

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 16일 (16.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/010800 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/56 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011730
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 28일 (28.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0074917 2012년 7월 10일 (10.07.2012) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 최경철 (CHOI, Kyung Cheol); 305-701 대전시 유성구 구성동 한국과학기술원 5-5223, Daejeon (KR).
김진영 (KIM, Jin Yeong); 305-701 대전시 유성구 구성동 한국과학기술원 5-5223, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 명문 (MYUNG MOON IP & LAW FIRM); 135-933 서울시 강남구 테헤란로 14길 16, 8층 (역삼동, 라인빌딩), Seoul (KR).

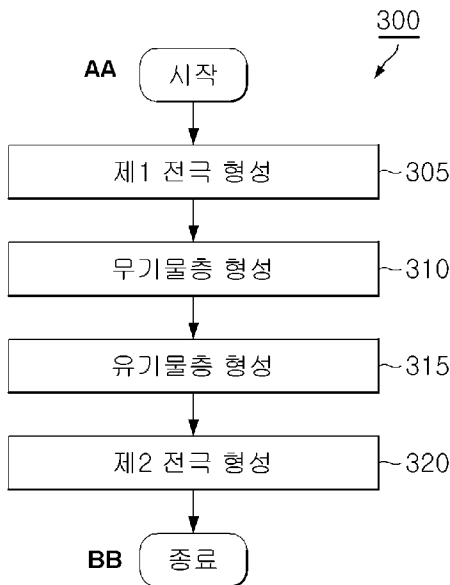
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE ELEMENT CONTAINING INORGANIC MATERIAL LAYER IN WHICH HOLE IS FORMED

(54) 발명의 명칭: 구멍이 형성된 무기물 층을 포함하는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법



(57) Abstract: A method for producing an organic light-emitting diode element includes: (a) a step of forming a first electrode on a substrate, (b) a step of forming an inorganic material layer having a nanostructure and containing multiple holes on the first electrode, (c) a step of forming an organic material layer on the inorganic material layer, and (d) a step of forming a second electrode on the organic material layer. The holes in the inorganic material layer are formed randomly, and the inorganic material layer is formed by means of a wet etching process using a metal mask. The organic material layer contains a wave-shaped nanostructure which is inserted into the holes of the inorganic material layer, and the second electrode contains a wave-shaped nanostructure which is inserted into the wave-shaped nanostructure of the organic material layer.

(57) 요약서: 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법은, (a) 기판 위에 제 1 전극을 형성하는 단계와, (b) 제 1 전극 위에, 나노 구조를 가지고 다수의 구멍들을 포함하는 무기물 층을 형성하는 단계와, (c) 무기물 층 위에 유기물 층을 형성하는 단계와, (d) 유기물 층 위에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함한다. 무기물 층의 구멍들은 비주기적으로 형성되고, 무기물 층은 금속 마스크를 이용하는 습식 식각 공정에 의해 형성된다. 유기물 층은 무기물 층의 구멍들에 삽입되는 물질 형태의 나노 구조를 포함하고, 제 2 전극은 유기물 층의 물질 형태의 나노 구조에 삽입되는 물질 형태의 나노 구조를 포함한다.

- 305 ... Form first electrode
310 ... Form inorganic material layer
315 ... Form organic material layer
320 ... Form second electrode
AA ... Start
BB ... End

WO 2014/010800 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 구멍이 형성된 무기물 층을 포함하는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 유기 발광 다이오드 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 구멍(hole)이 형성된 무기물 층을 포함하는 유기 발광 다이오드 소자의 제조방법(생산방법)에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 제조 기술의 발달과 영상 처리 기술의 발달에 따라 경량 및 박형화가 용이하고 고화질을 실현할 수 있는 평판 디스플레이 소자들의 상용화 및 보급 확대가 급격히 진행되고 있으며, 이러한 평판 디스플레이 소자로서 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 또는 유기발광 다이오드(organic light emitting diode display: OLED) 등이 있다.
- [3] 평판 디스플레이 소자들 중 LCD 와 OLED 등은 경량 및 박형화와 고화질의 용이성으로 인해 개인용 휴대기기(예를 들어, 휴대폰, PDA, 또는 휴대용 컴퓨터) 등에 널리 채용되고 있다.
- [4] OLED 표시 소자는 외부로부터의 전기장을 형광성 화합물에 인가하여 자체 발광시키는 소자로서, 휘도, 색대비, 시야각, 응답속도, 및 내환경성 등이 매우 우수한 것으로 알려져 있으며, 직류 저전압 구동, 고속 응답성, 및 다색화 등에서 무기 발광 다이오드 표시 소자보다 우수한 특성을 갖는 것으로, 보다 구체적으로 양전극(애노드 전극)과 음전극(캐소드 전극)을 이용하여 외부로부터 전자와 정공을 주입하고, 그것들의 재결합 에너지에 의한 발광을 통해 패널 상에 임의의 영상을 디스플레이(display)한다.
- [5] OLED 디바이스가 다른 디스플레이 디바이스에 비하여 가지는 중요한 특징 중 하나는 구동 전압이 낮다는 것이다. 실험적으로 구현되는 수준의 OLED는 10V 이내에서 구동되면서도 충분히 많은 양의 광을 출력시킬 수 있다는 점에서 다른 디스플레이 소자에 비하여 우월성을 갖는다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 유기 발광 다이오드 소자에 다수의 구멍들(holes)을 포함하는 무기물 층을 삽입하는 것에 의해, 발광 효율 및 전력효율을 향상시킬 수 있는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법은, (a) 기판 위에 제1 전극을 형성하는 단계; (b) 상기

제1 전극 위에 나노 구조를 가지고 다수의 구멍들을 포함하는 무기물 층을 형성하는 단계; (c) 상기 무기물 층 위에 유기물 층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 유기물 층 위에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 무기물 층의 구멍들은 비주기적으로 형성되고, 상기 무기물 층은 금속 마스크를 이용하는 습식 식각 공정에 의해 형성될 수 있으며, 상기 유기물 층은 상기 무기물 층의 구멍들에 삽입되는 물질 형태의 나노 구조를 포함하고, 상기 제2 전극은 상기 유기물 층의 물질 형태의 나노 구조에 삽입되는 물질 형태의 나노 구조를 포함할 수 있다.

- [8] 상기 금속 마스크의 물질은, Ag, Au, 또는 Cu를 포함하며, 상기 금속 마스크는 200(°C) 이상이고 400(°C) 이하의 온도로 Ag, Au, 또는 Cu를 포함하는 금속 층을 열처리하는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 금속 층은 상기 구멍들이 형성되지 않은 무기물 층 위에 열 증착법에 의해 증착될 수 있다. 상기 습식 식각 공정은 pH가 5이상이고 7이하인 식각 용액을 사용할 수 있다.
- [9] 상기 제1 전극은 투명 전극이고, 상기 제2 전극은 메탈 전극일 수 있다. 상기 제1 전극은 메탈 전극이고, 상기 제2 전극은 투명 전극일 수 있다. 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 각각 투명 전극일 수 있다.
- [10] 상기 무기물 층의 두께는 10(nm) 이상이고 200(nm) 이하일 수 있다. 상기 구멍들 사이의 간격은 0(nm)을 초과하고 800(nm) 이하일 수 있다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법은, 유기 발광 다이오드 소자의 내부에 구멍이 형성된 무기물 층을 포함하므로, 도파관 모드와 표면 플라즈몬을 빛으로 추출시켜 도파관 모드와 표면 플라즈몬 모드에 의한 광 손실(에너지 손실)을 감소시킴으로써 유기 발광 다이오드 소자의 발광 효율 및 전력 효율을 향상시킬 수 있고, 전기적 특성을 향상시킬 수 있고 특정파장에서의 광 추출을 향상시킬 수 있다.
- [12] 본 발명은 금속 마스크 제작에 사용되는 금속 층을 형성하기 위한 열 증착법, 및 상기 금속 마스크를 이용하는 습식 식각 공정을 사용하는 것에 의해 구멍들이 비주기적으로(랜덤(random)하게) 형성된 무기물 나노 구조를 포함하는 유기발광 다이오드 소자를 제조할 수 있으므로, 저가의 대면적 공정을 통해 광추출 효율이 향상된 유기 발광 다이오드 소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 본 발명의 상세한 설명에서 사용되는 도면을 보다 충분히 이해하기 위하여, 각 도면의 간단한 설명이 제공된다.
- [14] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법을 설명하는 도면이다.
- [15] 도 2는 도 1의 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법에 의해 제조된 무기물 층(130) 및 금속 마스크(125)의 실시예들을 설명하는 도면이다.

- [16] 도 3은 도 1의 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법에 의해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자(200)를 나타내는 사시도이다.
- [17] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법(300)을 설명하는 흐름도(flow chart)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 본 발명, 및 본 발명의 실시예에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는, 본 발명의 실시예를 예시하는 첨부 도면 및 첨부 도면에 기재된 내용이 참조되어야 한다.
- [19] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하는 것에 의해, 본 발명을 상세히 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 구성 요소를 나타낼 수 있다.
- [20] 일반적인 유기 발광 다이오드 소자는 기판 위에 순서대로 각각 적층된 투명 전극, 유기물 층, 및 메탈(metal) 전극으로 구성될 수 있다. 투명 전극 및 유기물 층은 일반적으로 기판에 비해 굴절률이 크기 때문에, 유기 발광 다이오드 소자가 발광할 때 투명 전극 및 유기물 층 부근에서 도파관 모드(waveguide mode)가 발생하고 상당한 양의 빛이 도파관 모드로 손실될 수 있다. 또한, 유기 발광 다이오드 소자가 발광할 때 메탈 전극 부근에서 발생하는 표면 플라즈몬 모드로 인해 상당한 양의 빛이 표면 플라즈몬 형태로 손실(광 손실)될 수 있다. 즉, 일반적인 유기 발광 다이오드 소자는, 투명 전극 및 유기물 층 부근에서 발생하는 도파관 모드와, 메탈 전극 근처에서 발생하는 표면 플라즈몬 모드로 인해 낮은 광 추출 효율 특성을 가져 발광 효율이 저하되는 특성을 가질 수 있다. 상기 도파관 모드는 도파관 효과로 인해 광(빛)이 유기 발광 다이오드 소자 내에 포획되는 것을 의미할 수 있다. 상기 표면 플라즈몬(또는 표면 플라즈몬 모드)은 입사된 빛의 전기장에 의해 금속막 표면에 유도된 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자로서 금속 박막 표면에서 일어나는 자유 전자들의 집단적인 진동을 의미하고, 금속막 표면에 국부적으로 존재한다. 평평한(Planar) 금속 층의 표면에서 입사광의 전기장에 의해 여기된 플라즈몬은 금속 표면에서 전파하기 때문에 표면 플라즈몬(surface plasmon)이라 부르기도 한다.
- [21] 도파관 모드로 인한 손실(광 손실)을 복구하기 위한 방법으로서 광 결정(photonic crystal)을 이용하는 방법이 참고문헌 1인 (Young Rag Do, Yoon-Chang Kim, Young-Woo Song, and Yong-Hee Lee, "Enhanced light extraction efficiency from organic light emitting diodes by insertion of a two-dimensional photonic crystal structure", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 96 (12), 7629, 2004)에 기재되어 있다. 상기 도파관 모드로 인한 손실을 복구하는 방법은, 기판과 유기 발광 다이오드 소자의 투명 전극 사이에 광 결정(photonic crystal) 구조를 삽입하여, 투명 전극 및 유기물 층에서 발생하는 도파관 모드를 브래그 산란(Bragg scattering) 현상을 통해 빛으로 추출하는 방법으로, 이를 통해 유기

발광 다이오드 소자의 발광 효율 향상이 가능할 수 있다. 이 방법은 도파관 모드를 빛으로 추출하는 데에는 효과적인 방법이나, 표면 플라즈몬을 빛으로 추출하는 것이 어려워 표면 플라즈몬에 의한 광 손실을 극복하는 데는 효과적이지 못하다. 또한 상기 방법은 각도(발광 각도)에 따라 발광 강화(발광 강화의 정도) 및 발광 스펙트럼이 달라지는 단점을 가질 수 있다.

- [22] 수백 나노 단위의 주기적인 물결 패턴을 유기 발광 다이오드 소자에 적용함으로써 도파관 모드 및 표면 플라즈몬에 의한 광 손실을 극복시켜 발광 효율을 향상시키는 방법들이, 참고문헌 2인 (Won Hoe Koo, Soon Moon Jeong, Suzushi Nishimura, Fumito Araoka, Ken Ishikawa, Takehiro Toyooka, and Hideo Takezoe, "Polarization Conversion in Surface-Plasmon-Coupled Emission from Organic Light-Emitting Diodes Using Spontaneously Formed Buckles", ADVANCED MATERIALS, 23, 1003-1007, 2011"), 및 참고문헌 3인 (Yu Bai, Jing Feng, Yue-Feng Liu, Jun-Feng Song, Janne Simonen, Yu Jin, Qi-Dai Chen, Jian Zi, Hong-Bo Sun, "Outcoupling of trapped optical modes in organic light-emitting devices with one-step fabricated periodic corrugation by laser ablation", ORGANIC ELECTRONICS, 12, 1927-1935, 2011)에 기재되어 있다. 이 방법들도 발광 각도에 따라 발광 스펙트럼 및 발광 강화가 크게 달라지는 단점을 가진다. 또한, 이 방법들에서 주기적인 패턴의 깊이가 커지는 경우, 투명전극, 유기물 층, 및 메탈 전극 사이의 물리적 접촉 부분에 크랙(crack, 갈라짐)이 발생됨으로써, 유기발광 다이오드 소자의 전기적 특성을 불안정하게 만드는 단점이 있을 수 있다. 상기 크랙은 유기 발광 다이오드 소자의 수명을 저하시키는 요소로도 작용할 수 있다.
- [23] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법을 설명하는 도면이다.
- [24] 도 1을 참조하면, 본 발명의 유기 발광 다이오드 소자는, 기판(105), 투명 전극 또는 메탈 전극인 제1 전극(110), 나노 무기물 구조인 무기물 층(oxide nano-structure)(130), 발광층을 포함하는 유기물 층(미도시), 및 메탈 전극 또는 투명 전극인 제2 전극(미도시)을 포함한다. 기판(105) 위에 제1 전극(110), 무기물 층(130), 유기물 층, 및 제2 전극이 순서대로 적층(형성)된다. 기판(105)은 투명한 유리(glass) 기판, 또는 투명한 플라스틱(plastic) 기판일 수 있다.
- [25] 예를 들어 Ag, Au, 또는 Cu와 같은 금속 입자들(금속 나노 입자들)을 포함하는 금속 층(Ag layer, 금속 박막)(120)이, 열 증착 방법에 의해 구멍들이 형성되지 않는 무기물 층(oxide layer)(115) 위에 증착된다. 이 때, 금속 층(120)의 두께는 5(nm) 이상이고 30(nm) 이하일 수 있다. 이 후, 금속 층(120)이 증착된 기판(105)을 고온에서 열처리(annealing, heating)를 하게 되면, 표면 에너지에 의해 금속 나노 입자를 포함하는 금속 층(120)은 온도, 열처리 시간(예를 들어, 1시간), 및 증착된 금속의 두께에 따라 원하는 사이즈(size)와 주기의 금속 마스크(125, Ag islands로 구성되는 Ag mask)로 형성될 수 있다. 즉, 고온에서의 금속의 응집(aggregation) 현상이 이용되어 금속 마스크가 형성될 수 있다. 이 때, 열처리 온도는 예를 들어

200(°C)이상이고 400(°C)이하일 수 있다.

- [26] 금속 마스크(125) 아래에 배치된 무기물 층(115)에 대해 선택적 식각 용액(예를 들어, DHF(Dilution HF))으로 습식 식각 공정(wet etching process)을 진행시킴으로써, 구멍들이 형성된 무기물 층인 산화물 나노 구조(oxide nano structure)(130)가 기판(105) 상의 제1 전극(110) 위에 형성될 수 있다. 무기물 층(115)의 두께는 10(nm) 이상이고 200(nm)이하일 수 있다. 무기물 층(115)의 구멍들 간의 간격은 0(nm)을 초과하고 800(nm)이하이며, 구멍의 직경은 0(nm)을 초과하고 500(nm) 이하일 수 있다. 즉, 나노 무기물 구조(130)는 나노 스케일(nano-scale)로 패터닝(patterning)된다. 무기물 층(130)이 형성된 후, 금속 마스크(125)가 예를 들어 HF와 같은 식각제(etchant)에 의해 제거될 수 있다.
- [27] 무기물 층(130)에 형성되는 나노 무기물 구조의 물질은, 예를 들어, 정공 주입 특성이 좋은 WO_3 , MoO_3 , 또는 V_2O_5 와 같은 금속 산화물일 수 있다.
- [28] 무기물 층(130)이 형성된 후, 무기물 층(130) 위에 유기물 층 및 제2 전극이 순서대로 각각 형성된다.
- [29] 나노 무기물 구조(130)를 형성하기 위해, 에칭 마스크(etching mask)를 통한 식각 공정 방법이 사용될 수 있다. 식각 공정을 위한 에칭 마스크는 금속 또는 금속 산화물 등 다양한 물질이 열 증착, 또는 E-Beam(이빔)에 의한 증착에 의해 형성될 수 있다. 열 증착(vacuum deposition)은 금속 재료(120)를 증착시키기 위해 전기 필라멘트를 이용하여 진공 챔버 내에서 보트(boat)를 가열하여 보트 위의 금속을 녹여서 목표 기판(105) 상의 무기물 층(115) 위에 응축(증착)시키는 방법이다. 열 증착에 의한 마스크 제작 과정의 경우 마스크로 사용하기 위해 추가적인 패터닝 공정을 필요로 하는 단점이 있을 수 있다. E-beam에 의한 마스크 제작의 경우 추가적인 패터닝 공정은 필요로 하지 않고, 높은 해상도(resolution)의 주기적인 구조를 얻을 수 있지만 고가의 공정인 단점이 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명은 열 증착법(thermal evaporation)을 이용하여 구멍이 형성된 무기물 층을 형성하므로, 저가로 광 추출 효율이 향상된 유기 발광 다이오드 소자를 제작할 수 있다.
- [30] 금속 마스크(메탈 마스크)(125)로 식각 공정을 통해 무기물 층(115)을 패터닝(patterning)하는 공정의 경우, 건식 식각 공정이 이용될 수 있다. 이는 무기물 층을 식각하기 위한 식각 용액의 산성 특성으로 인해 금속 마스크가 부식될 수 있기 때문이다. 금속 마스크를 통한 건식 식각 공정의 경우 정밀한 패터닝을 얻을 수는 있지만, 습식 식각 공정에 비해 공정 단가가 높은 단점이 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명은 습식 식각 공정을 이용하여 구멍을 포함하는 무기물 층을 형성하므로, 저가로 광 추출 효율이 향상된 유기 발광 다이오드 소자를 제작할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [31] 도 2는 도 1을 참조하여 설명된 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법에 의해

- 제조된 무기물 층(130) 및 금속 마스크(125)의 실시예들을 설명하는 도면이다.
- [32] 도 2를 참조하면, 도 2의 오른쪽 그림(이미지)은 열처리를 통해 형성한 금속 마스크(125)의 실시예인 구멍들을 포함하는 은(Ag, silver) 마스크를 나타내는 평면도이고, 도 2의 왼쪽 그림은 은(silver) 마스크를 이용하는 습식 식각 공정을 통하여 형성된 무기물 층(130)의 실시예인 WO₃ 층(WO₃ 나노 구조)을 나타내는 평면도이다.
- [33] 도 3은 도 1을 참조하여 설명된 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법에 의해 제조된 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자(200)를 나타내는 사시도이다.
- [34] 도 3을 참조하면, 유기 발광 다이오드 소자(200)는, 기판(205), 제1 전극(210), 다수의 구멍들이 형성되어 있는 무기물 층(구멍 난 무기물 층)(215), 유기물 층(220), 및 제2 전극(225)을 포함한다. 기판(205) 위에 제1 전극(210), 구멍들이 형성된 무기물 층(215), 유기물 층(220), 및 제2 전극(225)이 사이에 공간 없이 순서대로 적층(형성)될 수 있다.
- [35] 기판(205)은 투명한 유리(glass), 또는 투명한 플라스틱(plastic)으로 구현될 수 있다. 상기 플라스틱은 예를 들어 PET(polyethylene terephthalate, 폴리에스터) 또는 PEN(Polyethylene naphthalate, 폴리에틸렌 나프탈레이트)일 수 있다.
- [36] 제1 전극(210)은 기판(205) 위에 형성되며 유기 발광 다이오드의 양극 전극(anode)으로 사용될 수 있고, 투명 전극 또는 메탈 전극일 수 있다. 투명 전극은 ITO(Indium Tin Oxide)와 같은 투명한 제질로 구현될 수 있다. 메탈 전극은, 예를 들어, 불투명하고 반사성인 Ag, Au, 또는 Al으로 구현될 수 있다. 제2 전극(225)은 유기물 층(220) 위에 형성되며 유기 발광 다이오드의 음극 전극(cathode)으로 사용될 수 있고, 투명 전극 또는 메탈 전극일 수 있다.
- [37] 제1 전극(210)이 투명 전극이고 제2 전극(225)이 메탈 전극일 때, 유기 발광 다이오드 소자(200) 내부에서 발광한 형광은 기판(205) 방향으로 통과되어 출력될 수 있다.
- [38] 제1 전극(210)이 메탈 전극이고 제2 전극(225)이 투명 전극일 때, 유기 발광 다이오드 소자(200)는 유기물 층(220)에서 발광되는 빛이 상단의 제2 전극(225) 방향으로 나오는 전면 발광(top emitting) 방식의 유기 발광 다이오드이다.
- [39] 제1 전극(210)이 투명 전극이고 제2 전극(225)이 투명 전극일 때, 유기 발광 다이오드 소자(200) 내부에서 발광한 형광은 기판(205) 및 제2 전극(225) 양측으로 통과되어 출력될 수 있다.
- [40] 무기물 층(215)은 제1 전극(210) 위에 형성되는 나노 구조이고, 다수의 구멍들을 포함한다. 무기물 층(215)의 두께는 10(nm) 이상이고 200(nm) 이하일 수 있다. 무기물 층(215)의 구멍들 간의 간격은 0(nm)을 초과하고 800(nm) 이하이며, 구멍의 직경은 0(nm)을 초과하고 500(nm) 이하일 수 있다. 무기물 층(215)의 물질(재료)은, 예를 들어, 정공 주입(hole injection) 특성이 좋은 WO₃(Tungsten trioxide), MoO₃, 또는 V₂O₅일 수 있다. 따라서 무기물 층(215)은 정공 주입 특성이

좋은 WO_3 (Tungsten trioxide) 등을 포함하므로 무기물 층으로 인한 유기 발광 다이오드 소자(200)의 특성 저하를 방지할 수 있다.

- [41] 무기물 층(215)의 구멍은, 예를 들어, 원 형태의 구멍일 수 있다. 무기물 층(215)의 구멍은 원 형태의 구멍에 한정되지 않고 임의의 형태로 무기물 층의 일부가 관통되는 형태일 수 있다. 무기물 층(215)의 구멍들은 비주기적으로(불규칙적으로) 형성(배치)되고, 무기물 층(215)은 금속 마스크를 이용하는 습식 식각 공정에 의해 형성될 수 있다.
- [42] 무기물 층(215)의 구멍들을 불규칙하게 제작할 경우, 유기 발광 다이오드 소자의 발광 특성인 발광 강도 증가율(또는 발광 스펙트럼)이 발광 각도에 따라 달라지는 현상을 제거하는 것이 가능하고, 불규칙한 구조로 무기물 층(215)의 구멍들의 평균적인 주기(간격)를 조절하는 것으로 유기 발광 다이오드 소자의 발광 대역에 따른 발광 효율 최적화가 가능할 수 있다.
- [43] 무기물 층(215)의 위쪽에 배치되는 유기물 층(220) 및 제2 전극 층(225)은 무기물 층(215)의 구멍 형태에 따라 나노구조가 형성된 형태를 포함한다. 즉, 유기물 층(220)은 무기물 층(215) 위에 형성되는 나노 구조일 수 있고, 무기물 층(215)의 구멍들에 삽입되는 불룩한 부분들을 포함하는 하부와, 상기 불룩한 부분들에 대응하는 오목한 부분들을 포함하는 상부를 가지고, 유기물 층(220)은 상기 하부와 상부에 의해 정면에 바라보았을 때 물결 형태(물결 패턴)의 구조를 가질 수 있다. 그리고 제2 전극(225)은 유기물 층(220) 위에 형성되는 나노 구조일 수 있고, 유기물 층(220)의 오목한 부분들에 삽입되는 불룩한 부분들을 포함하는 하부와, 상기 불룩한 부분들에 대응하는 오목한 부분들을 포함하는 상부를 가지고, 제2 전극(225)은 상기 하부와 상부에 의해 정면에 바라보았을 때 물결 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [44] 유기물 층(220)은 정공 주입 층, 정공 수송 층(HTL, hole transfer layer), 발광층(EML, emission material layer), 전자 수송 층, 및 전자 주입 층을 포함할 수 있다. 유기물 층(220)은 무기물 층(215)의 구멍들에 삽입되는 물결 형태의 나노 구조를 포함한다. 제2 전극(225)은 유기물 층(220)의 물결 형태의 나노 구조에 삽입되는 물결 형태의 나노 구조를 포함한다.
- [45] 따라서 구멍이 형성된 무기물 층(215)과, 물결 형태의 구조를 가지는 유기물 층(220)과, 물결 형태의 구조를 가지는 제2 전극(225)에 의해, 제1 전극(210) 및 유기물 층(220)에서 발생하는 도파관 모드와, 메탈 전극인 제2 전극(225)에서 발생하는 표면 플라즈몬으로부터 빛을 추출하는 것에 의해, 본 발명의 유기 발광 다이오드 소자(200)는 상대적으로 높은 발광 효율을 가질 수 있다.
- [46] 본 발명은 메탈 전극 층인 제2 전극(225)도 물결 형태의 나노 구조를 포함하므로 표면 플라즈몬을 산란(scattering)시켜 빛으로 추출하는 데에 매우 효과적이다. 따라서 주로 표면 플라즈몬을 제외한 도파관 모드에서만 빛을 추출하는 데에 효과적인 광결정(photonic crystal)을 이용한 전술한 유기 발광 다이오드의 발광 효율 향상 기술보다 본 발명은 더 유리한 장점을 가질 수 있다.

- [47] 본 발명에 따른 구멍들이 형성된 무기물 층을 유기 발광 다이오드 소자에 삽입하는 방법은, 구멍이 형성된 무기물 층, 유기물 층, 및 제2 전극층만이 패터닝된 나노 구조를 가지고 제1 전극 층은 패터닝된 나노구조를 가지지 않고 평평한 형태의 나노구조를 가지므로, 전술한 주기적 물결 패터닝을 가지는 유기 발광 다이오드에서 패터닝의 깊이가 커지게 될 경우 발생하는 투명 전극 등의 갈라짐(crack) 현상을 최소화할 수 있다.
- [48] 따라서 본 발명에서 무기물 층의 두께를 두껍게 하여도 무기물 층에 구멍들이 형성되어 있으므로, 본 발명은 유기 발광 다이오드 소자의 전기적인 동작 특성 및 안정성이 저하되지 않는 장점을 가진다. 따라서 본 발명은 상기 장점에 의해 구멍이 형성된 무기물 층의 두께를 두껍게 하여 도파관 모드와 표면 플라즈몬을 더욱 효과적으로 산란(scattering)시켜, 전술한 주기적 물결 패터닝을 가지는 유기 발광 다이오드보다 유기 발광 다이오드 소자의 발광 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [49] 본 발명에서는 WO_3 (Tungsten trioxide)과 같은 정공 주입 특성이 좋은 물질로 무기물 층이 제작될 수 있으므로, 유기 발광 다이오드의 동작 전압을 상대적으로 감소시킬 수 있다. 따라서 본 발명은 전력 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 동작 전압은 제1 전극과 제2 전극 사이에 인가되는 전압일 수 있다.
- [50] 전술한 바와 같이, 본 발명은 WO_3 (Tungsten trioxide) 등과 같은 정공 주입 특성이 양호한 물질을 가지는 무기물 층을 포함하여 제작될 수 있으므로 주입되는 정공의 수의 증가와 같은 정공 주입 특성을 향상시켜 유기 발광 다이오드 소자의 동작 전압을 낮출 수 있고 구멍이 형성된 무기물 층에 의해 광추출 효율도 증가하므로 유기 발광 다이오드 소자(200)의 전력 효율을 증가시킬 수 있다.
- [51] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법(300)을 설명하는 흐름도(flow chart)이다. 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법(300)에 의해 도 1, 도 2, 또는 도 3에 도시된 유기 발광 다이오드 소자가 제작될 수 있다.
- [52] 도 4를 참조하면, 제1 전극 형성 단계(305)에서 기판 위에 제1 전극이 형성된다. 기판은 투명한 유리 기판, 또는 투명한 플라스틱 기판일 수 있다.
- [53] 무기물 층 형성 단계(310)에 따르면, 상기 제1 전극 위에, 나노 구조를 가지고 다수의 구멍들을 포함하는 무기물 층이 형성된다. 무기물 층의 구멍들은 비주기적으로 형성되고, 무기물 층은 금속 마스크를 이용하는 습식 식각 공정에 의해 형성될 수 있다. 무기물 층의 물질은 WO_3 (Tungsten trioxide), MoO_3 , 및 V_2O_5 중 어느 하나일 수 있다. 무기물 층의 두께는 10(nm) 이상이고 200(nm) 이하일 수 있다. 구멍들 사이의 간격은 0(nm)을 초과하고 800(nm) 이하이며, 구멍의 직경은 0(nm)을 초과하고 500(nm) 이하일 수 있다. 금속 마스크의 물질은, Ag, Au, 또는 Cu(Ag, Au, 및 Cu 중 어느 하나)를 포함하며, 금속 마스크는 200(°C) 이상이고 400(°C) 이하의 온도로 Ag, Au, 또는 Cu를 포함하는 금속 층을 열처리하는 것에 의해 형성될 수 있다. 금속 층은 상기 구멍들이 형성되지 않은 무기물 층 위에 열

증착법에 의해 증착될 수 있다. 습식 식각 공정은, pH(폐하지수)가 5이상이고 7이하인 식각 용액을 사용할 수 있다.

- [54] 유기물 층 형성 단계(315)에 따르면, 상기 무기물 층 위에 유기물 층이 형성된다. 유기물 층은 나노 구조일 수 있고, 무기물 층의 구멍들에 삽입되는 불록한 부분들을 포함하는 하부와, 상기 불록한 부분들에 대응하는 오목한 부분들을 포함하는 상부를 가지고, 유기물 층은 상기 하부와 상부에 의해 정면에 바라보았을 때 물결 형태의 구조를 가질 수 있다. 즉, 유기물 층은 무기물 층의 구멍들에 삽입되는 물결 형태의 나노 구조를 포함한다.
- [55] 제2 전극 형성 단계(320)에 따르면, 상기 유기물 층 위에 제2 전극이 형성된다. 제2 전극은 나노 구조일 수 있고, 유기물 층의 오목한 부분들에 삽입되는 불록한 부분들을 포함하는 하부와, 상기 불록한 부분들에 대응하는 오목한 부분들을 포함하는 상부를 가지고, 제2 전극은 상기 하부와 상부에 의해 정면에 바라보았을 때 물결 형태의 구조를 가질 수 있다. 즉, 제2 전극은 유기물 층의 물결 형태의 나노 구조에 삽입되는 물결 형태의 나노 구조를 포함한다.
- [56] 상기 제1 전극 형성 단계(305) 및 제2 전극 형성 단계(320)에 의해 형성되는 전극의 실시예는 다음과 같다. 제1 실시예에 있어서, 제1 전극은 투명 전극이고 제2 전극은 메탈 전극일 수 있다. 제2 실시예에 있어서, 제1 전극은 메탈 전극이고 제2 전극은 투명 전극일 수 있다. 제3 실시예에 있어서, 제1 전극 및 제2 전극은 각각 투명 전극일 수 있다.
- [57] 이상에서와 같이, 도면과 명세서에서 실시예가 개시되었다. 여기서, 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이며 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다. 그러므로 이 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명으로부터 다양한 변형 및 균등한 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법에 있어서,
 (a) 기판 위에 제1 전극을 형성하는 단계;
 (b) 상기 제1 전극 위에 나노 구조를 가지고 다수의 구멍들을 포함하는 무기물 층을 형성하는 단계;
 (c) 상기 무기물 층 위에 유기물 층을 형성하는 단계; 및
 (d) 상기 유기물 층 위에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 무기물 층의 구멍들은 비주기적으로 형성되고, 상기 무기물 층은 금속 마스크를 이용하는 습식 식각 공정에 의해 형성되며,
 상기 유기물 층은 상기 무기물 층의 구멍들에 삽입되는 물질 형태의 나노 구조를 포함하고, 상기 제2 전극은 상기 유기물 층의 물질 형태의 나노 구조에 삽입되는 물질 형태의 나노 구조를 포함하는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 무기물 층의 물질은 WO_3 (Tungsten trioxide), MoO_3 , 및 V_2O_5 중 어느 하나인 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 금속 마스크의 물질은, Ag, Au, 또는 Cu를 포함하며, 상기 금속 마스크는 $200(^{\circ}\text{C})$ 이상이고 $400(^{\circ}\text{C})$ 이하의 온도로 Ag, Au, 또는 Cu를 포함하는 금속 층을 열처리하는 것에 의해 형성되는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 상기 금속 층은 상기 구멍들이 형성되지 않은 무기물 층 위에 열 증착법에 의해 증착되는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 습식 식각 공정은 pH가 5이상이고 7이하인 식각 용액을 사용하는 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 제1 전극은 투명 전극이고, 상기 제2 전극은 메탈 전극인 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 제1 전극은 메탈 전극이고, 상기 제2 전극은 투명 전극인 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극은 각각 투명 전극인 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

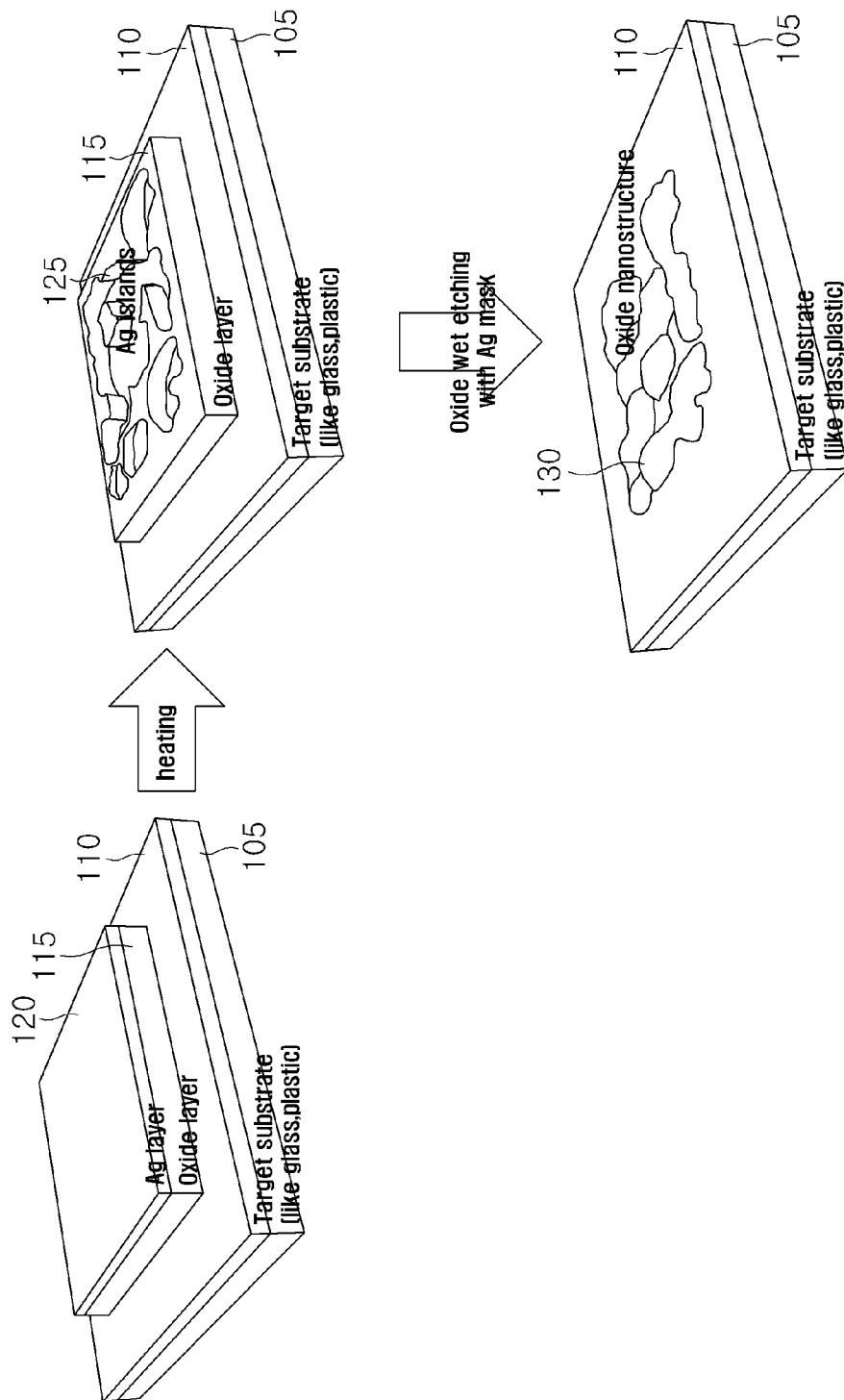
상기 무기물 층의 두께는 10(nm) 이상이고 200(nm) 이하인 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.

[청구항 10]

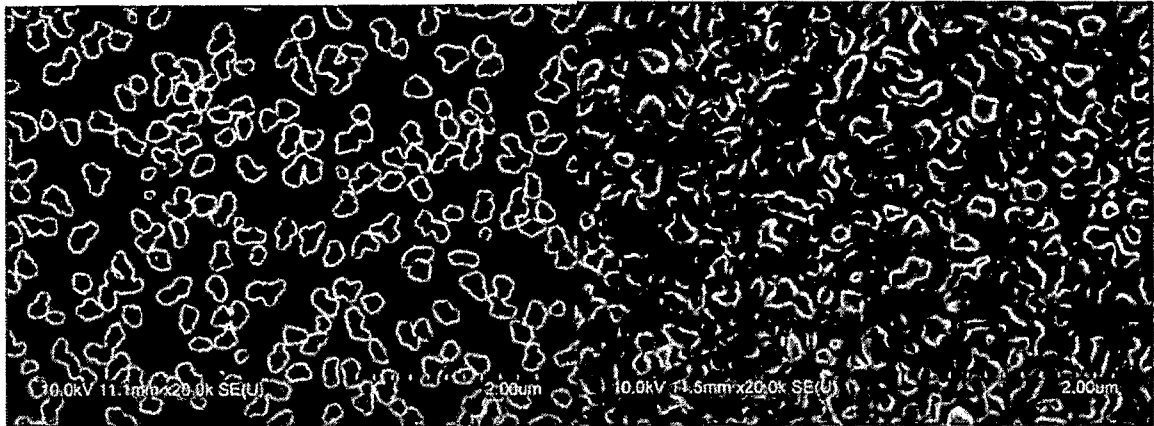
제1항에 있어서,

상기 구멍들 사이의 간격은 0(nm)을 초과하고 800(nm) 이하인 유기 발광 다이오드 소자의 제조 방법.

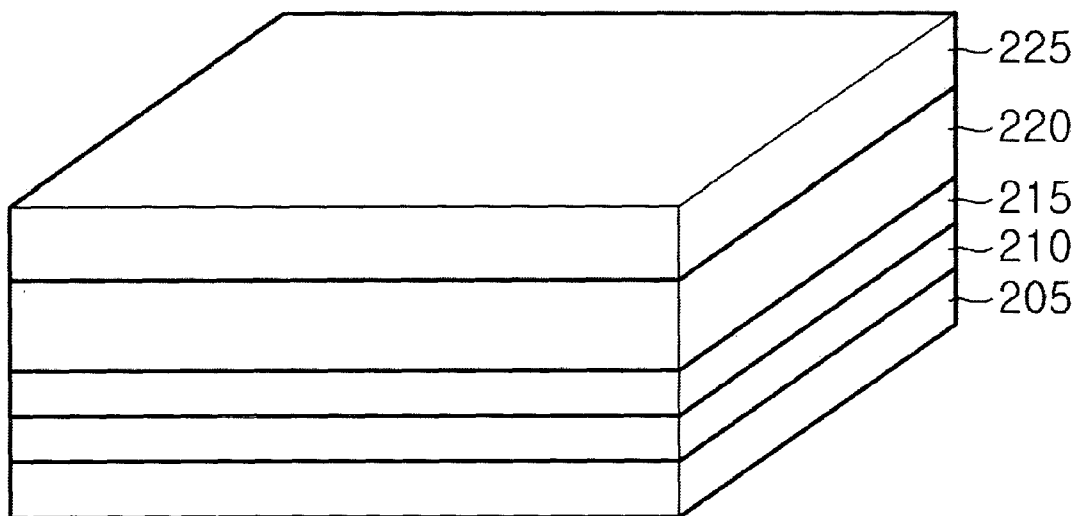
[Fig. 1]



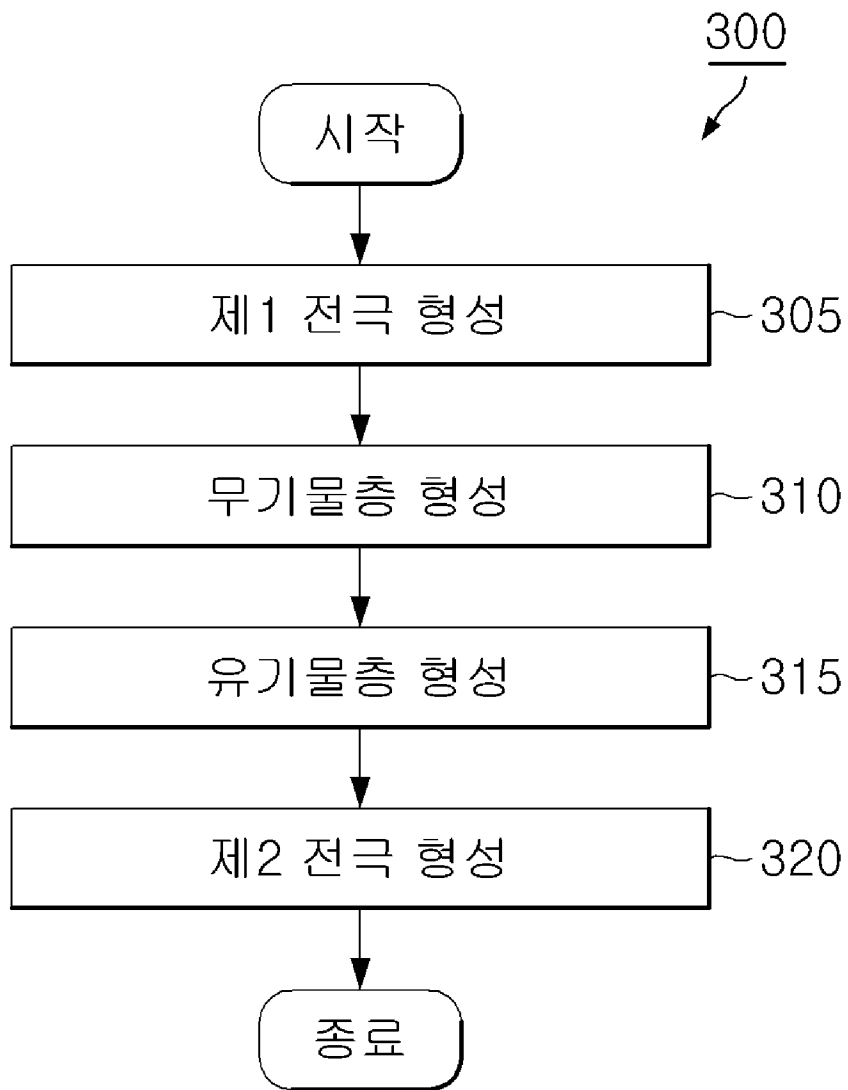
[Fig. 2]



[Fig. 3]

200

[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011730**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01L 51/56(2006.01)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 51/56; H05B 33/00; H01L 51/54; H05B 33/22; H05B 33/14; H01L 33/00; H01L 51/50; H05B 33/20

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: organic light emitting diode, hole, inorganic layer, nano structure, optical extraction efficiency, power efficiency, metal mask

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2001-0062261 A (NEC CORPORATION) 07 July 2001	1,3-10
A	See page 7; lines 2-10; and figures 2, 4.	2
Y	KR 10-0618086 B1 (NINEX CO., LTD.) 30 August 2006	1,3-10
	See abstract; claims 1, 3, 4, 9 and 10; and figure 1.	
A	KR 10-2009-0113197 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 29 October 2009	1-10
	See claims 1, 2; and figure 1.	
A	WO 2011-135494 A2 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 03 November 2011	1-10
	See abstract; claim 1; and figures 1, 3.	
A	JP 10-255982 A (HOKURIKU ELECTRIC IND CO., LTD.) 25 September 1998	1-10
	See abstract; claims 1, 2; and figure 1.	



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

09 APRIL 2013 (09.04.2013)

Date of mailing of the international search report

12 APRIL 2013 (12.04.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011730

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2001-0062261 A	07.07.2001	EP 1107334 A2 EP 1107334 A3 JP 04216681 B2 JP 2001-230069 A JP 2004-014529 A JP 2004-014530 A JP 3503579 B2 TW 502553 A US 2001-0019242 A1 US 6734624 B2	13.06.2001 20.07.2005 28.01.2009 24.08.2001 15.01.2004 15.01.2004 08.03.2004 11.09.2002 06.09.2001 11.05.2004
KR 10-0618086 B1	30.08.2006	NONE	
KR 10-2009-0113197 A	29.10.2009	NONE	
WO 2011-135494 A2	03.11.2011	WO 2011-135494 A3	19.01.2012
JP 10-255982 A	25.09.1998	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/56(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/56; H05B 33/00; H01L 51/54; H05B 33/22; H05B 33/14; H01L 33/00; H01L 51/50; H05B 33/20

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: 유기발광 다이오드, 구멍, 무기물층, 나노구조, 광추출 효율, 전력효율, 금속 마스크

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	KR 10-2001-0062261 A (닛본 덴기 가부시끼가이샤) 2001.07.07 페이지 7; 라인 2-10; 및 도면 2, 4 참조.	1,3-10 2
Y	KR 10-0618086 B1 (나이넥스 주식회사) 2006.08.30 요약; 청구항 1, 3, 4, 9, 10; 및 도면 1 참조.	1,3-10
A	KR 10-2009-0113197 A (포항공과대학교 산학협력단) 2009.10.29 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-10
A	WO 2011-135494 A2 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 2011.11.03 요약; 청구항 1; 및 도면 1, 3 참조.	1-10
A	JP 10-255982 A (HOKURIKU ELECTRIC IND CO., LTD.) 1998.09.25 요약; 청구항 1, 2; 및 도면 1 참조.	1-10

☐ 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

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

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 04월 09일 (09.04.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 04월 12일 (12.04.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

황윤구

전화번호 82-42-481-5715



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2001-0062261 A	2001.07.07	EP 1107334 A2	2001.06.13
		EP 1107334 A3	2005.07.20
		JP 04216681 B2	2009.01.28
		JP 2001-230069 A	2001.08.24
		JP 2004-014529 A	2004.01.15
		JP 2004-014530 A	2004.01.15
		JP 3503579 B2	2004.03.08
		TW 502553 A	2002.09.11
		US 2001-0019242 A1	2001.09.06
		US 6734624 B2	2004.05.11
KR 10-0618086 B1	2006.08.30	없음	
KR 10-2009-0113197 A	2009.10.29	없음	
WO 2011-135494 A2	2011.11.03	WO 2011-135494 A3	2012.01.19
JP 10-255982 A	1998.09.25	없음	