



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0006754
(43) 공개일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0060941
(22) 출원일자 2011년06월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(72) 발명자
김원종
경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이
이준구
경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
홍원진

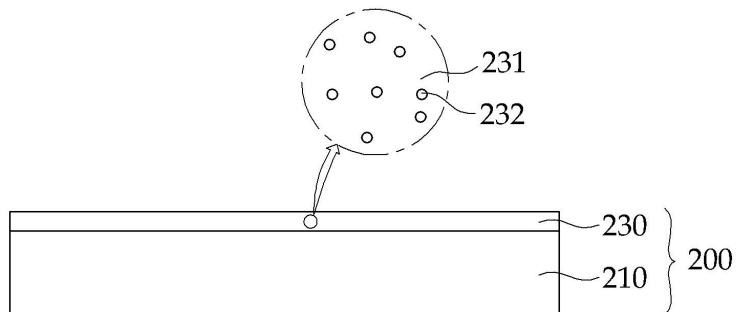
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물이 함유된 양극 및 상기 양극을 포함하는 유기발광소자

(57) 요 약

본 발명은 금속 산화물을 도입하여 전하의 흐름을 개선한 유기발광소자용 양극 및 상기 양극을 이용하는 유기발광소자에 관한 것으로서, 상기 유기발광소자용 양극은 전하주입 특성이 우수하여 유기발광소자의 소비전력을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

정지영

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

최진백

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

이연화

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

이창호

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

오일수

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

송형준

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

윤진영

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

송영우

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

이종혁

경기도 용인시 기흥구 농서동 삼성모바일디스플레이

이

특허청구의 범위

청구항 1

금속층; 및

상기 금속층에 형성된 전도성 투명층;을 포함하며,

상기 전도성 투명층은 투명 전도성 산화물(TCO) 및 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속층은 은(Ag)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 금속층의 두께는 500Å 내지 3000Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 전도성 투명층의 두께는 50Å 내지 150Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물은 ITO, AZO, IGO, GIZO, IZO 및 ZnO_x 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Ni, Co, V, W 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 전도성 투명층에 포함된 상기 금속 산화물의 함량은 상기 전도성 투명층 전체 중량 중 3중량% 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물의 일함수는 5.0eV ~ 6.5eV인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 전도성 투명층의 일함수는 4.8eV 내지 6.5eV인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 전도성 투명층에서, 상기 투명 전도성 산화물은 매트릭스를 형성하고, 상기 금속 산화물은 상기 투명 전도성 산화로 된 매트릭스에 도핑되어 있는 형태인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 전도성 투명층은, 상기 투명 전도성 산화물과 상기 금속 산화물을 원료로 하는 스퍼터링법 또는 증착법에 의하여 형성된 것임을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 전도성 투명층은 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막은 위에 상기 금속 산화물로 된 박

막이 배치되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 금속 산화물로 된 박막의 두께는 5Å 내지 50Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막의 두께는 45Å 내지 100Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 양극은 반사전극인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극.

청구항 16

기재에 금속층을 형성하는 단계; 및

상기 금속층 상에 전도성 투명층을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 전도성 투명층을 형성하는 단계는, 투명 전도성 산화물과 금속 산화물을 원료로 하는 스퍼터링 또는 증착 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극의 제조 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 전도성 투명층을 형성하는 단계는,

상기 투명 전도성 산화물을 이용하여 상기 금속층 상에 투명 전도성 산화물로 된 박막을 형성하는 단계; 및

상기 투명 전도성 산화물로 된 박막 상에 상기 금속 산화물로 된 박막을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극의 제조 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 상기 전도성 투명층을 형성하는 단계는,

상기 투명 전도성 산화물과 금속 산화물에 대하여 동시에 스퍼터링 또는 증착 공정에 적용하여, 상기 투명 전도성 산화물에 의하여 매트릭스가 형성되고, 상기 금속 산화물은 상기 투명 전도성 산화물에 의하여 형성된 매트릭스에 도핑된 구조가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 양극의 제조 방법.

청구항 19

기판;

상기 기판 상에 형성된 제 1 전극;

상기 제 1 전극 상에 형성된 유기층; 및

상기 유기층 상에 형성된 제 2 전극을 포함하며,

상기 유기층은 발광층을 포함하는 적어도 하나 이상의 층으로 이루어져 있으며,

상기 제 1 전극 및 제 2 전극 중 어느 하나는, 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극이며,

여기서, 상기 전도성 투명층은 투명 전도성 산화물 및 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 금속층은 은(Ag)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 21

제 19항에 있어서, 상기 금속층의 두께는 500Å 내지 3000Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 22

제 19항에 있어서, 상기 전도성 투명층의 두께는 50Å 내지 150Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 23

제 19항에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물은 ITO, AZO, IGO, GIZO, IZO 및 ZnO_x로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 24

제 19항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Ni, Co, V, W 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 25

제 19항에 있어서, 상기 전도성 투명층에 포함된 상기 금속 산화물의 함량은 상기 전도성 투명층 전체 중량 중 3중량% 내지 15중량%인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 26

제 19항에 있어서, 상기 금속 산화물의 일함수는 5.0eV ~ 6.5eV인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 27

제 19항에 있어서, 상기 전도성 투명층의 일함수는 4.8eV 내지 6.5eV인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 28

제 19항에 있어서, 상기 전도성 투명층에서, 상기 투명 전도성 산화물은 매트릭스를 형성하고, 상기 금속 산화물은 상기 투명 전도성 산화로 된 매트릭스에 도핑되어 있는 형태인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 29

제 28항에 있어서, 상기 전도성 투명층은, 상기 투명 전도성 산화물과 상기 금속 산화물을 원료로 하는 스퍼터링법 또는 증착법에 의하여 형성된 것임을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 30

제 19항에 있어서, 상기 전도성 투명층은 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막은 위에 상기 금속 산화물로 된 박막이 배치되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 31

제 30항에 있어서, 상기 금속 산화물로 된 박막의 두께는 5Å 내지 50Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 32

제 30항에 있어서, 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막의 두께는 45Å 내지 100Å인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 33

제 19항에 있어서, 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 제 1 전극은 반사전극인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 34

제 19항에 있어서, 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 제 1 전극은 양극인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 금속 산화물이 함유된 양극 및 상기 양극을 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 더 상세하게는 정공주입 특성과 소비전력율이 향상된 양극 및 상기 양극을 이용하는 유기발광소자에 관한 것이다.
- [0002] 근래에 디스플레이 장치는 휴대가 가능한 박형의 평판 표시장치로 대체되는 추세이다. 평판 표시장치 중에서도 전계발광소자는 자발광형 소자로서, 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있어서 차세대 디스플레이 장치로서 주목받고 있다. 특히 발광층의 형성 물질이 유기물로 구성되는 유기발광소자는 휘도, 구동 전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 특히 각광받고 있다.
- [0003] 이러한 전계발광소자는 전자(electron)와 정공(hole)이 결합하여 발광 소멸할 때 발생하는 빛을 이용하는 소자이다.
- [0004] 상기 전계발광소자는 기본적으로 정공을 주입하기 위한 전극(양극)과 전자를 주입하기 위한 전극(음극) 및 발광층을 포함하며, 상기 정공을 주입하기 위한 전극과 전자를 주입하기 위한 전극 사이에 발광층이 적층되어 있는 구조를 가진다. 상기 전계발광소자의 전극들 중 음극에서 전자가 주입되고 양극에서는 정공이 주입되어, 이를 전하가 외부 전기장에 의해 서로 반대 방향으로 이동을 한 후 발광층에서 결합하여 발광 소멸하면서 빛을 낸다. 이러한 전계발광소자 중, 단분자 유기물이나 고분자(polymer)를 사용하여 발광층을 구성하는 것을 특히 유기발광소자라고 한다.
- [0005] 통상적으로, 정공주입을 위한 전극인 양극으로는 금(Au) 또는 ITO(indium-tin-oxide)와 같은 일함수(work function)가 큰 전극 재료가 사용되고, 전자주입을 위한 전극인 음극으로는 마그네슘(Mg) 또는 리튬(Li) 등과 같은 일 함수가 작은 전극 재료가 사용되고 있다.
- [0006] 한편 상기 전계발광소자에서는 정공수송을 강화하기 위하여 양극과 발광층 사이에 정공수송층을 도입하기도 하고, 전자수송을 강화하기 위하여 음극과 발광층 사이에 전자수송층을 도입하기도 한다. 유기발광소자에서는 상기 정공수송층, 발광층 및 전자수송층으로서 주로 유기물 재료를 사용하고 있다. 상기 정공수송층에는 특히 p형 반도체의 성질을 갖는 재료가 사용되며, 상기 전자수송층에는 n형 반도체의 성질을 갖는 재료가 사용되고 있다.
- [0007] 도 1은 유기발광소자의 개념을 설명하기 위한 개략도이다.
- [0008] 도 1을 참조하면, 유기발광소자는 기본적으로 기판(10) 위에 제 1 전극(20)이 형성되어 있고, 상기 제 1 전극 위에 유기층(30)이 배치되어 있고, 상기 유기층 위에는 제 2 전극(40)이 배치되어 있는 구조로서, 제 1 전극(20)과 제 2 전극(40) 사이에 유기층(30)이 배치되어 있는 구조를 갖는다. 정공과 전자가 결합하여 발광소멸하는 발광층은 상기 유기층(30)에 포함되어 있다. 상기 제 1 전극과 제 2 전극 중 하나는 정공을 주입하기 위한 양극이며 다른 하나는 전자를 주입하기 위한 음극이다.
- [0009] 도 2는 상기 유기발광소자의 유기층(30)이 다층의 적층구조를 갖는 것을 예시한 것이다. 상기 유기층(30)은 양극에서부터 차례로 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층이 된다. 제 1 전극이 양극이라면, 제 1 전극에서부터 차례로, 정공주입층(31), 정공수송층(32), 발광층(33), 전자수송층(34) 및 전자주입층(35)이 될 것이다. 반면, 제 2 전극이 양극이라면, 제 2 전극에서부터 차례로 정공주입층(35), 정공수송층(34), 발광층(33), 전자수송층(32) 및 전자주입층(31)이 될 것이다.
- [0010] 참고로, 상기 전자주입층은 유기물이 아닌 금속원소 또는 이들의 화합물로 구성되는 경우가 많아 유기층에 포함시키지 않고 별도의 층으로 구별하기도 하며, 음극에 포함시키기도 한다.
- [0011] 이러한 유기발광소자의 효율은 발광효율로 판단되는 것이 일반적이다. 따라서 유기발광소자의 발광효율을 높이기 위해서 다양한 노력과 시도들이 제시되고 있다.
- [0012] 유기발광소자의 발광효율은 일반적으로 전자와 정공주입의 용이성, 일중항 여기자(singlet exiton) 형성의

정도, 발광 위치, 삼중항 여기자(triplet exiton)의 사용 정도에 영향을 받는다. 따라서, 유기발광소자의 발광 효율을 향상시키기 위해서 전극과 발광층 사이에 전자주입층이나 정공주입층을 삽입하여 전하의 주입을 용이하게 하는 방법, 전극의 일함수를 발광층의 호모(homo)나 루모(lumo)에 맞추어 전하의 주입을 용이하게 하는 방법, 또는 비발광 소멸을 하는 삼중항 여기자를 발광 소멸하는 일중항 여기자로 바꾸기 위해 무거운 원소를 포함하는 유기물을 발광층에 첨가하는 방법 등을 적용하였다. 그러나, 소자의 안정성 측면에서 상기 방법의 적용에는 한계가 있다.

[0013] 한편, 유기발광소자의 발광면의 반대쪽에 있는 전극의 반사율을 높여 발광효율을 높이는 방법도 있다. 구체적으로, 유기발광소자에 있어서 발광면쪽의 전극은 투명전극으로 구성하고, 발광면과 맞은편에 위치한 전극은 반사전극으로 구성하여, 발광층에서 발생하여 발광면측의 반대쪽으로 복사되는 빛을 상기 반사전극이 반사하여 발광면측으로 방출되도록 함으로써 발광효율을 높일 수 있다.

[0014] 이러한 반사전극의 예로서, 금속층으로 된 전극을 반사전극으로 사용하는 방법이 있다. 그런데 상기 금속층을 그대로 전극으로 사용하게 되면 전하의 주입이 용이하지 않은 경우가 발생하는데, 특히 상기 금속층으로 된 반사전극을 양극으로 사용하는 경우 정공주입 효율이 감소될 수 있다는 문제점이 있다.

[0015] 상기와 같이 금속층으로 된 전극을 양극으로 사용할 경우의 문제점을 개선하기 위하여, 금속층 위에 투명 전도성 산화물(TCO; transparent conductive oxide) 계열 재료나 기타 무기재료 박막을 함께 배치하는 적층구조가 연구되었다. 상기 TCO 계열 재료 중 ITO의 경우 투명도가 비교적 높고 공정성이 우수하며, 플라즈마 처리 등으로 일함수 조절이 용이하다는 등의 장점이 있어 널리 이용되고 있다. 상기 도 3에서는 은으로 된 금속층(210) 위에 ITO와 같은 투명 전도성 산화물로 된 박막(TCO층; 220)을 형성한 구조를 갖는 양극(200)의 예를 보여준다.

[0016] 양극에서 유기물 층으로 전하주입 시에 에너지 장벽이 존재하기 때문에 양극의 일함수는 수치가 높을수록 유리하다. 최근 양극 반사전극으로 많이 사용되는 Ag의 경우 일함수가 4.0~4.3eV 수준에 불과하기 때문에 4.8eV정도의 일함수를 갖는 ITO를 사용하여 금속층 보호와 함께 전하주입을 보다 용이하게 해주고 있다. 일함수가 5.0eV 이상으로 높아지면 정공주입 특성이 개선되어 구동전압을 낮출 수 있으므로 소비전력에도 유리하게 작용하게 된다. 그런데, 현재 널리 사용되는 ITO의 경우 일함수가 5.0 미만이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명에서는 우수한 반사특성을 보이면서도 정공주입 특성 역시 우수한 유기발광소자용 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기와 같은 양극을 사용하는 유기발광소자를 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명은 특히, 유기발광소자 구조에서 일함수를 높여 정공주입 특성을 향상시킬 수 있는 유기발광소자용 양극 및 상기 양극을 포함하는 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 금속 산화물을 포함하는 유기발광소자용 양극을 제공한다.

[0021] 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극은 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함한다. 여기서, 상기 전도성 투명층은 투명 전도성 산화물(TCO; transparent conductive oxide) 및 금속 산화물을 포함한다. 본 발명에서는 상기 투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide)은 간단히 "TCO"라고도 한다.

[0022] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층은 은(Ag)을 포함한다. 은(Ag)은 전도성뿐만 아니라 반사특성도 우수하여 반사전극에 적용될 수 있다.

[0023] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층의 두께는 500Å 내지 3000Å, 바람직하게는 500Å 내지 1500Å의 범위로 조정할 수 있다. 금속층의 두께가 두꺼울수록 도전특성이 우수하여 전하주입 특성이 양호해지고 반사특성도 좋아진다. 그러나 소자의 박막화를 위하여 금속층의 두께는 얇은 것이 좋은 바, 전도 및 반사특성과 소자의 박막화를 고려하여 금속층의 두께는 상기와 같이 500Å 내지 3000Å, 바람직하게는 500Å 내지 1500Å의 범위로 조정하는 것이다.

[0024] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층의 두께는 50Å 내지 150Å의 범위로 조정한다.

- [0025] 상기 전도성 투명층은 금속층의 일함수를 보완하는 역할을 한다. 소자의 박막화와 일함수 보완 기능을 고려하여, 상기 전도성 투명층의 두께를 50Å 내지 150Å의 범위로 조정하는 것이다.
- [0026] 상기 전도성 투명층에 포함되는 상기 투명 전도성 산화물의 예로는, ITO, AZO, IGO, GIZO, IZO 및 ZnO_x 등이 있다. 이들은 일종 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 언급한 물질들 외에, 투명하면서 전도성이 있는 산화물이라면 제한없이 상기 투명 전도성 산화물로 적용될 수 있다.
- [0027] 상기 전도성 투명층에 포함되는 금속 산화물로는, 예를 들어 Ni, Co, V, W 및 Yb 등의 산화물이 있는데, 특히 NiO, Co₂O₃ 및 YbO 등이 있다. 이들은 일종으로 사용될 수도 있고 2종 이상 혼합하여 사용될 수도 있다.
- [0028] 예컨대, 투명 전도성 산화물인 ITO에 금속 산화물로서 NiO와 Co₂O₃를 혼합하여 사용할 수 있다. 이때, ITO와 NiO-Co₂O₃를 스퍼터링 하여 상기 전도성 투명층을 형성할 수 있다. 상기 언급한 종류 외에도 일함수가 높은 다른 물질도 적용될 수 있음은 물론이다.
- [0029] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층의 일함수는 4.8eV 내지 6.5eV의 범위로 조정할 수 있다.
- [0030] 또한 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층에 포함된 상기 금속 산화물의 함량은 상기 전도성 투명층 전체 중량 중 3중량% 내지 15중량%이고, 상기 금속 산화물의 일함수는 5.0eV 내지 6.5eV의 범위이다. 여기서, 상기 금속 산화물의 함량은, 전도성 투명층의 일함수가 4.8eV 내지 6.5eV의 범위가 될 수 있을 정도로 조정된다. 다만, 상기 금속 산화물의 도핑량이 적으면 효과를 기대하기 힘들고, 많아지면 광학특성이 나빠진다.
- [0031] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층에서, 상기 투명 전도성 산화물은 매트릭스를 형성하고, 상기 금속 산화물은 상기 투명 전도성 산화물로 된 매트릭스에 도핑되어 있는 형태를 가질 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층은, 상기 투명 전도성 산화물과 상기 금속 산화물을 원료로 하는 스퍼터링법 또는 증착법에 의하여 형성될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층은, 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막의 표면에 상기 금속 산화물로 된 박막이 배치되어 있는 구조일 수 있다. 여기서, 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속 산화물로 된 박막의 두께는 5Å 내지 50Å의 범위로 할 수 있다. 또한 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막의 두께는 45Å 내지 100Å의 범위로 할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 설명한 양극을 유기발광소자의 반사전극으로 적용할 수 있다.
- [0035] 본 발명은 또한 유기발광소자용 양극의 제조 방법을 제공한다.
- [0036] 상기 제조방법은 기재에 금속층을 형성하는 단계 및 상기 금속층 상에 전도성 투명층을 형성하는 단계를 포함한다. 여기서 상기 전도성 투명층을 형성하는 단계에서는, 투명 전도성 산화물과 금속 산화물을 원료로 하는 스퍼터링 또는 증착 공정을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층을 형성하는 단계는, 투명 전도성 산화물로 된 박막을 형성하는 단계 및 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막상에 금속 산화물로 된 박막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0038] 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층을 형성하는 단계에서는, 상기 투명 전도성 산화물과 금속 산화물에 대하여 동시에 스퍼터링 또는 증착 공정을 적용하여, 상기 투명 전도성 산화물에 의하여 매트릭스가 형성되고, 상기 금속 산화물은 상기 투명 전도성 산화물에 의하여 형성된 상기 매트릭스 내에 도핑되도록 한다.
- [0039] 본 발명은, 상기 설명한 양극을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.
- [0040] 본 발명의 일례에 따른 유기발광소자는, 기판; 상기 기판 상에 형성된 제 1 전극; 상기 제 1 전극 상에 형성된 유기층; 및 상기 유기층 상에 형성된 제 2 전극을 포함한다. 여기서, 상기 유기층은 발광층을 포함하는 적어도 하나 이상의 층으로 이루어져 있으며, 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 중 어느 하나는, 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극이다. 또한, 여기서, 상기 전도성 투명층은 투명 전도성 산화물 및 금속 산화물을 포함한다.
- [0041] 본 발명에 따른 유기발광소자에 있어서, 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극은 상기 유기발광소자용 양극을 설명한 부분에서 기재한 바와 같다.
- [0042] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극은 제 1 전극이

다.

[0043] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극은 기판 위에 형성된 제 1 전극으로서 반사전극의 기능을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극은 전하주입이 우수하여 이를 유기발광소자에 사용할 경우 유기발광소자의 발광효율을 높일 수 있다. 또한 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극을 반사적으로 사용할 경우 우수한 반사특성을 얻을 수 있다. 본 발명에서는 상기와 같은 양극을 유기발광소자에 도입함으로써, 유기발광소자에서 일함수를 높여 정공주입 특성을 개선하고, 이에 따라 소비 전력을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 통상적인 유기발광소자의 구조를 일반화하여 표현한 개략도이다.

도 2는 도 1에 도시된 유기발광소자에서, 유기층(30)의 구조를 보다 상세히 표현한 개략도이다.

도 3은 종래의 유기발광소자용 양극의 구조의 일례를 보여주는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일례에 따른 유기발광소자용 양극의 구조를 보여주는 개략도이다.

도 5는 본 발명의 다른 일례에 따른 유기발광소자용 양극의 구조를 보여주는 개략도이다.

도 6은 종래의 ITO 양극에서 표면처리에 따른 일함수를 나타낸 그래프이다.

도 7은 종래의 ITO 양극 및, 상기 ITO에 금속 산화물을 도핑한 본 발명에 따른 양극의 일함수를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예와 비교예에서 각각 제조한 유기발광소자에 있어서, 전압에 따른 전류밀도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 구체적인 실시예와 비교예 및 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 하기 설명하는 실시예나 도면들로 한정되는 것은 아니다.

[0047] 한편, 도면에서 각 구성요소와 그 형상 등은 이해를 돋기 위하여 간략하게 그려지거나 또는 과장되어 그려진 것 이 있다. 도면상에서 동일한 부호로 표시된 요소는 동일한 요소를 의미한다.

[0048] 또한, 어떤 층이 다른 층 또는 기판의 '상'에 있다라고 기재되는 경우에, 상기 어떤 층은 상기 다른 층 또는 기판에 직접 접촉하여 배치될 수도 있고, 또는, 그 사이에 제3의 층이 개재될 수도 있다.

[0049] 도 4는 본 발명의 일례에 따른 금속 산화물을 포함하는 유기발광소자용 양극(200)을 개략적으로 도시한 것이다. 여기서, 상기 유기발광소자용 양극(200)은 금속층(210) 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층(230)을 포함한다. 상기 전도성 투명층은 투명 전도성 산화물 및 금속 산화물을 포함한다.

[0050] 도 4에 개시된 유기발광소자용 양극(200)에서 상기 전도성 투명층(230)은, 상기 투명 전도성 산화물(231)로 된 매트릭스에 상기 금속 산화물(232)이 도핑되어 있는 형태이다.

[0051] 도 5는 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극의 다른 일례를 나타낸다. 도 5에서 상기 전도성 투명층(230)의 구조를 보면, 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)의 상면에 금속 산화물로 된 박막(240)이 형성되어 있는 구조이다.

[0052] 도 4와 5에서, 상기 전도성 투명층(230)은 상기 투명 전도성 산화물(231)과 상기 금속 산화물(232)을 원료로 하는 스퍼터링법 또는 증착법에 의하여 형성될 수 있다.

[0053] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극(200)은 기재에 금속층(210)을 형성한 후, 상기 금속층 상에 전도성 투명층(230)을 배치하여 제조될 수 있다. 여기서 기재는 유기발광소자의 기판일 수도 있고, 전극제조를 위하여 별도로 준비한 것일 수도 있다. 한편, 상기 전도성 투명층을 형성하기 위하여 스퍼터링 또는 증착 공정을 적용할 수 있다.

- [0054] 본 발명의 다른 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층을 형성하기 위하여 상기 투명 전도성 산화물과 금속 산화물을 동시에 스퍼터링을 하거나 증착을 할 수 있다. 구체적으로, 투명 전도성 산화물과 금속 산화물을 동시에 사용하여 공증착을 할 경우 투명 전도성 산화물과 금속 산화물이 혼합된 증착층을 형성하게 된다. 마찬가지로 투명 전도성 산화물과 금속 산화물을 동시에 사용하여 혼합 스퍼터링을 하게 되면 투명 전도성 산화물과 금속 산화물이 혼합된 스퍼터링층을 형성하게 된다. 이러한 공증착 또는 혼합 스퍼터링 결과, 상기 투명 전도성 산화물에 의하여 매트릭스가 형성되고, 상기 금속 산화물(232)은 상기 투명 전도성 산화물(231)에 의하여 형성된 매트릭스에 도핑된 구조(230)가 형성된다. 이와 같이 형성된 양극은 도 4에 개시된 것과 같은 구조를 가진다.
- [0055] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층(230)을 형성하는 단계에서는, 먼저 투명 전도성 산화물(231)을 이용하여 상기 금속층(210)에 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)을 형성하고, 이어 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)의 표면에 금속 산화물로 된 박막(240)을 형성할 수 있다. 이와 같이 형성된 양극은 도 5에 개시된 것과 같은 구조를 가진다. 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)과 상기 금속 산화물로 된 박막(240)을 형성할 때에는 스퍼터링 또는 증착을 적용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속 산화물로 된 박막(240)의 두께는 5Å 내지 50Å의 범위로 할 수 있으며, 상기 투명 전도성 산화물로 된 박막의 두께는 45Å 내지 100Å의 범위로 할 수 있다.
- [0057] 유기발광소자에서 반사막으로 사용되는 기존의 양극은 금속이 안정성이 떨어지는 등의 이유로 단독으로는 사용이 힘들고, 주로 TCO 계열 재료나 기타 무기재료 박막과 함께 적층구조로 사용되었다. 이중 ITO의 경우 투명도가 비교적 높고 공정성이 우수하며, 플라즈마 처리 등으로 일함수 조절이 용이하다는 장점이 있어 널리 사용되어 왔다. 양극의 일함수가 높을수록 전하주입이 원활하게 되어 구동특성이 좋아지기 때문이다.
- [0058] 하지만, 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 순수한 ITO로 된 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)을 사용하는 종래의 양극(200), 즉 도 3과 같은 구조의 양극에 대한 일함수를 측정한 결과를 보면, 일함수가 낮고(4.7eV) 또한 ITO 표면에 UV-오존 처리 및 플라즈마 처리를 한 경우라고 하더라도, 어느 정도의 일함수 증가는 있지만 5.0eV 이상의 일함수를 얻을 수 없음을 알 수 있다.
- [0059] 이에 비해, 도 7에서는 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)에 NiO를 도핑한 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극의 경우에는 5.5eV(NiO 20% 도핑)까지 일함수를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0060] 또한, 도면에 도시하지는 않았지만, 투명 전도성 산화물로 된 박막(220)에 Co₂O₃를 도핑한 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극의 경우에는 5.9eV까지(Co₂O₃ 30% 도핑) 일함수를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0061] 즉, 본 발명에 따른 유기발광소자용 양극은 투명 전도성 산화물로 된 박막에 일함수가 높은 금속 산화물을 도입하여 발광층으로의 전하주입이 원활하게 할 수 있고, 전하주입이 원활하게 되어 구동전압을 저감시키고 소비전력 또한 감소시킬 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층(210)은 은(Ag)을 포함한다. 은(Ag)은 전도성이 우수할 뿐만 아니라 반사특성도 우수하다. 따라서 은(Ag)을 포함하는 금속층을 갖는 양극은 반사전극에 적용될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층(210)의 두께는 500Å 내지 3000Å, 바람직하게는 500Å 내지 1500Å의 범위로 조정할 수 있다. 금속층의 두께가 두꺼울수록 도전특성이 우수하여 전하주입 특성이 양호해지고 반사특성도 좋아진다. 그러나 소자의 박막화를 위하여 금속층의 두께는 얇은 것이 좋다. 이에 상기 금속층의 두께를 상기와 같이 500Å 내지 3000Å, 바람직하게는 500Å 내지 1500Å의 범위로 조정하는 것이다.
- [0064] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층(230)의 두께는 50Å 내지 150Å의 범위로 조정한다. 상기 전도성 투명층(230)은 금속층(210)의 일함수를 보완하는 역할을 한다. 이에 소자의 박막화와 일함수 보완 기능을 고려하여, 상기 전도성 투명층의 두께를 50Å 내지 150Å의 범위로 조정하는 것이다.
- [0065] 상기 전도성 투명층(230)에 포함되는 상기 투명 전도성 산화물은 예를 들어, ITO, AZO, IGO, GIZO, IZO 및 ZnO_x 등이 있다. 여기서, 상기 투명 전도성 산화물은 종래 투명 전극으로서 사용되는 것에서 선택할 수 있고, 당업자가 시중에서 구입 가능한 것을 사용할 수도 있다. 이들은 일종 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 상기 언급한 물질들 외에, 투명하면서 전도성이 있는 산화물이라면 제한없이 상기 투명 전도성 산화물로 적용될 수 있다.
- [0066] 상기 전도성 투명층(230)에 포함되는 금속 산화물로는, 예를 들어 Ni, Co, V, W 및 Yb 등의 산화물이 있다. 특히, NiO, Co₂O₃ 및 YbO 등을 사용할 수 있다. 여기서, 상기 금속 산화물은 일함수가 5.0eV~6.5eV 범위인 모든

금속 산화물이 사용될 수 있다. 이들은 일종으로 사용될 수도 있고 2종 이상 혼합하여 사용될 수도 있다.

[0067] 예컨대, 투명 전도성 산화물인 ITO에 금속 산화물로서 NiO와 Co_2O_3 를 혼합하여 사용할 수 있다. 이때, ITO와 NiO- Co_2O_3 를 스퍼터링하여 상기 전도성 투명층을 형성할 수 있다. 상기 언급한 종류 외에도 일함수가 높은 다른 물질도 적용될 수 있음은 물론이다.

[0068] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층(230)의 일함수는 4.8eV 내지 6.5eV의 범위로 조정할 수 있다.

[0069] 또한 본 발명의 일례에 따르면, 상기 전도성 투명층(230)에 포함된 상기 금속 산화물의 함량은 상기 전도성 투명층 전체 중량 중 3중량% 내지 15중량%이고, 상기 금속 산화물의 일함수는 5.0eV 내지 6.5eV의 범위이다. 여기서, 상기 금속 산화물의 함량은, 전도성 투명층의 일함수가 4.8eV 내지 6.5eV의 범위가 될 수 있을 정도로 조정하면 된다.

[0070] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 설명한 양극은 반사특성이 우수하다. 따라서, 상기 양극을 유기발광소자의 반사전극으로 적용할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 상기 유기발광소자용 양극의 제조 방법은 상기에서 설명한 바와 같다.

[0072] 본 발명은, 상기 양극을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0073] 본 발명의 일례에 따른 유기발광소자는, 기판(10), 상기 기판 상에 형성된 제 1 전극(20), 상기 제 1 전극 상에 형성된 유기층(30) 및 상기 유기층 상에 형성된 제 2 전극(40)을 포함한다(도 1 참조).

[0074] 여기서, 상기 유기층(30)은 발광층(33)를 포함하는 적어도 하나 이상의 층으로 이루어져 있다. 본 발명의 일례에 따르면, 상기 유기층(30)은 양극에서부터 차례로 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함한다. 도 2에서 볼 때, 제 1 전극이 양극이라면 제 1 전극에서부터 차례로, 정공주입층(31), 정공수송층(32), 발광층(33), 전자수송층(34) 및 전자주입층(35)이 될 것이다. 반면, 제 2 전극이 양극이라면 제 2 전극에서부터 차례로 정공주입층(35), 정공수송층(34), 발광층(33), 전자수송층(32) 및 전자주입층(31)이 될 것이다.

[0075] 본 발명 따른 유기발광소자에서 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 중 어느 하나는, 금속층(210) 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층(230)을 포함하는 양극(200)이다. 여기서, 상기 전도성 투명층(230)은 투명 전도성 산화물(231) 및 금속 산화물(232)을 포함하는데, 이에 대해서는 상기에서 이미 설명한 바와 같다.

[0076] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극(200)은 제 1 전극(20)이 될 수 있다. 이 경우 상기 금속층 및 상기 금속층에 형성된 전도성 투명층을 포함하는 양극(200)은 기판 위에 형성된 제 1 전극(20)으로서 반사전극의 기능을 가질 수 있다.

[0077] 구체적으로 본 발명의 실시예로서, 유리 기판(10)에, 은(Ag)을 이용하여 금속층(210)을 형성하고, 상기 금속층 위에, NiO를 소량 도핑한 ITO(도핑 중량비 NiO:ITO=10:90)를 70Å로 성막함으로써 투명성 전도층(230)을 형성하였다. 상기 금속층(210)과 상기 투명성 전도층(230)으로 이루어진 전극을 양극으로 하였다.

[0078] 상기 양극 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자전달층을 차례로 성막한 후, 음극으로서 MgAg층을 형성하여 청색 OLED 소자를 제조하여 이를 실시예 1로 하였다.

[0079] 또한, NiO를 소량 도핑한 ITO(도핑 중량비 NiO:ITO=15:85)를 70Å로 성막함으로써 투명성 전도층(230)을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 형성하여 실시예 2로 하였다.

[0080] 비교를 위하여, 상기 실시예와 동일하게 제조하되, 양극으로서 은(Ag)으로 된 금속층(210)위에 금속 산화물을 포함하지 않는 순수한 ITO를 70Å로 성막(220)한 것을 사용하여 청색 OLED 소자를 제조하고 이를 비교예로 하였다.

[0081] 상기 실시예와 비교예에서 제조한 청색 OLED 소자에 대하여 전압에 따른 전류 밀도를 측정하여 도 8에 도시하였다. 도 8에서 붉은색 실선은 실시예 1, 청색 실선은 실시예 2를 나타내는 것이며 검정색 실선이 비교예를 나타내는 것이다.

[0082] 도 8에서 보면 전류밀도가 향상되었음을 알 수 있다. 이는 양극에서 일함수가 높아진 경우 주입 특성이 개선되어 전하 흐름이 오히려 향상되었음을 보여주는 것이다. 즉 소자의 효율이 개선되었음을 확인할 수 있다.

[0083] 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가

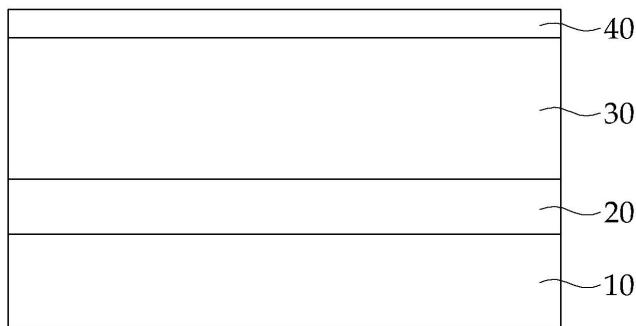
진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

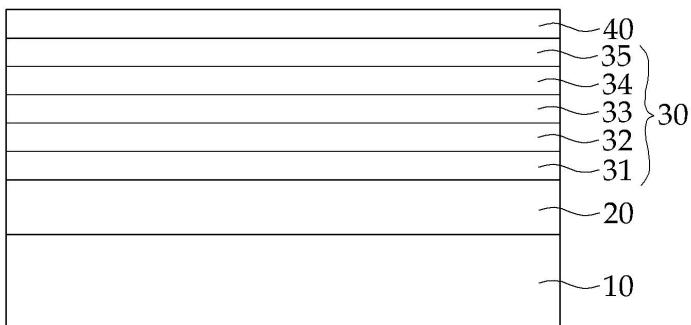
[0084]	10: 기판	20: 제 1 전극
	30: 유기층	40: 제 2 전극
	200: 유기발광소자용 양극	210: 금속층
	220: 투명 전도성 산화물로 된 박막	230: 전도성 투명층
	231: 투명 전도성 산화물	232: 금속 산화물
	240: 금속 산화물로 된 박막	

도면

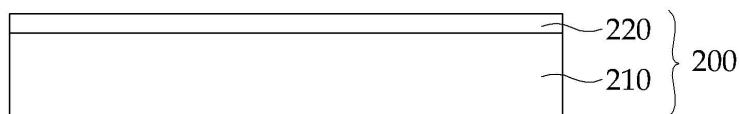
도면1



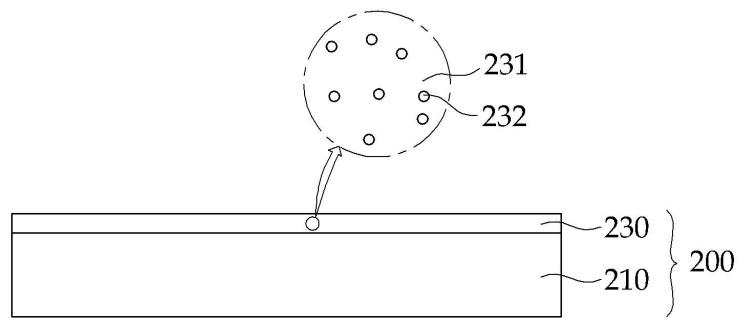
도면2



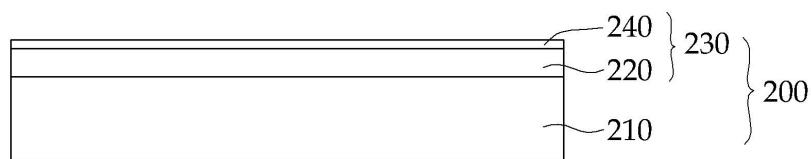
도면3



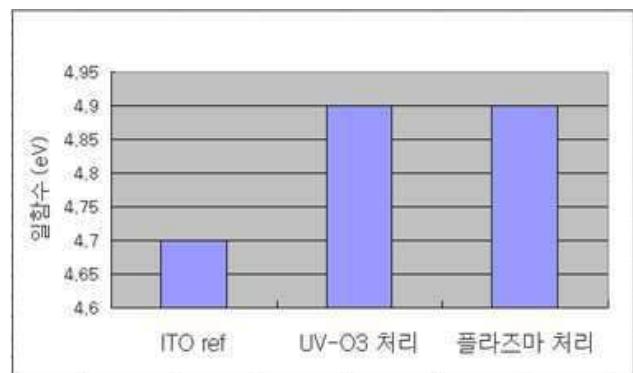
도면4



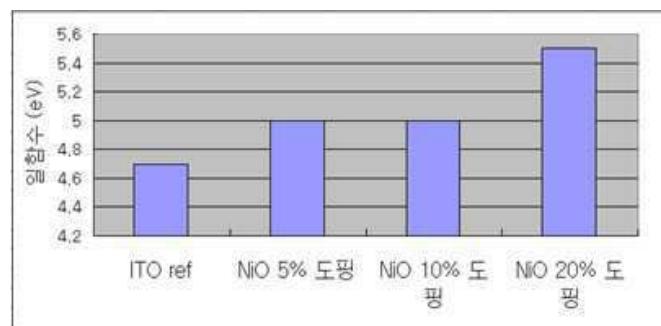
도면5



도면6



도면7



도면8

