

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0012346 (43) 공개일자 2013년02월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)		(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)
(21) 출원번호 10-2011-0073488		(72) 발명자 박철민 서울특별시 마포구 신수로 15, 110동 1202호 (현석동, 강변 현대홈타운)
(22) 출원일자 2011년07월25일 심사청구일자 2011년07월25일		성진우 서울특별시 관악구 신림6동 357-51 (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 김윤보

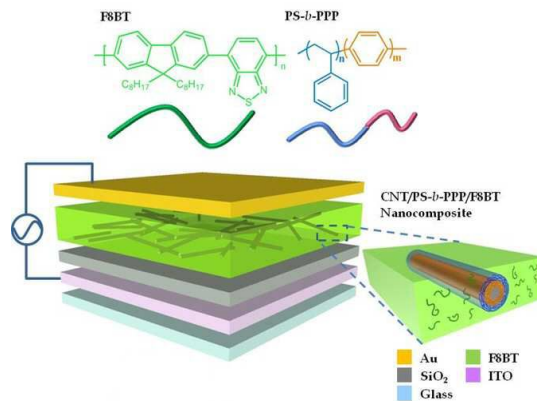
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 교류 전계에 의한 고분자 발광 소자에 관한 기술로서, 더욱 구체적으로는 본 발명은 고분자 발광 소자에 단일벽 탄소나노튜브(SWNT, Single Wall Carbon Nanotube)를 혼합하여 제조한 박막을 발광층으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

최연식

서울특별시 서초구 반포2동 25동 802호

조성환

서울특별시 용산구 효창원로 17, 리버힐 삼성아파트 107동 1803호 (산천동)

특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 하부전극;

상기 하부전극 상에 형성된 절연층;

상기 절연층 상에 형성된 유기 발광 고분자, SWNT(single wall carbon nanotube) 및 블록공중합체를 포함하는 나노복합체 박막; 및

상기 나노복합체 박막 상에 형성된 상부전극을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 2

제1항에서, 상기 기관은 유리기관 또는 투명성 플라스틱 기관인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 3

제1항에서, 상기 하부전극은 투명성 전극인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 4

제3항에서, 상기 하부전극이 ITO(Indium Tin Oxide) 전극인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 5

제1항에서, 상기 절연층으로 SiO₂ 또는 PVP(poly(4-vinylphenol))인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 6

제1항에서, 상기 유기 발광 고분자는 F8BT(poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) 및 PFO(poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 7

제1항에서, 상기 나노복합체 박막에서 유기 발광 고분자 중량 기준 SWNT는 5 내지 4 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 8

제1항에서, 상기 블록공중합체는 공액(conjugation) 블록공중합체인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 9

제8항에서, 상기 공액 블록공중합체가 PS-*b*-PPP(poly(styrene-*block*-paraphenylene)) 또는 PS-*b*-P4VP(poly(styrene-*block*-4-vinyl pyridine))인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자.

청구항 10

기판 위에 하부전극을 형성하는 단계;

상기 하부전극 위에 절연층을 형성하는 단계;

상기 절연층 위에 유기 발광 고분자, SWNT, 블록공중합체 및 용매를 포함하는 혼합용액을 이용하여 나노복합체 박막을 형성하는 단계; 및

상부전극을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 11

제10항에서, 상기 혼합용액을 절연층 위에 스핀코팅하여 나노복합체 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 12

제10항에서, 상기 기판은 유리기판 또는 투명성 플라스틱 기판인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 13

제10항에서, 상기 하부전극은 투명성 전극인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 14

제13항에서, 상기 하부전극이 ITO(Indium Tin Oxide) 전극인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 15

제10항에서, 상기 절연층으로 SiO₂ 또는 PVP(poly(4-vinylphenol))인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 16

제1항에서, 상기 유기 발광 고분자는 F8BT(poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) 및 PF0(poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 17

제10항에서, 상기 나노복합체 박막 형성단계의 혼합용액에서 유기 발광 고분자 중량 대비 SWNT는 0.5 내지 4 wt%로 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 18

제10항에서, 상기 블록공중합체는 공액(conjugation) 블록공중합체인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

청구항 19

제18항에서, 상기 공액 블록공중합체가 PS-*b*-PPP(poly(styrene-*b*-paraphenylene)) 또는 PS-*b*-P4VP(poly(styrene-block-4-vinyl pyridine))인 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 교류 전계하에서 작동하는 고분자 발광 소자에 관한 기술로서, 특히, 발광 성능을 향상시키기 위하여 단일벽 탄소나노튜브(SWNT, single wall carbon nanotube)를 유기 발광 재료에 혼합한 용액을 스퍼코팅하여 제조한 나노복합체 박막을 발광층으로 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자 발광 소자에 관한 기술이다.

배경 기술

[0002] 유기공액분자(organic conjugated molecules)는 EL(electroluminescence) 분야에서 큰 관심을 받고 있는데, 이는 상기 유기공액분자의 엑시톤 방사붕괴(radiative decay)로부터 일어나는 높은 발광효율(quantum efficiency) 때문이다. 특히, 유기 발광 고분자는 큰 관심을 받고 있는데, 이는 통상의 환경조건(ambient condition)하에서 용액 공정을 이용하여 EL 소자에 용이하게 접목할 수 있기 때문이다. 유기공액분자를 이용한 EL은 전극으로부터 주입된 정공과 전자의 재결합(recombination)이 발광층에서 일어나기 때문에, 고성능 EL 효율을 갖는 소자를 위해서는 전자와 정공의 충분한 주입과 균형된 재결합(balanced recombination)을 보장해야 한다. 이러한 조건으로 인하여 재료의 까다로운 선택이 필요하고, 발광 효율을 높이기 위해서 OLED(organic light emitting diode)에서는 음극(cathode), 양극(anode), 전하주입층(charge injection layer), 전하저지층(charge blocking layer), 전하수송층(charge transport layer) 등과 같이 다양한 적층 구조를 가져야 한다. OLET(organic light-emitting transistor)에서는, 정공과 전자의 수송 이중층, 정공수송/발광/전하수송의 삼중층(tri-layer)이 더 필요하다. 또한, 상기 각 층들은 발광유기분자로 이루어진 발광층에서 원하는 발광색을 내기 위하여, 적절한 전자 에너지 밴드 구조를 가져야 한다.

[0003] 새로운 소자 구조 및 발광원리를 가지며, 보다 단순하고 보다 범용적인 구조를 갖는 유기발광소자를 개발하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 이러한 새로운 유기발광소자로서 직류가 아닌 교류 전기장에 기반한 소자가 제시되고 있다. 절연체(insulator)에 놓인 공액 유기필름(conjugated organic film) 또는 절연체 사이에 삽입된 공

엑유기필름은 교류 전압의 여기(excitation)에 따라 빛을 발산한다. OEL(organic electroluminescence) 소자의 메커니즘은, 무기산화물층을 통해 가속화된 열전자(hot electron)와의 충돌 후의 유기형광체(organic phosphor)의 충돌여기(impact excitation)를 통해 EL이 발생하는 SSCL(solid state cathode luminescence)에 기반하거나, 교류하에서 전극으로부터 주입되는 양극성(bipolar) 전하가 엑시톤(exciton)을 형성하고, 공액 유기층에서 재결합되는 전계발광에 근거한다. OEL(organic electroluminescence) 소자에서 금속박막 또는 ITO 나노입자와 같은 추가적인 전도성층은 EL을 증가시키기 위하여 사용되었는데, 이러한 층을 통해서 보다 효과적으로 정공과 전자의 생성이 가능하기 때문이다.

[0004] 교류 전기장하에서 작동하는 OEL은 안정한데, 이는 절연층이 유기발광층과 전극 사이의 전기적-화학적 반응이 일어나는 것을 차단할 수 있기 때문이다. 그러나 이러한 소자는 실제로 사용할 수 없는데, 이는 전극과 유기물질 사이의 높은 접촉 에너지 장벽뿐만 아니라, 유기 발광체의 매우 낮은 전하 캐리어 이동도(charge carrier mobility) 때문이다. 결과적으로, 이러한 소자의 EL 성능은 높은 전압(100 V 이상)하에서도 매우 낮게 나타난다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 발광층에 SWNT(single wall carbon nanotube)를 첨가함으로써, 저전압 교류하에서 작동하면서도 고휘도를 발휘할 수 있는 유기 발광 소자를 제공하는 데 있다.

[0006] 또한, 별도의 전하 수송층 및 주입층 등이 필요 없으며, 발광 고분자 재료의 선택이 자유로운 유기 발광 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 기판; 상기 기판 상에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성된 절연층; 상기 절연층 상에 형성된 유기 발광 고분자, SWNT(single wall carbon nanotube) 및 블록공중합체를 포함하는 나노복합체 박막; 및 상기 나노복합체 박막 상에 형성된 상부전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자를 제공한다.

[0008] 상기 기판은 유리기판 또는 투명성 플라스틱 기판인 것이 바람직하다.

[0009] 상기 하부전극은 투명성 전극이 바람직하며, 특히, ITO(Indium Tin Oxide) 전극이 바람직하다.

[0010] 상기 절연층으로 SiO₂ 또는 PVP(poly(4-vinylphenol))인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 유기 발광 고분자는 F8BT(poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) 및 PFO(poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)) 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 나노복합체 박막에서, 유기 발광 고분자 중량 대비 SWNT는 0.5 내지 4 wt%로 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 블록공중합체는 공액(conjugation) 블록공중합체인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 공액 블록공중합체로 PS-*b*-PPP(poly(styrene-*b*-paraphenylene)) 또는 PS-*b*-P4VP(poly(styrene-block-4-vinyl pyridine))가 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 고분자 발광 소자의 제조방법으로서,

[0016] 기판 위에 하부전극을 형성하는 단계;

- [0017] 상기 하부전극 위에 절연층을 형성하는 단계;
- [0018] 상기 절연층 위에 유기 발광 고분자, SWNT 및 블록공중합체를 포함하는 혼합용액을 코팅하여 나노복합체 박막을 형성하는 단계; 및
- [0019] 상부전극을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 SWNT를 포함하는 고분자 발광 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 상기 기판은 유리기판 또는 투명성 플라스틱 기판인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 하부전극은 투명성 전극이 바람직하며, 특히, ITO(Indium Tin Oxide) 전극이 바람직하다.
- [0022] 상기 절연층으로 SiO₂ 또는 PVP(poly(4-vinylphenol))인 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 유기 발광 고분자는 F8BT(poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]), MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) 및 PFO(poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)) 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 나노복합체 박막 형성단계에서, 유기 발광 고분자 중량 대비 SWNT는 0.5 내지 4 wt%된 혼합용액인 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 블록공중합체는 공액(conjugation) 블록공중합체인 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 공액 블록공중합체로 PS-*b*-PPP(poly(styrene-*b*-paraphenylene)) 또는 PS-*b*-P4VP(poly(styrene-block-4-vinyl pyridine))가 바람직하다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 휘도는 교류 기반의 유기 또는 심지어 무기 소자보다 더 휘도가 높으며, 예를 들어, 유기발광고분자로 F8BT(poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole))를 사용한 경우, 교류 전압 ± 25 V, 주파수 300 kHz에서 약 350 cd/m²의 휘도를 실현할 수 있다. 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 경우 전극과 발광층 사이의 에너지 레벨을 고려할 필요가 없고, 종래 OLED와는 달리 주입 및 수송된 캐리어(전자 및 정공)의 밸런스를 변경할 수 있어, 발광 고분자 재료의 선택에 자유를 보장할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1a는 투명 기판, 투명 하부전극, 절연층이 순서대로 적층되어 있고, 상기 절연층 위에 SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT 나노복합체 박막, 상기 박막 위의 금속 상부전극으로 이루어진 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 구조를 나타내는 도면이며, 도 1b는 본 발명의 발광 원리에 대한 설명도이다.
- 도 2a는 용매 THF에 PS-*b*-PPP 함량 1 mg/mL, F8BT 함량 10 mg/mL로 고정하고, SWNT의 함량은 0.05 ~ 0.4 mg/mL로 변화하면서 제조한 나노복합체 박막의 UV-visible 흡광실험, 도 2b는 광발광실험, 도 2c는 SWNT의 함수로 표현된 UV-visible(좌측)과 광발광(우측) 측정결과이다.
- 도 3a는 Au/(SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT)나노복합체 박막/200 nm 두께 SiO₂/ITO로 이루어진 SWNT-FPEL 소자에서, F8BT 중량 대비 0.5 ~ 4 wt%의 SWNT를 포함하는 나노복합체 박막을 적용한 SWNT-FPEL 소자에서의 휘도와 주파수 관계를 교류 전압 ± 40 V에서 측정한 결과이고, 도 3b는 300 kHz에서 발광 고분자인 F8BT의 전형적인 발광을 보여주는, 2 wt% SWNT를 포함하는 나노복합체 박막을 발광층으로 적용한 3 x 4 어레이의 SWNT-FPEL 소자의 사진이며, 도 3c는 교류전압 ± 40 V, 주파수 300 kHz에서 SWNT의 함량에 따른 SWNT-FPEL 소자의 밝기를 나타낸 결과이며, 도 3d는 SWNT 2 wt%의 나노복합체 박막을 발광층으로 적용한 SWNT-FPEL 소자에서 10 kHz와 100 kHz의 주파수에서 교류전압 대 밝기의 관계를 나타내는 실험결과이다.
- 도 4a 내지 도 4c는 PVP 절연층 위에 SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT 나노복합체 박막을 스핀코팅하여 제조한 본 발명의 SWNT-FPEL 소자에 관한 실험결과로서, 도 4a는 교류 전압 ± 25 V에서 주파수의 함수로, 200 nm 두께의 PVP 절연층 위에 2 wt% SWNT를 포함하는 SWNT-FPEL 소자로부터의 발광을 보여주는 사진이며, 도 4b는 3 wt%와 5 wt%

PVP 용액을 이용하여 스핀코팅된 PVP 절연체층을 적용한 SWNT-FPEL 소자의 300 kHz의 주파수하에서, 밝기와 전압과의 관계를 나타내며, 도 4c는 교류전압 $\pm 20V$ 하에서 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 EL(electroluminescence) 시그널이다.

도 5는 발광 고분자로서 PFO(poly(9,9-dioctyl-fluorene)), F8BT(poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)), MEH-PPV(poly(2-methoxy-5(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinyle))를 각각 적용한 Au/(SWNT/PS-*b*-PPP/발광고분자)나노복합체 박막/100 nm 두께의 PVP/ITO의 SWNT-FPEL 소자의 발광을 촬영한 사진결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 SWNT-FPEL 소자는 도 1a와 같이 투명한 하부전극 위에 절연층을 갖고, 그 절연층 위에 발광 고분자 매트릭스, 상기 매트릭스에 임베디드된 SWNT 및 상기 SWNT를 분산하기 위한 분산제로 사용된 블록공중합체를 포함하는 나노복합체 박막과, 상기 나노복합체 박막 위의 상부전극을 포함하여 이루어져 있다. 본 발명의 발광소자는 교류를 전원으로 사용하며, 양 전극 중 하나의 전극, 본 발명에서는 상부 전극을 통하여 정공과 전자가 주입되며, 투명한 하부전극은 절연층에 의하여 차단되어 정공과 전자 모두 주입되지 않는다.

[0030] 본 발명의 기술적 핵심은 교류 전원으로 구동되는 발광 소자로서, 상부전극/발광 고분자 박막/절연체/투명하부전극/기판으로 이루어진 발광 소자에 있어서, 상기 발광 고분자 박막 내에 SWNT를 추가함으로써, 전자와 정공의 주입 및 수송 효율을 높여, 발광 효율을 높이는 데 있다. 또한, 발광 고분자에 SWNT가 응집(aggregation) 없이 독립적으로 분산되어 있어야 발광 효율이 증가하므로, 이를 위하여 SWNT를 블록공중합체, 특히, 공액 블록공중합체를 이용하여 분산시키는 것을 기술적 특징으로 한다. 따라서, 본 발명의 권리범위는 구체적인 발광 고분자의 종류, 절연체의 종류, SWNT를 분산하기 위한 블록공중합체, 상하부 전극의 종류 등에 한정되지 않는다.

[0031] 이하 실험을 통하여 본 발명에 대하여 설명하기로 한다. 본 발명에서는 상부금속 전극으로 Au를 증착하여 사용하였으나, Au, Al, Ca, Mg 전극 등이 모두 가능하며, 하부전극으로 투명한 ITO 전극을 사용하였으나 상기 ITO 전극에 한정되는 것은 아니다. 유기 발광 고분자로 F8BT(poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)])를 주로 실험하였으나, 도 5의 실험결과와 관련하여 다른 유기 발광 고분자로 PFO와 MEH-PPV도 실험하였다. 절연층으로는 SiO₂와 PPV를 실험하였다. 또한, SWNT를 분산하기 위한 분산제로 PS-*b*-PPP(poly(styrene-*b*-paraphenylene))를 사용하였으나, 상기 블록공중합체로 PS-*b*-PPP 이외에 PS-*b*-P4VP와 같은 다양한 블록공중합체, 특히, 공액 블록공중합체를 모두 사용할 수 있다. 이하 실험에서 용매로 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여, 나노복합체 박막을 제조하였으나, 다양한 유기용매의 사용이 가능함은 당연하다. 본 발명의 발광 소자를 "SWNT-FPEL(field induced polymer electroluminescence) 소자"로 약칭하기로 한다. 또한, 본 발명에서 SWNT의 분산제 역할을 하는 PS-*b*-PPP 블록공중합체 의하여 F8BT 매트릭스 안에 개별적으로 분산 형성된 박막(thin film)을 "SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT 나노복합체 박막" 또는 "나노복합체 박막"이라고 호칭하며, SWNT, PS-*b*-PPP 및 F8BT는 각각 층을 이루어 적층된 3층 구조가 아닌 서로 균일하게 혼합된 하나의 박막층을 이룬다는 점을 명시한다.

[0032] 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 구조 및 발광 원리는 다음과 같다.

[0033] 도 1a는 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 구조로서, 투명 기판, 투명 하부전극, 절연층이 순서대로 적층되어 있고, 상기 절연층 위에 SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT 나노복합체 박막, 상기 박막 위의 금속 상부전극으로 이루어진 구조를 설명하는 도면이다. 이러한 구조는 금속/절연체/반도체/금속(MISM, metal/insulator/semiconductor/metal)과 유사하다.

[0034] 도 1b는 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 발광 매커니즘을 설명하는 도면이다. 교류를 전가하여 상부전극에 (+) 전계가 걸린 경우, 정공이 상부전극을 통하여 SWNT로 주입되고, 이러한 정공이 다시 F8BT로 수송되어, 바람직하게는 F8BT/절연층의 경계면에 축적된다. 반대로, 상부전극에 (-) 전계가 걸리는 경우 전자가 SWNT로 주입되어,

F8BT/절연층의 경계면으로 수송되고, 동시에 먼저 적층된 정공은 SWNT로 이동한다. 상기 F8BT의 전자와 정공이 엑시톤을 형성한 후 재결합하여 발광한다.

[0035] 본 발명에서는 SWNT를 유기고분자 발광층에 첨가함으로써, 발광 휘도의 큰 개선을 이루는 것을 특징으로 한다. 또한, SWNT는 높은 캐리어 이동도와, 통상의 F8BT를 포함하는 통상의 유기 반도체보다 전극과의 낮은 에너지 장벽을 가지므로, SWNT의 사용으로 인하여 고분자 발광 재료의 선택 및 전극 선택 등의 소재 선택에 있어서, 종래 기술보다 자유로운 장점이 있다. 발광의 세기는 따라서 상기 나노복합체 박막 안의 SWNT 나노튜브의 숫자뿐만 아니라, 교류 주파수에도 비례하여 증가하는데, 이는 어느 수준까지는 나노튜브의 숫자와 주파수에 비례하여 전하 캐리어(정공 및 전자)의 수가 증가하기 때문이다(후술하는 도 3에 대한 설명 참조).

[0036] 본 발명에서 나노튜브의 높은 함량에서 EL 성능 저해현상은 여러 가지 요소로 설명될 수 있다. 재결합 사이트가 나노튜브와 상호작용할 정도로 충분히 가까울 때, F8BT로부터 SWNT로의 엑시톤의 FRET(Forster Resonance Energy Transfer)에 의해 발광퀀칭(luminescence quenching)이 일어날 수 있다. 또한, EL의 성능 저하는 나노튜브의 분산과 관계되어 있다. 임계 분산농도 이상을 넘는 나노튜브의 경우 응집(aggregation)이 일어나며, 이는 SWNT가 엑시톤의 해리를 유발하여, F8BT의 중대한 발광 퀀칭을 일으킨다. 한편, 순수한 F8BT만을 발광층으로 갖는 고분자 발광 소자의 경우 빛의 세기(휘도)가 매우 낮는데, 이는 아마 재료 자체의 매우 낮은 캐리어 밀도, F8BT의 낮은 전하 이동도 및/또는 상부전극에서 F8BT로의 높은 캐리어 주입장벽 때문이다. 그러나 본 발명에서는 SWNT를 첨가함으로써, 상기의 문제를 해결하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 실험예 1 : SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT 나노복합체 박막의 물성 측정 실험

[0038] 용매 THF에 PS-*b*-PPP 함량 1 mg/mL, F8BT 함량 10 mg/mL로 고정하고, SWNT의 함량은 0.05 ~ 0.4 mg/mL로 변화하면서 제조한 나노복합체 박막 샘플에 대하여, 도 2a는 UV-visible 흡광실험, 도 2b는 광발광실험, 도 2c는 SWNT의 함수로 표현된 UV-visible(좌측)과 광발광(우측) 실험결과이다. F8BT가 10 mg/mL 사용되었고, SWNT는 0.05~ 0.4 mg/mL 사용되었으므로, F8BT 함량 기준(100%)으로 보면, SWNT는 0.5 ~ 4 wt%로 사용된 것으로서, 본 발명의 설명 및 도면에서 SWNT의 함량이 "wt%"로 표시된 것은 상기와 같이 발광 고분자 함량 대비 SWNT의 wt% 임을 명시한다.

[0039] 도 2a 내지 도 2c와 같이, SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT의 나노복합체 박막의 자외-가시광선 흡수와 PL(photoluminescence) 거동은 SWNT 함량의 함수로 실험하였다. 본 발명과 같이 SWNT를 발광 F8BT에 첨가한 나노복합체 박막은 350 nm와 450 nm에서의 특징적인 F8BT 흡수 피크의 세기를 증가시키는데(도 2a 및 2c 참조), 이는 SWNT의 함량 증가에 따라 전체 용액의 점도가 증가하고, 그에 따라 전체 나노복합체 박막의 두께가 증가하기 때문이다. 반대로, 450 nm 광원에 의해 여기된 나노복합체 박막은, 약 550 nm에서 PL 세기가 SWNT의 함량 증가에 따라 감소하는데(도 2b 참조), 이는 F8BT의 엑시톤이 SWNT에 의한 엑시톤 해리, F8BT에서 SWNT로의 FRET(Forster Resonance Energy Transfer) 및/또는 비발광 열분산(non-radiative thermal dissipation)에 의해 퀀칭(quenching)되기 때문이다. 이러한 퀀칭은 EL에 부정적으로 영향을 미치기 때문에, 박막에서의 SWNT의 함량과 분산은, PL 물성이 나빠지지 않도록 조심스럽게 최적화하여야 하며, 동시에 SWNT-FPEL 소자의 고성능을 실현하기 위하여 전계 양극성 전하 생성(field-induced bipolar charge generation)을 최대화하여야 한다.

[0040] 실험예 2 : SiO₂를 절연층으로 사용하는 SWNT-FPEL 소자의 발광 실험

[0041] Au/(SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT)나노복합체 박막/200 nm 두께 SiO₂/ITO로 이루어진 SWNT-FPEL 소자의 EL 성능을 측정하는 것으로서, 도 3a는 F8BT에 대비 0.5 ~ 4 wt%의 SWNT를 포함하는 나노복합체 박막을 적용한 SWNT-FPEL 소자의 밝기와 주파수 관계를 교류 전압 ±40 V에서 측정한 결과이고, 도 3b는 300 kHz에서 F8BT의 전형적인 발광을 보여

주는 2 wt% SWNT를 포함하는 나노복합체 박막을 적용한 3 x 4 어레이의 SWNT-FPEL 소자의 사진이다. 도 3c는 교류전압 ± 40 V, 주파수 300 kHz에서 SWNT의 함량에 따른 SWNT-FPEL 소자의 밝기를 나타낸 결과이며, 도 3d는 SWNT 2 wt%의 SWNT-FPEL 소자에서 10 kHz와 100 kHz의 주파수에서 교류전압 대 휘도의 관계를 나타내는 실험결과이다.

[0042] 도 3a와 같이, SWNT-FPEL 소자의 EL 성능은 나노복합체 박막 안의 SWNT의 함량과 ± 40 V 교류에서 주파수의 함수로 실험하였다. 주파수의 증가에 따라 F8BT의 파장 550 nm의 전형적인 발광이 증가하며, SWNT의 함량과 무관하게 대부분의 샘플에서 주파수 약 300 kHz에서 휘도가 가장 높았다. 도 3b와 같이, 가장 밝은 셀의 주변의 여러 셀들이 동시에 켜지는데, 이는 각 셀간의 크로스토크(cross-talk) 때문이다.

[0043] 어느 농도까지의 SWNT의 첨가는 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 휘도가 증가하나, 도 3a와 같이 EL 성능은 어느 함량 이상 과도하게 SWNT가 상기 나노복합체 박막에 추가되는 경우 성능을 오히려 저해하는 것을 알 수 있다. 최대 휘도는 F8BT 대비 2 wt%의 SWNT를 포함하는 나노복합체 박막을 적용한 SWNT-FPEL 소자에서 주파수 300 kHz에서 휘도 약 200 cd/m^2 를 나타냈다(도 3c 참조). 이 수치는 같은 조건에서 F8BT만의 절연층 박막을 적용한 FPEL(도 3a에서 "Bare"로 표기된 샘플)에 비하여 매우 높은 수치임을 알 수 있다.

[0044] 도 3d를 참고하면, 본 발명의 SWNT-FPEL 소자에 의하여 발광된 빛은 약 $\pm 40\text{V}$ 의 스캐어 펄스 교류전압까지 선형적으로 발광세기(intensity)가 증가함을 알 수 있는데, 이 수치 이상에서는 전기적으로 오히려 발광성능이 저해된다(도면 미기재).

[0045] 실험예 3 : PVP를 절연층으로 사용하는 SWNT-FPEL 소자의 발광 실험

[0046] 도 4a 내지 도 4c는 PVP(poly(4-vinylphenol)) 절연층 위에 SWNT/PS-*b*-PPP/F8BT 나노복합체 박막을 갖는 SWNT-FPEL 소자에 관한 실험결과로서, 도 4a는 교류 전압 ± 25 V에서 주파수의 함수로, 200 nm 두께의 PVP 절연층 위에 2 wt% SWNT를 포함하는 나노복합체 박막을 갖는 SWNT-FPEL 소자로부터의 발광을 보여주는 사진이며, 도 4b는 3 wt%와 5 wt% PVP 용액을 이용하여 스핀코팅된 PVP 절연체층을 갖는 SWNT-FPEL 소자에서 300 kHz의 주파수에서, 밝기와 전압과의 관계를 나타내며, 도 4c는 교류전압 $\pm 20\text{V}$ 하에서 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 EL(electroluminescence) 시그널이다.

[0047]

[0048] 무기 절연층의 열전자(hot electron)가 교류 전기장 하에서 가속되는 종래의 SSCL 또는 IEL과는 달리, 본 발명의 SWNT-FPEL 소자에서의 절연층으로서 유전체(dielectric)를 사용할 수 있으며, 이러한 유전체를 이용한 절연층은 성공적인 양극성 전하 주입, 수송 및 축적을 위한 전기장을 증가시키는 역할을 한다. 본 발명에서는 매우 낮은 전하이동도로 인하여 전자가속(electron acceleration)을 일으킬 확률이 없는 고분자 절연체를 채택할 수 있게 해준다. 약 200 nm 두께의 PVP 유전체층을 갖는 SWNT-FPEL 소자는 SiO_2 층을 갖는 소자와 유사한 주파수 의존 발광을 보였다.

[0049] 도 4a에 표현된 SWNT-FPEL 소자의 사진 시리즈는 ± 25 V에서 스캐어펄스 교류 전압(square-pulsed voltage)을 갖는 교류 주파수 의존형 발광을 보여준다. 약 100 nm 두께의 PVP 층을 사용하는 경우, 도 4b와 같이 발광이 더 개선된다. 특히하게, SWNT-FPEL 소자는 주파수 300 kHz, 전압 ± 25 V에서 약 350 cd/m^2 의 휘도를 보였다. 보다 두께가 얇은 PVP층(100 nm versus 200 nm 두께의 SiO_2)을 갖는 SWNT-FPEL 소자의 발광이 보다 개선되는데, 이는 PVP층의 보다 높은 커패시턴스로 인해 SiO_2 층보다 더 많은 전하를 축적할 수 있기 때문이다. 또한, 200 nm 두께의 SiO_2 층을 절연층으로 갖는 SWNT-FPEL의 경우 ± 10 V이나(도 3d 참조), PVP를 절연층으로 적용한 SWNT-FPEL 소자의 경우 약 ± 5 V로 큰 폭으로 줄어들었다. 본 발명의 SWNT-FPEL 소자의 발광은 작동 시간에 따라 연

속적으로 감소하는 경향이 있으나, 일정 시간 이후에는 안정화된다. 이는 종래의 고분자 LED의 거동과 유사하다. 일반적으로, 상기 감소속도(decay rate)는 낮은 주파수와 낮은 교류 전압에서는 늦어진다. 모든 소자의 제조공정 및 물성 측정은 실험실 대기 환경 하에서 이루어졌으며, 특별히 고안된 클린 시스템은 사용되지 않았다. 본 발명의 소자가 고분자 발광 물질 안에 캡슐화(encapsulation)되어, 산소나 물과 직접 접촉하지 않는다면, 본 발명의 SWNT-FPEL 소자에서의 발광 안정성은 높이 증가할 것으로 믿는다.

[0050] 100 nm 두께의 PVP 층 위에 F8BT/PS-*b*-PPP/SWNT 나노복합체 박막을 갖는 본 발명의 SWNT-FPEL 소자는, 도 4c와 같이 ± 20 V, 30 kHz의 스캐어 펄스 전압이 인가될 때, 양 극성에서 빛을 발산한다. 이 결과는 한 가지 타입의 캐리어(전자 또는 정공)가 상부전극으로부터 SWNT로 주입되어 F8BT에 수송되고, 상부전극의 극성이 바뀌면, 상부전극으로부터 다른 타입의 캐리어가 SWNT를 통해 F8BT로 주입되어 엑시톤을 형성하고, 재결합에 의하여 빛을 발산한다는 것을 의미한다. 이 과정은 두 개의 연이은 극성 각자에서 연속적으로 일어나서, 각 극성에서 전계 발광을 일으킨다(도 4c 참조). 각 극성에서의 발광 세기의 차이는 F8BT에서의 정공과 전자의 다른 이동도(mobility)에 기인한다.

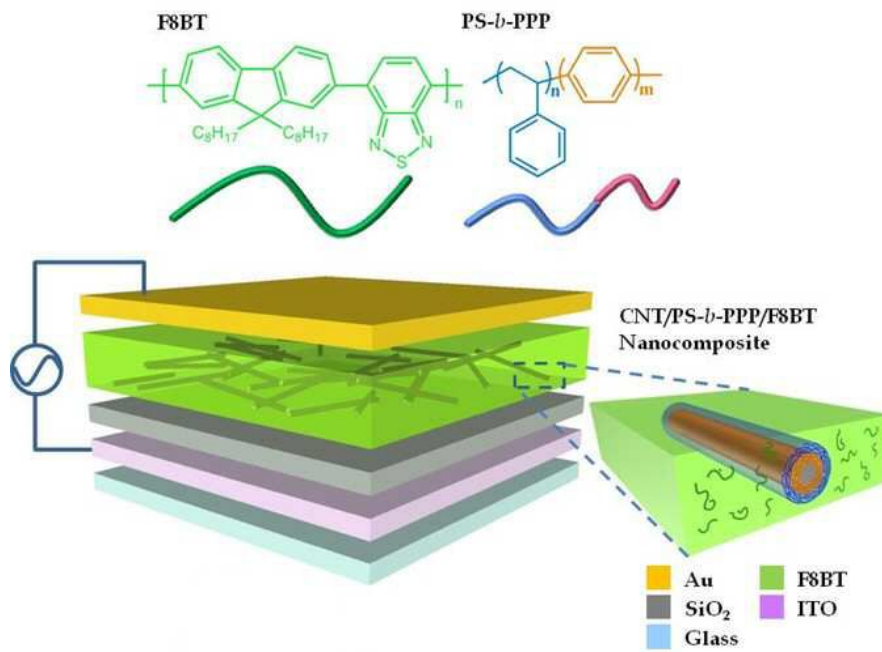
[0051] 실험예 4 : 다양한 유기 발광 고분자를 적용한 SWNT-FPEL 소자의 발광 실험

[0052] 도 5는 발광 고분자로서 PFO, F8BT, MEH-PPV를 각각 적용한 Au/(SWNT/PS-*b*-PPP/발광고분자)나노복합체 박막/100 nm PVP/ITO의 SWNT-FPEL 소자로서, 각각 청색, 녹색 및 적색을 발광하는 것을 알 수 있다.

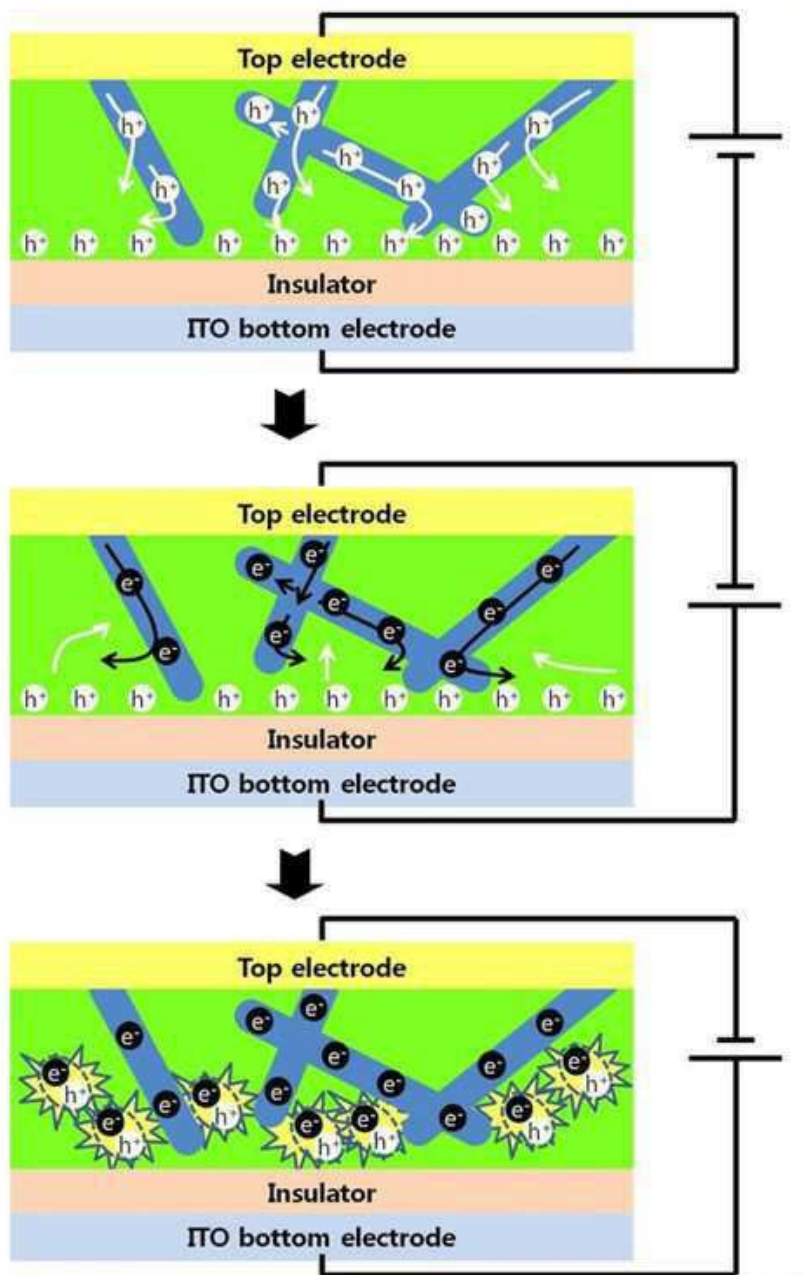
[0053] 전자와 정공의 양 전하가 상부전극과의 낮은 접촉에너지 장벽을 갖는 금속 SWNT를 통해 주로 주입된 후, 나노복합체 박막으로 수송되기 때문에, 발광고분자, 절연체, 상부전극을 포함하는 재료의 선택에 큰 자유를 준다. 본 명세서의 실험결과에는 기재하지 않았으나, 예를 들어, Al 상부전극을 갖는 SWNT-FPEL 소자는 또한 Au 전극에서 얻어지는 EL 성능과 유사한 성능을 보였다. 또한, 한 가지 타입의 발광 고분자용으로 선택된 한 쌍의 상·하부전극 및 절연체는 다른 컬러를 갖는 다른 고분자에도 그대로 사용될 수 있다(도 5 참조). 도 5와 같이 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MEH-PPV)(R), F8BT(G) 및 폴리(9,9-di-n-옥틸플루오렌-2,7-디일)(PFO)(B)를 이용하여, ITO/PVP/(SWNTs/PS-*b*-PPP/fluorescent polymer)/Au 플랫폼 소자에서 적색, 녹색, 파란색 발광을 성공적으로 보여주었다. 본 발명의 발광 소자는, 특히, 종래의 OLED는 각 전극의 전하 주입과 수송을 돕기 위하여 여러 가지 추가적인 적층 구조가 필요하나, 본 발명의 소자는 이러한 별도의 층들이 필요하지 않을 뿐만 아니라, 발광 고분자의 에너지 밴드갭에 대한 수고스러운 디자인을 할 필요가 없다. 또한, 본 발명의 기술을 적용하여 플렉서블한 기판 위에 스퍼터링된 ITO 하부전극을 적용하여, 플렉서블한 교류 기반 EL 소자를 제조할 수 있다.

도면

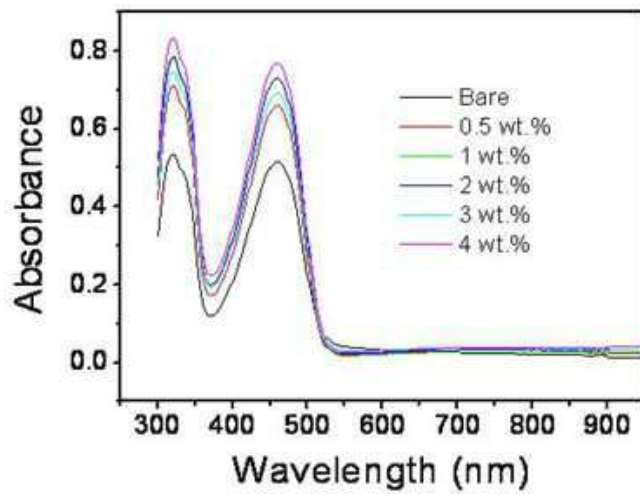
도면1a



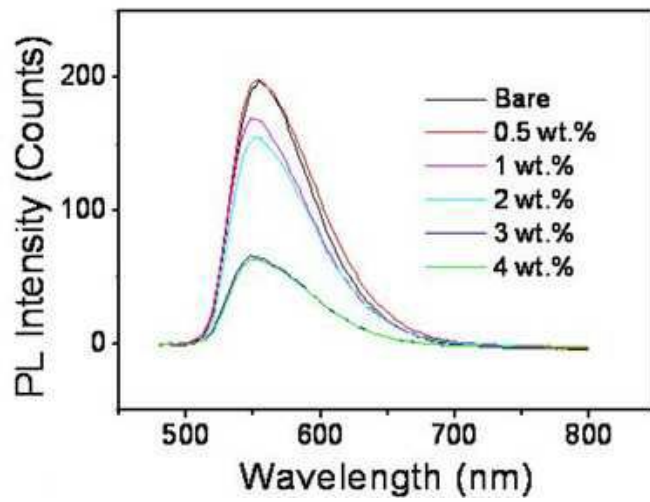
도면1b



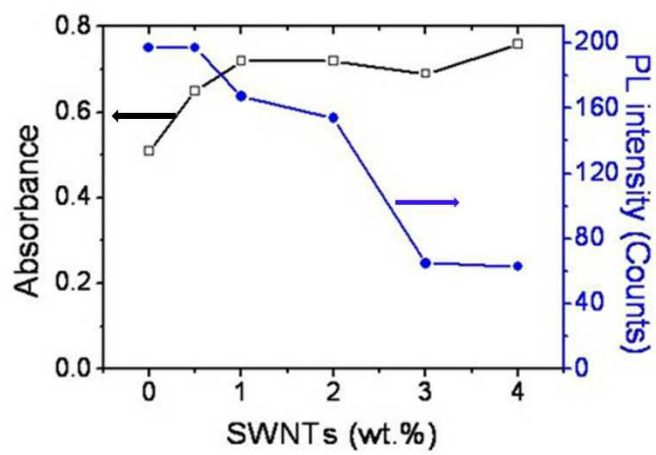
도면2a



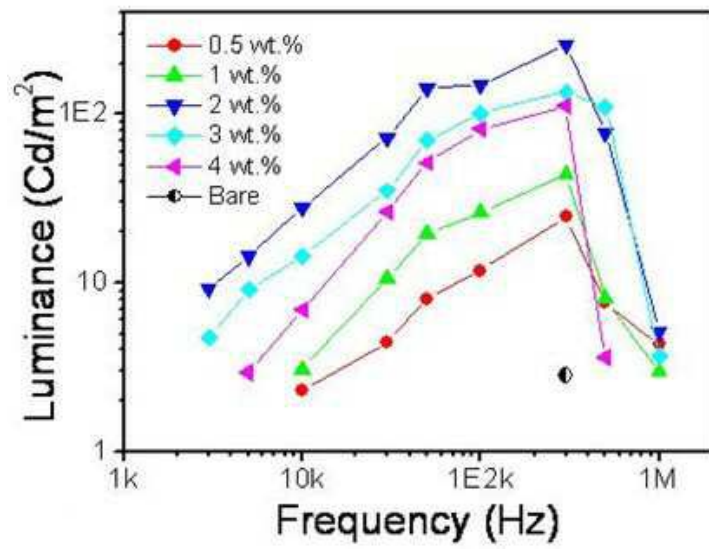
도면2b



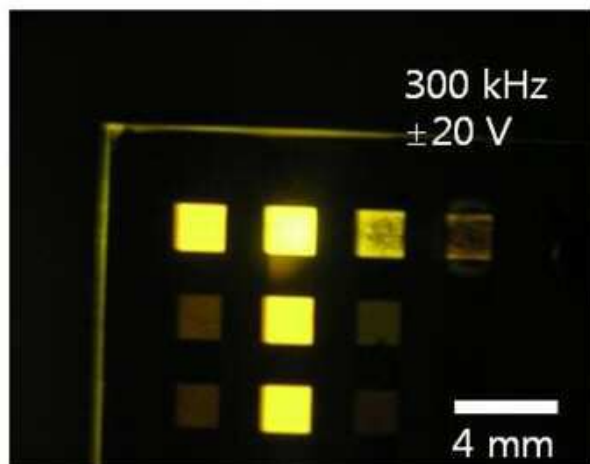
도면2c



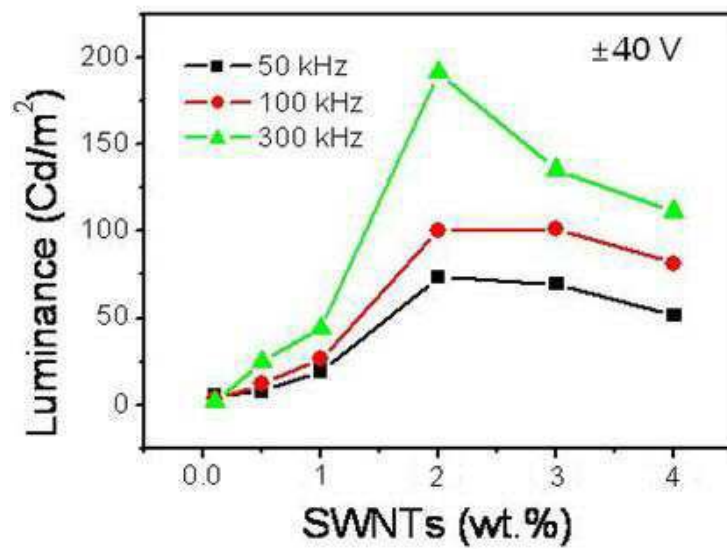
도면3a



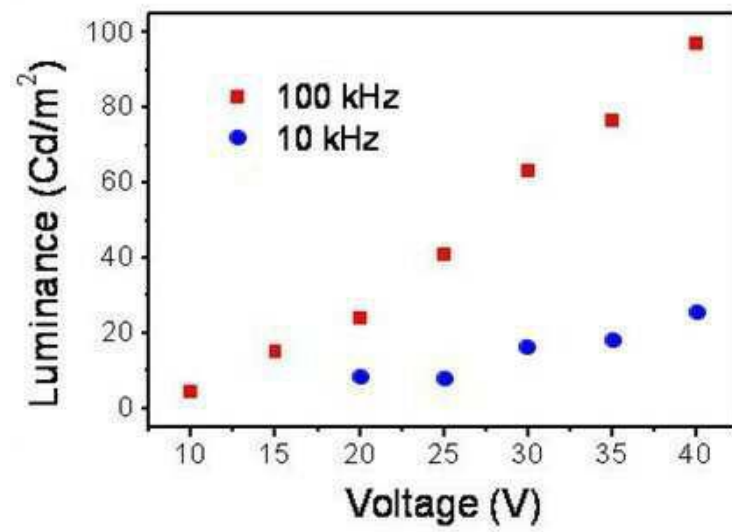
도면3b



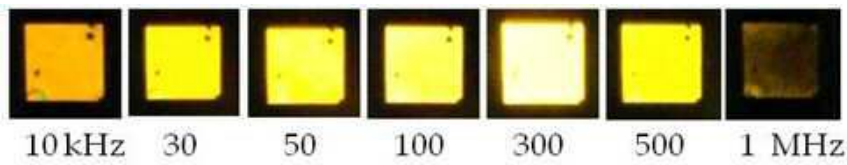
도면3c



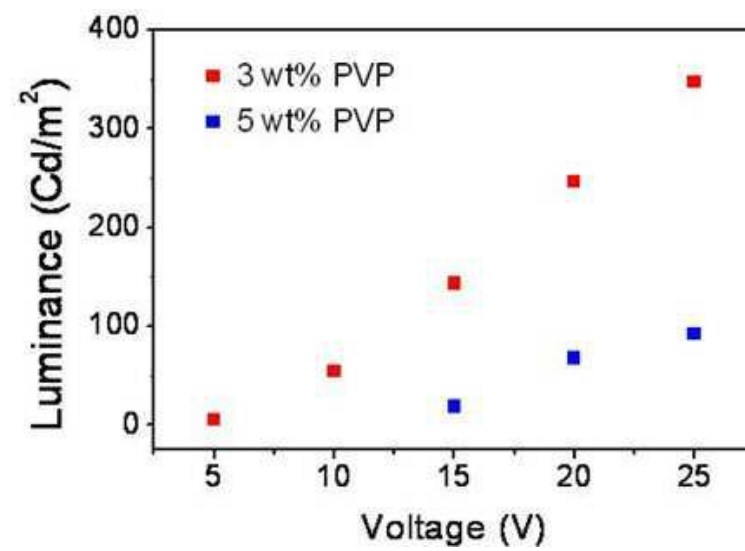
도면3d



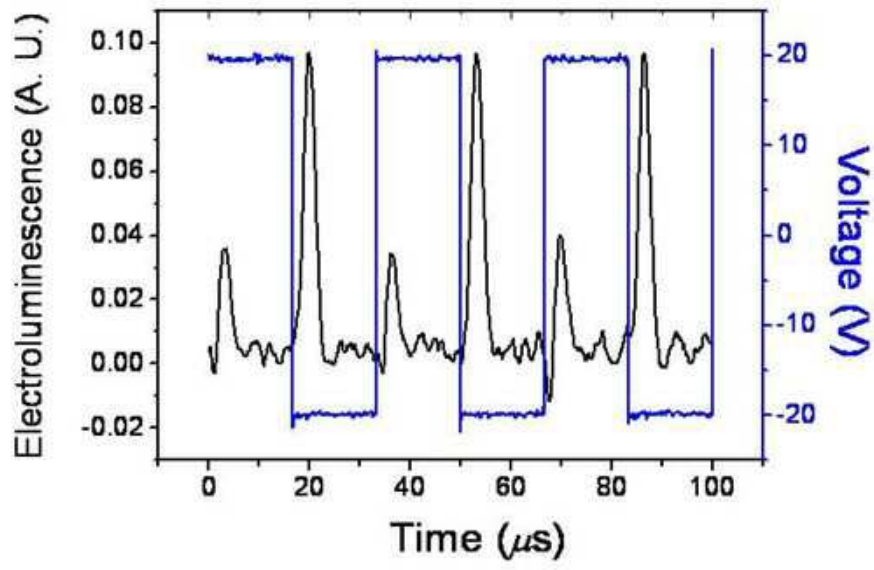
도면4a



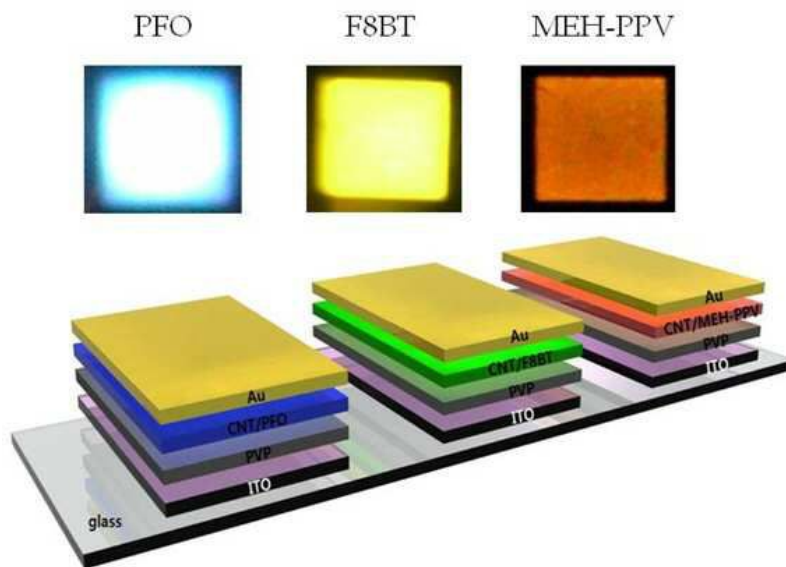
도면4b



도면4c



도면5



专利名称(译)	包含单壁碳纳米管的场致聚合物电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	KR101299337B1	公开(公告)日	2013-08-26
申请号	KR1020110073488	申请日	2011-07-25
[标]申请(专利权)人(译)	延世大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	产学合作基金会，延世大学		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0034 H01L51/0043 H01L51/0045 H01L51/0048 H01L2251/30		
其他公开文献	KR1020130012346A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种包括SWNT（单壁碳纳米管）的聚合物发光器件及其制造方法，以通过改变所输送的载体的平衡来自由地选择发光聚合物材料。组成：底部电极形成在基板上。在底部电极上形成绝缘层。有机发光聚合物形成在绝缘层上。纳米复合薄膜包括SWNT和嵌段共聚物。在纳米复合薄膜上形成顶电极。

