



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0018168  
(43) 공개일자 2019년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/52 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 51/502 (2013.01)  
H01L 51/0003 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7001242  
(22) 출원일자(국제) 2017년06월26일  
심사청구일자 2019년01월14일  
(85) 번역문제출일자 2019년01월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2017/051857  
(87) 국제공개번호 WO 2018/002594  
국제공개일자 2018년01월04일  
(30) 우선권주장  
62/355,591 2016년06월28일 미국(US)  
15/625,310 2017년06월16일 미국(US)

(71) 출원인  
나노코 테크놀로지스 리미티드  
영국, 맨체스터 엠 13 9엔티, 그래프톤 스트리트 46  
(72) 발명자  
스티브스, 스튜어트  
영국 맨체스터 엠13 9엔티 그래프톤 스트리트 46  
화이트레그, 스티븐  
영국 맨체스터 엠13 9엔티 그래프톤 스트리트 46  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
권혁수, 송윤호

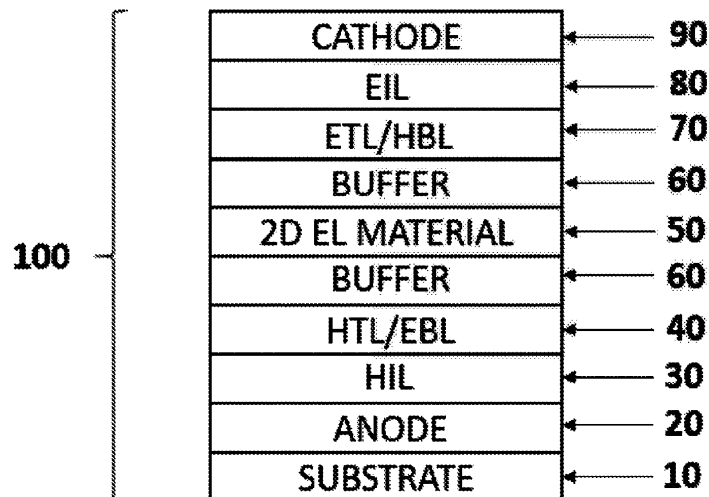
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 2차원 물질 발광층을 갖는 유기/무기 하이브리드 전계 발광 소자

**(57) 요약**

무기 2차원 (2D) EL 활성 물질을 갖는 유기 발광 다이오드는 플라스틱 또는 유리 기판 상에 복수의 층을 포함할 수 있다. EL 층 이외에, 상기 소자는 정공 주입층, 정공 수송층/전자 차단층, 전자 수송층/정공 차단층, 전자 주입층, 및 2D 물질로의 전하 주입을 균형있게 하고 전기장을 재분배하는데 일조를 하는 옵션인 버퍼층, 예를 들어 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA)를 포함할 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0097* (2013.01)  
*H01L 51/5056* (2013.01)  
*H01L 51/5088* (2013.01)  
*H01L 51/5092* (2013.01)  
*H01L 51/5096* (2013.01)  
*H01L 51/5206* (2013.01)  
*H01L 51/5221* (2013.01)  
*H01L 51/5237* (2013.01)  
*H01L 51/56* (2013.01)

(72) 발명자

**피켓, 나이젤**

영국 맨체스터 엠20 6티알 디드스버리 발로우 무어  
로드 8에이

**리우, 주장**

영국 맨체스터 엠13 9엔티 그래프톤 스트리트 46

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

무기 2차원(2D) 전계발광(EL) 활성층을 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 2D EL 활성층은 전이금속 디칼코게나이드를 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 소자는 애노드 층이 인접한 기판을 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 소자는 캐소드 층이 인접한 기판을 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 소자는 버퍼층을 더 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,  
상기 버퍼층은 폴리(메틸메타크릴레이트)를 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 소자는 유연 기판을 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,  
상기 2D EL 활성층은 실질적으로 단분자층인,

2D-OLED 하이브리드 소자.

**청구항 9**

애노드 물질로 코팅된 기판을 제공하고;

정공 주입층을 증착하고;

정공 수송층/전자 차단층을 증착하고;

2D EL 활성층을 증착하고;

전자 수송층/정공 차단층을 증착하고;

전자 주입층을 증착하고; 그리고

캐소드층을 증착함을 포함하는,

2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 2D EL 활성층은 용액 처리를 통해 증착되는,

2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 2D EL 활성층은 2D 나노입자들을 사용하여 증착되는,

2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 2D 나노입자들은 리간드로 기능화된 나노입자들인,

2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 리간드는 짧은 사슬 리간드 및 엔트로피 리간드로 이루어진 군에서 선택되는,

2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 소자를 캡슐화함을 더 포함하는,

2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

**청구항 15**

캐소드 물질로 코팅된 기판을 제공하고;

전자 주입층/전자 수송층/정공 차단층을 증착하고;

2D EL 활성층을 증착하고;

정공 수송층/전자 차단층을 증착하고;  
정공 주입층을 증착하고; 그리고,  
애노드 층을 증착함을 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,  
상기 2D EL 활성층은 용액 처리를 통해 증착되는,  
2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서,  
상기 2D EL 활성층은 2D 나노입자들의 용액 또는 분산액 형태로 증착되는,  
2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서,  
상기 2D 나노입자들은 리간드로 기능화된 나노입자들인,  
2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,  
상기 리간드는 짧은 사슬 리간드 및 엔트로피 리간드로 이루어진 군에서 선택되는,  
2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

#### 청구항 20

제15항에 있어서,  
상기 소자를 캡슐화함을 더 포함하는,  
2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본 발명은 일반적으로 전계 발광 (EL) 소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 유기/무기 하이브리드 EL 소자에 관한 것이다.
- [0002] 관련 출원에 대한 상호 참조: 본 출원은 2016년 6월 28일자로 제출된 미국 가출원 제62/355,591호의 비-가출원이며, 그 전체 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0003] 연방 후원 연구 또는 개발에 관한 진술: 해당 사항 없음

### 배경 기술

- [0004] 전이 금속 디칼코게나이드(TMDC) 물질의 2차원 (2D) 나노 시트는 촉매 특성에서부터 감지, 에너지 저장 및 광전 자 장치에 이르기까지 독특한 광학 및 전자 특성으로 인해 관심이 갈수록 커지고 있다.

- [0005] 단분자층(mono-layer) 및 수 분자층(a few-layer) TMDC는 조성, 구조 및 차원에 따라 밴드 갭 및 캐리어 타입(n- 타입 또는 p- 타입)의 변화를 갖는 직접 밴드 갭 반도체 거동을 나타내는 것으로 나타났지만, 다층 TMDC는 간접 밴드 갭 반도체 특성을 나타낸다. 가전자대 및 전도대의 오프셋이 계산되어 층 수의 함수인 것으로 밝혀졌다. [J. Kang, S. Tongay, J. Shou, J. Li and J. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 012111/1]
- [0006] 2D TMDC 중에서, 반도체 WSe<sub>2</sub> 및 MoS<sub>2</sub>는 그들의 벌크 성질을 주로 유지하면서도, 물질의 차원이 단분자층 또는 수분자층으로 감소할 때 양자 구속 효과에 기인한 추가 특성이 발생하기 때문에 특히 중요하다. WSe<sub>2</sub> 및 MoS<sub>2</sub>의 경우, 하나의 단분자층 또는 몇개의 단분자층으로 두께가 감소할 때, 강한 여기자 효과와 함께 간접 - 직접 밴드 갭 전이의 발현을 포함한다. 이것은 PL (photoluminescence, 광발광) 효율을 크게 향상시켜 광전자 소자에 적용할 수 있는 새로운 기회를 열어준다. 관심 있는 다른 물질로는 WS<sub>2</sub> 및 MoSe<sub>2</sub>가 있다.
- [0007] 4족 내지 7족 TMDC는 적층된 구조에서 주로 결정화되어, 전기적, 화학적, 기계적 및 열적 특성에서 이방성을 나타낸다. 각 층은 공유 결합을 통해 칼코겐 원자의 2개의 층 사이에 샌드위치 된 금속 원자의 육각형으로 밀집된 (packed) 층을 포함한다. 이웃 한 층들은 반데르발스(van der Waals) 상호 작용에 약하게 결합되어 있으며, 기계적 또는 화학적 방법으로 쉽게 단분자층 및 수분자층 구조를 만들 수 있다.
- [0008] 반도체 용도에 관심 있는 2D 물질의 다른 부류는 14족 원소의 2원 화합물 및 13-15족(III-V) 화합물을 포함한다.
- [0009] 최근, 전계의 영향하에서, 전체 무기 소자에서 여러 층(multilayer) TMDC EL 방출 경로가 간접적인 밴드 갭 방출에서 직접 밴드 갭 방출로 바뀔 수 있다는 것이 밝혀졌다. [D. Li, R. Cheng, H. Zhou, C. Wang, A. Yin, Y. Chen, N.O. Weiss, Y. Huang and X. Duan, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7509]. 이 예에서, EL 강도는 MoS<sub>2</sub> 1 내지 50 층으로 유지되었다.
- [0010] 산 식각 공정을 사용하여, 거의 단위 PL 효율(near-unity PL efficiency)이 MoS<sub>2</sub> 2D 물질에서 입증되었다 [M. Amani, D.-H. Lien, D. Kiriya, J. Xiao, A. Azcatl, J. Noh, S.R. Madhupathy, R. Addou, S. KC, M. Dubey, K. Cho, R.M. Wallace, S.-C. Lee, J.-H. He, J.W. Ager III, X. Zhang, E. Yablonovitch and A. Javey, *Science*, 2015, **350**, 1065]. 이것은 매우 효율적인 EL 소자를 달성할 수 있는 가능성을 보여준다.
- [0011] 버퍼 물질은 발광 물질 내로의 정공과 전자의 전하 주입 균형을 최적화하고 전계를 스택 내에 재분배하는데 사용될 수 있다.
- [0012] 2D 물질의 범위에 대한 밴드 오프셋 계산은 Kang 등에 의한 문헌 [J. Kang, S. Tongay, J. Shou, J. Li and J. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 012111/1]에서 계산되었다.
- [0013] 무기-기반 EL 소자는 Kretinin 등에 의한 문헌 [A.V. Kretinin, Y. Cao, J.S. Tu, G.L. Yu, R. Jalil, K.S. Novoselov, S.J. Haigh, A. Gholinia, A. Mishchenko, M. Lozada, T. Georgiou, C.R. Woods, F. Withers, P. Blake, G. Eda, A. Wirsig, C. Hucho, K. Watanabe, T. Tanaguchi, A.K. Geim and R.V. Gorbachev, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 3270]에서 증명되었다. 이 문헌에서 EL 강도 레벨은 여러 층 MS<sub>2</sub> 에미터 (M = Mo; W)에서 유지될 수 있음이 밝혀졌다.
- [0014] 최근, 유기발광다이오드(OLED)는 디스플레이 산업에서 큰 관심의 대상이 되어왔다. 대량 생산이 완전히 정립되면 OLED 소자의 용액 가공성이 낮은 생산 원가를 가져올 수 있으며 유연 기판에 장치를 제작할 수 있어 롤업(roll-up) 디스플레이와 같은 신기술로 이어질 수 있다고 생각된다. OLED 소자에서 픽셀은 직접 방출되어 액정 디스플레이(LCD)에 비해 더 높은 명암비와 더 넓은 시야각을 가능하게 한다. 또한, LCD와 달리 OLED 디스플레이는 백라이트를 필요로 하지 않으므로 OLED가 꺼지면 진정한 블랙(black) 허용한다. OLED는 또한 LCD보다 빠른 응답 시간을 제공한다. 그러나 OLED 소자는 전형적으로 유기 방출 물질의 수명 때문에 안정성 및 수명이 떨어진 다. 청색 OLED는 현재 녹색 및 적색 OLED보다 훨씬 낮은 외부 양자 효율을 나타낸다. 또한, OLED는 종종 넓은 발광(emission)을 겪는다; 디스플레이 응용 분야에서 더 나은 색 순도를 제공하기 위해서는 더 좁은 발광이 바람직하다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0015] 따라서, 우수한 안정성 및 수명 그리고 개선된 청색 발광을 갖는 용액 - 공정가능한 발광 소자에 대한 필요성이 존재한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 양태는 무기 2D EL 활성층을 갖는 2D-OLED 하이브리드 소자를 제공하며 이 소자는 플라스틱 또는 유리 기판 상에 복수의 층을 포함할 수 있다. EL층 이외에, 상기 소자는 정공 주입층, 정공 수송층/전자 차단층, 전자 수송층/정공 차단층, 전자 주입층, 및 옵션인 버퍼층을 포함하여 2D 물질로의 전하 주입을 균형있게 하고 전기장을 재분배한다. 상기 2D EL 활성층은 전이금속 디칼코게나이드를 포함할 수 있다. 상기 소자는 캐소드 층을 갖는 기판을 포함할 수 있고 상기 캐소드 층은 상기 기판에 인접하여 제공된다. 상기 소자는 버퍼층을 더 포함할 수 있다. 상기 옵션인 버퍼층은 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)일 수 있다. 상기 소자는 유연 기판을 포함할 수 있다. 어떤 구현 예들에서 상기 2D EL 활성층은 실질적으로 단분자층이다.

[0017] 용매 기반 용액 코팅 및/또는 열 처리가 상기 소자 구조를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 양태는 2D-OLED 하이브리드 소자 제조 방법으로, 상기 방법은:

[0019] a 애노드 물질로 코팅된 기판을 제공하는 단계;

[0020] b. 정공 주입층을 증착하는 단계;

[0021] c. 정공 수송층/전자 차단층을 증착하는 단계;

[0022] d. 2D EL 활성층을 증착하는 단계;

[0023] e. 전자 수송층/정공 차단층을 증착하는 단계;

[0024] f. 전자 주입층을 증착하는 단계; 그리고

[0025] g. 캐소드층을 증착하는 단계

[0026] 를 포함한다.

[0027] 2D EL 활성층은 용액 공정을 통해 증착될 수 있다. 2D EL 활성층은 2D 나노입자들을 사용하여 증착될 수 있다. 옵션으로 2D 나노입자들은 리간드로 기능화될 수 있다. 또한, 옵션으로, 리간드는 짧은 사슬 리간드; 및 엔트로피 리간드로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 방법은 상기 소자를 캡슐화함을 더 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 양태는 2D-OLED 하이브리드 소자의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은:

[0029] a. 캐소드 물질로 코팅된 기판을 제공하는 단계;

[0030] b. 전자 주입층을 증착하는 단계;

[0031] c. 전자 수송층/정공 차단층을 증착하는 단계;

[0032] d. 2D EL 활성층을 증착하는 단계;

[0033] e. 정공 수송층/전자 차단층을 증착하는 단계;

[0034] f. 정공 주입층을 증착하는 단계; 그리고,

[0035] g. 애노드 층을 증착하는 단계

[0036] 를 포함한다.

[0037] 2D EL 활성층은 용액 공정을 통해 증착될 수 있다. 2D EL 활성층은 2D 나노입자들의 용액 또는 분산액(dispersion) 형태로 증착될 수 있다. 옵션으로, 2D 나노입자들은 리간드로 기능화될 수 있다. 또한, 옵션으로, 리간드는 짧은 사슬 리간드; 및 엔트로피 리간드로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 방법은 상기 소자를 캡슐화함을 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 EL 소자는 다음과 같은 이점을 제공할 수 있다:

[0039] · 전체 용액 처리 방식은 비용이 적게 들고 처리량이 높을 수 있다.

- [0040] · 소자는 유연 기판 위에 만들어질 수 있고 이는 풀업 디스플레이와 같은 새로운 기술로 이어질 수 있다.
- [0041] · 용액 처리는 높은 물질 이용 및 낮은 물질 소비로 이어질 수 있다.
- [0042] · 소자는 무기 2D 물질의 내재적 안정성으로 인해 우수한 안정성과 양호한 수명을 제공 할 수 있다.
- [0043] · 2D 발광 물질로부터 고효율 청색 발광은 청색 OLED의 한계를 극복하는 데 도움이 될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명의 일 구현 예에 따른 EL 장치의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현 예에 따른 역전된 구조를 갖는 EL 소자의 개략도이다.
- 도 3은 발광 중심으로서 작용하는 MoSe<sub>2</sub>의 무기 단분자층을 갖는 예시적인 유기계 LED 구조의 에너지 밴드 다이어그램이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] "2D-OLED 하이브리드 소자"는 하나 이상의 유기층과, 2D 물질을 포함하는 전계발광(EL) 활성층을 갖는 다층의 발광 소자를 지칭한다. 본원에 사용된 "하이브리드"는 2종 이상의 상이한 유형의 물질을 포함하는 것을 의미한다. 특정 구현 예에서, 본 발명에 따른 2D-OLED 소자는 무기 2D 물질 및 다수의 유기 성분을 포함한다. 본 발명의 또 다른 구현 예는 추가 무기 성분을 포함한다. "하이브리드"는 소자에서 2D 및 비-2D 물질 양자의 존재를 가리킬 수도 있다. 비-2D 물질은 벌크 물질 또는 종래의 양자점과 같은 다른 유형의 나노입자일 수 있다.
- [0046] 무기 2D EL 활성 물질을 갖는 2D-OLED 하이브리드 소자는 일반적인 소자 스택(stack)을 보여주는 도 1에 도시된 층들 중 일부 또는 전부를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 "일반적인 소자 스택" 및 "일반적인 소자 구조"는 애노드(anode)가 기판에 인접한 소자를 지칭한다. 다른 구현 예에서, 2D EL 활성층을 갖는 2D-OLED 하이브리드 소자는 도 2에 도시된 바와 같이 역전된 소자 스택(200)을 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "역전된 소자 스택" 및 "역전된 소자 구조"는 캐소드(cathode)가 기판에 인접한 소자를 지칭한다.
- [0047] 상기 물질은 플라스틱 또는 유리 기판과 같은 적절한 기판(10)상에 처리될 수 있으며, 경질(rigid) 및 유연(flexible) 기판 모두를 포함할 수 있다. 적절한 플라스틱 기판은 다음을 포함하지만 이에 제한되지 않는다: 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET); 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN); 폴리카보네이트(PC); 폴리에스테르 술폰(PES); 폴리아크릴레이트(PAR); 폴리스클릭 올레핀(PCO); 및 폴리이미드(PI)를 포함한다.
- [0048] 일반적인 소자 스택 (100)에서, 애노드 물질(20)이 기판 상에 증착 될 수 있다. 역전된 소자 스택(200)에서, 캐소드 물질(90)이 기판 상에 증착 될 수 있다. 일반적인 소자 스택에서, 적합한 애노드 물질은 인듐 주석 산화물(ITO), 알루미늄 - 도핑된 아연 산화물 (AZO), 갈륨 - 도핑된 아연 산화물(GZO), 지르코늄 도핑된 아연 산화물(ZZO), 불소 - 도핑 주석 산화물(FTO), 및 이들의 합금 및 도핑된 유도체를 포함하며, 이들 열거된 것에 한정되지 않는다. 역전된 소자 스택에서, 전술한 물질들이 캐소드로서 작용할 것이다.
- [0049] 정공 주입층(HIL: hole injection layer)(30)은 제한되지는 않지만, 예를 들어, 몰리브덴 삼 산화물(MoO<sub>3</sub>); 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌 헥사카보니트릴 (HAT-CN); 또는 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)(PEDOT) 또는 폴리 (3,4-에틸렌 디옥 시티오펜): 폴리(스티렌 술폰네이트)(PEDOT: PSS)와 같은 전도성 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0050] 정공 수송층/전자 차단층 (HTL/EBL)(40)은 여기에 한정되는 것은 아니며, 폴리-(N-비닐 카바졸)(PVK), 폴리 (4-부틸페닐-디페닐-아민)( 폴리-TPD), 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-alt-N-(4-sec- 부틸페닐)디페닐아민)(TFB), 트리스(4-카르보조일-9-일 페닐)아민(TCTA)(tris(4-carbozoyl-9-yl phenyl)amine), 그리고 N,N'-디(1-나프 틸)-N,N'-디페닐-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(NPB)을 포함한다.
- [0051] 버퍼층(들)(60)은 2D 물질로의 전하 주입을 균형 잡는 것을 돕고 전기장을 재분배(redistribute) 하는 것을 돕는데 사용될 수 있다. 적합한 버퍼층 물질은 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 알루미늄 산화물, 폴리(에틸렌 이민) 에톡실화, 폴리(9-비닐카르바졸)(PVK), 세슘 카보네이트(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 및 폴리비닐피롤리돈을 포함한다.
- [0052] 2D EL 활성층(50)은 엑시톤 생성이 가능한 하나 이상의 2D 물질을 포함할 수 있다. 일 구현 예에서, 2D EL 활성층의 두께는 단분자층 1 내지 5개 두께이다. 예를 들어, 물질의 2D 특성을 보존하고 그리고/또는 스택화



(stacking)를 피하기 위해 하나의 단분자층 두께를 갖는 2D EL 활성층을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합한 물질은 2D 반도체 물질을 포함하며, 2D 반도체 물질은 여기에 한정되는 것은 아니며 다음에 열거된 물질들을 포함한다:

- [0053] 전이금속 디칼코게나이드(TMDC), 예를 들어  $\text{WO}_2$ ;  $\text{WS}_2$ ;  $\text{WSe}_2$ ;  $\text{WTe}_2$ ;  $\text{MoO}_2$ ;  $\text{MoS}_2$ ;  $\text{MoSe}_2$ ;  $\text{MoTe}_2$ ;  $\text{ScO}_2$ ;  $\text{ScS}_2$ ;  $\text{ScSe}_2$ ;  $\text{CrO}_2$ ;  $\text{CrS}_2$ ;  $\text{CrSe}_2$ ;  $\text{CrTe}_2$ ;  $\text{NiO}_2$ ;  $\text{NiS}_2$ ;  $\text{NiSe}_2$ ;  $\text{NbS}_2$ ;  $\text{NbSe}_2$ ;  $\text{PtS}_2$ ;  $\text{PtSe}_2$ ;  $\text{ReSe}_2$ ;  $\text{HfS}_2$ ;  $\text{HfSe}_2$ ;  $\text{TaS}_2$ ;  $\text{TaSe}_2$ ;  $\text{TiS}_2$ ;  $\text{TiSe}_2$ ;  $\text{ZrS}_2$ ;  $\text{ZrSe}_2$ ;  $\text{VO}_2$ ;  $\text{VS}_2$ ;  $\text{VSe}_2$ ; 및  $\text{VTe}_2$ ;
- [0054] 전이금속 트리칼코게나이드(metal trichalcogenide), 예를 들어  $\text{ZrS}_3$ ;  $\text{ZrSe}_3$ ;  $\text{HfS}_3$ ; 및  $\text{HfSe}_3$ ;
- [0055] 13-15족(III-V) 화합물, 예를 들어  $\text{AlN}$ ;  $\text{GaN}$ ;  $\text{InN}$ ;  $\text{InP}$ ;  $\text{InAs}$ ;  $\text{InSb}$ ;  $\text{GaAs}$ ;  $\text{BP}$ ;  $\text{BaS}$ ;  $\text{GaP}$ ;  $\text{AlSb}$ ; 및  $\text{BSb}$ ;
- [0056] 13-16족(III-VI) 화합물, 예를 들어,  $\text{GaS}$ ,  $\text{GaSe}$ ;  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ;  $\text{InS}$ ;  $\text{InSe}$ ;  $\text{In}_2\text{S}_3$ ; 및  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ;
- [0057] 14-16족(IV-VI) 화합물 예를 들어  $\text{SnS}_2$ ;  $\text{SnSe}_2$ ;  $\text{SnO}$ ;  $\text{SnS}$ ;  $\text{SnSe}$ ;  $\text{GeS}$ ;  $\text{GeS}_2$ ; 및  $\text{GeSe}$ ;
- [0058] 15-16족(V-VI) 화합물 예를 들어  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ;  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 및  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ;
- [0059] 3원소 금속 칼코게나이드 예를 들어  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ ;  $\text{MgIn}_2\text{Se}_4$ ;  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ;  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ ;  $\text{SnPSe}_3$ ;  $\text{CdPSe}_3$ ;  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ ; 및  $\text{PdPSe}$ ;
- [0060] 14족(IV) 원소의 2원소 화합물 예를 들어  $\text{SiC}$ ;  $\text{GeC}$ ;  $\text{SnGe}$ ;  $\text{SiGe}$ ;  $\text{SnSi}$ ; 및  $\text{SnC}$ ; 그리고,
- [0061] 합금 및 그 도핑된 유도체;
- [0062] 를 포함한다.
- [0063] 전자 수송층/정공 차단층(ETL/HBL)(70)은 바소쿠프로인(BCP; bathocuproine), 아연 산화물 나노입자, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토) 알루미늄 ( $\text{Alq}_3$ ), 및 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(TPBi)(2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)를 포함할 수 있으며 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 전자 주입층(EIL)(80)은 리튬 불화물(LiF)과 같은 유기 금속 킬레이트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 일반적인 소자 스택(100)에서, 적절한 캐소드(90) 물질은 알루미늄을 포함할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 역전된 소자 스택 (200)에서, 상기 물질은 애노드로서 작용할 것이다.
- [0066] 열 증발 및 스퍼터 코팅을 포함하나 이에 한정되지 않는, 화학 기상 증착 (CVD) 및 물리적 기상 증착 (PVD)과 같은 용매 기반 용액 코팅 그리고/또는 열처리가 소자 구조를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0067] 용액 기반 증착 방법은 당업계에 잘 알려져있다. 예를 들면 다음과 같은 방법을 포함하나 열거된 것에 한정되는 것은 아니다: 드롭-캐스팅(drop-casting); 스핀 코팅; 슬릿 코팅; 닥터 블레이드(doctor blading); 분무 코팅; 슬롯 염료 코팅; 및 잉크젯 인쇄. 용액 기반 증착의 이점은 높은 물질 이용률이 포함되므로 저비용, 고효율 프로세스로 이어질 수 있다.
- [0068] 일 구현 예에서, 2D EL 활성층은 2D 나노입자들로부터 증착된다. 나노입자 기반 증착 방법은 많은 잠재적 이점을 제공한다. 2D 나노입자의 제조는 본 출원인에 의한 계류중인 미국 특허 출원 제62/355,428호, 제62/393,387호, 제62/453,780호, 제62/440,745호 및 제62/461,613호에 기술되어 있으며, 이들은 본원에 인용에 의해 포함된다(원용된다). 나노입자 합성에 대한 "상향식(Bottom-up)" 접근 방식은 특히 확장성(scalability)에서 유용하며, 반응 조건을 조작하여 조정될 수 있는 균일한 조성, 크기 및 모양을 제공한다. 나노입자는 유기 리간드로 표면 기능화(surface functionalization) 될 수 있으며, 이는 다양한 용매에서 용해될 수 있도록 한다. 특정 구현 예에서, 나노입자의 측면 치수(dimension)는, 나노입자의 광학적, 전자적 및 화학적 특성이 그 측면 치수를 변화시킴으로써 조작될 수 있는, 양자 구속 영역(quantum confinement regime)에 있을 수 있다. 예를 들어, 측면 치수가 약 10nm 이하인  $\text{MoSe}_2$  및  $\text{WSe}_2$ 와 같은 물질의 금속 칼코게나이드 단분자층 나노입자는 전기에 의해 여기될 때 크기-조정가능한(size-tunable) 발광과 같은 특성을 나타낼 수 있다. 이것은 2D 나노입자의 측면 치수를 조작함으로써 소자의 전계발광 최대치(ELmax)를 조정할 수 있게 한다. 예를 들어, Jin 등은 2.5nm와

9.7nm 사이에서 입자의 측면 크기를 변화시킴으로써 420nm에서 750nm 사이의 광발광(photoluminescence)을 나타내는 WSe<sub>2</sub> 단일층 나노입자의 합성을 보고했다. [H. Jin, Ahn, S. Jeong, J.H. Han, D. Yoo, D.H. Son 및 J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13253]

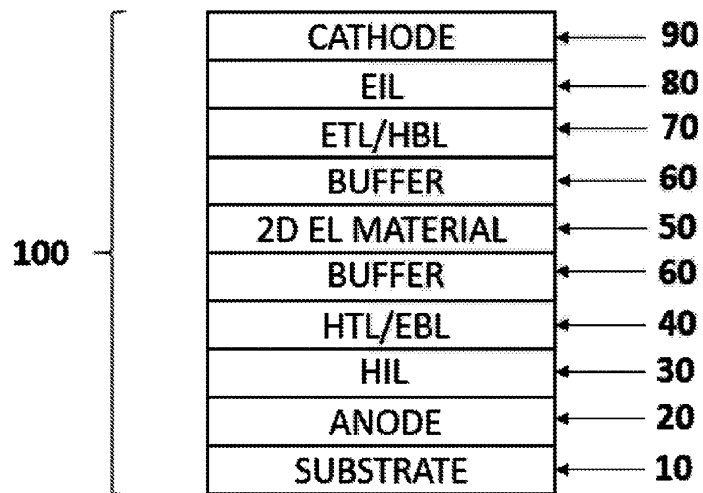
- [0069] 나노입자는 합성 동안 리간드로 기능화될 수 있다. 추가의 구현 예에서, 나노입자 합성 동안 나노입자 표면 상에 증착된 고유의 리간드는 개선된 용액 가공성 그리고/또는 우수한 전하 주입과 같은 특정 기능을 부여하기 위해 다른 리간드로 교환될 수 있다. 리간드 교환 절차는 당업계에 잘 알려져있다. 일 구체 예에서, 나노입자는 짧은 사슬 리간드로 표면 기능화될 수 있다. 본원에서 사용된 "짧은 사슬 리간드"는 탄소가 8개 이하인 탄화수소 사슬을 갖는 리간드를 의미한다. 적합한 짧은 사슬 리간드의 예는 알칸 티올, 예컨대 1-옥탄티올, 1-헵탄티올, 1-헥산티올, 1-펜탄티올, 1-부탄티올, 1-프로판 티올; 및 카르복실산 예를 들어 옥탄산(octanoic acid), 헵탄산(heptanoic acid), 헥산산, 펜탄산, 부탄산 및 프로판산을 포함한다. 짧은 사슬 리간드는 개선된 전하 수송을 위한 나노입자의 밀집 패지키를 가능하게 할 수 있다. 대안적인 구현 예에서, 나노입자는 엔트로피 리간드로 표면 기능화될 수 있다. 본원에 사용된 "엔트로피 리간드"는 불규칙하게 분지된 알킬 사슬을 갖는 리간드를 나타낸다. 적합한 엔트로피 리간드의 예는 불규칙하게 분지된 티올, 예컨대 2-메틸부탄티올 및 2-에틸헥산 티올; 불규칙하게 분지된 알칸산 예를 들어 4-메틸옥탄산, 4-에틸옥탄산, 2-부틸옥탄산, 2-헵틸데칸산 및 2-헥실 데칸산을 포함한다. 엔트로피 리간드는 소자의 성능을 유지하거나 향상시키면서 나노입자 가공성에 일조를 하는 것으로 밝혀졌다. [Y. Yang, H. Qin, M. Jiang, L. Lin, T. Fu, X. Dai, Z. Zhang, Y. Niu, H. Cao, Y. Jin, F. Zhao and X. Peng, *Nano Lett.* 2016, **16**, 2133]
- [0070] 2D EL 활성층의 용액 처리를 위해, 2D 물질은 적합한 용매에 용해될 수 있다. 특정 구현 예에서, 용매는 낮은 증기압을 갖는다. 증기압이 낮은 용매를 사용하면 가공 중에 용매 증발을 방지할 수 있으므로 소위 "커피 링"(coffee ring) 형성 및 표면 거칠기와 같은 문제를 완화할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "낮은 증기압 용매"는 20℃에서 약 2kPa 이하의 증기압을 갖는 용매, 예를 들어 클로로벤젠 및 옥탄 (이에 제한되지 않음)을 의미한다. 대안적인 구현 예에서, 다른 적합한 용매는 에탄올; 이소프로판올; 톨루엔; 및 물을 포함하여 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 대안적인 구현 예에서, 2D EL 활성층은 열처리에 의해 증착될 수 있으며, 열처리는 이에 한정되지는 않으며: CVD; 원자 층 증착(ALD); 분자빔 에피택시(MBE); 측방 헤테로 에피택시; 및 증기-고체 성장을 포함한다.
- [0072] 본 발명에 따른 EL 소자는 다음과 같은 이점을 제공할 수 있다:
- [0073] · 전체 용액 처리 방식은 비용이 적게 들고 처리량이 높을 수 있다.
- [0074] · 소자는 유연 기판 위에 만들어질 수 있고 이는 플렉시블 디스플레이와 같은 새로운 기술로 이어질 수 있다.
- [0075] · 용액 처리는 높은 물질 이용 및 낮은 물질 소비로 이어질 수 있다.
- [0076] · 소자는 무기 2D 물질의 내재적 안정성으로 인해 우수한 안정성과 양호한 수명을 제공 할 수 있다.
- [0077] · 2D 발광 물질로부터 고효율 청색 발광은 청색 OLED의 한계를 극복하는 데 도움이 될 수 있다.
- [0078] 2D-OLED 하이브리드 소자를 제조하는 방법은 하기 실시 예에 예시되어 있다:
- [0079] 실시 예 1: 일반적인 소자 구조를 갖는 2D-OLED 하이브리드 EL 소자
- [0080] ITO 코팅된 유리 기판을 습식 및 건식 세정 공정을 통해 세정하였다. 드라이클리닝 공정을 위해 ITO 코팅된 기판을 UV 오존 (공기 중)에서 10분 동안 처리하였다.
- [0081] PEDOT: PSS를 0.45 $\mu$ m 폴리비닐리딘 플루오라이드(PVDF) 필터를 통해 여과하였다. 50nm PEDOT:PSS HIL을 스핀 코팅으로 증착한 후 공기 중에서 200℃에서 10분간 어닐링 하였다.
- [0082] N<sub>2</sub>하에 클로로벤젠에 폴리-TPD를 첨가하고 완전히 용해될 때까지 흔들어줌으로써 12mg/mL 폴리-TPD 클로로벤젠 용액을 제조하였다. 이 용액을 0.2 $\mu$ m의 폴리 테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필터로 여과한 후, 50nm 폴리-TPD HTL을 1,500rpm에서 1분 동안 N<sub>2</sub>하에 스핀 코팅을 통해 증착시켰다. 필름을 N<sub>2</sub>하에 110℃에서 1시간 동안 베이킹 하였다.
- [0083] 톨루엔 중 2D MoS<sub>2</sub> 단일-층 나노입자 용액을 0.2 $\mu$ m 필터로 여과한 후 2,000rpm으로 스핀 코팅하여 15 내지 20nm 의 2D 필름을 증착시켰다. 필름을 N<sub>2</sub> 충전된 글러브 박스(glove box) 안의 핫 플레이트(hot plate) 상에 110℃

에서 10분 동안 위쪽으로 향하게 하여 베이킹 하였다.

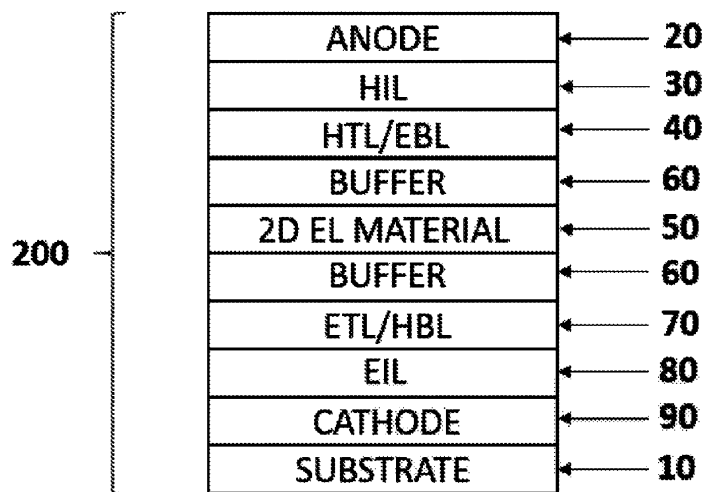
- [0084] 110℃ 어닐링에서 베이킹 단계 후에, 기판은  $\text{AlQ}_3$ , LiF 및 Al 소스와 함께, 소자 영역을 정의하는데 사용되는 새도 마스크를 갖는 증발기 안에 즉시 로딩하였다. 진공이  $10^{-7}$  mbar에 도달할 때,  $\text{AlQ}_3$ 은 35nm 필름이 증착될 때까지 0.1 - 0.2nm/s의 속도로 증착하였다. 일단 소스가 냉각되면, 챔버를 배기시키고 마스크를 캐소드 증착 마스크로 바꾸었다. LiF 및 Al은  $10^{-7}$  mbar의 진공 하에서 LiF에 대해 0.1nm/s 미만의 속도로, 그리고 Al에 대해서는 0.2nm/s보다 큰 속도로 증착하였다.
- [0085] 소자를 언로딩하고, 산소 및 수분 수준이 1ppm 미만인  $\text{N}_2$  환경하에서 캐비티 깊이가 0.35mm인 유리 캡으로 캡슐화하였으며, 캡의 바닥에 건조제 게터(desiccant getter) 및 림(rim) 상에 UV 수지를 가진다. 수지를 UV 수은 램프 하에서 5분 동안 경화시켰다. 유기층 및 2D 층은 UV 광선에 노출되는 동안 보호되었다.
- [0086] 실시 예 2: 역전된 소자 구조를 갖는 2D-OLED 하이브리드 EL 소자
- [0087] ITO 코팅된 유리 기판을 습식 및 건식 세정 프로세스를 통해 세정하였다. 드라이클리닝 공정을 위해 ITO 코팅된 기판을 UV 오존 (공기 중)에서 10분 동안 처리하였다.
- [0088] 에탄올 중의 ZnO 나노입자 용액을 30mg/mL의 농도에서 2,000rpm의 회전 속도로 스핀 코팅하여 50nm의 층 두께를 달성하였다. 그런 다음 필름을 120℃의 온도에서 20분 동안  $\text{N}_2$ 로 충전된 글로브 박스에서 베이킹 하였다. ZnO 층은 전자 주입층 및 전자 수송층/정공 차단층 모두로서 작용할 수 있다.
- [0089] 톨루엔 중 2D  $\text{MoS}_2$  단일 층 나노입자 용액을 0.2 $\mu\text{m}$  필터로 여과 한 다음, 2,000rpm으로 스핀 코팅하여 15 내지 20nm 2D 필름을 증착시켰다. 필름을  $\text{N}_2$  충전된 글로브 박스 안의 핫 플레이트 상에 110℃에서 10분 동안 위쪽으로 향하게 하여 베이킹 하였다.
- [0090] 어닐링 후, 기판을 즉시 TCTA,  $\text{MoO}_3$  및 Al 소스와 함께, 소자 영역을 정의하는데 사용되는 새도우 마스크를 갖는 증발기에 로딩하였다. 진공이  $10^{-7}$  mbar에 도달할 때, 40nm 필름이 증착될 때까지 TCTA는 0.1-0.2nm/s의 속도로 증착되었다. 소스가 냉각되면 챔버가 배기되고 마스크가 변경되었다.  $\text{MoO}_3$  및 Al은  $10^{-7}$  mbar의 진공하에서  $\text{MoO}_3$ 에 대해서는 0.1nm/s 미만의 속도로, Al에 대해 0.2nm/s보다 큰 속도로 증착되었다.
- [0091] 소자를 언 로딩하고 산소 및 수분 수준이 1ppm 미만인  $\text{N}_2$  환경하에서 0.35mm의 캐비티 깊이를 갖는 유리 캡으로 캡슐화하였으며, 캡의 바닥에 건조제 게터 및 림 상에 UV 수지를 가진다. 수지를 UV 수은 램프 하에서 5분 동안 경화시켰다. 유기층 및 2D 층은 UV 광선에 노출되는 동안 보호되었다.
- [0092] 전술한 내용은 본 발명의 원리를 구현하는 시스템의 특정 구현 예를 나타낸다. 당업자는 본원에 명시적으로 개시되지 않았더라도 그러한 원칙을 구현하고 따라서 본 발명의 범위 내에 있는 대안 및 변형을 고안할 수 있을 것이다. 본 발명의 특정 구현 예가 도시되고 기술되었지만, 이 특허가 보호받는 범위를 제한하려는 것은 아니다. 당업자라면 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다음의 청구범위에 의해 문자 그대로 및 균등적으로 보호되는 다양한 변경 및 수정이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

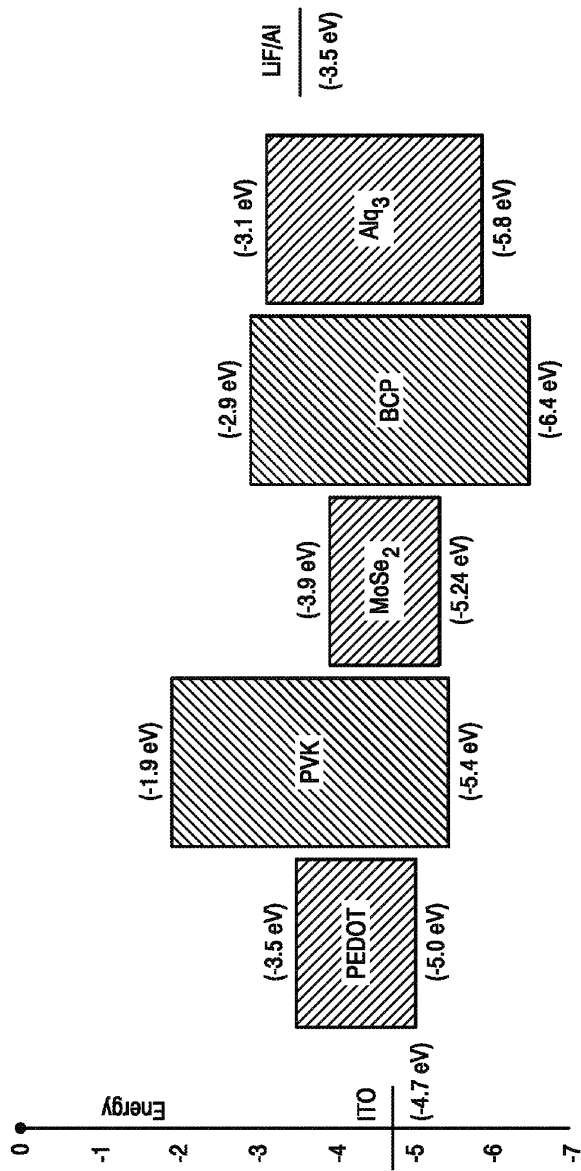
도면1



도면2



도면3



|                |                                                                                                                                                                             |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 一种具有二维材料发射层的有机/无机混合电致发光器件                                                                                                                                                   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020190018168A</a>                                                                                                                                            | 公开(公告)日 | 2019-02-21 |
| 申请号            | KR1020197001242                                                                                                                                                             | 申请日     | 2017-06-26 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 纳米技术有限公司                                                                                                                                                                    |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 纳米技术有限公司鼻子                                                                                                                                                                  |         |            |
| 发明人            | 스터브스, 스튜어트<br>화이트레그, 스티븐<br>피켓, 나이젤<br>리우, 주장                                                                                                                               |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 H01L51/00 H01L51/52                                                                                                                                               |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/502 H01L51/0003 H01L51/0097 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096<br>H01L51/5206 H01L51/5221 H01L51/5237 H01L51/56 H01L2251/5353 H01L2251/5338 H01L51/5072 |         |            |
| 代理人(译)         | 권혁수<br>송윤호                                                                                                                                                                  |         |            |
| 优先权            | 62/355591 2016-06-28 US<br>15/625310 2017-06-16 US                                                                                                                          |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                   |         |            |

#### 摘要(译)

具有无机二维 ( 2D ) EL活性材料的有机发光二极管可以在塑料或玻璃基板上包括多个层。除EL层外, 该器件还具有空穴注入层, 空穴传输层/电子阻挡层, 电子传输层/空穴阻挡层, 电子注入层和可选的缓冲层, 有助于平衡向2D材料中注入的电荷并重新分布电场。例如聚 ( 甲基丙烯酸甲酯 ) ( PMMA ) 。

