

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0039249

(43) 공개일자 2020년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5076 (2013.01)

H01L 51/502 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0118939

(22) 출원일자 2018년10월05일

심사청구일자 2018년10월05일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

장진

서울특별시 서초구 잠원로 88, 302동 908호(잠원동, 신반포아파트)

김효민

서울특별시 송파구 중대로 24, 207동 604호(문정동, 올림픽훼밀리타운)

이유진

경기도 의정부시 범골로29번길 34, 602동 1003호(호원동, 신도아파트)

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 13 항

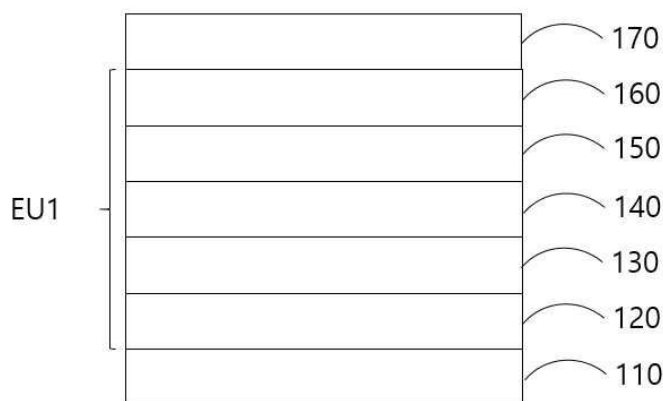
(54) 발명의 명칭 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 박막형 발광소자 및 그의 제조방법을 개시한다. 본 발명은 음극, 상기 음극 상에 형성되고, 전자 주입층, 전자 수송층, 박막형 발광층, 정공 수송층 및 정공 주입층을 순차적으로 포함하는 적어도 하나 이상의 발광유닛 및 상기 적어도 하나 이상의 발광유닛 상에 형성되는 양극을 포함하고, 상기 전자 수송층은, 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블렌딩된 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01L 51/5092 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10070201

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그린카 등 수송시스템 산업핵심기술개발사업 (자동차)

연구과제명 마이크로 LED응용 VGA급 스마트 헤드램프 개발

기 여 율 1/1

주관기관 엘이디라이트㈜

연구기간 2016.11.01 ~ 2020.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

음극;

상기 음극 상에 형성되고, 전자 주입층, 전자 수송층, 박막형 발광층, 정공 수송층 및 정공 주입층을 순차적으로 포함하는 적어도 하나 이상의 발광유닛; 및

상기 적어도 하나 이상의 발광유닛 상에 형성되는 양극을 포함하고,

상기 전자 수송층은, 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블렌딩된 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속 카보네이트는 나트륨카보네이트 (Na_2CO_3), 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3) 중 어느 하나인 것을 특징으로 박막형 발광소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전자수송층에 포함된 알칼리 금속 원자의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 인 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속 카보네이트는 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3)인 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전자수송층에 포함된 루비듐(Rb)의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 인 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산화아연은 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 리튬(Li), 이트륨(Yr) 및 칼슘(Ca) 중 적어도 어느 하나가 0 atomic% 내지 50 atomic% 도핑된 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전자 수송층의 두께는 1 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 박막형 발광소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 박막형 발광층은 유기 발광층 또는 양자점 발광층인 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 박막형 발광소자는 상기 박막형 발광소자 내에 구비되는 모든 층들이 무기물만 포함하는 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 10

기관 상에 음극을 형성하는 단계;

상기 음극 상에 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성하는 단계; 및

상기 적어도 하나 이상의 발광 유닛 상에 양극을 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성하는 단계는,

상기 음극 상에 전자 주입층을 형성하는 단계;

상기 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 박막형 발광층을 형성하는 단계;

상기 박막형 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 정공 주입층을 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 전자 수송층은, 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전자수송층에 포함된 알칼리 금속 원자의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 인 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 전자 수송층은 용액 공정으로 형성되는 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계는,

상기 전자 수송층을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막형 발광소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 실시예들은 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전력 효율 및 전류 효율의 향상을 위하여 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블렌딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형(예; 양자점 또는 유기) 발광소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 발광소자(Light Emitting Device:LED)는 질화갈륨(GaN)계 화합물 반도체로 만들어진 다이오드에 전류가 흐를 때 전자와 홀이 결합하면서 빛을 발하는 현상을 이용한 소자로서, 광소자 및 고출력 전자 소자 개발 분야에서 큰 주목을 받고 있다.
- [0003] 최근 들어 고성능, 장수명의 박막형(예; 양자점 또는 유기) 발광소자를 제작하기 위한 개발이 꾸준히 이루어지고 있다.
- [0004] 고성능의 박막형 발광소자를 제작하기 위해서는 주입된 전자를 안정적으로 수송하여 주는 전자 수송층이 매우 중요하다. 따라서, 높은 전자 이동도를 가진 금속 산화물인 산화아연 또는 알루미늄 산화아연을 전자 수송층으로 사용할 수 있다.
- [0005] 더 나아가, 산화아연(또는 알루미늄 산화아연)의 전자 수송층 및 상기 전자 수송층과 접해 있는 발광층 간의 에너지 장벽을 감소시키기 위해, 산화아연(또는 알루미늄 산화아연)층과 발광층 사이에 알칼리 금속 카보네이트인 세슘카보네이트(Cs_2CO_3)층을 레이어-바이-레이어(layer-by-layer)로 형성시킨다.
- [0006] 이러한 세슘카보네이트층은 용액공정 또는 진공증착공정을 통하여 매우 얇은 층 두께로 제작될 수 있다.
- [0007] 그러나, 세슘카보네이트를 레이어-바이-레이어(layer-by-layer)로 형성하는 경우, 추가적인 추가적인 공정 및 시간이 요구된다.
- [0008] 예를 들어, 용액공정에 의해 레이어-바이-레이어로 형성하는 경우, 열처리(annealing) 하는 시간이 필요하므로, 프린팅, 예열, 열처리 및 식히는 공정 등 약 1시간 이상의 시간이 더 소요되게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록공보 제10-1437272호, "세슘카보네이트가 블렌딩된 산화아연 전자 주입·수송층이 구비된 양자점 발광 다이오드 및 그의 제조방법"
- (특허문헌 0002) 대한민국 특허등록공보 제10-1258610호, "인버티드 유기 발광 소자 및 이를 포함하는 평판 표시 장치"
- (특허문헌 0003) 대한민국 특허등록공보 제10-1626525호, "합금화된 나노입자 전자 수송층을 포함하는 양자점-발광 소자 및 그 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 실시예들은 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성함으로써, 공정시간을 단축시키기 위한 것이다.
- [0011] 본 발명의 실시예들은 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성함으로써, 전력 효율 및 전류 효율을 향상시키기 위한 것이다.
- [0012] 본 발명의 실시예들은 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성하여, 저비용으로 장수명의 박막형 발광소자를 제작하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 음극; 상기 음극상에 형성되고, 전자 주입층, 전자 수송층, 박막형 발광층, 정공 수송층 및 정공 주입층을 순차적으로 포함하는 적어도 하나 이상의 발광유닛; 및 상기 적어도 하나 이상의 발광유닛 상에 형성되는 양극을 포함하고, 상기 전자 수송층은, 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된다.
- [0014] 상기 알칼리 금속 카보네이트는 나트륨카보네이트 (Na_2CO_3), 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0015] 상기 전자 수송층에 포함된 알칼리 금속 원자의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있다.
- [0016] 상기 알칼리 금속 카보네이트는 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3)일 수 있다.
- [0017] 상기 전자 수송층에 포함된 루비듐(Rb)의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있다.
- [0018] 상기 산화아연은 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 리튬(Li), 이트륨(Yr) 및 칼슘(Ca) 중 적어도 어느 하나가 0 atomic% 내지 50 atomic% 도핑될 수 있다.
- [0019] 상기 전자 수송층의 두께는 1nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [0020] 상기 박막형 발광층은 유기 발광층 또는 양자점 발광층일 수 있다.
- [0021] 상기 박막형 발광소자는 상기 박막형 발광소자 내에 구비되는 모든 층들이 무기물만 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 제조 방법은 기판 상에 음극을 형성하는 단계; 상기 음극 상에 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성하는 단계; 및 상기 적어도 하나 이상의 발광 유닛 상에 양극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성하는 단계는, 상기 음극 상에 전자 주입층을 형성하는 단계; 상기 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 박막형 발광층을 형성하는 단계; 상기 박막형 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 정공 주입층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전자 수송층은, 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된다.
- [0023] 상기 전자 수송층에 포함된 알칼리 금속 원자의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있다.
- [0024] 상기 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계는, 상기 전자 수송층을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 실시예들은 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성함으로써, 공정시간을 단축시킬 수 있다.
- [0026] 본 발명의 실시예들은 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성함으로써, 전력 효율 및 전류 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0027] 본 발명의 실시예들은 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성하여, 저비용으로 장수명의 박막형 발광소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 도시한 단면도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 발광소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 적색 발광소자 및 루비듐카보네이트 용액 없이 산화아연 용액만으로 전자 수송층을 형성한 비교예 1에 따른 박막형 적색 발광소자의 특성을 도시한 것이다.
- 도 3f 및 도 3g는 본 발명의 실시예 1에 따른 박막형 적색 발광소자의 전자 수송층의 두께에 따른 특성을 도시한 것이다.
- 도 4a 내지 도 4e는 본 발명의 실시예 2에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 녹색 발광소자 및 루비듐카보네이트 용액 없이 산화아연 용액만으로 전자 수송층을 형성한 비교예 2에 따른 박막형 녹색 발광소자의 특성을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 일 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0032] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0033] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0034] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0035] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0036] 한편, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되지 않는다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0037] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0038] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0039] 한편, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는

용어(terminology)들은 본 발명의 일 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

- [0040] 이하에서는, 도 1를 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자에 대해 설명하기로 한다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 도시한 것이다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 음극(110), 음극(110) 상에 형성되고, 전자 주입층(120), 전자 수송층(130), 박막형 발광층(140), 정공 수송층(150) 및 정공 주입층(160)을 순차적으로 포함하는 적어도 하나 이상의 발광유닛(EU1) 및 적어도 하나 이상의 발광유닛 상에 형성되는 양극(170)을 포함한다.
- [0043] 또한, 전자 수송층(150)은 산화아연(ZnO) 내에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된다.
- [0044] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층은 박막형 발광소자의 전력 효율, 전류 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 음극(110)을 포함한다.
- [0046] 음극(110)은 음극(110) 자체가 기관 및 전극으로 사용되거나, 기관 상에 음극(110)을 형성하기 위한 물질을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0047] 기관은 발광소자를 형성하기 위한 베이스 기관으로서, 당 분야에서 사용하는 기관으로 그 재질을 특별하게 한정하는 것은 아니나, 실리콘, 유리, 석영, 플라스틱 또는 금속 호일(foil)과 같은 다양한 재질을 사용할 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 플라스틱 기관으로는 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethyleneterephthalate), PP(polypropylene), PC(polycarbonate), PI(polyamide), TAC(tri acetyl cellulose) 및 PES(polyethersulfone) 중 적어도 하나를 포함하거나, 알루미늄 포일(aluminum foil) 및 스테인리스 스틸 포일(stainlesssteel foil) 중 어느 하나를 포함하는 플렉서블(flexible) 기관이 이용될 수 있다.
- [0049] 음극(110)은 소자에 전자를 제공하는 전극으로서, 금속 물질, 이온화된 금속 물질, 합금 물질, 소정의 액체 속에서 콜로이드(colloid) 상태인 금속 잉크 물질, 투명 금속 산화물이 사용될 수 있다.
- [0050] 금속 물질의 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), 플래티넘(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 바륨(Ba), 은(Ag), 인듐(In), 루테튬(Ru), 납(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os) 및 세슘(Cs) 중 적어도 어느 하나의 물질이 사용될 수 있다. 또한, 금속 물질로 탄소(C), 전도성 고분자 또는 이들의 조합이 사용될 수도 있다.
- [0051] 또한, 투명 금속 산화물은 ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide), ATO(Antimony Tin Oxide) 및 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 중 적어도 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다. ITO는 일반적으로 양극을 형성하는 물질로 사용되지만, 인버티드 태양전지 구조에서는 ITO를 음극 형성의 재료로 사용하여, 투명한 음극을 형성할 수도 있다. 투명 금속산화물 전극의 경우, 졸 겔(sol-gel), 분무열분해(spray pyrolysis), 스퍼터링(sputtering), ALD(Atomic Layer Deposition) 또는 전자 빔 증착(e-beam evaporation) 공정을 적용하여 형성될 수 있다.
- [0052] 음극(110)은 화학기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition)과 같은 증착법을 이용하거나, 메탈 플레이크(flake) 또는 파티클(particle)에 바인더(binder)가 혼합되어 있는 페이스트 메탈 잉크를 프린팅하는 방식과 같은 도포법을 사용하여 형성될 수 있고, 전극을 형성할 수 있는 방법이면 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 음극(110) 상에 전자 주입층(120), 전자 수송층(130), 박막형 발광층(140), 정공 수송층(150) 및 정공 주입층(160)을 순차적으로 포함하는 적어도 하나 이상의 발광 유닛(EU1)을 포함한다.
- [0054] 전자 주입층(120)은 음극(110)에서 발생된 전자를 박막형 발광층(140)으로 주입하여 박막형 발광 소자의 효율을 향상시키기 위한 층이다.
- [0055] 전자 주입층(120)의 두께는 1 nm 내지 200 nm일 수 있고, 바람직하게는 30 nm 내지 200 nm 일 수 있으며 전자 주입층(130)의 두께가 30 nm 미만이면, 고효율의 박막형 발광소자를 구현하지 못하고, 200 nm 를 초과하면 박막

형 발광소자의 구동전류가 증가하여 소비전력이 증가하는 문제가 있다.

- [0056] 전자 주입층(120)은 TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , Ta_2O_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrSiO_4 , SnO_2 , TPBI 및 TAZ 중 적어도 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0057] 전자 주입층(120)은 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로 전자 주입층(120)은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 선택되는 어느 하나의 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0058] 전자 수송층(130)은 음극(110)에서 발생된 전자를 박막형 발광층(140)으로 수송하여 박막형 발광 소자의 효율을 향상시키기 위한 층이다.
- [0059] 전자 수송층(130)은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함하고, 바람직하게는 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 것이다.
- [0060] 상기 블랜딩의 의미는 두 가지 이상의 물질이, 용매에 의하거나 용융되어 비가역적으로 혼합된 상태인 것을 의미한다.
- [0061] 상기 알칼리 금속 카보네이트는 나트륨카보네이트(Na_2CO_3), 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3) 중 적어도 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 블랜딩된 알칼리 금속 카보네이트에 의해 전자 수송층에 포함된 알칼리 금속 원자의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있고, 바람직하게는 0.5 atomic% 내지 10 atomic% 일 수 있다.
- [0063] 상기 알칼리 금속 원자가 0.5 atomic% 미만인 경우에는 박막형 발광소자의 수명이 크게 증가하지 않고, 10 atomic%를 초과하는 경우에는 박막형 발광소자의 수명이 다시 감소하는 문제가 존재한다. 상기 알칼리 금속 카보네이트는 바람직하게는 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3)일 수 있고, 상기 블랜딩된 알칼리 금속 카보네이트에 의해 전자 수송층에 포함된 상기 루비듐(Rb)의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 atomic% 내지 10 atomic% 일 수 있다.
- [0064] 상기 산화아연은 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 리튬(Li), 이트륨(Yr) 및 칼슘(Ca) 중 적어도 어느 하나가 0 atomic% 내지 50 atomic% 도핑될 수 있고, 바람직하게는 4 atomic% 내지 15 atomic% 도핑될 수 있다.
- [0065] 전자 수송층(130)은 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0066] 구체적으로, 산화아연 및 알칼리 금속 카보네이트를 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol) 등의 용매에 넣고 균질하게 혼합한 용액을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0067] 전자 수송층(130)은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 선택되는 어느 하나의 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 전자 수송층(130)은 스핀 코팅을 이용하여 형성될 수 있고, 스핀 코팅은 용액을 일정량 떨어뜨리고 기판을 고속으로 회전시켜서 용액에 가해지는 원심력으로 코팅하는 방법이다.
- [0069] 전자 수송층(130)은 용액 공정으로 형성되어 대면적 공정이 가능하고, 공정시간을 단축시킬 수 있으며, 상하부 전극 (양극 및 음극)의 반도체 특성에 대한 제한을 감소시킨다.
- [0070] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 전자 수송층(130)에 열처리를 진행할 수 있다.
- [0071] 열처리는 공기(Air) 또는 질소 (N_2) 분위기하에서 진행될 수 있다. 그러나, 이에 제한되지 않고, 열처리 처리는 공기(Air), 질소 (N_2), 아르곤, 네온 또는 헬륨과 같은 희가스의 불활성 기체 분위기하 또는 감압하에서 진행될 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 전자 수송층(130)에 열처리를 진행함으로써, 전자 수송층(130)의 계면의 산소 공공의 농도를 조절할 수 있다.
- [0073] 산소 공공은 박막 내에서 결함으로도 작용하여 정공 또는 전자를 트랩시킬 수 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 전자 수송층(130)에 열처리를 진행하면, 전자 수송층

(130)의 계면의 산소 공공에 산소가 침투하여 산소 공공을 채우게되어 산소 공공의 농도를 감소시키고, 전도도에 영향을 줄 수 있다.

- [0074] 또한, 전자 수송층(130)에 열처리를 진행하면 산소에 의해 산소 공공을 채우게 되어, 상대적으로 작은 결합 에너지(bonding energy)를 가지는 산소-수소(O-H) 결합이 분리면서 산소-수소(O-H)의 농도가 줄어들게 된다. 산소-수소(O-H) 농도 감소는 전자와 정공의 재결합 시, 트랩(trap)을 막아주는 역할을 한다.
- [0075] 열처리의 온도는 160℃ 내지 300℃일 수 있고, 열처리의 온도가 160℃ 미만이면, 전기적 특성이 저하되는 문제가 있으며, 300℃를 초과하면 하부 박막이 열화되는 문제가 있다.
- [0076] 열처리는 핫플레이트(Hot plate), 퍼니스 열처리(furnace annealing) 또는 급속 가열 열처리(rapid thermal annealing; RTA)일 수 있다. 급속 가열 열처리는 가열된 기체를 이용하는 GRTA(Gas Rapid Thermal Anneal) 법 또는 램프광을 이용하는 LRTA(Lamp Rapid Thermal Anneal)법을 포함할 수 있다.
- [0077] 전자 수송층(130)의 두께는 1nm 내지 200 nm일 수 있고, 바람직하게는 30nm 내지 200nm 일 수 있다.
- [0078] 전자 수송층(130)의 두께가 30 nm 미만이면 고효율의 박막형 발광소자를 구현하지 못하고, 200 nm를 초과하면 박막형 발광소자의 구동전류가 증가하여 소비전력이 증가하는 문제가 있다.
- [0079] 본 발명의 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 전자 수송층(130) 상에 형성되는 박막형 발광층(140)을 포함한다.
- [0080] 박막형 발광층(140)은 양극(170)에서 주입된 홀과 음극(110)에서 주입된 전자가 만나 엑시톤(exciton)을 형성하고, 형성된 엑시톤이 특정한 파장을 갖는 빛을 발생시킬 수 있다.
- [0081] 박막형 발광층(140)은 양자점(Quantum dot), 유기화합물(Organic compound)층, 산화층(oxide layer), 질화층(nitride layer), 반도체층(semiconductor layer), 유기화합물층(organic compound layer), 무기화합물층(inorganic compound layer), 인광층(phosphor layer) 및 염료층(dye layer) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0082] 바람직하게는, 박막형 발광층(140)은 양자점(Quantum dot)을 포함하는 양자점 발광층 또는 유기화합물을 포함하는 유기 발광층일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 박막형 발광층(140)은 양자점(Quantum dot)을 포함하는 양자점 발광층일 수 있다.
- [0083] 양자점 발광층은 II-VI족 반도체 화합물, III-V족 반도체 화합물, IV-VI족 반도체 화합물, IV족 원소 또는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 반도체 물질을 사용할 수 있다.
- [0084] II-VI족 반도체 화합물은 CdSe, CdS, ZnS, CdTe, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물 및 CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 물질이 사용될 수 있다.
- [0085] III-V족 반도체 화합물은 GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물, GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, GaAlNP 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물 및 GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 물질이 사용될 수 있다.
- [0086] IV-VI족 반도체 화합물은 SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물, SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물 및 SnPbSeS, SnPbSeTe, SnPbSTe, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 물질이 사용될 수 있다.
- [0087] IV족 원소 또는 화합물은 Si, Ge, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 원소 화합물 및 SiC, SiGe, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 물질이 사용될 수 있다.

- [0088] 박막형 발광층(140)은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting)을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 박막형 발광층(140) 상에 정공 수송층 (150) 및 정공 주입층(160)을 순차적으로 포함한다.
- [0090] 정공 수송층(150) 및 정공 주입층(160)은 정공을 박막형 발광층(140)으로 이동 및 주입시키는 층으로서, 유기 물질 또는 무기 물질을 이용하여 진공 증착 공정 또는 용액공정에 의해 형성될 수 있다.
- [0091] 정공 수송층(150) 및 정공 주입층(160)은 하나의 층으로 형성될 수 도 있고, 정공 수송층(150)과 정공 주입층 (160)이 별개의 층으로 제공되거나, 이 중 하나의 층만이 제공될 수 있다.
- [0092] 정공 수송층(150) 및 정공 주입층(160)은 정공이 박막형 발광층(140)으로 효과적으로 수송되게 하고, 박막형 발 광층(140)에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 발광효율이 높일 수 있다.
- [0093] 또한, 음극(110)에서 박막형 발광층(140)으로 주입된 전자가 정공 정공 수송층(150), 정공 주입층(160) 및 박막 형 발광층(140) 계면에 존재하는 에너지 장벽에 의해 박막형 발광층(140)에 갇히게 되어 전자와 정공의 재결합 확률이 높아지므로 발광 효율이 향상된다.
- [0094] 정공 수송층(150) 및 정공 주입층(160)은 정공 수송 및 주입을 위한 층은 PEDOT:PSS로 형성될 수 있고, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드, 그래핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바나듐 옥사이드(V₂O₅), 니켈 옥사이드(NiOx)와 같은 첨가물을 혼합하여 형성될 수 있으나, 이제 제한되지 않고, 다양한 유기 물질 또는 무기 물질로 형성될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 발광 유닛(EU1)은 적어도 1번 이상 반 복 적층될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 텐덤 구 조로 형성될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 발광 유닛 상에는 양극(170)을 포함한 다.
- [0097] 양극(170)은 소자에 정공을 제공하는 전극으로서, 투과형 전극, 반사형 전극, 금속 페이스트 또는 소정의 액체 속에서 콜로이드 상태인 금속 잉크 물질을 스크린 인쇄와 같은 용액공정을 통하여 형성될 수 있다.
- [0098] 투과형 전극 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화 아연(ZnO), 금속산화물/금속/금속산화물 다중층, 그래핀 (graphene) 및 카본 나노 튜브 (carbon nano tube) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0099] 반사형 전극 물질로는 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 은(Ag), Ag/ITO, Ag/IZO, 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘 (Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In) 및 마그네슘-은(Mg-Ag) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0100] 금속 페이스트는 은 페이스트(Ag paste), 알루미늄 페이스트(Al paste), 금 페이스트(Au paste) 및 구리 페이스 트(Cu paste) 물질 중 적어도 어느 하나이거나 합금의 형태일 수 있다.
- [0101] 금속 잉크 물질은, 은(Ag) 잉크, 알루미늄(Al) 잉크, 금(Au) 잉크, 칼슘(Ca) 잉크, 마그네슘(Mg) 잉크, 리튬 (Li) 잉크 및 세슘(Cs) 잉크 중 적어도 어느 하나일 수 있고, 금속 잉크 물질에 포함된 금속 물질은 용액 내부 에서 이온화된 상태일 수 있다.
- [0102] 양극(170)은 기판 상에 종래에 잘 알려진 화학기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition)과 같은 증착법을 이 용하거나, 메탈 플레이크(flake) 내지 파티클(particle)이 바인더(binder)와 혼합된 페이스트 메탈 잉크를 프린 팅하는 방식의 도포법과 같은 방법을 사용하여 형성할 수 있고, 전극을 형성할 수 있는 방법이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 박막형 발광소자 내에 구비되는 모든 층들이 무기물만 포함할 수 있다.

- [0104] 예를 들면, 음극(110), 전자 주입층(120), 전자 수송층(130), 박막형 발광층(140), 전공 수송층(150), 정공 주입층(160) 및 양극(170)이 각각 무기물을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 박막형 발광층(140)의 물질로는 양자 점을 포함할 수 있다.
- [0105] 그러나, 이에 제한되지 않고, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 박막형 발광소자 내에 구비되는 모든 층들이 무기물/유기물 조합을 포함할 수 있다.
- [0106] 예를 들면, 음극(110), 전자 주입층(120), 전자 수송층(130), 박막형 발광층(140), 전공 수송층(150), 정공 주입층(160) 및 양극(170)이 각각 무기물 또는 유기물을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 박막형 발광층(140)의 물질로는 양자점 또는 유기물을 포함할 수 있다.
- [0107] 따라서, 본 발명의 실시예들에 따른 박막형 발광소자는 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자를 형성함으로써, 다양한 박막형 발광 소자에 용이하게 적용하여 전기적 효율, 광학적 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0108] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 박막형 발광소자의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [0109] 도 2a 및 도 2b에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 제조 방법은 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자와 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소에 대해서는 생략하기로 한다.
- [0110] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 기판 상에 음극을 형성하는 단계(S210), 음극 상에 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성하는 단계(S220) 및 적어도 하나 이상의 발광 유닛 상에 양극을 형성하는 단계(S230)를 포함한다.
- [0111] 또한, 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성하는 단계(S220)는 음극 상에 전자 주입층을 형성하는 단계(S221), 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(S222), 전자 수송층 상에 박막형 발광층을 형성하는 단계(S223), 박막형 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계(S224) 및 정공 수송층 상에 정공 주입층을 형성하는 단계(S225)를 포함한다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 제조방법은 단계 S210에서, 기판 상에 음극을 형성한다.
- [0113] 음극은 자체가 기판 및 전극으로 사용되거나, 기판 상에 음극 형성하기 위한 물질을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0114] 기판은 발광 소자를 형성하기 위한 베이스 기판으로서, 당 분야에서 사용하는 기판으로서 그 재질을 특별하게 한정하는 것은 아니나, 실리콘, 유리, 플라스틱 또는 금속 호일(foil)과 같은 다양한 재질을 사용할 수 있다.
- [0115] 음극은 소자에 전자를 제공하는 전극으로서, 금속 물질, 이온화된 금속 물질, 합금 물질, 소정의 액체 속에서 콜로이드(colloid) 상태인 금속 잉크 물질, 투명 금속 산화물이 사용될 수 있다.
- [0116] 음극은 화학기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition)과 같은 증착법을 이용하거나, 메탈 플레이크(flake) 또는 파티클(particle)에 바인더(binder)가 혼합되어 있는 페이스트 메탈 잉크를 프린팅하는 방식과 같은 도포법을 사용하여 형성될 수 있고, 전극을 형성할 수 있는 방법이면 이에 제한되지 않는다.
- [0117] 이후, 단계 S220에서, 음극 상에 적어도 하나 이상의 발광 유닛을 형성한다.
- [0118] 단계 S220은 음극 상에 전자 주입층을 형성하는 단계(S221), 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계(S222), 전자 수송층 상에 박막형 발광층을 형성하는 단계(S223), 박막형 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계(S224) 및 정공 수송층 상에 정공 주입층을 형성하는 단계(S225)를 포함한다.
- [0119] 단계 S221에서, 음극 상에 전자 주입층을 형성한다.
- [0120] 전자 주입층은 음극에서 발생된 전자를 박막형 발광층으로 주입하여 박막형 발광 소자의 효율을 향상시키기 위한 층이다.
- [0121] 전자 주입층은 TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , Ta_2O_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrSiO_4 , SnO_2 , TPBI 및 TAZ 중 적어도 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0122] 전자 주입층은 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다.

- [0123] 실시예에 따라, 전자 주입층은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기 금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting)을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0124] 단계 S222에서, 전자 주입층 상에 전자 수송층을 형성한다.
- [0125] 전자 수송층은 음극에서 발생한 전자를 박막형 발광층으로 수송시켜 박막형 발광 소자의 효율을 향상시키기 위한 층이다.
- [0126] 전자 수송층은 전자를 수송할 수 있는 물질을 포함하고, 바람직하게는 산화아연에 알칼리 금속 카보네이트가 블랜딩된 것이다.
- [0127] 상기 알칼리 금속 카보네이트는 나트륨카보네이트(Na_2CO_3), 포타슘카보네이트(K_2CO_3), 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3), 세슘카보네이트(Cs_2CO_3) 중 적어도 어느 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0128] 상기 블랜딩된 알칼리 금속 카보네이트에 의해 전자 수송층에 포함된 알칼리 금속 원자의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있고, 바람직하게는 0.5 atomic% 내지 10 atomic% 일 수 있다.
- [0129] 상기 알칼리 금속 원자가 0.5 atomic% 미만인 경우에는 박막형 발광소자의 수명이 크게 증가하지 않고, 10 atomic%를 초과하는 경우에는 박막형 발광소자의 수명이 다시 감소하는 문제가 존재한다.
- [0130] 상기 알칼리 금속 카보네이트는 바람직하게는 루비듐카보네이트(Rb_2CO_3)일 수 있고, 상기 블랜딩된 알칼리 금속 카보네이트에 의해 전자 수송층에 포함된 상기 루비듐(Rb)의 총합량은 0.5 atomic% 내지 40 atomic% 일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 atomic% 내지 10 atomic% 일 수 있다.
- [0131] 상기 산화아연은 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 리튬(Li), 이트륨(Yr) 및 칼슘(Ca) 중 적어도 어느 하나가 0 atomic% 내지 50 atomic% 도핑될 수 있고, 바람직하게는 4 atomic% 내지 15 atomic% 도핑될 수 있다.
- [0132] 전자 수송층은 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로 전자 수송층은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 선택되는 어느 하나의 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0133] 바람직하게는, 전자 수송층은 스핀 코팅을 이용하여 형성될 수 있고, 스핀 코팅은 용액을 일정량 떨어뜨리고 기판을 고속으로 회전시켜서 용액에 가해지는 원심력으로 코팅하는 방법이다.
- [0134] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 전자 수송층에 열처리 처리를 더 진행할 수 있다.
- [0135] 열처리 처리는 공기(Air) 또는 질소 (N_2) 분위기하에서 진행될 수 있다. 그러나, 이에 제한되지 않고, 열처리 처리는 공기(Air), 질소 (N_2), 아르곤, 네온 또는 헬륨과 같은 희가스의 불활성 기체 분위기하 또는 감압하에서 진행될 수 있다.
- [0136] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 전자 수송층에 열처리 처리를 진행함으로써, 전자 수송층의 계면의 산소 공공의 농도를 조절할 수 있다.
- [0137] 전자 수송층에 열처리를 진행하면 산소에 의해 산소 공공을 채우게 되어, 상대적으로 작은 결합 에너지(bonding energy)를 가지는 산소-수소(O-H) 결합이 분리면서 산소-수소(O-H)의 농도가 줄어들게 된다. 산소-수소(O-H) 농도 감소는 전자와 정공의 재결합 시, 트랩(trap)을 막아주는 역할을 한다.
- [0138] 열처리 처리의 온도는 160℃ 내지 300℃일 수 있고, 열처리 처리의 온도가 150℃ 미만이면, 전기적 특성이 저하되는 문제가 있고, 300℃를 초과하면 하부 박막이 열화되는 문제가 있다.
- [0139] 열처리 처리는 핫플레이트(Hot plate), 퍼니스 열처리(furnace annealing) 또는 급속 가열 열처리(rapid thermal annealing; RTA)일 수 있다. 급속 가열 열처리는 가열된 기체를 이용하는 GRTA(Gas Rapid Thermal Anneal) 법 또는 램프광을 이용하는 LRTA(Lamp Rapid Thermal Anneal)법을 포함할 수 있다.

- [0140] 바람직하게, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 핫플레이트(Hot plate)를 원하는 온도로 셋팅하여 약 20분동안 예열한 다음, 열처리를 진행할 수 있다.
- [0141] 단계 S223에서, 전자 수송층 상에 박막형 발광층을 형성한다.
- [0142] 박막형 발광층은 양극에서 주입된 홀과 음극에서 주입된 전자가 만나 엑시톤(exciton)을 형성하고, 이때 형성된 엑시톤이 특정한 파장을 갖는 빛을 발생시키는 발광층으로 사용될 수 있다.
- [0143] 바람직하게는, 박막형 발광층은 양자점(Quantum dot)을 포함하는 양자점 발광층 또는 유기화합물을 포함하는 유기 발광층일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 박막형 발광층(140)은 양자점(Quantum dot)을 포함하는 양자점 발광층일 수 있다.
- [0144] 박막형 발광층은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting)을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0145] 단계 S224에서, 박막형 발광층 상에 정공 수송층을 형성하고, 단계 S225에서, 정공 수송층 상에 정공 주입층을 형성한다.
- [0146] 정공 수송층 및 정공 주입층은 정공을 박막형 발광층으로 이동 및 주입시키는 층으로서, 유기 물질 또는 무기 물질을 이용하여 진공 증착 공정 또는 용액공정에 의해 형성될 수 있다.
- [0147] 정공 수송층 및 정공 주입층은 정공 수송 및 주입을 위한 층은 PEDOT:PSS로 형성될 수 있고, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드, 그래핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바나듐 옥사이드(V₂O₅), 니켈 옥사이드(NiOx)와 같은 첨가물을 혼합하여 형성될 수 있으나, 이제 제한되지 않고, 다양한 유기 물질 또는 무기 물질로 형성될 수 있다.
- [0148] 정공 수송층 및 정공 주입층은 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 구체적으로 전자 수송층(130)은 스핀 코팅(Spin-coating), 슬릿 다이 코팅(Slit dye coating), 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 스프레이 코팅(spray coating) 및 딥 코팅(dip coating) 중 선택되는 어느 하나의 용액 공정을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0149] 실시예에 따라, 정공 수송층 및 정공 주입층은 진공 증착법 (vacuum deposition), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법(physical vapor deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 유기금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 화학 증착법(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), 분자선 성장법(Molecular Beam Epitaxy), 수소화물 기상 성장법(Hydride Vapor Phase Epitaxy), 스퍼터링(Sputtering), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 존 캐스팅(zone casting)을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0150] 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 제조 방법은 발광 유닛은 적어도 1번 이상 반복 적층 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자는 텐덤 구조로 형성될 수 있다.
- [0151] 마지막으로, 단계 S230에서 적어도 하나 이상의 발광 유닛 상에 양극을 형성한다.
- [0152] 양극은 소자에 정공을 제공하는 전극으로서, 투과형 전극, 반사형 전극, 금속 페이스트 또는 소정의 액체 속에서 콜로이드 상태인 금속 잉크 물질을 스크린 인쇄와 같은 용액공정을 통하여 형성될 수 있다.
- [0153] 양극은 기판 상에 종래에 잘 알려진 화학기상증착(CVD; Chemical Vapor Deposition)과 같은 증착법을 이용하거나, 메탈 플레이크(flake) 내지 파티클(particle)이 바인더(binder)와 혼합된 페이스트 메탈 잉크를 프린팅하는 방식의 도포법과 같은 방법을 사용하여 형성할 수 있고, 전극을 형성할 수 있는 방법이면 이에 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0154] 이하에서는, 도 3a 내지 도 4e를 참고하여 본 발명의 실시예들에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 전기적 또는 광학적 특성에 대해 설명하기로 한다.
- [0155] 실시예 1

- [0156] (음극)
- [0157] 유리기판 위에 투명 전극으로 ITO층(비저항: 8×10^{-4})을 증착하였다.
- [0158] 이후, 3개의 비이커에 각각 아세톤, 메탄올, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)을 넣어 초음파 세척기로 각각 15분 동안 초음파 세척을 실시한 후 오존처리기에서 자외선 오존램프로 15분간 세정 및 표면처리하였다.
- [0159] (전자 주입층)
- [0160] 산화아연 용액(용매 : 2-Methoxyethanol)을 대기 환경하에서, 상기 음극 상에 2000 rpm으로 스핀코팅한 후, 300 °C에서 10분간 열처리하여, 120 nm의 전자 주입층을 형성하였다.
- [0161] (전자 수송층)
- [0162] 산화아연 용액(용매 : 2-Methoxyethanol) 및 루비듐카보네이트 용액(용매 : 2-Methoxyethanol)를 산화아연 용액:루비듐카보네이트 용액=8:1의 부피비로 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.
- [0163] 상기 혼합용액을, 대기 환경하에서, 상기 전자 주입층 상에 1500 rpm으로 스핀코팅한 후, 220 °C에서 30분간 열처리하여, 상기 전자 주입층 상에 전자 수송층을 130 nm로 형성하였다.
- [0164] (발광층)
- [0165] 상기 전자수송층 상에, 카드뮴셀레나이드(CdSe)를 코어로 하고, 그 겉에 카드뮴설파이드(CdS), 및 아연설파이드(ZnS)의 셸로 둘러 쌓여 있는 적색 양자점을 2000 rpm으로 스핀코팅한 후, 190 °C에서 약 10분간 열처리하여 형성하였다.
- [0166] (정공수송층)
- [0167] 상기 발광층 상에, 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine(TCTA), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl(NPD), 및 hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile(HATCN)으로 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층은, TCTA 10nm, NPD 20nm의 두께로 형성되었으며, 모두 진공증착 방법을 사용하여 형성하였다.
- [0168] (정공주입층)
- [0169] 헥사아자트리페닐렌-헥사니트릴(hexaazatriphenylene-hexanitride(HAT-CN) 20 nm로, 상기 정공수송층 상에 정공주입층을 형성하였다.
- [0170] (양극)
- [0171] 상기 전자주입층 상에 약 100nm 두께의 알루미늄을 증착시켜 양극을 형성하였다.
- [0172] 실시예 2
- [0173] 산화아연 용액:루비듐카보네이트 용액=10:1의 부피비로 혼합한 혼합용액을 스핀코팅하여 전자 수송층을 제조하고, 녹색 양자점을 스핀코팅하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0174] 비교예 1
- [0175] 루비듐카보네이트 용액 없이 산화아연 용액만으로 전자 수송층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0176] 비교예 2
- [0177] 루비듐카보네이트 용액 없이 산화아연 용액만으로 전자 수송층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 제조하였다.
- [0178] 도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 적색 발광소자 및 루비듐카보네이트 용액 없이 산화아연 용액만으로 전자 수송층을 형성한 비교예 1에 따른 박막형 적색 발광소자의 특성을 도시한 것이다.
- [0179] 도 3a는 전류밀도-전압 특성(J-V characteristics)을 나타낸 것이고, 도 3b는 휘도-전압 특성(L-V

characteristics)을 나타낸 것이며, 도 3c는 수명 특성을 나타낸 것이다.

도 3d는 전류효율-휘도특성(C/E-L characteristics)을 나타낸 것이고, 도 3e는 전력효율-휘도 특성(PE-L characteristics)을 나타낸 것이다.

하기 [표 1]은 도 3a 내지 도 3e의 세부 특성을 도시한 것이다.

표 1

	V_T (V)	V_D (V)	CE_{max} (cd/A)	PE_{max} (lm/W)	L_{max} (cd/m ²)	@ 10k cd/m ²		
						CE (cd/A)	PE (lm/W)	CE Roll-off (%)
비교예 1	2.0	4.7	11.2	15.7	~18,000	2.1	0.8	- 81.2
실시예 1	2.2	3.7	15.9	16.7	84,030	12.2	7.5	- 23.3

[표 1]에서 V_T 는 1cd/m²의 빛이 발광할 때의 전압을 나타내고, V_D 는 1,000 cd/m² 세기의 빛이 발광할 때의 전압을 나타내며, CE는 1A의 전류로 얼마만큼의 빛이 날 수 있는지에 대한 효율을 나타낸다.

P/E는 E는 1W의 전력으로 빛이 어느 정도의 빛이 발생시킬 수 있는지에 대한 효율을 나타내고, CE_{max}는 CE의 최대 효율을 나타내고, PE_{max}는 PE의 최대 효율을 나타내며, CE Roll-off는 CE의 저하를 나타낸다.

도 3a 내지 도 3e 및 [표 1]을 참조하면, 실시예 1에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 적색 발광소자는 비교예1과 비교하였을 때 전류밀도-전압 특성, 휘도-전압 특성, 전류효율-휘도 특성 및 전력효율-휘도 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 1에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 적색 발광소자는 비교예1과 비교하였을 때 동작 수명 특성이 향상되어, 본 발명의 실시예 1에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 수명이 향상됨을 알 수 있고, CE의 저하율이 상당히 낮은 것을 알 수 있다.

도 3f 및 도 3g는 본 발명의 실시예 1에 따른 박막형 적색 발광소자의 전자 수송층의 두께에 따른 특성을 도시한 것이다.

도 3f는 전자 수송층의 두께에 따른 전류효율-휘도특성(C/E-L characteristics)을 나타낸 것이고, 도 3g는 전력 효율-휘도 특성(PE-L characteristics)을 나타낸 것이다.

하기 [표 2]는 도 3f 및 도 3g의 세부 특성을 도시한 것이다.

표 2

전자수송층 두께	V_T (V)	V_D (V)	CE_{max} (cd/A)	PE_{max} (lm/W)	L_{max} (cd/m ²)	@ 10k cd/m ²		
						CE (cd/A)	PE (lm/W)	CE Roll-off (%)
60 nm	2.9	5.1	12.0	6.6	> 52,180	11.7	5.6	- 2.5 %
130 nm	2.3	3.4	13.3	11.2	> 139,100	12.7	8.5	- 4.5 %
180 nm	2.3	3.2	12.4	10.7	> 119,000	12.3	8.2	- 0.9 %

도 3f, 도 3g 및 [표 2]를 참조하면, 실시예 1에 따른 박막형 적색 발광소자는 전자 수송층의 두께가 증가함에 따라 전류효율-휘도 특성 및 전력효율-휘도 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

- [0192] 도 4a 내지 도 4e는 본 발명의 실시예 2에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 녹색 발광소자 및 루비듐카보네이트 용액 없이 산화아연 용액만으로 전자 수송층을 형성한 비교예 2에 따른 박막형 녹색 발광소자의 특성을 도시한 것이다.
- [0193] 도 4a는 전류밀도-전압 특성(J-V characteristics)을 나타낸 것이고, 도 4b는 휘도-전압 특성(L-V characteristics)을 나타낸 것이며, 도 4c는 수명 특성을 나타낸 것이다.
- [0194] 도 4d는 전류효율-휘도특성(CE-L characteristics)을 나타낸 것이고, 도 4e는 전력효율-휘도 특성(PE-L characteristics)을 나타낸 것이다.
- [0195] 하기 [표 3]은 도 4a 내지 도 4e의 세부 특성을 도시한 것이다.

표 3

ETLs	V_T (V)	V_D (V)	CE_{max} (cd/A)	PE_{max} (lm/W)	L_{max} (cd/m ²)	@ 10k cd/m ²		
						CE (cd/A)	PE (lm/W)	CE Roll-off (%)
비교예 2	2.3	3.9	54.4	59.8	~60,000	23.6	13.1	- 56.6
실시예 2	2.5	3.7	57.7	51.2	242,300	51.5	34.4	- 10.7

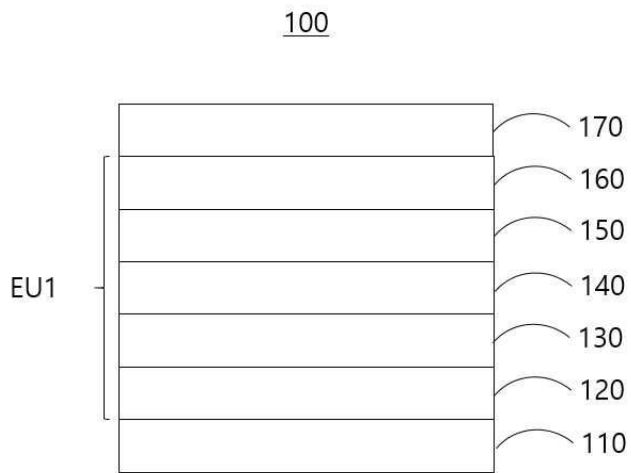
- [0196]
- [0197] 도 4a 내지 도 4e 및 [표 3]을 참조하면, 실시예 2에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 녹색 발광소자는 비교예 2와 비교하였을 때 전류밀도-전압 특성, 휘도-전압 특성, 전류효율-휘도 특성 및 전력효율-휘도 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0198] 또한, 실시예 2에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 녹색 발광소자는 비교예 2와 비교하였을 때 동작 수명 특성이 향상되어, 본 발명의 실시예 2에 따른 전자 수송층을 포함하는 박막형 발광소자의 수명이 향상됨을 알 수 있고, CE의 저하율이 상당히 낮은 것을 알 수 있다.
- [0199] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니고, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0200] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되고, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

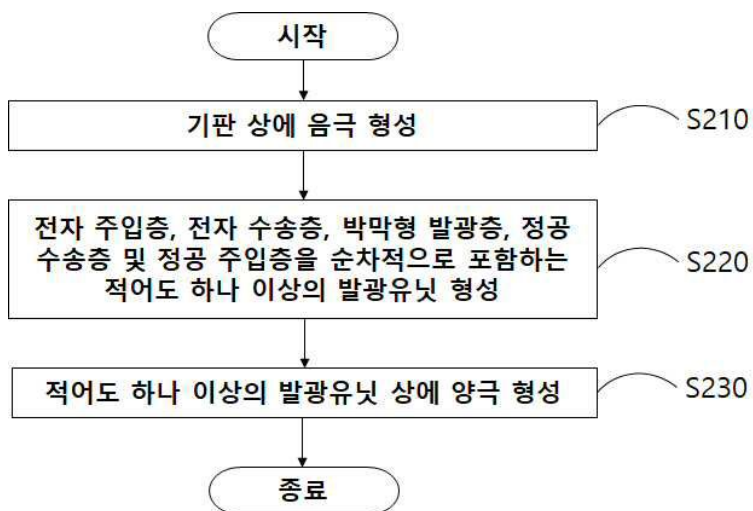
- [0201] EU1: 발광 유닛
- 110: 음극
- 120: 전자 주입층
- 130: 전자 수송층
- 140: 발광층
- 150: 정공 수송층
- 160: 정공 주입층
- 170: 양극

도면

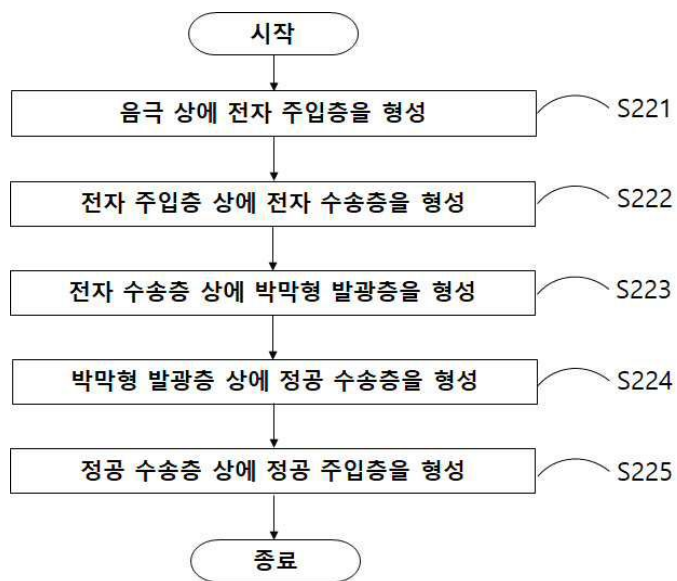
도면1



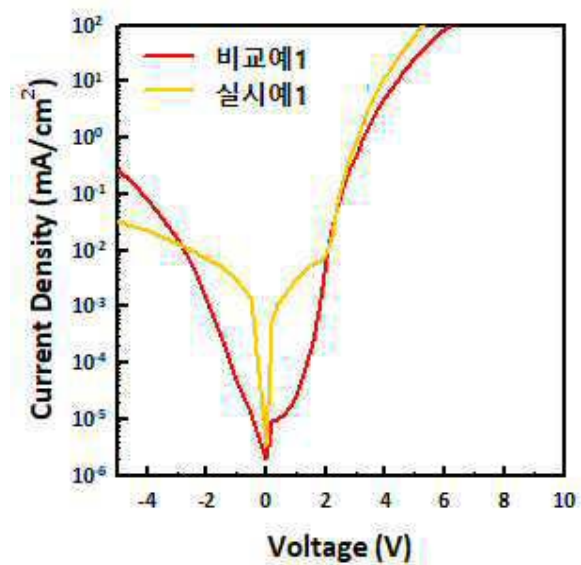
도면2a



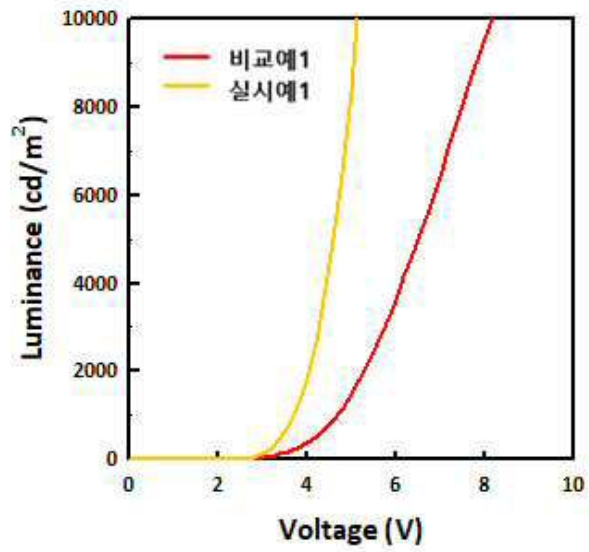
도면2b



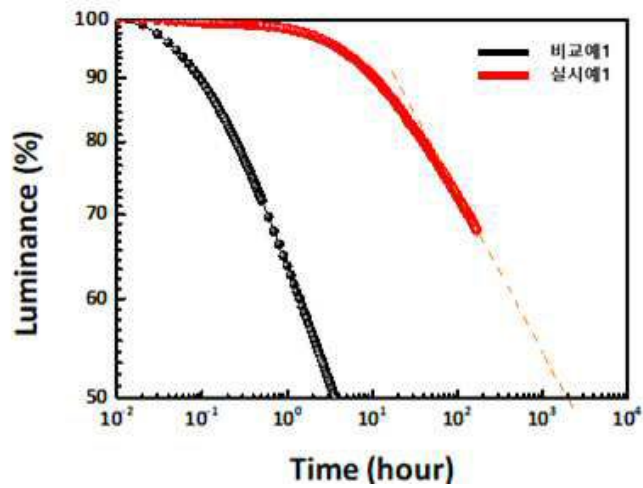
도면3a



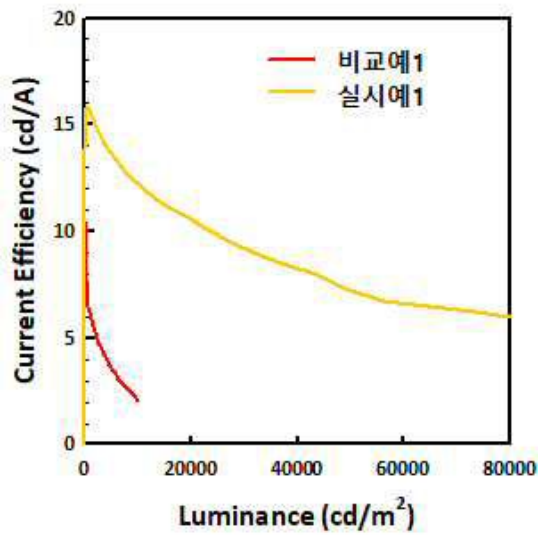
도면3b



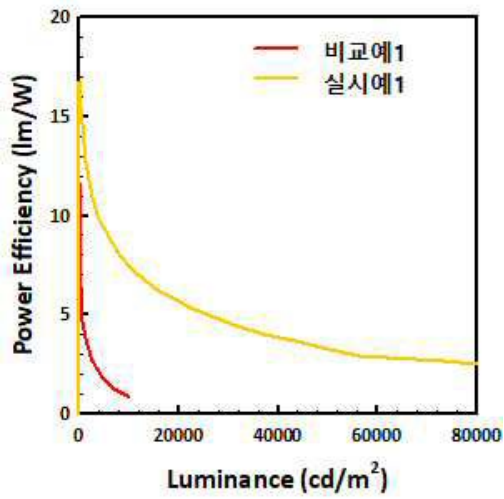
도면3c



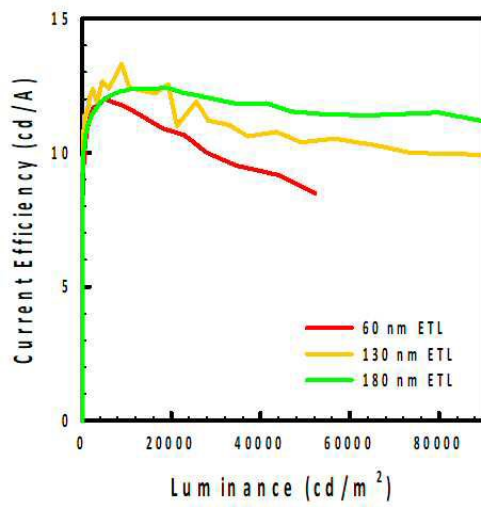
도면3d



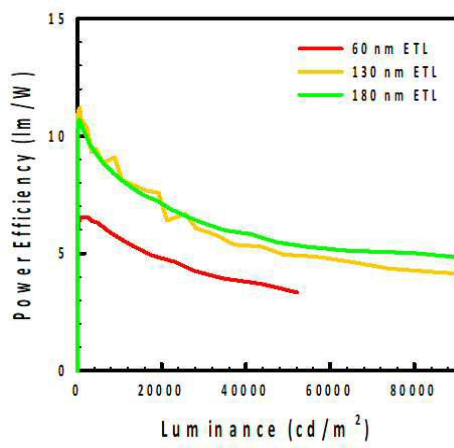
도면3e



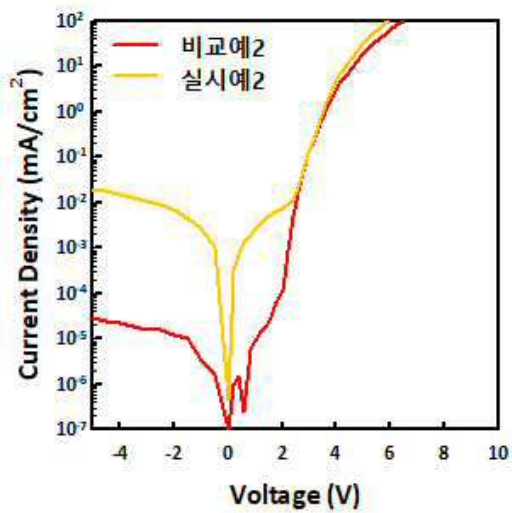
도면3f



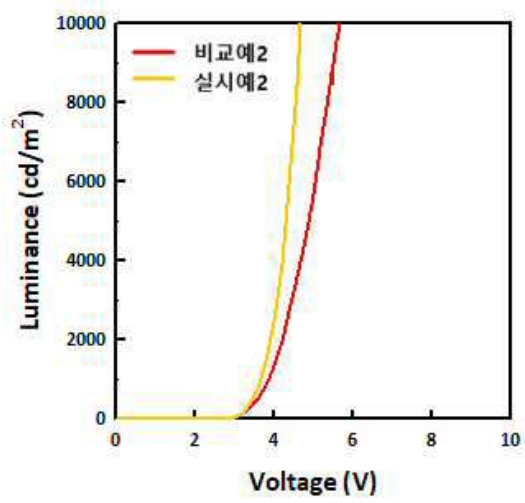
도면3g



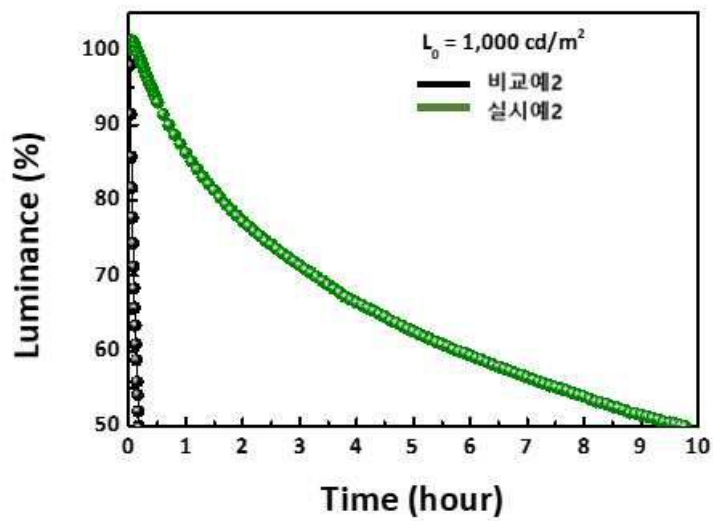
도면4a



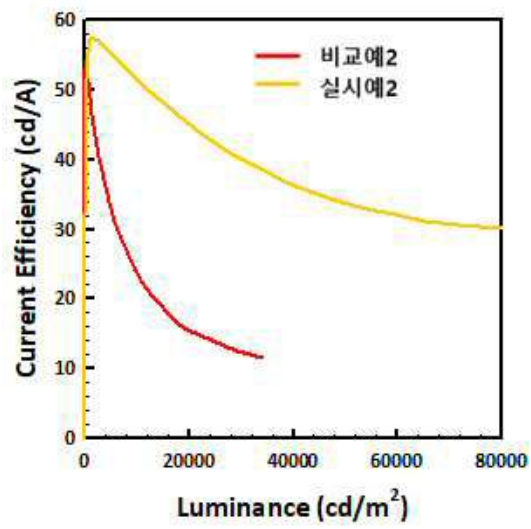
도면4b



도면4c



도면4d



도면4e

