

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/06

(45) 공고일자 2005년03월28일  
(11) 등록번호 10-0478522  
(24) 등록일자 2005년03월14일

(21) 출원번호 10-2001-0074703  
(22) 출원일자 2001년11월28일

(65) 공개번호 10-2003-0044114  
(43) 공개일자 2003년06월09일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사  
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 서민철  
경기도성남시분당구미금동까치마을1단지롯데아파트116동802호

김무현  
경기도수원시팔달구영통동신나무실풍림아파트601동1501호

권장혁  
경기도수원시장안구화서동650화서주공아파트411/1805

(74) 대리인 박상수

심사관 : 최성근

(54) 유기 화합물 유도체막층을 포함하고 있는 고분자 유기전계 발광 소자 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 고분자 유기 전계 발광 소자 및 그 소자의 제조 방법에 관한 것으로, 투명 전극, 정공 주입층, 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층, 발광층 및 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 디바이스를 레이저 열전사법(LITI)으로 제조함으로써 디바이스의 효율이 개선되고 패턴 균일도가 현저히 향상된 유기 전계 발광 디바이스를 제공할 수 있다.

대표도

도 2

색인어

고분자 유기 전계 발광 소자, 전하 수송성, 계면 특성, 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 고분자 유기 전계 발광 디바이스의 적층 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 고분자 유기 전계 발광 디바이스의 적층 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 고분자 발광층을 레이저 열전사법(LITI)을 적용하는 것을 나타낸 개략적인 단면도이다.

도면 부호의 간단한 설명

- 1 : 캐소드 전극 2 : 발광층, 2' : 전사된 발광층
- 3 : 정공 주입층 4 : 애노드 전극
- 5 : 유기 용해성 유기 화합물 유도체막 6 : 층간 절연막
- 7 : 광, 열 변환층 8 : 전사지지 필름

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[산업상 이용분야]

본 발명은 고분자 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 용해성 유기 화합물 유도체막을 포함하고 있는 고분자 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[종래 기술]

일반적인 유기 전계 발광 디바이스는 양극 및 음극 전극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등의 여러 층으로 구성되어 있다. 저분자 유기 전계 발광 디바이스의 경우에는 진공 증착에 의하여 각 층을 도입할 수 있다. 그러나, 고분자 유기 전계 발광 소자의 경우에는 스핀 코팅 공정을 이용하므로 유기물 층을 도입하는데 제약이 따르며, 일반적으로 도 1에 도시한 바와 같이, 양극 전극(4) 및 음극 전극(1), 정공 주입층(3), 발광층(2)으로 구성된다.

대부분의 경우 정공 주입층(3)은 발광층(2)을 스핀 코팅하기 전에 일차 스핀 코팅을 하여 1차 박막층을 형성하고, 이 1차 박막층이 2차 스핀 코팅 공정에 의해 녹거나 섞이는 등의 영향을 주지 않기 위해 유기 용매에 녹지 않는 구조를 채택하고 있다.

이로 인해, 정공 주입층(3)과 발광층(2) 사이의 계면이 좋지 않으며, 정공 주입층에 섞여 있는 물, 무기물, 유기물 등의 불순물이 유기 발광층에 영향을 주게 되면서 디바이스의 안정성 및 수명에 치명적인 영향을 주게 된다.

미국 특허 제5,247,190호에 개시되어 있는 초기의 고분자 유기 전계 발광 디바이스는 투명한 애노드 전극과 금속 캐소드 전극 사이에 발광성 고분자가 도입되어 있는 샌드위치 구조로 되어 있다.

이러한 경우 양쪽 전극의 일함수(work function) 값과 고분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 값의 일치성이 좋지 않아 효율이 매우 떨어지고 수명이 대단히 짧다. 이에 대하여 음극 쪽에는 고분자의 LUMO 값과 비슷한 일함수를 갖는 음극용 금속을 도입함으로써 많은 개선을 보았다. 반면, 양극 쪽에는 투명한 전극을 사용해야 한다는 제한 사항이 있으므로 ITO 이외의 물질을 도입하기가 어렵다는 문제점이 있었다.

그래서, 양극 ITO 위에 정공 주입층으로 PEDOT 또는 PANI라는 수용성 물질을 스핀 코팅하여 발광성 고분자와 양극 사이에서 완충 작용을 하도록 하여 효율과 구동 전압 및 수명을 상당히 증가시켰다.

그러나, PEDOT이나 PANI 자체가 물에 녹아있는 이온성 물질이며 흡습성이 대단히 높기 때문에 코팅 후 소성을 거치더라도 표면에 존재하는 수분을 완전히 제거할 수가 없으며, 특히, 이 물질들이 수분 존재 하에서 강한 산성을 나타내기 때문에 발광 고분자와의 계면으로부터 환원 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.

또한, 이 물질들은 고분자 발광층과의 계면 접착력이 떨어져 풀칼라(full color) 소자를 만들기 위해 고분자 발광층을 패터닝할 때 패터닝 특성이 좋지 않은 단점이 있다. 현재, 수용성 정공 주입층의 계면 특성을 좋게 하기 위하여 계면 활성제나 접착 개선제 등을 도입하는 연구가 진행 중이나 접착력을 크게 증가시켜 패터닝 특성을 월등히 향상시키지는 못하고 있는 실정이다.

한편, 레이저 열전사법(Laser Imaging Thermal Induced; LITI)에 의한 고분자 유기 전계 발광 소자의 RGB 형성 방법은 한국 특허 제 1998-51814호에 이미 알려져 있고 또한, 미국 특허 제 5,998,085호에 알려져 있다.

상기 레이저 열전사법을 적용하기 위해서는 적어도 광원, 전사 필름, 그리고 기관을 필요로 하며, 광원에서 나온 빛이 전사 필름의 빛 흡수층에 의하여 흡수되어 열에너지로 변환되고, 이 열에너지에 의하여 전사 필름의 전사층 형성 물질이 기관으로 전사되어 원하는 이미지를 형성하는 방법이다(미국 특허 제 5,220,348호, 미국 특허 제 5,256,506호, 미국 특허 제 5,278,023호, 미국 특허 제 5,308,737호).

이러한 레이저 열전사법은 액정 표시 소자용 칼라 필터의 제조에 이용되기도 하며, 또한, 발광 물질의 패터를 형성하기 위하여 이용되는 경우가 있었다.

미국 특허 제 5,998,085호에서는 유기 전계 발광 소자용 발광 물질을 기관에 전사하는 것에 대한 내용은 있으나 전사 특성을 개선하기 위해 사용한 물질들이 소자의 특성 및 보호막으로써의 기능에 미치는 영향 및 자세한 소자 구조에 대한 언급은 나타나 있지 않다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 위에서 설명한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 정공 수송성을 저해하지 않으면서 불순물 침투를 억제하고, 고분자 발광막과의 접착력이 우수하여 레이저 열전사법으로 발광층을 패터닝할 때 우수한 패터닝 특성을 나타내는 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층을 포함한 고분자 유기 전계 발광 디바이스 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

투명 전극, 정공 주입층, 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층, 발광층 및 양극을 포함하며, 상기 유기 화합물 유도체는 정공 수송성이 있으며, 유기 용매에 대한 용해도가 10 g/L 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 디바이스를 제공한다.

또한, 본 발명은

수용성인 정공 주입층 위에 유기 용해성 고분자를 보호막으로 적어도 한 층 이상 더 포함하여, 정공 주입층으로부터 발광층으로의 불순물 침투를 억제해 주고 동시에 발광층과 상기 보호층의 계면 특성을 향상시켜 주는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 디바이스를 제공한다.

삭제

삭제

삭제

이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 1에 도시된 일반적인 고분자 유기 전계 발광 디바이스의 구조에 비하여 본 발명의 고분자 유기 전계 발광 디바이스는 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 수용성 정공 주입층(3) 바로 위에 정공 수송성을 향상시켜 줄 수 있는 유기 용해성 유기 화합물 유도체막(5)을 한 층 더 포함하고 있다.

상기 유기 용해성 유기 화합물 유도체막(5)은 정공 수송성을 저해하지 않으면서 정공 주입층으로부터의 불순물 침투를 막아주는 방식으로 유기 전계 발광 디바이스의 특성을 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 유기 용해성 유기 화합물 유도체막(5)은 정공 주입층 위에 증착되는 고분자 발광막과의 접착력이 우수하여 레이저 열전사법(LITI)으로 발광층을 패터닝할 때 우수한 패터닝 특성을 나타낸다.

상기 유기 용해성 유기 화합물 유도체막으로는 PVK(Sigma-Aldrich사 제품), BFE(다우사 제품)와 같은 상용 고분자, 아릴아민계, 페릴렌계, 피롤렌계의 정공 수송 능력을 가진 합성 고분자, 광학적 불활성 고분자인 폴리스타이렌, 폴리(스타이렌-부타디엔) 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리카보네이트, 폴리에틸테레프탈레이트, 폴리에스터설포네이트, 폴리아릴레이트, 불소화 폴리이미드, 투명 불소수지, 투명아크릴계 수지 등에 TPD, NPB, MTDATA, TDATA와 같이 정공 수송 능력을 가진 아릴아민계 저분자를 분산시킨 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 혼합물은 고분자에 저분자를 10 내지 80 질량% 분산시켜서 제조되는 것이 바람직하다.

상기 유기 용해성 유기 화합물은 유기 용매에 대한 용해도가 높아야 하며, 바람직하기로는 10 g/L 이상인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 유기 용해성 유기 화합물 유도체막은 정공 수송성을 저해하지 않으면서도 불순물 침투를 억제할 수 있다.

도 3을 참조하여, 본 발명에 의한 유기 전계 발광 디바이스의 제작 공정은 다음과 같다.

이소프로필알콜(IPA)과 아세톤에서 세정한 후 UV-O<sub>3</sub> 처리를 하여 ITO 기관(4)을 준비한다. 상기 ITO 기관(4) 위에 정공 주입층(HIL)(3)으로 사용되는 수용성 PEDOT 또는 PANI를 스핀 코팅하고 200 °C에서 5분 동안 열처리한다. 본 발명의 유기 용해성 유기 화합물 유도체막(5)은 적당한 용매에 적절한 질량 농도로 녹여 1시간 이상 교반한

후 필터하여 상기 유도체막(5) 위에 스핀 코팅한다. 코팅시 두께는 1 내지 50 nm로 적층하며, 단색 소자를 만들 경우에는 이 유기 화합물 유도체막(5)을 녹이지 않는 용매에 고분자 발광층(2)을 녹여서 수십 nm 두께로 다시 코팅하고 난 뒤 캐소드를 증착하고 봉지하여 소자를 완성한다.

패터닝된 소자를 만들 경우에는 수용성 정공 주입층(3)을 적층하고 본 발명의 유기 용해성 유기 화합물 유도체막(5)까지 스핀 코팅한 뒤에 고분자 발광 물질(2), 층간 절연막(6) 및 광열변환층(7)이 형성되어 있는 전사용 지지 필름(8)에 수십 nm의 두께로 스핀 코팅된 고분자 발광층(2)을 레이저 열전사법(LIT)에 의해 전사하여 패터닝된 발광층(2)을 기판 위에 형성한 후 캐소드를 형성한다. 캐소드 전극 형성까지 끝난 소자는 봉지하여 안정한 유기 전계 발광 디바이스로 제작한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기하는 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시하는 것일 뿐 본 발명이 하기하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

**실시예 1**

본 발명에 따라 제조되는 고분자 유기 전계 발광 소자의 제작 공정은 다음과 같다.

패터닝된 ITO 기판을 세정한 후 15분 동안 UV-O<sub>3</sub> 처리를 한 뒤 정공 주입층(HIL)(BAYER사, PEDOT/PSS)을 3,000 rpm의 조건에서 20 내지 50 nm 두께로 코팅하였다. 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층은 BFE(다우사 제조)톨루엔 용매에 농도 0.5 질량%로 녹여 1시간 이상 교반한 후 정공 주입층 위에 3,000 rpm 조건에서 10 내지 50 nm 두께로 스핀 코팅하였다. 톨루엔은 수용성 정공 주입층을 녹이지 않기 때문에 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층을 코팅할 때 하부의 막 구조를 무너뜨리지는 않았다.

발광 고분자(Red, Covion사; Blue, Covion사)는 톨루엔 용매에 1.0 내지 1.5 질량%의 농도로 녹여 충분히 교반한 후, 패터닝 접착력을 위해 고분자 첨가제인 폴리스타이렌(Sigma-Aldrich사, 분자량 2,500, PS)을 적절한 질량비(Red:PS=1:1, Blue:PS=1:2)로 섞어 혼합 용액을 제조하였다. 이 용액을 60 °C 온도에서 3시간 이상 충분히 교반한 후 전사용 필름 위에 스핀 코팅하여 80 nm의 두께로 혼합막을 만들었다.

위의 유기 화합물 유도체막층까지 코팅된 ITO 기판 위에 발광 고분자가 코팅된 전사 필름을 덮고 레이저를 이용하여 기판 위에 전사하였다. 이 위에 Ca 30 내지 50 nm, Ag 200 내지 300 nm, 또는 LiF 0.4 내지 1.5 nm, Al 100 내지 600 nm를 고진공 조건(<math>10^{-7}</math> Torr)에서 증착하고 금속캔으로 봉지하여 소자를 완성하였다.

적색 소자의 경우 위의 두께 조건에서는 레이저 열전사에 의해 패터닝된 필름의 패턴 균일도(edge roughness)는 5 μm 이하로 수용성 정공 수송층의 경우 (20 μm 이상)보다 월등히 우수한 특성을 보였다.

적색 소자의 효율은 LiF/Al 전극을 사용하였을 경우 1.25 Cd/A, 색좌표는 0.67, 0.32(CIE1931, 6.5 V에서 300 Cd/m<sup>2</sup>), 예상 수명은 100 Cd/m<sup>2</sup>에서 2,000시간 이상이었다. 이에 비하여 수용성 정공 수송층 위에 스핀 코팅하였을 경우에는 100 Cd/m<sup>2</sup>에서 약 300시간이었다. 청색 소자의 경우 위의 두께 조건에서는 레이저 열전사에 의해 패터닝된 필름의 패턴 균일도(edge roughness)는 10 μm 이하로 수용성 정공 수송층의 경우(100 μm 이상)보다 월등히 우수한 특성을 보였다.

청색 소자의 효율은 Ca/Ag 전극을 사용하였을 경우 1.5 Cd/A, 색좌표는 0.15, 0.1 (CIE1931, 6.5 V에서 200 Cd/m<sup>2</sup>), 예상 수명은 100 Cd/m<sup>2</sup>에서 1,000시간이었고, 이에 비하여 수용성 정공 수송층 위에 스핀 코팅하였을 경우 100 Cd/m<sup>2</sup>에서 약 60 시간이었다.

**발명의 효과**

본 발명에 의하여 유기 용해성 유기 화합물 유도체막층을 뺀 나머지는 동일한 구조를 가지는 유기 전계 발광 디바이스를 제작할 경우 청색 디바이스의 효율은 두께에 따라 최대 100%까지 증가하였으며, 디바이스의 수명은 약 17배 가량 증가하였다. 또한, 패턴의 균일도는 청색 발광층의 경우 수용성 정공 수송층 위에 패터닝할 때, 100 μm 이상이었던 것이 본 발명에 의하여 10 μm 이하로 현저히 향상되었다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

투명 전극, 정공 주입층, 유기 용해성 유기 화합물 유도체층, 발광층 및 양극을 포함하며, 상기 유기 화합물 유도체는 정공 수송성이 있으며, 유기 용매에 대한 용해도가 10 g/L 이상인 것을 특징으로 하는 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 2.**

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체는

아릴아민계, 페릴렌계 및 피롤계로 이루어진 군에서 선택되는 정공 수송 능력을 가진 1종의 합성 고분자; 및

광학적 불활성 고분자인 폴리스타이렌, 폴리(스타이렌-부타디엔) 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리카보네이트, 폴리에틸테레프탈레이트, 폴리에스터설포네이트, 폴리아릴레이트, 불소화 폴리이미드, 투명 불소수지 및 투명아크릴계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자와 TPD, NPB, MTDATA 및 TDATA로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 정공 수송 능력을 가진 아릴아민계 저분자를 분산시킨 혼합물 중 어느 하나의 물질인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 3.**

제 2항에 있어서,

상기 혼합물은 상기 아릴아민계 저분자 10 내지 80 질량%를 상기 광학적 불활성인 고분자에 분산시킨 것인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 4.**

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체층의 두께는 1 내지 50 nm인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 5.**

제 1항에 있어서,

상기 투명 전극은 ITO 또는 IZO인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 6.**

수용성인 정공 주입층 위에 유기 용해성 고분자를 보호막으로 적어도 한 층 이상 더 포함하여, 정공 주입층으로부터 발광층으로의 불순물 침투를 억제해 주고 동시에 발광층과 상기 보호층의 계면 특성을 향상시켜 주는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 7.**

제 6항에 있어서,

상기 유기 용해성 고분자는 유기 용매에 대한 용해도가 10 g/L 이상인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 8.**

제 7항에 있어서,

상기 유기 용해성 고분자는 1 내지 50 nm로 적층되어 있는 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 9.**

제 7항에 있어서,

상기 유기 용해성 고분자는

아릴아민계, 페릴렌계 및 피롤계로 이루어진 군에서 선택되는 정공 수송 능력을 가진 1종의 합성 고분자; 및

광학적 불활성 고분자인 폴리스타이렌, 폴리(스타이렌-부타디엔) 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리알파메틸스티렌, 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리카보네이트, 폴리에틸테레프탈레이트, 폴리에스터설포네이트, 폴리아릴레이트, 불소화 폴리이미드, 투명 불소수지 및 투명아크릴계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 고분자와 TPD, NPB, MTDATA 및 TDATA로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 정공 수송 능력을 가진 아릴아민계 저분자를 분산시킨 혼합물 중 어느 하나의 물질인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 10.**

제 9항에 있어서,

상기 혼합물은 상기 아릴아민계 저분자 10 내지 80 %를 상기 광학적 불활성인 고분자에 분산시킨 것인 고분자 유기 전계 발광 디바이스.

**청구항 11.**

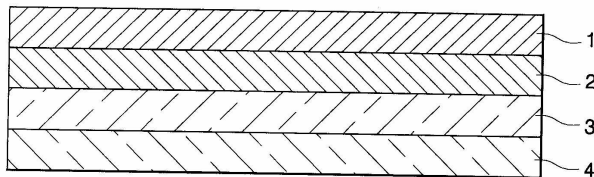
삭제

**청구항 12.**

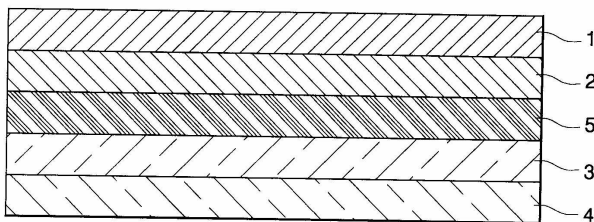
삭제

도면

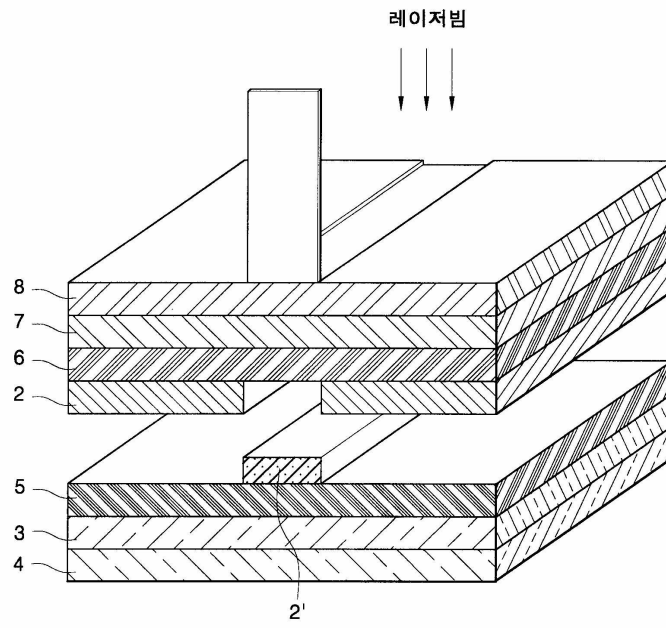
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	包括有机化合物衍生物膜层的聚合物有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR100478522B1</a>	公开(公告)日	2005-03-28
申请号	KR1020010074703	申请日	2001-11-28
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	SUH MINCHUL 서민철 KIM MUHYUN 김무현 KWON JANGHYUK 권장혁		
发明人	서민철 김무현 권장혁		
IPC分类号	H01L51/40 C09K11/06 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0013 H01L51/5048		
代理人(译)	PARK, 常树		
其他公开文献	KR1020030044114A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

聚合物有机电致发光器件及其制备方法技术领域本发明涉及聚合物有机电致发光器件及其制备方法，更具体地，涉及包含透明电极，空穴注入层，有机可溶有机化合物衍生物膜层的聚合物有机电致发光器件，可以提供一种有机电致发光器件，其中通过LITI方法制造，提高了器件的效率并显著提高了图案均匀性。2 指数方面 聚合物有机电致发光器件，电荷传输性能，界面性质，有机可溶性有机化合物衍生物膜层

