



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0060441  
(43) 공개일자 2018년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01) H01L 33/06 (2010.01)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/502 (2013.01)

H01L 33/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0159940

(22) 출원일자 2016년11월29일

심사청구일자 2016년11월29일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박종남

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

서요한

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김태윤

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

유미특허법인

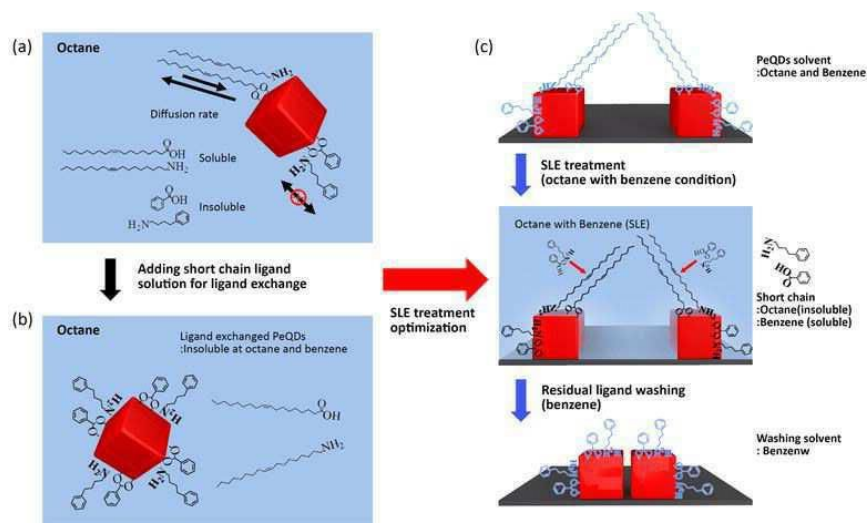
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 양자점 발광 다이오드, 및 상기 양자점 발광 다이오드의 제조 방법

### (57) 요약

짧은 사슬의 리간드로 표면이 부동태화된 양자점을 기반으로, 양자점 발광 다이오드 및 그 제조 방법을 제공한다.

### 대표도



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0067* (2013.01)  
*H01L 51/0072* (2013.01)  
*H01L 51/5032* (2013.01)  
*H01L 51/5056* (2013.01)  
*H01L 51/5072* (2013.01)  
*H01L 51/5234* (2013.01)  
*H01L 2251/558* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|          |                                      |
|----------|--------------------------------------|
| 과제고유번호   | 1345255749                           |
| 부처명      | 교육부                                  |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단                               |
| 연구사업명    | 이공학개인지초연구지원                          |
| 연구과제명    | 용액 공정 가능한 무독성 질화물 양자점 개발 및 발광소자 응용연구 |
| 기 여 율    | 1/1                                  |
| 주관기관     | 울산과학기술원                              |
| 연구기간     | 2016.11.01~2017.10.31                |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode);

상기 캐소드 상에 위치하는 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 위치하는 양자점층;

상기 양자점층 상에 위치하는 정공 수송층; 및

상기 정공 수송층 상에 위치하는 애노드(anode);를 포함하며,

상기 양자점층은,

표면이 부동태화된 양자점을 포함하고,

상기 표면이 부동태화된 양자점은,

하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD); 및

상기 양자점의 표면에 위치하고, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는, 표면처리층;을 포함하는,

인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED):

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

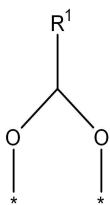
A는  $CH_3NH_2$ ,  $NH_2CH=NH_1-*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고,

B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,

$X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며,

상기  $NH_2CH=NH_1-*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이고,

[화학식 2]

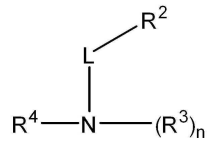


상기 화학식 2에서,

상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고,

\*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,

$\text{R}^2$  내지  $\text{R}^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고,

n은 0 또는 1이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양자점층은,

층 두께가 1 내지 300 nm인 것인,

양자점 발광 다이오드.

## 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 양자점층은,

1 내지 10층의 박막을 포함하는 것인,

양자점 발광 다이오드.

## 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 1층의 박막은,

두께가 1 내지 30 nm인 것인,

양자점 발광 다이오드.

## 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 표면이 부동태화된 양자점은,

상기 양자점층 전면에서 균일하게 분포된 것인,

양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,  
상기 표면이 부동태화된 양자점은,  
상기 양자점층의 전면 100 sq% 중 80sq% 이상 분포된 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,  
상기 양자점층은,  
총부피 100 부피% 중 상기 표면이 부동태화된 양자점이 80 내지 100 부피% 분포된 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,  
상기 전자 수송층은,  
금속 산화물(metal oxide), BCP(Bathocuproine), Bphene(Bathophenanthroline), TAZ(3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole), Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), TPBi(1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene), 및 T2T(1,3,5-triazine) 중 적어도 1종을 포함하는 박막인 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,  
상기 정공 수송층은,  
a-NPD(*N,N'*-Di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4' -diamine), NPB(*N,N'*-Di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4' -diamine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidenebis[*N,N'*-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HAT-CN(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile), PEDOT:PSS, CBP(4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), mCBP(amorphous\_ 4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene), 및 PVK(Poly(9-vinylcarbazole)) 중 적어도 1종을 포함하는 박막인 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,  
상기 부동태화층은,  
고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응에 의해 형성된 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,  
상기 고체 상 리간드 교환 반응은,  
상기 전자 수송층 상에서 이루어진 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,  
상기 전자 수송층 및 상기 양자점층 사이에 위치하는, 고분자 전해질층;을 더 포함하는,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 13

제10항에 있어서,  
상기 전자 수송층 및 상기 양자점층 사이에 위치하는, 고분자 전해질층;을 더 포함하고,  
상기 고체 상 리간드 교환 반응은 상기 고분자 전해질층 상에서 이루어진 것인,  
전자 수송층 상에서 이루어진 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,  
상기 고분자 전해질층은,  
폴리[9,9-비스(30-(N, N- 디에틸아미노)프로필)-2, 7-플로렌)-알트-2, 7-(9, 9-디옥틸플로렌)] (poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene), PFN] ), 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine, PEI), 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 중 1종, 또는 이들 중 2 종 이상의 고분자 전해질로 이루어진 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 15

제1항에 있어서,  
상기 캐소드는,  
ITO, FTO, Ag 나노선, Cu 나노선, 또는 이들의 조합으로 이루어진 투명전극을 포함하는 것인,  
양자점 발광 다이오드.

#### 청구항 16

제1항에 있어서,

상기 애노드는,  
Al, Ag, Au, 또는 이들의 조합으로 이루어진 것인,  
양자점 발광 다이오드.

## 청구항 17

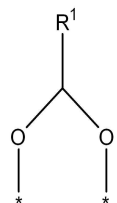
투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;  
상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;  
상기 전자 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계;  
상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및  
상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하며,  
상기 전자 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계;는, 표면이 부동태화된 양자점을 제조하는 단계; 상기 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하고, 코팅하는 단계;를 포함하고,  
상기 표면이 부동태화된 양자점을 제조하는 단계;는,  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액과 상기 전처리된 양자점을 혼합하여, 상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함하며,  
상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성되고,  
상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성되는 것인,  
인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED) 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  
A는  $CH_3NH_2$ ,  $NH_2CH=NH_1^*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고,  
B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,  
 $X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며,  
상기  $NH_2CH=NH_1^*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이고,

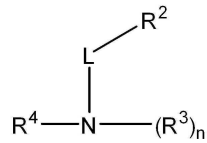
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,  
상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고,

\*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,

$\text{R}^2$  내지  $\text{R}^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고,

n은 0 또는 1이다.

### 청구항 18

제17항에 있어서,

상기 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하고, 코팅하는 단계;에서,

200 내지 6000 rpm의 회전 속도로 스핀코팅하는 것인,

양자점 발광 다이오드 제조 방법.

### 청구항 19

투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;

상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계;

상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계;

상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계;는, 표면이 부동태화된 양자점을 제조하는 단계; 상기 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 용액을 상기 고분자 전해질층 상에 도포하고, 코팅하는 단계;를 포함하고,

상기 표면이 부동태화된 양자점을 제조하는 단계;는,  $\text{R}^1\text{-COOH}$ 로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액과 상기 전처리된 양자점을 혼합하여, 상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함하며,

상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성되고,

상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성되는 것인,

인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED) 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

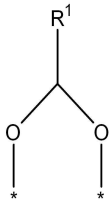
A는  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_1^*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고,

B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,

$X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며,

상기  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_1^*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이고,

[화학식 2]

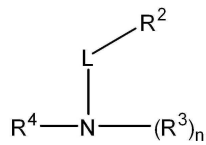


상기 화학식 2에서,

상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고,

\*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,

$R^2$  내지  $R^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고,

n은 0 또는 1이다.

## 청구항 20

투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;

상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;

상기 전자 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계;

상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 정공 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계;는,

지방산(fatty acid)계 유기 리간드, 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드, 및 제1 유기 용매를 포함하는 전처리 용액과 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD)을 혼합하여, 상기 양자점의 표면을 전처리(pretreatment)하는 단계;

상기 전처리된 양자점을 상기 정공 수송층 상에 코팅하는 단계;

$R^1$ -COOH로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액을 상기 정공 수송층 상에 도포하여, 상기 정공 수송층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함하며,

상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성되고,

상기 정공 수송층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 정공 수송층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성되는 것인,

양자점 발광 다이오드 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

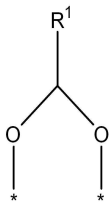
A는  $CH_3NH_2$ ,  $NH_2CH=NH_1^*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고,

B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,

$X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며,

상기  $NH_2CH=NH_1^*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이고,

[화학식 2]

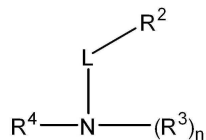


상기 화학식 2에서,

상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고,

\*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,

$R^2$  내지  $R^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고,

n은 0 또는 1이다.

## 청구항 21

제20항에 있어서,  
상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 상에 코팅하는 단계;는,  
200 내지 6000 rpm의 회전 속도로 스핀코팅하는 것인,  
양자점 발광 다이오드 제조 방법.

## 청구항 22

제20항에 있어서,  
상기 전자 수송층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;는,  
상기 전자 수송층 상에 코팅된 양자점의 표면에, 상기 리간드 교환 용액을 도포하는 단계; 및  
상기 도포된 리간드 교환 용액을 스핀코팅하는 단계;를 포함하는 것인,  
양자점 발광 다이오드 제조 방법.

## 청구항 23

제20항에 있어서,  
상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 상에 코팅하는 단계; 이전에,  
상기 전처리된 양자점을 상기 리간드 교환 용액과 혼합하여, 상기 전처리된 양자점의 표면에서 일부 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 더 포함하는 것인,  
양자점 발광 다이오드 제조 방법.

## 청구항 24

투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;  
상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;  
상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계;  
상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계;  
상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및  
상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하며,  
상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계;는,  
지방산(fatty acid)계 유기 리간드, 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드, 및 제1 유기 용매를 포함하는 전처리 용액과 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD)을 혼합하여, 상기 양자점의 표면을 전처리(pretreatment)하는 단계;  
상기 전처리된 양자점을 상기 고분자 전해질층 상에 코팅하는 단계;  
 $R^1$ -COOH로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액을 상기 고분자 전해질층 상에 도포하여, 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함하며,  
상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아

민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성되고,

상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성되는 것인,

양자점 발광 다이오드 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

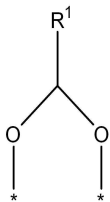
A는  $CH_3NH_2$ ,  $NH_2CH=NH_1^*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고,

B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,

$X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며,

상기  $NH_2CH=NH_1^*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이고,

[화학식 2]

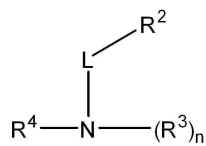


상기 화학식 2에서,

상기 R<sup>1</sup>는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고,

\*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,

R<sup>2</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고,

n은 0 또는 1이다.

## 청구항 25

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;는,

투명 전극을 세척하는 단계; 및

상기 세척된 투명 전극을 자외선(UV) 및 오존(O<sub>3</sub>)으로 처리하는 단계;를 포함하는 것인,  
양자점 발광 다이오드 제조 방법.

## 청구항 26

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계;는,

폴리[9,9-비스(30-(N, N- 디에틸아미노)프로필)-2, 7-플로렌)-알트-2, 7-(9, 9-디옥틸플로렌)] (poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene), PFN] ), 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine, PEI), 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 중 1종, 또는 이들 중 2 종 이상의 고분자 전해질을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

상기 고분자 전해질을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하고, 스핀코팅하는 단계;를 포함하는 것인,  
양자점 발광 다이오드 제조 방법.

## 청구항 27

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;는,

상기 정공 수송층 상에, Al, Ag, Au, 또는 이들의 조합으로 이루어진 금속 박막을 증착하는 것인,

양자점 발광 다이오드 제조 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 양자점 발광 다이오드, 및 상기 양자점 발광 다이오드의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0003] 페로브스카이트(perovskite) 구조를 기반으로 하는 물질은, 다양한 밴드 갭(band gap)과 높은 PL-QY를 구현함과 동시에, 좁은 반가폭(half width at half maximum, HWHM)을 구현할 수 있는 등, 우수한 광전자 특성(optoelectronic property)을 가진 것으로 알려져 있다.

[0004] 이와 관련하여, 태양 전지, 유기 발광 소자 등의 광전자 소자 성능을 향상시키는 데 상기 페로브스카이트(perovskite) 기반 물질을 적용하기 위한 연구가 이어지고 있다.

[0005] 구체적으로, 상기 페로브스카이트(perovskite) 기반 물질을 유기 발광 소자의 광 활성층(active layer)에 적용하여, 페로브스카이트 양자점 유기 발광 소자(perovskite quantum dot light emitting device, PeQLED)를 구현하기 위한 시도가 이루어지고 있다.

[0006] 그러나, 페로브스카이트 구조의 양자점 (perovskite quantum dot, PeQDs)을 단일 물질로써 광 활성층에 적용할 경우, 단색광을 발현할 뿐 다색(multicolored)광을 발현하기 어렵고, 용액 공정을 통해 대면적 소자로 구현하기 어려운 한계가 존재한다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0008] 앞서 지적된 한계를 극복하기 위하여, 짧은 사슬의 리간드로 표면이 부동태화된 양자점을 기반으로, 양자점 발

광 다이오드 및 그 제조 방법을 제공한다.

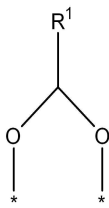
### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode); 상기 캐소드 상에 위치하는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 위치하는 양자점층; 상기 양자점층 상에 위치하는 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 위치하는 애노드(anode);를 포함하는 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED)를 제공한다.

[0011] 단, 상기 양자점층은, 표면이 부동태화된 양자점을 포함한다. 구체적으로, 상기 표면이 부동태화된 양자점은, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD); 및 상기 양자점의 표면에 위치하고, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는, 표면처리층;을 포함하는 것이다.

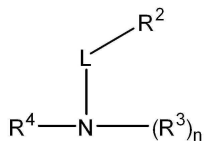
[0012] [화학식 1]  $ABX_3$

[0013] 상기 화학식 1에서, A는  $CH_3NH_2$ ,  $NH_2CH=NH_1-*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고, B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,  $X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1 종의 원소이며, 상기  $NH_2CH=NH_1-*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이다.



[0014] [화학식 2]

[0015] 상기 화학식 2에서, 상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고, \*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이다.



[0016] [화학식 3]

[0017] 상기 화학식 3에서, L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,  $R^2$  내지  $R^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고, n은 0 또는 1이다.

[0018] 상기 양자점층은, 총 두께가 1 내지 300 nm일 수 있다.

[0019] 구체적으로, 상기 양자점층은, 1층의 두께가 1 내지 30 nm인 박막을 1 내지 10층 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 또한, 상기 표면이 부동태화된 양자점은, 상기 양자점층 전면에서 균일하게 분포될 수 있다.

[0021] 구체적으로, 상기 표면이 부동태화된 양자점은, 상기 양자점층의 전면 100 sq% 중 80sq% 이상 분포될 수 있다.

[0022] 아울러, 상기 양자점층은, 총부피 100 부피% 중 상기 표면이 부동태화된 양자점이 80 내지 100 부피% 분포된 것일 수 있다.

[0023] 상기 부동태화층은, 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응에 의해 형성된 것일 수 있다.

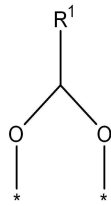
[0024] 구체적으로, 상기 고체 상 리간드 교환 반응은, 상기 고분자 전해질층 상에서 이루어진 것일 수 있다.

[0025] 한편, 상기 전자 수송층 및 상기 양자점층 사이에 위치하는, 고분자 전해질층;을 더 포함할 수 있다.

- [0026] 이 경우, 상기 고체 상 리간드 교환 반응은 상기 고분자 전해질층 상에서 이루어진 것일 수 있다.
- [0027] 상기 고분자 전해질층은, 폴리[9,9-비스(30-(N, N- 디에틸아미노)프로필)-2, 7-플로렌]-알트-2, 7-(9, 9-디옥틸 플로렌)] (poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], PFN) ), 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine, PEI), 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 중 1종, 또는 이들 중 2 종 이상의 고분자 전해질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0028] 상기 전자 수송층은, 금속 산화물(metal oxide), BCP(Bathocuproine), Bphene(Bathophenanthroline), TAZ(3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole), Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), TPBi(1,3,5-tris(2-N- phenylbenzimidazolyl)benzene), 및 T2T(1,3,5-triazine) 중 적어도 1종을 포함하는 박막인 것일 수 있다.
- [0029] 상기 전자 수송층의 두께는, 5 내지 200 nm일 수 있다.
- [0030] 상기 정공 수송층은, a-NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4' '-diamine), NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4' '-diamine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HAT-CN(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile), PEDOT:PSS, CBP(4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), mCBP(amorphous\_ 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene), 및 PVK(Poly(9-vinylcarbazole)) 중 적어도 1종을 포함하는 박막일 수 있다.
- [0031] 상기 정공 수송층의 두께는, 5 내지 200 nm일 수 있다.
- [0032] 상기 캐소드는, ITO, FTO, Ag 나노선, Cu 나노선, 또는 이들의 조합으로 이루어진 투명전극을 포함하는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 애노드는, Al, Ag, Au, 또는 이들의 조합으로 이루어진 것일 수 있고, 그 두께는 30 내지 500 nm일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계; 상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하는, 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED) 제조 방법을 제공한다.
- [0036] 이와 독립적으로, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계; 상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계; 상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하는, 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED) 제조 방법을 제공한다.
- [0037] 단, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계;는, 표면이 부동태화된 양자점을 제조하는 단계; 상기 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 도포하고, 코팅하는 단계;를 포함한다.
- [0038] 구체적으로, 상기 표면이 부동태화된 양자점을 제조하는 단계;는, R<sup>1</sup>-COOH로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액과 상기 전처리된 양자점을 혼합하여, 상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함한다.
- [0039] 보다 구체적으로, 상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성된다.
- [0040] 또한, 상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성된다.
- [0041] [화학식 1]  $ABX_3^1$

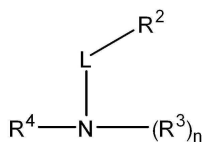
[0042] 상기 화학식 1에서, A는  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_1-\ast$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고, B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,  $X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며,

[0043] 상기  $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_1-\ast$ 의  $\ast$ 표시가 B와 결합되는 것이다.



[0044] [화학식 2]

[0045] 상기 화학식 2에서, 상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고,  $\ast$ 표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이다.



[0046] [화학식 3]

[0047] 상기 화학식 3에서, L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,  $R^2$  내지  $R^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고, n은 0 또는 1이다.

[0048] 상기 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 도포하고, 코팅하는 단계;에서, 200 내지 6000 rpm의 회전 속도로 스핀코팅할 수 있다.

[0050] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계; 상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하지만, 상기 전자 수송층 상에서 리간드 교환 반응을 진행하는, 양자점 발광 다이오드 제조 방법을 제공한다.

[0051] 이와 독립적으로, 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계; 상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계; 상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하지만, 상기 고분자 전해질층 상에서 리간드 교환 반응을 진행하는, 양자점 발광 다이오드 제조 방법을 제공한다.

[0052] 구체적으로, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계;는, 지방산(fatty acid)계 유기 리간드, 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드, 및 제1 유기 용매를 포함하는 전처리 용액과 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD)을 혼합하여, 상기 양자점의 표면을 전처리(pretreatment)하는 단계; 상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅하는 단계;  $R^1-\text{COOH}$ 로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 도포하여, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함한다.

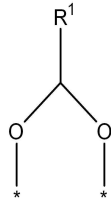
[0053] 보다 구체적으로, 상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성된다.

[0054] 또한, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최

중 부동태화층이 형성된다.

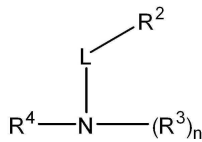
[화학식 1]  $ABX_3^1$

상기 화학식 1에서, A는  $CH_3NH_2$ ,  $NH_2CH=NH_1^*$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종이고, B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,  $X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이며, 상기  $NH_2CH=NH_1^*$ 의 \*표시가 B와 결합되는 것이다.



[화학식 2]

상기 화학식 2에서, 상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기이고, \*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이다.



[화학식 3]

상기 화학식 3에서, L은 C1 내지 C5 알킬렌기 중 어느 하나이고,  $R^2$  내지  $R^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고, n은 0 또는 1이다.

상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 각각 코팅하는 단계;는, 200 내지 6000 rpm의 회전 속도로 스핀코팅하는 것일 수 있다.

상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;는, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에, 상기 리간드 교환 용액을 도포하는 단계; 및 상기 도포된 리간드 교환 용액을 스핀코팅하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅하는 단계; 이전에, 상기 전처리된 양자점을 상기 리간드 교환 용액과 혼합하여, 상기 전처리된 양자점의 표면에서 일부 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 각 방법에 있어서, 상기 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;는, 투명 전극을 세척하는 단계; 및 상기 세척된 투명 전극을 자외선(UV) 및 오존( $O_3$ )으로 처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

또한 상기 각 방법에 있어서, 상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계;는, 폴리[9,9-비스(30-(N, N- 디에틸아미노)프로필)-2, 7-플로렌]-알트-2, 7-(9, 9-디옥틸플로렌)] (poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], PFN), 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine, PEI), 폴리에틸렌이민 에톡시레이트(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 중 1종, 또는 이들 중 2 종 이상의 고분자 전해질을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 전해질을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하고, 스핀코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.

그리고, 상기 각 방법에 있어서, 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;는, 상기 정공 수송층 상에, Al, Ag, Au, 또는 이들의 조합으로 이루어진 금속 박막을 증착하는 것일 수 있다.

본 발명의 구현예들에 대한 설명 중 앞서 설명한 내용 이외, 나머지 내용에 대한 설명은 당업계에 널리 알려진

바와 같다.

### 발명의 효과

- [0071] 본 발명의 구현예들에 따르면, 짧은 사슬 리간드로 표면이 부동태화된 양자점을 광 활성층이 도입함으로써, 상기 광 활성층의 표면 부동태화율이 높고, 그에 따른 광전자 방출 특성(photoemission property)이 우수하게 발현된다. 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 양자점 발광 다이오드는 일반적인 유기 발광 다이오드보다 성능이 향상된 것일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 다른 구현예들에서는, 상기 우수한 성능의 양자점 발광 다이오드를 제조하는 다양한 방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0074] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따라 표면이 부동태화된 양자점, 및 다른 일 구현예에 따른 양자점 표면의 부동태화 방법을 개략적으로 도시한 도면이다.
- 도 2는, 본 발명의 평가에 1에 따른 평가 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 평가에 2에 따른 평가 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 평가에 3에 따른 평가 결과들을 나타낸 것이다(스케일바: 100  $\mu$ m).
- 도 5는, 본 발명의 평가에 4에 따른 평가 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 6은, 본 발명의 평가에 5에 따른 평가 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 7은, 본 발명의 평가에 6에 따른 평가 결과들을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0075] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0077] 본 명세서에서 "치환"의 정의
- [0078] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [0079] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다. 구체적으로, 상기 치환된 C6 내지 C30 아릴기는 인접한 또다른 치환된 C6 내지 C30 아릴기와 융합되어 치환 또는 비치환된 플루오렌 고리를 형성할 수 있다.
- [0080] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0081] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0082] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한

이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.

- [0083] 상기 알킬기는 C1 내지 C20인 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자가 포함되는 것을 의미하며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0084] 상기 알킬기는 구체적인 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [0085] 본 명세서에서 "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미하고, 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0086] 본 명세서에서 "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.
- [0087] 보다 구체적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 및/또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페틸레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 플루라닐기, 치환 또는 비치환된 티오페닐기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조플루라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오페닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0089] 본 명세서에서 "결합"의 정의
- [0090] 본 명세서에서 결합이란, 특별한 정의가 없는 한, 분자 간의 결합 및 원자 간의 결합을 포함하는 개념이다. 구체적으로, 반데르발스의 힘(van der Waals forces), 공유 결합, 이온 결합, 배위 결합 등의 포함하는 넓은 개념을 의미한다.
- [0092] 본 발명의 구현예들
- [0093] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 페로브스카이트(perovskite) 기반 물질을 유기 발광 소자의 광 활성층(active layer)에 적용하여, 페로브스카이트 양자점 유기 발광 소자(perovskite quantum dot light emitting device, PeQLED)를 구현하기 위한 시도가 최근 이루어지고 있다.
- [0094] 그러나, 페로브스카이트 구조의 양자점 (perovskite quantum dot, 이하 PeQDs)을 단일 물질로써 광 활성층에 적용할 경우, 단색광을 발현할 뿐 다색(multicolored)광을 발현하기 어렵고, 용액 공정을 통해 대면적 소자로 구현하기 어려운 한계가 존재한다. 이에, PeQDs의 특성을 변화시키기 위한 방법이 필요하다.
- [0095] 이러한 필요성에 입각하여, 본 발명의 구현예들에서는, 짧은 사슬을 가진 유기 리간드로 하여금 PeQDs의 표면에 부동태막을 형성하여, PeQDs의 특성을 변화시키는 기술을 제시한다.
- [0096] 구체적으로, PeQDs의 표면을 부동태화하는 리간드(surface passivation ligand, 이하, "표면 부동태화 리간드"라 함)를 제어함으로써 그 광학적 특성(optical property)을 최적화하고, 상기 제어 방법으로써 짧은 사

슬 리간드로의 교환(short chain ligand exchange) 방법을 이용하여, 양자점 발광 다이오드를 구현하는 기술을 본 발명의 구현예들로 제시한다.

[0098] 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드

[0099] 우선, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 양자점 발광 다이오드는, 표면이 부동태화된 양자점이 광 활성층에 도입된 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드로, 다색(multicolored)광을 구현하는 대면적 소자가 될 수 있다. 이러한 의미에서, 상기 양자점층에 도입된 광 활성층을 양자점층이라 한다.

[0100] 광 활성층인 양자점층은, 상기 표면이 부동태화된 양자점이 포함됨으로써, 표면 부동태화율이 높고, 그에 따른 광전자 방출 특성(photoemission property)이 우수하게 발현된다. 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 양자점 발광 다이오드는 일반적인 유기 발광 다이오드보다 성능이 향상된 것일 수 있다.

[0101] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode); 상기 캐소드 상에 위치하는 전자 수송층; 상기 전자 수송층 상에 위치하는 양자점층; 상기 양자점층 상에 위치하는 정공 수송층; 및 상기 정공 수송층 상에 위치하는 애노드(anode);를 포함하는 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드(Quantum dot light emitting diode, QLED)를 제공한다.

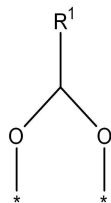
[0103] 짧은 사슬의 리간드들에 의해 표면이 부동태화된 PeQDs

[0104] 상기 양자점층에 포함된 물질은, 앞서 언급한 바와 같이 특정 화학식을 만족하는 짧은 사슬의 리간드들에 의해 표면이 부동태화된 PeQDs이다.

[0105] 구체적으로, 상기 표면이 부동태화된 양자점은, 하기 화학식 1로 표시되는 양자점; 및 상기 양자점의 표면에 위치하고, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는, 표면 처리층;을 포함한다:

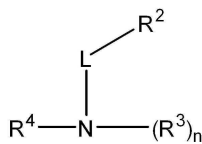
[0106] [화학식 1]  $ABX_3^1$

[0107] 상기 화학식 1에서, A는  $CH_3NH_3$ ,  $NH_2CH=NH_2$ , Cs, Rb, Ba, In, K, 및 Tl 중 1종의 원소이고, B는 Pb, Sn, Bi, Ag, Ge, 및 Zr 중 1종의 원소이고,  $X^1$ 는 F, Cl, Br, 및 I 중 1종의 원소이다,



[0108] [화학식 2]

[0109] 상기 화학식 2에서, 상기  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, \*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이다.



[0110] [화학식 3]

[0111] 상기 화학식 3에서, L은 C1 내지 C5알킬렌기 중 어느 하나이고,  $R^2$  내지  $R^4$ 는 각각, 수소, 중수소, 삼중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 및, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 중 어느 하나이고, n은 0 또는 1이다.

[0113] 표면 부동태화 리간드의 선택 근거

- [0114] 상기 표면이 부동태화된 양자점은, PeQDs의 표면 부동태화율(surface passivation ratio)을 최대화하여 표면 결함(surface defect)을 억제하기 위하여, PeQDs의 표면에 결합되는 리간드(surface binding ligand)의 사슬 길이(chain length)를 줄인 것이다.
- [0115] 구체적으로, 올레산 및 올레아민처럼 긴 사슬(예를 들어, C 15 이상)을 가진 유기 리간드들은, 용액 상태에서 PeQDs 표면으로부터 확산되어 나가는 속도(diffuse out rate)가 빠른 특성을 가진 것으로 알려져 있다.
- [0116] 이에, 긴 사슬의 유기 리간드로 부동태화된 PeQDs는, 용액 상태에서 긴 사슬의 유기 리간드가 빠르게 확산되어 나가, 표면 결함부(surface defect site)가 증가하게 되고, 광전자 방출 특성(photoemission property) 저하가 일어날 수 있다.
- [0117] 이러한 현상을 억제하기 위해, PeQDs 포함 용액(PeQDs solution)에 긴 사슬의 유기 리간드를 과량 첨가하여 리간드 확산율(ligand diffusion rate)을 낮추고, 발광 (Photoluminescence, PL) 특성을 향상시키는 연구가 알려져 있다.
- [0118] 그런데, 과량 첨가 후 남은 리간드(residual ligand)는 일종의 저항(insulating)으로 작용하기 때문에, 리간드의 과량 첨가는 본질적인 해결책이 되지 못한다.
- [0119] 한편, 사슬 길이가 짧은 리간드(예를 들어, C 10 이하)는, PeQDs 포함 용액의 용매에 용해되지 않으면서도, 확산율이 낮은 리간드이다. 이처럼 짧은 사슬의 리간드로 부동태화된 PeQDs는, 서로 다른 입자 간 간격(particle to particle distance)이 좁아 커플링(coupling)이 가능하며, 이에 따라 전자적 특성(electronic property)이 향상될 수 있다.
- [0120] 다만, 이처럼 짧은 사슬의 리간드로 PeQDs 표면을 부동태화하는 조건 형성이 어려워, 지금까지 관련 연구가 미흡하였다.
- [0122] 보다 구체적으로, 알킬(alkyl) 기반의 짧은 사슬 리간드(Short chain ligand)는, 그 끓는점(boiling point)이 낮기 때문에, 진공 조건(vacuum condition)에서 열에 의한 증발(thermal evaporation)이 일어나기 쉽고, 이에 따라 PeQDs의 표면에 직접 도입되기 어렵다.
- [0123] 이에, PeQDs의 표면에 알킬 기반의 짧은 사슬 리간드를 직접 도입할 경우, 그에 의한 표면 부동태화율이 낮고, 광전자 방출 특성(photoemission property)이 좋지 않다.
- [0124] 따라서, 강도(rigidity) 및 끓는점(boiling point)이 높으면서도 분자(molecule)의 길이가 짧은 조건의 리간드(ligand)를 도입할 필요가 있고, 상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 각 유기 리간드들은 이에 부합하다.
- [0125] 구체적으로, 상기 화학식 2으로 표시되는 유기 리간드는, 후술할 바와 같이  $R^1$ -COOH로부터 기인한 것이다. 상기  $R^1$ -COOH에서  $R^1$ 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이므로, 벤젠 고리(benzene ring)를 포함하는 유기 산(acid)이 된다. 이와 관련하여, 상기  $R^1$ -COOH 내 벤젠 고리의 존재로 인해, 동일한 탄소 수의 선형 알킬 사슬 리간드(alkyl chain ligand)보다 리간드의 짧다. 따라서, 상기  $R^1$ -COOH 및 이에 기인한 상기 화학식 2으로 표시되는 유기 리간드는, 동일한 탄소 수의 선형 알킬 사슬 리간드에 대비하여, 상대적으로 짧은 리간드의 길이를 가지면서도, 끓는점은 상대적으로 높다는 장점이 있다.
- [0126] 한편, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드도,  $R^2$  내지  $R^4$  중 적어도 하나의 치환기가, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다. 이 경우, 앞서 설명한 것과 동일한 원리로, 동일한 탄소 수의 선형 알킬 사슬 리간드에 대비하여, 상대적으로 짧은 리간드의 길이를 가지면서도, 끓는점은 상대적으로 높다는 장점이 있다.
- [0128] 화학식 2 및 3의 리간드들에 의한 PeQDs 표면 부동태화 형태
- [0129] 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드에서, \*표시는 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이다. 구체적으로,  $R^1$ -COOH로 표시되는 유기 리간드를 원료로 하여, 상기 PeQDs의 표면을 부동태화하는 공정 중 H가 제거되고 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드가 되어, \*표시가 된 부분들이 각각 상기 양자점의 표면에 결합되는 것이다. 그 구체적인 결합 형태는 배위 결합 혹은 이온 결합일 수 있다.

- [0130] 이와 독립적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드의 경우, N이 상기 양자점의 표면과 접하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드의 N과 상기 양자점의 표면과 결합하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 결합은, N의 비공유 전자쌍과 상기 양자점의 배위 결합일 수 있다.
- [0132] 한편, 상기 표면이 부동태화된 양자점 총량에 대해, 상기 양자점은 1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드는 1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 화학식 3로 표시되는 유기 리간드는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0133] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 대비 상기 화학식 3로 표시되는 유기 리간드의 중량비는 1/(99 내지 99/1)일 수 있다 (화학식 3로 표시되는 유기 리간드/ 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드).
- [0134] 상기 표면이 부동태화된 양자점 총량 중 각 구성의 함량, 그리고 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 대비 상기 화학식 3로 표시되는 유기 리간드의 중량비를 만족할 때, 상기 표면처리에 의한 효과가 적절히 발현될 수 있다.
- [0136] 양자점
- [0137] 상기 PeQDs(페로브스카이트 구조의 양자점)의 경우, 앞서 언급한 화학식 1을 만족하는 것이라면, 무엇이든 제한되지 않는다.
- [0138] 예를 들어, 메틸암모늄 납 할라이드(methylammonium lead halide), 포름아미디늄 납 할라이드(formamidinium lead halide, 메틸암모늄 주석 할라이드(methylammonium tin halide), 포름아미디늄 주석 할라이드(formamidinium tin halide) 등의 유기 할라이드계 페로브스카이트(organometal halide perovskite)일 수 있다.
- [0139] 또한, 세슘 납 할라이드(cesium lead halide), 세슘 주석 할라이드(cesium tin halide), 세슘 주석 할라이드(cesium silver halide), 루비듐 납 할라이드(rubidium lead halide), 루비듐 주석 할라이드(rubidium tin halide), 루비듐 은 할라이드(rubidium silver halide) 등의 무기계 페로브스카이트(all inorganic perovskite) 일 수 있다.
- [0141] 양자점의 직경, 부동태화층의 두께 및 면적 분포
- [0142] 상기 PeQDs(양자점)의 화학식과 무관하게, 그 직경은 3 내지 30 nm일 수 있다. 상기 부동태화층의 두께는 5 내지 500 nm일 수 있다. 상기 양자점의 직경 및 상기 표면처리층의 두께 범위를 각각 만족할 때, 발광성이 상승되는 효과를 취할 수 있다. 또한, 상기 양자점의 표면(100 sq%)에서, 상기 부동태화층은 1 내지 100 sq% 분포된 것일 수 있다.
- [0144] 양자점층의 두께, 면적 분포, 및 밀도
- [0145] 상기 양자점층은, 총 두께가 1 내지 300 nm일 수 있다. 이를 만족할 때, 소자 구동이 안정적일 수 있다. 다만, 상기 상한 두께를 초과하는 경우 캐리어(carrier) 주입에 문제가 있고, 상기 하한 두께 미만인 경우 피복률(film coverage)에 문제가 있다.
- [0146] 구체적으로, 상기 양자점층은, 1층의 두께가 1 내지 30 nm인 박막을 1 내지 10층 포함하는 것일 수 있다. 이는, 후술되는 제조 방법에 따른 것이며, 상기 박막 1층의 두께가 1 내지 30 nm를 만족하며, 10층 초과 박막이 형성될 수 없음을 평가에 3으로부터 확인할 수 있다.
- [0147] 또한, 상기 표면이 부동태화된 양자점은, 상기 양자점층 전면에서 균일하게 분포될 수 있다. 구체적으로, 상기 표면이 부동태화된 양자점은, 상기 양자점층의 전면 100 sq% 중 80sq% 이상 분포될 수 있다. 이 역시 후술되는 제조 방법에 따른 이점이다.
- [0149] 아울러, 상기 양자점층은, 총부피 100 부피% 중 상기 표면이 부동태화된 양자점이 80 내지 100 부피% 분포된 것

일 수 있다.

[0150] 위와 같은 두께, 면적 분포, 및 부피 분포 특성은, 10층 이내의 목적하는 박막 두께로, 결함이 거의 없이 균일한 표면 품질을 가지는 밀도 높은 양자점층의 구현, 나아가 우수한 성능의 양자점 발광 다이오드를 구현할 수 있음을 의미한다.

[0152] 양자점층 형성 방법의 개요

[0153] 상기 부동태화층은, 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0154] 구체적으로, 긴 사슬의 유기 리간드로 전처리된 PeQDs를 리간드 교환 용액으로 처리하여 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응을 유도하고, 그 결과 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs를 이용하여, 상기 전자 수송층 상에 상기 양자점층을 형성할 수 있다.

[0155] 이와 독립적으로, 긴 사슬의 유기 리간드로 전처리된 PeQDs를 상기 전자 수송층 상에 코팅한 후, 상기 전자 수송층 상에 코팅된 면에 리간드 교환 용액으로 처리하여 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응을 유도하고, 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 상기 전자 수송층 상에서 얻을 수 있다.

[0156] 상기 양자점 표면에 부동태화층을 형성하는 방법, 그리고 상기 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 형성하는 방법에 대해, 보다 자세한 내용은 후술하기로 한다.

[0158] 고분자 전해질층

[0159] 한편, 상기 전자 수송층 및 상기 양자점층 사이에 위치하는, 고분자 전해질층을 더 포함할 수 있다.

[0160] 이 경우, 긴 사슬의 유기 리간드로 전처리된 PeQDs를 리간드 교환 용액으로 처리하여 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응을 유도하고, 그 결과 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs를 이용하여, 상기 고분자 전해질층 상에 상기 양자점층을 형성할 수 있다.

[0161] 이와 독립적으로, 긴 사슬의 유기 리간드로 전처리된 PeQDs를 상기 전자 수송층 상에 코팅한 후, 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 면에 리간드 교환 용액으로 처리하여 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응을 유도하고, 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 상기 고분자 전해질층 상에서 얻을 수 있다.

[0162] 상기 고분자 전해질층은, 폴리[9,9-비스(30-(N, N- 디에틸아미노)프로필)-2, 7-플로렌]-알트-2, 7-(9, 9-디옥틸 플로렌)] (poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], PFN), 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine, PEI), 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 중 1종, 또는 이들 중 2 종 이상의 고분자 전해질로 이루어진 것일 수 있다.

[0164] 전자 수송층, 정공 수송층, 캐소드, 및 애노드

[0165] 이 외, 상기 양자점 발광 다이오드의 구성 요소에 관한 설명은 다음과 같다.

[0166] 상기 전자 수송층은, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 등의 금속 산화물(metal oxide) 계열의 나노입자, 나노와이어 혹은 박막이 적용될 수 있다. 또는, BCP(Bathocuproine), Bphene(Bathophenanthroline), TAZ(3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole), Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), TPBi(1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene), 및 T2T(1,3,5-triazine) 중 적어도 1종을 포함하는 박막인 것일 수 있다. 단, 이러한 설명은 예시일 뿐이다.

[0167] 상기 전자 수송층의 두께는, 5 내지 200 nm일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0168] 상기 정공 수송층은, a-NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-di-amine), NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-di-amine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HAT-CN(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile), PEDOT:PSS, CBP(4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), mCBP(amorphous\_ 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl),

Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene), 및 PVK(Poly(9-vinylcarbazole)) 중 적어도 1종을 포함하는 박막일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0169] 상기 정공 수송층의 두께는, 5 내지 200 nm일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0170] 한편, 상기 양자점층은, 그 일함수(work function)가 상기 고분자 전해질층에 의하여 제어되어, 광 주입율(electron injection rate)/정공 주입율(hole injection rate)의 비율이 조절될 수 있다.
- [0171] 아울러, 상기 양자점 층의 두께 대비 상기 고분자 전해질층의 두께가 0배 초과 2배 이하가 되도록 제어함으로써, 전자와 정공의 광활성층으로의 주입 비율을 거의 1 : 1 로 조절 가능하며, 이에 따라 소자의 효율을 높일 수 있다.
- [0173] 상기 캐소드는 투명전극을 포함하며, 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일 함수가 큰 물질로 이루어진 투명전극이 사용될 수 있다.
- [0174] 상기 일 함수가 큰 물질의 구체적인 예로는 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물을 들 수 있고, ZnO와 Al 또는 SnO<sub>2</sub>와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합을 들 수 있고, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜)(polyethylenedioxythiophene: PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0176] 상기 애노드는 음극 물질을 포함하여, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일 함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, LiF/Al, LiO<sub>2</sub>/Al, LiF/Ca, LiF/Al 및 BaF<sub>2</sub>/Ca과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0178] 양자점 발광 다이오드 성능 관련 패라미터
- [0179] 상기 양자점 발광 다이오드의 가시광선 스펙트럼 분석 시, 반치폭(full width at half maximum, FWHM)은, 10 내지 40 nm일 수 있다.
- [0180] 또한, 상기 양자점 발광 다이오드의 가시광선 스펙트럼 분석 시, 430 내지 720 nm 영역에서의 100 cd/m<sup>2</sup> 이상, 구체적으로 200 cd/m<sup>2</sup> 이상일 수 있다.
- [0181] 구체적으로, 후술되는 평가예와 같이, Red (680 nm) 영역에서는 200 cd/ m<sup>2</sup> 이상일 수 있고, Green (510 nm) : 300 cd/ m<sup>2</sup> 이상, Blue (488 nm) 영역에서는 300 cd/ m<sup>2</sup> 이상일 수 있어, 가시광 전 범위에서 우수한 전자 발광 강도를 얻을 수 있다.
- [0183] 인버트(invert) 구조의 양자점 발광 다이오드 제조 방법
- [0184] 이하에서는, 상기 양자점 표면에 부동태화층을 형성하는 방법, 그리고 상기 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 형성하는 방법에 대해, 앞서 언급한 내용에 더해 상세히 설명한다.
- [0186] 구체적으로, 상기 양자점 표면에 부동태화층을 형성하는 방법과 관련하여, 일단 긴 사슬 리간드로 PeQDs의 표면을 부동태화하여 전처리층을 형성한 후, 리간드 교환 반응을 통해 PeQDs의 표면에서 긴 사슬 리간드를 제거하고 짧은 사슬 리간드로 하여금 부동태화하는 두 가지 방법을 제시한다. 상기 화학식 2 및 3의 리간드들은 PeQDs의 표면에 직접 도입되기에는 사슬 길이가 길어 소자 내부 저항이 높아지는 문제가 있기 때문이다.
- [0187] 이와 관련하여, 상기 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 형성하는 방법도 두 가지가 된다.

[0188]

[0189] 구체적으로, 도 1은 본 발명의 구현예들을 설명하기 위한 개략도이며, 이하 도 1을 토대로 상세한 설명을 기술한다.

[0190] 도 1의 (a) 및 (b)는, 상기 고분자 전해질층과 별도로, 긴 사슬의 유기 리간드로 전처리된 PeQDs를 리간드 교환 용액으로 처리하여 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응을 유도하고, 그 결과 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs로 상기 양자점층을 형성하는 방법이다,

[0191] 또한, 도 1의 (c)는, 긴 사슬의 유기 리간드로 전처리된 PeQDs를 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅한 후, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 면에 리간드 교환 용액으로 처리하여 고체 상 리간드 교환 (solid-state ligand exchange, SLE) 반응을 유도하고, 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에서 얻는 방법이다.

[0193] (1)전자 수송층 또는 고분자 전해질층과 별도로 양자점 표면을 부동태화하는 경우

[0195] 우선, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층과 별도로 상기 양자점 표면을 부동태화하는 방법은, 지방산 (fatty acid)계 유기 리간드, 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드, 및 제1 유기 용매를 포함하는 전처리 용액과 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD)을 혼합하여, 상기 양자점의 표면을 전처리(pretreatment)하는 단계;  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드, 하기 화학식 2으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액과 상기 전처리된 양자점을 혼합하여, 상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함한다.

[0196] 보다 구체적으로, 상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성된다.

[0197] 또한, 상기 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성된다.

[0199] 전처리층의 형성 공정

[0200] 구체적으로, 상기 PeQDs의 표면에 전처리층을 형성하는 공정은, 상기 긴 사슬 리간드로 지방산(fatty acid)계 유기 리간드 및 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드를 사용하고, 용매(구체적으로, 제1 유기 용매)를 사용하는 용액 공정으로 수행된다.

[0201] 이때, 상기 지방산계 유기 리간드로는, 당업계에 알려진 모든 지방산계 유기 리간드 중 1종, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 올레인산(Oleic acid), 스테아르산(Stearic acid) 등이 있다.

[0202] 상기 지방 아민계 유기 리간드로는, 당업계에 알려진 모든 지방 아민계 유기 리간드 중 1종, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 올레일아민(Oleyamine), 도데실 아민(Dodecyl amine) 등이 있다.

[0203] 또한, 상기 제1 유기 용매로는, 헥산(hexane), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 옥테인(octane), 클로로포름(chloroform), 클로로벤젠(chlorobenzene), 다이클로로벤젠(dichlorobenzene), 오르소-자일렌(ortho-xylene), 메타-자일렌(meta-xylene), 및 파라-자일렌(para-xylene) 중 1종, 또는 이들 중 2종 이종의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0204] 보다 구체적으로, 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방 아민계 유기 리간드를 상기 제1 유기 용매 내에서 혼합하여 전처리 용액을 제조하고, 상기 전처리 용액과 상기 PeQDs를 혼합하여 상기 PeQDs의 표면을 전처리할 수 있다.

[0205] 이와 관련하여, 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방 아민계 유기 리간드는 총 0.00001 내지 20 부피% 포함

되고, 상기 제1 유기 용매가 잔부로 포함되도록 하여, 총 부피 100 부피%인 전처리 용액을 제조할 수 있다.

[0206] 이러한 조성을 만족하는 전처리 용액은, 상기 양자점 직경 대비 적절한 두께의 전처리층을 형성하고, 후술되는 리간드 교환 반응에 의해 제거되기에 적절할 수 있다. 그러나, 상기 20 부피%를 초과하는 경우 전처리층의 두께가 지나치게 두꺼워져 양자점이 분해되는 문제가 있고, 0.00001 부피% 미만일 경우 전처리층의 두께가 지나치게 얇아지는 문제가 있다.

#### [0208] 리간드 교환 반응

[0209] 이후, 상기 전처리된 PeQDs의 리간드 교환 반응은, 액상 또는 고상인 조건에서 수행될 수 있다. 상기 리간드 교환 반응 조건은, 상기 전처리된 PeQDs가 상기 제1 용매 내 분산된 상태(액상)와, 상기 전처리된 PeQDs가 건조된 상태(고상)에 따라 구분된다.

[0210] 상기 조건에 무관하게, 상기 전처리된 PeQDs에 리간드 교환 용액을 적용하여, 상기 PeQDs의 표면에서 전처리층을 제거하고 최종 표면처리층을 형성한다.

[0211] 이때, 상기 리간드 교환 용액은, 상기 전처리층과 교환될 짧은 사슬 리간드들과, 용매(제2 유기 용매)를 포함한다.

#### [0213] 리간드 교환 반응에 사용되는 리간드

[0214] 여기서, 상기 전처리층과 교환된 짧은 사슬 리간드들은, 상기 PeQDs의 표면에서 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드가 되는 것이다.

[0215] 이와 관련하여,  $R^1$ -COOH로 표시되는 유기 리간드는, 상기 제2 용매 내에서 H가 제거되고, 상기 PeQDs의 표면에서 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드가 될 수 있다. 이에, 상기  $R^1$ -COOH로 표시되는 유기 리간드를 상기 리간드 교환 용액에 적용한다.

[0216] 한편, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는, 상기 제2 용매 내에서 화학적 변화 없이, 상기 PeQDs의 표면에 부착된다. 이에, 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 상기 리간드 교환 용액에 적용한다.

#### [0218] 리간드 교환 반응에 사용되는 용매

[0219] 앞서 설명한 바와 같이, 긴 사슬 리간드는 용매의 종류와 무관하게 용해도가 높고, 이에 따라 PeQDs의 표면에서 확산되어 나가기 쉽다. 이에, 상기 전처리층을 제거하기 위한 목적이라면, 상기 제2 용매로 어떠한 용매를 사용하여도 무관할 것이다.

[0220] 하지만 본 발명의 구현예에서는, 상기 전처리층과 교환된 짧은 사슬 리간드들에 대한 용해도가 낮은 용매를 주 용매(main solvent)로 선택하여, 상기 PeQDs의 표면에서 상기 긴 사슬 리간드를 확산되어 나가게끔 하고, 상기 짧은 사슬 리간드들이 상기 PeQDs의 표면에 부동태화되게끔 하였다. 물론, 상기 주용매는 상기 PeQDs에 대한 분산성이 좋아야 한다. 예를 들어, 상기 주용매는 헥산(hexane), 옥탄(octane), 헵탄(heptane), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0221] 이때, 상기 제2 용매로 상기 주용매만 사용하여도 무방하지만, 상기 주용매에 더해 부용매를 사용함으로써 상기 짧은 사슬 리간드들의 용해도를 높일 수 있다. 예를 들어, 상기 부용매는, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene, o, m and p-xylene), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0222] 만약 상기 제2 용매로 상기 주용매 및 상기 부용매를 모두 사용할 경우, 상기 주용매에 대한 상기 부용매의 부피비는 1/99 내지 99/1로 제어할 필요가 있다. 이러한 범위를 만족할 때, 상기 짧은 사슬 리간드들에 대해, 상기 주용매에 의한 확산을 제어 및 상기 부용매에 의한 용해도 제어가 적절히 조화를 이룰 수 있다.

[0223] 다만, 상기 범위 초과로 상기 부용매가 과량 포함될 경우, 오히려 상기 주용매 함량이 줄어들어 상기 짧은 사슬 리간드들의 확산율이 증가하고, 이로 인해 최종 부동태화된 PeQDs에 있어서 표면 결함이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

- [0224] 상기 범위 미만으로 상기 부용매가 소량 포함 되더라도 문제는 없지만, 상기 부용매에 의한 효과는 미미할 수 있다.
- [0226] 리간드 교환 반응 용액 내 각 물질의 함량
- [0227] 상기 리간드 교환 용액에서, 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드 대비 상기 화학식 3로 표시되는 유기 리간드의 부피비는 1/ 99 내지 99/1일 수 있다 (화학식 3로 표시되는 유기 리간드/ 상기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드).
- [0228] 이는, 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드 및 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는, 상기 PeQDs의 표면을 최종적으로 부동태화하는 리간드가 되어, 앞서 최종 표면처리층의 조성을 고려한 것이다.
- [0229] 한편, 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드 및 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는 총 0.00001 내지 20 부피% 포함되고, 상기 제2 유기 용매가 잔부로 포함되도록 하여, 총 부피 100 부피%인 전처리 용액을 제조할 수 있다.
- [0230] 상기 리간드 교환 용액은, 상기 전처리된 PeQDs의 표면에서 전처리층을 제거함과 동시에, 상기 양자점 직경 대비 적절한 두께로 최종 부동태화층을 형성하기에 적절할 수 있다. 그러나, 상기 20 부피%를 초과하는 경우 최종 부동태화층의 두께가 지나치게 두꺼워져 양자점이 분해되는 문제가 있고, 0.00001 부피% 미만일 경우 최종 부동태화층의 두께가 지나치게 얇아지는 문제가 있다.
- [0232] 리간드 교환 용액의 적용량
- [0233] 상기 리간드 교환 용액 1mL 당, 상기 전처리된 양자점은 0.1 내지 100 mg을 혼합할 수 있다.
- [0234] 이를 만족할 때, 상기 양자점의 직경 대비 적절한 두께의 전처리층을 형성할 수 있다. 그러나, 상기 100 mg을 초과하는 경우 상기 용액 내 각 물질의 분산성이 감소하는 문제가 있고, 0.1 mg 미만일 경우 상기 양자점의 분해가 쉽게 일어나는 문제가 있다.
- [0236] 다만, 상기 액상인 조건에서 리간드 교환 반응을 진행할 경우, 반응이 어느 진행된 후 반응 용액이 콜로이드 특성(colloidal property)을 잃어버리고, PeQDs의 침전(precipitation)이 발생할 수 있다. 이러한 현상은 리간드 교환 반응에 사용되는 리간드의 사슬 길이가 짧은 것에 기인한다.
- [0237] 이에, 상기 액상인 조건에서 리간드 교환 반응을 진행할 경우, 그 공정 조건을 민감하게 제어할 필요가 있다.
- [0239] **(2)전자 수송층 또는 고분자 전해질층에서 양자점 표면을 부동태화하는 경우**
- [0240] 한편, 상기 고상인 조건에서 리간드 교환 (solid-state ligand exchange) 반응을 진행하면, 공정 제어가 수월해질 수 있다.
- [0241] 구체적으로, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 상기 전처리된 PeQDs를 코팅한 뒤(고상), 상기 전처리된 PeQDs로 코팅된 전자 수송층 또는 고분자 전해질층 상에 상기 리간드 교환 용액을 도포할 수 있다. 이 경우, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 PeQDs의 표면에서 리간드 교환 반응이 유도되고, 상기 짧은 사슬 리간드에 의한 부동태화율이 더욱 우수해질 수 있다.
- [0242] 이와 관련하여 후술되는 평가예에서는, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에서 리간드 교환 반응을 진행하여, 짧은 사슬의 리간드로 표면이 부동태화된 양자점을 제조함과 동시에, 이처럼 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 박막이 원하는 두께로 균일하게 형성됨을 확인하였다. 이는, 전자 수송층 또는 고분자 전해질층뿐만 아니라 임의의 기판 상에서, 10층 이내의 목적하는 박막 두께인 양자점층을 형성하고, 결함이 거의 없이 균일한 표면 품질을 달성하여, 우수한 성능의 양자점 발광 다이오드를 구현할 수 있음을 의미한다.

- [0244] 보다 구체적으로, 상기 양자점 표면의 부동태화를 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에서 진행하는 방법은, 지방산(fatty acid)계 유기 리간드, 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드, 및 제1 유기 용매를 포함하는 전처리 용액과 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물을 포함하는 양자점(Perovskite Quantum Dot, PeQD)을 혼합하여, 상기 양자점의 표면을 전처리(pretreatment)하는 단계; 상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅하는 단계;  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드, 상기 화학식 2으로 표시되는 유기 리간드, 및 제2 유기 용매를 포함하는 리간드 교환 용액을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 도포하여, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;를 포함한다.
- [0245] 상기 양자점의 표면을 전처리하는 단계;에서, 상기 양자점의 표면에 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방아민계 유기 리간드를 포함하는 전처리층이 형성된다.
- [0246] 또한, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 리간드 교환 반응을 유도하는 단계;에서, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성된다:
- [0248] 전처리층의 형성 공정
- [0249] 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에서 리간드 교환 반응을 진행함에 있어서도, 상기 PeQDs를 전처리하는 방법은 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층과 별도로 전처리하는 경우와 같다. 이에 대한 내용은 전술한 바와 같아, 상세한 설명을 생략한다.
- [0251] 전처리된 PeQDs를 고분자 전해질층 상에 코팅하는 공정
- [0252] 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 상기 전처리된 PeQDs를 코팅하는 방법은, 스핀 코팅(spin coating), ?K 코팅(deap coating) 등일 수 있다. 물론 이러한 코팅 방법은 용액법의 일종이기에, 코팅에 사용된 용매를 제거한 후 건조된 상태(고상)에서 상기 리간드 교환 용액을 도포하여야 한다.
- [0253] 예를 들어, 상기 스핀 코팅을 위한 용액은, 상기 제2 유기 용매를 용매로 사용하여, 상기 전처리된 PeQDs를 분산시킨 것일 수 있다.
- [0254] 구체적으로, 상기 제2 용매 1 mL 당 상기 전처리된 PeQDs를 0.1 내지 100 mg의 농도가 되도록 분산시킨 용액을, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 스핀 코팅할 수 있다.
- [0255] 상기 전처리된 양자점을 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅하는 단계;는, 200 내지 6000 rpm의 회전 속도로 스핀코팅하는 것일 수 있다.
- [0257] 전처리된 PeQDs의 일부 리간드 교환 반응
- [0258] 한편, 상기 전처리된 PeQDs로 코팅된 전자 수송층 또는 고분자 전해질층 상에 상기 리간드 교환 용액을 도포할 경우, 상기 리간드 교환 용액에 의해 상기 전처리된 PeQDs 자체가 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에서 씻겨나갈 수 있다(wash out). 이는, 상기 전처리된 PeQDs의 표면에 위치하는 긴 사슬 리간드에 기인한 것이다.
- [0259] 이에, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 상기 전처리된 PeQDs를 코팅하기 전에, 상기 전처리된 PeQDs과 상기 리간드 교환 용액을 반응시켜, 상기 PeQDs의 표면에서 긴 사슬 리간드 일부를 제거하고, 상기 짧은 사슬 리간드 일부를 부동태화하여, 중간 부동태화층을 형성할 수 있다.
- [0260] 이때 상기 전처리된 양자점의 흡광도가 0.1 일 때를 100 부피% 기준으로 하여, 상기 리간드 교환 용액 0.5 vol% 내지 20 vol% 를 상기 전처리된 양자점과 혼합할 수 있다.상기 중간 부동태화층이 형성된 PeQDs를 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅하고, 그러한 전자 수송층 또는 고분자 전해질층 표면에 상기 리간드 교환 용액을 도포할 경우, 얻어지는 최종 부동태화층에 있어서 상기 짧은 사슬 리간드에 의한 부동태화율이 더

욱 우수할 수 있다.

[0262] 최종 리간드 교환 반응

[0263] 상기 액상 또는 고상 조건이나, 상기 중간 부동태화층 형성 공정을 포함하는지 여부 등과 무관하게, 최종 리간드 교환 반응은 전자 수송층 또는 상고분자 전해질층 상에서 진행된다.

[0264] 구체적으로, 상기 전처리된 PeQDs, 또는 상기 일부 리간드 교환 반응된 PeQDs가 코팅된 전자 수송층 또는 고분자 전해질층 상에, 앞서 설명한 리간드 교환 용액을 도포할 수 있다.

[0265] 이에 따라, 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 코팅된 양자점의 표면에서 전처리층이 제거됨과 동시에, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 리간드 및 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드를 포함하는 최종 부동태화층이 형성될 수 있다:

[0266] 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에 상기 리간드 교환 용액을 도포하는 방법은, 스핀 코팅(spin coating), ?K 코팅(deap coating) 등일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0267] 한편, 상기 리간드 교환 용액의 구성 물질 및 그 함량에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0269] 잔류 리간드 제거 공정

[0270] 상기 최종 부동태화층을 형성한 이후 잔류 리간드를 제거하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[0271] 앞서 설명한 부용매는, 상기 잔류 리간드를 제거하는 세척 용액으로 사용될 수 있다. 상기 전자 수송층 또는 상기 고분자 전해질층 상에서 상기 최종 부동태화층을 형성한 경우에는, 그 전자 수송층 또는 고분자 전해질층 상에 상기 세척 용액을 도포한 후 스핀 코팅하는 방법을 이용할 수 있다.

[0273] **(1)두 가지 방법에 공통되는 설명들**

[0274] 본 발명의 구현예들은, 상기 양자점 표면에 부동태화층을 형성하는 방법, 그리고 상기 최종 부동태화된 양자점을 포함하는 양자점층을 형성하는 방법에 무관하게, 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계; 상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계; 상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계; 상기 양자점층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계; 및 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;를 포함하거나, 상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계; 및 상기 고분자 전해질층 상에 양자점층을 형성하는 단계; 대신, 상기 전자 수송층 상에 양자점층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0275] 상기 각 방법에 있어서, 상기 투명 전극을 포함하는 캐소드(cathode)를 준비하는 단계;는, 투명 전극을 세척하는 단계; 및 상기 세척된 투명 전극을 자외선(UV) 및 오존(O<sub>3</sub>)으로 처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0276] 또한, 상기 캐소드 상에 전자 수송층을 형성하는 단계;는, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, 등으로 구성된 금속 산화물(metal oxide) 계열의 나노입자, 나노와이어를 사용하여, 용액 공정, 증착 공정, ALD 공정, 또는 CVD 공정을 적용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0277] 상기 각 방법에 있어서, 상기 정공 수송층 상에 애노드(anode)를 형성하는 단계;는, Al, Ag, Au, 또는 이들의 조합의 물질을 사용하여, 용액 공정, 또는 증착 공정을 적용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0278] 한편, 상기 전자 수송층 상에 고분자 전해질층을 형성하는 단계;는, 폴리[9,9-비스(30-(N, N- 디에틸아미노)프로필)-2, 7-플로렌)-알트-2, 7-(9, 9-디옥틸플로렌)] (poly[(9,9-bis(30-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], PFN) , 폴리에틸렌 이민 (polyethylene imine, PEI), 폴리에틸렌 이민 에톡시레이티드(polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 중 1종, 또는 이들 중 2 종 이상의 고분자 전해질을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 전해질을 포함하는 용액을 상기 전자 수송층 상에 도포하고, 스핀코팅하는 단계;를 포함할 수 있다.

- [0280] 본 발명의 구현예들에 대한 설명 중 앞서 설명한 내용 이외, 나머지 내용에 대한 설명은 당업계에 널리 알려진 바와 같다.
- [0283] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0285] **I. PeQDs의 물성 평가**
- [0287] **제조예 1 (PeQDs 표면의 부동태화)**
- [0289] (1)전처리 공정
- [0290] PeQDs로는 화학식  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, I, \text{ and } Br$ )이고, 입자 직경이 9 nm 인 것을 사용하였다.
- [0291] 또한 지방산(fatty acid)계 유기 리간드로는 올레인산(Oleic acid)을 사용하고, 지방아민(fatty amine)계 유기 리간드로는 올레일아민(Oleyamine)을 사용하고, 및 제1 유기 용매로는 헥산(hexane)을 사용하여, 전처리 용액을 제조하였다.
- [0292] 상기 전처리 용액 총 부피 100 부피%에서, 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방 아민계 유기 리간드는 2.5 부피% 포함되고, 상기 제1 유기 용매는 잔부로 포함되게끔 하였다. 또한 상기 전처리 용액 내 지방산계 유기 리간드/ 지방 아민계 유기 리간드의 부피비는 1/ 1이 되게 하였다.
- [0293] 상기 전처리 용액 1 mL 당 상기 PeQDs를 40 mg 투입하여, 상기 PeQDs 표면에 전처리층을 형성하였다. 상기 전처리 층은 상기 지방산계 유기 리간드 및 상기 지방 아민계 유기 리간드를 포함하는 것이다.
- [0295] (2)리간드 교환 용액의 제조
- [0296]  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드로 벤조산(benzoic acid,  $C_6H_5COOH$ )을 사용하고, 전술한 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드로는 화학식  $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 인 아민계 리간드를 사용하고, 제2 유기 용매로는 벤젠/옥탄이 1/ 9 의 부피비로 혼합된 것을 사용하여, 다음과 같이 두 가지 리간드 교환 용액을 제조하였다.
- [0297] 1) 상기 리간드 교환 용액 총 부피 100 부피%에 대해, 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드 및 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는 총 1.25 부피% 포함되고, 상기 제2 유기 용매는 잔부로 포함되게끔 하였다. 또한 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드/상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는 1/1의 부피비가 되게 하였다.
- [0298] 2) 상기 리간드 교환 용액 총 부피 100 부피%에 대해, 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드 및 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는 총 5 부피% 포함되고, 상기 제2 유기 용매는 잔부로 포함되게끔 하였다. 또한 상기  $R^1-COOH$ 로 표시되는 유기 리간드/상기 화학식 3으로 표시되는 유기 리간드는 1/1의 부피비가 되게 하였다.
- [0300] (3)일부 리간드 교환 반응
- [0301] 상기 두 가지 리간드 교환 용액 각각, 상기 전처리된 PeQDs과 반응시켰다.
- [0302] 구체적으로, 상기 리간드 용액 1 mL 당 상기 전처리된 PeQDs를 40 mg 투입하였다. 이에 따라, 상기 PeQDs의 표면에서 긴 사슬 리간드 일부를 제거하고, 상기 짧은 사슬 리간드 일부를 부동태화하여, 중간 부동태화층을 형성하였다.

[0304] **(4)최종 리간드 교환 반응**

[0305] ITO 로 코팅된 유리 소재이며, 총 두께가 1.0 T인 기판을 사용하여, 그 기판 상에서 최종 리간드 교환 공정을 진행하였다.

[0306] 이를 위해, 상기 중간 부동태화층이 형성된 PeQDs는, 상기 제2 용매 1 mL당 40mg 분산시켜, 코팅 용액을 제조하였다.

[0307] 상기 코팅 용액 40 uL를 취하여 상기 기판 상에 스핀코팅하고, 건조시켜 40 nm 두께의 박막을 형성하였다.

[0308] 상기 기판 상에 형성된 박막에, 상기 두 가지 리간드 교환 용액을 각각, 스핀코팅 방법으로 50 uL 도포하였다, 이에 따라, 최종 리간드 교환 반응을 진행하였다.

[0309] 이에 따라, 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs를 포함하는 박막이 형성된 기판을 수득하였다.

[0311] **(5)잔류 리간드 제거 공정**

[0312] 최종 리간드 교환 공정이 진행된 기판에 대해, 벤젠을 도포하고 스핀코팅하여, 세척(wash) 공정을 진행하였다.

[0313] 이에 따라, 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs를, 기판 상에서 수득하였다.

[0315] **제조비교예 1 (전처리층이 형성된 PeQDs)**

[0316] 상기 제조예 1에서, 전처리 공정까지 수행한 후 세척하여, 전처리층이 형성된 PeQDs를 수득하였다.

[0318] **평가예 1**

[0319] PeQDs의 표면처리 유무에 따른 형상 및 표면 특성을 평가하기 하였다.

[0321] **(1) TEM 이미지**

[0322] 도 2에서, (a)는 제조비교예 1, (b) 및 (c)는 제조예 1에 관한 TEM 이미지로, 각각의 표면 상태를 확인할 수 있다.

[0323] 구체적으로, 제조비교예 1의 표면은 oleic acid 및 oleylamine 이고, 제조예 1에서 1.25 부피%의 리간드 교환 용액으로 부동태화된 표면은 benzoic acid 및 4-phenylbutylamine 이고, 제조예 1에서 5 부피%의 리간드 교환 용액으로 부동태화된 표면은 benzoic acid 및 4-phenylbutylamine 임을 알 수 있다.

[0325] **(2) FT-IR 분석**

[0326] 한편, 도 2의 (d) 및 (e) 는, 전처리층이 형성된 PeQDs, 중간 부동태화층이 형성된 PeQDs, 및 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs에 대한 FT-IR 분석 결과로, 각 표면에 위치하는 리간드를 확인할 수 있다.

[0327] 구체적으로, 도 2의 (d)은 1300 내지 3200  $\text{cm}^{-1}$  영역에서의 투과도(transmittance)를 보여주며, 이를 통해 전체적인 피크 모양(shape)과 이동(shift)를 평가할 수 있다.

[0328] 도 2의 (d)에서, 전처리층이 형성된 PeQDs는 2840 내지 2959  $\text{cm}^{-1}$  영역의 피크로부터 긴 사슬(long chain)을 가진 리간드의 존재를 알 수 있다. 또한, 중간 부동태화층이 형성된 PeQDs 는 2840 내지 2959  $\text{cm}^{-1}$  영역의 피크가 감소하고, 1395  $\text{cm}^{-1}$  위치의 피크가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0329] 한편, 최종 부동태화층(5 부피%의 리간드 교환 용액으로 부동태화)이 형성된 PeQDs 는, 상기 중간 부동태화층이 형성된 PeQDs에 대비하여, 2840 내지 2959  $\text{cm}^{-1}$  영역의 피크 감소폭이 증가하고, 1395  $\text{cm}^{-1}$  위치의 피크의 증가

폭도 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0330] 위와 같은 결과를 통하여, 긴 사슬의 리간드가 짧은 리간드로 치환되는 것을 알 수 있다.

[0331] 아울러, 도 2의 (e)는 1300 내지 1800  $\text{cm}^{-1}$  영역에서의 투과도(transmittance)를 보여주며, 특히 최종 부동태 화층이 형성된 PeQDs는 1395  $\text{cm}^{-1}$  위치에서의 피크가 두드러짐을 확인할 수 있다.

[0332] 전처리층이 형성된 PeQDs는 1395  $\text{cm}^{-1}$  위치에서의 피크가 미세하고, 중간 부동태화층이 형성된 PeQDs는 1395  $\text{cm}^{-1}$  위치에서의 피크가 점차 나타난다.

[0333] 이러한 1395  $\text{cm}^{-1}$  위치에서의 피크를 통해, 리간드 교환 반응을 입증할 수 있다.

## [0335] 평가예 2 (TCSPC 결과를 통한 광 발광 평가)

[0336] 리간드 교환에 따른 광학적 특성을 평가하기 위해, TCSPC (time correlated single photon counting) 분석을 실시하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0338] (1) 우선, 도3의 (a)에서는, 빨강색(Red), 초록색(Green), 및 파랑색(Blue) PeQDs를 사용함에 따라, 상대적인 광 발광 강도(photoluminescence intensity, PL intensity)를 확인하였다.

[0339] 구체적으로, 발광색에 따라, 표면 부동태화 대상인 양자점을 달리 선택하였다. 빨강색(Red)은  $\text{CsPbI}_3$ , 초록색(Green)은  $\text{CsPbBr}_3$ , 그리고 파랑색(Blue)은  $\text{CsPbClBr}_2$ 을 선택하고, 각각 제조예 1과 동일한 공정으로 전처리 - 일부 부동태화 - 최종 부동태화 공정을 순차적으로 수행하였다.

[0340] 다만, 각각의 리간드 교환 용액 내 리간드 함량을 1 부피%, 1.25부피%, 5 부피%, 10 부피%, 및 15 부피%로 다양하게 하였다.

[0341] 이와 별도로, 각 발광색별 양자점에 대해, 제조예 1의 전처리 공정까지만 수행하여, 전처리된 각각의 양자점을 수득하였다.

[0342] 그 결과, 도3의 (a)에서는, 흡광 및 발광 분석을 통해, 실험에 이용된 양자점의 밴드갭을 확인할 수 있다

[0344] (2) 또한, 도 3의 (b)에서는, 리간드 사슬 길이 및 구조에 따른 차이를 확인하였다.

[0345] 구체적으로, 양자점으로  $\text{CsPbBr}_3$  을 선택하였다. 또한, 전처이용 유기 리간드 중 아민계로 알킬 아민(alkyl amine)계 또는 벤질 아민(benzyl amine)계 유기 리간드를 각각의 유기 리간드의 사슬을 구성하는 탄소수를 6, 8, 12, 16, 18 등으로 다양하게 하였다. 그리고 benzoic acid 및 상기 각각의 아민계 리간드를 1/1의 부피비(benzoic acid/아민계)로 혼합한 것을 전처이용 유기 리간드로 사용하여, 제조예 1의 전처리 공정까지만 수행하고, 동결 건조(freeze dry)한 것을 분석 대상으로 하였다.

[0346] 그 결과, 도3의 (b)에서는, 리간드의 탄소수에 따른 발광 성능을 확인할 수 있었고, 방향족 리간드(aromatic)에 대해 실험한 최소의 탄소수개수에서일 때 최대의 발광 특성을 유지함을 확인할 수 있었다.

[0348] (3) 도 3의 (c)에서는, 양자점의 화학식 및 리간드 함량에 따라 발광 세기 비교를 진행하였다.

[0349] 구체적으로, 발광색에 따라, 표면 부동태화 대상인 양자점을 달리 선택하였다. 빨강색(Red)은  $\text{CsPbI}_3$ , 초록색(Green)은  $\text{CsPbBr}_3$ , 그리고 파랑색(Blue)은  $\text{CsPbClBr}_2$ 을 선택하고, 각각 제조예 1과 동일한 공정으로 전처리 - 일부 부동태화 - 최종 부동태화 공정을 순차적으로 수행하였다.

[0350] 다만, 각각의 리간드 교환 용액 내 리간드 함량을 5 부피%, 10 부피%, 및 15 부피%로 다양하게 하였다.

[0351] 이와 별도로, 각 발광색별 양자점에 대해, 제조예 1의 전처리 공정까지만 수행하여, 전처리된 각각의 양자점을

수득하였다.

[0352] 그 결과, 도3의 (c)에서는, 리간드 비율에 따른 발광 특성 분석을 통해, 최적화된 리간드 비율을 확인할 수 있다

[0354] (d) 도 3의 (d)에서는, 양자점의 리간드 교환 용액 농도에 따른 특성을 확인하였다. 구체적으로, 제조예 1의 두 가지 표면 부동태화된 PeQDs와, 제조비교예 1에 대해, PL decay lifetime 분석을 통하여, 리간드 처리에 의한 표면 결함(defect) 제어 특성을 확인할 수 있다

### [0356] 평가예 3 (기판 코팅 특성 평가)

[0357] 두 가지 기판 상에 각각, 제조예 1과 동일한 공정으로, 최종 부동태화층이 형성된 PeQDs를 포함하는 박막을 형성하였다.

[0358] 구체적으로, 상기 두 가지 기판은 (기판 1: 소재, 두께) 및 (기판 2: 소재, 두께)이다.

[0359] 양자점으로는 CsPbBr<sub>3</sub> 을 선택하고, 제조예 1과 동일한 공정으로 전처리한 후, 각각의 기판에 코팅하기 전, 일부 리간드 교환 반응을 진행하였다. 그 다음, 일부 리간드 교환된 PeQDs 용액을 각각의 기판에 스핀코팅하고, 잔류 리간드를 제거하는 공정으로부터 형성된 박막을 하나의 층(1 layer)이라고 지칭하기로 하였다.

### [0361] (1)박막 두께 측정

[0362] 상기 각각의 기판 상에서, 상기 박막 형성 공정을 수회 반복하여, 13 층의 박막을 형성하면서, 3층, 5층, 7층, 10층, 및 13층일 때, 박막 및 기판의 총 두께를 측정하였다.

[0363] 그 측정 결과는, 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

|      | 3층    | 5층    | 7층     | 10층    | 13층    |
|------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 기판 1 | 53 nm | 82 nm | 139 nm | 163 nm | 45 nm  |
| 기판 2 | 55 nm | 85 nm | 135 nm | 174 nm | 142 nm |

[0367] 표 1에 따르면, 기판의 종류 및 두께와 무관하게, 10층의 박막이 형성될 때까지는, 박막 및 기판의 총 두께가 일정한 경향을 보이며 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 각 층의 박막 두께가 12 내지 30 nm 범위로 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0368] 다만, 10층 초과 박막이 형성되면, 오히려 박막 및 기판의 총 두께가 감소하기 시작하여, 10층 이내로 박막을 형성할 필요가 있다.

[0369] 이를 통해, 본 발명의 구현예들에 따르면, 기판 상에서 리간드 교환 반응을 진행하여, 짧은 사슬의 리간드로 표면이 부동태화된 양자점을 제조함과 동시에, 이처럼 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 박막을 원하는 두께로 형성할 수 있음을 알 수 있다. 이는, 임의의 기판 상에서, 10층 이내의 목적하는 박막 두께로 양자점층을 형성하여, 우수한 성능의 양자점 발광 다이오드를 구현할 수 있음을 의미한다.

### [0371] (2)형광 현미경 이미지

[0372] 한편, 상기 평가예 3의 공정에서, ITO 기판 상에 박막 3층을 형성한 후, 그에 대한 형광 현미경 이미지(Fluorescence microscopy image)를 촬영하고 도 4에 나타내었다.

[0373] 도 4에 따르면, 양자점으로 CsPbBr<sub>3</sub>에 의한 초록색이 전면에서 균일하게 발현된 것이 확인된다.

[0374] 이에, 본 발명의 구현예들에 따르면, 기판 상에서 리간드 교환 반응을 진행하여, 짧은 사슬의 리간드로 표면이 부동태화된 양자점을 제조함과 동시에, 이처럼 표면이 부동태화된 양자점을 포함하는 박막을 균일하게 형성할 수 있음을 알 수 있다. 이는, 임의의 기판 상에서, 표면 결함이 거의 나타나지 않게끔 양자점층을 균일하게 형성하여, 높은 부동태화율을 달성할 수 있고, 이를 통해 우수한 성능의 양자점 발광 다이오드를 구현할 수 있음을 의미한다.

## [0376] II. PeQDs가 적용된 유기 발광 다이오드 성능 평가

### [0378] 실시예 1

[0379] 실제로, ITO 기판을 캐소드로 사용하고, 상기 캐소드 상에 ZnO를 포함하는 전자 수송층을 형성하였다. 구체적으로, 상기 캐소드 상에, ZnO sol-gel solution(3mL의 2-methoxyethanol 및 1mL의 isopropanol이 혼합된 용매에, 0.33g의 Zn(acetate)을 용해시킨 것)을 3000 rpm 으로 스핀 코팅(spin coating) 한 뒤, 250 °C에서 15분 동안 열처리를 진행하였다.

[0380] 이에 따라 형성된 전자 수송층 상에, 2 mg/mL 의 PFN 용액 (용매: MeOH) 를 4000 rpm 으로 스핀코팅(spin coating)하여, 고분자 전해질층을 형성하였다.

[0381] 상기 고분자 전해질층 상에, 제조예 1의 방법을 이용하여 양자점층을 형성하였다.

[0382] 이때, 표면 부동태화 대상인 양자점으로는 CsPbBr<sub>3</sub>(Green), CsPbI<sub>3</sub>(Red), 또는 CsPbClBr<sub>2</sub>(Blue)을 선택하고, 각각 제조예 1과 동일한 공정으로 전처리 후 일부 부동태화하였다.

[0383] 상기 일부 부동태화된 양자점을 상기 고분자 전해질층 상에 스핀코팅하였다.

[0384] 그리고, 리간드 교환 용액의 농도를 1.25 부피%, 2.5 부피%, 및 5 부피% 중 다양하게 하였다. 최종 리간드 교환 반응은 상기 고분자 전해질층 상에서 수행하였다.

[0385] 이후, 열 증착 장비(thermal evaporator)를 이용하여, 상기 양자점층 상에, 60 nm 의 TAPC, 10 nm 의 MoO<sub>3</sub>, 그리고 100 nm 의 Ag 를 순차적으로 증착하였다.

[0386] 최종적으로, 인버트 구조의 양자점 발광 다이오드를 수득하였다. 구체적으로, 그 구조는 ITO/ZnO(ETL)/PFN(polyelectrolyte)/PeQDs/TAPC(HTL)/MoO<sub>3</sub>(HTL)/Ag이다.

### [0388] 비교예 1

[0389] 최종 표면 부동태화된 양자점 대신, 전처리층까지만 형성된 양자점을 양자점층에 적용한 인버트 구조의 양자점 발광 다이오드를 제조하였다. 실시예 1에서 다른 공정은 동일하게 하고, 전처리층까지만 형성된 CsPbBr<sub>3</sub>(Green), CsPbI<sub>3</sub>(Red), 또는 CsPbClBr<sub>2</sub>(Blue)을 이용하여 양자점층을 형성하였다.

### [0391] 평가예 4 (Green)

[0392] 도 5는, 양자점으로 CsPbBr<sub>3</sub>(Green)을 사용한 실시예 1 및 비교예 1의 각 양자점 발광 다이오드를 구동한 결과를 나타낸 것이다.

[0393] (1) 구체적으로, 도 5의 (a)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.5 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 발광 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0394] (2) 도 5의 (b)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.5 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 전류효율 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0395] (3) 도 5의 (c)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.5

부피% 농도의 리간드 용액 조건에서 carrier leakage 를 최소화 시킬 수 있는 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0396] (4) 도 5의 (d)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.5 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 전류효율 및 발광 특성 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0398] **평가예 5 (Red)**

[0399] 도 6은, 양자점으로 CsPbI<sub>3</sub>(Red)을 사용한 실시예 1 및 비교예 1의 각 양자점 발광 다이오드를 구동한 결과를 나타낸 것이다.

[0400] (1) 구체적으로, 도 6의 (a)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.3 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 발광 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0401] (2) 도 6의 (b)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 1.6 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 전류효율 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0402] (3) 도 6의(c)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 1.6 부피% 농도의 리간드 용액 조건에서 반송파 누설(carrier leakage\_)을 최소화 시킬 수 있는 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0403] (4) 도 6의 (d)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 1.6 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 전류효율 및 발광 특성 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0405] **평가예 6 (Blue)**

[0406] 도 7은, 양자점으로 CsPbClBr<sub>2</sub>(Blue)을 사용한 실시예 1 및 비교예 1의 각 양자점 발광 다이오드를 구동한 결과를 나타낸 것이다.

[0407] (1) 구체적으로, 도 7의 (a)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 3.1 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 발광 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0408] (2) 도 7의 (b)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.3 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 전류효율 결과를 보임을 확인할 수 있다.

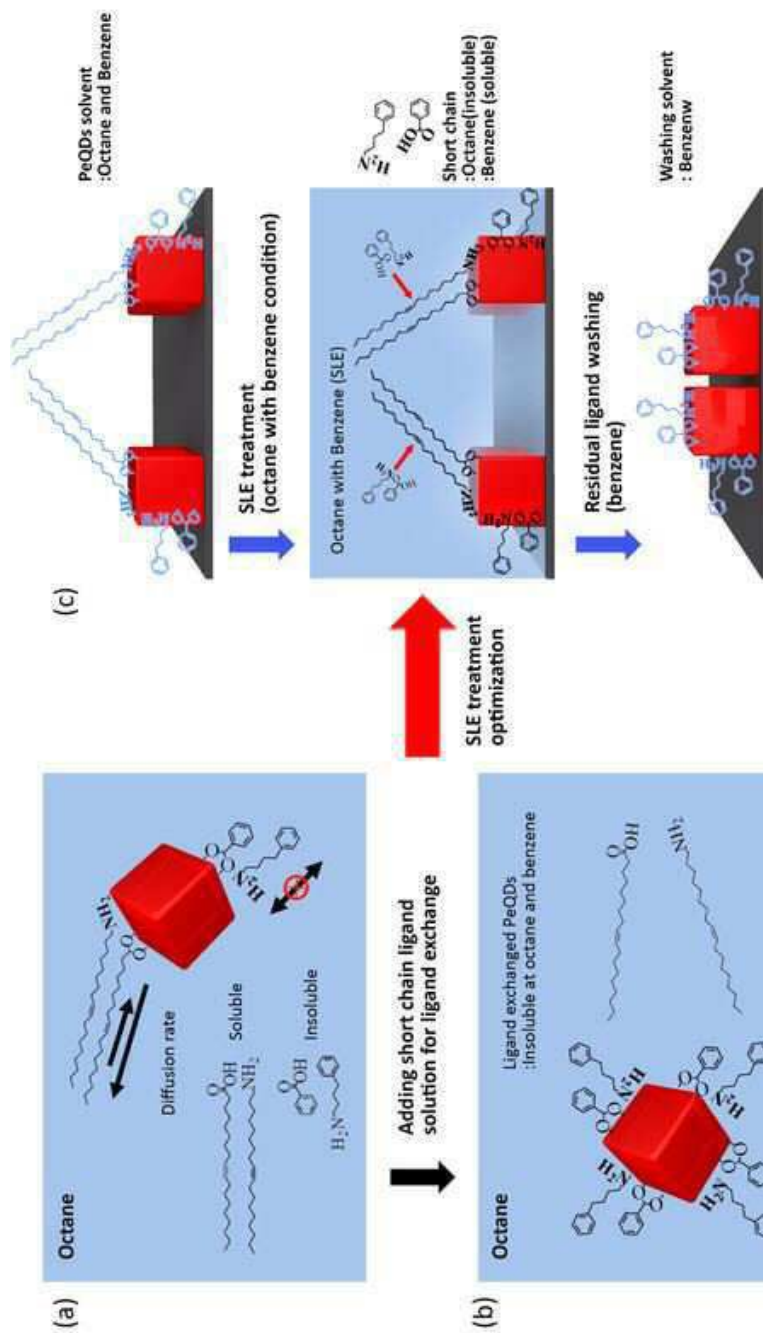
[0409] (3) 도 7의 (c)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 3.1 부피% 농도의 리간드 용액 조건에서 carrier leakage 를 최소화 시킬 수 있는 결과를 보임을 확인할 수 있다.

[0410] (4) 도 7의 (d)는 각 양자점 발광 다이오드를 SLE 에 사용하는 리간드 용액의 농도에 따라 구동한 결과로, 2.3 부피% 농도의 리간드 용액이 최적의 전류효율 및 발광 특성 결과를 보임을 확인할 수 있다.

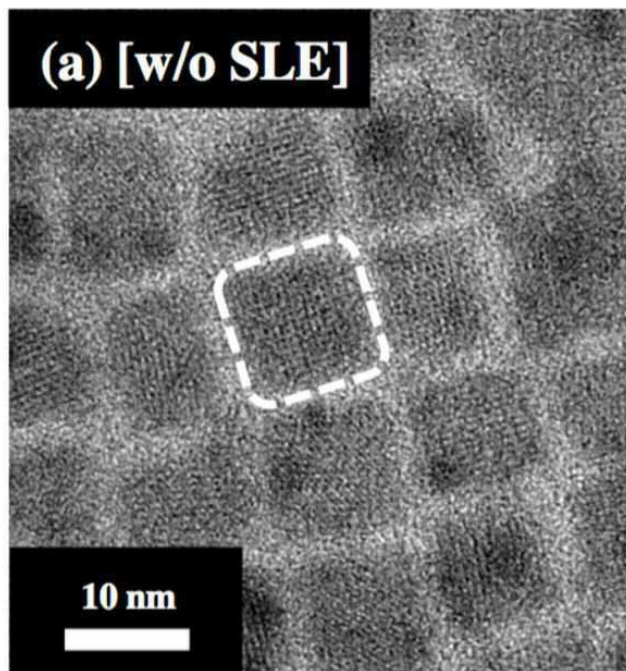
[0412] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

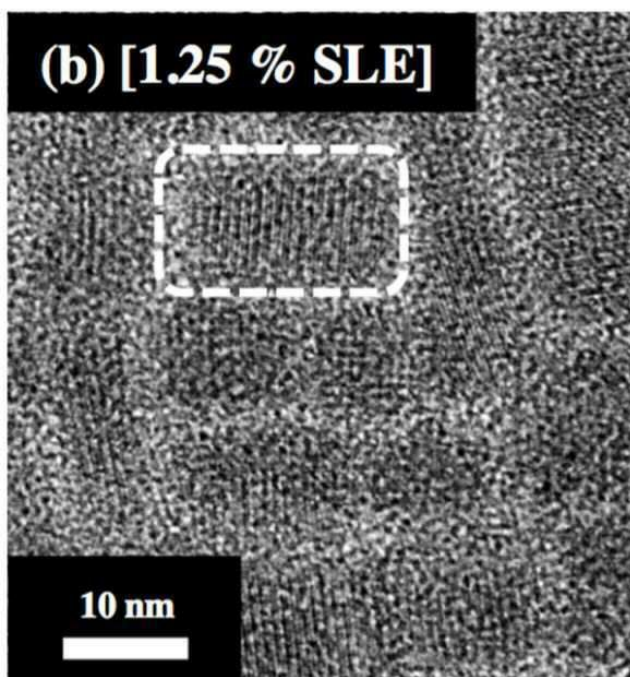
도면1



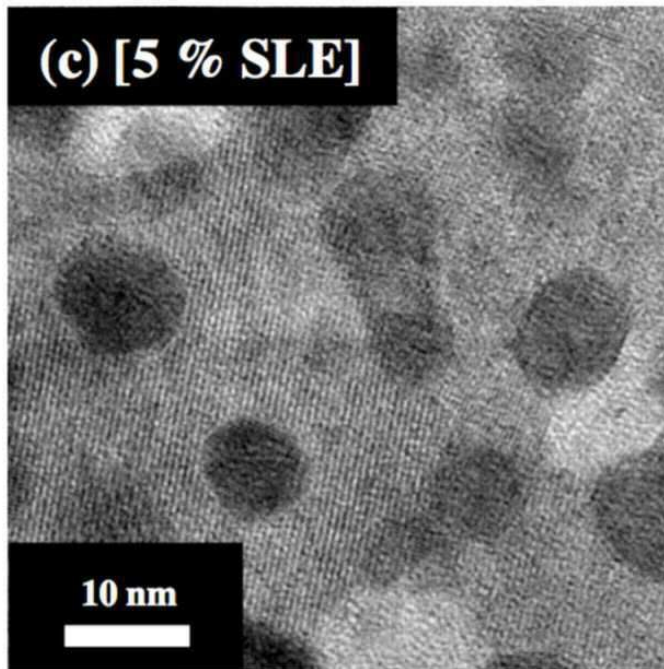
도면2a



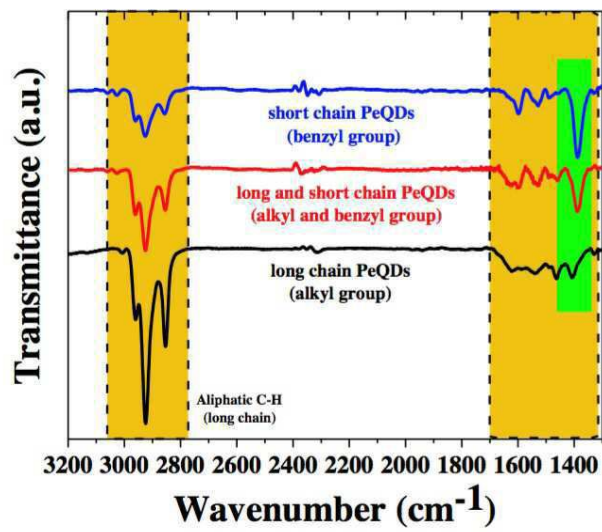
도면2b



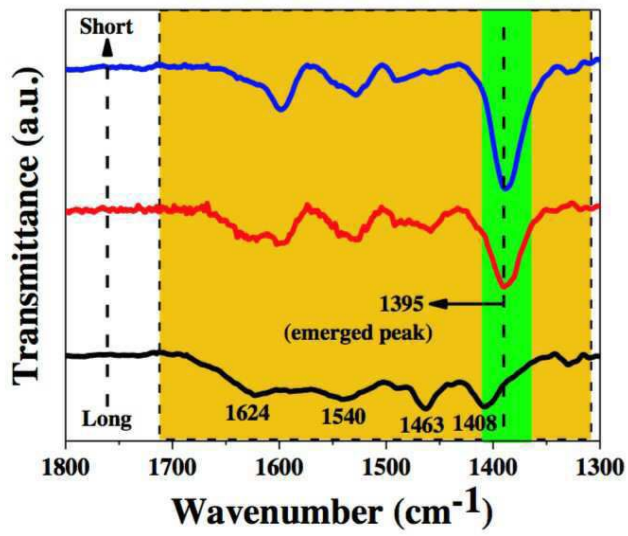
도면2c



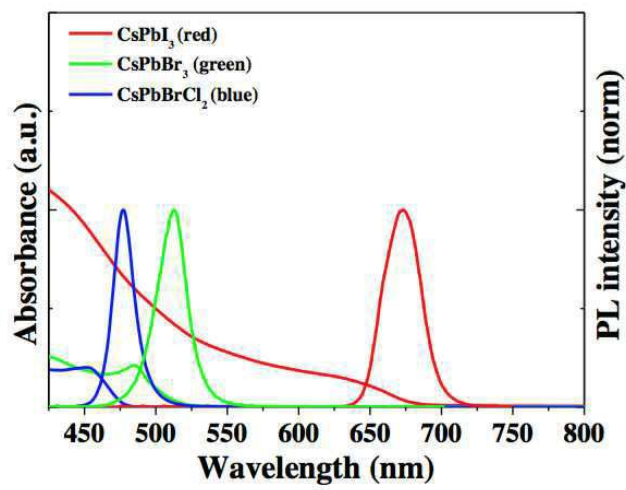
도면2d



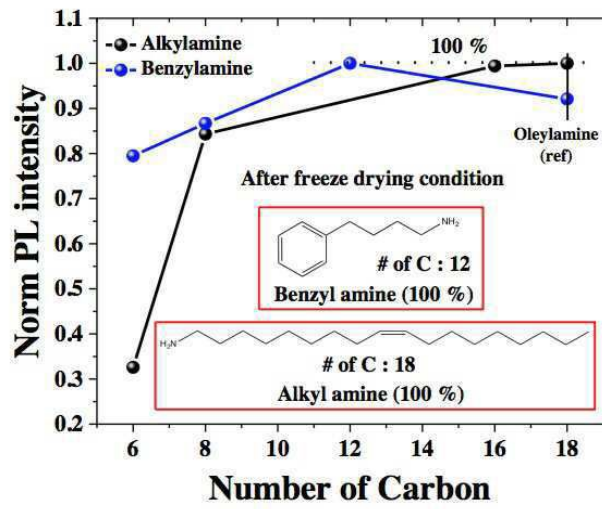
도면2e



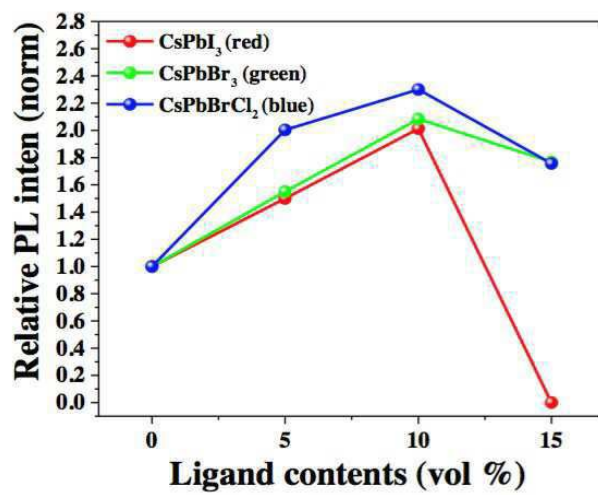
도면3a



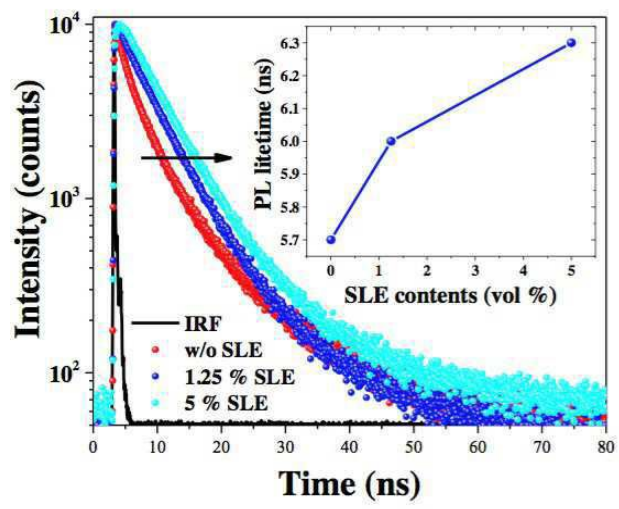
도면3b



도면3c



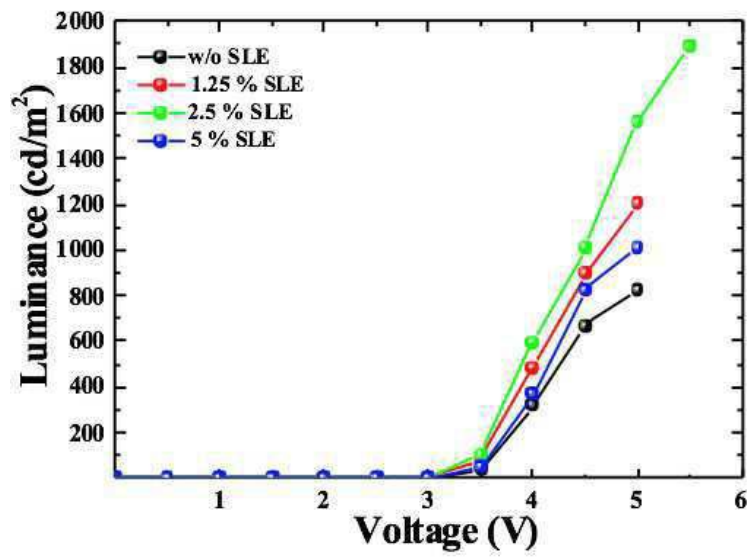
도면3d



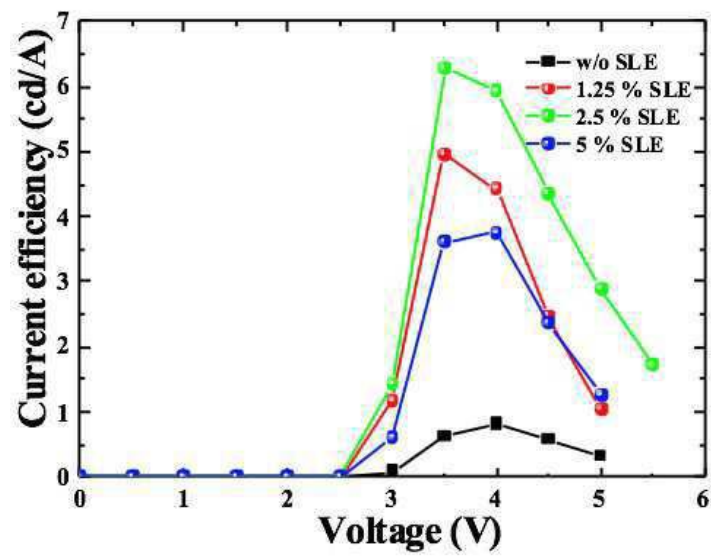
도면4



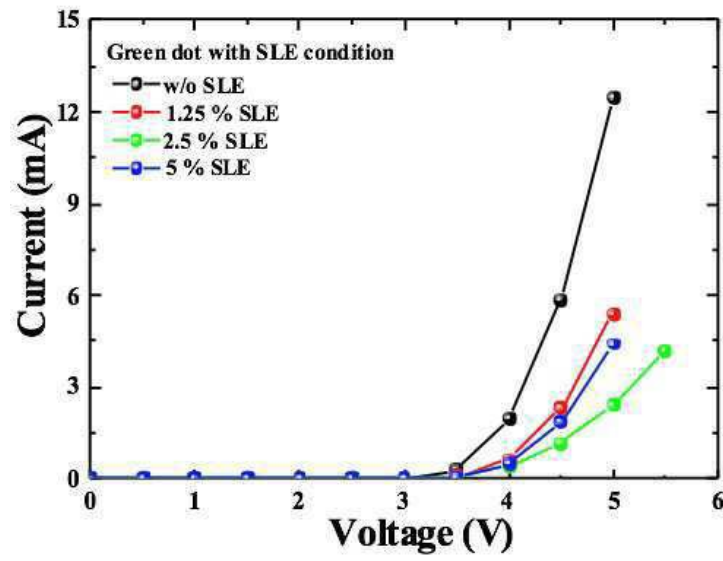
도면5a



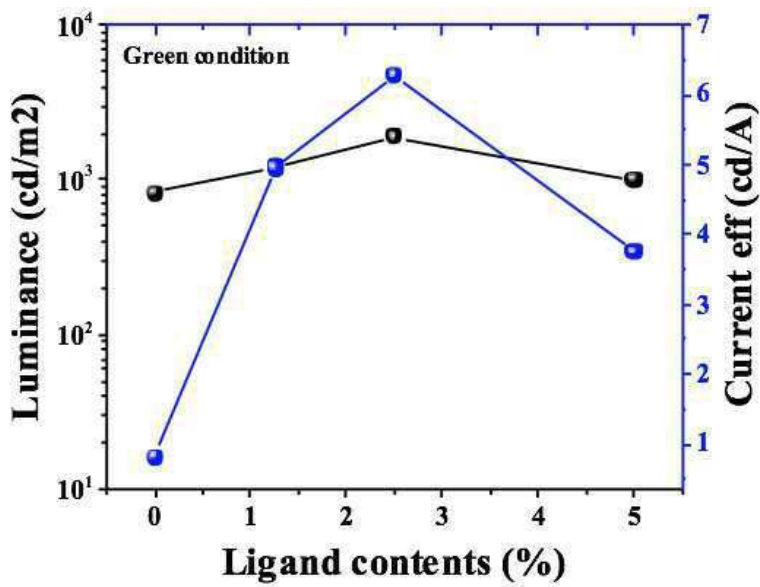
도면5b



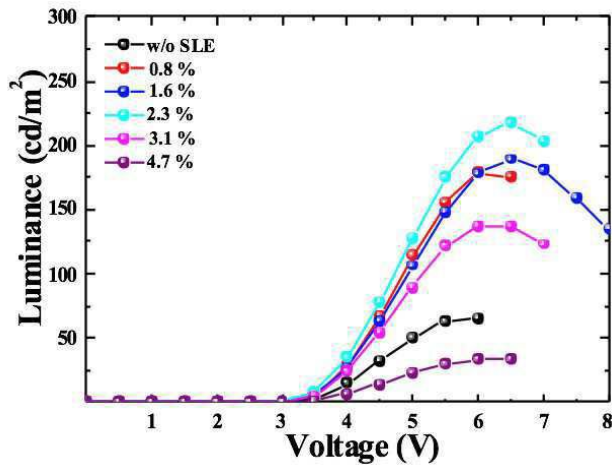
도면5c



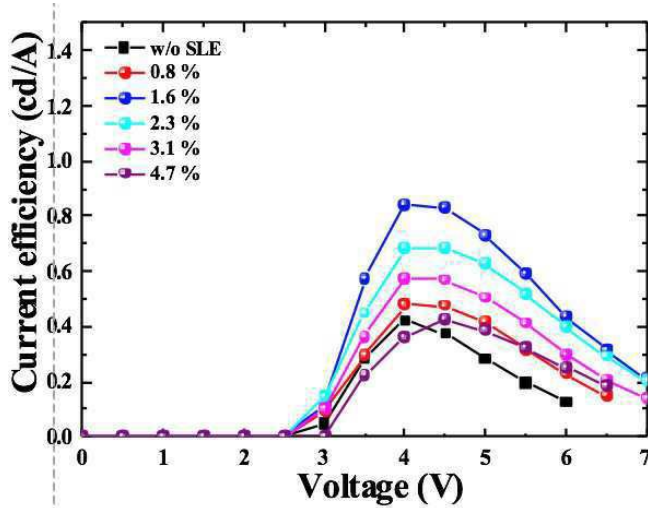
도면5d



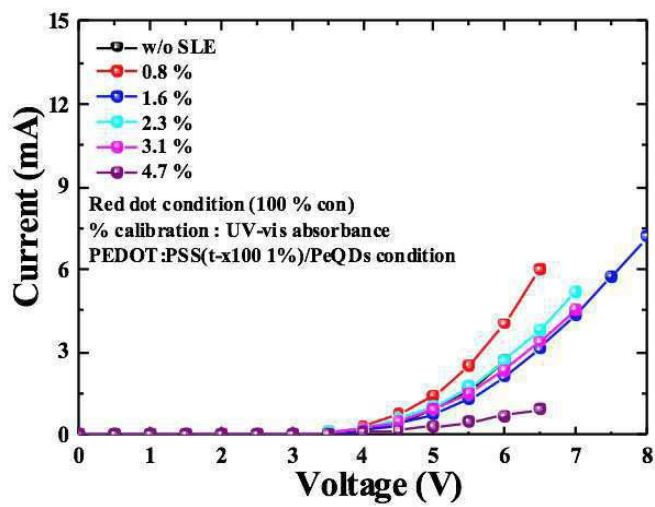
도면6a



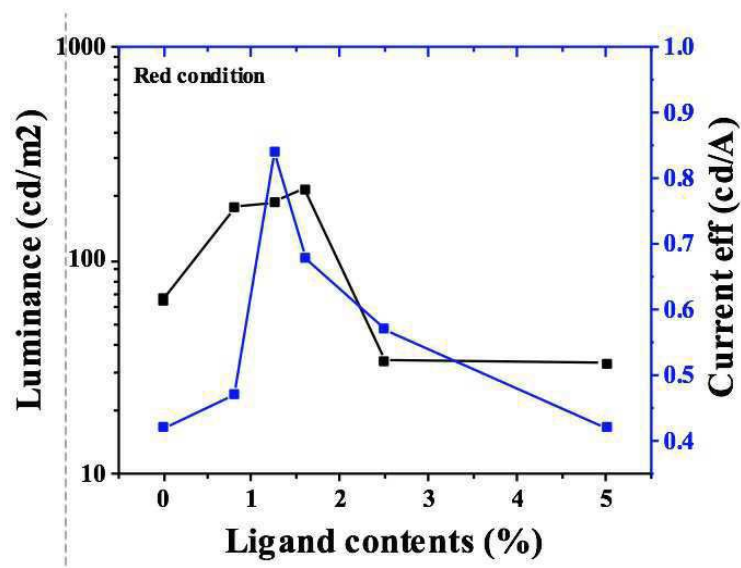
도면6b



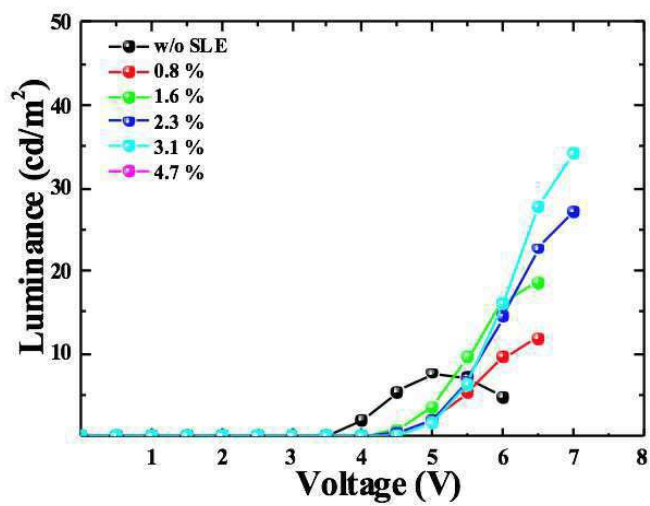
도면6c



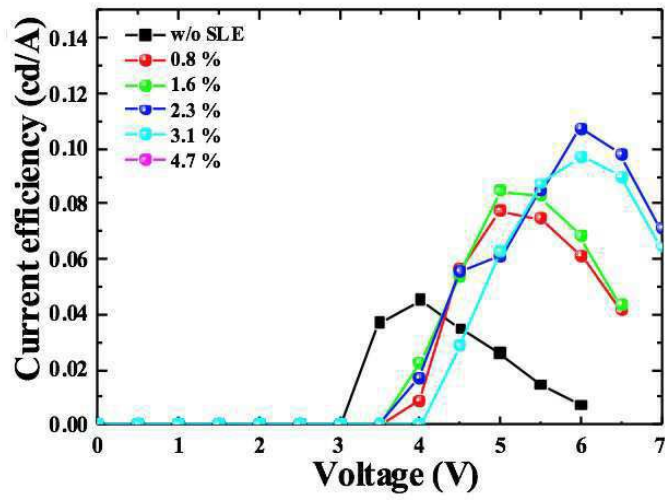
도면6d



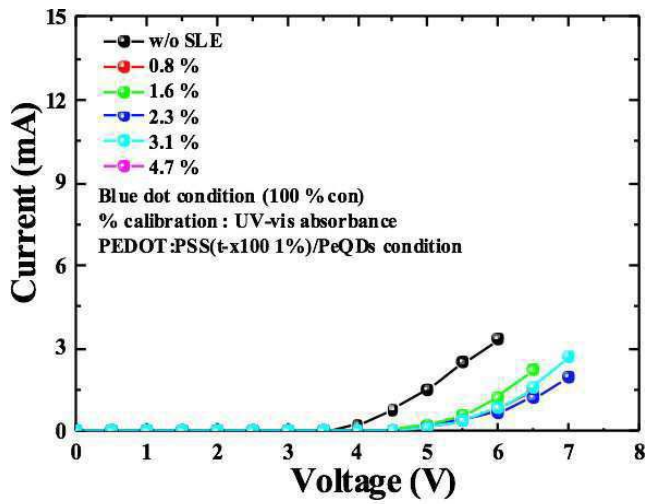
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

