

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0120281

(43) 공개일자 2020년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/0047 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0042972

(22) 출원일자 2019년04월12일

심사청구일자 2019년04월12일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박성진

서울특별시 서초구 잠원로4길 34-11 (잠원동, 녹원한신아파트) 102동 707호

박성희

인천광역시 연수구 센트럴로 232 (송도동, 더샵 센트럴파크1) 103동 3603호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

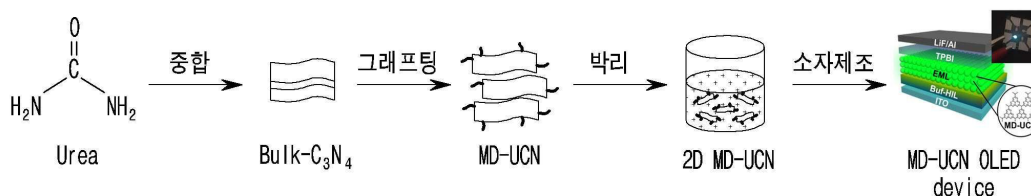
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드 및 이를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치

(57) 요약

디아조늄 염(diazonium salt)으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드(carbon nitride, C_3N_4)가 개시된다. 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드는 유기 용매에서의 분산성이 향상되는 효과가 있으며, 또한, 상기 카본 나이트라이드를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치는 인체 독성이 없으면서도, 발광 성능이 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/56 (2013.01)

(72) 발명자

이태우

서울시 서초구 서초대로 385 진흥아파트 7동 103호

김영훈

대전광역시 대덕구 계족로663번길 29 (법동, 주공아파트) 202동 501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117180
과제번호	2020M3D1A1068973
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	탄소-닉토젠 공유결합기반 생체친화 발광소재군 설계 및 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.04.29 ~ 2020.08.28

명세서

청구범위

청구항 1

디아조늄 염(diazonium salt)으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드(carbon nitride, C_3N_4).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 디아조늄 염은 4-메톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-methoxy-benzene diazonium tetrafluoroborate), 4-브로모-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate) 및 4-니트로 벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Nitro benzene diazonium tetrafluoroborate)로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 디아조늄 염(diazonium salt)으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카본 나이트라이드는 요소(Urea), 싸이오요소(Thiourea), 다이시안 다이아마이드(dicyandiamide), 시안아마이드(Cyanamide) 및 멜라민(Melamine)으로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상의 전구체로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 디아조늄 염(diazonium salt)으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드.

청구항 4

제1항의 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층.

청구항 5

카본 나이트라이드를 준비하는 단계; 및

디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계;

상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시켜 현탁액을 형성하는 단계; 및

상기 현탁액으로부터 발광층을 형성하는 단계;

를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 카본 나이트라이드를 준비하는 단계는 요소(Urea), 싸이오요소(Thiourea), 다이시안 다이아마이드(dicyandiamide), 시안아마이드(Cyanamide) 및 멜라민(Melamine)로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상의 전구체로부터 카본 나이트라이드를 제조하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 디아조늄 염은 4-메톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-methoxy-benzene diazonium tetrafluoroborate), 4-브로모-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate) 및 4-니트로 벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Nitro benzene diazonium tetrafluoroborate)로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 유기 용매는 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, TFT), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 디메틸 설펍사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO)로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계는 30℃ 내지 100℃의 온도에서 디아조늄 염과 카본 나이트라이드를 반응시키는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법.

청구항 10

제1항의 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 발광층;을 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치

청구항 11

제11항에 있어서,

상기 발광층의 두께는 1 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치.

청구항 12

카본 나이트라이드를 준비하는 단계; 및

디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계;

상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시켜 현탁액을 형성하는 단계; 및

상기 현탁액으로부터 발광층을 형성하는 단계;

를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드 및 이를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 발광 물질은 디스플레이, 센서, 형광 프로브, 패션 섬유, 웨어러블 디바이스와 같은 많은 분야에서 널리 사용되고 있다. 인간의 눈에 보여지기 위해서, 발광 물질은 가시광선에 상응하는 적절한 밴드갭을 가져야 한다. 무기 나노 입자, 유기 물질, 중금속 기반 양자점(QDs) 및 금속-할로젠화 페로브스카이트와 같은 다양한 반도체 물질은 가시광선 범위의 발광 물질로서 우수한 특성을 나타낸다. 이러한 발광 물질들을 웨어러블 기기 및 생체친화적인 기기에서 사용할 수 있기 위해서는 친환경적이고 생체 적합성이 있으며, 유연성 및 비용 측면에서 효율적인 새로운 물질을 개발하는 것이 중요하다.

[0004] 최근에 그래핀 양자점 및 탄소 나노 도트는 생체 영상 및 발광 다이오드(LED)에 사용되는 환경 친화적이고 생체 적합성을 가진 발광체로서 연구되어 왔다. 그러나 이 물질들은 여전히 합성이 복잡하며, 낮은 광발광양자효율(Photoluminescence quantum efficiency, PLQE)을 가진다는 점과, 과장 의존적인 PL 스펙트럼, 주입된 전류 밀도 의존적인 EL 스펙트럼, EL 스펙트럼의 낮은 색 순도 등과 같은 문제점을 가지고 있다. 이와 관련하여 금속을 함유하지 않는 교차 C-N 구조는 강한 형광성과 낮은 세포 독성으로 인해 주목받고 있다.

[0005] 특히, 카본 나이트라이드(C_3N_4)가 주목받고 있는데, 카본 나이트라이드(C_3N_4)는 탄소와 질소가 교대로 배열되면서 육각형 고리가 2차원으로 펼쳐진 구조를 갖는 물질로서, 이론상 다이아몬드보다 더 큰 강도를 가지는 소재로 알려져 있으며, 다이아몬드를 대체할 물질로서 많은 연구자로부터 연구되어 왔다. 이 과정에서 질소를 많이 함유한 유기 화합물이 좋은 산화력과 더불어 높은 열적 안정성 등의 특성을 나타내는 것이 발견되어, 최근에는 카본 나이트라이드(C_3N_4)가 내마모성이 요구되는 각종 부품류뿐만 아니라 전자방출재료, 변환 밴드갭 반도체재료 등 그 응용범위가 매우 다양할 수 있음이 보고되고 있다.

[0006] 또한, 그래피틱 카본 나이트라이드(graphitic Carbon Nitride, $g-C_3N_4$)는 sp^2 C-N 결합이 층층이 쌓인 구조로 매우 안정한 삼차원 구조를 하고 있다. 이러한 그래피틱 카본 나이트라이드($g-C_3N_4$)는 낮은 밴드갭 (2.7eV) 과 높은 열적 안정성(약 600°C) 및 촉매활성을 가져 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다.

[0007] 작은 유기 분자의 열 응축에 의해 3차원 카본 나이트라이드(C_3N_4)가 쉽게 생성될 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. C_3N_4 의 광학적 특성은 주로 s-트리아진(s-triazine)과 트리스-s-트리아진(tris-s-triazine)과 같은 conjugated 화학 구조에 의한 것이다. 이들의 광물리 및 다공성 특성은 광촉매, 센서 및 흡착제와 같은 분야에서 우수한 성능을 나타낼 수 있도록 한다. 그러나, C-N의 sp^2 구조에 의해 유기 용매에서의 분산성이 낮으며, 3D 구조에서 발광의 자기 소광이 발생하기 때문에 광전 소자에서 발광물질로 사용되기 어렵다.

[0008] 이에 따라, C_3N_4 의 유기 용매에서의 분산성을 향상시킬 수 있는 연구가 필요하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

- [0013] 디아조늄 염(diazonium salt)으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드(carbon nitride, C_3N_4)가 제공된다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0016] 상기 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층이 제공된다.
- [0018] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0019] 카본 나이트라이드를 준비하는 단계; 및
- [0020] 디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계;
- [0021] 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시켜 현탁액을 형성하는 단계; 및
- [0022] 상기 현탁액으로부터 발광층을 형성하는 단계;
- [0023] 를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법이 제공된다.
- [0025] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0026] 상기 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 발광층;을 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치가 제공된다.
- [0028] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에서
- [0029] 카본 나이트라이드를 준비하는 단계; 및
- [0030] 디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계;
- [0031] 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시켜 현탁액을 형성하는 단계; 및
- [0032] 상기 현탁액으로부터 발광층을 형성하는 단계;
- [0033] 를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드는 유기 용매에서의 분산성이 향상되는 효과가 있다.
- [0036] 또한, 상기 카본 나이트라이드를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치는 인체 독성이 없으면서도, 발광 성능이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED 장치 제조과정을 나타내는 모식도이고,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 MD-UCN 제조과정을 나타내는 모식도이고,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED 소자의 구조를 나타내는 모식도이고,
 도 4는 본 발명의 일 비교예에 따른 UCN을 포함하는 현탁액을 나타내는 모식도이고,
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 MD-UCN을 포함하는 현탁액을 나타내는 모식도이고,
 도 6은 본 발명의 일 비교예에 따른 UCN을 포함하는 현탁액을 코팅하였을 때의 높이를 측정한 자료이고,

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 MD-UCN을 포함하는 현탁액을 코팅하였을 때의 높이를 측정한 자료이고,
 도 8은 본 발명의 일 비교예에 따른 UCN을 포함하는 현탁액을 코팅하였을 때의 roughness를 측정한 자료이고,
 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 MD-UCN을 포함하는 현탁액을 코팅하였을 때의 roughness를 측정한 자료이고,
 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 MD-UCN을 포함하는 현탁액의 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이고,
 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 MD-UCN을 포함하는 현탁액의 PL 매트릭스를 나타낸 그래프이고,
 도 12a는 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 밴드 에너지 다이어그램을 나타낸 모식도이고,
 도 12b는 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 휘도-전압 특성을 측정한 그래프이고,
 도 12c는 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 전류 효율-전압 특성을 측정한 그래프이고,
 도 12d는 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 전력 효율-전압 특성을 측정한 그래프이고,
 도 12e는 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 외부양자효율-전압 특성을 측정한 그래프이고,
 도 12f는 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 인가 전압에 따른 전기발광 스펙트럼 및 이에 대응하는 CIE 다이어그램을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명의 일 측면에서

[0040] 디아조늄 염(diazonium salt)으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드(carbon nitride, C_3N_4)가 제공된다.

[0041] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드에 대하여 상세히 설명한다.

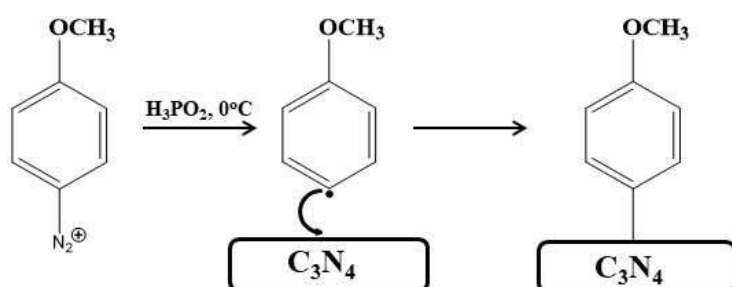
[0043] 먼저, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드는 예를 들어, 요소(Urea), 싸이오요소(Thiourea), 다이시안 다이아마이드(dicyandiamide), 시안아마이드(Cyanamide) 및 멜라민(Melamine)으로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상의 전구체로부터 형성될 수 있으나 이로 한정되지는 않는다.

[0044] 다음으로, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드는 디아조늄 염에 의하여 표면이 개질된다.

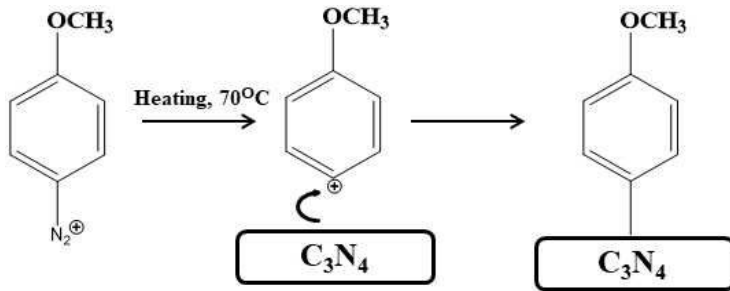
[0045] 상기 디아조늄 염은 비제한적인 예로, 디아조늄 염은 4-메톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-methoxy-benzene diazonium tetrafluoroborate), 4-브로모-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate), 4-니트로 벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Nitro benzene diazonium tetrafluoroborate) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0046] 디아조늄 염의 작용기는 sp^2 탄소를 쉽게 변형시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 상기 디아조늄 염과 카본 나이트라이드는 수중에서 반응시킬 수 있으며, 하이포아인산(H_3PO_2)을 포함시키거나 포함시키지 않은 채로 반응시킬 수 있다. 이러한 디아조늄 염과 카본 나이트라이드의 표면 개질을 위한 반응은 하기 반응식 1, 반응식 2 또는 반응식 3과 같은 형태로 일어나게 된다.

[0048] <반응식 1>

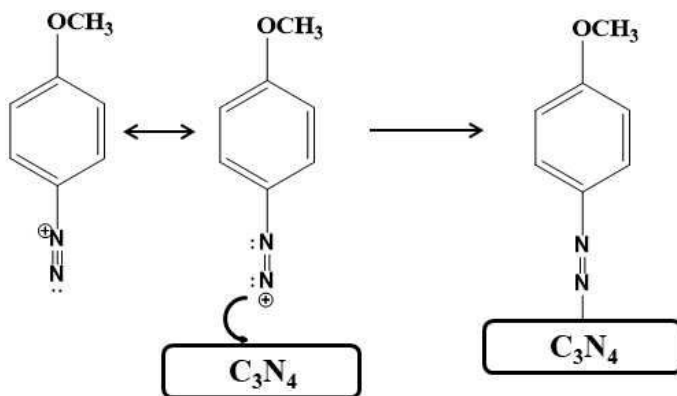


[0051] <반응식 2>



[0052]

[0054] <반응식 3>



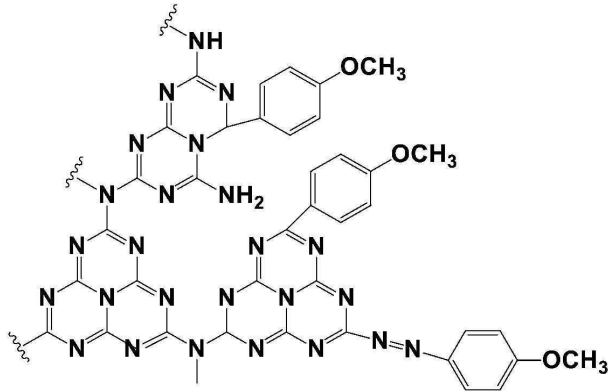
[0055]

[0057] 상기 반응식 1은 라디컬 반응(radical reaction)을 나타내고 있으며, 반응식 2는 탄소 양이온 반응(carbocation reaction)을 나타내고 있고, 반응식 3은 아조 커플링 반응(azo coupling reaction)을 나타내고 있다. 상기와 같은 형태의 반응이 일어남으로써, 디아조늄 염으로 카본 나이트라이드의 표면을 개질시킬 수 있다.

[0058] 반응식 1 내지 반응식 3에서 볼 수 있듯이 $\text{CH}_3\text{-O}$ -페닐 그룹이 카본 나이트라이드의 모서리에 부착되게 된다. 즉, 상기 반응들로 메톡시-페닐기가 형성되며, 이와 같이 메톡시-페닐기가 형성된 카본 나이트라이드는 분산성이 향상되게 된다.

[0060] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드의 분자 구조는 하기 화학식 1을 통하여 이해할 수 있다.

[0062] <화학식 1>



[0063]

[0065] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 카본 나이트라이드는 디아조늄 염으로 표면이 개질됨으로써 물 또는 유기 용매에서의 분산성이 향상될 수 있다.

[0066] 상기 유기 용매는 비제한적인 예로, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, TFT), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0068] 본 발명의 다른 측면에서

[0069] 상기 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층이 제공된다.

[0070] 이하 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층을 상세히 설명한다.

[0072] 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층은 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함한다.

[0073] 상기 카본 나이트라이드는 예를 들어, 요소(Urea), 싸이오요소(Thiourea), 다이시아나 다이아마이드(dicyandiamide), 시안아마이드(Cyanamide) 및 멜라민(Melamine)으로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상의 전구체로부터 형성될 수 있으나 이로 한정되지는 않는다.

[0074] 상기 디아조늄 염은 비제한적인 예로, 디아조늄 염은 4-메톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-methoxy-benzene diazonium tetrafluoroborate), 4-브로모-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate), 4-니트로 벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Nitro benzene diazonium tetrafluoroborate) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0075] 상기 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층은 상기 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시킨 현탁액을 이용하여 형성될 수 있다.

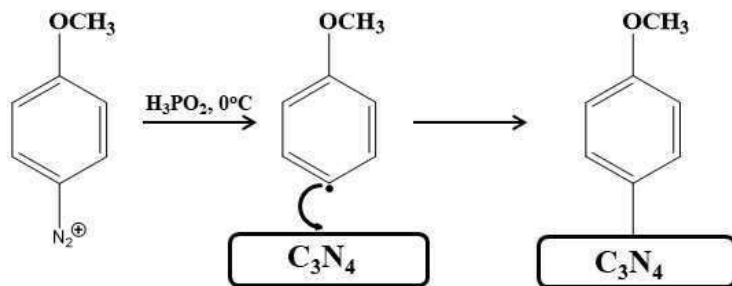
[0076] 상기 유기 용매는 비제한적인 예로, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, TFT), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0077] 상기 카본 나이트라이드는 디아조늄 염으로 표면이 개질되지 않은 카본 나이트라이드에 비하여, 유기 용매 내에서 우수한 분산성을 나타냄으로써, 분산성이 우수한 현탁액을 형성할 수 있다.

[0079] 본 발명의 다른 일 측면에서

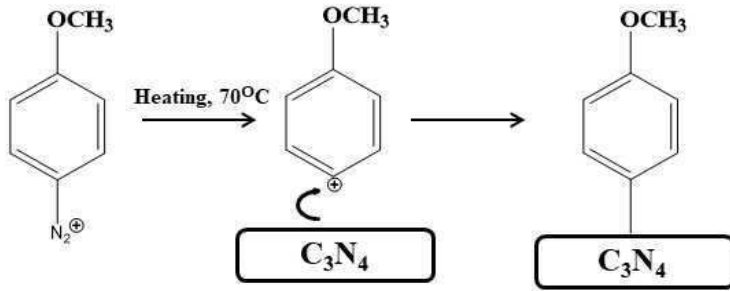
- [0080] 카본 나이트라이드를 준비하는 단계; 및
- [0081] 디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계;
- [0082] 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시켜 현탁액을 형성하는 단계; 및
- [0083] 상기 현탁액으로부터 발광층을 형성하는 단계;
- [0084] 를 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법이 제공된다.
- [0086] 이하 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0088] 먼저, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법은 카본 나이트라이드를 준비하는 단계를 포함한다.
- [0089] 상기 카본 나이트라이드는 요소(Urea), 싸이오요소(Thiourea), 다이시안 다이아마이드(dicyandiamide), 시안아마이드(Cyanamide) 및 멜라민(Melamine)으로 이루어진 군에서부터 선택되는 1종 이상의 전구체로부터 형성될 수 있으나, 상기 전구체로 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 상기 단계는 상기 전구체 분말을 로(furnace) 내에 위치시켜 온도를 가하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 전구체 분말에 대해 열을 가하여 줌으로써 카본 나이트라이드를 얻을 수 있다.
- [0092] 다음으로, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층의 제조방법은 디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계를 포함한다.
- [0093] 상기 카본 나이트라이드와 디아조늄 염을 반응시키기 전에 카본 나이트라이드 분말을 초음파 처리하는 과정을 거칠 수 있다.
- [0094] 상기 디아조늄 염은 비제한적인 예로, 디아조늄 염은 4-메톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-methoxy-benzene diazonium tetrafluoroborate), 4-브로모-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Bromobenzenediazonium tetrafluoroborate), 4-니트로 벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-Nitro benzene diazonium tetrafluoroborate) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0095] 디아조늄 염의 작용기는 sp^2 탄소를 쉽게 변형시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 상기 디아조늄 염과 카본 나이트라이드는 수중에서 반응시킬 수 있으며, 하이포아인산(H_3PO_2)을 포함시키거나 포함시키지 않은 채로 반응시킬 수 있다. 이러한 디아조늄 염과 카본 나이트라이드의 표면 개질을 위한 반응은 하기 반응식 1, 반응식 2 또는 반응식 3과 같은 형태로 일어나게 된다.

[0097] <반응식 1>



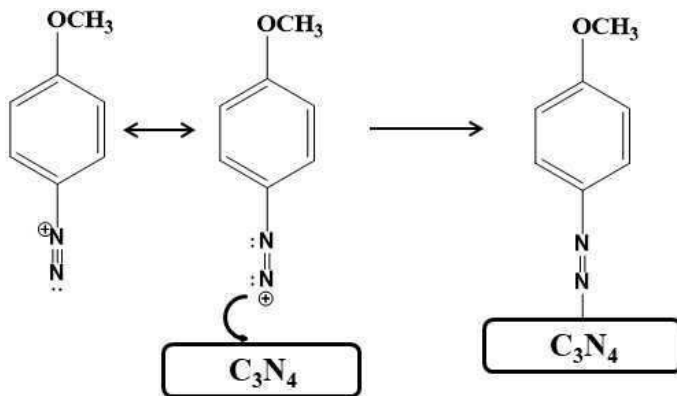
[0098]

[0100] <반응식 2>



[0101]

[0103] <반응식 3>



[0104]

[0106] 상기 반응식 1은 라디칼 반응(radical reaction)을 나타내고 있으며, 반응식 2는 탄소 양이온 반응(carbocation reaction)을 나타내고 있고, 반응식 3은 아조 커플링 반응(azo coupling reaction)을 나타내고 있다. 상기와 같은 형태의 반응이 일어남으로써, 디아조늄 염으로 카본 나이트라이드의 표면을 개질시킬 수 있다.

[0107] 반응식 1 내지 반응식 3에서 볼 수 있듯이 CH_3O -페닐 그룹이 카본 나이트라이드의 모서리에 부착되게 된다. 즉, 상기 반응들로 메톡시-페닐기가 형성되며, 이와 같이 메톡시-페닐기가 형성된 카본 나이트라이드는 분산성이 향상되게 된다.

[0108] 상기 디아조늄 염과 카본 나이트라이드는 수중에서 반응시킬 수 있으며, 하이포아인산(H_3PO_2)을 포함시키거나 포함시키지 않은 채로 반응시킬 수 있다.

[0109] 반응식 2 및 반응식 3과 같이 상기 디아조늄 염과 카본 나이트라이드의 하이포아인산(H_3PO_2)을 포함시키지 않은 반응의 경우, $30^{\circ}C$ 내지 $100^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 $40^{\circ}C$ 내지 $90^{\circ}C$, 더 바람직하게는 $50^{\circ}C$ 내지 $80^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있다. $30^{\circ}C$ 미만에서 반응이 수행될 경우 디아조늄 염과 카본나이트라이드의 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있다는 문제점이 있고, $100^{\circ}C$ 이상에서 반응이 수행될 경우 물의 기화가 발생한다는 문제점이 있다.

[0110] 반응식 1과 같이 상기 디아조늄 염과 카본 나이트라이드의 하이포아인산(H_3PO_2)을 포함시켜 반응시키는 경우, $-30^{\circ}C$ 내지 $30^{\circ}C$ 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 $-20^{\circ}C$ 내지 $20^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $-10^{\circ}C$ 내지 $10^{\circ}C$ 의 온도에서 수행될 수 있다. $-30^{\circ}C$ 미만인 경우 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있다는 문제점이 있고, $30^{\circ}C$ 이상인 경우, 반응성이 좋은 라디칼이 불안정할 수 있다는 문제점이 있다.

[0112] 또한, 상기 디아조늄 염을 이용하여 상기 카본 나이트라이드의 표면을 개질하는 단계 후에 디아조늄 염과 카본 나이트라이드의 반응 후의 침전물을 세척하는 단계를 거칠 수 있고, 그 후 최종 침전물을 건조시키는 단계를 거칠 수 있다. 상기 침전물을 세척하는 단계는 에틸 알코올로 수행될 수 있으며, 상기 건조하는 단계는 상온에서

수행될 수 있다.

- [0114] 다음으로, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이용 발광층의 제조방법은 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 유기 용매에 분산시켜 현탁액을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0115] 상기 유기 용매는 비제한적인 예로, 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, TFT), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0116] 상기 카본 나이트라이드는 디아조늄 염으로 표면이 개질되지 않은 카본 나이트라이드에 비하여, 유기 용매 내에서 우수한 분산성을 나타냄으로써, 분산성이 우수한 현탁액을 형성할 수 있다.
- [0118] 다음으로, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이용 발광층의 제조방법은 상기 현탁액으로부터 발광층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0119] 상기 단계는 상기 현탁액을 증착시키는 단계를 통하여 수행될 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니며, 현탁액으로부터 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층을 형성하는 모든 방법이 이용될 수 있다.
- [0120] 상기 현탁액은 상기 카본 나이트라이드가 디아조늄 염으로 표면이 개질됨에 따라 카본 나이트라이드의 분산성이 우수한 바, 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.
- [0122] 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0123] 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 발광층;을 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치가 제공된다.
- [0124] 상기 설명한 내용 중 이하의 유기 발광 디스플레이 장치에 대한 설명과 중복되는 내용은 중복하여 설명하지 않고 생략하나, 적용이 가능한 범위 내에서 적용될 수 있다.
- [0125] 이하 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치를 각 구성별로 상세히 설명한다.
- [0127] 우선, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치는 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극을 포함할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 실시예를 따르는 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 발광층을 포함하는 유기 발광 디스플레이 장치의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 도 3과 같이 기관, 양극, 정공 주입층, 발광층, 전자 주입층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다.
- [0129] 본 발명의 실시예를 따르는 유기 발광 디스플레이 장치는 앞서 설명한 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 발광층에 포함한다.
- [0130] 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드 전구체는 예를 들어, 요소(Urea), 싸이오요소(Thiourea), 다이시안 다이아마이드(dicyandiamide), 시안아마이드(Cyanamide) 및 멜라민(Melamine) 중 적어도 하나일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 요소(Urea)일 수 있다. 상기 전구체를 요소를 사용하는 경우 유기 발광 소자의 발광체로 사용하기에 적합한 미세한 크기를 가질 수 있고, 유기 용매에 분산성이 뛰어날 수 있고, 호스트 재료 없이도 유기 발광 소자 발광층의 발광재료로 사용될 수 있다.
- [0131] 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 발광층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있으나, 이에 한정되지는 않고 현탁액으로부터 유기 발광 디스플레이 장치용 발광층을 형성하는 모든 방법이 이용될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0132] 상기 표면이 개질된 카본 나이트라이드를 포함하는 발광층은 전압의 인가에 의해 정공과 전자가 주입되고, 엑시톤을 형성하여 발광할 수 있다.

- [0133] 본 발명의 실시예를 따르는 유기 발광 디스플레이 장치에 사용되는 기관은 특별히 한정되지 않으나, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0134] 상기 양극 물질은 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0135] 양극 위에는 정공 주입층이 위치할 수 있다. 이러한 정공 주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공 주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.
- [0136] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 상기 정공 주입층 위에는 정공 수송층이 위치될 수 있다. 이러한 정공 수송층은 정공 주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(T_g)가 70℃ 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 될 수 있다.
- [0138] 정공 수송층 위에는 발광층이 위치할 수 있다. 상기 발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이고, 발광 물질로 사용되는 디아조늄 염으로 표면이 개질된 카본 나이트라이드는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있다.
- [0139] 상기 발광층의 두께는 1 nm 내지 500 nm 일 수 있고, 구체적으로는 10 nm 내지 300 nm일 수 있으며, 보다 구체적으로는 30 nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 발광층의 두께에서 우수한 발광특성을 보일 수 있다.
- [0140] 상기 발광층 위에는 전자 수송층이 위치할 수 있다. 이러한 전자 수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자 주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자 수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라톤-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0141] 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 적층될 수 있다. 전자 주입층은 Balq, Alq₃, Be(bq)₂, Zn(BTZ)₂, Zn(phq)₂, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물, imidazole ring 을 갖는 aromatic 화합물이나 boron 화합물 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있다. 이때, 전자 주입층은 100 Å ~ 300 Å 의 두께 범위에서 형성될 수 있다.
- [0142] 상기 전자 주입층 위에는 음극이 위치될 수 있다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용하는 재료는 양극에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자 주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2층 구조의 전극도 사용될 수 있다.
- [0143] 상기 음극 물질은 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0144] 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치는 1.50 cd/A내지 3.50 cd/A 수준의 우수한

전류 효율을 보일 수 있으며, 0.50 lm/W 내지 3.50 수준의 우수한 전력 효율을 보일 수 있다. 또한, 40 cd/m² 내지 60 cd/m² 수준의 우수한 최대 휘도를 보일 수 있으며, 0.85% 내지 1% 수준의 외부양자효율(EQE)을 가지므로 소자가 충분히 구동될 수 있다.

[0145] 또한, 기존의 카본 나이트라이드의 경우, 파장이 500 nm 이상인 가시광 PL을 내기가 어려운 것에 반해, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 유기 발광 디스플레이 장치는 빛의 삼원색 중 하나인 녹색의 파장(약 510 nm)에 가까운 PL 파장 피크를 가질 수 있다.

[0146] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서 제공되는 유기 디스플레이 장치는 훌륭한 색 순도를 가질 수 있다.

[0148] 이러한 우수한 발광 특성을 보일 수 있는 것은, 유기 용매에 대한 카본 나이트라이드의 분산성이 향상되어, 발광층의 박막이 비교적 고르게 형성되었기 때문이다.

[0150] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

[0152] <실시예 1> 디아조늄 염으로 표면을 개질한 카본 나이트라이드 및 이를 포함하는 OLED의 제조

[0153] 가열로(furnace) 내의 석영 튜브의 중앙에 요소(urea) 분말이 충전된 알루미늄 도가니를 넣었다. N₂를 흘려주면서 3℃/분의 가열 속도로 600℃까지 상승시키고 600℃에서 2시간 동안 유지시켰다. 그 후, 석영 튜브를 실온에서 냉각시켜 담황색 분말(UCN)을 얻었다.

[0154] 제조된 UCN 분말(35 mg)을 30 mL의 증류수로 채워진 둥근 바닥 플라스크에 넣고 15분간 초음파 처리 하였다. 플라스크를 70℃로 가열된 수조에 담그고 4-메톡시-벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트(4-methoxy-benzene diazonium tetrafluoroborate) 500 mg을 플라스크에 넣었다. 반응 혼합물을 자기 막대로 2시간 동안 교반한 후 증류수 50mL를 첨가하여 급냉시켰다. 생성된 현탁액을 원심분리기로 10,000 rpm에서 5분간 원심분리 하였으며, 상청액을 따라내고, 젖은 침전물을 원심분리기를 사용하여 에틸 알코올로 3회 세척하였다. 최종 침전물을 진공하의 실온에서 12시간 동안 건조시켜 담황색 분말(MD-UCN)을 수득하였다.

[0155] 상기 수득한 2D MD-UCN을 발광층(EML)로 사용하여, LED를 제조하였다. 상기 LED는 자기-정렬 GraHIL(gradient hole injection layer, 정공 주입층)과 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene(TPBI)을 포함하는 전자 수송층을 포함한다. GraHIL은 PEDOT:PSS, perfluorinated polymeric acid, tetra-fluoroethylene-perfluoro-3,6-dioxo-4-methyl-7-octene-sulfonic acid copolymer(PFI)로 구성된다.

[0156] 전극 형성을 위해, ITO 패턴의 유리는 아세톤 및 2-이소 프로판올에서의 초음파 처리에 의해 세척되었고 2-이소 프로판올에서 15분간 비등되었다. 건조된 ITO 패턴 유리를 UV 오존 처리하여 잔류 먼지를 제거하고 표면을 친수성으로 만들었다. 그 다음 PEDOT : PSS와 PFI가 1 : 1의 중량비로 포함 된 GraHIL을 4500rpm으로 스핀 코팅하여 40nm의 두께로 만들고 150℃에서 30분 동안 베이킹하여 잔류 용매를 제거 하였다. 베이킹 공정을 완료 한 후, 기판을 N₂로 충전 된 글로브 박스로 옮긴 다음, 테트라히드로푸란(THF)으로 희석된 MD-UCN을 1,000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅시켰다. 90℃에서 20분 동안 열처리 한 후, 고진공 챔버(< 10⁻⁷ Torr)에서 TPBI(50 nm), LiF(1nm) 및 Al (100nm)을 순차적으로 증착시켰다. 상기 내용은 도 1 및 도 2를 통하여 명확히 이해할 수 있다.

[0158] <비교예 1> 디아조늄 염으로 표면을 개질하지 않은 카본 나이트라이드 및 이를 포함하는 OLED의 제조

[0159] 실시예 1과 동일한 UCN을 디아조늄 처리 없이 동일한 방법으로 유기 용매에 분산시켰다.

[0161] <실험예 1> 현탁액의 특성 측정

- [0162] 실시예 1에 대하여, 2D MD-UCN(10 mL의 THF 중 3 mg)의 투명하고 균질한 콜로이드성 현탁액을 MD-UCN 파우더로 생성시켰다. 안정된 현탁액은 틴달(Tyndall) 효과를 보였으며, 빛을 산란시키는 입자가 현탁액 내에 존재함을 확인하였다. 도 5에서 확인할 수 있다.
- [0163] 현탁액의 PL 스펙트럼은 350 nm Xe-램프 아래에서 516 nm에서의 강한 피크를 보인다(도 10). 또한, 도 11의 PL 매트릭스에서 볼 수 있듯이, PL 방출 파장은 여기 파장의 변화에 따라 변하지 않는다. 이는 PL 방출 파장이 여기 파장의 변화에 따라 변하는 그래핀 QD 및 탄소 나노 도트와의 차이점이 된다. 이러한 특성은 디스플레이 분야에서의 응용에서 안정한 발광을 유지하기 위한 매우 중요한 특성이 된다. MD-UCN 현탁액의 PL 수명은 시간 상관 단일 광자 계수(TCSPC)에 의해 0.7 ns로 측정되었으며, 광발광양자효율(Photoluminescence Quantum efficiency, PLQE)은 1.5% 로 측정되었다.
- [0164] 스핀 코팅을 사용하여 유리 슬라이드에 균일한 필름을 형성 할 수 있는지 테스트 하였다. ITO/glass에 3000 rpm, 90 sec, 1 time으로 하여 스핀 코팅 하였다. RMS(root mean square)는 roughness 값의 표준편차를 의미하며, 작을수록 편차가 작음을 의미한다.
- [0165] 도 7 및 도 9를 보면 MD-UCN의 경우, 높이는 0.2 내지 0.6 nm, RMS는 1.748 nm 수준으로 코팅되었음을 확인할 수 있다. 이는 하기 비교예 1에 대한 실험과 비교하였을 때 분산성이 우수함을 의미한다. 이는 $\text{CH}_3\text{-O-}$ 페닐 그룹이 UCN 구조의 모서리에 부착되기 때문이다. Azo coupling 반응과 Carboncation 반응으로 인하여 메톡시-페닐기가 형성될 수 있다.
- [0166] 이와 같이 메톡시-페닐기가 형성된 C_3N_4 는 분산성이 향상되게 된다.
- [0168] 반면, 비교예 1에 대하여, 실시예 1에 대한 실험과 동일하게 디아조늄 염 처리하지 않은 UCN으로 현탁액을 형성하였고, 도 4에서 확인할 수 있는 것과 같이, 틴달 효과를 확인하기 어려웠다. 또한, 실시예 1에 대한 실험과 같은 방법으로 스핀 코팅하였을 때, 도 6 및 도 8에서 확인할 수 있는 것과 같이 높이는 0.7 내지 1.2 nm, RMS는 2.056 nm 수준으로, 실험예 1에 비해 분산성이 감소함을 알 수 있다.
- [0170] <실험예 2> 발광 특성 측정
- [0171] 실시예 1에 대하여, MD-UCN 기반 LED의 전류 - 전압 - 휘도 특성은 Keithley 236 소스 측정 장치 및 Minolta CS2000 분광 방사 측정기를 사용하여 측정하였다.
- [0172] 21.22 eV의 여기 에너지를 가지는 자외선 광전자 분광학(UPS) 데이터를 사용하여 MD-UCN의 가전자대의 에너지(E_v)를 측정하였고, 그 결과는 5.47 eV로 계산되었다. MD-UCN의 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 500 nm 부근에서 넓은 흡수 피크를 보였다. 밴드갭(E_g)은 Kubelka-Munk 함수를 사용하여 흡수 스펙트럼으로부터 2.59 eV로 결정되었다. 따라서 $E_v - E_g$ 로부터 전도대 에너지(E_c)는 2.88 eV로 계산된다.
- [0173] 기존의 PEDOT : PSS (4.80 eV)의 일 함수(W_F)에 비해 MD-UCN(5.47eV)은 상대적으로 더 큰 E_v 를 가지고, 이는 정공 주입 장벽(0.67eV)을 유도할 수 있고 정공 주입을 제한하여 전자 균형과 EL 효율을 감소시킬 수 있다. 이러한 문제를 HIL 전도성 중합체 조성물을 사용하여 해결할 수 있다. GraHIL의 제조 과정에서, 이는 PEDOT : PSS에 비하여 비교적 낮은 표면 에너지를 갖기 때문에, PFI의 농도는 GraHIL의 바닥 표면에서 상부 표면으로 갈수록 점진적으로 증가한다. PFI가 큰 이온화 에너지(6.10 eV)를 가지기 때문에 PFI의 자기-정렬은 바닥(4.80 eV)에서 상부 (5.95 eV)까지 이온화 에너지가 점점 증가되도록 한다. 이와 같이 점진적인 이온화 에너지는 홀 주입 장벽을 감소시킴으로써 ITO 전극에서 MD-UCN(E_v : 5.47 eV)으로의 홀 주입을 촉진시킬 수 있다(도 12a). 또한, PFI는 PEDOT : PSS 와 MD-UCN 발광층 사이의 계면에서 쉽게 발생하는 EXCITON quenching을 방지하여, 결과적으로 MD-UCN 기반 LED 소자의 효율과 휘도를 향상시킬 수 있다. TPBI는 깊은 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO) 준위(6.40 eV) 및 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 준위(2.80)을 가져, MD-UCN EML(E_c : 2.88eV)으로의 전자 주입을 용이하게 하며, EML 내에 엑시톤이 속박되도록 한다.
- [0174] 본 LED에 전기 바이어스를 적용하면 전자와 정공이 각각 LiF/Al 음극과 ITO 양극을 통해 주입된다. 이 전자와 정공은 각각 TPBI와 GraHIL을 통해 MD-UCN 디fh 전달된 후, 재결합하여 MD-UCN의 밴드갭과 비슷한 에너지를 갖

는 광자를 방출한다. 생성된 광자는 투명한 ITO 전극을 통해 방출되어 밝은 EL 방출을 보인다. MD-UCN 기반 LED는 2.53 cd/A의 전류 효율(CE), 1.59 lm/W의 전력 효율(PE), 58 cd/m²의 최대 휘도 및 0.91%의 외부 양자 효율(EQE)를 갖는다.

[0175] 본 LED의 EL 스펙트럼은 506 nm에서 단일 녹색 방출 피크를 보였으며(도 12f), PL 스펙트럼과 유사하다. EL 피크의 FWHM는 76 nm로, 다른 생체 적합성 LED(그래핀 QD: > 150 nm, 탄소 나노 도트: > 100 nm)의 경우보다 현저히 작았으며, 이는 본 발명의 LED가 높은 순도의 색을 방출할 수 있고, 더 생생한 색을 표현하는 디스플레이에 사용될 수 있음을 의미한다.

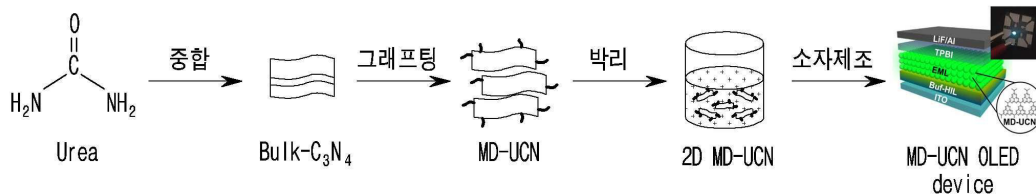
[0176] 또한, 그래핀 QD와 탄소 나노 도트와는 달리 가해지는 전압에 따라 EL 스펙트럼이 변경되지 않는데, 이는 주입된 캐리어가 에너지 전달에 의해 MD-UCN 발광층 내부의 가장 낮은 에너지 상태에서 우선적으로 재결합하며, GraHIL 및 TPBI는 MD-UCN EML 내부에서 캐리어를 효율적으로 수송 및 속박하며, 순수한 MD-UCN에 의해 EL 발광이 일어남을 의미한다. 상기 내용은 도 12a 내지 도 12f를 참고하여 이해할 수 있다.

부호의 설명

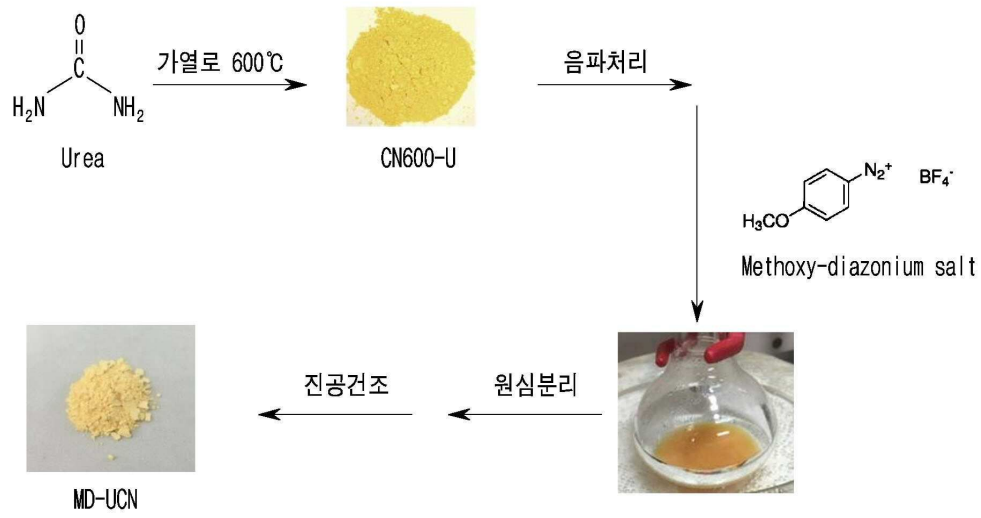
- [0178]
- 10 기판
 - 20 양극
 - 30 정공 주입층
 - 40 발광층
 - 50 전자 주입층
 - 60 음극

도면

도면1



도면2



도면3

	60
	50
	40
	30
	20
	10

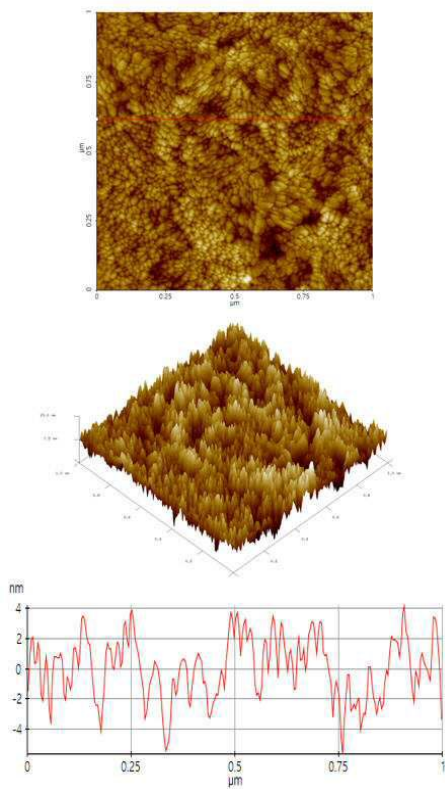
도면4



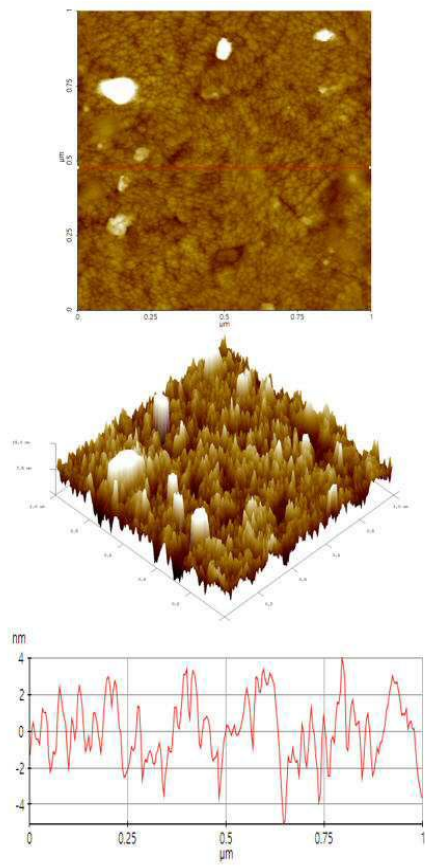
도면5



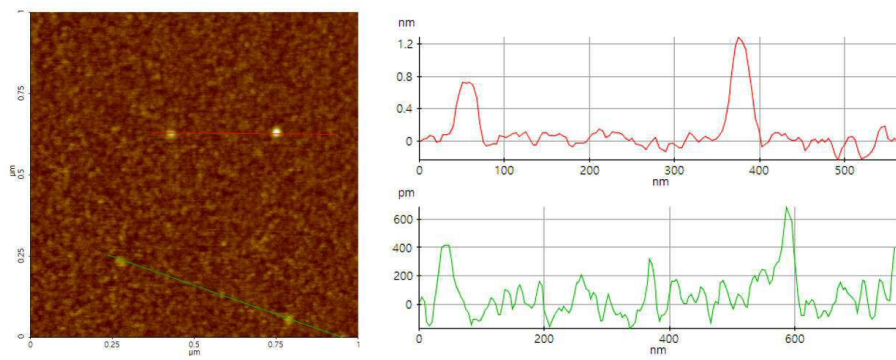
도면6



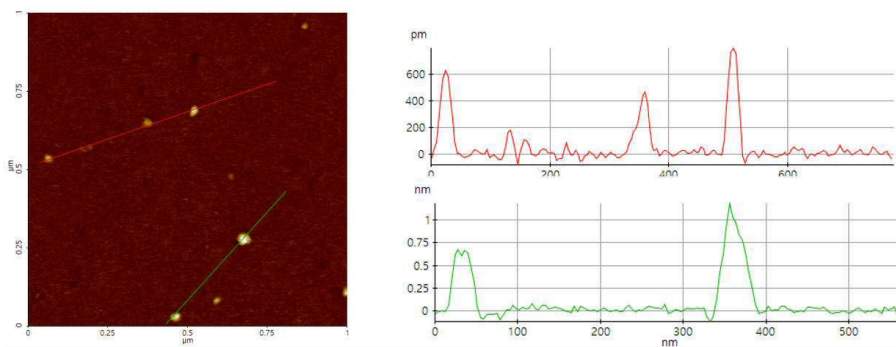
도면7



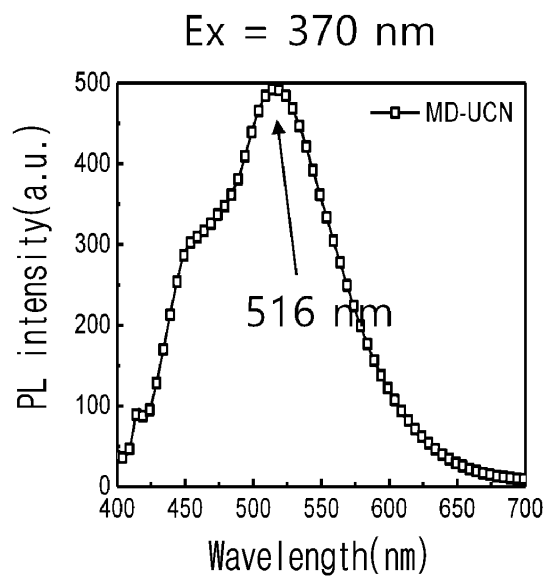
도면8



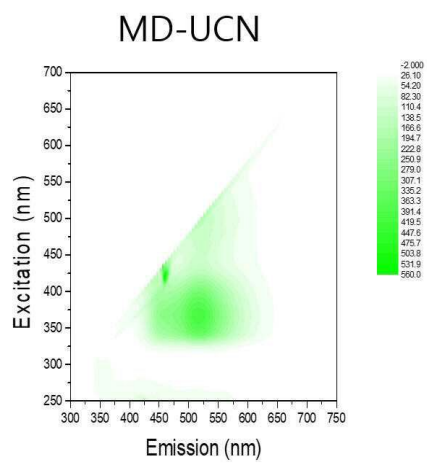
도면9



도면10



도면11



도면12

