

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 3월 6일 (06.03.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/035159 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/02 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007772
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 29일 (29.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0095010 2012년 8월 29일 (29.08.2012) KR
10-2013-0102868 2013년 8월 29일 (29.08.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 이종호 (LEE, Jong-Ho); 120-823 서울시 서대문구 연희3동 73-26, Seoul (KR). 김근태 (KIM, Geun-Tae); 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).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-24 남도빌딩 502호, Seoul (KR).

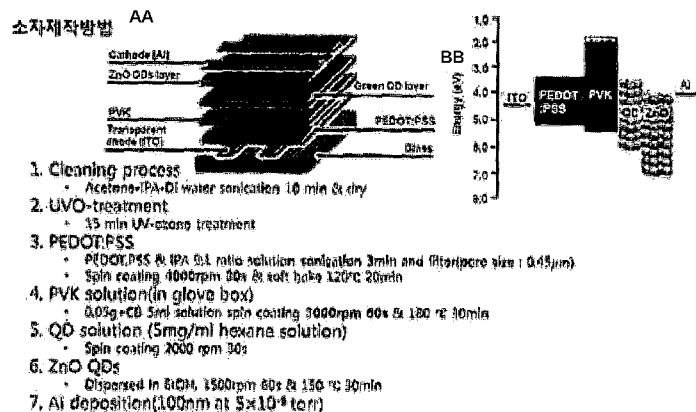
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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: WHITE LIGHT-EMITTING QUANTUM DOT

(54) 발명의 명칭 : 백색 발광 양자점



AA ... Method for manufacturing the device

(57) Abstract: The present invention relates to a white light-emitting quantum dot. More particularly, the present invention relates to a quantum dot and to a method for manufacturing same, the quantum dot comprising a core/shell structure and a ligand attached to the surface of the shell. The ligand includes a light-emitting group. The core/shell structure and the light-emitting group of the ligand may emit light having complementary colors, thus emitting white light overall. The white light-emitting quantum dot according to the present invention may emit white light alone without using a separate filter layer. Therefore, the light-emitting device which adopts the white light-emitting quantum dot of the present invention may have a simple structure while achieving excellent color purity, high stability, and high light-emitting efficiency as compared to conventional light-emitting devices.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/035159 A1



본 발명은 백색 발광 양자점에 관한 것으로, 특히 코어/셸의 구조체와 셸의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점으로서, 상기 리간드가 발광그룹을 포함하며, 상기 코어/셸 구조체와 리간드의 발광그룹은 서로 보색관계인 색을 발광하여 전체적으로 백색광을 발광하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 양자점 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 백색 발광 양자점은 별도의 필터층을 구비하지 않고도 자체만으로 백색광을 발광할 수 있기 때문에 발광소자에 적용시 구조가 단순하면서도 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 고안정성 및 높은 발광효율을 가지게 할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 백색 발광 양자점

기술분야

- [1] 본 발명은 백색 발광 양자점에 관한 것으로, 특히 하나의 양자점 단독으로서 백색 발광이 가능한 백색 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 미국특허 제6501091호 및 WO2012/013272호와 같이 한 가지 색 영역대의 파장만을 발광하는 것에 대하여는 개시되었으나, 하나의 양자점 만으로 백색광을 발광하는 것이 불가능하였으며, 백색광을 구현하기 위해서는 별도의 필터층을 구비하여 발광되는 광의 파장을 바꿔줘야 하는 어려움이 있었으며, 지금까지 많은 필요성에도 불구하고 하나의 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, 우수한 색순도, 고안정성 및 높은 발광효율을 나타낼 수 있는 백색 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 발광그룹을 포함하며,
- [8] 상기 코어/셸 구조체와 리간드의 발광그룹은 서로 보색관계인 색을 발광하여 전체적으로 백색광을 발광하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 양자점을 제공한다.
- [9] 바람직하게는 상기 코어/셸의 구조체는 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하거나 또는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광할 수 있으며,

- [10] 코어/셸의 구조체는 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하며, 코어/셸의 구조체는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하여 전체적으로 백색광을 발광하는 양자점일 수 있다.
- [11] 또한 본 발명은 코어/셸의 구조체가 분산된 용액에 발광그룹을 함유한 리간드를 가한 후, 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 양자점의 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한 본 발명은 발광소자에 있어서, 발광물질로 상기 백색 발광 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자를 제공한다.
- [13] 또한 본 발명은 발광소자의 제조방법에 있어서, 상기 백색 발광 양자점으로 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따른 백색 발광 양자점은 별도의 필터층을 구비하지 않고도 자체만으로 백색광을 발광할 수 있기 때문에 발광소자에 적용시 구조가 단순하면서도 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 고안정성 및 높은 발광효율을 가지게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 모식도를 나타낸 것이다.
- [16] 도 2는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 모식도를 나타낸 것이다.
- [17] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점에 사용된 CdSe/ZnS 합성 모식도이다.
- [18] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 합성 모식도이다.
- [19] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 FT-IR스펙트라이다.
- [20] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 UV 흡수 및 PL 스펙트라이다.
- [21] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 소자 발광 효율을 측정한 그래프이다.
- [22] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 백색 발광 양자점의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

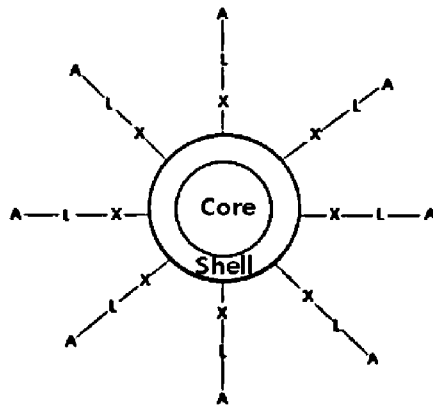
- [23] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [24] 본 발명의 백색 발광 양자점은 코어/셸의 구조체와 셸의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점으로서, 상기 리간드가 발광그룹을 포함하며, 상기

코어/셸 구조체와 리간드의 발광그룹은 서로 보색관계인 색을 발광하여 전체적으로 백색광을 발광하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 양자점이다. 즉 하나의 양자점에 보색관계에 있는 코어/셸의 구조체와 발광그룹을 함유한 리간드를 포함함으로써 하나의 양자점이 전체적으로 백색광을 발광할 수 있는 백색 발광 양자점인 것을 특징으로 한다.

- [25] 본 발명에서 보색관계에 있는 코어/셸의 구조체와 발광그룹을 함유한 리간드의 발광파장은 임의로 조정가능하며, 구체적인 일례로 상기 코어/셸의 구조체는 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하거나 또는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광할 수 있으며,
- [26] 코어/셸의 구조체는 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하며, 코어/셸의 구조체는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하여 양자점은 전체적으로 백색광을 발광 할 수 있다.
- [27] 상기 리간드는 발광그룹 및 셸과 발광그룹을 연결하는 연결그룹을 포함하며, 필요에 따라 연결그룹과 발광그룹 사이에 스페이서를 포함할 수 있다.
- [28] 하기 구조식 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광 양자점의 모식도를 나타낸 것이다.

[29] [구조식 1]

[30]



[31]

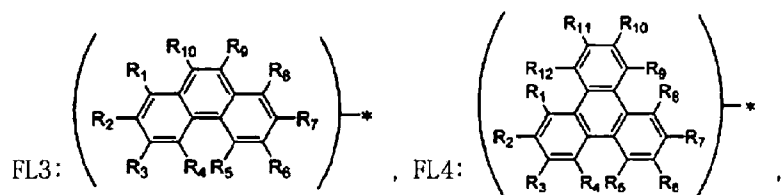
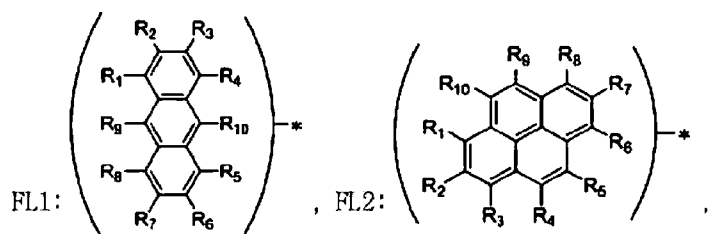
[32] 상기 구조식 1에서, A는 발광그룹을 나타내며, L은 스페이서, X는 연결그룹을 나타낸다.

[33] 본 발명의 백색 발광 양자점에서 코어/셸 구조체는 공지의 코어/셸 구조체를 사용할 수 있으며, 일례로 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,

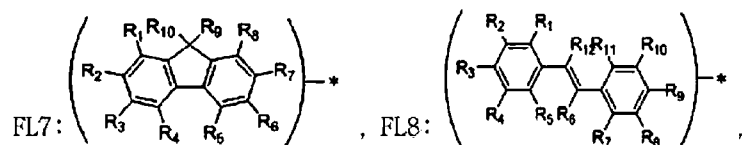
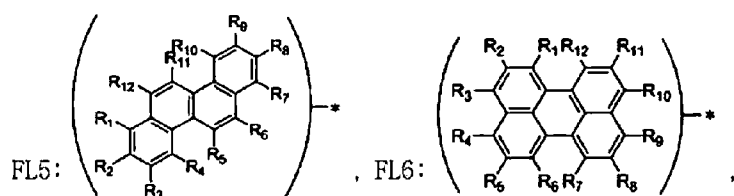
CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, Al₂O₃, Al₂S₃, Al₂Se₃, Al₂Te₃, Ga₂O₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, Ga₂Te₃, In₂O₃, In₂S₃, In₂Se₃, In₂Te₃, SiO₂, GeO₂, SnO₂, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbO₂, PbS, PbSe, PbTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, 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.

- [34] 상기 코어/셸의 구조체의 평균 직경은 보색관계를 고려하여 임의로 조절가능하며, 1-12 nm인 것을 사용할 수 있다. 일례로 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 코어/셸의 구조체는 5-12 nm의 직경, 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 코어/셸의 구조체는 1-3 nm의 직경을 가지게 할 수 있으며, 바람직하기로 상기 코어/셸의 구조체는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 것을 사용하는 것이 좋다.
- [35] 또한 본 발명의 백색 발광 양자점에서 리간드에 함유된 상기 코어/셸의 구조체의 발광색과 보색관계인 색을 발광하여 양자점이 전체적으로 백색광을 발광할 수 있는 발광그룹이 적용된다. 일례로 상기 코어/셸의 구조체가 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하며, 코어/셸의 구조체는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 그룹을 사용한다.
- [36] 상기 발광그룹은 공지의 발광 그룹을 사용할 수 있으며, 예로서 형광 또는 인광 발광그룹을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 그룹은 하기 FL1 내지 FL38, 또는 PL1 내지 PL59 들 중 하나일 수 있으며, 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 그룹은 하기 FL1 내지 FL38, 또는 PL1 내지 PL59 들 중 하나일 수 있다.
- [37] 하기 FL1 내지 FL38, 또는 PL1 내지 PL59에서 *는 연결부분이며, 여기서 연결부분은 괄호안의 치환위치 중 하나 이상에 연결될 수 있으며, R1 내지 R16은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기; C₂~C₄₀의 알케닐기; C₁~C₄₀의 알콕시기; C₃~C₄₀의 시클로알킬기; C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기; C₆~C₄₀의 아릴기; C₃~C₄₀의 헤테로아릴기; C₃~C₄₀의 아르알킬기; C₃~C₄₀의 아릴옥시기; C₃~C₄₀의 아릴싸이오기 또는 Si이다. 임의적으로 R₁ 내지 R₁₆에서 선택된 2개 이상은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며 S, N, O, Si가 포함될 수 있다.

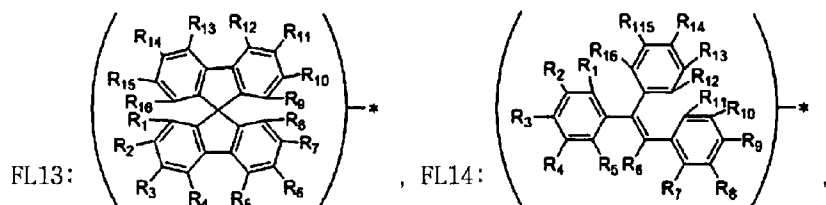
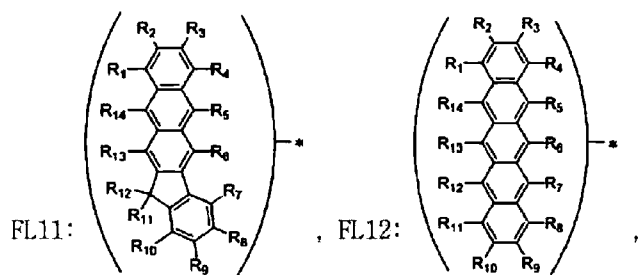
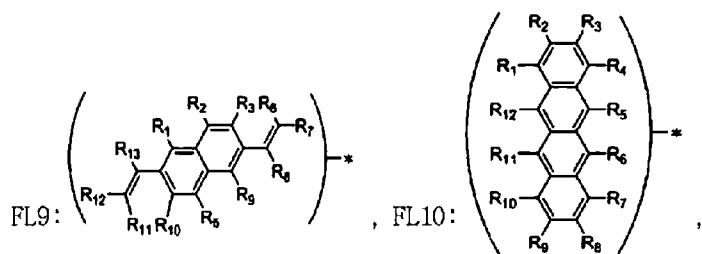
[38]



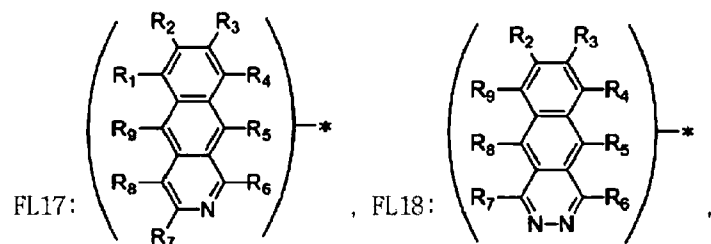
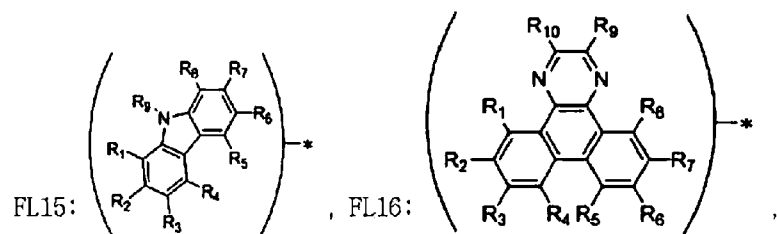
[39]



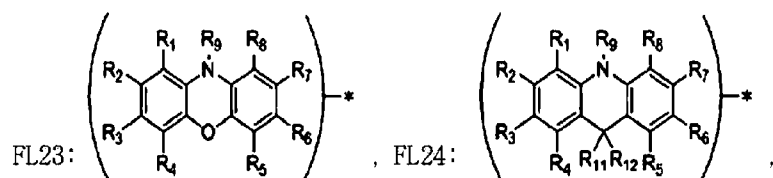
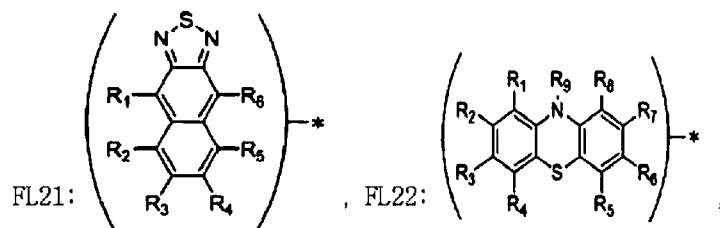
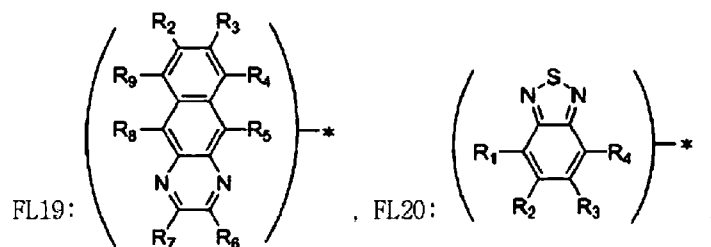
[40]



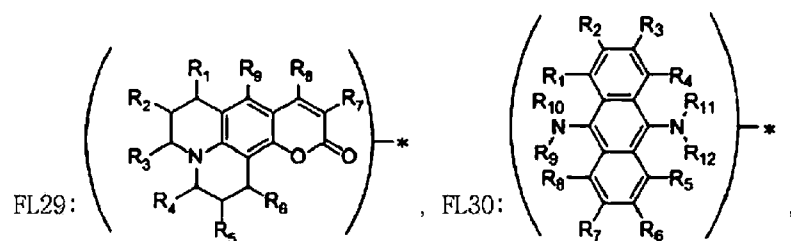
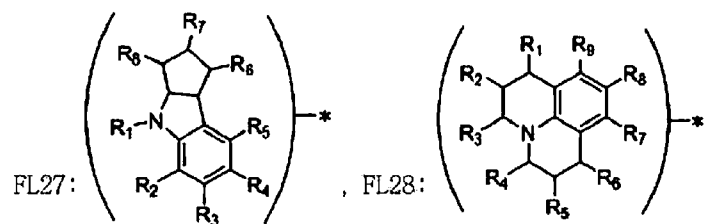
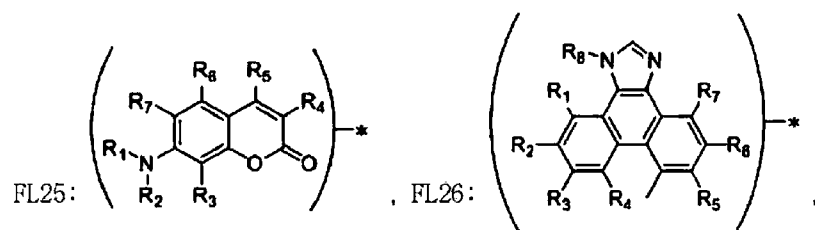
[41]



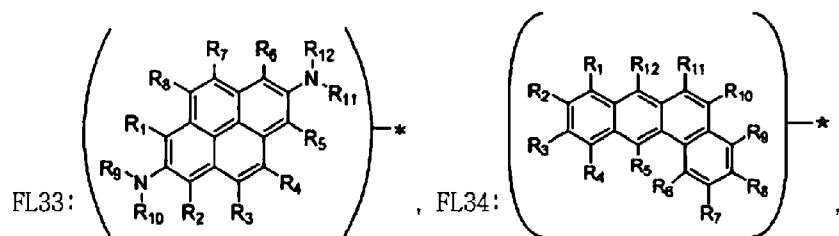
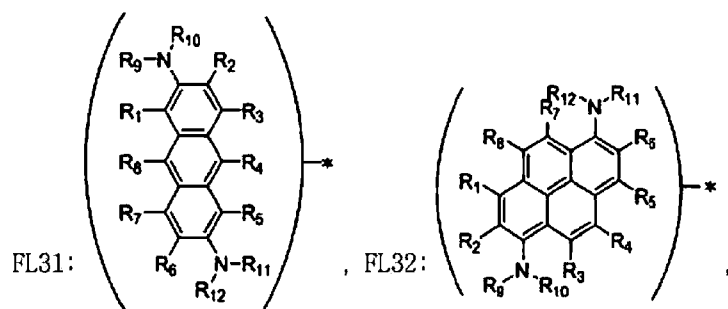
[42]



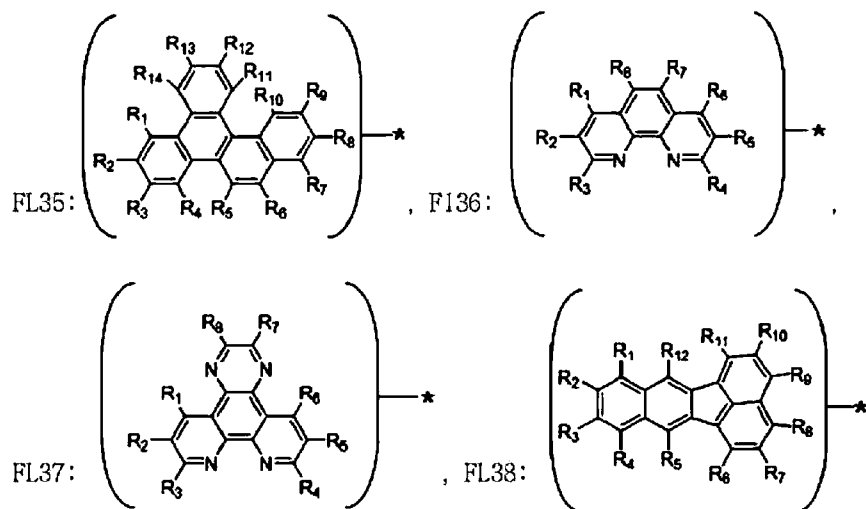
[43]



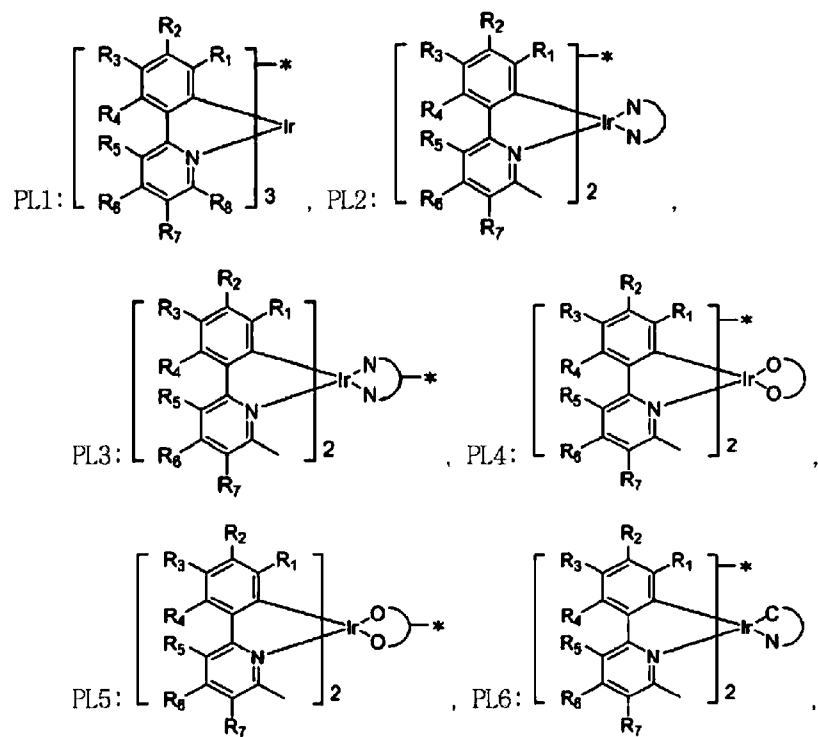
[44]



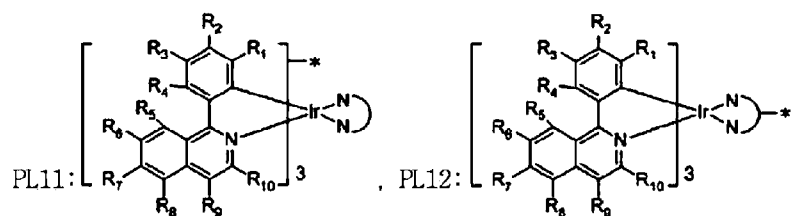
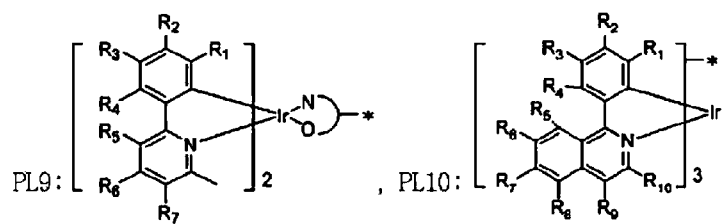
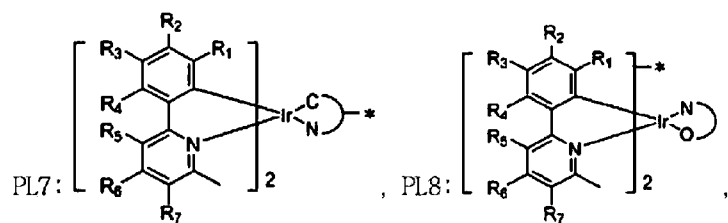
[45]



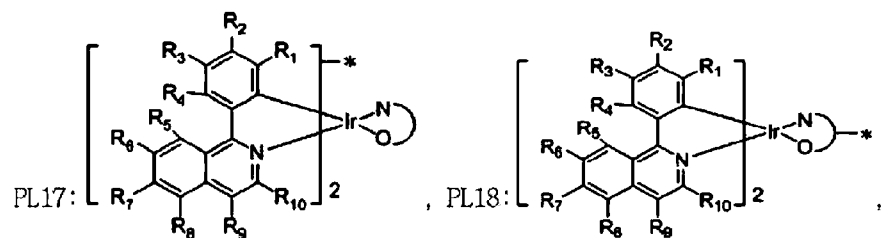
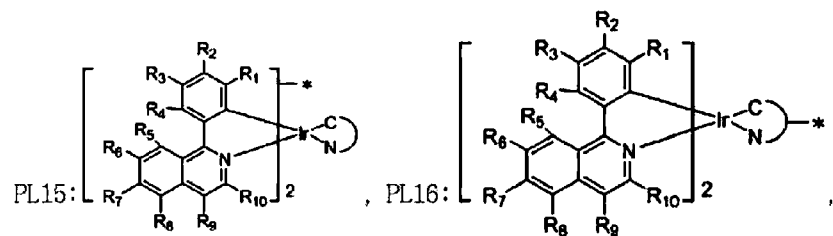
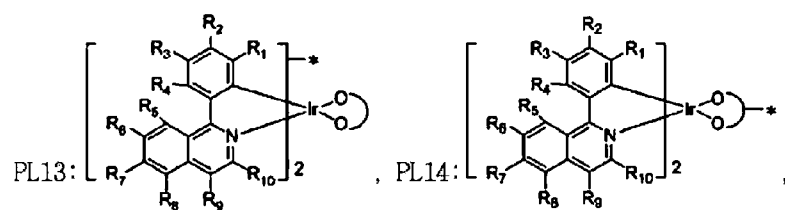
[46]



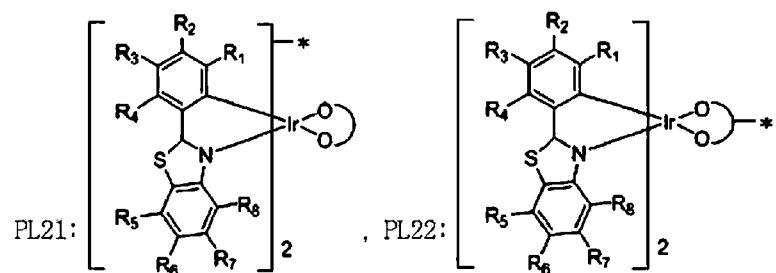
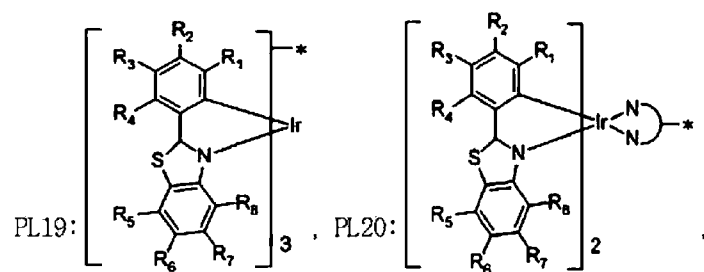
[47]



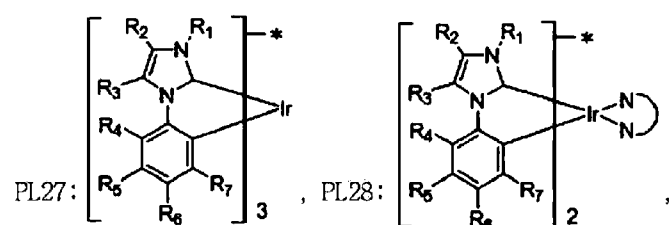
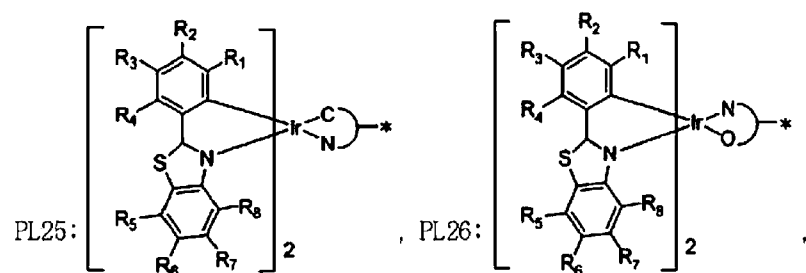
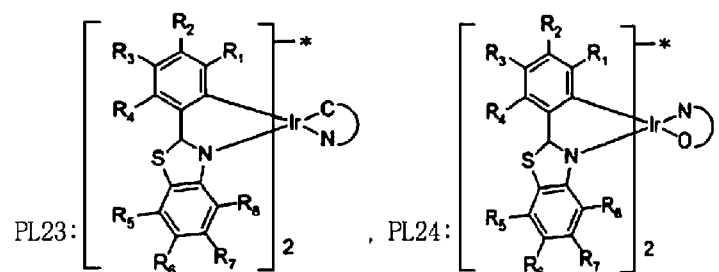
[48]



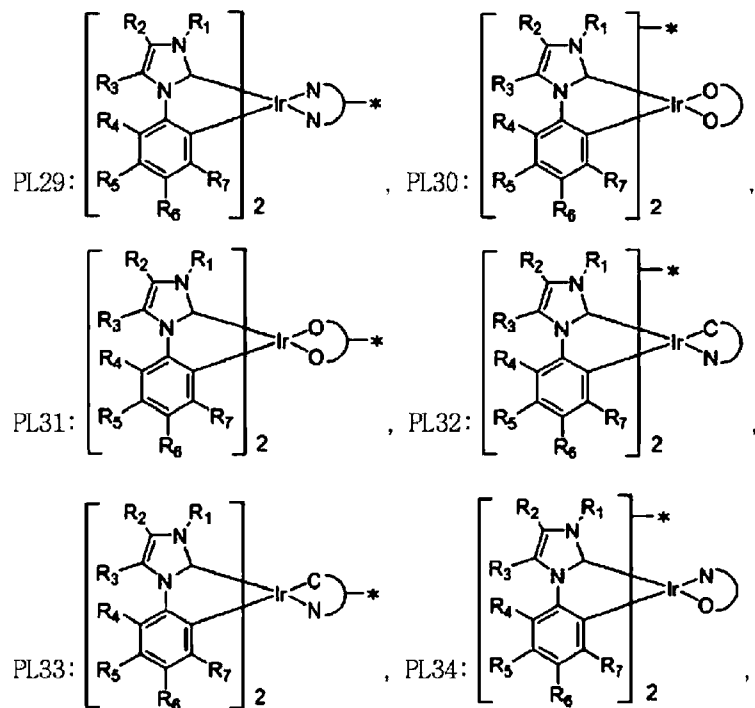
[49]



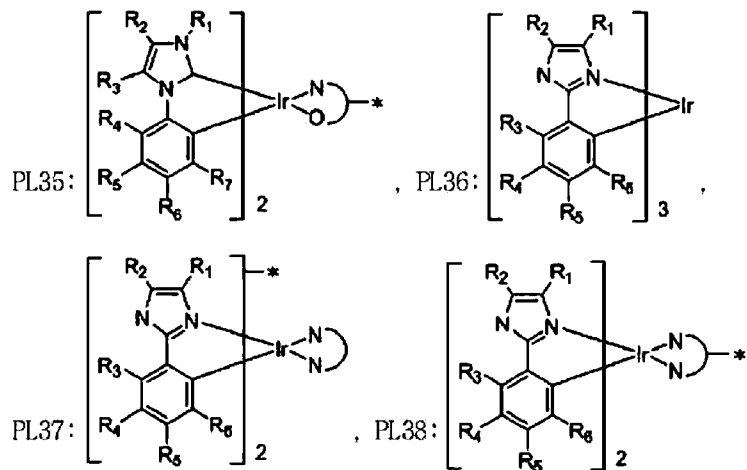
[50]



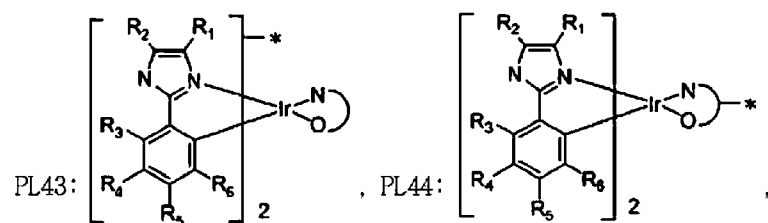
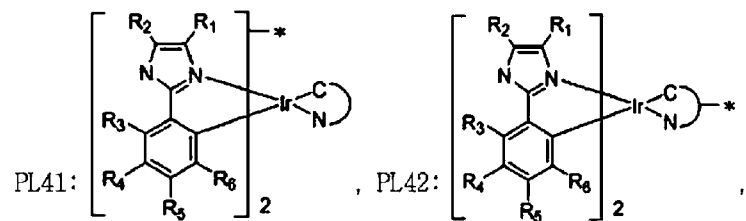
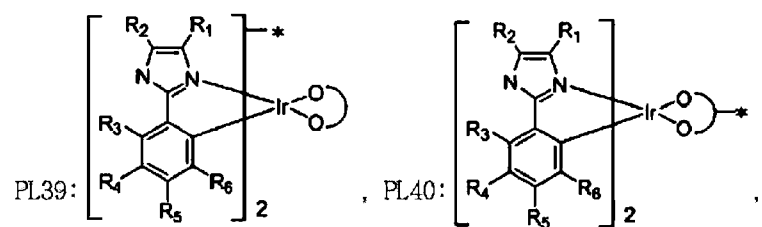
[51]



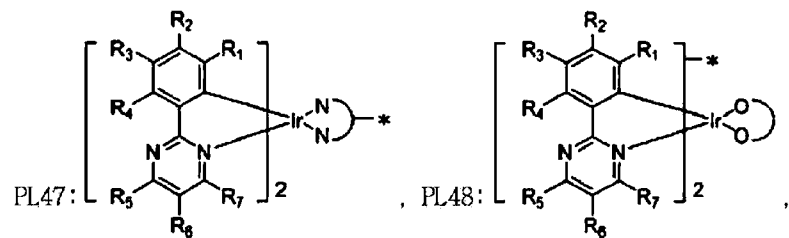
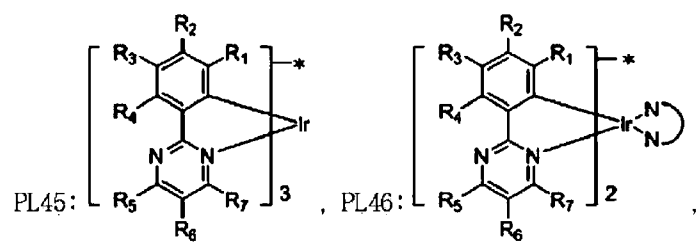
[52]



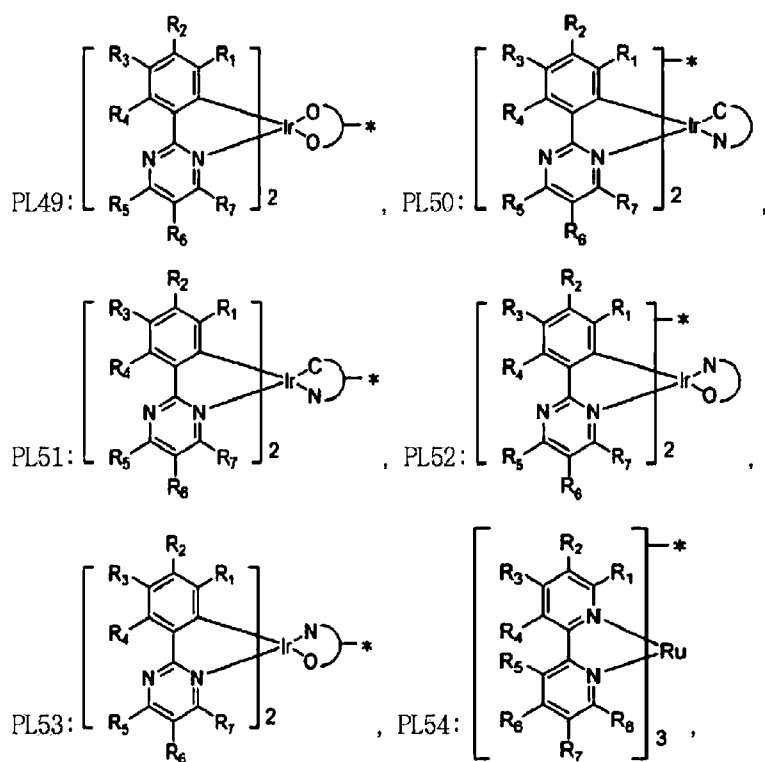
[53]



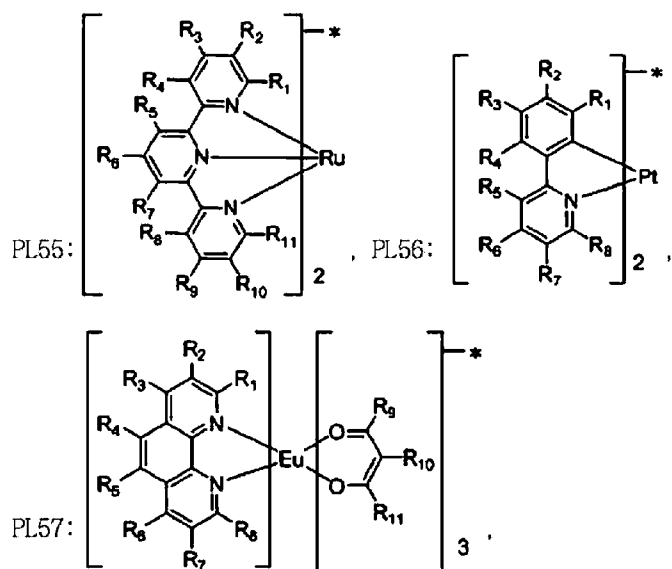
[54]



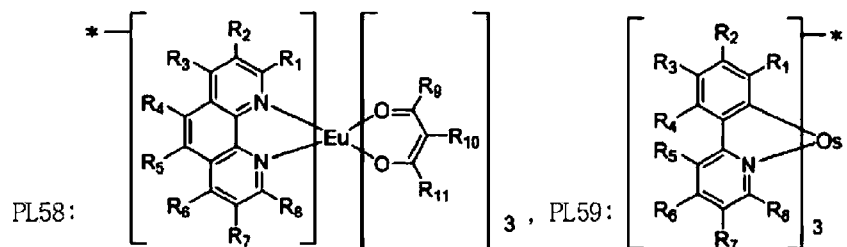
[55]



[56]

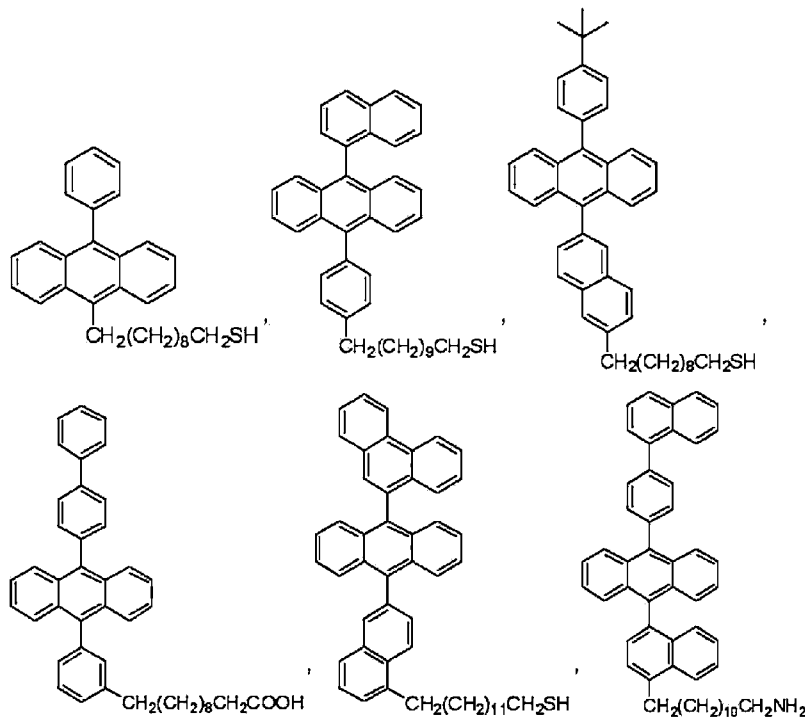


[57]

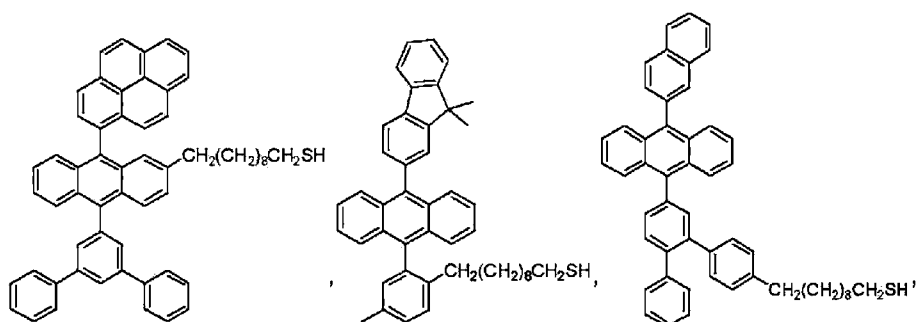


[58]

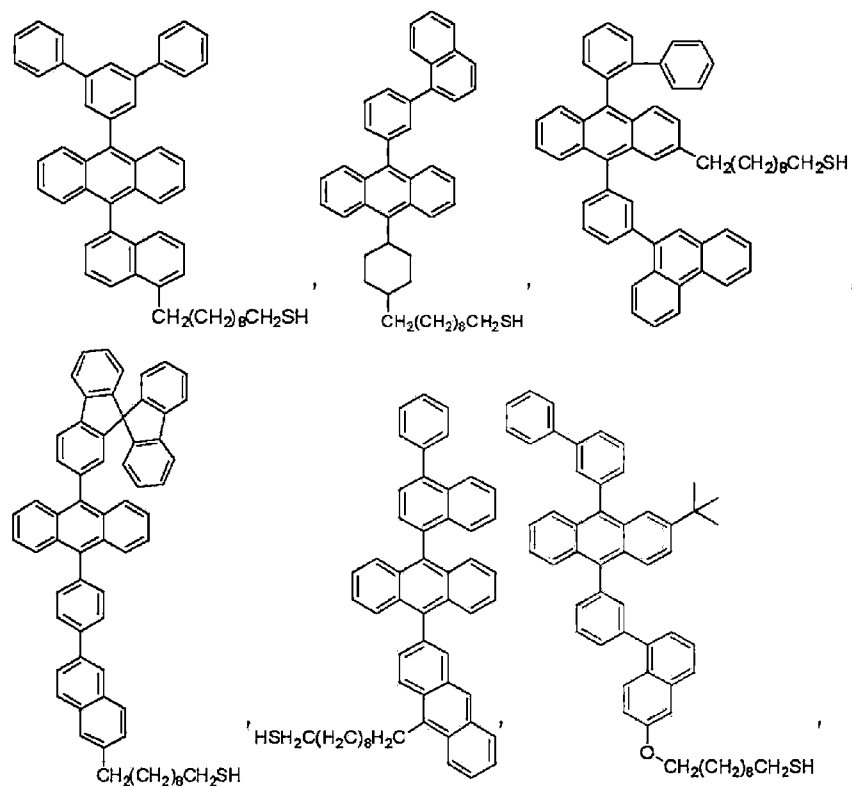
- [59] 바람직하기로 상기 발광그룹은 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 그룹인 것이 좋다.
- [60] 또한 본 발명의 백색 발광 양자점에서 상기 연결그룹은 셀에 부착되면서 발광그룹 또는 스페이서에 연결될 수 있는 연결기이면 특별히 한정되지 않으며, 일예로 씨올(thiol)기, 카르복시기, 아민기, 포스핀(phospine)기, 및 포스파이드(phosphide)기로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 기를 사용할 수 있다. 바람직하기로 상기 연결기는 씨올기이다.
- [61] 또한 본 발명의 백색 발광 양자점에서는 상기 발광그룹과 연결그룹 사이에 스페이서를 더욱 포함할 수 있다. 상기 스페이서는 코어/셀 구조체에 부착될 수 있는 발광그룹을 개수를 늘려주고, 백색 발광 양자점 제조시 발광물질을 포함한 리간드의 용매에 대한 분산을 용이하게 할 수 있다. 구체적으로 상기 스페이서는 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 $C_1 \sim C_{30}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $Si_1 \sim Si_{30}$ 의 실란이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [62] 바람직하기로 본 발명에서 발광그룹, 스페이서 및 연결그룹을 모두 포함하며, 일예로 하기와 같은 구조일 수 있다. 하기 구조들에서 -SH의 H 부분이 코어/셀 구조체와 결합하는 부분이다.
- [63] 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하기에 적합한 구조:
- [64]



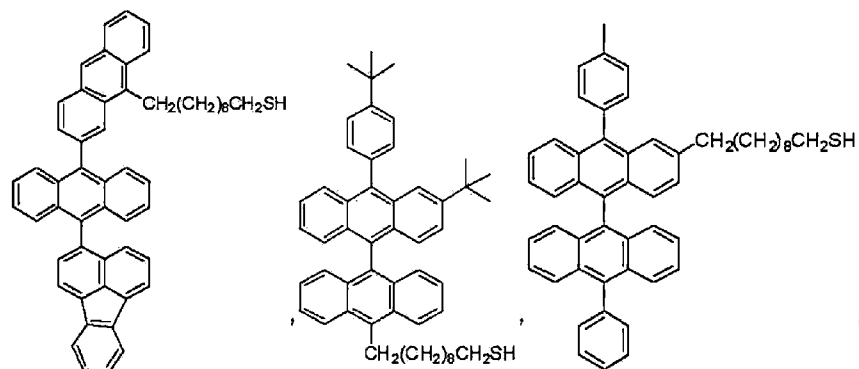
[65]



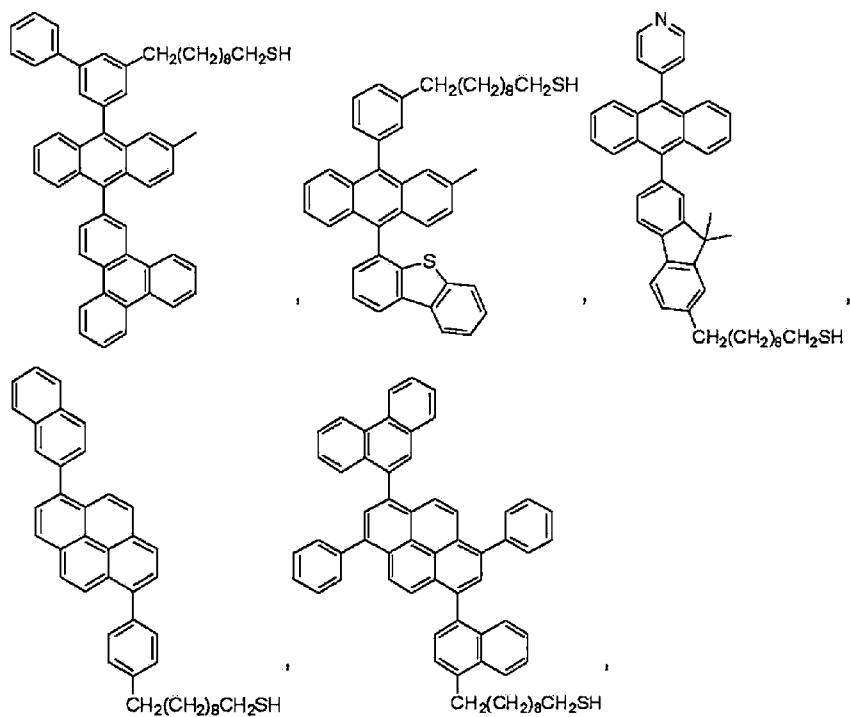
[66]



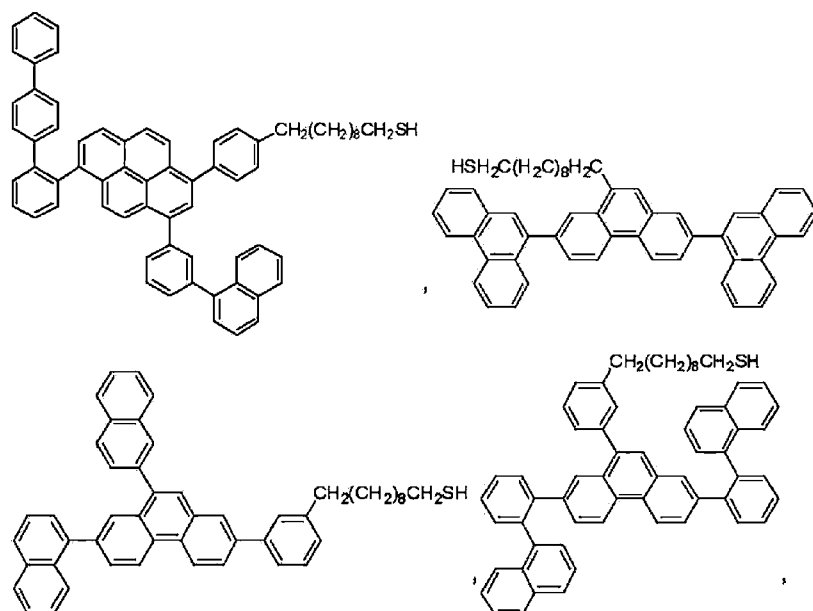
[67]



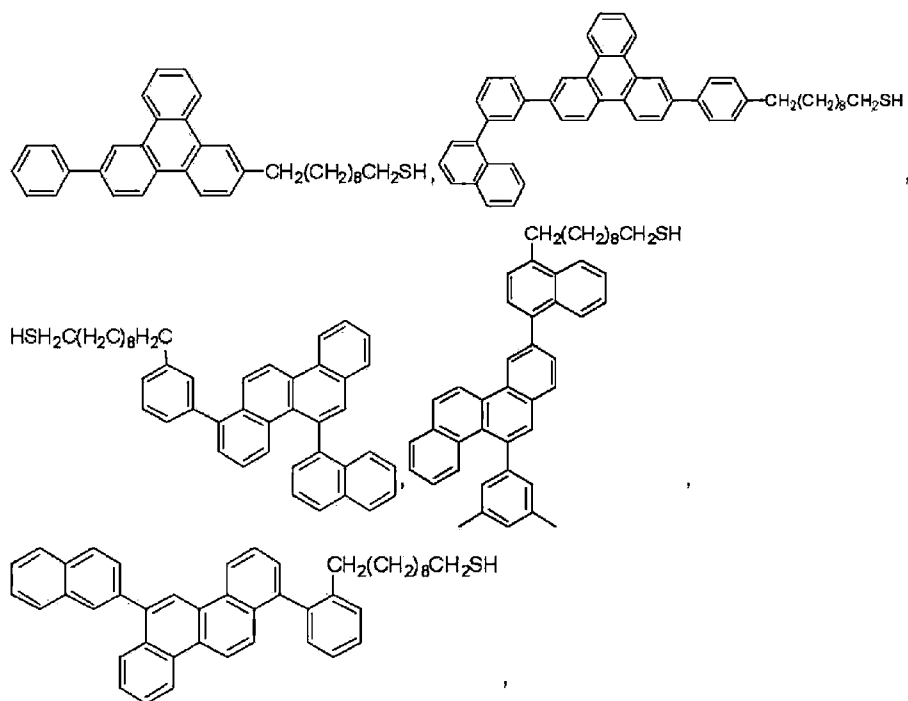
[68]



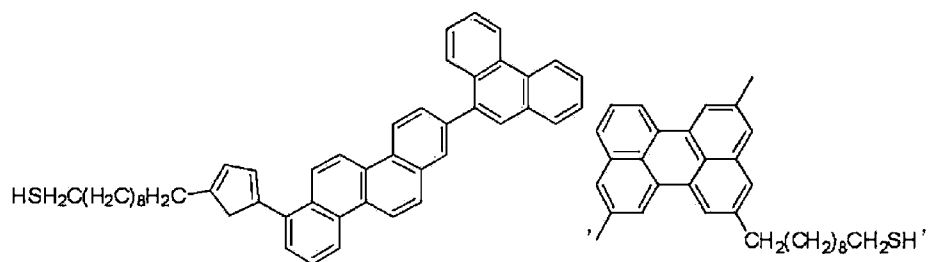
[69]



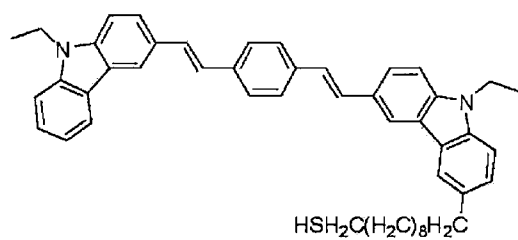
[70]



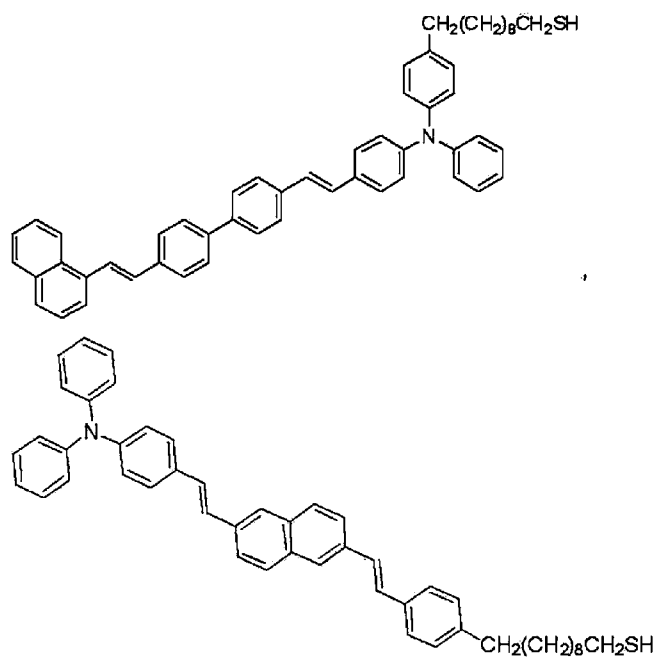
[71]



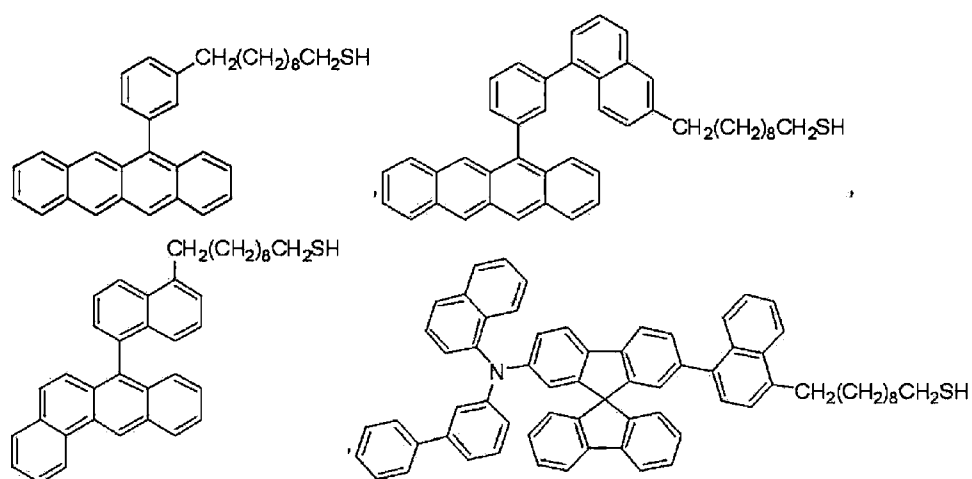
[72]



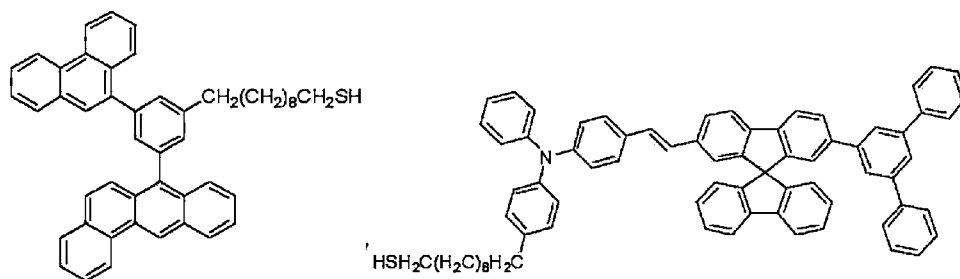
[73]



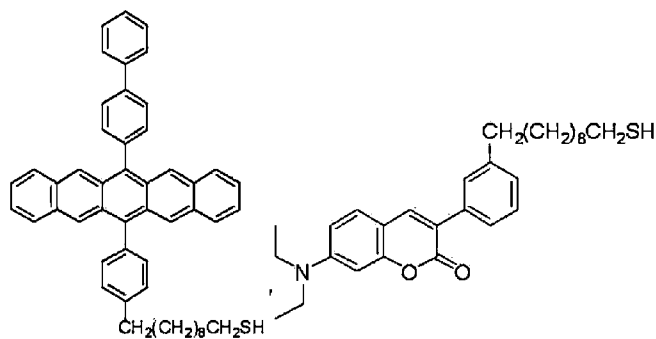
[74]



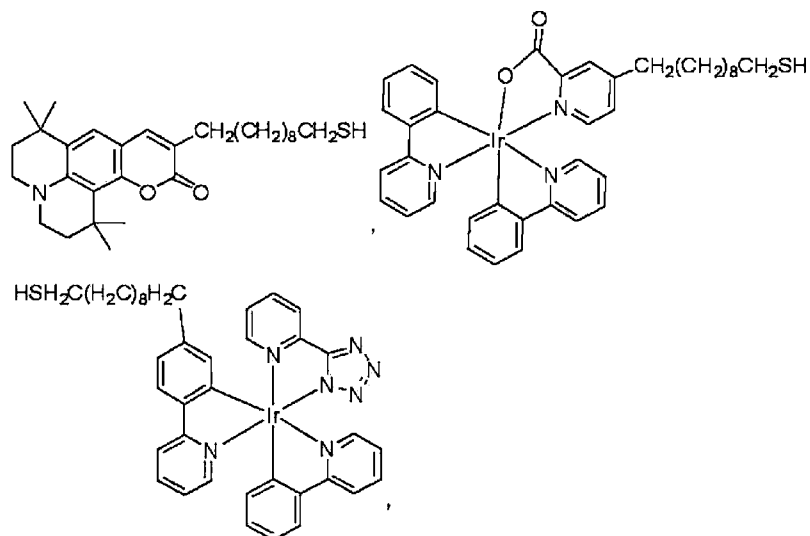
[75]



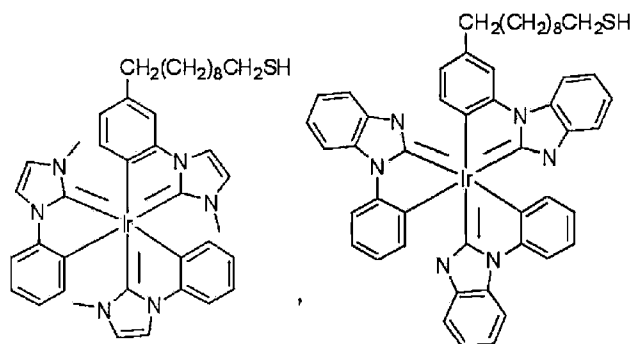
[76]



[77]



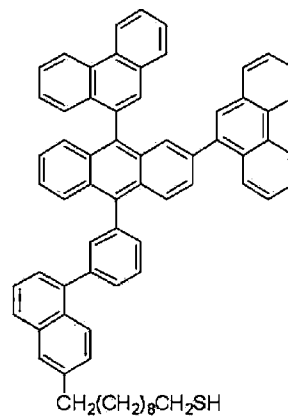
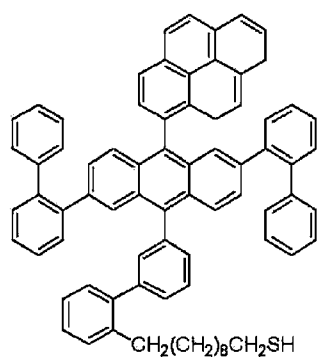
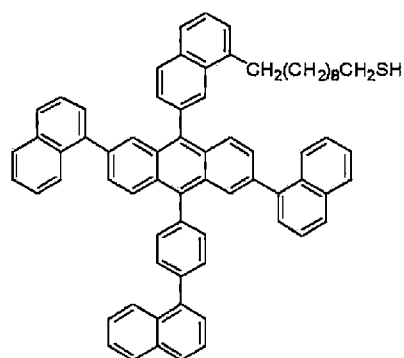
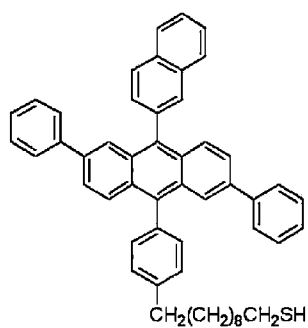
[78]



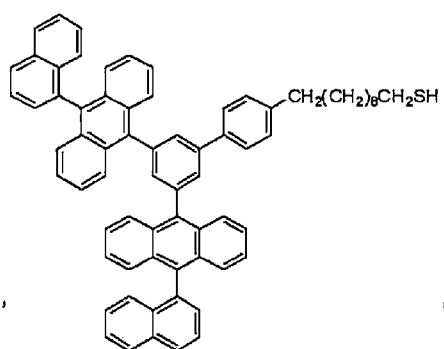
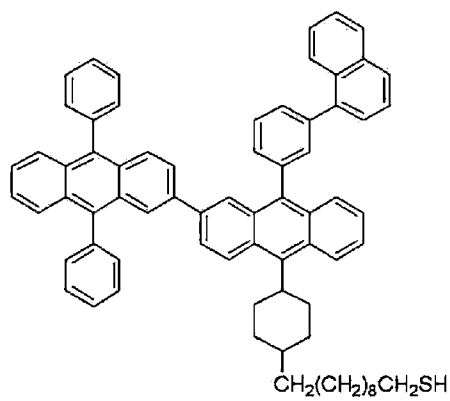
[79]

[80] 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하기에 적합한 구조:

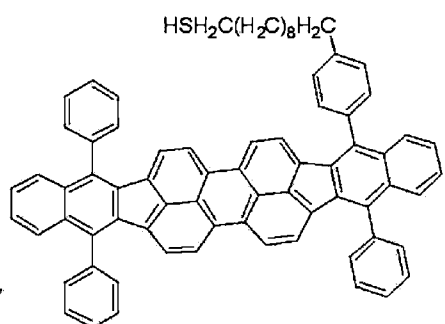
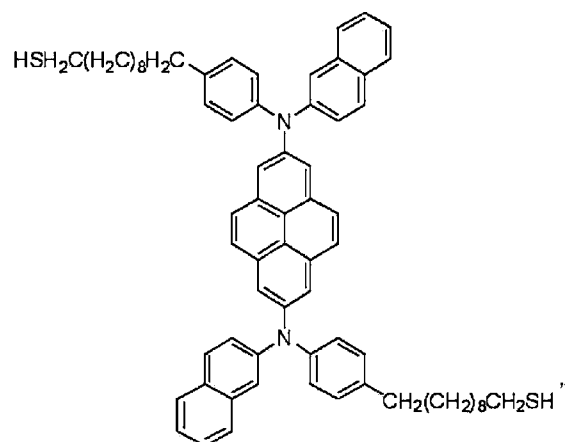
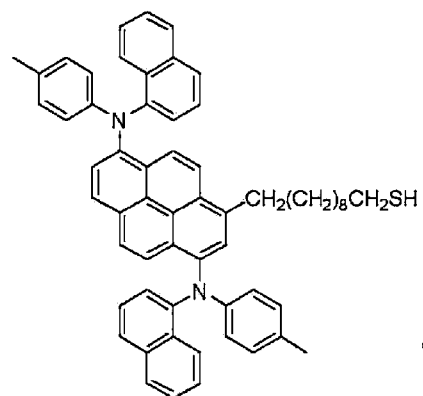
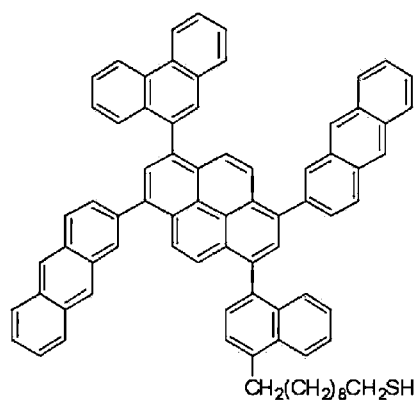
[81]



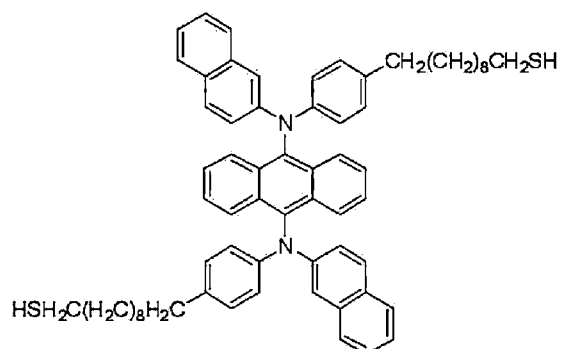
[82]



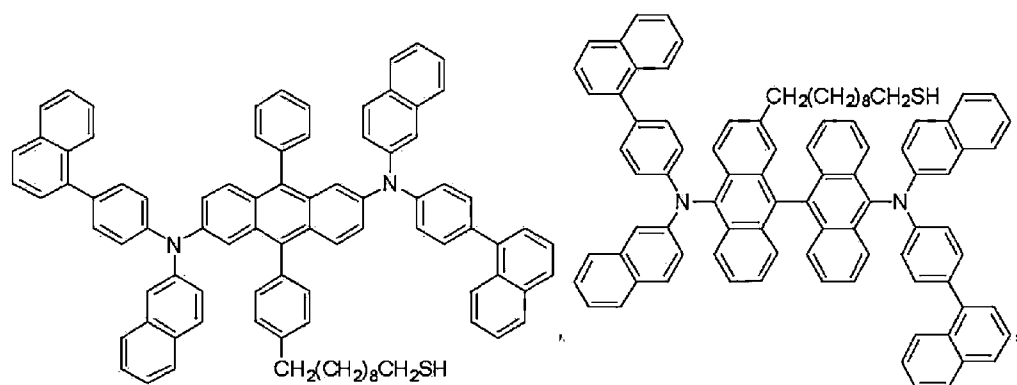
[83]



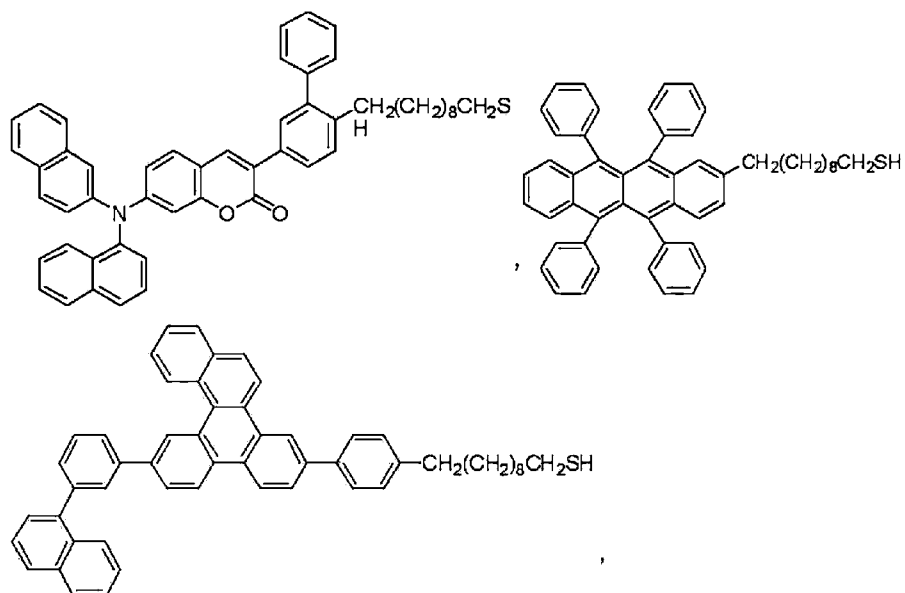
[84]



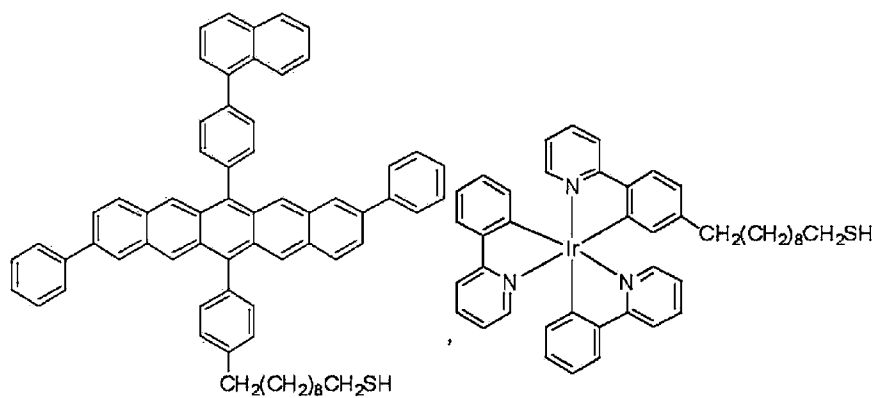
[85]



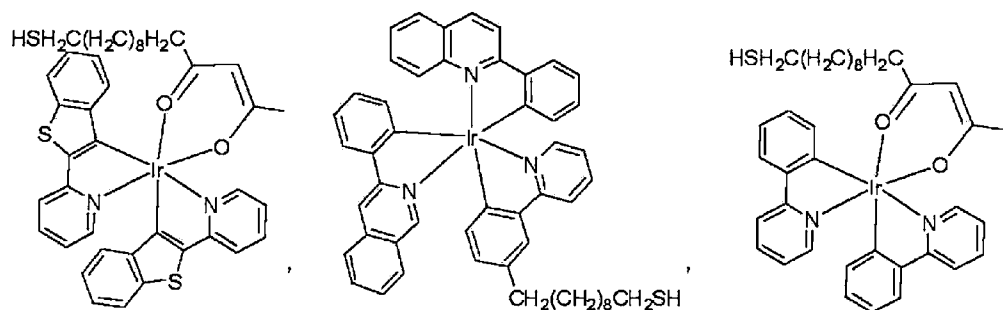
[86]



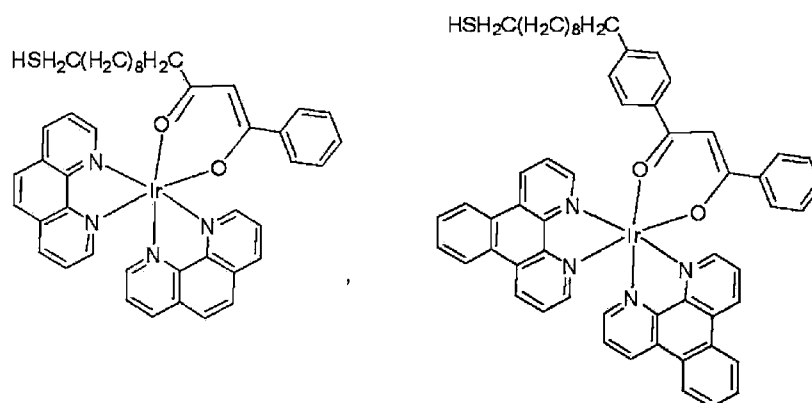
[87]



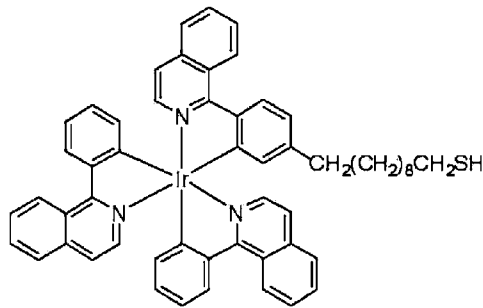
[88]



[89]



[90]



[91]

[92]

본 발명에서 리간드에 발광그룹을 포함한 전체 백색 발광 양자점의 크기는 임의로 조절 가능하며, 바람직하기로는 5 내지 30 nm, 더욱 바람직하기로는 10-20 nm인 것이 좋다. 또한 본 발명에서 코어/셸 구조체와 발광그룹의 발광세기는 임의로 조절가능하며 바람직하기로는 본 발명에서 보색관계에 있는 코어/셸 구조체와 발광그룹의 발광강도비는 그 차이가 30% 이내인 것이 바람직하다. 즉, 400 이상 500 미만 nm 영역대의 발광강도가 1일 때 500 이상 800 이하 nm 영역대의 발광강도는 0.7-1.3이 바람직하며, 0.7 이하 일 경우는 색순도가 Blue shift하게 되며, 1.3 이상일 경우는 색순도가 Red shift하게 되어 전체적으로 양자점이 백색 발광이 어려워 질 수 있다. 또한 500 이상 800 이하 nm 영역대의 발광강도가 1일 때 400 이상 500 미만 nm 영역대의 발광강도는 0.7-1.3인 것이 좋으며, 0.7 이하 일 경우는 색순도가 Red shift하게 되며, 1.3 이상일 경우는 색순도가 Blue shift하게 되어 전체적으로 양자점이 백색 발광이 어려워 질 수 있다.

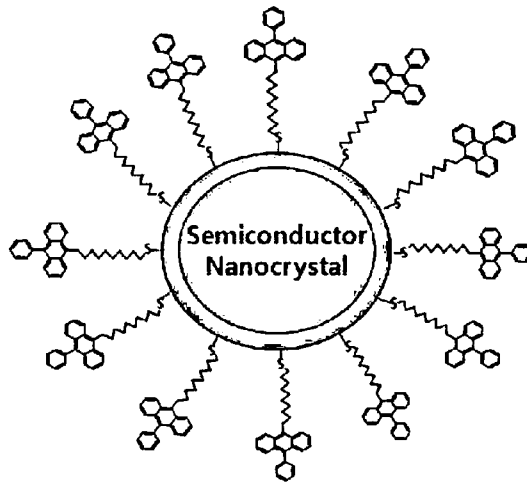
[93]

하기 구조식 2는 본 발명의 구체적인 일예에 따른 백색 발광 양자점의 모식도를 나타낸 것으로, 발광물질이 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하므로, 코어/셸 구조체는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 크기의 구조체로서 코어는 CdSe, 셸은 ZnS를 사용할 수 있다.

[94]

[구조식 2]

[95]



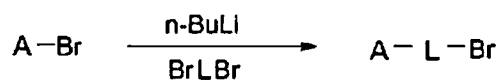
[96]

[97] 본 발명에 따른 백색 발광 양자점은 코어/셸의 구조체가 분산된 용액에 발광그룹을 함유한 리간드를 가한 후, 교반하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 상기에서 코어/셸의 구조체의 제조는 공지된 방법들이 사용될 수 있음은 물론이며, 구체적으로 도 1에 기재된 합성방법을 따를 수 있다.

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

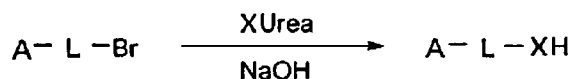
[99] [반응식 1]

[100]



[101] [반응식 2]

[102]



[103]

[104] 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.

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

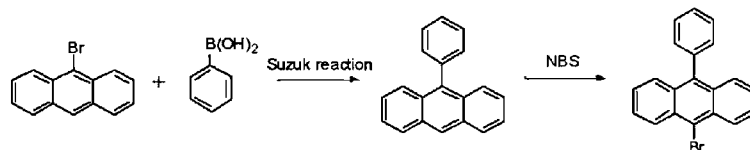
[106] 일례로 발광소자는 일실시예에 따르면 기판 - 음극 - 본 발명에 따른 백색 발광 양자점으로 형성한 발광층 - 양극이 순차적으로 형성될 수 있도록 구성할 수

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.

- [107] 본 발명에서 백색 발광 양자점을 이용한 발광소자(QLED) 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며, 상기 발광층을 포함한 각각의 유기막의 두께는 30 내지 100 nm인 것으로 제조할 수 있다.
- [108] 본 발명에 따라 백색 발광 양자점을 사용하여 발광층으로 사용하는 경우, 예를 들어 전자수송 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.
- [109] 상기 정공수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [110] 상기 전자수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [111] 상기 정공억제층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어 LiF, BaF₂ 또는 MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [112] 보다 구체적으로 본 발명의 발광소자는 도 2에 기재된 방법에 따라 제조될 수도 있다.
- [113] 상기와 같이 제조된 본 발명에 따른 발광소자는 별도의 필터층을 구비하지 않고도 자체만으로 백색광을 발광할 수 있기 백색 발광 양자점으로 발광층을 형성하기 때문에 구조가 단순하면서도 안정성이 높으며, 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 및 높은 발광효율을 가지게 된다.
- [114] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [115] [합성에 1] 9-브로모-10-페닐안트라센의 합성(발광물질의 합성)
- [116] 아르곤 또는 질소분위기하에서, 250 ml 들이 플라스크에, 2-나프탈렌보론산 4.2 g, 9-브로모안트라센 6.8 g, 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.6 g, 톨루엔 50 ml 및 탄산나트륨 8.4 g을 물 50 ml에 용해한 시킨 것을 넣고, 환류하면서 24시간 가열 교반하였다. 반응 후, 실온까지 냉각시켜 석출한 결정을 여과 분리하였다. 이를 톨루엔으로 재결정화하여, 7.5 g의 결정을 수득하였다.

- [117] 아르곤 또는 질소분위기하에서, 250 ml 들이 플라스크에, 상기 결정 7.5 g과 탈수처리한 DMF(다이메틸폼아마이드) 100 ml를 넣고, 80 °C로 가열하고, 원료를 용해시킨 후, 50 °C에서 N-브로모석신산이미드 4.8 g을 가하여, 2시간 교반했다. 반응 종료 후, 정제수 200 ml에 반응액을 주입하여 석출한 결정을 여과 분리하였다. 이를 톨루엔으로 재결정화하여, 6.8g의 결정을 수득하였다.

[118]

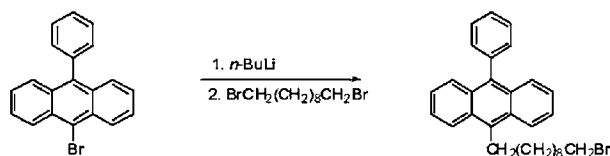


[119] [합성에 2]

[120] 9-(10-브로모데실)-10-페닐안트라센 (스페이스 합성)

- [121] 9-브로모-10-페닐안트라센 8 g를 anhydrous diethyl ether 300 ml에 녹였다. 여기서 0 °C에서 *n*-BuLi(2 M) 18 ml를 천천히 넣었다. 0 °C에서 1시간 유지 후 1.10-다이브로모데칸 21.6 ml를 넣었다. 30 분 후 2시간 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 연두색 오일상 9-(10-브로모데실)-10-페닐안트라센 5.7 g (50%)을 얻었다.

[122]

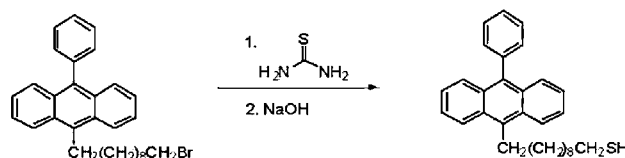


- [123] ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.32 (2H, d), 7.63 (2H, d), 7.59(9H, m), 3.92 (2H, t), 3.65 (2H, t), 1.70-1.68 (2H, m), 1.64-1.60 (4H, m), 1.52(10H, m)

[124] [합성에 3] 화합물 DJ-A-1 합성

- [125] 9-(10-브로모데실)-10-페닐안트라센 4 g(1eq)와 싸이오우레아 1.3 g(2eq)를 무수에탄올 50 ml에 녹이고 4시간 환류 교반하였다. 여기에 6 M의 수산화나트륨 50 ml를 넣고 2시간 환류 교반하였다. 반응이 더 이상 진행되지 않으면 에탄올 제거 후 에틸 아세테이트 30 ml로 3 회 추출하였다. 브라인 용액으로 씻어준 후 무수황산마그네슘으로 수분제거 후 CHCl₃을 이동상으로 컬럼분리하여 연두색 오일상 10-(10-phenylanthracen-9-yl)decane-1-thiol 1.4 g (39%)를 얻었다.

[126]



- [127] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian400MHz): δ 1.26-1.38 (6H, m), 1.43-1.46 (4H, m), 1.62-1.66 (2H, m), 1.85-1.90 (4H, m), 3.42 (2H, t, J

=6.8Hz), 3.64-3.69(2H, m), 7.31-7.35(2H, m), 7.40-7.42(2H, m), 7.48-7.59(5H, m), 7.66(2H, d, $J=8.8$ Hz), 8.33(2H, d, $J=9.2$ Hz).

[128] LC-MS (LC:Agilent 1200, MS:LCQ Advantage Max): Mobile phase from 0% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 100% [CH₃CN+0.01% HFBA+1.0% IPA] to 0% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 100% [CH₃CN+0.01% HFBA+1.0% IPA] in 6.0 min). Purity is 99.72%, $R_t=2.48$ min; MS Calcd.: 426.24; MS Found 426.2 [M].

[129] [합성예 4] 화합물 DJ-A-2 합성

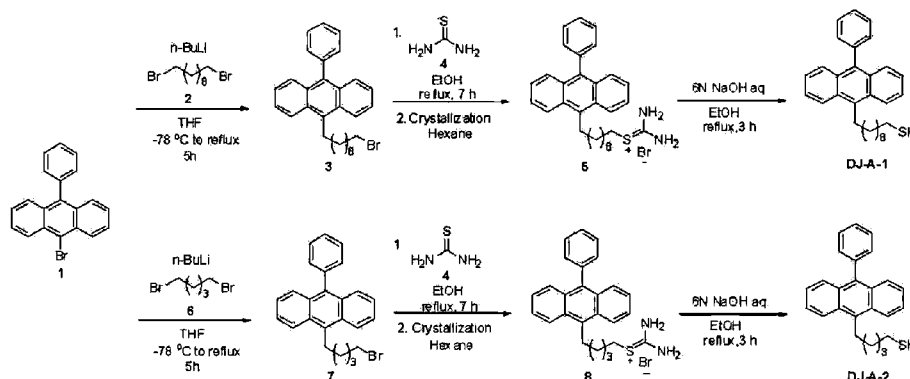
[130] 상기 합성예 1에서 합성예 3] 과정을 반복하였으며, 단 합성예 2에서 1,10-다이브로모데켄 대신 1,5-dibromopentane을 사용하였고, Pale yellow DJ-A-2를 합성하였다.

[131] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian 400MHz): δ 1.45 (1H, t, $J=7.6$ Hz), 1.74-1.81(4H, m), 1.87-1.92(2H, m), 2.60(2H, q, $J=7.6$ Hz), 3.66-3.70(2H, m), 7.32-7.35(2H, m), 7.40-7.42(2H, m), 7.48-7.54(3H, m), 7.55-7.59(2H, m), 7.66(2H, d, $J=8.4$ Hz), 8.31(2H, d, $J=8.8$ Hz).

[132] LC-MS (LC:Agilent 1200, MS:LCQ Advantage Max): Mobile phase from 10% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 90% [CH₃CN+0.01% HFBA+1.0% IPA] to 5% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 95% [CH₃CN+0.01% HFBA+1.0% IPA] in 6.0 min). Purity is 99.52%, $R_t=2.61$ min; MS Calcd.: 356.16; MS Found 356.2 [M].

[133] 상기 합성예 3 및 4의 전체 반응모식도는 다음과 같다.

[134]



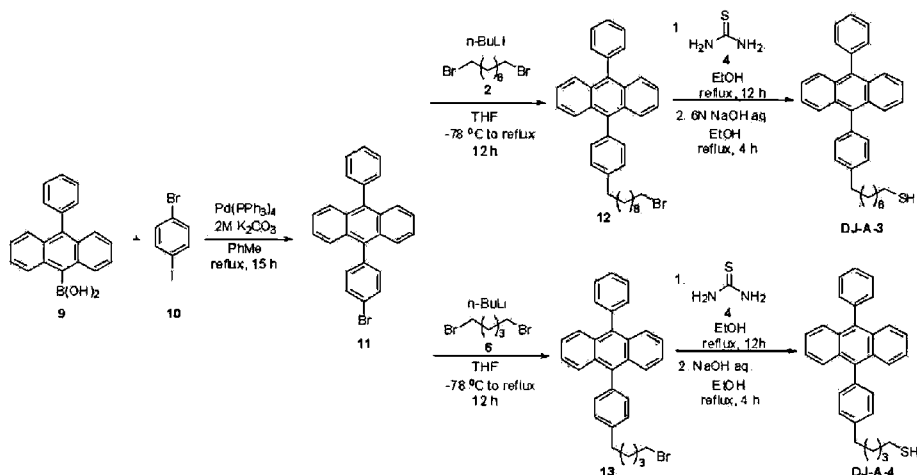
[135] [합성예 5] 화합물 DJ-A-3 합성

[136] 상기 합성예 1에서 합성예 3의 과정을 반복하였으며, 단 합성예 1에서 9-bromo-10-phenyl anthracene 대신 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene 사용하였고, 하얀색 고체 DJ-A-3를 합성하였다.

[137] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian 400MHz): δ 1.32-1.45 (12H, m), 1.60-1.63 (2H, m), 1.75-1.78 (2H, m), 2.52 (2H, q, $J=7.6$ Hz), 2.75-2.79(2H, m), 7.30-7.32(4H, m), 7.35-7.41(4H, m), 7.46-7.48(2H, m), 7.53-7.6

1(3H,m),7.66-7.73(4H,m).

- [138] LC-MS (LC:Agilent 1200, MS:LCQ Advantage Max): Mobile phase from 0% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 100% [CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]to0%[water+0.01%HFBA+1.0%IPA]and100%[CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]in10min).Purityis99.62%,Rt=3.94min;MSCalcd.:502.27;MSFound502.2[M].
- [139] [합성예 6] 화합물 DJ-A-4 합성
- [140] 상기 합성예 5에서 1,10-다이브로모테켄 대신 1,5-dibromopentane을 사용하였고, Pale yellow 고체 DJ-A-4를 합성하였다.
- [141] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian400MHz): δ 1.39 (1H, t, *J* =7.6Hz),1.54-1.60(2H,m),1.73-1.82(2H,m),2.61(2H,q,*J*=7.6Hz),2.79-2.82(2H,m),7.31-7.33(4H,m),7.39-7.40(4H,m),7.47-7.49(2H,m),7.54-7.60(3H,m),7.67-7.73(4H,m).
- [142] LC-MS (LC:Agilent 1200, MS:LCQ Advantage Max): Mobile phase from 5% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 95% [CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]to0%[water+0.01%HFBA+1.0%IPA]and100%[CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]in6.0min).Purityis99.58%,Rt=2.85min;MSCalcd.:432.19;MSFound432.2[M].
- [143] 상기 합성예 5 및 6의 전체 반응모식도는 다음과 같다.
- [144]

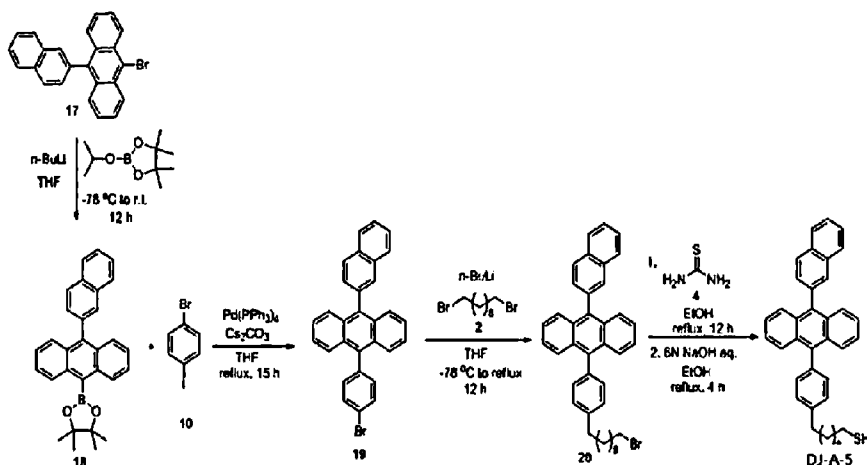


- [145] [합성예 7] 화합물 DJ-A-5 합성
- [146] 상기 합성예 1에서 합성예 3의 과정을 반복하였으며, 단 합성예 1에서 9-bromo-10-phenyl anthracene 대신 9-bromo-10-(2-naphthyl)anthracene 사용하였고, 노란색 고체 DJ-A-5를 합성하였다.
- [147] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian400MHz): δ 1.32-1.42 (12H, m), 1.59-1.65 (2H, m), 1.75-1.81 (2H, m), 2.54 (2H, q, *J*=7.6Hz),2.79(2H,t,*J* =7.6Hz),7.28-7.35(4H,m),7.39-7.43(4H,m),7.57-7.62(3H,m),7.69-7.76(4H,m),7.90-7.93(1H,m),7.98(1H,s),8.01-8.04(1H,m),8.07(1H,d,*J*=8.4Hz).
- [148] LC-MS (LC:Agilent 1200, MS:LCQ Advantage Max): Mobile phase from 0%

[water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 100% [CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]to0%[water+0.01%HFBA+1.0%IPA]and100%[CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]in10min).Purityis99.84%,Rt=4.95min;MSCalcd.:552.29;MSFound552.2[M].

[149] 합성에 7의 전체 반응모식도는 다음과 같다.

[150]



[151] [합성에 8] 화합물 DJ-A-6 합성

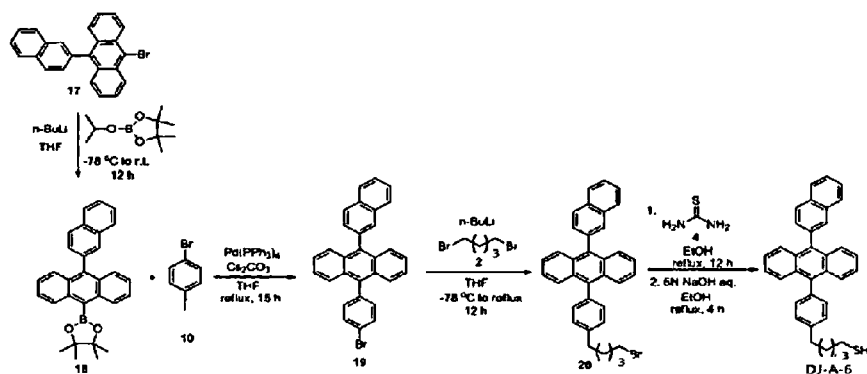
[152] 상기 합성에 7의 과정을 반복하였으며, 단 합성에 2에서 1,10-다이브로모테켄 대신 1,5-dibromopentane을 사용하였고, 노란색 고체 DJ-A-6를 합성하였다.

[153] ¹H-NMR (CDCl₃, Varian400MHz): δ 1.39 (1H, t, *J* =7.2Hz), 1.62-1.54(2H,m), 1.85-1.71(4H,m), 2.61(2H,q, *J*=7.2Hz), 2.83-2.79(2H,m), 7.36-7.28(4H,m), 7.42(4H,s), 7.63-7.59(3H,m), 7.76-7.70(4H,m), 7.93-7.91(1H,m), 7.98(1H,s), 8.04-8.02(1H,m), 8.07(1H,d, *J*=8.4Hz).

[154] LC-MS (LC:Agilent 1200, MS:LCQ Advantage Max): Mobile phase from 0% [water+0.01% HFBA+1.0% IPA] and 100% [CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]to0%[water+0.01%HFBA+1.0%IPA]and100%[CH₃CN+0.01%HFBA+1.0%IPA]in6.0min).Purityis99.76%,Rt=2.23min;MSCalcd.:482.21;MSFound482.2[M].

[155] 합성에 8의 전체 반응모식도는 다음과 같다.

[156]



[157] [합성에 9] CdSe/ZnS 합성

- [158] 도 3의 모식도에 기재된 방법으로 제조하였다. 보다 구체적으로, 카드뮴 산화물의 0.4 mmol CDO (99.99 %), 아연 아세테이트 4 mmol (99.9 %, 분말)과 올레산 (OA)의 5.58 mL를 100 mL의 3 구 플라스크에 넣고 질소분위기 하에서 150 °C로 30분 동안 가열하였다. 다음 1 octadecene (ODE) 20 mL를 넣고 온도를 310 °C로 증가 하였다. trioctylphosphine 3 mL(TOP), 셀레늄 1 mmol (SE), 황 (S) 2.3 mmol을 빠르게 플라스크에 주입 하였다. 반응 온도를 10분 동안 310 °C로 유지한 후 상온으로 냉각하였다. 생성된 양자점을 클로로포름 20 mL와 과량의 아세톤으로 정제하였다(3 회 이상). 양자점을 5.0 mg/mL의 농도로 클로로포름 또는 헥산에 redispersed 하였다.
- [159] [합성에 10] ZnO nanoparticles 합성
- [160] ZnO 나노입자는 전자수송층으로 사용되며, ZnO 나노입자합성은 다음의 방법을 사용하였다. 즉 Zinc acetate를 dimethyl sulfoxide(DMSO, 0.5 M) 30 mL 넣고, 에탄올에 테트라메틸암모늄하이드(TMAH, 0.55 M) 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 이후 원심분리하여 에탄올과 과도한 아세톤 혼합물로 세척하였다. 합성된 ZnO 나노입자는 30 mg/mL의 농도로 에탄올에 분산 및 LED 제조 장치에 대한 전자수송층 재료로 사용하였다.
- [161] [실시에 1] 백색 발광 양자점 합성(Ligand Exchange)
- [162] 도 4와 같은 방법으로 백색 발광 양자점을 합성하였다. 즉 상기 합성에 9에서 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 hexane)을 첨가하고 30분간 상온에서 교반하였다. 반응플라스크에 methanol을 가하여 고체화 시킨 후에 원심분리하여 백색 발광 양자점을 제조하였다. Ligand exchange 결과는 IR DATA로 확인하였고, UV 흡수 및 PL 스펙트라를 확인하였다. 도 5는 상기 제조된 백색 발광 양자점의 FT-IR스펙트라이며, (a)는 합성에 3(DJ-A-1)를 (b)는 실시예 1(DJ-A-1 + CdSe/ZnS)을 측정한 것이다. 또한 도 6은 UV 흡수 및 PL 스펙트라이며, (a)는 합성에 8(QDs), (b)는 합성에 3 및 (c)는 실시예 1을 측정한 것이다.
- [163] [실시에2] QD-LED 소자 제작
- [164] QD-LED는 인듐주석산화물이 코팅된 유리(ITO/유리) 기판(sheet resistance <10Ω/□)에 제작하였다. ITO 유리는 1 분간 초음파를 사용하여 아세톤과 이소프로필 알코올로 세척하였고, 아르곤/산소 1분간 플라즈마 처리하였다. 또한 poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS, Baytron P AI 4083) 9:1 부피비로 이소프로필 알코올로 희석 한 후, 30초간 4,000 rpm으로 스핀 코팅했다. PEDOT:PSS 코팅된 ITO 유리를 대기 중에 10 분 동안 120 °C로 핫 플레이트로 베이킹 해 주었다.
- [165] 코팅된 기판을 N₂로 채워진 글로브 박스에서 폴리비닐카바졸(PVK, 클로로벤젠의 0.01 g/mL)을 30초 동안 3,000 rpm으로 스핀코팅 한 후, 30 분 동안 180 °C 에서 기판을 베이킹 처리하여, 홀 수송층으로 사용하였다. 발광층으로는

상기 실시예 1에서 제조한 백색 발광 양자점 용액을 20초 동안 1,500 rpm 스핀 코팅하였다.

[166] 다음, ZnO 나노입자(30 mg/mL) 용액을 30초 동안 1,500 rpm으로 스핀코팅하고, 기판은 150 °C에서 30 분간 베이킹하였다. 마지막으로, 이러한 다층 박막기판을 고진공 증착 챔버(배경압력 $\sim 5 \times 10^{-6}$ torr)에 넣고 알루미늄 cathode(100 nm의 두께)를 증착하였다.

[167] [비교예 1] Orange QD-LED 소자 제작

[168] 실시예 2에서 백색 발광 양자점 대신 상기 합성예 9의 Orange 발광 양자점을 발광층으로 사용하였다.

[169] [비교예 2] Blue OLED 소자 제작

[170] 실시예 2에서 백색 발광 양자점 대신 상기 합성예 3의 DJ-A-1을 발광층으로 사용하였다.

[171] 상기 제조된 실시예 2와 비교예 1 및 2의 전계발광(EL)소자의 IVL 특성과 EL 스펙트럼을 확인하였다. 최대발광세기 2,000 cd/m² 이며, 각각 소자의 발광효율은 하기 표 1 및 그래프 7에 나타냈다. 도 7의 (a)는 Current density and luminance versus driving voltage를 나타낸 것이고, (b)는 luminance power efficiency versus luminance를 나타낸 것이다.

[172] 표 1

[Table 1]

Color of LED	V _T (V)	$\lambda_{\max}$ (nm)	FWHM(nm)	L _{max} (cd/m ²)	η_A (cd/A)
실시예2	4.2	470, 595	40	2015	0.19
비교예1	4.9	590	39.2	1790	1.27
비교예2	4.4	460	27.8	1502	0.29

[173]

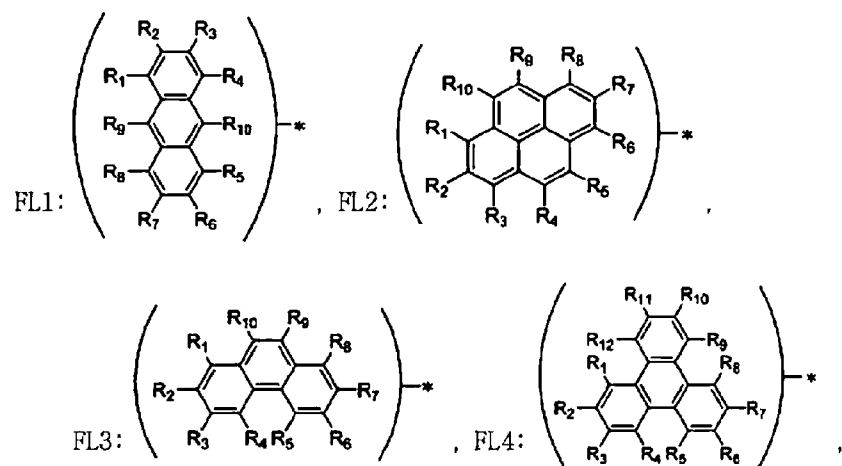
[174] 또한 상기 실시예 2 및 비교예 1 및 2에서 제조한 소자의 정규화 된 전계발광스펙트럼을 측정하였다. 그 결과는 도 8에 표시하였다. 도 8에서 (b)는 비교예 1의 광원, (c)는 비교예 2의 광원, (d) 실시예 2의 광원으로 사용한 LED의 Electroluminescence(EL) spectra이며, 반치폭(FWHM)은 각각 Blue, Orange와 white가 27.8 nm, 39.2nm, (42.2nm, 39.3nm)이었다.

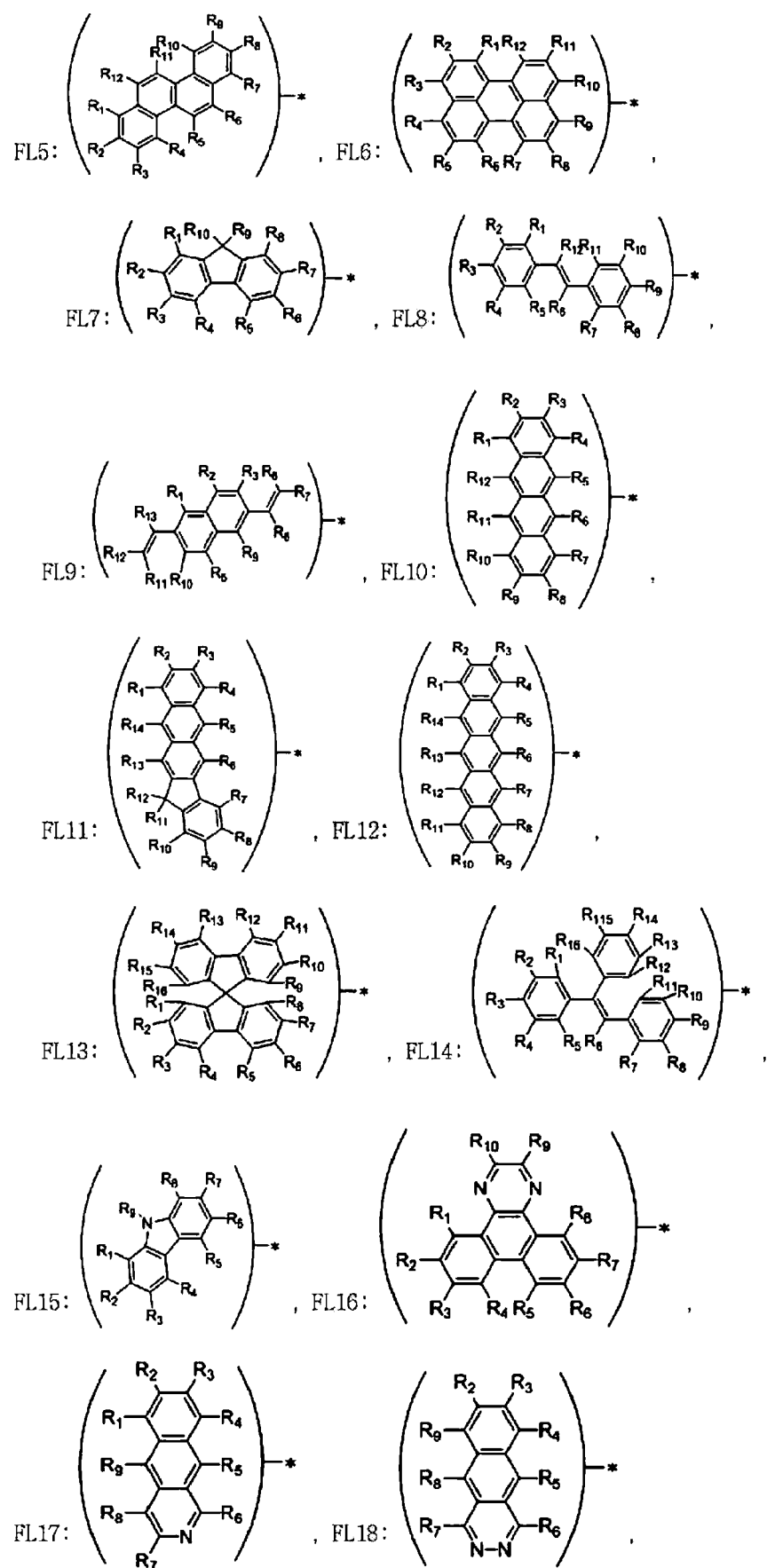
산업상 이용가능성

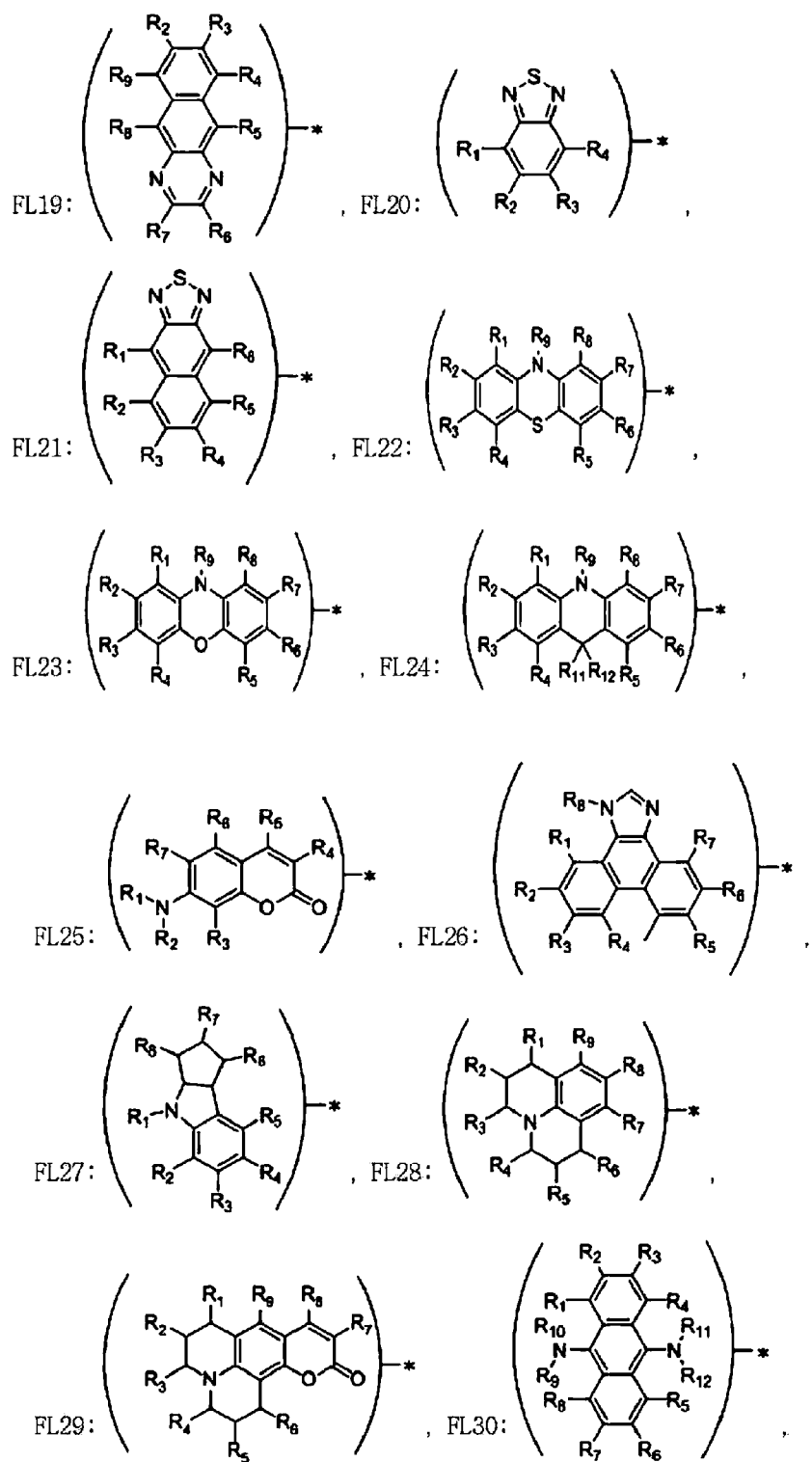
[175] 본 발명에 따른 백색 발광 양자점은 별도의 필터층을 구비하지 않고도 자체만으로 백색광을 발광할 수 있기 때문에 발광소자에 적용시 구조가 단순하면서도 종래의 발광소자에 비하여 우수한 색순도, 고안정성 및 높은 발광효율을 가지게 할 수 있다.

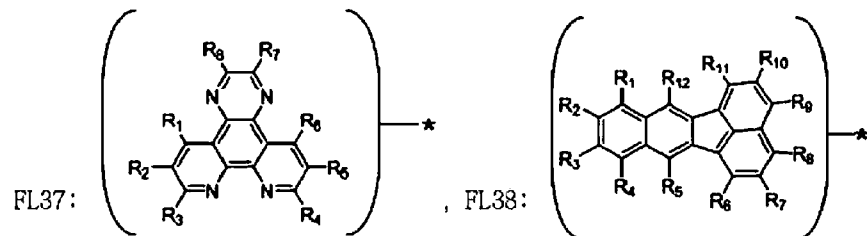
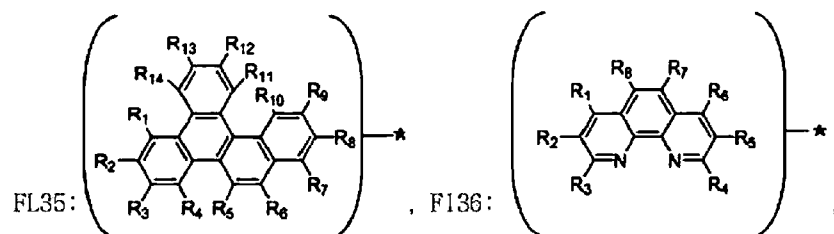
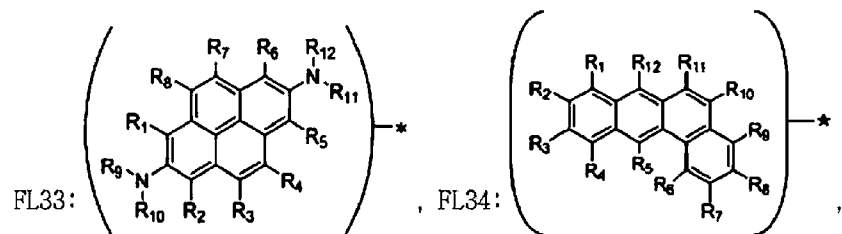
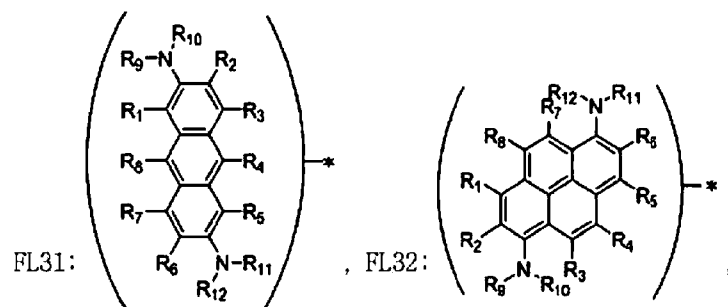
청구범위

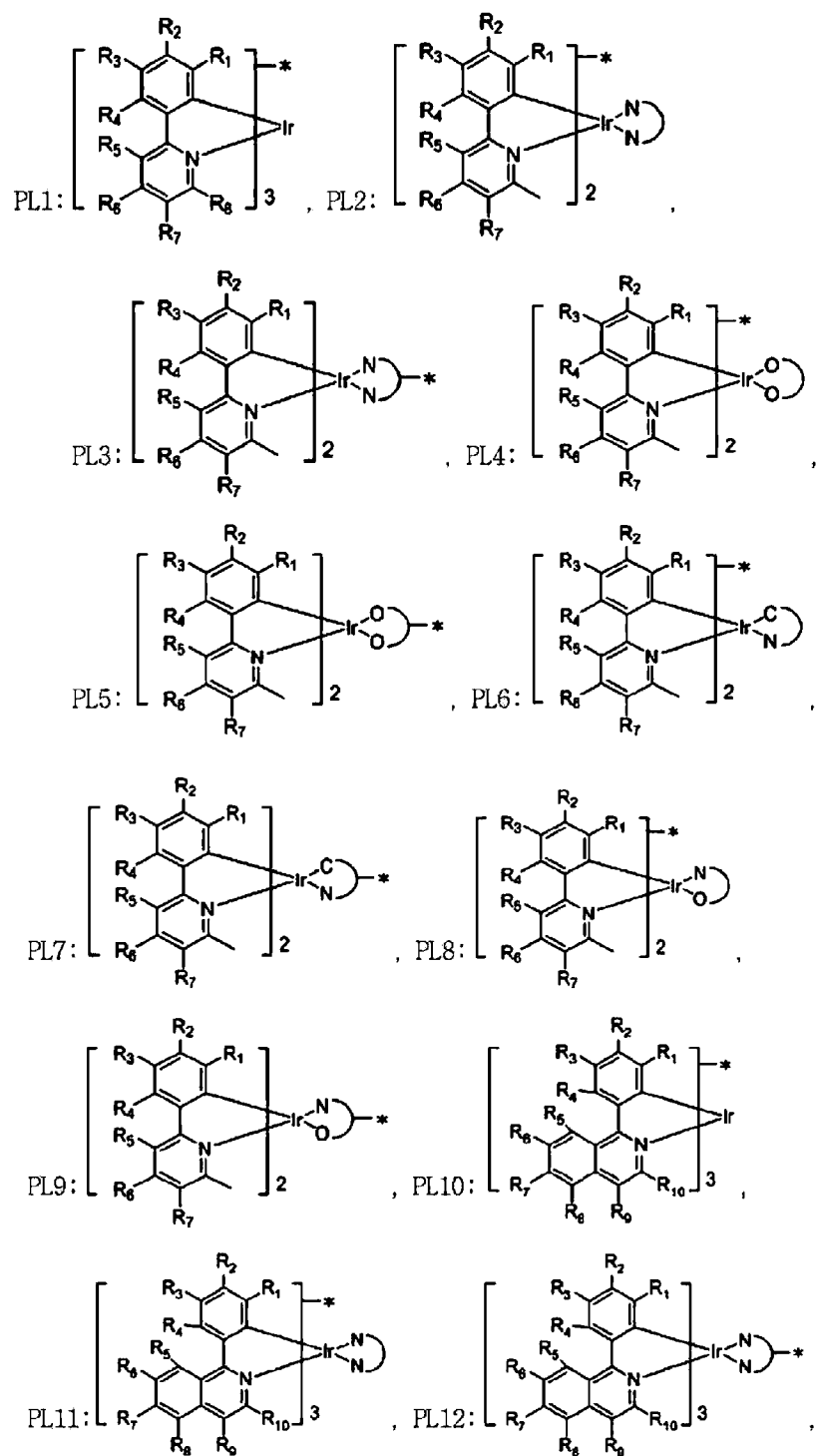
- [청구항 1] 코어/셀의 구조체와 셀의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점으로서,
상기 리간드가 발광그룹을 포함하며,
상기 코어/셀 구조체와 리간드의 발광그룹은 서로 보색관계인 색을 발광하여 전체적으로 백색광을 발광하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 양자점코어/셀의 구조체와 셀의 표면에 부착된 리간드를 포함하는 양자점.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 코어/셀의 구조체는 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하거나 또는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하며,
코어/셀의 구조체는 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하며, 코어/셀의 구조체는 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 경우 발광그룹은 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하여 전체적으로 백색광을 발광하는 양자점.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 리간드는 발광그룹 및 셀과 발광그룹을 연결하는 연결그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 리간드는 상기 연결그룹과 발광그룹 사이에 스페이서를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 발광그룹은 하기 그룹들로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점:

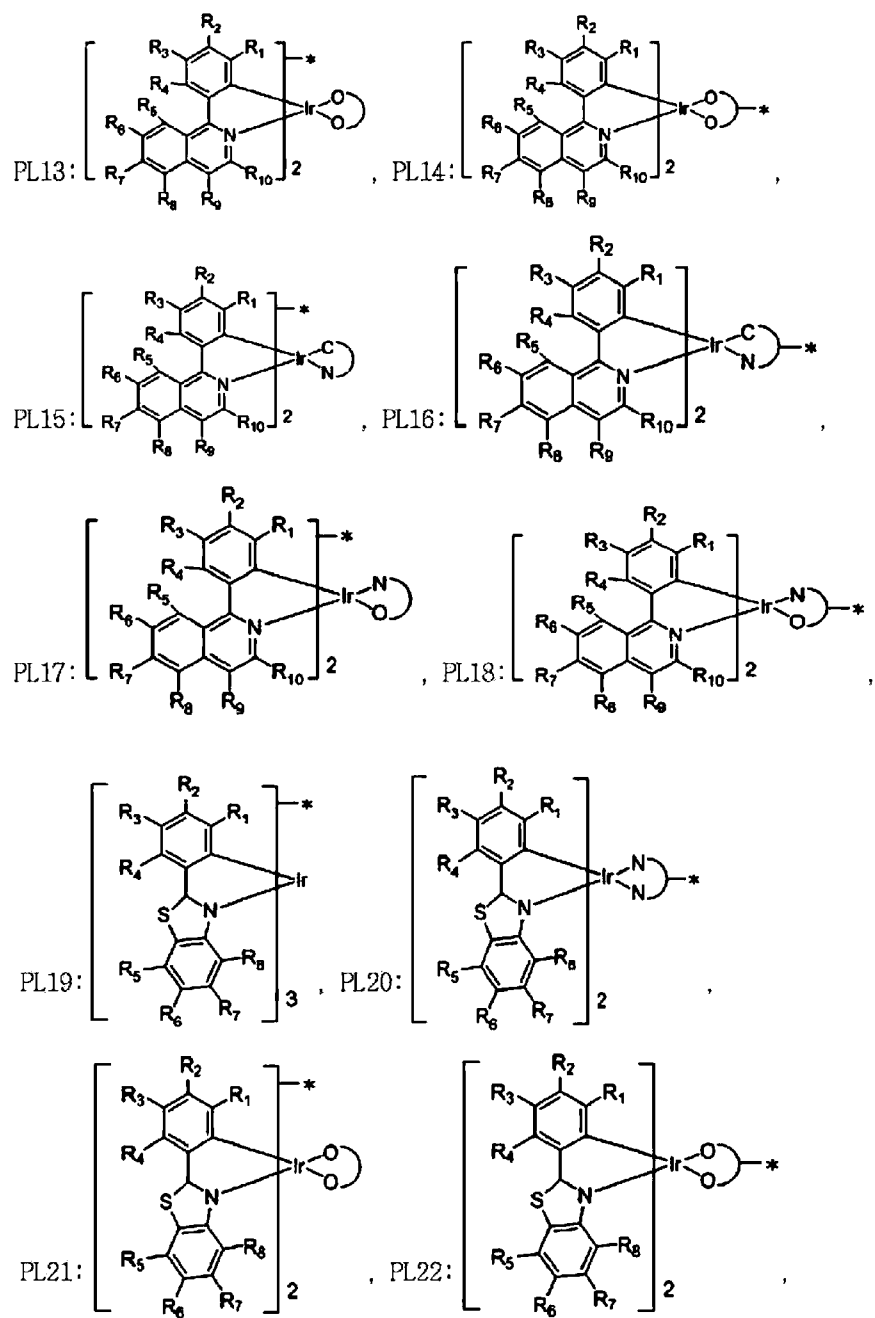


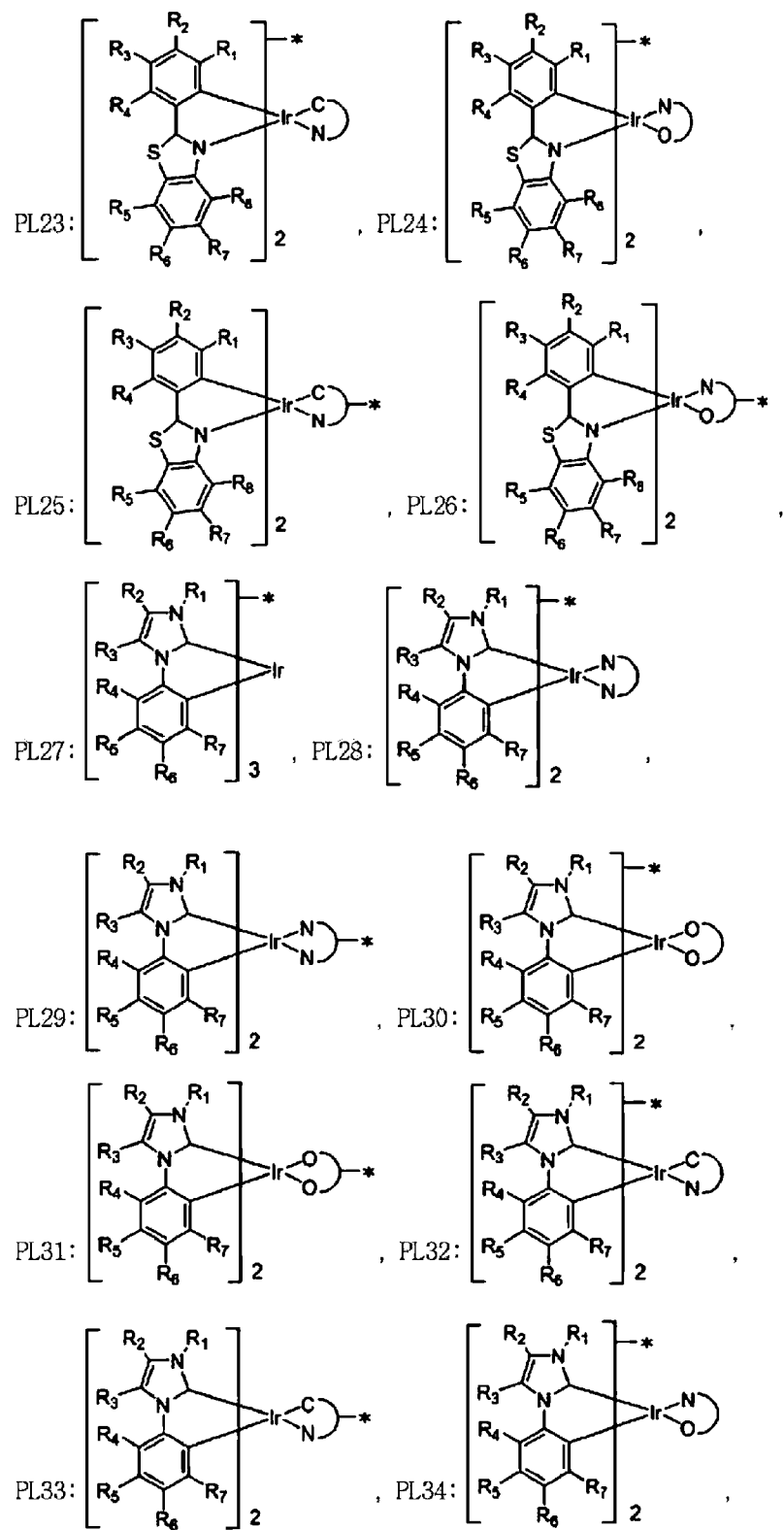


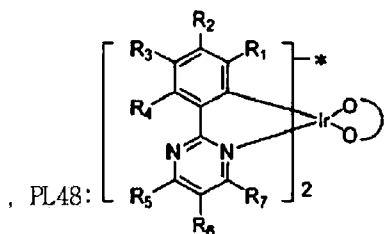
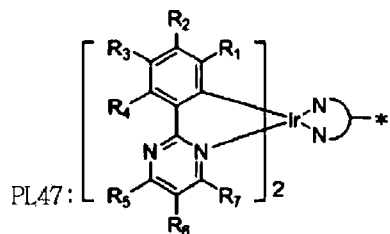
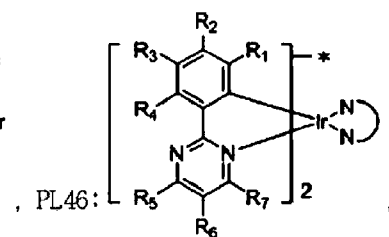
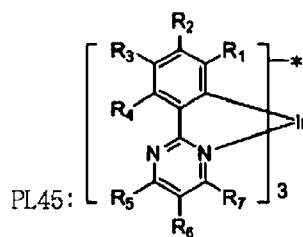
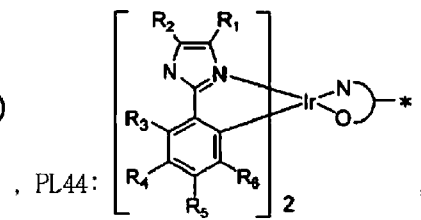
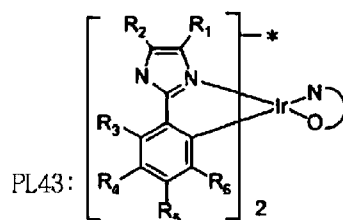
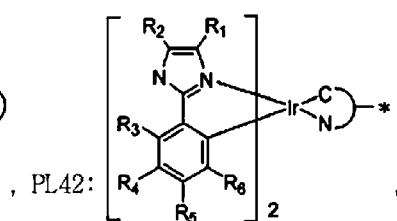
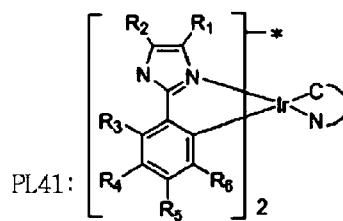
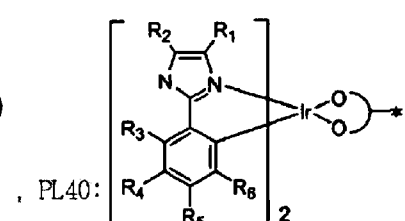
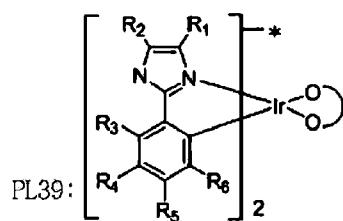
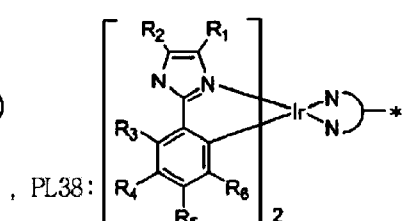
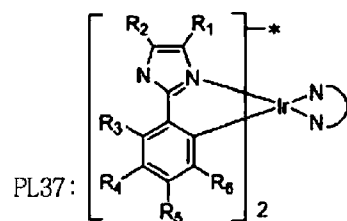
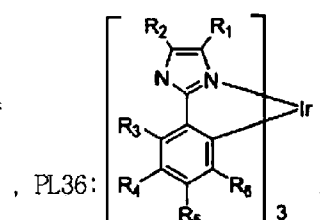
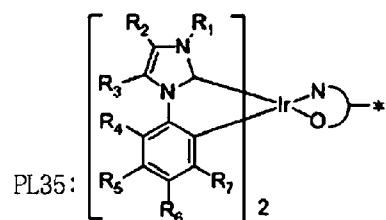


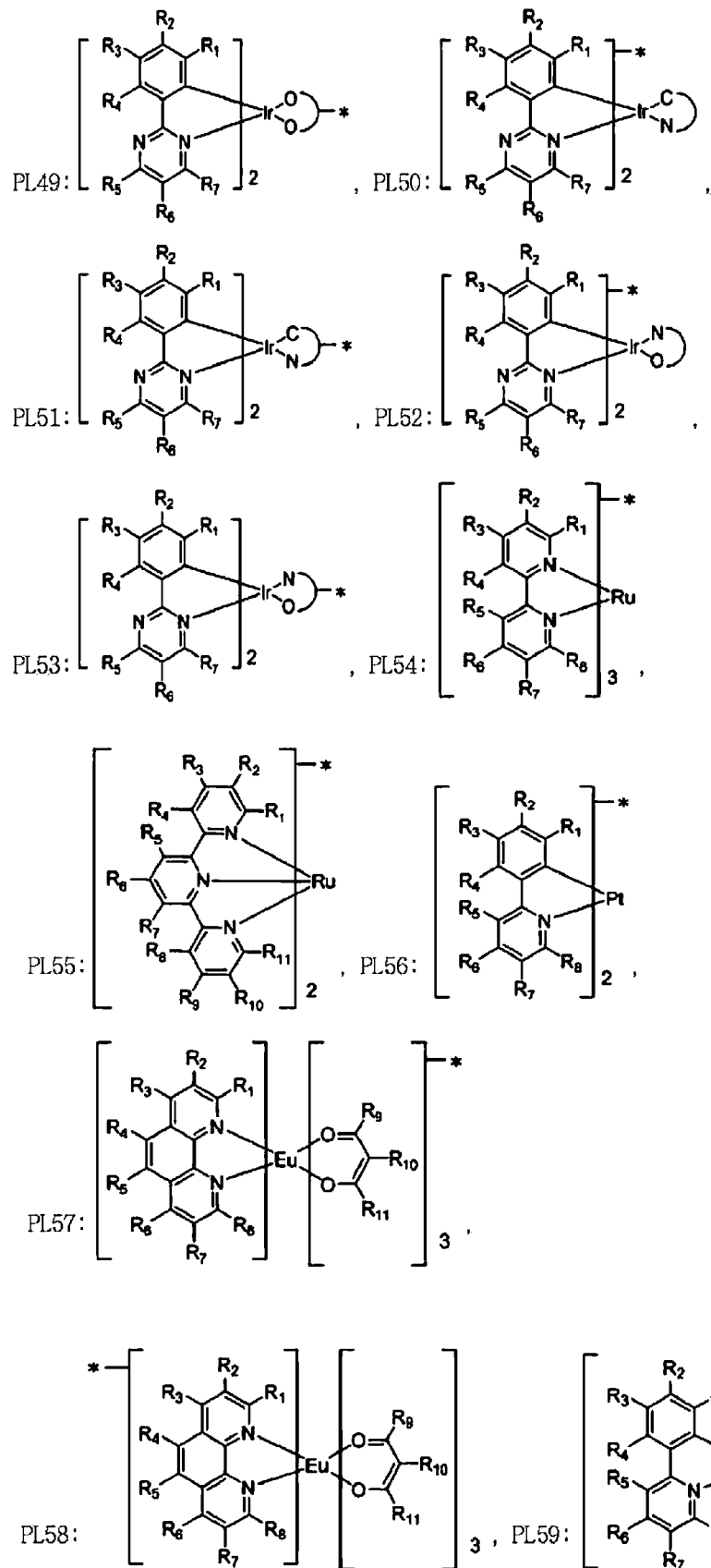












상기 FL1 내지 FL38, 또는 PL1 내지 PL59에서 *는 연결부분이며,

여기서 연결부분은 괄호안의 치환위치 중 하나 이상에 연결될 수 있으며, R1 내지 R16은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_1 \sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기; $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 아르알킬기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴싸이오기 또는 Si이다. 임의적으로 R1 내지 R16에서 선택된 2개 이상은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며 S, N, O, Si가 포함될 수 있다.

[청구항 6]

제1항에 있어서,
상기 발광그룹은 400 이상 500 미만 nm 영역대의 빛을 발광하는 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.

[청구항 7]

제1항에 있어서,
상기 발광그룹은 500 이상 800 이하 nm 영역대의 빛을 발광하는 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.

[청구항 8]

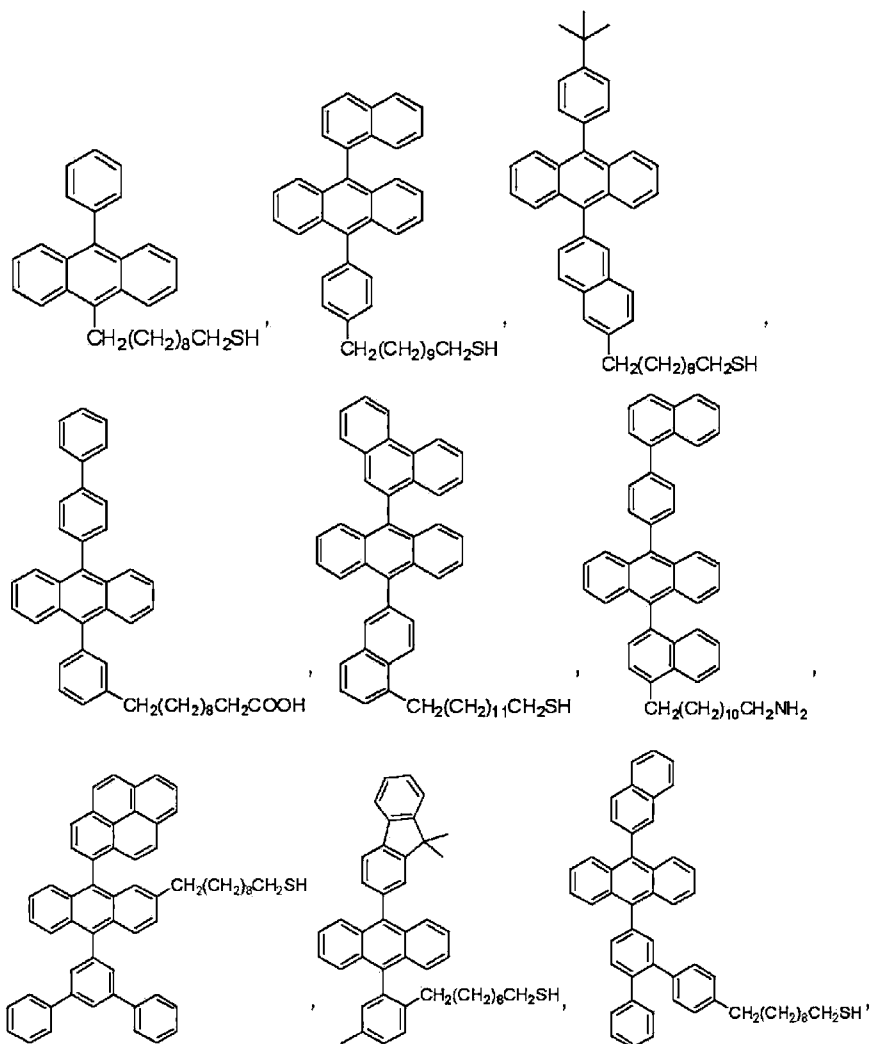
제2항에 있어서,
상기 연결그룹은 씨올(thiol)기, 카르복시기, 아민기, 포스핀(phosphine)기, 및 포스파이드(phosphide)기로 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.

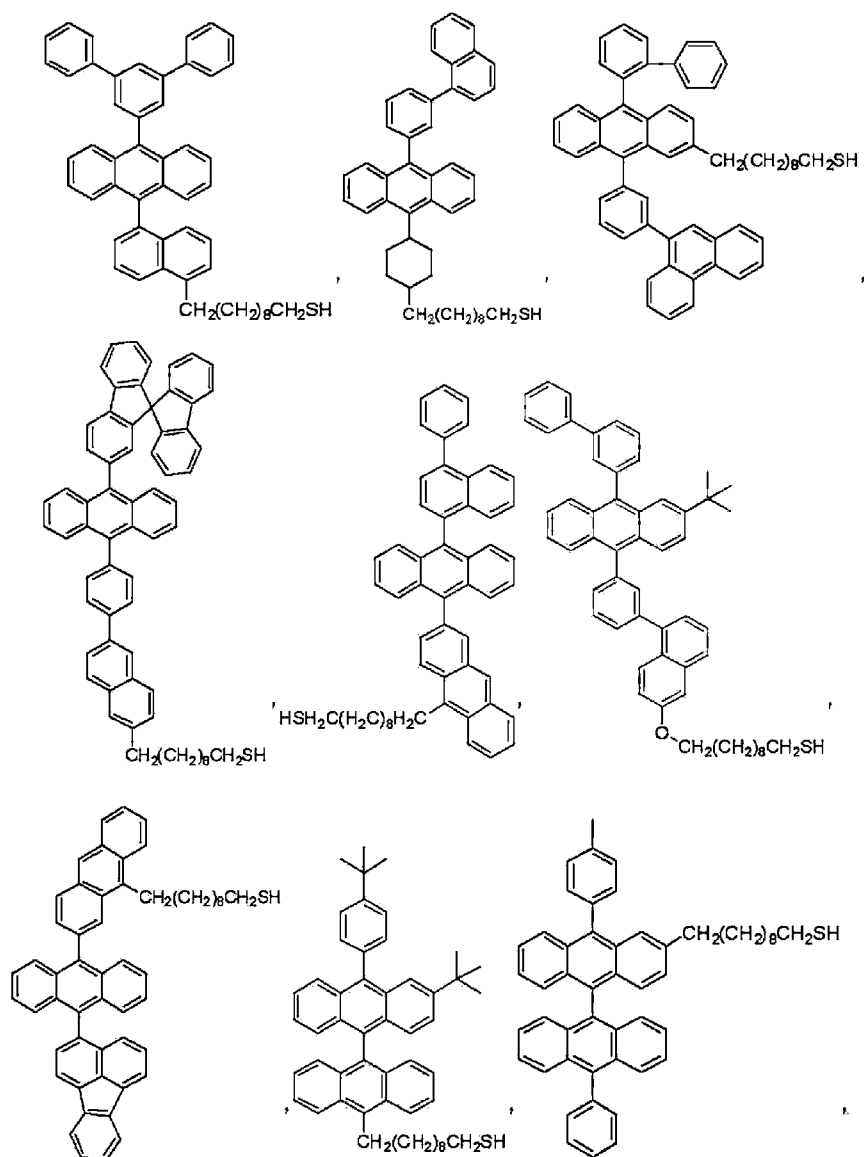
[청구항 9]

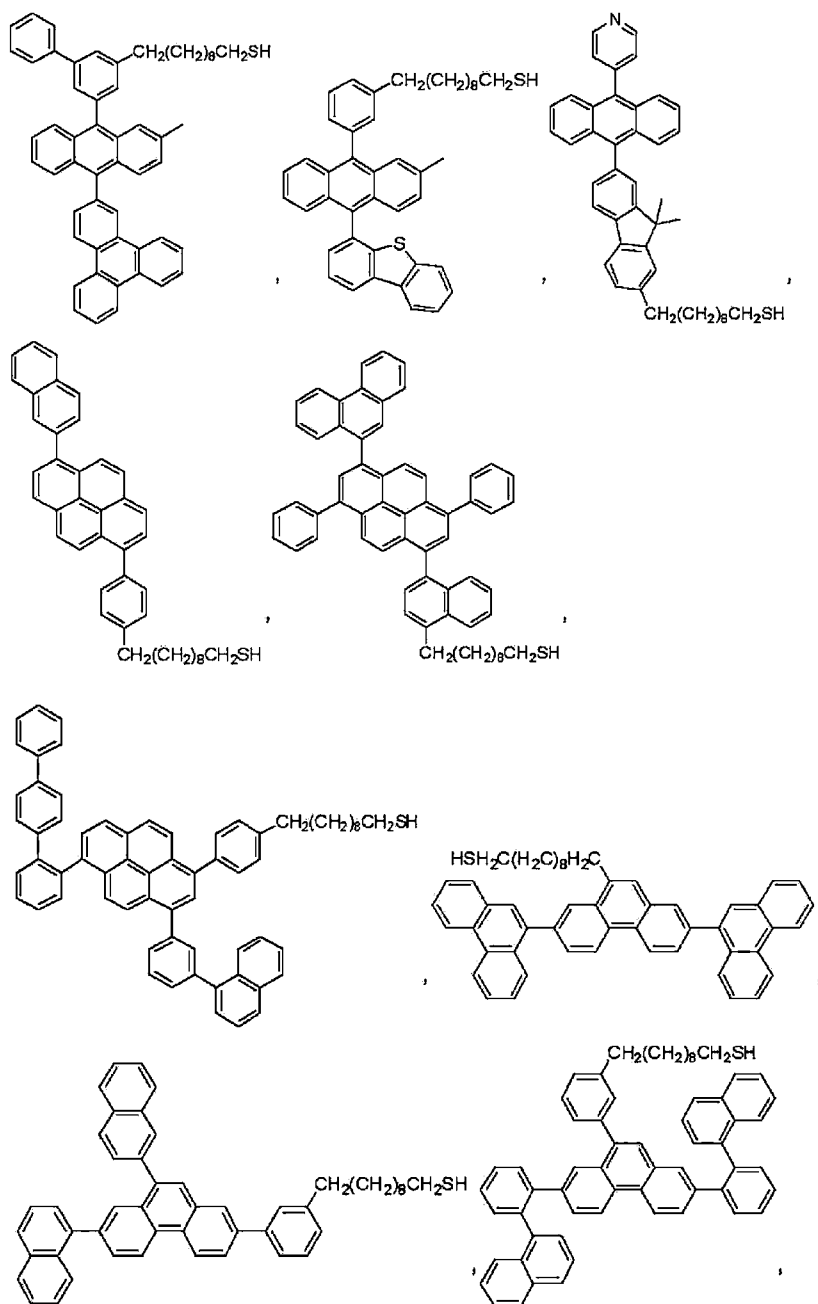
제4항에 있어서,
상기 스페이서는 치환되거나 치환되지 않은 포화 또는 불포화 $C_1 \sim C_{30}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $Si_1 \sim Si_{30}$ 의 실란인 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.

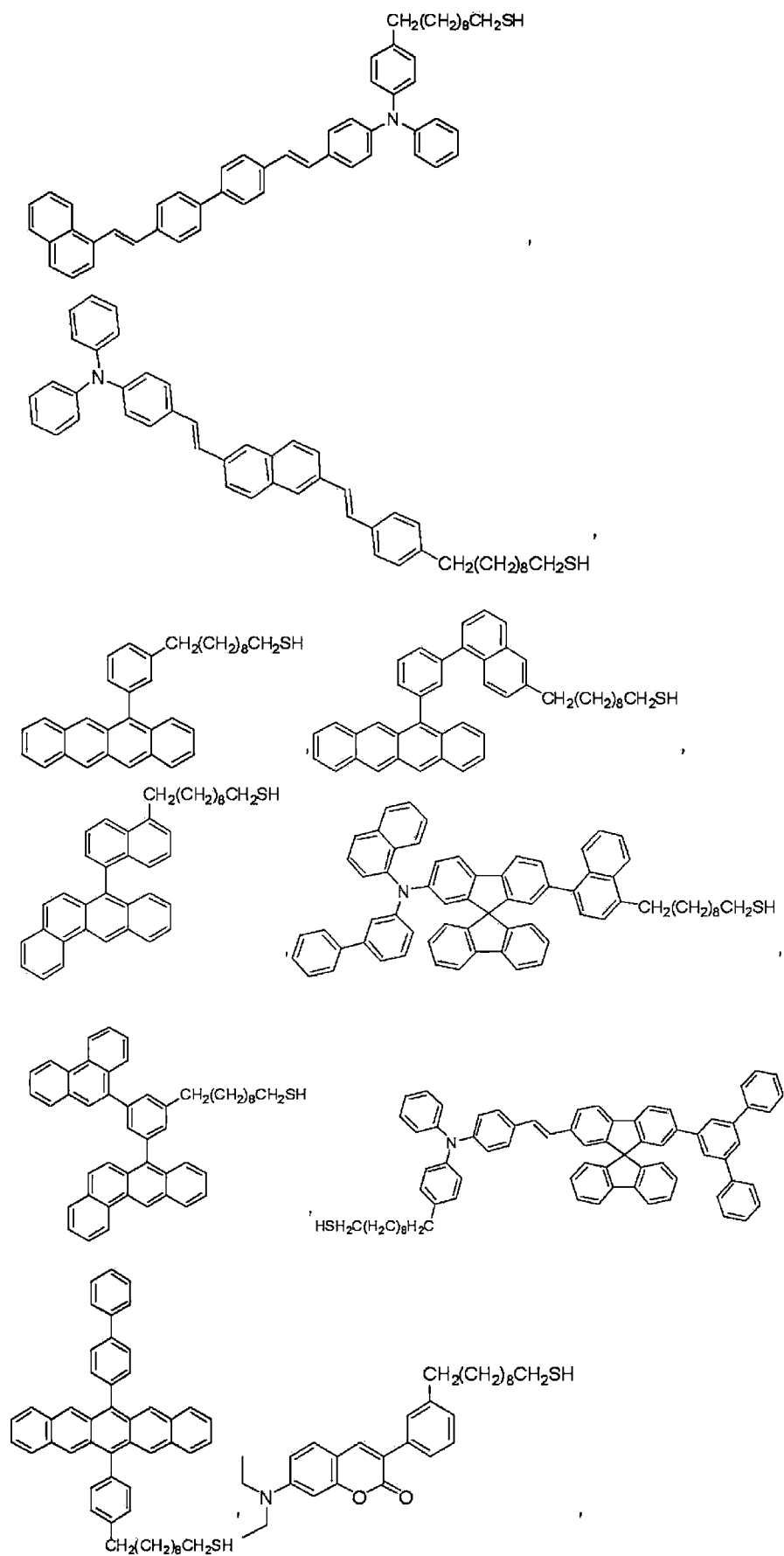
[청구항 10]

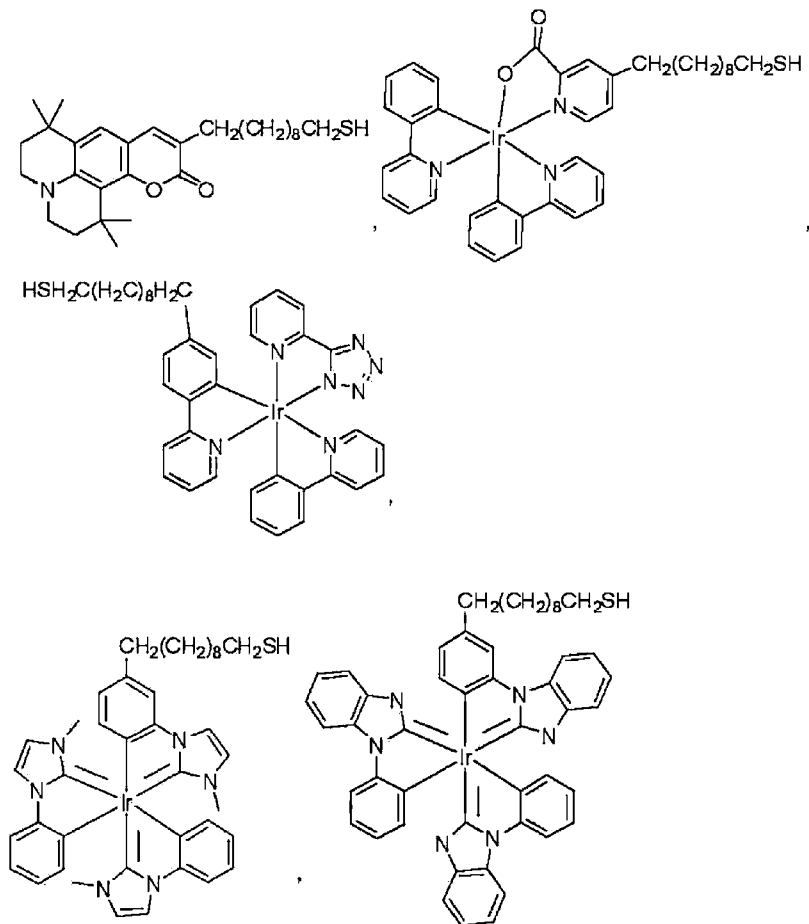
제4항에 있어서,
상기 리간드는 하기 구조들로 표현되는 것들 중 하나인 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점:









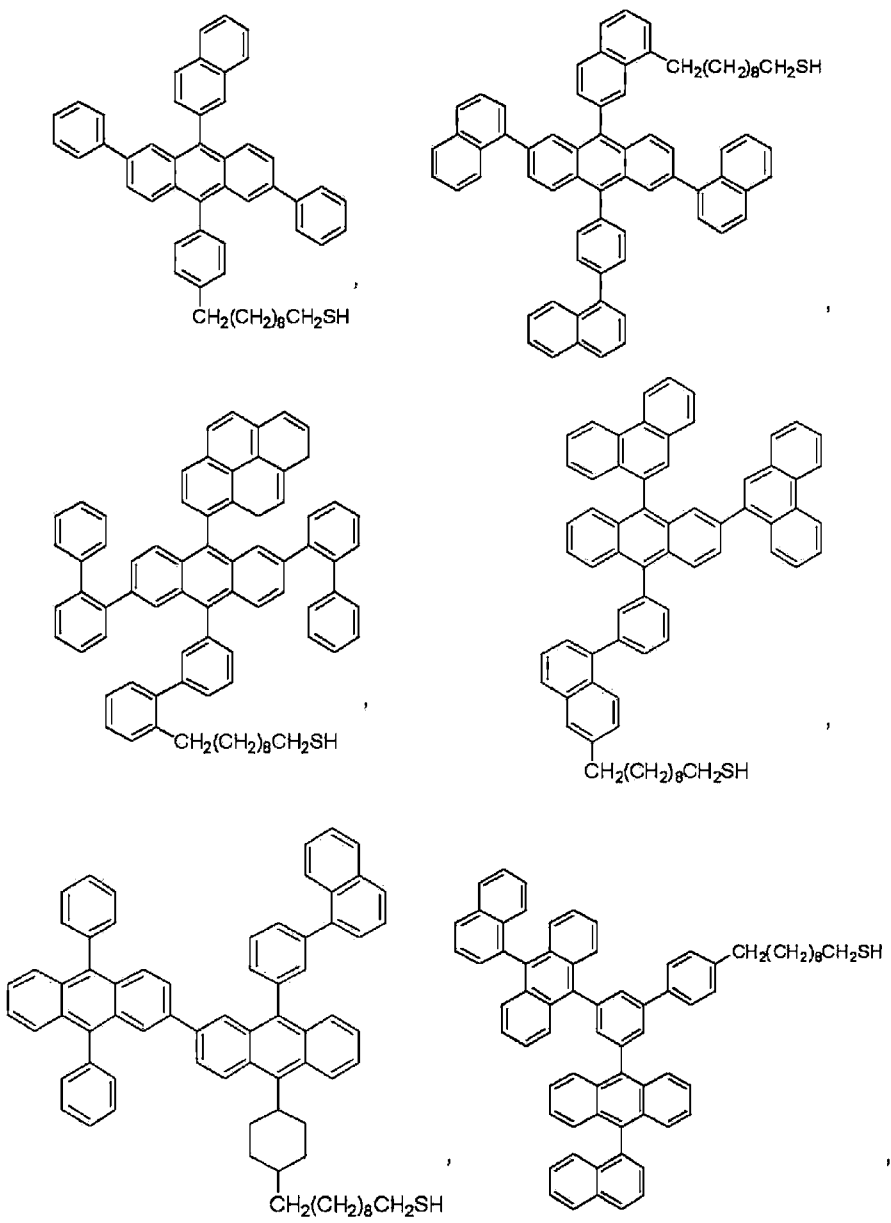


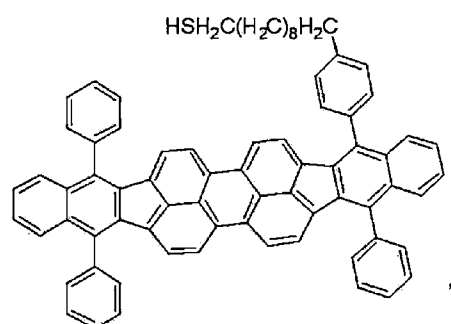
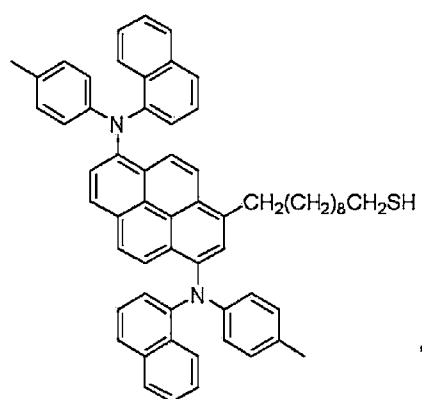
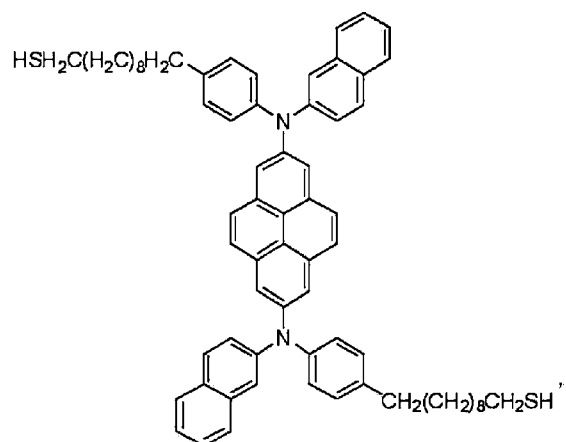
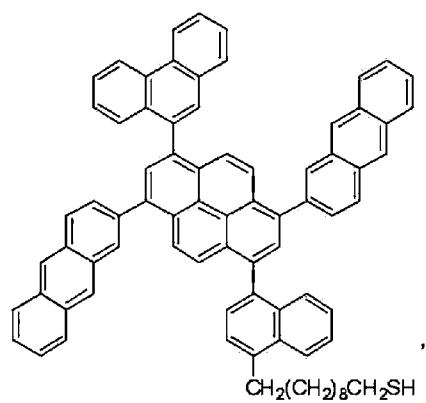
상기 구조들에서 -SH의 H 부분이 코어/셸 구조체와 결합하는 부분이다.

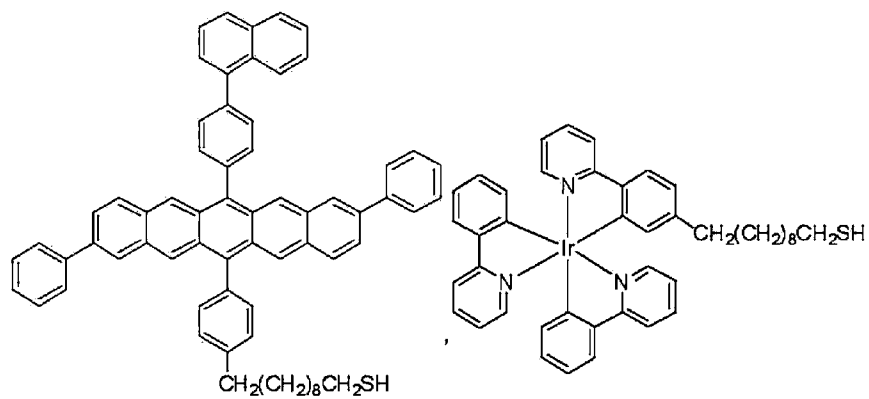
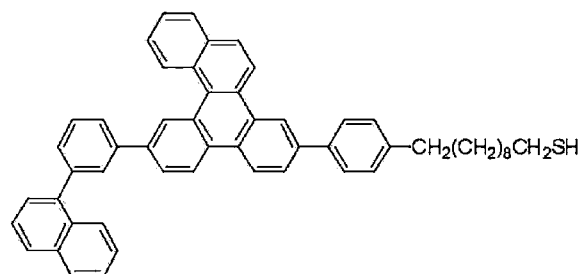
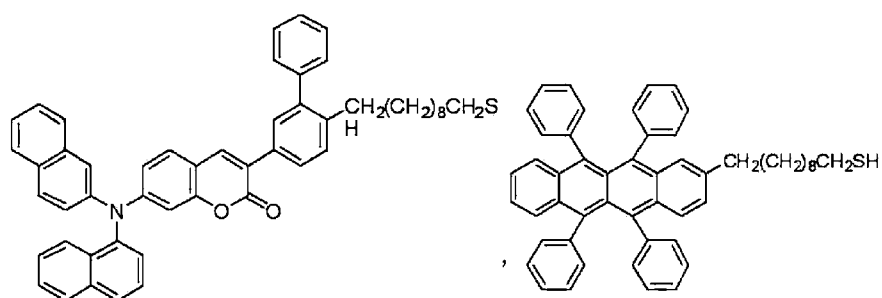
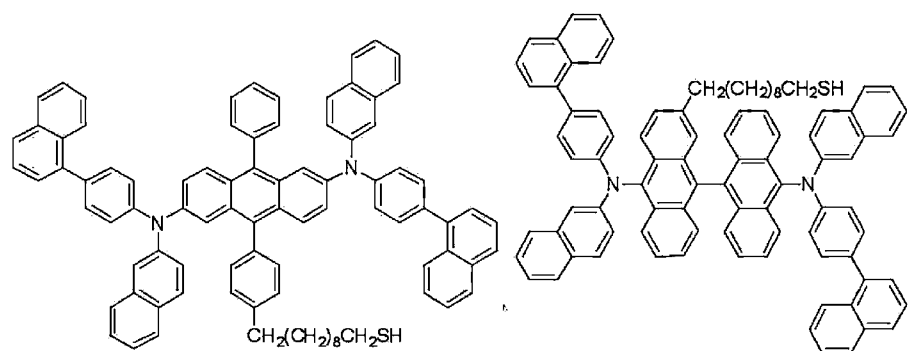
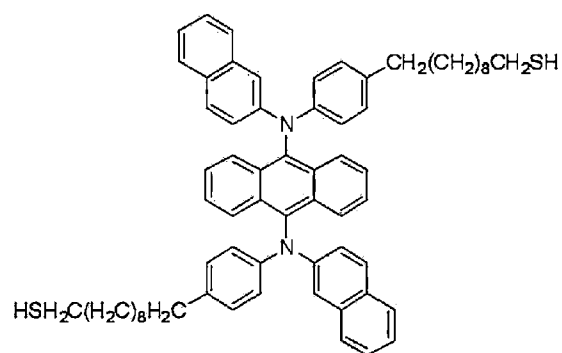
[청구항 11]

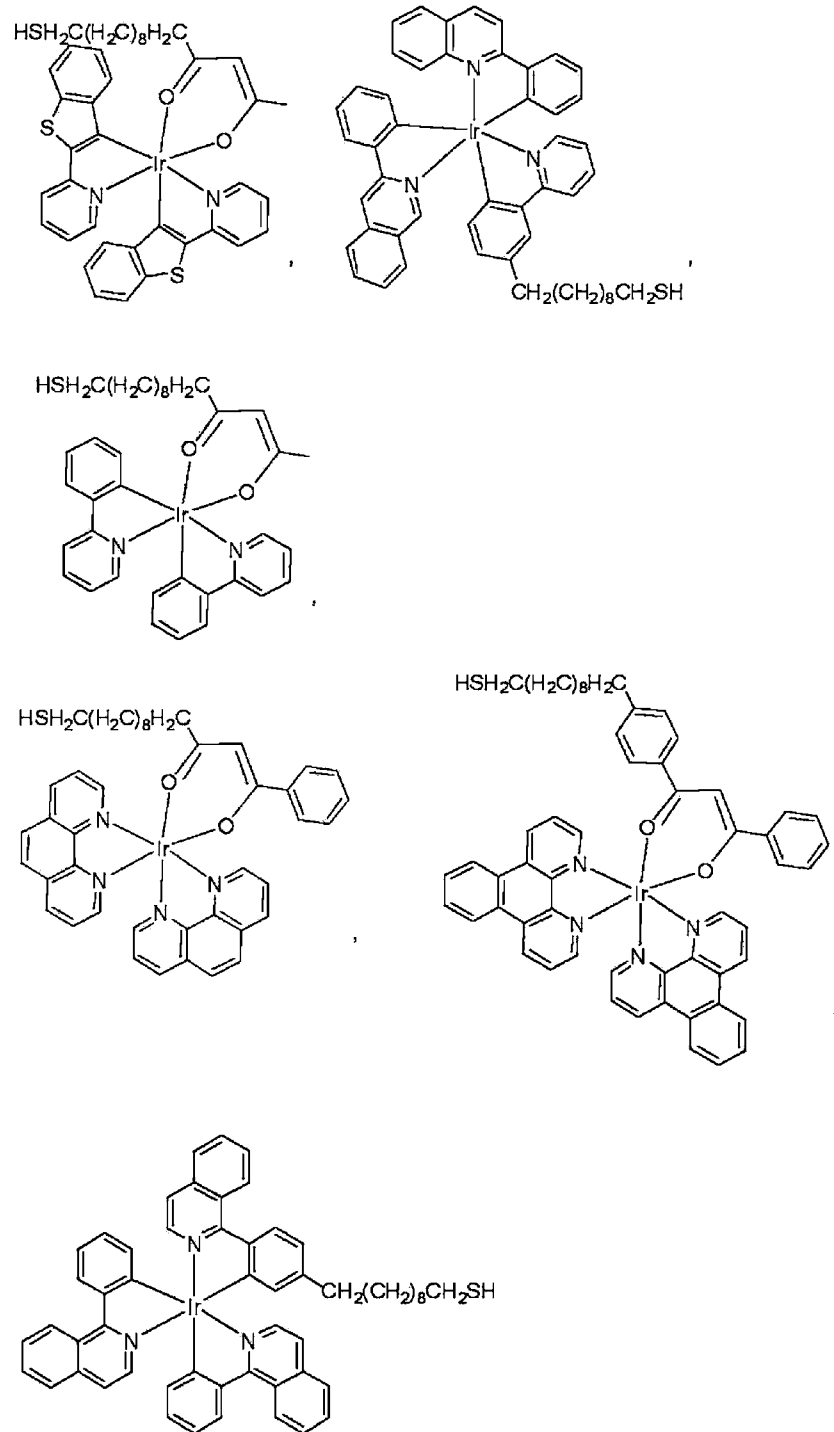
제4항에 있어서,

상기 리간드는 하기 구조들로 표현되는 것들 중 하나인 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점:









상기 구조들에서 -SH의 H 부분이 코어/셸 구조체와 결합하는 부분이다.

[청구항 12]

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

[청구항 13]

제1항에 있어서,

상기 코어/셸 구조체의 발광강도가 1일 때 보색관계에 있는 리간드의 발광그룹의 발광강도는 0.7-1.3인 것을 특징으로 하는 백색광을 발광하는 양자점.

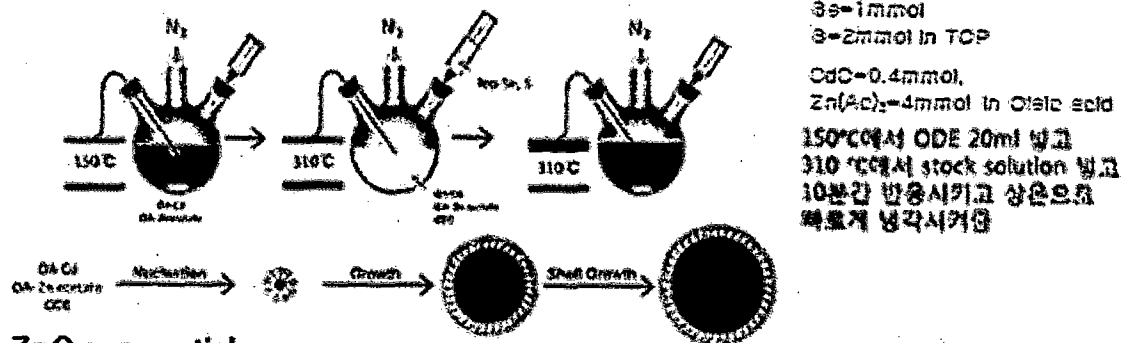
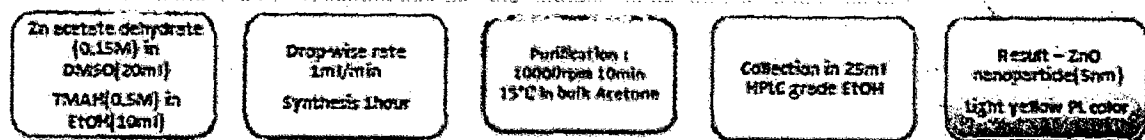
[청구항 14] 코어/셸의 구조체가 분산된 용액에 발광그룹을 함유한 리간드를 가한 후, 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항 기재의 백색 발광 양자점의 제조방법.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 교반은 상온 내지 100 °C의 온도에서 0.1 내지 100시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 백색 발광 양자점의 제조방법.

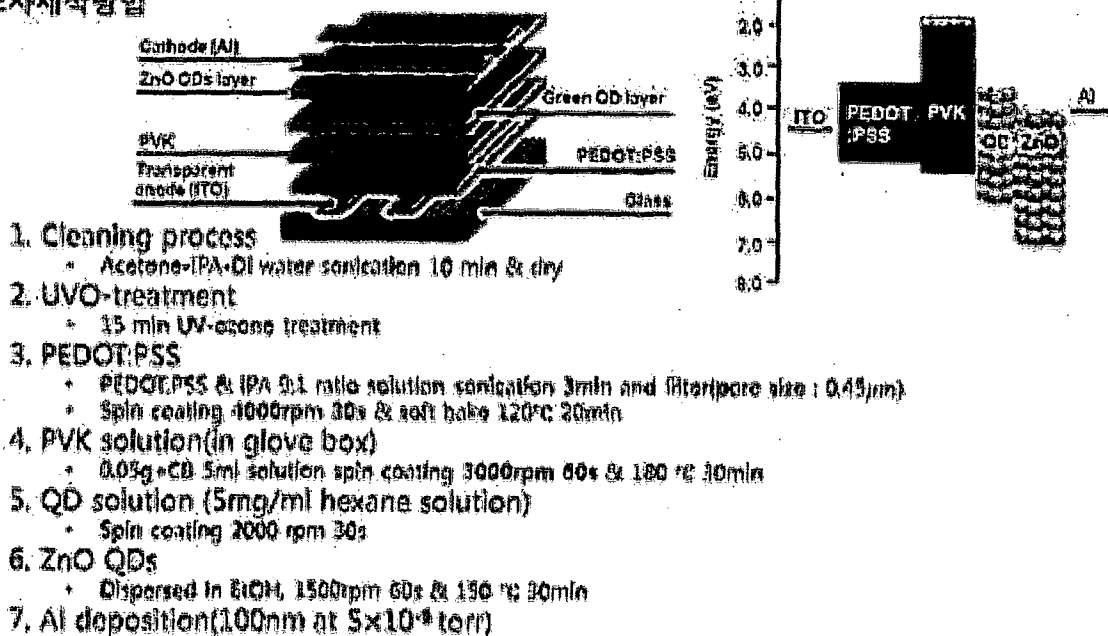
[청구항 16] 발광소자에 있어서,
발광물질로 제1항 기재의 백색 발광 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

[청구항 17] 발광소자의 제조방법에 있어서,
제1항 기재의 백색 발광 양자점으로 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자의 제조방법.

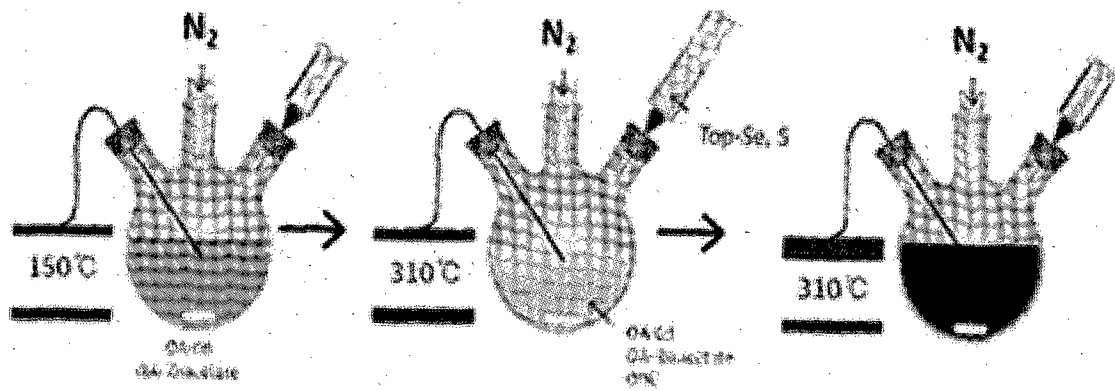
[Fig. 1]

CdSe/ZnS QD 합성방법**ZnO nanoparticle**

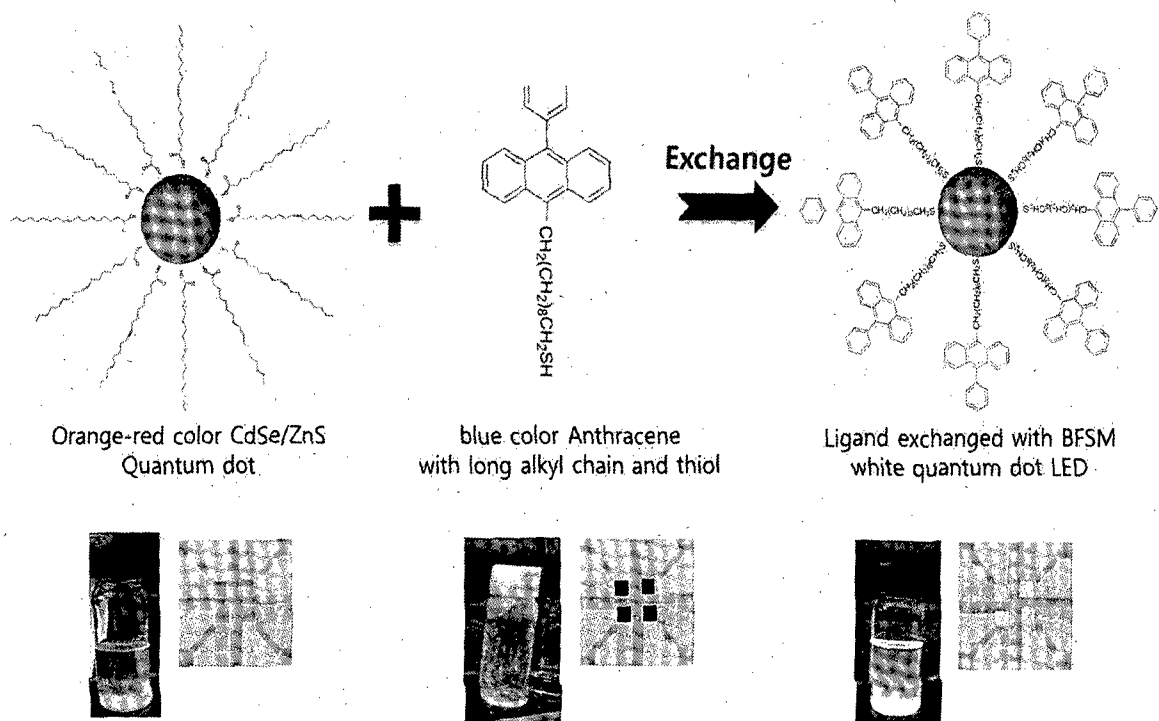
[Fig. 2]

소자제작방법

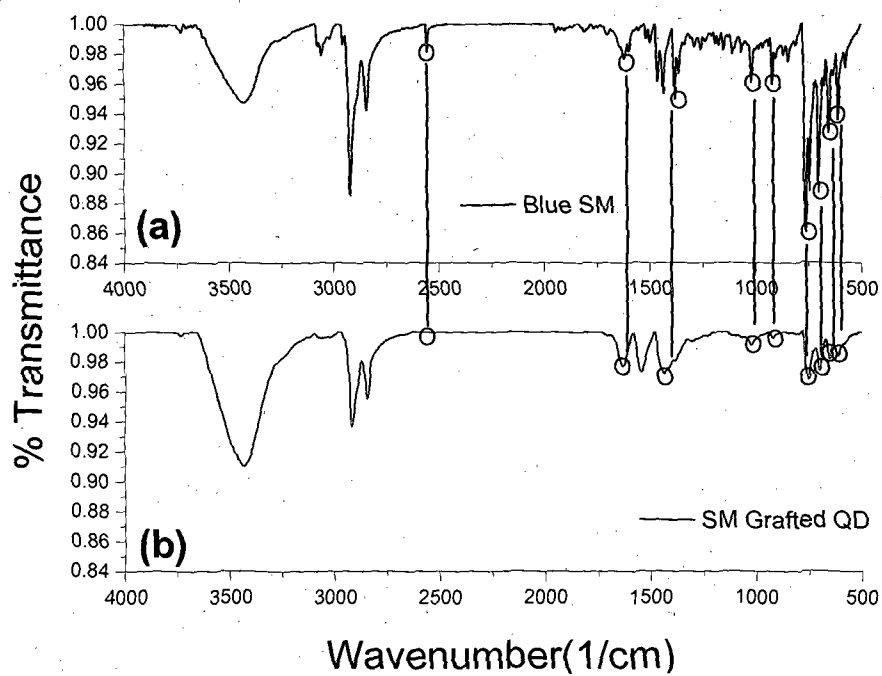
[Fig. 3]



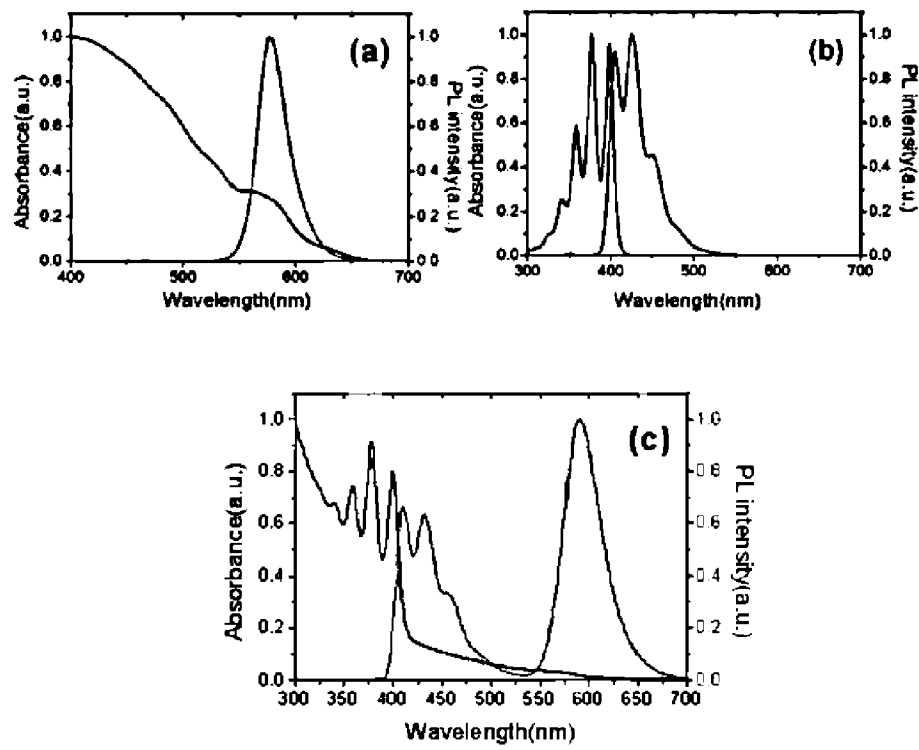
[Fig. 4]



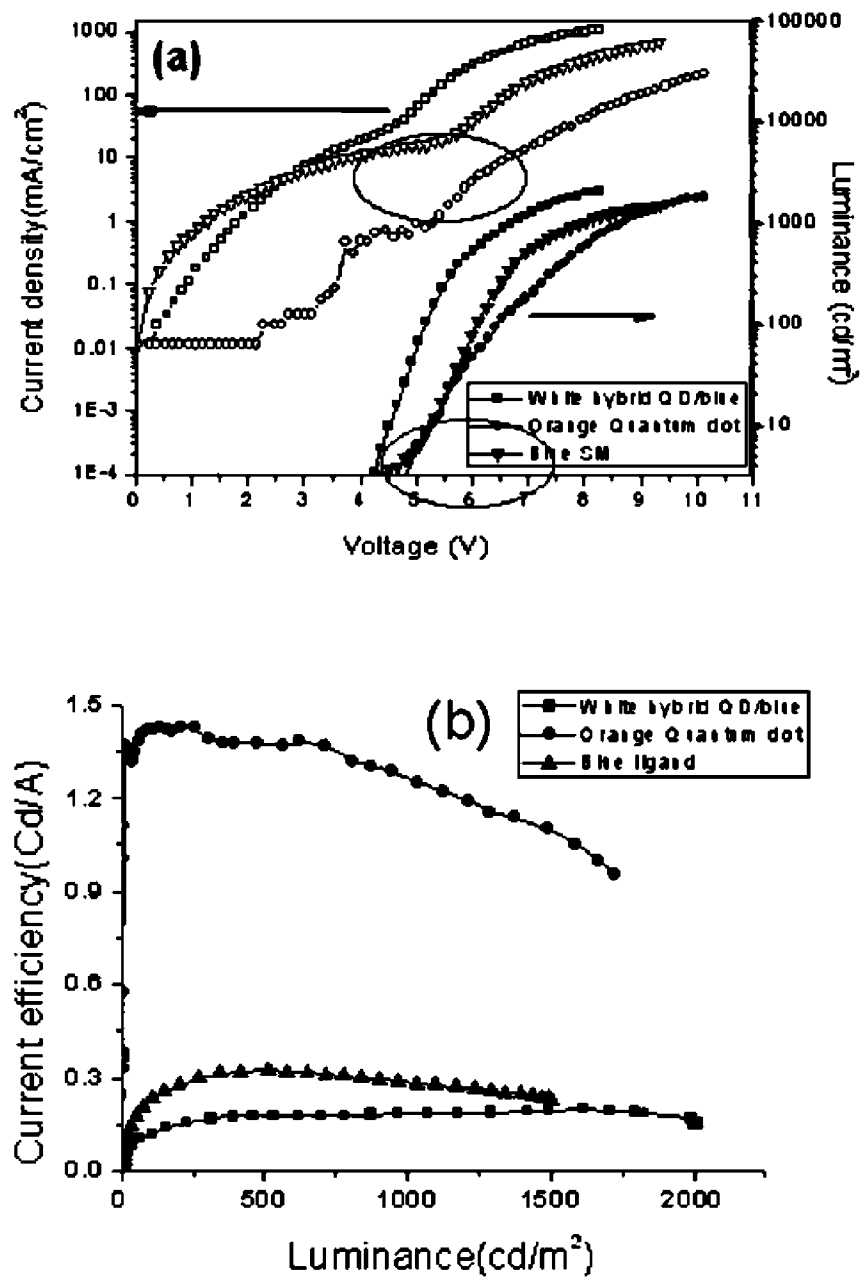
[Fig. 5]



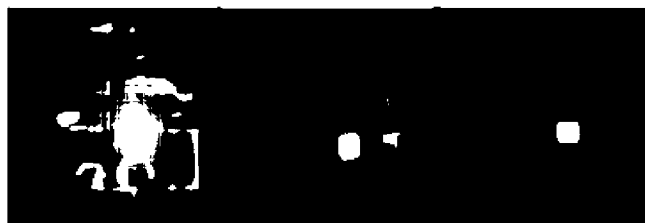
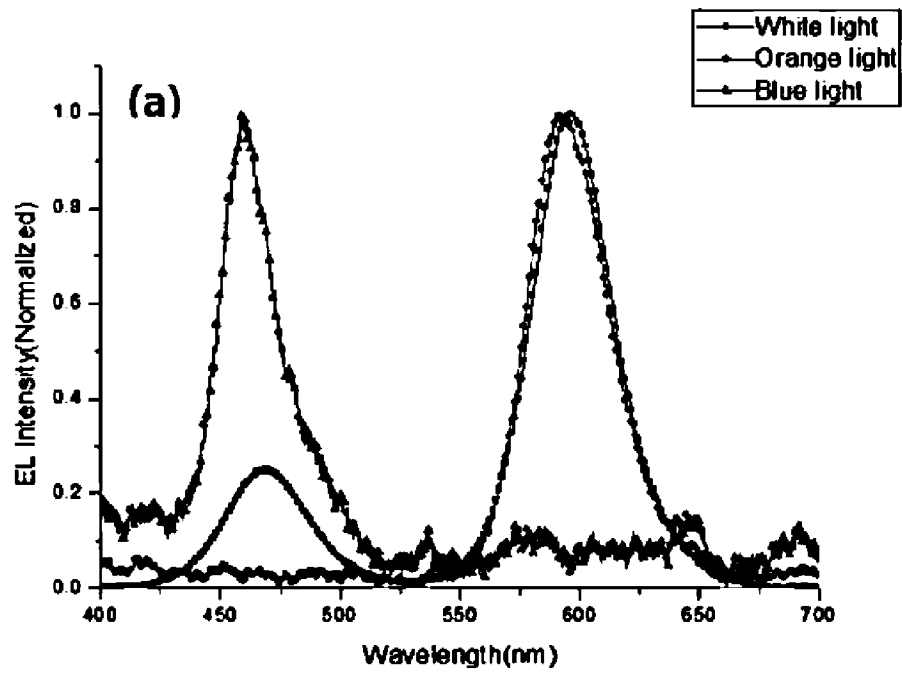
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



(b)

(c)

(d)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007772**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 11/02(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(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; H01L 51/50

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: white light-emitting quantum dot, core-shell, Ligand, complementary color, CdSe/ZnS, phenylanthracene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AHN, Jin H. et al. "White organic light-emitting devices incorporating nanoparticles of II - VI semiconductors." Nanotechnology. 2007, vol. 18, Article ID. 335202. See pages 1-5; and figure 1.	1-17
X	ROGACH, Andrey L. et al. "Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals." Angewandte Chemie International Edition. 2008, vol. 47, pages 6538-6549. See pages 6539 and 6542-6544.	1-17
A	PARK, Jong Hyeok et al., "White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer." Nanotechnology. 2004, vol. 15, pages 1217-1220. See abstract; and pages 1219 and 1220.	1-17
A	PARK, Sanghyuk et al., "A White-light-emitting molecule: frustrated energy transfer between constituent emitting centers." Journal of the American Chemical Society. 2009, vol. 131, pages 14043-14049. See abstract.	1-17



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

17 DECEMBER 2013 (17.12.2013)

Date of mailing of the international search report

17 DECEMBER 2013 (17.12.2013)

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/KR2013/007772

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KRZYSZTOF, Danel et al., "Blue-emitting anthracenes with end-capping diarylamines." Chemistry of Materials. 2002, vol. 14, pages 3860-3865. See abstract; and pages 3862-3865.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007772

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, H01L 51/50(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/02; C09K 11/06; H01L 51/50 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: 백색 발광 양자점, 코어/셸, 리간드, 보색, CdSe/ZnS, 페닐안트라센		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	AHN, JIN H. 외 9명. `White organic light-emitting devices incorporating nanoparticles of II-VI semiconductors.` Nanotechnology. 2007년, 18권, Article ID. 335202. 페이지 1-5; 및 도식 1 참조.	1-17
X	ROGACH, ANDREY L. 외 12명. `Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals.` Angewandte Chemie International Edition. 2008년, 47권, 페이지 6538-6549. 페이지 6539 및 6542-6544 참조.	1-17
A	PARK, JONG HYEOK 외 5명. `White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer.` Nanotechnology. 2004년, 15권, 페이지 1217-1220. 요약; 및 페이지 1219 및 1220 참조.	1-17
A	PARK, SANGHYUK 외 9명. `A White-light-emitting molecule: frustrated energy transfer between constituent emitting centers.` Journal of the American Chemical Society. 2009년, 131권, 페이지 14043-14049. 요약 참조.	1-17
☒ 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 2013년 12월 17일 (17.12.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 12월 17일 (17.12.2013)
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
A	DANEL, KRZYSZTOF 외 4명. `Blue-emitting anthracenes with end-capping diarylamines.` Chemistry of Materials. 2002년, 14권, 페이지 3860-3865. 요약; 및 페이지 3862-3865 참조.	1-17

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음