



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0100365
(43) 공개일자 2009년09월23일

(51) Int. Cl.

H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012687

(22) 출원일자 2007년12월19일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2008년06월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/064268

(87) 국제공개번호 WO 2008/074847

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

0655671 2006년12월20일 프랑스(FR)

(71) 출원인

톱슨 라이센싱

프랑스 에프-92100 블로뉴-빌랑꾸르 퀘 아 르 갈로 46

(72) 발명자

맹드롱, 토니

프랑스 에프-35530 노알-쉬르-빌렌 뒤 두쌍 4

보프레이, 데이비드

프랑스 에프-38000 그르노블 뒤 피에르 세마르드 48

르 클로아렉, 헬레네

프랑스 에프-38000 그르노블 뒤 레니 토마스 23

(74) 대리인

양영준, 백만기, 전경석

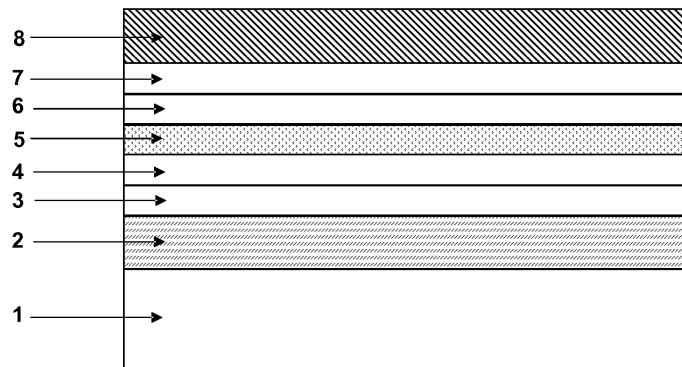
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 바이폴라 재료로 만든 장벽층을 구비한 유기 발광 다이오드

(57) 요약

본 발명에 따른 다이오드는 애노드측의 전자나 캐소드측의 정공을 차단하기 위하여 바이폴라 재료로 된 적어도 하나의 유기층을 포함한다. 그러면 본 발명에 따라서 전하 차단 기능은 더 이상 전위 장벽 효과에 의해서가 아니라 바이폴라 유기 재료 내의 전하의 본질적인 이동도차에 의해 보장된다. 이런 형태의 차단층 재료를 이용하면 다이오드의 수명이 상당히 개선된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

애노드로 이용되는 하부 전극(2) 및 캐소드로 이용되는 상부 전극(8)과,

상기 2개의 전극 사이에 개재된 적어도 하나의 전계발광 유기층(5)과,

상기 적어도 하나의 전계발광층(5)의 면들 중 적어도 하나와 접촉하며 상기 전계발광층(5)과 상기 전극들 중 상부 전극(8) 사이에 개재된 적어도 하나의 바이폴라 유기층(6)과,

상기 전극(8)과 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층(6) 사이에 개재된 유기 전하 수송층(7)

을 포함하고, 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층(6)의 기재(base material)의 기본 분자는 전자 억셉터(acceptor) 타입의 그룹과 전자 도너(donor) 타입의 그룹 모두를 갖는 유기 발광 다이오드로서,

만일 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층(6)이 이와 접촉하는 상기 전계발광층(5)과 상기 캐소드로서 이용되는 전극(8) 사이에 개재되면, 상기 바이폴라 유기층(6)의 상기 기재는 전자 이동도보다 낮은 정공 이동도를 갖고, 및/또는

만일 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층이 이와 접촉하는 상기 전계발광층과 상기 애노드로서 이용되는 전극 사이에 개재되면, 상기 바이폴라 유기층의 상기 기재는 정공 이동도보다 낮은 전자 이동도를 갖는 유기 발광 다이오드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 전하 수송층(7)의 기재는 바이폴라 특성을 갖고 있지 않는 유기 발광 다이오드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전계발광 유기층의 기재는 바이폴라 특성을 갖고 있지 않는 유기 발광 다이오드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바이폴라 유기층(6)이, 이와 접촉하는 상기 전계발광층(5)과 캐소드로서 이용되는 상기 전극(8) 사이에 개재되고, E_{EL-V} 가 상기 전계발광 유기층(5)의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, E_{BP-V} 가 상기 바이폴라 유기층(6)의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해서 양으로(positively) 평가되면, 관계식 $|E_{BP-V} - E_{EL-V}| \leq 0.3\text{eV}$ 가 만족되고, 및/또는

상기 바이폴라 유기층이 이와 접촉하는 상기 전계발광 유기층과 상기 애노드로서 이용되는 전극 사이에 개재되고, E_{EL-C} 가 상기 전계발광 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내고, E_{BP-C} 가 상기 바이폴라 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $|E_{EL-C} - E_{BP-C}| \leq 0.3\text{eV}$ 가 만족되는 유기 발광 다이오드.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층의 두께는 5 nm 이상 15 nm 이하인 유기 발광 다이오드.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 전하 수송층(7)이 접촉하는 상기 전극(8)이 캐소드로서 사용되고, E_{EL-V} 가 상기 전계발광 유기층(5)의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, E_{TL-V} 가 상기 유기 전하 수송층(7)의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ 이 만족되고, 및/또는

상기 유기 전하 수송층이 접촉하는 상기 전극이 애노드로서 사용되고, E_{EL-C} 가 상기 전계발광 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내고, E_{TL-C} 가 상기 유기 전하 수송층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $E_{TL-C} < E_{EL-C}$ 이 만족되는 유기 발광 다이오드.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 전하 수송층(7)의 기재는 n- 또는 p-도핑되고, 상기 바이폴라 유기층(6)의 기재는 n-도핑이나 p-도핑 어느 것도 되지 않는 유기 발광 다이오드.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층의 기재의 기본 분자는 C=C 이중 결합으로 포화된 유기 발광 다이오드.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바이폴라 유기층의 기재는 TAND와 TAZ-TPA로 이루어진 군에서 선택된 유기 발광 다이오드.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 다이오드의 어레이를 포함하는 영상 디스플레이 패널.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 하부 전극 및 상부 전극과, 이들 2 전극 사이에 개재된 전계발광 유기층을 포함하고, 이들 전극 중 하나는 애노드로 이용되고 다른 하나는 캐소드로 이용되는 유기 발광 다이오드(OLED)에 관한 것이다. 그와 같은 다이오드는 적색, 녹색 및 청색 영역에서 광을 방출하며, 특히 컬러 영상 디스플레이 패널의 제조에 이용된다.

배경기술

- <2> 그와 같은 다이오드의 원리는 캐소드에 의한 전계발광 유기층으로의 전자 주입과 애노드에 의한 전계발광 유기층으로의 정공 주입에 기초하며, 그러면 전계발광 유기층에 주입된 전자와 정공의 재결합에 따라 전자기 방사선이 발생하게 된다.
- <3> 실제로는 애노드에 의해 주입된 정공이 전자와 재결합되기 전에 어느 한 방향에서 전계발광 유기층을 통과하지 못하게 하고, 캐소드에 의해 주입된 전자가 정공과 재결합되기 전에 다른 한 방향에서 전계발광 유기층을 통과하지 못하게 하는 것이 중요하며, 이를 위해서 일반적으로 유기 발광 다이오드는,
- <4> - 상기 전계발광 유기층에 접촉하며 이 전계발광 유기층과 캐소드로서 사용된 전극 간에 개재된 유기 정공 차단층; 및/또는
- <5> - 상기 전계발광 유기층에 접촉하며 이 전계발광 유기층과 애노드로서 사용된 전극 간에 개재된 유기 전자 차단층
- <6> 을 포함한다.

- <7> E_{EL-V} 가 전계발광 유기층의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, E_{EHL-V} 가 유기 정공 차단층의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대에 있는 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양인 것으로 평가된다면, $E_{BP-V} > E_{EL-V}$ 가 되는데, 이는 전계발광 유기층과 유기 정공 차단층 간의 경계에서 정공에 대한 전위 장벽이 발생된다는 것을 의미한다.
- <8> E_{EL-C} 가 전계발광 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내고, E_{EEL-C} 가 유기 전자 차단층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대에 있는 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양인 것으로 평가된다면, $E_{EEL-C} < E_{EL-C}$ 가 되는데, 이는 전계발광 유기층과 유기 정공 차단층 간의 경계에서 전자에 대한 전위 장벽이 발생된다는 것을 의미한다.
- <9> 따라서 디스플레이 패널 제조에 이용되는 OLED 다이오드의 구조는 일반적으로 적색, 녹색 및 청색 범위 모두에서 발광하는 전계발광 유기층의 각 면에서의 전하 차단층을 포함한다. 그러므로 이들 차단층의 목적은 이 발광층에서의 전자와 정공의 재결합 확률을 증가시키기 위해 전하들, 즉 전자와 정공을 발광층에 가두어 다이오드의 양자 효율을 개선하는 것이다. 정공 차단층의 기재는 예컨대 BPhen 타입으로서 양호한 전자 수송재이기는 하나 일반적으로는 매우 좋지 못한 정공 수송재이기도 하다. 더욱이 그 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위는 정공을 효율적으로 차단하기 위해 일반적으로 높다(BPhen의 경우에 6.2 eV).
- <10> 최근, 전계발광층의 기재는 전계발광층과 차단층 간의 경계에서의 전하 축적(캐소드측에서는 정공, 애노드측에서는 전자) 효과로 인해 그 품질이 떨어질 수 있다는 것이 알려졌다. 예컨대, 저널 "사이언스(Science)"에서의 논문(283, 5409, pages 1900-1902 (1999))에서 제록스의 팀은 OLED 타입의 구조에서 양전하 전류가 흐를 때에 분자 AlQ3(트리스(8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄)의 "자체적" 퇴화("intrinsic" degradation)를 보여주었다. 이 퇴화는 카티온 래디컬 AlQ3⁺의 불안정성에 기인한 것으로, 이로부터 전자 수송에 널리 사용되는 분자 AlQ3는, 카티온 래디컬 AlQ3⁺가 불안정하기 때문에 양전하라기보다는 애니온 래디컬 AlQ3⁻이 안정하기 때문에 음전하로 풍부하게 된다고 추론되었다. 실제로 있어서는 카티온 래디컬 AlQ3⁺가 그 반응성에 의해 생성되어 형광 억제자("형광 퀸처(quencher)")로서 작용하는 퇴화 부산물로 인해 여기자종(exciton species) AlQ3*의 수명을 감소시키는 것으로 보인다. NPB/AlQ3에 기반한 종래의 전계발광 구조에서는 이들 여기자종 AlQ3*가 더욱이 재료 NPB와 재료 AlQ3 간의 경계에서 전하 "트랩" 레벨을 만들어내고 전자와 정공 간의 비발광 재결합의 중심으로 작용하는 것도 알려져 있다(Aziz, H.: Popovic, Z. D. Chem, Mater.; (Review); 2004; 16(23); 4522-4532 참조). 그러면 그와 같은 불안정성과 그와 같은 "트랩" 레벨은 비례적으로 발광의 억제("퀸칭(quenching)")에 의한 퇴화의 원인이며, 이에 의해 다이오드의 효율과 그 수명이 상당히 낮아진다.
- <11> 그러므로 여러 가지 유기층의 재료가 넓은 금지대("갭")를 갖게 되는 청색 범위의 발광 다이오드의 경우에는 전계발광 유기층 내의 정공 구속이 퇴화 부산물의 형성에 이르게 하는 불안정한 이온화된 래디컬을 발생시키고 이어서 전계발광 유기층의 재료의 갭에 있는 중간 에너지 준위를 발생시킨다. 그러면 그와 같은 중간 에너지 준위는 비례적으로 발광의 소멸("퀸칭(quenching)")에 의한 퇴화의 원인이고, 이에 의해 다이오드의 효율이 상당히 낮아진다.

발명의 상세한 설명

- <12> 본 발명의 목적은 더 이상 전위 장벽에 의해서만이 아닌 전하 구속을 위한 신규한 차단 방법을 제공하여 전계발광층과 차단층 간의 경계에서의 퇴화와 전하 축적을 제한하는 것이다.
- <13> 본 발명의 일반적인 원리는 특히 정공 차단을 위한 차단층을 억셉터 타입 그룹과 도너 타입 그룹 모두를 가진 바이폴라 유기 재료층으로 대체하는 것이다. 먼저 전계발광층과 접촉하는 층의 기재로서 바이폴라 재료를 사용함으로써, 과잉의 전하를 전계발광층으로부터 이 인접 바이폴라층을 통해 방산시킴으로써 전계발광층과 인접 바이폴라층 간의 경계에서의 잉여 전자의 형성이 억제된다. 두 번째로, 그에 따라 전하 차단 기능이 이 경계에서 전위 장벽에 의해 그 만큼 보장되는 것이 아니라 바이폴라 유기 재료 내의 전하 이동도차에 의해 보장된다. 이 층이 캐소드 측에 있는 경우, 정공 차단은 특히 전자가 아닌 정공의 낮은 이동도에 의해 보장되고, 이 층이 애노드 측에 있는 경우 정공 차단은 특히 전공이 아닌 전자의 낮은 이동도에 의해 보장된다.
- <14> 이동도와 전도도는 재료의 2 가지 다른 특성이다. 전자에 의한 전도도(σ_e)는 $J_e = \sigma_e \times E$ 의 관계에 따라 그 재료에 가해지는 전계(E)를 전류 밀도(J_e)(A/m²)와 연관시킨다. 또한 전자에 의한 이동도(μ_e)는 전자 밀도(d_e)를

포함하는 $J_e = \mu_e \times n_e \times E$ 의 다른 관계에 따라 그 재료에 가해지는 전계(E)를 전류 밀도(J_e)(A/m²)와 연관시킨다. 이 이론은 정공에 대해서도 적용된다. 따라서 전자 또는 정공의 이동도는 재료의 본래적 특성이고, 전도도는 이 재료 내의 캐리어의 밀도, 즉, 특히 반도체에 대해서 전자의 n-타입 도핑 레벨과 정공의 p-타입 도핑 레벨에 관계된다.

- <15> 더욱이 전계발광층과 접촉하며 이 전계발광층과 전극들 중 하나 사이에 개재된 전하, 즉 전자 또는 정공의 수송을 위한 유기층을 포함하는 유기 다이오드가 알려져 있는데, 이 유기 다이오드는 문헌 EP1065737, EP1220340, US5895692 및 Vi-En Choong 등의 논문(명칭: "Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer", 발표일: 1999년 7월 12일, 발표 저널: Applied Physics-volume 75, number 2, pp. 172-174)에 개시되어 있다. 바이폴라 재료로 만들어진 이들 전하 수송층은 전하 차단 기능을 갖고 있지 않음에 유의해야 한다. 문헌 EP1670083은 형광 유기층과 인광 유기층 간에 개재된, 본래적으로 전하 차단 기능을 갖고 있지 않은 바이폴라 유기층을 개시하고 있다. 문헌 US2004-265624에서도, 전계발광층과 접촉하는 층에서 사용되는 재료들(BAIQ, BPhen, TAZ 등) 모두가 종래 기술에서처럼 종래의 차단 기능이 기본적으로 전위 장벽에 의해 얻어지는 전계발광층보다 그 만큼 더 높은 HOMO 레벨을 갖고 있기 때문에 이들 정공의 이러한 적당한 정공 차단과 재분배의 2중 기능을 얻지 못한다. 문헌 WO2004/075603은 이 문헌에 따라 안트라센 유도체인 "B-60" 재료로 만든 정공 차단층을 개시하고 있지만, 이 문헌은 종래 기술에서처럼 기본적으로 전위 장벽 효과에 의한 것이 아니라 본 발명에서처럼 이동도 차의 효과에 의해 정공 차단 기능을 얻는 것에 대해서는 아무런 설명이 없다. 비록 이 재료 "B-60"의 전도도가 전자에서보다 정공에서 더 낮고 이 차단층이 캐소드측에 있기는 하지만, 이 재료 "B-60"에서 정공의 이동도가 전자의 이동도보다 작다는 것에 대해서는 아무런 설명이 없다. 본 발명은 모든 유기층이 동일한 바이폴라 재료에 기초하는 문헌 US2006-131562에 개시된 다이오드와도 구별된다.
- <16> 더 정확하게 설명하자면, 본 발명은 하나는 애노드로 이용되고 다른 하나는 캐소드로 이용되는 하부 전극 및 상부 전극과, 이들 2 전극 사이에 개재된 적어도 하나의 전계발광 유기층, 상기 적어도 하나의 전계발광 유기층의 면들 중 적어도 하나와 접촉하며 상기 전계발광층과 상기 전극들 중 어느 하나 사이에 개재된 적어도 하나의 바이폴라 유기층, 및 상기 전극과 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층 사이에 개재되며 바람직하게는 상기 전극과 접촉하는 유기 전하 수송층을 포함하는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.
- <17> 적어도 하나의 바이폴라 유기층의 기재의 기본 분자는 이것이 전자 억셉터 타입의 그룹과 전자 도너 타입의 그룹 모두를 가진다는 의미에서 바이폴라이다. 이 억셉터 그룹에 의해서 이 분자는 산화력을 갖게 되며, 이 도너 그룹에 의해서 이 분자는 환원력을 갖게 된다. AIQ3나 NPB와 같은 종래의 재료는 비록 이들 재료가 전자와 정공 양쪽에 대해 측정가능한 이동도를 갖기는 하나 바이폴라로 생각되지 않음에 유의한다. 이는 이들 재료의 기본 분자가 억셉터 타입의 그룹과 도너 타입의 그룹 양쪽 다 가지는 것은 아니기 때문이다.
- <18> 본 발명에 따라서,
- <19> - 만일 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층이 이와 접촉하는 상기 전계발광 유기층과 상기 캐소드로서 이용되는 전극 사이에 개재되면, 상기 바이폴라 유기층의 상기 기재는 전자 이동도보다 낮은 정공 이동도를 갖고; 및/또는
- <20> - 만일 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층이 이와 접촉하는 상기 전계발광 유기층과 상기 애노드로서 이용되는 전극 사이에 개재되면, 상기 바이폴라 유기층의 상기 기재는 정공 이동도보다 낮은 전자 이동도를 갖는다.
- <21> 본 발명에 따라서, 전하 차단 기능은 더 이상 종래 기술에서와 같이 전위 장벽에 의해서만이 아니라 정공과 전자 간의 적당한 본질적 이동도 차에 의해 보장된다.
- <22> 바람직하게는 상기 유기 전하 수송층의 기재는 바이폴라 특성을 갖지 않는다. 상기 유기 전하 수송층의 기재의 기본 분자는 이것이 전자 억셉터 타입의 그룹과 전자 도너 타입의 그룹 양쪽 다 갖고 있지는 않다는 의미에서 바이폴라 특성을 갖지 않는다.
- <23> 바람직하게는 전계발광 유기층의 기재는 모든 유기층이 동일한 바이폴라 재료에 기초하는 문헌 US2006-131562에 개시된 다이오드의 전계발광 유기층의 기재와 달리 바이폴라 특성을 갖고 있지 않다. 상기 전계발광 유기층의 기재의 기본 분자는 이것이 전자 억셉터 타입의 그룹과 전자 도너 타입의 그룹 양쪽 다 갖고 있지는 않다는 의미에서 바이폴라 특성을 갖지 않는다.
- <24> 바람직하게는,
- <25> - 상기 바이폴라 유기층이 이와 접촉하는 상기 전계발광 유기층과 상기 캐소드로서 이용되는 전극 사이에 개재

되고, E_{EL-V} 가 상기 전계발광 유기층의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, E_{BP-V} 가 상기 바이폴라 유기층의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $|E_{BP-V}-E_{EL-V}| \leq 0.3\text{eV}$ 가 만족되고; 및/또는

- <26> - 상기 바이폴라 유기층이 이와 접촉하는 상기 전계발광 유기층과 상기 애노드로서 이용되는 전극 사이에 개재되고, E_{EL-C} 가 상기 전계발광 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내고, E_{BP-C} 가 상기 바이폴라 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $|E_{EL-C}-E_{BP-C}| \leq 0.3\text{eV}$ 가 만족된다.
- <27> 따라서, 본 발명에 따라서 전계발광 유기층과 바이폴라 유기층 간의 전위차는 제한되므로 이 경계에서의 축적이 방지되고 전계발광 유기층의 기재의 퇴화 위험성이 억제되어 다이오드의 수명이 상당히 개선된다.
- <28> 전계발광 유기층에 인접한 바이폴라 유기층의 이점은 다음과 같다.
- <29> - 바이폴라 유기층은 전계발광 유기층과의 경계에서의 잉여 전자를 방산시킬 수 있다.
- <30> - 이와 동시에 바이폴라 유기층은 반대 부호를 가진 전하가 전계발광 유기층 내로 주입되는 것을 방해하지 않으며;
- <31> - 반대 부호를 가진 전하의 수송 경로들은 서로 무상관이므로 본질적으로 바이폴라 유기층에서 재결합이 없게 되고, 이에 따라 양자 효율의 저하를 피할 수가 있다.
- <32> 바람직하게는 적어도 하나의 바이폴라 유기층의 두께는 5 nm 이상 15 nm 이하이다. 최소 두께 5 nm는 일반적으로 이동도에 기초한 전하 차단 기능을 얻기 위하여 그리고 경계에서 축적되는 전하를 효과적으로 재분포시키기 위하여 필요하다. 최대 두께 15 nm는 오믹(ohmic) 손실을 억제할 수 있다.
- <33> 바람직하게는,
- <34> - 상기 유기 전하 수송층이 접촉하는 전극이 캐소드로서 사용되고, E_{EL-V} 가 상기 전계발광 유기층의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, E_{TL-V} 가 상기 유기 전하 수송층의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ 가 만족되고; 및/또는
- <35> - 상기 유기 전하 수송층이 접촉하는 전극이 애노드로서 사용되고, E_{EL-C} 가 상기 전계발광 유기층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내고, E_{TL-C} 가 상기 유기 전하 수송층의 기재의 전자 친화도 또는 LUMO 에너지 준위를 나타내는 경우, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가되면, 관계식 $E_{TL-C} < E_{EL-C}$ 가 만족된다.
- <36> 그러면 전하 차단 기능은 바이폴라 유기층과 유기 전하 수송층 간에 양호하게 분배된다.
- <37> 바람직하게는, 유기 전하 수송층의 기재는 n- 또는 p-도핑되고, 바이폴라 유기층의 기재는 n-도핑이나 p-도핑 어느 것도 되지 않는다. 만일 유기 전하 수송층이 접촉하는 전극이 캐소드로서 사용되면, 유기 전하 수송층의 기재는 n-도핑, 즉 전자 도너 원소로 도핑될 것이고, 만일 유기 전하 수송층이 접촉하는 전극이 애노드로서 사용되면, 유기 전하 수송층의 기재는 p-도핑, 즉 전자 억셉터 원소로 도핑될 것이다. 이 수송층의 도핑된 재료를 이용하면 오믹 손실을 억제하면서 상당히 큰 두께를 가진 수송층을 제조할 수 있으며, 바이폴라 유기층의 기재가 n-나 p-도핑되어 있지 않으므로 전계발광 유기층의 재료가 수송층의 도펀트로 오염될 위험성을 피할 수 있다. 바람직하게는 바이폴라 유기층의 두께는 도펀트 확산 위험을 억제하기 위해 5 nm 이상이고 오믹 손실을 억제하기 위하여 15 nm 이하이다.
- <38> 바람직하게는 바이폴라 유기층의 기재의 기본 분자는 C=C 이중 결합으로 포화된다. 이것은 C=C 이중 결합으로 포화된 대부분의 유기 분자는 실제로는 바이폴라 특성을 갖고 있기 때문이다. 바람직하게는 바이폴라 유기층의 기재는 TAND와 TAZ-TPA로 이루어진 군에서 선택된다. 바이폴라 유기층의 기재로서는 예컨대 B, J, MURRAY 등의 논문(명칭: "A Bipolar Charge Transport Molecule", 발표일: 1996년, 발표 저널: Japan Journal of Applied Physics, vol. 35, pp 5384-5388)에 개시된 N-(p-(디-p-톨릴아미노)페닐)-N'-(1,2-디메틸프로필)-1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실릭 디이미드에 해당하는 TAND가 사용될 수 있다. 또한 바이폴라 유기층의 기재로서는 T, MAINDRON 등의 논문(명칭: "Highly electroluminescent devices made with a conveniently synthesized

triazole-triphenylamine derivative", 발표일: 2004년, 발표 저널: Thin Solid Films)(Maindron, T 등. Thin Solid Films, Volume 466, Issues 1-2, 2004년 11월, Pages 209-216)에 개시된 TAZ-TPA를 사용하는 것도 가능하다. 분자 TAZ-TPA는 이것이 "발색단(chromophore)"이라 불리는 C-C 이중 결합에 의해 결합된 전자 수송용 트리아졸 그룹(TAZ)와 정공 수송용 아민 그룹(TPA)을 갖고 있기 때문에 바이폴라이다. TAND 및 TAZ-TPA와 같은 재료의 주요 이점은 바이폴라 재료는 환원과 산화가 인정되어 있으므로 일반적으로 "전기 기계적" 안정성이다. 방금 설명된 재료 TAND와 TAZ-TPA는 양호하게는 특정 형태의 전도성을 갖고 있는데, 그 이유는 2 종류의 전자, 즉 전자와 정공의 각 수송 레벨은 서로 분리되어 있기 때문이다, 이러한 분리 현상은 "배슬러 무질서 공식(Bassler disorder formalism)"이라는 이름으로 알려져 있다. 일 변형예에 따라서 상기 적어도 하나의 바이폴라 유기층의 기제는 기본 분자가 전자 억셉터 그룹을 가진 재료와 기본 분자가 전자 도너 그룹을 가진 재료의 혼합 재료에 의해 형성된다. 그러면 이 바이폴라 유기층은 예컨대 동시 진공피착법(coevaporation)을 이용하여 예컨대 재료 Alq3와 NPB를 혼합하여 얻을 수 있다. 이 방법의 이점은 이 2 성분의 비율을 제어할 수 있어 발광 효율과 애노드의 수명이 더 양호하게 최적화될 수 있다는 것이다.

<39> 본 발명은 또한, 본 발명에 따른, 바람직하게는 동일 기판에 의해 지지되는 다이오드 어레이를 포함하는 영상 디스플레이 패널에 관한 것이다.

실시예

<43> 이제 도 1을 참조로 본 발명에 따른 다이오드의 일 실시예에 대해 설명한다. 구조체의 각종 층은 공지 수단에 의해 얻어질 수 있다. 이 수단에 대해서는 상세히 설명하지 않는다.

<44> - 투명하며 애노드로서 사용되는 하부 전극(2)은 기판(1) 상에 피착된다. 예컨대 ITO는 이 전극(2)의 기재로서 사용되며, 전극(2)의 통상적인 두께는 150 nm이다.

<45> - 그 다음에 정공 수송층(3)이 피착되는데, 이것도 홀 주입을 위해 제공된다. 바람직하게는 (예컨대 문헌 EP0727100, US6586764 및 US2004/095064에 개시된 정공 주입 수송층과 같은 것을 위한 PEDOT-PSS같은) 유기 정공 도전체, 또는 p-타입 도펀트(예컨대 TCNQ, NDP2, F4TCNQ)가 도핑된 유기 반도체(예컨대 아민 기재 반도체)가 사용된다. 도전체 또는 도핑된 반도체로서의 그 특성 때문에 정공 수송층(3)은 비교적 큰 두께, 일반적으로는 30 내지 200 nm 정도의 두께를 가질 수 있다.

<46> - 다음, 정공을 수송하도록 구성된 전자 차단층(4)이 피착된다. 이 층(4)의 기제는 특히 전술한 종래 기술에서 처럼 그 LUMO 에너지 준위를 기준으로 전자를 차단하기 위하여 공지의 방식대로 선택된다. 이 기제는 n- 또는 p-도핑된 것이 아니며, 격리제(sequesterant)를 함유하지 않는다. 그러면 이 재료는 낮은 전도성을 가지므로, 오믹 손실을 억제하기 위하여 이 재료의 아주 적은 두께, 일반적으로 10 nm 이하가 피착된다. 이 층(4)의 경우에는 특히 7 nm의 두께를 갖는 스피로(Spiro)-TAD 또는 NPB 막이 사용될 수 있다.

<47> - 이어서, 원하는 발광색에 따라서 적색, 청색 또는 녹색을 발광할 수 있는 전계발광 유기층(5)이 피착된다. 사용된 재료는 폴리머 형태이거나 소분자일 수 있다. 예컨대 적색 발광은 코비온(Covion) 2004에서 "TER-004"로 명명된 형광 도펀트가 15 중량% 도핑된 TMM-004(코비온 2004)와 같은 기재를 이용하여 얻을 수 있다. 그 변형례로서 DCM2가 도핑된 기재 Alq3를 이용하는 것도 가능하다. 이 층(5)의 두께는 통상적으로 30 nm 정도이다.

<48> - 다음, 전술한 방법과 유사한 방법을 이용하여, 특히 정공을 차단하는데 이용되는 본 발명에 따른 바이폴라 유기층(6)이 피착된다. 본 발명에 따라서 전자 이동도는 높으나 정공 이동도는 낮은 재료가 선택된다.

<49> - 다음, 전자 주입을 위해 제공되는 전자 수송층(7)이 피착된다. 이 층(7)은 단일 n-도핑가능한 유기 반도체 재료에 기초하는데, 이 경우에 이 재료는 종래의 정공의 전위 장벽 생성에 의한 정공 차단에 더 적합하다. 예컨대 바소페난트롤린(bathophenanthroline)이라 명명된 화합물에 해당하는 약어인 BPhen이 이용될 수 있다. 이를 위해 약 35 nm의 두께 이상으로의 BPhen과 n-타입 도펀트의 동시 진공피착법을 이용하여 전자 수송층(7)을 형성한다. n-타입 도펀트는 (세슘같은) 알칼리 금속 원소나 (칼슘같은) 알칼리 토금속일 수 있다.

<50> - 마지막으로 캐소드 기능을 수행하는 반사성 상부 전극(8)이 공지의 방식대로 피착된다. 이를 위해 특히 150 nm 두께의 알루미늄이 이용될 수 있다.

<51> 이렇게 하여 본 발명에 따른 다이오드가 얻어진다.

<52> 그러므로 바이폴라 유기층(6)은 전계발광 유기층(5)의 상부면과 접촉한다. 그러므로 이 경우에 이 층은 이 층

이 접촉하는 전계발광 유기층(5)과 캐소드로서 사용되는 상부 전극(8) 사이에 개재된다. 만일 E_{EL-V} 가 전계발광 유기층(5)의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, E_{TL-V} 가 유기 전하 수송층(7)의 기재의 이온화 전위 또는 HOMO 에너지 준위를 나타내고, 이들 전위가 무한대의 진공에서의 전자의 에너지에 대해 양으로 평가된다면, 정공 차단 기능을 달성하기 위하여 이들 재료는 관계식 $E_{TL-V} > E_{EL-V}$ 를 만족하기 위하여 종래의 방식대로 선택될 것이다.

<53> 그러므로, 본 발명에 따라서, 종래의 정공 차단층은 그 기능이 전계발광 유기층(5)과 바이폴라 유기층(6) 간의 경계에서의 전하 밀도를 더 제한하는 바이폴라 유기층(6)으로 대체된다. 이것은 전계발광 유기층의 조기 (premature) 퇴화의 위험을 억제하며, 이렇게 얻어진 다이오드의 수명은 종래 기술에서의 종래 다이오드의 수명보다 상당히 길다. 다음의 예들은 유기층들의 특정 재료와 관련하여 본 발명을 예시적으로 설명하는 것이다.

<54> 예 1

<55> 이 예의 목적은 TAND 기재 바이폴라 유기층을 이용하는 첫 번째 케이스를 설명하는 것이다. 전술한 실시예에 따라서 다음의 스택, 2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6:TAND/7:BPhen+TND1/8:Al이 제조된다.

<56> F4TCNQ와 TND1은 전기적 도펀트로서, 각각 전자 어셉트와 전자 도너이다. EML("전계발광층")의 기재는 형광 도펀트가 도핑되거나 무도핑이다. E_{BP-V} 와 E_{EL-V} 의 값은 관계식 $E_{BP-V} \geq E_{EL-V}$ 를 만족한다.

<57> 예 2

<58> 이 예의 목적은 TAZ-TPA 기재 바이폴라 유기층을 이용하는 두 번째 케이스를 설명하는 것이다. 전술한 실시예에 따라서 다음의 스택, 2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6':TAZ-TPA/7:BPhen+TND1/8:Al이 제조된다.

<59> EML("전계발광층")의 기재는 형광 또는 인광 도펀트가 도핑된다. E'_{BP-V} 와 E_{EL-V} 의 값은 관계식 $E'_{BP-V} \geq E_{EL-V}$ 를 만족한다.

<60> 예 3

<61> 이 예의 목적은 그 기본 분자가 전자 어셉터 그룹(여기서는 NPB)을 가진 재료와 그 기본 분자가 전자 도너 그룹(여기서는 AlQ3)을 가진 50 대 50 혼합물 기재 바이폴라 유기층을 이용하는 세 번째 케이스를 설명하는 것이다. 전술한 실시예에 따라서 다음의 스택, 2:ITO/3:sTTB+NDP2/4:NPB/5:EML/6'':AlQ3:NPB/7:BPhen+TND1/8:Al이 제조된다.

<62> EML("전계발광층")의 기재는 형광 또는 인광 도펀트가 도핑된다. E'_{BP-V} 와 E_{EL-V} 의 값은 관계식 $E'_{BP-V} \geq E_{EL-V}$ 를 만족한다.

<63> 예 4

<64> 도 2는 전자 차단층만이 서로 다른 2개의 다이오드의 광도 $800 \text{ 및 } 1600 \text{ cd/m}^2$ 으로 실시한 가속 노화 테스트를 보여준다.

<65> - 종래 기술에 따라 제1 D_{BPhen} 은 p-도핑된 ITO/HTL(35nm)/NPB/EML 블루(30nm)/Bphen(5nm)/n-도핑된 ETL(30nm)/Al 구조를 갖고 있다.

<66> - 제2 D_{AlQ3} 는 p-도핑된 ITO/HTL(35nm)/NPB/EML 블루(30nm)/Alq3(5nm)/n-도핑된 ETL(30nm)/Al 구조를 갖고 있다.

<67> 이들 다이오드들의 수명은 이 다이오드에 흐르는 소정의 전류, 즉 종래 기술에 따른 다이오드 D_{BPhen} 에 대해서는 13.35 mA 및 26.20 mA, 제2 다이오드 D_{AlQ3} 에 대해서는 7.72 mA 및 15.13 mA에 대해 각자의 광도를 시간 함수로서 측정함으로써 평가된다. 도 2에 나타난 바와 같이, 제1 다이오드는 제2 다이오드보다 더 빠르게 퇴화된다. 이와 같은 노화 차이는 정공 차단층(HBL)과 전계발광층(EML) 간의 경계에서의 전위 장벽에 관련된 차이에 기인한다. 이것은 유효 도핑(시스템 EML/Bphen에 의해 제공되는 바와 같은 $\Delta E = 0.3 \text{ eV}$)이 전계발광층의 블루 에미터 및/또는 정공 차단층(HBL=BPhen)과 전계발광층(EML) 간의 경계를 퇴화시키는 경향이 있는 정공 축적과 관련이 있기 때문이다. 반대로 BPhen이 정공 차단층(HBL) 재료인 AlQ3로 대체되면, 전계발광층(EML) 재료와 AlQ3의 병치가 그다지 큰 전위 장벽($LUMO_{EML} - LUMO_{AlQ3}$)을 야기하지는 않기 때문에 정공 축적이 블루 에미터의 품질 및/또는

정공 차단층(HBL=A1Q3)과 전계발광층(EML) 간의 경계에 영향을 미치지 않을 것이다.

도면의 간단한 설명

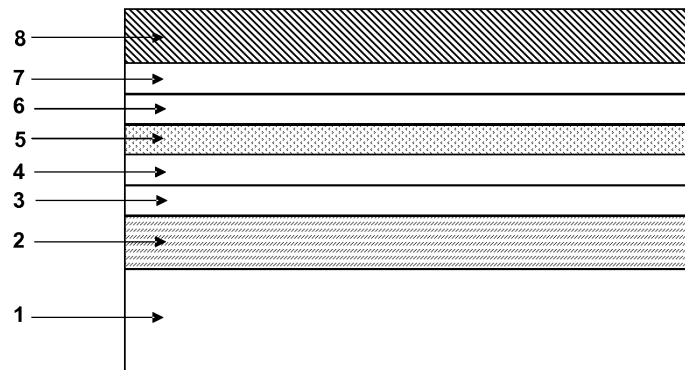
<40> 본 발명은 다음의 상세한 설명과 첨부 도면을 참조하여 비한정적인 예를 통해 더 명확하게 이해될 것이다.

<41> 도 1은 본 발명에 따른 다이오드의 일 실시예를 도시한 도.

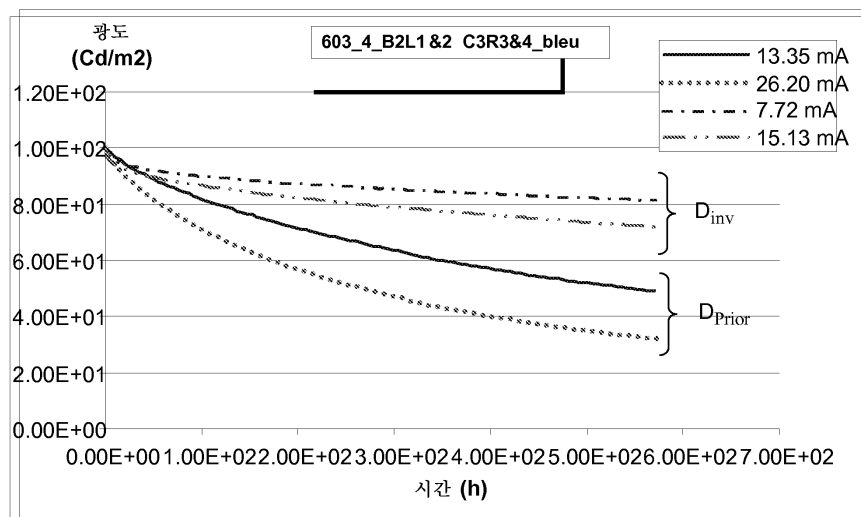
<42> 도 2는 종래 기술에 따른 다이오드 수명과 본 발명에 따른 다이오드 수명을 비교한 것으로 전자는 후자와는 정공 차단층에서만 다른 것을 보여주는 도면이고, 수명은 이 다이오드에 흐르는 소정 전류에 대해서 다이오드에서 방출된 광도를 시간 함수로서 측정함으로써 평가된다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机发光二极管，阻挡层由双极材料制成		
公开(公告)号	KR1020090100365A	公开(公告)日	2009-09-23
申请号	KR1020097012687	申请日	2007-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	汤姆森特许公司 汤姆森许可		
申请(专利权)人(译)	汤姆森许可		
当前申请(专利权)人(译)	汤姆森许可		
[标]发明人	MAINDRON TONY 맹드롱토니 VAUFREY DAVID 보프레이데이비드 LE CLOAREC HELENE 르클로아렉헬레네		
发明人	맹드롱,토니 보프레이,데이비드 르클로아렉,헬레네		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/5048 H01L51/5052 H01L51/5096 H01L51/0053 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L2251/308 H01L51/5228		
代理人(译)	Yangyoungjun 浮石前 Baekmangi		
优先权	2006055671 2006-12-20 FR		
其他公开文献	KR101472603B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明的二极管包括至少一个由双极材料制成的有机层，用于阻挡阳极侧的电子和阴极侧的空穴。然后，根据本发明，电荷阻挡功能不再由潜在的迁移率效应确保，而是由双极有机材料中的电荷的固有迁移率差异确保。使用这种类型的阻挡层材料显著改善了二极管的寿命。

