(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H05B 33/14

(11) 공개번호 10-2004-0094078
(43) 공개일자 2004년11월09일

(21) 출원번호 10-2003-0028017
(22) 출원일자 2003년05월01일

(71) 출원인 학교법인 영남학원
대구광역시 남구 대명5동 317-1번지

(72) 발명자 박진호
대구광역시수성구범물2동우방미진아파트103동101호

이준호
대구광역시서구평리3동1040-25번지

김형식
대구광역시동구불로동959번지불로우방아파트103동101호

이태진
대구광역시남구대명1동1672-6번지

김정문
경상북도청송군현서면월정리537번지

(74) 대리인 최경수

심사청구 : 있음

(54) 백색 유기발광소자

요약

본 발명은 백색 유기발광소자에 관한 것으로서;

애노우드(anode)-정공수송층(hole transport layer)- 유기발광층(emitting layer)-전자수송층(electron transport layer)-캐소우드(cathode)의 기본 구성을 가지는 유기발광소자에 있어서, 상기 애노우드는 진공증착/스퍼터링에 의한 ITO(Indium-Tin-Oxide) 상에 유기층은 진공증착, 스핀코팅,프린팅으로 박막도포하여 구성되며; 상기 ITO 상에 애노우드버퍼층을 정공주입층으로, 상기 정공수송층은 TPD, NPD, 스타버스트계열의 화합물을 포함하며, 상기 전자수송층과 상기 정공수송층 사이의 유기발광층은 발광파장의 조절에 의한 2 종이상의 유기물의 혼합발광으로서 백색발광을 구현하고, 상기 유기발광층은 발광파장의 조절에 의한 백색발광을 위하여 Alq_3, Alq_3 DCM2 , DPVBi 을 적층하여 형성한 적층체인 것을 특징으로 한다.

대표도

도 7

색인어

백색, 유기발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 종래의 유기발광소자의 구성을 도시하는 사시도.

도 2 는 유기발광소자 내에 정공과 전자가 주입되어 재결합에 의한 발광과정을 모시적으로 설명한 설명도.

도 3 은 표면저항이 서로 다른 두 가지 ITO 박막의 표면의 AFM 사진.

도 4 는 ITO 상에 코팅된 버퍼층에 따른 표면거칠기의 변화를 도시하는 AFM 사진.

도 5 는 버퍼층이 도포된 기판의 표면거칠기의 감소를 도시하는 그래프도.

도 6 에 여러 가지 종류의 정공수송층 재료와 재료의 종류에 따른 발광수명의 관계를 도시하는 도표.

도 7 은 본 발명의 OLED 소자의 각각의 구조의 개략구성도.

도 8은 도 7 의 각각의 제조된 OLED 소자의 인가된 전압에 따른 스펙트럼도.

도 9 는 도 7 의 구조 I 과 III에 대한 HOMO-LUMO 에너지 준위의 정렬도.

도 10 은 발광파장의 구동전압에 따른 변화를 도시하는 설명도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 백색 유기발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세히는 백색발광체로서 백라이트 등의 용도로 사용할 수 있는 유기발광소자의 새로운 구성의 제안에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

다양한 종류의 디스플레이장치 중, 최근에는 FPD(flate panel display)로 그 비중이 점차 옮겨가고 있으며, 그 중 수광형인 LCD(liquid crystal display)와 발광형인 PDP(plasma display panel), FED(field emission display), LED(light emitting diode), VFD(vaccum fluorescent display), OLED(organic light emitting device) 등의 얇고, 성능이 우수한 FPD로 그 비중이 옮겨가고 있다.

현재 널리 상용되고 있는 LCD의 경우 부피가 작으면서 가볍고 CRT에 비해서 전력 소모가 작아 상당기간 수요 측면에서 강세를 유지할 것으로 예측되지만, LCD는 자체 발광소자가 아닌 수광 소자이기 때문에 휘도, 컨트라스트, 시야각, 대면적화 등에서 기술적인 한계를 보이고 있으며, 이러한 단점을 극복할 수 있는 노력이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있는 실정이다.

백라이트를 이용하는 LCD보다 자체 발광을 하는 유기전계발광(organic electroluminescence) 디스플레이는 저전압구동, 경량박형, 높은 발광효율, 넓은 시야각 그리고 빠른 응답속도 등의 여러 가지 장점을 가지고 있어 앞으로 LCD에서 문제로 지적되고 있는 결점을 해결할 수 있어 차세대정보 디스플레이로서 이동전화 단말기와 개인휴대단말기(PDA) 등에 상용화될 것이다.

본 발명에서는 높은 발광 효율 및 휘도를 가지는 백색 발광하는 유기물 백라이트를 제조하는데 있어 기초 기술이 되는 애노우드전극 형성 기술, 발광층 형성 기술, 캐소우드전극 형성 기술, 버퍼(buffer)층 형성 기술 등에 관한 발명을

통해서 각종 기기의 백라이트로서 사용될 수 있는 백색 발광하는 유기물발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한, 본 발명을 통해 제공하고자 하는 기술적인 특징은 가볍고 유연한 플레시블리티를 가지면서 백색광을 높은 휘도로 발광할 수 있는 유기발광소자를 개발하는 것이다.

즉, 두께가 수 mm 정도로 얇으면서 발광 면적이 5 cm × 5 cm 이며, 그리고 발광 소자의 휘도가 100 cd/m ^{2} 이상으로 표현할 수 있는 기술로서 LCD 및 휴대폰 백라이트로서 활용이 가능한 제품의 구성을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하의 부수된 도면과 함께 본 발명의 백색 유기발광소자를 더욱 상세하게 설명한다.

이하에서는 도 1 의 종래로 부터의 유기발광소자에 대한 기본적인 설명을 바탕으로 본 발명의 유기발광소자를 더욱 상세하게 설명하고자 한다.

유기발광소자는 정공과 전자의 재결합을 통해 가능한 최고의 발광효율을 구현할 수 있는 적층형 구조를 가지고 있고, 일반적으로 기판은 유리를 사용하지만 경우에 따라서는 유연한 구부림이 가능한 플라스틱이나 필름 종류를 적용하기도 한 다.

기판상의 양극전극은 진공증착이나 스퍼터링에 의해 형성된 ITO(Indium-Tin-Oxide)를 사용하고, 유기층은 저분자 화합물의 경우는 진공증착, 고분자 화합물의 경우는 스핀코팅, 혹은 프린팅방식을 이용하여 박막을 도포한다.

음극에는 일 함수가 작은 마그네슘 또는 리튬 등을 적용하는데 마그네슘은 유기층과의 접착성이 상대적으로 우수한 은을 소량(1-5%) 동시 증착하여 형성하고 안정도가 낮은 리튬의 경우는 알루미늄과 동시증착을 하게 되는데 이때 리튬의 농도는 0.5-1% 수준으로 매우 낮은 편이다.

낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해 유기 박막층의 총 두께는 100-200 nm 정도로 매우 얇고 표면이 균일하면서 소자의 안정성을 유지하는 것이 매우 긴요하다. 캐리어(Carrier)의 주입에 따라 발광중심이 여기될 때 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루는 것은 소자의 고효율화에 있어서 핵심 사항이라고 할 수 있다.

예를 들면 전자 수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 유기 발광층(EML: Emitting Layer)과 음극(Cathode)의 사이에 위치하게 되면 음극에서 발광층에 주입된 전자의 대부분은 정공과 재결합하기 위해 양극(Anode)쪽으로 이동하게 되지만,

도 1에 나타난 소자의 구조와 같이 정공 수송층(HTL: Hole Transport Layer)을 양극과 유기 발광층 사이에 삽입하게 되면 발광층에 주입된 전자가 정공 수송층과의 계면에 막혀 더 이상 이동하지 못하고 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율이 향상된다.

또한, 재결합 영역이 전극계면으로부터 떨어지게 되어 발광효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있다. 따라서 효율적인 유기 EL의 소자구조는 각각의 전극과 발광층 사이에 정공 및 전자 수송층을 삽입한, 재결합에 의한 발광영역이 발광층 내로 제한되는 애노우드(anode)-정공수송층(hole transport layer)-유기발광층(emitting layer)-전자수송층(electron transport layer)-캐소우드(cathode)의 5층 구조라고 할 수 있다.

또한 정공과 전자를 동시에 수송할 수 있는 양극성 발광층과 캐리어수송성이 낮은 발광층으로 소자를 구성할 경우는 캐리어수송과 발광 기능이 완전히 분리되는 것이 필요하다.

가장 단순한 소자 구조로는 양극과 음극 사이에 단순히 유기 발광층을 삽입한 3층 구조가 가능한 데, 이 경우는 발광층이 정공과 전자의 수송기능도 동등하게 가지게 되지만 고효율 발광을 얻기는 어려움이 있다.

한편, 양극과 정공 수송층 사이에 버퍼층, 즉 정공주입층(HIL: Hole Injection Layer)을 추가로 삽입하기도 하는데 이는 ITO 양극전극의 일함수(4.7-5.0 eV)와 정공수송층의 이온화 에너지(IP: Ionization Potential)을 고려하여 일함수가 5.0-5.2 eV인 유기물을 선정하여 양극으로부터 정공수송층으로의 정공 주입시 에너지장벽을 낮추어 보다 효과적인 정공 주입이 가능하게 하는 역할을 기대하기 때문이다.

음극전극과 전자수송층 사이에도 소자의 효율 개선을 위해 추가로 완충층을 적층하는데 이 때는 정공주입층의 개념과 달리 음극계면 부근에 리튬과 같은 환원성이 매우 높은 금속을 동시증착을 통해 도핑하여 전자주입 장벽을 낮추어 구동전 압을 감소시키는 효과를 얻게 된다.

2층 적층형 소자의 기본 구성은 양극에서 정공을 주입하여 수송하는 정공수송층, 즉 HTL(Hole Transport Layer)과 음극에서 전자를 주입하여 수송하는 전자수송층, 즉 ETL (Electron Transport Layer)과의 적층이 있다.

이러한 2층 적층 구조에서는 ETL 또는 HTL이 발광 기능을 담당하게 되고 정공과 전자의 재결합이 발생하는 부분이 ETL 측에 있는 경우와 HTL측에 있는 경우를 구분하여 생각하는 편이 좋다.

전형적인 OLED의 2층 적층구조에서 발광하는 발광메카니즘이 도 2 에 도시된다.

발광층, 즉 EML(Emitting Layer)을 HTL과 ETL로부터 독립시켜서 양층의 사이에 배치시킨 것이 3층 적층구성이다. 고분자를 이용한 단층구조보다 적층구조를 이용하는 것에 의하여 발광효율이 향상되는 이유는 첫째로 전극에서 주입한 전자와 정공의 적절한 균형을 얻는 것이 가능하기 때문이다.

둘째로는 전극에서의 정공주입/수송기능과 전자주입/수송기능과를 다른 화합물로 나누어 분담시킬 수 있기 때문에 양쪽층에 각각 사용하는 재료의 최적설계가 가능하게 되고, 캐리어 주입/수송에 필요한 전장을 낮게 하는 것이 가능하다. 다시 말하면 낮은 인가전압으로 필요한 주입전류밀도를 실현할 수 있다.

양극에서 인가전압의 도움으로 정공이 HTL 가운데로 주입되고, HTL/ETL 계면을 향하여 이동한다. HTL/ETL 계면에서의 양층의 이온화 포텐셜의 차가 적기 때문에 정공은 다시 ETL 가운데로 주입된다. ETL 가운데의 정공의 이동도는 낮기 때문 에 ETL속으로 주입된 정공은 ETL 가운데로 깊이 침투될 수 없다.

한편, 일함수가 작은 금속전극을 사용한 음극에서 ETL 가운데로 주입된 전자는 HTL/ETL 계면으로 도달하지만, HTL의 전자친화력이 작은 계면에서의 전자친화력의 차가 너무 크기 때문에 HTL속으로는 주입되지 않는다. 즉 HTL은 전자를 계면에서 막는 역할을 하고 있다고 표현할 수 있다. 따라서 정공과 전자의 밀도는 HTL/ETL 계면 부근의 ETL층보다 높게 되고, 그 곳에서 캐리어 재결합이 생기게 된다.

형광물질의 전기적 에너지에 의한 발광이라는 개념에서 유기EL은 무기EL 화합물과 유사하지만 발광 메커니즘의 중심인 여기현상 측면에서는 다소 차이가 있다.

무기 EL은 전자가 높은 전압에 의해 가속 충돌하여 발생하는 에너지에 의해 발광이 일어나는 반면 유기 EL은 양극과 음극에서 주입된 정공과 전자의 재결합에 의해 발광이 일어나게 된다.

즉, 무기 EL은 교류전압의 주파수가 증가함에 따라 단위시간내 여기 되는 횟수가 증가함에 따라 발광횟수도 비례하여 증가하게 된다. 그러나 유기 EL에서는 외부에서 전자와 정공이 주입되고 이들 사이의 재결합에너지가 발광중심을 여기시키는 직류 동작 메커니즘을 가지게 된다.

이러한 여기과정을 단계별로 살펴보면 ①양극과 음극전극에서 유기 층으로의 carrier(전자와 정공) 주입; ②주입된 carrier의 양극과 음극으로의 이동; ③carrier의 재결합에 의한 여기자 생성; ④여기자의 이동 및 확산; ⑤여기자에서의 발광 등으로 이루어져 있다고 할 수 있다.

사용되는 유기재료들은 반절연성을 띠어 유기막 내에서 화학적으로 라디칼 어니온(anion:전자)과 라디칼케이션(cation:정공)의 주입이 가능해야 한다. 따라서 음극과 유기층 계면에서는 전자를 환원시키는 라디칼어니온, 양극과 유기층 계면에서는 전자를 산화시키는 라디칼케이션이 형성되어야 하는데 이것은 라디칼어니온의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 전자를 주입하거나 라디칼 케이션의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)로부터 전자를 이탈시킴으로써 가능하다. 여기자는 일중항(Singlet)과 삼중항(Triplet) 형태로 존재하게 되는데 유기재료의 경우 일반적으로 상온의 삼중항 상태에서는 발광하지 않는다.

여기자의 경우 발광이 관측되는데 통계적으로 일중항 여기자와 삼중항 여기자가 존재하는 비율이 1:3이므로 이론적으로는 유기 EL 소자의 내부양자효율은 최고 25%에 이른다. 최근 희토류 유기 금속착물을 이용하여 삼중항 여기자의 발광이 가능하게 하여 내부양자효율의 이론적 한계를 극복하려는 노력이 경주되고 있다.

도 2 는 소자 내에 정공과 전자가 주입되어 재결합에 의해 외부로 발광하게 되는 과정을 개념적으로 나타낸 것인데 형광양자효율과 형광 스펙트럼의 특성을 고려하여 재료의 설계에 활용함으로써 유기발광체 고유의 이점을 극대화 할 수 있음을 알 수 있다.

이하에서 본 발명의 유기발광소자의 구성적인 특징을 도 3 이하와 함께 더욱 상세하게 설명한다.

(1) ITO 기판의 의한 영향;

기판으로 사용되는 투명전극인 ITO의 표면 거칠기(roughness) 및 표면저항은 그 위에 제작되는 유기발광소자의 특성에 지대한 영향을 미친다.

유기물 발광소자에서 유기물의 두께는 매우 얇기 때문에 ITO의 표면이 거칠 경우 소자의 부분에 따라 두께의 차이가 많이 날 수 있으며 이러한 문제가 소자의 특성에 큰 영향을 미치게 된다.

도 3에는 표면저항이 서로 다른 두 가지 ITO 박막의 표면의 AFM 사진을 보였다. 도 3(a)의 ITO는 표면저항이 30 4 0Ω 이며 (b)에 보인 ITO는 5 10Ω 의 저항을 가진다.

AFM 사진에서도 알 수 있는 바와 같이 저항이 낮은 ITO의 표면이 더욱 균일하며 저항이 높을수록 거친 표면을 가진다.

또한 이러한 표면 거칠기 차이는 소자를 만들었을 때 같은 전압에서 휘도가 약 10 배 이상 차이가 난다. 따라서 ITO의 선택에 따라 유기발광소자의 특성은 큰 차이를 보이며 이는 ITO 표면의 전기저항 그리고 거칠기에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

ITO(1)과 ITO(2) 기판의 XPS 분석 결과로서 얻은 ITO 중의 산소의 비율은 순수한 ITO의 경우에 [O]/(1.5[In]+2.0[Sn])의 비를 1로 기준했을 경우에 비교하여 0.88 정도로 낮게 나타났다.

이렇게 낮은 산소의 비율은 ITO의 전기전도도를 떨어뜨리며 따라서 발광소자의 성능감소를 유발하기 때문에 산소의 비율을 증가시킬 필요가 있다. ITO 기판내 의 산소농도를 증가시키기 위해서 주로 사용하는 방법은 기판표면을 O_2 플라즈마 처리하는 방법이나 혹은 O_3 기체 속에 처리하는 방안을 들 수 있다.

이러한 처리를 통해 ITO 기판 내의 산소 비율을 1에 가까이 바꾸게 되면 ITO의 HOMO level을 더욱 낮출 수 있기 때문에 정공주입을 위한 에너지 장벽을 낮출 수 있으며 따라서 소자의 성능향상을 꾀할 수 있다.

(2) 애노우드 버퍼층에 의한 영향:

표면저항이 더욱 낮고 표면 거칠기도 낮은 ITO(2) 기판 위에 정공수송층으로의 정공의 주입을 더욱 용이하게 하기 위해서 버퍼(buffer)층을 사용하는 것이 유리한 것으로 알려져 있다.

주로 활용되는 buffer층은 PEDOT, m-MTDATA, CuPc 등이며 본 발명의 실험 과정에서 이 버퍼층을 모두 사용하여 소자를 제작하고 이를 비교 분석하였다.

3 가지 버퍼층을 ITO(2) 상에 코팅한 후에 표면의 거칠기의 변화를 AFM을 통하여 분석하였다. 이 결과를 도 4에 나타내었다.

도면에서 (a) ITO(2) , (b) ITO(2)/CuPc ,(c) ITO(2)/PEDOT 4000(rpm) (d) ITO(2)/m-MTDATA 로 각각 버퍼층을 달리 한 것이다.

도면에는 나타내지 않았지만 각각의 버퍼층을 도포한 후의 표면의 rms(root mean squre) 거칠기(roughness)는 각각 CuPc 2.591(nm), PEDOT 1.118(nm), m-MTDATA 1.0966(nm)로서 ITO(2) 표면의 거칠기인 2.737(nm) 보다 상당히 감소했음을 알 수 있었다.

이 결과를 통해 ITO 기판의 거칠기에 의한 발광소자에의 영향을 버퍼층을 사용함으로써 상당히 줄일 수 있음을 알 수 있다.

이 결과를 종합하여 도 5에 나타내었다.

그러나 ITO 기판에 의한 유기물 발광소자 성능에 대한 영향은 표면의 거칠기에만 관계하는 것이 아니며 사용된 버퍼층에 의해 정공주입이 용이해짐으로 인해서도 영향을 받는다.

사용된 버퍼층은 ITO와 정공수송층 사이에 형성되는 계면에서의 에너지 배리어(barrier)를 감소시켜 주기 때문에 정공주입이 원활해지는 것으로 알려져 있다.

따라서 버퍼층의 효과는 표면의 거칠기를 감소시켜줌과 동시에 계면에서의 에너지 장벽을 낮추어 주어 정공주입을 용이하게 하는 양면적인 효과가 있다고 할 수 있다.

(3) 정공수송층, 전자수송층에 의한 영향:

정공수송층 재료로서는 TPD나 혹은 NPD, 그리고 스타버스트(starburst)형 유기물 들이 주로 사용된다.

상술한 바와 같이, 정공수송층의 두께는 유기발광소자의 발광특성에 매우 중요한 영향을 미치는 것으로서 밝혀졌으며 또한 어떠한 정공수송층 재료를 사용하느냐하는 문제가 유기발광소자의 수명에 큰 역할을 하기 때문에 정공수송층 재료의 선택은 유기발광소자의 제작에 매우 중요한 사항이라고 할 수 있다.

도 6 에 여러 가지 종류의 정공수송층 재료와 재료의 종류에 따른 발광수명을 도표로서 시하였다.

여러 가지 종류의 정공수송층 중에서 가장 많이 활용되어온 재료는 TPD이지만 TPD는 여러 가지 다른 정공수송층 재료 중에서 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 가장 낮기 때문에 소자의 동작 시에 발생하는 열에 의해서 가장 쉽게 결정화함으로써 소자의 수명이 짧아지는 단점이 있다.

따라서 이와 구조는 유사하지만 유리전이온도가 약 30 ºC 정도 높은 α-NPD가 현재 가장 많이 사용되고 있다. 실제로 전자수송층 재료로 가장 많이 사용되는 Alq_3의 유리전이온도는 정공수송층 재료들에 비해 훨씬 높기 때문에 소자의 수명에 가장 큰 영향을 미치는 물질은 정공수송층이라고 할 수있다.

현재에는 더욱 높은 유리전이온도를 가지는 정공수송층 재료를 개발하기 위해 도 6 에 나타낸 바와 같이 다른 종류의 재료의 사용이 검토되고 있다.

이들 재료는 더욱 많은 벤젠고리를 가지고 있어 분자량도 크고 그 구조가 상당히 복잡하게 이루어져 있어서 스타버스트(starburst)재료라고 통칭되고 있다.

TPD와 같이 유리전이온도가 낮은 정공수송층도 rubrene과 같은 불순물(dopant)이 사용되는 경우에는 순수한 물질의 유리전이온도 보다 불순물이 포함된 재료의 유리전이온도가 높기 때문에 소자의 수명을 연장할 수 있다.

전자수송층 재료는 주로 Alq_3가 사용되고 있다. Alq_3는 물질 그 자체로도 발광층(green) 재료로서 활용되기도 하지만 가장 안정적인 전자수송층으로 활용되고 있다.

(4) 발광파장의 조절에 의한 화이트컬러의 구현

도 7은 OLED 소자의 개략도이다. 도 7 (a), (b), (c)는 각각 구조 Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ을 나타낸다.

구조 Ⅰ과 Ⅱ는 붉은색 발광 도판트의 DCM2의 농도차이 외에는 같은 구조이다. 발광층의 순서는 정공이동층으로부터 파란색, 붉은색, 녹색의 순서이다. 구조 Ⅲ은 발광층의 순서는 구조 Ⅰ, Ⅱ와 같지만 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 캐리어의 이동을 제한하기 위해서 α-NPD를 삽입하였다.

발광층의 두께는 총 45 nm 이며, 구조 Ⅲ의 경우에는 α-NPD가 5 nm의 두께로 삽입되어 캐리어의 이동을 제한하도록 하였다.

도 8은 각각의 제조된 OLED 소자의 인가된 전압에 따른 스펙트럼이다. 구조 Ⅰ과 Ⅱ는 약 7 V에서 DCM2가 도핑된 Alq_3 층으로부터 붉은색의 발광을 시작하였다.

이러한 이유는 발광층에서는 정공보다 전자가 약 2배 정도의 속도로 움직이기 때문이다. 즉 전자가 ETL로부터 그리고 정공은 HTL로부터 동시에 주입되었다면, 3 가지 발광층 중에서 중간층인 붉은색 발광 층의 앞쪽에서, 즉 HTL-ETL 계면으로부터 약 15 nm 떨어진 곳에서 발광이 시작되기 때문이다.

도 8 (a)에서 보여 지듯이 인가된 전압을 9 V로 증가시키면 파란색 발광층이 붉은색 발광층과 거의 같은 강도를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

이는 인가된 전압이 증가함에 따라 발광층에서 상대적으로 빠른 이동속도를 나타내는 전자가 정공이동층 쪽으로 이동하여 재결합 영역이 붉은 색으로부터 파란색으로 확장되었기 때문이라고 생각된다. 그러므로 세 번째 발광층인 녹색 발광 현 상은 볼 수가 없었다.

인가된 전압을 좀 더 높이게 되면 재결합 영역이 파란색 발광영역에서 다시 붉은색 발광 영역으로 돌아가고 파란색 발광은 현저히 줄어드는 현상을 보였다.

이러한 현상은 다음과 같이 두 가지 이유로 설명될 수 있다. 첫 번째 이유는 높은 전압에서 HTL-ETL 경계층에 축적되어 있던 전자가 HTL을 통과하여 발광에 영향을 주지 못하기 때문이다. 두 번째 이유로는 HTL-ETL 경계층에 축적되 있던 전자가 농도가 낮은 붉은색 발광층으로 확산되었다고 생각할 수 있다. 그러나 단지 이러한 이유만으로 설명할 수 없다. 이번 발명에서 사용된 발광 물질 중에서 가장 낮은 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)를 나타내는 물질이 DPVBi 이다.

따라서 11 V 이상의 높은 전압이 인가될 때 생기는 열에 의해서 DPVBi가 열적 손상을 입게 되어 발광효율이 떨어지는 것이라고 생각된다. 붉은색 발광 도판트인 DCM2의 농도를 10 wt%로 증가시킨 발광 스펙트럼을 도 8 (b)에 나타내었다.

도면에서 보는 바와 같이 도판트의 농도를 2배로 증가시킨 결과 다른 파장 영역의 강도 변화가 없이 붉은색 파장(약 650 nm) 영역만이 두 배로 증가하였음을 관찰하였고, 재결합 영역의 이동 현상은 structure Ⅰ과 같음을 알 수 있다.

위에서 언급했듯이 구조 Ⅰ과 Ⅱ로서는 녹색 발광 현상을 관찰할 수 없었다. 이는 발광층에서 상대적으로 빠른 이동속도를 가지고 있는 전자로 인한 현상이라 생각되어 도 8 (c)와 같은 구조를 형성하여 전자의 이동을 제한하는 실험을 하였 다.

도 8 (c)에서 보는 바와 같이 구조 Ⅲ의 경우는 구조 Ⅰ, Ⅱ와는 발광 현상이 약간 다르다.

약 7 V에서 발광이 시작되는 것은 구조 Ⅰ과 차이가 없으나 발광영역이 구조 Ⅰ에서는 붉은색이 발광하던 것과는 다르게 구조 Ⅲ에서는 녹색이 먼저 발광하였다.

인가된 전압을 9V로 증가시키게 되면, 녹색과 붉은색이 함께 발광하였고 전압을 11 V로 증가시키면 녹색과 붉은색의 발광 강도가 증가하면서 약간의 파란색 발광현상이 관찰되기 시작하였다. 이러한 현상을 설명하기 위해서 구조 Ⅰ과 Ⅲ에 대한 HOMO-LUMO 에너지 준위를 도 9의 (a)와 (b)에 나타내었다.

도면에서 보는 바와 같이 α-NPD가 삽입되지 않은 도 9 (a)의 경우에는 전자의 이동을 제한 할 수 있는 LUMO가 없기 때문에 전자의 이동은 방해받지 않고 HTL 쪽으로 이동하게 된다. 따라서 녹색 발광 층에서 재결합이 이루어지기가 쉽지 않다.

그러나 도 9 (b)와 같이 상대적으로 LUMO가 높은 α-NPD를 붉은색과 녹색 발광층 사이에 삽입하게 되면 인가된 전압이 낮다면 정공의 이동에 비하여 상대적으로 전자의 이동이 제약을 받아 재결합이 녹색 발광층에서 일어나게 되는 것이다.

그러나 인가된 전압을 높이게 되면 강한 전기장에 의해서 에너지 장벽을 넘을 수 있는 전자들이 생기게 되며 이러한 전자에 의해서 붉은색 영역에서 발광이 시작되는 것이다. 전압을 좀 더 높이게 되면 상대적으로 빠른 전자들은 파란색과 붉은색 사이의 경계층의 에너지 장벽도 넘을 수 있으며 마침내 파란색까지 발광하게 되는 것이다.

도 10 영역 (a)에서 보여지듯이, 인가된 전압이 변함에 따라 구조 I 의 CIE chromaticity coordinate 도 변하였다. 전압이 증가함에 따라 붉은색을 발광하다가 파란색을 발광하게 되고 좀 더 높은 전압을 인가하게 되면 다시 붉은색을 발광하게 된다.

이는 단지 인가된 전압에 따른 재결합 영역의 이동에 의한 것만은 아니다. 실제로 전압을 11 V로 인가하게 되면 파란색 발광층인 DPVBi가 열적 손상을 받게 되며, 13 V 이상으로 전압을 높이게 되면 더 이상 발광하지 않는다.

도 10 영역 (b)도 영역 (a)와 같은 현상으로 설명되나 단지 붉은색 도판트인 DCM2의 농도가 진하기 때문에 CIE 값이 좀 더 붉은색 쪽으로 치우치는 현상을 관찰할 수 있다.

도 10 영역 (c)에서는 붉은색 발광층과 녹색 발광층 사이에 α-NPD를 삽입함으로써 녹색 발광 현상이 관찰되었고 좀 더 높은 전압을 인가하게 되면 재결합 영역이 파란색과 붉은색 영역으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

발명의 효과

이상과 같은 구성을 가지는 본 발명의 유기발광소자는; 상대적으로 고휘도인 백색발광유기소자를 제공하고 플렉시블한 형태의 다양한 용도로서 적용할 수 있는 유용성을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
애노우드(anode)-정공수송층(hole transport layer)- 유기발광층(emitting layer)-전자수송층(electron transport layer)-캐소우드(cathode)의 기본 구성을 가지는 유기발광소자에 있어서,

상기 애노우드는 진공증착/스퍼터링에 의한 ITO(Indium-Tin-Oxide) 상에 유기층은 진공증착, 스핀코팅,프린팅으로 박막도포하여 구성되며;

상기 ITO 상에 애노우드버퍼층을 정공주입층으로,

상기 정공수송층은 TPD, NPD, 스타버스트계열의 화합물을 포함하며,

상기 전자수송층과 상기 정공수송층 사이의 유기발광층은 구동전압의 변경에 의한 발광파장의 변화조절로서 혼합발광하는 2 종이상의 유기물의 발광으로서 백색발광을 구현하는 것을 특징으로 하는 백색유기발광소자.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

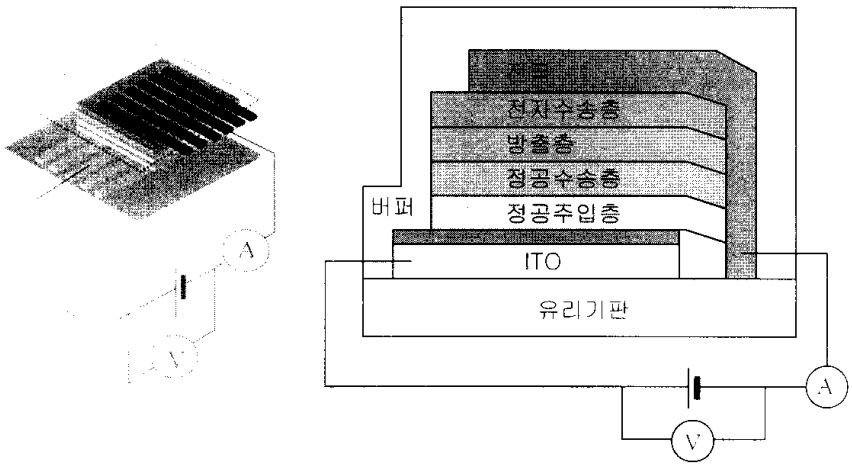
상기 ITO 는 기판표면에 산소플라즈마처리 또는 O_3 기체에서 처리되어 산소농도를 증대한 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 3.
제 1 항에 있어서,

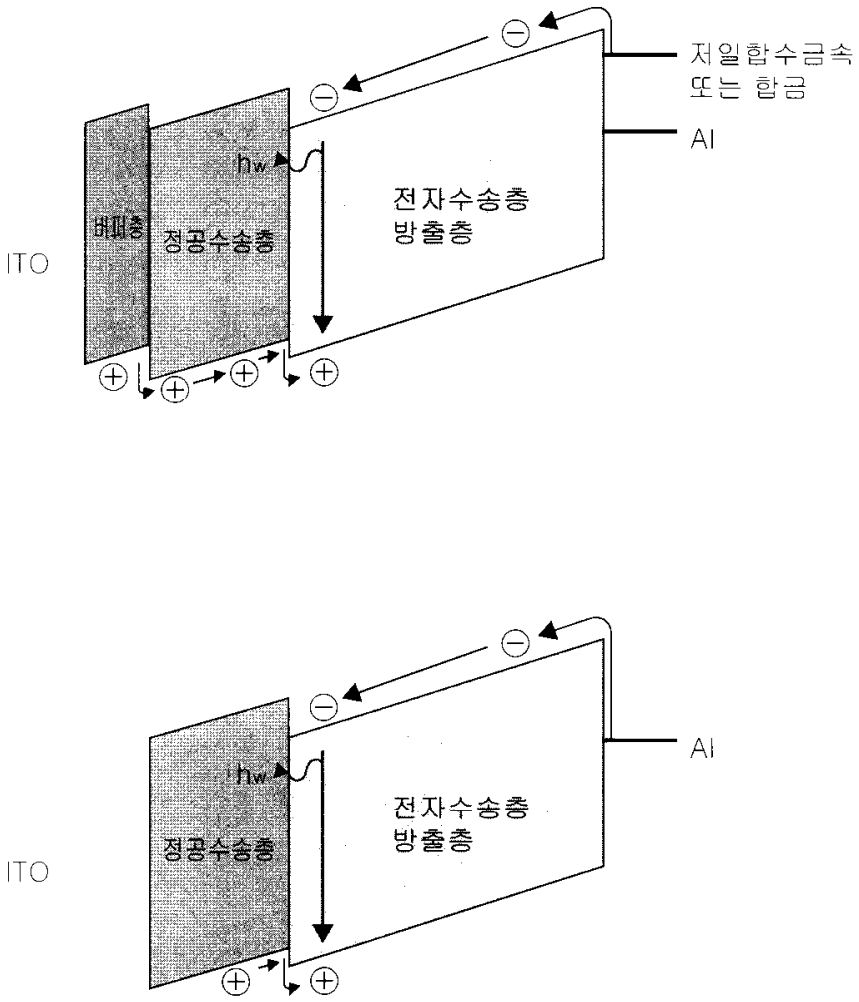
상기 유기발광층은 발광파장의 조절에 의한 백색발광을 위하여 Alq_3, Alq_3 DCM2 , DPVBi을 적층하여 형성한 적층체인 것을 특징으로 하는 백색유기발광소자.

도면

도면1

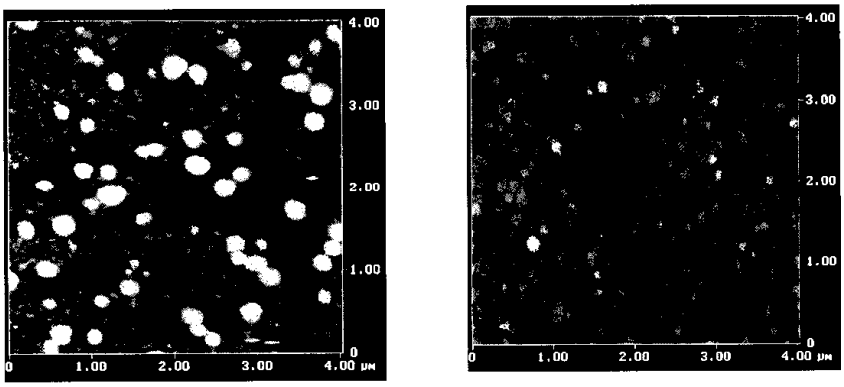


도면2


저일함수금속
또는 합금
Al
hν
전자수송층
방출층
버퍼층
정공수송층
ITO
Al
hν
전자수송층
방출층
정공수송층
ITO

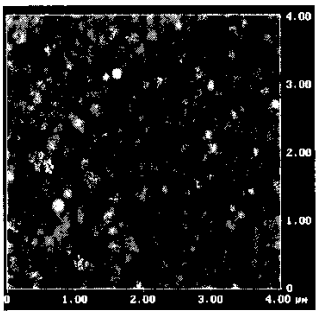
도면3

[a] [b]

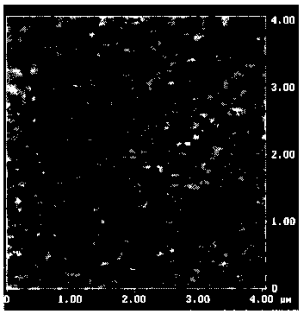

4.00
3.00
2.00
1.00
0
0
1.00
2.00
3.00
4.00 μm
4.00
3.00
2.00
1.00
0
0
1.00
2.00
3.00
4.00 μm

도면4

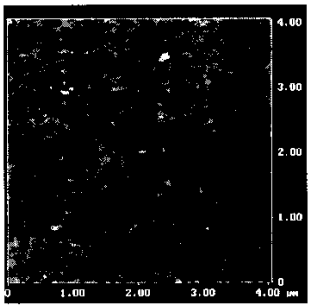
[a]



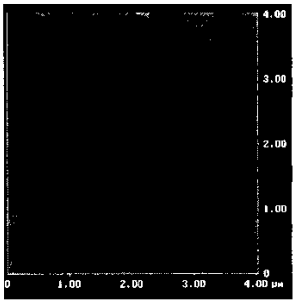
[b]



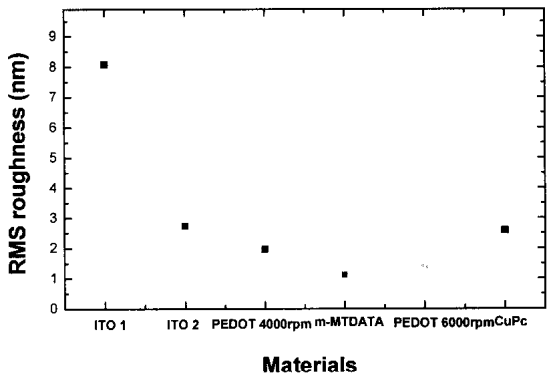
[c]



[d]



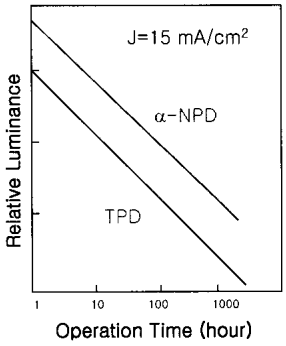
도면5



↑ RMS 거칠기 재료 →

도면6

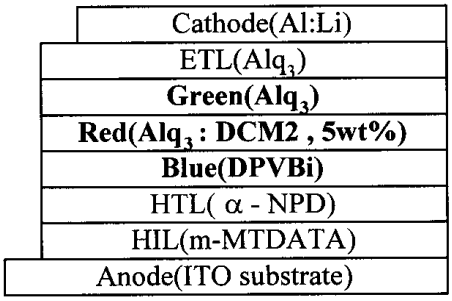
HTM	m_p(°C)	T_g (°C)	E_g (eV)	IP (eV)
TPD	180	63	3.20	5.15
α-NPD	277	96	2.91	5.20
β-NPD	-	88	2.97	5.08
TPTE	-	130	-	5.05
1-TNATA	-	113	-	-
TCTA	-	151	-	5.8



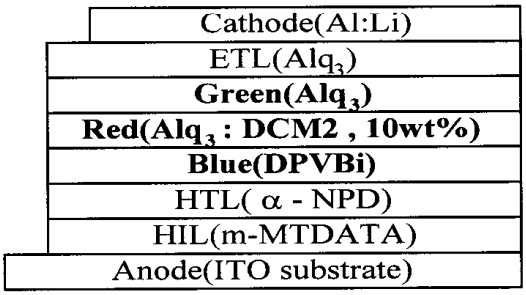
↑상대휘도 작동시간→

도면7

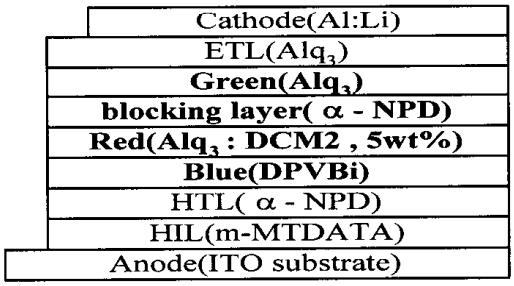
[a]



[b]

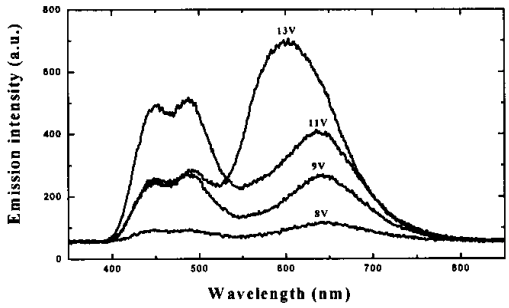


[c]



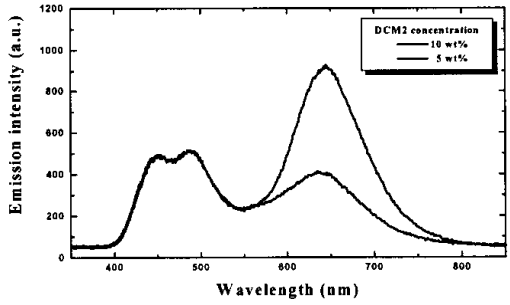
도면8

[a]



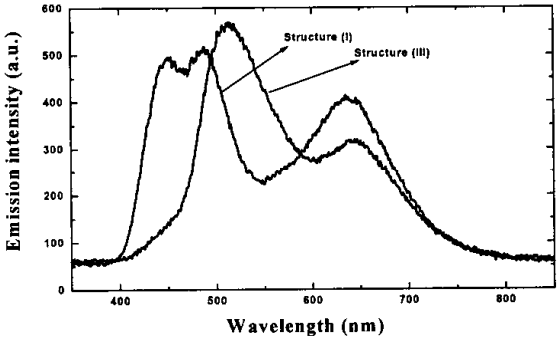
↑방출강도(a.u) →파장(nm)

[b]



↑방출강도(a.u) →파장(nm)

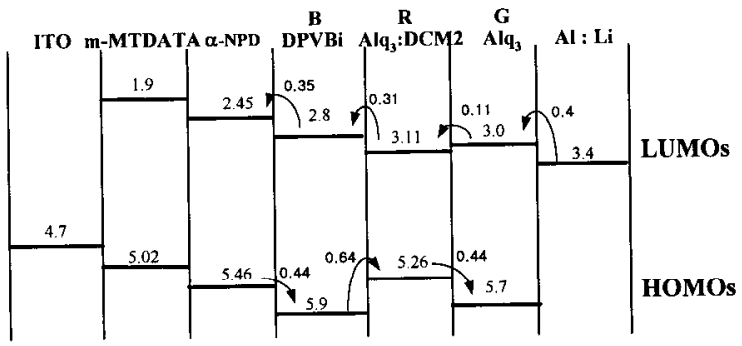
[c]



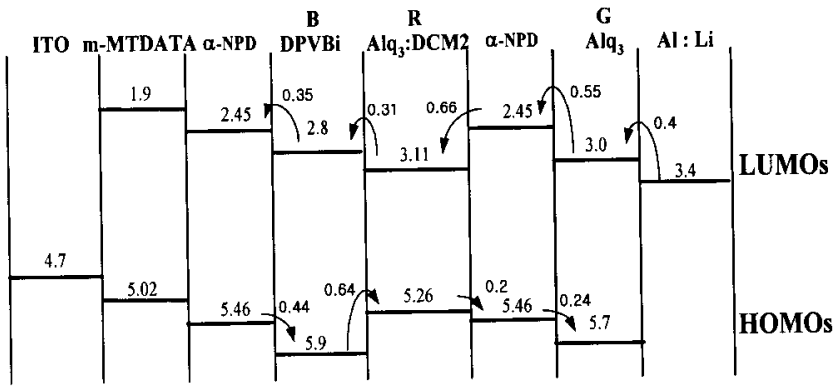
↑방출강도(a.u) →파장(nm)

도면9

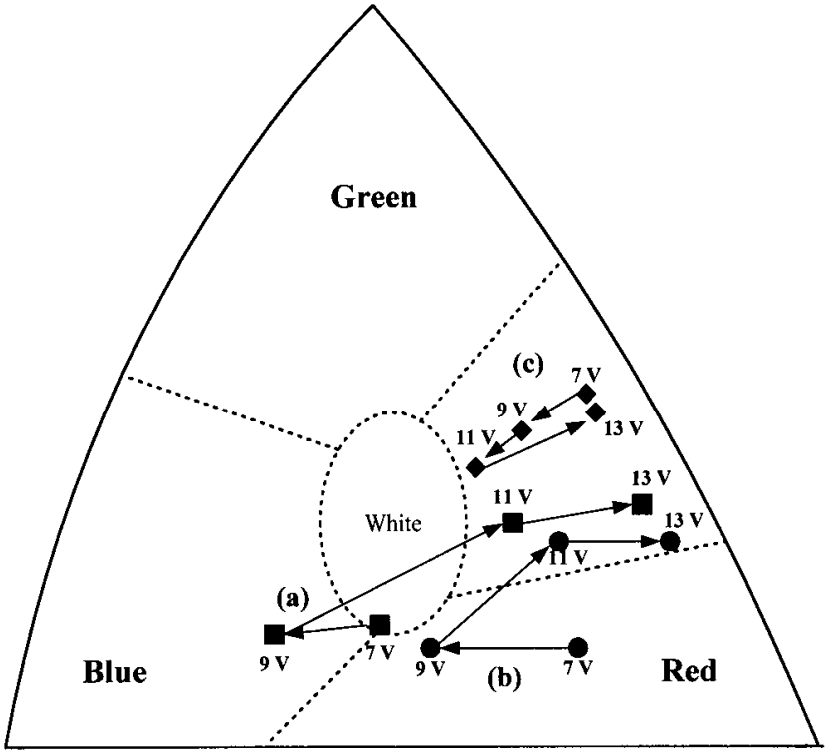
[a]


ITO
m-MTDATA
α-NPD
B
DPVBi
R
Alq3:DCM2
G
Alq3
Al : Li
1.9
2.45
0.35
2.8
0.31
3.11
0.11
3.0
0.4
3.4
LUMOs
4.7
5.02
5.46
0.44
5.9
0.64
5.26
0.44
5.7
HOMOs

[b]


ITO
m-MTDATA
α-NPD
B
DPVBi
R
Alq3:DCM2
α-NPD
G
Alq3
Al : Li
1.9
2.45
0.35
2.8
0.31
0.66
3.11
2.45
0.55
3.0
0.4
3.4
LUMOs
4.7
5.02
5.46
0.44
5.9
0.64
5.26
0.2
5.46
0.24
5.7
HOMOs

도면10



专利名称(译)	白色有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020040094078A	公开(公告)日	2004-11-09
申请号	KR1020030028017	申请日	2003-05-01
[标]申请(专利权)人(译)	岭南教育FOUND		
申请(专利权)人(译)	学校法人岭南学院		
当前申请(专利权)人(译)	学校法人岭南学院		
[标]发明人	PARK JINHO 박진호 LEE JUNHO 이준호 KIM HYEONGSIK 김형식 LEE TAEJIN 이태진 KIM JEONGMOON 김정문		
发明人	박진호 이준호 김형식 이태진 김정문		
IPC分类号	H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5056 H01L51/5012		
代理人(译)	CHOI，Kyeong SU		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种白色有机发光器件;阳极（阳极）- 空穴传输层（空穴传输层）- 与阴极的基本结构（阴极）- 有机发光层（发光层）- 电子输送层（电子输送层）在有机发光器件中，通过真空沉积，旋涂或印刷通过真空沉积/溅射在ITO（氧化铟锡）层上施加薄膜来形成阳极;电子传输层和空穴传输层之间的有机发光层由两种材料组成，即有机发光层和空穴传输层，并且有机发光层是通过控制发光波长层压Alq 3，Alq 3 DCM 2和DPVBi以形成白光而形成的层压体。 7 指数方面 白色有机发光器件