(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H05B 33/14

(11) 공개번호 10-2004-0093531
(43) 공개일자 2004년11월06일

(21) 출원번호 10-2003-0027432
(22) 출원일자 2003년04월30일

(71) 출원인 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 김영철
서울특별시송파구잠실동320우성아파트108-606

김재경
서울특별시마포구대흥동660태영아파트102-702

유재웅
서울특별시서초구반포본동1161반포아파트84-206

박오옥
대전광역시유성구궁동392대동빌리지H-1호

박종혁
울산광역시중구복산1동동덕현대아파트103-914

임용택
전라북도전주시덕진구인후2가1563-13

(74) 대리인 주성민
장수길

심사청구 : 있음

(54) 나노복합체를 발광층으로 이용하는 고분자 전기발광 소자

요약

본 발명은 금속 나노입자와 발광 고분자를 혼합한 나노복합체를 발광층으로 이용함으로써, 발광층의 광산화를 억제시키고 발광 안정성 및 발광 효율을 향상시키는 고분자 전기발광 소자를 제공한다.

대표도

도 4

색인어

전기발광 소자, 금속 나노입자, 발광 고분자, 나노복합체, 광산화

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 고분자 전기발광 소자의 구조를 설명하기 위한 도면.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전기발광 소자의 나노복합체 발광층에 혼합되는 금 나노입자를 도시한 도면.

도 3은 나노복합체 발광층의 UV 흡수 및 광발광 특성을 설명하기 위한 도면.

도 4는 나노복합체 발광층의 광발광 세기의 특성을 설명하기 위한 도면.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전기발광 소자의 전기발광 세기의 특성을 설명하기 위한 도면.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전기발광 소자의 전류-전압 특성을 설명하기 위한 도면.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전기발광 소자의 구동 전압-발광 효율 특성을 설명하기 위한 도면.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10 : 양극 전극층

20 : 음극 전극층

50 : 발광층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기발광 소자에 관한 것으로서, 특히 발광 고분자와 금속 나노입자를 혼합한 나노복합체를 발광층으로 이용하는 고분자 전기발광 소자에 관한 것이다.

유기 전기발광(Organic Electroluminescence)은 음극(cathod)과 양극(anode)으로부터 각각 주입되는 전자(electron)와 정공(hole)이 유기물 박막에서 엑시톤(exciton)을 형성하고, 형성된 엑시톤으로부터 특정한 파장의 빛이 발생되는 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 기판(60) 위의 양극 전극층(10)과 음극 전측층(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 커서 정공의 주입이 용이한 ITO(Indium-Tin Oxide)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 발광층(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)의 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 고분자내에 엑시톤을 발생시킨다. 이 러한 엑시톤은 일중항(singlet) 상태의 엑시톤(이하, '일중항 엑시톤'으로 표현함)과 삼중항(triplet) 상태의 엑시톤(이하, '삼중항 엑시톤'으로 표현함)으로 구분되며, 각각 1:3의 비율로 발생된다. 일중항 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. 반면에, 일중항 엑시톤보다 긴 잔존 기간(life time)을 갖는 삼중항 엑시톤은 여기 상태로부터 비발광하면서 바닥 상태로 떨어진다. 특히, 삼중항 엑시톤은 그 에너지를 고분자 전기발광 소자(100)내에 존재하는 산소(oxygen)에 전달하여 산소 일중항 엑시톤을 발생시킨다. 이러한 산소 일중항 엑시톤은 카르복시기(carboxyl group)를 생성시킴으로써, 발광층(50)내의 발광 고분자 사슬(chain)을 절단하여 고분자 전기발광 소자(100)의 발광 성능을 저하시킬 뿐만 아니라 고분자 발광층(50)의 광산화(photooxidation) 현상을 발생시킨다. 이와 같이, 산소에 취약한 고분자 전기발광 소자(100)의 문제점을 해결하기 위하여, 봉지층(encapsulation layer)(70)을 형성시킴으로써 고분자 전기발광 소자(100)를 산소로부터 차단시킨다.

현재까지, 봉지기술을 통해 고분자 전기발광 소자(100)내에 산소가 침투하지 못하도록 하는 기술이 주로 이용되고 있지만, 이 기술은 봉지층(70) 형성을 위한 공정상의 온도가 고분자의 분해 온도보다 낮은 범위내에서만 수행되며, 유연성 디스플레이(flexible display) 소자에는 적용하기 어려운 단점이 있다.

한편, 고분자 발광층(50)의 광산화를 억제시키기 위한 다른 기술로는 광산화 반응의 원인인 삼중항 엑시톤의 에너지를 제거하는 기술이 있다. 즉, 고분자 전기 발광 프로세스에서 필연적으로 발생하는 삼중항 엑시톤의 에너지를 흡수할 수 있는 금속 입자 또는 반도체 입자를 발광 고분자와 혼합시킨 발광층을 이용함으로써 삼중항 엑시톤의 에너지를 제거할 수 있다.

그러나, 현재까지 문헌상에 보고된 금속 입자 또는 반도체 입자들은 수백 ㎚ 수준의 크기이므로, 약 100㎚ 정도의 발광층을 이용하는 고분자 전기발광 소자에는 적용하기가 불가능하며, 금속 입자 또는 반도체 입자의 제조 공정이 복잡한 문제점이 있다[Hale et al. Appl. Phys. Lett., 78, 1502, 2001][Lim et al. Synth. Metal, 128, 133, 2002].

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 입자의 크기가 충분히 작은 금속 나노입자와 발광 고분자를 혼합시킨 나노복합체를 발광층으로 이용함으로써, 발광층의 광산화를 억제시키고 발광 안정성 및 발광 효율을 향상시킨 고분자 전기발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 양극 전극층, 음극 전극층 및 발광층을 포함하는 고분자 전기발광 소자로서, 금속 나노입자와 발광 고분자가 혼합된 나노복합체를 발광층으로 이용하는 고분자 전기발광 소자가 제공된다.

이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

1~100㎚ 크기의 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 게르마늄(Ge) 등의 금속 나노입자들을 400~800㎚ 파장의 빛을 발생시키는 폴리다이헥실플루오렌(poly(dihexylfluorene)),폴리페닐렌비닐렌(poly(phenylenevinylene), 폴리다이옥틸플루오렌(poly(dioctylfluorene)) 등의 발광 고분자와 1 $\times 10^{-9}$ ~ 0.1의 부피분율로 적절하게 혼합시키면, 금속 나노입자들은 발광 고분자의 삼중항 엑시톤과 공명(resonance)을 이룸으로써 삼중항 엑시톤의 에너지를 흡수한다. 다음에서, 금 나노입자와 청색 발광 고분자인 폴리다이옥틸플루오렌을 혼합시킨 나노복합체를 고분자 전기발광 소자의 발광층으로 이용하는 실시예에 대하여 설명한다.

먼저, 금 나노입자를 제조하기 위하여, 30mM의 수용성 금속 클로라이드 용액 30㎖를 25mM의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide) 용액 80㎖에 혼합하면 금속염이 톨루엔 상(phase)으로 전이된다. 다음으로, 0.4M의 수소화보론나트륨($NaBH_4$) 25㎖를 첨가하여 환원시키고, 소정의 시간, 예를 들면 약 30분 정도의 시간 후에 물(water) 상과 톨루엔 상을 분리한다. 마지막으로 톨루엔 상을 0.1M의 황산(H_2SO_4), 수산화나트륨(NaOH)

용액 및 증류수에 차례대로 세척하여 건조시키면 5~10㎚ 크기의 금 나노입자가 생성된다. 이러한 금 나노입자는 청색 발광 고분자의 삼중항 엑시톤 에너지를 보다 잘 흡수하는 특성이 있다. 도 2는 투과 전자 현미경(transmission electron microscope)으로 관찰한 금 나노입자를 나타낸다.

금 나노입자와 청색 발광 고분자를 혼합시킨 나노복합체를 제조하기 위하여, 청색 발광 고분자인 폴리다이옥틸플루오렌을 클로로벤젠에 녹인 용액에 상술한 금 나노입자를 혼합한다. 폴리다이옥틸플루오렌에 혼합되는 금 나노입자의 부피분율을 0, 1.5×10^{-6}, 3×10^{-6} 및 3×10^{-5} 으로 조절한 각각의 용액을 기판위에 스핀 코팅함으로써 나노복합체의 발광층을 형성한다.

이러한 프로세스로부터 생성된 나노복합체 발광층의 UV 흡수 및 광발광(photoluminescence) 특성을 도 3에서 나타낸다. 도 3에 도시한 바와 같이, 폴리다이옥틸플루오렌에 혼합되는 금 나노입자의 부피분율이 증가하더라도 나노복합체 발광층의 UV 흡수 및 광발광 세기는 거의 변화가 없다. 즉, 폴리다이옥틸플루오렌에 혼합된 금 나노입자는 나노복합체 발광층의 흡광 및 발광 특성에는 큰 영향을 미치지 않음을 나타내며, 나노복합체 발광층의 두께나 물리적인 상태는 순수한 폴리다이옥틸플루오렌만으로 형성된 고분자 발광층의 경우와 유사하다는 것을 의미한다.

도 4는 나노복합체 발광층의 시간 변화에 대한 광발광 세기의 특성을 나타낸다. 금 나노입자의 부피분율을 점점 증가시킨 나노복합체 발광층일수록 오랜 시간동안 광발광의 세기 변화가 적음을 알 수 있다. 즉, 나노복합체 발광층은 순수한 고분자 발광층에 비해서 발광 안정성을 향상시킴을 의미한다.

전술한 바와 같이, 발광 고분자는 여기 상태에서 일중항 엑시톤 및 삼중항 엑시톤으로 구분되며, 파장이 약 530㎚ 정도인 빛의 에너지와 비슷한 수준인 청색 발광 고분자의 삼중항 엑시톤 에너지는 고분자 전기발광 소자내의 산소에 전달되어 고분자 발광층의 광산화 현상을 발생시킨다. 그러나, 본 발명에서는 파장이 500~550㎚ 정도인 빛의 에너지를 흡수하는 5~10㎚ 크기의 금 나노입자가 청색 발광 고분자인 폴리다이옥틸플루오렌의 삼중항 엑시톤과 공명을 이룸으로써, 금 나노입자는 삼중항 엑시톤의 에너지를 흡수하여 여기 상태로부터 바닥 상태로 떨어진다. 특히, 금 나노입자의 잔존 기간은 수 피코 초(pico second) 수준으로 매우 짧기 때문에, 긴 잔존 기간을 갖는 폴리다이옥틸플루오렌의 삼중항 엑시톤을 효과적으로 소멸시킨다. 따라서, 도 4에 도시한 바와 같이, 금 나노입자의 부피분율이 증가할수록 삼중항 엑시톤의 에너지를 효과적으로 흡수하여 나노복합체 발광층의 광산화를 억제시킬 뿐만 아니라 발광 안정성을 향상시킬 수도 있다.

도 5는 나노복합체 발광층을 이용한 고분자 전기발광 소자의 시간 변화에 대한 전기발광 세기의 특성을 나타낸다. 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전기발광 소자의 내구성 및 발광 성능을 분석하기 위하여, 고분자 전기발광 소자에 10V의 구동 전압을 인가하였다. 그 결과, 고분자 발광층을 이용한 종래의 고분자 전기발광 소자보다 나노복합체 발광층을 이용한 고분자 전기발광 소자의 전기발광 세기의 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 부피분율 1.5×10^{-6} 인 매우 적은 양의 금 나노입자가 혼합된 나노복합체 발광층을 이용한 경우에도 시간 변화에 대한 고분자 전기발광 소자의 전기발광 세기의 감소 현상이 크게 개선됨을 알 수 있다.

도 6은 나노복합체 발광층을 이용한 고분자 전기발광 소자의 전류-전압 특성을 나타낸다. 특히, 부피분율 1.5×10^{-6} 의 금 나노입자가 혼합된 나노복합체 발광 층을 이용하는 고분자 전기발광 소자가 고분자 발광층을 이용한 종래의 고분자 전기발광 소자에 비해서 전류가 크게 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과에 대하여 이하에서 설명하기로 한다.

나노복합체 발광층은 폴리다이옥틸플루오렌을 클로로벤젠에 녹인 용액에 금 나노입자를 혼합시킨 용액을 양극 전극층 또는 정공 수송층에 스핀 코팅함으로써 형성된다. 스핀 코팅과정에서 금 나노입자들은 정전기적 인력(attractive force)에 의해 양극 전극층 또는 정공 수송층에 붙거나 혹은 금 나노입자들이 서로 붙으면서 계면이 이동하는 모세관 전기 현상(capillary electrical phenomenon)이 발생한다. 그 결과, 나노복합체 발광층의 표면에 나노 스케일의 요철이 형성됨으로써, 음극 전극층으로부터 전자가 주입되는 계면적이 크게 증가한다. 따라서, 증가된 계면적에 의해 음극 전극층으로부터 주입되는 전자가 증가함으로써 부피분율 1.5×10^{-6} 의 금 나노입자가 혼합된 나노복합체 발광층을 이용하는 고분자 전기발광 소자의 전류도 증가한 것으로 판단된다. 그러나, 금 나노 입자의 부피분율이 증가할수록 고분자 전기발광 소자의 전류가 다시 감소하며, 특히 금 나노입자의 부피분율이 3×10^{-5} 까지 증가하면 급격한 전류의 감소 현상을 보인다. 이러한 결과는 금 나노입자의 정공 차단(hole blocking) 효과가 그 원인으로 판단된다.

도 7은 구동 전압 변화에 대한 나노복합체 발광층을 이용한 고분자 전기발광 소자의 발광 효율을 나타낸다. 폴리다이옥틸플루오렌과 혼합되는 금 나노입자의 부피분율이 증가할수록 고분자 전기발광 소자의 발광 효율이 증가하는 반면에, 구 동 전압도 증가함을 알 수 있다. 즉, 도 6을 참조하여 전술한 바와 같이, 혼합되는 금 나노입자의 양이 증가할수록 고분자 전기발광 소자의 전하 이송체 중의 하나인 정공을 차단하는 효과가 증가하기 때문에 높은 구동 전압이 필요하다.

설명의 편의상, 금 나노입자와 폴리다이옥틸플루오렌을 혼합시킨 나노복합체를 고분자 전기발광 소자의 발광층으로 이용하는 실시예에 대해서만 설명하였지만, 금, 은, 백금, 니켈, 철, 코발트, 게르마늄 등의 금속으로 산화알루미늄(Al

$_2$O $_3$), 산화마그네슘(MgO), 몰리브데나이트(MoS $_2$), 이산화규소(SiO $_2$), 질화붕소(BN) 등의 임의의 무기(inorganic)계 입자 또는 임의의 고분자 입자 표면을 코팅한 금속 나노입자들을 발광 고분자와 1 ×10 $^{-9}$ ~ 0.1 정도의 부피분율로 적절하게 혼합한 나노복합체를 고분자 전기발광 소자의 발광층으로 이용할 수도 있다.

발명의 효과

본 발명은 금속 나노입자와 발광 고분자를 혼합한 나노복합체를 발광층으로 이용하는 고분자 전기발광 소자를 제공함으로써, 발광층의 광산화를 억제시켜 고분자 전기발광 소자의 발광 안정성을 향상시킨다. 또한, 발광 고분자에 혼합되는 금속 나노입자의 양을 적절하게 조합시킴으로써, 나노복합체 발광층으로의 전자 주입의 효율을 높이고, 전자에 비하여 이동도가 빠른 정공을 차단하는 역할을 동시에 수행하여 고분자 전기발광 소자의 발광 효율을 높인다.

상술한 실시예는 본 발명의 원리를 응용한 다양한 실시예의 일부를 나타낸 것에 지나지 않음을 이해해야 한다. 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 본질로부터 벗어남이 없이 여러 가지 변형이 가능함을 명백히 알 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
양극 전극층, 음극 전극층 및 발광층을 포함하는 고분자 전기발광 소자로서,

금속 나노입자와 발광 고분자가 혼합된 나노복합체를 상기 발광층으로 이용하는 고분자 전기발광 소자.

청구항 2.
제 1 항에 있어서,

상기 금속은 금, 은, 백금, 니켈, 철, 코발트 및 게르마늄으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 고분자 전기발광 소자.

청구항 3.
제 1 항에 있어서,

상기 발광 고분자는 400 내지 800㎚ 파장의 빛을 발생시키는 고분자 전기발광 소자.

청구항 4.
제 3 항에 있어서,

상기 발광 고분자는 폴리다이헥실플루오렌, 폴리페닐렌비닐렌 및 폴리다이옥틸플루오렌으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 고분자 전기발광 소자.

청구항 5.
제 4 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 1 내지 100㎚의 크기이며, 상기 발광 고분자와 1 ×10 $^{-9}$ 내지 0.1의 부피분율로 혼합되는 고분자 전기발광 소자.

청구항 6.
제 5 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 금 나노입자이며, 상기 발광 고분자는 폴리다이옥틸플루오렌인 고분자 전기발광 소자.

청구항 7.
제 6 항에 있어서,

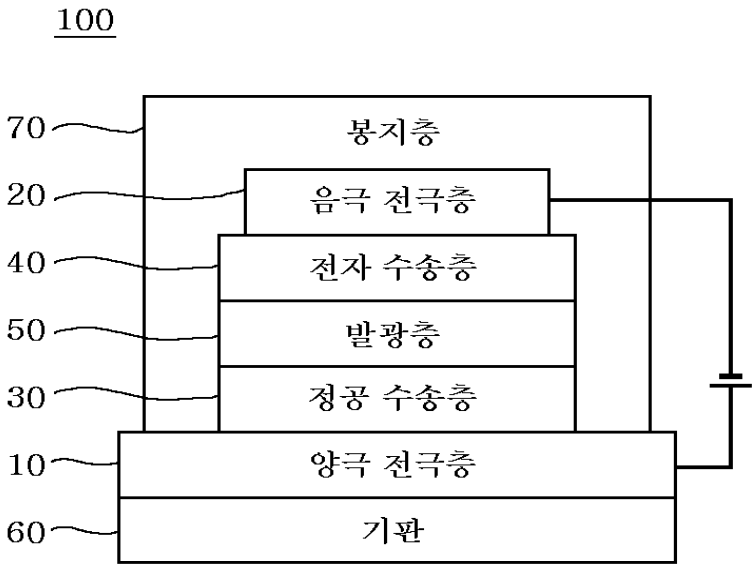
상기 금 나노입자는 5 내지 10㎚의 크기인 고분자 전기발광 소자.

청구항 8.
제 1 항에 있어서,

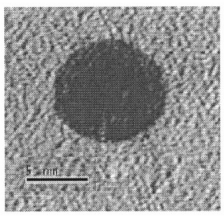
무기계 입자 또는 고분자 입자 표면에 코팅된 상기 금속 나노입자들을 상기 발광 고분자와 1 ×10 $^{-9}$ 내지 0.1의 부피분율로 혼합한 나노복합체를 상기 발광층으로 이용하는 고분자 전기발광 소자.

도면

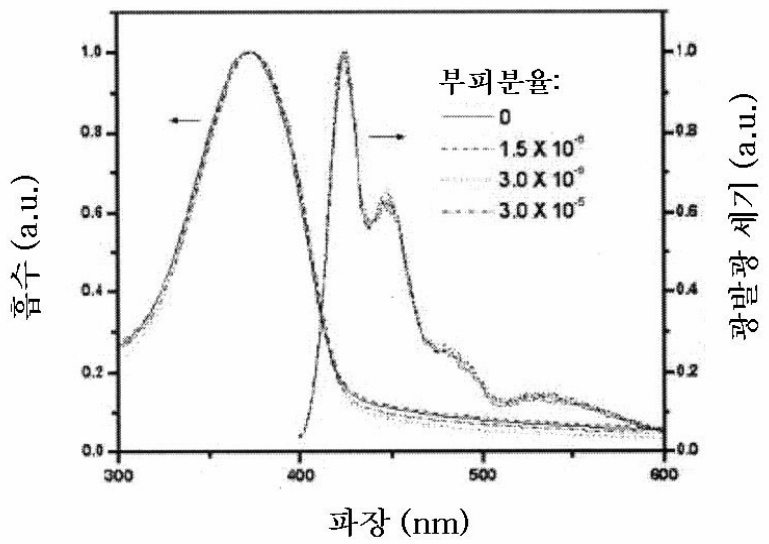
도면1



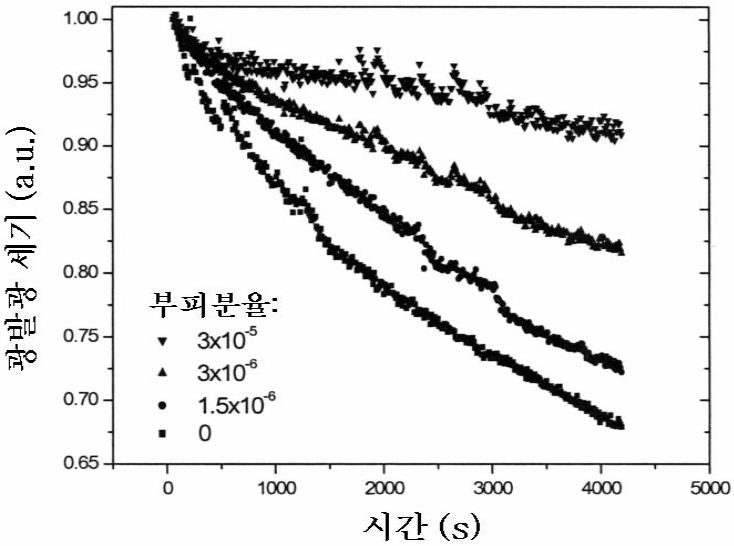
도면2



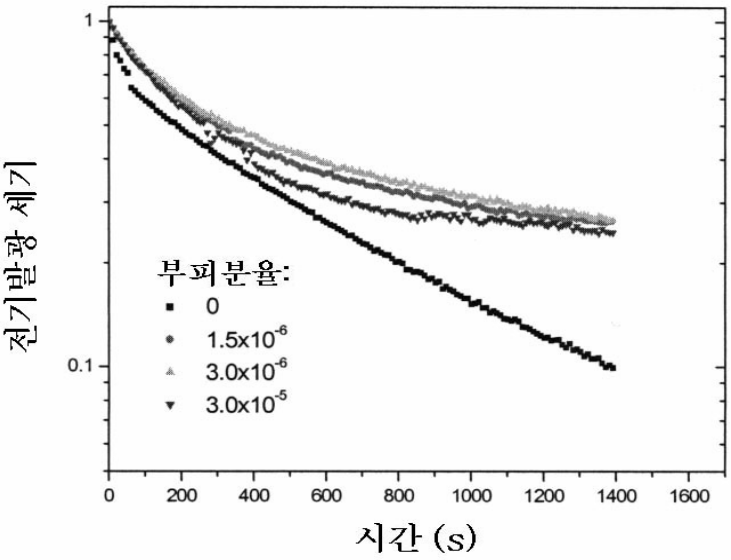
도면3


흡수 (a.u.)
광발광 세기 (a.u.)
파장 (nm)
부피분율:
0
1.5 X 10⁻⁶
3.0 X 10⁻⁵
3.0 X 10⁻⁵

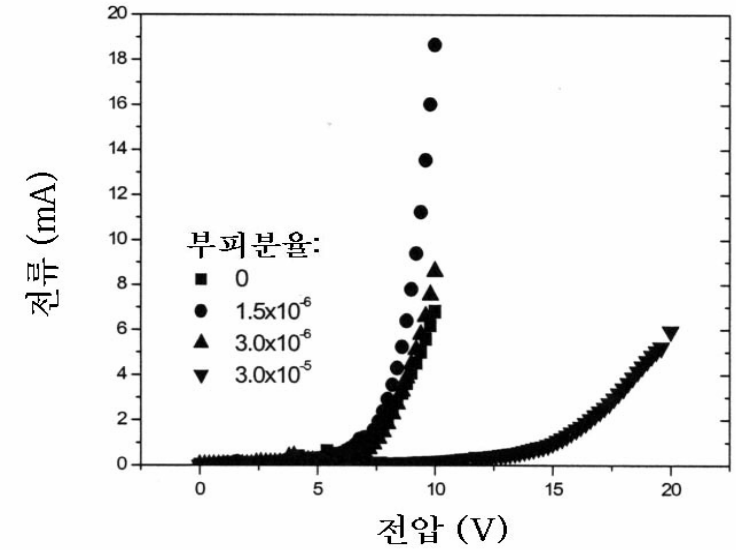
도면4


광발광 세기 (a.u.)
시간 (s)
부피분율:
3x10⁻⁵
3x10⁻⁶
1.5x10⁻⁶
0

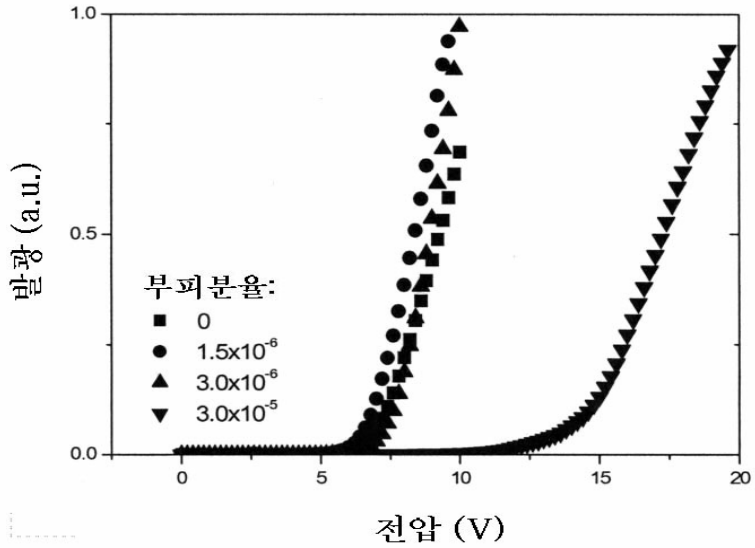
도면5


전기발광 세기
시간 (s)
부피분율:
0
1.5x10⁻⁶
3.0x10⁻⁶
3.0x10⁻⁵

도면6


전류 (mA)
전압 (V)
부피분율:
0
1.5x10-6
3.0x10-6
3.0x10-5

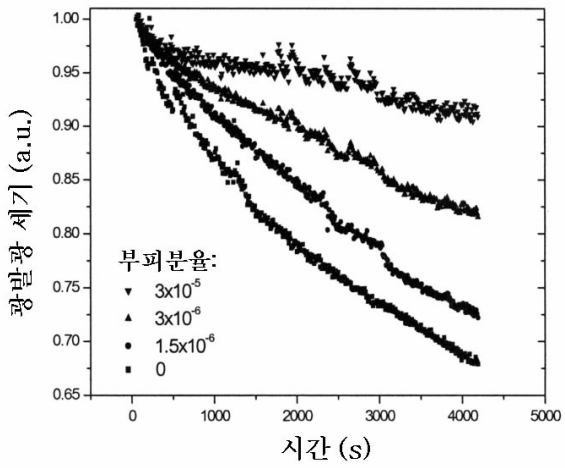
도면7


발광 (a.u.)
전압 (V)
부피분율:
0
1.5x10-6
3.0x10-6
3.0x10-5

专利名称(译)	一种使用纳米复合材料作为发光层的聚合物电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020040093531A	公开(公告)日	2004-11-06
申请号	KR1020030027432	申请日	2003-04-30
[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 YOUNGCHUL 김영철 KIM JAEKYEONG 김재경 YU JAE WOONG 유재웅 PARK OOK 박오옥 PARK JONGHYEOK 박종혁 LIM YONGTAIK 임용택		
发明人	김영철 김재경 유재웅 박오옥 박종혁 임용택		
IPC分类号	H05B33/00 H01L51/50 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/00 B82Y20/00		
CPC分类号	C09K2211/187 H01L51/5012 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/188 H01L51/0038 H01L51/0039 B82Y30/00 B82Y20/00 C09K2211/185		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL CHU，晟敏		
其他公开文献	KR100537966B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种聚合物发光器件，其提高了发光稳定性和发光效率，抑制了发光层的光氧化，并且将金属纳米颗粒和发光聚合物混合的纳米复合材料用作发光层。电致发光元件，金属纳米粒子，发光聚合物，纳米复合材料，光氧化。


1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
광발광 세기 (a.u.)
부피분율:
3x10-5
3x10-6
1.5x10-6
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
시간 (s)