



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0077657
(43) 공개일자 2022년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 33/00 (2010.01) C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01) H01L 33/04 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01L 33/005 (2013.01)

C09K 11/025 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2020-0166805

(22) 출원일자 2020년12월02일

심사청구일자 2021년11월23일

(71) 출원인

재단법인대구경북과학기술원

대구 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

양지웅

대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333,
DGIST 비슬빌리지 401동 303호

최문기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김연권

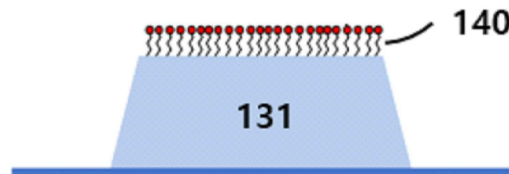
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법, 상기 방법으로 제조된 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 박막 및 전자소자

(57) 요약

본 발명은 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법, 상기 방법으로 제조된 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 박막 및 전자소자를 개시한다. 본 발명은 제1 기판 상에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 형성하는 단계; 상기 양자점 박막을 스탬프를 이용하여 픽업하는 단계; 및 상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 제2 기판에 전사하는 단계;를 포함하고, 상기 스탬프는 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막으로 표면처리된 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C09K 11/08 (2013.01)

H01L 33/04 (2013.01)

(72) 발명자

권중익

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박수익

부산광역시 금정구 금강로 503, 605동 2201호(구서동, 롯데캐슬골드2단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711120271

과제번호 2020M3D1A2102677

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)

연구과제명 고해상도 양자점 음각전사 공정과 미세화소 양자점 자발광 소자 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 대구경북과학기술원

연구기간 2020.07.23 ~ 2021.01.22

명세서

청구범위

청구항 1

제1 기관 상에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 형성하는 단계;
상기 양자점 박막을 스탬프를 이용하여 픽업하는 단계; 및
상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 제2 기관에 전사하는 단계;
를 포함하고,
상기 스탬프는 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막으로 표면처리된 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 양자점 박막을 스탬프를 이용하여 픽업하는 단계는, 쿨롱 인력에 의해 상기 양자점 박막을 픽업하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제1 극성을 갖는 리간드는 무기 리간드 및 두 기능기 리간드 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 무기 리간드는 금속-칼코게나이드(metal-chalcogenide) 화합물, 금속-할라이드(metal-halide) 화합물, 금속-옥사이드(metal-oxide) 화합물, 칼코게나이드(chalcogenide), 할라이드(halide) 및 슈도할라이드(pseudohalide), 하이드록시 이온 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 다층 박막의 적층 전사 인쇄 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 두 기능기 리간드는 카르복시기, 아민산기, 하이드록시기, 사이올기, 아민기, 포스핀기 및 산화포스핀기 중 적어도 둘 이상의 작용기가 C_1-C_{24} 탄화수소에 결합된 리간드를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 다층 박막의 적층 전사 인쇄 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 자가조립 단분자막은 아민기(-NH₃), 싸이올기(-SH), 테프론기(-CF₃), 에폭시기, 선형 및 가지형 알킬기(-R) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 C₂ 내지 C₁₈의 탄화수소의 백본(backbone)으로 이루어진 실란기를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 스탬프는 양각 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 상기 제2 기관에 전사하는 단계를 진행한 다음,

상기 스탬프를 상기 제2 기관으로부터 분리하여 양자점 패턴을 픽업하는 단계; 및

상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 패턴을 제3 기관에 전사하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 양자점 박막은 양자점 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 기관은 음각 트랜치를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 상기 제2 기관에 전사하는 단계를 진행한 다음,

상기 스탬프를 상기 제2 기관으로부터 분리하여 양자점 패턴을 픽업하는 단계; 및

상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 패턴을 제3 기관에 전사하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 제2 기관은 표면에서 내부로 들어간 리세스 영역을 갖는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처

리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 스탬프가 상기 제2 기관으로부터 분리될 때 상기 양자점 박막 중에서 상기 제2 기관과 접촉하는 부분은 상기 제2 기관에 남고, 상기 리세스 영역에 대응하는 부분은 상기 스탬프에 의해 픽업되는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 14

제7항 또는 제10항에 있어서,

상기 양자점 패턴의 너비는 20nm 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법으로 제조된 양자점 박막을 포함하고,

상기 양자점 박막은 무기 리간드 및 두 기능기 리간드 중 적어도 어느 하나로 표면처리된 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막은 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전자 소자는 발광소자, 포토디텍터, 트랜지스터, 태양전지 및 메모리소자 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법, 상기 방법으로 제조된 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 박막 및 전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 스탬프 표면에 극성을 갖는 자가조립 단분자막으로 표면처리하여 쿨롱 인력에 의해 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점

박막을 수백 나노미터에서 수 밀리미터 너비의 고해상도 패터닝이 가능한 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법, 상기 방법으로 제조된 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 박막 및 전자소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근, 양자점은 여러 종류의 양자점 물질들의 광 발광 현상과 전계 발광 현상을 이용하여 디스플레이 분야에 적용되고 있으며, 특히 광 발광을 이용한 색변환 및 휘도 향상을 목적으로 제품에 적용되어 상품화되고 있다.
- [0004] 더하여, 양자점은 태양전지의 광흡수층, 바이오 센서, 광센서, 조명 등 폭넓은 분야에 적용되어 활발한 연구가 진행되고 있으며, 디스플레이 분야의 성과가 크게 두드러지고 있는 상황이다.
- [0005] 종래에는 도너 기관에 코팅된 양자점 나노입자 박막을 양각 스탬프 혹은 전면 스탬프로 픽업하여 최종 기관에 전사하는 방식으로, 양자점 패턴을 형성할 때, 실리콘 고무인 폴리디메틸실록산(PDMS; 19.8 mJm^{-2})을 사용한다.
- [0006] 일반적인 발광소자용 양자점은 긴 탄소사슬의 유기 리간드로 둘러싸여 있으며 양각 스탬프 혹은 전면 스탬프를 이용하여 빠르게 양자점 박막을 도너 기관에서 픽업하여 최종 기관에 전사된다.
- [0007] 긴 탄소사슬로 이루어진 유기 리간드로 둘러싸인 양자점 박막은 표면 에너지가 낮은 PDMS 스탬프를 이용하여 전사가 용이하나, 양전하 혹은 음전하의 극성을 띄는 리간드로 둘러싸인 양자점 박막의 경우 반데르발스 힘(Van der Waals force) 만을 이용한 PDMS로는 도너 기관에서 픽업되지 않아 전사가 불가능하다.
- [0008] 따라서, 극성을 갖는 리간드로 둘러싸인 양자점 박막을 전사 인쇄하기 위한 방법에 대한 연구가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제2010-0093858호, "양자점층 제조 방법 및 이를 적용하여 제조된 양자점 발광소자"

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Tae-Ho Kim 외 13, "Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing", Nature Photon. 2011, 5, 176-182.
- (비특허문헌 0002) Moon Kee Choi 외 11 "Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing", Nature Commun. 2015, 6, 7149.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 실시예는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점은 스탬프의 표면을 전하를 갖는 짧은 자기조립물질(예시: $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 탄소사슬 + NH_3 , SH, OH, Cl 등의 극성 작용기를 갖는 실란)로 처리하여 스탬프와 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 사이의 쿨롱 인력을 증가시켜 수백 나노미터에서 수 밀리미터 너비의 고해상도 나노입자 박막을 패터닝할 수 있는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 제공하고자 한다.
- [0013] 또한, 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 사이의 쿨롱 인력을 증가시켜 수백 나노미터에서 수 밀리미터 너비의 고해상도로 패터닝된 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 이용하여 고해상도 미세화소 기반의 발광소자를 제공하고자 한다.
- [0014] 본 발명의 실시예는 점탄성 스탬프의 표면에 극성을 갖는 짧은 유기 리간드의 자가조립 단분자막으로 표면처리하여 표면에너지를 변화시켜 고해상도 패터닝을 용이하게 할 수 있는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점

의 전자 인쇄 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전자 인쇄 방법은 제1 기판 상에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 형성하는 단계; 상기 양자점 박막을 스탬프를 이용하여 픽업하는 단계; 및 상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 제2 기판에 전사하는 단계;를 포함하고, 상기 스탬프는 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막으로 표면처리된다.
- [0017] 상기 양자점 박막을 스탬프를 이용하여 픽업하는 단계는, 쿨롱 인력에 의해 상기 양자점 박막을 픽업할 수 있다.
- [0018] 상기 제1 극성을 갖는 리간드는 무기 리간드 및 두 기능기 리간드 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 무기 리간드는 금속-칼코게나이드(metal-chalcogenide) 화합물, 금속-할라이드(metal-halide) 화합물, 금속-옥사이드(metal-oxide) 화합물, 칼코게나이드(chalcogenide), 할라이드(halide) 및 슈도할라이드(pseudohalide), 하이드록시 이온 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 두 기능기 리간드는 카르복시기, 아민산기, 하이드록시기, 사이올기, 아민기, 포스핀기 및 산화포스핀기 중 적어도 둘 이상의 작용기가 C_1 - C_{24} 탄화수소에 결합된 리간드를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 자가조립 단분자막은 아민기($-NH_2$), 싸이올기($-SH$), 테프론기($-CF_3$), 에폭시기, 선형 및 가지형 알킬기($-R$) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 C_2 내지 C_{18} 의 탄화수소의 백본(backbone)으로 이루어진 실란기를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 스탬프는 양각 패턴을 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 상기 제2 기판에 전사하는 단계를 진행한 다음, 상기 스탬프를 상기 제2 기판으로부터 분리하여 양자점 패턴을 픽업하는 단계; 및 상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 패턴을 제3 기판에 전사하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 양자점 박막은 양자점 패턴을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 제2 기판은 음각 트랜치를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 박막을 상기 제2 기판에 전사하는 단계를 진행한 다음, 상기 스탬프를 상기 제2 기판으로부터 분리하여 양자점 패턴을 픽업하는 단계; 및 상기 스탬프를 이용하여 상기 양자점 패턴을 제3 기판에 전사하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 제2 기판은 표면에서 내부로 들어간 리세스 영역을 가질 수 있다.
- [0028] 상기 스탬프가 상기 제2 기판으로부터 분리될 때 상기 양자점 박막 중에서 상기 제2 기판과 접촉하는 부분은 상기 제2 기판에 남고, 상기 리세스 영역에 대응하는 부분은 상기 스탬프에 의해 픽업될 수 있다.
- [0029] 상기 양자점 패턴의 너비는 20nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막은 무기 리간드 및 두 기능기 리간드 중 적어도 어느 하나로 표면처리된 양자점을 포함한다.
- [0031] 상기 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막은 패턴을 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 포함하는 전자 소자를 포함한다.
- [0033] 상기 전자 소자는 발광소자, 포토디텍터, 트랜지스터, 태양전지 및 메모리소자 중 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 실시예에 따르면, 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점은 스탬프의 표면을 전하를 갖는 짧은 자기조립물질(예시: C_2 - C_{18} 탄소사슬 + NH_2 , SH , OH , Cl , F 등의 극성 작용기를 갖는 실란)로 처리하여 스탬프와 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 사이의 쿨롱 인력을 증가시켜 수백 나노미터에서 수 밀리미터 너비의

고해상도 나노입자 박막을 패터닝할 수 있는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 제공할 수 있다.

[0036] 또한, 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 사이의 쿨롱 인력을 증가시켜 수백 나노미터에서 수 밀리미터 너비의 고해상도로 패터닝된 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 이용하여 고해상도 미세화소 기반의 발광소자를 제공할 수 있다.

[0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 점탄성 스탬프의 표면에 극성을 갖는 짧은 유기 리간드의 자가조립 단분자막으로 표면처리하여 표면에너지를 변화시켜 고해상도 패터닝을 용이하게 할 수 있는 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막이 형성된 제1 기판을 도시한 단면도이다.

도 2는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점이 형성된 제1 기판 상에 배치된 양각 스탬프를 도시한 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 사용되는 스탬프를 도시한 단면도이고, 도 4는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 사용되는 자가조립 단분자막의 화학식을 도시한 이미지이다.

도 5는 양각 스탬프에 픽업된 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴을 도시한 단면도이고, 도 6은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점과 자가조립 단분자막의 쿨롱 인력을 구체화한 단면도이다.

도 7은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴이 전사된 제2 기판을 도시한 단면도이다.

도 8은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막이 형성된 제1 기판 상에 배치된 전면 스탬프를 도시한 단면도이고, 도 9는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 픽업한 전면 스탬프를 도시한 단면도이며, 도 10은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막이 전사된 제2 기판을 도시한 단면도이다.

도 11은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 픽업한 전면 스탬프 및 음각 패턴을 포함하는 제2 기판을 도시한 단면도이고, 도 12는 제2 기판에 접촉된 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 픽업한 전면 스탬프를 도시한 단면도이며, 도 13은 제2 기판으로부터 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴을 픽업한 전면 스탬프를 도시한 단면도이고, 도 14는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴이 전사된 제3 기판을 도시한 단면도이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 전자소자를 도시한 단면도이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 전면 전사된 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 도시한 광학 이미지이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 패터닝 전사된 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 도시한 광학 이미지이다.

도 18은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 패터닝 전사된 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 도시한 전자 현미경 이미지이다.

도 19는 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 전자소자를 도시한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

- [0041] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0042] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0043] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0044] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0045] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0046] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0047] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0048] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 제1 기판 상에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 형성하는 단계(S110), 양자점 박막을 스탬프(stamp)를 이용하여 픽업(pick-up)하는 단계(S120) 및 스탬프를 이용하여 양자점 박막을 제2 기판에 전사하는 단계(S130)를 포함하고, 스탬프는 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(Self-Assembled Monolayer, SAM)으로 표면처리 된다.
- [0050] 따라서, 종래의 스탬프는 유기 리간드, 그 중에서도 탄소사슬의 길이가 긴 리간드로 표면처리된 양자점 및 나노입자의 전사에 최적화되어 있어 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 및 나노입자의 전사가 불가능하였으나, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점은 스탬프의 표면을 전하를 갖는 짧은 자기조립물질(예시: C_2-C_{18} 탄소사슬 + NH_3 , SH, OH, Cl 등의 극성 작용기를 갖는 실란)로 처리하여 스탬프와 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 사이의 쿨롱 인력을 증가시켜 수백 나노미터에서 수 밀리미터 너비의 고해상도 나노입자 박막을 패터닝할 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 표면에 양각 패턴을 포함하는 양각 스탬프를 사용하여 전사 인쇄를 진행하면, 양자점 패턴을 형성할 수 있고, 표면이 키포멀(conformal)한 전면 스탬프를 사용하여 전사 인쇄를 진행하면, 전면 양자점 박막을 형성할 수 있으며, 전면 스탬프 및 음각 패턴을 포함하는 제2 기판을 사용하여 전사 인쇄를 진행하면, 양자점 패턴을 형성할 수 있다.
- [0052] 이하에서는, 도 1 내지 도 7을 참조하여 양각 스탬프를 사용한 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 대해 설명하고, 도 8 내지 도 10을 참조하여 전면 스탬프를 사용한 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 대해 설명하며, 도 11 내지

도 14를 참조하여 전면 스탬프 및 음각 패턴을 포함하는 제2 기판을 이용한 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 대해 설명하기로 한다.

- [0054] 도 1은 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막이 형성된 제1 기판을 도시한 단면도이다.
- [0055] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 제1 기판(111) 상에 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막(120)을 형성하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0056] 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막(120)은 양자점을 포함하는 콜로이드 나노결정 물질로 형성될 수 있다.
- [0057] 양자점은 II-VI족, III-V족, I-III-VI족, IV-VI족 반도체 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 양자점은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, PbS, PbSe 및 PbTe 중 적어도 하나를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 경우에 따라, 나열한 양자점들 중 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 2 종 이상의 양자점이 단순 혼합상태로 존재하는 양자점 혼합물, 혹은, 코어-셸(core-shell) 구조를 가진 결정 또는 그라디언트(gradient) 구조를 가진 결정과 같이 동일 결정 내에 2 종 이상의 화합물 결정이 부분적으로 나뉘어져 존재하는 혼합결정, 또는 2 종 이상의 나노결정 화합물을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 양자점은 홀이 외부로 잘 빠져나갈 수 있도록 하는 코어 구조를 가지거나, 코어 및 코어를 덮는 셸을 포함한 코어/셸 구조를 가질 수 있다.
- [0058] 코어는 II-VI족, III-V족, I-III-VI족, IV-VI족 반도체 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs, CuInS₂, CuInSe₂, CuInTe₂, PbS, PbSe 및 PbTe 중 적어도 하나를 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 셸은 CdSe, ZnSe, ZnS, ZnTe, CdTe, PbS, TiO₂, SrSe 및 HgSe 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0059] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 사용되는 양자점은 구형, 선형 및 판형 중 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0060] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 양자점 이외에도 제1 극성을 갖는 리간드(무기 리간드 또는 두 기능기 리간드)로 표면처리된 금속, 구형 금속 산화물, 선형 금속 산화물 및 판형 금속 산화물의 무기 나노 결정을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0061] 예를 들어, 금 나노 입자는 나노와이어를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0062] 또한, 나노결정 물질은 구형 산화물, 선형 산화물, 판상형 산화물 및 다각형 산화물 중 적어도 어느 하나의 나노결정을 포함할 수 있고, 바람직하게는, ITO, ZnO, TiO₂, CeOx 및 FeOx 중 적어도 어느 하나의 나노입자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0063] 양자점은 표면에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리될 수 있고, 제2 극성을 갖는 리간드는 무기 리간드(inorganic ligand) 또는 두 기능기 리간드(bifunctional ligand)일 수 있다.
- [0064] 무기 리간드는 금속-칼코게나이드(metal-chalcogenide) 화합물, 금속-할라이드(metal-halide) 화합물, 금속-옥사이드(metal-oxide) 화합물, 칼코게나이드(chalcogenide), 할라이드(halide) 및 슈도할라이드(pseudohalide), 하이드록시 이온 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 슈도 할라이드는 O²⁻, C^{N-}, N³⁻, SCN⁻ 및 OCN⁻ 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0065] 바람직하게는, 무기 리간드는 금속-칼코게나이드 화합물일 수 있고, 금속-칼코게나이드 화합물은 AsS₄²⁻, NH₄S²⁻, MoS₄²⁻, WS₄²⁻, Zn₂S₂, Zn₂Se₂, Zn₂Te₂, Cu₂S₂, Cu₂Se₂, Cu₂Te₂, Mn₂S₂, Mn₂Se₂, Mn₂Te₂, Fe₂S₂, Fe₂Se₂, Fe₂Te₂, Co₂S₂, Co₂Se₂, Co₂Te₂, Sn₂S₆, Sn₂Se₆, In₂Se₄, In₂Te₃, Ga₂Se₃, CuInSe₂, Cu₇S₄, Hg₃Se₄, Ge₂S, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃ 및 ZnTe의 하이드라진 수화물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0066] 두 기능기 리간드는 한 쪽의 작용기는 양자점 표면에 결합될 수 있고, 나머지 작용기는 극성을 띄어 양자점에 제1 극성을 부여할 수 있다.
- [0067] 두 기능기 리간드는 카르복시기, 아민산기, 하이드록시기, 사이올기, 아민기, 포스핀기 및 산화포스핀기 중 적

어도 둘 이상의 작용기가 C_1-C_{24} 탄화수소에 결합된 리간드를 포함할 수 있다.

- [0068] 바람직하게는, 두 기능기 리간드는 시스테아민(cysteamine), 아미노-옥탄싸이올(amino-octanethiol), 아미노-도데칸싸이올(amino-dodecanethiol), 머캅토프로피온산(mercaptopropionic acid), 머캅토크사데칸산(mercaptoundecanoic acid), 머캅토흡사데칸산(mercaptohexadecanoic acid), 에탄올 아민(ethanol amine), 메탄올 아민(methanol amine), 프로판올 아민(propanol amine), 부탄올 아민(butanol amine), 디아미노옥탄(diaminooctane), 디아미노헥산(diaminohexane), 헥산디오산(hexanedioic acid), 펜탄디오산(pentanedioic acid), 부탄디오산(butanedioic acid) 및 프로판디오산(propanedioic acid) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0069] 제1 극성은 양전하 또는 음전하일 수 있고, 제1 극성이 양전하인 경우, 제2 극성은 음전하이고, 제1 극성이 음전하인 경우, 제2 극성은 양전하이다.
- [0070] 예를 들어, 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점은 양전하를 갖도록 양이온으로 표면처리된 양자점일 수 있고, 양이온으로 표면처리된 양자점은 양자점 표면에 양이온성 무기 리간드로 표면처리될 수 있다.
- [0071] 양이온성 무기 리간드는 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물이 사용될 수 있고, 예를 들어, 양이온성 무기 리간드는 Zn_2S_2 , Zn_2Se_2 , Zn_2Te_2 , Cu_2S_2 , Cu_2Se_2 , Cu_2Te_2 , Mn_2S_2 , Mn_2Se_2 , Mn_2Te_2 , Fe_2S_2 , Fe_2Se_2 , Fe_2Te_2 , Co_2S_2 , Co_2Se_2 , Co_2Te_2 및 Sn_2S_6 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0072] 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물에 있어서, 금속 원자는 양의 전하를 띠게 된다. 예를 들어, $Zn-S-S-Zn$ 의 결합구조를 갖는 Zn_2S_2 의 경우, Zn 의 최외곽 전자 중 하나는 S 와 공유결합을 이루고 있지만 다른 하나의 전자는 S 와 결합을 이루고 있지 않다. Zn 은 2족 원소로서 전자를 주기 쉬운 성질을 갖는다. 그에 따라, Zn 은 용액 중에서, S 와 결합하지 않고 있는 최외곽 전자를 잃게 된다.
- [0073] 그에 따라, $Zn-S-S-Zn$ 의 결합구조 중의 Zn 은 용액 중에서 양의 전하를 띠게 된다. 이러한 메카니즘에 의하여 또는 이와 유사한 메카니즘에 의하여, 양이온성 금속-칼코게나이드 화합물은 용액 중에서 양이온성을 띠게 된다.
- [0074] Zn_2Se_2 의 Zn 원자가 양이온의 형태로 양자점의 표면에 결합되어 Zn 원자가 양의 전하를 띠고 있기 때문에, 양자점의 음이온 성분(예를 들어, $CdSe$ 양자점의 Se 원자)과 결합되거나 오비탈의 형태로 결합될 수 있다.
- [0075] 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점은 음전하를 갖도록 음이온으로 표면처리된 양자점일 수 있고, 음이온으로 표면처리된 양자점은 양자점 표면에 음이온성 무기 리간드로 표면처리될 수 있다.
- [0076] 음이온성 무기 리간드는 음이온성 금속-칼코게나이드 화합물이 사용될 수 있고, 예를 들어, 음이온성 무기 리간드는 AsS_4^{2-} , $NH_4S_4^{2-}$, MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , Sn_2S_6 , Sn_2Se_6 , In_2Se_4 , In_2Te_3 , Ga_2Se_3 , $CuInSe_2$, Cu_7S_4 , Hg_3Se_4 , Ge_2S , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 및 $ZnTe$ 의 하이드라진 수화물, S^{2-} , OH^- 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0077] 양자점은 공지된 양자점 합성 방법을 이용하여 제조 가능하다. 예를 들어, 본 발명의 양자점은 금속 전구체를 이용하는 화학적 습식방법에 의해 제조된 모든 양자점을 포함할 수 있다. 또한, 양자점은 소정의 금속 전구체를, 필요에 따라 분산제 존재 하에, 유기 용액에 주입하고 일정한 온도에서 결정을 성장시키는 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그리고, 양자점 제조시, 적색, 녹색 및 청색 파장의 광을 흡수 또는 발광하도록 양자점의 크기가 조절될 수 있다.
- [0078] 제1 기판(111)은 양자점 박막(120)을 형성하기 전에 ODTS(octadecyltrichlorosilane) 등으로 표면 처리될 수 있다. 표면 처리에 의해 제1 기판(111)과 콜로이드 나노결정 물질 사이의 상호 작용이 약해져 콜로이드 나노결정 물질이 제1 기판(111) 위에서 표면 확산이 활발하게 이루어질 수 있고, 콜로이드 나노결정 물질 내 나노입자들이 서로 뭉쳐져서 균일하게 성장될 수 있다.
- [0079] 또한, 스탬프에 의한 양자점 박막(120)의 픽업(pick-up)이 더욱 효과적으로 이루어질 수 있게 된다.
- [0080] 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점은 제1 기판(111) 상에 액상 프로세스(solution process), 예를 들어, 스핀 코팅, 딥 코팅, 프린팅 또는 스프레이 코팅 등에 의해 코팅되어 양자점 박막(120)이 형성될 수 있다.

- [0081] 제1 기판은 유리, 석영, Al_2O_3 , SiC, 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS), 에코플렉스(ecoflex(Polybutylene adipate terephthalate, PBAT)), 폴리우레탄(polyurethane, PU), 폴리우레탄아크릴레이트(PUA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리실란(polysilane), 폴리실록산(polysiloxane), 폴리실라잔(polysilazane), 폴리카르보실란(polycarbosilane), 사이클릭 올레핀 코폴리머(Cyclic olefin copolymer, COC), 사이클릭 올레핀 폴리머(Cyclic olefin polymer, COP), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 퍼플루오로알킬 고분자(PFA) 및 스타이렌아크릴나이트릴코폴리머(SAN) 중 적어도 어느 하나의 재질로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0083] 도 2는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점이 형성된 제1 기판 상에 배치된 양각 스탬프를 도시한 단면도이다.
- [0084] 스탬프는 실록산(siloxane)계, 아크릴(acryl)계, 에폭시(epoxy)계열의 탄성체 또는 이들의 복합체이거나, 다른 강화재료들을 혼합하여 재료의 강도를 조절하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 스탬프는 PDMS(polydimethylsiloxane)로 형성될 수 있다.
- [0085] 또한, 스탬프는 표면에 양각 패턴(131)을 포함하는 양각 스탬프이거나, 패턴을 포함하지 않는 전면 스탬프일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 실시예에 따른 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 표면에 양각 패턴을 포함하는 양각 스탬프(131)를 사용함으로써, 제2 기판 상에 양자점 박막(120)을 패턴으로 형성할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 사용되는 스탬프는 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(140)으로 표면처리 될 수 있다.
- [0088] 자가조립 단분자막(140)은 제2 극성을 가질 수 있고, 제2 극성은 양자점 박막(120)의 제1 극성과 상이하게 형성되어, 양자점 박막(120)을 스탬프를 이용하여 픽업하는 단계(S120)를 진행할 때, 쿨롱 인력에 의해 양자점 박막(120)을 픽업할 수 있다.
- [0089] 스탬프에 표면처리된 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(140)에 대해서는 도 3 및 도 4를 참조하여 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0090] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 사용되는 스탬프를 도시한 단면도이고, 도 4는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 사용되는 자가조립 단분자막의 화학식을 도시한 이미지이다.
- [0091] 자가조립 단분자막(140)은 C_2 내지 C_{18} 의 탄화수소에 연결된 실란계 화합물을 포함할 수 있고, 실란계 화합물은 NH_3 , SH, OH, F, Cl 및 에폭시기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 극성 작용기로 터미네이트(terminate)되어 있다.
- [0092] 바람직하게는, 자가조립 단분자막(140)은 아민기($-NH_3$), 싸이올기($-SH$), 테프론기($-CF_3$), 에폭시기, 선형 및 가지형 알킬기($-R$) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 C_2 내지 C_{18} 의 탄화수소의 백본(backbone)으로 이루어진 실란기를 포함할 수 있다.
- [0093] 더욱, 바람직하게는, 자가조립 단분자막(140)은 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane), (3-머캅토프로필)트리에톡시실란((3-Mercaptopropyl)triethoxysilane), (3-클로로프로필)트리에톡시실란((3-Chloropropyl)triethoxysilane), (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란((3-Glycidylxypropyl)triethoxysilane), 3-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]프로필-트리에톡시실란(3-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]propyl-triethoxysilane) 및 4-클로로페닐트리에톡시실란((4-Chlorophenyl)triethoxysilane) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0095] 도 5는 양각 스탬프에 픽업된 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴을 도시한 단면도이고, 도 6은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점과 자가조립 단분자막의 쿨롱 인력을 구체화한 단면도이다.
- [0096] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 양자점 박막(120)을 스

템프를 이용하여 픽업하는 단계(S120)를 진행한다.

- [0097] 보다 구체적으로, 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(140)으로 표면처리된 스탬프 및 제1 극성을 갖는 리간드(L)로 표면처리된 양자점(Q)을 포함하는 양자점 박막(120)은 정전기적 인력, 이온 결합, 또는 반데르발스 힘에 의하여 결합될 수 있다. 따라서, 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(140)으로 표면처리된 스탬프 및 제1 극성을 갖는 리간드(L)로 표면처리된 양자점(Q)을 포함하는 양자점 박막(120)의 계면에 강한 접착력이 생성되어 손쉽게 픽업하는 동시에 매우 우수한 기계적 강도를 가질 수 있다.
- [0098] 이때, 제1 극성을 갖는 리간드(L)로 표면처리된 양자점(Q)이 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(140)으로 표면처리된 스탬프에 픽업된 후 최종 기관에 전사될 때 스탬프의 표면의 양자점 박막(120)이 잔여물 없이 쉽게 분리될 수 있도록 양자점 박막(120)의 제1 극성을 갖는 리간드(L)와 스탬프 표면의 제2 극성을 갖는 자가조립 단분자막(140)의 조합을 조절할 수 있다.
- [0099] 양자점 박막(120)은 스탬프에 의해 제1 기관(111)으로부터 분리되어 픽업될 수 있고, 스탬프를 양자점 박막(120)에 접촉시킨 후 약 10cm/s의 속도로 분리시키면 스탬프의 하부면과 접촉한 양자점 박막(121)이 제1 기관(111)으로부터 분리되어 픽업될 수 있다.
- [0100] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 양각 스탬프(131)를 사용하는 경우, 도 5에서와 같이, 양자점 박막(120) 중, 양각 스탬프(131)와 접촉되는 양자점 박막(121)은 양각 스탬프(131)에 표면처리된 자가조립 단분자막(140)에 의해 픽업되고, 양각 스탬프(131)와 접촉되지 않은 양자점 박막(122)은 제1 기관(111) 상에 잔존하여, 양각 스탬프(131)에는 양각 스탬프(131)의 양각 패턴에 대응되는 형상을 갖는 양자점 패턴(121)이 픽업될 수 있다.
- [0101] 도 6을 참조하면, 예를 들어, OH⁻ 작용기를 갖는 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막(120)이 제1 기관 상에 형성된 경우, 아민기(-NH₃⁺)로 터미네이트된 자가조립 단분자막(140)으로 표면처리된 스탬프(양각 스탬프인 경우 131)를 사용하여 전사 인쇄를 수행하면 OH⁻ 작용기와 아민기(-NH₃⁺)에 의한 쿨롱 인력에 의해 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막(120)이 용이하게 제1 기관(111)에서 스탬프(양각 스탬프인 경우 131)로 전사될 수 있다.
- [0103] 도 7은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴이 전사된 제2 기관을 도시한 단면도이다.
- [0104] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 스탬프를 이용하여 양자점 박막을 제2 기관에 전사하는 단계(S130)를 진행한다.
- [0105] 제2 기관(112)는 금속, 금속 산화물, 반도체 및 절연체 중 적어도 어느 하나의 재료로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 구체적으로 용도에 따라 금, 팔라듐, 백금, 유리, 세라믹, 게르마늄, 실리콘, 플라스틱 등으로 이루어질 수 있다.
- [0106] 예를 들어, 양자점 패턴(121)이 전기 발광 소자에 사용될 경우 제2 기관(112)은 투명하고 표면이 편평한 유리 기관, 투명 플라스틱 기관 및 투명 실리콘 중 적어도 어느 하나의 기관 상에 적층된 유기 전하 전달층 혹은 무기 전하 전달층(정공 전달층 혹은 전자 전달층) 일 수 있다.
- [0107] 제2 기관(112)은 오염 물질의 제거를 위해 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용매로 초음파 세척하고 UV-오존 처리를 한 후 사용할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 양각 스탬프를 사용하는 경우, 제2 기관(112) 상에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막은 양자점 패턴(121)이 전사될 수 있다.
- [0109] 양자점 패턴(121)의 너비는 20nm 내지 100nm일 수 있고, 양자점 패턴(121)의 너비가 20nm 미만이면 패턴의 모양이 불균일해지는 한계가 있고, 100nm를 초과하면 두께가 불균일해지는 문제가 있다.
- [0110] 양자점 패턴(121)의 두께는 6 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있고, 양자점 패턴(121)의 두께가 6 nm 미만이면 양자점이 단일층이기 때문에 양자점 간의 충분한 인력이 부족한 문제가 있고, 1,000 nm를 초과하면 전사 과정에서 양자점 패턴(121)이 붕괴되는 문제가 있다.
- [0111] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 점탄성 스탬프

의 표면에 극성을 갖는 짧은 유기 리간드의 자가조립 단분자막으로 표면처리하여 표면에너지를 변화시켜 고해상도 패터닝을 용이하게 수행할 수 있다.

- [0112] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 제1 극성을 갖는 리간드(예; 무기 리간드 또는 두 기능기 리간드)로 표면처리된 양자점 기반의 고해상도 나노입자 패터닝을 이용하여 발광소자, 트랜지스터, 메모리 또는 포토디텍터 등의 다양한 전자소자 제작에 활용할 수 있다.
- [0113] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 스탬프를 이용하여 양자점 박막을 제2 기관(112)에 전사하는 단계(S140)를 진행한 다음, 스탬프를 제2 기관(112)으로부터 분리하여 양자점 패턴(121)을 픽업하는 단계 및 스탬프를 이용하여 양자점 패턴(121)을 제3 기관에 전사하는 단계를 진행할 수 있다.
- [0114] 이 때, 제1 기관 상에 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 형성하는 단계(S110)에서 사용되는 스탬프는 전면 스탬프일 수 있고, 스탬프를 이용하여 양자점 패턴(121)을 제3 기관에 전사하는 단계에 사용되는 스탬프는 양각 패턴을 포함하는 양각 스탬프일 수 있다.
- [0115] 따라서, 스탬프를 이용하여 양자점 패턴(121)을 제3 기관에 전사하는 단계는 양각 스탬프를 사용함으로써, 제3 기관 상에 양자점 박막이 양자점 패턴(121)으로 전사 인쇄될 수 있다.
- [0116] 스탬프를 제2 기관(112)으로부터 분리하여 양자점 패턴을 픽업하는 단계 및 스탬프를 이용하여 양자점 패턴(121)을 제3 기관에 전사하는 단계는 스탬프로 양각 스탬프를 사용하는 것을 제외하면, 단계 S140과 동일한 방법을 이용하여 제2 기관(112)으로부터 제3 기관으로 양자점 패턴을 형성할 수 있다.
- [0117] 이하에서는, 도 8 내지 도 10을 참조하여, 전면 스탬프를 사용하는 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0118] 스탬프의 표면이 컨포멀한 전면 스탬프를 사용한 것을 제외하면 도 1 내지 도 7과 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0120] 도 8은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막이 형성된 제1 기관 상에 배치된 전면 스탬프를 도시한 단면도이고, 도 9는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 픽업한 전면 스탬프를 도시한 단면도이며, 도 10은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막이 전사된 제2 기관을 도시한 단면도이다.
- [0121] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 전면 스탬프(132)를 사용함으로써, 제2 기관(112) 상에 양자점 박막(120)이 전면 전사될 수 있다.
- [0122] 전면 스탬프(132)를 사용하게 되면 양자점 패턴의 밀도, 간격 또는 크기 등에 구애받지 않고 전면 스탬프(132) 모든 면에 균일한 압력을 가하며 전사할 수 있어 보다 넓은 면적의 양자점 박막(120)을 전사할 수 있다.
- [0123] 반면, 양각 스탬프를 이용하게 되면 양자점 패턴의 크기 대비 간격이 넓을 경우 양각 스탬프의 처짐 현상(leaning)에 의해 불필요한 부분이 함께 전사될 수 있으며 양자점 패턴의 크기가 다양한 경우 압력 분포가 일정하지 않아 패턴 형성이 불균일할 수 있다.
- [0124] 양자점 패턴(121)의 두께는 6 nm 내지 약 1,000 μm 일 수 있고, 양자점 패턴(121)의 두께가 6 nm 미만이면 양자점 패턴(121)이 단일층이라 개별 양자점 간의 충분한 인력이 부족한 문제가 있고, 1,000 μm 를 초과하면 전사과정에서 양자점 패턴(121)이 붕괴되는 문제가 있다.
- [0125] 이하에서는, 도 11 내지 도 14를 참조하여, 전면 스탬프 및 음각 패턴을 포함하는 제2 기관을 사용하는 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0126] 전면 스탬프 및 음각 패턴을 포함하는 제2 기관을 사용하는 것을 제외하면 도 1 내지 도 10과 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0127] 도 11은 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 픽업한 전면 스탬프 및 음각 패턴을 포함하는 제2 기관을 도시한 단면도이고, 도 12는 제2 기관에 접촉된 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 박막을 픽업한 전면 스탬프를 도시한 단면도이며, 도 13은 제2 기관으로부터 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴을 픽업한 전면 스탬프를 도시한 단면도이고, 도 14는 제1 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 양자점 패턴이 전사된 제3 기관

을 도시한 단면도이다.

- [0128] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 스탬프를 이용하여 양자점 박막(120)을 제2 기판(112)에 전사하는 단계(S130)를 진행한 다음, 스탬프를 제2 기판(120)으로부터 분리하여 양자점 패턴(121)을 픽업하는 단계(S140) 및 스탬프를 이용하여 양자점 패턴(121)을 제3 기판(113)에 전사하는 단계(S150)를 포함할 수 있다.
- [0129] 제2 기판(112)은 음각 트렌치를 포함할 수 있고, 예를 들어, 제2 기판(112)은 표면에서 내부로 들어간 리세스 영역(R)을 가질 수 있다.
- [0130] 보다 구체적으로, 양자점 박막(120)이 형성된 전면 스탬프(132)가 음각 트렌치를 포함하는 제2 기판(112) 위에 정렬되도록 배치될 수 있고, 제2 기판(112)은 전면 스탬프(132)의 표면 에너지(PDMS 스탬프의 표면 에너지는 19.8mJ/m^2)보다 큰 표면 에너지를 갖는 물질, 예를 들어 실리콘, 고분자, 유리, 유기물, 산화물 등으로 형성될 수 있다.
- [0131] 양자점 박막(120)이 제2 기판(112)과 균일하게 접촉되도록 전면 스탬프(132)에 전체적으로 약간의 압력이 가해질 수 있고, 이때, 양자점 박막(120)은 제2 기판(112)의 리세스 영역(R) 이외의 부분에서 제2 기판(112)과 접촉하고, 리세스 영역(R)에 대응하는 부분은 제2 기판(112)과 접촉하지 않는다.
- [0132] 제2 기판(112)의 표면 에너지가 전면 스탬프(132)의 표면 에너지보다 크기 때문에 제2 기판(112)과 접촉된 양자점 박막(120)의 부분은 전면 스탬프로부터 분리되어 제2 기판(112)의 표면 위에 잔존하게 되고, 리세스 영역(R)에 대응하는 부분은 전면 스탬프(132)에 그대로 접촉된 채로 픽업되어 양자점 패턴(121)을 형성할 수 있다. 제2 기판(112) 위에 잔존하는 물질은 피라나 용액 등으로 제거될 수 있다.
- [0133] 따라서, 전면 스탬프가 제2 기판(112)으로부터 분리될 때 양자점 박막(120) 중에서 제2 기판(112)과 접촉하는 부분(122)은 제2 기판(112)에 남고, 리세스 영역(R)에 대응하는 부분(121)은 전면 스탬프(132)에 의해 픽업될 수 있다.
- [0134] 제3 기판(113)에 전면 스탬프(132)가 얼라인되고, 양자점 패턴(121)이 제3 기판(113)으로 전사될 수 있다. 양자점 패턴(121)이 형성된 전면 스탬프(132)를 제3 기판(113)에 접촉시킨 후 분리시킴으로써 양자점 패턴(121)이 전면 스탬프(132)로부터 제3 기판(113)으로 전사될 수 있다.
- [0135] 양자점 패턴(121)의 너비는 20nm 내지 100nm일 수 있고, 양자점 패턴(121)의 너비가 20nm 미만이면 패턴의 모양이 불균일해지는 한계가 있고, 100nm를 초과하면 두께가 불균일해지는 문제가 있다.
- [0136] 양자점 패턴(121)의 두께는 6 nm 내지 약 1,000 nm일 수 있고, 양자점 패턴(121)의 두께가 6 nm 미만이면 양자점이 단일층이기 때문에 양자점 간의 충분한 인력이 부족한 문제가 있고, 1,000 nm를 초과하면 전사 과정에서 양자점 패턴(121)이 붕괴되는 문제가 있다.
- [0137] 제3 기판(113)은 웨어러블 기판, 플렉시블 기판, 또는 플라스틱 기판일 수 있으며, 제3 기판(113)에서 양자점 패턴과 접촉하는 부분은 전면 스탬프(232)의 표면 에너지보다 큰 표면 에너지를 갖는 물질로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0138] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 양자점 박막(120)의 전사 인쇄 방법은 다양한 밀도와 해상도를 갖는 양자점 패턴(121)을 형성할 수 있다.
- [0139] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 점탄성 스탬프의 표면에 극성을 갖는 짧은 유기 리간드의 자가조립 단분자막으로 표면처리하여 표면에너지를 변화시켜 고해상도 패턴링을 용이하게 수행할 수 있다.
- [0140] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법은 제1 극성을 갖는 리간드(예; 무기 리간드 또는 두 기능기 리간드)로 표면처리된 양자점 기반의 고해상도 나노입자 패턴링을 이용하여 발광소자, 트랜지스터, 메모리 또는 포토디텍터 등의 다양한 전자소자 제작에 활용할 수 있다.
- [0142] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 전자소자를 도시한 단면도이다.
- [0143] 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 전자소자는 발광소자, 포토디텍터, 트랜지스터, 태양전지 및 메모리소자 중 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0144] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 전자소자는 자발

광 양자점 소자일 수 있다.

[0145] 양자점 소자는 제1 전극(210) 상에 형성되는 정공 전달층(220), 정공 전달층(220) 상에 형성되는 광활성층(230), 양자점 발광층(230) 상에 형성되는 전자 전달층(240) 및 전자 전달층(240) 상에 형성되는 제2 전극(250)을 포함할 수 있다.

[0146] 제1 전극(210)은 소자에 정공을 제공하는 전극이고, 제2 전극(250)은 소자에 전자를 제공하는 전극이다.

[0147] 정공 전달층(220)은 정공을 양자점 발광층(230)으로 이동시키는 층으로서, 정공이 양자점 발광층(230)으로 효과적으로 전달되게 하고, 양자점 발광층(230)에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 발광효율이 높일 수 있다.

[0148] 또한, 제1 전극(210)에서 양자점 발광층(230)으로 주입된 전자가 정공 전달층(220)/양자점 발광층(230) 계면에 존재하는 에너지 장벽에 의해 양자점 발광층(230)에 갇히게 되어 전자와 정공의 재결합 확률이 높아지므로 발광 효율이 향상될 수 있다.

[0149] 본 발명의 실시예에 따른 전자소자는 양자점 발광층(230)으로 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법으로 제조된 양자점 박막을 포함할 수 있다.

[0150] 양자점 발광층(230)으로 사용되는 양자점 박막은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법과 동일한 구성요소를 포함하고 있으므로, 동일한 구성 요소에 대해서는 생략하기로 한다.

[0151] 전자 전달층(240)은 제2 전극(250)에서 발생된 전자를 양자점 발광층(230)으로 수송하여 소자의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0153] 도 16은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 전면 전사된 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 도시한 광학 이미지이다.

[0154] 도 16을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 무기 리간드로 표면처리된 양자점이 컨포멀하게 잘 전사되는 것을 알 수 있다.

[0156] 도 17은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 패턴 전사된 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 도식한 광학 이미지이다.

[0157] 도 17을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 무기 리간드로 표면처리된 양자점이 양자점 패턴으로 잘 전사되는 것을 알 수 있다.

[0159] 도 18은 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 패턴화된 무기 리간드로 표면처리된 양자점을 도식한 전자 현미경 이미지다.

[0160] 도 18에서 전사된 무기 리간드로 표면처리된 양자점의 패턴은 $3\mu\text{m}$ 이다.

[0161] 도 18을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점의 전사 인쇄 방법을 이용하여 무기 리간드로 표면처리된 양자점이 초고해상도 패턴으로 형성되는 것을 알 수 있다.

[0163] 도 19는 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점을 포함하는 전자소자를 도시한 이미지이다.

[0164] 도 19를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 극성을 갖는 리간드로 표면처리된 양자점 박막을 이용하여 자발광 양자점 소자를 제조함으로써, 높은 발광효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0166] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0168] 111: 제1 기관

112: 제2 기판

113: 제3 기판

120: 양자점 박막

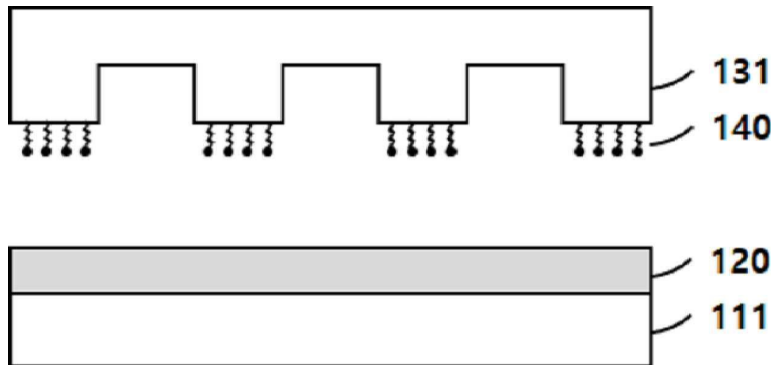
- | | |
|--------------|----------------|
| 121: 양자점 패턴 | 131: 양각 스탬프 |
| 132: 전면 스탬프 | 140: 자가조립 단분자막 |
| 210: 제1 전극 | 220: 정공 전달층 |
| 230: 양자점 발광층 | 240: 전자 전달층 |
| 250: 제2 전극 | |

도면

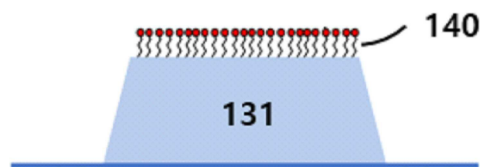
도면1



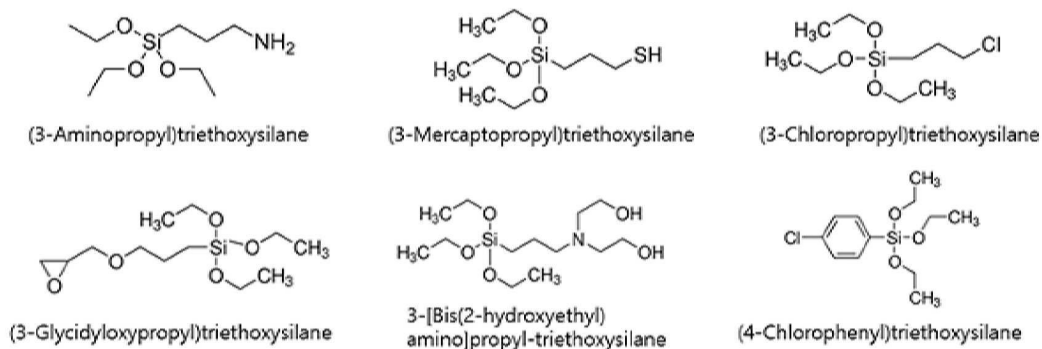
도면2



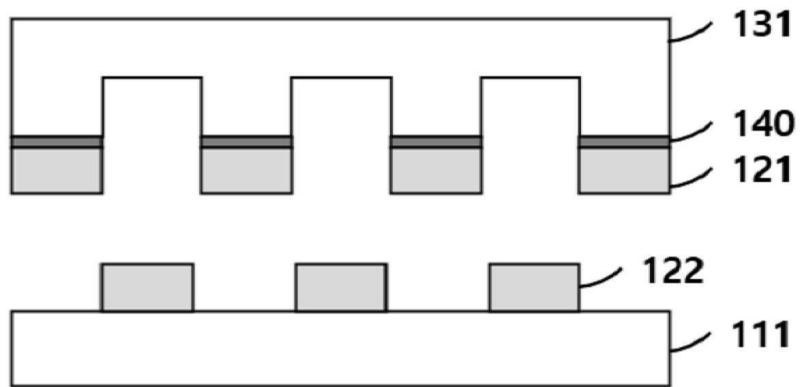
도면3



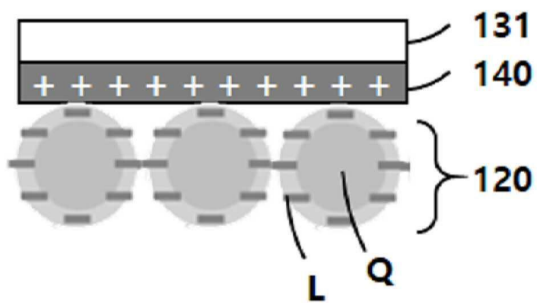
도면4



도면5



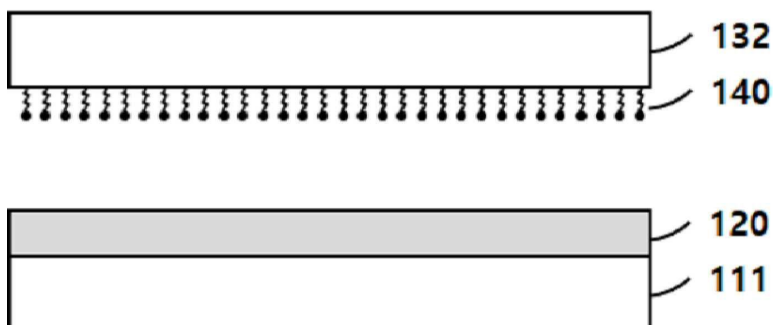
도면6



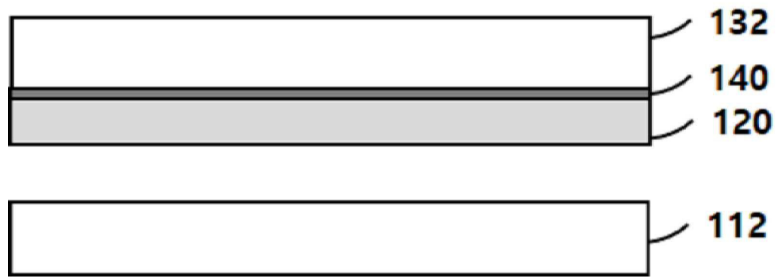
도면7



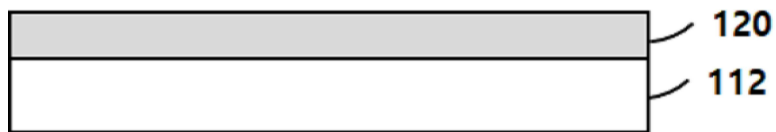
도면8



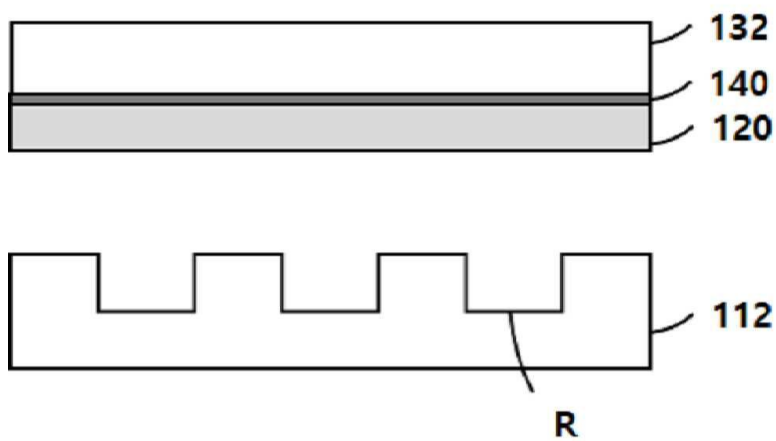
도면9



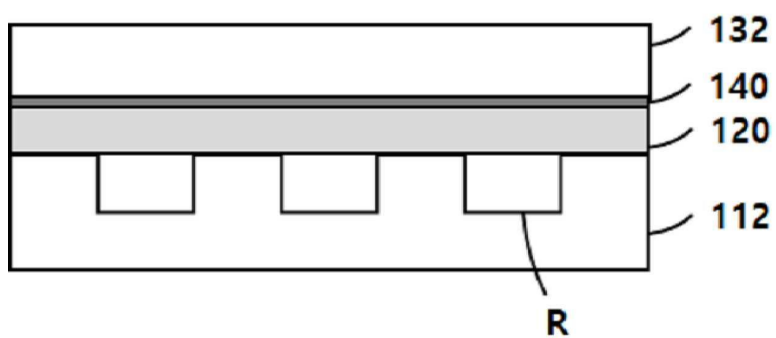
도면10



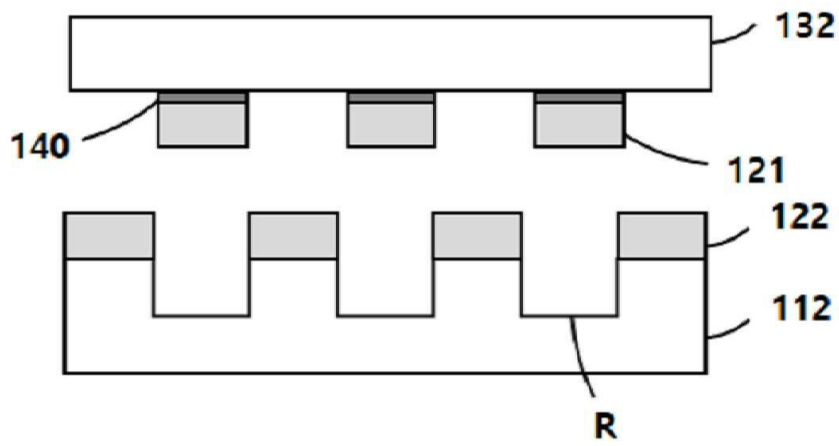
도면11



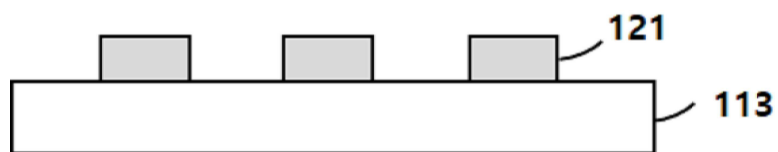
도면12



도면 13

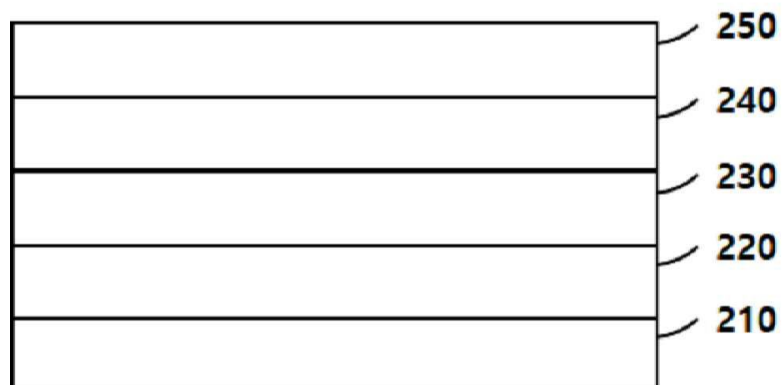


도면14

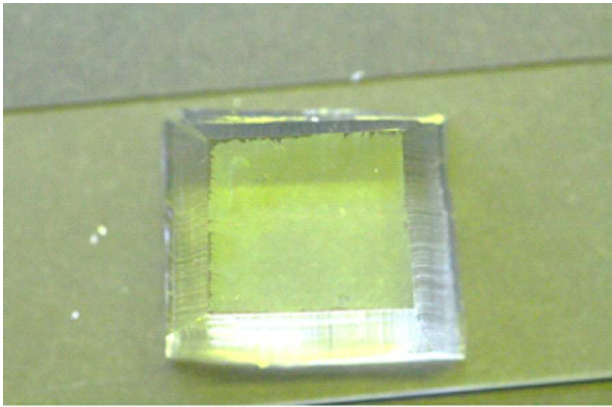


도면 15

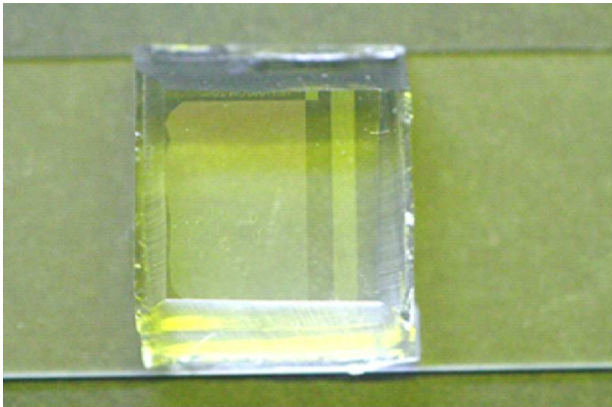
200



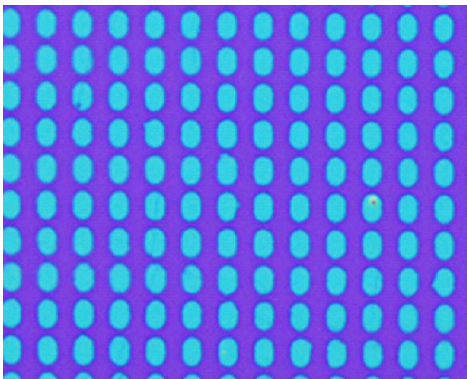
도면16



도면17



도면18



도면19

