(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0041477
(43) 공개일자 2015년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0120041
(22) 출원일자 2013년10월08일
심사청구일자 2013년10월08일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
이진균
인천 연수구 해돋이로84번길 30, 102동 102호 (송도동, 송도금호어울림)
김대영
인천 남구 인하로67번길 31, (용현동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 6 항

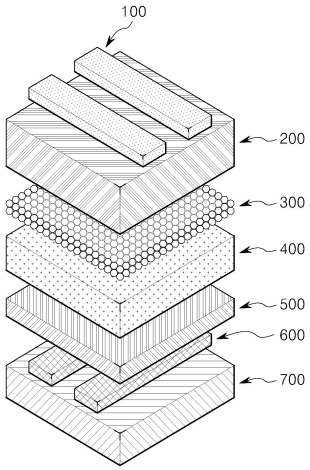
(54) 발명의 명칭 **용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법 및 상기 양자점 발광재료를 이용한 발광소자**

(57) 요 약

본 발명은 양자점을 고불소계 치올 리간드로 치환하는 단계(제1단계); 및 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 용해하는 단계(제2단계)를 포함하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법를 제공한다.

따라서 양자점 발광재료를 유기용제를 기반으로 하는 용액공정을 사용하여 박막성형이 가능하다. 형성된 박막은 소자의 하부에 위치하는 유기 단분자 기반의 정공 수송층에 화학적, 물리적 영향을 주지 않으므로 소자의 성능이 향상되고, 양자점 발광층 하부에 위치하는 정공 수송층을 구성할 때 재료의 선택이 자유롭다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

이창희

서울 송파구 중대로 24, 213동 406호 (문정동, 올림픽훼밀리타운)

박명진

서울 송파구 석촌호수로 169, 102동 501호 (잠실동, 레이크팰리스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415125077

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 부품소재산업경쟁력향상(소재부품기술개발)

연구과제명 유연 전자 소자 적용을 위한 용액 공정용 고불소계 고유전율 절연 복합재료 개발

기 여 율 6/10

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2012.12.01 ~ 2013.11.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10045145

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발사업(디스플레이)

연구과제명 고성능 (이동도 70㎠/Vs) 황 화합물계 반도체 백플레인 및 카드뮴이 없는 고효율 (발광효율 30cd/A) 유무기 하이브리드 EL 소재/소자 원천 기술개발

기 여 율 4/10

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

양자점을 고불소계 치올 리간드로 치환하는 단계(제1단계); 및

상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 용해하는 단계(제2단계)를 포함하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 고불소계 치올 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법:

[화학식 1]

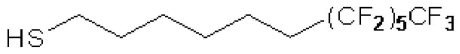
$HS-(CH_2)_p-(CF_2)_qCF_3$

p은 4 내지 10의 정수이고, q는 3 내지 9의 정수임.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 고불소계 치올 리간드는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법:

[화학식 2]



청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 제1단계는,

고불소계 치올 리간드를 탈수소화 시키는 단계;

양자점과 상기 탈수소화된 고불소계 치올 리간드를 혼합하고 초음파처리하여 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 얻는 단계; 및

상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 정제하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 고불소계 용제는 하이드로플루오로에테르, 수화불화탄소, 과불소화탄소 및 고불소화방향족 용제로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 따라 제조된 양자점 발광재료를 박막성형하여 얻어진 발광소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양자점 발광재료의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고불소계 용제에 분산된 양자점 발

광재료를 이용하여 정공 수송층 상부에 용액공정으로 양자점발광층을 형성할 수 있는 양자점 발광재료의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 양자점(QD:Quantum Dot)은 반도체 나노입자이다. 직경이 나노미터 크기의 양자점은 불안정한 상태의 전자가 전도대에서 가전자대로 내려오면서 발광하는데, 양자점의 입자가 작을수록 짧은 파장의 빛이 발생하고, 입자가 클수록 긴 파장의 빛을 발생한다. 이는 기존의 반도체 물질과 다른 독특한 전기적이며 광학적인 특성이다. 따라서 양자점의 크기를 조절하면 원하는 파장의 가시광선을 표현하고, 여러 크기의 양자점과 양자점 성분을 달리하여 다양한 색을 동시에 구현할 수 있다. 양자점 발광 소자는 일반적인 유기 발광 표시 소자와 비교하여 보면, 발광층의 재료로 유기 발광 재료 대신 양자점을 이용하는 표시 소자이다. 유기 발광 재료를 사용하는 유기 발광 다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diode)는 소자의 종류에 따라 백색, 적색, 청색 등 단일색을 구현하는데, 많은 빛을 화려하게 표현하기에는 한계가 있다. 이에 반해 양자점 발광 소자는 양자점의 크기를 제어하여 원하는 천연색을 구현할 수 있으며, 색재현율이 좋고 휘도 또한 발광다이오드에 뒤쳐지지 않아 차세대 광원으로 주목받는 발광다이오드(LED: Light Emitting Diode)의 단점을 보완할 수 있는 소재로 각광받고 있다.

[0003] 한편 양자점 발광재료는 유기용제를 이용한 용액공정을 적용하여 박막으로 형성하고자 할 때, 소자의 하부에 위치하는 유기 단분자 기반의 정공 수송층에 화학적, 물리적 영향을 주게 되어 소자의 성능이 매우 낮아지게 된다. 그러므로 현재까지는 용액공정을 이용하여 양자점 발광소자를 제작할 때 정공 수송층을 유기용제 기반의 용액공정을 견딜 수 있을 만큼 튼튼한 물질로 구성해야만 한다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하고자, 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0129121호는 역구조(inverted type)의 양자점 발광 소자를 적용하여, 용액 공정으로 진행하는 양자점 발광층의 형성 후 정공 수송층을 형성함으로써, 양자점 발광층으로의 유입이 용이한 정공 수송층 형성 재료의 선택이 자유로운 양자점 발광 소자 및 이를 이용한 디스플레이와 이들의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 양자점 발광 소자는 기판 상부에 형성된 음극;과, 상기 음극 상에 형성된 양자점 발광층; 및 상기 양자점 발광층 상에 형성된 양극을 포함하여 이루어진 양자점 발광소자를 개시하고 있다.

[0005] 그런데, 종래의 양자점 발광소자는 소자의 구조가 역구조(Inverted) 양자점을 제작하는 것으로 제작과정이 복잡하고 재료 선택의 제한이 있으며, 또한 양자점발광층의 하부에 위치하는 전자 수송층을 구성할 때 선택할 수 있는 재료의 한계가 존재하는 문제점이 여전히 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 일반적인 유기물질과 제한적인 상호작용을 보이는 고불소계 용제를 사용하여 유기단분자 정공 수송층 상부에 용액공정으로 양자점 발광층을 형성할 수 있는 양자점 발광재료의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 양자점을 고불소계 치올 리간드로 치환하는 단계(제1단계); 및

[0008] 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 용해하는 단계(제2단계)를 포함하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한 상기 고불소계 치올 리간드는 하기 화학식 1로 화학식로 표시될 수 있다:

[0010] [화학식 1]

[0011] $HS-(CH_2)_p-(CF_2)_qCF_3$

[0012] p은 4 내지 10의 정수이고, q는 3 내지 9의 정수임.

[0013] 상기 고불소계 치올 리간드는 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0014] [화학식 2]

[0015] 

[0016] 또한 상기 제1단계는,

[0017] 고불소계 치올 리간드를 탈수소화 시키는 단계; 양자점과 상기 탈수소화된 고불소계 치올 리간드를 혼합하고 초음파처리하여 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 얻는 단계; 및 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 정제하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한 상기 고불소계 용제는 하이드로플로로에테르(Hydrofluoroethers), 수화불화탄소(Hydrofluorocarbons), 과불소화탄소(Perfluorocarbon) 및 고불소화방향족 용제(highly fluorinated aromatic solvents) 등으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 또한 상기 방법에 의해 제조된 양자점 발광재료를 박막성형하여 얻어진 발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 양자점 발광재료의 제조방법에 의하면, 양자점 발광재료는 유기용제를 기반으로 하는 용액공정을 사용하여 박막성형이 가능하다. 형성된 박막은 소자의 하부에 위치하는 유기 단분자 기반의 정공 수송층에 화학적, 물리적 영향을 주지 않으므로 소자의 성능이 향상되고, 양자점 발광층 하부에 위치하는 정공 수송층을 구성할 때 재료의 선택이 자유롭다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점이 고불소계 용제에 분산된 사진,

도 2는 도 1에 나타낸 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 분산시킨 3개월 이후의 사진,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양자점 발광소자의 적층 구조를 나타낸 구성도,

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자의 전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프,

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자 전압에 따른 휘도를 나타낸 그래프,

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자의 전류 밀도에 따른 양자 효율 변화를 나타낸 그래프,

도 7은 본 발명의 본 발명의 일실시예에 따른 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자의 일정한 전류밀도에서 양자점 발광소자의 빛의 파장대와 빛의 세기를 나타낸 그래프,

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프,

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자 전압에 따른 휘도를 나타낸 그래프,

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 전류 밀도에 따른 양자 효율 변화를 나타낸 그래프,

도 11은 본 발명의 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 일정한 전류밀도에서 양자점 발광소자의 빛의 파장대와 빛의 세기를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 양자점을 고불소계 치올 리간드로 치환하는 단계(제1단계); 및 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 용해하는 단계(제2단계)를 포함하는, 용액공정을 통한 양자점 발광재료의 제조방법을 제공한다.

[0023] 고불소계 치올 리간드로 치환된 상기 양자점은 고불소계 용제에 대한 용해성이 증가된다. 고불소계 치올 리간드

로 치환된 양자점은 고불고계 용제에 용해되어 용액공정을 통하여 양자점 발광재료를 제조할 수 있다.

[0024] 여기서 상기 용액공정은 스핀코팅법(spin coating), 슬릿코팅법(slit coating), 드럽캐스팅법(drop casting), 딥케스팅법(dip casting), 잉크젯법(ink jet), 프린팅법(printing) 및 임프린트법(imprint)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 한 방법을 사용하여 실시할 수 있다.

[0025] 상기 고불소계 용제는 분자구조에 매우 많은 수의 불소가 포함될 수 있으며, 고분자 물질뿐만 아니라 유기 단분자 물질에도 매우 제한적인 영향을 준다. 따라서 이 경우 상기 고불소계 용제는 일반적인 유기물질과는 제한적인 상호작용을 하게 되므로 상기 양자점 발광재료를 가지고 발광소자를 구성함에 있어서, 양자점 발광층 하부에 위치한 정공 수송층의 재료의 선택이 자유롭다.

[0026] 또한 일반적인 유기발광소자(Organic light emitting diode)의 경우에는 양자점 발광층 상부에 진공 증착을 통해 전자 수송층을 형성할 수 있으므로, 전자 수송층의 재료의 선택이 자유롭다.

[0027] 상기 고불소계 치올 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0028] [화학식 1]

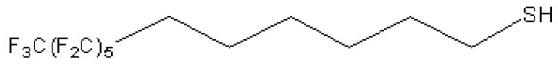
[0029] $HS-(CH_2)_p-(CF_2)_qCF_3$

[0030] p은 4 내지 10의 정수이고, q는 3 내지 9의 정수임.

[0031] 상기 치올 리간드는 사슬길이에 따른 전기적 성질이 상이하여 상기 체인 길이가 4 미만인 경우에는 고불소계 용제에 분산이 되지 않아 양자점이 침전되는 문제가 야기될 수 있다.

[0032] 이때, 화학식 2로 표시되는 p가 6이고 q가 5인 리간드가 가장 바람직하다.

[0033] [화학식 2]

[0034] 

[0035] 또한 상기 제1단계는 고불소계 치올 리간드를 탈수소화 시키는 단계; 양자점과 상기 탈수소화된 고불소계 치올 리간드를 혼합하고 초음파처리하여 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 얻는 단계; 및 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 정제하는 단계를 포함할 수 있다.

[0036] 일실시예로서 상기 탈수소화 하는 단계는 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-치올(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecane-1-thiol)과 N,N-다이아이소프로필에틸아민(N,N-Diisopropylethylamine)을 클로로포름(Chloroform)에 용해시켜 상온에서 10분 내지 60분 동안 반응시켰다.

[0037] 상기 고불소계 치올 리간드를 탈수소화시키는 경우에는 상기 고불소계 치올 리간드의 반응성을 증가시킬 수 있다.

[0038] 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 정제하는 단계는 톨루엔에 녹아 있는 양자점을 과량의 메탄올로 정제하는 과정을 포함할 수 있으며, 고불소계 리간드로 치환된 양자점을 헥산을 이용하여 침전 시킨 이후에 클로로포름에 분산시키고, 다시 헥산을 넣어 재침전 시키는 과정을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 정제하는 단계는 상기 정제과정을 3번 내지 수회 반복하여 수행할 수 있다.

[0040] 상기 고불소계 용제는 하이드로플루오로에테르(Hydrofluoroethers), 수화불화탄소(Hydrofluorocarbons), 과불소화탄소(Perfluorocarbon) 및 고불소화방향족 용제(highly fluorinated aromatic solvents) 등으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0041] 상기 HFE는 복합 유기 용제로써 낮은 점성, 높은 분자량 덕분에 상온에서 액체이고 따라서 고유전율 절연재료를 용액공정에 사용하기 위하여 상기 고유전율 절연재료의 용해성을 높이는 경우에는 상기 고유전율 절연재료를 상기 고불소계 용제에 용해시켜 액상으로 제조할 수 있다.

[0042] 상기 제조방법에 따라 제조된 양자점 발광재료는 박막성형을 통하여 발광소자를 제조할 수 있다.

[0043] 상기 발광소자는 양자점 발광층이 형성되면서 유기 단분자 기반의 정공 수송층 하부에 위치한 정공 수송층의 재료선택이 자유롭다. 따라서 양자점 발광재료와 정공 수송층 그리고 전자 수송층 간의 에너지 준위를 용이하게

조절할 수 있으므로 양자점 발광소자의 효율이 향상되고 구동전압이 감소될 수 있으며, 이로 인한 소비 전력이 감소하는 효과가 있다.

[0044] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] **<실시예> 양자점 발광재료의 제조**

[0046] 1. 양자점의 제조

[0047] 셀렌화카드뮴 핵을 황화카드뮴과 황화아연의 합금 껍질로 둘러싼 핵/다중껍질 구조의 양자점을 합성하였다.

[0048] 양자점 합성 반응에 들어가기에 앞서, 핵 및 껍질 형성에 사용되는 전구체를 고체상태의 카드뮴옥사이드(99.998%), 징크아세테이트(99.98%), 황(99.99%), 셀레늄(99.98%), 올레산(90%), 1-옥타데센(90%), n-트리옥틸포스핀(90%)을 이용해 준비하였다.

[0049] 카드뮴 전구체는 카드뮴옥사이드 1.2840g(10 mmol)과 올레익산 10 mL, 1-옥타데센 10 mL를 주사기, 온도기, 냉각기 등이 구비된 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 기압 1토르와 온도 280 ℃ 조건에서 20분간 질소분위기에서 가열하여 맑은 상태의 카드뮴-올레익산 착물을 합성하였다. 아연 전구체는 징크아세테이트 3.6692g (20 mmol)과 올레익산 20 mL, 1-옥타데센 20 mL를 주사기, 온도기, 냉각기등이 구비된 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 기압 0.4토르 이하의 기압과 온도 120 ℃ 조건에서 30분간 가열하여 맑은 상태의 아연-올레익산 착물을 합성하였다. 셀레늄 전구체는 셀레늄 0.1579g(2 mmol)과 n-트리옥틸포스핀 1 mL을 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 200 ℃ 조건에서 20분간 질소분위기에서 교반함으로써 맑은 상태의 셀레늄-트리옥틸포스핀 착물을 합성하였다. 황 전구체의 경우 황 0.3206g(10 mmol) 과 n-트리옥틸포스핀 5 mL를 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소분위기에서 30분간 교반하여 황-트리옥틸포스핀 착물을 합성하였다. 모든 전구체는 질소를 충분히 채워 봉인 후 상온에서 보관하였으며, 아연전구체는 사용 직전 100 ℃로 가열하여 사용하였다.

[0050] 셀렌화카드뮴 핵을 형성하기 위하여, 카드뮴 0.1284 g(1 mmol)과 올레산 1.5 mL, 1-옥타데센 15 mL를 100 mL 삼구 둥근바닥 플라스크에 넣고, 질소분위기에서 300 ℃까지 가열하였다. 반응기 내부의 용액이 맑아진 이후, 0.25 mL의 셀레늄 전구체를 고속으로 주입하고 온도를 270 ℃로 맞춰서 3분간 반응하였다.

[0051] 이어지는 반응에서, 아연 전구체 4 mL를 주입하고, 또한 1-도데케인싸이올0.36 mL를 1분에 걸쳐 천천히 주입하고 300 ℃로 온도를 올린 후 30분간 반응시켜 셀렌화카드뮴 핵에 아연 전구체가 둘러쌓인 황화카드뮴 껍질(셀렌화카드뮴/황화카드뮴)을 형성시켰다.

[0052] 추가적으로 껍질을 형성시키기 위하여, 아연전구체 4 mL와 황전구체 1.5 mL를 300도에서 주입한 직후, 카드뮴전구체 용액 2 mL 을 1분에 걸쳐 천천히 주입하였다. 이어지는 9분동안의 반응에서 첫 번째 카드뮴-아연-황 합금 껍질이 형성된다. 이어서, 아연전구체 6 mL와 황전구체 2 mL를 주입한 직후, 카드뮴전구체 용액 3 mL를 1.5분에 걸쳐 천천히 주입하였으며, 추가적으로 3.5분동안 껍질을 성장시켜 셀렌화카드뮴/황화카드뮴/카드뮴-아연-황 합금 구조를 지닌 양자점 합성을 마무리하였다.

[0053] 상기 양자점의 반응을 종결한 후 반응용기의 온도를 상온으로 낮추고, 아세톤을 첨가하여 양자점을 침전시켜 원심분리기를 이용하여 원심분리하여 나노결정 고체와 반응잔여물을 분리하였으며, 이를 아세톤을 사용하여 3회(약 20ml사용) 세척하였고, 질소분위기에서 건조 후 톨루엔에 분산시켜 최종적으로 양자점 용액을 획득하였다.

[0054] 2. 리간드의 선정

[0055] 상기 양자점을 둘러싸고 있는 리간드를 고불소계 치올 리간드로 치환하기 위하여 리간드 치환반응용 리간드를 제조하였다.

[0056] 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-치올(7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tridecafluorododecane-1-thiol, 이하 리간드 RfQD 6,6)을 합성하였다.

[0057] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트라이데카플루오로-6-아이오도헥세인(13 g, 29.2 mmol) 3-부텐올 (3.51 g, 35.0 mmol), 아조비스아이소부티로나이트라일(0.24 g, 1.5 mmol)을 넣고 80 ℃, 질소

기체 하에서 2시간 동안 교반하였다.

[0058] 2시간 뒤 반응기의 온도를 상온으로 내린 뒤 같은 양의 아조비스아이소부티로나이트라일을 넣고 같은 조건에서 한번 더 교반하였다. 5 ℃에서 헥세인으로 생성물을 재결정하여 파우더 형태의 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로-5-아오도도데칸-1-올 (12.32 g, 22.6 mmol)을 얻었다.

[0059] 250 mL 둥근바닥 플라스크에 소디움 비스(2-메톡시 에톡시) 알루미니움 하이드라이드 (65 % w/w solution in 톨루엔) (9.124 g, 45.1 mmol)와 디에틸에테르 (50 mL)를 넣고 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로-5-아오도도데칸-1-올(12.3 g, 22.6 mmol)을 디에틸에테르(40 mL)에 녹인 용액을 0 ℃에서 천천히 넣었다. 상온, 질소기체하에서 2시간 동안 교반하고 2 M HCl (100 mL)을 첨가하였다. 생성물을 브라인과 디에틸에테르로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거하여 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-올 (8.75 g, 21.7 mmol)을 얻었다.

[0060] 500 mL 둥근바닥 플라스크에 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-올(8.75 g, 21.7 mmol)과 트라이페닐포스핀(8.56 g, 32.6 mmol), 이미다졸(2.22 g, 32.6 mmol), 아이오딘 (8.28 g, 32.6 mmol)을 넣고 -78 ℃에서 테트라하이드로퓨란(100 mL)을 천천히 넣었다. 상온, 질소기체하에서 2시간 동안 교반하고 물(100 mL)과 디에틸에테르(100 mL)를 넣었다. 생성물을 브라인으로 세척하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 생성물을 아세테이트와 헥세인(2:1)으로 컬럼하고 용매를 제거하고 에탄올로 재결정하여 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트라이데카플루오로-12-아이오도도데칸(7.78 g, 14.7 mmol)을 얻었다.

[0061] 100 mL 둥근바닥 플라스크에 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트라이데카플루오로-12-아이오도도데칸(5 g, 9.4 mmol)과 티오요소(1.08 g, 14.2 mmol), 알리큐오트 336(0.24 g, 0.6 mmol), 물(20 mL)을 넣고 리플럭스관을 설치한 후, 100 ℃, 질소기체하에서 20시간 동안 교반하였다. 20시간이 지난 후 0.1 M 수산화칼륨 수용액(50 mL)을 넣고 30분 동안 더 교반하였다. 그리고 반응기의 온도를 상온까지 내린 뒤 반응물이 산성이 될 때까지 C-HCl을 넣었다. 생성물을 염화메틸렌으로 추출하고 유기층을 브라인으로 세척하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매 제거 후, 헥세인으로 컬럼하고 용매를 제거하여 투명한 오일로 된 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-치올(2.38 g, 5.5 mmol)을 얻었다.

[0062] 상기 리간드 RfQD 6,6은 퍼플루오로 체인(perfluoro chain) 6개와 알킬 체인(alkyl chain) 6개를 포함하였다.

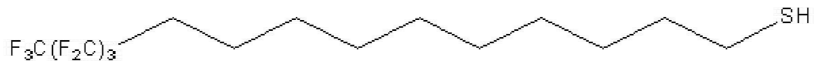
[0063] 리간드 RfQD 8,4는 하기의 화학식으로 정의되며, 퍼플루오로 체인(perfluoro chain) 8개와 알킬 체인(alkyl chain) 4개를 포함하였다.

[0064] [화학식 3]

[0065] 

[0066] 리간드 RfQD 4,10은 하기의 화학식으로 정의되며 퍼플루오로 체인(perfluoro chain) 4개와 알킬 체인(alkyl chain) 10개를 포함하였다.

[0067] [화학식 4]

[0068] 

[0069] 상기 치올 리간드는 체인 길이에 따른 전기적 성질이 상이하여 상기 체인 길이가 5이하인 경우에는 리간드 교환 반응이 잘 일어나지 않는다.

[0070] 따라서 체인의 길이가 다른 치올 리간드를 준비하여 물성을 비교하였다.

[0071] 3. 리간드 치환 반응 진행

[0072] 제조된 상기 7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-치올의 반응성을 높이기 위하여 탈수소화를 진행하였다.

[0073] 상기 7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-치올 (1.02 g, 2.008 mmol)과 N,N-다이아이소프로필에틸아민(N, N-Diisopropylethylamine, 0.519 g, 4.016 mmol)을 클로로포름(Chloroform, 40 ml)에 용해

시켜 상온에서 30분 동안 반응시켰다.

[0074] 톨루엔에 녹아 있는 양자점(1.5 mL, 103 mg/mL)의 과도한 올레익 에시드를 제거하기 위하여 20배 부피의 메탄올로 양자점의 침전을 잡았다. 침전이 잡힌 양자점에 탈수소화 시킨 7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-트리데카플루오로도데칸-1-치올 (50 mM, 40 mL) 용액을 섞어 주고, 15분 동안 상온에서 초음파처리를 하였다.

[0075] 고불소계 리간드로 치환된 양자점을 헥산을 이용하여 침전을 시킨 뒤, 클로로포름에 다시 분산 시켰다. 여기에 다시 헥산을 넣고 재침전을 실시하고, 이러한 정제 과정을 총 3번 반복하였다.

[0076] 동일한 과정을 거쳐 리간드 RfQD 8,4, 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 치환 반응을 진행하여 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 제조하였다.

[0077] 4. 용액공정을 통한 양자점 발광소자 제조

[0078] 제조된 상기 고불소계 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 분산시켰다.

[0079] 상기 고불소계 용제는 HFE-7500(Hydrofluoro ether, 3M)를 사용하였다.

[0080] 제조된 상기 고불소계 용제에 고불소계 리간드로 치환된 양자점을 분산시켜 양자점 발광재료를 제조한 이후에 용액공정을 실시하였다.

[0081] 인듐틴옥사이드(ITO) 기판위에 산화몰리브덴을 10 nm, Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine(TCTA)을 40 nm 적층 후 상기 제조된 양자점 발광재료를 3~4방울 떨어뜨리고 2500 rpm으로 50초 동안 스핀코팅하였다. 다음으로 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(TPBi)과 리튬 퀴놀레이트(Liq), 알루미늄(Al) 층을 각각 차례대로 40 nm, 3 nm, 100 nm 적층하여 ITO / MoO3 / TCTA / Rf Red QD / TPBi / Liq / Al의 구조를 갖는 양자점 발광소자를 제작하였다.

[0082] **<실험예>**

[0083] 1. 고불소계 용제에서의 분산안정성

[0084] 본 발명에서 사용된 양자점은 보통 9 nm 정도의 입자크기를 가진다. 고불소계 용제에 분산되어 있는 양자점을 입도 분석하였고, 양자점의 98 %가 9~13 nm 사이의 크기분포를 가짐을 알 수 있었다. 이를 통하여 양자점의 뭉침 현상이 일어나지 않고 잘 분산되어 있음을 확인하였다.

[0085] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점이 고불소계 용제에 분산된 사진이다.

[0086] 하층에서부터 고불소계 용제인 HFE-7500층, 물, 톨루엔 층이 적층되었으며, 고불소계 용제와 친수성, 비극성 유기용제 간에 상호 작용이 없음을 확인하였다.

[0087] 도 2는 도 1에 고불소계 치올 리간드로 치환된 양자점을 고불소계 용제에 분산시킨 3개월 이후의 사진이다. 사진에서 보듯이 양자점이 침전 되지 않고 잘 분산되어 있음을 확인하였다.

[0088] 2. 양자점 발광소자의 물성 평가

[0089] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양자점 발광소자의 적층 구조를 나타낸 구성도이다. 실시예에서 제조된 양자점 발광재료를 용액공정을 통하여 박막성형하고 양자점 발광층을 제조하였으며, 기판 상의 양극으로서 ITO를 형성하고, 차례로, 정공 주입층으로써 MoO_3, 정공 수송층으로써 TCTA, 양자점 발광층, 전자 수송층으로써 TPBi, 전자 주입층으로써 LiF, 음극으로써 Al을 차례로 적층하였다. 양자점 발광층은 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드, RFQD 4,10으로 치환된 양자점 발광소자를 제조하였다.

[0090] 제조된 양자점 발광소자를 전류 전압 측정계, 광다이오드 및 휘도계로 전압에 따른 전류 밀도, 휘도 및 빛의 파장대를 측정하였다.

[0091] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 양자점발광소자의 전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 각각의 발광 물질의 두께가 증가할수록 같은 전압에 따른 전류의 크기는 줄어들었다. 또한 발광 물질의 두께가 증가할수록 최대전류 밀도가 감소하였다. 같은 전압일 때 RfQD

6,6 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 전류 밀도가 RfQD 8,4 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 전류 밀도보다 큰 것으로 보아, RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 전하 주입 및 이동 특성이 RfQD 8,4 리간드로 치환된 양자점 발광소자보다 우수하였다.

[0092] 도5는 본 발명의 일실시예에 따른 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자의 전압에 따른 휘도를 나타낸 그래프이다. 발광 물질의 두께가 증가할수록 같은 전압에 따른 휘도가 줄어들었다. 같은 전압일 때 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 휘도가 RfQD 8,4 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 휘도보다 큰 것으로 보아, 이는 도 3에서 보이는 증가한 전하 주입 및 이동 특성이 휘도 특성도 증가시킨다고 생각된다.

[0093] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자의 전류 밀도에 따른 외부 양자 효율 변화를 나타낸 그래프이다. 발광물질의 두께가 얇을수록, 같은 두께일 때는 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점발광소자의 외부 양자 효율이 높았다. 이는 도 3과 도 4를 통해 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점발광소자의 전류, 휘도 특성이 좋기 때문에 같은 전하가 주입되었을 때 발광 소자에서 발생하는 빛의 효율이 크다는 것을 의미한다.

[0094] 도 7은 본 발명의 본 발명의 일실시예에 따른 RfQD 6,6 리간드 및 RfQD 8,4의 리간드로 치환된 발광소자의 일정한 전류밀도에서 양자점 발광소자의 빛의 파장대와 빛의 세기를 나타낸 그래프이다. 모든 양자점 발광소자의 빛의 파장대가 유사하다. 이는 RfQD 리간드로 치환된 양자점발광소자에서 에너지 전이와 같은 현상이 없다는 것을 의미한다.

[0095] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 각각의 발광 물질의 두께가 증가할수록 같은 전압에 따른 전류의 크기는 미세하지만 감소하였다. 같은 전압일 때 RfQD 4,10 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 전류 밀도가 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점발광소자의 전류 밀도보다 큰 것으로 보아, RfQD 4,10 리간드 양자점발광소자의 전하 주입 및 이동 특성이 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점 발광소자보다 우수하였다.

[0096] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자 전압에 따른 휘도를 나타낸 그래프이다. 발광 물질의 두께가 증가할수록 같은 전압에 따른 휘도가 줄어들었다. 발광소자가 켜진 상태인 3~4 V 이상의 전압일 때 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 휘도가 RfQD 4,10 리간드로 치환된 양자점 발광소자의 휘도보다 큰 것으로 보아, RfQD 6,6 리간드로 치환된 발광물질의 발광효율이 RfQD 4,10 리간드로 치환된 발광물질보다 우수하였다.

[0097] 도 8에 따라 전류밀도-전압 특성은 RfQD 4,10 리간드로 치환된 양자점발광소자가 더 좋지만, 휘도-전압 특성은 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점발광소자가 더 좋은 것으로 보아, RfQD 4,10 리간드로 치환된 발광물질은 소자 구동 시 엑시톤소멸 등의 효율감소의 원인이 발생한다고 생각된다.

[0098] 도 10은 본 발명의 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 일정한 전류밀도에서 양자점 발광소자의 빛의 파장대와 빛의 세기를 나타낸 그래프이다. 모든 양자점 발광소자의 빛의 파장대가 유사하다. 이는 RfQD 리간드로 치환된 양자점발광소자에서 에너지 전이와 같은 현상이 없다는 것을 의미한다.

[0099] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 리간드 RfQD 6,6 및 리간드 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 전류밀도에 따른 양자 효율 변화를 나타낸 그래프이다. 발광물질의 두께가 얇을수록, 같은 두께일 때는 RfQD 6,6 리간드로 치환된 양자점발광소자의 외부 양자 효율이 높았다. 이는 RfQD 4,10의 리간드로 치환된 발광소자의 전류 특성이 더 좋으나, 휘도-전압 특성이 나쁘기 때문에 외부 양자 효율은 RfQD 6,6의 리간드로 치환된 발광소자가 더 높았다.

[0100] 이상으로, 본 발명에 따르면 양자점의 셀을 둘어싸는 리간드를 고불소계 치올 리간드로 치환하는 경우 고불소계 용제에서 용해성이 증가된 양자점 발광재료를 제조할 수 있으며, 상기 양자점 발광재료는 용액공정으로 양자점 발광소자를 제작할 수 있어서 용이하게 양자점 발광소자를 제작할 수 있으며, 상기 양자점 발광재료는 발광소자의 제작에 있어서, 소자의 하부에 위치하는 유기 단분자 기반의 정공 수송층에 화학적, 물리적 영향을 주지 않으므로 소자의 성능이 향상되고, 양자점 발광층 하부에 위치하는 정공 수송층 또는 전자 수소층을 구성할 때 재료의 선택이 자유롭다.

[0101] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0102] 100 : Lif/Al 200 : TPBi

300 : QD 400 : TCTA

500 : MoO_3 600 : ITO

700 : Glass

도면

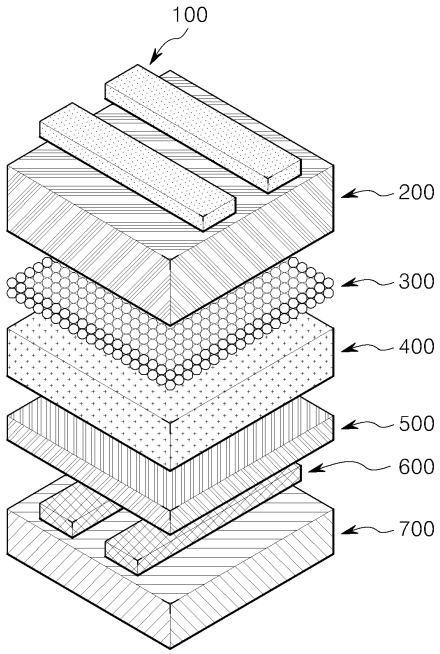
도면1



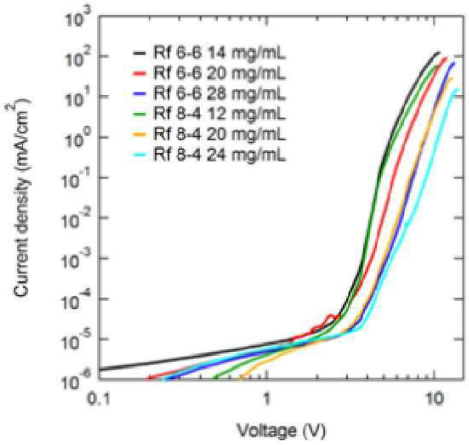
도면2



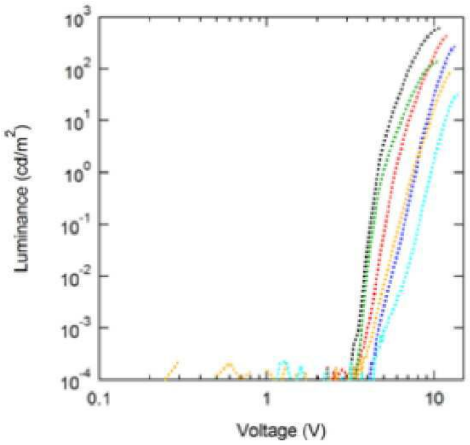
도면3


100
200
300
400
500
600
700

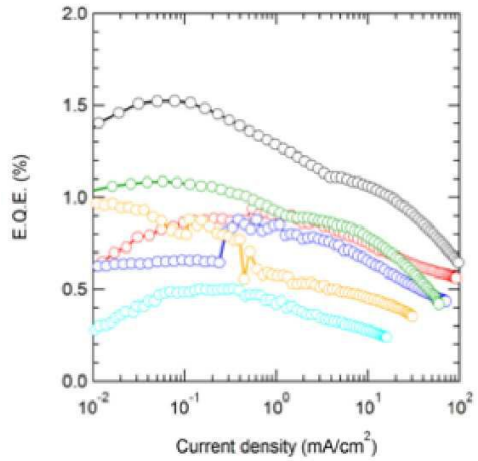
도면4


Rf 6-6 14 mg/mL
Rf 6-6 20 mg/mL
Rf 6-6 28 mg/mL
Rf 8-4 12 mg/mL
Rf 8-4 20 mg/mL
Rf 8-4 24 mg/mL
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
0.1
1
10

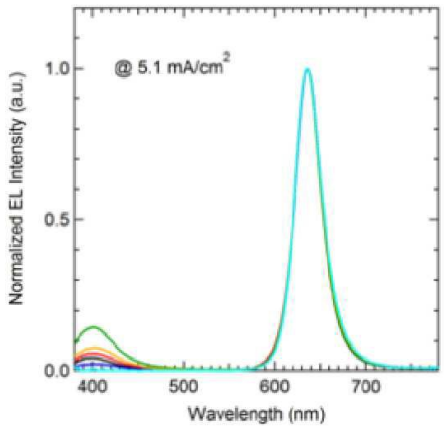
도면5


Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)

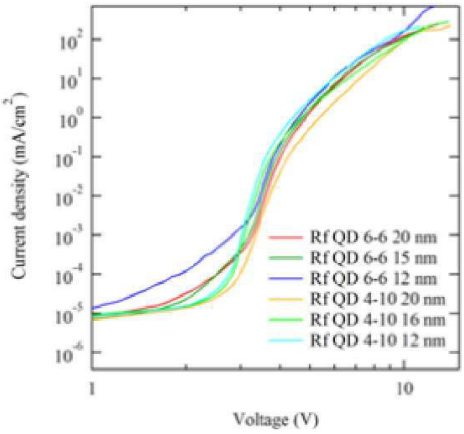
도면6


E.Q.E. (%)
Current density (mA/cm^2)

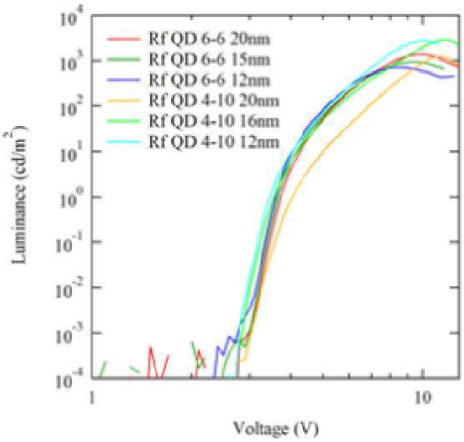
도면7


@ 5.1 mA/cm^2
Normalized EL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

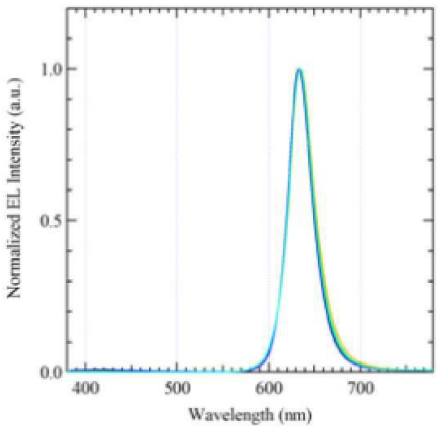
도면8


Current density (mA/cm^2)
Voltage (V)
Rf QD 6-6 20 nm
Rf QD 6-6 15 nm
Rf QD 6-6 12 nm
Rf QD 4-10 20 nm
Rf QD 4-10 16 nm
Rf QD 4-10 12 nm

도면9


Luminance (cd/m^2)
Voltage (V)
Rf QD 6-6 20nm
Rf QD 6-6 15nm
Rf QD 6-6 12nm
Rf QD 4-10 20nm
Rf QD 4-10 16nm
Rf QD 4-10 12nm

도면10


Normalized EL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

도면11

