



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월09일
(11) 등록번호 10-0764847
(24) 등록일자 2007년10월01일

(51) Int. Cl.

H05B 33/22(2006.01) C09K 11/06(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0028205

(22) 출원일자 2006년03월29일

심사청구일자 2006년03월29일

(65) 공개번호 10-2007-0097255

공개일자 2007년10월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050117030A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

윤성철

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 406-1208호

임종선

대전 유성구 신성동 147-8

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 14 항

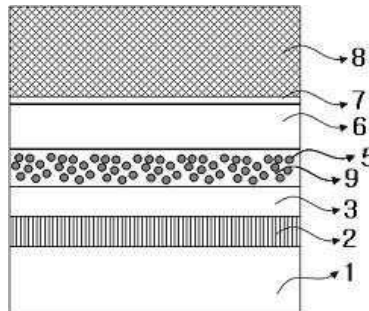
심사관 : 손희수

(54) 저 HOMO 에너지 준위 유기반도체재료를 이용한 양자점발광소자

(57) 요약

본 발명은 저 HOMO 준위를 갖는 p-형 유기반도체 화합물을 양자점 활성층에 포함으로서 보다 효과적으로 정공을 주입하여 양자점 발광소자의 효율을 증대시킨 양자점 발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 애노드; 캐소드; 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 활성층;으로 이루어지며, 상기 활성층은 HOMO의 에너지 준위가 -5.5eV 이하인 p-형 유기반도체 화합물과 양자점으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
이재왕	KR1020040077813 A
대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103-801	KR1020060082342 A
김창균	W005055330 A1
대전 유성구 신성동 160-1 한울아파트 109동 1603호	KR1020000036482 A
	KR1020050117030 A
정택모	
대전 유성구 도룡동 431 공동관리아파트 6동 203호	
최영민	
대전 서구 둔산2동 등지아파트 107동 1204호	
공기정	
대전 동구 추동 472-5	
류병환	
대전 서구 삼천동 청솔아파트 10동 101호	

특허청구의 범위

청구항 1

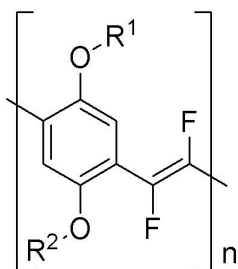
애노드; 캐소드; 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 활성층;으로 이루어지며,

상기 활성층은 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)의 에너지 준위가 -5.5eV 이하인 p-형 유기반도체 화합물과 양자점으로 이루어지며,

상기 p-형 유기반도체 화합물의 에너지 준위는 불소 치환에 의해 조절되고,

상기 에너지 준위가 조절된 유기반도체 화합물은 하기의 화학식 1의 고분자화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이며, 상기 알킬기 또는 아릴기는 산소, 황 또는 인으로부터 선택된 하나이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있으며, 상기 아릴기는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 및 플루오르기가 하나이상 더 치환될 수 있고, n 은 양의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 p-형 유기반도체 화합물의 HOMO의 에너지 준위는 -5.5eV 이하이고, 양자점의 HOMO 에너지 준위 이상인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 활성층은 상기 p-형 유기반도체 화합물 매트릭스에 양자점이 도핑된 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 p-형 유기반도체 화합물에 양자점이 0.01 내지 20 중량%의 범위로 혼합된 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 활성층은 상기 캐소드 방향으로 상기 p-형 유기반도체 화합물 층 상에 양자점 층이 적층된 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 6

제 3 항 또는 제 5항에 있어서,

p-형 유기반도체 화합물은 정공 이동보조층으로 작용하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

애노드는 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 인듐 주석 산화물 (ITO), 또는 인듐 아연 산화물 (IZO)로부터 선택되는 투명전극인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 애노드와 활성층 사이에는 정공주입층 또는 정공전달층이 하나 이상 구비되는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 캐소드와 활성층 사이에는 전자전달층 또는 전자주입층이 하나이상 구비되는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

활성층과 캐소드 사이에 활성층과 접하여 정공/엑시톤 저지층이 구비되는 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서,

양자점은 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴설파이드(CdS), 카드뮴텔레라이드(CdTe), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크설파이드(ZnS), 징크텔레라이드(ZsTe) 및 머큐리텔레라이드(HgTe)로부터 선택되는 화합물 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 13

제 1항에 있어서,

양자점은 CsS, CdSe, CdTe, ZnS 및 ZnSe로부터 선택되는 물질에 ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe 및 MgSe로부터 선택되는 화합물을 오버코팅한 코어/셸 구조인 것을 특징으로 하는 양자점 발광소자.

청구항 14

제 1 항 내지 제 5항, 제 7항 내지 제 10항 또는 제 12 항 내지 제 13항에서 선택된 어느 한 항에 따른 양자점 발광소자를 이용한 표시소자.

청구항 15

제 1 항 내지 제 5항, 제 7항 내지 제 10항 또는 제 12 항 내지 제 13항에서 선택된 어느 한 항에 따른 양자점 발광소자를 이용한 유기트랜지스터.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <22> 본 발명은 저 HOMO 준위를 갖는 p-형 유기반도체 화합물을 양자점 활성층에 포함으로서 보다 효과적으로 정공을 주입하여 양자점 발광소자의 효율을 증대시킨 양자점 발광소자 (Quantum Dot LED, QD-LED), 이를 이용한 표시소자 및 유기트랜지스터에 관한 것이다.
- <23> 지난 20여 년 동안 유기전계 발광소자(OLED) 및 유기박막트랜지스터 (OTFT), 유기태양전지 등의 기타 유기 반도체 소자를 위한 고분자 유기반도체 재료들에 대한 많은 연구가 진행되었다. 고분자 유기반도체 재료들은 용액 공정을 통해 쉽고 저렴하게 소자를 제작할 수 있는 장점과 함께 향후 각광받을 플렉시블 디스플레이 등의 롤투롤 (roll to roll) 공정에 있어서의 핵심 소재로 새롭게 각광을 받고 있다. 하지만, 고분자 재료들은 일정한 분자량 분포를 갖는 혼합물로서 저분자 유기 반도체 재료와 비교하여 특성 및 수명적인 측면에서 불리한 면이 없지 않아, 최근 들어 저분자 유기물질을 이용한 유기 반도체 재료에 대한 연구들도 시도되고 있다.
- <24> 무기 반도체 양자점은 벌크상태의 결정에 있어서의 Bohr 엑시톤보다 작은 반지름을 가지고 있는데, 나노입자의 크기가 작아짐에 따라 엑시톤 에너지 밴드에서 quantum confinement 효과가 극대화된다. CdSe 나노입자의 경우, quantum confinement 효과로 인해 벌크상의 밴드갭 (1.7 eV, 730 nm) 보다 큰 값의 밴드갭을 갖게 되는데, 약 2.75 eV (450 nm)까지 증가되어 청색빛을 발광할 수 있다. (C. B. Murray, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706)
- <25> 서로 상이한 벌크상 밴드갭을 갖는 코어 (core) 재료를 이용할 경우 양자점의 발광파장을 조정할 수 있는데, 가령 PbSe 양자점을 이용하면 가시광선이 아닌 1.2~2.4 μm 의 적외선 영역의 발광을 얻을 수 있다. (J. S. Steckel, et al, *Adv Mater*, **2003**, *15*, 1862) 이와 같이 무기 나노입자를 이용한 양자점 화합물은 자외선부터 가시광선 및 적외선까지 거의 전영역의 파장에서 발광하는 재료를 제조할 수 있다.
- <26> 또한, 지난 2002년 MIT의 Bulovic교수와 Bawendi 교수는 도 1(a)에 도시된 core-shell 구조의 양자점을 발광재료로 이용한 유기전계 발광소자를 제작하여 약 2%의 외부양자효율을 갖는 신규 소자를 제안하였다. (S. Coe, W.K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature*, **2002**, *420*, 800; USP 6,914,265). 양자점을 발광층으로 이용할 경우, core-shell 구조의 양자점의 특성상 주입된 전자와 정공이 core에 갇혀 소광의 여지없이 대부분이 발광에 참여하게 되므로 내부 양자 효율이 100%에 다다를 수 있다는 것이 양자점을 이용하는 이론적인 배경이다. 하지만, 도1(b)에 도시된 바와 같이 가시광선의 발광영역을 갖는 양자점, 예를 들어 카드뮴 셀파이드 (CdS) 또는 카드뮴 셀레나이드 (CdSe) 등은 HOMO의 에너지 준위가 -6.5eV로 매우 낮다. 일반적인 정공전달층 (HTL) 재료인 TPD, NPD 등이 각각 -5.4eV와 -5.5eV으로 양자점의 HOMO 준위와 약 1.0eV정도의 차이를 보여 정공전달층에서 양자점으로서의 정공 주입이 사실상 어렵다.
- <27> 일반적으로 유기재료에 있어서 정공의 이동도와 전자의 이동도를 비교하면, 정공의 이동도가 10배에서 100배 정도 빠른 것을 알 수 있는데, 이러한 이유로 인하여 유기전계발광소자 (OLED)의 정공전달층과 전자전달층의 두께를 조절하여 주입된 정공과 전자들이 발광영역에서 효과적으로 엑시톤을 형성할 때 가장 높은 효율의 소자를 구현할 수 있다. 하지만, 기존의 양자점 발광소자의 경우, 정공이동재료와 발광재료의 HOMO준위차이가 1eV이상으로 너무 크게 되어 정공의 주입의 문제로 인해 R, G, B 각각의 경우 1.0%, 0.52%, 0.25%의 낮은 발광효율을 보여준다. (S. Coe-Sullivan, J.S. Steckel, L. Kim, M.G. Bawendi, V. Bulovic, *Proc. of SPIE*, **2005**, *5739*, 108).
- <28> 한편, 전도성 고분자 재료와 양자점을 이용한 양자점 발광소자의 경우, 1994년 미국 캘리포니아 대학의 A.P. Alivisatos 교수팀에 의해 처음 제안되었는데, 외부양자효율이 0.01%정도의 매우 낮은 효율을 보여주었다. (V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **1994**, *370*, 354). 또한, 2004년 미국 캘리포니아 대학의 M. Ozkan 그룹에서는 고분자 재료를 이용한 양자점 발광소자를 발표하였는데, ITO 유리기관 위에 PVK (Polyvinylcarbazole)을 스핀코팅하고 수용액상의 CdSe(ZnS) core-shell 양자점을 코팅한 후, PBD를 전자전달층으로 하여 Al cathode를 도포하여 소자를 제작하였다 (USP 2005/001538). 하지만, 이 소자의 경우, 0.5%의 상대적으로 낮은 외부양자효율을 갖는 것으로 보고 되어 있다. (S. Chaudhary, M. Ozkan, and W.C.W. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 2925).
- <29> 상기에서 보는 바와 같이, 양자점 발광소자는 PL 효율이 매우 높은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 발광소자로 제작할 경우, 그 효율이 1%를 넘지 못하고 있는 게 사실이다. 또한, 지난 수 년 동안 효율적인 측면에서의 개선은 거의 없었던 것을 알 수 있다.

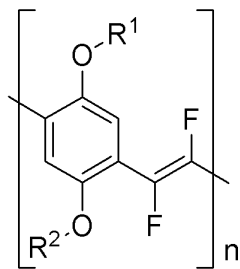
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <30> 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 연구한 결과, 양자점 발광소자의 낮은 발광 효율은 소자 내 발광층으로의 정공 주입이 원활치 못한데서 기인하는 것으로 파악되어 이를 해결하기 위해 정공전달층의 HOMO준위를 양자점의 HOMO준위에 보다 가깝게 낮추어 줌으로써 발광소자의 효율을 높임으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- <31> 본 발명의 목적은 저 HOMO 준위를 갖는 p-형 유기반도체 화합물을 양자점 활성층에 포함으로서 보다 효과적으로 정공을 주입하여 양자점 발광소자의 효율을 증대시킨 양자점 발광소자를 제공하는 것이며, 또한 낮은 HOMO 준위를 갖는 정공전달 보조층 재료로서 폴리(페닐렌비닐렌) 유도체의 이중결합에 불소를 도입함으로써 HOMO의 에너지 준위를 낮추어 보다 효과적인 정공의 주입이 가능한 소자를 구현하는데 발명의 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

- <32> 본 발명은 -5.5eV 이하의 HOMO 준위를 갖는 p-형 유기반도체 화합물을 양자점 활성층에 포함으로서 보다 효과적으로 정공을 주입하여 양자점 발광소자의 효율을 증대시킨 양자점 발광소자 및 이를 포함하는 표시소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 양자점 발광소자는 애노드; 캐소드; 상기 애노드와 캐소드 사이에 구비되는 활성층; 으로 이루어지며, 상기 활성층은 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)의 에너지 준위가 -5.5eV 이하인 p-형 유기반도체 화합물과 양자점으로 이루어지는 것을 특징으로 하며, 상기 활성층 내에 구비되는 상기 p-형 유기반도체 화합물의 HOMO의 에너지 준위는 -5.5eV 이하이고, 양자점의 HOMO 에너지 준위 이상인 것을 특징으로 한다.
- <33> 본 발명에 따른 활성층 내에서 p-형 유기반도체 화합물과 양자점이 포함되는 형태는 2가지로 구현될 수 있다.
- <34> 첫 번째 구현예는 도 2 내지 도 5에 도시된 바와 같이 상기 활성층으로서 상기 p-형 유기반도체 화합물 매트릭스에 양자점이 도핑된 양자점 발광소자이며, 두 번째 구현예는 도 6 내지 도 9에 도시된 바와 같이 상기 활성층으로서 상기 캐소드 방향으로 상기 p-형 유기반도체 화합물 층상에 양자점 층이 적층된 양자점 발광소자이다.
- <35> 첫 번째 구현예의 양자점 발광소자에서 활성층은 상기 p-형 유기반도체 화합물에 양자점이 0.01 내지 20 중량%의 범위로 혼합되는 것이 바람직하며, 첫 번째 구현예로서의 양자점 발광소자의 활성층은 p-형 유기반도체 화합물을 유기용매에 용해한 후 양자점을 혼합한 후, 상기 혼합용액을 스핀코터 등을 이용하여 5 내지 50nm 두께로 박막을 형성할 수 있으며, 두 번째 구현예로서의 양자점 발광소자의 활성층은 유기용매에 p-형 유기반도체 화합물을 용해하여 5 내지 50nm의 두께로 코팅한 후, 양자점을 유기용매에 용해하여 코팅함으로써 제조한다. 양자점은 모노레이어(monolayer)일 때 최고 효율을 보이는 것으로 알려져 있고, CdSe의 경우 4~7nm정도에서 가시광선을 발광하므로, 양자점의 두께는 4 내지 12 nm 두께 범위가 바람직하다.
- <36> 상기 p-형 유기반도체 화합물은 대부분 양자점의 HOMO 에너지 준위가 -6.5eV로 매우 낮고, 일반적인 정공전달층(HTL) 재료인 TPD, NPD 등이 각각 -5.4eV와 -5.5eV로 양자점의 HOMO 준위와 약 1.0eV정도의 차이를 보여 정공전달층에서 양자점으로서의 정공 주입이 사실상 어려운 문제를 극복하기 위한 것으로서 정공이동보조층으로 작용하게 된다.
- <37> 본 발명에 따른 양자점 발광소자에서 채용되는 양자점은 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴설파이드(CdS), 카드뮴텔루라이드(CdTe), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크설파이드(ZnS), 징크텔루라이드(ZsTe) 및 머큐리텔루라이드(HgTe)로부터 선택되는 화합물 또는 그 혼합물일 수 있으며, 특히 바람직한 양자점은 CsS, CdSe, CdTe, ZnS 및 ZnSe로부터 선택되는 물질에 ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe 및 MgSe로부터 선택되는 화합물을 오버코팅한 코어/셸 구조이다.
- <38> 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 애노드는 특별히 한정되지는 않으나, 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 또는 인듐 아연 산화물(IZO)로부터 선택되는 투명전극이며, 도 2 내지 도 9에 도시된 바와 같이 상기 애노드와 활성층 사이에는 정공주입층 또는 정공전달층이 하나 이상 구비될 수 있으며, 상기 캐소드와 활성층 사이에는 전자전달층 또는 전자주입층이 하나 이상 구비될 수 있다.
- <39> 또한 본 발명에 따른 양자점 발광소자는 도 3, 도 4, 도 6, 도 9에 도시된 바와 같이 활성층과 캐소드 사이에 활성층과 접하여 정공/엑시톤 저지층이 구비될 수 있다.
- <40> 정공이동보조층으로 작용하는 p-형 유기반도체 화합물은 화학식 1 구조를 갖는 불소화된 폴리(페닐렌 비닐렌) 유도체로 예시되는 HOMO의 에너지 준위는 -5.5eV 이하의 화합물이 채용될 수 있다.

<41> [화학식 1]



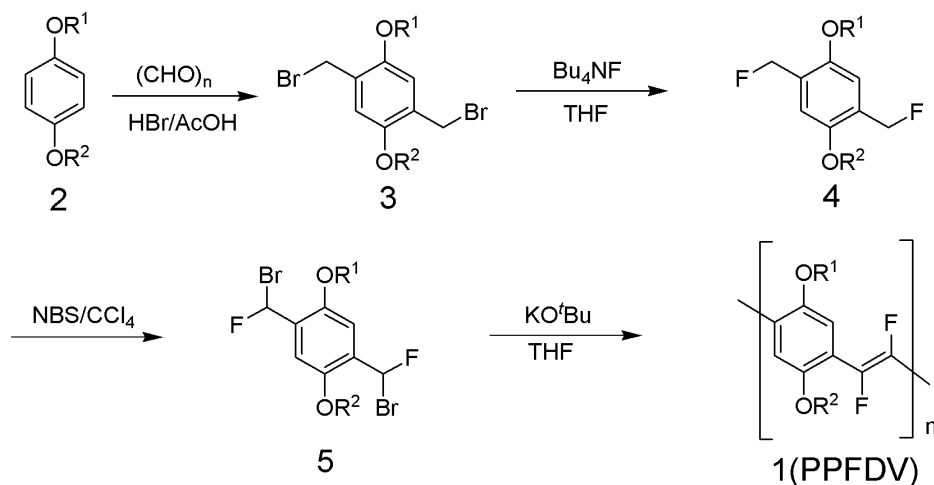
<42>

<43> 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기이며, 상기 알킬기 또는 아릴기는 산소, 황 또는 인으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함할 수 있으며, 상기 아릴기는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기 및 플루오르기가 하나 이상 더 치환될 수 있고, n은 양의 정수이다.

<44> 상기 화학식 1에서 비닐리덴기에 치환된 불소는 C-F결합을 통해 C-H 결합보다 열적, 화학적으로 안정하며, 비편 재화된 오비탈들의 전자밀도를 보다 낮추어 HOMO의 에너지 준위를 안정화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 상기의 원리를 이용하여, 폴리(페닐렌 비닐렌) 유도체의 HOMO 에너지 준위를 낮춤으로써 양자점 발광소자의 단점인 정공전달층과 양자점의 HOMO에너지 준위차를 줄여 보다 효과적인 정공의 주입이 가능하게 할 수 있다.

<45> 한편, 대한민국 공개특허 제 2003-0011489호에는 상기 화학식 1의 화합물이 개시되어 있지만, 상세한 물리적/광학적 특성에 관한 설명이 없고, 이외의 어떠한 문헌에도 보고되지 않은 새로운 구조의 화합물로서 본 발명에서 반응식 1에 도시된 바와 같이 손쉬운 방법으로 합성하였다.

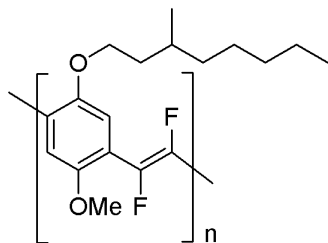
<46> [반응식 1]



<47>

<48> 화합물 2의 디페녹시 유도체에 브로모메틸화 반응 후, 브롬을 불소로 치환하고, NBS를 이용해 다시 브롬화 반응하여 최종 단량체인 5 화합물을 제조한 후, 얻어진 단량체를 *t*-BuOK 존재 하에서 중합하여 불소화된 폴리(페닐렌비닐렌) 유도체 (PPFDV)를 제조하였다.

<49> 상기 반응식을 통해 중합된 고분자인 하기 구조의 MDMO-PPDFV의 물리적/광학적 특성을 분석하였다.



MDMO-PPDFV

<50>

<51> 먼저, 중합체의 분자량은 중합시 사용되는 용매와 중합시간, 중합온도를 변화시킴으로써 질량평균 분자량으로 수천 ~ 수십만의 범위로 다양하게 얻을 수 있었다. UV/visible 분광기를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 358nm에서 흡수밴드가 있었다. 또한, 358nm의 광을 조사하여 측정한 PL 스펙트럼에서는 543nm에서 발광밴드를 보여 주었으며, 그 결과는 도 10에서 보는 바와 같다.

<52> MDMO-PPV의 박막상태에서의 PL 발광파장은 600nm정도인데, 이중결합에 불소를 도입한 경우, 543nm로 약 57nm정도 단파장으로 이동한 하였으며, 도 11에서와 같이 CV (Cyclic Voltameter)를 이용하여 이온화 준위를 측정하고, UV 흡수스펙트럼상의 band edge를 통해 band gap을 측정하여 HOMO/LUMO 각각의 에너지 준위가 -5.88eV와 -3.04eV로서 MDMO-PPV의 -5.33eV와 -2.97eV대비 낮아진 것을 도 12를 통하여 알 수 있다.

<53> 본 발명에 따른 양자점 발광소자 채용된 CdSe/ZnS 코어-셸(core-shell) 나노입자 양자점은 MIT의 M.G. Bawendi 그룹에서 제안한 방법을 이용하여 합성하였다. (C.B. Murray, D.J. Morris, and M.G. Bawendi, *J Am Chem Soc*, **1993**, *115*, 8706) 합성된 양자점은 클로로포름 용매 중에서 466 nm의 빛으로 여기시키면 543 nm의 빛을 발광한다.

<54> 이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<55> [실시예]

<56> 친화도 준위: 이온화 포텐셜과 에너지 갭의 차이로부터 산출했다.

<57> 이온화 포텐셜은 대기하 광전자 분광장치(리켄계기(주)사 제품: AC-1)를 이용하여 측정했다. 구체적으로는, 재료에 광을 조사하고, 그 때에 전하 분리에 의해서 생기는 전자량을 측정하는 것에 의해 측정했다. 에너지 갭은 벤젠중의 흡수 스펙트럼의 흡수단에서 측정했다. 구체적으로는, 가시·자외 분광광도계(시마즈)를 이용하여, 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 스펙트럼이 나오기 시작하는 파장으로부터 산출했다.

<58> [합성예 1] MDMO-PPDFV의 합성

<59> (1) 3,7-디메틸옥틸 4-메틸벤젠설포네이트 (3,7-dimethyloctyl 4-methylbenzenesulfonate)의 합성

<60> 질소대기 하에서 피리딘 30ml에 6.08g (38.4mmol)의 3,7-디메틸옥탄-1-올 (dimethyloctan-1-ol)을 녹인 후 4-메틸벤젠-1-설포닐 클로라이드 (4-methylbenzene-1-sulfonyl chloride, 7.93g, 41.6mmol)를 첨가하여 -5℃ 하에서 3시간 동안 교반한다. 소량의 물을 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 실온으로 복귀시키고 분별깔때기를 이용하여 diethyl ether로 추출한다. 분리된 유기층을 60mL의 5몰 황산수용액으로 두 번에 나누어 씻어준다. 그리고 30ml의 물로 다시 두 번 씻어준 후, 마지막으로 NaHCO₄ 수용액(30ml)로 씻어주어 남은 황산을 중화시킨다. MgSO₄를 이용해 수분을 제거하고, 감압 하에서 용매를 제거하면 최종 생성물인 밝은 노란색 액체상의 3,7-디메틸옥틸 4-메틸벤젠설포네이트를 11.13g (수득율: 97.1%)을 얻을 수 있다.

<61> ¹H NMR (300Mhz CDCl₃) δ 7.78 (ArH, d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.36 (ArH, d, 2H, J = 9.0 Hz), 4.06 (-OCH₂-, t, 2H), 2.45 (-OCH₃, s, 3H), 1.65 - 1.45 (m, 4H), 1.20 - 1.09 (m, 6H), 0.87 - 0.79 (m, 9H).

<62> (2) 1-(3,7-디메틸옥틸옥시)-4-메톡시페놀 [1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxyphenol]의 합성

<63> 질소대기 하에서 5.0g (40.28 mmol)의 4-메톡시페놀 (4-methoxyphenol)과 12.33g (41.32mmol)의 3,7-디메틸옥틸 4-메틸벤젠설포네이트 (3,7-dimethyloctyl 4-methylbenzenesulfonate)와 6.9g (50.0mmol)의 탄산칼륨 (K₂CO₃)과 0.75g(2.32mmol)의 TBAB (tetrabutyl ammonium bromide)를 2-부탄온 (2-butanone, 30ml)에 녹인 후,

80℃에서 16시간 동안 교반한다. 반응완료 후, 상온으로 복귀 시키고 여과하여 찌꺼기를 제거하고 반응 용매인 2-부탄올을 감압 하에서 제거한다. 순수하지 않은 생성물을 에틸 초산염 (ethyl acetate)로 추출하여 용매를 제거하면 순수한 1-(3,7-디메틸옥틸옥시)-4-메톡시페놀을 10.1g (95.1%)를 얻는다.

<64> ^1H NMR (300Mhz CDCl_3) δ 6.83 (ArH, s, 4H), 3.92 ($-\text{OCH}_2-$, t, 2H), 3.76 ($-\text{OCH}_3$, s, 3H), 1.65 - 1.45 (m, 4H), 1.20 - 1.09 (m, 6H), 0.87 - 0.79 (m, 9H)

<65> (3) 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene의 합성

<66> 질소기류 하에서 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxyphenol 12.0g(45.4mmol)과 paraformaldehyde 2.77g(92.2mmol)과 HBr 33wt%(acetic acid) 16.7ml(92.2mmol)를 acetic acid(30ml)에 첨가하여 70℃에서 2시간 동안 교반한다. 반응 완료 후 반응물을 차가운 물 200ml에 붓고 고체 생성물을 석출 시킨다. filter하여 생성물을 수집하여 분별깔때기를 이용하여 chloroform과 물로 추출하여 유기층을 분리한다. 순수하지 않은 고체생성물은 재결정하여 정제한다. 최소량의 chloroform에 녹여 methanol 300ml에 천천히 부어 흰색의 순수한 생성물을 석출시킨다. filter하여 희색 고체를 수집하여 진공건조기에서 30℃로 하루 동안 건조하면 최종 결과물 11.1g(54.3%)가 얻어진다.

<67> ^1H NMR (300Mhz $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ 6.92 (ArH, s, 2H), 4.63 [$-(\text{CH}_2\text{Br})_2$, s, 4H], 4.01 ($-\text{OCH}_2-$, t, 2H), 3.85 ($-\text{OCH}_3$, s, 3H), 1.65 - 1.45 (m, 4H), 1.20 - 1.09 (m, 6H), 0.87 - 0.79 (m, 9H).

<68> (4) 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2,5-bis(fluoromethyl)-4-methoxybenzene의 합성

<69> 질소기류 하에서 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene 18.0g(40.0mmol)을 THF 30ml에 녹여 solution 상태에서 THF에 녹아 있는 1M TBAF(tetrabutyl ammonium fluoride) 100.0ml(100.0mmol)를 첨가 후 50℃에서 24시간 동안 교반한다. 반응 완료 후 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거한다. 남은 반응물은 50ml의 hexane에서 1시간 동안 교반 후 생성되는 고체 상태의 부 반응물을 필터하여 제거한다. hexane에 녹아 있는 반응물은 flash column chromatography(SiO_2 hexane 100%)를 통해 불순물을 제거하면 순수한 결과물 9.1g(69.2%)이 얻어진다.

<70> ^1H NMR (300Mhz $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm): 6.95 (ArH, s, 2H), 5.54 ($-(\text{CH}_2\text{F})_2$, d, 4H, $J=48\text{Hz}$), 3.99 ($-\text{OCH}_2-$, t, 2H), 3.83, ($-\text{OCH}_3$, s, 3H), 1.65 - 1.45 (m, 4H), 1.20 - 1.09 (m, 6H), 0.87 - 0.79 (m, 9H).

<71> (5) 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2,5-bis(bromofluoromethyl)-4-methoxybenzene의 합성

<72> 질소기류 하에서 CCl_4 (100ml)에 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2,5-bis(fluoromethyl)-4-methoxybenzene 9.1g(27.71mmol)과 NBS(N-bromosuccinimide) 10.0g(55.50mmol)을 첨가하고 300W의 light source를 조사하며 3시간 동안 교반한다. 반응완료 후 filter 하여 succinimide를 제거하고 필터 후 수집된 용액을 flash column chromatography(SiO_2 hexane 100%)을 통해 불순물을 제거하고 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거 순수한 결과물 9.2g(68.2%)이 얻어진다.

<73> ^1H NMR (300Mhz $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm): 7.71 ($-(\text{CHBrF})_2$, d, 2H, $J=48\text{Hz}$), 7.14 (ArH, s, 1H), 4.07 ($-\text{OCH}_2-$, t, 2H), 3.90 ($-\text{OCH}_3$, s, 2H), 1.65 - 1.45 (m, 4H), 1.20 - 1.09 (m, 6H), 0.87 - 0.79 (m, 9H).

<74> (6) Poly(methoxy dimethyloctyl p-phenylenedifluorovinylene) MDMO-PPDFV의 중합

<75> 질소기류 하에서 단량체 1-(3,7-dimethyloctyloxy)-2,5-bis(bromofluoromethyl)-4-methoxybenzene 9.2g(18.92mmol)를 THF(terahydrofuran) 200ml에 녹여 교반하고 40℃를 유지한다. potassium t-butoxide 13.8g(122.97mmol)를 THF에 약간의 열을 가하여 녹인 후 1시간에 걸쳐 dropping funnel을 이용하여 첨가한다. 첨가 완료 후 40℃에서 6시간 동안 교반 후 상온에서 24시간 동안 반응을 지속시킨다. 반응 완료 후 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거하여 최소량의 THF에 반응물이 녹아 있는 상태에서 methanol 1L에 천천히 부어 노란색의 고체상태의 결과물을 석출 시킨다. filter하여 용매를 제거하고 vacumn oven 30℃에서 24시간 동안 건조하여 2.8g (45.3%)의 MDMO-PPDFV를 얻는다.

<76> ^1H NMR (300Mhz $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm): 6.5 - 7.5 (ArH, br m, 2H), 4.2 - 3.3 ($-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_3$, br m, 5H), 2.2 -

0.7 (aliph H, br m, 19H).

<77> [합성예 2] CdSe/ZnS core-shell 나노입자 양자점의 합성

<78> 50 g의 TOPO (Tri-n-octylphosphine oxide)를 반응기에 넣고 진공펌프로 1 torr정도 까지 감압하며 약 200 °C에서 20분간 건조하고, 아르곤 가스로 충분히 치환한후, 300 °C까지 승온한다. 글로브박스에서 1 mL (13.35 mmol)의 디메틸카드뮴 (Me_2Cd)을 25 mL의 TOP (Tri-n-octylphosphine)에 녹여 준비한다. 또 다른 용기에 10 mL의 1 몰 TOPSe 용액 (10 mmol)을 15 mL의 TOP에 섞어 준비한다. 두 용기의 용액을 서로 섞은 후, 50 mL 주사기에 준비한다. 반응기의 가열을 멈추고 격렬하게 교반하며, 글로브박스에서 꺼낸 주사기의 용액을 고무마개를 통해 재빠르게 주입하면 반응혼합물이 440-450 nm의 빛을 흡수하여 진한 황적색으로 변한다. 이때, 반응온도가 180 °C까지 떨어지는데, 가열을 계속하여 230-260 °C로 서서히 승온한다. 5분에서 10분 간격으로 반응 혼합물을 소량씩 채취하여 흡수 스펙트럼을 통해 양자점의 크기증가를 관찰하다가 적절한 크기가 되면, 반응온도를 조절하여 입도분포를 맞춘다. 반응온도는 입도의 분포가 넓어짐에 따라 낮아지고, 입자의 크기 증가가 멈추게 되면 올라간다. 이때, 원하는 영역에서의 흡수특성이 관찰되면 cannula를 이용해 vial로 옮겨 보관하고, 이러한 일련의 과정을 통해 15~115.8 Å 크기의 직경을 갖는 나노입자를 제조할 수 있다.

<79> [실시예 1]

<80> 잘 세척된 ITO 유리 기판을 UV/오존을 이용하여 60분간 처리한 후, Bayer 사의 Baytron P (PEDOT-PSS, 폴리스티렌 술폰산으로 도핑된 폴리에틸렌 디옥사이드 티오펜, AI 4083)를 스핀코터를 이용하여 약 4,000 rpm에서 30초간 유지한 후 200 °C에서 10분 간 건조하여 약 40 nm의 두께를 갖는 박막을 형성하였다. 상기 합성예를 통해 제조된 MDMO-PPDFV를 o-디클로로벤젠에 약 3 mg/mL의 농도로 용해한 후, CdSe 양자점 (593 nm 발광)을 2 wt%의 농도가 되게 혼합하여 6 시간 이상 교반한 후, 이 혼합용액을 상기의 PEDOT-PSS가 코팅된 ITO 유리기판상에 스핀코터를 이용하여 5,000 rpm에서 60 초 동안 코팅하고 90 °C에서 10분간 건조하여 두께 40nm의 박막을 형성하였다. 이렇게 유기막이 코팅된 기판을 진공증착기로 옮겨 2×10^{-6} torr의 진공하에서 Alq3를 초당 2Å의 속도로 25 nm 증착하고, 8 Å의 LiF와 1300 Å의 Al을 증착하였다. 소자를 질소박스로 옮겨 흡습용 게터를 붙인 유리 덮개로 encapsulation하였다.

<81> [실시예 2]

<82> PEDOT-PSS가 코팅된 후, α-NPD를 클로로포름에 녹여 25 nm의 두께로 코팅하고, MDMO-PPDFV/양자점을 15 nm 두께로 코팅한 것을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

<83> [실시예 3]

<84> MDMO-PPDFV/양자점 층 위에 10 nm 두께의 TAZ를 진공증착한 것을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

<85> [실시예 4]

<86> MDMO-PPDFV/양자점 층 위에 10 nm 두께의 TAZ를 진공증착한 것을 제외하면 실시예 2에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

<87> [실시예 5]

<88> MDMO-PPDFV를 o-디클로로벤젠에 녹여 40 nm의 두께로 코팅한 후, 양자점을 헥산용매에 녹여 9nm 두께로 코팅한 것을 제외하면, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

<89> [실시예 6]

<90> MDMO-PPDFV를 o-디클로로벤젠에 녹여 15 nm의 두께로 코팅한 후, 양자점을 헥산용매에 녹여 코팅한 것을 제외하면, 실시예 2에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

<91> [실시예 7]

<92> MDMO-PPDFV를 o-디클로로벤젠에 녹여 15 nm의 두께로 코팅한 후, 양자점을 헥산용매에 녹여 코팅한 것을 제외하면, 실시예 3에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

<93> [실시예 8]

<94> MDMO-PPDFV를 o-디클로로벤젠에 녹여 15 nm의 두께로 코팅한 후, 양자점을 헥산용매에 녹여 코팅한 것을 제외

하면, 실시예 4에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[비교예]

MDMO-PPDFV 대신에 α -NPD를 5mg/mL의 농도로 클로로포름에 녹인 것을 제외하면 실시예 1에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[실시예 9]

상기 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예로부터 제조된 발광소자의 휘도와 색도좌표, 및 발광효율을 측정하여 표 1에 나타내었다. 휘도와 색도좌표 CIE1931의 x , y 는 분광 방사 휘도계 (Spectrascan PR-650, Photoresearch)에 의해 측정했다. 발광 효율 (L/J)은 휘도와 전류 밀도의 비로서 소스 측정 장치 (SOURCE MEASURE UNIT) 2400 [케이스레이(KEITHLEY) 제]을 이용하여 전류와 전압을 측정하는 동시에, 분광 방사 휘도계로써 휘도를 측정하여, 전류치와 발광 면적으로부터 전류 밀도를 계산하여, L/J를 산출했으며, 전력 변환 효율 η 은 이하의 계산식에 의해서 산출했다.

$$\eta = \pi \times (L/J)/V$$

(상기 식에서, π 는 원주율, L/J는 발광효율이며, V는 전압이다)

[표 1]

발광소자	$\lambda_{\max}$	외부양자효율	CIE
실시예 1	608 nm	0.12%	0.51, 0.45
실시예 2	604 nm	0.15%	0.53, 0.43
실시예 3	610 nm	0.31%	0.59, 0.42
실시예 4	608 nm	0.48%	0.59, 0.43
실시예 5	610 nm	0.19%	0.56, 0.47
실시예 6	608 nm	0.28%	0.57, 0.45
실시예 7	610 nm	0.44%	0.55, 0.49
실시예 8	608 nm	0.58%	0.59, 0.41
비교예	608 nm	0.00083%	0.41, 0.42

상기 표 1에서 알 수 있는바와 같이 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 외부 양자 효율은 MDMO-PPDFV 대신에 α -NPD를 사용한 것에 비하여 월등히 높은 것을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 HOMO 준위가 -5.5eV보다 낮은 정공이동보조층을 이용한 양자점 발광소자의 경우, 양자점의 HOMO준위와 정공전달층의 HOMO준위의 차이를 줄여 보다 우수한 특성의 발광소자를 제공할 수 있으며, 이렇게 제조된 발광소자는 양자점의 높은 양자효율과 무기입자로서의 우수한 신뢰성으로 인해 기존의 유기전계발광소자 (OLED)와 비교하여 보다 높은 효율과 소자수명을 가질 것으로 기대되어 다양한 디스플레이에 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

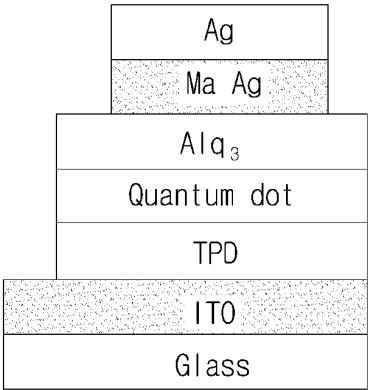
도 1은 종래의 양자점 발광소자 구조의 모식도(a) 및 종래의 발광소자의 각 층별 HOMO/LUMO 에너지 준위(b)를 도시한 것이며,

도 2 내지 도 5는 활성층으로서 상기 p-형 유기반도체 화합물 매트릭스에 양자점이 도핑된 양자점 발광소자이고,

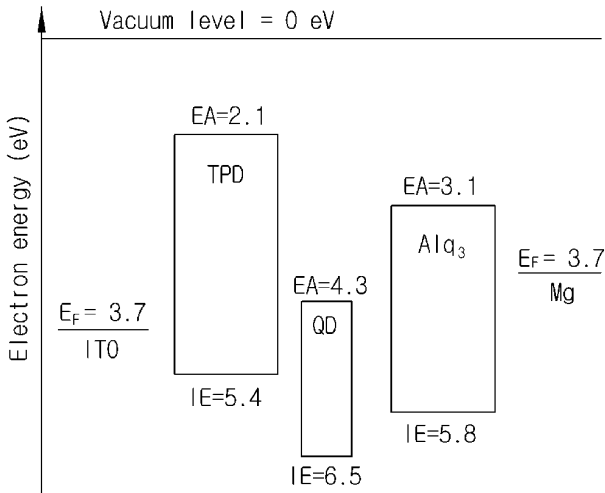
- <3> 도 6 내지 도 9는 활성층으로서 상기 캐소드 방향으로 상기 p-형 유기반도체 화합물 층상에 양자점 층이 적층된 양자점 발광소자이며,
- <4> 도 10은 본 발명에서 채용된 MDMO-PPDFV의 UV 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼이고,
- <5> 도 11은 본 발명에서 채용된 MDMO-PPDFV의 CV (cyclic voltamogram)이며,
- <6> 도 12는 본 발명에서 채용된 MDMO-PPDFV의 HOMO/LUMO 에너지 준위를 MDMO-PPV와 비교한 것이고,
- <7> 도 13는 본 발명에서 채용된 CdSe 나노입자의 PL 스펙트럼이며,
- <8> 도 14는 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 전류-전압 곡선이고,
- <9> 도 15는 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 각 층별 HOMO/LUMO 에너지 준위를 설명한 것이다.
- <10> <도면의 주요 부호에 대한 설명>
- <11> 1: 유리 혹은 고분자로 제조된 기판
- <12> 2: ITO 또는 기타 투명전극 층
- <13> 3: 정공주입층
- <14> 4: 정공전달층
- <15> 5: 양자점의 발광층
- <16> 6: 전자전달층
- <17> 7: 전자주입층
- <18> 8: 양극으로 Al, Ca, Ag, Mg 등의 알칼리 금속 박막층
- <19> 9: 정공이동보조층 (HOMO준위가 -5.5eV 이하인 정공이동 특성이 양호한 유기박막층)
- <20> 10: 정공/엑시톤 저지층
- <21> (5+9) : 활성층

도면

도면1

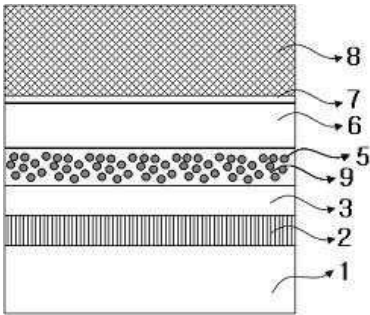


(a)

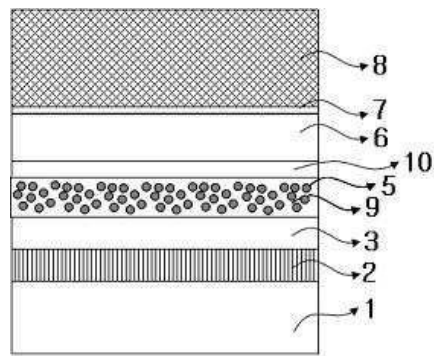


(b)

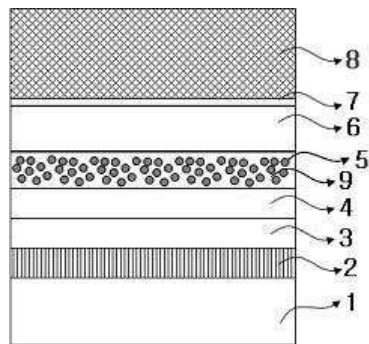
도면2



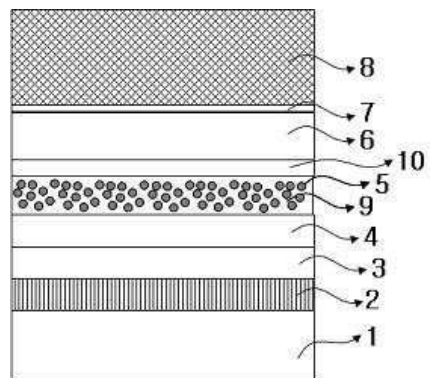
도면3



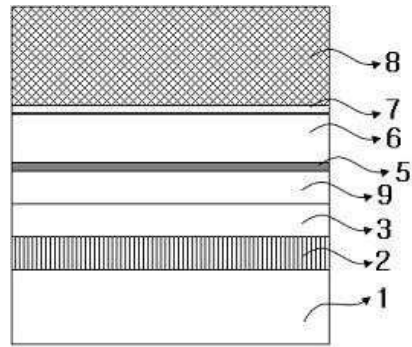
도면4



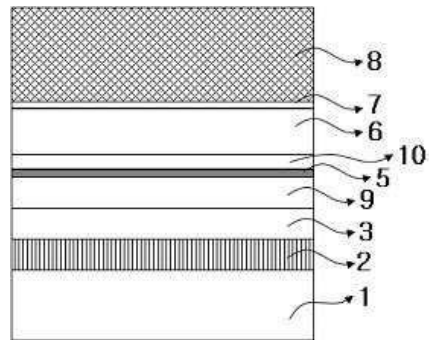
도면5



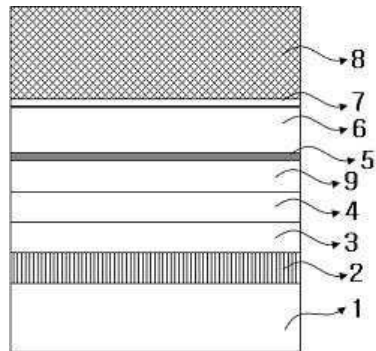
도면6



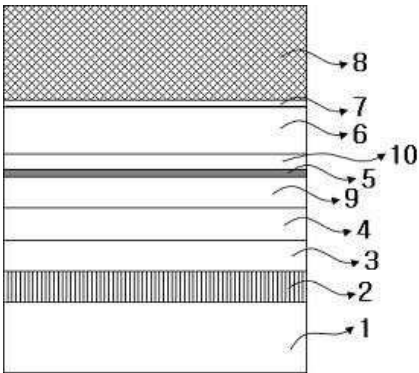
도면7



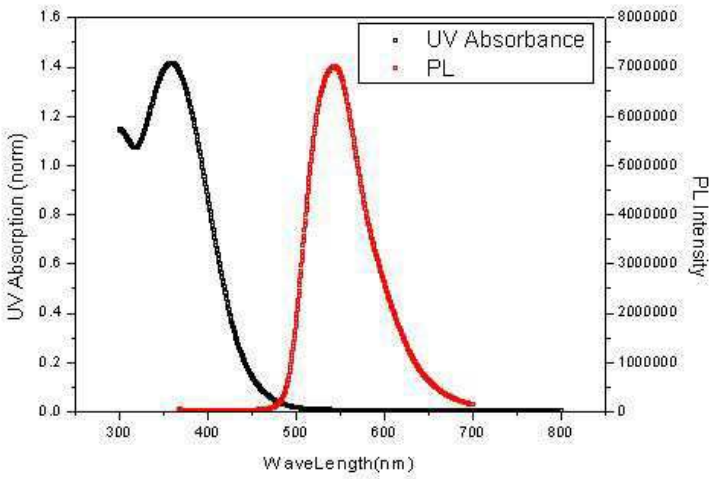
도면8



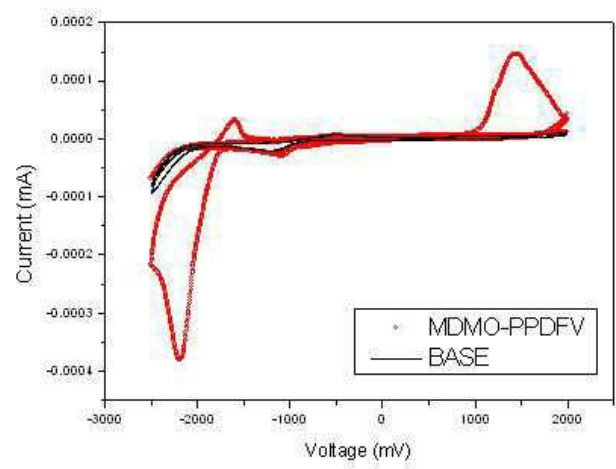
도면9



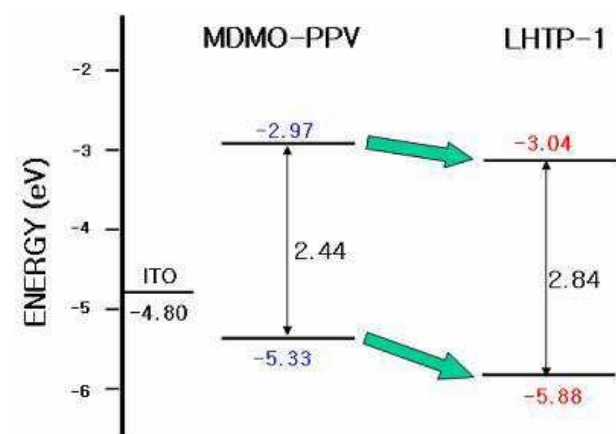
도면10



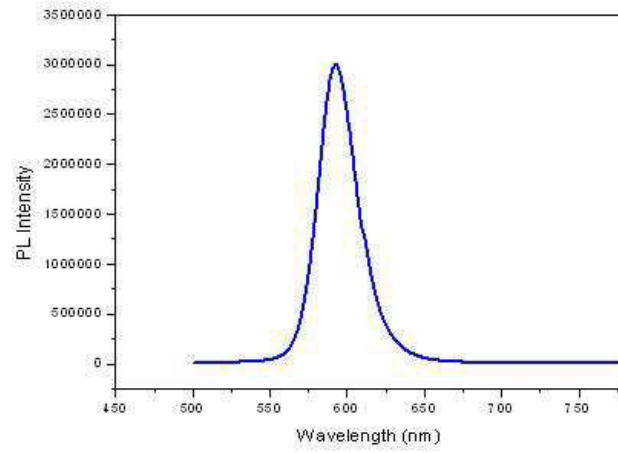
도면11



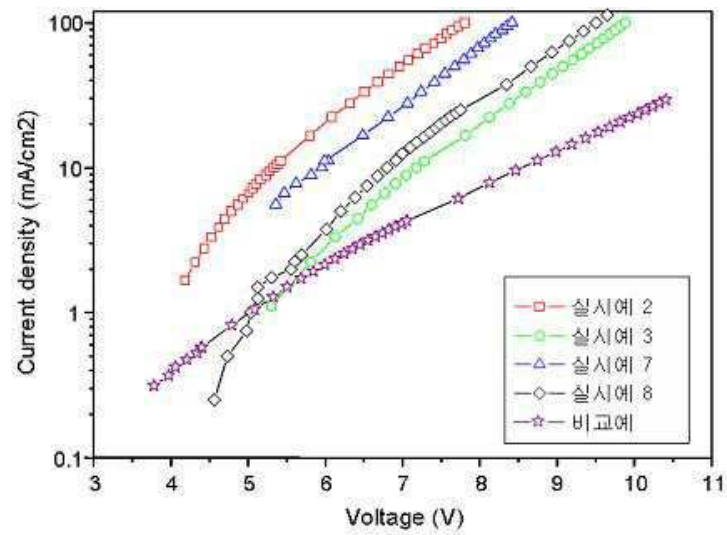
도면12



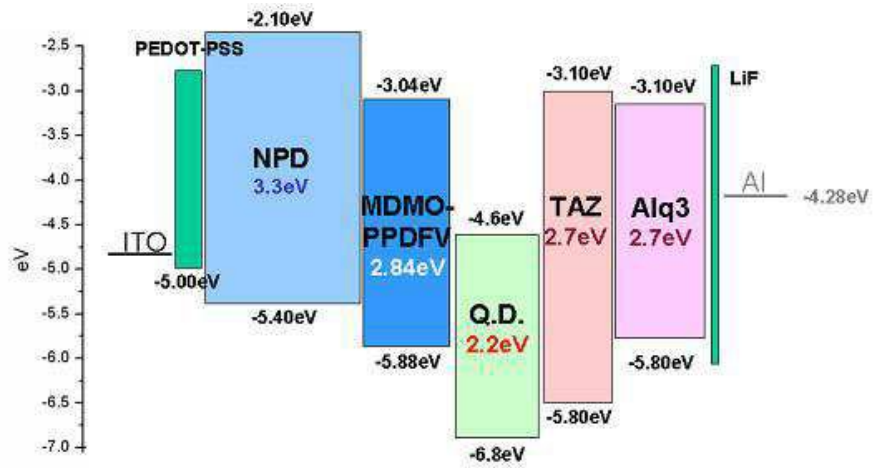
도면13



도면14



도면15



专利名称(译)	量子点发光器件使用低HOMO能级有机半导体材料		
公开(公告)号	KR100764847B1	公开(公告)日	2007-10-09
申请号	KR1020060028205	申请日	2006-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	韩国化学研究所		
申请(专利权)人(译)	韩国化工研究院技术		
当前申请(专利权)人(译)	韩国化工研究院技术		
[标]发明人	YOON SUNG CHEOL 윤성철 LIM JONG SUN 임종선 LEE JAE WANG 이재왕 KIM CHANG GYOUN 김창균 CHUNG TAEK MO 정택모 CHOI YOUNG MIN 최영민 KONG KI JEONG 공기정 RYU BEYONG HWAN 류병환		
发明人	윤성철 임종선 이재왕 김창균 정택모 최영민 공기정 류병환		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5004 H01L51/502		
代理人(译)	昌熙园		
其他公开文献	KR1020070097255A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及量子点发光，其有效地注入空穴并且增加具有基础HOMO能级的p型有机半导体化合物，其量子点光的发射效率高于包含物。并且它包括根据本发明的阳极：p型有机半导体化合物，其中活性层是HOMO的能级，它包括阴极，并且在阳极和阴极之间配备的活性层是-5.5eV或更低。和量子点。量子点光发射，空穴转移牺牲层，氟化物聚（亚苯基亚乙烯基），HOMO。

