



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0015438
(43) 공개일자 2007년02월02일

(21) 출원번호 10-2006-7024598

(22) 출원일자 2006년11월23일
심사청구일자 2006년11월23일
번역문 제출일자 2006년11월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/006047
(87) 국제공개번호 WO 2005/107329
국제출원일자 2004년04월27일
국제공개일자 2005년11월10일

(71) 출원인 후지필름 홀딩스 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 니시아자부 2-26-30

(72) 발명자 이타이 유이치로
일본 가나가와케 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577-1후지 샤
신 필름 가부시기가이샤 나이
나카야마 마사야
일본 가나가와케 아시가라카미군 가이세이마치 우시지마 577-1후지 샤
신 필름 가부시기가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 유기 EL 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

유기 EL 소자는, 정극과 부극간에 적어도 발광층과, 상기 발광층의 정극측에 인접하는 정공 수송층과, 상기 발광층의 부극 측에 인접하는 전자 수송층을 포함하는, 유기막으로 이루어지는 적층 구조체를 갖고, 상기 적층 구조체를 구성하는 유기막 중 적어도 하나는, 산소 또는 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소를 함유한다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

기판과, 상기 기판 상에 형성되고, 적어도 정공 수송층과 발광층과 전자 수송층을 포함하는, 유기막으로 이루어지는 적층 구조체로 이루어지는 유기 EL 소자의 제조 방법으로서,

상기 적층 구조체를 구성하는 각 유기막을 각각 퇴적하는 퇴적 공정을 포함하고,

상기 퇴적 공정의 적어도 일부는 상기 기판 근방에서 산소 또는 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소가 존재하는 상태에서 실행되는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 금속 원소는 Ti, Si, Al, Cr 중 어느 하나를 함유하는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 퇴적 공정에 선행하여, 상기 기판 근방에서 상기 금속 원소를 방출하는 공정을 실시하는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 금속 원소를 방출하는 공정은 상기 퇴적 공정의 개시 전에 종료되는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 금속 원소를 방출하는 공정은 상기 금속 원소를 함유하는 매체를 가열하는 공정을 포함하는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 6.

제 3 항에 있어서,

상기 금속 원소를 방출하는 공정은 상기 적층 구조체를 구성하는 하나의 유기막의 퇴적 공정에 선행하여 실행되는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 7.

제 3 항에 있어서,

상기 금속 원소를 방출하는 공정은 상기 적층 구조체를 구성하는 각각의 유기막의 퇴적 공정에 선행하여 실행되는, 유기 EL 소자의 제조 방법.

청구항 8.

정극과 부극간에, 적어도 발광층과, 상기 발광층의 정극측에 인접하는 정공 수송층과, 상기 발광층의 부극측에 인접하는 전자 수송층을 포함하는, 유기막으로 이루어지는 적층 구조체를 갖는 유기 EL 소자로서,

상기 적층 구조체를 구성하는 유기막의 적어도 하나는 산소 또는 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소를 함유하는, 유기 EL 소자.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 금속 원소는 Ti, Si, Al, Cr 중 어느 하나인, 유기 EL 소자.

청구항 10.

제 8 항에 있어서,

상기 금속 원소는 상기 적층 구조체 중, 하나의 층과 다음 층의 계면 근방에서 농도가 증대하는, 유기 EL 소자.

청구항 11.

제 8 항에 있어서,

상기 금속 원소는 상기 적층 구조체를 구성하는 모든 유기막 중에 함유되는, 유기 EL 소자.

청구항 12.

투명 기판과,

상기 투명 기판 상에 형성된 복수의 유기 EL 소자로 이루어지는 배열과,

상기 투명 기판 상에, 상기 복수의 유기 EL 소자를 덮도록 형성되고, 불활성 가스가 충전된 공간을 화성하는 기밀 커버로 이루어지는 유기 EL 표시 패널로서,

각각의 유기 EL 소자는 정극과 부극간에, 적어도 발광층과, 상기 발광층의 정극측에 인접하는 정공 수송층과, 상기 발광층의 부극측에 인접하는 전자 수송층을 포함하는, 유기막으로 이루어지는 적층 구조체를 갖고,

상기 적층 구조체를 구성하는 유기막 중 적어도 하나는, 산소 또는 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소를 함유하는, 유기 EL 표시 패널.

청구항 13.

제 12 항에 있어서,

상기 금속 원소는 Ti, Si, Al, Cr 중 어느 하나인, 유기 EL 표시 패널.

청구항 14.

제 12 항에 있어서,

상기 금속 원소는 상기 적층 구조체 중, 하나의 층과 다음 층의 계면 근방에서 농도가 증대하는, 유기 EL 표시 패널.

청구항 15.

제 12 항에 있어서,

상기 금속 원소는 상기 적층 구조체를 구성하는 모든 유기막 중에 함유되는, 유기 EL 표시 패널.

명세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 유기 일렉트로루미네센스 소자 (이하, 유기 EL 소자라고 기재한다)에 관한 것으로, 특히 긴 수명을 갖는 유기 EL 소자에 관한 것이다.

배경기술

유기 EL 소자는 자발광, 고속 응답 등의 특징을 갖고, 평면 표시 장치 등으로의 응용이 기대되고 있다.

정공 수송성 유기막과 전자 수송성 유기막을 적층한 적층형 소자의 보고 (C. W. Tang and S.A. VanSlyke, Applied Physics Letters vol.51, 913(1987)) 아래, 유기 EL 소자는 10V 이하의 저전압으로 발광하는 대면적 발광 소자로서 관심을 모으고 있다. 이 종래의 유기 EL 소자는 녹색 발광을 나타낸다.

도 1은 전형적인 적층형 유기 EL 소자 (10)의 구성을 나타낸다.

도 1을 참조하면, 유기 EL 소자 (10)는 ITO ($In_2O_3 \cdot SnO_2$) 등 투명 전극 (11A)을 담지한 유리 등의 투명 기판 (11) 상에 형성되고, 상기 정공 수송성 유기막으로 이루어지는 정공 수송층 (12)과, 발광층 (13)과, 상기 전자 수송성 유기막으로 이루어지는 전자 수송층 (14)을 적층한 구성을 갖고, 상기 전자 수송층 (14) 상에는 Al 등의 전극 (15)이 형성된다.

따라서, 도 1에 나타내는 바와 같이 직류 구동 전원 (16)을 형성하고, 상기 직류 구동 전원 (16)으로부터 상기 전자 수송층 (14)에 컨택트하는 전극 (15)에 부전압을, 또 상기 정공 수송층 (12)에 컨택트하는 전극 (11A)에 정전압을 인가함으로써, 상기 발광층 (13)에는 상기 정공 수송층 (12)을 통하여 정공이, 또 상기 전자 수송층 (14)를 통하여 전자가 주입되고, 상기 발광층 (13) 중에 있어서의 전자 및 정공의 재결합에 의해, 원하는 발광이 상기 발광층 (13) 중에 있어서 상기 발광층 (13)의 에너지 캡에 대응한 파장으로 생긴다.

이 중 상기 발광층 (13)은, 상기 기술한 Tang and VanSlyke에 의한 2 층형 소자의 경우와 같이, 정공 수송층 또는 전자 수송층이 그 기능을 겸하는 구성도 가능하다. 또, 고발광 효율의 유기 EL 소자를 얻기 위해서, 발광층의 구성으로서, 1 종류의 재료로 형성되는 단독막에 추가로, 주성분인 호스트 재료 중에 형광 발광성이 높은 색소 분자를 소량 도핑하는 색소 도핑막이 제안되어 있다 (C.W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen, Applied Physics Letters vol.65, 3610(1989)).

특허문현 1 : 일본 공개특허공보 평7-138739호

특허문현 2 : 일본 공개특허공보 평8-120442호

특허문현 3 : 일본 공개특허공보 평11-92915호

특허문현 4 : 일본 공개특허공보 평9-256142호

특허문현 5 : 일본 공개특허공보 2003-313654호

발명의 개시

현재, 유기 EL 소자로서 여러가지 소자 구조 및 유기 재료가 제안되어 있고, 구동 전압 10V 에 있어서 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 정도의 휙도가 실현되고 있다.

그러나, 이 휙도값은 구동 개시 시점에서의 것이며, 유기 EL 소자를 연속 구동하면 경시적인 광 출력의 저하와 구동 전압의 상승이 생겨, 결국은 높은 구동 전압에 의해 소자 내부에 단락이 생기고, 유기 EL 소자는 파괴된다.

이러한 유기 EL 소자의 급속한 열화는 산소나 물 등의 불순물이 유기 EL 소자 중에 존재하고 있는 경우에 특히 현저히 나타나는 것으로 알려져 있고, 따라서 종래의 유기 EL 소자를 사용한 표시 장치는 도 2에 나타내는 바와 같이 유기 EL 소자(10)의 배열로 이루어지는 표시 영역을, 기밀 커버(17)로 덮고, 상기 기밀 커버(17)의 내부에 견조 질소 등을 봉입하여 유기 재료의 열화를 억제하고 있다.

그러나, 이러한 구성에서는, 표시 장치가 조립된 후에서의 외부로부터의 불순물의 침입은 저지할 수 있어도, 유기 EL 소자의 제조시에 유기 재료 중에 유입된 불순물에 의한 열화는 저지할 수 없다.

본 발명은, 유기 EL 소자의 제조시에 있어서의 소자 구조 중으로의 불순물의 유입을 억제하고, 이에 따라 긴 소자 수명을 실현할 수 있는 유기 EL 소자의 제조 방법, 및 이러한 제조 방법에 의해 제조된 유기 EL 소자를 제공한다.

본 발명의 1 관점에 의하면,

기판과, 상기 기판 상에 형성되고, 적어도 정공 수송층과 발광층과 전자 수송층을 포함하는, 유기막으로 이루어지는 적층 구조체로 이루어지는 유기 EL 소자의 제조 방법으로서,

상기 적층 구조체를 구성하는 각 유기막을 각각 퇴적하는 퇴적 공정을 포함하고,

상기 퇴적 공정의 적어도 일부는, 상기 기판 근방에, 산소 또는 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소가 존재하는 상태에서 실행되는 유기 EL 소자의 제조 방법이 제공된다.

본 발명의 다른 관점에 의하면,

정극과 부극간에, 적어도 발광층과, 상기 발광층의 정극측에 인접하는 정공 수송층과, 상기 발광층의 부극측에 인접하는 전자 수송층을 포함하는, 유기막으로 이루어지는 적층 구조체를 갖는 유기 EL 소자로서,

상기 유기막 적층 구조체를 구성하는 유기막의 적어도 하나는, 산소 또는 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소를 함유하는 유기 EL 소자가 제공된다.

본 발명에 의하면, 상기 적층 구조체를 구성하는 각 유기막을 퇴적할 때, 상기 유기막의 퇴적이 생기는 기판의 근방에, 산소나 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소를 존재시킴으로써, 그렇지 않으면 상기 적층 구조체 중으로 유입되는 산소나 물 등의 불순물이, 유기 EL 소자의 제조시에 제거되고, 또한 제거된 불순물이 적층 구조체 중으로 되돌아오는 경우가 없다. 이렇게 하여 제조된 유기 EL 소자는, 그 적층 구조 중에 상기 금속 원소를 함유하는 특징을 갖고, 우수한 소자 수명을 갖는다.

본 발명의 다른 과제 및 특징은, 이하에 도면을 참조하면서 실시하는 본 발명의 상세한 설명으로부터 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래의 유기 EL 소자의 구성을 나타내는 도면이다.

도 2는 종래의 유기 EL 표시 패널의 구성을 나타내는 도면이다.

도 3 은 본 발명에서 사용되는 진공 증착 장치의 구성을 나타내는 도면이다.

도 4 는 본 발명의 제 1 실시예에 의한 유기 EL 소자의 구성을 나타내는 도면이다.

도 5 는 본 발명의 제 1 실시예에 의한 유기 EL 소자의 제조 방법을 나타내는 도면이다.

도 6 은 본 발명의 제 2 실시예에 의한 유기 EL 소자의 제조 방법을 나타내는 도면이다.

도 7 은 본 발명의 제 3 실시예에 의한 유기 EL 표시 패널의 구성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 최선의 양태

[제 1 실시예]

도 3 은 본 발명에서 사용되는 진공 증착 장치 (20) 의 구성을 나타낸다.

도 3 을 참조하면 진공 증착 장치 (20) 는 로터리 펌프나 크라이오 펌프, 터보 분자 펌프와 같은 고진공 배기계에 접속된 배기 포트 (21A) 로부터, 전형적으로 $1\times10^{-4}\sim1\times10^{-5}$ Pa 의 압력으로 배기되는 진공조 (21) 을 갖고, 상기 진공조 (21) 중에는 피처리 기판 (W) 을 유지하는 기판 유지대 (21B) 가 형성되어 있고, 또한 상기 진공조 (21) 중에는 상기 기판 유지대 (21) 상의 피처리 기판 (W) 에 대향하여, 유기 원료를 유지한 셀 (21C) 이 형성되어 있다.

상기 셀 (21C) 에는 셔터 기구 (21D) 가 협동하고, 또한 상기 기판 (W) 의 근방에는 Ti 와이어 (21E) 를 통전 가열하는 가열 기구 (21F) 가 형성되어 있다.

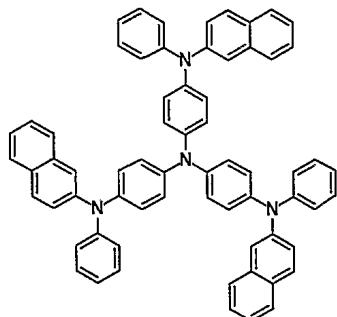
또한, 상기 진공조 (21) 에는 게이트 밸브 (21G) 를 갖는 기판 반입/반출구 (21H) 가 형성되어 있다.

동작시에는, 상기 셀 (21C) 을 소정의 온도로 가열하고, 또한 상기 셔터 기구 (21D) 를 개방하여, 상기 기판 유지대 (21B) 상의 피처리 기판 (W) 의 표면에 유기막 등의 원하는 막이 퇴적된다.

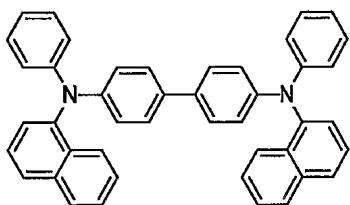
그 때, 도 3 의 진공 증착 장치 (20) 에서는, 상기 가열 기구 (21F) 를 구동 함으로써, 상기 Ti 와이어 (21E) 로부터 Ti 원자를 상기 진공조 (21) 중으로 방출한다. 방출된 Ti 원자는 상기 셀 (21C) 로부터 유기 원료의 증발에 수반되어 진공조 (21) 중으로 방출된 산소나 물, 또는 진공조 (21) 중에 잔류하는 산소나 물, 더욱이는 진공조 (21) 의 벽면에 부착되어 있는 산소나 물과 반응하여, 이것을 불활성화한다. 즉, 상기 Ti 원자는 계터 금속 원소로서 작용한다.

도 4 는, 도 3 의 진공 증착 장치 (20) 를 사용하여 제조된 본 발명의 제 1 실시예에 의한 유기 EL 소자 (40) 의 구성을 나타낸다.

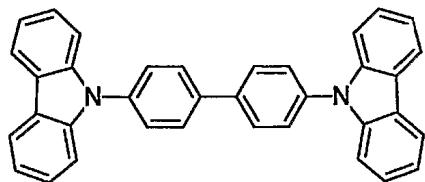
도 4 를 참조하면, 상기 유기 EL 소자 (40) 는 ITO 전극 패턴 (41A; 정극) 을 담지하는 유리 기판 (41) 상에 형성되어 있고, 상기 ITO 전극 패턴 (41A) 상에 전형적으로는 140nm 의 막두께로 형성된, 화학식이



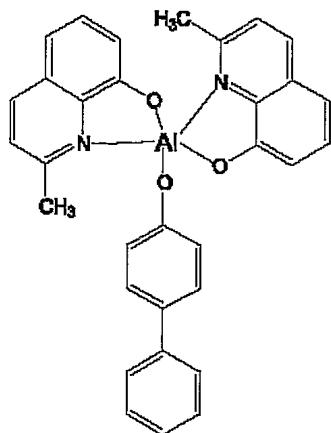
로 표시되는 시판중인 2-TNTA(4,4',4''-트리스(2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민)로 이루어지는 정공 주입층 (42) 과, 상기 정공 주입층 (42) 상에 전형적으로는 10nm 의 막두께로 형성된, 화학식



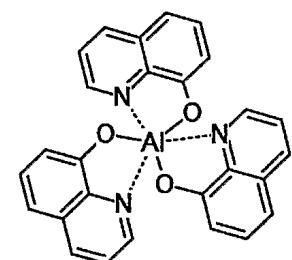
로 표시되는 시판중인 α -NPD(N,N' -디나프틸- N,N' -디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)로 이루어지는 정공 수송층 (43) 과, 상기 정공 수송층 (43) 상에 전형적으로는 20nm의 막두께로 형성된, 화학식



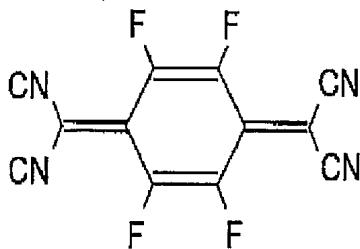
로 표시되는 시판중인 CBP(4,4'-비스(9-카르바졸릴)-(비페닐))로 이루어지는 발광층 (44) 과, 상기 발광층 (44) 상에 전형적으로는 10nm의 막두께로 형성된, 화학식



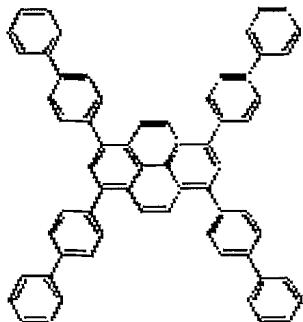
로 표시되는 SynTec GmbH Wolfen 사로부터 시판중인 BA1q로 이루어지는 정공 블록층 (45) 과, 상기 정공 블록층 (45) 상에 전형적으로는 20nm의 막두께로 형성된, 화학식



로 표시되는 시판중인 Alq_3 으로 이루어지는 전자 수송층 (46) 과, 상기 전자 수송층 (46) 상에 전형적으로는 0.5nm의 막두께로 형성된 LiF 전자 주입층 (47) 과, 상기 LiF 전자 주입층 (47) 상에 100nm의 두께로 형성된 Al 전극 (48)으로 구성되어 있고, 상기 정공 수송층 (42)은 화학식



로 표시되는, 도쿄카세이 주식회사에서 시판중인 F4TCNQ(2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄)로 이루어지는 엑셉터에 의해, 0.1%의 농도로 도핑되어 있다. 또, 상기 발광층 (44)은, 화학식



로 이루어지는 tbppy(1,3,6,8-테트라비페닐피렌)에 의해 10%의 농도로 도핑되어 있다.

도 4의 유기 EL 소자 (40)는, 4V 이상의 구동 전압에 있어서 발광하고, 청색광을 방사한다.

다음으로, 도 3의 진공 증착 장치 (20)를 사용한 도 4의 유기 EL 소자의 제조 방법을 설명한다.

도 5는 도 4의 유기 EL 소자 (40)의 제조 방법을 설명하는 흐름도이다.

도 5를 참조하면, 최초로 단계 1에서 상기 ITO 전극 패턴 (41A)이 150nm의 두께로 형성된 유리 기판이 물, 아세톤 및 이소프로필 알코올을 사용하여 초음파 세정되고, 또한 이렇게 하여 처리된 기판에 대해, UV 오존 처리 또는 산소 플라즈마 처리를 실시한다. 다음으로, 단계 2에 있어서 이것을 상기 진공 증착 장치 (20)의 진공조 (21) 중에, 피처리 기판 (W)으로서 도입한다. 상기 UV 오존 처리를 실시하는 경우에는, 상기 기판에 대해 대기 중에 있어서 UV 조사를 20 분간 실시한다.

또한, 다음 단계 3에 있어서 상기 진공조 (21C)를 $1\times10^{-4}\text{--}10^{-5}\text{pa}$ 의 고진공 상태로 감압하고, 또한 단계 4에서 도 4의 셔터 (21D)를 닫은 상태에서 상기 셀 (21C)을 저항 히터 또는 전자선을 사용하여 가열하여, 셀 (21) 중에 유지되고 있는 유기 원료의 탈수를 실시한다.

또한, 단계 4에 있어서 상기 가열 기구 (21F)를 구동하여 Ti 와이어 (21E)를 가열하고, 상기 진공조 (21)의 내부에 Ti 원자를 방출한다. 이로써, 단계 4에 있어서 유기 원료의 탈수에 의해 진공조 (21) 중에 방출된 산소나 물은, Ti 원자에 의해 포획되고, 불활성인 Ti 산화물 또는 수산화물을 형성하고, 진공조 (21)의 내벽 등에 고정되어, 다시 유기 원료로 돌아오거나, 피처리 기판 (W) 상에 형성된 유기막 중에 흡수되는 것이 억제된다.

또한 단계 6에 있어서 상기 셔터 (21D)가 개방되고, 또한 상기 증착 셀 (21C)를 가열함으로써, 상기 기판 상에 도 4의 구성에 따라서, 정공 주입층 (42), 정공 수송층 (43), 발광층 (44), 정공 블록층 (45), 전자 수송층 (46), 전자 주입층 (47) 및 Al 전극층 (48)이 순서대로 진공 증착에 의해 형성된다. 이 때문에, 상기 진공조 (21) 중에는 각각의 원료를 유지한 복수의 증착 셀 (21C)이 형성되어 있다. 또 이 증착 공정에서는, 피처리 기판 (W)의 기판 온도는 실온으로 설정된다.

보다 구체적으로 설명하면, 상기 정공 주입층 (42)은 2TNATA 와 F4-TCNQ 를, 각각 0.1nm/초 및 0.0001nm/초의 속도로 퇴적함으로써 형성되고, 상기 정공 수송층 (43)은 α -NPD 를 0.1nm/초의 속도로 퇴적함으로써 형성된다. 또한, 상기 발광층 (44)은 CBP 및 tbppy 를, 각각 0.09nm/초 및 0.01nm/초의 속도로 퇴적함으로써 형성된다. 또한, 상기 정공 블록층

(45) 은 BAlq 를 0.1nm/초의 속도로 퇴적함으로써 형성되고, 또 상기 전자 수송층 (46) 은 Alq₃ 을 0.1nm/초의 속도로 퇴적함으로써 형성된다. 나아가서는, 상기 LiF 전자 주입층 (47) 및 Al 전극은, LiF 및 Al 을 각각 0.01nm/초 및 1nm/초의 속도로 퇴적함으로써 형성된다.

상기 단계 5 에 있어서의 Ti 와이어 (21E) 의 가열 프로세스는, 상기 단계 6의 개시 직전에 정지되어 있고, 따라서 단계 6 의 증착 공정에서는 Ti 와이어 (21E) 로부터의 Ti 원자의 방출은 생기지 않지만, 그 직전의 단계 5 에 있어서 진공조 (21) 중에 방출된 Ti 원자는 아직 진공조 (21) 중에 잔류하고 있고, 상기 피처리 기판 (W) 의 표면 근방에 존재하는 산소 또는 수분자를 포획하고, 이것을 불활성화한다. 이 때문에, 상기 증착 셀 (21C) 로부터 방출된 고온의 원료 입자가 피처리 기판 (W) 의 표면 근방까지 진공조 (21) 내의 공간을 비행하는 동안에 냉각되어도, 원료 입자 중으로의 산소 또는 물의 유입이 효과적으로 억제된다.

본 실시예에서는 동일하게 하여, 도 4 에 나타내는 것과 동일한 구조의 비교예 1 에 의한 유기 EL 소자를, 도 5 의 단계 5 의 공정, 즉 Ti 원자의 진공조 (21) 중으로의 방출 공정을 생략하여 형성하였다. 또 본 실시예에서는 비교예 2 로서, 도 4 에 나타내는 것과 동일 구조의 유기 EL 소자를, 도 5 의 단계 4 의 공정, 즉 유기 원료의 탈수 공정 및 도 5 의 단계 5 의 공정을 생략하여 형성하였다.

이렇게 하여 얻어진 본 실시예에 의한 유기 EL 소자 (40), 비교예 1 에 의한 유기 EL 소자, 및 비교예 2 에 의한 유기 EL 소자를, 7V 의 구동 전압, 15mA/cm² 의 구동 전류 밀도로 구동한 경우, 어느 소자에 있어서도 구동 개시 직후에는 높은 발광 효율이 얻어졌던 것이, 200 시간의 연속 구동 후에 구동 개시 직후에 대한 상대 휘도를 비교하면, 이하의 표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 실시예의 유기 EL 소자 (40) 에서는 상대 휘도가 0.71 이 되는 데 반해, 비교예 1 에서는 0.64 까지 저하되고, 비교예 2 에서는 0.38 까지 저하됨을 알 수 있다.

[표 1]

	발광효율 (cd/A) 15mA/cm ²	상대휘도	
		0H	200H
비교예 1	3.15	1	0.64
비교예 2	2.42	1	0.38
실시예	3.30	1	0.71

표 1 의 결과는, 비교예 2 와 같이 유기 EL 소자를 구성하는 각 유기층의 진공 증착법에 의한 형성시에 원료의 가열 처리를 실시하지 않은 경우, 원료 중의 산소나 수분이 소자 중에 유입되어, 유기 EL 소자의 수명에 치명적인 영향이 생기는 것, 비교예 1 과 같이, 가열 처리만을 실시한 경우, 유기 EL 소자의 수명은 개선되지만, 본 실시예와 같이 탈수 처리에 추가로 진공조 중에 잔류하는 산소나 수분의 불활성화 처리를 실시한 경우, 수명의 추가적인 향상이 실현됨을 의미하고 있다. 특히, 비교예 1 에 비해 본 실시예의 유기 EL 소자가 보다 긴 수명을 갖는 것은, 도 5 의 단계 4 에 있어서의 유기 원료의 가열 처리만으로는, 진공조 (21) 를 고성능 펌프에 의해 고진공 상태에 배기하고 있어도, 이탈한 산소나 수분이 진공조 (21) 중으로 잔류하는 것을 피할 수 없고, 이것이 피처리 기판 (W) 상의 유기 EL 소자에 유입되는 것을 나타내는 것이다.

또, 본 발명에서는 단계 6 에 있어서의 퇴적 공정 직전에 단계 5 의 Ti 방출 공정을 실시하기 때문에, 유기 EL 소자 (40) 를 구성하는 각층 중에 Ti 가 유입되는 것을 피할 수 없고, 사실 XPS 분석의 결과, 유기 EL 소자 (40) 내에 Ti 가 함유되어 있는 것이 확인되어 있지만, 상기 표 1 의 결과는 구동 개시 직후의 발광 효율을 비교하면, 이러한 Ti 의 존재는 유기 EL 소자의 발광 특성에 아무런 악영향을 미치지 않을 뿐만 아니라, 불순물의 감소에 의해 발광 효율이 3.30cd/A 까지 향상되는 바람직한 효과가 얻어짐을 나타내고 있다. 비교예 1 및 비교예 2 의 유기 EL 소자에서는 단계 5 를 생략하고 있기 때문에, 소자 구조 중에 Ti 가 함유되는 경우는 없음에 주의해야 한다. 그럼에도 불구하고, 이들 소자에서는 구동 개시 직후의 발광 효율이 각각 3.15cd/A 및 2.42cd/A 에 그치고 있는 것을 알 수 있다.

이와 같이, 본 발명은 유기 EL 소자 내에 Ti 등의 금속 원소가 함유되어도, 그 발광 특성에 악영향이 미치지 않는 것의 발견에 기초하고 있고, 이러한 계터 금속 원소를 사용함으로써, 발광 효율이 높고 경시 열화가 적은 유기 EL 소자 및 이것을 사용한 유기 EL 표시 패널을 제공하는 것이다.

또한, 상기의 금속은 Ti에 한정되는 것이 아니라, Si, Al, Cr에 있어서도 동일한 결과를 얻을 수 있다.

또 본 발명은 상기 특정 재료계의 유기 EL 소자에 한정되는 것이 아니라, 예를 들어 도 1에 나타낸 종래의 녹색 발광하는 유기 EL 소자, 또는 적색이나 백색 등, 그 외의 색으로 발광하는 유기 EL 소자에 있어서 소자 수명을 개선하는데도 유효하다.

또한 도 3의 진공 증착 장치(20)에 있어서 Ti 와이어(21E)의 가열은, 와이어 자체에 직접 통전하는 것 외에, 이러한 Ti 와이어를 W 등의 고용접 금속 와이어 상에 갑아 두고, 이러한 고용접 금속 와이어에 통전함으로써 실시하는 것도 가능하다. 또한, 상기 Ti 와이어(21E)의 가열은, 다른 어떠한 수단으로 실시해도 된다. 예를 들어, 상기 와이어(21E) 대신에 면적이 넓은 금속 리본 등을 사용하는 것도 가능하다.

또한, 상기 구성에 추가로, 진공조(21) 중에 게터 금속의 큰 노출면을 형성하고, 이러한 노출면에 의해 진공조(21) 중에 있어서 유리되어 있는 산소나 물을 포획하도록 하는 것도 가능하다.

[제 2 실시예]

도 6은 본 발명의 제 2 실시예에 의한 유기 EL 소자의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다. 단, 도면 중, 먼저 설명한 부분에는 동일한 참조 부호를 부여하고, 설명을 생략한다.

도 5의 단계 6에서는, 도 4의 ITO 전극 패턴(41A) 상에 모든 층(42-48)이 순서대로 형성되어 있지만, 도 6의 본 실시예에 의한 프로세스에서는, 단계 5의 Ti 방출 공정 후, 단계 61에 있어서 Ti 와이어(41E)의 가열을 정지하고, 상기 정공 주입층(42) 만을, 도 3의 진공 증착 장치(20)에 의해, 2-TNATA를 유지하고 있는 셀과 F4-TCNQ를 유지하고 있는 셀의 셔터를 개방함으로써 형성한다. 그 후 단계 62에 있어서 Ti 방출 공정이 다시 실행된다.

또한, 다음 단계 63에서 상기 Ti 방출 공정을 종료하고, α -NPD를 유지하고 있는 셀의 셔터를 개방하여 정공 수송층(43)을 형성하고, 이후 동일한 프로세스를 교대로 반복함으로써, 도 4의 적층 구조를 순서대로 형성한다.

이렇게 하여 형성되는 유기 EL 소자에서는, 각 유기층의 형성 직전에 Ti 원자를 방출하여 진공조(21) 중, 특히 피처리 기판(W) 표면 근방의 산소나 물 등의 불순물이 제거되므로, 유기 EL 소자 중에 유입되는 불순물의 농도를 더욱 저감시킬 수 있다.

이러한 프로세스의 결과, 본 실시예에 의해 제조된 유기 EL 소자에서는, 하나의 층과 다음 층의 계면 근방에 있어서 Ti 농도가 높아지는, 특징적인 Ti 농도 분포를 나타낸다.

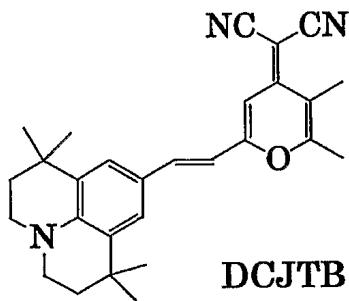
앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 이와 같이 게터로서 사용되는 금속은 Ti에 한정되는 것이 아니고, Si, Al, Cr 등 다른 금속을 사용하는 것도 가능하고, 이러한 금속을 사용해도 유기 EL 소자의 발광 특성이 열화되는 경우는 없다.

[제 3 실시예]

도 7은 본 발명의 제 3 실시예에 의한 풀컬러 유기 EL 표시 패널(60)의 구성을 나타낸다.

도 7을 참조하면, 유기 EL 표시 패널(60)은 ITO 전극 패턴(61A)를 담지한 유리 기판(61) 상에 형성되어 있고, 적색 발광하는 유기 EL 소자(60R), 녹색 발광하는 유기 EL 소자(60G) 및 청색 발광하는 유기 EL 소자(60B)의 반복으로 이루어지는 표시 소자의 배열을 포함하고, 각각의 유기 EL 소자(60R, 60G, 60B)는 도 3의 진공 증착 장치(20)를 사용하고, 도 5 또는 도 6에 나타내는 프로세스에 의해 형성된다.

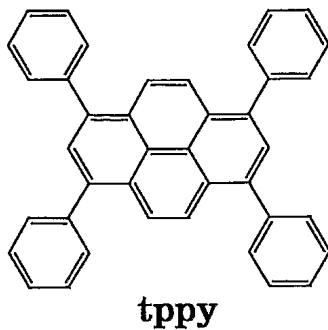
보다 구체적으로는, 상기 적색 유기 EL 소자(60R)는 상기 ITO 전극 패턴(61A) 상에, 두께가 50nm인 α -NPD로 이루어지는 정공 주입층(62R)과, 화학식이



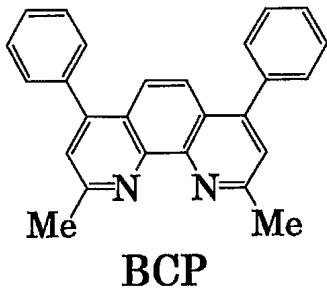
로 표시되는 DCJTB 를 1wt% 의 농도로 함유하는, 두께가 30nm 인 Alq_3 으로 이루어지는 적색 발광층 (63R) 과, 두께가 30nm 인 Alq_3 으로 이루어지는 전자 수송층 (64R) 과, 두께가 0.5nm 인 LiF 로 이루어지는 전자 주입층 (65R) 과, Al 전극층 (66R) 으로 이루어지는 적층 구조를 갖고, 각각의 유기층 (62R~64R) 중에는, Ti, Si, Al, Cr 중 어느 하나로 이루어지는 게터 금속 원소가, 특히 층과 층의 계면에 있어서 높은 농도로 함유되어 있다.

마찬가지로, 상기 녹색 유기 EL 소자 (60G) 는 상기 ITO 전극 패턴 (61A) 상에, 두께가 50nm 인 α -NPD 로 이루어지는 정공 주입층 (62G) 과, 두께가 50nm 인 Alq_3 로 이루어지는 녹색 발광층 (63G) 과, 두께가 0.5nm 인 LiF 로 이루어지는 전자 주입층 (64G) 과, Al 전극층 (65G) 으로 이루어지는 적층 구조를 갖고, 상기 유기층 (62G, 63G) 중에는 Ti, Si, Al, Cr 중 어느 하나로 이루어지는 게터 금속 원소가, 특히 층과 층의 계면에 있어서 높은 농도로 함유되어 있다.

또한, 상기 청색 유기 EL 소자 (60B) 는 상기 ITO 전극 패턴 (61A) 상에, 두께가 50nm 인 α -NPD 로 이루어지는 정공 주입층 (62B) 과, 화학식이



로 표시되는 tppy 를 10wt% 의 농도로 함유하고, 두께가 20nm 인 CBP 로 이루어지는 청색 발광층 (63B) 과, 화학식이



로 표시되는 BCP 로 이루어지고 두께가 10nm 인 정공 블록층 (64B) 과, 두께가 50nm 인 Alq_3 로 이루어지는 전자 수송층 (65B) 과, 두께가 0.5nm 인 LiF 로 이루어지는 전자 주입층 (66B) 과, Al 전극층 (67B) 으로 이루어지는 적층 구조를 갖고, 각각의 유기층 (62B~65B) 중에는 Ti, Si, Al, Cr 중 어느 하나로 이루어지는 게터 금속 원소가, 특히 층과 층의 계면에 있어서 높은 농도로 함유되어 있다.

또한, 상기 기판 (61) 상의 모든 유기 EL 소자는 기밀 커버 (68) 에 의해 덮히고, 상기 기밀 커버 (68) 내에는 건조 질소 가스 등의 불활성 가스가 충전된다.

이러한 구성의 유기 EL 표시 패널에서는, 개개의 유기 EL 표시 소자의 수명이, 상기 게터 금속 원소의 사용에 의해 길고, 표시 패널 전체적으로도 실용적인 수명이 얻어진다.

이상, 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 설명하였지만, 본 발명은 이러한 특정한 실시예에 한정되는 것이 아니라, 특히 청 구의 범위에 기재한 요지 내에 있어서 여러 가지 변형 · 변경이 가능하다.

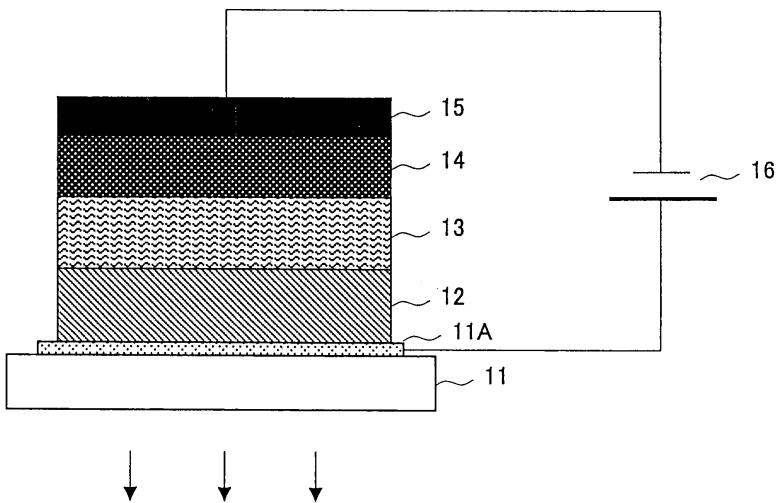
산업상이용가능성

본 발명에 의하면, 상기 적층 구조체를 구성하는 각 유기막을 퇴적할 때, 상기 유기막의 퇴적이 생기는 기판의 근방에, 산소나 물에 대한 반응성을 갖는 금속 원소를 존재시킴으로써, 그렇지 않으면 상기 적층 구조체 중으로 유입되는 산소나 물 등의 불순물이, 유기 EL 소자의 제조시에 제거되고, 또한 제거된 불순물이 적층 구조체 중으로 되돌아오는 경우가 없다. 이렇게 하여 제조된 유기 EL 소자는, 그 적층 구조 중에 상기 금속 원소를 함유하는 특징을 갖고, 우수한 소자 수명을 갖는다.

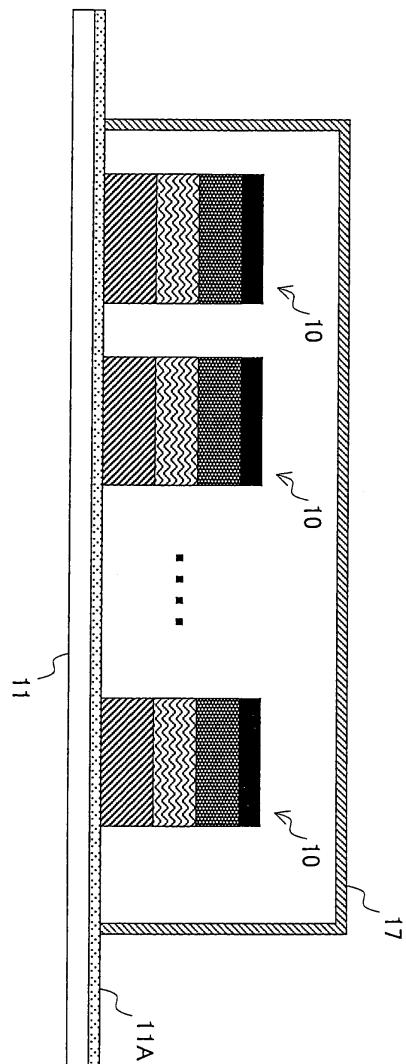
도면

도면1

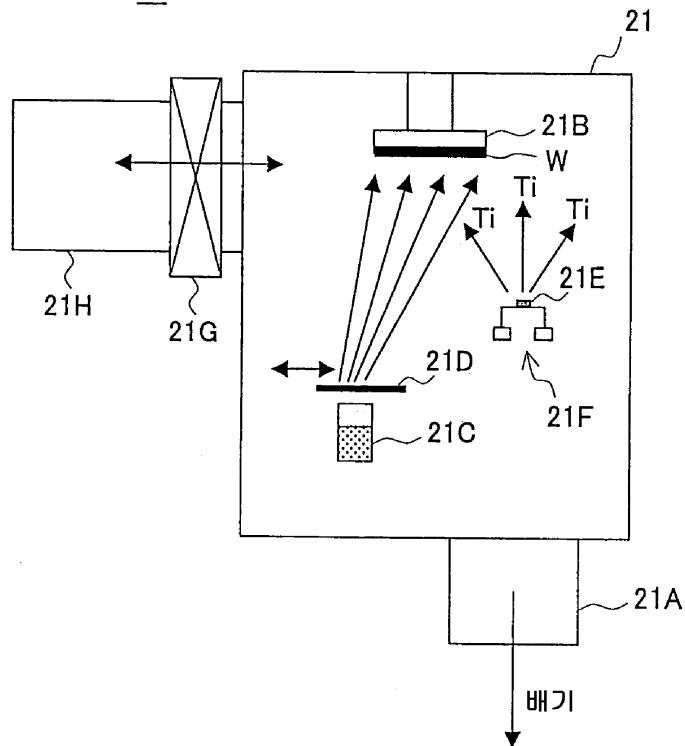
10



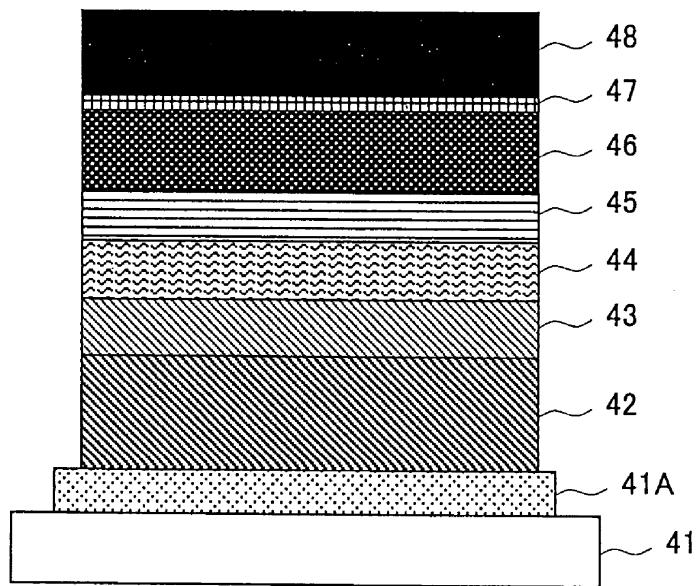
도면2



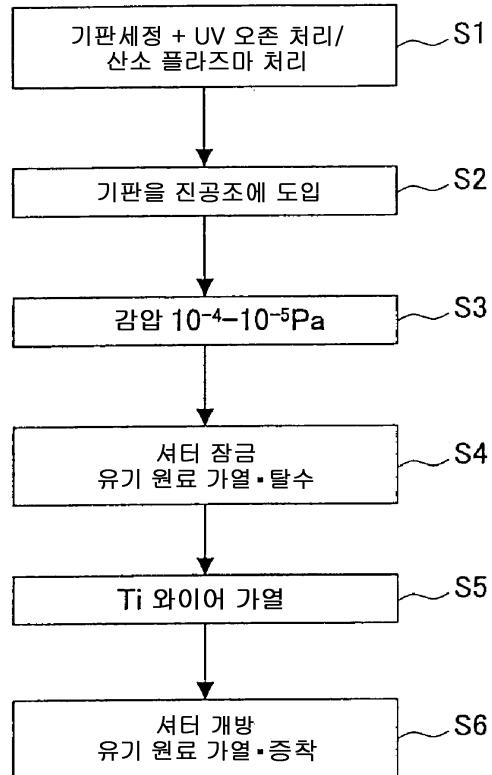
도면3

20

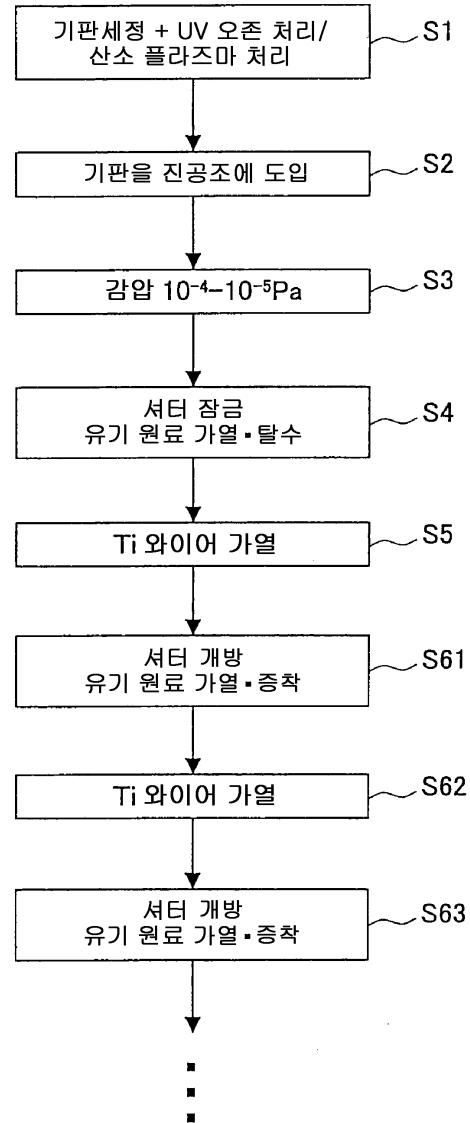
도면4

40

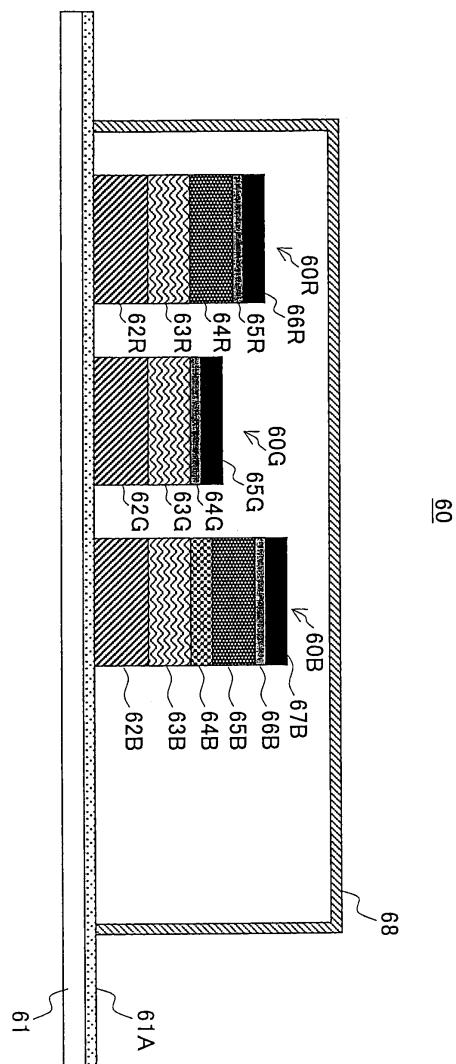
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	有机EL器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020070015438A	公开(公告)日	2007-02-02
申请号	KR1020067024598	申请日	2004-04-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	ITAI YUICHIRO 이타이유이치로 NAKAYAMA MASAYA 나카야마마사야		
发明人	이타이유이치로 나카야마마사야		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0051 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0081 H01L51/5237 H01L51/5259		
其他公开文献	KR100832763B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种有机EL器件，包括正电极和负电极，并且在它们之间插入有机膜的层压结构，所述有机膜至少包括发光层，与发光层的正电极侧相邻的空穴传输层和邻近的电子传输层在发光层的负电极侧，其中构成层压结构的至少一个有机薄膜含有显示出与水或氧反应性的金属元素。

©KIPPO & WIPO 2007

