



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0007649
(43) 공개일자 2013년01월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05B 33/02 (2006.01) *B82Y 20/00* (2011.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 33/00* (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7029292(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2006년02월15일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2007-7018994
원출원일자(국제) 2006년02월15일
심사청구일자 2011년02월14일
- (85) 번역문제출일자 2012년11월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2006/005184
- (87) 국제공개번호 WO 2006/088877
국제공개일자 2006년08월24일
- (30) 우선권주장
60/653,094 2005년02월16일 미국(US)

- (71) 출원인
매사추세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지
미합중국, 매사추세츠 02142-1324, 캠브리지, 매
사추세츠 애비뉴 77
- (72) 발명자
바웬디, 마운지, 쥐.
미국, 매사추세츠 02138, 캠브리지, 로웰 스트리
트 17
블로빅, 블라디미르
미국, 매사추세츠 02420, 렉싱턴, 릴리안 로드 16
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
박경재

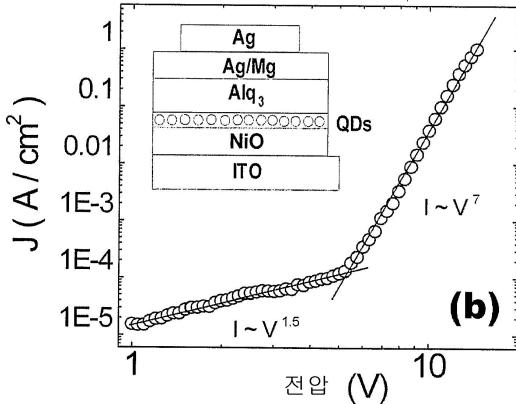
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 반도체 나노결정을 포함하는 발광 디바이스

(57) 요약

발광 디바이스는 복수개의 반도체 나노 결정 및 무기 물질을 포함하는 전하 수송층을 포함한다. 전하 수송층은 정공 또는 전자 수송층일 수 있다. 무기 물질은 무기 반도체일 수 있다.

대 표 도 - 도4b



(72) 발명자

코에-설리반, 세스

미국, 매사추세츠 02478, 벨몬트, 해리에트 에비뉴
60

카루제, 진-마이클

미국, 매사추세츠 01224, 캠브리지, 메모리알 드라
이브 100

스텍웰, 조나단

미국, 매사추세츠 02141, 캠브리지, 에이피티. 2,
5스 스트리트41

아란고, 알렉시

미국, 매사추세츠 02143, 소머빌, 서머 스트리트
189

할퍼트, 조나단, 이.

미국, 매사추세츠 02140, 캠리지, 에이피티. 2, 비
치 스트리트 12

특허청구의 범위

청구항 1

발광 디바이스에 있어서,

제 1 전하 수송층에 전하를 유도하도록 배열된 제 1 전극과 접촉한 제 1 무기 물질을 포함하는 제 1 전하 수송층(charge transporting layer)과,

제 2 전극과,

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 위치한 복수 개의 반도체 나노결정을 포함하는, 발광 디바이스.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 출원은 참조로 통합된, 2005년 2월 16일자로 출원된 미합중국 가특허 출원 제60/653,094호의 우선권을 주장한다.

- [0002] 본 발명은 반도체 나노결정을 포함하는 발광 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 발광 디바이스는 예컨대, 디스플레이(예컨대, 평판 디스플레이), 스크린(예컨대, 컴퓨터 스크린) 및 조명이 필요한 다른 장치들에 이용될 수 있다. 따라서, 발광 디바이스의 밝기는 발광 소자의 중요한 특징이다. 또한, 낮은 동작 전압 및 높은 효율은 발광 디바이스의 생산 가능성을 개선할 수 있다. 많은 응용에서, 디바이스의 긴 수명은 바람직하다.

- [0004] 발광 디바이스는 디바이스의 능동 소자의 여기에 응답하여 광자를 밀어낼 수 있다. 방출은 디바이스의 능동 소자(예컨대, 전기발광 소자)에 전압을 인가함으로써 유도될 수 있다. 전기발광 소자는 공액 유기 중합체, 또는 전기발광 부분 또는 유기 분자층을 포함하는 중합체 등과 같은 중합체일 수 있다. 통상적으로 방출은 디바이스의 층들간의 여기된 전하의 방사 재조합(radiative recombination)에 의해 발생할 수 있다. 방출된 광은 밝기(칸델라/제곱 미터(cd/m²) 또는 전력속(W/m²))에서 측정된 최대 방출 파장 및 방출 강도를 포함하는 방출 프로파일을 갖는다. 디바이스의 방출 프로파일 및 다른 물리적 특성은 물질의 전자 구조(예컨대, 에너지 갭)에 의해 변경될 수 있다. 발광 디바이스의 예컨대, 밝기, 컬러 범위, 효율성, 동작 전압 및 동작 반감기는 디바이스의 구조에 따라 변경될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은 반도체 나노결정을 포함하는 발광 디바이스를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 일반적으로, 발광 디바이스는 복수개의 반도체 나노결정을 포함할 수 있다. 반도체 나노결정들은 예컨대, 1-15 nm 직경을 가지며, 유기 리간드(organic ligands)로 된 층으로 광학적으로 입혀진 무기 반도체 입자들이 될 수 있다. 나노결정은 나노결정들의 크기 및 합성물을 조절할 수 있는 전자 및 광학 특성을 갖는 복잡한 혜테로 구조(heterostructure)를 생성하기 위해 상향식의 화학적 접근으로 디자인하는 것에 이용될 수 있는 강한 양자 가둠 효과를 보여줄 수 있다.

- [0007] 반도체 나노결정들은 발광 디바이스에서 형광체(lumophore)로서 사용될 수 있다. 반도체 나노결정들은 좁은 방출 선폭을 가질 수 있고, 광발광적으로 효과적이며 방출 파장 조절 가능하기 때문에, 바람직한 형광체가 될 수 있다. 반도체 나노결정들은 용액으로 분사되며, 그에 따라 스판-주조(spin-casting), 드롭-주조 및 담금-코팅

(dip-coating)과 같은 박막 증착 기술과 호환될 수 있다. 그러나, 이러한 증착 기술의 결과물인 벌크 반도체 나노결정 고체는 고체 상태의 발광 디바이스에서 열악한 전기 통과 특성을 갖는다. 벌크 고체가 아닌, 단일층의 반도체 나노결정들이 발광 디바이스에 사용될 수 있다. 단일층은 전기적 성능에 대한 충격을 최소화하면서 유익한 반도체 나노결정의 발광 특성을 제공한다.

[0008] *정공수송층(hole transporting layer) 또는 전자수송층(또는 이들 모두)을 위해 유기물을 사용하는 디바이스들은 고효율의 전기-광 변환 특성을 가지지만 유기물이 가지는 고유의 불안정성으로 인해 짧은 수명을 가질 수 있다. 무기 나노결정 자체는 광발광 연구에 의해 나타난 바와 같이, 고유하게 이들의 유기 형광체 상대물보다 더 안정적일 수 있다. 광발광을 위해 반도체 나노결정을 이용하고 전기 수송을 위해 무기 반도체를 이용하는 발광 디바이스(LED)는 더 향상된 광전자 성능 및 장기간 안정성을 달성할 수 있다. 무기 반도체는 스퍼터링, 진공 증기 증착, 잉크젯 프린팅 또는 철 도금과 같은 낮은 온도 방식에 의해 증착될 수 있다.

[0009] 반도체 나노결정들은 미세접촉인쇄(microcontact printing)를 사용하여 기판 상에 증착될 수 있다. 바람직하게는, 나노결정 인쇄는 표면 상에서 마이크론-크기 또는 나노-크기(예컨대, 1mm 이하, 500 μm 이하, 200 μm 이하, 100 μm 이하, 25 μm 이하, 또는 1 μm 이하)의 특징 패터닝을 허용한다. 특히, 단일층(monolayer) 반도체 나노결정은 미세접촉인쇄에 의해 증착될 수 있다. 이러한 방식은 기판 상에 패터닝된 반도체 나노결정막의 실질적으로 건식(즉, 실질적으로 용액이 없는(solvent-free)) 응용을 허용할 수 있다. 따라서, 기판의 선택은 용해성 및 기판 화학 요구사항에 의해 제한받지 않으므로 다양한 기판들이 사용될 수 있다.

[0010] 일 측면에서, 발광 디바이스는 제1 전하 수송층에 전하를 유도하도록 구성된 제1 전극과 접촉하는 제1 무기 물질을 포함하는 제1 전하 수송층과, 제2 전극과, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치된 복수개의 반도체 나노결정을 포함한다. 상기 디바이스는 상기 제2 전극과 접촉하는 제2 전하 수송층을 더 포함하고, 상기 제2 전극은 상기 제2 전하 수송층에 전하를 유도하도록 구성된다.

[0011] *상기 제1 무기 물질은 비결정 또는 다결정일 수 있다. 상기 제1 무기 물질은 무기 반도체를 포함할 수 있다. 상기 제2 전하 수송층은 제2 무기 물질을 포함할 수 있다. 상기 제2 무기 물질은 비결정 또는 다결정일 수 있다. 상기 제2 무기 물질은 무기 반도체일 수 있다. 상기 무기 반도체는 금속 칼코겐 화합물을 포함할 수 있다. 상기 금속 칼코겐 화합물은 혼합 금속 칼코겐 화합물일 수 있다. 상기 금속 칼코겐 화합물은 산화 아연, 산화 티타늄, 산화 니오븀, 황화 아연, 인듐 주석 산화물 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 제1 전하 수송층은 정공 수송층이거나 또는 상기 제1 전하 수송층은 전자 수송층일 수 있다. 상기 복수개의 반도체 나노결정은 단일층을 형성할 수 있다. 상기 복수개의 반도체 나노결정은 실질적으로 반도체 나노결정의 단순분산 집단일 수 있다. 상기 복수개의 반도체 나노결정은 패턴으로 정렬될 수 있다. 상기 디바이스는 투명할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 측면에 따라, 디바이스를 형성하는 방법은 전극 상에 제1 무기물질을 포함하는 제1 전하 수송층을 증착하는 단계와, 상기 전극 상에 복수개의 반도체 나노결정을 증착하는 단계를 포함하는데, 상기 복수개의 반도체 나노결정은 상기 제1 전하 수송층과 전기 접촉한다.

[0013] 상기 복수개의 반도체 나노결정을 증착하는 단계는 복수개의 반도체 나노결정을 단일층으로 증착하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 복수개의 반도체 나노결정을 증착하는 단계는 패턴을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 무기 물질을 증착하는 단계는 스퍼터링 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 방법은 상기 전극 상에 제2 무기 물질을 포함하는 제2 전하 수송층을 증착하는 단계를 더 포함하는데, 상기 복수개의 반도체 나노결정은 상기 제2 전하 수송층과 전기적으로 접촉할 수 있다. 상기 제2 무기 물질을 증착하는 단계는 스퍼터링 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 광을 생성하는 방법은 제1 전극을 포함하는 디바이스와, 제2전극과, 제1 전극과 접촉하는 제1 무기 물질을 포함하는 제1 전하 수송층과, 그리고 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치된 복수 개의 반도체 나노결정을 포함하는 디바이스를 제공하는 단계와, 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극에 광-발생 전위를 인가하는 단계를 포함한다.

[0016] 상기 디바이스는 제2 무기 물질을 포함하는 제2 전하 수송층을 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에 따라 복수개의 발광 디바이스를 포함하는 디스플레이에 있어서, 적어도 하나의 발광 디바이스는, 제1 전하 수송층에 전하를 유도하도록 구성된 제1 전극과 접촉하는 제1 무기 물질을 포함하는 제1

전하 수송층과, 제2 전극과, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치된 복수개의 반도체 나노결정을 포함한다.

[0018] 본 발명의 다른 특징, 목적 및 장점은 상세한 설명, 도면 및 청구범위로부터 명백하다.

발명의 효과

[0019] 상술한 바와 같이, 본 발명은 반도체 나노결정을 포함하는 발광 디바이스를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 발광 디바이스를 나타내는 개략도이다.

도 2는 발광 디바이스를 구성하는 방법을 나타낸 도면이다.

도 3A-3E는 발광 디바이스를 나타내는 개략도이다.

도 4A는 발광 디바이스의 개략적인 에너지도이고, 도 4B는 발광 디바이스의 전기발광 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 발광 디바이스의 전기발광 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 발광 디바이스의 전기발광 특성을 나타내는 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 발광 디바이스는 디바이스의 2개의 전극을 분리하는 2개의 층을 포함한다. 하나의 층의 물질은 정공을 수송하는 물질의 능력 또는 전공 수송층(HTL)에 기반하여 선택될 수 있다. 다른 층의 물질은 전자들을 수송하는 물질의 능력 또는 전자 수송층(ETL)에 기반하여 선택될 수 있다. 전자 수송층은 통상적으로 전기발광층을 포함할 수 있다. 전압이 인가되면 하나의 전극이 정공들(양전하 운반자)을 정공 수송층에 주입하는 반면, 다른 전극은 전자들을 전자 소송층에 주입한다. 주입된 전공들 및 전자들은 각각 반대로 대전된 전극을 향하여 이동한다. 하나의 정공 또는 전자가 동일한 분자로 모이면, 재결합하여 광을 방출하는 엑시톤이 형성된다. 이 디바이스는 HTL과 ETL 사이에 방출층을 포함한다. 방출층은 방출 과장 또는 선폭과 같은 그 방출 특성을 위해 선택된 물질을 포함한다.

[0022] 발광 디바이스는 도 1에 도시된 바와 같은 구조를 가질 수 있는데, 이 구조는 제1 전극(2), 전극(2)와 접촉하는 제1 층(3), 층(3)과 접촉하는 제2 층(4) 및 제2 층(4)과 접촉하는 제2 전극(5)를 포함한다. 제1 층(3)은 정공 수송층일 수 있으며, 제2 층(4)은 전자 수송층일 수 있다. 적어도 하나의 층은 비중합체가 될 수 있다. 층들은 무기 물질을 포함한다. 이 구조에 포함된 전극들 중 하나는 기판(1)과 접촉 상태에 있다. 각 전극은 상기 구조에 전압을 제공하는 전원과 접촉할 수 있다. 전기발광은 적절한 극성의 전압이 상기 헤테로 구조에 인가되면 헤테로 구조의 방출층에 의해 생성될 수 있다. 제1 층(3)은 복수개의 나노결정, 예컨대, 실질적으로 나노결정들의 실직적으로 단순분산(monodisperse) 집단을 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 분리 방출층(도 1에 도시되지 않음)은 정공 수송층과 전자 수송층 간에 포함될 수 있다. 분리된 방출층은 복수개의 나노결정을 포함할 수 있다. 나노결정들을 포함하는 층은 나노결정들로 된 단일층일 수 있다.

[0023] 발광 디바이스는 HTL 유기 반도체 분자 및 반도체 나노결정을 포함하는 용액을 스판-주조함으로써 만들어질 수 있는데, HTL은 반도체 나노결정 단일층의 바로 아래에 형성된다(예컨대, 2003년 3월 28일 출원된 미국 출원 번호 10/400,907 및 미국 공개 번호 2004/0023010를 참조하며, 각각은 그 전체가 참조로 본 명세서에 통합됨). 이러한 상(phase) 분리 기술은 반도체 나노결정으로 된 단일층을 재생산 가능하게 유기 반도체 HTL과 ETL 사이에 위치시키며, 그에 따라 전기 성능에 대한 충격을 최소화하면서 반도체 나노결정의 유리한 발광 특성을 효과적으로 이용할 수 있다. 이 기술에 의해 만들어진 디바이스들은 반도체 나노결정과 동일한 용매에 용해될 수 있는 유기 반도체 분자를 사용하는 것이 필수적이므로 용매에서의 불순물에 의해 제한받는다. 상 분리 기술은 (하층을 이루는) 유기 박막을 파괴하는 용매로 인해) HTL 및 HIL 모두의 상단에 반도체 나노결정으로 된 단일층을 증착하는데 적합하지 않다. 상 분리 방법은 동일한 기판 상의 상이한 컬러를 방출하는 반도체 나노결정의 위치의 제어를 허용하지 않을 뿐 아니라 동일한 기판 상에 나노결정을 방출하는 상이한 컬러를 패터닝하지도 않는다.

[0024] 게다가, 수송층들(정공 수송, 정공 주입, 또는 전자 수송층) 유기물은 방출층에 사용되는 반도체 나노결정들보다 덜 적합할 수 있다. 따라서, 유기물의 동작 수명은 디바이스의 수명을 제한한다. 수송층들에서 더 긴 수명의

물질을 갖는 디바이스는 더 길게 유지하는 발광 디바이스를 형성하는데 사용될 수 있다.

[0025]

기판은 불투명 또는 투명일 수 있다. 투명 기판은 투명 LED의 제조에 사용될 수 있다. 예컨대, Bulovic, V. et al.에 의한 Nature, 1996, 380,29, 및 Gu, G, et al.에 의한 Appl. Phys. Lett. 1996,68,2606-2608을 참조하며, 그 각각의 전체 내용은 본 발명에 참조로 통합된다. 투명 LED는 헬멧 보호유리(visor) 또는 차량 와이드스크린 상에서와 같이, 전방 디스플레이(head-up display) 등의 응용에 사용될 수 있다. 기판은 강성 또는 연성일 수 있다. 기판은 플라스틱, 금속 또는 유리가 될 수 있다. 제1 전극은 예컨대, 인듐 주석 산화물(ITO) 층과 같은 고효율 기능 정공 주입 도체일 수 있다. 다른 제1 전극 물질은 갈륨 인듐 주석 산화물, 아연 인듐 주석 산화물, 티타늄 질화물, 또는 폴리아닐린을 포함할 수 있다. 제2 전극은 예컨대, Al, Ba, Yb, Ca, 리튬-알루미늄합금(Li:Al), 또는 마그네슘-온합금(Mg:Ag)과 같은 저효율 기능 전자 주입 금속일 수 있다. Mg:Ag와 같은 제2 전자는 공기에 의한 산화로부터 캐소드 층을 보호하기 위해 불투명한 보호 금속층, 예컨대, Ag의 층, 또는 실질적으로 투명한 ITO의 상대적으로 얇은 층으로 코팅되어 있다. 제1 전극은 대략 500 내지 4000 옹스트롬의 두께를 가질 수 있다. 제1 층은 100 옹스트롬 내지 10nm, 100nm 내지 1 마이크로미터, 또는 1 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 범위에서의 두께와 같이, 대략 50 옹스트롬 내지 약 5 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 제2 층은 100 옹스트롬 내지 100nm, 100nm 내지 1 마이크로미터, 또는 1 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 범위에서의 두께와 같이, 대략 50 옹스트롬 내지 약 5 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 제2 전극은 대략 50 옹스크롬 내지 대략 1000 옹스트롬보다 큰 두께를 가질 수 있다.

[0026]

정공 수송층(HTL) 또는 전자 수송층(ETL)은 무기 반도체와 같은 무기물을 포함할 수 있다. 무기 반도체는 방출 물질의 방출 에너지보다 큰 에너지 캡을 갖는 어떠한 물질도 될 수 있다. 무기 반도체는 금속 칼코게나이드, 금속 프닉타이드, 또는, 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 셀레나이드, 금속 텔루라이드, 금속 니트라이드, 금속 인화물, 또는 금속 아세나이드와 같은 원소 반도체를 포함할 수 있다. 예컨대, 무기물은 산화 아연, 산화 티타늄, 산화 니오븀, 인듐 주석 산화물, 산화 구리, 산화 니켈, 산화 바나듐, 산화 크로뮴, 산화 인듐, 산화 주석, 산화 갈륨, 산화 망간, 산화철, 산화 코발트, 산화 알루미늄, 산화 탈륨, 산화 실리콘, 산화 게르마늄, 산화연, 산화 지르코늄, 산화 몰리브덴, 산화 하프늄, 산화 탄탈륨, 산화 텉스텐, 산화 카드뮴, 산화 이리듐, 산화로듐, 산화 루테늄, 산화 오스뮴, 황화 아연, 셀렌화 아연, 텔루르화 아연, 황화 카드뮴, 셀렌화 카드뮴, 텔루르화 카드뮴, 황화 수은, 셀렌화 수은, 텔루르화 수은, 탄화 실리콘, 다이아몬드(카본), 실리콘, 게르마늄, 질화 알루미늄, 인화 알루미늄, 비화 알루미늄, 안티몬화 알루미늄, 질화 갈륨, 인화 탈륨, 비화 탈륨, 안티몬화 탈륨, 황화 납, 셀렌화 납, 텔루르화 납, 황화 철, 셀렌화 인듐, 황화 인듐, 텔루르화 인듐, 황화 갈륨, 셀렌화 갈륨, 텔루르화 갈륨, 셀렌화 주석, 텔루르화 주석, 황화 주석, 황화 마그네슘, 셀렌화 마그네슘, 텔루르화 마그네슘, 또는 그의 혼합물을 포함한다. 금속 산화물은 예컨대, ITO와 같은 혼합 금속 산화물이 될 수 있다. 디바이스에서, 순수 금속 산화물(즉, 단일의 실질적으로 순수 금속을 갖는 금속 산화물)로 된 층은 시간이 지나면 결정화된 영역을 생성시킬 수 있어서, 디바이스의 성능을 저하시킨다. 혼합 금속 산화물은 이러한 결정화된 영역을 형성하는 경향이 적을 수 있기 때문에 순수 금속 산화물에 비해 더 연장된 디바이스 수명을 제공하다. 금속 산화물은 도핑된 금속 산화물일 수 있는데, 도핑은, 예컨대, 산소 결핍이거나, 할로겐 도펀트(dopant)이거나 혼합 금속이다. 무기 반도체는 도펀트를 포함할 수 있다. 일반적으로 도펀트는 p-형 도펀트 또는 n-형 도펀트일 수 있다. HTL은 p-형 도펀트를 포함할 수 있는 반면, ETL은 n-형 도펀트를 포함할 수 있다.

[0027]

단일 결정 무기 반도체는 LED에서 반도체 나노결정으로의 전하 수송을 위해 제안되어 왔다. 단일 결정 무기 반도체는 코팅될 기판을 고온까지 가열할 것을 필요로 하는 기술에 의해 증착될 수 있다. 그러나, 최상위층의 반도체는 용이한 에피택셜 성장에는 적합하지 않을 뿐 아니라 고온 처리에 대해 강하지 않은 비결정층 상에 직접 증착되어야 한다. 에피택셜 기술(화학 증기 증착)은 제조시 고가이며, 넓은 층(즉, 12인치 직경의 웨이퍼보다 넓음)을 커버하는데 일반적으로 사용될 수 없다.

[0028]

바람직하게, 무기 반도체는 예컨대, 스퍼터링에 의해 저온에서 기판 상에 증착될 수 있다. 스퍼터링은 저압 가스(예컨대, 아르곤)에 고전압을 인가함으로써 수행되어 고에너지 상태에서 전자들과 가스 이온의 플라즈마를 생성한다. 에너지를 갖는 플라즈마 이온은 바람직한 코팅재의 타겟을 충돌하여, 원자가 기판으로 이동하여 부착되기에 충분한 에너지로 타겟으로부터 벗어나도록 한다.

[0029]

기판 또는 디바이스는 성장 처리 동안 온도 제어를 위해 냉각되거나 가열된다. 온도는 증착된 물질의 결정도(crystallinity)에 영향을 미칠 뿐 아니라 어떻게 증착될 기판과 상호작용하는 지에도 영향을 미친다. 증착된 물질은 다결정 또는 비결정이 될 수 있다. 증착된 물질은 10 옹스트롬 내지 1 마이크로미터의 범위의 크기를 갖는 결정 영역을 가질 수 있다. 도핑 농도는 가스 또는 스퍼터링 플라즈마를 위해 사용되는 가스 혼합물을 변화

시킴으로써 제어될 수 있다. 도핑의 성질 및 범위는 이웃하는 엑시톤을 광학적으로 소멸시키는 도핑된 막의 능력뿐 아니라 그의 전도도(conductivity)에 영향을 끼칠 수 있다. 하나의 물질을 다른 하나의 물질의 상부에 성장시킴으로써, p-n 또는 p-i-n 다이오드가 생성될 수 있다. 디바이스는 반도체 나노결정 단일층에 전하의 전달을 위해 최적화될 수 있다.

[0030] 층들은 스핀 코팅, 딥(dip) 코팅, 증기 증착, 스퍼터링 또는 다른 박막 증착 방법에 의해 전극들 중 하나의 표면에 증착될 수 있다. 제2 전극은 고체층의 노출된 표면상으로 끼워지거나, 스퍼터링되거나 증발될 수 있다. 전극들 중 하나 또는 양쪽 모두는 패턴화될 수 있다. 디바이스의 전극들은 전기적으로 전도성인 경로에 의해 전압원에 접속될 수 있다. 전압 인가시, 광은 디바이스로부터 발생된다.

[0031] 미세접속인쇄는 기판 상에 미리 정해진 영역으로 물질을 인가하는 방법을 제공한다. 미리 정해진 영역은 물질이 선택적으로 인가되는 기판 상의 영역이다. 물질 및 기판은 물질이 소정 범위 내에서 실질적으로 전체적으로 남아 있도록 선택될 수 있다. 패턴을 형성하는 미리 정해진 영역을 선택함으로써 물질은 물질이 패턴을 형성하도록 기판 상으로 인가될 수 있다. 패턴은 규칙적인 패턴(예컨대, 어레이 또는 일련의 라인들), 또는 불규칙 패턴일 수 있다. 물질의 패턴이 기판 상에 형성된 후 기판은 물질을 포함하는 영역(상기 미리 정해진 영역) 및 실질적으로 물질이 없는 영역을 가질 수 있다. 어떤 환경에서는 물질은 기판 상에 단일층을 형성한다. 미리 정해진 영역은 비연속적 영역이 될 수 있다. 다시 말해, 물질이 기판의 미리 정해진 영역에 인가될 때, 물질을 포함하는 위치들은 실질적으로 물질이 없는 다른 위치들에 의해 분리될 수 있다.

[0032] 일반적으로, 미세접속인쇄는 패턴화된 몰드(mold)를 형성하는 것으로 개시한다. 몰드는 양각 및 음각 패턴을 갖는 표면을 갖는다. 스템프는 예컨대, 패턴화된 몰드 표면과 접촉하면서 경화되는 액상 폴리머 전구체로 몰드의 패턴화된 표면을 코팅함으로써 양각 부분과 음각 부분의 상호보완적 패턴으로 형성된다. 그런 다음, 스템프는 잉크로 칠해지는데, 즉, 스템프는 기판 상에 증착되는 물질과 접촉된다. 물질은 원래 상태로 돌아갈 수 있게 스템프에 접착된다. 이어서, 잉크로 칠해진 스템프는 기판과 접촉된다. 스템프의 양각 영역은 기판과 접촉할 수 있는 반면, 스템프의 음각 영역은 기판으로부터 분리될 수 있다. 잉크로 칠해진 스템프가 기판과 접촉하는 위치에서, 잉크 물질(또는 적어도 그 부분)은 스템프로부터 기판으로 이전된다. 이러한 방식으로 양각 및 음각의 패턴은 기판 상에 물질을 포함하는 영역 및 물질이 없는 영역으로서 스템프로부터 기판으로 전달된다. 미세접속인쇄 및 관련 기술은 예컨대, 미국 특허 5,512,131, 6,180,239, 및 6,518,168에 기술되어 있으며, 그 각각은 참조로 그 전체가 본 명세서에 통합된다. 일부 환경에서는 스템프는 잉크 패턴을 갖는 특색이 없는 스템프일 수 있는데, 이 때 패턴은 잉크가 스템프로 인가될 때 형성될 수 있다. 2005년 10월 21일 출원된 미국 특허 출원 11/253,612을 참조하며, 참조로 그 전체가 본 명세서에 통합된다.

[0033] 도 2는 미세접속인쇄 처리에서 기본적인 단계들을 나타내는 플로우챠트이다. 먼저, 실리콘 마스터는 실리콘 표면 상에 패턴, 예컨대, 양각 및 음각으로 된 패턴(선택적으로 비패턴화된 증착을 위해 블랭크 Si 마스터가 사용될 수 있음)을 정하는 표준 반도체 처리 기술을 사용하여 제조된다. 그런 다음, 폴리 디메틸실록산(PDMS, 예컨대, Sylgard 184) 전구체는 혼합되고, 가스가 제거되며, 마스터 상으로 부어지고, 다시 가스가 제거되며 실온에서(또는 신속한 경화 시간을 위해 실온 이상에서) 경화되어진다(단계 1). 실리콘 마스터의 패턴을 포함하는 표면을 갖는 PDMS 스템프는 마스터로부터 자유로워지며, 원하는 모양 및 크기로 잘려진다. 그런 다음, 스템프는 잉크를 용이하게 필요한 만큼 부착하고 해제하기 위해 선택된 표면 화학층으로 코팅된다. 예컨대, 표면 화학층은 화학 증기 증착된 파릴렌-C 층이 될 수 있다. 이 표면 화학층은 재생산될 패턴에 따라 예컨대, 0.1 내지 2 μm 두께가 될 수 있다(단계 2). 그런 다음, 스템프는 예컨대, 스핀 코팅, 시린지 펌프 제공(syringe pump dispensing), 또는 반도체 나노결정의 솔루션을 인쇄하는 잉크젯에 의해 잉크가 칠해진다(단계 3). 이 솔루션은 예컨대, 클로로포름에서 1-10 mg/mL의 농도를 가질 수 있다. 농도는 원하는 결과물에 따라 변경될 수 있다. 그런 다음, 잉크가 칠해진 스템프는 기판에 접촉될 수 있으며, 적당한 압력이 예컨대, 30초 동안 새로운 기판으로 완전하게 잉크(반도체 나노결정 단일층)를 전달하기 위해 인가된다(단계 4). 도 2A 및 도 2B는 ITO 코팅된 유리 기판의 준비를 도시한다. 유기 반도체를 포함하는 정공 수송 및/또는 정공 주입층(각각 HTL 및 HIL)은 ITO 기판 상으로 열적으로 증발된다. 패턴화된 반도체 나노결정 단일층은 HTL로 이동되고 디바이스의 나머지(예컨대, 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 및 금속 접촉부)는 추가될 수 있다(단계 5). 예컨대, 2005년 10월 21일에 모두 출원된 미국 특허 출원 11/253,595 및 11/253,612 및 2005년 1월 11일에 출원된 11/032,163을 참조하며, 각각 그 전체가 참조로 통합된다.

[0034] 전자 및 정공이 나노결정 상에 위치하면, 방출이 방출 파장에서 발생할 수 있다. 방출은 양자 가둠(quantum confined) 반도체 물질의 밴드 갭에 해당하는 주파수를 갖는다. 밴드 갭은 나노결정의 크기의 함수이다. 작은 직경을 갖는 나노결정은 물질의 분자와 벌크 형태 사이의 특성을 가질 수 있다. 예컨대, 작은 직경을 갖는 반도

체 물질에 기반한 나노결정은 모두 3개의 크기로 전자 및 정공의 양자 간힘(quantum confinement)을 나타낼 수 있으며, 이는 결정 크기를 감소시키면서 물질의 유효한 밴드 갭을 증가시킨다. 동시에, 나노결정의 광 흡수 및 방출은 결정의 크기가 감소할 때 블루(blue)로 이동하거나, 더 높은 에너지로 이동한다.

[0035] 나노결정으로부터의 방출은 나노결정의 크기, 나노결정의 합성을 또는 이를 모두를 변경함으로써 스펙트럼의 자외선 영역, 가시 영역 또는 적외선 영역의 완전한 파장 범위를 통해 조절될 수 있는 협소한 가우시안 방출 밴드일 수 있다. 예컨대, CdSe는 가시 영역에서 튜닝될 수 있고, InAs는 자외선 영역에서 튜닝될 수 있다. 나노결정의 집단들의 협소한 크기의 분포는 협소한 스펙트럼 범위에서 광 방출이 되도록 할 수 있다. 집단들은 단순분산이 될 수 있고, 나노결정의 직경에서 15% 이하, 바람직하게는 10% 이하, 더 바람직하게는 5% rms 이하의 편광을 나타낼 수 있다. 가시 영역에서 방출하는 나노결정을 위한 75nm, 바람직하게는 60nm, 더 바람직하게는 40 nm, 가장 바람직하게는 30 nm 반치폭(FWHM) 보다 크지 않은 협소한 영역에서의 스펙트럼 방출이 관찰될 수 있다. IR-방출 나노결정은 150 nm 보다 크지 않은 또는 100 nm보다 크지 않은 FWHM을 가질 수 있다. 방출 에너지의 측면에서 표현하면, 방출은 0.05 eV 또는 0.03 eV 보다 크지 않은 FWHM을 가질 수 있다. 나노결정 직경의 분산이 감소하면 방출 폭은 감소한다. 반도체 나노결정은 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 또는 80%보다 크지 않은 높은 방출 양자 효율을 가질 수 있다.

[0036] 나노결정을 형성하는 반도체는 그룹 II-VI 화합물, 그룹 II-V 화합물, 그룹 III-VI 화합물, 그룹 III-V 화합물, 그룹 IV-VI 화합물, 그룹 I-III-VI 화합물, 그룹 II-IV-VI 화합물, 또는 그룹 II-IV-V 화합물, 예를들어 ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, GaSe, InN, InP, InAs, InSb, TlN, TlP, TlAs, TlSb, TlSb, PbS, PbSe, PbTe, 또는 그것의 혼합물일 수 있다.

[0037] 단순분산 반도체 나노결정을 마련하는 방법은 고온의 배위 용매로 주입되는 디메틸 카드뮴과 같은 유기금속 시약의 열분해를 포함한다. 이는 개별적인 핵형성을 허용하며, 나노결정의 거시적 질량의 제어된 성장이 된다. 나노결정의 마련 및 조작은 예컨대, 미국 출원 6,322,901, 및 6,576,291 및 미국 특허 출원 60/550,314에 개시되어 있으며, 그 각각은 그 전체가 참조로 통합되어 있다. 나노결정을 제조하는 방법은 콜로이드 성장 처리이다. 콜로이드 성장은 M 도너 및 X 도너를 고온의 배위 용매로 신속하게 주입함으로써 발생한다. 주입은 나노결정을 형성하기 위해 제어된 방식으로 성장될 수 있는 핵을 생산한다. 반응 혼합물은 적절하게 가열되어 나노 결정을 성장시키고 가열냉각한다. 샘플에서의 나노결정의 평균 크기 및 크기 분포 모두는 성장 온도에 좌우된다. 안정된 성장을 유지하기 위해 필요한 성장 온도는 평균 결정 사이즈를 증가시키면서 증가한다. 나노결정은 복수개의 나노결정 객체들이다. 개별적인 핵형성 및 제어된 성장의 결과로서, 획득된 나노결정 객체는 직경의 협소한 단순분산 분포를 갖는다. 직경의 단순분산 분포는 또한 크기로서 명명될 수 있다. 핵형성에 후속하는 배위 용매에서 나노결정의 제어된 성장 및 가열냉각 처리는 또한 균일한 표면 유도체화 및 일정한 코어 구조를 만든다. 크기 분포가 날카롭게 되면, 온도는 안정된 성장을 유지하기 위해 상승될 수 있다. M 도너 또는 X 도너를 추가함으로써, 성장 주기는 짧게 될 수 있다.

[0038] M 도너는 무기 화합물, 유기금속 화합물, 또는 엘리먼트 금속일 수 있다. M은 카드뮴, 아연, 마그네슘, 수은, 알루미늄, 갈륨, 인듐 또는 탈륨이다. X 도너는 일반적인 식 MX를 가진 재료를 형성하기 위하여 M 도너와 반응 할 수 있는 화합물이다. 통상적으로, X 도너는 포스파인 칼코겐, 비스(실릴) 칼코겐, 다이옥시겐, 암모니움 솔트, 또는 트리스(실릴) 닉타이드 같은 칼코겐 화합물 도너 또는 닉타이드 도너이다. 적당한 X 도너들은 다이옥시겐, 비스(트리메틸실릴) 셀레나이드((TMS)₂Se), (트리-n-옥틸포스파인) 셀레나이드(TOPSe) 또는 (트리-n-부틸포스파인) 셀레나이드(TBPSe) 같은 트리알킬 포스파인 셀레나이드, (트리-n-옥티포스파인) 텔루라이드(TOPTe) 또는 헥사프로필포스포러스트리아미드 텔루라이드(HPPTe) 같은 트리알킬 포스파인 텔루라이드, 비스(트리메틸실릴) 텔루라이드((TMS)₂Te) 비스(트리메틸실릴) 설파이드((TMS)₂S), (트리-n-옥틸포스파인) 설파이드(TOPS) 같은 트리알킬 포스파인 설파이드, 암모늄 할라이드(예를 들면, NH₄Cl) 같은 암모늄 염, 트리스(트리메틸실릴) 포스파이드((TMS)₃P), 트리스(트리메틸실릴) 아세나이드((TMS)₃As), 또는 트리스(트리메틸실릴) 안티모나이드((TMS)₃Sb)를 포함한다. 특정 실시예들에서, M 도너 및 X 도너는 동일한 문자내의 부분들일 수 있다.

[0039] 배위 용매는 나노결정의 성장을 제어하는 것을 돋는다. 배위 용매는 예를들어 성장 나노결정 표면에 배위 결합하기 위해 이용할 수 있는 단독의 전자 쌍을 가진 도너 단독 쌍을 가진 화합물이다. 용매 배위 결합은 성장하는 나노입자를 안정화할 수 있다. 통상적인 배위 용매는 알킬 포스파인들, 알킬 포스파인 옥사이드들, 알킬 포스포닉 액시드들, 또는 알킬 포스피닉 액시드들을 포함하지만, 피리딘들, 푸란들, 아민들 같은 다른 배위 용매는 나

노결정 생산에 적당하다. 적당한 배위 용매의 예들은 피리딘, 트리-n-옥틸 포스파인(TOP), 트리-n-옥틸 포스파인 옥사이드(TOPO) 및 트리스-하이드록시프로필 포스파인(tHPP)를 포함한다. 기술적인 그레이드 TOPO는 사용될 수 있다.

[0040] 반응의 성장 단계 동안 크기 분포는 입자들의 흡수 라인 폭들을 모니터링함으로써 추정될 수 있다. 입자들의 흡수 스펙트럼의 변화들에 응답하여 반응 온도의 변화는 성장동안 날카로운 입자 크기 분포의 유지를 허용한다. 반응체들은 보다 큰 결정들을 성장시키고, 크기 분포를 제어하고 모양을 제어하기 위하여 결정 성장 동안 핵형성 용액에 부가될 수 있다. 특정 나노결정 평균 직경에서 성장을 멈추고 반도체 재료의 적당한 혼합을 선택함으로써, 나노결정들의 방사 스펙트럼은 CdSe 및 CdTe에 대하여 연속적으로 300nm 내지 5미크론의 파장 범위, 또는 400nm 내지 800nm에서 연속적으로 동조될 수 있다. 나노결정은 15Å 미만의 직경을 가진다. 나노결정들의 집단은 15Å 내지 125Å 범위의 평균 직경들을 가진다.

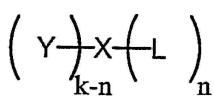
[0041] 나노결정은 협소한 크기 분포를 갖는 나노결정의 다수개의 집단일 수 있다. 나노 결정은 구형, 봉형, 원판형 또는 다른 형태를 가질 수 있다. 나노결정은 반도체 물질의 코어를 포함할 수 있다. 나노결정은 식 MX를 가지는 코어를 포함할 수 있는데, 여기서 M은 카드뮴, 아연, 마그네슘, 수은, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 또는 그 혼합물이며, X는 산소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 니트로겐, 인, 비소, 안티몬, 또는 그 혼합물이다.

[0042] 코어는 코어 표면상에 오버코팅을 가질 수 있다. 오버코팅은 코어 혼합물과 다른 혼합물을 가진 반도체 재료일 수 있다. 나노결정의 표면상 반도체 재료의 오버코팅은 그룹 II-VI 화합물, 그룹 II-V 화합물, 그룹 III-VI 화합물, 그룹 III-VI 화합물, 그룹 IV-VI 화합물, 그룹 I-III-VI 화합물, 그룹 II-IV-VI 화합물, 및 그룹 II-IV-V 화합물, 예를들어 ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe, CdTe, MgO, MgS, MgSe, MgTe, HgO, HgS, HgSe, HgTe, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, TiN, TiP, TiAs, TiSb, TiSb, PbS, PbSe, PbTe, 또는 그것의 혼합물이다. 예를들어, ZnS, ZnSe 또는 CdS 오버코팅들은 CdSe 또는 CdTe 나노결정에서 성장될 수 있다. 오버코팅 처리는 예를들어 미국특허 6,322,901에 기술된다. 오보코팅 동안 반응 혼합물의 온도를 조절하고 코어의 흡수 스펙트럼을 모니터링함으로써, 높은 방출 양자 효율 및 협소한 크기 분포를 가진 오버코팅된 재료들은 얻어질 수 있다. 오버코팅은 1 내지 10 단일층 두께 사이의 두께를 가질 수 있다.

[0043] 입자 크기 분포는 미국특허 6,322,901에 기술된 바와 같이 메탄올/부탄을 같은 나노 결정들에 대한 불량한 용매로 크기 선택적인 침전에 의해 추가로 정련된다. 예를들어, 나노입자들은 혼산내의 10% 부탄올의 용액에서 분산될 수 있다. 메탄올은 유백광이 지속할때까지 활동하는 용액에 떨어뜨림으로써 부가될 수 있다. 상청액의 분리 및 중심 구성에 의한 끊침은 샘플에서 가장 큰 결정들로 부유하게 된 침전물을 형성한다. 이런 과정은 광학 흡수 스펙트럼의 추가 설명도가 통보되지 않을 때까지 반복될 수 있다. 크기 선택 침전물은 피리딘/헥산 및 클로르포름/메탄올을 포함하는 다양한 용매/비용매 쌍들에서 수행될 수 있다. 크기 선택 나노결정 집단은 평균 직경으로부터 단지 15% rms 편광, 바람직하게 10% rms 또는 그 이하 편광, 및 보다 바람직하게 5% rms 또는 그 이하 편광을 가질 수 있다.

[0044] 나노결정의 외부 표면은 성장 처리 동안 사용된 배위 용매로부터 유도된 화합물들의 층을 포함할 수 있다. 표면은 과도한 경쟁하는 조화 그룹에 반복된 노출에 의해 변형될 수 있다. 예를들어, 캡핑된 나노결정의 분포는 피리딘, 메탄올, 방향족에서 빠르게 분산하지만 지방족 용매에서 더 이상 분산하지 않는 결정을 형성하기 위하여 피리딘 같은 조화 유기 화합물로 처리될 수 있다. 상기 표면 변화 과정은 예를 들어, 포스파인들, 황, 아민들 및 인산염을 포함하는 나노결정의 외부 표면과 조화하거나 본딩 할 수 있는 임의의 화합물로 수행될 수 있다. 나노결정은 표면에 대한 친화력을 나타내고 부유 또는 분산 매체에 대한 친화력을 가진 부분에서 종료하는 짧은 체인 중합체들에 노출될 수 있다. 상기 친화력은 부유 안정성을 개선하고 나노결정의 응집을 차단한다. 나노결정 배위 결합 화합물이 예컨대, 미국 특허 6,251,303에 기술되어 있으며, 참조로 그 전체가 통합되어 있다.

[0045] 더 상세하게는, 배위 리간드는 다음의 식을 가질 수 있다.



[0046] 여기서 k는 2,3 또는 5이고 n은 1,2,3,4, 또는 5이므로 k-n은 영 미만이 아니고; X는 O,S, S=O, SO₂, Se, Se=O, N, N=O, P, P=O, As 또는 As=O이고; 각각의 Y 및 L은 독립적으로 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 적어도 하나의 이중 본드, 적어도 하나의 삼중 본드, 또는 적어도 하나의 이중 본드 및 하나의 삼중 본드를 선택적으로 포함하는 스트레이트 또는 브랜치 C₂₋₁₂ 하이드로카본 체인이고, 상기 하이드로카본 체인은 선택적으로 하나 이상

의 C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐, C_{2-4} 알키닐, C_{1-4} 알콕시, 하이드록실, 할로, 아미노, 니트로, 시안, C_{3-5} 사이클로알킬, 3-5 부재 헤테로사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, C_{1-4} 알킬카르보닐록시, C_{1-4} 알키록시카보닐, C_{1-4} 알킬카르보닐, 또는 포르밀로 대체되고 하이드로카본 체인은 선택적으로 $-O-$, $-S-$, $-N(R^a)-$, $-N(R^a)-C(O)-O-$, $-O-C(O)-N(R^a)-$, $-N(R^a)-C(O)-N(R^b)-$, $-O-C(O)-O-$, $-P(R^a)-$, 또는 $-P(O)(R^a)-$ 에 의해 방지되고; 각각의 R^a 및 R^b 는 독립적으로 하이드로젠, 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 하이드로실라킬, 하이드록실, 또는 할로알킬이다.

[0048] 아릴 그룹은 사이클릭 방향족 그룹으로 대체되거나 대체되지 않는다. 실시예들은 페닐, 벤질, 나프틸, 톨릴, 안쓰라실, 니트로페닐, 또는 할로페닐이다. 헤테로아릴 그룹은 링, 예를들어 푸릴, 피리딜, 피로릴, 또는 페난틸 내에 하나 이상의 헤테로 원자들을 가진 아릴 그룹이다.

[0049] 적당한 배위 리간드(coordinating ligand)는 전체적으로 참조로써 통합된 J.March에 의한, Advanced Organic Chemistry에 기술된 바와 같은 본래 합성 유기 기술들에 의해 상업적으로 구매되거나 제공될 수 있다.

[0050] 투과 전자 현미경(TEM)은 크기, 모양, 및 나노결정 집단의 분포에 관한 정보를 제공할 수 있다. 분말 X 레이 회절(XRD) 패턴들은 나노결정들의 결정 구조의 모양 및 품질에 관한 가장 완전한 정보를 제공할 수 있다. 크기의 추정은 결정 직경이 X 레이 응집 길이를 통하여 피크 폭으로 반대로 관련되기 때문에 가능하다. 예를들어, 나노결정의 직경은 투과 전자 현미경에 의해 직접적으로 측정되거나 예를들어 쉬허러(Scherrer) 방정식을 사용하는 X 레이 회절 데이터로부터 추정된다. 이는 또한 UV/V가 흡수 스펙트럼이라는 것으로부터 추정될 수 있다.

[0051] 개별 디바이스는 디스플레이를 형성하기 위해 단일 기판 상에 복수개의 위치들에 형성될 수 있다. 디스플레이는 서로 다른 파장에서 방출하는 디바이스를 포함할 수 있다. 서로 다른 컬러 발광 물질의 어레이를 갖는 기판을 패턴화함으로써 서로다른 컬러의 광셀들을 포함하는 디스플레이가 형성될 수 있다. 일부 응용시에, 기판은 후면(backplane)을 포함할 수 있다. 후면은 개별적인 광셀들을 제어하거나 이들에 대한 전력을 스위칭하기 위해 능동 또는 수동 전자 장치들을 포함할 수 있다. 후면을 포함하는 것은 디스플레이, 센서 또는 이미저(imager)와 같은 응용을 위해 유용할 수 있다. 특히, 후면은 능동 매트릭스, 수동 매트릭스, 고정 포맷, 직접적 구동(directly drive) 또는 하이브리드로서 구성될 수 있다.

[0052] 디스플레이는 정지 영상, 동영상 또는 조명을 위해 구성될 수 있다. 조명 디스플레이는 백광, 모노크롬 광, 또는 컬러-맞춤 광을 제공할 수 있다. 2005년 10월 21일에 출원된 미국 특허 출원 11/253,612를 참조하며, 그 전체가 참조로 통합되어 있다.

[0053] 디바이스는 제어된 환경(산소 및 습기가 없는 환경)에서 제조되어, 제조 프로세스 동안 발광성 효율의 저하를 방지한다. 다른 다층 구조물이 디바이스 성능을 개선하기 위해 사용될 수 있다(예컨대, 2003년 3월 28일에 모두 출원된 미국 특허 출원 10/400,907, 10/400,908을 참조하며, 각각이 그 전체가 참조로 통합됨). 전자 차단층(electron blocking layer: EBL), 정공 차단층(hole blocking layer: HBL), 또는 정공 및 전자 차단층(eBL)과 같은 차단층은 상기 구조물에 도입될 수 있다. 차단층은 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-테르트-부틸페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ), 3,4,5-트리페닐-1,2,4-트리아졸, 3,5-비스(4-테르트-부틸페닐)-4-페닐-1,2,4-트리아졸, 바소큐프로인(BCP), 4,4',4''-트리스{N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노}트리페닐아민(m-MTDA), 폴리에틸렌 디옥시티오펜(PEDOT), 1,3-비스(5-(4-디페닐아미노)페닐-1,3,4-옥사디아졸-2-릴)벤젠, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-테르트-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 1,3-비스[5-(4-(1,1-디메틸에틸)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-릴]벤젠, 1,4-비스(5-(4-디페닐아미노)페닐-1,3,4-옥사디아졸-2-릴)벤젠, 또는 1,3,5-트리스[5-(4-디메틸에틸)페닐]-1,3,4-옥사디아졸-2-릴)벤젠을 포함한다.

[0054] 발광 디바이스의 성능은 그 효율을 증가시킴으로써 개선되어 그 방출 스펙트럼을 좁히거나 넓힐 수 있으며, 그 방출을 편광시킴으로써 개선될 수 있다. 예컨대, Bulovic et al.에 의한 semiconductors and semimetals 64, 255(2000), Adachi et al.에 의한 Appl.Phys.Lett 78, 1622(2001), Yamasaki et al.에 의한 Appl.Phys.Lett 76, 1243(2000), Dirr et al.에 의한 Jpn.J.Appl.Phys. 37, 1457(1998) 및 D'Andrade et al.에 의한 MRS Fall Meeting, BB6.2(2001)을 참조하며, 이들 각각은 그 전체가 참조로 본 명세서에 통합된다. 나노결정은 효율적인 하이브리드 유기/무기 발광 디바이스에 포함될 수 있다.

[0055] 나노결정의 협소한 FWHM은 포화된 컬러 방출이 되도록 한다. 이는 나노결정 발광 디바이스에서 어떠한 광자도 자외선 및 UV 방출에 영향을 받지 않기 때문에 가시영역 스펙트럼의 적색 및 청색 부분들에서 조차 효율적인 나노결정 발광 디바이스가 되도록 한다. 단일 물질 시스템의 전체 가시영역 스펙트럼의 넓은 조절가능한 포화된 컬러 방출은 어떤 종류의 유기 발색단에 의해서 일치하지 않는다(예컨대, Dabbousi et al.dp 의한 J.Phys.chem.

101,9463(1997)을 참조하며, 이는 참조로 그 전체가 통합되어 있음). 나노결정의 단순분산 집단은 협소한 범위의 파장의 광을 방출한다. 하나 이상의 크기를 갖는 나노결정을 포함하는 디바이스는 하나 이상의 협소한 범위의 파장에서 광을 방출할 수 있다. 뷰어(viewer)에 의해 인지되는 발광 광의 컬러는 디바이스에서 나노결정 크기 및 물질의 적절한 결합을 선택함으로써 조절될 수 있다. 나노결정의 밴드 에너지 레벨의 저하는 모든 가능한 엑시톤의 포획 및 방사적 재조합을 용이하게 한다. 그러므로 최대 이론적인 나노결정-발광 디바이스 효율은 인광 유기 발광 디바이스의 단일 효율과 비교될 수 있다. 나노결정의 여기된 상태 수명(τ)은 통상적인 인광물질($\tau > 0.5 \mu\text{s}$) 보다 더 짧기 때문에($\tau \sim 10\text{ns}$), 나노결정-발광 디바이스가 높은 전류 밀도에서도 효율적으로 동작 가능하게 한다.

[0056] 디바이스는 가시광 및 적외선광을 방출하도록 마련된다. 반도체 나노결정의 크기 및 물질은 나노결정이 선택된 파장의 가시광 또는 적외선 광을 방출하도록 선택될 수 있다. 이 파장은 300 과 2,500nm 이상 사이에 예컨대, 300 과 400 nm 사이에, 400 과 700 nm의 사이에, 700 과 1100 nm의 사이에, 1100 과 2500 nm의 사이에 또는 2500 nm 이상에 있을 수 있다.

[0057] 개별 디바이스는 디스플레이를 형성하기 위해 단일 기판 상에 복수개의 위치들에 형성될 수 있다. 디스플레이는 서로 다른 파장에서 방출하는 디바이스를 포함할 수 있다. 서로 다른 컬러 발광 물질의 어레이를 갖는 기판을 패턴화함으로써 서로다른 컬러의 픽셀들을 포함하는 디스플레이가 형성될 수 있다.

[0058] 디바이스를 형성하기 위해, 예컨대, NiO와 같은 p-형 반도체가 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전극 상에 증착될 수 있다. 투명 전극은 투명 기판 상에 배치될 수 있다. 그런 다음, 반도체 나노결정은 미세접촉인쇄 또는 램프어-블로젯(LB) 기술과 같은 넓은 호환성을 가진 하나의 단일층 증착 기술을 사용하여 증착될 수 있다. 실질적으로, n-형 반도체(예컨대, ZnO, 또는 TiO₂)가 예컨대, 이 층의 상부 상에 스프터링에 의해 인가된다. 금 속 전극은 그 위에 열적으로 증발되어 디바이스를 완성한다. 더 복잡한 디바이스 구조물이 또한 가능하다. 예컨대, 약하게 도핑된 층이 나노결정 층에 가깝게 포함되어, 투명 층에 속박이 풀린 전하 운반자에 의해 진정하는 엑시톤에 의해 비방사 손실을 최소화한다.

[0059] 디바이스는 2개의 수송층을 개별적으로 성장시키고 폴리디메틸실록산(PDMS)과 같은 탄성중합체를 사용하여 전자 접촉부를 물리적으로 제공함으로써 조립될 수 있다. 이는 나노결정 층 상에 물질의 직접적인 증착의 필요성을 회피한다.

[0060] 디바이스는 모든 수송층들의 인가 후에 열적으로 처리될 수 있다. 열적 처리는 나노결정 상에 유기 덮개 그룹을 삭제할 뿐 아니라 나노결정으로의 전하의 주입을 더 향상시킨다. 덮개 그룹의 불안정은 디바이스 불안정을 초래 할 수 있다.

[0061] 특히 금속 산화물 물질에서 사용되는 무기 수송층은 O₂ 및 H₂O가 디바이스(반도체 나노결정층)의 능동 층에 들어가는 것을 방지하는 배리어 층으로 작용할 수 있다. 무기층의 보호적인 특징은 패킹에 대해 디자인 대안을 제공 할 수 있다. 예를 들어, 무기층은 물 및/또는 산소에 대해 장벽이 될 수 있기 때문에, 디바이스는 이러한 오염 물질이 방출 물질에 도달하는 것을 차단하기 위한 추가적인 컴포넌트에 대한 필요성 없이 제작될 수 있다. BARIX(Vitex에 의해 제조됨)와 같은 밀봉 코팅은 금속 산화물 또는 중합체의 대안적인 층을 사용하여 만들어진다. 이러한 배리어에서, 금속 산화물은 O₂ 및 H₂O에 대한 장벽이며, 중합체 층은 금속 산화물 층에서 편 정공 결함의 발생을 무작위화 한다. 따라서, 수송층과 같은 금속 산화물을 사용할 때에는 디바이스 자체는 반도체 나노결정에 대한 보호적인 층으로서 작용한다.

[0062] 도 3A 내지 3E는 가능한 디바이스 구조물을 보여준다. 이들은 표준 p-n 다이오드 디자인(도 3A), p-i-n 다이오드 디자인(도 3B), 투명 디바이스(도 3C), 전화한(inverted) 디바이스(도 3D, 박막 트랜지스터(TFT) 기술에 의해 접촉의 최적화를 위해) 및 가요성 디바이스(도 3E). 가요성 디바이스의 경우에, 각각의 단일층 금속 산화물 층에 대해 슬리페지 층, 즉, 금속 산화물/금속/금속 산화물의 3층 구조물을 통합할 수 있다. 이는 금속 산화물 박막의 가용성을 증가시키며, 전도성을 증가시키는 반면 투명성은 유지한다. 이는 금속층(일반적으로 은)들이 매우 얇기(각각 대략 12nm) 때문이다. 이러한 방식으로, 편리하고 가요성까지 가진 디스플레이가 상기 기술을 사용하여 실현 가능하다.

[0063] 이 디바이스는 도핑된 무기 반도체의 높은 전도도로 인해 유기 수송 물질로 마련된 디바이스보다 본질적으로 저 전압을 가질 수 있다. 디바이스는 무기 형광체 및 수송층을 포함하기 때문에 증가된 전기발광 수명을 갖는다. 에피택시하게(epitaxially) 제조된 무기 LED는 해당 분야에서 그 수명이 드라이버 고장, 또는 와이어 결합된 접촉부의 고장으로 인해 제한되더라도 100,000 시간을 초과하는 실험실 수명을 갖는다. 최종적으로, 디바이스는

나노결정으로의 운반자의 직접적인 주입에 의해 배타적으로 동작하기 때문에, 싱글렛 및 트리플렛은 모두 효과적으로 발광 양자톤으로 변환될 수 있다. 그러므로, 디바이스는 4개의 인자에 의해 더 효율적이 될 수 있다.

[0064] 실시예들

[0065] LED는 유기 TPD 막이 높은 밴드 갭(>3 eV)에 의해 화학적으로 및 전기적으로 더 안정적인 무기 정공-수송층으로 대체되었을 때 마련되었다. NiO는 밴드-오프셋 고려(CdSe 나노결정에 대해 상대적으로), 증착의 용이성, 및 CdSe 나노결정과의 그 화학적 융화성에 기반하여 선택된다. 추가적으로, 초기의 연구는 투명 p-형 NiO 박막이 NiO 또는 Ni 타겟의 실온 근처 반응 스퍼터링에 의해 획득될 수 있고, 전자광학 디바이스에서 정공-수송/주입 층으로서 사용될 수 있음을 증명하여 왔다. 예컨대, H. Sato, et al.에 의한 Thin Solid Films 236, 1-2(1993); K.Suga, et al.에 의한 Sens. Actuators B 14, 598(1993); 및 W.Y.Lee, et al.에 의한 Appl.Phys.Lett. 72, 1584(1998)을 참조하며, 각각은 그 전체가 참조로 통합된다. 연구된 LED 디바이스의 밴드 구조물은 도 4A에 개시되어 있으며, 도면에서 NiO 정공 수송층 및 Alq₃ 전자 소송층은 나노결정 형광체를 양면에서 덮고 있다.

[0066] NiO에서 고밀도의 자유로운 전하 운반자로 인한 나노결정 단일층 형광성의 저하는 효율적인 NiO QD-LED를 제조하기 위해 극복되어야 하는 기본적인 광물리적인 도전이었다. 이 문제는 높은 전도성($\rho \approx 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)의 NiO 및 ITO 막의 상부에 증착된 나노결정의 저하된 발광성에 비하여, 저항을 갖는($\rho \approx 1 \Omega \cdot \text{cm}$) NiO 및 ITO 박막의 상부에 증착된 단일 나노결정의 발광성 효율이 높게 유지됨을 관찰함으로써 해결되었다. 이러한 관찰은 초기의 이론적이고 실험적인 작업과 일치하였으며, 작업은 유기 및 무기 형광체의 발광성 저하가 발색단-유전체 거리를 제어하고, 이 디바이스에서 NiO 층에서의 정공 밀도로 변화한, 유전체의 전기적 유전율을 조정함으로써 조절될 수 있음을 증명하였다. 예컨대, K.H. Drexhage, et al.에 의한 Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1179(1996); H.Kuhn 및 D.Mobius에 의한 Angew. Chem. 10, 620(1971); R.R. Chance, et al.에 의한 J. Chem. Phys. 60, 2744(1974); I. Larkin, et al.에 의한 Phys. Rev. B69, 121403(R)(2004); 및 H.Morawitz에 의한 Phys. Rev. 187, 1792(1969)를 참조하며, 각각은 그 전체가 참조로 통합된다.

[0067] LED는 다음과 같이 제조된다. NiO 박막을 증착하기 전에, ITO 미리코딩된 유기 기판(30Ω/□(스퀘어당 옴)의 시트 저항을 갖음)은 세정 용매, 이온제거수, 및 아세톤을 이용한 순차적으로 초음파 세척을 통해 깨끗해진 후 5분 동안 이소프로판을로 소독된다. 세척 후, 부(sub)기판은 니트로겐으로 건조되고, UV-오존에 노출되어 어떠한 흡수된 유기 물질을 제거한다. 그런 다음, 부기판은 고진공 이송 라인을 통해 스퍼터링 및 증발 챔버에 접속된 니트로겐 글로브 박스에 삽입된다. 스퍼터링 챔버에서, 30nm 두께의 NiO 박막은 Ar/O₂ 혼합물에서 NiO 타겟의 반응 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착되었다. 스퍼터링 이전의 기본 압력은 10⁻⁷ Torr,이며, RF 전력은 200W에서 고정되었으며, 플라즈마 압력은 6mTorr이었고, O₂ 와 Ar 가스 간의 비율은 2.5%이었으며, 그에 따라 0.03 nm/s의 NiO 증착율이 달성되었다. 상기 증착 파라미터에서, NiO 막은 (2 MΩ/□(스퀘어당 메가옴)의 시트 저항)의 저항을 갖는 p형이었고, 파장 $\lambda=625 \text{ nm}$ (나노결정의 방출 피크의 중심)에서 80%의 광 투과율이었다. 이들은 나노결정의 화학적 처리 동안 공기 또는 유기 용매에서 안정적이었다. 유리/ITO/NiO 부기판은 글로브 박스로 다시 이동되는데, 이들은 클로로포름으로 스핀-캐스팅에 의해 CdSe/ZnS의 단일층으로 코팅되었다. 스핀-캐스팅된 나노결정 막의 두께는 스핀 코팅 프로세스 동안, 클로로포름의 나노결정 농도 및/또는 스핀 속도를 변화시킴으로써 용이하게 조절된다. 그런 다음, 부기판은 공기로의 노출 없이 증발 챔버로 이송되었고, 40 nm 두께의 Alq₃ 전자 수송층은 10⁻⁶ Torr 및 ~0.2 nm/s의 증착율에서 증발되었다. 100 nm 두께의 Ag/Mg(중량의 1/10) 및 30

nm 두께의 Ag 전자 주입 전극이 새도우 마스크를 통해 증발되었고, 그에 따라 1mm 직경의 원형 전극(0.78 mm² 전극 영역)이 형성되었다. 일부 디바이스에서, 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-테르트-부틸페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ) 정공-차단 층의 10nm 두께의 막은 Alq₃ 층의 증착 이전에 나노결정 층상으로 증발되었다(S. Coe-Sullivan, et al.에 의한 Proc. of SPIE vol. 5739, p. 108(2005)를 참조하며, 이는 그 전체가 참조로 통합되어 있다). 새롭게 만들어진 디바이스는 통합 증착 시스템으로부터 패키징 없이 제거되고, 즉시 공기 중에 테스트된다.

[0068] NiO 나노결정-LED의 통상적인 순방향 바이어스된 전류-전압(I-V) 특징은 접지된 Ag 캐소드에 대해 측정되었고, 그 결과가 도 4B에 도시되었다. 대부분의 NiO 나노결정-LED에 대해, (6±1)V 이하에서 $1 < n < 1.5$, 고전압에서 $6 < n < 7$ 에서 $J \propto V^n$ 이다. 이 경우 n은 전하 유도 매커니즘의 기호이며, 유기 및 무기 물질에서 온도, 트랩 상태의 밀도 및 에너지 분포와 관련된다. 이들 I-V 곡선은 CdSe/ZnS 밀봉된 막 및 OLED 모두에서 트랩 보조된 공

간 전하 제한된 전도에 대한 이전의 보고들과 일치하였다. 예컨대, R.A.M. Hikmet, et al.에 의한 J.Appl.Phys. 93, 3509(2003); P.E. Burrous 및 S.R. Forest에 의한 Appl.Phys.Lett.64, 2285(1994); 및 P.E Burrous. et al.에 의한 J.Appl.Phys. 79, 7991(1996)을 참조하며, 각각은 그 전체가 참조로 통합된다. 달성된 최대 안정된-상태 전류 밀도는 통상적으로 $\sim 4 \text{ A/cm}^2$ 이다. 상기 전류 밀도에서, 초당 8×10^7 의 운반자가 발광 나노결정 층의 각 나노결정으로 주입될 수 있다. 나노결정 디바이스에서 단일 엑시톤 재조합 시간은 $\leq 10 \text{ ns}$ 이기 때문에, 높은 전류 레벨에서, 나노결정당 엑시톤 밀도는 40%에 이를 수 있다. 예컨대, C.R.Kangan, et al.에 의한 Phys. Rev. B 54, 3633(1996); 및 C.R. Kangan, et al.에 의한 Phys. Rev. Lett., 76, 1517(1996)을 참조하며, 각각은 그 전체가 참조로 통합되어 있다.

[0069] 도 5는 200 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 저항을 갖는 NiO 층($\rho = 5 \Omega \cdot \text{cm}$)을 포함한 NiO 나노결정-LED의 EL 스펙트럼을 나타낸다. $\lambda = 625 \text{ nm}$ 에서 중심을 갖는 30nm 의 FWHM 나노결정 방출 피크가 EL 스펙트럼을 특징 지운다. $\lambda = 530 \text{ nm}$ 에서 더 넓은 어깨는 약한 Alq₃ 방출로 인한 것이었다. 나노결정과 Alq₃의 HOMO 레벨들 사이의 1 eV 밴드 오프셋(도 4A의 밴드 도면을 참조)은 Alq₃ 막으로의 정공 주입을 가능하게 하였다. EL은 역으로 된 바이어스에서 관찰되었다. 도 5는 $J > 200 \text{ mA/cm}^2$ 에서 그의 차단점까지 구동된 동일한 저항성의 NiO 디바이스에 대한 전류 밀도의 함수로서 n_{EL} 의 전개를 도시한다. 통상적인 I-V 특징은 $n_{EL} \leq 0.18\%$ 및 40 Cd/m^2 의 밝기를 갖는 나노결정-LED를 통틀어 일치한다.

[0070] 도 6은 저저항성의 NiO($\rho = 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)가 나노결정-LED EL 스펙트럼 상에 끼친 네가티브 충격을 나타낸다. 이들 디바이스를 위해 $n_{EL} < 10^{-3}\%$ 이다. 도 5(디바이스가 더 저항성의 NiO를 포함함)와 다르게, 도 6에서, 검출된 EL의 거의 50%는 300 mA/cm^2 보다 낮은 전류 밀도에 대해 Alq₃ 층으로부터 온다(도 6에서 별 심볼). 이 효과는 정공 밀도를 증가시키는, 높게 도핑된 NiO 박막으로 인해 디바이스로의 전자 및 전공 주입의 불균형에 기여한다. 증가된 정공 주입은 엑시톤 재조합 영역을 Alq₃ 층으로 이동시키며, 발광 나노결정 부근의 NiO 정공의 초과는 나노결정 단일층의 전기발광 효율을 저하시켰다. 추가적으로, CdSe 나노결정에서의 정공의 초과는 신속한(~100 ps) 비방사 송곳 쇠퇴를 초래한다. V.I. Klimov, et al.에 의한 Science 287, 1011(2000)을 참조하며, 그 전체가 참조로 통합된다. 1500 mA/cm^2 (도 6A에서 실선)에서, EL의 85%는 나노결정으로부터 시작한다. 전류에서 나노결정 스펙트럼 기여의 증가는 디바이스의 전하 운반자 밀도의 불균형 및 더 높은 전류 밀도에 책임이 있는 더 높은 전기장에서 나노결정 충전에서의 감소에 기여한다. 도 6B에서 원과 다이아몬드는 각각 Alq₃ 및 나노결정 EL 피크들 이하에서 집적된 영역들의 전개를 나타낸다.

[0071] 결론적으로, 나노결정-LED는 p-형 NiO 막을 정공 수송층으로 이용하여 제조된다. NiO 저항성의 신중한 최적화는 나노결정 발광성의 저하를 방지하고, 0.18% 만큼 높게 나노결정-LED 외부 양자 효율을 허용한다. 본 발명의 나노결정-LED는 TPD 정공 수송층을 이용하는 보고된 나노결정-LED보다 덜 효율적이지만, 사용시에는 더 안정된 금속 산화막이었다. 주입된 전류의 큰 부분은 NiO 스퍼터링된 인터페이스의 조도로 인해 디바이스를 통해 차단된다. 더 완만한 NiO 막에서, 나노결정-LED 효율에서의 상당한 증가가 예상될 수 있다. 용매에 민감한 유기 박막의 상부 상에 스핀-캐스팅과 다르게, 공유 결합된 화학적으로 안정된 무기 정공 또는 전자 주입 층의 사용은 어떠한 비결정 용매의 스핀-캐스팅 증착을 가능하게 한다. 동시에, 금속 산화물의 도입은 나노결정-LED의 제조 공정을 확장하고 간단하게 한다.

[0072] 다른 실시예들이 이하의 청구범위의 범위 내에서 가능하다.

부호의 설명

[0073] 1: 기판

2: 제1 전극

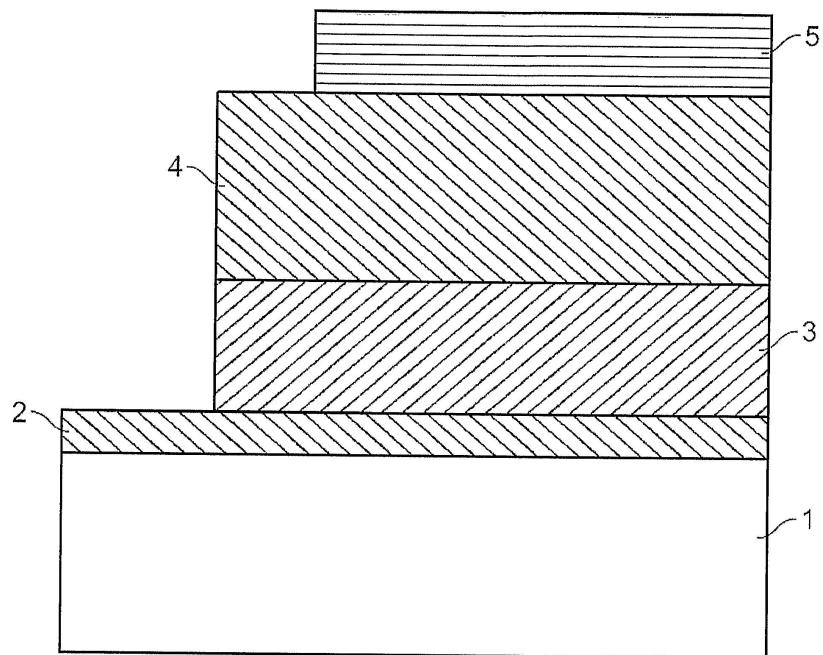
3: 제1 층

4: 제2 층

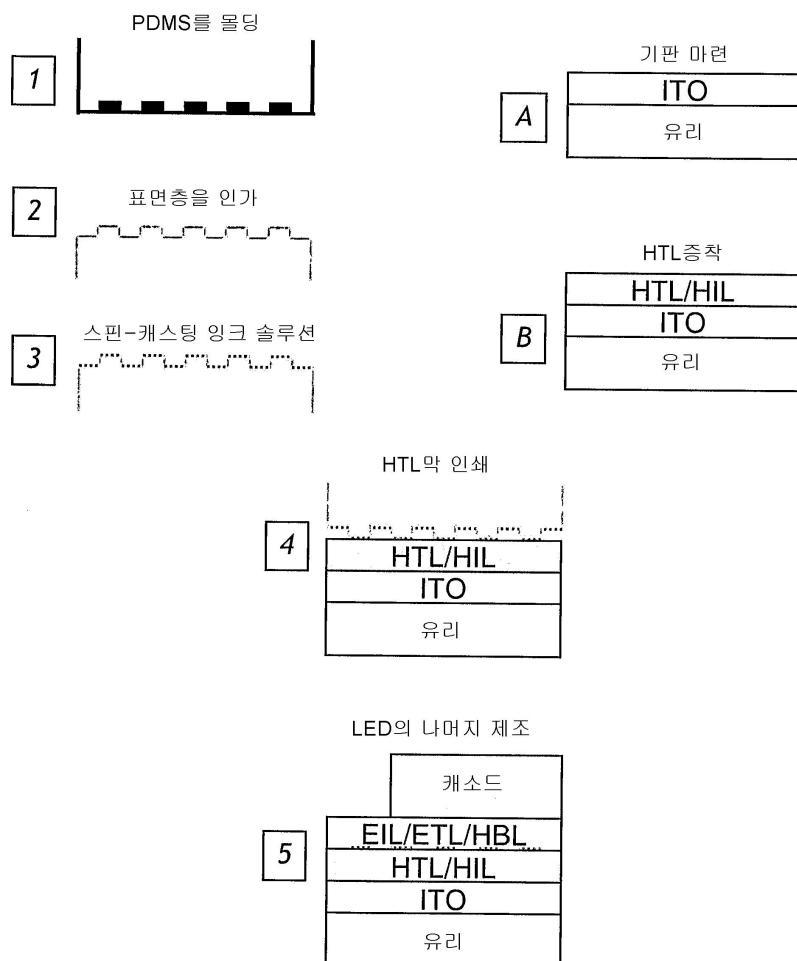
5: 제2 전극

도면

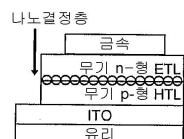
도면1



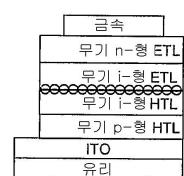
도면2



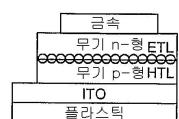
도면3a



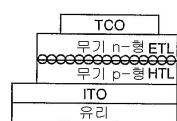
도면3b



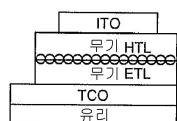
도면3c



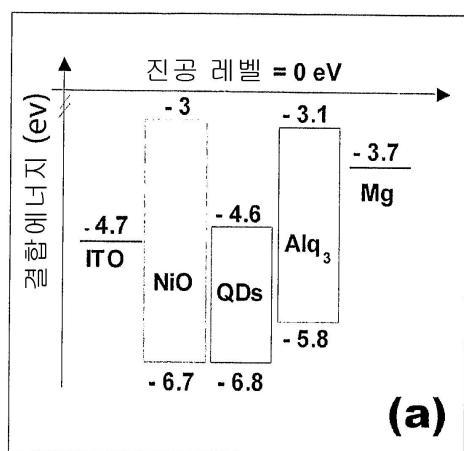
도면3d



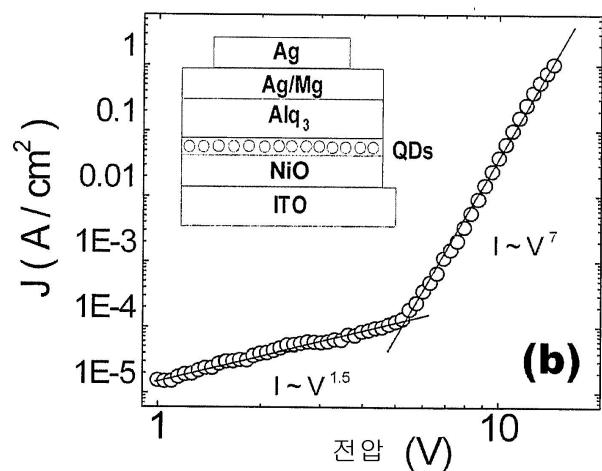
도면3e



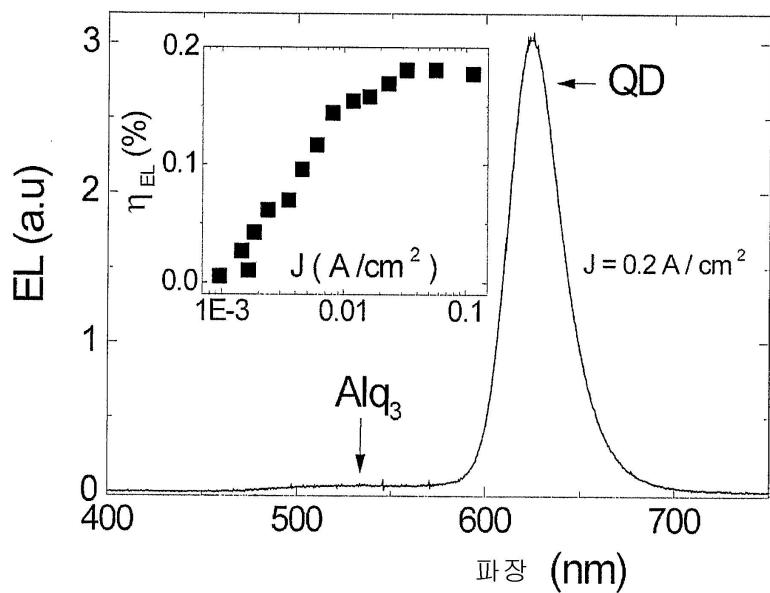
도면4a



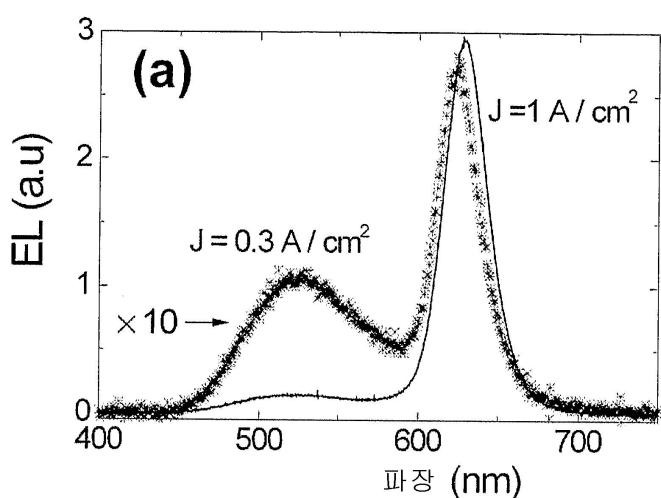
도면4b



도면5



도면6a



도면6b

