



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H05B 33/18 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0068147

(43) 공개일자 2007년06월29일

(21) 출원번호 10-2005-0129922

(22) 출원일자 2005년12월26일

심사청구일자 2005년12월26일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 천민승
경기 용인시 기흥읍 공세리 삼성SDI중앙연구소
김미경
경기 용인시 기흥읍 공세리 삼성SDI중앙연구소
김동헌
경기 용인시 기흥읍 공세리 삼성SDI중앙연구소
곽재현
경기 용인시 기흥읍 공세리 삼성SDI중앙연구소
손정하
경기 용인시 기흥읍 공세리 삼성SDI중앙연구소

(74) 대리인 박상수

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 유기전계발광소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 기관과, 상기 기관 상에 위치하는 하부 전극과, 상기 하부 전극 상에 위치하며 적어도 정공주입층, 정공수송층 및 발광층이 순차적으로 적층되어 있는 유기막 및 상기 유기막 상에 위치하는 상부 전극을 포함하고, 상기 하부 전극과 발광층 사이에 도핑층이 위치하며, 상기 도핑층은 P형 도펀트로 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

기관;

상기 기관 상에 위치하는 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 위치하며, 적어도 정공주입층, 정공수송층 및 발광층이 순차적으로 적층되어 있는 유기막; 및

상기 유기막 상에 위치하는 상부 전극;을 포함하고,

상기 하부 전극과 발광층 사이에 도핑층이 위치하며, 상기 도핑층은 P형 도펀트로 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 도핑층은 정공주입층과 정공수송층 사이에 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 정공주입층은 CuPc, TNATA, TCTA, TDAPB, TDATA, PANI, PEDOT 및 m-MTDATA로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 물질로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 도핑층은 정공주입층과 같은 물질로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 P형 도펀트는 F_4 -TCNQ 또는 $FeCl_3$ 인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 도핑층은 정공주입층의 두께를 기준으로 0.45% 내지 10%의 두께로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 도핑층의 두께는 10Å 내지 200Å인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8.

제 1항에 있어서,

상기 도핑층은 정공주입층 내에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 9.

제 1항에 있어서,

상기 유기막은 발광층 상에 전자수송층 또는 전자주입층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 10.

기판을 제공하는 단계;

상기 기판 상에 하부 전극을 형성하는 단계;

상기 하부 전극 상에 적어도 정공주입층, P형 도펀트로 도핑되어 있는 도핑층, 정공수송층 및 발광층을 순차적으로 적층하여 유기막을 형성하는 단계; 및

상기 유기막 상에 상부 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 11.

제 10항에 있어서,

상기 정공주입층은 CuPc, TNATA, TCTA, TDAPB, TDATA, PANI, PEDOT 및 m-MTDATA로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 물질로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 12.

제 10항에 있어서,

상기 도핑층은 정공주입층과 같은 물질로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 13.

제 10항에 있어서,

상기 P형 도펀트는 F₄-TCNQ 또는 FeCl₃인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 14.

제 10항에 있어서,

상기 유기막을 형성하는 단계는 도핑층을 형성한 후 정공주입층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광소자의 제조방법.

청구항 15.

제 10항에 있어서,

상기 도핑층은 정공주입층의 두께를 기준으로 0.45% 내지 10%의 두께로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 16.

제 10항에 있어서,

상기 도핑층의 두께는 10Å 내지 200Å로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

청구항 17.

제 10항에 있어서,

상기 유기막을 형성하는 단계는 발광층을 형성한 후 전자수송층 또는 전자주입층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전하(정공) 수송특성을 향상시키기 위해 P형 도펀트(dopant)로 도핑된 도핑층을 정공주입층과 정공수송층 사이에 얇게 형성하거나 상기 도핑층을 정공주입층 내에 형성함으로써, 정공주입층 전체를 도핑하지 않고도 구동 전압과 효율 및 수명을 개선할 수 있는 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

유기전계발광소자는 자발광형 디스플레이로 박형에 경량, 부품이 간소하고 공정이 간단한 이상적 구조를 지니고 있으며 고화질에 광시야각을 확보하였으며 완벽한 동영상 구현과 고색순도 구현이 가능하며 저소비 전력, 저전압 구동으로 모바일 디스플레이에 적합한 전기적 특성을 지닌다는 장점이 있다.

일반적인 유기전계발광소자의 구조는 소정의 소자가 구비된 기판과 상기 기판상에 화소전극이 위치하고, 상기 화소전극 상에 적어도 발광층(emission layer; EML)을 포함하는 유기막이 위치하며, 상기 유기막 상에 대향전극이 위치한다. 상기

유기막은 상기 화소전극과 발광층 사이에 정공주입층(hole injection layer ; HIL), 정공수송층(hole transportation layer ; HTL)을, 상기 발광층(emission layer ; EML)과 상기 대향전극 사이에 전자수송층(electron transfer layer ; ETL), 전자주입층(electron injection layer ; EIL)을 더 포함할 수 있다.

상기 구조의 유기전계발광소자의 구동원리는 다음과 같다. 상기 화소전극과 대향전극 간에 전압을 인가하면, 정공은 화소전극으로부터 정공주입층, 정공수송층을 경유하여 발광층 내로 주입되고, 전자는 대향전극으로부터 전자주입층, 전자수송층을 경유하여 역시 발광층 내로 주입된다. 상기 발광층 내로 주입된 정공과 전자는 발광층에서 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성하고, 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 전이하면서 빛을 방출하게 된다.

상기 발광층을 이루는 유기재료의 전계발광특성에 따라 발광특성이 결정되기도 하는데, 미국 특허 제 4,769,292호는 호스트 물질과 발광 도펀트로 이루어지고, 1 μ m 이하의 두께의 발광영역을 갖는 유기전계발광소자에 대해 기술하고 있다. 이때, 상기 발광도펀트는 상기 호스트 물질로부터 에너지를 전이 받아 엑시톤을 생성하는 물질로서, 이러한 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 전이하면서 빛을 방출함으로써 유기전계발광소자의 발광색을 조절하고 발광 효율을 증대시키는 역할을 한다.

이와 같이, 상기 발광층을 호스트 물질과 발광도펀트로 구성하는 경우, 상기 도펀트의 농도는 상기 유기전계발광소자의 구동전압과 발광효율에 영향을 주는데, 상기 도펀트의 농도를 높이는 경우 구동전압을 낮출 수는 있으나 이 경우, 농도 소광(concentration quenching) 현상이 일어나 발광효율이 감소될 수 있다. 따라서 상기 구동전압을 낮출 수 있을 뿐 아니라, 상기 발광효율을 높일 수 있는 도펀트의 농도조절이 필요하다.

한편, 상기 엑시톤은 상기 발광층 내에서 생성되어 일정기간 상기 여기상태를 유지하다 상기 기저상태로 전이하게 되는데, 이에 소요되는 시간을 엑시톤의 수명이라 한다. 상기 시간동안 상기 엑시톤은 상기 발광층/화소전극 계면 또는 상기 발광층/대향전극 계면으로 확산할 수 있는데, 상기 유기전계발광소자의 발광효율 증대를 위해서는 상기 엑시톤을 상기 발광층 내로 속박(confine)할 필요가 있다. 이는 상기 엑시톤의 수명 및 확산거리가 긴 인광 도펀트의 경우 더욱 그러하다.

특히, 전면발광소자에서는 유기막의 두께가 미세공동(microcavity) 효과를 극대화하고 미세입자(particle)에 의한 불량 발현을 최소화하기 위해 전체 유기막 두께를 두껍게 형성하는데, 이에 따른 구동전압의 상승이 문제가 되고 있다. 또한, P형 도펀트(dopant)로 도핑된 정공주입층이 화소전극의 ITO(indium tin oxide)막에 접하여 증착이 될 경우에는 높은 평면전도도로 인해 누설전류(leakage current)의 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 전하(정공) 수송특성을 향상시키기 위해 P형 도펀트(dopant)로 도핑된 도핑층을 정공주입층 내에 형성하거나 정공주입층과 정공수송층 사이에 얇게 형성함으로써, 정공주입층 전체를 도핑하지 않고도 구동 전압과 효율 및 수명을 개선할 수 있고, 또한 도핑된 정공주입층이 하부 전극의 ITO(indium tin oxide) 막에 접하여 증착이 될 경우, 높은 평면 전도도로 인해 발생하는 누설전류(leakage current)의 문제점을 해결하는데 본 발명의 목적이 있다.

발명의 구성

상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 유기전계발광소자는,

기판;

상기 기판 상에 위치하는 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 위치하며, 적어도 정공주입층, 정공수송층 및 발광층이 순차적으로 적층되어 있는 유기막; 및

상기 유기막 상에 위치하는 상부 전극;을 포함하고,

상기 하부 전극과 발광층 사이에 도핑층이 위치하며, 상기 도핑층은 P형 도펀트로 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자와,

상기 도핑층은 정공주입층과 정공수송층 사이에 형성하는 것과,

상기 도핑층은 정공주입층과 같은 물질로 형성하는 것과,

상기 P형 도펀트는 F_4 -TCNQ 또는 $FeCl_3$ 인 것을 특징으로 하는 것과,

상기 도핑층의 두께는 10Å 내지 200Å인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.

또한, 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 제조방법은,

기판을 제공하는 단계;

상기 기판 상에 하부 전극을 형성하는 단계;

상기 하부 전극 상에 적어도 정공주입층, P형 도펀트로 도핑되어 있는 도핑층, 정공수송층 및 발광층을 순차적으로 적층하여 유기막을 형성하는 단계; 및

상기 유기막 상에 상부 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법과,

상기 도핑층은 정공주입층과 같은 물질로 형성하는 것을 특징으로 하는 것과,

상기 P형 도펀트는 F_4 -TCNQ 또는 $FeCl_3$ 인 것을 특징으로 하는 것과,

상기 유기막을 형성하는 단계는 도핑층을 형성한 후 정공주입층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 것과,

상기 도핑층의 두께는 10Å 내지 200Å로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부하는 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있고, 또한, 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 수정이 가능할 것이다. 도면에 있어서, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다.

(실시예 1)

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 유기전계발광소자의 단면도이다.

도 1을 참조하면, 본 발명의 유기전계발광소자(100)는 소정의 소자가 구비되어 있는 기판(10) 상에 하부 전극(110), 정공주입층(121), 정공수송층(123), 발광층(124), 전자수송층(125) 및 전자주입층(126)으로 이루어져 있는 유기막(120)과 상부 전극(130)으로 형성되어 있는데, 상기 정공주입층(121)에는 P형 도펀트(dopant)로 도핑된 도핑층(122)이 삽입되어 있는 적층구조로 되어 있다. 이때, 상기 유기전계발광소자(100)는 전면발광, 배면발광 또는 양면발광 구조일 수 있다.

먼저, 기판(10) 상에 하부 전극(110)이 위치한다. 상기 하부 전극(110)이 애노드 전극인 경우, 상기 기판(10)과 하부 전극(110) 사이에는 적어도 하나 이상의 박막 트랜지스터가 더욱 구비될 수 있다.

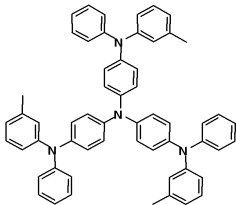
상기 기판(10)은 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리나 합성 수지 또는 스테인레스 스틸 등의 재질로 이루어진다.

상기 하부 전극(110)은 투명전극 또는 반사전극일 수 있다. 상기 하부 전극(110)이 투명전극인 경우, 하부 전극(110)은 ITO(Indium Tin Oxide)막, IZO(Indium Zinc Oxide)막, TO(Tin Oxide)막 또는 ZnO(Zinc Oxide)막 일 수 있다. 상기 하부 전극(110)이 반사전극인 경우, 상기 하부 전극(110)은 은(Ag)막, 알루미늄(Al)막, 니켈(Ni)막, 백금(Pt)막, 팔라듐(Pd)막 또는 이들의 합금막 또는 이들의 합금막 상에 ITO, IZO, TO 또는 ZnO의 투과형 산화막이 적층된 구조일 수 있다. 상기 은(Ag)막, 알루미늄(Al)막 또는 이들의 합금막 등은 후속 공정에서 형성되는 적어도 발광층(124)을 포함하는 유기막(120)에서 나오는 빛을 기판(10)과 반대 방향으로 반사시키기 위하여 형성한다.

상기 하부 전극(110)을 형성하는 것은 스퍼터링(sputtering)법 및 증발(evaporation)법과 같은 기상증착(vapor phase deposition)법, 이온 빔 증착(ion beam deoposition)법, 전자 빔 증착(electron beam deposition)법 또는 레이저 어블레이션(laser ablation)법을 사용하여 수행할 수 있다.

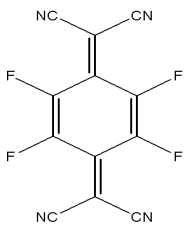
다음, 상기 하부 전극(110) 상에 유기막(120)을 형성한다. 상기 유기막(120)은 적어도 발광층(124)을 포함한다. 본 발명에 따른 실시예 1에서는 상기 유기막(120)이 정공주입층(121), 정공수송층(123), 발광층(124), 전자수송층(125) 및 전자주입층(126)이 순차적으로 적층되어 있고 상기 정공주입층(121) 사이에 P형 도펀트로 도핑된 도핑층(122)이 형성되어 있는 구조를 예시하고 있는데, 반드시 이에 한하지 않고 상기 전자수송층(125) 및 전자주입층(126) 중 어느 하나의 층을 생략하여 형성할 수 있으며 또한, 복수의 층으로 형성할 수도 있다. 즉, 상기 유기막(120)을 이룰 수 있는 여러 층들은 그 일부를 생략하여 형성하거나 복수층으로 형성하는 등 필요에 따라 다양한 적층구조로 형성할 수도 있다.

이어서, 상기 하부 전극(110) 상에 정공주입층(121)을 형성한다. 상기 정공주입층(121)은 상기 발광층(124)으로의 정공의 주입을 용이하게 하는 층으로서, CuPc(cupper phthalocyanine), TNATA, TCTA, TDAPB, TDATA와 같은 저분자재료 또는 PANI(polyaniline), PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene)와 같은 고분자재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 본 발명의 실험예 1에서는 (4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine(이하, m-MTDATA)을 사용하고 1.0×10^{-6} torr 이상의 진공에서 1~2Å/sec의 증착률로 성막한다. 상기 m-MTDATA는 분자량이 789.04이고 유리전이온도(Tg)는 75℃이며 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위가 5.1eV 이고 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위가 3.1eV를 나타내며, 분자 구조식은 아래와 같다.



상기 정공주입층(121)에는 P형 도펀트(dopant)로 도핑된 도핑층(122)이 위치한다. 상기 도핑층(122)은 정공주입층(121) 사이에 P형으로 도핑되어 얇게 증착되어 있으며 상기 도핑층(122)의 두께는 10Å 내지 200Å의 두께로 형성한다. 즉, 상기 도핑층(122)은 정공주입층(121)의 전체 두께를 기준으로 0.45% 내지 10%의 두께로 형성하는데, 상기 도핑층(122)의 두께를 10% 이상으로 형성하면 누설 전류의 문제가 발생되며 0.45% 이하로 형성할 때에는 전하운송 특성이 감소된다. 따라서, 상기 P형으로 도핑된 도핑층(122)은 상기 정공주입층(121)의 두께를 기준으로 0.45% 내지 10%로 형성한다. 상기 도핑층(122)은 일반적인 정공주입층(121)의 형성 물질과 동일한 물질로 형성하고, 도펀트로는 F₄-TCNQ, FeCl₃ 등의 물질을 사용한다.

본 발명의 실험예에서는 도펀트로 F₄-TCNQ를 사용하였는데, 상기 F₄-TCNQ는 HOMO 에너지 준위가 -8.53eV이고 LUMO 에너지 준위는 -6.23eV이며, 분자 구조식은 아래와 같다.



종래에는 유기전계발광소자(100)에서 미세공동(microcavity) 효과를 극대화하고 미세입자(particle)에 의한 불량 발현을 최소화하기 위하여 전체 유기막(120)의 두께를 두껍게 형성하였고 이에 의해 구동 전압이 상승되는 문제가 발생되었으나, 본 발명에 의하면 상기 정공주입층(121) 사이에 P형 도펀트로 도핑된 도핑층(122)을 형성하고 레드(R) 인광발광층으로 형성한 경우, 구동 전압이 6.5V에서 5.5V까지 감소되며 효율이나 수명은 향상된다. 또한, 본 발명에서와 같이 부분적으로 도핑된 정공주입층(121)을 형성하면, 전체가 P형 도펀트로 도핑된 정공주입층(121)과 비교하여 하부 전극(110)의 ITO막에 접하여 증착될 경우에 발생하는 높은 평면 전도도로 인한 누설 전류(leakage current)를 해결할 수 있다.

그 다음, 상기 도핑층(122)을 포함하는 정공주입층(121) 상에 정공수송층(123)을 형성한다. 상기 정공수송층(123)은 발광층(124)으로의 정공의 수송을 용이하게 하는 층으로, NPD(N,N'-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine), TPD(N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine), s-TAD, MTDATA(4,4',4"-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)와 같은 저분자재료 또는 PVK와 같은 고분자재료를 사용하여 형성할 수 있다.

상기 정공주입층(121), 도핑층(122) 및 정공수송층(123)은 진공증착법, 스핀코팅법 또는 잉크-젯(ink-jet)법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

이어서, 상기 정공수송층(123) 상에 발광층(124)을 형성한다. 상기 발광층(124)은 인광발광층 또는 형광발광층일 수 있다. 상기 발광층(124)이 형광발광층인 경우, 상기 발광층(124)은 Alq3(8-trishydroxyquinoline aluminum), 디스티릴아릴렌(distyrylarylene; DSA), 디스티릴아릴렌 유도체, 디스티릴벤젠(distyrylbenzene; DSB), 디스티릴벤젠 유도체, DPVBi(4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl) -1,1'-biphenyl), DPVBi 유도체, 스파이로-DPVBi 및 스파이로-6P(spiro-sixphenyl)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 물질을 포함할 수 있다. 더 나아가서, 상기 발광층(124)은 스티릴아민(styrylamine)계, 페릴렌(phenylene)계 및 DSBP(distyrylbiphenyl)계로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 도펀트 물질을 더욱 포함할 수 있다.

이와는 달리, 상기 발광층(124)이 인광발광층인 경우, 상기 발광층(124)은 호스트 물질로서 아릴아민계, 카바졸계 및 스피로계로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 호스트 물질은 CBP(4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl), CBP 유도체, mCP(N,N-dicarbazoyl-3,5-benzene) mCP 유도체 및 스피로계 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 물질이다. 이에 더하여, 상기 발광층(124)은 도펀트 물질로서 Ir, Pt, Tb, 및 Eu로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 중심 금속을 갖는 인광유기금속착체를 포함할 수 있다. 더욱, 상기 인광유기금속착체는 PQIr, PQIr(acac), PQ₂Ir(acac), PIQIr(acac) 및 PtOEP로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

폴칼라 유기전계발광소자의 경우, 상기 발광층(124)을 형성하는 것은 고정세 마스크를 사용한 진공증착법, 잉크젯 프린트법 또는 레이저 열전사법을 사용하여 수행할 수 있다.

상기 발광층(124) 상에 정공저지층(hole blocking layer, HBL)(도시하지 않음)을 형성할 수 있다. 그러나, 상기 정공저지층은 상기 발광층(124)이 형광발광층인 경우 생략될 수 있다. 상기 정공저지층은 유기전계발광소자의 구동과정에 있어 상기 발광층(124)에서 생성된 엑시톤이 확산되는 것을 억제하는 역할을 한다. 이러한 정공저지층은 Balq, BCP, CF-X, TAZ 또는 스피로-TAZ를 사용하여 형성할 수 있다.

이어서, 상기 발광층(124) 상에 전자수송층(electron transport layer, ETL)(125)을 형성한다. 상기 전자수송층(125)은 상기 발광층(124)으로의 전자의 수송을 용이하게 하는 층으로 예를 들어, PBD, TAZ, spiro-PBD와 같은 고분자재료 또는 Alq3, BALq, SALq와 같은 저분자재료를 사용하여 형성할 수 있다.

상기 전자수송층(125) 상에 전자주입층(electron injecting layer, HTL)(126)을 형성할 수도 있다. 상기 전자주입층(126)은 상기 발광층(124)으로의 전자의 주입을 용이하게 하는 층으로 예를 들어, Alq3(tris(8-quinolinolato)aluminum), LiF(Lithium Fluoride), 갈륨 혼합물(Ga complex), PBD를 사용하여 형성할 수 있다.

한편, 상기 전자수송층(125)과 상기 전자주입층(126)을 형성하는 것은 진공증착법, 스핀코팅법, 잉크젯 프린트법 또는 레이저 열전사법을 사용하여 수행할 수 있다.

이로써, 정공주입층(121), 상기 정공주입층 사이에 형성된 도핑층(122), 정공수송층(123), 발광층(124), 전자수송층(125) 및 전자주입층(126)으로 구성된 유기막(120)을 형성한다.

다음, 상기 유기막(120) 상에 상부 전극(130)을 형성한다. 상기 상부 전극(130)은 캐소드 전극으로 형성할 수 있는데, 상기 상부 전극(130)은 전면발광구조에서 투명 전극으로 형성할 때에는 일함수가 낮은 도전성의 금속으로 Mg, Ca, Al, Ag 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 1종의 물질로 형성하여 빛을 투과할 수 있을 정도의 얇은 두께로 형성하고, 배면발광구조로 형성할 때에는 빛을 반사시킬 수 있을 정도로 두꺼운 반사 전극으로 형성하며, 양면발광구조로 할 때는 투과 전극으로 형성할 수 있다.

(실시예 2)

본 발명의 실시예 2에 따른 유기전계발광소자는 도 2에 도시된 바와 같이, 도핑층의 위치만 상이하고, 이외 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 전자주입층 등의 적층구조 및 형성 물질 등은 실시예 1과 동일하게 형성한다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 유기전계발광소자의 단면도이다.

도 2를 참조하면, 기판(10) 상에 하부 전극(110)이 위치한다. 상기 하부 전극(110)이 애노드 전극인 경우, 상기 기판(10)과 하부 전극(110) 사이에는 적어도 하나 이상의 박막 트랜지스터가 더욱 구비될 수 있다.

이어서, 상기 하부 전극(110) 상에 정공주입층(121)을 형성한다. 상기 정공주입층(121)은 상기 발광층(124)으로의 정공의 주입을 용이하게 하는 층으로서, CuPc(copper phthalocyanine), TNATA, TCTA, TDAPB, TDATA와 같은 저분자재료 또는 PANI(polyaniline), PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene)와 같은 고분자재료를 사용하여 형성할 수 있는데, 본 발명의 실험예 2에서는 (4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine(이하, m-MTDATA)을 사용하고 1.0×10^{-6} torr 이상의 진공에서 $1 \sim 2 \text{ \AA/sec}$ 의 증착률로 성막한다.

다음, 상기 정공주입층(121) 상에 P형 도펀트(dopant)로 도핑된 도핑층(122)을 형성한다. 상기 도핑층(122)은 정공주입층(121)과 정공수송층(123) 사이에 위치하고 P형으로 도핑되어 얇게 증착되어 있으며 상기 도핑층(122)의 두께는 $10 \text{ \AA}$ 내지 $200 \text{ \AA}$ 의 두께로 형성한다.

이어서, 정공주입층(121) 상에 정공수송층(123)을 형성한다. 상기 정공수송층(123)은 발광층(124)으로의 정공의 수송을 용이하게 하는 층으로, NPD(N,N'-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine), TPD(N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine), s-TAD, MTDATA(4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)와 같은 저분자재료 또는 PVK와 같은 고분자재료를 사용하여 형성할 수 있다.

한편, 상기 정공주입층(121), 도핑층(122) 및 정공수송층(123)은 진공증착법, 스핀코팅법 또는 잉크-젯(ink-jet)법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

이어서, 상기 정공수송층(123) 상에 발광층(124)을 형성한다. 상기 발광층(124)은 인광발광층 또는 형광발광층일 수 있다.

계속해서, 상기 발광층(124) 상에 전자수송층(electron transport layer, ETL)(125)을 형성한다. 상기 전자수송층(125)은 상기 발광층(124)으로의 전자의 수송을 용이하게 하는 층으로 예를 들어, PBD, TAZ, spiro-PBD와 같은 고분자재료 또는 Alq3, BALq, SALq와 같은 저분자재료를 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 상기 전자수송층(125) 상에 전자주입층(electron injecting layer, HTL)(126)을 형성할 수도 있다. 상기 전자주입층(126)은 상기 발광층(124)으로의 전자의 주입을 용이하게 하는 층으로 예를 들어, Alq3(tris(8-quinolinolato)aluminum), LiF(Lithium Fluoride), 갈륨 혼합물(Ga complex), PBD를 사용하여 형성할 수 있다.

한편, 상기 전자수송층(125)과 상기 전자주입층(126)을 형성하는 것은 진공증착법, 스핀코팅법, 잉크젯 프린트법 또는 레이저 열 전사법을 사용하여 수행할 수 있다.

이로써, 정공주입층(121), 도핑층(122), 정공수송층(123), 발광층(124), 전자수송층(125) 및 전자주입층(126)으로 구성된 유기막(120)을 형성한다.

다음, 상기 유기막(120) 상에 상부 전극(130)을 형성하여 유기전계발광소자를 완성한다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

하기 실험예와 비교예는 본 발명에 따른 P형으로 도핑된 도핑층을 가지는 유기전계발광소자의 품질 및 광학적 특성 등을 살펴보기 위한 예이다.

<실험예 1>

하부전극으로 애노드 전극을 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ ($1200\text{\AA}$) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 의 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수(pure water) 속에서 각각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존(O_3)에 노출시켜 세정하며 진공 증착장치에 유리기판을 장착하였다.

상기 유리기판 상부에 우선 정공주입층으로서 m-MTDATA를 진공 증착하여 $1500\text{\AA}$ 의 두께로 형성하였다. 이어서 도핑층을 형성하는 물질로 F_4 -TCNQ를 $20\text{\AA}$ 의 두께로 진공 증착하여 P형으로 도핑된 도핑층을 형성하였다. 도핑층을 형성한 후, 정공주입층으로서 m-MTDATA를 진공 증착하여 $700\text{\AA}$ 의 두께로 형성하였다. 정공수송층을 형성한 후, 상기 정공수송층 상부에 NPD를 진공 증착하여 $200\text{\AA}$ 의 두께로 형성하였다. 다음, 인광 호스트인 CBP와 도펀트인 $\text{PQ}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 을 $400\text{\AA}$ 의 두께로 형성하였다. 이어서, 전자수송층으로 Alq3을 $300\text{\AA}$ 의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 상부전극으로 캐소드 전극을 Mg-Ag를 사용하여 $150\text{\AA}$ 의 두께로 진공 증착함으로써 유기전계발광소자를 제조하였다.

<실험예 2>

도핑층을 형성하는 물질로 F_4 -TCNQ를 $50\text{\AA}$ 의 두께로 진공 증착하여 P형으로 도핑된 도핑층을 형성한 것을 제외하고 실험예 1과 동일한 조건으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

<비교예 1>

실험예 1 또는 2와 비교하여 도핑층을 형성하지 않고 유기전계발광소자를 제조하였다.

실험예 1 및 실험예 2와 비교예 1의 전압과 전류 및 전압과 휘도 관계는 도 3과 도 4의 그래프로 나타내었다.

도 3 및 4를 참조하면, 실험예 1, 2와 같이 P형으로 도핑된 도핑층을 형성함으로써, 구동 전압과 효율 및 휘도가 상승된 것을 확인하였다.

발명의 효과

상기한 바와 같이 본 발명에 따르면, P형 도펀트(dopant)로 도핑된 도핑층을 정공주입층 사이에 또는 정공주입층과 정공수송층 사이에 얇게 형성함으로써, 정공주입층 전체를 도핑하지 않고도 구동 전압과 효율 및 수명을 개선할 수 있고, 또한 도핑된 정공주입층이 하부 전극의 ITO(indium tin oxide) 막에 접하여 증착이 될 경우, 높은 평면 전도도로 인해 발생하는 누설전류(leakage current)의 문제점을 해결할 수 있다.

상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 유기전계발광소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 유기전계발광소자의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 전압과 전류와의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 전압과 휘도와의 관계를 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

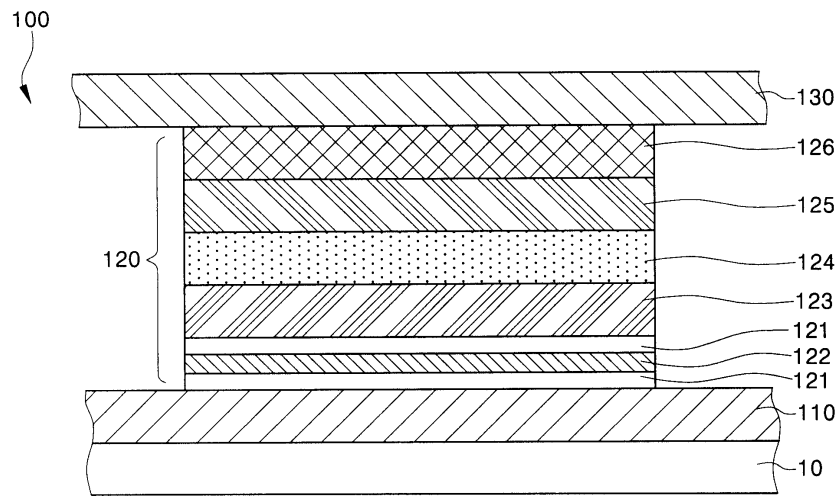
10. 기판 110. 유기전계발광소자

110. 하부 전극 120. 유기막

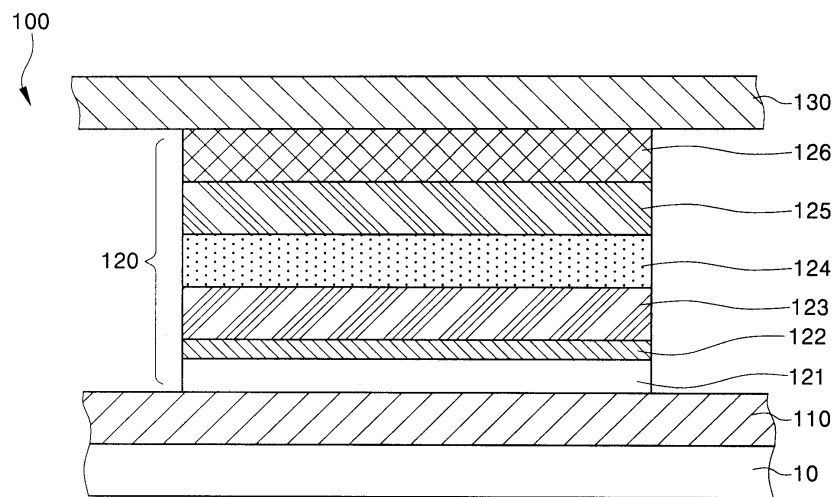
121. 정공주입층 122. 도핑층
 123. 정공수송층 124. 발광층
 125. 전자수송층 126. 전자주입층
 130. 상부 전극

도면

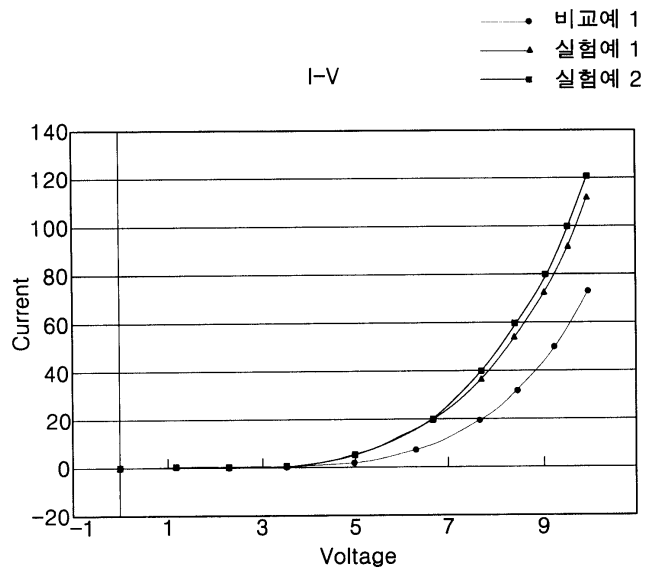
도면1



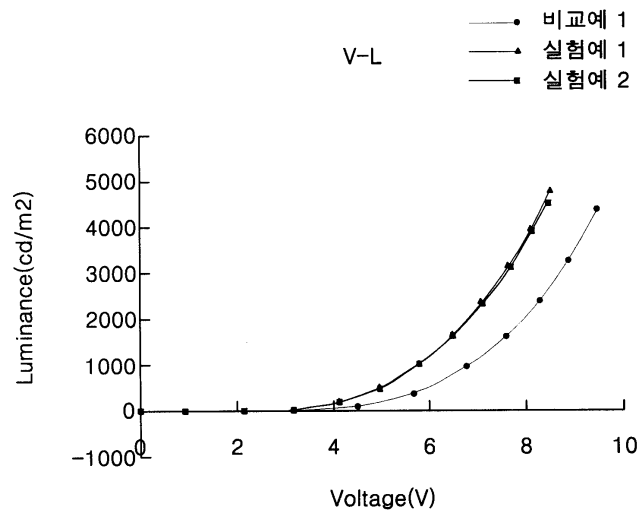
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020070068147A	公开(公告)日	2007-06-29
申请号	KR1020050129922	申请日	2005-12-26
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 KIM MI KYUNG 김미경 KIM DONG HUN 김동헌 KWAK JAE HYUN 박재현 SON JUNG HA 손정하		
发明人	천민승 김미경 김동헌 박재현 손정하		
IPC分类号	H05B33/18 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5052 H01L51/5088 H01L51/5203 H01L51/56		
代理人(译)	PARK, 常树		
其他公开文献	KR100752383B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种有机发光显示装置及其制造方法，通过在空穴注入层和空穴传输层之间施加薄的p型掺杂层来提高操作效率并延长显示装置的寿命。

