



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0117890
(43) 공개일자 2019년10월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) H01L 33/00 (2010.01)
H01L 33/06 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
H01L 33/005 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0040804
(22) 출원일자 2018년04월09일
심사청구일자 2018년04월09일
- (71) 출원인
송실대학교산학협력단
서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동)
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
- (72) 발명자
강문성
서울특별시 종로구 통일로18길 9, 114동 703호 (무악동, 인왕산아이파크아파트)
조정호
서울특별시 강남구 삼성로64길 5, 107동 801호 (대치동, 대치현대아파트)
양지혜
경기도 부천시 도약로 81, 2124동 204호 (상동, 다정한마을 쌍용아파트)
- (74) 대리인
특허법인엠에이피에스

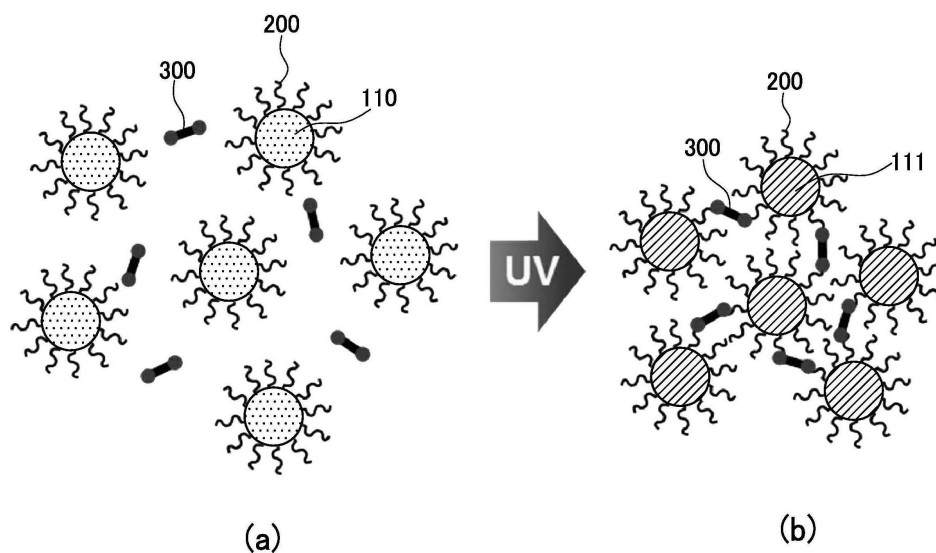
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 양자점 박막, 이의 패터닝 방법 및 이를 적용한 양자점 발광소자

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막은 아지드기(azide group)를 2개 이상 포함하는 광가교제(photo crosslinker)가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 형성된 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 33/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1C1B2006789

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 2017년 선정 신진연구 1차년도

연구과제명 양자점 패터닝 공정 개발 및 수직형 발광트랜지스터 구조 도입을 통한 차세대 디스플레이
소자 연구

기 여 율 1/1

주관기관 숭실대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

양자점 박막에 있어서,

상기 양자점 박막은 아지드기(azide group)를 2개 이상 포함하는 광가교제(photo crosslinker)가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 형성된 것인, 양자점 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양자점 박막이 제 1 양자점 패턴, 제 2 양자점 패턴 및 제 3 양자점 패턴으로 패턴닝된 것인, 양자점 박막.

청구항 3

양자점 패턴이 형성된 기판에 있어서,

기판 상에 제 1 양자점 패턴, 제 2 양자점 패턴 및 제 3 양자점 패턴으로 패턴닝된 양자점 박막을 포함하되,

상기 양자점 박막은 아지드기를 2개 이상 포함하는 광가교제가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 형성된 것인, 양자점 패턴이 형성된 기판.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 양자점 패턴은 서로 상이한 크기의 제 1 내지 제 3 양자점을 포함하는 것인, 기판.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 양자점은 각각 레드(R), 그린(G) 및 블루(B) 컬러를 발광하는 것인, 기판.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 양자점 패턴은 기판 상의 동일한 층에 나란히 형성되어 있는 것인, 기판.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 양자점 패턴은 상기 기판 상에 수직으로 적층되도록 형성되어 있는 것인, 기판.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 양자점 패턴은 기판 상의 동일한 층에 나란히 형성되어 있고, 상기 제 3 양자점 패턴은 상기 제 1 및 제 2 양자점 패턴 상에 형성된 것인, 기판.

청구항 9

양자점 발광소자에 있어서,

제 1 전극;

상기 제 1 전극과 이격된 제 2 전극; 및

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 배치된, 제1항에 따른 양자점 박막을 포함하는 양자점 발광소자.

청구항 10

양자점 패턴의 형성 방법에 있어서,

(a) 기판 상에 양자점 및 아지드기를 2개 이상 포함하는 광가교제를 포함하는 용액을 도포하여 양자점층을 형성하는 단계;

(b) 상기 양자점층 상에 패턴이 형성된 마스크를 배치한 후 노광하는 단계; 및

(c) 상기 양자점층의 비노광된 영역을 제거하여 양자점 패턴을 형성하는 단계를 포함하는, 양자점 패턴의 형성 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (a) 내지 (c)의 단계를 3회 반복하여 제 1 내지 제 3 양자점 패턴을 형성하는 것인, 양자점 패턴의 형성 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제 1, 제 2 및 제 3 양자점 패턴이 서로 상이한 크기의 레드(R), 그린(G) 및 블루(B) 컬러를 발광하는 양자점을 포함하는 것인, 양자점 패턴의 형성 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 양자점 패턴은 기판 상의 동일한 층에 나란히 형성되는 것인, 양자점 패턴의 형성 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 제 1 내지 제 3 양자점 패턴이 상기 기판 상에 수직으로 적층되도록 형성되는 것인, 양자점 패턴의 형성 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 양자점 패턴은 기판 상의 동일한 층에 나란히 형성되어 있고, 상기 제 3 양자점 패턴은 상기 제 1 및 제 2 양자점 패턴 상에 형성된 것인, 양자점 패턴의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점 박막, 이의 패터닝 방법, 및 이를 적용한 양자점 발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자기기와 사용자 간의 상호작용의 수단으로 사용되는 디스플레이는 60년대 브라운관부터 시작하여 LCD 등 평판 디스플레이를 거쳐 OLED, 유연 디스플레이, 투명 디스플레이 등 차세대 디스플레이로 발전되고 있다. 디스플레이 시장이 확장되며 시장적 측면에서 고휘도, 저전력, 고집적, 그리고 높은 색재현력을 갖는 디스플레이에 대

한 수요가 증가하였다.

[0003] 양자점 디스플레이는 이러한 고휘도, 저전력, 높은 색재현력 등의 시장의 요구를 모두 충족시킬 수 있는 디스플레이로 기대되고 있으며, 따라서 최근 양자점의 우수한 발광 특성(높은 색순도, 크기 조절에 따른 색조절)을 이용한 발광 소자들의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 다만 현재 시판되고 있는 양자점 디스플레이의 경우 양자점 RGB 패턴이 형성된 박막을 사용한 것이 아니라 블루 백 라이트 유닛을 이용한 비자발적 발광 방식의 디스플레이이며, 백라이트 유닛에 양자점 기술이 적용된 것일 뿐이다.

[0004] 위와 같은 시장의 요구를 모두 충족시키는 양자점 디스플레이를 구현하기 위해서는 양자점 박막 자체를 기판 상에 RGB 색상별로 패터닝 하는 기술이 필요하다. 최근 양자점 RGB 패턴을 형성하기 위한 방법으로 잉크젯, 전사 인쇄술, 포토리소그래피 등의 패터닝 기술들이 시도되고 있다.

[0005] 그러나, 이러한 패터닝 기술들의 경우 별도로 제작된 몰드가 필요할 뿐만 아니라 미세 구조의 인쇄 장비가 요구되거나 포토레지스트의 형성 및 제거와 같은 여러 단계의 공정이 추가되어 공정의 단가나 복잡성을 증가시키는 문제가 있다. 또한 잉크젯 공정과 스탬핑 전사 인쇄 공정을 통한 양자점의 패터닝은 미세 구조의 노즐 혹은 미세 패턴을 포함하거나 표면 개질을 한 별도의 기판을 필요로 하며, 이는 공정의 복잡성을 높이며 경제성이 낮다는 문제점도 있다. 또한, 이러한 패터닝 기술로는 고해상도나 고효율의 양자점 디스플레이를 구현하기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 고휘도, 저전력, 고집적, 그리고 높은 색재현력을 갖는 양자점 발광소자를 제공하기 위한 양자점 박막 및 양자점 박막이 패터닝된 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막은 아지드기(azide group)를 2개 이상 포함하는 광가교제(photo crosslinker)가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 형성된 것이다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 패턴이 형성된 기판은 기판 상에 제 1 양자점 패턴, 제 2 양자점 패턴 및 제 3 양자점 패턴으로 패터닝된 양자점 박막을 포함하되, 양자점 박막은 아지드기를 2개 이상 포함하는 광가교제가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 형성된 것이다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광소자는 제 1전극; 제 1 전극과 이격된 제 2 전극; 및 제 1 및 제 2 전극 사이에 배치된, 제1항 에 따른 양자점 박막을 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 패턴의 형성 방법은 (a) 기판 상에 양자점 및 아지드기를 2개 이상 포함하는 광가교제를 포함하는 용액을 도포하여 양자점 패턴을 형성하는 단계; (b) 양자점 패턴 상에 패턴이 형성된 마스크를 배치한 후 노광하는 단계; 및 (c) 양자점 패턴의 비노광된 영역을 제거하여 양자점 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에서 양자점 박막의 패터닝 방법 및 이를 적용한 양자점 발광소자는 자외선 노광에 따라 광가교제의 아지드기(azide group, $-N_3$)가 니트렌기(nitrene group, $-N=$)로 활성화 되며 양자점을 감싸고 있는 알킬기로 이루어진 리간드와 결합하게 되는 것으로, 본 발명에 따른 방법에 의하면 탄소-수소(C-H) 결합이 존재하는 모든 물질은 광가교가 가능하기 때문에 단순 용액 공정을 통한 패터닝이 가능하다는 장점이 있다.

[0012] 더불어, 공정 자체가 단순하고 경제적이기 때문에 반도체, 디스플레이, 태양전지, 발광다이오드, 유기발광다이오드, 유기 트랜지스터 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[0013] 게다가, 본 발명의 방법에 따르면 RGB 양자점 박막 자체가 패터닝되기 때문에, 별도의 백라이트 유닛이나 컬러 필터가 필요 없어, 얇고 휘어질 수 있는 디스플레이를 구현할 수 있다는 장점이 있으며, 또는 패터닝된 RGB 양자점 박막을 LCD 디스플레이의 컬러필터로 사용하는 것도 가능하다.

[0014] 게다가, 본 발명의 방법에 따르면 RGB 양자점 박막을 고해상도로 패터닝 가능하며, 제 1 양자점 패턴을 형성한

후 제 2 및 제 3 양자점 패턴의 패터닝 공정 도중 제 1 양자점 패턴이 잘 유지된다는 장점도 있다.

[0015] 또한, 놀랍게도 본 발명의 발명자들은 광가교 전의 양자점 박막의 발광 효율에 비해 본 발명의 방법에 따라 광가교된 양자점 패턴이 형성된 박막의 발광 효율이 증가한다는 사실도 발견하였다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광가교제가 양자점 리간드 사이에 결합되는 광가교 원리를 도시한 개념도이다.

도 3은 R, G, B 양자점의 종류를 나타낸 도표이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 패터닝 방법을 도시한 순서도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 패터닝 방법을 상세하게 설명하기 위한 세부 과정을 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 패터닝 방법을 적용한 양자점 발광소자의 구성도이다.

도 7은 상이한 광가교제를 사용하여 형성한 양자점 패턴의 광학 현미경 사진이다.

도 8은 상이한 광가교제를 사용하여 형성한 양자점 단층 및 적층 패턴의 형광현미경 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 형상의 패턴이 형성된 양자점 박막으로 제조한 소자의 그린(G) 발광 광학 현미경 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광소자의 전압-전류밀도-휘도 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광소자의 전계발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막과 광가교제를 사용하지 않은 양자점 박막의 광 발광 효율을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0018] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 단면도이다.

[0020] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 광가교제가 양자점 리간드 사이에 결합되는 광가교 원리를 도시한 개념도이다.

[0021] 도 3은 R, G, B 양자점의 종류를 나타낸 도표이다.

[0022] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 패턴이 형성된 기판은 기판(10) 상에 제 1 양자점 패턴(111), 제 2 양자점 패턴(121) 및 제 3 양자점 패턴(131)으로 패턴화된 양자점 박막(100)을 포함하되, 양자점 박막(100)은 아지드기를 2개 이상 포함하는 광가교제가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 형성된 것이다. 예시적으로, 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 제 1 내지 제 3 반도체 양자점 용액에 광가교제 용액이 혼합된 것으로, 소수성의 용매를 사용하여 별도의 열에너지 필요 없이 교반을 통해 두 개의 용액을 쉽게 혼합한 후 노광 공정에 의하여 경화됨으로써 제작될 수 있다. 즉, 제 1 내지 제 3 양자점 용액은 각각의 제 1 내지 제 3 양자점에 아지드기를 포함하는 광가교제를 혼합한 것을 의미한다. 이때 제 1 양자점 패턴(111), 제 2 양자점 패턴(121) 및 제 3 양자점 패턴(131)은 기판(10) 상의 동일한 층에서 순차적으로 인접하여 나란하게 패턴화될

수 있다. 예시적으로, 도1의 (a)에 도시된 것처럼, 각각의 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 동일한 층에 서로 겹치지 않도록 병렬로 배치될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 도 1의 (b)에 도시된 것처럼, 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 기판(10) 상에 수직으로 적층되도록 배치될 수도 있다. 또한, 도 1의 (c)에 도시된 것처럼, 제 1 및 제 2양자점 패턴(111, 121)은 기판(10) 상의 동일한 층에 나란히 형성되어 있고, 제 3양자점 패턴(131)은 제 1 및 제 2 양자점 패턴(111, 121) 상에 형성될 수도 있다.

[0023] 또한 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)이 각각 레드(R), 그린(G), 블루(B) 컬러를 각각 발광하는 제 1 내지 제 3 양자점을 포함하며, 서로 상이한 크기의 입자를 갖는 제 1 내지 제 3 양자점을 포함할 수 있다. 즉, 각각의 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 입자의 크기에 따라 방출하는 형광빛이 달라지도록 조절하여 RGB 컬러를 각각 발광하도록 한다.

[0024] 도 2를 참조하면 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 각각의 제 1 내지 제 3 양자점 용액(110, 120, 130) 내에 존재하는 둘 이상의 양자점 리간드(200) 사이에 광가교제(300)가 결합된 것이다. 즉, 자외선(UV) 노광에 따라 광가교제(300)에 포함된 아지드기가 니트렌기로 활성화되며 양자점을 감싸고 있는 알킬기로 이루어진 리간드(200)와 결합함으로써, 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)으로 경화될 수 있다. 이로 인해 종래의 양자점 표면의 리간드를 치환하여 경화시키는 방법과 달리, 본 발명은 양자점과 양자점 사이의 거리를 늘릴 수 있어, 형성된 양자점 박막(100)의 발광효율이 증가하는 효과가 있다.

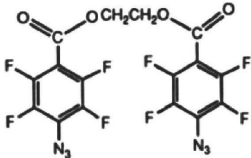
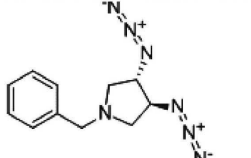
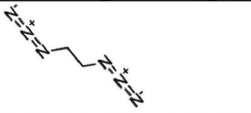
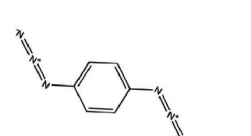
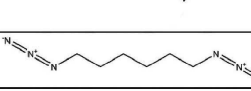
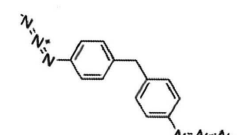
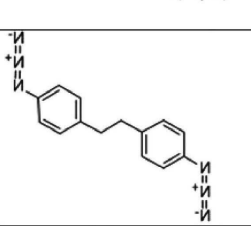
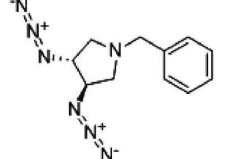
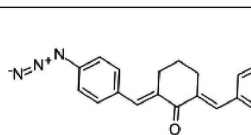
[0025] 따라서, 본 발명은 패턴된 마스크 외에 표면 처리된 추가의 기판 혹은 몰드가 필요하지 않으며 이에 따라 추가의 제거 과정 또한 불필요하다. 또한, 패턴의 경화를 위해 고온 혹은 고압을 가하는 별도의 공정이 필요 없어 공정이 간소화되며, 비용이 절감될 수 있다.

[0026] 더불어, 경화된 양자점 패턴은 내화학성을 가지므로 이웃한 영역에 같은 광가교 공정을 통한 양자점 패턴의 형성이 가능하다는 장점이 있다. 구체적인 양자점 박막의 패턴링 방법은 도 4 및 도5를 참조하여 후술하도록 한다.

[0027] 한편, 본 발명에서 사용되는 아지드기를 포함하는 광가교제는 아지드기를 2개 이상 포함하기만 한다면 어떠한 것이든 사용 가능하다. 예를 들면, N3-(링커기)-N3로 표시되는 비스아지드 화합물도 가능하다. 이때 링커기는 어떠한 기든 상관없다. 예시적으로, 본 발명에 참고로 포함된 “Bis(perfluorophenyl) Azides: Effect Cross-Linking Agents for Deep-UV and Electron Beam Lithography, Chemistry of Materials, 2(6) (1990), 631-633,” “High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains, Nature Materials, 9 (2010), 152-158,” “Evaluation of bis(perfluorophenyl azide)s as cross-linkers for a soluble polyimide, J. Mater. Chem., 6(8) (1996), 1249-1252,” “Use of Fluorinated Maleimide and Telechelic Bismaleimide for Original Hydrophobic and Oleophobic Polymerized Networks, Journal of Polymer Science, Part A, 46(10) (2008), 3214-3228,” “Facile synthesis of diazo-functionalized biaryl compounds as radioisotope-free photoaffinity probes by Suzuki-Miyaura coupling, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 17 (2009), 2490-2496,” “Proton Conducting Sulphonated Fluorinated Poly(Styrene) Crosslinked Electrolyte Membranes, Fuel Cells, 11(5) (2011), 611-619,” “Crosslinking poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and its effect on solvent resistance and transport properties, Polymer, 48 (2007), 6881-6891” 및 “Dual Function Additives: A Small Molecule Crosslinker for Enhanced Efficiency and Stability in Organic Solar Cells, Advanced Energy Materials, 5(9) (2015), 1401426” 등의 논문 및 “Photopolymers: Photoresist Materials, Process, and Applications, K. Nakamura, CRC Press (2014)” 등의 서적에 기재된 비스아지드 화합물들이 본 발명의 양자점 패턴링을 위한 광가교제로써 사용 가능하다.

[0028] 이러한 광가교제 중 용이하게 구입 가능한 시판 중의 광가교제로서는 하기 표 1에 도시된 물질을 예시할 수 있다.

표 1

	비스(퍼플루오로페닐아지드) [bis(perfluorophenyl) azides; Bis-FB-N ₃]
	(3S, 4S)-3,4-디아지도-1-(페닐메틸)피롤리딘 [(3S,4S)-3,4-diazo-1-(phenylmethyl)pyrrolidine]
	1,2-디아지도에탄 [1,2-diazoethane]
	1,4-디아지도벤젠 [1,4-diazo benzene]
	1,5-디아지도헥산 [1,6-Diazoheptane]
	1,1'-메틸렌비스(4-아지도벤젠) [1,1'-methylenebis(4-azidobenzene)]
	4,4'-디아지도디페닐에탄 [4,4'-diazodiphenyl ethane]
	(3R,4R)-(-)-3,4-디아지도-1-(페닐메틸)-피롤리딘 [(3R,4R)-(-)-3,4-diazo-1-(phenylmethyl)-pyrrolidine]
	2,6-비스(4-아지도벤질리덴)시클로헥사논 [2,6-bis-(4-azidobenzylidene)cyclohexanone]

[0029]

[0030]

본 발명의 광가교제(300)는 원자외선 영역(DUV, deep UV)의 광(바람직하게, 200-300 nm)을 흡수하는 광학적 특성을 갖기 때문에 DUV 광원을 효율적으로 흡수하여 적은 양으로도 광가교 반응을 이끌어낸다는 효과가 있다.

[0031]

레드(R), 그린(G) 및 블루(B) 색상을 나타내는 양자점은 이미 잘 알려져 있으며, 예를 들면 도 3에 기재되어 있는 양자점, 리간드 및 용매의 조합을 사용할 수 있다.

[0032]

본 발명의 리간드는 일반적으로 사용되는 리간드를 사용할 수 있으며 구체적으로 1-도데칸티올(1-dodecanethiol), 3-메르카프프로피온산(3-mercaptopropionic acid), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine), 트리옥틸포스핀옥사이드(trioctylphosphine oxide), 올레인산 (oleic acid) 및 올레일아민 (oleylamine)과 같은 일차 아민들을 예로 들 수 있다.

- [0033] 또한, 본 발명의 용매는 일반적인 유기 용매들을 사용할 수 있으며 구체적으로 클로로포름, 톨루엔, 옥탄, 헵탄, 헥산, 펜탄, 테트라하이드로퓨란, 클로로벤젠 등을 예로 들 수 있다.
- [0034] 이러한 양자점 및 리간드는 논문 “Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials, Chemical Reviews, 116(18) (2016), 10731-10819” 및 대한민국 등록특허공보 제 10-0678285호 및 특허공개공보 제 10-2014-0063435호에 기재된 것을 참고할 수 있다.
- [0035] 이하에서는 도 4 및 도 5를 참조하여, 본 발명의 양자점 박막의 패터닝 방법을 상세히 설명하도록 한다. 상술한 도 1 내지 도 3에 도시된 구성 중 동일한 기능을 수행하는 구성의 경우 설명을 생략하기로 한다.
- [0036] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 패터닝 방법을 도시한 순서도이다.
- [0037] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 패터닝의 형성 방법은 기판(10) 상에 양자점 및 아지드기를 2개 이상 포함하는 광가교제를 포함하는 용액을 도포하여 양자점층을 형성하는 단계(S110), 양자점층 상에 패터닝이 형성된 마스크를 배치한 후 노광하는 단계(S120) 및 양자점층의 비노광된 영역을 제거하여 양자점 패터닝을 형성하는 단계(S130)를 포함한다.
- [0038] 예시적으로, 도 1의 (a) 및 (b)에 도시된 것처럼, 본 발명의 양자점 패터닝의 형성 방법은 S110단계 내지 S130 단계를 3회 반복하여 제 1 내지 제 3 양자점 패터닝(111, 121, 131)을 형성할 수 있다. 일 예로, 제 1 내지 제 3 양자점 패터닝(111, 121, 131)은 기판(10) 상의 동일한 층에 나란하게 형성되거나 다른 예로, 기판(10)에 수직으로 적층되도록 형성될 수 있다. 또한, 도 1의 (c)에 도시된 것처럼, S110단계 내지 S130 단계를 2회 반복하여 제 1 및 제 2 양자점 패터닝(111, 121)을 형성한 뒤, 제 1 및 제 2 양자점 패터닝(111, 121) 상에 제 3 양자점 패터닝(131)을 형성할 수 있다. 즉, 제 1 및 제 2 양자점 패터닝(111, 121)은 동일한 층에 나란하게 배치되고, 제 3 양자점 패터닝(131)은 제 1 및 제 2 양자점 패터닝(111, 121)과 수직으로 적층되도록 배치될 수 있다.
- [0039] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 패터닝 방법을 상세하게 설명하기 위한 세부 과정을 도시한 도면이다.
- [0040] 예시적으로, 도 1의 (a)에 도시된 양자점 박막의 패터닝 형성 방법은 기판(10) 상에 제 1 양자점 용액(110)을 도포하는 단계(S110), 제 1 양자점 용액 상에 제 1 마스크(21)를 배치한 후 노광하여 제 1 양자점 용액(110)의 노출된 영역을 경화시키는 단계(S120) 및 제 1 양자점 용액(110)의 비노광된 영역 제거하여 제 1 양자점 패터닝(111)을 형성하는 단계(S130)를 포함한다. 이어서, S110단계 내지 S130단계를 반복 수행하여 제 2 양자점 패터닝(121) 및 제 3 양자점 패터닝(131)을 형성하는 단계를 더 포함한다. 여기서, 제 1 내지 제 3 양자점 용액(110, 120, 130)은 각각의 제 1 내지 제 3 양자점에 아지드기(azide, N_3)를 포함하는 광가교제가 혼합된 것이다. 또한 제 1 내지 제 3 양자점 패터닝(111, 121, 131)은 각각의 제 1 내지 제 3 양자점 용액(110, 120, 130) 내에 존재하는 둘 이상의 양자점 리간드(200) 사이에 광가교제(300)가 결합함으로써, 경화된 것이다.
- [0041] 예시적으로, S110단계는 도 5의 (a)에 도시된 것처럼, 기판(10) 상에 제 1 양자점 용액(110)을 도포할 수 있다. 이어서, S120단계는 도 5의 (b)에 도시된 것처럼, 아지드기를 포함하는 광가교제가 혼합된 제 1 양자점 용액(110) 상에 소정의 패터닝을 갖는 제 1 마스크(21)를 배치한 후 자외선을 노광하여 노출된 영역만 경화시킬 수 있다. 다음으로, S130단계는 도 5의 (c)에 도시된 것처럼, 제 1 양자점 용액(110)의 비노광 영역을 소수성의 용매를 이용하여 제거하여, 제 1 양자점 패터닝(111)을 형성할 수 있다.
- [0042] S110 단계 내지 S130단계를 반복 수행하여, 도 5의 (d)에 도시된 것처럼, 제 1 양자점 패터닝(111)이 형성된 기판(10) 상에 제 2 양자점 용액(120)을 도포할 수 있다. 이어서 도 5의 (e)에 도시된 것처럼, 아지드기를 포함하는 광가교제가 혼합된 제 2 양자점 용액(120) 상에 제 1 마스크(21)의 패터닝과 상호 상이한 패터닝을 갖는 제 2 마스크(22)를 배치한 후 자외선을 노광하여 노출된 영역을 경화시킬 수 있다. 다음으로, 도 5의 (f)에 도시된 것처럼, 제 2 양자점 용액(120)의 비노광 영역을 제거하여 제 2 양자점 패터닝(121)을 형성할 수 있다.
- [0043] 다시 S110 단계 내지 S130단계를 반복 수행하여, 도 5의 (g)에 도시된 것처럼, 제 1 및 제 2 양자점 패터닝(111, 121)이 형성된 기판(10) 상에 제 3 양자점 용액(130)을 도포할 수 있다. 이어서, 도 5의 (h)에 도시된 것처럼, 아지드기를 포함하는 광가교제가 혼합된 제 3 양자점 용액(130) 상에 제 1 및 제 2 마스크(21, 22)의 패터닝과 상호 상이한 소정의 패터닝을 갖는 제 3 마스크(23)를 배치한 후 자외선을 노광하여 노출된 영역을 경화시켜, 제 3 양자점 패터닝(131)을 형성할 수 있다. 이때 제 1 및 제 2 양자점 패터닝(111, 121)의 패터닝과 제 3 마스크(23)의 비노광 영역이 일치할 경우, 제거 공정은 생략될 수 있다.
- [0044] 이때, 제 1 내지 제 3 마스크(21-23)는 상호 겹치지 않도록 패터닝된 것일 수 있으며, 이에 따라 제 1 내지 제

3 양자점 패턴(111, 121, 131)은 기판(10) 상의 동일한 층에서 순차적으로 인접하여 나란하게 패턴화될 수 있다.

[0045] 즉, 상호 상이한 입자 크기를 갖는 제 1 내지 제 3 양자점 용액(110, 120, 130)에 대하여 상호 상이한 패턴을 갖는 제 1 내지 제 3 마스크(21, 22, 23)를 이용하여 동일한 노광 및 제거 공정을 반복 수행하여 기판(10) 상에 제 1 내지 제 3 양자점 패턴(111, 121, 131)으로 패턴화된 양자점 박막(100)을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 양자점 박막(100)은 내화확성을 갖기 때문에 연속적인 광가교 패터닝 방법을 통해 병렬적인 RGB 픽셀의 구현이 용이하다는 장점이 있다.

[0046] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 박막의 패터닝 방법을 적용한 양자점 발광소자의 구성도이다.

[0047] 도 6을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 양자점 발광소자는 제 1전극(20), 제 1 전극(20)과 이격된 제 2 전극(60), 제 1 및 제 2 전극(20, 60) 사이에 배치되는 양자점 박막(100), 양자점 박막(100)과 제 1 전극(20) 사이에 배치된 정공수송층(30), 제 1 전극(20)과 정공수송층(30) 사이에 배치된 정공주입층(40) 및 제 2 전극(60)과 양자점 박막(100) 사이에 배치된 전자주입층(50)을 포함한다. 예시적으로, 기판(10)은 투명 기판, 예컨대, 유리 기판일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 기판(10)의 물질은 다양하게 변화될 수 있다. 제 1 전극(20)은 예컨대, ITO(indium tin oxide)와 같은 투명 전극 물질로 형성될 수 있고, 제 2 전극(60)은 예컨대, 알루미늄(Al)과 같은 물질로 형성될 수 있다.

[0048] 예를 들어, 제 1 전극(20)에 양(+의 전압(+V)이 인가될 수 있고, 제 2 전극(60)에 음(-의 전압(-V)이 인가될 수 있고, 이러한 전압 인가에 의해, 전자(e-) 및 정공(h+)이 양자점 박막(100)으로 주입되고, 이들이 결합하면서 특정 파장 대역의 광이 방출될 수 있다.

[0049] 양자점 박막(100)은 각각의 제 1 내지 제 3 양자점 용액(110, 120, 130) 내에 존재하는 둘 이상의 양자점 리간드 사이에 광가교제가 결합된 것일 수 있다.

[0050] [실시예]

[0051] 실시예 1. 양자점의 제조

[0052] 실시예 1-1. 인듐포스파이트 양자점의 제조

[0053] 논문 “InP@ZnSeS, Core@Composition Gradient Shell Quantum Dots with Enhanced Stability, Chem. Mater., 23 (2011), 4459-4463” 에 기재된 바에 따라 그린 발광 코어-셸 구조의 인듐포스파이트 양자점(InP/ZnSeS core-shell QD)을 제조 및 정제하였다.

[0054] 실시예 1-2. 카드뮴 셀레나이드 양자점의 제조

[0055] 논문 “Influence of Shell Thickness on the Performance of Light-Emitting Devices Based on CdSe/Zn_{1-x}Cd_xS Core/Shell Heterostructured Quantum Dots, Adv. Mater., 26 (2014), 8034-8040” 에 기재된 바에 따라 레드 발광 코어-셸 구조의 카드뮴셀레나이드 양자점(CdSe/Zn_{1-x}Cd_xS core-shell QD)을 제조 및 정제하였다.

[0056] 실시예 2. 광가교제의 준비

[0057] 논문 “Bis(perfluorophenyl)azides: efficient crosslinking agents for deep-UV and electron beam lithography, Chem. Mater., 2 (1990), 631-633” 에 기재된 바에 따라 비스(퍼플루오로페닐아지드)를 합성하였고, 알파 케미스트리(Alfa Chemistry, NY, USA)로부터 4,4'-디아지도디페닐에탄 및 2,6-비스(4-아지도벤질리덴)시클로헥사논을 구매하여 사용하였다. 2,6-비스(4-아지도벤질리덴)시클로헥사논은 30 % 정도의 수분을 포함하고 있기 때문에 70℃, 진공 오븐에서 3시간 동안 전처리하여 수분을 제거한 뒤 사용하였다.

[0058] 실시예 3. 양자점 및 광가교제의 혼합 용액의 제조

[0059] 실시예 1에서 합성한 양자점을 톨루엔에 분산시켜 10 mg/ml의 양자점 용액을 제조하였고, 실시예 2에서 합성 또는 구매한 광가교제를 톨루엔에 분산시켜 10 mg/ml의 광가교제 용액을 제조하였다. 제조된 인듐포스파이트 양자점 용액 및 카드뮴셀레나이드 양자점 용액을 광가교제와의 질량비가 5 wt% 내지 10 wt %가 되도록 혼합하였다.

[0060] 실시예 4. 양자점 박막의 패터닝

[0061] Si-SiO₂ 웨이퍼 또는 유리 기판을 아세톤 (acetone), 이소프로판올(isopropanol) 및 증류수에 차례로 세척한

뒤, 기판 상에 실시예 3에서 제조한 양자점 및 광가교제 혼합 용액을 도포한 후 2000 rpm, 30초의 조건으로 스핀-코팅하여 인듐포스파이트 양자점 박막 및 카드뮴셀레나이드 양자점 박막을 형성하였다.

[0062] 소정의 패터닝이 형성되어 있는 섀도우 마스크(shadow mask)를 상기 인듐포스파이트 양자점 박막 및 카드뮴셀레나이드 양자점 박막에 상에 위치시키고 5초 내지 10초 동안 UV 노광을 실시하여 양자점 박막을 경화시켰다.

[0063] 톨루엔으로 양자점 박막을 세척(rinsing)하여 광가교되지 않은 부분을 제거하였다.

[0064] 실시예 5. 패터닝 된 양자점 발광 다이오드의 제조

[0065] ITO가 코팅된 기판 상에 정공주입층인 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Ossila, Al 4083)을 스핀-코팅한 뒤 150℃ 에서 30분 동안 열처리 를 실시하고, 상온으로 천천히 식혔다. 정공주입층이 코팅된 기판을 질소 환경의 글로브 박스로 옮기고 정공전달층인 poly-TPD(Poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine], American Dye Source, ADS254BE)를 스핀-코팅하였다. Poly-TPD는 1.5 wt%의 농도로 클로로벤젠(chlorobenzene)에 녹여 사용하였고, 코팅 후 110℃에서 30분 동안 가열 후 상온으로 천천히 식혔다.

[0066] ITO, 정공주입층 및 정공전달층이 코팅된 기판 상에 실시예 3에서 제조한 양자점과 광가교제의 혼합 용액을 스핀-코팅하고 실시예 4에서 기술한 방법에 따라 양자점 박막을 패터닝하였다. 패터닝된 양자점 박막 상에 30 mg/ml 농도의 에탄올에 분산시킨 ZnO 나노입자 용액을 코팅하고 90℃에서 30분간 열처리하여 전자주입층을 형성하였다. 마지막으로 알루미늄(Al)을 열증착(thermal evaporation)하여 알루미늄 전극을 형성하였다.

[0067] 도 7은 상이한 광가교제를 사용하여 형성한 양자점 패터닝의 광학 현미경 사진이다. 도 7의 (a) 는 실시예 1-2에서 합성한 카드뮴셀레나이드 양자점 및 실시예 2에서 합성한 비스(페플루오로페닐아지드) 광가교제를 사용하여, 실시예 3 및 4에 기재된 바에 따라 여러가지 패터닝의 양자점 박막 패터닝을 실시한 후 촬영한 광학현미경 사진이다. 도 7의 (b) 및 (c)는 광가교제를 4,4'-디아지도디페닐에탄 및 2,6-비스(4-아지도벤질리덴)시클로헥사논을 사용한 것만 제외하고는 동일한 방법으로 패터닝을 실시한 후 촬영한 광학현미경 사진이다. 도 7의 (a) 내지 (c)에서 알 수 있듯이, 아지드기가 2개 이상 포함된 광가교제를 사용하면 광가교제가 양자점의 리간드 사이를 가교시켜 여러 형상의 패터닝을 형성할 수 있었다.

[0068] 도 8은 상이한 광가교제를 사용하여 형성한 양자점 단층 및 적층 패터닝의 형광현미경 사진이다. 먼저 실시예 1-2에서 합성한 카드뮴셀레나이드 양자점(Red QD) 및 실시예 2에서 합성 또는 구매한 비스(페플루오로페닐아지드), 4,4'-디아지도디페닐에탄 및 2,6-비스(4-아지도벤질리덴)시클로헥사논 광가교제를 사용하여 패터닝을 형성한 뒤, 상기 패터닝 상에 실시예 1-1에서 합성한 인듐 포스파이트 양자점(Green QD) 및 실시예 2에서 합성 또는 구매한 비스(페플루오로페닐아지드), 4,4'-디아지도디페닐에탄 및 2,6-비스(4-아지도벤질리덴)시클로헥사논 광가교제를 사용하여 또 다른 패터닝을 형성하였다. 도 8에서 확인할 수 있듯이, 두 번째 패터닝이 형성될 때 첫 번째 패터닝의 형상이 잘 유지되고 있었다. 즉, 본 발명의 방법으로 그린, 레드 및 블루 양자점층의 적층이 가능하다.

[0069] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 다양한 형상의 패터닝이 형성된 양자점 박막으로 제조한 소자의 그린(G) 발광 광학 현미경 사진이다. 실시예 1-1에서 합성한 인듐 포스파이트 양자점 및 실시예 2에서 합성한 비스(페플루오로페닐아지드) 광가교제를 사용하여, 실시예 3 및 5에 기재된 바에 따라 패터닝된 양자점 발광 소자를 제조한 뒤 그린 발광을 확인하였다. 도9의 (a)는 지름 100 μm 의 원형 패터닝이고, 도 9의 (b)는 길이 100 μm 의 정사각형 패터닝이고, 도 9의 (c)는 가로 세로 길이가 100 * 400 μm 인 직사각형 패터닝이고, 도 9의 (d)는 150 * 400 μm 의 직사각형 패터닝과 150 * 150 μm 의 정사각형 패터닝이 혼합된 패터닝이다. 예시적으로, 도 9는 그린 양자점을 이용한 소자를 제작하였지만 이에 국한되지 않으며, 레드 및 블루 양자점을 본 발명의 방법에 따라 패터닝하는 것도 가능하다.

[0070] 도 10은 실시예 5에서 제조된 QLED의 구동 전압을 변화시키며 실시간으로 측정한 소자의 전류밀도 및 휘도 (전압-전류밀도-휘도 상관관계) 그래프이다. Keithley사의 전기계측기(electrometer, 모델명 Keithley 2400)를 사용하여 전압을 인가하고 전류밀도를 측정하였으며, Photo Research Inc사의 스펙트로라디오미터(spectroradiometer, 모델명: PR650)을 사용하여 휘도를 측정하였다.

[0071] 도 11은 Photo Research Inc사의 스펙트로라디오미터(spectroradiometer, 모델명: PR650)을 이용하여 실시예 5에 따라 제조된 양자점 발광다이오드(QDLED)의 전압에 따른 전계발광(electroluminescence) 스펙트럼을 측정하는 것이다.

[0072] 도 10 및 도11을 참조하면, 본 발명의 양자점 발광 소자는 다이오드의 전형적인 전기적 특성을 보이며 전압이 증가함에 따라 색순도가 높은 양자점 자발광을 하고 있음을 알 수 있다.

[0073] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따라 양자점 및 광가교제의 혼합 용액을 기판 상에 코팅한 뒤 광가교하여 제조한 양자점 박막과, 광가교제 없이 양자점 용액만 코팅한 기판의 광 발광(photoluminescence) 효율을 비교한 그래프이다. 도 12로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 양자점 박막은 순수한 양자점 박막에 비해 오히려 발광 효율이 증가하였다. 이는 본 발명은 광가교제로 인해 양자점과 양자점 사이의 거리가 증가하여, 형성된 양자점 박막의 발광효율이 증가하게 되는 것으로 생각된다.

[0074] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

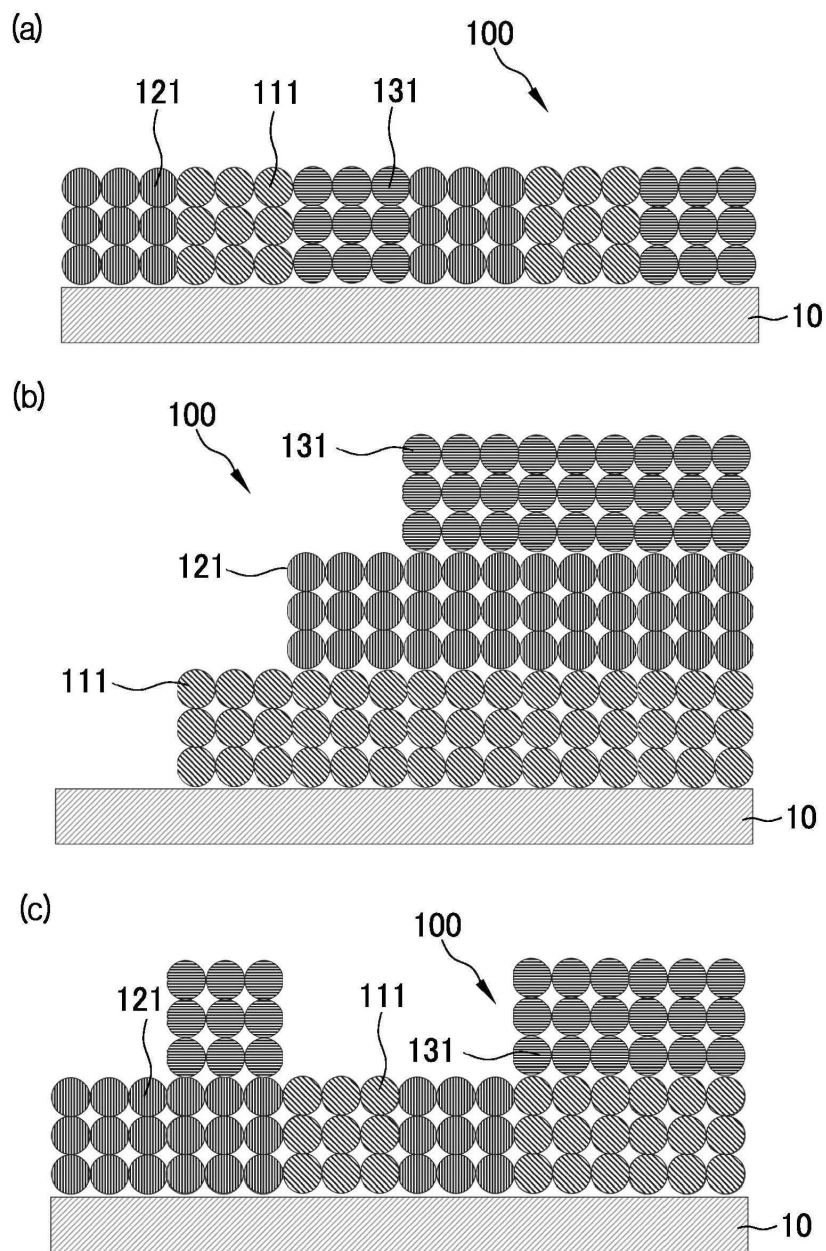
[0075] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

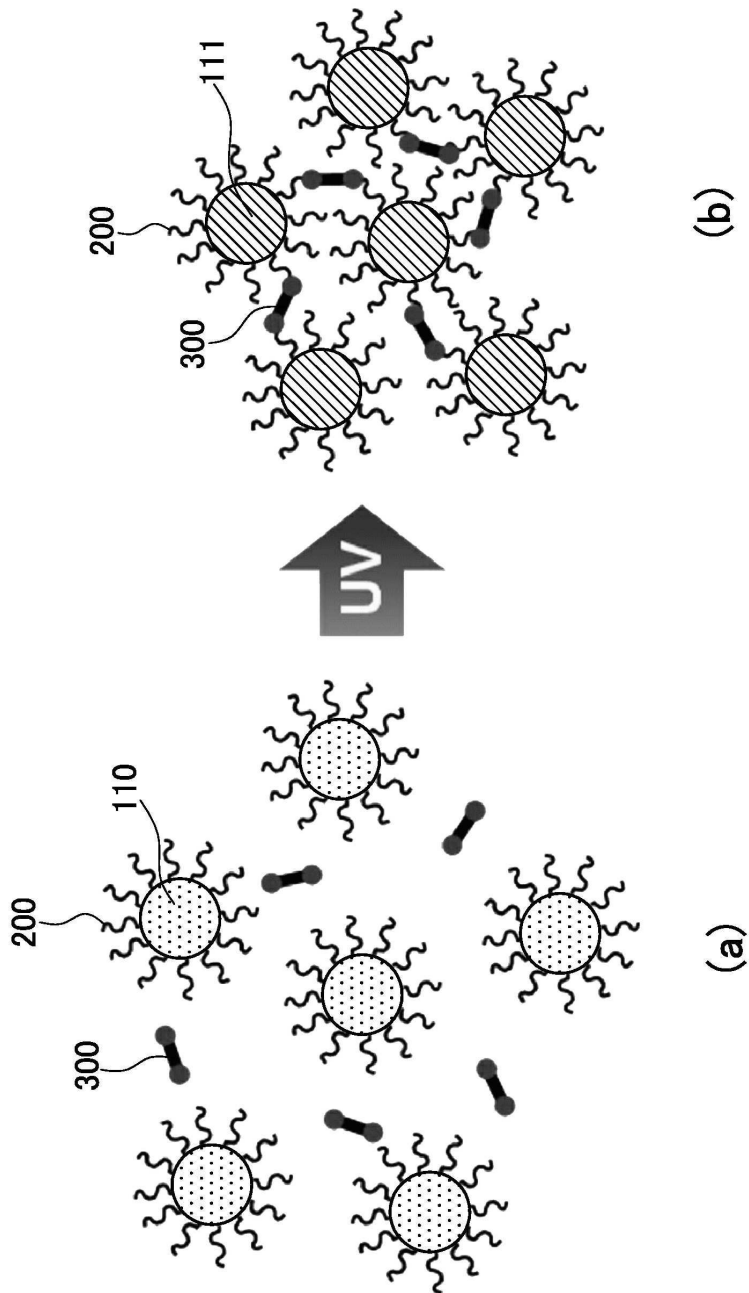
[0076] 10: 기판
 20: 제 1 전극
 30: 정공수송층
 40: 정공주입층
 50: 전자주입층
 60: 제 2 전극
 21: 제 1 마스크
 22: 제 2 마스크
 23: 제 3 마스크
 100: 양자점 박막
 110: 제 1 양자점 용액
 111: 제 1 양자점 패턴
 120: 제 2 양자점 용액
 121: 제 2 양자점 패턴
 130: 제 3 양자점 용액
 131: 제 3 양자점 패턴
 200: 리간드
 300: 광가교제

도면

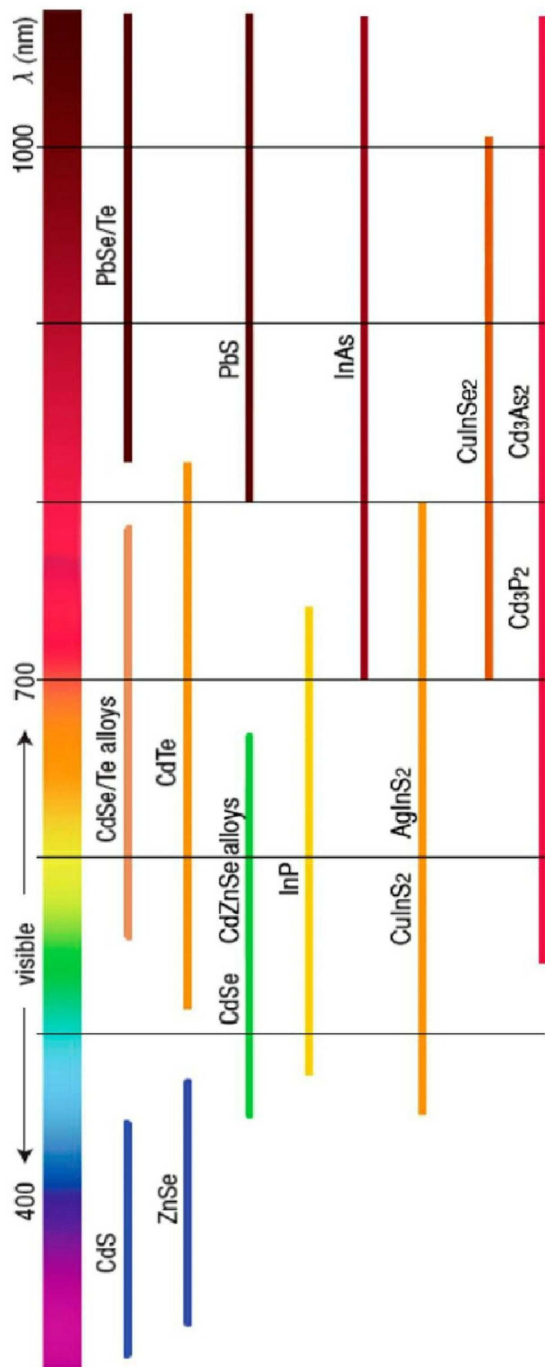
도면1



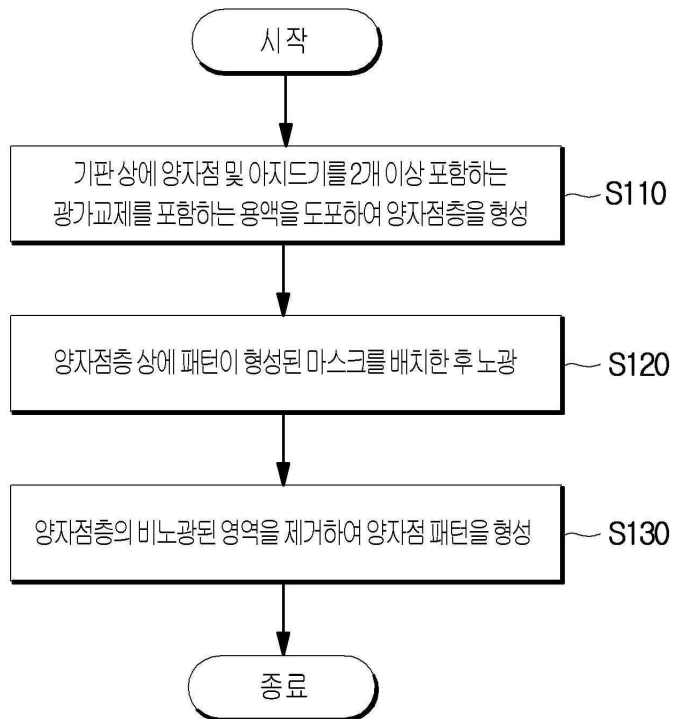
도면2



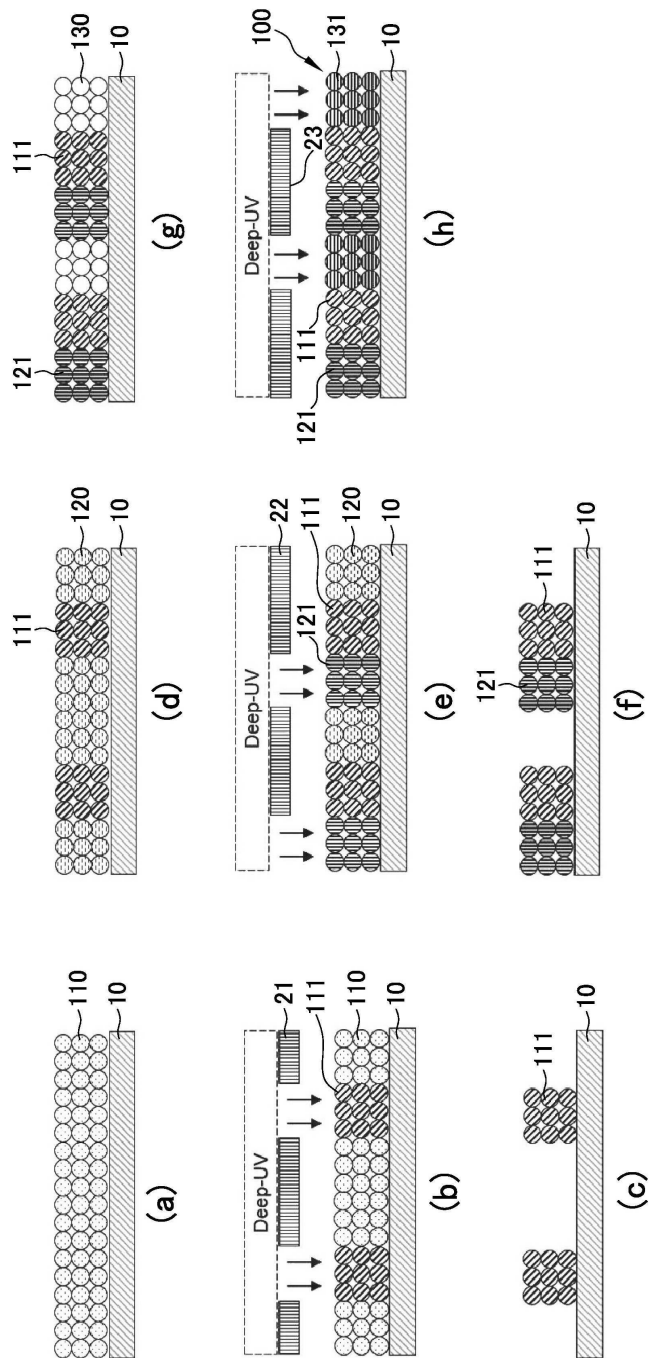
도면3



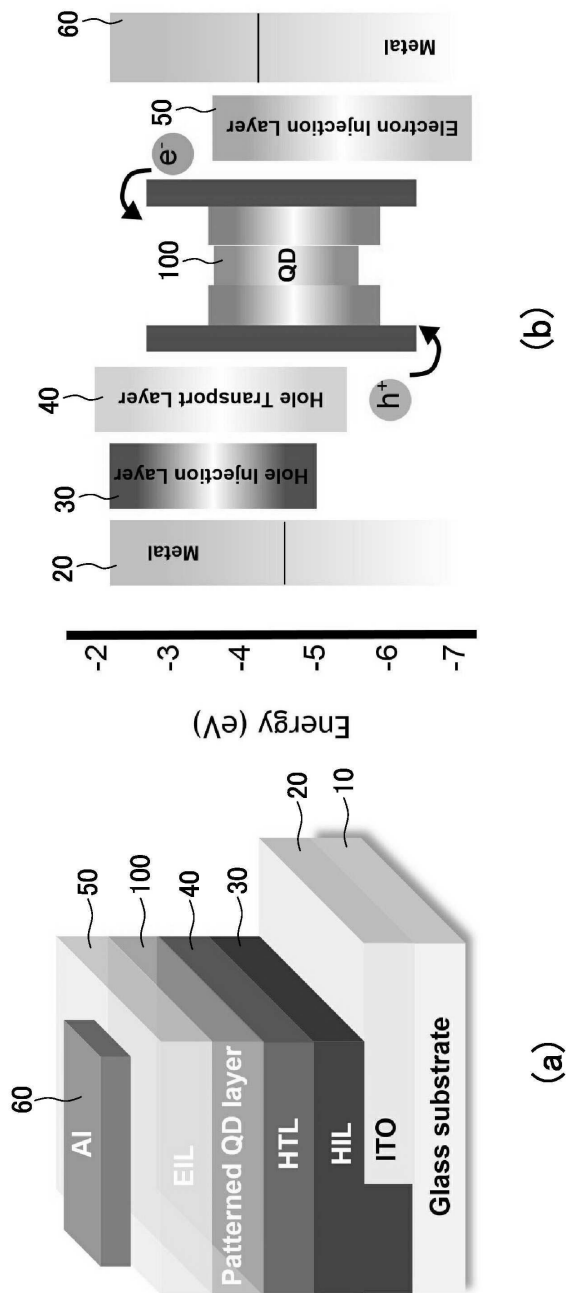
도면4



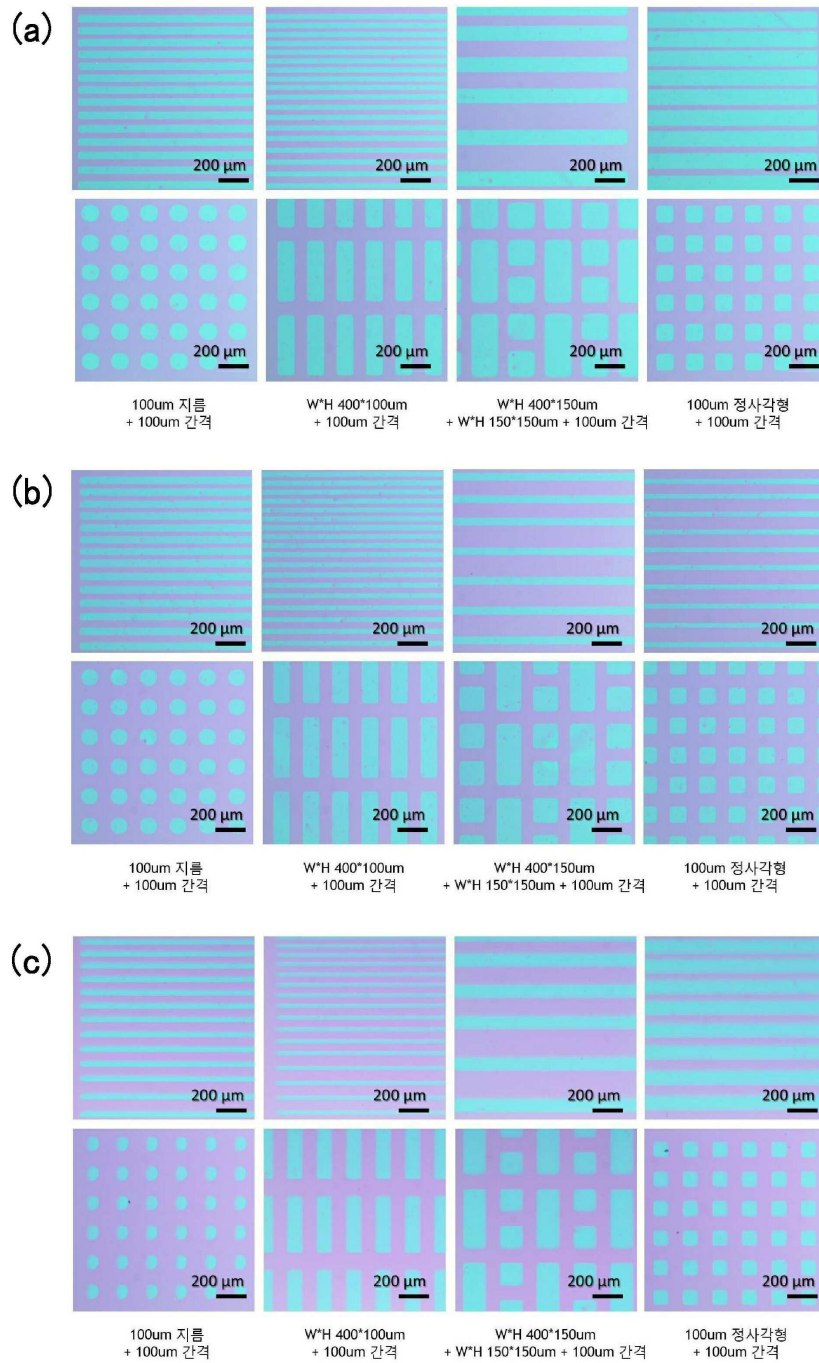
도면5



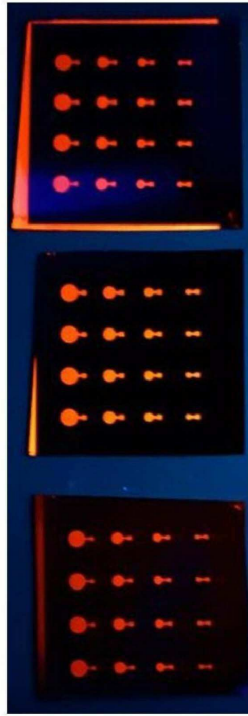
도면6



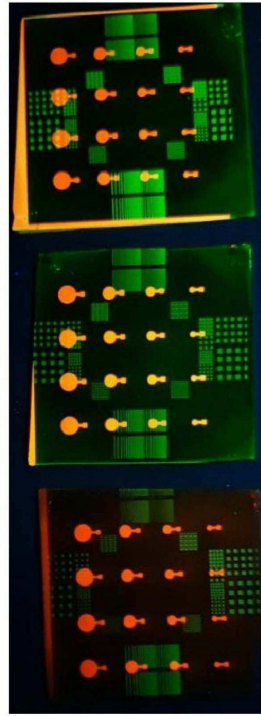
도면7



도면8



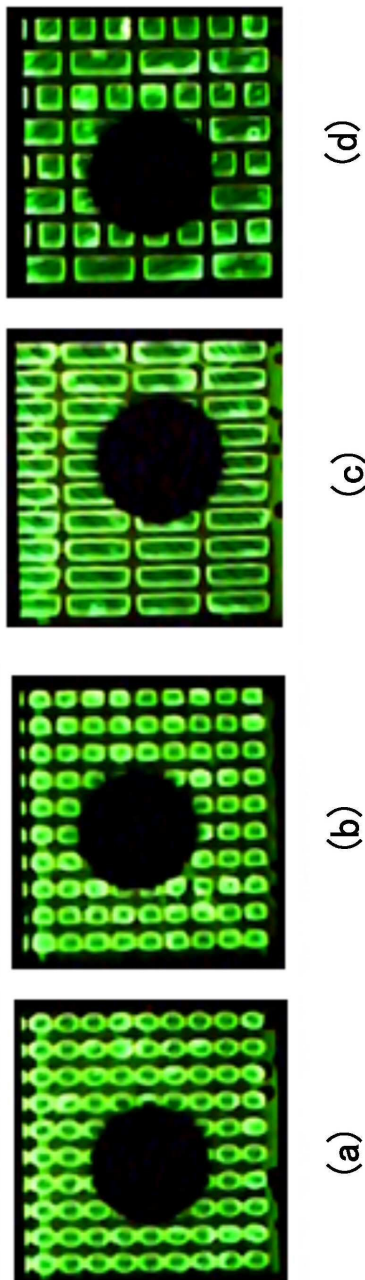
Cd based Red QD
(5 wt%, UV 5 sec)



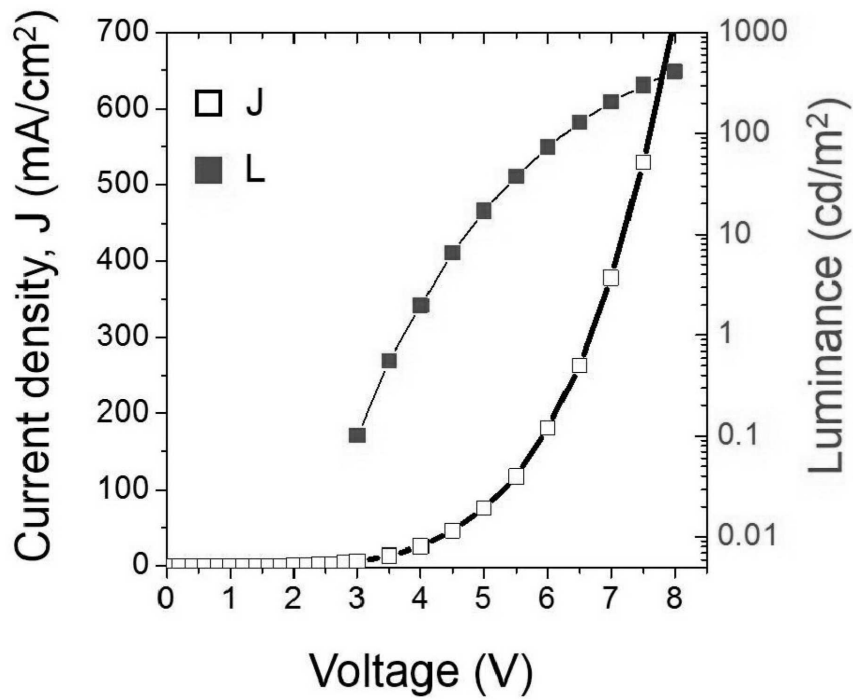
+ InP based Green QD
(10 wt%, UV 10 sec)

2,6-비스(4-아지도벤질리덴) 시클로헥사논 4,4'-디아지도디페닐에탄 비스(페플루오로페닐아지드)

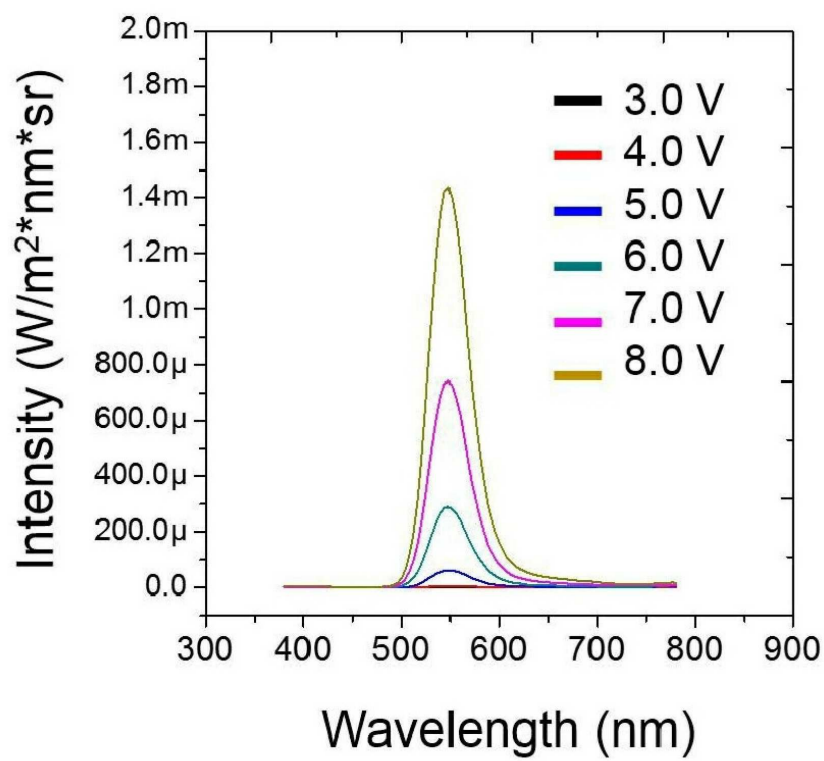
도면9



도면10



도면11



도면12

