(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월18일
(11) 등록번호 10-0759548
(24) 등록일자 2007년09월11일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06(2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0082570
(22) 출원일자 2004년10월15일
심사청구일자 2004년10월15일
(65) 공개번호 10-2006-0033448
공개일자 2006년04월19일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010060821 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575
(72) 발명자
이수미
경기 수원시 권선구 구운동 삼환아파트 3동 805호
박준영
서울 서초구 방배3동 삼익아파트 3동 310호
(74) 대리인
리앤목특허법인, 이해영

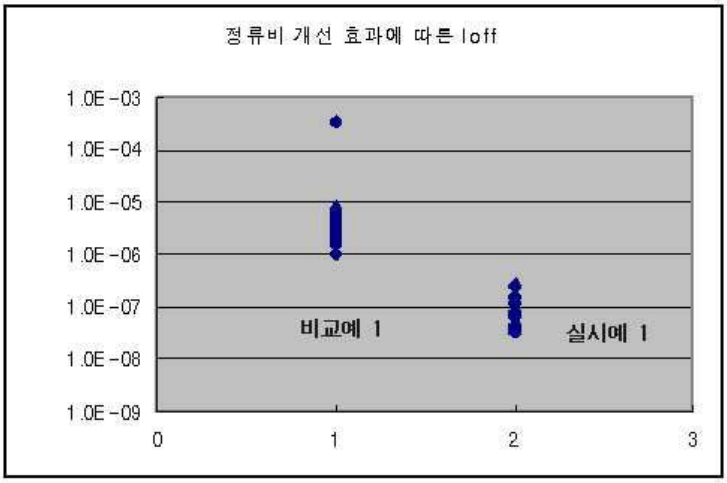
심사관 : 손창호

(54) 유기 전계 발광 소자

(57) 요 약

본 발명은 제1전극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 제2전극을 포함하며, 상기 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 정공 주입층과 정공 수송층의 상대적인 두께 조절로 정공 주입 물질로 인한 누설 전류를 감소시킬 수 있다. 따라서 이로 인하여 전기적 특성 및 불량 검출력이 개선된다.

대표도 - 도3



(56) 선행기술조사문헌
KR1020040066781 A
KR1020040100523 A
US20040150330 A1

특허청구의 범위

청구항 1

제1전극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 제2전극을 포함하며,

상기 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:4 내지 1:8이고,

상기 정공 주입층은 이동도가 $1e^{-3}$ ㎠/Vs 이상, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 2.7 eV 이하, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 5.0 eV 이상인 정공 주입 물질로 이루어지고,

상기 정공 수송층은 이동도가 $1e^{-4}$ ㎠/Vs 이상, LUMO 에너지 준위가 3.3 eV 이하, HOMO 에너지 준위가 5.0 eV 이상인 정공 수송 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

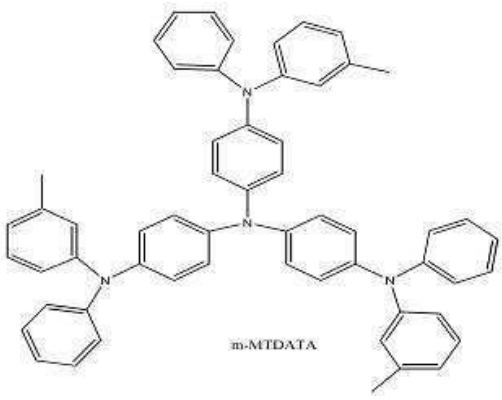
제1항에 있어서, 상기 정공 주입층의 두께가 50 내지 150 Å인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 정공 주입 물질이 구리 프탈로시아닌 또는 하기 구조식의 mTDATA인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.



청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 정공 수송 물질이 N,N'-비스(3-메틸페닐)- N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (NPB)인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 발광층이 인광 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<4> 본 발명은 유기 전계 발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 정공 주입층에서 기인된 누설 전류가 감소된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

<5> 유기 전계 발광 소자는 형광 또는 인광 유기막에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 자발광형 디스플레이로서, 경량, 부품이 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 지니고 있고 고화질에 광시야각을 확보가혹 있다. 그리고 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비전력, 저전압 구동으로 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

<6> 이러한 유기 전계 발광 소자는 상기 유기막으로서 정공수송층, 발광층, 전자수송층 등을 포함한다. 상기 정공수송층, 발광층, 전자수송층 등과 같은 유기막의 두께에 따라 소자의 효율, 구동전압, 색좌표 등이 매우 달라지게 된다.

<7> 상기 유기막중 정공수송층은 그 형성 재료의 특성에 따라 리버스 바이어스 (reverse bias)상태에서의 누설전류(loff)가 큰 경우, 블랙 칼라가 제대로 구현되지 않고, 소자 특성의 테스트 용이성 (testability)이 떨어지는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하기 위하여 정공 수송층과 정공 주입층간의 두께 비율을 조절하여 누설 전류가 감소된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<9> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 제1전극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 제2전극을 포함하며,

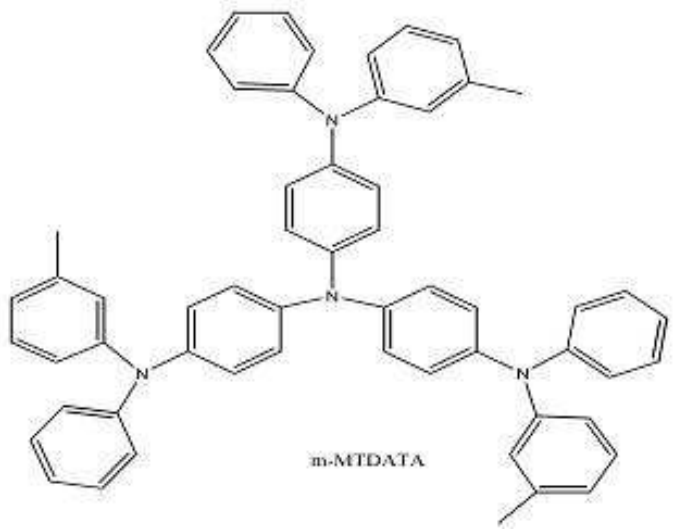
<10> 상기 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

<11> 본 발명에서는 정공 주입층과 정공 수송층간의 상대적인 두께로 정공 수송 물질의 누설 전류 감소 효과를 얻고자 한다.

<12> 바람직한 정공 주입층과 정공 수송층간의 두께비는 1: 1 내지 1:10이며, 특히 1:4 내지 1:8인 것이 바람직하다. 만약 정공 주입층에 대한 정공 수송층의 두께가 상기 범위를 초과하면 구동 전압이 과대 상승하고, 상기 범위 미만인 경우에는 누설 전류가 증가하여 바람직하지 못하다.

<13> 상기 정공 주입층의 두께는 50 내지 150Å이다.

<14> 상기 정공 주입층은 이동도가 $1e^{-3}$ ㎠/Vs 이상, 특히 $2 \times e^{-3}$ ㎠/Vs 내지 $5 \times e^{-2}$ ㎠/Vs 이고, LUMO 에너지 준위가 2.7 eV 이하, 특히 1.7eV 내지 2.5 eV 이고, HOMO 에너지준위가 5.0 eV 이상, 특히 5.1 내지 5.7 eV 인 정공 주입 물질로 이루어진다. 이러한 특성을 만족하는 정공 주입 물질의 예로서, 특히 구리 프탈로시아닌(CuPC) 또는 m-TDATA인 것이 바람직하다.



<15>

<16> 상기 정공 수송층은 이동도가 $1e^{-4}$ ㎠/Vs 이상, 특히 2 x e^{-4} ㎠/Vs 내지 5 x e^{-3} ㎠/Vs ㎠/Vs 이고, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 3.3 eV 이하, 특히 2.0 내지 3.1 eV 이고, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위가 5.0 eV 이상, 특히 5.2 내지 5.9 eV인 정공 수송 물질로 이루어진다.

<17> 상기한 특성을 만족하는 정공 수송 물질의 예로서, 특히 N,N'-비스(3-메틸페닐)- N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (NPB)인 것이 바람직하다.

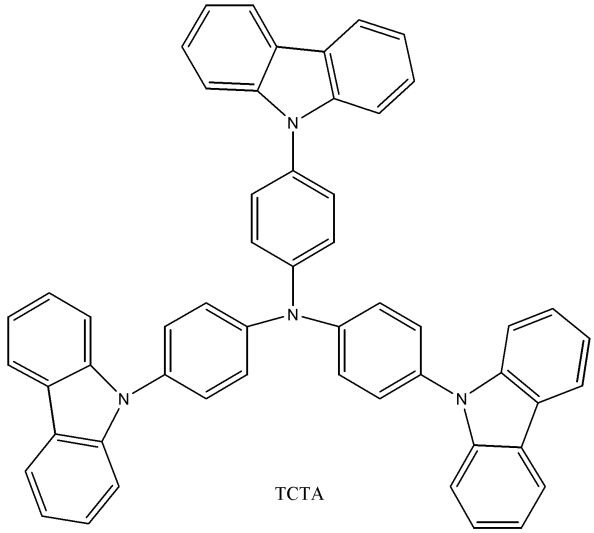
<18> 도 1을 참조하여 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

<19> 먼저 기판 상부에 제1전극인 애노드용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

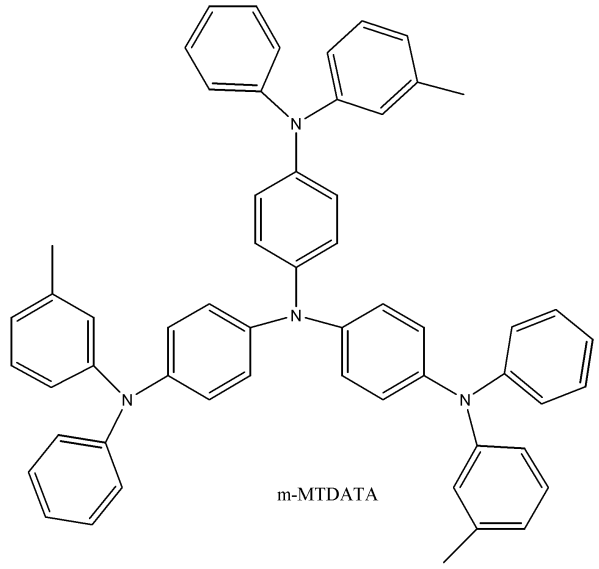
<20> 상기 애노드 상부에 정공 주입층 물질을 진공 열증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층을 선택적으로 형성한다. 여기에서 정공 주입층의 두께는 50 내지 150Å인 것이 바람직하다. 만약 정공 주입층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 수명 및 신뢰성이 저하되고, 150Å을 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.

<21> 상기 정공 주입층을 형성하는 정공 주입 물질로는 특별히 제한되지 않으며 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, 등을 정공 주입층으로 사용할 수 있다.

<22> [화학식 3]



TCTA



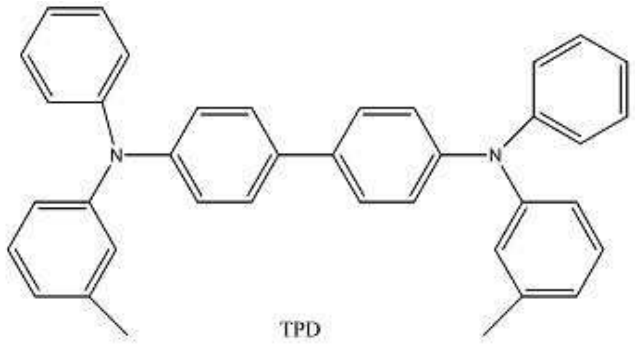
m-MTDATA

<23>

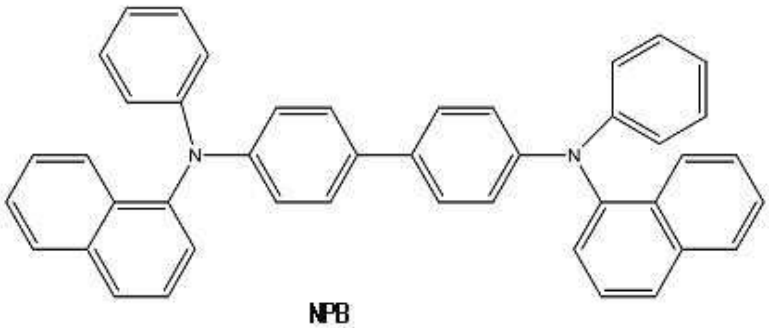
<24> 본 발명에서 사용되는 정공 주입 물질로서, 본 특허에 참조로서 통합된 국내 특허공개공보 2004-0065667호, 미국 특허 제5,837,166호 및 제6,074,734호에 개시된 정공 주입 물질을 사용하는 것도 가능하다.

<25> 상기 과정에 따라 형성된 정공 주입층 상부에 정공 수송 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공 수송층을 선택적으로 형성한다. 상기 정공 수송 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)- N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (NPB) 등이 사용된다. 여기에서 정공 수송층의 두께는 200 내지 1200Å인 것이 보다 바람직하다. 만약 정공수송층의 두께가 200Å 미만인 경우에는 정공 수송능력이 저하되고, 1200Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.

<26> [화학식 4]



TPD



NPB

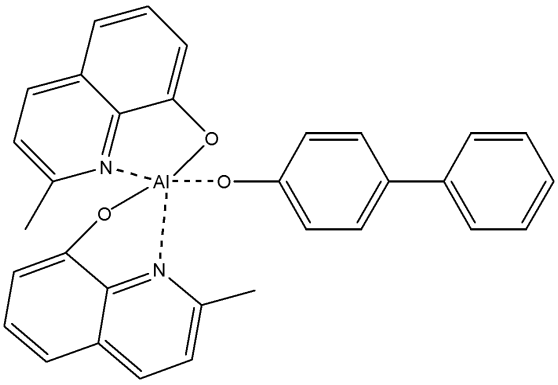
<27>

<28> 이어서 정공 수송층 상부에 발광층을 형성한다.

<29> 상기 발광층의 형성재료는 특별하게 제한되는 것은 아니지만, 본 발명에서는 인광 재료를 단독 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 인광 재료의 예로서, $Ir(ppy)_3$ (ppy는 페닐피리딘의 약어임)(녹색), $(4,6\text{-}F2ppy)_2Irpic$ (참조문헌: Chihaya Adachi etc. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082-2084, 2001) 등이 있다. 상기 발광층은 이러한 인광 재료를 도펀트로 사용하고 이외에 통상적인 호스트 (예: CBP)를 더 포함할 수도 있다. 이 때 상기 도펀트의 함량은 발광층 총중량 (즉, 도펀트와 호스트의 총중량) 100 중량부를 기준으로 하여 0.2 내지 3중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.2 중량부 미만인 경우에는 효율이 나빠지고 구동 전압이 상승하고 3 중량부를 초과하는 경우에는 수명이 짧아져서 바람직하지 못하다. 상기 발광층 위에 정공 블로킹용 물질을 형성하여도 되고, 정공 블로킹 물질을 사용하지 않아도 된다.

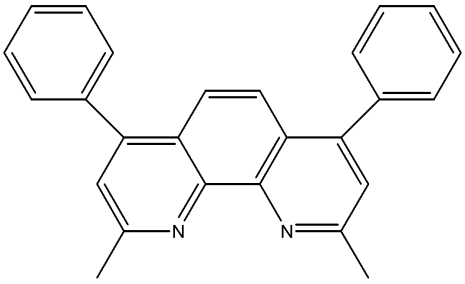
<30> 정공블로킹용 물질을 사용하는 경우에는 상기 발광층 위에 정공 블로킹용 물질을 진공 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공 블로킹층을 선택적으로 형성한다. 이 때 사용하는 정공 블로킹층용 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자 수송 능력을 가지면서 발광 화합물 보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP, TPBI 등이 사용된다. 만약 정공 블로킹층의 두께는 30 내지 70Å인 것이 바람직하다. 만약 정공 블로킹층의 두께가 30Å 미만인 경우에는 정공 블로킹 특성을 잘 구현하지 못하고, 70Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.

<31> 상기 발광층 위에 정공 블로킹용 물질을 이용하여 정공 블로킹층을 형성하는 경우, 진공 증착, 또는 스핀 코팅법을 이용한다.



Balq

<32>



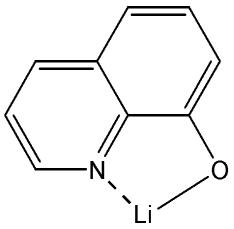
BCP

<33>

<34> 상기 정공 블로킹층 위에 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅방법을 이용하여 전자수송층을 형성한다.

<35> 상기 전자 수송층을 형성하는 전자 수송 물질은 특별히 제한되지는 않으며 Alq3를 이용할 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께는 150 내지 600Å인 것이 바람직하다. 만약 전자수송층의 두께가 150Å 미만인 경우에는 전자수송능력이 저하되고, 600Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.

<36> 또한 상기 전자 수송층 위에 전자 주입층이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자 주입층 형성 재료로서는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께는 5 내지 20Å인 것이 바람직하다. 만약 전자주입층의 두께가 5Å 미만인 경우에는 효과적인 전자주입층으로서 역할을 못하여구동전압이 높고, 20Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 높아 바람직하지 못하다.



Liq

<37>

<38> 이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드용 금속을 진공열 증착하여 제2전극인 캐소드를 형성함으로써 유기 전계 발광 소자가 완성된다.

<39> 상기 캐소드 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다.

<40> 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 캐소드의 필요에 따라 한 층 또는 두 층의 중간층을 더형성하는 것도 가능하다.

<41> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<42> 실시예 1

<43> 애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm^2 (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 각 5 분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV, 오존 세정하여 사용하였다.

<44> 상기 기판 상부에 구리 프탈로시아닌 (CuPc)을 진공 증착하여 정공 주입층을 100Å 두께로 형성하였다. 이어서 상기 정공 주입층 상부에 NPB를 800Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 여기에서 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:8이 되도록 조절하였다.

<45> 상기 정공 수송층 상부에 CBP와 Irppy를 증착하여 약 400Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 이어서, 상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 250Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

<46> 상기 전자 수송층 상부에 LiF 10Å (전자 주입층)과 Al 1000Å (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<47> 실시예 2

<48> 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:1이 되도록 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

<49> 실시예 3

<50> 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:10이 되도록 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

<51> 비교예 1

<52> 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 8:2이 되도록 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

<53> 비교예 2

<54> 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:0.5이 되도록 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

<55> 비교예 2

<56> 정공 주입층과 정공 수송층의 두께비가 1:10.5이 되도록 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

<57> 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전류-전압 특성 및 누설 전류 특성을 조사하여 하기 도 2 및 3에 각각 나타내었다.

<58> 도 2를 참조하여, 실시예 1의 경우는 오프 영역 (Off region)에서 누설전류가 감소된다는 것을 알 수 있었고, 도 3을 참조하여, 실시예 1에 따른 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 누설 전류가 감소된다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<59> 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 정공 주입층과 정공 수송층의 상대적인 두께 조절로 정공 주입 물질로 인한 누설 전류를 감소시킬 수 있다. 따라서 이로 인하여 소자의 전기적 특성 향상 및 불량에 대한 검출력 향상을 기대할 수 있다.

<60> 상기에서 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 구조를 나타낸 도면이고,

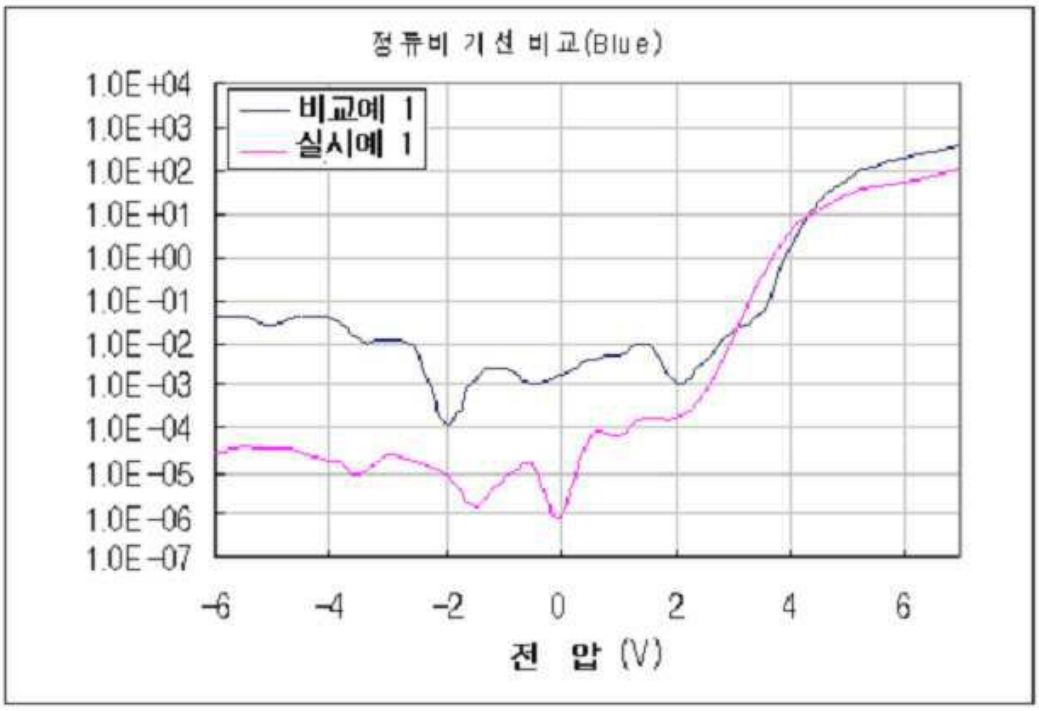
<2> 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전류-전압 특성을 나타낸 그래프이고,

<3> 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 누설 전류 특성을 조사하여 나타낸 그래프이다.

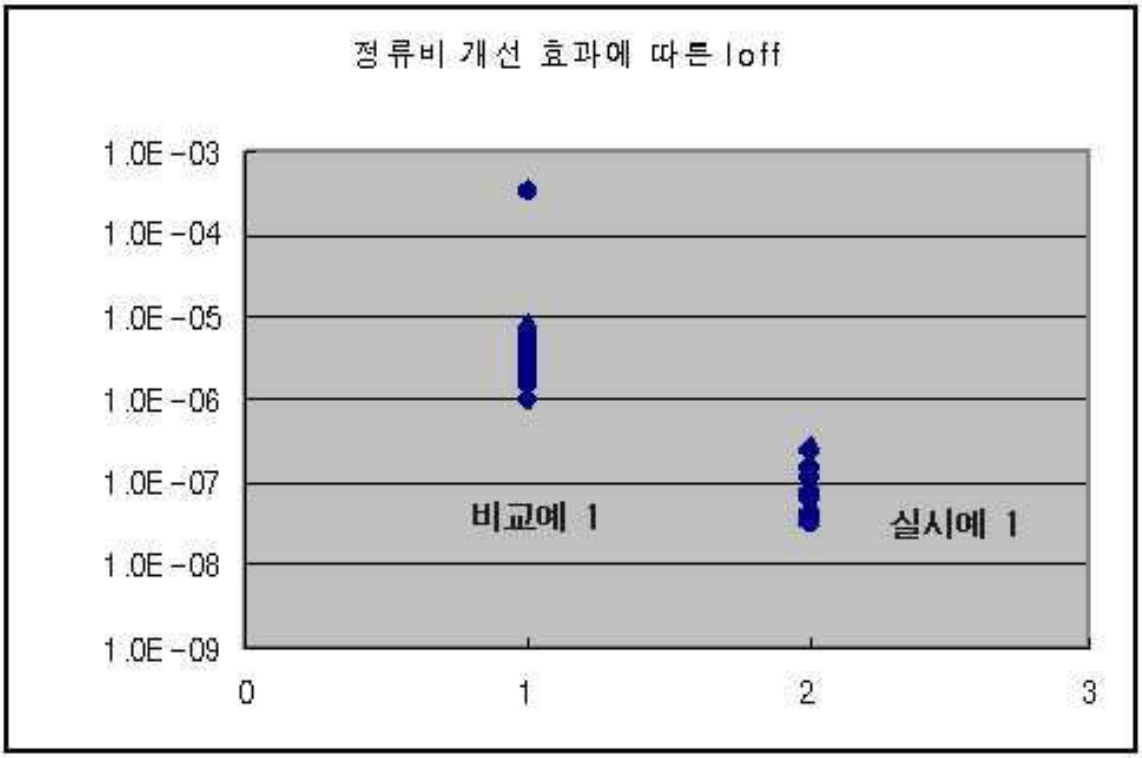
도면

도면1

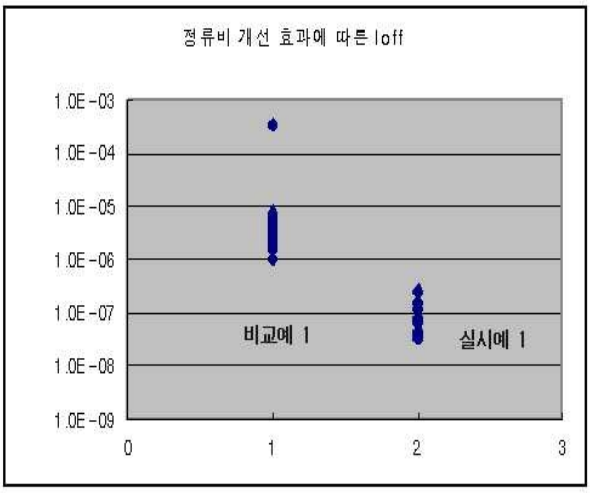
도면2



도면3


정류비 개선 효과에 따른 Ioff
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
1.0E-06
1.0E-07
1.0E-08
1.0E-09
0
1
2
3
비교예 1
실시예 1

专利名称(译)	有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100759548B1	公开(公告)日	2007-09-18
申请号	KR1020040082570	申请日	2004-10-15
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	LEE SUMI 이수미 PARK JOONYOUNG 박준영		
发明人	이수미 박준영		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5096 H01L2251/558 H01L51/5088 H01L51/5048 Y10T428/24942 Y10T428/2495		
代理人(译)	李，杨HAE		
其他公开文献	KR1020060033448A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括一个第一电极，空穴注入层，空穴传输层，包括发光层和第二电极，所述空穴注入层和空穴输送层1的厚度比：有机电致发光器件，其特征在于1至1:10提供。通过控制空穴注入层和空穴传输层的相对厚度，本发明的有机电致发光器件可以减少由空穴注入材料引起的漏电流。因此，改善了电特性和缺陷检测能力。