(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H05B 33/14

(11) 공개번호 10-2004-0016531
(43) 공개일자 2004년02월25일

(21) 출원번호 10-2002-0048739
(22) 출원일자 2002년08월17일

(71) 출원인 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 김영철
서울특별시송파구잠실동320우성아파트108동606호

조현남
서울특별시양천구신정동312목동아파트925동1501호

이태우
부산광역시강서구대저2동6323번지15/2

박오옥
대전광역시유성구궁동392대동빌리지H동1호

김재경
서울특별시마포구대흥동660태영아파트102동702호

유재웅
서울특별시서초구반포본동1161반포아파트55동306호

(74) 대리인 박장원

심사청구 : 있음

(54) 미량도핑에 의한 고효율 백색 유기 발광 물질 및 이를이용한 전기발광소자

요약

본 발명은 유기 발광 색소들이 아주 미량 도핑된 백색광을 내는 유기 고분자 발광 소재와 이를 발광층으로 사용하는 전기발광 소자에 관한 것으로, 유기 발광 색소들을 미량도핑하여 유기 발광 물질내에서 훼스터(Forster) 에너지 전달 현상을 효과적으로 제어하여 고효율의 백색광을 내도록 하는 물질을 이용하여 백색 전기발광소자를 제조할 수 있다. 미량도핑법에 의한 백색 발광 물질 제조를 하게 되면 에너지 공여체인 호스트 물질과 에너지 수용체인 도판트 물질 사이에서는 에너지 전달을 이용할 수 있지만 도판트 사이에서의 에너지 전달은 효과적으로 차단할 수 있어 백색 물질 제조가 아주 용이하게 된다. 본 발명의 전지발광소자는 투명 기판, 반투명전극, 백색 발광층, 금속전극 순으로 구성되며, 경우에 따라서 정공 수송층과 전자 수송층이 더 포함될 수도 있다. 본 발명의 백색 발광 물질을 이용한 소자는 전기 발광(electroluminescence) 효율이 도핑하지 않은 단일 호스트 물질로 제조된 소자에 비하여 향상되었다.

대표도

도 5

색인어

백색 유기 발광, 훼스터 에너지 전달, 미량 도핑

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 훼스터 에너지 전달을 위해 요구되는 흡광도 및 광발광 스펙트럼 상의 조건을 보여주는 그래프.

도 2는 poly(2,7-bis(p-stiryl)-9,9'-di-n-hexylfluorene sebacate) (PBSDHFS)와 poly(9,9'-di-n-hexylfluorene diylvinylene-alt-1,4-phenylenevinylene) (PDHFPPV) 및 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)의 흡광도 및 광발광의 세기 스펙트럼.

도 3은 PDHFPPV이 도핑된 농도에 따른 PBSDHFS/PDHFPPV 블렌드의 광발광 세기 스펙트럼.

도 4는 DCM의 도핑된 농도에 따른 PBSDHFS/DCM 블렌드의 광발광 세기 스펙트럼.

도 5 는 본 발명에 따른 전기 발광 소자의 단면도.

도 6은 PBSDHFS/PDHFPPV(0.014wt%)/DCM(0.06 wt%)의 3상 블렌드로 제조된 유기 발광 소자의 전압에 따른 발광 세기 스펙트럼.

도 7은 PBSDHFS/PDHFPPV(0.014wt%)/DCM(0.06 wt%)의 3상 블렌드로 제조된 유 기 발광 소자의 전압에 따른 색좌표.

도 8은 실시예 3과 비교예에서 기술된 방법에 의해서 제조된 소자들의 전류에 따른 양자 효율을 보여주는 그래프.

*** 도면의 주요 부분에 대한 부호 설명 ***

1:기판 2:반투명 전극

3:정공 수송 층 4:백색 고분자 발광 층

5:전자 수송 층 6:금속 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기 발광 소자의 발광층의 재료로 사용되는 백색 유기 소재 및 이 소재로 된 발광층을 포함하는 백색 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명은 백색 유기 고분자 전기 발광 소자는 용매를 통하여 간단히 박막을 형성할 수 있으며 전기를 걸어주면 자체 발광하는 소자로서 액정 디스플레이의 백라이트와 조명용으로 사용할 수 있으며 빨강, 파랑, 녹색의 삼원색 칼라 필터를 조합하여 제조하게 되면 칼라 평판 디스플레이로서 사용될 수 있다.

저분자 혹은 고분자 등의 유기물을 이용한 백색 전기 발광 소자를 얻기 위해서는 여러가지 방법들이 이용되어 왔지만 크게 두가지 분류로 나눠볼 수 있다. 첫째는 키도 등[J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, Science, 267, p1332 (1995), 지등 [Z. Y. Xie, Y. Liu, J. S. Huang, Y. Wang, C. N. Li, S. Y. Liu, J. C. Chen, Synth. Met. 106, p71 (1999)], 오구라 등[T. Ogura, T. Yamashita, M. Yoshida, K. Emoto, S. Nakajima, US5283132], 그리고 데쉬판데 등[R. S. Deshpande, V. Bulovic, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75, p888 (1999)]에 의해서 시도된 바와 같이, 여러가지 다른 빨강, 파랑, 녹색을 방출하는 물질로 구성된 다층막 소자를 제작하는 것이다. 이런 방법을 사용하는 경우에는 다층 박막의 형성이 어려울 뿐만 아니라 흰색을 내기 위해서 박막의 두께를 일정한 규칙 없이 흰색이 나올 때까지 시행 착오를 통해서 얻어야 하며 전압에 따라서도 색깔이 많이 변하는 치명적 인 단점이 있다.

또 다른 한가지 방법은 그랜스트램 등 [M. Granstrom, O. Inganas, Appl. Phys. Lett. 68, p147. (1996)], 키도 등 [J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, Appl. Phys. Lett. 67, 2281 (1995).], 시 등 [J. Shi, C. W. Tang, US5683823], 그리고 첸 등 [S.-A. Chen, E.-C. Chang, K.-R. Chuang, US6127693] 에 의해서 시도된 바와 같이, 발광 호스트 물질에 유기 발광 색소를 도핑하거나 블렌드하는 것이다. 이 방법은 다층막 소자를 통한 방법보다는 공정상에서 간단하나 이 방법 또한 일정한 규칙없이 백색광을 얻기 위해서 끊임없이 시행착오를 수행하여야 한다. 특히 블렌드하거나 도핑하는 성분들 사이에서 혼화성이 뛰어난 경우에는 고에너지 성분에서 저에너지 성분으로의 에너지 전달이 발생하므로 블렌드 혹은 도핑 비율의 조절에 따라서 스펙트럼이 많이 바뀌며 스펙트럼을 예측하기 어렵게 된다. 특히 3가지 성분이상을 블렌드하여 백색 발광 물질로 만들고자 할 때에는 성분들 사이에서의 에너지 전달 흐름을 제어하기가 더욱 어려웠다. 성공적인 백색 발광의 성취 여부는 어떻게 성분들 사이에서의 에너지 전달을 효과적으로 제어하느냐에 달려 있다고 할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하는 것으로, 특히 블렌드하거나 도핑하는 성분들 사이에서 에너지 전달을 억제시켜 3가지 성분이상을 블렌드하여 백색 발광 물질로 만들고자 할 때에는 성분들 사이에서의 에너지 전달 흐름을 효과적으로 제어하는 것이며, 이에 따라 안정된 백색발광을 보이며 그 발광 효율이 우수한 유기발광물질을 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 목적은 이러한 백색 유기 발광 물질을 이용한 전기발광소자를 제공하는 것이다.

기타, 본 발명의 목적 및 특징은 후술하는 발명의 구성 및 특허청구범위에서 더욱 명확하게 나타날 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 가장 높은 밴드갭을 가지는 하나의 발광 호스트 물질과 2가지 이상의 발광 도판트를 혼합하여 (즉 3가지 성분이상을 혼합하여) 백색 발광을 만들고자 할 때 발광 도판트들 사이에서 에너지 전달을 효율적으로 제어하여 백색 발광을 만드는 새로운 기준을 제공한다.

본 발명에서는 여러가지 도판트들이 포함되어 있는 블렌드 물질에서 도판트들 사이에서의 에너지 전달을 제어하여, 호스트 물질에서 각각의 도판트들로만 에너지가 전달되도록 하는 방법을 사용하였다. 이를 위해서 본 발명자들은 각각의 도판트를 호스트 물질의 질량대비 0.1wt%이하의 아주 미량의 도판트를 호스트 물질에 넣어주는 미량 도핑법을 개발하였다. 이 방법은 기존에 블렌드나 도핑법에 의해서 백색 발광 소재를 만들 때 일정한 기준이 없이 시행착오를 거쳐 제조되는 것에 비하면 획기적인 방법이라 할 수 있다.

본 발명에 의한 백색 유기발광 소재는 전기발광 소자의 발광층 물질로 사용할 수 있으며, 또한 이를 이용하여 청색부터 적색까지 넓은 스펙트럼 범위에서 빛을 내는 고효율의 백색 발광 소자를 제조할 수 있다.

본 발명에서 백색 발광 소재로 사용될 수 있는 고분자 블렌드는 발광형 공액 고분자로서 폴리 플로렌(polyfluorene) 또는 그 유도체, 폴리(파라-페닐렌비닐렌)(poly(p-phenylenevinylene)) 또는 그 유도체, 폴리티오펜(polythiophene) 및 그 유도체, 폴리(파라-페닐렌)(poly(p-phenylene)) 또는 그 유도체, 폴리퀴놀린 (polyquinoline) 및 그 유도체, 폴리피롤(polypyrrole) 및 그 유도체, 폴리아세틸렌(polyacetylene) 및 그 유도체, 그리고 발광형 비공액 고분자로서 폴리비닐카바졸(poly(9-vinylcarbarzole) 및 그 유도체 등이 사용될 수 있다. 또한, 유기 발광 단분자 물질로서 메탈리간드 착화합물 (metal chelate complexes of ligand structure), 루브렌(rubrene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene), 쿠마린(coumarin 6), 나일레드(Nile red), 방향족 다이아민(aromatic diamine), TPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-(4-tert-butylphenyl)1,2,4-triazole), DCM (dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 및 그 유도체들이 모두 사용될 수 있다.

본 발명의 정확한 이해를 위해서는 기본적인 광물리적인 지식이 필요하며, 그것이 바로 '훼스터(Forster) 에너지 전달'이다. 이 에너지 전달은 공여체와 수용체 사이의 거리가 반데르 발스 반경의 합보다 몇 배 정도 클 때 발생하는 장거리 전자 여기 전달이다. 이것은 훼스터에 의해서 수식으로 발전이 되었는데 고립된 공여체와 수용체 짝사이에 쌍극자-쌍극자 작용으로 발생하는 공명 에너지 전달 속도(k_T)에 대한 실험적으로 얻을 수 있는 매개 변수(parameter)로 표현하였다 [T. Forster, Discuss. Faraday Soc. 7, p27 (1959)].

$$k_T = \frac{9000\ (\ln 10)\kappa^2 \phi_d}{128\pi^5 n^4 N R^6 \tau_d} \int_0^\infty F_D(\nu)\varepsilon_A(\nu)\frac{d\nu}{\nu^4}$$

여기서 k^2 는 공여체와 수용체의 전이 쌍극자 공간에서의 상대적인 방향을 나타낸다. ϕ_D 는 수용체가 없는 상황에서 공여체의 양자 효율을 나타낸다. n은 공여체와 수용체 사이의 매체의 굴절율을 나타낸다. N은 아보가드로의 수이고 R은 공여체와 수용체의 중심사이의 거리이다. τ_D 는 수용체가 없는 상황에서 공여체의 실제 평균 발광 시간을 나태낸다. $F_D(\nu)$ 는 공여체 발광의 정규화된 스펙트럼 분포를 나타내며 $\varepsilon_A(\nu)$ 는 파장 ν의 함수로서 수용체의 몰 흡광도(1 mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) 를 나타낸다. 효율적인 에너지 전달은 공여체의 광발광 스펙트럼과 수용체의 흡광도 스펙트럼이 겹쳐질 때만이 일어날 수 있다(도 1 참조).

본 발명에서 초점을 맞춘 것은 2성분 이상의 도판트 사이에서 R을 크게 하는 것이다. 즉 도판트 사이에서의 거리를 크게 하면 에너지 전달이 도판트들 사이에서는 일어나기 힘들게 되고, 각 도판트 성분들은 호스트에서만 에너지 전달을 각각 따로 받게 된다. 이와 같은 경우에는 호스트와 각 도판트들 사이에서의 에너지 전달을 고려하여 원하는 색을 얻게 되면 각 도판트들을 한 호스트 물질에 섞었을 때도 도판트 사이에서는 에너지 전달의 영향이 없다. 따라서 호스트-도판트 2성분 사이에서 에너지 전달을 통해 얻을 수 있는 색들의 조합으로 3성분 이상의 블렌드에 서도 얻을 수 있으며, 백색을 조합하기가 용이하게 된다.

예를 들어, A, B 및 C로 이루어지는 3 성분 블렌드 시스템에 대해서 설명한다. 이 세가지 물질간의 에너지(밴드갭)의 크기 순서는 A가 가장 크며, 그 다음 B와 C의 순서라고 하면, 3가지 물질 A, B, C에서 A는 호스트로 사용되며 고분자이며 에너지 전달의 공여체로 사용된다. B와 C는 고분자이거나 저분자 물질일 수 있고, 모두 공여체인 A로부터 에너지 전달을 받을 수 있는 조건을 갖춘 물질이다. 즉 B와 C의 흡수 스펙트럼이 A의발광 스펙트럼과 겹치고 있는 물질이다. 이때 B와 C의 성분끼리도 B의발광 스펙트럼과 C의 흡수 스펙트럼이 겹치고 있기 때문에, 에너지전달 시스템으로 살펴보면 A →B →C, A →B, A →C, B →C 등 여러가지 경우가 발생하고, 에너지 전달의 제어가 힘들게 되어 기존의 시행착오 방법으로 백색을 내는 발광물질 조성을 찾아 낸다는 것은 매우 어렵게 된다. 더욱이 3성분을 넘어 4성분 이상에서의 블렌드에서는 원하는 색을 내기 위해서 에너지 전달을 제어하기가 아주 힘들게 된다.

이 3 성분 시스템에 대한 대표적인 경우를 도 2에서 나타내었다. 도 2는 poly(2,7-bis(p-stiryl)-9,9'-di-n-hexylfluorene sebacate) (PBSDHFS) (참조: Y. C. Kim, T.-W. Lee, O O. Park, C. Y. Kim, H. N. Cho, Advanced Materials, 13, p646 (2001))와 poly(9,9'-di-n-hexyl fluorenediylvinylene-alt-1,4-phenylenevinylene) (PDHFPPV) (참조: Y. C. Kim, T.-W. Lee, O O. Park, C. Y. Kim, H. N. Cho, Advanced Materials,13,p646(2001)) 그리고 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)의 흡광도 및 광발광의 세기 스펙트럼을 나타내고 있다.

파장별 스펙트럼 대역으로 볼 때, PBSDHFS는 A 물질에 해당하고, PDHFPPV는 B 물질에 해당하며, DCM는 C 물질에 해당함을 알 수 있다. 도면에서 a는 PBSDHFS의 흡광도 스펙트럼, b는 PDHFPPV의 흡광도 스펙트럼, c는 PBSDHFS의 광발광 스펙트럼, d는 DCM의 흡광도 스펙트럼, e는 PDHFPPV의 광발광 스펙트럼, f는 DCM의 광발광 스펙트럼을 각각 나타낸다.

다시 말하자면, 본 발명의 특징은 B와 C를 0.1wt% 이하로 미량 도핑하여 도판트들인 B와 C의 에너지 전달을 효율적으로 차단하는데 있다. B와 C의 함량이 매우 극미하므로 두 도판트 사이의 거리(R)가 커지게 되고, 따라서 에너지 전달이 도판트들 사이에서는 일어나기 힘들게 되므로 각 도판트 성분들은 호스트에서만 에너지 전달을 받게 되는 것이다. 따라서, 위 경우에는 A →B 그리고 A →C의 에너지 전달만 고려하면 된다. 이와 같은 미량 도핑에 의하여 3성분 이상의 고분자 블렌드에서 에너지 전달 기구를 효과적으로 제어하는 것이 가능하게 된다.

도판트 성분의 도핑 함량은 각 물질에 따라 달라지지만 0.1wt% 이하의 미량 도핑이 바람직하며, 도판트 물질에 따라서는 0 을 초과하는 매우 극미한 양, 예를 들어 10 $^{-5}$ wt% 정도의 도핑만으로도 본 발명의 목적을 달성할 수 있다.

상기 세가지 물질을 통해서 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명해 보겠다. 도 3에서는 B물질을 A 물질에 도핑하였을 때 B의 농도의 변화와 함께 에너지 전달을 통해 스펙트럼이 어떻게 변하고 있는지 잘 나타내어 주고 있다. A가 액정성 발광물질이고 B 또한 유사한 플로렌계 물질이므로 임의의 방향성을 가지는 고분자 블렌드 에 비해서 k^2 의 인자가 크기 때문에 에너지 전달이 효율적으로 발생함을 알 수 있다. 도 3에서 보여지는 바에 따르면 B를 0.014 wt%정도의 아주 낮은 농도를 첨가하였을 때 A와 B의 스펙트럼이 거의 유사한 발광 크기로 기여하고 있음을 확인할 수 있다. 이렇게 해서 A와 B물질이 거의 유사한 발광 크기로 나타나는 성분비를 찾을 수 있었다.

도 4는 A와 C 물질 사이에서 C의 농도에 따라서 스펙트럼의 변화를 보여주고 있는데 역시 0.06 wt%라는 아주 낮은 농도에서 A의 발광 세기와 C의 발광 세기가 거의 유사함을 알 수 있었다.

따라서 A물질에 B와 C를 각각 0.014 wt%, 0.06wt%를 첨가하였을 때, 도 4의 3상 블렌드에서 보는 바와 같이 A와 B와 C가 거의 유사한발광 세기를 나타내었고, 전체적으로 자외선에서 붉은 색 영역까지 넓은 범위의 색을 방출하여 백색 발광을 나타내었다.

4가지 성분의 고분자 블렌드에 대해서도 마찬가지로 백색 발광을 얻기 위해 상기 방법을 사용할 수 있게 된다. 발광 스펙트럼 상에서 500nm을 정점으로 녹색을 내는 알루미나 퀴논(Alq3) 물질을 A 호스트와의 조성에 따라서 스텍트럼을 분석하면 0.04 wt% 정도가 적당하며 A, B, C 조성에 확정된 Alq3의 조성으로 0.04wt% 만큼만 첨가하면 역시 백색을 얻을 수 있게 된다.

이와 같은 방법으로 얻어질 수 있는 백색 발광 물질의 각 도판트의 농도는 물질에 따른 성질이 다르기 때문에 정확하게 한 조성으로만 특징 지을 수는 없지만, 확연히 드러나는 공통적인 사실은 0.1wt%이하의 아주 작은 농도라는 것이다. 이것이 또한 고분자를 호스트로 해서 백색발광을 얻으려고 시도했던 다른 발명에서 볼 수 없었던 조성이다.

정리하자면 본 발명은 고분자를 호스트로 사용하여 백색 발광을 만들기 위해서 효과적으로 도판트들 사이에서 에너지 전달을 차단하는 방법을 고안하여 백색 발광을 만드는 간단하고 편리한 방법과 기준을 제시해 주는 것에 가장 큰 특징이 있으며, 그 에너지 전달을 제어하는 방법으로 미량 도핑법을 사용하였다는 데에 또 다른 특징이 있다.

본 발명은 또한 상기의 고분자 블렌드로 형성된 발광층을 포함하는 백색 고분자 전기 발광 소자 및 이의 제조 방법을 제공한다. 도 5에서 보듯이, 본 발명의 백색 유기 발광 소재를 포함하는 전기발광소자는 유리판 등의 투명기판(1)에 반투명 전극(2)이 구비된 기판 상에 본 발명의 백색 유기 발광물질이 용액으로 스핀 코팅된 발광층(4)이 구비되어 있다. 발광층 위에는 금속전극(6)이 형성되어 있다. 발광의 효율을 증진시키기 위하여, 반투명 전극(2)과 백색 발광층(4) 사이에 정공수송층(3)을 구비하거나 및/또는 백색 발광층(4)과 음극 금속전극(6) 사이에 전자수송층(5)을 추가로 포함할 수도 있다.

상기 투명기판으로는 유리, 석영(quartz), 또는 투명한 플라스틱인 PET(polyethylene terephtalate)판을 사용하며, 상기 반투명 전극으로는 ITO(indium tine oxide), PEDOT(polyethylene dioxythiophene), 또는 폴리아닐린(polyaniline)을 사용한다. 상기 금속전극은 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 칼슘, 구리, 은, 금 또는 이들의 합금 중에서 선택된다.

한편, 상기, 정공수송층으로는 폴리(9-비닐카바졸), 4,4'-dicarbazolyl-1,1'-biphenyl(CBP), TPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methyl phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) 또는 NPB(4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1-)-N-phenyl-amino]-biphenyl)를 포함하는 고분자 유도체; 트리아릴아민(triarylamine)과 피라졸린(pyrazoline)을 포함하는 저분자 유도체; 또는 정공수송 관능기(hole transporting moiety)를 포함하는 유기분자로 구성됨이 바람직하고, 상기 전자수송층으로는 TPBI(2,2',2'-(1,3,5- phenylene)-tris[1-phenyl-1H-benzimidazole]), poly(phenyl quinoxaline), 1,3,5-tris[(6,7-dimethyl-3-phenyl)quinoxaline-2-yl]benzene(Me-TPQ), polyquinoline, tris(8-hydroxy quinoline) aluminum(Alq3), {6-N,N-diethylamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b] quinoline}(PAQ-NEt2) 또는 전자수송 관능기(electron transporting moiety)를 함유하는 유기분자로 구성됨이 바람직하다.

한편, 전기발광소자의 발광효율은 외부양자효율(external quantum efficiency)로서 표시되는데, 외부양자효율은 주입된 전자에 대하여 발광된 광자(photon)의 수를 %로 표시한다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1. 3성분 백색 발광 물질 제조 및 발광 스펙트럼 확인 I

액정성 발광물질인 PBSDHFS를 발광호스트 및 에너지 전달의 공여체로 사용하였고 플로렌계 발광 물질인 PDHFPPV와 저분자 발광 물질인 DCM을 도판트로 사용하였다. PBSDHFS에 PDHFPPV물질을 조성에 따라 변화시켜본 결과 0.014 wt%에서 PBSDHFS와 PDHFPPV의 발광 세기가 비슷하였으며, PBSDHFS에 DCM을 도판트로 사용했을 때 0.06 wt%에서 역시 PBSDHFS의 발광세기와 DCM의 발광 세기가 비슷하였다. 최종적으로 PBSDHFS물질에 0.014 wt% PDHFPPV를 0.06wt%의 DCM을 도핑하여서 필름을 제조한 후 370 nm에서 광여기를 한 후에 1932년도 색좌표상으로 (0.29, 0.32) 백색광을 얻을 수 있었다.

실시예 2. 3성분 백색 발광 물질 제조 및 발광 스펙트럼 확인 II

액정성 발광물질인 PBSDHFS를 발광호스트 및 에너지 전달의 공여체로 사용하였고, 플로렌계 발광 물질인 poly(9,9-dihexylfluorene-2,7-divinylene-m-phenylenevinylene-stat-p-phenyleneviny-lene)(CPDHFPV)와 저분자 발광 물질인 DCM을 도판트로 사용하였다. PBSDHFS에 CPDHFPV물질을 조성에 따라 변화시켜본 결과 0.015 wt%에

서 PBSDHFS와 CPDHFPV의 발광 세기가 비슷하였으며, PBSDHFS에 DCM을 도판트로 사용했을 때 0.06 wt%에서 역시 PBSDHFS의 발광세기와 DCM의 발광 세기가 비슷하였다. 최종적으로 PBSDHFS물질에 0.015 wt% CPDHFPV를 0.06wt%의 DCM을 도핑하여서 필름을 제조한 후 370 nm에서 광여기를 한 후에 백색광을 얻을 수 있었다.

실시예 3. 3성분 백색 발광 물질을 이용한 발광 소자 제조 I.

PBSDHFS 물질에 PDHF를 각각 0.014 wt%와 0.06 wt%로 도핑하여 고분자 발광 블렌드 물질을 제조하였다. 이때 사용한 용매는 클로로 벤젠(chlorobenzene)이었다. 이어, 유리기판위에 65 nm 두께로 박막을 형성하도록 스핀코팅하여 열증착기를 통하여 2×10^{-5} torr의 고진공에서 알루미늄 전극을 증착하여서 전기발광소자를 제작하였다.

비교예. PBSDHFS 단일 성분을 발광층으로 사용한 발광 소자 제조

PBSDHFS을 클로로 벤젠(chlorobenzene)을 용매로 사용하여 녹인 후, 유리기판 위에 65 nm 두께로 박막을 형성하도록 스핀코팅하여 열증착기를 통하여 2×10^{-5} torr의 고진공에서 알루미늄 전극을 증착하여서 전기발광소자를 제작하였다.

실시예 4. 3성분 백색 발광 물질을 이용한 발광 소자의 발광 스펙트럼 분석

실시예 3에서와 같은 방법으로 제조된 전기발광 소자를 광증폭튜브가 부착된 광발광 스펙트로미터인 ISS PC1 photon counting spectrofluorometer와 전류와 전압을 동시에 측정하는 Keithley 236 Source Measurement Unit를 통하여 일정한 전압을 가하면서 파장에 따라서 스펙트럼을 측정하였다. 도 6에서 보는 바와 같이 18 V에서 23 V사이에서 빛은 모두다 백색을 나타내었고, 이를 확인해 보기 위해서 1932 CIE 색좌표를 계산한 결과, 도 7에 나타내었듯이 모두다 흰색 발광 영역에 포함되었다.

실시예 5. 3성분 백색 발광 물질을 이용한 발광 소자의 발광 특성 평가

실시예 3에서와 같은 방법으로 제조된 전기발광 소자를 광세기 측정기 (Optical powermeter, Newport 1830-C)에 연결된 광다이오드(photo diode, Newport 818-UV)와 전류와 전압을 동시에 측정하는 Keithley 236 Source Measurement Unit를 통하여 전압-전류-광세기의 변화를 측정하였다. 이를 통하여 양자 효율을 계산해 내었다.

도 8은 각 전기발광소자의 외부양자효율을 나타내는 그래프로서, (■)은 PBSDHFS단일 성분으로 구성된 비교예의 전기 발광 소자의 외부양자효율의 변화를 나타내고, (●)은 실시예 3에서 제조된 전기 발광 소자의 외부양자효율의 변화를 나타낸다. 도 8에서 보는 바와 같이 이 양자 효율은 0.047 % ph/el의 단일막 소자의 경우 비교적 큰 값을 나타내었다. 비교예에 의한 방법으로 제조된 PBSDHFS로만 구성된 전기 발광 소자의 발광 효율에 비해서 현격한 증가를 보여 줌을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명이 양자 효율까지도 높일 수 있는 방법임이 입증되었다.

실시예 6. 3성분 백색 발광 물질을 이용한 전기발광소자 제조 II.

발광물질로 PBSDHFS을 호스트로 하여 알루미나 퀴논(Alq3)을 0.05 wt%, DCM을 0.06 wt %로 도핑한 물질을 사용하고, 120 nm의 두께로 스핀코팅하며, 칼슘 전극을 증착 후 은전극을 증착시키는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전기발광소자를 제조하였다.

실시예 7. 4성분 백색 발광 물질을 이용한 전기발광소자 제조 I.

발광물질로 폴리 (9-비닐카바졸)(poly(9-vinylcarbazole)을 호스트로 하여 CPDHFPV을 0.03 wt%, 알루미나 퀴논(Alq3)을 0.05 wt%로 DCM을 0.06 wt %로 도핑한 물질을 사용하고, 120nm의 두께로 스핀코팅하며, 마그네슘전극을 증착시키는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전기발광소자를 제조하였다.

실시예 8. 4성분 백색 발광 물질을 이용한 전기발광소자 제조 II.

발광물질로 PBSDHFS를 호스트로 하여 PDHFPPV를 0.014 wt%, 알루미나 퀴논(Alq3)을 0.05 wt%로 DCM을 0.06 wt %로 도핑한 물질을 사용하고, 100nm의 두께로 스핀코팅하며, LiF를 1 nm로 열증착을 한후 알루미늄을 증착시키는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전기발광소자를 제조하였다.

실시예 9. 4성분 백색 발광 물질을 이용한 전기발광소자 제조 III.

발광물질로 PBSDHFS를 호스트로 하여 CPDHFPV를 0.02 wt%, 알루미나 퀴논(Alq3)을 0.05 wt%로 MEH-PPV(poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene])을 0.03 wt %로 도핑한 물질을 사용하고, 10

0 nm의 두께로 스핀코팅하며, LiF를 1 nm로 열증착을 한후 알루미늄을 증착시키는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 전기발광소자를 제조하였다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명하고 입증하였듯이, 본 발명은 3성분 이상의 발광 유기물질들을 혼합하여 고효율 백색 발광을 내는 유기 발광물질을 제공하며, 이 물질을 이용하는 전기발광소자를 제조한다. 본 발명의 전기발광소자는 투명기판에 반투명 전극이 구비된 기판과 기판의 반투명 전극위에 구비되고 여러가지 발광 색소들이 0.1 wt% 이하로 미량 도핑된 3성분이상의 발광 색소의 블렌드로 만들어진 백색 유기 발광층 및 상기 백색 발광층 위에 증착된 금속전극을 포함한다. 본 발명의 전기발광소자는 안정되게 백색발광을 보이며 그 발광효율이 우수하므로, 평판 및 플라스틱 디스플레이의 개발에 널리 활용될 수 있을 것이다.

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
3성분 이상의 유기 발광 물질로 구성되며, 이중에서 가장 높은 밴드갭을 가지는 물질을 호스트로 하고, 나머지 성분들은 도판트로서 상기 호스트 물질의 0.1 wt% 이하로 미량 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 백색 유기 발광 물질.

청구항 2.
제1항에 있어서, 호스트 물질의 흡수 피크 파장에서 광여기를 하였을 때, 각각의 도판트들은 호스트 물질의 발광 에너지 세기와 유사하도록 훼스터 에너지 전달이 발생하고, 각각의 도판트 사이에서는 훼스터 에너지 전달의 영향이 없는 것을 특징으로 하는 백색 유기 발광 물질.

청구항 3.
제1항에 있어서, 각각의 유기 발광 물질은 발광형 공액 고분자, 발광형 비공액 고분자, 유기 발광 단분자 물질, 또는 이들의 공중합체 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 백색 유기 발광 물질.

청구항 4.
제3항에 있어서, 발광형 공액고분자는 폴리(파라-페닐렌비닐렌) 및 그의 유도체들, 폴리티오펜 및 그의 유도체들, 폴리(파라-페닐렌) 및 그의 유도체들, 폴리플로렌 및 그의 유도체들, 폴리퀴놀린 및 그의 유도체들, 폴리아세틸렌 및 그의 유도체들, 또는 폴리피롤 및 그의 유도체들중에서 선택되는 어느 하나이며,

발광형 비공액 고분자는 폴리비닐카바졸(poly(9-vinylcarbarzole) 및 그의 유도체들중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 백색 유기 발광 물질.

청구항 5.
제4항에 있어서, 유기 발광 단분자 물질은 리간드 구조의 금속 착화합물, 루브렌(rubrene), 안트라센(anthracene), 페릴렌(perylene), 쿠마린(coumarin 6), 나일 레드(Nile Red), 방향족 다이아민(aromatic diamine), TPD(N, N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), TAZ(3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole), DCM(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran), 또는 상기 물질의 유도체들중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 백색 유기 발광 물질.

청구항 6.
투명기판상에 반투명 전극이 구비된 기판과,

상기 반투명 전극 위에 형성된 발광층, 및

상기 발광층 위에 형성된 금속전극을 포함하여 구성되며,

상기 발광층은 3성분 이상의 유기 발광 물질로 구성되며, 이중에서 가장 높은 밴드갭을 가지는 물질을 호스트로 하고, 나머지 성분들은 도판트로서 상기 호스트 물질의 0.1 wt% 이하로 미량 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는

전기발광소자.

청구항 7.
제6항에 있어서, 상기 투명기판은 유리, 석영(quartz), 투명한 플라스틱인 PET(polyethylene terephtalate)판 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하 는 전기발광소자.

청구항 8.
제6항에 있어서, 상기 반투명 전극은 ITO(indium tine oxide), PEDOT(polyethylene dioxythiophene), 또는 폴리아닐린(polyaniline)인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 9.
제6항에 있어서, 상기 금속전극은 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 칼슘, 구리, 은, 금 또는 이들의 합금 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 10.
투명기판상에 반투명 전극이 구비된 기판과,

상기 반투명 전극 위에 형성된 정공수송층과,

상기 정공수송층 위에 형성된 발광층, 및

상기 발광층 위에 형성된 금속전극을 포함하여 구성되며,

상기 발광층은 3성분 이상의 유기 발광 물질로 구성되며, 이중에서 가장 높은 밴드갭을 가지는 물질을 호스트로 하고, 나머지 성분들은 도판트로서 상기 호스트 물질의 0.1 wt% 이하로 미량 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는

전기발광소자.

청구항 11.
제10항에 있어서, 상기 정공수송층은 폴리비닐카바졸을 포함하는 고분자 및 그 유도체, 4,4'-dicarbazolyl-1,1'-biphenyl(CBP), TPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), NPB(4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1-)-N-phenyl-amino]-biphenyl), 트리아릴아민(triarylamine), 피라졸린(pyrazoline)을 포함 하는 저분자 및 이들의 유도체, 정공수송 관능기(hole transporting moiety)를 포함하는 유기 저분자 및 고분자 물질중에서 선택되는 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 12.
투명기판상에 반투명 전극이 구비된 기판과,

상기 반투명 전극 위에 형성된 발광층과,

상기 발광층 위에 형성된 전자수송층, 및

상기 전자수송층 위에 형성된 금속전극을 포함하여 구성되며,

상기 발광층은 3성분 이상의 유기 발광 물질로 구성되며, 이중에서 가장 높

은 밴드갭을 가지는 물질을 호스트로 하고, 나머지 성분들은 도판트로서 상기 호스트 물질의 0.1 wt% 이하로 미량 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는

전기발광소자.

청구항 13.
제12항에 있어서, 상기 전자수송층은 TPBI(2,2',2'-(1,3,5-phenylene)-tris[1-phenyl-1H-benzimidazole]), poly(phenyl quinoxzline), 1,3,5-tris[(6,7-dimethyl-3-phenyl)quinoxaline-2-yl]benzene(Me-TPQ), polyquinoline, tris(8-hydroxy quinoline)aluminum(Alq3), {6-N,N-diethylamino-1-methyl-3-phenyl-1H- pyrazolo[3,4-b]quinoline}(PAQ-NEt2), 전자수송 관능기(electron transporting moiety)를 함유하는 유기분자중에서 선택되는 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기발광소자.

청구항 14.

투명기판상에 반투명 전극이 구비된 기판과,

상기 반투명 전극 위에 형성된 정공수송층과,

상기 정공수송층 위에 형성된 발광층과,

상기 발광층 위에 형성된 전자수송층, 및

상기 전자수송층 위에 형성된 금속전극을 포함하여 구성되며,

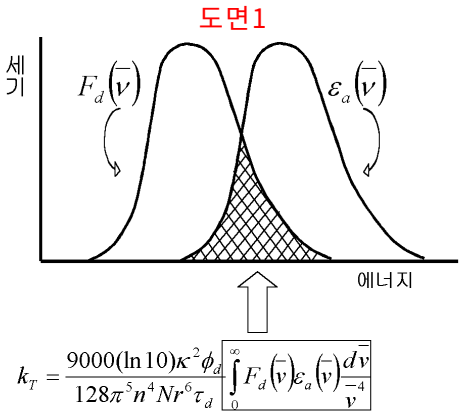
상기 발광층은 3성분 이상의 유기 발광 물질로 구성되며, 이중에서 가장 높

은 밴드갭을 가지는 물질을 호스트로 하고, 나머지 성분들은 도판트로서 상기 호스트 물질의 0.1 wt% 이하로 미량 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는

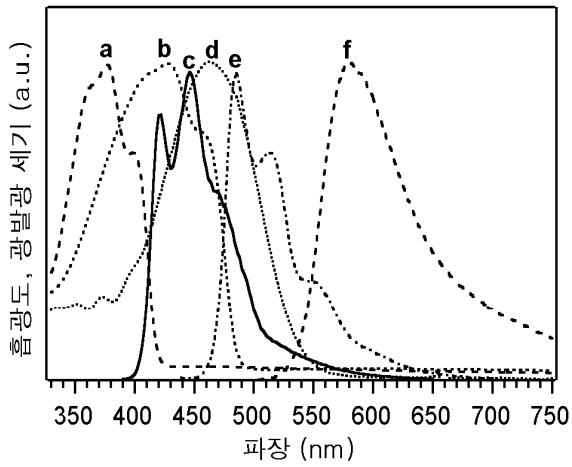
전기발광소자.

도면

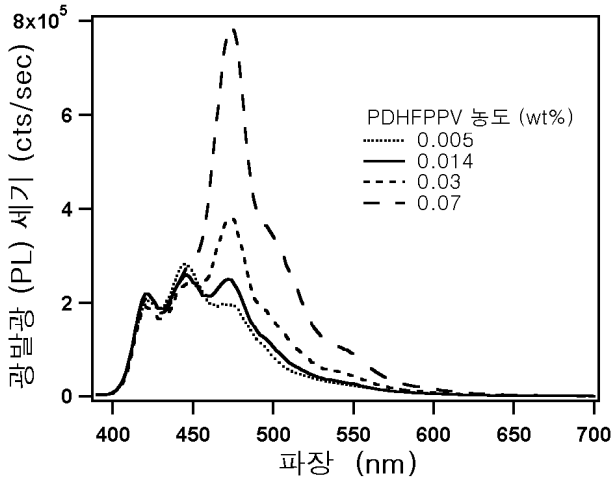
도면1



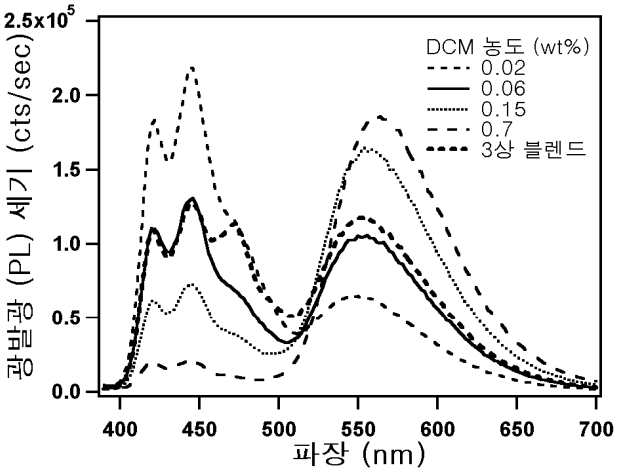
도면2



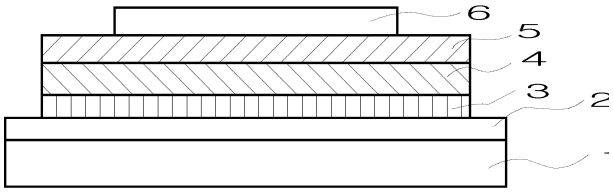
도면3



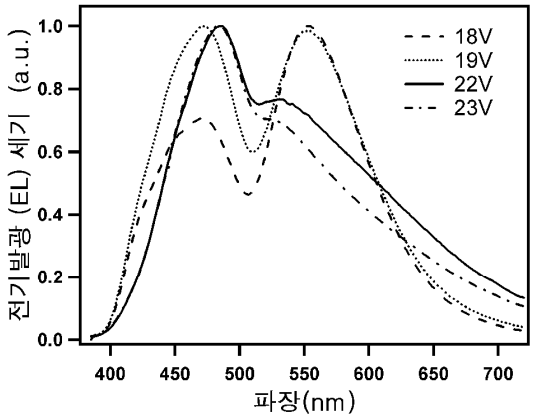
도면4



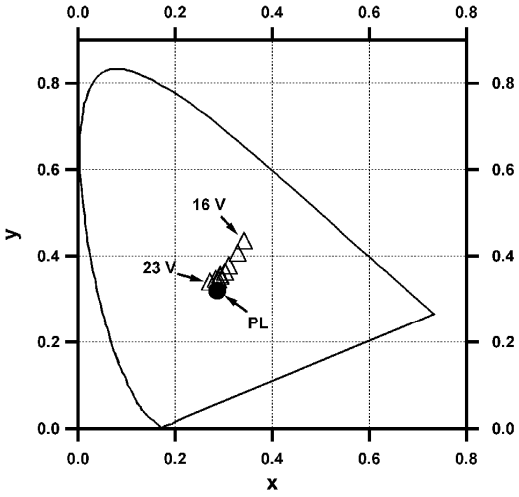
도면5



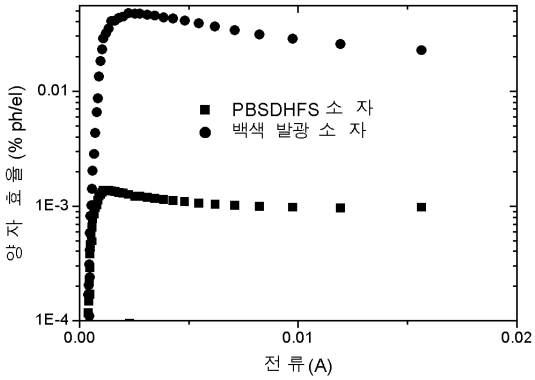
도면6



도면7


0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
y
x
16 V
23 V
PL

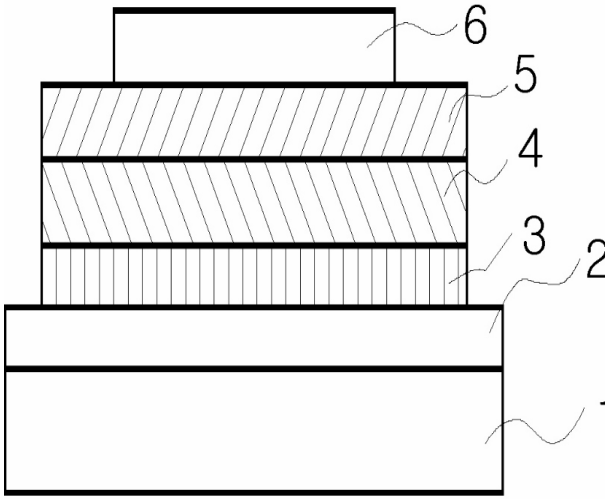
도면8


양자 효율 (% ph/el)
0.01
1E-3
1E-4
0.00
0.01
0.02
전 류 (A)
PBSDHFS 소 자
백색 발광 소 자

专利名称(译)	通过微波掺杂的高效白色有机发光材料和使用其的电致发光装置		
公开(公告)号	KR1020040016531A	公开(公告)日	2004-02-25
申请号	KR1020020048739	申请日	2002-08-17
[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 CHO HYUNNAM 조현남 LEE TAEWOO 이태우 PARK OOK 박오옥 KIM JAIKYEONG 김재경 YU JAEWOONG 유재웅		
发明人	김영철 조현남 이태우 박오옥 김재경 유재웅		
IPC分类号	H05B33/28 H05B33/26 H05B33/14 H01L51/30 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/02 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/5048 H01L51/0039 C09K11/06 C09K2211/1408 H01L51/0043 H05B33/14 H01L51/0038 H01L51/0062 H01L51/5036 C09K2211/14 C09K2211/1441 H01L51/0081 Y02B20/181 Y10S428/917		
代理人(译)	PARK，JANG WON		
其他公开文献	KR100480442B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机聚合物发光材料和使用其作为发光层的电致发光元件，其给出有机发光颜色的光掺杂白光。并且白色电致发光元件可以使用微细掺杂有机发光颜色的材料制造，并有效地控制有机发光材料中的搅拌（Forster）能量转移现象并且提供高效率的白光。能量输送可以在作为主体材料的掺杂剂材料和作为能量供体的能量接收器之间使用，通过光掺杂方法产生白色发光材料，但是在掺杂剂间隔处的能量输送可以有效地阻挡和白色促进材料制造。本发明的电池发光器件包括透明基板，半透明电极，白色发光层，金属电极网。并且在一些情况下，可以更多地包括空穴传输层和电子传输层。与使用本发明的白色发光材料的器件由电致发光（电致发光）效率不掺杂的单一主体材料制成的器件相比，它得到了改进。白色有机电致发光，搅拌能量输送和轻掺杂。


6
5
4
3
2