



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월06일
(11) 등록번호 10-1794082
(24) 등록일자 2017년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 33/04 (2010.01) C09K 11/88 (2006.01)
C09K 11/89 (2006.01) H01L 33/06 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 33/04 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0069720
(22) 출원일자 2016년06월03일
심사청구일자 2016년06월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR101505423 B1*
KR1020120038472 A*
KR1020150109325 A
KR1020130048243 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206-1004(잠원동, 신반포4차아파트)
배완기
서울특별시 관악구 승방3나길 1,401호
조익준
서울특별시 성북구 보문로32길 70, 202호
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 윤난영

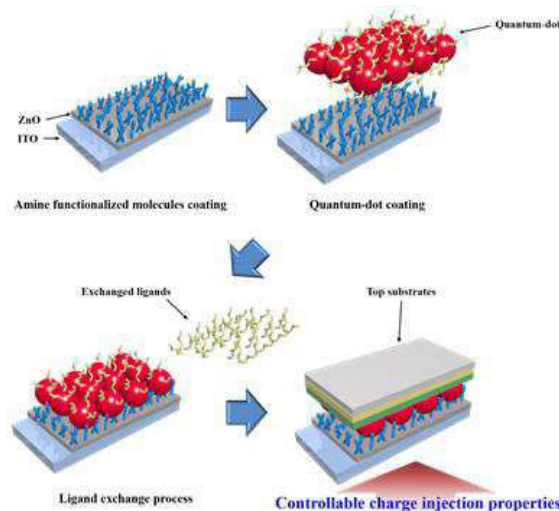
(54) 발명의 명칭 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층을 포함하는 양자점 발광소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층을 포함하는 양자점 발광소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 아민기를 갖는 덴드리머에 의해 리간드 치환된 양자점 발광층을 도입함으로써 전자이동층의 에너지 준위를 변화시키고 소자의 전하주입 특성을 조절함에 따라 전자의 흐름을 조절할 수 있으며, 리간드 치환을 통해 양자점의 안정제로 사용되는 올레익 산을 효과적으로 제거함에 따라 추가적인 물질삽입에 의한 구동전압의 증가를 막을 수 있는바, 소자의 효율을 대폭 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/883 (2013.01)

C09K 11/89 (2013.01)

H01L 33/06 (2013.01)

H01L 2924/12041 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전자이동층;

아민기를 갖는 텐드리머가, 상기 전자이동층 상(on)에 코팅되어 형성된 텐드리머 단분자층; 및

양자점이, 상기 텐드리머 단분자층 상에 코팅되어 형성된 양자점 발광층;을 포함하고,

상기 텐드리머 단분자층과 접하는 상기 양자점 발광층의 접촉면에서, 상기 양자점의 표면 리간드 중 일부가 상기 아민기와 리간드 치환되며,

상기 아민기를 갖는 텐드리머는 2 내지 4 세대인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아민기를 갖는 텐드리머는 폴리아미도아민인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양자점 발광층은 1 내지 10층으로 적층된 다층구조인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전자이동층은 ZnO, TiO₂, WO₃ 및 SnO₂ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양자점 발광층은 2-6족 또는 3-5족의 나노 반도체 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나노 반도체 화합물은 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴설파이드(CdS), 카드뮴텔레라이드(CdTe), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크텔레라이드(ZnTe), 징크설파이드(ZnS), 머큐리텔레라이드(HgTe), 인듐 아세나이드(InAs), 인듐 포스포르스(InP), 갈륨 아세나이드(GaAs) 또는 그 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 8

(a) 기판 상에 전자이동층을 형성하는 단계;

(b) 상기 전자이동층 상에 아민기를 갖는 텐드리머 단분자층을 코팅하는 단

계; 및

(c) 상기 단분자층 상에 양자점을 코팅하여, 양자점 발광층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 (c) 단계에서, 상기 덴드리머 단분자층과 접하는 상기 양자점 발광층의 접촉면에서, 상기 양자점의 표면 리간드 중 일부가 상기 아민기와 리간드 치환되며,

상기 아민기를 갖는 덴드리머는 2 내지 4 세대인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양자점 발광층 및 전자이동층은 용액 공정으로 형성하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 아민기를 갖는 덴드리머는 폴리아미도아민인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 양자점 발광층은 1 내지 10층으로 적층된 다층구조인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층을 포함하는 양자점 발광소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정보화 사회에서 디스플레이는 시각정보 전달매체로서, 그 중요성이 한층 강조되고 있으며, 향후 주요한 위치를 점하기 위해서는 저소비전력화, 경량화, 고화질화 등의 요건을 충족시켜야 한다.

[0003] 이러한 요건들을 충족시키기 위해, 최근 들어 양자점 발광 소자가 연구되고 다양하게 연구되고 있는데, 이러한 양자점 발광소자는 슬림화가 가능하며, 다른 유기 디스플레이와 비교해 볼 때, 색순도가 높고 장시간 구동이 가능하다는 장점이 있다.

[0004] 양자점(QD:Quantum Dot)은 반도체 나노입자이다. 나노미터 크기의 양자점은 불안정한 상태의 전자가 전도대에서 가전자대로 내려오면서 발광하는데, 양자점의 입자가 작을수록 짧은 파장의 빛이 발생하고, 입자가 클수록 긴 파장의 빛이 발생한다. 이와 같이, 양자점은 기존 반도체 물질과 다른 독특한 전기적, 광학적 특성을 가지고 있다. 따라서, 양자점의 크기를 조절하면 양자점의 크기를 조절하면 원하는 파장의 가시광선을 표현하고, 여러 크기의 양자점과 양자점 성분을 달리하여 다양한 색을 동시에 구현할 수 있다.

[0005] 일반적인 유기 발광 표시 소자는 발광층의 재료로 유기 발광 재료를 사용하며, 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.

[0006] 이에 반해, 양자점 발광다이오드 소자는 발광층의 재료로 양자점을 사용하는 표시 소자이며, 양자점의 크기를 제어하여 원하는 천연색을 구현할 수 있으며, 색재현율이 좋고 휘도 또한 발광다이오드에 뒤쳐지지 않아 차세대 광원으로 주목 받는 발광다이오드(LED: Light Emitting Diode)의 단점을 보완할 수 있는 소재로 각광받고 있다.

[0007] 한편, 이러한 양자점을 이용한 발광다이오드 소자는 소자 내부로의 전하주입특성 및 누설전류에 의한 성능차가 발생하는데, 기존의 양자점 발광다이오드 소자는 전하주입특성을 조절하는데 어려움이 있어, 이를 보완할 수 있는 공정 및 구조에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다(B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C.

Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan, P. T. Kazlas, *Nat. Photon.* 2013, **7**, 407, X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, X. Peng, *Nature* 2014, 515, 96).

- [0008] 기존의 양자점 발광다이오드 소자의 경우, 소자의 효율을 향상시키기 위해서는 전하이동층을 TiO_2 , PVK, TFB 등의 여러 전자 및 정공주입층으로 구성하여 에너지 준위의 차이점 및 전하의 이동도를 조절해야 한다는 한계가 있다 (K.-S. Cho, E. K. Lee, W.-J. Joo, E. Jang, T.-H. Kim, S. J. Lee, S.-J. Kwon, J. Y. Han, B.-K. Kim, B. L. Choi, J. M. Kim, *Nat. Photon.* 2009, 3, 341, Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, L. Qian, *Nat. Photon.* 2015, 9, 259).
- [0009] 이에, 양자점과 전하이동층 사이에 PFN, PEIE 등의 특정 물질을 코팅하여 전하의 이동도 및 에너지 준위를 변화시키는 방법이, 기존의 구조를 이용하면서 손쉽게 사용될 수 있기에 큰 각광을 받고 있으며 관련 연구도 활발하게 진행되고 있다 (H. H. Kim, S. Park, Y. Yi, D. I. Son, C. Park, D. K. Hwang, W. K. Choi, *Sci. Rep.* 2015, 5, 8968, J. Lim, M. Park, W. K. Bae, D. Lee, S. Lee, C. Lee, K. Char, *ACS Nano* 2013, 7, 9019). 하지만 이러한 방법들은 코팅되는 물질들이 단순히 반데르발스 힘에 의해 적층되어 양자점과 코팅된 물질사이에 양자점의 안정제 (Stabilizer)가 존재하게 되고 이에 따라 양자점과 전하이동층간의 거리가 증가하게 되어 절연층의 역할도 하게 된다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명에서는 전자이동층 (Electron Transport Layer, ETL)과 양자점 사이에 간단한 리간드 치환반응을 통해 전하의 주입특성을 조절함으로써 성능이 월등히 향상된 양자점 발광소자 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0012] 전자이동층; 및 상기 전자이동층 상에 형성되며, 아민기를 갖는 텐드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층;을 포함하는 양자점 발광소자를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 아민기를 갖는 텐드리머는 폴리아미도아민일 수 있다.
- [0014] 이때, 상기 아민기를 갖는 텐드리머는 0 내지 5 세대일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 양자점 발광층은 1 내지 10층으로 적층된 다층구조일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 전자이동층은 ZnO , TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 중 어느 하나일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 양자점 발광층은 2-6족 또는 3-5족의 나노 반도체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 이때, 상기 나노 반도체 화합물은 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴설파이드(CdS), 카드뮴텔레라이드(CdTe), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크텔레라이드(ZnTe), 징크설파이드(ZnS), 머큐리텔레라이드(HgTe), 인듐 아세나이드(InAs), 인듐 포스포르스(InP), 갈륨 아세나이드(GaAs) 또는 그 조합을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은
- [0020] (a) 기판 상에 전자이동층을 형성하는 단계;
- [0021] (b) 상기 전자이동층 상에 아민기를 갖는 텐드리머 단분자층을 코팅하는 단계; 및
- [0022] (c) 상기 단분자층 상에 양자점을 코팅하여 아민기를 갖는 텐드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층을 형성하는 단계;를 포함하는 양자점 발광소자의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양자점 발광층 및 전자이동층은 용액 공정으로 형성할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 아민기를 갖는 텐드리머는 폴리아미도아민일 수 있다.

[0025] 이때, 상기 아민기를 갖는 덴드리머는 0 내지 5 세대일 수 있다.

[0026] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양자점 발광층은 1 내지 10층으로 적층된 다층구조일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 아민기를 갖는 덴드리머에 의해 리간드 치환된 양자점 발광층을 도입함으로써 전자이동층의 에너지 준위를 변화시키고 소자의 전하주입 특성을 조절함에 따라 전자의 흐름을 조절할 수 있으며, 리간드 치환을 통해 양자점의 안정제로 사용되는 올레익 산을 효과적으로 제거함에 따라 추가적인 물질삽입에 의한 구동 전압의 증가를 막을 수 있는바, 소자의 효율을 대폭 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 제조방법에 대한 개략적인 공정도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 전자이동층(ZnO)에 코팅된 Polyamidoamine dendrimer(PAD) 단분자의 세대 수에 따른 에너지 준위의 변화를 나타낸 도면이다.

도 3의 A는 PAD 단분자의 세대 수 및 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광층의 두께 변화를 나타낸 그래프이고, B는 전자이동층 상에 코팅된, PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 SEM 이미지이다.

도 4의 A는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따라, 구동전압의 함수로 나타낸 양자점 발광소자의 전류밀도 및 휘도를 나타낸 그래프이고, B는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 정규화된 EL 스펙트럼이다.

도 5의 A는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 외부양자효율을 나타낸 그래프이고, B는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 전력효율을 나타낸 그래프이다.

도 6의 A는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 PAD 세대 수에 따른 양자점 발광소자의 외부양자효율, 전류효율 및 전력효율을 나타낸 그래프이고, B는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 PAD 세대 수에 따른 양자점 발광소자의 최대 외부양자효율, 최대 전류효율 및 최대 전력효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0030] 기존의 양자점 발광다이오드 소자의 경우, 소자의 효율을 향상시키기 위해서는 전하이동층을 TiO_2 , PVK, TFB 등의 여러 전자 및 정공주입층으로 구성하여 에너지 준위의 차이점 및 전하의 이동도를 조절해야 한다는 한계가 있다.

[0031] 이에, 양자점과 전하이동층 사이에 PFN, PEIE 등의 특정 물질을 코팅하여 전하의 이동도 및 에너지 준위를 변화시키는 방법이 개시된 바 있으나, 이러한 방법들은 코팅되는 물질들이 단순히 반데르발스 힘에 의해 적층되어 양자점과 코팅된 물질사이에 양자점의 안정제 (Stabilizer)가 존재하게 되고 이에 따라 양자점과 전하이동층간의 거리가 증가하게 되어 절연층의 역할도 하게 되어 소자의 구동효율을 떨어뜨리는 문제가 있다.

[0032] 이에, 본 발명에서는 전술한 문제점을 해결하고자 연구를 거듭한 결과, 아민기를 갖는 덴드리머로 양자점 발광층을 리간드 치환시키는 경우, 전자이동층의 에너지 준위를 변화시키고, 소자의 전하 주입 특성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 양자점의 안정제로 사용되는 올레익 산이 효과적으로 제거됨에 따라 구동전압의 증가를 방지할 수 있어 소자의 효율을 대폭 향상시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0033] 따라서, 본 발명에서는 전자이동층; 및 상기 전자이동층 상에 형성되며, 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층;을 포함하는 양자점 발광소자를 제공한다.

[0034] 이때, 상기 덴드리머(dendrimer)는 중심의 핵(core)에서부터 일정한 단위구조가 반복적으로 뻗어나가 특수한 구조를 가진 입체적인 구형의 거대분자를 의미하며, 핵을 중심으로 층을 이루며 가지의 성장단계에 따라 1 세대(G1), 2세대(G2), 3세대(G3) 등으로 구분할 수 있다.

[0035] 본 발명에 도입된 상기 덴드리머는 아민기를 갖는 것이라면 당업계에 공지된 어떠한 것이라도 사용 가능하나,

바람직하게는 폴리아미도아민 덴드리머(polyamidoamine dendrimer, PAD) 일 수 있다.

- [0036] 또한, 상기 아민기를 갖는 덴드리머는 0 내지 5세대인 것이 바람직하며, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 2 내지 4세대인 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층은 사용되는 양자점의 크기, 종류 및 소자의 용도에 따라 1 내지 10층의 다층 구조를 가질 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 4층의 다층 구조일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 내지 3층의 다층 구조일 수 있다.
- [0038] 한편, 상기 전자이동층은 발광소자의 음극으로부터의 전자주입을 용이하게 해주고, 양자점 발광층으로 전자를 전송하는 역할을 수행하는데, 이때, 상기 전자이동층은 ZnO , TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 와 같은 산화물인 것이 바람직하며, ZnO 로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.
- [0039] 한편, 상기 양자점 발광층(230)은, 1-100 nm의 직경을 갖는 나노 크기의 양자점들이 채워져 이루어진 층이며, 여기서, 상기 양자점은 2-6족 또는 3-5족의 나노 반도체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0040] 이러한 상기 양자점들은 일반적으로 중심에 빛을 내는 코어(core) 성분이 있고, 그 표면에 보호를 위해 셸(shell)이 둘러싸고 있으며, 상기 셸(shell) 표면에는 용매에 분산을 위해 긴 사슬 구조의 올레익 산(Oleic acid) 리간드(ligand)가 둘러싸고 있는데, 본 발명에서는 전술한 바와 같이 아민기를 갖는 덴드리머에 의해 상기 양자점이 리간드 치환됨으로써 상기 양자점을 둘러싼 올레익 산이 제거되는바, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 소자의 구동 효율이 월등히 향상된다.
- [0041] 상기 양자점을 이루는 나노 반도체 화합물은 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴설파이드(CdS), 카드뮴 텔레라이드(CdTe), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크텔레라이드(ZnTe), 징크설파이드(ZnS), 머큐리텔레라이드(HgTe), 인듐 아세나이드(InAs), $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Sy}'$, CdSe/ZnS , 인듐 포스포러스(InP) 및 갈륨 아세나이드(GaAs) 중 어느 하나로 이루어질 수 있다.
- [0042] 이때, 상기 양자점은 유기 용매 중에 전구체 물질을 넣고 입자들을 성장시키는 습식 공정에 의해 주로 합성될 수 있는데, 입자의 성장 정도에 따라 에너지 밴드갭 조절에 따른 다양한 파장대의 광을 얻을 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은
- [0045] (a) 기판 상에 전자이동층을 형성하는 단계;
- [0046] (b) 상기 전자이동층 상에 아민기를 갖는 덴드리머 단분자층을 코팅하는 단계; 및
- [0047] (c) 상기 단분자층 상에 양자점을 코팅하여 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층을 형성하는 단계;를 포함하는 양자점 발광소자의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 이때, 상기 전자이동층 및 양자점 발광층은 용액 공정으로 형성시킬 수 있으며, 예를 들어 상기 전자이동층은 용매에 ZnO , TiO_2 , WO_3 및 SnO_2 와 같은 산화물을 분산시킨 분산액을 상기 기판 상에 코팅한 후 용매를 휘발시켜 형성시킬 수 있고, 상기 양자점 발광층은 나노 크기의 양자점들이 채워져 이루어지며, 용매에 상기 양자점을 분산시킨 분산액을 상기 아민기를 갖는 덴드리머 단분자층이 코팅된 전자이동층 상에 코팅한 후 용매를 휘발시켜 형성시킬 수 있다.
- [0050] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0052] 실시예 1. 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 제조
- [0053] 유리기판 위에 ITO(Indium Tin Oxide)층을 증착하고 그 위에 ZnO 전자이동층을 졸겔법을 이용하여 적층하였다. 상기 전자이동층 상에 아민기를 갖는 폴리아미도아민(PAD)을 세대 수 별(0, 1, 2, 3, 4, 5 세대)로 각각 코팅하였다. 상기 폴리아미도아민이 코팅된 전자이동층 상에, 올레익 산 리간드가 둘러싸여 있는 CdSe/CdS 콜로이드 양자점(OA-QD) 용액(농도 2~3 중량%)을 3000~4000rpm 속도로 스핀 코팅하거나, 전자이동층이 적층된 기판을 양자점 용액에 담지(dipping)하여 상기 전자이동층 상에 코팅된 폴리아미도아민과의 반응을 통해 리간드 치환된 양자점 발광층((PAD G#/OA-QD)_n, 여기서 #은 세대 수를, n은 발광층의 층수를 의미하며, 이때, 상기 #은 0 내지 5의 정수이고, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있다)을 형성하였다. 다음으로, 세척(washing) 과정을 통해 치환되어 떨어진 올레익 산을 제거하게 되면, ZnO 와 폴리아미도아민과 결합한 양자점만이 최종적으로 양자점 발광

층에 잔류하게 된다. 따라서, 상기 양자점을 둘러싸고 있는 올레익 산 리간드는 상술한 리간드 치환 반응에 의해 최종적으로 양자점 발광층에는 남아 있지 않게 된다. 이를 통해 전자이동층과 상기 양자점 발광층 사이에 전하이동에 절연체 역할을 하는 올레익 산을 효과적으로 제거함으로써 박막의 저항을 최소화할 수 있으며, 치환된 리간드의 세대 수에 따라 사용하는 양자점에 따른 에너지 준위에 맞춰서 발광소자를 제작할 수 있다. 다음으로, 상기 양자점 발광층 상에 4,4'-bis(carbazole-9-yl)biphenyl (CBP) 정공수송층을 증착하였으며, 상기 정공수송층 상에 정공수송층과 전극 사이의 에너지 준위를 맞추기 위해 MoOx를 증착한 후, 그 위에 Al 양극을 증착함으로써 본 발명에 따른 양자점 발광소자를 제조하였다(도 1).

[0055] 평가예 1. 아민기를 갖는 덴드리머의 세대수에 따른 에너지 준위의 변화 측정

[0056] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 전자이동층(ZnO)에 코팅된 Polyamidoamine dendrimer(PAD) 단분자의 세대수에 따른 에너지 준위의 변화를 나타낸 도면이다. 이때, 에너지 준위의 변화는 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)를 통해 측정하였다.

[0057] 구체적으로, PAD 단분자의 크기 및 세대 수(generation)이 1 세대(G0)에서 5 세대(G5)로 증가함에 따라 아민기의 개수도 4개에서 128개로 증가하고, 분자의 크기도 약 ~ 1.5 nm 이하에서 ~ 5 nm 이하로 증가하게 되는데, 이에 따라 에너지 준위의 변화도 전도대 (conduction band)의 최소값이 점점 낮아지게 되는 것을 확인할 수 있는바, 상기 PAD 단분자의 도입을 통해 전극에서 출발한 전자가 양자점으로 이동되는 주입속도를 늦출 수 있음을 알 수 있다. 또한, 하기 도 2에 나타난 바와 같이 전자이동층인 ZnO와 결합한 PAD 단분자의 세대 수에 따라 에너지 준위의 변화가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 ZnO와 아민기 간의 결합에 의한 쌍극자로 인해 표면의 에너지가 변화하는 것으로 세대 수가 증가함에 따라 단위면적당 ZnO와 결합하는 아민기의 양이 증가하며, 이에 따라 전도층과 페르미 준위가 증가하는 것을 알 수 있으며, 종래 보고된 내용과도 일치함을 알 수 있다(Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Hasket, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Bredas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science* 2012, 336, 327-332.)

[0059] 평가예 2. 아민기를 갖는 덴드리머의 세대 수 및 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광층의 두께 변화 관찰

[0060] 도 3의 A는 PAD 단분자의 세대 수 및 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광층의 두께 변화를 나타낸 그래프이고, B는 전자이동층 상에 코팅된, PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 SEM 이미지이다.

[0061] 도 3의 A를 통해 PAD G0과 G5의 적층수에 따른 박막의 두께의 변화는 거의 없다는 것을 알 수 있으며, 도 3의 B를 통해 본 발명의 제조방법을 이용하면 ZnO 전하이동층 위에 PAD와 양자점이 균일하게 코팅됨을 확인하였다. 이를 통해 리간드 치환을 통해 양자점을 적층하는 경우 PAD 단분자와 양자점간의 화학적 결합을 통해서 각 층이 단일층의 양자점 박막을 형성함을 알 수 있으며, 기존의 단일층을 제조하기 위해 농도를 조절하여 양자점을 스핀코팅 하였을 경우에 비해 각 층간의 균일도 및 박막제작의 재현성이 높다는 것을 의미한다.

[0063] 평가예 3. 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 전류밀도, 휘도 및 EL 스펙트럼 측정

[0064] 도 4의 A는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따라, 구동전압의 함수로 나타낸 양자점 발광소자의 전류밀도 및 휘도를 나타낸 그래프이고, B는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 정규화된 EL 스펙트럼이다. 이때, 상기 PAD는 세대 수가 0인 것을 사용하였으며, 양자점 발광층의 적층 수에 따른 전류밀도, 휘도 및 EL 스펙트럼은 Keithley-236 source-measure unit, Keithley-2000 multimeter unit, Si photodiode (Hamamatsu S5227-1010BQ). spectroradiometer (CS-1000A)를 사용하여 측정하였다.

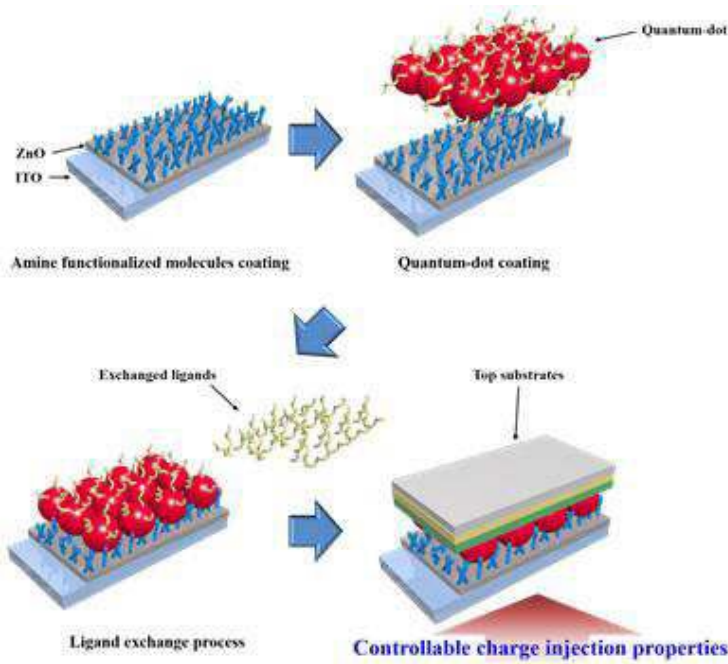
[0065] 이를 통해 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층(PAD/QD)의 층수가 증가됨에 따라 누설전류가 약 1/10로 감소함을 전류밀도를 통해 알 수 있으며, PAD를 삽입한 소자와 삽입하지 않고 Spin-coating을 통해 양자점만으로 이루어진 소자와 구동전압 (약 2.1 V) 및 광량의 차이가 없음을 알 수 있다. 또한, 도 4의 B를 통해 양자점만으로 이루어진 소자와 PAD가 삽입된 소자들 간의 전자발광의 파장대도 변화하지 않고 655 nm로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 평가예 4. 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 외부양자효율 및 전력효율 측정

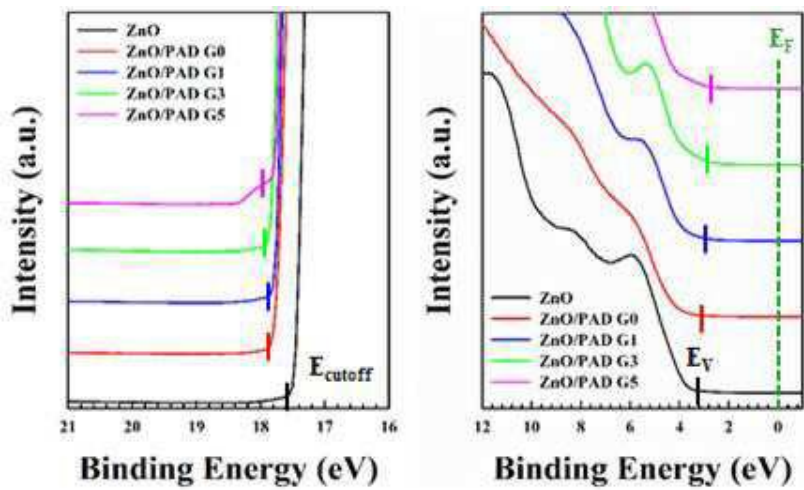
- [0068] 상기 평가에 3의 결과를 바탕으로 양자점 발광다이오드 소자의 외부 양자효율 및 전력 효율을 측정하였으며 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다. 이때, 외부양자효율 및 전력 효율은 Keithley-236 source-measure unit, Keithley-2000 multimeter unit, Si photodiode (Hamamatsu S5227-1010BQ). spectroradiometer (CS-1000A)를 사용하여 측정하였다.
- [0069] 도 5의 A는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 외부양자효율을 나타낸 그래프이고, B는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 적층 수에 따른 양자점 발광소자의 전력효율을 나타낸 그래프이다. 이때, 상기 PAD는 세대 수가 0인 것을 사용하였다.
- [0070] 도 5의 A를 통해 PAD를 삽입한 소자가 삽입하지 않은 소자보다 약 1.8배 가까이 효율이 증가한다는 것을 확인하였으며, 특히 양자점 발광층을 1-2층 삽입했을 때 가장 높은 효율을 보임을 확인하였다. 마찬가지로 도 5의 B를 통해 전력 효율 또한 약 2.2배 정도의 향상이 있음을 확인할 수 있었다.
- [0072] 평가에 5.아민기를 갖는 덴드리머의 세대 수에 따른 양자점 발광소자의 외부양자효율, 전류효율 및 전력효율 측정
- [0073] 본 발명에 따른 양자점 발광소자에 사용된 PAD의 크기 및 아민기의 숫자를 PAD의 세대 수에 따라 각 0 세대, 1 세대, 3 세대, 5세대로 변화시켜 외부 양자효율 및 전류, 전력 효율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다. 이때, 외부양자효율, 전류 및 전력 효율은 Keithley-236 source-measure unit, Keithley-2000 multimeter unit, Si photodiode (Hamamatsu S5227-1010BQ). spectroradiometer (CS-1000A)를 사용하여 측정하였다.
- [0074] 도 6의 A는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 PAD 세대 수에 따른 양자점 발광소자의 외부양자효율, 전류효율 및 전력효율을 나타낸 그래프이고, B는 PAD로 리간드 치환된 양자점 발광층의 PAD 세대 수에 따른 양자점 발광소자의 최대 외부양자효율, 최대 전류효율 및 최대 전력효율을 나타낸 그래프이다.
- [0075] 도 6의 A를 통해 PAD의 세대 수가 증가하면서 리간드의 크기 및 아민기 수의 증가에 따라 효율이 점차적으로 증가함을 확인하였으며, 특히 PAD의 세대 수가 3인 경우 효율이 가장 높다는 것을 확인하였다. 이를 통해 PAD 도입에 따른 전자이동층의 에너지 준위 변화와 함께 치환된 리간드의 거리가 양자점 발광소자의 성능에 큰 영향을 미치는 변수임을 확인하였다.
- [0077] 결론적으로, 본 발명에 따라 아민기를 갖는 덴드리머로 리간드 치환된 양자점 발광층을 도입하면, 소자의 전하주입특성을 조절함으로써 정공보다 이동 속도가 빠른 전자의 흐름을 조절할 수 있고, 결과적으로 양자점 발광소자의 효율을 극대화할 수 있음을 확인하였다. 또한, 본 발명에 따르면 간단한 리간드 치환반응을 통해 일종의 불필요한 물질인, 양자점을 둘러싼 올레익 산을 효과적으로 제거함에 따라 추가적인 물질삽입에 의한 구동전압의 증가를 막고 소자의 효율을 대폭 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, 본 발명에 따른, 아민기를 갖는 덴드리머를 이용한 리간드 치환반응은 양자점 발광다이오드 소자 뿐 아니라, 에너지 준위의 변화를 통한 전하주입 특성 조절이 필요한 다양한 소자에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면

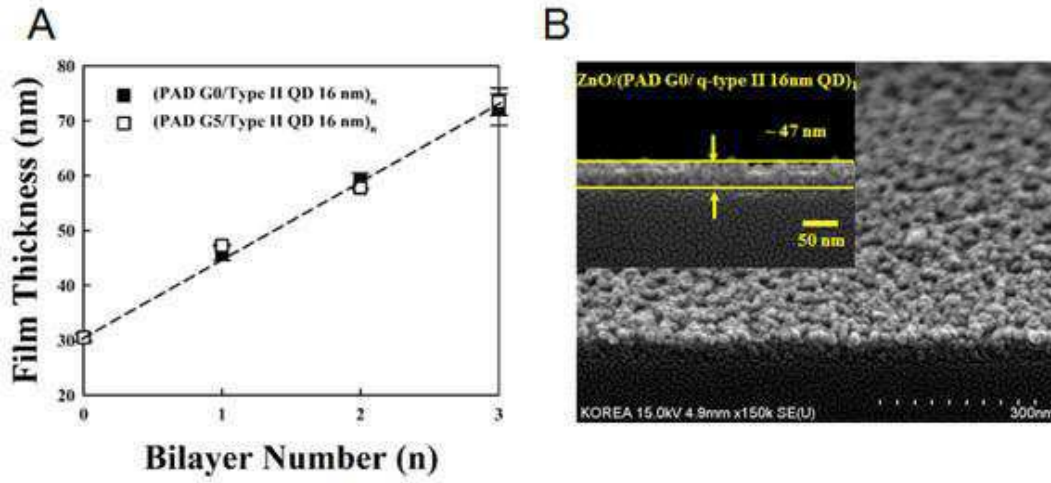
도면1



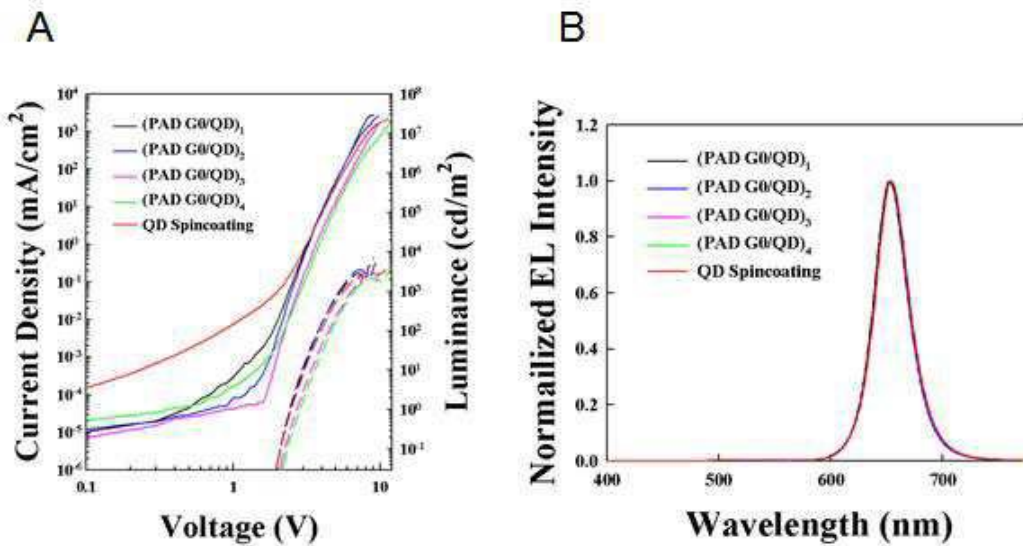
도면2



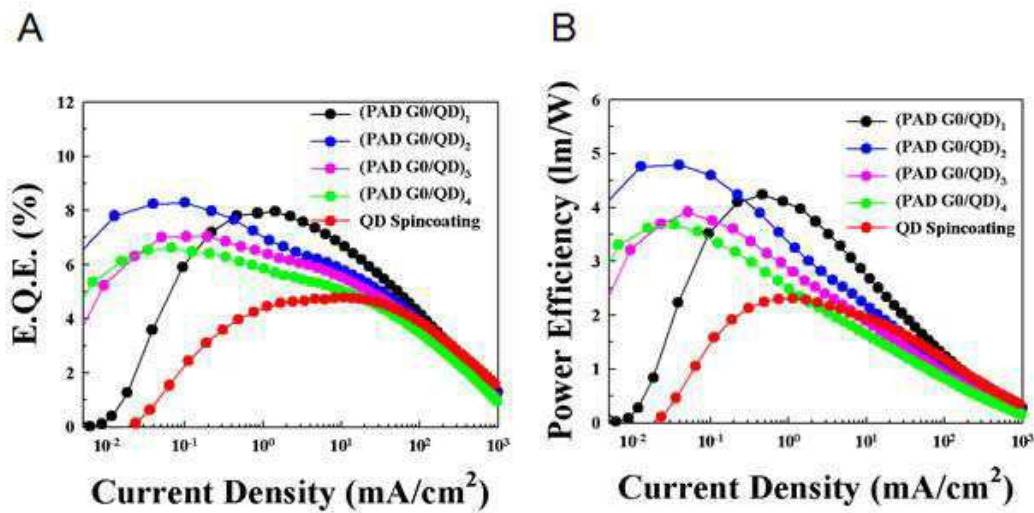
도면3



도면4



도면5



도면6

