



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년11월23일
<i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0646292
<i>H05B 33/14</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년11월08일

(21) 출원번호	10-2005-0091901	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년09월30일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년09월30일	

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
 서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 김재경
 서울 마포구 대흥동 태영아파트 102-702

김태호
경남 마산시 합포구 대내동 경남아파트 1501호

이행근
경기 용인시 상현동 풍산아파트 102-1207

박오욱
서울 강남구 삼성동 78-2

진병두
경기 성남시 분당구 정자동 199 정든마을 202-2102

이수형
경기 수원시 영통구 영통동 955-1 황골마을주공아파트 125-802

유재웅
서울 서초구 반포동 952 반포아파트 104-503

(74) 대리인 주성민
 장수길

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 공액 고분자로부터 에너지 전달을 이용한 백색 발광 고효율형광 / 인광 복합 전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 발광 고분자와 고효율 인광 물질의 블렌드 시스템을 이용한 백색 전기발광소자를 개발함으로써, 기존의 백색 발광소자에 비해 훨씬 높은 휘도와 발광 효율을 가지며, 소자 구동시 문턱전압이 현저히 낮아진 고분자-베이스의 형광/인광

복합 백색 전기발광소자를 제공한다. 높은 발광 효율을 갖는 공액 고분자를 에너지 제공 물질로서 이용하여, 이 고분자와 인광 물질과의 화학적 혼화성을 좋게 만들고 공액 고분자의 삼중항 에너지를 높여줌으로써, 공액 고분자로부터 인광물질로 효과적인 에너지 전달을 유도하였다. 발광층 내에 청색, 녹색, 적색 발광물질의 농도 조절을 통해 순백색 발광을 유도할 수 있고, 효율적인 에너지 전달로 인해 보다 향상된 전기발광 강도 및 효율을 갖게 된다.

대표도

도 6

특허청구의 범위

청구항 1.

투명 기판, 양극 전극층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극 전극층을 포함하는 고분자-베이스 전계 형광/인광 복합 소자로서, 상기 발광층이 1) 발광형 공액 고분자, 2) 인광물질과 3) 발광형 비공액 고분자로서의 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK) 또는 그의 유도체의 블렌드로 이루어지는 것인 백색 전기발광 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서,

발광형 공액 고분자가 폴리(플루오렌) 및 그의 유도체, 폴리(파라-페닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체로서 400 내지 480 nm 파장의 빛을 발생시키는 청색 계열의 고분자 발광 물질이며, 인광 물질은 이리듐 복합체, 유로퓸 복합체, 백금 복합체 또는 오스뮴 복합체로서 450 내지 700 nm 파장의 빛을 발생시키는 저분자 인광 물질인 백색 전기발광 소자.

청구항 3.

제1항에 있어서,

투명기판이 유리 또는 플라스틱이며, 양극 전극층이 ITO (인듐 산화 주석), PEDOT (폴리에틸렌 디옥시테오펜), 탄소나노튜브 또는 폴리아닐린인 백색 전기발광소자.

청구항 4.

제1항에 있어서,

음극 전극층이 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 칼슘, 구리, 은, 금 또는 이들의 합금인 백색 전기발광소자.

청구항 5.

제1항에 있어서,

발광형 공액 고분자로부터 인광물질로 에너지가 전달되거나, 폴리비닐카르바졸 (PVK) 및 그 유도체로부터 발광형 공액 고분자로 에너지를 전달하고 그 공액 고분자로부터 인광물질로 에너지를 전달하는 백색 전기발광 소자.

청구항 6.

제1항에 있어서,

백색 발광이 디스플레이 및 면광원용으로 사용하기 위한 것인 백색 전기발광 소자.

청구항 7.

제6항에 있어서,

발광형 공액 고분자가 400 내지 480 nm 파장대의 청색 발광에 이용되고, 인광물질이 490 내지 560 nm 파장대의 녹색 발광과 590 내지 700 nm 파장대의 적색 발광에 각각 이용되어 청색, 녹색, 적색의 동시 발광으로 백색 발광을 구현하여 디스플레이 및 면광원용으로 이용하는 것인 백색 전기발광 소자.

청구항 8.

제1항에 있어서,

400 내지 480 nm 파장대의 청색 발광 공액 고분자와 490 내지 560 nm 파장대의 녹색 발광 인광 물질을 에너지 전달 물질로서 청색 및 녹색 발광에 이용하고, 590 내지 700 nm 파장대의 적색 발광 인광물질을 에너지 수용 물질로서 적색 발광에 이용하여 삼색 동시발광으로 백색 발광을 구현한 백색 전기발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기발광 소자에 관한 것으로서, 특히 발광 고분자에 인광 물질을 도핑하여 공액 고분자로부터 인광 물질로 부분적으로 에너지를 전달하여 공액 고분자와 인광물질로부터 청색, 녹색, 적색의 삼색 발광을 유도한 형광/인광 복합 시스템의 고효율 백색 전기발광 소자에 관한 것이다.

유기 전기발광(Organic Electroluminescence)은 음극(cathode)과 양극(anode)으로부터 각각 주입되는 전자(electron)와 정공(hole)이 유기물 박막에서 엑시톤(exciton)을 형성하고, 형성된 엑시톤으로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상이다. 이러한 현상을 응용한 유기 전기발광 소자는 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 스위칭 속도 등의 장점을 가진다. 특히, 1990년 영국의 R. H. Friend 교수 연구팀에 의해서 보고된 고분자 전기발광 소자(Polymer Electroluminescent Device)는 스핀 코팅(spin coating)법으로 박막을 형성하기 때문에, 진공증착(vapor deposition)법으로 박막을 형성하는 저분자 전기발광 소자에 비해서 제조 공정의 비용이 저렴한 장점이 있다.

도 1을 참조하여 고분자 전기발광 소자에 대하여 간략하게 설명한다. 고분자 전기발광 소자(100)는 기관(60) 위의 양극 전극층(10)과 음극 전극층(20)의 사이에 정공 수송층(hole transport layer)(30), 전자 수송층(electron transport layer)(40) 및 발광층(emission layer)(50)이 존재하는 구조로 형성된다.

양극 전극층(10)으로는 가시광선 범위에서 투명하며, 일함수(work function)가 높아서 정공의 주입이 용이한 ITO (인듐-산화주석)와 같은 복합산화금속 박막을 주로 이용한다. 음극 전극층(20)으로는 일함수가 낮은 세슘(Cs), 리튬(Li), 칼슘(Ca) 등의 금속 및 일함수는 높지만 안정한 알루미늄(Al), 구리(Cu), 은(Ag) 등의 금속의 합금을 주로 이용한다.

양극 전극층(10)과 음극 전극층(20)에 순방향 전압을 발생시키면, 양극 전극층(10)으로부터 주입되는 정공은 정공 수송층(30)을 통과하여 발광층(50)으로 이동하고, 음극 전극층(20)으로부터 주입되는 전자는 전자 수송층(40)을 통과하여 발광

층(50)으로 이동한다. 양극 및 음극 전극층(10, 20)으로부터 각각 주입되는 정공과 전자는 서로 다른 이동도(mobility)를 갖지만, 정공 수송층(30)과 전자 수송층(40)을 통과하면서 정공과 전자의 이동도는 비슷하게 된다. 또한, 음극 전극층(20)으로부터 발광층(50)으로 이동한 전자는 발광층(50)과 정공 수송층(30) 사이의 계면(interface)에 존재하는 에너지 장벽에 의해 발광층(50) 내에 갇힘으로써, 전자와 정공의 재결합(recombination) 효율이 향상된다. 결국, 발광층(50)에서는 정공과 전자의 밀도가 균형을 이룸으로써, 고분자 전기발광 소자(100)의 발광 효율을 높일 수 있다. 특히, 양극 전극층(10)과 정공 수송층(30) 사이에 정공 주입층(hole injection layer)의 역할을 하는 완충층(buffer layer, 도시하지 않음)을 형성시킴으로써, 양극 전극층(10)의 표면을 평탄하게 만들어 고분자 전기발광 소자(100)의 발광 안정성을 향상시킬 수도 있다.

상술한 바와 같이, 양극 및 음극 전극층(10, 20)으로부터 각각 주입되는 정공과 전자는 발광층(50)에서 재결합하여 발광 고분자 내에 엑시톤을 발생시킨다. 이러한 엑시톤은 단일항(singlet) 상태의 엑시톤(이하, "단일항 엑시톤"으로 표현함)과 삼중항(triplet) 상태의 엑시톤(이하, "삼중항 엑시톤"으로 표현함)으로 구분되며, 각각 1:3의 비율로 발생된다. 단일항 엑시톤이 여기 상태(excited state)로부터 바닥 상태(ground state)로 떨어지면서 특정 파장의 빛을 방출함으로써, 기판(60)을 통해서 발광(luminescence)을 관찰하게 된다. 교환상호작용 에너지에 의해 단일항 상태보다 삼중항 상태의 에너지가 더 낮지만, 단일항 상태에서 삼중항 상태로 전이하는 것은 스핀이 바뀌므로 허용되지 않는다. 그러나, 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling)에 의해 단일항 여기자는 삼중항 상태로 전이(intersystem crossing)할 수 있다. 유기분자의 바닥 상태는 스핀 단일항 상태이므로, 양자역학적 선택률에 의하면 삼중항 여기자가 단일항인 바닥 상태로 빛을 내며 전이하는 것은 금지되지만 단일항 여기자는 빛을 내며 바닥 상태로 전이하여 형광(fluorescence)을 낸다. 그런데 스핀-궤도 결합과 같은 섭동에 의해 삼중항 여기자도 빛을 내며 전이할 수 있는데 이것을 인광(phosphorescence)이라 한다. 인광에서는 단일항과 삼중항 여기자가 모두 발광에 기여할 수 있기 때문에, 단일항 여기자에서만 발광하는 형광소자와는 달리 발광 효율이 우수하고, 내부양자효율도 이론적으로 100%에 달할 수 있는 장점이 있다 (Y. Cao 등, Nature, **397**, 414-416, 1999).

대부분의 인광물질은 호스트(host) 물질로부터 에너지를 전달받아 발광하기 때문에 에너지 제공 물질이 무엇보다도 중요하다. 지금까지 에너지 전달 물질로 많이 사용되어 온 고분자는 인광물질과 화학적 혼화성이 뛰어나며 삼중항 에너지가 높은 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK)과 그의 유도체이었으나, 이 고분자는 공액 구조의 발광 고분자와는 달리 발광 효율이 낮고, 구동전압도 높은 단점을 갖고 있다. 공액 구조의 발광 고분자는 인광물질과의 혼화성이 나빠서 에너지 전달이 일어나지 않기 때문에 PVK를 주로 에너지 제공 물질로 사용해 왔으나, PVK를 호스트 고분자로 이용한 인광소자의 경우에는 형광소자만큼의 휘도를 발견하기 어렵고, PVK와 같은 에너지 제공 물질의 한계 때문에 구동전압도 현저히 높은 단점을 갖고 있다.

이외에, 전자를 잘 주입하기 위해 2-*tert*-부틸페닐-5-비페닐-1,3,4-옥사디아졸 (PBD)을 발광층에 함께 블렌딩하는 방법이 제시되었으나, 이 물질 또한 PVK 못지않은 큰 에너지 밴드 갭을 갖고 있어 전하 포획 (Charge Trapping) 효과를 유발하여 구동전압을 낮추는 데에 어려움이 있다 (X. Gong 등, Advanced Functional Materials, **13**, 439-444, 2003).

이러한 여러 문제점 때문에, 인광물질은 높은 효율의 가능성에도 불구하고, 지금까지 백색 전기발광 소자에 적용되지 못하고 있다. 또한 인광물질만으로는 백색광을 위해 청색, 녹색, 적색 삼색을 모두 구현하기 힘들기 때문에, 형광 고분자와 인광물질을 적절히 조합한 복합소자의 개발이 필요하다.

따라서, 발광 효율이 향상된, 인광물질이 도핑된 백색 전기발광 소자를 구성하기 위해, PVK를 대체할 수 있는 고발광 효율의 공액 고분자가 요구되고 있으며, 인광소자의 문제점인 높은 구동전압도 여전히 해결해야 할 과제이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명에서는 발광 효율이 우수한 공액 고분자와 인광물질의 화학적 혼화성을 높여서 자연스러운 에너지 전달을 유도하고, 공액 고분자로부터 청색 발광을, 그리고 인광물질로부터 녹색, 적색 발광을 구현하여 고효율 백색광 형광/인광 복합 전기발광 소자를 제공하고, 공액 고분자로부터의 효율적인 에너지 전달을 통해 구동전압이 낮은 백색 전기발광 소자를 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성

상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 발광 효율이 우수한 공액 고분자와 인광물질의 화학적 혼화성을 증가시키고 공액 고분자의 삼중항 에너지를 인광물질로 쉽게 전달하기 위해, 삼중항 에너지가 높은 PVK를 같이 블렌딩하여 발광층으로 구성한 백색 형광/인광 복합 전기발광 소자가 제공된다.

구체적으로, 투명 기관, 양극 전극층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극 전극층을 포함하는 본 발명의 백색 전기발광 소자에서 상기 발광층은 1) 발광형 공액 고분자, 2) 인광물질과 3) 발광형 비공액 고분자로서의 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK) 또는 그의 유도체의 블렌드로 이루어진다.

상기 발광형 공액 고분자는 폴리(플루오렌) 및 그의 유도체, 폴리(파라-페닐렌) 및 그의 유도체, 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체로서 400 내지 480 nm 파장의 빛을 발생시키는 청색 계열의 고분자 발광 물질이며, 인광 물질은 이리듐 복합체, 유로퓸 복합체, 백금 복합체 또는 오스뮴 복합체로서 450 내지 700 nm 파장의 빛을 발생시키는 저분자 인광 물질이다.

본 발명의 백색 전기발광 소자에 사용될 수 있는 투명기관은 유리 또는 플라스틱이며, 양극 전극층은 ITO (인듐 산화 주석), PEDOT (폴리에틸렌 디옥시티오펜), 탄소나노튜브 또는 폴리아닐린일 수 있다. 또한, 음극 전극층은 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 칼슘, 구리, 은, 금 또는 이들의 합금일 수 있고, 이로 제한되지 않는다.

또한, 본 발명의 백색 전기발광 소자에서 발생하는 백색 발광은 디스플레이 및 면광원으로 사용할 수 있으며, 여기서 발광형 공액 고분자는 400 내지 480 nm 파장대의 청색 발광에 이용되고, 인광물질은 490 내지 560 nm 파장대의 녹색 발광과 590 내지 700 nm 파장대의 적색 발광에 각각 이용되고, 이에 의해 백색 전기발광 소자는 청색, 녹색, 적색의 동시 발광으로 백색 발광을 구현할 수 있다.

별법으로, 본 발명의 백색 전기발광 소자는 400 내지 480 nm 파장대의 청색 발광 공액 고분자와 490 내지 560 nm 파장대의 녹색 발광 인광 물질을 에너지 전달 물질로서 청색 및 녹색 발광에 이용하고, 590 내지 700 nm 파장대의 적색 발광 인광 물질을 에너지 수용 물질로서 적색 발광에 이용하여 삼색 동시발광으로 백색 발광을 구현할 수 있다.

이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다.

도 1에서는 고효율 발광 고분자와 인광물질과 PVK를 발광층으로 구성한 전기발광소자의 구조를 도시하고 있다. 발광층 내의 PVK는 화학적 혼화성을 높이고, 공액 고분자의 삼중항 에너지를 인광으로 전달할 만큼 높일 뿐만 아니라, 정공 수송의 역할도 수행하고 있으므로, 정공 차단층인 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP)를 증착하여 소자의 효율을 향상시킨다.

본 발명에 따른 고분자 전계인광 소자에서 사용되는 에너지 제공 공액 고분자로서는, PVK에 비해 발광 효율이 아주 우수한 폴리플루오렌-타입 청색 LEP (Lumination BlueJ Light-Emitting Polymers, 다우 케미칼 컴퍼니 (Dow Chemical Company)의 상표명, BlueJ) 등이 사용되며, PVK와 화학적 혼화성이 좋다면 어떠한 청색 발광 공액 고분자이든지 사용 가능하다. 이 고효율 발광 고분자를 에너지 제공 물질로 사용할 때, 전하 포획 효과를 감소시킴으로써 전계인광 소자의 구동 전압을 낮추고, 효과적인 피르스터 (Foerster) 에너지 전달을 통해 소자의 발광 효율도 향상시킨다.

그러나, 이 BlueJ 고분자와, 본 발명에 사용된 인광물질 (예를 들어, 녹색 발광을 위한 *fac*-Tris[2-(2-피리디닐-kN)(5-(3,4-디-sec-부톡시페닐)-kC]-이리듐 (III) [Ir(PBPP)₃]과 적색 발광을 위한 Tris(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 (III) [Ir(PIQ)₃]은 혼화성이 좋지 않아 상분리가 일어나고, 공액 고분자의 삼중항 에너지가 낮아 에너지 전달이 일어나지 않는다. 따라서, 발광층에 이 두 종류의 물질과 화학적 혼화성이 모두 뛰어난 PVK를 같이 블렌딩하여 BlueJ 고분자로부터 Ir(PBPP)₃와 Ir(PIQ)₃으로 에너지 전달을 유도한다.

도 2는 BlueJ 고분자와 Ir(PBPP)₃, Ir(PIQ)₃과 PVK의 흡수와 발광 (Photoluminescence, PL) 스펙트럼을 나타낸다. 도 2에서, a는 PVK의 PL을, b는 BlueJ 고분자의 abs를, c는 BlueJ 고분자의 PL을, d는 Ir(PBPP)₃의 Abs를, e는 Ir(PBPP)₃의 PL을, f는 Ir(PIQ)₃의 Abs를, g는 Ir(PIQ)₃의 PL을 나타낸다.

400 nm 파장에서 최대인 PVK의 발광 스펙트럼은 BlueJ 고분자의 흡수 밴드와 많은 부분이 겹치고, PVK의 에너지는 BlueJ 고분자로 모두 전달된다. BlueJ의 발광 스펙트럼은 Ir(PBPP)₃의 메탈-리간드 전하 전달(Metal-ligand charge transfer [MLCT]) 흡수 밴드와 상당 부분이 겹친다. 0 nm 파장과 420 nm 파장에서의 피크는 각각 바닥 상태에서 단일항 MLCT와 삼중항 MLCT 여기 상태로의 전이에 의한 흡수를 의미한다. 또한, BlueJ의 발광 스펙트럼은 Ir(PIQ)₃의 메탈-리간드 전하 전달 흡수 밴드와 거의 일치한다. 430 nm 파장과 475 nm 파장에서의 피크는 각각 바닥 상태에서 단일항

MLCT와 삼중항 MLCT 여기 상태로의 전이에 의한 흡수를 의미한다. 따라서, PVK에서 BlueJ로, BlueJ로부터 Ir(PBPP)₃로, 또한 BlueJ로부터 Ir(PIQ)₃로 효과적인 에너지 전달이 일어나는 것이다. Ir(PIQ)₃는 Ir(PBPP)₃와 화학적으로 완전히 혼화적이지는 않기 때문에, Ir(PBPP)₃로부터 부분적으로 에너지를 전달받는다.

네가지 물질을 여러 가지 비율로 블렌딩하여 유리에 스핀코팅한 필름의 표준화된 PL 스펙트럼을 도 3에서 나타내었다. 도 3에서, a는 BlueJ 90 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 블렌드 필름의, b는 BlueJ 65 wt%-PVK 25 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 블렌드 필름의, c는 b는 BlueJ 45 wt%-PVK 45 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 블렌드 필름의, d는 b는 BlueJ 30 wt%-PVK 60 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 블렌드 필름의, e는 b는 BlueJ 20 wt%-PVK 70 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 블렌드 필름의 PL스펙트럼을 나타낸다.

블렌딩시에, Ir(PBPP)₃와 Ir(PIQ)₃의 비율을 각각 9.7 wt%와 0.3 wt%로 고정시켜 놓고, PVK와 BlueJ 고분자를 여러 비율로 변화시켰다. 필름을 여기시키기 위한 광원의 파장은 PVK의 흡수 밴드인 345 nm이다. Ir(PBPP)₃와 Ir(PIQ)₃의 고정된 비율은 각각 녹색광과 적색광의 비슷한 세기에서의 동시발광을 위한 것이다. Ir(PBPP)₃의 농도가 Ir(PIQ)₃보다 훨씬 높은 것은 Ir(PBPP)₃로부터 Ir(PIQ)₃로의 에너지 전달이 존재한다는 것을 의미한다. PVK가 포함되지 않은 BlueJ와 이리듐 복합체의 블렌드 필름에서는 낮은 혼화성과 상분리 때문에 에너지 전달이 일어나지 않는다. 그러나, 이 블렌드에 PVK를 첨가하면 부분적인 에너지 전달이 일어나고, 네가지 물질의 비율을 적절히 조절함으로써 삼색 발광에 의한 백색광을 구현할 수 있다. 도 2에서 알 수 있듯이, BlueJ의 발광 스펙트럼은 Ir(PBPP)₃의 흡수밴드보다 Ir(PIQ)₃의 흡수밴드와 훨씬 많은 부분이 겹치고, 또 적색 발광 Ir(PIQ)₃의 삼중항 에너지가 더 낮기 때문에 Ir(PIQ)₃으로 에너지가 잘 전달된다. 그러나, Ir(PIQ)₃의 낮은 농도와 인광물질 (phosphor) 포화 현상 때문에 더 이상 적색 발광에 기여하지 못하는 BlueJ의 에너지는 순차적으로 녹색 발광체인 Ir(PBPP)₃로 에너지를 전달하게 된다. BlueJ 20: PVK 70:Ir(PBPP)₃ 9.7: Ir(PIQ)₃ 0.3 (20:70:9.7:0.3) 블렌드에서는 상분리가 없는 균일한 모폴로지로서 인해서 BlueJ로부터 인광 복합체로 완전한 에너지 전달이 유도되었으나, 백색 발광을 위한 최적 비율은 BlueJ 65: PVK 25:Ir(PBPP)₃ 9.7: Ir(PIQ)₃ 0.3 (65:25:9.7:0.3)이었고, 이 비율에서는 세가지 발광 물질의 비슷한 발광세기가 관찰되었다. 이 시스템에서 PVK는 형광/인광 물질과의 화학적 혼화성을 향상시킬 뿐만 아니라, 발광 공액 고분자의 삼중항 여기 상태를 높여서 인광물질로 에너지가 훨씬 잘 전달되도록 하는 역할을 한다.

도 4는 백색 발광을 위한 최적 비율 65:25:9.7:0.3에서 블렌딩된 필름의 모폴로지를 나타낸다. 네 가지 물질이 블렌딩된 원자력 현미경 (Atomic Force Microscope (AFM)) 이미지는 고분자의 상분리에 따라 형성된 도메인을 보여준다. PVK는 이리듐 복합체와 화학적으로 아주 상용성이기 때문에, AFM 이미지에서 밝은 부분은 혼화성이 뛰어난 PVK와 인광물질이 공존해 있는 도메인이고, 어두운 부분은 BlueJ 고분자가 차지하고 있는 지역이다. BlueJ와 인광 복합체가 서로 상용성이 아님에도 불구하고 상의 계면에서는 PVK가 세 물질과 잘 혼화되어 있기 때문에, 마이크로 상분리임에도 불구하고 상의 계면에서 BlueJ로부터 인광 복합체로 부분적인 에너지 전달이 일어난다. BlueJ의 에너지에 의해 여기된 이리듐 복합체로부터 방출된 광의 세기는 PVK의 에너지에 의해 여기된 이리듐 복합체로부터 방출된 광의 세기와는 비교할 수 없을 정도로 크다.

본 발명을 하기 실시예로 보다 상세히 설명하나, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

폴리(N-비닐카르바졸) (PVK)을 시그마-알드리치 (Sigma-Aldrich Co.)로부터 구입하고 실험실에서 정제하였다. 적색 발광을 위한 Ir(PIQ)₃는 아메리칸 다이 소스 (American Dye Sources)로부터 구입하였으며, 발광형 공액 고분자로서 다우 케미칼 컴퍼니에서 제조한 BlueJ를 사용하였다. PVK와 BlueJ, Ir(PBPP)₃, Ir(PIQ)₃을 다양한 비율로 클로로벤젠 (HPLC 급, 알드리치 (Aldrich) 제품)에 용해시켰다. 인듐 산화주석 (ITO)이 코팅된 유리 기판을 산소 플라즈마 처리하고, 폴리(스티렌 술포네이트) (PSS):폴리에틸렌 디옥시티오펜 (PEDOT)를 20 nm의 두께로 스핀코팅하여 진공 오븐에서 1시간 동안

120도에서 열처리하였다. 이후 여러 가지 비율로 블렌딩되어 있는 용액을 100 nm 두께로 스핀코팅한 뒤 용매를 완전히 제거하였다. 1×10^{-6} torr의 고진공에서 정공차단물질인 BCP를 20 nm의 두께로 진공 증착하고, 리튬:알루미늄 합금 (Li:Al alloy) 전극을 증착하여 ITO/PEDOT/블렌드 발광층/BCP/Li:Al 합금 구조를 갖는 전기발광 소자를 제작하였다.

<실시예 2> 실시예 1에서 제조된 각 전기발광 소자의 스펙트럼과 전압-전류-발광강도 특성 평가

실시예 1에서 제조된 각 전계인광 소자의 스펙트럼과 전압-전류-발광강도 특성을 휘도계 (LS-100)와 소스 측정 유닛 (source-measurement unit, Keithley 236)으로 구성된 장비를 통하여 측정하였으며, 소자의 PL과 EL 스펙트럼을 측정하기 위한 수단으로 형광분광계 (ISS Photon Counter Meter)를 사용하였다. 백색 발광소자의 색순도 측정은 소스 측정 유닛 (Keithley 236)과 발광분광계 (luminous spectrometer, CS-1000)를 이용하였다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 여러 가지 비율의 고분자 인광 블렌드 소자의 전압 7V에서 EL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 5에서, a는 BlueJ 90 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 고분자 인광 블렌드 소자의, b는 BlueJ 65 wt%-PVK 25 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 고분자 인광 블렌드 소자의, c는 b는 BlueJ 45 wt%-PVK 45 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 고분자 인광 블렌드 소자의, d는 b는 BlueJ 30 wt%-PVK 60 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 고분자 인광 블렌드 소자의, e는 b는 BlueJ 20 wt%-PVK 70 wt%-Ir(PBPP)₃ 9.7 wt%-Ir(PIQ)₃ 0.3 wt%의 고분자 인광 블렌드 소자의 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도 3에서와 유사하게, PVK의 함량이 증가할수록 고효율 BlueJ 고분자로부터 인광 복합체로 에너지 전달도 증가한다. BlueJ 고분자는 PVK로부터 흡수한 에너지와 자신의 에너지를 모두 인광 복합체로 전달한다. 비슷한 발광세기를 갖는 적색, 녹색, 청색광의 동시발광은 BlueJ 65:PVK 25:Ir(PBPP)₃ 9.7:Ir(PIQ)₃ 0.3 (65:25:9.7:0.3)의 블렌드 소자에서 관찰되었고, 이는 백색 LED를 위한 최적 비율이다.

도 6은 실시예 1에서 제조된 ITO/PEDOT/BlueJ 65:PVK 25:Ir(PBPP)₃ 9.7:Ir(PIQ)₃ 0.3 (wt%) 블렌드/BCP/Li:Al 소자의 다양한 전압에서 측정된 EL 스펙트럼을 보여준다. 스펙트럼은 460 nm, 518 nm와 618 nm에 위치한 메인 피크를 포함하며, 이는 각각 BlueJ 호스트, Ir(PBPP)₃와 Ir(PIQ)₃로부터 방출되는 광이다. 고분자에 기반한 전계인광 소자의 성능은 주로 에너지 제공 호스트 고분자의 특성에 의존하며, 호스트 고분자의 에너지가 완전히 전달된다면, 그 인광물질의 전기적, 광학적 성질은 호스트 고분자의 속성과 유사하다. 이 시스템에서는 게스트 물질이 BlueJ 고분자로부터의 에너지 전달에 의해 완전히 빛을 방출하기 때문에, 그 최대 휘도와 구동전압 등의 특성이 유사하다. 따라서, 관측된 백색광으로부터의 CIE 색좌표계는 인가된 전압에 따라 크게 변하지 않는다. PVK는 물질간의 화학적 혼화성을 향상시킬 뿐만 아니라, 정공수송물질로서의 역할도 수행한다. 따라서, 정공 차단층으로서의 BCP는 BlueJ의 영역에서보다 PVK가 차지하는 부분(도 4의 AFM 이미지)에서 인광 복합체의 구동전압을 효과적으로 낮춘다. 따라서, 저전압에서는 적색이 지배적이다가 전압이 증가함에 따라 청색이 약간씩 증가한다.

백색 LED의 전압에 따른 색순도와 휘도를 도 7에 나타내었다. 구동전압 6, 7, 8과 9V에서 색좌표는 각각 (0.34, 0.34), (0.34, 0.33), (0.33, 0.33), (0.32, 0.32)이고, 그에 상응하는 휘도는 708, 1996, 4169, 6945 cd/m²이다. 이 연구에서의 형광/인광 복합소자 백색 LED의 EL 스펙트럼은 여러 다른 전압에서도 색 안정성을 보여준다.

도 8과 도 9는 실시예 1에서 제조된 각 전계인광 소자의 전압-전류-발광강도 특성을 나타낸 그래프이다. 65:25:9.7:0.3 블렌드 소자의 문턱전압은 3.4 V이었고, 이 결과는 지금까지 보고된 고분자-베이스의 백색 전계인광 소자 중에서 가장 우수한 것이다. PVK에서 에너지가 전달될 경우, 전하 포획 효과 때문에 구동전압이 높은 단점이 있으나, BlueJ와 같은 고효율 공액 고분자에서 에너지가 전달될 때는 피르스터 에너지 전달이 주된 메커니즘으로 작용하므로 구동전압이 현저히 낮아진다. 65:25:9.7:0.3 블렌드 백색 LED 소자의 최대 발광강도는 11 V와 전류밀도 207.22 mA/cm²에서 11730 cd/m²에 달한다.

도 10은 발광 효율과 전류밀도의 상관관계를 도시한 그래프이다. 65:25:9.7:0.3 블렌드 백색 발광소자의 최대 발광 효율은 7.23 mA/cm²의 전류밀도, 6.2 V의 구동전압, 905 cd/m²에서 12.52 cd/A에 달했으며, 외부 양자효율은 3.2%에 달한다. 이 시스템에서는 백색 발광소자에 2가지의 인광 물질을 사용함으로써 소자의 발광 효율이 크게 향상된 것이다.

도 11은 7 V에서 작동시킨 백색 LED의 사진을 나타낸다. 도 5에서 설명한 바와 같이, 마이크로 상분리를 이용한 적색, 녹색, 청색의 동시발광임에도 불구하고, 눈으로 보기에는 균일한 순수 백색광임을 확인할 수 있다.

본원에서 바람직한 것으로 간주되는 특정 실시양태 및 실시예를 참조하여 본 발명을 상기에 기술하고 예시하였지만, 수많은 교체, 변형 및 치환이 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 수행될 수 있음을 당업계의 숙련인은 명백하게 이해할 것이다.

발명의 효과

발광 효율이 우수한 공액 고분자와 인광물질을 PVK와 블렌딩하여 발광층으로 이용하는 고분자-베이스 형광/인광 복합 백색 전기발광 소자를 제공하는 본 발명에 따르면, PVK가 다른 두 물질의 화학적 혼화성을 증가시키고, 공액 고분자로부터 인광물질로 효율적인 에너지 전달이 이루어져 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 형광/인광 복합 소자 내에서 효율적인 에너지 전달로 인해 구동전압을 현저히 낮추고, 전압에 따른 색 안정성을 갖는 순수 백색광을 구현한다. 따라서, 본 발명의 백색 발광소자를 대면적 디스플레이에 응용할 경우, 고휘도 면광원으로 사용이 가능하고, 또한 컬러 필터를 사용하여 전색 (Full Color) 디스플레이로 활용할 수 있다. 또한, 본 발명의 백색 전기발광 소자가 높은 휘도를 갖는 특성에 착안하여 낮은 구동전압과 우수한 발광 효율을 갖는 차세대 백색광 조명에도 응용이 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 고분자 전계인광 소자의 구조를 설명하기 위한 도면.

도 2은 발광층에 쓰이는 발광 고분자와 인광물질의 UV 흡수 및 발광 특성을 설명하기 위한 도면.

도 3는 공액 고분자로부터 녹색, 적색 발광 인광물질로의 에너지 전달 과정과 백색광 발광 특성을 설명하기 위한 도면.

도 4는 발광층 내 발광 물질의 백색광을 위한 최적 비율에서 표면 모폴로지를 살펴본 도면.

도 5은 공액 고분자로부터 녹색, 적색 발광 인광물질로의 에너지 전달 과정과 백색광 전기 발광 특성을 설명하기 위한 도면.

도 6은 백색 전기발광 소자의 전압에 따른 전기발광 특성을 설명하기 위한 도면.

도 7은 전압에 따른 백색 전기발광 소자의 색순도를 CIE 색좌표 (coordinate)를 통해 분석한 도면.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자-베이스 백색 전기발광 소자의 구동 전압-전류 밀도 특성을 설명하기 위한 도면.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자-베이스 백색 전기발광 소자의 구동 전압-발광 휘도 특성을 설명하기 위한 도면.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자-베이스 백색 전기발광 소자의 전류 밀도-발광 효율 특성을 설명하기 위한 도면.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제작된 고분자-베이스 백색 전기발광 소자의 구동시 사진.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10: 양극 전극층

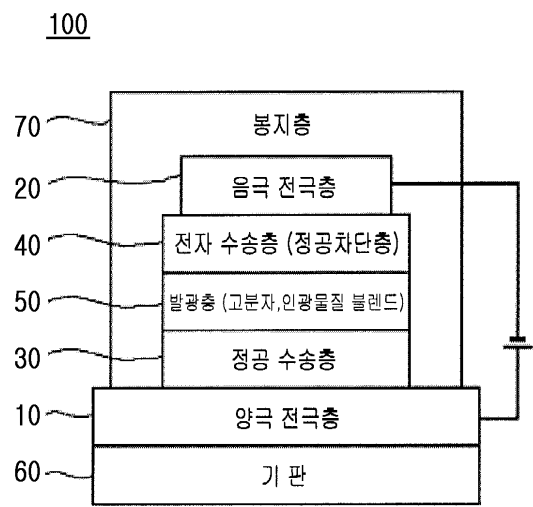
20: 음극 전극층

30: 정공 수송층

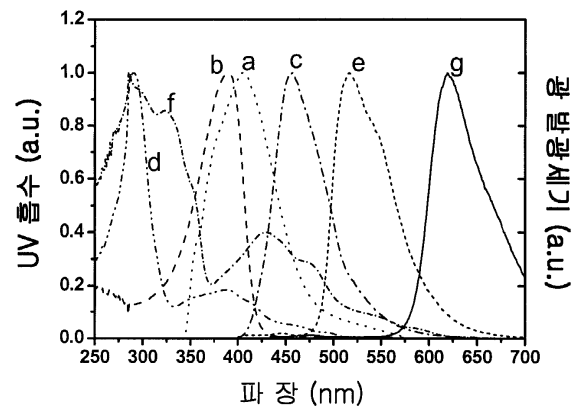
- 40: 전자 수송층
- 50: 발광층
- 60: 기판
- 70: 봉지층

도면

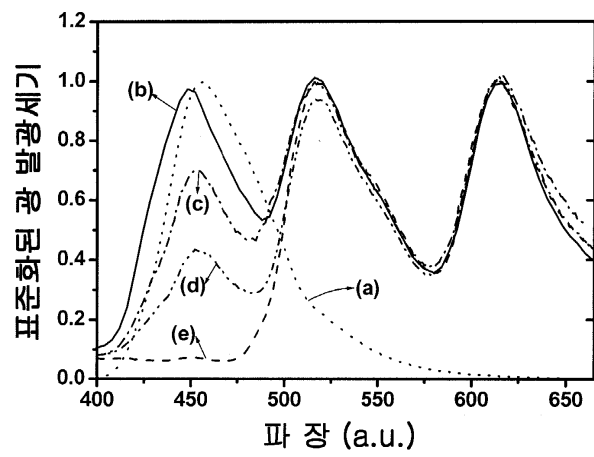
도면1



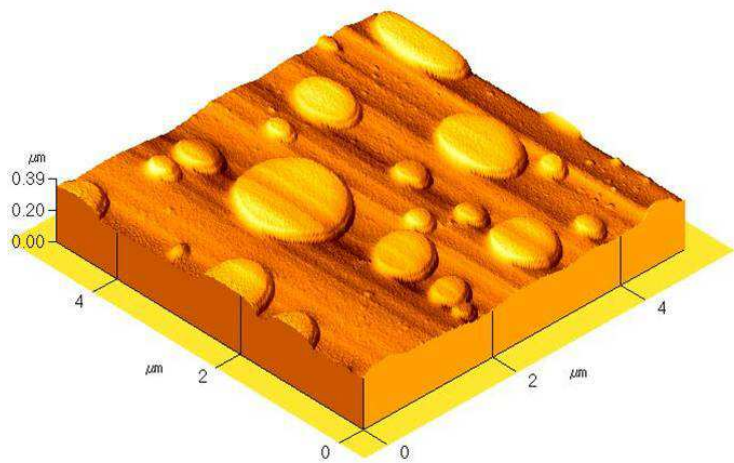
도면2



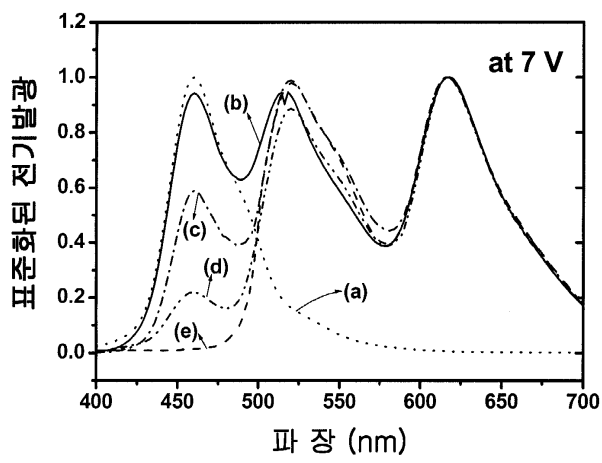
도면3



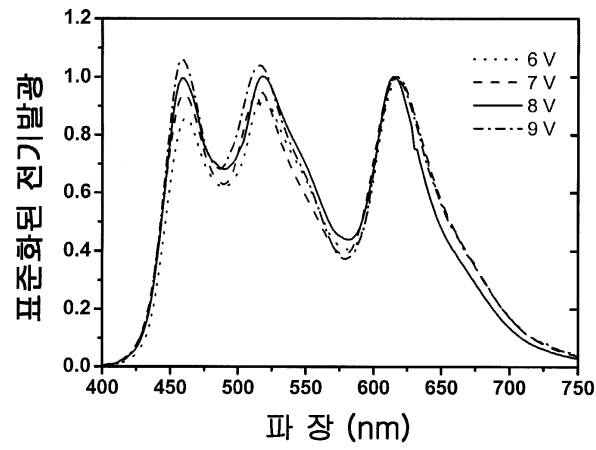
도면4



도면5



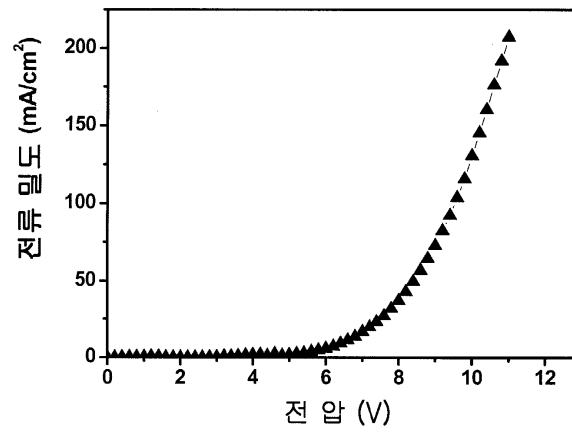
도면6



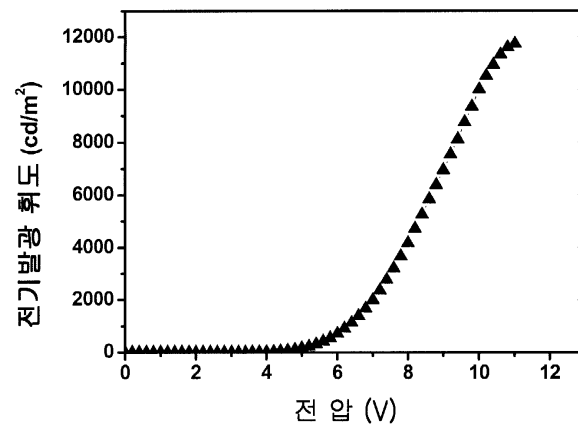
도면7

전압	발광효율 (cd/A)	휘도 (cd/m ²)	CIE
6 V	12.11	708	(0.34, 0.34)
7 V	11.95	1996	(0.34, 0.33)
8 V	11.23	4169	(0.33, 0.33)
9 V	9.55	6945	(0.32, 0.32)

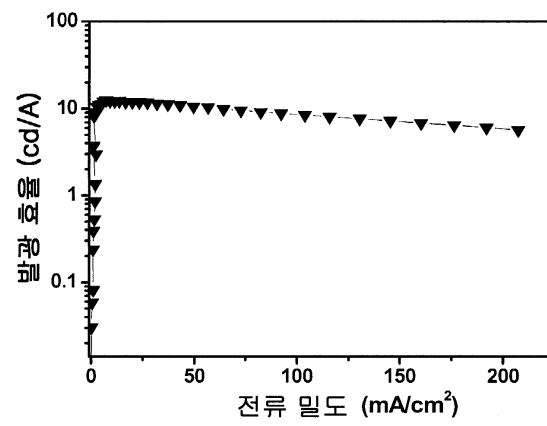
도면8



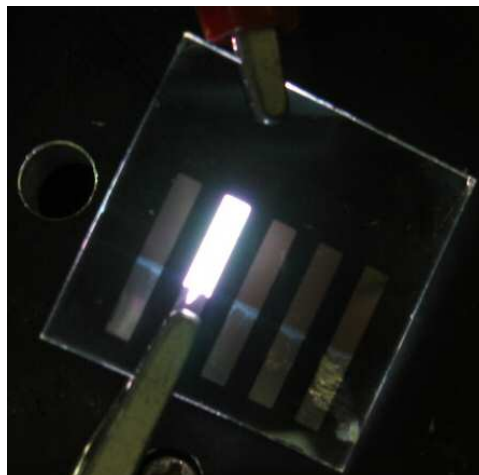
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	使用来自共轭聚合物的能量转移的白光发射高效荧光/磷光化合物电致发光		
公开(公告)号	KR100646292B1	公开(公告)日	2006-11-23
申请号	KR1020050091901	申请日	2005-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
[标]发明人	KIM JAI KYEONG 김재경 KIM TAE HO 김태호 LEE HANG KEN 이항근 PARK O OK 박오옥 CHIN BYUNG DOO 진병두 LEE SOO HYUNG 이수형 YU JAE WOONG 유재웅		
发明人	김재경 김태호 이항근 박오옥 진병두 이수형 유재웅		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 B82B3/00		
代理人(译)	CHU , 晟敏 CHANG, SOO KIL		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种白色电致发光元件，其在发光效率和荧光体的共轭高分子的化学混溶性方面得到改善，驱动电压显著降低，色稳定性优异。白色电致发光器件（100）是基于聚合物的荧光/磷光复合电致发光器件，其包括透明基板（60）；正电极层（10）；空穴传输层（30）；发光层（50）；电子传输层（40）；和负电极层（20），其中发光层包含发光共轭聚合物；荧光粉；和聚（N-乙烯基吡唑）或其衍生物作为发光非共轭聚合物的共混物。

