



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0044997
(43) 공개일자 2024년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10K 30/00 (2023.01) H10K 50/00 (2023.01)

H10K 71/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10K 30/10 (2023.02)

H10K 50/15 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0124697

(22) 출원일자 2022년09월29일

심사청구일자 2022년09월29일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

재단법인대구경북과학기술원

대구 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333

(72) 발명자

최문기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

양지웅

대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김종선, 이형석

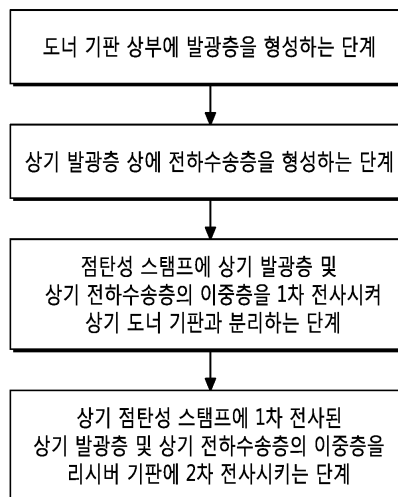
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법 및 이를 포함하는 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 도너 기판 상부에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계; 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기판과 분리하는 단계; 및 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 리시버 기판에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법 및 이를 포함하는 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10K 50/16 (2023.02)
H10K 71/00 (2023.02)
H10K 71/10 (2023.02)
H10K 85/10 (2023.02)
H10K 85/6572 (2023.02)
H10K 2102/351 (2023.02)

성낙준

전라북도 전주시 덕진구 붓내3길 29, 129동 301호
(송천동2가, 주공아파트)

(72) 발명자

권중익

울산광역시 울주군 범서읍 대리3길 4, 203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711167157
과제번호	2021R1C1C1007997
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	자가치유 가능한 커브드 뉴로모픽 이미지센서 기반의 반구형 인공안구 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711164866
과제번호	2021R1C1C1007844
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	태양광 수소생산을 위한 단위자 분산 보장형 가시광 반도체 양자점 광촉매 개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	대구경북과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711158849
과제번호	2021M3I3A1085039
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래수소원천기술개발(R&D)
연구과제명	광손실 에너지 활용을 통한 고효율, 대면적, 광에너지 융합형 PEC 수소생산 기술 개
발	
기 여 율	25/100
과제수행기관명	대구경북과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계;

점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기관과 분리하는 단계; 및

상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 리시버 기관에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 패터닝시키는 단계;를 더 포함하고,

상기 패터닝시키는 단계는 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 트랜치에 접촉시키는 것인, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 2차 전사시키는 단계는

상기 전하수송층을 유기용매로 제거하는 단계; 및

상기 전하수송층이 제거된 상기 발광층에 전하수송층을 추가로 형성하는 단계;를 더 포함하는, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 도너 기관은 유리, Si 웨이퍼, SiO₂ 웨이퍼, 사파이어 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

자기조립막막(self-assembled monolayer)으로 표면처리된 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 리시버 기관은 유리, Si 웨이퍼, SiO₂ 웨이퍼, 고분자, 유기물, 산화물 및 정공수송층으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 발광층은 페로브스카이트 발광체를 포함하고,

상기 페로브스카이트 발광체는 ABX₃, A₂BX₄, 또는 ABX₄이고,

상기 A는 유기암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온 및 알칼리 금속 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

상기 B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고,

상기 X는 할로젠 이온인,

페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전하수송층은 Alq3(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum), Balq(Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminum), Bebq2(bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium), BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TPBI(2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), TAZ(3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), NBphen(2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), 3TPYMB(Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane), POPy2(Phenyl-dipyrenylphosphine oxide), BP4mPy(3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl), TmPyPB(1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene), BmPyPhB(1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene), Bepq2(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium), DPPS(Diphenylbis(4-(pyridin-3-yl)phenyl)silane), TpPyPB(1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene), Bpy-OXD(1,3-bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene), BP-OXD-Bpy(6,6'-bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl), TSP01(diphenylphosphineoxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), 및 TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 점탄성 스탬프는 PDMS(Polydimethylsiloxane), 폴리부타디엔, 니트릴폴고무, 아크릴 고무, 부틸 고무, 폴리이소프렌, 폴리스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리우레탄 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법.

청구항 9

기관 상에 양극을 형성하는 단계;

상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 상에 발광층 및 전하 수송층을 이중층 전사인쇄시키는 단계; 및

상기 전사인쇄된 이중층 상에 음극을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 이중층 전사인쇄시키는 단계는 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계; 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기관과 분리하는 단계; 및 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 상기 정공수송층 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는 것인, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 양극은 인듐틴옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린틴옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬틴옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 플루오르 도프산화주석(FTO), SnO₂, ZnO 및 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 정공수송층은 mCP(N,Ndicarbazolyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); poly-TPD(poly(N,N' Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine)); DNTPD(N4,N4'-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine); 및 TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane);로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 음극은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 나트륨(Na), 칼륨(K), 인듐(I), 이트륨(Y), 리튬(Li), 은(Ag), 납(Pb), 세슘(Cs) 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 발광다이오드의 두께는 0.5 내지 3 μm 인, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 발광다이오드의 외부 양자 효율은 1 내지 15.3 %인, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법 및 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법에 관한 것으로서, 페로브스카이트 발광 다중층 및 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법에 있어서, 이중층 전사인쇄를 통하여 발광층을 도입하는 새로운 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 웨어러블, 모바일, 사물인터넷(IoT)의 발달로 초고화질 웨어러블 디스플레이에 대한 수요가 높아지고 있다. 나아가, 디스플레이가 물리적인 변형이 가능하여 다양한 곡선 표면에 부착되거나, 활동적인 동작 중에도 착용성을 향상시키는 것이 요구되고 있다. 물리적인 변형이 가능한 웨어러블 디스플레이는 최근의 비약적인 기술 발전(즉, 초박형 디자인, 신축성 있는 상호 연결 디자인 및 본질적으로 신축성 있는 재료)으로 인해 굽힘, 롤링 및 비틀림 등을 가능하게 한다. 또한, 웨어러블 전자 제품은 전원 공급이 한정되어 있기 때문에 고효율로 웨어러블 디스플레이를 설계하는 것이 중요하며, 손목, 손가락 또는 눈에 착용할 수 있는 웨어러블 디스플레이의 한정된 화면 크기에서 다양한 유형의 정보를 시각화하기 위해서는 고화질 RGB(적색/녹색/청색) 서브픽셀이 필수적이다. 최근 디스플레이 기술의 발전에도 불구하고, 고효율이며 고화질의 풀컬러 웨어러블 발광 다이오드(LEDs)의 개발은 여전히 어려운 실정이다.

[0003] 금속 할라이드 페로브스카이트는 높은 색 순도(반치전폭(FWHM) <20 nm)를 나타내고, 광범위하게 조정할 수 있는 방출범위, 높은 광발광(PL) 양자 수율(최대 100 %) 및 저비용 솔루션 기반 제작이 가능하기 때문에 광전자 응용 분야에서 상당한 잠재력을 나타낸다. 게다가, 페로브스카이트 발광 다이오드(Perovskite LED, PeLED)는 초박형(<1 μm , 기판 두께 제외)으로 제작 가능하며 접을 수 있고, 신축성 있는 디스플레이에 적용될 수 있다. 최근 합성, 광물리학 및 장치 공학의 발전으로, 녹색 및 적색을 방출하는 PeLED의 외부 양자 효율(EQE)이 각각 약 23.4% 및 21.3%에 도달했으나, 대부분의 이전 연구는 스핀 코팅 방법으로 제작된 단색 페로브스카이트 나노결정(Perovskite nano cristal, PeNC) 필름을 사용하여 PeLED의 장치 성능을 개선하는 데 중점을 두었다.

[0004] 기존의 패터닝 공정, 예를 들어, 포토리소그래피 공정이 진행되는 동안 페로브스카이트 재료는 이온 결합 특성

으로 인해 극성 용매, 습기 및 자외선(UV)에 의해 쉽게 분해되는 문제가 발생한다. 또한, 포토리소그래피에 사용되는 습식 화학 물질은 기본 전하 수송 층 및/또는 PeNCs를 손상시켜 고성능 풀컬러 PeLED의 기능을 저하시킨다. 또 하나의 기존 패터닝 공정인 잉크젯 프린팅은 적층 패터닝(additive patterning)을 통한 간단한 가공을 가능하게 하기 때문에 널리 연구되어 왔으나, 균일한 잉크 분사 및 초박형 픽셀(수십 나노미터 규모) 형성하기 위해 사용되는 첨가제(즉, 폴리머 매트릭스, 계면 활성제 및 점도 조절제)는 PeLED의 전자발광(Electron luminescence, EL) 특성을 억제하는 문제가 있다. 또한, 점탄성 스탬프를 사용한 건식 전사 인쇄는 습식 화학 물질을 사용하지 않으므로 용매 직교성 문제를 피하고 서로 다른 색상의 픽셀과의 교차 오염을 방지할 수 있다. 그러나 이 접근 방식은 PeNC 간의 약한 상호 작용 에너지를 유발하며, 전사 과정에서 박막의 내부 균열을 쉽게 발생시키는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 발광층의 전사 과정에서 발광층의 내부 균열 및 페로브스카이트 발광 다이오드의 성능 저하없이 발광층을 도입하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0006] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제에 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계; 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기관과 분리하는 단계; 및 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 리시버 기관에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법에 대하여 개시한다.
- [0008] 여기서 본 발명은 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 패턴화시키는 단계;를 더 포함하고, 상기 패턴화시키는 단계는 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 트렌치에 접촉시킬 수 있다.
- [0009] 여기서 상기 2차 전사시키는 단계는 상기 전하수송층을 유기용매로 제거하는 단계; 및 상기 전하수송층이 제거된 상기 발광층에 전하수송층을 추가로 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0010] 여기서 상기 도너 기관은 유리, Si 웨이퍼, SiO₂ 웨이퍼 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 자가조립박막(self-assembled monolayer)으로 표면 처리된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0011] 여기서 상기 리시브 기관은 유리, Si 웨이퍼, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 정공수송층으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0012] 여기서 상기 발광층은 페로브스카이트 발광체를 포함하고, 상기 페로브스카이트 발광체는 ABX₃, A₂BX₄, 또는 ABX₄이고, 상기 A는 유기암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온 및 알칼리 금속 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 X는 할로젠 이온일 수 있다.
- [0013] 여기서 상기 전하수송층은 Alq3(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum), Balq(Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium), Beq2(bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium), BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), TPBI(2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), TAZ(3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), NBphen(2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), 3TPYMB(Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane), POPy2(Phenyl-dipyrenylphosphine oxide), BP4mPy(3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl), TmPyPB(1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene), BmPyPB(1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene), Bepq2(Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium), DPPS(Diphenylbis(4-(pyridin-3-yl)phenyl)silane), TpPyPB(1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene), Bpy-OXD(1,3-bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene), BP-OXD-Bpy(6,6'-bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl),

TSP01(diphenylphosphineoxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), 및 TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0014] 여기서 상기 점탄성 스탬프는 PDMS(Polydimethylsiloxane), 폴리부타디엔, 니트릴폴고무, 아크릴 고무, 부틸 고무, 폴리이소프렌, 폴리스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리우레탄 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0015] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기판 상에 양극을 형성하는 단계; 상기 양극 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 발광층 및 전하 수송층을 이중층 전사인쇄시키는 단계; 및 상기 전사인쇄된 이중층 상에 음극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 이중층 전사인쇄시키는 단계는 도너 기판 상부에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계; 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기판과 분리하는 단계; 및 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 상기 정공수송층 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함하는, 페로브스카이트 발광다이오드의 제조방법에 대하여 개시한다.

[0016] 여기서 상기 양극은 인듐틴옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린틴옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬틴옥사이드(antimony tin oxide, AT0), 플루오르 도프산화주석(FTO), SnO₂, ZnO 및 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0017] 여기서 상기 정공수송층은 mCP(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); poly-TPD(poly(N,N' Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine)); DNTPD(N4,N4'-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine); 및 TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane);로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0018] 여기서 상기 음극은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 나트륨(Na), 칼륨(K), 인듐(I), 이트륨(Y), 리튬(Li), 은(Ag), 납(Pb), 세슘(Cs) 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0019] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 두께는 0.3 내지 3 μm 일 수 있다.

[0020] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 외부 양자 효율은 1 내지 15.3 %일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 이중층 전사인쇄를 통한 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 발광층 도입 시 발광층의 손실을 저감할 수 있다.

[0022] 또한 본 발명의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 발광 다이오드는 최대 15.3%의 외부 양자 효율을 나타낼 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 발광 다이오드는 초박형으로 제작될 수 있으며, 피부에 부착 가능한 초박형 디스플레이의 소재로서 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 과정을 도시한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 과정을 도시한 그림이다.

도 3은 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조 과정을 도시한 순서도이다.

도 4는 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 RGB 픽셀화 패턴을 이용하여 Johannes Vermeer의 "진주 귀걸이를 한 소녀" 그림을 나타내는 광발광 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 각 층을 나타내는 TEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 방법에 있어서, 2차 전사 시 전하수송층 유무에 따른 점탄성 스탬프 상에 잔류하는 발광층을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 외부양자효율의 분포를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 전류 밀도 대 외부양자효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0028] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분까지 미친다.
- [0029] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0031] <페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법>
- [0032] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 방법은, 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계; 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기관과 분리하는 단계; 및 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 전하수송층의 이중층을 리시버 기판에 1차 전사시키는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0034] 이하에서는 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법과 관련하여, 각 단계별로 세분화하여 서술하고자 한다.
- [0035] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0036] 여기서 상기 도너 기관은 유리, Si 웨이퍼, SiO₂ 웨이퍼 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으며, 상기 도너 기관은 자기조립박막(self-assembled monolayer)로 표면처리된 것일 수 있다.
- [0037] 상기 자기조립박막(self-assembled monolayer)은 기질(본 발명에서 도너 기관)의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막을 일컫는다. 상기 자기조립박막의 제조에 이용되는 계면활성제 분자는 기질과 결합하는 머리 부분의 반응기, 규칙적인 분자막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알칸사슬 및 분자 막의 기능을 좌우하는 꼬리 부분의 작용기로 나뉘어진다. 상기 도너 기관에 자기조립박막으로 표면처리를 시킴으로써, 상기 발광층의 전사 효율의 증가를 기대할 수 있다.
- [0038] 상기 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계는 열증착법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 딥핑법, 프린팅법, 닥터 블레이딩법 및 전기영동법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법에 따라 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 바람직한 방법은 상기 발광층의 발광특성을 저하시키지 않는 관점에서 열증착법 또는 스핀 코팅법일 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 발광층은 페로브스카이트 구조를 이루는 발광체를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 페로브스카이트는 일반식으로 ABX₃으로 표현되는 화합물질로서, 여기서 A와 B는 크기가 매우 다른 양이온이

고, X는 두 양이온에 결합하여 있는 음이온이다. 일반적으로 입방 구조(cubic structure)로 되어 있으며, 높은 광발광 양자 효율을 갖기 때문에 발광 다이오드의 소재로서 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명에서, 상기 페로브스카이트 발광체는 상기 페로브스카이트 발광체는 ABX_3 , A_2BX_4 , 또는 ABX_4 이고, 상기 A는 유기암모늄 이온, 유기 아미디늄(amidinium) 이온, 유기 포스포늄 이온 및 알칼리 금속 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 B는 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토금속, 유기물, 무기물, 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 X는 할로젠 이온일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 또한, 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0043] 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 단계는 열증착법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 딥핑법, 프린팅법, 닥터 블레이딩법 및 전기영동법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법에 따라 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 발광층 상에 전하수송층을 형성하는 바람직한 방법은 상기 도너 기관으로부터 발광층 및 전하수송층의 이중층을 분리할 때, 상기 이중층과 상기 도너 기관의 분리는 용이하되, 상기 발광층 및 상기 전하수송층 사이의 분리는 용이하지 않은 관점에서 열증착법 및 스핀코팅법일 수 있다.

[0044] 상기 전하수송층은 Alq_3 (tris(8-hydroxyquinoline)aluminum), $Balq$ (Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminum), $Bebq_2$ (bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium), BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), $Bphen$ (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), $TPBI$ (2,2',2''-(benzene-1,3,5-triyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)), TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), $NTAZ$ (4-(naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), $NBphen$ (2,9-bis(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), $3TPYMB$ (Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane), $POPy_2$ (Phenyl-dipyrenylphosphine oxide), $BP4mPy$ (3,3',5,5'-tetra[(m-pyridyl)-phen-3-yl]biphenyl), $TmPyPB$ (1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene), $BmPyPhB$ (1,3-bis[3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl]benzene), $Bepq_2$ (Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium), $DPPS$ (Diphenylbis(4-(pyridin-3-yl)phenyl)silane), $TPyPyPB$ (1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene), $Bpy-OXD$ (1,3-bis[2-(2,2'-bipyridine-6-yl)-1,3,4-oxadiazole-5-yl]benzene), $BP-OXD-Bpy$ (6,6'-bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2,2'-bipyridyl), $TSP01$ (diphenylphosphineoxide-4-(triphenylsilyl)phenyl), 및 $TPBi$ (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 전하수송층에 대한 설명은 이하의 <페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법> 단락에서 추가적으로 설명하도록 한다.

[0045] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기관과 분리하는 단계를 포함한다.

[0046] 상기 점탄성 스탬프는 PDMS(Polydimethylsiloxane), 폴리부타디엔, 니트릴폴고무, 아크릴 고무, 부틸 고무, 폴리이소프렌, 폴리스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리우레탄 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 이중층과 상기 도너 기관의 분리가 용이하도록 상기 점탄성 스탬프와 상기 전하수송층 사이의 인력은 상기 발광층과 상기 도너 기관 사이의 인력보다 크고, 상기 발광층과 상기 리시버 기관 사이의 인력보다 작게 형성되는 것이 바람직하며, 이러한 점에서 상기 점탄성 스탬프는 PDMS일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 1차 전사는 상기 점탄성 스탬프를 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층에 등각으로 접촉시킨 후, $196 \text{ kPa} (\sim 2 \text{ kgf cm}^{-2})$ 의 압력으로 누른 다음 픽업(pick-up)하여 상기 도너 기관으로부터 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 분리시키는 방법일 수 있다.

[0048] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 상기 픽업된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층이 상기 점탄성 스탬프 상에서 패터닝되는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예로서 상기 패터닝되는 단계는 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 트렌치에 접촉시키고, 상기 스탬프와 상기 음각 트렌치 사이의 표면 에너지 차이로 인해, 접촉된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층의 일부가 트렌치로 전사되고, 일부는 스탬프에 잔류하여 패터닝될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 트렌치는 바람직하게 음각 트렌치일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층을 리시버 기판에 2차 전사시키는 단계를 포함한다.

[0052] 상기 리시버 기판은 유리, Si 웨이퍼, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 정공수송층으로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 점탄성 스탬프와 상기 전하수송층 사이의 인력 보다 상기 리시버 기판과 상기 발광층 사이의 인력이 크게 형성되는 것이면 무방하다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 리시버 기판은 정공수송층일 수 있다.

[0053] 또한, 상기 2차 전사 시키는 단계는 상기 전하수송층을 유기용매로 제거하는 단계; 및 상기 전하수송층이 제거된 상기 발광층에 전하수송층을 추가로 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0054] 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 메틸에틸케톤, 2-메톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 유기용매의 바람직한 일 예로는, 상기 전하수송층의 제거에 용이하고, 이후 추가되는 전하수송층과 상기 발광층 사이의 계면 특성을 향상시킬 수 있는 관점에서, 메틸아세테이트일 수 있다.

[0055] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 방법을 도시한 것이다. 도 2를 참조하면, 도너 기판상에 스핀 코팅 공정을 통해 발광층(Perovskite nano crystal, PeNC)을 형성한 다음, 상기 발광층상에 전하수송층(TPBi)을 증착시키고, 점탄성 스탬프에 1차 전사시키는 것을 통해 상기 발광층 및 상기 전하수송층의 이중층(PeNC/TPBi layer)을 상기 도너 기판과 분리시키는 단계를 확인할 수 있다. 또한, 상기 이중층을 음각 트랜치에 접촉시킴으로서 스탬프상에서 패턴화 시킨 다음, 상기 패턴화된 이중층을 리시버 기판에 2차 전사 시킨 후, 상기 전하수송층을 유기용매로 제거하는 단계를 확인할 수 있다.

[0057] <페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법>

[0058] 또한, 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 하기와 같은 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법을 안출하기에 이르렀다.

[0059] 도 3은 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조 과정을 나타낸다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조 방법은 기판 상에 양극을 형성하는 단계; 상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 발광층 및 전자 수송층을 이중층 전사인쇄시키는 단계; 및 상기 전사인쇄된 이중층 상에 음극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0060] 이하에서는 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법과 관련하여, 각 단계별로 세분화하여 서술하고자 한다.

[0061] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법은 기판 상에 양극을 형성하는 단계를 포함한다.

[0062] 상기 양극은 상기 기판 상에 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법을 사용하여 형성될 수 있다. 상기 기판은 상기의 도너 기판 및 리시버 기판과는 별개의 것이며, 상기 기판은 유리, Si 웨이퍼 및 폴리테트라에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 상기 양극은 인듐틴옥사이드(indium tin oxide: ITO), 플루오린틴옥사이드(fluorine tin oxide: FTO), 안티몬틴옥사이드(antimony tin oxide, ATO), 플루오르 도프산화주석(FTO), SnO₂, ZnO 및 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 발광 다이오드에 있어서, 양극으로 활용될 수 있는 것이면 그 어떠한 것이어도 무방하다.

[0064] 또한, 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법은 상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0065] 상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 방법은 열증착법, 스프레이법, 스핀 코팅법, 딥펌법, 프린팅법, 닥터 블레이딩법 및 전기영동법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법에 따라 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 양극 상에 정공수송층을 형성하는 바람직한 방법은 상기 정공수송층 증착시 상기 양극 및 정공수송층의 기능을 저하시키지 않는 관점에서, 스핀 코팅법일 수 있다.

[0066] 상기 정공수송층은 mCP(N,Ndicarbazolyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS(poly(3,4-

ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); poly-TPD(poly(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine)); DNTPD(N4,N4'-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine); 및 TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane);로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0067] 유기 발광 다이오드(OLED)소자에서 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL)은 정공(Electron Hole)을 전달하고, 전자수송층(Electron Transport Layer, ETL)은 전자(즉 전자)를 전달한다. 음극과 양극에 전압을 걸면 각각의 극에서 전자와 정공을 주입하게 되는데, 주입된 전자와 정공이 각각 상기 전자수송층 및 상기 정공수송층을 통과해 발광층에서 결합한다. 이러한 결합을 통해 발생한 에너지로 발광층의 발광재료가 들뜬 상태가 되며, 이렇게 들뜬 상태의 발광재료가 다시 기저상태로 돌아가면서 축적된 에너지를 발산하고 이 에너지는 빛의 형태로 발산된다.
- [0068] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법은 상기 정공수송층 상에 발광층 및 전자 수송층을 전사인쇄 시키는 단계를 포함한다.
- [0069] 상기 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 상술한 바와 같다.
- [0070] 상기 이중층 전사인쇄시키는 방법은 도너 기관 상부에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전자수송층을 형성하는 단계; 점탄성 스탬프에 상기 발광층 및 상기 전자수송층의 이중층을 1차 전사시켜 상기 도너 기관과 분리하는 단계; 및 상기 점탄성 스탬프에 1차 전사된 상기 발광층 및 상기 전자수송층의 이중층을 상기 정공수송층 상에 2차 전사시키는 단계;를 포함할 수 있으며, 이는 상기 <페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법>과 동일할 수 있다. 이 때 <페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법>의 정공수송층은 상기 <페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법>의 리시버 기관일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조방법은 상기 전사인쇄된 이중층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0072] 상기 전사인쇄된 이중층 상에 음극을 형성하는 방법은 스퍼터링(sputtering)법, 기상증착법 또는 이온빔증착법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다. 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 발광 다이오드의 기능을 저하시키지 않는 관점에서, 상기 전사인쇄된 이중층 상에 음극을 형성하는 바람직한 방법은 기상증착법일 수 있다.
- [0073] 상기 음극은 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 나트륨(Na), 칼륨(K), 인듐(I), 이트륨(Y), 리튬(Li), 은(Ag), 납(Pb), 세슘(Cs) 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 발광 다이오드의 음극으로서 활용할 수 있는 물질이면, 그 어떠한 것이어도 무방하다.
- [0074] 도 4는 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드의 RGB 픽셀화 패턴을 이용하여 Johannes Vermeer의 "진주 귀걸이를 한 소녀" 그림을 나타내는 광발광 이미지이다. 보다 구체적으로 (i) 내지 (iii) 각각은 컬러 이미지를 표현하기 위해 RGB 서브픽셀을 확대한 것이다. 도 4를 참조하면, 각 RGB 서브픽셀의 크기를 조정하는 것을 통해 픽셀의 다양한 색상을 구현할 수 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드는 두께가 0.5 내지 3 μm 의 초박형일 수 있다. 상기과 같은 두께는 발광층으로서 페로브스카이트 발광체를 도입한 점 및 상기 전사인쇄 단계에서 스탬프로부터 압력이 가해진 점에 기인할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 외부 양자 효율은 최대 15.3 %일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 외부양자효율에 관한 구체적인 내용은 하기의 {실시예 및 평가}에서 상세히 설명하도록 한다.
- [0077] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0079] {실시예 및 평가}

[0080] <실시예>

[0081] 1. 페로브스카이트 발광체의 제조

[0082] 10 mL의 1-octadecene, 0.271 g의 Cs_2CO_3 및 0.83 mL의 oleic acid를 120 °C, 진공 하에 1 시간 동안 반응시켰다. 다른 플라스크에서 0.138 g의 PbBr_2 , 10 mL의 1-octadecene, 1.0 mL의 oleic acid 및 1.0 mL의 oleylamine의 혼합물을 120 °C에서 1 시간 동안 진공 건조한 다음 아르곤 분위기에서 180 °C로 가열했다. 상기의 온도에서, 0.8 mL의 cesium-oleate 용액을 PbBr_2 용액에 빠르게 주입하였다. 5 초 후, 반응을 빙수욕으로 켜팅하였다. 생성물을 아세토니트릴을 사용한 표준 원심분리에 의해 정제하고 추가 사용을 위해 사이클로헥산에 재분산시켰다. Perovskite nano crystal(PeNC)의 광학적 특성과 화학적 안정성을 향상시키기 위해 4차 ammonium bromide를 사용하여 PeNC의 표면 리간드 교환을 수행했다. 1.25 mL의 Didodecyldimethyl ammonium bromide 용액(toluene 중 0.05 M)과 62.5 μL 의 oleic acid를 8.0 mL의 합성된 PeNC 용액(toluene 중 6.25 mg/mL)에 도입했다. 생성물을 아세토니트릴을 사용한 표준 원심분리에 의해 정제하고 추가 사용을 위해 사이클로헥산에 재분산시켰다(녹색 발광 PeNC의 제조)

[0083] CsPbX_3 PeNC의 할라이드 함량 조성을 제어하여 다른 색상(즉, 적색과 청색)을 가진 PeNC를 제조했다.

[0084] 청색 발광 PeNC는 상기 리간드 교환 반응에서 Didodecyldimethyl ammonium bromide 대신 didodecyldimethyl ammonium chloride를 사용한 점을 제외하고 녹색 발광 PeNC의 제조와 동일하게 하여, 청색 발광 PeNC를 제조했다.

[0085] 또한, 적색 발광 PeNC는 0.8 mL의 cesium-oleate 용액을 PbI_2 용액에 빠르게 주입한 것을 제외하고, 녹색 발광 PeNC의 제조와 동일하게 하여, 적색 발광 PeNC를 제조하였다.

[0087] 2. 페로브스카이트 발광 다중층의 제조

[0088] 실시예 1

[0089] 도너 기판 상에 스핀 코팅을 통하여 peNC층(발광층)을 증착시키고, 상기 PeNC층 상에 25 nm 두께로 TPBi층(전하 수송층)을 열증착 시켰다. PDMS 스탬프를 이용하여, PeNC/TPBi층을 등각으로 접촉시키고 196 kPa($\sim 2 \text{ kgf/cm}^2$)의 압력으로 누른 다음 상기 PeNC/TPBi층을 도너 기판에서 분리하였다. 상기 스탬프로 픽업(pick-up)한 PeNC/TPBi층을 음각 트렌치에 접촉시켜, 상기 스탬프와 음각 트렌치 사이의 표면 에너지 차이로 인해, 접촉된 PeNC층이 음각 트렌치로 전사되었고, 스탬프 상의 PeNC/TPBi층은 패틴화되었다. 이후 패틴화된 PeNC/TPBi층을 리시버 기판 상에 전사시켰다. 상기 리시버 기판 상에 전사된 PeNC/TPBi층에 미량의 메틸아세테이트를 사용하여 TPBi층을 제거하였다(이하 "실시예 1"이라함).

[0090] 비교예 1

[0091] 전하수송층으로서 TPBi를 포함하지 않는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 하여, 페로브스카이트 발광 다중층을 제조하였다(이하 "비교예 1"이라함).

[0093] 3. 페로브스카이트 발광 다이오드의 제조

[0094] 제조예 1

[0095] 패틴화된 ITO층에 PEDOT:PSS층을 5,000 rpm에서 40 초 동안 스핀 코팅하고 140 °C에서 10분 동안 어닐링하였다. 샘플을 글로브 박스로 옮기고, 정공수송층으로서 poly-TPD(4 mg/mL)을 3,000 rpm에서 40 초 동안 스핀 코팅을 통해 증착한 다음, 100 °C에서 3분 동안 어닐링하였다. TPBi/PeNC 이중층을 도너 기판으로부터 상기 poly-TPD층(정공수송층)으로 전사 인쇄했다. 전사 인쇄된 TPBi층을 메틸 아세테이트로 제거하고 50 nm 두께의 TPBi층을 추가로 열 증착하였다. 마지막으로, $\text{LiF/Al}(1.5 \text{ nm}/90 \text{ nm})$ 전극을 고진공 조건에서 열 증착시켰다(이하 "제조예 1"이라함).

1"이라 함).

[0096] 비교제조예 1

[0097] 상기 전사 인쇄된 TPBi층을 메틸 아세테이트로 제거하지 않는 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일하게 하여 페로브스카이트 발광 다이오드를 제조하였다(이하, "비교제조예 1"이라 함).

[0098] 비교제조예 2

[0099] 패터화된 ITO 유리에 PEDOT:PSS층을 5,000 rpm에서 40 초 동안 스핀 코팅하고 140 °C에서 10 분 동안 어닐링하였다. 샘플을 글로브 박스로 옮기고, 정공수송층(HTL)으로서 poly-TPD(4 mg/mL)을 3,000 rpm에서 40 초 동안 스핀 코팅을 통해 증착한 다음, 100 °C에서 3 분 동안 어닐링하였다. 상기 정공수송층 상에 PeNC 발광층을 스핀 코팅하여 증착시키고, 상기 발광층 상에 전하수송층(TPBi)을 50 nm 두께로 열증착을 통해 도입하였다. 마지막으로, LiF/Al(1.5 nm/90 nm) 전극을 고진공 조건에서 열 증착시켰다(이하 "비교제조예 2"라 함).

[0101] <평가>

[0102] 1. 페로브스카이트 발광 다이오드 구조의 확인

[0103] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 TEM 사진 및 각 층의 에너지 준위를 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, (a)는 제조예 1의 TEM 사진을 나타내고, (b)는 제조예 1의 각 층의 에너지 준위를 나타낸다.

[0104] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광 다이오드는 양극(ITO), 정공수송층(PEDOT/Poly-TPD), 발광층(PeNCs), 전하수송층(TPBi) 및 음극(LiF/Al)의 층상구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0106] 2. 전사 인쇄시 발광층 손실 평가

[0107] 도 6은 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조 방법에 있어서, 2차 전사 인쇄 시 전하수송층 유무에 따른 점탄성 스탬프 상에 잔류하는 발광층을 나타낸다. 보다 구체적으로, (a)는 전하수송층을 포함할 때 점탄성 스탬프 상에 잔류하는 발광층을 도시한 그림이고, (b)는 전하수송층을 포함하지 않을 때 점탄성 스탬프 상에 잔류하는 발광층을 도시한 그림이고, (c)는 전하수송층을 포함할 때 점탄성 스탬프 상에 잔류하는 발광층을 나타내는 사진이고, (d)는 전하수송층을 포함하지 않을 때, 점탄성 스탬프 상에 잔류하는 발광층을 나타내는 사진이다.

[0108] 도 6을 참조하면, 발광층 및 전하수송층의 이중층 전사 인쇄할 때, 발광층 단일 전사인쇄 때 보다 스탬프 상에 잔류하는 발광층이 더 적은 것을 확인할 수 있다. 이는 즉, 본 발명의 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법에 있어서, 발광층 및 전하수송층의 이중층 전사 인쇄하는 것이 발광층의 손실을 저감시키는 효과가 있음을 의미한다.

[0110] 3. 에너지효율 평가

[0111] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 외부양자효율(EQE)의 분포를 나타내는 그래프이다.

[0112] 도 7을 참조하면, 본 발명의 페로브스카이트 발광 다이오드는 약 9 내지 15.3 % 범위의 EQE를 나타내고, 최대 EQE는 15.3 %를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0113] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광다이오드의 전류 밀도 대 외부양자효율(EQE)를 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로, 제조예 1 및 비교예 1 내지 2의 전류 밀도 대 외부양자효율(EQE)을 나타낸다.

[0114] 도 8을 참조하면, 10^{-2} 내지 10^2 mA/cm² 범위의 전류 밀도에서 제조예 1이 가장 높은 EQE를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0115] 상기 도 7 내지 8에서 확인할 수 있듯, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 발광 다이오드의 외부양자효율(~15.3 %)은 상기 전하수송층을 상기 유기용매로 처리하는 것을 통해 전하수송층 표면이 개질되고, 상기 스탬프로부터 가해진 압력으로 인해 상기 발광층의 패킹(packing)이 개선된 것에 기인한다.

[0116] 하기 표 1은 제조예 1 및 비교제조예 1 내지 2를 전기화학 임피던스 분석을 수행하여, 전해액 저항(R_s) 및 전하전달 저항(R_{ct})의 결과를 나타낸 것이다. 상기 R_s 는 전해질 저항 또는 접촉 저항을 의미하는 직렬 저항을 의미하고, 상기 R_{ct} 는 전극 계면에서 산화 및 환원 반응 때문에 발생하는 전하전달 저항을 의미한다. 옴의 법칙($V=IR$)에 따라 상기의 저항값과 전류는 반비례의 관계에 있다. 즉 저항값이 클수록 흐르는 전류의 양이 적어지는 것을 의미한다. 전기화학 임피던스 분석을 위해 각 페로브스카이트 발광다이오드에 4.0 V의 바이어스를 인가하였다.

표 1

[0117]		$R_s[\Omega]$	$R_{ct}[\Omega]$
	제조예 1	39.80	2.95×10^3
	비교제조예 1	119.96	1.57×10^6
	비교제조예 2	67.09	2.23×10^4

[0118] 표 1을 참조하면, 제조예 1은 R_s 및 R_{ct} 모두에서 비교제조예 1 내지 2 에 비해 작은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 발광 다이오드는 전류 전달의 효율이 우수함을 의미한다.

[0120] 본 발명의 이중층 전사인쇄를 통한 페로브스카이트 발광 다중층의 제조방법은 발광층 도입 시 발광층의 손실을 저감할 수 있다.

[0121] 또한 본 발명의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 발광다이오드는 최대 14.8%의 외부 양자 효율을 나타낼 수 있다.

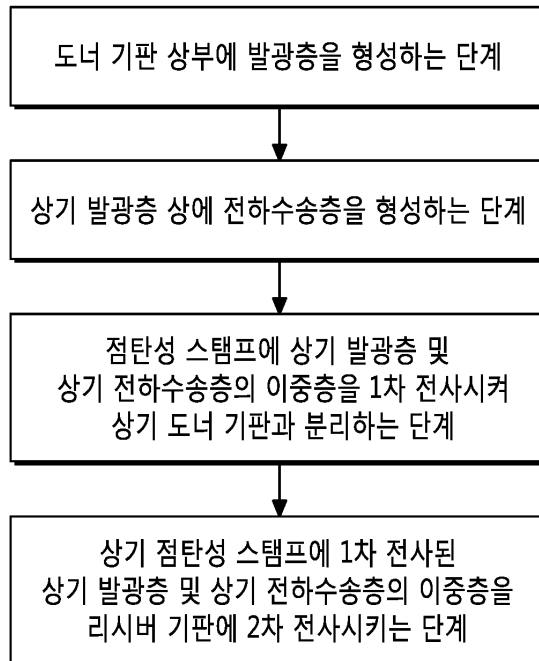
[0122] 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 발광다이오드는 초박형으로 제작될 수 있으며, 피부에 부착 가능한 초박형 디스플레이의 소재로서 활용될 수 있다.

[0123] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

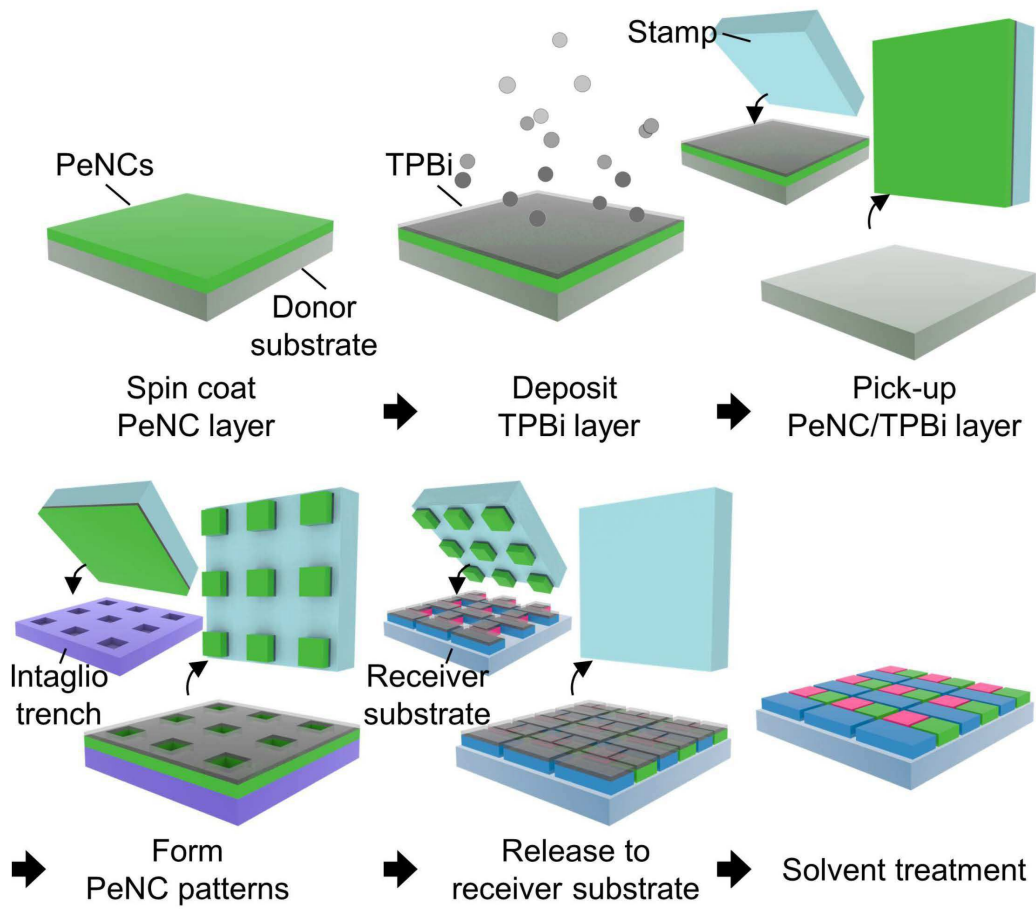
[0124] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

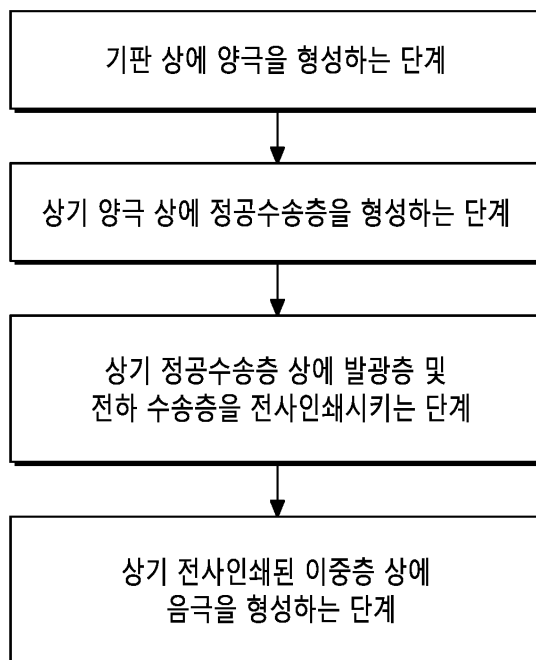
도면1



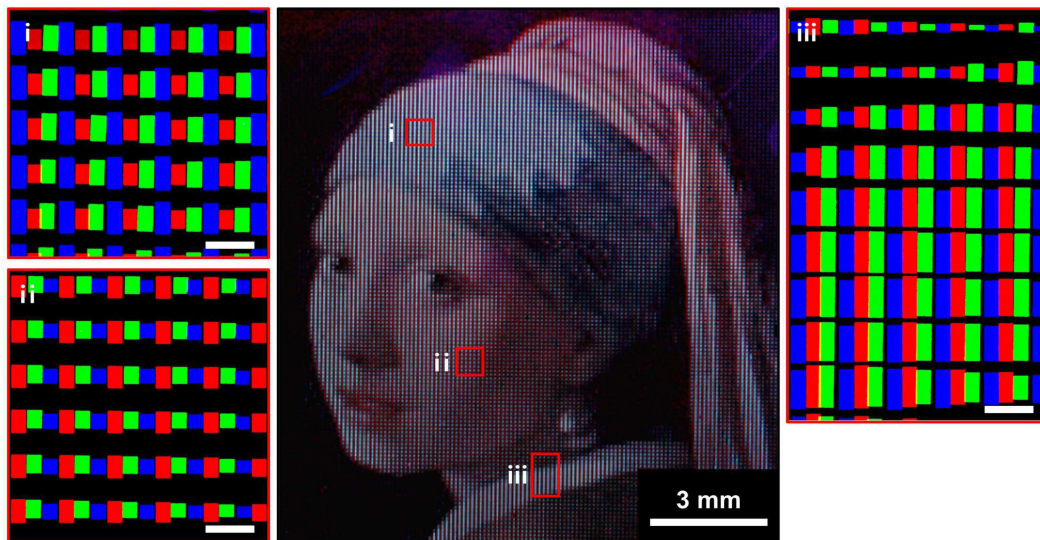
도면2



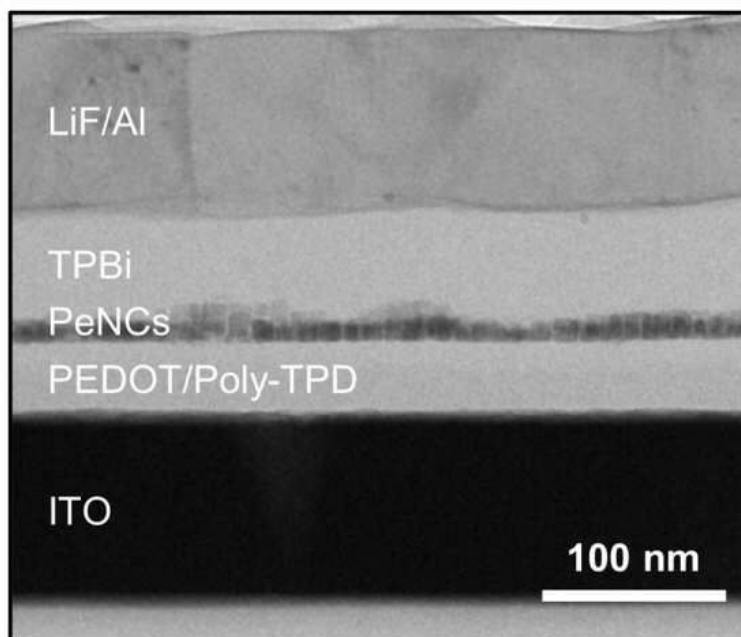
도면3



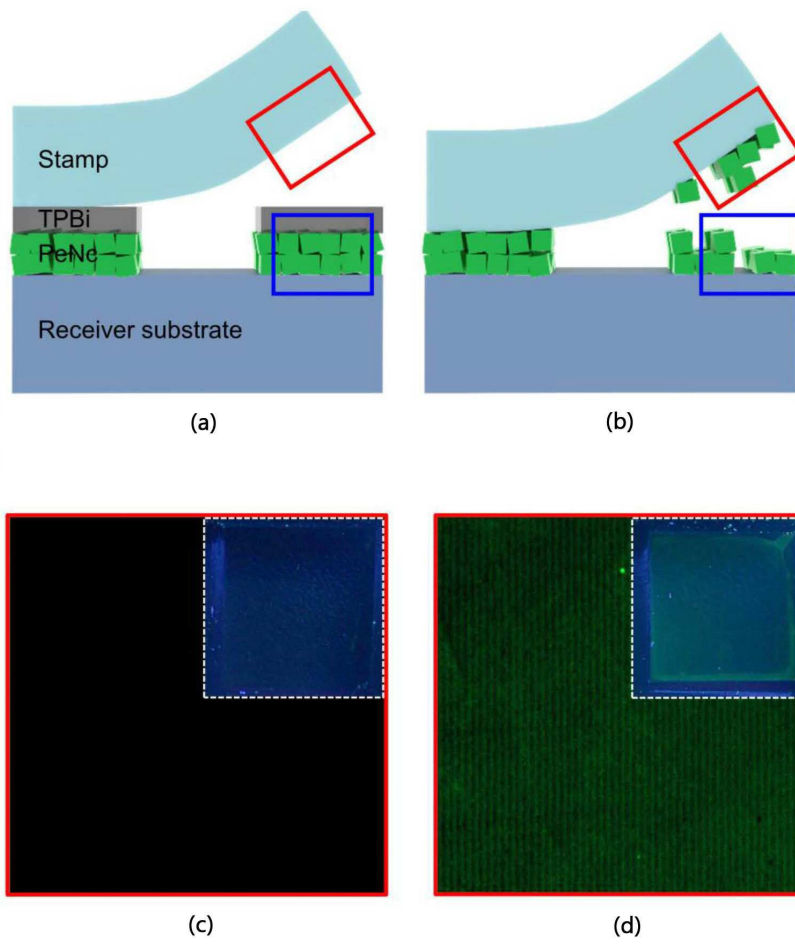
도면4



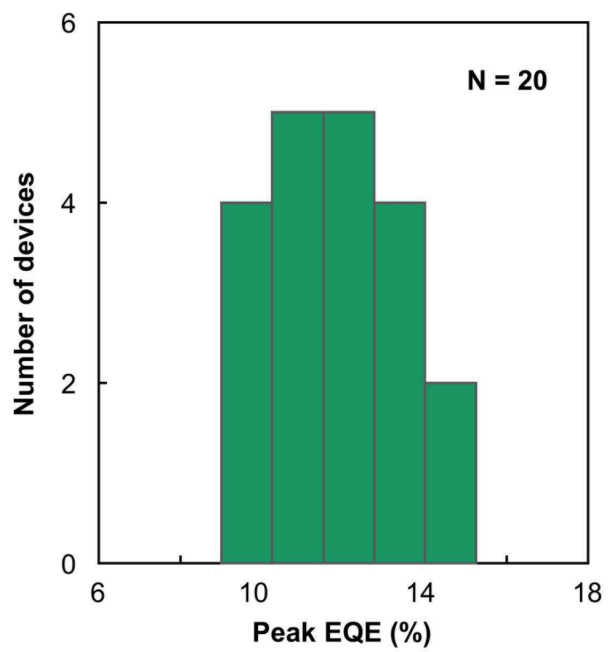
도면5



도면6



도면7



도면8

