

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H05B 33/00

(11) 공개번호 특2003 - 0012559
(43) 공개일자 2003년02월12일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0046633
(22) 출원일자 2001년08월01일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 팔달구 신동 575번지
(72) 발명자 이준엽
경기도성남시분당구금곡동청솔마을한라아파트307동802호
(74) 대리인 박상수

심사청구 : 있음

(54) 유기 화합물 유도체 박막을 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 그 소자의 제조 방법

요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 그 소자의 제조 방법에 관한 것으로, 친수, 친유성의 특성을 가지며 경화하여 그물 구조를 형성할 수 있는 Si, Ti, Sn, Pt, Al 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속의 유기 화합물 유도체막을 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 적어도 한층 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법을 제공함으로써 유기 전계 발광 소자의 발광 효율, 휘도 및 수명 특성이 향상된다.

대표도

도 1

색인어

유기 전계 발광 소자, 전하 수송성, 계면 특성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면을 나타내는 도면이다.

도 2는 종래 기술에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면을 나타내는 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 그 소자의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디스플레이 디바이스 중 자기 발광 다이오드인 유기 전계 발광 소자 및 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

기존의 EL 소자의 경우, 홀을 주입하는 애노드(anode) 전극, 홀을 주입하고 운반하는 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드(cathode) 전극의 일반 구조를 가진다.

유기 전계 발광 소자는 도 2에 도시한 바와 같이, 애노드 전극(12)으로부터 정공 주입층(13)과 정공 수송층(14)을 통해 정공이 발광층(15)으로 이동하며, 캐소드 전극(18)으로부터 전자 주입층(17) 및 전자 수송층(16)을 통하여 전자가 발광층(15)으로 이동되어 발광층에서 에너지 준위의 차이에 의한 전자의 여기에 의해서 발광층에서의 발광 물질의 발광에 의해 빛이 발생하게 된다.

따라서, 정공 주입과 전자 주입의 효율을 향상시켜 주면 유기 전계 발광 소자의 특성을 향상시킬 수 있다.

한편, 저분자 유기 전계 발광 소자의 경우에는 진공 증착에 의하여 각 층을 도입할 수 있다.

그러나, 고분자 유기 전계 발광 소자의 경우에는 스핀 코팅 공정을 이용하므로 유기물질로 이루어진 유기층을 도입하는데 제약이 있다.

이중 정공 수송층은 애노드 전극으로부터 정공을 발광층으로 이동하는 매개체가 되는데, 일반적으로 저분자 물질 및 고분자 물질이 사용되어 왔다.

고분자 유기 전계 발광 소자용 디바이스의 경우 정공 수송층은 유기 용매를 이용한 발광층 스핀 코팅 공정에 안정한 특성을 보여야 한다. 따라서, 주로 수용성인 PEDOT 또는 PANI 등이 정공 수송층으로 고분자 유기 전계 발광 소자에 적용되어 왔다.

그러나, 이러한 정공 수송층은 수용성이므로 주로 유기 용매에 용해되는 발광층 물질과의 계면 특성이 저하되게 된다. 따라서, 정공 수송층의 표면 특성을 개질하여 표면 에너지를 조절하면 보다 완전한 계면을 형성하여 소자의 특성을 향상시킬 수 있다.

하지만 종래에 사용되고 있는 PEDOT 또는 PANI의 경우 수용성인 특성을 가지고 있어 친수성(hydrophobic)인 성질을 갖는 유기 발광층과의 계면이 불량해진다는 단점이 있다.

특히, 친수성인 정공 수송층을 요구하는 잉크 - 젯(ink - jet) 또는 LITI 등의 공정에 적용할 수 있는 정공 수송층이 개발되어 있지 않다. 또한, 기존의 정공 수송층들은 정공 수송층이 함유하고 있는 각종 이온들과 ITO층으로부터 산소의 확산으로 인하여 유기 전계 발광 소자의 수명을 감소시키는 문제가 있다.

한편, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 애노드 전극과 정공 수송층 사이에 실리콘 옥사이드 또는 실리콘 나이트라이드 등을 스퍼터링 방법에 의하여 도입하여 유기 전계 발광 소자의 특성을 향상시키고자 하는 연구가 있었다.

US 4,954,528호에서는 실리콘 카바이드 층을 사용하였고, US 4,188,565호에서는 실리콘 옥시나이트라이드를 사용하였으며, US 5,643,685호에서는 실리콘 옥사이드를, US 5,476,725호에서는 탄탈륨 옥사이드를 사용하였다.

그러나, 상기 공정들은 고진공을 요구하고 있어 공정이 복잡하다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 위에서 설명한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명에서는 기존의 유기 전계 발광 소자의 층 사이에 유기막을 용액 상에서의 딥 코팅, 스핀 코팅 또는 진공 증착 등에 의하여 적층하여 소자의 휘도 및 수명특성을 향상시킬 수 있는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법 및 그 제조 방법에 의하여 제조된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

친수, 친유성의 특성을 모두 가질 수 있으며 경화하여 그물 구조를 형성할 수 있는 Si, Ti, Sn, Pt, Al 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속의 유기 화합물 유도체를 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 적어도 한층 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

상기 디바이스는 유기 화합물 유도체를 용액 상에서의 용액 공정 및 진공 증착 공정을 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

본 발명에서는 정공 주입과 전자 주입의 효율을 향상시켜 유기 전계 발광 소자의 특성을 향상시킨다. 이를 위해 본 발명에서는 정공 및 전자 주입을 향상시키기 위해 스핀 코팅 공정에 안정하며, 각 계면에서 계면 특성을 향상시키고 전하 수송성을 향상시킬 수 있는 유기 화합물 유도체 박막을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 개시한다.

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 도 1을 참조하면, 애노드 전극(12), 정공 주입층(13), 정공 수송층(14), 발광층(15), 전자 수송층(16), 전자 주입층(17) 및 캐소드 전극(18) 중 어느 두 층 사이에 Si, Pt, Al, Sn, Cr 등을 포함하며, 유기물 그룹을 가진 물질의 박막(19)을 포함한다.

특히, 애노드 전극(12)과 정공 주입층(13) 사이 및 캐소드 전극(18)과 전자 주입층(17) 사이에 상기 유기물 그룹을 갖는 박막을 포함하는 것이 바람직하다.

상기의 유기물 그룹을 갖는 물질들은 수용액 또는 유기 용액에서 딥 코팅(dip coating) 또는 스핀 코팅 등과 같은 단순한 과정에 의하여 박막으로 도입되거나 진공 증착 공정에 의해 도입되어 수 Å에서 수백 Å에 이르는 박막을 형성한다.

상기 박막의 두께는 바람직하기로는 1 내지 1,000 Å이고, 더욱 바람직하기로는 100 Å 이내인 것이 바람직하다.

이 공정에 의하여 형성된 박막은 스핀 코팅 및 증착 공정에 안정하며, 친수, 친유성기를 모두 포함하고 있으므로 각층 사이의 계면 특성을 향상시키게 된다. 따라서, 각 층을 통한 정공 또는 전자의 주입이 용이하게 되어 디바이스의 휘도와 효율이 증가하게 되며 각 층 사이에서 경화된 그물구조(network)를 형성함으로써 물질의 확산을 방지하여 디바이스의 수명을 향상시킬 수 있게 된다.

상기 유기 화합물 유도체막은 주기율표상 3주기 내지 5주기의 3B족 또는 4B족 원소 중 일종의 금속, Ti, 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속을 함유한 물질을 사용한다.

또한, 본 발명은 코팅 공정 후 열처리에 의해서 경화된 구조를 형성하거나 코팅 공정 후 코팅 표면의 표면 에너지를 낮출 수 있는 유기 화합물 유도체를 사용한다. 상기 유기 화합물 유도체는 분자량이 1,000 내지 10,000인 것을 사용한다.

상기 바람직한 유기 화합물 유도체는 하기 화학식 1과 같이 표현된다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 M은 주기율표상 3주기 내지 5주기의 3B족 또는 4B족 원소 중 일종의 금속, Ti, 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속이고, 3주기 내지 5주기의 3B족 또는 4B족 원소인 금속 중에서는 Si, Sn, Al이 바람직하다. 또한, 상기 금속 중 더욱 바람직한 금속으로는 Si가 바람직하다.

또한, R_1 내지 R_4 는 독립적으로 각각 알킬하이드록시(alkylhydroxy) 그룹, 메톡시(methoxy) 그룹, 에톡시(ethoxy) 그룹, H, 1 내지 20개의 탄소를 포함하는 알킬기, 할로젠 그룹, 시아노(cyano) 그룹, 나이트로(nitro) 그룹, 6 내지 15 개의 탄소를 갖는 아릴(aryl) 그룹, 고리가 형성된 아로마틱(fused aromatic) 그룹, 할로젠화된 아로마틱 그룹, 알킬아민(alkylamine) 그룹, 아릴록시(aryloxy) 그룹, 아릴아민(arylamine) 그룹, 알킬에폭사이드(alkylepoxy) 그룹, 비닐(vinyl) 그룹, 알킬메르캅토(alkylmercapto) 그룹, 아세톡시(acetoxy) 그룹, 실록세인(siloxane) 그룹, 및 이마이드(imide) 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 작용기 그룹인 것이 바람직하다.

이와 같은 유기 화합물 유도체막은 물에 대한 접촉각이 상기 유기 물질의 농도 및 극성에 따라 11 °에서 130 °까지 변화되므로 표면에너지가 조절될 수 있다.

또한, 중심 금속에 치환되어 있는 치환기들은 일반적으로 치환 반응(substitution reaction)이 쉽게 되는 치환기이므로 코팅 후 열처리를 통하여 물질들 간에 라디칼 형성에 의한 치환 반응 및 축합 반응을 일으킴으로써 그물 구조(network structure)를 갖게 되므로 안정한 구조의 유기 유도체 막을 제공할 수 있다.

그리고 나서, 가수 분해한 후 스핀코팅 공정, 잉크-젯 공정, 진공 증착 공정, 및 LITI(full name 필요) 레이저 전사법 중 어느 하나의 공정을 통하여 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성한다.

또한, 본 발명의 유기 화합물 유도체는 일반적으로 사용되는 계면 활성제를 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 계면 활성제는 유기 포토레지스트의 표면 장력을 낮추기 위한 것으로, 유기 포토레지스트의 표면 에너지를 낮춤으로써 더 좋은 코팅 효과를 얻을 수 있다.

일반적으로 사용되는 계면 활성제라 함은 알킬기, 알킬아릴기, 플루오로알킬기 또는 알킬실록세인기와 같은 친수성 부분(hydrophobic moieties)을 포함하고 있거나, 설페이트, 설포네이트, 카르복실레이트, 아마이드(amide), 베타인 구조(betainic structures), 4차 암모늄 그룹(quaternised ammonium group)과 같은 친수성인 영역을 포함하고 있고, 바람직하기로는 폴리에테르 그룹 및 불소계 비이온성 계면활성제와 같은 비이온성(nonionic)인 친수성 부분을 포함하고 있는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 상기 친수성인 비이온성 계면활성제로는 불소계 비이온성 계면활성제를 사용한다.

사용되는 계면 활성제의 양은 유기 화합물 유도체의 총량에 대하여 0.1 내지 0.3 %를 사용하고, 바람직하기로는 0.2 %를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 계면 활성제를 사용하는 경우 코팅 표면의 표면 장력을 낮추어줌으로써 스핀 코팅시 균일하게 유기 화합물 유도체 막이, 예를 들어, 애노드 전극과 정공 주입층 사이에 코팅될 수 있다.

또한, 정공 주입층(13)과 정공 수송층(14) 사이에 상기 유기화합물 유도체 물질이 코팅되는 경우에는 정공 수송층의 안정성이 증가함에 따라서 유기 전계 발광 소자의 전체적인 수명 역시 증가한다.

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

이소프로필알콜(IPA)과 아세톤에서 세정한 후 UV/오존 처리를 하여 ITO 기판을 준비하였다. ITO 기판 위의 유기 화합물 유도체막층으로 사용될 그라이시독시프로필트리메톡시실란(glycidoxypyltrimethoxysilane; GPS)을 0.1 중량%의 농도로 아세트산으로 조절된 pH 4인 IPA/H₂O 용액에 용해한 후 1시간 동안 가수분해하였다. 가수분해한 후 준비한 기판을 GPS 용액에 넣고 30분 동안 유지하였다. 30분 후 기판을 꺼내어 상온에서 진공 조건으로 1시간 건조하였다. 건조한 후 정공 수송층으로 사용되는 PEDOT를 3000 rpm의 속도로 코팅하며 200 °C에서 5분 동안 베이킹한 후 발광층 고분자를 스핀 코팅하였다. 고분자 코팅 후 전극으로 Ca 및 Ag를 증착한 후 봉지하여 EL 디바이스를 제작하였다.

디바이스의 특성을 비교하면 디바이스의 효율은 유기 화합물 유도체막의 도입에 의하여 3.5에서 4.6으로 약 30 % 정도 상승하였으며 디바이스의 수명은 27 시간에서 55 시간으로 2배 가량 증가하였다.

발명의 효과

본 발명에 의하여 유기 화합물 유도체막 유무 이외에는 동일한 구조를 가지는 유기 EL 디바이스를 제작할 경우 디바이스의 효율은 두께에 따라 최대 30 %까지 증가하였으며, 휘도 역시 30 % 정도 증가하였다. 또한 디바이스의 수명은 약 2 배 가량 증가하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

친수, 친유성의 특성을 가지며 경화하여 그물 구조를 형성할 수 있는 Si, Ti, Sn, Pt, Al 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속의 유기 화합물 유도체막을 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 적어도 한층 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체막의 분자량이 1,000 내지 10,000인 유기 전계 발광 소자.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체는 애노드 전극과 정공 주입층 사이 또는 캐소드 전극과 전자 주입층 사이에 위치하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]

$R_1 R_2 MR_3 R_4$,

상기 화학식 1에서 M은 주기율표상 3주기 내지 5주기의 3B족 또는 4B족 원소 중 일종의 금속, Ti, 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속이고, R₁ 내지 R₄는 독립적으로 각각 알킬하이드록시(alkylhydroxy) 그룹, 메톡시(methoxy) 그룹, 에톡시(ethoxy) 그룹, H, 1 내지 20개의 탄소를 포함하는 알킬기, 할로젠 그룹, 시아노(cyano) 그룹, 니트로(nitro) 그룹, 6 내지 15개의 탄소를 갖는 아릴(aryl) 그룹, 고리가 형성된 아로마틱(fused aromatic) 그룹, 할로겐화된 아로마틱 그룹, 알킬아민(alkylamine) 그룹, 아릴록시(aryloxy) 그룹, 아릴아민(arylamine) 그룹, 알킬에폭사이드(alkylepoxy) 그룹, 비닐(vinyl) 그룹, 알킬메르캡토(alkylmercapto) 그룹, 아세톡시(acetoxy) 그룹, 실록세인(siloxane) 그룹, 및 이마이드(imide) 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 작용기 그룹이다.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

상기 3주기 내지 5주기의 3B족 또는 4B족 원소인 금속은 Si, Sn, 및 Al 중 1종의 금속인 유기 전계 발광 소자.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체의 두께는 1 내지 1,000 Å인 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 유기 화합물 유도체막은 계면 활성제를 더욱 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제 7항에 있어서,

상기 계면 활성제가 알킬아릴기, 플루오로알킬기, 알킬실록세인기, 설페이트, 설포네이트, 카르복실레이트, 아마이드(amide), 베타인 구조(betainic structures), 4차 암모늄 그룹(quaternised ammonium group), 폴리에테르 그룹 및 불소계 그룹으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 그룹을 포함하고 있는 계면 활성제인 유기 전계 발광 소자.

청구항 9.

제 1항의 유기 전계 발광 소자는 유기 화합물 유도체를 용액 상에서의 용액 공정 및 진공 증착 공정을 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 10.

제 9항에 있어서,

상기 용액 공정은 딥 코팅, 스핀 코팅, 롤 코팅 공정 중 어느 하나인 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

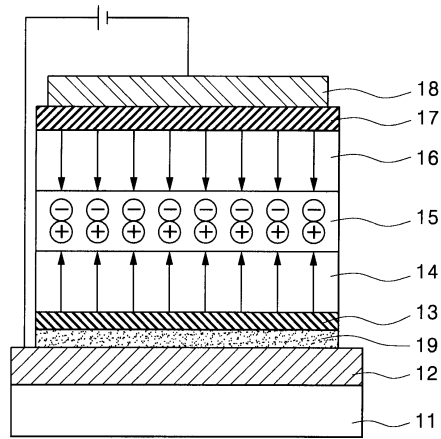
청구항 11.

제 10항에 있어서,

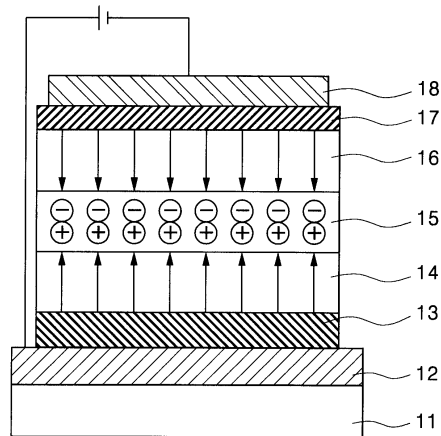
상기 용액 공정에서 용액의 농도는 0.01 내지 10 중량%인 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

도면

도면 1



도면 2



专利名称(译)	有机电致发光器件包括有机化合物衍生物的薄膜和制造该器件的方法		
公开(公告)号	KR1020030012559A	公开(公告)日	2003-02-12
申请号	KR1020010046633	申请日	2001-08-01
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 JUNYEOB 이준엽		
发明人	이준엽		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/30 H05B33/14 C09K11/06 H05B33/00 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0084 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/0077 C09K2211/18		
代理人(译)	PARK, 常树		
其他公开文献	KR100441434B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光器件及其制造方法技术领域本发明涉及有机电致发光器件及其制造方法，更具体地，涉及能够形成具有亲水性和亲脂性并且由Si，Ti，Sn，Pt组成的组中固化的网状结构的有机电致发光器件及其制造方法。并且在阳极和阴极之间至少有一层金属有机化合物衍生物膜，以及制造有机电致发光器件的方法，从而为有机电致发光器件提供改善的发光效率，亮度和寿命特性这提高。1 指数方面 有机电致发光器件，电荷传输性能，界面性质

