



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0113944
(43) 공개일자 2016년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 2224/95147 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0040367

(22) 출원일자 2015년03월23일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이연진

경기도 고양시 일산동구 호수로 688, B동 1505호 (장항동, 코오롱레이크폴리스2)

이연주

서울특별시 성동구 독서당로 441, 5동 1002호 (행당동, 신동아아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이름리온, 특허법인이름

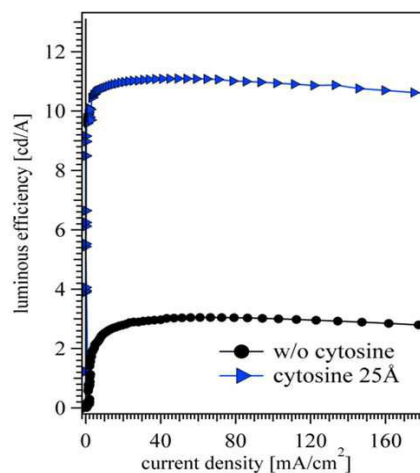
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 DNA 기반 물질을 이용한 친환경 고효율 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 정공차단층 및 전자주입층 기능을 동시에 수행할 수 있는 DNA 염기(base)를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 정공차단층이자 전자주입층의 기능을 하는 기능층이 DNA 염기인 아데닌, 구아닌, 티민 및/또는 사이토신 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기발광소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 상기 기능층을 이루는 DNA 염기는 가격이 저렴할 뿐 아니라 얇은 박막만으로도 소자 구동에 충분한 성능을 보이므로 현저한 비용 절감 효과가 있다. 또한, 본 발명의 DNA 염기는 정공차단층 및 전자주입층으로서 동시에 기능할 수 있기 때문에 성막 공정이 줄어들며, 이에 따라 공정 시간도 단축되므로 대량 생산에도 적합한 장점이 있다.

대표도 - 도7



(72) 발명자

정관욱

광주광역시 동구 운림길 23, 101동 105호 (운림동,
무등파크맨션)

윤영식

경기도 부천시 원미구 중동로 108 125동 402호 (중
동, 팰리스카운티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A1004778

부처명 원천기술개발사업

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노-소재기술개발사업

연구과제명 광전자분광 및 역광전자분광을 이용한 DNA 기반 물질의 전자 상태밀도 연구

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3A7B4049801

부처명 기초과학연구사업

연구관리전문기관 미래창조과학부

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 DNA 기반 신소재를 이용한 전자소자 원천기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.20 ~ 2017.09.19

명세서

청구범위

청구항 1

양극;

음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 형성되고, 아데닌, 구아닌, 티민 및 사이토신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로 이루어진 기능층을 포함하되,

상기 기능층은 정공차단 및 전자주입 기능을 동시에 갖는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기능층은 음극과 맞닿은 것을 특징으로 하는, 유기발광소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극은 알루미늄인 것을 특징으로 하는, 유기발광소자.

청구항 4

하기 단계를 포함하는 유기발광소자의 제조방법:

(a) 양극 기판에 아데닌, 구아닌, 티민 및 사이토신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 증착시키는 단계; 및

(b) 상기 증착 후 음극을 증착시키는 단계.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계의 증착은 0.1 내지 0.5 Å/s의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계의 증착은 0.5 내지 1.0 Å/s의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제조방법은 (a) 단계의 화합물 증착 이전에 정공주입층, 정공이동층, 발광층, 및 전하이동층으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 층을 증착시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 정공차단 및 전자주입 기능을 동시에 수행할 수 있으며, DNA 염기(base)로 이루어진 기능층을 포함하

[0001]

는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기발광소자(OLED; Organic Light Emitting Diode)의 발광 원리는 간단히 설명하면 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자가 발광층에서 재결합하여 여기자(exciton)를 형성하면 여기자가 안정된 상태로 돌아오면서 방출되는 에너지가 빛으로 변화하여 발광을 하게 된다.
- [0003] 그러나 이와 같은 단순 구조에서는 정공과 전자의 발광영역으로의 주입 효율이 층간의 에너지 차이로 인하여 그다지 높지 않기 때문에 보다 많은 정공과 전자의 재결합을 얻어 효율을 높이기 위하여 음극과 양극 사이에 정공주입층(HIL; Hole Injection Layer), 정공이동층(HTL; Hole Transfer Layer), 발광층(EML; Emitting Layer), 정공차단층(HBL; Hole Blocking Layer), 전자주입층(EIL; Electron Injection Layer), 전하이동층(ETL; Electron Transfer Layer) 등을 삽입하게 된다.
- [0004] 한편, OLED 디스플레이에서 전자와 정공이 엑시톤을 형성하고 빛을 낼 때, 정공과 전자의 개수가 유사하게 발광층에 주입되어야만 고효율을 얻을 수 있다. 그러나 유기물의 특성상 전자의 이동도는 홀의 이동도 보다 느린 특징을 가지고 있어, 전하 불균형(charge unbalancing)은 소자 효율에 중요한 영향을 미친다. 때문에 양극 ITO 부터 정공주입층을 통해 들어 온 정공은 전자보다 발광층에 빨리 도달하게 되며 음극에 도달하게 되면 소자의 효율을 떨어뜨리는 요소로 작용하게 된다.
- [0005] 이러한 불균형을 막기 위하여 음극과 전하이동층 사이에 원활한 전자 주입을 유도해주는 전자주입층이 반드시 필요하며, 빠르게 주입된 정공이 발광층을 지나 음극으로 가는 현상을 막기 위해 HOMO가 매우 깊은 정공차단층을 발광층 위에 성막하여 정공의 음극 도달을 저지해야 하는 과제가 있다.
- [0006] 그러나 현재 일반적으로 사용되는 정공차단층(ex BCP, TPBi)과 전자주입층(LiF, Cs₂CO₃) 재료 물질은, BCP와 TPBi의 경우 1 g 기준 각각 478,000원 880,000원(Sigma Aldrich)의 재료비용이 요구되는 등 높은 비용이 소요될 뿐 아니라, 정공차단층과 전자주입층을 따로 성막해야 하기 때문에 따른 복잡한 공정 단계가 필요한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기와 같이, 종래 OLED의 정공차단층과 전자주입층은 각각의 특징이 우수한 두 물질을 동시에 사용해야 하는데, 본 발명자들은 DNA 염기(base)가 굉장히 깊은 HOMO 값을 가져 정공이 음극으로 도달하는 것을 저지하는 동시에, 음극으로 사용되는 알루미늄과 복합체를 이루면서 전자주입장벽을 낮춰 원활한 전자 주입을 유도함을 확인함으로써, DNA 염기를 정공차단 및 전자주입 기능을 동시에 할 수 있는 기능층에 사용할 수 있음을 규명하고 본 발명을 완성하였다.
- [0008] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 형성되고, 아데닌, 구아닌, 티민 및 사이토신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로 이루어진 기능층을 포함하되, 상기 기능층은 정공차단 및 전자주입 기능을 동시에 갖는 것을 특징으로 하는, 유기발광소자를 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기능층은 음극과 맞닿은 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 음극은 알루미늄일 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 유기발광소자의 제조방법을 제공한다:
- [0013] (a) 양극 기판에 아데닌, 구아닌, 티민 및 사이토신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 증착시키는 단계; 및
- [0014] (b) 상기 증착 후 음극을 증착시키는 단계.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 증착은 0.1 내지 0.5 Å/s의 속도로 수행되는 것일 수 있으며, 상기 (b) 단계의 증착은 0.5 내지 1.0 Å/s의 속도로 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 제조방법은 (a) 단계의 화합물 증착 이전에 양극 기판에 정공주입층(HIL), 정공이동층(HTL), 발광층(EML), 및 전자이동층(ETL)으로 이루어진 균으로부터 하나 이상 선택되는 층을 증착시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 종래 정공차단층으로 사용되던 재료는 높은 단가로 인해 실제 소자를 제작하면 20~40 nm 두께로 박막을 증착할 때 재료의 소모량이 고비용이 소모되지만, DNA 염기인 사이토신의 경우 단가가 저렴하며, 2.5 nm의 굉장히 얇은 박막만으로도 소자 구동에 충분한 성능을 보여, 현저한 비용 절감 효과가 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 사이토신은 정공차단층 및 전자주입층으로서 동시에 기능함으로써 성막 공정이 하나 줄어들기 때문에 공정 시간이 단축되어 효율적으로 대량 생산이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 광전자분광법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 ITO/Cytosine/Al 소자의 전자구조를 자외선 광전자 분광법(UPS)으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 ITO/Cytosine/Al 소자의 전자구조를 X-선 광전자 분광법(XPS)으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 Bio-OLED의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 Bio-OLED의 광전자분광 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 Bio-OLED의 전류 밀도-전압(J-V) 특성(도 6a) 및 휘도(도 6b) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따른 Bio-OLED의 최종 효율을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명자들은 OLED 디스플레이의 대중화를 위한 제조 비용절감과 환경 친화적인 소재를 이용한 고효율 디스플레이 구현을 위하여, 친환경적이면서 대량생산이 가능한 유기물질을 탐색한 결과, 자연추출이나 인공 합성으로 풍부하게 만들어낼 수 있으며 친환경적으로 자연분해가 가능한 DNA 염기(base)에 주목하고, 상기 DNA 염기가 유기발광소자에서 정공차단층 및 전자주입층의 다목적 기능층으로서 기능할 수 있음을 규명하였다.

[0021] 유기발광소자의 정공차단층으로 기능하기 위해서는 깊은 HOMO 값을 가져야 하며, 전자주입층으로 기능하기 위해서는 음극과 발광층 사이의 큰 에너지 장벽을 낮추어 줄 수 있는 특성이 있어야 한다.

[0022] 이와 관련하여, 본 발명의 일실시예에서는 DNA 염기 중 사이토신이 약 7 eV에 달하는 이온화 에너지를 가지고 있으며, 3.15 eV의 HOMO 값을 가지는 것을 확인하였으며(도 2 및 3 참조), 이는 일반적으로 발광층 재료물질로 사용되는 Alq3을 기준으로 정공차단층으로 충분히 사용할 수 있는 수치이다.

[0023] 또한, 본 발명의 일실시예에서는 ITO를 양극으로 하고 사이토신을 증착시킨 후 사이토신에 맞게 음극으로 알루미늄을 증착시킨 바이오-유기발광소자(Bio-OLED)를 제작하였으며(도 4 참조), 상기 Bio-OLED에서 사이토신과 알루미늄과의 화학적 결합을 통해 에너지 준위가 0.51 eV 정도 낮아짐을 관찰하고 전자주입층으로서 기능할 수 있음을 확인하였다(도 5 참조). 또한, 본원발명의 Bio-OLED가 사이토신이 없는 대조군과 비교하여 전류 밀도는 9.6 배, 휘도는 20 배 향상되어 최종 효율이 3.6 배 향상됨을 확인하였다(도 6 및 7 참조).

[0024] 상기로부터, 본 발명은 정공차단층과 전자주입층 기능을 수행할 수 있는 기능층의 재료 물질로 아데닌, 구아닌, 티민 및 사이토신으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자(OLED)를 제공할 수 있다.

[0025] 유기발광소자에 전압이 가해지면 양극에서 정공이 주입-운송되고 음극에서 전자가 주입-운송돼 발광층 내에서 결합하여 빛을 내게 되므로, 본 발명의 유기발광소자는 DNA 염기가 동시에 기능할 수 있는 정공차단층 및 전자주입층 이 외에, 양극, 음극 및 발광층(EML)을 필수로 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 정공주입

층(HIL), 정공이동층(HTL), 또는 전자이동층(ETL) 등을 하나 이상 더 포함할 수 있다.

[0026] 이때, DNA 염기가 음극 재료 물질과 결합하여 복합체를 형성함으로써 전자주입층으로 기능할 수 있기 때문에 이러한 효과를 위해서는 DNA 염기 기능층이 음극(Cathode)과 맞닿는 구조가 되도록 유기발광소자를 제작하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 유기발광소자는 양극 기판에 0.1 내지 0.5 Å/s의 속도로 DNA 염기를 증착시킨 다음 0.5 내지 1.0 Å/s의 속도로 음극을 증착시켜 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 또한, 상기 유기발광소자 제조시 DNA 염기 증착 전 양극 기판에 정공주입층(HIL), 정공이동층(HTL), 발광층(EML), 및 전자이동층(ETL)으로 이루어진 균으로부터 하나 이상 선택되는 층을 증착하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 각 층의 재료는 유기발광소자 제작에 일반적으로 사용되는 것으로 알려진 재료라면 제한없이 모두 사용할 수 있다.

[0029] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0030] 광전자분광 분석을 통한 Bio-OLED 구동 모델 예측 및 분석

[0031] Bio-OLED를 제작하고자, 먼저 DNA 염기인 사이토신(cytosine)의 에너지 레벨을 분석하였다. 이를 위해, 도 1에 나타난 바와 같이, 광전효과에 기반한 X-선 영역의 빛을 사용하는 X-선 광전자분광과 자외선 영역의 빛을 사용하는 자외선 광전자 분광법을 이용하여 실험을 수행하였다. 일반적으로 X-선 광전자분광법은 1000~1500 eV 정도의 에너지를 가지는 X-선을 사용하여 core level의 전자를 분석하여 시료를 구성하는 원소 종류 및 화학결합상태 등을 알아 낼 수 있는 방법이고, 자외선 광전자 분광법은 10~20 eV의 자외선 영역의 빛을 사용하여 시료의 valence level 근방에 있는 전자를 방출시켜 분석하는 기술로서 일반적으로 전하전도 및 주입에 참여하는 원소들의 상태를 결정하는 최외각 전자들의 정보를 자외선 광전자 분광을 통해 얻을 수 있다.

[0032] DNA기반 전자소자에서는 DNA 염기(base)의 전자구조 특성이 소자의 전하전도 특성을 결정하게 되며, 따라서 전자구조 및 상태밀도의 정밀 측정은 OLED의 효율향상을 위해 중요하다. 이에, 사이토신의 전자구조가 OLED의 양극과 음극에 접합되었을 때 보이는 독특한 전자구조 특징을 바탕으로 소자 구조의 모델링을 하기 위하여, ITO/Cytosine/Al의 구조로 전자구조를 분석하였다. 보다 구체적으로, 실제 소자에 사용되는 ITO를 클리닝 과정을 거쳐 분석 챔버로 로딩한 후 광전자 분광법을 사용하여 전자 구조를 분석하였으며, ITO와 사이토신의 계면을 분석하기 위해 진공을 깨지 않은 상태에서 분석 챔버로부터 증착 챔버로 시료를 이동하여 아주 얇은 두께로 사이토신 증착시키고 다시 분석 챔버로 이동시킨 뒤 전자구조를 분석하였다. 상기 과정을 여러 번 반복하였으며(DNA base의 bulk한 특성을 볼 때 까지), 이후 비슷한 방법으로 알루미늄을 조금씩 증착해 가며 사이토신과 알루미늄 사이 계면의 전자구조를 관찰하였다.

[0033] 상기와 같은 방법으로 DNA 염기인 사이토신의 고유 전자구조를 광전자분광법으로 측정한 결과, 도 2의 UPS 측정 그래프에 나타난 바와 같이, 3.15 eV의 깊은 HOMO값과 7 eV에 달하는 큰 이온화 에너지값이 관찰되었으며, 도 3의 XPS 측정 그래프에 나타난 바와 같이, 알루미늄을 사이토신에 증착하면 알루미늄과 사이토신이 복합체(gray peak)를 형성하는 것으로 나타났다.

[0034] 일반적으로 정공 차단층으로 기능하기 위해서는 깊은 HOMO 값을 가져야 하며, 이는 일반적으로 사용되는 Alq3 전자 전달 및 발광층 기준으로 정공차단층(HBL; Hole Blocking Layer)으로 충분히 사용할 수 있는 수치이므로, 상기 결과는 시토신이 정공차단층으로 사용될 수 있음을 나타내는 것이다.

실시예 2

[0035] Bio-OLED 제작 및 특성 분석

[0036] <2-1> Bio-OLED 제작

[0037] Bio-OLED를 제작하기 위해, 먼 저항이 15옴인 ITO(Indium tin oxide)를 정제수, extran(세척제), 아세톤, 메탄올, 정제수 순서로 extran은 20분, 나머지는 10분 동안 초음파 처리하였다. 그리고 클리닝 과정을 거친 후 준비된 ITO는 UV-Ozone plasma 장비를 사용하여 100에서 15분 동안 표면개질과정을 거친 후, 챔버로 로딩(실험은 진

공 3×10^{-8} Torr 이하에서 진행됨)하였으며, 로딩된 ITO는 K-cell을 이용해 열증착법으로 NPB(N,N-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N-bis(phenyl)benzidine), Alq3(Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium), DNA 염기를 증착한 후, 마지막으로 보트를 이용해 알루미늄을 증착 하였다. 보다 상세하게, NPB는 0.8 Å/s 속도로 50 nm 증착하였고, 이후 같은 속도로 Alq3를 60 nm 증착하였으며, 다음으로 알루미늄을 110 nm 증착하여 기본소자제작을 완료 (ITO/NPB/Alq3/Al)하였다. 이때, 소자구조최적화 및 모델링을 통해 DNA 염기 중 사이토신(cytosine)을 정공저지층 및 전자주입층으로 선발하여, 상기 Alq3 60 nm 증착 수행 후 사이토신을 0.3 Å/s 속도로 2.5 nm 증착하고, 알루미늄을 110 nm 증착하여 도 4에 개략적으로 나타낸 바와 같은 형태의 바이오 유기발광소자(Bio-OLED) 제작을 완료하였다(ITO/NPB/Alq3/cytosine/Al).

<2-2> Bio-OLED 측정

상기 실시예 <2-1>에서 제작한 Bio-OLED의 특성을 알아보기 위해, 상기 실시예 1의 방법과 같이 광전자분광법을 이용하였고, 전류의 밀도-전압(J-V) 특성은 Keithley 2400을 사용하여 측정하였으며, 동시에 포토다이오드를 사용하여 0 V~8 V 지 0.1V 간격으로 전압 변화에 따른 휘도를 측정하였다.

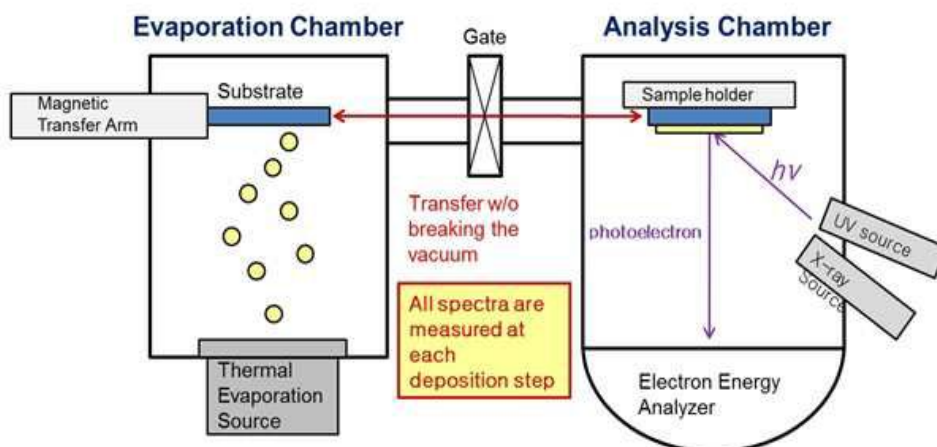
먼저, 광전자분광 스펙트럼 분석을 수행하고 에너지 준위를 정렬한 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이, 사이토신에 Al을 증착하였을 경우 알루미늄과의 화학적 결합(복합체 형성)을 통해 에너지 준위가 0.51 eV 정도 낮아지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 DNA 염기들이 서로 다른 전자구조 특징을 가지며 알루미늄과 접합시 화학적 상호작용에 의해 전자주입층이 줄어든 것을 의미한다. 따라서, 다양한 소자 구조를 설계할 때 적합한 DNA 염기의 선택적 사용이 가능하다.

또한, 도 6에 나타낸 바와 같이, 전류의 밀도-전압(J-V) 특성(도 6a) 및 휘도(도 6b) 측정 결과, 사이토신이 없는 소자(w/o cytosine)와 비교하여, 전류 밀도는 9.6 배, 휘도는 20 배 향상됨을 확인하였다. 상기 결과는 사이토신이 정공차단층 및 전자주입층의 역할을 동시에 수행하기 때문임을 알 수 있으며, 따라서 유기발광소자로 제작하였을 때 도 7에 나타낸 바와 같이, 최종적으로 약 3.6 배의 효율이 향상됨을 확인하였다.

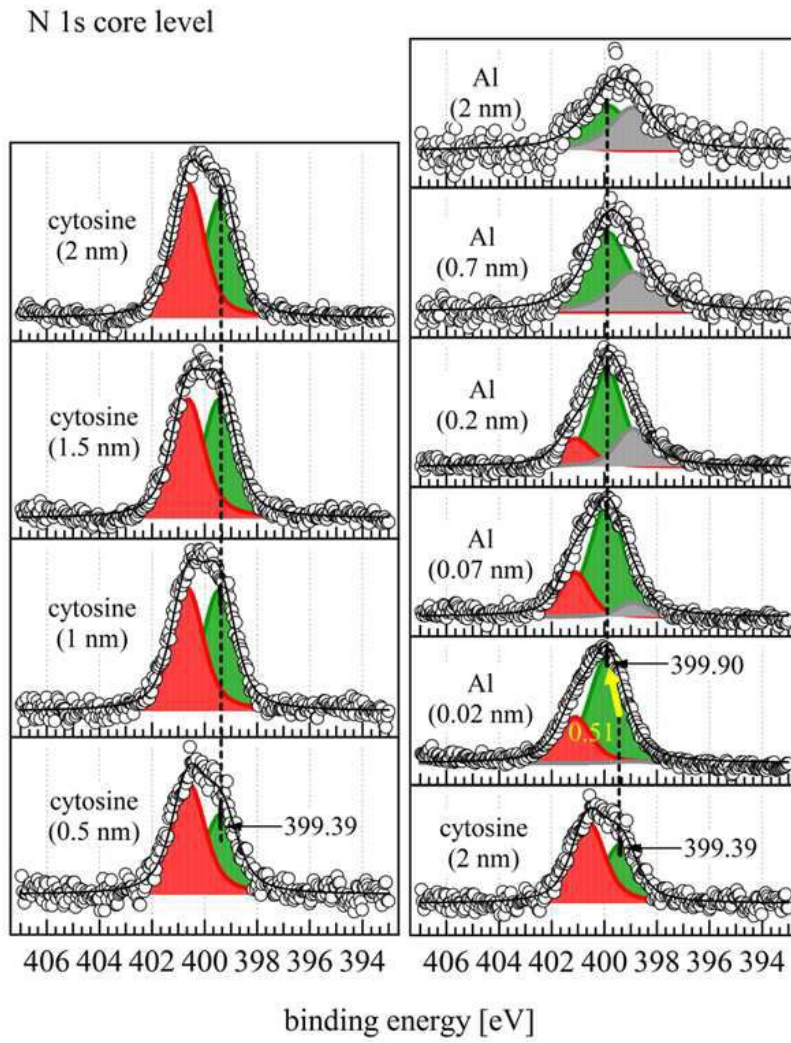
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해되어야 한다.

도면

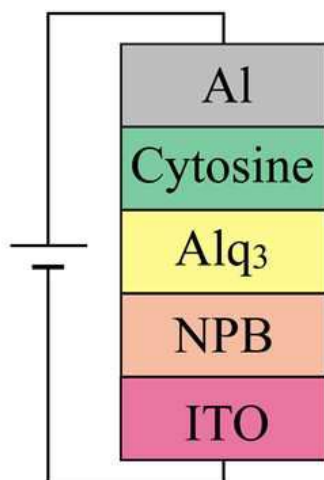
도면1



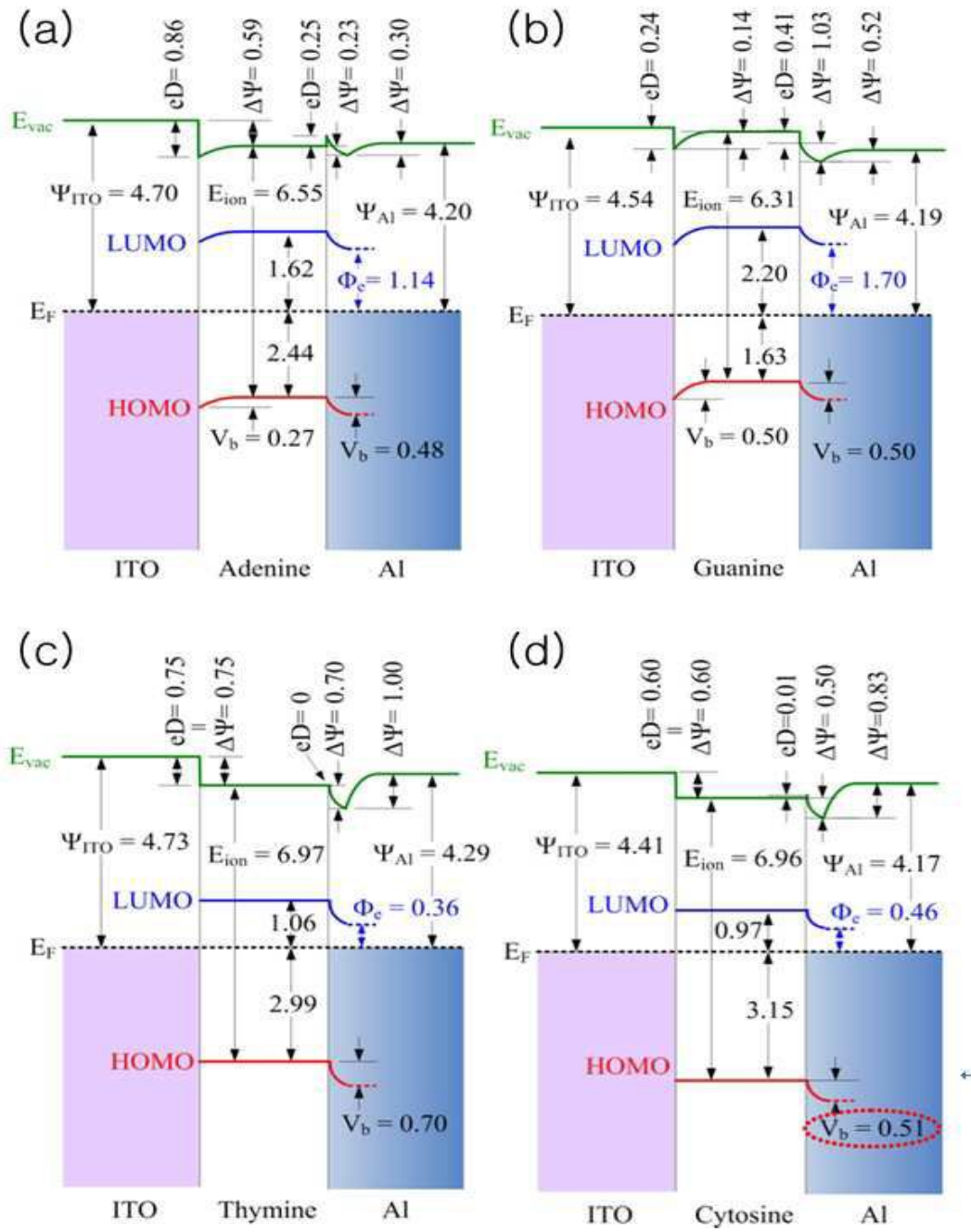
도면3



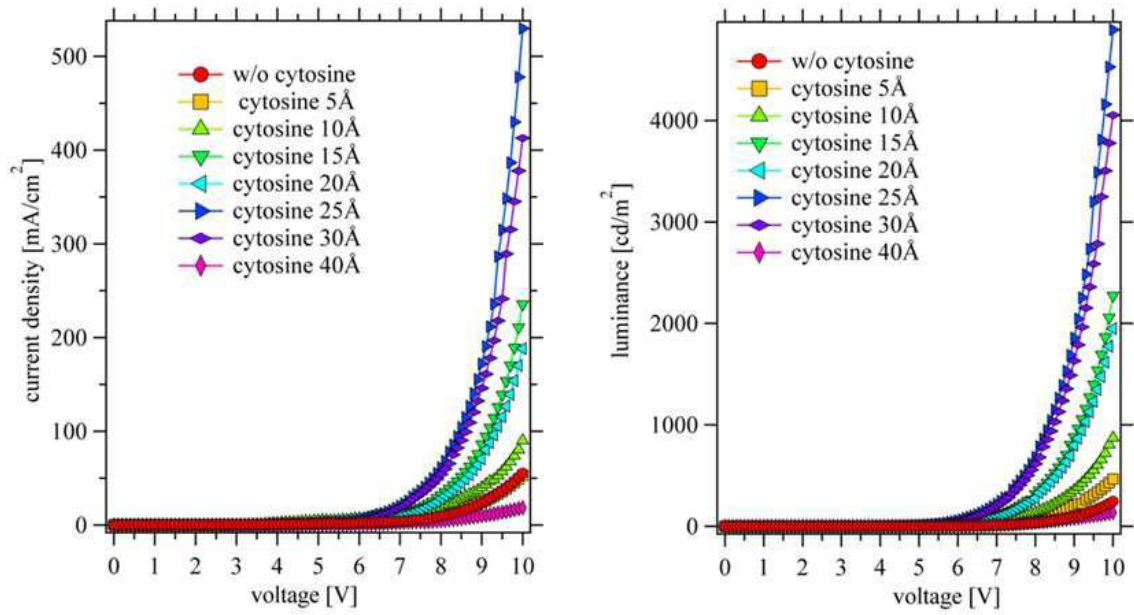
도면4



도면5



도면6



도면7

