클리콜 50ml 및 계면활성제를 전체 용액의 부피에 대하여 10% 이내로 첨가하여 제조할 수 있다.
- <15> 또한, 상기 제2 잉크는 암모니움퍼설페이트(Ammonium Persulfate, APS) 0.05몰을 증류수 25ml에 넣고 산화 중합개시제로 녹인 후 에틸렌 클리콜 5ml를 첨가하고, 계면활성제를 용액의 부피비 10% 이내로 첨가하여 제조할 수 있다.
- <16> 또한, 상기 산화 중합개시제는 황산 삼산화철, 과황산 칼륨, 삼염화철, 및 클로로술폰산을 포함하는 무기산, 루이스산, 알루미늄, 크롬, 주석, 티탄, 지르코늄, 망간, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬, 및 백금을 포함하는 금속의 염화물, 황산염, 질산염 및 상기 금속의 아세틸아세톤의 착화합물을 포함하는 금속 화합물 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- <17> 또한, 상기 유기 발광층은 알코올류, 할로젠화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크가 서로 반응하여 형성될 수 있다.
- <18> 여기서, 상기 제1 잉크는 클로로포름 100ml에 10밀리몰의 티오펜 모노머를 녹인 후 에틸렌 클리콜 50ml 및 계면 활성제를 전체 용액의 부피에 대하여 10% 이내로 첨가하여 제조할 수 있다.
- <19> 또한, 상기 제2 잉크는 1몰의 무수염화제이철을 산화 중합개시제로 클로로포름 용액에 녹인 후 에틸렌 클리콜 50ml를 첨가하고, 계면활성제를 용액의 부피비 10% 이내로 첨가하여 제조할 수 있다.
- <20> 이때, 상기 산화 중합개시제는 황산, 염산, 및 클로로술폰산을 포함하는 무기산, 루이스산, 알루미늄, 크롬, 주석, 티탄, 지르코늄, 망간, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬, 및 백금을 포함하는 금속의 염화물, 황산염, 질산염 및 상기 금속의 아세틸아세톤의 착화합물을 포함하는 금속 화합물 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- <21> 한편, 상기의 목적을 달성하기 위한 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법의 제1 실시 예는, 유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계; 상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계; 상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 MEH-PPV 용액을 스핀 코팅 방법을 이용하여 발광층을 형성시키는 단계; 및 상기 발광층의 상부에 전자 주입층으로서 LiCl을 형성시키고, Al 금속을 진공 증착하는 단계를 포함할 수 있다.
- <22> 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법의 제2 실시 예는, 유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계; 상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계; 상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 알코올류, 할로젠화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제3 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제4 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 발광층을 형성시키는 단계; 및 상기 발광층의 상부에 전자 주입층으로서 LiCl을 형성시키고, Al 금속을 진공 증착하는 단계를 포함할 수 있다.
- <23> 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법의 제3 실시 예는, 유리 기

판에 ITO 전극을 증착하는 단계; 상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계; 상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 알코올류, 할로겐화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제3 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제4 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 발광층을 형성시키는 단계; 상기 발광층의 상부에 전자 주입층으로서 LiCl을 형성시키는 단계; 및 상기 전자 주입층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 제5 잉크 조성물과 상기 제1 잉크 조성물을 환원시킬 수 있는 환원성 화합물이 함유된 제6 잉크 조성물을 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 금속 전극을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.

<24> 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 고분자 유기 전계발광 소자의 제조방법의 제4 실시 예는, 유리 기판에 ITO 전극을 증착하는 단계; 상기 ITO 전극의 상부에 복수의 잉크젯 헤드로부터 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 제1 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제2 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 정공주입층 및 정공수송층으로서의 PEDOT:PSS 층을 형성시키는 단계; 상기 PEDOT:PSS 층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 알코올류, 할로겐화 탄화 수소류, 방향족 탄화 수소류, 및 에테르류 중 적어도 하나에 티오펜 모노머를 용해한 제3 잉크, 및 중합개시제가 함유된 제4 잉크를 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 발광층을 형성시키는 단계; 및 상기 발광층의 상부에 상기 복수의 잉크젯 헤드로부터 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 제5 잉크 조성물과 상기 제1 잉크 조성물을 환원시킬 수 있는 환원성 화합물이 함유된 제6 잉크 조성물을 각각 분사하여 서로 반응시킴으로써, 금속 전극을 형성시키는 단계를 포함할 수도 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<25> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자 및 그 제조방법을 상세하게 설명한다.

<26> 도 1은 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자의 구조를 개략적으로 도시한 도면이다. 도면을 참조하면, 고분자 유기 전계발광 소자는 기판(10) 위에 제1 전극층(20), 정공 주입층(30), 유기 발광층(40), 전자 주입층(50), 및 제2 전극층(60)이 순차적으로 적층된 구조로 형성될 수 있다. 또한, 정공 주입층(30)과 유기 발광층(40)의 사이에는 정공 수송층(도시하지 않음)이 형성될 수 있으며, 유기 발광층(40)과 전자 주입층(50)의 사이에는 전자 수송층(도시하지 않음)이 형성될 수도 있다.

<27> 정공 주입층(30)을 형성하는 물질로는 폴리스티렌술포산(PSS)층으로 도핑된 PEDOT (폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜))인 PEDOT:PSS, TPD (N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민), 및 PVK(폴리비닐카바졸)과 같은 카바졸 유도체 등을 사용할 수 있다.

<28> 또한, 유기 발광층(40)을 형성하는 물질로는 폴리페닐렌비닐렌(poly phenylenevinylene; PPV)계, 폴리플루오렌(poly fluororene)계, 폴리파라페닐렌 (poly pphenylene; PPP)계, 폴리알킬씨오펜(polyalkylthiophene)계 및 폴리피리딘(polypyridine; PPy)계의 고분자 물질로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 고분자 또는 2종 이상의 중합체로 형성할 수 있다.

<29> 또한, 전자 주입층(50) 중 하부의 전자 수송층을 형성하는 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등을 사용할 수 있다. 또한, 상부의 전자 주입층으로서 LiF, CsF, MgF₂, CaF₂, LiO₂, NaF, NaCl, KCl, K₂O, RbCl 등의 이온화합물 및 모든 알칼리 금속 물질을 사용할 수 있다.

<30> 도 2는 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자의 각각의 층 즉, 제1 전극층(20), 정공 주입층(30), 유기 발광층(40), 전자 주입층(50), 및 제2 전극층(60)의 제조 방법을 설명하기 위해 도시된 도면이다. 이때, 제1 전극층(20), 정공 주입층(30), 유기 발광층(40), 전자 주입층(50), 및 제2 전극층(60) 중의 적어도 하나는 도시된 바와 같이, 복수의 잉크젯 헤드(70, 80)로부터 각각 분사된 용액이 서로 반응하여 형성된다.

<31> 예를 들어, 제1 전극층(20) 및/또는 제2 전극층(60)을 구성하는 구리의 도전성 막을 만들기 위하여 다음과 같이 두 개의 잉크 조성물이 필요하다. 첫째로 구리의 이온 염 혹은 유기산 염이 함유된 잉크의 조성물과 이를 환원할 능력이 있는 환원성 화합물이 함유된 잉크의 조성물이 필요하다. 먼저, 구리 이온이 함유된 잉크는 다음과 같이 제조된다.

- <32> 황산구리와 같은 구리(II) 염, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 같은 구리(II) 이온을 위한 알칼리-가용성 착화제, 폴리알킬렌 글리콜 같은 첨가제가 상기의 용액에 첨가된다. 황산구리 5g 을 100 ml 물에 녹인 후 얻은 구리 조성물 용액에 EDTA를 구리 이온 농도와 동일한 양을 첨가하여, 구리 착화물을 만든 후 잉크젯 프린터에 적합한 유동성과 안정성을 확보하기 위하여 폴리 알킬렌 글리콜, 폴리 파이롤리돈(*poly(vinylpyrrolidone)*), 및 비 이온성 계면활성제 혹은 이온성 계면활성제 0.1~10 중량% 내외에서 통상의 계면 활성제를 이용하였다. 구리 이온이 함유된 잉크의 조성물의 경우 그 성분은 다양하게 변형될 수 있으며, 상기에 제안된 실시 예로 국한되지 않는다.
- <33> 구리 이온과 반응시키기 위한 환원제 잉크의 구성은, 상기 구리 이온이 함유된 잉크에서 구리를 환원하기 위한 잉크액으로 환원 능력이 있는 알데히드 계열의 포름알데히드, 부틸 알데히드, 벤질 알데히드 같은 유기 화합물 혹은, 통상의 환원제로서 사용되는 NaBH_4 (나트륨보로하이드리드)를 잉크액으로 제조한다. 환원제의 농도는 상기 제조된 구리 이온이 함유된 용액에서 구리 농도의 1배 이상에서 환원반응 속도에 따라 5배의 농도까지 제조될 수 있다. 환원제가 함유된 잉크액의 제조 예로서 상기 화합물 중 한 가지를 선택하여, 수용액 혹은 유기 용매 예컨대, 알코올 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등), 아세테이트 및 프로피오네이트, 에틸렌 글리콜 등과 같은 서로 잘 섞이거나 용해시킬 수 있는 용매 중 한 가지가 선택되며, 잉크용액의 점성을 조절하기 위하여, 통상의 계면 활성제 혹은 안정제로 사용되는 폴리비닐피롤리돈 공중합체는 비닐피롤리돈과 임의의 다른 단량체(들)의 공중합체를 0.5% ~ 20% 를 첨가하여 녹인다.
- <34> 상기 잉크 용액은 본 발명에서 주장하는 두 개 이상의 헤드를 가지는 잉크젯 프린터에서 분사되는 각각의 용액이 반응하여 패턴 된 도전 막이 합성되도록 하는 것의 한 가지 예로서 작성된 것으로 상기 기술한 잉크 제조 방법에 한정되지 않는다.
- <35> 다음에 상기의 잉크 용액을 이용하여 구리 패턴 전극 막을 형성하는 방법을 설명한다. 잉크젯을 이용하여 도전 막 및 도전 배선을 형성하는 방법으로는 압전소자에 의한 진동으로 잉크방울을 분사하는 피에조 방식과 열을 이용하여 내부에 기포를 발생시키고, 이에 따라 잉크방울을 밀어내는 썬멀 방식과 버블젯 방식을 이용할 수 있다. 본 실시 예에서는 피에조 방식을 이용하여 주파수의 조절, 잉크 저장소의 온도 조절, 적용 기재의 온도 조절이 가능하게 하는 잉크젯 프린트 장치를 사용하여 상기 용액을 각각 분사하고, 분사된 두 용액이 서로 반응하여 구리 금속 입자가 형성되도록 하였다.
- <36> 상기 구리의 이온 염 또는 유기산 염이 함유된 잉크의 용액과 이를 환원할 수 있는 환원성 화합물이 함유된 잉크의 용액을 각각의 잉크젯 잉크용기(70, 80)에 주입하고, 잉크젯 프린터로 각각의 용액을 디스플레이 기관으로 사용되는 유리기관(10) 상부에 분사시킨다. 전극의 폭은 통상의 잉크 젯 방법으로 가공 가능한 사용되는 폭으로 30 μm ~ 120 μm 폭으로 하여 만들었으며, 구리 이온의 환원 반응을 가속화시키기 위하여 기관을 40도 이상으로 가열할 수 있다. 또한, 도전 배선의 접착성 향상을 위하여 잉크젯 프린팅이 끝난 후의 기관을 열처리하여 최종 전도막을 얻는다. 통상 가열처리 조건은 200도 이하에서 30분 정도로 충분한 접착성을 얻을 수 있다. 또한, 분사되는 기관에 대한 접착력 향상을 위하여 기관을 50 ~ 100 도 사이에서 예열할 수도 있다. 잉크젯 방식으로 도포하기 이전에 유리기관에 대한 잉크의 접착력을 증대하기 위한 방법으로 에틸 셀룰로오스(Ethyl cellulose)와 같은 셀룰로오스 계열 유도체들과 용제로 사용된 테르피네올 (terpineol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol) 과 같은 용제에 10 내지 35중량%로 녹여 용제에 용해시켜 만든 용액을 스펀코팅 또는 스크린 인쇄기(screen printer)를 이용하여 0.5 μm 이상의 두께로 전면 도포시킨 후 80 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위 이내에서 5?730분간 가열, 건조하게 한 막을 이용할 수도 있다. 이 접착막 막 위에 상기 잉크젯을 이용한 전극막 형성 방법을 이용하여 패턴막을 제조한다. 접착막으로는 셀룰로오스 계열 이외에 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아크릴 아미드(polyacryl amide), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 히드록시에틸셀룰로오스(Hydroxyethyl cellulose), 폴리 사카라이드(polysaccharides) 등과 같은 물질이 이용될 수 있다.
- <37> 제1 전극 층(20) 및/또는 제2 전극 층(60)은 구리 이온 및 알칼리 금속이 함유된 구리 전극으로 제조될 수도 있다. 구리 이온 및 알칼리 금속이온이 함유된 잉크의 제조 방법은, 구리의 도전성 막을 만들기 위하여 상기의 실시 예와 같이 두 개의 잉크 조성물이 필요하다. 첫째로 구리의 이온 염 혹은 유기산 염이 함유된 잉크의 조성물과 이를 환원할 능력이 있는 환원성 화합물이 함유된 잉크의 조성물이 필요하다. 먼저, 구리 이온이 함유된 잉크는 다음과 같이 제조된다.
- <38> 황산구리와 같은 구리(II) 염, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 같은 구리(II) 이온을 위한 알칼리-가용성 착화제, 폴리알킬렌 글리콜 같은 첨가제가 구리의 이온 염 혹은 유기산 염이 함유된 잉크의 용액에 첨가

된다. 황산구리 5g 을 100 ml 물에 녹인 후 얻은 구리 조성물 용액에 LiCl 구리이온 몰 대비 1% ~ 20% 내외의 비율로 혼합한다음, EDTA를 구리 이온 농도와 동일한 양을 첨가하여, 구리 착화물을 만든 후 잉크젯 프린터에 적합한 유동성과 안정성을 확보하기 위하여 폴리 알킬렌 글리콜, 폴리 파이롤리돈 (poly(vinylpyrrolidone)), 및 비 이온성 계면활성제 혹은 이온성 계면활성제 0.1~10 중량% 내외에서 통상의 계면 활성제를 이용하였다. 구리 이온이 함유된 잉크의 조성물의 경우 그 방법과 성분이 다양하며, 본 발명에서 제안된 실시 예에 국한되지 않는다. 또한, LiF, CsF, MgF₂, CaF₂, LiO₂, NaF, NaCl, KCl, K₂O, RbCl 등의 이온화합물 및 모든 알칼리 금속 물질들 중 한 가지 이상이 LiCl을 대신하여 사용될 수 있다.

<39> 다음에 구리 이온과 반응시키기 위한 환원제 잉크의 제조 방법을 살펴본다. 상기 구리 이온이 함유된 잉크에서 구리를 환원하기 위한 잉크액으로 환원 능력이 있는 알데히드 계열의 포름알데히드, 부틸 알데히드, 벤질 알데히드 같은 유기 화합물 혹은, 통상의 환원제로서 사용되는 NaBH₄(나트륨보로하이드리드)를 잉크액으로 제조한다. 환원제의 농도는 상기 제조된 구리 이온이 함유된 용액에서 구리 농도의 1배 이상에서 환원반응 속도에 따라 5배의 농도까지 제조될 수 있다. 환원제가 함유된 잉크액의 제조 예로서 상기 화합물 중 한 가지를 선택하여, 수용액 혹은 유기 용매 예컨대, 알코올 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등), 아세테이트 및 프로피오네이트, 에틸렌 글리콜 등과 같은 서로 잘 섞이거나, 용해시킬 수 있는 용매 중 한가지가 선택되며, 잉크 용액의 점성을 조절하기 위하여, 통상의 계면 활성제 혹은, 안정제로 사용되는 폴리비닐피롤리돈 공중합체는 비닐피롤리돈과 임의의 다른 단량체(들)의 공중합체를 0.5% ~ 20% 를 첨가하여 녹인다.

<40> 상기의 잉크 용액은 본 발명에서 주장하는 두 개 이상의 헤드를 가지는 잉크젯 프린터에서 분사되는 각각의 용액이 반응하여 패턴 된 도전 막이 합성되도록 하는 것의 한 가지 예로서 작성된 것으로 상기 기술한 잉크 제조 방법에 한정되지 않는다.

<41> 다음에 알칼리 금속이온이 함유된 구리 전극 막의 형성방법을 살펴본다. 잉크젯을 이용하여 도전 막 및 도전 배선을 형성하는 방법으로는 압전소자에 의한 진동으로 잉크방울을 분사하는 피에조 방식과 열을 이용하여 내부에 기포를 발생시키고, 이에 따라 잉크방울을 밀어내는 썬머 방식과 버블젯 방식을 이용할 수 있다. 본 실시 예에서는 피에조 방식을 이용하여 주파수의 조절, 잉크 저장소의 온도 조절, 적용 기재의 온도 조절이 가능하게 하는 잉크젯 프린트 장치를 사용하여 상기 용액을 각각 분사하고, 분사된 두 용액이 서로 반응하여 구리 금속 입자가 형성되도록 하였다.

<42> 상기의 구리 이온 및 알칼리 금속 이온이 함유된 잉크의 용액과 상기의 환원제 잉크의 용액을 각각의 잉크젯 잉크용기에 주입하고, 잉크젯 프린터로 각각의 용액을 디스플레이 기관으로 사용되는 유리기관(10) 상부에 분사시킨다. 전극의 폭은 통상의 잉크 젯 방법으로 가공 가능한 사용되는 폭으로 30 μ m ~ 120 μ m 폭으로 하여 만들었으며, 구리 이온의 환원 반응을 가속화시키기 위하여 기관을 40도 이상으로 가열할 수 있다. 또한, 도전 배선의 접착성 향상을 위하여 잉크젯 프린팅이 끝난 후의 기관을 열처리하여 최종 전도막을 얻는다. 통상 가열처리 조건은 200도 이하에서 30분 정도로 충분한 접착성을 얻을 수 있다. 또한, 분사되는 기관에 대한 접착력 향상을 위하여 기관을 50 ~ 100 도 사이에서 예열할 수도 있다. 잉크젯 방식으로 도포하기 이전에 유리기관에 대한 잉크의 접착력을 증대하기 위한 방법으로 에틸 셀룰로오즈(Ethyl cellulose)와 같은 셀룰로오즈 계열 유도체들과 용제로 사용된 테르피네올 (terpineol), 에틸렌글리콜 (Ethylene glycol) 과 같은 용제에 10 내지 35중량%로 녹여 용제에 용해시켜 만든 용액을 스퀴그잉 또는 스크리 인쇄기(screen printer)를 이용하여 0.5 μ m 이상의 두께로 전면 도포시킨 후 80 내지 150 $^{\circ}$ C의 온도범위 이내에서 5~30분간 가열, 건조하게 한 막을 이용할 수도 있다. 이 접착 막 위에 상기 잉크젯을 이용한 전극막 형성 방법을 이용하여 패턴막을 제조한다. 접착막으로는 셀룰로오스 계열 이외에 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아크릴 아미드(polyacryl amide), 폴리아크릴산 (polyacrylic acid), 폴리비닐알콜 (polyvinyl alcohol), 히드록시에틸셀룰로오즈 (Hydroxyethyl cellulose), 폴리 사카라이드 (polysaccharides) 등과 같은 물질이 이용될 수 있다.

<43> 다음에 PEDOT:PSS 계 정공 주입층(30)의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다. PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 잉크와 중합개시제 잉크를 반응시켜 제조될 수 있다.

<44> 먼저, PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 잉크 제조방법을 살펴보면, PEDOT의 모노머 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene)을 0.01 mole을 100ml 증류수에 녹인다. 고분자 안정화제 및 도판트로서 PSSA(polystylenesulfonic acid) 0.02 mole을 상기 용액에 첨가하여 교반한 후 에틸렌 클리콜 50 ml 및 통상의 계면 활성제를 전체 용액의 부피에 대하여 10% 이내에서 첨가하여 잉크를 제조하였다. 용매로서는 알코올류, 할

로젠화 탄화수소류, 방향족 탄화 수소류 및 에테르류등 EDOT 및 PSSA 가 용해될 수 있는 것을 사용할 수 있다.

<45> 다음에 중합개시제 잉크의 제조방법을 살펴보면, 산화 중합 개시제로 암모니움퍼설페이트(Ammonium Persulfate, APS) 0.05몰을 증류수 25 ml 에 넣고 녹인 후 에틸렌 클리콜 5 ml 를 첨가하고, 계면 활성제를 용액의 부피비 10% 이내에서 첨가하였다. 산화 중합 개시제로는 황산 삼산화철, 과황산 칼륨, 삼염화철 및 클로로술포산등과 같은 무기산 그리고 통상적인 루이스산 및 알루미늄, 크롬, 주석, 티탄, 지르코늄, 망간, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬 및 백금등의 금속의 염화물이나 황산염, 질산염 및 상기 금속의 아세틸아세톤의 착화합물 등과 같은 금속화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 산화제 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 용매로서는 알코올류, 할로젠화 탄화수소류, 방향족 탄화 수소류 및 에테르류 등 산화제가 용해될 수 있는 것을 사용할 수 있다.

<46> PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 잉크 및 중합개시제 잉크를 반응시켜 패턴 막을 제조하는 방법은 다음과 같다. 여기서는 피에조 방식을 이용하여 주파수의 조절, 잉크 저장소의 온도 조절, 적용 기재의 온도 조절이 가능하게 하는 잉크젯 프린트 장치를 사용하여 상기 용액을 각각 분사하고, 분사된 두 용액이 서로 반응하여 고분자 패턴 막이 형성되도록 하였다.

<47> 상기의 PEDOT 모노머 및 폴리머 안정제가 함유된 잉크 용액과 중합개시제 잉크의 용액을 각각의 잉크젯 잉크용기에 주입하고, 잉크젯 프린터로 각각의 용액을 제1 전극층(20) 상부에 분사시킨다. 패턴의 폭은 통상의 잉크 젯 방법으로 가공 가능한 폭으로 30 μm ~ 120 μm 폭으로 하여 만들었으며, 고분자 화 반응을 가속화시키기 위하여 기판을 40도 이상으로 가열할 수 있다. 또한 고분자 반응을 가속화하고 접착성을 향상시키기 위하여 잉크젯 프린팅이 끝난 후의 기판을 열처리 또는 UV를 이용하여 최종 고분자 패턴 막을 얻는다. 반응 후 패턴된 막은 메탄올, 에탄올, 아세톤 등으로 세정하여 반응 후 남아 있는 불순물을 제거한다. 상기 잉크젯 반응을 통하여 얻어지는 PEDOT/PSSA의 산화를 방지하기 위하여 잉크젯 반응을 질소 분위기 하에서 행할 수 있다.

<48> 상기 잉크 용액은 본 발명에서 주장하는 두 개 이상의 헤드를 가지는 잉크젯 프린터에서 분사되는 각각의 용액이 반응하여 고분자 막 등이 합성되도록 하는 것의 한 가지 예로서 작성된 것으로 상기 기술한 잉크 제조 방법에 한정되지 않는다.

<49> 다음에 폴리 티오펜 중합체 형광층(40)의 제조방법을 살펴본다. 형광층(40)은 티오펜계 모노머 잉크 및 중합개시제 잉크를 반응시켜 제조될 수 있다.

<50> 먼저, 티오펜계 모노머 잉크의 제조방법을 살펴보면, 티오펜계 모노머는 티오펜 및 베타 위치에 알킬기가 붙은 알킬티오펜을 포함하여 다음 용매 중 한가지 이상을 선택하여 녹인다. 용매로서는 알코올류, 할로젠화 탄화수소류, 방향족 탄화 수소류 및 에테르류등 티오펜계 모노머가 용해될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 본 실시 예에서는 클로로포름 100ml에 10 밀리몰의 티오펜 모노머를 녹인 후 에틸렌 클리콜 50 ml 및 통상의 계면 활성제를 전체 용액의 부피에 대하여 10% 이내에서 첨가하여 잉크를 제조하였다.

<51> 다음에 중합개시제 잉크의 제조방법을 살펴보면, 중합개시제 잉크는 산화 중합 개시제로 1몰의 무수염 화제이철를 클로로포름 용액에 녹인 후 에틸렌 클리콜 50 ml 를 첨가하고, 계면 활성제를 용액의 부피비 10% 이내에서 첨가하였다. 산화 중합 개시제로는 황산, 염산 및 클로로술포산등과 같은 무기산 그리고 통상적인 루이스산 및 알루미늄, 크롬, 주석, 티탄, 지르코늄, 망간, 철, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬 및 백금등의 금속의 염화물이나 황산염, 질산염 및 상기 금속의 아세틸아세톤의 착화합물 등과 같은 금속화합물을 들 수 있다. 또한, 상기 산화제 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 용매로서는 알코올류, 할로젠화 탄화수소류, 방향족 탄화 수소류 및 에테르류 등 산화제가 용해될 수 있는 것을 사용할 수 있다.

<52> 상기의 용액들을 이용하여 패턴 막을 제조하는 방법을 살펴보면, 잉크젯을 이용하여 고분자 패턴 막을 형성하는 방법으로는 압전소자에 의한 진동으로 잉크방울을 분사하는 피에조 방식과 열을 이용하여 내부에 기포를 발생시키고, 이에 따라 잉크방울을 밀어내는 써멀 방식과 버블젯 방식을 이용할 수 있다. 본 실시 예에서는 피에조 방식을 이용하여 주파수의 조절, 잉크 저장소의 온도 조절, 적용 기재의 온도 조절이 가능하게 하는 잉크젯 프린트 장치를 사용하여 상기 용액을 각각 분사하고, 분사된 두 용액이 서로 반응하여 고분자 패턴 막이 형성되도록 하였다.

<53> 상기의 티오펜계 모노머 잉크의 용액과 상기의 중합개시제 잉크의 용액을 각각의 잉크젯 잉크용기에 주입하고, 잉크젯 프린터로 각각의 용액을 정공 주입층(30) 상부에 분사시킨다. 그 폭은 통상의 잉크젯 방법으로 가공 가능한 폭으로 30 μm ~ 120 μm 폭으로 하여 만들었으며, 고분자화 반응을 가속화시키기 위하여 기판을 40도 이상으로 가열할 수 있다. 또한 고분자 반응을 가속화하고 접착성을 향상시키기 위하여 잉크젯 프린팅이 끝

난 후의 기판을 열처리 또는 UV를 이용하여 최종 고분자 패턴 막을 얻는다. 반응 후 패턴된 막은 메탄올, 에탄올, 아세톤 등으로 세정하여 반응 후 남아 있는 불순물을 제거한다. 전도도를 향상하기 위하여 이 후 상기 패턴 막에 대하여 도핑을 실시할 수 있으며, 도핑방법은 상기 도판트를 기체상, 고체상, 액체상으로 접촉시키는 방법, 도판트를 적당한 용매에 녹여서 접촉시키는 방법, 그리고 도전성 중합체에 전계를 걸어 도핑하는 전기화학적 방법이 있다. 또한, 도핑량, 도핑시간은 티오펜계 중합체의 종류, 크기, 양 및 겔보기 비중에 따라 변화하기 때문에 엄밀하게 한정되지 않는다. 상기 잉크젯 반응을 통하여 얻어지는 폴리 티오펜의 산화를 방지 하기 위하여 잉크젯 반응을 질소 분위기 하에서 행할 수 있다.

<54> 도 3은 본 발명에 따른 PEDOT:PSS층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제1 실시 예를 나타낸 흐름도이다. 도 1의 구조에서 양극으로서의 ITO 전극(20)을 유리 기판(10)에 증착하고(S101), 정공주입층 및 정공수송층(30)으로서 상기의 PEDOT:PSS 계 정공 주입층 제조방법으로 PEDOT:PSS를 ITO 전극(20) 상부에 200nm 두께로 형성시켰다(S103). 발광층(유기 형광층)(40)으로서 MEH-PPV ;poly (2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene) 용액을 스핀 코팅 방법을 이용하여 100nm 두께로 PEDOT:PSS의 층 상부에 형성하였다(S105). 또한, 발광층(40) 상부에 전자 주입층(50)으로서 LiCl을 10nm 내외로 형성 시키고(S107), 금속 전극(60)으로 Al 금속을 100nm의 두께로 진공 증착시켜 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다(S109).

<55> 도 4는 본 발명에 따른 폴리티오펜 형광층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제2 실시 예를 나타낸 흐름도이다. 도 1의 구조에서 양극으로서의 ITO 전극(20)을 유리 기판(10)에 증착하고(S201), 정공주입층 및 정공수송층(30)으로서 상기의 PEDOT:PSS 계 정공 주입층 제조방법으로 PEDOT:PSS를 ITO 전극(20) 상부에 200nm 두께로 형성시켰다(S203). 또한, 상기의 폴리티오펜 패턴 제조방법을 이용하여 발광층(40)을 100nm 두께로 내외로 PEDOT:PSS의 층(30) 상부에 형성하였다(S205). 발광층(40) 상부에 전자주입 층(50)으로서 LiCl을 10nm 내외로 형성 시키고(S207), 금속 전극으로 Al 금속을 100nm의 두께로 진공 증착시켜 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다(S209).

<56> 도 5는 본 발명에 따른 전극층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제3 실시 예를 나타낸 흐름도이다. 도 1의 구조에서 양극으로서의 ITO 전극(20)을 유리 기판(10)에 증착하고(S301), 정공주입층 및 정공수송층(30)으로서 상기의 PEDOT:PSS 계 정공 주입층 제조방법으로 PEDOT:PSS를 ITO 전극(20) 상부에 200nm 두께로 형성시켰다(S303). 상기의 폴리티오펜 패턴 제조방법을 이용하여 발광층(40)을 100nm 두께로 내외로 PEDOT:PSS의 층(30) 상부에 형성하였다(S305). 발광층(40) 상부에 전자주입 층(50)으로서 LiCl을 10nm 내외로 형성시키고(S307), 금속 전극으로 구리금속(60)을 상기의 구리 전극의 제조방법으로 200nm 두께로 상기 전자 주입층 상부에 형성하여 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다(S309).

<57> 도 6은 본 발명에 따른 알칼리 금속 이온이 함유된 전극층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제4 실시 예를 나타낸 흐름도이다. 도 1의 구조에서 양극으로서의 ITO 전극(20)을 유리 기판(10)에 증착하고(S401), 정공주입층 및 정공수송층(30)으로서 상기의 PEDOT:PSS 계 정공 주입층 제조방법으로 PEDOT:PSS를 ITO 전극(20) 상부에 200nm 두께로 형성시켰다(S403). 상기의 폴리티오펜 패턴 제조방법을 이용하여 발광층(40)을 100nm 두께로 내외로 PEDOT:PSS의 층(30) 상부에 형성하였다. 발광층(40) 상부에 전자주입 기능과 전극 기능을 동시에 가지도록 상기의 알칼리 금속이 함유된 구리 전극의 제조방법으로 구리금속을 200nm 두께로 상기 전자 주입 층(50) 상부에 형성하여 고분자 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<58> 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대해서 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면의 간단한 설명

<59> 도 1은 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자의 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

<60> 도 2는 본 발명에 따른 고분자 유기 전계발광 소자의 각각의 층의 제조방법을 설명하기 위해 도시된 도면이다.

<61> 도 3은 본 발명에 따른 PEDOT:PSS층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제1 실시 예를 나타낸 흐름도이다.

<62> 도 4는 본 발명에 따른 폴리티오펜 형광층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제2 실시 예를

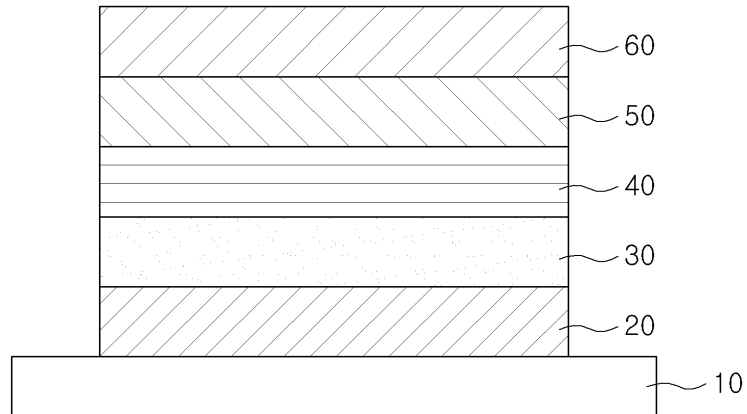
나타낸 흐름도이다.

<63> 도 5는 본 발명에 따른 전극층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제3 실시 예를 나타낸 흐름도이다.

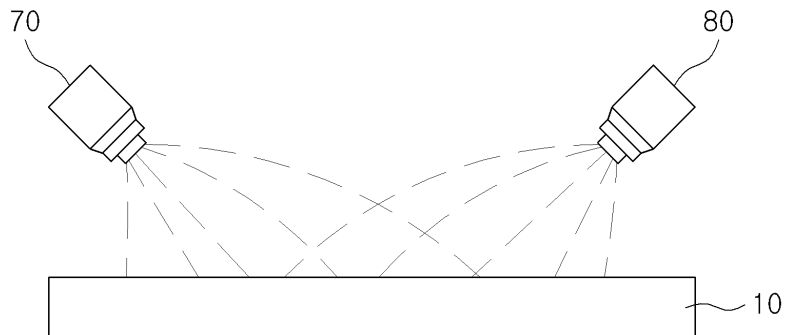
<64> 도 6은 본 발명에 따른 알칼리 금속 이온이 함유된 전극층을 이용한 유기 발광 디스플레이 제조방법의 제4 실시 예를 나타낸 흐름도이다.

도면

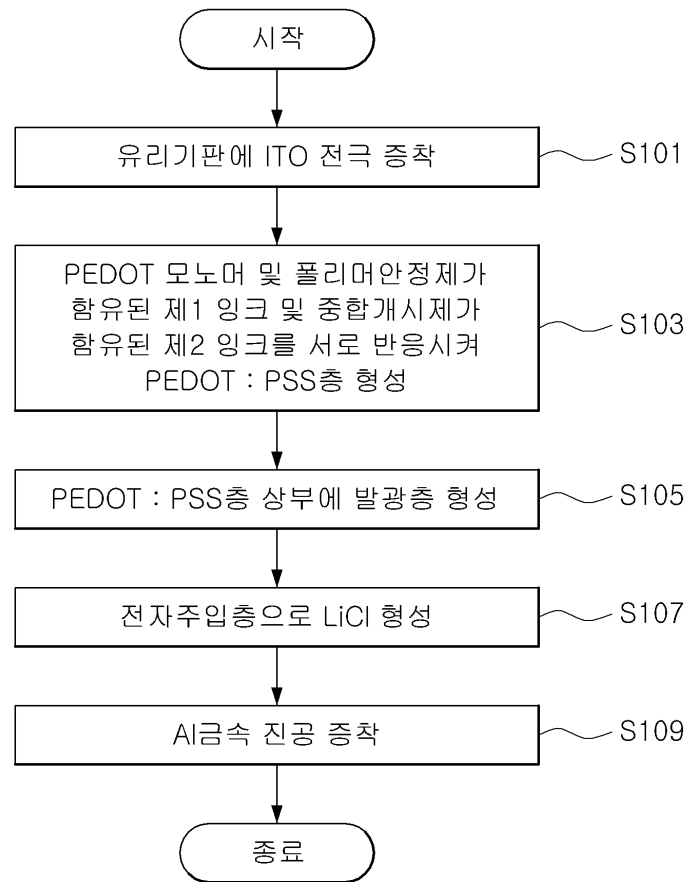
도면1



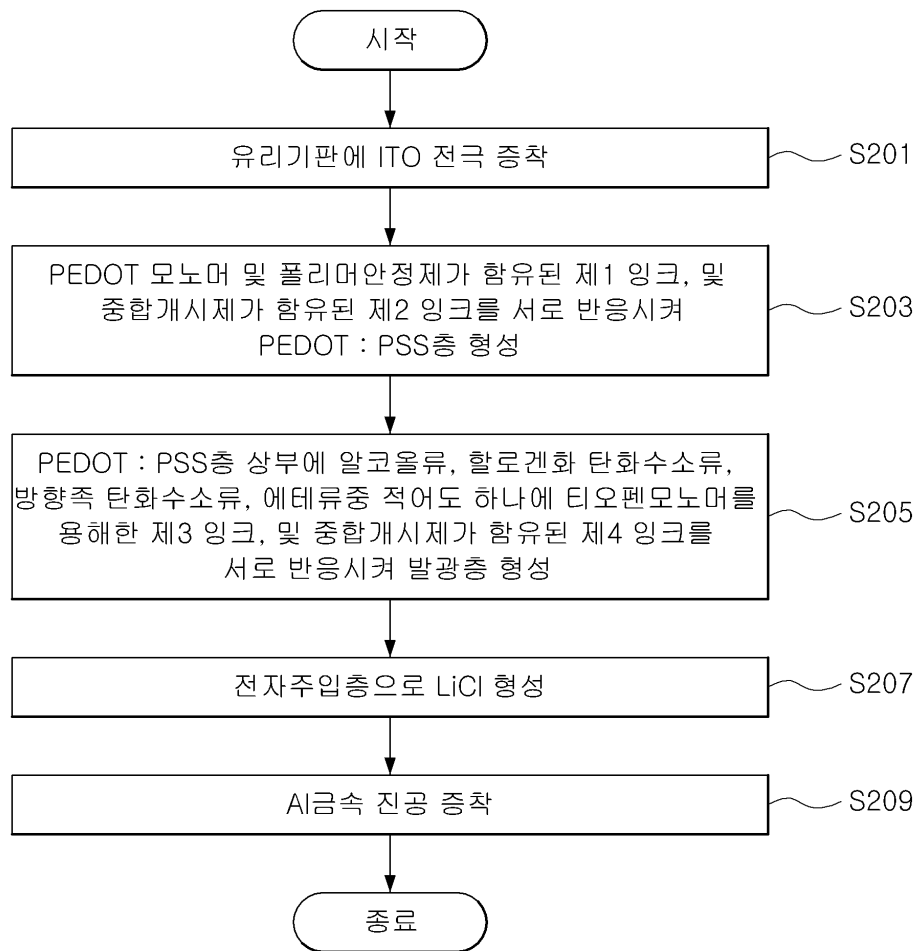
도면2



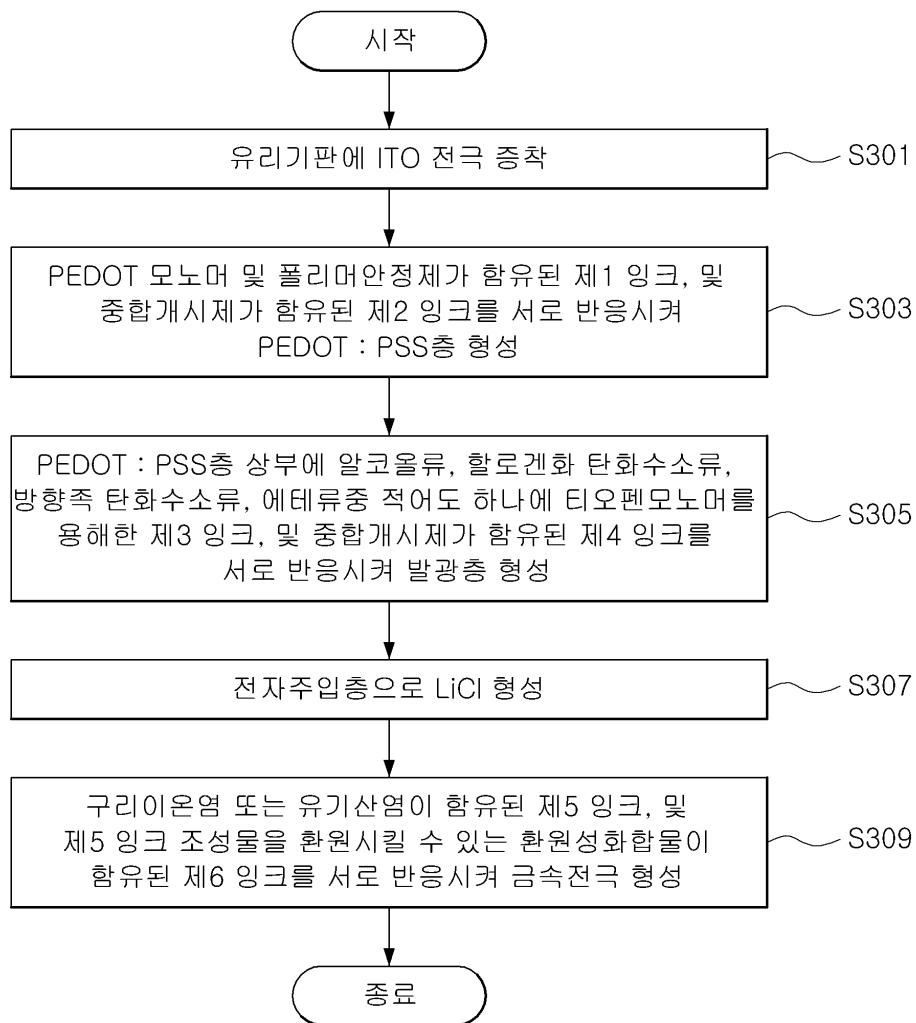
도면3



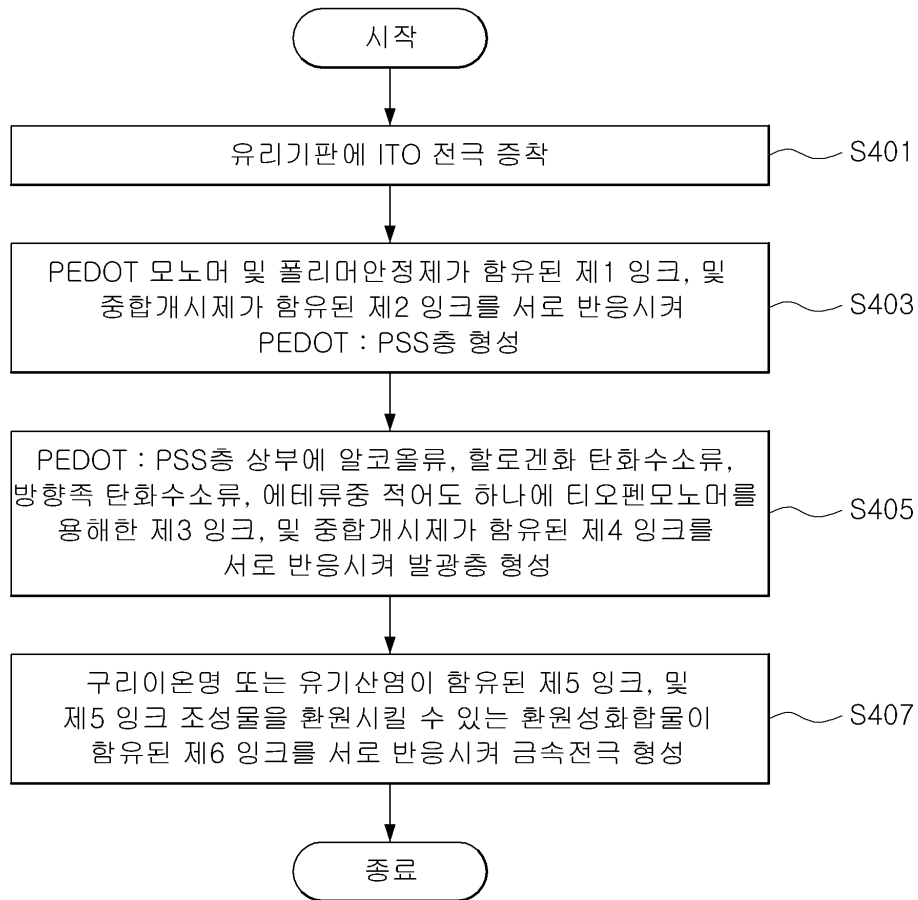
도면4



도면5



도면6



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	KR1020090109704A	公开(公告)日	2009-10-21
申请号	KR1020080035074	申请日	2008-04-16
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院		
当前申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	AHN SUNG IL 안성일 CHOI KYUNG CHEOL 최경철		
发明人	안성일 최경철		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/0005 H01L51/0034 H01L51/5012 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5203 H01L51/56 H01L2924/12044		
其他公开文献	KR100938473B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种具有层压结构的聚合物有机电致发光器件及其制造方法，以通过甚至通过使用高分子量聚合物或不溶性聚合物而形成层压结构来提高器件的稳定性。组成：聚合物电致发光器件是通过依次层压第一电极层（20），空穴注入层（30），有机发光层（40），电子注入层（50）和第二电极层（60）形成的，在基板（10）上。通过与从多个喷墨头喷射的溶液反应形成第一电极层，空穴注入层，有机发光层，电子注入层和第二电极层中的至少一个。通过与第一油墨复合体和第二油墨复合体反应形成第一电极层和第二电极层中的一个。

