



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0015498
(43) 공개일자 2016년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0097474
(22) 출원일자 2014년07월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기 용인시 기흥구 삼성로1(농서동)
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
이태우
경북 포항시 남구 청암로 77, 9동 1303호 (지곡동, 교수아파트)
정수훈
부산광역시 북구 화명신도시로 194 금곡동 화명한일유엔아이 아파트 112동 1503호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 고려

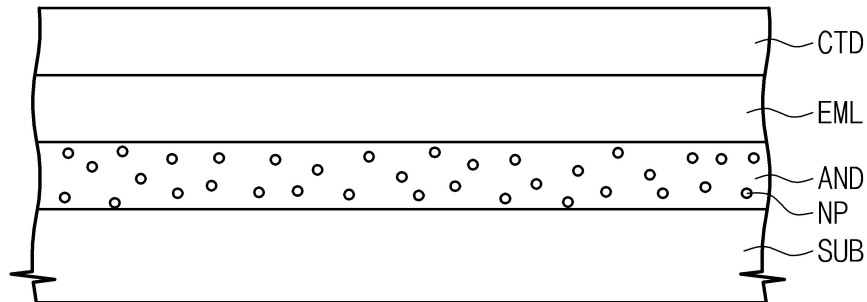
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

유기 발광 소자는 애노드, 상기 애노드에 대항하는 캐소드, 및 상기 애노드과 상기 캐소드 사이에 제공된 발광층을 포함한다. 상기 애노드는 금속 나노 입자, 도전성 고분자, 및 플루오르계 고분자를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김명수

경기 성남시 분당구 백현로 227, 502동 105호 (수내동, 푸른마을아파트)

송원준

경기도 화성시 동탄중앙로 171, 353동 2101호

이관희

경기 수원시 영통구 매영로 366, 728동 1901호 (영통동, 현대아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

에노드;

상기 에노드에 대향하는 캐소드; 및

상기 에노드와 상기 캐소드 사이에 제공된 발광층을 포함하고,

상기 에노드는 도전성 고분자, 플루오르계 고분자, 및 금속 나노 입자를 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 2

제1 항에 있어서,

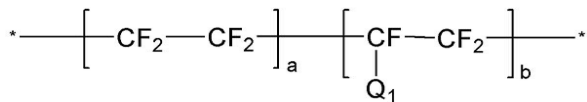
상기 플루오르계 고분자는 상기 발광층과 가까울수록 상기 에노드 내 농도가 증가하는 유기 발광 소자.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자.

[화학식 1]



상기 화학식 1 중,

a는 0 내지 10,000,000의 수이고;

b는 1 내지 10,000,000의 수이고;

Q₁은 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)]_c - [\text{OCF}_2\text{CF}_2]_d - \text{R}_5$, $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{O}-\text{R}_f - \text{R}_6$ 이고;

상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$ 또는 $-\text{CH}_2\text{F}$ 이고;

상기 c 및 d는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

상기 R_f는 $-(\text{CF}_2)_z-$ (z는 1 내지 50의 정수임) 또는 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z - \text{CF}_2\text{CF}_2-$ (z는 1 내지 50의 정수임)이고;

상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 또는 $-\text{CO}_2\text{M}$ 이고;

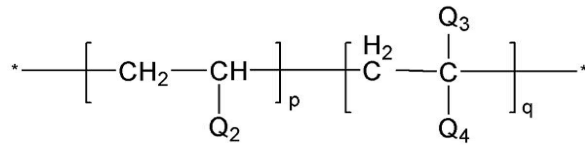
상기 M은 Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{NH}_3^+$ (w는 0 내지 50의 정수), NH_4^+ , NH_2^+ , $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$, CHO^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$, CH_3OH^+ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{CHO}^+$ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

청구항 4

제2 항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 발광 소자.

[화학식 2]



상기 화학식 2 중,

Q₂는 수소, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀아릴기 또는 -COOH이고;

Q₃는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기이고;

Q₄는 -O-(CF₂)_r-SO₃M, -O-(CF₂)_r-PO₃M₂, -O-(CF₂)_r-CO₂M, 또는 -CO-NH-(CH₂)_s-(CF₂)_t-CF₃이고,

상기 r, s 및 t는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

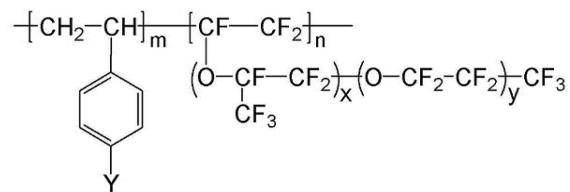
상기 M은 Na⁺, K⁺, Li⁺, H⁺, CH₃(CH₂)_wNH₃⁺ (w는 0 내지 50의 정수), NH₄⁺, NH₂⁺, NHSO₂CF₃⁺, CHO⁺, C₂H₅OH⁺, CH₃OH⁺, CH₃(CH₂)_wCHO⁺ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

청구항 5

제2 항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 발광 소자.

[화학식 3]



상기 화학식 3 중,

m 및 n은 0 ≤ m < 10,000,000, 0 < n ≤ 10,000,000이고;

x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며;

Y는 -SO₃M, -PO₃M₂ 또는 -CO₂M이고;

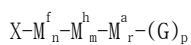
상기 M은 Na⁺, K⁺, Li⁺, H⁺, CH₃(CH₂)_wNH₃⁺ (w는 0 내지 50의 정수), NH₄⁺, NH₂⁺, NHSO₂CF₃⁺, CHO⁺, C₂H₅OH⁺, CH₃OH⁺, CH₃(CH₂)_wCHO⁺ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

청구항 6

제2 항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자는 하기 화학식 4으로 표시되는 유기 발광 소자.

[화학식 4]



상기 화학식 10 중,

X는 말단기이고;

M^f 는 퍼플루오로폴리에테르 알코올, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성-비불소화 모노머의 축합 반응으로부터 수득한 불화 모노머로부터 유래된 단위 또는 플루오르화 C_{1-20} 알킬렌기를 나타내고;

M^h 는 비불소화 모노머로부터 유래된 단위를 나타내고;

M^a 는 $-Si(Y_4)(Y_5)(Y_6)$ 으로 표시되는 실릴기를 갖는 단위를 나타내고;

상기 Y_4 , Y_5 및 Y_6 는 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기 또는 가수분해성 치환기를 나타내고, 상기 Y_4 , Y_5 및 Y_6 중 적어도 하나는 상기 가수분해성 치환기이고;

G는 사슬전달제(chain transfer agent)의 잔기를 포함한 1가 유기 그룹이고;

n은 1 내지 100의 수이고;

m은 0 내지 100의 수이고;

r은 0 내지 100의 수이고;

$n+m+r$ 은 적어도 2이고;

p는 0 내지 10의 수이다.

청구항 7

제3 항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전성 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜), 셀프-도핑 도전성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 상기 애노드에 균일하게 분산된 유기 발광 소자.

청구항 9

제7 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 상기 발광층으로부터 먼 상기 애노드의 계면에 접하도록 제공된 유기 발광 소자.

청구항 10

제7 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ru, 및 Re 나노 입자 중 적어도 어느 하나인 유기 발광 소자.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 5 내지 50 nm 크기를 갖는 유기 발광 소자.

청구항 12

제10 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 구, 큐브, 플레이트, 케이지의 형태를 갖는 유기 발광 소자.

청구항 13

제1 항에 있어서,

상기 애노드는

투명 도전 물질을 포함하는 전극부; 및

상기 전극부 및 상기 발광층 사이에 제공된 정공 주입부를 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제13 항에 있어서,

상기 정공 주입층은 상기 금속 나노 입자, 상기 도전성 고분자, 및 상기 플루오르계 고분자를 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 15

제14 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 상기 정공 주입부에 균일하게 분산된 유기 발광 소자.

청구항 16

제14 항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 상기 애노드와 인접한 상기 정공 주입층의 계면에 제공된 유기 발광 소자.

청구항 17

기관 상에 금속 나노 입자, 도전성 고분자 및 플루오르계 고분자를 포함하는 애노드를 형성하는 단계;

상기 애노드 상에 발광층을 형성하는 단계; 및

상기 발광층 상에 캐소드를 형성하는 단계를 포함하는 유기 발광 소자 제조 방법.

청구항 18

제17 항에 있어서,

상기 애노드를 형성하는 단계는 상기 금속 나노 입자, 상기 도전성 고분자, 및 상기 플루오르계 고분자를 혼합한 용액을 상기 기관 상에 형성한 후 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 미세 상분리시키는 단계를 포함하는 유기 발광 소자 제조 방법.

청구항 19

제17 항에 있어서,

상기 애노드를 형성하는 단계는 금속 나노 입자를 상기 기관 상에 형성하고, 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 혼합한 용액을 상기 기관 상에 형성한 후, 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 미세 상분리시키는 단계를 포함하는 유기 발광 소자 제조 방법.

청구항 20

제17 항에 있어서,

상기 애노드를 형성하는 단계는

투명 도전 물질로 전극부를 형성하고, 상기 금속 나노 입자, 상기 도전성 고분자, 및 상기 플루오르계 고분자로 정공 주입부를 형성하는 것을 포함하는 유기 발광 소자 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 평판 표시 장치(flat display device)는 크게 발광형과 수광형으로 분류할 수 있다. 발광형으로는 평판 음극선관(flat cathode ray tube)과, 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display panel)과, 전계 발광 소자(electro luminescent device) 등이 있다. 수광형으로는 액정 디스플레이(liquid crystal display)를 들 수 있다. 이 중에서, 전계 발광 소자는 시야각이 넓고, 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있어서 차세대 표시 소자로서 주목을 받고 있다. 이러한 전자 발광 소자는 발광층을 형성하는 물질에 따라서 무기 전계 발광 소자와 유기 전계 발광 소자로 구분된다.

[0003] 이 중에서, 유기 전계 발광 소자는 형광성 유기 화합물을 전기적으로 여기(excitation)시켜서 발광시키는 자발광형 디스플레이로, 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 박형화가 용이하며, 광시야각, 빠른 응답 속도 등 액정 디스플레이에 있어서 문제점으로 지적되는 것을 해결할 수 있는 차세대 디스플레이로 주목받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 고품질의 영상을 제공하는 유기 발광 소자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

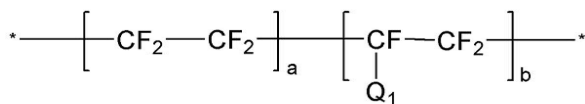
과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 애노드, 상기 애노드에 대향하는 캐소드, 및 상기 애노드과 상기 캐소드 사이에 제공된 발광층을 포함한다. 상기 애노드는 금속 나노 입자, 도전성 고분자, 및 플루오르계 고분자를 포함한다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 플루오르계 고분자는 상기 발광층과 가까울수록 상기 애노드 내 농도가 증가한다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 플루오르계 고분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 4으로 표시되는 물질 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0008] [화학식 1]



[0009] 상기 화학식 1 중,
 [0010] a는 0 내지 10,000,000의 수이고;

[0011] b는 1 내지 10,000,000의 수이고;

[0012] Q₁은 $-\text{[O-C(R}_1\text{)(R}_2\text{)-C(R}_3\text{)(R}_4\text{)]}_c\text{-[OCF}_2\text{CF}_2\text{]}_d\text{-R}_5$, $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{O-R}_4\text{-R}_6$ 이고;

[0013] 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CHF}_2$ 또는 $-\text{CH}_2\text{F}$ 이고;

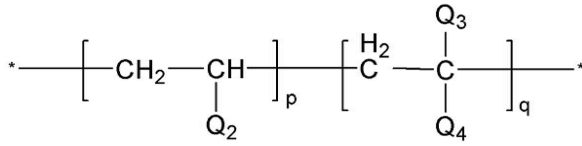
[0014] 상기 c 및 d는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

[0015] 상기 R₅는 $-(\text{CF}_2)_z-$ (z는 1 내지 50의 정수임) 또는 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z\text{-CF}_2\text{CF}_2-$ (z는 1 내지 50의 정수임)이고;

[0016] 상기 R₆는 서로 독립적으로, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 또는 $-\text{CO}_2\text{M}$ 이고;

[0017] 상기 M은 Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{NH}_3^+$ (w는 0 내지 50의 정수), NH_4^+ , NH_2^+ , $\text{NHSO}_2\text{CF}_3^+$, CHO^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$, CH_3OH^+ , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_w\text{CHO}^+$ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] 상기 화학식 2 중,

[0022] Q₂는 수소, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀아릴기 또는 -COOH이고;

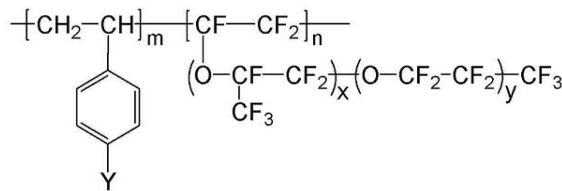
[0023] Q₃는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기이고;

[0024] Q₄는 -O-(CF₂)_r-SO₃M, -O-(CF₂)_r-PO₃M₂, -O-(CF₂)_r-CO₂M, 또는 -CO-NH-(CH₂)_s-(CF₂)_t-CF₃이고,

[0025] 상기 r, s 및 t는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

[0026] 상기 M은 Na⁺, K⁺, Li⁺, H⁺, CH₃(CH₂)_wNH₃⁺ (w는 0 내지 50의 정수), NH₄⁺, NH₂⁺, NHSO₂CF₃⁺, CHO⁺, C₂H₅OH⁺, CH₃OH⁺, CH₃(CH₂)_wCHO⁺ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] 상기 화학식 3 중,

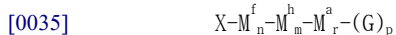
[0030] m 및 n은 0 ≤ m < 10,000,000, 0 < n ≤ 10,000,000이고;

[0031] x 및 y는 각각 독립적으로 0 내지 20의 수이며;

[0032] Y는 -SO₃M, -PO₃M₂ 또는 -CO₂M이고;

[0033] 상기 M은 Na⁺, K⁺, Li⁺, H⁺, CH₃(CH₂)_wNH₃⁺ (w는 0 내지 50의 정수), NH₄⁺, NH₂⁺, NHSO₂CF₃⁺, CHO⁺, C₂H₅OH⁺, CH₃OH⁺, CH₃(CH₂)_wCHO⁺ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

[0034] [화학식 4]



[0035] 상기 화학식 10 중,

[0037] X는 말단기이고;

[0038] M^f는 퍼플루오로폴리에테르 알코올, 폴리이소시아네이트 및 이소시아네이트 반응성-비불소화 모노머의 축합 반응으로부터 수득한 불화 모노머로부터 유래된 단위 또는 플루오르화 C₁-C₂₀알킬렌기를 나타내고;

[0039] M^h는 비불소화 모노머로부터 유래된 단위를 나타내고;

[0040] M^a는 -Si(Y₄)(Y₅)(Y₆)으로 표시되는 실릴기를 갖는 단위를 나타내고;

[0041] 상기 Y₄, Y₅ 및 Y₆는 서로 독립적으로, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기 또는 가수분해성 치환기를 나타내고, 상기 Y₄, Y₅ 및 Y₆ 중 적어도 하나는 상기 가수분해성

치환기이고;

- [0042] G는 사슬전달제(chain transfer agent)의 잔기를 포함한 1가 유기 그룹이고;
- [0043] n은 1 내지 100의 수이고;
- [0044] m은 0 내지 100의 수이고;
- [0045] r은 0 내지 100의 수이고;
- [0046] n+m+r은 적어도 2이고;
- [0047] p는 0 내지 10의 수이다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 도전성 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 셀프-도핑 도전성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 상기 애노드에 균일하게 분산되거나, 상기 발광층으로부터 먼 상기 애노드의 계면에 접하도록 제공될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 애노드는 투명 도전 물질을 포함하는 전극부와, 및 상기 전극부 및 상기 발광층 사이에 제공된 정공 주입부를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 정공 주입층은 상기 금속 나노 입자, 상기 도전성 고분자, 및 상기 플루오르계 고분자를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 기판 상에 금속 나노 입자, 도전성 고분자 및 플루오르계 고분자를 포함하는 애노드를 형성하고, 상기 애노드 상에 발광층을 형성하고, 상기 발광층 상에 캐소드를 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [0052] 상기 애노드는 상기 금속 나노 입자, 상기 도전성 고분자, 및 상기 플루오르계 고분자를 혼합한 용액을 상기 기판 상에 형성한 후 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 미세 상분리시킴으로써 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명의 실시예들에 따르면 고품질의 유기 발광 소자 및 그 제조 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.
 도 2a 및 도 2b는 각각 기존 발명과 본 발명에 있어서의 애노드와 발광층 사이의 HOMO 레벨을 표시한 다이어그램이다.
 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.
 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.
 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.
 도 6a 내지 도 6d는 각각 기존 발명과 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자에 있어서의 휘도에 따른 전류 효율, 휘도에 따른 전력 효율, 전압에 따른 휘도, 및 전류 밀도에 따른 휘도를 나타낸 그래프들이다.
 도 7a는 비교예 1의 유기 발광 소자를 도시한 것이며, 도 7b는 비교예 2 및 실시예의 유기 발광 소자를 도시한 것이다.
 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자가 표시 장치에 채용되었을 때 하나의 화소의 회로도이다.
 도 9는 도 8에 도시된 화소의 평면도이다.
 도 10은 도 9의 I-I'선에 따른 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며,

본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0056] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0057] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "아래에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 기판(SUB), 상기 기판(SUB) 상에 제공된 애노드(AND), 상기 애노드(AND) 상에 제공된 발광층(EML), 및 상기 발광층(EML) 상에 제공된 캐소드(CTD)를 포함한다.

[0060] 상기 기판(SUB)은 유리, 수정, 유기 고분자 등으로 이루어진 절연성 기판일 수 있다. 상기 기판(SUB)을 이루는 유기 고분자로는 PET(Polyethylene terephthalate), PEN(Polyethylene naphthalate), 폴리이미드(Polyimide), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 등을 들 수 있다. 상기 기판(SUB)은 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성, 방수성 등을 고려하여 선택될 수 있다.

[0061] 상기 애노드(AND)는 상기 기판(SUB) 상에 제공되며 도전성을 갖는다.

[0062] 상기 애노드(AND)는 도전성 고분자, 플루오르계 고분자, 및 금속 나노 입자를 포함한다. 상기 애노드(AND)에 대해서는 후술한다.

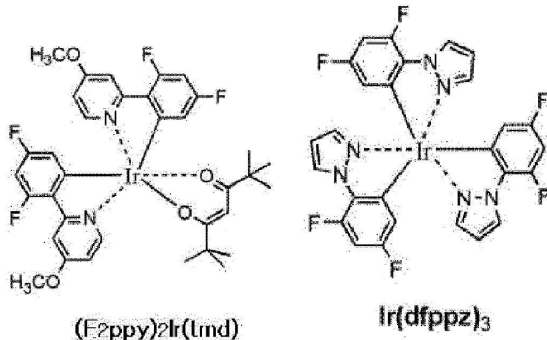
[0063] 상기 애노드(AND) 상에는 발광층(EML)이 제공된다.

[0064] 상기 발광층(EML)은 발광 재료 중 1종 이상의 물질을 사용할 수 있으며, 상기 발광 재료는 호스트 및 도펀트를 모두 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 호스트로는 Alq3(트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; 4,4'-비스(N-카바졸일)-1,1'-비페닐), PVK(poly(n-vinylcarbazole), 폴리(n-비닐카바졸)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene; 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센), TCTA(4,4',4'-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine; 4,4',4'-트리스(카바졸-9-일)-트리페닐아민), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene; 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene; 3-터셔리-부틸-9,10-디(나프트-2-일) 안트라센), DSA(distyrylarylene; 디스티릴아릴렌), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl; 4,4'-비스(9-카바졸일)-2,2'-디메틸-비페닐) 등을 사용할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 도펀트로는 형광 도펀트나 인광 도펀트와 같은 다양한 도펀트들이 사용될 수 있다. 상기 인광 도펀트로는 Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한 유기 금속 착체일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 적색 도펀트로서 PtOEP(Pt(II) octaethylporphine; Pt(II) 옥타에틸포르핀), Ir(piq)3 (tris(2-phenylisoquinoline)iridium; 트리스(2-페닐이소퀴놀린)이리듐), Btp2Ir(acac) (bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C3')iridium(acetylacetonate); 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디나토-N,C3')이리듐(아세틸아세토네이트)) 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 녹색 도펀트로는, Ir(ppy)3 (tris(2-phenylpyridine) iridium; 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), Ir(ppy)2(acac) (Bis(2-phenylpyridine)(Acetylacetonato)iridium(III); 비스(2-페닐피리딘)(아세틸아세토) 이리듐(III)), Ir(mpp)3 (tris(2-(4-tolyl)phenylpyridine)iridium; 트리스(2-(4-톨릴)페닐피리딘) 이리듐), C545T (10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano [6,7,8-

ij]-quinolizin-11-one; 10-(2-벤조티아졸일)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7,-테트라하이드로-1H,5H,11H-[1]벤조피라노 [6,7,8-ij]-퀴놀리진-11-온) 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 청색 도펀트로는 F2Irpic (Bis[3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl](picolinato)iridium(III); 비스[3,5-디플루오로-2-(2-피리딜)페닐(피콜리나토) 이리듐(III)), (F2ppy)2Ir(tmd), Ir(dfppz)3, DPVBi (4,4'-bis(2,2'-diphenylethen-1-yl)biphenyl; 4,4'-비스(2,2'-디페닐에텐-1-일)비페닐), DPAVBi (4,4'-Bis[4-(diphenylamino)styryl]biphenyl; 4,4'-비스(4-디페닐아미노스티릴)비페닐), TBPc (2,5,8,11-tetra-tert-butylperylene; 2,5,8,11-테트라-tert-부틸 페릴렌) 등이 사용될 수 있다.



[0067]

[0068]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 발광층(EML)이 호스트 및 도펀트를 포함할 경우, 도펀트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 15 중량부의 범위에서 선택될 수 있다.

[0069]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 발광층(EML)의 두께는 약 100Å 내지 약 1,000Å, 예를 들어 약 200Å 내지 약 600Å일 수 있다. 상기 발광층(EML)의 두께는 재료의 종류나 소자의 구조에 따라 달리 설정될 수 있다.

[0070]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 발광층(EML)은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett법) 등과 같은 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0071]

상기 캐소드(CTD)는 낮은 일함수를 가지는 금속이나 합금 또는 전기도전성 화합물이나 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상기 캐소드(CTD)는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In) 또는 마그네슘-은(Mg-Ag) 등으로 이루어질 수 있다.

[0072]

상기 구조를 갖는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 애노드(AND)와 캐소드(CTD)에 각각 전압이 인가됨에 따라 애노드(AND) 전극으로부터 주입된 정공(hole)은 발광층(EML)으로 이동되고, 상기 캐소드(CTD) 전극으로부터 주입된 전자가 발광층(EML)으로 이동된다. 상기 전자와 상기 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 여기자(exciton)을 생성하며, 상기 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.

[0073]

다시, 도 1을 참조하여 상기 애노드(AND)에 대해 상세히 설명한다.

[0074]

상술한 바와 같이, 상기 애노드(AND)는 도전성 고분자, 플루오르계 고분자, 및 금속 나노 입자(NP)를 포함한다. 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자는 미세 상 분리(micro-phase separation)된 상태로서, 상기 도전성 고분자는 상기 발광층(EML)측보다는 상기 기판(SUB) 측에 주로 배치되며 상기 플루오르계 고분자는 상기 기판(SUB)측보다는 상기 발광층(EML)측에 주로 배치된다. 즉, 상기 애노드 내에서 상기 도전성 고분자는 상기 발광층과 가까울수록 농도가 증가하며 상기 플루오르계 고분자는 상기 발광층과 가까울수록 농도가 감소한다.

[0075]

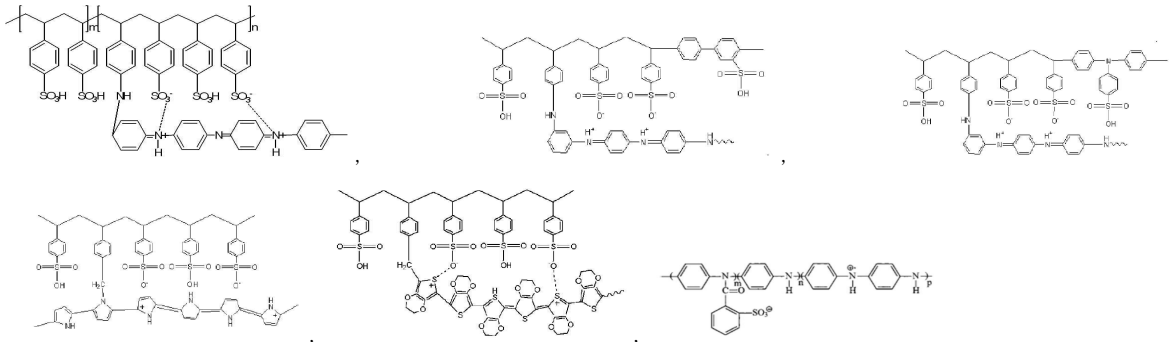
상기 애노드(AND)는 상기 도전성 고분자를 포함함으로써 도전성을 갖는 전극으로 기능한다.

[0076]

상기 도전성 고분자는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜), 셸프-도핑 도전성 고분자, 이들의 유도체 및 이들의 조합 중 적어도 하나일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 도전성 고분자로는 PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate); 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid; 폴리아닐린/도데실벤젠술폰산), PANI/CSA(Polyaniline/Camphor sulfonic acid; 폴리아닐린/캄페술폰산) 또는 PANI/PSS(Polyaniline/Poly(4-styrenesulfonate); 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등이 사용될 수 있다. 여기서, 상기 셸프-도핑 도전성 고분자로는 하기 화학식 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0077]

[화학식]



[0078]

[0079]

여기서, m, n, 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 10,000,000의 수이다.

[0080]

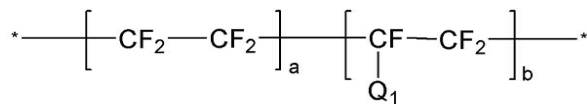
상기 플루오르계 고분자는 높은 일함수 및 높은 이온화 에너지를 갖는 물질로서, 상기 애노드(AND)의 일함수는 상기 플루오르계 고분자의 농도 구배에 따라 순차적으로 증가한다.

[0081]

상기 플루오르계 고분자는 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0082]

[화학식 1]



[0083]

상기 화학식 1 중,

[0084]

a는 0 내지 10,000,000의 수이고;

[0085]

b는 1 내지 10,000,000의 수이고;

[0086]

Q₁은 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)-\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)-$, $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{O}-\text{R}_f-\text{R}_6$ 이고;

[0087]

상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, -F, -CF₃, -CHF₂ 또는 -CH₂F이고;

[0088]

상기 c 및 d는 서로 독립적으로, 0 내지 20의 수이고;

[0089]

상기 R_f는 $-(\text{CF}_2)_z-$ (z는 1 내지 50의 정수임) 또는 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_z-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ (z는 1 내지 50의 정수임)이고;

[0090]

상기 R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로, -SO₃M, -PO₃M₂ 또는 -CO₂M이고;

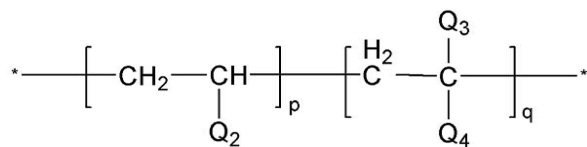
[0091]

상기 M은 Na⁺, K⁺, Li⁺, H⁺, CH₃(CH₂)_wNH₃⁺ (w는 0 내지 50의 정수), NH₄⁺, NH₂⁺, NHSO₂CF₃⁺, CHO⁺, C₂H₅OH⁺, CH₃OH⁺, CH₃(CH₂)_wCHO⁺ (w는 0 내지 50의 정수)을 나타낸다.

[0092]

[0093]

[화학식 2]



[0094]

상기 화학식 2 중,

[0095]

Q₂는 수소, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆₀아릴기 또는 -COOH이고;

[0096]

Q₃는 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기이고;

[0097]

- [0122] 예를 들어, 상기 화학식 4으로 표시되는 불화 실란계 물질은 $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 상기 금속 나노 입자(NP)는 약 5 나노미터 내지 약 50 나노미터 크기를 갖는 금속 입자이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노입자는 Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ru, 및 Re 나노 입자 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 금속 나노 입자(NP)는 다양한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들어, 구, 내부가 비어 있지 않은 큐브, 플레이트, 내부가 비어 있는 케이지 등의 형태를 가질 수 있다.
- [0124] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자(NP)는 상기 애노드(AND) 내에서 균일한 농도로 분산될 수 있다.
- [0125] 상기 금속 나노 입자(NP)는 금속 나노 입자(NP) 내의 전자가 입사되는 광과 함께 집단적인 거동 (collective oscillation)을 보이는데, 이로 인하여 특정 파장 영역에서 강한 흡광도를 보인다. 상기 금속 나노 입자(NP)는 상기 발광층(EML)에서의 광을 산란시킬 수 있으며, 이에 따라 광 추출 효과가 증대된다. 또한, 상기 금속 나노 입자(NP)는 표면 플라즈몬 공명 효과를 통하여 특정 파장대의 빛을 증폭시킬 수 있어 광 효율을 증가시킨다.
- [0126] 상기 애노드(AND)는 상기 도전성 고분자, 상기 플루오르계 고분자, 금속 나노 입자(NP), 및 용매를 포함하는 용액을 다양한 방법, 예를 들어, 도포 등으로 상기 기판(SUB) 상에 형성함으로써 제조될 수 있다. 상기 용매는 상기 상기 도전성 고분자, 상기 플루오르계 고분자, 금속 나노 입자(NP)가 용액으로 제공될 수 있도록 하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 이후 건조, 증발, 등을 통해 제거된다.
- [0127] 상기 도전성 고분자의 경우 상대적으로 극성의 친수성 물질이나, 상기 플루오르계 고분자는 상대적으로 비극성의 소수성 물질이다. 상기 용액을 이용하여 상기 애노드(AND)를 형성하는 경우, 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자는 용매가 제거됨에 따라 미세 상 분리(micro-phase separation)된다.
- [0128] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 도전성 고분자의 전기 전도도를 높이기 위해 도펀트가 추가될 수 있다. 상기 도펀트로는 예를 들어, DMSO(dimethyl sulfoxide; 디메틸 술폭사이드)가 사용될 수 있다. 상기 DMSO는 상기 도전성 고분자 내의 상대 이온들과 전하 캐리어들 사이를 차단하는 효과가 있으며, 일 예로, 상기 도전성 고분자가 PEDOT:PSS가 사용되는 경우, 양으로 하전된 PEDOT과 음으로 하전된 PSS 도펀트 사이의 쿨롱 상호 작용을 감소시킨다.
- [0129] 상기 DMSO는 상대적으로 극성을 띠므로 상기 도전성 고분자층에 위치하며 상기 도전성 고분자의 전기 전도도를 향상시킨다.
- [0130] 상기 구조를 갖는 유기 발광 소자는, 기판(SUB) 상에 금속 나노 입자(NP), 도전성 고분자 및 플루오르계 고분자를 포함하는 애노드(AND)를 형성하고, 상기 애노드(AND) 상에 발광층(EML)을 형성하고, 상기 발광층(EML) 상에 캐소드(CTD)를 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [0131] 상기 애노드(AND)는 상기 금속 나노 입자(NP), 상기 도전성 고분자, 및 상기 플루오르계 고분자를 혼합한 용액을 상기 기판(SUB) 상에 형성한 후 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 미세 상분리시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0132] 상기한 구조를 갖는 유기 발광 소자는, 상기 애노드(AND) 내에서 상기 기판(SUB)에 가까운 부분일수록 상기 도전성 고분자의 밀도가 순차적으로 높아지며 상기 발광층(EML)에 가까운 부분일수록 상기 플루오르계 고분자의 밀도가 순차적으로 높아진다. 상기 플루오르계 고분자는 상기 도전성 고분자보다 상대적으로 고일함수를 갖는 물질이므로 상기 기판(SUB) 쪽에서 상기 발광층(EML) 방향으로 갈수록 상기 애노드(AND)의 일함수는 커지게 된다. 상기 플루오르계 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있으나, 상기 애노드(AND)의 일함수는 최대 약 5.8 eV까지 증가할 수 있다.
- [0133] 도 2a 및 도 2b는 각각 기존 발명과 본 발명에 있어서의 애노드(AND)와 발광층(EML) 사이의 HOMO 레벨(highest occupied molecular orbital level)을 표시한 다이어그램이다.
- [0134] 도 2a를 참조하면, 기존의 발명에 따른 유기 발광 소자는 애노드(AND), 정공 주입층(HIL), 및 발광층(EML)이 순차적으로 적층되며, 상기 애노드(AND), 상기 정공 주입층(HIL), 및 상기 발광층(EML)을 이루는 각각의 재료의 일함수에 따라 상기 애노드(AND)와 상기 정공 주입층(HIL) 사이의 계면, 그리고, 상기 정공 주입층(HIL) 및 상기 발광층(EML) 사이의 계면에서 HOMO 레벨의 단차가 존재한다. 이에 따라 정공은 상기 두 계면에서의 상기 HOMO 레벨 차이에 해당하는 에너지 장벽을 넘어야 발광층(EML)으로 주입된다. 참고로, 기존의 발명에 따른 유기

발광 소자에서는 정공 주입층(HIL)으로 사용되는 재료 중 대표적인 재료인 PEDOT:PSS의 경우 5.0eV 정도로서, 일반적으로 사용되는 정공 수송층 또는 발광층(EML)의 HOMO 레벨 (5.4eV 내지 5.8 eV)에 미치지 못한다. 이에 따라, 상기 에너지 레벨의 차이는 정공 주입에 장애물로 작용한다. 정공 수송층 또는 발광층(EML)의 HOMO level (5.4 ~ 5.8 eV)에 미치지 못하여 그 차이만큼 정공 주입에 장애물로 작용한다.

[0135] 도 2b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 애노드(AND) 내에서 발광층(EML)에 가까운 부분일수록 상기 도전성 고분자의 농도가 순차적으로 감소하며 상기 플루오르계 고분자의 농도가 순차적으로 높아진다. 상기 플루오르계 고분자는 상기 도전성 고분자보다 상대적으로 고일함수를 갖는 물질이므로 상기 기관(SUB) 쪽에서 상기 발광층(EML) 방향으로 갈수록 상기 애노드(AND)의 일함수는 커지게 된다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 애노드(AND) 내부에 기존 발명과 같은 에너지 장벽이 존재하지 않거나, 기존 발명의 에너지 장벽보다 훨씬 작은 에너지 장벽이 존재하기 때문에, 상기 정공이 용이하게 발광층(EML)으로 주입된다. 여기서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 애노드(AND)는 기존 발명의 애노드(AND) 및 정공 주입층과 실질적으로 동일한 기능을 갖는다.

[0136] 상기한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 금속 나노입자를 이용함으로써 표면 플라즈몬 효과에 의해 발광 효율이 향상된다. 또한, 고-일함수의 고-이온화 에너지를 갖는 플루오르계 고분자 및 도전성 고분자 혼합물을 애노드(AND)에 사용함으로써, 유기 발광 소자의 효율, 예를 들어 전류 효율 및/또는 전력 효율이 극대화된다. 여기서, 상기 플루오르계 고분자 및 도전성 고분자로 이루어진 애노드(AND)는 정공 주입층으로도 기능하므로 별도의 정공 주입층을 형성할 필요가 없어, 제조 공정이 단순화된다.

[0137] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 애노드(AND) 재료로 가요성이 있는 도전성 고분자가 사용되기 때문에, 기존의 가요성이 없는 투명 금속 산화물 대비 결합이 감소한다. 예를 들어, 가요성이 없는 투명 금속 산화물이 외부 충격시 깨지기 쉬운 문제가 해결된다.

[0138] 이하, 설명의 중복을 방지하기 위해 본 발명의 일 실시예와 다른 점을 위주로 하여 본 발명의 실시예들을 설명한다. 이하의 실시예들에서 설명되지 않은 부분은 상술한 일 실시예에 따른다. 또한, 이하의 실시예들에서는 금속 나노 입자를 구체적으로 도시하지는 않았으나, 상기 금속 나노 입자들은, 상술한 실시예들과 유사하게, 애노드 내에서 균일하게 분산되거나 또는 애노드 내의 발광층으로부터 먼 쪽의 계면에 주로 제공될 수 있다.

[0139] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.

[0140] 도 3을 참조하면, 애노드(AND)는 도전성 고분자, 플루오르계 고분자, 및 금속 나노 입자(NP)를 포함한다. 상기 금속 나노 입자(NP)는 상기 애노드(AND) 내에서 균일하게 분산되는 것이 아니라, 상기 애노드(AND)의 일측에만, 특히, 발광층(EML)으로부터 먼 쪽의 일측에만 제공될 수 있다. 다시 말해, 상기 금속 나노 입자(NP)는 상기 발광층(EML)으로부터 먼 애노드(AND)의 계면에 접하도록 제공된다.

[0141] 상기 금속 나노 입자(NP)가 가능한 한 발광층(EML)으로부터의 거리가 먼 곳에 위치함으로써, 상기 금속 나노 입자(NP)에 의해 상기 애노드(AND) 내(실질적으로는 정공 주입층 내)에서 정공과 전자의 재결합이 일어나는 것을 방지할 수 있다.

[0142] 상기 구조를 갖는 발광 표시 소자는 애노드(AND)를 형성할 때, 금속 나노 입자(NP)를 상기 기관(SUB) 상에 먼저 형성하고, 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 혼합한 용액을 상기 기관(SUB) 상에 형성한 후, 상기 도전성 고분자와 상기 플루오르계 고분자를 미세 상분리시킴으로써 제조할 수 있다.

[0143] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.

[0144] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 애노드(AND)와 발광층(EML) 사이, 및 발광층(EML)과 캐소드(CTD) 사이에 다양한 기능층이 추가될 수 있다.

[0145] 도 4를 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자는 기관(SUB), 상기 기관(SUB) 상에 순차적으로 제공된 애노드(AND), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL), 및 캐소드(CTD)를 포함할 수 있다. 상기 정공 수송층(HTL), 상기 전자 수송층(ETL), 및 상기 전자 주입층(EIL)은 본 실시예에서와 같이 모두 형성될 수도 있으나, 그 중 한 층, 또는 두 층은 생략될 수도 있다. 예를 들어, 상기 정공 수송층(HTL)이 없이, 상기 발광 층과 상기 캐소드(CTD) 사이에 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL)만 제공될 수 있으며, 또는 전자 주입층(EIL) 없이 상기 정공 수송층(HTL) 및 상기 전자 수송층(ETL)만 제공될 수도 있다.

[0146] 상기 정공 수송층(HTL)은 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페

닐]-4,4'-디아민) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPB(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine, N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘), TCTA(4,4',4"-tris(Ncarbazolyl)triphenylamine, 4,4',4"-트리스(N-카바졸일)트리페닐아민), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]; 4-4' -시클로헥실리덴 비스[N,N-비스(4-메틸페닐)벤젠아민]) 등을 포함할 수 있다.

[0147] 상기 정공 수송층(HTL)의 두께는 약 50Å 내지 약 1,000Å, 예를 들어 약 100Å 내지 약 800Å로 형성될 수 있다. 상기 정공 수송층(HTL)은 진공 증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0148] 상기 진공 증착법에 의하여 정공 수송층(HTL)을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 수송층(HTL)의 재료로 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 수송층(HTL)의 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 증착온도 100°C 내지 500°C, 진공도 10-8 Torr 내지 10-3Torr, 증착 속도 0.01Å/sec 내지 100Å/sec의 범위에서 적절히 선택될 수 있다.

[0149] 상기 스핀 코팅법에 의하여 정공 수송층(HTL)을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 수송층(HTL)의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공 수송층(HTL)의 특성 등에 따라 다를 수 있다. 예를 들면, 코팅 속도는 약 2,000rpm 내지 5,000rpm의 범위, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 범위에서 적절히 선택될 수 있다.

[0150] 상기 전자 수송층(ETL)은 예를 들면, Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum; 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄), TPBi(1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl; 1,3,5-트리(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline; 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole; 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-터셔리-부틸페닐-1,2,4-트리아졸), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole; 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole; 2-(4-비페닐)-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum; 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토-N1,O8)-(1,1'-비페닐-4-올라토)알루미늄), BeBq2(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate); 베릴륨 비스(벤조퀴놀린-10-올레이트)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene; 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센) 등과 같은 재료를 포함할 수 있다.

[0151] 상기 전자 수송층(ETL)의 두께는 약 200-400Å 또는 약 250-350Å일 수 있다.

[0152] 상기 전자 수송층(ETL)은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등을 이용하여 형성될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 진공 증착법 및 상기 스핀 코팅법에 의하여 전자 수송층(ETL)을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다를 수 있으며, 상기 정공 수송층(HTL)과 실질적으로 동일한 방법으로 형성할 수 있다.

[0153] 상기 전자 주입층(EIL)은 상기 전자 수송층(ETL) 표면 상에 제공되며, 금속 함유 물질로 이루어질 수 있다. 상기 금속 함유 물질로는 LiF, LiQ (Lithium quinolate; 리튬 퀴놀레이트), Li2O, BaO, NaCl, CsF 등이 사용될 수 있다. 상기 전자 주입층은 상기 전자수송층 표면에 전자 주입층 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 형성될 수 있다. 또한, 상기 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 상기 유기 금속염은 에너지 밴드갭(energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetonate) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다.

[0154] 상기한 구조를 갖는 유기 발광 소자는 전자 및 정공의 발광층(EML)으로의 주입 및 수송이 안정적으로 이루어지며, 이에 따라 발광 효율이 증대된다.

[0155] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 단면도이다.

[0156] 도 5를 참조하면, 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 애노드(AND)가 투명 도전 물질을 포함하는 전극부(ANDP)와, 상기 전극부(ANDP)와 발광층(EML) 사이에 제공된 정공 주입부(HILP)를 포함한다. 즉, 상술한 실시예들에서는 애노드(AND)가 전극으로서 기능뿐만 아니라 정공 주입층으로서 동시에 기능하였으나, 본 실시예에서는 전극으로서 기능하는 층, 즉 전극부(ANDP)가 추가적으로 형성된 구조를 갖는다.

[0157] 상기 전극부(ANDP)는 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 정공 주입부(HILP)를 형성하기 전에 코팅이나 증착 등의 방법으로 형성될 수 있다.

[0158] 상기 정공 주입부(HILP)는 상술한 도전성 고분자, 플루오르계 고분자, 및 금속 나노 입자를 포함할 수 있다. 상기 금속 나노 입자는 본 실시예에서는 구체적으로 도시하지는 않았으나, 상술한 실시예들과 유사하게, 상기 정공 주입부(HILP) 내에 균일하게 분산되거나, 또는 상기 발광층(EML)으로부터 먼 쪽의 정공 주입부(HILP)의 계면 측에 주로 제공될 수 있다.

[0159] 본 실시예에 따르면, 상기 정공 주입부(HILP)에 가요성이 있는 도전성 고분자가 사용되는 바, 상기 투명 금속 산화물에 결함이 발생되더라도 이를 치유할 수 있다.

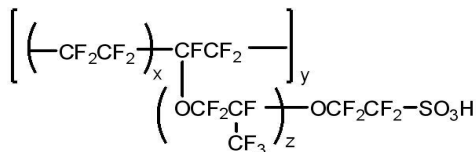
[0160] 도 6a 내지 도 6d는 각각 기존 발명과 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자에 있어서의 휘도(luminescence)에 따른 전류 효율(current efficiency), 휘도에 따른 전력 효율(power efficiency), 전압에 따른 휘도, 및 전류 밀도(current density)에 따른 휘도를 나타낸 그래프들이다.

[0161] 각 그래프에 있어서, 비교예 1는 도 7a의 구조를 갖는 따른 유기 발광 소자를 이용하여 측정된 것이다. 비교예 2 및 실시예는 도 7b의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 이용하여 측정된 것이다.

[0162] 비교예 1에 있어서, 애노드는 ITO로 형성되었으며, 정공 주입층은 PEDOT:PSS로 형성되었다.

[0163] 비교예 2 및 실시예에서는 애노드가 모두 도전성 고분자와 플루오르계 고분자를 포함하도록 형성되었다. 여기서 사용된 도전성 고분자는 PEDOT:PSS이고, 플루오르계 고분자는 하기 화학식 5를 갖는 화합물(하기 화학식 5에서, x는 0 내지 10,000,000, y는 1 내지 10,000,000, z는 0 내지 20)을 사용하였다. 도 7b의 미설명 부호 AnOHIL은 상기 PEDOT:PSS와 화학식 5의 화합물을 의미한다.

[0164] [화학식 5]



[0165]

[0166] 그러나, 비교예 2에서는 애노드에 금속 나노 입자가 포함되지 않았으며, 실시예에서는 애노드에 금속 나노 입자(본 실시예에서는 은 나노 입자)가 기판에 접한 애노드의 계면에 하나의 층으로 포함되었다.

[0167] 비교예 1, 비교예 2, 및 실시예에 있어서, 애노드를 제외한 부분은 모두 동일한 구조 및 재료로 형성된 바, 즉, 정공 수송층은 TAPC로, 발광층은 TCTA:Ir(ppy)2(acac) 및 CBP:IR(ppy)2(acac)로, 전자 주입층은 TPBi로, 그리고 캐소드는 LiF/Al로 형성되었다.

[0168] 도 6a 내지 도 6d를 참조하면, 은 나노 입자를 포함하는 실시예에 따른 유기 발광 소자의, 휘도에 따른 전류 효율, 휘도에 따른 전력 효율, 전압에 따른 휘도, 및 전류 밀도에 따른 휘도 모두가 비교예 1 및 비교예 2보다 현저하게 높게 나타났다. 특히, 전류 밀도의 경우, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 유기 발광 소자가 각각 약 91.1cd/A 및 약 99.2cd/A를 나타낸 것에 비해, 실시예에 따른 유기 발광 소자는 약 115cd/A를 나타낸 바, 현저하게 전류 효율이 높아진 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전력 효율의 경우, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 유기 발광 소자가 각각 약 89.5lm/W 및 약 97.4lm/W를 나타낸 것에 비해, 실시예에 따른 유기 발광 소자는 약 113.3lm/W를 나타낸 바, 현저하게 전력 효율이 높아진 것을 확인할 수 있었다.

[0169] 상기한 구조를 갖는 유기 발광 소자는 다양한 전자 소자, 예를 들어, 조명 기구나 표시 장치에 채용될 수 있다.

[0170] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자가 표시 장치에 채용되었을 때 하나의 화소의 회로도이고, 도 9는 도 8에 도시된 화소의 평면도이며, 도 10은 도 9의 I-I'선에 따른 단면도이다.

[0171] 이하, 도 8 내지 도 10을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자를 채용한 표시 장치를 설명한다.

[0172] 본 발명의 일 실시예에 따른 표시 장치는 영상이 구비되는 적어도 하나의 화소(PXL)를 포함한다. 상기 화소(PXL)는 복수 개 제공되어 매트릭스 형태로 배열될 수 있으나, 본 실시예에서는 설명의 편의상 하나의 화소

(PXL)만 도시하였다.

- [0173] 상기 화소(PXL)는 게이트 라인(GL), 데이터 라인(DL), 및 구동 전압 라인(DVL)으로 이루어진 배선부와, 상기 배선부에 연결된 박막 트랜지스터, 상기 박막 트랜지스터에 연결된 유기 발광 소자, 및 커패시터(Cst)를 포함한다.
- [0174] 상기 게이트 라인(GL)은 일 방향으로 연장된다. 상기 데이터 라인(DL)은 상기 게이트 라인(GL)과 교차하는 타 방향으로 연장된다. 상기 구동 전압 라인(DVL)은 상기 데이터 라인(DL)과 실질적으로 동일한 방향으로 연장된다. 상기 게이트 라인(GL)은 상기 박막 트랜지스터에 주사 신호를 전달하고, 상기 데이터 라인(DL)은 상기 박막 트랜지스터에 데이터 신호를 전달하며, 상기 구동 전압 라인(DVL)은 상기 박막 트랜지스터에 구동 전압을 제공한다.
- [0175] 상기 박막 트랜지스터는 상기 유기 발광 소자를 제어하기 위한 구동 박막 트랜지스터(TR2)와, 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)를 스위칭 하는 스위칭 박막 트랜지스터(TR1)를 포함할 수 있다. 본 발명이 일 실시예에서는 한 화소(PXL)가 두 개의 박막 트랜지스터(TR1, TR2)를 포함하는 것을 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니며, 하나의 화소(PXL)에 하나의 박막 트랜지스터와 커패시터, 또는 하나의 화소(PXL)에 셋 이상의 박막 트랜지스터와 둘 이상의 커패시터를 구비할 수 있다.
- [0176] 상기 스위칭 박막 트랜지스터(TR1)는 제1 게이트 전극(GE1)과 제1 소스 전극(SE1), 및 제1 드레인 전극(DE1)을 포함한다. 상기 제1 게이트 전극(GE1)은 상기 게이트 라인(GL)에 연결되며, 상기 제1 소스 전극(SE1)은 상기 데이터 라인(DL)에 연결된다. 상기 제1 드레인 전극(DE1)은 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 게이트 전극(즉, 제2 게이트 전극(GE2))에 연결된다. 상기 스위칭 박막 트랜지스터(TR1)는 상기 게이트 라인(GL)에 인가되는 주사 신호에 따라 상기 데이터 라인(DL)에 인가되는 데이터 신호를 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)에 전달한다.
- [0177] 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)는 제2 게이트 전극(GE2)과, 제2 소스 전극(SE2) 및 제2 드레인 전극(DE2)을 포함한다. 상기 제2 게이트 전극(GE2)은 상기 스위칭 박막 트랜지스터(TR1)에 연결되고 상기 소스 제2 전극(SE2)은 상기 구동 전압 라인(DVL)에 연결되며, 상기 제2 드레인 전극(DE2)은 상기 유기 발광 소자에 연결된다.
- [0178] 상기 유기 발광 소자는 발광층(EML)과, 상기 발광층(EML)을 사이에 두고 서로 대향하는 애노드(AND) 및 캐소드(CTD)를 포함한다. 상기 애노드(AND)은 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 제2 드레인 전극(DE2)과 연결된다. 상기 캐소드(CTD)에는 공통 전압이 인가되며, 상기 발광층(EML)은 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 출력 신호에 따라 발광함으로써 영상을 표시한다.
- [0179] 상기 커패시터(Cst)는 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 상기 제2 게이트 전극(GE2)과 상기 제2 소스 전극(SE2) 사이에 연결되며, 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 상기 제2 게이트 전극(GE2)에 입력되는 데이터 신호를 충전하고 유지한다.
- [0180] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 표시 장치를 적층 순서에 따라 설명한다.
- [0181] 본 발명의 일 실시예에 따른 표시 장치는 박막 트랜지스터와 유기 발광 소자가 적층되는, 유리, 플라스틱, 수정 등의 절연성의 베이스 기판(BS)을 포함한다.
- [0182] 상기 베이스 기판(BS) 상에는 버퍼층(BFL)이 형성된다. 상기 버퍼층(BFL)은 스위칭 및 구동 박막 트랜지스터들(TR1, TR2)에 불순물이 확산되는 것을 막는다. 상기 버퍼층(BFL)은 질화규소(SiNx), 산화규소(SiOx), 질산화규소(SiOxNy) 등으로 형성될 수 있으며, 베이스 기판(BS)의 재료 및 공정 조건에 따라 생략될 수도 있다.
- [0183] 상기 버퍼층(BFL) 상에는 제1 반도체층(SM1)과 제2 반도체층(SM2)이 제공된다. 상기 제1 반도체층(SM1)과 상기 제2 반도체층(SM2)은 반도체 소재로 형성되며, 각각 스위칭 박막 트랜지스터(TR1)와 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 활성층으로 동작한다. 상기 제1 반도체층(SM1)과 제2 반도체층(SM2)은 각각 소스 영역(SA), 드레인 영역(DA), 및 상기 소스 영역(SA)과 상기 드레인 영역(DA) 사이에 제공된 채널 영역(CA)을 포함한다. 상기 제1 반도체층(SM1)과 상기 제2 반도체층(SM2)은 각각 무기 반도체 또는 유기 반도체로부터 선택되어 형성될 수 있다. 상기 소스 영역(SA) 및 상기 드레인 영역(DA)은 n형 불순물 또는 p형 불순물이 도핑될 수 있다.
- [0184] 상기 제1 반도체층(SM1) 및 제2 반도체층(SM2) 상에는 게이트 절연막(GI)이 제공된다.
- [0185] 상기 게이트 절연막(GI) 상에는 게이트 라인(GL)과 연결된 제1 게이트 전극(GE1)과 제2 게이트 전극(GE2)이 제공된다. 상기 제1 게이트 전극(GE1)과 제2 게이트 전극(GE2)은 각각 상기 제1 반도체층(SM1)과 제2 반도체층(SM2)의 채널 영역(CA)에 대응되는 영역을 커버하도록 형성된다.

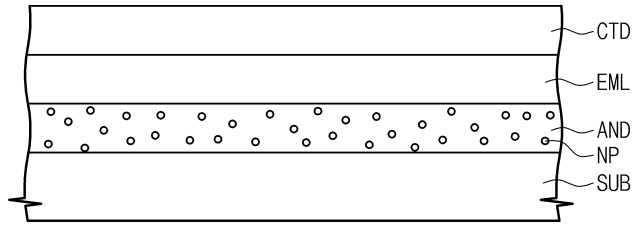
- [0186] 상기 제1 및 제2 게이트 전극들(GE1, GE2) 상에는 상기 제1 및 제2 게이트 전극들(GE1, GE2)을 덮도록 층간 절연막(IL)이 제공된다.
- [0187] 상기 층간 절연막(IL)의 상에는 제1 소스 전극(SE1)과 제1 드레인 전극(DE1), 제2 소스 전극(SE2)과 제2 드레인 전극(DE2)이 제공된다. 상기 제1 소스 전극(SE1)과 상기 제1 드레인 전극(DE1)은 상기 게이트 절연막(GI) 및 상기 층간 절연막(IL)에 형성된 콘택홀에 의해 상기 제1 반도체층(SM1)의 소스 영역(SA)과 드레인 영역(DA)에 각각 접촉된다. 상기 제2 소스 전극(SE2)과 상기 제2 드레인 전극(DE2)은 상기 게이트 절연막(GI) 및 상기 층간 절연막(IL)에 형성된 콘택홀에 의해 상기 제2 반도체층(SM2)의 소스 영역(SA)과 드레인 영역(DA)에 각각 접촉된다.
- [0188] 상기 제1 소스 전극(SE1)과 상기 제1 드레인 전극(DE1), 상기 제2 소스 전극(SE2)과 상기 제2 드레인 전극(DE2) 상에는 패시베이션막(PL)이 제공된다. 상기 패시베이션막(PL)은 상기 스위칭 및 구동 박막 트랜지스터들(TR1, TR2)를 보호하는 보호막의 역할을 할 수도 있고, 그 상면을 평탄화시키는 평탄화막의 역할을 할 수도 있다.
- [0189] 상기 패시베이션막(PL) 상에는 유기 발광 소자의 애노드로서 애노드(AND)이 제공된다. 상기 애노드(AND)은 상기 패시베이션막(PL)에 형성된 콘택홀을 통해 상기 구동 박막 트랜지스터(TR2)의 제2 드레인 전극(DE2)에 연결된다.
- [0190] 상기 애노드(AND) 등이 형성된 베이스 기판(BS) 상에는 각 화소에 대응하도록 화소 영역(PA)을 구획하는 화소 정의막(PDL)이 제공된다. 상기 화소 정의막(PDL)은 상기 애노드(AND)의 상면을 노출하며 상기 화소의 둘레를 따라 상기 베이스 기판(BS)으로부터 돌출된다.
- [0191] 상기 화소 정의막(PDL)에 의해 둘러싸인 화소 영역(PA)에는 발광층(EML)이 제공되며, 상기 발광층(EML) 상에는 캐소드(CTD)이 제공된다.
- [0192] 상기 캐소드(CTD) 상에는 상기 캐소드(CTD)을 커버하는 봉지막(SL)이 제공된다.
- [0193] 상기한 방법으로 제조된 유기 발광 소자는 상기 유기 발광층으로부터 출사된 광이 사용자의 눈에 시인되어 영상이 표시되는 표시 장치로 기능할 수 있다.
- [0194] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 예를 들어, 본 발명의 각 실시예는 서로 다른 구조를 갖도록 제시되었으나, 각 구성 요소 중 서로 양립 불가능하지 않은 이상, 구성 요소들이 서로 조합되거나 치환된 형태를 가질 수 있음은 물론이다.
- [0195] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

부호의 설명

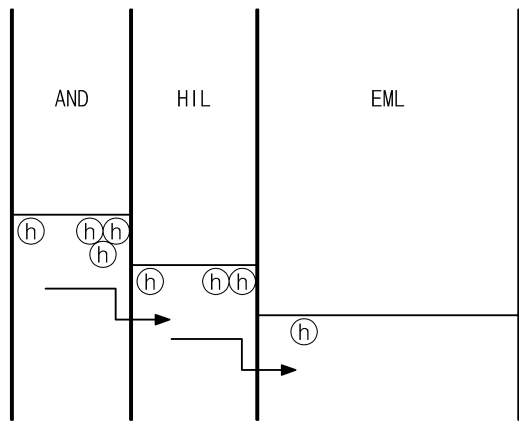
- [0196] AND : 애노드
- CTD : 캐소드
- EIL : 전자 주입층
- EML : 발광층
- ETL : 전자 수송층
- H TL : 정공 수송층
- NP : 금속 나노 입자
- SUB : 기판

도면

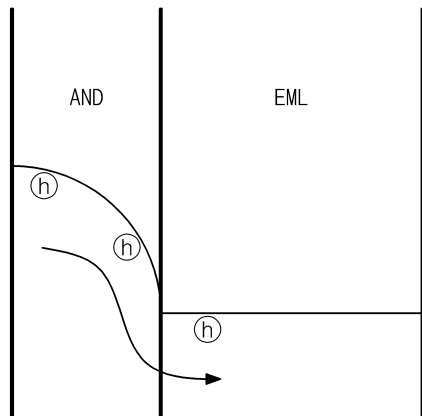
도면1



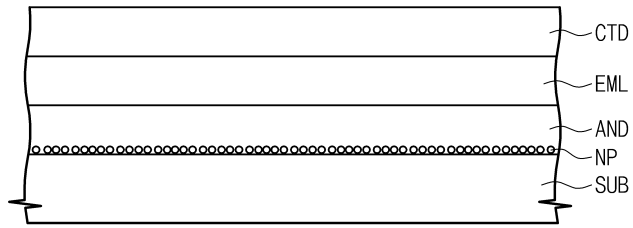
도면2a



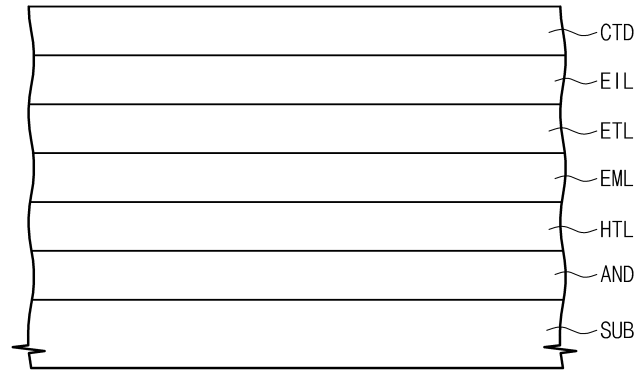
도면2b



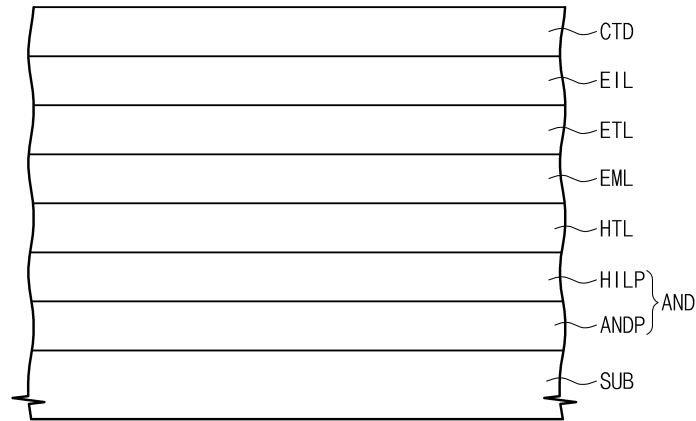
도면3



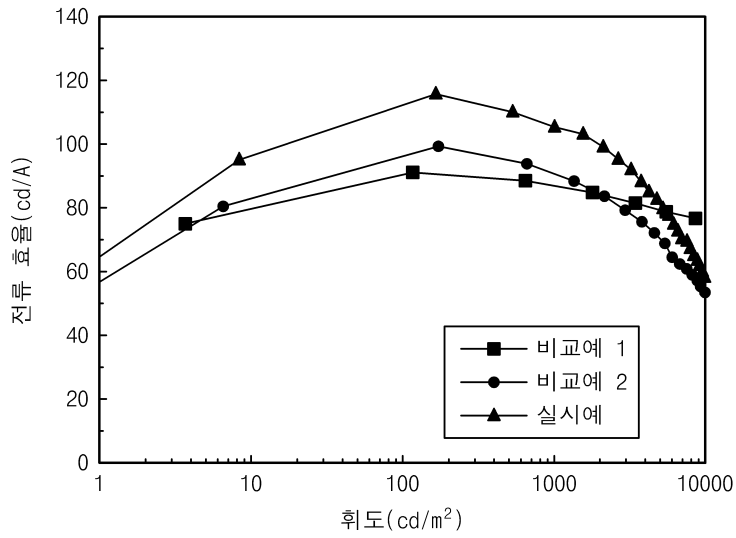
도면4



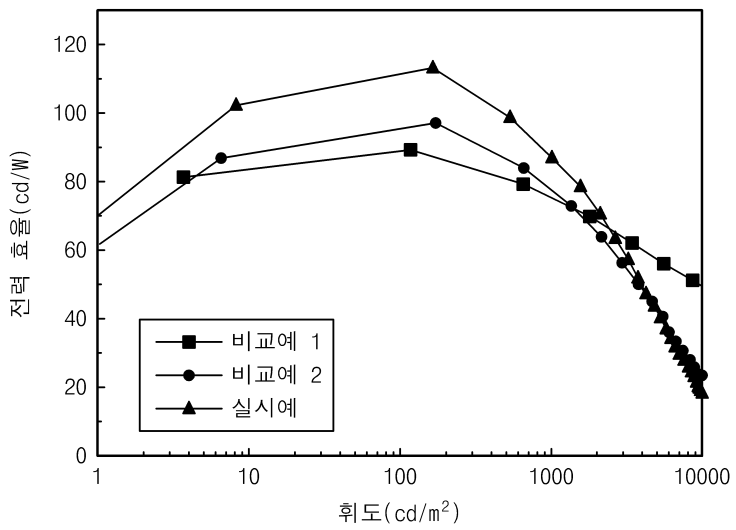
도면5



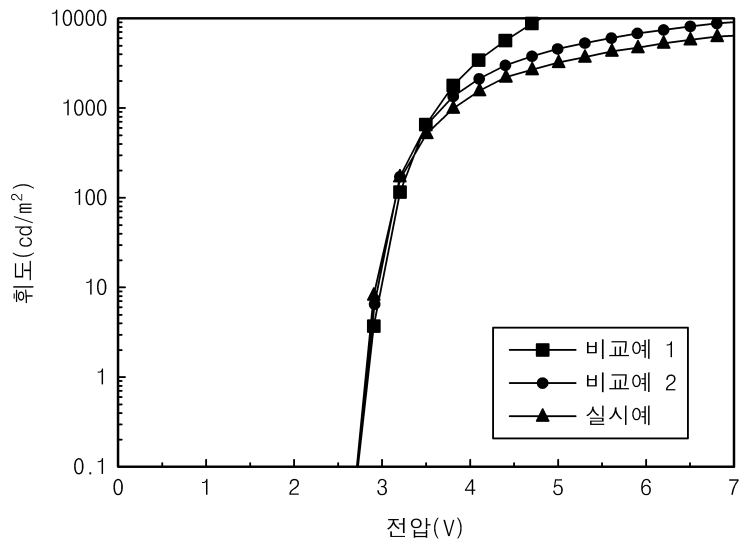
도면6a



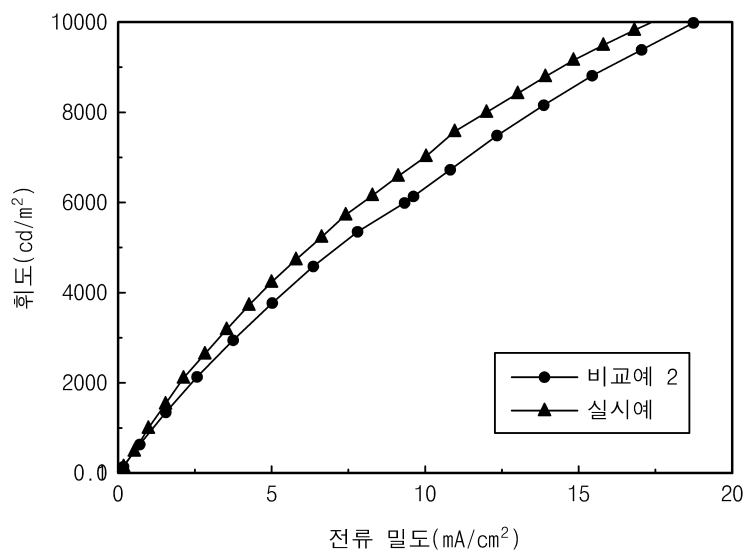
도면6b



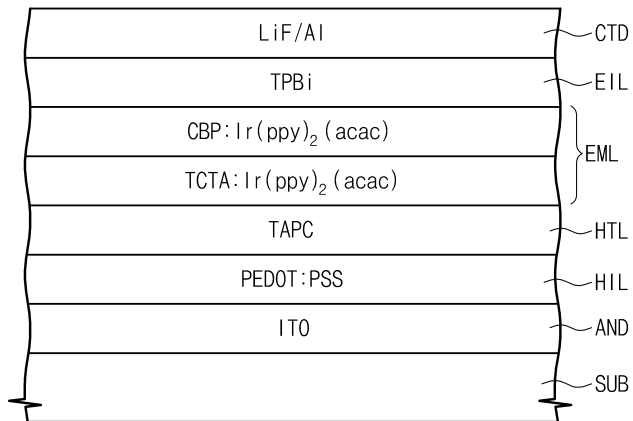
도면6c



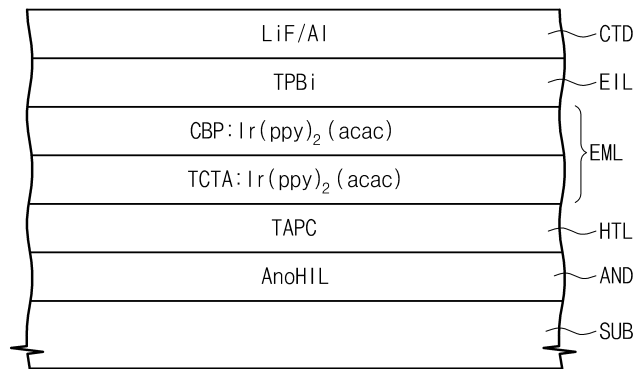
도면6d



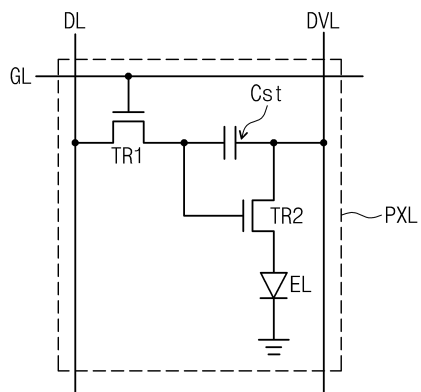
도면7a



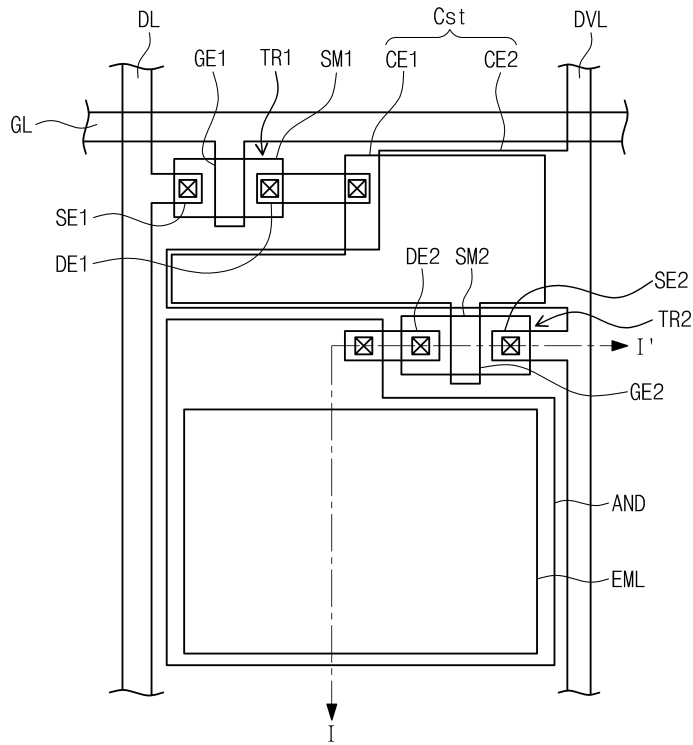
도면7b



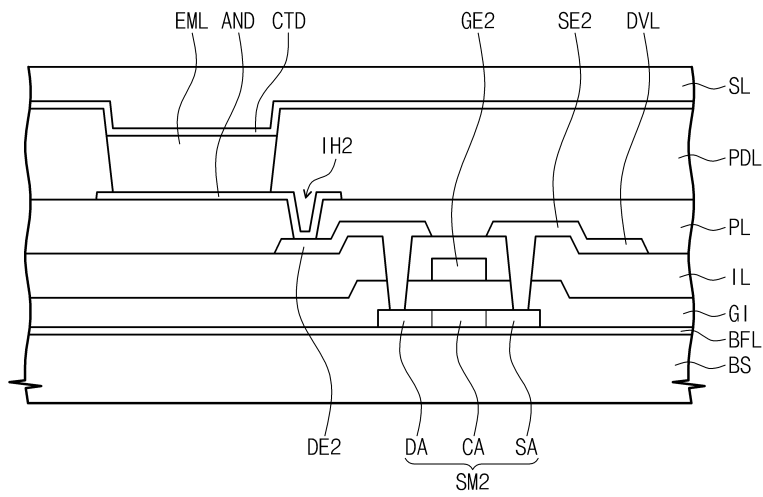
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	标题 : OLED器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020160015498A	公开(公告)日	2016-02-15
申请号	KR1020140097474	申请日	2014-07-30
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司 浦项工科大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 科学浦项科技大学的学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 科学浦项科技大学的学术合作		
[标]发明人	LEE TAE WOO 이태우 JEONG SU HUN 정수훈 KIM MYUNG SU 김명수 SONG WONJUN 송원준 LEE KWANHEE 이관희		
发明人	이태우 정수훈 김명수 송원준 이관희		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5206 H01L51/0037 H01L2251/5346 H01L2251/5369		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机发光元件包括阳极，面向阳极的阴极和设置在阳极和阴极之间的发光层。阳极包括金属纳米颗粒，导电聚合物和氟基聚合物。

