



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0039605
(43) 공개일자 2020년04월16일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 27/15 (2006.01)
H01L 33/06 (2010.01) H01L 33/14 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/502 (2013.01)
H01L 27/156 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0123998
(22) 출원일자 2019년10월07일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180119326 2018년10월05일 대한민국(KR) | (71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
정대영
경기도 수원시 영통구 광고호수공원로 45, 1005동
2602호 (원천동, 광고 호반베르디움)
장은주
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 405동
902호 (권선동, 수원아이파크시티아파트)
(74) 대리인
팬코리아특허법인 |
|--|---|

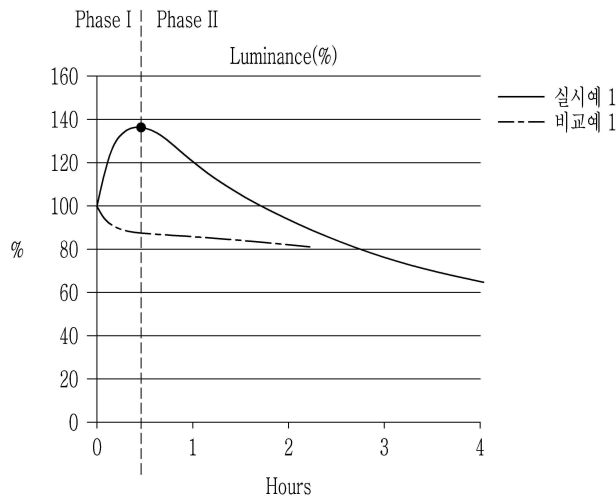
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **발광 소자와 이를 포함한 표시 장치**

(57) 요약

서로 마주보는 애노드와 캐소드, 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되고 양자점들을 포함하는 발광층, 상기 발광층과 상기 애노드 사이에 위치하는 정공 보조층, 및 상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 위치하는 전자 보조층을 포함하고, 상기 발광층 내에 전자와 정공 간의 불균형이 일어나도록 구성되어, (예컨대, 초기 구동 시 (initial operating time)에) 발광층 내에 전자가 우세하고, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -1 이하이거나, 혹은 상기 소자는, (예컨대, 초기 구동 시) 발광층 내에 정공이 우세하도록 구성되고, 상기 소자는, 전자수송 능력에 대한 정공 수송능력의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)는 0.5 이상인 전계 발광 소자 및 이를 포함하는 표시 소자를 제공한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01L 33/06 (2013.01)

H01L 33/14 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

서로 이격된 애노드와 캐소드,

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되고 양자점들을 포함하는 발광층,

상기 발광층과 상기 애노드 사이에 위치하는 정공 보조층, 및

상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 위치하는 전자 보조층을 포함하는 전계발광 소자로서,

상기 전계발광 소자는, 구동 시에, 상기 발광층 내에 전자와 정공 간의 불균형이 일어나도록 구성되어,

상기 발광층 내에서 상기 전자가 우세하여 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -1 이하이거나, 혹은

상기 발광층 내에서 상기 정공이 우세하여 전자수송 능력에 대한 정공 수송능력의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)는 0.5 이상인

전계 발광 소자.

청구항 2

제1항에서,

상기 전계 발광 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -2 이하인 전계 발광 소자.

청구항 3

제1항에서,

상기 전계발광 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -5 이상인 전계발광 소자.

청구항 4

제1항에서,

상기 정공 보조층은, 상기 발광층에 인접한 제1 정공 수송층을 포함하고,

상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 0.3 eV 초과인 전계발광 소자.

청구항 5

제4항에서,

상기 제1 정공 수송층은 정공 이동도가 0.01 cm^2/Vs 미만인 전계발광 소자.

청구항 6

제4항에서,

상기 제1 정공 수송층은 치환 또는 미치환의 플루오렌 잔기를 가지는 폴리머를 포함하는 전계발광 소자.

청구항 7

제1항에서,

상기 전계 발광 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 1 이상인

전계 발광 소자.

청구항 8

제1항에서,

상기 전계발광 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 4 이하인 전계발광 소자.

청구항 9

제1항에서,

상기 발광층은, 유기물 함량이 발광층의 총 중량을 기준으로 15% 이하인 전계발광 소자.

청구항 10

제9항에서,

상기 발광층은, 할로젠을 더 포함하는 전계발광 소자.

청구항 11

제9항에서,

상기 전자 보조층은, 상기 발광층에 인접한 제1 전자 수송층을 포함하고,

상기 제1 전자 수송층은 전자 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하인 전계발광 소자.

청구항 12

제11항에서,

상기 제1 전자 수송층은 유기물을 포함하는 전계 발광 소자.

청구항 13

제12항에서,

상기 유기물은, 다중 방향족 고리를 1개 이상 포함하는 화합물, 헤테로방향족 고리 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전계발광 소자.

청구항 14

제1항에서,

상기 전자 보조층은, 아연 금속 산화물을 포함하는 나노 입자를 포함하는 전계발광 소자.

청구항 15

제1항에서,

상기 아연 금속 산화물은, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 전계발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Mg, Ca, Zr, W, Li, Ti, Y, Al, 또는 이들의 조합이고 $0 \leq x \leq 0.5$ 이다.

청구항 16

제1항에서,

상기 전계 발광 소자는, 수명-휘도 곡선이 극대값 (local maximum)을 가지도록 구성되는 전계발광 소자.

청구항 17

제1항에서,

상기 극대값은, 상기 전계 발광 소자의 초기 휘도의 1.05배 이상인 전계발광 소자.

청구항 18

제1항에서,

상기 전계 발광 소자는, 초기 휘도의 40%를 나타내도록 열화되었을 때에, 전계 발광 소자의 최대 피크 파장에서 광발광 세기가 그 초기값 대비 0.5 이하인 전계발광 소자.

청구항 19

제1항에 따른 전계 발광 소자를 포함하는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 발광 소자와 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 입자는 벌크 물질과 달리 물질의 고유 특성이라 알려져 있는 물리적 특성 (에너지 밴드갭, 녹는점 등)을 입자 크기에 따라 조절할 수 있다. 예를 들어, 양자점(quantum dot)이라고도 불리는 반도체 나노 결정은 광 에너지 또는 전기 에너지를 공급받아 양자점 크기에 대응하는 파장의 빛을 낼 수 있다. 이에 따라 양자점은 소정 파장의 빛을 내는 발광체로 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 근래, 양자점을 발광체로 사용하는 발광 소자에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 양자점은 기존 발광체와 다르므로 발광 소자의 성능을 개선할 수 있는 새로운 방안이 요구되고 있다.

[0004] 일 구현예는 개선된 성능을 구현할 수 있는 발광 소자를 제공한다.

[0005] 다른 구현예는 상기 발광 소자를 포함하는 표시 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 구현예에 따른 발광 소자는, 서로 이격된 (예컨대, 마주보는) 애노드와 캐소드,

[0007] 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치되고 양자점들을 포함하는 발광층,

[0008] 상기 발광층과 상기 애노드 사이에 위치하는 정공 보조층, 및

[0009] 상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 위치하는 전자 보조층을 포함하고,

[0010] 상기 소자는, 그의 구동 중에 상기 발광층 내에 전자와 정공 간의 불균형이 일어나도록 구성되어,

[0011] (예컨대, 초기 구동 시(initial operating time)에) 상기 발광층 내에 상기전자가 우세하고, (예컨대, mA/cm² 로 측정된) 전자수송 능력(ET)에 대한 (예컨대, mA/cm² 로 측정된) 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 (log (HT/ET))이 -1 이하이거나, 혹은

[0012] (예컨대, 초기 구동 시) 상기 발광층 내에 정공이 우세하여 전자수송 능력에 대한 정공 수송능력의 상용 로그 값 (log (HT/ET)) 는 0.5 이상일 수 있다.

[0013] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 (log (HT/ET))이 -2 이하일 수 있다.

- [0014] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -5 이상일 수 있다.
- [0015] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -4 이상일 수 있다.
- [0016] 상기 정공 보조층은, 상기 발광층에 (예컨대, 바로) 인접한 제1 정공 수송층을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 0.1 eV 초과일 수 있다.
- [0018] 상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 0.3 eV 초과일 수 있다.
- [0019] 상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 0.5 eV 이상일 수 있다.
- [0020] 상기 제1 정공 수송층은 정공 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 미만일 수 있다.
- [0021] 상기 제1 정공 수송층은 정공 이동도가 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하일 수 있다.
- [0022] 상기 제1 정공 수송층은, 치환 또는 미치환의 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 주쇄에 치환 또는 미치환의 플루오렌 잔기를 포함하는 코폴리머일 수 있다.
- [0024] 상기 코폴리머는, 플루오렌기 이외에 2개의 방향족 잔기를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 주쇄에 $^*-\text{RN}(\text{R}_1)-^*$ 기 (여기서, R은 직접결합, 2개의 치환 또는 미치환 방향족 탄화수소기, 2개의 치환 또는 미치환 지방족 탄화수소기, 또는 이들의 조합이고, R_1 은 1개의 유기기이고, * 는 인접 원자에 연결되는 부분)를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 플루오렌 잔기는, 1개의 C1 내지 C40 치환 또는 미치환의 지방족 탄화수소기, 1개의 C5 내지 C40 치환 또는 미치환의 방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다.
- [0027] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 1 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 4 이하일 수 있다.
- [0029] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 3.5 이하일 수 있다.
- [0030] 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 3 이하일 수 있다.
- [0031] 상기 발광층은, 할로젠을 더 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 발광층은, 염소를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 발광층은, 유기물 함량이 발광층의 총 중량을 기준으로 20% 미만일 수 있다.
- [0034] 상기 발광층은, 유기물 함량이 발광층의 총 중량을 기준으로 15% 이하일 수 있다. 상기 발광층은, 유기물 함량이 발광층의 총 중량을 기준으로 12% 이하일 수 있다. 상기 발광층은, 유기물 함량이 발광층의 총 중량을 기준으로 10% 이하일 수 있다.
- [0035] 상기 양자점들은, 금속 할로겐화물로 표면 처리된 양자점을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 전자 보조층은, 상기 발광층에 (예컨대, 바로) 인접한 제1 전자 수송층을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 제1 전자 수송층은 유기물을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 제1 전자 수송층은 전자 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하일 수 있다.
- [0039] 상기 제1 전자 수송층은 전자 이동도가 $0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하일 수 있다.
- [0040] 상기 유기물은, 다중 방향족 잔기를 적어도 1개 (예컨대, 2개 이상) 포함하는 화합물, 헤테로 방향족 고리 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 유기물은, 안트라센 잔기, 나프탈렌 잔기, 및 페닐렌 잔기 중 적어도 2개 이상을 포함하는 화합물, 피라졸 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [0042] 상기 제1 전자 수송층은, 아연 금속 산화물을 포함하는 나노 입자를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 아연 금속 산화물은, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $Zn_{1-x} M_xO$
- [0046] 상기 화학식 1에서, M은 Mg, Ca, Zr, W, Li, Ti, Y, Al, 또는 이들의 조합이고 $0 \leq x \leq 0.5$ 이다.
- [0047] 상기 소자는, 수명-휘도 곡선이 극대값 (local maximum)을 가지도록 구성될 수 있다.
- [0048] 상기 극대값은, 상기 소자의 초기 휘도의 1.05배 이상일 수 있다.
- [0049] 상기 극대값은, 상기 소자의 초기 휘도의 1.1배 이상일 수 있다.
- [0050] 상기 극대값은, 상기 소자의 초기 휘도의 1.2배 이상일 수 있다.
- [0051] 상기 발광 소자는, 초기 휘도의 40%를 나타내도록 열화되었을 때에, 발광 소자의 최대 피크 파장에서의 광발광 세기가 그 초기값 대비 0.5 이하일 수 있다.
- [0052] 상기 발광 소자는, 초기 휘도의 40%를 나타내도록 열화되었을 때에, 발광 소자의 최대 피크 파장에서의 광발광 세기가 그 초기값 대비 0.4 이하일 수 있다.
- [0053] 다른 구현예는, 전술한 발광 소자를 포함하는 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0054] 일구현예에 따른 경우, 전계 발광 소자의 효율 및 수명을 동시에 향상된 전계발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은, 비제한적인 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 비제한적인 다른 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 3은 비제한적인 또 다른 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 4는 비제한적인 다른 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 5는 비제한적인 또 다른 일구현예에 따른 QD LED 소자의 모식적 단면도를 나타낸 것이다.
- 도 6은, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 소자들의 수명-휘도 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 7a 및 도 7b는, 각각 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 소자들의 수명-휘도 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 구현예들에 대하여 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 권리 범위는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0057] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 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.
- [0058] 이하, 일함수 또는 (HOMO 또는 LUMO) 에너지 준위의 값은 진공레벨 (vacuum level)로부터의 절대값으로 표시된다. 또한 일함수 또는 (HOMO 또는 LUMO) 에너지 레벨이 깊다, 높다, 또는 크다는 것은 진공 레벨을 '0eV'로 하여 절대값이 큰 것을 의미하고 일 함수 또는 (HOMO 또는 LUMO) 에너지 레벨이 얕다, 낮다, 또는 작다는 것은 진공 레벨을 '0eV'로 하여 절대값이 작은 것을 의미한다.
- [0059] 본 명세서에서, "족(Group)"은 원소 주기율표의 족을 말할 수 있다.
- [0060] 여기서, "II족"은 IIA족 및 IIB 족을 포함할 수 있으며, II족 금속의 예는 Cd, Zn, Hg 및 Mg을 포함하나 이에

제한되지 않는다.

- [0061] "III 족"은 IIIA족 및 IIIB 족을 포함할 수 있으며, III족 금속의 예들은 Al, In, Ga, 및 Tl을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0062] "IV 족"은 IVA족 및 IVB 족을 포함할 수 있으며, IV 족 금속의 예들은 Si, Ge, Sn을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 본 명세서에서, "금속"이라는 용어는 Si 와 같은 준금속도 포함한다.
- [0063] "I족"은 IA족 및 IB 족을 포함할 수 있으며, Li, Na, K, Rb, Cs을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0064] "V족"은 VA 족을 포함하며 질소, 인, 비소, 안티몬, 및 비스무스를 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0065] "VI족"은 VIA 족을 포함하며 황, 셀레늄, 텔루리움을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0066] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, "치환" 이란, 화합물, 기(group), 또는 잔기(moiety) 중의 수소가 C1 내지 C30의 알킬기, C2 내지 C30의 알케닐기, C2 내지 C30의 알키닐기, C2 내지 C30의 에폭시기, C2 내지 C30의 알케닐기, C2 내지 C30의 알킬에스테르기, C3 내지 C30의 알케닐에스테르기 (e.g., 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기), 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, 할로겐(-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 대체되는 것을 의미한다.
- [0067] 여기서 탄화수소기라 함은, 탄소와 수소를 포함하는 기 (예컨대, 알킬, 알케닐, 알키닐, 또는 아릴기 등)을 말한다. 탄화수소기는, 알칸, 알켄, 알킨, 또는 아렌으로부터 1개 이상의 수소원자의 제거에 의해 형성되는 1개 이상의 기일 수 있다. 탄화 수소기에서 하나 이상의 메틸렌은 옥사이드 잔기, 카르보닐 잔기, 에스테르 잔기, -NH-, 또는 이들의 조합으로 대체될 수 있다.
- [0068] 여기서 알킬이라 함은, 선형 또는 측쇄형의 포화 1가 탄화수소기 (메틸, 에틸 헥실 등) 이다.
- [0069] 여기서 알케닐이라 함은, 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 선형 또는 측쇄형의 1가의 탄화수소기를 말한다.
- [0070] 여기서 알키닐이라 함은, 1개 이상의 탄소-탄소 3중결합을 가지는 선형 또는 측쇄형의 1가의 탄화수소기를 말한다.
- [0071] 여기서, 아릴이라 함은, 방향족기로부터 하나 이상의 수소가 제거됨에 의해 형성되는 기 (예컨대, 페닐 또는 나프틸기)를 말한다.
- [0072] 여기서 헤테로라 함은, N, O, S, Si, P, 또는 이들의 조합일 수 있는 1 내지3개의 헤테로원자를 포함하는 것을 말한다.
- [0073] 양자점은 높은 색재현성과 용액 공정성 등을 제공할 수 있으므로, 차세대 디스플레이 소재로 주목 받고 있다. 양자점은 triplet 과 singlet 엑시톤이 모두 발광에 참여할 수 있으므로, 향상된 수준의 발광 효율을 구현할 수 있다. 그러나, 양자점 기반의 발광 다이오드는, 현재까지 그 열화의 문제를 해결하지 못하였으며, 소자 열화 메커니즘 역시 명확히 규명되지 않은 상태이다. 일구현예에서는, 연장된 수명을 구현할 수 있는 구조를 가진 양자점 기반의 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0074] 일구현예에 따른 소자에서는, 발광층이 내부에서 일정 수준 이상의 전하 불균형 상태 (즉, 정공과 전자 중 일방의 개수가 우세한 상태)를 가질 수 있도록 구성된다. 일구현예에 따른 소자는, 소자 구동 시간 경과 시, 휘도의 오버슈트(overshoot)가 발생한다. 본 명세서에서 오버슈트(overshoot)라 함은, 시간 경과 시 초기 휘도값을 소정의 수준 (예컨대, 초기값의 1.1배) 이상 초과하는 값의 발생을 말한다. 이에 따라, 일구현예에 따른 연장된

수명을 구현할 수 있다.

- [0075] 도 1은 일 구현예에 따른 발광소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0076] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 발광소자(10)는 서로 마주하는 애노드(11)과 캐소드(15), 애노드(11)과 캐소드(15) 사이에 위치하고 양자점들을 포함하는 발광층(13), 상기 발광층과 상기 애노드 사이에 위치하는 정공 보조층 (12) 및 상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 위치하는 전자 보조층 (14)을 포함하되, 상기 소자는, 상기 발광층 내에 전자와 정공 간의 불균형이 일어나도록 구성된다.
- [0077] 전자와 정공 간의 불균형으로 인해, 상기 소자는, 예컨대, 초기 구동 시(initial operating time)에 발광층 내에 전자가 우세하도록 구성된 경우, (소정의 전압, 예컨대, 4-12 볼트 또는 8볼트에서 mA/cm^2 로 측정된) 전자 수송 능력(ET)에 대한 (소정의 전압, 예컨대, 4-12 볼트 또는 8볼트에서 mA/cm^2 로 측정된) 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log(\text{HT}/\text{ET})$)이 -1 이하이고, (예컨대, 초기 구동 시) 발광층 내에 정공이 우세하도록 구성된 경우, 상기 소자는, (소정의 전압, 예컨대, 4-12 볼트 또는 8볼트에서 mA/cm^2 로 측정된) 전자수송 능력에 대한 (소정의 전압, 예컨대, 4-12 볼트 또는 8볼트에서 mA/cm^2 로 측정된) 정공 수송능력의 상용 로그값 ($\log(\text{HT}/\text{ET})$)는 0.5 이상이다.
- [0078] 상기 발광소자는, 기관(도시하지 않음)을 더 포함할 수 있다. 기관은 애노드(11) 측에 배치될 수도 있고 캐소드(15) 측에 배치될 수 있다. 일 구현예에서, 기관은, 애노드 측에 배치될 수 있다. 상기 기관은 절연 재료를 포함하는 기관 (예컨대, 절연성 투명 기관)일 수 있다. 상기 기관은, 유리; 폴리에스테르 (e.g., 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)), 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리이미드이미드 등과 같은 다양한 폴리머; 폴리실록산 (e.g. PDMS); Al_2O_3 , ZnO 등의 무기 재료; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 기관은 실리콘웨이퍼 등으로 만들어질 수 있다. 투명이라 함은, 소정의 파장의 광 (예컨대, 양자점으로부터 방출된 광)에 대한 투과율이 85% 이상, 예컨대, 88% 이상, 90% 이상, 95% 이상, 97% 이상, 또는 99% 이상인 것을 의미할 수 있다. 기관의 두께는, 기관 재료 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 투명 기관은 유연성일 수 있다. 기관은 생략될 수 있다.
- [0079] 애노드(11) 및 캐소드(15)는 도전체로 만들어질 수 있으며, 예컨대 금속, 도전성 금속 산화물 또는 이들의 조합으로 만들어질 수 있다. 애노드(11)은 예컨대 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 주석산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO) 또는 불소 도핑된 주석 산화물과 같은 도전성 금속 산화물; 또는 ZnO와 Al 또는 SnO_2 와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합 등으로 만들어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 캐소드(15)은 도전체로 만들어질 수 있으며, 예컨대 금속, 도전성 금속 산화물 및/또는 도전성 고분자로 만들어질 수 있다. 캐소드(15)은 예컨대 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 은, 금, 백금, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al , $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}$, Liq/Al , LiF/Ca 및 BaF_2/Ca 과 같은 다층 구조 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 도전성 금속 산화물은 전술한 바와 같다.
- [0081] 일 구현예에서, 애노드 및/또는 캐소드는 투명한 도전성 금속 산화물, 예컨대, 인듐주석산화물을 포함할 수 있다. 상기 애노드의 일함수는 후술하는 캐소드의 일함수보다 높을 수 있다. 상기 애노드의 일함수는 후술하는 캐소드의 일함수보다 낮을 수 있다.
- [0082] 일 구현예에서, 애노드(11)의 일 함수는 예컨대 약 4.5 eV 이상 및 5.0 eV 이하, (e.g., 약 4.6 eV 내지 4.9 eV) 일 수 있고 캐소드(15)의 일 함수는 예컨대 약 4.0eV 이상 및 4.5eV 이하 (e.g., 약 4.0eV 내지 4.35 eV) 일 수 있다. 다른 구현예에서, 캐소드(15)의 일 함수는 예컨대 약 4.5 eV 이상 및 5.0 eV 이하, (e.g., 약 4.6 eV 내지 4.9 eV) 일 수 있고 애노드(11)의 일 함수는 예컨대 약 4.0 eV 이상 및 4.5 eV 이하 (e.g., 약 4.0 eV 내지 4.35 eV) 또는 약 4.6 eV 이상 및 5.2 eV 이하일 수 있다.
- [0083] 일 구현예에서, 애노드의 일함수는 캐소드의 일함수보다 높을 수 있다. 다른 구현예에서, 애노드의 일함수는 캐소드의 일함수보다 낮을 수 있다.
- [0084] 애노드(11)과 캐소드(15) 중 적어도 하나는 투광 전극일 수 있으며, 투광 전극은 예컨대 아연산화물, 인듐산화물, 주석산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO) 또는 불소 도핑된 주석 산화물과 같은 도전성 금속

산화물, 또는 얇은 두께의 단일층 또는 복수층의 금속 박막으로 만들어질 수 있다. 애노드(11)과 캐소드(15) 중 어느 하나가 불투광 전극인 경우 예컨대 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 금(Au)과 같은 불투명 도전체로 만들어질 수 있다.

- [0085] 애노드 및/또는 캐소드의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 소자 효율을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 전극의 두께는, 5 nm 이상, 예컨대, 50 nm 이상 일 수 있다. 예를 들어, 전극의 두께는 100 μ m 이하, 예컨대, 10 μ m 이하, 또는 1 μ m 이하, 900 nm 이하, 500 nm 이하, 또는 100 nm 이하일 수 있다.
- [0086] 발광층(13)은 양자점들을 포함한다. 발광층 (13)은 정공 보조층을 대면하는 제1 표면 및, 제1 표면의 반대편에 전자 보조층을 대면하는 제2 표면을 가진다.
- [0087] 양자점은 나노크기의 반도체 나노결정 입자이며 양자 제한 효과를 나타낼 수 있다. 상기 양자점은, II-VI족 화합물, III-V족 화합물, IV-VI족 화합물, IV족 원소 또는 화합물, I-III-VI족 화합물, II-III-VI족 화합물, I-II-IV-VI족 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 II-VI족 화합물은 CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, MgSe, MgS 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, MgZnSe, MgZnS 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 HgZnTeS, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 II-VI족 화합물은 III족 금속을 더 포함할 수도 있다. 상기 III-V족 화합물은 GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 GaAlNP, GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb, InZnP, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 III-V족 화합물은 II족 금속을 더 포함할 수도 있다 (e.g., InZnP) 상기 IV-VI족 화합물은 SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물; SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 사원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 I족-III족-VI족 화합물의 예는, CuInSe₂, CuInS₂, CuInGaSe, 및 CuInGaS를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 상기 I-II-IV-VI족 화합물의 예는 CuZnSnSe, 및 CuZnSnS를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 상기 IV족 원소 또는 화합물은 Si, Ge 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 단원소; 및 SiC, SiGe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 이원소 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0089] 일구현예에서 양자점은, 중금속 (예컨대, 카드뮴, 납, 수은, 또는 이들 모두)을 포함하지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점은, 예컨대, 코어 및/또는 셸에, 인듐 및 인을 포함한 III-V족 화합물을 포함하는 반도체 나노결정을 포함할 수 있다. 상기 III-V족 화합물은 아연을 더 포함할 수 있다. 상기 양자점은, 예컨대, 코어 및/또는 셸에, 칼코겐 원소 (예컨대, 황, 셀레늄, 텔루리움, 또는 이들의 조합) 및 아연을 포함한 II-VI족 화합물을 포함하는 반도체 나노결정을 포함할 수 있다.
- [0090] 양자점에서, 전술한 이원소 화합물, 삼원소 화합물 및/또는 사원소 화합물은 균일한 농도로 입자 내에 존재하거나, 농도 분포가 부분적으로 다른 상태로 나누어져 동일 입자 내에 존재하는 것일 수 있다. 상기 반도체 나노결정은, 제1 반도체 나노결정 (코어)이 동일/상이한 조성의 제2 반도체 나노결정(셸)을 둘러싸는 코어/셸 구조를 가질 수도 있다. 일구현예에서, 양자점은, 전술한 화합물 (즉, II-VI족 화합물, III-V족 화합물, IV-VI족 화합물, IV족 원소 또는 화합물, I-III-VI족 화합물, II-III-VI족 화합물, I-II-IV-VI족 화합물 또는 이들의 조합)을 포함하는 코어 및 상기 코어와 상이한 조성을 가지고 전술한 화합물을 포함하는 셸을 포함할 수 있다. 상기 코어는, InP, InZnP, ZnSe, ZnSeTe, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 셸은, InP, InZnP, ZnSe, ZnS, ZnSeTe, ZnSeS, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 셸은 2 이상의 층을 가지는 다층셸을 포함할 수 있다. 상기 셸은, 코어 상에 (예컨대, 바로 위에) Zn, Se, 및 선택에 따라 S 를 포함할 수 있다. 상기 셸은 최외각층에 아연 및 황을 포함할 수 있다.
- [0091] 코어와 셸의 계면은 셸에 존재하는 원소의 농도가 중심으로 갈수록 낮아지는 농도 구배(gradient)를 가질 수 있다. 또한, 상기 반도체 나노결정은 하나의 반도체 나노결정 코어와 이를 둘러싸는 다층의 셸을 포함하는 구조를

가질 수도 있다. 이때 다층의 셀 구조는 2층 이상의 셀 구조를 가지는 것으로 각각의 층은 단일 조성 또는 합금 또는 농도 구배를 가질 수 있다.

[0092] 상기 양자점은, 셀의 물질과 코어 물질이 서로 다른 에너지 밴드갭을 가질 수 있다. 예를 들어, 셀 물질의 에너지 밴드갭은 코어 물질보다 더 클 수 있다. 다른 구현예에서, 셀 물질의 에너지 밴드갭은 코어물질보다 더 작을 수 있다. 상기 양자점은 다층의 셀을 가질 수 있다. 다층의 셀에서 바깥쪽 층의 에너지 밴드갭이 안쪽층 (즉, 코어에 가까운 층)의 에너지 밴드갭보다 더 클 수 있다. 다층의 셀에서 바깥쪽 층의 에너지 밴드갭이 안쪽층의 에너지 밴드갭보다 더 작을 수도 있다.

[0093] 일구현예에서, 양자점은, 인듐, 인, 및 선택에 따라 아연을 포함하는 제1 반도체 나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 아연 및 칼코젠 원소를 포함하는 제2 반도체 나노결정을 포함하는 셀을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 양자점은, 아연, 셀레늄, 및 선택에 따라 텔루리움을 포함하는 제1 반도체 나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 아연 및 칼코젠 원소를 포함하는 제2 반도체 나노결정을 포함하는 셀을 포함할 수 있다.

[0094] 상기 양자점은 약 1 nm 이상 및 약 100 nm 이하의 입자 크기 (예컨대, 평균입경 또는 평균 등가 입경)를 가질 수 있다. 상기 양자점은, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 예컨대, 2 nm 이상, 3 nm 이상, 또는 4 nm 이상 및 50 nm 이하, 40 nm 이하, 30 nm 이하, 20 nm 이하, 15 nm 이하, 10 nm 이하, 9 nm 이하, 또는 8 nm 이하의 크기를 가질 수 있다. 양자점의 형상은 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 상기 양자점의 형상은, 구, 다면체, 피라미드, 멀티포드, 정방형, 직육면체, 나노튜브, 나노로드, 나노와이어, 나노시트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0095] 전술한 양자점들은 상업적으로 입수 가능하거나 적절히 합성될 수 있다.

[0096] 일구현예에 따른 발광 소자에서, 상기 양자점들은, 표면에 제1 유기 리간드를 포함할 수 있다. 상기 제1 유기 리간드는 소수성 잔기를 가질 수 있다. 상기 제1 유기 리간드는 상기 양자점의 표면에 결합될 수 있다. 상기 제1 유기 리간드는, RCOOH, RNH₂, R₂NH, R₃N, RSH, R₃PO, R₃P, ROH, RCOOR, RPO(OH)₂, RHPOOH, R₂POOH, 또는 이들의 조합을 포함하며, 여기서, R은 각각 독립적으로 C3 내지 C40의 알킬, 알케닐 등 C5 내지 C40의 치환 또는 미치환의 지방족 탄화수소기, C6 내지 C40의 아릴기 등 C6 내지 C40의 치환 또는 미치환의 방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0097] 상기 유기 리간드의 예는, 메탄 티올, 에탄 티올, 프로판 티올, 부탄 티올, 펜탄 티올, 헥산 티올, 옥탄 티올, 도데칸 티올, 헥사데칸 티올, 옥타데칸 티올, 벤질 티올 등의 티올 화합물; 메탄 아민, 에탄 아민, 프로판 아민, 부탄 아민, 펜탄 아민, 헥실 아민, 옥틸 아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실 아민, 헥사데실 아민, 옥타데실 아민, 디메틸 아민, 디에틸 아민, 디프로필 아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 등의 아민류; 메탄산, 에탄산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 도데칸산, 헥사데칸산, 옥타데칸산, 올레인산 (oleic acid), 벤조산 등의 카르복시산 화합물; 메틸 포스핀, 에틸 포스핀, 프로필 포스핀, 부틸 포스핀, 펜틸 포스핀, 옥틸포스핀, 디옥틸 포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 등의 포스핀 화합물; 메틸 포스핀 옥사이드, 에틸 포스핀 옥사이드, 프로필 포스핀 옥사이드, 부틸 포스핀 옥사이드, 펜틸 포스핀옥사이드, 트리부틸포스핀옥사이드, 옥틸포스핀 옥사이드, 디옥틸 포스핀옥사이드, 트리옥틸포스핀옥사이드등의 포스핀 화합물 또는 그의 옥사이드 화합물; 다이 페닐 포스핀, 트리 페닐 포스핀 화합물 또는 그의 옥사이드 화합물; 헥실포스핀산, 옥틸포스핀산, 도데칸포스핀산, 테트라데칸포스핀산, 헥사데칸포스핀산, 옥타데칸포스핀산 등 C5 내지 C20의 알킬 포스핀산; C5 내지 C20의 알킬 포스핀산; 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 양자점은, 유기 리간드를 단독으로 또는 1종 이상의 혼합물로 포함할 수 있다.

[0098] 상기 발광층 내에서 상기 양자점들은, 조성 및 크기를 조절하여 흡수/발광 파장을 조절할 수 있다. 상기 양자점들의 최대 발광 피크 파장은, 자외선 내지 적외선 파장 또는 그 이상의 파장 범위를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점의 최대 발광 피크 파장은, 300 nm 이상, 예컨대, 500 nm 이상, 510 nm 이상, 520 nm 이상, 530 nm 이상, 540 nm 이상, 550 nm 이상, 560 nm 이상, 570 nm 이상, 580 nm 이상, 590 nm 이상, 600 nm 이상, 또는 610 nm 이상일 수 있다. 상기 양자점의 최대 발광 파장은, 800 nm 이하, 예컨대, 650 nm 이하, 640 nm 이하, 630 nm 이하, 620 nm 이하, 610 nm 이하, 600 nm 이하, 590 nm 이하, 580 nm 이하, 570 nm 이하, 560 nm 이하, 550 nm 이하, 또는 540 nm 이하의 범위에 있을 수 있다. 상기 양자점의 최대 발광 피크 파장은 500 nm 내지 650 nm의 범위에 있을 수 있다. 상기 양자점의 최대 발광 파장은 600 nm 내지 650 nm (적색)의 범위에 있을 수 있다.

- [0099] 상기 양자점들은 약 10% 이상, 예컨대, 약 30% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 90% 이상, 또는 심지어 100%의 (전계 또는 광발광) 양자효율(quantum efficiency)을 가질 수 있다. 양자점들은 비교적 좁은 발광 스펙트럼을 가질 수 있다. 양자점들의 (전계 또는 광) 발광 스펙트럼은, 예를 들어, 약 50 nm 이하, 예를 들어 약 45 nm 이하, 약 40 nm 이하, 약 35 nm 이하, 또는 약 30 nm 이하의 반치폭을 가질 수 있다.
- [0100] 상기 발광층(13)은 5 nm 이상, 예컨대, 10 nm 이상, 20 nm 이상, 또는 30 nm 이상 및 200nm 이하, 예컨대, 150 nm 이하, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 40 nm 이하, 또는 30 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 발광층 (13)은, 예컨대 약 10nm 내지 150nm, 예컨대 약 10nm 내지 100nm, 예컨대 약 10nm 내지 50nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0101] 상기 발광층(13) 은, 약 5.4eV 이상, 약 5.6eV 이상, 약 5.7eV 이상, 약 5.8eV 이상, 약 5.9eV 이상, 또는 약 6.0eV 이상의 HOMO 에너지 준위를 가질 수 있다. 발광층(13) 의 HOMO 에너지 준위는 7.0eV 이하, 6.8eV 이하, 6.7eV 이하, 6.5eV 이하, 6.3eV 이하 또는 6.2eV 이하의 HOMO 에너지 준위를 가질 수 있다. 일구현예에서, 발광층(13)은 5.5 eV 내지 6.1 eV 의 HOMO 에너지 준위를 가질 수 있다. 상기 발광층(13) 은 약 3.95 eV 이하, 예컨대, 약 3.8 eV 이하, 약 3.7 eV 이하, 3.6 eV 이하, 약 3.5 eV 이하, 약 3.4 eV 이하, 약 3.3 eV 이하, 약 3.2 eV 이하, 약 3.0 eV 이하의 LUMO 에너지 준위를 가질 수 있다. 발광층(13) 의 LUMO 에너지 준위는 약 2.5 eV 이상, 예컨대, 2.6 eV 이상, 2.7 eV 이상, 또는 2.8 eV 이상일 수 있다. 일구현예에서, 발광층(13)은 약 2.4 eV 내지 3.6 eV의 에너지 밴드갭을 가질 수 있다.
- [0102] 일구현예에 따른 소자는, 상기 발광층(13) 내에서 전자와 정공 간의 불균형이 일어나도록 구성된다. 여기서, 전자와 정공 간의 불균형이라 함은, 전자와 정공 중 어느 일방이, 예컨대, 개수 등의 측면에서, 더 우세한 것을 말한다. 따라서, 일구현예에 따른 소자는, (예컨대, 적어도 초기 구동 시) 상기 발광층(13)에서, 전자가 우세하도록 (예컨대, 정공이 전자보다 더 적도록) 구성되거나, 혹은 정공이 우세하도록 (예컨대, 전자가 정공보다 더 적도록) 구성된다.
- [0103] 일구현예에서, 상기 발광층이, 적어도 초기 구동 시, 소수의 정공을 포함하도록 (즉, 전자가 우세하도록) 구성되는 경우 (이하, 정공 소수 소자 (hole minority device) 라고도 함), 상기 소자는, 소정의 전압 (예컨대, 4V 내지 12V, 또는 8V)에서 측정된 전자수송 능력(ET)에 대한 소정의 전압 (예컨대, 4V 내지 12V, 또는 8V)에서 측정된 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -1 이하일 수 있다. HT/ET 가 1보다 작은 수이므로, HT/ET 의 상용 로그값이 음의 값을 가질 수 있다.
- [0104] 여기서 전자 수송 능력 (Electron transport)은, 적절한 일렉트론 온리 디바이스 (이하, EOD) 의 전압에 대한 전류밀도 그래프로부터 얻을 수 있다. EOD의 구조는, 전극/하부전자보조층(전자주입층 및/또는 전자 수송층)/양자점/상부전자보조층(전자주입층 및/또는 전자 수송층)/전극 (예컨대, ITO / ZnMgO 30~50nm / QD 20~30nm / ZnMgO 30~50nm / Al 100nm) 일 수 있다.
- [0105] 전자 (또는 정공) 수송 능력은, 4볼트 이상, 5 볼트 이상, 6 볼트 이상, 7 볼트 이상, 8 볼트 이상, 9 볼트 이상, 또는 10 볼트 이상 및 12볼트 이하, 11 볼트 이하, 10 볼트 이하, 9 볼트 이하, 8 볼트 이하, 또는 7 볼트 이하에서 측정될 수 있다. 전자 (또는 정공) 수송 능력은, 8 볼트에서의 값일 수 있다.
- [0106] 상부 및/또는 하부 전자 보조층의 재료는 측정하고자 하는 소자에서 사용된 것과 동일한 재료를 포함할 수 있다. 상부 및/또는 하부 전자 보조층의 재료는 측정하고자 하는 소자에서 사용된 것과 상이한 재료를 포함할 수 있다.
- [0107] 여기서 정공 수송 능력 (hole transport)은, 적절한 홀 온리 디바이스 (이하, HOD) 의 전압에 대한 전류밀도 그래프로부터 얻을 수 있다. 정공 수송 능력을 측정하는 HOD의 구조는 전극/하부정공보조층(정공주입층 및/또는 정공 수송층)/양자점발광층/상부정공보조층(정공주입층 및/또는 정공 수송층)/전극 (예컨대, ITO / PEDOT:PSS 30nm / TFB 25nm / QD 20~30nm / GSH0137 (즉, Bi-carbazole & Bi-phenyl 계열을 포함하는 화합물)36nm / HAT-CN 10nm / Ag 100nm) 일 수 있다. 상부 및/또는 하부 정공보조층의 재료는 측정하고자 하는 소자에서 사용된 것과 동일한 재료를 포함할 수 있다. 상부 및/또는 하부 정공보조층의 재료는 측정하고자 하는 소자에서 사용된 것과 다른 재료를 포함할 수 있다.
- [0108] 정공/전자 수송 능력은, 소정의 전압 (예컨대, 4 볼트 이상, 약 5 볼트 이상, 약 6 볼트 이상, 약 7 볼트 이상, 약 8 볼트 이상, 약 9 volts 이상 또는 약 10 이상 및 약 12 볼트 이하, 약 11 볼트 이하, 약 10 볼트 이하, 약 9 볼트 이하, 또는 약 8 볼트 혹은 그 이하)에서의 값일 수 있다.

- [0109] 예컨대, HT 와 ET 측정값은, 소정의 전압 구간 (예컨대, -2V 에서 8V 구간)을 소정의 비율 (예컨대, 0.2 V 단위로) 소정의 횟수 (예컨대, 3회) cycle 측정하며 HT, ET 값은 3회 측정시의 소정의 전압 (예컨대, 최대 전압, 예컨대, 8V) 에서의 값을 선정할 수 있다.
- [0110] 상기 소자가 발광층 내에 정공소수 (즉, 전자 우세)을 가지도록 구성된 경우, 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이, -1.5 이하, -1.6 이하, -1.7 이하, -1.8 이하, -1.9 이하, -2 이하, 또는 -2.1 이하, -2.2 이하, -2.3 이하, -2.4 이하, -2.5 이하, -2.6 이하, -2.7 이하, -2.8 이하, -2.9 이하, 또는 -3 이하일 수 있다. 발광층 내에 소수 정공을 가지도록 구성된 경우, 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)이 -5 이상, 예컨대, -4.9 이상, -4.8 이상, -4.7 이상, -4.6 이상, -4.5 이상, -4.4 이상, -4.3 이상, -4.2 이상, -4.1 이상, 또는 -4.0 이상일 수 있다. 발광층 내에 소수 정공을 가지도록 구성된 경우, 상기 소자는, 전자수송 능력(ET)에 대한 정공 수송능력(HT)의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)은 -3 내지 -4 일 수 있다. 이 경우, HT 값은, 1 mA/cm^2 이하, 0.5 mA/cm^2 이하, 0.1 mA/cm^2 이하, 또는 0.05 mA/cm^2 이하일 수 있다. HT 값은, 0.005 mA/cm^2 이상일 수 있다. ET 값은 10 mA/cm^2 이하, 9 mA/cm^2 이하, 8 mA/cm^2 이하, 또는 7 mA/cm^2 이하일 수 있다. ET 값은 1 mA/cm^2 이상일 수 있다.
- [0111] 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 소수 정공을 가지는 소자에서는, 전자와 정공의 재결합이 발광층과 정공 수송층의 계면에 보다 가까이 형성될 수 있다. 소자 구동 시간 경과 시, 정공/전자 재결합 영역이 발광 영역 중심 방향으로 점차 이동하며, 이에 따라 상기 계면에서의 엑시톤 소멸이 완화될 수 있고 이는 소자 효율의 증가를 가져올 수 있을 것으로 생각된다. 일구현예에서 상기 소자는 후술하는 바와 같은 오버슈팅을 나타낼 수 있다.
- [0112] 일구현예에서, 상기 소자는, 적어도 초기 구동 시, 발광층 내에 정공이 우세하며 (다시 말해, 전자가 소수이며, 이하, 전자 소수 소자 (electron minority device) 라고도 함)), 이 경우, 전자수송 능력에 대한 정공 수송능력의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)은, 0.5 이상, 예컨대, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1 이상, 1.5 이상, 또는 2 이상일 수 있다. 전자 소수인 소자에서, 전자수송 능력에 대한 정공 수송능력의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)은, 4 이하, 예컨대, 3.9 이하, 3.8 이하, 3.7 이하, 3.6 이하, 3.5 이하, 3.4 이하, 3.3 이하, 3.2 이하, 3.1 이하, 또는 3 이하일 수 있다. 전자 소수인 소자에서, 전자수송 능력에 대한 정공 수송능력의 상용 로그값 ($\log (HT/ET)$)은, 1 내지 3의 범위일 수 있다. 이 경우, HT 는 10 mA/cm^2 이상, 약 50 mA/cm^2 이상, 또는 약 100 mA/cm^2 이상일 수 있다. HT 는 약 300 mA/cm^2 이하, 약 200 mA/cm^2 이하, 약 180 mA/cm^2 이하, 또는 약 170 mA/cm^2 이하일 수 있다. ET 는 약 10 mA/cm^2 이하, 약 9 mA/cm^2 이하, 약 8 mA/cm^2 이하, 또는 약 7 mA/cm^2 이하일 수 있다. ET 는 약 1 mA/cm^2 이상일 수 있다.
- [0113] 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 전자 소수 소자에서는, 전자와 정공의 재결합이 발광층과 전자 보조층의 계면에 보다 가까이 형성될 수 있다. 이러한 소자에서는, 소자 구동 시간 경과 시 전자/정공 재결합 영역이 발광영역 중심 방향으로 점차적으로 이동하며, 이에 따라 상기 계면에서의 엑시톤 소멸현상이 완화될 수 있어 소자 효율이 증대될 수 있다고 생각된다. 일구현예에 따른 전자 소수 소자는, 후술하는 바와 같은 오버슈팅을 나타낼 수 있다.
- [0114] 전자 소수 소자에서, 상기 발광층은, 현저히 증가된 정공 수송능력을 가짐에 의해 정공 우세를 나타낼 수 있다. 일구현예에서, 전자 소수의 소자의 발광층 내에 포함된 양자점들은 (예컨대, 그 표면에) 감소된 함량의 유기물 (예컨대, 유기 리간드)을 가지고/가지거나 할로젠 (F, Cl, Br, I, 또는 이들의 조합)을 포함할 수 있으며, 이러한 발광층은, 현저히 증가된 정공 수송능력을 나타낼 수 있다.
- [0115] 상기 할로젠은, 염소를 포함할 수 있다. 상기 발광층에서, 유기물 함량은 발광층 (예컨대, 양자점들)의 총 중량을 기준으로, 20% 미만, 예컨대, 19% 이하, 18% 이하, 17% 이하, 16% 이하, 15% 이하, 14% 이하, 13% 이하, 12% 이하, 11% 이하, 또는 10% 이하 일 수 있다. 상기 발광층에서, 유기물 함량은 발광층의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 이상, 예컨대, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 또는 7 중량% 이상일 수 있다. 이러한 함량범위는, 소자로 하여금 보다 향상된 정공 수송능력을 가지도록 할 수 있다. 할로젠의 존재는 X선 광전자 분광분석 (XPS) 에 의해 확인할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 발광층의 XPS 는, ZnCl₂의 결합의 존재를 확인할 수 있다. 발광층 내에 포함된 할로젠의 함량은, (예컨대, XPS 또는 SEM-EDX 로 확인하였을 때), Zn 대비 0.0001 이상, 예컨대, 0.0005 이상, 0.001 이상, 0.002 이상, 0.003

이상, 0.004 이상, 0.005 이상, 0.006 이상, 0.007 이상, 0.008 이상, 0.009 이상, 또는 0.01 이상일 수 있다. 발광층 내에 포함된 할로겐의 (몰 또는 중량) 함량은, (예컨대, XPS 또는 SEM-EDX 로 확인하였을 때), Zn 대비 0.9 이하, 예컨대, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하, 0.5 이하, 0.4 이하, 0.3 이하, 0.2 이하, 0.1 이하, 0.09 이하, 0.08 이하, 0.07 이하, 0.06 이하, 0.05 이하, 0.04 이하, 또는 0.03 이하일 수 있다. 이러한 발광층은, 양자점을 포함하는 발광막의 형성 후, 형성된 막을 금속 할로겐화물을 포함하는 용액 (예컨대, 알코올 용액)으로 처리하여 얻어질 수 있으며, 이에 대하여는 발광 소자의 제조 방법과 관련하여 기술한다.

- [0116] 일구현예의 발광소자는 상기 발광층과 상기 애노드 사이에 위치하는 정공 보조층(12), 및 상기 발광층과 상기 캐소드 사이에 위치하는 전자 보조층(14)을 포함한다.
- [0117] 상기 정공 보조층(12)은 1층 또는 2층 이상일 수 있으며, 예컨대 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 포함할 수 있다. 상기 정공 보조층은 전자 차단층을 더 포함할 수 있다.
- [0118] 일구현예에서, 정공 소수 소자의 상기 정공 보조층은, 상기 발광층에 인접한 제1 정공 수송층 (이하, 정공 지연층이라고도 함)을 포함할 수 있다. (참조: 도 2) 제1 정공 수송층의 존재는, 정공 소수 소자의 발광층 내에, 적어도 구동 초기, 정공에 대한 전자의 우세에 기여할 수 있다.
- [0119] 상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 0.05 eV 이상, 0.1 eV 이상, 0.15 eV 이상, 0.2 eV 이상, 0.25 eV 이상, 0.3 eV 이상, 3.0 eV 초과, 0.35 eV 이상, 0.4 eV 이상, 0.45 eV, 또는 0.5 eV 이상일 수 있다. 상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 1 eV 미만, 예컨대, 0.9 eV 이하, 0.85 eV 이하, 0.8 eV 이하, 0.75 eV 이하, 0.7 eV 이하, 0.65 eV 이하, 0.6 eV 이하, 0.55 eV 이하, 또는 0.5 eV 이하일 수 있다. 일구현예의 소자에서, 양자점은 인듐 포스파이드를 포함하고, 상기 제1 정공 수송층과 상기 발광층 간의 HOMO 준위 차는, 0.1 eV 이상 및 0.4 eV 이하일 수 있다.
- [0120] 상기 제1 정공 수송층은 정공 이동도가 0.01 cm²/Vs 미만, 예컨대, 0.005 cm²/Vs 이하, 0.004 cm²/Vs 이하, 0.003 cm²/Vs 이하, 0.002 cm²/Vs 이하, 0.001 cm²/Vs 이하, 0.0009 cm²/Vs 이하, 0.0008 cm²/Vs 이하, 0.0007 cm²/Vs 이하, 0.0006 cm²/Vs 이하, 0.0005 cm²/Vs 이하, 0.0004 cm²/Vs 이하, 또는 0.0003 cm²/Vs 이하일 수 있다. 상기 제1 정공 수송층은 정공 이동도가 0.0001 cm²/Vs 이상, 0.0002 cm²/Vs 이상, 0.0003 cm²/Vs 이상, 0.0004 cm²/Vs 이상, 0.001 cm²/Vs 이상, 0.005 cm²/Vs 이상, 또는 0.009 cm²/Vs 이상일 수 있다.
- [0121] 상기 제1 정공 수송층은, 플루오렌 잔기를 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, (예컨대, 주쇄에) 치환 또는 미치환의 플루오렌 잔기 (반복단위)를 포함하는 폴리머일 수 있다. 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 코폴리머일 수 있다. 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 플루오렌 잔기에 치환기를 가질 수 있다. 상기 코폴리머는, 플루오렌기 이외에 2가의 방향족 잔기 (예컨대, C6 내지 C40 알킬 또는 알케닐기를 포함하는 페닐렌, 5원 방향족 고리 및 7원 방향족 고리가 융합된 방향족 잔기 등)를 더 포함할 수 있다. 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 주쇄에 *-RN(R₁)-* 기 (여기서, R은 직접결합, (페닐렌, 나프탈렌 등의) C5 내지 C40의 2가의 치환 또는 미치환 방향족 탄화수소기, 2가의 C1 내지 C40 치환 또는 미치환 지방족 탄화수소기(알킬렌, 알케닐렌, 알킬닐렌 등), 또는 이들의 조합이고, R₁은 1가의 유기기 (예컨대, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 등 지방족 탄화수소기, 메틸 페닐과 같은 알킬아릴 등 방향족 탄화수소기 등)이고, * 는 인접 원자에 연결되는 부분)를 포함할 수 있다. 상기 플루오렌 잔기는, 1가의 C1 내지 C40 치환 또는 미치환의 지방족 탄화수소기 (알킬, 알케닐, 알킬닐등), 1가의 C5 내지 C40 치환 또는 미치환의 방향족 탄화수소기, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있다. 상기 방향족 탄화수소기는, 방향족 고리와 치환족 고리가 융합된 형태일 수 있다. 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 플루오렌 잔기에 상이한 치환기들을 가지는 상이한 반복단위를 가질 수 있다. 상기 플루오렌 잔기를 포함하는 폴리머는, 1개 이상, 예컨대, 2개 이상의 아미노기를 포함하는 반복단위, 1개 이상 또는 2개 이상의 C1 내지 C40 의 지방족 탄화수소기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 폴리머의 중합도는 적절히 선택할 수 있다.
- [0122] 상기 제1 정공 수송층의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 적절히 선택할 수 있다. 후술하는 정공 보조층에 대한 일반적 기재는, 달리 반대되는 기재가 없는 경우, 상기 제1 정공 수송층 (정공 지연층)에도 적용될 수 있다.
- [0123] 정공 보조층(12)의 HOMO 에너지 준위는 발광층(13)의 HOMO 에너지 준위와 매칭되도록 조절할 수 있고, 이는 정공 보조층(12)으로부터 발광층(13)으로 전달되는 정공의 이동성 강화에 기여할 수 있다.
- [0124] 발광층에 인접한 정공 보조층 (예컨대, 정공 수송층) (12)의 HOMO 에너지 준위는 발광층(13)의 HOMO 에너지 준

위와 같거나 그보다 약 1.0eV 이하 범위 내에서 작을 수 있다. 예컨대 정공 보조층(12)과 발광층(13)의 HOMO 에너지 준위의 차이는 약 0eV 내지 1.0eV 일 수 있고, 상기 범위 내에서 예컨대 약 0.01eV 내지 0.8eV, 상기 범위 내에서 예컨대 약 0.01eV 내지 0.7eV, 상기 범위 내에서 예컨대 약 0.01eV 내지 0.5eV, 상기 범위 내에서 예컨대 약 0.01eV 내지 0.4eV, 예컨대 약 0.01eV 내지 0.3eV, 예컨대 약 0.01eV 내지 0.2eV, 예컨대 약 0.01eV 내지 0.1eV 일 수 있다.

[0125] 정공 보조층(12)의 HOMO 에너지 준위는 약 5.0eV 이상, 예를 들어, 약 5.2eV 이상, 약 5.4eV 이상, 약 5.6eV 이상, 또는 약 5.8eV 이상일 수 있다. 예컨대 정공 보조층(12)의 HOMO 에너지 준위는 약 5.0eV 내지 7.0eV, 약 5.2eV 내지 6.8eV, 약 5.4eV 내지 6.8eV, 약 5.4eV 내지 6.7eV, 약 5.4eV 내지 6.5eV, 약 5.4eV 내지 6.3eV, 약 5.4eV 내지 6.2eV, 약 5.4eV 내지 6.1eV, 약 5.6eV 내지 7.0eV, 약 5.6eV 내지 6.8eV, 약 5.6eV 내지 6.7eV, 약 5.6eV 내지 6.5eV, 약 5.6eV 내지 6.3eV, 약 5.6eV 내지 6.2eV, 약 5.6eV 내지 6.1eV, 약 5.8eV 내지 7.0eV, 약 5.8eV 내지 6.8eV, 약 5.8eV 내지 6.7eV, 약 5.8eV 내지 6.5eV, 약 5.8eV 내지 6.3eV, 약 5.8eV 내지 6.2eV, 또는 약 5.8eV 내지 6.1eV일 수 있다.

[0126] 정공 보조층(12) (또는 제1 정공 보조층)의 LUMO 에너지 준위는, 1.5 eV 이상, 예컨대, 1.6 eV 이상, 1.7 eV 이상, 1.8 eV 이상, 1.9 eV 이상, 2.0 eV 이상, 2.1 eV 이상, 2.2 eV 이상, 2.3 eV 이상, 2.35 eV 이상 및 5 eV 이하, 예컨대, 4.5 eV 이하, 4 eV 이하, 3.9 eV 이하, 3.8 eV 이하, 3.7 eV 이하, 3.6 eV 이하, 3.5 eV 이하, 3.4 eV 이하, 3.3 eV 이하, 3.2 eV 이하, 3.1 eV 이하, 3.0 eV 이하, 2.9 eV 이하, 2.8 eV 이하, 2.7 eV 이하, 2.6 eV 이하, 2.5 eV 이하, 또는 2.4 eV 이하의 범위에 있을 수 있다.

[0127] 일구현예에서, 정공 보조층(12)은 애노드(11)에 가깝게 위치하는 정공 주입층과 발광층(13)에 가깝게 위치하는 정공 수송층 및/또는 정공 지연층을 포함할 수 있다. 이 때, 정공 주입층의 HOMO 에너지 준위는 약 5.0 eV 내지 6.0 eV, 약 5.0 eV 내지 5.5 eV, 약 5.0 eV 내지 5.4 eV일 수 있고, 정공 수송층 등의 HOMO 에너지 준위는 약 5.2 eV 내지 7.0 eV, 약 5.4 eV 내지 6.8 eV, 약 5.4 eV 내지 6.7 eV, 약 5.4 eV 내지 6.5 eV, 약 5.4 eV 내지 6.3 eV, 약 5.4 eV 내지 6.2 eV, 또는 약 5.4 eV 내지 6.1 eV일 수 있다. 정공 수송층 (예컨대, 정공 지연층)의 HOMO 에너지 준위는 5.6 eV 미만일 수도 있다.

[0128] 정공 보조층(12) (예컨대, 정공 수송층 및/또는 정공 주입(지연)층)에 포함되는 재료는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)-디페닐아민) (Poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine), TFB), 폴리(9,9-디알킬-플루오렌-코-N-(4-알킬페닐)-디페닐아민), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 설펜네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS), 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)페닐시클로hex산 (TAPC), (예컨대, cross-conjugated) 플루오렌 폴리머 (예컨대, 치환기, R₂N 기 (여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10 알킬기), ___ 등으로 치환 또는 미치환의 C1 내지 C40의 지방족 탄화수소기 (알킬기, 알케닐기, 알키닐기 등)를 가지는 플루오렌 폴리머 또는 코폴리머 등) Dipyrzino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile (HAT-CN), 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.

[0129] 정공 보조층(들)에서, 각 층의 두께는 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 각 층의 두께는, 1 nm 내지 40 nm 이하일 수 있다. 일구현예에서, 정공 보조 (주입 또는 수송)층의 두께는, 1 nm 이상, 예컨대, 2 nm 이상, 3 nm 이상, 4 nm 이상, 5 nm 이상, 6 nm 이상, 7 nm 이상, 8 nm 이상, 9 nm 이상, 10 nm 이상, 예컨대, 15 nm 이상, 20nm 이상, 및 100 nm 이하, 예컨대, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 40 nm 이하, 35 nm 이하, 또는 30 nm 이하일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

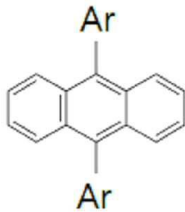
[0130] 전자 보조층(14)은 발광층(13)과 캐소드(15) 사이에 위치한다. 전자 보조층(14)은 예컨대 전자 주입층, 전자 수송층 및/또는 정공 차단층을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일구현예에서, 전자 보조층(14)은 전자 수송층을 포함할 수 있다.

[0131] 일구현예에서, 전자 소수 소자의 전자 보조층은, 상기 발광층에 인접한 제1 전자 수송층 (이하, 전자 지연층이라 고도 함)을 포함할 수 있다. (참조: 도 3) 상기 제1 전자 수송층의 존재는, 전자 소수 소자의 발광층 내에,

적어도 구동 초기, 정공에 대한 전자의 우세에 기여할 수 있다.

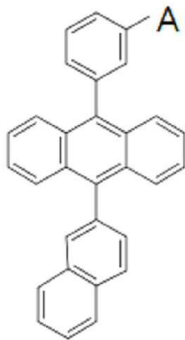
[0132] 상기 제1 전자 수송층은 전자 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, 예컨대, $0.009 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.008 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.007 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.006 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.004 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.003 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, $0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하, 또는 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이하일 수 있다. 상기 제1 전자 수송층은 전자 이동도가 $0.0001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, 예컨대, $0.0002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, $0.0003 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, $0.0004 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, 또는 $0.0005 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상일 수 있다.

[0133] 상기 제1 전자 수송층은 유기물을 포함할 수 있다. 상기 유기물은 단일 또는다중 방향족 고리 (예컨대, 치환 또는 미치환 안트라센, 치환 또는 미치환 나프틸, 치환 또는 미치환 페닐)를, 1 개 이상, 예컨대, 2개 이상 포함하는 화합물, (피라졸 화합물 등) 헤테로방향족 고리 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 유기물은, 안트라센 잔기, 나프탈렌 잔기, 및 페닐렌 잔기 중 적어도 2개 이상을 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 유기물 피라졸 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 유기물은, 하기 화학식으로 나타내어지는 화합물을 포함할 수 있다:



[0134] 상기 식에서, Ar은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 치환 또는 미치환의 나프틸, 치환 또는 미치환의 페닐, 치환 또는 미치환의 나프틸페닐, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0136] 상기 화합물은, 하기 식의 화합물을 포함할 수 있다.



[0137] 여기서, A는 $R_2P(O)-$ (R은 수소 또는 C1 내지 C10 의 알킬기), 나프틸, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0139] 다른 구현예에서, 상기 제1 전자 수송층 또는 후술하는 전자 수송층은 아연 금속 산화물을 포함하는 나노 입자를 포함할 수 있다. 상기 아연 금속 산화물은, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0140] [화학식 1]

[0141] $Zn_{1-x}M_xO$

[0142] 상기 화학식 1에서, M은 Mg, Ca, Zr, W, Li, Ti, Y, Al, 또는 이들의 조합이고 $0 \leq x \leq 0.5$ 이다.

[0143] 일구현예에서, 화학식 1에서 M은 마그네슘(Mg)일 수 있다. 일구현예에서, 화학식 1에서 x는 0.01 이상 및 0.3

이하, 예컨대, 0.15 이하일 수 있다.

- [0144] 상기 금속 산화물은, 아연 산화물, 아연 마그네슘 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 나노입자의 평균크기는, 1 nm 이상, 예컨대, 1.5 nm 이상, 2 nm 이상, 2.5 nm 이상, 또는 3 nm 이상 및 10 nm 이하, 9 nm 이하, 8 nm 이하, 7 nm 이하, 6 nm 이하, 또는 5 nm 이하일 수 있다. 상기 나노입자는 로드 형상, 또는 나노 와이어 형태가 아닐 수 있다.
- [0145] 상기 제1 전자 수송층의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 적절히 선택할 수 있다. 후술하는 전자 보조층에 대한 일반적 기재는, 달리 반대되는 기재가 없는 경우, 상기 제1 전자 수송층 (또는 전자 지연층)에도 적용될 수 있다.
- [0146] 상기 전자 수송층 및/또는 전자 주입층은 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), n형 금속 산화물 (예를 들어, ZnO, HfO₂ 등) 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0147] 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.
- [0148] 일구현예에서, 전자 보조층(14) (예컨대, 전자 주입층, 전자 수송층 또는 정공 차단층) 각각의 두께는, 5 nm 이상, 6 nm 이상, 7 nm 이상, 8 nm 이상, 9 nm 이상, 10 nm 이상, 11 nm 이상, 12 nm 이상, 13 nm 이상, 14 nm 이상, 15 nm 이상, 16 nm 이상, 17 nm 이상, 18 nm 이상, 19 nm 이상, 또는 20 nm 이상, 및 120 nm 이하, 110 nm 이하, 100 nm 이하, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 40 nm 이하, 30 nm 이하, 또는 25 nm 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0149] 일구현예에서, 전자 보조층(14) (예컨대, 전자 주입층 또는 전자 수송층)의 HOMO 준위는 4.5 eV 이상, 5 eV 이상, 5.5 eV 이상, 6 eV 이상, 6.5 eV 이상, 6.6 eV 이상, 6.7 eV 이상, 6.8 eV 이상, 6.9 eV 이상, 7 eV 이상, 7.1 eV 이상, 7.2 eV 이상, 7.3 eV 이상, 7.4 eV 이상, 7.5 eV 이상, 7.6 eV 이상, 7.7 eV 이상, 7.8 eV 이상, 7.9 eV 이상, 또는 8.0 eV 이상 및 9.5 eV 이하, 9.0 eV 이하, 8.5 eV 이하일 수 있다. 전자 보조층(14) (예컨대, 전자 주입층 또는 전자 수송층)의 LUMO 준위는 2.5 eV 이상, 3.0 eV 이상, 3.5 eV 이상, 또는 4.0 eV 이상 및 7.0 eV 이하, 6.5 eV 이하, 6.0 eV 이하, 5.5 eV 이하, 5.0 eV 이하, 또는 4.5 eV 이하일 수 있다.
- [0150] 일구현예에 따른 소자는, 노멀 구조를 가질 수 있다. 일구현예에서, 상기 소자는, 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 (예컨대, 비교적 낮은 일함수의) 도전성 금속 (Mg, Al, 및/또는 Ag, 등)을 포함할 수 있다. 정공 보조층(20) (예컨대, PEDOT:PSS 및/또는 p형 금속 산화물 등의 정공 주입층 그리고/혹은 TFB 및/또는 PVK가 정공 수송층)이 상기 투명 전극 (10) 과 양자점 발광층 (30) 사이에 배치될 수 있다. 정공 주입층은 투명전극에 가까이 정공 수송층은 발광층에 가깝게 배치될 수 있다. 양자점 발광층 (30)과 캐소드 (50) 사이에는, 전자 주입층/수송층 등 전자 보조층 (40)이 배치될 수 있다. (참조: 도 4)
- [0151] 다른 구현예의 소자는 Inverted 구조를 가질 수 있다. 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) 금속 (Au, Ag, Al, 및/또는 Mg 등)을 포함할 수 있다. 예를 들어, (선택에 따라 도핑된) n형 금속 산화물 (결정성 Zn 금속 산화물) 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 MoO₃ 또는 다른 p 형 금속 산화물이 정공 보조층 (예컨대, TFB 및/또는 PVK를 포함한 정공 수송층 그리고/혹은 MoO₃ 또는 다른 p 형 금속 산화물을 포함한 정공 주입층) (20)으로 배치될 수 있다. (참조: 도 5)
- [0152] 상기 소자는, 전술한 구성상 특징 (즉, 발광층 내에 전자와 정공의 불균형)을 가짐에 의해, 그의 수명 (시간-회도) 곡선이 극대값 (local maximum)을 (예컨대, 0시간 또는 0.5 시간으로부터 2시간, 1.5시간, 또는 1 시간까지의 범위에서) 나타낼 수 있다. 상기 수명 곡선은, 상기 극대값의 전후로 (또는 극대값에서) 접선의 기울기가 양

에서 음으로 변할 수 있다 (0일 수 있다). 일구현예에서, 상기 극대값은, 상기 소자의 초기 휘도의 1.05배 이상 일 수 있다. 상기 극대값은, 상기 소자의 초기 휘도의 1.06배 이상, 1.07배 이상, 1.08배 이상, 1.09배 이상, 또는 1.1 배 이상일 수 있다. 상기 극대값은, 상기 소자의 초기 휘도의 1.2배 이상, 1.3배 이상, 또는 심지어 1.4배 이상일 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 일구현예의 소자는, 발광층에 전하 불균형을 가져서, 발광영역이 발광층과 전자 보조층의 계면 또는 발광층과 정공 보조층의 계면에 보다 가까이 형성될 수 있고, 선택에 따라, 소수 전하의 발광층으로의 주입율이 제한적일 수 있다. 예를 들어, 정공 소수 소자에서는, HTL/QD 계면에 발광영역이 형성될 수 있고 HTL 또는 정공 지연층의 정공 이동도가 낮을 수 있다. 전자 소수 소자에서는, ETL/QD 계면에 발광 영역이 형성될 수 있고 ETL 또는 전자 지연층의 전자 이동도가 낮거나, 발광층에서의 정공 수송 능력이 현저히 높을 수 있다. 이러한 특징을 가지는 일구현예의 소자는, 오버슈트 현상을 보이며, 이는 소자의 수명에 긍정적인 영향을 줄 수 있는 것으로 생각된다.

- [0153] 일구현예에 따른 발광 소자는, 초기 휘도의 40%를 나타내도록 열화되었을 때에, 발광 소자의 최대 피크 과장에서 광발광 세기가 그 초기값 대비 0.5 이하, 예컨대, 0.4 이하일 수 있다. 열화 후 전계 발광 소자의 (초기값에 대한) 상대적 광발광 세기값이 낮아지는 것은, 양자점이 발광에서 성능을 충분히 발휘하였음을 시사할 수 있으며, 따라서, 일구현예에 따른 전계발광 소자의 전술한 특징들은 서로 조합하여, 양자점이 발광을 위하여 그 성능을 충분히 발휘할 수 있는 여건을 제공할 수 있다. 전계 발광 소자의 이러한 특징은, 해당 소자가 향상된 수명을 나타낼 수 있도록 하는 데에 기여할 수 있다.
- [0154] 다른 구현예는, 전술한 발광 소자를 포함하는 표시 장치를 제공한다.
- [0155] 또 다른 구현예는 전술한 발광 소자의 제조 방법에 대한 것이다. 상기 제조 방법은, 애노드 상에 정공 보조층을 형성하는 단계; 상기 정공 보조층 상에 발광층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 전하 보조층을 형성하는 단계; 및 상기 전하 보조층 상에 캐소드를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0156] 애노드, 정공 보조층, 발광층, 전자 보조층, 및 캐소드에 대한 내용은 전술한 바와 같다. 이들의 형성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 재료 및 물성을 감안하여 적절히 선택할 수 있다.
- [0157] 일구현예에서, 발광층을 형성하는 단계는, 유기 리간드를 표면에 가지는 복수개의 양자점들을 포함하는 양자점층을 형성하는 단계; 및 상기 양자점 층을 금속 할로겐화물로 처리하고, 상기 유기 리간드의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함한다. 처리된 발광층은, 현저히 증가된 정공 수송능력을 나타낼 수 있고, 전자 보조층의 선택에 따라, 발광층 내에 전하 불균형을 쉽게 초래할 수 있다.
- [0158] 양자점 층의 형성은, 양자점들을 용매 (예컨대, 유기 용매)에 분산시켜 양자점 분산액을 얻고 이를 적절한 방법으로 (예컨대, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄 등에 의해) 기판 또는 전하 보조층 상에 도포(apply) 또는 퇴적(deposit)함에 의해 수행될 수 있다. 발광층을 형성하는 단계는, 형성된 양자점층을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 열처리 온도는 특별히 제한되지 않으며, 상기 유기 용매의 비점 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 열처리 온도는 60도씨 이상일 수 있다. 양자점 분산액을 위한 유기 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 일구현예에서, 유기 용매는, (치환 또는 미치환된) 지방족 탄화수소 유기용매, (치환 또는 미치환된) 방향족 탄화수소 유기용매, 아세테이트 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0159] 형성된 양자점 층에 대한 처리는, 금속 할로겐화물의 알코올 용액을 준비하는 단계; 상기 알코올 용액과 상기 양자점 층을 접촉시키는 단계; 및 상기 양자점층으로부터 상기 알코올 용액의 적어도 일부를 제거하고 상기 양자점 층을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0160] 상기 금속 할로겐화물은, 2족 금속 (예컨대, 아연)을 포함할 수 있다. 상기 금속 할로겐화물은, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일구현예에서, 상기 금속 할로겐화물은, 아연 클로라이드를 포함할 수 있다.
- [0161] 금속 할로겐화물의 알코올 용액을 준비하는 단계는, 전술한 금속 할로겐화물을 알코올 용매 (예컨대, C1 내지 C10의 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 등)에 용해시키는 것을 포함할 수 있다. 알코올 용액 내의 금속 할로겐화물 농도는, 0.001 g/L 이상, 예컨대, 0.01 g/L 이상, 0.1 g/L 이상, 1 g/L 이상, 10 g/L 이상, 50 g/L 이상, 60 g/L 이상, 70 g/L 이상, 80 g/L 이상, 또는 90 g/L 이상 및 1000 g/L 이하, 예컨대, 500 g/L 이하, 400 g/L 이하, 300 g/L 이하, 200 g/L 이하, 100 g/L 이하, 90 g/L 이하, 80 g/L 이하, 70 g/L 이하, 60 g/L 이하, 50 g/L 이하, 40 g/L 이하, 30 g/L 이하, 20 g/L 이하, 또는 10 g/L 이하일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0162] 상기 알코올 용액과 상기 양자점 층을 접촉시키는 단계는, 상기 알코올 용액을 상기 양자점 층에 적가하는 것

및/또는 상기 적가 후, 스핀 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 적가 (및 스핀 코팅)은 1회 이상, 예컨대, 2회 이상, 3회 이상, 또는 4 회 이상 수행할 수 있다.

[0163] 상기 양자점 층으로부터 상기 알코올 용액을 제거하는 단계는, 상기 알코올 용액과 접촉된 상기 양자점 층을 알코올 용매로 세정 (예컨대, 알코올 용매의 적가 및 선택에 따라 스핀코팅)하는 것을 포함할 수 있다. 세정은 1회 이상, 예컨대, 2회 이상, 또는 3회 이상 수행할 수 있다.

[0164] 상기 알코올 용액이 제거된 양자점 층을 건조하는 단계는, 상기 양자점 층을 소정의 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다.

[0165] 상기 가열 온도는, 30도씨 이상, 40 도씨 이상, 50도씨 이상, 60도씨 이상, 70도씨 이상, 80도씨 이상, 90도씨 이상, 또는 100 도씨 이상일 수 있다. 상기 가열 온도는, 200도씨 이하, 190도씨 이하, 180도씨 이하, 170도씨 이하, 160도씨 이하, 150 도씨 이하, 140도씨 이하, 130도씨 이하, 120도씨 이하, 110도씨 이하, 100도씨 이하, 또는 90 도씨 이하일 수 있다.

[0166] 다른 구현예는, 전술한 발광 소자를 포함하는 전자 소자를 제공한다. 상기 전자 소자는, 표시장치, 조명 장치 등 다양한 전자 장치에 적용 가능하다. 일구현예에서, 표시장치는, 전술한 발광 소자를 포함한다.

[0167] 이하 실시예를 통하여 상술한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

[0168] **[분석 방법]**

[0169] [1] 광발광 (Photoluminescence) 분석

[0170] Hitachi F-7000 스펙트로미터를 이용하여 조사 파장 420~430 nm 에서 제조된 나노 결정의 광발광 (photoluminescence: PL) 스펙트럼을 얻는다.

[0171] [2] UV 분광 분석

[0172] Hitachi U-3310 스펙트로미터를 사용하여 UV 분광 분석을 수행하고 UV-Visible 흡수 스펙트럼을 얻는다.

[0173] [3] TEM 분석

[0174] UT F30 Tecnai electron microscope를 사용하여 제조된 입자의 투과전자 현미경 분석을 수행한다.

[0175] [4] X선회절 분석

[0176] Philips XPert PRO 기기를 사용하여 power 3kW로, XRD 분석을 수행한다.

[0177] [5] 전계발광 분광 분석

[0178] 전압을 인가하면서 전압에 따른 전류를 Keithley 2635B source meter로 측정하고 CS2000 분광기를 사용해 EL 발광 휘도를 측정한다.

[0179] [6] 정공 또는 전자 수송 능력 평가

[0180] (1) 전극/하부 정공주입 및 수송층/QD 발광층/상부 정공 수송 및/또는 주입층/전극의 구조를 가지는 HOD (e.g., (ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD발광층/유기 HTL 360Å/HAT-CN 100Å/Ag)를, 예컨대, 아래와 같이 제조한다: ITO pattern된 기판을 자외선-오존 (UVO) 표면 처리를 한다. 정공주입층 (e.g., PEDOT:PSS 층)을 30nm가량의 두께로 스핀 코팅하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 정공 수송층 (e.g., TFB 층 또는 주어진 정공 수송물질층)을 25nm 가량의 두께로 스핀 코팅하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 양자점 분산액을 15~40nm 두께로 스핀코팅하여 발광층을 형성하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 상부 정공 수송층으로서, 유기 HTL/HAT-CN(Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile) 층을 35~40 nm / 10~15nm 의 두께로 순차적으로 열증착한다.. 마스크 하에서 은(Ag)을 열증착하여 전극을 형성한다. 밀봉 수지/유리를 이용하여 소자를 밀봉한다.

[0181] 제조된 HOD에 대하여 전압을 인가하면서 전압에 따른 전류를 Keithley 2635B source meter로 측정하여 정공 수송 능력을 평가한다.

[0182] (2) 전극/하부 전자주입 및 전자 수송층/QD 발광층/상부 전자 수송층/전자 주입층/전극의 구조 (예컨대, ITO / ZnMgO 300Å / QD 발광층 / ZnMgO 300Å / Al 1000Å) 의 적층 구조를 가지는 EOD 를 하기 방법으로 제조한다.

ITO pattern된 기판을 자외선-오존 (UVO) 표면 처리를 한다. 하부 전자 주입/수송층 (예컨대, ZnMgO 층)을 20~40nm 가량의 두께로 스핀 코팅하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 양자점 분산액을 15~40nm 두께로 스핀 코팅하여 발광층을 형성하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 상부 전자 수송층으로서, ZnMgO 층을 20~40nm 가량의 두께로 스핀 코팅하고 열처리하여 잔존 유기물을 제거한다. 이후 진공 분위기에서 마스크 하에서 알루미늄(Al)을 열증착하여 전극을 형성한다. 밀봉 수지/유리를 이용하여 소자를 밀봉한다.

[0183] 제조된 EOD에 대하여 전압을 인가하면서 전압에 따른 전류를 Keithley 2635B source meter로 측정하여 전자 수송 능력을 평가한다.

[0184] [7] HOMO 준위 측정:

[0185] 예컨대, 대기압 조건 하에서 a photoelectron spectrophotometer (model name AC-3, manufactured by Riken Keiki Co., Ltd.)를 사용한 AC3 방법에 의해 HOMO 준위를 측정한다.

[0186] [8] 전하 이동도 측정:

[0187] Time of flight (TOF) 혹은 Impedance spectroscopy 를 사용하는 방법으로 전하 (전자 또는 정공) 이동도를 측정한다.

[0188] **[양자점 합성]**

[0189] 참조예 1-1:

[0190] (1) 셀레늄(Se) 및 텔루리움(Te)을 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine, TOP)에 분산시켜 Se/TOP stock solution 및 Te/TOP stock solution 을 얻는다. 트리옥틸아민이 들어있는 반응기에, 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.125 mmol을 올레익산 (oleic acid) 함께 넣고 진공 하에 120도로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소로 전환한다.

[0191] 300도로 가열한 후 위에서 준비한 Se/TOP stock solution 및 Te/TOP stock solution을 Te/Se 비율을 1/25으로 신속히 주입한다. 반응 완료 후 상온으로 신속하게 식힌 반응 용액에 아세톤을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전을 톨루엔에 분산시켜 ZnTeSe 양자점을 얻는다.

[0192] (2) trioctylamine이 들어있는 플라스크에 Zinc acetate 1.8mmol (0.336g)를 올레산과 함께 넣고 120℃에서 10분간 진공 처리한다. 질소(N₂)로 상기 플라스크 내를 치환한 후 180℃로 승온한다. 여기에, 합성예 1에서 얻은 ZnTeSe 코어를 넣고, Se/TOP 및 S/TOP를 주입한다. 반응 온도는 280℃ 정도로 맞춘다. 상기 반응이 모두 끝난 후 반응기를 냉각하고, 제조된 나노결정을 ethanol로 원심 분리하여 톨루엔에 분산시켜 ZnTeSe/ZnSeS 코어셸 양자점을 얻는다 (광발광 피크 파장: 455~465 nm) 다.

[0193] 참조예 1-2: 적색 발광 InP 양자점의 제조

[0194] (1) 1-옥타데센(octadecene) 이 들어있는 300 mL 의 반응 플라스크에 인듐 아세테이트(indium acetate) 0.2 mmol 를 팔미트산 (palmitic acid)과 함께 용해시키고 진공 하에 120도씨로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소로 전환한다. 280도씨로 가열한 후 트리스(트리메틸실릴)포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine: TMS3P) 트리옥틸포스핀 혼합 용액을 신속히 주입하고 30분간 반응시킨다. 상온으로 신속하게 식힌 반응 용액에 아세톤을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전을 톨루엔에 분산시킨다.

[0195] Se 분말 및 S 분말을 TOP에 용해시켜 Se/TOP 스톡 용액 및 S/TOP 스톡 용액을 준비한다.

[0196] 300 mL의 반응 플라스크에 아연아세테이트 및 올레산 를 트리옥틸아민에 용해시키고 120℃에서 10분간 진공 처리한다. 질소(N₂)로 상기 플라스크 내를 치환한 후 180℃로 승온한다.

[0197] 제조된 InP 코어를 넣고, 소정량의 Se/TOP 스톡용액 및 소정량의 S/TOP 를 부가하고 280도씨로 가열하여 60분간 반응한다.

[0198] 상기 반도체 나노결정을 포함한 반응물에 과량의 에탄올을 넣고 원심 분리한다. 원심 분리 후 상층액은 버리고, 침전물을 건조하고 나서 클로로포름 또는 톨루엔에 분산시켜 양자점 용액 (이하, QD 용액)을 얻는다. 제조된 양자점은, 적색광을 방출한다 (광발광 피크 파장: 620~640 nm). 제조된 양자점의 HOMO 준위는, 5.55 eV 이다.

[0199] 참조예 1-3

[0200] CdO (0.4 mmol), octadecylphosphonic acid (0.8 mmol), trioctylamine 16g를 반응기에 넣고 진공하에 150도씨

로 교반하며 가열한다. N₂로 반응 플라스크 안을 치환한 후 300도로 승온한다. Se powder (Alfa, 200 mesh 99.999%) 및 trioctylphosphine (Aldrich, 90%) as a 2.0 M solution 를 반응시켜 Se 전구체를 만들고 이 중 1 mL를 Cd 혼합용액에 300도에서 신속히 주입하고 2분 뒤 50 내지 60도씨로 식힌다. 상온으로 신속하게 식힌 반응 용액에 에탄올을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전 (CdSe)을 톨루엔에 분산시킨다.

[0201] 카드뮴 아세테이트 (cadmium acetate) 0.05 mmol, 아연 아세테이트 (zinc acetate) 0.4 mmol, 올레산 1.5mL 및 트리옥틸아민(trioctylamine) 20mL를 반응 플라스크에 넣고 120도에서 진공처리한다. N₂로 반응 플라스크 안을 치환한 후 320도로 승온한다. 상기 CdSe 코어 용액 0.6 mL를 주입하고 S/TOP를 2mL 신속히 주입 후 30분간 반응한다. 반응 종료 후, 반응용액을 상온으로 신속히 냉각하여 용액에 에탄올을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전을 클로로포름에 분산시켜 카드뮴 양자점 용액을 얻는다. 제조된 양자점의 HOMO 준위는, 5.9 eV 이다.

[0202] **[금속 산화물 나노 입자의 합성]**

[0203] 참조예 2: Zn 금속 산화물 나노 입자들의 합성

[0204] 아연 아세테이트 다이하이드레이트(zinc acetate dihydrate) 및 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트 (magnesium acetate tetrahydrate)를 아래 화학식의 몰비를 가지도록 다이메틸설폭사이드가 들어있는 반응기에 넣고 공기 중에서 60도로 가열한다. 이어서 테트라메틸암모늄 하이드록시드 펜타하이드레이트 (tetramethylammonium hydroxide pentahydrate)의 에탄올 용액을 분당 3 mL의 속도로 상기 반응기에 적가한다. 1시간 교반 후 제조된 Zn_xMg_{1-x}O 나노입자를 원심 분리하고 에탄올에 분산시켜 Zn_xMg_{1-x}O 나노입자를 얻는다. (x = 0.5 이상 및 1 이하의 범위의 수)

[0205] 얻어진 나노입자의 X선 회절분석을 수행하여 ZnO 결정이 형성되었음을 확인한다. 얻어진 나노입자들의 투과 전자 현미경 분석을 수행하고, 그 결과 입자들의 평균 크기는 대략 3nm 정도임을 확인한다.

[0206] 제조된 나노입자의 에너지 밴드갭은 UV band edge 점선으로 측정 및 확인한다(UV-2600, SHIMADZU). 그 결과 합성된 Zn_xMg_{1-x}O 나노입자의 에너지 밴드갭은 대략 3.52 eV ~ 3.70 eV 임을 확인한다.

[0207] **[발광 소자의 제조]**

[0208] **실시예 1: 정공 소수 소자**

[0209] ITO / PEDOT:PSS (30nm) / YGHT003 (25nm) / CdSe QD (20nm) / OETL (36nm) / Al (100nm) 의 적층 구조를 가지는 소자를 아래와 같이 제조한다.

[0210] ITO 가 증착된 유리기판에 UV-오존으로 표면 처리를 15분간 수행한 후, PEDOT:PSS 용액(H.C. Starks)을 스핀 코팅하고 Air 분위기에서 150도에서 10분간 열처리하고, 다시 N₂ 분위기에서 150도에서 10분간 열처리하여 30nm 두께의 정공 주입층을 형성한다. 이어서 정공 주입층 위에 플루오렌 코폴리머 (핵실페닐렌 반복단위, 5원환 및 7원환 방향족 고리 접합 단위, 방향족 잔기(아릴) 치환 플루오렌 반복단위, 알케닐기 치환 플루오렌 반복단위를 포함하는 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-코-N-(4-메틸페닐)-디페닐아민) 이하, YGHT003 라 약칭함)을 스핀 코팅하고 150도에서 30분간 열처리하여 제1 정공 수송층을 형성한다. YGHT003 의 HOMO 준위 및 정공 이동도를 측정하여 표 1에 정리한다.

[0211] 얻어진 제1 정공 수송층 위에 참조예 1-3에서 제조한 CdSe 기반의 코어셸 양자점을 스핀 코팅하고 80도에서 30분간 열처리하여 발광층을 형성한다.

[0212] 발광층 상에, 안트라센 기반의 화합물 및 피라졸 화합물의 혼합물을 포함한 NET & NDN 계열을 포함하는 유기 ETL 재료 (제조사: Novald) 를 진공상태에서 열증착한뒤 순차적으로 알루미늄(Al) 를 진공 증착하여 캐소드를 형성하여 발광 소자를 제조한다.

[0213] 제조된 소자에 대하여, (하부 정공수송층으로서 YGHT003 사용하고, 나머지 공통층의 재료는 위에서 예시한 바와 동일한 재료를 사용하여 제작된 HOD를 가지고) HT를 측정하고, (위에서 예시한 바의 공통층의 재료, ZnMgO 를 사용하여 제작된 EOD를 가지고) ET 를 측정하고 이를 표 2에 정리한다.

[0214] 제조된 발광 소자에 대하여, Keithley 2200 source 측정 기기 및 Minolta CS2000 스펙트로라디오미터 (전류-전압-휘도 측정 장비)를 이용하여 100 nit 에서 소자의 수명 특성을 평가하고 그 결과를 도 6에 나타낸다. 측정 결과에 따르면, 제조된 발광 소자는, 시간 경과에 따라 휘도의 overshoot 을 가지며, 소자의 T95 (즉, 초기 휘도 대비 상대 휘도 95%에 도달하는 데에 걸리는 시간)는 대략 20 시간을 넘을 것으로 예측된다.

[0215] **비교예 1**

[0216] 제1 정공 수송층 YGHT003 대신 아래와 같은 방법으로 TFB 기반의 제1 정공 수송층을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO / PEDOT:PSS (30nm) / TFB (25nm) / CdSe QD (20nm) /OETL (36nm) / Al (100nm) 의 적층 구조를 가지는 소자를 제조한다:

[0217] 정공 주입층 위에 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일-코(4,4'-(N-4-부틸페닐)디페닐아민)] 용액 (TFB)(Sumitomo)을 스핀 코팅하고 150도에서 30분간 열처리하여 제1 정공 수송층을 형성한다. TFB 의 HOMO 준위 및 정공 이동도를 측정하여 표 1에 정리한다.

[0218] 제조된 소자에 대하여, (하부 정공수송층으로서 TFB 를 사용하고, 나머지 공통층의 재료는 위에서 예시한 바와 동일한 재료를 사용하여 제작된 HOD를 가지고) HT를 측정하고, (위에서 예시한 바의 공통층의 재료 ZnMgO 를 사용하여 제작된 EOD를 가지고) ET 를 측정하여 이를 표 2에 정리한다.

[0219] 제조된 발광 소자에 대하여, Keithley 2200 source 측정 기기 및 Minolta CS2000 스펙트로라디오미터 (전류-전압-휘도 측정 장비)를 이용하여 100 nit 에서 소자의 수명 특성을 평가하고 그 결과를 도 6에 나타낸다.

[0220] 측정 결과에 따르면, 제조된 발광 소자는, 시간 경과에 따라 휘도의 overshoot 을 가지지 않으며, 소자의 T95 (즉, 초기 휘도 대비 상대 휘도 95%에 도달하는데에 걸리는 시간)는 대략 2.4 시간 정도로 예측된다.

표 1

[0221]		TFB	YGHT003
	HOMO (eV)	5.6	5.4
	μ_h hole mobility (cm ² /Vs)	10 ⁻²	2*10 ⁻⁴

표 2

[0222]		실시예 1 (YGHT003)	비교예 1 (TFB)
	HT (mA/cm ² , at 8V)	0.01	0.1
	ET (mA/cm ² , at 8V)	5	5
	Log (HT/ET)	-2.7	-1.7

[0223] **실시예 2: 전자 소수 소자**

[0224] 아래와 같은 방법으로, ITO/ PEDOT:PSS (30nm) / TFB (25nm) / Blue OA spin-dry QD (20nm) / ZnMgO (20nm) / Al (100nm) 구조의 발광 소자를 제조한다.

[0225] ITO 가 증착된 유리기판에 UV-오존으로 표면 처리를 15분간 수행한 후, PEDOT:PSS 용액(H.C. Starks)을 스핀 코팅하고 Air 분위기에서 150도에서 10분간 열처리하고, 다시 N₂ 분위기에서 150도에서 10분간 열처리하여 30nm 두께의 정공 주입층을 형성한다. 이어서 정공 주입층 위에 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일-코(4,4'-(N-4-부틸페닐)디페닐아민)] 용액 (TFB)(Sumitomo)을 스핀 코팅하고 150도에서 30분간 열처리하여 정공 수송층을 형성한다.

[0226] 얻어진 정공 수송층 위에 참조예 1-2에서 얻은 코어셸 양자점을 스핀 코팅하고 80도에서 30분간 열처리하여 양자점층을 형성한다. 아연 염화물을 에탄올 및 메탄올의 1:1 혼합물에 용해시켜 처리 용액을 준비한다 (농도: 0.1 g/mL). 형성된 양자점층 상에 상기 처리용액을 적가하고 방치 후 제거하고 에탄올로 수차례 세정한다. 세정된 양자점층을 80도씨의 열판에서 건조하여 리간드 제거 처리된(이하, 스핀-드라이 처리된) 양자점 기반의 발광층을 얻는다.

[0227] 상기 스핀 드라이 처리에 의해 합성 시 양자점들에 존재하는 유기 리간드 (예컨대, 올레산)이, 초기 함량의 대략 30% 정도 감소함을 적외선 분광분석으로 확인한다. 얻어진 양자점에 존재하는 양자점 상의 유기 리간드 함량은, 발광층의 총 중량 (예컨대 발광층을 구성하는 양자점들의 총 중량을 기준으로)을 기준으로 대략 7 내지 10% 정도임을 확인한다.

[0228] 참조예 2에서 얻은 ZnMgO 나노입자들의 용액 (용매: 에탄올)을 준비한다. 준비된 용액을 상기 발광층 상에 스핀

코팅하고 80도에서 30분간 열처리하여 전자 보조층을 형성한다. 얻어진 전자 보조층 표면의 일부에 알루미늄 (Al) 를 진공 증착하여 캐소드를 형성하여, 발광 소자를 제조한다.

[0229] 제조된 소자에 대하여, HT 및 ET 를 측정하고 이를 표 3에 정리한다.

[0230] 제조된 발광 소자에 대하여, Keithley 2200 source 측정 기기 및 Minolta CS2000 스펙트로라디오미터 (전류-전압-휘도 측정 장비)를 이용하여 전계 발광 물성 및 100 nit 에서 소자의 수명 특성을 평가한다. 그 결과를 표 4 및 도 7a에 정리한다.

[0231] **비교예 2**

[0232] 양자점 발광층의 제조가 spin-dry 처리를 수반하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 ITO/PEDOT:PSS (30nm) / TFB (25nm) / Blue OA QD (20nm) / ZnMgO (20nm) / Al (100nm) 구조의 발광 소자를 제조한다.

[0233] 제조된 소자에 대하여, HT 및 ET 를 측정하고 이를 표 3에 정리한다.

[0234] 제조된 발광 소자에 대하여, Keithley 2200 source 측정 기기 및 Minolta CS2000 스펙트로라디오미터 (전류-전압-휘도 측정 장비)를 이용하여 전계 발광 물성 및 100 nit 에서 소자의 수명 특성을 평가한다. 그 결과를 표 4 및 도 7b에 정리한다.

표 3

	실시예 2 (B spin-dry)	비교예 2 (B OA)
HT (mA/cm ² , at 8V)	164	0.07
ET (mA/cm ² , at 8V)	0.2	6.3
Log (HT/ET)	2.9	-1.95

표 4

Description	Max. EQE	EQE @ 100nt	Max. Cd/A	Cd/m ² @5mA	Lamda max.	Max Lum	T95
실시예 2 (B spin dry)	2.7	2.6	2.4	122	461	4940	2.8
비교예 2 (B OA)	3.2	2.2	1.6	44	454	3740	1.6

[0237] * Max. EQE: maximum external quantum efficiency

[0238] * EQE @ 100 nits: external quantum efficiency at luminance of 100 nits

[0239] * Max. Cd/A (candelas per ampere): maximum current efficiency

[0240] * Lambda max.: maximum photoluminescence wavelength

[0241] * Max. Lum.: maximum luminance (cd/m²)

[0242] 표 3 및 도 7a, 도 7b의 결과로부터 실시예의 소자는 전하 불균형을 가지며, 시간 경과에 따라, 휘도의 overshoot 이 있음을 확인한다. 실시예의 소자는 비교예의 소자에 비해 향상된 전계발광 물성 및 연장된 수명을 나타낼 수 있음을 확인한다.

[0243] **실시예 3: 비카드뮴 정공 소수 소자**

[0244] 발광층에 참조예 1-1에서 제조한 InP 기반의 양자점을 사용하고, 발광층 상에, 진공 상태에서 열증착하는 방법으로 ET204:Liq 36nm / Liq 0.5nm 전자 보조층(OETL)을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로, ITO / PEDOT:PSS (30nm) / YGHT003 (25nm) / InP QD (20 nm)/ ET204:Liq 36nm / Liq 0.5nm / Al (100 nm) 의 적층 구조를 가지는 소자를 제조한다.

[0245] 제조된 소자에 대하여, 실시예 1에서와 동일한 방법으로, HT 및 ET 를 측정하고 이를 표 5에 정리한다.

[0246] 제조된 발광 소자에 대하여, Keithley 2200 source 측정 기기 및 Minolta CS2000 스펙트로라디오미터 (전류-전압-휘도 측정 장비)를 이용하여 300 nit 에서 소자의 수명 특성을 평가한다. 측정 결과에 따르면, 제조된 발광

소자는, 시간 경과에 따라 휘도의 overshoot 을 가지며, 소자의 T50 (즉, 초기 휘도 대비 상대 휘도 50%에 도달하는 데에 걸리는 시간)는 대략 1.2 시간임을 확인한다.

[0247] **비교예 3**

[0248] 제1 정공 수송층 YGHT003 대신 아래와 같은 방법으로 TFB 기반의 제1 정공 수송층을 형성하고, 발광층에 참조예 1-1에서 제조한 InP 기반의 양자점을 사용하고, 발광층 상에, 진공 상태에서 열증착하는 방법으로 ET204:Liq 36nm / Liq 0.5nm 전자 보조층(OETL)을 형성하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO / PEDOT:PSS (30nm) / TFB (25nm) / InP QD (20 nm)/ ET204:Liq 36nm / Liq 0.5nm / Al (100 nm) 의 적층 구조를 가지는 소자를 제조한다.

[0249] 정공 주입층 위에 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-디일-코(4,4'-(N-4-부틸페닐)디페닐아민) 용액 (TFB)(Sumitomo)을 스핀 코팅하고 150도에서 30분간 열처리하여 제1 정공 수송층을 형성한다.

[0250] 제조된 소자에 대하여, 실시예 1에서와 동일한 방법으로, HT 및 ET 를 측정하고 이를 표 5에 정리한다.

[0251] 제조된 발광 소자에 대하여, Keithley 2200 source 측정 기기 및 Minolta CS2000 스펙트로라디오미터 (전류-전압-휘도 측정 장비)를 이용하여 300 nit 에서 소자의 수명 특성을 평가한다. 측정 결과에 따르면, 제조된 발광 소자는, 시간 경과에 따라 휘도의 overshoot 을 가지며, 소자의 T50 (즉, 초기 휘도 대비 상대 휘도 50%에 도달하는 데에 걸리는 시간)는 대략 0.6 시간임을 확인한다.

표 5

	실시예 3	비교예 3
HT (mA/cm ² , at 8V)	0.01	0.1
ET (mA/cm ² , at 8V)	5	5
Log (HT/ET)	-2.7	-1.7

[0253] **실험예 1: EL 열화 전후 소자의 광발광 물성 비교**

[0254] 실시예 3 및 비교예 3의 소자를 300nit 휘도에 해당하는 전류를 일정하게 주입함으로써 구동하여 소자의 전계 발광 물성을 초기값의 40%까지 열화시킨다. 열화전과 열화 후 소자에, 각각 파장 372 nm 의 광을 조사하여 방출되는 광의 강도 (광발광 세기)를 측정하고 그 결과를 표 6에 정리한다.

표 6

	PL 강도 비
실시예 3	0.37
비교예 3	0.58

[0256] 표 6의 결과로부터, 소자의 EL 열화 후, QD PL 감소폭이 큰 소자일수록 더 긴 수명을 나타낼 수 있음을 확인한다. 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

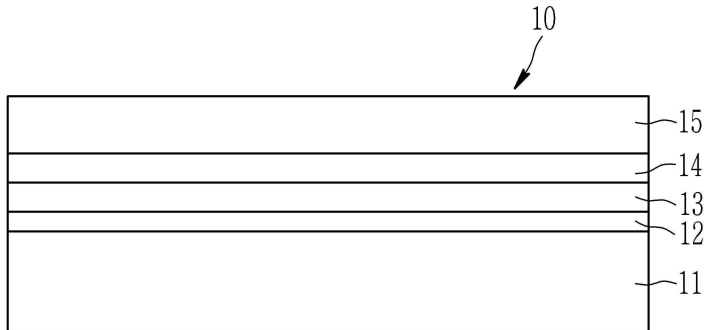
부호의 설명

- [0257] 10: 발광 소자
- 11: 애노드
- 12, 20: 정공 보조층
- 13, 30: 발광층
- 14, 40: 전자 보조층
- 15, 50: 캐소드
- 100 기판

10 애노드

도면

도면1



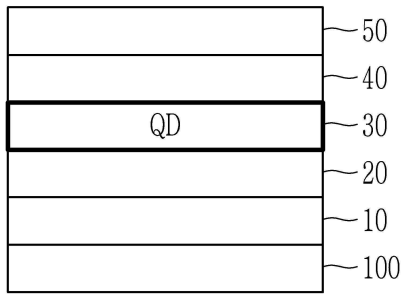
도면2

음극
전자 주입층
전자 수송층
QD 발광층
정공 지연층
정공 수송층
정공 주입층
양극

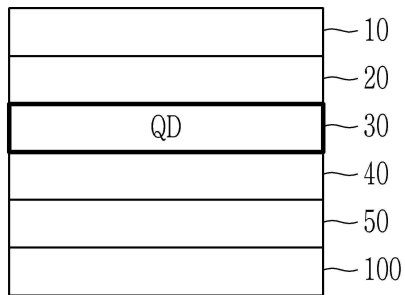
도면3

음극
전자 주입층
전자 수송층
전자 지연층
QD 발광층
정공 수송층
정공 주입층
양극

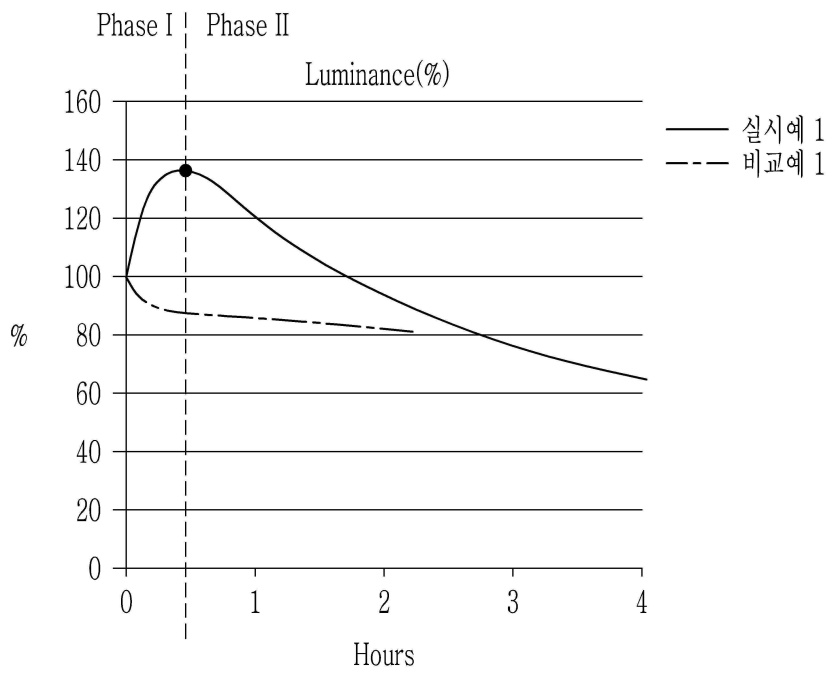
도면4



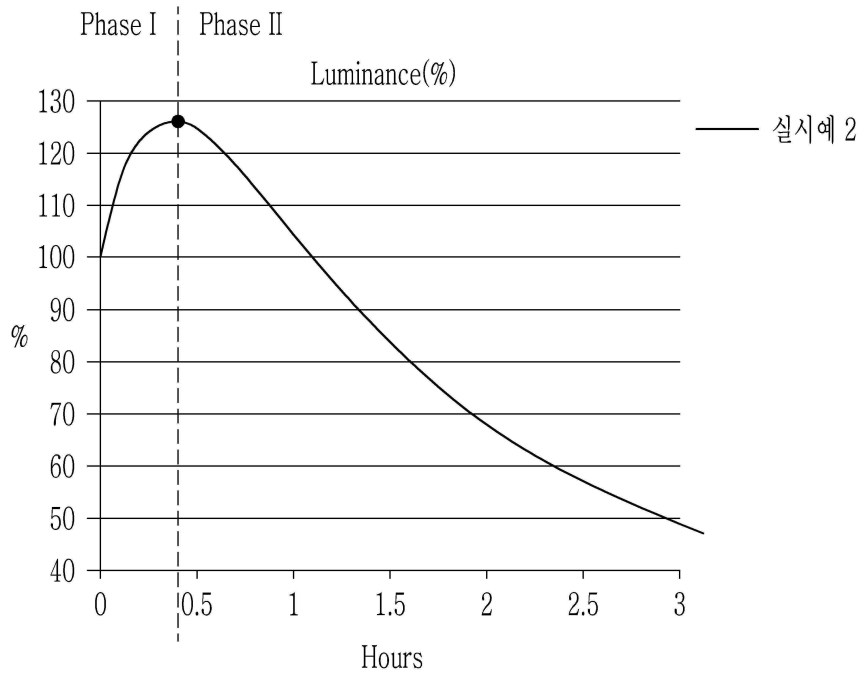
도면5



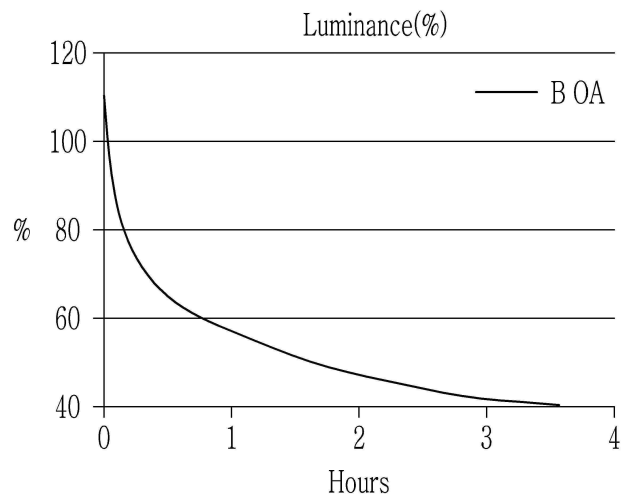
도면6



도면7a



도면7b



专利名称(译)	发光装置和包括该发光装置的显示装置		
公开(公告)号	KR1020200039605A	公开(公告)日	2020-04-16
申请号	KR1020190123998	申请日	2019-10-07
[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	정대영 장은주		
发明人	정대영 장은주		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/15 H01L33/06 H01L33/14		
CPC分类号	H01L51/502 H01L27/156 H01L33/06 H01L33/14 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/0039 H01L2251/55 H01L27/32 H05B33/00 H01L33/36 H01L51/0052 H01L51/0071 H01L51/4233 H01L51/5056 H01L51/5072		
优先权	1020180119326 2018-10-05 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种电致发光器件，其包括彼此面对的阳极和阴极，设置在阳极和阴极之间的发射层，包括量子点的发射层，设置在发射层和阳极之间的空穴辅助层以及设置在发射层和阳极之间的电子辅助层。发射层和阴极，其中电致发光器件被配置为使得电子在发射层中占优势，并且空穴传输能力 (HT) 相对于电子传输能力 (ET) 的对数值 ($\log (HT / ET)$) 小于或等于-1，或者将电致发光器件配置为使得空穴在发射层中占优势，并且空穴传输能力 (HT) 的对数值 ($\log (HT / ET)$) 相对于空穴电子传输能力 (ET) 大于或等于约0.5。

