

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A ) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 123986

(P2003 - 123986A)

(43)公開日 平成15年4月25日 (2003.4.25)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード ( 参考 )
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
	33/10	33/10	B
	33/14	33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L ( 全 6 数 )

(21)出願番号 特願2002 - 223958(P2002 - 223958)

(22)出願日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(31)優先権主張番号 2001 - 046633

(32)優先日 平成13年8月1日(2001.8.1)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区 しん 洞57  
5番地

(72)発明者 李 俊 ヨブ

大韓民国京畿道城南市盆唐区金谷洞(番地なし) チャンソルタウンハンラエーピーティ  
307 - 802

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆 ( 外 1 名 )

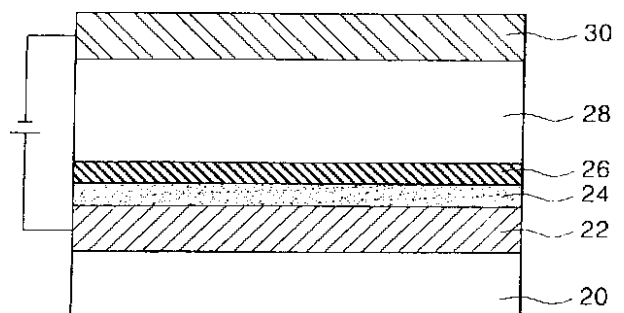
Fターム ( 参考 ) 3K007 AB02 AB11 AB18 DB03 FA01

(54)【発明の名称】 有機化合物誘導体薄膜を含む有機電界発光素子及びその素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 既存の有機電界発光素子の層間に有機膜を溶液上にでの浸せきコーティング、スピンコーティングまたは真空蒸着等によって積層して素子の輝度及び寿命特性を向上させることができる有機電界発光素子の製造方法及びその製造方法によって製造された有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 有機電界発光素子及びその素子の製造方法に係り、親水、親油性の特性を有して硬化して網構造を形成することができるSi、Ti、Sn、Pt、Al及びCr中1種の金属の有機化合物誘導体膜をアノード電極とカソード電極間に少なくとも一層以上含むことを特徴とする有機電界発光素子及びその製造方法を提供することによって有機電界発光素子の発光効率、輝度及び寿命特性が向上される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード電極と；

カソード電極と；前記アノード電極と前記カソード電極間に配置されることができる正孔輸送層、正孔注入層、発光層、電子輸送層及び電子注入層から選択される最小限一つの有機層；及び前記アノード電極と前記カソード電極間に配置される下記化学式1で表示される最小限一つの有機化合物誘導体薄膜層を含むことを特徴とする有機電界発光素子；



前記化学式1でMは周期律表上3周期ないし5周期の3B族または4B族元素中一種類の金属、Ti、及びPtでなされた群から選択される1種類の金属であって、 $R_1$ ないし $R_4$ は各々独立に、アルキルヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、H、1ないし20個の炭素を含むアルキル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、6ないし15個の炭素を有するアリール基、環が形成された芳香族基、ハロゲン化された芳香族基、アルキルアミン基、アリールオキシ基、アリールアミン基、アルキルエポキシド基、ビニル基、アルキルメルカプト基、アセトキシ基、シロキサン基、及びイミド基から成る群から選択された1種類の作用基である。

【請求項2】 前記金属Mは、Si、Sn及びAlから成る群から選択された1種類の金属であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記有機化合物誘導体薄膜層は、浸せきコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法及び真空蒸着法中の一つの方法で形成されることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記有機化合物誘導体薄膜層の厚さは、1ないし1000であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記有機化合物誘導体薄膜層の厚さは、100であることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記有機化合物誘導体薄膜層の分子量は、100ないし10000g/molであることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 前記有機化合物誘導体薄膜層は、前記アノード電極と接していることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 前記有機化合物誘導体薄膜層は、前記カソード電極と接していることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 前記有機化合物誘導体薄膜層は、界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項10】 前記界面活性剤が、アルキル基、アルキルアリール基、フルオロアルキル基、アルキルシロキサン基、硫酸塩、スルホン酸塩、カルボキシルレート、ア

ミド、ベタイン構造、第4級アンモニウム基、及び、ポリエーテル基で成る群から選択された1種類の作用基を含んでいる界面活性剤であることを特徴とする請求項9に記載の有機電界発光素子。

【請求項11】 前記界面活性剤が非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項9に記載の有機電界発光素子。

【請求項12】 前記非イオン性界面活性剤が非イオン性フッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項11に記載の有機電界発光素子。

【請求項13】 前記界面活性剤の使用量は、0.1ないし0.3重量%が含まれることを特徴とする請求項9に記載の有機電界発光素子。

【請求項14】 基板を提供する段階と；前記基板上に下部電極を形成する段階と；前記下部電極上に有機化合物誘導体薄膜層を形成する段階と；前記有機化合物誘導体薄膜層上に正孔輸送層を形成する段階と；発光層を形成する段階；及び前記発光層上に上部電極を形成する段階を含むことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。ここで、前記有機化合物誘導体薄膜層は、下記化学式1で表示される化合物中1種の物質である；



前記化学式1でMは周期律表上3周期ないし5周期の3B族または4B族元素中一種の金属、Ti、及びPtから成る群から選択された1種類の金属であって、 $R_1$ ないし $R_4$ は各々独立に、アルキルヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、H、1ないし20個の炭素を含むアルキル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、6ないし15個の炭素を有するアリール基、環が形成された芳香族基、ハロゲン化された芳香族基、アルキルアミン基、アリールオキシ基、アリールアミン基、アルキルエポキシド基、ビニル基、アルキルメルカプト基、アセトキシ基、シロキサン基、及びイミド基から成る群から選択された1種類の作用基である。

【請求項15】 前記有機化合物誘導体薄膜層は、界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項14に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項16】 前記界面活性剤は、アルキル基、アルキルアリール基、フルオロアルキル基、アルキルシロキサン基、硫酸塩、スルホン酸塩、カルボキシルレート、アミド、ベタイン構造、第4級アンモニウム基、及び、ポリエーテル基から成る群から選択された1種類の機能基を含んでいる界面活性剤であることを特徴とする請求項15に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項17】 前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項15に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項18】 前記非イオン性界面活性剤は、非イオン性フッ素系であることを特徴とする請求項17に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項19】 前記界面活性剤の使用量は、0.1ないし0.3重量%であることを特徴とする請求項16に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子及びその素子の製造方法に係り、さらに詳細にはディスプレイデバイス中磁気発光ダイオードである有機電界発光素子及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】既存のEL素子の場合、ホールを注入するアノード(anode)電極、ホールを注入して運搬する正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及びカソード(cathode)電極の一般構造を有する。

【0003】有機電界発光素子は、図1に示したように、アノード電極12から正孔注入層13と正孔輸送層14を通して正孔が発光層15に移動し、カソード電極18から電子注入層17及び電子輸送層16を通して電子が発光層15に移動されて発光層でエネルギー準位の差による電子の励起によって発光層での発光物質の発光によって光が発生する。前記層中から電子輸送層16は除去されることができる。

【0004】したがって、正孔注入と電子注入の効率を向上させれば有機電界発光素子の特性を向上させることができる。

【0005】一方、低分子有機電界発光素子の場合には真空蒸着によって各層を導入できる。

【0006】しかし、高分子有機電界発光素子の場合にはスピコーティング工程を利用するので有機物質でなされた有機層を導入するのに制約がある。

【0007】この中正孔輸送層は、アノード電極から正孔を発光層に移動する媒介体になるが、一般的に低分子物質及び高分子物質が用いられてきた。

【0008】高分子有機電界発光素子用デバイスの場合正孔輸送層は、有機溶媒を利用した発光層スピコーティング工程に安定した特性を見せるべきである。したがって、主に水溶性であるPEDOTまたはPANIなどが正孔輸送層として高分子有機電界発光素子に適用されてきた。

【0009】しかし、このような正孔輸送層は、水溶性であるので主に有機溶媒に溶解される発光層物質との界面特性が低下する。したがって、正孔輸送層の表面特性を改質して表面エネルギーを調節すればさらに完全な界面を形成して素子の特性を向上させることができる。

【0010】しかし従来に用いられているPEDOTまたはPANIの場合水溶性である特性を有して疎水性(hydrophobic)である性質を有する有機発光層との界面が不良になるという短所がある。

【0011】特に、親水性である正孔輸送層を要求するインクジェット(ink-jet)またはLITIなど

の工程に適用することができる正孔輸送層が開発されていない。また、既存の正孔輸送層は正孔輸送層が含有している各種イオンとITO層から酸素の拡散によって有機電界発光素子の寿命を減少させる問題がある。

【0012】一方、このような問題点を解決するためにアノード電極と正孔輸送層間にシリコンオキサイドまたはシリコンナイトライドなどをスパッタリング方法によって導入して有機電界発光素子の特性を向上させようとする研究があった。

10 【0013】米国特許第4、954、528号明細書ではシリコンカーバイド層を用い、米国特許第4、188、565号明細書ではシリコンオキシナイトライドを用いており、米国特許第5、643、685号明細書ではシリコンオキサイドを、米国特許5、476、725号明細書ではタンタルオキサイドを用いた。

【0014】しかし、前記工程は高真空を要求して工程が複雑という問題点があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述したような問題点を解決するために案出されたものであり、本発明では既存の有機電界発光素子の層間に有機膜を溶液上での浸せきコーティング、スピコーティングまたは真空蒸着等によって積層して素子の輝度及び寿命特性を向上させることができる有機電界発光素子の製造方法及びその製造方法によって製造された有機電界発光素子を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は前記した目的を達成するために、本発明は

30 アノード電極と；

カソード電極と；前記アノード電極と前記カソード電極間に配置されることができる正孔輸送層、正孔注入層、発光層、電子輸送層及び電子注入層から選択された最小限一つの有機層；及び前記アノード電極と前記カソード電極間に配置される下記化学式1で表示される少なくとも一つの有機化合物誘導体薄膜層を含むことを特徴とする有機電界発光素子を提供する。

$R_1R_2MR_3R_4$  (化学式1)

前記化学式1でMは周期律表上3周期ないし5周期の3B族または4B族元素中一種の金属、Ti、及びPtから成る群から選択される1種の金属であって、 $R_1$ ないし $R_4$ は独立的に各々、アルキルヒドロキシ(alkylhydroxy)基、メトキシ(methoxy)基、エトキシ(ethoxy)基、H、1ないし20個の炭素を含むアルキル基、ハロゲン基、シアノ(cyano)基、ニトロ(nitro)基、6ないし15個の炭素を有するアリーール(aryl)基、環が形成された芳香族(fusedaromatic)基、ハロゲン化された芳香族基、アルキルアミン(alkylamine)基、アリーールオキシ(aryloxy)基、アリー

ルアミン(arylamine)基、アルキルエポキシド(alkylepoxy)基、ビニル(vinyl)基、アルキルメルカプト(alkylmercapto)基、アセトキシ(acetoxy)基、シロキサン(siloxane)基、及びイミド(imide)基から成る群から選択される1種の作用基(機能基)である。

【0017】また、本発明は、基板を提供する段階と；前記基板上に下部電極を形成する段階と；前記下部電極上に有機化合物誘導体薄膜層を形成する段階と；前記有機化合物誘導体薄膜層上に正孔輸送層を形成する段階と；発光層を形成する段階；及び前記発光層上に上部電極を形成する段階を含むことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法を提供する。ここで、前記有機化合物誘導体薄膜層は、下記化学式1で表示される化合物中1種の物質である；



前記化学式1でMは周期律表上3周期ないし5周期の3B族または4B族元素中一種の金属、Ti、及びPtから成る群から選択される1種の金属であって、 $R_1$ ないし $R_4$ は独立的に各々アルキルヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、H、1ないし20個の炭素を含むアルキル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、6ないし15個の炭素を有するアリール基、環が形成された芳香族基、ハロゲン化された芳香族基、アルキルアミン基、アリールオキシ基、アリールアミン基、アルキルエポキシド基、ビニル基、アルキルメルカプト基、アセトキシ基、シロキサン基、及びイミド基から成る群から選択される1種の作用基である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付した図面を参照しながら詳細に説明する。

【0019】本発明では正孔注入と電子注入の効率を向上させて有機電界発光素子の特性を向上させる。このために本発明では正孔及び電荷注入を向上させるためにスピコーティング工程に安定して、各界面で界面特性を向上させて電荷輸送性を向上させることができる有機化合物誘導体薄膜を含む有機電界発光素子を開示する。

【0020】本発明による有機電界発光素子は、図2を参照すると、基板20上に連続的にアノード電極22、有機化合物誘導体薄膜層24、正孔輸送層26、発光層28、電子輸送層16、及びカソード電極30が積層されている。

【0021】前記有機化合物誘導体薄膜層24は、隣接したいずれか二層間に配置されることができ、特に、アノード電極22と正孔輸送層26間及びカソード電極30と電子輸送層16間に前記有機物の機能基を有する薄膜を含むことが望ましい。

【0022】前記有機化合物誘導体薄膜層24は、有機物の機能基を有する物質でなされて水溶液または有機溶

液で浸せきコーティング(dip coating)またはスピコーティング等のような単純な過程によって薄膜として導入されたり真空蒸着工程によって導入されて数から数百に至る薄膜を形成する。

【0023】前記薄膜層の厚さは望ましくは1ないし1,000であって、さらに望ましくは100以内であることが望ましい。

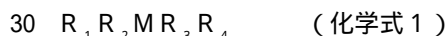
【0024】この工程によって形成された薄膜層は、スピコーティング及び蒸着工程に安定して、親水、親油性基をすべて含んでいるので各層間の界面特性を向上させるようになる。したがって、各層を通した正孔または電子の注入が容易になってデバイスの輝度と効率が増加して各層間で硬化された網構造(network)を形成することによって物質の拡散を防止してデバイスの寿命を向上させることができる。

【0025】前記有機化合物誘導体膜は、周期律表上3周期ないし5周期の3B族または4B族元素中一種の金属、Ti、及びPtから成る群から選択された1種類の金属を含有した物質を使用し、望ましくはSiを用いる。

【0026】また、本発明はコーティング工程後熱処理によって硬化された構造を形成したりコーティング工程後コーティング表面の表面エネルギーを低めることができる有機化合物誘導体を用いる。前記有機化合物誘導体は分子量が1,000ないし10,000g/molであるものを用いる。

【0027】前記望ましい有機化合物誘導体は下記化学式1のように表現される。

化学式1：



前記化学式1でMは周期律表上3周期ないし5周期の3B族または4B族元素中一種の金属、Ti、及びPtでなされた群から選択される1種の金属であって、3周期ないし5周期の3B族または4B族元素である金属中では望ましくはSi、Sn、Alが望ましい。また、前記金属中さらに望ましい金属としてはSiが望ましい。

【0028】また、 $R_1$ ないし $R_4$ は独立的に各々アルキルヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、H、1ないし20個の炭素を含むアルキル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、6ないし15個の炭素を有するアリール基、環が形成された芳香族基、ハロゲン化された芳香族基、アルキルアミン基、アリールオキシ基、アリールアミン基、アルキルエポキシド基、ビニル基、アルキルメルカプト基、アセトキシ基、シロキサン基、及びイミド基でなされた群から選択される1種の作用基であることが望ましい。

【0029】このような有機化合物誘導体膜は、水に対する接触角が前記有機物質の濃度及び極性によって5°から130°まで変化されるので表面エネルギーが調節できる。

【0030】また、中心金属に置換されている置換基は、一般的に置換反応(substitution reaction)が容易になされる置換基であるのでコーティング後熱処理を通して物質間にラジカル形成による置換反応及び縮合反応を起こすことによって網構造(network structure)を有するので安定した構造の有機誘導体膜を提供することができる。

【0031】そうしてから、加水分解した後スピンコーティング工程、インクジェット工程、真空蒸着工程、及びレーザー転写法(LITI)中いずれか一つの工程を通して正孔注入層及び正孔輸送層を形成する。

【0032】また、本発明の有機化合物誘導体は、一般的に用いられる界面活性剤を混合して用いることができる。

【0033】前記界面活性剤は、有機フォトレジストの表面張力を低めるためのものであって、有機フォトレジストの表面エネルギーを低めることによってさらに良いコーティング効果を得ることができる。

【0034】一般的に用いられる界面活性剤というものは、アルキル基、アルキルアシル基、フルオロアルキル基またはアルキルシロキサン基のような親水性部分(hydrophobic moieties)を含んでいるか、硫酸塩、スルホン酸塩、カルボキシルレート、アミド(amide)、ベタイン構造(betaionic structures)、第4級アンモニウム基(quaternised ammonium group)のような親水性である領域を含んでおり、望ましくはポリエーテル基及びフッ素系非イオン性界面活性剤のような非イオン性(nonionic)である親水性部分を含んでいることが望ましい。

【0035】本発明では前記親水性である非イオン性界面活性剤としてはフッ素系非イオン性界面活性剤を用いる。

【0036】用いられる界面活性剤の量は、有機化合物誘導体の総量に対して0.1ないし0.3%を用いて、望ましくは0.2%を用いることが望ましい。

【0037】前記界面活性剤を用いる場合コーティング表面の表面張力を低めることによってスピンコーティング時に、有機化合物誘導体膜が、例えば、アノード電極と正孔注入層間に均一にコーティングできる。

【0038】また、アノード電極22と正孔輸送層26間に前記有機化合物誘導体物質がコーティングされる場合には正孔輸送層の安全性が増加することによって有機

\*電界発光素子の全体的な寿命も増加する。

【0039】以下、本発明の望ましい実施例を提示する。ただし、下記の実施例は本発明の理解を助けるために提示するだけであって本発明が下記の実施例に限定されることではない。

#### 【0040】実施例1

イソプロピルアルコール(IPA)とアセトンで洗浄した後UV/オゾン処理をしてITO基板を準備した。ITO基板上有機化合物誘導体膜層で用いられるグリシドオキシプロピルトリメトキシシラン(glycid oxypropyl trimethoxysilane; GPS)を0.1重量%の濃度にアセト酸で調節されたpH 4であるIPA/H<sub>2</sub>O溶液に溶解した後1時間のあいだ加水分解した。加水分解した後準備した基板をGPS溶液に入れて30分間維持した。30分後基板を取り出して常温で真空条件で1時間乾燥した。乾燥した後正孔輸送層で用いられるPEDOTを3000rpmの速度でコーティングして200で5分間ベーキングした後発光層高分子をスピンコーティングした。高分子コーティング後電極にCa及びAgを蒸着した後封止してELデバイスを製作した。

【0041】デバイスの特性を比較するとデバイスの効率は、有機化合物誘導体膜の導入によって3.5から4.6に約30%程度上昇し、デバイスの寿命は27時間から55時間に2倍程増加した。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によって有機化合物誘導体膜有無以外には同一な構造を有する有機ELデバイスを製作する場合デバイスの効率は厚さによって最大30%まで増加しており、輝度も30%程度増加した。またデバイスの寿命は約2倍程増加した。

#### 【図面の簡単な説明】

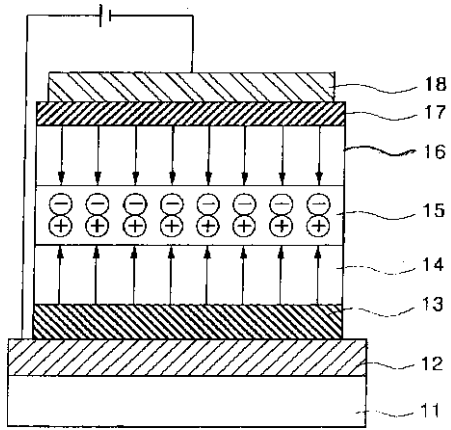
【図1】 従来技術による有機電界発光素子の断面を示す図面である。

【図2】 本発明による有機電界発光素子の断面を示す図面である。

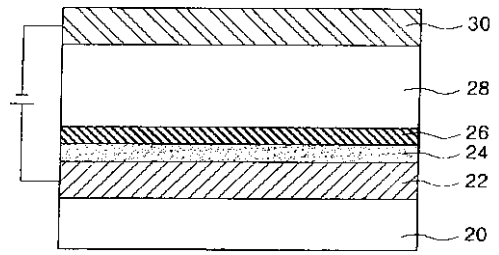
#### 【符号の説明】

- 16 電子輸送層
- 20 基板
- 22 アノード電極
- 24 有機化合物誘導体薄膜層
- 26 正孔輸送層
- 28 発光層

【図1】



【図2】



专利名称(译)	包括有机化合物衍生物薄膜的有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003123986A</a>	公开(公告)日	2003-04-25
申请号	JP2002223958	申请日	2002-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
[标]发明人	李俊ヨブ		
发明人	李俊▲ヨブ▼		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/00 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/18 H01L51/0077 H01L51/0084 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/22.B H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/FF18 3K107/GG06		
优先权	1020010046633 2001-08-01 KR		
其他公开文献	JP4302949B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机电致发光器件，该有机电致发光器件通过在溶液中浸涂，旋涂，真空沉积等将有机膜堆叠在现有有机电致发光器件的各层之间，从而能够改善器件的亮度和寿命特性。提供一种制造方法和通过该制造方法制造的有机电致发光器件。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，其具有亲水性和亲脂性并且可以被固化以形成Si, Ti, Sn, Pt, Al和Cr的网络结构。通过提供在阳极电极和阴极电极之间包括至少一层的一种金属的有机化合物衍生物膜的有机电致发光器件及其制造方法，提供了有机电致发光器件的发光效率，亮度和寿命。特性得到改善。

