



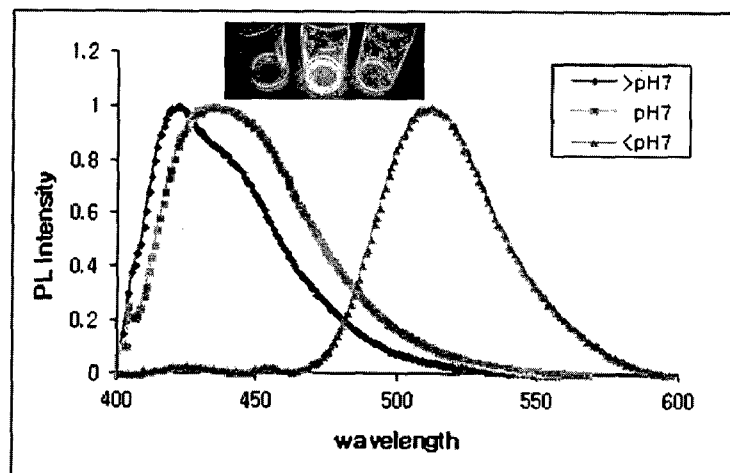
- (51) 국제특허분류: C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/010298
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 13일 (13.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0129767 2012년 11월 15일 (15.11.2012) KR
10-2013-0136775 2013년 11월 12일 (12.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 함호완 (HAM, Ho-Wan); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 안현철 (AN, Hyun-Cheol); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 한정우 (HAN, Jeong-Woo); 445-935 경기도 화성시 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김근태 (KIM, Geun-Tae); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김동준 (KIM, Dong-Jun); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 137-881 서울시 서초구 서초대로 356, 1306 호 (서초동, 서초지웰타워), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: LIGHT-EMITTING QUANTUM DOTS

(54) 발명의 명칭 : 발광 양자점



(57) Abstract: The present invention relates to light-emitting quantum dots. More particularly, the present invention relates to light-emitting quantum dots containing a light-emitting material in which ligands for capping the quantum dots convert color based on the variation of a pH level, thus achieving superior dispersibility and stability in an aqueous solution and providing excellent color purity and light-emitting characteristics when applied to a light-emitting device. The present invention also relates to a method for manufacturing said light-emitting quantum dots.

(57) 요약서: 본 발명은 발광 양자점에 관한 것으로, 특히 양자점을 캡핑(capping)하는 리간드가 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광물질을 함유하여 수용액 상에서 분산성 및 안정성이 뛰어나면서도 발광소자에 적용시 색순도 및 발광특성이 우수한 발광 양자점 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 발광 양자점

기술분야

- [1] 본 발명은 발광 양자점에 관한 것으로, 특히 양자점을 캐핑(capping)하는 리간드가 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광물질을 함유하여 수용액 상에서 분산성 및 안정성이 뛰어나면서도 발광소자에 적용시 색순도 및 발광특성이 우수한 발광 양자점 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 양자점(Quantum Dot)은 나노 크기의 반도체 물질로서 양자 제한(quantum confinement) 효과를 나타내는데, 이러한 양자점은 여기원(excitation source)으로부터 빛을 받아 에너지 여기 상태에 이르면, 자체적으로 해당하는 에너지 밴드갭(bandgap)에 따른 에너지를 방출하게 된다. 또한 양자점의 크기를 조절하여 해당 밴드 갭을 조절하면 전기적, 광학적 특성을 조절할 수 있으므로 양자점의 크기 조절만으로 발광 파장을 조절할 수 있고, 우수한 색순도 및 높은 발광 효율 등의 특성을 나타낼 수 있기 때문에 발광소자 또는 광전변환소자 등 다양한 소자에 응용할 수 있다.
- [3] 종래 연구된 발광소자로서의 양자점은 수용액 상에서 분산성 및 안정성이 떨어지고, 색순도 및 발광특성이 떨어져 발광소자로 이용하기 어려움이 있었으며, 한 가지 색 영역대의 파장만을 발광하여 양자점 만으로는 백색광을 발광하는 것이 불가능하였으며, 백색광을 구현하기 위하여 별도의 필터층을 구비하여 발광되는 광의 파장을 바꿔줘야 하는 어려움이 있었다. 그러나 지금까지 많은 필요성에도 불구하고 양자점 자체로 백색광을 발광하는 양자점에 대하여는 보고되지 않은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 자체만으로도 백색발광이 가능하며, 수용액 상에서 분산성 및 안정성이 뛰어나면서도 발광소자에 적용시 색순도 및 발광특성이 우수한 발광 양자점, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [5] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [6] 코어/셸의 구조체와 셸의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점으로서,
- [7] 상기 리간드가 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 포함하는 양자점을 제공한다.
- [8]
- [9] 또한 본 발명은 코어/셸의 구조체가 분산된 용액에 pH 변화에 따라 색변환이

되는 발광그룹을 함유한 리간드를 가한 후, 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 양자점의 제조방법을 제공한다.

[10]

[11] 또한 본 발명은 발광소자에 있어서, 발광물질로 상기 발광 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자를 제공한다.

[12]

[13] 또한 본 발명은 발광소자의 제조방법에 있어서, 상기 발광 양자점으로 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[14] 본 발명에 따른 발광 양자점은 수용액 상에서 분산성 및 안정성이 뛰어나면서도 별도의 필터층을 구비하지 않고도 자체만으로 백색광을 발광할 수 있기 때문에 발광소자에 적용시 구조가 단순화 할 수 있으며, 색순도 및 발광특성이 우수하여 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 고안정성 및 높은 발광효율을 가지게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 발광그룹의 pH에 따른 색상변화를 나타낸 것이고,
- [16] 도 2는 본 발명의 발광그룹의 pH에 따른 PL스펙트럼을 나타낸 것이고,
- [17] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 양자점이 pH 조절을 통하여 백색발광이 구현됨을 나타낸 것이고,
- [18] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 양자점이 B-O 계열의 백색발광이 가능함을 나타낸 것이고,
- [19] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 양자점이 청녹색파장으로 이동하면서 표준광원에 가까운 색순도의 백색발광이 가능함을 나타낸 것이고,
- [20] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 양자점이 R-G-B 계열의 백색발광이 가능함을 나타낸 것이고,
- [21] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 코어/셸의 구조체의 합성방법이며,
- [22] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 발광소자의 제조방법이며,
- [23] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 발광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다.
- [24] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 발광소자의 전류 밀도-전압-휘도 (I-V-L) 특성을 Keithley- 236 소스-측정 유닛로 측정한 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [26]
- [27] 본 발명의 발광 양자점은
- [28] 코어/셸의 구조체와 셸의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점으로서,
- [29] 상기 리간드가 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 포함하는 것을

특징으로 한다.

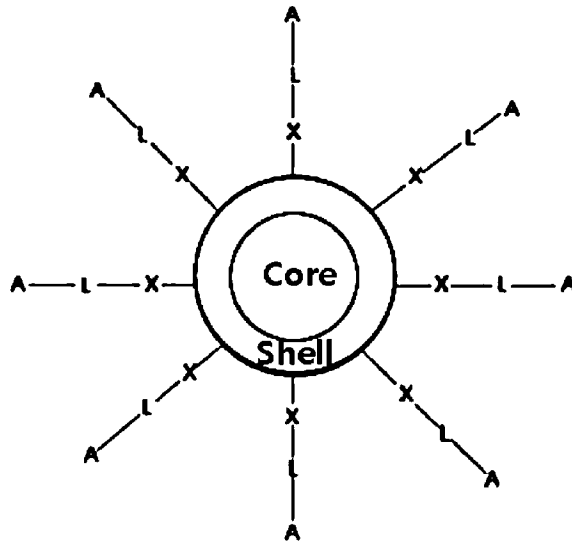
[30]

[31] 상기 리간드는 발광그룹 및 셸과 발광그룹을 연결하는 연결그룹을 포함하며, 필요에 따라 연결그룹과 발광그룹 사이에 스페이서를 포함할 수 있다.

[32] 하기 구조식 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 양자점의 모식도를 나타낸 것이다.

[33] [구조식 1]

[34]



[35] 상기 구조식 1에서, A는 발광그룹을 나타내며, L은 스페이서, X는 연결그룹을 나타낸다.

[36]

[37] 본 발명의 발광 양자점에서 코어/셸 구조체는 공지의 코어/셸 구조체를 사용할 수 있으며, 일예로 대한민국공개특허공보 제2010-35466호에 기재된 코어/셸 구조체를 이용할 수도 있다. 보다 구체적으로 코어/셸 구조체는 a) 2족, 12족, 13족 및 14족에서 선택된 제1 원소와 16족에서 선택된 제2 원소; b) 13족에서 선택된 제1 원소 및 15족에서 선택된 제2 원소; 및 c) 14족 원소;로 이루어진 군에서 선택된 하나의 물질, 혹은 이들이 코어/셸의 구조체를 형성한 것을 예로 들 수 있으며, 이의 예로는 MgO, MgS, MgSe, MgTe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al₂O₃, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂O₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO₂, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, BP, Si, Ge로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것이며, 이들이 코어/셸 형태의 구조체를 형성한 것을 사용할 수 있다.

[38] 상기 코어/셸의 구조체의 평균 직경은 임의로 조절가능하며, 1-12nm인 것을 사용할 수 있다. 바람직하기로 500 이상 800nm 이하 영역대의 빛을 발광하는 코어/셸의 구조체는 5-12nm의 직경, 400 이상 500nm 미만 영역대의 빛을

발광하는 코어/셸의 구조체는 1-3nm의 직경을 가지게 할 수 있다.

[39]

[40] 또한 본 발명의 발광 양자점에서 상기 발광그룹은 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 적용할 수 있다.

[41] 상기 발광그룹은 pH 변화에 따라 색변환이 되는 공지의 발광그룹을 사용할 수 있다.

[42]

[43] 또한 본 발명의 발광 양자점에서 상기 연결그룹은 셸에 부착되면서 발광그룹 또는 스페이서에 연결될 수 있는 연결기이면 특별히 한정되지 않으며, 일예로 설풀(sulfo)기, 씨올(thiol)기, 카르복시기, 아민기, 포스핀(phosphine)기, 및 포스파이드(phosphide)기로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 기를 사용할 수 있다. 바람직하기로 상기 연결기는 설풀(sulfo)기다.

[44]

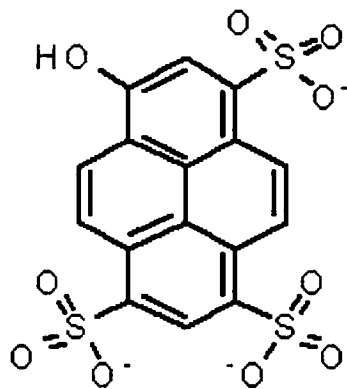
[45] 또한 본 발명의 발광 양자점에서는 상기 발광그룹과 연결그룹 사이에 스페이서를 더욱 포함할 수 있다. 상기 스페이서는 코어/셸 구조체에 부착될 수 있는 발광그룹의 개수를 늘려주고, 발광 양자점 제조시 발광물질을 포함한 리간드의 용매에 대한 분산을 용이하게 할 수 있다. 구체적으로 상기 스페이서는 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 C_1-C_{30} 의 알킬기, C_3-C_{40} 의 시클로알킬기, Si_1-Si_{30} 의 실란이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[46]

[47] 본 발명의 발광 양자점에서 상기 리간드는 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 포함하는 바, 구체적인 일예로 상기 리간드는 하기 화학식 1 내지 13으로 표시되는 것 중 하나일 수 있다.

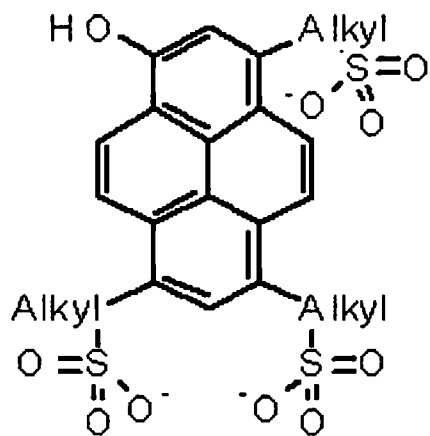
[48] [화학식 1]

[49]

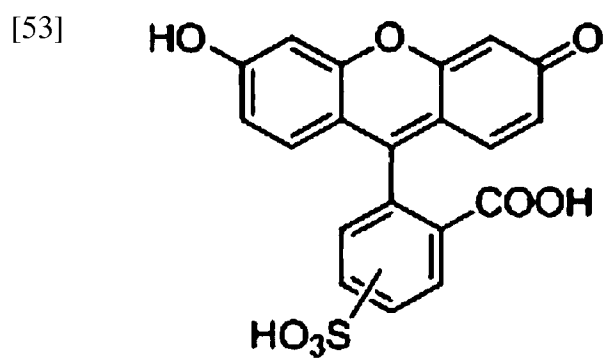


[50] [화학식 2]

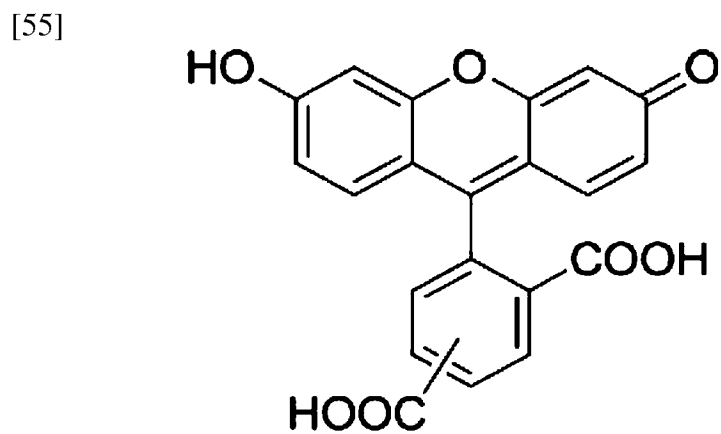
[51]



[52] [화학식 3]

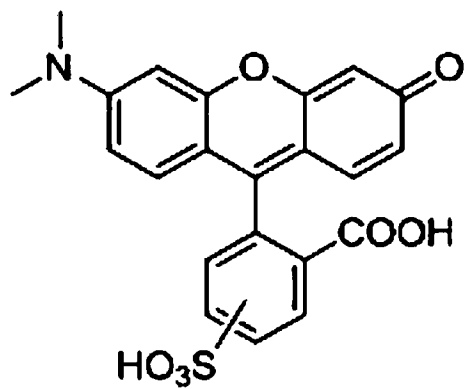


[54] [화학식 4]



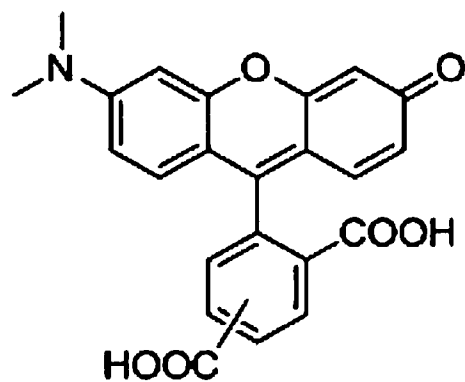
[56] [화학식 5]

[57]



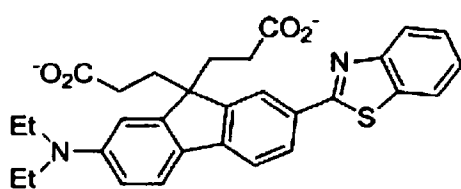
[58] [화학식 6]

[59]



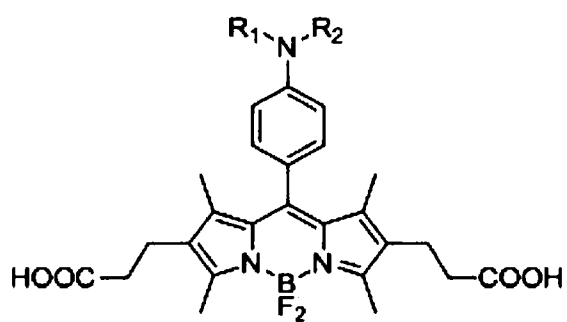
[60] [화학식 7]

[61]



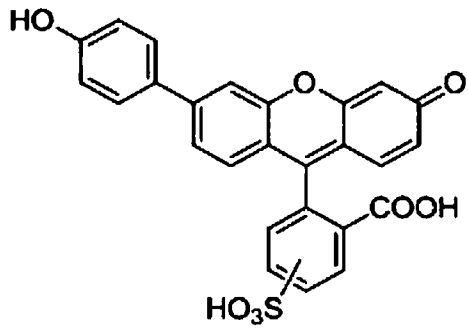
[62] [화학식 8]

[63]

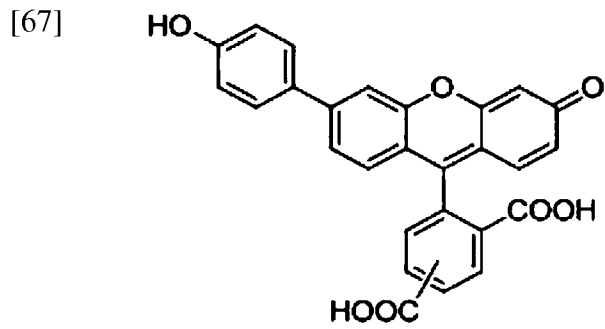


[64] [화학식 9]

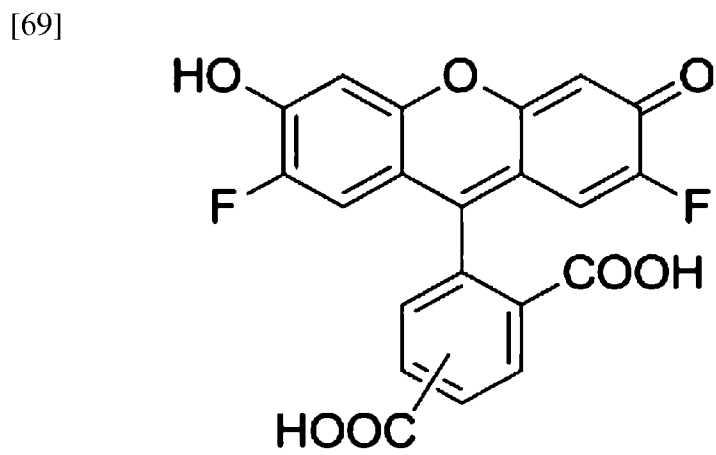
[65]



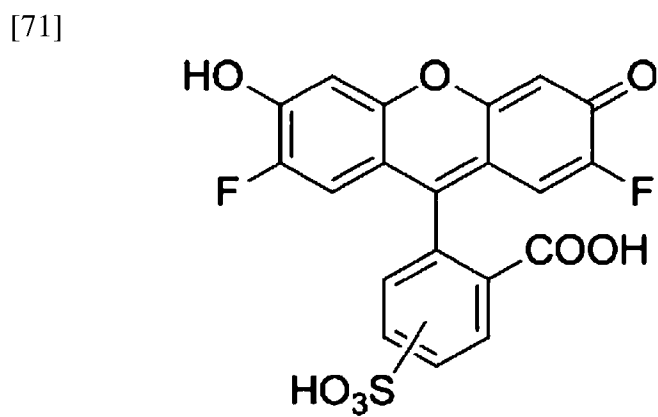
[66] [화학식 10]



[68] [화학식 11]

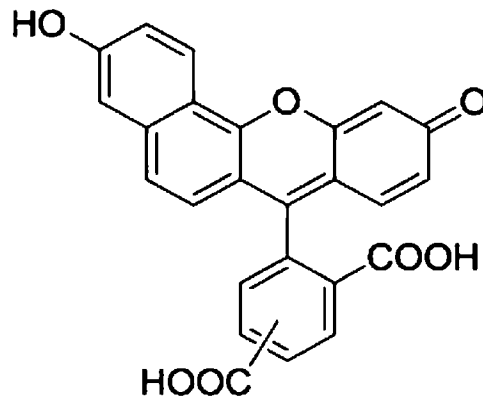


[70] [화학식 12]



[72] [화학식 13]

[73]



[74] 상기 화학식들에서, 코어/셸 구조체에 결합하는 부분은 설포기의 -O- 부분, 또는 카르복실기이며, Alkyl, R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 C_1 - C_{30} 의 알킬을 의미한다.

[75] 본 발명에서 말단에 pH의 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 포함한 전체 발광 양자점의 크기는 임의로 조절 가능하며, 바람직하기로는 5 내지 30 nm, 더욱 바람직하기로는 10 내지 20 nm인 것이 좋다. 또한 본 발명에서 코어/셸 구조체와 발광그룹의 발광세기는 임의로 조절가능하며 바람직하기로는 본 발명에서 코어/셸 구조체와 발광그룹이 보색관계에 있을 때 코어/셸 구조체와 발광그룹의 발광강도비는 그 차이가 30% 이내인 것이 바람직하다. 예를 들면, 400 이상 500 nm 미만 영역대의 발광강도가 1일 때 500 이상 800 nm 이하 영역대의 발광강도는 0.7 내지 1.3이 바람직하며, 500 이상 800 nm 이하 영역대의 발광강도가 1일 때 400 이상 500 nm 미만 영역대의 발광강도는 0.7-1.3인 것이 좋다.

[76]

[77] 도 1은 상기 화학식 1의 리간드를 사용한 본 발명의 발광그룹의 색상변화를 나타낸 것이고, 도 2는 상기 화학식 1의 리간드의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[78] 도 1 및 도 2에서 나타나는 바와 같이 pH의 변화에 따라 발광그룹의 발광색상이 변화하며, 낮은 pH에서는 Blue 영역의 색을 발광하고, 높은 pH에서는 Green 영역의 색을 발광한다.

[79]

[80] 또한 도 3은 상기 화학식 1 또는 2의 리간드를 사용한 양자점이 pH 조절을 통하여 백색발광이 구현됨을 나타낸 것이다.

[81]

[82] 도 3에 나타나는 바와 같이 본 발명의 양자점은 버퍼 용액을 통하여 pH를 조절함으로써 고순도의 백색발광이 가능하다.

[83]

[84] 또한 본 발명에 따른 양자점은 코어/셸 구조체의 색상과 pH의 변화에 따라

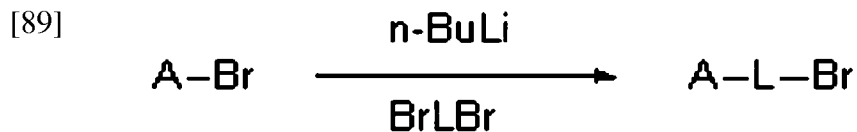
색변환이 되는 발광그룹을 조절함으로써, 도 4 내지 6에 나타난 바와 같이 B-O 계열의 백색발광(도 4), 청녹색파장으로 이동하면서 표준광원에 가까운 색순도의 백색발광(도 5) 및 R-G-B 계열의 백색발광(도 6)도 가능하다.

[85]

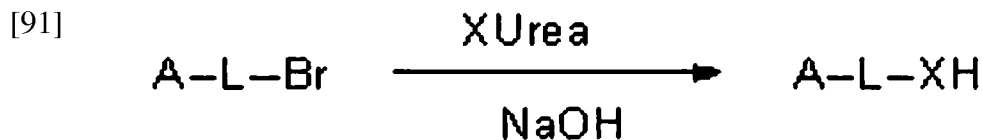
[86] 본 발명에 따른 발광 양자점은 코어/셸의 구조체가 분산된 용액에 pH의 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 함유한 리간드를 가한 후, 교반하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 상기에서 코어/셸의 구조체의 제조는 공지된 방법들이 사용될 수 있음은 물론이며, 구체적으로 도 7에 기재된 합성방법을 따를 수 있다.

[87] 또한 발광그룹을 포함하는 리간드의 제조는 발광그룹에 연결그룹을 결합시키거나 또는 스페이서를 발광그룹과 연결그룹 사이에 포함시켜 리간드를 제조할 수 있으며, 구체적인 일례로 하기 반응식 1 및 2의 과정을 거쳐 제조될 수 있다.

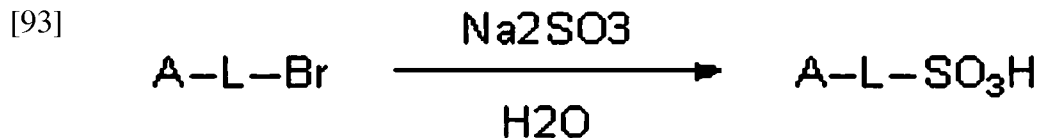
[88] [반응식 1]



[90] [반응식 2]



[92] [반응식 3]



[94]

[95] 또한 코어/셸의 구조체에 발광그룹을 함유한 리간드를 부착하는 방법에서 상기 교반은 상온 내지 100 °C의 온도에서 0.1 내지 100시간 동안 이루어 질 수 있다.

[96]

[97] 또한 본 발명은 상기 발광 양자점을 이용한 발광소자(QLED) 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에서 상기 발광소자는 본 발명에 따른 상기 발광 양자점을 사용하여 형성한 발광층을 제외하고는 다른 공지 기술이 적용될 수 있음은 물론이다.

[98] 일례로 발광소자는 일실시예에 따르면 기판 - 음극 - 본 발명에 따른 발광 양자점으로 형성한 발광층 - 양극이 순차적으로 형성될 수 있도록 구성할 수 있으며, 상기 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 더욱 형성할 수 있고, 발광층과 양극 사이에 정공수송층을 더욱 형성할 수도 있다. 또한 필요에 따라

전자수송층과 발광층 사이에 정공억제층을 더욱 포함할 수도 있으며, 각 층들 사이에 버퍼층을 형성할 수도 있다.

[99] 본 발명에서 발광 양자점을 이용한 발광소자(QLED)는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며, 상기 발광층을 포함한 각각의 유기막의 두께는 30 내지 100 nm인 것으로 제조할 수 있다.

[100] 본 발명에 따라 발광 양자점을 사용하여 발광층으로 사용하는 경우, 예를 들어 상기 유기 전계 발광 소자에서는 각 층 사이에 버퍼층이 형성될 수 있는 바, 이와 같은 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[101] 상기 정공수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[102] 상기 전자수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[103] 상기 정공억제층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[104] 보다 구체적으로 본 발명의 발광소자는 도 8에 기재된 방법에 따라 제조될 수도 있다.

[105]

[106] 상기와 같이 제조된 본 발명에 따른 발광소자는 안정성이 높으며, 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 및 높은 발광효율을 가지게 된다.

[107]

[108] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

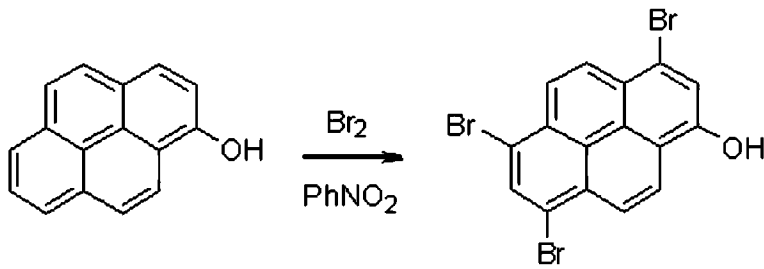
[109]

[110] [합성에 1]

[111] 3,6,8-트라이브로모파이렌-1-올

[112] 아르곤 또는 질소분위기하에서, 250 ml 둥근바닥플라스크에, 파이렌-1-올 7.2 g, 브로민 17.49 g, 니트로벤젠 200 ml를 넣고, 환류하면서 14시간 가열 교반하였다. 반응 후, 실온까지 냉각시켜 석출한 결정을 여과 분리하였다. 이를 톨루엔으로 재결정하여, 11 g의 결정을 수득하였다.

[113]



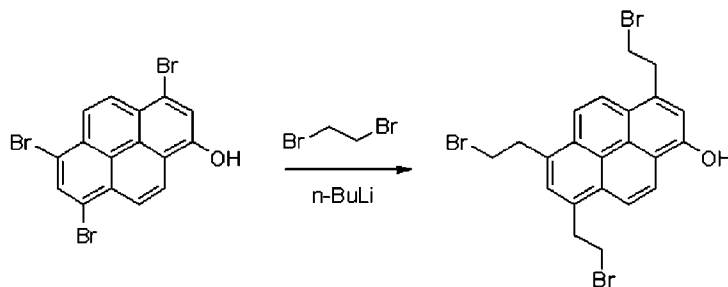
[114]

[115] [합성예 2]

[116] 3,6,8-트라이(2-브로모에틸)파이렌-1-올

[117] 3,6,8-트라이브로모파이렌-1-올 10 g를 anhydrous diethyl ether 300 ml에 녹였다. 여기서 0 °C에서 *n*-BuLi(2 M) 50 ml를 천천히 넣었다. 0 °C에서 1시간 유지 후 1,10-다이브로모에틸 14 g을 넣고 30 분 후 4시간 환류 교반하였다. 반응이 더 이상 진행되지 않으면 상온으로 냉각 후 증류수 80 ml를 넣었다. 유기층을 모으고 물층을 에틸에테르 40 ml로 3회 추출하였다. 무수황산마그네슘으로 수분제거 후 hexane을 이동상으로 컬럼분리 하여 3,6,8-트라이(2-브로모에틸)파이렌-1-올 5.5g을 얻었다.

[118]



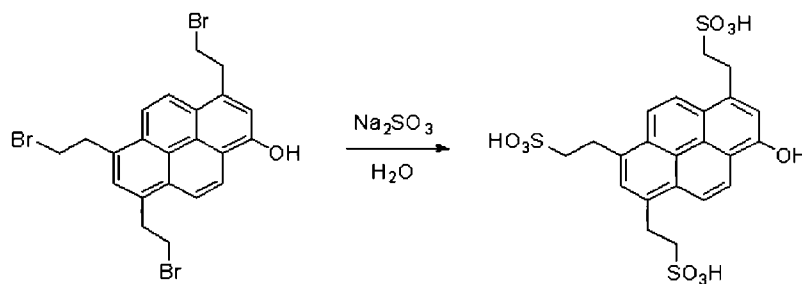
[119]

[120] [합성예 3]

[121] 8-(하이드록시파이렌-1,3,6-트라이일)트라이에탄설폰익 엑시드

[122] 3,6,8-트라이(2-브로모에틸)파이렌-1-올 5.3 g과 과량의 소듐설파이트를 증류수 30 ml에 녹여 16시간 환류교반 하였다. 이 혼합물을 상온으로 냉각시키고 디에틸에테르와 증류수로 추출하고 8-(하이드록시파이렌-1,3,6-트라이일)트라이에탄설폰익 엑시드 4.1 g을 얻었다.

[123]



[124]

- [125] [합성에 4]
- [126] CdSe/ZnS 합성 (양자점 합성)
- [127] CdSe 양자점의 합성을 위해 산화카드뮴 0.4 mmol, 아연 아세트산염 4 mmol, 올레산 17.6 mmol을 three-neck flask에 넣어 Ar 가스 분위기에서 온도를 150 °C로 가열하여 OA-Cd complex와 OA-Zn acetate complex를 제조하였다. 그리고 여기에 1-옥타데킨 20 ml이 첨가되었고, 그 혼합물은 Ar 가스 분위기 하에서 온도를 300 °C로 가열하였다. 그 후 Se solution이 반응용기 내부로 빠르게 주입되었다. Se solution은 n-trioctyl phosphine 3 ml에 Se 분말 0.4 mmol, 황 분말 4 mmol을 혼합하여 제조하였다. Se solution이 주입된 후, 양자점의 결정 성장을 위해 300 °C로 10 분간 반응 시킨 후 상온으로 빠르게 냉각시켰다. 이후 과량의 methanol을 첨가하여 원심분리 과정을 거친 후 오렌지 양자점을 제조하였다.
- [128]
- [129] 실시예 1
- [130] 상기 합성에 4에서 제조한 양자점으로 CdSe/ZnS 용액(0.2 ml, 5 mg/ml in hexane)을 제조하고, 화학식 1로 표시되는 발광물질(0.5 ml, 3 mM in DMSO)을 첨가하고 30분간 상온에서 교반하였다. 반응플라스크에 methanol을 충분히 가하여 고체화 시킨 후 원심 분리하여 백색 양자점을 제조하였다.
- [131]
- [132] 실시예 2
- [133] 상기 합성에 4에서 제조한 양자점으로 CdSe/ZnS 용액(0.2 ml, 5 mg/ml in hexane)을 제조하고, 화학식 1로 표시되는 발광물질(0.5ml, 3mM in DMSO)을 첨가하고 0.2 중량% NaOH 버퍼용액을 0.05 ml 첨가 후 30분간 상온에서 교반하였다. 반응플라스크에 methanol을 충분히 가하여 고체화 시킨 후 원심 분리하여 백색 양자점을 제조하였다.
- [134]
- [135] 실시예 3
- [136] 상기 합성에 4에서 제조한 양자점으로 CdSe/ZnS 용액(0.2 ml, 5 mg/ml in hexane)을 제조하고, 화학식 1로 표시되는 발광물질(0.5 ml, 3 mM in DMSO)을 첨가하고 0.2 중량% NaOH 버퍼용액을 0.2 ml 첨가 후 30분간 상온에서 교반하였다. 반응플라스크에 methanol을 충분히 가하여 고체화 시킨 후 원심 분리하여 백색 양자점을 제조하였다.
- [137]
- [138] 실시예 4
- [139] 상기 합성에 4에서 제조한 양자점으로 CdSe/ZnS 용액(0.2 ml, 5 mg/ml in hexane)을 제조하고, 상기 합성에 3에서 제조한 발광물질(0.5 ml, 3 mM in DMSO)을 첨가하고 30분간 상온에서 교반하였다. 반응플라스크에 methanol을 충분히 가하여 고체화 시킨 후 원심 분리하여 백색 양자점을 제조하였다.
- [140]

[141] 실시예 5

[142] 상기 합성에 4에서 제조한 양자점으로 CdSe/ZnS 용액(0.2 ml, 5 mg/ml in hexane)을 제조하고, 상기 합성에 3에서 제조한 발광물질(0.5 ml, 3 mM in DMSO)을 첨가하고 0.2 중량% NaOH 버퍼용액을 0.1 ml 첨가 후 30분간 상온에서 교반하였다. 반응플라스크에 methanol을 충분히 가하여 고체화 시킨 후 원심 분리하여 백색 양자점을 제조하였다.

[143]

[144] 실시예 6 백색양자점을 이용한 소자의 제조

[145] 인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송 시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 전공주입층으로 PEDOT:PSS/IPA 9:1 중량비율로 4000 rpm 30초간 스핀코팅하여 제막하였다. 다음으로 PVK를 클로로벤젠에 용해하여 1 중량% 용액으로 조제하고, 3000 rpm 60초간 스핀코팅하여 전공전달층을 제막하였다. 다음으로 실시예 1에서 합성한 백색 양자점을 2000 rpm 30초간 스핀코팅하여 발광층을 제막하였다. 음극으로 Al을 100 nm로 제막하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉함으로써 양자점발광소자를 제작하였다. 색좌표 (0.31 0.35)의 백색(cool-white) 발광을 확인 할 수 있었다. 도 9는 상기 실시예 6에 의하여 제조된 발광소자의 EL 스펙트럼을 나타낸다.

[146] 또한 양자점발광소자의 전류 밀도-전압-휘도 (I-V-L) 특성을 Keithley- 236 소스-측정 유닛로 측정하였다(도 10). 이 소자의 경우 휘도 3400 cd/m², 휘도율 1.2 cd/A 및 구동전압 2 V를 나타내며, 색좌표 (0.34 0.36)의 백색 발광을 확인 할 수 있었다.

[147]

[148] 실시예 7 내지 8 백색양자점을 이용한 소자의 제조

[149] 상기 실시예 6에서 실시예 1에서 제조한 양자점 대신에 실시예 2 내지 3에서 제조한 양자점을 사용하여 발광소자를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 대등한 방법으로 발광소자를 제조하였다. 이 소자의 경우 색좌표 (0.35 0.39) 및 (0.36, 0.42)의 백색(warm-white) 발광을 확인 할 수 있었으며, pH 조절에 따른 색순도 변화를 확인할 수 있었다.

[150]

[151] 실시예 9 백색양자점을 이용한 소자의 제조

[152] 인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송 시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 전공주입층으로 PEDOT:PSS/IPA 9:1 중량비율로 4000 rpm 30초간 스핀코팅하여

제작하였다. 다음으로 PVK를 클로로벤젠에 용해하여 1 중량% 용액으로 조제하고, 3000 rpm 60초간 스핀코팅하여 전공전달층을 제작하였다. 다음으로 실시예 4에서 합성한 백색 양자점을 2000 rpm 30초간 스핀코팅하여 발광층을 제작하였다. 음극으로 Al을 100 nm로 제작하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉함으로써 양자점발광소자를 제작하였다. 색좌표 (0.36 0.37)의 백색(warm-white) 발광을 확인 할 수 있었다.

[153] 또한 양자점발광소자의 전류 밀도-전압-휘도 (I-V-L) 특성을 Keithley-236 소스-측정 유닛으로 측정하였다(도 10). 이 소자의 경우 6V에서 휘도 2100 cd/m²를 나타내며, 백색 발광을 확인 할 수 있었다.

[154]

[155] 실시예 10 백색양자점을 이용한 소자의 제조

[156] 상기 실시예 9에서 실시예 4에서 제조한 양자점 대신에 실시예 5에서 제조한 양자점을 사용하여 발광소자를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 대등한 방법으로 발광소자를 제조하였다. 이 소자의 경우 역시 백색 발광을 확인 할 수 있었으며, pH 조절에 따른 색순도 변화를 확인할 수 있었다.

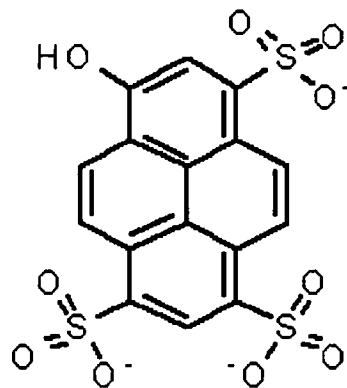
[157]

산업상 이용가능성

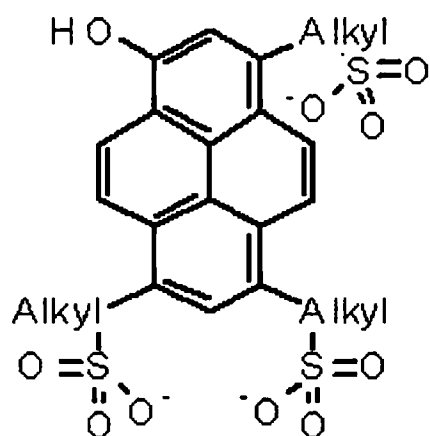
[158] 본 발명에 따른 발광 양자점은 수용액 상에서 분산성 및 안정성이 뛰어나면서도 별도의 필터층을 구비하지 않고도 자체만으로 백색광을 발광할 수 있기 때문에 발광소자에 적용시 구조가 단순화 할 수 있으며, 색순도 및 발광특성이 우수하여 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 고안정성 및 높은 발광효율을 가지게 할 수 있다.

청구범위

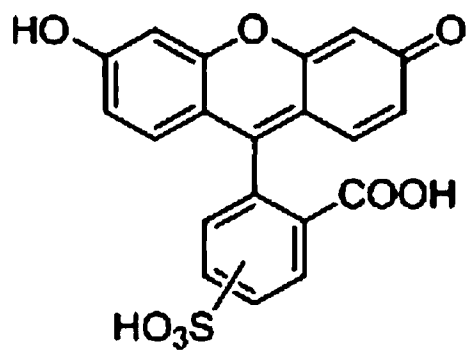
- [청구항 1] 코어/셸의 구조체와 셸의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점으로서,
상기 리간드가 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 포함하는 양자점.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리간드는 발광그룹 및 셸과 발광그룹을 연결하는 연결그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 양자점.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 리간드는 상기 연결그룹과 발광그룹 사이에 스페이서를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 양자점.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 발광그룹은 400 이상 800 nm 미만 영역대의 빛을 발광하는 것을 특징으로 하는 발광 양자점.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 연결그룹은 설펜(sulfo)기, 씨올(thiol)기, 카르복시기, 아민기, 포스핀(phosphine)기, 및 포스파이드(phosphide)기로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 양자점.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 스페이서는 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 C_1 - C_{30} 의 알킬기, C_3 - C_{40} 의 시클로알킬기, Si_1 - Si_{30} 의 실란인 것을 특징으로 하는 발광 양자점.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 리간드는 하기 화학식 1 내지 13중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 양자점:
- [화학식 1]



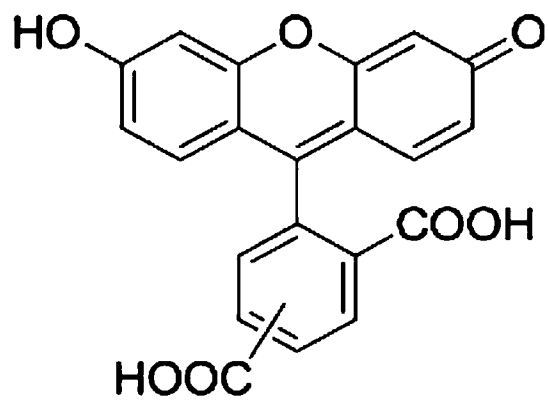
[화학식 2]



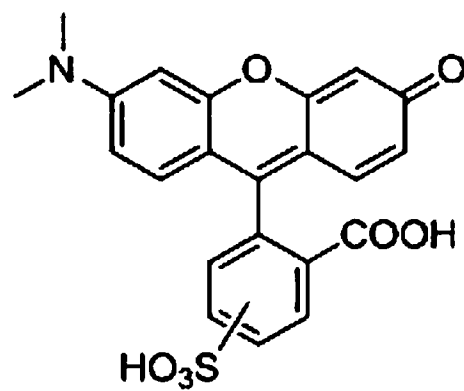
[화학식 3]



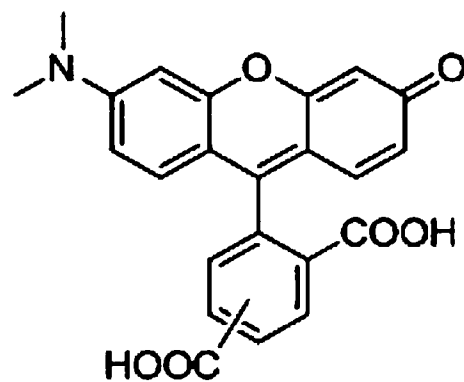
[화학식 4]



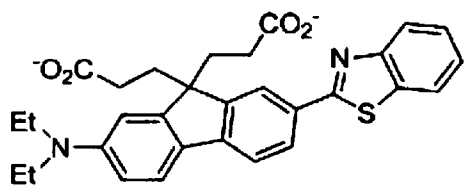
[화학식 5]



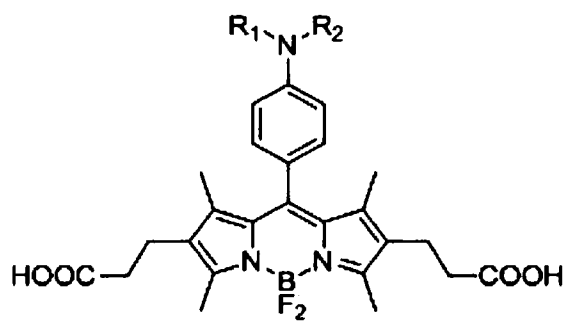
[화학식 6]



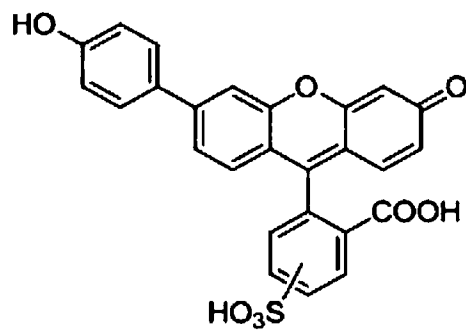
[화학식 7]



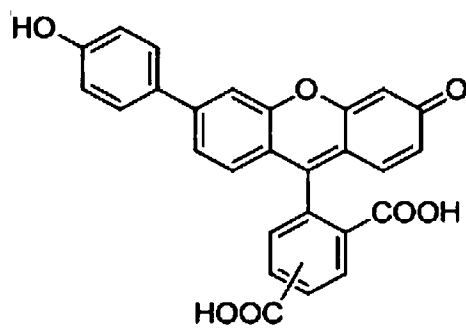
[화학식 8]



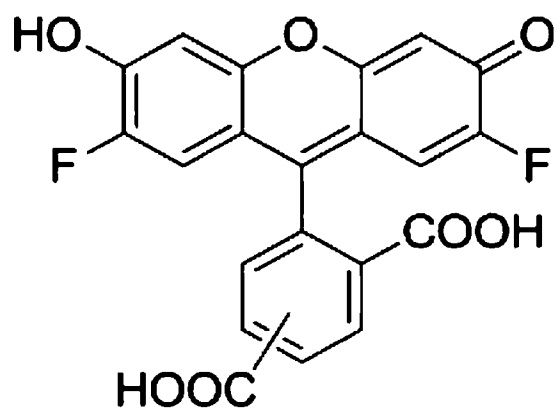
[화학식 9]



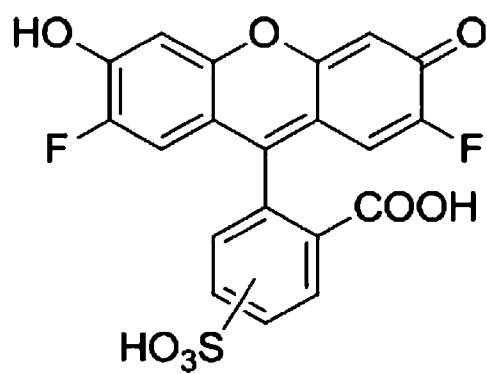
[화학식 10]



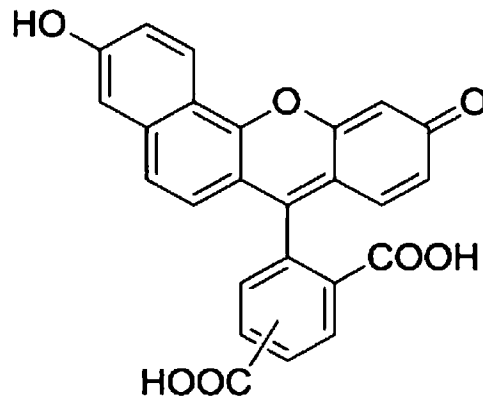
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



상기 화학식들에서, 코어/셸 구조체에 결합하는 부분은 설포기의 -O- 부분, 또는 카르복실기이며, Alkyl, R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 C₁-C₃₀의 알킬을 의미한다.

[청구항 8]

제1항에 있어서,
상기 양자점의 입경은 5 내지 30 nm인 것을 특징으로 하는 발광 양자점.

[청구항 9]

제1항에 있어서,
상기 양자점은 백색광을 발광하는 것을 특징으로 하는 발광 양자점.

[청구항 10]

제1항에 있어서,
상기 코어/셸 구조체와 발광그룹의 발광강도비는 그 차이가 30% 이내인 것을 특징으로 하는 발광 양자점.

[청구항 11]

코어/셸의 구조체가 분산된 용액에 pH 변화에 따라 색변환이 되는 발광그룹을 함유한 리간드를 가한 후, 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 발광 양자점의 제조방법.

[청구항 12]

제11항에 있어서,
상기 교반은 상온 내지 100 °C의 온도에서 0.1 내지 100시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 양자점의 제조방법.

[청구항 13]

발광소자에 있어서,
발광물질로 제1항 기재의 발광 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

[청구항 14]

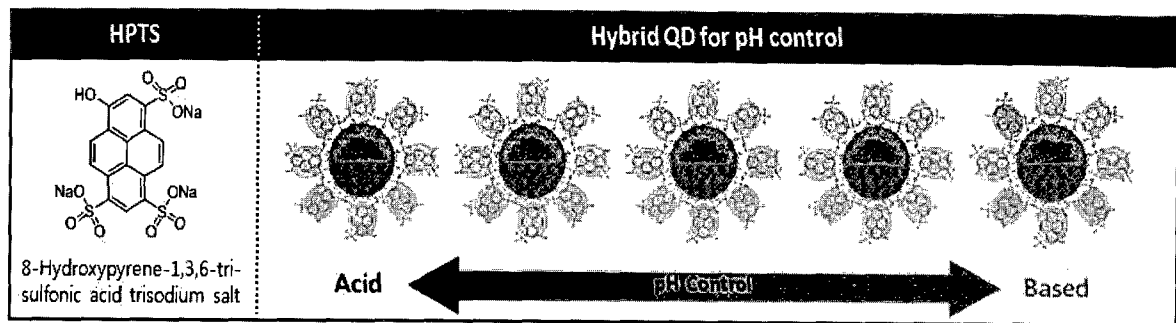
발광소자의 제조방법에 있어서,
제1항 기재의 발광 양자점으로 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자의 제조방법.
기재의 발광 양자점의 제조방법.

[청구항 15]

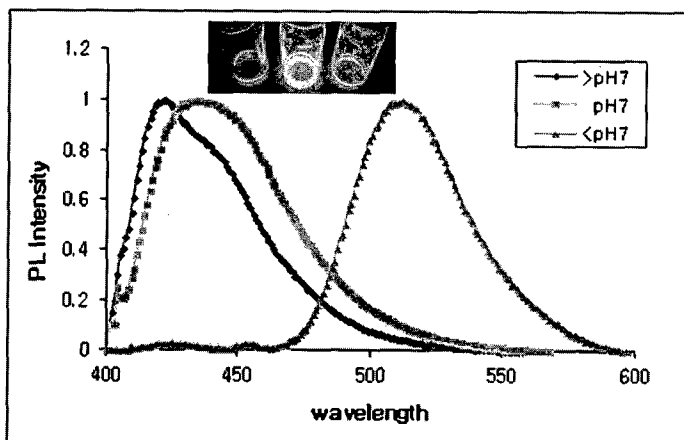
제14항에 있어서,

제1항 기재의 발광양자점으로 발광층을 형성하기 전, 산 및 염기
버퍼용액을 첨가하여 발광파장 및 색순도를 조절하는 단계를
포함하는 발광소자의 제조방법.

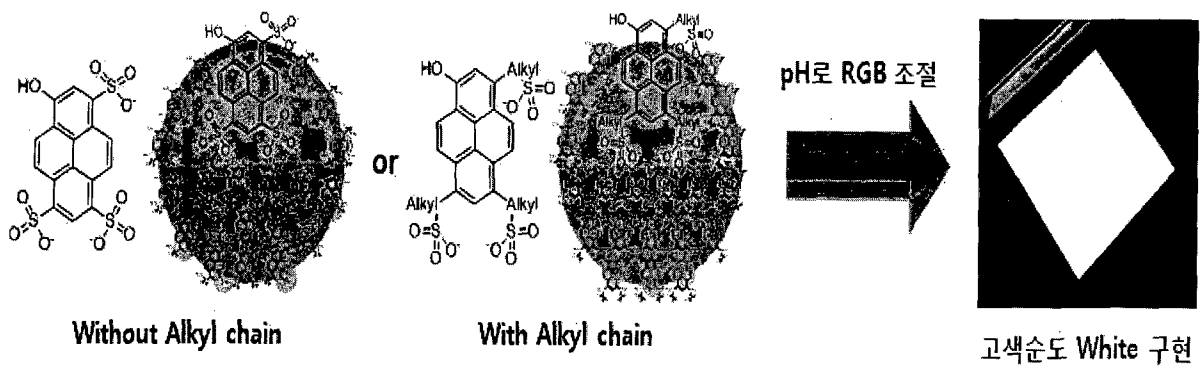
[Fig. 1]



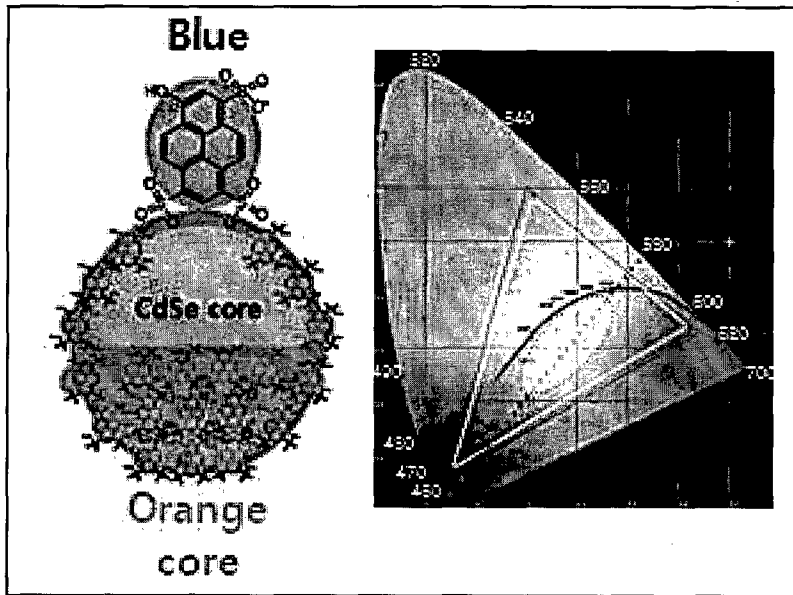
[Fig. 2]



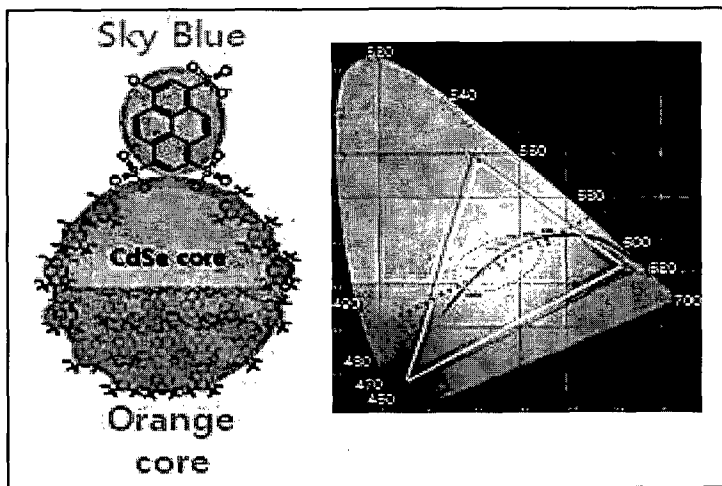
[Fig. 3]



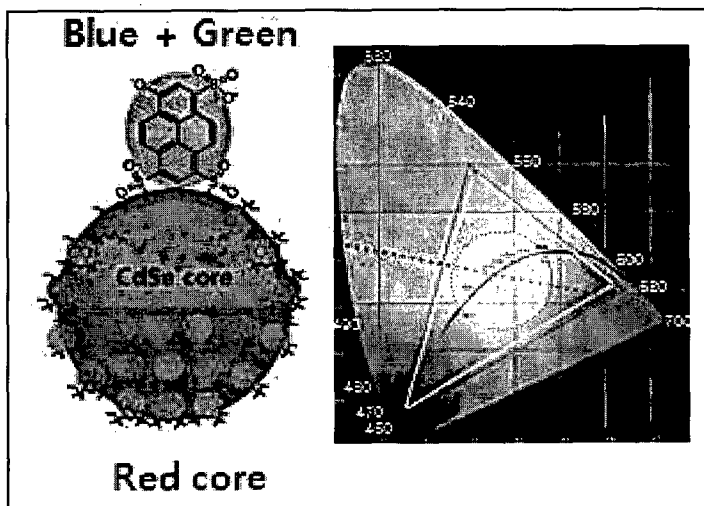
[Fig. 4]



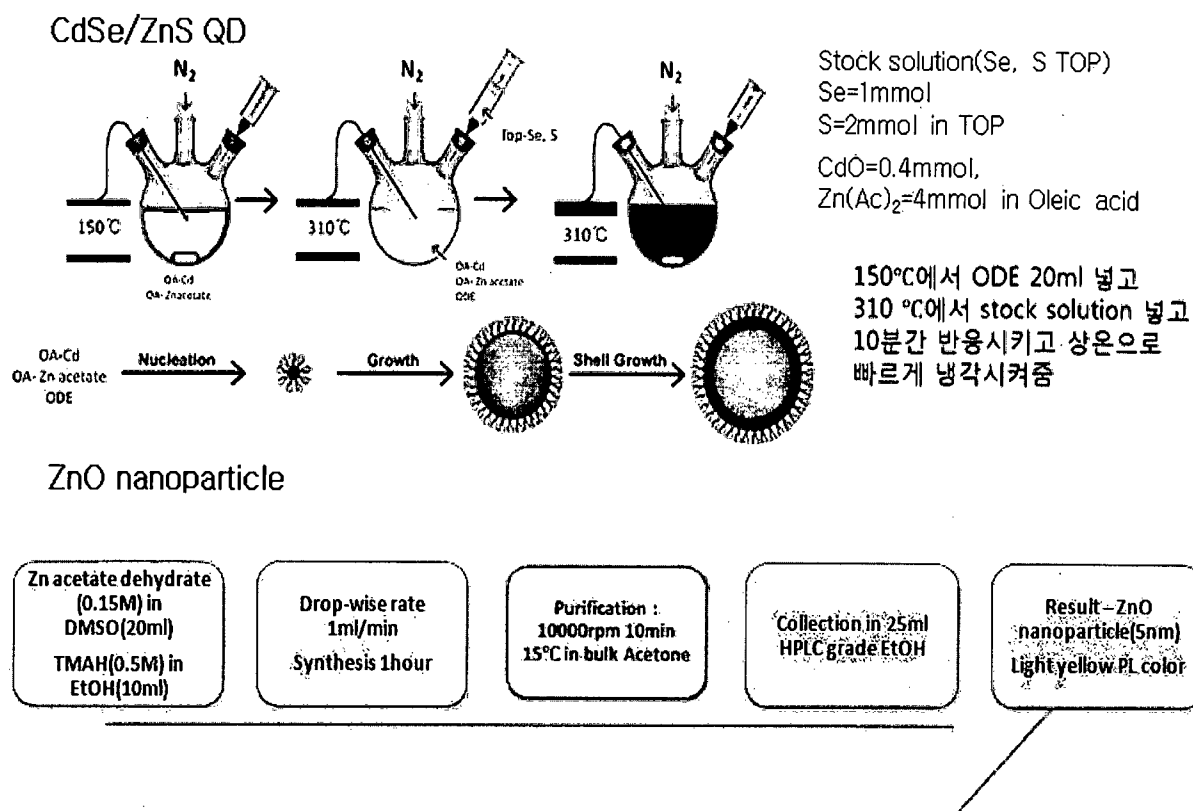
[Fig. 5]



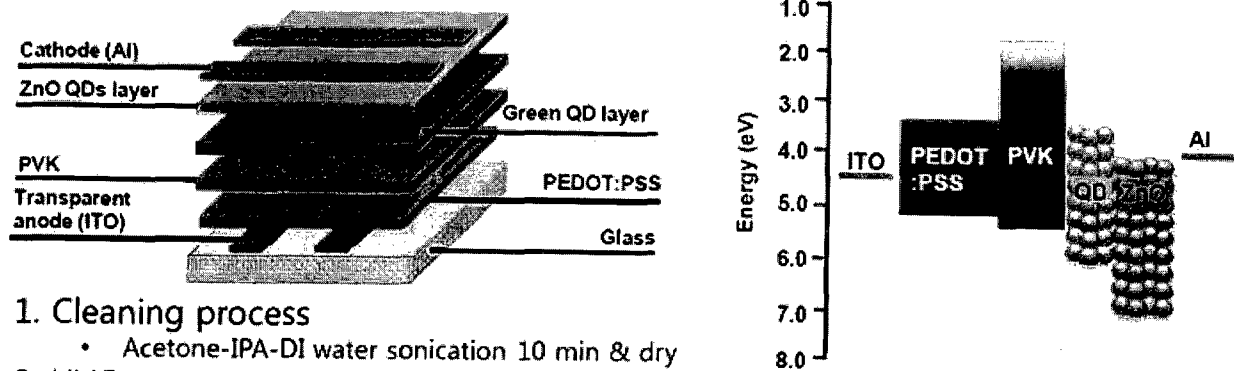
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



1. Cleaning process

- Acetone-IPA-DI water sonication 10 min & dry

2. UVO-treatment

- 15 min UV-ozone treatment

3. PEDOT:PSS

- PEDOT:PSS & IPA 9:1 ratio solution sonication 3min and filter(pore size : $0.45\mu\text{m}$)
- Spin coating **4000rpm 30s** & soft bake 120°C 20min

4. PVK solution(in glove box)

- 0.05g+CB 5ml solution spin coating **3000rpm 60s** & 180°C 30min

5. QD solution (5mg/ml hexane solution)

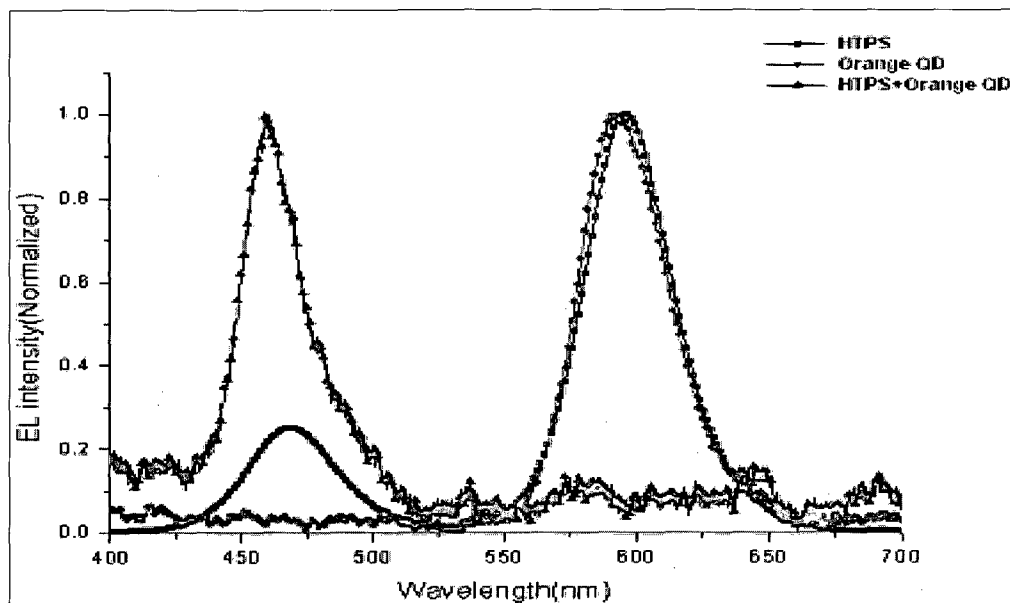
- Spin coating 2000 rpm 30s

6. ZnO QDs

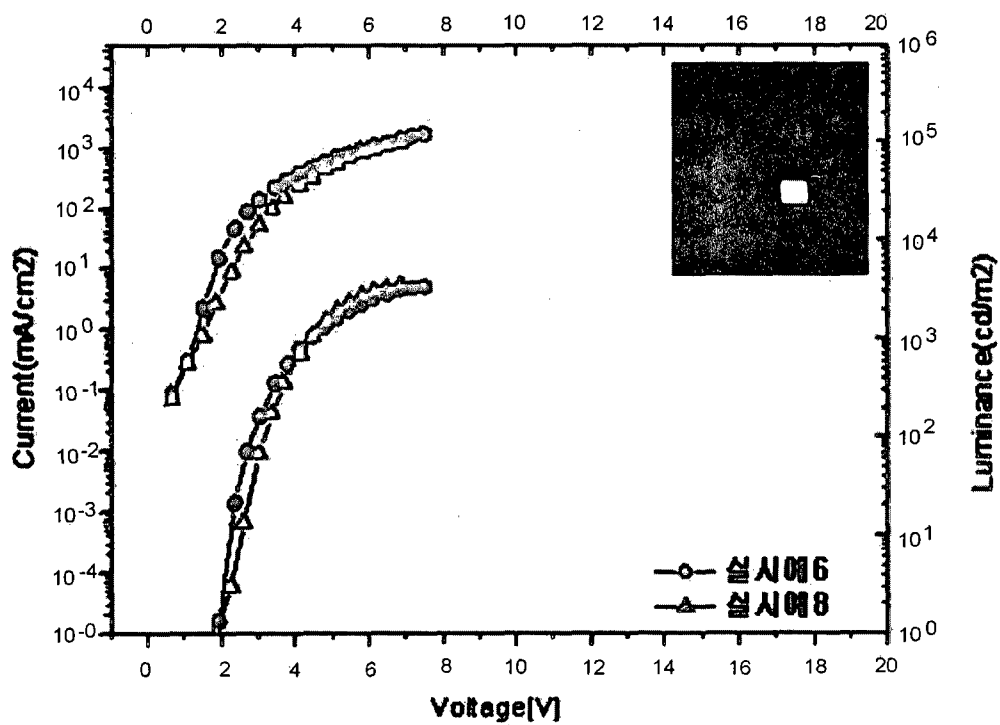
- Dispersed in EtOH, 1500rpm 60s & 150°C 30min

7. Al deposition(100nm at 5×10^{-6} torr)

[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/010298**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C09K 11/02(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/02; C09K 11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: light emitting quantum dot, ligand of which color is converted according to change of Ph, white light, 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid (HPTS), 2-(6-Hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzoic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JORGE, PEDRO et al. "Optical fiber sensing using quantum dots." Sensors. 2007, vol. 7, pages 3489-3534. See pages 3502 and 3491.	1-6,8,10-15
Y		7
A		9
Y	HAN, JUNYAN et al. "Fluorescent indicators for intracellular pH." Chemical Reviews. 2010, vol. 110, pages 2709-2728. See pages 2713-2726.	7
X	TOMASULO, MASSIMILIANO et al. "pH-sensitive ligand for luminescent quantum dots." Langmuir. 2006, vol. 22, pages 10284-10290. See abstract; and pages 10285, 10287 and 10289.	1-6,8,10-15
Y		7
Y	WHITAKER, JAMES E. et al. "Spectral and photophysical studies of benzo[c]xanthene dyes: dual emission pH sensors." Analytical Biochemistry. 1991, vol. 194, pages 330-334. See abstract; and pages 332, 333 and 340.	7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 FEBRUARY 2014 (27.02.2014)

Date of mailing of the international search report

28 FEBRUARY 2014 (28.02.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/010298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	BAI, ZHENHUA et al. "Fluorescent pH sensor based on Ag@SiO ₂ core-shell nanoparticle." ACS Applied Materials & Interfaces. 28 May 2013 (E-pub.), vol. 5, no. 12, pages 5856-5860. See abstract; and pages 5857 and 5859.	1-6,8,10-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/010298

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member

Publication
date

NONE

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/02(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/02; C09K 11/06 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 발광 양자점, pH 변화에 따라 색 변환이 되는 리간드, 백색광, 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid (HPTS), 2-(6-Hydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzoic acid		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JORGE, PEDRO 외 4명 'Optical fiber sensing using quantum dots.' Sensors. 2007년, 7권, 페이지 3489-3534, 페이지 3502 및 3491 참조.	1-6,8,10-15
Y		7
A		9
Y	HAN, JUNYAN 외 1명 'Fluorescent indicators for intracellular pH.' Chemical Reviews. 2010년, 110권, 페이지 2709-2728 참조. 페이지 2713-2726 참조.	7
X	TOMASULO, MASSIMILIANO 외 3명 'pH-sensitive ligand for luminescent quantum dots.' Langmuir. 2006년, 22권, 페이지 10284-10290. 요약; 및 페이지 10285, 10287 및 10289 참조.	1-6,8,10-15
Y		7
Y	WHITAKER, JAMES E. 외 2명 'Spectral and photophysical studies of benzo[c]xanthene dyes: dual emission pH sensors.' Analytical Biochemistry. 1991년, 194권, 페이지 330-334. 요약; 및 페이지 332, 333 및 340 참조.	7
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 02월 27일 (27.02.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 02월 28일 (28.02.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 홍성란 전화번호 +82-42-481-5405 

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	BAI, ZHENHUA 외 5명 'Fluorescent pH sensor based on Ag@SiO ₂ core-shell nanoparticle.' ACS Applied Materials & Interfaces. 2013년 5월 28일 (E-pub.), 5권, 12호, 페이지 5856-5860. 요약; 및 페이지 5857 및 5859 참조.	1-6,8,10-15

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음