



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월28일
(11) 등록번호 10-1435595
(24) 등록일자 2014년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0006472
(22) 출원일자 2013년01월21일
심사청구일자 2013년01월21일
(65) 공개번호 10-2014-0095602
(43) 공개일자 2014년08월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070092588 A
Transparent, Versatile Chemical Vapor Sensor
Using Supramolecular Assembly of Block
Copolymer and Carbon Nanotubes; Macromol.
Rapid Commun. 2010, 31, 1881-1885; (Biplab K.
Kuila와 1명)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신
촌동)
(72) 발명자
박철민
서울 마포구 신수로 15, 110동 1202호 (현석동,
강변힐스테이트)
조성환
서울 용산구 효창원로 17, 107동 1803호 (산천동,
리버힐삼성아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김윤보

전체 청구항 수 : 총 17 항

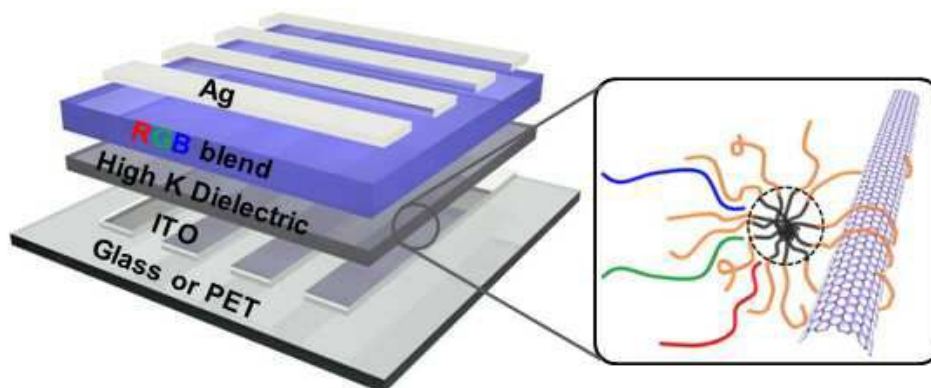
심사관 : 박성웅

(54) 발명의 명칭 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 MWNT, 자기조립 블록공중합체 마이셀 및 유기 발광 고분자의 혼합물을 발광층으로 하는 AC EL 디바이스에 관한 기술로서, 고휘도의 발광이 가능한 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조성순

서울 서대문구 모래내로24길 30-11, 201호 (홍제동)

황인

서울 강남구 언주로 107, 212동 704호 (개포동, 현대2차아파트)

최재령

서울 송파구 올림픽로 135, 206동 1501호 (잠실동, 리센츠아파트)

송지영

경북 구미시 형곡로 109, 201동 404호 (형곡동, 풀림2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K001321

부처명 교육과학기술부(MEST)/신기술융합형 성장동력사업/한국연구재단(과학재단) 한국연구재단

연구사업명 미래기반기술개발사업

연구과제명 지능형 대면적 디스플레이용 나노패턴소재 기술

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

기관;

상기 기관 상에 형성된 하부전극;

상기 하부전극 상에 형성된 절연층;

상기 절연층 상에 형성된 유기 발광 고분자, MWNT(multi-walled carbon nanotubes) 및 자기조립 블록공중합체 마이셀을 함께 혼합하여 단일층으로 구성된 복합체 발광층; 및

상기 복합체 발광층 위에 형성된 상부전극을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자.

청구항 2

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

청구항 3

제1항에서, 상기 하부전극은 투명성 전극인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자.

청구항 4

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

청구항 5

제1항에서, 상기 절연층으로 SiO_2 또는 Al_2O_3 인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자.

청구항 6

제1항에서, 상기 유기 발광 고분자는 레드, 그린 및 블루 유기 발광 고분자 중에서 선택되는 서로 다른 2종 이상 혼합되어 FRET(fluorescent resonance energy resonance)에 의하여 휘도가 증가되는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자.

청구항 7

제1항에서, 상기 복합체 발광층에서 유기 발광 고분자 중량 대비 MWNT는 0.1 내지 2 wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자.

청구항 8

제1항에서, 상기 블록공중합체 마이셀은 PS-*b*-P4VP, PS-*b*-P2VP, PS-*b*-PMMA, PS-*b*-PEO 또는 PS-*b*-PB인

것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자.

청구항 9

기관 위에 하부전극을 형성하는 단계;

상기 하부전극 위에 절연층을 형성하는 단계;

상기 절연층 위에 유기 발광 고분자, MWNT, 자기조립 블록공중합체 마이셀 및 용매를 포함하는 혼합용액을 이용하여 단일층으로 구성된 복합체 발광층을 형성하는 단계; 및

상부전극을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 10

제9항에서, 상기 혼합용액을 절연층 위에 스핀코팅하여 나노복합체 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 11

제9항에서, 상기 기관은 유리기관 또는 투명성 플라스틱 기관인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 12

제9항에서, 상기 하부전극은 투명성 전극인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에서, 상기 하부전극이 ITO(Indium Tin Oxide) 전극인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 14

제9항에서, 상기 절연층으로 SiO_2 또는 Al_2O_3 인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 15

제9항에서, 상기 유기 발광 고분자는 레드, 그린 및 블루 유기 발광 고분자중에서 선택되는 서로 다른 2종 이상 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 16

제9항에서, 상기 복합체 발광층 형성단계의 혼합용액에서 유기 발광 고분자 중량 대비 SWNT는 0.1 내지 2 wt%로 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법.

청구항 17

제9항에서, 상기 자기조립 블록공중합체 마이셀은 PS-*b*-P4VP, PS-*b*-P2VP, PS-*b*-PMMA, PS-*b*-PEO 또는 PS-*b*-PB인 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 고분자를 발광층으로 하는 교류 발광 소자에 관한 기술로서, 더욱 구체적으로는 유기 발광 고분자, MWNT 및 자기조립 블록공중합체 마이셀을 포함하는 복합체 발광층을 이용한 교류 발광 소자에 관한 기술이다.

배경기술

[0002] AC(교류) 전기장에 기반한 EL(Electroluminescence) 디바이스는 디스플레이, 센서 및 조명용 등에 매우 큰 잠재성을 갖기 때문에, 최근 수십 년 동안 큰 관심을 받아왔다. AC 기반 EL 디바이스의 발광 메커니즘은 SSCL(Solid-State Cathod Luminescence)과 전계 유도형 발광(field induced luminescence)의 2가지로 나눌 수 있다.

[0003] AC EL 디바이스는 용액 공정 및 프린팅 기술을 통하여 용이하게 제조될 수 있는 장점이 있다. AC EL 디바이스는 단순한 디바이스 구조, 낮은 생산비용의 장점으로 인하여 다양한 디스플레이 및 조명 분야에서 AC EL 디바이스에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이러한 연구 성과에도 불구하고, AC EL 디바이스의 물성 대부분은 종래 DC 모드 고분자 또는 양자점 발광 디바이스에 비하여 경쟁력이 떨어질 뿐만 아니라, 상업화를 위한 물성 요구 조건을 만족하지 못하고 있다. 즉, AC EL 디바이스에서 가장 중요하고 시급한 개선 사항은 DC 모드 EL 디바이스와 비교하여 충분한 휘도를 발휘하지 못한다는 점이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국특허등록 제10-785354호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 종래 교류 발광 소자의 문제점인 낮은 휘도를 극복할 수 있는 고휘도의 교류 발광 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 기관; 상기 기관 상에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성된 절연층; 상기 절연층 상

에 형성된 유기 발광 고분자, MWNT(multi-walled carbon nanotubes) 및 자기조립 블록공중합체 마이셀을 함께 혼합하여 단일층으로 구성된 복합체 발광층; 및 상기 복합체 발광층 위에 형성된 상부전극을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자를 제공한다.

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

[0009] 또한, 상기 하부전극은 투명성 전극인 것이 바람직하며, 특히, ITO(Indium Tin Oxide) 전극인 것이 더욱 바람직하다.

[0010] 또한, 상기 절연층으로 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 유기 발광 고분자는 레드, 그린 및 블루 유기 발광 고분자 중에서 선택되는 서로 다른 2종 이상 혼합되어 있는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 상기 복합체 발광층에서 유기 발광 고분자 중량 대비 MWNT는 0.1 내지 2 wt% 포함하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 블록공중합체 마이셀은 PS-*b*-P4VP, PS-*b*-P2VP, PS-*b*-PMMA, PS-*b*-PEO 또는 PS-*b*-PB인 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 교류 발광 소자를 제조하기 위한 방법으로서, 기판 위에 하부전극을 형성하는 단계; 상기 하부전극 위에 절연층을 형성하는 단계; 상기 절연층 위에 유기 발광 고분자, MWNT, 자기조립 블록공중합체 마이셀 및 용매를 포함하는 혼합용액을 이용하여 단일층으로 구성된 복합체 발광층을 형성하는 단계; 및 상부전극을 형성하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 MWNT를 포함하는 교류 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 혼합용액을 절연층 위에 스핀코팅하여 나노복합체 박막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 상기 기판은 유리기판 또는 투명성 플라스틱 기판인 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 하부전극은 투명성 전극인 것이 바람직하며, 특히, 상기 하부전극이 ITO(Indium Tin Oxide) 전극인 것이 바람직하다.

[0018] 또한, 상기 절연층으로 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 상기 유기 발광 고분자는 레드, 그린 및 블루 유기 발광 고분자 중에서 선택되는 서로 다른 2종 이상 혼합되어 있는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 복합체 발광층 형성단계의 혼합용액에서 유기 발광 고분자 중량 대비 MWNT는 0.1 내지 2

wt%로 혼합되어 있는 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 자기조립 블록공중합체 마이셀은 PS-*b*-P4VP, PS-*b*-P2VP, PS-*b*-PMMA, PS-*b*-PEO 또는 PS-*b*-PB인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명은 유기 발광 고분자, MWNT 및 자기조립 블록공중합체 마이셀을 포함하는 복합체 발광층을 통하여 종래 교류 발광 소자에 비하여 고휘도의 발광 소자의 제조가 가능하다. 특히, RGB 발광 고분자를 혼합하여 사용하는 경우, 서로 다른 발광 고분자 사이에서 FRET과 전기적으로 절연체인 블록공중합체 마이셀에 의한 체인간 에너지 전달의 억제에 의한 소광 현상을 최소화함으로써, 매우 밝은 고분자 AC EL 디바이스를 제조할 수 있다. 예를 들어, AC 전압 $\pm 75V$, 주파수 400 kHz하에서 약 5000 cd/m^2 의 매우 밝은 레드 발광을 하였다. 또한, 본 발명의 AC EL 디바이스는 15시간 후에도 안정적으로 작동하는 내구성을 보였다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 일 실시예로서, 기관/ITO 하부전극/절연체/복합체 발광층/Ag 상부전극의 4개의 적층으로 이루어진 본 발명의 AC EL 디바이스 구조를 설명하는 도면이다.

도 2a는 본 발명의 AC EL 디바이스(ITO/SiO₂/RGB 복합체 발광층/Ag)의 단면에 대한 SEM 이미지이다.

도 2b는 PS-*b*-P4VP에 의해 랩핑(wrapping)된 MWNT 용액의 나노 구조를 보여준 TEM 마이크로그래프이다.

도 2c는 RMS 러프니스가 약 10 nm인 본 발명의 복합체 발광층(RGB 발광 고분자+MWNT+PS-*b*-P4VP)의 균일한 표면 상태를 보여주는 AFM 이미지이다.

도 3a는 레드, 그린 또는 블루 발광 고분자 단독의 발광 고분자와, MWNT 및 PS-*b*-P4VP 마이셀을 포함하는 복합체 발광층을 갖는 AC EL 디바이스의 EL 스펙트라이다.

도 3b는 레드, 그린, 블루 발광 고분자 각각의 UV-visible 흡광도 결과이다.

도 3c는 ITO/SiO₂/(MWNT/PS-*b*-P4VP/단색 발광 고분자)의 복합체 발광층/Au 구조의 AC EL 디바이스의 휘도-전압 측정 결과이다.

도 3d는 도 3c와 달리 MWNT를 사용하지 않고 레드와 그린 발광 고분자를 단독으로 사용한 AC EL 디바이스의 휘도-전압 측정 결과이다.

도 4는 ITO/절연체(200nm 두께의 SiO₂)/복합체 발광층(MWNT/PS-*b*-P4VP마이셀/RGB 발광고분자)/Au 구조의 본 발명의 AC EL 디바이스에서 MWNT 함량에 따른 휘도-전압(Luminance-Voltage) 측정 결과이다.

도 5는 ITO/절연체(200nm 두께의 SiO₂)/복합체 발광층(MWNT/PS-*b*-P4VP마이셀/RGB 발광고분자)/Au 구조의 본 발명의 AC EL 디바이스의 PS-*b*-P4VP 마이셀 함량에 따른 휘도-전압 곡선이다.

도 6a는 고분자에 대하여 2 중량%로 MWNT를 포함하되, 고분자와 마이셀이 4 :1로 포함된 용액으로부터 제조된 AC EL 디바이스의 스펙트라 결과이다.

도 6b는 RGB 혼합 발광 고분자를 사용한 AC EL 디바이스와, 각각 레드, 블루, 그린 단독의 발광 고분자를 사용한 AC EL 디바이스로부터 발광되는 빛의 CIE 좌표(coordinate)를 나타내는 색공간 색도표(color space chromaticity graph)이다.

도 7a는 절연체로 200 nm의 SiO₂ 또는 250 nm Al₂O₃를 사용하는 본 발명의 AC EL 디바이스의 400 kHz의 주파수에서 전압에 따른 휘도 측정 결과이다.

도 7b는 Al₂O₃ 절연체를 사용하는 본 발명의 AC EL 디바이스의 $\pm 60V$ 에서 휘도-주파수 결과이다.

도 8a는 하부전극으로 ITO, 복합체 발광층으로 MWNT/PS-*b*-P4VP 마이셀/RGB 발광 고분자의 나노복합체 발광체 필름, 절연체로 250 nm Al₂O₃를 갖는 본 발명의 AC EL 디바이스로부터의 발광되는 적색 발광 사진이다.

도 8b는 본 발명의 RGB 복합체 발광층 위에 Ag 페이스트를 작업자가 직접 손으로 써서 만든 상부전극을 이용한 AC EL 디바이스의 적색 발광 사진이다.

도 8c는 PET 기판 위에 형성된 본 발명의 RGB 복합체 발광층을 적용한 AC EL 디바이스를 굴곡 반경(bending radius) 15 mm로 휜 상태에서의 사진이다.

도 8d는 주파수 100 kHz와 작동전압 각각 $\pm 38V$ 와 $\pm 40V$ 에서 본 발명의 RGB 복합체 발광층을 적용한 AC EL 디바이스의 시간에 따른 휘도 측정 결과이다..

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 AC EL 디바이스는 기판/하부전극/절연층/복합체 발광층/상부전극이 순서대로 적층된 구조이다. 본 발명의 발광 디바이스는 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 않는 구조이다.

[0025] 본 발명은 상기 복합체 발광층에 단독색 또는 혼합색의 발광 고분자 이외에 MWNT(multi-walled carbon nanotubes)와 블록공중합체 마이셀을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 발광층 내에 MWNT를 추가함으로써, 전자와 정공의 주입 및 수송 효율을 높여, 발광 효율을 높이는 것을 특징으로 한다.AC EL 디바이스에 SWNT를 사용하려는 시도는 있었으나, MWNT를 사용하려는 시도는 이루어지지 않았다. 이는 SWNT의 분산 기술은 확보 되어있었으나 MWNT는 SWNT에 비해 분산하기가 쉽지 않아 안정한 분산액을 얻을 수 없었기 때문이다. 그러나 MWNT 분산에 블록공중합체를 이용함으로써 고 분산도의 MWNT 용액을 얻었고, 이를 본 발명에서 이용하였다. 본 발명에서 고 휘도의 AC EL을 얻을 수 있었는데 이는 MWNT가 갖는 장점으로부터 기인한다. MWNT의 전기 전도도는 SWNT보다 높아 전극으로부터 주입되는 캐리어를 더 높은 전하이동도로 전달해 줄 수 있다. 또한 벽의 개수가 많아 벽으로부터 나올 수 있는 캐리어의 수가 SWNT보다 많다. 발광층에서의 CNT의 네트워크 형성 또한 중요한데, SWNT보다 MWNT의 길이가 더 길어 효율적인 네트워크를 형성하기에 더 적합하다. 이런 가정 하에 본 발명을 실험하여 이를 확인하였다.

[0027] 또한, 상기 발광 고분자는 단독 색의 발광 고분자뿐만 아니라, 레드, 그린 및 블루의 발광 고분자의 혼합 고분자(이하에서 "RGB" 발광 고분자라 칭함)를 사용하는 경우 RGB 사이의 FRET(fluorescence resonance energy transfer) 현상을 통하여 단독 색만의 발광에 비하여 약 20배 이상의 휘도가 증가할 수 있다. 물론 레드와 그린, 레드와 블루, 그린과 블루의 2종의 발광 고분자를 사용하는 경우에도 이중 발광 고분자 사이의 FRET으로 인하여 단독으로 사용할 때보다 휘도를 높일 수 있다.

[0028] 특히, 레드, 그린 및 블루의 3종의 발광 고분자를 혼합하고, MWNT와 블록공중합체 마이셀의 복합체 발광층을 이용한 본 발명의 AC EL 디바이스에서 AC 전압 $\pm 75V$, 주파수 400 kHz에서 약 5000 cd/m^2 의 고휘도를 발휘하였는데, 이는, 첫째, MWNT가 사용됨으로써 저전압 교류에서 작동하면서도 고휘도를 발휘할 수 있으며, 둘째, 다른 컬러의 발광 고분자들 사이의 AC 구동 FRET을 이용하고, 셋째, 발광 고분자 사이의 체인간 상호작용(interchain interaction)을 통하여 소광을 감소시키는 희석 물질(diluent agent) 역할 및 MWNT의 분산제 역할을 동시에 하는 자기조립 블록공중합체 마이셀이 사용되었기 때문이다.

[0029] 상기와 같이 MWNT의 분산제 역할 및 발광 고분자 사이의 체인간 상호작용을 통한 소광을 줄이는 역할을 하는 블록공중합체 마이셀은 PS-*b*-P4VP, PS-*b*-P2VP, PS-*b*-PMMA, PS-*b*-PEO, PS-*b*-PB 등의 다양한 블록공중합체 마이셀이 가능하나, 본 발명의 이하 실험에서는 이 중 PS-*b*-P4VP를 예로 하여 실험하기로 한다.

[0030] 본 발명에서 RGB를 혼합한 발광층을 이용하는 경우 각 레드, 그린, 블루 각 단색 발광 고분자만을 사용한 경우에 비하여 약 20배나 밝은 적색 발광을 보였으며, 각 단독 색의 경우에도 MWNT 및 블록공중합체 마이셀을 사용하지 않은 AC EL 디바이스에 비하여도 매우 높은 휘도 증가를 보였다.

[0031] **복합체 발광층의 제조 방법**

[0032] 이하 실험을 위하여 복합체 발광층의 제조 방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0033] CVD 공정에 의해 성장한 95 중량% 이상의 순도를 보이는 MWNT는 대한민국 Nano Solution사에서 제조한 것을 사용하였다. PS-*b*-P4VP는 캐나다 Polymer Source사의 제품을 사용하였다. PS와 P4VP의 분자량은 $10,400 \text{ g mol}^{-1}$ 및 $19,200 \text{ g mol}^{-1}$ 이었으며, PDI(polydispersity index= M_w/M_n)는 1.27이었다. 그린 발광 고분자 F8BT[poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]]는 합성하여 사용하였다. 레드 발광 폴리스피로 공중합체와 블루 발광 폴리 스피로바이플루오렌계 공중합체는 Merck사로부터 구입하여 사용하였다. 이중층(bilayer)의 SiO_2/ITO 유리 기판과 ITO 유리 기판은 대한민국 Freemateck사로부터 구입하여 사용하였다. 이중층 SiO_2/ITO 유리 기판의 경우, 플라즈마 화학 기상 증착(PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 400°C , 10^{-5} Torr에서 ITO 위에 200 nm 두께 SiO_2 층을 증착하여 제조하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}$ 유리 기판의 경우, ALD(Atomic Layer Deposition) 공정을 통해 ITO 유리 기판 위에 Al_2O_3 을 250 nm 두께로 증착하였다. 다른 재료들은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다.

[0034] 용매 톨루엔에 용해된 0.5 중량% PS-*b*-P4VP 용액은 80°C 에서 1시간 동안 교반함으로써 제조하였다. 0.5 중량% PS-*b*-P4VP 톨루엔 용액은 MWNT의 분산제로 사용하였다. 다양한 함량의 MWNT는 0.5 중량% PS-*b*-P4VP 톨루엔 용액에 분산하여 제조하였다. MWNT의 함량은 나노복합체에 대하여 1 ~ 3 중량%로 변화시켰다. MWNT의 고분산을 얻기 위하여, PS-*b*-P4VP/MWNT/톨루엔 용액은 30분 동안 배스소니케이션(bath sonication)한 후, 5분 동안 혼소니케이션(horn sonication)하였다. 그린 발광 F8BT, 레드 발광 폴리스피로 공중합체, 블루 발광 폴리스피로바이플루오렌계 공중합체 MWNT 용액에 직접 용해되었다. 발광 고분자/PS-*b*-P4VP/MWNT 복합 용액은 SiO_2 및 Al_2O_3 와 같은 절연체 위에 스핀코팅한 후, 200°C 에서 30분간 베이킹하였다.

[0035] **AC EL 디바이스의 제조방법**

[0036] 본 발명의 AC EL 디바이스는 기판/하부전극/절연체층/발광층/상부전극의 4개의 적층구조로 이루어져 있다. AC EL 디바이스는 면저항이 약 $10 \text{ } \Omega\text{sq}^{-1}$ 의 ITO로 이루어진 투명한 하부전극이 2mm 폭으로 스트립(strip)으로 패터닝되도록 유리 기판 위에 제조하였다. 다양한 두께의 SiO_2 와 Al_2O_3 와 같은 절연체층은 상기 ITO/유리기판 위에 적층하였다. 복합체 발광층은 발광고분자/PS-*b*-P4VP/MWNT의 용액을 절연층 위에 1000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅한 후, 30분 동안 200°C 로 베이킹하였다. 이러한 본 발명의 AC EL 바이스는 2 mm 폭의 금속 상부전극 스트립(strip) 패터닝으로 제조하기 위하여 고진공 열증착기(thermal evaporator) 안에 놓았다. 상기 금속 상부전극은 Au 또는 Ag로 하여 제조하였다. 본 발명의 AC EL 디바이스는 2 x 2 mm 사각형 셀 형태로 제조하였다.

[0037] 도 1은 기판/ITO 하부전극/절연체/복합체 발광층/Ag 상부전극의 4개의 적층으로 이루어진 본 발명의 AC EL 디바이스 구조도로서, 여기서 복합체 발광층은 용액공정을 통해 제조 가능한 RGB(Red, Green, Blue) 발광 고분자 단독 또는 혼합물, MWNT(Multi-walled carbon nanotube), 블록공중합체 마이셀을 포함하여 이루어진다. 도 1의

우측 확대도는, 본 발명에서 PS-*b*-P4VP 마이셀이 발광 고분자들 사이의 체인 상호 간의 희석제 역할 및 MWNT의 분산제 역할을 동시에 하고 있음을 나타내는 도면이다. 도 1과 같이, 투명한 기판 위에 ITO 하부전극, 절연체, 용액공정으로 제조 가능한 발광층 및 상부전극을 적층한 4개의 층으로 이루어진 구조이다. 발광층은 발광고분자, 전자와 정공의 주입 및 수송 효율을 높여 발광 효율을 높여주는 MWNT(Multi-walled carbon nanotube), MWNT의 효과적인 분산제 역할과 고분자 체인의 희석제 역할을 하는 블록공중합체 마이셀의 3 성분의 복합체이다.

[0038] **실험예**

[0039] 이하 실험 결과를 통하여 본 발명의 AC EL 디바이스의 고휘도 발현 및 기타 물성에 대하여 살펴보기로 한다. 특히, 이하 실험예 1 내지 7에서 특별히 언급이 없으면 본 발명의 복합체 발광층은 RGB의 3가지 발광 고분자의 혼합물 + MWNT + 블록공중합체 마이셀을 포함하는 복합체 발광층을 의미한다. 첨부도면의 식별 표시에서 "RGB"는 레드, 그린 및 블루의 혼합 발광 고분자를 사용한 경우를 의미하며, "MWNT"로 기재된 경우 PS-*b*-P4VP 블록공중합체 마이셀도 함께 사용된 것을 의미한다.

[0040] **실험예 1 : 본 발명의 복합체 발광층의 내부 구조 측정 실험**

[0041] 도 2a는 각 층이 균일하게 적층된 AC EL 디바이스의 단면에 대한 SEM 이미지이다. 도 2a의 확대도는 블루 발광 폴리(스피로-바이플루오렌)계 공중합체, 그린 발광 F8BT 및 레드 발광 폴리스피로계 공중합체의 분자 구조, PS-*b*-P4VP 마이셀의 분자구조를 표시하였다. 도 2a와 같이, 용매 톨루엔에 용해된 PS-*b*-P4VP 마이셀에 의해 잘 분산된 MWNT는 발광 고분자와 균일하게 혼합되었으며, 상기 혼합 용액을 스핀코팅하여 약 500 nm 두께의 균일한 MWNT가 서로 네트워킹된 나노복합체 발광층이 얻어졌다.

[0042] 도 2b는 PS-*b*-P4VP에 의해 랩핑된 MWNT 용액을 포함하는 분산용액의 나노구조를 보여준 TEM 마이크로그래프이다. PS-*b*-P4VP 블록공중합체 마이셀에 의한 MWNT의 우수한 분산은 도 2b와 같이 비극성 PS 블록이 선택적으로 MWNT 주위를 감싸기 때문이다. 약 20 nm의 직경의 마이셀이 MWNT에 부착함으로써 나노튜브-나노튜브의 응집을 차단함으로써, MWNT의 우수한 분산을 이끈다.

[0043] 도 2c는 RMS 러프니스가 약 10 nm인 본 발명의 복합체 발광층의 균일한 표면 상태를 보여주는 AFM 이미지이다. 블록공중합체 마이셀과 MWNT를 갖는 RGB 블렌드 필름의 표면 모폴로지는 도 2c와 같이, 마이셀들이 선택적으로 표면의 나노튜브와 결합되어 있고, 여분의 개별적 또는 작은 집합체로 남아 있는 마이셀은 발광 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 매트릭스 내의 여분의 마이셀은 발광 고분자 사이의 체인간의 상호작용(interchain interaction)을 억제할 뿐만 아니라(소위 희석제 역할), 본 발명의 복합체 발광층으로 인하여 ± 80 V의 높은 교류전압에서도 전기적 내구성을 강화시켜준다. 잘 분산된 나노튜브 네트워크는 상부 전극으로부터 용이하게 정공과 전자가 주입되어 발광 고분자로 이동하도록 도와준다. 복합체 필름 내에서 너무 많은 나노튜브는 자주 응집체(aggregate)를 형성하여, EL 소광(nonradiative EL quenching)을 일으킨다. MWNT의 최적의 함량에서 PS-*b*-P4VP 마이셀의 두 가지 역할을 얻기 위해서, 발광 고분자 대 블록공중합체 마이셀의 비가 4 대 1이면서, 고분자에 대하여 약 2 중량%의 MWNT를 포함하는 복합체 필름을 만들어 사용하였다(다만, 실험예 3의 결과인 도 4의 경우 MWNT의 함량에 따른 결과를 얻기 위하여 MWNT의 함량이 달라짐).

[0044] **실험예 2 : RGB 발광 고분자 단독의 UV-vis 흡광도 실험 및 각 발광 고분자 1종을 적용한 AC EL 디바이스의 물성 측정**

[0045] 도 3a는 레드, 그린 또는 블루 발광 고분자 단독, MWNT 및 PS-*b*-P4VP 마이셀을 포함하는 복합체 발광층을 갖는 AC EL 디바이스의 EL 스펙트럼이다. MWNT, PS-*b*-P4VP 마이셀 및 단일색 발광 고분자로 이루어진 복합체 발광층

을 갖는 AC EL 디바이스의 EL 스펙트라는 각각 480, 530, 650 nm의 파장에서 블루, 그린 및 레드 컬러의 최대 발광을 보였다.

[0046] 도 3b는 레드, 그린, 블루 발광 고분자 각각의 UV-visible 흡광도 결과이다. 도 3b와 같이, UV-vis 스펙트로스코프에 의한 RGB 고분자 필름의 흡수 스펙트라는 AC 작동에서 일어나는 블루, 그린 EL은 레드 발광 고분자에 의해 용이하게 흡수되며, 3색이 혼합된 RGB의 복합체 발광층은 매우 밝은 적색의 FRET driven AC EL이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

[0047] 도 3c는 ITO/SiO₂/(MWNT/PS-*b*-P4VP/발광 고분자)의 복합체 발광층/Au 구조의 AC EL 디바이스의 휘도-전압 측정 결과로서, 상기 발광 고분자는 레드, 그린 및 블루 각 단독의 발광 고분자를 사용한 경우이며, 도 3d는 도 3c와 달리 MWNT를 사용하지 않은 경우의 휘도-전압 측정 결과이다. MWNT를 사용하지 않은 경우 당연히 PS-*b*-P4VP도 사용하지 않았다. 상기 도 3c의 MWNT를 사용한 본 발명의 AC EL 디바이스의 경우, 도 3d의 MWNT를 사용하지 않은 경우의 AC EL 디바이스에 비교하여 매우 높은 휘도 증가를 보임을 알 수 있었다.

[0048] 실험예 3 : MWNT의 함량에 따른 휘도-전압 측정 결과

[0049] 도 4는 ITO/절연체(200nm 두께의 SiO₂)/복합체 발광층(MWNT/PS-*b*-P4VP마이셀/RGB 발광고분자)/Au 구조의 본 발명의 AC EL 디바이스에서 MWNT 함량에 따른 휘도-전압(Luminance-Voltage) 측정 결과이다. 3개의 발광고분자가 FRET에 의한 발광 증대 효과를 극대화하기 위하여 적절한 함량으로 혼합되는 경우, 도 4와 같이 개별적인 발광 고분자보다 약 6배 이상 밝은 결과를 얻었다(참고, 도 3c와 비교). 다양한 실험 결과, 최적의 레드, 그린 및 블루 발광 고분자의 혼합비는 0.25, 0.25 및 0.5 중량비율로 결정되어 상기 비율로 혼합하여 실험하였다. SWNT와 관련된 본 발명의 선행 연구와 비슷하게, 휘도는 MWNT의 함량이 2 중량%까지 크게 증가하였으나, 그 이상은 EL이 감소하였다. 한편, 도면에는 미도시하였으나 자체적으로 실험한 결과 MWNT는 최소 0.1 중량% 이상이 되어야 MWNT가 복합체 발광층 내에서 네트워크를 형성할 수 있었다. AC 전압이 증가함에 따라 EL은 기하급수적으로 증가하여 $\pm 80V$ 전압, 300kHz의 주파수에서 최고 약 1360 cd/m^2 의 휘도를 나타냈다. MWNT가 없는 RGB 혼합 발광 고분자를 이용한 AC EL 디바이스의 최대 FRET 유도 발광에서 $\pm 140V$, 300kHz에서 약 50 cd/m^2 의 휘도라고 알려진 것을 고려하면, 본 발명의 결과는 매우 놀라운 결과이다.

[0050] 실험예 4 : PS-*b*-P4VP 마이셀 함량에 따른 휘도-전압 측정 결과

[0051] 도 5는 ITO/절연체(200nm 두께의 SiO₂)/복합체 발광층(MWNT/PS-*b*-P4VP마이셀/RGB 발광고분자)/Au 구조의 본 발명의 AC EL 디바이스의 PS-*b*-P4VP 마이셀 함량에 따른 휘도-전압 곡선이다. 발광고분자와 혼합되어 있으면서 MWNT와는 관계를 맺지 않은 여분의 PS-*b*-P4VP 마이셀은 PS 코로나 블록에 의한 발광 고분자 체인 사이의 희석 효과에 의해 디바이스의 휘도를 높인다는 점에 주목해야 한다. 상기 이론을 확인하기 위하여, 나노복합체 내에서 PS-*b*-P4VP 마이셀의 양을 변화시켰다. 도 5의 결과는 AC EL 디바이스의 최대 휘도는 PS-*b*-P4VP 마이셀의 양이 증가하면 함께 증가하는 것을 확실히 보여준다. 그러나 PS-*b*-P4VP 마이셀의 양이 증가하면 AC EL 발광층의 두께도 두꺼워져 구동 전압이 함께 증가하는 것을 볼 수 있다.

[0052] 실험예 5 : RGB 단독과 RGB 혼합 AC EL 디바이스 비교 실험

[0053] 도 6a는 고분자에 대하여 2 중량%로 MWNT를 포함하되, 고분자와 마이셀이 4 : 1로 포함된 용액으로부터 제조된 AC EL 디바이스의 스펙트라로서, RGB 혼합물과, 레드 단독, 그린 단독, 블루 단독 발광 고분자로 이루어진 AC EL 디바이스의 EL 스펙트라도 함께 표시되어 있다. 전기적 절연체인 마이셀로 인해 고전압에서도 잘 견디는 열

적 안정성을 절연체 발광층이 가능하다. RGB 혼합물을 이용한 AC EL 디바이스의 EL 스펙트라는 최대 파장 650 nm이면서 넓은 발광 피크를 보이고, 인텐서티(intensity)는 각 개별 발광 고분자의 인텐서티에 비하여 훨씬 큰 값을 보였다. 이는 RGB 고분자 사이의 FRET이 휘도 증가에 큰 역할을 한 것을 의미한다.

[0054] 도 6b는 RGB 혼합 AC EL 디바이스와, 각각 레드, 블루, 그린 단독의 발광 고분자 AC EL 디바이스로부터 발광되는 빛의 CIE 좌표(coordinate)를 나타내는 색공간 색도표(color space chromaticity graph)이다. 상기 본발명의 RGB 복합체 발광층을 갖는 디바이스의 CIE(The Commission Internationale de l'Enclairage) 좌표는 (0.6363, 0.3591)로서, 이는 전형적인 레드 발광에 해당한다.

[0055] 실험예 6 : 절연체에 따른 휘도-전압 측정 결과

[0056] 도 7a는 하부전극으로 ITO, 복합체 발광층으로 MWNT/PS-*b*-P4VP 마이셀/RGB 발광 고분자의 나노복합체 발광체 필름, 절연체로 200 nm의 SiO₂ 또는 250 nm Al₂O₃인 경우의 400 kHz의 주파수에서 전압에 따른 휘도 측정 결과이다. 본 발명의 디바이스는 SiO₂(k ~ 3.9) 절연체보다 높은 일함수를 갖는 Al₂O₃(K ~ 9)를 사용했을 때, SiO₂보다 낮은 턴온 문턱전압(turn-on threshold voltage)에서 약 5000 cd/m²의 매우 개선된 EL을 보였다.

[0057] 도 7b는 Al₂O₃ 절연체를 사용하는 본 발명의 ACEL 디바이스의 ±60V에서 휘도-주파수 결과이다. 보다 개선된 FRET driven AC EL 디바이스를 위하여 일함수가 Au보다는 MWNT와 가까운 상부전극인 Ag의 사용 및 SiO₂에 비하여 더 풍부한 전하 축적을 위한 높은 유전상수의 절연체인 Al₂O₃를 사용하는 경우 ±60 V, 400 kHz에서 약 3225 cd/m²로 개선되었다.

[0058] 실험예 7 : 기타

[0059] 도 8a는 하부전극으로 ITO, 복합체 발광층으로 MWNT/PS-*b*-P4VP 마이셀/RGB 발광 고분자의 나노복합체 발광체 필름, 절연체로 250 nm Al₂O₃를 갖는 본 발명의 AC EL 디바이스로부터의 발광되는 적색 발광 사진이며, 내삽도는 본 발명의 디바이스와 면적 보정 스마트폰 디스플레이(area corrected smart phone display, 본 발명의 디바이스 셀의 크기와 같은 발광 면적을 갖도록 발광 면적을 조절한 스마트폰 디스플레이)와의 비교이다. 각 셀이 2 x 2 mm²인 16개의 AC EL 셀을 풀 가동했을 때, 도 8a와 같이 본 발명의 AC EL 디바이스는 조명을 위한 충분한 밝기를 나타냈다. 본 발명의 디바이스의 높은 휘도는 또한 도 8a의 내삽도와 같이 area-corrected smart phone display와 본 발명의 디바이스와 비교함으로써 확인 가능하다.

[0060] 도 8b는 Ag 페이스트를 손으로 직접 쓴 글자 형태의 상부전극을 갖는 본 발명의 AC EL 디바이스로부터의 적색 발광 사진이다. 본 발명의 용액 공정으로부터 제조 가능한 나노복합체 발광층은 다양한 응용분야에 유용하게 사용할 수 있음을 보여준다.

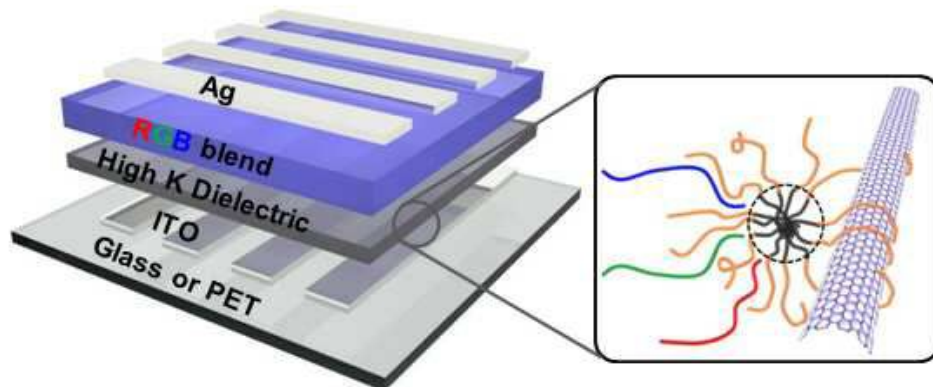
[0061] 도 8c는 PET 기판 위에 형성된 본 발명의 AC EL 디바이스를 굴곡 반경(bending radius) 15 mm로 휜 상태에서의 사진이다. 기계적으로 휨성이 있는 PET(poly(ethylene terephthalate)) 기판, ITO, 절연체, RGB 복합 발광층 및 상부전극 Ag로 이루어진 본 발명의 AC EL 디바이스를 굴곡 반경 15 mm로 휘었을 경우, 밝은 적색 발광을 했지만, 약 500 cd/m²로 휘도가 크게 감소했는데, 이는 플라스틱 기판인 PET의 비균일성으로 인하여 높은 교류 전압에서 부분적 손상(local breakdown)이 일어났기 때문이다. 그러나 여전히 본 발명의 디바이스는 굴곡 반경 약

15 mm의 굴곡 변형에서도 정상적으로 작동하다는 것을 도 8c의 결과로부터 확인할 수 있었다.

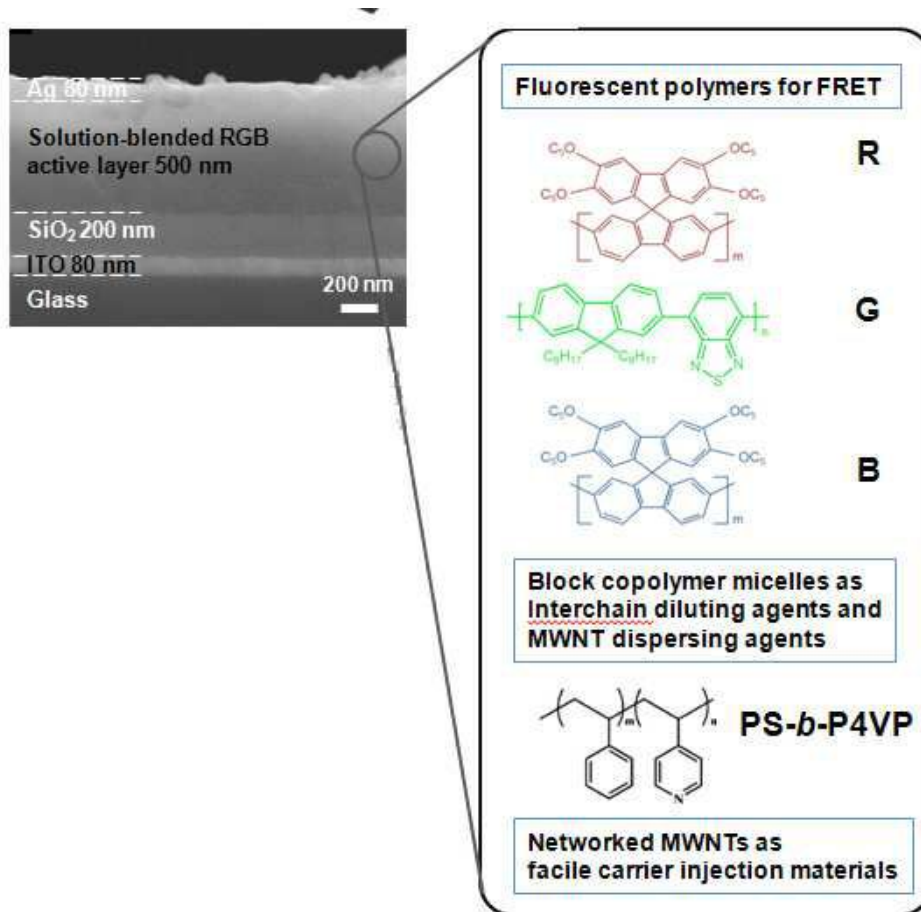
[0062] 도 8d는 주파수 100 kHz와 작동전압 각각 $\pm 38V$ 와 $\pm 40V$ 에서 본 발명의 AC EL 디바이스의 시간에 따른 휘도 측정 결과이다. 약 100 cd/m^2 의 초기 휘도는 시간에 따라 감소해서 15시간 후에는 50 cd/m^2 으로 감소하였다. 또한 도면에는 미도시하였으나, 실험 결과 15시간 이상 구동하에서도 안정적인 발광 성능을 보였다.

도면

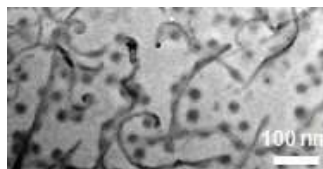
도면1



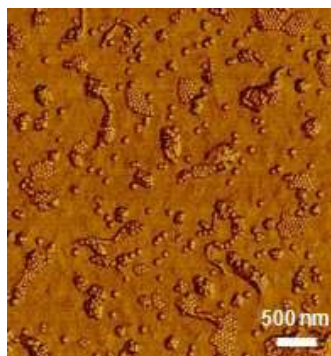
도면2a



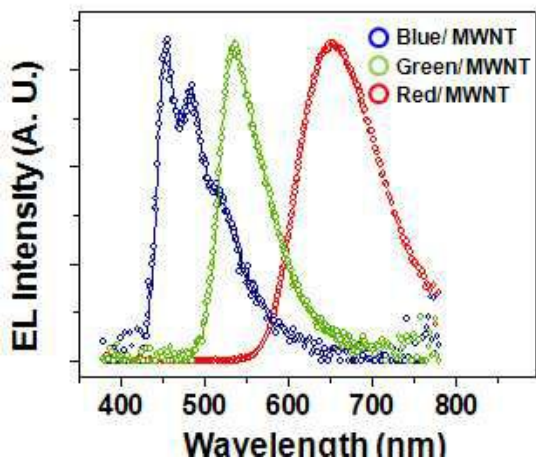
도면2b



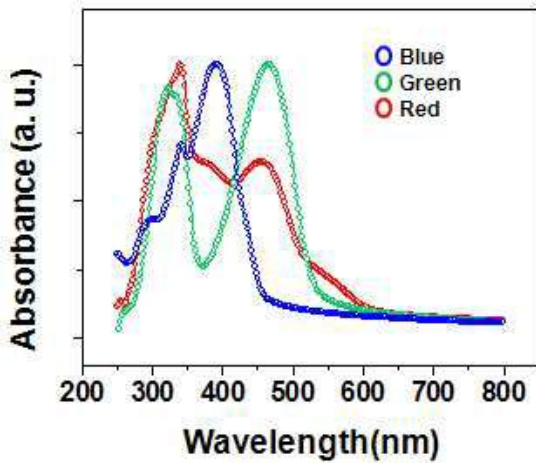
도면2c



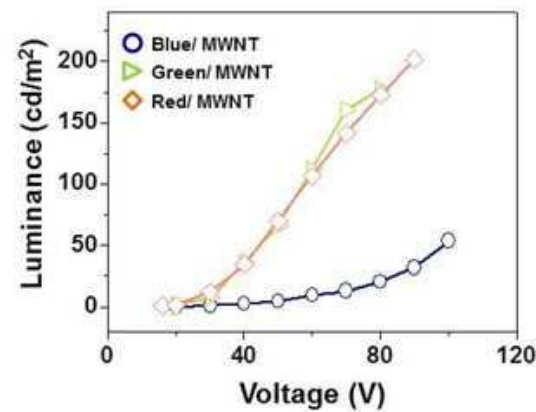
도면3a



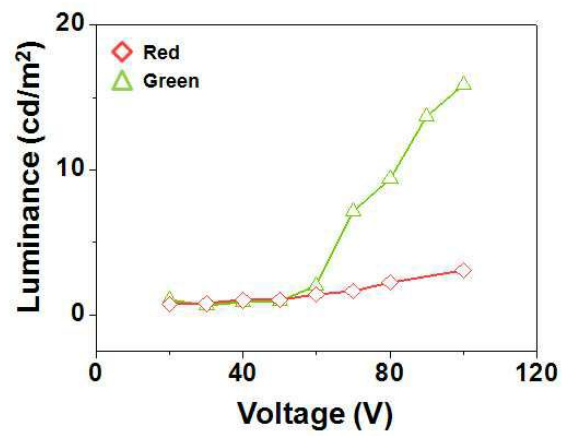
도면3b



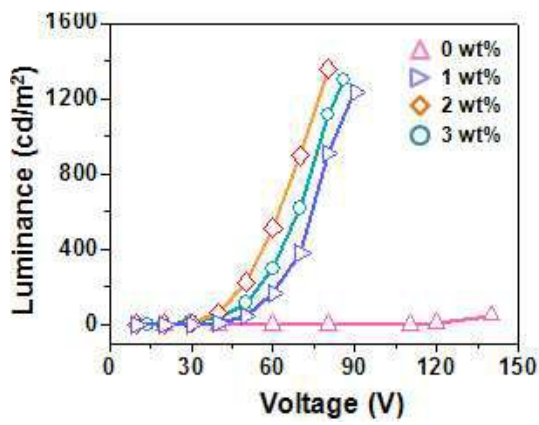
도면3c



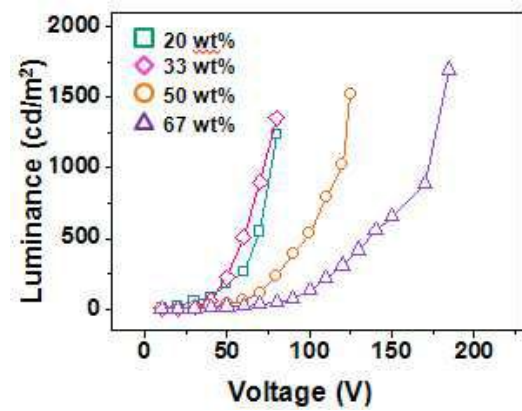
도면3d



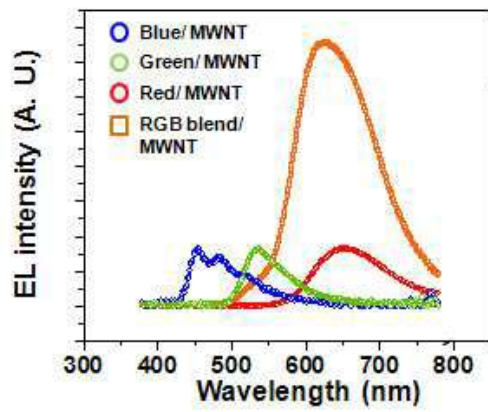
도면4



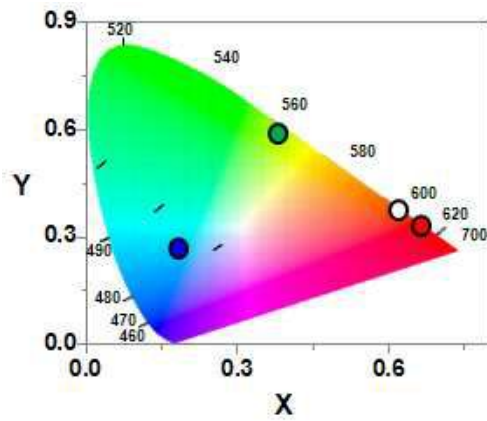
도면5



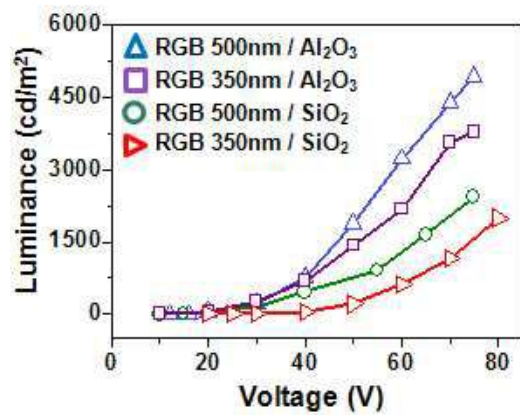
도면6a



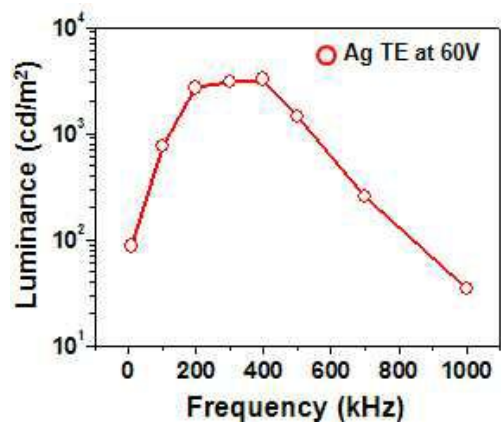
도면6b



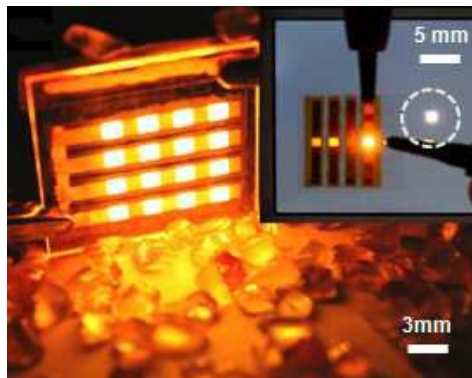
도면7a



도면7b



도면8a



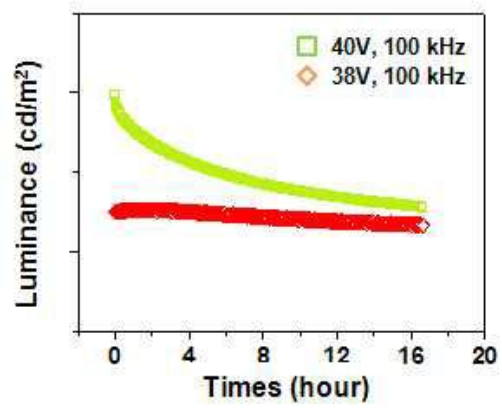
도면8b



도면8c



도면8d



专利名称(译)	标题：包括MWNT的AC发光装置及其制造方法		
公开(公告)号	KR101435595B1	公开(公告)日	2014-08-28
申请号	KR1020130006472	申请日	2013-01-21
[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		
当前申请(专利权)人(译)	产学合作基金会，延世大学		
[标]发明人	PARK CHEOL MIN 박철민 CHO SUNG HWAN 조성환 JO SEOUNG SOON 조성순 HWANG IHN 황인 CHOI JAE RYUNG 최재령 SONG GI YOUNG 송지영		
发明人	박철민 조성환 조성순 황인 최재령 송지영		
IPC分类号	H01L51/52 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0096 H01L51/5012 H01L51/5036 H01L51/504 H01L51/5234 H01L51/525 H01L51/56 H01L2251/56 H05B33/14		
其他公开文献	KR1020140095602A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种包括MWNT的AC发光装置及其制造方法。本发明涉及使用MWNT，自组装嵌段共聚物胶束和有机发光聚合物的混合物并发射高亮度光的AC EL器件的技术。

