(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0066721
(43) 공개일자 2016년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0171827
(22) 출원일자 2014년12월03일
심사청구일자 2014년12월03일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
장진
서울특별시 서초구 잠원로 88, 302동 908호 (잠원동, 신반포7차아파트)
김효민
서울특별시 동대문구 경희대로 24 , 경희대학교 푸른솔문화관 129호 (회기동)
김정기
서울특별시 동대문구 경희대로 24 , 경희대학교 푸른솔문화관 129호 (회기동)
(74) 대리인
송인호, 민영준, 최관락

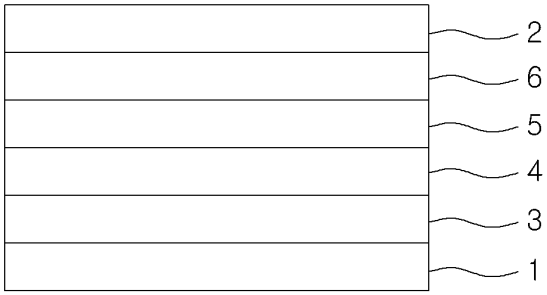
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **용액공정을 통해 형성된 전하 생성층을 사용한 발광 소자 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 용액공정을 통해 형성된 전하 생성층을 사용한 발광 소자 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 양극, 음극, 발광층 및 전하 생성층을 포함하는 발광 소자로서, 상기 전하 생성층은 용액공정에 의해 유기 반도체로 이루어진 p형 층 및 산화물 반도체로 이루어진 n형 층이 레이어-바이-레이어(layer-by-layer) 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는 발광 소자가 제공된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10045269
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업융합원천기술개발
연구과제명	AMOLED TV용 Soluble TFT 및 화소 형성 소재/공정 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	경희대학교 산학협력단
연구기간	2013.05.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 발광층 및 전하 생성층을 포함하는 발광 소자로서,

상기 전하 생성층은 용액공정에 의해 유기 반도체로 이루어진 p형 층 및 산화물 반도체로 이루어진 n형 층이 레이어-바이-레이어(layer-by-layer) 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 반도체는 PEDOT:PSS, 상기 PEDOT:PSS에 첨가물을 혼합한 것 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 첨가물은 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 바냐듐 옥사이드(V_2O_5) 및 니켈 옥사이드(NiO_x) 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 첨가물은 상기 PEDOT:PSS에 5 내지 50 부피 퍼센트로 혼합되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화물 반도체는 산화아연(ZnO) 또는 상기 산화아연에 Al, Li, Cs, Ca 및 Mg가 도핑된 물질 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산화아연에 도핑되는 물질의 함량은 상기 산화아연 대비 0.1 내지 30 atomic 퍼센트인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 p형 층 상기 n형 층의 두께 비는 1:0.5 내지 1:2인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 발광층은 저분자 유기 물질인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 발광층은 양자점을 갖는 무기 물질인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 10

기판 상에 양극을 형성하는 단계;

상기 양극 상에, 용액공정에 의해 n형 층과 p형 층이 순차적으로 레이어-바이-레이어 구조로 이루어진 전하 생성층을 형성하는 단계;

상기 전하 생성층 상에 저분자 유기 물질로 이루어진 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자 수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 n형 층은 산화물반도체로 이루어지며, 상기 p형 층은 유기반도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 유기 반도체는 PEDOT:PSS 및 상기 PEDOT:PSS에 첨가물을 혼합한 것 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 첨가물은 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V2O5) 및 니켈 옥사이드(NiOx) 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 산화물 반도체는 산화아연(ZnO) 또는 상기 산화아연에 Al, Li, Cs, Ca 및 Mg가 도핑된 물질 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 산화아연에 도핑되는 물질의 함량은 상기 산화아연 대비 10 내지 20 atmoic 퍼센트인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

청구항 15

기판 상에 음극을 형성하는 단계;

상기 음극 상에, 용액공정에 의해 p형 층과 n형 층이 순차적으로 레이어-바이-레이어 구조로 이루어진 전하 생성층을 형성하는 단계;

상기 전하 생성층 상에 양자점을 갖는 무기 물질로 이루어진 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 양극을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 p형 층은 유기반도체로 이루어지며, 상기 n형 층은 산화물반도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 산화물 반도체는 산화아연(ZnO) 또는 상기 산화아연에 Al, Li, Cs, Ca 및 Mg가 도핑된 물질 중 적어도 하나이며, 상기 산화아연에 도핑되는 물질의 함량은 상기 산화아연 대비 0.1 내지 5 atmoic 퍼센트인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용액공정을 통해 형성된 전하 생성층을 사용한 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근래에 고성능의 유기 및 양자점 발광다이오드를 제작하기 위한 개발이 이루어지고 있다. 그 중에서 전자의 생성과 수송은 매우 중요한 부분이다.

[0003] 대표적인 전자 수송층으로는 유기 발광 다이오드의 경우 TPBi, Bphen, TmPyPb 등과 같은 저분자 층, 양자점 발광 다이오드의 경우 산화물 층을 사용하나, 전자의 주입과 이동이 제한적이었다.

[0004] 일반적으로 유기 발광 다이오드의 경우, 전하 생성층 조합으로 진공증착공정만이 가능한 NPD 또는 TCTA와 HAT-CN을 layer-by-layer로 사용함으로써 다음 수송층과의 에너지 장벽을 감소시키고 재배열시키는 기술을 많이 사용하게 된다. 이러한 전하 생성층 삽입을 통한 결과는 오로지 진공증착을 통해서 구현할 수 있다.

[0005] 이러한 진공증착 공정기반의 전하 생성층 조합을 layer-by-layer로 사용하는 경우, 초고진공 장비가 반드시 필요하다.

[0006] 진공증착공정은 대면적 공정 시 기판이 휘어질 수 있는 단점을 가지고 있으며, 이 방식의 전하 생성층은 실제로 예열, 증착, 식히는 과정 등 1시간의 소요시간이 걸리게 된다. 따라서 전하 생성층의 특성을 확보할 수 있으며, 대면적 공정, 저온 공정이 가능한 다른 방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 10-2014-0082492

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 상술한 기술의 문제점을 해결하기 위해, 공정 시간을 단축할 수 있으며, 기판의 반도체 특성에 제한을 받지 않는 용액공정을 통해 형성된 전하 생성층을 사용한 발광 소자 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극, 음극, 발광층 및 전하 생성층을 포함하는 발광 소자로서, 상기 전하 생성층은 용액공정에 의해 유기 반도체로 이루어진 p형 층 및 산화물 반도체로 이루어진 n형 층이 레이어-바이-레이어(layer-by-layer) 구조로 형성되는 것을 특징으로 하는 발광 소자가 제공된다.

[0010] 상기 유기 반도체는 PEDOT:PSS, 상기 PEDOT:PSS에 첨가물을 혼합한 것 중 적어도 하나일 수 있다.

[0011] 상기 첨가물은 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V2O5) 및 니켈 옥사이드(NiOx) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 첨가물은 상기 PEDOT:PSS에 5 내지 50 부피 퍼센트로 혼합될 수 있다.

[0013] 상기 산화물 반도체는 산화아연(ZnO) 또는 상기 산화아연에 Al, Li, Cs, Ca 및 Mg가 도핑된 물질 중 적어도 하

나일 수 있다.

[0014] 상기 산화아연에 도핑되는 물질의 함량은 상기 산화아연 대비 0.1 내지 30 atomic 퍼센트일 수 있다.

[0015] 상기 p형 층 상기 n형 층의 두께 비는 1:0.5 내지 1:2일 수 있다.

[0016] 상기 발광층은 저분자 유기 물질일 수 있다.

[0017] 상기 발광층은 양자점을 갖는 무기 물질일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 기판 상에 양극을 형성하는 단계; 상기 양극 상에, 용액공정에 의해 n형 층과 p형 층이 순차적으로 레이어-바이-레이어 구조로 이루어진 전하 생성층을 형성하는 단계; 상기 전하 생성층 상에 저분자 유기 물질로 이루어진 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자 수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 n형 층은 산화물반도체로 이루어지며, 상기 p형 층은 유기반도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법이 제공된다.

[0019] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 기판 상에 음극을 형성하는 단계; 상기 음극 상에, 용액공정에 의해 p형 층과 n형 층이 순차적으로 레이어-바이-레이어 구조로 이루어진 전하 생성층을 형성하는 단계; 상기 전하 생성층 상에 양자점을 갖는 무기 물질로 이루어진 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 양극을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 p형 층은 유기반도체로 이루어지며, 상기 n형 층은 산화물반도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 전하 생성층의 p형 층을 유기 반도체로, n형 층을 산화물 반도체로 하여 용액공정에 의해 제조하기 때문에 제조 공정 시간을 단축할 수 있고, 이렇게 제조된 유기 발광 소자가 기판의 Work-function의 차이에 영향을 받지 않는 장점이 있다.

[0021] 또한 본 발명에 따르면, 용액공정이 가능한 LZO와 PEDOT:PSS를 layer-by-layer 형태로 형성하여, 안정된 전하의 생성 및 주입과 원활한 이동을 통해 고성능의 유기 및 양자점 발광 다이오드를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 단면 구조도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광 다이오드의 단면 구조도이다.

도 3은 진공증착 공정을 통해 HAT-CN(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile) / NPD 접합을 전하 생성층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 4는 용액공정 기반의 PEDOT:PSS를 정공 주입· 수송층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 용액공정 기반의 20 atomic% LZO와 PEDOT:PSS를 전하 생성층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 6 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 LZO와 PEDOT:PSS의 두께에 따른 OLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 생성층을 적용하는 경우, 기판의 일함수에 제한을 받지 않는 점을 설명하기 위한 도면이다.

도 9는 용액공정 기반의 2 atomic% LZO를 전자 수송층으로 사용한 QLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 10은 본 실시예에 따른 용액공정 기반의 PEDOT:PSS / 2 atomic% LZO를 전하 생성층으로 사용한 QLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 11은 본 실시예에 따른 p형 층의 두께에 따른 QLED의 특성을 나타낸 도면이다.

도 12는 본 실시예에 따른 p형 층에서 혼합되는 산화물의 농도에 따른 특성을 나타낸 도면이다.

도 13 내지 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 QLED에 전하 생성층을 적용하는 경우, 기판의 일함수에 제한을 받지 않는 점을 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 우선, 본 발명 명세서 상의 용어에 대해 정의한다.

[0024] 용액 공정(solution process)은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 잉크 젯 인쇄, 롤투롤 인쇄, 스크린 인쇄 등의 액상 용매를 사용하여 성막하는 기존의 모든 공정을 포함한다.

[0025] 진공증착공정은, 음압이 걸리 상태에서 증착이 이루어지는 공정을 말하는 것으로서, CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 비롯한, PVD(Physical Vapor Deposition)법의 일종인 스퍼터링(sputtering) 등의 기존의 모든 공정을 포함한다.

[0026] 본 발명은 발광층을 포함하는 발광 소자에 전하(전자 및 정공)를 전달하는 전하 생성층을 용액공정에 의해 형성하는 것으로서, p형 유기반도체와 n형 산화물반도체를 layer-by-layer로 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 실시예에 따른 발광 소자는 발광층이 유기물인 유기 발광 다이오드와 무기물로 이루어지는 양자점 발광 다이오드를 포함할 수 있다.

[0028] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 다만, 도면의 내용은 본 발명을 보다 쉽게 설명하기 위하여 도시된 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 도면의 범위로 한정되는 것은 아님을 분명히 밝혀둔다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 단면 구조도이다.

[0030] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드는, 양극(1), 음극(2), 전하 생성층(3), 정공 주입·수송층(4), 발광층(5), 전자 주입·수송층(6)을 포함할 수 있다.

[0031] 양극(1) 및 음극(2)은, 종래에 잘 알려진 진공증착공정(CVD; Chemical Vapor Deposition)을 이용하거나, 메탈 플레이크(flake) 내지 파티클(particle)이 바인더(binder) 등과 혼합되어 있는 페이스트 메탈 잉크를 프린팅하는 방식을 사용할 수 있고, 상기 양극 또는 음극의 형성 방법은 특별히 제한되지 아니한다.

[0032] 양극(1)은, 소자에 정공을 제공하는 전극으로서, 금속 페이스트, 또는 소정의 액체 속에서 콜로이드 상태인 금속 잉크 물질을 스크린 인쇄 등의 용액공정을 통하여 형성될 수 있다. 여기서 금속 페이스트는, 은 페이스트(Ag paste), 알루미늄 페이스트(Al paste), 금 페이스트(Au paste), 구리 페이스트(Cu paste) 등의 물질 중 어느 하나이거나 합금된 형태일 수 있다. 또한, 금속 잉크물질은, 은(Ag) 잉크, 알루미늄(Al) 잉크, 금(Au) 잉크, 칼슘(Ca) 잉크, 마그네슘(Mg) 잉크, 리튬(Li) 잉크, 세슘(Cs) 잉크 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 금속 잉크 물질에 포함된 금속 물질은 용액 내부에서 이온화된 상태이다.

[0033] 음극(2)은, 진공증착공정에 의하여 고진공 상태에서 증착되하거나, 종래의 음극으로 형성에 사용되는 금속물질을 용액 또는 페이스트 공정으로 음극을 형성할 수도 있다. 음극 형성물질은, 특별히 제한되지 않고, 종래의 음극 형성물질을 비제한적으로 사용할 수 있고, 종래의 음극 형성물질의 예시로, 산화가 잘되는 금속물질인, 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 리튬(Li), 세슘(Cs) 등을 들 수 있다.

[0034] 또한 음극을 형성할 수 있는 투명 금속 산화물의 비제한적 예시로, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide), ATO(Antimony Tin Oxide), AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 등을 들 수 있다. 또한, 투명 금속산화물 전극의 경우 졸 겔(sol-gel), 분무열분해(spray pyrolysis), 스퍼터링(sputtering), ALD(Atomic Layer Deposition), 전자 빔 증착(e-beam evaporation) 등의 공정을 적용하여 형성할 수 있다.

[0035] 양극(1) 또는 음극(2)은 기판 상에 형성될 수 있다.

[0036] 기판은, 유리(glass) 기판, PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(tri acetyl cellulose), PES(polyethersulfone) 등을 포함하는 플라스틱 중 어느 하나를 포함하는 플라스틱 기판, 알루미늄 포일(aluminum foil), 스테인리스 스틸 포일(stainlesssteel foil) 중 어느 하나를 포함하는 플렉서블(flexible) 기판 등이 이용될 수 있다.

[0037] 정공 주입·수송층(4)은 정공을 발광층(5)으로 이동시키는 레이어로서, 유기 물질 또는 무기 물질을 이용하여 진공증착공정 또는 용액공정에 의해 형성될 수 있다.

[0038] 정공 주입·수송층(4)에서, 정공 수송을 위한 층은 PEDOT:PSS로 형성될 수 있으며, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 바냐듐 옥사이드(V_2O_5), 니켈 옥사이드(NiO_x)와 같은

첨가물을 혼합하여 형성될 수도 있다. 그러나 이에 한정됨이 없이 다양한 유기 물질 또는 무기 물질로 형성될 수 있다.

[0039] 상기에서는 정공 주입·수송층(4)을 하나의 층으로서 설명하고 있으나 이는 설명의 편의를 위한 것이며, 정공 주입층과 정공 수송층이 별개의 층으로 제공되는 것도 본 발명의 범주에 포함될 수 있을 것이다.

[0040] 나아가, 전하 생성층의 추가로 인해, 정공 주입·수송층이 없는 발광 소자가 제공될 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 정공 주입층 없이 정공 수송층만이 소자에 포함될 수도 있다.

[0042] 발광층(5)은 유기 물질, 바람직하게는 저분자 유기화합물을 포함하고, 유기물질의 광전자 방출 효과에 의해 빛을 발생시킨다.

[0043] 본 실시예에 따른 발광층(5)은 호스트로써 저분자 물질 CBP(N'-디카바졸-비페닐)와 도펀트로써 저분자 물질 Ir(ppy)3를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 전자 주입·수송층(6)은, 음극(2)에서 발생된 전자를 발광층(5)으로 이동시켜 소자의 높은 효율을 위해 추가되는 층으로서, 음극(2)과 발광층(5) 사이에 형성된다.

[0045] 바람직하게, 전자 주입·수송층(6)은 유기 물질로 이루어질 수 있다.

[0046] 상기에서는 전자 주입·수송층(6)을 하나의 층으로서 설명하고 있으나 이는 설명의 편의를 위한 것이며, 전자 주입층과 전자 수송층이 별개의 층으로 제공되거나, 이 중 하나의 층만이 제공되는 것도 본 발명의 범주에 포함될 수 있을 것이다.

[0047] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기한 양극(1)과 정공 주입·수송층(4) 사이에 용액공정에 의해 형성된 전하 생성층(3)이 추가된다.

[0048] 상기한 바와 같이, 용액공정은 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 잉크 젯 인쇄, 롤투롤 인쇄, 스크린 인쇄 등의 액상 용매를 사용하여 성막하는 공정을 의미한다.

[0049] 본 실시예에 따른 전하 생성층(3)은 유기 반도체로 구성되는 p형 층 및 산화물 반도체로 구성되는 n형 층의 n-p 접합(junctino) 구조를 가지며, 용액공정에 의해 layer-by-layer 구조로 형성된다.

[0050] 바람직하게, p형 층을 위한 유기 반도체는 PEDOT:PSS 또는 PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 바냐듐 옥사이드(V_2O_5), 니켈 옥사이드(NiO_x)를 혼합한 것일 수 있다.

[0051] n형 층을 위한 산화물 반도체는 무기반도체인 산화아연(ZnO) 또는 산화아연에 Al, Li, Cs, Ca 및 Mg가 도핑된 물질일 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 알루미늄 또는 리튬과 같은 금속이 도핑된 산화아연(AZO 또는 LZO)일 수 있다. 그러나 이에 한정됨이 없이 전자를 방출하는 무기반도체라면 제한 없이 본 발명의 범주에 포함될 수 있다. .

[0053] 여기서, 금속의 도핑 농도는 산화아연 대비 0.1 내지 30 atomic 퍼센트 범위일 수 있으며, 유기 발광 다이오드의 경우 바람직한 도핑 농도는 10 내지 20 atmoic 퍼센트일 수 있다.

[0054] PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V2O5) 및 니켈 옥사이드(NiOx) 중 적어도 하나가 5 퍼센트 내지 50 부피 퍼센트로 혼합될 수 있으며, 10 내지 15 부피 퍼센트로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0055] 이와 같은 전하 생성층(3)을 통해 전하를 생성하여 높은 전계효과이동도를 얻을 수 있어 고성능의 발광 소자를 구현할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, p형 층과 n형 층의 두께는 각각 0.1 내지 50nm일 수 있으며, 바람직하게는 p형 층과 n형 층의 두께의 비는 1:0.5 내지 1:2 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1:1.5일 수 있다.

[0057] 본 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 제조 방법은,

[0058] 기판 상에 양극을 형성하는 단계;

[0059] 상기 양극 상에, 용액공정에 의해 n형 층과 p형 층이 순차적으로 레이어-바이-레이어 구조로 이루어진 전하 생성층을 형성하는 단계;

[0060] 상기 전하 생성층 상에 저분자 유기 물질로 이루어진 발광층을 형성하는 단계;

[0061] 상기 발광층 상에 전자 주입·수송층을 형성하는 단계; 및

[0062] 상기 전자 주입·수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하되,

[0063] 상기 n형 층은 산화물반도체로 이루어지며, 상기 p형 층은 유기반도체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0064] 한편, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광 다이오드의 단면 구조도이다.

[0065] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광 다이오드는, 양극(1'), 음극(2'), 전하 생성층(3'), 전자 주입·수송층(4'), 발광층(5'), 정공 주입·수송층(6')을 포함할 수 있다.

[0066] 도 2에 도시된 양자점 발광 다이오드는 유기 발광 다이오드와는 달리, 전하 생성층(3')이 음극(2')과 전자 주입·수송층(4') 사이에 형성된다.

[0067] 양자점 발광 다이오드에서, 양극(1'), 음극(2'), 정공 주입·수송층(4'), 전자 주입·수송층(6')의 기능 및 물질은 유기 발광 다이오드에서 설명한 것과 동일하므로 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0068] 양자점 발광 다이오드에서, 발광층(5')은 카드뮴셀레나이드(CdSe)를 핵으로 하고, 그 겉에 카드뮴셀파이드(CdS), 셀파이드아연(ZnS)의 껍질로 둘러 싸여있는 양자점으로 형성될 수 있다. 여기서 발광층(5')은 용액공정에 의해 형성될 수 있다.

[0069] 양자점 발광 다이오드에서도, 전하 생성층(3')은 유기 반도체로 구성되는 p형 층 및 산화물 반도체로 구성되는 n형 층의 p-n 접합(junctino) 구조를 가지며, 용액공정에 의해 layer-by-layer 구조로 형성된다.

[0070] 바람직하게, p형 층은 PEDOT:PSS 또는 PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드, 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoO_x), 바냐듐 옥사이드(V_2O_5), 니켈 옥사이드(NiO_x)를 혼합일 수 있으며, n형 층은 무기반도체인 산화아연(ZnO) 또는 산화아연에 Al, Li, Cs, Ca 및 Mg가 도핑된 물질일 수 있으며, 바람직하게는, 알루미늄 또는 리튬과 같은 금속이 도핑된 산화아연(AZO 또는 LZO)일 수 있다. 그러나 이에 한정됨이 없이 전자를 방출하는 무기반도체라면 제한 없이 본 발명의 범주에 포함될 수 있다. .

[0071] 여기서, 금속의 도핑 농도는 산화아연 대비 0.1 내지 30 atomic 퍼센트 범위일 수 있으며, 양자점 발광 다이오드의 경우 바람직한 도핑 농도는 0.1 내지 5 atmoic 퍼센트일 수 있다.

[0072] PEDOT:PSS 내의 텅스텐 옥사이드(WOx), 그라핀 옥사이드(GO), CNT, 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 바냐듐 옥사이드(V2O5) 및 니켈 옥사이드(NiOx) 중 적어도 하나가 5 퍼센트 내지 50 부피 퍼센트로 혼합될 수 있으며, 10 내지 15 부피 퍼센트로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0073] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 양자점 발광 다이오드에서 p형 층과 n형 층의 두께는 각각 0.1 내지 50nm일 수 있으며, 바람직하게는 p형 층과 n형 층의 두께의 비는 1:0.5 내지 1:2 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1:1.5일 수 있다.

[0074] 상기에서는 전자 주입·수송층(4') 및 정공 주입·수송층(6')을 하나의 층으로서 설명하고 있으나 이는 설명의 편의를 위한 것이며, 주입층과 수송층이 별개의 층으로 제공되는 것도 본 발명의 범주에 포함될 수 있을 것이다.

[0075] 나아가, 음극 상에 전하 생성층이 추가됨으로 인해, 전자 주입·수송층이 없는 양자점 발광 다이오드가 제공될 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 정공 주입층 없이 정공 수송층만이 소자에 포함될 수도 있다.

[0077] 본 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 제조 방법은,

[0078] 기판 상에 음극을 형성하는 단계;

[0079] 상기 음극 상에, 용액공정에 의해 p형 층과 n형 층이 순차적으로 레이어-바이-레이어 구조로 이루어진 전하 생

성층을 형성하는 단계;

[0080] 상기 전하 생성층 상에 양자점을 갖는 무기 물질로 이루어진 발광층을 형성하는 단계;

[0081] 상기 발광층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

[0082] 상기 정공 수송층 상에 양극을 형성하는 단계를 포함하되,

[0083] 상기 p형 층은 유기반도체로 이루어지며, 상기 n형 층은 산화물반도체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0084] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 들어 보다 더 상세히 설명한다. 이하의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일 뿐이므로, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 의도가 아님을 분명히 한다.

[0085] **제1 실시예**

[0086] 유기 발광 다이오드의 전하 생성층은 20 atomic% LZO와 PEDOT:PSS가 layer-by-layer 타입으로 형성되었다.

[0087] 20 atomic%의 Li을 산화아연에 도핑한 LZO은 에탄올을 용매로 사용하고, PEDOT:PSS는 물을 용매로 사용하였다.

[0088] 준비된 용액은 양극 상에 질소 또는 공기 분위기 하에서 용액공정으로 프린팅되었다.

[0089] 이후, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입·수송층 및 음극 순으로 형성하였다.

[0090] 유기발광다이오드의 경우, 정공수송층으로는 4,4′ -bis[N-(naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (NPB), 발광층으로는 4,4′ -bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP)와 tris(2-phenylpyridine) iridium (Ir(ppy)3), 전자수송층으로는 1,3,5-Tris (N-phenylbenzimidazol-2-yl) benzene (TPBi), 전자수입층으로는 Lithium fluoride (LiF), 음극으로는 Aluminum을 사용하였다.

[0091] 이하에서는 상기한 과정을 통해 제조된 유기 발광 다이오드의 특성을 도면과 함께 설명한다.

[0092] 도 3은 진공증착 공정을 통해 HAT-CN(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile) / NPD 접합을 전하 생성층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 도면이고, 도 4는 용액공정 기반의 PEDOT:PSS를 정공 주입· 수송층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 도면이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 용액공정 기반의 20 atomic% LZO와 PEDOT:PSS를 전하 생성층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 도면이다.

[0093] 도 3 내지 도 5에서, (a)는 전류밀도-전압 특성 (J-V characteristics), (b)는 휘도-전압 특성 (L-V characteristics), (c)는 전류효율-휘도 특성(C/E-L characteristics), (d)는 전력효율-휘도 특성 (P/E-L characteristics)을 도시한 것이다.

[0094] 그리고, 아래의 표 1은 도 3 내지 도 5의 각 OLED의 세부 특성을 나타낸 것이다.

표 1

[0095]

HILs	V_T(V)	V_D(V)	Maximum		At 1,000 cd/m^2		At 10,000 cd/m^2	
			C/E (cd/A)	P/E (lm/W)	C/E (cd/A)	P/E (lm/W)	C/E (cd/A)	P/E (lm/W)
HAT-CN	2.67	4.13	57.33	57.50	59.07	44.93	44.16	19.87
PEDOT:PSS	2.66	4.25	56.59	56.50	55.87	41.30	38.72	17.78
20% LZO/PEDOT:PSS	2.67	4.02	58.08	59.64	58.23	44.78	44.62	24.44

[0096] 도 3 및 표 1을 참조하면, 진공증착 기반의 HAT-CN / NPD를 전하 생성층으로 사용한 OLED는 약 5 V에서 4.65 mA/cm2의 전류밀도가 흐르며, 약 8 V에서 17,000 cd/m2의 밝기를 가짐을 알 수 있다. 또한 1,000 cd/m2의 밝기에서 전류효율은 59.1 cd/A, 전력효율은 44.9 lm/W을 가짐을 알 수 있다.

[0097] 도 4는 용액공정 기반의 PEDOT:PSS를 정공 주입층으로 사용한 OLED의 특성을 나타낸 것으로서, 전하 생성층을 형성하지 않은 경우의 특성을 나타낸다.

[0098] 도 4 및 표 1을 참조하면, 약 5 V에서 4.88 mA/cm2의 전류밀도가 흐르며, 약 8 V에서 20,000 cd/m2의 밝기를 가짐을 알 수 있다. 또한 1,000 cd/m2의 밝기에서 전류효율은 55.9 cd/A, 전력효율은 41.3 lm/W을 가짐을 알 수 있다.

[0099] 한편, 도 5 및 표 1을 참조하면, 20 atomic&로 Li이 도핑된 산화아연을 n형 층으로 하고, 유기 반도체인 PEDOT:PSS를 p형 층으로 하여 전하 생성층을 형성한 유기 발광 다이오드는, 약 5 V에서 12.44 mA/cm2의 전류밀도가 흐르며, 약 8 V에서 54,000 cd/m2의 밝기를 가짐을 알 수 있다. 또한 1,000 cd/m2의 밝기에서 전류효율은 58.2 cd/A, 전력효율은 44.8 lm/W을 가짐을 알 수 있다.

[0100] 도 6 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 LZO와 PEDOT:PSS의 두께에 따른 OLED의 특성을 나타낸다.

[0101] 도 6 내지 도 7에서, 본 실시예에 따른 전하 생성층의 p형 층은 PEDOT:PSS에 그라핀 옥사이드(GO)를 혼합하여 용액공정에 의해 형성하였다.

[0102] 도 6은 LZO의 두께를 고정시키고 PEDOT:PSS 두께를 변화시킨 것으로서, LZO의 두께를 35nm로 고정한 상태에서 PEDOT:PSS의 두께에 따른 소자 특성을 나타낸 것이다.

[0103] 도 6을 참조하면, LZO가 고정된 상태에서 PEDOT:PSS가 20nm일 때 특성이 가장 좋게 나타나는 점을 확인할 수 있다.

[0104] 또한, 도 7은 PEDOT:PSS의 두께를 20nm로 고정한 상태에서 LZO의 두께에 따른 소자 특성을 도시한 도면이다.

[0105] 도 7을 참조하면, PEDOT:PSS가 20nm일 때 LZO가 10 내지 30nm일 때 특성이 좋게 나타나며, 가장 바람직하게는 30nm인 경우 특성이 가장 좋게 나타나는 점을 확인할 수 있다.

[0106] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 전하 생성층을 적용하는 경우, 기판의 일함수에 제한을 받지 않는 점을 설명하기 위한 도면이다.

[0107] 도 8을 참조하면, 본 실시예에 따른 OLED에 LZO/PEDOT:PSS를 포함하는 전하 생성층을 적용하는 경우, ITO UV ozone 처리를 한 기판(w/UV treatment, work function 4.7eV)과 ozone 처리를 하지 않은 기판(w/o UV treatment, work function 4.2eV)을 사용하였을 때 OLED의 특성이 거의 차이가 없다는 점을 확인할 수 있다.

[0108] 이는 본 실시예에 따른 전하 생성층을 이용하는 경우 일함수에 제한을 받지 않고 다양한 기판을 포함하는 OLED에 적용할 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

[0109] **제2 실시예**

[0110] 양자점 발광 다이오드의 전하 생성층은 2 atomic% LZO와 PEDOT:PSS가 layer-by-layer 구조로 형성되었다.

[0111] 2 atomic%의 Li을 산화아연에 도핑한 LZO은 에탄올을 용매로 사용하고, PEDOT:PSS는 물을 용매로 사용하였다.

[0112] 준비된 용액은 음극 상에 질소 또는 공기 분위기 하에서 용액공정으로 프린팅되었다.

[0113] 이후, 전자 주입·수송층, 발광층, 정공 주입·수송층 및 양극 순으로 형성하였다.

[0114] 양자점 발광다이오드의 경우, 발광층으로는 CdSe/CdS/ZnS (core/shell/shell type) 구조의 양자점 물질, 정공 수송층으로는 4,4,4-tris(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA), 4,4′-bis[N-(naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (NPB)가 사용되었으며, 정공 주입층으로는 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile (HAT-CN), 양극으로는 Aluminum이 사용되었다.

[0115] 도 9는 용액공정 기반의 2 atomic% LZO를 전자 수송층으로 사용한 QLED의 특성을 나타낸 도면이고, 도 10은 본 실시예에 따른 용액공정 기반의 PEDOT:PSS / 2 atomic% LZO를 전하 생성층으로 사용한 QLED의 특성을 나타낸다.

[0116] 도 9 및 도 10에서, (a)는 전류밀도-전압 특성 (J-V characteristics)을 나타내고, (b)는 휘도-전압 특성 (L-V characteristics)을 나타낸다. 또한 (c)는 전류효율-휘도 특성(C/E-L characteristics)을 나타내며, (d)는 전력효율-휘도 특성 (P/E-L characteristics)을 나타낸다.

[0117] 그리고, 아래의 표 2는 도 9 내지 도 10의 각 QLED의 세부 특성을 나타낸 것이다.

표 2

[0118]

HILs	V_T(V)	V_D(V)	Maximum		At 1,000 cd/m^2		At 10,000 cd/m^2	
			C/E (cd/A)	P/E (lm/W)	C/E (cd/A)	P/E (lm/W)	C/E (cd/A)	P/E (lm/W)
2% LZO	2.4	5.2	19.7	18.4	12.5	5.3	6.1	1.8
PEDOT:PSS/ 2% LZO	2.7	5.5	28.9	24.5	16.4	6.3	8.1	2.0

[0119] 도 9 및 표 2를 참조하면, 용액공정 기반의 2 atomic% LZO를 전자 수송층으로 사용한 QLED, 즉 본 실시예에 따른 전하 생성층이 적용되지 않은 QLED는 약 5 V에서 0.37 mA/cm2의 전류밀도가 흐르며, 약 8 V에서 1,600 cd/m2의 밝기를 가짐을 알 수 있다. 또한 1,000 cd/m2의 밝기에서 전류효율은 12.5 cd/A, 전력효율은 5.3 lm/W을 가짐을 알 수 있다.

[0120] 도 10 및 표 2를 참조하면, 용액공정 기반의 PEDOT:PSS / 2 atomic% LZO를 전하 생성층으로 사용한 QLED는 약 5 V에서 0.15 mA/cm2의 전류밀도가 흐르며, 약 8 V에서 729 cd/m2의 밝기를 가짐을 알 수 있다. 또한 1,000 cd/m2의 밝기에서 전류효율은 16.4 cd/A, 전력효율은 6.3 lm/W을 가짐을 알 수 있다.

[0121] 도 11은 본 실시예에 따른 p형 층의 두께에 따른 QLED의 특성을 나타낸 도면이다.

[0122] 도 11에서, 본 실시예에 따른 전하 생성층의 p형 층은 PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드를 혼합하여 형성되며, 여러 두께 중 20nm일 때, 누설전류, 저휘도에서의 효율 등 모든 면에서 가장 개선된 특성을 나타내는 점을 확인할 수 있다.

[0123] 도 12는 본 실시예에 따른 p형 층에서 혼합되는 산화물의 농도에 따른 특성을 나타낸 도면이다.

[0124] 도 12에서는, 전하 생성층의 p형 층을 PEDOT:PSS와 텅스텐 옥사이드를 16:1, 8:1, 4:1의 부피 퍼센트로 혼합한 경우의 특성을 나타낸 도면이다.

[0125] 도 12를 참조하면, PEDOT:PSS에 텅스텐 옥사이드가 8:1로 혼합되는 경우에 가장 개선된 특성을 나타내는 점을 확인할 수 있다.

[0126] 도 13 내지 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 QLED에 전하 생성층을 적용하는 경우, 기판의 일함수에 제한을 받지 않는 점을 설명하기 위한 도면이다.

[0127] 도 13에 도시된 바와 같이, 전하 생성층을 포함하지 않는 QLED의 경우 ITO 기판의 일함수에 따라 소자 특성에 많은 차이가 발생하게 된다.

[0128] 그러나, 도 14에 도시된 바와 같이, QLED에 용액공정에 의해 전하 생성층을 형성하는 경우,

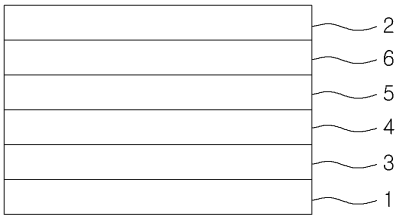
[0129] ITO UV ozone 처리를 한 기판(w/UV treatment, work function 4.7eV)과 ozone 처리를 하지 않은 기판(w/o UV treatment, work function 4.2eV)을 사용하였을 때 OLED의 특성이 거의 차이가 없다는 점을 확인할 수 있다.

[0130] 이는 본 실시예에 따른 전하 생성층을 적용하는 경우 일함수에 제한을 받지 않고 다양한 기판을 포함하는 QLED에 적용할 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

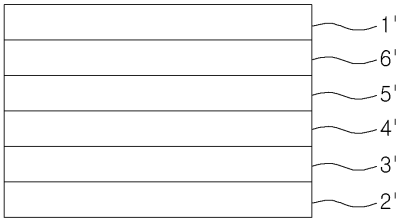
[0131] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 부가 및 변경이 가능하다는 것이 당업자에게 있어 명백할 것이다.

도면

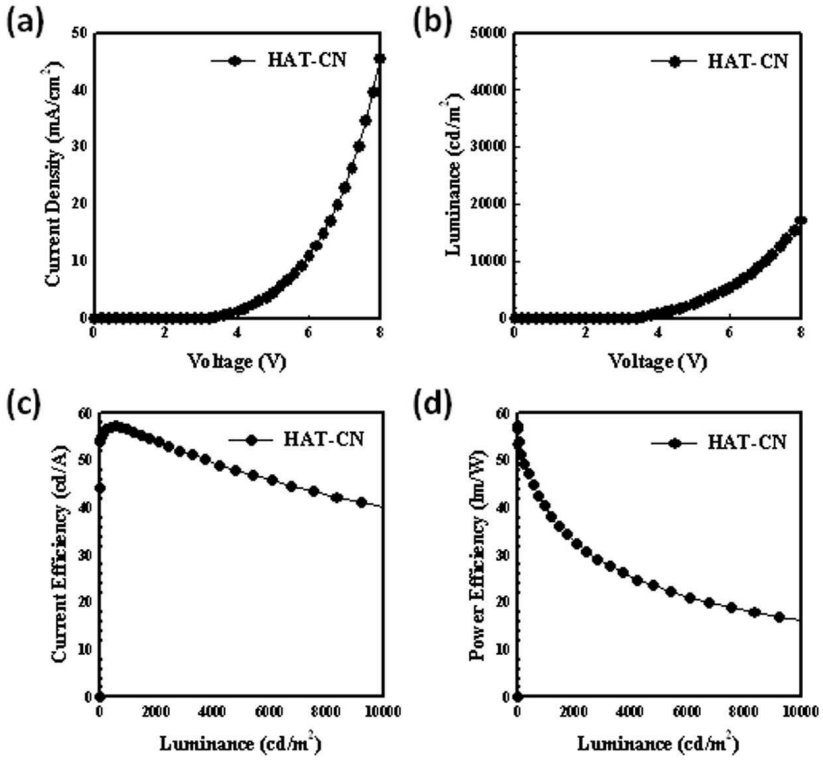
도면1



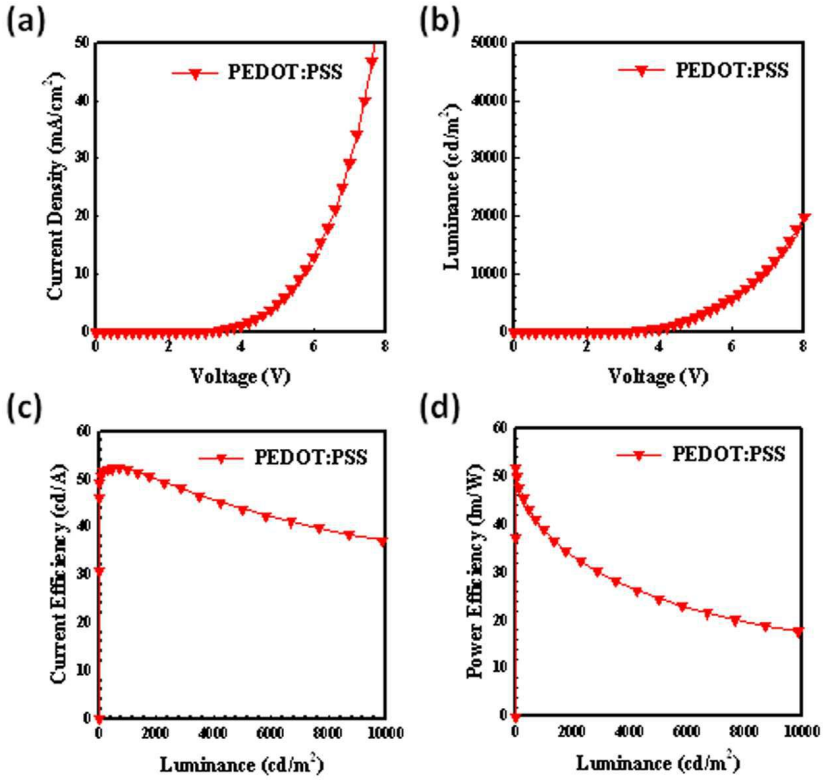
도면2



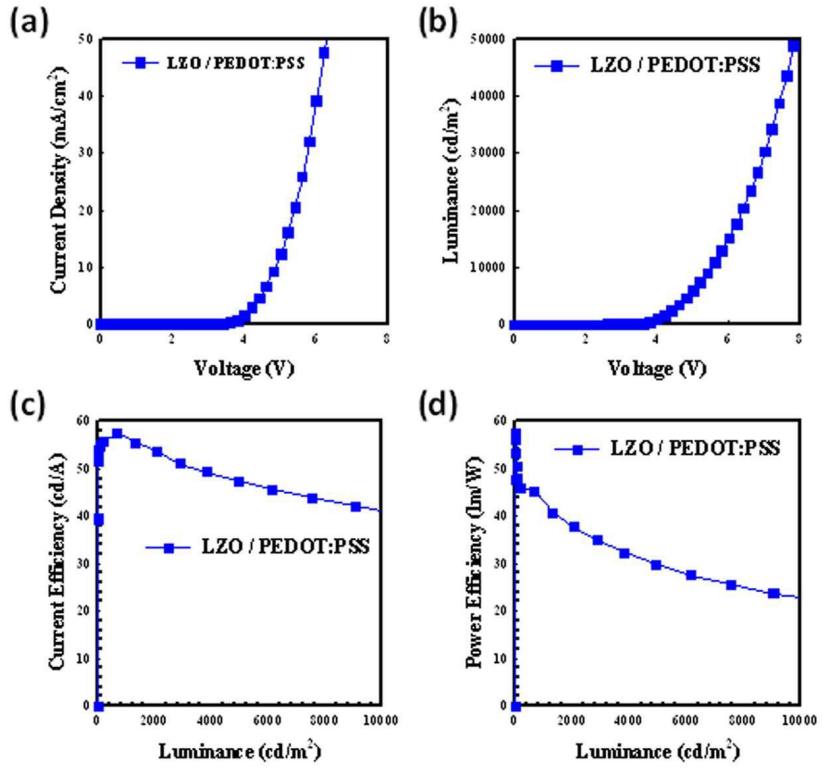
도면3



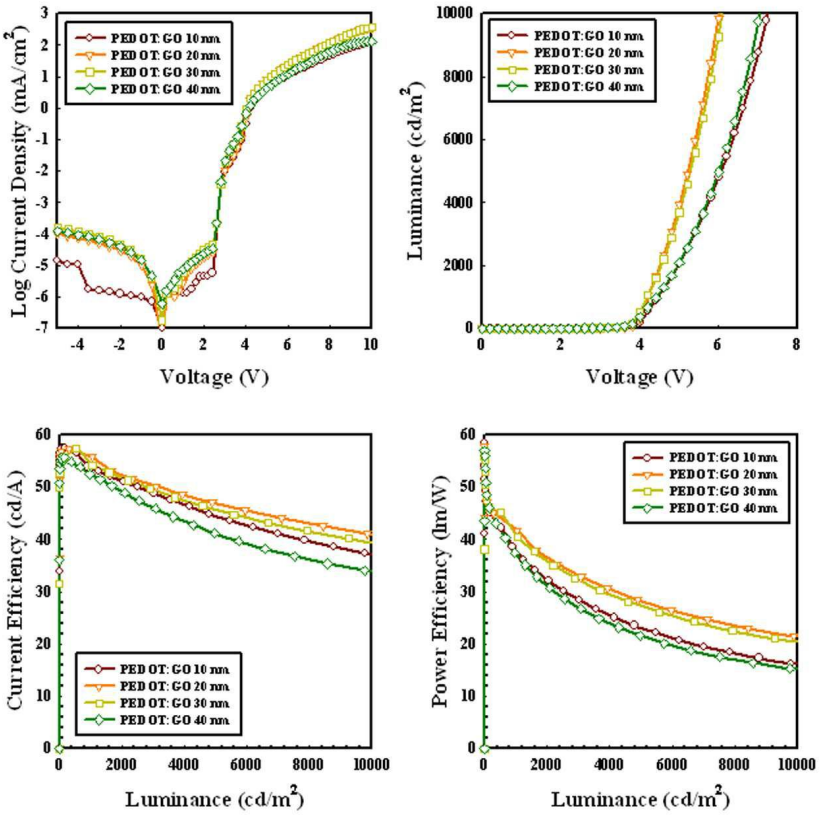
도면4


(a)
PEDOT:PSS
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
(b)
PEDOT:PSS
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
(c)
PEDOT:PSS
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m²)
(d)
PEDOT:PSS
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m²)

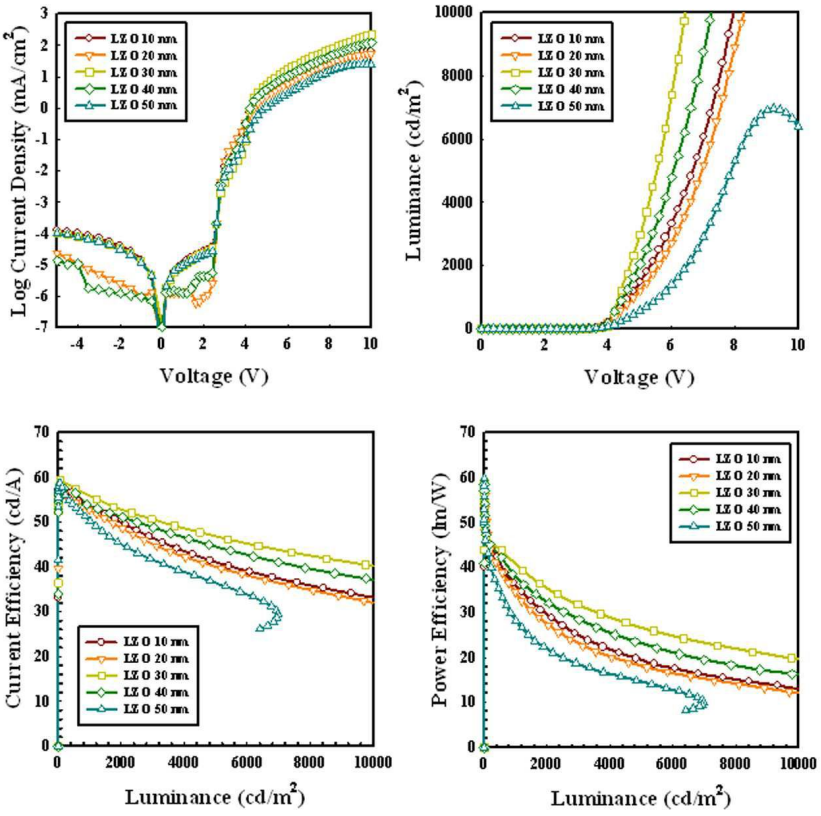
도면5


(a)
LZO / PEDOT:PSS
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
(b)
LZO / PEDOT:PSS
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
(c)
LZO / PEDOT:PSS
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m²)
(d)
LZO / PEDOT:PSS
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m²)

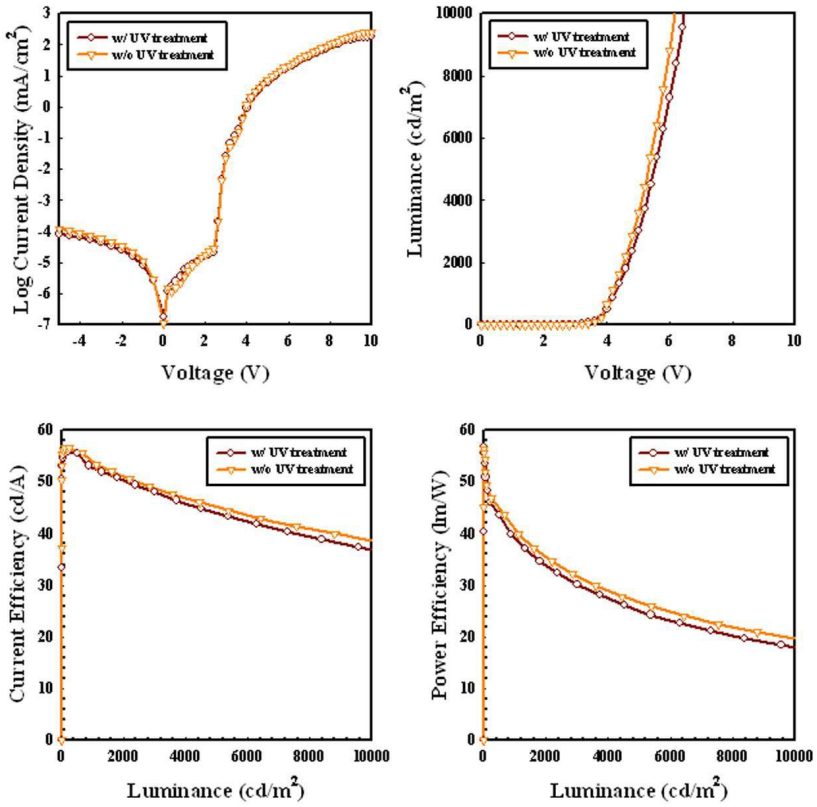
도면6


Log Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
PEDOT:GO 10 nm
PEDOT:GO 20 nm
PEDOT:GO 30 nm
PEDOT:GO 40 nm
Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m^2)
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m^2)

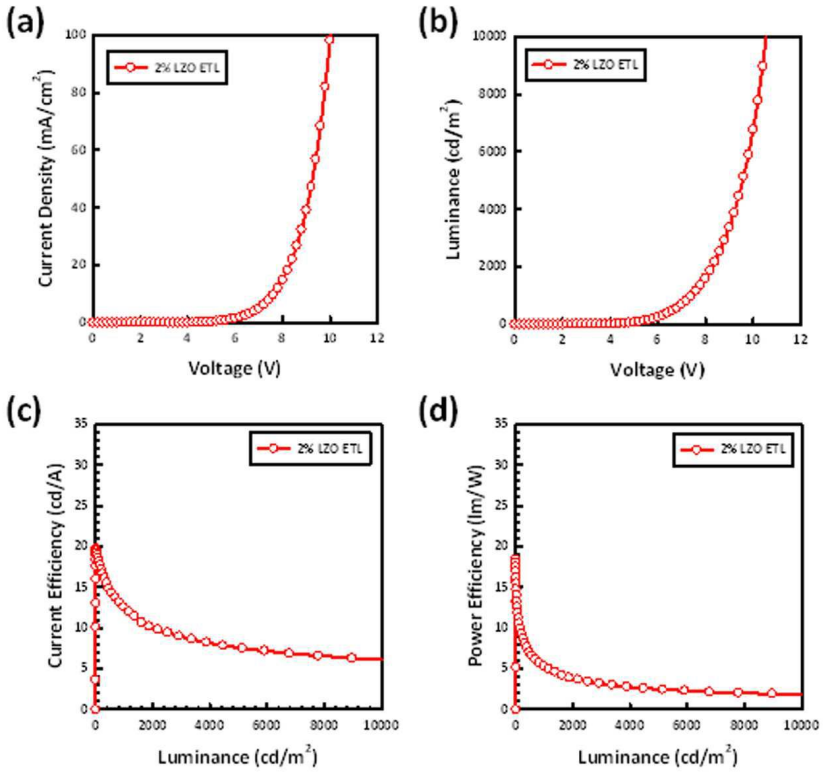
도면7


Log Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
LZO 10 nm
LZO 20 nm
LZO 30 nm
LZO 40 nm
LZO 50 nm
Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m^2)
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m^2)

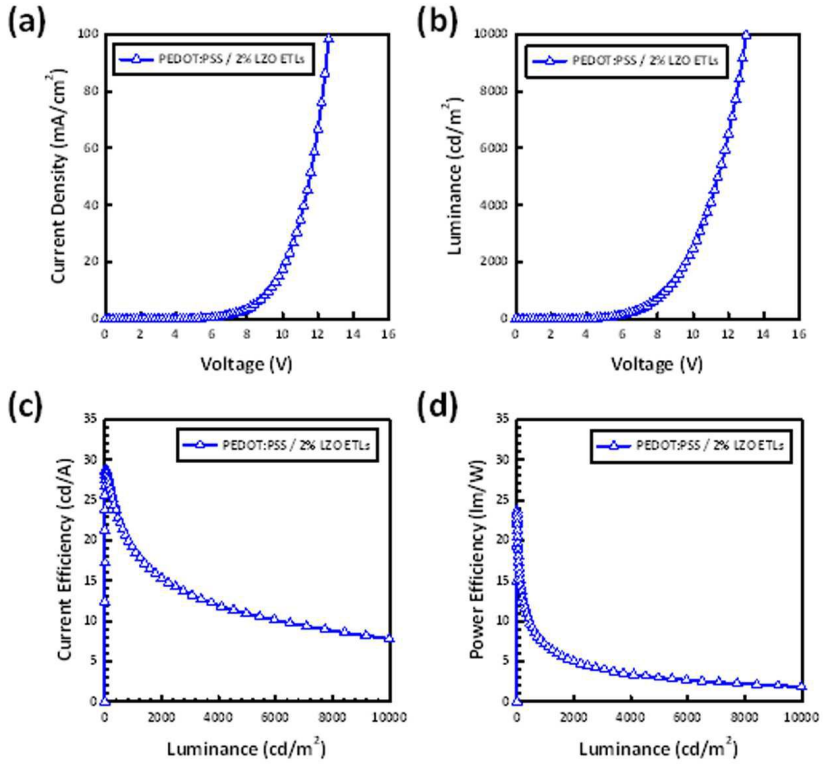
도면8


w/ UV treatment
w/o UV treatment
Log Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Luminance (cd/m^2)
Current Efficiency (cd/A)
Power Efficiency (lm/W)

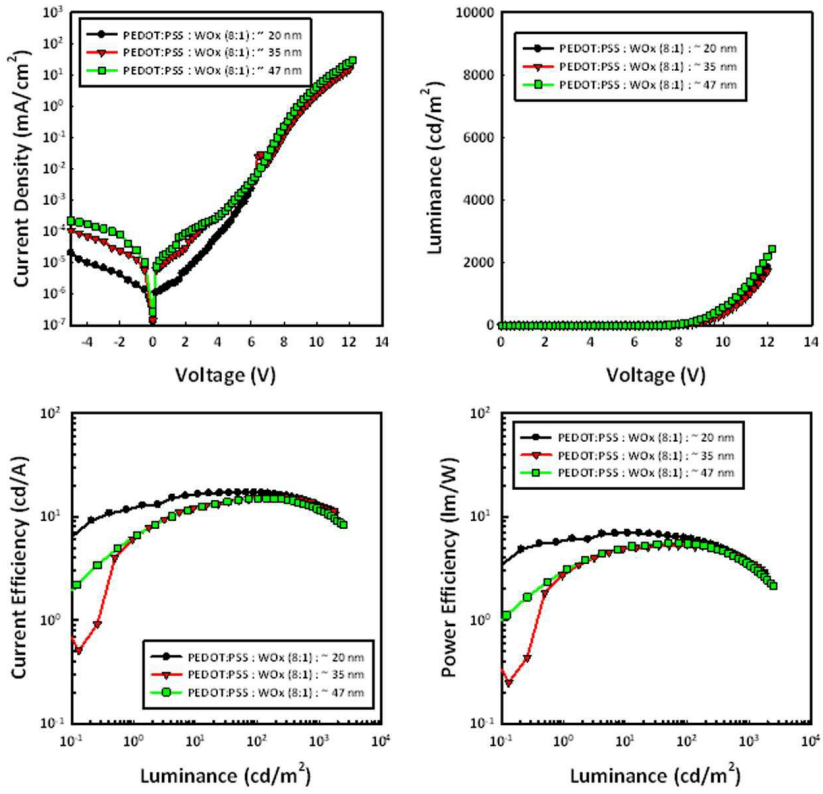
도면9


(a)
(b)
(c)
(d)
2% LZO ETL
Current Density (mA/cm^2)
Luminance (cd/m^2)
Current Efficiency (cd/A)
Power Efficiency (lm/W)
Voltage (V)

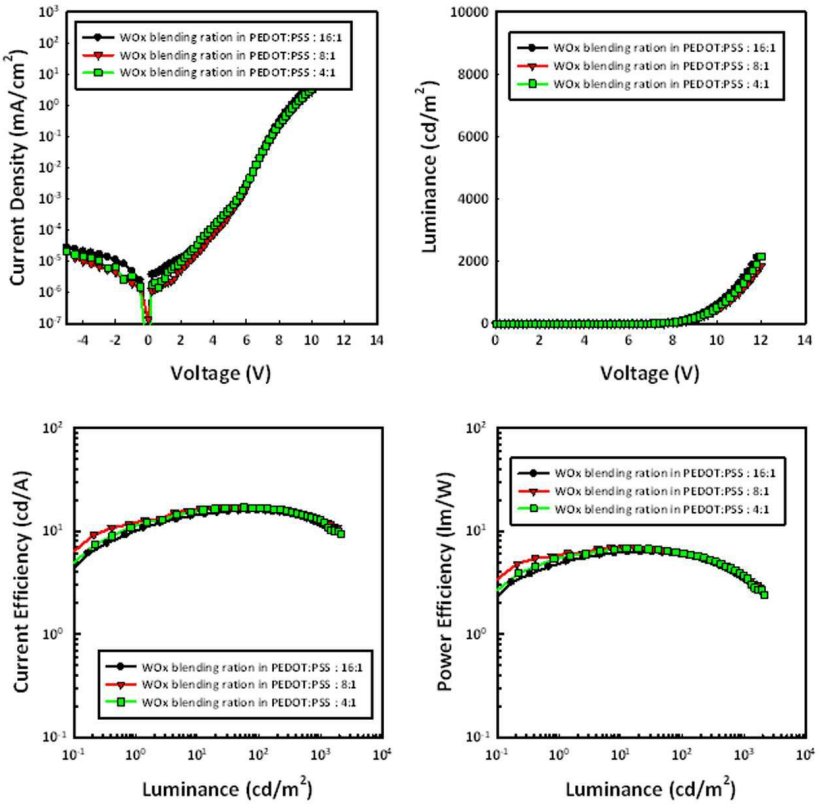
도면10


(a)
PEDOT:PSS / 2% LZO ETLs
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
(b)
PEDOT:PSS / 2% LZO ETLs
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
(c)
PEDOT:PSS / 2% LZO ETLs
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m²)
(d)
PEDOT:PSS / 2% LZO ETLs
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m²)

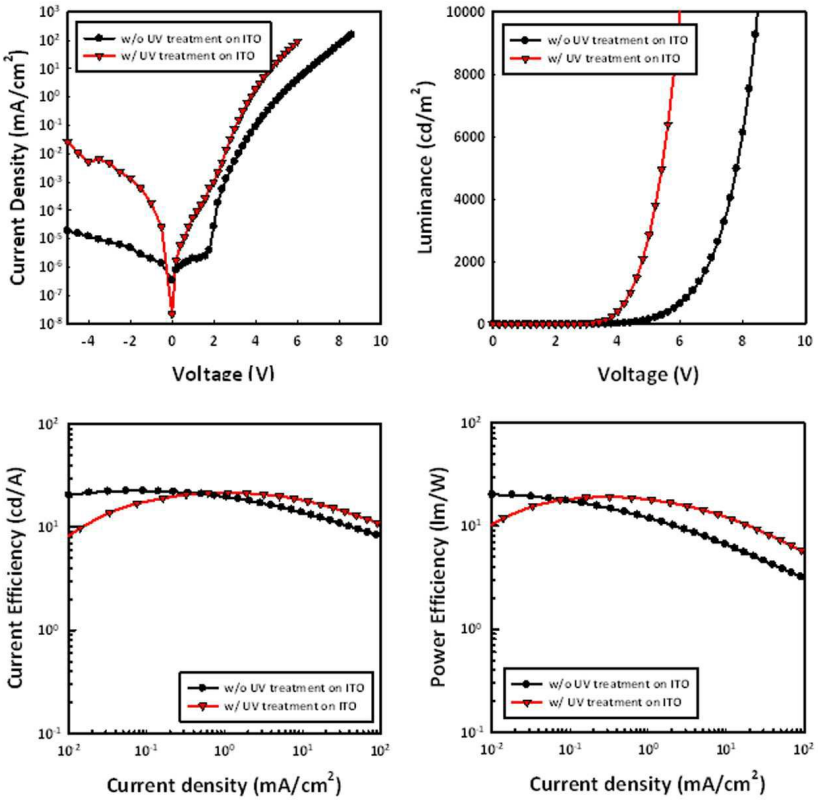
도면11


PEDOT:PSS : WOx (8:1) : ~ 20 nm
PEDOT:PSS : WOx (8:1) : ~ 35 nm
PEDOT:PSS : WOx (8:1) : ~ 47 nm
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m²)
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m²)

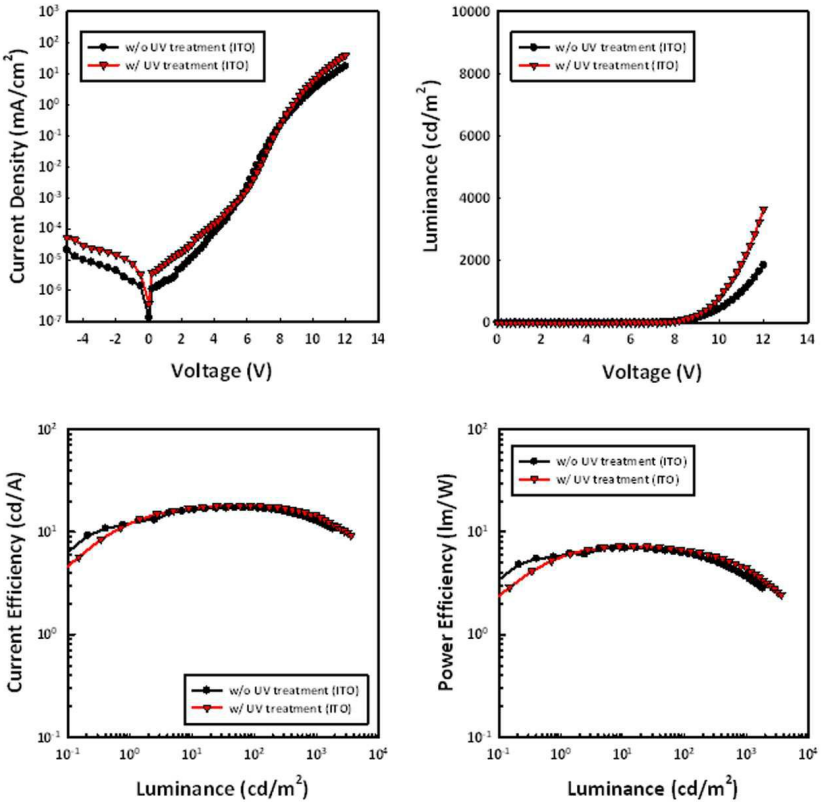
도면12


WOx blending ration in PEDOT:PSS : 16:1
WOx blending ration in PEDOT:PSS : 8:1
WOx blending ration in PEDOT:PSS : 4:1
Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m^2)
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m^2)

도면13


w/o UV treatment on ITO
w/ UV treatment on ITO
Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)
Current Efficiency (cd/A)
Current density (mA/cm^2)
Power Efficiency (lm/W)
Current density (mA/cm^2)

도면14


w/o UV treatment (ITO)
w/ UV treatment (ITO)
Current Density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m^2)
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m^2)