



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0140957
(43) 공개일자 2023년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 65/00 (2006.01) C08K 3/16 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) C08L 25/18 (2006.01)
H10K 50/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C08L 65/00 (2013.01)
C08K 3/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0039877

(22) 출원일자 2022년03월30일

심사청구일자 2022년03월30일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김진영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

윤영진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

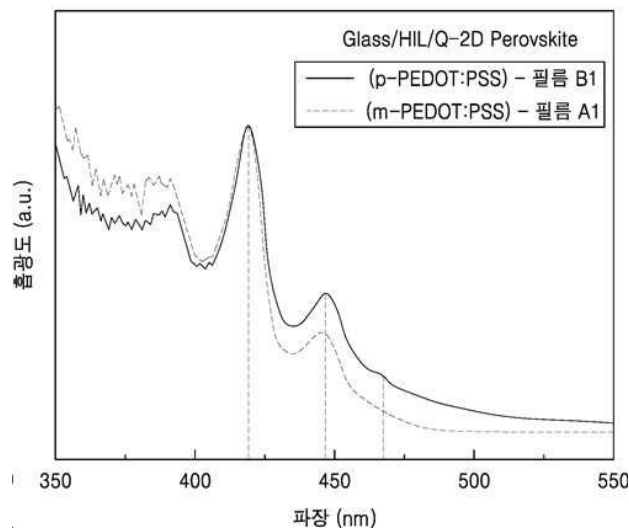
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자 및 양쪽성 이온을 포함한 유기 화합물을 포함하는 다중 복합 재료, 및 이를 포함하는 필름 및 발광 소자, 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

전도성 고분자 및 양쪽성 이온을 포함한 유기 화합물을 포함하는 다중 복합 재료; 및 이를 포함하는 필름 및 발광 소자; 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/20 (2013.01)

C08L 25/18 (2013.01)

H10K 50/15 (2023.02)

(72) 발명자

신윤섭

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박찬범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711135156

과제번호 2021M3H4A1A02049634

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노·소재기술개발(R&D)

연구과제명 고색순도 페로브스카이트 나노결정 발광소재 및 기능성 리간드 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한양대학교

연구기간 2021.04.26 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전도성 고분자 및 양쪽성 이온(Zwitter ion)을 포함하는 유기 화합물을 포함한, 다중 복합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS를 포함하는, 다중 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다중 복합 재료의 pH는 2이상인, 다중 복합 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 카르복시기를 포함하는, 다중 복합 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 아미노기를 포함하는, 다중 복합 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 아미노산인, 다중 복합 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물은 L-페닐알라닌인, 다중 복합 재료.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자 및 상기 유기 화합물의 혼합물을 포함하는, 다중 복합 재료.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 유기 화합물의 함량은 상기 다중 복합 재료의 총 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 이상 3 질량부 이하인, 다중 복합 재료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 다중 복합 재료를 포함하는, 필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 필름은 페로브스카이트 화합물을 더 포함하는, 필름.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 필름은 상기 다중 복합 재료를 포함하는 다중 복합 재료층 및 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트층을 포함하는, 필름.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 필름의 우르바흐 에너지 (Urbach energy, E_u)는 0.60eV 이하인, 필름.

청구항 14

전도성 고분자와 양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물을 혼합하는 단계를 포함하는, 다중 복합 재료의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 다중 복합 재료 및 유기 용매를 포함하는 전구체 용액을 기재 상에 도포하여 다중 복합 재료층을 형성하는 단계를 포함하는, 필름의 제조 방법.

청구항 16

제1전극;

상기 제1전극에 대향된 제2전극;

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 발광층을 포함한, 중간층; 및

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 다중 복합 재료를 포함하는, 발광 소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 발광층은 페로브스카이트 화합물을 포함하는, 발광 소자.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 발광층은 최대 발광 파장이 400nm 내지 500nm의 광을 방출하는, 발광 소자.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 제1전극이 애노드이고,

상기 제2전극이 캐소드이고,

상기 중간층은 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 배치된 전자 수송 영역을 더 포함하고,

상기 정공 수송 영역은 상기 다중 복합 재료를 포함하는, 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 정공 수송 영역은 정공 주입층을 포함하고,
상기 정공 주입층은 상기 다중 복합 재료를 포함하는, 발광 소자.

청구항 21

제20항에 있어서,
상기 정공 주입층은 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 하나를 만족하는, 발광 소자:
<조건 1>
상기 정공 주입층은 상기 제1전극과 서로 직접 접함
<조건 2>
상기 정공 주입층은 상기 발광층과 서로 직접 접함.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 고분자 및 양쪽성 이온을 포함한 유기 화합물을 포함하는 다중 복합 재료; 및 이를 포함하는 필름 및 발광 소자; 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로서, 종래의 소자에 비하여, 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다.

[0003] 그 중에서 페로브스카이트 발광 소자는 우수한 광전기적 특성으로 인해 매력적인 발광 소자로서 많은 관심을 끌었다. 다만, 페로브스카이트 발광층과 인접한 정공 주입층(hole injection layer) 사이의 에너지 준위가 일치하지 않고, 재료 안정성이 떨어진다는 문제점을 가진다. 또한, 페로브스카이트 화합물은 증착 동안 무질서한 발광 상의 성장 및 산성인 정공 주입층에 의한 열화 등으로 인하여 에너지 장애 및 결함 상태에 의하여 유도되는 에너지 손실이 발생할 수 있다.

[0004] 따라서, 높은 재료 안정성을 가지면서도 높은 양자 효율 및 낮은 에너지 손실로 인하여 성능이 향상된 발광 소자 및 이에 사용될 수 있는 복합 재료에 대한 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 과제는 발광 소자에 사용되는 재료로서, 전도성 고분자의 산도를 약화시키는 pH 완충 효과를 가지면서도, 페로브스카이트 화합물과의 상호 작용을 통하여 페로브스카이트 화합물의 결함 감소 및 계면에서의 엑시톤 쿨링을 방지시킬 수 있고, 전극에서부터의 금속의 확산을 최소화시킬 수 있는 다중 복합 재료 및 상기 다중 복합 재료를 포함하는 필름 및 발광 소자 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에 따르면, 전도성 고분자 및 양쪽성 이온(Zwitter ion)을 포함하는 유기 화합물을 포함하는, 다중 복합 재료 및 이의 제조 방법이 제공된다.

[0007] 또 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 재료를 포함하는 필름 및 이의 제조방법이 제공된다.

[0008] 또 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 재료를 포함하는 발광 소자가 제공된다.

발명의 효과

[0009] 일 측면에 따르는 다중 복합 재료는 전도성 고분자 및 양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물을 포함함으로써, 상

기 전도성 고분자의 산도를 약화시키는 pH 완충 효과를 가지면서도, 페로브스카이트 화합물과의 상호 작용을 통하여 페로브스카이트 화합물의 결함 감소 및 계면에서의 엑시톤 쿨링을 방지시킬 수 있고, 전극에서부터의 금속의 확산을 최소화시켜 상기 다중 복합 재료를 포함하는 발광 소자는 10.98%의 높은 발광 효율 및 현저히 긴 수명을 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 필름 A1, B1에 대한 UV 흡수 스펙트럼 결과를 도시한 도이다.

도 2는 필름 A1, B1에 대한 우르바흐 에너지를 측정하기 위한 양자 에너지 $E(h\nu)$ 에 따른 $(\alpha h\nu)^2$ 의 그래프를 도시한 도이다.

도 3은 필름 A1, B1에 대한 PL 스펙트럼 결과를 도시한 도이다.

도 4는 다중 복합 재료층 및 페로브스카이트층 사이의 계면에서 L-페닐알라닌의 기저 작용을 도시한 도이다.

도 5는 각각 필름 A2, B2, A3 및 B3에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한 도로서, 도 5a는 필름 A2 및 B2의 XPS 스펙트럼이고, 도 5b는 필름 A3 및 B3의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 필름 A2 및 B2에 대한 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 도로서, 도 6a는 필름 A2에 대한 결과이고, 도 6b는 필름 B2에 대한 결과이다.

도 7은 필름 A1, B1, A4 및 B4의 시간에 따른 PL 강도를 측정한 결과를 나타낸 도로서, 도 7a는 필름 A1 및 B1의 결과를 나타낸 도이고, 도 7b는 필름 A4 및 B4의 결과를 나타낸 도이다.

도 8은 필름 A5 및 B5의 XPS 스펙트럼을 도시한 도이다.

도 9은 필름 A1, B1, A4 및 B4의 파장 365 nm의 UV 여기에서의 발광 안정도 실험을 진행한 결과를 나타낸 도이다.

도 10은 실시예 1 및 비교예 1의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 도이다.

도 11은 실시예 1 및 비교예 1의 전압에 따른 EQE를 나타낸 도이다.

도 12는 실시예 1 및 비교예 1에 대한 전기 발광(EL) 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 13는 실시예 1 및 비교예 1에 대한 20개의 샘플에 대하여 EQE 통계를 나타낸 도이다.

도 14은 실시예 1 및 비교예 1에 대한 순방향 및 역방향 주사 방향에서 전류 밀도-전압 곡선을 측정한 결과를 나타낸 도이다.

도 15는 실시예 1 및 비교예 1의 주입 전류 밀도에 따라 EL 스펙트럼을 나타낸 도이다.

도 16는 실시예 1 및 비교예 1에 대하여 시간에 따른 휘도 감쇠를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0012] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0013] 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

- [0014] 이하에서는 본 발명의 일 측면에 따른 다중 복합 재료를 상세히 설명한다.
- [0015] 상기 다중 복합 재료는 전도성 고분자 및 양쪽성 이온(Zwitter ion)을 포함하는 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 "양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물"은 양성자(H^+) 주개로 작용할 수 있는 작용기 및 양성자(H^+) 받개로 작용할 수 있는 작용기를 포함하는 유기 화합물을 의미할 수 있다.
- [0017] 본원의 일 실시예에 따르는 다중 복합 재료는 전도성 고분자 및 양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물을 함께 포함함으로써, 낮은 산도(혹은 높은 pH)를 가질 수 있다.
- [0018] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자 및 상기 유기 화합물은 서로 상이할 수 있다.
- [0019] 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다.
- [0020] 일 구현예에 있어서, 상기 상기 다중 복합 재료의 pH는 약 2 이상일 수 있다. 예를 들어, 약 2.1, 약 2.2 또는 약 2.3 이상일 수 있다.
- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 화합물은 카르복시기를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 구현예에 따르면, 상기 카르복시기의 일부 또는 전부는 카르복실레이트 이온(carboxylate ion, $-COO^-$) 상태로 존재할 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 화합물은 아미노기를 포함할 수 있다.
- [0024] 일 구현예에 따르면, 상기 아미노기의 일부 또는 전부는 암모늄 이온(ammonium ion, $-NH_4^+$) 상태로 존재할 수 있다.
- [0025] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 화합물은 아미노산일 수 있다.
- [0026] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 화합물은 L-페닐알라닌일 수 있다.
- [0027] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료는 상기 전도성 고분자 및 상기 유기 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료 내의 전도성 고분자의 농도는 일정할 수 있다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료 내의 유기 화합물의 농도는 일정할 수 있다.
- [0030] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 화합물의 함량은 상기 다중 복합 재료의 총 100 질량부에 대하여 약 0.01 질량부 이상 약 49.99 질량부 이하일 수 있다.
- [0031] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 화합물의 함량은 상기 다중 복합 재료의 총 100 질량부에 대하여 약 0.01 질량부 이상 약 3.00 질량부 이하일 수 있다. 예를 들어, 0.01 질량부 이상 1.99 질량부 이하 또는 0.01 질량부 이상 1.50 질량부 이하일 수 있으나, 이에 한정되지 아니한다.
- [0032] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료는 발광 소자용 재료일 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료는 정공 수송성 재료일 수 있다.
- [0034] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 재료를 포함하는 필름이 제공될 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 따르면, 상기 필름은 페로브스카이트 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0036] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물을 이차원 페로브스카이트 화합물(2D-perovskite compound)을 포함할 수 있다.
- [0037] 일 구현예에 따르면, 상기 필름은 상기 다중 복합 재료를 포함하는 다중 복합 재료층 및 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트층을 포함할 수 있다.
- [0038] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료층 및 상기 페로브스카이트층은 서로 접할 수 있다.
- [0039] 일 구현예에 따르면, 상기 필름의 우르바흐 에너지 (Urbach energy, E_u)는 약 0.60eV 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 필름의 우르바흐 에너지는 약 0.50 eV 이하일 수 있다.

- [0040] 다른 측면에 따르면, 상기 전도성 고분자와 양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물을 혼합하는 단계를 포함하는 다중 복합 재료의 제조 방법이 제공된다.
- [0041] 또 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 재료 및 유기 용매를 포함하는 다중 복합 재료 전구체를 기재 상에 도포하여 다중 복합 재료층을 형성하는 단계를 포함하는, 필름의 제조 방법이 제공된다.
- [0042] 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 물(H_2O), 알코올, 또는 이의 임의의 조합 일 수 있으나, 이에 한정되지 아니한다. 예를 들면, 물, 에탄올, 메탄올, 또는 이의 임의의 조합일 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료 전구체는 AI 4083를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 아니한다.
- [0044] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료층을 형성하는 단계 이후에 상기 페로브스카이트 전구체를 상기 다중 복합 재료층 상에 도포하여 페로브스카이트층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 복합 재료층을 형성하는 단계는 상기 다중 복합 재료 전구체를 기재 상에 약 3000 rpm 내지 약 7000 rpm로 스핀 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트층을 형성하는 단계는 상기 페로브스카이트 전구체를 다중 복합 재료층 상에 약 3000 rpm 내지 약 7000 rpm로 스핀 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0047] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 복합 재료를 포함하는 발광 소자가 제공된다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, 상기 발광 소자는 제1전극;
- [0049] 상기 제1전극에 대향된 제2전극;
- [0050] 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 배치되고, 발광층을 포함한, 중간층; 및
- [0051] 상술한 다중 복합 재료를 포함할 수 있다.
- [0052] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층은 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물을 이차원 페로브스카이트 화합물(2D-perovskite compound)을 포함할 수 있다.
- [0054] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층은 최대 발광 파장이 약 400nm 내지 약 500nm의 광을 방출할 수 있다.
- [0055] 일 구현예에 따르면, 상기 발광층은 청색광 또는 청록색광을 방출할 수 있다.
- [0056] 일 구현예에 따르면, 상기 제1전극이 애노드이고,
- [0057] 상기 제2전극이 캐소드이고,
- [0058] 상기 중간층은 상기 제1전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이에 배치된 전자 수송 영역을 더 포함하고,
- [0059] 상기 정공 수송 영역은 상기 다중 복합 재료를 포함할 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 따르면, 상기 제1전극은 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0061] 일 구현예에 따르면, 상기 제1전극은 인(In)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1전극은 ITO를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 아니한다.
- [0062] 일 구현예에 따르면, 상기 정공 수송 영역은, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광 보조층, 전자 저지층 또는 이의 임의의 조합을 더 포함하고,
- [0063] 상기 전자 수송 영역은, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 상기 정공 수송 영역은 정공 주입층을 포함하고,
- [0065] 상기 정공 주입층은 상기 다중 복합 재료를 포함할 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 따르면, 상기 정공 주입층은 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 하나를 만족할 수 있다:

- [0067] <조건 1>
- [0068] 상기 정공 주입층은 상기 제1전극과 서로 직접 접함
- [0069] <조건 2>
- [0070] 상기 정공 주입층은 상기 발광층과 서로 직접 접함.
- [0071] 일 구현예에 따르면, 상기 정공 주입층 및 상기 제1전극은 서로 직접 접할 수 있다.
- [0072] 일 구현예에 따르면, 상기 정공 주입층 및 상기 발광층은 서로 직접 접할 수 있다.
- [0073] **[실시예]**
- [0074] **물질**
- [0075] 브롬화 세슘(CsBr, 99.999%), 염화납(PbCl₂, 99.999%), 브롬화 페네틸암모늄(PEABr, 98%) 및 L-페닐알라닌(98%)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 브롬화납(PbBr₂, 페로브스카이트 전구체용) 및 프로필아민 하이드로브로마이드(PABr, 97%)는 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.에서 구입하였으며, PEDOT:PSS, 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(TPBi, 99.9%)은 OSM에서 구입하였다. Bare glass 및 ITO glass는 AMG에서 구입하였다. 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 그대로 사용되었다.
- [0076] **전구체의 제조**
- [0077] 페로브스카이트 전구체 A의 제조
- [0078] DMSO(1 ml)에 CsBr(42.56 mg), PbBr₂(44.04 mg), PbCl₂(22.24 mg), PEABr(32.33 mg) 및 PABr(5.60 mg)을 용해시켜 페로브스카이트 전구체 A를 제조하였다. 상기 페로브스카이트 전구체 A는 사용 전에 0.45 μm의 기공 크기로 여과하였다.
- [0079] 페로브스카이트 전구체 B의 제조
- [0080] 상기 페로브스카이트 전구체 A를 4배 희석하여 페로브스카이트 전구체 B를 제조하였다. 상기 페로브스카이트 전구체 B는 사용 전에 0.45 μm의 기공 크기로 여과하였다.
- [0081] 다중 복합 재료 전구체 A의 제조 (m-PEDOT:PSS 전구체)
- [0082] PEDOT:PSS를 포함한 AI 4083 1ml에 L-페닐알라닌 0.89 wt%로 첨가하여 다중 복합 재료 전구체 A를 제조하였다.
- [0083] 다중 복합 재료 전구체 B의 제조 (p-PEDOT:PSS 전구체)
- [0084] L-페닐 알라닌을 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 다중 복합 재료 전구체 A와 동일한 방법으로 다중 복합 재료 전구체 B를 제조하였다.
- [0085] **[평가예 1: 다중 복합 재료의 pH 특성]**
- [0086] 상기 다중 복합 재료 전구체 A 및 B의 pH를 상온 25도 및 40%의 습도 환경에서 pH 미터기를 이용하여 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	다중 복합 재료 전구체 A	다중 복합 재료 전구체 B
pH	2.58	1.73

- [0088] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 다중 복합 재료 전구체 A는 다중 복합 재료 전구체 B와 비교하여 산성도가 떨어짐을 알 수 있다.
- [0089] **필름의 제조**
- [0090] 다중 복합 재료층 A의 제조
- [0091] 다중 복합 재료 전구체 A를 4000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하고, 30nm 두께의 다중 복합 재료층 A를 형성하였다.

- [0092] 다중 복합 재료층 B의 제조
- [0093] 다중 복합 재료 전구체 B를 4000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하고 30nm 두께의 다중 복합 재료층 B를 형성하였다.
- [0094] 페로브스카이트층 1의 제조
- [0095] 페로브스카이트 전구체 A를 4000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하고 500 μ L의 에틸 아세테이트를 30초에서 기판에 빠르게 부어서 50nm 두께의 페로브스카이트층 1을 형성하였다. 상기 페로브스카이트층 1 생성 후, 60℃에서 20분 동안 어닐링하여 잔류 DMSO를 제거하였다.
- [0096] 페로브스카이트층 2의 제조
- [0097] 페로브스카이트 전구체 B를 4000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하고 500 μ L의 에틸 아세테이트를 30초에서 기판에 빠르게 부어서 10nm 두께의 페로브스카이트층 2를 형성하였다. 상기 페로브스카이트층 2 생성 후, 60℃에서 20분 동안 어닐링하여 잔류 DMSO를 제거하였다.
- [0098] 제조예 1: 필름 A1 (유리/ m-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 1)
- [0099] Bare 유리 기재 상에 상술한 바에 의하여 다중 복합 재료층 A를 형성하고, 상기 다중 복합 재료층 A 상에 페로브스카이트층 1을 형성하여 필름 A1를 제조하였다.
- [0100] 제조예 2: 필름 B1 (유리/ p-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 1)
- [0101] Bare 유리 기재 상에 상술한 바에 의하여 다중 복합 재료층 B를 형성하고, 상기 다중 복합 재료층 B 상에 페로브스카이트층 1을 형성하여 필름 B1를 제조하였다.
- [0102] 제조예 3: 필름 A2 (m-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 1)
- [0103] 상술한 바에 의하여 형성된 다중 복합 재료층 A 상에 페로브스카이트층 1을 형성하여 필름 A2를 제조하였다.
- [0104] 제조예 4: 필름 B2 (p-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 1)
- [0105] 상술한 바에 의하여 형성된 다중 복합 재료층 B 상에 페로브스카이트층 1을 형성하여 필름 B2를 제조하였다.
- [0106] 제조예 5: 필름 A3 (m-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 2)
- [0107] 상술한 바에 의하여 형성된 다중 복합 재료층 A 상에 페로브스카이트층 2를 형성하여 필름 A3를 제조하였다.
- [0108] 제조예 6: 필름 B3 (p-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 2)
- [0109] 상술한 바에 의하여 형성된 다중 복합 재료층 B 상에 페로브스카이트층 2를 형성하여 필름 B3를 제조하였다.
- [0110] 제조예 7: 필름 A4 (ITO/ m-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 1)
- [0111] ITO 유리 기재 상에 상술한 바에 의하여 다중 복합 재료층 A를 형성하고, 상기 다중 복합 재료층 A 상에 페로브스카이트층 1을 형성하여 필름 A4를 제조하였다.
- [0112] 제조예 8: 필름 B4 (ITO/ p-PEDOT:PSS/ 페로브스카이트 1)
- [0113] ITO 유리 기재 상에 상술한 바에 의하여 다중 복합 재료층 B를 형성하고, 상기 다중 복합 재료층 B 상에 페로브스카이트층 1을 형성하여 필름 B4를 제조하였다.
- [0114] 제조예 9: 필름 A5 (ITO/ m-PEDOT:PSS)
- [0115] ITO 유리 기재 상에 상술한 바에 의하여 다중 복합 재료층 A를 형성하여 필름 A5를 제조하였다.
- [0116] 제조예 10: 필름 B5 (ITO/ p-PEDOT:PSS)
- [0117] ITO 유리 기재 상에 상술한 바에 의하여 다중 복합 재료층 B를 형성하여 필름 B5를 제조하였다.
- [0118] 상술한 제조예 1 내지 10에 의하여 제조된 필름 A1 내지 A5 및 B1 내지 B5의 구성을 하기 표 2에 요약하였다. (X는 존재하지 않음을 의미함)

표 2

필름	기재	다중 복합 재료층 종류	페로브스카이트층 종류
필름 A1	Bare glass	다중 복합 재료층 A (m-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 1(50nm)
필름 B1	Bare glass	다중 복합 재료층 B (p-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 1(50nm)
필름 A2	X	다중 복합 재료층 A (m-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 1(50nm)
필름 B2	X	다중 복합 재료층 B (p-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 1(50nm)
필름 A3	X	다중 복합 재료층 A (m-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 2(10nm)
필름 B3	X	다중 복합 재료층 B (p-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 2(10nm)
필름 A4	ITO glass	다중 복합 재료층 A (m-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 1(50nm)
필름 B4	ITO glass	다중 복합 재료층 B (p-PEDOT:PSS)	페로브스카이트층 1(50nm)
필름 A5	ITO glass	다중 복합 재료층 A (m-PEDOT:PSS)	X
필름 B5	ITO glass	다중 복합 재료층 B (p-PEDOT:PSS)	X

[평가예 2: 필름의 광학적 특성]

(평가 방법)

UV 흡수 스펙트럼은 분광 광도계(Cary 5000, Agilent)를 이용하여 측정하였고, PL 스펙트럼은 여기 소스로 크세논 램프가 있는 형광계(nF900, Edinburgh Instruments)를 사용하여 측정되었다. 필름의 PLQY는 spectrofluorometer(FP-8500ST, Jasco International Co., Ltd)로 측정하였다.

(평가 결과)

도 1은 필름 A1, B1에 대한 UV 흡수 스펙트럼 결과를 도시한 도로서, 필름 A1 및 필름 B1의 흡수 스펙트럼의 peak 위치는 거의 일치함을 확인할 수 있다. 도 1의 419 및 446 nm 및 약 463 nm의 솔더는 각각 $n = 2$, 3 및 ≥ 4 인 2D 위상에 해당한다.

도 2는 필름 A1, B1에 대한 UV 흡수 스펙트럼 측정 값을 이용하여 우르바흐 에너지(Urbach energy)를 측정하기 위한 양자 에너지 $E(h\nu)$ 에 따른 $(\alpha h\nu)^2$ 의 그래프를 도시한 도로서, 필름 A1의 우르바흐 에너지는 0.44 eV이고, 필름 B1의 우르바흐 에너지는 0.69 eV로 나타났다. 상기 결과를 통하여, 필름 A1의 페로브스카이트 화합물의 결합 밀도가 필름 B1과 비교하여 더 낮음을 알 수 있다.

도 3은 필름 A1, B1에 대한 PL 스펙트럼 결과를 도시한 도로서, 필름 A1는 필름 B1과 비교하여 상대 강도가 4배 가량 향상됨을 확인할 수 있다. (필름 A1: 26.37%, 필름 B1: 6.73%)

상기 도 2 및 도 3의 결과는 필름 A1는 양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물인 L-페닐 알라닌을 더 포함함으로써, 페로브스카이트층의 우수한 성장을 유도하고, 다중 복합 재료층 및 페로브스카이트층 사이의 계면 및/또는 페로브스카이트층 내의 엑시톤 쿨링이 억제되었음을 보여준다.

상기 기재 작용에 대한 설명은 도 4에 나타내었다. 도 4는 다중 복합 재료층 및 페로브스카이트층 사이의 계면에서 L-페닐알라닌이 두자리 리간드로서 Pb^{2+} 와 배위 및 패시베이션을 이룬 상태를 보여준다.

[평가예 3: 필름의 구조 및 기하학적 특성]

(평가 방법)

X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼은 단색 Al-K α X선 소스(ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific)를 사용

하여 1.0×10^{-9} Torr의 기본 압력에서 측정되었다.

[0132] 스침각 X-ray 회절(Grazing incidence wide angle X-ray scattering, GIWAXS) 측정은 포항가속기연구소 PLS-II U-SAXS 빔라인 9A에서 수행되었다. In-vacuum undulator(IVU)에서 나오는 X-ray 빛을 Si(111) 이중결정 단색광기를 이용하여 단색화하고($E_k = 11.6$ keV, $\lambda = 1.069$ Å), K-B-type 초점 거울 시스템을 사용하여 시료 위치(반치폭에서 $450(H) \times 60(V) \mu m^2$)에서 수평 및 수직으로 초점을 맞추었다. GIWAXS 패턴은 2D CCD 검출기(SX165, Rayonix, USA)를 사용하여 기록되었고, X선 조사 시간은 검출기의 포화 레벨에 따라 0.5 내지 5초였다.

[0133] (평가 결과)

[0134] 도 5는 각각 필름 A2, B2, A3 및 B3에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한 도로서, 도 5a는 필름 A2 및 B2의 XPS 스펙트럼이고, 도 5b는 필름 A3 및 B3의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

[0135] 도 5a의 필름 A2 및 B2는 각각 다중 복합 재료층 A 및 B 상에 50nm 두께의 페로브스카이트층을 포함한 필름으로서, 각각 Pb 4f_{7/2} 및 Pb 4f_{5/2}에 대응되는 137.6 및 142.4 eV에서 두 개의 두드러진 피크가 나타나는 유사한 XPS 스펙트럼을 보여준다.

[0136] 대조적으로, 도 5b의 필름 A3 및 B3는 각각 다중 복합 재료층 A 및 B 상에 10nm 두께의 페로브스카이트층을 포함하는 필름으로서, 다중 복합 재료 A를 포함하는 필름 A3는 필름 B3와 비교하여 137.0 및 141.8eV의 더 낮은 결합 에너지로 Pb 4f 피크가 상당히 이동하였음을 확인할 수 있다. 상기 더 낮은 결합 에너지로의 이동은 페로브스카이트의 Pb²⁺와 다중 복합 재료 A 간의 상호 작용으로 인하여 Pb²⁺의 국부 에너지의 상태가 변화하였음을 보여주며, 이는 앞서 도 4에서 나타난 Pb²⁺와 L-페닐알라닌의 카르복실레이트와 암모늄기 사이의 상호 작용을 뒷받침해준다.

[0137] 도 6은 필름 A2 및 B2에 대한 GIWAXS 측정 결과를 나타낸 도로서, 도 6a는 필름 A2에 대한 결과이고, 도 6b는 필름 B2에 대한 결과이다.

[0138] 도 6a의 GIWAXS 패턴은 우선적인 정면 배향이 관찰된 반면, 도 6b는 z 방향을 따라 상대적으로 약한 회절 신호가 나타났다. 또한, 도 6a에서는 하위 n 2D 상에서 발생하는 0.81 Å^{-1} 에서 우세한 결정 회절(k00)과 벌크 상에서 각각 1.05 Å^{-1} 및 2.09 Å^{-1} 에서 회절(100) 및 (200)을 보여준다. 따라서, 도 6a 및 6b를 통하여, 필름 A2는 필름 B2와 비교하여 우수한 결정도 및 필름의 기관에 대하여 정면 방향을 우선적으로 배향되어 존재함을 알 수 있다.

[0139] [평가예 4: 필름의 광발광 특성]

[0140] (평가 방법)

[0141] 필름의 시간 분석형 PL(Time-resolved PL, TRPL) 측정은 TCSPC 분광계(FluoTime 300, PicoQuant)를 사용하여 측정되었으며, 샘플은 펄스 다이오드 레이저 헤드(LDH-D-C-375, PicoQuant)를 사용하여 375nm에서 광여기 되었다.

[0142] X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼은 단색 Al-Kα X선 소스(ESCALAB 250XI, Thermo Fisher Scientific)를 사용하여 1.0×10^{-9} Torr의 기본 압력에서 측정되었다. 샘플은 열적으로 증발된 Au 기관에서 준비되었다.

[0143] 광발광 안정도는 상온 25도 및 50% 습도 조건에 세시간 동안 방치한 뒤의 광 발광 정도를 관측하였다.

[0144] (평가 결과)

[0145] 도 7은 필름 A1, B1, A4 및 B4의 시간에 따른 PL 강도를 측정한 결과를 나타낸 도로서, 도 7a는 필름 A1 및 B1의 결과를 나타낸 도이고, 도 7b는 필름 A4 및 B4의 결과를 나타낸 도이다.

[0146] 도 7a에서 확인할 수 있듯이, 필름 A1은 5.06ns의 평균 수명(τ_{avg})을 나타내고, 필름 B1은 2.61ns의 평균 수명을 나타내어 필름 A1는 필름 B1과 비교하여 더 긴 평균 수명을 보였다.

[0147] 도 7b에서 확인할 수 있듯이, 필름 A4은 5.34ns의 평균 수명(τ_{avg})을 나타내고, 필름 B4은 1.93ns의 평균 수명을 나타내어 필름 A4는 필름 B4과 비교하여 훨씬 더 긴 평균 수명을 보였다.

- [0148] 도 8은 필름 A5 및 B5의 XPS 스펙트럼을 도시한 도로서 필름 B5에서는 In 3d_{5/2} 및 3d_{3/2} 피크가 나타나며, 이는 필름 B5에 대하여 ITO glass 내의 In이 다중 복합 재료층으로 확산됨을 의미한다.
- [0149] 도 7를 통하여, 다중 복합 재료 A(m-PEDOT:PSS)을 포함하는 필름 A1 및 A4은 사용된 기제가 Bare glass 또는 ITO glass인지 여부와 상관없이 유사한 평균 수명을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이는 다중 복합 재료층 A가 L-페닐알라닌을 포함함으로써 ITO glass 내의 In의 다중 복합 재료층으로의 확산을 최소화되고, In에 의한 엑시톤 쿨링이 억제되었기 때문이다. ITO glass 내의 In의 다중 복합 재료층으로의 확산이 최소화된다는 사실은 도 8의 필름 A5의 XPS 스펙트럼에서 In 3d_{5/2} 및 3d_{3/2} 피크가 나타나지 않는다는 점에 의하여 뒷받침된다.
- [0150] 도 9은 필름 A1, B1, A4 및 B4의 파장 365 nm의 UV 여기에서의 발광 안정도 실험을 진행한 결과를 나타낸 것으로서, 3시간이 지난 후에도 필름 A1 및 필름 A4은 발광 상태를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 특히, 필름 B4의 경우 3시간이 지난 후에는 필름의 발광 강도가 현저히 감소함을 확인할 수 있다.
- [0151] **[소자 실시예]**
- [0152] **실시예 1**
- [0153] 애노드로서 ITO glass 기판을 탈이온수, 아세톤 및 이소프로필 알코올에서 초음파 처리를 통해 순차적으로 세척한 다음 80 °C 의 오븐에서 건조한 후, 20분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공 증착 장치에 이 기판을 설치하였다.
- [0154] 상기 애노드 상부에 다중 복합 재료 전구체 A를 3000 rpm에서 30초 동안 스핀코팅하여 30 nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다.
- [0155] 상기 정공 주입층 상부에 페로브스카이트 화합물 전구체를 4000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하여 50 nm의 두께의 발광층을 형성하였다.
- [0156] 상기 발광층 상부에 TPBi를 진공 증착하여 40nm의 두께로 전자 수송층을 형성하고, 상기 전자 수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 진공 증착하여 1nm의 두께로 전자 주입층을 형성하고, Al를 진공 증착하여 100nm의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 실시예 1의 발광 소자를 제작하였다.
- [0157] **비교예 1**
- [0158] 정공 주입층 형성시 상기 다중 복합 재료 전구체 A 대신 다중 복합 재료 전구체 B를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 발광 소자를 제작하였다.
- [0159] **[평가예 5: 소자 성능 평가]**
- [0160] (평가 방법)
- [0161] 발광 소자의 J-V-L 특성은 Keithley 2400 소스 측정 유닛과 Konica Minolta spectroradiometer(CS-2000, Minolta Co.)를 사용하여 측정되었다.
- [0162] (평가 결과)
- [0163] 도 10은 실시예 1 및 비교예 1의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 도로서, 실시예 1은 비교예 1과 비교하여, 누설 전류가 감소하고, L-페닐 알라닌에 의하여 유도된 계면 쌍극자에 따른 에너지 장벽 감소로 인해 턴온 바이어스(turn-on bias, V_T, 0.1cd m⁻²의 휘도에 해당)가 개선됨을 확인할 수 있다.
- [0164] 도 11은 실시예 1 및 비교예 1의 전압에 따른 EQE를 나타낸 도로서, 실시예 1의 휘도 효율은 11.73cd A⁻¹이고, EQE는 10.98%로 나타났으며, 비교예 1의 휘도 효율은 3.59cd A⁻¹이고, EQE는 3.03%임을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1은 비교예 1과 비교하여, 휘도 효율(LE) 및 EQE이 3배 가량 증가하였다.
- [0165] 도 12는 실시예 1 및 비교예 1에 대한 전기 발광(EL) 스펙트럼을 나타낸 도이다. 실시예 1 및 비교예 1의 스펙트럼은 각각 485 및 480 nm에서 피크가 존재하여, 실시예 1과 비교하여 비교예 1의 스펙트럼에서의 적색 편이 현상이 나타나며 이는 밴드 테일 상태에서 비롯된다. 또한, 실시예 1의 반치폭은 22nm이고, 비교예 1의 반치폭은 23 nm로, 실시예 1은 비교예 1과 비교하여 높은 색순도를 나타낸다.
- [0166] 도 13는 실시예 1 및 비교예 1에 대한 20개의 샘플에 대하여 EQE 통계를 나타낸 도이다. 상기 도 13을 통하여,

실시에 1은 우수한 재현성을 가지며, 비교예 1과 비교하여 발광 효율이 현저하게 상승한 것을 확인할 수 있다.

[0167] 도 14는 실시예 1 및 비교예 1에 대한 순방향 및 역방향 주사 방향에서 전류 밀도-전압 곡선을 측정한 결과를 나타낸 도이다. 상기 도 14에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1은 상대적으로 낮은 히스테리시스(hysteresis)를 나타내었으며, 이는 L-페닐 알라닌의 배위 결합이 계면 결합 보조 비활성화 채널을 완전히 패시베이션 하였음을 보여준다.

[0168] 도 15는 실시예 1 및 비교예 1의 주입 전류 밀도에 따라 EL 스펙트럼을 나타낸 도이다. 도 15a는 실시예 1의 EL 스펙트럼이고, 도 15b는 비교예 1의 EL 스펙트럼이다. 도 15a에서 알 수 있듯이, 실시예 1의 EL 스펙트럼은 전류 밀도가 변화하여도 일정하게 유지되었으나, 비교예 1의 EL 피크 위치는 전류 밀도가 증가함에 따라 485 nm에서 491 nm로 이동한 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여, 실시예 1이 비교예 1과 비교하여 현저한 작동 안정성을 가짐을 알 수 있다.

[0169] 도 16는 실시예 1 및 비교예 1에 대하여 시간에 따른 휘도 감쇠를 나타낸 도이다. T_{50} 값은 최초 휘도에 비하여 50%가 되는 시점의 시간으로 결정되며, 실시예 1의 1.5mA cm^{-2} 의 정전류 밀도에서의 T_{50} 값은 7.68 분이고, 비교예 1의 T_{50} 값인 2.81분으로 나타났다. 따라서, 실시예 1은 비교예 1과 비교하여 작동 안정성이 현저히 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0170] 결론적으로, 전술한 실시예 및 비교예에 따르면, 다중 복합 재료는 전도성 고분자 및 양쪽성 이온을 포함하는 유기 화합물을 함께 포함함으로써, 다중 복합 재료의 산도를 낮출 수 있다. 상기 다중 복합 재료의 낮은 산도 및 다중 복합 재료와 페로브스카이트 화합물 사이의 상호 작용에 의하여 페로브스카이트층은 안정적인 배향 및 우수한 결정도를 가질 수 있고, 페로브스카이트 화합물의 결함을 제거하는 효과를 가져올 수 있다. 또한, 상기 다중 복합 재료는 전극, 애노드로부터의 금속의 확산을 최소화하고, 다중 복합 재료층 및 페로브스카이트층의 계면에서 엑시톤 쿼칭 경로를 억제함으로써 상기 다중 복합 재료를 채용한 발광 소자는 광발광 특성이 향상될 수 있다.

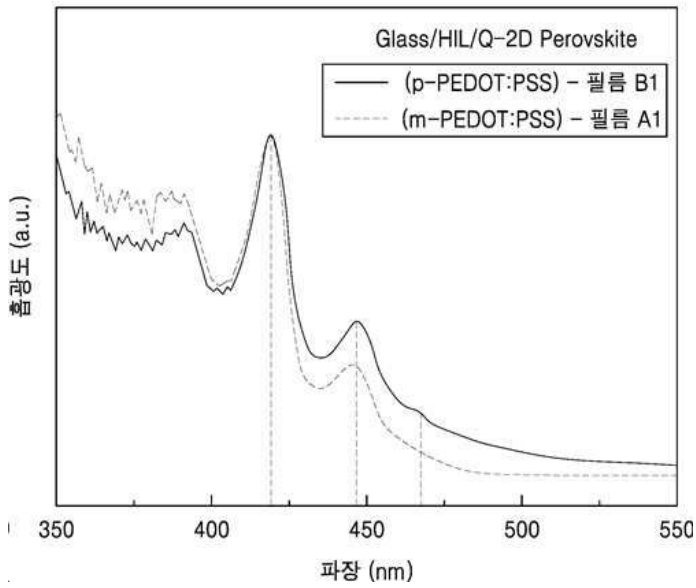
[0171] 따라서, 상기 다중 복합 재료를 채용한 발광 소자는 높은 발광 효율 및 작동 안정성을 가질 수 있다.

[0172] 그러므로, 상기 다중 복합 재료는 안정성과 발광 효율이 개선된 복합 재료로서, 산업 응용 분야에 즉시 사용 가능한 고효율 에너지 장치에 사용될 수 있음을 보여준다.

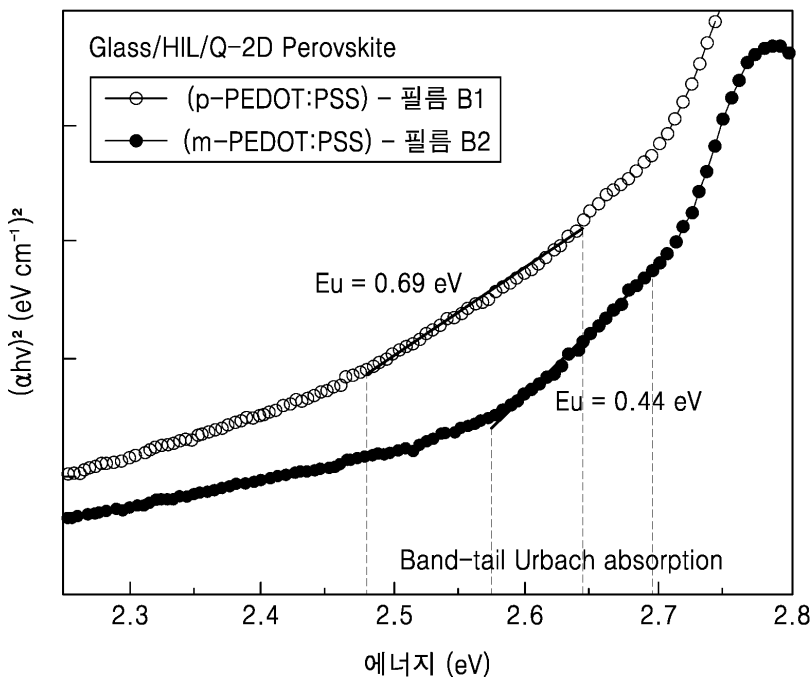
[0173] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

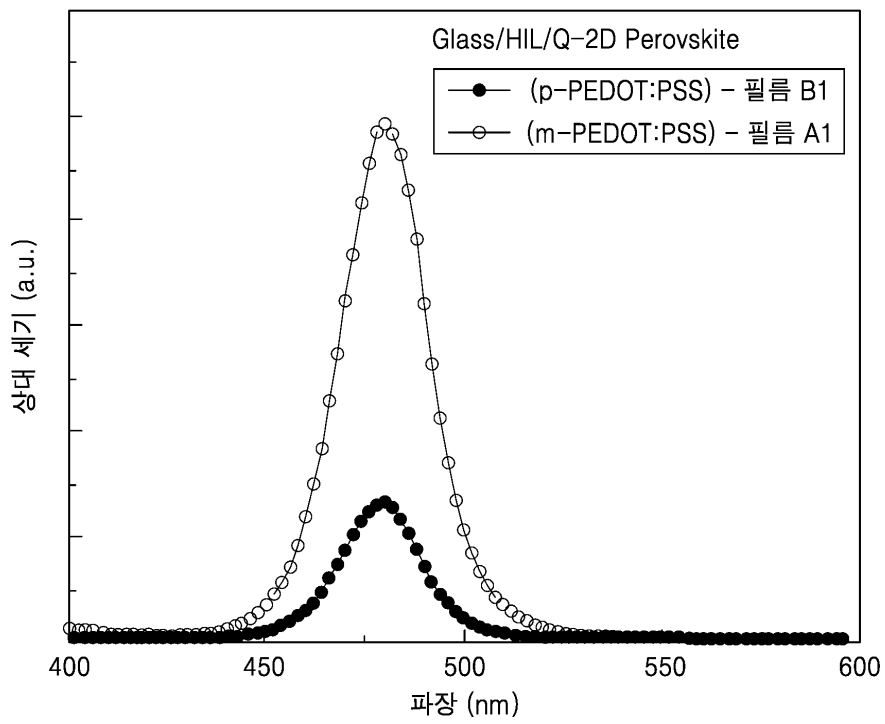
도면1



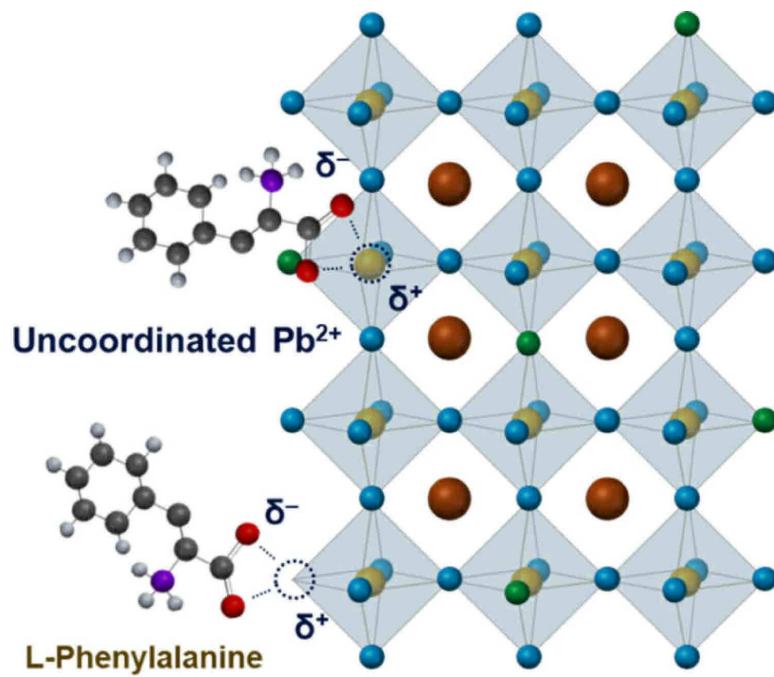
도면2



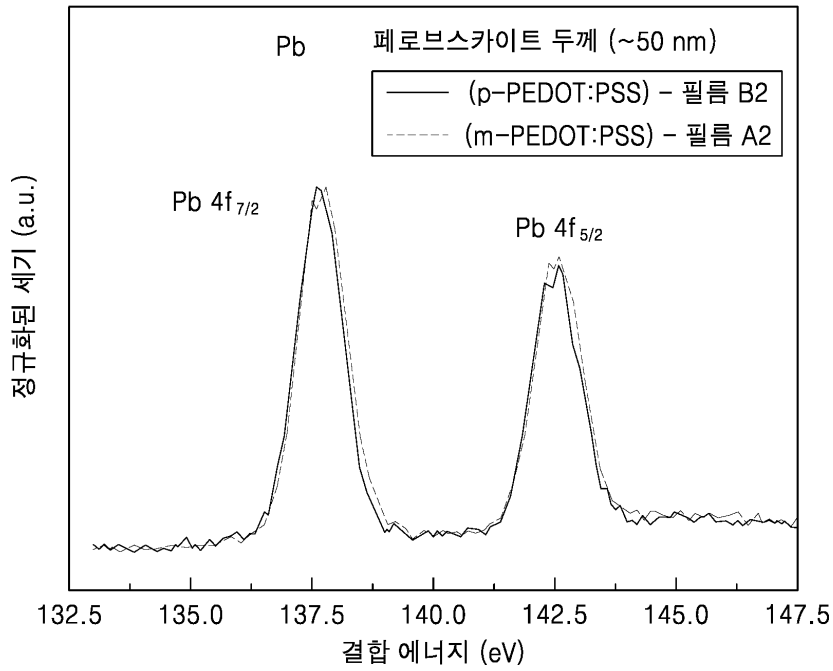
도면3



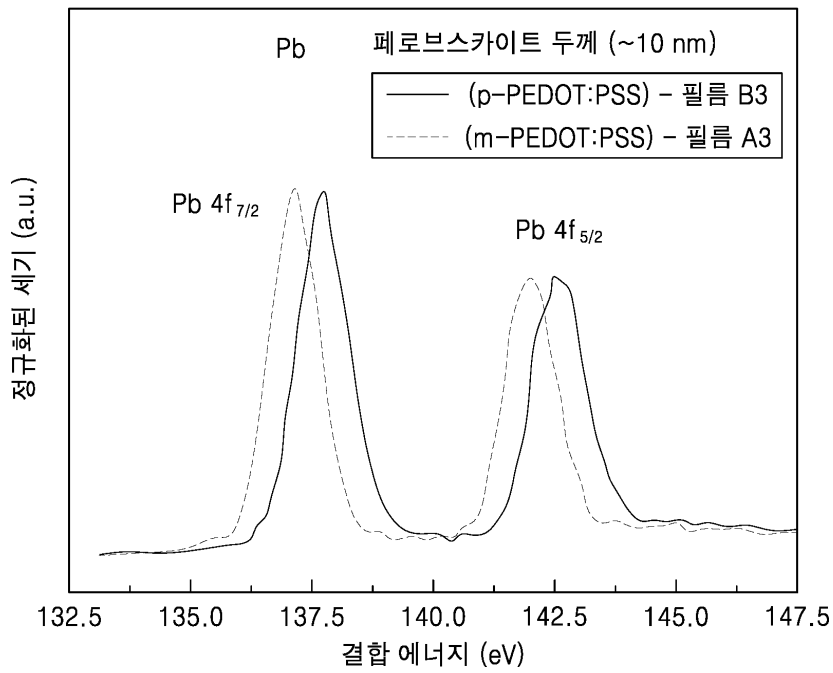
도면4



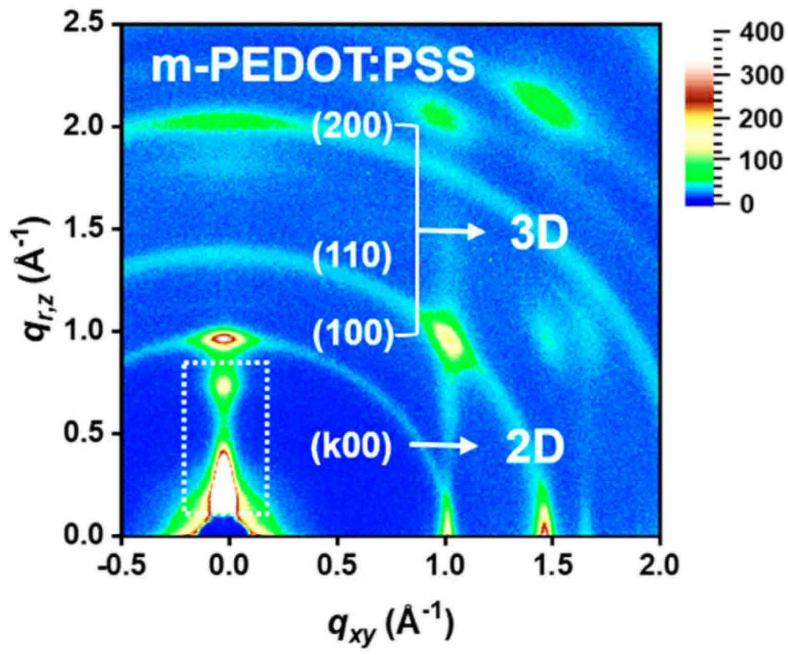
도면5a



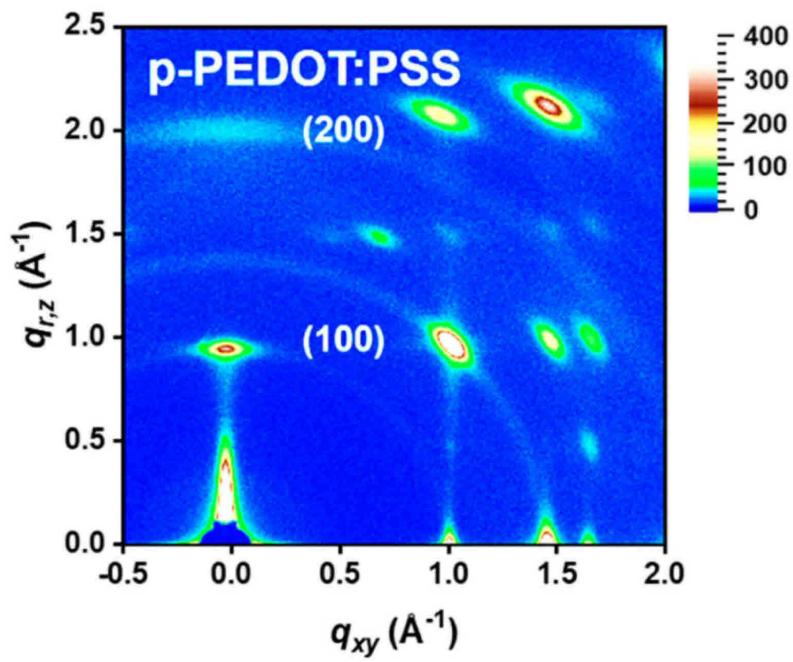
도면5b



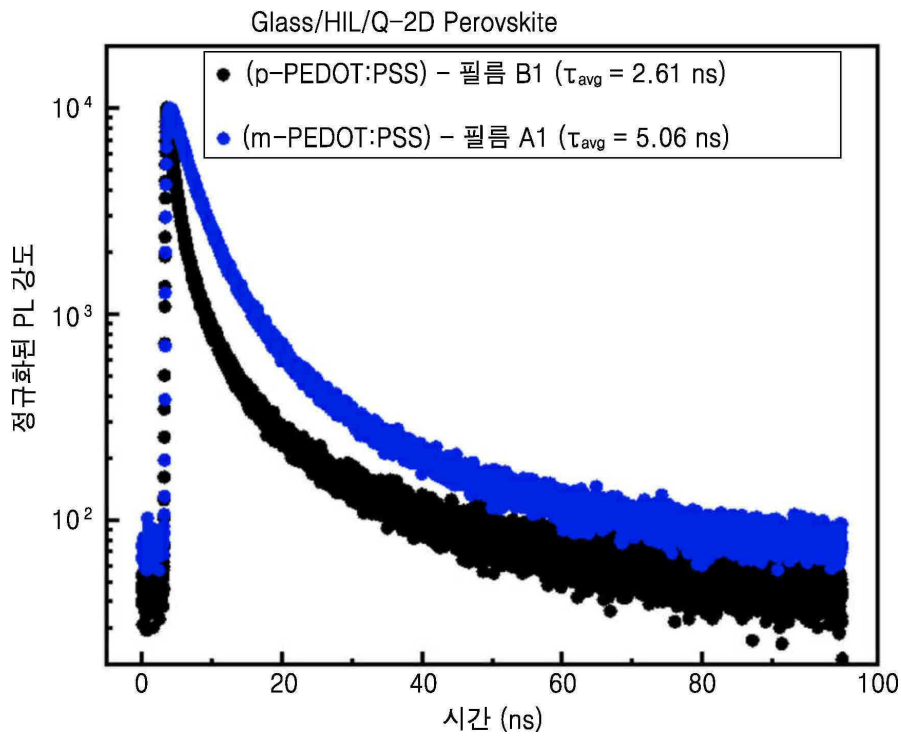
도면6a



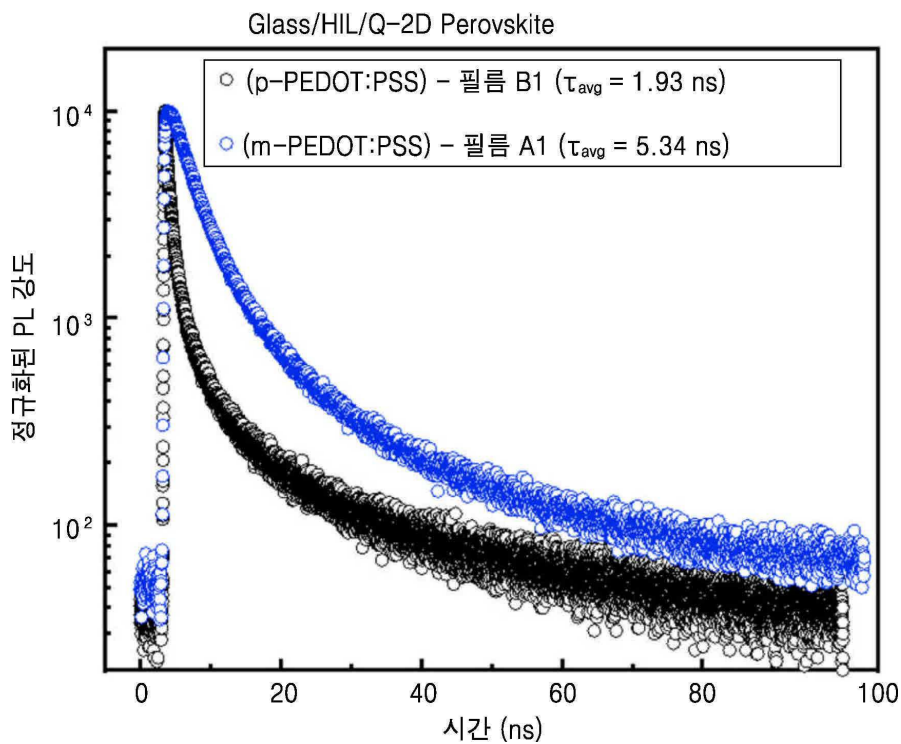
도면6b



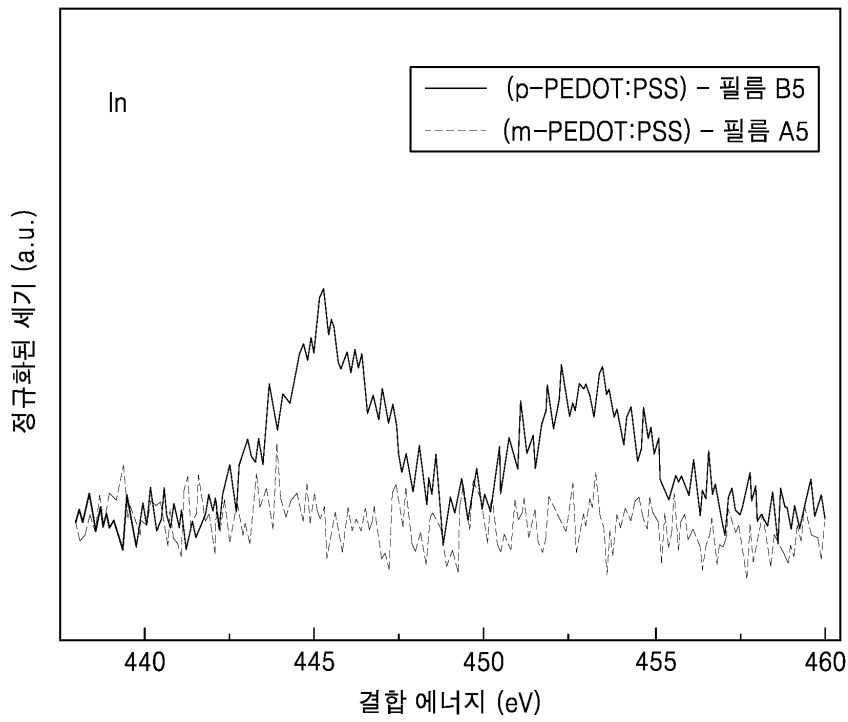
도면7a



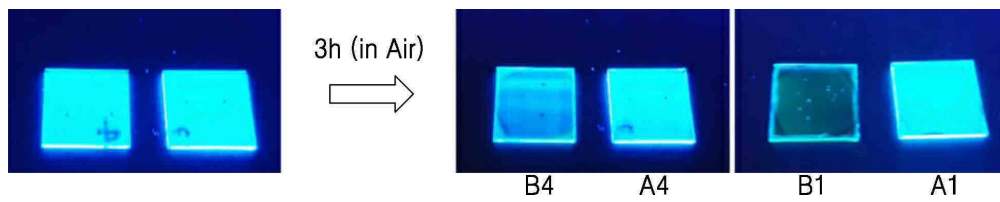
도면7b



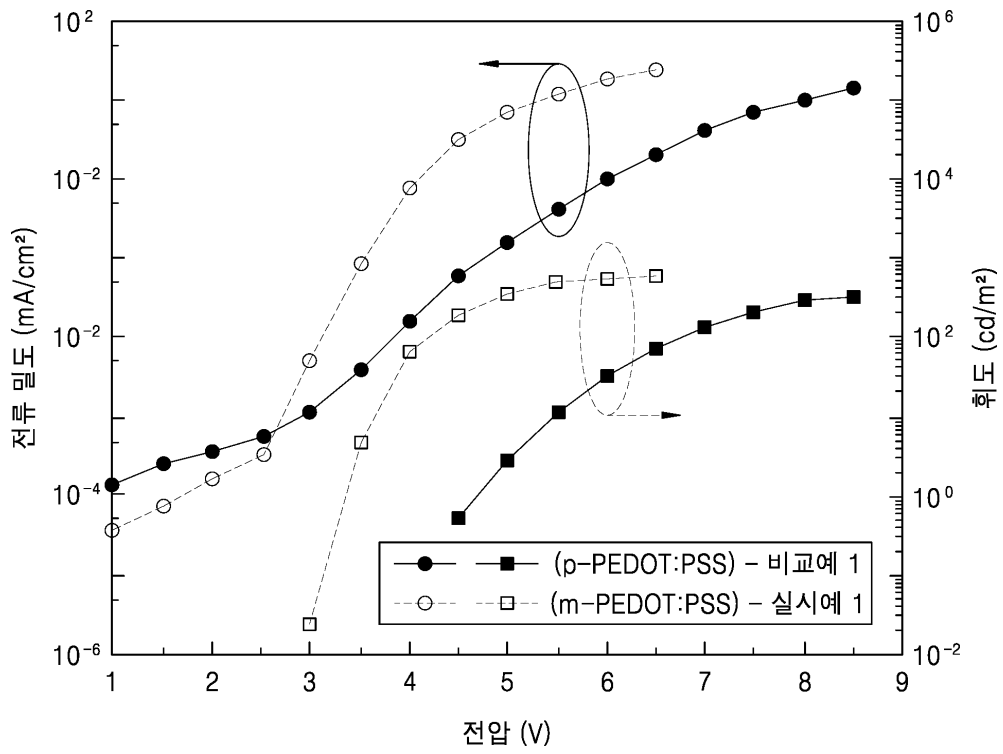
도면8



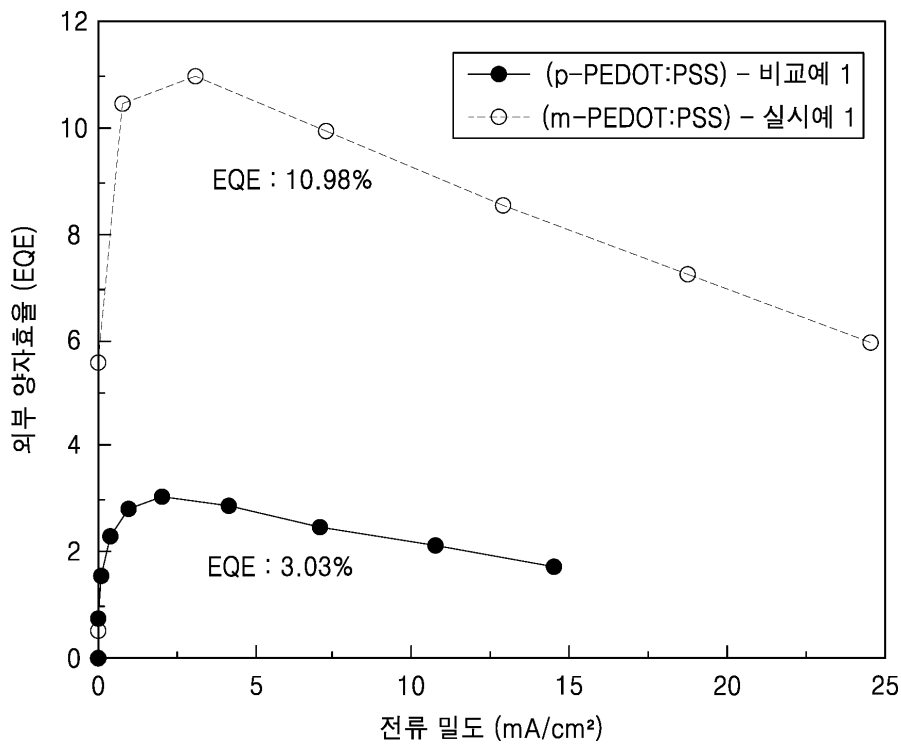
도면9



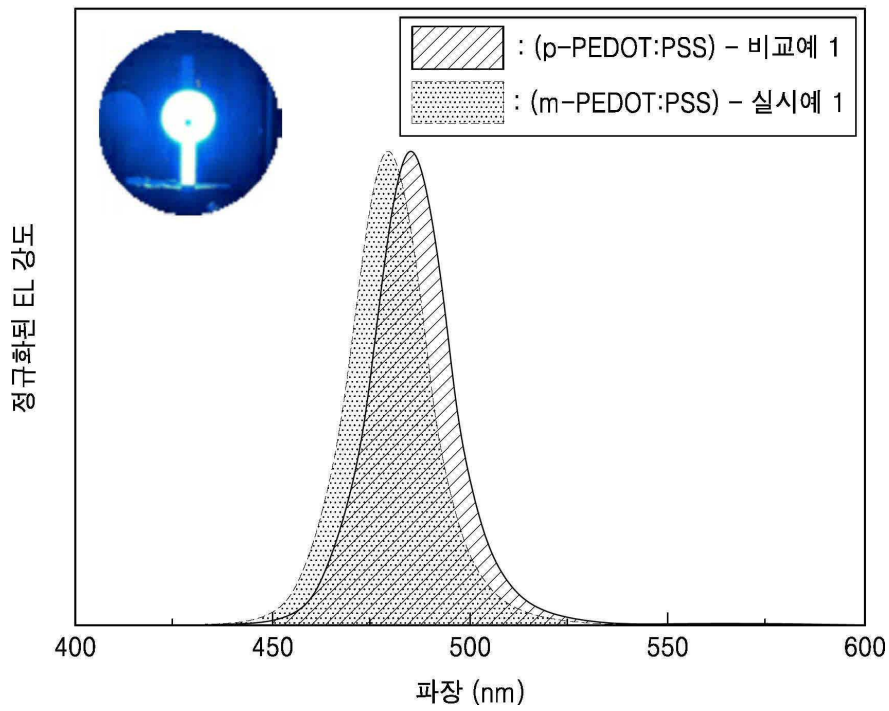
도면10



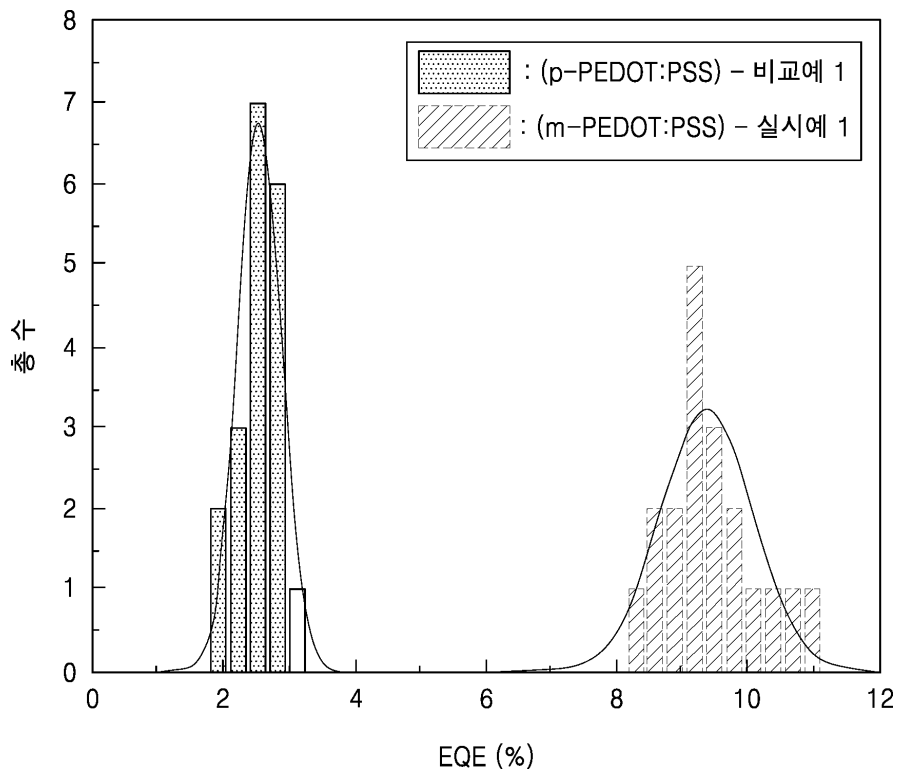
도면11



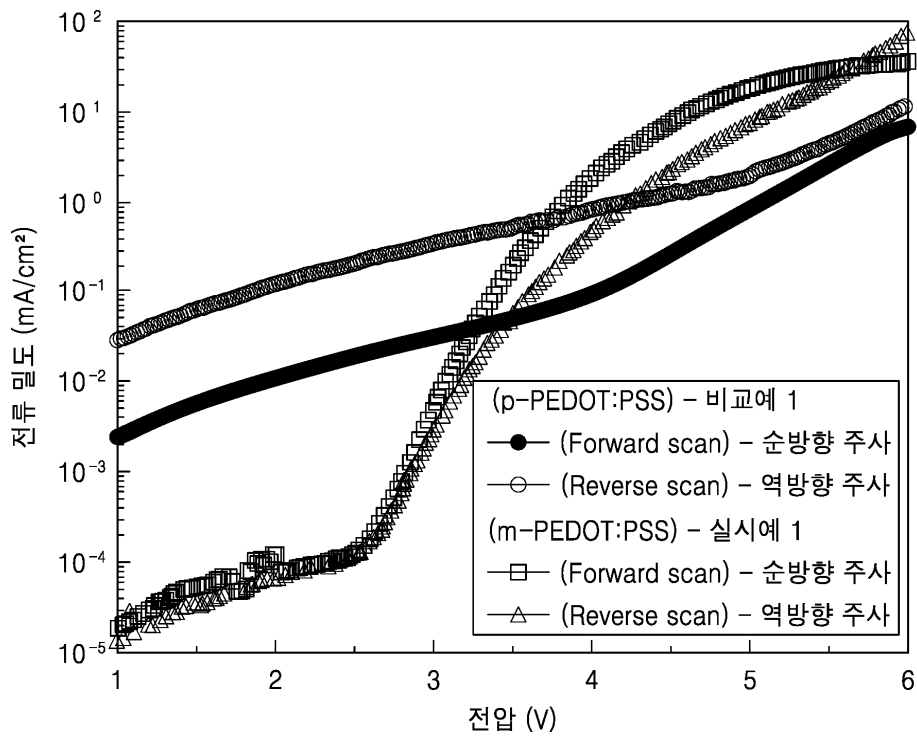
도면12



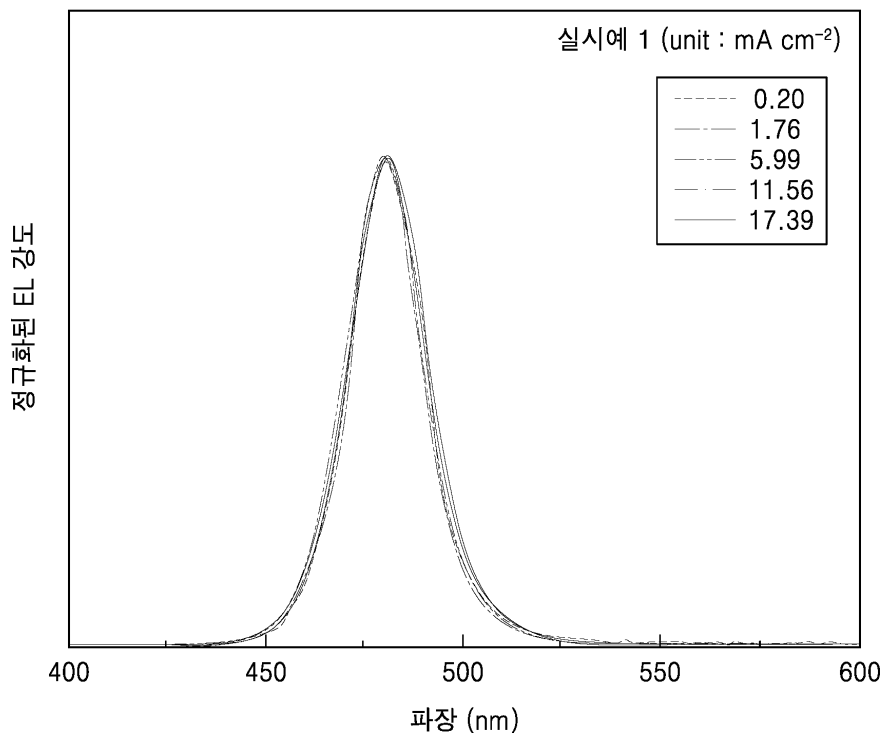
도면13



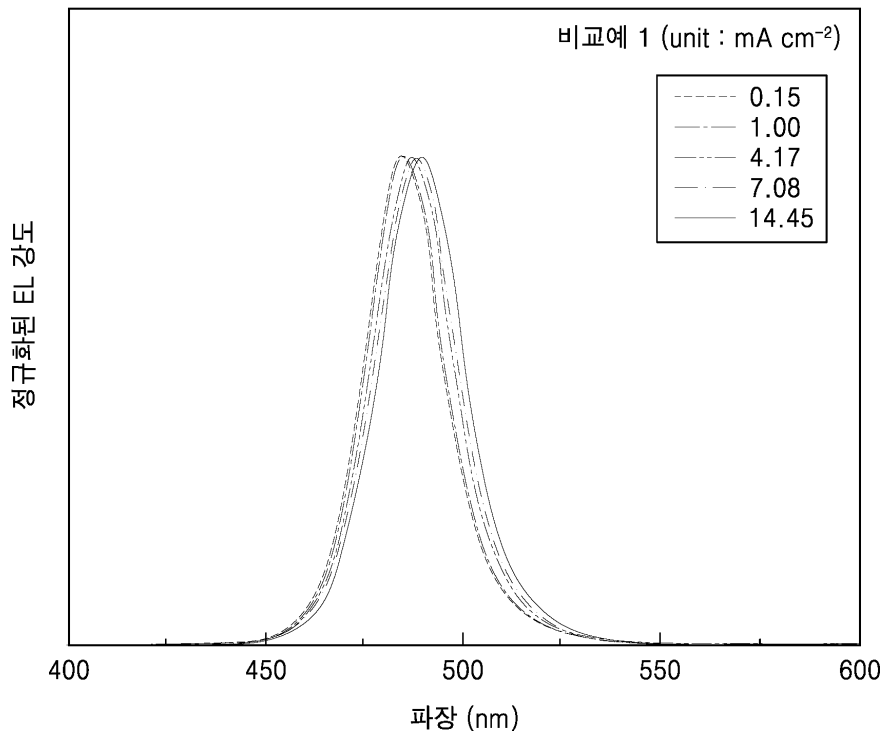
도면14



도면15a



도면15b



도면16

