

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월22일 10-0581645 2006년05월12일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0056854	(65) 공개번호	10-2005-0011710
(22) 출원일자	2004년07월21일	(43) 공개일자	2005년01월29일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00200036 2003년07월22일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자 이와사와,가즈아끼
일본 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1-1 가부시끼가이샤 도시바 인텔
렉츄얼 프로퍼티 디비전 내

오오까와,히데끼
일본 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1-1 가부시끼가이샤 도시바 인텔
렉츄얼 프로퍼티 디비전 내

(74) 대리인 장수길
구영창

(56) 선행기술조사문헌 JP05114487 A JP2003203766 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	JP2001323137 A KR1020030001623 A
--	-------------------------------------

심사관 : 손창호

(54) 고분자형 유기 전계 발광 표시 장치

요약

본 발명은 발광광이 양극측에서 투과하여 양극의 부식을 방지함과 동시에, 홀 수송층에의 홀 주입시 배리어 높이를 감소시킨 고분자형 유기 EL 표시 장치를 제공한다.

상기 고분자형 유기 EL 표시 장치는 투명 기판, 상기 기판 상에 형성된 투명한 양극, 상기 양극 상에 형성되며 가시광의 투과가 가능한 두께를 갖는 불활성 금속으로 이루어지는 박막, 숏폰기를 갖는 고분자 전해질을 도펀트로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자 수용액을 상기 박막 상에 도포 건조시킴으로써 형성된 홀 수송층, 및 상기 홀 수송층 상에 형성된 발광층을 구비하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

색인어

발광광, 양극, 홀 수송층, 배리어, 고분자형 유기 EL 표시 장치, 불활성 금속, 도전성 고분자, 발광층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 고분자형 유기 EL 표시 장치의 한 형태를 나타내는 개략도이다.

도 2는 두께가 다른 Pt 박막에서의 광과장(가시광역)과 그 광의 투과율의 관계를 나타내는 특성도이다.

도 3은 홀 주입 배리어(E_{inj})의 정의를 나타내는 개념도이다.

도 4는 ITO(양극)/PEDOT:PSS(홀 수송층) 계면, 및 Au(박막)/PEDOT:PSS(홀 수송층) 계면의 배리어 높이를 나타내는 개념도이다.

도 5는 ITO(양극)/Au(박막)/PEDOT:PSS(홀 수송층) 계면의 배리어 높이를 나타내는 개념도이다.

도 6은 ITO(양극)에 PEDOT:PSS(홀 수송층)를 직접 형성한 형태, 및 Au 박막에 PEDOT:PSS(홀 수송층)를 형성한 형태에서의 XPS에 의한 PEDOT에 대한 PSS의 농도비를 나타내는 특성도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 유리 기판

2: 투명 전극

3: 불활성 금속으로 이루어지는 박막

4: 홀 수송층

5: 발광층

6: 전자 수송층

7: 음극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고분자형 유기 전계 발광 표시 장치(고분자형 유기 EL 표시 장치)에 관한 것으로, 특히 홀 수송층/투명 양극의 적층 구조를 개량한 고분자형 유기 EL 표시 장치에 관한 것이다.

유기 EL 표시 장치에 있어서 슬폰기를 갖는 고분자 전해질, 예를 들면 폴리(4-스티렌술포네이트)[PSS]를 도펀트(dopant)로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자, 예를 들면 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)[PEDOT]의 박막(PEDOT:PSS 박막)은 인듐 주석 산화물막(ITO막)과 발광층 사이에 끼워지는 홀 수송층으로서 널리 이용되고 있다. 상기

PEDOT:PSS 수용액은 강산(pH=1 내지 2)이기 때문에, 이 수용액을 ITO막 표면에 도포하고 건조시켜 PEDOT:PSS 박막을 형성할 때, 특히 건조 공정에서 상기 ITO막 표면을 부식시킨다는 문제가 있다. ITO막 표면이 부식되면 유기 EL 표시 장치의 성능 저하, 특히 발광 효율과 구동 수명의 저하가 발생한다.

또한, 상기 PEDOT:PSS 박막에 있어서 상기 PSS 분자가 이온화되는 $-\text{SO}_3\text{H}$ 기를 갖기 때문에, ITO막 표면측일수록 PSS 농도가 높아지는 농도 구배가 발생한다. 그 결과, 상기 PEDOT:PSS 박막 중의 도전성이 불균일해짐에 따른 정공(홀)의 주입 효율의 저하가 발생한다.

또한, 정공 수송에 관한 배리어 높이(에너지 장벽)는 ITO/PEDOT:PSS 계면에서는 1.5 eV로서, 이들 계면에서의 에너지 장벽 감소에 따른 정공 수송 효율의 향상이 요구되었다.

한편, 일본 특허 공개 2002-260852호의 단락 [0018] 및 [0034]에는 캐리어 주입 효율 및 발광 효율을 향상시키기 위해 ITO의 양극 A 상에 일함수가 높은 금(Au)을 형성하고, 그 위에 저분자인 N',N'-디페닐-N',N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD)을 포함하는 홀 수송층을 형성하는 것이 개시되어 있다.

그러나, 일본 특허 공개 2002-260852호에는 저분자형의 홀 수송층을 갖는 유기 EL 소자만 기재되어 있을 뿐, 고분자형의 홀 수송층과 같은 부식성이 강한 재료를 사용하는 것은 기재되어 있지 않다. 또한, 일본 특허 공개 2002-260852호의 단락 [0036] 및 [0037]에는 Au(양극 B)-Al(음극) 사이의 막두께는 광의 공진 조건을 충족하도록 설정되며, Au를 광의 간섭(반사) 부재로서 이용하는 것이 기재되어 있다. 즉, Au는 광을 투과하지 않고 반사 부재로서 이용되고 있다. 사실, 단락 [0035] 및 [0039]에는 Au의 두께가 광을 투과하지 않는 400 Å(40 nm) 및 600 Å(60 nm)인 것이 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 슬폰기를 갖는 고분자 전해질을 도펀트로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자 수용액으로 형성된, 예를 들면 PEDOT:PSS 박막을 포함하는 홀 수송층을 가지며, 이 홀 수송층이 ITO와 같은 양극에 가시광의 투과가 가능한 두께를 갖는 불활성 금속으로 이루어지는 박막을 통해 형성되어 발광층으로부터 ITO와 같은 양극, 투명 기판을 투과시키는 구성을 구비하며, 상기 양극의 부식을 방지함과 동시에 상기 홀 수송층에의 홀 주입시 배리어 높이를 감소시킨 고분자형 유기 EL 표시 장치를 제공하고자 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 실시양태에 의하면, 투명 기판, 상기 기판 상에 형성된 투명한 양극, 상기 양극 상에 형성되며 가시광의 투과가 가능한 두께를 갖는 불활성 금속으로 이루어지는 박막, 슬폰기를 갖는 고분자 전해질을 도펀트로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자 수용액을 상기 박막 상에 도포 건조시킴으로써 형성된 홀 수송층, 및 상기 홀 수송층 상에 형성된 발광층을 구비한 것을 특징으로 하는 고분자형 유기 EL 표시 장치가 제공된다.

이하, 본 발명의 실시양태를 도 1을 참조하여 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명의 실시양태의 고분자형 유기 EL 표시 장치를 나타내는 개략도이다.

투명 기판, 예를 들면 유리 기판 (1) 상에는, 예를 들어 ITO를 포함하는 투명 전극 (2)가 형성되어 있다. 광투과가 가능한 두께를 갖는 불활성 금속으로 이루어지는 박막 (3)은 상기 투명 전극 (2) 상에 형성되어 있다. 홀 수송층 (4)는 상기 박막 (3) 상에 형성되어 있다. 이 홀 수송층 (4)는 슬폰기를 갖는 고분자 전해질을 도펀트로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자 수용액을 상기 박막 (3) 상에 도포 건조시킴으로써 형성된다. 발광층 (5), 전자 수송층 (6) 및 음극 (7)은 상기 홀 수송층 (4) 상에 가운데로 적층되어 있다.

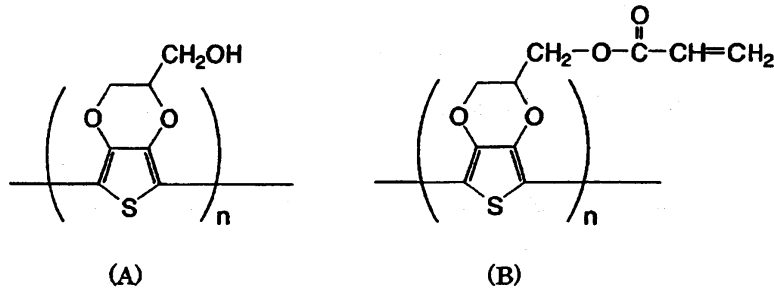
상기 불활성 금속으로서는, 예를 들면 Au, Pt, Rh, Ir를 들 수 있다. 이들 불활성 금속에 있어서, 육안 시감도가 가장 높은 가시 영역 중앙부의 파장 550 nm 부근에서의 광흡수에 관한 감쇠 계수는 Au가 2.7, Pt가 3.7, Rh가 4.9, Ir이 4.3이다. 이러한 불활성 금속의 감쇠 계수로부터 Au로 이루어지는 박막의 두께는 3 nm 이하, 바람직하게는 1 내지 3 nm이다. Pt로 이루어지는 박막의 두께는 3 nm 이하, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 nm이다. Rh로 이루어지는 박막의 두께는 3 nm 이하, 바람직하게는 0.5 내지 2 nm이다. Ir로 이루어지는 박막의 두께는 3 nm 이하, 바람직하게는 0.5 내지 2 nm이다. 또한, 도 2에는 일례로서 Pt 박막의 가시광 투과율을 나타내었다.

상기 불활성 금속인 Au, Pt, Rh, Ir의 일함수는 각각 5.1 eV, 5.65 eV, 4.98 eV, 5.27 eV이다.

상기 홀 수송층을 구성하는 술폰기를 갖는 고분자 전해질로서는, 예를 들면 폴리(4-스티렌술포네이트[PSS], 폴리비닐술포네이트, 부분 술폰화 폴리(β -히드록시에테르), 부분 술폰화 폴리부타디엔 등을 사용할 수 있다.

상기 홀 수송층을 구성하는 수용성의 도전성 고분자로서는, 예를 들면 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)[PEDOT], 하기 화학식 1의 (A), (B)로 표시되는 PEDOT 유도체, 폴리(3,4-메틸렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-부틸렌디옥시티오펜) 등을 사용할 수 있다.

화학식 1



상기 발광층으로서, 예를 들면 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리(3-알킬티오펜), 폴리(1,4-나프탈렌비닐) 등을 사용할 수 있다.

상기 전자 수송층으로서, 예를 들면 폴리피리딘, 폴리(p-피리딜비닐렌), 폴리(3,4-디알킬-1,6-페닐렌에틸렌)[알킬은 메틸, 에틸, 프로필 등임] 등을 사용할 수 있다.

이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시양태에 의하면 투명 기관 상의 투명한 양극(ITO를 포함하는 양극)과, 술폰기를 갖는 고분자 전해질을 도펀트로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자 수용액을 도포 건조시킴으로써 형성된, 예를 들면 PEDOT:PSS의 홀 수송층과의 사이에 가시광의 투과가 가능한 두께를 갖는 불활성 금속으로 이루어지는 박막을 개재시킴으로써, 상기 홀 수송층 상에 형성된 발광층을 발광시켰을 때, 그 발광광을 상기 홀 수송층, 박막, 투명 전극을 통해 상기 투명 기관측으로부터 취출할 수 있다.

또한, ITO를 포함하는 양극 상에 PEDOT:PSS와 같은 홀 수송층을 도포 건조에 의해 직접 형성하면, PSS의 강산 작용에 의해 상기 양극이 부식된다. 나아가, 상기 PEDOT:PSS의 홀 수송층은 상기 PSS 분자가 이온화되어 $-SO_3H$ 기를 생성하며, ITO의 양극측일수록 PSS 농도가 높아지는 농도 구배가 생기며, 상기 홀 수송층 중의 도전성이 불균일함에 따라 홀의 주입 효율이 저하된다. 본 발명의 실시양태와 같이 이들 양극과 홀 수송층 사이에 강산에 대하여 높은 내성을 나타내는 불활성 금속으로 이루어지는 박막을 개재시킴으로써, 상기 ITO를 포함하는 양극의 부식을 방지할 수 있다. 또한, 불활성 금속으로 이루어지는 박막에 의해 상기 홀 수송층 중의 PSS의 농도 구배를 완화시켜 도전성을 균일하게 할 수 있기 때문에, 상기 양극과 접하는 상기 불활성 금속으로 이루어지는 박막에서 발생하는 홀을 상기 홀 수송층에 효율적으로 주입할 수 있다.

또한, 불활성 금속으로 이루어지는 박막(예를 들면, Au 박막)과 PEDOT:PSS의 홀 수송층의 계면에서의 에너지 장벽(홀 주입 배리어)은, 0.2 eV에서 ITO의 양극/PEDOT:PSS의 홀 수송층의 계면에서의 에너지 장벽(1.5 eV)과 비교하여 낮기 때문에, 상기 불활성 금속으로 이루어지는 박막에서 발생하는 정공(홀)을 상기 홀 수송층에 효율적으로 주입할 수 있다.

또한, 불활성 금속으로 이루어지는 박막(전극)과 홀 수송층의 계면에서의 홀주입 배리어(E_{inj})는 도 3에서 정의된다.

따라서, 본 발명의 실시양태에서는 발광층의 발광광을 투명 기관측으로부터 취출할 수 있으며, ITO를 포함하는 양극의 부식 방지, 나아가 불활성 금속으로 이루어지는 박막(전극)에서 발생하는 홀의 홀 수송층에의 주입 효율 향상에 의해 발광 효율 및 구동 수명을 향상시킨 고분자형 유기 EL 표시 장치를 제공할 수 있다.

<실시예>

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

우선, 유리 기판 상에 두께 500 nm의 ITO를 포함하는 양극을 형성하고, 이 양극 표면에 두께 1 nm의 Au 박막을 형성하였다. 이어서, 이 Au 박막 표면에 PEDOT:PSS 수용액을 도포·건조시켜 PEDOT:PSS 박막으로 이루어지는 홀 수송층을 형성하였다. 이 PEDOT:PSS 수용액의 도포·건조시, ITO(양극)는 Au 박막에 의해 보호되어 상기 PEDOT:PSS 수용액에 의한 ITO(양극) 부식이 억제되었다.

상기 홀 수송층 상에 폴리(p-페닐렌비닐렌)을 포함하는 발광층을 형성하고, 이 발광층 상에 폴리피리딘을 포함하는 전자 수송층을 형성하며, 나아가 이 전자 수송층 상에 Al을 포함하는 음극을 형성함으로써 상술한 도 1에 나타낸 유기 EL 표시 장치를 제조하였다.

얻어진 실시예의 유기 EL 표시 장치는 양극과 음극 사이에 전압을 인가하며, 양극으로부터 홀을 상기 홀 수송층에 주입할 때 배리어 높이를 감소시킬 수 있었다. 즉, 도 4a에 나타낸 바와 같이 ITO(양극)/PEDOT:PSS(홀 수송층) 계면에서의 홀 주입 배리어(E_{inj})는 1.5 eV이었다. 한편, 도 4b에 나타낸 바와 같이 Au(박막)/PEDOT:PSS(홀 수송층) 계면에서의 홀 주입 배리어(E_{inj})는 0.2 eV이었다. 따라서, 도 5에 나타낸 바와 같이 ITO(양극)/Au(박막)/PEDOT:PSS(홀 수송층)의 계면에서의 홀 주입 배리어(E_{inj})를 도 4a에 나타낸 ITO(양극)/PEDOT:PSS(홀 수송층) 계면에서의 홀 주입 배리어(E_{inj})와 비교했을 때 감소시킬 수 있었다.

또한, ITO(양극)에 PEDOT:PSS(홀 수송층)를 직접 형성한 형태, 및 Au 박막에 PEDOT:PSS(홀 수송층)를 형성한 형태에서의 XPS에 의한 기관측과 대기측 사이의 홀 수송층에서의 PEDOT에 대한 PSS의 강도비, 즉 PSS의 농도비를 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다. 또한, 도 6의 A는 ITO(양극)에 PEDOT:PSS(홀 수송층)를 직접 형성한 형태에서의 PSS의 농도비를 나타내는 특성선이고, B는 Au 박막에 PEDOT:PSS(홀 수송층)를 형성한 형태에서의 PSS의 농도비를 나타내는 특성선이다. 도 6으로부터 명확한 바와 같이 PSS 농도가 기관측일수록 높아지는 경향이 있지만, 실시예 1과 같이 ITO보다 불활성인 Au 박막을 존재시킨 구성을 취함으로써, PEDOT:PSS(홀 수송층) 중의 도펀트인 PSS의 분포가 보다 균일해지는 것을 알 수 있다. 그 결과, 홀 주입 효율의 향상을 기대할 수 있었다.

발명의 효과

이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 발광층의 발광광을 투명 기관측으로부터 취출할 수 있으며, ITO를 포함하는 양극의 부식 방지, 나아가 불활성 금속으로 이루어지는 박막(전극)에서 발생하는 홀의 홀 수송층에의 주입 효율의 향상에 의해 발광 효율 및 구동 수명을 향상시킨 고분자형 유기 EL 표시 장치를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

투명 기관,

상기 기관 상에 형성된 투명한 양극,

상기 양극 상에 형성되며 가시광의 투과가 가능한 두께를 갖는 불활성 금속으로 이루어지는 박막,

술폰기를 갖는 고분자 전해질을 도펀트로서 포함하는 수용성의 도전성 고분자 수용액을 상기 박막 상에 도포하고, 건조시킴으로써 형성된 홀 수송층, 및

상기 홀 수송층 상에 형성된 발광층

을 구비한 것을 특징으로 하는 고분자형 유기 전계 발광 표시 장치.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 불활성 금속이 Au, Pt, Rh 및 Ir에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고분자형 유기 전계 발광 표시 장치.

청구항 3.

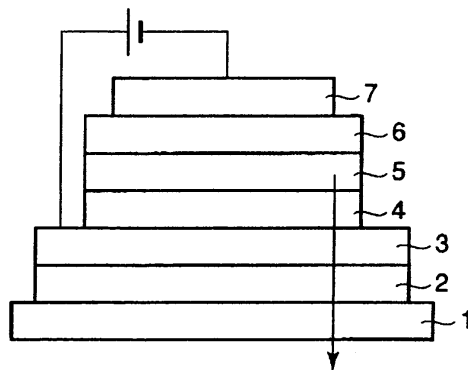
제1항에 있어서, 상기 박막이 Au로 구성되며, 3 nm 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자형 유기 전계 발광 표시 장치.

청구항 4.

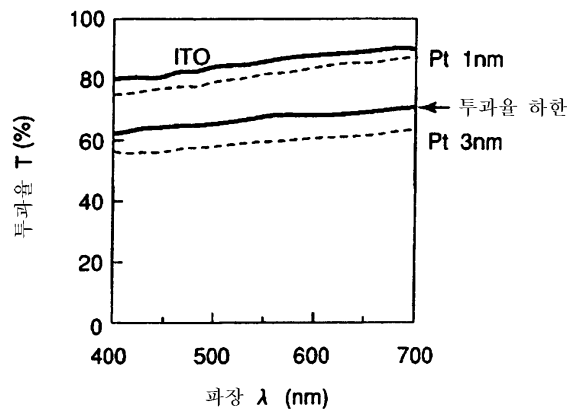
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 술폰기를 갖는 고분자 전해질이 폴리(4-스티렌술포네이트)이고, 상기 수용성의 도전성 고분자가 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)인 것을 특징으로 하는 고분자형 유기 전계 발광 표시 장치.

도면

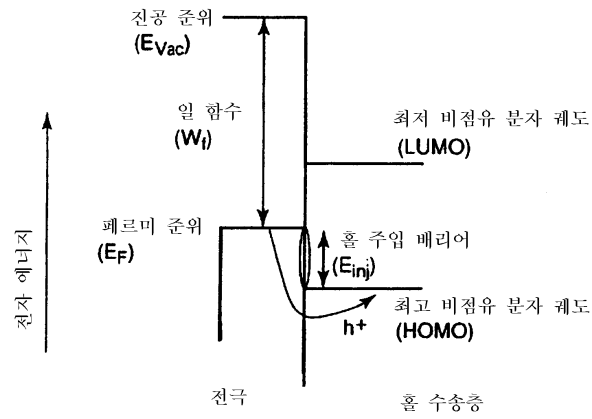
도면1



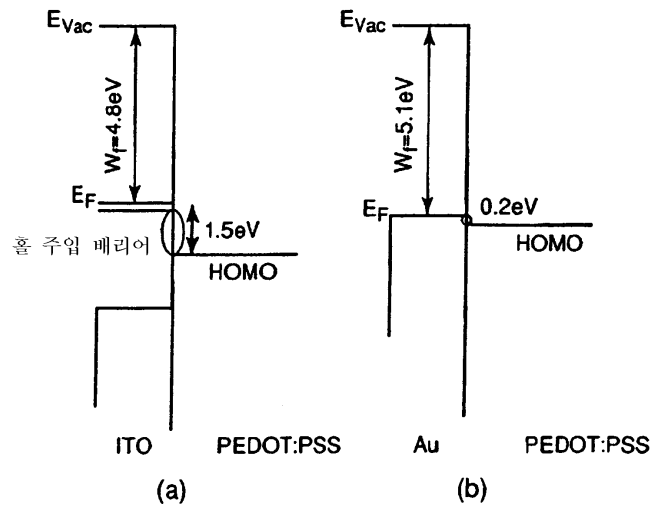
도면2



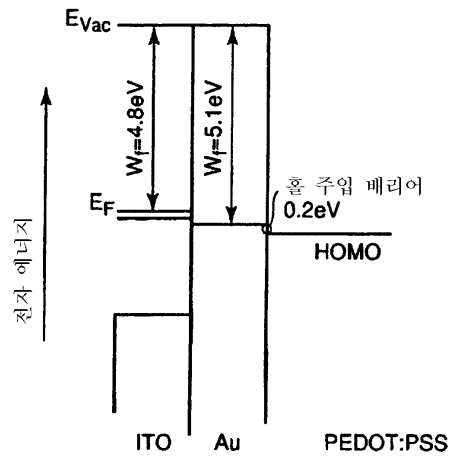
도면3



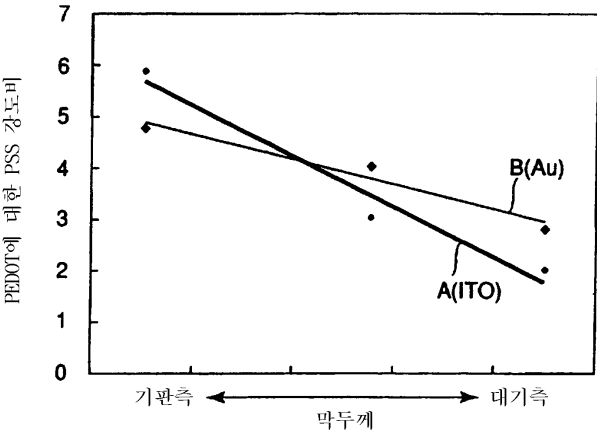
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	聚合物型有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	KR100581645B1	公开(公告)日	2006-05-22
申请号	KR1020040056854	申请日	2004-07-21
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	Sikki东芝股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Sikki东芝股份有限公司		
[标]发明人	IWASAWA KAZUAKI 이와사와가즈아끼 OOKAWA HIDEKI 오오까와히데끼		
发明人	이와사와,가즈아끼 오오까와,히데끼		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00 H05B33/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5088 H01L51/5048 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L2251/558 Y10S428/917		
代理人(译)	Jangsugil		
优先权	2003200036 2003-07-22 JP		
其他公开文献	KR1020050011710A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种聚合物型有机EL显示装置，其中发光从阳极侧透射以防止阳极腐蚀，并且当将空穴注入空穴传输层时，阻挡层的高度降低。聚合物型有机EL显示装置包括透明基板，形成在基板上的透明阳极，由具有能够在阳极上透射可见光的厚度的惰性金属形成的薄膜，水 - 通过在薄膜上涂覆本发明的导电聚合物的水溶液形成的输送层和在空穴输送层上形成的发光层。1 指数方面 空穴传输层，阻挡层，聚合物型有机EL显示器件，惰性金属，导电聚合物，发光层

