



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0042310  
(43) 공개일자 2008년05월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0110550

(22) 출원일자 2006년11월09일

심사청구일자 2006년11월09일

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

장승옥

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성SDI중앙연구소

이성택

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성SDI중앙연구소

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박상수

전체 청구항 수 : 총 10 항

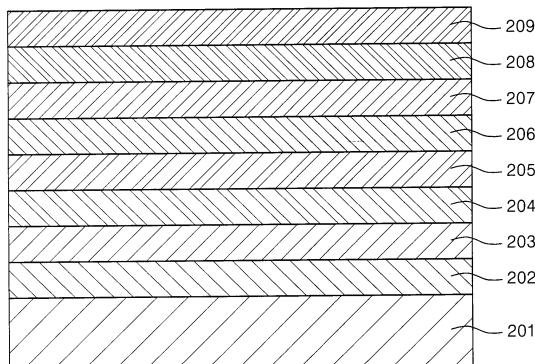
**(54) 유기전계발광소자와 그의 제조방법**

**(57) 요 약**

본 발명은 유기전계발광소자와 그의 제조방법에 관한 것으로, 기판, 상기 기판 상에 제 1 전극, 상기 제 1 전극 상에 위치하는 정공주입층, 고분자 중간층(interlayer), 정공수송층 및 발광층을 포함하는 유기막층, 상기 유기막층 상에 제 2 전극을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

또한, 기판을 제공하고, 상기 기판 상에 제 1 전극을 형성하고, 상기 제 1 전극 상에 위치하는 정공주입층, 고분자 중간층, 정공수송층 및 발광층을 포함하는 유기막을 형성하고, 상기 유기막 상에 제 2 전극을 형성하는 것을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법에 관한 것이다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

김혜동

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성SDI중앙연구소

양남철

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성SDI중앙연구소

김무현

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성SDI중앙연구소

보리스 크리스탈

경기 용인시 기흥구 공세동 삼성SDI중앙연구소

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기판;

상기 기판 상에 제 1전극;

상기 제 1전극 상에 위치하는 정공주입층, 고분자 중간층(interlayer), 정공수송층 및 발광층을 포함하는 유기 막층; 및

상기 유기막층 상에 제 2전극을 포함하는 유기전계발광소자.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 정공주입층은 고분자 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 고분자 물질은 PEDOT(polyethylenedioxythiopene), PSS (polystylenesulfonate) 및 그들의 혼합물 중 어느 하나로 이루어진 것을 포함하는 유기 전계 발광소자.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 중간층은 고분자 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 중간층은 BFE, TFB 및 PFB으로 이루어진 군에서 선택하는 하나의 물질인 것을 포함하는 유기전계발광소자.

### 청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 중간층의 두께가 200 내지 400Å 으로 이루어진 것을 포함하는 유기전계발광소자.

### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 정공수송층은 저분자 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 저분자 물질은 아릴 아민계(aryl amine) 또는 스타버스트계(starburst) 물질인 것을 포함하는 유기전계발광소자.

### 청구항 9

기판을 제공하고,

상기 기판 상에 제 1 전극을 형성하고,

상기 제 1 전극 상에 위치하는 정공주입층, 고분자 중간층, 정공수송층 및 발광층을 포함하는 유기막을 형성하고,

상기 유기막 상에 제 2 전극을 형성하는 것을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법.

## 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 정공주입층 및 고분자 중간층은 액상법으로 형성하고, 정공수송층은 진공증착법으로 형성하는 것을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 유기전계발광소자(organic electroluminescence display device) 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고분자 정공주입층을 제 1 전극상에 형성하므로써 종래의 저분자계와 제 1 전극과의 계면의 불안정성을 해결하고, 정공주입층과 저분자계 정공수송층 사이에 고분자 중간층을 두어 계면 특성을 보다 향상시킨다.
- <5> 일반적으로 유기전계발광소자는 애노드와 캐소드 사이에 발광을 위한 유기막이 삽입되는데, 상기 유기막의 종류에 따라 저분자 유기전계발광소자, 고분자 유기전계발광소자로 나뉘어진다.
- <6> 상기 고분자 유기전계발광소자에서와 같이 유기막을 고분자로 형성할 경우, 고분자는 반복단위(repeating unit)인 단분자가 공유결합에 의해 수십 내지 수백 개가 서로 연결되어 있어 유기막을 저분자로 형성한 경우에 비해 박막형성이 용이하며, 내충격성이 큰 장점이 있다. 또한, 상기 고분자는 정공수송이 가능한 단위체와 전자수송이 가능한 단위체를 모두 포함하고 있어 초기에는 고분자로 이루어진 발광층만을 애노드와 캐소드 사이에 삽입하여 유기전계발광소자를 제작할 수 있었다. 그러나, 구동전압, 휙도, 발광효율을 최적화시키기 위해 고분자 유기전계발광소자에 있어서도 다층구조를 적용하고자 하는 시도가 계속되고 있다.
- <7> 한편, 고분자 발광층을 형성하는 방법에 있어서, 스피in-코팅(spin coating) 또는 잉크-젯(ink-jet)과 같은 용액공정(wet process)에 의해 형성하는데, 상기 용액공정에 사용된 유기용매에 상기 발광층 하부에 이미 형성된 정공주입층 또는 정공수송층을 이루는 재료가 녹을 수 있는 단점이 있다. 그러므로 상기 정공주입층 또는 정공수송층을 이루는 재료는 상기 유기용매에 녹지 않는 재료여야 한다는 제한이 따르게 되며 주로 수용성인 PEDOT 또는 PANI 등이 정공수송층으로 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 수용성 정공수송층과 소수성(hydrophobic) 물질로 이루어지는 발광층은 두 물질 사이에 불량한 계면 특성을 가지므로 소자의 수명특성에 악영향을 끼친다.
- <8> 그래서 대한민국 특허출원 제 1997-0045389호에서는 고분자 재료를 발광층으로 사용한 경우, 상기 고분자 재료를 용해시키는 용매에 용해되지 않는 저분자 재료를 정공수송층으로 사용하여 발광효율을 증가시키는 방법을 제시하고 있다. 그러나, 일반적인 저분자 재료를 정공수송층으로 도입할 수 없음을 전제하고 있다.
- <9> 상기 문제점을 해결하기 위해 고분자-저분자 혼성 발광층을 적용한 유기전계발광소자에 있어서 상기 발광층과 접해 있는 정공수송층 또는 정공주입층을 일반적인 저분자 재료로 형성함으로써 수명특성이 개선된 유기전계발광소자 및 그의 제조방법을 제공하였다.
- <10> 도 1은 종래의 유기전계발광소자에 관한 단면도이다.
- <11> 도 1을 참고하면, 기판(101) 상에 화소 영역을 정의하는 애노드(102)를 형성한다. 상기 유기전계발광소자가 능동매트릭스형인 경우, 상기 기판에는 최소한 하나의 박막 트랜지스터가 위치한다.
- <12> 상기 애노드(102) 상에 정공주입층(103) 및/또는 저분자 정공수송층(104)을 형성한다. 상기 저분자 정공수송층(104)은 진공증착에 의해 형성한다. 상기 정공수송층(104)을 진공증착에 의해 형성하는 경우, 정공수송재료는 저분자 재료로서 아릴 아민계 물질인  $N,N'$ -디(나프탈렌-1-일)- $N,N'$ -디페닐-벤지딘( $N,N'$ -Bis(naphthalen-1-yl)- $N,N'$ -bis(phenyl)benzidine; 이하  $\alpha$ -NPB라 한다)과, 상기 스타버스트계 물질인 4,4',4"-트리( $N$ -카바조일)트리페닐아민(이하, TCTA라 한다), 4,4',4"-트리스( $N$ -3-메틸 폐닐- $N$ -폐닐-아미노)-트리페닐아민(이하, m-MTDATA라 한다), 1,3,5-트리스-( $N,N$ -비스-(4-메톡시-폐닐)-아미노폐닐)-벤젠(이하, TDAPB라 한다) 등의 물질을

사용한다.

<13> 상기 정공주입층(103)과 상기 저분자 정공수송층(104)을 모두 형성하는 경우, 상기 정공주입층(103)은 진공증착에 의해 형성하거나, 용액공정에 의해 형성할 수 있다. 상기 정공주입층(103)이 진공증착에 의해 형성되는 경우, 정공주입재료는 아릴 아민계, 스타버스트계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질로서 상기 정공수송층(104)을 이루는 재료와는 다른 물질을 사용한다. 더욱 바람직하게는 상기 아릴 아민계 물질은  $\alpha$ -NPB이며, 상기 스타버스트계 물질은 TCTA, m-MTADATA, TDAPB로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질이다.

<14> 또한, 상기 정공주입층(103)과 상기 저분자 정공수송층(104)을 모두 형성하고, 상기 정공주입층(103)을 용액공정에 의해 형성하는 경우, 정공주입재료는 고분자 재료로서 유기용매에 녹는 BFE(Dow Chemical사)와 물에 녹는 폴리[3,4-(에틸렌다이옥시) 씨오펜]-폴리(스티렌 설포닉산)(Bayer사; 이하 PEDOT-PSS라 한다)등이 있다. 이 경우는 상기 정공주입재료를 용액도포법으로 성막한 후, 열처리하여 잔존용매를 제거함으로써 상기 정공주입층(103)을 형성한다. 상기 잔존용매를 제거함으로써, 상기 정공주입층(103)과 접하는 상기 정공수송층(104) 사이의 계면접착성이 양호해 진다. 또한 상기 열처리는 30 내지 300°C의 온도에서 수행한다.

<15> 이에 더하여, 상기 정공주입층(103), 상기 저분자 정공수송층(104) 중에서 상기 정공주입층(103)만을 형성하는 경우, 상기 정공주입층(103)은 상기 저분자 재료로 진공증착에 의해 형성한다.

<16> 그러나 정공주입층이 저분자 물질인 경우, 하부 전극인 제 1전극과의 접촉할 때 계면이 불안정한 문제가 생기므로 소자 특성도 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 정공주입층이 고분자 물질인 경우에는 하부 전극인 제 1전극과의 계면 특성은 향상시킬 수 있으나, 저분자 정공수송층과의 계면 특성이 안정하지 못해 소자특성이 저하되는 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<17> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고분자 물질로 정공주입층을 형성함에 따라 하부전극인 제 1전극과의 계면 특성을 향상시키고, 상기 정공주입층과 저분자 물질로 이루어진 정공수송층 사이에 고분자 중간층을 넣어 계면 특성을 향상시키는 유기전계발광소자와 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 발명의 구성 및 작용

<18> 본 발명은 유기전계발광소자와 그의 제조방법에 관한 것으로, 기판, 상기 기판 상에 제 1 전극, 상기 제 1 전극으로 상에 위치하는 정공주입층, 고분자 중간층(interlayer), 정공수송층 및 발광층을 포함하는 유기막층, 상기 유기막층 상에 제 2 전극을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

<19> 또한, 기판을 제공하고, 상기 기판 상에 제 1 전극을 형성하고, 상기 제 1 전극 형성하는 정공주입층, 고분자 중간층, 정공수송층을 포함하는 유기막을 형성하고, 상기 유기막 상에 제 2 전극을 형성하는 것을 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법에 관한 것이다.

<20> 도 2는 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 단면도이다.

<21> 이하, 도 2를 참고하여 본 발명을 설명하면, 기판(201) 상에 화소 영역을 정의하는 애노드 전극인 제 1 전극(202)을 형성한다. 상기 유기전계발광소자가 능동매트릭스형인 경우, 상기 기판에는 최소한 하나의 박막 트랜지스터가 위치한다.

<22> 상기 제 1 전극(202) 상에 고분자 재료인 PEDOT(polyethylenedioxythiopene)계, PSS (polystylenesulfonate)계 또는 이들의 화합물로 액상법을 통하여 정공주입층(203)을 형성한다. 이후, 상기 정공주입층(203) 상에 고분자 물질인 BFE(Dow Chemical), TFB(Dow Chemical), PFB(Dow Chemical)중 하나를 선택하여 액상법을 통하여 중간층(204)을 형성한다. 이때 중간층의 두께는 200 내지 400nm으로 하며 바람직하게 300nm으로 한다. 왜냐하면 너무 얇으면 계면 특성 향상의 효과가 저감되며 너무 두꺼우면 높은 전압이 필요하기 때문이다. 이 경우 30 내지 300°C의 온도에서 열처리 하여 잔존용매를 제거함으로써 상기 중간층(204)과 정공수송층과(205)의 계면 접착성이 양호해 지도록 한다.

<23> 그리고 나서, 상기 중간층(204) 상에 저분자 물질로 이루어진 정공수송층(205)을 형성한다. 상기 정공수송층(205)은 진공증착에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 정공수송층(205)을 진공증착에 의해 형성하는 경우, 정공수송재료는 저분자 재료로서 아릴 아민계(aryl amine), 스타버스트계(starburst) 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 아릴 아민계 물질은  $N,N'$ -디(나프탈렌-1-일)- $N,N'$ -디페닐-벤지딘 ( $N,N'$ -Bis(naphthalen-1-yl)- $N,N'$ -bis(phenyl)benzidine; 이하  $\alpha$ -NPB라

한다)이며, 상기 스타버스트계 물질은 4,4',4"-트리(N-카바조일) 트리페닐아민(이하, TCTA라 한다), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸 폐닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민(이하, m-MTDATA라 한다), 1,3,5-트리스-(N,N-비스-(4-메톡시-페닐)-아미노페닐)-벤젠(이하, TDAPB라 한다)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어진다.

<24> 이후 정공수송층(205) 상에 일반적인 기상증착이나 전식공정을 사용하여 발광층(206)을 형성한다. 이후, 상기 발광층(206) 상에 정공역제층(207)을 형성한 후, 전자 수송층(208)을 형성하고 제 2 전극을 형성한 뒤 본 발명의 유기전계발광소자를 완성한다. 상기 발광재료는 고분자재료인 폴리플루오렌, 폴리스페로등과 저분자재료인 아릴아민계, 카바졸계, 히드라존계 등이 사용될 수 있다.

<25> 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예와 비교예를 제시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돋기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<26> <실시예>

<27> 기판상에 애노드 전극인 제 1 전극을 형성하고, 상기 기판상에 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층은 고분자 정공주입재료인 PEDOT/PSS(polyethylenedioxythiopene/polystylenesulfonate)을 사용하여 스핀 코팅하여 두께 900Å인 박막을 형성하고, 상기 정공주입층 상에 고분자 물질인 BFE(Dow Chemical)를 300Å의 두께로 중간층을 형성하였다. 이후, 상기 중간층상에 저분자 정공수송재료인 a-NPB를 300Å의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성한 후, 상기 정공수송층 상에 저분자인 CBP와 Ir(PPy)<sub>3</sub>를 사용하여 300Å두께를 갖는 발광층을 증착하였다.

<28> 이후, 상기 발광층 상에 Balq를 200Å으로 하여 정공역제층을 형성해주고, 상기 정공역제층 상에 LiF를 5Å, Al을 3000Å으로 하여 캐소드 전극인 제 2 전극을 형성하였다. 상기 제 2 전극이 형성된 기판을 유리 기판으로 봉지하여 유기전계발광소자를 제작하였다.

<29> <비교예>

<30> 기판상에 애노드 전극인 제 1 전극을 형성하고, 상기 기판상에 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층은 고분자 정공주입재료인 PEDOT/PSS(polyethylenedioxythiopene/polystylenesulfonate)을 사용하여 스핀 코팅하여 두께 900Å인 박막을 형성하고, 상기 정공주입층 상에 저분자 정공수송재료인 a-NPB를 300Å의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성한 후, 상기 정공수송층 상에 저분자인 CBP와 Ir(PPy)<sub>3</sub>를 사용하여 300Å두께를 갖는 발광층을 증착하였다.

<31> 이를 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제작하였다.

<32> 도 3은 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 따른 전류효율(Cd/A)과 전력효율(Im/W)을 측정한 그래프이다.

<33> 도 3을 참고하면, "A"가 전류효율로서, 실시예의 결과가 비교예의 결과에 비해 1.7배 정도 증가하였고, "B"는 전력효율로서, 실시예의 결과가 비교예의 결과에 비해 2배 정도 증가하였음을 알 수 있다.

### 발명의 효과

<34> 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 고분자 정공주입층을 사용함으로써 제 1 전극과의 접촉에서 발생하는 계면 특성을 안정하게 하였고, 고분자 정공주입층과 저분자 정공수송층 사이에 중간층을 형성하므로써 계면특성을 안정화시켜 소자특성을 더 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

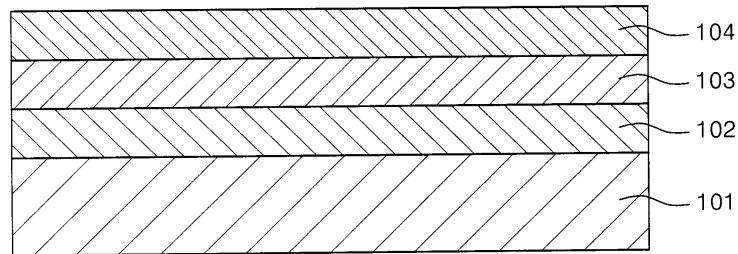
<1> 도 1은 종래의 유기전계발광소자에 관한 단면도이고,

<2> 도 2는 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 관한 단면도이고,

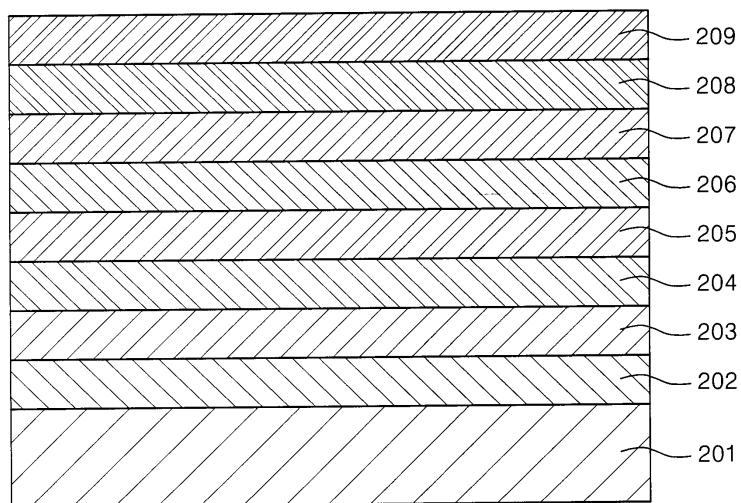
<3> 도 3은 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 전류효율 및 전력효율에 관한 그래프이다.

도면

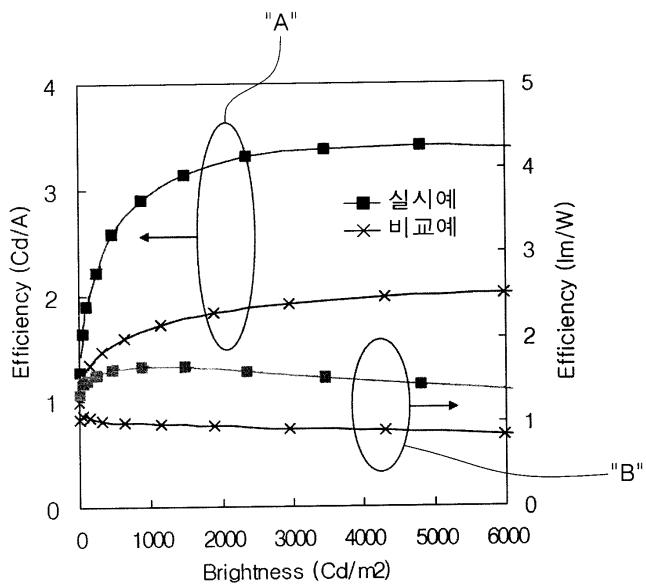
도면1



도면2



## 도면3



专利名称(译)	有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020080042310A</a>	公开(公告)日	2008-05-15
申请号	KR1020060110550	申请日	2006-11-09
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	CHANG SEUNG WOOK 장승욱 LEE SEONG TAEK 이성택 KIM HYE DONG 김혜동 YANG NAM CHOUL 양남철 KIM MU HYUN 김무현 BORIS KRISTAL 보리스크리스탈		
发明人	장승욱 이성택 김혜동 양남철 김무현 보리스크리스탈		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	PARK, 常树		
其他公开文献	KR100841360B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

### 摘要(译)

本发明涉及包括有机薄膜的有机电致发光器件，以及在有机薄膜上的第二电极，包括位于基板上的空穴注入层 ( HIL )，基板上的第一电极和作为有机发光的第一电极。二极管及其制造方法，聚合物中间层 ( 中间层 )，以及空穴传输层和发光层。另外，涉及提供基板的空穴注入层 ( HIL )。它在基板上形成第一电极;在第一电极，聚合物中间层和空穴传输层的表面上，以及形成包括发光层的有机层的有机电致发光元件制造方法;并且意味着在有机层上形成第二电极。有机电致发光器件，空穴注入层 ( HIL )，中间层，空穴传输层。

