



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월15일
(11) 등록번호 10-2122710
(24) 등록일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/0011 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0000160
(22) 출원일자 2019년01월02일
심사청구일자 2019년01월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR101250879 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
주병권
서울특별시 은평구 진관4로 48-17, 711동 10층 1004호(진관동, 은평뉴타운상림마을)
황하
경기도 양평군 양서면 두물머리길8번길 29, 401호(리젠시빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유광철, 김정연, 강일신, 백두진

전체 청구항 수 : 총 8 항

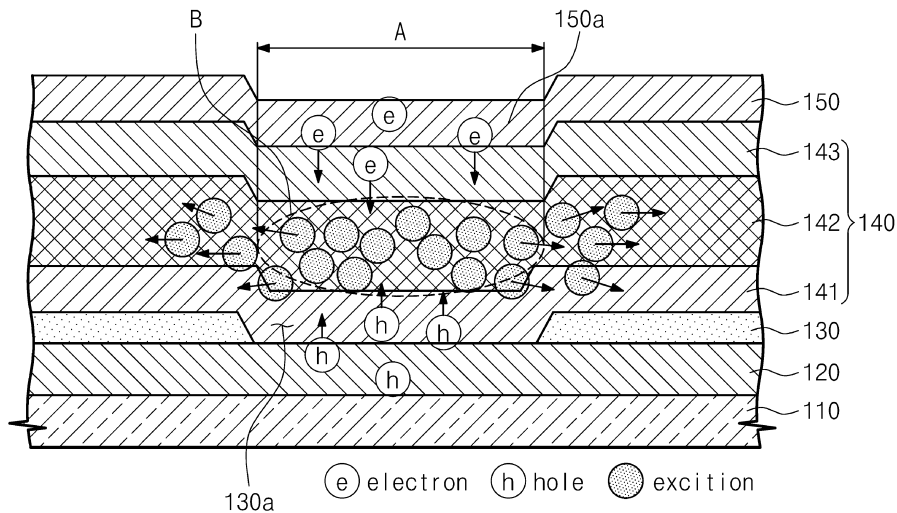
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 나노 화소 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 기관; 상기 기관 상에 배치된 제1전극층; 상기 제1전극 상에 배치된 나노 화소 형성층; 상기 나노 화소 형성층 상에 배치되는 유기물층; 및 상기 유기물층 상에 배치되는 제2전극층; 을 포함하고, 상기 나노 화소 형성층은 상하를 관통되어 형성된 복수의 홀을 포함하고, 상기 유기물층 및 상기 제2전극층은 상기 나노 화소 형성층의 홀 영역에 형성된 오목부를 포함하고, 상기 나노 화소 형성층에 형성된 복수의 홀 영역 각각은 나노 화소 형성 영역인 나노 화소 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법을 개시한다.

대표도 - 도4



- (52) CPC특허분류
H01L 51/5203 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
- (72) 발명자
박철휘
 서울특별시 동대문구 무학로 193, 301호 (용두동, 삼영오피스텔)
- 최준희**
 경기도 부천시 원미구 소향로 18, 2402동 2003호 (상동, 행복한마을 금호어울림)
- 이동준**
 서울특별시 성북구 지봉로24길 6-18, 202호 (보문동2가, 제이엔빌)
- 이주성**
 울산광역시 중구 운곡3길 24, 101동 203호 (다운동, 삼성아파트)

- (56) 선행기술조사문헌
 KR101499122 B1*
 KR1020180059644 A
 KR1020060023421 A
 KR101608717 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018039969
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 (이공)중견연구자지원(1.5억초과~3억이하)
 연구과제명 유연 유기발광소자의 효율 향상을 위한 레이저 간섭 리소그래피 기반 굴절률 매칭 나노격자 광추출 기술 및 유연 투명 마이크로 섬유 전극 개발
 기여율 1/1
 주관기관 고려대학교
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28
 공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 배치된 제1전극층;

상기 제1전극 상에 배치된 나노 화소 형성층;

상기 나노 화소 형성층 상에 배치되는 유기물층; 및

상기 유기물층 상에 배치되는 제2전극층; 을 포함하고,

상기 나노 화소 형성층은 상하를 관통되어 형성된 복수의 홀을 포함하고,

상기 유기물층 및 상기 제2전극층은 상기 나노 화소 형성층의 홀 영역에 형성된 오목부를 포함하고,

상기 나노 화소 형성층에 형성된 복수의 홀 영역 각각은 나노 화소 형성 영역이고,

상기 나노 화소 형성층은 절연성이며, 포지티브 타입의 레이저 간섭 리소그래피용 감광층이고,

상기 복수의 홀이 형성된 영역은 전자와 홀이 결합하여 엑시톤을 형성하는 영역이며, 상기 복수의 홀이 형성되지 않은 영역은 엑시톤이 확산되는 영역인 나노 화소 유기 발광 다이오드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 화소 형성층 상에서 상기 복수의 홀은 규칙적으로 배열된 나노 화소 유기 발광 다이오드.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나노 화소 형성층의 두께는 20nm 내지 50nm 인 나노 화소 유기 발광 다이오드.

청구항 4

삭제

청구항 5

기관 상에 제1전극층을 배치하는 단계;

상기 제1전극층 상에 나노 화소 형성층을 배치하는 단계;

상기 나노 화소 형성층에 복수의 홀을 형성하는 단계;

상기 나노 화소 형성층 상에 유기물층을 배치하는 단계; 및

상기 유기물층 상에 제2전극층을 배치하는 단계; 를 포함하고,

상기 유기물층을 배치하는 단계 및 상기 제2전극층을 배치하는 단계에서,

상기 유기물층 및 상기 제2전극층은 상기 나노 화소 형성층의 홀 영역에 대응되도록 오목부를 형성하고,

상기 나노 화소 형성층은 절연성이며, 포지티브 타입의 레이저 간섭 리소그래피용 감광층이고, 상기 복수의 홀이 형성된 영역은 전자와 홀이 결합하여 엑시톤을 형성하는 영역이며, 상기 복수의 홀이 형성되지 않은 영역은 엑시톤이 확산되는 영역으로 구성되는 나노 화소 유기 발광 다이오드의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 복수의 홀을 형성하는 단계에서
나노 화소 형성층 상에서 상기 복수의 홀은 규칙적으로 배열되는 나노 화소 유기 발광 다이오드의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 나노 화소 형성층을 배치하는 단계에서
상기 나노 화소 형성층의 두께는 20nm 내지 50nm 인 나노 화소 유기 발광 다이오드의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제5항에 있어서,
상기 복수의 홀을 형성하는 단계에서
상기 복수의 홀은 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 상기 나노 화소 형성층을 관통하도록 형성되는 나노 화소 유기 발광 다이오드의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 복수의 홀을 형성하는 단계에서
노광 에너지를 제어하여 상기 복수의 홀의 직경 및 상기 복수의 홀간 피치를 조절하는 나노 화소 유기 발광 다이오드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노 화소 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광다이오드는 유기화합물에 전류가 흐르면 빛을 내는 전계 발광 현상을 이용하여 빛을 내는 소자이다. 유기발광다이오드에서 나노 사이즈의 화소를 만들 경우, 사이즈의 축소에 반비례하여 단위 면적당 화소 수가 증가하므로 높은 해상도가 요구되는 디스플레이소자에 적용할 수 있다.

[0003] 하지만, 도 1을 참조하면, 유기발광다이오드에서 발광층에서 생성된 빛은 유기 재료와 투명전극(waveguide mode) 또는 기판 (substrate mode) 사이의 굴절률 차이에 의한 전반사와 금속-유기물 계면에서 발생하는 표면

플라즈몬 폴라리톤 (SPP) 모드에 의해 대부분 손실되어 약 20%의 빛만이 외부로 방출되어, 낮은 광추출 효율이 문제인 실정이다.

- [0004] 한편, 종래의 유기발광다이오드 기술은 마스크를 이용한 방식으로 소자를 제작하기 때문에 화소를 나노 사이즈로 축소하는 데 한계가 있다. 그러므로 나노 사이즈의 유기발광다이오드를 제작하기 위해서는 기존의 방식을 대체하는 다른 방법의 기술을 필요로 한다.
- [0005] 한편, 유기발광다이오드는 조명과 같은 고휘도를 요구하는 분야로 확장되고 있어 고휘도에서 광 효율이 급격하게 떨어지는 현상인 롤-오프를 줄이는 기술의 개발이 광추출 기술과 더불어 중요해지고 있다.
- [0006] 롤-오프 현상은 비발광 엑시톤 소멸 현상인 TTA(Triplet-Triplet Annihilation), TPA(Triplet-Polaron Annihilation), 등에 의해 발생하며 형광 과인 광 유기발광다이오드의 효율이 고휘도에서 급격히 감소하는 주요 원인이 되고 있다.
- [0007] 광추출 효율 향상과 롤-오프 개선을 위해 몇 가지 연구가 진행 중이나, 연구 결과들은 낮은 효율 향상을 보이거나 복잡한 공정을 수반하는 경우가 많을 뿐만 아니라 광추출 효율과 롤-오프 모두를 향상시키는 연구가 아닌 둘 중 하나에만 집중하는 한계를 보인다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 광추출 효율 향상이 가능하며, 롤-오프를 개선하는 것이 가능한 나노 화소 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 실시예에 따른 나노 화소 유기 발광 다이오드는 기판; 상기 기판 상에 배치된 제1전극층; 상기 제1전극 상에 배치된 나노 화소 형성층; 상기 나노 화소 형성층 상에 배치되는 유기물층; 및 상기 유기물층 상에 배치되는 제2전극층; 을 포함하고, 상기 나노 화소 형성층은 상하를 관통되어 형성된 복수의 홀을 포함하고, 상기 유기물층 및 상기 제2전극층은 상기 나노 화소 형성층의 홀 영역에 형성된 오목부를 포함하고, 상기 나노 화소 형성층에 형성된 복수의 홀 영역 각각은 나노 화소 형성 영역이다.
- [0011] 상기 나노 화소 형성층 상에서 상기 복수의 홀은 규칙적으로 배열될 수 있다.
- [0012] 상기 나노 화소 형성층의 두께는 20nm 내지 50nm 일 수 있다.
- [0013] 상기 나노 화소 형성층은 절연성일 수 있다.
- [0014] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 나노 화소 유기 발광 다이오드의 제조 방법은 기판 상에 제1전극층을 배치하는 단계; 상기 제1전극층 상에 나노 화소 형성층을 배치하는 단계; 상기 나노 화소 형성층에 복수의 홀을 형성하는 단계; 상기 나노 화소 형성층 상에 유기물층을 배치하는 단계; 및 상기 유기물층 상에 제2전극층을 배치하는 단계; 를 포함하고, 상기 유기물층을 배치하는 단계 및 상기 제2전극층을 배치하는 단계에서, 상기 유기물층 및 상기 제2전극층은 상기 나노 화소 형성층의 홀 영역에 대응되도록 오목부를 형성할 수 있다.
- [0015] 상기 복수의 홀을 형성하는 단계에서 나노 화소 형성층 상에서 상기 복수의 홀은 규칙적으로 배열될 수 있다.
- [0016] 상기 나노 화소 형성층을 배치하는 단계에서 상기 나노 화소 형성층의 두께는 20nm 내지 50nm 일 수 있다.
- [0017] 상기 나노 화소 형성층을 배치하는 단계에서 상기 나노 화소 형성층은 절연성일 수 있다.
- [0018] 상기 복수의 홀을 형성하는 단계에서 상기 복수의 홀은 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 상기 나노 화소 형성층을 관통하도록 형성될 수 있다.
- [0019] 상기 복수의 홀을 형성하는 단계에서 노광 에너지를 제어하여 상기 복수의 홀의 직경 및 상기 복수의 홀간 피치를 조절할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 실시예에 따르면, 광추출 효율 향상이 가능하며, 물-오프를 개선하는 것이 가능하다.
- [0021] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 종래의 유기발광다이오드를 나타낸 단면도이고,
- 도 2는 본 발명에 따른 유기발광소자를 나타낸 사시도이고,
- 도 3는 본 발명에 따른 유기발광소자를 나타낸 분해 사시도이고,
- 도 4는 본 발명에 따른 유기발광소자의 특성을 설명하기 위한 예시 단면도이고,
- 도 5는 본 발명에 따른 유기발광소자에서 홀이 형성된 나노 화소 형성층의 상면을 촬영한 SEM 이미지이고,
- 도 6은 본 발명에 따른 유기발광소자에서 홀이 형성된 나노 화소 형성층의 측면을 촬영한 SEM 이미지이고,
- 도 7은 본 발명에 따른 유기발광소자에서 각 층의 계면에 형성된 회절 격자를 나타낸 SEM 이미지이고,
- 도 8은 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조 방법을 순차적으로 나타낸 사시도이고,
- 도 9는 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조 방법에서 레이저 간섭 리소그래피 공정에 사용되는 장치를 개략적으로 나타낸 예시도이고,
- 도 10은 본 발명의 실시예1에 따른 유기발광소자와 비교예1 및 비교예2에 따른 유기발광소자의 발광 효율을 비교한 이미지이고,
- 도 11은 본 발명의 실시예1에 따른 유기발광소자와 비교예2에 따른 유기발광소자의 파장을 비교한 이미지이고,
- 도 12는 본 발명에 따른 유기발광소자의 FDTD 시뮬레이션 분석 결과를 나타낸 것으로, (a)는 피치(pitch)(Λ)와 방출 파장(λ_{em})에 대한 광 효율 향상 인자를 나타낸 것이고, (b)나노 화소 형성층의 두께에 대한 광 효율 향상 인자를 나타낸 것이고, (c-I)은 피치가 310nm로 고정 되었을 때의 FF 변화에 대한 광 효율 향상인자를 나타낸 것이고, (c-II)는 녹색 FWHM 밴드 범위(495-550nm)에서 피치가 310nm와 620nm에서의 광 효율 향상 인자를 나타낸 것이고,
- 도 13은 본 발명에 따른 유기발광소자와 종래(Ref)의 유기발광소자의 EL 특성을 나타낸 것으로, (a)는 전압에 대한 전류밀도와 휘도를 나타낸 것이고, (b)는 휘도에 대한 외부 양자 효율과 전력 효율을 나타낸 것이고, (c)는 정규화된 EL 스펙트럼과 시야 각에 따른 방사 세기를 나타낸 것이고, (d)는 시야각에 따른 CIE' 1931 색좌표를 나타낸 것이고,
- 도 14는 본 발명에 따른 유기발광소자의 EL 특성을 수치적으로 나타낸 것이고,
- 도 15는 본 발명에 따른 유기발광소자의 나노 화소 형성층의FF에 대한 임계 전류 밀도와 전류밀도에 대해 정규화된 EQE 값을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0024] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.

- [0025] 도 2는 본 발명에 따른 유기발광소자를 나타낸 사시도이고, 도 3는 본 발명에 따른 유기발광소자를 나타낸 분해 사시도이고, 도 4는 본 발명에 따른 유기발광소자의 특성을 설명하기 위한 예시 단면도이고, 도 5는 본 발명에 따른 유기발광소자에서 홀이 형성된 나노 화소 형성층의 상면을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 6은 본 발명에 따른 유기발광소자에서 홀이 형성된 나노 화소 형성층의 측면을 촬영한 SEM 이미지이고, 도 7은 본 발명에 따른 유기 발광소자에서 각 층의 계면에 형성된 회절 격자를 나타낸 SEM 이미지이다.
- [0027] 우선, 도 2 내지 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 나노 화소 유기 발광 다이오드는 기관(110), 제1전극(120), 나노 화소 형성층(130), 유기물층(140) 및 제2전극(150)을 포함한다.
- [0028] 여기서, 나노 화소 유기 발광 다이오드는 서로 마주하는 제1전극(120) 및 제2전극(150)과, 제1및 제2전극(120, 150) 사이에 위치하는 나노 화소 형성층(130), 유기물층(140)을 포함할 수 있다.
- [0029] 기관(110)은 유리, 석영, 또는 플라스틱과 같은 투명 재질로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 기관(110)은 붕규산 유리, 폴리이미드, 또는 유무기 복합 고분자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0030] 제1전극(120)은 애노드 전극으로서, 투명한 전극 또는 반사 전극일 수 있다. 제1전극(120)이 투명한 전극인 경우에, 제1전극(120)은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 ZnO(Zinc Oxide) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0031] 또한, 제1전극(120)이 반사 전극일 경우에, 제1전극(120)은 ITO, IZO 또는 ZnO 중 어느 하나로 이루어진 층 하부에 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 니켈(Ni) 중 어느 하나로 이루어진 반사층을 더 포함하거나, ITO, IZO 또는 ZnO 중 어느 하나로 이루어진 두 개의 층들 사이에 반사층을 더 포함한다.
- [0032] 이러한 제1전극(120)은 스퍼터링법(Sputtering), 증발법(Evaporation), 기상증착법(Vapor Phase Deposition) 또는 전자빔증착법(Electron Beam Deposition)을 통해 형성될 수 있다.
- [0033] 나노 화소 형성층(130)(nPDL: nanosized pixel defining layer)은 제1전극(120) 상에 배치되며, 격자 형태로 규칙적으로 배열된 복수의 홀(130a)을 포함한다.
- [0034] 여기서, 복수의 홀(130a)이 형성된 영역(A)은 전자와 홀이 결합하여 엑시톤을 형성하는 영역이며, 복수의 홀(130a)이 형성되지 않은 영역은 엑시톤이 확산되는 영역으로 구성될 수 있다.
- [0035] 즉, 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드는 엑시톤이 형성되는 영역과 확산되는 영역을 공간적으로 분리하여 삼중항 엑시톤과 전하 캐리어와의 소멸현상을 감소시켜 롤-오프를 개선할 수 있다.
- [0036] 여기서, 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예1에서는 홀(130a)의 피치가 310nm이고(a), 본 발명의 실시예2에서는 홀(130a)의 피치가 620nm이다(a).
- [0037] 또한, 도 6을 참조하면, 나노 화소 형성층(130)에는 복수의 홀(130a)이 규칙적으로 형성되며, 복수의 홀(130a)을 통해 제1전극(120)의 상면이 상부로 노출될 수 있다.
- [0038] 나노 화소 형성층(130)은 절연성인, SiO₂ 또는 유기 절연막 소재 등과 같은 물질이 사용될 수 있다. 또한, 나노 화소 형성층(130)은 레이저 간섭 리소그래피용 감광층으로 형성될 수 있다.
- [0039] 감광층은 빛에 의해 조사되어, 빛을 받은 부분이 현상액에 불용 또는 가용이 되는 포토레지스트(photoresist)일 수 있으며, 스핀 코팅 공정으로 도포할 수 있다. 포토레지스트가 네가티브(negative) 타입인 경우 빛이 조사되는 부분이 남게 되며, 포토레지스트가 포지티브(positive) 타입인 경우 빛이 조사되는 부분이 제거된다.
- [0040] 본 발명에서는 감광층으로 빛이 조사되는 부분이 제거되는 포지티브 타입을 사용할 수 있다.
- [0041] 나노 화소 형성층(130)에 형성된 복수의 홀은 레이저 간섭 리소그래피 공정 장치를 통해 구현될 수 있으며, 이에 대한 상세한 설명은 후술한다.
- [0042] 유기물층(140)은 나노 화소 형성층(130) 상에 배치될 수 있으며, 유기물층(140)의 일부는 나노 화소 형성층(130)의 홀(130a)을 통해 제1전극(120)에 접촉할 수 있다.
- [0043] 즉, 유기물층(140)은 나노 화소 형성층(130)의 홀(130a)이 형성된 영역(A)에 대등되도록 하부로 돌출된 오목부(140a)를 포함할 수 있다.
- [0044] 유기물층(140)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 나노 화소 형성층(130) 상에서 순차적으로 정공 주입층(hole injection layer; HTL)/ 정공수송층(hole transporting layer; HTL)(141), 유기 발광층(emitting

material layer; EML)(142) 및 전자수송층(electron transporting layer) 및 전자주입층(electron injection layer)(143)을 포함할 수 있다.

- [0045] 이때, 정공주입층 또는 정공수송층 중 어느 하나와, 전자수송층 또는 전자주입층 중 어느 하나는 생략될 수도 있다.
- [0046] 여기서, 정공주입층/정공수송층(141)에는 p-타입 도펀트가 도핑되고, 전자수송층/전자주입층(143)에는 n-타입 도펀트가 도핑될 수 있다.
- [0047] 여기서, 정공주입층으로는 CuPc(phthalocyanine copper complex), m-MTDATA(4,4', 4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine) 및 2-TNATA (tris[2-naphthyl(phenyl)amino]amino]triphenylamine)를 사용 할 수 있다. 정공주입층 상에 정공주입층과 비슷한 레벨의 HOMO 값을 갖는 TPD(N,N-diphenyl)-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine), α -NPD (4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl)]중 어느 하나를 사용하여 정공수송층을 형성할 수 있다.
- [0048] 이어서, 정공수송층 상에 유기 발광층을 형성한다. 유기 발광층은 Alq3(Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum), DPVBi(4,4-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1-biphenyl)등의 단분자 물질 또는 PPV(p-phenylenevinylene), MEH-PPV(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phen-xylenvinylene), PT(polythiophene)등의 고분자 물질들이 사용될 수 있다. 유기 발광층 상면에 전자수송층을 형성할 수 있다.
- [0049] 전자수송층은 제2전극으로부터 주입된 전자를 유기 발광층으로 수송하며, 따라서 전자수송층은 낮은 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)값을 갖는 재료를 사용 할 수 있다. 전자수송층은 Alq3(Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum), Bebq2 (bis(benzo-quinoline)berellium) 중 어느 하나를 사용 하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 도시되지는 않았지만 정공이 정공수송층 그리고 유기 발광층을 거쳐 제2전극 방향으로 이동할 수 없도록 정공저지층(HBL: Hole Blocking Layer)(미도시)이 삽입될 수 있다. 이 경우 정공저지층(미도시)으로 BAlq(bis(2-methyl-8-quinolinat e). 4-phenylphenolate), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)중 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 정공저지층(미도시)의 사용으로 유기 발광층에서의 재결합 효율이 증가될 수 있다.
- [0051] 제2전극(150)은 유기물층(140) 상에 배치되며, 나노 화소 형성층(130)의 홀(130a) 및 유기물층(140)의 오목부(140a)가 형성된 영역(A)에 대응되도록 하부로 돌출된 오목부(150a)를 포함할 수 있다.
- [0052] 즉, 이를 통해, 도 6에 도시된 바와 같이, 유기물층(140) 및 제2전극(150)의 금속-유기물 계면에서 테이퍼(taper) 각이 약 45도인 회절격자가 형성되며, 이를 통해 표면 플라즈몬 손실을 줄여 광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 제2전극(150)은 낮은 구동전압에서 원활한 전자의 공급이 가능하도록 낮은 일함수를 가지고 전류의 전도성이 좋은 재료로 제작되는 것이 바람직하다.
- [0054] 현재 후면발광방식에 주로 사용되는 제2전극(150)은 LiF-Al, Li-Al, Mg:Ag, Ca-Ag 중 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, 전면발광방식에 적용되는 제2전극(150)은 ITO, IZO 등의 투명전극과 LiF-Al, Mg:Ag, Ca-Ag 등의 금속 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 이때 상기와 같은 금속물질을 사용할 경우 그 막의 두께를 수 μm 이하로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0056] 이하에서는 도 8 내지 도 9를 참조하여, 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조 과정에 대해 설명한다.
- [0057] 도 8은 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조 방법을 순차적으로 나타낸 사시도이고, 도 9는 본 발명에 따른 유기발광소자의 제조 방법에서 레이저 간섭 리소그래피 공정에 사용되는 장치를 개략적으로 나타낸 예시도이다.
- [0058] 도 8을 참조하면, 기판(110) 위에 제1전극(120)을 형성한다. 제1전극(120)으로 사용되는 투명전극은 스퍼터(sputter)를 통하여 기판(110) 위에 직접 형성하거나 투명전극까지 미리 형성된 기판을 사용할 수 있다.
- [0059] 다음으로 제1전극(120) 위에 나노 화소 형성층(nPDL)(130)을 형성한다. 이 때, 나노 화소 형성층(130)으로 사용될 물질은 레이저 간섭 리소그래피용 감광층이 이 사용될 수 있다. 나노 화소 형성층(130)은 후속적으로 형성될 유기물층(140)의 두께를 고려하여 그만큼 형성한다.

- [0060] 다음으로 나노 화소 형성층(130)에 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 규칙적으로 배열된 복수의 홀(130a) 어레이를 형성하여 패턴을 형성한다. 패턴 형상은 예에 불과한 것이며, 노광 방법에 따라 다양한 형상의 패턴을 형성할 수 있다. 레이저 간섭 리소그래피 공정은 마스크가 필요하지 않고 직접 노광이 가능하므로 간단하고 빠른 공정이 가능하며, 대면적 패턴링이 가능해 공정 단가 절약에 장점을 가진다.
- [0061] 레이저 간섭 리소그래피 공정은 Lloyd's mirror interferometer를 응용한 레이저 간섭 리소그래피 장치를 구성해, 수백 nm 수준의 나노 구조물을 제작하는 공정에 응용할 수 있으며, 개략적인 장치의 구성은 도 9에 도시하였다.
- [0062] 도 9를 참조하면, 레이저 간섭 리소그래피 공정 장치는 광원(10), 적어도 하나의 전향거울(20), 공간 필터(30), 핀홀(40), 조리개(50), 반사거울(60) 및 샘플 프레임(70)을 포함할 수 있다.
- [0063] 우선, 광원(10)으로부터 출력되는 레이저 빔(11)은 전향거울(20)에 의하여 방향이 바뀐다. 전향거울(20)은 하나 또는 두 개 이상일 수 있으며, 레이저 빔(11)의 전향을 위하여 필요에 따라 설치할 수 있다.
- [0064] 전향거울(20)에 의해 전향된 레이저 빔(11)은 공간 필터(30)에서 확대된다. 예를 들어, 레이저 빔(11)은 공간 필터(30)를 통과하며 약 20 배 내지 약 25 배 정도 확대될 수 있다. 또한, 핀홀(40)을 통해 노이즈를 줄이고, 조리개(50)를 이용해 빛의 세기가 일정한 영역만을 선택하여 노광하게 된다.
- [0065] 반사거울(60)과 피노광체, 즉, 기관(S)이 장착된 샘플 프레임(70)에 각각 조사된 레이저 빔(11)들이 간섭을 일으키면서 대면적으로 규칙적인 패턴을 형성하게 된다. 반사거울(60)과 샘플 프레임(70)의 사이각을 조절하면 반사거울(60)과 기관(S)에 입사하는 레이저 빔의 각도(θ)를 조절할 수 있다. 레이저 빔(11)에 의해 1차원의 라인 패턴(line pattern) 간섭 무늬가 일차적으로 기관(S)에 형성이 된다. 홀(hole) 또는 닷(dot) 어레이를 형성하기 위해서는 기관(S)을 90도 회전하여 한번 더 노광시키면 된다.
- [0066] 예를 들어, 레이저 간섭 리소그래피의 광원(10)으로 약 256nm의 파장을 가지는 Ar 레이저를 사용하여 최소 약 200 nm의 피치(패턴 크기 약 200 nm 이하)를 가지는 패턴을 형성할 수 있다. 추가적으로, 노광 에너지를 조절하게 되면 주기의 약 25 % 내지 약 30 %까지 패턴 크기를 줄일 수 있어 최소 약 140 nm 정도의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0067] 반사거울(60)과 기관(S)에 입사하는 레이저 빔의 각도(θ)를 조절함에 따라 홀 어레이의 주기의 길이를 변화시킬 수 있으며, 또한 감광체에 조사된 레이저의 총 에너지량에 따라 패턴의 크기를 조절할 수 있으므로 패턴의 모양도 결정할 수 있다. 홀 패턴의 크기의 경우는 레이저에 노출된 파워에 따라 변하며 파워가 높을수록 홀 사이즈는 작아지는 경향을 보인다. 노광이 끝난 후 현상액에 담가 홀 어레이 패턴을 최종적으로 형성한 뒤 2차 베이킹을 실시한다. 이 때 2차 베이킹은 하드 베이킹일 수 있다.
- [0068] 나노 화소 형성층(130) 상부에 정공주입층/정공수송층(141), 유기 발광층(142) 및 전자수송층/전자주입층(143)을 차례로 주입한다. 이 때, 각 층들(141, 142, 143)의 일부는 나노 화소 형성층(130)에 구현된 홀(130a) 안에 주입되어 유기물층(140)은 오목부(140a)를 형성할 수 있다.
- [0069] 다음으로 유기물층(140) 상에 제2전극(150)으로 사용될 금속전극을 형성한다.
- [0070] 이와 같이, 레이저 간섭 리소그래피를 이용하여 유기발광다이오드 어레이가 제작될 기관의 전 범위에 나노 사이즈의 홀 패턴을 주기적으로 형성하므로, 마스크를 이용한 기존 제작 방식에 비해 대면적 구현이 용이하고 화소 형성 공정비용을 줄일 수 있으며 제작 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 고해상도 디스플레이 구현에 적합한 패턴 미세화를 달성할 수 있다.
- [0071] 다음은, 도 10 내지 도 15를 참조하여, 제작된 유기발광소자의 특성에 대해 설명한다.
- [0072] 도 10은 본 발명의 실시예1에 따른 유기발광소자와 비교예1 및 비교예2에 따른 유기발광소자의 발광 효율을 비교한 이미지이고, 도 11은 본 발명의 실시예1에 따른 유기발광소자와 비교예2에 따른 유기발광소자의 파장을 비교한 이미지이고, 도 12는 본 발명에 따른 유기발광소자의 FDTD 시뮬레이션 분석 결과를 나타낸 것으로, (a)는 피치(pitch)(Λ)와 방출 파장(λ_{em})에 대한 광 효율 향상 인자를 나타낸 것이고, (b)나노 화소 형성층의 두께에 대한 광 효율 향상 인자를 나타낸 것이고, (c-I)은 피치가 310nm로 고정 되었을 때의 FF 변화에 대한 광 효율 향상인자를 나타낸 것이고, (c-II)는 녹색 FWHM 밴드 범위(495-550nm)에서 피치가 310nm와 620nm에서의 광 효율 향상 인자를 나타낸 것이고, 도 13은 본 발명에 따른 유기발광소자와 종래(Ref)의 유기발광소자의 EL 특성을 나타낸 것으로, (a)는 전압에 대한 전류밀도와 휘도를 나타낸 것이고, (b)는 휘도에 대한 외부 양자 효율과 전력 효율을 나타낸 것이고, (c)는 정규화된 EL 스펙트럼과 시야 각에 따른 방사 세기를 나타낸 것이고, (d)는 시야

각에 따른 CIE' 1931 색좌표를 나타낸 것이고, 도 14는 본 발명에 따른 유기발광소자의 EL 특성을 수치적으로 나타낸 것이고, 도 15는 본 발명에 따른 유기발광소자의 나노 화소 형성층의 FF에 대한 임계 전류 밀도와 전류 밀도에 대해 정규화된 EQE 값을 나타낸 것이다.

- [0073] 여기서, 비교예1은 기관(210), 제1전극(220), 정공 주입층(230), 유기 발광층(240) 및 제2전극(250)이 순차적으로 적층된 유기 발광 다이오드이다.
- [0074] 또한, 비교예2는 기관(310), 제1전극(320), 정공 주입층(330), 유기 발광층(340) 및 제2전극(350)이 순차적으로 적층되고, 유기 발광층(340)과 제2전극(350) 사이에 회절격자가 형성된 유기 발광 다이오드이다.
- [0075] 또한, 실시예1 및 실시예2는 기관(110), 제1전극(120), 나노 화소 형성층(130), 유기 발광층(140) 및 제2전극(150)이 순차적으로 적층되고, 나노 화소 형성층(130)의 홀(130a)에 의해, 유기 발광층(340)과 제2전극(350) 사이에 회절격자가 형성된 유기 발광 다이오드이다.
- [0076] 여기서, 실시예1은 나노 화소 형성층(130)의 각각의 홀(130a) 사이 피치가 310nm(nPDL_P310)인 것이고, 실시예2는 나노 화소 형성층(130)의 각각의 홀(130a) 사이 피치가 620nm(nPDL_P620)인 것이다.
- [0077] 우선, 도 10 및 도 11을 참조하면, 본 발명의 실시예1에 따른 유기 발광 다이오드는 비교예1 및 비교예2에 따른 유기 발광 다이오드에 비해, 광추출 효율이 향상되며, 특히, 고휘도에서 롤-오프 현상 없이 광 효율이 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0078] 이하에서는 도면과의 용어 일치를 위해, 나노 화소 형성층(130)을 nPDL과 혼용할 수 있다.
- [0079] 또한, 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시예1 및 실시예2에 따른 유기 발광 다이오드는 SPP 손실을 줄이게 되어 광추출 효율이 향상됨을 (a)를 통해 확인할 수 있고, 방출 파장과 nPDL의 피치 크기에 대한 광추출 효율 향상 상관 관계를 확인할 수 있고, 다음의 회절 조건에 관한 수학적식을 통하여 SPP의 회절 현상에 의하여 SPP의 회절로 인한 방출 파장은 nPDL의 피치 크기와 관련되어 있다.

수학식 1

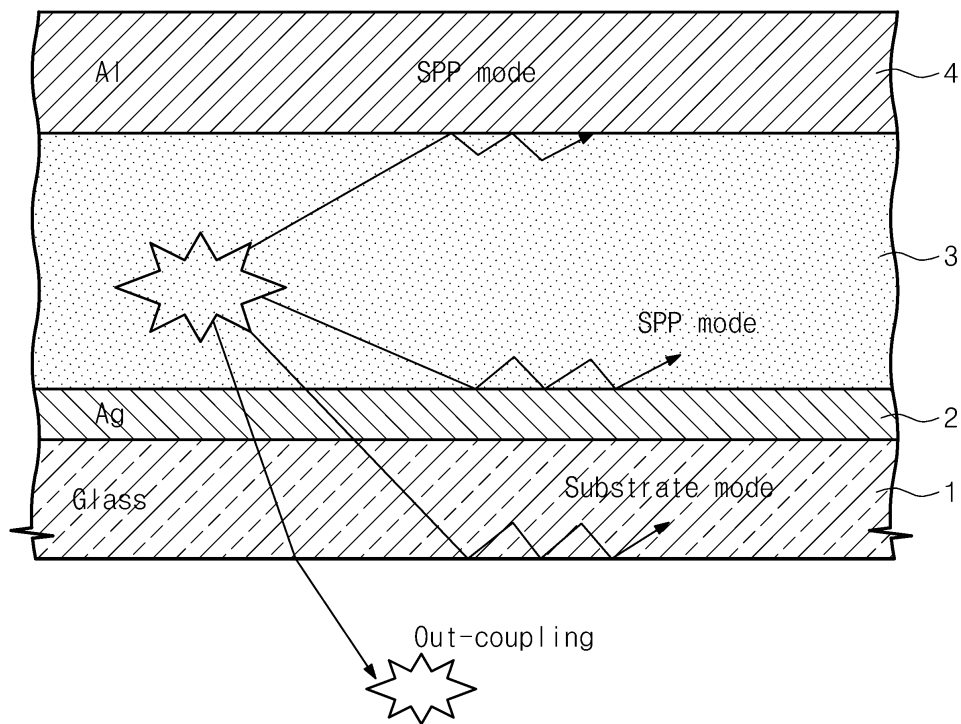
[0080]
$$K\cos\theta = K_{SPP} \pm nK_g$$

- [0081] 방출 파장의 피크 지점은 pitch 크기에 의존하며 FWHM(Full Width Half Maximum) 밴드폭 영역이 495-550nm인 녹색 OLED 소자 제작을 위한 최적의 pitch 크기는 310nm(실시예1)와 620nm(실시예2)임을 확인할 수 있었다.
- [0082] 또한, 도 12의 (b)를 통해, 피치 크기를 310nm로 고정했을 때의 nPDL 높이에 따른 광 효율 향상 인자(Enhancement Factor)에 대한 영향을 확인할 수 있다.
- [0083] 여기서, 광 효율 향상 인자는 nPDL의 높이가 증가할수록 커지는 경향을 보인다. 이것은 금속-유기물 계면에서 구속되어 있는 SPPs가 회절격자를 통해 방출되기 위해서는 나노 패턴인 nPDL의 높이가 일정 높이(20nm) 이상 되어야 하기 때문이다. 그러나 nPDL의 높이가 50nm를 초과하면 OLED 소자의 누설전류가 발생하고 소자의 breakdown이 발생하는 등 전기적인 성질이 불안정해진다.
- [0084] 따라서, nPDL의 높이는 20nm 내지 50nm로 설정하여 OLED 소자의 전기적 안정성을 해치지 않으면서도 SPP를 방출시킬 수 있는 높이로 제작하였다.
- [0085] nPDL의 FF에 대한 광 효율 향상은 도 12의 (c)에서 보여주고 있다. FF는 나노홀 패턴의 개구율을 나타내며 나노 픽셀의 픽셀 크기를 의미한다.
- [0086] 도 12의 (c-1)에서 보여주듯 방출 파장의 피크 지점은 FF가 0.05에서 0.4까지 변할 때 영향을 거의 받지 않는다. 이는 회절 격자에 의한 피크 파장의 변화는 주로 nPDL의 pitch에 영향을 받고 다른 요소에는 영향을 받지 않음을 의미한다.
- [0087] 또한, 광 효율 향상 인자의 FF에 대한 영향은 도 12의 (c-11)에서 보여주고 있다. FF에 대한 향상 인자는 녹색 FWHM 밴드 대역(495-550nm)에서의 향상 인자를 모두 합하여 평균치를 구하여 얻은 값이다. 피치 크기 310nm와 620nm는 도 12의 (a)에서 분석한 값으로 회절격자를 통한 첫 번째와 두 번째 회절 조건임을 알 수 있다. 피치가 310nm인 소자구조(nPDL_P310)와 620nm인 소자구조(nPDL_P620)는 FF 증가에 대해 다른 양상을 보인다.

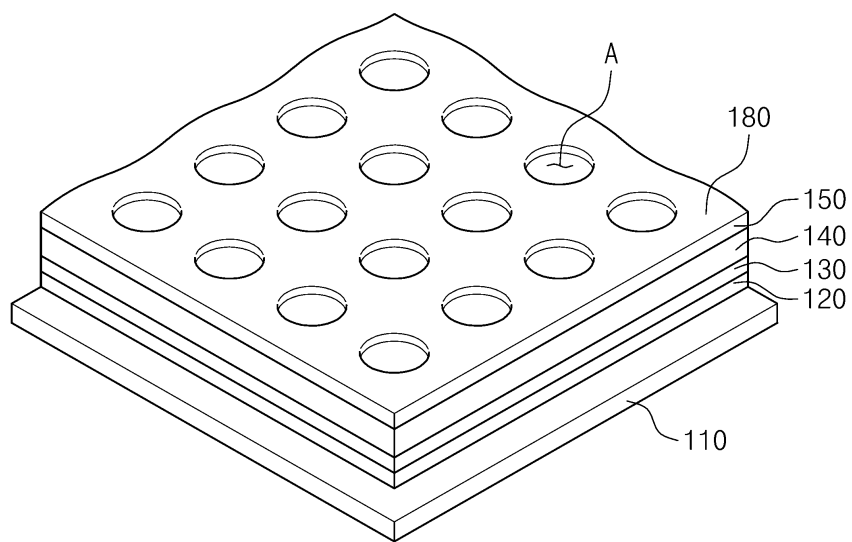
- [0088] nPDL_P310의 경우 향상 인자가 최댓값이 되는 지점은 FF가 0.25인 경우이지만, nPDL_P620의 경우 FF가 증가할수록 향상 인자도 같이 증가하는 경향을 보인다.
- [0089] 높은 FF값을 가지는 nPDL에서 높은 광 효율 향상을 보이기는 하지만 효율 롤-오프 측면을 고려하면 적정 FF값을 가지는 nPDL을 제작해야 하는 것이 바람직하다.
- [0090] FF값이 작을수록 엑시톤 형성 영역을 벗어나 확산하는 엑시톤의 양이 증가하여 롤-오프 개선에 기여를 하기 때문이다.
- [0091] 여기서, FF 값은 0.25로 고정하여 nPDL_P310 소자와 nPDL_P620 소자에서의 EL 특성과 롤-오프 특성을 비교한 결과를 도 13 및 도 14와 같이 나타내었다.
- [0092] 시뮬레이션 분석 결과를 토대로 FF가 0.25인 nano-arrayed OLEDs를 제작하였다. 제작된 OLED의 EL 특성은 도 13에 나타내었고 도 14에서 요약하였다.
- [0093] 구동전압이 같을 때 nano-arrayed OLED에서의 전류밀도가 Ref(비교예1) 소자에 비해서 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 nPDL을 도입함으로써 인하여 ITO 표면 위에 전하 캐리어가 이동할 수 있는 영역이 줄어들었기 때문이다.
- [0094] nPDL로 인해 전류밀도가 감소하여도 같은 구동 전압에서 nPDL_P310 소자의 휘도가 비교예1의 소자보다 높은 것을 볼 수 있다.
- [0095] 이는 nPDL 소자의 광 효율이 비교예1의 소자보다 높아서 같은 휘도에서의 구동전압이 더 낮기 때문이다.
- [0096] nPDL_P310 소자는 비교예1의 소자에 비해 동일 휘도(1000 cd/m^2)에서 높은 파워효율(148.7% 향상)과 EQE(137.0% 향상)를 보였다.
- [0097] nPDL_P620 소자 또한 동일 휘도(1000 cd/m^2)에서 파워효율(8.5% 향상)과 EQE(60.2% 향상)이 증가하였다. 앞선 시뮬레이션 분석 결과에서 언급하였듯이, 금속-유기물 계면에서의 회절격자에 의하여 SPP 모드 손실을 줄여서 광 효율이 향상됨을 EL 특성을 통해 확인할 수 있다.
- [0098] 또한, 광 효율 향상과 더불어, nano-arrayed OLED 소자의 효율 롤-오프가 비교예1의 소자 대비 개선됨을 도 14를 통해 확인할 수 있다. 최대 EQE 값으로부터 1000 cd/m^2 가 될 때까지의 EQE 감소분을 분석하였다.
- [0099] 비교예1의 소자의 경우 EQE가 22% 감소하였으나 nPDL_P310(실시예1)의 경우 6.9%, nPDL_P620(실시예2)의 경우 8.9% 감소한 것을 확인할 수 있었다.
- [0100] 롤-오프 현상의 개선은 nano-arrayed 형태로 소자를 구성하여 엑시톤과 전하 캐리어 간의 소멸현상의 감소에 기인한다. 도 13의 (c)는 nano-arrayed OLED와 비교예1의 소자의 EL spectrum을 나타낸다.
- [0101] Nano-arrayed OLED의 경우 EL spectrum과 시야각 분포에 왜곡이 발생하며 이는 광 효율 향상과 트레이드 오프(Trade-off) 관계에 있다.
- [0102] 하지만 각도별 CIE 색좌표는 크게 변하지 않았다. 0도에서 70도까지의 x, y 색좌표 변화는 비교예1의 경우 $\Delta(0.0364, 0.0179)$ 였으나 nPDL_P310의 경우 $\Delta(0.0260, 0.0180)$, nPDL_P620의 경우 $\Delta(0.0260, 0.0200)$ 로 비교예1의 소자에 비해 색좌표의 변화가 줄어든 것을 확인할 수 있었다.
- [0103] 이를 통해 EL 스펙트럼에 왜곡이 발생하였으나 사람 눈이 인식하는 색의 변화는 크지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0105] 소자의 발광 면적 전체를 고려해야 하는 나노 광학적 효과와는 다르게 롤-오프 특성은 실제로 소자에 주입되는 캐리어의 양을 고려해야 한다. 이를 반영하기 위하여 실제로 전류가 흐를 수 있는 영역을 nPDL의 FF를 통해 계산하였고 이를 반영한 전류밀도를 통해 nano-arrayed OLED의 롤-오프 특성을 분석하였다.
- [0106] 도 15는 FF에 대한 임계 전류밀도 (J0) 그래프를 보여준다. J0는 롤-오프 특성을 위해 도입된 값으로 초기 EQE 값이 초기치의 절반으로 줄어들 때까지의 전류밀도 차이를 계산한 값이다. 이를 통해 J0 크다는 것은 EQE값이 절반이 될 때의 전류밀도가 커서 롤-오프 현상이 개선되었다는 것을 의미한다. 다양한 FF값을 가지는 nano-arrayed OLED를 제작하였고 각 소자의 EQE-전류밀도 그래프를 통해 J0를 계산하였다. 롤-오프 특성을 직관적으로 비교하기 위하여 EQE를 normalized 하였고 도 15 inset에 나타내었다.
- [0107] nPDL의 open ratio(FF)가 감소할수록 엑시톤 확산 거리가 증가하는 경향이 있는데 이는 엑시톤의 밀도 차가 생기면 밀도가 낮은 영역으로 확산하기 때문이다.

도면

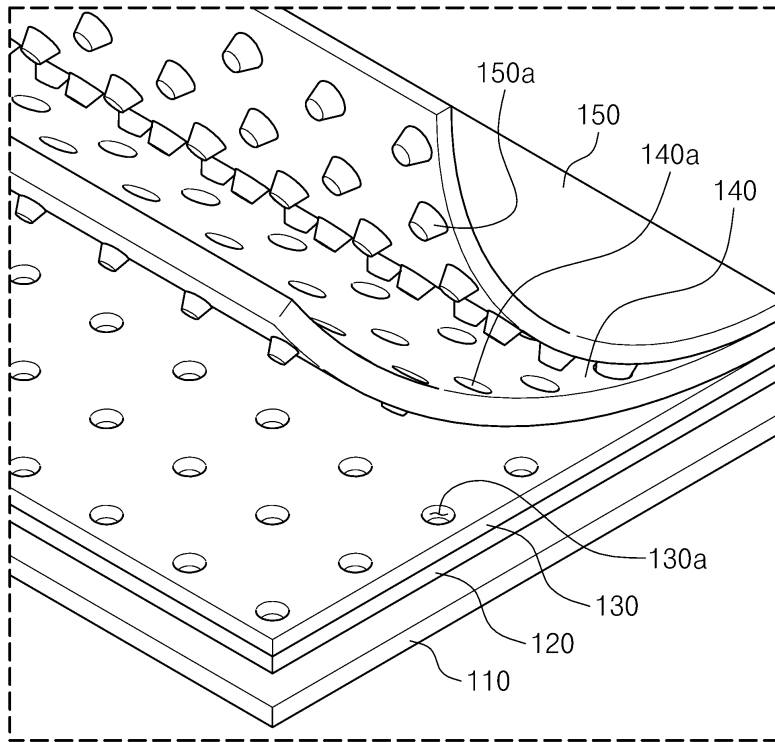
도면1



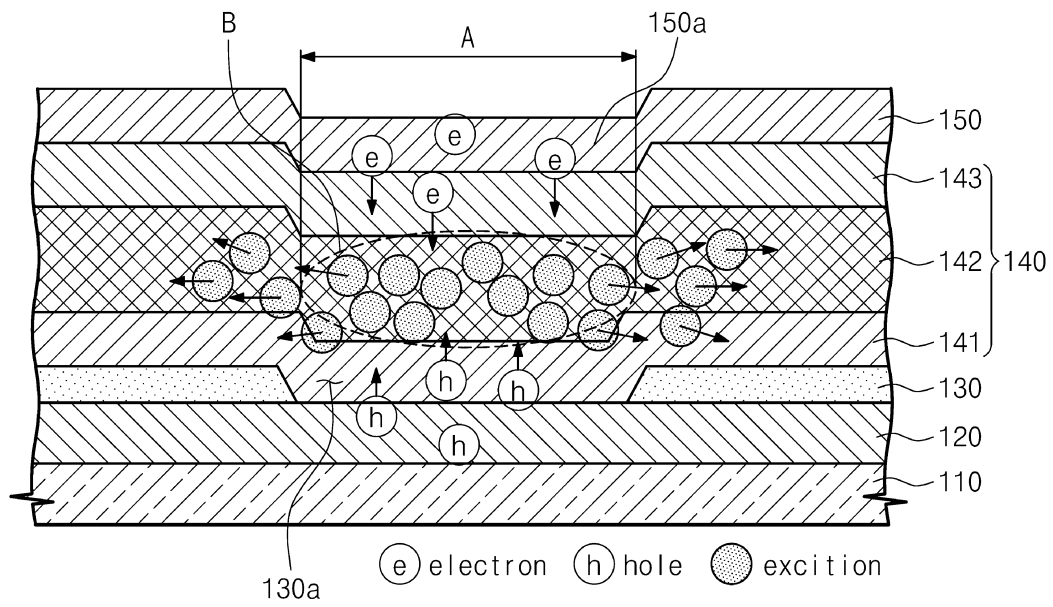
도면2



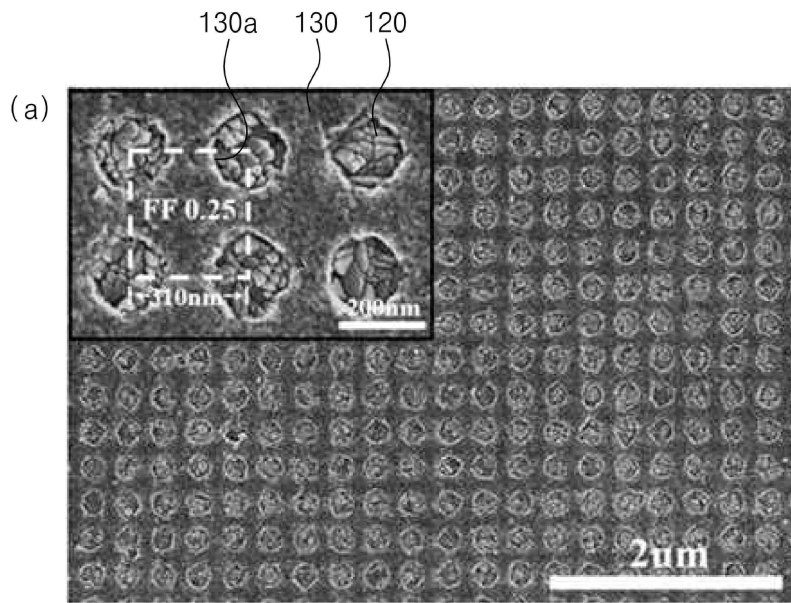
도면3



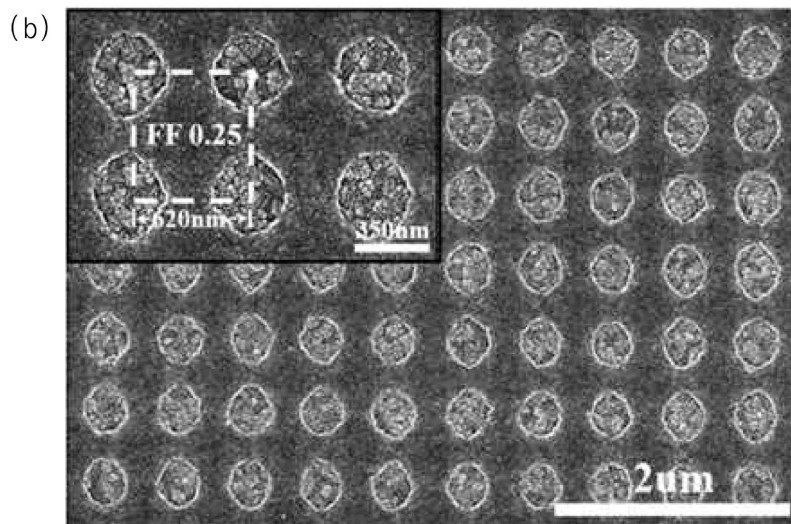
도면4



도면5

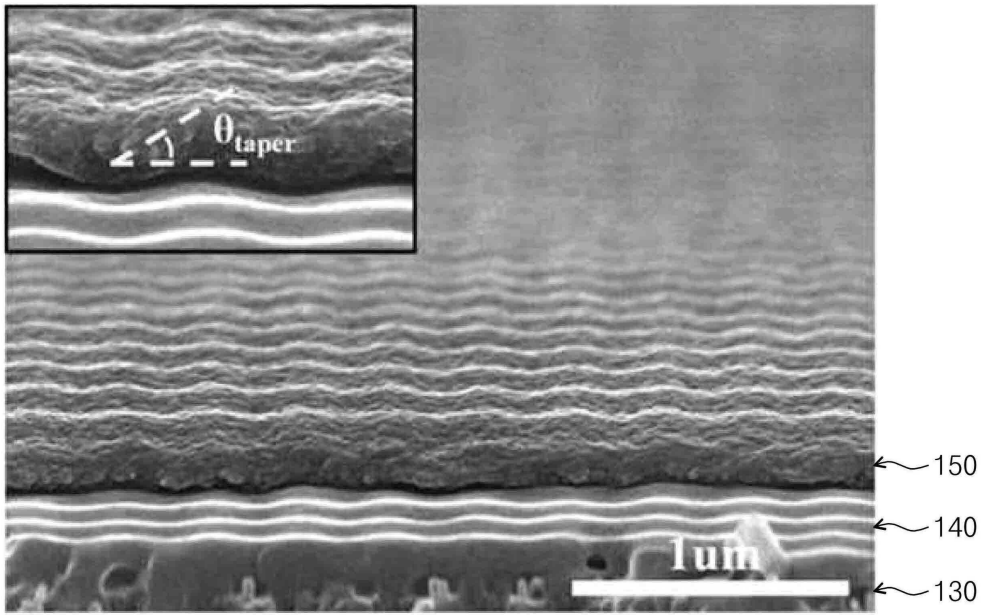


실시예 1

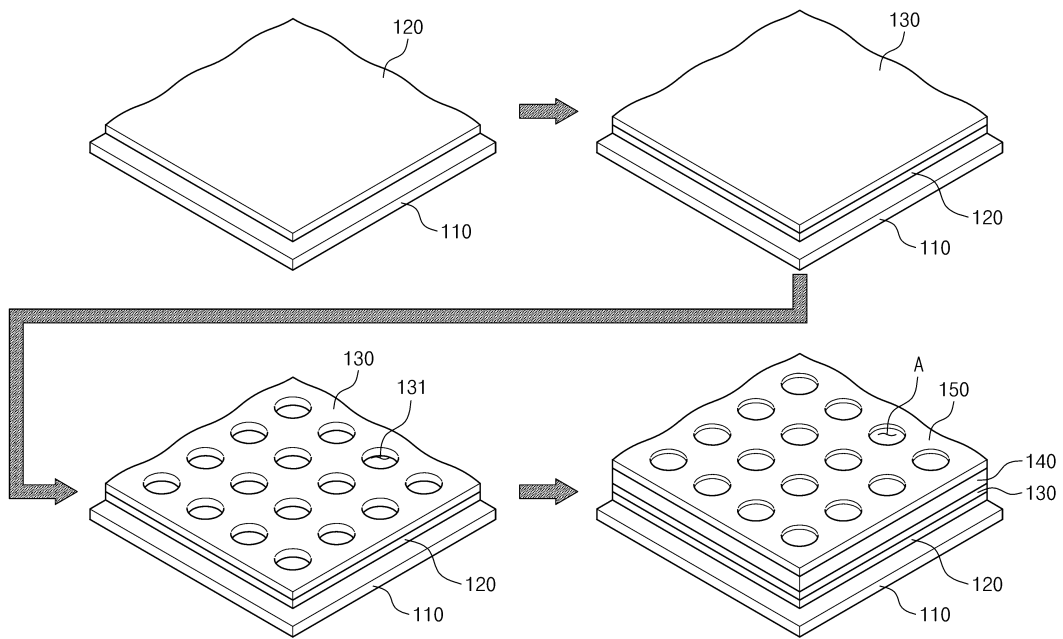


실시예 2

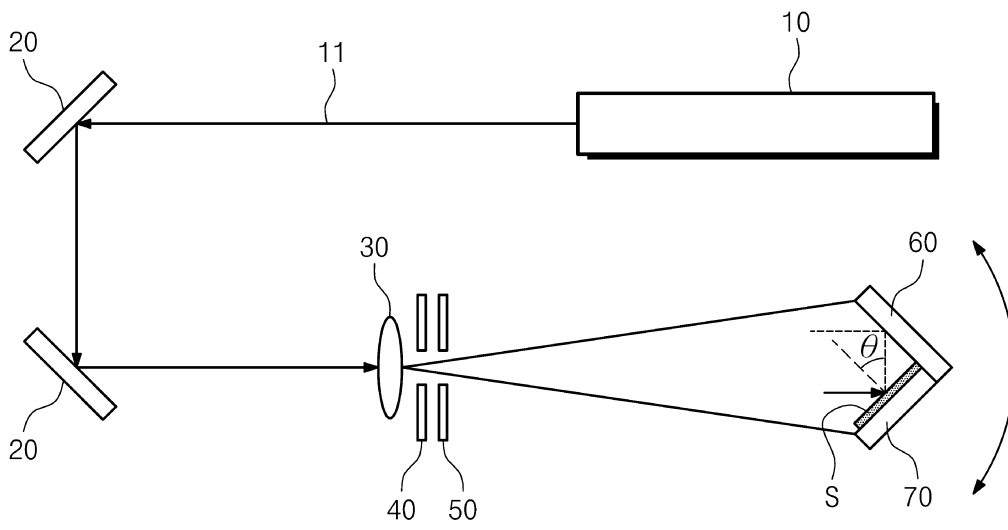
도면6



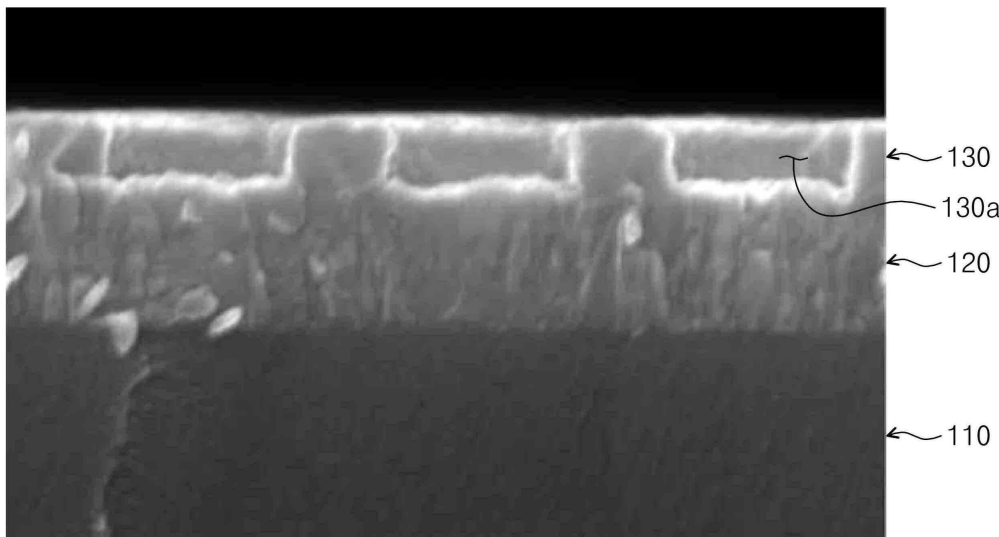
도면7



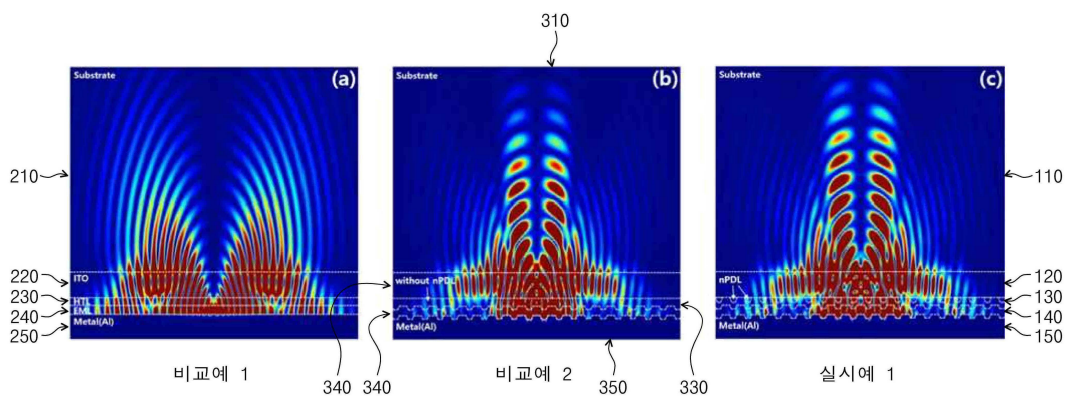
도면8



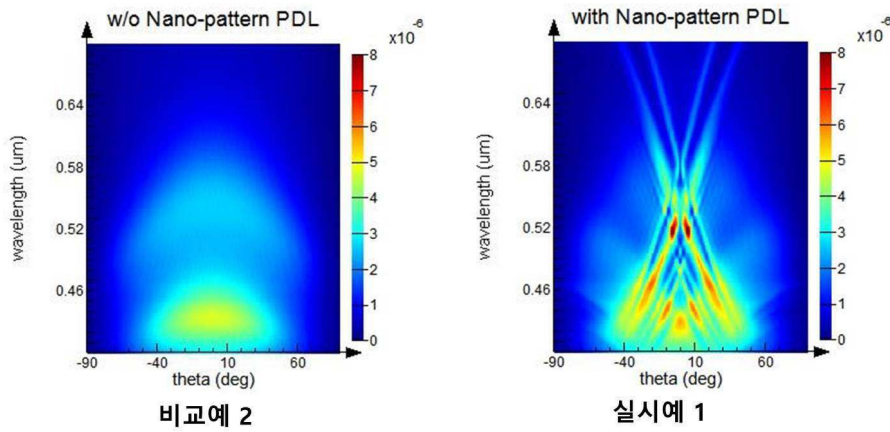
도면9



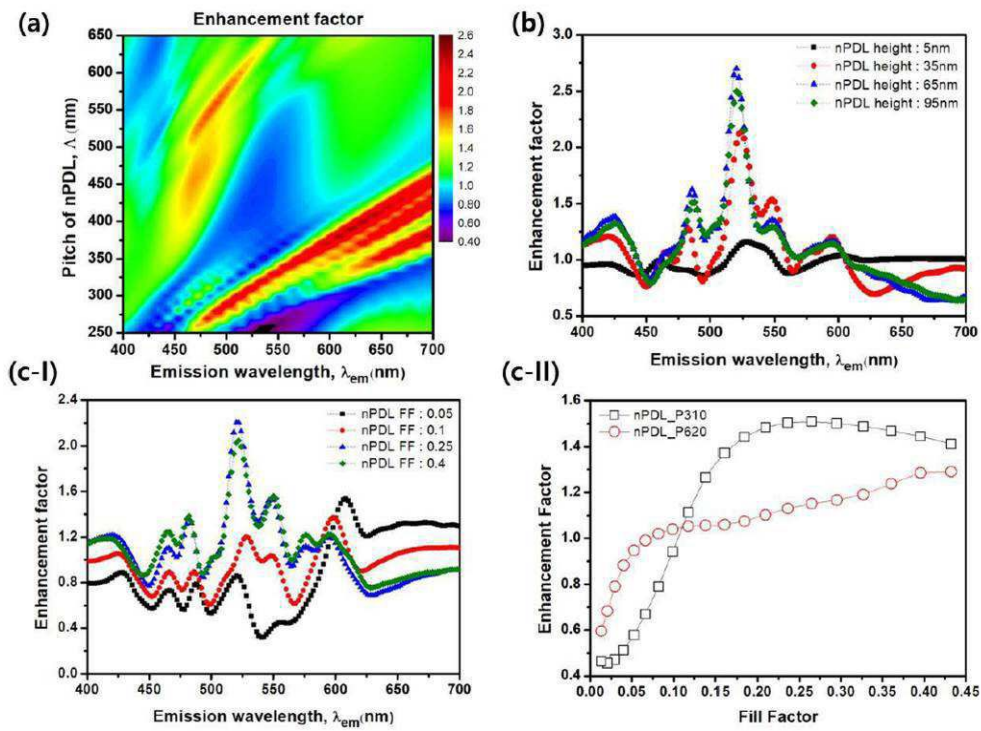
도면10



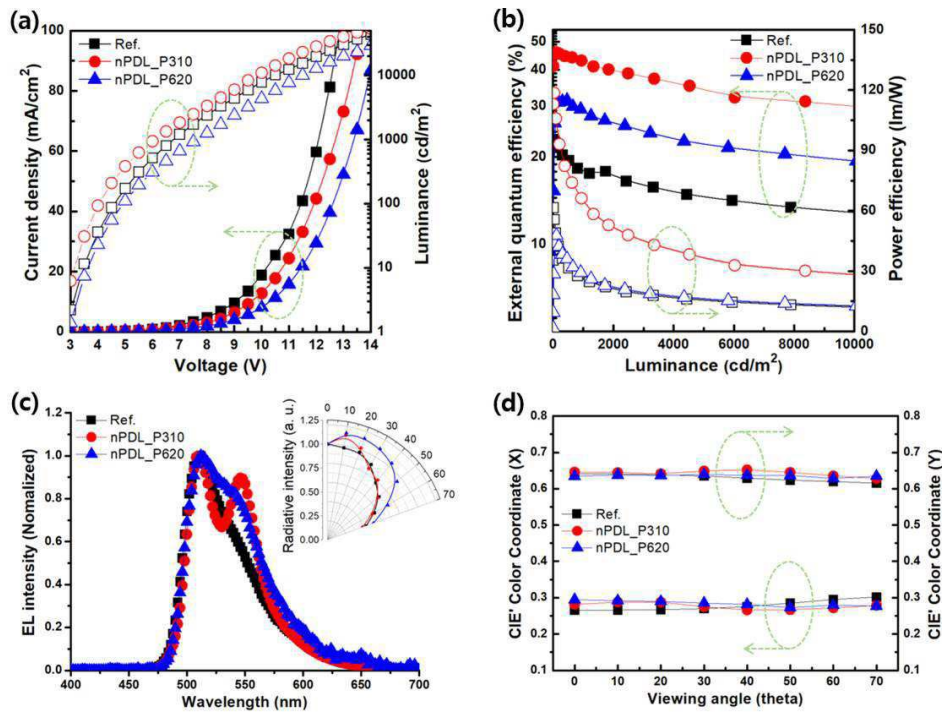
도면11



도면12



도면13

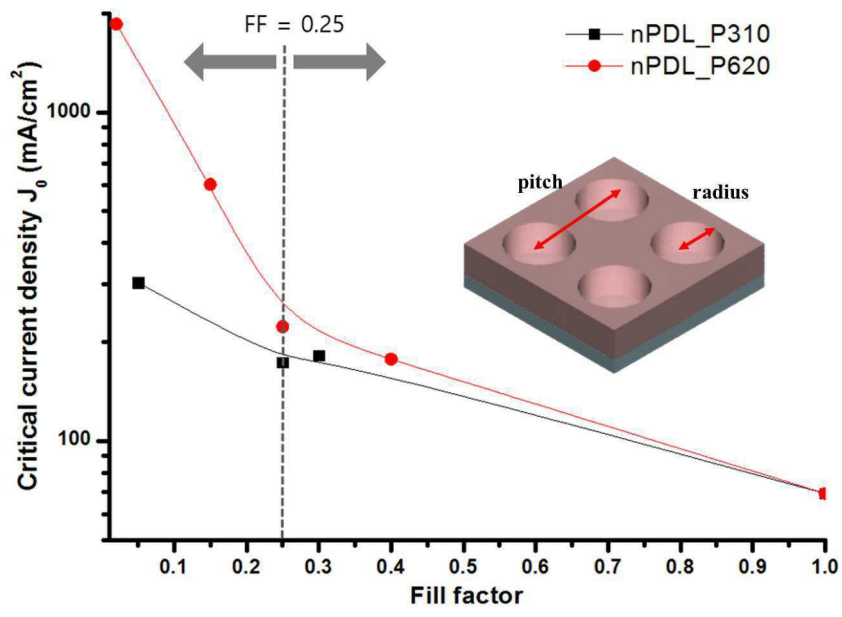


도면14

	Driving voltage for 1000 cd/m ² [V]	External quantum efficiency(%)			Power efficiency at 1000 cd/m ² [lm/W]	Critical current density, J ₀ [mA/cm ²]
		Max.	@1000 cd/m ²	@3000 cd/m ²		
REF	6.77	23.18	17.98 (-22.4%)*	16.05 (-30.8%)*	26.23	69.22
nPDL_P310	6.08	45.82	42.62 (-6.9%)*	38.04 (-17.0%)*	65.23	173.96
nPDL_P620	7.62	31.62	28.80 (-8.9%)*	24.61 (-22.2%)*	28.45	223.33

*Decreased ratios from the maximum value of EQE

도면15



专利名称(译)	纳米像素有机发光二极管及其制造方法		
公开(公告)号	KR102122710B1	公开(公告)日	2020-06-15
申请号	KR1020190000160	申请日	2019-01-02
[标]申请(专利权)人(译)	高丽大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	高丽大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	高丽大学产学合作基金会		
[标]发明人	주병권 항하 박철휘 최준희 이동준 이주성		
发明人	주병권 항하 박철휘 최준희 이동준 이주성		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00 H01L51/52 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0011 H01L51/5203 H01L51/56		
代理人(译)	Yugwangcheol Gimjeongyeon 白斗镇		
审查员(译)	Jeongmyeong周		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是基材。第一电极层设置在基板上；纳米像素形成层设置在第一电极上；有机材料层设置在纳米像素形成层上；第二电极层设置在有机材料层上。包括，纳米像素形成层包括穿过上下部形成的多个孔，有机层和第二电极层包括形成在纳米像素形成层的孔区域中的凹部，多个形成在纳米像素形成层中作为纳米像素形成区域的纳米像素有机发光二极管的每个孔区域及其制造方法。

