

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0003547 (43) 공개일자 2012년01월11일
(51) Int. Cl.	C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01) C07F 17/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0064208 (22) 출원일자 2010년07월05일 심사청구일자 2010년07월05일	(71) 출원인 성균관대학교산학협력단 경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교 내 (천천동, 과학독서관) (72) 발명자 정동근 서울특별시 송파구 올림픽로 397, 진주아파트 8-911호 (신천동, 진주아파트 제16동) 박근희 서울특별시 도봉구 우이천로 282-7 (쌍문동) (74) 대리인 특허법인이상

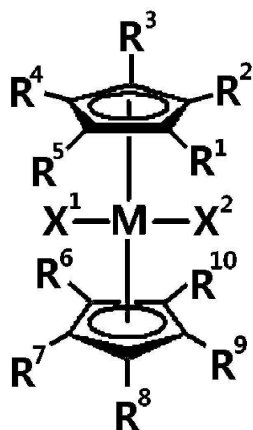
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 메탈로센 화합물을 포함하는 유기발광소자 및 그 제조방법

(57) 요약

메탈로센 화합물을 포함하는 유기발광소자 및 그 제조방법을 제공한다. 유기발광소자는 대향 배치되는 양극과 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 발광층; 및 상기 발광층과 상기 음극 사이에 위치하는 제1 계면층을 포함하고, 상기 제1 계면층은 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유한다.

<화학식 1>



상기 식에서,

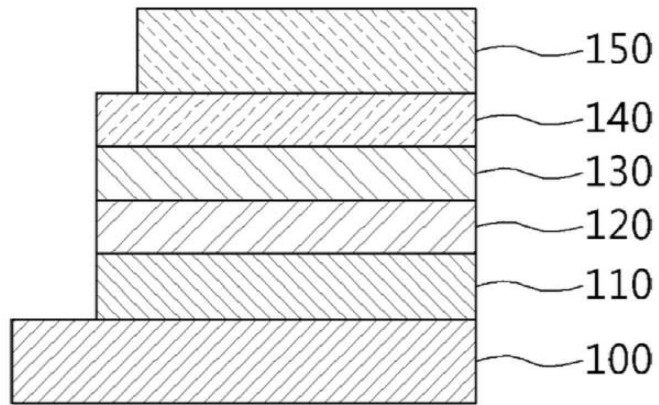
M은 전이금속이고,

R¹ 내지 R¹⁰은 서로에 관계없이 각각 수소, 하이드록시기, 할로젠기 또는 B, Al, Si, O, S, N 및 P로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1-C20의 포화되거나 불포화된 탄화수소기이고,

X¹ 및 X²는 각각 할로젠기이다.

본 발명에 따르면, 유기발광소자의 전자 주입 성능을 개선시킴으로써 구동전압을 낮추고 발광효율을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

남은경

경기도 수원시 장안구 서부로2126번길 137-16, 20
1호 (천천동)

손전영

경상북도 영천시 성내안길 2 (교촌동)

특허청구의 범위

청구항 1

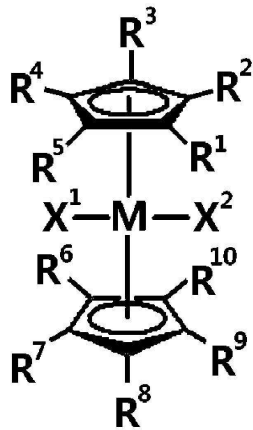
대향 배치되는 양극과 음극;

상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 발광층; 및

상기 발광층과 상기 음극 사이에 위치하는 제1 계면층을 포함하고,

상기 제1 계면층은 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하는 유기발광소자:

<화학식 1>



상기 식에서,

M은 전이금속이고,

R^1 내지 R^{10} 은 서로에 관계없이 각각 수소, 하이드록시기, 할로젠기 또는 B, Al, Si, O, S, N 및 P로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1~C20의 포화되거나 불포화된 탄화수소기이고,

X^1 및 X^2 는 각각 할로젠기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 계면층과 상기 음극 사이에 위치하는 제 2 계면층을 더 포함하고,

상기 제2 계면층은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하되, 상기 제1 계면층에 함유된 메탈로센 화합물과는 다른 메탈로센 화합물을 함유하는 유기발광소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 계면층과 상기 음극 사이에 위치하는 제 3 계면층을 더 포함하고,

상기 제3 계면층은 LiF, CsF, Al_2O_3 , NaCl, 알칼리 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유하는 유기발광소자.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제2 계면층과 상기 음극 사이에 위치하는 제 3 계면층을 더 포함하고,

상기 제3 계면층은 LiF, CsF, Al₂O₃, NaCl, 알칼리 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유하는 유기발광소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 M은 4족 전이금속이고,

상기 R¹ 내지 R¹⁰은 서로에 관계없이 각각 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

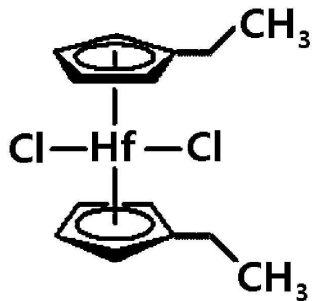
상기 X¹ 및 상기 X²는 각각 염소인 유기발광소자.

청구항 6

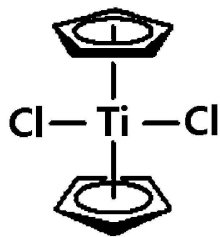
제1항에 있어서,

상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 화합물인 유기발광소자:

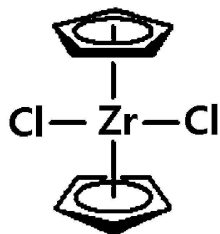
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극은 인듐 주석 산화물(ITO) 막이고, 상기 발광층은 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이토)알루미늄(Alq3) 막이고, 상기 음극은 알루미늄(Al) 막인 유기발광소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극과 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송층을 더 포함하는 유기발광소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 정공수송층은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(TPD) 막인 유기발광소자.

청구항 10

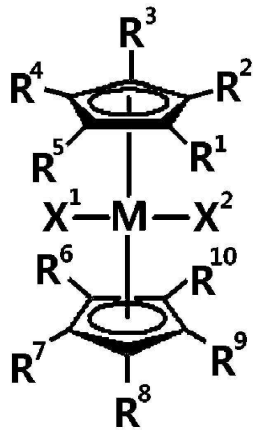
양극이 형성된 기판을 준비하는 단계;

상기 양극 상에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하는 제1 계면층을 형성하는 단계; 및

상기 제1 계면층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하는 유기발광소자 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서,

M은 전이금속이고,

R^1 내지 R^{10} 은 서로에 관계없이 각각 수소, 하이드록시기, 할로젠기 또는 B, Al, Si, O, S, N 및 P로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1~C20의 포화되거나 불포화된 탄화수소기이고,

X^1 및 X^2 는 각각 할로젠기이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 계면층을 형성하는 단계는 열 진공 증착법에 의해 수행하는 것인 유기발광소자 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 음극을 형성하기 전에, 상기 제1 계면층 상에 제2 계면층을 형성하는 단계를 더 포함하고,

상기 제2 계면층은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 함유하되, 상기 제1 계면층에 함유된 메탈로센 화합물과는 다른 메탈로센 화합물을 함유하는 유기발광소자 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제2 계면층을 형성하는 단계는 열 진공 증착법에 의해 수행하는 것인 유기발광소자 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 발광층을 형성하기 전에, 상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 단계를 더 포함하는 유기발광소자 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 M은 4족 전이금속이고,

상기 R^1 내지 R^{10} 은 서로에 관계없이 각각 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고,

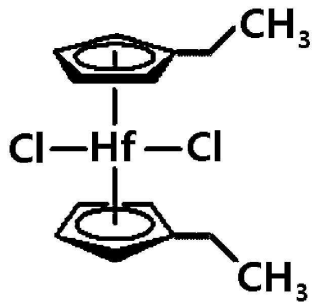
상기 X^1 및 상기 X^2 는 각각 염소인 유기발광소자 제조방법.

청구항 16

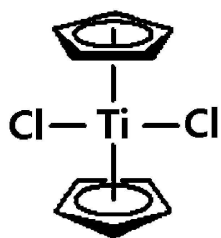
제10항에 있어서,

상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 것인 유기발광소자 제조방법:

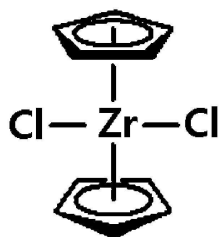
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기발광소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 메탈로센 화합물을 음극 계면층의 물질로 포함하는 유기발광소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광소자(OLED)는 외부에서 인가된 전위에 의해 빛을 방출하는 발광 유기물을 포함하는 소자로서, 자체발광, 고속응답, 광시야각, 초박형, 고화질, 저전압 구동 등의 장점을 바탕으로 다양한 분야에서 이상적인 소자로서 주목 받고 있다.

[0003] 유기발광소자의 발광 현상은 전압 인가 시 양극과 음극을 통해 각각 소자로 주입된 정공과 전자가 발광층에서 서로 결합하여 엑시톤을 형성한 후, 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 전이하는 과정에서 방출되는 빛에 의하여 발생한다. 이때, 발광 강도는 전자 및 정공의 주입량에 비례하므로 고효율의 유기발광소자를 실현하기 위해서는 저전압으로 큰 전류를 주입시킬 수 있어야 한다.

[0004] 또한, 소자의 효율을 향상시키기 위해서는 발광층 내로 주입되는 전자와 정공의 균형을 이루는 것이 중요하다. 유기발광소자 내부의 유기물 내에서 전자는 정공에 비해 낮은 이동도를 가지므로 전자의 주입을 강화하고 전자와 정공의 결합을 보다 많이 유도하는 것이 높은 효율에서 높은 휘도를 얻는 보다 바람직한 방법이라 할 수 있다.

[0005] 효과적인 전자 주입을 위해서는 저전압에서 전자를 쉽게 방출하는 낮은 일함수의 금속, 예를 들어, Ca, Li, Mg 과 같은 금속으로 음극을 형성하는 것이 유리하다. 그러나, 이러한 금속은 높은 반응성 및 수분에 민감한 특성을 가지므로 공기 중에서 쉽게 산화하는 문제가 있다.

[0006] 반면, 공기 중에서 안정한 Al을 음극 재료 사용하는 경우, 음극의 상대적으로 높은 일함수 때문에 전자 주입 시 높은 에너지 장벽이 형성되는 문제가 있다. 이에, 발광층과 Al 전극 사이에 LiF와 같은 얇은 절연막을 첨가하여 전자의 주입 장벽을 낮추려는 노력이 진행되고 있으나, LiF와 같은 금속 화합물은 금속 성분이 발광층을 이루는 유기물 내로 확산되어 소자의 발광효율을 감소시키는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 음극과 발광층 사이에 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층을 도입함으로써 감소된 구동전압과 향상된 발광효율을 갖는 유기발광소자를 제공함에 있다.

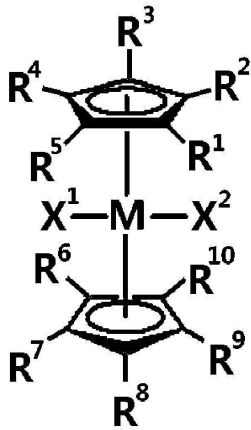
[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층을 포함하는 유기발광소자의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 메탈로센 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0010] 상기 유기발광소자는 대향 배치되는 양극과 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 발광층 및 상기 발광층과 상기 음극 사이에 위치하는 제1 계면층을 포함하고, 상기 제1 계면층은 하기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유한다.

[0011] <화학식 1>



[0012]

[0013] 상기 식에서,

[0014] M은 전이금속이고,

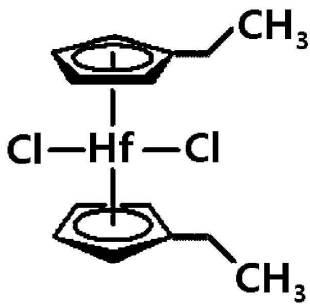
[0015] R¹ 내지 R¹⁰은 서로에 관계없이 각각 수소, 하이드록시기, 할로젠기 또는 B, Al, Si, O, S, N 및 P로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1~C20의 포화되거나 불포화된 탄화수소기이고,

[0016] X¹ 및 X²는 각각 할로젠기이다.

[0017] 바람직하게는, 상기 M은 4족 전이금속일 수 있고, 상기 R¹ 내지 R¹⁰은 서로에 관계없이 각각 수소 또는 C1~C3의 알킬기일 수 있고, 상기 X¹ 및 상기 X²는 각각 염소일 수 있다.

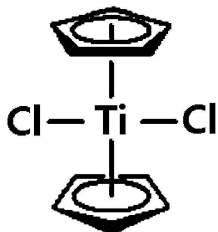
[0018] 일 예로, 상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0019] <화학식 2>



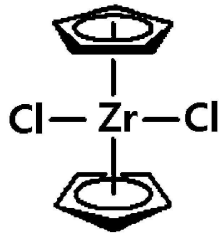
[0020]

[0021] <화학식 3>



[0022]

[0023] <화학식 4>



[0024]

[0025] 또한, 상기 유기발광소자는 상기 제1 계면층과 상기 음극 사이에 위치하는 제2 계면층을 더 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제2 계면층은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하되, 상기 제1 계면층에 함유된 메탈로센 화합물과는 다른 메탈로센 화합물을 함유할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 유기발광소자는 상기 제1 계면층과 상기 음극 사이에 위치하거나, 상기 제2 계면층과 상기 음극 사이에 위치하는 제 3 계면층을 더 포함할 수 있으며, 여기서 상기 제3 계면층은 LiF, CsF, Al₂O₃, NaCl, 알칼리 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유할 수 있다.

[0027] 한편, 상기 양극은 인듐 주석 산화물(ITO) 막이고, 상기 발광층은 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄(Alq3) 막이고, 상기 음극은 알루미늄(Al) 막일 수 있다.

[0028] 이에 더하여, 상기 유기발광소자는 상기 양극과 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송층을 더 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 정공수송층은 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(TPD) 막일 수 있다.

[0029] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 메탈로센 화합물을 포함하는 유기발광소자의 제조방법을 제공한다.

[0030] 상기 방법은 양극이 형성된 기판을 준비하는 단계, 상기 양극 상에 발광층을 형성하는 단계, 상기 발광층 상에 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하는 제1 계면층을 형성하는 단계 및 상기 제1 계면층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함한다.

[0031] 또한, 상기 유기발광소자는 상기 음극을 형성하기 전에, 상기 제1 계면층 상에 제2 계면층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있고, 이 경우 상기 제2 계면층은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물 함유하되, 상기 제1 계면층에 함유된 메탈로센 화합물과는 다른 메탈로센 화합물을 함유할 수 있다.

[0032] 이 경우, 상기 제1 계면층 및 상기 제2 계면층을 형성하는 단계는 열 진공 증착법에 의해 수행할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 유기발광소자는 상기 발광층을 형성하기 전에, 상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 메탈로센 화합물을 이용하여 음극 계면층을 형성함으로써 음극과 발광층 사이에 존재하는 에너지 장벽을 낮출 수 있다. 그 결과 전자주입능을 강화시킬 수 있으므로 구동전압을 낮추고 발광효율을 향상시킬 수 있다. 한편, 메탈로센 화합물을 함유하는 음극 계면층은 열 진공 증착법에 의해 기 증착된 다른 층에 손상을 가하지 않고 용이하게 형성할 수 있다.

[0035] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자를 나타낸 단면도이다.

도 2는 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층이 삽입되지 않은 종래의 유기발광소자의 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

도 4는 제조예 1 내지 4에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류밀도 그래프

이다.

도 5는 제조예 1 내지 4에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.

도 6은 제조예 1 내지 4에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-발광효율 그래프이다.

도 7은 제조예 5 내지 9에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류밀도 그래프이다.

도 8은 제조예 5 내지 9에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.

도 9는 제조예 5 내지 9에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-발광효율 그래프이다.

도 10은 제조예 10 내지 14에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류밀도 그래프이다.

도 11은 제조예 10 내지 14에서 제조된 유기발광소자와 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.

도 12는 제조예 15 및 16에서 제조된 유기발광소자와 비교예 2에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류밀도 그래프이다.

도 13은 제조예 15 및 16에서 제조된 유기발광소자와 비교예 2에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.

도 14는 제조예 15 및 16에서 제조된 유기발광소자와 비교예 2에서 제조된 유기발광소자의 전압-발광효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자를 나타낸 단면도이다.

[0039] 도 1을 참조하면, 유기발광소자는 기판(100) 상에 순차 적층된 양극(110), 정공수송층(120), 발광층(130), 제1 계면층(140) 및 음극(150)을 포함할 수 있다. 여기서, 기판(100), 양극(110), 정공수송층(120), 발광층(130) 및 음극(150)의 재료는 특별히 제한되는 것은 아니며, 다양한 공지된 물질을 사용할 수 있다.

[0040] 상기 기판(100)은 유기발광소자를 지지하기 위해 사용되는 것으로서, 예를 들어, 유리, 석영, Al_2O_3 및 SiC 등에서 선택된 투광성 무기물 기판 또는 PET(polyethylene terephthalate), PES(polyethersulfone), PS(polystyrene), PC(polycarbonate), PI(polyimide), PEN(polyethylene naphthalate) 및 PAR(polyarylate) 등에서 선택된 투광성 플라스틱 기판일 수 있다. 다만, 상기 기판(100)은 유기발광소자의 필수 구성 요소는 아니며, 유기발광소자의 제조 후 필요에 따라 제거될 수 있다.

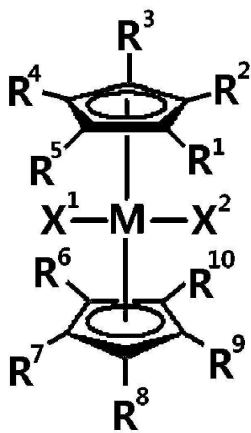
[0041] 상기 양극(110)은 낮은 저항을 갖는 전도성 물질로서, 외부 회로를 통해 공급받은 정공을 발광층(130)에 공급하는 애노드(anode)의 역할을 수행할 수 있다. 상기 양극(110)은, 예를 들어, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluoride-doped Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), AZO(Al-doped Zinc Oxide) 또는 ZnO(Zinc Oxide) 전극 중 어느 하나일 수 있다.

[0042] 상기 정공수송층(120)은 상기 발광층(130)으로 정공의 수송을 용이하게 하는 층으로서, 예를 들어, NPB(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine), TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine), PBD(2-biphenyl-4-yl-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), m-MTDATA(4,4',4"-tris(N-(3-methoxyphenyl)-N-phenyl-amine)triphenylamine), PVK(poly(N-vinylcarbazole)) 또는 PEDOT:PSS와 같은 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 다만, 상기 정공수송층(120)은 경우에 따라 생략될 수 있다.

[0043] 상기 발광층(130)은, 예를 들어, PPP(poly(paraphenylene)), MEH-PPV(poly[1-methoxy-4-(2-ethylhexyloxy-2,5-phenylenevinylene)]), PVK(poly(N-vinylcarbazole)), PPV(poly(p-phenylenevinylene)), PF(polyfluorene) 등과 같은 고분자 재료 또는 Alq3(tris(8-hydroxyquinolato)aluminium), Ir(ppy)3(tris(2-phenylpyridine)iridium(III)), DPVBi(4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl), DCJTb(4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran), TBP(2,5,8,11-tetra-t-butylperylene) 등과 같은 단분자 재료를 사용하여 형성할 수 있다.

[0044] 한편, 상기 제1 계면층(140)은, 두 개의 사이클로펜타다이에닐 리간드(cyclopentadienyl ligand)와 전이금속이 샌드위치 구조로 결합된 유기금속화합물인, 메탈로센 화합물(metallocene compound)을 함유하는 층으로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0045] <화학식 1>



[0046]

[0047] 상기 식에서,

[0048] M은 전이금속이고,

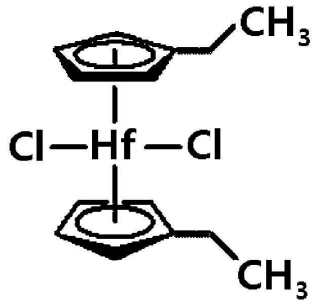
[0049] R¹ 내지 R¹⁰은 서로에 관계없이 각각 수소, 하이드록시기, 할로젠기 또는 B, Al, Si, O, S, N 및 P로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 C1-C20의 포화되거나 불포화된 탄화수소기이고,

[0050] X¹ 및 X²는 각각 할로젠기이다.

[0051] 바람직하게는, 상기 M은 4족 전이금속일 수 있고, 상기 R¹ 내지 R¹⁰은 서로에 관계없이 각각 수소 또는 C1-C3의 알킬기일 수 있고, 상기 X¹ 및 상기 X²는 각각 염소일 수 있다.

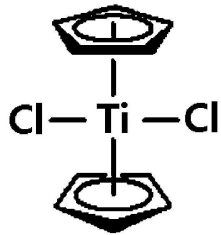
[0052] 일 예로서, 상기 메탈로센 화합물은 하기 화학식 2, 3 또는 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0053] <화학식 2>



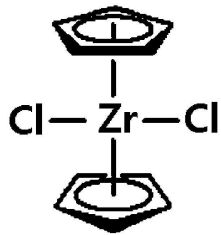
[0054]

[0055] <화학식 3>



[0056]

[0057] <화학식 4>



[0058]

[0059] 도 2는 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층이 삽입되지 않은 종래의 유기발광소자의 에너지 밴드 다이어그램을 나타낸 것이다.

[0060] 여기서, 양극(110)은 ITO를, 정공수송층(120)은 TPD를, 발광층(130)은 Alq3를, 그리고 음극(150)은 Al을 이용하여 형성된 것이다.

[0061] 도 2를 참조하면, 종래의 유기발광소자의 경우, 발광층(130)과 음극(150) 사이에 약 0.8eV의 에너지 장벽이 존재하며, 이는 음극(150)으로부터 발광층(130)으로의 전자 주입을 어렵게 하여 구동전압을 높이고 발광효율을 낮추는 원인이 될 수 있다. 이에 반해, 본 실시예에 따른 유기발광소자의 경우 발광층(130)과 음극(150) 사이에 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층(미도시)을 형성함으로써 발광층(130)과 음극(150) 사이에 존재하는 에너지 장벽을 낮추어 전자 주입을 용이하게 할 수 있다. 이로써, 유기발광소자의 구동전압을 낮출 수 있으며 발광효율을 향상시킬 수 있다.

[0062] 이 때, 삽입되는 계면층의 두께가 너무 두꺼워지면 계면층을 터널링(tunneling)하기가 어려워져 오히려 전자 주입 효율이 떨어질 수 있다. 따라서, 효율적인 전자 주입을 위해서는 적절한 두께로 계면층을 형성할 필요가 있다. 상기 계면층의 두께는 사용되는 메탈로센 화합물에 따라 차이는 있으나, 바람직하게는 0.5 내지 3.0nm의 두께로 형성할 수 있다.

[0063] 다시 도 1을 참조하면, 상기 음극(150)은 낮은 저항을 갖는 전도성 물질로서, 외부 회로를 통해 공급받은 전자를 발광층(130)에 공급하는 캐소드(cathode)의 역할을 수행할 수 있다. 상기 음극(150)은 Li, Mg, Ca, Ba, Al, Cu, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd, Pd, Cs 및 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나의 금속 전극일 수 있다.

[0064] 한편, 상기 유기발광소자의 구조에 더하여, 상기 발광층(130)과 상기 계면층(140) 사이에 위치하는 전자수송층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 상기 전자수송층은 발광층(130)으로 전자의 수송을 용이하게 하는 층으로서, 예

를 들어, Alq3(tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TPBI(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), OXD-7(1,3-Bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene) 등과 같은 재료를 사용하여 형성할 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 한편, 본 실시예에 따른 유기발광소자는 상기 제1 계면층(140)과 상기 음극(150) 사이에 위치하는 제2 계면층(미도시)을 더 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제2 계면층은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하되, 상기 제1 계면층(140)에 함유된 메탈로센 화합물과는 다른 메탈로센 화합물을 함유할 수 있다.

[0066] 또한, 상기 유기발광소자는 상기 제1 계면층(140)과 상기 음극(150) 사이에 위치하는 제3 계면층(미도시), 또는 상기 제2 계면층과 상기 음극(150) 사이에 위치하는 제3 계면층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 여기서 상기 제3 계면층은 LiF, CsF, Al₂O₃, NaCl, 알칼리 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 함유할 수 있다.

[0067] 이와 같이, 상기 제1 계면층(140)과 상기 음극(150) 사이에 상기 제2 계면층 및/또는 상기 제3 계면층을 적절하게 삽입함으로써, 전자 주입 경로의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위를 더욱 완만한 계단형으로 형성할 수 있다. 더불어, 발광층(130) 상에 적어도 하나의 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층이 형성되므로, LiF 등의 알칼리 금속 물질이 발광층(130) 상에 직접 증착되는 경우에 발생할 수 있는 발광층(130)으로의 금속 확산 문제를 방지할 수 있는 효과도 얻을 수 있다.

[0068] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

[0069] 도 3을 참조하면, 먼저 양극(110)이 형성된 기판(100)을 준비한 후(S10), 상기 양극(110) 상에 정공수송층(120), 발광층(130), 제1 계면층(140) 및 음극(150)을 차례로 형성한다(S12 내지 S18). 다만, 상기 정공수송층(120)의 형성 과정(S12)은 생략될 수 있다.

[0070] 상기 양극(110) 및 상기 음극(150)은 공지된 통상의 방법에 의해 형성할 수 있다. 예를 들어, 열 진공 증착(thermal evaporation)법, 전자 빔 증착(e-beam evaporation)법, 스퍼터링(sputtering)법 또는 화학적 증착법 등에서 적절히 선택하여 형성할 수 있으며, 금속을 포함한 전극 형성용 페이스트(paste)를 도포한 후 열처리하여 형성할 수도 있다.

[0071] 상기 정공수송층(120) 및 상기 발광층(130)은 고분자 재료를 사용하는 경우, 캐스팅(casting), 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(ink-jet printing), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 습식공정에 의해서 형성할 수 있으며, 단분자 재료를 사용하는 경우 진공 증착(vacuum evaporation) 등의 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0072] 한편, 상기 제1 계면층(140)은 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 열 진공 증착하여 형성할 수 있다. 이 경우, 플라즈마를 이용하고 박막의 온도제어가 어려운 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)법 또는 스퍼터링(sputtering)법에 비해 기 증착된 다른 박막층에 손상을 가하지 않고 용이하게 제1 계면층(140)을 형성할 수 있는 장점이 있다.

[0073] 한편, 본 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법은 상기 음극(150)을 형성하기 전에, 상기 제1 계면층(140) 상에 제2 계면층(미도시)을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 제2 계면층은 상기 화학식 1로 표시되는 메탈로센 화합물을 함유하되, 상기 제1 계면층(140)에 함유된 메탈로센 화합물과는 다른 메탈로센 화합물을 함유할 수 있다. 이 경우, 제2 계면층 또한 열 진공 증착법에 의해 형성할 수 있다.

[0074] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] 유기발광소자의 제조

[0076] <제조예 1>

[0077] ITO막이 형성된 유리기판((주)삼성코닝)을 트라이클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol) 및 탈이온수(deionized water)를 이용하여 순서대로 세척하였다. 열 진공 증착법을 이용하여 ITO막

위에 TPD 및 Alq3를 각각 약 32nm 두께 및 약 48nm 두께로 순차 적층하여 정공수송층과 발광층을 형성하였다. 이어서, 발광층 위에 비스(에틸사이클로펜타다이에닐)hafnium(IV)다이클로라이드(bis(ethylcyclopentadienyl)hafnium(IV)dichloride)를 0.5nm의 두께로 열 진공 증착하여 음극 계면층을 형성하였다. 마지막으로 음극 계면층 위에 음극 재료인 Al을 열 진공 증착하여 유기발광소자를 제조하였다.

[0078] <제조예 2 내지 4>

[0079] 음극 계면층을 각각 0.7nm(제조예 2), 1.5nm(제조예 3) 및 2.0nm(제조예 4)의 두께로 형성한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0080] <제조예 5 내지 9>

[0081] 비스(사이클로펜타다이에닐)타이타늄(IV)다이클로라이드(bis(cyclopentadienyl)titanium(IV)dichloride)를 열 진공 증착하여 음극 계면층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0082] 여기서, 음극 계면층은 각각 0.5nm(제조예 5), 1.0nm(제조예 6), 1.5nm(제조예 7), 2.0nm(제조예 8) 및 3.0nm(제조예 9)의 두께로 형성하였다.

[0083]

[0084] <제조예 10 내지 14>

[0085] 비스(사이클로펜타다이에닐)지르코늄(IV)다이클로라이드(bis(cyclopentadienyl)zirconium(IV)dichloride)를 열 진공 증착하여 음극 계면층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0086] 여기서, 음극 계면층은 각각 0.5nm(제조예 10), 1.0nm(제조예 11), 1.5nm(제조예 12), 2.0nm(제조예 13) 및 3.0nm(제조예 14)의 두께로 형성하였다.

[0087] <비교예 1>

[0088] 음극 계면층을 형성하지 않은 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 유기발광소자를 제조하였다.

[0089] <제조예 15>

[0090] 비스(에틸사이클로펜타다이에닐)hafnium(IV)다이클로라이드의 음극 계면층 위에 LiF를 0.5nm의 두께로 더 증착시킨 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 유기발광소자를 제조하였다.

[0091] <제조예 16>

[0092] 비스(에틸사이클로펜타다이에닐)hafnium(IV)다이클로라이드의 음극 계면층을 0.7nm의 두께로 형성한 후, 음극 계면층 위에 LiF를 0.3nm의 두께로 더 증착시킨 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 유기발광소자를 제조하였다.

[0093] <비교예 2>

[0094] 비스(에틸사이클로펜타다이에닐)hafnium(IV)다이클로라이드의 음극 계면층을 형성하는 대신 LiF를 1.0nm의 두께로 증착시킨 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 유기발광소자를 제조하였다.

- [0095] 유기발광소자의 특성 분석
- [0096] 메탈로센 화합물을 함유한 음극 계면층의 도입에 따른 유기발광소자의 특성을 알아보기 위해 전압에 따른 전류 밀도, 밝기 및 효율을 측정하였다.
- [0097] <분석예 1>
- [0098] 도 4는 상기 제조예 1 내지 4에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류 밀도 그래프이다.
- [0099] 도 5는 상기 제조예 1 내지 4에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.
- [0100] 도 6은 상기 제조예 1 내지 4에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-발광 효율 그래프이다.
- [0101] 도 4 내지 6을 참조하면, 음극과 발광층 사이에 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층을 삽입함으로써 전류밀도, 밝기 및 발광효율을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 특히, 적절한 두께를 갖는 음극 계면층을 삽입한 유기발광소자의 경우가 음극 계면층이 삽입되지 않은 유기발광소자의 경우보다 동일한 전압 조건에서 증가된 전류밀도, 밝기 및 발광효율을 가짐을 알 수 있으며, 이는 음극 계면층에 의해 전자 주입 성능이 크게 개선되었음을 의미하는 것이다. 한편, 동일한 전류밀도 및 동일한 밝기를 얻고자 할 때 음극 계면층의 두께가 0.7nm인 경우가 구동전압이 가장 낮은 것을 알 수 있으며, 동일한 발광효율을 얻고자 할 때 음극 계면층의 두께가 0.5nm인 경우가 구동전압이 가장 낮은 것을 알 수 있다. 전류밀도 및 밝기에 관한 결과와 발광효율에 관한 결과에서 차이가 나타나는 이유는, 0.7nm의 두께에서 전류밀도 및 밝기 특성이 가장 우수함에도 불구하고 0.5nm의 두께에서 소자의 정공과 전자의 비율이 균형을 이루어 전자-정공쌍이 가장 효율적으로 재결합할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.
- [0102] <분석예 2>
- [0103] 도 7은 상기 제조예 5 내지 9에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류 밀도 그래프이다.
- [0104] 도 8은 상기 제조예 5 내지 9에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.
- [0105] 도 9는 상기 제조예 5 내지 9에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-발광 효율 그래프이다.
- [0106] 도 7 내지 9를 참조하면, 동일한 전류밀도, 동일한 밝기 및 동일한 발광효율을 얻고자 할 때, 음극 계면층의 두께가 1.0nm일 때 구동전압이 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이는 계면층을 삽입하지 않은 유기발광소자 보다 약 2V 감소된 턴온 전압(turn-on voltage)으로 인해 발광층인 유기물내의 전자-정공 재결합이 낮은 전압에서 효율적으로 일어나기 때문인 것이다.
- [0107] <분석예 3>
- [0108] 도 10은 상기 제조예 10 내지 14에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류 밀도 그래프이다.
- [0109] 도 11은 상기 제조예 10 내지 14에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 1에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.
- [0110] 도 10 및 도 11을 참조하면, 동일한 전류밀도 및 동일한 밝기를 얻고자 할 때, 음극 계면층의 두께가 2.0nm일 때 구동전압이 가장 낮은 것을 알 수 있으며, 이 경우 역시 음극 계면층의 도입에 의해 전자 주입 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0111] <분석예 4>

[0112] 도 12는 상기 제조예 15 및 16에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 2에서 제조된 유기발광소자의 전압-전류 밀도 그래프이다.

[0113] 도 13은 상기 제2예 15 및 16에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 2에서 제조된 유기발광소자의 전압-밝기 그래프이다.

[0114] 도 14는 상기 제조예 15 및 16에서 제조된 유기발광소자와 상기 비교예 2에서 제조된 유기발광소자의 전압-발광 효율 그래프이다.

[0115] 도 12 내지 14를 참조하면, 발광층과 음극 사이에 LiF층 만을 형성한 경우(비교예 2) 보다 메탈로센 화합물을 함유하는 계면층을 같이 형성한 경우(제조예 15 및 16)가 LiF의 두께가 줄었음에도 불구하고 동일한 전압에서 증가된 전류밀도 및 밝기를 가짐을 알 수 있다. 또한, 비스(에틸사이클로펜타다이에닐)하프늄(IV)다이클로라이드의 음극 계면층을 0.7nm의 두께로 형성한 경우(제조예 16) LiF층 만을 사용한 경우(비교예 2)와 비슷한 최대 발광효율을 나타냄을 알 수 있다.

[0116] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 메탈로센 화합물을 이용하여 음극 계면층을 형성함으로써 구동전압을 낮추고 발광효율을 향상시킬 수 있다. 이는 메탈로센 화합물을 함유하는 음극 계면층이 음극과 발광층 사이에서 버퍼층(buffer layer)으로 작용하여 전자 주입 특성을 크게 개선시킨 결과인 것이다. 이에 더하여 본 발명에 따르면, 발광층과 음극으로 사용 가능한 다양한 물질들의 LUMO 준위 및 일함수에 따라 적절한 에너지 준위를 갖는 메탈로센 화합물을 매칭할 수 있으므로 전자 주입능 향상을 위한 물질 선택에 관한 제한을 완화할 수 있을 것이다.

[0117] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

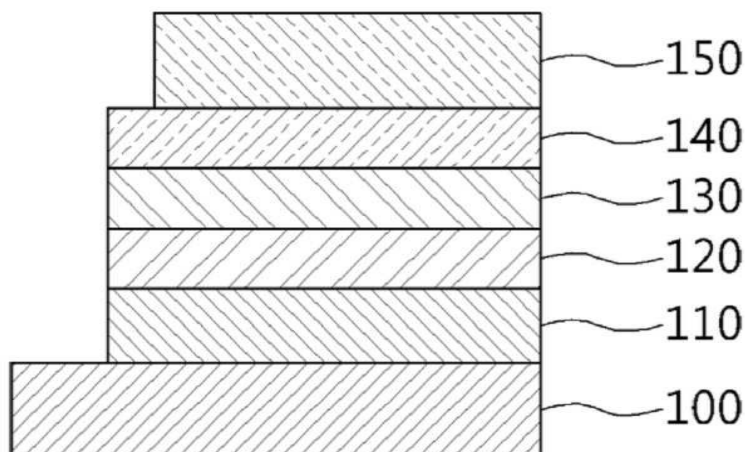
부호의 설명

[0118]

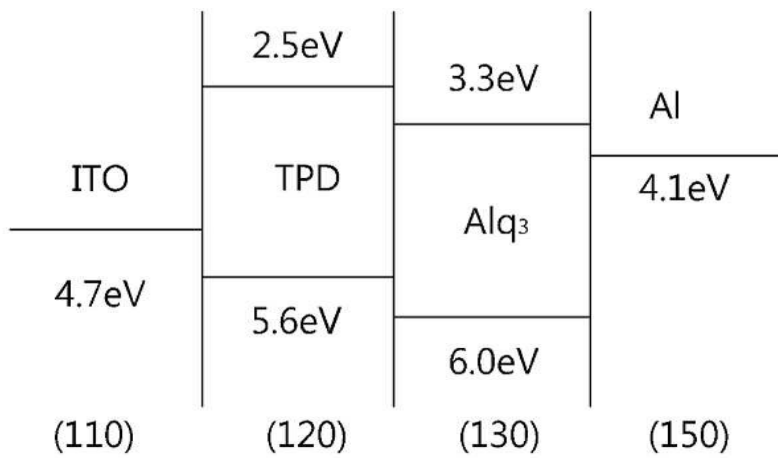
100: 기관	110: 양극
120: 정공수송층	130: 발광층
140: 계면층	150: 음극

도면

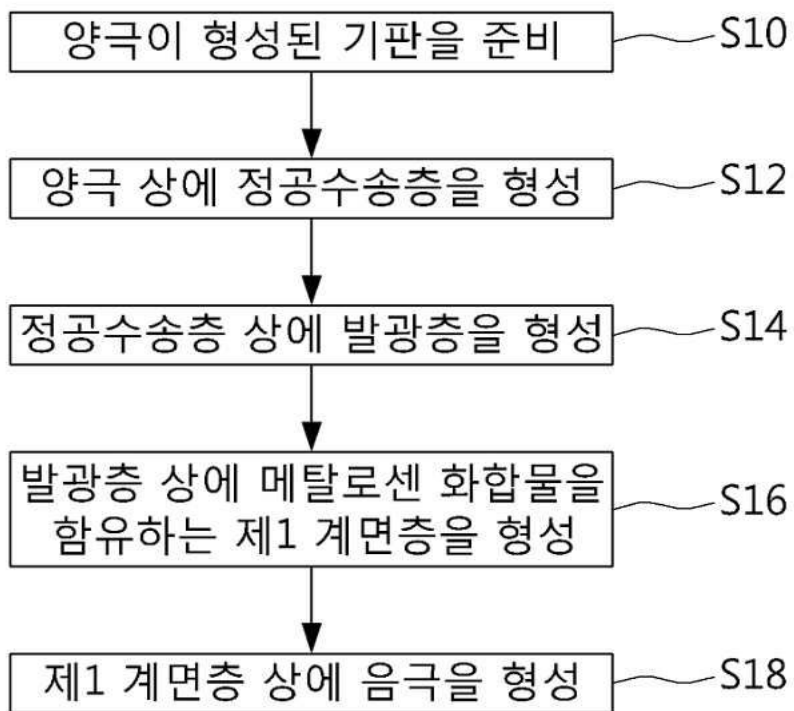
도면1



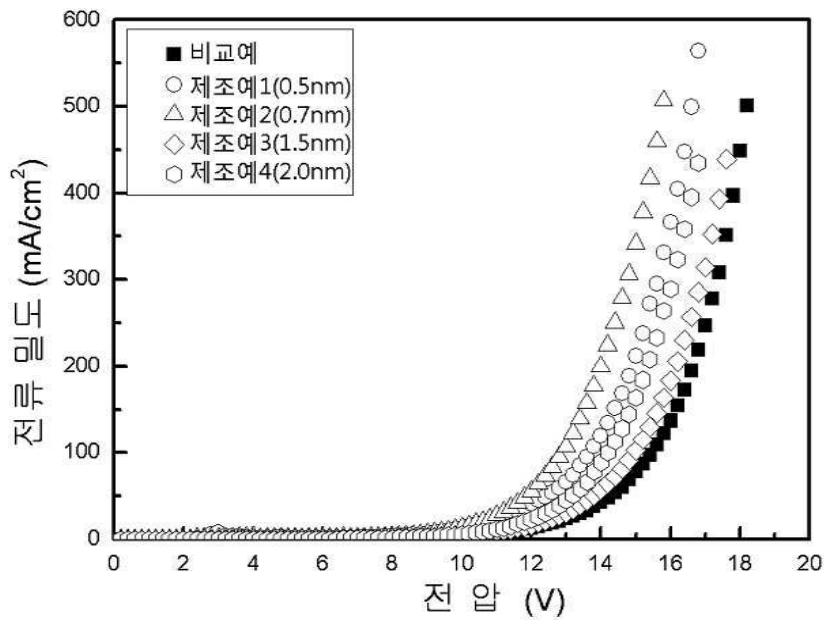
도면2



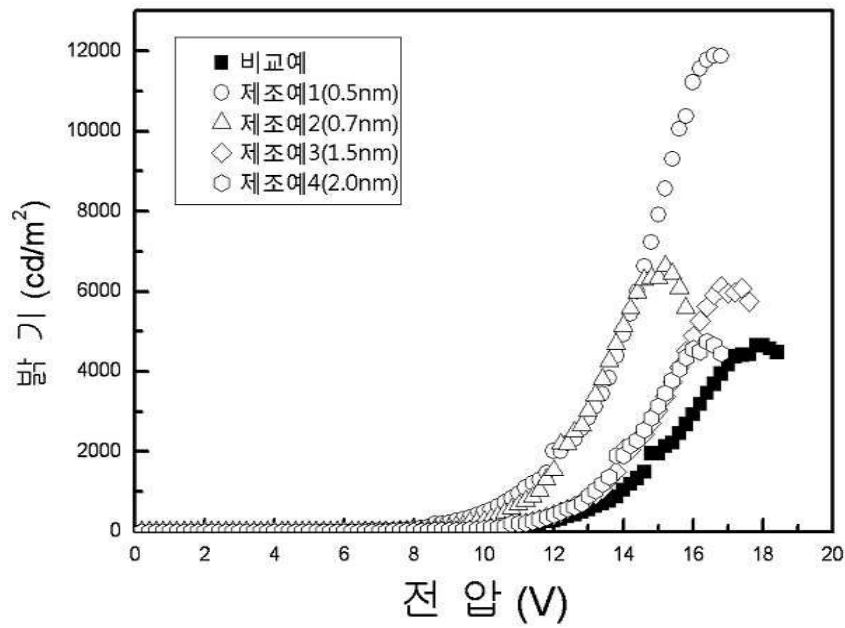
도면3



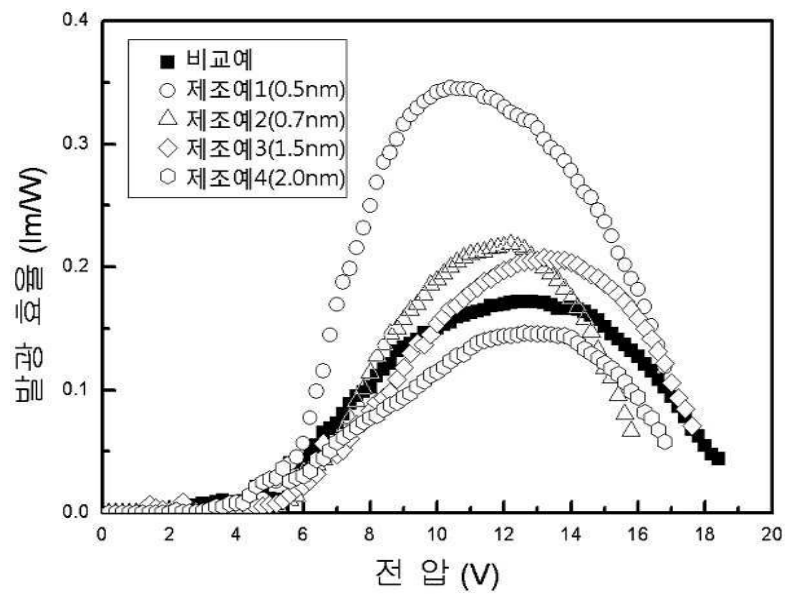
도면4



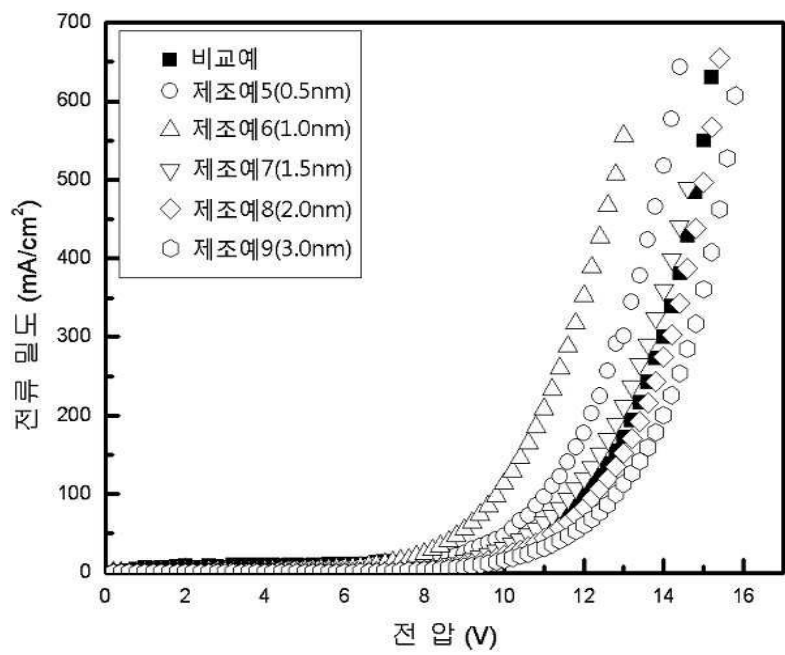
도면5



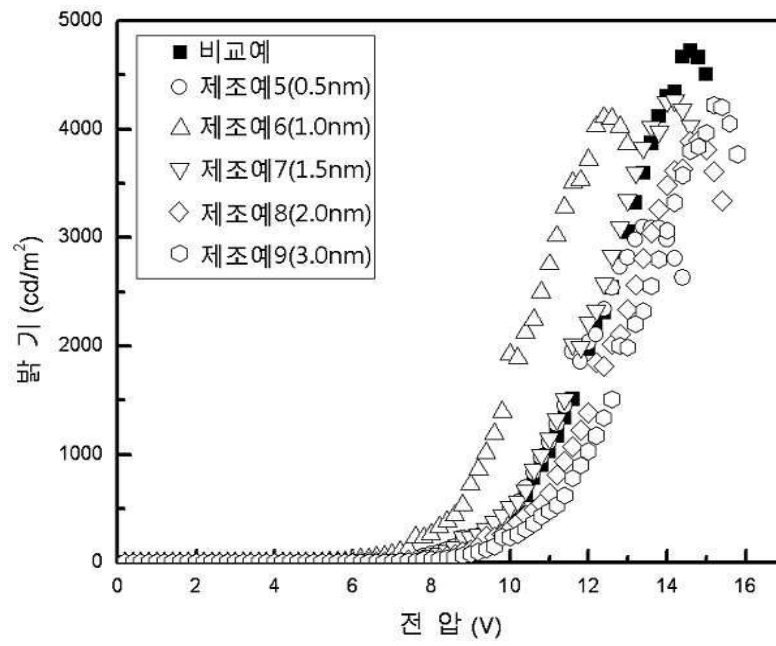
도면6



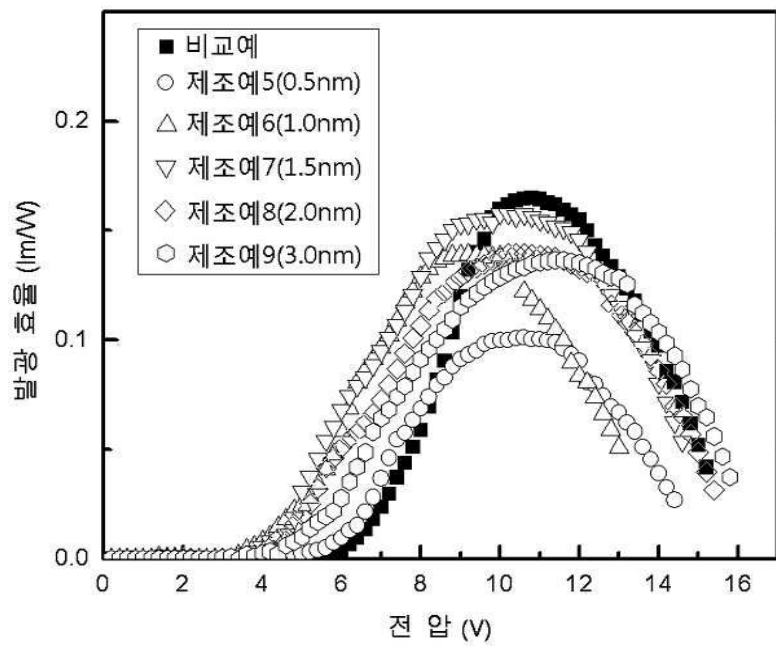
도면7



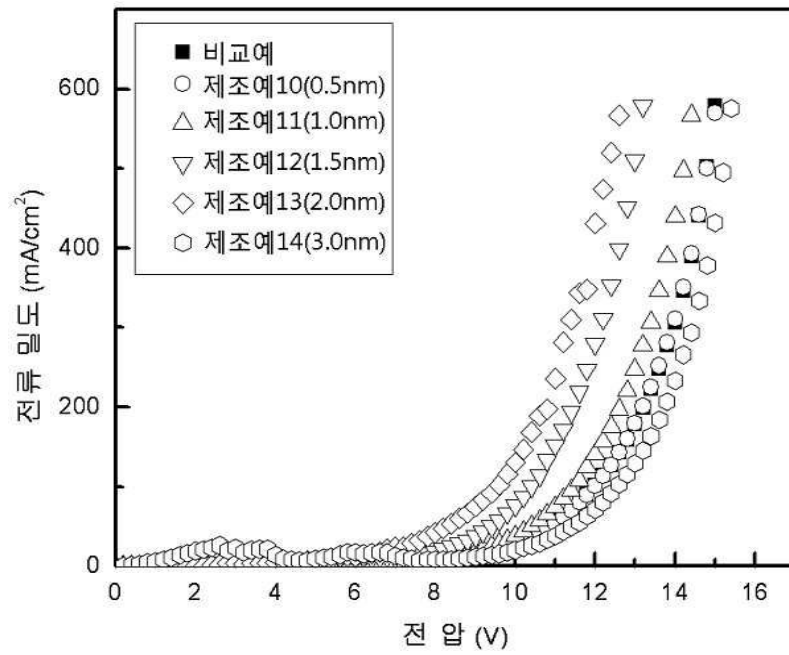
도면8



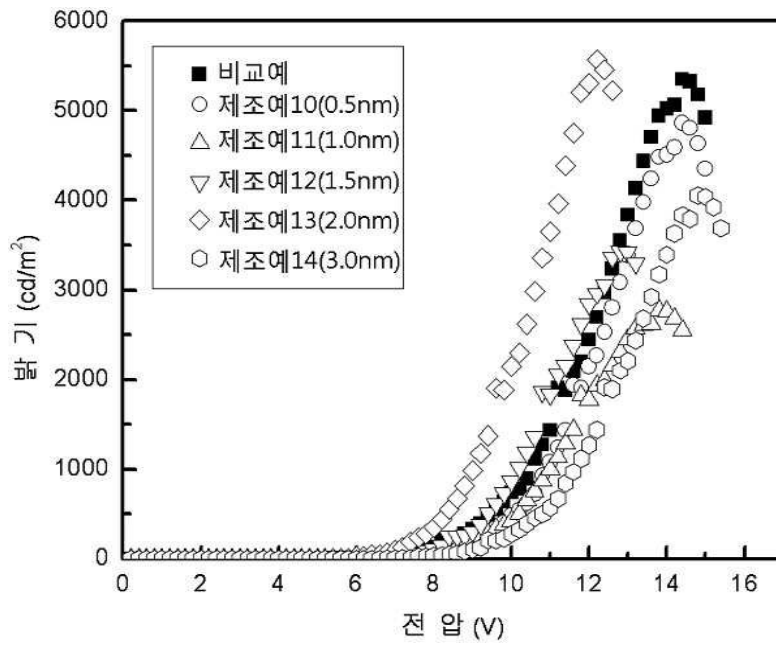
도면9



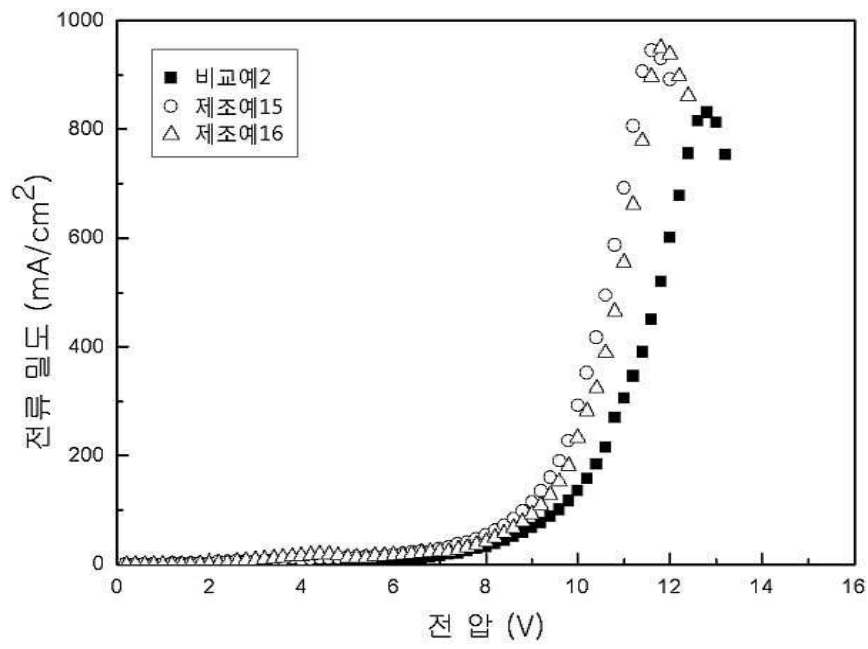
도면10



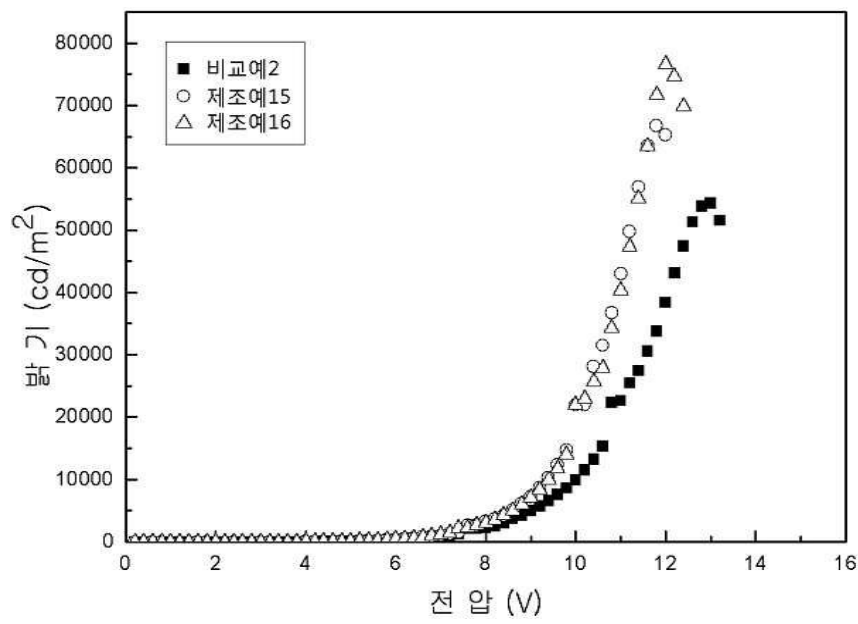
도면11



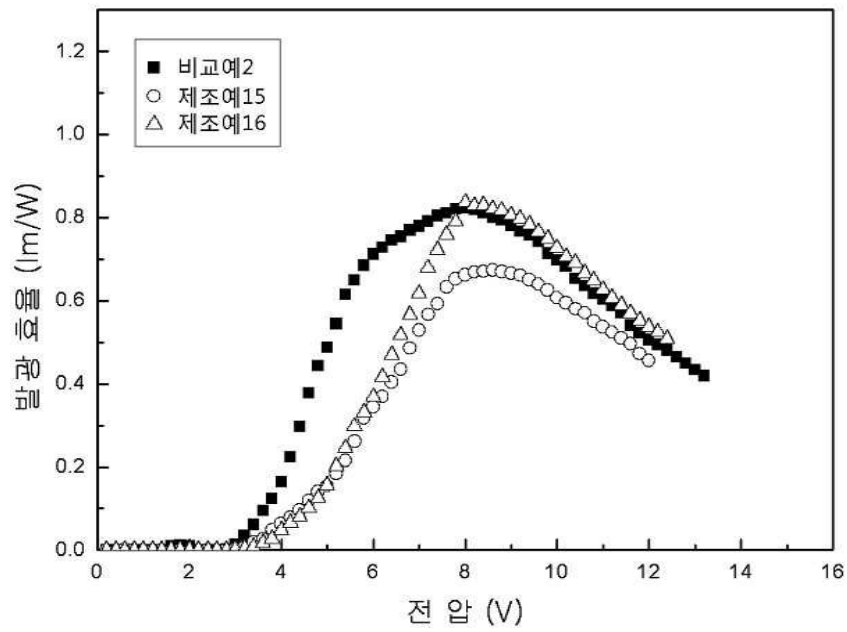
도면12



도면13



도면14



专利名称(译)	包含茂金属化合物的OLED器件及其制备方法		
公开(公告)号	KR1020120003547A	公开(公告)日	2012-01-11
申请号	KR1020100064208	申请日	2010-07-05
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	JUNG DONGGEUN 정동근 PARK KEUN HEE 박근희 NAM EUN KYOUNG 남은경 SOHN SONYOUNG 손선영		
发明人	정동근 박근희 남은경 손선영		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 C07F17/00		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F17/00 H01L51/0084 C09K2211/18		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种包括茂金属化合物的有机发光器件及其制造方法。有机发光器件包括彼此相对设置的阴极和阳极;位于阳极和阴极之间的发光层;和设置在发光层和阴极之间的第一界面层,其中第一界面层含有由下式(1)表示的茂金属化合物。 <math display="block">\text{M}(\text{R})_2\text{X}_2 在这个公式中, M是过渡金属, 1 ≤ R ≤ 20 R各自独立地选自C1至C20饱和或不饱和烷基, 其可含有一个或多个选自氢, 羟基, 卤素或B, Al, Si, O, S, N和P的杂原子, Lt; RTI ID = 0.0 > 2 X和X各自为卤素基团。根据本发明,通过改善有机发光器件的电子注入性能,可以降低驱动电压并且可以提高发光效率。

