(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0015426
(43) 공개일자 2017년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) *C07D 307/78* (2006.01)
C07F 13/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/50 (2013.01)
C07D 307/78 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0012783(분할)
(22) 출원일자 2017년01월26일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-0120365
원출원일자 2014년09월11일
심사청구일자 2014년09월11일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
장진
서울특별시 서초구 잠원로 88, 302동 908호(잠원동,신반포7차아파트)
김정기
서울특별시 동대문구 경희대로 24 , 경희대학교 푸른솔문화관129호 (회기동)
크리스토프 빈센트 아비스
서울특별시 동대문구 경희대로 24 (회기동)
(74) 대리인
송인호, 최관락

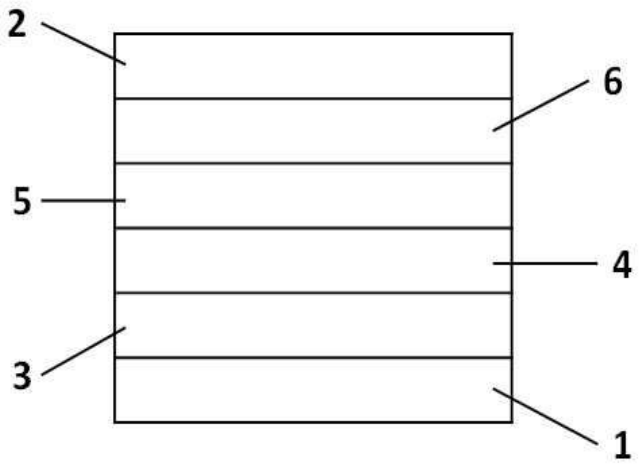
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **갈륨을 포함하는 p형 산화물 반도체를 이용한 유기 발광 다이오드 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 갈륨을 포함하는 p형 산화물 반도체를 이용한 유기 발광 다이오드 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극을 포함하는 유기 발광 다이오드에 있어서, 상기 정공 주입층은 Ga이 포함된 p형 산화물 반도체인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드가 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07F 13/00 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/52 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
H05B 33/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10045269
부처명 산업통상지원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업융합원천기술개발
연구과제명 AMOLED TV용 Soluble TFT 및 화소 형성 소재/공정 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

진공증착공정에 의해 기판 상에 양극을 형성하는 단계;

상기 양극 상에 정공 주입·수송층을 형성하는 단계;

상기 정공 주입·수송층 상에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자 수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 정공 주입층은, Ga이 포함된 p형 산화물 반도체를 용매에 혼합한 용액으로 성막하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 갈륨을 포함하는 p형 산화물 반도체를 이용한 유기 발광 다이오드 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고효율의 유기 발광 다이오드를 제작하기 위한 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 그 중에서 정공의 이동은 매우 중요한 부분이다. 대표적인 정공 주입층으로는 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)) 층을 사용하나, 정공의 주입과 이동 및 유기 발광 다이오드의 효율에 제한적이었다.

[0004] 또한, 정공 주입층으로 PEDOT:PSS를 사용하는 경우에는 어닐링(annealing) 시간이 필요하기 때문에 공정 시간이 길어지는 문제점이 있다.

[0005] 한편, 정공 주입층을 산화물 반도체로 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 산화물 반도체는, 이동도가 크고 투명하여 투명 디스플레이를 용이하게 구현할 수 있을 뿐 아니라, 종래의 기술의 한계점을 극복할 수 있는 대안 기술로서 평가되고 있기 때문이다.

[0006] 또한, 상온에서 비정질(amorphous) 또는 다결정질(polycrystalline) 구조를 갖기 때문에, 별도로 그레인(grain)을 형성하기 위한 열처리 과정이 필요하지도 않으며, 유기 발광 다이오드 적용 시, 우수한 특성을 보이고 있다.

[0007] 다만, 산화물 반도체는 oxygen-vacancies와 zinc interstitials에 의해 주로 n형으로 보고되어지고 있으며 p형 도핑이 어려운 단점을 가지고 있다.

[0008] 이처럼 현재까지 알려진 산화물 반도체는 대부분 n-type 특성을 보이고 있기 때문에 p-type 특성을 갖는 투명 산화물 반도체가 구현될 경우 유기 발광 다이오드의 정공 주입층으로의 활용에 유리한 측면이 많기 때문에 도핑 조건 조절 또는 신물질 개발 등으로 p-type 투명 산화물 반도체 소재를 찾는 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 10--2002-0077890

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은, 상술한 기술의 문제점을 해결하기 위해, 갈륨을 포함하는 p형 산화물 반도체를 이용한 유기 발광 다이오드 및 이의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극을 포함하는 유기 발광 다이오드에 있어서, 상기 정공 주입층은 Ga이 포함된 p형 산화물 반도체인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드가 제공된다.

[0012] 상기 p형 산화물 반도체는 CuS 및 SnO에 상기 Ga이 포함될 수 있다.

[0013] 상기 Ga은 전체 조성 대비, 10 내지 70 퍼센트(atomic 퍼센트) 범위일 수 있다.

[0014] 상기 p형 산화물 반도체는 하기 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3에서 선택되는 1종 이상으로 표현될 수 있다.

[0015] [화학식 1]

[0016] $CuS_{1-x}Ga_x$-SnO

[0017] [화학식 2]

[0018] $CuSGa_xSn_{1-x}O$

[0019] [화학식 3]

[0020] $CuSGa_xSnO$

[0021] 상기 화학식 1, 화학식 2, 또는 화학식 3에서 $0 < x < 1$ 이다.

[0022] 상기 정공 주입층은 미리 설정된 온도에서 열처리되거나, UV 처리된 것일 수 있다.

[0023] 상기 정공 주입층의 열처리 온도는 150 내지 250℃ 범위를 가질 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극, 정공 주입·수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극을 포함하는 유기 발광 다이오드에 있어서, 상기 정공 주입·수송층은 Ga이 포함된 p형 산화물 반도체인 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드가 제공된다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 진공증착공정에 의해 기판 상에 양극을 형성하는 단계; 용액공정에 의해, 상기 양극 상에 정공 주입층을 형성하는 단계; 진공증착공정에 의해, 상기 정공 주입층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 진공증착공정에 의해, 상기 정공 수송층 상에 발광층을 형성하는 단계; 진공증착공정에 의해, 상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자 수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 정공 주입층은, p형 산화물 반도체를 용매에 혼합한 용액으로 성막하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 갈륨을 포함하는 p형 산화물 반도체를 정공 주입층으로 제공하여 고효율의 유기 발광 다이오드를 구현할 수 있는 장점이 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따르면 용액공정을 이용하여 제조된 p형 산화물 반도체를 이용하기 때문에 저온 및 저비용 제조가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드를 나타낸 단면 구조도.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체와 PEDOT:PSS를 사용한 박막의 표면을 나타낸 도면.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 XRD (X-Ray Diffraction) 결과를 나타낸 도면.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 도면.

도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 스펙트럼 특성을 나타낸 도면.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 외부 양자 효율 특성을 나타낸 도면.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 수명 특성을 나타낸 도면.

도 8은 CuS-GaxSn1-xO 박막에서 Ga의 농도가 0~50%일 때의 XRD 결과를 나타낸 도면.

도 9는 CuS-GaxSn1-xO 박막에서 Ga의 농도가 0%, 30%, 50%일 때의 AFM 이미지를 나타낸 도면.

도 10은 CuS-SnO 박막의 (a) TEM 이미지와 (b) EDX (Energy Dispersive X-ray) 분광법에 의한 atomic mapping 이미지.

도 11은 CuS-Ga0.5Sn0.5O 박막의 (a) TEM 이미지와 (b) EDX (Energy Dispersive X-ray) 분광법에 의한 atomic mapping 이미지.

도 12는 SnO2와 CuS-GaxSn1-xO의 UPS(Ultraviolet Photo Spectroscopy) 스펙트럼과 work function, Fermi level과 valence band의 차이, 및 ionization potential의 값을 나타낸 도면.

도 13은 p형 전구체 용액의 Raman 스펙트럼 결과를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 우선, 본 발명 명세서 상의 용어에 대해 정의한다.

[0030] 용액 공정(solution process)은, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 잉크 젯 인쇄, 롤투롤 인쇄, 스크린 인쇄 등의 액상 용매를 사용하여 성막하는 기존의 모든 공정을 포함한다.

[0031] 진공증착공정은, 음압이 걸리 상태에서 증착이 이루어지는 공정을 말하는 것으로서, CVD(Chemical Vapor Deposition)법을 비롯한, PVD(Physical Vapor Deposition)법의 일종인 스퍼터링(sputtering) 등의 기존의 모든 공정을 포함한다.

[0032] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 다만, 도면의 내용은 본 발명을 보다 쉽게 설명하기 위하여 도시된 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 도면의 범위로 한정되는 것은 아님을 분명히 밝혀둔다.

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드의 단면 구조도이다.

[0034] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드는, 양극(1), 음극(2), 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5) 및 전자 수송층(6)을 포함할 수 있다.

[0035] 양극(1) 및 음극(2)은, 종래에 잘 알려진 진공증착공정(CVD; Chemical Vapor Deposition)을 이용하거나, 메탈 플레이크(flake) 내지 파티클(particle)이 바인더(binder) 등과 혼합되어 있는 페이스트 메탈 잉크를 프린팅하는 방식을 사용할 수 있고, 상기 양극 또는 음극의 형성 방법은 특별히 제한되지 아니한다.

[0036] 기판 상에 형성되는 음극(cathode)은, 소자에 전자를 제공하는 전극으로서, 이온화된 금속 물질, 소정의 액체 속에서 콜로이드(colloid) 상태인 금속 잉크 물질, 투명 금속 산화물 등을 사용할 수 있다.

[0037] 기판은, 유리(glass) 기판, PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylenenaphthelate), PP(polypropylene), PI(polyamide), TAC(tri acetyl cellulose), PES(polyethersulfone) 등을 포함하는 플라스틱 중 어느 하나를 포함하는 플라스틱 기판, 알루미늄 포일(aluminum foil), 스테인리스 스틸 포일

(stainlesssteel foil) 중 어느 하나를 포함하는 플렉서블(flexible) 기판 등이 이용될 수 있다.

[0038] 음극(2)은, 진공증착공정에 의하여 고진공 상태에서 증착되하거나, 종래의 음극으로 형성에 사용되는 금속물질을 용액 또는 페이스트 공정으로 음극을 형성할 수도 있다. 음극 형성물질은, 특별히 제한되지 않고, 종래의 음극 형성물질을 비제한적으로 사용할 수 있고, 종래의 음극 형성물질의 예시로, 산화가 잘되는 금속물질인, 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 마그네슘(Mg), 리튬(Li), 세슘(Cs) 등을 들 수 있다.

[0039] 또한 음극을 형성할 수 있는 투명 금속 산화물의 비제한적 예시로, ITO(Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide), ATO(Antimony Tin Oxide), AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 등을 들 수 있다. 또한, 투명 금속산화물 전극의 경우 졸 겔(sol-gel), 분무열분해(spray pyrolysis), 스퍼터링(sputtering), ALD(Atomic Layer Deposition), 전자 빔 증착(e-beam evaporation) 등의 공정을 적용하여 형성할 수 있다.

[0040] 전자 수송층(6)은, 음극(2)에서 발생된 전자를 발광층(5)으로 이동시켜 소자의 높은 효율을 위해 추가되는 층으로서, 음극(2)과 발광층(5) 사이에 형성된다.

[0041] 전자 수송층(6)은, 유기 물질이 진공증착공정에 의하여 고진공 상태에서 형성될 수 있다.

[0042] 발광층(5)은, 유기물질을 포함하고, 유기물질의 광전자 방출 효과에 의해 빛을 발생시킨다.

[0043] 정공 수송층(4)은 정공 주입층(3)에서 주입되는 정공을 발광층(5)으로 이동시키는 것으로 도와주는 레이어로서, 발광층(5)과 정공 주입층(3) 사이에 형성된다.

[0044] 정공 수송층(4)은, 유기 물질이 진공증착공정에 의하여 고진공 상태에서 형성될 수 있다.

[0045] 정공 주입층(3)은 양극(1)에서 주입되는 정공을 정공 수송층(4)으로 이동시키는 것을 도와주는 레이어로서, 정공 수송층(4)과 양극(1) 사이에 형성된다.

[0046] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 정공 주입층(3)은, 일반적인 PEDOT:PSS 대신 p형 산화물 반도체를 사용하여 형성된다.

[0047] 도 1에서는 정공 주입층(3)과 정공 수송층(4)이 서로 분리된 형태로 도시되어 있고, 본 실시예에 따른 p형 산화물 반도체가 정공 주입층(3)으로 형성되는 것을 설명할 것이나, 이에 한정됨이 없이 정공의 주입 및 이동을 하나의 층으로 형성하는 경우에도 정공 주입·수송층이 p형 산화물 반도체를 사용하여 형성하는 것도 본 발명의 범주에 포함될 수 있다.

[0048] 바람직하게, p형 산화물 반도체는 갈륨(Ga)을 포함할 수 있으며, p형 산화물 반도체 내의 갈륨 함량은 10 내지 70 atomic 퍼센트 범위일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, p형 산화물 반도체는 용액 공정을 통해 형성될 수 있으며, 이때 용매는 에틸렌 글리콜에 5 내지 50 부피 퍼센트의 아세토나이트릴을 혼합한 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 아세토나이트릴 외에 DI water, 알코올, 사이클로헥산(cyclohexane), 톨루엔(toluene) 및 유기 용매 중 적어도 하나가 이용될 수 있다.

[0051] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체는 CuS, 및 SnO, ITO, IZTO, IGZO, 및 IZO에서 선택되어지는 1종 이상의 결합에 Ga이 추가적으로 결합되어 형성될 수 있다. .

[0052] 상기 CuS는 황화구리(Copper monosulfide)이고, SnO는 산화주석(Tin(Ⅱ) oxide)이고, ITO는 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide)이고, IZTO는 인듐 징크 주석 산화물(Indium Zinc Tin Oxide)이고, IGZO는 인듐 갈륨 징크 산화물(Indium Zinc Gallium Oxide)이며, IZO는 인듐 징크 산화물(Indium Zinc Tin Oxide)을 말하는 용어로서, 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자(이하, '당업자'라 한다)에게 자명한 사항이다.

[0053] 본 발명의 일 실시예 따른 p형 산화물 반도체는, 하기 화학식 1, 화학식 2, 및 화학식 3에서 선택되는 1종 이상으로 표현되는 것일 수 있다.

[0054] [화학식 1]

[0055] $CuS_{1-x}Ga_x$-SnO

[0056] [화학식 2]

[0057] $CuSGa_xSn_{1-x}O$

[0058] [화학식 3]

[0059] $CuSGa_xSnO$

[0060] 상기 화학식 1, 화학식 2, 또는 화학식 3에서 0 < x < 1 이다.

[0061] 본 발명에 따른 p형 산화물 반도체는,

[0062] Cu, S, M, 및 Ga이 포함된 전구체 용액을 제조하는 단계(여기서, M은, SnO, ITO, IZTO, IGZO, 및 IZO에서 선택되는 1종 이상의 화합물이다);

[0063] 상기 전구체 용액을 기판 상에 도포하는 단계; 및

[0064] 상기 코팅층을 열처리하는 단계를 순차적으로 포함하여 형성될 수 있다.

[0065] 상기 전구체 용액은, $[CuTu_3]Cl$를 포함하는 것이 바람직하다.

[0066] 상기 전구체 용액은, Thiourea를 포함하는 것이 바람직하다.

[0067] 상기 기판 상의 도포단계는, 진공 공정, 스핀 코팅, 슬롯 프린팅(slot printing), 또는 잉크젯 프린팅 공정에 의한 것일 수 있지만, 공정의 단순성 및 비용 측면에서 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅 공정에 의한 것이 바람직하다.

[0068] 양극(1)은, 소자에 정공을 제공하는 전극으로서, 금속 페이스트, 또는 소정의 액체 속에서 콜로이드 상태인 금속 잉크 물질을 스크린 인쇄 등의 용액공정을 통하여 형성될 수 있다. 여기서 금속 페이스트는, 은 페이스트(Ag paste), 알루미늄 페이스트(Al paste), 금 페이스트(Au paste), 구리 페이스트(Cu paste) 등의 물질 중 어느 하나이거나 합금된 형태일 수 있다. 또한, 금속 잉크물질은, 은(Ag) 잉크, 알루미늄(Al) 잉크, 금(Au) 잉크, 칼슘(Ca) 잉크, 마그네슘(Mg) 잉크, 리튬(Li) 잉크, 세슘(Cs) 잉크 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 금속 잉크 물질에 포함된 금속 물질은 용액 내부에서 이온화된 상태이다.

[0069] 상기에서는 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드의 구조에 대해 상세하게 설명하였다. 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, p형 산화물 반도체로 정공 주입층을 형성하는 경우, 이러한 정공 주입층은 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드 뿐만 아니라 다른 유기 전기소자에 적용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 다이오드 제조 방법은,

[0071] 진공증착공정에 의해 기판 상에 양극을 형성하는 단계;

[0072] 용액공정에 의해, 상기 양극 상에 정공 주입층을 형성하는 단계;

[0073] 진공증착공정에 의해, 상기 정공 주입층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

[0074] 진공증착공정에 의해, 상기 정공 수송층 상에 발광층을 형성하는 단계;

[0075] 진공증착공정에 의해, 상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및

[0076] 상기 전자 수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하되,

[0077] 상기 정공 주입층은, p형 산화물 반도체를 용매에 혼합한 용액으로 성막하여 형성된다.

[0078] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 들어 보다 더 상세히 설명한다. 이하의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일 뿐이므로, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 의도가 아님을 분명히 한다.

[0079] **실시예**

[0080] 이하에서와 같이, PEDOT:PSS 대신 p형 산화물 반도체를 이용하여 정공 주입층을 형성하였다.

[0081] 여기서, p형 산화물 반도체 내의 갈륨 함량은 10 내지 70 atomic 퍼센트인 것이 바람직하다.

[0082] 또한 용매는 에틸렌 글리콜과 아세토나이트릴을 일반 대기 상태에서 격렬히 혼합하여 형성하였고, 여기에 p형 산화물 반도체를 0.2M/16의 농도로 혼합하여 혼합 용액을 생성하였다.

[0083] 상기한 용액은 양극 위에 질소 환경 내에서 프린팅되었다.

[0084] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체와 PEDOT:PSS를 사용한 박막의 표면이다.

[0085] 도 2의 (a), (b), (c) 와 (d)는 p형 산화물 반도체를 사용한 박막을 각각 100℃, 200℃, 300℃ 그리고 UV 열처리 한 박막이고 (e)는 PEDOT:PSS 박막이다.

[0086] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 XRD (X-Ray Diffraction) 결과를 나타낸 도면이다.

[0087] 도 4 및 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 전류-전압-휘도 특성을 나타낸 도면이다.

[0088] 도 4 (a)와 (b)는 전류-전압 특성, (c)는 휘도-전압 특성, (d)는 전류 효율 (Current efficiency) 특성을 나타내고 (e)는 전력 효율 (Power efficiency) 특성을 나타낸다.

표 1

[0089]

	V_T (V)	V_D (V)	Maximum		Luminance (at 8V)
			C/E (cd/A)	P/E (Im/W)	
PEDOT:PSS	2.82	4.49	51.30	50.32	19530
CuS-GaSnO-100℃	2.83	4.50	52.33	55.32	24030
CuS-GaSnO-200℃	2.85	5.47	62.18	63.16	25900
CuS-GaSnO-300℃	2.96	5.91	69.20	68.20	21500
CuS-GaSnO-UV curing	2.82	5.02	68.78	61.46	24130

[0090] 도 4 및 표 1을 참조하면, 정공 수송층으로 PEDOT:PSS만 사용된 경우에는 전류 효율이 51.30 cd/A이고 전력 효율은 50.32 lm/W 였다.

[0091] 이에 비해, p형 산화물 반도체를 사용하는 경우 최고 69.20 cd/A와 68.20 lm/W 로 전류 효율과 전력 효율이 높아짐을 확인할 수 있다.

[0092] 또한, 열처리를 수행하는 경우에 전류 효율과 전력 효율이 높아지는 점을 확인할 수 있다.

[0093] 그러나, 열처리 온도가 높아지는 경우 구동 전압(V_D)이 함께 높아지고 Luminance는 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 점을 고려할 때, 열처리 온도가 150℃ 내지 250℃인 경우에 유기 발광 다이오드를 위한 최적의 정공 주입층을 제조할 수 있으며, 보다 바람직하게, 200℃인 경우 최적의 정공 주입층이 제공될 수 있다.

[0094] 한편, p형 산화물 반도체의 고온 열처리 외에, 상온에서 UV를 조사하는 경우에도 성능이 개선되는 점을 확인할 수 있다.

[0095] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 스펙트럼 특성을 나타낸 도면이다.

[0096] 도 6 및 표 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 외부 양자 효율 특성을 나타낸 도면이다.

표 2

[0097]

	EQE(%)
PEDOT:PSS	18.83
CuS-GaSnO-100℃	20.79
CuS-GaSnO-200℃	24.17
CuS-GaSnO-300℃	26.77
CuS-GaSnO-UV curing	26.39

[0098] 도 6 및 표 2를 참조하면 외부 양자 효율(EQE)은 p형 산화물 반도체를 프린팅하여 정공 주입층을 형성하는 경우, PEDOT:PSS를 사용하는 경우에 비해 높아짐을 확인할 수 있다.

[0099] 도 7 및 표 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체를 사용한 경우와 PEDOT:PSS를 사용한 경우의 유기 발광 다이오드의 수명 특성을 나타낸 도면이다.

표 3

[0100]

	L70 Lifetime (h)
PEDOT:PSS	48.14
CuS-GaSnO-100℃	30.14
CuS-GaSnO-200℃	51.95
CuS-GaSnO-300℃	152.77
CuS-GaSnO-UV curing	30.84

[0101] 도 7 및 표 3을 참조하면 유기 발광 다이오드의 수명은 p형 산화물 반도체를 프린팅하여 정공 주입층을 형성하는 경우, PEDOT:PSS를 사용하는 경우에 비해 증가함을 확인할 수 있다.

[0102] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 p형 산화물 반도체의 제조 과정을 상세하게 살펴본다.

[0103] 전구체 용액의 제조

[0104] 질소 환경 하에서, $CuCl_2$, NH_2CSNH_2(Thiourea), $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$(Gallium nitrate hydrate), $SnCl_2$를 아세토니트릴 및 에틸렌글리콜 용매에 녹여 전구체 용액을 제조하였다.

[0105] 활성층의 형성

[0106] 상기 제조된 전구체 용액을 스핀 코팅 한 후, 240℃ 핫플레이트 상에서 약 1분 동안 열처리하거나, 60℃ 기판 상에 잉크젯 프린팅하여 활성층을 형성하였다.

[0107] 열처리 단계

[0108] 상기 스핀 코팅 또는 잉크젯 프린팅에 의해 형성된 활성화층은, 질소 분위기 하에서 300℃ 온도에서 약 1시간 동안 어닐링(anealing) 되었다.

[0109] 반도체 산화물 분석

[0110] 도 8은 CuS-$Ga_xSn_{1-x}O$ 박막에서 Ga의 농도가 0~50%일 때의 XRD 결과를 나타낸다.

[0111] CuS-$Ga_xSn_{1-x}O$는 다결정 구조(2Θ=28°,32°)이고, Ga의 농도가 30% 이상인 경우 결정 상태에서 비정질 상태로 변화한다.

[0112] 도 9는 CuS-$Ga_xSn_{1-x}O$ 박막에서 Ga의 농도가 0%, 30%, 50%일 때의 AFM 이미지를 나타낸다.

[0113] Ga의 농도가 0%일 때 바늘 모양의 박막이 형성되었고, 제곱 평균 거칠기(root-mean-square(RMS) roughness)의 값이 23~90㎚이고, 이 경우 박막질이 좋지 않았다.

[0114] 그러나, Ga의 농도가 증가할수록 제곱 평균 거칠기의 값이 감소하여 박막질이 향상되었다. 30%일 때는, 0.46~2.5㎚이고, 50%일 때는 0.67~3.4㎚를 나타내었다.

[0115] 도 10은 CuS-SnO 박막의 (a) TEM 이미지와 (b) EDX (Energy Dispersive X-ray) 분광법에 의한 atomic mapping 이미지이다. CuS-SnO 박막은, Cu, S, Sn, 및 O가 각각 존재하며 균일하지 않은 박막 상태의 결정 구조를 나타낸다. 이는 도 8 XRD 결과에서 Ga이 0%일 때, 결정 피크가 존재함과 일치한다.

[0116] 도 11은 CuS-$Ga_{0.5}Sn_{0.5}O$ 박막의 (a) TEM 이미지와 (b) EDX (Energy Dispersive X-ray) 분광법에 의한 atomic

mapping 이미지이다. CuS-$Ga_{0.5}Sn_{0.5}O$ 박막은, Cu, S, Sn, 및 O가 각각 존재하며 균일한 비정질 구조를 나타낸다.

[0117] 도 12와 표 4는 SnO_2와 CuS-$Ga_xSn_{1-x}O$의 UPS(Ultraviolet Photo Spectroscopy) 스펙트럼과 work function, Fermi level과 valence band의 차이, 및 ionization potential의 값을 정리한 표이다.

표 4

[0118]

Material	Workfunction (eV)	E_F-E_{VBM} (eV)	Ip (eV)
SnO_2	3.96	3.56	7.52
CuS-SnO	4.64	0.73	5.37
CuS-$Ga_{0.1}Sn_{0.9}O$	4.63	0.94	5.57
CuS-$Ga_{0.2}Sn_{0.8}O$	4.61	0.93	5.54
CuS-$Ga_{0.3}Sn_{0.7}O$	4.66	0.93	5.59
CuS-$Ga_{0.4}Sn_{0.6}O$	4.7	0.99	5.69
CuS-$Ga_{0.5}Sn_{0.5}O$	4.7	1.02	5.72

[0119] CuS-$Ga_xSn_{1-x}O$ 박막에서 결정화된 박막 (Ga<0.3)인 경우, 4.63, 4.61 eV의 work function 값을 나타내고, 비정질 박막 (Ga≥0.3)인 경우, ≥4.66 eV의 높은 값을 나타내었다.

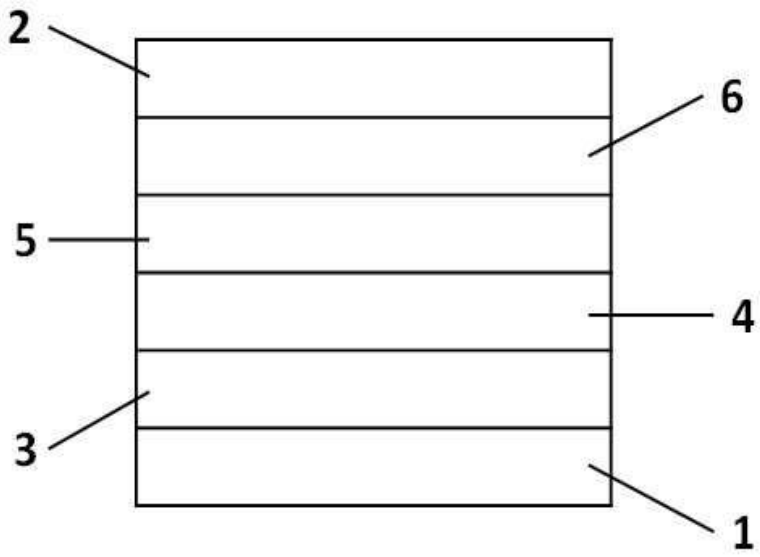
[0120] 도 13은, p형 전구체 용액의 Raman 스펙트럼 결과를 나타낸다. (a)는 600-800cm^{-1} 영역의 p형 반도체 용액의 Raman 스펙트럼 결과로 710cm^{-1} 에서 $[Cu(Tu)_3]n$ 폴리머가 형성되었고, Ga 또는 Sn을 첨가하면 파상수 (Wavenumber)가 720cm^{-1}으로 이동하며, 용액 내에 Ga 또는 Sn이 존재함을 나타낸다.

[0121] (b)는 250-450cm^{-1} 영역의 Raman 스펙트럼 결과이다. 290cm^{-1} 에서는 Sn이 340cm^{-1} 에서는 Sn과 Cu가 존재함을 나타낸다. Tu 또는 Ca가 용액에 첨가되면 파상수(Wavenumber) 349cm^{-1} 로 이동하며, 이는 용액 내에 Tu가 존재함을 나타낸다.

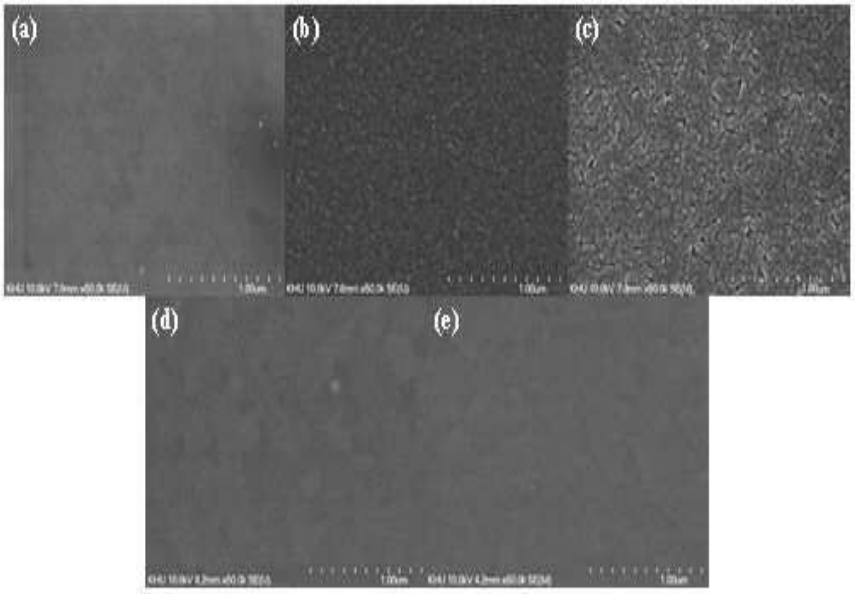
[0122] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 부가 및 변경이 가능하다는 것이 당업자에게 있어 명백할 것이다.

도면

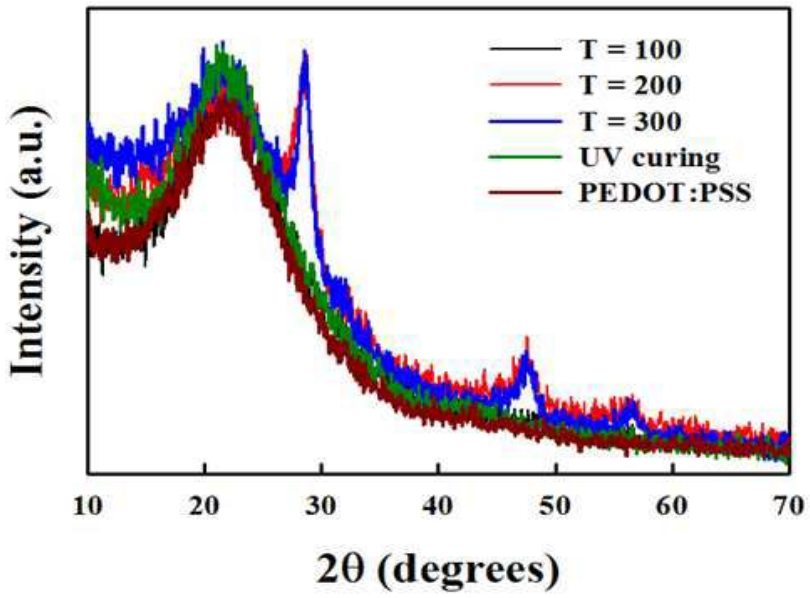
도면1



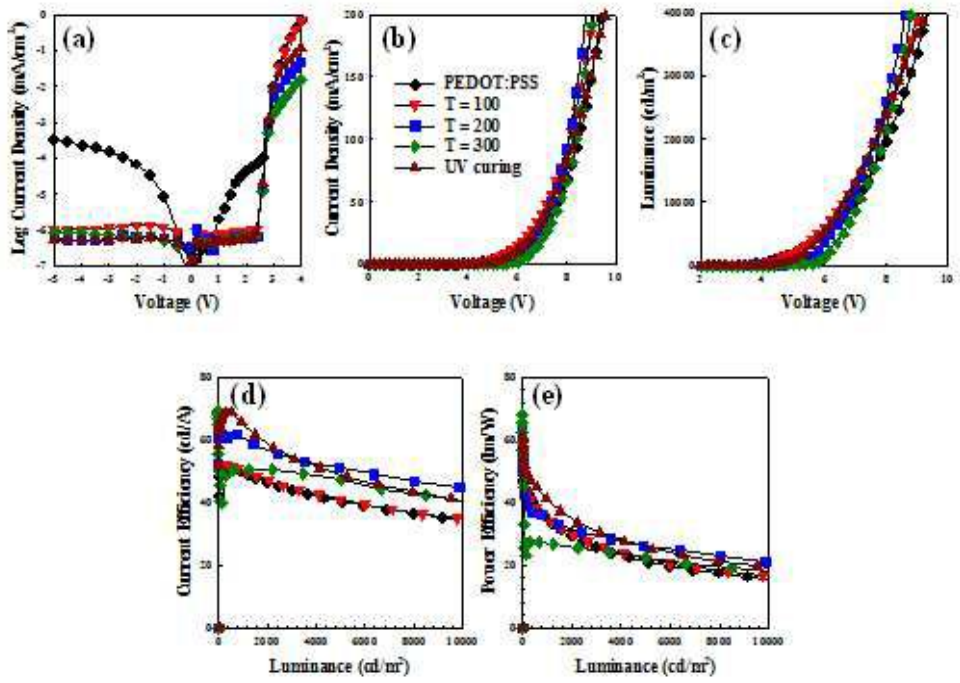
도면2



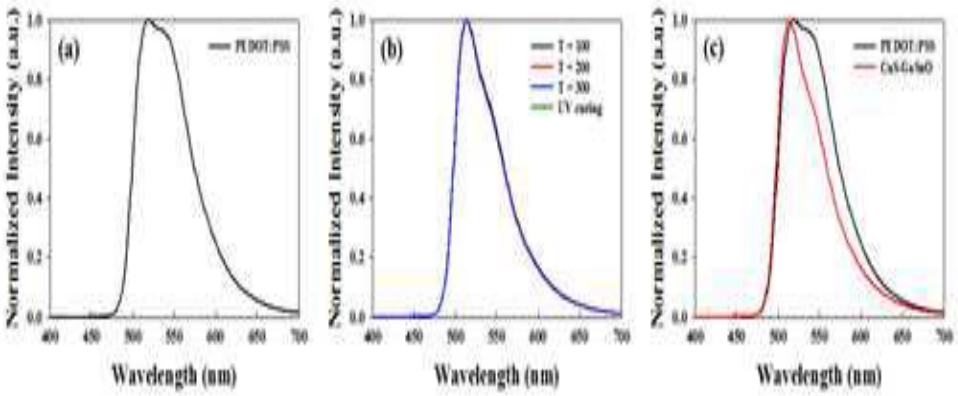
도면3


T = 100
T = 200
T = 300
UV curing
PEDOT:PSS
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (degrees)

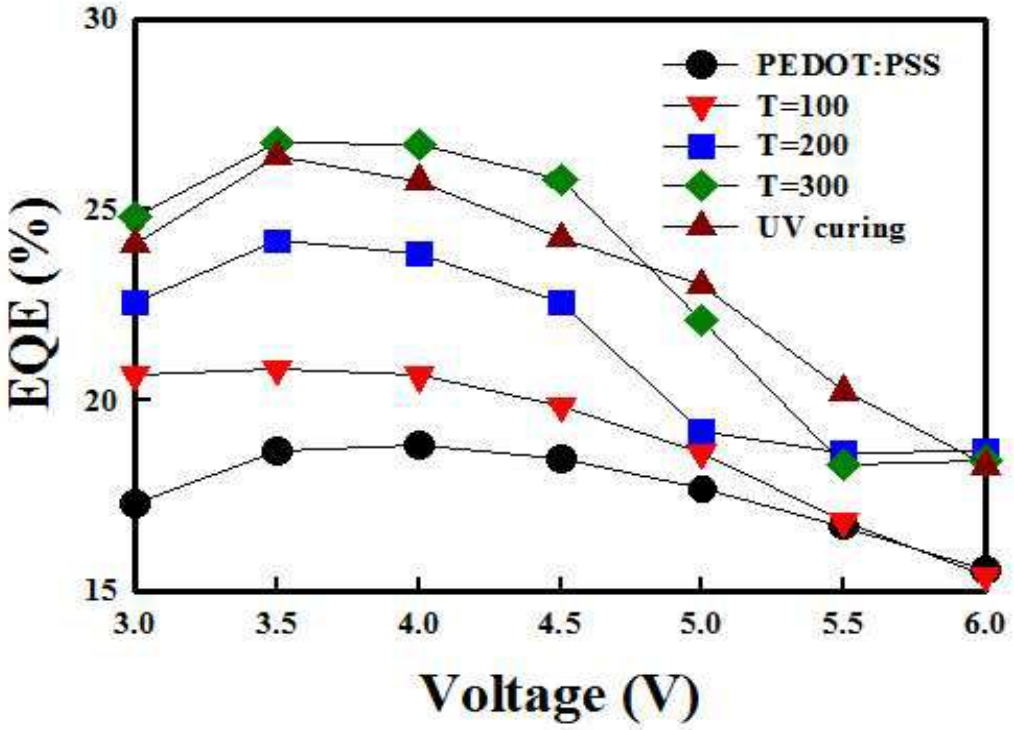
도면4


(a)
Log Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
(b)
PEDOT:PSS
T = 100
T = 200
T = 300
UV curing
Current Density (mA/cm²)
Voltage (V)
(c)
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
(d)
Current Efficiency (cd/A)
Luminance (cd/m²)
(e)
Power Efficiency (lm/W)
Luminance (cd/m²)

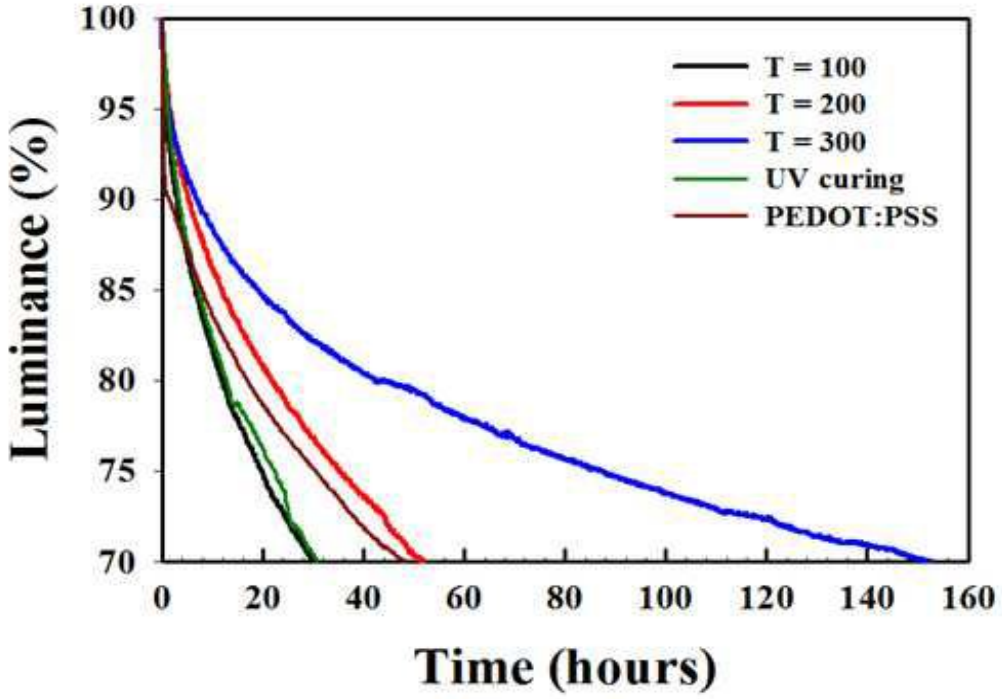
도면5


(a)
(b)
(c)
Normalized Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

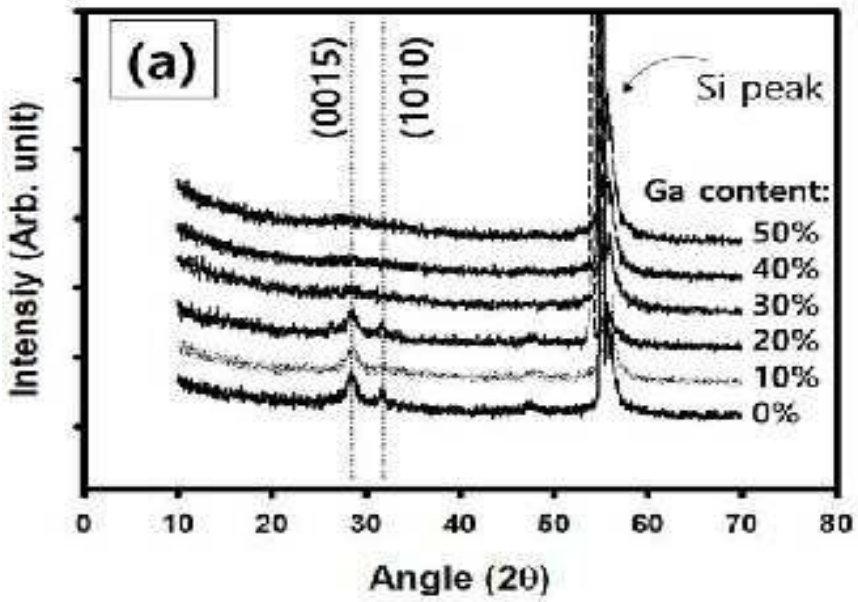
도면6


PEDOT:PSS
T=100
T=200
T=300
UV curing
EQE (%)
Voltage (V)
30
25
20
15
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0

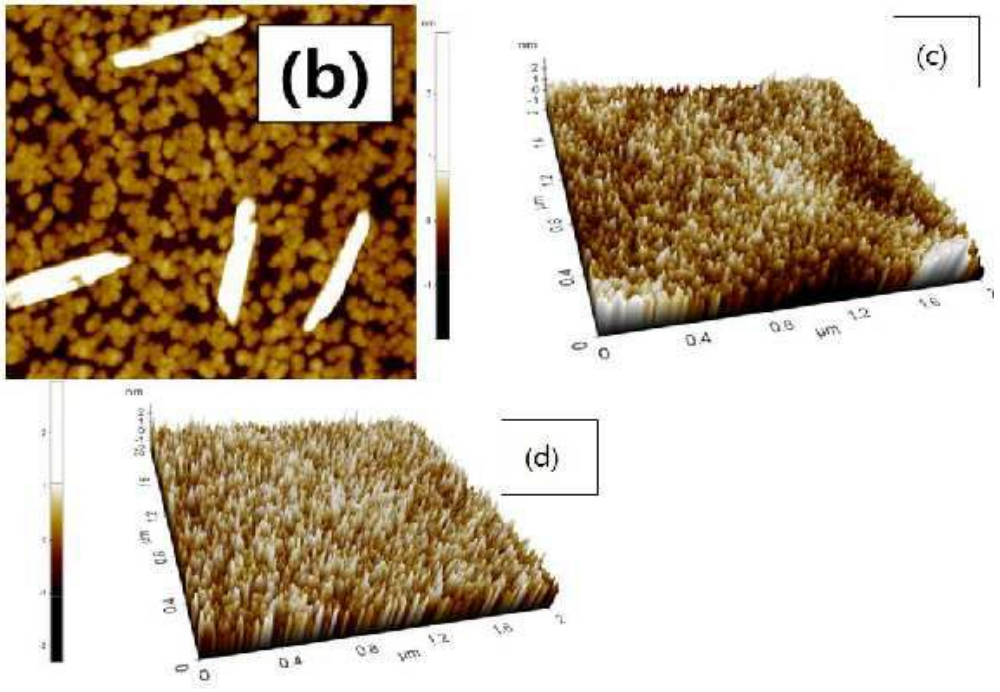
도면7


Luminance (%)
100
95
90
85
80
75
70
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Time (hours)
T = 100
T = 200
T = 300
UV curing
PEDOT:PSS

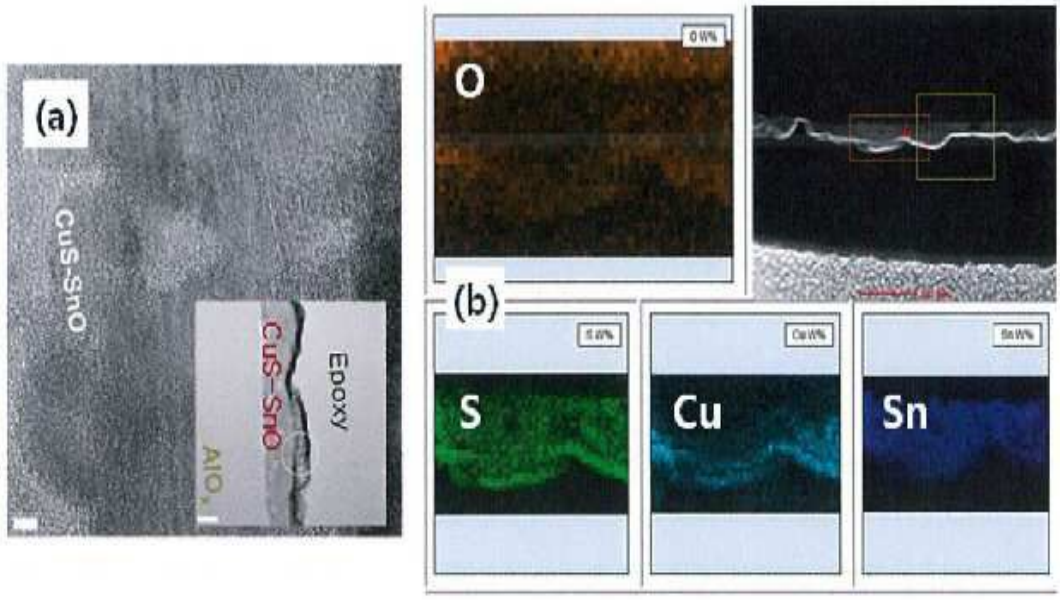
도면8


(a)
(0015)
(1010)
Si peak
Ga content:
50%
40%
30%
20%
10%
0%
Intensiy (Arb. unit)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Angle (2θ)

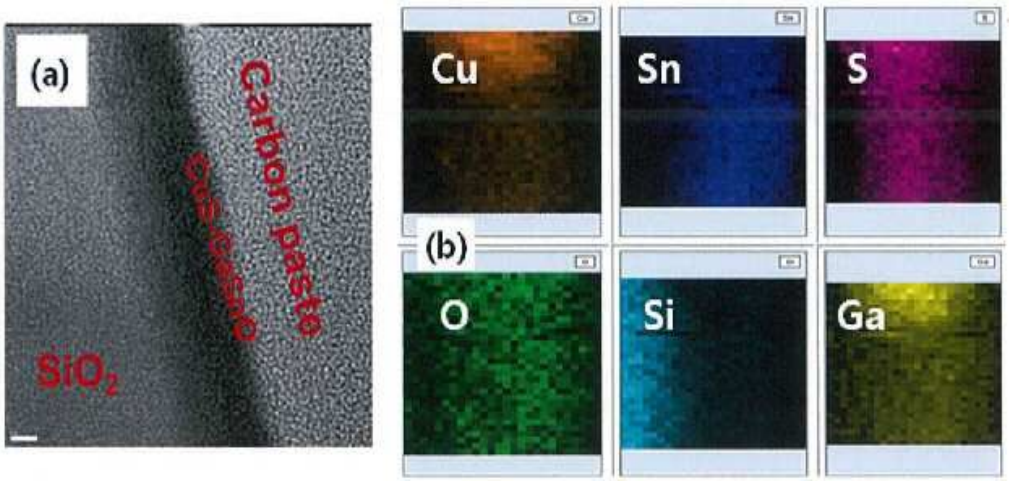
도면9



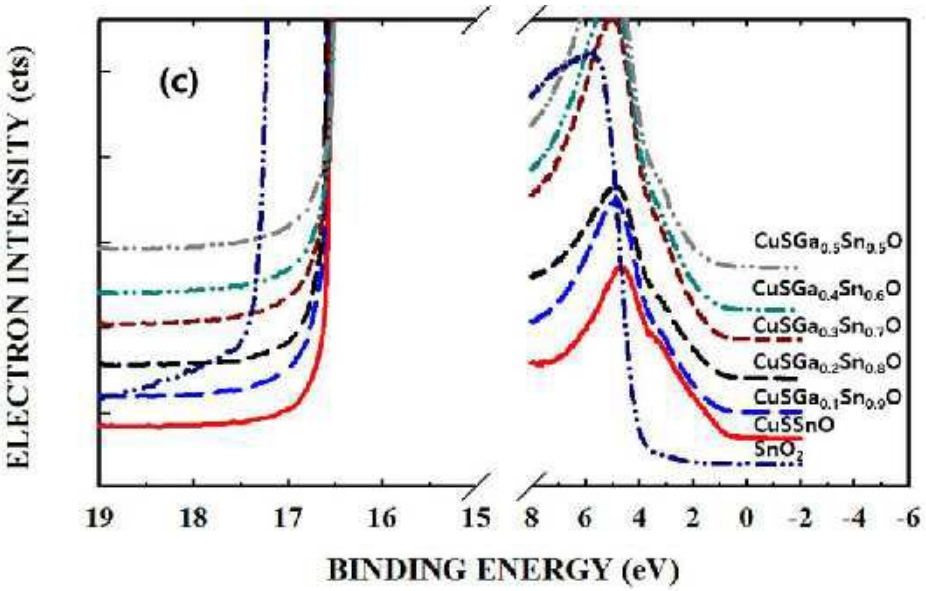
도면10



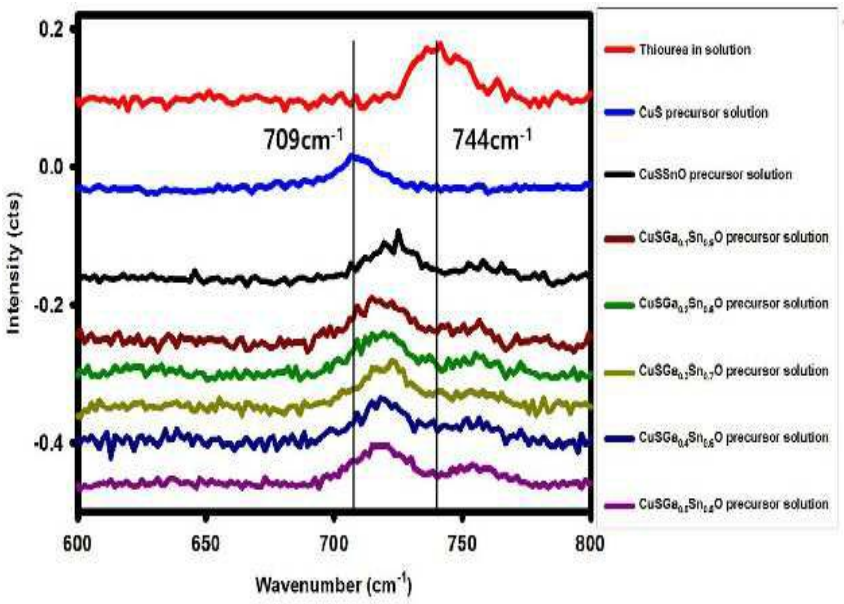
도면11


(a)
Carbon paste
CuSGaSnO
SiO2
(b)
Cu
Sn
S
O
Si
Ga

도면12


(c)
ELECTRON INTENSITY (cts)
BINDING ENERGY (eV)
19
18
17
16
15
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
CuSGa0.5Sn0.5O
CuSGa0.4Sn0.6O
CuSGa0.3Sn0.7O
CuSGa0.2Sn0.8O
CuSGa0.1Sn0.9O
CuSSnO
SnO2

도면13


0.2
0.0
-0.2
-0.4
Intensity (cts)
709cm-1
744cm-1
600
650
700
750
800
Wavenumber (cm-1)
Thiourea in solution
CuS precursor solution
CuSSnO precursor solution
CuSGa0.1Sn0.9O precursor solution
CuSGa0.2Sn0.8O precursor solution
CuSGa0.3Sn0.7O precursor solution
CuSGa0.4Sn0.6O precursor solution
CuSGa0.5Sn0.5O precursor solution