

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2001 - 0062711
(43) 공개일자 2001년07월07일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0082085
(22) 출원일자 2000년12월26일

(30) 우선권주장 1019990067746 1999년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인 주식회사 엘지씨아이
성재갑
서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자 손세환
대전광역시유성구도룡동엘지아파트8동405호
김옥희
대전광역시유성구도룡동엘지기숙사323호
윤석희
대전광역시유성구송강동청솔아파트308동613호
김공겸
대전광역시유성구전민동390 - 9301호
이윤구
서울특별시마포구서교동247 - 184
배재순
대전광역시유성구도룡동388 - 11엘지연립301호

(74) 대리인 송병옥

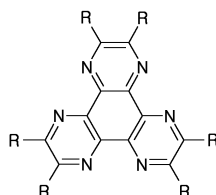
심사청구 : 있음

(54) 피 - 형 반도체 성질을 갖는 유기 화합물을 포함하는 전기소자

요약

본 발명은 p - 형 반도체적 성질을 가지고 정공 주입 또는 정공 이송 작용을 하는 유기 화합물을 포함하는 전기소자에 관한 이다. 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 함유하는 정공 주입층, 정공 이송층, 및 정공 주입 및 이송 층 중 적어도 하나 이상을 포함하는 전기소자에 관한 것으로, 본 발명의 전기소자는 전기소자의 구동전압을 낮추고 발광수명을 향상시킬 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 또는 동시에 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 탄화수소, 할로젠기, 알콕시기, 아릴 아민기, 에스테르기, 아마이드, 방향족 탄화수소, 이형고리 화합물, 니트로기, 또는 니트릴기이다.

대표도

도 1

색인어

유기 발광 소자, 구동 전압, 정공, 휘도, 피형 반도체, 정공, 피형 트랜지스터, 태양전지, 오피씨 드림

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 예로 사용되는 유기 발광 소자의 단순화된 단면도이다.

도 2는 본 발명의 예로 사용되는 또 다른 구조를 갖는 유기 발광 소자의 단순화된 단면도이다.

도 3은 본 발명에서 제공되는 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에서 사용되는 물질의 p-형 반도체적 성질을 규명을 위하여 제조된 소자의 전압과 전류밀도의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

도면 부호 11 및 21은 투명기판이고, 12 및 22는 양극이고, 13은 정공 주입층이고, 14는 정공 이송층이고, 15 및 25는 발광층이고, 16 및 26은 전자 이송층이고, 17 및 27은 음극층이며, 24는 정공 주입 및 이송층이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기소자에 관한 것으로, 특히 p-형 반도체적 성질을 가지고 정공 주입 또는 정공 이송 작용을 하는 유기 화합물을 포함하는 전기소자에 관한 것이다.

p-형의 반도체적 성질을 갖는 유기 화합물은 정공(hole)의 이송 능력이 절연 물질과 전도성 물질의 중간적인 전도도를 가지는 물질로, 이미 OPC 드럼(organic photo conductor drum)에 적용되어 복사기나 레이저 프린터 등에 널리 사용되어 왔다. 구체적으로는 아릴 아민(aryl amine)계의 물질들이 폴리카보네이트(polycarbonate) 등의 고분자와 블랜드(blend) 형태로 레이저 프린터의 드럼에 박막을 형성하여 정공 이송층을 이루고 있다. 이러한 응용은 p-형 반도체적 성질을 갖는 유기 물질들이 적합한 정공 이송속도(hole mobility), 정공에 대한 전기적 안정성, 열적 안정성, 및 형태상의 안정(morphological stability)을 동시에 가져야 가능하다.

이러한 p-형 유기물 반도체를 이용한 소자는 크게 두 가지로 나누어 진다.

첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입되어 생성된 엑시톤(exiton)이 생성되고 다시 위의 엑시톤은 전자와 정공으로 분리되며, 이때 분리된 정공을 소자 내에서 이송시키는 역할을 p-형 유기물 반도체가 하는, 즉 OPC 드럼이나 태양전지(solar cell 또는 photovoltaic cell)와 같은 응용이 있다.

둘째로는 두 개 또는 두 개 이상의 전극에 전압을 가하여, 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 직접 캐리어(carrier)를 주입하는 형태의 소자가 있다. 그 예로는 전자와 정공을 동시에 두 개의 전극으로부터 각각 주입하여 발광을 시키는 유기 EL(organic electroluminescence)과 같은 소자, 또는 게이트(gate)에 인가된 전압의 영향을 받아 소스(source)로부터 드레인(drain)으로 캐리어를 이송시켜, 스위칭 역할을 하는 트랜지스터 등의 소자가 있다. 이때 특히 p-형 유기 반도체 물질들의 전극과의 안정된 계면 형성이 중요하다. 일반적으로 전극은 금속 물질 또는 금속 산화물로 이루어져 있으므로, 그러한 무기물질과 유기 물질간의 계면이 안정되지 않으면, 시간이나 외부로부터 가해지는 열이나 내부로부터 생성되는 열, 또는 소자에 가해지는 전기장에 의하여 소자의 성능이 현격히 저하될 수 있다.

현재까지 알려진 p-형 성질을 나타내는 유기물로 구성된 반도체 물질은 상기에서 언급된 아릴 아민계 물질이 널리 사용되고 있으며, 올리고티오펜(oligothiophene)이나 폴리티오펜(polythiophene) 등도 p-형 박막 트랜지스터(thin film transistor) 제작에 실험적으로 사용되어 높은 캐리어 이송속도(carrier mobility)를 나타내는 것으로 알려져 있다.

이러한 성질은 그 응용 분야가 다양한데, OPC 드럼에 사용되는 아릴아민계 p-형 유기물 반도체는 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Diode)에 적용하기도 하며, 박막 트랜지스터에 사용되는 올리고티오펜(oligothiophene)도 마찬가지로 유기 발광 소자의 정공 주입물질 또는 정공 이송 물질로 쓰이기도 한다. 또한 고체 상태의 정공 이송 물질을 사용하는 유기물 태양 전지도 마찬가지로 유기 발광 소자의 정공 이송물질로 활용되는 아릴 아민계 유도체를 사용하고 있다(Adv. Mater. 12, 447, 2000). 이러한 호환성은 p-형 반도체적 성질을 갖는 어떠한 유기물질의 에너지 준위나, 그 물질에서의 정공 이송 능력, 사용되는 환경 등을 고려하여 적절하게 소자 제작에 널리 이용될 수 있다는 것을 시사한다.

유기 발광 소자에서 사용되는 p-형 유기물 반도체의 역할은 양극(anode)으로부터의 정공 주입을 원활하게 함과 동시에 주입된 정공을 발광층으로 이송되는 역할을 한다. 이때, 그 역할을 따로 분리하여 정공 주입층(hole injecting layer)과 정공 이송층(hole transporting layer) 등의 2 가지 층으로 분리하여 사용하기도 한다. 소자의 안정성 확보를 위해서는 금속이나 금속 산화물로 이루어진 양극과 안정한 계면을 이룰 수 있는 물질이 사용되어야 하며, 적절한 산화 준위를 가지고 있으면서 주입된 정공의 이송 능력이 커야만 양극으로부터의 정공 주입이 원활해 지며 이로서 소자의 저전압 구동이 가능해 진다.

이러한 조건을 충족시키기 위하여 정공 주입 물질로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 착화합물(Copper phthalocyanine), 또는 미국특허 제5,540,999호에 개시된 올리고티오펜(oligothiophene)이 가장 널리 알려져 있다. 또한 미국특허 제5,616,427호에 개시된 퀴나크리돈(quinacridone)계 물질도 소자의 안정성에 기여한다고 알려져 있다.

최근에 고분자 발광소자는 발광 물질과 금속 산화물로 이루어진 양극 사이에 정공 이송층을 따로 도입하여 소자의 안정성을 크게 높였다. 특히 열적으로 안정하다는 고분자 발광소자에 있어서, 높은 유리 전이 온도(glass transition temperature)에도 불구하고 양극과 발광 고분자 사이에 삽입되어 계면을 안정화 시키며, 정공의 주입을 원활히 시킬 수 있는 물질이 소자의 성능, 특히 수명과 구동 전압을 크게 향상시킬 수 있는 것이다(J. Appl. Phys. 84, 6859, 1998).

이러한 p-형 유기물 반도체가 정공 주입 물질로 사용될 때 소자의 수명을 연장시키는 효과 이외에도 소자의 제작 공정에서 발생할 수 있는 발광 소자의 누전 방지에도 크게 도움이 될 수 있다. 일반적으로 100 내지 200 nm 유기물 두께를 가지는 유기 발광 소자는 불안정한 양극과 유기물간의 계면이나 유기물 증착 도중에 생성될 수 있는 핀홀(pinhole)에 의하여 누전(device short)이 될 수 있다. 이때, 추가로 삽입되는 안정한 정공 주입층의 삽입은 이러한 누전의 가능성을 낮추어 줄 수 있으며, 특히 정공 이송층을 두껍게 삽입하면 그 가능성을 크게 낮출 수 있다.

그러나 정공 주입 물질이 전도성이 아닌 반도체적 성격을 가지는 보편적인 경우에, 정공 주입 물질의 두께에 따라서 구동 전압이 상승하는 역효과를 나타낼 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

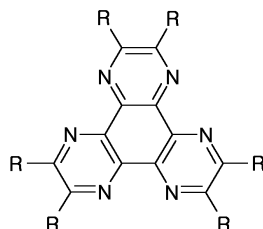
본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 정공 이송, 또는 정공 주입을 할 수 있으며, 구동전압을 낮춤과 동시에 소자의 수명을 향상시킬 수 있는 유기화합물의 층을 포함하는 전기소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 전극과 안정한 계면을 형성할 수 있는 유기 화합물의 층을 포함하는 전기소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 양극과 음극 사이에 하기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 포함하는 층이 적어도 하나 이상 개재된 유기 발광 소자를 제공한다.

[화학식 1]



상기 식에서,

각각의 R은 독립적으로 또는 동시에 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 탄화수소, 할로젠기, 알콕시기, 아릴아민기(arylamine), 에스테르기(ester), 아마이드 (amide), 방향족 탄화수소, 이형고리 화합물, 니트로기, 또는 니트릴기(nitrile, -CN)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환체이다.

상기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 포함하는 층은 정공 주입층, 정공 이송층, 또는 정공 주입 및 이송층이 바람직하다.

또한 본 발명은 박막의 층을 포함하는 전기 소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 함유하는 정공 주입층, 정공 이송층, 및 정공 주입 및 이송층 중 적어도 하나 이상을 포함하는 전기 소자를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

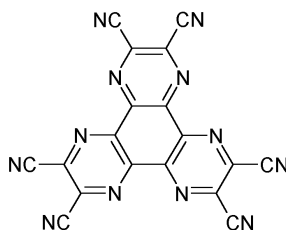
먼저 본 발명의 전자 소자에 사용되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대하여 설명한다.

상기 화학식 1의 화합물은 내열성을 가지는 고분자의 가교제(cross-linking agent)로 사용할 수 있다는 것이 개시되어 있고(미국특허 제4,780,536호), 또한 환원 준위가 낮아서 유기물을 기본으로 하는 전자 소자에서 전자를 수송하는 n-형 유기물 반도체의 역할로 사용할 수 있다는 예측이 공지되어 있다(Polymer Preprint 40, 404, 1999). 특히 상기 화학식 1의 각각의 R이 니트릴기(nitrile group)로 치환된 화합물을 사용하였을 때 환원 준위가 0.01 V에 불과하여 명확하게 n-형 유기물 반도체 성격을 가진다고 알려져 있다.

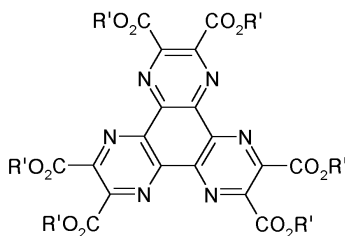
본 발명은 상기 화학식 1의 유기 화합물이 종래의 n-형 유기물 반도체일 것이라는 예측과는 달리 p-형 유기물 반도체임을 발견하여, 이를 유기 발광 소자 등의 전자 소자에 정공 주입, 정공 이송 물질, 또는 정공 주입 및 이송 물질로 사용하여 전자 소자의 구동 전압을 낮추며, 소자의 수명을 크게 향상시킬 수 있도록 한 것이다. 또한 금속 산화물과 안정한 계면을 형성하는 능력이 있어서 다양한 용도의 전자소자에 적용할 수 있다.

본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예는 하기 화학식 1a, 1b, 1c, 및 1d로 나타내는 화합물들이다.

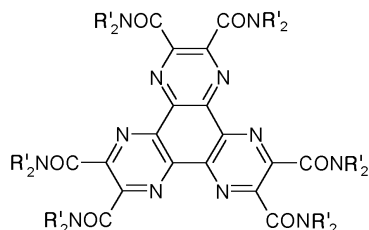
[화학식 1a]



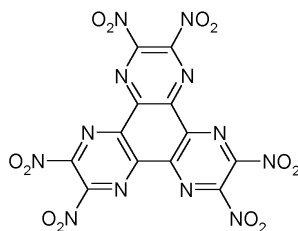
[화학식 1b]



[화학식 1c]



[화학식 1d]



상기 식에서, 화학식 1b과 1c로 표시되는 화합물들의 R'로 표시되는 에스테르(ester)와 아미드(amide)기의 치환체는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소, 탄소수 1 내지 15의 탄화수소, 페닐기(phenyl), 기타 방향족기 등이 될 수 있으며, 특히 스핀 코팅(spin - coating)에 의하여 박막을 형성시키고자 할 때에는 유연성이 높은 탄소수 3 내지 15의 고급 탄화수소가 바람직하다.

본 발명의 유기 발광 소자는 박막의 다층 구조를 가지는 전자소자이다.

본 발명의 유기 발광 소자는 화학식 1로 표시되는 화합물을 양극과 음극 사이에 포함되는 박막 형태로 된 유기물층 중 적어도 하나의 층으로 구성되며, 특히 양극으로부터 정공을 받아들이는 정공 주입 층을 이루거나, 정공을 발광층으로 이송하는 층, 또는 정공 주입과 동시에 정공을 이송하는 층 역할을 한다.

현재 일반적인 유기 발광소자의 구조는 도 1과 같이 투명기관(11) 위에 박막 코팅된 인듐 주석 산화물 등의 투명전극이 양극(12)을 형성하며, 그 위에 정공 주입 층(13), 정공 이송 층(14), 발광 층(15), 전자 이송 층(16), 음극 층(17)의 다층 구조로 이루어져 있다. 또는 도 2와 같이 투명기관(21), 투명전극(22), 정공 주입 및 이송을 동시에 하는 층(24), 발광층(25), 전자 이송 층(26), 음극 층(27)로 이루어진 소자 구조를 가질 수 있다.

상기 구조 이외에도 필요에 따라서 더 많거나 적은 수의 다층 구조를 가질 수 있으며, 다수의 발광 층을 형성할 수도 있으며, 화학식 1을 함유하는 정공 주입층, 정공 이송층, 정공 주입 및 이송층은 이러한 구조에 맞추어 복수층을 형성하는 등으로 다양하게 적용할 수 있다.

상기 유기발광 소자의 예에 있어서, 투명기관(11, 21)은 비정질의 성질이 강한 유리 또는 플라스틱 등이 바람직하게 사용될 수 있으며, 용도에 따라서는 금속이나 웨이퍼(wafer) 등과 같이 적절한 기계 강도와 표면의 편평도가 높은 기판도 사용할 수 있다.

또한 투명 전극은 주석 산화물, 인듐 주석 산화물, 아연 산화물, 인듐 아연 산화물 등의 금속 산화물 또는 혼합 금속의 산화물이 사용될 수 있으며, 금 등의 일함수가 높은 금속이나 PEDOT(poly[3,4 - (ethylene - 1,2 - dioxy)thiophene]), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리티오펜(polythiophene) 등의 고분자에 적절한 도판트(dopant)를 첨가한 전도성 고분자가 사용될 수 있다.

도 1에서의 정공 주입층(13)을 구성하는 물질은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 단독으로 혹은 다른 종류의 정공 주입 물질과 혼합하여 사용할 수 있다. 같이 혼합되는 다른 종류의 정공 물질의 예는 프탈로시아닌 구리 착화합물(Copper phthalocyanine), 또는 올리고티오펜(oligothiophene) 등의 p - 형 유기물 반도체들 중에서 선택할 수 있다. 이러한 혼합 사용에 있어서, 상기 화학식 1로 나타내는 유기화합물은 1 중량% 내지 100 중량%까지 사용될 수 있다. 또한 층의 두께는 0.1 내지 10,000 nm가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 300 nm이다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 다른 종류의 정공 주입물, 즉 p - 형 유기물 반도체와 혼합하여 사용하면, 그 비율에 따라서 주입되는 정공의 양을 조절할 수 있다. 즉 서로 다른 에너지 준위를 갖고 정공에 대한 모빌리티(mobility)가 두 물질이 다른 경우 소자의 구성에 가장 적합한 정공의 농도를 조절해 주는 혼합물의 종류와 비율을 찾을 수 있다.

본 발명의 결과에 의하면 종래에 알려진 프탈로시아닌 구리 착화합물과는 달리 10 내지 200 nm의 정공 이송층의 두께 변화에도, 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 사용할 경우 구동전압은 크게 증가하지 않는다. 결과적으로 후막의 정공 주입 층을 사용함으로써 누전이 발생할 확률을 낮출 수 있으며 구동전압 또한 낮출 수 있다.

상기 화학식 1로 나타내는 유기화합물을 정공 주입층(13)으로 구성하면서 정공 이송층(14)으로 사용하지 않을 경우에는 종래에 알려진 알릴아민계의 물질이나 폴리시클릭 아로마틱(polycyclic aromatic) 화합물들로 정공 이송층을 별도로 형성할 수 있다. 상기 다른 종류의 정공 주입물질의 대표적인 예는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenyl-amino]biphenyl; 이하 NPB라 함) 등이 있으며, 주입되는 전자와 정공 비율을 최적화 하기 위하여 또 다른 종류의 정공 이송물질을 사용할 수도 있다. 또한 본 발명에서 사용되는 화학식 1로 나타내는 유기화합물은 도 2에서와 같이 발광층에 직접 정공을 전달하는 정공 주입 및 이송층(24)을 형성할 때에는 양극으로부터 원활히 정공을 주입받으며 주입된 정공을 발광층으로 직접 이송시키는 역할을 한다.

본 발명에서 제시되는 유기 발광 소자에서 발광층(15, 25)은 두 개의 반대 전극에서 주입된 전자와 정공이 재 결합(recombination)을 이루면서 발광을 하는 층으로서 형광 효율이 높은 물질을 사용한다. 대표적인 예로는 8-히드로시퀸 놀린 알루미늄 염(8-hydroxyquinoline aluminum salt; 이하 Alq3라 함), 미국특허 제5,366,811호에 기재된 이중체 화된 스티릴 화합물(dimerized styryl compound), 벤즈옥사졸(benzoxazole) 유도체 및 그들의 금속 착체, 벤즈 이 미다졸(benzimidazole)의 유도체, 및 그들의 금속 착체 등이 있으며, 고분자는 폴리(p-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene)), 및 그의 유도체 또는 공중합체(copolymer) 형태의 유도체, 폴리플루오렌(polyfluorene) 및 그 유도체 등이 있다.

도 1과 2에서 나타낸 전자 이송층(16, 26)은 음극층(17, 27)으로부터 전자를 받아서 발광층으로 이송시키는 역할을 하는 층으로서 음극으로부터 전자를 원활히 주입 받음과 동시에 음극과의 안정한 계면을 이루는 물질을 사용한다. 때에 따라서는 분리된 전자 이송층 없이 발광층(15, 25)이 발광 및 전자 이송을 동시에 하는 층으로 사용되기도 한다. 대표적인 전자 이송물질의 예로는 Alq3가 가장 보편적으로 사용되고 있으며 프탈로시아닌 구리착화합물(Copper phthalocyanine)을 사용할 수도 있다. 또한 도 2에서 발광층은 아릴아민(arylamine)계 등의 정공 이송 능력을 가진 물질에 적절한 형광성 염료(fluorescent dye)를 소량 도핑(doping)하여 염료에서 발광을 하게 하는 발광층의 호스트(host)를 형성하는 물질과 유사하거나 작아야 염료에서의 발광이 이루어진다. 사용되는 형광성 염료의 대표적인 예로는 루브렌(rubrene) 등이 있다. 음극을 이루는 물질은 전자 이송층으로의 전자 주입이 쉽게 이루어질 수 있는 일함수가 낮은 물질을 사용한다. 그 예로, 리튬-알루미늄 합금체, 마그네슘-은의 합금체 등의 합금이나, 마그네슘, 칼슘 등이 단독으로 사용되기도 하며, 리튬 플ورا이드(LiF)/알루미늄, 리튬옥사이드(Li₂O)/알루미늄 등의 이층 구조를 갖는 전극이 될 수도 있다. 이외에도 전자 이송층과 전극을 혼합 증착하여 전자의 주입을 용이하게 하고 전극과 전자 이송 층간의 계면을 강화하는 방법을 사용할 수도 있다.

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 유기 발광 소자 이외에도, p-형 유기물 반도체를 적용할 수 있는 유기물 박막 트랜지스터, 포토볼타익셀(photo voltaic cell; 태양전지), 레이저 프린터나 복사기의 OPC 드럼 등에 적용할 수 있는 것이다. 특히 유기물 박막 트랜지스터의 경우, 게이트 인슐레이터(gate insulator)와 안정된 계면을 형성하면서 빠른 속도로 정공을 소스(source)로부터 드레인(drain)으로 이송시켜야 하므로 화학식 1로 표시되는 화합물은 p-형 유기물 박막 트랜지스터에 적합하다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지만 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

[실시예]

실시예 1

상기 화학식 1을 만족하는 화합물이 유기 발광 소자의 구동 전압을 낮추는 효과를 보기 위하여, 화학식 1의 구조를 만족시키는 상기 화학식 1a의 구조를 가진 화합물을 정공 주입물질로 사용하여 다음의 유기 발광 소자를 제작하였다.

ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로 박막으로 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척 방법으로 세척하여 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨다. 산소 플라즈마를 이용하여 위의 기판을 5 분간 세정한 후, 진공 증착기로 기판을 이송시킨다.

이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 상기 화학식 1의 일반 구조를 만족시키는 화학식 1a로 표시되는 화합물을 200 Å의 두께로 열 진공 증착시켜 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 이송하는 물질인 NPB(600 Å)와 전자 이송 및 발광의 역할을 동시에 하는 Alq3(600 Å)를 순차적으로 증착한다. 상기 전자 이송층 위에 5 Å의 두께로 리튬 플ورا이드(LiF)와 2500 Å 두께로 알루미늄을 증착시켜 전극을 형성하였다. 상기 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬 플ورا이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3 ~ 7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다. 상기 제조된 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계는 도 3에 나타내었다.

실시예 2

실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였고, 정공 주입층을 구성하는 화학식 1a의 화합물의 두께만 200 Å 대신 1000 Å로 증가 시켰다. 상기 제조된 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계는 도 3에 나타내었다.

실시예 3

상기 화학식 1의 구조를 만족시키는 화학식 1a의 구조를 가진 화합물이 정공에 대하여 안정한 다른 화합물과 혼합하여 정공 주입층을 이루었을 때도 저 전압 구동의 특성이 나타나는 것을 증명하기 위하여 아래와 같은 소자를 제작하여 특성을 측정하였다.

실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였고, 정공 주입층을 구성하는 200 Å 두께의 화학식 1a의 화합물 대신에 공 - 증발(co - evaporation) 방법을 사용하여 90 중량%의 화학식 1a의 화합물과 10 중량%의 프탈로시아닌 구리 착화합물의 혼합물을 500 Å 두께로 대체 시켰다. 상기 제조된 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계는 도 3에 나타내었다.

실시예 4

상기 화학식 1의 구조를 만족시키는 상기 화학식 1a의 구조를 가진 화합물이 정공에 대하여 안정한 다른 화합물과 혼합하여 정공 주입층을 이루었을 때도 저 전압 구동의 특성이 나타나는 것을 보이고 소자의 수명 역시 향상될 수 있다는 것을 증명하기 위하여 다음과 같은 유기 발광 소자를 제작하여 특성을 측정하였다.

실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였고, 정공 주입층을 구성하는 200 Å 두께의 화학식 1a의 화합물 대신, 공 - 증발(co - evaporation) 방법을 사용하여 70 중량%의 화학식 1a의 화합물과 30 중량%의 프탈로시아닌 구리 착화합물의 혼합물을 500 Å 두께로 대체 시켰다. 상기 제조된 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계는 도 3에 나타내었다. 소자의 휘도 반감기 측정은 상온에서 100 mA/cm²의 직류 전류 밀도에서 측정하였으며 휘도의 반감기는 180 시간이었다.

비교예 1

본 발명에서 이용되는 화학식 1의 구조를 만족시키는 화학식 1a의 화합물이 종래의 정공 주입층에 비하여 저 전압 구동 특성이 있음을 증명하기 위하여 가장 보편적으로 알려진 프탈로시아닌 구리 착화합물을 정공 주입물질로 사용하였고, 그 두께 역시 가장 보편적으로 사용되는 두께를 아래와 같이 사용하였다.

실시에 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였고, 정공 주입층을 구성하는 화학식 1a의 화합물 대신 프탈로시아닌 구리 착화합물을 150 Å 두께로 증착시켜 정공 주입층을 형성하였다. 상기 제조된 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계는 도 3에 나타내었다. 상기 제조된 유기 발광 소자의 전압과 휘도의 상관 관계는 도 3에 나타내었다. 소자의 휘도 반감기 측정은 상온 100 mA/cm²의 직류 전류 밀도에서 측정하였으며 휘도의 반감기는 93 시간이었다.

실시에 5

상기 화학식 1을 만족하는 상기 화학식 1a의 구조를 갖는 화합물의 정공 주입 및 이송 능력을 측정하기 위하여 두개의 전극사이에 화학식 1a의 구조를 갖는 물질을 박막 증착하여 순방향 전압을 가하여 가해진 전압과 전류의 상관 관계를 구하였다. 이때 양극으로는 ITO를 사용하였고 전자의 주입을 차단하기 위하여 일함수가 높은 알루미늄을 음극으로 사용하였다. 이러한 소자는 아래의 방법으로 제작하였다.

ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로박막으로 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조 시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨다. 산소 플라즈마를 이용하여 위의 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시킨다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 화학식 1의 일반 구조를 만족 시키는 화학식 1a로 표시되는 화합물을 2000 Å의 두께로 열 진공 증착시켜 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착시켜 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 3 7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다. 상기 제조된 소자의 전압과 전류의 상관 관계는 도 4에서 나타나듯이 화학식 2의 물질을 사용한 소자는 0 V를 넘어서자마자 정공이 주입되고 있으며 정공의 농도는 비교예 2에서 보듯이 NPB를 사용한 소자에 비하여 항상 높다. 이를 통하여 화학식 1의 구조를 만족시키는 화학식 1a로 나타내는 물질로서의 정공의 주입이 종래에 가장 널리 알려진 p-형 유기물 반도체 물질에 비하여 훨씬 용이하며 정공을 전달하는 능력이 뛰어남을 증명할 수 있다.

비교예 2

실시에 7에서 사용된 화학식 1a의 구조를 갖는 화합물의 정공 주입 능력과 이송 능력을 비교하기 위하여 유기 발광 소자 및 OPC 드럼의 정공 이송 물질로 가장 널리 사용되는 p-형 유기물 반도체이며 아릴 아민계의 구조를 갖는 NPB를 실시예 7과 같은 방법으로 소자에 적용하여 정공 주입이 시작되는 전압과 가해진 전압과 주입된 전류(정공)와의 상관 관계를 측정하였다. 이러한 소자는 아래의 방법으로 제작하였다.

ITO(indium tin oxide)가 1500 Å의 두께로박막으로 코팅된 유리 기판을 세정제를 함유한 수용액에서 초음파 세척법으로 세척하여 건조 시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨다. 산소 플라즈마를 이용하여 위의 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시킨다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 NPB를 1600 Å의 두께로 열 진공 증착시켜 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 2500 Å 두께의 알루미늄을 증착시켜 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착 속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 3 7 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다. 상기 제조된 소자의 전압과 전류의 상관 관계는 도 4에서 나타내었다.

상기 제조된 소자의 전압과 전류의 상관 관계는 도 4에서 나타나듯이 NPB를 사용한 소자는 약 1 V에서 정공이 주입되기 시작하였으며 정공 농도는 화학식 1a를 사용한 소자보다 낮다.

상기의 실시예와 비교예에서 나타나듯이 화학식 1의 구조를 만족시키는 한 예인 화학식 1a로 표시되는 화합물은 p-형 유기물 반도체적 성질을 가지고 있으며, p-형 반도체적 성질을 요구하는 유기 발광소자의 정공 주입 층으로 사용하였을 때, 유기 발광 소자의 구동 전압을 낮출 수 있으며 적절한 다른 물질과의 혼합물을 형성하였을 때에도 그 상대적 비율에 따라서 낮은 구동 전압을 유지시킬 수 있다.

또한 소자의 반감기 역시 종래에 가장 안정성을 유지할 수 있다고 알려진 프탈로시아닌 구리 착화합물에 비하여 훨씬 안정한 것으로 밝혀졌다. 이러한 현상은 본 발명에서 제시하는 화학식 1의 화합물이 높은 정공 주입 능력과 정공 이송 능력 그리고 전극과의 안정한 계면을 형성할 수 있다는 것을 알 수 있다.

따라서 이로부터 정공 주입, 또는 정공 이송의 특성이 요구되는 다른 소자의 응용에도 사용될 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

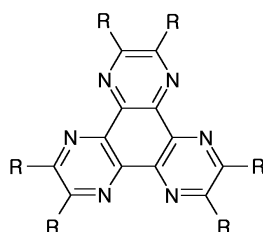
본 발명의 전기소자는 p-형 반도체적 성질을 가지는 유기 화합물을 함유하는 층을 포함하므로 전기소자의 수명이 크게 향상되고, 낮은 구동 전압을 가질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

양극과 음극 사이에 하기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 포함하는 층이 적어도 하나 이상 개재된 유기 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R은 각각 독립적으로, 또는 동시에 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 탄화수소, 할로젠기, 알콕시기, 아릴아민기(arylamine), 에스테르기(ester), 아마이드 (amide), 방향족 탄화수소, 이형고리 화합물, 니트로기, 또는 니트릴기(nitrile, -CN)이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 포함하는 층이 정공 주입층, 정공 이송층, 또는 정공 주입 및 이송층인 유기 발광 소자.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

- a) 투명기판;
- b) 양극;
- c) 정공 주입층;
- d) 정공 이송층;
- e) 발광층;
- f) 전자 이송층; 및

g) 음극층

을 아래로부터 순서적으로 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

a) 투명기판;

b) 양극;

c) 정공 주입 및 이송층;

e) 발광층

f) 전자 이송층; 및

g) 음극층

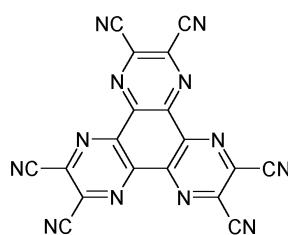
을 아래로부터 순서적으로 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물인 유기 발광 소자:

[화학식 1a]

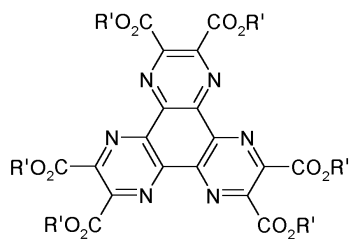


청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물인 유기 발광 소자:

[화학식 1b]



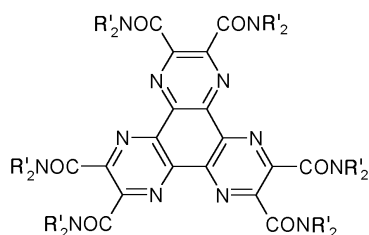
상기 화학식 1b의 식에서, R'은 각각 독립적으로 또는 동시에 탄소수 1 내지 15의 탄화수소, 페닐(phenyl), 또는 방향족기이다.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 1c로 표시되는 화합물인 유기 발광 소자:

[화학식 1c]



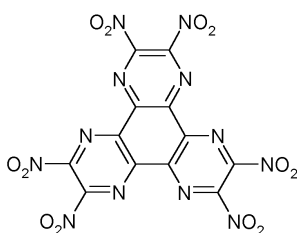
상기 화학식 1c의 식에서, R'은 각각 독립적으로 또는 동시에 탄소수 1 내지 15의 탄화수소, 페닐(phenyl), 또는 방향족기이다.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 1d로 표시되는 화합물인 유기 발광 소자:

[화학식 1d]



청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 포함하는 층은 두께가 0.1 내지 10,000 nm인 유기 발광 소자.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 포함하는 층이 프탈로시아닌 구리 착화합물, 올리고티오펜, 알릴아민계 화합물, 및 폴리시클리 아로마틱 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 정공 주입 물질을 더욱 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 11.

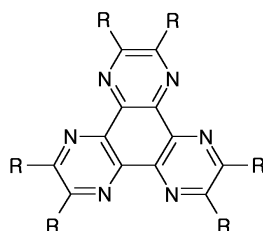
제 1 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 양극이 전도성 고분자 또는 전도성 금속 산화물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 12.

하기 화학식 1로 표시되는 유기화합물을 함유하는 정공 주입층, 정공 이송층, 및 정공 주입 및 이송층 중 적어도 하나 이상을 포함하는 전자소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

R은 각각 독립적으로, 또는 동시에 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 탄화수소, 할로젠기, 알콕시기, 아릴아민기(arylamine), 에스테르기(ester), 아마이드(amide), 방향족 탄화수소, 이형고리 화합물, 니트로기, 또는 니트릴기(nitrile, -CN)이다.

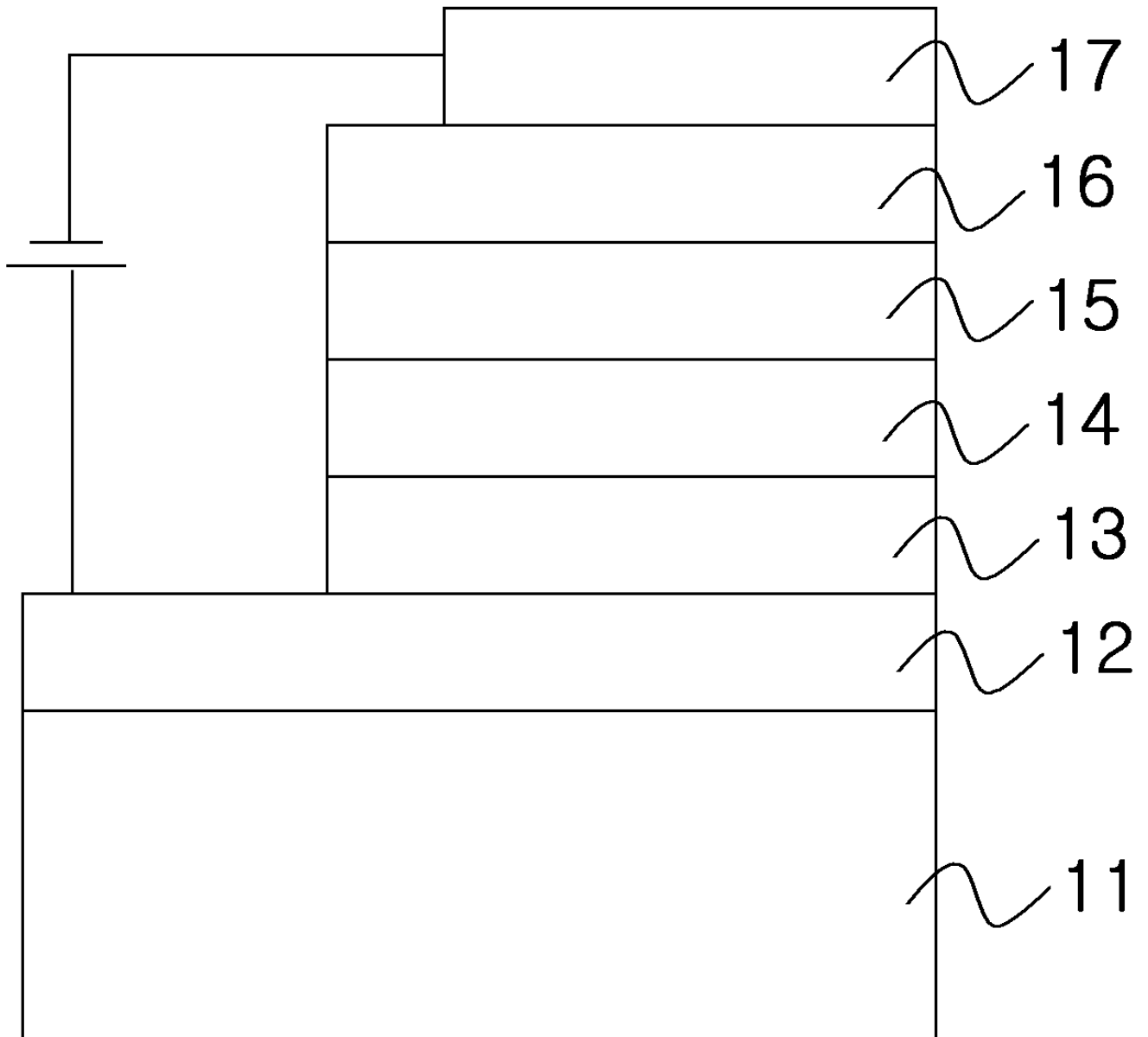
청구항 13.

제 12 항에 있어서,

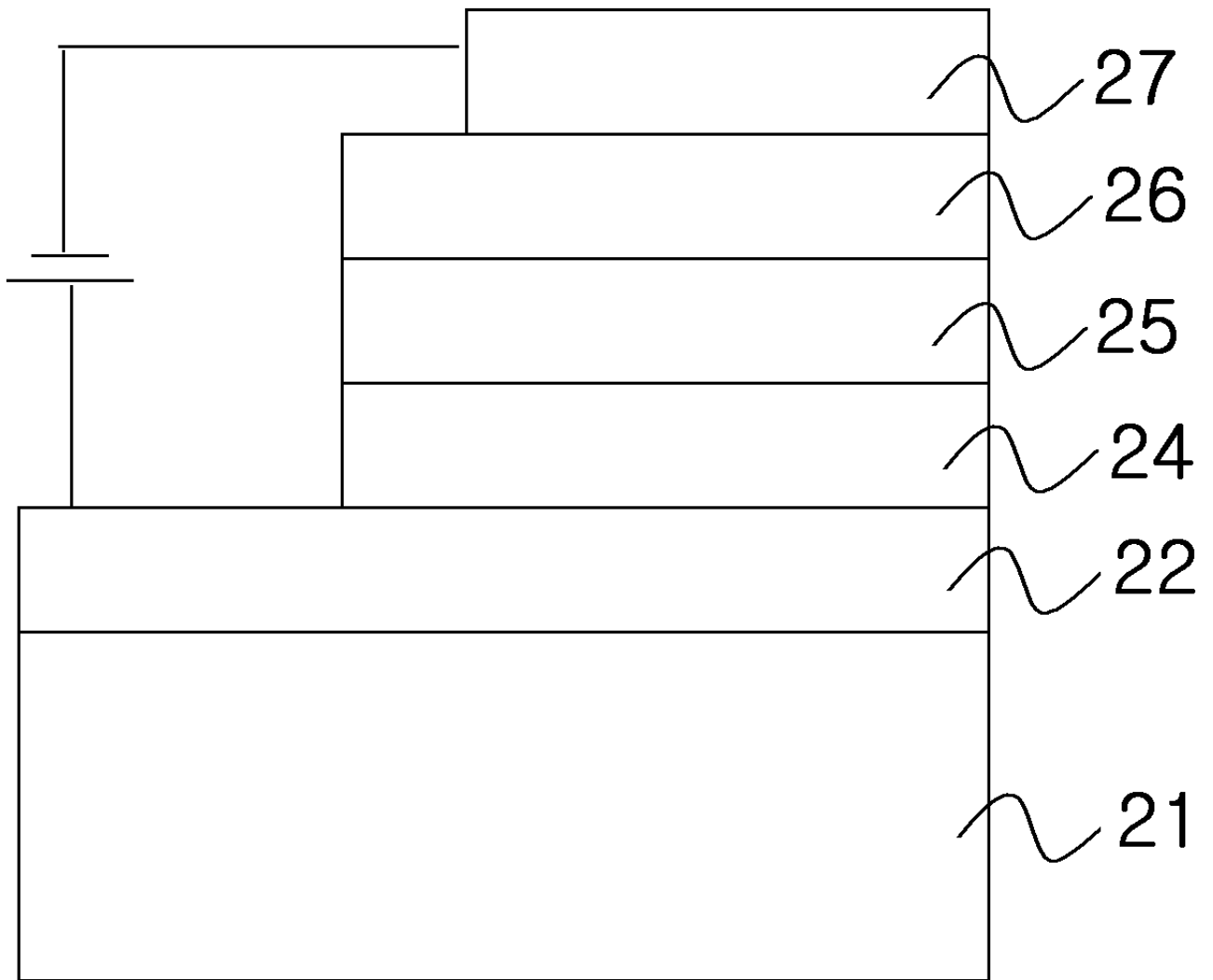
상기 전자소자가 유기물 박막 트랜지스터, 포토볼타익셀, 또는 유기 광 도전체(organic photo conductor; OPC) 드럼인 전자소자.

도면

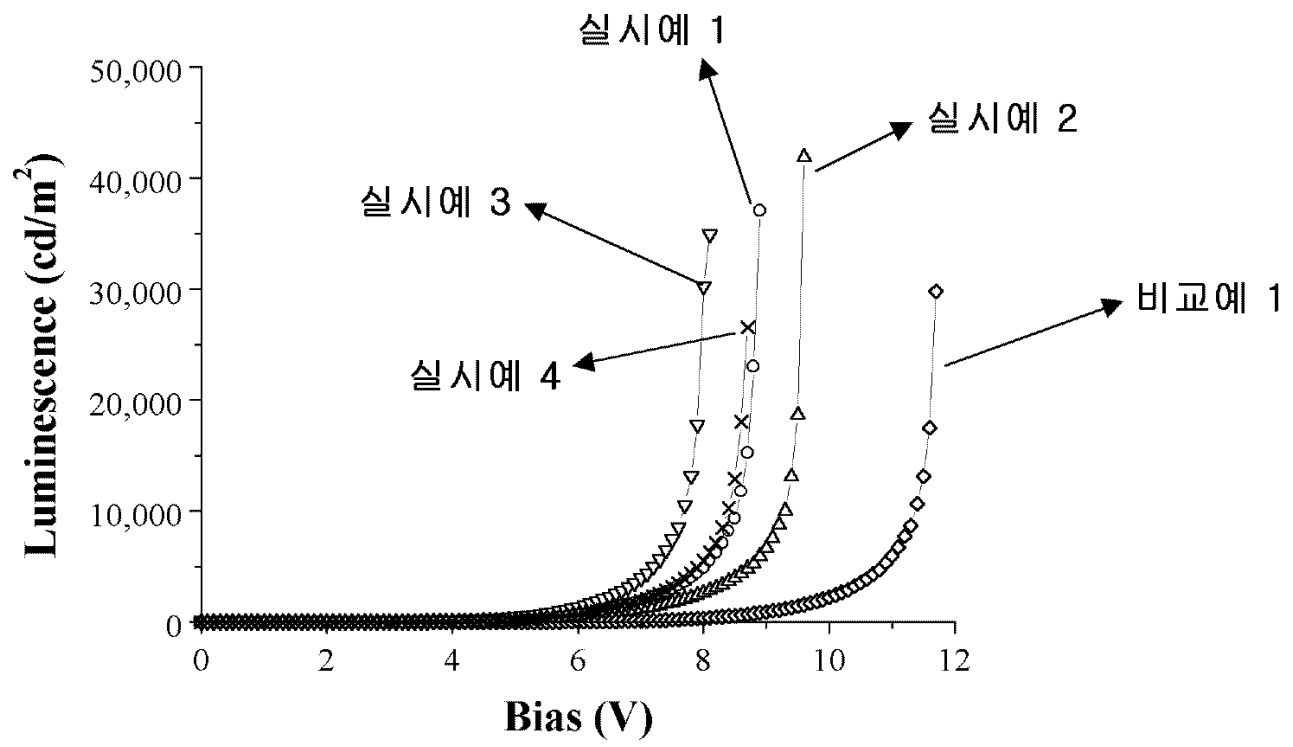
도면 1



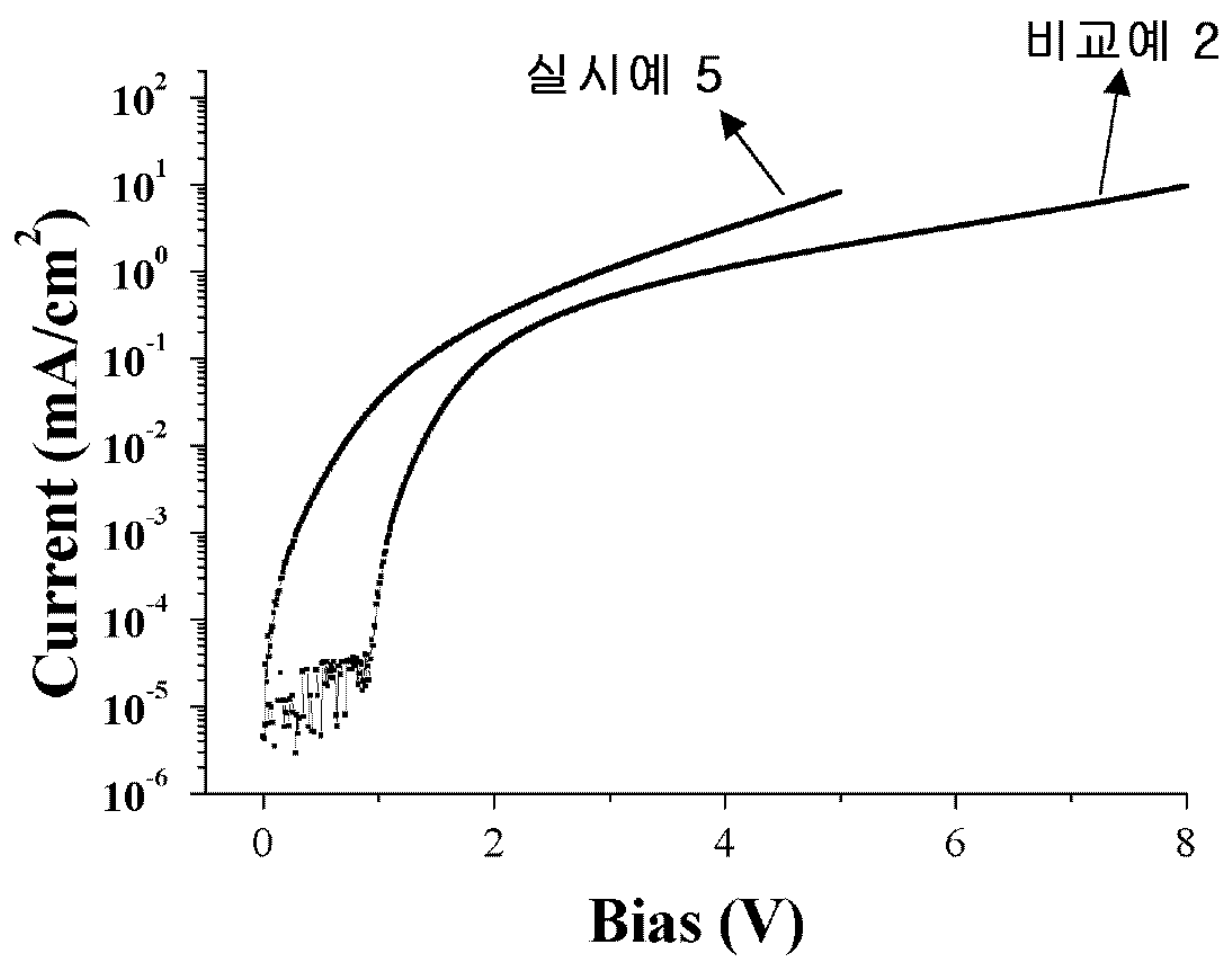
도면 2



도면 3



도면 4



专利名称(译)	一种电子器件，包括具有p型半导体特性的有机化合物		
公开(公告)号	KR1020010062711A	公开(公告)日	2001-07-07
申请号	KR1020000082085	申请日	2000-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	SON SEHWAN 손세환 KIM OKHEE 김옥희 YOON SEOKHEE 윤석희 KIM KONGKYEOM 김공겸 LEE YOUNGU 이윤구 BAE JAESOOON 배재순		
发明人	손세환 김옥희 윤석희 김공겸 이윤구 배재순		
IPC分类号	H01L51/50 H01L35/24 C09K11/06 C07D487/16 C07D487/12 C07D H01L51/30 C07D487/00 G03G H01L51/52 H01L51/05 C09K H01L51/42 C07D487/14 G03G5/06 H01L		
CPC分类号	H01L51/5012 C09B57/00 H01L51/0072 C07D487/14 H01L51/0545 Y10S428/917 H01L51/0076 H01L51/0055 H01L51/0562 H01L2251/308 H01L51/5203 H01L51/0081 Y02E10/549 Y10T428/31504		
代理人(译)	宋，BYEONG好		
优先权	1019990067746 1999-12-31 KR		
其他公开文献	KR100377321B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

它涉及包括有机化合物的电子器件，其中本发明具有p型半导体性并且通过空穴注入或空穴传输起作用。本发明涉及一种电子器件，其包括含有下述化学式1表示的有机化合物的空穴注入层（HIL），以及空穴传输层和空穴注入传输层中的至少一种。并且，本发明的电气设备可以降低电气设备的驱动电压，并且可以改善发光寿命。[化学式1]在上式中，每个R可以独立地或同时为氢原子，烃，卤素基团，烷氧基，芳基氨基，酯基，酰胺基，芳烃，异构链接化合物，碳数为1至12的硝基或腈基。有机发光器件，驱动电压，空穴，亮度，P型半导体，空穴，P型晶体管，太阳能电池，有机光电导鼓。

