

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0123409
(43) 공개일자 2005년12월29일

(21) 출원번호 10-2004-0048051
(22) 출원일자 2004년06월25일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 이준엽
경기도 성남시 분당구 금곡동(청솔마을) 한라아파트 307동 802호
천민승
경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5
최용중
경기도 용인시 기흥읍 보라리 553 민속마을 쌍용아파트 116-703

(74) 대리인 리엔목특허법인
이해영

심사청구 : 있음

(54) 유기 전계 발광 소자

요약

본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 인광 도펀트를 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 발광층은 호스트로서 (i) 카바졸계 화합물; 및 (ii) 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 발광층 형성시 정공 수송 물질과 전자 수송 물질의 혼합물을 인광 디바이스의 호스트로 사용함으로써 정공 블로킹층을 별도로 형성하지 않고서도 발광 효율 및 수명 특성이 개선된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면을 나타낸 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 인광 도펀트를 포함하는 발광층을 채용하여 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자의 발광 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다.

인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기금속 화합물 구조를 가지고 있으며 이러한 인광 재료를 이용하면, 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용 전이를 거쳐 발광 하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 생성 확률을 갖는 일중항 엑시톤을 이용하는 형광 재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

인광 재료를 이용한 발광층은 호스트 물질과 이로부터 에너지를 전이받아 발광하는 도펀트 물질로 구성된다. 상기 도펀트 물질로는 프린스턴 대학과 남캘리포니아 대학에서 이리듐 금속 화합물을 이용한 여러 재료들이 보고되고 있다. 특히 청색 발광 재료로는 $(4,6-F_2ppy)_2Irpic$ 이나 불소화된 ppy(fluorinated ppy) 리간드 구조를 기본으로 하는 Ir 화합물이 개발되었으며 이들 물질의 호스트 재료로는 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) 물질이 많이 사용되고 있다. CBP 분자는 그 삼중항 상태의 에너지 밴드 갭(band gap)이 녹색, 적색 재료의 에너지 갭에는 충분한 에너지 전이를 가능케 하지만 청색 재료의 에너지 갭보다는 적어 발열 에너지 전이가 아닌 매우 비효율적인 흡열 전이가 일어난다고 보고되고 있다. 이러한 결과로 CBP 호스트는 청색 도펀트로의 에너지 전이가 충분하지 못하므로 청색 발광 효율이 낮고 수명이 짧은 문제점들의 원인으로 지적되고 있다.

최근에 인광 재료를 이용한 발광층 형성시 CBP보다 더 큰 삼중항 에너지 밴드 갭을 갖는 카바졸계 화합물을 호스트로 이용하는 방법이 공지되었다.

그러나 지금까지 알려진 카바졸계 화합물을 이용하는 경우, 인광 디바이스의 효율 및 수명 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 효율 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 한 쌍의 전극 사이에 인광 도펀트를 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광층은 호스트로서 (i) 카바졸계 화합물; 및

(ii) 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

상기 발광층 상부에는 정공블로킹층 없이 전자수송층이 바로 적층된다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에서는 인광 도펀트를 포함하는 발광층 형성시 호스트로서 정공 수송 특성을 갖는 카바졸계 화합물, 전자 수송 특성을 갖는 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물중에서 선택된 하나 이상을 함께 사용하여 정공 블로킹층(HBL)을 형성하지 않으므로 디바이스 구조가 단순화될 뿐만 아니라 발광 효율 및 수명 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자를 얻을 수 있다.

상기 옥사디아졸계 화합물의 예로는, (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸이 있고, 상기 페난트롤린계 화합물의 예로는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린(BCP)을 들 수 있고, 상기 트리아진계 화합물의 예로는 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진 등을 들 수 있다.

상기 카바졸계 화합물의 예로서, 상기 카바졸계 화합물이 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐 카바졸, m-비스카바졸릴페닐 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

상기 발광층에서 호스트의 함량은 발광층 형성재료 총중량(즉, 호스트와 도펀트의 총중량) 100 중량부를 기준으로 하여 80 내지 99 중량부인 것이 바람직하다. 만약 호스트의 함량이 80 중량부 미만이면, 삼중항의 소광 현상이 일어나 효율이 저하되고, 99 중량부를 초과하면 발광 물질이 부족하여 효율 및 수명이 저하되어 바람직하지 못하다.

상기 호스트를 구성하는 전자 수송 물질인 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 함량은 정공 수송 물질 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 2000 중량부인 것이 바람직하다. 만약 전자 수송 물질의 함량이 5 중량부 미만이면, 단일 호스트에 비하여 특성이 개선되지 못하고, 2000 중량부를 초과하면 특성 개선 효과가 나타나지 않기 때문에 바람직하지 못하다.

본 발명의 발광층 형성시 사용되는 인광 도펀트는 발광 물질로서, 이의 비제한적인 예로서, 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthiienylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline) Iridium} 등을 들 수 있다.

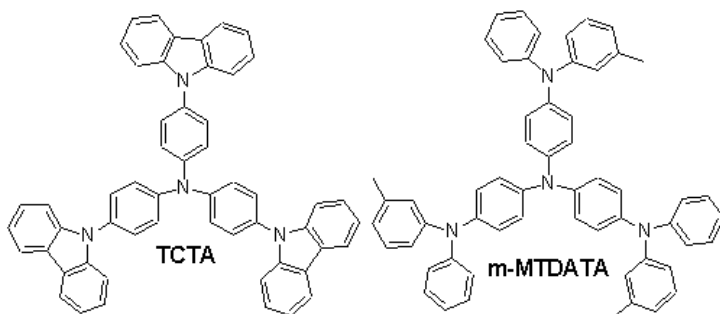
이하, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

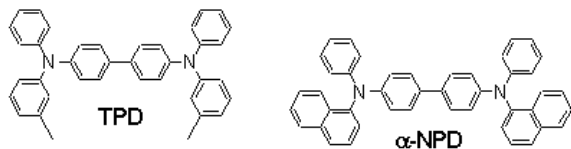
먼저 기판 상부에 제1전극인 애노드용 물질을 코팅하여 애노드를 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

상기 애노드 상부에 정공 주입층 물질을 진공 열증착, 또는 스퍼 코팅하여 정공 주입층(HIL)을 선택적으로 형성한다. 여기에서 정공 주입층의 두께는 50 내지 1500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공주입층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 정공주입 특성이 저하되고, 1500Å을 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.

상기 정공 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, IDE406 (이데미쯔사 재료) 등을 정공 주입층으로 사용할 수 있다.



상기 과정에 따라 형성된 정공 주입층 상부에 정공 수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공 수송층(HTL)을 선택적으로 형성한다. 상기 정공 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘, IDE320(이데미쯔사 재료) 등이 사용된다. 여기에서 정공 수송층의 두께는 50 내지 1500Å인 것이 바람직하다. 만약 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 정공전달 특성이 저하되며 1500Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승 때문에 바람직하지 못하다.



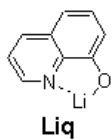
이어서 정공 수송층 상부에, 호스트로서 상술한 전자 수송 물질과 정공 수송 물질의 혼합물과, 인광 도펀트를 함께 사용하여 발광층(EML)이 형성된다. 여기에서 발광층 형성 방법은 특별하게 제한되지는 않으나, 진공 증착, 잉크젯 프린팅, 레이저 전사법, 포토리소그래피법(photolithography)등의 방법을 이용한다.

상기 발광층의 두께는 100 내지 800 Å인 것이 바람직하다. 만약 발광층의 두께가 100Å 미만이면, 효율 및 수명이 저하되고, 800 Å을 초과하면 구동전압이 상승하여 바람직하지 못하다.

발광층 형성시 인광 도펀트를 사용하는 경우에는 발광층 상부에 정공 블로킹용 물질을 진공 증착 또는 스핀코팅하여 정공 블로킹층(HBL)을 형성하는 것이 통상적이다. 그러나 본원발명에서는 이러한 정공블로킹층을 형성하지 않아도 효율 및 수명 특성이 우수하다.

상기 발광층 위에는 전자 수송층이 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 전자수송층(ETL)을 형성한다. 전자 수송층 재료로서는 특별히 제한되지는 않으며 Alq3를 이용할 수 있다. 상기 전자수송층의 두께는 50 내지 600Å인 것이 바람직하다. 만약 전자수송층의 두께가 50Å 미만인 경우에는 수명 특성이 저하되며, 600Å를 초과하는 경우에는 구동전압 상승으로 바람직하지 못하다.

또한 상기 전자 수송층 위에 전자 주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있다. 상기 전자 주입층 형성 재료로서는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께는 1 내지 100Å인 것이 바람직하다. 만약 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우에는 효과적인 전자주입층으로서 역할을 못하여 구동전압이 높고, 100Å를 초과하는 경우에는 절연층으로 작용하여 구동전압이 높아 바람직하지 못하다.



이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드용 금속을 진공열 증착하여 제2전극인 캐소드를 형성함으로써 유기 전계 발광 소자가 완성된다.

상기 캐소드 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 캐소드의 필요에 따라 한 층 또는 두 층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 위에서 언급한 층 외에도 정공 블로킹층, 전자 블로킹층이 들어갈 수도 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200\AA) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 각 5 분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV, 오존 세정하여 사용하였다.

상기 기판 상부에 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPD)을 진공 증착하여 정공 수송층을 600\AA 두께로 형성하였다.

상기 정공 수송층 상부에 호스트인 전자수송물질인 (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 50 중량부와 정공수송물질인 4,4'-비스카바졸릴비페닐 50중량부와 인광 도펀트인 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐(bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium) 10 중량부를 공증착하여 약 400\AA 의 두께로 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 약 300\AA 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

상기 전자 수송층 상부에 LiF 10\AA (전자 주입층)과 Al 1000\AA (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

비교예 1

애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200\AA) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물 속에서 각 5 분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV, 오존 세정하여 사용하였다.

상기 기판 상부에 NPD를 진공 증착하여 정공 수송층을 600\AA 두께로 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에 호스트인 4,4'-비스카바졸릴비페닐에 인광 도펀트인 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐 10 중량부를 공증착하여 약 400\AA 의 두께로 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 전자 수송 물질인 Alq3를 증착하여 약 300\AA 두께의 전자 수송층을 형성하였다.

상기 전자 수송층 상부에 LiF 10\AA (전자 주입층)과 Al 1000\AA (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성하여 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 효율 및 수명 특성을 조사하였다.

그 결과, 비교예 1의 유기 전계 발광 소자의 효율은 약 4.3cd/A 이고, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 효율이 5.5 cd/A 로서, 비교예 1의 경우에 비하여 효율이 개선되었다.

또한, 수명 특성 조사 결과, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 향상됨을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 발광층 형성시 정공 수송 물질인 카바졸계 화합물과 전자 수송 물질인 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물중에서 선택된 하나 이상의 혼합물을 인광 디바이스의 호스트로 사용함으로써 정공방지층을 사용하지 않으면서 디바이스의 효율 및 수명 특성이 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

한 쌍의 전극 사이에 인광 도펀트를 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광층은 호스트로서 (i) 카바졸계 화합물; 및

(ii) 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 옥사디아졸계 화합물이 (4-비페닐일)-5-(4-터트부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 페난트롤린계 화합물이 2,9-디메틸-4,7-디페닐-9,10-페난트롤린인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 트리아진계 화합물이 2,4,6-트리스(디아릴아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(디페닐아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리카바졸로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-2-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(N-페닐-1-나프틸아미노)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스바이페닐-1,3,5-트리아진 인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 트리아졸계 화합물이 화합물이 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 카바졸계 화합물이 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4',4''-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠 및 비스(4-카바졸릴페닐)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 발광층에서 호스트의 함량은 발광층 형성재료 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 80 내지 99 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 발광층에서 옥사디아졸계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 트리아진계 화합물, 트리아졸계 화합물중에서 선택된 하나 이상의 함량은 카바졸계 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 2000 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 발광층에서 인광 도펀트가,

비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐 트리스(페닐피리딘) 이리듐, 트리스(2-비페닐피리딘) 이리듐, 트리스(3-바이페닐 피리딘) 이리듐, 트리스(4-비페닐 피리딘) 이리듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 발광층 상부에 전자수송층이 적층된 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

도면1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

专利名称(译)	有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050123409A	公开(公告)日	2005-12-29
申请号	KR1020040048051	申请日	2004-06-25
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	LEE JUNYEOB 이준엽 CHUN MINSEUNG 천민승 CHOI YONGJOONG 최용중		
发明人	이준엽 천민승 최용중		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/30 C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/007 H01L51/0085 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5016		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR100751316B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光器件，其具有在一对电极之间包含磷光掺杂剂的发光层，其中所述发光层包含 (i) 卟啉化合物; (ii) 恶二唑化合物，菲咯啉化合物，三嗪化合物和三唑化合物。在本发明的有机电致发光器件中，当在形成发光层期间使用空穴传输材料和电子传输材料的混合物作为磷光器件的主体时，在不单独形成空穴阻挡层的情况下提高了发光效率和寿命特性。 1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판