



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0050369
 (43) 공개일자 2009년05월20일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *C09K 11/55* (2006.01)
H05B 33/20 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0116759

(22) 출원일자 2007년11월15일
 심사청구일자 2007년11월15일

(71) 출원인

삼성모바일디스플레이주식회사
 경기도 용인시 기흥구 농서동 산24번지

(72) 발명자

송원준
 경기 수원시 영통구 신동 575번지
 성연주
 경기 수원시 영통구 신동 575번지
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 전자 수송 물질과 하기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[화학식 1]

$XaYb$

X는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속이고, Y는 7족 원소 또는 C1- C20 유기 그룹이고, a는 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 유기 발광 소자는 신규한 전자수송 재료를 이용하여 전자주입층을 형성하지 않고서도 전자 주입 능력이 매우 개선된다. 그 결과, 통상적인 전자수송 재료를 사용한 경우와 비교하여 전류효율, 전력효율이 향상될 뿐만 아니라, 발광층에 주입되는 전하 밸런스가 조절되어 구동전압 및 수명 특성이 개선된다. 또한 본 발명의 유기 발광 소자는 디지털 구동 (정전압 구동)시 수명 저하가 최소화되는 잇점이 있다.

대표도 - 도1

제2전극
ETL
EML
HTL
HIL
제1전극
기판

(72) 발명자

김무현

경기 수원시 영통구 신동 575번지

크리스탈 보리스

경기도 수원시 영통구 신동 575번지

양남철

경기 수원시 영통구 신동 575번지

장승욱

경기 수원시 영통구 신동 575번지

이선희

경기 수원시 영통구 신동 575번지

특허청구의 범위

청구항 1

전자 수송 물질과 하기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함하는 유기 발광 소자.

[화학식 1]

$XaYb$

X는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속이고,

Y는 7족 원소 또는 C1- C20 유기 그룹이고,

a는 1 내지 3의 정수이고,

b는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 X는 리튬(Li) 세슘(Cs), 나트륨(Na), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg) 또는 이테르븀(Yb) 인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 Y는 F, 퀴놀레이트, 아세토아세테이트, 클로라이드, 브로마이드 또는 옥사이드인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물이 리튬 퀴놀레이트, 나트륨 퀴놀레이트, 리튬 아세토아세테이트, 마그네슘 아세토아세테이트, 리튬 플루오라이드, 세슘 플루오라이드, 나트륨 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 함량이 전자 수송층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 60 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

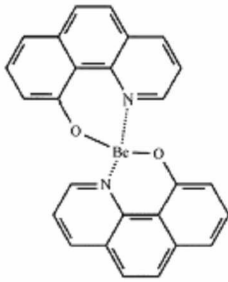
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 물질이 전자 이동도가 전기장 800~1000 (V/cm)^{1/2}에서 10⁻⁸ cm/V 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전자 수송 물질이 하기 화학식 2로 표시되는 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토베릴륨(Bebq2), 그 유도체, 8-하이드록시퀴놀린 아연(Znq2) 또는 (8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(Alq3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 2]



청구항 8

제1항에 있어서, 상기 소자가 제1전극, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 제2전극을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 소자가 정공주입층을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제1전자 수송 물질을 포함하는 제1전자수송층; 및

제2전자 수송 물질과 하기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 제2전자수송층을 포함하는 유기 발광 소자.

[화학식 1]

X_aY_b

X는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속이고,

Y는 7족 원소 또는 C1- C20 유기 그룹이고,

a는 1 내지 3의 수이고,

b는 1 내지 3의 수이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 제1전자수송물질이 전자 이동도가 전기장 $800\sim 1000 (V/cm)^{1/2}$ 에서 $10^{-8} cm/V$ 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 제1전자수송물질이 전기장 $800\sim 1000 (V/cm)^{1/2}$ 에서 10^{-4} 내지 $10^{-8} cm/vs$ 의 전자 이동도를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 제1전자수송층과 상기 제2전자수송층의 두께비는 1:1 내지 2:1인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

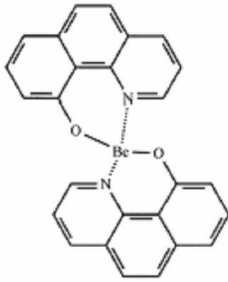
청구항 14

제10항에 있어서, 상기 전자 수송 물질이

하기 화학식 2로 표시되는 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토베릴륨(Bebq2), 그 유도체, 8-하이드록시퀴놀린 아연(Znq2) 또는 (8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(Alq3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징

으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 2]



청구항 15

제10항에 있어서, 상기 제2전자수송층에서 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 함량은 제2전자 수송층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 60 중량부인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 화학식 1에서 X는 리튬(Li) 세슘(Cs), 나트륨(Na), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg) 또는 이테르븀(Yb)인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 화학식 1에서 Y는 F, 퀴놀레이트, 아세토아세테이트, 클로라이드, 브로마이드 또는 옥사이드인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물이 리튬 퀴놀레이트, 나트륨 퀴놀레이트, 리튬 아세토아세테이트, 마그네슘 아세토아세테이트, 리튬 플루오라이드, 세슘 플루오라이드, 나트륨 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 19

제10항에 있어서, 상기 소자가 제1전극, 정공수송층, 발광층, 제1전자수송층, 제2전자수송층 및 제2전극을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 소자가 정공주입층을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 신규한 전자 수송 재료를 이용하여 전자 주입 능력이 개선되어 구동전압, 발광효율 및 수명이 개선된 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 발광 소자는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다.

- <3> 유기 발광 소자는 유리 기판상에 ITO 등의 투명 도전 재료로 이루어진 애노드를 형성하고, 그 상부에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드를 적층하여 제조된다.
- <4> 상술한 바와 같이 적층 구조로 구성된 유기 발광 소자는 애노드와 캐소드 사이에 직류전압을 인가하면 애노드로부터 정공이 주입되고 캐소드로부터 전자가 주입되고, 정공은 정공 주입층 및 정공 수송층을 거쳐 발광층으로 이동하고 전자는 전자수송층을 거쳐서 발광층으로 이동한다. 그리고 발광층에서 정공과 전자가 재결합으로써 빛이 발생한다.
- <5> 상기 전자 수송층 형성 재료로는, 트리스-8-하이드록시퀴놀라토 알루미늄 (tri-8-hydroxyquinolino aluminum: Alq3) 등이 일반적으로 사용된다.
- <6> 그런데 지금까지 알려진 전자 수송 물질을 이용하여 형성된 전자수송층을 구비하는 경우, 전자 주입시 배리어로 인하여 요구 휘도에 따른 전압 증가가 불가피하다. 따라서 새로운 전자 수송 물질의 개발이 시급한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하여 전자 주입이 용이해져 전압 감소로 인한 소비전력이 감소될 뿐만 아니라, 구동전압, 발광효율 및 수명 특성을 개선시킨 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <8> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는,
- <9> 전자 수송 물질과 하기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.
- <10> [화학식 1]
- <11> $XaYb$
- <12> X는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속이고,
- <13> Y는 7족 원소 또는 C1- C20 유기 그룹이고,
- <14> a는 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 3의 정수이다.
- <15> 본 발명의 기술적 과제는 또한 제1전자 수송 물질을 포함하는 제1전자수송층; 및 제2전자 수송 물질과 하기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 제2전자수송층을 포함하는 유기 발광 소자에 의하여 이루어진다.
- <16> [화학식 1]
- <17> $XaYb$
- <18> X는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속이고,
- <19> Y는 7족 원소 또는 C1- C20 유기 그룹이고,
- <20> a는 1 내지 3의 정수이고,
- <21> b는 1 내지 3의 정수이다.
- <22> 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 상술한 단일 전자수송층이외에 제1전극, 정공주입층, 발광층, 제2전극을 구비한 구조를 갖는다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 2층 구조를 갖는 제1전자수송층과 제2전자수송층 사이에 제1전극, 정공주입층, 발광층, 제2전극을 구비한 구조를 갖는다.
- <23> 또한 본 발명의 유기 발광 소자는 정공주입층을 더 구비할 수도 있다.

효 과

- <24> 상기와 같은 실시예를 통해서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 이용하는 다양한 전자 소자 또는 장치를 제조할 수 있을 것이다. 때문에 본 발명의 범위는 설명된 실시

예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <25> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <26> 고효율 성능을 갖는 유기 발광 소자를 구현하기 위해서는 발광층에서의 전하밸런스가 매우 중요하다. 다수의 캐리어가 정공(+)인 구조에 있어서는 전자(-)의 전하 플로우 밀도(charge flow density)를 조절하는 것이 필요하다. 이를 위해서 본 발명에서는 전자수송층 형성시 하기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물과 전자 수송 물질을 이용한다.
- <27> [화학식 1]
- <28> $XaYb$
- <29> X는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속이고,
- <30> Y는 7족 원소 또는 C1- C20 유기 그룹이고,
- <31> a는 1 내지 3의 수이고,
- <32> b는 1 내지 3의 수이다.
- <33> 상기 화학식 1에서 X는 리튬(Li) 세슘(Cs), 나트륨(Na), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg) 또는 이테르븀(Yb)이고, Y는 F, 퀴놀레이트, 아세토아세테이트, 클로라이드, 브로마이드 또는 옥사이드이다.
- <34> 상기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물은 리튬 퀴놀레이트, 나트륨 퀴놀레이트, 리튬 아세토아세테이트, 마그네슘 아세토아세테이트, 리튬 플루오라이드, 세슘 플루오라이드, 나트륨 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.
- <35> 상기 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 함량이 전자 수송층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 60 중량부, 특히 25 내지 50 중량부인 것이 바람직하고, 전자수송물질의 함량은 전자수송층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 40 내지 80 중량부, 특히 50 내지 75 중량부인 것이 바람직하다.
- <36> 만약 화학식 1의 금속 화합물의 함량이 상기 범위를 벗어나면 부가 효과가 미미하여 바람직하지 못하다.
- <37> 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 별도의 전자 주입층을 필요로 하지 않으면서 전자 주입이 보다 용이해진다.
- <38> 또한 상술한 전자 수송층이외에 전자 이동도가 전기장 $800\sim 1000 (V/cm)^{1/2}$ 에서 $10^{-8} cm/V$ 이상인 전자 수송 물질을 포함하는 전자 수송층을 더 포함할 수 있다. 이를 보다 상세하게 설명하면 본 발명의 유기 발광 소자는 제1 전자 수송 물질을 포함하는 제1전자수송층과, 제2전자 수송 물질과 화학식 1로 표시되는 금속 화합물을 포함하는 제2전자수송층을 구비한다.
- <39> 이와 같이 2층 구조의 전자수송층을 구비하는 경우에는 단층의 전자수송층을 사용하는 경우와 비교하여 훨씬 더 유기적인 전자 주입이 가능해지며, 이로 인하여 전압 감소로 인한 소비전력이 크게 감소되는 잇점이 있다.
- <40> 상기 제2전자수송층에 있어서, 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 함량은 제2전자수송층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 60 중량부, 특히 25 내지 50 중량부인 것이 바람직하고, 제2전자수송물질의 함량은 제2 전자수송층 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 40 내지 80 중량부, 특히 50 내지 75 중량부인 것이 바람직하다.
- <41> 상기 제1전자수송물질은 상술한 바와 같이 상기 전자 이동도가 $10^{-8} cm/V$ 이상인 전자 수송 물질로 이루어지며, 바람직하게는 전기장 $800\sim 1000 (V/cm)^{1/2}$ 에서 10^{-4} 내지 $10^{-8} cm/vs$ 의 전자 이동도를 갖고, 구체적인 예로서 Alq_3 , Znq_2 또는 $Bebq_2$ 을 들 수 있다.
- <42> 상기 제2전자수송 물질은 제1전자수송물질과 동일하게 전자 이동도가 $10^{-8} cm/V$ 이상인 전자 수송 물질로 이루어지며, 제1전자수송물질과 동일한 조성 또는 상이한 재료로 선택할 수 있다. 그 중에서 제1전자수송물질과 제2전자수송물질이 동일한 재료로 구성되는 경우가, 전하 이동도측면에서 보다 더 바람직하다.
- <43> 상기 제2전자수송층에서 화학식 1로 표시되는 금속 화합물의 함량은 제2전자 수송 물질 100 중량부를 기준으로

하여 30 내지 50 중량부인 것이 바람직하다.

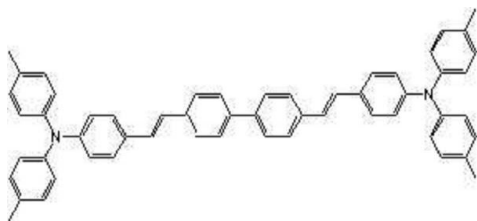
- <44> 상기 제1전자수송층과 제2전자수송층의 두께비는 1:1 내지 2:1인 것이 바람직하다.
- <45> 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자는 도 1 및 도 2와 같은 적층 구조로 나타난다.
- <46> 도 1을 참조하여, 기관상에 제1전극, 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL)이 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 정공 주입층은 필요에 따라서는 생략가능하다.
- <47> 상기 정공수송층(HTL) 상부에 발광층(EML) 및 전자수송물질과 상술한 화학식 1의 금속 화합물로 이루어진 전자수송층(ETL)이 형성되어 있고 상기 전자수송층(ETL) 상부에 제2전극이 적층되어 있다.
- <48> 상기 전자수송물질의 바람직한 예로서 Beq2가 있고, 화학식 1의 금속 화합물의 바람직한 예로서 LiF가 있다.
- <49> 도 2를 참조하여, 기관상에 제1전극, 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL)이 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 정공 주입층은 필요에 따라서는 생략가능하다.
- <50> 상기 정공수송층(HTL) 상부에 발광층(EML) 및 제1전자 수송 물질을 포함하는 제1전자수송층(ETL1)과 제1전자수송물질과 상술한 화학식 1의 금속 화합물을 포함하는 제2전자수송층(ETL2)이 형성되어 있고 상기 제2전자수송층 상부에 제2전극이 적층되어 있다.
- <51> 도 2와 같은 적층 구조를 갖는 유기 발광 소자에 있어서 ETL1은 전하 이동 속도를 제어하는 역할을 하며, ETL2는 전자 주입 장벽을 낮추는 역할을 한다.
- <52> 상기 ETL1을 구성하는 제1전자수송물질의 바람직한 예로는 특히 Beq2, (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) 또는 Znq2가 있다.
- <53> 상기 ETL2는 제2전자 수송 물질과 쌍극자인 특성을 갖는 화학식 1의 금속 화합물로 이루어진다.
- <54> 상기 금속 화합물로는 LiF, BaF, CsF, NaF 또는 Liq이 사용되고, 제2전자 수송 물질의 바람직한 예로는 Beq2, Znq2 또는 Alq3가 있다.
- <55> 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이 본 발명의 유기 발광 소자는 전자주입층이 불필요하다.
- <56> 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- <57> 먼저 기관 상부에 제1전극인 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드 전극을 형성한다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기관을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- <58> 정공 주입 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공 주입층을 선택적으로 형성한다.
- <59> 상기 정공 주입 물질로는 미국 특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB 등을 사용할 수 있다.
- <60> 여기에서 상기 정공 주입층의 두께는 2 nm 내지 100 nm이다. 이 중, 10nm의 두께를 이용할 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 3 nm 미만인 경우, 너무 얇아서 정공 주입이 제대로 되지 않는다는 문제점이 있고, 상기 정공 주입층의 두께가 1,000 nm를 초과하는 경우 전도도가 저하될 수 있다.
- <61> 상기 정공 주입층 상부에 정공 수송층 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀 홀이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- <62> 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(α-NPD)등이 사용된다.
- <63> 이어서 상기 정공 수송층 상부에 발광층이 도입되며 발광층 재료는 특별히 제한되지 않는다. 여기에서 발광층 형성방법으로는 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 사용할 수 있다.
- <64> 상기 정공주입층 상부에 발광층을 형성한다. 발광층을 이루는 물질은 특별히 제한되지 않는다. 보다 구체적으로

로, 옥사디아졸 다이머 염료 (oxadiazole dimer dyes (Bis-DAPOXP)), 스피로 화합물 (spiro compounds) (Spiro-DPVBi, Spiro-6P), 트리아릴아민 화합물 (triarylamine compounds), 비스(스티릴)아민 (bis(styryl)amine)(DPVBi, DSA), 4,4'-비스(9-에틸-3-카바조비닐렌)-1,1'-비페닐 (BCzVBi), 페릴렌 (perylene), 2,5,8,11-테트라-tert-부틸페릴렌 (TPBe), 9H-카바졸-3,3'-(1,4-페닐렌-디-2,1-에텐-디일)비스[9-에틸-(9C)] (BCzVB), 4,4'-비스[4-(디-p-톨일아미노)스티릴]비페닐 (DPAVBi), 4-(디-p-톨일아미노)-4'-[(디-p-톨일아미노)스티릴]스티렌 (DPAVB), 4,4'-비스[4-(디페닐아미노)스티릴]비페닐 (BDAVBi), 비스(3,5-디플루오로-2-(2-피리딜)페닐-(2-카르복시피리딜)이리듐 III (FIrPic) 등 (이상 청색)과, 3-(2-벤조티아졸일)-7-(디에틸아미노)쿠마린 (Coumarin 6) 2,3,6,7-테트라히드로-1,1,7,7-테트라메틸-1H,5H,11H-10-(2-벤조티아졸일)퀴놀리지노-[9,9a,1gh]쿠마린 (C545T), N,N'-디메틸-퀸아크리돈 (DMQA), 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III) (Ir(ppy)₃) 등 (이상 녹색), 테트라페닐나프타센 (Tetraphenylnaphthacene) (루브린: Rubrene), 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐(III) (Ir(piq)₃), 비스(2-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘) (아세틸아세토네이트)이리듐(III) (Ir(btp)₂(acac)), 트리스(디벤조일메탄)펜안트롤린 유로퓸(III) (Eu(dbm)₃(phen)), 트리스[4,4'-디-tert-부틸-(2,2')-비피리딘]루테튬(III)착물(Ru(dtb-bpy)₃*2(PF₆)), DCM1, DCM2, Eu (삼불화테노일아세톤: thenoyltrifluoroacetone)₃ (Eu(TTA)₃, 부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸 줄로리딜-9-에닐)-4H-피란) (butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran: DCJTb) 등 (이상 적색)을 사용할 수 있다. 또한, 고분자 발광 물질로는 페닐렌 (phenylene)계, 페닐렌 비닐렌 (phenylene vinylene)계, 티오펜 (thiophene)계, 플루오렌 (fluorene)계 및 스피로플루오렌 (spiro-fluorene)계 고분자 등과 같은 고분자와 질소를 포함하는 방향족 화합물 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<65> 상기 발광층의 두께는 10nm 내지 500nm, 바람직하게는 50nm 내지 120nm인 것이 바람직하다. 이 중에서도, 특히 청색 발광층의 두께는 70nm일 수 있다. 만약 발광층의 두께가 10nm 미만인 경우에는 누설전류가 증가하여 효율이 감소하고 수명이 감소하며, 500nm를 초과하는 경우에는 구동전압 상승폭이 높아져서 바람직하지 못하다.

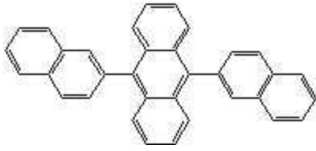
<66> 경우에 따라서는 상기 발광층은 발광층 호스트(host)에 상기 발광 도펀트(dopant)를 더 부가하여 제조하기도 한다. 형광 발광형 호스트의 재료로는 트리스(8-히드록시-퀴놀리나토)알루미늄 (Alq₃), 9,10-디(나프티-2-일)안트라센 (AND), 3-Tert-부틸-9,10-디(나프티-2-일)안트라센 (TBADN), 4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)-4,4'-디메틸페닐 (DPVBi), 4,4'-비스Bis(2,2-디페닐-에텐-1-일)-4,4'-디메틸페닐 (p-DMDPVBi), Tert(9,9-디아릴플루오렌)s (TDAF), 2-(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 (BSDF), 2,7-비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 (TSDF), 비스(9,9-디아릴플루오렌)s (BDAF), 4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)-4,4'-디-(tert-부틸)페닐 (p-TDPVBi) 등이 사용될 수 있으며 인광형 호스트의 재료로는 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠 (mCP), 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠 (tCP), 4,4',4''-트리스(카바졸-9-일)트리페닐아민 (TcTa), 4,4'-비스(카바졸-9-일)비페닐 (CBP), 4,4'-비스Bis(9-카바졸일)-2,2'-디메틸-비페닐 (CBDP), 4,4'-비스(카바졸-9-일)-9,9-디메틸-플루오렌 (DMFL-CBP), 4,4'-비스(카바졸-9-일)-9,9-비스bis(9-페닐-9H-카바졸)플루오렌 (FL-4CBP), 4,4'-비스(카바졸-9-일)-9,9-디-톨일-플루오렌 (DPFL-CBP), 9,9-비스(9-페닐-9H-카바졸)플루오렌 (FL-2CBP) 등이 사용될 수 있다.

<67> 이 때 도펀트의 함량은 발광층 형성 재료에 따라 가변적이지만, 일반적으로 발광층 형성 재료 (호스트와 도펀트의 총중량) 100 중량부를 기준으로 하여 3 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다. 본 발명에서, 예를 들면, DPAVBi (4,4'-비스[4-(디-p-톨일아미노)스티릴]비페닐)이 사용될 수 있고, 형광 호스트로서는 ADN (9,10-디(나프티-2-일)안트라센) 또는 TBADN (3-tert-부틸-9,10-디(나프티-2-일)안트라센)이 사용될 수 있다.



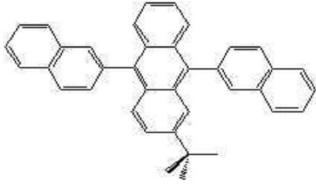
<68>

<69> DPAVBi



<70>

<71> ADN



<72>

<73> TBADN

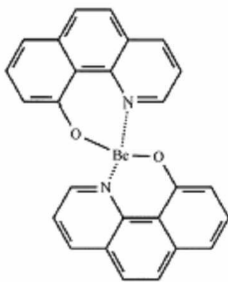
<74> 다음으로 전자 수송 물질과 상술한 화학식 1의 금속 화합물을 진공증착법에 따라 적층하여 전자수송층을 형성한다.

<75> 상기 전자 수송 물질로는 전하이동도가 전기장 800~1000 (V/cm)^{1/2}에서 10⁻⁸ cm/V 이상, 특히 10⁻³ 내지 10⁻⁸ cm/V의 값을 갖는 전자 수송 물질을 이용한다.

<76> 만약 전자 수송층의 전하이동도가 10⁻⁸ cm/V 이상인 경우 발광층에의 전자 주입이 충분하여 전하 밸런스 측면에서 바람직하지 못하다.

<77> 상기 전자 수송층 형성 물질로는 하기 화학식 2로 표시되는 비스(10-하이드록세벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨(Bebq2), 그 유도체, 8-hydroxyquinoline Zinc (Znq2) 또는 (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) 를 사용한다.

<78> [화학식 2]



<79>

<80> 또한 본 발명에서는 전자 주입층을 형성하지 않고서도 전자 주입 능력이 우수하지만 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층을 적층하는 경우 전자 주입 능력이 훨씬 더 개선된다.

<81> 전자 주입층 형성시 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자수송층, 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에 선택된다.

<82> 마지막으로 전자주입층 상부에 제2전극인 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 캐소드(Cathode)를 형성한다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

<83> 본 발명의 다른 실시시에에 따른 유기 발광 소자의 제조방법을 살펴 보면, 다음과 같다.

- <84> 도 2와 같이 2층 구조의 전자수송층을 구비하는 유기 발광 소자는 발광층 상부에 제1전자수송물질을 진공증착법에 따라 적층하여 제1전자수송층을 형성하고 상기 제1전자수송층 상부에 제2전자 수송 물질과 상술한 화학식 1의 금속 화합물을 진공증착법에 따라 적층하여 제2전자수송층을 형성하는 것을 거치는 것을 제외하고는 상술한 유기 발광 소자의 제조방법과 동일하게 실시한다.
- <85> 이하, 본 발명을 하기의 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- <86> 실시예 1: 유기 발광 소자의 제작예
- <87> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올 과 순수물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다.
- <88> 상기 기판 상부에 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 이용하여 정공주입층을 5nm 두께로 형성하였다.
- <89> 상기 정공주입층 상부에 NPB를 진공증착하여 정공 수송층을 60nm 두께로 형성하였다. 상기한 바와 같이 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층 상부에 호스트인 Alq3 100 중량부, 도판트인 큐마린6을 10 중량부를 사용하여 이를 진공 증착하여 의 두께로 발광층을 형성하였다.
- <90> 그 후 상기 발광층 상부에 LiF 25 중량부와 Beq2 75 중량부를 진공 증착하여 35nm 두께의 전자 수송층(ETL)을 형성하였다.
- <91> 상기 전자수송층 상부에 Al 3000Å (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 완성하였다.
- <92> 실시예 2: 유기 발광 소자의 제작예
- <93> 리튬퀴놀레이트 50 중량부와 Beq2 50 중량부를 진공 증착하여 전자수송층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 발광 소자를 완성하였다.
- <94> 실시예 3: 유기 발광 소자의 제작예
- <95> 애노드는 코닝(corning) $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올 과 순수물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다.
- <96> 상기 기판 상부에 CuPc을 이용하여 정공주입층을 5nm 두께로 형성하였다.
- <97> 상기 정공주입층 상부에 NPB를 진공증착하여 정공 수송층을 60nm 두께로 형성하였다. 상기한 바와 같이 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층 상부에 호스트인 Alq3 100 중량부 도판트인 큐마린6 10 중량부 사용하여 이를 진공 증착하여 의 두께로 발광층을 형성하였다.
- <98> 그 후 상기 발광층 상부에 Beq2를 진공 증착하여 10 nm 두께의 제1전자 수송층(ETL1)을 형성하였다.
- <99> 상기 ETL1 상부에 LiF 25 중량부와 Beq2 75 중량부를 진공 증착하여 15nm 두께의 제2전자 수송층(ETL2)을 형성하였다.
- <100> 상기 ETL2 상부에 Al 3000Å (캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여 Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 완성하였다.
- <101> 실시예 4: 유기 발광 소자의 제작예
- <102> 리튬 퀴놀레이트 50 중량부와 Beq2 50 중량부를 진공 증착하여 ETL2를 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 발광 소자를 완성하였다.
- <103> 비교예 1: 유기 발광 소자의 제작예
- <104> 전자수송층 형성시 ETL1을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 발광 소자를 완성하였다.
- <105> 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 발광 소자의 전류 밀도에 따른 전력 효율을 조사하였고, 그 결과는 도 3에 나타내었다.
- <106> 도 3을 참조하여, 실시예 1의 유기 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 전력 효율 특성이 개선된다는 것을

알 수 있었다.

- <107> 상기 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 발광 소자의 전압에 따른 전류 밀도 및 전류밀도에 따른 전류 효율을 측정하여 도 4 및 도 5에 각각 나타내었다.
- <108> 도 4 및 도 5를 참조해볼 때, 실시예 2의 유기 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 전류 밀도 및 전류 효율 특성이 향상된다는 것을 확인할 수 있었다.
- <109> 상기 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류 밀도 특성 및 휘도 변화를 조사하여 도 6 및 도 7에 각각 나타내었다.
- <110> 도 6 및 도 7을 참조하여, 실시예 3의 유기 발광 소자는 비교예 1의 경우에 비하여 전류 밀도 특성 및 휘도 변화가 향상된다는 것을 알 수 있었다.
- <111> 상기 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 효율 특성, 전압에 따른 전류 밀도 특성 (V-I 특성) 및 전압에 따른 휘도 (V-L) 특성을 조사하여 도 8 내지 도 10에 각각 나타내었다.
- <112> 도 8 내지 도 10을 참조하여, 실시예 4의 유기 발광 소자는 비교예 1의 경우에 비하여 효율, V-I 및 V-L 특성이 개선된다는 것을 알 수 있었다.
- <113> 상기와 같은 실시예를 통해서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 이용하는 다양한 전자 소자 또는 장치를 제조할 수 있을 것이다. 때문에 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특히 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

도면의 간단한 설명

- <114> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 적층 구조를 나타낸 도면이고,
- <115> 도 2는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 적층 구조를 나타낸 도면이고,
- <116> 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자에 있어서 전류 밀도에 따른 전력 효율을 나타낸 도면이고,
- <117> 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자에 있어서 전류 밀도에 따른 전류밀도를 나타낸 도면이고,
- <118> 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자에 있어서 전류 밀도에 따른 전류 효율을 나타낸 도면이다.
- <119> 도 6 및 도 7은 본 발명에 따른 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류 밀도 특성 및 휘도 변화를 조사하여 나타낸 도면들이고,
- <120> 도 8 내지 도 10은 각각 본 발명의 실시예 4 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 효율 특성, 전압에 따른 전류밀도 특성 (V-I 특성) 및 전압에 따른 휘도 (V-L) 특성을 나타낸 도면들이다.

도면

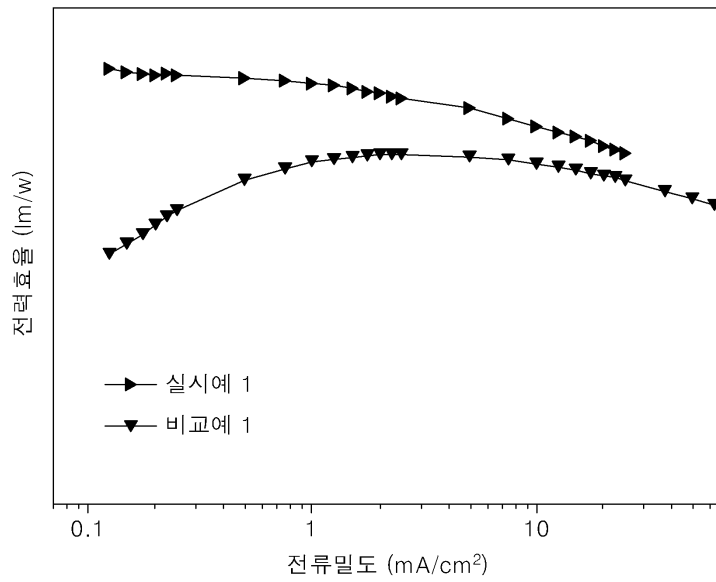
도면1

제2전극
ETL
EML
HTL
HIL
제1전극
기판

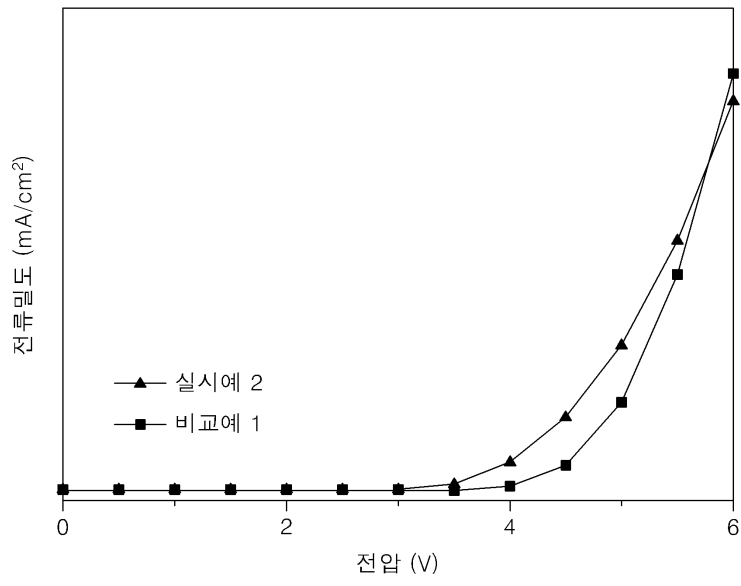
도면2

제2전극
ETL 2
ETL 1
EML
HTL
HIL
제1전극
기판

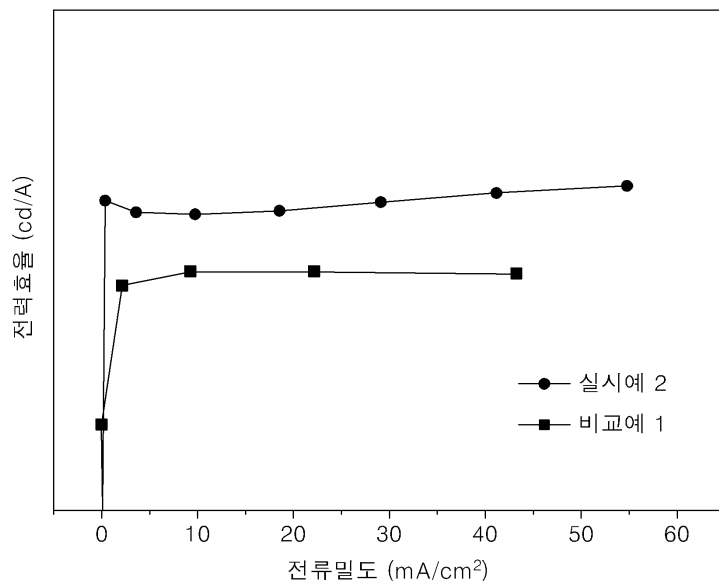
도면3



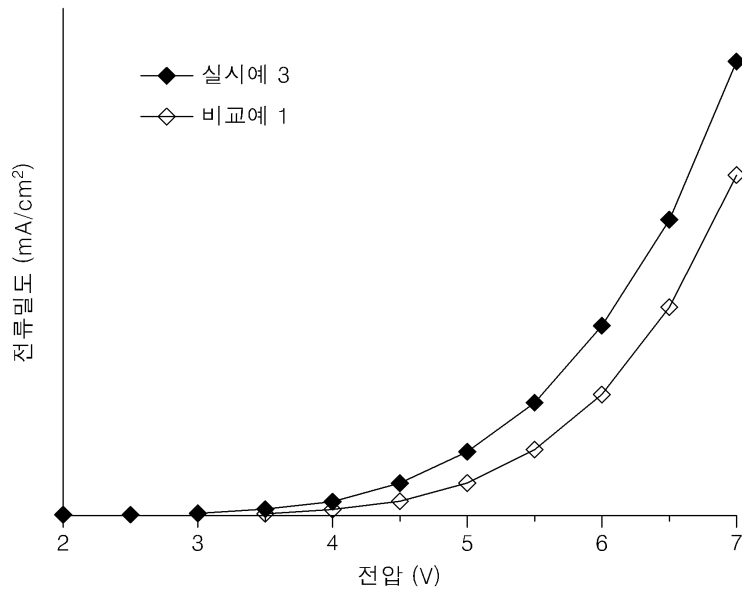
도면4



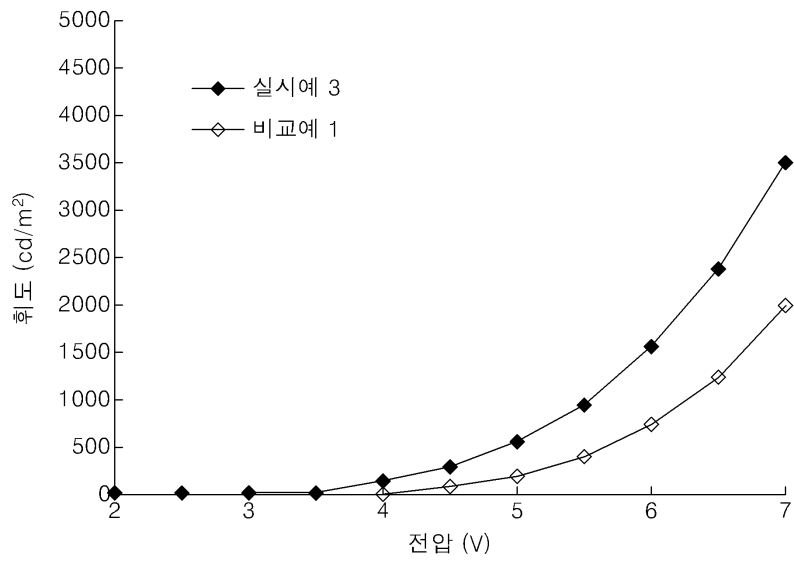
도면5



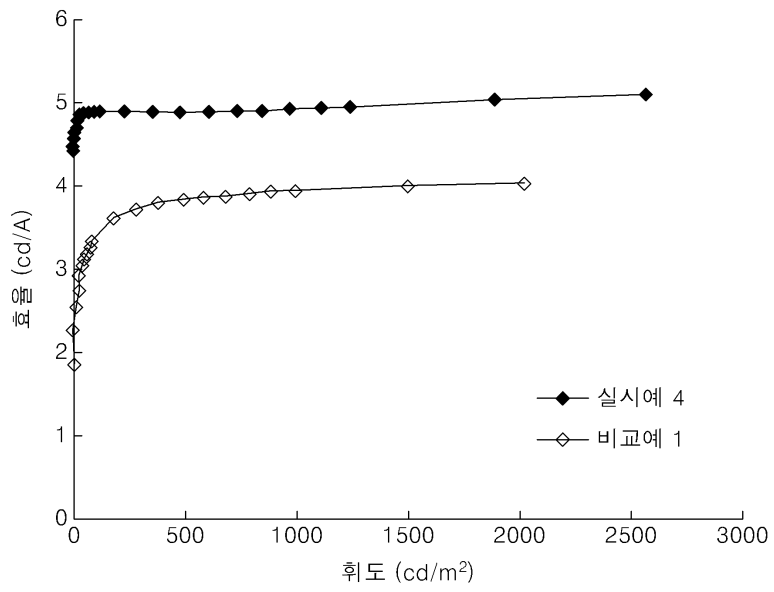
도면6



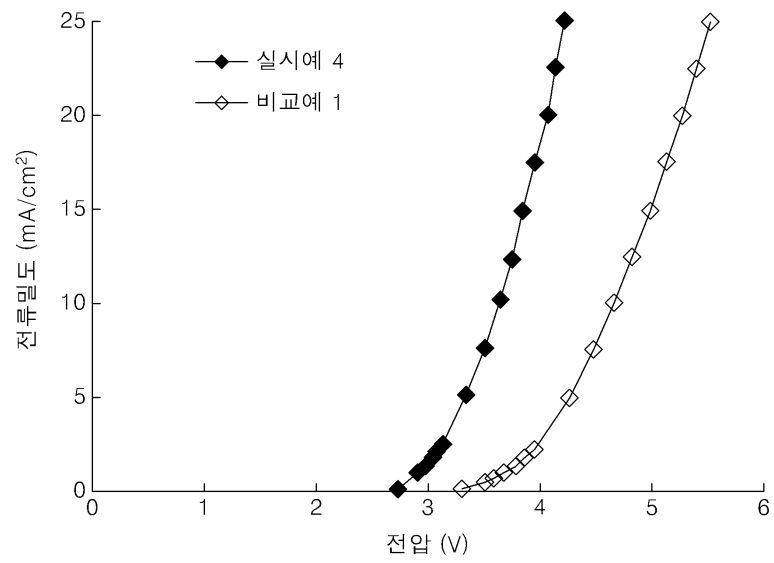
도면7



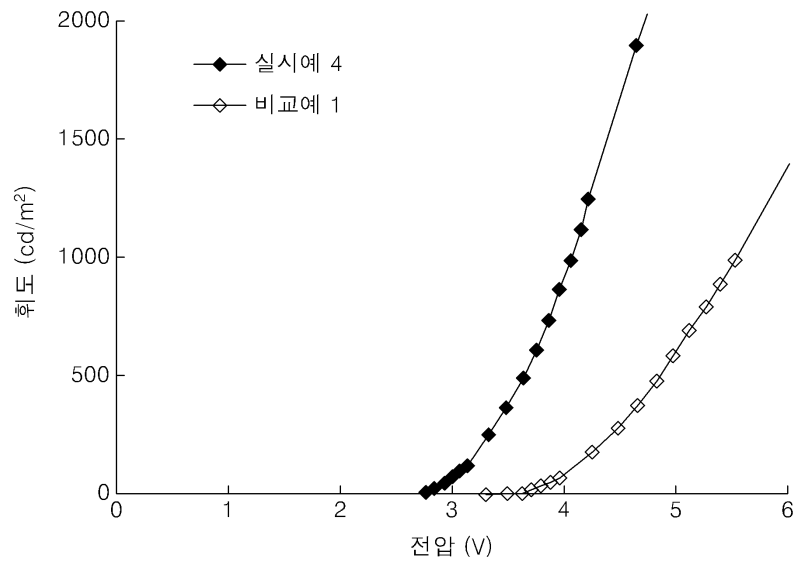
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020090050369A	公开(公告)日	2009-05-20
申请号	KR1020070116759	申请日	2007-11-15
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
[标]发明人	SONG WON JUN 송원준 SUNG YEUN JOO 성연주 KIM MU HYUN 김무현 KRISTAL BORIS 크리스탈보리스 YANG NAM CHOUL 양남철 CHANG SEUNG WOOK 장승욱 LEE SUN HEE 이선희		
发明人	송원준 성연주 김무현 크리스탈보리스 양남철 장승욱 이선희		
IPC分类号	C09K11/06 C09K11/55 H05B33/20 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0092 H01L51/0073 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L2251/308 H01L51/0081 H01L51/5092		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光器件，其包含电子传输材料和包含由下式(1)表示的金属化合物的电子传输层。[化学式1] $XaYb$ X是碱金属，碱土金属或过渡金属，Y是第7族元素或C1-C20有机基团，a是1至3的数，b是1至3的整数。本发明的有机发光器件可以在不使用新型电子传输材料形成电子注入层的情况下显著提高电子注入能力。结果，与使用传统电子传输材料的情况相比，改善了电流效率和功率效率，并且控制注入发光层的电荷平衡以改善驱动电压和寿命特性。此外，本发明的有机发光器件具有使数字驱动(恒压驱动)的寿命减少最小化的优点。

제2전극
ETL
EML
HTL
HIL
제1전극
기판