

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H05B 33/14 (2006.01) (11) 공개번호 10-2006-0111545
 (43) 공개일자 2006년10월27일

(21) 출원번호	10-2006-7010724
(22) 출원일자	2006년06월01일
번역문 제출일자	2006년06월01일
(86) 국제출원번호	PCT/IB2004/052519
국제출원일자	2004년11월23일
	(87) 국제공개번호 WO 2005/055330
	국제공개일자 2005년06월16일

(30) 우선권주장 03104494.4 2003년12월02일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 코닌클리즈케 필립스 일렉트로닉스 엔.브이.
 네덜란드 엔엘-5621 베에이 아인드호펜 그로네보드세베그 1

(72) 발명자 히크메트, 리팻, 에이., 엠.
 네덜란드 엔엘-5656 에이에이 아인드호펜 홀스트란 6 프로프. 내
 호프스트라트, 조한네스, 더블유.
 네덜란드 엔엘-5656 에이에이 아인드호펜 홀스트란 6 프로프. 내

(74) 대리인 주성민
 백만기
 이중희

심사청구 : 없음

(54) 전계 발광 장치

요약

본 발명은 그 안에 양자점들이 임베드 된 EL 유기 물질의 매트릭스와 관련된다. 전극들은 양자점들에 전달되는 여기자들을 생성하는 매트릭스에 전자 및 홀들을 제공한다. 본 발명은 양자점들 상에 전달 문자를 제공하여 EL 유기 문자로부터 양자점들로 여기자들의 전달을, 먼저 그들을 전달 문자들에 전달함으로써 용이하게 한다. 전달 문자들은 유기 물질로부터 전달 문자들로의 여기자 전달비율이 유기 물질 내 여기자의 감쇠 비율보다 크도록 선택된다. 더욱 구체적으로, 유기 매트릭스는 LED 내 발광 레이어를 형성한다. 또한, EL 유기 물질은 EL 폴리머인 것이 바람직하다.

명세서

배경기술

유기 EL 장치(organic electroluminescent device)는 조명에서부터 풀 컬러 발광 디스플레이(full colour emissive display)에 이르기까지 많은 애플리케이션에서 중요하게 인식된다. 기본 구조는 전극 레이어들 사이에 끼워진 발광 유기층(emitting organic layer)과, 전자와 홀을 발광층(emitting layer)에 제공하는 수송층이다.

유기 EL 장치에 있어서, 발광 유기층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)로 주입되는 전자들은, HOMO(highest occupied molecular orbital)로 주입되는 홀들과 결합하여, 재결합하여 발광하는 홀-전자 쌍(여기)을 생성한다. 따라서, 발광층 내부에서 재결합하는 홀과 전자의 균형잡힌 주입이 중요하다.

유기 발광 물질, 일반적인 EL 폴리머(electroluminescent polymers)는 양호한 홀 이동뿐만 아니라 양호한 전자 이동 양 측 모두를 나타내도록 처리될 수 있다. 또한, EL 폴리머의 HOMO 및 LOMO 레벨이 통상적으로 입수 가능한 캐소드(cathode) 및 애노드(anode) 물질(예를 들면, ITO 애노드, 바륨 캐소드)과 함께 이용되도록 조절될 수 있다. 이는 결과적으로 폴리 LED(polymer light emitting device)라고 불리우는 단순한 3층 구조(전극-유기 발광층-전극)를 가져온다. 또한, EL 장치, OLED의 제조에 작은 유기 분자들이 이용된다. OLED의 경우, 일반적으로 장치의 효율을 향상시키기 위해서 3층 구조 이상이 이용된다.

최근, 염료로 유기 재료를 도핑하는 것이 큰 주목을 받아오고 있다. 큰 밴드 갭을 가지는 호스트 재료(host material)는 더 작은 밴드 갭을 가지는 염료로 도핑될 수 있다. 3층 구조에서 전자와 홀은 폴리머층에 주입되어, 이후에 방출(emission)을 위해 염료 분자에 전달되는 여기자(exiton)를 생성한다. 단순히 적절한 염료를 선택하는 문제일 뿐이므로, 방출 과장에 대해서는 매우 넓은 선택이 가능하다. 효율적인 에너지 전달을 달성하기 위해서는, 발광층 내부에 균일하게 염료를 분산시키고, 유기 호스트 재료, 예를 들면 폴리머 체인에 아주 가까이에 염료 분자를 유지할 것이 요구된다. 이러한 이유로, 염료 분자들은 종종 합성 중에 폴리머에 공유결합된다.

그러나, 염료 분자들은 종종 제한된 안정성을 갖기 때문에 양자점(QD)이라고 불리는 나노-사이즈의 반도체 결정이, OLED 또는 폴리 LED에서 염료 대용으로 제안된 바 있다. 여기서, 계층 구조(layered structure), QD-OLED, 또는 폴리 LED에서 전극 사이에 끼워지는 발광 매트릭스(emitting matrix)를 형성하기 위해, 양자점은 유기 호스트 물질과 믹스/블렌드(mixed/blended) 된다. 이와 같은 장치들이, 엔지니어(ISSN 0013-7758) 291, 19, 2002의 "양자점 리프(Quantum dot leap)" 및 포토닉스 테크놀러지 월드(Photonics Technology World) 2003년 6월호(<http://www.photonics.com/spectra/tech/XQ/ASP/techid.1557/QX/read.htm>)에 개시되어 있다. 전자 및 홀은 매트릭스에 주입되고, 재조합과 발광을 위해 QD에 전달되는 여기자를 폴리머 내 생성한다. 보다 나은 안정성이 외에, QD는 염료에 대해 몇 가지 유리한 점을 제공한다. 비록 반응성을 가지지만, 레이어의 패시베이션(passivation) 또는 캡핑(capping) 시, 공기 및 습도에 저항력을 갖도록 QD를 패시베이션(passivation) 또는 캡핑에 인캡슐레이션(encapsulation) 하는 것이 상대적으로 용이하다. 또한, QD들은 그 사이즈에 의해 결정된 주파수에서 발광하는 독특한 특성이 있다. 따라서, QD들로부터의 방출 과장(emission wavelength)은 제조 중에 그 사이즈를 조절하는 것만으로도, 큰 스팬(span) 과장에 대해 정확하고 연속적으로 턴 오버(turn over) 될 수 있다.

염료와 비교했을 때 QD를 이용하는 것의 단점은, 양자점으로의 여기자 전달이 더욱 어렵다는 것이다. 유기 분자와 폴리머 내 결합된 탄화수소 체인(conjugated hydrocarbon chain)에서 본래의 장소에서 옮겨진 π 분자 오비탈은 전자, 홀 및 여기자의 효율적인 수송을 제공한다. 홀과 여기자의 주입은 발광층 내 임의의 위치, 종종 QD로부터 떨어진 위치에 여기자를 생성한다. 또한, 전자 및 홀은 유기 호스트 물질 내 수송되어, 적합한 여기자를 생성하지 않고 QD들에서 재결합한다. 양호한 전자 및 홀 수송은 레이어 내 여기자의 생성 및 수송을 가능케 하지만, EL 물질로부터 QD로의 여기자 커플링은 병목(bottleneck)을 나타낸다.

QD-OLED 또는 폴리 LED는, QD들의 얇은 레이어가 유기 반도체(홀과 전자) 수송 레이어들 사이에 끼워지는 점에서, QD 특색을 갖는 다른 종류의 LED와 혼동되지 않을 것이다. 여기서, 전자와 홀들은 유기 호스트 물질이 아닌 QD들이나 QD들 상의 캡핑 분자들에 직접 공급되고, 홀/전자 및 여기자 수송 또는 감쇠(decay)는 이슈가 아니다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 EL 유기 물질로부터 이것에 임베드 되는 QD로의 전기적 에너지 전달을 개선하기 위한 것이다.

일실시예에서, 본 발명은 EL 유기 분자로부터 유기 물질 매트릭스에 임베드된 양자점으로의 전기적 에너지 전달을 향상시키기 위한 방법에 있어서, 상기 방법이,

- 양자점들이 임베드 된 EL 유기 분자들의 매트릭스를 제공하는 단계,
- 양자점들의 표면상에 하나 이상의 전달 분자들을 제공하는 단계,

- 유기 매트릭스와 전기적으로 접촉하는 제1 및 제2 전기 접촉을 이용해 매트릭스에 전자와 홀들을 공급하는 단계,
- 매트릭스의 EL 유기 분자 내 여기자 형태의 여기 상태를 발생시키는 단계,
- EL 유기 분자로부터 양자점 상의 전달 분자로 여기자를 전달하는 단계, 및
- 전달 분자로부터 양자점으로 여기자를 전달하는 단계를 포함한다.

매트릭스 내 QD들의 임베딩은 QD가 유기 매트릭스의 도처에 공간적으로 분산되어 있음을 의미한다. 바람직하게 QD들은 적어도 대체로 균일하게 유기 매트릭스에 분포된다. 공간 분포는 랜덤이거나, 정렬되거나, 또는 그 사이 어느 것일 수 있다. 바람직하게, QD들은 실질적인 본드형 상호작용(bond-like interaction)의 적어도 일부에 의해 유기 분자에 묶이거나(bond) 밀접하게 접촉된다. 바람직하게, QD들은 유기 호스트 물질 내 임베드되어, 싱글이나 QD-도핑된 발광층(emissive layer)을 형성한다.

일반적으로, EL 유기 분자(바람직하게는 폴리머들)와 임베드 된 QD들의 매트릭스는 유기 분자들과 QD들의 액체 용액을 블렌딩(blending) 또는 믹싱(mixing)함으로써 형성된다. 결과로서 생기는 용액은, 일반적으로 스판-코팅(spin-coating)에 의해 전극 등 기판에 증착(deposit)되어 건조되며, 이로써 매트릭스가 형성될 것이다. 일반적으로, 전달 분자는 QD 용액이 유기 용액에 믹스되기 전에 QD들의 표면에 제공된다.

EL 유기 분자는 현재 OLED 및 폴리 LED에 이용되는 EL 유기 물질 중 어느 것이라도 좋다. 그러나, 적절한 유기 매트릭스를 형성하기 위해서, 물질은 용해될 수 있는 것이거나, 용해될 수 있도록 변형될 수 있는 것이 바람직하다. 이는 유기 매트릭스 내 QD들의 적절한 임베딩을 가능케 한다. 이러한 물질의 더욱 큰 이점은 그것들의 용액으로부터 처리될 수 있어서, 발광층이 멀티나 풀 컬러 방출을 위해 용이하게 패턴화될 수 있다는 것이다. 또한, 유기 호스트 물질 및 QD 용액은 부분적으로만 건조되어, 유동 발광층(fluid emissive layer)을 형성할 수도 있다.

바람직하게, 본 발명에 의한 EL 유기 분자는 EL 폴리머이다. 폴리머는 유기 분자이고, 후술하는 설명에서 "유기 분자"와 "폴리머" 양쪽 모두 본 발명의 영역을 폴리머 만으로 한정하려는 의도 없이 발광층의 매트릭스 호스트 물질을 가리키는데(designate) 이용된다.

유기 분자들이 효율적인 여기자 수송을 제공함에도 불구하고, EL 유기 분자에서 여기 상태 또는 여기자의 수명은, QD로의 여기자 전달이 일어나기에 충분히 길지 않다. 양자점 표면상에 직접 여기된 상태가 100% 에너지 전달을 나타내지 않는 반면, 이 값은 양자점 표면으로부터 3nm의 거리에서 이미 10% 가량으로 줄어든다. 이 때문에, 에너지 전달 비율을 증가시키기 위해서는, 여기자의 움직임이 양자점에 아주 근접하게 될 필요가 있다. 이는 여기자 재조합 및/또는 전달 분자를 양자점 표면상에 위치시킴으로써 실현될 수 있다. 그러나, 여전히 유기 매트릭스에서 생성된 여기 상태를 전달 분자로 전달할 것을 요구한다. 공명 에너지 전달에 대한 포스터 이론(theory of Forster)에 의하면, 도너(donor) 방출 스펙트럼과 오버랩핑(overlapping) 하는 흡수 스펙트럼을 가지는 근처(역셉터) 분자의 존재 하에, 도너에 의해 흡수되는 에너지 일부는 다음의 효율 E를 가지고 역셉터에 비방사식으로(non-radiatively) 전달된다.

$$E = \left[1 + \left(\frac{r}{R_0} \right)^6 \right]^{-1}$$

r은 두 방출 중심 간의 거리이고, R₀는 포스터 반경()이다.

$$R_0 = \alpha (k^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{\frac{1}{6}}$$

이 캠플렉스 수학식(complex expression)에서, $\alpha = 9.78 \cdot 10^3$, n은 매질(medium)의 굴절률, Q_D는 역셉터 부재 시의 도너 형광 양자 수율(donor fluorescence quantum yield), J(λ)는 스펙트럼 오버랩 적분(spectrum overlap integral)(M⁻¹·cm³ 단위)이다. K²은 자유롭게 회전하는 염료의 경우에 평균적으로 2/3에 달하는 기하학적 인수이다.

선택적으로, 전달 효율은 형광 수명을 통해 다음과 같이 측정될 수 있다.

$$E = (1 - \tau_{D(A)} / \tau_{D(0)})$$

$\tau_{D(A)}$ 및 $\tau_{D(0)}$ 는 억셉터의 존재 또는 부재 시 각각의 도너 수명이다. 따라서, 매우 큰 포스터 반경을 가지는 에너지 전달 분자가 이용될 때, 유기 매트릭스로부터, 제2 단계에서 에너지를 양자점으로 전달하는 여기자 전달 분자로 에너지가 매우 효율적으로 전달될 수 있다.

염료 도핑된 시스템 내에서 포스터 및 텍스터 에너지 전달(Foster or Dexter energy transfer) 양측 모두를 이용하기 위해서는, 적합한 게스트-호스트 시스템이 선정되어야 한다. 고도로 효율적인 발광 게스트(emitting guest)와 함께, 호스트 내 단일상태 및 삼중상태 여기자 양측의 에너지 레벨이 게스트 내 대응하는 레벨보다 위쪽에 놓여져야 하고, 포스터 및 텍스터 에너지 전달 모두를 실행하기 위해서 효율적인 에너지 전달은 호스트 내 발광과 게스트 내 흡수가 오버랩될 것을 요구한다. 또한, 호스트로부터의 포스터 또는 텍스터 에너지 전달의 효율은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$E = \frac{K_{ET}}{K_{ET} + K_R + K_{NR}}$$

여기서, K_{ET} 는 유기 분자로부터 에너지 전달 분자로의 에너지 전달 비율이고, K_R 및 K_{NR} 은 각각 도너의 방사성 및 비방사성 비율이다. 이 수식은 $K_{ET} > K_R + K_{NR}$ 인 경우에 에너지 전달이 효율적임을 나타낸다. 단일상태 및 삼중상태 여기자 사이의 포스터 에너지 전달이 나노초(nanosecond)에 일어나는 반면, 삼중상태-삼중상태 텍스터 에너지 전달은 종종 마이크로초(microsecond)에 일어난다. 따라서, 텍스터 매커니즘에 의해 효율적인 삼중상태-삼중상태 에너지 전달을 갖기 위해서 여기자 수명은 마이크로초 범위보다 길어야 한다.

전달 분자는 유기 분자, 바람직하게는 매트릭스의 폴리머로부터 여기자를 수신할 수 있는 분자이고, 여기자를 QD로 전달 한다. 다른 공식에서 전달 분자는 예를 들면 상호작용을 교환(텍스터 에너지 전달)하거나 장-범위 2극성의 상호작용(포스터 에너지 전달)에 의한 매트릭스의 유기 분자 내 여기 상태에 의해 여기될 수 있는 분자이고, 여기된 전달 분자는 유사한 매커니즘에 의해 QD를 여기 시킬 수 있다.

바람직하게, 전달 분자는 EL 분자 매트릭스의 밴드갭, $E_{org.mol}$ 보다는 작고 양자점의 밴드갭 E_{QD} 보다는 큰, 밴드갭, $E_{transfer}$ 를 가지도록 선정된다. 유기 분자로부터 전달 분자로의 효율적인 여기자의 전달을 보장하기 위해서, 여기자가 유기 분자에서 감쇠하거나 재조합되기 이전에, 여기자는 전달되어야 한다. 따라서, EL 유기 분자로부터 전달 분자로의 여기자의 전달 비율이 EL 호스트 내 여기자의 감쇠 비율보다 크게 되도록, 전달 분자가 선정되는 것이 바람직하다.

유사하게, 여기자는 전달 분자 내에서 감쇠하거나 재조합되기 이전에, 전달 분자로부터 QD로 전달되어야 한다. 그러므로, 전달 분자로부터 양자점으로의 여기자의 전달 비율이 전달 분자 내 여기자의 감쇠 비율보다 크도록, 전달 분자가 선정되는 것이 바람직하다. 선택적으로, 전달 분자는 여기 가능한 긴 수명의 여기 삼중상태(excitable long lived excited triplet state)를 갖는 인광 분자이며, 즉, 여기자는 작은 감쇠/재조합 비율을 가질 것이다.

전달 분자는 QD 및 EL 유기 호스트 분자로 최소 거리를 가지도록 선정될 수 있다. 두 단계 에너지 전달 프로세스는 간접적으로 QD와 유기 분자 간의 유효 거리(effective distance)를 감소시키는 것을 가능케 한다. 이러한 분자들이 표면에 너무 많이 존재하는 것을 방지하도록 주의를 기울여져야 하고, 그 결과 농도소광(concentration quenching)이 방지된다.

제 2 실시예에서, 본 발명은 EL 유기 분자로부터 임베드된 양자점으로의 향상된 전기 에너지 전달을 가지는 양자점이 임베드 된 유기 물질 장치(quantum dot embedded organic material device)를 제공하고, 상기 장치는 다음을 포함한다.

- 양자점들이 임베드 된 EL 유기 분자들의 매트릭스, 및

- 매트릭스에 전기와 홀을 공급하는 제1 및 제2 전기접촉 - 양자점들이 EL 유기 분자 내 발생되는 여기자를 수신하고 수신된 여기자를 양자점으로 전달하기 위해 그 표면에 부착되는 하나 이상의 전달 분자를 가지고 있으며, EL 유기 분자로부터 전달 분자로의 여기자의 비율이 EL 유기 분자 내 여기자의 감쇠 비율보다 크게 되도록 전달 분자가 선택됨 -

또한, 하나 이상의 전달 분자는, 전달 분자로부터 양자점으로의 여기자의 전달 비율이 전달 분자 내 여기자의 감쇠 비율보다 크게 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

바람직하게, 제2 실시예에 따른 장치는 발광장치, 즉, QD-폴리 LED이다. 이러한 장치를 이용해, 여기자가 먼저 폴리며 상에 생성되어, 그 후에 분자를 변형하는 표면으로, 최종적으로는 발광이 일어나는 양자점으로 전달되는 계층 구조가 생길 수 있다.

중합의 호스트가 이용될 때, EL 폴리머의 HOMO 및 LOMO 레벨들이 3층 구조를 형성하도록 적절히 조절되서 그들이 ITO 애노드 및 바륨 캐소드 등의 통상적으로 입수 가능한 캐소드와 애노드 물질과 함께 이용될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 발광장치는 유기 발광 레이어에 더하여, 홀 수송 및 전자 차단 레이어 및/또는 전자 수송 및 홀 차단 레이어 등의 하나 이상의 레이어를 더욱 포함한다. 각각의 전극 및 유기 매트릭스 사이에 위치하는 이러한 레이어는 발광층 내 여기자를 가두면서, 캐소드/애노드로부터 발광층으로 효율적인 홀/전자 수송을 제공한다. 이상적인 경우에, 전자 수송(홀 차단) 레이어는 캐소드 층에 위치하고, 유기 매트릭스의 그것과 동일한 LUMO 레벨, 및 바람직하게 유기 매트릭스의 그것보다 낮은 HOMO 레벨을 가진다. 이러한 물질은 홀 이동성보다 매우 높은 전자 이동성을 나타낼 것이 예상된다. 이상적인 홀 수송(전자 차단) 레이어는 애노드 층에 위치하며, 유기 매트릭스의 그것보다 높은 LUMO 레벨을 가지는 한편, 애노드의 폐르미준위보다 높으면서 바람직하게 유기 매트릭스의 그것보다 약간 낮은 HOMO 레벨을 가질 것이다. 이러한 홀 수송(전자 차단) 레이어는 전자 이동성보다 훨씬 높은 홀 이동성을 나타낼 것이 예상된다.

평탄화층(planarisation layer)으로도 이용되는 이러한 추가 레이어(additional layer)의 잘 알려진 일례는 PEDOT/PSS 홀 수송 레이어이고, 이는 ITO 애노드 유기 발광층 사이에 적용된다. 따라서, 본 발명의 제1 실시예에 의한 방법은 매트릭스에 인접한 전자 및 홀 차단층들을 제공함으로써 매트릭스 내 전자와 홀을 가두는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명은 복수의 핵셀을 포함하는 디스플레이에 적용될 수 있을 것이고, 각 핵셀은 본 발명의 제2 실시예에 의한 발광 양자점 임베드된 유기 분자 장치를 포함할 것이다. 바람직한 실시예에서, 디스플레이에는 각 핵셀의 온/오프 상태가 각각 제어될 수 있는 점에서 액티브하다. 다른 바람직한 실시예에서, 디스플레이에는 핵셀들이 예를 들면 레드, 그린 및 블루와 같이 두 개 이상의 다른 컬러를 갖는 컬러 디스플레이이다. 핵셀의 컬러가 밴드갭에 의해 결정되고, 이로써 핵셀의 발광층에 임베드된 양자점의 사이즈가 결정된다.

제3 실시예에서, 본 발명은 EL 유기 분자로부터 양자점으로 향상된 전기적 에너지 전달을 가지는, 발광 양자점이 임베드된 유기 장치를 제조하는 프로세스를 제공하며, 상기 프로세스는 다음의 단계들을 포함한다.

- a. 용액 내 복수의 EL 유기 분자들을 제공하는 단계,
- b. 표면에 한 개 이상의 전달 분자이 부착된 복수의 양자점 - 상기 전달 분자는 전계 유기 분자의 밴드갭 $E_{\text{org.mol.}}$ 보다는 작고 상기 양자점의 밴드갭 E_{QD} 보다는 큰, 밴드갭 E_{transfer} 을 가짐 - 을 포함하는 용액을 제공하는 단계,
- c. EL 유기 분자 용액을 양자점 용액과 믹싱하는 단계,
- d. 제1 전기 접촉을 제공하는 단계,
- e. 믹스된 용액을 전기접촉 상에 침적시킴으로써(deposit) 제1 전기접촉 상에 양자점들이 임베드 된 EL 유기 분자의 매트릭스를 형성하는 단계,
- f. 제2 전기 접촉을 매트릭스 상에 침적시키는 단계.

선택적으로, 프로세스는 후술하는 단계들 중 하나 이상을 더욱 포함한다.

- 전도성 물질층(conducting material layer)을 이용해 접촉을 평탄화하는 단계.

- 매트릭스와 제1 또는 제2 전극 사이에, 홀 수송을 증진시키고 전자 수송을 악화시키거나 차단하기 위한 물질층을 형성하는 단계.

- 매트릭스와 제2 또는 제1 전극 사이에, 전자 수송을 증진시키고 홀 수송을 악화시키거나 차단하기 위한 물질 층을 형성하는 단계.

본 발명의 상술한 실시예 이면의 원칙은, EL 유기 분자로부터 그 안에 임베드된 양자점으로 전기 에너지 전달을 향상시키기 위해 2단계 에너지 전달 프로세스를 이용한다는 것이다. 상기로부터, 비방사성(non-radiative) 에너지 전달은 발광 중심 간의 거리에 역으로 비례하고, QD로의 여기자 전달 효율은 거리의 증가에 따라 비선형적으로 감소한다는 것이 명백하다. 중간의 단계를 도입함으로써, QD에 부착되는 전달 분자, 하나의 긴 트랜지션을 대신해 두 개의 더 짧은 트랜지션이 얻어진다. 이때 전반적인 효율이 에너지 전달 거리상의 비선형 의존도에 따라 향상한다.

대부분의 QD들은 대기, 습도 등에 대해 반응성을 가질 것이고, 효율적으로 발광 효율을 유지하기 위해 그들의 표면이 보호될 필요가 있다. 일반적으로 QD들은 QD의 여기 상태 소광을 방지하는 보호층(passivation layer)으로 씌워지고, 일반적으로 낮은 에너지 표면 상태에 의해 조정된다(mediated). 그러나, 캐핑은 또한 QD와 유기 분자 간의 거리를 증가시키고, 이 결과 유기 호스트로부터 QD로의 에너지 전달 효율이 매우 제한된다.

따라서, 본 발명은 EL 유기 분자로부터 유기 물질 매트릭스에 임베드 된 양자점으로의 전기 에너지 전달을 향상하기 위한 방법을 제공하는데, 이 방법은 다음의 단계들을 포함한다.

- 한 종류 이상의 양자점들을 포함하는 용액을 제공하는 단계,
- 보호 분자들을 양자점들의 표면에 부착시키고, 이로써 양자점들 위에 보호층을 형성하는 단계
- 1nm보다, 또는 0.8nm보다, 또는 0.6nm보다, 또는 0.4nm보다, 또는 0.2nm보다 짧은 길이를 갖거나 양자점 표면의 피리딘 커버의 두께보다 짧은 보호 분자를 선택함으로써, 보호층에 걸친 전기 에너지 전달을 촉진하는 단계,
- 임베드 된 양자점을 가지는 유기 매트릭스를 형성하기 위해 양자점을 EL 유기 분자를 가지는 보호층과 믹싱하는 단계.

여기서 보호층으로 짧은 분자를 이용하는 것은 중간층의 두께를 감소시킴으로써 유기 매트릭스와 QD 사이의 물리적 거리를 감소시킨다. 유기 분자와 QD를 함께 더 타이트하게 묶는 것은 물리적 거리를 더욱 감소시킬 것이다.

따라서, 본 발명은 EL 유기 분자로부터 EL 매트릭스에 임베드된 양자점으로의 전기 에너지 전달을 향상시키기 위한 방법을 제공하고, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다.

- 한 종류 이상의 양자점을 포함하는 용액을 제공하는 단계,
- 무기 결정 물질과 강한 상호작용을 갖는 작용기를 가지는 복수의 EL 유기 분자를 준비하는 단계,
- 양자점들이 임베드 된 유기 매트릭스를 형성하도록 양자점을 EL(electroluminescent)과 믹싱하는 단계-상기 유기 분자 상의 작용기와 양자점 간에 적어도 본드형 상호작용을 형성함으로써 유기 분자 상의 상기 작용기와 양자점 간의 전기 에너지 전달을 촉진함-

이러한 접근은 무기 입자 표면에 강한 상호작용을 가지는 부분들이 유기 분자에 결합됨에 따라 EL 유기 분자들과 QD 간의 유효 거리를 감소시킨다. 이러한 부분들은 카르복시산염, 포스폰산염, 포스핀(phospine), 포스핀 옥사이드(phospine oxide), 술폰산염, 치올기, 아민, 피리딘, 등일 수 있다. 유기 분자들이 폴리머인 바람직한 실시예에서, 최적의 농도에 존재하는 변형된 모노머(monomer)의 적용에 의해 작용기 등이 폴리머에 결합될 수 있다.

QD들은 상기 작용기들이 보호층 분자들과 상호 작용하는 경우에 보호층으로 씌워지거나, 보호층의 일부를 형성할 수 있다.

본드형 상호작용은 폴리머 상 작용기 및 QD 표면이나 그 보호층에서 활동 중인(in play) 분자에 의존하는 바인딩 상호작용이다. 결합은 공유, 이온, 수소 결합 또는 반데르발스 결합이거나, 복합 결합의 결과물일 수 있다.

본 발명은 QD가 임베드 된 EL 유기 매트릭스에 기초한 모든 장치들의 전력 효율과 성능을 향상시키기 위해 적용될 수 있다. 본 발명은 이로써 현재 다른 발광 장치들이 이용되는 다수의 애플리케이션에 이러한 장치들이 이용될 수 있도록 유도 할 수 있다. 또한, 본 발명은 전기 에너지 전달의 현재 효율로 인해 이 기술의 적용(migration) 가능성이 지연되었던 영역에, 이러한 장치들이 이용되는 것을 가능케 할 것이다. 즉, 본 발명은 발광장치를 향상시키는데만 제한되지 않고, 다른 영역의 QD가 임베드 된 유기 매트릭스에 기초한 장치, 예를 들면 마이크로/나노 전기공학 컴포넌트들, 센서들, 광전기력 장치들(photovoltaic devices), 및 다른 비방사 장치들(non-emissive devices)의 파워 효율 및 성능을 향상시키는데 이용될 수 있다.

본 발명의 이상의 측면들 및 다른 측면들이 후술하는 실시예를 참조하여 명백히 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 발광장치의 단면도,

도 2는 폴리머의 QD 임베드 된 매트릭스의 확대된 단면도(일정한 비율 아님),

도 3은 전달 분자를 가지는 QD의 확대된 단면도(일정한 비율 아님),

도 4A-J는 본 발명에 의해 전달분자로서 이용될 수 있는 이리듐(Iridium), 및 백금 복합체에 기초한 수 개의 삼중상태 방사체,

도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 의해 전자/홀 차단, 홀/전자 수송 레이어를 포함하는 발광장치의 단면도,

도 6은 본 발명의 일실시예에 의한 능동 컬러 디스플레이의 단면도,

도 7은 안트라센 유도체(anthracene derivative)의 분자 구조,

도 8은 QD 및 안트라센 유도체의 방출 및 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프,

도 9는 QD 및 안트라센 유도체의 방출 및 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프,

도 10은 QD 및 삼중상태 방사체의 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프,

도 11은 QD 및 삼중상태 방사체의 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프,

도 12는 QD 및 삼중상태 방사체의 감쇠를 나타내는 그래프.

실시예

도 1에 도시된 바람직한 실시예에서, 본 발명은 발광장치(2)를 제공한다. 장치는 투명 기판(5) 상에 캐소드(4)와 투명 애노드(6)를, 이들 사이에 전기장을 생성시키기 위한 전원(8)과 함께 포함한다. 전극 간에는 EL 유기 분자와 QD들의 블렌드로 이루어진 발광층(10)이 있다. 설명되는 실시예에서, 유기 분자들은 폴리머이다.

도 2는 도 1에 도시된 장치(2)의 확대된 부분을 나타내며, 그림은 대응되는 사이즈를 확대하고 있다. 여기서, 발광층(10)은 매트릭스의 도처에 분산되는 전달 분자와 QD들(14)을 가지는 폴리머(12) 매트릭스로 이루어진다. 또한, 박막 평탄층(11)이 애노드(6)와 발광층(10) 사이에 있다.

이하, 도 1 및 도 2의 발광장치(2)를 제조하는 바람직한 방법이 설명된다. 장치(2)를 설계할 때, 전극 일함수(work function)가 폴리머 내 HOMO 및 LUMO 레벨과 매치되어야, 전자 및 홀 페어들(electron and hole pairs)이 폴리머 안으로 안정적으로 공급되도록 주사하는 것이 용이해진다. 애노드(6)를 위해, 투명 도체 ITO(indium tin oxide)가 글래스 또는 플라스틱 기판(5)에 증착된다. 일반적으로 50 내지 150nm 두께인 박막 평탄층(11)은, 예를 들면 스판 코팅이나 프린팅 기술을 이용해 용액으로부터 애노드(6) 위에 증착된다. 평탄층은 비방사 도전성 폴리머, PEDOT(poly-ethylenedioxythiophene), 또는 PSS(poly-styrenesulphonic acid) 도핑된 폴리아닐린이며, 홀-주사층(hole-injecting

layer)으로서 역할하고, ITO보다 훨씬 높은 일함수를 가진다. 발광층(10)을 형성하기 위해서, EL 폴리머와 QD의 용액은 가령 스핀 코팅이나 프린팅 기술을 이용해 평탄층(11) 상에 증착된다. 이후, 폴리머와 QD 용액의 준비가 설명될 것이다. 최종적으로, 금속 캐소드(4)가 발광층(10)의 상부에서 증발된다. 폴리머의 LUMO 레벨과 매치시키기 위해, 캐소드(6)는 낮은 일함수를 가지는 반사성의 금속층, 예를 들면 칼슘 또는 바륨이다. 이와 다른 제조 기술 및 구조도 가능하다.

폴리 LED 장치에서, 캐소드와 애노드 물질 간의 일함수 차이는 일반적으로 폴리머 밴드 갭보다 작다. 따라서, 전자와 홀이 폴리머로 들어가는 것을 방지하는 에너지 배리어가 존재하고, 이는 여기자 발생, 효율 저하를 손상시킨다. 주입을 차지(charge)하기 위한 이 포텐셜 에너지 배리어는 보통 캐소드/폴리머 인터페이스에 존재한다. 이 문제의 한가지 해결법은 가령 리튬 플루오르화물과 같은 유전체의 박막을 캐소드에 삽입하여, 전자 주입을 증진시키고 장치 효율을 향상시키는 것이다.

장치는 일반적으로 유기 물질과 반응성의 금속 캐소드를 악화시킬 수 있는 물과 산소의 진입을 방지하도록 기밀하게 시일(seal)된다. 현 세대의 구조는 일반적으로 기판으로의 글루 시일(glue seal)과 함께, 엔캡슐레이션(encapsulation) 가능한 금속 또는 글래스를 이용한다.

발광층을 형성하는 유기 매트릭스는 유기 분자와 QD 용액의 혼합물이 증착되고 용매가 증발된 때 형성된다. 일반적인 EL 폴리머와 올리고머는 폴리- 또는 올리고 PPV(p-phenylene vinylene) 및 폴리- 또는 올리고플루오렌 패밀리(예를 들면, 폴리(9, 9'-디옥틸플루오렌(dioctylfluorene)))이다. 다른 EL 폴리머들은 폴리- 또는 올리고-페닐렌, 폴리- 또는 올리고-페닐에틸렌, 폴리- 또는 올리고-인디노플루오렌, 폴리- 또는 올리고-비닐카르바졸, 폴리- 또는 올리고-옥사디아졸, 및 공중합체 또는 그 블렌드이다. 또한, 용해도와 막 형성을 위한 적절한 사이드 그룹을 가지는 작은 유기 분자들을 이용하는 것도 가능하다. 또한, 그것은 막 형성 특성 뿐만 아니라 용해도를 향상시키기 위해, 덴드리머(dendrimer)와 같이 고도로 가지진(branched) 분자의 형태일 수 있다. 이러한 작은 분자들의 일례는 플루오렌, 플루오렌 유도체, 페릴렌, 페릴렌 유도체, 쿠머린, 쿠머린 유도체, 피노사존(phenoxyazone), 피노사존 유도체, 4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스트릴)-4H-파이란(DCM), 4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스트릴)-4H-파이란 유도체, 로다민, 로다민 유도체, 옥사진, 옥사진 유도체, 옥사졸(oxazole), 옥사졸 유도체, 스티릴, 스티릴 유도체, 금속-유기 복합체, 스틸벤, 스틸벤 유도체, 플라빈, 플라빈 유도체, 플루오레세인, 플루오레세인 유도체, 피로메틴, 피로메틴 유도체, 또는 그 밖의 다른 염료도 가능하다. 삼중상태 방사체(triplet emitter)들은 이리듐에 기초하고, 백금 복합체 또한 이용될 수 있다.

또한, 이 시스템들은 그들 이내에 아래 열거되는 전자 및/또는 홀 전도성 일부분을 포함할 수 있다. 다양한 치환에 의해 밴드 갭, 전자친화도, 전하 수송, 접성 등의 유연학적 특성, 및 용해도의 전기적 특성을 조절할 수 있으므로, 특정 애플리케이션 및 증착 방법에 물질을 맞출 수 있다.

전달 분자(15)를 가지는 QD(14)가 도 3에 도시되어 있다. QD들은 습식 화학공정(wet chemical process)에 의해 준비되는 것이 바람직하고, 전달 분자들(15)은 QD의 형성 이후에 표면에 부착된다. QD들은 반도체 나노미터 결정(semiconductor nanometer crystal)이고, 예를 들면 MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, 및 HgTe 등의 그룹 [II-VI] 반도체 화합물; 및/또는 GaAs, GaP, InN, InAs, InP, 및 InSb 등의 그룹 [III-V] 반도체 화합물의 결정; 및/또는 Si 및 Ge 등의 그룹 IV 반도체 화합물의 결정을 포함할 수 있다. 또한, 반도체 화합물은 희토류 금속 양이온(rare earth metal cations) 또는 Eu³⁺, Tb³⁺, Mn²⁺, Ag⁺, 또는 Cu⁺ 등의 전이금속 양이온(transition metal cations)으로 도핑될 수 있다. QD가 두 개 이상의 반도체 화합물로 이루어지는 것도 가능하다. QD들은 InN, InGaP, 또는 GaAs를 포함할 것이다. QD들의 반경은 각각의 집합체(bulk material)의 여기자 보어 반경보다 작다. QD들은 10nm보다 길지 않은 반지름을 가질 것이다.

QD는 코어-쉘 구조를 가질 수 있다. 이 경우, QD는, 예를 들면 ZnS와 같이 더 높은 밴드 갭의 쉘 물질(shell material)로 코팅된 CdSe와 같이, 발광 코어 물질로 이루어져서, 여기자가 QD의 코어에 속박된다.

콜로이드 발광성의 CdSe/ZnS 코어-쉘 나노결정은 두 단계 접근을 통해 합성될 수 있다. 1단계에서는, DMCD(demethylcadmium)를 HDA-TOPO-TOP(hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine) 내 트리옥틸포스핀 셀레늄화물(trioctylphosphine selenide)과 반응시켜 270-310°C에서 혼합물을 형성함으로써, 단순분산 CdSe 나노결정이 준비된다. 콜로이드 CdSe 코어 주위의 ZnS 쉘은, 180-220°C에서 HDA-TOPO-TOP 용액 내 CdSe 코어의 용액에 디메틸아연(dimethylzinc)과 2-트리메틸실릴화화물(bis-trimethylsilylsulfide)(상응하는 아연 및 황 전구물)을 천천히 첨가하는 것에 의해 성장한다(grown). 결과로서 생긴 CdSe/ZnS 코어-쉘 나노결정은 HDA-TOPO-TOP 표면 코팅을 가지며, 클로로포름이나 톨루엔과 같은 비극성 용매에서 용해될 수 있다.

코어-쉘 CdSe/ZnS 나노결정은 30-70%로 높은 실온 양자 효율을 가지는 강한 밴드-에지 광발광(band-edge photoluminescence)을 나타낸다. 발광 밴드의 스펙트럼 위치(spectral position)는 CdSe 코어의 사이즈를 ~2에서 6nm로 증가시키면서 블루에서 레드까지 조정가능하다. CdSe 코어 주위의 가는(~2 단일레이어) ZnS 에피택셜 쉘 성장은 입자 안정성과 발광 효율을 향상시킨다.

입자 표면은 HDA-TOPO-TOP의 전체 또는 부분을 교체하는 다른 입자들을 이용해 수정될 수 있다. 전달 분자들을 가지고 점(dot)의 표면을 수정하기 위해서, 그들은 표준 캡핑 교체 절차를 따른다. 적절한 작용기를 가지는 전달 분자의 초과량이 클로로포름 내 QD 용액에 첨가되고, 몇 시간 동안 50°C에서 뒤섞인다. QD를 침전시키는데 메타놀이 이용될 수도 있다. QD 표면에 속박되지 않은 전달 분자를 제거하기 위해 용해 및 침전 단계가 수회 반복된다. QD 표면에 직접 부착되는 작용기의 도입에 의해, 예를 들면 카르복시산염(carboxylate), 포스폰산염(phosphonate), 술폰산염(sulphonate) 또는 티올 그룹(thiol-group)을 통해, QD까지 짧은 거리를 갖도록 전달 분자가 선택될 수 있다.

가능한 전달 분자들은 플루오렌 올리고머, 플루오렌 폴리머, 플루오렌 유도체, 페닐렌비닐렌 폴리머(phenylenevinylene polymer), 페릴렌 유도체, 쿠머린, 쿠머린 유도체, 폐노사존, 폐노사존 유도체, 9, 9' 스피로비플루오렌 폴리머, 페닐렌 폴리머, 페닐렌 올리고머, 4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스트릴)-4H-파이란(DCM), 4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스트릴)-4H-파이란 유도체, 로다민, 로다민 유도체, 옥사진, 옥사진 유도체, 옥사졸, 옥사졸 유도체, 스티릴, 스티릴 유도체, 금속-유기 복합체, 스틸벤, 스틸벤 유도체, 플라빈, 플라빈 유도체, 플루오레세인, 플루오레세인 유도체, 피로메틴, 피로메틴 유도체, 또는 그 밖의 임의의 염료를 포함한다. 물론, 올리고머 또는 폴리머의 하나 이상의 탄소 원자가 치환될 수 있다. 바람직하게, 이리듐에 기초한 삼중상태 방사체, 도 4A-J에 도시된 것과 같은 백금 복합체나 안트라센 유도체, 도 6에 도시된 것 중의 하나가 전달 분자로 적용될 수 있다.

또한, 여기자 형성을 위해 전자 및 홀을 유기 분자 내 가두기(confine) 위해, 유기 매트릭스를 통해 전자/홀 동작을 차단하는 전자/홀 차단 레이어가 형성된다. 도 5는 이러한 레이어를 가지는, 도 1의 장치(2)와 유사한 장치(17)를 나타낸다. 캐소드(4)와 유기 매트릭스(10) 사이에, 홀 수송 및 전자 차단 레이어(18)가 형성된다. 유사하게, 전자 수송 및 홀 차단 레이어(19)가 애노드(6)와 유기 매트릭스(10) 사이에 형성된다.

홀 수송, 전자 차단 물질 레이어(18)는 제3기의 방향족 아민(tertiary aromatic amine), 티オ펜 올리고머(thiophene oligomer), 티오펜 폴리머, 피롤 올리고머, 피롤 폴리머, 페닐렌비닐렌 올리고머, 페닐렌비닐렌 폴리머, 비닐카르바졸 올리고머(vinylcarbazol oligomer), 비닐카르바졸 폴리머, 플루오렌 올리고머, 플루오렌 폴리머, 페닐렌타인 올리고머(phenylenethyne oligomer), 페닐렌타인 폴리머, 페닐렌 올리고머, 페닐렌 폴리머, 아세틸렌 올리고머, 아세틸렌 폴리머, 프탈로시아닌, 프탈로시아닌 유도체, 포르피린 또는 포르피린 유도체를 포함할 수 있다. 또한, 올리고머 또는 폴리머의 하나 이상의 탄소 원자가 치환될 수 있다. 또한, 이러한 물질 레이어는 트리페닐 아민 유닛(triphenyl amine unit), 페닐렌비닐렌 올리고머 유닛, 페닐렌 올리고머 유닛, 또는 플루오렌 올리고머 유닛 등의 작용 유닛을 가지는 분자들을 포함할 수 있다. 또한, 약 4 및 6 eV 범위 이내에서 HOMO(highest occupied molecular orbital)를 가지는 염료가 홀 수송, 전자 차단 물질 레이어(18)로 이용될 수 있다.

전자 수송, 홀 차단 물질 레이어(18)는 옥사디아졸(oxidazole), 옥사디아졸 유도체, 옥사졸, 옥사졸 유도체, 아이속사졸(isoxazole), 아이속사졸 유도체, 티아졸(thiazole), 티아졸 유도체, 이소티아졸(isothiazole), 이소티아졸 유도체, 티아디아졸(thiadiazole), 티아디아졸 유도체, 1, 2, 3 트리아졸, 1, 2, 3 트리아졸 유도체, 1, 3, 5 트리아진(1, 3, 5 triazine), 1, 3, 5 트리아진 유도체, 퀴녹살린(quinoxaline), 퀴녹살린 유도체, 피롤 올리고머, 피롤 폴리머, 페닐렌비닐렌 올리고머(phenylenevinylene oligomer), 페닐렌비닐렌 폴리머, 비닐카르바졸 올리고머, 비닐카르바졸 폴리머, 플루오렌 올리고머, 플루오렌 폴리머, 페닐렌타인 올리고머, 페닐렌타인 폴리머, 페닐렌 올리고머, 페닐렌 폴리머, 티오펜 올리고머, 아세틸렌 폴리머 또는 아세틸렌 올리고머를 포함할 수 있다. 또한, 올리고머 또는 폴리머의 하나 이상의 탄소 원자가 치환될 수 있다.

성능을 최적화하기 위해, 전자 수송(홀 차단) 레이어는 QD들이 매장되는 호스트 유기 물질의 그것과 거의 같은 LUMO를 가질 것이 요구되는 한편, 홀 수송(전자 차단) 레이어는 호스트 유기 물질의 그것과 거의 동일한 LUMO를 가질 것이 요구된다. 홀 및 전자 수송 레이어 양쪽 모두의 경우에서, 밴드 캡은 6eV 오더(order)이다. 이 레이어들은 물리적 또는 화학적 증착에 의해 용액으로부터 증착될 수 있다. 용액 증착이 이용될 때, 레이어들을 용해시키지 않는 용매를 이용할 것이 요구된다.

후술하는 섹션에서, 바람직한 실시예로서 발광장치의 가능한 애플리케이션이 주어진다. 여기서, 본 발명은 능동 컬러 디스플레이 내 픽셀 어레이를 형성하는 복수의 발광장치를 형성하는데 이용된다. 도 6은 본 발명에 의한 임베드된 QD를 가지

는 고도로 효율적인 유기 매트릭스를 이용한 컬러 디스플레이를 형성하는데 이용될 수 있는 표준 컬러 디스플레이 디자인(20)을 나타낸다. 여기서, 레드, 그린 및 블루 핵심 각각의 패턴은, 일반적으로 유기 및 QD 혼합용액(22, 23, 24)을 프리-패턴 웰(pre-patterned well, 26)에 직접 프린팅 함으로써 형성된다. 각각이 적절한 레드, 그린, 또는 블루 파장에서 발광하도록 조절된 각각의 QD-사이즈를 갖는 세 가지 상이한 유기 물질 및 QD 혼합 용액(22, 23, 24)이 필요하다. 각 핵심은 도 1과 관련하여 설명된 장치(2)에 상응한다. 일반적으로, 투명 애노드(28)가 웰의 바닥을 형성하는 폴리실리콘 TFT 기판(30)의 상부에 형성되며, 절연 실리카 분리기(insulating silica separator, 32) 상부의 폴리마이드 캐소드(polyimide cathode, 31)가 배리어를 형성한다. 평탄한 홀-주입 PEDOT 레이어(34)가 애노드(28) 위에 증착된다. 유기 물질 및 QD 혼합용액(22, 23, 24)의 용질이 증발할 때, 레드, 그린, 및 블루 발광 QD를 가지는 유기(1) 매트릭스들(35, 36, 37)이 형성된다.

도 6과 연관되어 설명되는 능동 컬러 디스플레이는 본 발명에 의해 가능한 다수의 애플리케이션 중의 하나에 불과하다. 본 발명을 따르는 임베드된 QD를 가지는 EL 유기 매트릭스에 의거한 장치의 향상된 파워 효율 및 성능 때문에, 능동 및 수동 디스플레이의 디자인에서 새로운 자유가 얻어진다. 핵심들을 더 작게 만들 수 있고, 낮은 전력을 필요로 하면서 향상된 해상도를 초래하는 특수형태(odd-shaped)일 수 있다. 또한, 플렉서블 시트 디스플레이(flexible sheet display) 및 "전자 또는 디지털 페이퍼"가 실현될 것이다.

본 발명에 의한 전달 문자로부터 QD까지의 에너지 전달 작동 원칙을 설명하기 위해, 일련의 측정들이 행해진다. 다음의 형광 측정들은 본 발명의 2단계 에너지 전달의 제2 단계를 설명한다.

도 8 및 도 9에 도시된 제1 일련의 측정은 전달 문자와 QD 간의 에너지 전달을 다음 두 시나리오로부터의 여기 스펙트럼을 이용해 설명한다; 1) QD에 부착되지 않은 전달 문자를 가짐 2) QD에 부착되는 전달 문자를 가짐.

이 측정들을 위해 선택된 전달문자는 도 7에 도시된 안트라센 유도체이다.

시나리오 1); (동일한) 용액 내의 QD 및 안트라센 유도체. 도 8에 있어서, 360nm(QD 및 안트라센 유도체 모두 흡수함)에서 용액의 여기로부터의 방출 스펙트럼은 QD(64)와 인트라센 유도체(65)에 대해 방출 피크(emission peak)들을 나타낸다.

스펙트럼(66)은 440nm에서 인트라센 방출에 상응하는 여기 스펙트럼이다. 여기서, 440nm에서의 방출(안트라센으로부터 옴)은 여기 파장이 스캔 되는 동안에 모니터 된다. 결과 스펙트럼은 440nm 방출의 강도를 여기 파장 함수로 나타내고, 이로써 주어진 파장에서 어느 정도의 여기가 440nm에서 방출하였는지를 표시한다. 여기 피크(67)는 인트라센 여기 스펙트럼이다.

또한, 도 8에 도시된 것은 610nm에서 QD 방출에 상응하는 여기 스펙트럼(68)이다. 610nm 방출이 주로 QD 흡수에 대응하는 것임을 알 수 있다. 이 스펙트럼에서 인트라센 흡수 피크(67)의 부재는 인트라센으로부터 QD로 에너지 전달이 거의 없음을 나타낸다.

시나리오 2); 인트라센 유도체에 부착되는 QD의 드라이 막. 도 9는 도 8의 방출 스펙트럼(62)에 대응해 360nm에서 막의 여기로부터의 방출 스펙트럼(72)을 나타낸다. 스펙트럼(72)은 QD에 대한 방출 피크(73)를 나타내나, 인트라센으로부터의 방출은 거의 없다. 따라서, 샘플이 360nm에서 여기 될 때, QD로부터의 방출만 관찰되고 인트라센에 대한 방출은 관찰되지 않으며, 이는 인트라센 내의 임의의 흡수가 인트라센으로부터 재방출되지 않음을 나타낸다.

또한, 도 9는 도 8의 여기 스펙트럼(68)과 유사하게, 610nm에서 QD 방출에 대응하는 여기 스펙트럼(78)을 나타낸다. 여기 스펙트럼(78)은 QD 흡수에 포개지는 인트라센 흡수 피크(77)를 분명히 나타낸다. 이는 인트라센 흡수가 610nm QD 방출에 공헌하는 것임을 입증하고, 인트라센으로부터 QD로의 에너지 전달을 분명히 나타낸다.

도 8 및 도 9의 측정은 2단계 에너지 전달의 제2 단계, 전달 문자로부터 QD로의 여기자 전달을 설명한다. 드라이 막에 대해 관찰되는 동작은 용액에 대해 관찰되는 동작과는 완전히 다르다. 드라이 막에서, 전달 문자 내 생성된 여기자는 인트라센 내 그들의 감쇠 비율보다 더 큰 비율로 QD에 전달된다.

분자로부터 QD로 더욱 효율적인 에너지 전달을 획득하기 위한 또 다른 방법은 전달 문자 내 여기 상태의 수명을 증가시키는 것이다. 이런 식으로, 분자로부터 QD로의 에너지 전달이 일어나는데 더욱 많은 시간이 이용가능할 것이다. 따라서, 도 10, 11 및 12에 도시된 제2 일련의 측정은 유기 삼중상태 방사체 및 QD 사이의 에너지 전달을 설명한다.

이러한 목적으로, 긴 감쇠 시간을 갖는다고 알려진 삼중상태 방사체가 이용된다. 도 10에, 80% QD와 20% 삼중상태 방사체를 포함하는 레이어의 방출 스펙트럼(82)이 순수 삼중상태 방사체로부터의 방출 스펙트럼(84)과 함께 도시되어 있다.

도 11에서, 커브(92)는 순수 QD 레이어에 대해, 양자점 방출에 대응해, 도 10의 620nm 방출 피크에 대한 여기 스펙트럼을 나타낸다. 또한, 커브(94)는 80% QD와 20% 삼중상태 방사체를 포함하는 레이어에 대해서만, 620nm QD 방출 피크에 대한 여기 스펙트럼을 나타낸다. 620nm 방출의 많은 양이 삼중상태 방사체 내 흡수에 비롯함을 나타내면서, 80% QD와 20% 삼중상태 방사체를 포함하는 레이어에 대한 스펙트럼(94)에서 QD 방출에 대해 훨씬 많이 공헌함을 알 수 있다. 또한, 도 11은 양자점 흡수(스펙트럼 92) 및 620nm에서의 방출에 공헌하는 삼중상태 방사체에 대해 보정된 스펙트럼(94)인 커브(96)를 나타낸다(도 10의 스펙트럼(84)은 삼중상태 방사체 또한 620nm에서 방출함을 나타내고, 모니터 된 620nm 방출은 이 공헌에 대해 보정된다). 이 보정 이후에도, 삼중상태 방사체에 의한 QD 방출에 대한 공헌이 여전히 존재함을 알 수 있다.

삼중상태 방사체로부터 양자점으로의 에너지 전달을 증명하기 위해서, 시분석 측정들(time resolved measurements)이 수행된다. 이를 위해, 530nm의 순수 삼중상태 방사체로부터의 발광 감쇠가 도 12의 커브(102) 상이 나타난 바와 같이 시간 함수로 측정되었다. 80% QD와 20% 삼중상태 방사체를 포함하는 레이어가 아니라면, 동일한 발광 감쇠를 커브(104)에서 볼 수 있다. 여기서, 순수 삼중상태 방사체에 대해 관찰되는 긴 감쇠 시간은 시스템으로 양자점을 혼합함에 따라 급격히 감소하는 것이 명백히 나타난다. 사실상, 커브(106)의 감쇠는, 주로 QD 방출에 상응하는, 커브(106)에 나타난 616nm에서의 감쇠 형태와 유사하다.

급격히 감소한 감쇠는 결론적으로 삼중상태 방사체들로부터 양자점으로의 여기자 전달이 삼중상태의 감쇠보다 훨씬 빠르게 일어나서, QD 방출을 증가시키는 결과를 가져온다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

EL 유기 분자들(12)로부터 유기 물질 매트릭스에 임베드 된 양자점(14)으로의 전기 에너지 전달을 항상시키기 위한 방법으로서,

양자점들이 임베드 된 EL 유기 분자들의 매트릭스(10)를 제공하는 단계,

상기 양자점들의 표면상에 하나 이상의 전달 분자들(15)을 제공하는 단계,

상기 유기 매트릭스와 전기적으로 접촉하는 제1 및 제2 전기접촉(4, 6)을 이용해 상기 매트릭스에 전자 및 홀들을 공급하는 단계,

여기자들의 형태로 상기 매트릭스의 EL 유기 분자 내 여기 상태를 발생시키는 단계,

상기 EL 유기 분자로부터 상기 양자점 위의 전달 분자로 여기자들을 전달하는 단계, 및

상기 전달 분자로부터 상기 양자점으로 여기자들을 전달하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 양자점들이 임베드 된 EL 유기 분자들의 매트릭스를 제공하는 단계는 유기 분자들과 양자점들의 용액으로부터 매트릭스를 준비하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 매트릭스에 인접한 전자 및 홀 차단 레이어들을 제공함으로써 상기 매트릭스 내 전자 및 홀을 가두는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기 하나 이상의 전달 분자들을 제공하는 단계는, 상기 EL 유기 분자의 밴드갭 $E_{\text{org.mol}}$ 보다 작고 상기 양자점의 밴드갭 E_{QD} 보다 큰 밴드갭 EL_{transfer} 를 가지는 전달 분자를 선택하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 하나 이상의 전달 분자들을 제공하는 단계는, 인광 전달 분자들을 선택하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 하나 이상의 전달 분자들을 제공하는 단계는, 상기 EL 유기 분자로부터 상기 전달 분자들로의 여기자들의 전달 비율이 상기 EL 유기 분자들 내 여기자들의 감쇠 비율보다 크도록 전달 분자들을 선택하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 하나 이상의 전달 분자들을 제공하는 단계는 상기 전달 분자들로부터 상기 양자점들로의 여기자들의 전달 비율이 상기 전달 분자들 내 여기자들의 감쇠 비율보다 크도록 전달 분자들을 선택하는 단계를 포함하는 방법

청구항 8.

EL 유기 분자들(12)로부터 임베드 된 양자점들(14)로 향상된 전기 에너지 전달을 가지는 양자점이 임베드 된 유기 분자들의 장치(2)로서,

양자점들이 임베드 된 EL 유기 분자들의 매트릭스(10), 및

상기 매트릭스에 전자들 및 홀들을 공급하는 제1 및 제2 전기 접촉들(4, 6)을 포함하고,

양자점은 상기 EL 유기 분자들 내에서 발생되는 여기자들을 수용하고, 수용한 여기자들을 상기 양자점으로 전달하기 위해 그 표면에 부착되는 하나 이상의 전달 분자들(15)을 가지고 있으며, 상기 전달 분자들은 상기 EL 유기 분자들로부터 상기 전달 분자로의 여기자들의 전달 비율이 상기 EL 유기 분자들 내에서의 여기자들의 감쇠 비율보다 크도록 선택되는 장치.

청구항 9.

제 8항에 있어서,

상기 하나 이상의 전달 분자는 상기 전달 문자들로부터 상기 양자점들로의 여기자들의 전달 비율이 상기 전달 문자들 내의 여기자들의 감쇠 비율보다 크도록 선택되는 장치.

청구항 10.

제 8항에 있어서,

상기 EL 유기 문자들은 전기 발광 폴리머들인 장치.

청구항 11.

EL 유기 문자들(12)로부터 양자점들(14)로의 향상된 전기 에너지 전달을 가지는 양자점이 임베드 된 발광 유기 장치를 제조하는 프로세스로서,

- a. 용액 내 복수의 EL 유기 문자들을 제공하는 단계,
- b. 표면에 하나 이상의 전달 문자들(15)이 부착된 복수의 양자점 - 상기 전달 문자는 상기 EL 유기 문자의 밴드갭 $E_{\text{org.mol}}$ 보다는 작고 상기 양자점의 밴드갭 E_{QD} 보다는 큰 밴드갭 EL_{transfer} 을 가짐 -을 포함하는 용액을 제공하는 단계,
- c. 상기 EL 유기 문자 용액을 상기 양자점 용액과 혼합하는 단계,
- d. 제1 전기 접촉(6)을 제공하는 단계,
- e. 상기 혼합된 용액을 상기 제1 전기 접촉에 침적(deposit)시킴으로써 상기 제1 전기 접촉 상에 임베드 된 양자점들을 가지는 EL 유기 문자들의 매트릭스(10)를 형성하는 단계, 및
- f. 상기 매트릭스 상에 제2 전기 접촉(4)을 침적시키는 단계를 포함하는 프로세스.

청구항 12.

제 11항에 있어서,

상기 매트릭스와 상기 제1 또는 제2 전극 사이에, 홀 수송을 증진시키고 전자 수송을 악화시키는 물질층을 형성하는 단계를 더 포함하는 프로세스.

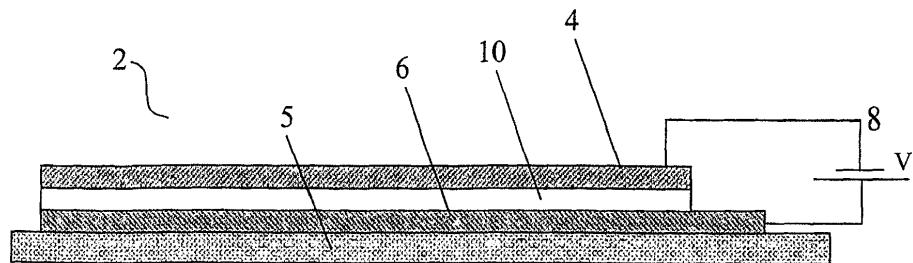
청구항 13.

제 11항에 있어서,

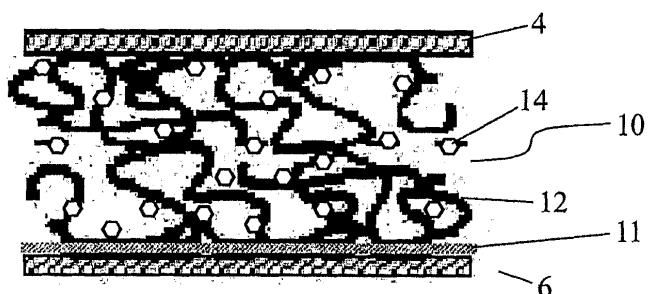
상기 매트릭스와 상기 제2 또는 제1 전극 사이에, 전자 수송을 증진시키고 홀 수송을 악화시키는 물질층을 형성하는 단계를 더 포함하는 프로세스.

도면

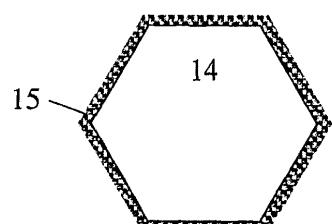
도면1



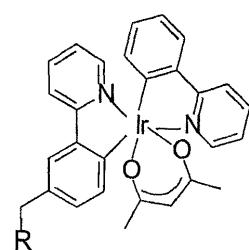
도면2



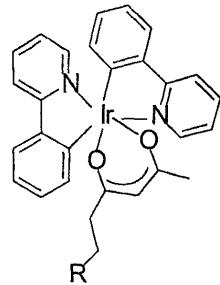
도면3



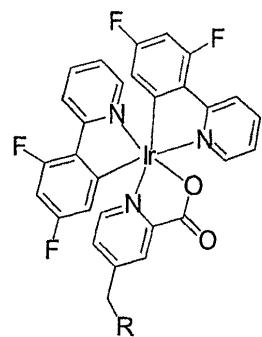
도면4a



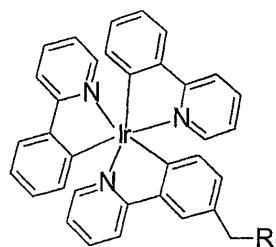
도면4b



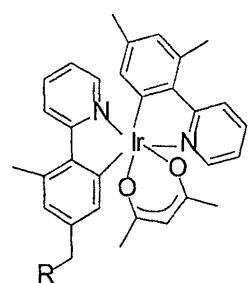
도면4c



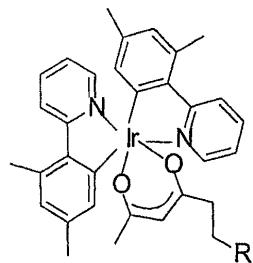
도면4d



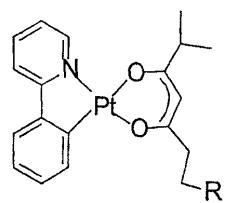
도면4e



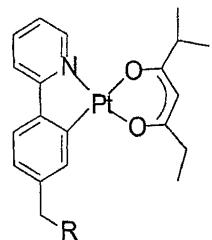
도면4f



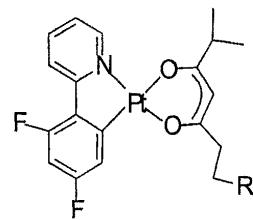
도면4g



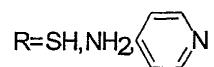
도면4h



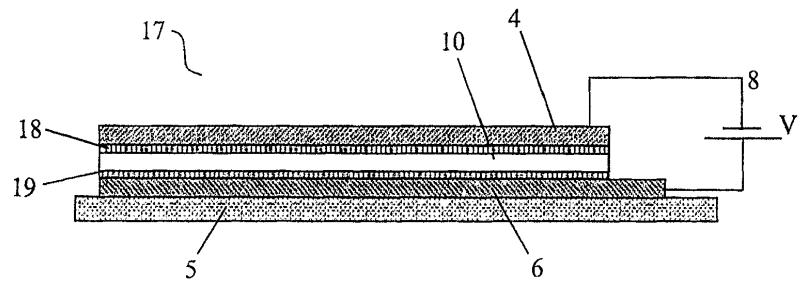
도면4i



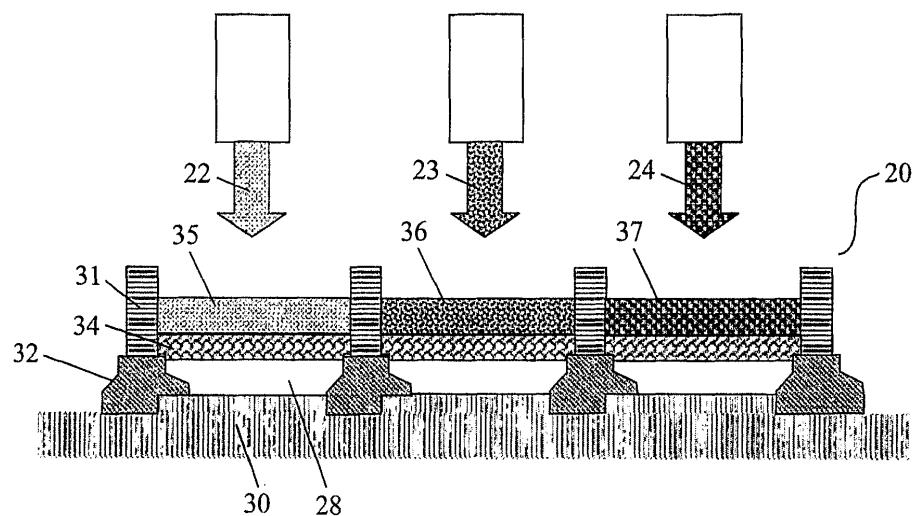
도면4j



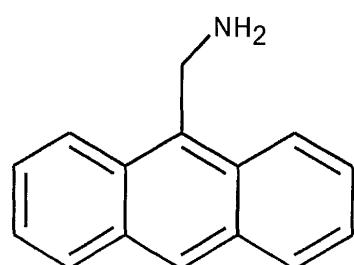
도면5



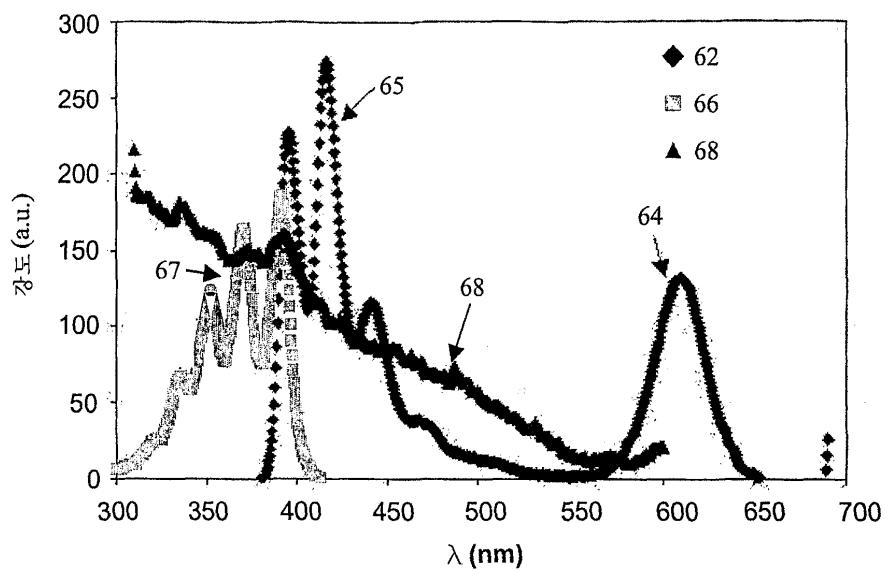
도면6



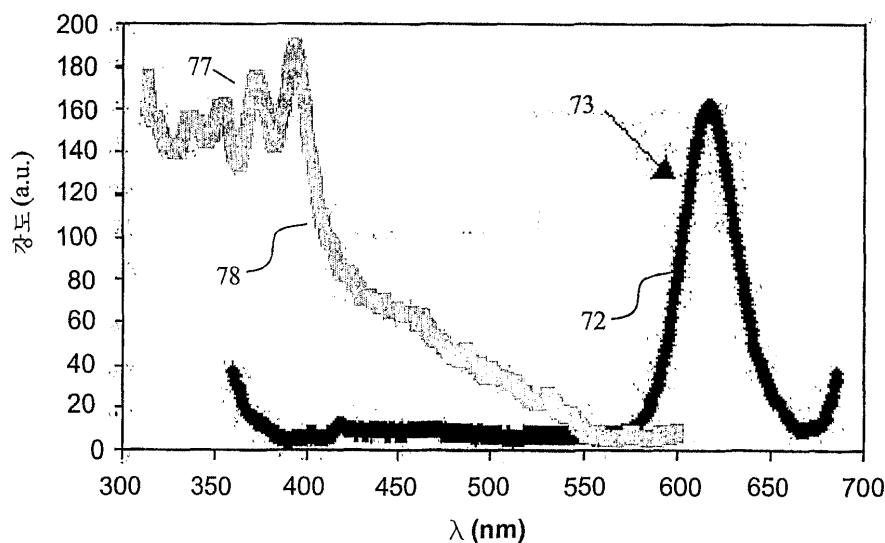
도면7



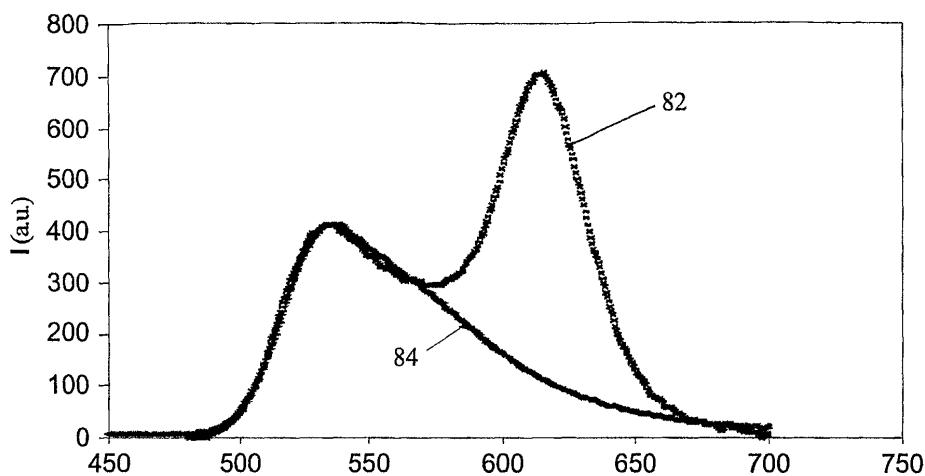
도면8



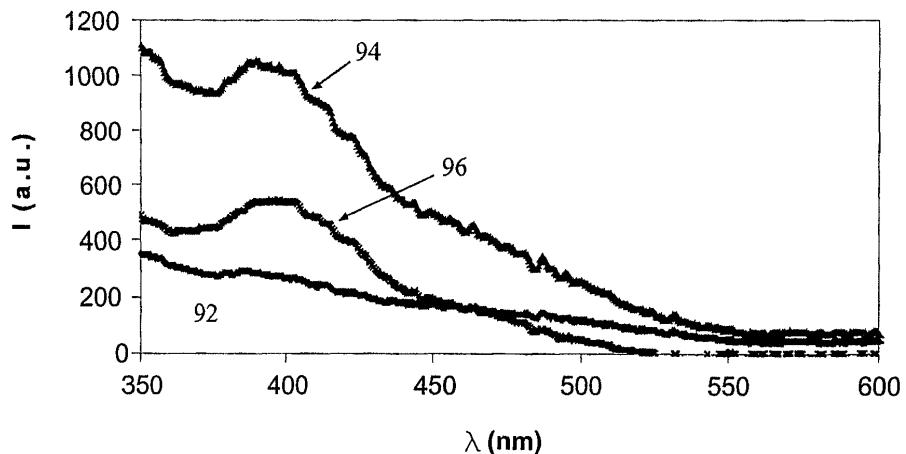
도면9



도면10



도면11



도면12

