(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월26일
(11) 등록번호 10-2583620
(24) 등록일자 2023년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 33/14 (2010.01) *H01L 33/06* (2010.01)
H01L 33/26 (2010.01) *H01L 33/36* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 33/14 (2013.01)
H01L 33/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0146021
(22) 출원일자 2018년11월23일
심사청구일자 2021년08월19일
(65) 공개번호 10-2020-0060888
(43) 공개일자 2020년06월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180008286 A*
US20050074631 A1*
US20100207513 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
(72) 발명자
민혜리
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
김소망
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
(74) 대리인
네이트특허법인

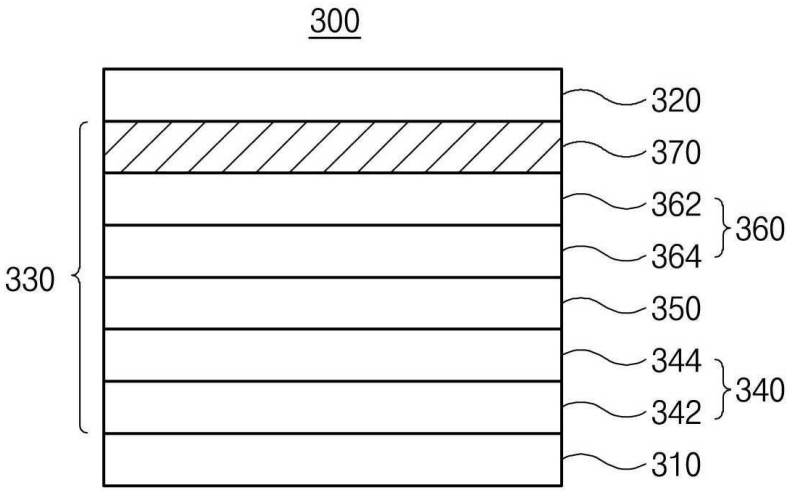
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 김동우

(54) 발명의 명칭 **발광다이오드 및 이를 포함하는 발광장치**

(57) 요 약

본 발명의 발광다이오드는 전하이동층과 어느 하나의 전극 사이에 위치하며, 폴리실록산계 물질이 전하이동층의 표면과 화학적으로 결합된 전하제어층을 포함한다. 전하제어층은 전하이동층의 표면 결함을 제거하여 전하가 안정적으로 이동할 수 있도록 구성되며, 전하이동층을 통과하는 광의 일부를 반사시켜 광 추출 효율을 향상시킨다. 또한, 전극으로부터 전하이동층으로 이동하는 전하의 흐름을 조절하여, 발광물질층으로 전하가 균형 있게 주입될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 33/26 (2013.01)
H01L 33/36 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극;

상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층;

상기 발광물질층 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 무기물을 포함하는 전자이동층; 및

상기 전자이동층 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상기 전자이동층의 표면과 화학적으로 결합하는 폴리실록산계 물질을 포함하는 전하제어층을 포함하고,

상기 전자이동층은 상기 발광물질층과 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 전자수송층과, 상기 전자수송층과 상기 전하제어층 사이에 위치하는 전자주입층을 포함하는 발광다이오드.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전하제어층은 1 내지 5 nm의 두께로 적층되는 발광다이오드.

청구항 3

제 1항에 있어서,

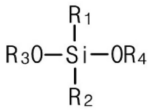
상기 전하제어층의 굴절률은 상기 전자수송층의 굴절률보다 작은 발광다이오드.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 폴리실록산계 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 모노머로부터 합성되는 것을 특징으로 하는 발광다이오드.

[화학식 1]



화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 하이드록시기, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_2~C_{10} 알케닐기, C_1~C_{10} 알콕시기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_1~C_{10} 알킬 아크릴옥시기, C_1~C_{10} 알킬 메타크릴옥시기, 티올기, C_1~C_{10} 알킬 티올기, 이소시아네이트기, C_1~C_{10} 알킬 이소시아네이트기, 에폭시기, C_1~C_{10} 알킬 에폭시기, C_5~C_{20} 사이클로알킬 에폭시기, C_4~C_{20} 헤테로 아릴 에폭시기, 글리시딜옥시기, C_1~C_{10} 알킬 글리시딜옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴기, C_4~C_{20} 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_4~C_{20} 헤테로 아릴옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴 아미노기 및 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 헤테로 아릴 아미노기로 구성되는 군에서 선택됨; R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_5~C_{20} 아릴기, C_5~C_{20} 헤테로 아릴기,

C_5~C_{20} 아릴 아미노기 및 C_5~C_{20} 헤테로 아릴 아미노기로 구성되는 군에서 선택됨.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1은 수소, 중수소, 삼중수소, 하이드록시기, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_2~C_{10} 알케닐기, C_1~C_{10} 알콕시기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_1~C_{10} 알킬 아크릴옥시기, C_1~C_{10} 알킬 메타크릴옥시기, 티올기, C_1~C_{10} 알킬 티올기, C_1~C_{10} 알킬 이소시아네이트기, C_1~C_{10} 알킬 글리시딜옥시기 및 C_5~C_{20} 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 아릴기로 구성되는 군에서 선택됨; R_2는 하이드록시기 및 C_1~C_{10} 알콕시기로 구성되는 군에서 선택됨; R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소 및 C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기로 구성되는 군에서 선택되는 발광다이오드.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 전자이동층의 상기 무기물은 금속산화물을 포함하는 발광다이오드.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 금속산화물은 아연(Zn), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 주석(Sn), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 바륨(Ba) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함하는 발광다이오드.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 발광물질층은 무기 발광 입자를 포함하는 발광다이오드.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 무기 발광 입자는 양자점(quantum dots; QDs) 또는 양자막대(quantum rods; QRs)를 포함하는 발광다이오드.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 발광물질층을 중심으로 상기 전자이동층의 반대 편에 위치하는 정공이동층을 더욱 포함하는 발광다이오드.

청구항 11

기판; 및

상기 기판 상에 위치하며, 제 1항 내지 제 10항 중 어느 하나의 청구항에 기재된 발광다이오드

를 포함하는 발광장치.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 전자수송층을 구성하는 상기 무기물은 티타늄산화물(TiO_2), 아연산화물(ZnO), 아연마그네슘산화물(ZnMgO), 아연칼슘산화물(ZnCaO), 지르코늄산화물(ZrO_2), 주석산화물(SnO_2), 주석마그네슘산화물(SnMgO), 텅스텐산화물(WO_3), 탄탈륨산화물(Ta_2O_3), 하프늄산화물(HfO_3), 알루미늄산화물(Al_2O_3), 바륨티타늄산화물($BaTiO_3$), 바륨지르코늄산화물($BaZrO_3$) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 금속산화물을 포함하는 발광다이오드.

청구항 13

서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극;

상기 제 1 전극 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층;

상기 발광물질층 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 금속산화물을 포함하는 전자수송층; 및

상기 전자수송층 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상기 전자수송층의 표면과 화학적으로 결합하는 폴리실록산계 물질로 이루어지는 전하제어층을 포함하고,

상기 금속산화물은 티타늄산화물(TiO_2), 아연산화물(ZnO), 아연마그네슘산화물(ZnMgO), 아연칼슘산화물(ZnCaO), 지르코늄산화물(ZrO_2), 주석산화물(SnO_2), 주석마그네슘산화물(SnMgO), 텅스텐산화물(WO_3), 탄탈륨산화물(Ta_2O_3), 하프늄산화물(HfO_3), 알루미늄산화물(Al_2O_3), 바륨티타늄산화물($BaTiO_3$), 바륨지르코늄산화물($BaZrO_3$) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되고,

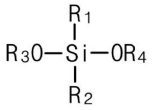
상기 폴리실록산계 물질은 상기 전자수송층의 표면과 옥산(oxane) 결합을 통해 연결되는 발광다이오드.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 폴리실록산계 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 모노머로부터 합성되는 발광다이오드.

[화학식 1]



화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 하이드록시기, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_2~C_{10} 알케닐기, C_1~C_{10} 알콕시기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_1~C_{10} 알킬 아크릴옥시기, C_1~C_{10} 알킬 메타크릴옥시기, 티올기, C_1~C_{10} 알킬 티올기, 이소시아네이트기, C_1~C_{10} 알킬 이소시아네이트기, 에폭시기, C_1~C_{10} 알킬 에폭시기, C_5~C_{20} 사이클로알킬 에폭시기, C_4~C_{20} 헤테로 아릴 에폭시기, 글리시딜옥시기, C_1~C_{10} 알킬 글리시딜옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴기, C_4~C_{20} 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_4~C_{20} 헤테로 아릴옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴 아미노기 및 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 헤테로 아릴 아미노기로 구성되는 군에서 선택됨; R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_5~C_{20} 아릴기, C_5~C_{20} 헤테로 아릴기,

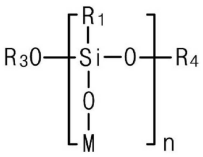
C_5~C_{20} 아릴 아미노기 및 C_5~C_{20} 헤테로 아릴 아미노기로 구성되는 군에서 선택됨.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 폴리실록산계 물질과 상기 전자수송층의 표면은 하기 화학식 2로 표시되는 화학적 결합으로 연결되는 발광다이오드.

[화학식 2]



화학식 2에서, R_1, R_3 및 R_4는 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함; M은 전자수송층을 구성하는 금속산화물의 금속 성분으로서, 아연(Zn), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 주석(Sn), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 바륨(Ba) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있음; n은 1 이상의 정수임.

청구항 16

제 13항에 있어서,

상기 발광물질층을 중심으로 상기 전자수송층의 반대 편에 위치하는 정공이동층을 더욱 포함하는 발광다이오드.

청구항 17

기판; 및

상기 기판 상에 위치하며, 제 13항 내지 제 16항 중 어느 하나의 청구항에 기재된 발광다이오드를 포함하는 발광장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 발광다이오드에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전하 이동 특성 및 광 추출 효율이 향상된 발광다이오드 및 이를 포함하는 발광장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자 공학 기술 및 정보 통신 기술이 급속하게 향상되면서, 대량의 데이터를 처리하여 표시하는 디스플레이(display) 분야를 비롯한 다양한 분야의 기술 역시 급속하게 발전하고 있다. 이에 종래의 음극선관(Cathode Ray Tube, CRT)을 대신하는 다양한 평판표시장치가 개발되고 있다. 평판표시장치 중에서도 유기발광다이오드(organic light emitting diode; OLED) 표시장치는 박형 구조가 가능하고 소비 전력이 적어 액정표시장치(LCD)를 대체하는 차세대 표시장치로서 사용되고 있다.

[0003] 유기발광다이오드 표시장치에서 발광 휘도를 높이기 위하여 발광다이오드의 전류 밀도를 증가시키거나 구동 전압을 높이는 경우, 유기발광다이오드에 사용된 유기 물질의 열분해에 따른 열화로 인하여 유기발광다이오드의 수명이 짧아지는 문제가 있다. 또한, OLED는 국제전기통신연합(International Telecommunication Union; ITU)에서 4K/UHD의 규격과 관련하여 ITU-R Recommendation BT.2020(Rec.2020 또는 BT.2020)에서 요구하는 높은 수

준의 색-재현율을 구현하는데 어려움이 있다.

[0004] 최근에는 양자점(quantum dot; QD)과 같은 무기 발광 입자를 표시장치에 이용하고자 하는 노력이 진행되고 있다. 양자점은 불안정한 상태의 전자가 전도대(conduction band)에서 가전자대(valence band)로 내려오면서 발광하는 무기 발광 입자이다. 양자점은 흡광계수(extinction coefficient)가 매우 크고 무기 입자 중에서는 양자효율(quantum yield)도 우수하므로 강한 형광을 발생시킨다. 또한, 양자점의 크기에 따라 발광 파장이 변경되므로, 양자점의 크기를 조절하면 가시광선 전 영역대의 빛을 얻을 수 있으므로 다양한 컬러를 구현할 수 있다.

[0005] 즉, 양자점을 발광물질층(EML)으로 사용하면, 개별 화소의 색 순도를 높일 수 있을 뿐만 아니라, 높은 순도의 레드(R), 블루(B), 그린(G) 발광으로 구성된 백색광을 구현하여 Rec. 2020 표준을 달성할 수 있다. 이에 양자점을 발광 소재로 이용하는 양자점 발광다이오드(Quantum Dot Light Emitting Diode, QLED)가 주목을 받고 있다.

[0006] 종래의 유기발광다이오드 및 양자점 발광다이오드를 구성하는 발광층 사이의 계면이나 발광층 표면에서 결함이 발생하여 원하는 수준의 발광 효율을 구현하는데 한계로 작용하였다. 뿐만 아니라, 정공과 전자의 상대적인 이동도 차이에 기인하여 전하의 불균형(charge un-balancing)이 발생하고, 발광물질층에서 발광한 광의 일부가 발광 면이 아닌 다른 방향으로 향하면서 광 추출 효율이 저하되는 문제가 발생하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 전하 이동도 및 광 추출 효율이 개선되어, 발광 효율이 향상된 발광다이오드 및 발광장치를 제공하고자 하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 전하가 균형 있게 발광물질층으로 주입될 수 있는 발광다이오드 및 발광장치를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 측면에 따르면, 본 발명은 서로 마주하는 제 1 전극 및 제 2 전극; 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하는 발광물질층; 상기 발광물질층 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 무기물을 포함하는 전자이동층; 및 상기 전자이동층 및 상기 제 2 전극 사이에 위치하며, 상기 전자이동층의 표면과 화학적으로 결합하는 폴리실록산계 물질을 포함하는 전하제어층을 포함하는 발광다이오드를 제공한다.

[0010] 일례로, 상기 전하제어층은 1 내지 5 nm의 두께로 적층될 수 있다.

[0011] 예시적인 실시형태에서, 상기 전자이동층은 전자수송층을 포함하고, 상기 전하제어층의 굴절률은 상기 전자수송층의 굴절률보다 작을 수 있다.

[0012] 상기 전자이동층의 상기 무기물은 금속산화물을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 발광다이오드는 상기 발광물질층을 중심으로 상기 전자이동층의 반대 편에 위치하는 정공이동층을 더욱 포함할 수 있다.

[0014] 다른 측면에서, 본 발명은 기판; 및 상기 기판 상에 위치하는 상기 발광다이오드를 포함하는 발광장치, 예를 들어 발광조명장치 및/또는 발광다이오드 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 발광다이오드는 전하이동층과 전극 사이에 폴리실록산계 물질로 이루어지는 전하제어층을 형성한다. 폴리실록산계 물질은 전하이동층의 표면과 화학적으로 결합하여 전하이동층의 표면 결함(surface defect)을 제거한다. 이에 따라, 전하이동층에서의 전하 이동도가 높은 수준으로 유지될 수 있다.

[0016] 아울러, 전하제어층은 전하이동층으로부터 방출되는 광의 일부를 발광 방향으로 반사시켜, 광 추출 효율이 향상된다. 전하제어층을 배치하여, 각각의 전극에서 제공되는 정공과 전자는 발광물질층으로 균형 있게 주입될 수 있다.

[0017] 이에 따라, 발광 효율 및 광 추출 효율이 향상된 발광다이오드와 이를 이용한 발광장치를 제조, 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드를 포함하는 발광장치의 일례로서, 발광다이오드 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 3은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드 중에서 발광물질층, 전자이동층인 제 2 전하이동층 및 전하제어층의 굴절률과, 제 2 전하이동층의 표면에서 전하제어층의 폴리실록산계 물질이 화학 결합을 형성하는 상태를 보여주는 다이어그램이다.

도 4는 전하제어층을 형성하지 않은 종래의 발광다이오드를 구성하는 전극과 발광 유닛을 구성하는 재료들의 밴드갭 에너지를 개략적으로 도시한 다이어그램이다.

도 5는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드를 구성하는 전극과 발광 유닛을 구성하는 재료들의 밴드갭 에너지를 개략적으로 도시한 다이어그램이다.

도 6은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 전자수송층의 상부에 전하제어층이 형성된 전자단독소자(electron only device; EOD)에서 시간 경과에 따른 전자 이동도(mobility)를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 전자수송층의 상부에 전하제어층이 형성된 전자단독소자에서 파장에 따른 스펙트럼 흡착 정도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8a 및 도 8b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 전자수송층의 상부에 전하제어층이 형성된 전자단독소자를 디캡핑(de-capping)하여 전자수송층과 전하제어층만으로 이루어진 박막에 대한 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)에 따른 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 전자수송층의 상부에 전하제어층이 형성된 전자단독소자를 디캡핑(de-capping)하여 전자수송층과 전하제어층만으로 이루어진 박막에 대한 푸리에 변환 적외분광법(Fourier transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)에 따른 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 비교예에 따라 전하제어층을 갖지 않은 발광다이오드의 적층 구조에 대한 투과 전자현미경(TEM) 사진이다.

도 11은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 전하제어층을 가지는 발광다이오드의 적층 구조에 대한 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명에 따른 발광다이오드는 폴리실록산계 물질이 전하이동층의 표면과 화학적으로 결합하는 전하제어층을 포함하여 전술한 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있다. 본 발명의 발광다이오드는 조명 장치나 표시장치에 적용될 수 있는데, 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광장치의 일례로서 발광다이오드 표시장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0021] 도 1에 도시한 바와 같이, 발광다이오드 표시장치(100)는 박막트랜지스터(Tr)와, 박막트랜지스터(Tr)를 덮는 평탄화층(160)과, 평탄화층(160) 상에 위치하며 박막트랜지스터(Tr)에 연결되는 발광다이오드(200)를 포함한다. 박막트랜지스터(Tr)는, 반도체층(110)과, 게이트 전극(130)과, 소스 전극(152)과, 드레인 전극(154)을 포함한다.

[0022] 기판(102)은 유리 기판, 얇은 플렉서블(flexible) 기판 또는 고분자 플라스틱 기판일 수 있다. 예를 들어, 플렉서블 기판은 폴리이미드(polyimide; PI), 폴리에테르술폰(Polyethersulfone; PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate; PEN), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene Terephthalate; PET) 및 폴리카보네이트(polycarbonate; PC) 중 어느 하나로 형성될 수 있다. 박막트랜지스터(Tr)와, 발광다이오드(200)가 위치하는 기판(102)은 어레이 기판을 이룬다.

[0023] 기판(102) 상에 버퍼층(104)이 형성되고, 버퍼층(104) 상에 박막트랜지스터(Tr)가 형성된다. 버퍼층(104)은 생략될 수 있다.

[0024] 버퍼층(104) 상부에 반도체층(110)이 형성된다. 예를 들어, 반도체층(110)은 산화물 반도체 물질로 이루어질 수 있다. 반도체층(110)이 산화물 반도체 물질로 이루어지는 경우, 반도체층(110) 하부에 차광패턴(도시하지 않음)이 형성될 수 있다. 차광패턴은 반도체층(110)으로 빛이 입사되는 것을 방지하여 반도체층(110)이 빛에 의하여 열화되는 것을 방지한다. 이와 달리, 반도체층(110)은 다결정 실리콘으로 이루어질 수도 있으며, 이 경우 반도체층(110)의 양 가장자리에 불순물이 도핑되어 있을 수 있다.

[0025] 반도체층(110) 상부에는 절연물질로 이루어진 게이트 절연막(120)이 기판(102) 전면에 형성된다. 게이트 절연막(120)은 실리콘산화물(SiO_x) 또는 실리콘질화물(SiN_x)과 같은 무기절연물질로 이루어질 수 있다.

[0026] 게이트 절연막(120) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어진 게이트 전극(130)이 반도체층(110)의 중앙에 대응하여 형성된다. 도 1에서 게이트 절연막(120)은 기판(102) 전면에 형성되어 있으나, 게이트 절연막(120)은 게이트 전극(130)과 동일한 모양으로 패터닝 될 수도 있다.

[0027] 게이트 전극(130) 상부에는 절연물질로 이루어진 층간 절연막(140)이 기판(102) 전면에 형성된다. 층간 절연막(140)은 실리콘산화물(SiO_x) 또는 실리콘질화물(SiNx)과 같은 무기절연물질로 형성되거나, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴(photo-acryl)과 같은 유기절연물질로 형성될 수 있다.

[0028] 층간 절연막(140)은 반도체층(110)의 양측 상면을 노출하는 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)을 갖는다. 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)은 게이트 전극(130)의 양측에서 게이트 전극(130)과 이격되어 위치한다. 도 1에서 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)은 게이트 절연막(120) 내에도 형성되는 것으로 도시되어 있다. 이와 달리, 게이트 절연막(120)이 게이트 전극(130)과 동일한 모양으로 패터닝 될 경우, 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)은 층간 절연막(140) 내에만 형성된다.

[0029] 층간 절연막(140) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어진 소스 전극(152)과 드레인 전극(154)이 형성된다. 소스 전극(152)과 드레인 전극(154)은 게이트 전극(130)을 중심으로 이격되어 위치하며, 각각 제 1 및 제 2 반도체층 컨택홀(142, 144)을 통해 반도체층(110)의 양측과 접촉한다.

[0030] 반도체층(110), 게이트 전극(130), 소스 전극(152) 및 드레인 전극(154)은 박막트랜지스터(Tr)를 이루며, 박막트랜지스터(Tr)는 구동 소자(driving element)로 기능한다. 도 1에 예시된 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층(110)의 상부에 게이트 전극(130), 소스 전극(152) 및 드레인 전극(154)이 위치하는 코플라나(coplanar) 구조를 가진다. 이와 달리, 박막트랜지스터(Tr)는 반도체층의 하부에 게이트 전극이 위치하고, 반도체층의 상부에 소스 전극과 드레인 전극이 위치하는 역 스태거드(inverted staggered) 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 반도체층은 비정질 실리콘으로 이루어질 수 있다.

[0031] 도 1에 도시하지 않았으나, 게이트 배선과 데이터 배선이 서로 교차하여 화소영역을 정의하며, 게이트 배선과 데이터 배선에 연결되는 스위칭 소자가 더 형성된다. 상기 스위칭 소자는 구동 소자인 박막트랜지스터(Tr)에 연결된다. 또한, 파워 배선이 데이터 배선 또는 데이터 배선과 평행하게 이격되어 형성되며, 일 프레임(frame) 동안 구동 소자인 박막트랜지스터(Tr)의 게이트 전극의 전압을 일정하게 유지되도록 하기 위한 스토리지 캐패시터가 더 구성될 수 있다.

[0032] 한편, 발광다이오드 표시장치(100)는 발광다이오드(200)에서 생성된 빛을 흡수하는 컬러 필터(미도시)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 컬러 필터(미도시)는 적색(R), 녹색(G), 청색(B) 및 백색(W) 광을 흡수할 수 있다. 이 경우, 광을 흡수하는 적색, 녹색 및 청색의 컬러 필터 패턴이 각각의 화소영역 별로 분리되어 형성될 수 있으며, 이들 각각의 컬러 필터 패턴은 흡수하고자 하는 파장 대역의 빛을 방출하는 발광다이오드(200) 중의 발광 유닛(230)과 각각 중첩되게 배치될 수 있다. 컬러 필터(미도시)를 채택함으로써, 발광다이오드 표시장치(100)는 풀-컬러를 구현할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 발광다이오드 표시장치(100)가 하부 발광 타입인 경우, 발광다이오드(100)에 대응하는 층간 절연막(140) 상부에 광을 흡수하는 컬러 필터(미도시)가 위치할 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 발광다이오드 표시장치(100)가 상부 발광 타입인 경우, 컬러 필터는 발광다이오드(200)의 상부, 즉 제 2 전극(220) 상부에 위치할 수도 있다.

[0034] 소스 전극(152)과 드레인 전극(154) 상부에는 평탄화층(160)이 기판(102) 전면에 형성된다. 평탄화층(160)은 상면이 평탄하며, 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(154)을 노출하는 드레인 컨택홀(162)을 갖는다. 여기서, 드레인 컨택홀(162)은 제 2 반도체층 컨택홀(144) 바로 위에 형성된 것으로 도시되어 있으나, 제 2 반도체층 컨택홀(144)과 이격되어 형성될 수도 있다.

[0035] 발광다이오드(200)는 평탄화층(160) 상에 위치하며, 박막트랜지스터(Tr)의 드레인 전극(154)에 연결되는 제 1 전극(210)과, 제 1 전극(210) 상에 순차적으로 위치하는 발광 유닛(230) 및 제 2 전극(220)을 포함할 수 있다.

[0036] 제 1 전극(210)은 각 화소영역 별로 분리되어 형성된다. 뒤에서 살펴보는 바와 같이, 제 1 전극(210)은 양극(anode) 또는 음극(cathode)일 수 있으며, 일함수 값이 비교적 큰 도전성 물질로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제 1 전극(210)은 ITO, IZO, ITZO, ICO, SnO_2, In_2O_3, Cd:ZnO, F:SnO_2, In:SnO_2, Ga:SnO_2 및 AZO와 같은 도핑되거나 도핑되지 않은 금속 산화물을 포함한다. 필요에 따라, 제 1 전극(210)은 전술한 금속 산화물 이외에도 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir) 또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.

[0037] 한편, 본 발명의 발광다이오드 표시장치(100)가 상부 발광 방식(top-emission type)인 경우, 제 1 전극(210) 하부에는 반사전극 또는 반사층이 더욱 형성될 수 있다. 예를 들어, 반사전극 또는 반사층은 알루미늄-팔라듐-구리(aluminum-palladium-copper: APC) 합금으로 이루어질 수 있다.

[0038] 또한, 평탄화층(160) 상에는 제 1 전극(210)의 가장자리를 덮는 뱅크층(170)이 형성된다. 뱅크층(170)은 화소영역에 대응하여 제 1 전극(210)의 중앙을 노출한다.

[0039] 제 1 전극(210) 상에는 발광 유닛(발광층, 230)이 형성된다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 발광 유닛(230)은 발광물질층과, 전하이동층 및 전하제어층을 포함할 수 있다. 일례로, 발광 유닛(230)은 도 2에 나타낸 바와 같이, 제 1 전하이동층(340), 발광물질층(350), 제 2 전하이동층(360) 및/또는 전하제어층(370)을 포함할 수 있다. 발광 유닛(230)을 구성하는 발광물질층, 전하이동층 및 전하제어층의 구성 및 위치 관계 등에 대해서는 후술한다.

[0040] 발광 유닛(230)이 형성된 기판(102) 상부로 제 2 전극(220)이 형성된다. 제 2 전극(220)은 표시영역의 전면에 위치하며 일함수 값이 비교적 작은 도전성 물질로 이루어질 수 있으며, 음극 또는 양극일 수 있다. 예를 들어, 제 2 전극(420)은 Ca, Ba, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, BaF_2/Al, CsF/Al, $CaCO_3$/Al, BaF_2/Ca/Al, Al, Mg, Au:Mg 또는 Ag:Mg을로 이루어질 수 있다.

[0041] 제 2 전극(220) 상에는, 외부 수분이 발광다이오드(200)로 침투하는 것을 방지하기 위해, 인캡슐레이션 필름(encapsulation film, 180)이 형성된다. 인캡슐레이션 필름(180)은 제 1 무기 절연층(182)과, 유기 절연층(184)과, 제 2 무기 절연층(186)의 적층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0042] 이어서, 본 발명에 따른 발광다이오드에 대해서 설명한다. 도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드를 개략적으로 도시한 단면도이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드(300)는 제 1 전극(310)과, 제 1 전극(310)과 마주하는 제 2 전극(320)과, 제 1 전극(310)과 제 2 전극(320) 사이에 위치하며, 발광물질층(Emitting material layer; EML, 350)을 포함하는 발광층(330)을 포함한다.

[0043] 발광 유닛인 발광층(330)은 제 1 전극(310)과 발광물질층(350) 사이에 위치하는 제 1 전하이동층(charge transfer layer 1; CTL1, 340)과, 발광물질층(350)과 제 2 전극(320) 사이에 위치하는 제 2 전하이동층(charge transfer layer 2; CTL2, 360)을 더욱 포함할 수 있다. 한편, 본 실시형태에 따르면, 발광층(330)은 무기물로 이루어질 수 있는 제 2 전하이동층(360)과 제 2 전극(320) 사이에 위치하는 전하제어층(charge control layer; CCL, 370)을 더욱 포함할 수 있다.

[0044] 제 1 전극(310)은 정공 주입 전극과 같은 양극(anode)일 수 있다. 제 1 전극(310)은 유리 또는 고분자 소재를 포함할 수 있는 기판(도 1 참조) 상에 형성될 수 있다. 일례로, 제 1 전극(310)은 인듐-주석-산화물(indium-tin-oxide; ITO), 인듐-아연-산화물(indium-zinc-oxide; IZO), 인듐-주석-아연-산화물(indium-tin-zinc oxide; ITZO), 인듐-구리-산화물(indium-copper-oxide; ICO), 주석산화물(SnO_2), 인듐산화물(In_2O_3), 카드뮴:산화아연(Cd:ZnO), 불소:산화주석(F:SnO_2), 인듐:산화주석(In:SnO_2), 갈륨:산화주석(Ga:SnO_2) 및 알루미늄:산화아연(Al:ZnO; AZO)을 포함하는 도핑되거나 도핑되지 않은 금속 산화물을 포함할 수 있다. 선택적으로, 제 1 전극(310)은 전술한 금속 산화물 이외에도 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir) 또는 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)를 더욱 포함할 수 있다.

[0045] 본 실시형태에서, 제 2 전극(320)은 전자 주입 전극과 같은 음극(cathode)일 수 있다. 일례로 제 2 전극(320)은 Ca, Ba, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, BaF_2/Al, CsF/Al, $CaCO_3$/Al, BaF_2/Ca/Al, Al, Mg, Au:Mg 또는 Ag:Mg로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 제 1 전극(310)과 제 2 전극(320)은 각각 5 내지 300 nm, 바람직하게는 10 내지 200

nm의 두께로 형성될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0046] 하나의 예시적인 실시형태에서, 하부 발광 타입의 발광다이오드인 경우에, 제 1 전극(310)은 ITO, IZO, ITZO, AZO와 같은 투명 도전성 금속으로 이루어질 수 있으며, 제 2 전극(320)은 Ca, Ba, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, BaF_2/Al, Al, Mg, Ag:Mg 합금 등을 사용할 수 있다.

[0047] 제 1 전하이동층(340)은 제 1 전극(310)과 발광물질층(350) 사이에 위치한다. 제 1 전하이동층(340)은 발광물질층(350)으로 정공을 공급하는 정공이동층(hole transfer layer)일 수 있다. 일례로, 제 1 전하이동층(340)은 제 1 전극(310)과 발광물질층(350) 사이에서 제 1 전극(310)에 인접하게 위치하는 정공주입층(hole injection layer; HIL, 342)과, 제 1 전극(310)과 발광물질층(350) 사이에서 발광물질층(350)에 인접하게 위치하는 정공수송층(hole transport layer; HTL, 344)을 포함한다.

[0048] 정공주입층(342)은 제 1 전극(310)에서 발광물질층(350)으로 정공의 주입을 용이하게 한다. 일례로, 정공주입층(342)은 폴리(에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌술포네이트(poly(ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate; PEDOT:PSS); 테트라플루오로-테트라시아노-퀴노디메탄(tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane; F4-TCNQ)이 도핑된 4,4',4"-트리스(디페닐아미노)트리페닐아민(4,4',4"-tris(diphenylamino)triphenylamine; TDATA); 예를 들어 F4-TCNQ가 도핑된 아연 프탈로시아닌(zinc phthalocyanine; ZnPc)과 같은 p-도핑된 프탈로시아닌; F4-TCNQ가 도핑된 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-바이페닐-4,4"-디아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphtyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine; α-NPD); 헥사아자트리페닐렌-헥사니트릴(hexaazatriphenylene-hexanitrile; HAT-CN) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 유기물로 이루어질 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다. 일례로 F4-TCNQ와 같은 도펀트는 호스트에 대하여 1 내지 30 중량%의 비율로 도핑될 수 있다. 정공주입층(342)은 발광다이오드(300)의 구조 및 형태에 따라 생략될 수 있다.

[0049] 정공수송층(344)은 제 1 전극(310)에서 발광물질층(350)으로 정공을 전달한다. 정공수송층(344)은 무기물 또는 유기물로 이루어질 수 있다.

[0050] 일례로, 정공수송층(344)이 유기물로 이루어지는 경우, 정공수송층(344)은 4,4'-비스(N-카바졸일)-1,1'-바이페닐(4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; CBP, CBDP)와 같은 4,4'-비스(p-카바졸릴)-1,1'-바이페닐 화합물류(4,4'-bis(p-carbazolyl)-1,1'-biphenyl compounds); N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine; NPB, NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine; TPD), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-스파이로(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-spiro; spiro-TPD), N,N'-디(4-(N,N'-디페닐-아미노)페닐-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(4-(N,N'-diphenyl-amino)phenyl)-N,N'-diphenylbenzidine; DNTPD), 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine; TCTA), 테트라-N-페닐벤지딘(Tetra-N-phenylbenzidine; TPB), 트리스(3-메틸페닐페닐아미노)-트리페닐아민 (tris(3-methylphenylphenylamino)-triphenylamine; m-MTDATA), 폴리(9,9'-디옥틸플루오레닐-2,7-디일)-코-(4,4'-(N-(4-섹-부틸페닐)디페닐아민(poly(9,9'-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine; TFB), 폴리(4-부틸페닐-디페닐아민)(Poly(4-butylphenyl-dipnehyl amine); poly-TPD), 스파이로-NPB(spiro-NPB) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방향족 아민(aromatic amine) 또는 다핵방향족 3차 아민(polynuclear aromatic amine)인 아릴 아민류; 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌설포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate; PEDOT:PSS)와 같은 도전성 폴리머; 폴리-N-비닐카바졸(Poly(N-vinylcarbazole); PVK) 및 그 유도체, 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌비닐렌](poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]; MEH-PPV)이나 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-디메틸옥틸록시)1,4-페닐렌비닐렌](poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]; MOMO-PPV)와 같은 폴리(파라)페닐렌비닐렌(poly(para)phenylenevinylene) 및 그 유도체, 폴리메타크릴레이트 및 그 유도체, 폴리(9,9-옥틸플루오렌) (poly(9,9-octylfluorene)) 및 그 유도체, 폴리(스파이로-플루오렌)(poly(spiro-fluorene)) 및 그 유도체와 같은 폴리머; 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine; CuPc)과 같은 금속 착화합물; 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 유기물로 이루어질 수 있다.

[0051] 정공수송층(344)이 무기물로 이루어지는 경우, 정공수송층(344)은 NiO, MoO_3, Cr_2O_3, Bi_2O_3 또는 p-형 ZnO와 같은 금속산화물, 티오시안구리(CuSCN), Mo_2S, p-형 GaN과 같은 비-산화 금속 물질 및/또는 이들의 조합으로 구성

되는 군에서 선택되는 무기물로 이루어질 수 있다.

[0052] 도 2에서, 정공이동층일 수 있는 제 1 전하이동층(340)은 정공주입층(342)과 정공수송층(344)으로 구분되어 있다. 이와 달리, 제 1 전하이동층(440)은 하나의 층으로 이루어질 수도 있다. 예를 들어, 제 1 전하이동층(340)은 정공주입층(342)이 생략되고 정공수송층(344)만으로 이루어질 수도 있고, 전술한 정공 수송 유기물에 정공 주입 물질(일례로 PEDOT:PSS)이 도핑되어 이루어질 수도 있다.

[0053] 정공주입층(342) 및 정공수송층(344)을 포함하는 제 1 전하이동층(340)은 진공 기상 증착법, 스퍼터링법과 같은 진공 증착 공정이나, 스핀 코팅(spin coating), 드롭 코팅(drop coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 롤 코팅(roll coating), 플로 코팅(flow coating), 캐스팅 공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 용액 공정을 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 정공주입층(342)과 정공수송층(344)의 두께는 각각 10 nm 내지 200 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 100 nm일 수 있지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 발광물질층(350)은 무기 발광 입자 또는 유기 발광 재료로 이루어질 수 있다. 발광물질층(150)이 무기 발광 입자로 이루어지는 경우, 무기 발광 입자는 양자점(quantum dots, QDs) 또는 양자막대(quantum rods, QRs)와 같은 나노 무기 발광 입자로 이루어질 수 있다. 양자점 또는 양자막대는 불안정한 상태의 전자가 전도대 에너지 준위에서 가전자대 에너지 준위로 내려오면서 발광하는 무기 입자이다. 이들 나노 무기 발광 입자는 흡광 계수(extinction coefficient)가 매우 크고 무기 입자 중에서는 양자 효율(quantum yield)도 우수하므로 강한 형광을 발생시킨다.

[0055] 또한, 나노 무기 발광 입자의 크기에 따라 발광 파장이 변경되므로, 나노 무기 발광 입자의 크기를 조절하면 가시광선 전 영역대의 빛을 얻을 수 있으므로 다양한 컬러를 구현할 수 있다. 즉, 양자점 또는 양자 막대와 같은 나노 무기 발광 입자를 발광물질층(350)의 발광 재료로 사용하면, 개별 화소의 색 순도를 높일 수 있어서, 높은 순도의 적색(R), 녹색(G), 청색(B) 발광으로 구성된 백색광을 구현할 수 있다.

[0056] 하나의 예시적인 실시형태에서, 양자점 또는 양자막대는 단일 구조를 가질 수도 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, 양자점 또는 양자막대는 코어(core)/쉘(shell)의 이종 구조를 가질 수 있다. 이때, 쉘은 하나의 쉘로 이루어질 수도 있고, 다수의 쉘(multi shells)로 이루어질 수도 있다.

[0057] 코어 및/또는 쉘로 합성될 수 있는 반응 전구체의 반응성과, 코어 및/또는 쉘을 합성하기 위한 반응 전구체의 주입 속도, 반응 온도, 양자점 또는 양자막대의 외측에 연결되는 리간드의 종류 등에 따라, 나노 무기 발광 입자의 성장 정도 및 결정 구조 등을 조절할 수 있고, 이에 따라 나노 무기 발광 입자의 에너지 밴드갭이 조절되면서 다양한 파장대의 광 방출을 유도할 수 있다.

[0058] 예를 들어, 양자점 또는 양자막대는 코어의 에너지 밴드갭(energy bandgap)이 쉘의 에너지 밴드갭에 의해 둘러싸인 구조의 발광 입자인 타입-Ⅰ 코어/쉘 구조를 가질 수 있다. 타입-Ⅰ 코어/쉘 구조의 경우, 전자와 정공이 코어를 향해 이동하여 코어 내에서 전자와 정공의 재결합이 이루어지면서 에너지를 빛으로 발산하기 때문에, 코어의 두께에 따라 발광 파장을 조절할 수 있다.

[0059] 다른 예시적인 실시형태에서, 양자점 또는 양자막대는 코어의 밴드갭 에너지와 쉘의 밴드갭 에너지가 어긋나게(staggered) 존재하여, 전자와 정공이 코어와 쉘 중에서 서로 반대 방향으로 이동하는 발광 입자인 타입 Ⅱ 코어/쉘 구조를 가질 수도 있다. 타입 Ⅱ 코어/쉘 구조의 경우, 쉘의 두께와 밴드갭의 위치에 따라 발광 파장을 조절할 수 있다.

[0060] 또 다른 예시적인 실시형태에서, 양자점 또는 양자막대는 코어의 에너지 밴드갭이 쉘)의 에너지 밴드갭보다 큰 구조의 발광 입자인 리버스 타입-Ⅰ(reverse type-Ⅰ) 코어/쉘 구조를 가질 수 있다. 리버스 타입-Ⅰ 코어/쉘 구조의 경우, 쉘의 두께에 따라 발광 파장을 조절할 수 있다.

[0061] 일례로, 양자점 또는 양자 막대가 타입-Ⅰ 코어/쉘 구조를 이루는 경우, 코어는 실질적으로 발광이 일어나는 부분으로, 코어의 크기에 따라 양자점 또는 양자막대의 발광 파장이 결정된다. 양자구속효과(quantum confine effect)를 받기 위해서 코어는 각각의 소재에 따라 엑시톤 보어 반경(exciton Bohr radius)보다 작은 크기를 가져야 하며, 해당 크기에서 광학적 밴드갭(optical band gap)을 가져야 한다.

[0062] 양자점 또는 양자막대를 구성하는 쉘은 코어의 양자구속효과를 촉진하고 양자점 또는 양자막대의 안정성을 결정한다. 단일 구조의 콜로이드 양자점 또는 양자막대의 표면에 드러난 원자들은 내부 원자들과 달리 화학 결합에 참여하지 못한 전자상태(lone pair electron)를 가지고 있다. 이들 표면 원자들의 에너지 준위는 양자점 또는

양자막대의 전도대(conduction band edge)와 가전자대(valence band edge) 사이에 위치하여 전하들을 트랩(trap)할 수 있어 표면 결함(surface defect)이 형성된다. 표면 결함에 기인하는 엑시톤의 비-발광 결합 과정(non-radiative recombination process)으로 인하여 양자점 또는 양자막대의 발광 효율이 감소할 수 있으며, 트랩된 전하들이 외부 산소 및 화합물과 반응하여 양자점 또는 양자 막대의 화학적 조성의 변형을 야기하거나, 양자점 또는 양자막대의 전기적/광학적 특성이 영구적으로 상실될 수 있다.

[0063] 코어의 표면에 쉘이 효율적으로 형성될 수 있기 위해서는, 쉘을 구성하는 재료의 격자 상수(lattice constant)는 코어를 구성하는 재료의 격자 상수와 비슷하여야 한다. 코어의 표면을 쉘로 에워쌈으로써, 코어의 산화를 방지하여 양자점 또는 양자막대의 화학적 안정성을 향상시키고, 물이나 산소와 같은 외부 인자에 의한 코어의 광퇴화 현상을 방지할 수 있다. 또한, 코어 표면에서의 표면 트랩에 기인하는 엑시톤의 손실을 최소화하고, 분자 진동에 의한 에너지 손실을 방지하여, 양자 효율을 향상시킬 수 있다.

[0064] 하나의 예시적인 실시형태에서, 코어 및 쉘은 양자 구속 효과를 가지는 반도체 나노 결정, 금속 산화물 나노 결정일 수 있다. 일례로, 코어 및/또는 쉘을 형성할 수 있는 반도체 나노 결정은, 주기율표 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정, 주기율표 Ⅲ-Ⅴ족 화합물 반도체 나노 결정, 주기율표 Ⅳ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정, 주기율표 Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0065] 구체적으로, 코어 및/또는 쉘을 형성할 수 있는 주기율표 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정은 MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnSeS, ZnTeSe, ZnO, CdS, CdSe, CdTe, CdSeS, CdZnS, CdSeTe, CdO, HgS, HgSe, HgTe, CdZnTe, HgCdTe, HgZnSe, HgZnTe, CdS/ZnS, CdS/ZnSe, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, ZnSe/ZnS, ZnS/CdSZnS, CdS/CdZnS/ZnS, ZnS/ZnSe/CdSe 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 코어 및/또는 쉘을 형성할 수 있는 주기율표 Ⅲ-Ⅴ족 화합물 반도체 나노 결정은 AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, Ga_2O_3, GaAs, GaSb, InN, In_2O_3, InP, InAs, InSb, AlGaAs, InGaAs, InGaP, AlInAs, AlInSb, GaAsN, GaAsP, GaAsSb, AlGaN, AlGaP, InGaN, InAsSb, InGaSb, AlGaInP, AlGaAsP, InGaAsP, InGaAsSb, InAsSbP, AlInAsP, AlGaAsN, InGaAsN, InAlAsN, GaAsSbN, GaInNAsSb 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0066] 코어 및/또는 쉘을 형성할 수 있는 주기율표 Ⅳ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정은 TiO_2, SnO_2, SnS, SnS_2, SnTe, PbO, PbO_2, PbS, PbSe, PbTe, PbSnTe 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 또한, 코어 및/또는 쉘을 형성할 수 있는 주기율표 Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정은 $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$, $AgGaTe_2$, $AgInS_2$, $CuInS_2$, $CuInSe_2$, Cu_2SnS_3, $CuGaS_2$, $CuGaSe_2$ 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0067] 필요에 따라, 코어 및/또는 쉘은 InP/ZnS, InP/ZnSe, GaP/ZnS와 같이 주기율표 Ⅲ-Ⅴ족 화합물 반도체 나노 결정 및 주기율표 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체 나노 결정과 같이 상이한 족의 화합물 반도체 나노 결정이 다수의 층을 형성할 수도 있다.

[0068] 또한, 코어 및/또는 쉘을 형성할 수 있는 금속 산화물 나노 결정은 주기율표 Ⅱ족 또는 Ⅲ족 금속 산화물 결정일 수 있다. 일례로, 코어 및/또는 쉘에 적용될 수 있는 금속 산화물 나노 결정은 MgO, CaO, SrO, BaO, Al_2O_3 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0069] 필요한 경우, 코어 및/또는 쉘을 구성하는 반도체 나노 결정은 Eu, Er, Tb, Tm, Dy과 같은 희토류 원소 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑(doping)되거나 도핑되지 않거나, 또는 Mn, Cu, Ag, Al, Mg과 같은 전이 금속 원소 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑될 수 있다.

[0070] 예를 들어, 양자점 또는 양자막대를 구성하는 코어는 ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, InP, ZnCdS, $Cu_xIn_{1-x}S$, $Cu_xIn_{1-x}Se$, $Ag_xIn_{1-x}S$ 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 또한, 양자점 또는 양자막대를 구성하는 쉘은 ZnS, GaP, CdS, ZnSe, CdS/ZnS, ZnSe/ZnS, ZnS/ZnSe/CdSe, GaP/ZnS, CdS/CdZnS/ZnS, ZnS/CdSZnS, $Cd_XZn_{1-x}S$ 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0071] 한편, 양자점 또는 양자막대는 균질 합금(homogeneous alloy) 양자점/양자막대 또는 경도 합금(gradient alloy) 양자점/양자막대와 같은 합금 양자점/양자막대(alloy QDs/alloy QRs; 일례로, CdS_xSe_{1-x}, $CdSe_xTe_{1-x}$, $Zn_xCd_{1-x}Se$)일 수도 있다.

[0072] 발광물질층(350)이 양자점 또는 양자막대와 같은 무기 발광 입자로 이루어지는 경우, 용매에 양자점 또는 양자

막대를 포함하는 용액을 이용한 공정을 통하여 제 1 전하이동층(340), 예를 들어 정공수송층(344) 상에 도포된 뒤에, 용매를 휘발시킴으로써 발광물질층(350)을 형성한다.

[0073] 하나의 예시적인 실시형태에서, 발광물질층(350)은 용매에 발광 나노 입자인 양자점 또는 양자 막대가 포함된 분산액을 코팅하는 용액 공정을 통하여 제 1 전하이동층(340) 상에 코팅하고, 용매를 휘발시켜 형성할 수 있다. 발광물질층(350)을 형성하는 방법으로서 스핀 코팅, 드롭 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 플로 코팅, 캐스팅 공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 용액 공정을 단독 또는 조합할 수 있다.

[0074] 하나의 예시적인 실시형태에서, 발광물질층(350)은 440 nm, 530 nm, 620 nm의 PL 발광 특성을 가지는 나노 무기 발광 입자인 양자점 또는 양자막대를 포함하여 백색 발광다이오드를 제작할 수 있다. 선택적으로, 발광물질층(350)은 적색, 녹색, 청색 중 어느 하나의 색을 가지는 발광 나노 입자인 양자점 또는 양자막대를 포함하며, 그 중 어느 하나의 색으로 개별적으로 발광하도록 구현될 수 있다.

[0075] 다른 선택적인 실시형태에서, 발광물질층(350)은 유기 발광 재료로 이루어질 수 있다. 발광물질층(350)이 유기 발광 재료로 이루어지는 경우, 통상적으로 사용되는 유기 발광 재료라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 발광물질층(350)은 적색, 녹색 및/또는 청색을 발광하는 유기 발광 재료로 이루어질 수 있으며, 형광 재료 또는 인광 재료를 포함할 수 있다. 또한, 발광물질층(350)을 구성하는 유기 발광 재료는 호스트(host) 및 도펀트(dopant)를 포함할 수 있다. 유기 발광 재료가 호스트-도펀트 시스템으로 이루어지는 경우, 도펀트는 호스트 중량에 대하여 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 비율로 도핑될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0076] 발광물질층(350)에 사용되는 유기 호스트는 통상적으로 사용하는 물질이라면 특별히 한정되지 않는다. 일례로, 발광물질층(350)에 사용되는 유기 호스트는 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum; Alq_3), TCTA, PVK, 4,4'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-바이페닐(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; CBP), 4,4'-비스(9-카바졸릴)-2,2'-디메틸바이페닐(4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl; CDBP), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene; ADN), 3-터르-부틸-9,10-디(나프트-2-일)안트라센(3-tert-butyl-9,10-di(naphtha-2-yl)anthracene; TBADN), 2-메틸-9,10-비스(나프탈렌-2-일)안트라센(2-methyl-9,10-bis(naphthalene-2-yl)anthracene; MADN), 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene, TPBi), 디스티릴아릴렌(distyrylarylene; DSA), mCP, 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠(1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene; TCP) 등으로 이루어질 수 있다.

[0077] 발광물질층(350)이 적색을 발광할 때, 발광물질층(350)에 포함되는 도펀트는 5,6,11,12-테트라페닐나프탈렌(5,6,11,12-tetraphenylnaphthalene; Rubrene), 비스(2-벤조[b]티오펜-2-일-피리딘)(아세틸아세토네이트)이리듐(Ⅲ)(Bis(2-benzo[b]-thiophene-2-yl-pyridine)(acetylacetonate)iridium(Ⅲ); $Ir(btp)_2(acac)$), 비스[1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-이소퀴놀린](아세틸아세토네이트)iridium(Ⅲ)(Bis[1-(9,9-diemthyl-9H-fluorn-2-yl)-isoquinoline](acetylacetonate)iridium(Ⅲ); $Ir(fliq)_2(acac)$), 비스[2-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-퀴놀린](acetylacetonate)iridium(Ⅲ)(Bis[2-(9,9-diemthyl-9H-fluorn-2-yl)-quinoline](acetylacetonate)iridium(Ⅲ); $Ir(flq)_2(acac)$), 비스(2-페닐퀴놀린)(2-(3-메틸페닐)피리디네이트)이리듐(Ⅲ)(Bis-(2-phenylquinoline)(2-(3-methylphenyl)pyridinate)irideium(Ⅲ); $Ir(phq)_2typ$), 이리듐(Ⅲ)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)퀴놀린)피코리네이트(Iridium(Ⅲ)bis(2-(2,4-difluorophenyl)quinoline)picolinate; FPQIrpic) 등과 같은 유기 화합물 또는 유기 금속 착체를 포함할 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0078] 발광물질층(350)이 녹색을 발광할 때, 발광물질층(350)에 포함되는 도펀트는 N,N'-디메틸-퀴나크리돈(N,N'-dimethyl-quinacridone; DMQA), 쿠마린 6, 9,10-비스[N,N-디-(p-톨릴)-아미노]안트라센(9,10-bis[N,N-di-(p-tolyl)amino]anthracene; TTPA), 9,10-비스[페닐(m-톨릴)아미노]안트라센(9,10-bis[phenyl(m-tolyl)-amino]anthracene; TPA), 비스(2-페닐피리딘)(아세틸아세토네이트)이리듐(Ⅲ)(bis(2-phenylpyridine)(acetylacetonate)iridium(Ⅲ); $Ir(ppy)_2(acac)$), 팩-트리스(2-페닐피리딘)이리듐(Ⅲ)(fac-tris(phenylpyridine)iridium(Ⅲ); fac-$Ir(ppy)_3$), 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]이리듐(Ⅲ)(tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(Ⅲ); $Ir(mppy)_3$) 등과 같은 유기 화합물 또는 유기 금속 착체를 포함할 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0079] 발광물질층(350)이 청색을 발광할 때, 발광물질층(350)에 포함되는 도펀트는 4,4'-비스[4-(디-p-톨릴아미노)스트릴]바이페닐(4,4'-bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]biphenyl; DPAVBi), 페릴렌(perylene), 2,5,8,11-테트라-터르-부틸페릴렌(2,5,8,11-tetra-tert-butylpherylene; TBPe), 비스(3,5-디플루오로-2-(2-피리딜)페닐-(2-카르복시피리딜)이리듐(Ⅲ)(bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl-(2-carbozylpyridyl)iridium(Ⅲ); FirPic), mer-트리스(1-페닐-3-메틸이미다졸린-2-일리덴-C,C2')이리듐(Ⅲ)(mer-tris(1-phenyl-3-methylimidazolin-2ylidene-C,C2')iridium(Ⅲ); mer-Ir(pmi)$_3$), 트리스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리딘)이리듐(Ⅲ)(tris(2-(4,6-difluorophenyl)pyridine)iridium(Ⅲ); Ir(Fppy)$_3$) 등과 같은 유기 화합물 또는 유기 금속 착체를 포함할 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0080] 필요에 따라, 발광물질층(350)이 유기 발광 재료로 이루어지는 경우, 발광물질층(350)은 지연형광 물질을 포함할 수 있다.

[0081] 발광물질층(350)이 유기 발광 재료로 이루어지는 경우, 발광물질층(350)은 진공 기상 증착법, 스퍼터링법을 포함하는 진공 증착 공정이나, 스핀 코팅, 드롭 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 플로 코팅, 캐스팅 공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 용액 공정을 단독 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0082] 일례로, 발광물질층(350)은 5 내지 300 nm, 바람직하게는 10 내지 200 nm의 두께로 형성될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0083] 예시적인 실시형태에 따르면, 발광물질층(350)은 양자점 또는 양자막대와 같은 무기 발광 입자를 포함할 수 있다. 발광다이오드(300)의 전류 밀도를 증가시키거나 구동 전압을 높여서 휘도를 높이는 경우, 유기 발광 물질이 분해(degradation)될 수 있고, 청색 발광을 구현하고자 하는 경우에 유기 발광 물질로 이루어지는 발광물질층이 쉽게 분해되면서 발광 수명이 저하될 수 있다.

[0084] 한편, 제 2 전하이동층(360)은 발광물질층(350)과 제 2 전극(320) 사이에 위치한다. 본 실시형태에서, 제 2 전하이동층(360)은 발광물질층(350)으로 전자를 공급하는 전자이동층(electron transfer layer)일 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 제 2 전하이동층(360)은 제 2 전극(320)과 발광물질층(350) 사이에서 제 2 전극(320)에 인접하게 위치하는 전자주입층(electron injection layer; EIL, 362)과, 제 2 전극(320)과 발광물질층(350) 사이에서 발광물질층(350)에 인접하게 위치하는 전자수송층(electron transport layer; ETL, 364)을 포함할 수 있다.

[0085] 전자주입층(362)은 제 2 전극(320)으로부터 발광물질층(350)으로의 전자 주입을 용이하게 한다. 예를 들어, 전자주입층(362)은 Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Ge, In, Li과 같은 금속에 불소가 도핑되거나 결합된 소재로 이루어지거나, Al, Mg, In, Li, Ga, Cd, Cs, Cu 등으로 도핑되거나 도핑되지 않은 이산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO), 산화주석(SnO_2), 산화텅스텐(WO_3), 산화탄탈륨(Ta_2O_3)와 같은 금속 산화물로 이루어질 수 있다.

[0086] 전자수송층(364)은 발광물질층(350)으로 전자를 전달한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 발광물질층(350)이 무기 발광 입자로 이루어지는 경우, 발광물질층(350)과의 계면 결함을 방지하여 소자를 구동할 때 안정성을 확보할 수 있도록 전자수송층(362)은 무기물로 이루어질 수 있다. 전자수송층(364)이 전하 이동도(mobility)가 우수한 무기물로 이루어지는 경우, 제 2 전극(320)에서 제공되는 전자의 전달 속도가 향상될 수 있고, 전자 농도가 크기 때문에, 발광물질층(350)으로 전자가 효율적으로 수송될 수 있다.

[0087] 또한, 발광물질층(350)이 무기 발광 입자로 이루어지는 경우, 유기 화합물의 최고준위점유분자궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO)에 대응되는 무기 발광 입자의 가전자대(valence band; VB) 에너지 준위는 매우 깊다(deep). 통상적으로 전자 전달 특성을 가지는 유기 화합물의 HOMO 에너지 준위는 무기 발광 입자의 가전자대(VB) 에너지 준위보다 얕다(shallow). 이 경우, 제 1 전극(310)으로부터 무기 발광 입자로 이루어지는 발광물질층(350)으로 주입된 정공이 유기 화합물로 이루어지는 전자수송층(364)을 지나 제 2 전극(320)으로 누설(leakage)되는 문제가 발생할 수 있다.

[0088] 따라서, 하나의 예시적인 실시형태에서, 전자수송층(364)은 가전자대(VB) 에너지 준위가 상대적으로 깊은(deep) 무기물로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 가전자대(VB) 에너지 준위와, 유기 화합물의 최저준위비점유분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) 에너지 준위에 대응되는 전도대(conduction band) 에너지 준위 사이의 에너지 밴드갭(Eg)이 넓은 무기물을 전자수송층(364)의 소재로 사용할 수 있다. 이 경우, 무기 발광 재료로 이루어질 수 있는 발광물질층(350)으로 주입된 정공이 전자수송층(364)으로 누설되지 않으며, 제 2 전극

(320)으로부터 제공되는 전자가 효율적으로 발광물질층(350)에 주입될 수 있다.

[0089] 전자수송층(364)이 무기물로 이루어지는 경우, 전자수송층(364)은 Al, Mg, In, Li, Ga, Cd, Cs, Cu 등으로 도핑되거나 도핑되지 않은 금속산화물; Al, Mg, In, Li, Ga, Cd, Cs, Cu 등으로 도핑되거나 도핑되지 않은 반도체 입자; 금속 질화물 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 무기물을 포함한다.

[0090] 일례로, 전자수송층(364)을 형성하는 금속산화물은 아연(Zn), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 주석(Sn), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 바륨(Ba) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 금속의 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 전자수송층(364)을 형성하는 금속산화물은 티타늄산화물(TiO_2), 아연산화물(ZnO), 아연마그네슘산화물(ZnMgO), 아연칼슘산화물(ZnCaO), 지르코늄산화물(ZrO_2), 주석산화물(SnO_2), 주석마그네슘산화물(SnMgO), 텅스텐산화물(WO_3), 탄탈륨산화물(Ta_2O_3), 하프늄산화물(HfO_3), 알루미늄산화물(Al_2O_3), 바륨티타늄산화물($BaTiO_3$), 바륨지르코늄산화물($BaZrO_3$) 및 이들의 조합을 포함하지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0091] 전자수송층(364)을 형성할 수 있는 다른 무기물은 Al, Mg, In, Li, Ga, Cd, Cs, Cu 등으로 도핑되거나 도핑되지 않은 CdS, ZnSe, ZnS와 같은 반도체 입자; Si_3N_4와 같은 질화물 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 무기물을 포함한다.

[0092] 제 1 전하이동층(340)과 유사하게, 도 2에서 제 2 전하이동층(360)은 전자주입층(362)과 전자수송층(364)의 2층으로 도시하였으나, 제 2 전하이동층(360)은 전자수송층(364)의 1층으로만 이루어질 수도 있다. 또한, 전술한 무기물로 이루어지는 전자 수송 재료에 세슘카보네이트를 블렌딩한 전자수송층(364)의 1층으로 제 2 전하이동층(360)을 형성할 수도 있다.

[0093] 무기물로 이루어지는 전자주입층(362) 및/또는 전자수송층(364)을 포함하는 제 2 전하이동층(360)은 스핀 코팅, 드롭 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 플로 코팅, 캐스팅 공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 용액 공정을 단독 또는 조합하여 형성될 수 있다. 일례로, 전자주입층(362) 및 전자수송층(364)은 각각 10 내지 200 nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm의 두께로 적층될 수 있다.

[0094] 한편, 제 1 전하이동층(340)을 구성하는 정공수송층(344)이 유기물로 이루어지고, 제 2 전하이동층(360)이 무기물로 이루어지는 혼성 전하이동층을 도입하는 경우, 발광다이오드(300)의 발광 특성이 향상될 수 있다.

[0095] 선택적인 실시형태에서, 정공이 발광물질층(350)을 지나 제 2 전극(320)으로 이동하거나, 전자가 발광물질층(350)을 지나 제 1 전극(310)으로 이동하는 경우, 소자의 수명과 효율에 감소를 가져올 수 있다. 이를 방지하기 위하여, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드(300)는 발광물질층(350)에 인접하여 적어도 1개의 엑시톤 차단층이 위치할 수 있다.

[0096] 예를 들어, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 양자점 발광다이오드(300)는 정공수송층(344)과 발광물질층(350) 사이에 전자의 이동을 제어, 방지할 수 있는 전자차단층(electron blocking layer, EBL, 도시하지 않음)이 위치할 수 있다. 일례로, 전자차단층(도시하지 않음)은 TCTA, 트리스[4-(디에틸아미노)페닐]아민(tris[4-(diethylamino)phenyl]amine),N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민, 트리-p-톨릴아민(tri-p-tolylamine), 1,1-비스(4-(N,N-디(p-톨릴)아미노)페닐)사이클로헥산(1,1-bis(4-(N,N'-di(ptolyl)amino)phenyl)cyclohexane; TAPC),m-MTDATA, 1,3-비스(N-카바졸릴)벤젠(1,3-bis(N-carbazolyl)benzene;mCP),3,3'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-바이페닐(3,3'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; mCBP), Poly-TPD,프탈로시아닌구리(copper phthalocyanine; CuPc), DNTPD 및/또는1,3,5-트리스[4-(디페닐아미노)페닐]벤젠(1,3,5-tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene; TDAPB) 등으로 이루어질 수 있다.

[0097] 또한, 발광물질층(350)과 전자수송층(364) 사이에 제 2 엑시톤 차단층으로서 정공차단층(hole blocking layer, HBL, 도시하지 않음)이 위치하여 발광물질층(350)과 전자수송층(364) 사이에서의 정공의 이동을 방지할 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 정공차단층(도시하지 않음)의 소재로서 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디자올계 화합물, 페난트롤린(phenanthroline)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 벤족사졸계 화합물, 벤조티아졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물이나 알루미늄 착물과 같은 유기물을 사용할 수 있다. 예를 들어 정공차단층(도시하지 않음)은 발광물질층(350)에 사용된 소재와 비교해서 HOMO 에너지 준위가 깊은(낮은) 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; BCP), BAlq, Alq3, PBD, 스파이로-PBD 및/또는 Liq 등으로 이루어질 수 있다.

[0098] 한편, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따르면, 전자이동층일 수 있는 제 2 전하이동층(360)과 제 2 전극(320) 사이에 전하제어층(370)이 위치한다. 전하제어층(370)은 무기물로 이루어지는 제 2 전하이동층(360)의 표면과 화학적으로 결합하는 폴리실록산계 물질로 이루어질 수 있다. 전술한 바와 같이, 전자주입층(362)이 생략되는 경우, 전하제어층(370)은 무기물, 예를 들어 금속산화물로 이루어지는 전자수송층(364)의 표면과 화학적으로 결합할 수 있다.

[0099] 한편, 도 2에서 전하제어층(370)이 전자이동층일 수 있는 제 2 전자이동층(360)과 제 2 전극(320) 사이에 위치하는 것으로 도시하였다. 하지만, 제 1 전하이동층(340)이 무기물로 이루어지는 경우, 전하제어층은 제 1 전극(310)과 제 1 전하이동층(340) 사이에 위치할 수도 있다.

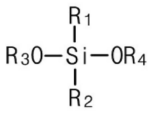
[0100] 제 2 전하이동층(360) 및 전하제어층(370) 사이의 결합 관계와, 전하제어층(370)의 역할에 대해서 보다 구체적으로 살펴본다. 도 3은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드 중에서 발광물질층, 전자이동층인 제 2 전하이동층 및 전하제어층의 굴절률과, 제 2 전하이동층의 표면에서 전하제어층의 폴리실록산계 물질이 화학결합을 형성하는 상태를 보여주는 다이어그램이다.

[0101] 전술한 바와 같이, 발광물질층(350)의 상면에 금속산화물과 같은 무기물을 용액 공정을 통하여 코팅하고, 용매를 제거하는 건조 공정을 진행하여, 제 2 전하이동층(360)을 구성하는 전자수송층(364)을 형성할 수 있다. 이온성 고체(ionic solid)인 금속산화물로 이루어진 전자수송층(364)의 표면은 옥사이드 이온(O^{2-}) 또는 옥소 음이온(O_x^{y-}) 상태이다. 이들 음이온들은 친수성 조건에서 물과 반응하여, 하이드록시기(-OH)로 변환되거나 하이드록시 이온을 형성한다. 즉, 금속산화물로 이루어진 전자수송층(364)의 노출된 표면은 금속 하이드록사이드(M-OH) 상태이다.

[0102] 금속산화물로 이루어지는 전자수송층(364)의 표면에 형성되는 옥사이드 이온, 옥소 음이온이나 이로부터 생성되는 하이드록시기는 전자수송층(364)의 표면 결함(surface defect)이 될 수 있다. 예를 들어, 금속산화물로 이루어지는 전자수송층(364)의 표면에 존재하는 옥사이드 이온이나 옥소 음이온이 산화되면서, 전자수송층(364)의 표면에 산화막이 형성된다. 이에 따라, 금속산화물로 이루어지는 전자수송층(364)의 안정성이 저하되어, 시간 경과에 따라 전자수송층(364)에서의 전자 이동도(mobility)와 같은 전기적 특성이 저하된다.

[0103] 반면, 도 3에 개략적으로 도시한 바와 같이, 본 발명에 따르면 폴리실록산계 물질로 이루어지는 전하제어층(370)이 제 2 전하이동층(360) 또는 전자수송층(364)의 표면과 옥산(oxane) 결합을 통해 연결될 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 전하제어층(370)에 포함되는 폴리실록산계 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 실란 모노머로부터 합성될 수 있다.

[0104] [화학식 1]

[0105] 

[0106] 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 하이드록시기, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_2~C_{10} 알케닐기, C_1~C_{10} 알콕시기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_1~C_{10} 알킬 아크릴옥시기, C_1~C_{10} 알킬 메타크릴옥시기, 티올기, C_1~C_{10} 알킬 티올기, 이소시아네이트기, C_1~C_{10} 알킬 이소시아네이트기, 에폭시기, C_1~C_{10} 알킬 에폭시기, C_5~C_{20} 사이클로알킬 에폭시기, C_4~C_{20} 헤테로 아릴 에폭시기, 글리시딜옥시기, C_1~C_{10} 알킬 글리시딜옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_4~C_{20} 헤테로 아릴기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_4~C_{20} 헤테로 아릴옥시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴 아미노기 및 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 헤테로 아릴 아미노기로 구성되는 군에서 선택됨; R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_5~C_{20} 아릴기, C_5~C_{20} 헤테로 아릴기, C_5~C_{20} 아릴 아미노기 및 C_5~C_{20} 헤테로 아릴 아미노기로 구성되는 군에서 선택됨.

[0107] 예시적인 실시형태에서, R_1 내지 R_4를 각각 구성하는 C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기는 바람직하게는 C_1~C_5 직쇄

또는 알킬기일 수 있다. 다른 예시적인 실시형태에서, R_1 내지 R_4를 각각 구성하는 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_5~C_{20} 아릴기는 각각 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 테트라페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 인데닐기, 페날레닐기, 페난트레닐기, 아줄레닐기, 파이레닐기, 플루오레닐기, 테트라세닐기, 인다세닐기 또는 스파이로 플루오레닐기와 같은 축합되지 않거나 축합된(fused) 방향족 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 페닐기, 바이페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 또는 인데닐기를 포함할 수 있다. 하지만, 본 발명이 이에 제한되지 않는다.

[0108] 또한, R_1 내지 R_4를 구성하는 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 C_4~C_{20} 헤테로 아릴기는 각각 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 퓨라닐기, 티오페닐기, 피롤릴기, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피리다지닐기, 트리아지닐기, 테트라지닐기, 이미다졸일기, 피라졸일기, 인돌일기, 카바졸일기, 벤조카바졸일기, 디벤조카바졸일기, 인돌로카바졸일기, 인데노카바졸일기, 벤조퓨라노카바졸일기, 벤조티에노카바졸일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 프탈라지닐기, 퀴녹살리닐기, 시놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 벤조퀴놀리닐기, 벤조이소퀴놀리닐기, 벤조퀴나졸리닐기, 벤조퀴녹살리닐기, 아크리디닐기, 페난트롤리닐기, 퓨라닐기, 파이라닐기, 옥사지닐기, 옥사졸일기, 이소옥사졸일기, 옥사디아졸일기, 트리아졸일기, 디옥시닐기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 티오파이라닐기, 티아지닐기, 티오페닐기, 벤조티오페닐기, 디벤조티오페닐기, 티아졸일기 또는 이소티아졸일기와 같은 헤테로 방향족 작용기를 포함할 수 있고, 바람직하게는 피리딜기 또는 피리미딜기를 포함할 수 있다. 하지만, 본 발명이 이에 제한되지 않는다.

[0109] 예를 들어, 화학식 1에서 R_1은 수소, 중수소, 삼중수소, 하이드록시기, C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기, C_2~C_{10} 알케닐기, C_1~C_{10} 알콕시기, C_1~C_{10} 알킬 아미노기, C_1~C_{10} 알킬 아크릴옥시기, C_1~C_{10} 알킬 메타크릴옥시기, 티올기, C_1~C_{10} 알킬 티올기, C_1~C_{10} 알킬 글리시딜옥시기 및 C_5~C_{20} 아릴기로 구성되는 군에서 선택됨; R_2는 하이드록시기 및 C_1~C_{10} 알콕시기로 구성되는 군에서 선택됨; R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소 및 C_1~C_{10} 직쇄 또는 측쇄의 알킬기로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[0110] 하나의 예시적인 실시형태에서, 전하제어층(370)을 형성하는 폴리실록산계 물질로 합성될 수 있는 모노머는 중앙의 실리콘 원자(Si)가 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개의 가수분해성 작용기(hydrolysable group), 예를 들어, 알콕시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 아릴옥시기 및/또는 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 헤테로 아릴옥시기로 치환된 화합물일 수 있다. 즉, 화학식 1에서 R_1 및 R_2 중에서 적어도 하나는 가수분해성 작용기일 수 있다.

[0111] 일례로, 화학식 1로 표시되는 모노머는 2개 또는 3개의 가수분해성 작용기(hydrolysable group)인 알콕시기를 가지는 실란류(alkoxy silanes)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 2개의 알콕시기를 가지는 실란류는 디메틸디에톡시실란(Dimethyldiethoxysilane; DMDES), 메틸(비닐)디에톡시실란(Methyl(vinyl)diethoxysilane; MVDES), 3-아미노프로필(메틸)디에톡시실란(3-Aminopropyl(methyl)diethoxysilane; APMDES), (3-아크릴옥시프로필)메틸디메톡시실란((3-Acrlyloxypropyl)methyldimethoxysilane; APDMS), 3-글리시독시프로필(메틸)디에톡시실란(3-glycidoxylpropyl(methyl)diethoxysilane; GPMDES) 및/또는 메틸(페닐)디에톡시실란(methyl(phenyl)diethoxysilane; MPDES)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

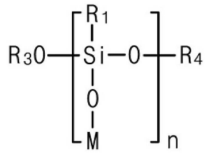
[0112] 한편, 3개의 알콕시기를 가지는 실란류는 메틸트리에톡시실란(Methyltriethoxysilane; MTES), 에틸트리에톡시실란(Ethyltriethoxysilane; ETES), n-프로필트리에톡시실란(n-propyltriethoxysilane; PTES), 옥틸트리에톡시실란(Octyltriethoxysilane; OTES), 비닐트리에톡시실란(Vinyltriethoxysilane; VTES), 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-Aminopropyltrimethoxysilane; APTMS), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-Aminopropyltriethoxysilane; APTES), 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilane; AEPTMS), (3-아크릴옥시프로필)트리메톡시실란((3-Acryloxypropyl)trimethoxysilane; APTMS), 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란(Methacryloxymethyltriethoxysilane; MMS), 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane; MPTMS), 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란(3-Methacryloxypropyltriethoxysilane; MPTES), 3-머캅토프로필트리에톡시실란(3-Mercaptopropyltriethoxysilane; MPTES), 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란(3-Isocyanatopropyltriethoxysilane; ICPTES), 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란(2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane; ECETMS), 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(3-

Glycidyloxypropyltrimethoxysilane; GPTMOS), 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란(3-Glycidyloxypropyltriethoxysilane; GPTEOS), 페닐트리메톡시실란(Phenyltrimethoxysilane; PTES), (4-클로로페닐)트리에톡시실란((4-chlorophenyl)triethoxysilane; CPTES) 및/또는 [3-(페닐아미노)프로필]트리메톡시실란([3-(phenylamino)propyl]trimethoxysilane; PAPTMS)을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0113] 예를 들어, 화학식 1로 표시되는 실란 모노머 중에서 3개 이상의 알콕시기, 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 아릴옥시기 및/또는 치환되지 않거나 할로겐 원자로 치환된 헤테로 아릴옥시기를 가지는 실란 모노머는 가수분해되면서 3개 이상의 하이드록시기를 가지는 실란올로 변환된다. 그 중에서 2개 내지 3개의 하이드록시기는 자가-축합(self-condensation) 반응을 통해 폴리실록산을 형성하고, 나머지 1개의 하이드록시기는 전자수송층(364)의 표면에 존재하는 하이드록시기와 축합되어, 옥산(oxane) 결합을 통하여 연결된다.

[0114] 일례로, 하기 화학식 2는 화학식 1의 실란 모노머 중에서 R_2, R_3, R_4가 각각 가수분해성 작용기인 경우, 전하제어층(370)을 형성하는 폴리실록산계 물질과, 금속산화물로 이루어지는 전자수송층(364) 사이의 화학적 결합을 개략적으로 나타낸다.

[0115] [화학식 2]

[0116] 

[0117] (화학식 2에서, R_1, R_3 및 R_4는 화학식 1에서 정의된 것과 동일함; M은 전자수송층(364)을 구성하는 금속산화물의 금속 성분으로서, 아연(Zn), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 주석(Sn), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 하프늄(Hf), 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 바륨(Ba) 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있음; n은 1 이상의 정수임)

[0118] 이처럼, 본 발명에서는 폴리실록산계 물질을 포함하는 전하제어층(370)이 제 2 전하이동층(360), 예를 들어 전자수송층(364)의 표면과 화학적으로 결합하여, 전자수송층(364)의 표면 결함을 제거할 수 있다. 예를 들어, 금속산화물일 수 있는 무기물로 이루어지는 전자수송층(364)의 안정성이 유지되어, 시간 경과에 따라 전자수송층(364)에서의 전자 이동도(mobility)와 같은 전기적 특성이 유지되어, 발광다이오드(300)의 발광 효율이 개선된다.

[0119] 예시적인 실시형태에서, 전하제어층(370)은 전술한 화학식 1로 표시되는 실란 모노머가 분산된 용매를 사용하는 용액 공정을 통하여 전하이동층(360), 예를 들어 전자수송층(364) 상에 형성될 수 있다. 실란 모노머를 분산시킬 수 있는 용매는 지방족 알코올계, 지방족 케톤계, 에테르계, 지방족 에스테르계, 지방족 또는 방향족 아미드계, 지방족 탄화수소계, 방향족 탄화수소계, 아세토니트릴, 지방족 설폭사이드계 및 이들의 조합을 포함한다.

[0120] 알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, n-프로필알코올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,3-펜탄디올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 디메틸올프로판, 트리메틸올프로판, 소르비톨 및 상기 언급된 알코올의 에스테르화 생성물을 포함할 수 있다.

[0121] 지방족 케톤계 용매는 아세톤, 디아세톤알코올(4-하이드록시-4-메틸펜탄-2-온), 메틸에틸케톤(MEK; 부탄온) 등을 포함할 수 있다. 에테르계 용매는 메틸셀로솔브(2-메톡시에탄올), 에틸셀로솔브(2-에톡시에탄올), 디부틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르(1-메톡시-2-프로판올), 테트라하이드로퓨란, 모노- 및 폴리알킬렌 글리콜디알킬에테르 등을 포함할 수 있다. 지방족 카르복실산 에스테르계 용매는 에틸아세테이트, 부틸아세테이트 등을 포함하고, 지방족 또는 방향족 아미드계 용매는 디메필포름아미드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP) 등을 포함할 수 있다.

[0122] 일례로, 알코올계 용매를 사용하는 경우, 수분과의 반응을 피할 수 있도록 무수 알코올에 실란 모노머를 대략 3 내지 20%(w/v)의 농도로 희석한 용액을 사용할 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 전하제어층(370)은 용매에 전술한 실란 모노머가 포함된 분산액을 코팅하는 용액 공정을 통하여 제 2 전하이동층(360), 예를 들어 전자수송층(364) 상에 코팅하고, 용매를 휘발시켜 형성할 수 있다. 전하제어층(370)을 형성하는 방법으로서 스핀 코팅, 드롭 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 롤 코팅, 플로 코팅, 캐스팅

공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 용액 공정을 단독 또는 조합할 수 있다.

[0123] 예시적인 실시형태에서, 폴리실록산계 물질로 이루어지는 전하제어층(370)의 두께는 대략 1 내지 5 nm, 바람직하게는 3 내지 5 nm일 수 있다. 전하제어층(370)의 두께가 5 nm를 초과하는 경우, 전하제어층(370)이 절연층으로 작용하여, 전하 이동은 가능할 수 있지만, 발광다이오드(300)가 구동되지 않을 수 있다.

[0124] 한편, 무기 발광 입자를 포함하는 발광물질층(350)의 굴절률(n_3)은 대략 1.70 내지 1.80 수준이다. 전자 이동도가 우수한 금속산화물과 같은 무기물을 포함하는 전자수송층(364)의 굴절률(n_2)은 대략 1.8 내지 2.6 수준으로 매우 높다. 발광다이오드(300)가 하부 발광 타입인 경우, 발광물질층(350)에서 발광한 빛은 투명한 소재이면서 굴절률이 상대적으로 높은($n_2 > n_3$) 전자수송층(360)에서 반사되지 못하고 통과한다. 이에 따라, 발광 면으로 향하는 광량이 감소하게 되어, 발광다이오드의 광 추출 효율(out-coupling efficiency)가 저하될 수 있다.

[0125] 반면, 본 발명에 따라 전자수송층(364)의 표면과 화학 결합을 형성하는 전하제어층(370)의 소재인 폴리실록산계 화합물의 굴절률(n_1)은 대략 1.4 내지 1.65로서, 금속산화물로 이루어질 수 있는 전자수송층(364)의 굴절률(n_2)에 비하여 매우 낮다. 두 매질의 굴절률 차이가 클수록 임계각이 작아지면서 전반사가 일어나기 때문에, 굴절률(n_2)이 높은 전자수송층(364)을 통과한 광 중에서 임계각보다 큰 광은 굴절률(n_1)이 상대적으로 매우 낮은 전하제어층(370)에서 전반사 될 수 있다. 이에 따라, 하부 발광 타입일 수 있는 발광다이오드(300)의 발광 면으로 향하는 광량이 증가하면서 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.

[0126] 한편, 발광다이오드(300)를 형성하는 정공수송층(344)가 유기물로 이루어지고, 전자수송층(364)이 무기물로 이루어질 수 있다. 무기물의 전하 이동도가 유기물의 전하 이동도에 비하여 높다. 따라서, 전하제어층을 형성하지 않은 종래의 발광다이오드를 구성하는 전극과 발광 유닛을 구성하는 재료들의 밴드갭 에너지를 개략적으로 도시한 다이어그램인 도 4에 나타낸 바와 같이, 제 2 전극에서 공급된 전자($ⓔ^-$)는 전자 이동도가 우수한 무기물로 이루어지는 전자수송층(ETL)로부터 발광물질층(EML)로 신속하게 주입된다. 반면, 제 1 전극으로부터 공급된 정공($ⓗ^+$)은 정공 이동도가 상대적으로 떨어지는 유기물로 이루어지는 정공수송층(HTL)으로부터 발광물질층(EML)로 느리게 주입된다. 즉, 발광물질층(EML)에서 전자($ⓔ^-$)의 주입량이 정공($^-ⓗ^+$)의 주입량보다 많다. 발광물질층(EML)에서 전자($ⓔ^-$)와 정공($ⓗ^+$)이 균형 있게 주입되지 못하기 때문에(charge un-balancing), 과도하게 주입된 전자($ⓔ^-$)는 정공과 재결합하여 엑시톤을 형성하지 못하고 소광된다(electron quenching). 더욱이, 전자($ⓔ^-$)와 정공($ⓗ^+$)이 발광물질층(EML)을 구성하는 발광 재료에서 재결합되지 못하고, 발광물질층(EML)과 전자수송층(HTL)의 계면에서 재결합된다. 이에 따라, 발광다이오드(300, 도 2 참조)의 발광 효율이 저하된다.

[0127] 반면, 본 발명에서는 제 2 전하이동층, 예를 들어 전자수송층의 표면에 폴리실록산계 물질이 결합된 전하제어층을 형성하여 전하가 발광물질층으로 균형 있게 주입될 수 있다. 도 5는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 발광다이오드를 구성하는 전극과 발광 유닛을 구성하는 재료들의 밴드갭 에너지를 개략적으로 도시한 다이어그램이다.

[0128] 도 5에 개략적으로 도시한 바와 같이, 제 2 전극으로부터 공급되는 전자($ⓔ^-$)는 전자수송층(ETL)로 이동하기 전에 전하제어층(CCL)을 통과해야 한다. 폴리실록산계 물질로 이루어지는 전하제어층(CCL)은 전자의 이동과 관련하여 에너지 장벽(energy barrier)로 기능할 수 있다. 이에 따라, 제 2 전극으로부터 전자수송층(ETL)으로 공급되는 전자($ⓔ^-$)의 양이 감소하거나, 전자($ⓔ^-$)의 공급 속도가 느려질 수 있다. 결과적으로, 발광물질층(EML)에서 전자($ⓔ^-$)의 주입량과 정공($^-ⓗ^+$)의 주입량이 균형을 이룰 수 있다. 발광물질층(EML)에서 전자($ⓔ^-$)와 정공($ⓗ^+$)이 균형 있게 주입되어, 발광물질층(EML)으로 주입된 전자($ⓔ^-$)와 정공($ⓗ^+$)이 모두 재결합하여 엑시톤을 형성할 수 있다. 이에 따라, 발광다이오드(300)의 발광 효율이 향상될 수 있다.

[0129] 이하, 예시적인 실시형태를 통하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다.

[0130] 실시예 1: 전하제어층을 포함하는 전자단독소자 제조

[0131] 전하제어층을 포함하는 전자단독소자를 다음과 같이 제조하였다. 하부 전극인 ITO가 코팅된 글라스 기판 상부에 아연 산화물(ZnO)로 이루어진 전자수송층(두께 30 nm)을 용액 공정을 이용하여 형성하고, 전하제어층(두께 3 내

지 5 nm)을 형성하였다. 전자수송층 상부에 무수 에탄올에 5% 농도로 희석시킨 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES)를 스핀 코팅한 뒤, 1시간 동안 상온에 방치하여, 전자수송층의 표면과 옥산 결합을 하고, APTES 사이에 실록산 결합이 형성되도록 유도하였다. 전하제어층 상부에 상부 전극으로서 Al 전극(두께 80 nm)을 증착 공정으로 적층하여 전자단독소자(electron only device; EOD)를 제조하였다.

[0132] 실시예 2: 전하제어층을 포함하는 전자단독소자 제조

[0133] 전하이동층 소재로서 아연 산화물(ZnO)을 대신하여, 아연칼슘 산화물(ZnCaO)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여, 전자단독소자를 제조하였다.

[0134] 비교예 1: 전자수송층만으로 이루어진 전자단독소자 제조

[0135] 전하제어층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1의 절차를 반복하여 전자수송층만으로 이루어진 전자단독소자를 제조하였다.

[0136] 비교예 2: 전자수송층만으로 이루어진 전자단독소자 제조

[0137] 전하제어층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 2의 절차를 반복하여 전자수송층만으로 이루어진 전자단독소자를 제조하였다.

[0138] 실험예 2: 박막의 물성 분석

[0139] (1) 전자 이동도 측정

[0140] 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 각각 제조된 전자단독소자의 물성을 측정하였다. 1시간, 12시간, 24시간, 48시간이 경과한 시점에서 제조된 각각의 전자단독소자에서의 전자 이동도(electron mobility)를 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 1 및 도 6에 나타낸다.

표 1

[0141] 전자단독소자에서의 전자 이동도

샘플	전자 이동도			
	1시간	12시간	24시간	48시간
실시예 1	4.77769E-05			4.17769E-05
실시예 2	5.88201E-05		4.99411E-05	4.87478E-05
비교예 1	2.03398E-05	1.32957E-06	7.91E-07	9.28E-08
비교예 2	5.36262E-05	8.48E-06	1.12941E-06	1.02035E-7

[0142] 비교예 1 및 2에 따라 금속산화물로 이루어진 전자수송층만으로 이루어진 전자단독소자의 경우, 산소 및 수분에 취약한 금속산화물로 이루어진 전자수송층 표면의 O^{2-} 결함에 의한 산화가 일어나면서 표면에 금속 산화막이 형성된다. 이에 따라, 전자수송층의 전기적 특성이 저하되면서, 전자 이동도가 급속하게 감소하여, 재료의 안정성이 저하된 것을 알 수 있다. 반면, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 전자수송층의 표면에 전하제어층을 형성하면, 전자수송층의 표면 결함을 제거하여, 전자수송층 소재의 안정성이 유지되면서 시간 경과에도 불구하고 양호한 전자 이동도가 유지되는 것을 알 수 있다.

[0143] (2) 전자단독소자의 광학적 특성 측정

[0144] 이어서, 실시예 2와 비교예 2에서 각각 제조된 전자단독소자를 대상으로 파장 대역에 따른 흡착 정도를 UV-VIS 분석법에 따라 분석하였다. 양자 효율(Quantum Yield; QY) 측정 장비를 이용하여 광원에 흡착 파장(absorption wavelength)를 지정하여 광을 조사하여 발광하는 파장을 검출하였다. 분석 결과를 도 7과 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

[0145] 전자단독소자의 전기적, 광학적 특성

샘플	흡수 파장(nm)	PL(nm)	Eg(eV)
실시예 2	273	-	4.52
비교예 2	274	-	4.54

[0146] 전자수송층 소재로 사용된 ZnCaO의 밴드갭(bandgap)이 넓어서(흡수 파장은 273 nm; 발광 파장은 380 nm), 가시광선 영역의 파장만을 검출하는 장비에서 광 발광(Photoluminescence; PL) 파장은 검출이 되지 않았다. 전하제어층을 형성하더라도 전하수송층의 흡착 파장은 거의 동일하였고, 전하수송층을 구성하는 금속산화물의 가전자대(valence band) 에너지 준위(유기 화합물의 HOMO 에너지 준위에 대응)와, 전도대(conduction band) 에너지 준위(유기 화합물의 LUMO 에너지 준위에 대응)의 에너지 밴드갭(energy band gap; Eg)에는 거의 영향이 없었다. 즉, 전하제어층을 표면에 형성하였지만, 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 금속산화물로 이루어진 전하수송층의 물성이 유지된 것을 확인하였다.

[0147] 실험예 1: 박막 성분 분석

[0148] 실시예 1과, 비교예 1에서 각각 제조된 전자단독소자를 de-capping하여, 전자수송층 또는 전자수송층-전하제어층으로 구성된 박막의 성분을 분석하였다. XPS 분석 결과를 도 8a 및 도 8b에 나타내고, FT-IR 분석 결과를 도 9에 나타낸다. 도 8a 및 도 8b에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 전자단독소자를 구성하는 전자수송층-전하제어층 박막에서는 전하제어층을 형성하기 위하여 사용된 3-아미노프로필트리에톡시실란(APTES)에서 유래한 질소를 포함하는 작용기의 에너지 피크(APTES 말단의 아미노기에서 유래한 N 1s), 전하수송층 표면 또는 APTES 사이의 실록산 결합 또는 옥산 결합에 의해 형성되는 에너지 피크(Si 2P)가 각각 검출되었다. 또한, 도 7에 도시한 바와 같이, ZnO로 이루어진 전자수송층 박막으로 이루어진 비교예 1과 달리, 폴리실록산계 물질로 이루어진 전하제어층을 포함하는 실시예 1의 박막에서는 폴리실록산을 합성하기 위해 사용한 APTES를 구성하는 아미노기가 검출되었다. 한편, 비교예 1에서 유래된 박막의 경우에는 표면에 존재하는 하이드록시(-OH)가 검출된 것을 확인하였다.

[0149] 이어서, 실시예 2의 ZnCao-폴리실록산 구조의 전자수송층-전하제어층으로 이루어진 박막과, 비교예 2의 ZnCaO 전자수송층만으로 이루어진 박막을 대상으로, 유도결합플라즈마-질량 분광법(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy; ICP-MS) 및 유도결합플라즈마-발광분광분석법(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES)을 이용하여 성분을 분석하였다. ICP-MS 분석을 통해 Mg, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Ca, Ga, Cd, In, Ag, Se, Zn, Au를 검출할 수 있고(0.3 ppb 내지 10 ppb; 검출 한계는 1 ppb), ICP-OES 분석을 통해 Na, In, Se, Zn, Mo, P, Si, N을 검출할 수 있다(200 ppb 내지 3000 ppb; 검출 한계는 10 ppb). 실시예 2와 비교예 2에서 각각 제조된 박막 샘플을 질산으로 용해하고 6시간 초음파 처리(sonication)한 뒤, 증류수를 이용하여 약 10000배로 증량(mass up)하는 전-처리를 수행한 뒤에, 각각 분석하였다. 분석 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

[0150] 박막의 성분 분석 결과

비교예 2 (전자수송층)				실시예 2(전자수송층+전하제어층)			
원소	검출(%)	원소	검출(%)	원소	검출(%)	원소	검출(%)
Mg	-	In	-	Mg	-	In	-
Al	-	Ag	-	Al	-	Ag	-
Cr	-	Se	-	Cr	-	Se	-
Mn	-	Zn	21.6	Mn	-	Zn	19.3
Co	-	Au	-	Co	-	Au	-
Ni	-	Mo	-	Ni	-	Mo	-
Ca	2.7	Na	0.3	Ca	1.7	Na	0.3
Ga	-	Si	-	Ga	-	Si	3.2
Cd	-	N	0.9	Cd	-	N	4.9
-: Blank 실험의 검출 결과를 반영							

[0151] 표 3에 나타낸 바와 같이, 폴리실록산계 물질로 이루어진 전하제어층을 포함하는 실시예 2의 박막에서는 전자수송층만으로 이루어진 비교예 2의 박막에서 검출되지 않은 규소가 검출되었으며, 질소의 함량이 크게 증가한 것을 확인하였다.

[0152] 실시예 3: 발광다이오드 제조

[0153] ITO glass의 발광 면적이 3 mm X 3 mm 크기가 되도록 patterning한 후 세정하였다. 이어서 다음과 같은 순서에 따라 발광층 및 음극을 순차 형성하였다.

[0154] 정공주입층(HIL; PEDOT:PSS, 5000 rpm에서 60초 스핀 코팅한 뒤(수계), 140℃에서 30분 건조), 정공수송층(HTL; HTS2310(PVK계 고분자), 4000 rpm에서 30초 스핀 코팅한 뒤(Toluene, 170℃에서 30분 건조), 발광물질층(EML; 녹색 양자점(InP(코어)/ZnSeS/ZnS(2중 쉘)인 LGT-1; 2000 rpm에서 45초 스핀 코팅한 뒤(Octane) 건조), 전자수송층(ETL; ZnO, 3000 rpm에서 45초 스핀 코팅한 뒤(Ethanol), 건조; 30 nm), 전하제어층(APTES; 무수 에탄올로 코팅한 뒤, 방치, 3 nm), 음극(Al, 발광 유닛이 형성된 기판을 진공 챔버로 이송한 뒤 증착($1X10^{-6}$ Torr; 80 nm)

[0155] 증착 후 피막 형성을 위해 증착 챔버에서 건조 박스 내로 옮기고 후속적으로 UV 경화 에폭시 및 수분 게터를 사용하여 인캡슐레이션을 하였다. 이 발광다이오드는 9 ㎟의 방출 영역을 갖는다.

[0156] 실시예 4 내지 5: 전하제어층을 가지는 발광다이오드 제조

[0157] 전자수송층의 재료로서 ZnO를 대신하여 ZnMgO(실시예 4), ZnCaO(실시예 5)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 발광다이오드를 제조하였다.

[0158] 실시예 6: 전하제어층을 가지는 발광다이오드 제조

[0159] 전자수송층의 재료로서 ZnO를 대신하여 ZnCaO을 사용하고, 전하제어층의 두께를 5 nm로 조정한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하여 발광다이오드를 제조하였다.

[0160] 비교예 3 내지 5: 전하제어층이 없는 발광다이오드 제조

[0161] 전하제어층을 형성하지 않고, 전자수송층의 소재로서 Zno(비교예 3), ZnMgO(비교예 4), ZnCaO(비교예 5)을 사용하고, 실시예 1의 절차를 반복하여 발광다이오드를 제조하였다.

[0162] 실험예 4: 발광다이오드의 구조 확인

[0163] 비교예 5와 실시예 5에서 각각 제조된 발광다이오드의 측면 구조를 TEM을 이용하여 촬영하였다. 도 10은 비교예 5에서 제조된 발광다이오드의 측면 구조를 보여주는 TEM 사진이고, 도 11은 실시예 5에서 제조된 발광다이오드의 측면 구조를 보여주는 TEM 사진이다. 실시예 5에서 제조된 발광다이오드는 전자수송층과 양극 사이에 전하제어층이 형성된 것을 확인하였다.

[0164] 실험예 5: 발광다이오드의 광학적 특성 평가

[0165] 실시예 3 내지 6과, 비교예 3 내지 5에서 각각 제조된 발광다이오드를 외부 전력 공급원에 연결하고, 본 발명에서 제조된 모든 소자들의 EL 특성을 일정한 전류 공급원 (KEITHLEY) 및 광도계 PR 650 를 사용하여 실온에서 평가하였다. 구체적으로, 전류 밀도 0.90 mA, 전류밀도 10.00 mA/㎠의 조건에서, 실시예 3 내지 5와, 비교예 3 내지 5에서 각각 제조된 발광다이오드의 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W), 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE), 휘도(cd/㎡) 및 발광 파장에 대한 색 좌표를 측정하였다. 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0166] 발광다이오드의 광학적 특성

샘플	cd/A	lm/W	EQE	cd/㎡	CIEx	CIEy
비교예 3	1.85	1.68	0.49	185.30	0.3358	0.6412
실시예 3	2.36	1.68	0.65	236.10	0.3617	0.6203
비교예 4	1.97	1.19	0.58	196.90	0.2544	0.6355
실시예 4	4.95	3.32	1.37	494.80	0.2772	0.6645
비교예 5	2.38	1.92	0.96	237.90	0.2088	0.3802
실시예 5	5.44	3.32	1.54	543.90	0.2637	0.6655
실시예 6	5.64	2.76	1.66	564.40	-	-

[0167] 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 전하제어층을 적용한 발광다이오드의 전류효율, 전력효율, 외부양자효율 및 휘도가 향상되었다. 구체적으로, ZnO로 이루어진 전자수송층만으로 이루어진 비교예 3의 발광다이오드와 비교해서, 전하제어층을 더욱 형성한 실시예 3의 발광다이오드는 전류효율, 외부양자효율 및 휘도는 각각

27.6%, 32.7%, 27.4% 향상되었다. 또한, ZnMgO로 이루어진 전자수송층만으로 이루어진 비교예 4의 발광다이오드와 비교해서, 전하제어층을 더욱 형성한 실시예 4의 발광다이오드는 전류효율, 전력효율, 외부양자효율 및 휘도는 각각 151.2%, 179.0%, 136.2%, 151.3% 향상되었다. 또한, ZnCaO로 이루어진 전자수송층만으로 이루어진 비교예 5의 발광다이오드와 비교해서, 전하제어층을 더욱 형성한 실시예 5의 발광다이오드는 전류효율, 전력효율, 외부양자효율 및 휘도는 각각 128.6%, 72.9%, 60.4%, 128.6% 향상되었다. 아울러, 전하제어층의 두께를 5 nm로 증가시키더라도 발광 효율이 양호한 발광다이오드를 제조할 수 있다(실시예 6 참조). 따라서, 전자수송층의 일면에 실록산 결합으로 연결될 수 있는 전하제어층을 형성하여, 발광 효율 및 광 추출 효율이 크게 향상된 발광다이오드를 구현할 수 있으며, 이를 발광장치에 적용할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0168] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 상기 실시형태 및 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되는 것은 아니다. 오히려 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 전술한 실시형태 및 실시예를 토대로 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있다. 하지만, 이러한 변형과 변경은 모두 본 발명의 권리범위에 속한다는 점은, 첨부하는 청구범위에서 분명하다.

부호의 설명

[0169] 100: 발광다이오드 표시장치

200, 300: 발광다이오드

210, 310: 제 1 전극

230. 330: 발광층(발광 유닛)

340: 제 1 전하이동층(정공이동층)

342: 정공주입층

344: 정공수송층

350: 발광물질층

360: 제 2 전하이동층(전자이동층)

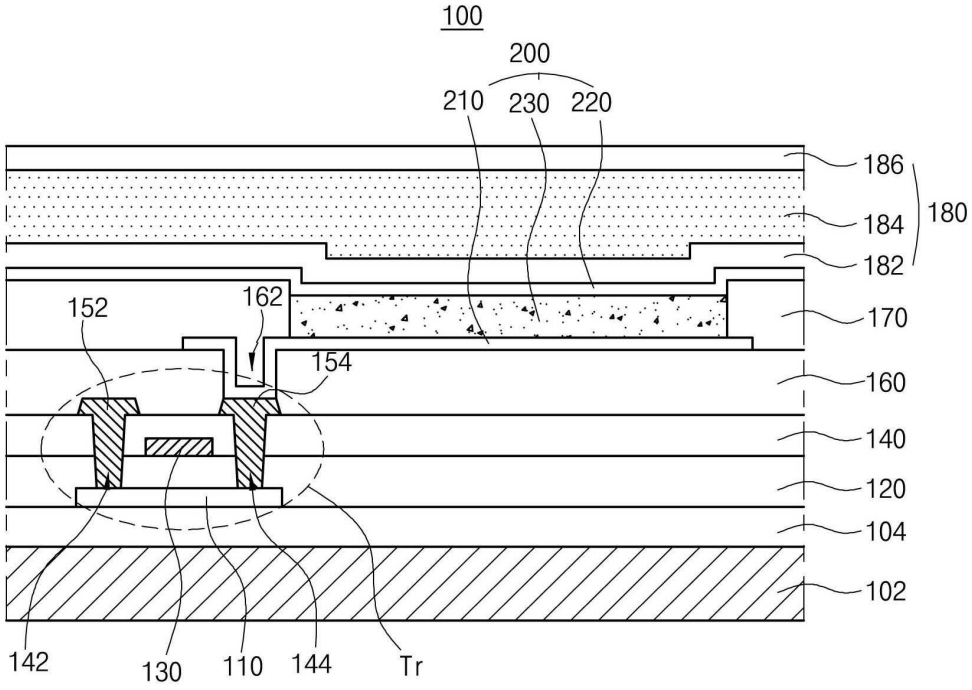
362: 전자주입층

364: 전자수송층

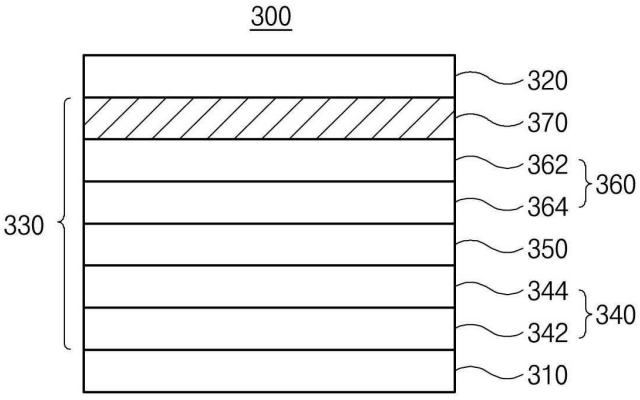
370: 전하제어층

도면

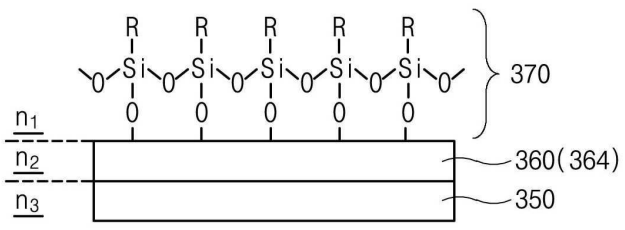
도면1



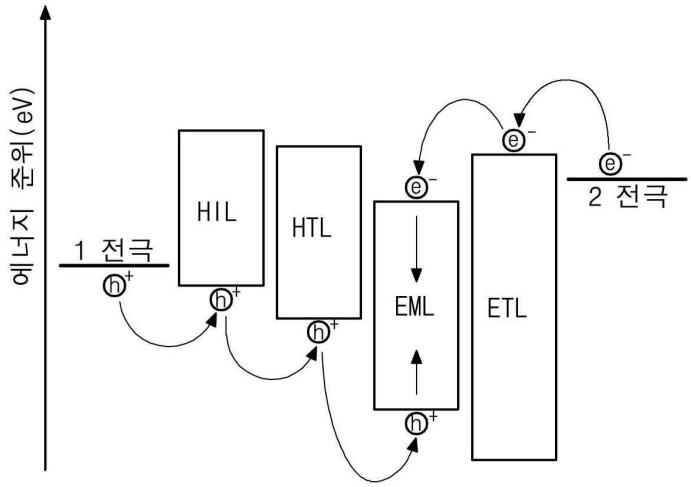
도면2



도면3

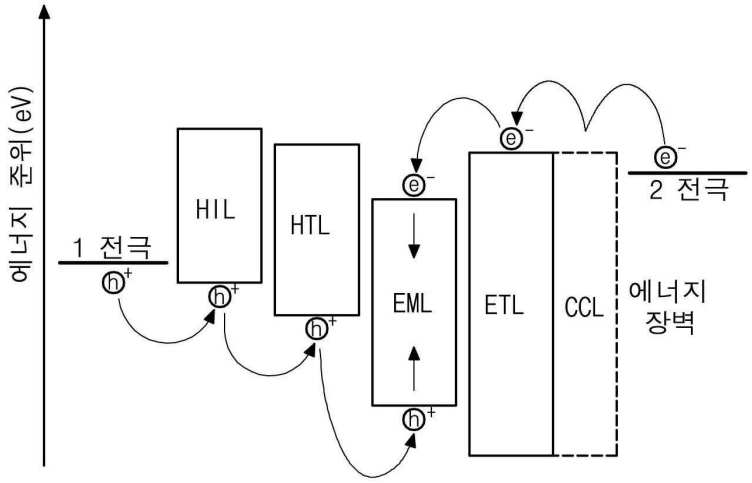


도면4



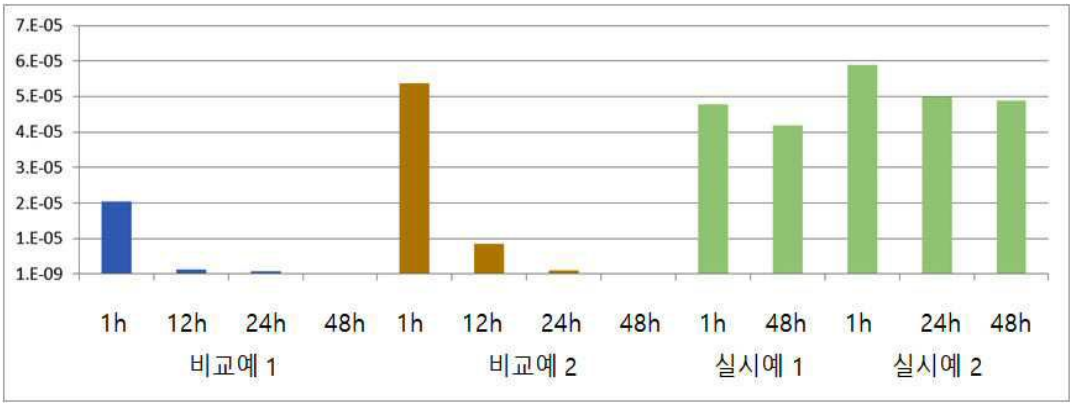
ⓔ⁻의 주입량 > ⓗ⁺의 주입량

도면5

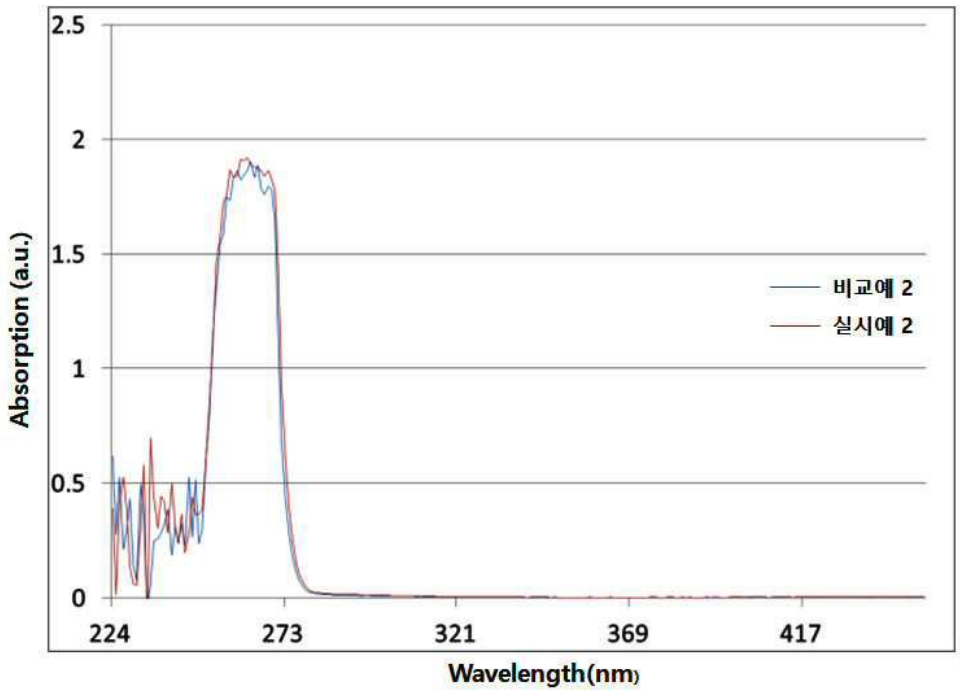


ⓔ⁻의 주입량 = ⓗ⁺의 주입량

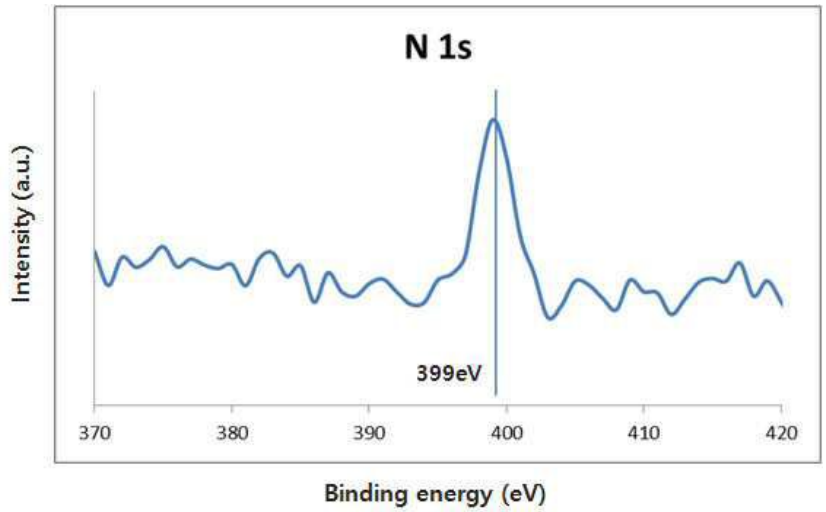
도면6



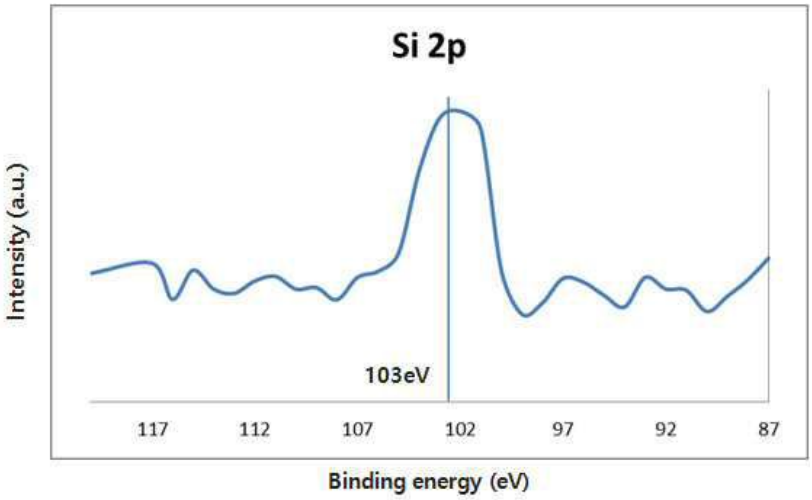
도면7


2.5
2
1.5
1
0.5
0
Absorption (a.u.)
224
273
321
369
417
Wavelength(nm)
비교예 2
실시예 2

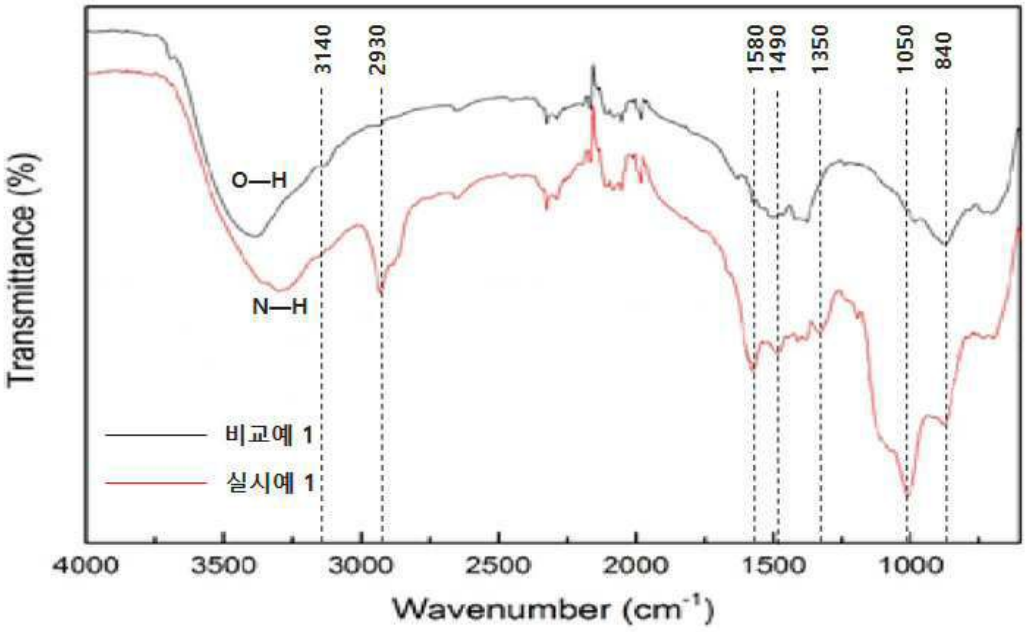
도면8a


N 1s
Intensity (a.u.)
399eV
370
380
390
400
410
420
Binding energy (eV)

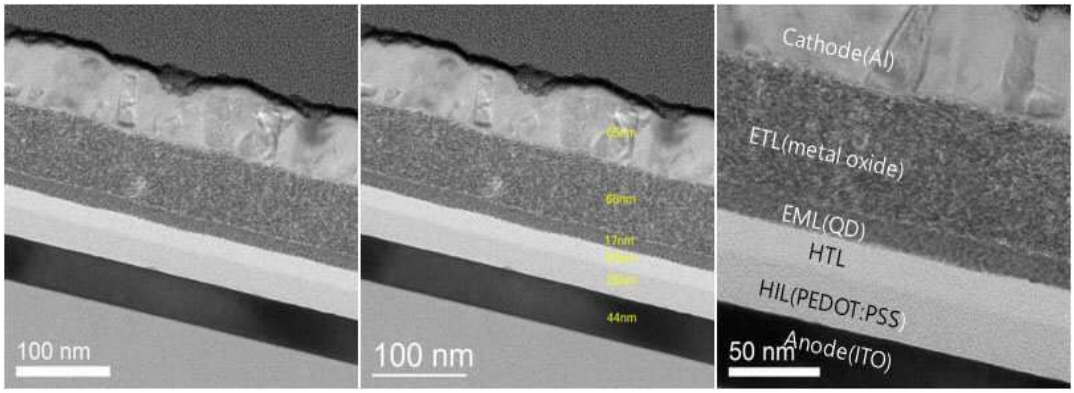
도면8b



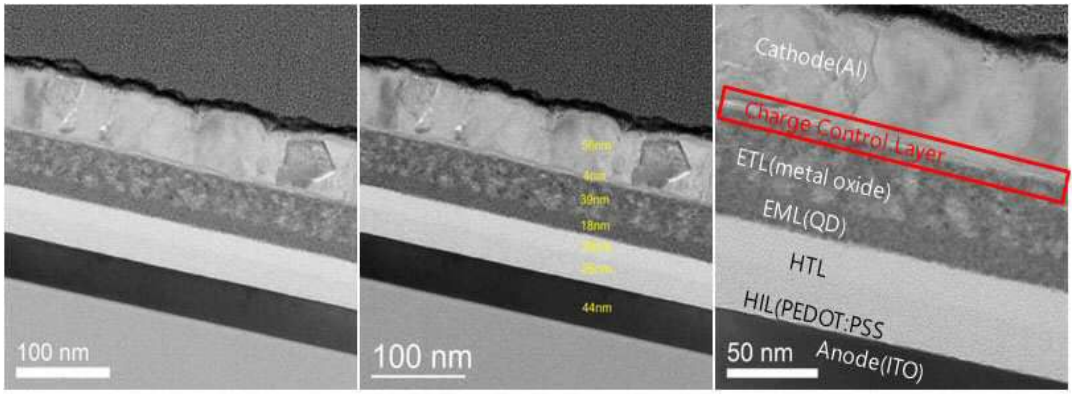
도면9



도면10



도면11


100 nm
100 nm
44nm
Cathode(Al)
Charge Control Layer
ETL(metal oxide)
EML(QD)
HTL
HIL(PEDOT:PSS
50 nm
Anode(ITO)