



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월08일
 (11) 등록번호 10-1633451
 (24) 등록일자 2016년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 33/04 (2010.01) H01L 33/50 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
 H01L 33/04 (2013.01)
 H01L 33/50 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0088584
 (22) 출원일자 2015년06월22일
 심사청구일자 2015년06월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101495764 B1*
 KR1020130038428 A*
 KR1020140121346 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 손동익
 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
 이규승
 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 6 항

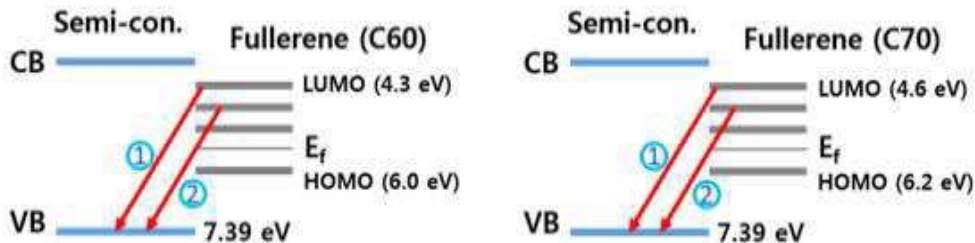
심사관 : 김재문

(54) 발명의 명칭 **핵-껍질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 이용한 색 변환 발광소자와 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 핵-껍질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 이용한 색 변환 발광소자와 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화된 플러렌에 산화물 반도체를 화학적 결합 방법으로 핵-껍질 산화물 반도체-플러렌을 제조하고 이를 발광층으로 적용하여 발광소자를 제조함으로써, 플러렌의 밴드갭 조절 기능으로 인해 본래 산화물반도체 재료에서 나타나는 발광범위보다 더 긴 파장대의 발광이 나타나게 되므로 우수한 발광 특성을 가지는 핵-껍질 구조의 양자점을 이용한 발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

H01L 2924/12041 (2013.01)

(72) 발명자

심재호

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김수민

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

안석훈

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김명종

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

명세서

청구범위

청구항 1

금속산화물 반도체의 나노입자 주위를 플러렌이 감싸고 있는 구조로써,
 상기 플러렌은 표면에 카르복실기, 하이드록시기 및 에폭시기 중 어느 하나 이상의 치환기를 포함하며,
 상기 금속산화물 반도체와 상기 플러렌의 치환기의 화학적 결합을 통하여 핵-겉질 구조로 이루어진 핵-겉질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 발광층으로 포함하는 색 변환 발광소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 금속산화물은 산화아연인 것을 특징으로 하는 색 변환 발광소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 플러렌은 C60 또는 C70의 플러렌인 것을 특징으로 하는 색 변환 발광소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

플러렌을 산처리하여 상기 플러렌의 표면에 카르복실기, 하이드록시기 및 에폭시기 중 어느 하나 이상의 치환기를 형성한 뒤, 금속산화물 전구체와 반응시켜 화학적 결합이 이루어지도록 함으로써 금속산화물 반도체를 핵으로 하고 플러렌을 겉질로 하는 핵-겉질 구조의 양자점을 제조하는 단계;

기판 위에 정공주입층과 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 위에 상기 양자점을 스핀코팅하여 발광층을 형성하는 단계; 및

상기 발광층 위에 전극을 형성시키는 단계

를 포함하는 색 변환 발광소자의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 5에 있어서, 정공주입층은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)) 용액으로 코팅하여 형성하고, 정공수송층은 poly-TPD(poly[(N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)])을 코팅하여 형성하는 것을 특징으로 하는 색 변환 발광소자의 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 상기 발광층 위에 전극을 형성시키는 단계에서는 발광층 위에 유도 쌍극자 고분자인 폴리에

틸렌이민 에톡실레이트(PEIE)를 코팅하고 여기에 전극을 형성하는 것을 특징으로 하는 색 변환 발광소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 핵-껍질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 이용한 색 변환 발광소자와 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화된 플러렌에 산화물 반도체를 화학적 결합 방법으로 핵-껍질 산화물 반도체-플러렌을 제조하고 이를 발광층으로 적용하여 발광소자를 제조함으로써, 플러렌의 밴드갭 조절 기능으로 인해 본래 산화물반도체 재료에서 나타나는 발광범위보다 더 긴 파장대의 발광이 나타나게 되므로 우수한 발광 특성을 가지는 핵-껍질 구조의 양자점을 이용한 발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 많은 분야에서 응용되고 있는 양자점(Quantumdot)은 광학, 전자, 재생에너지, 바이오 등에서 그 우수한 특성을 인정받고 지금까지 활발하게 연구되고 있다.

[0003] 일반적으로 널리 알려진 양자점은 II-VI족 물질인 Cd 과 Se가 결합한 형태로서, 그 내부에서 전자와 정공은 쿨롱인력(Coulombic attraction)으로 인해 결합상태를 가지게 되고 이 결합상태의 특정 크기는 보어 반지름으로 불리는 반도체의 물성이다. 반도체 나노입자의 크기가 보어반지름보다 작아지게 되면 전자 및 정공의 파동함수의 기술이 경계조건에 의해 영향을 받아, 에너지가 양자화되고 밴드갭이 변화하게 되는 메커니즘을 가지고 있다. 그러나 Restricting the use of Hazardous Substances (RoHS) 라는 국제 6대 유해 물질 중에 하나로 분류되는 Cd의 유해성은 실용화 및 산업화에 큰 장벽으로 존재한다. 그렇기 때문에 간단한 공정의 이점과 친환경적인 측면을 동시에 가져갈 수 있는 소재가 광범위하게 요구된다.

[0004] 종래 Jialong Zhao 연구팀은 CdSe/CdS 양자점을 가지고 각각의 전하이동층에 폴리머를 사용하였고 정공이동층에 들어가는 폴리머를 열증착시켜서 소자를 제작하여 CdSe/CdS의 발광 특성을 확인한 바 있다. [Jialong Zhao et al, Nano Lett., Vol. 6, No. 3, 2006]

[0005] 또한 CdSe / CdZnS/ZnS core /shell/ shell 구조의 양자점을 가지고 각각의 리간드의 종류를 바꿔서 양자점 계면의 리간드들의 종류에 따라서 발광 특성이 변화하는 것을 관찰하는 기술도 제안된 바 있다. [Andrea M. Munro et al, Microchim Acta (2008) 160: 345-350]

[0006] 또한, Lei Qian 연구팀은 보다 안정하고 효율적이고 용액공정 기반의 양자점 발광 다이오드를 만들기 위해 전하이동층을 물질로 산화아연 나노입자를 코팅하여 기존의 양자점 발광다이오드의 효율보다 높고 안정적인 소자를 제작하였다고 보고된바 있다. [Lei Qian et al, Nature photonics 5. 2011]

[0007] 그러나 상기한 바와 같이, Cd의 유해성은 유해물질사용제한지침(RoHS)에 등록되어 있어서, 앞으로 Cd를 제외한 발광소재를 연구 및 개발해야 하는 필요성이 있다.

[0008] 종래의 발광소자로서 한국공개특허 제10-2004- 0065667호에서는 기관 및 기관 위에 양극층 및 음극층이 위치되고, 양극과 음극 사이에는 적어도 하나 이상의 발광기능이 있는 발광층을 포함하는 서로 다른 박막의 유기물층이 개재된 다층 구조의 유기발광소자에 있어서, a) 일함수가 적어도 4.5 eV인 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 양극; b) 버퍼층; 및 c) 화학식 1로 표시되는 p형 반도체적 성질을 가지는 유기물질을 포함하는 정공주입층, 또는 정공 주입 및 이송층을 포함하는 유기발광소자를 제안하고 있다.

[0009] 또한, 일본특허공표 제2000-516760호에서는 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법으로서, 양의 전하담체 주입 재료로 구성되는 양극을 형성해, 폴리피롤 및 그 유도체, 폴리티오펜 및 그 유도체, 폴리비닐카르바졸(PVK), 폴리스티렌, 폴리(비닐 피리딘), 유전체 재료, 탄소, 비정질 실리콘, 인듐을 함유하지 않는 도전성 산화물(산화주석, 산화 아연, 산화 바나지움, 산화 몰리브덴, 및 산화 니켈을 포함한다), 및 승화시킨 유기 반도체로 구성되는 균에서 선택되는 보호 재료에 의해, 양극상에 양극 보호층을 형성해, 반도체 공액 중합체인 중합체로 전구체를 변환함으로써 발광층을 형성해, 음의 전하담체 주입 재료로 구성되는 음극을 형성하는 공정으로 구성되는 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법에 관하여 제안하고 있다.

[0010] 그러나 이러한 발광소자는 발광 소재의 한계로 인해 단일 발광특성에 국한되고 발광특성이 매우 제한적이다.

- [0011] 특히, 한국공개특허 제10-2013-0038428호에서는 산화물 반도체에 전기적 특성이 우수한 나노카본을 화학적 방법으로 결합시켜서 산화물 반도체-나노카본 핵-껍질 일체형 양자점을 제조하고, 이를 이용하여 자외선 태양전지 소자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 이러한 새로운 양자점을 태양전지의 광흡수층으로 적용하는 경우 전자의 흐름을 빠르게 하고 정공의 흐름은 억제하여 광전환 효율이 우수한 특성을 나타낼 수 있는 핵-껍질 일체형 양자점과 이를 이용한 태양전지 및 그 제조방법이 제안되어 있으나, 이 기술은 새로운 양자점 구성을 제시한 점에서 매우 진보적인 기술이지만 광흡수층의 적용 기술로서 발광소자에 적용하는 것에 관해서는 제안된 바 없다.
- [0012] 한편, 기존의 색 변환 발광 다이오드에서 한가지 물질에서 다양한 색 변환이 가능한 발광다이오드에 대하여 연구된 바 있다.
- [0013] 그 예로서, Hong 등은 GaN 나노로드 발광다이오드에 양자우물 복합구조를 갖도록 이방성을 띄는 InGaN/GaN을 입혀, 양자우물 효과에 의해 낮은 에너지에서 높은 에너지에 해당하는 파장대의 빛을 나타내는 청색, 녹색, 적색 발광다이오드를 제작한 바 있다. [Yoon Jong Hong et al, Adv. Mater. 23, 32843288 (2011)]
- [0014] 그러나, 이 연구는 무기물을 사용하여 제작된 방법으로 고가의 진공장비를 다층으로 적층하는 방법을 사용하기 때문에 적층시간이 장시간 필요로 하고, 고가의 진공장비를 사용하므로 인해 소자 제작에 단가가 증가하기 때문에 비효율적인 방법이다.
- [0015] 또한, 산화아연에 화학적 박리법을 통해 얻은 그래핀을 화학적 방법으로 금속 산화물 반도체 재료와 합성하면서 0차원 구조를 가지는 양자점으로 변형이 가능하게 하여 밴드갭을 조절을 통해 청색 발광을 얻는 기술을 이용하여 발광다이오드를 제조하는 방법에 대한 연구가 보고된 바 있다.[Dong Ick Son et al, Nature Nanotechnology 7, 465471 (2012)].
- [0016] 그러나 이러한 방법은 산화아연의 자외선 영역의 발광 파장을 그래핀과 화학적 결합하여 밴드갭 엔지니어링을 통해서 가시광선 영역의 청색 발광을 생성시켜 발광소자를 제작하기 때문에 파장의 다양한 변환이 불가능한 방법이다.
- [0017] 이와 같이 종래의 발광 소자는 그 발광효과에 한계가 있거나 유해성 문제로 인해 새로운 개념의 발광소자 개발이 절실하다. 특히, 환경친화적이면서 다양한 파장대의 발광형태를 나타내는 우수한 발광소자의 개발이 절실한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) (0001) 한국공개특허 제10-2004- 0065667호
- (특허문헌 0002) (0002) 일본특허공표 제2000-516760호
- (특허문헌 0003) (0003) 한국공개특허 제10-2013-0038428호

비특허문헌

- [0019] (비특허문헌 0001) (0001) Jialong Zhao et al, Nano Lett., Vol. 6, No. 3, 2006
- (비특허문헌 0002) (0002) Andrea M. Munro et al, Microchim Acta (2008) 160: 345-350
- (비특허문헌 0003) (0003) Lei Qian et al, Nature photonics 5. 2011
- (비특허문헌 0004) (0004) Yoon Jong Hong et al, Adv. Mater. 23, 32843288 (2011)
- (비특허문헌 0005) (0005) Dong Ick Son et al, Nature Nanotechnology 7, 465471 (2012)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 상기와 같은 종래기술의 문제점과 관련하여, 본 발명은 기존의 발광소자의 경우 제작 비용이 높고, 환경 유해성 문제와 다양한 파장대의 발광효과와 휘도(brightness)가 뛰어나지 않은 점 등의 문제점을 해결과제로 하고 있다.
- [0021] 따라서 본 발명의 목적은 기존의 양자점과 비교했을 때 제조방법이 저렴하고, 밴드갭을 갖는 산화물 반도체를 선택하여 다양한 파장대의 발광형태를 나타내며 발광효과도 우수한 환경친화적인 색 변환 발광소자를 제공하는 데 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 목적은 기존에 발광층으로 적용된 바 없는 핵-겉질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 발광층으로 이용한 색 변환 발광소자를 제공하는데 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 핵-겉질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 제조하고 이를 발광층으로 적용하여 간편하고 경제적으로 색 변환 발광소자를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0024] 위와 같은 본 발명의 과제 해결을 위하여, 본 발명은 핵-겉질 구조의 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 발광층으로 포함하는 색 변환 발광소자를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 금속산화물 반도체를 핵으로 하고 플러렌을 겉질로 구성하는 핵-겉질 구조의 양자점을 제조하는 단계; 기판 위에 정공주입층과 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 위에 상기 양자점을 스핀코팅하여 발광층을 형성하는 단계; 및 상기 발광층 위에 전극을 형성시키는 단계를 포함하는 색 변환 발광소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 색 변환 발광소자는 기존의 Cd계열의 매우 유독한 물질에 반해 환경친화적이고 제조 비용이 저렴하여 경제적이며 간단한 방법으로 우수한 발광특성의 발광소자를 제조할 수 있다.
- [0027] 특히, 금속 산화물-플러렌 핵-겉질 구조의 양자점 나노입자를 합성하되 원하는 파장대를 갖는 금속산화물을 선정하여 플러렌과 화학적으로 결합시키게 되면 금속산화물이 갖는 고유의 파장대를 제외하고 플러렌에 의한 다른 파장대의 발광을 나타내므로 다양한 색상의 발광형태를 갖는 발광소자를 제조할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따르면 인가되는 전압에 따라 순차적으로 색 변환이 가능하기 때문에 튜너블하고 우수한 발광 특성을 가지는 백색발광소자로 제작하는데 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 핵-겉질 구조의 양자점의 일 구현예로서, 산화아연-플러렌 양자점 합성 과정을 보여주는 개념도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 핵-겉질 구조의 양자점의 일 구현예인 산화아연-플러렌 양자점의 구조 확인을 위해 투과 전자현미경(Transmission electron microscopy)를 통해 핵-겉질 구조를 나타내는 것임을 확인한 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 핵-겉질 구조의 양자점의 일 구현예인 산화아연 양자점과 플러렌의 X-선 회절상으로서, (100), (002), (101), (102), (110) 방향으로 성장한 산화아연 양자점이 형성되어있다는 것과 플러렌이 (111), (220), (311)로 형성되어 있다는 것을 보여주는 XRD (X-ray Diffraction) 도표이다.
- 도 4은 본 발명에 따른 핵-겉질 구조의 양자점의 일 구현예인 산화아연-플러렌 양자점에서 플러렌과 화학 결합한 산화아연 반도체로 구성된 핵-겉질 양자점의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 핵-겉질 구조의 양자점의 일 구현예인 산화아연-플러렌(C60) 양자점을 활성층으로 하는

발광다이오드 소자의 에너지밴드 다이어그램이다.

도 6 은 본 발명에 따른 핵-껍질 구조의 양자점의 일 구현예인 산화아연-플러렌((C70) 양자점을 활성층으로 하는 발광다이오드 소자의 에너지밴드 다이어그램이다.

도 7은 본 발명의 일 구현예에 따른 산화아연-플러렌(C60) 양자점을 활성층으로 하는 발광다이오드의 EL(Electro luminescence)특성을 도식화한 것으로서, 인가되는 전압이 증가할수록 파장에서 초록으로 색변환이 진행되는 것을 나타낸 것이고, 삽입된 이미지는 전압증가에 따른 발광 사진을 촬영한 이미지를 나타낸 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 산화아연-플러렌(C70) 양자점을 활성층으로 하는 발광다이오드의 EL(Electro luminescence)특성을 도식화한 것으로서, 인가되는 전압이 증가할수록 파장에서 초록으로 색 변환이 진행되는 것을 나타낸다.

도 9은 본 발명의 일 구현예에 따른 산화아연-플러렌 양자점에 대한 전계 발광중 청색(420-460 nm (2.69-2.95 eV)) 및 녹색(490-540 nm (2.29-2.53 eV))을 구현하기 위하여 플러렌 C60과 C70의 LUMO level이 각각 4.3eV과 4.6eV를 갖는 범위에서 화학 결합하는 반도체 나노입자의 가전자 대역 에너지 준위가 각각 7.00 7.25 eV 범위 영역을 가지며 가전자의 대역과 플러렌의 LUMO level의 차가 청색(2.69-2.95 eV), 녹색(2.29-2.53 eV))을 특징으로 하는 다성분계 산화물 반도체 재료와의 에너지 준위를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명을 하나의 구현예로서 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 본 발명의 설명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 설명에서 "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합한 것들이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 본 발명은 본 발명은 핵-껍질 양자점 구조를 갖는 금속산화물 반도체-플러렌을 제조하고 이렇게 제조된 양자점을 활성층인 발광층으로 사용하는 발광소자(LED)와 그 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 단일층으로 형성되는 활성층인 발광층에 적용된 양자점은 금속산화물 반도체 나노입자 주위를 플러렌으로 감싸고 있는 구조이고, 금속산화물 반도체와 플러렌은 화학적 결합을 통하여 핵-껍질 구조로 이루어져 있다.
- [0034] 이와 같이, 본 발명은 플러렌을 금속산화물 반도체 나노입자에 화학적으로 결합시키는 방법으로 금속산화물 반도체-플러렌 양자점(Quantum dot)을 제조하고, 이를 활성층인 발광층으로 사용하게 되면 금속산화물의 밴드갭을 플러렌에 의해 조절될 수 있는 발광소자로 제조할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 금속산화물 반도체는 TiO₂, Nb-TiO₂, Sb-TiO₂, SnO₂, ZnO, In₂O₃, CuO, MgZnO, MgO, In_{1-x}(SnO₂)_x(0<x<0.15, ITO), Ga₂O₃, BeO, F-SnO₂ 중에서 선택된 것이 사용될 수 있으며, 가장 바람직하게는 산화아연(ZnO)이 사용될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 플러렌은 플러렌 C50 내지 C100 이 사용될 수 있는데, 바람직하게는 C60, C70, C76 또는 C84의 플러렌이 사용될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 C60 또는 C70의 플러렌이 사용될 수 있다.
- [0037] 특히, 상기와 같은 본 발명에 적용되는 핵-껍질 구조의 양자점을 광발광층에 적용하기 위해서는 금속산화물 반도체-플러렌이 충분히 용해되고 나노입자간의 응집력이 비교적 강하므로 유기용매에 용해된 직후 바로 코팅을 실시하여야 한다.
- [0038] 본 발명에 따른 금속산화물 반도체-플러렌 양자점을 이용하는 발광소자의 제조는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.
- [0039] 우선, 금속산화물 반도체를 핵으로 하고 플러렌을 껍질로 구성하는 핵-껍질 구조의 양자점을 제조한다. 이 단계에서는, 산처리된 플러렌과 금속산화물 전구체를 혼합하고 가열 반응시켜서 합성할 수 있다.

- [0040] 일반적인 플러렌은 금속산화물과 화학적으로 결합할 수 있는 방향이 없기 때문에 인위적으로 왕수를 이용하여 산처리를 하여 플러렌을 산화시키게 되면 플러렌 표면에 카르복실기(-COOH), 하이드록시(-OH), 에폭시(epoxy)가 생성하게 되고, 이는 산화아연의 +성질을 갖는 Zn^{2+} 과 화학결합(chemical bonding)이 이루어지게 된다. 이는 기존의 불순물을 이용하여 소재에 도핑(doping)을 통한 밴드갭 조절이 아닌 밴드갭을 조절하는 새로운 방법으로서, 다양한 밴드갭을 가지는 산화물 반도체에 플러렌이 화학 결합하여 양자점으로 제조되며, 이를 발광소자로 제작할 경우 발광 파장대를 조절할 수 있는 것이다.
- [0041] 상기와 같이 제조된 본 발명에 따른 양자점의 제조과정에 대한 개념도는 도 1에 나타내었다. 도 1은 본 발명에 따른 핵-껍질 구조의 양자점의 일 구현예로서, 산화아연-플러렌 양자점의 합성 과정을 보여주는 개념도이다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기한 양자점을 이용하여 발광소자를 제조하기 위해서는 기판 위에 정공 주입층과 정공수송층을 형성하는 단계를 거친다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 정공주입층은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)) 용액으로 스핀 코팅하여 형성할 수 있으며, 정공수송층으로는 poly-TPD(poly[(N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)])가 스핀 코팅될 수 있다.
- [0044] 그 다음은, 상기 정공수송층 위에 상기 제조된 양자점을 스핀코팅하여 활성층으로서 발광층을 형성하는 단계를 거친다.
- [0045] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 양자점을 이용하여 발광층을 형성하는 과정에서는 상기 양자점에 존재하는 무수히 많은 기능기로 인해 응집되는 현상을 방지하기 위해 예컨대 탄소수 1-6의 저급알코올, 더욱 바람직하게는 탄소수 1-3의 저급알코올에 양자점을 분산시켜서 정공수송층 위에 스핀코팅하고 열처리하여 발광층을 형성할 수 있다.
- [0046] 그 다음은, 상기 발광층 위에 전극을 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0047] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 이 과정에서는 발광층 위에 유도 쌍극자 고분자인 폴리에틸렌이민 에톡실레이트(PEIE)를 코팅하고 여기에 전극을 형성하되, 예컨대 Al 전극을 열 기상 증착시켜서 형성할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따르면 발광다이오드의 에너지 밴드 다이어그램에서 보면, 예컨대 알루미늄(Al)과 ITO 전극에서 전자와 정공이 방출되게 되는데 각각 전자수송층, 정공수송층을 거쳐 전자와 정공이 발광층인 금속산화물 반도체-플러렌 구조의 핵-껍질 양자점에서 재결합(Recombination)하게 되고, 이를 통하여 금속산화물 반도체에서 전계발광하고, 이차적으로 양자점의 껍질의 플러렌에서 전계발광을 하게 되어, 전압에 따라 색깔이 변환되는 발광형태를 보인다.
- [0049] 본 발명에 따른 이러한 새로운 구성의 발광소자는 높은 분산도를 가질 뿐만 아니라, 이차적으로 발생하는 전계 발광 파장대를 나타내는 특성을 갖는 핵-껍질 양자점 구조를 이용함으로써 보다 진보된 색 변환 튜너블 발광소자를 얻을 수 있게 되는 것이다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 발광소자의 공정이 매우 단순하며 비용 또한 경제적이어서 대량생산의 가능성이 있는 우수한 공정이다. 또한, 금속산화물 나노입자의 외각에 존재하는 플러렌의 페르미 에너지는 산화물 반도체의 전도대(Conduction Band)의 위치보다 약간 낮은 에너지준위를 갖고 있고, 금속산화물 반도체 내부에서의 전도대로 여기(excitation)된 전자는 약간 낮은 플러렌의 에너지준위로 순식간에 전이하게 되고, 금속산화물의 가전자(Valence Band)로 전이하면서 발광하게 되는데, 금속산화물 반도체에 해당하는 파장대 보다 플러렌에 의해 에너지 준위가 변화하게 되어 더 길게 늘어진 파장대에서 약한 발광에너지를 관찰할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 양자점 제조과정에서 금속산화물로서는 단상분계(mono-), 이성분계(di-), 삼상분계(tri-), 사상분계(tetra-), 오상분계(penta-), 육상분계(hexa-) 등의 다양한 다상분계 금속산화물 반도체를 선택할 수 있고, 여기에 플러렌을 화학적으로 결합하여 양자점 나노입자를 제조하여 사용하게 되면, 금속산화물의 종류에 따라 그 밴드갭을 자유롭게 조절할 수 있어서 다양한 파장의 색 변환 발광소자를 제작할 수 있는 것이다.
- [0052] 이와 같이 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 원하는 금속산화물 반도체를 선정하여 플러렌을 화학적으로 결합시킴으로써 금속산화물 반도체의 선택에 따라 밴드갭을 조절(Bandgap turning)할 수 있게 되고 이에 따라 녹색, 청색 발광 중심을 갖는 발광소재를 제작할 수 있으며, 선택적으로 특정 소재를 혼합하였을 시 백색광 발광소자도 제작할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 발광소자의 제조공정은 환경친화적이며 간단하고 재현성이 뛰어나

나며 제조비용이 저렴하여 실용성이 매우 우수하다.

- [0053] 이하, 본 발명을 실시예에 의거 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 실시예 1
- [0055] (1) 산화아연-플러렌 양자점의 제조
- [0056] 산화아연-플러렌 양자점을 제조하기에 앞서서, 산화 그래핀을 제조하여야 하는데 C60 powder 5g (C70도 동일한 과정을 거침)과 H₂SO₄(86ml)/ H₂O(90ml) + HNO₃(21ml)/ H₂O(30ml) 의 비율로 혼합 뒤 sonicator로 1시간가량 처리하고 5일을 방치한 다음 DI water를 이용하여 원심분리시켜 오븐에(80℃) 넣고 3~4일 건조하여 수분을 없앤다.
- [0057] 이후 산처리된 플러렌(C60)(400mg)를 Dimethylformamide(400ml)에 넣고, sonicator로 10분가량 처리한 뒤 Zinc acetatedihydrate(1.84g)를 Dimethylformamide(2L)에 넣고 만들어진 플러렌 용액을 Zincacetatedihydrate 용액에 넣은 뒤 140-270rpm으로 5시간 반응시키면 처음에 점점 용액의 색깔이 고동색으로 변화하는 것을 알 수 있다.
- [0058] 시간이 지나 반응이 완료되면 에탄올과 증류수를 이용하여 원심분리를 각각 10번씩 분리시킨 뒤, 80℃의 온도로 예열되어 있는 오븐에서 3~4일 건조하여 수분을 없애면 산화아연-플러렌 양자점 분말을 얻을 수 있다.
- [0059] (2) 산화아연-플러렌 양자점을 이용한 발광소자의 제조
- [0060] 산화아연-플러렌 양자점 발광소자 제작에 앞서, ITO가 패터닝된 유리기판을 Sonicator를 이용하여 일정 시간 동안 세척한 뒤 N₂ 를 이용하여 기판 표면의 유기용매를 증발시켜 버리고 고주파 유도결합 플라즈마(O₂)를 이용하여 표면이 친수성을 띌수 있도록 O₂ 플라즈마 처리를 해준다.
- [0061] 정공주입층으로 사용되는 PEDOT:PSS를 표면처리된 ITO 유리기판에 일정 양으로 용액을 떨어뜨린 후 Spincoater를 이용하여 코팅한다. 그 후 110℃ 에서 30분간 열처리를 시킨 뒤 정공수송층으로 사용되는 Poly-TPD를 Chlorobenzene에 녹여 N₂ 분위기에서 위와 같은 방법으로 스핀코팅한 뒤 일정한 온도에서 1시간 동안 열처리를 진행한다.
- [0062] 활성층으로 사용될 산화아연-플러렌 양자점을 코팅하기에 앞서, 산화아연-플러렌 양자점 계면에는 무수히 많은 기능기가 존재하기 때문에 나노입자간의 응집력이 강하므로 Sonicator를 이용하여 약 30분가량 분산시킨 뒤 필터링하여 신속하게 코팅하고 같은 방법으로 열처리를 진행하여 활성층으로 발광층을 형성한다.
- [0063] 그 후 전자주입층으로 전하이동을 향상시키는 기층기가 큰 플랫밴드 시프트 구조를 가지고 유도 쌍극자 고분자인 Polyethyleneimine ethoxylate (PEIE)를 일정한 중량비로 코팅한 뒤, 위와 같은 방법으로 10분간 열처리를 진행하고 열기상 증착기(thermal evaporation)을 이용하여 알루미늄(Al)을 100nm 두께로 하여 전극을 증착시켜 발광다이오드를 완성하였다.
- [0064] 실험예 1 : 산화아연-플러렌 양자점의 구조 확인
- [0065] 상기 실시예에서 제조된 산화아연-플러렌 양자점의 구조를 확인하기 위해 투과전자현미경으로 관찰하였다.
- [0066] 도 2는 양자점 관찰 결과로서, 산화아연-플러렌 양자점의 구조 확인을 위해 투과전자현미경(Transmission electron microscopy)를 통해 핵-껍질 구조를 나타내는 것임을 확인한 사진이다.
- [0067] 또한, 도 3은 산화아연 양자점과 플러렌의 X-선 회절상으로서, (100), (002), (101), (102), (110) 방향으로 성장한 산화아연 양자점이 형성되어 있다는 것과 플러렌이 (111), (220), (311)로 형성되어 있다는 것을 보여주는 XRD (X-ray Diffraction) 도표이다.

- [0068] 이 결과로부터, 상기 실시예에서 제조된 산화아연-플러렌 양자점의 구조가 핵-껍질 구조임을 알 수 있다.
- [0069] 실험예 2 : 산화아연-플러렌 양자점을 이용한 발광소자의 특성 결과 및 메커니즘 확인
- [0070] 상기 실시예에 따라 ITO를 양극(anode) 전극으로 사용하여 PEDOT:PSS를 홀 주입층으로 홀이 주입되는 역할을 하는 층으로 사용하여 발광소자를 제조하고 이에 대해 물성 등 특성과 메커니즘을 관찰하였다.
- [0071] (1) 메커니즘 특성 확인
- [0072] 발광소자의 특성은 도 4에서 볼 수 있듯이, poly-TPD와 산화아연-그래핀 양자점 층의 특성을 도식화하였는바, 여기에서 poly-TPD는 홀 전달층으로 사용하고 산화아연-플러렌 나노입자는 Al(음극)으로 통해서 주입되는 전자를 받아서 poly-TPD에서 오는 홀이 hopping 메커니즘을 통해서 산화아연-플러렌 양자점 안에서 홀과 전자가 재결합하여 발광하는 소자의 특성을 가지는 것으로 확인되었다.
- [0073] (2) 전류특성 확인
- [0074] 발광소자의 전류 특성은 도 5 및 도 6과 같으며, 도 5와 도 6에서는 각각 산화아연-플러렌(C60) 양자점과 산화아연-플러렌(C70) 양자점을 활성층으로 하는 발광다이오드 소자의 에너지밴드 다이어그램으로서, 양 끝단의 전극에서 나오는 정공과 전자가 각각의 수송층을 통해 이동하여 활성층인 산화아연-플러렌 쪽에서 재결합(recombination)되어 빛을 관찰할 수 있다.
- [0075] 여기서, 빛이 나오기 위한 전압은 대략 8V 이다. 8 V정도의 전압 인가시 100 mA/cm²의 전류밀도가 흐르는 것을 알 수 있다.
- [0076] (3) 발광특성 확인
- [0077] 발광소자의 발광특성을 확인하기 위해 전계발광 (electroluminescence: EL)를 측정하였다.
- [0078] 도 7 및 도 8은 각각 산화아연-플러렌(C60) 양자점과 산화아연-플러렌(C70) 양자점을 활성층으로 하는 발광다이오드의 EL(Electro luminescence)특성을 도식화 한 것으로서, 인가되는 전압이 증가할수록 파장에서 초록으로 색변환이 진행되는 것을 나타낸다. 삽입된 이미지는 전압증가에 따른 발광 사진을 촬영한 이미지를 나타낸 사진이다.
- [0079] 그 결과, 도 7과 같이 425 nm (2.91 eV), 500 nm(2.48 eV) 2가지 전계 방출 peak이 관측되고 있다. PEIE/Al 으로부터 전달된 전자들이 그래핀에 들어오게 되면 플러렌의 페르미 에너지 준위가 상승하게 되는데, 전압(V)이 인가되면 전자의 농도(n)는 $n = \alpha V$ 로 표현되며, 이로 인한 페르미 준위의 변화, $\Delta E_F = hV_F (\pi |n|)^{1/2}$ 로 표현된다. 여기서 페르미 속도($0.8 > 10^6$ m/s), $\alpha = 7 > 10^{10}$ cm⁻²V⁻¹ 이다. 인가전압에 의해서 ΔE_F 는 수십-수백 meV 정도이다. 이로 인해 ZnO 재료와 밴드 일치에 의해 ZnO CB, VB의 위치가 상승한 페르미 에너지만큼 상승하게 되어 결국 플러렌의 CB와 VB로부터 ZnO의 상승된 VB로의 전자 전이의 방출 에너지는 상승된 페르미 에너지만큼 줄어들게 되어 PL 스펙트럼에서 각각 420 nm, 450 nm의 발광(EL 스펙트럼)은 425 nm, 450 nm 로 적색변이(red shift)하게 된다.
- [0080] 도 7에 삽입된 사진은 산화아연-플러렌 양자점을 사용하여 제작한 전계발광소자에 +6 ~ +10까지 인가시의 발광 사진이다.
- [0081] 도 7에서는 PL과 EL의 발광에 해당하는 개념을 도식화한 것이다.
- [0082] 전계 발광의 색은 6V 전압인가 시 청색 발광이 되고, 7V 전압인가 시 청색과 녹색 발광이 되고, 8V 전압인가 시 청색과 녹색 발광 세기가 같아지고, 9V 전압인가 시 청색보다 녹색 발광 세기가 증가되고, 8V 전압인가 시 휘도는 최대 약 100 cd/m² 정도였다.

[0083] 실험예 3 : 발광소자의 색 변환 특성 확인

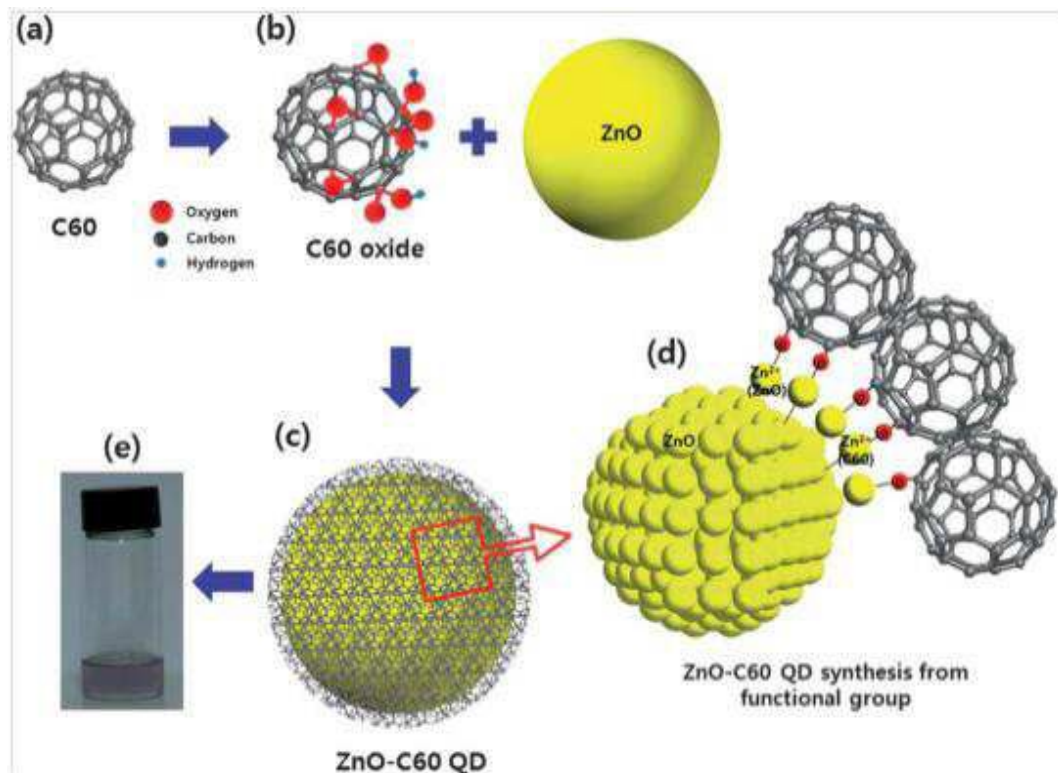
[0084] 상기 실험예 2에서 확인된 바와 같이, 플러렌이 산화물 반도체에 화학 결합한 경우 전압이 인가되면 플러렌의 전도대 (LUMO level) 및 가전자대와 결합된 산화물 반도체의 가전자대 에너지 준위 차이에 해당하는 전계 방출을 유도할 수 있는 것을 알 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 색 변환이 조절 가능하고 백색 발광 다이오드를 제작할 수 있는 녹색, 청색 발광을 예상할 수 있다.

[0085] 도 9에서는 녹색, 청색 발광 에너지 준위 관계를 표시하였다. 도 9에서 보면 전계 발광중 청색(420-460 nm (2.69-2.95 eV)) 및 녹색(490-540 nm (2.29-2.53 eV)) 발광상태를 구현하기 위하여, 양자점 제조시에 플러렌 C60과 C70의 LUMO level이 각각 4.3eV과 4.6eV를 가지게 범위에서 화학 결합하는 반도체 나노입자의 가전자 대역 에너지 준위가 각각 7.00 - 7.25 eV 범위영역을 가지며 가전자의 대역과 플러렌의 LUMO level의 차가 청색 (2.69-2.95 eV), 녹색(2.29-2.53 eV))을 특징으로 하는 다성분계 금속산화물 반도체 재료를 선택하여 양자점을 제조하고 이를 이용하여 발광소자를 제작하면 청색 및 녹색 발광이 가능한 색 변환 튜너블 발광소자의 제조가 가능하다.

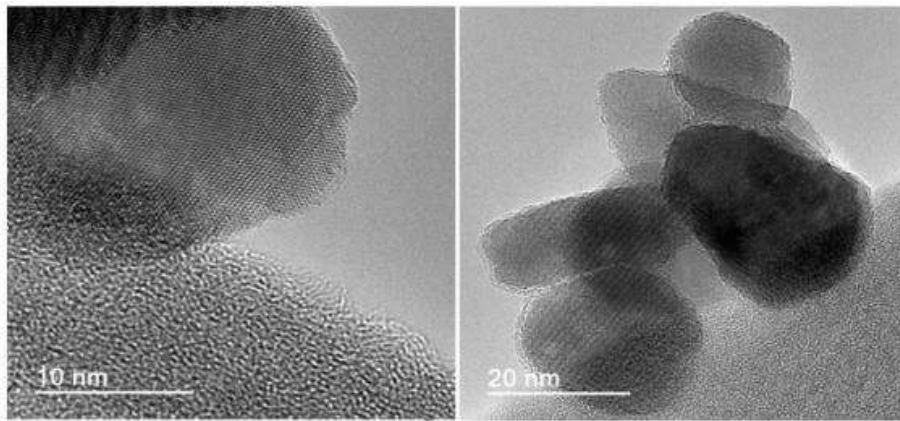
[0086] 따라서 본 발명에 따른 금속산화물 반도체- 플러렌 경우 전극에서 나오는 전자와 정공이 각각의 주입, 수송층을 거쳐 비로소 금속산화물 반도체와 플러렌의 계면 사이에서 재결합(recombination)이 이루어지고 플러렌에 의해 새롭게 생성된 energy state로 인해 구동전압에 따른 튜너블한 발광소자를 제작할 수 있는 것이다.

도면

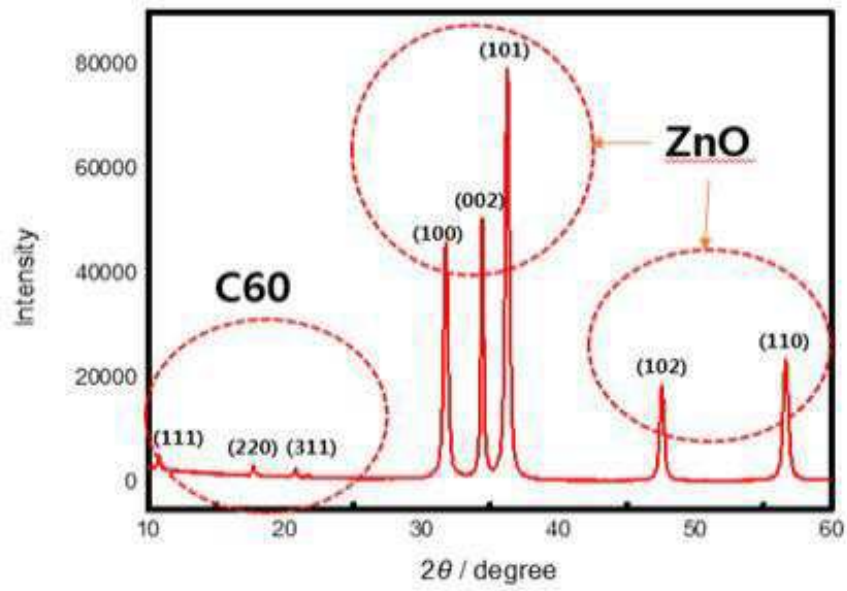
도면1



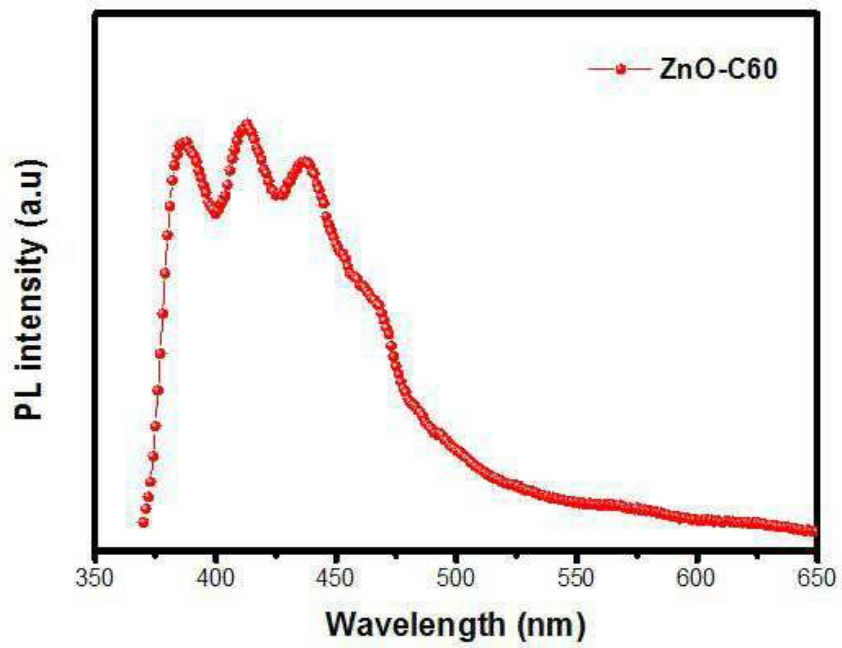
도면2



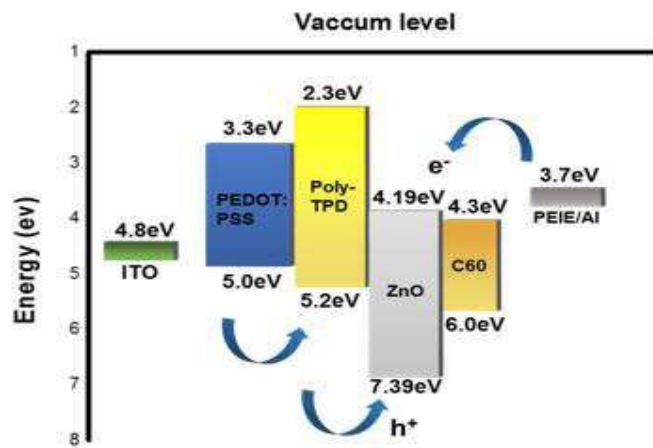
도면3



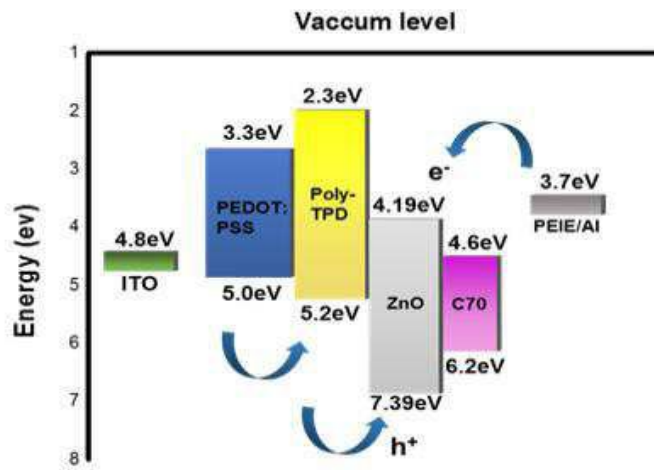
도면4



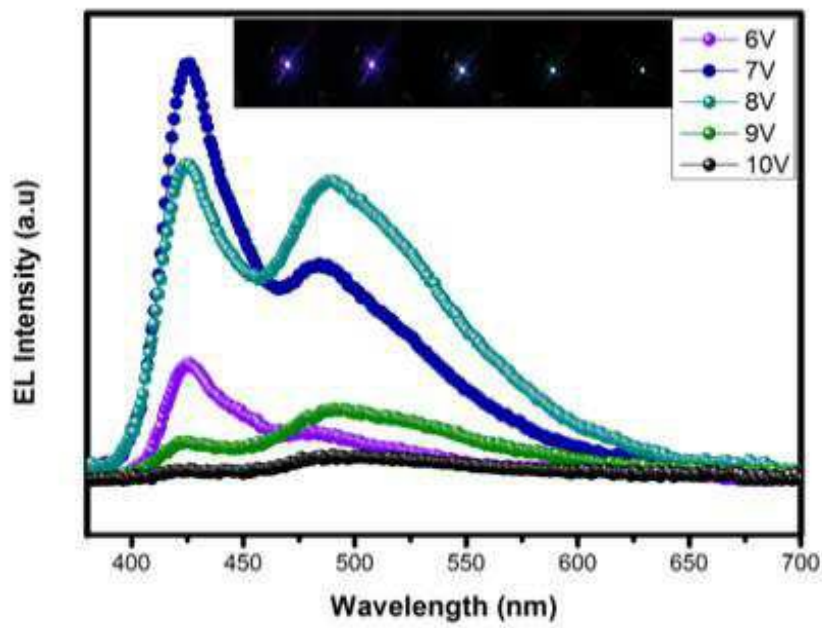
도면5



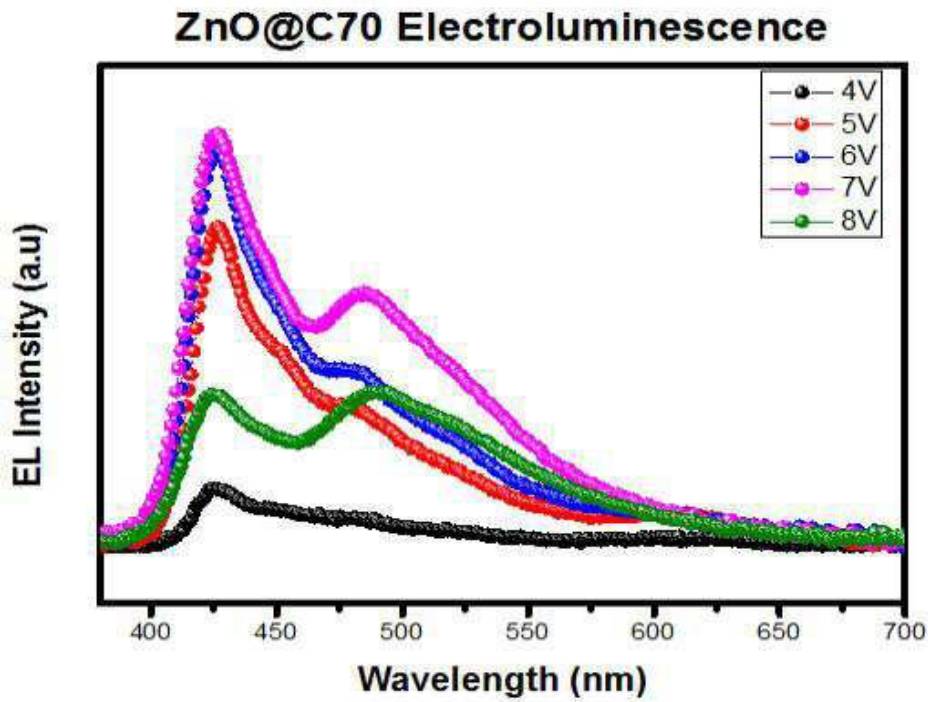
도면6



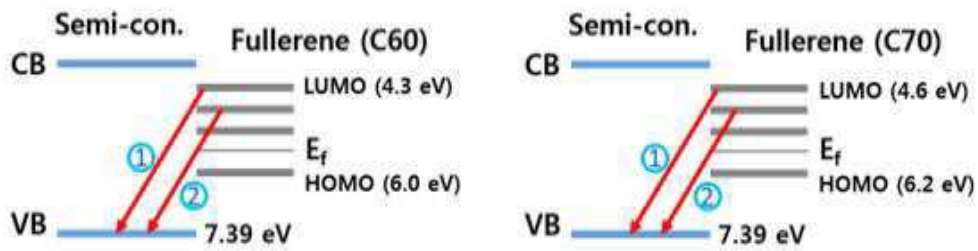
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

색 변화 발광소자

【변경후】

색 변환 발광소자