(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0128353
(43) 공개일자 2009년12월15일

(51) Int. Cl.
H01L 51/50 (2006.01) *H01L 21/66* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0100451(분할)
(22) 출원일자 2009년10월21일
심사청구일자 2009년10월21일
(62) 원출원 특허 10-2007-0091223
원출원일자 2007년09월07일
심사청구일자 2007년09월07일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교
연세대학교 산학협력단
서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교
(72) 발명자
이영주
서울 마포구 염리동 510-4
김현정
경기 고양시 덕양구 행신동 샘터마을 106-504
(74) 대리인
김한

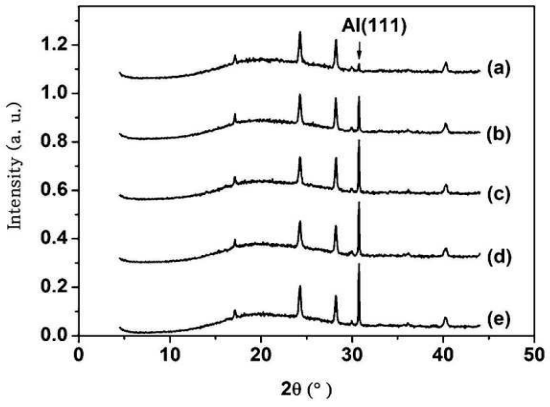
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 다층 구조 소자의 층의 커버율 검출 방법

(57) 요 약

본 발명은 다층 구조 소자에서 제1 층 상의 제2 층의 커버율을 제2 층 상의 제3 층의 결정화율에 기초하여 검출하는 다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법에 관한 것이다. 본 발명에서 다층 구조 소자는 기판과, 기판 상에 피착된 제1 층과 제1 층 상에 피착된 제2 층 및 제2 층 상에 피착된 제3 층을 포함하고, 제1 층 상의 제2 층의 커버율은 제3 층의 결정화율에 의해 결정된다. 이때, 제3 층의 결정화율은 X-선 회절을 측정함으로써 구할 수 있다.

대 표 도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10816
부처명	서울특별시
연구사업명	서울시 산학연 협력사업(2006년 기술기반구축사업)
연구과제명	나노 기술을 이용한 바이오 융합산업 혁신 클러스터
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2006년 08월 01일~2008년 07월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

다층 구조 소자의 임의의 층의 커버율 검출 방법이며, 임의의 층 상에 형성되는 다른 층의 결정화율에 기초하여 임의의 층의 커버율을 검출하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

임의의 층은 다른 층의 결정화를 유도하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

임의의 층의 커버율이 증가할수록 다른 층의 결정화율이 증가하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

임의의 층은 다른 층의 결정화를 방해하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

임의의 층의 커버율이 증가할수록 다른 층의 결정화율이 감소하는, 방법.

청구항 6

다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법이며,

다층 구조 소자는,

기판과,

기판 상에 피착된 제1 층과,

제1 층 상에 피착된 제2 층, 및

제2 층 상에 피착된 제3 층

을 포함하고,

제2 층의 커버율은 제3 층의 결정화율에 기초하여 검출되는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

제2 층은 제3 층의 결정화를 유도하는, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

제2 층의 커버율이 증가할수록 제3 층의 결정화율이 증가하는, 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

제3 층의 결정화율이 포화되면 제2 층의 커버율은 100%로 결정되는, 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

제3 층의 결정화율은 X-선 회절법을 이용하여 측정되는, 방법.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

기판은 ITO 코팅된 유리 기판이고,

제1 층은 Alq_3이고,

제2 층은 LiF이고,

제3 층은 Al인, 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

제2 층은 제3 층의 결정화를 방해하는, 방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

제2 층의 커버율이 증가할수록 제3 층의 결정화율이 감소하는, 방법.

청구항 14

다층 구조 소자로서,

기판과,

기판 상에 피착된 제1 층과,

제1 층 상에 피착된 제2 층, 및

제2 층 상에 피착된 제3 층

을 포함하고,

제2 층은 제6항 내지 제10항, 제12항 또는 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 검출된 커버율로 제1 층 상에 피착된, 다층 구조 소자.

청구항 15

다층 구조 소자의 제조 방법으로서,

기판 상에 제1 층을 피착하는 단계와

제1 층 상에 제2 층을 피착하는 단계, 및

제2 층 상에 제3 층을 피착하는 단계

를 포함하고,

제2 층은 제6항 내지 제10항, 제12항 또는 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 검출된 커버율로 제1 층 상에 피착된, 다층 구조 소자의 제조 방법.

청구항 16

다층 구조 소자로서,

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 검출된 커버율을 갖는 임의의 층을 포함하는, 다층 구조

소자.

청구항 17

다층 구조 소자의 제조 방법으로서,

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 검출된 커버율을 제공하도록 임의의 층을 피착하는 단계를 포함하는, 다층 구조 소자의 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 다층 구조 소자에서 제1 층 상의 제2 층의 커버율을 제2 층 상의 제3 층의 결정화율에 기초하여 결정하는 다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 전자 소자로서 다층 구조의 소자가 많이 이용되고 있다. 다층 구조 소자의 각 층은 특별한 기능을 수행하는 기능층일 수 있다. 예를 들어, 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Device: OLED)(10)는, 도 1을 참조하면, 양극(110)과 음극(140) 사이에 홀 주입층(도시 생략), 홀 수송층(도시 생략), 발광층(120), 전자 수송층(120), 전자 주입층(130)을 형성하여 제조된다. 각 기능층은 제각기의 기능을 수행하기에 적합한 유기물 및/또는 무기물로 이루어질 수 있다. 이러한 기능층을 형성함으로써 유기 발광 소자의 I-V 특성, 방광 효율 및 수명을 더욱 증가시킬 수 있다.

<3> 저분자 타입의 유기 발광 소자의 경우, 양극(110)으로는 투명한 ITO(indium tin oxide)가 주로 이용되고, 홀 주입층으로서는 CuPc(copper phthalocyanine) 등이 이용될 수 있고, 홀 수송층으로서는 NPB(N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine) 등이 이용될 수 있으며, 발광층(120)으로는 Alq_3(tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum) 등이 이용될 수 있다. Alq_3는 전자 수송층(120)으로서도 채택될 수도 있다. 전자 주입층(130)은 LiF, CsF, NaF, NaCl 등으로 구성된 군으로부터 채택될 수 있고, 음극(140)으로는 Al, Ca, Mg, Ag 등 및 그 화합물로 구성된 군으로부터 채택된 금속 등이 이용될 수 있다. 발광 효율 및 수명을 향상시키기 위해, 발광층 Alq_3 상의 전자 주입층 LiF는 약 10Å 전후에서 최적의 공칭 두께가 선택될 수 있다. LiF의 공칭 두께 범위가 약 10Å인 경우 Alq_3 상의 LiF의 커버율은 약 65% 정도이다.

<4> 종래 기술에 의하면, Alq_3 상의 LiF의 커버율은 예를 들면 AFM 사진에서 Alq_3의 표면적에 대하여 LiF의 커버 면적의 비율을 계산하거나, XPS(X-ray Photoemission Spectroscopy)를 측정하여 성분 분석을 통해 Alq_3 상의 LiF의 커버율을 대략 결정할 수 있다. 그러나, 이러한 방법은 측정 및 분석이 까다롭고, 결과를 얻기까지 장시간 소요된다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<5> 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 만들어진 것으로서, Alq_3 상의 LiF의 커버율을 단시간 내에 간편하게 결정할 수 있는 다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법을 제공하고자 한다.

<6> 또한, 본 발명은 OLED 소자뿐만 아니라 세 층 이상의 다층 구조를 갖는 임의의 소자에 있어서 제1 층 상의 제2 층의 커버율을 용이하게 결정할 수 있는 다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

<7> 본 발명에 따르면, X-선 회절을 이용하여 제3 층(예를 들면 음극 Al)의 결정화 피크의 강도를 측정함으로써, 제

1 층(예를 들면 Alq_3) 상의 제2 층(예를 들면 LiF)의 커버율을 용이하게 결정한다.

효 과

<8> 본 발명에 의하면, Al/LiF/Alq_3를 포함하는 OLED 소자에 있어서 Al의 결정화 정도를 측정함으로써 Alq_3 상의 LiF의 커버율을 간편하게 그리고 단시간에 측정할 수 있다.

<9> 또한, 본 발명에 의하면, OLED 소자 뿐만 아니라 세 층 이상의 다층 구조를 갖는 임의의 소자에 있어서 제1 층 상의 제2 층의 커버율을 제3 층의 결정화 정도를 측정함으로써 용이하게 결정할 수 있는 다층 구조 소자를 구성하는 층의 커버율 검출 방법을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<10> 일반적으로 LiF의 공칭 두께가 약 15Å 정도보다 더 두꺼워지면 유기 발광 소자의 I-V 특성이나 발광 효율은 오히려 낮아지는 것으로 보고되어 있다. 왜냐하면, LiF의 공칭 두께가 이 정도보다 커지면 Alq_3 상의 LiF의 커버율이 과도하게 증가하여 실질적으로 층을 형성하기 시작하기 때문에, Alq_3와 LiF와 Al이 서로 공존하여 반응을 일으켜 음극의 접촉을 향상시킬 기회가 적어지는 것으로 고찰된다.

<11> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 있어서, LiF의 공칭 두께가 증가함에 따라 Alq_3 상의 LiF의 커버율이 증가하는 상태를 보여주는 AFM 사진들을 나타낸다. LiF의 공칭 두께가 (a) 5Å, (b) 10Å, (c) 15Å, (d) 20Å, (e) 25Å으로 증가함에 따라 Alq_3 상의 LiF의 커버율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나, Alq_3 상의 LiF의 커버율의 증가는 단순히 정비례 관계가 아니다. 도 2를 참조하면, LiF의 공칭 두께가 5Å인 경우에는 LiF는 층을 형성하지 못하고 뭉친 상태로 Alq_3 상에 군데 군데 분포된다. LiF의 공칭 두께가 10Å인 경우, LiF가 뭉친 위치에 LiF가 계속해서 피착되기 쉬워서 아직 LiF가 층을 형성하지는 못하지만, 공칭 두께가 5Å인 경우보다 피착 면적이나 밀도가 증가된 것을 확인할 수 있다. LiF의 공칭 두께가 15Å, 20Å, 25Å까지 점차 증가함에 따라, Alq_3 상의 LiF의 커버율이 점점 증가하여 거의 100%에 가깝게 도달하게 된다.

<12> 도 3은 LiF의 공칭 두께를 증가시키면서 Al/LiF/Alq_3/ITO-Glass의 X-선 회절 강도(diffraction intensity)를 측정한 결과를 나타낸다. 도 3에 도시한 바와 같이, LiF의 공칭 두께가 (a) 5Å, (b) 10Å, (c) 15Å, (d) 20Å, (e) 25Å으로 증가함에 따라, Al (111)의 결정 피크의 강도가 서서히 증가하다가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, LiF의 공칭 두께가 5Å~25Å까지 점차 증가함에 따라, Alq_3 상의 LiF의 커버율이 서서히 증가하다가 급격히 증가하고, 이에 따라 LiF 상의 Al (111)의 결정 피크의 강도가 증가하는 것이다. 이것은 LiF의 격자 상수가 Al의 격자 상수와 비슷하기 때문에, LiF가 Al의 결정화를 유도하는 것으로 생각된다. Alq_3 상의 LiF가 커버되지 않은 부분에서는 Al의 성장 시에 Al의 결정화를 유도하지 못한다. 또한, LiF 자체에는 비록 결정성이 관찰되지 않은 경우에도, LiF가 Al의 결정화를 유도할 수 있다.

<13> 본 발명의 개념에 따라, LiF의 공칭 두께가 (a) 5Å, (b) 10Å, (c) 15Å, (d) 20Å, (e) 25Å인 각 경우에 대하여, 측정된 Al (111)의 결정 피크의 강도로부터 Alq_3 상의 LiF의 커버율을 검출한 결과, (a) 약 25%, (b) 약 66%, (c) 약 95%, (d) 약 99%, (e) 약 100% 정도인 것으로 측정되었다.

<14> 그러므로, X-선 회절을 이용하여 Al (111)의 결정화 피크의 강도를 측정함으로써, Alq_3 상의 LiF의 커버율을 결정할 수 있다. 또한, 원하는 Alq_3 상의 LiF의 커버율에 대응하는 Al (111) 피크의 강도를 나타내도록 해주는 양(혹은 공칭 두께)의 LiF를 Alq_3 상에 피착함으로써, LiF와 관련하여 최적화된 I-V 특성 및 발광 효율을 갖고 수명이 연장된 유기 발광 소자를 쉽고 간편하게 제조할 수 있다. Al의 결정화 정도는 X-선을 이용한 회절 피크(diffraction peak)의 강도를 측정함으로써, 비파괴적으로 짧은 시간 내에 결정할 수 있다.

<15> 본 발명의 일 실시예에 따르면, ITO 코팅된 유리 기판 상에 Alq_3를 일정 두께(약 500Å)로 피착한 다음, LiF의 피착 속도와 피착 시간을 제어하여 LiF의 공칭 두께를 변화시켜 Al/LiF(5Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(10Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(15Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(20Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(25Å)/Alq_3/ITO-Glass를 형성한다. 피착 공정은 화학 기상 증착법(CVD) 등을 이용할 수 있다. Alq_3 상의 LiF의 공칭 두께를 25Å보다 더 두껍게, 예를 들면 50Å 정도로 형성한 샘플을 더 만들 수 있다. 그런 다음, LiF 상에 Al을 일정

두께(일 실시예에 따르면, 약 800Å) 피착한 후, X-선 회절 피크의 강도를 측정하여 Al (111) 결정화 피크의 강도를 측정한다. LiF의 공칭 두께와 Al (111) 결정화 피크의 강도 간의 대응표를 작성한다. Alq_3 상의 LiF의 커버율은 Alq_3 상의 LiF의 공칭 두께가 충분히 두꺼워 그 커버율이 거의 100%에 가깝거나 100%인 경우(예를 들면, Al/LiF(25Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(50Å)/Alq_3/ITO-Glass)의 Al (111) 결정화 피크의 강도 값에 대하여, Alq_3 상의 LiF의 공칭 두께가 그보다 얇은 경우들(예를 들면, Al/LiF(5Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(10Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(15Å)/Alq_3/ITO-Glass, Al/LiF(20Å)/Alq_3/ITO-Glass)의 Al (111) 결정화 피크의 강도 값들을 정규화함으로써 검출할 수 있다. 이렇게 검출된 Alq_3 상의 LiF의 커버율을 그에 대응하는 LiF의 공칭 두께 및/또는 Al (111) 결정화 피크의 강도와 함께 대응표에 기록해 놓는다. 그 후, LiF의 소정의 공칭 두께를 갖는 Al/LiF/Alq_3/ITO-Glass 소자에 대해 Al (111) 결정화 피크의 강도를 측정하고, 이 결정화 강도에 대응하는 Alq_3 상의 LiF의 커버율을 대응표로부터 검색함으로써, Alq_3 상의 LiF의 커버율을 용이하게 결정할 수 있다. OLED 소자에서 비교적 매우 얇은 두께로 채택되는 LiF는 도 2의 설명에서 논의된 바와 같이 초기 성장시에 뭉치는 특성 때문에 표면이 매우 거칠게 되어 공칭 두께와 실제 두께 간에는 큰 차이가 있다. 이와 같이 LiF의 두께를 정확히 알지 못하는 경우에도, 혹은 임의의 LiF의 두께를 갖는 경우에도, 본 발명의 원리를 이용하면, Alq_3 상의 LiF의 커버율을 간편하게 결정할 수 있다.

<16> LiF의 두께를 충분히 두껍게 피착하여 Alq_3 상의 LiF의 커버율이 100%로 되도록 하면, Al의 결정화 정도를 나타내는 회절 피크의 강도가 포화되어, LiF의 두께를 그 이상으로 증가시키더라도 Al의 결정화 피크의 강도가 더 증가하지는 않는다.

<17> Al의 두께가 800Å보다 더 두꺼운 경우(예를 들면, 1000Å, 1500Å 등)에는, Al의 결정화 피크의 포화 강도가 Al의 두께가 800Å인 경우보다 더 큰 값일 수 있다. 이것은 Al의 두께가 두꺼워지면 결정화되는 Al의 양 자체가 많아지기 때문이다. 반면에, Al의 두께가 800Å보다 더 얇은 경우(예를 들면, 500Å)에는, Al (111) 결정화 피크의 포화 강도가 Al의 두께가 800Å인 경우보다 더 작은 값일 수 있다. 이것은 Al의 두께가 얇아지면 결정화되는 Al의 양 자체가 작아지기 때문이다. 따라서, 새로이 채택된 Al의 두께에 대해, 앞서 논의한 바와 마찬가지의 방식으로 LiF의 공칭 두께와 Al (111)의 결정화 피크의 강도 및 Alq_3 상의 LiF의 커버율 간의 대응표를 새로 작성함으로써, 변경된 Al 두께를 갖는 OLED 소자에서 Alq_3 상의 LiF의 커버율을 간편하게 결정할 수 있다.

<18> 일 실시예에 따르면, Al (111)의 결정화 피크의 강도는 LiF의 커버율이 거의 약 100%에 도달된 경우의 그 포화 강도에 대하여 정규화된 값을 이용할 수 있다.

<19> 일 실시예에 따르면, Al (111)의 결정화 피크의 강도는 다른 물질의 예를 들면 ITO의 뚜렷한 일 결정화 피크의 강도에 대하여 정규화된 값을 이용할 수 있다.

<20> 일 실시예에 따르면, Al (111)의 결정화 피크의 강도로서는, Al/LiF/Alq_3/ITO-Glass 소자 상의 위치를 바꾸어가며 X-선 회절을 복수회 측정함으로써 얻어진 Al (111)의 결정화 피크값들의 정규화된 값들을 평균하여 이용할 수 있다.

<21> 본 발명의 다른 실시예에 따른 다층 구조 소자에 있어서, 제1 층이 제3 층의 결정화를 유도하는 특성이 있고 제2 층은 제3 층의 결정화를 유도하는 특성이 없는 경우도 있을 수 있다. 이러한 경우에는, 제1 층 상의 제2 층의 커버율이 증가할수록 제3 층의 결정화 피크 강도가 감소하게 되지만, 본 발명의 원리에 따르면, 앞선 유기 발광 소자의 실시예에서와 마찬가지로, 제3 층의 결정화 피크의 강도로부터 제1 층 상의 제2 층의 커버율을 결정할 수 있음을 당업자는 잘 알 것이다.

<22> 본 발명은 비록 다층 구조를 갖는 유기 발광 소자를 주로 예를 들어 설명되었지만, 본 발명의 사상은 유기 발광 소자의 경우에만 적용되는 것으로 한정되는 것은 아니다. 즉, 기판 상의 제1 층, 제2 층, 제3 층을 포함하는 세 층 이상을 포함하는 다층 구조의 시스템으로서, 제1 층 또는 제2 층이 제3 층의 결정화를 유도하는 특성이 있고, 제1 층 상의 제2 층의 커버율이 제3 층의 결정화 정도와 소정의 연관 관계가 있는 임의의 다층 구조의 시스템들에 대하여 본 발명의 원리가 적용될 수 있다.

<23> 또한, 제3 층이 고유의 결정화 특성을 어느 정도 갖는 경우에는, 제1 층 혹은 제2 층에 의해 제3 층에 유도되는 결정화율을 검출할 때 고유의 결정화율을 감산함으로써, 보다 정확한 제1 층 상의 제2 층의 커버율을 검출할 수 있을 것이다.

<24> 또한, 명세서 전반에서 본 발명의 일 실시예로서 언급된 예들은 반드시 동일한 예일 필요는 없고, 본 발명의 원리가 적용될 수 있는 예들이면 된다.

도면의 간단한 설명

<25> 도 1은 본 발명의 실시예가 구현될 수 있는 다층 구조 소자의 한 예인 유기 발광 소자의 단면도.

<26> 도 2는 LIF의 공칭 두께 (a) 5Å, (b) 10Å, (c) 15Å, (d) 20Å, (e) 25Å에 따른 Alq_3 상의 LiF의 분포를 나타내는 AFM 사진.

<27> 도 3은 LIF의 공칭 두께 (a) 5Å, (b) 10Å, (c) 15Å, (d) 20Å, (e) 25Å에 따른 Al (111) 피크의 관계를 도시한 그래프.

<28> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

<29> 10: 유기 발광 소자(OLED)

<30> 100: 기판

<31> 110: 양극(110)

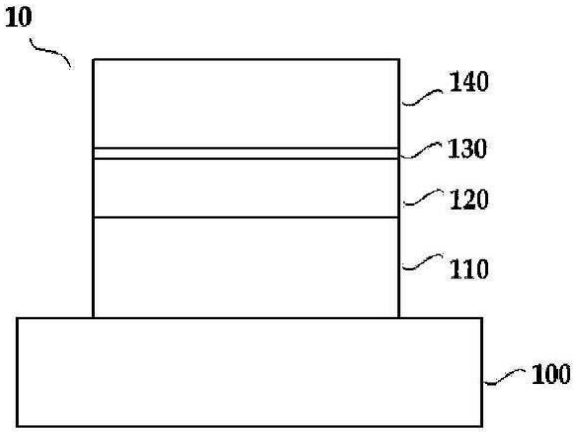
<32> 120: 전자 수송층/발광층

<33> 130: 전자 주입층

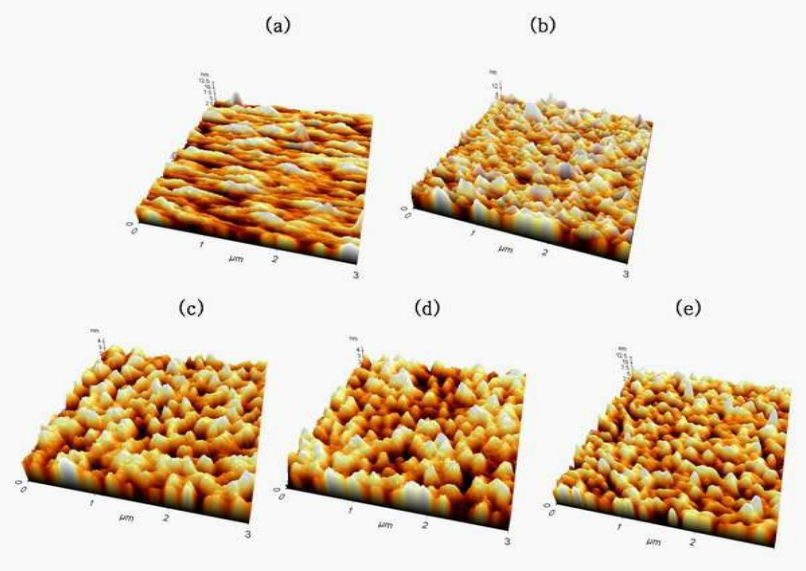
<34> 140: 음극

도면

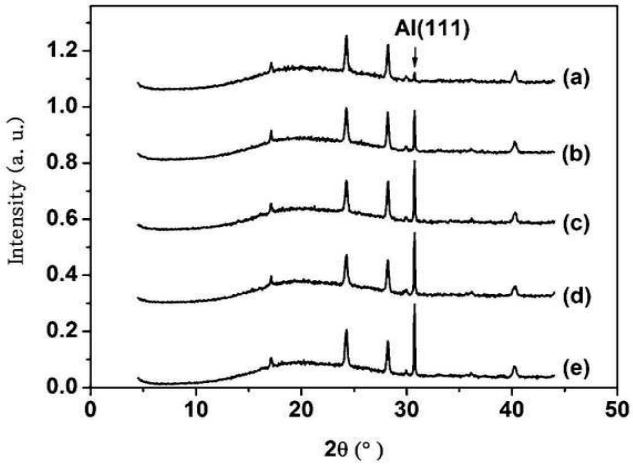
도면1



도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

도면3


Al(111)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Intensity (a. u.)
2θ (°)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0
10
20
30
40
50