



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년02월15일
<i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0682866
<i>H05B 33/22</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년02월08일

(21) 출원번호	10-2006-0005846	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년01월19일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년01월19일	

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 한은실
 경기 용인시 기흥읍 삼성종합기술원 Flex. Display PT

이태우
서울 송파구 잠실동 우성4차아파트 108-1405

박종진
경기 구리시 인창동 삼보아파트 309-703

부용순
경기 수원시 영통구 영통동 황골마을 벽산아파트 337-1601

백운중
경기 용인시 기흥읍 삼성종합기술원 기숙사 A-206

가키모토 마사아키
일본 도쿄 152-8552 메구로구 오카야마 2-12-1-S8-26

(74) 대리인 리엔목특허법인

심사관 : 손창호

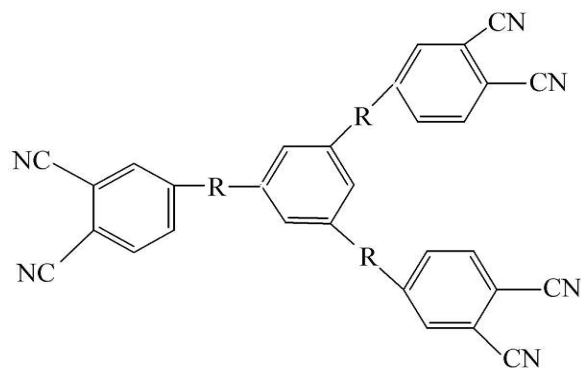
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 정공 주입층 또는정공 수송층으로 사용한 유기전계발광소자

(57) 요약

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 금속 화합물을 반응시켜 얻어지는 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용한 유기전계발광소자가 제공된다:

[화학식 1]



상기 식에서, R은 2가의 유기기로서 O, S, CH₂, CO, SO₂ 또는 NHCO를 포함하며, 모두 동일하거나 서로 다를 수 있다.

본 발명에 따른 상기 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 유기전계발광소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용하면 애노드층과 발광층 간의 에너지 장벽을 줄여 발광효율 및 휘도를 증가시킬 수 있으며, 결정이 잘 생기지 않고 유기용매에 대한 용해도가 높으므로 솔루션 공정(solution process)에 의한 디바이스 제작이 용이하다.

대표도

도 4

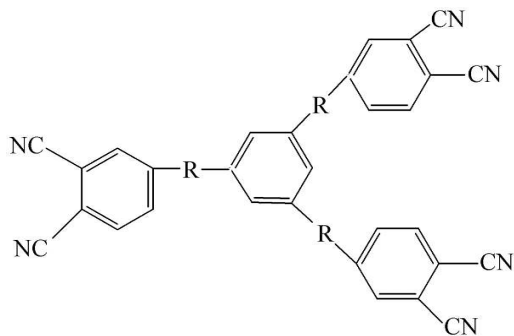
특허청구의 범위

청구항 1.

애노드층, 발광층 및 캐소드층을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 애노드층과 발광층 사이에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 금속 화합물을 반응시켜 얻어지는 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 포함하는 정공 주입층 또는 정공 수송층을 더 포함하는 유기전계발광소자:

[화학식 1]



상기 식에서, R은 2가의 유기기로서 O, S, CH₂, CO, SO₂ 또는 NHCO를 포함하며, 모두 동일하거나 서로 다를 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 금속이 Cu, Co, Ni, Ti, Fe, Ru 또는 Zn인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 정공 주입층 또는 정공 수송층이 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4.

제3항에 있어서,

상기 열가소성 수지가 폴리아미드, 폴리아미드 이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르, 벤조 옥사졸, 폴리스티렌, 폴리비닐카바졸 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5.

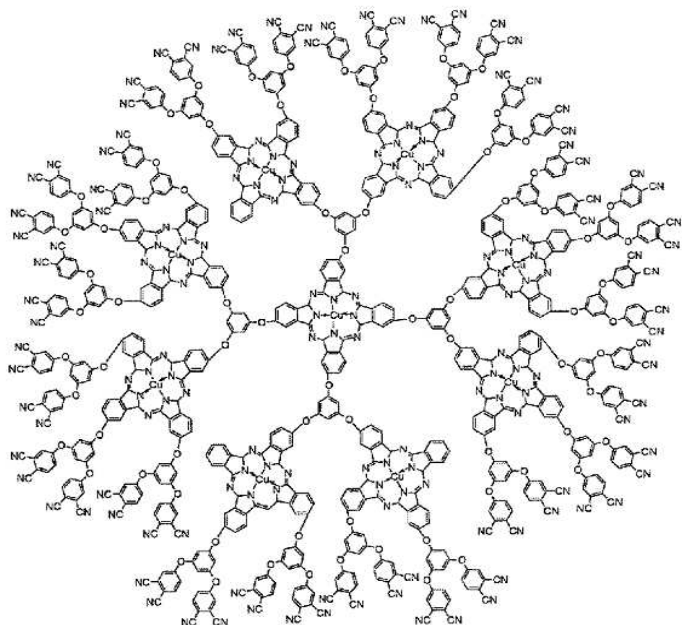
제3항에 있어서,

상기 열경화성 수지가 에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 시아네이트 수지, 페놀 수지, 벤조 시클로부텐 수지 및 디시클로 펜타디엔 수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체가 하기 화학식의 물질인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자:



명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용한 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 애노드층과 발광층 간의 에너지 장벽차를 줄여 발광효율 및 휘도가 향상되며, 결정이 잘 생기지 않고 유기용매에 대한 용해도가 높아 솔루션 공정이 용이한 화합물을 정공주입층 또는 정공수송층에 사용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

유기전계발광소자는 형광 또는 인광 유기막에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 자발광형 디스플레이로서, 경량화, 간소한 부품, 간단한 제작 공정, 고화질 및 고색순도 구현 가능, 저소비전력 소모, 및 동영상의 완벽 구현 등과 같은 다양한 장점들로 인해서 현재 활발한 연구가 이루어지고 있다.

상기와 같은 유기전계발광소자에 있어서, 유기막으로서 단일 발광층만을 사용하지 않고, 효율 향상 및 구동 전압 저하를 위해서 정공 주입층, 전자 수송층, 정공 수송층, 및 발광층 등과 같은 다층의 유기막을 적층시키는 것이 일반적이며, 이러한 다층의 유기막은 기본적으로 정공 관련층, 전자 관련층, 및 발광층(Emission Layer)으로 구분할 수 있다. 도 1에는 종래의 통상적인 유기전계발광소자(저분자 발광층을 채용하는 시스템의 경우)의 단면도를 도시하였으며, 이는 기판(11) 상에 양극 또는 애노드 전극(12)이 적층되고, 그 위에 정공 관련층으로서 정공 주입층(Hole Injection Layer: HIL)(13)과 정공 수송층(Hole Transfer Layer: HTL)(14)이 적층되며, 다시 발광층(Electron Emission Layer: EML)(15)이 적층되고, 그 위에 전자 관련층으로서 전자 수송층(Electron Transfer Layer: ETL)(16)과 전자 주입층(Electron Injection Layer: EIL)(17)이 적층된 후에, 최종적으로 음극 또는 캐소드 전극(18)이 적층된 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다.

종래의 유기전계발광소자는, 양극, 예를 들어 산화 인듐 주석(ITO) 전극에서 산소 확산이 발생되고, 양극의 일함수가 4.7 내지 4.8 eV로서 그다지 높지 않으며, 그 표면 거칠음이 문제가 되었으며, 이러한 문제점을 개선하고자, 고분자로서 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 및 폴리에틸렌디옥시티오펜(polyethylenedioxythiophene: PEDOT)과 같은 폴리티오펜(polythiophene) 계열의 전도성 고분자를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용함으로써 약 5.0 eV 부근의 일함수를 갖도록 하는 방법들이 연구되어 왔다(Y. Yang, J. Appl. Phys. 77, 694 (1995); J. Gao et al., Syn. Met. 82, 221

(1996); 및 PCT WO 00/65653호 등). 그러나, 상기 전도성 고분자를 정공 주입층으로 사용하는 방법은 상기 전도성 고분자가 친수성인 관계로 수분 흡수량이 크고 물 또는 유기 용매에 쉽게 용해되며 전자와 결합하여 염을 형성한다는 등의 단점이 있었다.

상기 문제점을 극복하고자 저분자인 구리 프탈로시아닌을 정공 주입층으로 사용하는 방법이 개발되었다.(J. Marks et al, Adv. Mater. 14, 565(2002))

그러나, 상기 구리 프탈로시아닌은 첨부 도면의 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이 열에 대한 안정성이 부족하여 결정화가 쉽게 일어나고(도 2는 80℃에서 30분간 어닐링(annealing)했을 때 결정화가 일어났음을 보여줌) 용매에 대한 용해성이 낮아 솔루션 공정이 불가능하고 복잡한 증착 공정을 채택해야 하는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

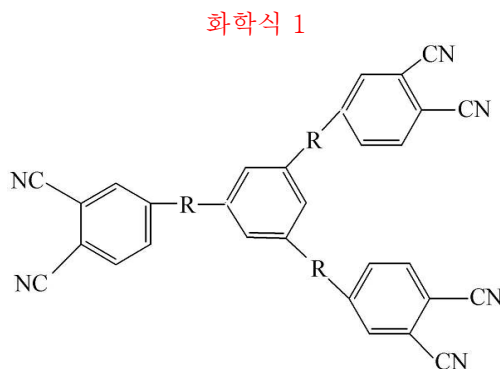
본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 애노드층과 발광층 간의 에너지 장벽을 줄여 발광효율 및 휘도를 증가시킬 수 있으며, 결정이 잘 생기지 않고 유기용매에 대한 용해도가 높아 솔루션 공정이 용이한 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용한 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

애노드층, 발광층 및 캐소드층을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 애노드층과 발광층 사이에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 금속 화합물을 중합하여 얻어지는 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 포함하는 정공 주입층 또는 정공 수송층을 더 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다:



상기 식에서, R은 2가의 유기기로서 O, S, CH₂, CO, SO₂ 또는 NHCO를 포함하며, 모두 동일하거나 서로 다를 수 있다.

이하, 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명은 유기용매에 대한 용해성이 높고 고유전율 특성을 가지는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 덴드리틱 올리고머 또는 폴리머를 유기전계발광소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 이용하는 것에 관한 것이다.

본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체는 특별히 한정하지는 않으며, 그 예로는 1,3,5-트리(3,4-디시아노 페녹시)벤젠, 1,3,5-트리(3,4-디시아노 벤조일)벤젠, 1,3,5-트리(3,4-디시아노 페닐 이미노)벤젠, 1,3,5-트리(3,4-디시아노 펜티올)벤젠, 1,3,5-트리(3,4-디시아노 벤질)벤젠, 1,3,5-트리(3,4-디시아노 벤질티오)벤젠, 1,3,5-트리(3,4-디시아노벤조일이이미노) 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서 상기 화학식 1로 표시되는 두개의 인접하는 시아노기를 가지는 디시아노 페닐기를 3개 가지는 화합물 및 그 유도체는 구리 등의 금속 이온과 금속 프탈로시아닌을 형성하면서 덴드리머 올리고머 또는 폴리머를 포함하는 중합체를 형성하는 것이 일본공개특허 특개2005-105193호에 의해 알려져 있으며, 상기 특허는 참조에 의해 본 발명에 통합된다.

본 발명에서 상기 덴드리머 중합체란 하이퍼 브랜치 폴리머(hyper branch polymer) 또는 덴드리머(dendrimer)를 포함하는 개념이다. 상기 하이퍼 브랜치 폴리머는 1 분자중에 2종류의 치환기를 3개 이상 가지는 화합물의 자기 축합 반응에 의하여 합성되는 다분지성 고분자를 말하며, 덴드리머란 중심(core)에서부터 나뭇가지 모양의 일정한 단위구조가 반복적으로 뻗어 나온 구형의 고분자를 일컫는다. 상기 덴드리머는 일정하게 반복되는 단위구조가 추가될 경우 이에 따라 제너레이션(generation)이 증가하는 것으로 나타난다.

도 3은 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머 또는 구리 프탈로시아닌 덴드리머가 형성되는 과정을 나타내는 도면이다. 도 3을 참조하면 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체와 구리와의 반응에 의해 제1 제너레이션이 형성되고 이후 연속적인 반응에 의해 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머 또는 구리프탈로시아닌 덴드리머가 형성된다. 여기에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체와 구리와의 반응에 의해 상기 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머 또는 구리 프탈로시아닌 덴드리머가 형성되는 과정의 일 예를 설명하면 다음과 같다. 먼저, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 구리를 용매에 용해시킨다. 여기서 상기 구리는 염화구리 또는 구리 분말을 사용할 수 있으며, 염화구리를 사용할 경우에는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 염화구리의 비율을 2:1 내지 3:2의 몰비로 사용하는 것이 바람직하고, 구리 분말을 사용할 경우에는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 구리 분말의 비율을 4:1 내지 3:1의 몰비로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사용비율 범위를 벗어나서 구리가 적게 사용될 경우에는 구리 프탈로시아닌의 형성이 충분치 않아 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머 또는 구리 프탈로시아닌 덴드리머가 형성되기 어렵고, 구리가 너무 많이 사용될 경우에는 용매에 대한 용해성이 떨어져 반응이 원활치 않으므로 바람직하지 않다. 상기 용매로는 아세톤, 테트라히드로퓨란, 디메틸 아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 사용할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 구리를 상기 용매에 용해시켜 제조된 용액을 약 160 °C의 고온에서 6시간 내지 20시간 반응시킨 후 용액을 과량의 증류수 또는 메탄올에 적하하여 생성된 침전물을 건조하여 생성물을 얻을 수 있다. 상기 과정에 의하여 제조된 생성물이 본 발명에 따른 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머 또는 구리 프탈로시아닌 덴드리머이며, 통상 상기 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머와 구리 프탈로시아닌 덴드리머는 동시에 형성되어 생성물에도 동시에 존재한다.

도 4는 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머의 분자구조를 나타내는 도면이고, 도 5는 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 덴드리머의 분자구조를 나타내는 도면이다. 도 4를 참조하면 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머는 구리를 중심 원소로 하여 화학식 1로 표시되는 화합물 4개가 결합하여 금속 프탈로시아닌 구조를 형성하고 다시 상기 금속 프탈로시아닌 구조로부터 연속적인 화합결합에 의해 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 결합함으로써 거대한 가지형 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 도 5를 참조하면 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 덴드리머는 코어에 금속이 존재하고 이를 중심으로 하이퍼 브랜치 폴리머가 결합되어 구형 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 상기 금속 프탈로시아닌 덴드리머의 분자량은 중합 조건에 따라 조절될 수 있으나, 통상 2,000 내지 100,000 정도인 것이 바람직하다.

본 발명에서 상기 금속 프탈로시아닌 덴드리머의 코어 금속으로는 특별히 한정하지는 않으나, Cu, Co, Ni, Ti, Fe, Ru, Zn가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 Cu이다.

본 발명에서 상기 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체는 유기물 스페이스(spacer)로 연결된 별키한 구조로 인해 어닐링(annealing) 시에도 결정화가 발생하지 않는다.

본 발명은 상기 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유기전계발광소자는 고분자 발광층을 채용하는 경우 및 저분자 발광층을 채용하는 경우의 두 가지 종류 시스템으로 나누어 볼 수 있다.

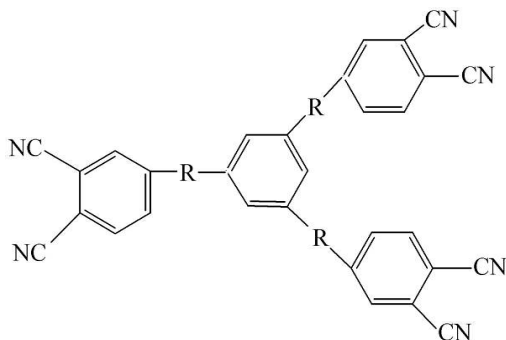
고분자 발광층을 채용하는 시스템의 경우에, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 기관 상에 형성된 양극; 상기 양극 상에 형성된 정공 주입층(또는 정공 수송층); 상기 정공 주입층(또는 정공 수송층) 상에 형성된 발광층; 및 상기 발광층 상에 형성된 음극을 포함한다.

본 발명에 따른 고분자 발광층을 채용하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 기관은 통상적인 유기전계발광소자에서 사용되는 기관을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기관, 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다.

본 발명에 따른 고분자 발광층을 채용하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 기관 상에 형성되는 양극으로는 전면 발광 구조인 경우에는 반사막인 금속막을 사용하고, 배면 발광 구조인 경우에는 투명하고 전도성이 우수한 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연(IZO), 산화 주석(SnO₂), 산화 아연(ZnO) 또는 그 혼합물 등의 물질을 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 고분자 발광층을 채용하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 정공 주입층(또는 정공 수송층)으로는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 중합하여 얻어지는 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체로 이루어져 있다.

[화학식 1]



상기 식에서, R은 2가의 유기기로서 O, S, CH₂, CO, SO₂ 또는 NHCO를 포함하며, 모두 동일하거나 서로 다를 수 있다.

본 발명에서 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층은 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체를 단독으로 사용하는 것도 가능하고, 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체와 열가소성 수지, 열경화성 수지 또는 이들의 혼합물과의 블렌드를 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에서 사용할 수 있는 상기 열가소성 수지의 예로는 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드 이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르, 벤조 옥사졸, 폴리스티렌, 폴리비닐카바졸 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 들 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

본 발명에서 사용할 수 있는 상기 열경화성 수지의 예로는 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 시아네이트 수지, 페놀 수지, 벤조 시클로부텐 수지 및 디시클로 펜타디엔 수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 들 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

본 발명에서 상기 열가소성 수지 또는 열경화성 수지는 본 발명에 따른 상기 텐드리머 중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 90 중량부로 사용되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 80 중량부이다. 상기 함량이 10 중량부 미만이면 블렌딩한 수지의 기계적 물성이 나빠질 수 있고, 80 중량부를 초과하면 고유전율 효과가 미미한 문제가 있어 바람직하지 않다.

본 발명에서 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체를 상기 양극 상에 증착하는 방법은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 방법들, 예를 들어 열증착, 스핀코팅 방법 등을 사용할 수 있다. 특히 본 발명에서 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체는 그 말단에 시안기와 같은 극성기를 포함하고 있으므로 비등점이 50 내지 210 °C인 극성 유기 용매에 20 중량% 이상 용해될 수 있다. 따라서 상기 용매에 용해시킴으로써 용액 증착법(solution casting)에 의한 증착이 가능하다. 본 발명에서 상기 극성 유기 용매로 사용될 수 있는 것으로는 아세톤, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.

상기 정공 주입층 또는 정공 수송층의 두께는 100Å 내지 500Å인 것이 바람직한데, 만약 정공 주입층 또는 정공 수송층의 두께가 100Å 미만인 경우에는 정공주입 특성 또는 정공수송 특성이 저하되고, 500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.

고분자 시스템의 경우에, 발광층으로는 인광 및 형광 물질 등이 사용될 수 있다.

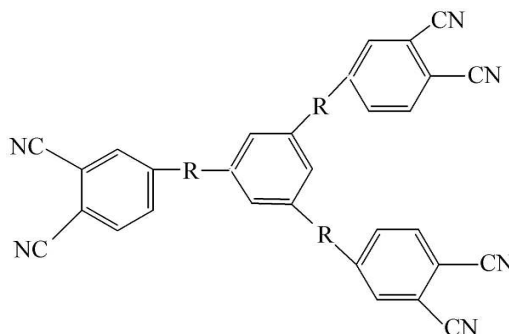
또한, 상기 발광층 상층에는 선택적으로 전자 주입층(EIL)이 적층될 수도 있는데, 상기 전자 주입층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, LiF, Li, Ba, BaF₂/Ca 등의 물질을 이용할 수 있다.

최종적으로, 상기 발광층(전자 주입층을 포함하지 않는 경우) 또는 전자 주입층(전자 주입층을 포함하는 경우) 위에는 음극이 적층된다.

한편, 저분자 발광층을 채용하는 시스템의 경우에 있어서 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 기관 상에 형성된 양극; 상기 양극 상에 형성된 정공 주입층; 상기 정공 주입층 상에 형성된 발광층; 상기 발광층 상에 형성된 전자 주입층; 상기 전자 주입층 상에 형성된 음극을 포함한다.

본 발명에 따른 저분자 발광층을 채용하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층으로는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 그 유도체로부터 선택된 1종 이상의 화합물과 금속 화합물을 반응시켜 얻어지는 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체로 이루어져 있다.

[화학식 1]



상기 식에서, R은 2가의 유기기로서 O, S, CH₂, CO, SO₂ 또는 NHCO를 포함하며, 모두 동일하거나 서로 다를 수 있다.

본 발명에 따른 저분자 발광층을 채용하는 유기전계발광소자에 있어서 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체를 상기 양극 상에 증착하는 방법은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 방법들, 예를 들어 열증착, 스퍼드코팅 방법 등을 사용할 수 있다. 특히 본 발명에서 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체는 비등점이 50 내지 210 °C인 극성 유기 용매에 20 중량% 이상 용해될 수 있으므로 용액 증착법(solution casting)에 의한 증착이 가능하다. 본 발명에서 상기 극성 유기 용매로 사용될 수 있는 것으로는 아세톤, 테트라히드로퓨란(THF), 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다.

본 발명에서 상기 금속 프탈로시아닌 텐드리머 중합체는 증착된 후에 소성 과정에서 상기 산화 주석 인듐(ITO)에 가교되기 때문에 이후에는 유기용매에 불용성화되므로 안정하다.

본 발명에서 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층의 두께는 100Å 내지 500Å인 것이 바람직한데, 만약 정공 주입층 또는 정공 수송층의 두께가 100Å 미만인 경우에는 정공주입 특성 또는 정공수송 특성이 저하되고, 500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.상기 기관 및 양극으로는 고분자 발광층 시스템에서와 동일한 기관 및 양극이 사용될 수 있다.

저분자 발광층 채용 시스템에 있어서, 상기 정공 주입층 또는 정공 수송층 상의 화소 영역 중 R, G, B 영역에는 적색 발광 물질, 녹색 발광 물질 및 청색 발광 물질을 패턴화하여 화소 영역인 발광층(EML)을 형성된다. 상기 발광 재료는 2가지 이상의 혼합 호스트 물질을 사용할 수도 있다.

발광층의 두께는 100 내지 800Å인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300 내지 600Å이다. 만약 발광층의 두께가 100Å 미만이면 효율 및 수명이 저하되고, 800Å을 초과하면 구동 전압이 상승하여 바람직하지 않다.

또한, 상기 발광층의 상부에는 전자 수송층(ETL)이 형성되는데, 전자 수송층 물질은, 당업계에서 통상적으로 전자 수송층으로서 채용되는 물질이 사용될 수 있으며, 예를 들어 Alq_3 가 사용될 수 있다. 한편, 상기 전자 수송층의 두께는 50 내지 600Å인 것이 바람직한데, 만약 전자 수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 수명 특성이 저하되며, 600Å를 초과하는 경우에는 구동 전압 상승으로 바람직하지 못하다.

또한, 상기 전자 수송층 상에는 전자 주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자 주입층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO, Liq, Ba 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께는 1 내지 100Å인 것이 바람직한데, 만약 전자 주입층의 두께가 1Å 미만인 경우에는 효과적인 전자 주입층으로서 역할을 못하여 구동전압이 높고, 100Å를 초과하는 경우에는 절연층으로 작용하여 구동전압이 높아 바람직하지 못하다.

최종적으로, 상기 전자 수송층 상에는 제2 전극인 음극용 금속이 적층되며, 상기 음극 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다.

이상, 본 발명에 따른 금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용한 유기전계발광소자에 관하여 설명하였다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 정공 주입층 또는 정공 수송층으로서 금속, 바람직하게는 구리를 코어로 하는 덴드리머 중합체를 사용하므로 일함수가 높고 발광효율 및 휘도가 높을 수 있으며, 종래 구리 프탈로시아닌을 정공 주입층(또는 정공 수송층)으로 사용했을 때의 문제점인 결정성 및 복잡한 증착의 문제 등이 없다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1

양극은 코닝 (corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1600Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 5 분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV, 오존 세정하여 사용하였다.

금속 프탈로시아닌 덴드리머 중합체는 1,3,5-트리(3,4-디시아노 페녹시)벤젠과 염화구리를 3:2의 몰비로 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시킨 후 160°C에서 교반하면서 12 시간 반응시킨 후 반응용액을 과량의 증류수에 떨어뜨려 침전시키고 생성된 침전물을 진공건조기로 약 3시간동안 건조하여 얻었다.

상기 방법에 따라 제조된 분자량 10,000을 갖는 구리프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 유기용매인 디메틸포름아미드에 1.2 중량%로 용해시켰다.

상기 구리 프탈로시아닌 덴드리머 중합체를 스핀코팅법에 의하여 20nm의 두께로 코팅하고, 200°C에서 1시간 동안 소성시켰다. 상기과 같이 제조된 구리 프탈로시아닌 덴드리머 중합체 박막을 정공 주입층으로 하고, 이어서 상기 정공 주입층 상부에 녹색 발광물질인 Dow사에서 제조된 GP223를 약 80nm의 두께로 코팅하였다.

이어서, 상기 발광층 상부에 음극으로서 Ba 및 Al을 각각 5nm 및 150nm의 두께로 순차적으로 진공 증착하여 본 발명에 따른 유기전계발광소자를 제조하였다.

비교예 1

정공 주입층을 형성하지 않고 유기전계발광소자를 제조한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 실시하였다.

성능 실험

도 6에는 실시예 1에 따른 유기전계발광소자 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 전압에 따른 효율성을 도시하였으며, 도 7에는 실시예 1에 따른 유기전계발광소자 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 전압에 따른 휘도를 도시하였다. 또한, 도 8에는 실시예 1에 따른 유기전계발광소자 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 전압에 따른 전류밀도를 도시하였고, 도 9에는 실시예 1에 따른 유기전계발광소자의 흡수 스펙트럼을 도시하였다.

상기 실시예 1 및 비교예 1에 대한 실험 결과를 표 1에 정리하였다.

[표 1]

구분		발광특성			
		최고효율(cd/A)	터온 전압(V)	일함수	CIE색좌표(x, y)
실시예 1	ITO/HBCuPc/GP223/Ba/Al	3.57	3.8	5.2-5.3	0.30, 0.58
비교예 1	ITO/GP223/Ba/Al	0.173	3.4	4.8	0.29, 0.57

HBCuPc = 구리 프탈로시아닌 텐드리머 중합체

상기 도면 및 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 구리 프탈로시아닌 텐드리머 중합체를 정공 주입층으로 사용한 유기전계발광소자는 그렇지 않은 경우에 비해 일함수가 크고 전압에 따른 발광 효율이 매우 좋으며 전압에 따른 전류밀도는 낮아 효율이 우수함을 확인할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 금속을 코어로 한 텐드리머 중합체를 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용할 경우 일함수가 높고 전류밀도가 낮아 발광 효율이 매우 우수한 유기전계발광소자를 제조할 수 있으며, 또한 상기 텐드리머 중합체는 극성기를 포함하고 있어 극성 유기용매에 용해될 수 있으므로 용액 증착법과 같은 용이한 증착이 가능하다는 장점이 있다.

이상에서 본 발명이 구체적인 실시예를 통하여 설명되었지만, 본 발명의 기술 사상의 범위 안에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래의 통상적인 유기전계발광소자에 대한 단면도이다.

도 2는 종래의 구리 프탈로시아닌을 정공 주입층 또는 정공 수송층으로 사용한 경우에 결정화가 일어나는 것을 나타내는 광학 전자현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 텐드리머가 합성되는 과정을 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 하이퍼 브랜치 폴리머의 구조를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 예에 따른 구리 프탈로시아닌 텐드리머의 구조를 나타내는 도면이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 전압에 대한 효율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 전압에 대한 휘도를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 유기전계발광소자의 전압에 대한 전류밀도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1에 따른 유기전계발광소자의 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 설명>

11: 기관 12: 양극

13: 정공 주입층 14: 정공 수송층

15: 발광층 16: 전자 수송층

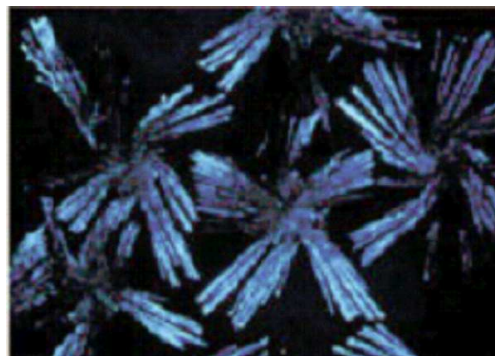
17: 전자 주입층 18: 음극

도면

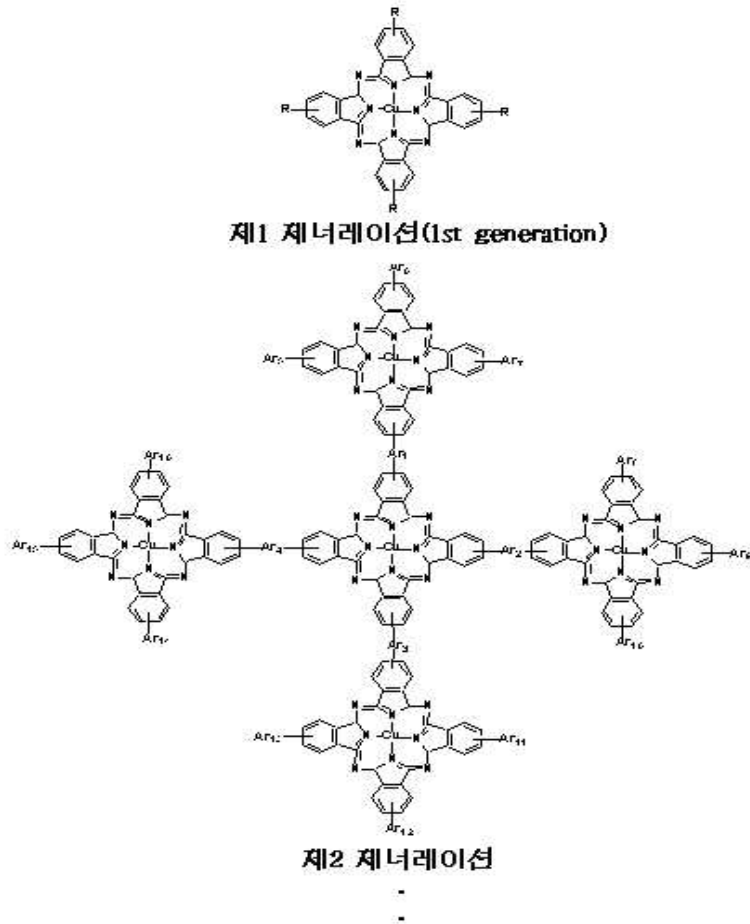
도면1

18
17
16
15
14
13
12
11

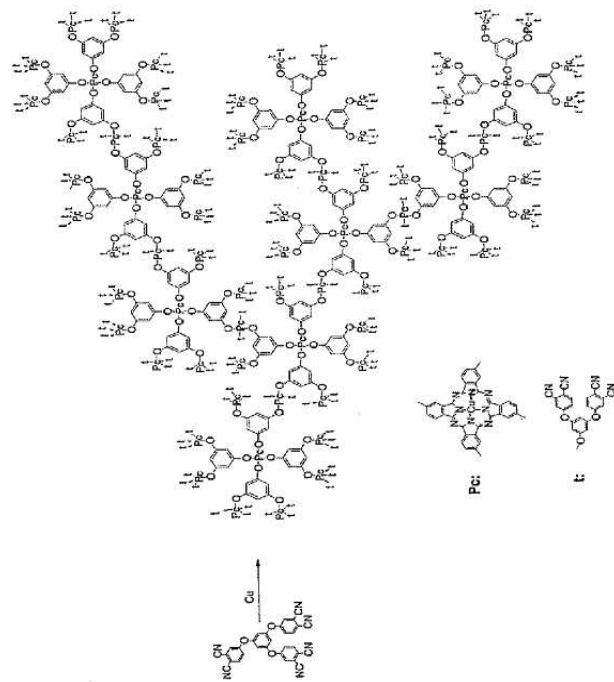
도면2



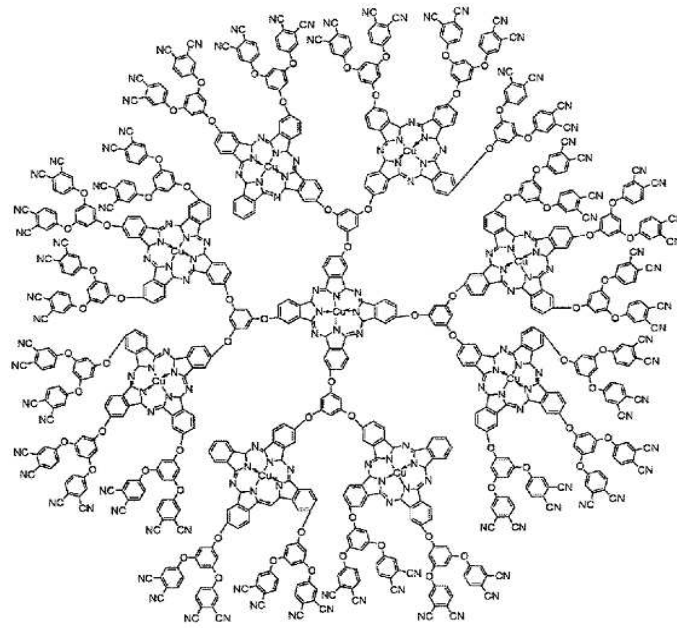
도면3



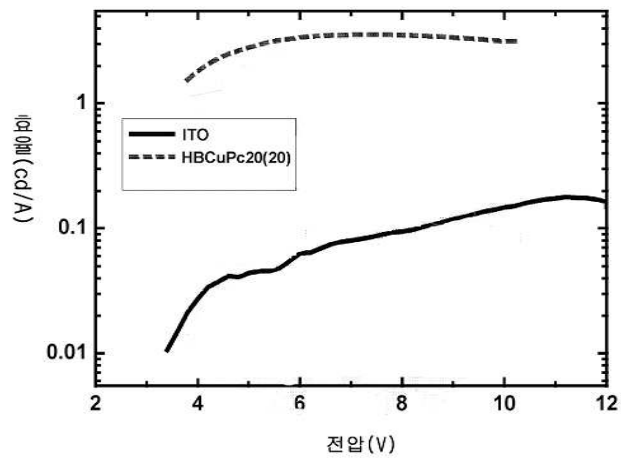
도면4



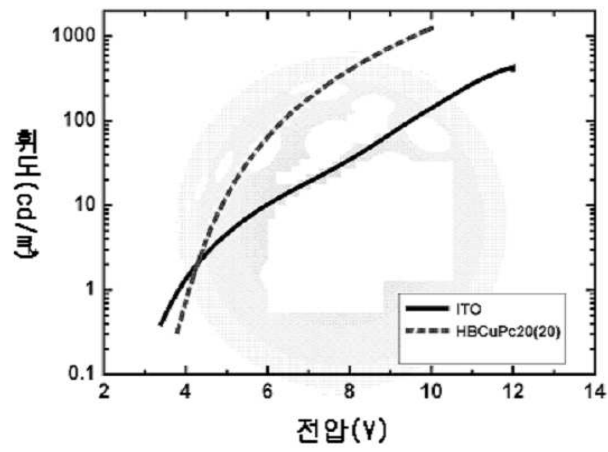
도면5



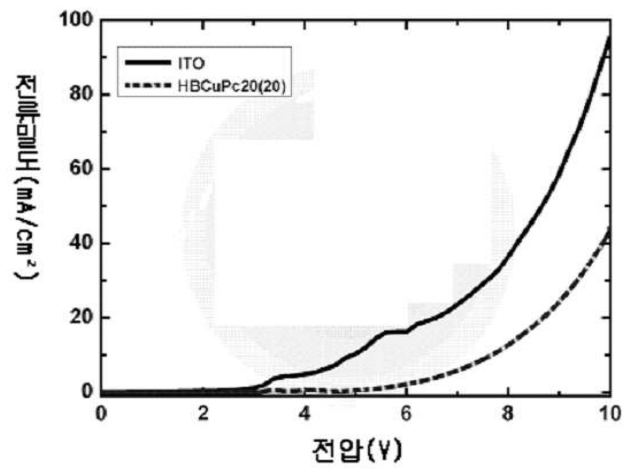
도면6



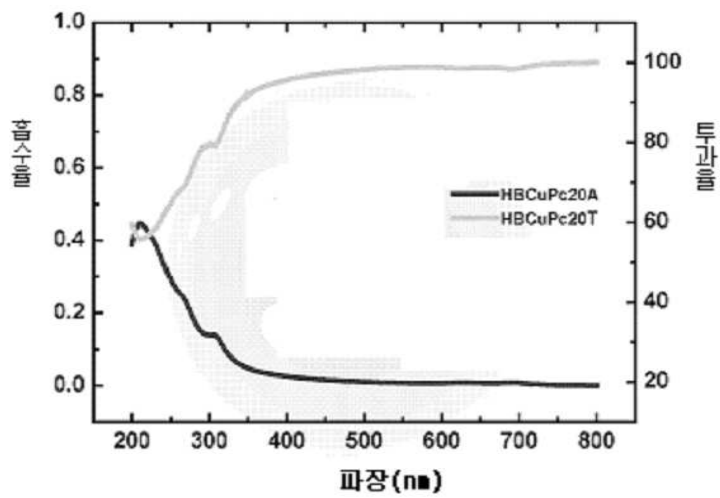
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	使用金属酞菁树枝状聚合物聚合物作为空穴注入层或空穴传输层的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100682866B1	公开(公告)日	2007-02-15
申请号	KR1020060005846	申请日	2006-01-19
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	HAN EUN SIL 한은실 LEE TAE WOO 이태우 PARK JONG JIN 박종진 PU LYONG SUN 부용순 PAEK WOON JUNG 백운중 KAKIMOTO MASA AKI 가키모토마사아키		
发明人	한은실 이태우 박종진 부용순 백운중 가키모토마사아키		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22		
CPC分类号	B29C45/17 B29C45/40 B29C45/4225 B29C2045/4073 B29D11/0023 B29D11/00432 B29D11/00942		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了使用一种以上的化合物的有机电致发光器件和与该金属化合物反应的金属酞菁树枝状大分子聚合物，其选自下述化学式1所示的化合物及其衍生物，并作为空穴注入层（HIL）得到）或空穴传输层：在[化学式1]式中，R包括O，S，CH₂，CO，SO₂作为2边缘或NHCO的有机基团。它完全相同或者可以不同。如果将根据本发明的金属酞菁树枝状聚合物聚合物用作有机电致发光器件的空穴注入层（HIL）或空穴传输层，则发光层和阳极层之间的能垒减少并且发光效率和亮度可以提高。并且由于结晶不好看并且有机溶剂的溶解度高，因此通过溶液法（溶液法）制造装置变得容易。

