

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ H05B 33/10		(45) 공고일자 2001년04월 16일	
		(11) 등록번호 10-0288552	
		(24) 등록일자 2001년02월07일	
(21) 출원번호	10-1999-0010427	(65) 공개번호	특2000-0061413
(22) 출원일자	1999년03월26일	(43) 공개일자	2000년10월 16일
(73) 특허권자	한국전자통신연구원 정선종 대전 유성구 가정동 161번지		
(72) 발명자	도이미 대전광역시대덕구법동삼정하이츠12-507 추혜용 대전광역시유성구전민동나래아파트107-801 황도훈 대전광역시유성구신성동한울아파트105-505 정태형 대전광역시유성구신성동한울아파트109-1504 이태우 부산광역시강서구대저2동6323번지15-2 박오욱 대전광역시유성구궁동392대동빌리지에이취-1호		
(74) 대리인	특허법인 신성 박해천, 특허법인 신성 원석희, 특허법인 신성 최종식, 특허법인 신성 박정후, 특허법인 신성 정지원		

심사관 : 민경신

(54) 유기 전기발광소자 제조 방법

요약

본 발명은 유기 전기발광 소자의 발광효율 및 내구성을 증가시킬 수 있는 제조 방법에 관한 것으로, 단분자 또는 고분자의 유기물 박막을 발광층으로 이용하는 유기 전기발광소자의 제조 공정에서 전극 형성 후 열처리 공정을 실시하여 전극과 유기물 박막의 계면을 변화시킴으로써 발광 효율을 증대시키는데 그 특징이 있다.

대표도

도2

색인어

유기 전기발광소자, 열처리, 유리전이온도, 열분해 온도

명세서

도면의 간단한 설명

도1a 및 도1b 도는 유기 전기발광소자의 구조를 보이는 단면도,
도2는 열처리 온도에 따른 유기 전기발광소자의 발광의 세기를 보이는 그래프.

* 도면의 주요 부분에 대한 도면 부호의 설명

10, 20: 유기 전기발광소자

11: 기판

12: 양극
13a: 정공 수송층
14: 음극

13, 13b: 발광층
13c: 전자 수송층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기발광소자 제조 방법에 관한 것으로, 특히 전극 형성이 완료된 유기 전기발광소자를 열처리하여 전극과 유기물의 계면을 변화시킴으로써 소자 특성을 향상시키는, 유기 전기발광소자 제조 방법에 관한 것이다.

유기염료 또는 공액 고분자로 형성된 유기물 박막을 양극 및 음극 사이에 구비하는 유기 전기발광소자에 전압을 가하면, 양극에서 정공이 그리고 음극에서 전자가 투입되고 이들이 발광층으로 이동하여 재결합하면서 발광을 하게 된다.

도1a 및 도1b는 일반적인 유기 전기발광소자의 구조를 보이는 단면도로서, 도1a는 기판(11) 상에 양극(12), 발광층(13) 및 음극(14)이 적층된 구조를 보이며, 도1b는 발광층(13)이 정공 수송층(13a), 발광층(13b) 및 전자 수송층(13c)의 다층구조로 이루어진 것을 보이고 있다.

양극(12)은 소자에서 플러스 전극으로 연결되며 정공을 정공 수송층(13a) 또는 발광층(13, 13b)에 주입시키는 역할을 한다. 이러한 역할을 하는 양극(12)은 주로 유기 또는 무기 전도성 물질(organic or inorganic conductors)이며, 일함수가 4.0 eV 보다 높은 전도성 산화물 또는 투명한 금속층으로 형성된다. 전도성 물질로는 PANI(polyaniline)가 주로 이용되고, 금속산화물로는 ITO(Indium-tin-oxide), IZO(Indium-zinc doped oxide), TiO_x(Tin oxide), ZnO_x(zinc oxide), MgInO_x(Magnesium-indium oxide), CdTiO(Cadmium-tin oxide), VO_x(Vanadium oxide), MoO_x(Molybdenum oxide), RuO_x(Ruthenium oxide) 등이 이용되며, 금속으로는 금, 은, 니켈, 팔라듐 및 백금 등이 주로 이용된다. 금속 산화물과 금속막은 열증착(thermal evaporation), 스퍼터링(sputtering), 레이저 용발(laser ablation) 및 화학기상증착(chemical vapor deposition) 등으로 형성된다. 그리고, 금속산화물의 적정 두께는 20 nm 내지 500 nm 이며, 금속막의 적정 두께는 5 nm 내지 50 nm 이다.

발광층(13)은 도1a에 도시한 바와 같이 단일층으로 이루어지거나, 도1b에 도시한 바와 같이 정공 수송층(13a), 발광층(13b), 전자 수송층(13c) 등으로 이루어지는 다층 구조를 갖기도 한다. 발광층은 Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) 박막 등과 같이 단분자 물질로 형성되거나 공액 고분자 물질로 형성된다. 예를 들면, 폴리페닐렌비닐렌(PPV)[poly(paraphenylenevinylene)], 폴리 3-옥틸티오펜[poly{3-octylthiophene}], 폴리파라페닐렌(PPP)[poly(paraphenylene)] 또는 형광성(fluorescent) 염료 등을 포함하는 물질들이며, 폴리머릭 바인더(polymeric binder)와 형광 염료의 혼합물 등을 포함한다. 발광층은 일반적으로 단분자의 경우에는 열증착 방법으로 형성하고, 고분자의 경우는 스프인코팅(spin coating) 방법으로 형성하며 이 경우 박막의 용매를 제거하기 위하여 진공 중에서 용매의 끓는점(boiling point, bp) 보다 높은 온도에서 열처리를 한다.

전자 주입 전극으로서 역할을 하는 음극(14)은 전자 수송층(13c) 또는 발광층(13, 13b)으로 전자를 주입하며, 주로 낮은 일함수(4.2 eV 이하)의 금속(Ca, Mg, Mg-Ag, Ca/Al, Al, 등) 또는 합금(Al-Li, Al-Mg, 등) 등으로 형성한다. 발광효율을 증가시키기 위하여 일함수가 낮은 금속 또는 합금 이외에도 알칼리 불소 화합물 또는 알칼리 토금속 불소 화합물을 이용한 두 층의 전도성 막으로 음극을 형성하기도 한다.

기판(11)의 재료는 유리, 플라스틱, 고분자 필름 또는 단결정 반도체(single crystal semiconductor), 예를 들어 Si, Ge, GaAs, GaP, GaN, GaSb, InAs, InP, InSb 등을 사용한다.

한편, 종래 반도체 소자 및 디스플레이 소자 제조 분야에서는 일반적으로 전극의 접촉력을 증가시키기 위하여 금속의 녹는점 이하(주로 300°C 이상)의 고온에서 짧은 시간(약 15 분 정도) 동안 급속열처리 방법으로 열처리 공정을 실시한다.

그러나, 전술한 구조를 갖는 종래의 유기 전기발광소자 제조 과정에서는, 유기물 박막의 열화를 우려하여 통상의 열처리 공정은 실시되지 않고, 다만 고분막 박막의 용매를 제거하기 위하여 박막을 형성한 후 진공 오븐에서 열처리를 실시한다.

따라서, 유기물 박막의 열화를 억제하고 전극과 유기 발광층의 계면 상태를 향상시켜 발광효율을 증가시키고 소자의 내구성을 증가시킬 수 있는 유기 전기발광소자 제조 방법이 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 요구를 충족시키기 위한 본 발명은, 유기물 박막의 열화를 억제하고 소자의 발광효율 및 내구성을 증가시킬 수 있는 유기 전기발광소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 기판 상에 정공주입 전극을 형성하는 제1 단계; 상기 정공

주입 전극 상에 유기물 발광층을 형성하는 제2 단계; 상기 유기물 발광층 상에 전자주입 전극을 형성하는 제3 단계; 및 상기 정공주입 전극과 상기 유기물 발광층의 계면 및 상기 유기물 발광층과 전자주입 전극의 계면을 변화시키기 위하여, 열처리 공정을 실시하는 제4 단계를 포함하는 유기 전기발광소자 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 단분자 또는 고분자의 유기물 박막을 발광층으로 이용하는 유기 전기발광소자의 제조 공정에서, 전극 형성 후 열처리 공정을 실시하여 전극과 유기물 박막의 계면을 변화시킴으로써 발광 효율을 증대시키는데 그 특징이 있다.

유기물의 열화를 방지하고 발광 효율 및 내구성을 증가시키기 위해서는 열처리 공정 시기와 온도를 적절하게 설정하여야 한다.

본 발명은 전극과 유기물, 유기물과 유기물간의 계면 사이의 변화를 이용한 발광효율의 증대 및 내구성의 증가를 얻기 위하여, 양극과 음극을 형성한 후 10^{-3} torr 이하의 진공에서 추가적인 열처리 공정을 실시한다. 이와 같은 열처리 공정은 챔버 내에서 연속적인 공정으로 실시하거나 소자의 특성이 변하지 않는 불활성 조건에서 소자를 이동시킨 뒤에 진공 열처리를 한다.

열처리 온도는 두 전극 사이에 사용한 유기물의 종류에 따라 다르다. 즉, 발광층을 이루는 유기물의 종류(단분자 및 고분자)와 구조(단층 또는 다층막)에 따라 온도를 다르게 설정한다.

소자에 사용된 유기물이 1층 이상의 단분자 박막만을 포함하는 경우에는 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)를 기준으로 한다. 즉, 단분자 각각의 유리전이온도를 비교하여 유리전이온도가 가장 낮은 물질의 유리전이온도 이하에서 열처리한다.

유기물층이 1층 이상의 고분자의 박막으로만 형성된 경우에는, 각 고분자 박막의 유리전이온도 보다 높고 열분해온도(thermal decomposition temperature) 보다 낮은 온도를 기준으로 하여, 다층 고분자 박막의 공통 범위에 해당하는 온도로 열처리를 한다. 즉, 각 고분자 박막의 열분해온도 보다 낮으며 각 고분자 박막의 유리전이온도 보다 높은 온도로 열처리 한다.

유기물층이 단분자 및 고분자를 모두 이용하여 형성된 경우는, 단분자만으로 형성된 경우의 설정 기준(유리전이온도 이하)과 고분자 박막의 설정 기준(유리전이온도 이상과 열분해 온도 이하) 중 높은 온도로 열처리하는 것이 효과적이며, 공통의 온도 범위가 없을 경우에는 유기물의 변형을 고려하여 유기물의 유리전이온도 이하에서 열처리한다.

열증착 방법에 의하여 만들어진 단분자 박막은 균일(homogeneous)한 비정질화(amorphous) 상태로 유리전이온도 이상에서는 결정화 특성을 나타내어 소자의 발광효율을 감소시킨다. 이와는 대조적으로 고분자 박막은 유리전이온도 이상과 열분해 온도 사이에서 고분자 박막 자체의 재배열(rearrangement)이 일어나므로 균일한 박막을 나타낸다.

이하, 본 발명의 실시예에 따른 유기 전기발광소자 제조 방법을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

실시예 1.

도1a에 도시한 바와 같이 발광층이 단층 구조를 가지며 고분자 물질로 형성된 경우를 설명한다.

기판(11) 상에 ITO 등을 이용하여 양극(12)을 형성하고, 양극(12) 상에 고분자 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyl-oxy)-p-phenylenevinylene)를 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane) 용매에 녹인 용액을 스프인코팅하여 박막을 형성한 다음, 박막의 용매를 제거하기 위하여 진공오븐에서 1,2-디클로로에탄 용매의 끓는점 보다 높은 온도인 60 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 발광층(13)을 형성한다. 다음으로, 발광층(13) 상에 Si를 열증착 또는 스퍼터링하여 음극(14)을 형성한다.

이어서, 고진공 또는 불활성 분위기의 챔버 또는 오븐에서 170 °C 온도로 1 시간 동안 열처리를 실시한다. 이때, 열처리 온도 170 °C는 상기 MEH-PPV의 유리전이온도 83 °C 보다 높고 열분해온도 230 °C 보다 낮은 온도 조건을 만족시키는 온도이다.

실시예 2.

도1b에 도시한 바와 같이 발광층(13)이 정공수송층(13a), 발광층(13b), 전자수송층(13c)으로 이루어지는 다층 구조가 고분자 물질만으로 형성되는 경우를 예로서 설명한다.

양극(12) 상에, 고분자 박막 도포 및 용매 제거를 위한 열처리 공정을 순차적으로 반복하여 실시해서 다층의 고분자 박막층을 형성하고, 음극(14)을 형성하기 위하여 Si를 열증착 또는 스퍼터링 증착한다.

다음으로, 각 고분자 박막의 유리전이온도와 열분해 온도 중 공통의 온도로, 오븐 또는 진공 챔버에서 열처리를 한다. 즉, 고분자 물질 각각의 유리전이온도 보다 높으며, 상기 고분자 물질 각각의 열분해온도 보다 낮은 온도에서 열처리를 한다.

실시예3.

도1b에 도시한 바와 같이 발광층(13)이 정공수송층(13a), 발광층(13b) 및 전자 수송층(13c)의 다층 구조를 가지며 정공 수송층이 단분자 물질로, 발광층이 고분자 물질로, 전자수송층이 단분자 또는 고분자로

이루어지는 경우를 예로서 설명한다.

양극(12) 상에 정공 수송층(13a)을 이를 단분자 박막을 열증착 방법으로 형성한다. 정공 수송층(13a)을 1층 이상의 박막으로 형성할 수도 있다. 이어서, 정공 수송층(13a) 상에 발광층(13b)을 이를 고분자 박막을 형성하고, 박막의 용매를 제거하기 위하여 용매의 끓는점 보다 높은 온도에서 열처리한다. 이어서, 발광층(13b) 상에 고분자 또는 단분자의 전자 수송층(13c)을 형성한다. 이때, 고분자의 전자 수송층을 형성할 경우 박막 형성 및 용매 제거를 위한 열처리 공정을 순차적으로 진행하고, 단분자의 전자 수송층을 형성할 경우에는 열증착 방법을 이용하여 1층 이상의 박막을 형성한다. 다음으로, 음극 전극(14)을 형성하기 위하여 Si를 열증착 또는 스퍼터링 증착한다.

이후, 사용된 고분자의 유리전이온도 보다 높고 열분해온도 보다 낮은 온도범위와 단분자 박막의 유리전이온도 보다 낮은 온도범위 중에서 가장 높은 온도로 열처리한다. 공통의 온도 범위가 없는 경우에는 단분자 유기 박막의 유리전이온도 이하에서 열처리한다.

실시예 4

도 1b에 도시한 바와 같이 발광층(13)이 정공 수송층(13a), 발광층(13b), 전자 수송층(13c)으로 이루어지는 다층 구조가, 고분자의 정공 수송층, 단분자의 발광층, 고분자의 전자 수송층을 갖는 경우를 예로서 설명한다.

양극(12) 상에 정공 수송층(13a)을 이를 고분자 박막을 형성하고, 박막의 용매를 제거하기 위하여 진공오븐에서 열처리한다. 이때 정공 수송층(13a)을 다층의 고분자 박막으로 형성할 경우에는 박막 형성 공정 및 열처리 공정으로 이루어지는 순차적인 과정을 반복한다. 이어서, 정공 수송층(13a) 상에 발광층(13b)을 이를 단분자 박막을 열증착 방법으로 형성하고, 발광층(13b) 상에 고분자로 전자 수송층(13c)을 형성한다. 전자 수송층(13c)을 다층의 고분자 박막으로 형성할 경우에는 박막 형성 공정과 열처리 공정으로 이루어지는 순차적인 과정을 반복한다. 다음으로, Si를 열증착 또는 스퍼터링 증착하여 음극(14)을 형성한다.

이어서, 사용된 고분자의 유리전이온도 보다 높고 열분해온도 보다 낮은 범위와 단분자 유기 박막의 유리전이온도 보다 낮은 온도범위 중 가장 높은 온도로 열처리한다. 공통의 온도 범위가 없는 경우에는 단분자 유기 박막의 유리전이온도 이하에서 열처리 한다.

도 2는 전술한 본 발명의 제 1 실시예와 같이 발광층을 MEH-PPV로 형성한 경우 열처리 온도 변화에 따른 발광세기 변화를 보이는 그래프로써, 본 발명과 같이 전극을 형성한 후 추가적인 열처리 공정을 실시함에 따라 얻어지는 계면간의 변화로써 발광효율이 증가됨을 보이고 있다.

이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

발명의 효과

상기와 같이 이루어지는 본 발명은 유기 전기발광소자의 제조에서 간단한 진공 열처리 공정을 추가로 실시함으로써 적은 비용으로 고효율의 유기 전기발광소자를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유기 전기발광소자 제조 방법에 있어서,

기판 상에 정공주입 전극을 형성하는 제1 단계;

상기 정공주입 전극 상에 유기물 발광층을 형성하는 제2 단계;

상기 유기물 발광층 상에 전자주입 전극을 형성하는 제3 단계; 및

상기 정공주입 전극과 상기 유기물 발광층의 계면 및 상기 유기물 발광층과 전자주입 전극의 계면을 변화시키기 위하여, 열처리 공정을 실시하는 제4 단계

를 포함하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제4 단계는,

10^{-3} torr 보다 낮은 압력의 진공에서 실시하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제2 단계에서, 상기 발광층을 고분자 물질로 형성하고,

상기 제4 단계에서, 상기 고분자 물질의 유리전이온도 보다 높고 열분해 온도보다 낮은 온도에서 상기 열처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제2 단계에서, 상기 발광층을 단분자 물질로 형성하고,

상기 제4 단계에서, 상기 단분자 물질의 유리전이온도 보다 낮은 온도에서 상기 열처리를 실시하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기물 발광층을,

그 상부 및 하부에 각각 적어도 한층의 정공 수송층 및 전자 수송층을 구비하는 다층구조로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서

상기 제2 단계에서, 상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층을 각각 단분자 물질로 형성하고,

상기 제4 단계에서, 상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층을 이루는 상기 단분자 물질 각각의 유리전이온도 중 가장 낮은 유리전이온도 보다 낮은 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서

상기 제2 단계에서, 상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층을 각각 고분자 물질로 형성하고,

상기 제4 단계에서, 상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층을 이루는 상기 고분자 물질 각각의 유리전이온도 보다 높으며 상기 고분자 물질 각각의 열분해온도 보다 낮은 온도에서 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

청구항 8

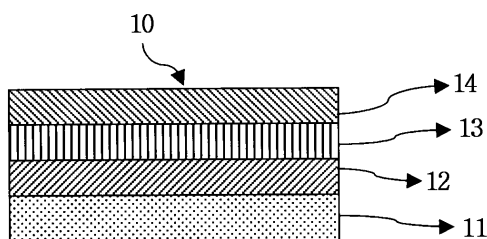
제 5 항에 있어서

상기 제2 단계에서, 상기 정공 수송층, 상기 발광층 및 상기 전자 수송층 각각을 고분자 물질 또는 단분자 물질로 형성하되, 고분자 물질층과 단분자 물질층 각각을 적어도 한층씩 형성하고,

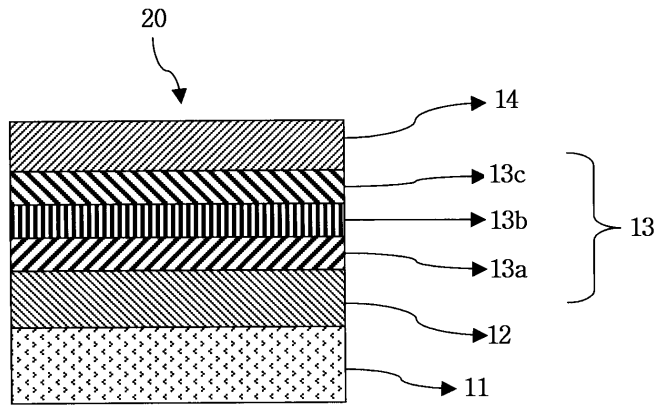
상기 제4 단계에서, 상기 단분자 물질의 유리전이온도보다 낮은 범위와, 상기 고분자 물질의 유리전이온도보다 높으며 상기 고분자 물질의 열분해 온도보다 낮은 온도 범위 중 높은 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광소자 제조 방법.

도면

도면 1a



도면 1b



도면 2

