

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0068354

(43) 공개일자 2020년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 33/26 (2010.01) H01L 33/00 (2010.01)

H01L 33/06 (2010.01) H01L 33/40 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01L 33/26 (2013.01)

H01L 33/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0155235

(22) 출원일자 2018년12월05일

심사청구일자 2018년12월05일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이연진

서울특별시 종로구 송월길 99, 213동 502호 (홍파동, 경희궁자이 2단지)

정관욱

서울특별시 서대문구 연희로14길 20-7, 204호 (연희동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

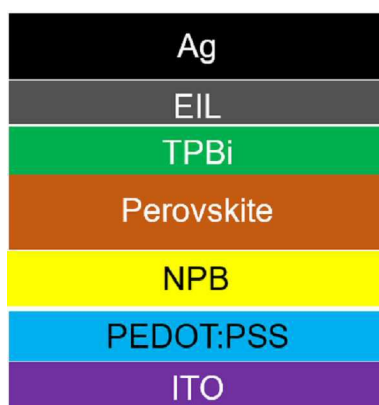
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 제1 전극 및 제2 전극, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 발광층 및 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자주입층을 포함하고, 상기 발광층은 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하고, 상기 전자주입층은 란타넘족 금속을 포함하는, 발광 소자를 제공한다.

대 표 도 - 도5

(52) CPC특허분류

H01L 33/06 (2013.01)

H01L 33/40 (2013.01)

(72) 발명자

정나은

서울특별시 성북구 개운사길 52, 501호 (안암동5가)

신동근

서울특별시 마포구 성미산로 112, 401호 (연남동)

현경호

서울특별시 서대문구 연희로10길 43-28, 306호 (연희동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10079558

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업

연구과제명 고효율, 고색순도 페로브스카이트(Perovskite) LED 박막 진공 증착 및 소자 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극 및 제2 전극,
상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 발광층 및
상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자주입층을 포함하고,
상기 발광층은 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하고,
상기 전자주입층은 란타넘족 금속을 포함하는, 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1 전극은 은(Ag)을 포함하는, 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 발광 소자는 상기 전자주입층과 상기 발광층 사이에 전자수송층을 더 포함하는, 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 전자수송층은 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)을 포함하는, 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 유기 할로젠화물 및 금속 할로젠화물을 포함하는, 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 유기 할로젠화물은,
유기 암모늄 화합물, 아미디늄계 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 유기물의 이온; 및
F, Cl, Br, I 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 할로겐의 이온;으로 구성된, 발광 소자.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 금속 할로젠화물은,
희토류 금속, 알칼리토류 금속, 2가 전이금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Ti 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 이온; 및
F, Cl, Br, I 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 할로겐의 이온;으로 구성된, 발광 소자.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 메틸암모늄리드브로마이드인, 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 란타넘족 금속은 이터븀(Yb)인, 발광 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 발광 소자는 턴온전압이 5 V 이하인, 발광 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 발광 소자는 외부양자효율의 최댓값이 1% 이상인, 발광 소자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 발광 소자는 휘도의 최댓값이 $20,000 \text{ cd/m}^2$ 이상인, 발광 소자.

청구항 13

제1항 내지 제12항에 따른 발광 소자의 제조방법으로서,

로딩부 및 상호 차폐된 복수의 분사부를 포함하는 증착 시스템을 사용하고,

(a) 상기 로딩부에 기관을 로딩하는 단계; 및

(b) 분사기에 담지된 전구체를 분사하는 단계;를 포함하고,

상기 (b) 단계는 상기 복수의 분사부를 동시에 구동하거나 상호 독립적으로 구동하여 상기 기관 상에 박막을 진공 증착하는, 발광 소자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 분사부는,

상기 로딩부로 배향된 상기 분사기;

상기 로딩부와 상기 분사기 사이에 배치된 셔터; 및

센서를 포함하는, 발광 소자의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 분사기는 분사구 및 내부 관막을 포함하는 도가니인, 발광 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 발광층으로 포함하는 발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 현재 디스플레이 시장은 고색순도 천연색 구현을 지향하고 있는 추세이다. 이에 따라 유기 발광체를 기반으로 한 유기 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)의 비약적인 발전이 있었으나, 유기 반도체 자체의 전하 이동도가 낮다는 점, 색순도가 낮다는 점, 발광체의 제조 비용이 높다는 점 등의 단점이 있다.
- [0003] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 기반의 태양전지는 등장한지 수년 만에 20%(실험실 기준)가 넘는 변환효율(power conversion efficiency, PCE)을 보이고 있다. 이러한 태양전지의 성공은 페로브스카이트 재료의 유례없이 높은 흡광도 등의 특성 및 저렴한 용액 가공성 덕분인데, 이들 재료 대부분의 특성은 발광 소자(light emitting diode, LED)에도 적합하므로 상기 OLED의 단점들을 극복하기 위한 대안 중 하나로 페로브스카이트 발광 소자(perovskite light emitting diode, PeLED)의 연구가 이루어지고 있다. 그러나 PeLED는 박막 표면의 낮은 균일도로 인한 발광 효율 저하, 발광 전구체로 사용되는 유기 할로겐화물 증착의 어려움 등의 문제가 있어 이를 극복하기 위한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 발광 효율이 높고, 색순도가 높으며 제조비용이 저렴한 발광 소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 일 측면은 제1 전극 및 제2 전극, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 발광층 및 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자주입층을 포함하고, 상기 발광층은 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하고, 상기 전자주입층은 란타넘족 금속을 포함하는, 발광 소자를 제공한다.
- [0006] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전극은 은(Ag)을 포함할 수 있다.
- [0007] 일 실시예에 있어서, 상기 발광 소자는 상기 전자주입층과 상기 발광층 사이에 전자수송층을 더 포함할 수 있다.
- [0008] 일 실시예에 있어서, 상기 전자수송층은 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)을 포함할 수 있다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 유기 할로겐화물 및 금속 할로겐화물을 포함할 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 할로겐화물은, 유기 암모늄 화합물, 아미디니움계 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 유기물의 이온; 및 F, Cl, Br, I 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 할로겐의 이온;으로 구성될 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 할로겐화물은, 희토류 금속, 알칼리토류 금속, 2가 전이금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Ti 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 이온; 및 F, Cl, Br, I 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 할로겐의 이온;으로 구성될 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 메틸암모늄리드브로마이드일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 란타넘족 금속은 이터븀(Yb)일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 발광 소자는 턴온전압이 5 V 이하일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 발광 소자는 외부양자효율의 최댓값이 1% 이상일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 발광 소자는 휘도의 최댓값이 $20,000 \text{ cd/m}^2$ 이상일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 측면은, 전술한 발광 소자의 제조방법으로서, 로딩부 및 상호 차폐된 복수의 분사부를 포함하는 증착 시스템을 사용하고, (a) 상기 로딩부에 기판을 로딩하는 단계; 및 (b) 분사기에 담지된 전구체를 분사하는 단계;를 포함하고, 상기 (b) 단계는 상기 복수의 분사부를 동시에 구동하거나 상호 독립적으로 구동하여 상기 기판 상에 박막을 진공 증착하는, 발광 소자의 제조방법을 제공한다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 분사부는, 상기 로딩부로 배향된 상기 분사기; 상기 로딩부와 상기 분사기 사이에 배치된 셔터; 및 센서를 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 분사기는 분사구 및 내부 판막을 포함하는 도가니일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 발광 효율이 높고, 색순도가 높으며 제조비용이 저렴한 발광 소자 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 사용된 도가니를 종래의 도가니와 비교하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 사용된 도가니의 설계도를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 사용된 증착 시스템의 구성을 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 사용된 증착 시스템을 촬영한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 발광 소자의 층 구조를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 비교예 4에 따라 제조된 발광 소자의 층 구조를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 발광 소자의 전압 변화에 따른 전류의 밀도 변화 특성을 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 발광 소자의 전압 변화에 따른 휘도 변화 특성을 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 발광 소자의 전압 변화에 따른 외부양자효율 특성을 측정하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 발광 소자를 촬영한 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 발광 소자의 색좌표를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0024] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.

[0026] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0027] 발광 소자

[0028] 본 명세서에서 "발광 소자"란, 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 위치하는 발광층에서 정공(hole) 및 전자(electron)가 결합하여 형성된 여기자(exciton)가 에너지를 방출하며 빛을 발하는 소자를 의미한다.

- [0029] 본 발명의 일 측면에 따른 발광 소자는 제1 전극 및 제2 전극, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 발광층(emission material layer, EML) 및 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자주입층(electron injection layer, EIL)을 포함하고, 상기 발광층은 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하고, 상기 전자주입층은 란타넘족 금속을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 제1 전극은 일함수가 낮고 반사율이 높은 물질로 구성될 수 있고, 상기 제2 전극은 일함수 및 광투과율이 높은 물질로 구성될 수 있다. 일 예시로, 상기 제1 전극은 은(Ag)을 포함할 수 있고, 상기 제2 전극은 인듐주석산화물 투명 전극일 수 있다.
- [0031] 상기 발광 소자는 상기 전자주입층과 상기 발광층 사이에 전자수송층(electron transfer layer, ETL)을 더 포함할 수 있고, 상기 전자수송층은 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)-트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸)(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole), TPBi)을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 발광층에서 정공 및 전자가 결합하여 형성된 여기자가 형광(fluorescence) 또는 인광(phosphorescence)으로 빛을 발할 수 있고, 상기 제1 전극은 상기 빛을 반사하여 상기 발광 소자가 상기 제2 전극 방향으로 발광할 수 있다.
- [0033] 각각의 전극과 발광층 사이에 위치한 전자주입층, 전자수송층, 정공수송층 및 정공주입층은 이러한 발광 기작이 보다 효율적으로 수행되도록 전자 및 정공의 이동을 도울 수 있다. 특히, 발광 소자에 있어서 이러한 여러가지 층은 유기적으로 상호작용하여 각각의 구성성분, 적층 순서 등에 따라 그 효과가 현저히 상이할 수 있다.
- [0034] 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 유기 할로겐화물 및 금속 할로겐화물을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 유기 할로겐화물은, 유기 암모늄 화합물, 아미디니움계 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 유기물의 이온; 및 F, Cl, Br, I 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 할로겐의 이온;으로 구성될 수 있다.
- [0036] 상기 금속 할로겐화물은, 희토류 금속, 알칼리토류 금속, 2가 전이금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Ti 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 이온; 및 F, Cl, Br, I 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 할로겐의 이온;으로 구성될 수 있다.
- [0037] 바람직하게는, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 메틸암모늄브로마이드 및 리드(II)브로마이드로부터 형성된 메틸암모늄리드브로마이드일 수 있다.
- [0038] 상기 전자주입층은 란타넘족 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 이터븀(Yb)을 포함할 수 있다.
- [0039] 그 작용기작이 알려진 것은 아니나, 발광 소자의 발광층이 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 구성되고, 상기 전자주입층이 란타넘족 금속을 포함하면 상기 발광 소자의 턴온전압이 5 V 이하이고, 외부양자효율의 최댓값이 1% 이상이며, 휘도의 최댓값이 20,000 cd/m² 이상일 수 있다.
- [0040] 턴온전압은 상기 발광 소자가 발광하기 시작하는 전압이고, 외부양자효율은 전자 한 개 당 몇 개의 광자가 형성되는지를 나타내는 값이며, 휘도는 광원의 단위 면적 당 밝기의 정도를 의미한다. 이러한 값들은 후술할 실험예에 따라 전압을 조절하며 측정할 수 있고, "최댓값"은 전압을 변화시켜가며 상기 값들을 측정한 결과 상기 발광 소자가 파괴되지 않고 측정된 값 중 가장 큰 값을 의미한다.
- [0041] 발광 소자의 제조방법
- [0042] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 발광 소자의 제조방법은, 로딩부 및 상호 차폐된 복수의 분사부를 포함하는 증착 시스템을 사용하고, (a) 상기 로딩부에 기판을 로딩하는 단계; 및 (b) 분사기에 담지된 전구체를 분사하는 단계;를 포함하고, 상기 (b) 단계는 상기 복수의 분사부를 동시에 구동하거나 상호 독립적으로 구동하여 상기 기판 상에 박막을 진공 증착할 수 있다.
- [0043] 상기 발광 소자의 제조방법에 따르면, 상기 전구체의 종류에 따라 상기 발광 소자의 각각의 층을 증착할 수 있다. 예를 들어, 유기 할로겐화물 및 금속 할로겐화물을 전구체로 분사하면 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 발광층을 증착할 수 있다. 그 외에도, 다양한 금속 또는 유기물을 증착함으로써 전극, 전자주입층, 전자수송층, 정공주입층 또는 정공수송층을 형성할 수 있다.
- [0044] 상기 분사부는, 상기 로딩부로 배향된 상기 분사기; 상기 로딩부와 상기 분사기 사이에 배치된 셔터; 및 센서를 포함할 수 있다.

- [0045] 상기 증착 시스템은 증착 챔버일 수 있다. 상기 증착 시스템은 상기 셔터가 독립적으로 상기 복수의 분사부의 분사속도를 조절할 수 있다. 따라서 상기 분사기에 담지된 전구체 각각의 분사속도 비율을 조절함으로써 박막의 성분비를 미세하게 조절할 수 있다. 또한 독립적인 셔터의 구동으로 순차증착, 교차증착 또는 동시증착이 가능하므로 양자우물구조와 같은 다양한 형태의 결정 구조를 가진 박막을 증착할 수 있다.
- [0046] 상기 로딩부는 스테이지, 로터 및 가열기를 포함할 수 있고, 상기 스테이지에 박막을 증착할 기판을 로딩할 수 있다.
- [0047] 상기 기판은 전극; 전자수송층, 전자주입층 또는 전자 주입 및 수송을 동시에 하는 층;을 포함하거나, 전극; 정공주입층, 정공수송층 또는 정공 주입 및 수송을 동시에 하는 층;을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 로터는 상기 스테이지를 수평 방향으로 회전시킴으로써 상기 전구체가 전 영역에 고르게 증착된 박막을 제조할 수 있다.
- [0049] 상기 가열기는 증착 전, 증착 중 또는 증착 후 상기 스테이지에 열처리를 하여 박막의 결정화를 제어할 수 있다. 상기 전구체는 상기 열처리를 통한 풀림(annealing) 등의 과정을 거쳐 결정화될 수 있고, 상기 열처리의 온도 또는 시간을 조절하여 결정의 형태를 제어할 수 있다.
- [0050] 상기 분사기는 분사구 및 내부 판막을 포함하는 도가니일 수 있다. 상기 분사구는 상부가 하부에 비해 직경이 감소하는 형태일 수 있고, 상기 내부 판막은 다공성 판막일 수 있다. 상기 분사구 및 상기 내부 판막은 내부의 압력이 외부의 압력보다 높게 하여 가스가 단순 확산되는 것이 아닌 방향성을 갖는 분사빔의 형태로 분사되게 할 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 전구체로 사용될 수 있는 유기 할로겐화물은 종래의 유기물 증착용 도가니를 사용하는 경우, 진공 조건에서 가열 시 일반적인 증착의 분자빔 형태가 아닌 가스 형태로 분사된다. 이는 상기 유기 할로겐화물이 저분자량 물질이기 때문인데, 가스 형태의 분사가 이루어지는 경우 기판 상에 증착된 박막의 두께를 측정하는 센서의 오차를 발생시켜 증착 제어를 방해할 뿐만 아니라, 증착 챔버 내부의 기체를 이온화시켜 진공 값을 측정하는 고진공 측정용 이온게이지의 필라멘트에 증착하여 압력 측정을 방해한다. 그러나 본 발명의 상기 도가니는 상기 유기 할로겐화물이 방향성을 가지고 상기 로딩부로 분사되게 하여 전술한 문제를 해결할 수 있다.
- [0052] 상기 복수의 분사부는 상호 차폐될 수 있다. 상기 분사부를 상호 차폐함으로써 상기 전구체 간의 상호 간섭을 최소화하여 박막의 성분비를 정밀하게 제어할 수 있다.
- [0053] 상기 센서는 수정 진동자 저울(quartz crystal microbalance, QCM)일 수 있다. 상기 수정 진동자 저울은 수정 공진기(crystal resonator)의 주파수 변화를 통해 단위 면적당 질량 변동을 측정하는 기구이다. 두 전극 사이에 수정 결정판을 넣고 전압을 가하면 수정의 피에조 전기 효과를 불러일으켜 일정한 공명 주파수로 진동하게 되는데, 상기 수정 결정판 표면에 물질이 결합하여 질량이 변화하면 상기 공명 주파수가 변하게 되고, 이를 통해 질량의 변동을 측정할 수 있다. 상기 수정 진동자 저울은 진공 상태에서도 사용할 수 있다.
- [0054] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0055] 제조예 1. 도가니 설계
- [0056] 저분자량 물질의 분사가 방향성을 가지도록 제어하는 저분자량 물질용 도가니를 설계하였다. 도 1은 도가니의 분출구 및 내부 판막의 유무에 따라 유기 할로겐화물의 분사 방향성을 나타낸 것이고, 도 2는 상기 저분자량 물질용 도가니의 설계도를 도시한 것이다.
- [0057] 도 1을 참고하면, 방향성이 없는 가스 형태의 분사가 이루어지는 종래의 유기물 증착용 도가니와 비교하였을 때, 분사구가 존재하는 도가니는 분사에 방향성이 나타났고, 분사구와 다공성 내부 판막이 존재하면 분사에 더 명확한 방향성이 나타났다.
- [0058] 일 예시로, 종래의 유기물용 도가니를 사용하여 유기 할로겐화물을 가열하여 0.2 Å/s의 속도로 분사하였을 때, 분사속도는 0.18~0.22 Å/s로 $\pm 10\%$ 의 변동을 보였으나 상기 저분자량 물질용 도가니에서의 분사속도는 0.198~0.202 Å/s로 $\pm 1\%$ 범위 내에서 제어할 수 있음을 확인하였다.
- [0059] 다른 일 예시로, 종래의 유기물용 도가니를 사용한 경우 이온 게이지로 증착 챔버 내부의 진공도를 측정할 수

없었으나, 상기 저분자량 물질용 도가니를 사용한 경우 5×10^{-4} torr의 진공도까지 안정적으로 측정 가능하였다.

[0060] 제조예 2. 페로브스카이트 증착 챔버 구성

[0061] 도 3은 본 발명의 발광 소자의 제조에 사용된 증착 챔버의 구성을 도시한 것이고, 도 4는 상기 증착 챔버를 촬영한 사진이다.

[0062] 도 3을 참고하면, 상기 증착 챔버 상부에 위치하는 로딩부의 스테이지에 기판을 로딩할 수 있다. 상기 로딩부의 하부에 위치하는 분사부는 분사기, 셔터 및 센서를 포함하는데, 상기 분사부는 복수 존재하며 상호 독립적으로 기능을 수행할 수 있다.

[0063] 상기 분사기로는 상기 제조예 1의 저분자량 물질용 도가니를 사용하였다. 복수의 상기 분사기는 상호 차폐되어 각각에 담지된 전구체 간의 간섭을 최소화할 수 있다.

[0064] 상기 셔터는 상기 분사기가 분사하는 상기 전구체의 이동 경로상에 위치하여 각 분사기의 분사량을 제어할 수 있다.

[0065] 상기 센서로는 수정 진동자 저울을 사용하였다. 상기 센서는 상기 분사기에서 분사되는 상기 전구체의 이동 경로상에 위치하여 상기 전구체의 증착량을 측정할 수 있다.

[0066] 상기 복수의 분사부는 독립적으로 각 상기 전구체의 증착량을 측정한 후 분사량을 제어함으로써 상기 기판에 증착되는 박막의 성분비를 제어하는 데에 사용되었다. 또한, 상기 복수의 분사부는 독립적으로 구동하므로 상기 셔터를 각각 제어하여 순차증착, 교차증착, 동시증착 등의 방법을 통해 양자우물구조 등 다양한 나노구조를 가진 박막의 제조가 가능하였다.

[0067] 도 4를 참고하면, 좌측의 챔버는 유기물 및 금속 증착에 사용되는 챔버이고, 우측의 챔버는 페로브스카이트 박막의 증착에 사용된 챔버이다.

[0068] 실시예. 발광 소자 제조

[0069] 양극으로 사용하는 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO)을 정제수(diwater), 세척제(extran), 아세톤(acetone) 및 메탄올(methanol)을 사용하여 세척한 후, 자외선-오존(UV-ozone) 처리를 통해 표면개질(surface modification)을 수행하여 기판을 제조하였다.

[0070] 상기 기판 상에 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)을 코팅한 후 진공도가 3×10^{-8} torr 이하인 유기물 증착 챔버에 로딩하였고, 열증착법으로 정공수송층(hole transfer layer, HTL)인 N,N-디(나프탈렌-1-일)-N,N-디페닐-벤지덴(N,N-di(naphthalene-1-yl)-N,N-diphenyl-benzidine, NPB)을 10 nm 두께로 증착한 후, 페로브스카이트 증착 챔버에 로딩하였다.

[0071] 메틸암모늄브로마이드(methylammonium bromide, MABr)와 리드(II)브로마이드(lead(II) bromide, PbBr₂)를 발광 전구체로 사용하여 상기 기판 상에 페로브스카이트 박막을 증착시켰다. 상기 MABr의 분사속도는 0.6 Å/s로, 상기 PbBr₂의 분사속도는 0.6 Å/s로 설정하여 50 nm 두께로 메틸암모늄리드브로마이드(methylammonium lead bromide, MAPbBr₃) 페로브스카이트 박막을 형성하였다.

[0072] 상기 기판을 유기물 증착 챔버로 이동시켜 전자수송층(electron transfer layer, ETL)으로 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)-트리스(1-페닐-1-H-벤즈이미다졸)을 20 nm, 전자주입층(electron injection layer, EIL)으로 이터븀(Ytterbium, Yb)을 1.5 nm, 음극으로 Ag(silver)를 100nm씩 순차적으로 증착하여 발광 소자를 제조하였다.

[0073] 비교예 1

[0074] 전자주입층을 증착하지 않은 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 발광 소자를 제조하였다.

[0075] 비교예 2

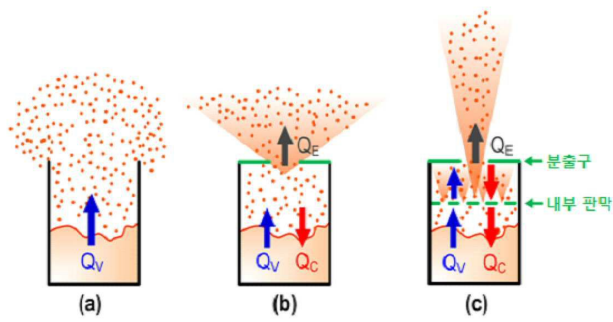
[0076] 전자주입층으로 이터븀 대신 트리(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄(tris(8-hydroxyquinolino)aluminium, Alq₃)을 증착한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 발광 소자를 제조하였다.

[0077] 비교예 3

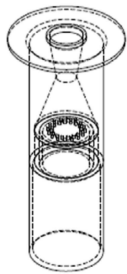
- [0078] 전자주입층으로 이터븀 대신 리튬플루오라이드(lithium fluoride, LiF)를 증착한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 발광 소자를 제조하였다.
- [0079] 비교예 4
- [0080] 전자주입층으로 이터븀 대신 바소큐프로인(bathocuproine, BCP)를 증착한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일한 방법으로 발광 소자를 제조하였다.
- [0081] 상기 실시예, 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 발광 소자의 층 구조를 도 5에 도시하였고, 상기 비교예 4에 따라 제조된 발광 소자의 층 구조를 도 6에 도시하였다.
- [0082] 도 5를 참고하면, 인듐주석산화물 전극 상에 정공주입층(hole injection layer, HIL)으로 고도전성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트)이 코팅되어 있고, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌설포네이트) 층 상에 정공수송층으로 N,N-디(나프탈렌-1-일)-N,N-디페닐-벤지덴이 증착되어 있다. 상기 정공주입층 상에 페로브스카이트가 증착되어 발광층을 구성하고 있고, 발광층 상부에 2,2',2''-(1,3,5-벤진트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)이 증착되어 전자수송층으로서 기능한다. 상기 전자수송층 상에 존재하는 전자주입층은, 바람직하게는, 상기 실시예의 이터븀이며, 상기 전자주입층 상부에 은 전극이 존재한다.
- [0083] 도 6을 참고하면, 상기 비교예 1의 발광 소자는 전자주입층이 없는 것을 제외하면 상기 도 5의 발광 소자와 동일한 구조로 적층되어 있다.
- [0084] 실험예. 발광 소자의 성능 분석
- [0085] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 발광 소자의 성능을 분석하기 위해 전압 변화에 따른 전류의 밀도 변화 특성을 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내었고, 포토 다이오드를 사용하여 전압 변화에 따른 휘도 변화 특성을 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다. 또한, 전압 변화에 따른 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE) 특성을 측정하여 도 9에 나타내었다.
- [0086] 도 7을 참고하면, 전자주입층이 없거나 Alq₃, LiF, BCP를 증착한 비교예의 발광 소자는 약 3 V에서 전류 밀도가 감소하나, 전자주입층으로 Yb를 사용한 실시예의 발광 소자는 전류 밀도의 감소를 보이지 않아 보다 이상적인 J-V 커브를 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0087] 도 8을 참고하면, 전자주입층이 없는 비교예 1의 발광 소자는 턴온전압(turn-on voltage)이 약 8 V이고, 트리(8-하이드록시퀴놀리네이트)알루미늄, 리튬플루오라이드를 전자주입층으로 도입한 비교예 2 및 3의 발광 소자 또한 마찬가지로 확인할 수 있다. 또한, 바소큐프로인을 전자주입층으로 도입한 비교예 4의 발광 소자는 오히려 턴온전압이 11 V로 높아졌다.
- [0088] 반면, Yb를 전자주입층으로 사용한 실시예의 발광 소자는 턴온전압이 4 V 이하로 절반보다 낮아지고, 휘도 최대값 또한 20,000 cd/m²로 현저히 우수한 것을 알 수 있다.
- [0089] 도 9를 참고하면, 실시예의 발광 소자는 약 1.3%의 외부양자효율을 나타내어 전자주입층이 없는 발광 소자의 0.4%에 비해 3배 이상 높고, Alq₃ 또는 LiF 전자주입층을 도입한 비교예 2, 3의 발광 소자에 비해 약 5배 이상 높으며 BCP 전자주입층을 도입한 비교예 4의 발광 소자에 비해서도 4배 이상 우수한 효율을 나타냄을 알 수 있다.
- [0090] 실시예에 따라 제조된 발광 소자의 사진을 도 10에 나타내었고, 이 때의 CIE1931 색좌표를 도 11에 나타내었다.
- [0091] 도 11을 참고하면, 상기 발광 소자는 ITU-RBT.2020 규격의 색도도를 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0092] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0093] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

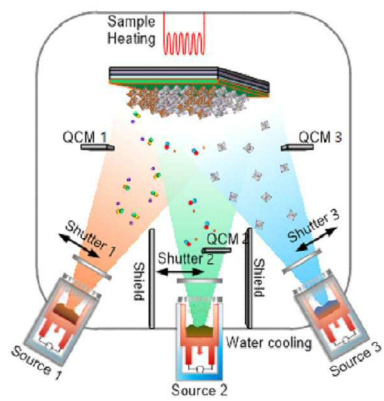
도면1



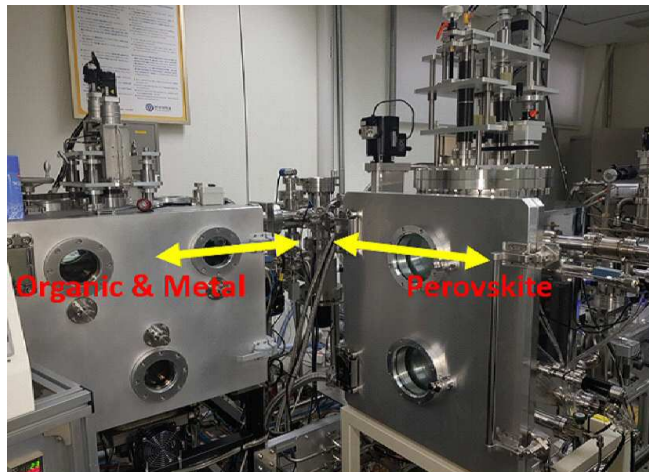
도면2



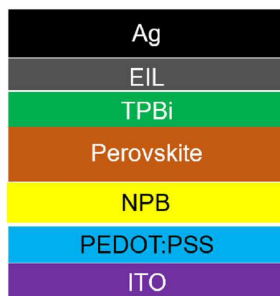
도면3



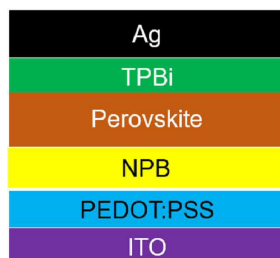
도면4



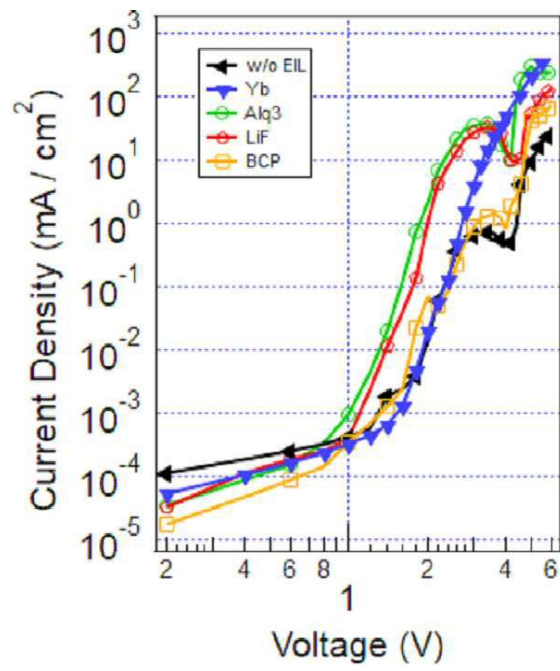
도면5



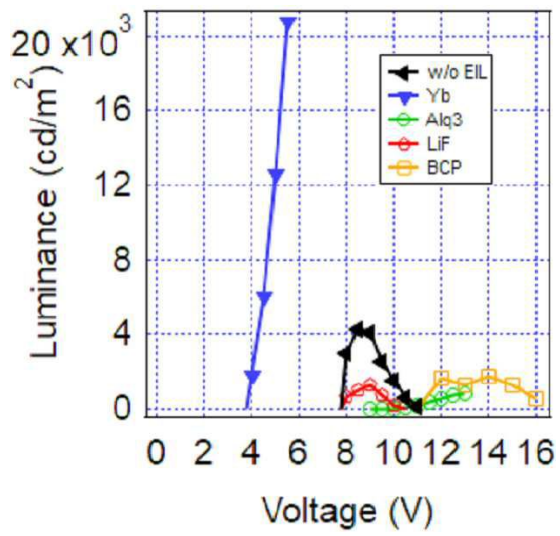
도면6



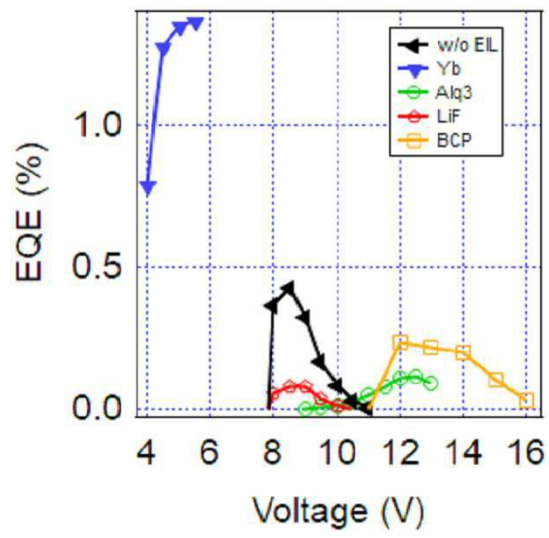
도면7



도면8



도면9



도면10



도면11

