(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월13일
(11) 등록번호 10-1665450
(24) 등록일자 2016년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 33/04 (2010.01) *H01L 33/00* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 33/04 (2013.01)
H01L 33/0075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0076292
(22) 출원일자 2015년05월29일
심사청구일자 2015년05월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100025002 A*
KR1020110079048 A*
WO2007142203 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박종남
울산 울주군 범서읍 구영로 75-9,308동 1103호(구영1차우미린아파트)
서요한
서울특별시 관악구 은천로5길 39 3동 506호 (봉천동,복권아파트)
주진환
경상남도 창원시 성산구 안민로101번길 29 107동 203호 (안민동,청솔아파트)
(74) 대리인
특허법인 프렌즈드림

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 김재문

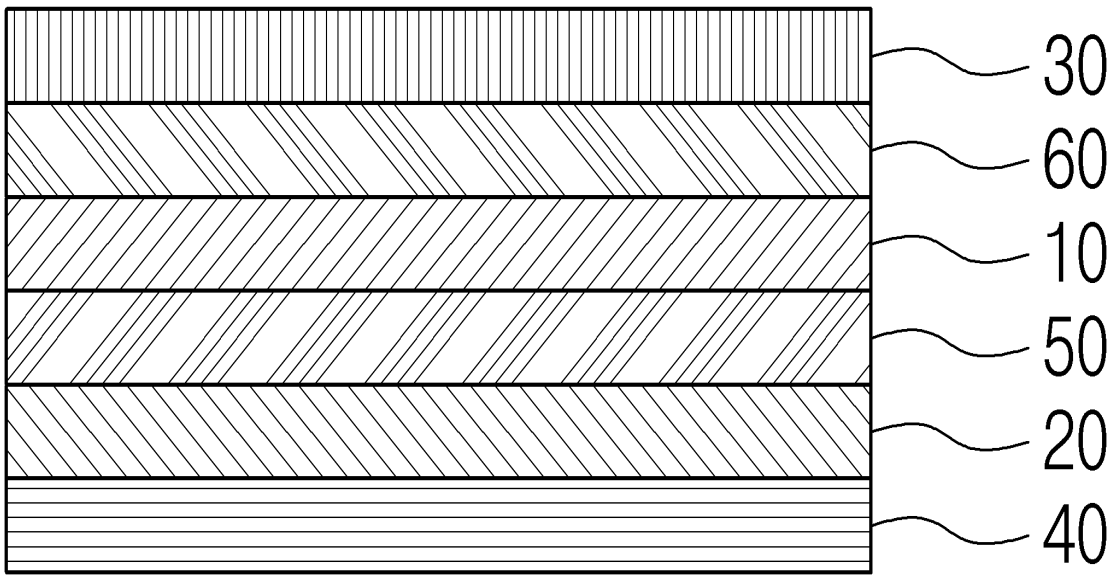
(54) 발명의 명칭 **인듐갈륨계 금속 질화물의 양자점을 포함하는 발광소자 및 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 발광장치**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1로 표현되는 인듐갈륨계 금속 질화물의 양자점을 포함하는 발광소자 및 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 발광장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 독성이 없으면서도 발광 특성이 우수하고, 콜로이드 분산액 형태로 사용이 가능한 양자점을 발광층에 포함시켜 제조된, 인듐갈륨계 금속 질화물의 양자점을 포함하는

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도18



발광소자 및 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 발광장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 양자점 발광소자에 포함되는 인듐갈륨계 질화물의 양자점은 독성이 없으면서도 높은 안정성 및 우수한 발광효율을 갖는바, 상기 양자점을 포함하는 본 발명의 양자점 발광소자는 각종 환경 규제를 통과할 수 있고, 우수한 발광효율로 다양한 색상의 구현이 가능하며, 또한, 분산성이 매우 우수해 콜로이드 분산액 형태로 이용이 가능하여, 종래의 고온 증착 공정 없이도 잉크 공정에 의해 기판 상에 형성될 수 있고, 이에 따라 내열성이 낮은 유연 기판 상에도 적용될 수 있는바, 비교적 간단한 공정으로 유연성을 갖는 발광장치를 제조할 수 있다.

[화학식 1]

$In_xGa_{1-x}N$

(상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 1$의 범위를 갖는다.)

(52) CPC특허분류
H01L 2924/12041 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415132384
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발(전력기금)
연구과제명 12% 이상의 광전변환효율을 갖는 Ⅲ-Ⅴ족 양자점 하이브리드 구조 박막 태양
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.10.01 ~ 2015.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 인듐 전구체, 갈륨 전구체 및 계면 활성제를 용매에 첨가하여 혼합하는 단계;

b) 상기 a) 단계에서 제조된 혼합물과 질소원을 열분해 반응시키는 단계;

c) 상기 b) 단계의 열분해 반응물에 반용매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킨 후, 상기 양자점을 유기용매에 분산시켜, 하기 화학식 1로 표현되는 금속 질화물의 콜로이드 상의 양자점을 제조하는 단계;

[화학식 1]

$In_xGa_{1-x}N$

(상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 1$의 범위를 갖는다.)

d) 기판 상부에 제1전극을 형성한 후, 상기 제1전극 상부에 하기 콜로이드 상의 양자점을 도포하여 발광층을 형성하는 단계; 및

e) 상기 발광층 상부에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 열분해 반응은,

상기 혼합물을 아르곤, 질소, 암모니아 또는 진공 분위기에서 150 내지 400℃의 온도로 가열한 후, 상기 질소원을 100 내지 400℃의 온도로 고온 주입(Hot Injection)하는 방법, 또는

상기 혼합물에 질소원을 첨가한 후 아르곤, 질소, 암모니아 또는 진공 분위기에서 150 내지 400℃의 온도로 가열하는 가열 승온(Heating up) 방법으로 실시되는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 c) 단계의 유기용매는 헥산, 톨루엔, 벤젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라히드로푸란(THF). 펜테인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1, 4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 x가 $0.01 \leq x \leq 0.5$의 범위를 갖는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1전극 또는 제2전극은 유연(flexible) 기판 상에 적층되는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유연 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리이소프렌(PI,polyisoprene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에테르설폰(PES, polyether sulfone) 및 폴리카보네이트(PC, PolyCarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1전극 또는 제2전극 중 음극인 전극과 상기 발광층 사이에 전자 주입층, 전자 수송층 및 정공 차단층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 추가로 포함하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1전극 또는 제2전극 중 양극인 전극과 상기 발광층 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 차단층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 추가로 포함하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 d) 단계의 발광층은 스핀-코팅법, 다이코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 인쇄법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법, 전사 프린팅 및 커튼 코팅법으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 상기 제1전극 상부에 형성되는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 d) 단계의 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리이소프렌(PI,polyisoprene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에테르설폰(PES, polyether sulfone) 및 폴리카보네이트(PC, PolyCarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유연 기판인, 양자점 발광 소자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 용매는 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane(Squalane), 1-octadecene(ODE), Trioctylamine(TOA), Tributylphosphine oxide, Octadecene, Octadecylamine, Hexane, Octane, Trioctylphosphine (TOP) 및 Trioctylphosphine oxide(TOPO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 용매 또는 두 개 이상의 혼합용액인 것을 특징으로 하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 인듐 전구체는, 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(III) acetylacetonate), 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 아세테이트(Indium(III) acetate), 트리메틸 인듐(Trimethyl indium), 알킬 인듐(Alkyl Indium), 아릴 인듐(Aryl Indium), 인듐 미리스테이트(Indium(III) Myristate), 인듐 미리스테이트 아세테이트(Indium(III) Myristate Acetate) 및 인듐 미리스테이트 2 아세테이트(Indium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 갈륨 전구체는, 갈륨 아세틸아세토네이트(Gallium(III) acetylacetonate), 갈륨 아세테이트(Gallium(III) acetate), 갈륨 클로라이드(Gallium(III) chloride), 트리에틸 갈륨(Triethyl gallium), 트리메틸 갈륨(Trimethyl gallium), 알킬 갈륨(Alkyl Gallium, 아릴 갈륨(Aryl Gallium), 갈륨 미리스테이트(Gallium(III) Myristate), 갈륨 미리스테이트 아세테이트(Gallium(III) Myristate Acetate) 및 갈륨 미리스테이트 2 아세테이트(Gallium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 질소원은 헥사메틸디실라잔(Hexamethyldisilazane,), 트리스(트리메틸실릴)아민(Tris(trimethylsilyl)amine), N,N-비스(트리메틸실릴)메틸아민(N,N-Bis(trimethylsilyl)methylamine) 및 암모니아(Ammonia)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 양자점 발광소자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 인듐갈륨계 금속 질화물의 양자점을 포함하는 발광소자 및 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 발광장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 독성이 없으면서도 발광 특성이 우수하고, 콜로이드 분산액 형태로 사용이 가능한 양자점을 발광층에 포함시켜 제조된, 인듐갈륨계 금속 질화물의 양자점을 포함하는 발광소자 및 이의 제조방법, 및 이를 이용한 발광장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 양자점(Quantum dot)은 수 내지 수십 나노미터 이하의 지름을 갖는 반도체 결정물질로서, 양자점의 크기에 따라 방출되는 빛의 다양한 색상 조절이 가능하고, 흡수 파장은 단파장부터 장파장에 걸쳐 매우 넓은 범위인 반면에, 발광 파장은 좁은 범위를 나타내고, 유기물에 비하여 높은 색지수를 가지고 있어, 특히 디스플레이 분야에서 많

은 연구자들이 활발히 연구를 진행하고 있는 소재이다.

[0003] 이러한 양자점을 디스플레이 또는 조명에 적용하는 방법은 크게 LED로 여기시켜 빛을 내는 형광(PL) 방식과 전기적으로 여기시켜 빛을 내게 하는 전기발광(EL) 방식으로 나눌 수 있는데, 이 중에서 전기발광(EL) 방식을 채용하는 것을 양자점 발광소자(QD-LED)라 한다. 상기 양자점 발광소자(QD-LED)는 기본적으로 유기 발광소자(OLED)와 작동원리가 동일하기 때문에, 발광층의 소재만 유기발광소재 대신에 양자점으로 대체하면 되므로, 이미 상용화되고 있는 OLED 생산 인프라를 거의 그대로 활용할 수 있다는 장점의 측면에서, 차세대 기술로 주목을 받고 있다.

[0004] 그러나, 현재 사용되고 있는 카드뮴계 양자점을 이용한 카드뮴계 양자점 발광소자(한국공개특허 제2006-0101184호)는, 카드뮴에 의한 독성으로 인하여 각종 환경규제가 강화되고 있는 세계적인 추세에 따라 그 활용도가 매우 떨어져, 사실상 종래의 OLED를 대체하는 차세대 기술로서는 의미를 갖지 못하고 있다. 또한, InP 양자점을 이용한 InP 양자점 발광소자는, InP 양자점 자체의 안정성이 현저히 낮기 때문에, 양자점 표면에 껍질(Shell)을 코팅하거나 도핑하는 처리가 필수적으로 추가되어야 하므로, 공정이 복잡하고 그에 따른 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

[0005] 한편, 최근 플렉서블 디스플레이에 대한 수요가 급증하고 있는데, 플렉서블 디스플레이를 제조하기 위해서는 유연 기판 상에 발광소자를 형성시키는 과정이 필수적으로 수반되어야 한다. 그러나 유연 기판은 주로 내열성이 약한 플라스틱 소재라서, 종래의 고온 증착 공정을 적용하기가 어려워, 플렉서블 디스플레이를 제조하는 것에 큰 장애물이 되어 왔다.

[0006] 따라서 독성이 없으면서도 높은 안정성 및 우수한 발광 효율을 갖고, 제조 공정이 간단하며, 고온의 증착 공정 없이 유연 기판 상에 형성될 수 있는 양자점을 적용한 발광소자의 개발이 시급하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2006-0101184호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,

[0009] 독성이 없으면서도 높은 안정성 및 우수한 발광 효율을 갖고, 제조 공정이 간단하며, 우수한 분산성으로 인해 콜로이드 분산액 형태로 적용이 가능하여, 고온의 증착 공정 없이 유연 기판 상에 형성할 수 있는 인듐갈륨계 질화물의 양자점을 개발하고, 상기 양자점을 적용한 발광소자, 이의 제조방법 및 상기 발광소자를 이용한 발광장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 양극과 음극 사이에, 하기 화학식 1로 표현되는 금속 질화물의 양자점을 함유하는 발광층을 포함하는 양자점 발광소자를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $In_xGa_{1-x}N$

[0013] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 1$의 범위를 갖는다.)

[0014] 상기 발광층은 상기 양자점을 콜로이드 분산액 형태로 함유할 수 있다.

[0015] 상기 콜로이드 분산액의 용매는 이에 한정되지 않으나 유기용매일 수 있고, 상기 유기용매는 헥산, 톨루엔, 벤

젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라히드로푸란(THF). 펜테인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1, 4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 국한되는 것은 아니다.

[0016] 상기 화학식 1의 x는 $0.01 \leq x \leq 0.5$의 범위를 가질 수 있다.

[0017] 상기 음극 또는 양극은 유연(flexible) 기판 상에 적층될 수 있고, 상기 유연 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리이소프렌(PI,polyisoprene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에테르설폰(PES, polyether sulfone) 및 폴리카보네이트(PC, PolyCarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0018] 상기 음극과 상기 발광층 사이에 전자 주입층, 전자 수송층 및 정공 차단층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0019] 상기 양극과 상기 발광층 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 차단층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 상기 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 상기 양자점 발광소자를 포함하는 발광장치를 제공한다.

[0021] 상기 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 기판 상부에 제1전극을 형성하는 단계, 상기 제1전극 상부에 상기 화학식 1로 표현되는 금속 질화물의 양자점을 함유하는 발광층을 형성하는 단계, 및 상기 발광층 상부에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하는, 양자점 발광소자의 제조방법을 제공한다.

[0022] 상기 발광층은 드롭-코팅법, 스핀-코팅법, 다이코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 인쇄법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법, 전사 프린팅 및 커튼 코팅법으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 상기 제1전극 상부에 형성될 수 있다.

[0023] 상기 기판은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리이소프렌(PI,polyisoprene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에테르설폰(PES, polyether sulfone) 및 폴리카보네이트(PC, PolyCarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유연 기판일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 양자점 발광소자에 포함되는 인듐갈륨계 질화물의 양자점은 독성이 없으면서도 높은 안정성 및 우수한 발광효율을 갖는바, 상기 양자점을 포함하는 본 발명의 양자점 발광소자는 각종 환경 규제를 통과할 수 있고, 우수한 발광효율로 다양한 색상의 구현이 가능하며, 또한, 분산성이 매우 우수해 콜로이드 분산액 형태로 이용이 가능하여, 종래의 고온 증착 공정 없이도 잉크 공정에 의해 기판 상에 형성될 수 있고, 이에 따라 내열성이 낮은 유연 기판 상에도 적용될 수 있는바, 비교적 간단한 공정으로 유연성을 갖는 발광장치를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점(CQDs)의 XRD 특성을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점(CQDs)의 밴드 갭 특성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 조성 및 온도에 따른 PL(Photoluminescence)의 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점(CQDs)의 X-선 흡수분광학 (XAFS) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 금속 양(quantity) 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 XPS In3d binding Spectra 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점(CQDs)의 TEM 이미지를 나타낸 사진 이다.

도 8은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 PL-QY(Photoluminescence Quantum yield) 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 올레인산의 양에 따른 PL(Photoluminescence)의 특성을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 출력에 따른 PL(Photoluminescence)의 특성을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 감쇠 시간(decay time)에 따른 PL(Photoluminescence)의 감소 특성을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 X-선 흡수분광학(XAS) 특성을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$의 자외선 전자 분광법(UPS) 분석에 따른 에너지 레벨 특성을 나타낸 그래프이다.

도 14는 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점(CQDs)의 PL-QY(Photoluminescence Quantum yield) 특성을 비교한 그래프이다.

도 15는 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점과 시판되는 비교예의 용해도 차이를 비교한 사진이다.

도 16은 본 발명에서 제조한 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점과 시판되는 비교예의 발광특성 차이를 비교한 사진이다.

도 17은 본 발명에서 제조한 또 다른 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점의 밴드 갭 특성을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명의 일구현예에 따른 양자점 발광 소자의 적층 구조의 개략 단면도이다.

도 19는 본 발명의 다른 구현예에 따른 양자점 발광 소자의 적층 구조의 개략 단면도이다.

도 20은 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 양자점 발광 소자의 적층 구조의 개략 단면도이다.

도 21은 본 발명의 제조예 1 내지 3의 전자 주입층(ZnO), 발광층(InGaN CQD) 및 정공 주입층(HIL) 물질들의 에너지 다이어그램을 나타낸다(Device A : 제조예 1, Device B : 제조예 2, Device C : 제조예 3).

도 22의 (a)는 본 발명의 제조예 1 내지 3의 전압에 따른 전류의 세기를 나타낸다(Device A : 제조예 1, Device B : 제조예 2, Device C : 제조예 3).

도 22의 (b)는 본 발명의 제조예 1 내지 3의 전압에 따른 휘도를 나타낸다(Device A : 제조예 1, Device B : 제조예 2, Device C : 제조예 3).

도 23은 본 발명에서 제조한 발광소자의 파장에 따른 EL(electroluminescence) 및 PL(Photoluminescence)의 스펙트럼을 나타낸다.

도 24는 본 발명에서 제조한 발광소자를 발광장치에 장착했을 때, 실제로 빛을 내는지 여부를 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 양극과 음극 사이에, 하기 화학식 1로 표현되는 금속 질화물의 양자점을 함유하는 발광층을 포함하는 양자점 발광소자를 제공한다.

[0027] [화학식 1]

[0028] $In_xGa_{1-x}N$

[0029] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 1$의 범위를 갖는다.)

[0030] 상기 발광층은 상기 양자점을 콜로이드 분산액 형태로 함유할 수 있다. 이는 상기 화학식 1로 표현되는 양자점의 분산성이 우수하기 때문인데, 상기 양자점을 유기용매에 분산시켰을 경우 적어도 3개월 이상 동안 분산 상태를 유지할 수 있다.

[0031] 상기 화학식 1로 표현되는 양자점의 콜로이드 분산액의 유기용매는, 헥산, 톨루엔, 벤젠, 옥테인, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라히드로푸란(THF). 펜테인, 헵테인, 데케인, 염화메틸렌, 1,4-디옥세인(1, 4-dioxane), 디에

틸에테르(diethyl ether), 사이클로헥세인 및 다이클로로벤젠으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명에 따른 양자점은, 인듐 전구체, 갈륨 전구체 및 계면활성제를 용매에 첨가하여 혼합물을 제조한 후, 여기에 질소원을 투입하면서 열분해 반응을 일으킴으로써 제조될 수 있다. 상기 인듐 전구체, 갈륨 전구체, 계면활성제 및 용매의 반응 몰 수를 조절함으로써 $In_xGa_{1-x}N$금속 질화물의 양자점의 조성을 제어할 수 있다.

[0033] 상기 인듐 전구체는 유기 인듐 화합물이 바람직할 수 있고, 이에 한정되지는 않지만, 인듐 아세틸아세토네이트(Indium(III) acetylacetonate), 인듐 클로라이드(Indium(III) chloride), 인듐 아세테이트(Indium(III) acetate), 트리메틸 인듐(Trimethyl indium), 알킬 인듐(Alkyl Indium), 아릴 인듐(Aryl Indium), 인듐 미리스테이트(Indium(III) Myristate), 인듐 미리스테이트 아세테이트(Indium(III) Myristate Acetate) 및 인듐 미리스테이트 2 아세테이트(Indium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0034] 상기 갈륨 전구체는 유기 갈륨 화합물이 바람직할 수 있고, 이에 한정되지는 않지만, 갈륨 아세틸아세토네이트(Gallium(III) acetylacetonate), 갈륨 아세테이트(Gallium(III) acetate), 갈륨 클로라이드(Gallium(III) chloride), 트리에틸 갈륨(Triethyl gallium), 트리메틸 갈륨(Trimethyl gallium), 알킬 갈륨(Alkyl Gallium, 아릴 갈륨(Aryl Gallium), 갈륨 미리스테이트(Gallium(III) Myristate), 갈륨 미리스테이트 아세테이트(Gallium(III) Myristate Acetate) 및 갈륨 미리스테이트 2 아세테이트(Gallium(III) Myristate 2 Acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0035] 상기 계면활성제는 이에 한정되지는 않지만, 카복실산(carboxylic acid) 계열 화합물, 포스폰산(phosphonic acid) 계열 화합물, 또는 상기 두 화합물의 혼합물일 수 있고, 상기 카복실산 계열 화합물은 올레산(Oleic acid), 팔마틱산(Palmatic acid), 스테아릭산(Stearic aicd), 리놀렌산(Linoleic acid), 미리스틱산(Myristic aicd) 및 라우르산(Lauric acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 상기 포스폰산 계열 화합물은 헥실포스폰산(Hexylphosphonic acid), 옥타데실포스폰산(Octadecylphosphonic acid), 테트라데실포스폰산(Tetradecylphosphonic acid), 헥사데실포스폰산(hexadecylphosphonic acid), 데실포스폰산(Decylphosphonic acid), 옥틸포스폰산(Octylphosphonic acid) 및 부틸포스폰산(Butylphosphonic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0036] 상기 용매는 이에 한정되지는 않으나, 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane(Squalane), 1-octadecene(ODE), Trioctylamine(TOA), Tributylphosphine oxide, Octadecene, Octadecylamine, Hexane, Octane, Trioctylphosphine (TOP) 및 Trioctylphosphine oxide(TOPO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 용매 또는 두 개 이상의 혼합용매일 수 있다.

[0037] 상기 용매는 상기 인듐 전구체의 몰수와 갈륨 전구체의 몰수의 합 1mol 당 2~10mL일 수 있다. 상기 용매의 포함량이 상기 범위보다 적으면 전구체 용액의 안정도에 문제가 있고, 상기 범위보다 많으면 반응이 제대로 진행되지 않는 문제가 있다.

[0038] 상기 열분해 반응은 이에 한정되지는 않으나, 고온 주입(Hot injection) 또는 가열 승온(Heating up) 방법일 수 있다. 고온 주입 및 가열 승온 방법은 고온에서 짧은 시간 안에 양자점을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

[0039] 고온 주입(Hot injection) 방법은 구체적으로, 상기 인듐 전구체, 갈륨 전구체, 계면활성제 및 용매의 혼합물을 아르곤, 질소, 암모니아 또는 진공 분위기에서 150 내지 400℃의 온도로 가열한 후, 상기 질소원을 100 내지 400℃의 온도로 고온 주입(Hot Injection) 함으로써 열분해 반응시키는 것이다.

[0040] 상기 질소원을 고온 주입할 때, 용매와 혼합하여 주입할 수 있는데, 상기 용매는 이에 한정되지는 않지만, 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane(Squalane), octadecene(ODE), Trioctylamine(TOA), Tributylphosphine, Tributylphosphine oxide, Trioctylphosphine(TOP) 및 Trioctylphosphine oxide(TOPO)로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 용매 또는 두 개 이상의 혼합용매일 수 있다.

[0041] 가열 승온(Heating up) 방법은 구체적으로, 상기 인듐 전구체, 갈륨 전구체, 계면활성제 및 용매의 혼합물에 질소원을 첨가한 후, 아르곤, 질소, 암모니아 또는 진공 분위기에서 150 내지 400℃의 온도로 열분해 반응을 진행하는 것이다.

[0042] 상기 서술된 방법으로 양자점을 제조한 후, 반용매(anti-solvent)를 첨가하여 양자점을 침전시킬 수 있다. 상기

반용매(anti-solvent)로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 아세톤 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0043] 또한, 침전된 양자점을 유기용매에 분산시킴으로써, 콜로이드 상의 양자점을 제조할 수 있다.

[0044] 본 발명의 양자점은 콜로이드 분산액의 형태로 사용될 수 있으므로, 발광소자를 제조할 때, 재료의 사용효율이 낮은 진공 증착방법 대신에 재료의 사용효율이 높은 잉크젯 프린팅(Inkjet printing) 또는 전사 프린팅(Transfer Printing) 방법으로 발광소자를 제조할 수 있고, 상기 전사 프린팅의 경우 1 이하의 화소 패턴을 형성할 수 있으므로 기존의 디스플레이로는 달성하기 어려운 초고해상도의 디스플레이를 구현하는 것이 가능하다. 아울러, 콜로이드 분산액 형태의 양자점은 고온 증착 공정 없이도 기판 상에 형성될 수 있기 때문에, 내열성이 낮은 유연 기판 상에 적용이 용이하다. 뿐만 아니라, 콜로이드 양산법은 저가로 양자점의 생산이 가능하므로, 본 발명에 따른 양자점을 이용하면 비용을 절감할 수 있다. 즉, 콜로이드 분산액 형태로 이용이 가능한 본 발명의 양자점은 발광소자 또는 발광장치의 유연화, 박막화, 경량화, 고해상도 및 저가격화를 모두 달성할 수 있다.

[0045] 상기 금속 질화물의 양자점은, 제조 과정에서 사용되는 금속전구체의 투입 비율을 조절함으로써, 비교적 간편하게 그 조성을 변화시킬 수 있으며($In_xGa_{1-x}N$, x는 $0 \leq x \leq 1$), 후술할 바와 같이, 조성에 따라 다양한 발광 특성을 가지므로, 이러한 성질을 이용하여 다양한 색상 및 밝기를 갖는 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한, 상기 금속 질화물의 양자점은 중금속이 사용되지 않아 독성이 없으므로, 각종 환경 규제를 통과할 수 있다.

[0046] 한편, 상기 화학식 1에 있어서, 상기 x는 이에 한정되지는 않으나, $0.01 \leq x \leq 0.5$의 범위를 가지는 것이 바람직할 수 있다. 인듐과 갈륨의 조성비에서 인듐의 비율이 작을수록, 양자점의 결함 준위(defect level)가 감소하여 발광 효율이 상승하기 때문이다.

[0047] 또한, 상기 음극(20) 또는 양극(30)은 유리 기판, 투명 기판 또는 유연(flexible) 기판 상에 적층될 수 있다. 발광층(10)에 포함되는 상기 화학식 1로 표현되는 양자점은 상기 서술된 바와 같이, 콜로이드 분산액 형태로 적용이 가능하여 고온 증착 공정이 필요 없으므로, 유연 기판에의 적용이 가능하다. 상기 유연 기판의 소재는 이에 한정되지는 않지만, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate), 폴리이소프렌(PI,polyisoprene), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, polyethylene naphthalate), 폴리에테르설폰(PES, polyether sulfone) 및 폴리카보네이트(PC, PolyCarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상으로 이루어진 것일 수 있고, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate)로 이루어진 것일 수 있다.

[0048] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명의 발광소자의 구조에 대해 상세히 설명한다.

[0049] 도 18은 본 발명의 일구현예에 따른 양자점 발광소자의 적층 구조의 개략 단면도를, 도 19는 본 발명의 다른 구현예에 따른 양자점 발광소자의 적층 구조의 개략 단면도를, 도 20은 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 양자점 발광소자의 적층 구조의 개략 단면도를 도시한다.

[0050] 도 18과 같이, 본 발명의 양자점 발광소자는 기판(40) 상부에 형성된 음극(20), 음극(20) 상에 형성된 양자점 발광층(10) 및 양자점 발광층(10) 상에 형성된 양극(30)을 포함하여 이루어진다.

[0051] 본 발명의 양자점 발광층(10)은 전자 및 정공이 재결합하여 발광하는 층이며, 발광하는 부분은 발광층의 층내이거나, 인접층과의 계면일 수 있다.

[0052] 상기 양자점 발광층(10)의 두께는 막의 균질성, 발광시에 불필요한 고전압을 인가하는 것을 방지, 또는 구동 전류에 대한 발광색의 안정성 향상 등을 고려하여 조절될 수 있고, 이에 한정되지는 않지만, 2nm 내지 5㎛, 바람직하게는 2nm 내지 200nm의 범위, 더 바람직하게는 5nm 내지 100nm의 두께로 조절될 수 있다.

[0053] 또한, 양자점 발광층(10)은 인접한 층에 상기 화학식 1로 표현되는 양자점을 코팅함으로써 형성될 수 있는데, 형성 방법으로는 성막시킬 수 있는 모든 방법을 사용할 수 있고, 이에 한정되지는 않지만, 진공 증착법, 드롭-코팅법, 스핀-코팅법, 캐스트법, 다이 코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 인쇄법, 스프레

이 코팅법, 커튼 코팅법, 나이프 코팅, 전사 프린팅 또는 랭뮤어블로젯(Langmuir Blodgett)법 등의 방법을 사용할 수 있고, 바람직하게는 드롭-코팅법, 스핀-코팅법, 다이코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 인쇄법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법, 전사 프린팅 또는 커튼 코팅법을 사용할 수 있다.

[0054] 음극(20)은 이에 한정되지는 않지만, ITO, Ca, Ba, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, BaF_2/Al, BaF_2/Ca/Al, Al, Mg, CsF/Al, $CsCO_3$/Al, Au/Mg 또는 Ag/Mg일 수 있다.

[0055] 양극(30)은 인듐-주석-산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 인듐 구리 산화물(ICO), Cd/ZnO, SnO_2, In_2O_3, F/SnO_2, In/SnO_2, Ga/ZnO, MoO_3, Ag/MoO_3 또는 Al/ZnO 등이 도핑되거나 도핑되지 않은 산화물일 수 있지만, 이에 제한되지 않고 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 이리듐(Ir) 또는 탄소 나노튜브를 포함하는 금속층일 수 있다. 아울러, 양극(30)은 연속막일 수 있고, 또는 패턴화되거나 임의의 방식으로 분포될 수 있는 마이크로 와이어 또는 나노 와이어로 구성될 수 있다.

[0056] 그리고, 본 발명의 양자점 발광소자(10)는 도 18에 도시된 바와 같이, 음극(20)과 양자점 발광층(10) 사이에 전자 주입층(50)(EIL : Electron Injection Layer)을 포함할 수 있고, 양극(30)과 양자점 발광층(10) 사이에 정공 주입층(60)을 포함할 수 있다.

[0057] 도 19에 도시된 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 양자점 발광소자는 음극(20)과 양자점 발광층(10) 사이에 전자 주입층(50), 전자 수송층(51)(ETL : Electron Transport Layer) 및 정공 차단층(52)(HBL : Hole Blocking Layer)을 포함할 수 있고, 이럴 경우 음극(20) 상부에 전자 주입층(50), 전자 수송층(51) 및 정공 차단층(52) 순으로 적층되는 것이 바람직하다.

[0058] 그러나, 도 19는 하나의 구현예에 불과할 뿐, 본 발명의 발광소자는 음극(20) 상부에, 전자 주입층(50), 전자 수송층(51) 및 정공 차단층(52) 중에서 하나의 층만 적층되거나, 두 개의 층이 적층되는 구조를 가질 수 있다. 전자 주입층(50) 및 전자 수송층(51)이 적층되는 구조일 경우, 음극(20) 상부에 전자 주입층(50), 전자 수송층(51) 순으로 적층되는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 정공 차단층(52)이 전자 주입층(50) 또는 전자 수송층(51)과 함께 적층될 경우, 정공 차단층(52)이 전자 주입층(50) 또는 전자 수송층(51)의 상부에 적층되는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 도 19에 도시된 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 양자점 발광소자는 양극(30)과 양자점 발광층(10) 사이에 정공 주입층(60)(HIL : Hole Injection Layer), 정공 수송층(61)(HTL : Hole Transport Layer) 및 전자 차단층(62)(EBL : Electro Blocking Layer)을 포함할 수 있고, 이럴 경우 양자점 발광층(10) 상부에 전자 차단층(62), 정공 수송층(61) 및 정공 주입층(60)의 순서로 적층될 수 있다.

[0060] 그러나, 도 19는 하나의 구현예에 불과할 뿐, 본 발명의 발광소자는 양자점 발광층(10) 상부에, 전자 차단층(62), 정공 수송층(61) 및 정공 주입층(60) 중에서 하나의 층만 적층되거나, 두 개의 층이 적층되는 구조를 가질 수 있다. 정공 주입층(60) 및 정공 수송층(61)이 적층되는 구조일 경우, 양자점 발광층(10) 상부에 정공 수송층(61), 정공 주입층(60) 순으로 적층되는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 전자 차단층(62)이 정공 주입층(60) 또는 정공 수송층(61)과 함께 적층될 경우, 전자 차단층(62)이 정공 주입층(60) 또는 정공 수송층(61)의 하부에 적층되는 것이 바람직할 수 있다.

[0061] 한편, 도 18 및 도 19에 도시된 바와 같이, 기판(40) 상부에 음극(20)을 형성하여 발광소자를 제조할 수 있지만, 도 20에 도시된 바와 같이, 기판(40) 상부에 양극(30)을 형성하여 본 발명의 발광소자를 제조할 수도 있다. 이럴 경우, 기판(40) 상부에 음극(20)을 형성하는 발광소자와는 역(reverse)구조의 발광소자를 형성하게 된다.

[0062] 전자 주입층(50)은 음극(20)으로부터 양자점 발광층(10) 방향으로 전자 주입을 용이하게 해주는 역할을 하고, 전자 수송층(50)은 음극(20)으로부터 양자점 발광층(10)으로 전자를 전송하는 역할을 한다. 또한, 정공 차단층(50)은 전자의 흐름을 방해하지 않으면서 정공이 전자 수송층(51) 또는 전자 주입층(50)으로 확산되는 현상을

막는 역할을 한다.

[0063] 전자 수송층(51) 또는 전자 주입층(50) 물질은, TiO_2, ZnO, SiO_2, SnO_2, WO_3, Ta_2O_3, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, ZrO_2, HfO_2, Al_2O_3, Y_2O_3, $ZrSiO_4$, SnO_2, TPBI 또는 TAZ일 수 있고, 바람직하게는 ZnO 일 수 있다.

[0064] 정공 차단층(52)의 물질은 전자의 흐름을 방해하지 않으면서 정공을 차단할 수 있는 물질이면 모두 가능하며, 이에 한정되지는 않지만, (8-하이드록시퀴놀리놀라토)리튬(Liq), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄비페녹사이드(BAlq), 바쏘쿠프로인(bathocuproine, BCP), LiF 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 또한, 정공 차단층(52)은 통상적인 성막 형성 방법으로 형성될 수 있고, 이에 한정되지는 않으나, 스핀-코팅방법 등으로 형성될 수 있다.

[0065] 정공 주입층(50)은 양극(30)으로부터 양자점 발광층(10) 방향으로 정공의 주입을 용이하게 해주는 역할을 하고, 정공 수송층(61)은 양극(30)으로부터 양자점 발광층(10)으로 정공을 전송하는 역할을 한다. 또한, 전자 차단층(62)은 정공의 흐름을 방해하지 않으면서 전자가 정공 수송층(61) 또는 정공 주입층(60)으로 확산되는 현상을 막는 역할을 한다.

[0066] 정공 주입층(HIL) 또는 정공 수송층(HTL)을 구성하는 물질은 이에 한정되지는 않지만, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT:PSS), 폴리-N-비닐카바졸, 폴리페닐렌-비닐렌, 폴리파라페닐렌, 폴리메타크릴레이트 유도체, 폴리(9,9-옥틸플루오렌), 폴리(스피로-플루오렌), TPD, NPB, CBP, HAT-CN, 트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)디페닐아민(TFB), 폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MEH-PPV), 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMO-PPV), 테트라플루오로-테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ), 아릴아민(arylamine), NiO, MoO_3, Cr_2O_3, Bi_2O_3, ZnO, MoS_2, GaN 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다.

[0067] 본 발명은 상기 양자점 발광소자를 포함하는 발광장치를 제공한다. 상기 발광장치는 본 발명에 따른 발광소자를 포함하는 제반 장치로서, 예컨대 화상 표시 장치(디스플레이 장치)와 같이 발광소자를 이용하는 각종 전자 기기나 또는 조명 장치일 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명은 기판 상부(40)에 제1전극을 형성하는 단계, 상기 제1전극 상부에 하기 화학식 1로 표현되는 금속 질화물의 양자점을 함유하는 발광층(10)을 형성하는 단계, 및 상기 발광층(10) 상부에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하는, 양자점 발광소자의 제조방법을 제공한다.

[0069] [화학식 1]

[0070] $In_xGa_{1-x}N$

[0071] (상기 화학식 1에서, x는 $0 \leq x \leq 1$의 범위를 갖는다.)

[0072] 본 발명의 상기 화학식 1로 표현되는 양자점을 콜로이드 분산액 형태로 발광층(10)을 제조할 경우, 상기 발광층은 이에 한정되지는 않지만, 스핀-코팅법, 다이코팅법, 블레이드 코팅법, 롤 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 인쇄법, 스프레이 코팅법, 나이프 코팅법, 전사 프린팅 및 커튼 코팅법으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 방법으로 상기 제1전극 상부에 형성될 수 있다.

[0073] 상기에 나열된 방법들은 가열 공정 없이 액상 기재로 막을 형성하는 방법들로서, 내열성이 낮은 유연 기판 상에 발광층을 제조할 때 적합하다. 따라서, 분산성이 우수한 본 발명에 따른 인듐갈륨계 양자점은 액상의 콜로이드 분산액 형태로 제조될 수 있는바, 상기 방법들을 용이하게 이용할 수 있지만, 분산성이 낮은 양자점의 경우에는 콜로이드 분산액 형태가 아닌 분말 상태로 사용되므로, 상기 방법들로 코팅되는 것이 매우 어렵고, 고온의 증착 공정이 필수적이다.

[0074] 또한, 상기 제1전극은 음극(20) 또는 양극(30)일 수 있고, 상기 제1전극이 음극(20)일 경우, 상기 제2전극은 양극(30)이 바람직하며, 상기 제1전극이 양극(30)일 경우, 상기 제2전극은 음극(20)이 바람직하다.

[0075] 상기 제1전극과 발광층(10)의 사이, 및 발광층(10)과 제2전극 사이에는 전자 또는 정공의 주입, 수송 및 차단과 관련된 층들이 추가로 형성될 수 있는데, 상기 추가로 형성될 수 있는 층들의 순서 및 구성 물질은 상기 발광소자에 대해 서술한 내용과 동일하다.

[0076] 또한, 상기 제조방법에서 기판(40)은 통상적으로 사용되는 유리 기판, 투명 기판 또는 유연 기판일 수 있고, 유연 기판에 대한 설명은 상기 발광소자에 대해 서술한 내용과 동일하다.

[0077] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

[0078] **< 실시예 - 양자점의 합성 >**

[0079] **1. 사용된 시약들**

[0080] 본 발명의 실시예에서는, 1-octadecene(ODE, 90%), oleic acid(O.A., 90%), Indium(III) acetylacetonate($In(acac)_3$, 99.99%), Gallium(III) acetylacetonate($Ga(acac)_3$, 99.99%), hexamethyldisilazane(HMDS, 99.9%), Tris(trimethylsilyl)amine(TMSA, 99.9%), N,N-Bis(trimethylsilyl)methylamine (TMSMA, 99.9%) 및 Ammonia(99.9%)이 사용 되었으며, 모든 시약은 Sigma-aldrich에서 구입을 진행하였다

[0081] **2. Hot Injection 방법을 이용한 양자점 합성(실시예 1~15)**

[0082] Hot injection 방법을 이용한 열분해 합성 방법을 기초로 합성을 진행하였으며, 수분과 산소를 차단 및 제거하기 위하여 Schlenk line 을 이용하였다.

[0083] 갈륨 전구체로 $Ga(acac)_3$를, 인듐 전구체로 $In(acac)_3$를 이용하였으며, $In_xGa_{1-x}N$의 x를 조절하기 위하여 $In(acac)_3$를 x mol, $Ga(acac)_3$을 (1-x) mol, ODE 4.52mL, 및 O.A. 0.6 ~ 2.2 mmol로 조절하여 금속 올레인산염(metal oleate) 용액을 합성하였다. 상기 반응 온도는 300℃ 조건을 이용하였으며, 온도를 올리는 속도는 1 분당 10 ℃씩 올리면서 반응을 진행하였다.

[0084] 상기 금속 올레인산염 용액의 온도가 300℃가 되었을 때, TOP 0.9mL와 질소원이 섞인 용액을 주사기를 이용하여 금속 올레인산염 용액에 빠르게 고온 주입(hot injection) 해 준 후, 30 분 동안 반응을 진행시키면 양자점의 합성이 끝난다.

[0085] 이 후, 용액의 온도가 다 내려간 후, 반용매(antisolvent)로 메탄올(methanol)을 이용하여 양자점을 침전시킨 후 헥산에 양자점을 분산시켰다.

[0086] 상기 제조방법에 따른 다양한 인듐갈륨 금속 질화물의 양자점의 실시예를 아래 표 1과 같이 인듐과 갈륨의 조성비($In_xGa_{1-x}N$), 질소원의 종류와 이의 투입량, 및 O.A. 투입량을 조절하여 제조하였다. 실시예 14 및 15는 기체상으로 버블링(bubbling) 시킨 암모니아를 질소원으로 사용하였다.

표 1

[0087]

	양자점 조성	(x) 값	(1-x) 값	질소원 종류 및 투입량(mmol)	O.A 투입량 (mmol)
실시예 1	GaN	0	1	HMDS, 0.5	1.2
실시예 2	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	HMDS, 0.5	1.2
실시예 3	$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	0.5	0.5	HMDS, 0.5	1.2
실시예 4	$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	0.75	0.25	HMDS, 0.5	1.2
실시예 5	InN	1	0	HMDS, 0.5	1.2
실시예 6	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	HMDS, 0.5	0.6

실시예 7	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	HMDS, 0.5	2.2
실시예 8	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	TMSA, 0.5	0.6
실시예 9	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	TMSA, 0.5	1.2
실시예 10	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	TMSA, 0.5	2.2
실시예 11	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	TMSMA, 0.25	1.2
실시예 12	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	TMSMA, 0.5	1.2
실시예 13	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	TMSMA, 1.0	1.2
실시예 14	$In_{0.35}Ga_{0.75}N$	0.35	0.75	암모니아, 1	1.2
실시예 15	$In_{0.35}Ga_{0.75}N$	0.35	0.75	암모니아, 1	1.2

[0088] **3. Heating up 방법을 이용한 양자점 합성(실시예 16~22)**

[0089] 가열 승온(Heating up) 방법을 이용한 열분해 합성 방법을 기초로 합성을 진행하였으며, 수분과 산소를 차단 및 제거하기 위하여 Schlenk line을 이용하였다.

[0090] 갈륨 전구체로 $Ga(acac)_3$를, 인듐 전구체로 $In(acac)_3$를 이용하였으며, $In_xGa_{1-x}N$의 x를 조절하기 위하여 $In(acac)_3$를 x mol, $Ga(acac)_3$을 (1-x) mol, ODE 4.52 mL, 및 O.A. 0.6 ~ 2.2 mmol로 조절하였으며, 이 용액에 TOP 0.9 mL과 질소원인 HMDS 0.5 mmol을 함께 섞어준 후 용액의 온도를 300 ℃ 로 올려서 30 분 동안 반응을 진행시키면 양자점의 합성이 끝난다.

[0091] 이 후, 용액의 온도가 다 내려간 후, 반용매로 메탄올을 이용하여 양자점을 침전시킨 후 헥산에 양자점을 분산시켰다.

[0092] 상기 제조방법에 따른 다양한 인듐갈륨 금속 질화물의 양자점의 실시예를 아래 표 2와 같이 인듐과 갈륨의 조성비($In_xGa_{1-x}N$)를 조절하여 제조하였다.

표 2

[0093)

	양자점 조성	(x) 값	(1-x) 값	질소원 종류 및 투입량(mmol)	O.A 투입량 (mmol)
실시예 16	GaN	0	1	HMDS, 0.5	1.2
실시예 17	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	HMDS, 0.5	1.2
실시예 18	$In_{0.5}Ga_{0.5}N$	0.5	0.5	HMDS, 0.5	1.2
실시예 19	$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	0.75	0.25	HMDS, 0.5	1.2
실시예 20	InN	1	0	HMDS, 0.5	1.2
실시예 21	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	HMDS, 0.5	0.6
실시예 22	$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	0.25	0.75	HMDS, 0.5	2.2

[0094] **< 제조예 - 발광소자의 제조 >**

[0095] 상기 $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ 양자점을 포함하는 발광소자를 아래 제조예 1 내지 3과 같이 제조하였고, 본 제조예의 양자점 발광소자를 타나내는 개략적인 단면도를 도 18에 도시하였으며, 전자 주입층, 발광층 및 정공 주입층의 에너지 다이어그램을 도 20에 도시하였다.

[0096] **제조예 1. CBP를 정공 주입 물질로 사용(DEVICE A)**

[0097] 본 발명의 양자점 발광 소자(QD-LED) 제조예 1은 ITO/ZnO(40nm)/$In_{0.25}Ga_{0.75}N$ CQDs(10nm)/HTL(60-80 nm)/MoO_3(10nm)/Ag(100nm)의 구조로 제작되었다. 유연한 PET 필름 위에 코팅된 ITO 박막을 유기 용매로 세척한 후, 10분 동안 산소(O_2) 플라즈마 처리를 하였다. 그 후, 45mg/mL 농도의 ZnO 나노입자 용액(용매 : 부탄올)을 두께가 40nm로 될 때까지 스핀-코팅법으로 ITO 기판에 코팅시킨 후, 30분 동안 150℃에서 건조시킴으로써, 전자

주입층을 제작하였다.

[0098] 발광층을 제작하기 위하여, 상기 실시예에서 제조된 $In_{0.25}Ga_{0.75}N$ 콜로이드 양자점을 7.5mg/mL의 농도로 옥테인에 용해시킨 후, 10nm의 두께가 될 때까지 스핀-코팅법으로 상기 제작된 전자 주입층 위에 코팅시켰고, 이렇게 제작된 발광층 위에 정공 주입 물질인 CBP를 열 증착법을 이용하여 1~1.5[Å/s]의 속도로 CBP 층의 두께가 60nm로 될 때까지 증착함으로써 정공 주입층을 제작하였다. 양극은 상기 정공 주입층 위에 MoO_3 및 은(Ag)을 두께가 각각 10nm 및 100nm로 될 때까지 열 증착법으로 증착하였다.

[0099] **제조예 2. CBP 및 TPBi를 정공 주입 물질로 사용(DEVICE B)**

[0100] 상기 제조예 1에서, 발광층과 CBP(60nm) 사이에 5nm 두께의 TPBi가 삽입된 구조로 제작하였고, TPBi는 열 증착법으로 증착되었다.

[0101] **제조예 3. CBP 및 HAT-CN을 정공 주입 물질로 사용(DEVICE C)**

[0102] 상기 제조예 1에서, 양극과 CBP(60nm) 사이에 20nm 두께의 HAT-CN이 삽입된 구조로 제작하였고, HAT-CN은 열 증착법으로 증착되었다.

[0103] **제조예 4. 유연 기판 상에 제조**

[0104] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 기판만 유연 기판(ITO coated PET, Sigma-Aldrich, 60Ω)으로 대체하여 발광소자를 제조하였다.

[0105] **< 실험예 >**

[0106] **실험예 1. 양자점(CQDs)의 XRD 특성**

[0107] 본 발명의 양자점의 XRD 특성을 Rigaku, D.MAZX 2500V/PC를 이용하여 측정하였다.

[0108] 실시예 1(x=0), 실시예 2(x=0.25) 및 실시예 3(x=0.5)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 XRD 결과를 도 1 (a)에, 실시예 3(x=0.5) 및 실시예 4(x=0.75)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 XRD 결과를 도 1 (b)에 나타내었다. 또한, 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5) 및 실시예 4(x=0.75)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 Ga3d binding position을 도 1(c)에, N1s binding position을 도 1(d)에 나타내었다.

[0109] 상기 결과로부터 InN은 큐빅 구조(Cubic structure)이고, GaN는 6방정계 구조(Hexagonal structure)라는 것을 확인하였다. 이를 통하여 각 양자점의 결정구조를 알 수 있었으며, 각 금속의 비율 변화에 따른 결정 구조의 변화 양상을 알 수 있었다.

[0110] **실험예 2. 양자점(CQDs)의 밴드 갭 특성**

[0111] 본 발명의 양자점의 밴드 갭 특성을 Varian사의 Cary Eclipse 장비 이용하여 측정하였으며, 양자점을 유기용매 헥산에 분산시킨 후 밴드갭을 측정하였다.

[0112] 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5) 및 실시예 4(x=0.75)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 UV-vis absorption spectra를 도 2 (a)에, PL spectra를 도 2 (b)에 나타내었다. 또한, 올레인 산(O.A.)의 사용량에 따른 $In_xGa_{1-x}N$의 PL spectra를 도 2 (c)에, UV-vis absorption spectra를 도 2 (d)에 나타내었다.

[0113] 또한, 실시예 8(O.A.=0.6mmol), 실시예 9(O.A.=1.2mmol) 및 실시예 10(O.A.=2.2mmol)에서 제조된 InxGa1-xN의 올레인 산(O.A.)의 사용량에 따른 UV-vis absorption spectra를 도 2 (e)에, PL spectra를 도 2 (f)에 나타내었다.

[0114] 또한, 실시예 11(TMSMA=0.25mmol), 실시예 12(TMSMA=0.5mmol) 및 실시예 13(TMSMA=1mmol)에서 제조된 InxGa1-

xN의 TMSMA의 사용량에 따른 UV-vis absorption spectra를 도 2 (g)에, PL spectra를 도 2 (h)에 나타내었다.

[0115] 실시예 14(x=0), 실시예 15(x=0.5)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 UV-vis absorption spectra를 도 17 (a)에, PL spectra를 도 17 (b) 및 도 17 (c)에 나타내었다.

[0116] 상기 결과로부터, HMDS, TMSA, TMSMA 및 암모니아를 N-source로 이용하여 양자점을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0117] 또한, 상기 결과로부터, HMDS를 N-source로 이용할 때 반응성 가장 좋고, 그 다음으로TMSA, TMSMA 순으로 반응성이 좋다는 것을 알 수 있었다.

[0118] 또한, 상기 결과로부터, HMDS 를 N-source로 이용한 실시예 2 내지 실시예 4가 양자점 입자의 크기(particle size)를 키우는 데에 효과적이었으며, 그 다음으로 TMSA, TMSMA 순으로 밴드 갭 컨트롤이 용이하다는 것을 알 수 있었다.

[0119] 또한 PL-QY 의 차이를 도 14에 나타내었다. 이를 통해 HMDS를 이용할 경우가 가장 높은 것으로 나타나고 있으며, TMSMA를 사용할 경우 다른 N-source를 이용할 경우보다 약 8 % 가량 PL-QY 가 감소하는 경향을 확인할 수 있다.

[0120] **실험예 3. 조성 및 온도에 따른 PL(Photoluminescence)의 특성**

[0121] 본 발명의 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점의 PL 특성을 MIRA laser (λ= 375 nm, Exc power: 1.1 mW)를 이용하여 측정하였다.

[0122] 실시예 1(x=0)(도 3 (a)), 실시예 2(x=0.25)(도 3 (b)), 실시예 3(x=0.5)(도 3 (c)) 및 실시예 4(x=0.75)(도 3 (d))에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점이 코팅된 Si 기판을 이용하여, 각 조성에 있어서 온도에 따른 피크 강도의 변화를 살펴보고, 이를 도 3에 나타내었다. 금속 조성에 따라서 발광 파장 및 피크의 세기가 변화하는 것을 알 수 있으며, 온도가 높아질수록 피크의 세기가 약해지는 것을 알 수 있었다.

[0123] **실험예 4. 양자점(CQDs)의 X-선 흡수분광학 (XAFS) 특성**

[0124] 본 발명의 양자점의 X-선 흡수분광학적 특성을 포항 방사광 가속기(포항공대 소속)를 이용하여 측정하였다. 이때, 보정(calibrate)를 위하여 Indium acetylacetonate를 기준으로 하였다.

[0125] 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5), 실시예 4(x=0.75) 및 실시예 5(x=1)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점의 측정값의 비교를 위하여 푸리에 함수 값으로 변환하여 도 4 (a)에 나타내었다. 변환된 값은 2.2~3.4Å의 범위였다. 도 4 (a)의 A, B, C phase에서의 푸리에 함수 값으로 변환된 결과를 비교하여 도 4 (b)에 나타내었다.

[0126] 상기 결과로부터 본 방법으로 합성된 양자점이 single phase가 아닌 multi phase 형태를 가지고 있다는 것을 증명할 수 있으며, 이와 같은 결과를 통하여 PL spectra에서 single peak가 나오지 않는 이유에 대하여 알 수 있었다.

[0127] **실험예 5. 금속 양(quantity)에 따른 특성.**

[0128] 본 발명의 $In_xGa_{1-x}N$의 제조시, 금속 간의 투입량에 따른 특성을 살펴보기 위하여, 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5), 실시예 4(x=0.75)의 양자점의 제조시에 투입된 금속의 비율과 생성된 양자점의 금속 비율을 ICP-MS를 이용하여 측정한 후, 이를 도 5에 나타내었다.

[0129] 상기 결과로부터, 제조시에 투입되는 금속(In, Ga)의 비율을 조절함으로써, 생성되는 $In_xGa_{1-x}N$ 양자점의 금속 비율이 제어된다는 것을 알 수 있었다.

[0130] **실험예 6. XPS In3d binding Spectra 특성**

[0131] 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5) 및 실시예 4(x=0.75)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 다양한 조성으로부터, XPS In3d binding spectra 결과를 얻어서, 도 6에 나타내었다.

[0132] 상기 결과로부터 In과 Ga의 금속 조성을 변화시킬 경우, 양자점의 화학적 결합 상태(chemical binding state)가 일정 비율로 변화하는 것을 알 수 있고 이를 통하여 본 방법을 이용하여 금속 질화물을 합성할 경우, 금속 혼입 비율을 자유롭게 조절 가능함을 알 수 있었다.

[0133] **실험예 7. 양자점(CQDs)의 TEM 이미지**

[0134] 실시예 2(O.A.=1.2mmol) 양자점의 Green condition의 TEM 이미지를 도 7(a)에, 실시예 7(O.A.=2.2mmol) 양자점의 Blue condition의 TEM 이미지를 도 7(b)에 나타내었다. 상기 결과에서와 같이, O.A.의 사용량에 따라서 Green 또는 Blue로 색상이 변화하는 것을 알 수 있으며, 사진에서 보이는 바와 같이 대략 2.5~4nm의 크기를 갖는 것을 알 수 있었다.

[0135] 또한, 실시예 5(x=1)와 실시예 1(x=0)의 single component image를 각각 도 7(c) 및 도 7(d)에 나타내었다. 상기 결과로부터 상기 결과로부터 단일 조성(single component)의 경우도 구형의 입자 형태로 합성이 되는 것을 알 수 있었다.

[0136] **실험예 8. PL-QY(Photoluminescence Quantum yield) 특성**

[0137] 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5), 실시예 4(x=0.75)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 PL-QY(Photoluminescence Quantum yield)을 측정하여, 도 8에 나타내었다.

[0138] 상기 결과로부터 In의 비율이 적을수록 Green Pl-QY의 비율이 높아지는 것을 알 수 있었다.

[0139] **실험예 9. 올레인산의 양에 따른 PL(Photoluminescence)의 특성**

[0140] 실시예 6(O.A.=0.6mmol), 실시예 2(O.A.=1.2mmol) 및 실시예 7(O.A.=2.2mmol)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 PL spectra를 측정하여 도 9 (a)에 나타내었다.

[0141] 또한, 실시예 8(O.A.=0.6mmol), 실시예 9(O.A.=1.2mmol) 및 실시예 10(O.A.=2.2mmol)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$의 PL spectra를 측정하여 도 9 (b)에 나타내었다.

[0142] 도 9 (a) 및 도 9 (b)에서 나타난 바와 같이, O.A.의 투입량이 적으면 Yellowish Green의 색을 갖으며, O.A.의 투입량이 증가함에 따라서 Green으로 바뀌었다가, O.A.의 투입량이 많아지면 Blue로 변화되는 것을 알 수 있다.

[0143] **실험예 10. 출력에 따른 PL(Photoluminescence)의 특성**

[0144] 실시예 1(x=0)(도 10 (a)), 실시예 2(x=0.25)(도 10 (b)), 실시예 3(x=0.5)(도 10 (c)) 및 실시예 4(x=0.75)(도 10 (d))에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$로부터 출력에 따른 PL 결과를 측정하여 도 10에 나타내었다.

[0145] 상기 PL 측정에는 MIRA laser(λ= 375 nm, T = 20 K)를 사용하였다.

[0146] 상기 결과로부터, 출력이 높아질수록 피크의 세기가 강해지는 것을 알 수 있었으며, 이로부터 양자점의 발광 특성이 표면상 결함(defect) 혹은 결정 내부의 결함(defect)의 영향도 받지만 양자점 내부의 bend edge에서의 전자 및 정공의 recombination을 통한 발광이 양자점 발광 특성의 주를 이루고 있음을 알 수 있었다.

[0147] **실험예 11. 감쇠 시간(decay time)에 따른 PL(Photoluminescence)의 감소 특성**

[0148] 실시예 1(x=0), 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5) 및 실시예 4(x=0.75)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$로부터 측정된 감

쇠 시간에 따른 PL 감소 특성을 도 11에 나타내었다. 먼저, 520nm에서의 TCSPC(time correlated single photon counting) 계산에 따른 결과를 도 11(a)에 나타내었다. 또한, 550nm에서의 TCSPC 계산에 따른 결과를 도 11(b)에 나타내었다. 또한, 520nm 및 550nm에서의 평균 감쇠 시간을 도 11(c)에 나타내었다.

[0149] 상기 결과로부터 In과 Ga 금속의 혼입 비율에 따른 감쇠 시간의 변화를 정량화할 수 있고, 이 결과를 통해 상기 용액 상태의 PL 세기가 In 금속의 비율 증가에 따라 감소하는 이유에 대하여 알 수 있었다.

[0150] **실험예 12. X-선 흡수분광학(XAS) 특성**

[0151] 실시예 2(x=0.25), 실시예 3(x=0.5), 실시예 4(x=0.75) 및 실시예 5(x=1)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$로부터 측정된 XANES 및 XAFS 결과를 도 12(a) 및 도 12(b)에 각각 나타내었다. 상기 결과로부터 본 방법을 통하여 합성된 InGaN 양자점의 경우 single phase 상태가 아닌 multi phase 상태임을 알 수 있으며, 이러한 결과를 통하여 PL peak가 single peak 형태가 아닌 이유에 대하여 알 수 있었다.

[0152] **실험예 13. 자외선 전자 분광법(UPS) 분석에 따른 에너지 레벨 특성**

[0153] 실시예 2(x=0.25)에서 제조된 $In_xGa_{1-x}N$로부터 자외선 전자 분광법에 따른 에너지 레벨 특성을 측정하였으며, High binding energy cut-off region을 도 13(a)에 나타내었고, valence band region을 도 13(b)에 나타내었다. 상기 valence band level은 7.24eV로 결정되었다.

[0154] 상기 결과로부터 본 방법을 통해 합성된 InGaN 양자점의 band state를 알 수 있었으며, 이를 통하여 다양한 전기-전자 소자에 적용할 때 필요한 에너지 레벨(energy level)에 대하여 알 수 있었다.

[0155] **실험예 14. 양자점(CQDs)의 colloidal stability 비교**

[0156] 실시예 1에 의하여 제조된 GaN 입자와, 종래에 사용되는 제품으로 구입한 GaN 분말(Sigma-Aldrich 사, Aldrich 481769)을 비교예 1로 하여 입자의 용해도를 비교해 보았다.

[0157] 헥산 50ml에 GaN 0.05g을 투입하여 충분히 흔든 후, 시간에 따른 변화(0시간, 0.5시간, 2시간, 3.5시간 및 5시간)를 각각 사진으로 촬영하여 도 15에 나타내었다.

[0158] 실시예 1의 GaN의 경우 시간이 지나도 안정적으로 용해가 되어 있는 경향이 있으나, 비교예 1의 GaN의 경우 처음부터 용해가 되지 않는 경향(뿌연 용액은 용해 자체가 되지 않았음을 의미)을 보일 뿐만 아니라, 시간이 지남에 따라 침전되는 모습을 보였다.

[0159] **실험예 15. 양자점(CQDs)의 발광 특성**

[0160] 실시예 1에 의하여 제조된 GaN 입자와, 종래에 사용되는 제품으로 구입한 GaN 분말(Sigma-Aldrich 사, Aldrich 481769)을 비교예 1로 설정하여 발광 특성을 비교해 보았다.

[0161] 헥산 50ml에 GaN 0.05g을 투입한 후, 충분히 흔들어 UV lamp를 이용하여 발광 특성을 확인하였으며, 이를 각각 사진으로 촬영하여 도 16에 나타내었다.

[0162] 실시예 1에 의하여 제조된 GaN의 경우 UV lamp 조건에서 발광하는 것을 확인할 수 있으나, 비교예 1의 경우 발광 특성이 전혀 없는 경향을 확인할 수 있다.

[0163] 비교예 1에서 사용한 GaN 분말과 같이, 종래의 방법으로 GaN을 합성할 경우, 기판상에 화학기상증착법을 이용하여 박막을 만든 후 박막을 긁어내거나, 또는 bulk 형태로 합성을 진행하기 위하여 solvothermal 등의 방법을 이용하여 합성을 진행해야 한다. 그러나, 이러한 방법들은 GaN의 성장이 일어날 때 defect가 너무 많이 형성되어 발광 특성이 일어나지 않거나(기판이 없을 경우), 또 기판상에 성장시킨 GaN을 긁어내는 경우는 긁어내는 과정에서 기판과 GaN의 결합이 깨지면서 깨진 자리가 defect site로 작용(기판이 있는 경우)하게 되어 발광특성을 잃게 되는 것이다.

[0164] 이러한 차이에 의하여, 상기 도 16과 같이 발광특성에 차이가 나타나게 된다.

[0165] **실험예 16. 발광소자의 전압-전류-휘도 비교**

[0166] 상기 제조예 1 내지 3의 전압-전류-휘도(The current-voltage-luminance) 특성은 SMU(source measurement unit, Keithley Instruments, Inc.) 및 휘도계(Minolta, CS-100A)를 이용하여 측정하였고, 도 22에 기재하였다.

[0167] 상기 도 22에서, 제조예 1(Device A) 및 2(Device B)에 비해서, 제조예 3(Device)은 더 큰 전압을 가할 필요가 있다는 것을 알 수 있다. 이는, 제조예 3의 정공 주입 물질로 사용된 HAT-CN의 에너지 수준이 다른 물질들과 큰 차이가 나서 정공의 흐름을 방해했기 때문으로 예측된다.

[0168] **실험예 17. 발광 스펙트럼 측정 및 발광 여부 관찰**

[0169] 제조예 1(Device A)의 발광 스펙트럼을 광섬유 분광기(K-Mac, SV 2100)로 측정하였고, 그 결과를 도 23에 기재하였다.

[0170] 상기 도 23에서 다양한 영역의 파장에서 전압 발광(electroluminescence) 및 광 발광(photoluminescence)이 일어나는 것을 확인할 수 있고, 이는 다양한 색상을 내는데 본 발명의 실시예에서 제조된 양자점이 적합하다는 것을 알 수 있다.

[0171] 또한, 유연 기판 상에 제조시킨 제조예 4에 18V의 전압을 가하자, 도 24에 나타난 바와 같이 실제로 발광하는 것을 확인할 수 있었다.

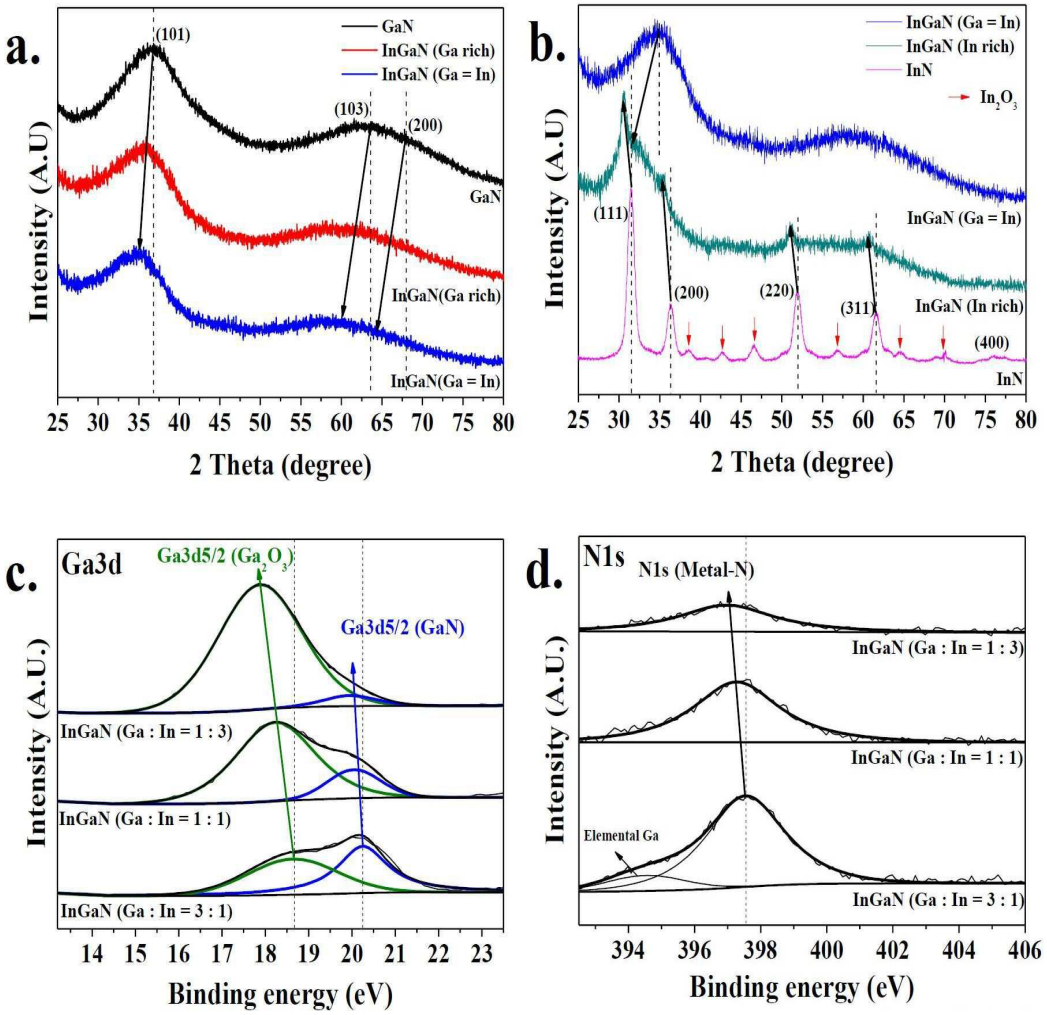
부호의 설명

[0172]

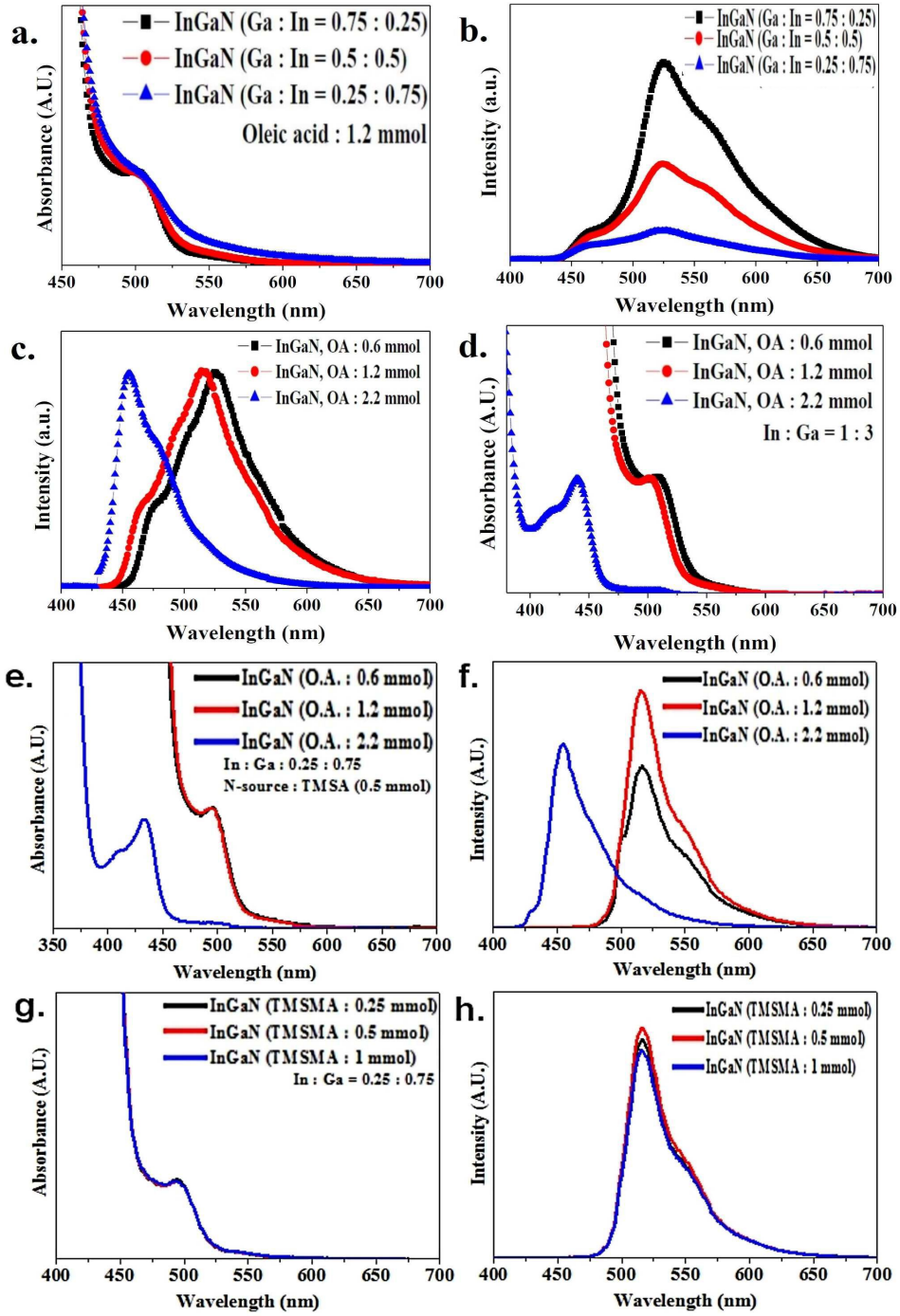
10 : 발광층	20 : 음극
30 : 양극	40 : 기판
50 : 전자 주입층	51 : 전자 수송층
52 : 정공 차단층	60 : 정공 주입층
61 : 정공 수송층	62 : 전자 차단층

도면

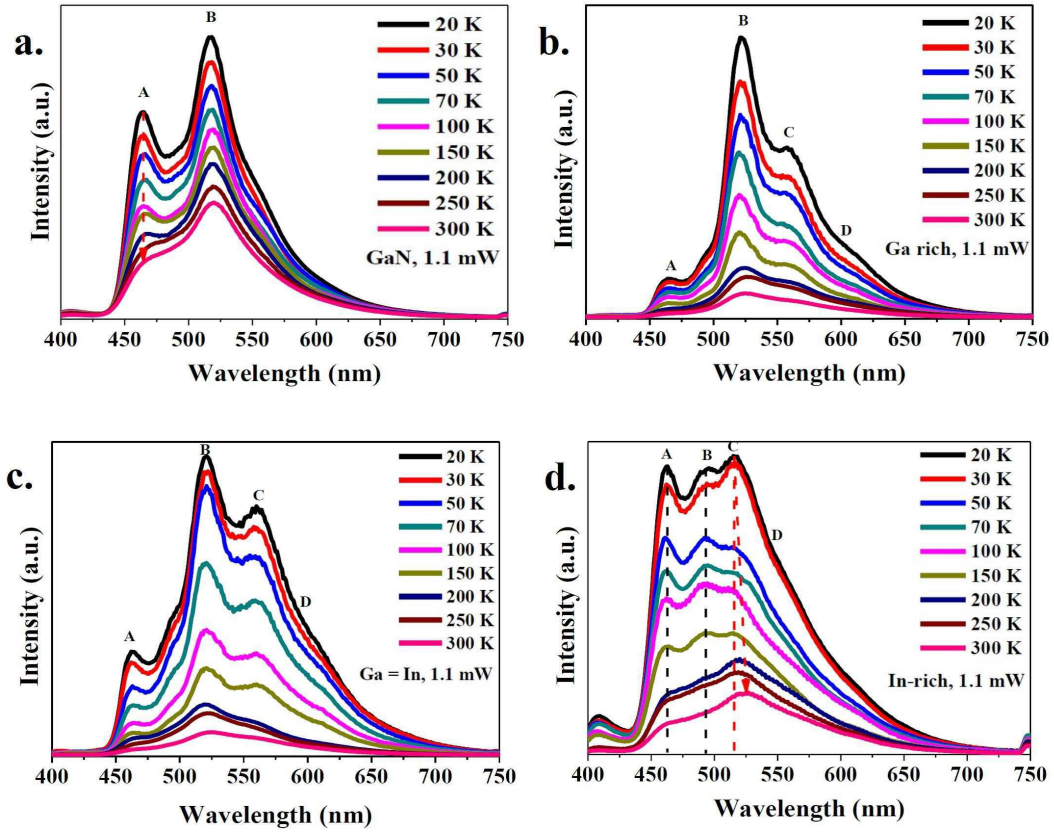
도면1


a.
(101)
(103)
(200)
GaN
InGaN (Ga rich)
InGaN (Ga = In)
GaN
InGaN(Ga rich)
InGaN(Ga = In)
Intensity (A.U)
25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2 Theta (degree)
b.
InGaN (Ga = In)
InGaN (In rich)
InN
In2O3
(111)
(200)
(220)
(311)
(400)
InGaN (Ga = In)
InGaN (In rich)
InN
Intensity (A.U)
25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2 Theta (degree)
c.
Ga3d
Ga3d5/2 (Ga2O3)
Ga3d5/2 (GaN)
InGaN (Ga : In = 1 : 3)
InGaN (Ga : In = 1 : 1)
InGaN (Ga : In = 3 : 1)
Intensity (A.U.)
14 15 16 17 18 19 20 21 22 23
Binding energy (eV)
d.
N1s
N1s (Metal-N)
InGaN (Ga : In = 1 : 3)
InGaN (Ga : In = 1 : 1)
Elemental Ga
InGaN (Ga : In = 3 : 1)
Intensity (A.U.)
394 396 398 400 402 404 406
Binding energy (eV)

도면2

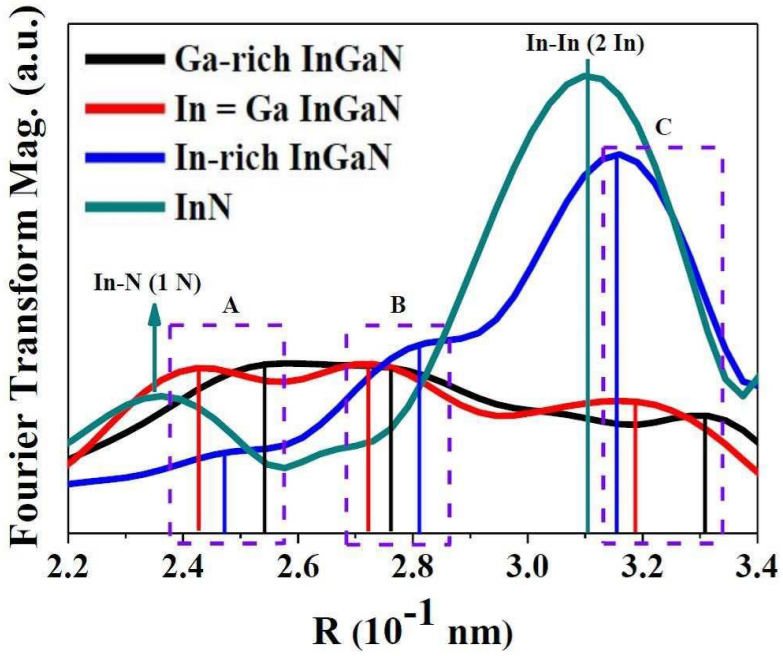

a.
InGaN (Ga : In = 0.75 : 0.25)
InGaN (Ga : In = 0.5 : 0.5)
InGaN (Ga : In = 0.25 : 0.75)
Oleic acid : 1.2 mmol
Absorbance (A.U.)
Wavelength (nm)
b.
InGaN (Ga : In = 0.75 : 0.25)
InGaN (Ga : In = 0.5 : 0.5)
InGaN (Ga : In = 0.25 : 0.75)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
c.
InGaN, OA : 0.6 mmol
InGaN, OA : 1.2 mmol
InGaN, OA : 2.2 mmol
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
d.
InGaN, OA : 0.6 mmol
InGaN, OA : 1.2 mmol
InGaN, OA : 2.2 mmol
In : Ga = 1 : 3
Absorbance (A.U.)
Wavelength (nm)
e.
InGaN (O.A. : 0.6 mmol)
InGaN (O.A. : 1.2 mmol)
InGaN (O.A. : 2.2 mmol)
In : Ga : 0.25 : 0.75
N-source : TMSA (0.5 mmol)
Absorbance (A.U.)
Wavelength (nm)
f.
InGaN (O.A. : 0.6 mmol)
InGaN (O.A. : 1.2 mmol)
InGaN (O.A. : 2.2 mmol)
Intensity (A.U.)
Wavelength (nm)
g.
InGaN (TMSMA : 0.25 mmol)
InGaN (TMSMA : 0.5 mmol)
InGaN (TMSMA : 1 mmol)
In : Ga = 0.25 : 0.75
Absorbance (A.U.)
Wavelength (nm)
h.
InGaN (TMSMA : 0.25 mmol)
InGaN (TMSMA : 0.5 mmol)
InGaN (TMSMA : 1 mmol)
Intensity (A.U.)
Wavelength (nm)

도면3

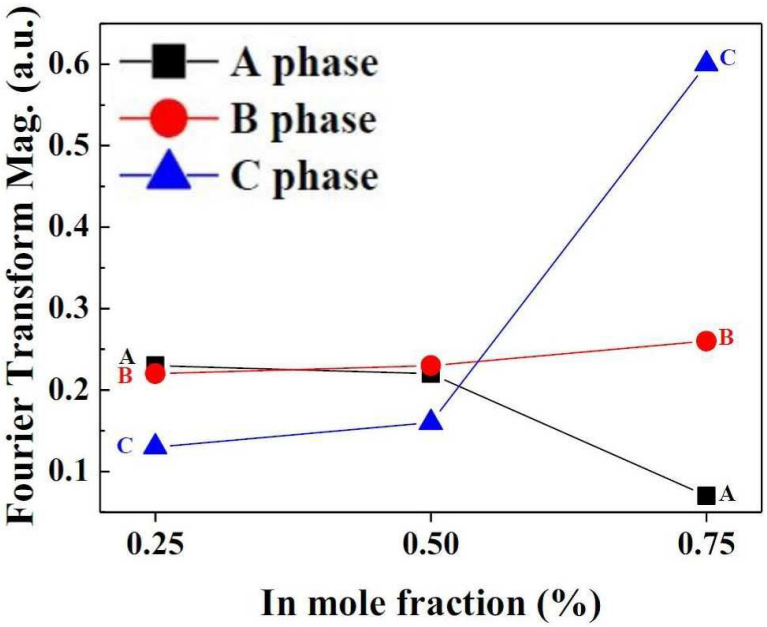

a.
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
A
B
20 K
30 K
50 K
70 K
100 K
150 K
200 K
250 K
300 K
GaN, 1.1 mW
b.
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
A
B
C
D
Ga rich, 1.1 mW
c.
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
A
B
C
D
Ga = In, 1.1 mW
d.
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
A
B
C
D
In-rich, 1.1 mW

도면4

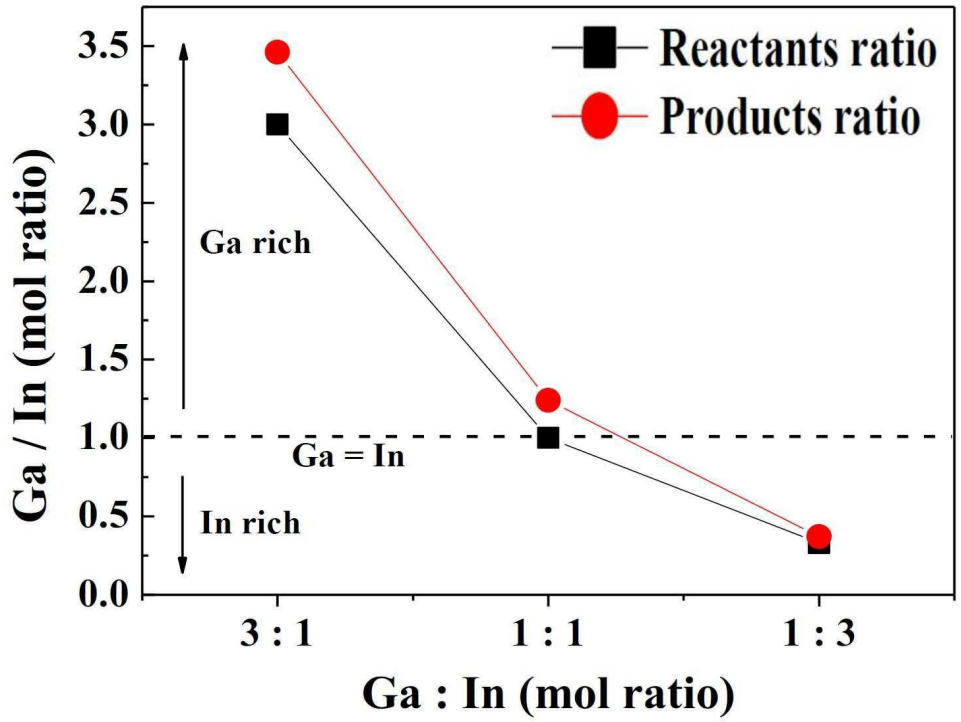
a.


Ga-rich InGaN
In = Ga InGaN
In-rich InGaN
InN
In-In (2 In)
C
In-N (1 N)
A
B
Fourier Transform Mag. (a.u.)
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
R (10-1 nm)

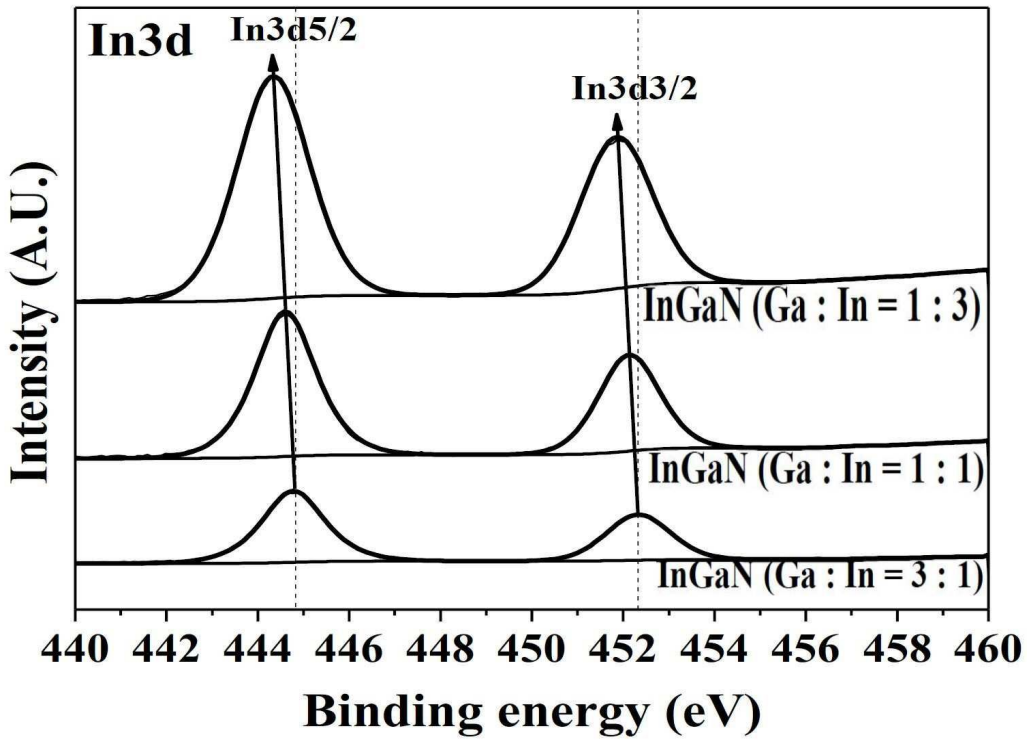
b.


A phase
B phase
C phase
Fourier Transform Mag. (a.u.)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
A
B
C
0.25
0.50
0.75
In mole fraction (%)

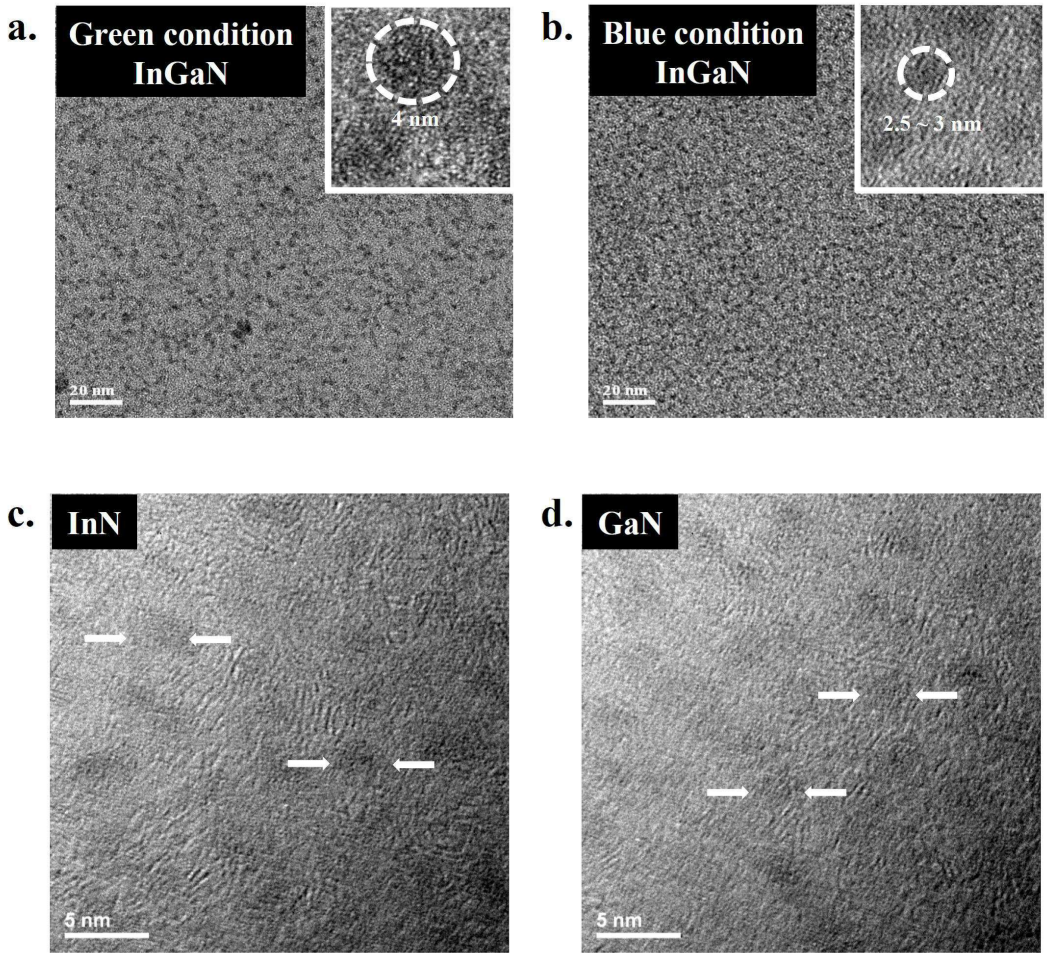
도면5


Reactants ratio
Products ratio
Ga rich
Ga = In
In rich
Ga / In (mol ratio)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
3 : 1
1 : 1
1 : 3
Ga : In (mol ratio)

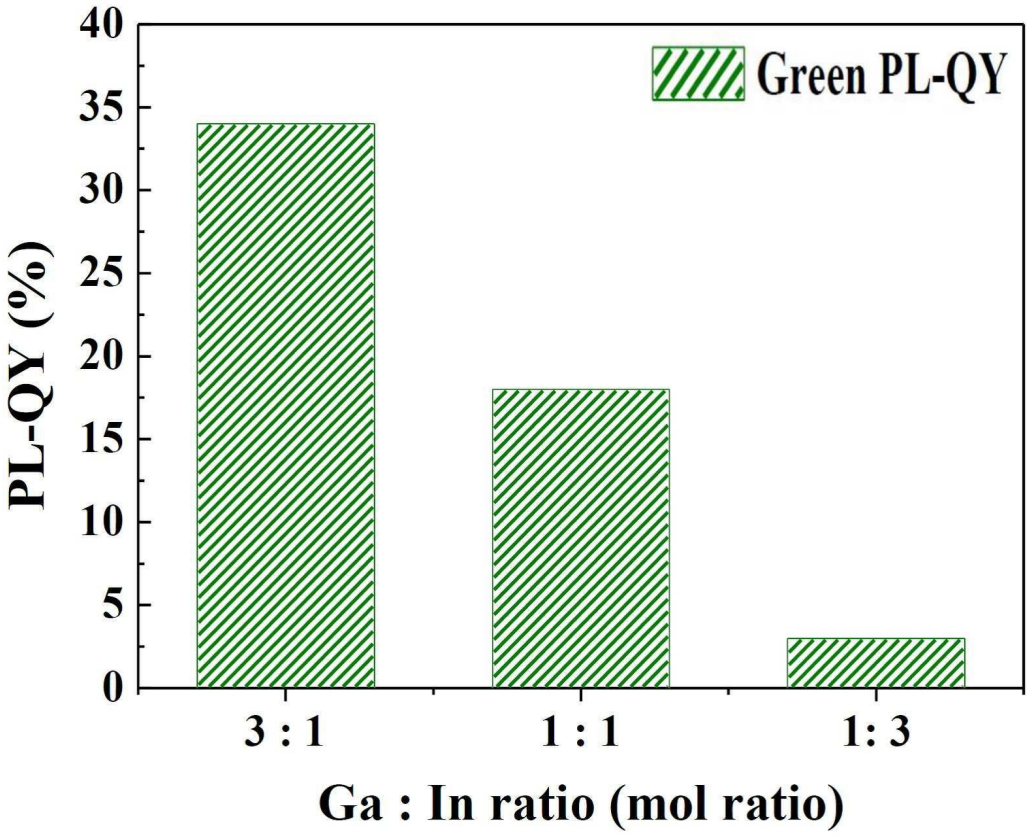
도면6


In3d
In3d5/2
In3d3/2
InGaN (Ga : In = 1 : 3)
InGaN (Ga : In = 1 : 1)
InGaN (Ga : In = 3 : 1)
Intensity (A.U.)
440 442 444 446 448 450 452 454 456 458 460
Binding energy (eV)

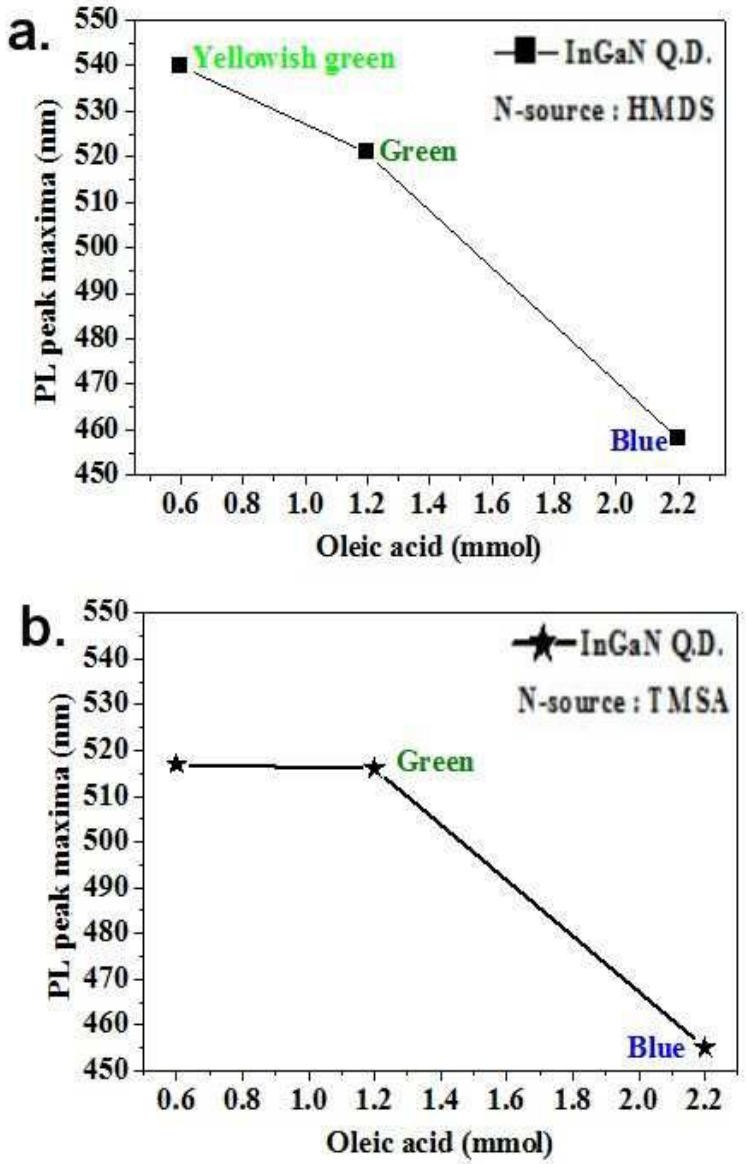
도면7


a.
Green condition
InGaN
4 nm
20 nm
b.
Blue condition
InGaN
2.5 ~ 3 nm
20 nm
c.
InN
5 nm
d.
GaN
5 nm

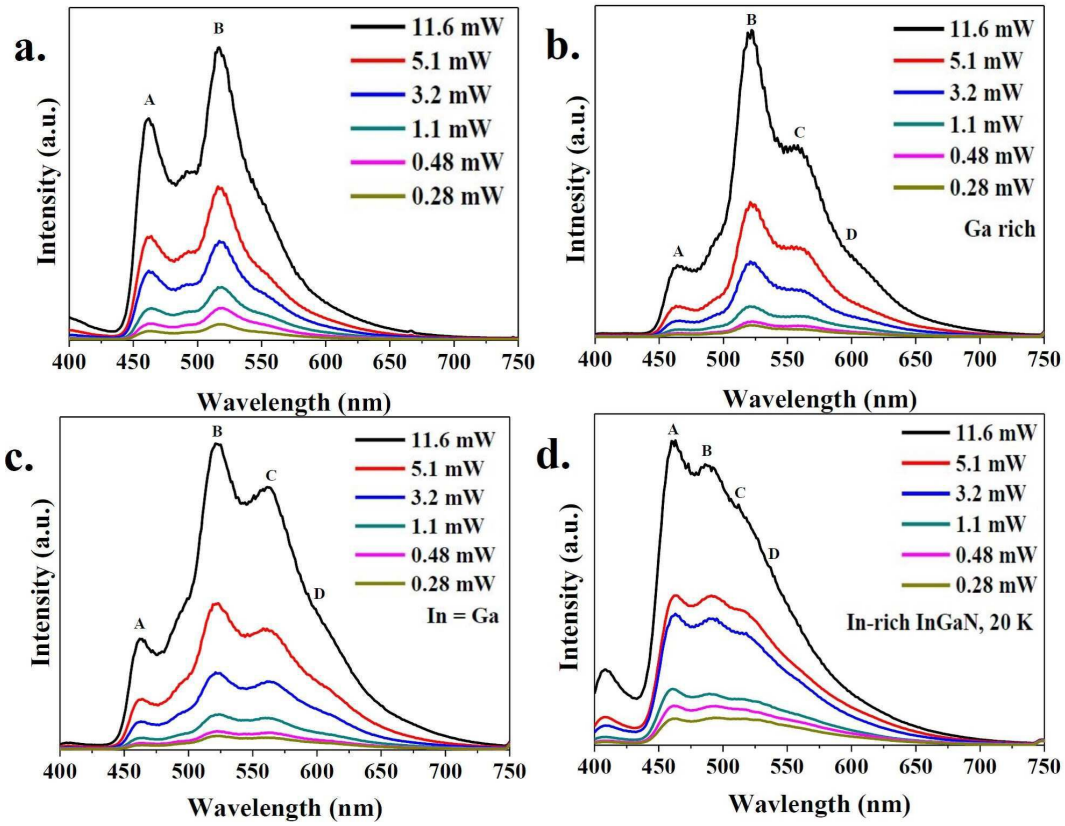
도면8


Green PL-QY
PL-QY (%)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
3 : 1
1 : 1
1: 3
Ga : In ratio (mol ratio)

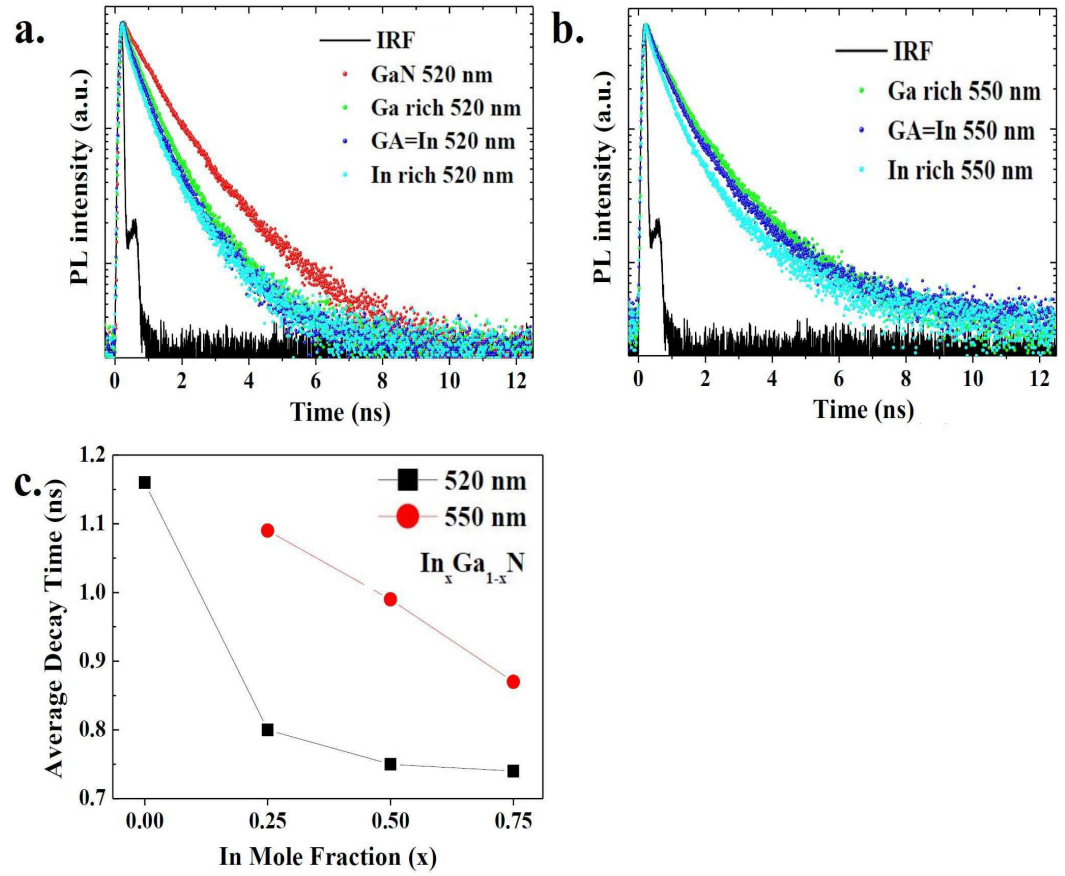
도면9


a.
Yellowish green
Green
Blue
InGaN Q.D.
N-source : HMDS
PL peak maxima (nm)
Oleic acid (mmol)
b.
InGaN Q.D.
N-source : TMSA
Green
Blue
PL peak maxima (nm)
Oleic acid (mmol)

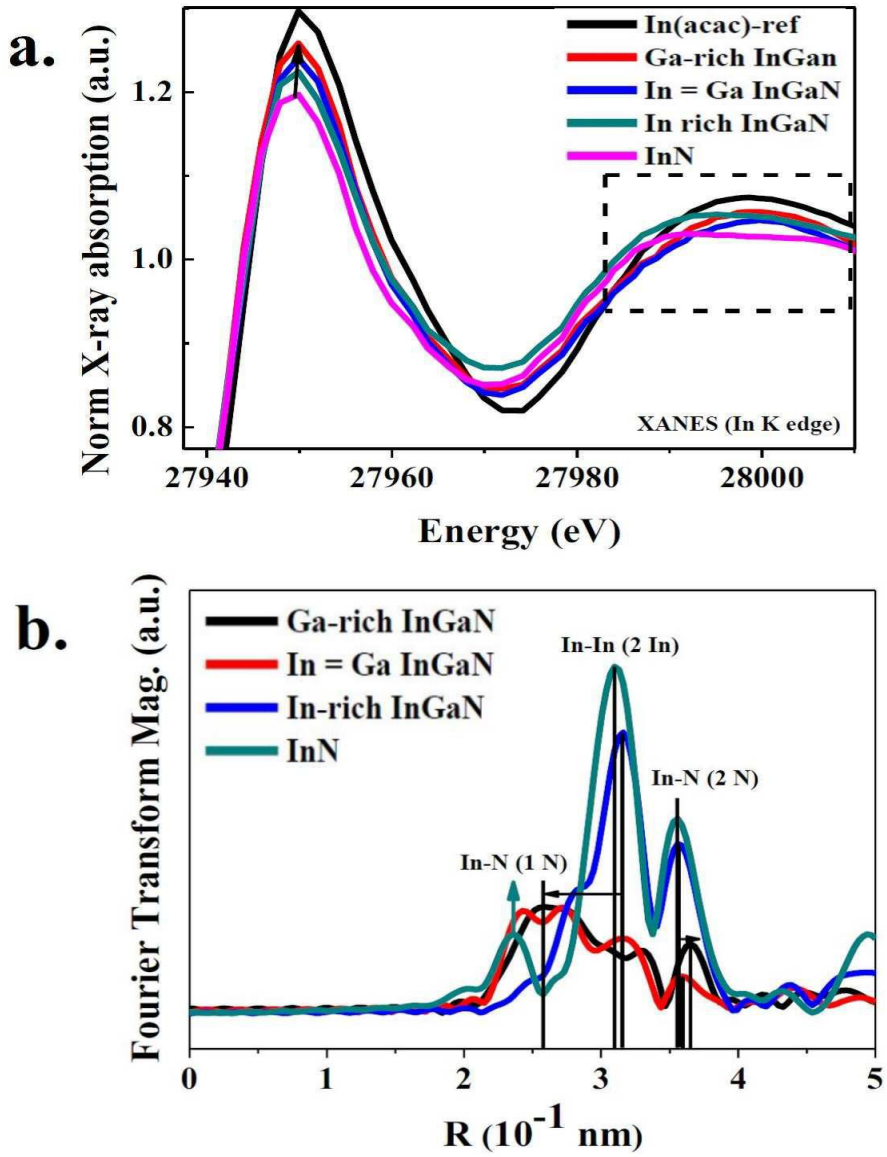
도면10


a.
b.
c.
d.
Intensity (a.u.)
Intnesity (a.u.)
Wavelength (nm)
Wavlength (nm)
11.6 mW
5.1 mW
3.2 mW
1.1 mW
0.48 mW
0.28 mW
A
B
C
D
Ga rich
In = Ga
In-rich InGaN, 20 K

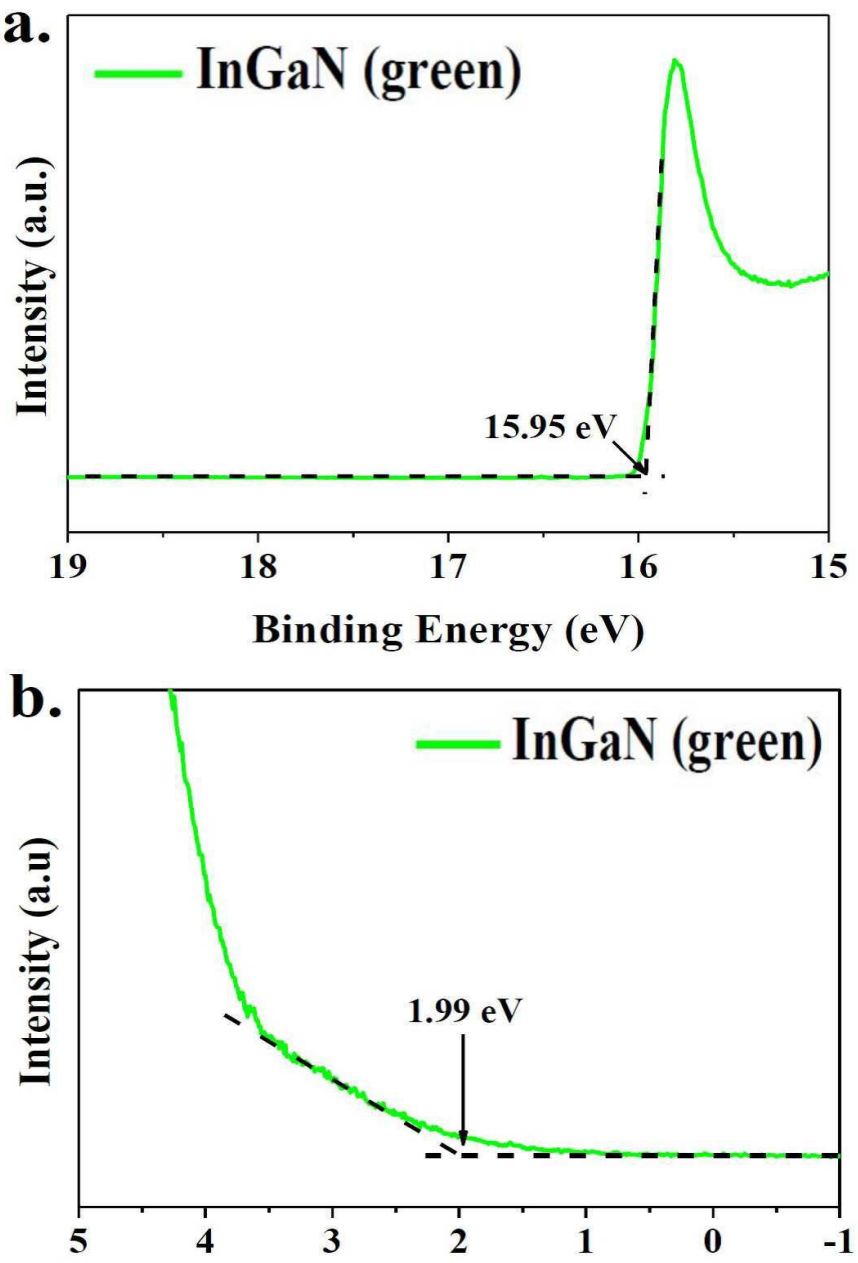
도면11


a.
b.
c.
PL intensity (a.u.)
Time (ns)
IRF
GaN 520 nm
Ga rich 520 nm
GA=In 520 nm
In rich 520 nm
Ga rich 550 nm
GA=In 550 nm
In rich 550 nm
Average Decay Time (ns)
In Mole Fraction (x)
520 nm
550 nm
In$_x$Ga$_{1-x}$N

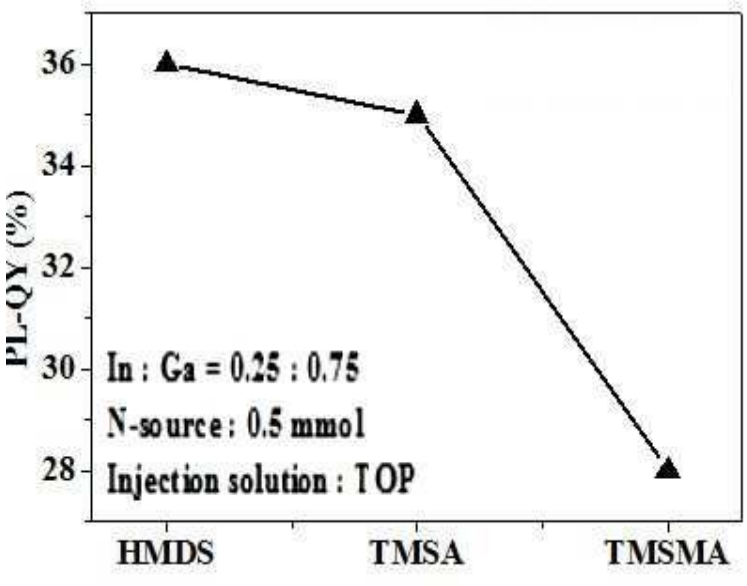
도면12


a.
Norm X-ray absorption (a.u.)
1.2
1.0
0.8
27940
27960
27980
28000
Energy (eV)
In(acac)-ref
Ga-rich InGan
In = Ga InGaN
In rich InGaN
InN
XANES (In K edge)
b.
Fourier Transform Mag. (a.u.)
Ga-rich InGaN
In = Ga InGaN
In-rich InGaN
InN
In-In (2 In)
In-N (2 N)
In-N (1 N)
0
1
2
3
4
5
R (10-1 nm)

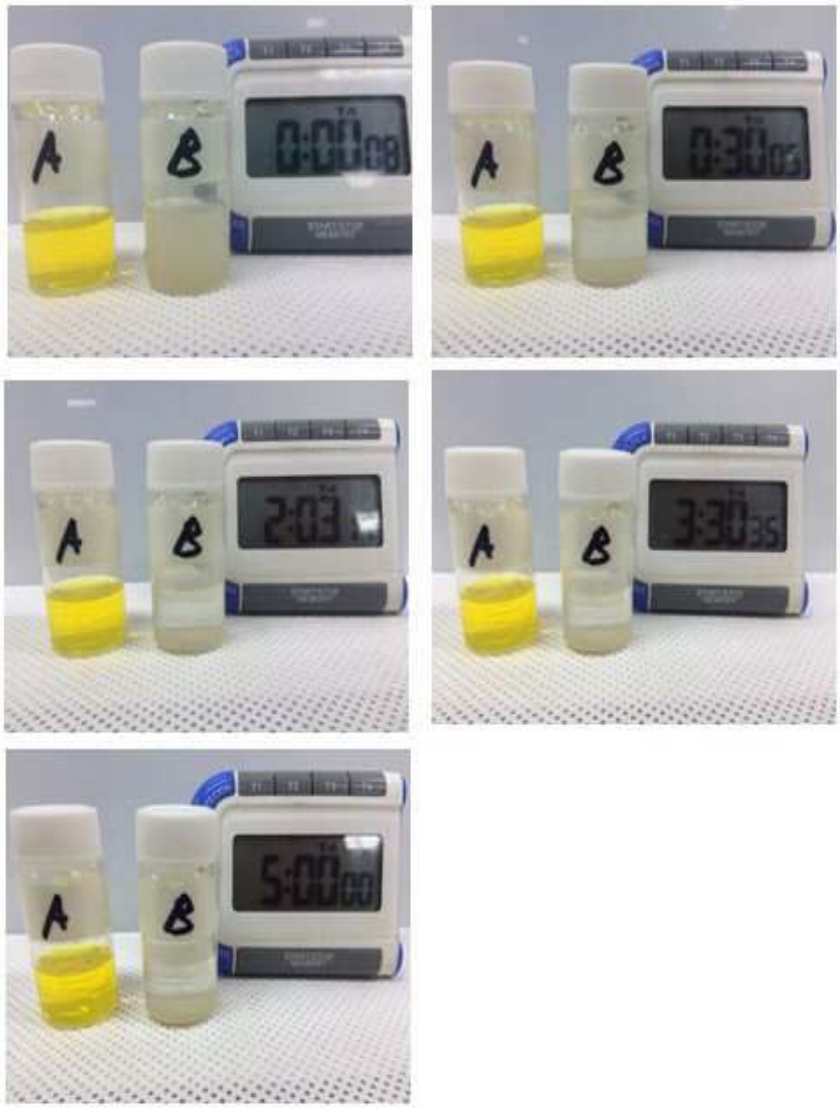
도면13


a.
InGaN (green)
Intensity (a.u.)
15.95 eV
19
18
17
16
15
Binding Energy (eV)
b.
InGaN (green)
Intensity (a.u)
1.99 eV
5
4
3
2
1
0
-1

도면14

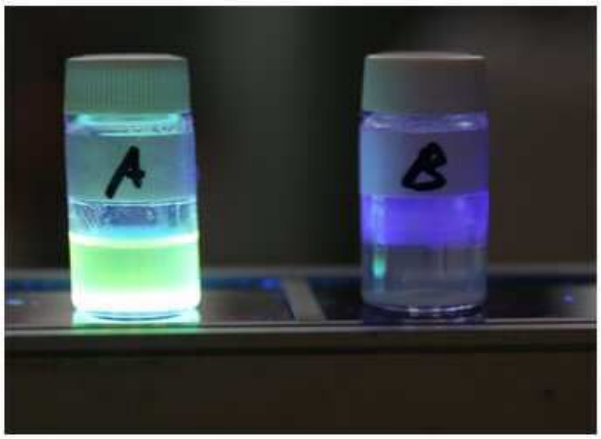

36
34
32
30
28
PL-QY (%)
In : Ga = 0.25 : 0.75
N-source : 0.5 mmol
Injection solution : TOP
HMDS
TMSA
TMSMA

도면15

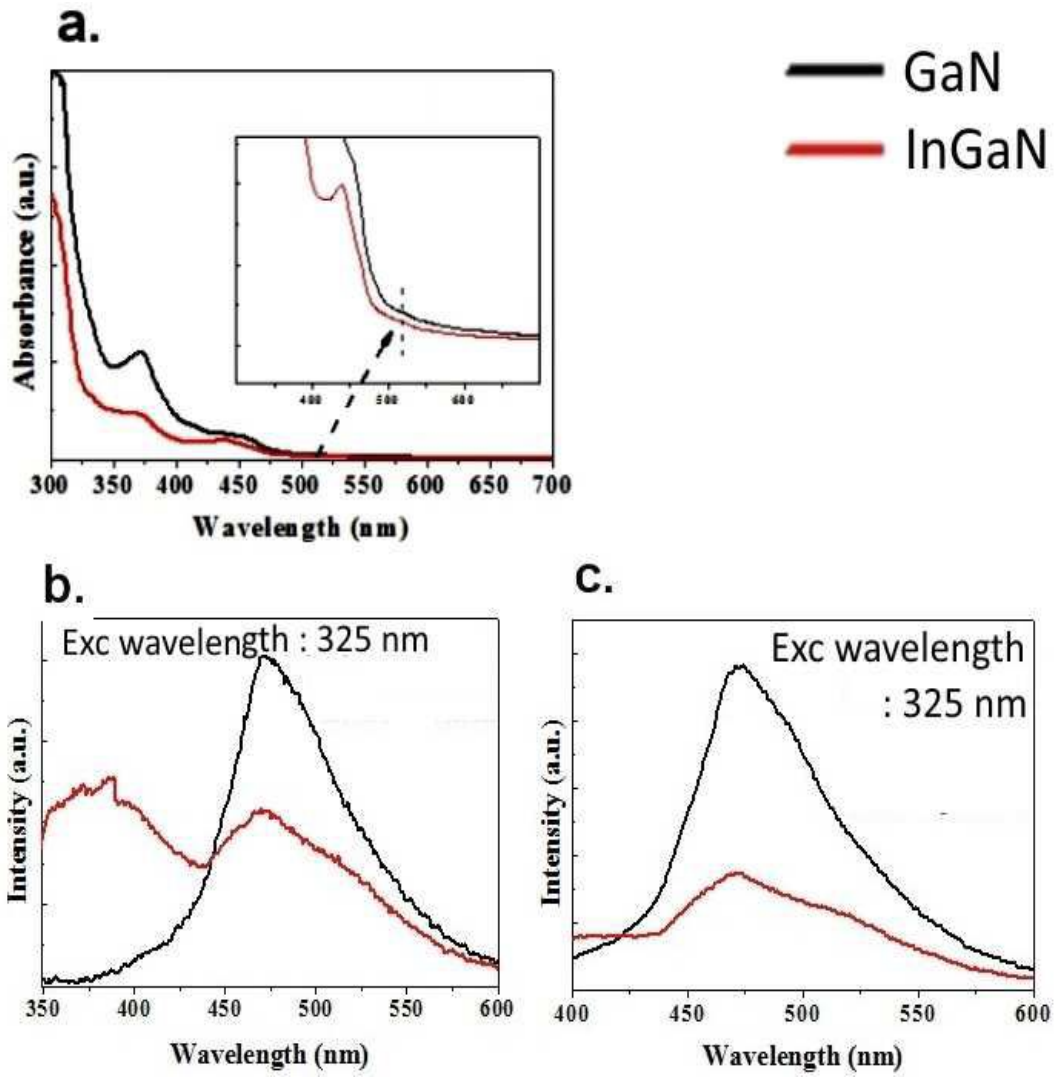


도면16

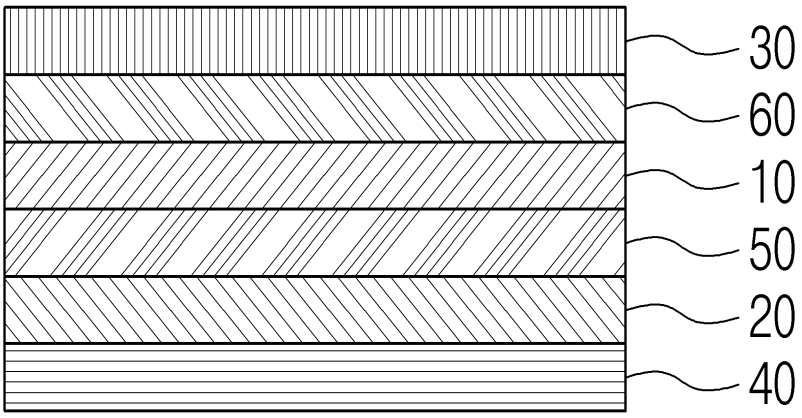




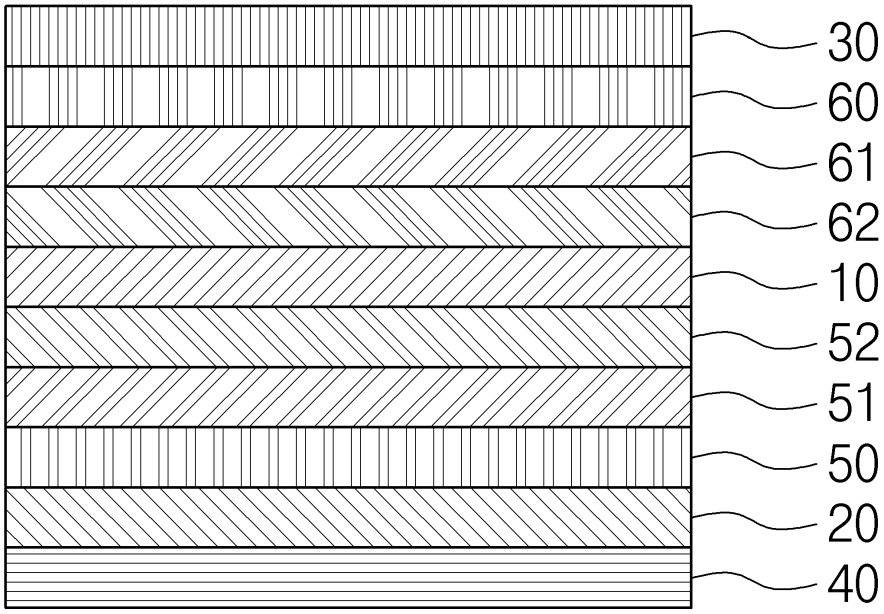
도면17


a.
GaN
InGaN
Absorbance (a.u.)
300 350 400 450 500 550 600 650 700
Wavelength (nm)
b.
Exc wavelength : 325 nm
Intensity (a.u.)
350 400 450 500 550 600
Wavelength (nm)
c.
Exc wavelength
: 325 nm
Intensity (a.u.)
400 450 500 550 600
Wavelength (nm)

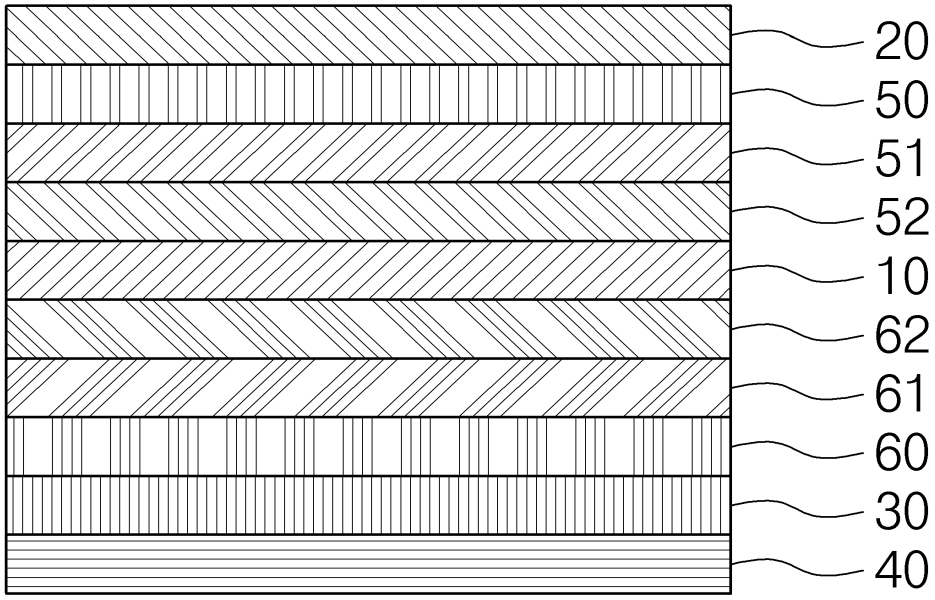
도면18


30
60
10
50
20
40

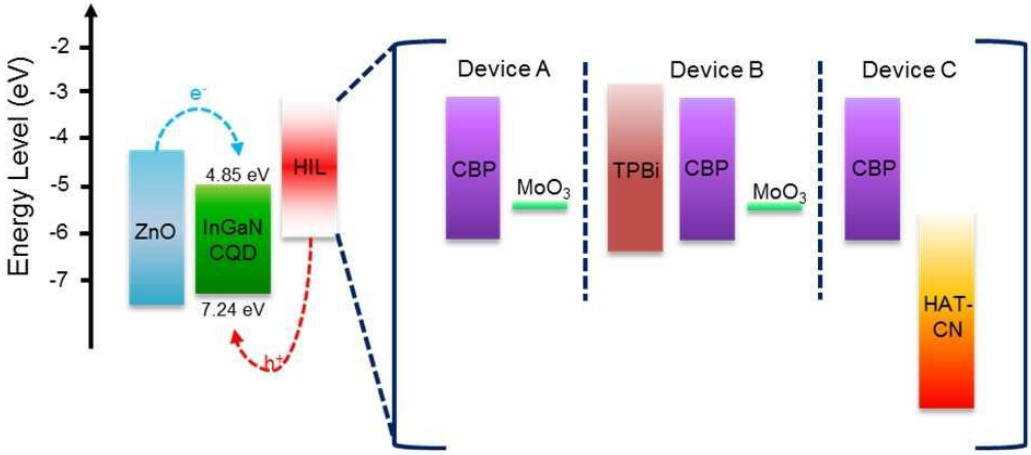
도면19



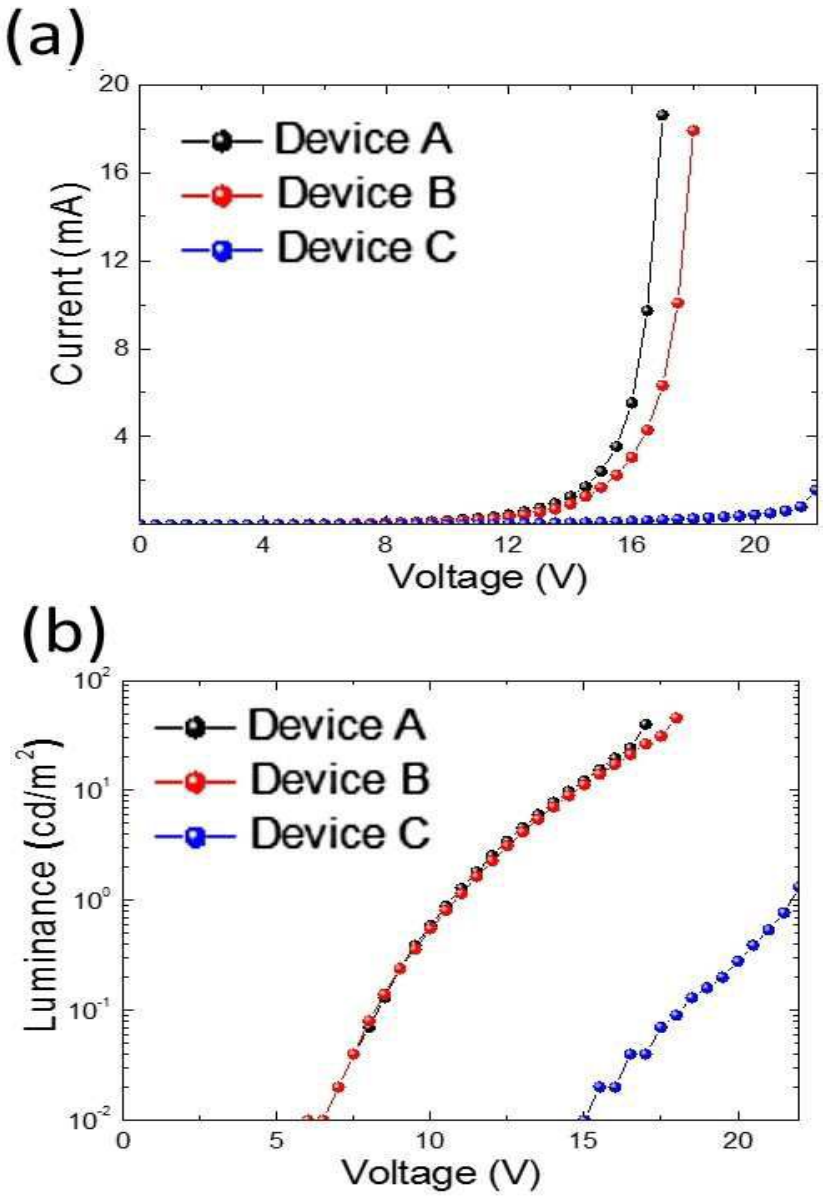
도면20



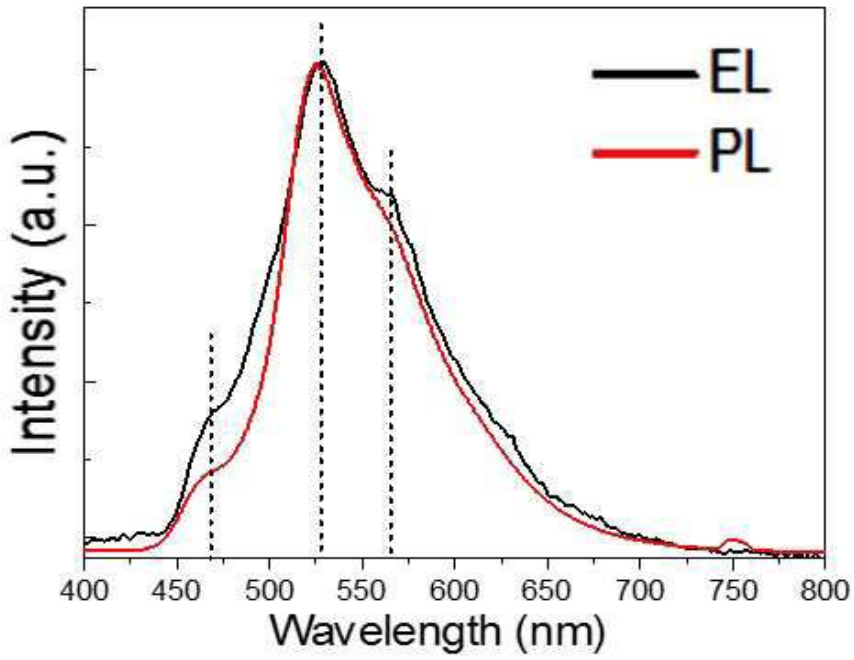
도면21


Energy Level (eV)
-2
-3
-4
-5
-6
-7
e⁻
4.85 eV
ZnO
InGaN CQD
7.24 eV
h⁺
HIL
Device A
CBP
MoO3
Device B
TPBi
CBP
MoO3
Device C
CBP
HAT-CN

도면22


(a)
Current (mA)
Voltage (V)
Device A
Device B
Device C
(b)
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
Device A
Device B
Device C

도면23


EL
PL
Intensity (a.u.)
400
450
500
550
600
650
700
750
800
Wavelength (nm)

도면24

