



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월09일
(11) 등록번호 10-1703454
(24) 등록일자 2017년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0167277
(22) 출원일자 2015년11월27일
심사청구일자 2015년11월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130012346 A*
KR1020110087613 A*
KR1020130142802 A
JP2006190729 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박철민
서울특별시 마포구 신수로 15 110동 1202호 (현석동, 마포강변힐스테이트아파트)
이주한
경기도 부천시 성지로41번길 12 4층 (원종동)
(74) 대리인
김인철

전체 청구항 수 : 총 12 항

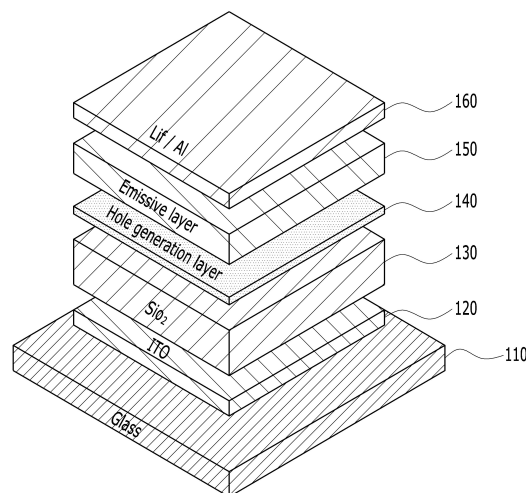
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 자기조립 블록공중합체 마이셀을 이용하여 분산한 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층과 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) 층으로 구성된 새로운 정공생성층의 도입으로 소자 내부의 전하간 불균형을 해소하여 종래의 교류구동 발광 소자 대비 고효율 및 고효율의 전계발광 소자 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0048 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
H01L 2924/12044 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711023213
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원
연구과제명	스마트 인체 정보 감지 유연 교류 발광 기술(2/3)
기 여 율	1/1
주관기관	연세대학교
연구기간	2014.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

기관; 상기 기관 상부에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상부에 형성된 절연층; 상기 절연층 상부에 용액공정으로 형성된 전도성 고분자층 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층으로 구성되는 정공생성층; 상기 정공생성층 상부에 형성되는 고분자 발광층; 및 상기 고분자 발광층 상부에 형성된 상부전극을 포함하되,

상기 정공생성층은, 절연층 상부에 용액공정으로 10nm 내지 40nm로 형성된 PEDOT:PSS를 재질로 하는 전도성 고분자층; 및 상기 전도성 고분자층 상부에 용액공정으로 형성된 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 포함하고,

상기 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층은, 톨루엔 용매와 블록공중합체 마이셀을 혼합시켜 형성된 혼합용액에 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 분산시킨 분산용액을 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 형성한 코팅막인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 하부전극은 ITO 전극 또는 AgNW 전극인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 절연층은 SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 및 PVDF-TrFE 중 어느 하나를 재질로 하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 고분자층은 PEDOT:PSS 를 재질로 하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 발광층은,

유기발광 고분자를 재질로 하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용액은,

톨루엔 용매에 0.1 wt% 내지 2 wt% 의 PS-b-P4VP를 투입 및 교반하여 제조된 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 분산용액의 PS-b-P4VP 대비 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 함량비는 10:1, 5:1 및 3:1 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 분산용액은,

30분 동안 배스소니케이션(bath sonication)한 후, 5분 동안 혼소니케이션(horn sonication)하여 분산된 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 기판은,

폴리에틸렌 테레프타레이트(polyethylene terephthalate:PET) 기판 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate:PEN) 기판인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자.

청구항 12

(a) 기판에 하부전극을 형성하는 단계; (b) 하부전극 상부에 절연층 형성하는 단계; (c) 절연층 상부에 용액공정으로 형성된 전도성 고분자층 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 포함하는 정공생성층 형성하는 단계; (d) 정공생성층 상부에 고분자 발광층을 형성하는 단계; 및 (e) 발광층 상부에 상부전극 형성하는 단계를 포함하되,

상기 (c) 단계는, (c1) 절연층 상부에 스핀코팅으로 PEDOT:PSS를 제질로하는 전도성 고분자층을 10nm 내지 40nm로 형성하는 단계; 및 (c2) 상기 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 형성하는 단계는, 톨루엔 용매와 블록공중합체 마이셀을 혼합시켜 형성된 혼합용액에 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 분산시킨 분산용액을 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 형성한 코팅막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 (c2) 단계는,

톨루엔 용매에 0.1 wt% 내지 2 wt% 의 PS-b-P4VP를 투입 및 교반하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및

상기 혼합용액에 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 분산시킨 분산용액을 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 (c2) 단계에서,

상기 분산용액의 PS-b-P4VP 대비 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 함량비는 10:1, 5:1 및 3:1 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기존의 교류구동 전계발광 소자의 낮은 휘도와 효율을 크게 향상시킬 수 있는 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 교류구동 전계발광 소자는 직류구동 전계발광 소자와 달리 가정에서 사용 시 변환기가 따로 필요치 않으며 이로 인한 제품의 소형화 및 변환에 소비되는 전력의 낭비를 방지 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 교류구동 전계발광 소자는 기존의 전계발광 소자에 비해 소자 내의 전하 간 불균형에 기인한 낮은 휘도와, 효율을 가지는 한계가 있다.

[0003] 보다 구체적으로, 교류 구동 전계발광 소자는 디스플레이, 센서 및 조명용 등에 매우 큰 잠재성을 갖기 때문에, 최근 수 십년 동안 큰 관심을 받아왔다. 이러한 교류 구동 전계발광 소자는 용액 공정 및 프린팅 기술을 통하여 용이하게 제조될 수 있는 장점이 있다. 또한 소형화 되는 최근의 추세에 따라 교류구동 소자는 가정이나 산업에서 사용시 직류 변환기가 필요 없어 소형화에 용이하고 이로 인한 전력의 낭비를 방지할 수 있다. 이러한 연구 성과에도 불구하고, 기존의 교류 구동 전계발광 소자는 직류 구동 전계발광 소자에 비하여 낮은 휘도와 효율로 상업화를 위한 물성 요구 조건을 만족하지 못하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0024757호(공개일자: 2014년03월03일)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0037925호(공개일자: 2013년04월17일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법은 다음과 같은 해결과제를 가진다.

[0006] 첫째, 본 발명은 종래의 교류구동 전계발광 소자의 낮은 휘도와 효율을 크게 향상시킬 수 있는 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법을 제공하고자 함이다.

[0007] 둘째, 본 발명은 다양한 굽힘 조건과 접힘 상태의 강한 물리적 변형 상태에서도 작동되는 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법을 제공하고자 함이다.

[0008] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급한 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 제1 특징은, 기관; 상기 기관 상부에 형성된 하부전극; 상기 하부전극 상부에 형성된 절연층; 상기 절연층 상부에 용액공정으로 형성된 전도성 고분자층 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층으로 구성되는 정공생성층; 상기 정공생성층 상부에 형성되는 고분자 발광층; 및 상기 고분자 발광층 상부에 형성된 상부전극을 포함한다.

[0010] 여기서, 상기 하부전극은 ITO 전극 또는 AgNW 전극인 것이 바람직하고, 상기 절연층은 SiO₂, Al₂O₃, HfO₂ 및 PVDF-TrFE 중 어느 하나를 재질로 하는 것이 바람직하며, 상기 전도성 고분자층은 PEDOT:PSS 를 재질로 하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 고분자 발광층은, 유기발광 고분자를 재질로 하는 것이 바람직하고, 상기 정공생성층은, 절연층 상부에 용액공정으로 10nm 내지 40nm로 형성된 PEDOT:PSS를 재질로 하는 전도성 고분자층; 및 상기 전도성 고분자층 상부에 용액공정으로 형성된 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 포함하는 것이 바람직하다.

[0012] 더하여, 상기 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층은, 톨루엔 용매와 블록공중합체 마이셀을 혼합시켜 형성된 혼합용액에 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 분산시킨 분산용액을 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 형성한 코팅막인 것이 바람직하고, 상기 혼합용액은, 톨루엔 용매에 0.1 wt% 내지 2 wt% 의 PS-b-P4VP를 투입 및 교반하여 제조된 것이 바람직하며, 상기 분산용액의 PS-b-P4VP 대비 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 함량비는 10:1, 5:1 및 3:1 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 상기 분산용액은, 30분 동안 배스소니케이션(bath sonication)한 후, 5분 동안 혼소니케이션(horn sonication)하여 분산된 것이 바람직하며, 상기 기관은, 폴리에틸렌 테레프타레이트(polyethylene terephthalate:PET) 기관 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate:PEN) 기관인 것이 바람직하다.

[0015] 그리고, 본 발명의 제2 특징은, 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로, (a) 기관에 하부전극을 형성하는 단계; (b) 하부전극 상부에 절연층 형성하는 단계; (c) 절연층 상부에 용액공정으로 형성된 전도성 고분자층 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 포함하는 정공생성층 형성하는 단계; (d) 정공생성층 상부에 고분자 발광층을 형성하는 단계; 및 (e) 발광층 상부에 상부전극 형성하는 단계를 포함한다.

[0016] 여기서, 상기 (c) 단계는, (c1) 절연층 상부에 스핀코팅으로 PEDOT:PSS를 재질로하는 전도성 고분자층을 10nm 내지 40nm로 형성하는 단계; 및 (c2) 상기 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 형성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 (c2) 단계는, 톨루엔 용매에 0.1 wt% 내지 2 wt% 의 PS-b-P4VP를 투입 및 교반하여 혼합용액을 형성하는 단계; 및 상기 혼합용액에 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 분산시킨 분산용액을 전도성 고분자층 상부에 스핀코팅으로 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 형성하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 (c2) 단계에서, 상기 분산용액의 PS-b-P4VP 대비 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 함량비는 10:1, 5:1 및 3:1 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과를 가진다.

[0019] 첫째, 본 발명은 새로운 정공생성층의 도입으로 소자 내부의 전하간 불균형을 해소하여 종래의 교류구동 발광 소자 대비 고휘도 및 고효율의 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법을 제공한다.

[0020] 둘째, 본 발명은 유연 기관과 유연 절연체를 사용하여 여러 굽힘 조건 및 접힘 상태의 강한 물리적 변형 상태에서도 동작하는 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법을 제공한다.

[0021] 셋째, 본 발명은 기계적인 측면에 있어서 접힘 상태의 강한 변형에서도 구동된다는 점에서 최근 각광받는 웨어러블 디스플레이에 용이하게 적용될 수 있다.

[0022] 넷째, 본 발명은 용액 공정을 통한 저비용 제조 및 대면적 전계발광 소자 제작을 통한 가격 경쟁력을 가질 수 있는 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자의 적층 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 교류 주파수(x축)에 따른 소자의 휘도(y축)를 비교한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 가장 휘도가 높은 주파수인 400kHz에서 전압에 따른 휘도를 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 작동전압(voltage)에 따른 소자의 커런트 효율 비교한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 작동전압에 따른 소자의 파워 효율 비교한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 발광 파장의 변화를 비교한 그래프이다.

도 8은 종래에 사용되는 정공생성층과 본 발명의 실시예에 적용되는 정공생성층을 비교한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 유연 소자 (flexible device)를 만들기 위한 과정을 나타낸 모식도이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 유연 소자의 정공생성층 적용시 휘도 값을 비교한 도면이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 유연 소자의 다양한 굽힘조건에서 휘도 값을 측정한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 교류구동 전계발광 유연 소자의 작동 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 추가적인 목적들, 특징들 및 장점들은 다음의 상세한 설명 및 첨부도면으로부터 보다 명료하게 이해될 수 있다.

[0026] 본 발명의 상세한 설명에 앞서, 본 발명은 다양한 변경을 도모할 수 있고, 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는바, 아래에서 설명되고 도면에 도시된 예시들은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0028] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 또한, 명세서에 기재된 "...부", "...유닛", "...모듈" 등의 용어는 적어도 하나의 기능이나 동작을 처리하는 단위를 의미할 수 있다.

- [0030] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0032] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자의 적층 모식도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자의 제조방법의 흐름을 나타낸 도면이다.
- [0034] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층을 이용한 교류구동 전계발광 소자는 기관(110), 하부전극(120), 상기 하부전극 상부에 형성된 절연층(130), 상기 절연층(130) 상부에 전도성 고분자층 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층으로 구성되는 정공생성층(140), 상기 정공생성층(140) 상부에 형성되는 고분자 발광층(150) 및 상기 고분자 발광층(150) 상부에 형성된 상부전극(160)을 포함하여 구성된다.
- [0035] 그리고 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자의 제조방법은, (a) 기관(110)에 하부전극(120)을 형성하는 단계; (b) 하부전극(120) 상부에 절연층(130) 형성하는 단계; (c) 절연층(130) 상부에 용액공정으로 형성된 전도성 고분자층 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 포함하는 정공생성층(140) 형성하는 단계; (d) 정공생성층(140) 상부에 고분자 발광층(150)을 형성하는 단계; 및 (e) 발광층(150) 상부에 상부전극(160) 형성하는 단계를 포함하여 구성된다.
- [0036] 이와 같이 본 발명의 실시예는 자기조립 블록공중합체 마이셀을 이용하여 분산한 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층과 전도성 고분자인 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리스티렌 설포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate: PEDOT:PSS) 층으로 구성된 정공생성층(140)의 도입으로 소자 내부의 전하간 불균형을 해소하여 종래의 교류구동 발광 소자 대비 고휘도 및 고효율의 전계발광 소자 제조방법을 제공한다.
- [0037] 또한, 본 발명의 실시예는 기존의 높은 작동 전압을 크게 낮추고 휘도 또한 직류 구동 소자와 비견할 만한 수준으로 향상될 뿐만 아니라, 유연 기관과 유연 절연체를 사용하여 여러 굽힘 조건 및 접힘 상태의 강한 물리적 변형 상태에서도 동작하는 발광 소자 제조방법 및 그 소자를 제공한다.
- [0039] 이하에서 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자 및 그 제조방법을 단계별 공정 실험예를 통해 상세히 설명하기로 한다.
- [0040] (a) 기관(110)에 하부전극(120)을 형성하는 단계
- [0041] 기관(110)에 하부전극(120)으로 투명전극을 형성하는 것이 바람직하고, 투명전극으로 ITO(Indium Tin Oxide)를 사용한다. 즉, ITO를 유리 기관(110)에 적층하여 하부전극(120)을 형성한다.
- [0043] (b) 하부전극(120) 상부에 절연층(130)을 형성하는 단계
- [0044] 하부전극(120) 상부에 절연층(130)을 형성하는 단계로서, 절연층(130)으로 SiO₂ 또는 Al₂O₃ 층을 적층하는 것이 바람직하다. 본 발명의 실시예에서는 SiO₂로 실험하였으나 SiO₂ Al₂O₃ HF₂ 등의 높은 절연상수를 갖는 절연체이면 모두 사용 가능함은 물론이다. 또한 본 발명의 실시예에서는 ITO 전극 및 절연층(130)으로 형성된 이중층(bilayer)의 SiO₂/ITO 유리 기관과 ITO 유리 기관은 대한민국 프리텍크(Freemteck) 사로부터 구입하여 사용하였다. 이중층 SiO₂/ITO 유리 기관의 경우, 플라즈마 화학 기상 증착(PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 400℃, 10⁻⁵ Torr에서 ITO 위에 200 nm 두께 SiO₂ 층을 증착하여 제조하였다. 여기서 SiO₂ 층은 100nm 내지 300nm 까지 가능하나, 본 발명의 실시예에서는 안정적이며 낮은 구동전압을 위해 200nm로 실험하였다. 다른 재료들은 알드리치(Aldrich)사로부터 구입하여 사용하였다.
- [0045] 그리고 본 발명의 또 다른 실시예로서, 유연 소자(flexible device)를 만들기 위하여 유리 기관(110)을 폴리에틸렌 테레프타레이트(polyethylene terephthalate:PET)기관(110) 또는 유연 기관으로 사용되는 폴리에틸렌 나프

탈레이트(polyethylene naphthalate: PEN) 등도 사용 가능하다. ITO 하부 전극을 실버 나노와이어(silver nanowires: AgNW)로, 절연체를 SiO₂에서 폴리비닐리덴 플루오리드-트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene: PVDF-TrFE)로 대체 하여 사용하는 것도 가능하다.

- [0047] (c) 절연층(130) 상부에 전도성 고분자 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 형성하는 단계(S300)
- [0048] 절연층(130) 상부에 형성되는 정공생성층(140)으로 전도성 고분자층은 PEDOT:PSS 층을 형성하는 것이 바람직하다. 본 발명의 실시예에서는 일반적으로 정공주입층(hole injection layer)로 사용되는 전도성 고분자인 폴리싸이오펜 유도체인 PEDOT:PSS를 수십 nm의 두께로 스핀 코팅한 후 일정온도 및 일정시간 동안 베이킹(baking)하여 형성한다. 본 발명의 실시예의 실험에서는 5000rpm 40초로 10nm 정도의 두께로 120도 20분 열처리 하였고, 두께는 10nm 내지 40nm 로 형성하는 것이 가능하지만, 실험에서는 10nm로 실험하였다. 열처리는 PEDOT:PSS의 용매의 물을 증발시키기 위한 열처리 이므로 100도 내지 150도 까지 가능하다.
- [0049] 그리고, 상기 전도성 고분자층 상부에 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층을 형성하게 되는데, 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)는 CVD 공정에 의해 성장한 95 중량% 이상의 순도를 보이는 대한민국 나노 솔루션(Nano Solution)사에서 제조한 것을 사용하였고, 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 분산체로서 사용되는 자기조립 블록공중합체 마이셀인 PS-*b*-P4VP는 캐나다 폴리머 소스(Polymer Source)사의 제품을 사용하였다. PS와 P4VP의 분자량은 10,400 gmol⁻¹ 및 19,200 gmol⁻¹이었으며, PDI(polydispersity index=Mw/Mn)는 1.27이었다.
- [0050] 보다 구체적으로, 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산용액은 용매 톨루엔에 용해된 0.5 중량% 용액을(중량은 0.1 ~ 2%까지 다양하게 가능함) 80℃에서(온도는 50이상 90 이하면 가능한데, 이는 빨리 녹이기 위한 것이므로 용매인 톨루엔의 끓는 점 이하면 가능하다.) 1시간 동안 교반함으로써 제조하였다.
- [0051] 그리고, 0.5 중량% PS-*b*-P4VP 톨루엔 용액은 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 분산체로 사용하였다. 다양한 함량의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)는(PS-*b*-P4VP 대비 MWNT의 함량은 10:1, 5:1 및 3:1 도 가능하다.) 0.5 중량% PS-*b*-P4VP 톨루엔 용액에 분산하여 제조하였다. 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 고분산을 얻기 위하여, PS-*b*-P4VP/MWNT/톨루엔 용액은 30분 동안 배스소니케이션(bath sonication)한 후, 5분 동안 혼소니케이션(horn sonication)(120W, 60hz : 파워 정보)하였다.
- [0052] 여기서, 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)의 분산체 역할 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 실시예에 사용된 이하 실험에서는 이 중 PS-*b*-P4VP를 예로 하여 실험하기로 한다.
- [0053] 즉, (c) 단계에서 간단하고 빠르게 용액공정인 스핀 코팅을 통하여 전도성 고분자층인 PEDOT:PSS 층을 형성하고, 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)와 분산체인 PS-*b*-P4VP의 혼합용액을 스핀 코팅으로 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층(4000rpm 40초)을 형성하여 하나의 정공생성층(140)을 형성하게 된다.
- [0054] 이와 같이 본 발명의 실시예는 용액 공정에 의해 제조되는 교류구동 구동 발광 소자에 있어서, PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층으로 구성된 정공생성층(140)의 삽입을 통해 소자 내의 전하 간 균형을 이룸으로써 기존의 교류구동 전계발광 소자의 낮은 휘도와 효율을 크게 향상시킬 수 있고, 고분자 구동의 정공생성층(140)의 유연함에 기인하여 다양한 굽힘 조건과 접힘 상태의 강한 물리적 변형 상태에도 작동되는 소자를 제조할 수 있게 된다.
- [0056] (d) 정공생성층(140) 상부에 고분자 발광층(150)을 형성하는 단계
- [0057] 정공생성층(140) 상부에 고분자 발광층(150)을 용액공정으로 적층하는 것이 바람직하다. (본 발명의 실시예에서는 슈퍼 옐로우(Super Yellow: PDY-132) 발광체를 머크(Merck) 사로부터 구입하여 사용하였음.)
- [0059] 최종적으로, (e) 단계로서, 고분자 발광층(150) 상부에 상부전극(160) 형성하게 된다.(S500)
- [0061] 이와 같이 본 발명의 실시예는 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 자기조립 블록공중합체 마이셀을 이용하여 분산한 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체와 PEDOT:PSS 층으로 구성된 정공생성층(140)을 고분자 발광층(150)과 절연층(130) 사이에 삽입시키는 기관(110)/ITO 하부전극(120)/절연층(130)/정공생성층(140)(PEDOT:PSS 층/다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체 층)/고분자 발광층(150)/상부전극(160)으로 구성된 발광 소자 구조를 제안함으로써, 소자 내의 전하 간 균형을 이룸으로써 기존의 교류구동 전계발광 소자의 낮은 휘도와 효율을 크게 향상시키고, 고분자 구동의 정공생성층(140)의 유연함에 기인하여 다양한 굽힘 조건과 접힘 상태의 강한 물리적

변형 상태에도 훌륭하게 작동되는 소자를 제공한다.

- [0063] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 교류 주파수(x축)에 따른 소자의 휘도(y축)를 비교한 그래프이다.
- [0064] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 소자가 교류구동 구동이기 때문에, 정공생성층(140)을 적용하였을 때, 전압은 고정 시키고 교류의 주파수(x축)에 따른 소자의 휘도(y축)를 비교하여 보면, 정공생성층(140)을 도입하였을 경우 휘도가 상승한 것을 알 수 있고, 400kHz에서 가장 높은 휘도를 나타냄을 알 수 있다. 이후의 모든 자료는 400kHz에서 측정되었다.
- [0066] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 가장 휘도가 높은 주파수인 400kHz에서 전압에 따른 휘도를 비교한 그래프이다.
- [0067] 도 4에 나타난 바와 같이, 작동전압(x축) 및 휘도(y축)에 대하여 가장 휘도가 높은 주파수인 400kHz에서 전압에 따른 휘도 값을 살펴보면, 정공생성층(140)을 적용한 소자가 더 높은 휘도를 보일 뿐만 아니라 더 높은 전압에서도 안정적으로 구동됨을 알 수 있다.
- [0069] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 작동전압(voltage)에 따른 소자의 커런트 효율(current efficiency: 1 Ampere 당 휘도(candela)) 비교한 그래프이다.
- [0070] 도 5에 나타난 바와 같이, PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 도입하는 경우에 작동전압(x축)에 따른 효율(y축)이 종래의 정공생성층(140) 보다 훨씬 높은 효율을 보여주고 있음을 알 수 있다.
- [0072] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 작동전압(voltage)에 따른 소자의 파워 효율(power efficiency: 1 watt 당 휘도(lumen)) 비교한 그래프이다.
- [0073] 도 6에 나타난 바와 같이, PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 도입하는 경우에 작동전압(x축)에 따른 효율(y축)이 종래의 정공생성층(140) 보다 훨씬 높은 효율을 보여주고 있음을 알 수 있다. 여기서, 상술한 커런트 효율(current efficiency)와 파워 효율(power efficiency)는 디스플레이 제조시 측정하는 대표적인 효율 측정 방식이다.
- [0075] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자 제조방법으로 제조된 소자에 대한 발광 파장(색)의 변화를 비교한 그래프이다.
- [0076] 도 7에 나타난 바와 같이, 정공생성층(140)을 적용하여도 발광 파장(wavelength: 색)이 변하지 않는다는 것을 보여주는 것으로, 즉, 소자 내부에서 전하의 균형을 맞추고 엑시톤의 수를 증가시켜 발광 세기(휘도)를 증가시킬 뿐 그 밖에 다른 효과(사이드 이펙트)는 없다는 것을 보여준다.
- [0078] 도 8은 종래에 사용되는 정공생성층(140)과 본 발명의 실시예에 사용되는 정공생성층(140)을 비교한 그래프이다. 도 8에 나타난 바와 같이, L_{max} 는 휘도의 최대값, $\eta_{CE,max}$ 는 커런트 효율(current efficiency) 최대값, $\eta_{PE,max}$ 는 파워 효율(power efficiency)의 최대값을 나타내는데, 본 발명의 실시예에서 사용한 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)이 종래에 사용하던 다른 정공생성층(140)보다 우수함을 알 수 있다.
- [0080] 도 9는 유연 소자를 만들기 위한 과정을 나타낸 모식도이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 유연소자를 만들기 위하여 유리 기판(110)을 PET기판으로, ITO 하부 전극을 AgNW로, 절연체를 SiO_2 에서 PVDF-TrFE로 대체 하였다.
- [0081] 즉, PET 기판에 AgNW를 스프레이 기법으로 하부전극(120)을 형성하고, 스펀코팅 방법으로 PVDF-TrFE인 절연층(130)과 정공생성층(140)을 형성한 후, LiF/Al의 상부전극(160)을 증착하여 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 소자를 제조할 수 있다.
- [0083] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 유연 소자의 정공생성층(140) 적용시 휘도 값을 비교한 도면이다. 도 10에 나

타넨 바와 같이, 종래의 정공생성층(140)을 사용하는 소자에 대비하여 본 발명의 실시예에 따른 정공생성층(140)을 적용한 유연소자에서 훨씬 더 높은 휘도값이 나타나고 있음을 알 수 있다.

[0085] 도 11은 본 발명의 실시예에 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 유연 소자의 다양한 굽힘조건에서 휘도 값을 측정한 그래프이다. 도 11에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유연 소자가 굽힘조건이 변하더라도 소자는 정상적으로 동작함을 알 수 있다.

[0087] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 PEDOT:PSS 및 다중벽 탄소나노튜브(MWNT) 분산체로 구성된 정공생성층(140)을 이용한 교류구동 전계발광 유연 소자의 작동 사진이다. 도 12에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 유연 소자를 접음으로써 강한 물리적 변형을 가해도 소자가 정상적으로 작동됨을 보여준다.

[0089] 이와 같이 본 발명에서는 새로운 정공생성층(140)을 적용해 교류구동 전계발광 소자 내의 전하 간 불균형을 해소하고, 고성능의 교류구동 전계발광 소자의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 교류구동 전계발광 소자를 제안한다. 그리고, 본 발명은 전도성 고분자와 탄소나노튜브 분산체로 구성된 정공생성층(140)은 용액공정으로 제작되어 저비용으로 구현할 수 있으며, 종래에 사용하던 정공생성층(140)보다 더 우수한 성능을 보였다. 또한 직류구동의 전계발광 소자에서 구현하기 어려운 유연성을 고분자 절연막과 정공생성층(140)에 사용된 물질의 유연성에 구동하여 여러 굽힘 조건 심지어 접힌 상태에서도 정상적으로 작동함을 확인하였다.

[0091] 본 명세서에서 설명되는 실시 예와 첨부된 도면은 본 발명에 포함되는 기술적 사상의 일부를 예시적으로 설명하는 것에 불과하다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아님은 자명하다. 본 발명의 명세서 및 도면에 포함된 기술적 사상의 범위 내에서 당업자가 용이하게 유추할 수 있는 변형 예와 구체적인 실시 예는 모두 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

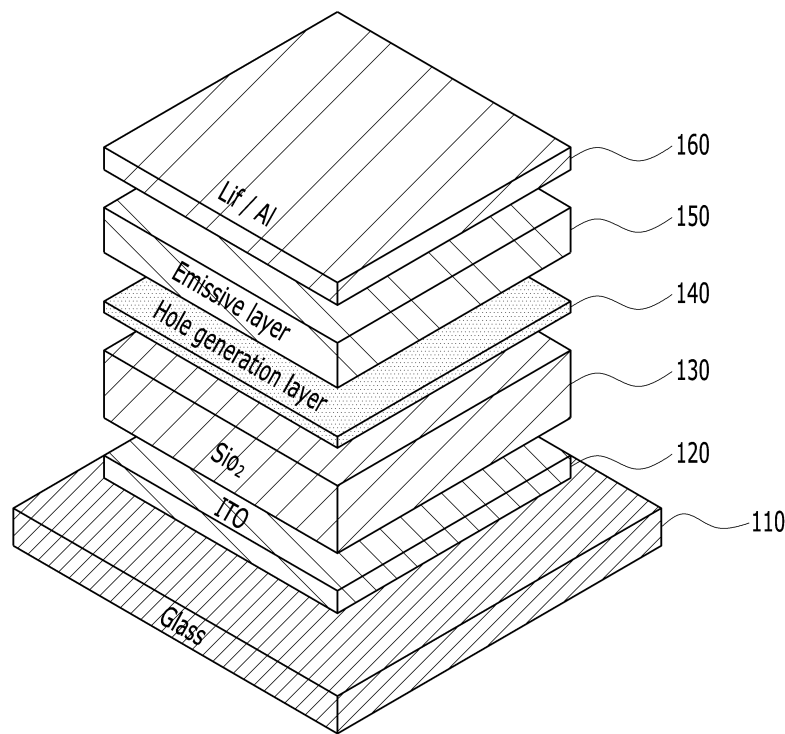
부호의 설명

[0092]

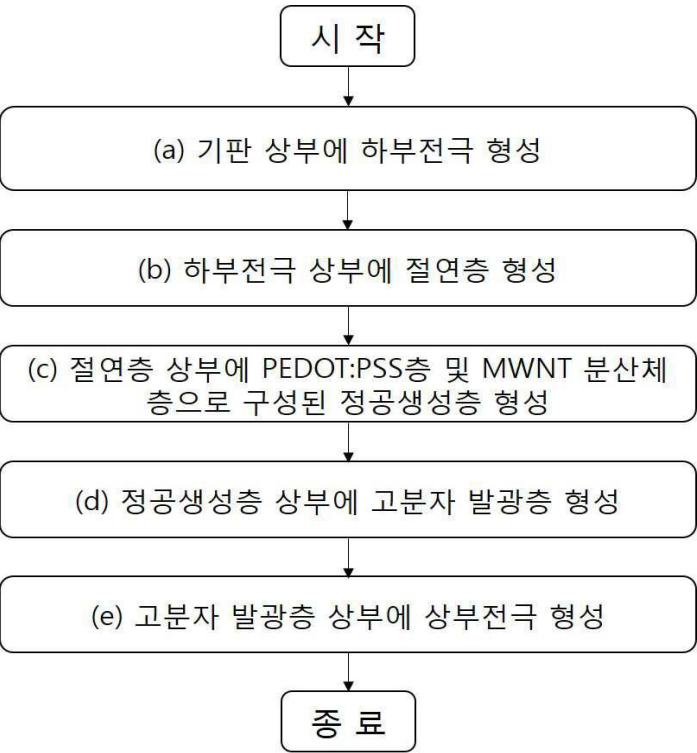
110: 기판	120: 하부전극
130: 절연층	140: 정공생성층
150: 발광층	160: 상부전극

도면

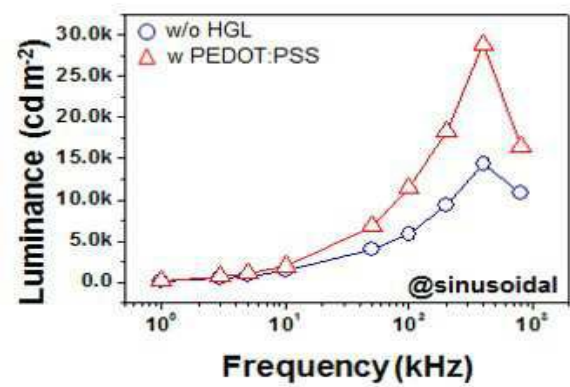
도면1



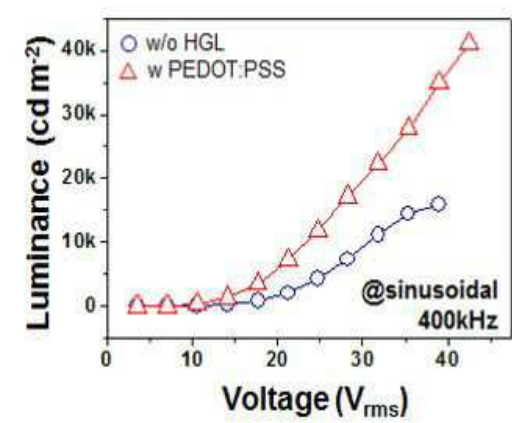
도면2



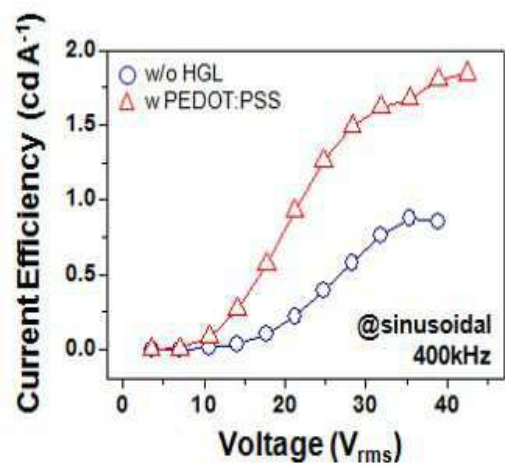
도면3



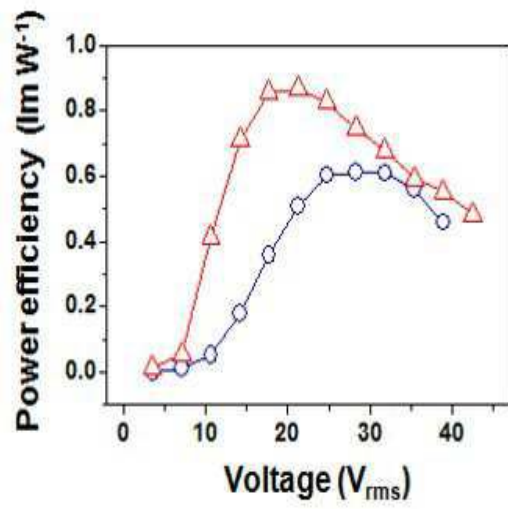
도면4



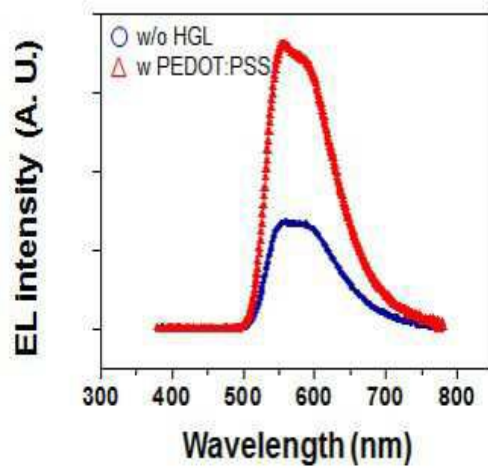
도면5



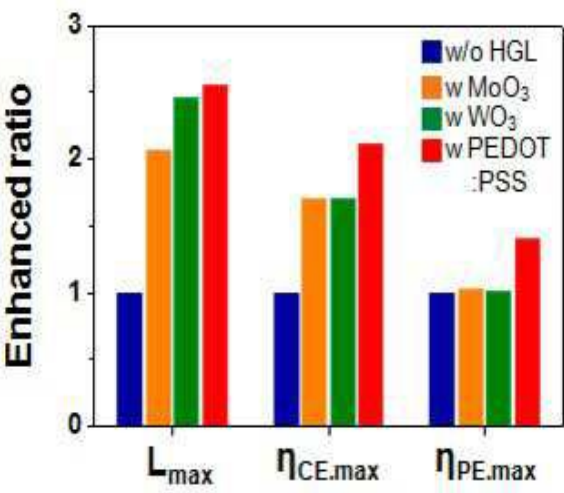
도면6



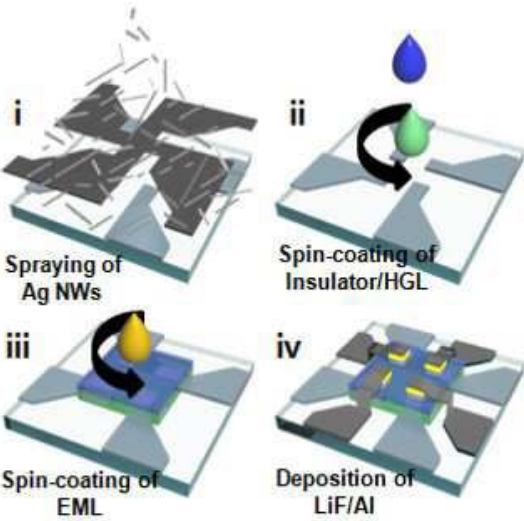
도면7



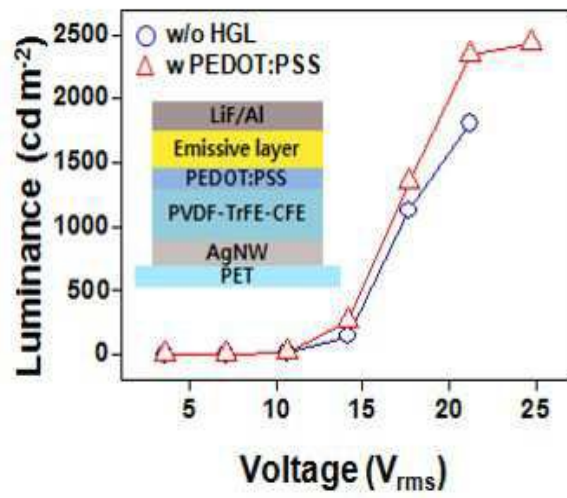
도면8



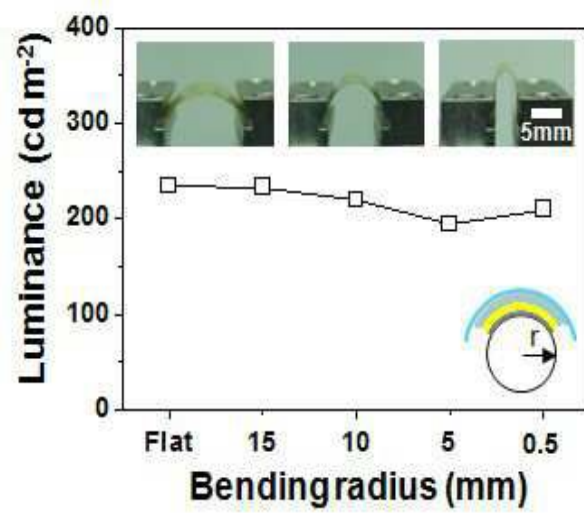
도면9



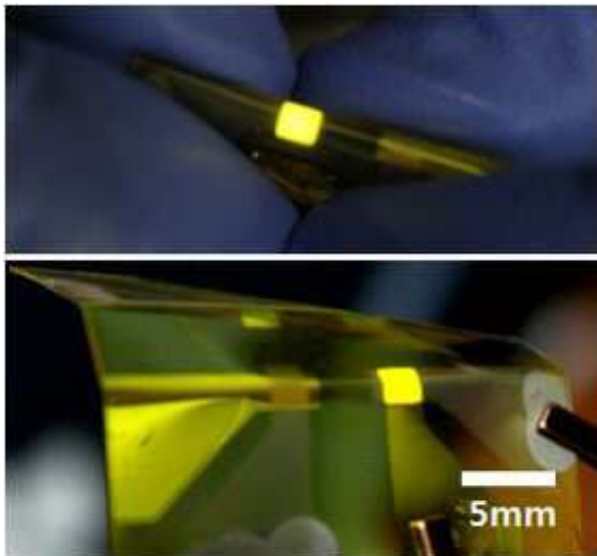
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	使用具有导电聚合物和多壁碳纳米管分散元件的孔生成层的替代电流电致发光装置，以及制造方法		
公开(公告)号	KR101703454B1	公开(公告)日	2017-02-09
申请号	KR1020150167277	申请日	2015-11-27
[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 LEE JU HAN 이주한		
发明人	박철민 이주한		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5056 H01L51/5012 H01L51/0048 H01L51/5088 H01L51/0003 H01L51/56 H01L2924/12044		
代理人(译)	金，在 - 澈		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及使用由导电聚合物和多壁碳纳米管扩散器组成的空穴生长层的交替驱动电致发光器件及其制造方法，提供高效率的电致发光元件制造方法和传统的交替驱动发光器件比较高亮度不平衡被引入由多壁碳纳米管 (MWNT) 扩散层组成的新的空穴生长层，使用自组装嵌段共聚物胶束和聚 (3,4-亚乙二氧基噻吩) 分散) 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT : PSS) 层，它是器件内部电荷之间的导电聚合物。

