



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0106824
(43) 공개일자 2019년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5036 (2013.01)

H01L 51/502 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0027401

(22) 출원일자 2019년03월11일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020180028318 2018년03월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

김태형

서울특별시 서초구 바우피로 91, 106동 505호 (양재동, 우성아파트)

장은주

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 409동 902호 (권선동, 수원아이파크시티아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 28 항

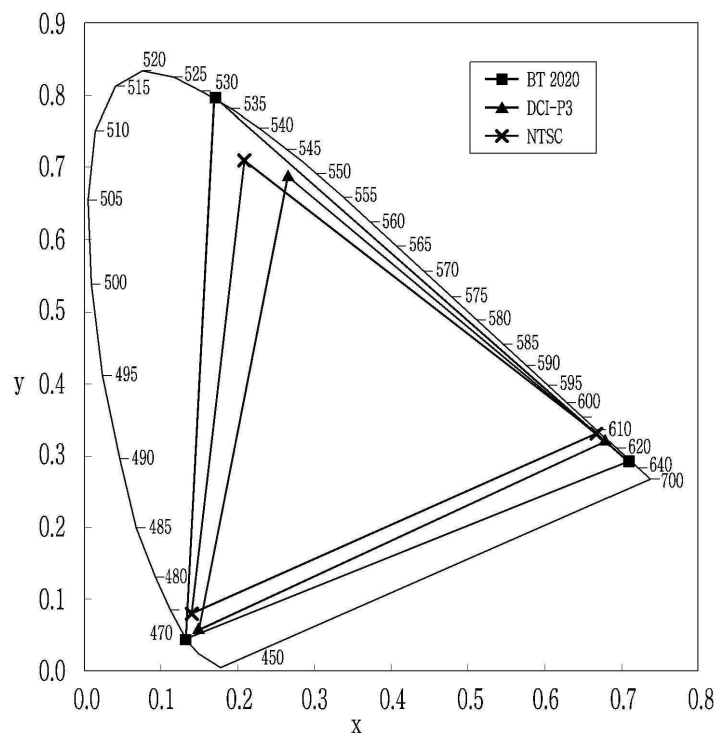
(54) 발명의 명칭 전계발광 표시 장치

(57) 요약

적색 화소, 녹색 화소, 및 청색 화소를 포함하는 전계 발광(EL) 표시 장치가 제공된다. 상기 장치는, 서로 마주 보는 제1 전극과 제2 전극; 그리고, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되고, 복수개의 양자점을 포함하며, 카드뮴을 포함하지 않는 양자점 발광층을 포함하고, 상기 양자점 발광층은, 상기 적색 화소 내에 배치된 적

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



색 발광층, 상기 녹색 화소 내에 배치된 녹색 발광층, 및 상기 청색 화소 내에 배치된 청색 발광층을 포함하고, 상기 적색 발광층은, 복수개의 적색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 적색 화소가, 627 nm 내지 640 nm 의 범위에서 전계 발광(EL) 피크 파장 및 42 nm 이하의 반치폭을 나타내며, 상기 녹색 발광층은, 복수개의 녹색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 녹색 화소가 525 nm 내지 536 nm 의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 39 nm 이하의 반치폭을 나타내며, 상기 청색 발광층은, 복수개의 청색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 청색 화소가 440 nm 내지 460 nm 의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 33 nm 이하의 반치폭을 나타내며, 향상된 색재현율을 가진다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 51/5088 (2013.01)

(72) 발명자

정대영

경기도 수원시 영통구 웰빙타운로 19, 8203동 203호 (이의동, 한양수자이나파트)

김용욱

경기도 용인시 수지구 성북2로 174, 111동 1704호 (성북동, 성동마을수지자이나파트)

원유호

서울특별시 서초구 신반포로 270, 133동 1203호 (반포동, 반포자이나파트)

조열

경기도 수원시 영통구 매봉로 20, 106동 1404호 (매탄동, e-편한세상아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

적색 화소, 녹색 화소, 및 청색 화소를 포함하는 전계 발광(EL) 표시 장치로서, 상기 장치는,

서로 마주보는 제1 전극과 제2 전극; 그리고,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되고, 복수개의 양자점을 포함하며, 카드뮴을 포함하지 않는 양자점 발광층을 포함하고,

상기 양자점 발광층은, 상기 적색 화소 내에 배치된 적색 발광층, 상기 녹색 화소 내에 배치된 녹색 발광층, 및 상기 청색 화소 내에 배치된 청색 발광층을 포함하고,

상기 적색 발광층은, 복수개의 적색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 적색 화소가, 627 nm 내지 640 nm 의 범위에서 전계 발광(EL) 피크 파장 및 42 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

상기 녹색 발광층은, 복수개의 녹색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 녹색 화소가 525 nm 내지 536 nm 의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 39 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

상기 청색 발광층은, 복수개의 청색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 청색 화소가 440 nm 내지 460 nm 의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 33 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 89% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 66% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 94% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 72% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 적색 화소가, 36 nm 이하의 반치폭을 나타내고,

상기 녹색 화소가, 37 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

상기 청색 화소가, 30 nm 이하의 반치폭을 나타내는 전계 발광 표시 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 적색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 인듐(In), 인(P), 및 선택에 따라 아연(Zn)을 포함하는 코어 및, 상기 코어의 표면에 배치되고 아연, 황, 및 선택에 따라 셀레늄을 포함하는 쉘을 가지는 반도체 나노결정 입자인 전계 발광 표시 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 반도체 나노결정 입자는 크기가 5 nm 이상 및 15 nm 이하인 전계 발광 표시 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 녹색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 인듐(In), 인(P), 및 선택에 따라 아연(Zn)을 포함하는 코어 및, 상기 코어의 표면에 배치되고 아연, 황, 및 선택에 따라 셀레늄을 포함하는 셸을 가지는 반도체 나노결정 입자인 전계 발광 표시 장치.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 반도체 나노결정 입자는 크기가 6 nm 이상 및 15 nm 이하인 전계 발광 표시 장치.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 청색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 아연, 텔루리움, 및 셀레늄을 포함하는 반도체 나노결정 입자이고,

상기 텔루리움의 함량은 상기 셀레늄의 함량보다 작고,

상기 반도체 나노결정 입자는, 아연, 텔루리움, 및 셀레늄을 포함하는 제1 반도체 물질을 포함하는 코어 및 상기 코어의 적어도 일부 위에 배치되고 상기 제1 반도체 물질과 다른 조성을 가지는 제2 반도체 물질을 포함하는 셸을 가지는 전계 발광 표시 장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 반도체 나노결정 입자에서, 상기 셀레늄에 대한 상기 텔루리움의 몰 비는 0.05 이하인 전계 발광 표시 장치.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 반도체 나노결정 입자에서, 상기 아연의 함량은 상기 셀레늄의 함량보다 큰 전계 발광 표시 장치.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 반도체 나노결정 입자에서, 상기 아연에 대한 상기 텔루리움 몰 비는 0.03 이하인 전계 발광 표시 장치.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 제1 반도체 물질은 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ (여기서, x는 0 보다 크고 0.05 이하임) 를 포함하는 전계 발광 표시 장치.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 제2 반도체 물질은, 아연, 셀레늄, 및 황을 포함하는 전계 발광 표시 장치.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 반도체 나노결정 입자의 크기는 8 nm 이상이고 30 nm 이하인 전계 발광 표시 장치.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 장치는, 적색광의 피크 외부 양자 효율 (peak external quantum efficiency)이 2% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 장치는, 녹색광의 피크 외부 양자 효율이 2% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 장치는, 청색광의 피크 외부 양자 효율이 2% 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 장치는, 적색광의 최대 휘도(maximum brightness)가 200 cd/m^2 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 장치는, 녹색광의 최대 휘도가 300 cd/m^2 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 장치는, 청색광의 최대 휘도가 300 cd/m^2 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 제1 전극과 상기 양자점 발광층 사이 및 상기 제2 전극과 상기 양자점 발광층 사이 중 적어도 하나에 전하 보조층을 포함하는 전계 발광 표시 장치.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 제1 전극은 애노드를 포함하고,

상기 제1 전극과 상기 양자점 발광층 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 차단층, 또는 이들의 조합을 포함하고,

상기 제2 전극은 캐소드를 포함하고,

상기 제2 전극과 상기 양자점 발광층 사이에 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 차단층, 또는 이들의 조합을 포함하는 전계 발광 표시 장치.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 정공 수송층은 poly[9,9-dioctylfluorene-co-N-[4-(butylphenyl)-di-phenylamine] (TFB)를 포함하고, 상기 TFB는 중량평균 분자량이 5만 이상인 전계 발광 표시 장치.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 전자 수송층 및 상기 전자 주입층 중 적어도 하나는, ET204:Liq, Liq, 아연 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전계 발광 표시 장치.

청구항 27

제23항에 있어서,

상기 전하 보조층은, poly-[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN)를 포함하지 않는 전계 발광 표시 장치.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 전하 보조층은, 공액 고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte)를 포함하지 않는 전계 발광 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전계발광 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양자점을 포함한 전계 발광 소자는 표시 장치들에 이용될 수 있다. 광 방출은 전압의 인가에 의해 유도될 수 있고, 디바이스에 포함된 층들 간의 여기된 전하의 방사 재조합에 의해 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 구현예는 무카드뮴 양자점들을 포함하고 향상된 색재현율을 구현할 수 있는 양자점 기반의 전계 발광 표시 장치에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 일 구현예에서, 전계발광 표시소자는 적색 화소, 녹색 화소, 및 청색 화소를 포함하되, 상기 장치는,

[0005] 서로 마주보는 제1 전극과 제2 전극; 그리고,

[0006] 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되고, 복수개의 양자점을 포함하며, 카드뮴을 포함하지 않는 양자점 발광층을 포함하고,

[0007] 상기 양자점 발광층은, 상기 적색 화소 내에 배치된 적색 발광층, 상기 녹색 화소 내에 배치된 녹색 발광층, 및 상기 청색 화소 내에 배치된 청색 발광층을 포함하고,

[0008] 상기 적색 발광층은, 복수개의 적색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 적색 화소가, 627 nm 내지 640 nm 의 범위에서 전계 발광(EL) 피크 파장 및 42 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

[0009] 상기 녹색 발광층은, 복수개의 녹색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 녹색 화소가 525 nm 내지 536 nm 의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 39 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

[0010] 상기 청색 발광층은, 복수개의 청색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 청색 화소가 440 nm 내지 460 nm 의 범위

에서 전계 발광 피크 파장 및 33 nm 이하의 반치폭을 나타내며,

- [0011] 상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 89% 이상이다.
- [0012] 상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 66% 이상일 수 있다.
- [0013] 상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 94% 이상일 수 있다.
- [0014] 상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 72% 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 소자에서, 상기 적색 화소는, 36 nm 이하의 반치폭을 나타낼 수 있다.
- [0016] 상기 소자에서 상기 녹색 화소는, 37 nm 이하의 반치폭을 나타낼 수 있다.
- [0017] 상기 소자에서 상기 청색 화소는, 30 nm 이하의 반치폭을 나타낼 수 있다.
- [0018] 상기 적색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 인듐(In), 인(P), 및 선택에 따라 아연(Zn)을 포함하는 코어 및, 상기 코어의 표면에 배치되고 아연, 황, 및 선택에 따라 셀레늄을 포함하는 셸을 가지는 적색 발광 반도체 나노결정 입자일 수 있다.
- [0019] 상기 적색 발광 반도체 나노결정 입자는 크기가 5 nm 이상 및 30 nm 이하 (또는 15 nm 이하)일 수 있다.
- [0020] 상기 녹색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 인듐(In), 인(P), 및 선택에 따라 아연(Zn)을 포함하는 코어 및, 상기 코어의 표면에 배치되고 아연, 황, 및 선택에 따라 셀레늄을 포함하는 셸을 가지는 녹색 발광 반도체 나노결정 입자일 수 있다.
- [0021] 상기 녹색 발광 반도체 나노결정 입자는 크기가 6 nm 이상 및 30 nm 이하 (또는 15 nm 이하)일 수 있다.
- [0022] 상기 청색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 아연, 텔루리움, 및 셀레늄을 포함하는 청색 발광 반도체 나노결정 입자이고, 상기 텔루리움의 함량은 상기 셀레늄의 함량보다 작고, 상기 반도체 나노결정 입자는, 아연, 텔루리움, 및 셀레늄을 포함하는 제1 반도체 물질을 포함하는 코어 및 상기 코어의 적어도 일부 위에 배치되고 상기 제1 반도체 물질과 다른 조성을 가지는 제2 반도체 물질을 포함하는 셸을 가질 수 있다.
- [0023] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 상기 셀레늄에 대한 상기 텔루리움의 몰 비는 0.05 이하일 수 있다.
- [0024] 상기 반도체 나노결정 입자에서, 상기 아연의 함량은 상기 셀레늄의 함량보다 클 수 있다.
- [0025] 상기 반도체 나노결정 입자에서, 상기 아연에 대한 상기 텔루리움 몰 비는 0.03 이하일 수 있다.
- [0026] 상기 제1 반도체 나노결정 물질은 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ (여기서, x는 0 보다 크고 0.05 이하임) 를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 제2 반도체 나노결정 물질은, 아연, 셀레늄, 및 황을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자의 크기는 8 nm 이상 및 30 nm 이하일 수 있다.
- [0029] 상기 장치는, 적색 픽셀(광)의 피크 외부 양자 효율 (peak external quantum efficiency)이 2% 이상일 수 있다.
- [0030] 상기 장치는, 녹색 픽셀(광)의 피크 외부 양자 효율이 2% 이상일 수 있다.
- [0031] 상기 장치는, 청색 픽셀(광)의 피크 외부 양자 효율이 2% 이상일 수 있다.
- [0032] 상기 장치는, 적색픽셀(광)의 최대 휘도(maximum brightness)가 200 cd/m^2 이상일 수 있다.
- [0033] 상기 장치는, 녹색픽셀(광)의 최대 휘도가 300 cd/m^2 이상일 수 있다.
- [0034] 상기 장치는, 청색픽셀(광)의 최대 휘도가 300 cd/m^2 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 제1 전극과 상기 양자점 발광층 사이 및 상기 제2 전극과 상기 양자점 발광층 사이 중 적어도 하나에 전하 보조층을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 소자에서, 상기 제1 전극은 애노드를 포함하고,
- [0037] 상기 제1 전극과 상기 양자점 발광층 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 차단층, 또는 이들의 조합을 포함하고,

- [0038] 상기 제2 전극은 캐소드를 포함하고,
- [0039] 상기 제2 전극과 상기 양자점 발광층 사이에 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 차단층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 하나는 poly[9,9-dioctylfluorene-co-N-[4-(butylphenyl)-diphenylamine] (TFB)를 포함하고, 상기 TFB는 중량평균 분자량이 5만 이상일 수 있다.
- [0041] 상기 전자 수송층 및 상기 전자 주입층 중 적어도 하나는, ET204:Liq, Liq, ZnO, ZnMgO 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 전하 보조층은, poly-[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN)를 포함하지 않을 수 있다.
- [0043] 상기 전하 보조층은, 공액 고분자 전해질(conjugated polyelectrolyte)를 포함하지 않을 수 있다. 상기 전하 보조층은, (예컨대, N,N-디메틸아미노알킬기를 가지는) 공액 고분자전해질을 포함하지 않을 수 있다.

발명의 효과

- [0044] 중금속을 포함하지 않은 환경 친화적인 양자점 (예컨대, 비카드뮴계 양자점)을 포함한 전계 발광 표시 장치를 구현할 수 있으며, 일구현예에 따른 소자는, 전압 인가에 의해 규정된 최대 발광 피크 파장 및 반치폭을 가지며, 이로써 향상된 색재현율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은, CIE 색좌표도에서 DCI 기준의 색상 영역, NTSC 기준의 색상 영역, 및 BT2020 기준의 색상 영역을 나타낸 것이다.
- 도 2는, 비제한적인 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 3은, 비제한적인 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 4는 합성에 3-1에서 제조된 ZnTeSe 코어들의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 5는 합성에 3-2에서 제조된 청색 발광 반도체 나노결정 입자들의 투과전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 6은 합성에 3-2에서 제조된 청색 발광 반도체 나노결정 입자들의 TEM-EDX (원소 맵핑) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은, 실시예 2에서 정공 보조층을 위한 고분자 (TFB)의 분자량에 대한 소자의 EL 물성 변화를 나타낸 도이다.
- 도 8은 실시예 3에서 전자 보조층의 재료로서 Liq를 가지지 않는, n 타입 유기반도체를 ETL로 사용한 경우와 Liq를 가지는 n 타입 유기 반도체를 ETL 로서 사용한 경우의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 9는, 실시예 4에서 소자의 전압에 대한 전류 변화를 나타낸 도이다.
- 도 10은 실시예 4에서 소자의 휘도에 대한 외부 양자 효율 그래프를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 명세서 전체에서 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.
- [0047] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

- [0048] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.
- [0049] 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0050] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "치환"이란, 화합물 또는 해당 잔기가, 수소 대신, C1 내지 C30의 알킬기, C1 내지 C30의 알케닐기, C2 내지 C30의 알킬닐기, C6 내지 C30의 아릴기, C7 내지 C30의 알킬아릴기, C1 내지 C30의 알콕시기, C1 내지 C30의 헤테로알킬기, C3 내지 C30의 헤테로알킬아릴기, C3 내지 C30의 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C30의 사이클로알킬닐기, C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기, 할로젠(-F, -Cl, -Br 또는 -I), 히드록시기(-OH), 니트로기(-NO₂), 시아노기(-CN), 아미노기(-NRR') 여기서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기임), 아지도기(-N₃), 아미디노기(-C(=NH)NH₂), 히드라지노기(-NHNH₂), 히드라조노기(-N(NH₂)), 알데히드기(-C(=O)H), 카르바모일기(carbamoyl group, -C(O)NH₂), 티올기(-SH), 에스테르기(-C(=O)OR, 여기서 R은 C1 내지 C6 알킬기 또는 C6 내지 C12 아릴기임), 카르복실기(-COOH) 또는 그것의 염(-C(=O)OM, 여기서 M은 유기 또는 무기 양이온임), 술폰산기(-SO₃H) 또는 그것의 염(-SO₃M, 여기서 M은 유기 또는 무기 양이온임), 인산기(-PO₃H₂) 또는 그것의 염(-PO₃MH 또는 -PO₃M₂, 여기서 M은 유기 또는 무기 양이온임) 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0051] 여기서 탄화수소기라 함은, 탄소와 수소를 포함하는 기 (예컨대, 알킬, 알케닐, 알킬닐, 또는 아릴기 등)를 말한다. 탄화수소기는, 알칸, 알켄, 알킨, 또는 아렌으로부터 1개 이상의 수소원자의 제거에 의해 형성되는 1가 이상의 기일 수 있다. 탄화 수소기에서 하나 이상의 메틸렌은 옥사이드 잔기, 카르보닐 잔기, 에스테르 잔기, -NH-, 또는 이들의 조합으로 대체될 수 있다.
- [0052] 여기서 알킬이라 함은, 선형 또는 측쇄형의 포화 1가 탄화수소기 (메틸, 에틸, 헥실 등) 이다.
- [0053] 여기서 알케닐이라 함은, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 선형 또는 측쇄형의 1가의 탄화수소기를 말한다.
- [0054] 여기서 알킬닐이라 함은, 1개 이상의 탄소-탄소 3중결합을 가지는 선형 또는 측쇄형의 1가의 탄화수소기를 말한다.
- [0055] 여기서, 아릴이라 함은, 방향족기로부터 하나 이상의 수소가 제거됨에 의해 형성되는 기 (예컨대, 페닐 또는 나프틸기)를 말한다.
- [0056] 여기서 헤테로라 함은, N, O, S, Si, P, 또는 이들의 조합일 수 있는 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하는 것을 말한다.
- [0057] 여기서 족이라 함은 주기율표 상의 족(group)을 말한다.
- [0058] 본 명세서에서, 달리 정의되어 있지 않는 한, 반치폭은, 양자점의 전계 발광 스펙트럼에서 최대 발광 피크의 반치폭을 말한다.
- [0059] 여기서 DCI 기준의 색재현율 및 BT2020 기준의 색재현율은, CIE 색좌표에서 도 1에 나타난 바와 같이 각각의 기준에 따른 색상 영역 (color gamut) 에 대한 전계 발광 표시 장치의 색상 영역의 일치율 (즉, 기준 색상 영역의 총 면적에 대한 일치하는 부분의 면적의 비율)을 의미한다.
- [0060] 반도체 나노결정 입자 (이하, 양자점이라고도 함)는, 동일한 재료의 벌크 결정에서의 보어 여기의 직경 보다 작은 크기의 나노결정이며, 나노 결정의 코어 크기를 감소시킴에 의해 양자점의 전자, 정공, 및 엑시톤의 양자 제한이 증가하며, 그의 밴드갭 에너지에 해당하는 광을 방출할 수 있다. 양자점의 에너지 밴드갭은 나노 결정의 크기, 구조, 및 조성에 따라 변화할 수 있다. 예컨대, 양자점은 크기가 증가할수록 좁은 에너지 밴드갭을 가질 수 있으며 발광 파장이 증가할 수 있다. 반도체 나노결정은 디스플레이 소자, 에너지 소자 또는 생체 발광 소자 등 다양한 분야에서 발광 소재로서 주목을 받고 있다.
- [0061] 실제 응용 가능한 수준의 전계 발광 물성을 가지는 양자점들 중 대부분이 카드뮴(Cd)에 기초한다. 카드뮴은, 심각한 환경/보건 문제를 제기하며 다수개의 국가들에서의 유해물질 제한 지침(RoHS) 상 규제 대상 원소이다. QLED 표시 소자에서의 응용을 위해 비교적 좁은 반치폭을 가지고 순수 청색 (예컨대, PL 피크 455 nm 정도)의

발광을 할 수 있는 양자점이 필요하다. 그러나 이를 실현할 수 있는 청색 발광 양자점은 아직 보고되어 있지 않다. 바람직한 수준의 전계발광 물성과 함께 도 1에 나타난 DCI 색표준 또는 차세대 색표준인 BT2020을 기준으로 비교적 높은 색재현율을 나타낼 수 있으면서 카드뮴, 납, 수은 등 중금속을 포함하지 않는 양자점 기반의 전계 발광 표시 소자는 현재 구현된 바 없다.

- [0062] 일구현예에 따른 전계발광 표시소자는, 적색 화소, 녹색 화소, 및 청색 화소를 포함한다. 상기 표시 소자는, 서로 마주보는 제1 전극과 제2 전극; 그리고, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치되고, 복수개의 양자점을 포함하며, 카드뮴을 포함하지 않는 양자점 발광층을 포함한다. 상기 양자점 발광층은, 상기 적색 화소 내에 배치된 적색 발광층, 상기 녹색 화소 내에 배치된 녹색 발광층, 및 상기 청색 화소 내에 배치된 청색 발광층을 포함한다.
- [0063] 상기 적색 발광층은, 복수개의 (예컨대, 비카드뮴) 적색 발광 양자점들을 포함하여, 상기 적색 화소가 627 nm 내지 640 nm (예컨대, 628 nm 내지 639 nm, 또는 630 nanometers (nm) 내지 638 nm 또는 627 nm 내지 628 nm)의 범위에서 전계 발광(EL) 피크 파장 및 42 nm 이하 (예컨대, 5 nm 내지 42 nm, 7 nm 내지 40 nm, 또는 9 nm 내지 38 nm 또는 35 nm 내지 42 nm)의 반치폭을 나타낸다.
- [0064] 상기 녹색 발광층은, 복수개의 (예컨대, 비카드뮴) 녹색 발광 양자점들을 포함하여 상기 녹색 화소가 525 nm 내지 536 nm (526 nm 내지 535 nm, 또는 527 nanometers (nm) 내지 534 nm)의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 39 nm 이하 (38 nm 이하, 37nm 이하, 또는 36 nm 이하, 예컨대, (예컨대, 5 nm 내지 42 nm, 7 nm 내지 40 nm, 또는 9 nm 내지 38 nm)의 반치폭을 나타낸다. 상기 청색 발광층은, 복수개의 (예컨대, 비카드뮴) 청색 발광 양자점들을 포함하고, 상기 청색 화소가 440 nm 내지 460 nm (449 nm 내지 454nm)의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 33 nm 이하 또는 20 nm 이하 (예컨대, 5 nm 내지 33 nm, 7 nm 내지 33 nm, 또는 9 nm 내지 33 nm 또는 19 nm 내지 33 nm)의 반치폭을 나타낸다.
- [0065] 상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 89% 이상(e.g., 89-101% 또는 90-100%)이다. 상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 66% 이상 또는 68% 이상 (e.g., 71-85%)일 수 있다. 상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 94% 이상일 수 있다. 상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 72% 이상, 99% 이하, 또는 98% 이하일 수 있다.
- [0066] 제1 전극은 애노드를 포함할 수 있고, 상기 제2 전극은 캐소드를 포함할 수 있다. 대안적으로 상기 제1 전극은 캐소드를 포함할 수 있고 상기 제2 전극은 애노드를 포함할 수 있다.
- [0067] 일구현예에 따른 소자를 도 2 및 도 3에 나타낸다. 상기 캐소드 (50)는 전자 주입 도체를 포함할 수 있다. 상기 애노드(10)는 정공 주입 도체를 포함할 수 있다. 상기 캐소드와 상기 애노드에 포함되는 전자/정공 주입도체의 일함수는 적절히 조절할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 캐소드는 작은 일함수를 가질 수 있고, 상기 애노드는 비교적 큰 일함수를 가질 수 있거나 그 반대일 수 있다.
- [0068] 전자/정공 주입 도체는, (알루미늄, 마그네슘, 텅스텐, 니켈, 코발트, 백금, 팔라듐, 칼슘, LiF, 등의) 금속 기반의 재료 (e.g., 금속, 금속 화합물, 합금, 이들의 조합), 갈륨인듐 산화물, 인듐주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 등의 금속 산화물, 또는 폴리에틸렌디옥시티오펜 등 (예컨대, 비교적 높은 일함수의) 전도성 폴리머 등을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0069] 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 투광 전극 또는 투명 전극일 수 있다. 일구현예에서, 제1 전극 및 제2 전극 모두 투광전극일 수 있다. 상기 전극(들)은 패터닝될 수 있다. 상기 제1 전극 및/또는 상기 제2 전극은 (예컨대, 절연성의) 기판 상에 배치될 수 있다. 상기 기판은 (예컨대, 광투과율 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 또는 90% 이상 및 예컨대, 99% 이하, 또는 95% 이하의 광투과율을 가질 수 있는 등) 광학적으로 투명할 수 있다. 상기 기판은 적색 화소를 위한 영역, 녹색 화소를 위한 영역, 및 청색 화소를 위한 영역을 포함할 수 있다. 상기 기판의 상기 각 영역에는 박막 트랜지스터가 배치될 수 있고, 상기 박막 트랜지스터의 소스 전극 및 드레인 전극 중 하나와 상기 제1 전극 또는 상기 제2 전극이 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0070] 투광전극은 (예컨대, 절연성의) 투명 기판 상에 배치될 수 있다. 기판은 단단하거나 유연할 수 있다. 상기 기판은 플라스틱, 유리, 또는 금속일 수 있다.
- [0071] 상기 투광 전극은 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO) 또는 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide, IZO), 갈륨인듐 주석 산화물, 아연인듐주석 산화물, 티타늄 질화물, 폴리아닐린, LiF/Mg:Ag 등과 같은 투명 도전체, 또는 얇은 두께의 단일층 또는 복수층의 금속 박막으로 만들어질 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 제1 전극 및 제2 전극 중 하나가 불투광 전극인 경우 예컨대 알루미늄(Al), 리튬알루미늄(Li:Al) 합금, 마그네슘-은 합금(Mg:Ag), 리튬플

루오라이드-알루미늄 (LiF:Al) 과 같은 불투명 도전체로 만들어질 수 있다.

- [0072] 전극 (제1 전극 및/또는 제2 전극)의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 소자 효율을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 전극의 두께는, 5 nm 이상, 예컨대, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 40 nm 이상, 또는 50 nm 이상일 수 있다. 예를 들어, 전극의 두께는 100 μ m 이하, 예컨대, 90 μ m 이하, 80 μ m 이하, 70 μ m 이하, 60 μ m 이하, 50 μ m 이하, 40 μ m 이하, 30 μ m 이하, 20 μ m 이하, 10 μ m 이하, 1 μ m 이하, 900 nm 이하, 500 nm 이하, 또는 100 nm 이하일 수 있다.
- [0073] 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 (예컨대, 애노드(10) 및 캐소드(50))사이 에 배치된 상기 양자점 발광층 (30)은 복수개의 양자점을 포함한다. 상기 복수개의 양자점들은 카드뮴을 포함하지 않는다. 상기 양자점 발광층은 복수개의 양자점들의 1개 또는 그 이상 (예컨대, 2개 이상 또는 3개 이상 및 10 이하의) 모노레이어를 포함할 수 있다. 상기 복수개의 양자점들은 코어셸 구조의 양자점을 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 양자점 발광층은, 패턴화되어 있을 수 있다. 일구현예에서, 상기 패턴화된 양자점 발광층은, 상기 적색 화소 내에 배치된 적색 발광층, 상기 녹색 화소 내에 배치된 녹색 발광층, 및 상기 청색 화소 내에 배치된 청색 발광층을 포함한다.
- [0075] 상기 적색 발광층은, 복수개의 적색 발광 양자점들을 포함한다. 상기 적색 화소는 627 nm 이상, 예컨대, 628 nm 이상 및 640 nm 이하, 또는 639 nm 이하, 638 nm 이하의 범위에서 전계 발광(EL) 피크 파장을 나타낸다. 상기 적색 화소는, 42 nm 이하, 예컨대, 40 nm 이하 (또는 30-42 nm)의 반치폭을 나타낸다. 일구현예에서, 상기 적색 화소는, 36 nm 이하의 반치폭을 나타낼 수 있다. 상기 녹색 발광층은, 복수개의 녹색 발광 양자점들을 포함한다. 상기 녹색 화소가 525 nm 내지 536 nm (e.g., 526 nm 내지 535 nm 또는 527 nm 내지 534 nm) 의 범위에서 전계발광 피크 파장을 나타낸다. 상기 녹색 화소는 39 nm 이하, 예를 들어, 38 nm 이하의 반치폭을 나타낸다. 일구현예에서, 상기 녹색 화소는, 37 nm 이하의 반치폭을 나타낼 수 있다. 일구현예에서, 상기 녹색 화소는, 5 내지 39 nm, 7 내지 40 nm, 또는 9 내지 38 nm 또는 30-39 nm의 반치폭을 가질 수 있다.
- [0076] 상기 청색 발광층은, 복수개의 청색 발광 양자점들을 포함한다. 상기 청색 화소가 440 nm 이상, 예컨대, 445 nm 이상, 450 nm 이상, 또는 451 nm 이상 및 460 nm 이하, 예컨대, 458 nm 이하, 또는 455 nm 이하의 범위에서 전계 발광 피크 파장 및 43 nm 이하, 40 nm 이하, 38 nm 이하, 37 nm 이하, 36 nm 이하, 35 nm 이하, 34 nm 이하, 또는 33 nm 이하의 반치폭을 나타낸다. 일구현예에서, 상기 청색 화소는, 33 nm 이하, 30 nm 이하 또는 20 nm 이하 (및 예컨대, 5 nm 이상, 7 nm 이상, 또는 9 nm 이상, 12 nm 이상, 15 nm 이상, 19 nm 이상) 의 반치폭을 나타낼 수 있다.
- [0077] 전술한 발광층 및 전술한 화소를 포함하는 일구현예의 전계 발광 표시 장치는, DCI 기준에 따른 색재현율이 89% 이상일 수 있다. 상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 66% 이상일 수 있다. 상기 장치는, DCI 기준에 따른 색재현율이 89% 이상이고 BT2020 기준에 따른 색재현율이 69% 이상일 수 있다. 상기 장치는 DCI 기준에 따른 색재현율이 94% 이상일 수 있다. 상기 장치는 BT2020 기준에 따른 색재현율이 71% 이상일 수 있다.
- [0078] 일구현예에서, 상기 적색 발광층은, CIE 색좌표에서 0.64 이상, 예컨대, 0.65 이상 또는 0.66 이상의 Cx 를 가지는 광을 방출할 수 있다. 상기 적색 발광층은, CIE 색좌표에서 Cx 0.66-0.71, Cy 0.29-0.34 을 나타낼 수 있다. 일구현예에서, 상기 녹색 발광층은 CIE 색좌표에서 0.64 이상, 예컨대, 0.65 이상, 0.66 이상, 0.67 이상, 0.68 이상, 또는 0.69 이상의 Cy 를 가지는 광을 방출할 수 있다. 상기 녹색 발광층은, CIE 색좌표에서 Cx 0.19-0.26, Cy 0.68-0.72 을 나타낼 수 있다. 일구현예에서, 상기 청색 발광층은, CIE 색좌표에서 0.1 이상, 예컨대, 0.12 이상, 0.13 이상, 또는 0.14 이상 및 0.2 이하, 예컨대, 0.19 이하, 0.18 이하, 0.17 이하, 또는 0.16 이하의 Cx 그리고 0.02 이상, 0.03 이상, 0.04 이상, 0.05 이상, 0.06 이상, 0.07 이상, 0.08 이상, 또는 0.09 이상 및 0.2 이하, 0.19 이하, 0.18 이하, 0.17 이하, 0.16 이하, 0.15 이하, 0.14 이하, 0.13 이하, 0.12 이하, 0.11 이하, 또는 0.1 이하의 Cy 를 가지는 광을 방출할 수 있다. 상기 청색 발광층은, Cx 0.145-0.15, Cy 0.05-0.09 을 나타낼 수 있다.
- [0079] 상기 적색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 인듐(In), 인(P), 및 선택에 따라 아연(Zn)을 포함하는 코어 및, 상기 코어의 표면에 배치되고 아연, 황, 및 선택에 따라 셀레늄을 포함하는 셸을 가지는 적색 발광 반도체 나노결정 입자일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 상기 코어는 InP 또는 InZnP 를 포함할 수 있고, 상기 셸은, ZnS 또는 ZnSeS 를 포함할 수 있다. 상기 셸은 2층 이상의 다층셸일 수 있고, 각각의 층은 상기한 조성을 가질 수 있다. 상기 셸은 반경 방향으로 변화하는 조성을 가질 수 있다.
- [0080] 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자는 620 nm 이상, 예컨대 622 이상, 623 nm 이상, 624 nm 이상, 625 nm 이

상, 626 nm 이상, 627 nm 이상 및 640 nm 이하, 예컨대, 637 nm 이하의 광발광 피크 파장을 가질 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자의 상기 광발광 피크의 반치폭은 41 nm 이하 또는 40 nm 이하, 38 nm 이하, 37 nm 이하, 36 nm 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정 입자는, 80% 이상, 예컨대, 85% 이상, 89% 이상, 또는 90% 이상의 광발광 양자 효율을 나타낼 수 있다.

[0081] 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자의 형상은, 구, 다면체, 멀티 포드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노입자는 (평균)크기가 5 nm 이상, 예를 들어 6 nm 이상 및 10 nm 이하, 예를 들어 9 nm 이하 또는 8.8 nm 이하일 수 있다. 본 명세서에서 양자점의 크기라 함은, 양자점의 직경 또는 (구형이 아닌 경우) 전자 현미경 분석에 의해 확인되는 2차원 이미지 면적으로부터 구형을 가정하여 환산되는 직경을 말할 수 있다.

[0082] 상기 적색 발광 반도체 나노입자는 셸 두께가 1 nm 이상, 예컨대 1.5 nm 이상, 1.6 이상, 1.7 이상, 또는 1.8 이상 및 3 nm 이하, 예컨대, 2.9 nm 이하 2.8 nm 이하, 2.7 nm 이하, 2.6 nm 이하, 또는 2.5 nm 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정 입자의 셸은 반경 방향으로 변화하는 조성을 가질 수 있다. 예컨대, 상기 셸이 ZnSeS 를 포함하는 경우, 황의 함량이 반경 방향을 따라 증가할 수 있으며 상기 셸의 최외각층은 ZnS 를 포함할 수 (또는 이로 이루어질 수) 있다. 일구현예에서, 안쪽의 층은 ZnSe, 또는 ZnSeS 를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다.

[0083] 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 인의 함량은 4 몰 이하, 예컨대, 3몰 이하, 2몰 이하, 1몰 이하, 또는 0.9 몰 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 인의 함량은, 0.5몰 이상, 예컨대 0.7 이상, 0.77 몰 이상 및 1 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 황의 함량은, 3 몰 이상, 예컨대, 4 몰 이상 및 9 몰 이하, 예컨대, 8 몰 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 아연의 함량은, 2몰 이상, 예컨대, 2.5 몰 이상, 3 몰 이상, 4몰 이상, 5 몰 이상, 6 몰 이상, 또는 7 몰 이상 및 30몰 이하, 예컨대, 25 몰 이하, 20 몰 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 셀레늄의 함량은, 0.8 몰 이상, 예컨대 0.9 몰 이상, 1 몰 이상 및 10 몰 이하, 예컨대 9 몰 이하일 수 있다. 상기 적색 발광 반도체 나노결정입자에서, Zn 1몰에 대한 S+Se 함량은 1 이하, 예를 들어 1 미만 및 0.5 이상, 예를 들어, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 또는 0.9 이상일 수 있다.

[0084] 상기 녹색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 인듐(In), 인(P), 및 선택에 따라 아연(Zn)을 포함하는 코어 및, 상기 코어의 표면에 배치되고 아연, 황, 및 선택에 따라 셀레늄을 포함하는 셸을 가지는 녹색 발광 반도체 나노결정 입자일 수 있다.

[0085] 상기 녹색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 상기 코어는 InP 또는 InZnP 를 포함할 수 있고, 상기 셸은 ZnS 또는 ZnSeS 를 포함할 수 있다.

[0086] 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자는 524 nm 이상, 또는 525 nm 이상 및 545 nm 이하 또는 536 nm 이하 (e.g. 약 526 nm 내지 약 545 nm, or 약 527 nanometers (nm) 내지 약 535 nm) 의 광발광(PL) 피크 파장을 가질 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자의 광발광피크 파장은, 520 nm 이상, 524 nm 이상, 및 535 nm 이하일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자의 상기 광발광(PL) 피크의 반치폭은 40 nm 이하, 예컨대, 38 nm 이하, 36 nm 이하, 또는 35 nm 이하 (약 5 nm to 약 39 nm, 약 7 nm to 약 40 nm, or 약 9 nm to 약 38 nm) 일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정 입자는, 80% 이상, 예컨대, 85% 이상의 광발광 양자 효율을 나타낼 수 있다.

[0087] 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자의 형상은, 구, 다면체, 멀티 포드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노입자는 (평균) 크기가 6 nm 이상, 예를 들어 6.5 nm 이상 또는 7 nm 이상 및 15 nm 이하, 예를 들어, 10 nm 이하, 9 nm 이하, 또는 8 nm 이하일 수 있다.

[0088] 상기 녹색 발광 반도체 나노입자는 셸 두께가 2 nm 이상 및 5 nm 이하일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정 입자의 셸은 반경 방향으로 변화하는 조성을 가질 수 있다. 예컨대, 상기 셸이 ZnSeS 를 포함하는 경우, 황의 함량이 반경 방향을 따라 증가할 수 있으며 상기 셸의 최외각층은 ZnS 를 포함할 수 (또는 이로 이루어질 수) 있다. 일구현예에서, 안쪽의 층은 ZnSe, 또는 ZnSeS 를 포함하거나 이로 이루어질 수 있다.

[0089] 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 인의 함량은 1.0 몰 이하일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 인의 함량은, 0.6몰 이상 예컨대 0.7몰 이상 일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 황의 함량은, 5 몰 이상, 예컨대, 9 몰 이상 또는 12 몰

이상 및 70 몰 이하 예컨대, 45 몰 이하, 또는 38 몰 이하 일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자에서, 인듐 1몰에 대한 아연의 함량은, 20몰 이상 예컨대, 25몰 이상, 30 몰 이상, 33몰 이상, 34몰 이상, 또는 35몰 이상 및 150몰 이하 예컨대, 75몰 이하, 70 몰 이하 또는 68몰 이하일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 인듐 1몰에 대한 셀레늄의 함량은, 5 몰 이상 예컨대 10 몰 이상, 11 몰 이상, 또는 12 몰 이상 및 50 몰 이하 예컨대 20 몰 이하, 또는 18 몰 이하 일 수 있다. 상기 녹색 발광 반도체 나노결정입자에서, Zn에 대한 S+Se 함량은 1 미만, 예를 들어, 0.9 이하 및 0.7 이상, 예를 들어, 0.75 이상 또는 0.8 이상일 수 있다.

[0090] 상기 청색 발광 양자점들의 적어도 일부는, 아연, 텔루리움, 및 셀레늄을 포함하는 청색 발광 반도체 나노결정 입자일 수 있다. 청색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 텔루리움의 함량은 셀레늄의 함량보다 작다. 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는, 아연, 텔루리움, 및 셀레늄을 포함하는 제1 반도체 물질을 포함하는 코어 및 상기 코어의 적어도 일부 위에 배치되고 상기 제1 반도체 물질과 다른 조성을 가지는 (예컨대, Zn, Se, 및 S를 포함하거나 이들로 이루어지는) 제2 반도체 물질을 포함하는 셸을 가질 수 있다.

[0091] 상기 코어의 상기 제1 반도체 나노결정 물질은 제한된 함량의 텔루리움(Te)을 포함할 수 있다. 상기 코어는 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ (여기서, x는 0 보다 크고 0.05 이하임) 를 포함할 수 있다. 상기 코어에서 셀레늄 함량에 대한 텔루리움 함량의 비율을 증가시킴에 의해 반도체 나노결정 입자의 최대 발광 피크의 파장이 증가할 수 있다. 상기 코어에서, 상기 텔루리움의 함량은 셀레늄 1 몰에 대하여, 0.001 몰 이상, 0.005 몰 이상, 0.006 몰 이상, 0.007 몰 이상, 0.008 몰 이상, 0.009 몰 이상, 0.01 몰 이상, 또는 0.02 몰 이상일 수 있다. 상기 코어에서, 상기 텔루리움의 함량은 셀레늄 1 몰에 대하여, 0.053 몰 이하, 예를 들어, 0.05몰 이하 0.049 몰 이하, 0.048 몰 이하, 0.047 몰 이하, 0.046 몰 이하, 0.045 몰 이하, 0.044 몰 이하, 0.043 몰 이하, 0.042 몰 이하, 0.041 몰 이하, 또는 0.04 몰 이하일 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, Zn, Se, 및 Te의 분포 면에서 상기 코어는 다양한 형태를 가질 수 있다.

[0092] 상기 제2 반도체 물질은, 아연(Zn), 셀레늄(Se), 및 황(S)을 포함할 수 있다. 상기 셸은 다층셸일 수 있다. 상기 다층셸은, 상기 코어 바로 위에 배치되는 제1층 및 최외각층을 포함할 수 있고, 상기 제1층은 ZnSeS 를 포함할 수 있으며, 상기 최외각층은 ZnS 를 포함할 수 있다. 상기 셸은 그래디언트 얼로이일 수 있으며, 황의 함량은 코어에서 멀어질수록 높아지는 농도 구배를 가질 수 있다.

[0093] 상기 반도체 나노결정 입자는, (예컨대, 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석 (ICP-AES)에 의해 측정되는) 상기 셀레늄 몰 함량에 대한 상기 텔루리움의 몰 함량의 비가 0.05 이하, 0.049 이하, 0.048 이하, 0.047 이하, 0.045 이하, 0.044 이하, 0.043 이하, 0.042 이하, 0.041 이하, 0.04 이하, 0.039 이하, 0.035 이하, 0.03 이하, 0.029 이하, 0.025 이하, 0.024 이하, 0.023 이하, 0.022 이하, 0.021 이하, 0.02 이하, 0.019 이하, 0.018 이하, 0.017 이하, 0.016 이하, 0.015 이하, 0.014 이하, 0.013 이하, 0.012 이하, 0.011 이하, 또는 0.01 이하일 수 있다. 상기 셀레늄 에 대한 상기 텔루리움의 몰 비는 0.001 이상, 0.002 이상, 0.003 이상, 0.004 이상, 0.005 이상, 0.006 이상, 또는 0.007 이상일 수 있다. 상기 셀레늄에 대한 상기 텔루리움의 몰 비는 0.004 내지 0.025 일 수 있다.

[0094] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 상기 아연의 함량은 상기 셀레늄의 함량보다 클 수 있다. 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는, (예컨대, 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석에 의해 결정하였을 때) 상기 아연에 대한 상기 텔루리움 몰 비가 0.02 이하, 0.019 이하, 0.018 이하, 0.017 이하, 0.016 이하, 0.015 이하, 0.014 이하, 0.013 이하, 0.012 이하, 0.011 이하, 또는 0.011 이하일 수 있다.

[0095] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는 (예컨대, ICP-AES 분석에 의해 확인하였을 때) 아연(Zn)의 함량은 셀레늄(Se)의 함량보다 크고, 셀레늄의 함량은 텔루리움 함량보다 클 수 있다.

[0096] 예를 들어, ICP-AES 분석에서, Zn 에 대한 Se 의 몰 비는 1 미만, 예컨대, 0.95 이하, 0.90 이하, 0.85 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 또는 0.4 이하일 수 있다. Zn 에 대한 Se 의 몰 비는 0.05 이상, 예컨대, 0.1 이상, 또는 0.2 이상일 수 있다.

[0097] 예를 들어, ICP-AES 분석에서, Zn 에 대한 Te 의 몰 비는 0.03 이하, 예컨대, 0.027 이하, 0.025 이하, 0.02 이하, 0.019 이하, 0.018 이하, 0.017, 0.016 이하, 0.015 이하, 0.01 이하, 0.009 이하, 0.008 이하, 0.007 이하, 0.006 이하, 또는 0.005 이하일 수 있다. Zn 에 대한 Te 의 몰 비는 0.001 이상, 0.002 이상, 또는 0.003 이상일 수 있다. 일구현예에 따른 청색 발광 반도체 나노결정 입자에서, 텔루리움의 함량은 반도체 나노결정 입자의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하일 수 있다. 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는 카드뮴을 포

함하지 않는다. 상기 (청색 발광 반도체) 나노결정 입자는 구리, 망간, 또는 이들의 조합을 포함하지 않을 수 있다.

[0098] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자에서 Zn 에 대한 황의 몰 비는 0.1 이상, 예컨대 0.15 이상, 0.2 이상, 또는 0.3 이상일 수 있다. 상기 반도체 나노결정 입자에서 Zn 에 대한 황의 몰 비는 0.9 이하, 예컨대 0.8 이하, 0.7 이하, 또는 0.6 이하일 수 있다. 상기 반도체 나노결정 입자에서 아연에 대한 Se + S 의 몰 비는 0.3 이상, 0.4 이상, 또는 0.5 이상일 수 있다. 상기 반도체 나노결정 입자에서 아연에 대한 Se + S 의 몰 비는 1 이하, 예컨대 1 미만 및 0.5 이상, 예를 들어, 0.6 이상, 0.7 이상, 또는 0.8 이상일 수 있다. 셀레늄에 대한 황의 비율은 0.5 이상 및 2 이하일 수 있다.

[0099] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는, 구형, 다각형, 멀티포드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일구현예에서, 상기 반도체 나노결정 입자는 멀티포드 형상을 포함할 수 있다. 상기 멀티 포드는, 2개 이상 (예컨대, 3개 이상 또는 4개 이상의) 브랜치부와 이들 사이에 밸리부를 가질 수 있다. 상기 코어의 평균 크기는 2 nm 이상, 3 nm 이상, 또는 4 nm 이상일 수 있다. 상기 코어의 평균 크기는 6 nm 이하, 예컨대, 5 nm 이하일 수 있다. 상기 청색 발광 반도체 나노결정의 크기(또는 평균 크기, 이하 크기라 함)는, 3 nm 이상, 예컨대, 4nm 이상, 5 nm 이상, 6 nm 이상, 7 nm 이상, 또는 8 nm 이상일 수 있다. 상기 청색 발광 반도체 나노결정의 크기는, 30 nm 이하, 예를 들어, 29 nm 이하, 28 nm 이하, 27 nm 이하, 26 nm 이하, 25 nm 이하, 24 nm 이하, 23 nm 이하, 22 nm 이하, 21 nm 이하, 20 nm 이하, 19 nm 이하, 18 nm 이하, 17 nm 이하, 16 nm 이하, 15 nm 이하, 14 nm 이하, 13 nm 이하, 또는 12 nm 이하일 수 있다.

[0100] 일구현예에 따른 청색 발광 반도체 나노결정 입자는, 430 nm 이상 (예컨대, 440 nm 이상, 446 nm 이상, 449 nm 이상, 또는 450 nm 이상) 및 470 nm 이하 (예컨대, 470 nm 미만, 461 nm 이하, 또는 460 nm 이하)의 광발광 피크 파장을 나타낼 수 있다.

[0101] 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는, 450 nm 내지 460 nm 의 최대 광발광 피크 파장을 가질 수 있다. 상기 최대 광발광 피크는 50 nm 이하, 예컨대, 49nm 이하, 48 nm 이하, 47 nm 이하, 46 nm 이하, 45nm 이하, 44 nm 이하, 43 nm 이하, 42 nm 이하, 41 nm 이하, 40 nm 이하, 39 nm 이하, 38 nm 이하, 37 nm 이하, 36 nm 이하, 35 nm 이하, 34 nm 이하, 33 nm 이하, 32 nm 이하, 31 nm 이하, 30 nm 이하, 29 nm 이하, 또는 28 nm 이하의 반치폭을 가질 수 있다. 청색발광 반도체 나노결정의 반치폭은, 12 nm 이상, 20 nm 이상, 25 nm 이상, 또는 26 nm 이상일 수 있다.

[0102] 상기 청색 발광 반도체 나노결정은, 60% 이상, 예컨대, 61% 이상, 62% 이상, 63% 이상, 64% 이상, 65% 이상, 66% 이상, 67% 이상, 68% 이상, 또는 69% 이상의 양자 효율 (quantum efficiency)을 가질 수 있다. 상기 반도체 나노결정은 80% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 99% 이상, 또는 100%의 양자 효율을 나타낼 수 있다.

[0103] CdSe/CdS 등 카드뮴 기반의 코어셸 반도체 나노결정은, 나노결정 표면의 패시베이션에 의해 높은 발광 물성과 광산화에 대한 안정성을 나타낼 수 있다. 이들 나노결정의 표면은 넓은 밴드갭을 가지는 무기셸에 의해 캡핑된다. 이러한 무기셸은 나노결정의 표면을 패시베이션하여 나노 결정 내부에서 형성된 캐리어에 대한 트랩을 형성하는 땀글링 본드 또는 배위 부위를 효과적으로 대폭 제거하며, 따라서 광발생 캐리어들이 코어 내부에 confine 되어 비교적 높은 발광효율을 나타낼 수 있다. 그러나 이러한 코어셸 타입의 반도체 나노결정은 대체로 470 내지 630 nm 의 최대 발광 파장 (즉, 중심 발광 파장)을 가지며, 470 nm 미만의 최대 발광 파장을 가지기 어렵다. 반도체 나노결정의 최대 발광 파장은 나노결정의 크기 증가에 따라 증가하므로, 470 nm 미만의 최대 발광 파장을 위해서는 매우 작은 크기(예컨대, 1.6 nm 미만)의 코어 반도체 나노결정이 필요한데 이러한 크기의 코어를 좁은 크기 분포를 가지고 제조하는 것은 매우 어렵기 때문이다. 코어 상에 셸 형성 시 대부분의 반도체 나노결정의 최대 발광 피크 파장은 증가한다 (즉, red-shift 한다). 따라서, 청색 발광의 코어셸 반도체 나노결정의 제조는 쉽지 않다. 일구현예에 따른 청색 발광 반도체 나노결정 입자는, 비교적 큰 코어 크기 (예컨대, 2 nm 이상, 예컨대, 3 nm 이상, 또는 4 nm 이상)를 가지는 경우에도 470 nm 미만, 예컨대, 465 nm 이하의 최대 발광 피크 파장을 비교적 높은 양자 효율 및 비교적 좁은 반치폭을 가지고 나타낼 수 있다.

[0104] 전술한 구조/조성을 가지는 상기 적색 발광 반도체 나노결정 입자, 상기 녹색 발광 반도체 나노결정 입자, 및 상기 청색 발광 반도체 나노결정 입자는 적절한 방법으로 제조할 수 있다. 일구현예에서, 상기 적색 발광, 녹색 발광, 및 청색 발광 반도체 나노결정 입자는 제조하는 방법은,

[0105] 각 반도체 나노결정 입자에 포함되어 있는 상기 코어를 얻는 단계;

[0106] 금속 (예컨대, 아연)을 함유하는 제1 셸 전구체 및 유기 리간드를 함유하는 제1 셸 전구체 용액을 준비하는 단

계;

- [0107] 비금속 원소 (예컨대, 황, 셀레늄, 또는 이들의 조합)를 함유하는 제2 셸 전구체를 준비하는 단계; 및
- [0108] 상기 제1 셸 전구체 용액을 제2 반응온도로 가열하고 상기 코어 및 상기 제2 셸 전구체를 부가하여 상기 제1 반도체 나노결정 코어 상에 제2 반도체 나노결정의 셸을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은, 상기 코어를 그 제조에 사용한 반응계로부터 분리하고 유기 용매에 분산시켜 코어 용액을 준비하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0109] 일 실시예에서 셸 형성을 위해, 진공 하에 용매 및 선택에 따라 리간드 화합물을 소정의 온도 (예컨대, 100도씨 이상)로 가열 (또는 진공처리)하고, 불활성 기체 분위기로 바꾸어 다시 소정의 온도 (예컨대, 100 도씨 이상)으로 가열한다. 이어서, 코어를 투입하고, 셸 전구체들을 순차적으로 또는 동시에 투입하고, 소정의 반응온도로 가열하여 반응을 수행한다. 셸 전구체들은 상이한 비율의 혼합물을 반응시간 동안 순차적으로 투입할 수 있다.
- [0110] 적색 발광 또는 녹색 발광 반도체 나노결정 입자를 위한 코어는, 적절한 방법에 의해 제조할 수 있다. 일구현예에서, 적색 발광 또는 녹색 발광 반도체 나노결정 입자를 위한 코어는, 인듐 전구체, 유기 리간드, 유기용매, 및 선택에 따라 아연 전구체를 포함한 제1 혼합물을 얻는 단계; 선택에 따라 상기 제1 혼합물을 (예컨대 진공 하에) 100도씨 이상(예컨대, 110도씨 이상)의 온도로 전처리하는 단계; 인 전구체 및 유기 용매를 포함한 인 전구체 스톡 용액을 준비하는 단계; 상기 제1 혼합물을 반응 온도로 가열하고, 상기 인 전구체 스톡 용액을 주입하여 반응을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0111] 인듐 전구체의 종류는 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 인듐 전구체는 인듐 분말, 알킬화 인듐(트리메틸인듐), 인듐 알콕시드, 인듐히드록시드, 인듐 카르복실레이트 (e.g., 인듐 아세테이트), 인듐 니트레이트, 인듐 퍼콜레이트, 인듐 설페이트, 인듐 아세틸아세토네이트, 인듐 할로겐화물, 인듐 시안화물, 인듐 히드록시드, 인듐 옥사이드, 또는 인듐 피옥사이드의 형태일 수 있다.
- [0112] 아연 전구체의 종류는 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 아연 전구체는 후술하는 바와 같다.
- [0113] 유기 리간드 및 유기 용매의 종류도 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 유기 리간드 및 유기 용매는 후술하는 바와 같다.
- [0114] 인 전구체의 종류는 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 인 전구체는, 트리스 트리메틸실릴 포스핀(tris(trimethylsilyl) phosphine), 트리스(디메틸아미노)포스핀 (tris(dimethylamino) phosphine), 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리스클로헥실포스핀, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0115] 반응계 내의 각 화합물 (예컨대, 인듐 전구체, 아연 전구체, 인 전구체, 유기 리간드 및 유기 용매) 간의 비율은 소망하는 양자점의 조성을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 반응시간 및 온도도, 합성하고자 하는 코어의 크기 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 코어 합성을 위한 반응 온도는 270도씨 이상 및 360도씨 이하일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 코어 합성을 위한 반응 시간은 5분 이상 및 1시간 이하일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0116] 청색 발광 반도체 나노결정 입자의 코어는 아연 전구체 및 유기 리간드를 포함하는 아연 전구체 용액을 준비하는 단계;
- [0117] 셀레늄 전구체 및 텔루리움 전구체를 준비하는 단계; 및
- [0118] 상기 아연 전구체 용액을 제1 반응 온도로 가열하고, 상기 셀레늄 전구체 및 상기 텔루리움 전구체를 선택에 따라 유기 리간드와 함께 부가하여 아연, 셀레늄, 및 텔루리움을 포함하는 제1 반도체 나노결정 코어를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다
- [0119] 상기 아연 전구체는, Zn 금속 분말, ZnO, 알킬화 Zn 화합물 (예컨대, 디에틸아연 등 C2 내지 C30의 디알킬아연), Zn 알콕시드(예컨대, 아연에톡시드), Zn 카르복실레이트 (예컨대, 아연 아세테이트), Zn 니트레이트, Zn 퍼콜레이트, Zn 설페이트, Zn 아세틸아세토네이트, Zn 할로겐화물 (예컨대, 염화아연등), Zn 시안화물, Zn 히드록시드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 아연 전구체 용액은, 유기 용매 내에 2종 이상의 유기 리간드를 포함할 수 있다. 상기 2종 이상의 유기 리간드는 지방산 및 아민 화합물을 포함할 수 있다. 아연 전구체 용액에서 아연 전구체의 농도 및 유기 리간드의 농도는 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다.

- [0120] 상기 셀레늄 전구체는, 셀렌-트리옥틸포스핀(Se-TOP), 셀렌-트리부틸포스핀(Se-TBP), 셀렌-트리페닐포스핀(Se-TPP), 셀렌-다이페닐포스핀 (Se-DPP), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 텔루리움 전구체는 텔루르-트리부틸포스핀(Te-TBP), 텔루르-트리페닐포스핀(Te-TPP), 텔루르-다이페닐포스핀 (Te-DPP), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0121] 상기 코어의 형성을 위해, 상기 셀레늄 전구체의 함량은 상기 텔루리움 전구체 1몰에 대하여 20몰 이상, 예컨대, 25몰 이상, 26몰 이상, 27몰 이상, 28몰 이상, 29몰 이상, 30몰 이상, 31몰 이상, 32몰 이상, 33몰 이상, 34몰 이상, 35몰 이상, 36몰 이상, 37몰 이상, 38몰 이상, 39몰 이상, 또는 40몰 이상일 수 있다. 상기 셀레늄 전구체의 함량은 상기 텔루리움 전구체 1몰에 대하여 60몰 이하, 59몰 이하, 58몰 이하, 57몰 이하, 56몰 이하, 또는 55몰 이하일 수 있다. 이러한 함량에서 위에서 설명한 조성의 코어를 형성할 수 있다.
- [0122] 제1 반응 온도는 280도씨 이상, 예컨대, 290도씨 이상일 수 있다. 코어 형성을 위한 반응 시간은 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 반응시간은 5분 이상, 10분 이상, 15분 이상, 20분 이상, 25분 이상, 30분 이상, 35분 이상, 40분 이상, 45분 이상, 또는 50분 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 반응시간은 2시간 이하일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 반응 시간을 조절하여 코어의 크기를 조절할 수 있다.
- [0123] 이하, 셀 전구체에 대한 내용은 ZnSeS 셀에 대하여 상세히 설명하지만, 이에 제한되지 않으며 셀 조성에 따라 적절한 셀 전구체를 선택할 수 있다.
- [0124] 일구현예에서, 상기 제1 셀 전구체는, 아연을 포함할 수 있다. 아연 함유 제1 셀 전구체는, 아연분말, 알킬화 아연 (예컨대, C2 내지 C30의 디알킬아연), 아연 알콕시드, 아연 카르복실레이트, 아연 니트레이트, 아연 퍼클레이트, 아연 설페이트, 아연 아세틸아세토네이트, 아연 할로젠화물, 아연 시안화물, 아연 히드록시드, ZnO, 아연 퍼옥사이드 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 제1 셀 전구체의 예는, 디메틸아연(dimethyl zinc), 디에틸아연(diethyl zinc), 아연아세테이트(zinc acetate), 아연아세틸아세토네이트(zinc acetylacetonate), 아연아이오다이드(zinc iodide), 아연브로마이드(zinc bromide), 아연클로라이드(zinc chloride), 아연플루오라이드(zinc fluoride), 아연카보네이트(zinc carbonate), 아연시아나이드(zinc cyanide), 아연나이트레이트(zinc nitrate), 아연옥사이드(zinc oxide), 아연퍼옥사이드(zinc peroxide), 아연 퍼클로레이트(zinc perchlorate), 아연설페이트(zinc sulfate), 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0125] 상기 제2 셀 전구체는, 셀레늄, 황, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 제2 셀 전구체 중에서 황 함유 전구체는, 헥산 싸이올, 옥탄 싸이올, 데칸 싸이올, 도데칸 싸이올, 헥사데칸 싸이올, 머캅토 프로필 실란, 설퍼-트리옥틸포스핀(S-TOP), 설퍼-트리부틸포스핀(S-TBP), 설퍼-트리페닐포스핀(S-TPP), 설퍼-트리옥틸아민(S-TOA), 비스트리메틸실릴 설퍼(bistrimethylsilyl sulfur), 황화 암모늄, 황화 나트륨, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0126] 상기 제2 셀 전구체 중에서 셀레늄 함유 전구체는, 셀렌-트리옥틸포스핀(Se-TOP), 셀렌-트리부틸포스핀(Se-TBP), 셀렌-트리페닐포스핀(Se-TPP), 셀렌-다이페닐포스핀 (Se-DPP), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0127] 일구현예에서, 코어 합성 후 셀 성장 시, 셀이 조성이 변화하도록 셀 전구체 함유 용액을 반응계 내에 단계적으로 투입할 수 있다. 비제한적인 예를 들어, 3원소 (ABC) 화합물의 셀을 형성하는 경우, A원소 전구체 (예컨대, Zn 등 금속 원소), B 원소 전구체 (e.g., 황 등 제1 비금속 원소), C 원소 전구체 (e.g., Se 등 제2 비금속 원소) 용액에의 투입 순서, 함량, 및 반응시간을 조절할 수 있다. 예컨대, A 원소 전구체 용액 내에 코어를 넣고, B원소 전구체 용액을 넣고 소정의 시간 동안 반응을 진행한다. 이어서, 상기 반응계에 C 원소 전구체 용액 및 B 원소 전구체 용액 중 하나 이상을 혼합물의 형태로 혹은 각가 개별적으로 투입하여 반응을 진행한다. 이 때, C 원소 전구체 용액 및 B원소 전구체 용액의 투입 시간 및 반응계 내의 이들 전구체들 간의 비율을 조절할 수 있다.
- [0128] C원소 전구체 용액 및 B원소 전구체 용액의 투입 시간 및 반응계 내의 이들 전구체들 간의 비율을 조절하여, 적절한 시점에서 코어와 셀 계면의 격자 부정합을 조절할 수 있다. 또한 반응 온도 및 C 원소 전구체 종류를 변경하여 표면에서의 성장 에너지를 조절할 수 있다.
- [0129] 상기 유기 용매는, 헥사데실아민 등의 C6 내지 C22의 1차아민, 다이옥틸아민 등의 C6 내지 C22의 2차아민, 트리옥틸아민 등의 C6 내지 C40의 3차아민, 피리딘 등의 질소함유 헤테로고리 화합물, 옥타데센 등의 C6 내지 C40의 올레핀, 헥사데칸, 옥타데칸, 스쿠알렌(squalane) 등의 C6 내지 C40의 지방족 탄화수소, 페닐도데칸, 페닐테트

라데칸, 페닐 헥사데칸 등 C6 내지 C30의 알킬기로 치환된 방향족 탄화수소, 적어도 하나 (예컨대, 1개, 2개, 또는 3개)의 C6 내지 C22의 알킬기로 치환된 1차, 2차, 또는 3차 포스핀 (예컨대, 트리옥틸아민), (예컨대, 1개, 2개, 또는 3개)의 C6 내지 C22의 알킬기로 치환된 포스핀옥사이드(e.g. 트리옥틸포스핀옥사이드), 페닐 에테르, 벤질 에테르 등 C12 내지 C22의 방향족 에테르, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0130] 상기 유기 리간드는 제조된 나노 결정의 표면을 배위하며, 나노 결정이 용액 상에 잘 분산되어 있도록 할 뿐 아니라 발광 및 전기적 특성에 영향을 줄 수 있다. 상기 유기 리간드는, RCOOH , RNH_2 , R_2NH , R_3N , RSH , RH_2PO , R_2HPO , R_3PO , RH_2P , R_2HP , R_3P , ROH , RCOOR' , $\text{RPO}(\text{OH})_2$, R_2POOH (여기서, R, R'는 각각 독립적으로 C1 이상, C6 이상, 또는 C10 이상 및 C40 이하의 치환 또는 비치환의 지방족 탄화수소, 또는 C6 내지 C40의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소, 또는 이들의 조합을 포함), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 리간드는 단독으로 또는 2 이상의 화합물의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0131] 상기 유기 리간드 화합물의 구체적인 예로서는, 메탄 티올, 에탄 티올, 프로판 티올, 부탄 티올, 펜탄 티올, 헥산 티올, 옥탄 티올, 도데칸 티올, 헥사데칸 티올, 옥타데칸 티올, 벤질 티올; 메탄 아민, 에탄 아민, 프로판 아민, 부탄 아민, 펜탄 아민, 헥산 아민, 옥탄 아민, 도데칸 아민, 헥사데실 아민, 올레일 아민, 옥타데실 아민, 디메틸 아민, 디에틸 아민, 디프로필 아민; 메탄산, 에탄산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 도데칸산, 헥사데칸산, 옥타데칸산, 올레인산, 벤조산, 팔미트산(palmitic acid), 스테아르산(stearic acid); 메틸 포스핀, 에틸 포스핀, 프로필 포스핀, 부틸 포스핀, 펜틸 포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 등의 포스핀; 메틸 포스핀 옥사이드, 에틸 포스핀 옥사이드, 프로필 포스핀 옥사이드, 부틸 포스핀 옥사이드, 트리옥틸포스핀 옥사이드 등의 포스핀 화합물 또는 그의 옥사이드 화합물; 다이 페닐 포스핀, 트리 페닐 포스핀 화합물 또는 그의 옥사이드 화합물; 포스폰산(phosphonic acid) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기 리간드 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 일구현예에서, 상기 유기 리간드 화합물은 RCOOH 와 아민 (e.g., RNH_2 , R_2NH , 및/또는 R_3N)의 조합일 수 있다.

[0132] 반응 종료 후, 반응 생성물에 비용매(nonsolvent)를 부가하면 상기 리간드 화합물이 배워진 나노 결정입자들이 분리될 수 있다. 비용매는, 코어 형성 및/또는 쉘 형성 반응에 사용된 상기 용매와 혼화되지만 제조된 나노 결정을 분산시킬 수 없는 극성 용매일 수 있다. 비용매는, 반응에 사용한 용매에 따라 결정할 수 있으며, 예컨대, 아세톤, 에탄올, 부탄올, 이소프로판올, 에탄다이올, 물, 테트라하드로퓨란(THF), 디메틸설폭시드(DMSO), 디에틸에테르(diethylether), 포르름 알데하이드, 아세트 알데하이드, 에틸렌 글라이콜, 상기 나열된 용매들과 유사한 용해도 파라미터(solubility parameter)를 갖는 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 분리는, 원심 분리, 침전, 크로마토 그래피, 또는 증류를 이용할 수 있다. 분리된 나노 결정은 필요에 따라 세정 용매에 부가되어 세정될 수 있다. 세정 용매는 특별히 제한되지 않으며, 상기 리간드와 유사한 용해도 파라미터를 갖는 용매를 사용할 수 있으며, 그 예로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 클로로포르름, 톨루엔, 벤젠 등을 들 수 있다.

[0133] (청색 발광) 반도체 나노결정은, 물, 전술한 비용매, 또는 이들의 조합에 대하여 비분산성 또는 비수용성일 수 있다.

[0134] (청색 발광) 반도체 나노결정은, 전술한 유기 용매 내에 분산될 수 있다. 일구현예에서, 전술한 양자점들은, C6 내지 C40의 지방족 탄화수소, C6 내지 C40의 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소, 또는 이들의 조합에 분산될 수 있다.

[0135] 상기 전계 발광 표시 장치는, 제1 전극 및 제2 전극 (예컨대, 애노드와 캐소드) 사이에 전하 (정공 또는 전자) 보조층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 전계 발광 표시 장치는, 상기 애노드 (10)와 상기 양자점 발광층 (30) 사이에 및/또는 상기 캐소드(50)와 상기 양자점 발광층(30) 사이에 정공 보조층(20) 또는 전자 보조층 (40)을 포함할 수 있다. (참조: 도 2와 도 3)

[0136] 상기 정공 보조층은, 예를 들어, 정공의 주입을 용이하게 하는 정공 주입층(HIL), 정공의 수송을 용이하게 하는 정공 수송층(HTL), 전자의 이동을 저지하는 전자 차단층(EBL) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송층과 애노드 사이에 정공 주입층이 배치될 수 있다. 예컨대, 전자 차단층은 발광층과 정공 수송(주입)층 사이에 배치될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 각 층의 두께는 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 각층의 두께는 1 nm 이상 및 500 nm 이하일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 정공 주입층은 PEDOT:PSS 와 같이 용액 공정 (예컨대 스핀 코팅 등)에 의해 형성될 수 있는 유기층일 수 있다. 정공 수송층도 용액 공정 (예컨대 스핀 코팅 등)에 의해 형성될 수 있는 유기층일 수 있다.

[0137] 상기 전자 보조층은, 예를 들어, 전자의 주입을 용이하게 하는 전자 주입층(EIL), 전자의 수송을 용이하게 하는

전자 수송층(ETL), 정공의 이동을 저지하는 정공 차단층(HBL) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전자 수송층과 캐소드 사이에 전자 주입층이 배치될 수 있다. 예컨대 정공 차단층은 발광층과 전자 수송(주입)층 사이에 배치될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 각 층의 두께는 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 각층의 두께는 1 nm 이상 및 500 nm 이하일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 전자 주입층은 증착에 의해 형성되는 유기층일 수 있다. 전자 수송층은 무기 산화물 나노입자를 포함하거나 혹은 증착에 의해 형성되는 유기층일 수 있다.

[0138] 상기 양자점 발광층은 정공 주입 (또는 수송)층 또는 전자 주입(수송)층 내에 배치될 수 있다. 상기 양자점 발광층은 정공 보조층과 전자 보조층 사이에 별도의 층으로 배치될 수도 있다.

[0139] 전하 보조층, 전자 차단층, 및 정공 차단층은 예컨대 유기물, 무기물 또는 유무기물을 포함할 수 있다. 상기 유기물은 정공 또는 전자관련 물성을 가지는 유기 화합물일 수 있다. 상기 무기물은 예컨대 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 아연 산화물, 니켈 산화물과 같은 금속 산화물일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0140] 상기 정공 주입층 및/또는 정공 수송층은 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS), 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)-디페닐아민) (Poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine), TFB), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole), PVK), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine, TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐 (4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, α -NPD), m-MTDATA (4,4',4"-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine), 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA), 1,1-비스[(디-4-토일아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), p형 금속 산화물 (예를 들어, NiO, WO₃, MoO₃ 등), 그래핀옥사이드 등 탄소 기반의 재료, 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일구현예에서, 상기 정공 주입층은 TFB 또는 PVK를 포함할 수 있다. 상기 TFB는 중량평균 분자량이 5만 이상, 예컨대, 6만 이상, 7만 이상, 8만 이상, 또는 9만 이상일 수 있다. 일구현예에서, 정공 주입층은 PEDOT:PSS 를 포함할 수 있다.

[0141] 상기 전자 차단층(EBL)은 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS), 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)-디페닐아민) (Poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine), TFB) 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine, TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, α -NPD), m-MTDATA, 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0142] 상기 전자 주입층 및/또는 전자 수송층은 예컨대 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소쿠프로인(bathocuproine, BCP), 트리스[3-(3-피리딜)-메시틸]보레인(3TPYMB), LiF, Alq₃, Gaq₃, Inq₃, Znq₂, Zn(BTZ)₂, BeBq₂, ET204 (8-(4-(4,6-di(naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)quinolone), 8-hydroxyquinolino lithium (LiQ), (예컨대, 포스핀옥사이드기를 가지는) n형 유기 반도체 또는 n 타입 무기 반도체 예컨대, n-타입 금속 산화물 (예를 들어, 선택에 따라 마그네슘을 포함할 수 있는 아연산화물, HfO₂ 등), Bphen, 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0143] 상기 정공 차단층(HBL)은 예컨대 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소쿠프로인(BCP), 트리스[3-(3-피리딜)-메시틸]보레인(3TPYMB), LiF, Alq₃, Gaq₃, Inq₃, Znq₂, Zn(BTZ)₂, BeBq₂ 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0144] 일구현예에 따른 소자에서, 투명기관 (100) 위에 배치된 애노드 (10)는 금속 산화물 기반의 투명 전극 (예컨대, ITO 전극)을 포함할 수 있고, 상기 애노드와 마주보는 캐소드 (50)는 비교적 낮은 일함수의 금속 (Mg, Al 등)을 포함할 수 있다. 예를 들어, PEDOT:PSS 및/또는 p형 금속 산화물 등이 정공 주입층 (또는 정공 수송층) (20)으로서 상기 투명 전극 (10) 과 발광층 (30) 사이에 배치될 수 있다. 양자점 발광층 (30)과 캐소드 (50) 사이에는 전자 보조층 (예컨대, 전자 수송층 (40)) 이 배치될 수 있다. (참조: 도 2)

- [0145] 다른 구현예의 소자는 Inverted 구조를 가진다. 여기에서는 투명기관 (100) 위에 배치된 캐소드 (50)가 금속 산화물 기반의 투명 전극 (예컨대, ITO) 을 포함할 수 있고, 상기 캐소드와 마주보는 애노드 (10)는 (예컨대, 비교적 높은 일함수의) 정공 주입 금속 (Au, Ag 등)을 포함할 수 있다. 예를 들어, n형 금속 산화물 (ZnO) 등이 전자 보조층 (예컨대, 전자 수송층) (40)으로서 상기 투명 전극 (50)과 발광층(30) 사이에 배치될 수 있다. 금속 애노드 (10) 와 양자점 발광층 (30) 사이에는 MoO_3 또는 다른 p 형 금속 산화물이 정공 보조층 (예컨대, 정공 수송층) (20)으로 배치될 수 있다. (참조: 도 3)
- [0146] 이하에서는 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.
- [0147] **[실시예]**
- [0148] **분석 방법**
- [0149] [1] 광발광 (Photoluminescence) 분석
- [0150] Hitachi F-7000 스펙트로미터를 이용하여 조사 파장 372 nm 에서 제조된 나노 결정의 광발광 (photoluminescence: PL) 스펙트럼을 얻는다.
- [0151] [2] UV 분광 분석
- [0152] Hitachi U-3310 스펙트로미터를 사용하여 UV 분광 분석을 수행하고 UV-Visible 흡수 스펙트럼을 얻는다.
- [0153] [3] TEM 분석
- [0154] (1) UT F30 Tecnai electron microscope를 사용하여 제조된 나노결정의 투과전자 현미경 사진을 얻는다.
- [0155] (2) UT F30 Tecnai electron microscope 를 사용하여 TEM-EDX 분석 (원소 맵핑)을 수행한다.
- [0156] [4] ICP 분석
- [0157] Shimadzu ICPS-8100를 사용하여 유도결합 플라즈마 원자 발광 분광분석(ICP-AES)을 수행한다.
- [0158] [5] X선회절 분석
- [0159] Philips XPert PRO 기기를 사용하여 power 3kW로, XRD 분석을 수행하여 반도체 나노결정의 결정 구조를 확인한다.
- [0160] [6] 전계발광 분광 분석
- [0161] 전압을 인가하면서 전압에 따른 전류를 Keithley 2635B source meter로 측정하고 CS2000 분광기를 사용해 EL 발광 휘도를 측정한다.
- [0162] 합성은 특별히 언급하지 않는 한 불활성 기체 분위기 (질소 flowing 조건 하) 에서 수행한다. 전구체 함량은 특별한 언급이 없으면 몰 함량이다.
- [0163] **합성예 1-1: InP 코어의 제조**
- [0164] 300 mL 의 반응 플라스크에 인듐 아세테이트(indium acetate) 0.2 mmol, 팔미트산 (palmitic acid) 0.6mmol를 1-옥타데센(octadecene)에 용해시키고 진공 하에 120도씨로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소로 전환한다. 280도씨로 가열한 후 트리스(트리메틸실릴)포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine: TMS3P) 0.15 mmol 및 트리옥틸포스핀 1 mL의 혼합 용액을 신속히 주입하고 30분간 반응시킨다. 상온으로 신속하게 식힌 반응 용액에 아세톤을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전을 톨루엔에 분산시킨다. 얻어진 InP 반도체 나노 결정의 UV 분광 분석을 수행하여, UV 제1 흡수 최대 파장 580 nm 이며, 이로부터 코어 지름이 3.5 nm 임을 확인한다.
- [0165] **합성예 1-2: InP/ZnSeS 코어-셸 구조의 적색 발광 반도체 나노결정 입자 (샘플 번호: R1, R2, R3, R5, R6, R7)의 제조**
- [0166] Se 분말 및 S 분말을 TOP에 용해시켜 농도 2M 의 Se/TOP 스톡 용액 및 농도 1M 의 S/TOP 스톡 용액을 준비한다.
- [0167] 300 mL의 반응 플라스크에 아연아세테이트 및 올레산 를 트리옥틸아민에 용해시키고 120℃에서 10분간 진공 처리한다. 질소(N_2)로 상기 플라스크 내를 치환한 후 180℃로 승온한다.

- [0168] 여기에, 합성에 1-1에서 제조된 InP 코어를 넣고, 소정량의 Se/TOP 스톡용액 및 소정량의 S/TOP 를 부가하고 소정의 온도 (예컨대, 280도씨 또는 320도씨)로 가열하여 60분간 반응한다. Se/TOP 및 S/TPO 는 3회 부가한다.
- [0169] In 1 몰에 대한 Se 전구체 총 사용량은 R1, R2, R3, R5, R6, R7 각각 1.2몰, 5몰, 9몰, 16몰, 8.4 몰, 8.4 몰로 한다. In 1 몰에 대한 S 전구체 총 사용량은 R1, R2, R3, R5, 및 R6 각각 9몰, 15몰, 24몰, 24몰, 20 몰, 23 몰로 한다. In 1몰에 대한 Zn 전구체 총 사용량은, 10몰, 20몰, 33몰, 40몰, 28 몰, 31 몰으로 한다.
- [0170] 상기 반응이 모두 끝난 후 반응기를 냉각하고, 제조된 나노결정을 ethanol로 원심 분리하여 toluene 에 분산시킨다.
- [0171] 얻어진 나노결정(QD)(R1, R2, R3)의 광발광 분석 을 수행하고 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0172] 얻어진 나노결정 (R1, R2, R3, R5, R6, R7)에 대하여 TEM 분석을 수행하여 크기를 측정한다. 얻어진 나노결정 (R1, R2, R3)에 대하여 ICP 분석을 수행한다. 그 결과를 표 1에 함께 정리한다.

표 1

Sample	PL (nm)	FWHM (nm)	QY (%)	Atomic ratio					Size (nm)
				P	S	Zn	Se	In	
R1	625	40	96	0.90	3.02	7.1	1.06	1.00	6.4
R2	624	41	94	0.85	4.70	10.6	4.59	1.00	7.1
R3	623	39	89	0.82	7.79	18.1	8.00	1.00	8.4
R5	637	34	78	0.82	7.78	23.8	14.9	1.00	8.7
R6	625	42	85	0.75	6.09	15.9	7.53	1.00	7.8
R7	627	36	90	0.78	6.8	17.2	7.6	1.00	7.2

[0174] **합성예 2-1: InZnP 코어의 제조**

- [0175] 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.125 mmol를 사용하고, 반응시간을 10분으로 하고 반응 온도 230도씨를 조절하는 것을 제외하고 합성예 1-1과 동일한 방식으로 코어를 제조한다.
- [0176] 얻어진 InZnP 반도체 나노 결정의 UV 분광분석을 수행하여, UV 제1 흡수 최대 파장 510 nm 이며, 이로부터 코어 지름이 2.5 nm 임을 확인한다.

[0177] **합성예 2-2: InP/ZnSeS 코어-셸 구조의 녹색 발광 반도체 나노결정 입자의 제조**

- [0178] Zn, Se, S 주입량을 제외하고 합성예 2-1과 동일한 방식으로 녹색 발광 반도체 나노결정입자 G1, G2, G3, G4, G5를 합성한다.
- [0179] In 1 몰에 대한 Se 총 사용량은 G1, G2, G3, G4, G5 각각 16몰, 17몰, 17몰, 17몰, 16몰으로 한다. In 1 몰에 대한 S 총 사용량은 G1, G2, G3, G4, G5 각각 81몰, 40몰, 110몰, 51몰, 45몰로 한다. In 1몰에 대한 Zn 총 사용량은, 100몰, 60몰, 130몰, 68몰, 65몰로 한다.
- [0180] 얻어진 나노결정(QD)(G1, G2, G3, G4, G5)의 광발광 분석 을 수행하고 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0181] 얻어진 나노결정 (G1, G2, G3, G4, G5)에 대하여 TEM 분석을 수행하여 크기를 측정한다. 얻어진 나노결정 (G1, G2, G3, G4, G5)에 대하여 ICP 분석을 수행한다. 그 결과의 일부를 표 2에 함께 정리한다.

표 2

Sample	PL (nm)	FWHM (nm)	QY (%)	Atomic ratio					Size (nm)
				P	S	Zn	Se	In	
G1	535	36	82	0.7	26.9	47.2	15.0	1.0	7.1
G2	525	38	83	0.8	13.7	35.8	15.4	1.0	6.1
G3	535	35	80	0.7	37.7	64.4	15.2	1.0	7.7
G4	524	36	75	0.7	16.6	38.1	15.1	1.0	6.3
G5	520	50	80	0.7	17.1	33.5	14.8	1.0	6.1

[0183] **합성예 3-1: ZnTeSe 코어의 제조**

- [0184] 셀레늄 및 텔루리움을 트리옥틸포스핀 (TOP)에 분산시켜 2M 의 Se/TOP stock solution 및 0.1 M 의 Te/TOP stock solution 을 얻는다.
- [0185] 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.125 mmol을 팔미트산 (palmitic acid) 0.25 mmol 및 헥사데실아민 0.25 mmol 과 함께 트리옥틸아민 10mL를 반응기에 넣고 진공 하에 120도씨로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소 로 전환한다.
- [0186] 300도씨로 가열한 후 위에서 준비한 Se/TOP stock solution 및 Te/TOP stock solution을 Te/Se 비율 1/25 (B5 와 B6) 또는 1/30 (for B1 to B4) 로 신속히 주입한다. (반응 시간 60분) 그 결과, 얻어진 ZnSeTe 코어는 제1 흡수 최대 파장 450 nm 내지 470 nm 의 범위이고, 최대 피크 발광 파장은 380 nm 내지 430 nm 임을 확인한다. 제조된 반도체 나노결정의 양자효율은 대략 30-40 % 정도임을 확인한다.
- [0187] 얻어진 ZnSeTe 코어의 투과 전자 현미경 이미지를 도 4에 나타낸다. 이들 결과로부터, 얻어진 ZnSeTe 코어는 비 교적 고른 크기 분포를 가지는 대체로 구형/다각형 입자임을 확인한다.
- [0188] **합성예 3-2: ZnTeSe/ZnSeS의 청색 반도체 나노결정 입자 합성**
- [0189] Zinc acetate 1.8mmol (0.336g), oleic acid 3.6mmol (1.134g), 및 trioctylamine 10mL를 플라스크에 넣고 120℃에서 10분간 진공처리한다. 질소(N₂)로 상기 플라스크 내를 치환한 후 180℃로 승온한다. 여기에, 실시예 3-1에서 제조된 ZnTeSe 코어를 10초 내에 넣고, 이어서 소정량의 Se/TOP 을 아연올리에이트와 함께 천천히 주입 한 다음 280℃로 승온한다. 그 후 소정량의 S/TOP 를 아연올리에이트와 함께 넣고 320℃로 승온하여 10분 반응 한다. 연속하여, 소정량의 Se/TOP 및 소정량의 S/TOP 아연올리에이트와 함께 천천히 주입하고 다시 20분 반응 한다 (A). 이 후 Se과 S의 혼합비율을 바꾸어 주입하고 20분 반응시키는 단계를 반복한다. S 전구체 및 Se 전구 체의 비율은 아래의 ICP 데이터로부터 이들의 반응성을 고려하여 계산 가능하다.
- [0190] 상기 반응이 모두 끝난 후 반응기를 냉각하고, 제조된 나노결정 을 ethanol로 원심 분리하여 toluene에 분산시 킨다. 제조된 청색 발광 반도체 나노결정에 대하여 TEM 분석 및 TEM-EDX 맵핑 분석을 수행하고 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타낸다.
- [0191] 제조된 청색 발광 반도체 나노결정 에 대하여 광발광 분석을 수행하고 그 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0192] 얻어진 청색 발광 반도체 나노결정 에 대하여 TEM 분석을 수행하여 크기를 측정한다. 얻어진 나노결정 에 대하 여 ICP 분석을 수행하여 셀 두께를 계산한다. 그 결과의 일부를 표 3에 함께 정리한다.

표 3

Sample	PL (nm)	FWHM (nm)	QY (%)	Atomic ratio			Size (nm)
				S/Zn	Se/Zn	S/Se	
B1	446	36	80	0.47	0.39	1.21	8.3
B2	450	32	90	0.61	0.27	1.36	9.2
B3	449	27	75	0.52	0.38	1.34	9.6
B4	449	12	90	0.35	0.53	0.66	9.1
B5	460	26	76	0.3	0.41	0.73	10.2
B6	461	40	74	0.28	0.35	0.8	9.8

- [0194] **실시예 1: 적색광을 방출하는 전계 발광 소자의 제작**[1] 합성예 1-2에서 제조한 적색 발광 반도체 나노결정 입 자 (R1, R2, R3)를 적색 QD 발광층에 포함하는 전계 발광 소자 (ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD/ET204:Liq(1:1)/Liq/A 1)를 제조한다.
- [0195] 구체적으로, 기판 상에 ITO 전극을 증착하고, 그 위에 PEDOT:PSS 및 TFB층 (TFB 분자량:30,000)을 스핀 코팅 방 법으로 형성한다. 형성된 TFB층 위에 양자점의 옥탄(octane) 분산액을 스핀 코팅으로 형성한다. 유기 전자수송 층 (ETL, ET204:Liq)의 경우 진공 증착을 사용하여 막을 형성하며 이 후에 A1 전극을 증착으로 형성한다.
- [0196] ITO 전극과 A1 전극 사이에 전압 (0~7V)을 가하면서 발광 물성을 측정한다. 측정된 전계 발광 물성을 하기 표 4 에 정리한다.

표 4

Sample	EL (nm)	FWHM (nm)	EQE@100nit	Max. Brightness (cd/m ²)
R1	628	42	1.50	248
R2	628	42	2.65	316
R3	630	42	2.98	1088

상기 표로부터 shell 두께가 증가할수록 효율과 휘도증가할 수 있음을 알 수 있다.

실시예 3: 청색광을 방출하는 전계 발광 소자의 제작

합성예 3-2에서 제조한 청색 발광 반도체 나노결정 입자 (B1, B2, B3)를 청색 QD 발광층에 포함하는 전계 발광 소자 (ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD/ ET204:Liq /Al)를 제조하고, 그 전계발광 물성을 측정한다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

sample	EL (nm)	FWHM (nm)	EQE at 100 nit	Max Brightness (Cd/m ²)
B1	451	43	1.96	370
B2	454	37	2.47	656
B3	454	33	2.65	848

상기 표로부터 shell 두께가 증가할수록 효율과 휘도가 증가할 수 있음을 알 수 있다.[2] TFB 중량평균 분자량을 15000, 50000, 및 100000으로 변화시키고 B3을 사용하는 것을 제외하고는 항목 [1]에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하고 EQE를 측정한다. 그 결과를 도 7에 나타낸다. 도 7의 결과로부터 5만 이상의 중량평균 분자량을 가지는 TFB는 향상된 최대 EQE를 나타낼 수 있음을 확인한다.

[3] EIL과 ETL로서 대신, 포스핀옥사이드기를 가지는 n-타입 유기 반도체 (with Liq 또는 without Liq)를 각각 사용한 것을 제외하고는 항목 [1]에서와 동일한 방법으로 소자를 제작하고 EQE를 측정한다. 그 결과를 도 8에 나타낸다. 도 8의 결과로부터 ETL에 따라 EL 발광 반치폭이 변하며, Liq의 경우 반치폭이 증가하는 것을 확인한다.

적색/녹색/청색화소를 포함한 전계 발광 표시 소자의 제작

실시예 4:

ITO 전극(애노드)이 증착된 유리 기판 상에 PEDOT:PSS 및 TFB (또는 PVK)층을 정공 보조층으로서 스핀 코팅 방법으로 형성한다. 형성된 TFB (또는 PVK)층 위에 양자점의 옥탄 분산액을 스핀 코팅하여 양자점 발광층을 형성한다. 적색 발광 양자점으로서, 합성예 1-2에서 제조한 R1, 녹색 발광 양자점으로서 합성예 2-2에서 제조한 G1, 및 청색 발광 양자점으로서, 합성예 3-2에서 제조한 B2를 사용한다. 양자점 발광층 상에 상기 전자 보조층으로서, ET204:Liq를 형성하고, 이 후에 Al 전극을 증착으로 형성한다.

ITO 전극과 Al 전극 사이에 전압 (0~7V)을 가하면서 발광 물성을 측정한다. 측정된 전계 발광 물성을 하기 표 6에 정리한다.

표 6

양자점	EL spectrum		CIE 1931 coordinate	
	Peak (nm)	FWHM (nm)	Cx	Cy
R1	628	42	0.669	0.328
G1	536	39	0.273	0.691
B3	454	33	0.149	0.093

[0210] 상기 표의 결과로부터 제조된 RGB 전계발광 표시 소자는 DCI 기준에 따른 색재현율이 91.1%임을 확인한다. 제조된 소자에 대하여 전압 인가에 따른 전계 발광 물성 (I/V 및 EQE 변화)을 측정하고 그 결과를 도 9과 도 10에 나타낸다.

[0211] 이들 결과로부터 제조된 RGB 전계발광 표시 소자는 향상된 전계 발광 물성을 나타낼 수 있음을 확인한다.

[0212] **실시예 5:**

[0213] 아래 표와 같이 양자점을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 표시 소자를 제작하고 전계 발광 물성을 측정한다. 그 결과를 아래 표에 나타낸다.

표 7

[0214]

	EL spectrum		CIE 1931 coordinate	
	Peak (nm)	FWHM (nm)	Cx	Cy
R1	628	42	0.669	0.328
G2	527	39	0.221	0.709
B2	454	33	0.149	0.093

[0215] 상기 표의 결과로부터 제조된 RGB 전계발광 표시 소자는 DCI 기준에 따른 색재현율이 89.2%이고 BT2020 에 따른 색재현율은 71.5% 임을 확인한다.

[0216] **실시예 6:**

[0217] ITO 전극(애노드)을 증착된 유리 기판 상에 PEDOT:PSS 및 TFB (또는 PVK)층을 정공 보조층으로서 스핀 코팅 방법으로 형성한다. 형성된 TFB (또는 PVK)층 위에 양자점의 옥탄 분산액을 스핀 코팅하여 양자점 발광층을 형성한다. 적색 발광 양자점으로서, 합성예 1-2에서 제조한 R5, 녹색 발광 양자점으로서 합성예 2-2에서 제조한 G3, 및 청색 발광 양자점으로서, 합성예 3-2에서 제조한 B4를 사용한다. 양자점 발광층 상에 상기 전자 보조층으로서, ET204:Liq 를 형성하고, 이 후에 Al 전극을 증착으로 형성한다.

[0218] ITO 전극과 Al 전극 사이에 전압 (0~7V)을 가하면서 발광 물성을 측정한다. 측정된 전계 발광 물성을 하기 표 8 에 정리한다.

표 8

[0219]

	EL spectrum		CIE 1931 coordinate	
	Peak (nm)	FWHM (nm)	Cx	Cy
R5	627	36	0.684	0.315
G3	536	37	0.264	0.70
B4	454	19	0.149	0.057

[0220] 상기 표의 결과로부터 제조된 RGB 전계발광 표시 소자는 DCI 기준에 따른 색재현율이 100%이고 BT2020 에 따른 색재현율은 74.2% 임을 확인한다. **실시예 7:**

[0221] 녹색 발광 양자점으로서 합성예 2-2에서 제조한 G4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 표시 소자를 제작하고 전계 발광 물성을 측정한다. 그 결과를 아래 표에 나타낸다.

표 9

[0222]

	EL spectrum		CIE 1931 coordinate	
	Peak (nm)	FWHM (nm)	Cx	Cy
R5	640	36	0.703	0.296
G4	525	37	0.199	0.717
B4	454	19	0.149	0.057

[0223] 상기 표의 결과로부터 제조된 RGB 전계발광 표시 소자는 DCI 기준에 따른 색재현율이 96%이고 BT2020 에 따른

색재현율은 83.5% 임을 확인한다. **비교예 1:**

[0224] 적색, 녹색, 청색 발광 양자점으로서 각각 R5, G5, B4를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 표시 소자를 제작하고 전계 발광 물성을 측정한다. 그 결과를 아래 표에 나타낸다. DCI 기준에 따른 색재현율은 89% 미만 (대략 87%) 임을 확인한다.

[0225] **비교예 2:**

[0226] 적색, 녹색, 청색 발광 양자점으로서 각각 R6, G4, B5를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 표시 소자를 제작하고 전계 발광 물성을 측정한다. 그 결과를 아래 표에 나타낸다. 전계 발광 물성 측정 결과 DCI 기준에 따른 색재현율은 89% 미만 (대략 83%) 임을 확인한다.

[0227] **비교예 3:**

[0228] 적색, 녹색, 청색 발광 양자점으로서 각각 R7, G4, B6을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 표시 소자를 제작하고 전계 발광 물성을 측정한다. 그 결과를 아래 표에 나타낸다. 전계 발광 물성 측정 결과 DCI 기준에 따른 색재현율은 89% 미만 (대략 88%) 임을 확인한다.

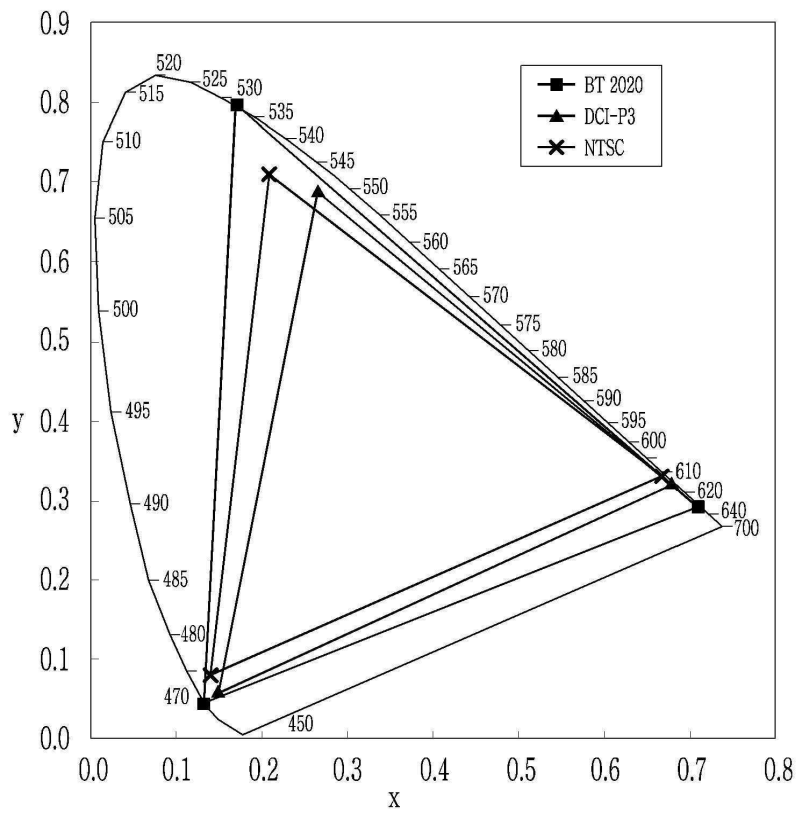
표 10

	양자점	EL spectrum		CIE 1931 coordinate	
		Peak (nm)	FWHM (nm)	Cx	Cy
비교예 1	R5	640	36	0.703	0.296
	G5	520	50	0.268	0.624
	B4	454	19	0.149	0.057
비교예 2	R6	625	42	0.663	0.333
	G4	525	37	0.199	0.717
	B5	460	26	0.143	0.111
비교예 3	R7	627	36	0.684	0.315
	G4	525	37	0.199	0.717
	B6	461	40	0.135	0.107

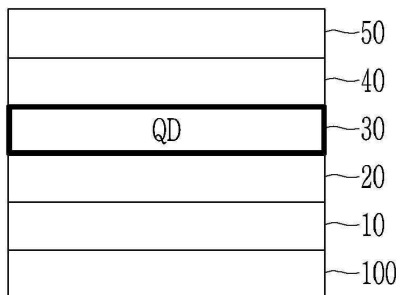
[0230] 이상에서 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

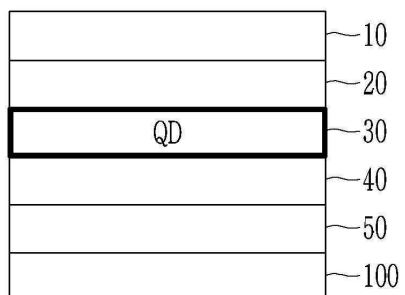
도면1



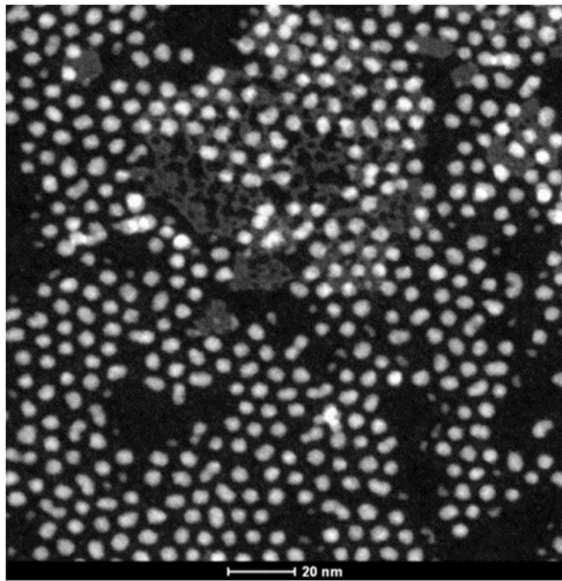
도면2



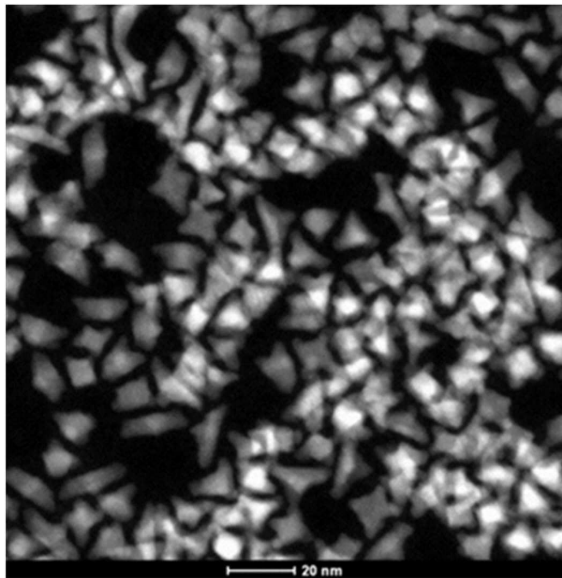
도면3



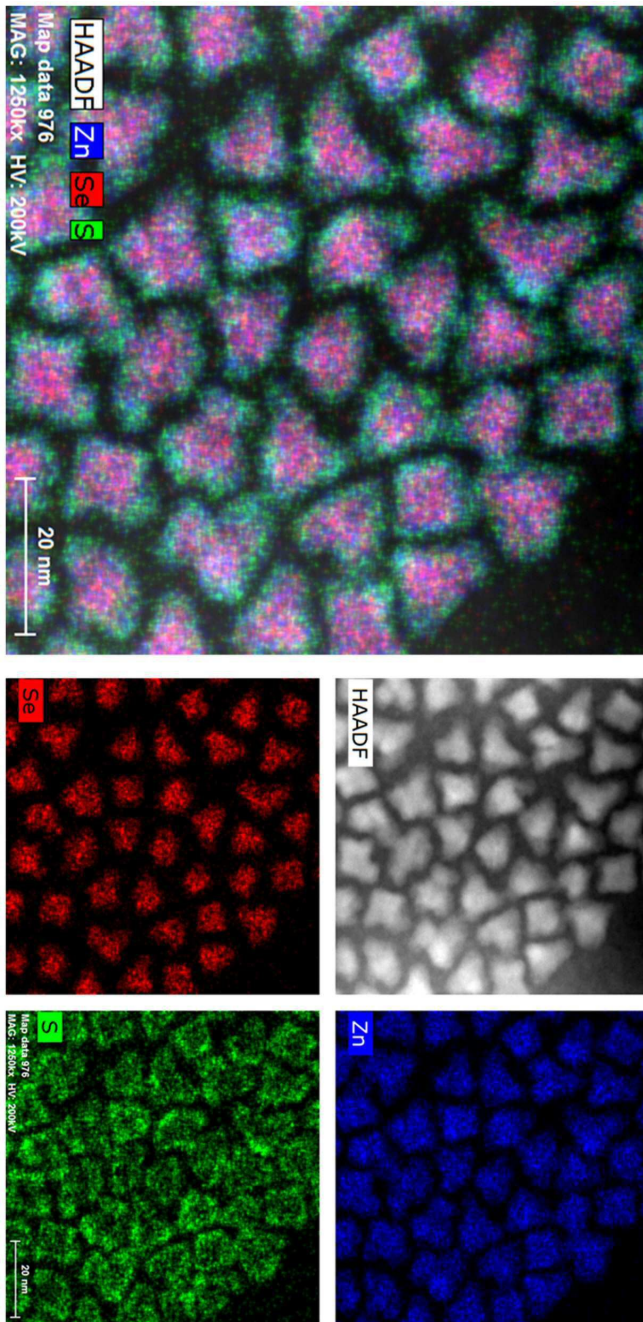
도면4



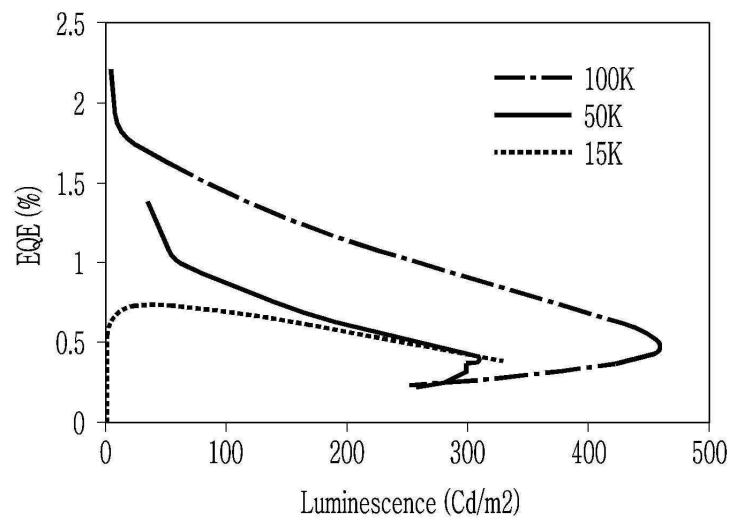
도면5



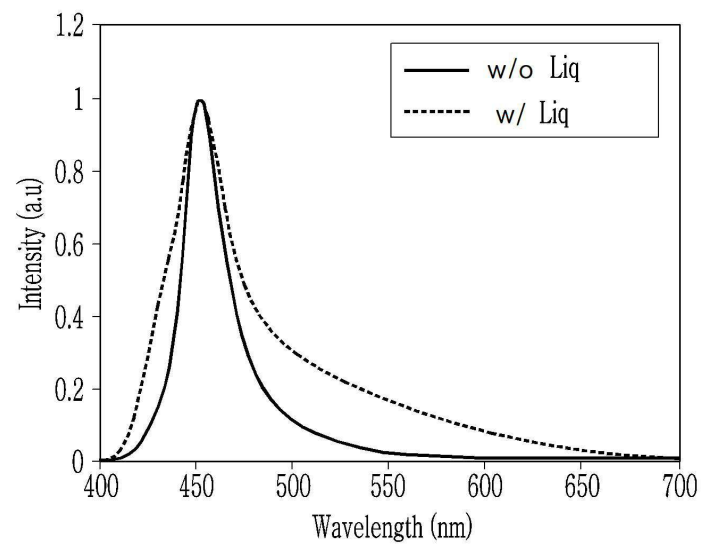
도면6



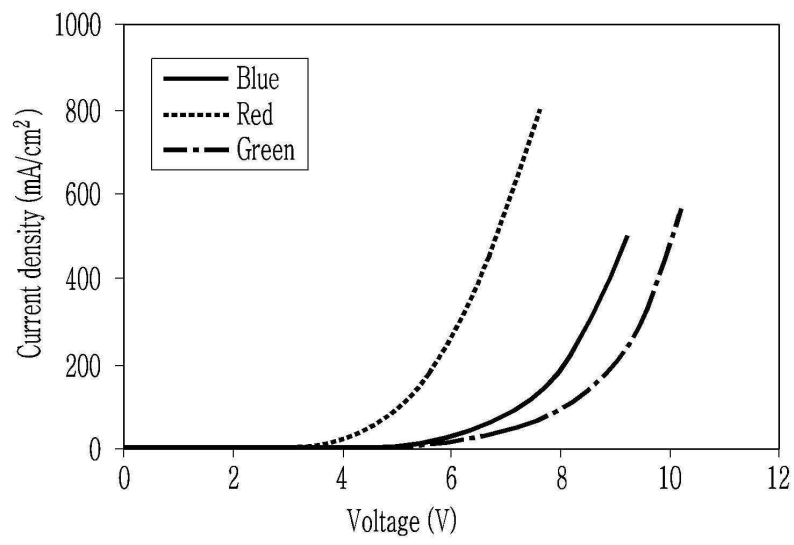
도면7



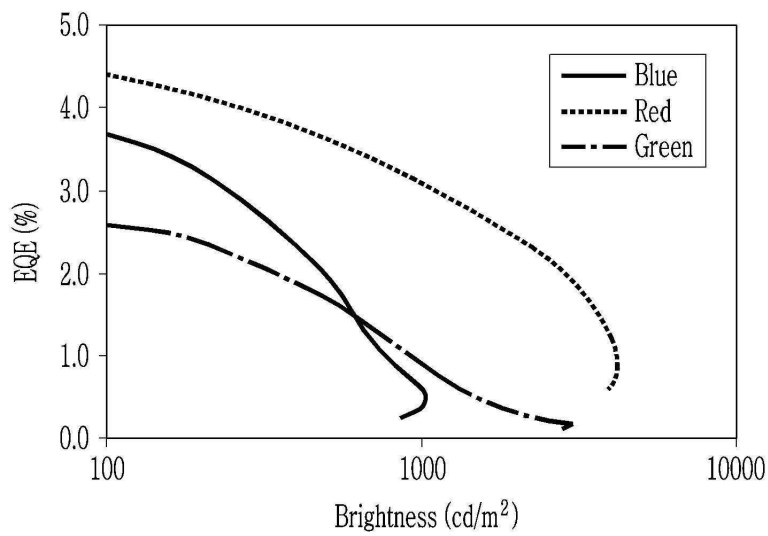
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	电致发光显示器		
公开(公告)号	KR1020190106824A	公开(公告)日	2019-09-18
申请号	KR1020190027401	申请日	2019-03-11
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
[标]发明人	김태형 장은주 정대영 김용욱 원유호 조얼		
发明人	김태형 장은주 정대영 김용욱 원유호 조얼		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5036 H01L51/502 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L27/3211 H01L51/5281 H01L51/56 C09K11/02 H05B33/14 C09K11/883 H01L51/0043 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5096		
优先权	1020180028318 2018-03-09 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种包括红色像素，绿色像素和蓝色像素的电致发光（EL）显示装置。该装置包括：彼此面对的第一电极和第二电极；以及第一电极和第二电极。量子点发射层包括设置在第一像素与第二电极之间的量子点发射层，该量子点发射层包括设置在红色像素中的红色发射层，绿色发射器层和绿色发射器层。发光层设置在绿色像素中，蓝色发射层设置在蓝色像素中，其中红色发射层包括多个红色发光量子点，并且红色像素的EL峰值波长在627 nm范围内 其中，绿色发射层包括多个绿色发光量子点，并且绿色像素表现出的EL峰值波长在约640nm至约640nm之间，并且半峰全宽小于或等于约42nm。525 nm至约536 nm，半峰全宽小于或等于约39 nm，其中蓝色发射层包括多个蓝色发光量子点，蓝色pixel显示出在约440nm至约460nm范围内的EL峰值波长，并且半峰全宽小于或等于约33nm，并且具有提高的色彩再现率。

