



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월19일 10-0730132 2007년06월13일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0045618 2005년05월30일 2005년05월30일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0123945 2006년12월05일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 천민승
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 이준엽
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

 최용중
 경기 용인시 기흥읍 공세리 428-5

(74) 대리인 리앤목특허법인
 이해영

(56) 선행기술조사문헌
 KR2001-90848A

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 유기 발광 표시 소자

(57) 요약

본 발명은 제1 전극 및 제2 전극 사이에 도펀트를 포함하는 발광층을 갖는 유기 발광 표시 소자에 있어서, 상기 발광층은 2종 이상의 인광 호스트 물질 및 하나의 인광 도펀트 물질을 포함하고, 상기 2종 이상의 인광 호스트 물질 및 인광 도펀트 물질이 발광층의 막두께를 따라 농도 구배를 갖도록 존재하는 유기 발광 표시 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 발광 표시 소자는 호스트 물질 및 도펀트 물질의 농도 구배를 이용함으로써 소자의 효율 및 수명 특성을 개선할 수 있다.

대표도

도 1c

특허청구의 범위

청구항 1.

제1 전극 및 제2 전극 사이에 발광층을 갖는 유기 발광 표시 소자에 있어서,

상기 발광층은 중량비가 9:1 내지 1:9인 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질의 인광 호스트 물질과, 하나의 인광 도펀트 물질을 포함하고,

상기 정공 수송 물질의 농도가 발광층과 전자 수송층 및 정공 수송층이 접하는 부분에서 최대값을 갖고, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최소값을 갖고, 발광층의 막두께를 따라 양의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태로 증감하고,

상기 전자 수송 물질의 농도가 발광층과 전자 수송층 및 정공 수송층이 접하는 부분에서 최소값을 갖고, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최대값을 갖고, 발광층의 막두께를 따라 음의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태로 증감하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 인광 도펀트 물질의 농도가 상기 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 상기 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분으로 갈수록 발광층의 막두께를 따라 점진적으로 증가하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 인광 도펀트 물질의 농도가 상기 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 상기 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분으로 갈수록 발광층의 막두께를 따라 점진적으로 감소하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 도펀트의 농도가 발광층과 전자 수송층 및 정공 수송층이 접하는 부분에서 최소값을 갖고, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최대값을 갖고, 발광층의 막두께를 따라 음의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태로 증감하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 발광층이 카바졸계 호스트 물질, 플루오렌계 호스트 물질, 및 인광 도펀트 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 발광층이 카바졸계 호스트 물질의 농도는 발광층의 막두께를 따라 양의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태이고, 플루오렌계 호스트 물질의 농도는 음의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태이고, 인광 도펀트 물질의 농도는 음의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 정공 수송 물질이 카바졸계 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 카바졸계 화합물이 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐, 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠, 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 물질이 유기 금속 착체, 스피로플루오렌계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 유기 금속 착체가 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속 및 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토) 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 금속은 Al, Zn, Be, 또는 Ga 인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 스피로플루오렌계 화합물이 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸(2,5-Dispirobifluorene-1,3,4-oxadiazole)이고, 상기 옥사디아졸계 화합물이 (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸이고, 상기 페난트롤린계 화합물이 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린이고, 상기 트리아진계 화합물이 2,4,6-트리스(디아틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 및 2,4,6-트리스바이페닐-1,3,5-트리아진로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 트리아졸계 화합물이 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 18.

제1항에 있어서, 상기 인광 도펀트의 함량은 발광층 형성재료 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 인광 도펀트가 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐, 트리스(페닐피리딘) 이리듐, 트리스(2-비페닐피리딘) 이리듐, 트리스(3-비페닐피리딘) 이리듐, 트리스(4-비페닐피리딘) 이리듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 20.

제1항에 있어서, 상기 제1전극과 발광층 사이에 정공 주입층이 더 구비되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

청구항 21.

제1항에 있어서, 상기 발광층과 제2전극 사이에 정공 저지층 및 전자주입층 중에서 선택된 하나 이상이 더 구비되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자.

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 유기 발광 표시 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 호스트 물질이 농도구배를 갖는 발광층을 채용하여 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 발광 표시 소자에 관한 것이다.

전계 발광 소자(Luminescent device)는 자발광형 표시소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. EL 소자는 발광층(emitting layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

일반적인 유기 발광 표시 소자는 기판 상부에 애노드(anode)가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL) 및 캐소드(cathode)가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

유기 EL 소자의 구동 원리는 상기 애노드 및 캐소드간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층으로 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다. 이때 여기상태가 일중항 여기상태를 통하여 기저상태로 떨어지면서 발광하

는 것을 '형광'이라고 하며, 삼중항 여기상태를 통하여 기저상태로 떨어지면서 발광하는 것을 '인광'이라고 한다. 형광의 경우 일중항 여기상태의 확률이 25% (삼중항 상태 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에, 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다.

인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기금속 화합물 구조를 가지고 있으며, 이러한 인광 재료를 이용하면 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용 전이를 거쳐 발광하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 생성 확률을 갖는 일중항 엑시톤을 이용하는 형광 재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

인광 재료를 이용한 발광층은 호스트 물질과 이로부터 에너지를 전이받아 발광하는 도펀트 물질로 구성된다. 상기 도펀트 물질로는 프린스턴 대학과 남캘리포니아 대학에서 이리듐 금속 화합물을 이용한 여러 재료들이 보고되고 있다. 특히 발광 재료로는 (4,6-F₂ppy)₂Irp적이나 불소화된 ppy(fluorinated ppy) 리간드 구조를 기본으로 하는 Ir 화합물이 개발되었으며, 이들 발광 물질의 호스트 재료로는 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)가 많이 사용되고 있다.

최근에 인광 재료를 이용한 발광층 형성시 CBP보다 더 큰 삼중항 에너지 밴드 갭을 갖는 카바졸계 화합물을 호스트로 이용하는 방법이 공지되었지만, 지금까지 알려진 카바졸계 화합물을 이용하는 경우에도 인광 디바이스의 효율 및 수명 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 발광 표시 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은

제1 전극 및 제2 전극 사이에 발광층을 갖는 유기 발광 표시 소자에 있어서,

상기 발광층은 2종 이상의 인광 호스트 물질 및 하나의 인광 도펀트 물질을 포함하고, 상기 2종 이상의 인광 호스트 물질 및 인광 도펀트 물질이 발광층의 막두께를 따라 농도 구배를 갖도록 존재하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 소자를 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에서는 인광 호스트 및 인광 도펀트를 포함하는 발광층 형성시 인광 호스트로서 2종 이상의 물질을 사용하고, 상기 인광 호스트 물질 및 인광 도펀트 물질이 발광층의 막두께를 따라 농도 구배를 갖도록 존재하는 유기 발광 표시 소자를 제공한다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 상기 2종 이상의 인광 호스트 물질로서는 정공 수송 특성을 갖는 정공 수송 물질과 전자 수송 특성을 갖는 전자 수송 물질을 함께 사용하고, 혼합 인광 호스트 물질 및 인광 도펀트 물질이 농도 구배를 갖도록 하여 유기 발광 표시 소자의 발광 효율 및 수명 특성을 향상시킨 것이다.

본 발명의 일구현예에 의하면, 상기 제1 전극과 발광층 사이에 정공 수송층이 형성되고, 상기 발광층과 제2 전극 사이에 전자 수송층이 형성되고, 상기 정공 수송 물질의 농도는 상기 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 상기 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분으로 갈수록 발광층의 막두께를 따라 점진적으로 감소하는 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 일구현예에 의하면, 상기 제1 전극과 발광층 사이에 정공 수송층이 형성되고, 상기 발광층과 제2 전극 사이에 전자 수송층이 형성되고, 상기 전자 수송 물질의 농도는 상기 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 상기 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분으로 갈수록 발광층의 막두께를 따라 점진적으로 증가하는 것이 바람직하다.

상기 인광 도펀트 물질의 농도는 상기 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 상기 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분으로 발광층의 막두께를 따라 점진적으로 증가하거나 감소할 수 있다.

본 발명의 다른 일구현예에 의하면, 상기 제1 전극과 발광층 사이에 정공 수송층이 형성되고, 상기 발광층과 제2 전극 사이에 전자 수송층이 형성되고, 상기 정공 수송 물질의 농도는 발광층과 전자 수송층이 접하는 부분 및 발광층과 정공 수송층이 접하는 부분에서 최대값을 갖고, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최소값을 갖고, 발광층의 막두께를 따라 양의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태로 증감하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 전자 수송 물질의 농도는 발광층과 전자 수송층이 접하는 부분 및 발광층과 정공 수송층이 접하는 부분에서 최소값을 갖고, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최대값을 갖고, 발광층의 막두께를 따라 음의 기울기를 갖는 2차 함수의 형태로 증감하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용된 "2차 함수"라는 용어는 방정식 $y=ax^2+bx+c$ 로 표시되는 함수를 나타내고, 그래프는 xy평면 위에서 y축에 평행인 축을 갖는 포물선을 말한다. 기울기가 양이면, 즉 $a>0$ 이면 아래로 볼록한 형태를 나타내고, 기울기가 음이면, 즉 $a<0$ 이면 위로 볼록한 형태를 나타낸다.

따라서, 상기 정공 수송 물질의 농도는 양의 계수 a를 갖는 2차 함수의 증감형태는 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분 및 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 최대값을 가지며, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최소값을 갖는다.

또한, 상기 전자 수송 물질의 농도는 음의 계수 a를 갖는 2차 함수의 증감형태는 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분 및 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 최소값을 가지며, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최대값을 갖는다.

상기 발광층은 카바졸계 호스트 물질, 플루오렌계 호스트 물질, 및 인광 도펀트 물질로 이루어질 수 있으며, 카바졸계 호스트 물질의 농도는 발광층의 막두께를 따라 양의 계수 a를 갖는 2차 함수의 형태이고, 플루오렌계 호스트 물질의 농도는 음의 계수 a를 갖는 2차 함수의 형태이고, 인광 도펀트 물질의 농도는 음의 계수 a를 갖는 2차 함수의 형태일 수 있다.

한편으로, 정공 수송 물질과 전자 수송 물질의 중량비는 9:1 에서 1:9 사이로 유지된다. 만약 상기 중량비가 9:1 보다 크거나, 1:9 보다 작으면 단일 호스트에 비하여 특성이 개선되지 못하고, 농도 구배의 효과가 나타나지 않기 때문에 바람직하지 못하다.

상기 정공 수송 특성을 갖는 정공 수송 물질은 카바졸계 화합물을 사용하며, 상기 카바졸계 화합물의 예는 이에 한정되지는 않지만, 상기 카바졸계 화합물이 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP), 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐, 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐(dmCBP), 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

상기 전자 수송 특성을 갖는 물질로는 금속과 유기 리간드를 포함하는 유기 금속 착체, 스피로플루오렌계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 및 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 화합물일 수 있다.

상기 유기 금속 착체의 예로는 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속{bis(8-hydroxyquinolato)biphenoxy 금속}, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속{bis(8-hydroxyquinolato)phenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 금속{bis(2-methyl-8-hydroxyquinolato)biphenoxy 금속}, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 금속{bis(2-methyl-8-hydroxyquinolato)phenoxy 금속} 및 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토) 금속{bis(2-(2-hydroxyphenyl)quinolato) 금속}으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 금속은 알루미늄(Al), 아연(Zn), 베릴륨(Be), 또는 갈륨(Ga)이다. 상기 전자 수송 물질은 특히 비스(8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)비페녹시 알루미늄, 비스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀라토)페녹시 알루미늄 또는 비스(2-(2-하이드록시페닐)퀴놀라토) 아연인 것이 바람직하다.

상기 스피로플루오렌(spirofluorene)계 화합물은 2개의 스피로플루오렌 사이에 연결 고리를 갖고 연결되는 구조로서, 상기 연결은 트리아졸(triazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 또는 페닐(phenyl) 등으로 치환될 수 있고, 각 플루오렌의 9번 위치가 O, S, Se, N-R, P-R 등으로 치환된 구조이거나, 또는 2개의 스피로플루오렌 사이를 N-R 또는 P-R이 직접 연결해 주는 구조 등이 될 수 있다. 상기 R은 각각 H이거나, 또는 탄소수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소수 1 내지 20개의 알킬기를 갖는 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기,

탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 바람직하게는 상기 스피로플루오렌계 화합물은 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸(2,5-Dispirobifluorene-1,3,4-oxadiazole)이다.

상기 옥사디아졸계 화합물의 예로는, (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 등을 들 수 있고, 상기 페난트롤린계 화합물의 예로는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린(BCP) 등을 들 수 있고, 상기 트리아진계 화합물의 예로는 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 또는 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다. 상기 트리아졸계 화합물은 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸 등을 들 수 있다.

본 발명의 다른 일구현예에서, 상기 도펀트의 농도는 발광층의 막두께를 따라 음의 기울기를 갖는 2차 함수의 증감형태를 나타내고, 전자 수송층과 발광층이 접하는 부분 및 정공 수송층과 발광층이 접하는 부분에서 최소값을 가지며, 발광층의 가장 가운데 영역에서 최대값을 갖는다.

인광 도펀트의 함량은 발광층에 함유되는 호스트의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 15 중량부인 것이 바람직하고, 인광 도펀트의 함량은 상기 설명한 바와 같이 발광층의 막두께에 따라 2차 함수적으로 변화된다.

본 발명의 발광층 형성시 사용되는 인광 도펀트는 발광 물질로서, 유기 금속 착체가 사용될 수 있고, 예를 들어 백금착체(PtOEP), 아연착체(ZnTPP), Eu(TTFA)₃Phen, 이리듐 착체 등을 들 수 있고, 상기 이리듐 착체의 비제한적인 예로서, 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline) Iridium}, 트리스(페닐피리딘) 이리듐{tris(phenylpyridine) Iridium}, 트리스(2-비페닐피리딘) 이리듐{tris(2-phenylpyridine) Iridium}, 트리스(3-비페닐피리딘) 이리듐{tris(3-biphenylpyridine) Iridium}, 트리스(4-비페닐피리딘) 이리듐{tris(4-biphenylpyridine) Iridium} 등을 들 수 있다.

본 발명의 다른 일구현예에 의하면, 상기 제1전극과 발광층 사이에 정공 주입층 및 정공 수송층 중에서 선택된 하나 이상이 더 구비될 수 있고, 상기 발광층과 제2전극 사이에 정공 저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중에서 선택된 하나 이상이 더 구비될 수 있다.

이하, 본 발명의 유기 발광 표시 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

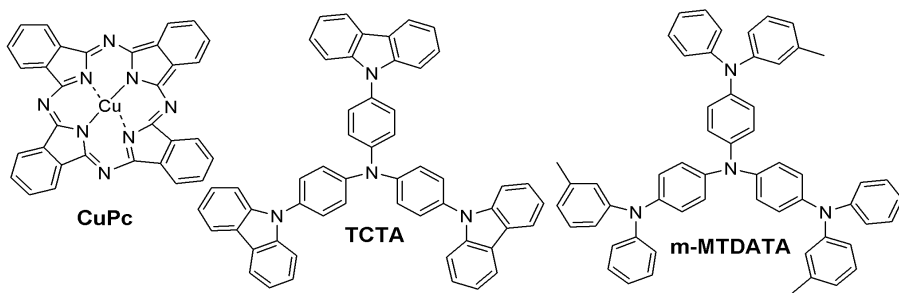
도 1a-1c를 참조하여 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

먼저 기판 상부에 제1전극인 애노드용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 표시 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 또는 유기기판, 혹은 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드용 물질로는 고일함수 금속(high work function metal)($\geq 4.5\text{eV}$), 또는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

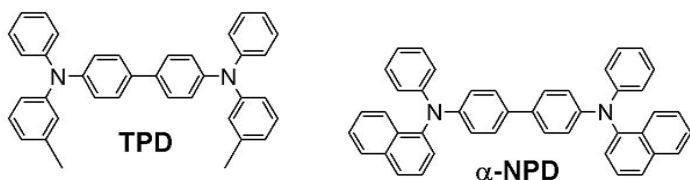
상기 애노드 상부에 정공 주입층 물질을 고진공 속에서의 열 진공 증착(thermal evaporation)을 하거나, 사용되는 물질의 종류에 따라서는 용액에 녹인 후 스핀코팅(spin-coating), 딥 코팅(dip-coating), 닥터 블레이딩(doctor-blading), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 또는 열 전사법(thermal transfer), 유기 기상 증착(Organic Vapor Phase Deposition, OVPD) 등의 방법을 사용하여 형성 할 수 있다.

상기 예시한 진공 열증착, 또는 스핀 코팅 등과 같은 방법을 사용하여 정공 주입층(HIL)을 선택적으로 형성한다. 여기에서 정공 주입층의 두께는 50 내지 1500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공주입층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 정공주입 특성이 저하되고, 1500Å을 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.

상기 정공 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, IDE406 (이데미쯔사 재료) 등을 정공 주입층으로 사용할 수 있다.



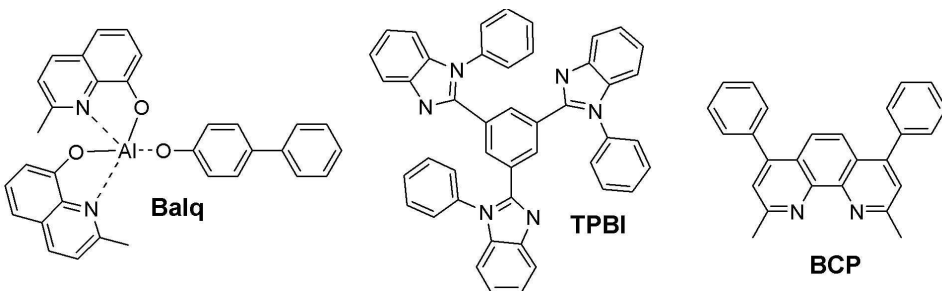
상기 과정에 따라 형성된 정공 주입층 상부에 정공 수송층 물질을 상기 예시한 바와 같이 진공 열증착 또는 스핀 코팅 등과 같은 다양한 방법으로 정공 수송층(HTL)을 선택적으로 형성한다. 상기 정공 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘, N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-diphenyl-benzidine : α -NPD), IDE320(이데미쯔사 재료) 등이 사용된다. 여기에서 정공 수송층의 두께는 50 내지 1500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 정공전달 특성이 저하되며 1500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.



이어서 정공 수송층 상부에, 호스트로서 상술한 전자 수송 물질과 정공 수송 물질의 혼합물과, 인광 도펀트를 함께 사용하여 발광층(EML)이 형성된다. 여기에서 발광층 형성 방법은 특별하게 제한되지는 않으나, 상기 예시한 진공 증착, 잉크젯 프린팅, 레이저 전사법, 포토리소그래피법(photolithography), 유기 기상 증착(Organic Vapor Phase Deposition, OVPD)등과 같은 다양한 방법을 이용한다.

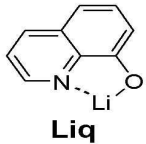
상기 발광층의 두께는 100 내지 800 Å인 것이 바람직하다. 만약 발광층의 두께가 100Å 미만이면, 효율 및 수명이 저하되고, 800 Å을 초과하면 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다. 발광층은 2종 이상의 인광 호스트 물질 및 하나의 인광 도펀트 물질을 포함하도록 형성하고, 상기 2종 이상의 인광 호스트 물질 및 인광 도펀트 물질이 발광층의 두께를 따라 농도 구배를 갖도록 형성한다. 본 발명의 농도구배가 있는 발광층을 형성하기 위하여, 바람직하게는 유기 기상 증착(organic vapor phase deposition) 기술을 이용한다. 소스 온도, 운반기체의 유속 및 챔버 압력을 조정하여 운반 기체 속에서 유기물의 농도를 정밀제어하여 다양한 증착 속도에서 정밀하게 발광층을 재현하도록 한다. 상기 제조방법에서는 운반기체의 유속에 의하여 도핑되는 유기물의 증착 속도를 직접적으로 제어할 수 있다. 기체의 유속은 극히 짧은 시간으로도 조절이 가능하기 때문에 원하는 도핑 속도를 얻을 수 있으며 도핑 속도를 연속적으로 변화시킬 경우 농도 구배가 있는 발광층을 제조할 수 있다.

상기 발광층 위에 정공 저지층 물질을 상기 예시한 진공 증착 또는 스핀코팅과 같은 방법을 사용하여 정공 저지층(HBL)이 선택적으로 형성된다. 이 때 사용되는 정공 저지층용 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자 수송 능력을 가지면서 발광 화합물 보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP, TPBI 등이 사용된다. 만약 정공 저지층의 두께는 30 내지 500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공 블로킹층의 두께가 30 Å 미만인 경우에는 정공 방지 특성이 좋지 않아 효율이 저하되며, 500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.



상기 정공 저지층 위에 전자 수송층이 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 전자수송층(ETL)을 형성한다. 전자 수송층 재료로서는 특별히 제한되지는 않으며 Alq3를 이용할 수 있다. 상기 전자수송층의 두께는 50 내지 600Å인 것이 바람직하다. 만약 전자수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 수명 특성이 저하되며, 600Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.

또한 상기 전자 수송층 위에 전자 주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자 주입층 형성 재료로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께는 1 내지 100Å인 것이 바람직하다. 만약 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우에는 효과적인 전자주입층으로서 역할을 못하여 구동전압이 높고, 100Å를 초과하는 경우에는 절연층으로 작용하여 구동전압이 높아 바람직하지 못하다.



이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드용 금속을 진공열 증착, 스퍼터링(Sputtering), 금속-유기 화학증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)등의 방법을 하여 제2전극인 캐소드를 형성함으로써 유기 발광 표시 소자가 완성된다.

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.

본 발명의 유기 발광 표시 소자는 상기 설명한 바와 같이, 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 캐소드의 필요에 따라 한 층 또는 두 층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 위에서 언급한 층 외에도 정공 저지층, 전자 저지층이 들어갈 수도 있다.

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

실시예 1

애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (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.

상기 기판 상부에 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPD)을 진공 증착하여 정공 수송층을 600Å 두께로 형성하였다.

상기 정공 수송층 상부에 호스트로서 정공 수송 물질인 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP)와 전자 수송 물질인 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸(2,5-Disprirobifluorene-1,3,4-oxadiazole)을 농도 구배를 갖는 발광층을 형성하였다.

이 경우 CBP의 중량부 y%를 발광층의 두께 xÅ의 2차 함수로 나타낼 경우 $y=0.00356x^2-1.06667x+90$ 의 함수식을 따르게 된다. 또한 반대의 CBP와 반대의 경향을 가지는 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸은 $y=-0.00356x^2+1.06667x+10$ 의 식을 따른다.

두께가 0Å인 부분 및 300Å인 부분에서는 호스트 물질 100중량부를 기준으로 하여 CBP는 90중량부로, 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸은 10중량부로 하고, 두께가 150Å인 부분에서는 CBP는 호스트 물질 100중량부를 기준으로 하여 10중량부로, 2,5-디스피로바이플루오렌-1,3,4-옥사디아졸은 90중량부가 되도록 하여 2차 함수의 농도구배를 갖는 구조를 형성하였다. 또한 인광 도펀트인 Ir(pq)₂(acac)는 두께가 0Å인 부분 및 300Å인 부분에서는 호스트 및 도펀트 물질 총합량 100중량부를 기준으로 하여 5중량부로, 두께가 150Å인 부분에서는 9중량부가 되도록 2차 함수의 농도구배를 유지하도록 하여 유기 기상 증착(OVPD)법으로 진공증착하여 약 300Å의 두께의 발광층을 형성하였다.

이 역시 중량부 y%를 발광층의 두께 xÅ의 2차 함수로 나타낼 경우 $y = -0.00178x^2 + 0.5333x + 50$ 의 함수식을 따르게 된다.

상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 약 300Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

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

비교예 1

애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (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.

상기 기판 상부에 NPD를 진공 증착하여 정공 수송층을 600Å 두께로 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에 호스트인 4,4'-비스카바졸릴비페닐(CBP)에 인광 도펀트인 Ir(pq)2(acac) 5중량%를 진공증착하여 약 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 약 300Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

상기 전자 수송층 상부에 LiF 10Å (전자 주입층)과 Al 1000Å (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 도 1a에 도시한 바와 같은 유기 발광 표시 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 유기 발광 표시 소자에 있어서, 구동전압, 효율 및 수명 특성을 조사하였고, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	휘도(cd/m ²)	구동전압(V)	효율(cd/V)	수명(시간)
비교예 1	1000	6.1988	31.8114	450
실시예 1	1000	5.1165	40.1336	1100

비교예 1의 경우에는 구동전압이 5.1165V로 나타났으며, 실시예 1의 경우에는 구동전압이 6.1988V로 나타났다.

또한, 비교예 1의 경우에는 휘도 1000cd/m²에서 효율이 31.8114cd/A로 나타났으며, 실시예 1의 경우에는 휘도 1000cd/m²에서 40.1336cd/A로 나타났다.

또한, 수명 특성은 최초 발광 휘도가 50%선까지 감소하는 시간으로 나타내는데 실시예 1의 유기 발광 표시 소자는 5,000cd/m²에서 약 1,000시간이고, 비교예 1의 유기 발광 표시 소자는 5,000cd/m²에서 약 500시간이고, 실시예 1은 비교예 1에 비하여 수명 특성이 약 2배 이상 개선됨을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 유기 발광 표시 소자는 인광 도펀트를 포함하는 발광층 형성시 2종 이상의 호스트 물질을 사용하고, 발광층의 두께에 따라 상기 호스트 물질 및 도펀트의 농도를 적절히 조절하여 인광 디바이스를 제조함으로써 효율 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a-1c는 본 발명의 일구현예에 따른 유기 발광 표시 소자의 단면을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일구현예에 따른 발광층 복수 호스트 물질의 농도구배 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일구현예 및 비교예에 따른 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

도 4은 본 발명의 일구현예 및 비교예에 따른 효율 특성을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1a

제2전극
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극
기판

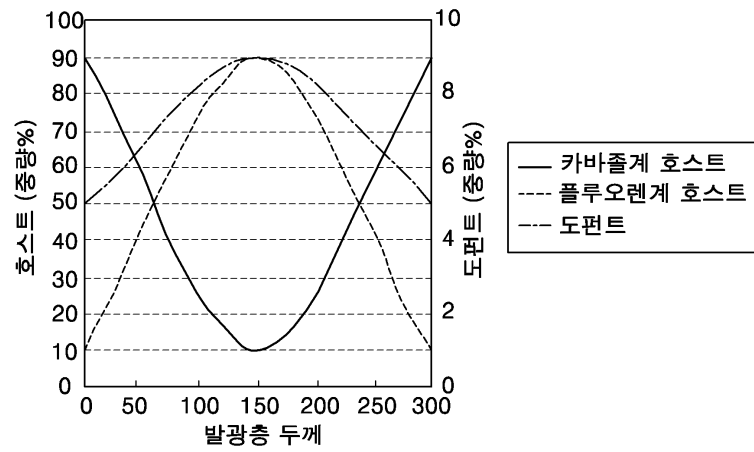
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

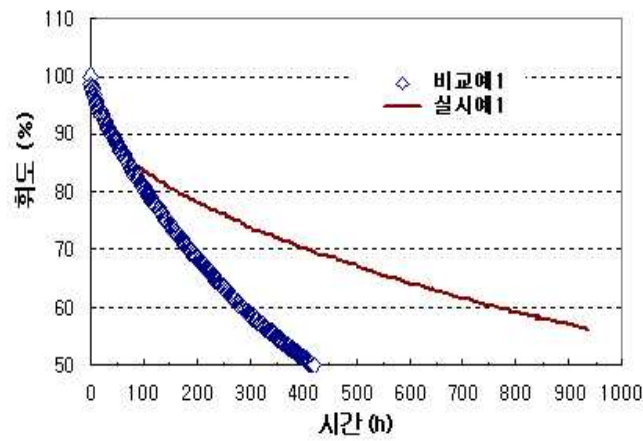
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판

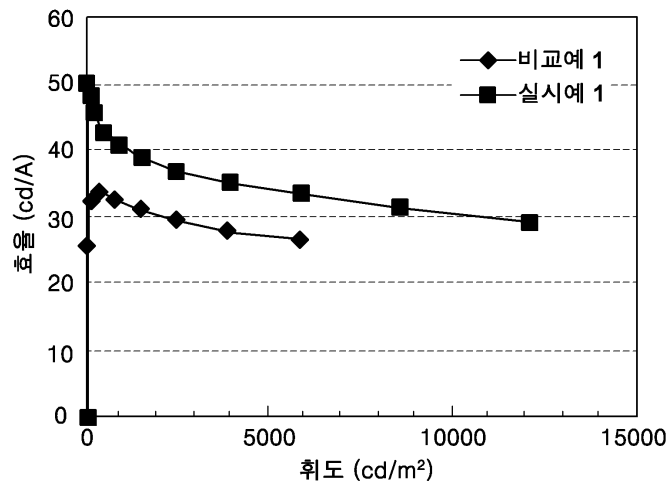
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	有机光 -		
公开(公告)号	KR100730132B1	公开(公告)日	2007-06-19
申请号	KR1020050045618	申请日	2005-05-30
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	CHUN MIN SEUNG 천민승 LEE JUN YEOB 이준엽 CHOI YONG JOONG 최용중		
发明人	천민승 이준엽 최용중		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	李，杨HAE		
其他公开文献	KR1020060123945A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种有机电致发光器件，其通过采用具有浓度梯度的发光层而在效率和寿命特性方面得到改善。

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극
기판