

|                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                  |                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A)                                                                                                                                                               | (11) 공개번호 10-2011-0064664<br>(43) 공개일자 2011년06월15일 |
| (51) Int. Cl.<br><i>C09K 11/06</i> (2006.01)<br>(21) 출원번호 10-2009-0121353<br>(22) 출원일자 2009년12월08일<br>심사청구일자 없음 | (71) 출원인<br>고려대학교 산학협력단<br>서울 성북구 안암동5가 1<br>(72) 발명자<br>이철의<br>서울시 종로구 평창동 350-2 아름마을 을동 201호<br>이규원<br>서울시 성북구 안암동5가 128-11 404호<br>박준규<br>전북 전주시 덕진구 송천2동 주공1차아파트 121동 101<br>(74) 대리인<br>송경근 |                                                    |

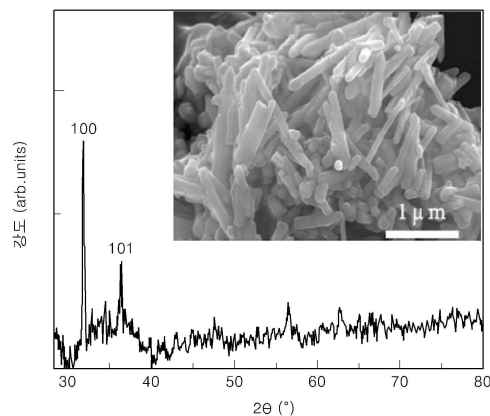
전체 청구항 수 : 총 1 항

#### (54) 향상된 발광 특성을 갖는 유기-무기 이중 접합 구조의 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법

##### (57) 요약

향상된 발광 특성을 갖는 유기-무기 이중 접합 구조의 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법이 개시된다. 유기 발광 다이오드는 무기계 나노 막대로 이루어져 비방사 에너지 전달을 위한 도너로 기능하는 제1박막과 제1박막의 상부에 배치되며, 제1박막으로부터 에너지를 전달받는 어셉터로 기능하는 유기 염료를 가지는 제2박막으로 구성된다. 본 발명에 따르면, 무기 박막과 유기 박막 사이에 어떠한 이격층을 가지지 않으므로 구조적으로 간단하고, 무기 나노 막대로부터 유기 염료로의 비방사 에너지 전달에 의한 에너지 전달의 효율을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10583C0211614/2009K001316

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원/한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 기술기반구축사업/원자력연구개발사업

연구과제명 신 나노공정 기술 및 장비 개발 산학연 혁신 클러스터/재료 및 생체계의 수소결합에 대한 양성자 조사효과(3단계2차년도)

기여율

주관기관 국민대학교/고려대학교산학협력단

연구기간 2008년12월01일~2009년11월30일/2009년04월01~2010년 03월31일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

무기계 나노 막대로 이루어져 비방사 에너지 전달을 위한 도너로 기능하는 제1박막; 및

상기 제1박막의 상부에 배치되며, 상기 제1박막으로부터 에너지를 전달받는 어셉터로 기능하는 유기 염료를 포함하는 제2박막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 향상된 발광 특성을 갖는 유기-무기 이중 접합 구조의 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 무기 나노 막대 물질과 유기 염료가 도핑된 고분자 물질의 이중 접합 구조의 박막을 사용하여 제조된 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode : OLED)는 저비용으로 고수율의 제조가 가능한 특성을 가지고 있다. 그리고 유기 접합 폴리머 물질은 용이한 공정과 양호한 광전 특성으로 인해 연구자들 사이에 보다 많은 주목을 받고 있다. 한편 무기 나노 결정은 이중 접합 구조에서 단일 분산 조건과 보다 효과적인 전하 전달을 제공하기에 가장 적합한 물질이다.

[0003] 유기 발광 다이오드는 주로 도너(donor)의 역할을 하는 고분자와 어셉터(acceptor)의 역할을 하는 소량의 여러 가지 염료를 용매를 이용하여 혼합함으로써 발광의 색깔을 조절할 뿐만 아니라 효율에서도 많은 이득을 보이는 소자이다. 기존의 유기 발광 다이오드의 양호한 발광 특성은 에너지 전달이라는 물리적 과정이 있기에 가능하다. 즉 유기 발광 다이오드는 외부에서 도너분자의 밴드 갭보다 높은 에너지의 빛을 받으면 낮은 상태에서 높은 상태로 전자들이 여기하여 전자-정공 쌍(electron-hole pair) 혹은 엑시톤(exciton)이 생성된다. 이런 엑시톤들은 어셉터 분자의 여기 상태로 확산(diffusion)되어 기저 상태로 떨어지면서 발광하게 된다. 이렇게 도너에서 어셉터로 엑시톤들이 전달되는 과정을 에너지 전달이라고 한다.

[0004] 현재 이러한 유기 발광 다이오드에서 발광 효율의 증가와 발광 효율의 근본적인 제약 조건에 대한 연구들 중에서 인광 염료를 대체 사용하여 에너지 효율을 증대시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 유기 발광 다이오드의 연구가 주로 유기물에 국한되어 있고, 유기/무기 이중 접합에 대한 에너지 전달은 많은 연구가 되어 있지 않으며, 실제로 이러한 이중 접합 구조의 장점에 대한 이해도 충분치 않은 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 유기 구조에 비해 구조적 및 전기적으로 더욱 안정한 상태를 가지는 유기/무기 이중 접합 발광 다이오드를 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 유기 구조에 비해 구조적 및 전기적으로 더욱 안정한 상태를 가지는 유기/무기 이중 접합 발광 다이오드의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

#### 과제 해결수단

[0007] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드는, 무기계 나노 막대로 이루어져 비방사 에너지 전달을 위한 도너로 기능하는 제1박막; 및 상기 제1박막의 상부에 배치되며, 상기 제1박막으로부터 에너지를 전달받는 어셉터로 기능하는 유기 염료를 포함하는 제2박막;을 갖는다.

#### 효과

[0008] 본 발명에 따른 향상된 발광 특성을 갖는 유기-무기 이중 접합 구조의 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법에

의하면, 무기 박막과 유기 박막 사이에 어떠한 이격층을 가지지 않으므로 구조적으로 간단하고, 무기 나노 막대로부터 유기 염료로의 비방사 에너지 전달에 의한 에너지 전달의 효율을 향상시킬 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0009] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 향상된 발광 특성을 갖는 유기-무기 이중 접합 구조의 유기 발광 다이오드 및 그 제조 방법의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다.
- [0010] 하이브리드 무기-유기 시스템에 기반한 소자들은 고효율 나노 결정 레이저, 태양전지 및 향상된 광 효율을 갖는 나노 조성물 등을 포함한다. 본 발명은 이 중에서 하층물질로 산화아연(ZnO) 나노 막대 박막과 상층물질로 염료 도핑된 중합체를 사용한다. 양호한 정공 전달 특성을 갖는 Poly(9-vinylcarbazole)(PVK)은 전계발광 소자에서 주된 형광물질로 사용되며, 양호한 형광 염료인 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran(DCM)은 효율과 색순도를 향상시키기 위한 불순물로서 유기 LED에 매우 유용하다.
- [0011] 에너지 전달 효율은 강하게 커플링 되어 있는 무기물질과 유기물질 사이의 코히런트 커플링에 의하거나 무기층 으로부터 유기층으로의 비방사 에너지 전달에 의해 언급된다. 비방사 에너지 전달은 실제 양자를 포함하지 않으며, 피스터 이론상으로 비방사적으로 여기된 도너(D)는 긴 영역( $\sim 40\text{--}100\text{ \AA}$ )의 다이폴-다이폴 상호작용에 의해 어셉터(A)로 전달한다. DCM 도핑된 PVK와 같은 Guest-Host 시스템에서 호스트에 형성된 여기자(Exiton)들은 피스터 에너지 전달을 통해 형광 염료로 전달된다. 기저 상태에서 여기 상태로의 전이는 도너와 어셉터 모두에 대해 요구되기 때문에, 이러한 방식은 단지 어셉터 분자의 단일항 여기 상태(Singlet State)에 이르는 에너지만을 전달한다. ZnO는 3.37 eV의 넓은 직접 밴드 갭과  $\sim 60\text{ meV}$ 의 큰 여기 구속 에너지로 인해 무기 도너로서 선택되었으며, 이러한 특성에 의해 대기 온도에서도 뚜렷하고 안정적인 방출이 가능하여 ZnO는 광자 소자 및 생의학 응용과 같은 응용에 매우 적합하다.
- [0012] 단일 결정 ZnO 나노 막대는 수용성의 선형 폴리머 폴리비닐 피롤리돈과 아연 아세테이트 전구체로부터 솔-겔 기법에 의해 합성된다. ZnO 나노 막대(nanorod)의 형태와 결정 구조는 전자선 주사 현미경(Scanning Electron Micrograph : SEM)과 엑스 레이 회절기(X-Ray Diffraction : XRD)에 의해 확인될 수 있다. 도 1은 무기물인 ZnO 나노 막대 박막을 측정된 엑스레이 회절 실험 측정 결과를 도시한 도면이다. 도 1의 X축은 ZnO에 대한 육각 wurtzite 위상이다.
- [0013] 도 1을 참조하면, 약  $32^\circ$  에서 가장 우세한 결정 방향(100)을 가지고, 약  $37^\circ$  에서 다음으로 우세한 결정 방향(101)을 가짐을 확인할 수 있다. 또한 도 1의 우측 상방에 위치한 SEM 사진을 살펴보면, 단일 결정 ZnO 박막은 나노 막대 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이 ZnO 나노 막대가 양호하게 합성되어 박막으로 만들어졌음을 알 수 있다. 합성된 ZnO 나노 막대의 길이와 직경은 각각  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 와  $\sim 50\text{ nm}$ 이다. 광학적 측정을 위해  $1\times 1\text{ cm}$ 의 활성 영역을 갖는 수정 웨이퍼를 세척 및 건조했다. ZnO 나노 막대 박막은 ZnO 나노 막대를 메탄올에 혼합하여 스핀코팅을 수행하여 제조되며, 스핀코팅 후  $300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 공기 중에서 가열 처리(annealing)를 수행하였다. 그리고 PVK 뿐만 아니라 다양한 농도를 가진 DCM을 클로로포름에 용해시킨 후 해당 용액을 드롭 캐스팅(drop casting)으로 수정 웨이퍼 또는 ZnO 나노 막대 박막 상에 새로운 박막을 형성하였다. 이와 같이 제조된 소자(즉, PVK:DCM의 단일막(single layer : SL)과 ZnO/DCM 및 ZnO/PVK:DCM의 이중막(double layer : DL))의 광학적 특성은 351 nm의 파장을 갖는 Ar 이온 레이저 여기원을 가진 수제 PL 측정 시스템을 사용하여 광 발광(photoluminescence : PL) 측정에 의해 조사되었다.
- [0014] 도 2는 PVK와 DCM 단일막의 광 발광 스펙트럼과 PVK:DCM 단일막의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면이다. PVK-DCM 혼합물에 대한 기존의 연구결과에 따르면, PVK 방출과 DCM 흡수 사이의 스펙트럼 중첩 각도는 효율적인 에너지 전달에 충분하다. PVK PL 피크는 DCM 농도가 증가함에 따라 급속하게 감소하며, 약  $\sim 30\text{ wt\%}$ 에서 사라진다. 긴 영역 특성을 가진 피스터 에너지 전달은 낮은 농도의 발광 염료에서 PL 스펙트럼을 지배한다. 따라서 PL 스펙트럼은 심지어  $0.5\text{ wt\%}$ 의 낮은 DCM 농도에서 상당히 적색편이되어 있음을 알 수 있다. 접합된 폴리머로부터 형광 염료로의 에너지 전달은 해당 과정이 주로 단일항 여기 상태를 포함할 때 매우 빠르다. 따라서 여기 형성에 직접적으로 이어지는 PVK-DCM 시스템에서 고속 에너지 전달은 상호시스템 교차와 같은 앞서는 비방사 손실을 포함하지 않는다.
- [0015] 도 3은 PVK:DCM 단일 박막의 스펙트럼과 ZnO/PVK:DCM 이중 박막의 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 3을 참조하면, 무기물인 ZnO 나노 막대에서 유기물인 고분자와 염료와의 스펙트럼 중첩이 있음을 알 수 있고, 이는 무기물에서 유기물(즉, 고분자와 염료)로의 에너지 전달이 가능할 수 있음을 의미한다. 한편 도 3에 도시된 스펙트럼은 ZnO 단일 박막, 질량 농도가 상이한 ZnO/PVK 이중 박막(질량 농도 50 %, 질량 농도 25 %, 질량 농도 12.5

%), 질량 농도가 25 %인 PVK/DCM 단일 박막 및 DCM 단일 박막에 대해 측정된 결과이다. 구체적으로 PVK에 대한 DCM의 질량 농도는 모두 25 %로 고정되었고, ZnO에 대한 PVK의 농도는 각각 50, 25 및 12.5 %로 만들어진 ZnO/PVK:DCM의 이중 접합 구조를 가진 박막들에 대해 측정을 수행하였다. ZnO 단일 박막의 스펙트럼은 380 nm에서 최대 세기를 갖는다. 도 3에서 알 수 있듯이, ZnO를 기준으로 PVK의 질량 농도가 증가할수록 ZnO의 발광이 감소하는 반면에 PVK에서 DCM으로의 에너지 전달이 일어나 최종적으로 DCM의 광 발광은 증가함을 알 수 있다. 이로부터 유기/무기 이중 접합의 에너지 전달이 일어남을 확인할 수 있다. PVK의 양과 PVK의 무게 농도가 모두 동일한 조건에서, 무게 농도가 25 wt%인 PVK:DCM 단일 박막의 광 발광 스펙트럼과 비교할 때 무게 농도가 25 wt%인 ZnO/PVK 이중 박막의 광 발광 스펙트럼은 616 nm에서 590 nm로 청색편이 되었고, 매우 강한 세기를 가지고 있다. 이로부터 ZnO 나노 막대로부터 비방사 에너지 전달이 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 단순히 PVK의 질량비를 증가시키는 것이 아닌 무기-유기 비방사 에너지 전달 메커니즘에 의해 광 발광 강도가 향상됨은 도 3에 도시된 광 발광 스펙트럼으로부터 용이하게 파악될 수 있다.

[0016] 이전 연구에 따르면, 도너층과 어셉터층 사이의 이격층의 두께는 피스터 에너지 전달의 세기를 결정한다. 그러나 본 발명에 따른 이중 접합 구조의 박막은 무기 물질과 유기 물질 사이에 어떠한 이격층을 가지지 않으며, 비방사 에너지 전달이 우세하다. 피스터 에너지 전달 메커니즘에서, 에너지 전달 효율은 도너 방사 스펙트럼과 어셉터 흡수 스펙트럼 사이의 스펙트럼 중첩 뿐만 아니라 도너와 어셉터 사이의 거리에도 종속적이다. 전형적으로, 피스터 에너지 전달에 대한 최대 거리는 30-50 Å이다. 도 4는 상온에서 PVK와 DCM의 정규화된 흡수도(absorbance : ABS)와 ZnO 나노 막대의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 4를 참조하면, 무기물인 ZnO 나노 막대의 방사와 유기물인 PVK 흡수 사이 보다, 무기물인 ZnO 나노 막대의 방사와 유기물인 DCM 흡수 사이에 스펙트럼 중첩이 있음을 알 수 있다. 따라서 ZnO 나노 막대 박막과 DCM 사이에 효율적인 피스터 에너지 전달이 발생한다.

[0017] 도 5는 세 가지의 박막에 대한 에너지 전달 효율을 도시한 도면이다. 세 가지 박막은 각각 PCK:DCM 단일 박막(S1), ZnO/DCM 이중 박막(S2) 및 ZnO/PVK:DCM 이중 박막(S3)이다. PCK:DCM 단일 박막(S1)에서 DCM은 어셉터의 기능하며, PVK는 도너로 기능한다. 반면, ZnO/DCM 이중 박막(S2) 및 ZnO/PVK:DCM 이중 박막(S3)에서 DCM은 어셉터의 기능하고, ZnO이 도너로 기능한다. 상대적인 에너지 전달효율은 다음의 수학적식에 의해 얻어진다.

### 수학적식 1

$$\phi(A:D) = \frac{\int I_A(\lambda) d\lambda}{\int [I_A(\lambda) + I_D(\lambda)] d\lambda}$$

[0018]

[0019] 여기서,  $I_A(\lambda)$ 와  $I_D(\lambda)$ 는 각각 어셉터와 도너의 광 발광 강도이다.

[0020] 다이폴-다이폴 상호작용에 의한 PVK로부터 DCM으로의 피스터 에너지 전달로서 설명될 수 있는 PVK:DCM 박막에 대한 상대적인 에너지 전달 효율  $\phi(A:D)$ 는 DCM 대 PVK의 무게 농도에 매우 민감하다. 이와 달리, ZnO/DCM 박막의 상대적인 에너지 전달 효율  $\phi(A:D)$ 는 다이폴-표면 상호작용에 의한 ZnO로부터 DCM으로의 피스터 에너지 전달로 설명될 수 있다. DCM 대 PVK의 무게 농도가 고정되어 있는 ZnO/PVK:DCM 박막에서 상대적인 에너지 전달 효율  $\phi(A:D)$ 는 ZnO/DCM 박막보다는 PVK:DCM 박막과 매우 가까운 형태를 가지며, DCM 대 ZnO의 무게 농도에 매우 민감하다. 이로부터 PVK가 분광증감제로서의 역할을 함을 알 수 있다. 어셉터 대 도너의 무게 농도의 함수로서 DCM 방사의 피크 위치 역시 독특한 소자 구조에 대해 상대적인 에너지 전달 효율  $\phi(A:D)$ 와 매우 유사한 경향을 갖는다. ZnO/PVK:DCM 박막의 피크 위치는 상당히 청색편이되며, PVK:DCM 박막의 피크 위치와의 일관성을 보여준다. 이때 ZnO/PVK:DCM 박막에서 에너지 전달은  $\text{ZnO} \rightarrow \text{PVK} \rightarrow \text{DCM}$ 로 단계적으로 이루어지고 있다.

[0021] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

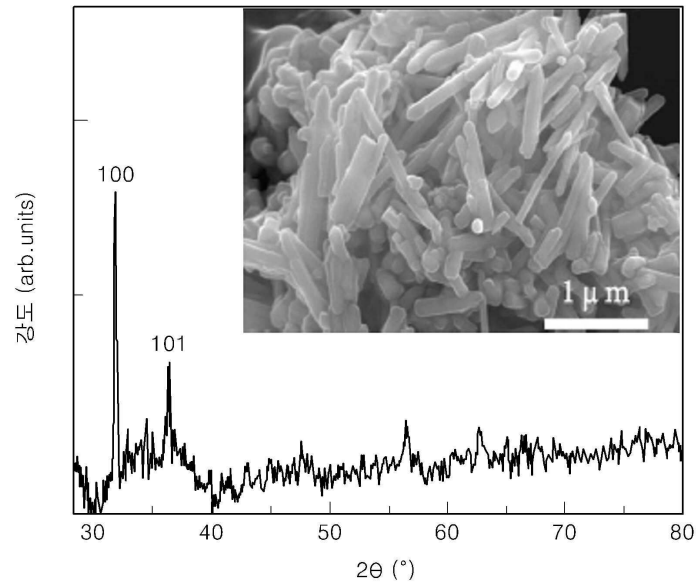
### 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 무기물인 ZnO 나노 막대 박막을 측정된 엑스레이 회절 실험 측정 결과를 도시한 도면,

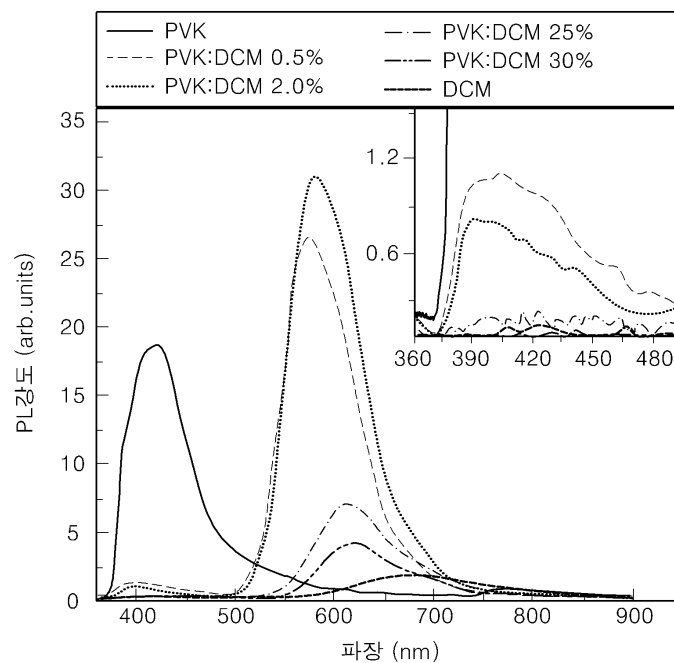
- [0023] 도 2는 PVK와 DCM 단일막의 광 발광 스펙트럼과 PVK:DCM 단일막의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면,
- [0024] 도 3은 PVK:DCM 단일 박막의 스펙트럼과 ZnO/PVK:DCM 이중 박막의 스펙트럼을 도시한 도면,
- [0025] 도 4는 상온에서 PVK와 DCM의 정규화된 흡수도(absorbance : ABS)와 ZnO 나노 막대의 광 발광 스펙트럼을 도시한 도면, 그리고,
- [0026] 도 5는 세 가지의 박막에 대한 에너지 전달 효율을 도시한 도면이다.

## 도면

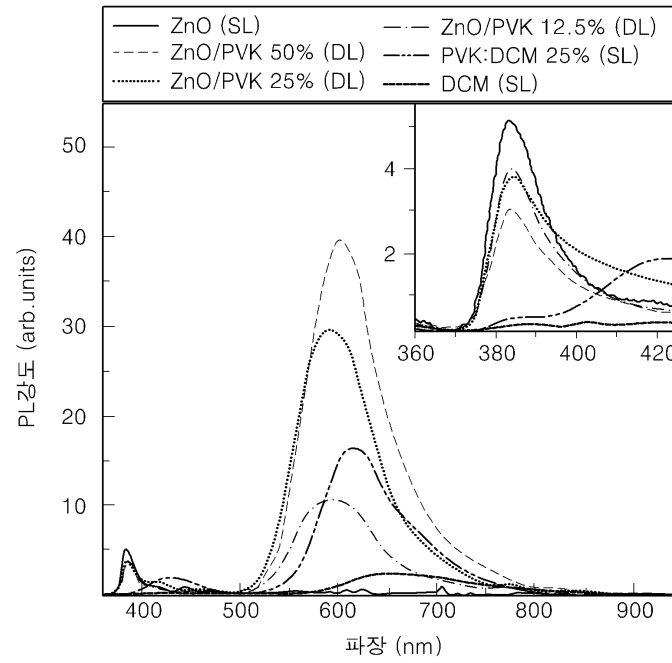
### 도면1



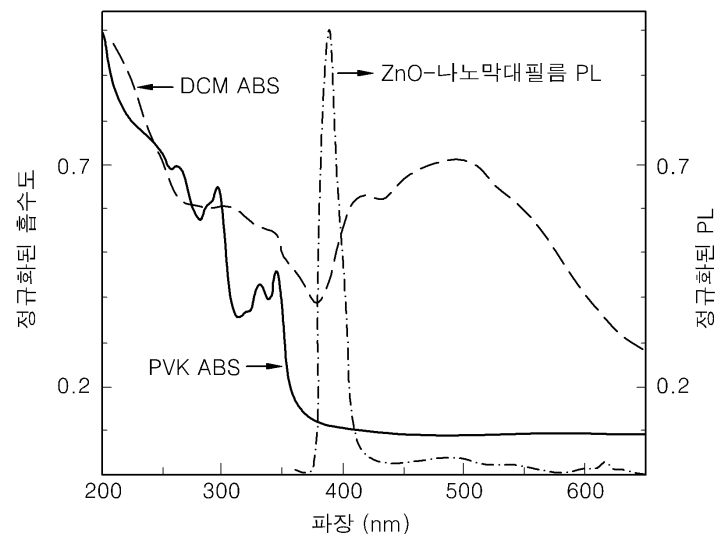
### 도면2



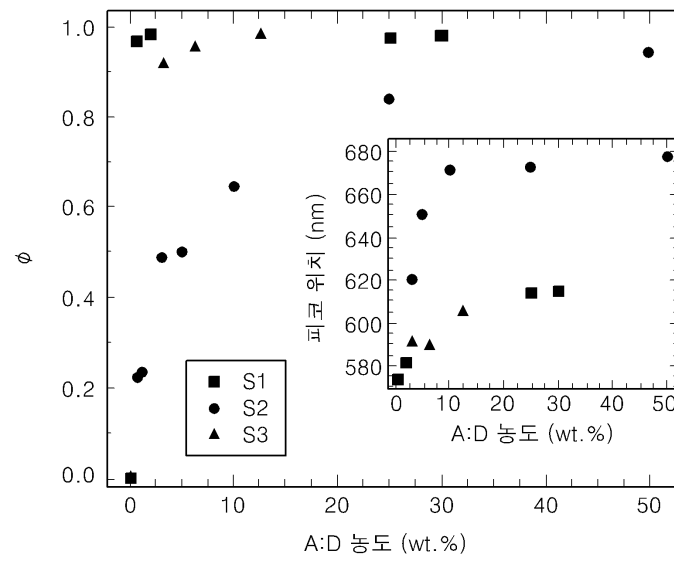
도면3



도면4



도면5





|                |                                                                   |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 具有改善的发光特性的有机 - 无机异质结结构的有机发光二极管及其制造方法                              |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020110064664A</a>                                  | 公开(公告)日 | 2011-06-15 |
| 申请号            | KR1020090121353                                                   | 申请日     | 2009-12-08 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 高丽大学校产学协力团                                                        |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 高丽大学产学合作基金会                                                       |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 高丽大学产学合作基金会                                                       |         |            |
| [标]发明人         | LEE CHEOL EUI<br>이철의<br>LEE KYU WON<br>이규원<br>PARK JUN KUE<br>박준규 |         |            |
| 发明人            | 이철의<br>이규원<br>박준규                                                 |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06                                                         |         |            |
| CPC分类号         | C09K11/06 C09K11/08 H01L51/5012 Y10S428/917                       |         |            |
| 代理人(译)         | 宋京根                                                               |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                         |         |            |

#### 摘要(译)

目的：提供有机 - 无机异质结构的有机发光二极管，通过从无机纳米棒到有机染料的非辐射能量转移，提高能量转移效率。组成：具有增强的发光特性的有机 - 无机异质结构的有机发光二极管包括第一薄膜和第二薄膜。第一薄膜包括无机纳米棒，并且用作非辐射能量转移的供体。第二薄膜布置在第一薄膜的上部，并包括用作从第一薄膜转移的受主的有机染料。

