



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0133475
(43) 공개일자 2022년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5064 (2013.01)

H01L 51/502 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0038612

(22) 출원일자 2021년03월25일

심사청구일자 2021년03월25일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

황정하

부산광역시 연제구 월드컵대로 343 대우그린타워
아파트 105-901

이동구

경상남도 진주시 소호로 39, 105-1902

김준모

대구광역시 서구 당산로41동길 37

(74) 대리인

특허법인 플러스

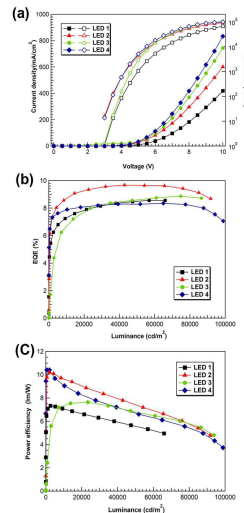
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 양자점 발광 다이오드용 정공전달체 및 이를 포함하는 양자점 발광 다이오드

(57) 요약

본 발명은 다층 적층 구조를 갖는 양자점 발광 다이오드용 정공전달체에 관한 것으로, 상세하게, 본 발명에 따른 양자점 발광 다이오드용 정공전달체는 유기 정공전달물질의 층인 두 유기층 사이에 개재된 무기산화물의 산화물 층을 포함한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01L 51/5088 (2013.01)

H01L 2251/552 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114025
과제번호	2019R1C1C1005258
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	무기 기능층을 적용한 고효율 장수명 양자점 발광다이오드 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

유기 정공전달물질의 층인 두 유기층 사이에 개재된 무기산화물의 산화물층을 포함하는 양자점 발광다이오드용 정공전달체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

진공(vacuum) 상 전자의 에너지 레벨(energy level, eV)을 기준(0 eV)으로 한 에너지 밴드 다이어그램에서, 상기 유기 정공전달물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨은 상기 무기산화물의 전도대(conduction band) 최소 에너지 레벨보다 높은 양자점 발광다이오드용 정공전달체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 두 유기층 사이에 개재된 산화물층의 두께는 1 내지 5nm인 양자점 발광다이오드용 정공전달체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 유기층의 두께는 10 내지 100nm인 양자점 발광 다이오드용 정공전달체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 유기층과 상기 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함하는 양자점 발광다이오드용 정공전달체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 적층체에서 최외각에 존재하는 산화물층의 두께는 두 유기층 사이에 개재된 산화물층의 두께보다 두꺼운 양자점 발광다이오드용 정공전달체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 무기산화물은 몰리브데늄 산화물, 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 또는 이들의 복합체를 포함하는 양자점 발광다이오드용 정공전달체.

청구항 8

제1전극;

제1전극 상부에 위치하는 전자전달체;

상기 전자전달체 상부에 위치하며 양자점을 포함하는 발광층;

상기 발광층 상부에 위치하며, 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 양자점 발광 다이오드용 정공전달체; 및

상기 정공전달체 상부에 위치하는 제2전극;

을 포함하는 양자점 발광 다이오드.

청구항 9

제 8에 있어서,

상기 정공전달체는 유기층과 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함하며, 상기 적층체의 일 단에 위치하는 유기층이 상기 발광층과 접하며, 다른 일 단에 위치하는 산화물층이 상기 제2전극과 접하는 양자점 발광 다이오드.

청구항 10

제 8에 있어서,

상기 정공전달체와 상기 제2전극 사이에 위치하는 정공주입층을 더 포함하는 양자점 발광 다이오드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점 발광 다이오드용 정공전달체에 관한 것으로, 상세하게 향상된 정공전도도와 정공 주입 특성을 갖는 정공전달체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 콜로이드 양자점(QDs; quantum dots)은 좁은 방출 스펙트럼, 조정 가능한 밴드 갭 및 높은 광 발광 양자 수율(PLQY; photoluminescence quantum yield)등 같은 유리한 광학 특성을 가져, 디스플레이용 형광체로 주목받고 있으며, 효율적인 QD-LED (Light-Emitting Diode)를 제작하기 위해 재료 설계와 구조 설계 관련 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 일반적으로, QD-LED는 QD 발광층(EML; emission layer)이 캐소드와 애노드 사이에 삽입된 구조를 가지며, EML의 전하 주입 장벽을 감소시키기 위해 다양한 구조의 정공 및 전자 주입 / 수송 층이 제안되고 있으며, 금속 산화물 전하 수송층의 도입에 의해 QD-LED의 효율이 크게 향상되고 있다. 대표적인 예로, 산화 아연(ZnO) 나노 입자는 가시광선 하에서 높은 투명성, 높은 전자 이동도 및 공정 용이성으로 인해 전하 수송층으로 널리 사용되고 있다. 그러나 ZnO에서 QD로의 자발적인 전자 주입이 발생하여 오거 재결합(Auger recombination)이 증가하고, 이에 의해 ZnO를 전자 수송층(ETL)으로 사용할 때 QD-LED의 효율 손실이 발생하는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 ZnO와 QD 사이에 전하 조절층을 형성시키는 구조가 제안된 바 있다. 그러나, ZnO에서 QD로 전자 주입을 줄이기 위해 전자 주입 장벽을 형성하는 전하 조절층을 채택하는 경우, LED의 구동 전압이 증가하고 전력 효율이 감소하는 문제점이 있다. 이에, 전자와 정공이 균형을 이루는 고효율 QD-LED를 구현하기 위해서는 ZnO와 QD 사이의 인터페이스 제어뿐만 아니라 정공 주입을 원활히 할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2019-0046401호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 QD-LED용 정공전달체를 제공하는 것으로, 상세하게 우수한 정공 전도도를 갖는 QD-LED용 정공 전달체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 정공전달체는 양자점 발광다이오드용 정공전달체로, 유기 정공전달물질의 층인 두 유기층 사이

에 개재된 무기산화물의 산화물층을 포함한다.

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달체에 있어, 진공(vacuum) 상 전자의 에너지 레벨(energy level, eV)을 기준(0 eV)으로 한 에너지 밴드 다이어그램에서, 상기 유기 정공전달물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨은 상기 무기산화물의 전도대(conduction band) 최소 에너지 레벨보다 높을 수 있다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달체에 있어, 상기 두 유기층 사이에 개재된 산화물층의 두께는 1 내지 5nm 일 수 있다.
- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달체에 있어, 상기 유기층의 두께는 10 nm 내지 1000nm 일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달체는, 상기 유기층과 상기 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달체에 있어, 적층체에서 최외각에 존재하는 산화물층의 두께는 두 유기층 사이에 개재된 산화물층의 두께보다 두꺼울 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 정공전달체에 있어, 상기 무기산화물은 폴리브데늄 산화물, 마나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 또는 이들의 복합체를 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명은 상술한 정공전달체를 포함하는 양자점 발광 다이오드를 포함한다.
- [0014] 본 발명에 따른 양자점 발광 다이오드는 제1전극; 제1전극 상부에 위치하는 전자전달체; 상기 전자전달체 상부에 위치하며 양자점을 포함하는 발광층; 상기 발광층 상부에 위치하며, 상술한 양자점 발광 다이오드용 정공전달체; 및 상기 정공전달체 상부에 위치하는 제2전극;을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광 다이오드에 있어, 상기 정공전달체는 유기층과 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있으며, 상기 적층체의 일 단에 위치하는 유기층이 상기 발광층과 접하며, 다른 일 단에 위치하는 산화물층이 상기 제2전극과 접할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광 다이오드는 상기 정공전달체와 상기 제2전극 사이에 위치하는 정공주입층을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 정공전달체는 현저하게 향상된 정공 이동도를 가져 양자점 발광 다이오드의 전력 효율을 크게 증진시킬 수 있으며, 열적, 전기적 안정성이 우수하여 현저하게 향상된 수명을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 서로 대향하는 투명 전극과 금속 전극 사이에 정공 전달을 위한 구조만이 형성된 테스트 샘플의 전류밀도-전압 그래프를 도시한 도면이다.
- 도 2는 테스트 샘플의 자외-가시-근적외선 흡수 스펙트럼을 측정 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 QD-LED의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한 도면이다.
- 도 4는 발명의 일 실시예에 따라 제조된 QD-LED의 구동 전압에 따른 광 발광 특성을 측정 도시한 도면이다.
- 도 5는 발명의 일 실시예에 따라 제조된 QD-LED의 전계발광 특성을 측정 도시한 도면이다.
- 도 6은 발명의 일 실시예에 따라 제조된 QD-LED의 수명 특성을 측정 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 양자점 발광 다이오드용 정공전달체를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0020] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0021] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0022] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0023] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0024] 본 발명에 따른 양자점 발광 다이오드(QD-LED)용 정공전달체는 유기 정공전달물질의 층인 두 유기층 사이에 개재된 무기산화물의 산화물층을 포함한다. 이때, 산화물층을 사이에 두고 서로 대향하는 두 유기층은 동일한 유기 정공전달물질의 층일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 QD-LED용 정공전달체는 두 유기층 사이에 산화물층이 개재된 구조를 가짐으로써, 산화물층의 무기산화물이 유기층의 유기 정공전달물질에 도핑된 것과 유사한 효과를 나타내며, 정공전달체의 정공 이동도를 크게 향상시킬 수 있다.
- [0026] 유리한 일 예에 있어, 진공(vacuum) 상 전자의 에너지 레벨(energy level, eV)을 기준(0 eV)으로 한 에너지 밴드 다이어그램에서, 유기 정공전달물질의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 레벨은 상기 무기산화물의 전도대(conduction band) 최소 에너지 레벨보다 높을 수 있다. 구체적으로, 유기 정공전달물질의 HOMO 에너지 레벨과 무기산화물의 전도대 최소 에너지 레벨간의 에너지 차는 0.5eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 0.5 내지 3eV 수준, 구체적으로 0.5 내지 1.5eV 수준일 수 있다. 이때 유기 정공전달물질의 HOMO 에너지 레벨은 -5.0 내지 -6.0eV 수준, 구체적으로 -5.0 내지 -5.5eV 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 유기 정공전달물질과 무기산화물이 상술한 에너지 밴드 다이어그램을 만족하는 경우 두 유기층 사이에 산화물층이 개재된 적층 구조에 의해 유기 정공전달물질에 매우 강한 전자 수용체가 도핑된 것과 실질적으로 유사한 효과를 가져 정공 이동도를 향상시킬 수 있다. 또한, 유기층과 산화물층이 교번 적층되는 횟수를 증가시켜 정공 이동도를 보다 더 향상시킬 수 있으며, 전극(QD-LED의 전극)과 접하게 되는 최외층의 산화물층이 정공 주입층의 역할 또한 수행할 수 있다.
- [0028] 상술한 에너지 밴드 다이어그램을 만족하는 무기산화물은 P형 금속산화물일 수 있으며, 구체적인 예로, 몰리브덴 산화물, 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 또는 이들의 복합체나 이들의 혼합물등을 들 수 있다. 유리한 일 예로, 무기산화물은 몰리브데늄 산화물(MoO_3)일 수 있다. 정공전달체의 산화물층이 몰리브데늄 산화물층인 경우, 정공전달층과 정공주입층의 구조를 갖는 종래 양자점 발광 다이오드 대비 15배 이상 향상된 수명을 가질 수 있으며, 우수한 정공 전도도에 의해 종래 양자점 발광 다이오드 대비 40% 이상 전력효율이 향상될 수 있다.
- [0029] 일 구체예에서, 유기 정공전달물질은 1×10^{-5} 내지 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 정공 이동도(hole mobility, 상온 기준)를 갖는 유기 정공전달물질일 수 있다. 나아가, 두 유기층 사이에 구비되는 산화물층의 다층 구조에 의해 정공전달체의 정공 이동도가 크게 향상될 수 있어, 유기 정공전달물질의 정공 이동도는 1×10^{-5} 내지 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 보다 유리하게 1×10^{-5} 내지 $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 수준인 것이 좋다. 1×10^{-5} 내지 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 특히 1×10^{-5} 내지 $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 수준의 정공 이동도를 갖는 유기 정공전달물질이 유기층으로 구비되는 경우, 상술한 산화물층의 무기산화물의 도움에 의해, 양자점 발광 다이오드의 양자점층 내에서의 전자-정공 밸런스가 안정적으로 확보 및 유지될 수 있어 유리하다.
- [0030] 유기 정공전달물질의 구체예로, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS), 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)-디페닐아민) (Poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine), TFB), 폴리아릴아민(polyarylamine), 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine, TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, α -

NPD), m-MTDATA (4,4',4"-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine), 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민 (4, 4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA), 1,1-비스[(디-4-톨일아미노)페닐]시클로헥산 (1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane, TAPC)등을 들 수 있으며, 상술한 유리한 정공 이동도와 상술한 HOMO 에너지 레벨을 만족하는 구체 예로, 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민 (4, 4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA)등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 일 구체예에서, 유기층의 두께(정공전달체에 구비되는 각 유기층의 두께)는 10 내지 100nm, 종계는 20 내지 80nm, 보다 종계는 23 내지 60nm, 보다 더 종계는 23 내지 50nm, 가장 종계는 23nm 내지 35nm 수준일 수 있다. 이러한 유기층의 두께는 적층 구조에 의해 정공전달 패스(path)가 증가하는 것을 방지하면서도 산화물층의 무기 산화물에 의한 엑시톤 켄칭(quenching)이 안정적으로 방지될 수 있는 두께이다.

[0032] 일 구체예에서, 두 유기층 사이에 개재되는 산화물층의 두께는 1 내지 5nm, 유리하게, 2 내지 4nm, 보다 유리하게 2.5 내지 3.5nm일 수 있다. 이러한 산화물층의 두께는 두 유기층 사이에 산화물층이 개재되거나 유기층과 산화물층이 교번되는 구조에 의해, 유기층의 유기 정공전달물질에 산화물층의 무기산화물이 도핑된 것과 같은 작용을 하여, 정공 이동도를 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 상술한 산화물층의 두께와 유기층의 두께는 다층 적층 구조를 가짐에도 낮은 줄열이 발생하여 소자의 열적 안정성 및 구동 안정성을 향상시킬 수 있는 두께이다.

[0033] 일 구체예에서, 정공전달체는 유기층과 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있다. 일 구체예로, 정공전달체는 유기층과 산화물층이 2회 내지 5회, 2회 내지 4회, 또는 2회 내지 3회 교번 적층된 적층체를 포함할 수 있다. 실질적인 일 예로, 유기층과 산화물층이 2회 교번 적층된 정공전달체는 제1유기층/제1산화물층/제2유기층/제2산화물층이 순차적으로 적층된 적층체를 포함할 수 있다. 이때, 제1산화물층이 앞서 상술한 두 유기층 사이에 개재된 산화물층에 상응할 수 있고, 적층체에 구비되는 각 유기층은 동일한 유기 정공전달물질의 층일 수 있으며, 적층체에 구비되는 산화물층은 동일한 무기산화물의 층일 수 있다.

[0034] 정공전달체가 유기층과 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함하는 경우 적층체의 일 단을 이루는 최외각 산화물층이 정공 주입층의 역할을 수행할 수 있다. 효과적으로 정공 주입층의 역할을 수행하기 위해, 적층체에서 최외각에 존재하는 산화물층의 두께는 두 유기층 사이에 개재된 산화물층의 두께보다 두꺼울 수 있다. 실질적인 일 예로, 적층체에서 최외각에 존재하는 산화물층의 두께는 두 유기층 사이에 개재된 산화물층의 두께 t1을 기준으로 2t1 내지 4t1의 두께, 보다 실질적으로 3t1 내지 4t1의 두께를 가질 수 있다.

[0035] 정공전달체가 유기층과 산화물층이 2회 이상 교번 적층된 적층체를 포함하는 경우, 정공전달체가 QD-LED에 구비될 때, 정공전달체의 다른 일 단을 이루는 최외각의 유기층이 양자점층과 맞닿아 접할 수 있으며, 일 단을 이루는 최외각의 산화물층은 전극과 맞닿아 접할 수 있다. 이때, 최외각에 위치하는 산화물층은 정공주입층의 역할 또한 수행할 수 있다.

[0036] 본 발명은 상술한 정공전달체를 포함하는 양자점 발광 다이오드를 포함한다.

[0037] 본 발명에 따른 양자점 발광 다이오드는 제1전극; 제1전극 상부에 위치하는 전자전달체; 전자전달체 상부에 위치하며 양자점을 포함하는 발광층; 발광층 상부에 위치하는 상술한 정공전달체; 및 정공전달체 상부에 위치하는 제2전극;을 포함할 수 있다.

[0038] 일 구체예에서, 제1전극은 투명 전극일 수 있고, 제2전극은 금속 전극일 수 있으며, 양자점 발광 다이오드는 인버트(inverted) 구조의 양자점 발광 다이오드일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상세하게, 제1전극은 투명 전도성 물질일 수 있다. 투명 전도성 물질의 일 예로, 인듐(In)-주석(Sn) 산화물, 인듐(In)-아연(Zn) 산화물, 마그네슘(Mg)-은(Ag), 알루미늄(Al)-리튬(Li), 마그네슘(Mg)-인듐(In), 인듐(In) 산화물, 주석(Sn) 산화물, 갈륨(Ga) 산화물, 아연(Zn) 산화물, 또는 이들의 조합등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 제2전극은 금속 전극일 수 있으며, 금속의 일 예로, 은(Ag), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 금(Au), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 백금(Pt), 또는 이들의 조합등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 전자전달체는 통상의 양자점 발광 다이오드에서 전자를 주입 및 이송시키는데 사용되는 물질과 구조이면 족하다. 구체적인 일 예로, 전자전달체는 제1전극층 측에 위치하는 전자수송층과 양자점층 측에 위치하는 전자 조절층을 포함할 수 있다.

[0041] 전자수송층의 전자전달물질의 일 예로, 아연산화물, 알루미늄 도핑된 아연산화물, 텅스텐 산화물, 니켈 산화물, 지르코늄 산화물, 타이타늄 산화물, 주석 산화물등과 같은 n형 금속산화물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 상술한 바와 같이, 양자점 발광 다이오드에 구비되는 정공전달체가 현저하게 향상된 정공 이동도

를 가짐에 따라, 전자수송층의 전자전달물질은 우수한 전자 이동도를 갖는 아연산화물계 물질(아연 산화물, 알루미늄 도핑된 아연산화물등)을 채택하는 것이 유리하다. 전자수송층의 두께는 15 내지 80nm 수준, 구체적으로 15 내지 30nm 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전하조절층은 전자전달물질인 n형 금속산화물에 의한 엑시톤 켄칭(quenching)이 억제되도록 전자수송층을 안정적으로 패시베이션하고 양자점층으로 이동하는 전자의 속도를 적절히 조절하기 위해 통상적으로 사용되는 물질이면 족하다. 실질적인 일 예로, 전하조절층은 폴리(메틸메타아크릴레이트)(poly(methylmethacrylate), PMMA), 폴리에틸렌이민 에톡시레이티드(polyethylenimine ethoxylated, PEIE), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine), PVPy), 알루미늄(Al_2O_3) 또는 이들의 조합등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자조절층의 두께는 2 내지 8nm 수준, 구체적으로 3 내지 6nm 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다

[0042] 양자점층은 복수의 양자점을 포함할 수 있으며, 구체적인 예로 복수의 양자점이 층진(최밀 층진을 포함)된 층일 수 있다. 양자점층은 제1전극과 제2전극에 의해 공급되는 전자와 정공이 결합되어 엑시톤을 생성하고, 생성된 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 변화하여 특정 파장의 광을 발생하는 발광층일 수 있다.

[0043] 양자점은 양자점을 이용한 발광 소자 분야에서 통상적으로 공지되어 사용되는 물질이면 족하다. 일 예로, 양자점은, II족-VI족 화합물, III족-V족 화합물, IV족-VI족 화합물, IV족 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적인 일 예로, 양자점은 CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, MgSe, MgS 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe, MgZnS 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; HgZnTeS, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물; GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; GaNP, GaNAS, GaNSb, GaPAS, GaPSb, AlNP, AlNAS, AlNSb, AlPAS, AlPSb, InNP, InNAS, InNSb, InPAS, InPSb, InZnP 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; GaAlNP, GaAlNAS, GaAlNSb, GaAlPAS, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAS, GaInNSb, GaInPAS, GaInPSb, InAlNP, InAlNAS, InAlNSb, InAlPAS, InAlPSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물; SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물; Si, Ge 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 단원소 화합물; SiC, SiGe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물;등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 양자점은 일원소 내지 사원소 화합물 단독의 양자점이거나, 코어-셸 구조의 양자점일 수 있으며, 셸이 단층셸 또는 2층 이상의 다층셸인 코어-셸 구조의 양자점일 수 있다. 양자점의 평균 크기(직경)은 목적하는 발광 색상을 고려하고 양자구속효과가 나타날 수 있는 크기, 일 예로, 5 내지 30nm 수준일 수 있으나, 이에 한정될 수 없음은 물론이다.

[0045] 양자점층의 두께는 양자점 발광 다이오드 분야에서 통상적으로 사용되는 두께이면 족하다. 일 예로, 양자점층의 두께는 양자점의 평균 크기 D를 기준으로 2D 내지 5D, 또는 2D 내지 3D의 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 양자점층(발광층)과 제2전극 사이에는 상술한 정공전달체가 위치할 수 있으며, 필요시, 정공전달체와 제2전극 사이에 정공주입층이 더 위치할 수 있다. 정공주입층은 정공주입층과 접하는 정공전달체의 구체 물질층을 고려하되, 통상의 양자점 발광 다이오드에서 강한 전자 수용 특성(electron accepting property)을 가져 효과적인 정공 주입점으로 작용하는 물질의 층이면 무방하다. 일 예로, 정공주입층은 PEDOT:PSS(poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulphonate)등과 같은 유기물 또는 텅스텐 산화물이나 바나듐 산화물등과 같은 무기물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 정공주입층의 두께 또한 통상의 양자점 발광 다이오드에서 알려진 두께를 가지면 족하며, 일 예로, 1 내지 20nm 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] (실시예)

[0048] ITO(indium Tin Oxide)가 코팅된 유리 기판을 탈이온수, 아세트, 이소프로필알콜로 세척한 후 진공 오븐에서 30 분간 건조하고 15분 동안 UV-오존 처리하여 ITO 기판을 준비하였다. 0.55 g의 아세트산 아연(zinc acetate), 0.19 g의 질산알루미늄 무수화물(aluminum nitrate nonahydrate,) 및 10 mL의 에탄올을 플라스크에 첨가하고

60 °C에서 가열하였다. 이후 0.15 mL의 에탄올 아민(ethanolamine)을 플라스크에 첨가하고 혼합물을 120 분 동안 교반하였다. 준비된 ITO 기판에 제조된 혼합물을 스핀 코팅(3500rpm, 30sec)하고 120 °C에서 10분 동안 베이킹(baking)한 후 450°C에서 120분 동안 어닐링하여 ITO 기판 상 알루미늄 도핑된 산화아연(AZO)층을 형성하였다.

[0049] AZO 층 상에 0.7mg/mL의 농도로 PVPy가 이소프로필알콜에 용해된 PVPy 용액을 스핀 코팅(3000rpm, 30sec)하고 100 °C에서 10분 동안 어닐링하여 PVPy층을 형성하였다.

[0050] 양자점으로 CdSe/CdZnSe/ZnSeS 양자점을 사용하였다. 양자점의 평균 크기는 24.5nm였고, 발광 피크 중심은 612nm였으며, 발광 피크의 FWHM(full width at half maximum)은 17.9nm 였고, PLQY(photoluminescence quantum yield)는 약 72%였다. PVPy층 상에 양자점-톨루엔 용액을 스핀 코팅하고 100 °C에서 30분 동안 베이킹하여 양자점층을 형성하였다. 이후, 양자점층이 형성된 기판을 진공 챔버 내부로 옮긴 후, TCTA나 TAPC를 유기 정공전달물질로, MoO₃를 금속산화물로 하여, 양자점층 상에 제1유기층, 제1산화물층, 제2유기층 및 제2산화물층을 순차적으로 진공(10^{-7} Torr) 열 증착하여 정공전달체를 형성한 후, 동일 진공 챔버에서 제2산화물층 상에 Ag를 열 증착 ITO 전극에 대항하는 Ag 전극을 형성하여, ITO 기판/20nm 두께의 AZO층/5nm 두께의 PVPy 층/55nm 두께의 양자점 층/ 23.5nm 두께의 제1유기물층/ 3nm 두께의 제1산화물층/ 23.5nm 두께의 제2유기물층/ 10nm 두께의 제2산화물층/80nm 두께의 Ag 전극이 순차적으로 적층된 인버트 구조의 QD-LED를 제조하였다. 이하에서 유기물층으로 TCTA가 구비된 다층 적층 구조의 정공전달체를 갖는 QD-LED는 LED2로, 유기물층으로 TAPC가 구비된 다층 적층 구조의 정공전달체를 갖는 QD-LED는 LED4로 지칭한다. 비교를 위해, ITO 기판/20nm 두께의 AZO층/5nm 두께의 PVPy 층/55nm 두께의 양자점 층/ 50nm 두께의 유기물(TCTA나 TAPC)층/ 10nm 두께의 MoO₃ 산화물층/80nm 두께의 Ag 전극이 순차적으로 적층된 인버트 구조의 레퍼런스 QD-LED를 제조하였다. 이하에서 유기물층으로 TCTA가 구비된 레퍼런스 QD-LED는 LED1로, 유기물층으로 TAPC가 구비된 레퍼런스 QD-LED는 LED3으로 지칭한다. AZO, PVPy 및 양자점 층의 두께는 엘립소미터를 사용하여 측정하였으며, 유기층, 산화물층 및 Ag의 두께는 증착 과정에서 QCM(quartz crystal microbalance) 모니터로 제어되었다. QD-LED 제조시, 유기층과 인접하여 삽입되는 산화물층에 의한 양자점의 엑시톤 켄칭(quenching)을 방지하기 위해, 박막층들의 PLQY를 측정하여 다층 적층구조의 정공전달체의 구체 두께를 결정하였다. 이러한 선행실험 결과, 23.5nm 두께의 유기층이 MoO₃에 의한 엑시톤 켄칭(quenching)을 안정적으로 차단함을 확인하였다.

[0051] 전자전달체나 양자점에 의한 영향을 배제하고 정공전달체의 특성을 살피기 위한 테스트 샘플로, ITO 기판상에 TCTA의 유기물층(50nm 두께)과 Ag 전극(80nm)을 순차적으로 열 증착한 샘플(이하, HTL1), ITO 기판상에 MoO₃의 산화물층(10nm), TCTA의 유기물층(30nm), MoO₃의 산화물층(10nm)과 Ag 전극(80nm)을 순차적으로 열 증착한 샘플(이하, HTL2), ITO 기판상에 TAPC의 유기물층(50nm 두께)과 Ag 전극(80nm)을 순차적으로 열 증착한 샘플(이하, HTL3), ITO 기판상에 MoO₃의 산화물층(10nm), TAPC의 유기물층(30nm), MoO₃의 산화물층(10nm)과 Ag 전극(80nm)을 순차적으로 열 증착한 샘플(이하, HTL4)을 각각 형성하였다.

[0052] 도 1은 테스트 샘플의 전류밀도-전압 그래프를 도시한 도면으로, 도 2에서 알 수 있듯이, 유기물층 단독이 구비된 테스트 샘플인 HTL1 및 HTL3 대비 산화물층과 유기물층의 다층 구조를 갖는 HTL2 및 HTL 4에서 향상된 정공전도도를 가짐을 알 수 있다. 반드시 이러한 해석에 한정되는 것은 아니나, MoO₃ 산화물층 사이에 유기정공전달물질의 유기물층이 구비되는 경우, 유기정공전달 물질 내에서 매우 강한 전자 수용체로 작용하는 MoO₃가 도핑된 것과 같은 효과가 나타나는 것으로 해석될 수 있다.

[0053] 도 2는 테스트 샘플의 자외-가시-근적외선 흡수 스펙트럼을 측정 도시한 도면이다. 도 2에서 다층 적층 구조를 갖는 HTL4의 경우 704nm 파장에서 흡수 피크를 가짐을 알 수 있는데, 이는 MoO₃가 도핑된 TAPC의 광흡수 특성과 유사한 특성이다. 또한, 다층 적층 구조를 갖는 HTL 2의 경우 1000nm에서 2500nm의 넓은 범위에서 흡수율이 증가함을 알 수 있는데, 이 또한 MoO₃가 TCTA의 유기층에 도핑되며 형성되는 중간 상태(intermediate state)와 유사한 특성이 나타나는 것으로 해석될 수 있다.

[0054] 박막 기반인 QD-LED에서 높은 표면 거칠기, 편흔, 크랙(crack)등과 같은 박막의 표면 결함들은 소자의 성능 및 신뢰성을 떨어뜨리는 주요 특성이다. 이에, ITO 기판상 TCTA 유기층 단독, TAPC 유기층 단독, TCTA/MoO₃/TCTA의 적층구조 또는 TAPC/MoO₃/TAPC의 적층구조를 형성하고, 최상부의 유기층 표면을 원자현미경(AFM)으로 관찰한 결과, RMS(root mean-squared) 표면 거칠기 값이 0.33nm(TCTA 유기층 단독), 0.32nm(TAPC 유기층 단독),

0.28nm(TCTA/MoO₃/TCTA의 적층구조) 및 0.33nm(TAPC/MoO₃/TAPC의 적층구조)임을 확인하였다. 각 구조에서 유기층의 표면 거칠기를 통해, 다층 적층 구조를 갖는 경우에도 유기층의 단일층이 구비될 때와 실질적으로 유사한 표면 거칠기를 가짐을 알 수 있으며, 다층 적층 구조가 표면 모폴로지에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

[0055] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 QD-LED의 에너지 밴드 다이어그램을 도시한 도면이다. 알려진 바와 같이, TAPC와 TCTA의 LUMO/HOMO 에너지 레벨은 -2.0eV/-5.5eV 및 -2.2eV/-5.8eV이다.

[0056] 전자전달을 담당하는 물질과 정공전달을 담당하는 물질간의 전하 이동도(carrier mobility) 차이는 발광층(양자점 발광층) 내 전하 불균형을 야기하고, 이에 의해 비방사성 오거 재결합을 발생시키는 원인이 된다. PVPy 층은 ZnO의 표면 결함에 의한 PL 켄칭(quenching)을 방지하는 패시베이션층의 역할과 전하 밸런스를 위한 전하조절층의 역할을 수행할 수 있다.

[0057] 도 4는 제조된 LED1~4의 2~11V 범위의 구동 전압에 따른 광 발광 특성을 측정 도시한 도면으로, 도 4(a)는 10V 구동전압에서 LED1~4 각각의 EL(electro Luminance) 스펙트럼을 도시한 도면이며, 도 4(b)는 구동 전압에 따른 EL 스펙트럼의 최대 피크의 중심 파장을 도시한 도면이다. 도 4를 포함한 2~11V 범위의 광 발광 특성을 관찰한 결과, EL 스펙트럼이 기생 방출없이 순수하게 양자점으로부터 발생한 방출에 의한 것임을 알 수 있으며, LED1~4 모두, 2~11V의 전체 구동 전압 범위에서, 엑시톤 재결합 영역이 양자점 층 내로 제한되어 있음을 알 수 있다. 또한, 도 4를 통해, EL 피크의 위치는 PL(Photoluminance) 방출 및 최대 피크 위치에 비해 약간 적색 편이됨을 알 수 있으며, 구동전압이 증가함에 따라 EL 스펙트럼의 최대 피크 위치가 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 최대 밀집된 양자점 고체들간의 점간 상호 작용과 전기장 유도 슈타르크 효과(Stark effect)의 조합에 기인한 것으로 해석될 수 있다.

[0058] 도 5는 LED1~4의 발광 특성을 측정 도시한 도면으로, 도 5(a)는 J-V(current density-voltage)커브 및 L-V(luminance-voltage) 커브를 도시한 도면이고, 도 5(b)는 최대 외부양자효율(EQE_{max}; maximum external quantum efficiencies)-휘도(luminance)를 도시한 도면이며, 도 5(c)는 전력 효율(power efficiency)-휘도(luminance)를 도시한 도면이다.

[0059] 도 5(a)를 통해, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되어 다층 적층 구조의 정공전달체가 구비된 QD-LED(LED2, 4)의 경우 향상된 정공 전도도를 가져 기준 QD-LED(LED1, 3)보다 동일 전압에서 높은 전류와 휘도를 나타냄을 알 수 있다. 또한, TAPC가 TCTA보다 우수한 정공 이동도를 가짐에 따라, TAPC 기반 QD-LED(LED3, 4)가 TCTA 기반 QD-LED(LED1, 2)보다 높은 전류밀도를 나타냄을 알 수 있다.

[0060] 또한, 도 5(b)에 도시된 바와 같이, LED1은 8.56%의 최대 외부 양자효율을 가지며, LED2는 9.66%의 최대 외부 양자효율을, LED3은 8.86%의 최대 외부 양자효율을, LED4는 8.34%의 최대 외부 양자효율을 가짐을 알 수 있다. 가장 높은 최대 외부 양자효율을 갖는 QD-LED는 LED2로, 이는 유기정공전달물질로 TAPC보다 TCTA를 사용한 경우 전자-정공 캐리어 균형이 잘 맞춰지며 보다 우수한 정공 이동도를 갖는 TAPC에서 전자-정공 캐리어 균형이 깨어짐을 의미하는 것이다.

[0061] 그러나, 도 5(c)의 전력효율을 살펴보면, 구체 유기정공전달물질의 종류와 무관하게, 다층 적층 구조의 정공전달체가 구비되는 경우, 구동 전압이 감소하며 전력 효율(PE)이 모두 크게 증가함을 알 수 있다. 상세하게, LED1의 전력효율은 7.32lm/W였고, LED3의 전력효율은 7.36lm/W였으나, 다층 적층 구조의 정공전달체가 구비된 LED2와 LED4의 경우 10.19lm/W와 10.41lm/W의 전력효율을 가져, 구체 유기물의 종류와 무관하게 약 40%에 이르는 전력효율의 향상이 발생함을 알 수 있다.

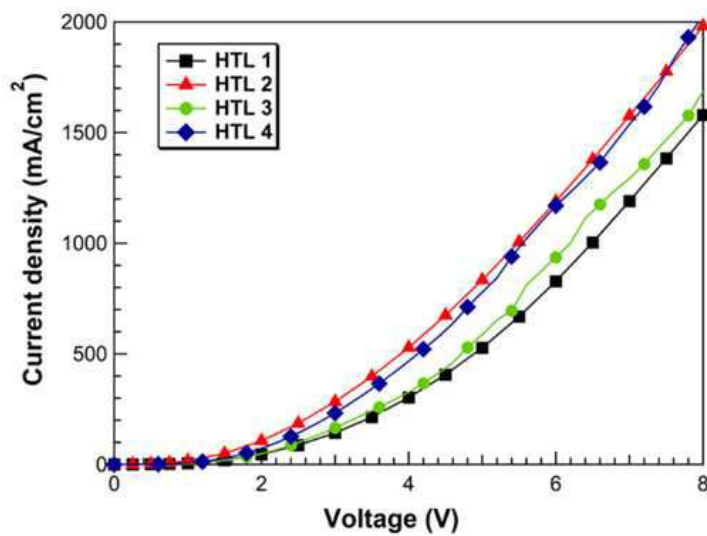
[0062] 다층 적층 구조의 정공전달체가 QD-LED의 작동 수명에 미치는 영향을 테스트하기 위해, 1000cd/m² 밝기 및 정전류 조건으로 수명 테스트를 진행하였으며, 이 결과를 도 6에 도시하였다. 상세하게, 도 6(a)는 구동 시간에 따른 LED1~4의 상대적 EL을 도시한 도면이며, 도 6(b)는 구동시간에 따른 LED1~4의 구동전압, 도 6(c)는 수명 테스트 전/후의 J-V 커브를 도시한 도면으로 화살표는 1000 니트(nits) 조건에서 구동 전압, 전류밀도를 표시한 것이다.

[0063] 도 6(a)를 통해 알 수 있듯이 LED1, LED2 및 LED4의 작동 수명(T80)은 각각 18.76, 336 및 150 시간이었다. LED3의 경우, 갑작스러운 누설 경로 발생으로 인해 정상적인 수명 테스트의 수행이 불가능하였다. 이는 TCTA (150 ℃)에 비해 TAPC (89 ℃)의 낮은 유리 전이 온도 (T_g)에 의한 것으로, LED3에서 급격히 발생한 누설전류가 동일한 유기정공전달물질을 사용한 LED4에서는 발생하지 않아, 다층 적층 구조의 정공전달체가 QD-LED 작동 중 줄 가열로 인한 열 손상을 감소시켜 작동 수명을 향상시킴을 알 수 있다.

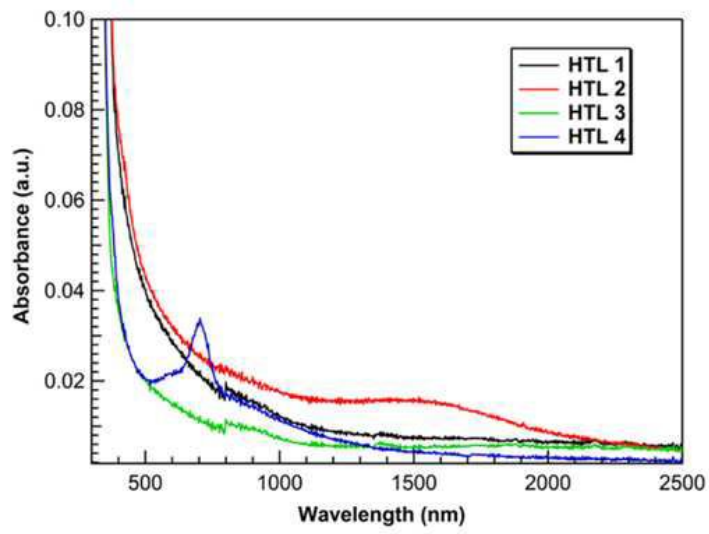
- [0064] 도 6(b)는 수명 테스트 동안 발생하는 구동 전압의 변화를 나타내는 그래프로, LED2의 경우 동작 시간이 길어짐에 따라 구동 전압이 약간 증가하는 경향을 보였으나, LED1의 경우 동작 시간이 길어짐에 따라 구동 전압이 크게 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 구동 전압의 감소는 동작 시간이 길어지며 누설 전류 경로가 생성됨을 의미하는 것이다. 누설 전류 증가는 도 6(c)를 통해 확인할 수 있는데, 도 6(c)에서 알 수 있듯이 1000 니트에 기준한 LED1의 전류 8.25mA/cm²와 LED2의 전류 6mA/cm²에 대한 구동 전압 변화를 비교한 결과, LED1의 경우 LED2에 비해 수명 테스트 후 구동 전압이 현저하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 수명 테스트 전 후의 J-V 특성 변화로부터 누설 전류의 증가가 정전류 수명 테스트 동안 휘도의 급격한 감소의 원인으로 작용함을 알 수 있다.
- [0065] 도 6의 수명 테스트를 통해 다중 적층 구조의 정공전달체가 구비되는 QD-LED의 경우 종래 QD-LED 대비 매우 우수한 전기적 안정성을 나타내며 15배 이상 향상된 수명(T80)값을 가짐을 알 수 있다.
- [0066] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해
- [0067] 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0068] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

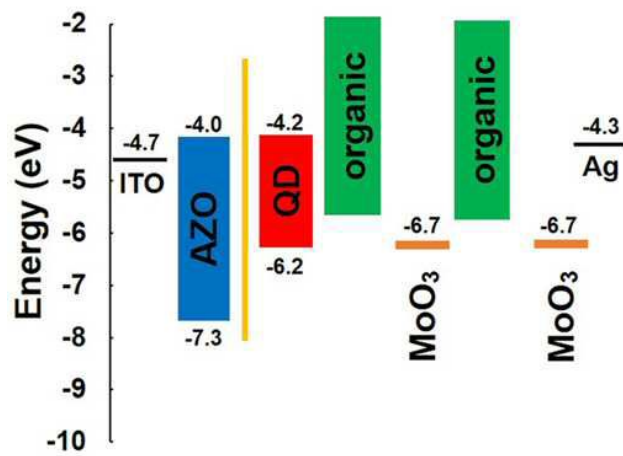
도면1



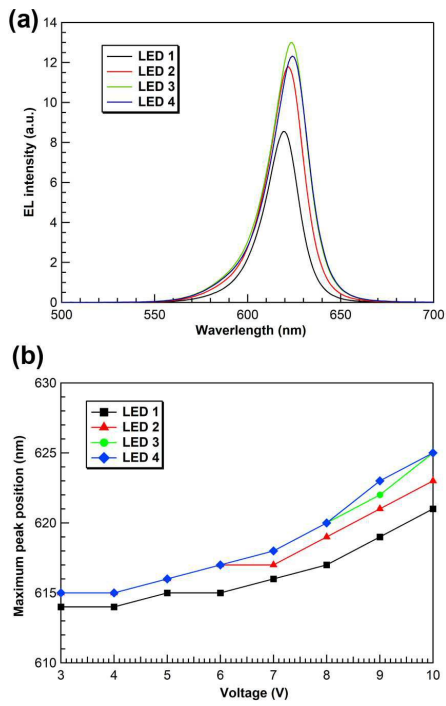
도면2



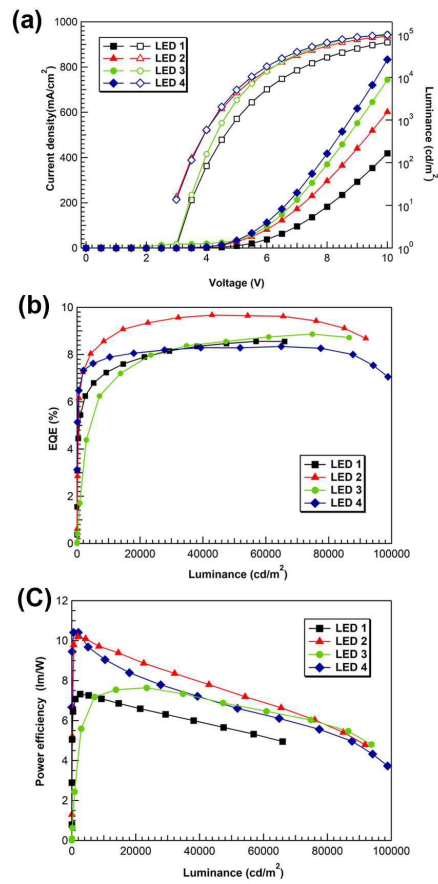
도면3



도면4



도면5



도면6

