

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 9월 17일 (17.09.2020) WIPO | PCT

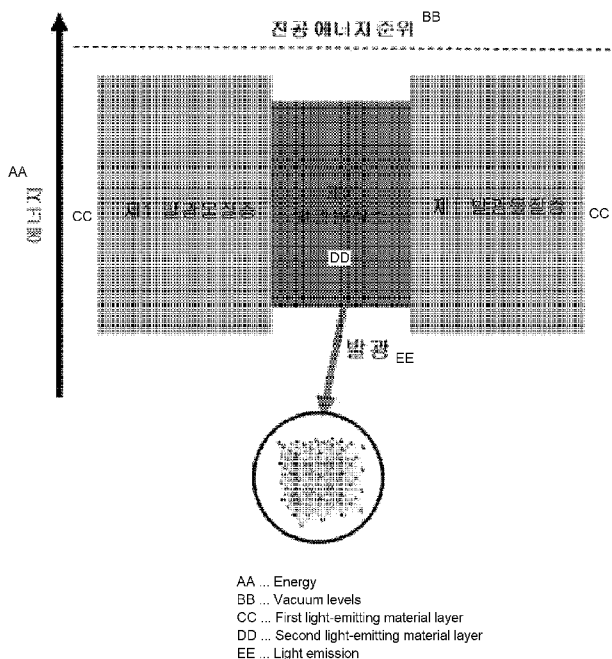


(10) 국제공개번호
WO 2020/184825 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/50 (2006.01) H01L 33/26 (2010.01)
H01L 33/08 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/018760
- (22) 국제출원일: 2019년 12월 31일 (31.12.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0027114 2019년 3월 8일 (08.03.2019) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이태우 (LEE, Tae-Woo); 06617 서울시 서초구 서초대로 385 7동 103호, Seoul (KR). 김영훈 (KIM, Young-Hoon); 08816 서울시 관악구 신림로3가길 29, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

(54) Title: LIGHT-EMITTING DIODE COMPRISING PEROVSKITE LIGHT-EMITTING LAYER HAVING LAYERED STRUCTURE, AND METHOD OF PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 적층 구조의 페로브스카이트 발광층을 포함하는 발광 소자 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a light-emitting diode comprising a light-emitting layer, wherein the light-emitting layer has a layered structure with two or more layers of a first light-emitting material layer and a second light-emitting material layer alternately disposed, wherein each of the light-emitting material layers is a perovskite layer or an organic material layer, and the first light-emitting material layer and the second light-emitting material layer have different band gaps relative to each other. As the light-emitting layer has a layered structure in which the first light-emitting material layer and the second light-emitting material layer are alternately disposed, electroluminescence efficiency can be improved by adjusting the electron-hole recombination region through controlling energy levels. In addition, a white light-emitting diode can be produced by controlling energy levels of the first light-emitting material layer and the second light-emitting material layer.

(57) 요약서: 본 발명은 상기 발광층은 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 두 층 이상의 적층구조를 갖는 발광층을 포함하는 발광 소자에 관한 것으로, 상기 발광물질층은 페로브스카이트층 또는 유기물질층으로, 상기 제1 발광물질층과 상기 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 갖는 것을 특징으로 한다. 제1 발광물질층과 제2 발광물질층을 교대로 배치하여 적층구조를 가짐으로써, 에너지 준위를 제어함으로써 발광 소자의 전자-정공 재조합 구역을 조절하여 전기발광 효율을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층의 에너지 준위를 제어함으로써 백색 발광소자를 제작할 수 있다는 장점이 있다.

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 적층 구조의 페로브스카이트 발광층을 포함하는 발광 소자 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 적층 구조의 페로브스카이트 발광층을 포함하는 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 디스플레이 시장의 메가 트렌드는 기존의 고효율 고휘상도 지향의 디스플레이서 고색순도 천연색 구현을 지향하는 감성화질 디스플레이로 이동하고 있다. 이러한 관점에서 현재 유기 저분자 발광체 기반 유기발광다이오드(OLED) 소자가 비약적인 발전을 이루었고, 색순도가 향상된 무기 양자점 LED가 다른 대안으로 활발히 연구 개발되고 있다. 그러나, 유기 저분자 발광체와 무기 양자점 발광체 모두 재료적인 측면에서 본질적인 한계를 가지고 있다.
- [3] 기존의 유기 저분자 발광체는 효율이 높다는 장점은 있지만, 스펙트럼이 넓어서 색순도가 좋지 않다. 무기 양자점 발광체는 색순도가 좋다고 알려져 왔지만, 양자 사이즈 효과에 의한 발광이기 때문에 고에너지 쪽으로 갈수록 양자점 크기가 균일하도록 제어하기가 어려워 색순도가 떨어지는 문제점이 존재한다. 또한, 두 가지 발광체는 고가라는 단점이 있다. 따라서 이러한 유기와 무기 발광체의 단점을 보완하고 장점을 유지하는 새로운 발광체가 필요하다.
- [4] 금속 할라이드 페로브스카이트 소재는 제조 비용이 매우 저렴하고, 제조 및 소자 제작 공정이 간단하며, 광학적, 전기적 성질이 조성 조절을 통해 가능하며, 전하 이동도가 높기 때문에 학문적, 산업적으로 각광받고 있다. 특히, 금속 할라이드 페로브스카이트 소재는 높은 광발광 양자효율(photoluminescence quantum efficiency)을 가지고, 높은 색순도를 가지며, 색 조절이 간단하기 때문에 발광체로서 매우 우수한 특성을 가지고 있다.
- [5] 종래 페로브스카이트 구조(ABX_3)를 가지는 물질은 무기금속산화물이다.
- [6] 이러한 무기금속산화물은 일반적으로 산화물(oxide)로서, A, B 사이트(site)에 서로 다른 크기를 가지는 Ti, Sr, Ca, Cs, Ba, Y, Gd, La, Fe, Mn 등의 금속(알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 란타넘 족 등) 양이온들이 위치하고 X 사이트에는 산소(oxygen) 음이온이 위치하고, B 사이트의 금속 양이온들이 X 사이트의 산소 음이온들과 6-fold 배위(coordination)의 모서리-공유 8면체(corner-sharing octahedron) 형태로서 결합되어 있는 물질이다. 그 예로서, $SrFeO_3$, $LaMnO_3$, $CaFeO_3$ 등이 있다.
- [7] 이에 반해, 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 구조에서 A 사이트에 유기 암모늄(RNH_3) 양이온, 유기 포스포늄(RPH_3) 양이온 또는 알칼리 금속 양이온이

위치하게 되고, X 사이트에는 할라이드 음이온(Cl, Br, I)이 위치하게 되어 페로브스카이트 구조를 형성하므로, 그 조성이 무기금속산화물 페로브스카이트 재료와는 완전히 다르다.

- [8] 또한, 이러한 구성 물질의 차이에 따라 물질의 특성도 달라지게 된다. 무기금속산화물 페로브스카이트는 대표적으로 초전도성(superconductivity), 강유전성(ferroelectricity), 거대한 자기저항(colossal magnetoresistance) 등의 특성을 보이며, 따라서 일반적으로 센서 및 연료 전지, 메모리 소자 등에 응용되어 연구가 진행되어 왔다. 그 예로, 이트륨 바륨 구리 산화물(yttrium barium copper oxide)는 산소 함유량(oxygen contents)에 따라 초전도성(superconducting) 또는 절연(insulating) 특성을 지니게 된다.
- [9] 반면, 금속 할라이드 페로브스카이트는 높은 광흡수율, 높은 광발광 양자효율(photoluminescence quantum efficiency) 및 결정 구조 자체에 의해 기인하는 높은 색순도(반치폭 20 nm 이하)를 가지고 있기 때문에 발광체 혹은 광감응 물질로서 주로 사용된다.
- [10] 만약, 금속 할라이드 페로브스카이트 물질 중에서 유무기 하이브리드 페로브스카이트(즉, 유기금속 할라이드 페로브스카이트)라도, 유기 암모늄이 중심금속과 할로젠 결정구조(BX_6 octahedral lattice)보다 밴드갭이 작은 발색단(chromophore)(주로 공액구조를 포함함)을 포함하는 경우에는 발광이 유기 암모늄에서 발생하기 때문에 높은 색순도의 빛을 내지 못하여, 발광 스펙트럼의 반치폭이 100 nm보다 넓어져서 발광층으로서 적합하지 않게 된다. 그러므로 이런 경우 본 특허에서 강조하는 고색순도 발광체에는 매우 적합하지 않다. 그러므로, 고색순도 발광체를 만들기 위해서는 유기 암모늄이 발색단을 포함하지 않고 발광이 중심금속-할로젠 원소로 구성되어 있는 무기물 격자에서 일어나게 하는 것이 중요하다. 즉, 본 특허는 무기물 격자에서 발광이 일어나는 고색순도 고효율의 발광체 개발에 초점을 맞추고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2001-0015084호(2001.02.26.)에서는 염료-함유 유기-무기 혼성 물질을 입자가 아닌 박막형태로 형성하여 발광층으로 이용하는 전자발광 소자에 대하여 개시되어있지만, 이는 페로브스카이트 격자구조에서 발광이 나오는 것이 아니다.
- [11] 현재까지 금속 할라이드 페로브스카이트 발광 소자는 주로 용액 공정을 통해 제작되고 있다. 용액 공정은 고가의 증착 장비가 필요하지 않고, 대면적 소자 제조가 용이하다는 장점이 있으나, 형성되는 박막의 균일도가 낮고 두께 조절이 용이하지 않으며, 용매의 특성에 의해 혼합할 수 있는 물질이 제한된다는 단점이 있다.
- [12] 금속 할라이드 페로브스카이트 발광 소자에 있어 가장 큰 성능의 저해 요인은 불균일한 박막이다. 적층된 박막으로 구성된 박막 소자에 있어, 박막의 불균일함은 전하 균형을 깨뜨리고 누설 전류(leakage current)를 발생시켜 소자 성능을 크게 저하시키는 요인 중 하나이다. 특히, 금속 할라이드

페로브스카이트는 박막 형성 조건 및 주변 환경에 따라 그 박막의 모폴로지가 크게 달라지기 때문에, 박막의 균일도는 페로브스카이트 발광 소자의 성능에 있어 매우 중요하다. 불균일한 박막의 예로는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 형성하는 일반적인 스핀코팅 공정을 들 수 있는데, 추가적인 나노결정 고정화 공정을 사용하지 않을 경우, 자발적 결정화(spontaneous crystallization)로 인해 고립된 결정(isolated crystal) 형태로 박막이 형성된다는 문제점이 있다[Science 2015, 350, 1222].

- [13] 앞서 언급된 나노결정 고정화 공정은 금속 할라이드 페로브스카이트 박막의 균일도를 향상시키고 결정의 크기를 줄일 수 있도록 고안된 공정이다[Science 2015, 350, 1222]. 나노결정 고정화 공정은 스핀 코팅 과정 중 용매를 드리핑(dripping)함으로써 박막의 균일도를 크게 향상시킨다. 또한, 나노결정 고정화 공정은 스핀 코팅 과정에서 점진적으로 일어나는 결정화를 드리핑되는 용매에 의해 강제적으로 일어나게 하므로 페로브스카이트 결정의 크기 및 패킹 밀도(packing density)를 조절할 수 있다는 장점이 있다.
- [14] 그러나, 나노결정 고정화 공정을 사용하는 경우에는, 박막의 막질이 실험 환경에 따라 크게 좌우될 수 있기 때문에 같은 공정을 사용한다고 할지라도 막질의 편차(deviation)가 크다는 단점이 있다. 또한, 나노결정 고정화가 되는 영역에만 박막의 막질이 개선되므로, 대면적 소자 구현에 있어서 한계를 가질 수 있다. 또한, 이러한 용액 공정을 통하여 형성된 박막은 세밀한 두께 조절이 불가능하다는 문제점이 있다.
- [15] 이에 따라, 페로브스카이트 발광층 제조시, 세밀한 두께 조절이 가능하며 발광 효율을 증가시킬 수 있는 제조 방법이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명의 제1 목적은 서로 다른 밴드갭을 갖는 발광물질층들이 교대로 배치되어 두 층 이상의 적층 구조를 갖는 발광층을 포함하는 발광 소자를 제공하는 것이다.
- [17] 또한, 본 발명의 제2 목적은 서로 다른 밴드갭을 갖는 발광물질층들이 교대로 배치되어 두 층 이상의 적층 구조를 갖는 발광층을 포함하는 발광 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 본 발명의 과제 해결을 위하여, 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 형성된 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 두 층 이상의 적층구조를 가지며, 상기 발광물질층은 페로브스카이트층 또는 유기물층으로, 상기 제 1 발광물질층과 상기 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 발광 소자 내의 발광층은 증착 방법을 이용하여 제1 발광물질층과 제2 발광물질층의 에너지 준위, 전하 수송도 및 발광 파장을 조절할 수 있다. 또한, 서로 다른 밴드갭을 갖는 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층 구조를 갖는 발광층을 형성하여, 양자 우물 구속 효과 (quantum well confinement effect)에 의해 더 큰 밴드갭을 갖는 제1 발광물질층에서 더 작은 밴드갭을 갖는 제2 발광물질층으로 전자(electron), 정공(hole)등이 구속되므로, 발광 소자의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)을 제어하여 전기 발광 효율을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 또한, 발광층은 서로 다른 밴드갭을 갖는 발광물질층들이 두 층 이상의 적층구조를 갖는 것이므로, 각 발광물질층의 밴드갭을 조절하여 백색 발광 소자를 구현 할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 소자(정구조)를 나타내는 모식도이다.
 [21] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 발광 소자(역구조)를 나타내는 모식도이다.
 [22] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 적층 구조의 발광층을 나타내는 모식도이다.
 [23] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따라, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층의 에너지 준위를 나타낸 것이다.
 [24] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층에 포함된 페로브스카이트의 결정구조를 나타내는 모식도이다.
 [25] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 페로브스카이트 발광물질층과 제2 유기물 발광층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층에 사용되는 물질들의 에너지 준위를 나타낸 것이다.
 [26] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층에 사용되는 물질들의 에너지 준위를 나타낸 것이다.
 [27] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층을 포함하는 역구조 발광 소자에서, 구성 층들의 에너지 준위를 나타낸 것이다.
 [28] 도 9는 본 발명의 다른 실시예에 따른 발광층을 포함하는 정구조 발광 소자에서, 구성 층들의 에너지 준위를 나타낸 것이다.
 [29] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층을 제조하기 위한 고진공 증착기의 구조를 나타낸 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

- [31] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [32] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [33] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [34] 본 명세서에 있어서, "발광 소자"는 발광 다이오드, 발광 트랜지스터(light-emitting transistor), 레이저(laser), 편광(polarized) 발광 소자 등 발광이 일어나는 소자를 모두 포함할 수 있다.
- [35] 본 명세서에 있어서, "페로브스카이트"는 금속 할라이드 페로브스카이트로 설명하고 있으나, 유무기 하이브리드 페로브스카이트도 금속 할라이드 페로브스카이트의 설명과 동일하게 적용될 수 있다.
- [36] 본 명세서에 있어서, 당해 분야의 통상의 기술자에게 일반적으로 이해되는 바와 같이, 에너지 준위는 진공 준위(0eV)로부터 마이너스(-) 방향에 위치할수록 "낮음"을 의미하는 것이다. 즉, 어느 물질의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위는 동일 물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 보다 진공 준위에 더 근접하므로 더 "높은" 에너지 준위를 갖는 것이다. 또한, 가전자대 최상단(VBM:Valence Band Maximum)의 에너지 준위와 전자대 최하단(CBM:Conduction Band Minimum)의 에너지 준위의 차이를 밴드갭(band-gap)이라고 한다.
- [37]
- [38] 본 발명은 적층 구조의 페로브스카이트 발광층을 포함하는 발광 소자를 제공한다.
- [39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 소자(정구조)를 나타내는 모식도이다.
- [40] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 발광 소자는 양극(20)과 음극(70), 이들 두 전극 사이에 배치된 발광층(40)을 구비할 수 있으며, 상기 양극(20)과 상기 발광층(40) 사이에는 정공주입층(30)을 구비할 수 있다. 상기 발광층(40)과 상기 음극(70) 사이에 전자의 수송을 위한 전자수송층(50)을 구비할 수 있다. 또한, 전자의 주입을 용이하게 하기 위하여, 전자수송층과 음극 사이에 전자주입층(60)을 더 구비할 수 있으며, 정공주입층(30)과 상기 발광층(40) 사이에 정공의 수송을 위한 정공수송층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 이에 더하여, 발광층(40)과 전자수송층(50) 사이에 정공블로킹층(미도시)이 배치될 수

있다. 또한, 발광층(40)과 정공수송층 사이에 전자블로킹층(미도시)이 배치될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전자수송층(50)이 정공블로킹층의 역할을 수행할 수 있고, 또는 정공수송층이 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

[41]

[42] 양극(20)은 전도성 금속 산화물, 금속, 금속 합금, 또는 탄소재료일 수 있다. 전도성 금속 산화물은 인듐 틴옥사이드(Indium Tin Oxide:ITO), 플루오린 틴 옥사이드(Fluorine Tin Oxide: FTO), 안티몬 틴 옥사이드(Antimony Tin Oxide: ATO), 플루오르 도프 산화주석(FTO), SnO_2 , ZnO 또는 이들의 조합일 수 있다. 양극(20)으로서 적합한 금속일 수 있다. 금속 합금일 수 있으며, 일 예로서 Au와 CuI일 수 있다. 또는, 탄소재료일 수 있으며, 일 예로서 흑연, 그래핀 또는 탄소나노튜브일 수 있다.

[43] 음극(70)은 양극(20)에 비해 낮은 일함수를 갖는 도전막일 수 있다. 예를 들어, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 인듐, 이트륨, 리튬, 은, 납, 세슘 등의 금속 또는 이들의 2종 이상의 조합을 사용하여 형성할 수 있다.

[44] 상기 양극(20)과 상기 음극(70)은 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 정공주입층(30), 정공수송층, 발광층(40), 정공 블로킹층, 전자수송층(50) 및 전자주입층(60)은 서로에 관계없이 증착법 또는 코팅법, 예를 들어 스프레이, 스핀 코팅, 딥핑, 프린팅, 닥터 블레이딩법을 이용 또는 전기영동법을 이용하여 형성될 수 있다.

[45]

[46] 정공주입층(30) 또는 정공수송층(미도시)은 양극(20)의 일함수 준위와 발광층(40)의 VBM 에너지 준위 사이의 HOMO 에너지 준위를 갖는 층들로, 양극(20)에서 발광층(40)으로의 정공의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.

[47] 정공주입층(30) 또는 정공수송층(미도시)은 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료를 포함할 수 있으며, 하나의 층이 서로 다른 정공 수송 물질층을 구비할 수 있다.

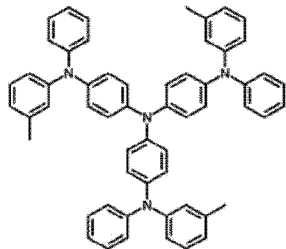
[48] 예를 들면, 정공 수송 물질은 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene), PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate), NPD(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine), TPD(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine), DNTPD(N⁴,N^{4'}-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-N⁴,N^{4'}-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체, TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane), N,N,N'-트라이(p-톨릴)아민, 4,4',

4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민과 같은 트라이아릴아민 유도체, N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체, 무금속 프탈로시아닌 및 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트 아민 유도체, 엔아민스틸벤젠 유도체, 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체, 또는 폴리실란 등 일 수 있다. 이러한 정공 수송 물질은 전자블로킹층의 역할을 수행할 수도 있다.

- [49] 정공주입층(30)은 또한 정공 주입성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 정공주입층은 금속산화물 및 정공 주입성 유기물 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 정공주입층(30)이 금속산화물을 포함할 경우, 금속산화물은 MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , 산화니켈(NiO), 산화구리(Coppoer(II) Oxide: CuO), 산화구리알루미늄(Copper Aluminium Oxide: CAO , CuAlO_2), 산화아연로듐(Zinc Rhodium Oxide: ZRO , ZnRh_2O_4), GaSnO , 및 금속-황화물(FeS , ZnS 또는 CuS)로 도핑된 GaSnO 로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속산화물을 포함할 수 있다. 정공주입층(30)이 정공 주입성 유기물을 포함할 경우, 정공주입층(30)은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, Langmuir-Blodgett (LB)법, 스프레이 코팅법, 딥코팅법, 그래비어 코팅법, 리버스 오프셋 코팅법, 스크린 프린팅법, 슬롯-다이 코팅법 및 노즐프린팅법 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법에 따라 형성될 수 있다. 정공 주입성 유기물은 Fullerene(C_{60}), HAT-CN, F16CuPC, CuPC, m-MTDATA[4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine](하기 화학식 1 참조), NPB[N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)], TDATA(하기 화학식 2 참조), 2-TNATA(하기 화학식 3 참조), Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid) 및 PANI/PSS(Polyaniline/Poly(4-styrenesulfonate))로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

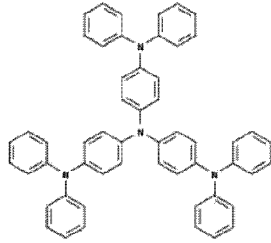
[50] [화학식 1]

[51]



[52] [화학식 2]

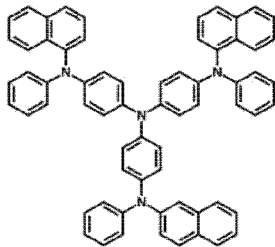
[53]



[54]

[화학식 3]

[55]



[56]

예를 들어, 상기 정공주입층은 상기 정공 주입성 유기물 매트릭스에 상기 금속산화물이 도핑된 층일 수 있다. 이 때, 도핑 농도는 정공주입층 총 중량 기준으로 0.1wt% 내지 80wt%인 것이 바람직하다.

[57]

상기 정공주입층의 두께는 10Å 내지 10000Å, 예를 들면, 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 구동 전압이 상승되지 않아 고품질의 유기 소자를 구현할 수 있다.

[58]

또한, 발광층과 정공주입층 사이에는 정공수송층이 더 형성될 수 있다. 상기 정공수송층은 공지의 정공 수송 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 정공수송층에 포함될 수 있는 정공 수송 물질은 1,3-비스(카바졸-9-일)벤젠 (1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene:mCP), 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠(1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene:TCP), 4,4',4''-트리스(카바졸-9-일)트리페닐아민 (4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine:TCTA), 4,4'-비스(카바졸-9-일)비페닐(4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl:CBP), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine:NPB), N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(N,N'-bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine:β-NPB), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2'-디메틸벤지딘(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidine:α-NPD), 디-[4,-(N,N-디톨일-아미노)-페닐]시클로헥산(Di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane:TAPC), N,N,N',N'-테트라-나프탈렌-2-일-벤지딘(N,N,N',N'-tetra-naphthalen-2-yl-benzidine:β-TNB), N4,N4,N4',N4'-tetra(biphenyl-4-yl)biphenyl-4,4'-diamine(TPD15), poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenedi

amine)(PFB), poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine)(TFB), poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenylbenzidine)(BFB), poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-methoxyphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1 및 4-phenylenediamine)(PFMO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 정공 수송 물질의 화학식을 하기의 표 1에 정리하였다.

[59] [표 1]

[60]

NPB		MCP	
TCP		TCTA	
CBP		β -NPB	
α -NPD		TAPC	
β -TNB		TPD15	

- [61] 상기 정공수송층 중, 예를 들면, TCTA의 경우, 정공 수송 역할 외에도, 발광층으로부터 엑시톤이 확산되는 것을 방지하는 역할을 수행할 수 있다.
- [62] 발광층(40)은 상기 정공주입층(30)과 전자주입층(60) 사이에 형성되며, 양극(20)에서 유입된 정공과 음극(70)에서 유입된 전자가 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출됨으로써 발광을 일으키는 역할을 한다. 발광층에 관한 자세한 설명은 하기에서 더욱 자세하게 설명하도록 한다.
- [63] 전자주입층(60)과 전자수송층(미도시)은 음극(70)의 일함수 준위와 발광층(40)의 CBM 에너지 준위 사이의 LUMO 에너지 준위를 갖는 층들로, 음극(70)에서 발광층(40)으로의 전자의 주입 또는 수송 효율을 높이는 기능을 한다.
- [64] 전자주입층(60) 또는 전자수송층(미도시)은 전자 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 재료를 포함할 수 있으며, 하나의 층이 서로 다른 전자 수송 물질층을 구비할 수 있다.
- [65] 예를 들면, 전자주입층(60)은 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, BaF₂, 또는 Liq(리튬 퀴놀레이트)일 수 있다. 전자수송층(50)은 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum:Alq₃), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀라토)알루미늄(Bis(2-methyl-8-quinol inolate)-4-(phenylphenolato)aluminium:Balq), 비스(10-히드록시 벤조 [h] 퀴놀리나토)베릴륨 (bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium:Bebq₂), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline:BCP), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline:Bphen), 2,2',2''-(벤젠-1,3,5-트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)((2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole:TPBI), 3-(4-비페닐)-4-(페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸(3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole:TAZ), 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸(4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole:NTAZ), 2-(4-Biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole(PBD), 2,9-비스(나프탈렌-2-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline:NBphen), 트리스(2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐)보란(Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane:3TPYMB), 페닐-디파이레닐포스핀 옥사이드(Phenyl-dipyrenylphosphine oxide:POPy₂), 3,3',5,5'-테트라[(m-피리딜)-펜-3-일]비페닐(3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl:BP4mPy), 1,3,5-트리[(3-피리딜)-펜-3-일]벤젠(1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene:TmPyPB), 1,3-비스[3,5-디(피리딘-3-일)페닐]벤젠(1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene:

BmPyPhB),

비스(10-히드록시 벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)b
eryllium:Bepq2),

디페닐비스(4-(피리딘-3-일)페닐)실란(Diphenylbis(4-(pyridin-3-yl)phenyl)silane:D
PPS),

1,3,5-트리(p-피리드-3-일-페닐)벤젠(1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene:TpPyPB)

,
1,3-비스[2-(2,2'-비피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아조-5-일]벤젠(1,3-bis[2-(2,2'-bipyrid
ine-6-yl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene:Bpy-OXD),

6,6'-비스[5-(비페닐-4-일)-1,3,4-옥사디아조-2-일]-2,2'-비피리딜(6,6'-bis[5-(biphen
yl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl:BP-OXD-Bpy),

TSPO1(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl),

TPBi(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠),

트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy),

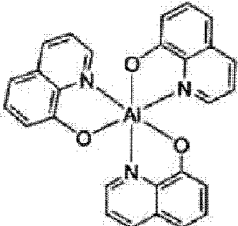
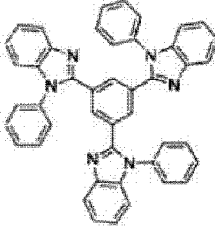
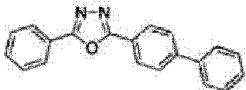
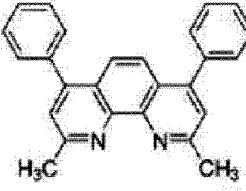
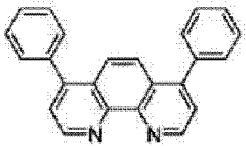
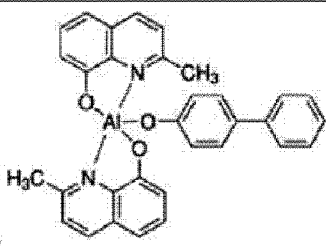
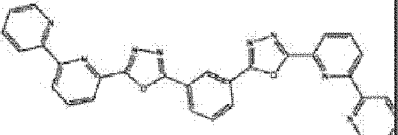
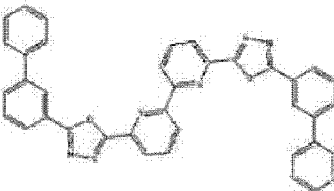
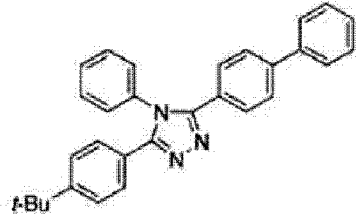
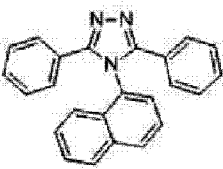
퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P) 또는 COTs(Octasubstituted cyclooctatetraene)

등을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송 물질의 화학식을 하기의 표 2에

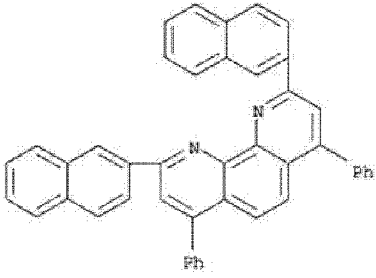
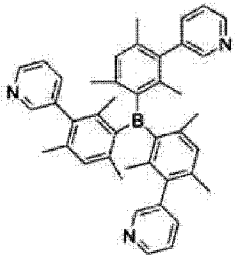
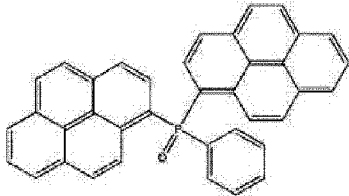
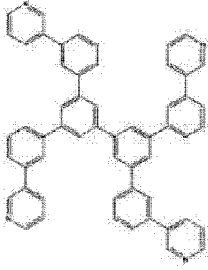
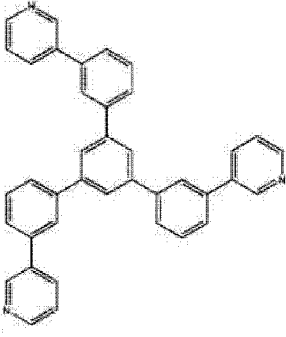
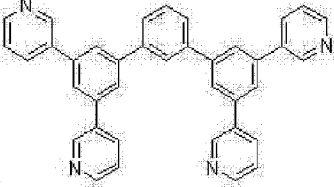
정리하였다.

[66] [표 2]

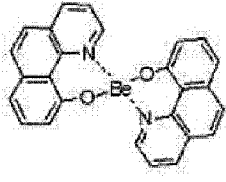
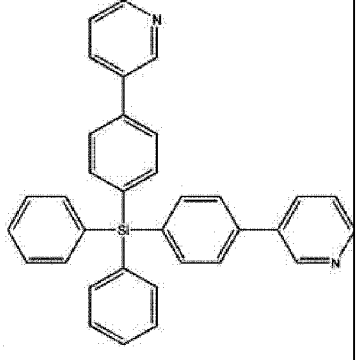
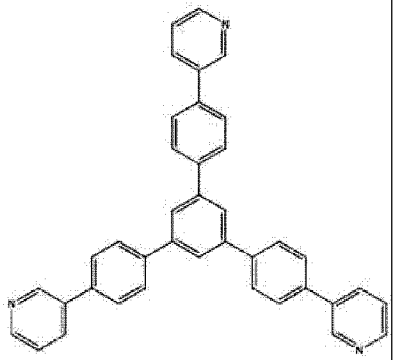
[67]

Alq ₃		TPBI	
PBD		BCP	
Ephen		Balq	
Bpy-oxd		BP-oxd-Bpy	
TAZ		NTAZ	

[68]

NBphen		3TPYMB	
POPy2		BP4mPy	
TmPyPB		BmPyPhB	

[69]

Bebq2		DPPS	
TpPyPB			

[70] 상기 전자주입층(60)은 금속산화물을 포함할 수 있다. 상기 금속산화물은 n형 반도체 특성을 가지므로 전자 수송 능력이 우수하며, 나아가 공기나 수분에 반응성이 없는 물질들로 가시광선 영역에서의 투과도(Transparency)가 우수한 반도체 물질 중에서 선택될 수 있다. 예를 들면, 전자주입층(60)은 알루미늄이 도핑된 산화아연(Aluminum doped zinc oxide; AZO), 알칼리 금속(Li, Na, K, Rb, Cs 또는 Fr)이 도핑된 AZO, TiO_x (x는 1 내지 3의 실수임), 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화아연주석(Zinc Tin Oxide), 산화갈륨(Ga_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화바나듐(V_2O_5 , vanadium(IV) oxide(VO_2), V_4O_7 , V_5O_9 , 또는 V_2O_3), 산화몰리브덴(MoO_3 또는 MoO_x), 산화구리(CuO , Copper(II) Oxide), 산화니켈(NiO), 산화구리알루미늄(CuAlO₂, Copper Aluminium Oxide: CAO), 산화아연로듐($ZnRh_2O_4$, Zinc Rhodium Oxide: ZRO), 산화철, 산화크롬, 산화비스무스, IGZO(indium-Gallium Zinc Oxide), 및 ZrO_2 중에서 선택된 1종 이상의 금속산화물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 전자주입층(60)은 금속산화물 박막층, 금속산화물 나노입자층 또는 금속산화물 박막 내에 금속산화물 나노입자가 포함된 층일 수 있다.

[71] 전자주입층(60)은 습식 공정 또는 증착법을 사용하여 형성할 수 있다. 전자주입층(60)을 습식 공정 일 예로서, 용액법(ex. 졸-겔 법)에 의해 형성하는 경우, 금속산화물의 졸-겔 전구체 및 나노입자 형태의 금속산화물 중 적어도 하나 및 용매를 포함하는 전자주입층용 혼합액을 기판(10) 상에 도포한 후, 이를

열처리하여 상기 전자주입층(60)을 형성할 수 있다. 이 때, 열처리에 의해 용매가 제거되거나 또는 상기 전자주입층(60)이 결정화될 수 있다. 전자주입층용 혼합액을 기판(10) 상에 도포하는 방법으로서, 공지의 코팅법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 스핀코팅법, 캐스트법, Langmuir-Blodgett (LB)법, 스프레이 코팅법, 딥코팅법, 그래비어 코팅법, 리버스 오프셋 코팅법, 스크린 프린팅법, 슬롯-다이 코팅법 및 노즐프린팅법, 건식 전사 프린팅법(dry transfer printing) 중에서 선택되어 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속산화물의 졸-겔 전구체는 금속염(예를 들어, 금속 할로젠화물, 금속 황산염, 금속 질산염, 금속 과염소산염, 금속 아세트산염, 금속 탄산염 등), 금속염 수화물, 금속 하이드록사이드, 금속알킬, 금속알콕사이드, 금속카바이드, 금속아세틸아세토네이트, 금속산, 금속산염, 금속산염 수화물, 황화금속, 금속아세테이트, 금속알카노에이트, 금속프탈로시아닌, 금속질화물, 및 금속카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유할 수 있다. 상기 금속산화물이 ZnO인 경우에, ZnO 졸-겔 전구체는 황산 아연, 불화 아연, 염화 아연, 브롬화 아연, 요오드화 아연, 과염소산 아연, 수산화아연(Zn(OH)_2), 아세트산아연($\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2$), 아세트산아연수화물($\text{Zn(CH}_3\text{(COO)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O)}$), 디에틸아연($\text{Zn(CH}_3\text{CH}_2)_2$), 질산아연($\text{Zn(NO}_3)_2$), 질산아연수화물($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 탄산아연($\text{Zn(CO}_3\text{)}$), 아연아세틸아세토네이트($\text{Zn(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) 및 아연아세틸아세토네이트 수화물($\text{Zn(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속산화물이 산화인듐(In_2O_3)인 경우에, In_2O_3 졸-겔 전구체는 질산인듐수화물($\text{In(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 아세트산인듐($\text{In(CH}_3\text{COO)}_2$), 아세트산인듐수화물($\text{In(CH}_3\text{(COO)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O)}$), 염화인듐(InCl , InCl_2 , InCl_3), 질산인듐($\text{In(NO}_3)_3$), 질산인듐수화물($\text{In(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 인듐아세틸아세토네이트($\text{In(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$), 및 인듐아세틸아세토네이트수화물($\text{In(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화주석(SnO_2)인 경우에, SnO_2 졸-겔 전구체는 아세트산주석($\text{Sn(CH}_3\text{COO)}_2$), 아세트산주석수화물($\text{Sn(CH}_3\text{(COO)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O)}$), 염화주석(SnCl_2 , SnCl_4), 염화주석수화물($\text{SnCl}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 주석아세틸아세토네이트($\text{Sn(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) 및 주석아세틸아세토네이트수화물($\text{Sn(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화갈륨(Ga_2O_3)인 경우에, Ga_2O_3 졸-겔 전구체는 질산갈륨($\text{Ga(NO}_3)_3$), 질산갈륨수화물($\text{Ga(NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 갈륨아세틸아세토네이트($\text{Ga(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$), 갈륨아세틸아세토네이트수화물($\text{Ga(CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 및 염화갈륨(Ga_2Cl_4 , GaCl_3)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화텅스텐(WO_3)인 경우에, WO_3 졸-겔 전구체는 탄화텅스텐(WC), 텅스텐산분말(H_2WO_4), 염화텅스텐(WCl_4 , WCl_6),

텅스텐아이소프로폭사이드($\text{W}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_6$), 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4), 텅스텐산나트륨수화물($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 텅스텐산암모늄($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$), 텅스텐산암모늄수화물($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 및 텅스텐에톡사이드($\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화알루미늄인 경우에, 산화알루미늄 졸-겔 전구체는 염화알루미늄(AlCl_3), 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), 질산알루미늄수화물($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 및 알루미늄부톡사이드($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화티타늄인 경우에, 산화티타늄 졸-겔 전구체는 티타늄아이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 염화티타늄(TiCl_4), 티타늄에톡사이드($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 티타늄부톡사이드($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화바나듐인 경우에, 산화바나듐의 졸-겔 전구체는 바나듐아이소프로폭사이드($\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$), 바나듐산암모늄(NH_4VO_3), 바나듐아세틸아세토네이트($\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$), 및 바나듐아세틸아세토네이트수화물($\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화몰리브덴인 경우에, 산화몰리브덴 졸-겔 전구체는 몰리브덴아이소프로폭사이드($\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$), 염화몰리브덴아이소프로폭사이드($\text{MoCl}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$), 몰리브덴산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) 및 몰리브덴산암모늄수화물($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화구리인 경우에, 산화구리 졸-겔 전구체는 염화구리(CuCl , CuCl_2), 염화구리수화물($\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 아세트산구리($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$), 아세트산구리수화물($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 구리아세틸아세토네이트($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질산구리수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 브롬화구리(CuBr , CuBr_2), 구리탄산염($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$), 황화구리(Cu_2S , CuS), 구리프탈로시아닌($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$), 구리트리플로로아세테이트($\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2$), 구리아이소부티레이트($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CuO}_4$), 구리에틸아세토아세테이트($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{CuO}_6$), 구리2-에틸헥사노에이트($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Cu}$), 불화구리(CuF_2), 포름산구리수화물($(\text{HCO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 구리글루코네이트($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CuO}_{14}$), 구리헥사플로로아세틸아세토네이트($\text{Cu}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2$), 구리헥사플로로아세틸아세토네이트수화물($\text{Cu}(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 구리메톡사이드($\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$), 구리네오데카노에이트($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cu}$), 과염소산구리수화물($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산구리(CuSO_4), 황산구리수화물($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 주석산구리수화물($[\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]_2\text{Cu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 구리트리플로로아세틸아세토네이트($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_3\text{O}_2)_2$), 구리트리플로로메탄설포네이트($(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Cu}$), 및 테트라아민구리황산염수화물($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화니켈인 경우에, 산화니켈 졸-겔 전구체는

염화니켈(NiCl_2), 염화니켈수화물($\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 아세트산니켈수화물($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 니켈아세틸아세토네이트($\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$), 니켈프탈로시아닌($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ni}$), 및 니켈탄산염수화물($\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화철인 경우에, 산화철의 졸-겔 전구체는 아세트산철($\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$), 염화철(FeCl_2 , FeCl_3), 염화철수화물($\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 철아세틸아세토네이트($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), 질산철수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 철프탈로시아닌($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$), 철옥살레이트수화물($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화크롬인 경우에, 산화크롬 졸-겔 전구체는 염화크롬(CrCl_2 , CrCl_3), 염화크롬수화물($\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 크롬카바이드(Cr_3C_2), 크롬아세틸아세토네이트($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), 질산크롬수화물($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 수산화크롬아세트산($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_7\text{Cr}_3(\text{OH})_2$), 및 크롬아세트산수화물($[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cr} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 금속산화물이 산화비스무스인 경우에, 산화비스무스 졸-겔 전구체는 염화비스무스(BiCl_3), 질산비스무스수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 비스무스아세트산($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Bi}$), 및 비스무스카보네이트($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 전자주입층용 혼합액 내에 금속산화물 나노입자가 함유되는 경우, 상기 금속산화물 나노입자의 평균 입경은 10 nm 내지 100 nm일 수 있다. 용매는 극성 용매 또는 비극성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 극성 용매로서, 알코올류, 케톤류 등을 들 수 있고, 상기 비극성 용매로서 방향족 탄화수소, 지환족 탄화수소, 지방족 탄화수소계 유기용매를 들 수 있다. 일 예로서, 상기 용매는 에탄올, 디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜 (모노)메틸에테르(PGM), 이소프로필셀룰로오스(IPC), 에틸렌 카보네이트(EC), 메틸셀로솔브(MC), 에틸셀로솔브로, 2-메톡시 에탄올 및 에탄올 아민 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, ZnO 로 이루어진 전자주입층(60)을 형성할 경우, 상기 전자주입층용 혼합물은, ZnO 의 전구체로서 아연아세테이트 무수물(Zinc acetate dehydrate)를 포함하고, 용매로서 2-메톡시 에탄올과 에탄올 아민의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 열처리 조건은 선택된 용매의 종류 및 함량에 따라 상이할 것이나, 통상적으로 100°C 내지 350°C 및 0.1 시간 내지 1시간의 범위 내에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도와 시간이 이러한 범위를 만족하는 경우, 용매 제거가 효율적으로 이루어질 수 있으며, 소자를 변형시키지 않을 수 있다. 상기 전자주입층(60)을 증착법을 사용하여 형성할 경우, 전자빔증착법(electron beam deposition), 열증착법(thermal evaporation), 스퍼터 증착법(sputter deposition), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 화학 기상 증착법 (chemical vapor

deposition) 등 공지된 다양한 방법으로 증착이 가능하다. 증착 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 예를 들면, 25 내지 1500°C, 구체적으로 100 내지 500°C의 증착 온도 범위, 10^{-10} 내지 10^{-3} torr의 진공도 범위, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착 속도 범위 내에서 수행되는 것이 바람직하다.

[72] 나아가, 전자주입층(60)의 두께는 10 nm 내지 100 nm, 더욱 상세하게는, 20 nm 내지 50 nm일 수 있다. 또한, 전자수송층의 두께는 약 5 nm 내지 100 nm, 예를 들면, 15 nm 내지 60 nm일 수 있다. 상기의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 유기 발광 다이오드의 광효율이 향상되고 휘도가 높아지며, 구동 전압 상승없이 우수한 전자전달 특성을 얻을 수 있다.

[73] 상기 정공주입층(30), 정공수송층(미도시), 전자주입층(60) 또는 전자수송층(50)은 기존의 유기 발광다이오드에서 사용되는 물질들이 통상적으로 적용될 수 있다. 상기 정공주입층(30), 정공수송층, 전자주입층(60) 또는 전자수송층(50)은 진공증착법, 스핀코팅법, 스프레이법, 딥코팅법, 바코팅법, 노즐프린팅법, 슬롯-다이코팅법, 그래비어 프린팅법, 캐스트법 또는 랭뮤어-블로드젯막법(LB(Langmuir-Blodgett)) 등과 같은 공지된 다양한 방법 중에서 임의로 선택된 방법으로 수행하여 형성될 수 있다. 이때, 박막 형성시 조건 및 코팅 조건은 목적 화합물, 목적으로 하는 층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 달라질 수 있다.

[74]

[75] 상기 기판(10)은 발광 소자의 지지체가 되는 것으로, 투명한 소재일 수 있다. 또한, 상기 기판(10)은 유연한 성질의 소재 또는 경질의 소재일 수 있으며, 바람직하게는 유연한 성질의 소재일 수 있다. 기판(10)의 소재는 유리(Glass), 사파이어(Sapphire), 석영(Quartz), 실리콘(silicon), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리스틸렌(polystyrene, PS), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 또는 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 등일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[76]

[77] 도 2는 본 발명의 본 발명의 다른 실시예에 따른 발광 소자(역구조)를 나타내는 모식도이다.

[78] 도 2와 같이, 기판(10) 상에 음극(70)이 배치되어, 음극(70)이 양극(20) 보다 먼저 형성되며, 역구조의 발광소자로 구성되는 것도 가능하다.

[79]

[80] 본 발명에 따른 발광 소자에 있어서, 상기 발광층(40)은 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 두 층 이상의 적층구조를 가질 수 있다. 이 때, 상기 발광물질층은 페로브스카이트층 또는 유기물층일 수 있으며, 페로브스카이트층은 페로브스카이트로 이루어진 발광물질층이며, 유기물층은

유기발광체로 이루어진 발광물질층일 수 있다. 또한, 상기 제1 발광물질층과 상기 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 갖는 것일 수 있다. 이 때, 각 발광물질층은 공증착에 의해 형성되는 것일 수 있다. 일 예로서, 서로 다른 밴드갭을 갖는 두 개의 페로브스카이트층이 공증착에 의해 교대로 배치될 수 있으며, 서로 다른 밴드갭을 갖는 유기물층과 페로브스카이트층이 공증착에 의해 교대로 배치될 수 있다.

- [81] 현재까지, 페로브스카이트 발광 소자에서 사용하는 금속 할라이드 페로브스카이트 발광층은 주로 용액 공정을 통해 제작되고 있다. 그러나, 상기 용액 공정은 형성되는 박막의 균일도가 낮고 두께 조절이 용이하지 않으며, 용매의 특성에 의해 혼합할 수 있는 물질이 제한된다는 단점이 있다. 금속 할라이드 페로브스카이트 발광 소자에 있어 가장 큰 성능의 저해 요인은 불균일한 박막이다. 적층된 박막으로 구성된 박막 소자에 있어, 박막의 불균일함은 전하 균형을 깨뜨리고 누설 전류(leakage current)를 발생시켜 소자 성능을 크게 저하시키는 요인 중 하나이다. 특히, 금속 할라이드 페로브스카이트는 박막 형성 조건 및 주변 환경에 따라 그 박막의 모폴로지가 크게 달라지기 때문에, 박막의 균일도는 페로브스카이트 발광 소자의 성능에 있어 매우 중요하다. 불균일한 박막의 예로는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 형성하는 일반적인 스핀코팅 공정을 들 수 있는데, 추가적인 나노결정 고정화 공정을 사용하지 않을 경우, 자발적 결정화(spontaneous crystallization)로 인해 고립된 결정(isolated crystal) 형태로 박막이 형성된다는 문제점이 있다 [Science 2015, 350, 1222].
- [82] 나노결정 고정화 공정을 사용하는 경우에는, 박막의 막질이 실험 환경에 따라 크게 좌우될 수 있기 때문에 같은 공정을 사용한다고 할지라도 막질의 편차(deviation)가 크다는 단점이 있다. 또한, 나노결정 고정화이 되는 영역에만 박막의 막질이 개선되므로, 대면적 소자 구현에 있어서 한계를 가질 수 있다. 그러나, 상기 페로브스카이트 발광층을 증착 공정으로 제조한 예는 아직까지 없었다.
- [83] 소자 내의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)의 위치, 즉 소자의 발광 스펙트럼은 발광층의 두께에 의해 영향을 받을 수 있으며, 사용된 재료의 에너지 준위에 따라 달라질 수 있다. 이에, 본 발명에서는 증착(evaporation) 방법을 통하여 제1 발광물질층과 제2 발광물질층을 공증착시킴으로써 박막을 제조할 수 있다. 상기 제1 발광물질층과 제2 발광물질층을 공증착시킴으로써, 균일한 박막을 형성할 수 있고, 박막의 두께 조절이 용이하며, 형성되는 페로브스카이트 결정의 크기가 작아짐으로써, 엑시톤(exciton) 또는 전하 수송체(charge carrier)가 공간적으로 속박되어 발광 효율이 향상될 수 있다.
- [84]
- [85] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 적층 구조의 발광층을 나타내는

모식도이며, 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따라, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

- [86] 도 3 및 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 적층 구조의 발광층은 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 것일 수 있다. 또한, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 갖는 페로브스카이트를 포함할 수 있다. 더욱 자세하게는, 제1 발광물질층의 밴드갭(band gap)이 제2 발광물질층의 밴드갭(band gap)보다 더 클 수 있다.
- [87] 구체적으로, 제1 발광물질층의 가전자대 최상단(VBM, Valence Band Maximum)의 에너지 준위는 제2 발광물질층의 가전자대 최상단의 에너지 준위보다 낮을 수 있다. 즉, 제1 발광물질층의 VBM이 제2 발광물질층의 VBM보다 진공 준위로부터 더욱 마이너스(-) 방향에 위치하는 것일 수 있다. 또한, 제1 발광물질층의 전자대 최하단(CBM, Conduction Band Minimum)의 에너지 준위는 제2 발광물질층의 전자대 최하단의 에너지 준위보다 높을 수 있다. 즉, 제1 발광물질층의 CBM은 제2 발광물질층의 CBM보다 진공 준위에 더욱 근접하는 것일 수 있다.
- [88] 발광층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 양극의 일함수 및 상기 정공주입층의 HOMO 에너지 준위보다 낮을 수 있다. 또한, 발광층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 음극의 일함수 또는 상기 전자수송층의 LUMO 에너지 준위보다 높을 수 있다.
- [89] 이와 같이, 서로 다른 밴드갭을 갖는 페로브스카이트가 교대로 배치되어 적층되어 있는 발광층의 경우, 물질의 에너지 준위에 따라 에너지 전이 거동이 달라질 수 있으며, 에너지 전이는 밴드갭이 더 큰 제1 발광물질층에서 밴드갭이 더 작은 제2 발광물질층으로 일어나는 것일 수 있다. 즉, 제2 발광물질층에서만 발광이 일어날 수 있다.
- [90] 즉, 서로 다른 밴드갭을 갖는 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층 구조를 갖는 발광층을 형성하여, 양자 우물 구속 효과 (quantum well confinement effect)에 의해 더 큰 밴드갭을 갖는 제1 발광물질층에서 더 작은 밴드갭을 갖는 제2 발광물질층으로 전자(electron), 정공 (hole)등이 구속되므로, 발광 소자의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)을 제어할 여 전기 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [91] 페로브스카이트가 포함된 발광물질층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위의 측정은, 박막 표면에 UV를 조사하고 이 때 튀어나오는 전자(electron)를 검출하여 물질의 이온화 전위(ionization potential)를 측정하는 방법으로서, UPS(UV photoelectron spectroscopy)를 이용할 수 있다. 또는, 측정 대상 물질을 전해액과 함께 용매에 녹인 후 전압 주사(voltage sweep)를 통하여 산화 전위(oxidation potential)을 측정하는 CV(cyclic voltammetry)를 이용할 수 있다. 또한, AC-3(RKI사)의 기계를 이용하여 대기중에서 이온화 전위(ionization

potential)를 측정하는 PYSA(Photoemission Yield Spectrometer in Air)방법을 이용할 수 있다. 또한, 페로브스카이트의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 IPES(Inverse Photoelectron Spectroscopy) 또는 전기화학적 환원 전위(electrochemical reduction potential)의 측정을 통하여 구할 수 있다. IPES는 전자빔(electron beam)을 박막에 조사하고, 이 때 나오는 빛을 측정하여 전자대 최하단의 에너지 준위를 결정하는 방법이다. 또한, 전기화학적 환원 전위의 측정은 측정 대상 물질을 전해액과 함께 용매에 녹인 후 전압 주사(voltage sweep)을 통하여 환원 전위(reduction potential)를 측정할 수 있다. 또는, 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위와 대상 물질의 UV 흡수 정도를 측정하여 얻은 일중항 에너지 준위를 이용하여 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위를 계산할 수 있다.

- [92] 구체적으로, 본 명세서의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 ITO 기판상에 대상 물질을 50 nm 이상의 두께로 진공 증착한 후, AC-3(RKI사) 측정기를 통하여 측정하였다. 또한, 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 상기 제조된 샘플의 흡수스펙트럼(abs.)과 광발광 스펙트럼(PL)을 측정한 후, 각 스펙트럼 엣지 에너지를 계산하여, 그 차이를 밴드갭(Eg)으로 보고, AC-3에서 측정한 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위에서 밴드갭 차이를 뺀 값으로 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위를 계산하였다.
- [93]
- [94] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층에 포함된 페로브스카이트의 결정구조를 나타내는 모식도이다.
- [95] 본 발명에 따른 발광층은 페로브스카이트층을 포함하는 것으로, 페로브스카이트층은 페로브스카이트를 포함하는 발광물질층일 수 있다.
- [96] 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , A_3BX_5 , A_4BX_6 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 유기암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 이들의 유도체일 수 있다. 상기 B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄, 이들의 유도체 또는 이들의 조합일 수 있으며, 상기 X는 할로젠 이온 또는 서로 다른 할로젠 이온의 조합일 수 있다.
- [97] 보다 구체적으로, 상기 페로브스카이트는 금속 할라이드 페로브스카이트일 수 있으며, 상기 금속 할라이드 페로브스카이트의 결정구조는 도 5에 나타난 바와 같이, 중심 금속(B)을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 할로젠 원소(X)가 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 A(유기 암모늄, 유기 아미디늄, 유기 포스포늄 또는 알칼리 금속)이 육면체의 모든 꼭짓점에 8개가 위치한 구조를 형성하는 것일 수 있다. 이 때, 육면체의 모든 면이 90°를 이루며, 가로 길이와 세로 길이 및 높이가 같은 정육면체(cubic) 구조뿐만 아니라 가로 길이와 세로 길이는 같으나 높이가 다른 정방정계(tetragonal) 구조를 포함할 수 있다.

- [98] 일 예로서, 상기 A는 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_n\text{NH}_2)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $\text{R}(\text{NH}_2)_2$ (R은 알킬 또는 플루오로알킬), $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$, (CF_3NH_3) , $(\text{CF}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_2)(\text{CF}_2\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_3)$, $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{NH}_3)$ (n 및 x 는 1 이상의 정수) 혹은 이들의 유도체, metal, Na, K, Rb, Cs, Fr 또는 이들의 조합이나 유도체일 수 있다.
- [99] 일 예로서, 상기 B는 Pb, Mn, Cu, Ga, Ge, In, Al, Sb, Bi, Po, Sn, Eu, Yb, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd, Ca, Sr, 유기암모늄, 무기암모늄, 유기양이온, 이들의 조합 또는 이들의 유도체일 수 있으며, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [100] 발광층에 포함된 페로브스카이트 나노결정은 구형, 원기둥, 타원기둥 또는 다각기둥 형태일 수 있다. 페로브스카이트 나노결정의 밴드갭 에너지는 1 eV 내지 5 eV일 수 있다. 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장은 200nm 내지 1300nm일 수 있다. 페로브스카이트 나노결정의 크기는 1 nm 내지 5 μm 일 수 있다. 만일 페로브스카이트 나노결정의 크기가 5 μm 를 초과할 경우, 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광을 하지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있을 수 있다.
- [101] 본 발명의 경우, 페로브스카이트 결정을 이루는 구성 원소의 크기 또는 페로브스카이트의 결정구조를 조절하여, 제1 발광물질층이 상기 제2 발광물질층보다 더 큰 밴드갭(band gap)을 갖도록 제어할 수 있다.
- [102] 일 예로서, 제1 발광물질층에 포함된 페로브스카이트의 A의 크기가 상기 제2 발광물질층의 A의 크기보다 크거나 같은 것을 이용하여, 제1 발광물질층의 밴드갭이 제2 발광물질층의 밴드갭보다 크게 나타날 수 있도록 제어할 수 있다.
- [103] 또한, 제1 발광물질층에 포함된 페로브스카이트의 X의 크기가 상기 제2 발광물질층의 페로브스카이트의 X의 크기보다 작거나 같은 것을 이용하여, 제1 발광물질층의 밴드갭이 제2 발광물질층의 밴드갭보다 크게 나타날 수 있도록 제어할 수 있다.
- [104] 뿐만 아니라, 제1 발광물질층에 포함된 페로브스카이트 결정구조의 차원(dimensionality)이 상기 제2 발광물질층에 포함된 페로브스카이트의 결정구조의 차원보다 낮거나 같은 것을 이용하여, 제1 발광물질층의 밴드갭이 제2 발광물질층의 밴드갭보다 크게 나타날 수 있도록 제어할 수 있다.
- [105] 자세하게는, 페로브스카이트의 결정구조는 삼차원(3D), 이차원(2D), 일차원(1D) 또는 영차원(0D)적인 결정구조일 수 있다. 일 예로서, ABX_3 의 구조는 삼차원적인 결정구조일 수 있으며, A_2BX_4 의 구조는 이차원적인 결정구조일 수 있다. 또한, A_3BX_5 의 구조는 일차원적인 결정구조일 수 있으며, A_4BX_6 은 영차원적인 결정구조를 가질 수 있다. 즉, 페로브스카이트의 결정구조에 의해서, 페로브스카이트를 포함하는 물질층의 밴드갭 에너지가 결정될 수 있으며, 나아가, 이러한 페로브스카이트 결정구조의 차원은 페로브스카이트 합성시 화합물을 이루는 물질의 비율을 통해 제어될 수 있다.
- [106] 상기와 같이, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층을 교대로 배치하여 적층구조를 갖는 발광층을 포함하는 발광 소자에서, 에너지 준위를 제어함으로써, 발광

소자의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)을 조절하여 전기발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[107]

[108] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 발광물질층으로 페로브스카이트층 과 제2 발광물질층으로 유기물층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 페로브스카이트층인 제1 발광물질층과 유기물층인 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 가짐으로써, 밴드갭이 더 작은 발광물질층으로 엑시톤이 구속(confinement)되어 높은 발광 효율을 보일 수 있다. 더불어, 두 발광물질층의 밴드갭 및 발광을 조절하여 백색 발광을 구현 할 수 있다.

[109]

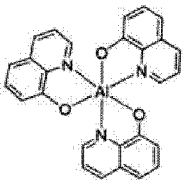
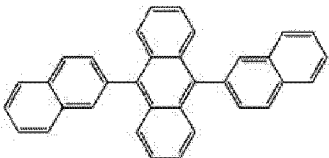
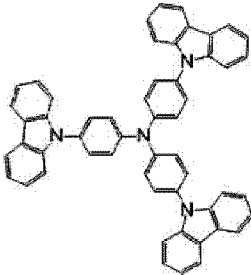
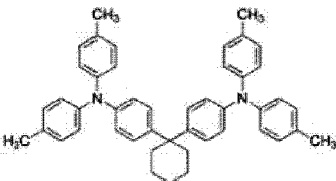
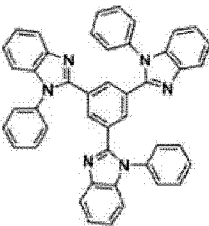
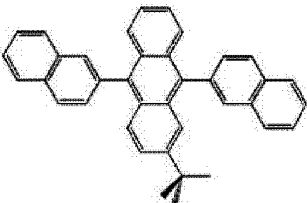
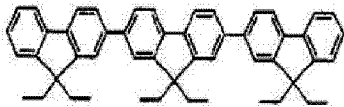
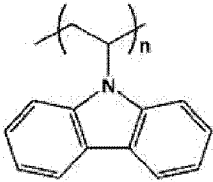
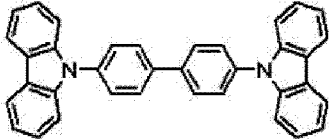
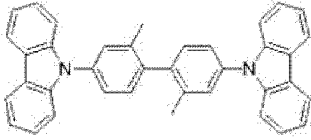
[110] 본 발명에 따른 발광층은 유기물층을 포함하는 것으로, 유기물층은 유기발광체를 포함하는 발광물질층일 수 있다.

[111] 유기발광체는 단일의 발광 유기물을 포함하는 것으로, 호스트 또는 도펀트를 더 포함할 수 있다.

[112] 호스트의 예로는 Alq3, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), ADN(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센), TCTA(tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일) 안트라센), E3(표 3 참조), PVK(표 3 참조), CBP(표 3 참조), dmCBP(표 3 참조), BeBq2(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium) 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 호스트 물질의 화학식을 하기의 표 3에 정리하였다.

[113] [표 3]

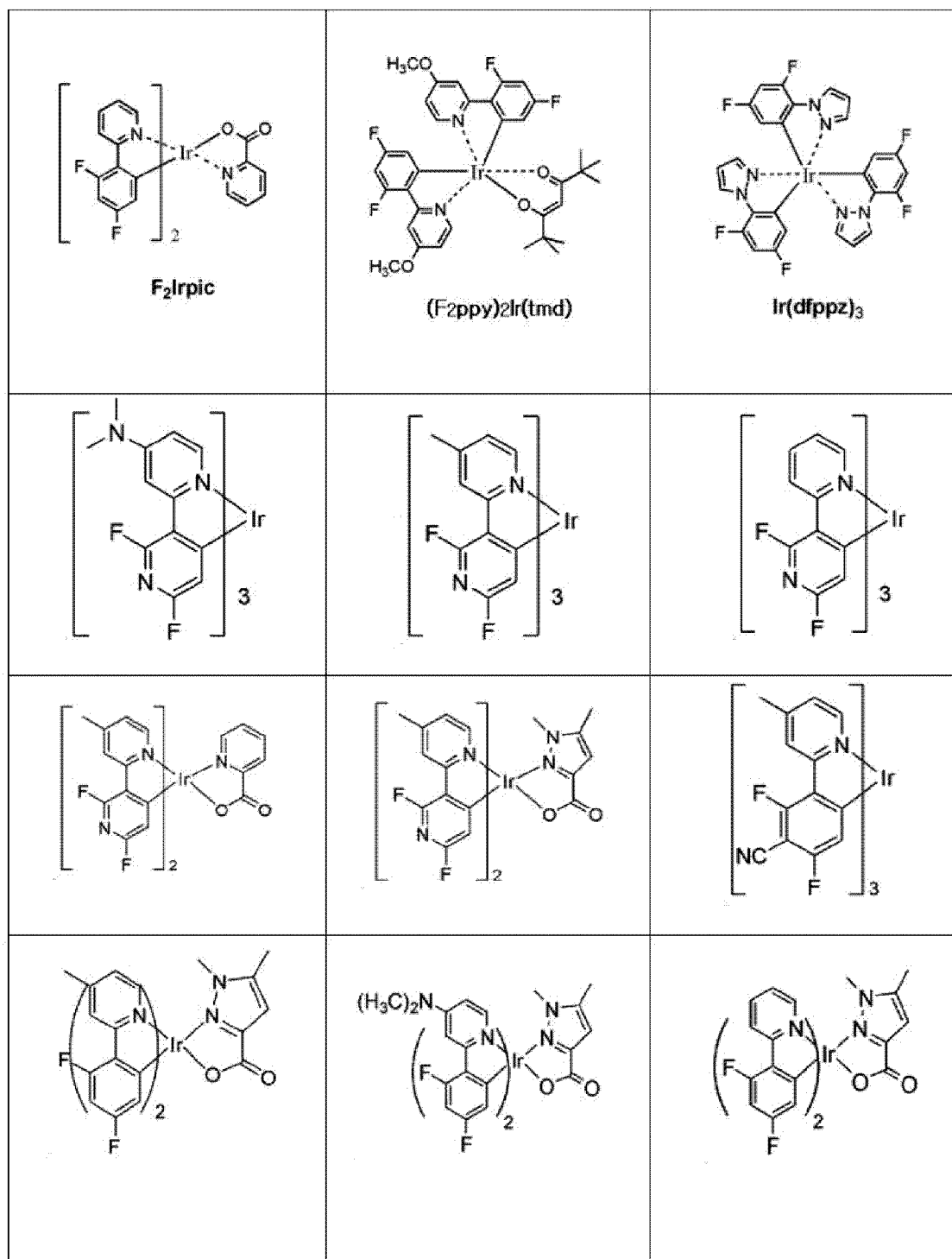
[114]

이름	화학식	이름	화학식
Alq3		ADN	
TCTA		TAPC	
TPBI		TPBADN	
E3		PVK	
CBP		dmCBP	

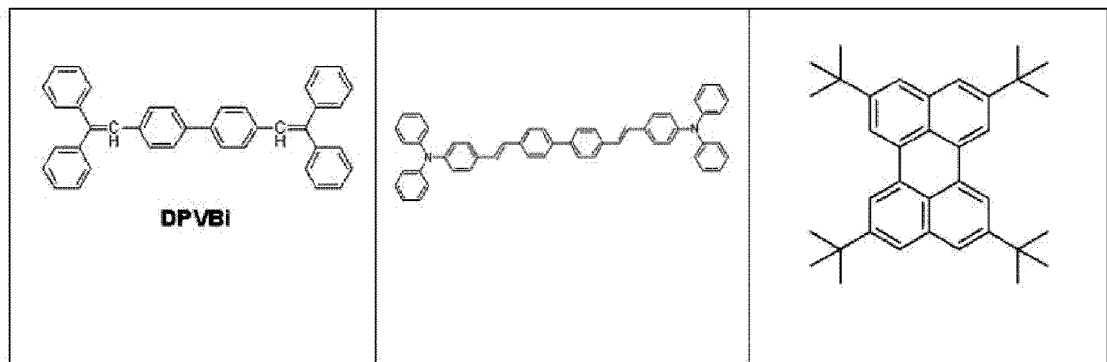
[115] 도펀트의 경우, 청색 도펀트 물질로서는 하기의 표 4에 정리하였으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[116] [표 4]

[117]



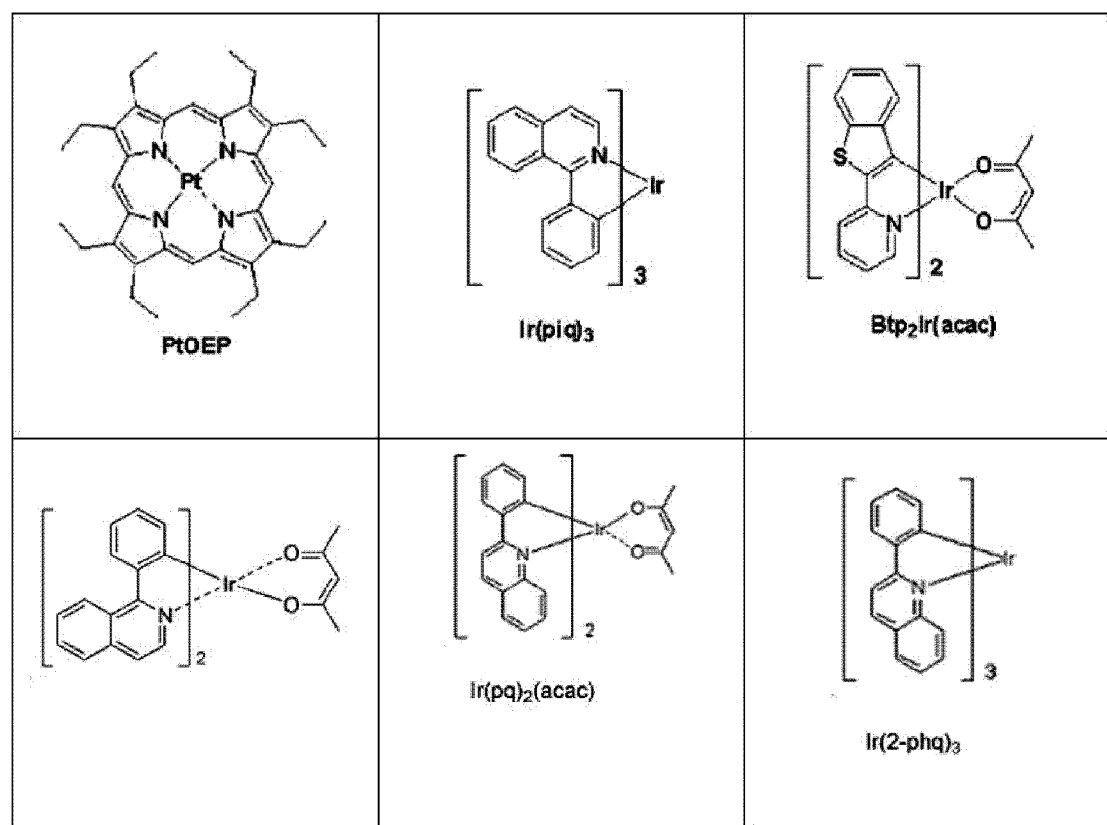
[118]



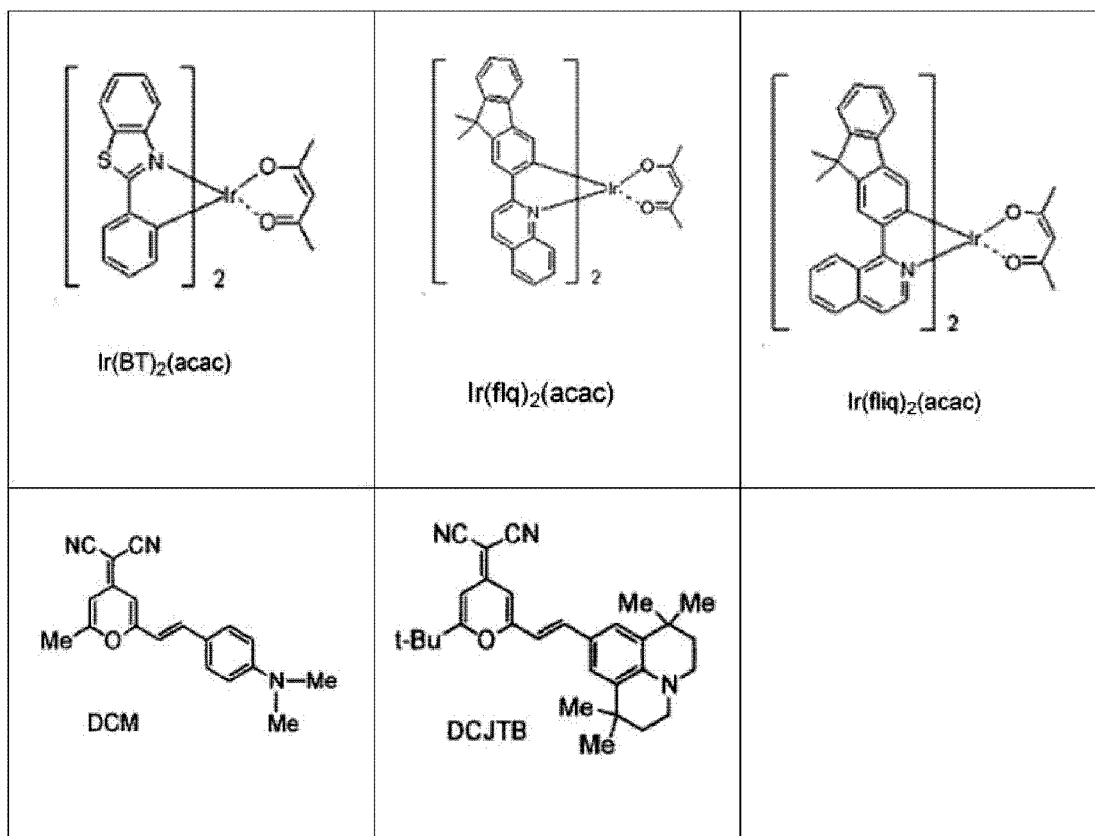
[119] 도펀트의 경우, 적색 도펀트 물질로서는 하기의 표 5에 정리하였으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[120] [표 5]

[121]



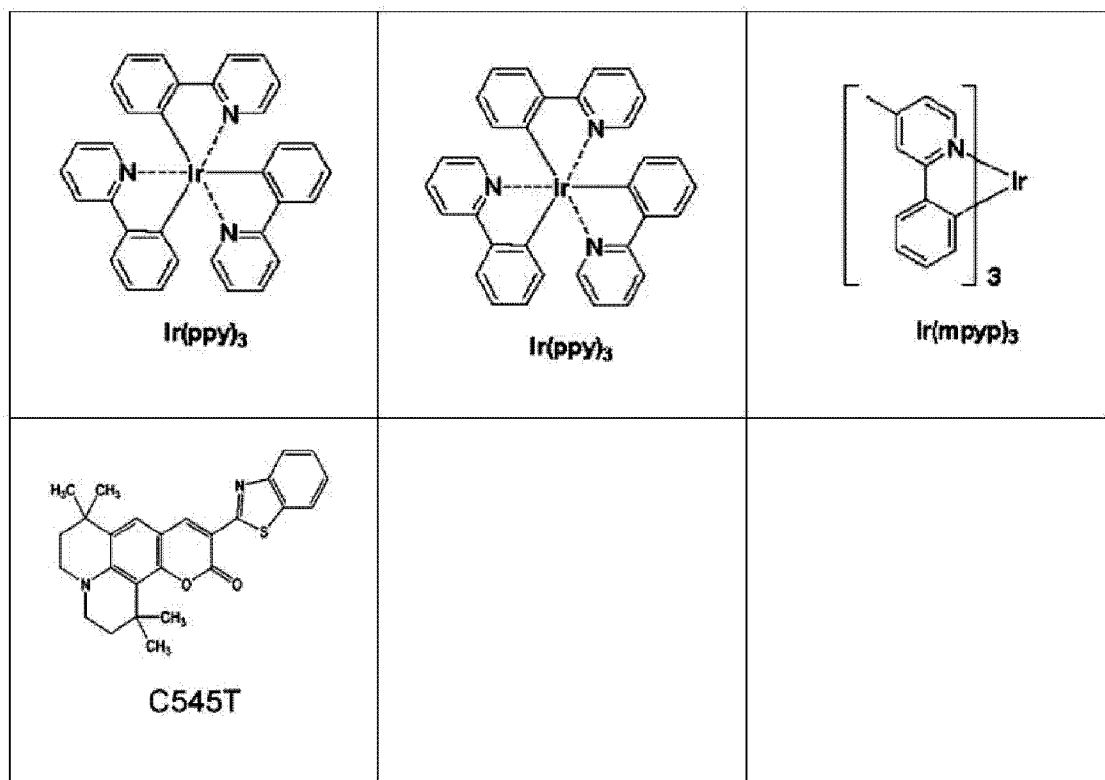
[122]



[123] 도펀트의 경우, 녹색 도펀트 물질로서는 하기의 표 6에 정리하였으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[124] [표 6]

[125]

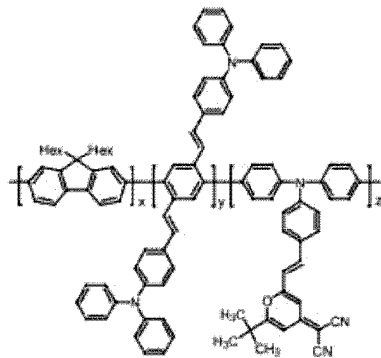


[126] 한편, 유기발광체는 공액 고분자(conjugated polymer), 이의 유도체 또는 이들의 공중합체일 수 있다. 공액 고분자의 일 예로서, 폴리플루오렌(polyfluorene), 폴리스파이로프로푸오렌(polyspirofluorene), 폴리(파라-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylene vinylene), 폴리(파라-페닐렌)(poly(p-phenylene), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리카바졸(polycarbazole)일 수 있다.

[127] 또한, 유기물층은 형광과 인광을 모두 포함할 수 있으며, 유기발광체는 비공액 고분자(non-conjugated polymer)에 형광 및 인광 발색 관능기가 붙어 있는(grafted) 고분자일 수 있다. 예를 들어, 하기의 화학식 4 내지 화학식 22에 도시되어 있는 화학식 중 하나로 표시되는 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

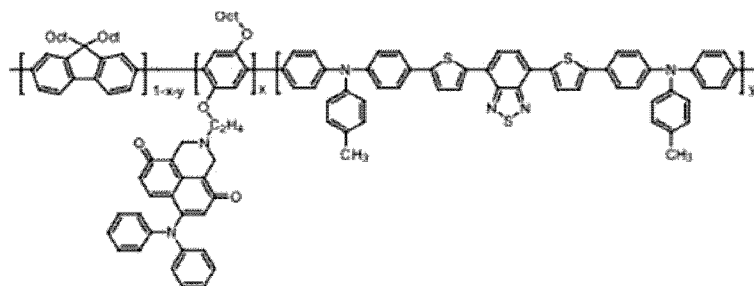
[128] [화학식 4]

[129]



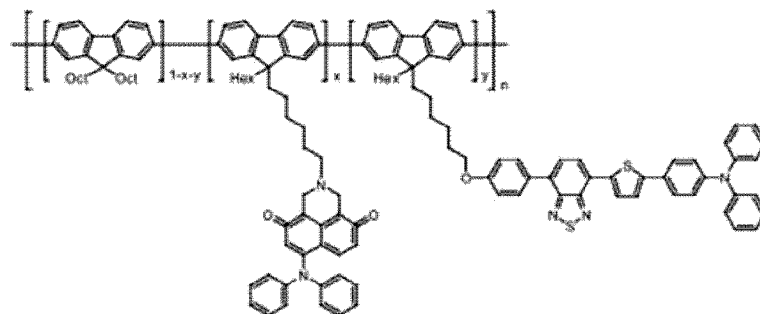
[130] [화학식 5]

[131]



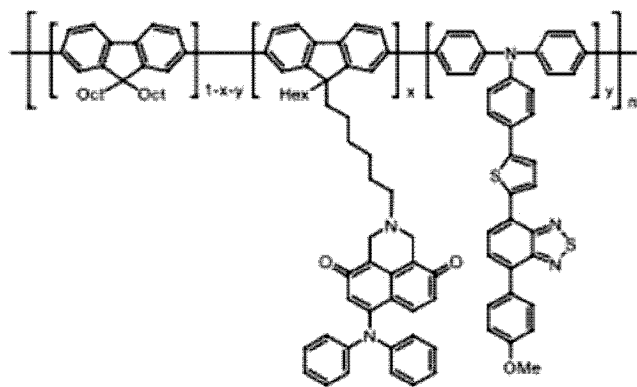
[132] [화학식 6]

[133]



[134] [화학식 7]

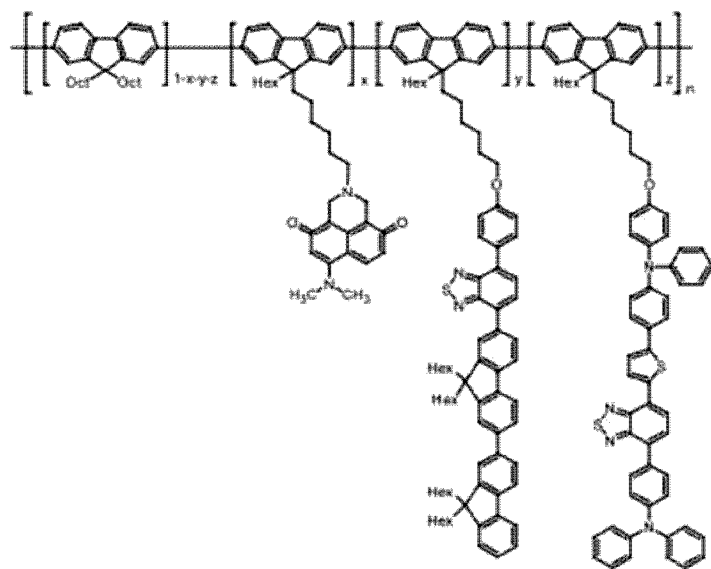
[135]



[136]

[화학식 8]

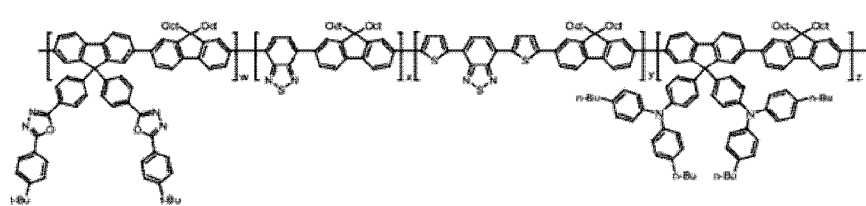
[137]



[138]

[화학식 9]

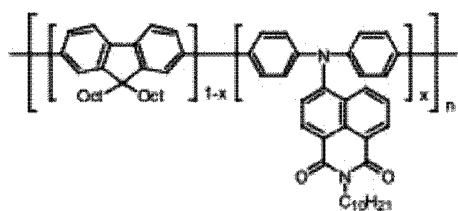
[139]



[140]

[화학식 10]

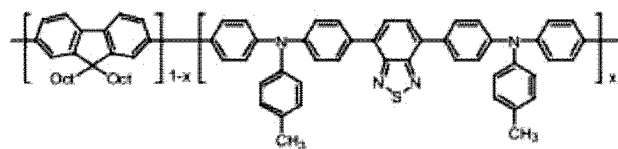
[141]



[142]

[화학식 11]

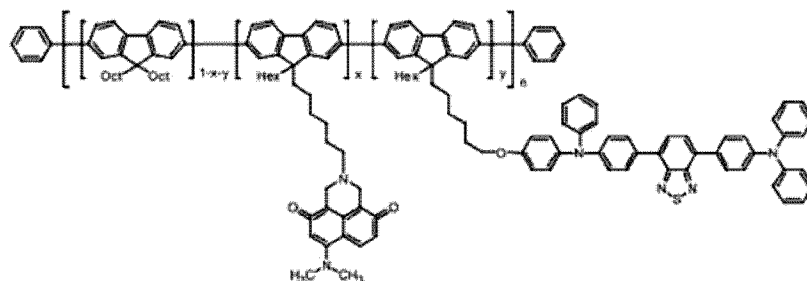
[143]



[144]

[화학식 12]

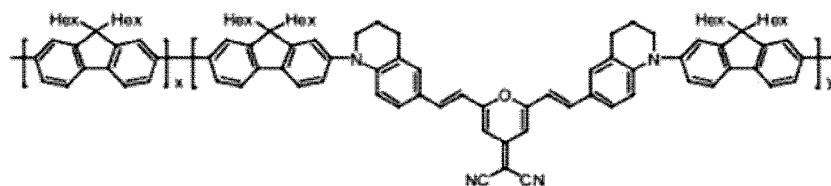
[145]



[146]

[화학식 13]

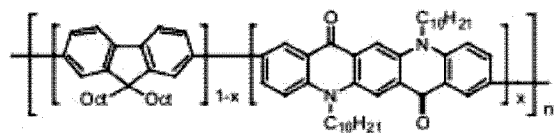
[147]



[148]

[화학식 14]

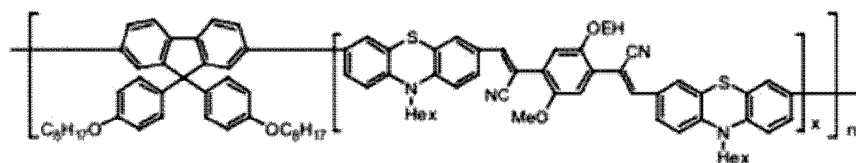
[149]



[150]

[화학식 15]

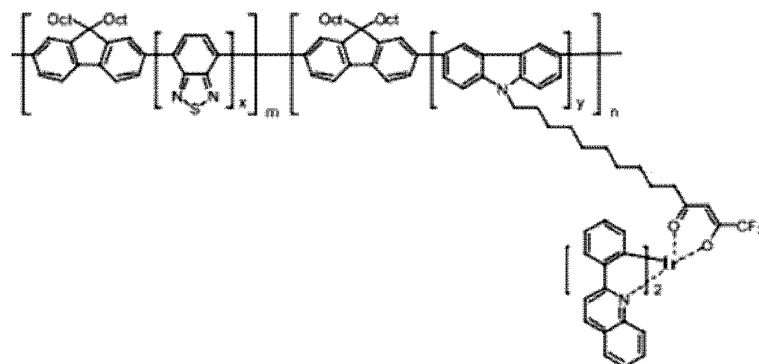
[151]



[152]

[화학식 16]

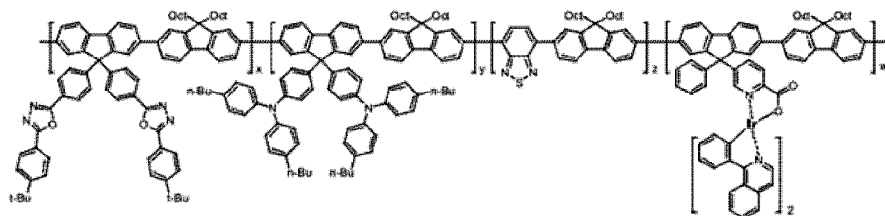
[153]



[154]

[화학식 17]

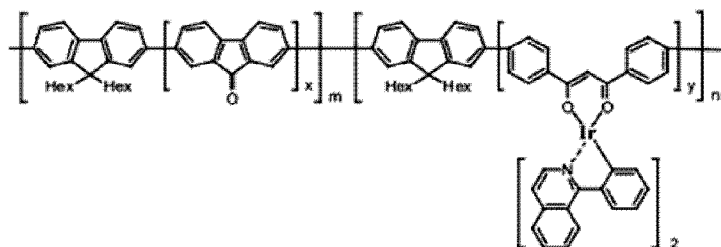
[155]



[156]

[화학식 18]

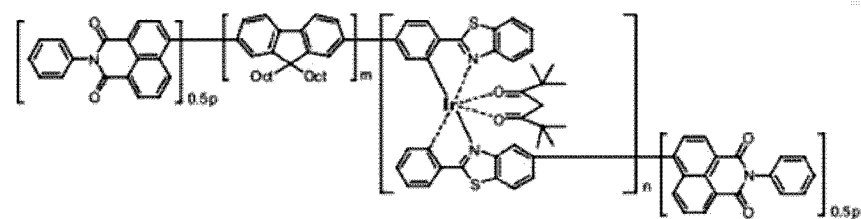
[157]



[158]

[화학식 19]

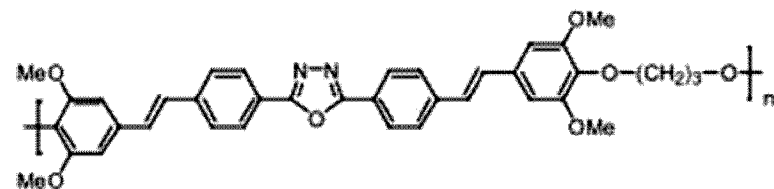
[159]



[160]

[화학식 20]

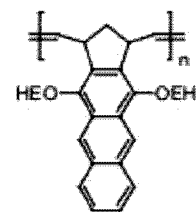
[161]



[162]

[화학식 21]

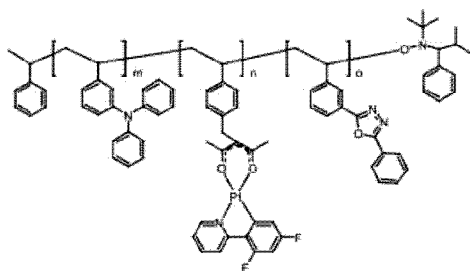
[163]



[164]

[화학식 22]

[165]



- [166] 나아가, 발광물질층은 두 종류 이상의 발광물질을 조합하여 형성되는 것일 수 있다. 일 예로서, 고분자 유기물과 저분자 유기물의 혼합물 또는 블렌드일 수 있다. 이를 통하여 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자는 청색, 녹색, 적색 등 다양한 색으로 발광할 수 있다. 또한, 백색으로 발광할 수도 있다.
- [167]
- [168] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층에 사용되는 물질들의 에너지 준위를 나타낸 것이다.
- [169] 도 7을 참조하면, 상기 Methylammonium lead bromide($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; MAPbBr_3)의 가전자대 최상단(VBM, Valence Band Maximum)의 에너지 준위는 (-)5.9이고, 전자대 최하단(CBM, Conduction Band Minimum)의 에너지 준위는 (-)3.6이다.
- [170] 이 때, Phenylethylene lead bromide(PEAPbBr_3)의 경우, 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위가 (-)6.4이므로 MAPbBr_3 의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위보다 낮으며, 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위가 (-)2.5로 MAPbBr_3 의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위보다 높을 수 있다.
- [171] 따라서, MAPbBr_3 가 제2 발광물질층에 포함된 페로브스카이트로 사용되는 경우, PEAPbBr_3 는 제1 발광물질층에 포함된 페로브스카이트로 사용될 수 있다. 즉, 본 발명에 따라, PEAPbBr_3 를 포함하는 제1 발광물질층과 MAPbBr_3 를 포함하는 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 발광층을 제조할 수 있다.
- [172] 특히, MAPbBr_3 가 제2 발광물질층에 포함된 페로브스카이트로 사용되는 경우, 제1 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트로서 Methylammonium lead chloride (MAPbCl_3), Butylammonium lead bromide (BAPbBr_3) 또는 Ethylammonium lead bromide (EAPbBr_3)도 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [173] 또한, 제1 발광물질층의 A의 크기가 상기 제2 발광물질층의 A의 크기보다 크거나 같은 것을 이용할 수 있으며, 상기 제1 발광물질층의 X의 크기가 상기 제2 발광물질층의 X의 크기보다 작거나 같은 것을 이용함으로써, 발광물질층 간의 밴드갭 차이를 제어할 수 있다. 또한, 제1 발광물질층의 결정구조의 차원(Dimensionality)이 상기 제2 발광물질층의 결정구조의 차원보다 낮거나 같은 것을 이용함으로써, 발광물질층 간의 밴드갭 차이를 제어할 수 있다.
- [174] 자세하게는, 페로브스카이트의 결정구조는 삼차원(3D), 이차원(2D), 일차원(1D) 또는 영차원(0D)적인 결정구조일 수 있다. 일 예로서, ABX_3 의 구조는 삼차원적인 결정구조일 수 있으며, A_2BX_4 의 구조는 이차원적인 결정구조일 수 있다. 또한, A_3BX_5 의 구조는 일차원적인 결정구조일 수 있으며, A_4BX_6 은 영차원적인 결정구조를 가질 수 있다.
- [175] 따라서, 제2 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트의 결정구조가 ABX_3 일 때 제1 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트의 결정구조는 A_2BX_4 , A_3BX_5 , A_4BX_6 일 수 있으며, 제2 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트의 결정구조가 A_2BX_4

일 때 제1 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트의 결정구조가 A_3BX_5 , A_4BX_6 일 수 있다. 또한, 제2 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트의 결정구조가 A_3BX_5 의 구조일 때 제1 발광물질층에 포함되는 페로브스카이트의 결정구조는 A_4BX_6 일 수 있다.

[176]

[177] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층을 포함하는 역구조 발광 소자에서, 구성 층들의 에너지 준위를 나타낸 것이며, 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층을 포함하는 정구조 발광 소자에서, 구성 층들의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

[178]

도 8 및 도 9에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 소자에서 발광층(40)의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 정공주입층의 HOMO(highest occupied molecular orbital)의 에너지 준위보다는 더 낮은 것이 바람직하다. 이러한 에너지 준위를 가질 때, 발광소자에 순방향 바이어스를 인가하면, 양극(20)에서 정공이 정공주입층(30) 및/또는 정공수송층(미도시)을 거쳐 발광층(40)으로 유입되는 것이 용이해진다. 또한, 발광층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 전자수송층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 준위보다는 더 높은 것이 바람직하다. 이러한 에너지 준위를 가질 때, 발광소자에 순방향 바이어스를 인가하면, 음극(70)에서 전자가 전자주입층(60) 및/또는 전자수송층(50)을 거쳐 발광층(40)으로 유입되는 것이 용이해진다. 이러한 에너지 준위를 가짐으로써, 발광층(40)으로 유입된 전자와 정공은 결합하여 엑시톤을 형성하고, 엑시톤이 기저상태로 전이하면서 광이 방출될 수 있다.

[179]

[180] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층을 제조하기 위한 고진공 증착기의 구조를 나타낸 개략도이다.

[181]

도 10을 참조하면, 상기 진공 증착기는 챔버(100) 및 진공 펌프(200)로 구성되며, 상기 챔버(100) 내에는 증착 대상 기판을 올려 놓는 기판부(300)와, 제1 발광물질층의 페로브스카이트 전구체 재료(400)와 제2 발광물질층의 페로브스카이트 전구체 재료(500)를 담는 도가니, 상기 도가니 하부에 도가니를 가열하는 열원이 구비될 수 있다. 진공 증착 방법은 상기 진공 증착기의 챔버(100) 내에서 상단에 기판(300)을 올려 놓고, 하단에 제1 발광물질층의 페로브스카이트 전구체 재료(400)와 제2 발광물질층의 페로브스카이트 전구체 재료(500)를 로딩한 후, 진공 상태에서 각 재료를 번갈아 가며(Sequential deposition) 전자빔 등으로 가열하면, 기화된 재료들이 기판 상에서 증착되면서 합성되어 다중양자 우물 구조의 페로브스카이트 발광층을 형성할 수 있다.

[182]

본 발명에 따른 발광층은 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치될 수 있도록 번갈아 가며 증착시킴으로써, 균일한 박막을 형성할 수 있다. 밴드갭이 더 큰 제1 발광물질층과 밴드갭이 더 작은 제2 발광물질층의 밴드갭을

번갈아 증착시켜, 엑시톤 또는 전하 수송체가 밴드갭이 더 작은 제2 발광물질층 내에 공간적으로 속박되어 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층의 두께 및 적층 횟수를 통하여 에너지 준위를 제어함으로써, 에너지 전이가 일어나는 정도를 조절하여 발광 파장을 조절할 수 있다. 이에 따라, 발광 소자의 전자-정공 재조합 구역(electron-hole recombination zone)을 제어하여 전기발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층의 에너지 준위를 제어함으로써 백색을 발광할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[183] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[184]

[185] 발광 소자의 제조예 1

[186] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus 社の AI4083)을 스핀 코팅한 후 150°C에서 30분 동안 열처리하여 50nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 다음으로, 도 7에 나타낸 바와 같은 열증착기에서, 고진공(1×10^{-7} Torr) 상태에서 상기 정공 주입층 상에 열 증착(thermal deposition)을 통해 PEABr, PbBr₂을 우선 증착하여 밴드갭이 더 큰 제 1 발광물질층을 형성한 후, MABr, PbBr₂를 공증착하여 밴드갭이 더 작은 제2 발광물질층을 형성하였다. 위의 적층 구조를 반복하여 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 페로브스카이트 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상에 50nm 두께의 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)를 1×10^{-6} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전자수송층을 형성하고, 그 위에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음전극을 형성하여 발광 소자를 제작하였다. 제작된 발광 소자는 PEAPbBr₃ 페로브스카이트층보다 밴드갭이 작은 MAPbBr₃ 페로브스카이트층에서 전기발광이 나타났으며, 약 8,000 cd/m²의 최고 휘도 및 약 20 cd/A의 최고 전류 효율을 나타내었다.

[187]

[188] 발광 소자의 제조예 2

[189] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus 社の AI4083)을 스핀 코팅한 후 150°C에서 30분 동안 열처리하여 50nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 다음으로, 도 7에 나타낸 바와 같은 열증착기에서, 고진공(1×10^{-7} Torr) 상태에서 상기 정공 주입층 상에 열 증착(thermal deposition)을 통해 PEABr, PbBr₂을 우선 증착하여 밴드갭이 더 큰 제 1 발광물질층을 형성한 후, 유기발광체인 C545T를 공증착하여

밴드갭이 더 작은 제2 발광물질층을 형성하였다. 위의 적층 구조를 반복하여 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 페로브스카이트 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상에 50nm 두께의 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)를 1×10^{-6} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전자수송층을 형성하고, 그 위에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음전극을 형성하여 발광 소자를 제작하였다. 제작된 발광 소자는 PEAPbBr_3 페로브스카이트층보다 밴드갭이 작은 C545T 유기물층에서 전기발광이 나타났으며, 약 $6,000 \text{ cd/m}^2$ 의 최고 휘도 및 약 10 cd/A 의 최고 전류 효율을 나타내었다.

[190]

[191] 백색 발광 소자의 제조예 3

[192]

[193] *먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus 社の AI4083)을 스핀 코팅한 후 150°C 에서 30분 동안 열처리하여 50nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 다음으로, 도 7에 나타낸 바와 같은 열증착기에서, 고진공(1×10^{-7} Torr) 상태에서 상기 정공 주입층 상에 열 증착(thermal deposition)을 통해 PEABr , PbBr_2 을 우선 증착하여 밴드갭이 더 큰 제 1 발광물질층을 형성한 후, MAI , PbBr_2 를 공증착하여 밴드갭이 더 작은 제2 발광물질층을 형성하였다. 위의 적층 구조를 반복하여 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 적층구조를 갖는 페로브스카이트 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상에 50nm 두께의 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)를 1×10^{-6} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전자수송층을 형성하고, 그 위에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음전극을 형성하여 발광 소자를 제작하였다. 제작된 발광 소자는 PEAPbBr_3 (청색발광)와 밴드갭이 작은 MAPbIBr_2 에서 백색의 전기발광이 나타났으며, 약 $3,000 \text{ cd/m}^2$ 의 최고 휘도 및 약 5 cd/A 의 최고 전류 효율을 나타내었다.

[194]

[195] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 양극;
음극; 및
상기 양극과 상기 음극 사이에 형성된 발광층을 포함하고,
상기 발광층은 제1 발광물질층과 제2 발광물질층이 교대로 배치되어 두
층 이상의 적층구조를 가지며,
상기 발광물질층은 페로브스카이트층 또는 유기물층으로,
상기 제1 발광물질층과 상기 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band
gap)을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 양극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공주입층; 또는
상기 발광층과 상기 음극 사이에 배치된 전자수송층을 더 포함하는 것을
특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 발광물질층이 상기 제2 발광물질층보다 더 큰 밴드갭(band
gap)을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 발광물질층의 가전자대 최상단(VBM: Valence Band
Maximum)의 에너지 준위는 상기 제2 발광물질층의 가전자대 최상단의
에너지 준위보다 낮으며, 상기 제1 발광물질층의 전자대 최하단(CBM:
Conduction Band Minimum)의 에너지 준위는 상기 제2 발광물질층의
전자대 최하단의 에너지 준위보다 높은 것을 특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 발광층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 상기 양극의
일함수보다 낮으며, 상기 발광층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는
상기 음극의 일함수보다 높은 것을 특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 6] 청구항 2에 있어서,
상기 발광층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 상기 양극의
일함수 및 상기 정공주입층의 HOMO 에너지 준위보다 낮은 것을
특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 7] 청구항 2에 있어서,
상기 발광층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 상기 음극의 일함수
및 상기 전자수송층의 LUMO 에너지 준위보다 높은 것을 특징으로 하는
발광 소자.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 발광물질층 또는 제2 발광물질층에 포함되는 상기
페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , A_3BX_5 , A_4BX_6 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$

(n 은 2 내지 6 사이의 정수)의 구조를 가지며,
 상기 A는 유기 암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기
 포스포늄 이온, 알칼리 금속 이온 또는 이들의 유도체를 포함하며,
 상기 B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄,
 이들의 유도체 또는 이들의 조합을 포함하며,
 상기 X는 할로젠 이온 또는 서로 다른 할로젠 이온의 조합을 포함하는
 것을 특징으로 하는 발광소자.

[청구항 9] 청구항 8에 있어서,
 상기 제1 발광물질층의 A의 크기가 상기 제2 발광물질층의 A의 크기보다
 크거나 같은 것을 특징으로 하는 발광 소자.

[청구항 10] 청구항 8에 있어서,
 상기 제1 발광물질층의 X의 크기가 상기 제2 발광물질층의 X의 크기보다
 작거나 같은 것을 특징으로 하는 발광 소자.

[청구항 11] 청구항 8에 있어서,
 상기 제1 발광물질층의 결정구조의 차원(Dimensionality)이 상기 제2
 발광물질층의 결정구조의 차원보다 낮거나 같은 것을 특징으로 하는
 발광 소자.

[청구항 12] 청구항 8에 있어서,
 상기 A는 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_n\text{NH}_2)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $\text{R}(\text{NH}_2)_2$ (R은 알킬 또는
 플로오로알킬), $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$, (CF_3NH_3) , $(\text{CF}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_2)(\text{CF}_2\text{NH}_3)$
 $)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_3)$, $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{NH}_3)$ (n 및 x 는 1 이상의 정수) 혹은 이들의
 유도체, metal, Na, K, Rb, Cs, Fr 또는 이들의 조합이나 유도체를 포함하고,
 상기 B는 Pb, Mn, Cu, Ga, Ge, In, Al, Sb, Bi, Po, Sn, Eu, Yb, Ni, Co, Fe, Cr,
 Pd, Cd, Ca, Sr, 유기암모늄, 무기암모늄, 유기양이온, 이들의 조합 또는
 이들의 유도체를 포함하며,
 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광
 소자.

[청구항 13] 청구항 1에 있어서,
 상기 유기물층은 유기발광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,
 상기 유기발광체는 단일의 발광 유기물을 포함하는 것으로, 호스트 또는
 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서,
 상기 유기발광체는 공액 고분자, 이의 유도체 또는 이들의 공중합체인
 것을 특징으로 하는 발광소자.

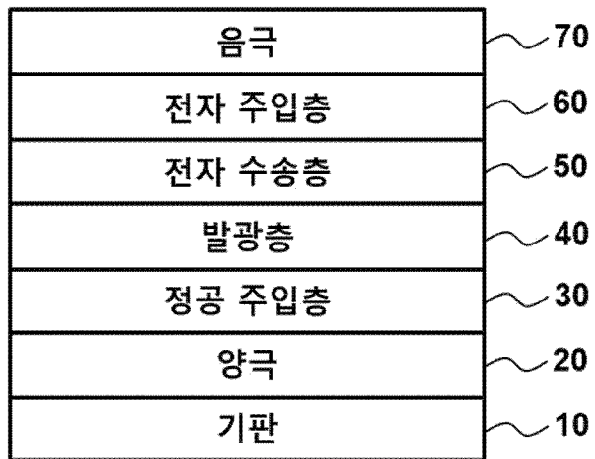
[청구항 16] 청구항 13에 있어서,
 상기 유기발광체는 고분자 유기물과 저분자 유기물의 혼합물 또는
 블렌드인 것을 특징으로 하는 발광소자.

- [청구항 17] 청구항 1에 있어서,
상기 발광층에 포함된 페로브스카이트의 발광 파장은 200nm 내지 1300nm인 것을 특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 18] 청구항 1에 있어서,
상기 발광층에 포함된 페로브스카이트의 크기는 1 nm 내지 5 μm 인 것을 특징으로 하는 발광 소자.
- [청구항 19] 기판 상에 양극을 형성하는 단계;
상기 양극 상에 증착 방법을 이용하여, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층을 교대로 배치시켜 두 층 이상의 적층구조인 발광층을 형성시키는 단계; 및
상기 발광층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 제1 발광물질층과 상기 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 갖는 페로브스카이트를 포함하며,
상기 발광물질층은 페로브스카이트층 또는 유기물층인 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.
- [청구항 20] 청구항 19에 있어서,
상기 양극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공주입층을 형성시키는 단계;
또는
상기 발광층과 상기 음극 사이에 배치된 전자수송층을 형성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.
- [청구항 21] 청구항 19에 있어서,
상기 제1 발광물질층이 상기 제2 발광물질층보다 더 큰 밴드갭(band gap)을 갖는 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.
- [청구항 22] 청구항 19에 있어서,
상기 제1 발광물질층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 상기 제2 발광물질층의 가전자대 최상단의 에너지 준위보다 낮으며, 상기 제1 발광물질층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 상기 제2 발광물질층의 전자대 최하단의 에너지 준위보다 높은 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.
- [청구항 23] 청구항 19에 있어서,
상기 발광층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 상기 양극의 일함수보다 낮으며, 상기 발광층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 상기 음극의 일함수보다 높은 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.
- [청구항 24] 청구항 20에 있어서,
상기 발광층의 가전자대 최상단(VBM)의 에너지 준위는 상기 양극의 일함수 및 상기 정공주입층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위보다 낮으며, 상기 발광층의 전자대 최하단(CBM)의 에너지 준위는 상기 음극의 일함수 및 상기 전자수송층의 LUMO 에너지

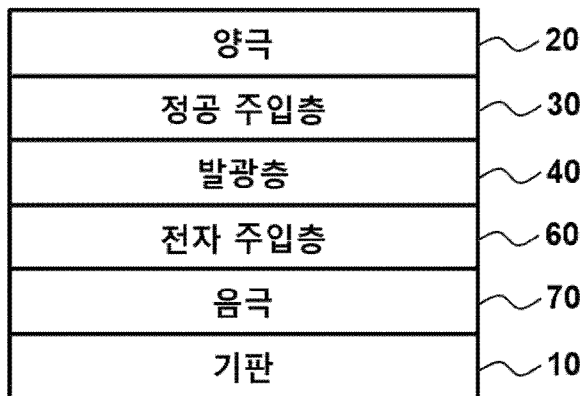
준위보다 높은 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.

- [청구항 25] 기판 상에 음극을 형성하는 단계;
상기 음극 상에 증착 방법을 이용하여, 제1 발광물질층과 제2 발광물질층을 교대로 배치시켜 두 층 이상의 적층구조인 발광층을 형성시키는 단계;
상기 발광층 상에 양극을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 제1 발광물질층과 상기 제2 발광물질층은 서로 다른 밴드갭(band gap)을 갖는 페로브스카이트를 포함하며,
상기 발광물질층은 페로브스카이트층 또는 유기물층인 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.
- [청구항 26] 청구항 25에 있어서,
상기 음극과 상기 발광층 사이에 배치된 전자수송층을 형성시키는 단계;
또는
상기 발광층과 상기 양극 사이에 배치된 정공주입층을 형성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자의 제조방법.

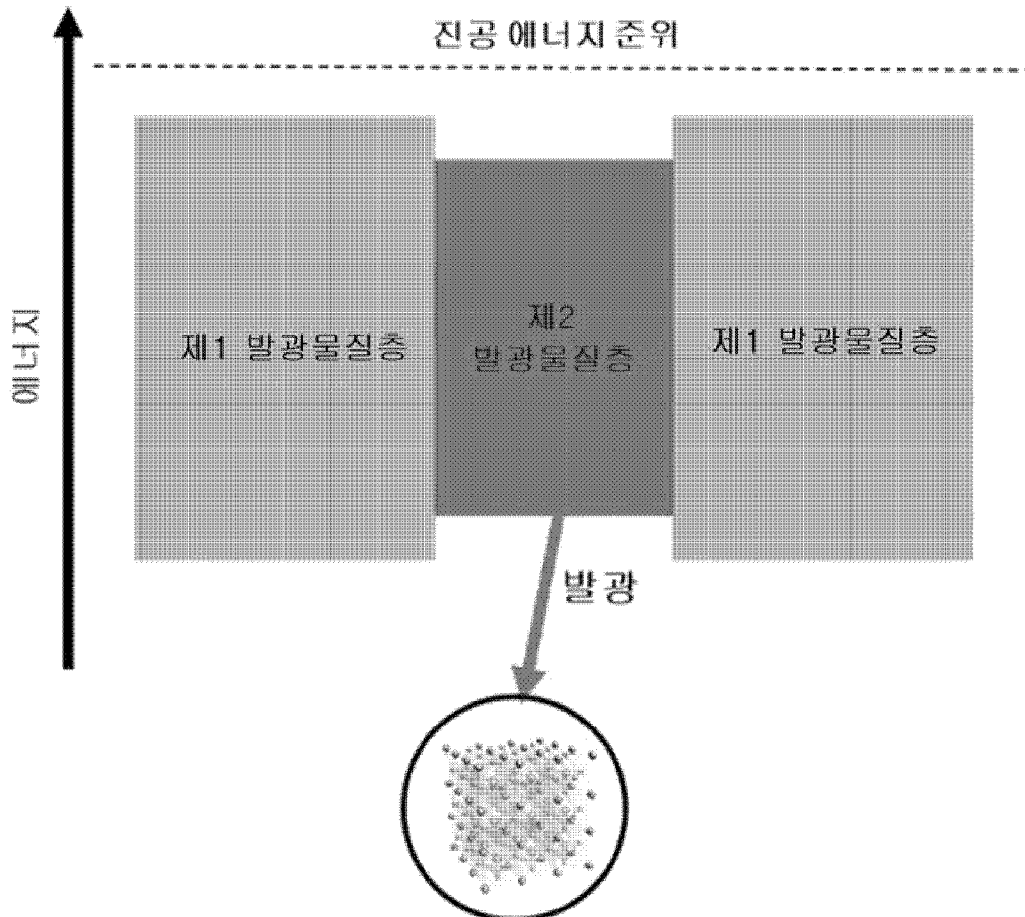
[도1]



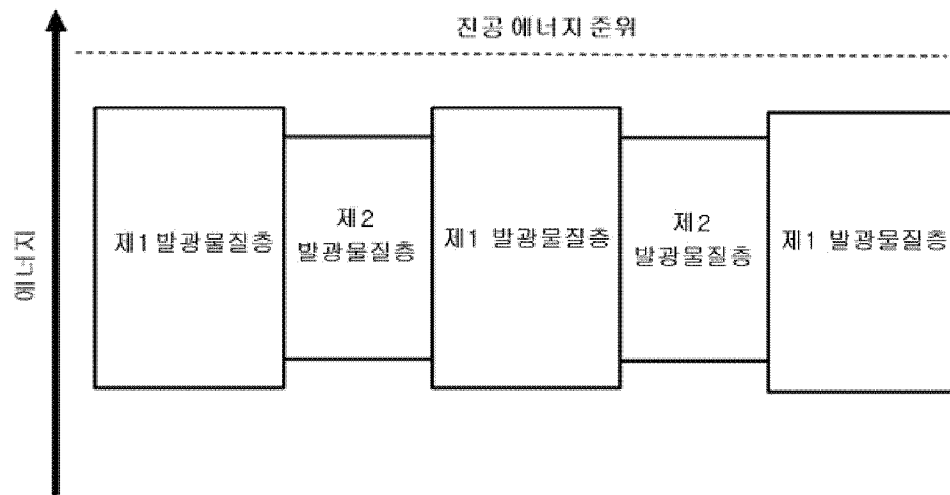
[도2]



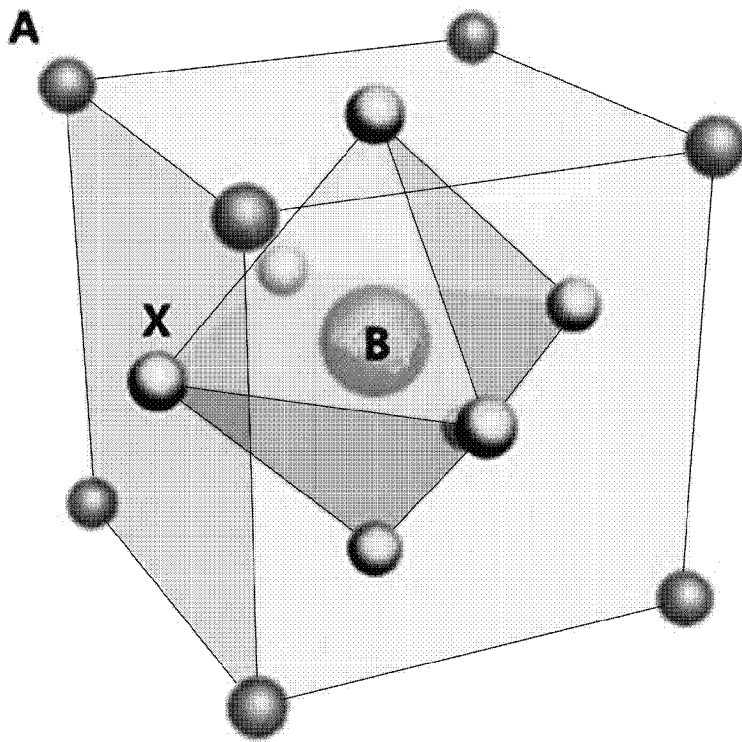
[도3]



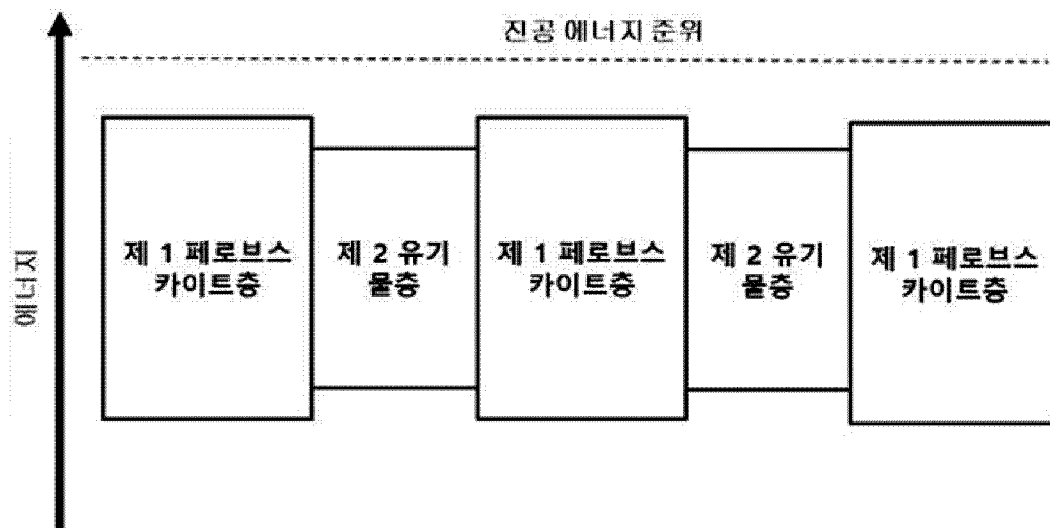
[도4]



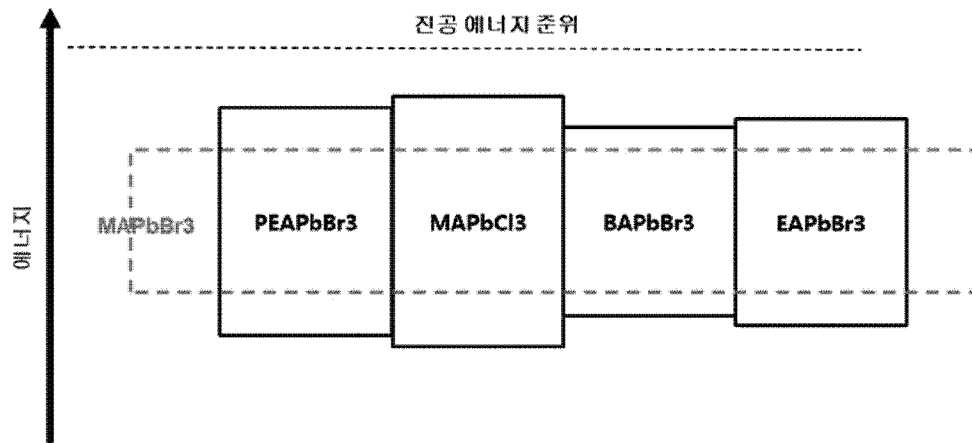
[도5]



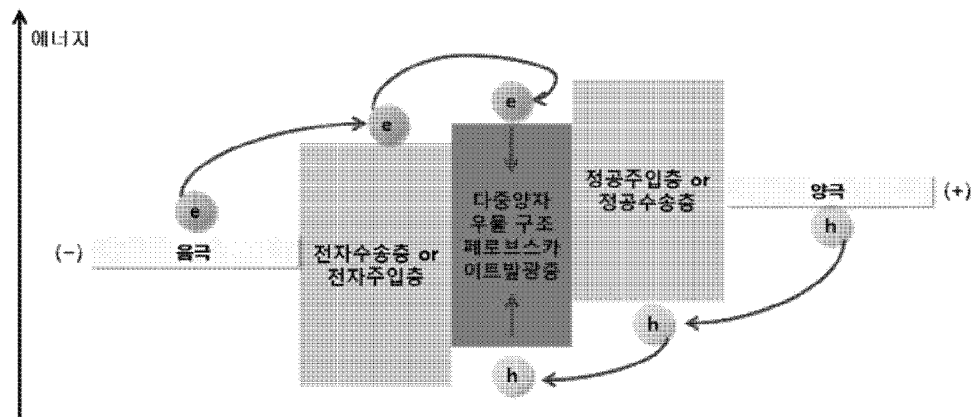
[도6]



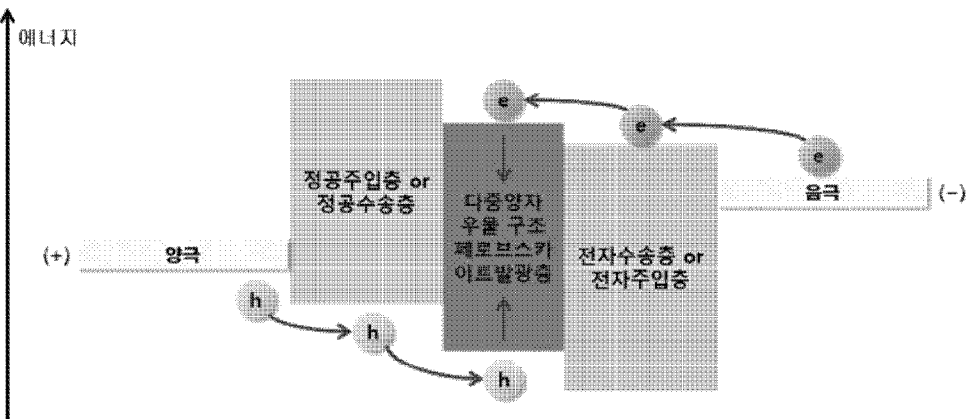
[도7]



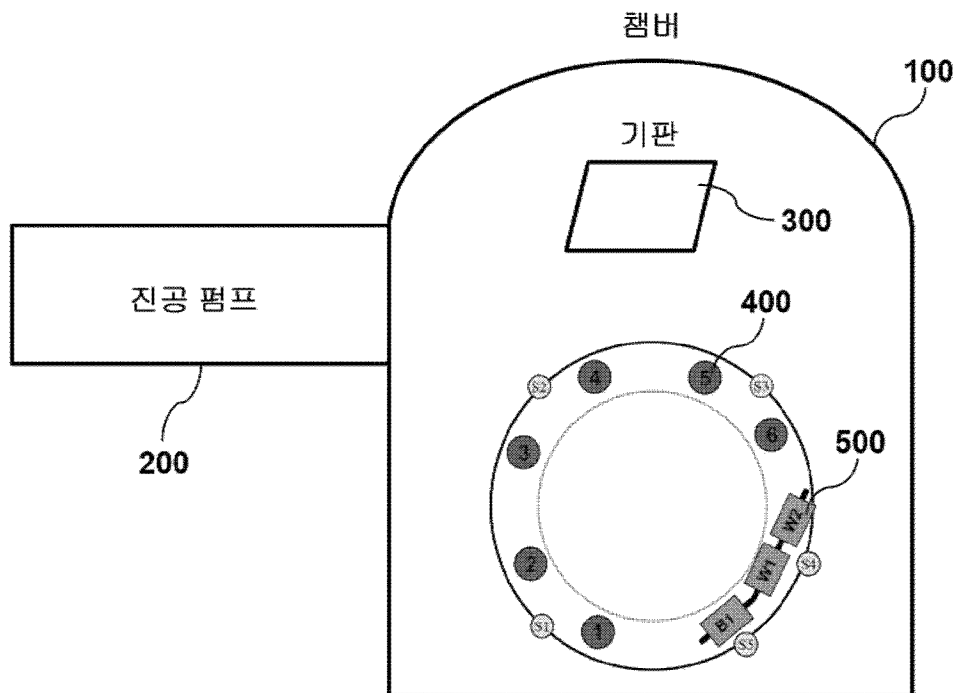
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018760**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01L 51/50(2006.01)i, H01L 33/08(2010.01)i, H01L 33/26(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/50; H01L 21/316; H01L 33/02; H01L 33/06; H01L 51/00; H01L 51/42; H01L 51/56; H01L 33/08; H01L 33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: light emitting layer, perovskite, band gap, energy level, alternating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0093991 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 22 August 2018 See paragraphs [0005], [0046], [0049], [0071], [0074]; claim 13; and figure 1.	1-4, 17, 19-22, 25-26
Y		5-8, 12, 18, 23-24
A		9-11, 13-16
Y	JP 2011-009498 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 13 January 2011 See paragraphs [0027]-[0030]; and figure 2.	5-7, 23-24
Y	KR 10-2017-0050693 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 11 May 2017 See paragraph [0135]; claims 1, 9; and figure 1.	8, 12, 18
A	KR 10-2016-0127447 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 04 November 2016 See the entire document.	1-26
A	KR 10-2018-0040502 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 20 April 2018 See the entire document.	1-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2020 (21.04.2020)

Date of mailing of the international search report

21 APRIL 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0093991 A	22/08/2018	CN 105895803 A CN 105895803 B CN 108417720 A EP 3392922 A1 JP 2019-504454 A US 2019-0036030 A1 WO 2017-128987 A1	24/08/2016 01/06/2018 17/08/2018 24/10/2018 14/02/2019 31/01/2019 03/08/2017
JP 2011-009498 A	13/01/2011	None	
KR 10-2017-0050693 A	11/05/2017	KR 10-1782626 B1 US 2017-0125747 A1	27/09/2017 04/05/2017
KR 10-2016-0127447 A	04/11/2016	KR 10-1729390 B1	21/04/2017
KR 10-2018-0040502 A	20/04/2018	KR 10-1908708 B1 WO 2018-070791 A1	17/10/2018 19/04/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/50(2006.01)i, H01L 33/08(2010.01)i, H01L 33/26(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/50; H01L 21/316; H01L 33/02; H01L 33/06; H01L 51/00; H01L 51/42; H01L 51/56; H01L 33/08; H01L 33/26

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 발광층 (light emitting layer), 페로브스카이트 (perovskite), 밴드갭 (band gap), 에너지 준위 (energy level), 교대 (alternating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0093991 A (난징 테크 유니버시티) 2018.08.22 단락 [0005], [0046], [0049], [0071], [0074]; 청구항 13; 및 도면 1	1-4, 17, 19-22, 25-26
Y		5-8, 12, 18, 23-24
A		9-11, 13-16
Y	JP 2011-009498 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2011.01.13 단락 [0027]-[0030]; 및 도면 2	5-7, 23-24
Y	KR 10-2017-0050693 A (포항공과대학교 산학협력단) 2017.05.11 단락 [0135]; 청구항 1, 9; 및 도면 1	8, 12, 18
A	KR 10-2016-0127447 A (포항공과대학교 산학협력단) 2016.11.04 전체 문헌	1-26
A	KR 10-2018-0040502 A (성균관대학교 산학협력단) 2018.04.20 전체 문헌	1-26

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 21일 (21.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 21일 (21.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

한인호

전화번호 +82-42-481-3362



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0093991 A	2018/08/22	CN 105895803 A CN 105895803 B CN 108417720 A EP 3392922 A1 JP 2019-504454 A US 2019-0036030 A1 WO 2017-128987 A1	2016/08/24 2018/06/01 2018/08/17 2018/10/24 2019/02/14 2019/01/31 2017/08/03
JP 2011-009498 A	2011/01/13	없음	
KR 10-2017-0050693 A	2017/05/11	KR 10-1782626 B1 US 2017-0125747 A1	2017/09/27 2017/05/04
KR 10-2016-0127447 A	2016/11/04	KR 10-1729390 B1	2017/04/21
KR 10-2018-0040502 A	2018/04/20	KR 10-1908708 B1 WO 2018-070791 A1	2018/10/17 2018/04/19