



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0121346
(43) 공개일자 2014년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0036760
(22) 출원일자 2014년03월28일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020130037292 2013년04월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
홍익대학교 산학협력단
서울특별시 마포구 와우산로 94 (상수동)
(72) 발명자
고희주
경기도 수원시 영통구 매여울로67번길 31, 203호
(매탄동)
양희선
서울특별시 서초구 효령로19길 45 (방배동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박영우

전체 청구항 수 : 총 20 항

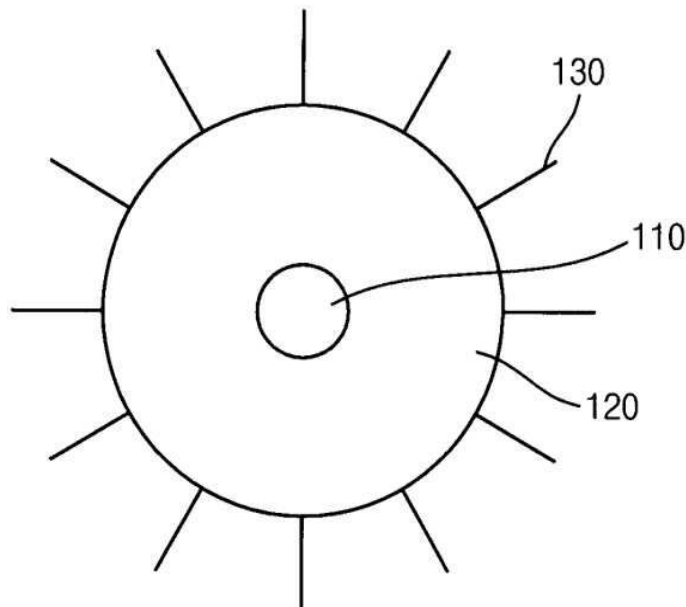
(54) 발명의 명칭 양자점, 양자점의 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 표시 장치의 제조 방법

(57) 요약

양자점의 제조 방법에 있어서, 적어도 하나의 양이온 전구체 및 적어도 하나의 음이온 전구체를 사용하여 코어를 형성한다. 쉘 형성 전구체 및 리간드 형성 전구체를 상기 코어와 1시간 이상 반응시킴으로써, 상기 코어를 감싸는 쉘 및 리간드를 형성한다. 상기 코어, 상기 쉘 및 상기 리간드를 포함하는 나노 입자를 세척한다.

대표도 - 도1

100



(72) 발명자

이기현

서울특별시 영등포구 신길로60길 13-2 (신길동)

이정훈

경기도 광명시 도덕로 56, 202동 610호 (광명동,
중앙하이츠아파트)

이창호

경기도 수원시 영통구 매영로310번길 27, 662동
1602호 (영통동, 신나무실6단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 양이온 전구체 및 적어도 하나의 음이온 전구체를 사용하여 코어를 형성하는 단계;

셸 형성 전구체 및 리간드 형성 전구체를 상기 코어와 1시간 이상 반응시킴으로써, 상기 코어를 감싸는 셸 및 리간드를 형성하는 단계; 및

상기 코어, 상기 셸 및 상기 리간드를 포함하는 나노 입자를 세척하는 단계를 포함하는 양자점의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 코어를 형성하는 단계는,

12족원소 및 13족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 상기 양이온 전구체, 유기 용매 및 불포화지방산을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 가열하는 단계; 및

15족원소 및 16족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 상기 음이온 전구체를 상기 혼합물에 첨가하여 상기 양이온 전구체와 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 양이온 전구체는 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 또는 인듐(In)을 포함하고, 상기 음이온 전구체는 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 또는 인(P)을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 셸 형성 전구체는 적어도 하나의 16족 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 리간드 형성 전구체는 올레산 및 트리알킬포스핀(trialkylphosphine)의 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 셸 형성 전구체 및 상기 리간드 형성 전구체를 상기 코어와 반응시키는 단계는,

제1 셸 형성 전구체를 상기 코어와 반응시켜 상기 코어를 감싸는 제1 셸을 형성하는 단계;

제2 셸 형성 전구체를 상기 코어 및 상기 제1 셸과 반응시켜 상기 제1 셸을 감싸는 제2 셸을 형성하는 단계; 및

상기 리간드 형성 전구체를 상기 코어 및 상기 제1 및 제2 셸들과 반응시켜 상기 제2 셸의 표면에 상기 리간드를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 셸 형성 전구체는 적어도 하나의 16족 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 제2 셸 형성 전구체는 적어도 하나의 12족 원소 및 적어도 하나의 16족 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노 입자를 세척하는 단계는,
비극성 용매 내에 상기 나노 입자를 침전시키는 단계; 및
상기 나노 입자를 원심 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점의 제조 방법.

청구항 10

코어;
상기 코어를 감싸는 제1 셸 및 제2 셸; 및
상기 제2 셸의 표면에 형성된 리간드를 포함하는 양자점.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 양자점은 10nm 이상의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 제1 셸은 층상 구배(gradient) 조성을 갖고, 상기 제2 셸은 균일한 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 제1 및 제2 셸들은 각각 적어도 하나의 12족 원소 및 적어도 하나의 16족 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 리간드는 올레산염(oleate)을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 리간드는 올레산염 및 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP)을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 코어는 12족 원소 및 13족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 양이온 및 15족 원소 및 16족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 코어는 청색 발광 컬러 또는 녹색 발광 컬러를 가지는 것을 특징으로 하는 양자점.

청구항 18

기판 상에 양극을 형성하는 단계;

상기 양극 상에 정공 주입층을 형성하는 단계;

상기 정공 주입층 상에 정공 수송층을 형성하는 단계;

코어, 상기 코어를 감싸는 제1 셸과 제2 셸 및 상기 제2 셸의 표면에 형성된 리간드를 포함하며, 10nm 이상의 크기를 갖는 양자점을 사용하여 상기 정공 수송층 상에 발광층을 형성하는 단계;

상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자 수송층 상에 음극을 형성하는 단계를 포함하는 유기 발광 표시장치의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 정공 수송층은 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole, PVK)를 포함하는 것을 특징으로 하

는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 정공 수송층 상에 상기 발광층을 형성하는 단계는, 핵산을 포함하는 용매를 사용하여 상기 양자점을 상기 정공 수송층 상에 분산시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 양자점, 양자점의 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양자점은 코어, 상기 코어를 감싸는 셸 및 상기 셸 표면에 형성되어 이와 화학적으로 결합하는 리간드를 포함할 수 있다. 상기 양자점은 상기 코어, 상기 셸 및 상기 리간드를 포함하는 나노 입자를 반복적으로 세척함으로써 수득될 수 있으나, 상기 셸 및 상기 리간드 사이에 약한 화학적 결합력이 형성될 경우에 상기 세척 공정 수행 중 상기 리간드가 소실될 수 있다. 이에 따라, 상기 양자점은 낮은 양자 효율을 가질 수 있으며, 이를 사용하여 형성된 발광층을 포함하는 유기 발광 표시 장치 또한 낮은 휘도 및 낮은 전류 효율을 가질 수 있다. 특히, 상기 양자점의 크기가 작을수록, 이에 비례하여 상기 양자점은 더욱 낮은 양자 효율을 가질 수 있다.

[0003] 한편, 청색 양자점은 녹색 양자점 또는 적색 양자점 보다 낮은 양자 효율을 가질 수 있다. 그러므로 청색 양자점을 포함하는 유기 발광 표시 장치의 경우, 상대적으로 보다 높은 양자 효율이 요구될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 목적은 높은 양자 효율을 갖는 양자점을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 높은 양자 효율을 갖는 양자점의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 휘도, 낮은 전류 밀도 및 높은 전류 효율을 갖는 유기 발광 표시 장치의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제가 상술한 과제들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여, 예시적인 실시예들에 따른 양자점의 제조 방법에 있어서, 적어도 하나의 양이온 전구체 및 적어도 하나의 음이온 전구체를 사용하여 상기 코어를 형성한다. 셸 형성 전구체 및 리간드 형성 전구체를 상기 코어와 약 1시간 이상 반응시킴으로써, 상기 코어를 감싸는 셸 및 리간드를 형성한다. 상기 코어, 상기 셸 및 상기 리간드를 포함하는 나노 입자를 세척한다.

[0009] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 코어를 형성할 때, 12족 원소 및 13족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 상기 양이온 전구체, 유기 용매 및 불포화지방산을 포함하는 혼합물을 형성할 수 있다. 상기 혼합물을 가열할 수 있다. 15족 원소 및 16족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 상기 음이온 전구체를 상기 혼합물에 첨가하여 상기 양이온 전구체와 반응시킬 수 있다.

[0010] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 양이온 전구체는 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 또는 인듐(In)을 포함할 수 있고, 상기 음이온 전구체는 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 또는 인(P)을 포함할 수 있다.

[0011] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 셸 형성 전구체는 적어도 하나의 16족 원소를 포함할 수 있다.

[0012] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리간드 형성 전구체는 올레산 및 트리알킬포스핀(trialkylphosphine)의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0013] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 셀 형성 전구체 및 상기 리간드 형성 전구체를 상기 코어와 반응시킬 때, 제 1 셀 형성 전구체를 상기 코어와 반응시켜 상기 코어를 감싸는 제1 셀을 형성할 수 있다. 제2 셀 형성 전구체를 상기 코어 및 상기 제1 셀과 반응시켜 상기 제1 셀을 감싸는 제2 셀을 형성할 수 있다. 상기 리간드 형성 전구체를 상기 코어 및 상기 제1 및 제2 셀들과 반응시켜 상기 제2 셀의 표면에 상기 리간드를 형성할 수 있다.
- [0014] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제1 셀 형성 전구체는 적어도 하나의 16족 원소를 포함할 수 있다.
- [0015] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제2 셀 형성 전구체는 적어도 하나의 12족 원소 및 적어도 하나의 16족 원소를 포함할 수 있다.
- [0016] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 나노 입자를 세척할 때, 비극성 용매 내에 상기 나노 입자를 침전시킬 수 있다. 상기 나노 입자를 원심 분리할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 예시적인 실시예들에 따른 양자점은 코어, 상기 코어를 감싸는 제1 셀 및 제2 셀과 상기 제2 셀의 표면에 형성된 리간드를 포함한다.
- [0018] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 양자점은 약 10nm 이상의 크기를 가질 수 있다.
- [0019] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제1 셀은 층상 구배(gradient) 조성을 가질 수 있고, 상기 제2 셀은 균일한 조성을 가질 수 있다.
- [0020] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제1 및 제2 셀들은 은 각각 적어도 하나의 12족 원소 및 적어도 하나의 16족 원소를 포함할 수 있다.
- [0021] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리간드는 올레산염(oleate)을 포함할 수 있다.
- [0022] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리간드는 올레산염 및 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP)을 포함할 수 있다.
- [0023] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 코어는 12족 원소 및 13족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 양이온 및 15족 원소 및 16족 원소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함할 수 있다.
- [0024] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 코어는 청색 발광 컬러 또는 녹색 발광 컬러를 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 예시적인 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치의 제조 방법에 있어서, 기판 상에 양극을 형성한다. 상기 양극 상에 정공 주입층을 형성한다. 상기 정공 주입층 상에 정공 수송층을 형성한다. 코어, 상기 코어를 감싸는 제1 셀과 제2 셀 및 상기 제2 셀의 표면에 형성된 리간드를 포함하며 약 10nm 이상의 크기를 갖는 양자점을 사용하여 상기 정공 수송층 상에 발광층을 형성한다. 상기 발광층 상에 전자 수송층을 형성한다. 상기 전자 수송층 상에 음극을 형성한다.
- [0026] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 정공 수송층은 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole: PVK)을 포함할 수 있다.
- [0027] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 정공 수송층 상에 발광층을 형성할 때, 헥산을 포함하는 용매를 사용하여 상기 양자점을 상기 정공수송층 상에 분산시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 예시적인 실시예들에 따르면, 양자점 형성 시 셀 및 리간드 형성을 위한 반응을 조절함으로써 높은 양자 효율을 갖는 양자점을 용이하게 형성할 수 있다. 즉, 올레산을 포함하는 리간드 형성 전구체 및 셀 형성 전구체를 코어와 약 1시간 이상 반응시킴으로써, 상기 셀을 층상 구배 조성 및 두꺼운 두께를 갖도록 형성할 수 있고, 상기 리간드를 올레산염을 포함하도록 형성할 수 있다. 이에 따라, 상기 리간드 및 상기 셀 사이에 강한 화학적 결합이 형성될 수 있으며, 상기 양자점은 약 10nm 이상의 크기를 갖도록 형성될 수 있기 때문에, 상기 양자점은 높은 양자 효율을 갖도록 형성될 수 있다. 나아가, 상기 셀 표면에 추가적으로 셀을 더 형성할 경우, 상기 양자점은 보다 높은 양자 효율을 갖도록 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 양자점의 양자 효율 및 발광 특성을 결정하는 코어를 추가적으로 형성되는 상기 셀이 더욱 보호할 수 있기 때문에, 상기 리간드 및 상기 셀 사이의 화학적 결합력이 일부 감소되더라도 상기 양자점은 높은 양자 효율을 유지할 수 있다. 그러므로 유기 발광 표시 장치 제조 시, 본 발명의 예시적인 실시예들에 따라 형성된 양자점을 사용하여 발광층을 형성함으로써, 상기 유기 발광 표시 장치는 높은 휘도, 낮은 전류 밀도 및 높은 전류 효율을 갖도록 제조될 수 있다. 특히, 청색 양자점을 포함하는 유기 발광 표시 장치가 녹색 또는 적색 양자점을 포함하는 유기 발광 표시 장치보다 상대적

으로 낮은 전류 효율 특성을 갖는 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 및 도 2는 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 양자점을 나타내는 단면도들이다.

도 3은 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 양자점의 제조 방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 다른 예시적인 실시예들에 따른 양자점의 제조 방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다.

도 5는 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 양자점을 나타내는 단면도이다.

[0032] 도 1을 참조하면, 양자점(100)은 코어(110), 제1 셸(120) 및 리간드(130)를 포함할 수 있다. 양자점(100)은, 예를 들어, 약 10nm 이상의 크기를 가질 수 있고, 이에 비례하여 높은 양자 효율을 가질 수 있다.

[0033] 코어(110)는 양자점(100)의 중심에서 실질적으로 구형과 같은 입체 형상을 가질 수 있고, 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 음이온을 포함할 수 있다. 상기 양이온은 12족 원소 및/또는 13족 원소를 포함할 수 있으며, 예를 들어 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 및/또는 인듐(In)을 포함할 수 있다. 상기 음이온은 15족 원소 및/또는 16족 원소를 포함할 수 있으며, 예를 들어 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 및/또는 인(P)을 포함할 수 있다. 이에 따라, 예시적인 실시예들에 있어서, 코어(110)는 CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe, InP 등을 함유하는 이성분계 코어, ZnCdS, ZnSeTe, CdSeS, ZnCdSe, ZnCdTe 등을 함유하는 삼성분계 코어, 또는 ZnCdSeS, ZnCdSeTe, ZnCdTeS 등을 함유하는 사성분계 코어일 수 있다.

[0034] 한편, 코어(110)는 이의 조성비, 즉 상기 양이온 및/또는 상기 음이온의 함량들에 따라 다양한 색상을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 양자점(100)은 청색, 적색, 녹색 등 다양한 발광 컬러를 가질 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 양자점(100)은 청색 양자점 또는 녹색 양자점일 수 있다.

[0035] 제1 셸(120)은 실질적으로 코어(110)의 표면을 감쌀 수 있고, 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 음이온을 포함할 수 있다. 상기 양이온은 예를 들어, 아연(Zn) 및/또는 카드뮴(Cd)과 같은 12족 원소를 포함할 수 있다. 상기 음이온은 예를 들어, 황(S) 등과 같은 16족 원소를 포함할 수 있다. 이에 따라, 예시적인 실시예들에 있어서, 제1 셸(120)은 ZnS 등을 함유하는 이성분계 셸 또는 ZnCdS 등을 함유하는 삼성분계 셸일 수 있다.

[0036] 예시적인 실시예들에 있어서, 제1 셸(120)은 층상 구배(gradient) 조성을 가질 수 있다. 즉, 제1 셸(120)은 이의 최내층부터 최외층까지 서로 다른 상기 양이온 함량 및/또는 서로 다른 상기 양이온 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 셸(120)이 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 황(S)을 포함할 경우, 제1 셸(120) 내부의 아연(Zn) 농도는 이의 최내층에서 실질적으로 가장 낮을 수 있고, 최외층에서 실질적으로 가장 높을 수 있다. 즉, 제1 셸(120) 내부의 아연(Zn) 농도는 코어(110)로부터 멀어짐에 따라 실질적으로 증가할 수 있다.

[0037] 혹은 이와는 다르게, 다른 예시적인 실시예들에 있어서, 제1 셸(120)은 일정한 조성, 예를 들면, 이의 최내층부터 최외층까지 균일한 상기 양이온 함량 및/또는 상기 음이온 함량을 가질 수 있다.

[0038] 한편, 양자점(100)은 도 2에 도시된 바와 같이, 제1 셸(120)의 표면에서 실질적으로 이를 감싸는 제2 셸(140)을 더 포함할 수도 있다. 이 경우, 양자점(100)의 크기는 더욱 증가될 수 있으며, 특히 코어(110) 내부의 전자 및 정공 사이의 결합이 더욱 보호될 수 있다. 그러므로 양자점(100)은 보다 높은 양자 효율을 가질 수 있고, 이는 지속적으로 유지될 수 있다.

[0039] 제2 셸(140)은 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 음이온을 포함할 수 있다. 상기 양이온은 예를 들어 아연(Zn) 등과 같은 12족 원소를 포함할 수 있고, 상기 음이온은 예를 들어 황(S) 등과 같은 16족 원소를 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 제2 셸(140)은 ZnS 등을 함유하는 이성분계 셸일 수 있다. 이때, 제2 셸(140)은 일정한 조성, 예를 들면, 이의 최내층부터 최외층까지 균일한 상기 양이온 함량 및 상기 음이온 함량을 가질 수 있다. 제2 셸(140)은 예를 들어, 약 1.6nm의 두께를 가질 수 있다. 제2 셸(140)은 제1 셸(120)과 실질적으로 서로 다른 셸일 수 있다.

- [0040] 리간드(130)는 유기 작용기를 포함할 수 있으며, 제1 셸(120) 또는 제2 셸(140)의 표면에 형성되어 이와 화학적으로 결합할 수 있다. 상기 유기 작용기는 예를 들어, 올레산염(oleate) 및/또는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP)을 포함할 수 있다.
- [0041] 예시적인 실시예들에 있어서, 리간드(130)가 제1 셸(120) 표면에 형성될 경우, 이는 올레산염을 포함할 수 있다. 그러므로 제1 셸(120) 및 리간드(130) 사이에 강한 화학적 결합이 형성될 수 있고, 따라서 양자점(100) 제조 시 이를 수득하기 위한 반복적인 세척 공정 수행 중에도 리간드(130)는 소실되지 않을 수 있다.
- [0042] 다른 예시적인 실시예들에 있어서, 리간드(130)가 제2 셸(140) 표면에 형성될 경우, 이는 올레산염 및 TOP를 포함할 수 있다. 이 경우, 제2 셸(140) 및 리간드(130) 사이의 화학적 결합이 일부 감소될 수 있지만, 양자점(100)이 제2 셸(140)을 더 포함함으로써 양자점(100)은 지속적으로 보다 높은 양자 효율을 가질 수 있다. 혹은 이와는 다르게, 리간드(130)가 제2 셸(140) 표면에 형성되더라도, 이는 올레산염만을 포함할 수도 있다. 이 경우, 강한 상기 화학적 결합으로 인해 양자점(100)은 더욱 향상된 양자 효율을 가질 수 있다.
- [0043] 도 3은 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 양자점의 제조 방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다.
- [0044] 도 3을 참조하면, 적어도 하나의 양이온 전구체 및 적어도 하나의 음이온 전구체를 사용하여 코어를 형성한다(단계 S21).
- [0045] 상기 코어는 12족 원소 및/또는 13족 원소를 포함하는 상기 양이온 전구체, 유기 용매 및 불포화 지방산을 포함하는 혼합물을 형성하고, 이를 약 100℃ 내지 약 350℃의 온도로 가열한 뒤, 15족 원소 및/또는 16족 원소를 포함하는 상기 음이온 전구체를 가열된 상기 혼합물에 첨가하여 상기 양이온 전구체와 반응시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0046] 상기 양이온 전구체는 예를 들어, 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetonate), 아연 아세테이트(zinc acetate), 요오드화아연, 브롬화아연, 염화아연, 불화아연(zinc fluoride), 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 시안화아연(cyanide zinc), 수산화아연, 탄산아연, 산화아연, 염화아연, 황화아연, 카드뮴 아세틸아세토네이트(cadmium acetylacetonate), 카드뮴 아세테이트(cadmium acetate), 요오드화카드뮴, 브롬화카드뮴, 염화카드뮴, 불화카드뮴(cadmium fluoride), 디메틸 카드뮴(dimethyl cadmium), 디에틸 카드뮴(diethyl cadmium), 수산화카드뮴, 탄산카드뮴, 산화카드뮴, 인듐 아세틸아세토네이트(indium acetylacetonate), 인듐아세테이트(indium acetate), 요오드화인듐, 브롬화인듐, 염화인듐, 수산화인듐 및/또는 탄산인듐을 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 유기 용매는 예를 들어, 1-옥타데센(1-oatadecen, 1-ODE), 1-노나데센(1-nonadecene), 시스-2-메틸-7-옥타데센(cis-2-methyl-7-octadecene), 1-헵타데센(1-heptadecene), 1-헥사데센(1-hexadecene), 1-펜타데센(1-pentadecene), 1-테트라데센(1-tetradecene), 1-트리데센(1-tridecene), 1-운데센(1-undecene), 1-도데센(1-dodecene) 및/또는 1-데센(1-decene)과 같은 탄화수소를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 불포화 지방산은 예를 들어, 라우르산(lauric acid), 팔미트산(palmitic acid), 올레산(oleic acid), 스테아르산(stearic acid), 미리스트산(myristic acid), 엘라이드산(elaidic acid) 및/또는 에이코사논산(eicosanoic acid)과 같은 카르복시산(carboxylic acid)을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 음이온 전구체는 예를 들어, 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 및/또는 인(P)과 같은 원소 및 용매를 포함하는 혼합물일 수 있다. 이때, 상기 용매는 예를 들어, 1-ODE 등과 같은 알켄, TOP 등과 같은 알킬포스핀, 산화트리옥틸포스핀(trioctylphosphineoxide: TOPO) 등과 같은 산화알킬포스핀, 아민 등을 포함할 수 있다.
- [0050] 이에 따라, 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 코어는 CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe, InP 등을 함유하는 이성분계 코어, ZnCdS, ZnSeTe, CdSeS, ZnCdSe, ZnCdTe 등을 함유하는 삼성분계 코어, 또는 ZnCdSeS, ZnCdSeTe, ZnCdTeS 등을 함유하는 사성분계 코어로 형성될 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 양자점은 상기 코어의 색상에 따라 청색, 적색, 녹색 등과 같이 다양한 발광 컬러를 가질 수 있고, 이는 상기 코어의 조성비, 즉 상기 양이온 전구체 함량 및/또는 상기 음이온 전구체 함량을 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 혹은 이와는 다르게, 상기 코어의 크기를 변화시킴으로 상기 발광 컬러를 조절할 수도 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 청색 양자점 또는 녹색 양자점이 형성될 수 있다.
- [0052] 이후, 셸 형성 전구체 및 리간드 형성 전구체를 상기 코어와 약 1 시간 내지 약 12 시간 동안 반응시킴으로써, 상기 코어를 감싸는 셸 및 리간드를 형성한다(단계 S22). 이때, 상기 리간드는 상기 셸 표면에 형성될 수 있다.

- [0053] 상기 셀 형성 전구체는 적어도 하나의 16족 원소를 포함할 수 있으며, 예를 들어 황(S) 및/또는 셀레늄(Se)을 포함할 수 있다. 이에 따라, 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 셀은 ZnS과 같은 이성분계 셀 또는 ZnCdS과 같은 삼성분계 셀로 형성될 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 셀의 두께 및 이의 내부 조성비는 상기 코어 및 상기 셀 형성전구체 간의 반응 시간에 의해 결정될 수 있다. 즉, 상기 반응 시간이 증가할수록 상기 셀은 두꺼운 두께 및 층상 구배(gradient) 조성을 갖도록 형성될 수 있다. 그러므로 상기 셀 형성 전구체 및 상기 코어를 약 1시간 이상 반응시킬 경우, 상기 코어, 상기 셀 및 상기 리간드를 포함하는 나노 입자는 약 10nm 이상의 크기를 갖도록 형성될 수 있으며, 이에 따라 상기 양자점은 높은 양자 효율을 갖도록 형성될 수 있다. 또한, 상기 셀은 이의 최내층부터 최외층까지 서로 다른 조성을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0055] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 셀을 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 황(S)을 포함하도록 형성할 경우, 이는 상기 코어로부터 멀어짐에 따라 실질적으로 증가하는 아연(Zn) 농도를 갖도록 형성될 수 있다. 즉, 상기 셀은 이의 최내층에서 실질적으로 가장 낮고, 최외층에서 실질적으로 가장 높은 아연(Zn) 농도를 갖도록 형성될 수 있다.
- [0056] 혹은 이와는 다르게, 상기 셀은 일정한 조성을 갖도록 형성될 수도 있다.
- [0057] 상기 리간드 형성 전구체는 예를 들어, 올레산(oleic acid)을 포함할 수 있다. 이에 따라, 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리간드는 상기 올레산으로부터 유도된 올레산염을 포함하도록 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 셀 및 상기 리간드 사이에 강한 화학적 결합이 형성될 수 있고, 따라서 후속하여 수행되는 상기 나노 입자의 세척 공정 수행 중 상기 리간드가 소실되지 않을 수 있다.
- [0058] 이후, 상기 나노 입자를 세척한다(단계 S23). 이에 따라, 상기 나노 입자가 정제되어 상기 양자점이 제조될 수 있다.
- [0059] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 양자점은 상기 나노 입자를 비극성 용매에 침전시키고, 복합 용매를 사용하는 원심 분리 공정을 수행함으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 비극성 용매는 예를 들어 에탄올 또는 아세톤을 포함할 수 있고, 상기 복합 용매는 아세톤 및 클로로포름 등을 포함할 수 있다. 이와 같은 세척 공정은 예를 들어, 3회 이상 반복적으로 수행될 수 있다.
- [0060] 전술한 바와 같이, 상기 셀 및 상기 리간드 형성을 위한 상기 반응을 조절함으로써 높은 양자 효율을 갖는 상기 양자점을 용이하게 형성할 수 있다. 즉, 올레산을 포함하는 상기 리간드 형성 전구체 및 상기 셀 형성 전구체를 상기 코어와 약 1시간 이상 반응시킴으로써, 상기 셀을 층상 구배 조성 및 두꺼운 두께를 갖도록 형성할 수 있고, 상기 리간드를 올레산염을 포함하도록 형성할 수 있다. 이에 따라, 상기 리간드 및 상기 셀 사이 강한 화학적 결합이 형성될 수 있으며, 상기 양자점이 약 10nm 이상의 크기를 갖도록 형성될 수 있기 때문에, 상기 양자점은 높은 양자 효율을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0061] 특히, 예시적인 실시예들에 따른 공정들을 통해 청색 양자점이 형성될 경우, 적색 또는 녹색 양자점에 비해 청색 양자점이 상대적으로 매우 낮은 양자 효율을 갖는 문제점을 해결할 수 있다.
- [0062] 도 4는 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 양자점의 제조 방법을 설명하기 위한 공정 흐름도이다. 상기 양자점은 도 3을 참조로 설명한 제조 방법과 실질적으로 동일하거나 유사한 공정들을 수행함으로써 형성될 수 있다. 이에 따라, 동일한 구성 성분들에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [0063] 도 4를 참조하면, 도 3의 단계 S21에서와 실질적으로 동일한 공정을 수행함으로써 코어를 형성한다(단계 S31). 이에 따라, 상기 코어는 도 3을 참조로 설명한 코어와 실질적으로 동일하게 형성될 수 있다.
- [0064] 이어, 도 3의 단계 S22에서와 실질적으로 동일한 공정을 수행함으로써 상기 코어를 감싸는 제1 셀을 형성한다(단계 S32). 즉, 도 3을 참조로 설명한 셀 형성 전구체와 실질적으로 동일한 제1 셀 형성 전구체를 상기 코어와 반응시킴으로써 상기 제1 셀을 형성할 수 있고, 이는 도 3을 참조로 설명한 셀과 실질적으로 동일하게 형성될 수 있다.
- [0065] 이후, 상기 제2 셀 형성 전구체를 상기 코어 및 상기 제1 셀과 반응시킴으로써, 상기 제1 셀을 감싸는 제2 셀을 형성한다(단계 S33). 이에 따라, 상기 양자점은 도 3을 참조로 설명한 양자점보다 큰 크기를 갖도록 형성될 수 있고, 상기 코어 내의 전자 및 정공 사이의 결합이 더욱 보호될 수 있으므로, 보다 높은 양자 효율을 갖도록 형성될 수 있다.
- [0066] 상기 제2 셀 형성 전구체는 적어도 하나의 양이온 전구체 및 적어도 하나의 음이온 전구체를 포함할 수 있다.

상기 양이온 전구체는 예를 들어 아연(Zn) 등과 같은 12족 원소를 포함할 수 있고, 상기 음이온 전구체는 예를 들어 황(S) 등과 같은 16족 원소를 포함할 수 있다.

[0067] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 제2 셀은 ZnS 등과 같은 이성분계 셀로 형성될 수 있고, 균일한 조성을 갖도록 형성될 수 있으며, 약 1.6nm의 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 상기 제2 셀은 상기 제1 셀과는 실질적으로 다르게 형성될 수 있다. 한편, 상기 제2 셀의 상기 두께는 상기 코어, 상기 제1 셀 및 상기 제2 셀 형성 전구체 간의 반응 시간에 따라 달라질 수 있고, 따라서 상기 두께는 이에 제한되는 것이 아니며 형성하고자 하는 상기 양자점의 양자 특성에 따라 용이하게 변경이 가능하다.

[0068] 이후, 리간드 형성 전구체를 상기 코어 및 상기 제1 및 제2 셀들과 반응시킴으로써, 상기 제2 셀의 표면에 리간드를 형성한다(단계 S34).

[0069] 상기 리간드 형성 전구체는 예를 들어, 올레산 및 트리알킬포스핀 (trialkylphosphine)을 포함할 수 있다. 이에 따라, 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리간드는 상기 올레산으로부터 유도된 올레산염 및 상기 트리알킬포스핀으로부터 유도된 TOP를 포함하도록 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 리간드 및 상기 제2 셀 사이의 화학적 결합력이 일부 감소될 수 있지만, 상기 제2 셀의 형성으로 인해 상기 양자점은 감소된 양자 효율을 갖도록 형성되지 않을 수 있다.

[0070] 이와는 다르게, 상기 리간드 형성 전구체는 올레산만을 포함할 수도 있으며, 따라서 다른 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리간드는 올레산염만을 포함하도록 형성될 수도 있다. 이 경우, 강한 상기 화학적 결합으로 인해 상기 양자점은 보다 높은 양자 효율을 갖도록 형성될 수 있다.

[0071] 이후, 도 3의 단계 S23에서와 실질적으로 동일한 공정을 수행함으로써 상기 코어, 상기 제1 및 제2 셀들 및 상기 리간드를 포함하는 나노 입자를 세척한다(단계 S35). 이에 따라, 상기 나노 입자가 정제되어 상기 양자점이 제조될 수 있다.

[0072] 전술한 바와 같이, 양자점 제조 시 추가적으로 상기 제2 셀을 더 형성할 경우, 상기 양자점은 보다 높은 양자 효율을 가질 수 있다. 즉, 상기 양자점의 양자 효율 및 발광 특성을 결정하는 상기 코어가 상기 제2 셀에 의해 더욱 보호될 수 있기 때문에, 상기 제2 셀 및 상기 리간드 사이의 화학적 결합이 일부 감소되더라도 상기 양자점은 지속적으로 높은 양자 효율을 가질 수 있다.

[0073] 도 5는 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 유기 발광 표시 장치(200)의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.

[0074] 도 5를 참조하면, 기판(210) 상에 순차적으로 양극(220), 정공 주입층(HIL)(230) 및 정공 수송층(HTL)(240)을 형성한다.

[0075] 양극(220)은 예를 들어 스퍼터링(sputtering) 등과 같은 증착 공정을 통해 기판(210) 상에 제1 도전막을 형성하고, 이를 패터닝함으로써 형성할 수 있다. 이때, 상기 제1 도전막은 금속 또는 금속 산화물을 사용하여 형성할 수 있으며, 예를 들어 인듐 주석 산화물(ITO), 아연 산화물, 인듐 산화물, 주석 산화물, 인듐 아연 산화물 등을 사용하여 형성할 수 있다.

[0076] 이후, 양극(220)이 형성된 기판(210)에 세정 공정을 수행할 수 있다.

[0077] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 세정 공정은 탈이온수(Deionized Water: DI), 아세톤 및/또는 이소프로판올(isopropanol)을 사용하는 습식 세정 공정 및/또는 자외선 오존 처리 공정을 통해 수행될 수 있다.

[0078] 정공 주입층(HIL)(230)은 정공 주입 물질을 포함하는 조성물을 양극(220) 상에 도포하고, 상기 조성물이 도포된 기판(210)을 소프트 베이킹(soft baking)함으로써 형성할 수 있다. 이때, 상기 정공 주입 물질은 예를 들어, PEDOT(poly(3, 4-ethylenedioxyethiophene)) 및/또는 PSS(polystyrene sulfonate)를 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 정공 주입층(HIL)(230)은 스핀 코팅(spin coating), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 노즐 프린팅(nozzle printing), 스프레이 코팅(spray coating), 슬릿 코팅(slits coating), 딥 코팅(dip coating) 등을 통해 약 20nm의 두께를 갖도록 형성할 수 있다.

[0079] 정공 수송층(HTL)(240)은 정공 수송 물질을 포함하는 조성물을 정공 주입층(HIL)(230) 상에 도포하고, 이를 소프트 베이킹함으로써 형성할 수 있다. 이때, 상기 정공 수송 물질은 예를 들어, 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole PVK), NPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine), poly-TPD(poly(N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl-benzidine)), poly-TFB(poly[(9,9-

diocetylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl))diphenyl-amine)]) 및/또는 PPV(poly(1,4-phenylenevinylene)을 포함할 수 있다. 예시적인 일 실시예에 있어서, 정공 수송층(HTL)(240)은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬릿 코팅, 딥 코팅 등을 통해 약 20nm의 두께를 갖도록 형성할 수 있다.

[0080] 한편, 기관(210)은 예를 들어, 유리 기관, 석영 기관, 플라스틱 기관, 세라믹 기관 또는 반도체 기관을 포함할 수 있다. 이와는 다르게, 기관(210)은 연성을 갖는 기관(flexible substrate)을 포함할 수도 있다.

[0081] 이후, 발광층(250)을 정공 수송층(HTL)(240) 상에 형성한다.

[0082] 예시적인 실시예들에 있어서, 발광층(250)은 물, 헥산, 클로로포름, 톨루엔 등의 용매에 양자점(100)을 분산시킨 뒤, 이를 스핀 코팅 등을 통해 정공 수송층(HTL)(240) 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 한편, 정공 수송층(HTL)(240)이 정공 수송 물질로서 PVK를 포함하도록 형성될 경우, 이는 클로로포름 및/또는 톨루엔의 용매에 의해 용해될 수 있다. 그러므로 상기 용매는 클로로포름 및/또는 톨루엔을 포함하지 않을 수 있으며, 예를 들어 헥산을 포함할 수 있다.

[0083] 양자점(100)은 도 1 및/또는 도 2를 참조로 설명한 양자점을 포함할 수 있으며, 이는 도 3 또는 도 4를 참조로 설명한 공정들을 수행함으로써 제조할 수 있다. 이에 따라, 발광층(250)은 높은 발광 특성을 가질 수 있으며, 이를 포함하는 유기 발광 표시 장치(200)는 높은 휘도, 낮은 전류 밀도 및 높은 전류 효율을 갖도록 제조될 수 있다.

[0084] 이후, 발광층(250) 상에 순차적으로 전자 수송층(ETL)(260) 및 음극(270)을 형성한다.

[0085] 전자 수송층(ETL)(260)은 전자 수송 물질을 포함하는 조성물을 발광층(250) 상에 도포하고, 이를 소프트 베이킹함으로써 형성할 수 있다. 이때, 상기 전자 수송 물질은 예를 들어, ZnO 양자점 및/또는 TiO₂ 나노입자를 포함할 수 있다. 이와는 다르게, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthro-line) 및/또는 TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene)를 포함할 수도 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 전자 수송층(ETL)(260)은 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 노즐 프린팅, 스프레이 코팅, 슬릿 코팅, 딥 코팅 등을 통해 약 50nm의 두께를 갖도록 형성할 수 있다.

[0086] 음극(270)은 예를 들어 열 증착 공정 등과 같은 증착 공정을 통해 전자 수송층(ETL)(260) 상에 제2 도전막을 형성하고, 이를 패터닝함으로써 형성할 수 있다. 이때, 상기 제2 도전막은 예를 들어 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 은(Ag), 바륨(Ba) 등의 금속, 금속 합금 또는 금속 산화물을 포함하도록 형성할 수 있다.

[0087] 전술한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 양자점(100)을 사용하여 발광층(250)을 형성할 수 있으며, 이에 따라 발광층(250)을 포함하는 유기 발광 표시 장치(200)는 높은 휘도, 낮은 전류 밀도 및 높은 전류 효율을 갖도록 제조될 수 있다. 특히, 양자점(100)이 청색 양자점일 경우, 이를 포함하는 유기 발광 표시 장치(200)는 녹색 또는 적색 양자점을 포함하는 유기 발광 표시 장치와 실질적으로 동일하거나 혹은 이보다 우수한 전기적 특성을 갖도록 제조될 수 있다.

[0088] 나아가, 정공 수송층(HTL)(240)을 저렴한 가격의 폴리비닐카바졸로 형성함으로써, 이를 포함하는 유기 발광 표시 장치(200)는 가격 경쟁력을 확보할 수 있다.

[0089] 실험예 1

[0090] 산화카드뮴 1mmol 및 아연 아세테이트 10mmol을 삼구 플라스크에 넣고, 1-옥타데센(1-ODE) 15ml 및 올레산 7ml을 첨가하여 제1 혼합물을 형성하였고, 상기 제1 혼합물을 진공 상태에서 150℃까지 가열한 뒤, 다시 아르곤 분위기 하에서 310℃까지 가열하였다. 이어서, 1-ODE 2.4ml에 황 분말 1.6mmol을 첨가하여 제2 혼합물을 형성하였고, 상기 제2 혼합물을 가열된 상기 제1 혼합물에 첨가하여 12분간 반응시켰다. 이에 따라, ZnCdS 코어가 형성되었다. 이후, 올레산 5ml에 황 분말 4mmol을 첨가하여 제3 혼합물을 형성하였고, 이러한 제3 혼합물을 상기 코어 표면에 한 방울씩 떨어뜨림으로써 상기 코어와 반응시켰다. 상기 반응은 1시간 동안 유지하였다. 이에 따라, ZnS 또는 ZnCdS 셸 및 올레산염 리간드를 포함하는 나노 입자가 형성되었다. 이후, 상기 나노 입자를 아세톤으로 침전시킨 뒤, 헥산 및 에탄올을 포함하는 복합 용매를 이용하여 이를 원심 분리하였다. 이에 따라, 약 12nm의 크기를 가지며, ZnCdS 코어, 층상 구배 조성을 갖는 ZnCdS 셸 및 올레산염 리간드를 포함하는 청색 양자점이 수득되었다.

- [0091] 실험예 2
- [0092] 제3 혼합물 및 코어의 반응을 2시간 동안 유지하는 것을 제외하고는 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 양자점을 얻었다.
- [0093] 실험예 3
- [0094] 제3 혼합물 및 코어의 반응을 4시간 동안 유지하는 것을 제외하고는 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 양자점을 수득하였다.
- [0095] 실험예 4
- [0096] 제1 혼합물을 카드뮴 아세테이트 0.14mmol 및 산화아연 3.41mmol을 사용하여 형성하고, 제2 혼합물을 TOP 5ml, 올레산 5ml, 셀레늄 분말 5mmol 및 황 분말 5mmol을 사용하여 형성한 것을 제외하고는 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 양자점을 얻었다. 이러한 녹색 발광 컬러를 갖는 양자점은, 약 10nm의 크기를 가지며, CdSe 코어, 층상 구배 조성을 갖는 ZnCdS 셸, 올레산염 및 TOP 리간드를 포함하였다.
- [0097] 실험예 5
- [0098] 실험예 4와 실질적으로 동일한 공정을 수행하여, CdSe 코어 및 층상 구배 조성을 갖는 ZnCdS 제1 셸을 포함하고 녹색 발광 컬러를 갖는 제1 나노 입자를 형성하였다. 이후, 올레산 1ml 및 1-ODE 4ml에 아연 아세테이트 디하이드레이트(Zn acetate dehydrate) 2.36mmol을 첨가하여 제4 혼합물을 형성하였고, 상기 제4 혼합물을 약 310℃의 온도에서 상기 제1 나노 입자와 반응시켰으며, 상기 반응은 온도가 270℃로 저하될 때까지 유지되었다. 이후, TOP 5ml에 황 분말 9.65mmol을 첨가하여 제5 혼합물을 형성하였고, 상기 제5 혼합물을 상기 제4 혼합물 및 상기 제1 나노 입자와 약 20분 동안 반응시켰다. 이에 따라, 상기 제1 나노 입자를 감싸고 약 1.96nm 두께를 갖는 ZnS 제2 셸이 형성되었고, 올레산염 및 TOP를 포함하는 리간드가 상기 제2 셸의 표면에 형성되었다. 이후, 상기 코어, 상기 제1 및 제2 셸들 및 상기 리간드를 포함하는 제2 나노 입자를 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행함으로써 세척하였다. 이에 따라, 상기 코어, 상기 제1 및 제2 셸들 및 상기 리간드를 포함하고, 약 13nm의 크기를 가지는 녹색 양자점이 수득되었다.
- [0099] 비교예 1
- [0100] 제3 혼합물 및 코어의 반응을 40분 동안 유지하는 것을 제외하고는 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 양자점을 얻었다.
- [0101] 비교예 2
- [0102] TOP를 사용하여 제3 혼합물을 형성한 것을 제외하고는 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 양자점을 얻었다. 이에 따라, 약 12nm의 크기를 갖고, ZnCdS 코어, 층상 구배 조성을 갖는 ZnCdS 셸 및 TOP 리간드를 포함하는 청색 양자점을 얻었다.
- [0103] 비교예 3
- [0104] 제3 혼합물 및 코어의 반응 시간을 4시간 동안 유지하고, TOP를 사용하여 제3 혼합물을 형성한 것을 제외하고는 실험예 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 양자점을 얻었다.
- [0105] 실험예 6

- [0106] 기판 상에 인듐 주석 산화물(ITO)을 증착하여 제1 도전막을 형성하고, 이를 패터닝함으로써 양극을 형성하였다. 이어서, 상기 양극이 형성된 기판을 아세톤 및 메탄올을 사용하여 약 20분간 세척하고, 15분 동안 오존 처리(ozone treatment)하였으며, 이에 따라 세척된 상기 양극 상에 상대적으로 높은 전도도를 갖는 PEDOT-PSS(clevios PH500) 및 상대적으로 낮은 전도도를 갖는 PEDOT-PSS(clevios AI4083)를 포함하는 화합물을 스핀 코팅한 후, 이를 질소 분위기 하의 글러브 박스에서 30분 간 110℃의 온도로 소프트 베이킹함으로써 정공 주입층을 형성하였다. 0.05g의 폴리비닐카바졸을 5ml를 클로로벤젠에 녹여 1.1 부피%의 폴리비닐카바졸 용액을 제조한 뒤, 상기 용액을 상기 정공주입층 상에 3000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고, 이를 질소 분위기 하의 글러브 박스에서 30분간 150℃의 온도로 소프트 베이킹함으로써 정공 수송층을 형성하였다. 이때, 상기 정공 수송층은 약 20nm의 두께로 형성되었다. 이후, 실험예 1에 따라 수득된 양자점을 헥산에 분산하여 15mg/ml의 농도를 갖는 제1 양자점 용액을 제조하였고, 상기 제1 양자점 용액을 상기 정공 수송층 상에 2000rpm으로 20초간 스핀 코팅함으로써 약 20nm의 두께를 갖는 발광층을 형성하였다. 이후 추가적인 소프트 베이킹 공정을 수행하지 않았다. 이어서, ZnO 양자점을 에탄올에 분산하여 20mg/ml의 농도를 갖는 제2 양자점 용액을 제조하였고, 상기 제2 양자점 용액을 1500rpm으로 60초간 상기 발광층 상에 스핀 코팅한 뒤, 이를 질소 분위기 하의 글러브 박스에서 30분간 110℃의 온도로 소프트 베이킹함으로써 전자 수송층을 형성하였다. 이때, 전자 수송층은 약 50nm의 두께로 형성되었다. 상기 전자 수송층 상에 열 증착법을 통해 알루미늄(Al)을 100nm의 두께로 증착하여 제2 도전막을 형성한 뒤, 이를 패터닝함으로써 음극을 형성하였다. 이에 따라, 청색 양자점 유기 발광 표시 장치를 제조하였다.
- [0107] 실험예 7
- [0108] 실험예 2에 따른 양자점을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실험예 6과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 유기 발광 표시 장치를 제조하였다.
- [0109] 실험예 8
- [0110] 실험예 3에 따른 양자점을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실험예 6과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 유기 발광 표시 장치를 제조하였다.
- [0111] 실험예 9
- [0112] 실험예 4에 따른 양자점을 사용하여 양자점을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실험예 6과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 유기 발광 표시 장치를 제조하였다.
- [0113] 실험예 10
- [0114] 실험예 5에 따른 양자점을 사용하여 양자점을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실험예 6과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 유기 발광 표시 장치를 제조하였다.
- [0115] 비교예 4
- [0116] 비교예 3에 따른 양자점을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실험예 6과 실질적으로 동일한 공정들을 수행하여 유기 발광 표시 장치를 제조하였다.
- [0117] 셀 및 리간드 형성을 위한 반응 시간에 따른 양자점의 양자 효율 평가
- [0118] 양자점 제조 시 셀 및 리간드 형성을 위한 반응 시간에 따른 양자점의 양자 효율을 평가하기 위하여, 실험예 1 내지 3 및 비교예 1에 대하여 TEM을 통해 양자점들의 크기를 측정하였고, 이에 따른 양자 효율들을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

양자점	양자점 크기(nm)	양자 효율(%)
실험예 1	10-12	73
실험예 2	10-12	87
실험예 3	12-13	109
비교예 1	8	38

표 1을 참조하면, 실험예 1 내지 3에 따른 양자점은 10nm 이상의 크기 및 높은 양자 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 쉘 및 리간드 형성을 위한 반응 시간일 길어질수록 형성되는 양자점의 크기는 증가하며 균일한 크기 분포를 갖고 구형을 갖도록 형성되는 것을 알 수 있다. 또한, 상기 반응 시간이 길어짐에 따라 양자점의 양자 효율 역시 점차 증가하는 것을 확인할 수 있다.

리간드 종류에 따른 양자점의 양자 효율 평가

리간드 종류에 따른 양자점의 양자 효율을 평가하기 위하여, 실험예 1 및 비교예 2에 따른 양자점들을 반복적으로 세척한 후 이들의 양자 효율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

양자점	세척 횟수	양자 효율(%)
실험예 1	0회	73
	1회	73
	2회	73
	3회	73
비교예 2	0회	73
	1회	69
	2회	58
	3회	54

표 2를 참조하면, 실험예 1에 따른 양자점의 양자 효율은 반복적인 세척 공정을 수행한 이후에도 감소되지 않았지만, 비교예 2에 따른 양자점의 양자 효율은 세척 공정의 수행 횟수가 증가함에 따라 급격히 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 실험예 1에 따른 양자점의 쉘과 리간드 사이에는 강한 화학적 결합력이 형성되었음을 알 수 있었고, 이는 지속적으로 우수한 양자 특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

추가적인 쉘 형성에 따른 양자점의 양자 효율 평가

추가적인 쉘 형성에 따른 양자점의 양자 효율을 평가하기 위하여, 실험예 4 및 5에 따른 양자점들의 초기 양자 효율을 측정하였고, 이후 반복적인 세척 공정을 수행함에 따라 상기 양자 효율 변화를 각각 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

양자점	세척 횟수	양자 효율(%)
실험예 4	0회	43
	2회	38
	4회	36
	6회	35
	8회	34
실험예 5	0회	84
	2회	84
	4회	84
	6회	84
	8회	84

[0128] 표 3을 참조하면, 실험예 5에 따른 양자점이 실험예 4에 따른 양자점보다 높은 양자 효율을 가질 뿐만 아니라, 반복적인 세척 공정 수행 이후에도 지속적으로 높은 양자 효율을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 코어를 감싸는 셸을 추가적으로 더 형성함으로써 보다 높은 양자 효율을 갖는 양자점을 제조할 수 있으며, 특히 이 경우 상기 양자점의 셸과 리간드 사이 화학적 결합력이 일부 감소되더라도 상기 양자점은 지속적으로 높은 양자 효율을 가질 수 있음을 알 수 있다.

[0129] 발광층에 따른 유기 발광 표시 장치의 특성 평가 I

[0130] 발광층의 발광 특성에 따른 유기 발광 표시 장치의 특성을 평가하기 위하여, 실험예 6 내지 10에 따른 유기 발광 표시 장치에 대하여 최대 전류 효율 및 최대 외부 양자 효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

표 4

유기 발광 표시 장치	최대 전류 효율(cd/A)	최대 외부 양자 효율(%)
실험예 6	0.4	1.1
실험예 7	0.7	1.8
실험예 8	2.2	7.1
실험예 9	2.1	0.5
실험예 10	46.4	12.6

[0132] 표 4를 참조하면, 발광층을 형성하는 양자점의 셸 및 리간드 형성 반응 시간이 길어질수록 상기 발광층을 포함하는 유기 발광 표시 장치의 최대 전류 효율 및 최대 외부 양자 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다(실험예 6 내지 8 참조). 또한, 추가적인 셸을 더 포함하는 양자점을 사용함으로써 제조된 유기 발광 표시 장치는 보다 높은 최대 전류 효율 및 최대 외부 양자 효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다(실험예 9 및 10 참조).

[0133] 그러므로 발광층은 양자점의 셸 및 리간드 형성 반응 시간에 비례하여 증가된 발광 특성을 가질 수 있고, 나아가 상기 양자점이 추가적인 셸을 더 포함할 경우 이는 보다 높은 발광 특성을 가질 수 있기 때문에, 상기과 같은 발광층을 포함하는 유기 발광 표시 장치는 높은 휘도, 낮은 전류 밀도값 및 높은 전류 효율 등의 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

[0134] 발광층의 특성에 따른 유기 발광 표시 장치의 특성 평가 II

[0135] 발광층의 발광 특성에 따른 유기 발광 표시 장치의 특성을 평가하기 위하여, 실험예 8 내지 10 및 비교예 4에 따른 유기 발광 표시 장치에 대하여 최대 휘도 및 최대 전류 효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

표 5

유기 발광 표시 장치	최대 휘도(cd/m ²)	최대 전류 효율(cd/A)
실험예 8	2624	2.2
실험예 9	9010	2.1
실험예 10	85700	46.4
비교예 4	379	0.3

[0137] 표 5를 참조하면, 비교예 4에 따른 유기 발광 표시 장치는 매우 낮은 휘도 및 전류 효율을 나타낸 반면, 실험예 8에 따른 유기 발광 표시 장치는 비교예 4보다 약 7배 향상된 최대 휘도 및 약 10배 향상된 최대 전류 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실험예 10에 따른 유기 발광 표시 장치가 실험예 9에 따른 유기 발광 표시 장치보다 약 10배 향상된 최대 휘도 및 약 13배 향상된 최대 전류 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 그러므로 유기 발광 표시 장치의 전기적 특성은 발광층을 형성하는 양자점의 리간드 종류, 즉 상기 양자점의 셸과 리간드 사이 화학적 결합력에 비례하여 향상될 수 있음을 알 수 있다. 또한, 추가적인 셸을 더 포함하는 양자점을 사용하여 발광층을 형성함으로써 보다 향상된 전기적 특성을 갖는 유기 발광 표시 장치를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0139] 본 발명은 양자점 및 이를 포함하는 유기 발광 표시 장치를 구비하는 모든 전자 장치에 적용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명은 모니터, 텔레비전(TV), 디지털 정보 표시(digital information display; DID) 장치와 같은 거치형 전자 장치뿐만 아니라, 노트북, 디지털 카메라, 휴대폰, 스마트폰, 스마트패드, 피디에이(PDA), 피엠펜(PMP), MP3 플레이어, 네비게이션 시스템, 캠코더, 휴대용 게임기와 같은 휴대용 전자 장치 등에 적용될 수 있다.

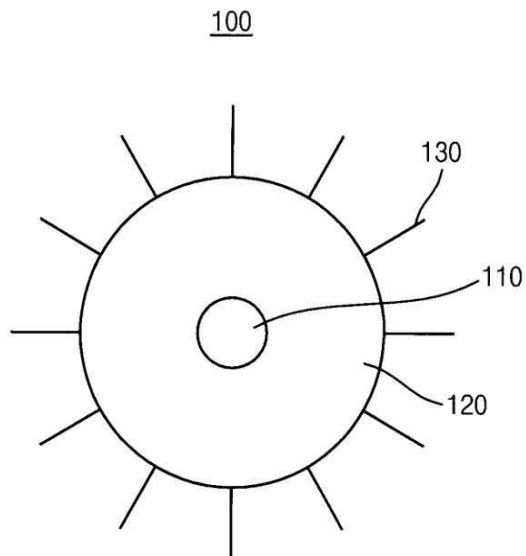
[0140] 이상에서는 본 발명의 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

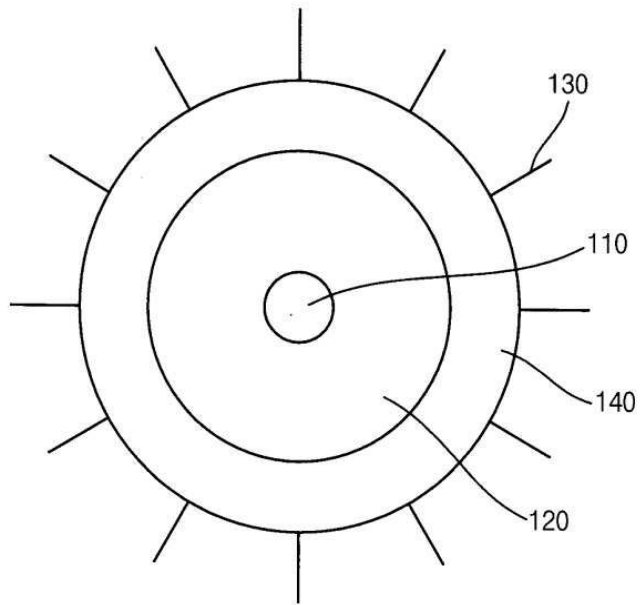
[0141]	100: 양자점	110: 코어
	120: 셸	130: 리간드
	200: 유기 발광 표시 장치	210: 기판
	220: 양극	230: 정공 주입층
	240: 정송 수송층	250: 발광층
	260: 전자 수송층	270: 음극

도면

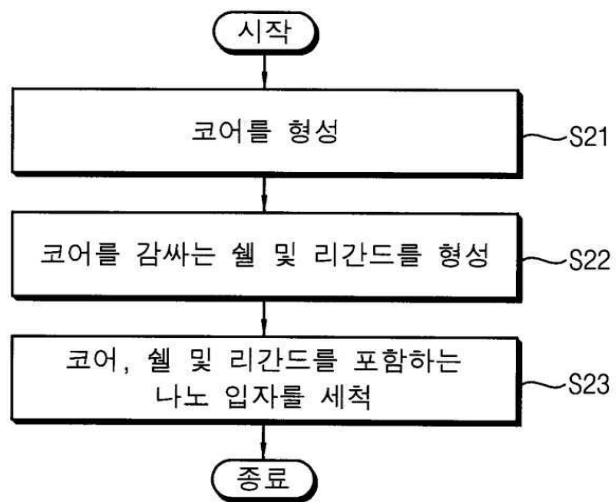
도면1



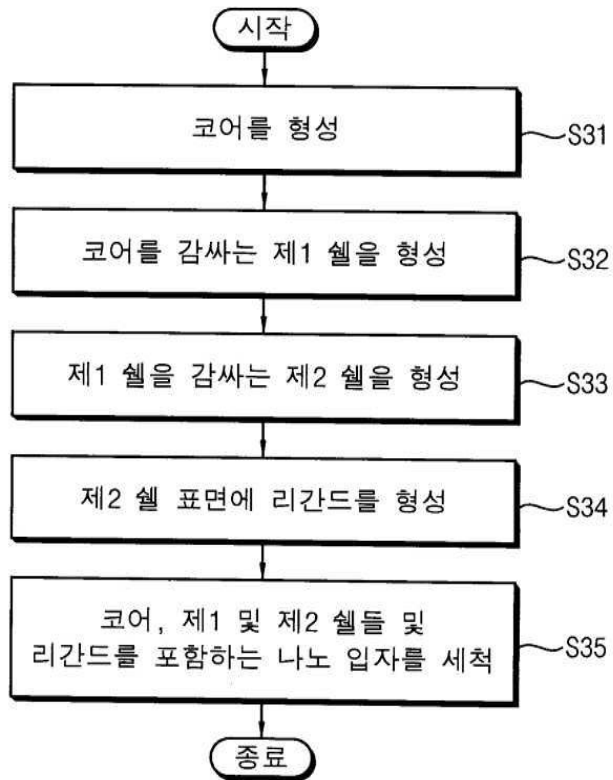
도면2



도면3

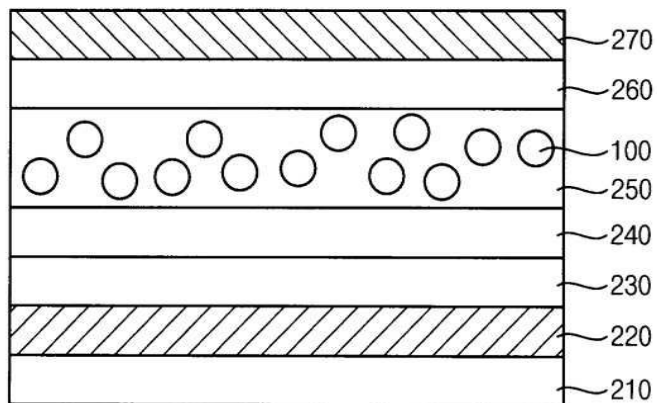


도면4



도면5

200



专利名称(译)	制造量子点的方法，量子点和使用其的有机发光显示器的制造方法		
公开(公告)号	KR1020140121346A	公开(公告)日	2014-10-15
申请号	KR1020140036760	申请日	2014-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司 弘大IND ACAD合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 弘益大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 弘益大学产学合作基金会		
[标]发明人	KO HEE JOO 고희주 YANG HEE SUN 양희선 LEE KI HEON 이기현 LEE JEONG HOON 이정훈 LEE CHANG HO 이창호		
发明人	고희주 양희선 이기현 이정훈 이창호		
IPC分类号	C09K11/02 B82B3/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/08 C09K11/565 C09K11/70 C09K11/883 H01L51/5056		
代理人(译)	PARK , YOUNG WOO		
优先权	1020130037292 2013-04-05 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

该摘要目前正在准备中。更新的KPA将在2015年2月10日之后提供。*本标题 (54) 和代表图显示为申请人提交的。

100

