



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0059363
(43) 공개일자 2018년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 25/14 (2006.01) C08L 33/08 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) C08L 35/06 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01) H01L 33/06 (2010.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0156712

(22) 출원일자 2017년11월22일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020160158704 2016년11월25일 대한민국(KR)

1020160174971 2016년12월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

조열

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

안주연

경기도 화성시 동탄중앙로 200, D동 4901호 (반송
동, 메타폴리스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

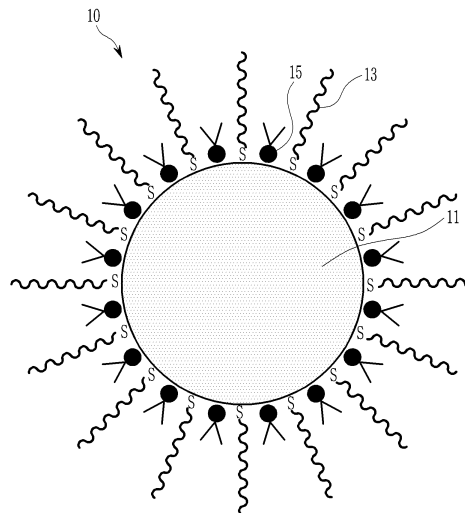
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 양자점을 포함하는 발광 소자와 표시 장치

(57) 요약

반도체 나노결정 및 상기 반도체 나노결정의 표면에 결합하는 리간드를 포함하되, 상기 리간드는 티올계 유기 리간드 또는 이의 염과 Zn, In, Ga, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, Au, Hg, Tl 및 이들의 조합에서 선택되는 금속을 포함하는 다가 금속 화합물을 포함하는 양자점을 포함하는 발광 소자 및 표시 장치가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 25/14 (2013.01)
C08L 33/08 (2013.01)
C08L 33/14 (2013.01)
C08L 35/06 (2013.01)
G02F 1/13 (2013.01)
H01L 33/06 (2013.01)
H01L 51/502 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
C09K 2211/10 (2013.01)

(72) 발명자

장은주

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

정대영

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

강현아

경기도 수원시 영통구 삼성로 11, 211동 2502호 (신동, 래미안영통마크원아파트)

김태형

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

우윤성

경기도 용인시 수지구 심곡로 16, 507동 1004호 (상현동, 서원마을금호베스트빌5단지아파트)

이정희

경기도 성남시 분당구 양현로 254, 502동 901호 (야탑동, 탑마을)

전신애

경기도 성남시 분당구 미금로 184, 101동 104호 (구미동, 까치마을)

명세서

청구범위

청구항 1

서로 마주보는 제1 전극과 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하고 양자점을 포함하는 발광층을 포함하는 발광소자로서,

상기 양자점은 반도체 나노결정 및

상기 반도체 나노결정의 표면에 결합하는 리간드를 포함하고,

상기 리간드는 티올계 유기 리간드 또는 이의 염과 Zn, In, Ga, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, Au, Hg, Tl 및 이들의 조합에서 선택되는 금속을 포함하는 다가 금속 화합물을 포함하는 발광소자.

청구항 2

제1항에서,

상기 양자점은, 제1 반도체 나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 제2 반도체 나노결정을 포함하는 셸을 포함하는 발광소자.

청구항 3

제2항에서,

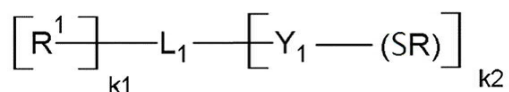
상기 제1 반도체 나노결정 및 상기 제2 반도체 나노결정은, 각각 독립적으로, II-VI족 화합물, III-V족 화합물, IV족-VI족 화합물, IV족 원소 또는 화합물, I족-III족-VI족 화합물, I족-II족-IV족-VI족 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 발광소자.

청구항 4

제1항에서,

상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은 화학식 1로 나타내어지는 화합물을 포함하는 전계발광 소자:

[화학식 1]



여기서, R^1 은 수소; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; C1 내지 C40의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30의 아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기; C1 내지 C10의 알콕시기; 히드록시기; $-NH_2$; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 아민기 ($-NRR'$, 여기에서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C30의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이되 동시에 수소는 아님); 이소시아네이트기; 할로겐; $-ROR'$ (여기에서 R은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기이고 R'은 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임); 아실 할라이드($-RC(=O)X$, 여기에서 R은 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고 X는 할로젠임); $-C(=O)OR'$ (여기에서 R'은 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임); $-CN$; $-C(=O)NRR'$, $-C(=O)ONRR'$ (여기에서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임) 또는 이들의 조합이고,

L₁은, 탄소 원자, 질소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기, 또는 하나 이상의 메틸렌(-CH₂-)이 설포닐(-SO₂-), 카르보닐(CO), 에테르(-O-), 설파이드(-S-), 설폭사이드(-SO-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR-)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 또는 이들의 조합으로 대체된 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐렌기이고,

Y₁는 직접결합; -C(=S)-; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기; 또는 적어도 하나의 메틸렌(-CH₂-)이 설포닐(-S(=O)₂-), 카르보닐(-C(=O)-), 에테르(-O-), 설파이드(-S-), 설폭사이드(-S(=O)-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR-)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임), 이민(-NR-)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임) 또는 이들의 조합으로 대체된 C2 내지 C30의 알킬렌기 또는 C3 내지 C30의 알케닐렌기이고,

R은 수소 또는 1가의 금속 (예컨대, Na 등 알칼리 금속)이고,

k₁은 0 또는 1 이상의 정수이고

k₂는 1 또는 2 이되, k₂ 가 2 인 경우 Y₁는 직접결합이고 2개의 상기 SR 잔기는 각각 L1 잔기에서 인접한 2개의 탄소 원자에 각각 결합되어 있고,

k₁ 와 k₂ 의 합은 L₁ 의 원자가를 넘지 않는다.

청구항 5

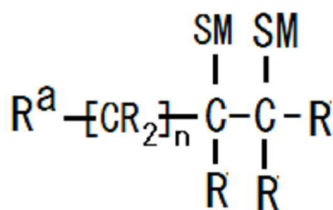
제1항에서,

상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은 화학식 1-1, 화학식 1-2, 또는 화학식 1-3 으로 표현되는 화합물을 포함하는 발광소자:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



여기서,

R^a는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C24의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기에서 선택되고, R 는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 15의 정수이고, L은 직접결합, 설포닐(-SO₂-), 카르보닐(CO), 에테르(-O-), 설파이드(-S-), 설폭사이드(-SO-), 에스테르(-C(=O)O-), 아마이드(-C(=O)NR-)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알케닐렌, 또는 이들의 조합이고, M은 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 이들의 조합이다.

청구항 6

제1항에서,

상기 티올계 유기 리간드는, 부탄티올, 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 옥탄티올, 노난티올, 데칸티올, 운데칸티올, 도데칸티올, 옥타데칸티올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 3-메톡시부틸 3-머캅토프로피오네이트, 3-메톡시부틸머캅토프로피오네이트, 티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 티오프로닌, 2-머캅토프로피온산, 2-머캅토프로피오네이트, 2-머캅토프로피올, 시스테인, 1-티오글리세롤, 머캅토숙신산, L-시스테인, 디히드로리포익산, 2-(디메틸아미노)에탄티올, 5-머캅토메틸테트라졸, 2,3-디머캅토-1-프로판올, 글루타티온, m(PEG)-SH, 디알킬디티오카바믹산 또는 그의 금속염, 또는 이들의 조합을 포함하는 발광소자.

청구항 7

제1항에서,

상기 다가 금속 화합물은 화학식 2로 나타내어지는 화합물을 포함하는 발광소자:

[화학식 2]

MA_n

여기서, M 은, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ba, Au, Hg, 또는 Tl 이고, n 은 M의 가수에 따라 결정되는 2 이상의 정수이고, A는 각각 독립적으로 탄소수 11 미만의 유기 작용기(organic group), 할로젠, 또는 이들의 조합이다.

청구항 8

제1항에서,

상기 다가 금속 화합물은 금속 할로겐화물, 금속 알킬, 금속 카르복실레이트, 금속 아크릴레이트, 금속 메타크릴레이트, 금속 디알킬디티오카바메이트 및 이들의 조합에서 선택되는 발광소자.

청구항 9

제1항에서,

상기 다가 금속 화합물은 염화 아연, 염화 인듐, 염화 카드뮴, 염화 알루미늄, 염화 철, 염화 망간, 디에틸아연, 디프로필아연, 디부틸아연, 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 아연 카르복실레이트 화합물, 아연 (메타)아크릴레이트, 인듐 아세테이트 및 이들의 조합에서 선택되는 발광소자.

청구항 10

제1항에서,

상기 다가 금속 화합물은 티올계 유기 리간드 또는 이의 염과 다가 금속 화합물 총량에 대하여 10 내지 50 중량%의 함량으로 존재하는 발광소자.

청구항 11

제1항에서,

상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은 카르복시산 잔기를 가지지 않는 발광소자.

청구항 12

제1항에서,

상기 양자점은, 탄소수 10 이상의 모노카르복시산 화합물의 함량이 5 중량% 미만인 발광소자.

청구항 13

제1항에서,

상기 발광소자는 상기 제1 전극과 발광층 사이에 정공 주입층(hole injecting layer, HIL), 정공 수송층(hole transporting layer, HTL), 전자 차단층(electron blocking layer, EBL) 및 이들의 조합에서 선택되는 정공 보조층을 더 포함하는 발광소자.

청구항 14

제1항에서,

상기 발광소자는 상기 제2 전극과 상기 발광층 사이에 전자 주입층(electron injecting layer, EIL), 전자 수송층(electron transporting layer, ETL), 정공 차단층(hole blocking layer, HBL) 및 이들의 조합에서 선택되는 전자 보조층을 더 포함하는 발광소자.

청구항 15

제1항에 따른 발광 소자를 포함하는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 양자점을 포함하는 발광 소자와 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노크기의 반도체 나노결정인 양자점(quantum dot)은 나노 결정의 크기 및 조성을 조절함에 의해 상이한 에너지 밴드 갭을 가질 수 있고 이에 따라 다양한 발광 파장의 광을 방출할 수 있다. 콜로이드 합성법에서는, 결정 성장 시 분산제 또는 용매 등의 유기 물질이 반도체 나노결정 표면에 배위하여 제어된 크기를 가지고 발광특성을 나타낼 수 있는 양자점을 제공할 수 있다.

[0003] 양자점들은 디스플레이를 포함한 각종 전자 소자에서 응용될 수 있다. 양자점의 물성 (예컨대, 양자 효율)을 활용할 수 있는 구조를 가진 전자 소자 (예컨대, 발광 소자)의 개발은 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일 구현예는 발광층에서의 전자와 정공의 밸런스를 개선하여 정공 수송성과 양자 효율이 향상된 양자점을 포함하는 발광 소자를 제공한다.

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

과제의 해결 수단

[0006] 일 구현예에 따른 발광소자는, 서로 마주보는 제1 전극과 제2 전극; 및

[0007] 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하고 양자점 (예컨대, 복수개의 양자점)을 포함하는 발광층을 포함하고,

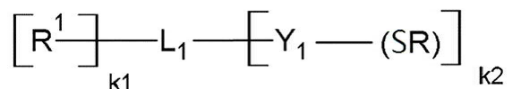
[0008] 상기 양자점은 반도체 나노결정 및 상기 반도체 나노결정의 표면에 결합하는 리간드를 포함하고, 상기 리간드는, 티올계 유기 리간드 또는 이의 염 (이하, 간략히 티올계 유기 리간드라고도 한다)과 Zn, In, Ga, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, Au, Hg, Tl 및 이들의 조합에서 선택되는 금속을 포함하는 다가 금속 화합물을 포함한다.

[0009] 상기 양자점은 제1 반도체 나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 제2 반도체 나노결정을 포함하는 셸을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 제1 반도체 나노결정 및 상기 제2 반도체 나노결정은, 각각 독립적으로, II족-VI족 화합물, III족-V족 화합물, IV족-VI족 화합물, IV족 원소 또는 화합물, I족-III족-VI족 화합물, I족-II족-IV족-VI족 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 티올계 유기 리간드는 하기 화학식 1로 나타내어질 수 있다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 여기서, R^1 은 수소; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 (또는 C1 내지 C30)의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; C1 내지 C40 (또는 C1 내지 C30)의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30의 아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기; C1 내지 C10의 알콕시기; 히드록시기; $-NH_2$; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 아민기 ($-NRR'$, 여기에서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C30의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이되 동시에 수소는 아님); 이소시아네이트기; 할로겐; $-ROR'$ (여기에서 R은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기이고 R'은 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임); 아실 할라이드($-RC(=O)X$, 여기에서 R은 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고 X는 할로겐임); $-C(=O)OR'$ (여기에서 R'은 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임); $-CN$; $-C(=O)NRR'$, $-C(=O)ONRR'$ (여기에서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임) 또는 이들의 조합이고,

[0015] L_1 은, 탄소 원자, 질소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기, 또는 하나 이상의 메틸렌($-CH_2-$)이 설포닐($-SO_2-$), 카르보닐(CO), 에테르($-O-$), 설파이드($-S-$), 설폭사이드($-SO-$), 에스테르($-C(=O)O-$), 아마이드($-C(=O)NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 또는 이들의 조합으로 대체된 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐렌기이고,

[0016] Y_1 는 직접결합; $-C(=S)-$; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기; 또는 적어도 하나의 메틸렌($-CH_2-$)이 설포닐($-S(=O)_2-$), 카르보닐($-C(=O)-$), 에테르($-O-$), 설파이드($-S-$), 설폭사이드($-S(=O)-$), 에스테르($-C(=O)O-$), 아마이드($-C(=O)NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임), 이민($-NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임) 또는 이들의 조합으로 대체된 C2 내지 C30의 알킬렌기 또는 C3 내지 C30의 알케닐렌기, 또는 이들의 조합이고,

[0017] R은 수소 또는 1가의 금속 (예컨대, Li, Na, K, 등 알칼리 금속)이고,

[0018] k_1 은 0 또는 1 이상의 정수이고

[0019] k_2 는 1 또는 2 이되, k_2 가 2인 경우 Y_1 는 직접결합이고 2개의 상기 SR 잔기는 각각 L_1 잔기에서 인접한 2개의 탄소 원자에 각각 결합되어 있고,

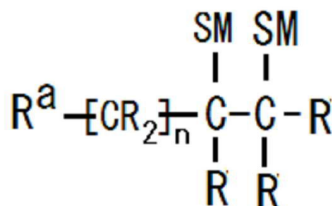
[0020] k_1 와 k_2 의 합은 L_1 의 원자수를 넘지 않는다.

[0021] 상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은 화학식 1-1, 화학식 1-2, 또는 화학식 1-3으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0022] [화학식 1-1]

[0023] $R^a-L-(CRR)_nSM$

[0024] [화학식 1-2]



[0025]

[0026] [화학식 1-3]

[0027] RRNCSSM

[0028] 여기서,

[0029] R^a 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C24의 알케닐기, 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기에서 선택되고, R는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 15의 정수이고, L은 직접결합, 설포닐($-\text{SO}_2-$), 카르보닐(CO), 에테르($-\text{O}-$), 설파이드($-\text{S}-$), 설폭사이드($-\text{SO}-$), 에스테르($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), 아마이드($-\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 치환 또는 비치환의 C1 내지 C10 알킬렌, 치환 또는 비치환의 C1 내지 C10 알케닐렌, 또는 이들의 조합이고, M은 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 이들의 조합이다.

[0030] 상기 티올계 유기 리간드는, C1 내지 C40의 치환 또는 비치환 알킬티올 화합물, C2 내지 C40의 머캅토 카르복시산 화합물, C2 내지 C40의 머캅토 카르복시산 알킬에스테르 화합물, C1 내지 C40의 알킬기를 포함하는 디티오카바믹산 화합물 (예컨대, 디알킬디티오카바믹산 또는 디알킬디티오카바믹산 메이트 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 티올계 유기 리간드는, 부탄티올, 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 옥탄티올, 노난티올, 데칸티올, 운데칸티올, 도데칸티올, 옥타데칸티올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 3-메톡시부틸 3-머캅토프로피오네이트, 3-메톡시부틸머캅토아세테이트, 티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 티오프로닌, 2-머캅토프로피온산, 2-머캅토프로피오네이트, 2-머캅토에탄올, 시스테인, 1-티오글리세롤, 머캅토숙신산, L-시스테인, 디히드로리포익산, 2-(디메틸아미노)에탄티올, 5-머캅토메틸테트라졸, 2,3-디머캅토-1-프로판올, 글루타티온, m(PEG)-SH, 디알킬(예컨대, 디에틸)디티오카바믹산 또는 그의 염 (예컨대, 디알킬디티오카바메이트), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0032] 상기 티올계 유기 리간드는, 카르복시산을 포함하지 않을 수 있다.

[0033] 상기 다가 금속 화합물은 유기 금속 화합물, 유기염, 무기염 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[0034] 상기 다가 금속 화합물은 금속 할로젠화물, 알킬화 금속, 금속 카르복실레이트, 금속 아크릴레이트, 금속 메타크릴레이트, 금속 디알킬디티오카바메이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 다가 금속 화합물은 염화 아연, 염화 인듐, 염화 카드뮴, 염화 알루미늄, 염화 철, 염화 망간, 디에틸아연, 디프로필아연, 디부틸아연, 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄, 아연 카르복실레이트 화합물, 아연 (메타)아크릴레이트 화합물, 아연 아세테이트, 아연 프로피오네이트, 아연 부티레이트, 인듐 아세테이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 상기 다가 금속 화합물은, 화학식 2로 나타내어지는 화합물을 포함할 수 있다:

[0037] [화학식 2]

[0038] MA_n

[0039] 여기서, M은, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ba, Au, Hg, 또는 Tl이고, n은 M의 가수에 따라 결정되는 2 이상의 정수이고, A는 각각 독립적으로 탄소수 11 미만 (e.g., C1-C9, C1-C8, C1-C7, C1-C6, C1-C5, C1-C4, C1-C3, 또는 C1-C2)의 유기기(organic group) (예컨대, 탄화수소기, 알킬 에스테르기 등), 할로젠 (예컨대, F, Cl, Br, 또는 I), 또는 이들의 조합이다.

- [0040] 일부 구현예에서, 상기 화학식 1의 A는 탄소수 2 내지 5의 유기기(organic group), 할로겐 함유기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 화학식 1의 A는, C2 내지 C5의 하이드로카빌기, RCOO- 또는 ROCO- (여기서, R은 C1 내지 C4의 하이드로카빌기), 할로겐 (e.g., 염소, 브롬, 요오드), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 다가 금속 화합물은, 상기 양자점의 상기 표면에 존재하는 금속과 동일한 종류의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양자점의 최외각층이 아연을 포함하는 경우, 화학식 2의 M은 아연일 수 있다. 상기 다가 금속 화합물은 티올계 유기 리간드 또는 이의 염과 다가 금속 화합물 총량에 대하여 약 10 중량% 내지 약 90 중량%의 함량으로 존재할 수 있다.
- [0043] 상기 양자점은 열 중량 분석 시 5% 중량 손실 온도가 400도씨 이하일 수 있다.
- [0044] 상기 양자점에서, 탄소수 10 이상의 모노카르복시산 화합물의 함량은 총 양자점 중량을 기준으로, 5 중량% 미만일 수 있다.
- [0045] 상기 발광 소자는 상기 제1 전극과 발광층 사이에 정공 주입층(hole injecting layer, HIL), 정공 수송층(hole transporting layer, HTL), 전자 차단층(electron blocking layer, EBL) 및 이들의 조합에서 선택되는 정공 보조층을 더 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 발광 소자는 상기 제2 전극과 상기 발광층 사이에 전자 주입층(electron injecting layer, EIL), 전자 수송층(electron transporting layer, ETL), 정공 차단층(hole blocking layer, HBL) 및 이들의 조합에서 선택되는 전자 보조층을 더 포함할 수 있다.
- [0047] 다른 구현예에서, 상기 발광 소자 (예컨대, 전계 발광 소자)를 포함하는 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0048] 일구현예의 발광소자에서, 상기 양자점은 에너지 준위를 조절하여 발광층에서의 전자와 정공의 밸런스를 개선하여 양자 효율을 향상될 수 있다. 상기 양자점은 전하 이동도를 향상시켜 소자의 EQE 등 전계 발광 물성을 향상시킬 수 있다. 상기 양자점이 발광 소자 등에 사용될 경우 소자 효율을 향상시킬 수 있다. 일구현예에 따른 발광 소자는 향상된 휘도 및 수명을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 일 구현예에 따른 양자점의 모식도이다.
- 도 2A는 양자점 발광층을 가지는 발광 소자의 에너지 준위를 개략적으로 보여주는 도면이다.
- 도 2B는 일구현예의 발광 소자의 에너지 준위를 개략적으로 보여주는 도면이다.
- 도 3은 비제한적인 일 구현예에 따른 발광 소자의 단면도이다.
- 도 4는 다른 비제한적인 일 구현예에 따른 발광 소자의 모식적 단면도이다.
- 도 5는 또 다른 비제한적인 일 구현예에 따른 발광 소자의 모식적 단면도이다.
- 도 6은 비제한적인 일 구현예에 따른 표시 장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 7은, 실험예 1의 결과를 나타낸 도이다.
- 도 8은 실험예 2의 결과를 나타낸 도이다.
- 도 9는 실험예 4에서 TGA 분석 결과를 나타낸 도이다.
- 도 10은 실험예 4에서 TGA 분석 결과를 나타낸 도이다.
- 도 11 및 도 12는 실험예 5의 결과를 정리한 것이다.
- 도 13은 실험예 7의 결과를 정리한 것이다.
- 도 14 및 도 15는 실험예 8의 결과를 나타낸 것이다.
- 도 16은 실험예 9의 결과를 정리한 것이다.

도 17 및 도 18은 실험예 10의 결과를 정리한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 구현예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 구현예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 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.
- [0051] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0052] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다.
- [0053] 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.
- [0054] 도면에서 본 구현예를 명확하게 설명하기 위하여 설명과 관계없는 부분은 생략할 수 있다.
- [0055] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "치환"이란, 화합물이나 작용기 중의 수소가 C1 내지 C30의 알킬기, C2 내지 C30의 알케닐, 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.
- [0056] 본 명세서에서, "(메타)아크릴레이트"라 함은, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 포함하여 지칭하는 것이다.
- [0057] 본 명세서에서, II족, III 족 등의 용어에서 "족(Group)"이라 함은 원소 주기율표의 족을 말한다.
- [0058] 여기서, "II족"은 IIA족 및 IIB 족을 포함할 수 있으며, II족 금속의 예는 Cd, Zn, Hg 및 Mg을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0059] "III 족"은 IIIA족 및 IIIB 족을 포함할 수 있으며, III족 금속의 예들은 Al, In, Ga, 및 Tl을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0060] "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.
- [0061] "I족"은 IA족 및 IB 족을 포함할 수 있으며, Li, Na, K, Rb, Cs을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0062] "V족"은 VA 족을 포함하며 질소, 인, 비소, 안티몬, 및 비스무스를 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0063] "VI족"은 VIA 족을 포함하며 황, 셀레늄, 텔루리움을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 양자점 (예컨대, 반도체

나노결정 입자)은 이론적 양자 수율(QY)이 100% 일 수 있고 높은 색순도, 예컨대, 40 nm 이하의 반치폭의 광을 방출할 수 있다. 양자점은 발광 재료로서 응용에서 증가된 발광 효율 및 향상된 색 재현성 달성에 기여할 수 있다.

- [0064] 전계 발광 표시 장치(electroluminescent display device)는 외부광원 없이 구동될 수 있는 표시 소자이며, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 빠른 응답시간을 구현할 수 있다. 전계 발광 표시 장치는 전계 발광 물질을 포함하는 발광 소자를 포함하고, 이러한 전계 발광 소자는 제1 전극으로부터 주입된 전자(electron)와 제2 전극으로부터 주입된 정공(hole)이 발광층에서 결합하여 여기자(exciton)를 형성하고, 여기자가 에너지를 방출하면서 발광한다.
- [0065] 종래기술의 양자점을 기반으로 한 전계 발광 소자는 구동 전압이 높고 발광 휘도나 발광 효율이 낮으며 발광 수명이 짧고, 정공 수송층에서 발광층으로 정공(hole)의 주입이 원활히 이루어지지 않은 반면 전자 수송층에서 발광층으로의 전자(electron)의 주입은 너무 활발하게 이루어져 전자와 정공의 밸런스가 맞지 않는 문제가 있다.
- [0066] 일구현예에 따른 발광소자는, 서로 마주보는 제1 전극과 제2 전극; 및
- [0067] 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하고 양자점을 포함하는 발광층을 포함하고,
- [0068] 상기 양자점은 반도체 나노결정 및 상기 반도체 나노결정의 표면에 결합하는 리간드를 포함하고, 상기 리간드는, 티올계 유기 리간드 또는 이의 염과 Zn, In, Ga, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, Au, Hg, Tl 및 이들의 조합에서 선택되는 금속을 포함하는 다가 금속 화합물을 포함한다. 상기 양자점은 카드뮴, 수은, 및/또는 납 등 중금속을 포함하지 않을 수 있다.
- [0069] 일 구현예에 따른 양자점을 도 1을 참조하여 상세히 설명한다. 도 1은 비제한적인 일 구현예에 따른 양자점의 개략적인 모식도이다. 상기 양자점(10)은 반도체 나노결정(11) 및 상기 반도체 나노결정(11)의 표면에 결합하는 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)을 포함한다. 상기 다가 금속 화합물은, 금속 양이온 및/또는 짝이온 등 이로부터 유래된 잔기의 형태를 가질 수 있다. 상기 티올계 유기 리간드는 티올 화합물로부터 유래된 잔기의 형태로 상기 양자점 표면에 결합되어 있을 수 있다. 상기 양자점은, 제1 반도체 나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 상에 배치되고 제2 반도체 나노결정을 포함할 수 있다. 상기 제2 반도체 나노결정은 상기 제1 반도체 나노결정과 다른 조성을 가질 수 있다.
- [0070] 여기에서, 상기 반도체 나노결정은 리간드를 포함하지 않는 나노결정 화합물을 의미할 수 있다.
- [0071] 상기 반도체 나노결정(11)의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 공지되었거나 상업적으로 입수 가능한 모든 반도체 나노결정을 포함한다. 예컨대, 상기 반도체 나노결정 (e.g., 제1 반도체 나노결정 및/또는 상기 제2 반도체 나노결정)은, II-VI족 화합물, III-V족 화합물, IV-VI족 화합물, IV족 원소 또는 화합물, I-III-VI족 화합물, I-II-IV-VI 족 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 II-VI족 화합물은 CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, HgS, HgSe, HgTe, MgSe, MgS 및 이들의 혼합물에서 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 혼합물에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 ZnSeSTe, HgZnTeS, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe 및 이들의 혼합물에서 선택되는 사원소 화합물에서 선택될 수 있다.
- [0073] 상기 II-VI족 화합물은, III족 금속을 더 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 III-V족 화합물은 GaN, GaP, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, InN, InP, InAs, InSb 및 이들의 혼합물에서 선택되는 이원소 화합물; GaNP, GaNAs, GaNSb, GaPAs, GaPSb, AlNP, AlNAs, AlNSb, AlPAs, AlPSb, InNP, InNAs, InNSb, InPAs, InPSb 및 이들의 혼합물에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 GaAlNP, GaAlNAs, GaAlNSb, GaAlPAs, GaAlPSb, GaInNP, GaInNAs, GaInNSb, GaInPAs, GaInPSb, InAlNP, InAlNAs, InAlNSb, InAlPAs, InAlPSb 및 이들의 혼합물에서 선택되는 사원소 화합물에서 선택될 수 있다.
- [0075] 상기 III-V족 화합물은 II족 원소를 더 포함할 수 있다. 이러한 반도체 나노결정의 예로는 InZnP를 들 수 있다.
- [0076] 상기 IV-VI족 화합물은 SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe 및 이들의 혼합물에서 선택되는 이원소 화합물; SnSeS, SnSeTe, SnSTe, PbSeS, PbSeTe, PbSTe, SnPbS, SnPbSe, SnPbTe 및 이들의 혼합물에서 선택되는 삼원소 화합물; 및 SnPbSSe, SnPbSeTe, SnPbSTe 및 이들의 혼합물에서 선택되는 사원소 화합물에서 선택될 수 있다.

- [0077] 상기 I-III-VI족 화합물의 예는 CuInSe_2 , CuInS_2 , CuInGaSe , CuInGaS 를 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0078] 상기 I-II-IV-VI 족 화합물의 예는 CuZnSnSe , CuZnSnS 를 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0079] 상기 IV족 화합물은 Si, Ge 및 이들의 혼합물에서 선택되는 단원소 화합물; 및 SiC, SiGe 및 이들의 혼합물에서 선택되는 이원소 화합물에서 선택될 수 있다.
- [0080] 상기 이원소 화합물, 삼원소 화합물 또는 사원소 화합물은 균일한 농도로 입자 내에 존재하거나, 농도 분포가 부분적으로 다른 상태로 나누어져 동일 입자 내에 존재하는 것일 수 있다. 상기 양자점은, 제1 반도체 나노결정을 포함하는 코어 및 상기 코어 표면의 적어도 일부 (예컨대 표면 전부)에 배치되고 상기 제1 반도체 나노결정과 다른 조성을 가지는 제2 반도체 나노결정을 포함하는 셸을 가질 수 있다. 상기 코어와 상기 셸의 계면에는 엘로이화 층(alloyed layer)이 존재하거나 존재하지 않을 수 있다. 엘로이화 층은 균질 엘로이(homogeneous alloy) 일 수 있거나 혹은, 그래디언트 엘로이(gradient alloy) 일 수 있다. 그래디언트 엘로이에서 셸에 존재하는 원소의 농도는 반경 방향으로 변화하는 (예를 들어, 중심으로 갈수록 낮아지거나 높아지는) 농도 구배(gradient)를 가질 수 있다. 또한, 상기 셸은 2 이상의 층을 포함하는 다층셸일 수 있고, 인접하는 2개의 층들은 서로 다른 조성을 가진다. 다층셸에서, 하나 이상의 층은 서로 독립적으로, 단일 조성의 반도체 나노결정을 포함할 수 있다. 다층셸에서, 하나 이상의 층은 서로 독립적으로 합금화된 반도체 나노결정을 포함할 수 있다. 다층셸에서, 하나 이상의 층은 반도체 나노결정의 조성 면에서 반경 방향으로 변화하는 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0081] 코어셸 구조의 양자점에서, 셸재료의 밴드갭 에너지는 코어재료보다 더 클 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 셸재료의 밴드갭 에너지는 코어 재료보다 더 작을 수도 있다. 다층셸의 경우, 최외각층 재료는, 코어 및 셸의 안쪽 층들 (즉, 코어에 더 가까운 층들)의 재료보다 큰 에너지 밴드갭을 가질 수 있다. 다층셸에서, 각각의 층의 반도체 나노결정의 밴드갭은 양자 구속 효과를 효율적으로 나타내기 위해 적절히 선택할 수 있다.
- [0082] 상기 반도체 나노결정의 발광 파장은, 특별히 제한되지 않으며 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 나노결정의 광발광 피크 파장은, 자외선 영역으로부터 근적외선 영역에 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체 나노결정의 최대 광발광 피크 파장은, 420 nm 내지 750 nm (예컨대, 460 nm 내지 700 nm)의 범위 내에 존재할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0083] 반도체 나노 결정은 비교적 좁은 반치폭을 가지는 광발광 스펙트럼을 나타낼 수 있다. 일구현예에서, 상기 반도체 나노결정은, 그의 광발광 스펙트럼에서 약 45 nm 이하, 예를 들어 약 40 nm 이하, 또는 약 30 nm 이하의 반치폭을 가질 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 비교적 좁은 반치폭은 디스플레이 소자 등에 응용 시 소자의 색순도나 색재현성을 향상시킬 수 있다.
- [0084] 상기 반도체 나노결정(11)은 약 1 nm 내지 약 100 nm의 크기 (예컨대, 입경 또는 구형이 아닌 입자의 경우, 전자 현미경 분석에서 확인되는 2차원 면적으로부터 계산된 입경)를 가질 수 있다. 일구현예에서, 상기 반도체 나노결정(11)은, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 예컨대, 2 nm (또는 3 nm) 내지 35 nm의 크기를 가질 수 있다. 일구현예에서, 상기 반도체 나노결정(11)의 크기는 약 1 nm 이상, 약 2 nm 이상, 약 3 nm 이상, 약 4 nm 이상, 또는 약 5 nm 이상일 수 있다. 일구현예에서, 상기 반도체 나노결정(11)의 크기는 약 50 nm 이하, 약 40 nm 이하, 약 30 nm 이하, 약 25 nm 이하, 약 20 nm 이하, 약 19 nm 이하, 약 18 nm 이하, 약 17 nm 이하, 약 16 nm 이하, 또는 약 15 nm 이하일 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 반도체 나노결정(11)의 형태는 해당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 형태의 것으로 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 상기 반도체 나노결정(11)은 구형, 피라미드형, 다중 가지형(multi-arm) 또는 입방체(cubic)의 나노입자, 나노튜브, 나노와이어, 나노섬유, 나노시트일 수 있다.
- [0086] 상기 반도체 나노결정(11)은 상업적으로 입수 가능하거나 임의의 방법으로 합성될 수 있다. 예를 들어, 수 나노 크기의 반도체 나노결정(11)은 화학적 습식 방법(wet chemical process)을 통하여 합성될 수 있다. 화학적 습식 방법에서는, 유기 용매 중에서 전구체 물질들을 반응시켜 결정 입자들을 성장시키며, 이 때 유기용매 또는 리간드 화합물이 자연스럽게 반도체 나노결정(11)의 표면에 배위됨으로써 결정의 성장을 조절할 수 있다. 유기용매 및 리간드 화합물의 구체적인 종류는 알려져 있다.
- [0087] 반도체 나노결정(11)은 표면에 배위되지 않은 여분의 유기물을 제거하기 위해 과량의 비용매(non-solvent)에 붓고, 얻어진 혼합물을 원심 분리하는 과정을 거쳐 회수할 수 있다. 비용매의 구체적 종류로는, 아세톤, 에탄올, 메탄올 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0088] 여분의 유기물을 제거한 후 반도체 나노결정(11)의 표면에 배워된 유기물의 양은 양자점 총 중량에 대하여 약 50 중량% 이하, 예컨대, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하 또는 약 10 중량% 이하일 수 있다. 이러한 유기물은, 리간드 화합물, 유기 용매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0089] 일구현예의 발광 소자에서 상기 양자점(10)은 반도체 나노결정(11)의 표면에 결합된 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)을 포함한다. 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)은 반도체 나노결정(11)의 표면에 결합되어 이를 패시베이션할 수 있다.

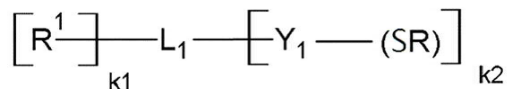
[0090] 일구현예의 양자점은, 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)을 리간드로 포함하므로 향상된 전하 (e.g. 정공) 수송성을 나타낼 수 있다. 일구현예의 양자점은, 전계 발광소자 내에서 전자 누설 (electron leakage)을 감소시키고 양자점 내부에서 정공 이동도를 증가시킬 수 있어 향상된 전자/정공 밸런스를 달성할 수 있다. 또한 상기 다가 금속 화합물(15)은 반도체 나노결정의 표면에 존재할 수 있는 결함 위치 (defect site)에 결합하여 이 양자점(10)의 양자 효율을 향상시킬 수 있다.

[0091] 상기 양자점은 약 10% 이상, 예컨대, 약 20% 이상, 약 30% 이상, 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 심지어 약 100%의 양자 수율(quantum yield)을 가질 수 있다.

[0092] 상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은, 티올기를 하나 가지는 모노티올 또는 모노티올레이트 또는 2개의 티올기가 인접하는 2개의 탄소에 결합된 (예컨대, 시스 형태로 배치될 수 있는) 디티올 또는 그의 유도체를 포함할 수 있다.

[0093] 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)은 하기 화학식 1로 나타내어지는 화합물을 포함할 수 있다.

[0094] [화학식 1]



[0095]

[0096] 여기서, R^1 은 수소; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 (또는 C1 내지 C30)의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; C1 내지 C40 (또는 C1 내지 C30)의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30의 아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기; 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로사이클로알킬기; C1 내지 C10의 알콕시기; 히드록시기; $-NH_2$; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 아민기 ($-NRR'$, 여기에서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C30의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이되 동시에 수소는 아님); 이소시아네이트기; 할로겐; $-ROR'$ (여기에서 R은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬렌기이고 R'은 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임); 아실 할라이드($-RC(=O)X$, 여기에서 R은 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고 X는 할로젠임); $-C(=O)OR'$ (여기에서 R'은 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임); $-CN$; $-C(=O)NRR'$; $-C(=O)ONRR'$ (여기에서 R과 R'은 서로 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임) 또는 이들의 조합이고,

[0097] L_1 은, 탄소 원자, 질소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기, 또는 하나 이상의 메틸렌($-CH_2-$)이 설포닐($-SO_2-$), 카르보닐(CO), 에테르($-O-$), 설파이드($-S-$), 설폭사이드($-SO-$), 에스테르($-C(=O)O-$), 아마이드($-C(=O)NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 또는 이들의 조합으로 대체된 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 알케닐렌기이고,

[0098] Y_1 는 직접결합; $-C(=S)-$; 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30의 알케닐렌기; 또는 적어도 하나의 메틸렌($-CH_2-$)이 설포닐($-S(=O)_2-$), 카르보닐($-C(=O)-$), 에테르($-O-$), 설파이드($-S-$), 설폭사이드($-S(=O)-$), 에스테르($-C(=O)O-$), 아마이드($-C(=O)NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임), 이민($-NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기임) 또는 이들의 조합으로 대체된 C2 내지 C30의 알킬렌기 또는 C3 내지 C30의 알케닐렌기이고,

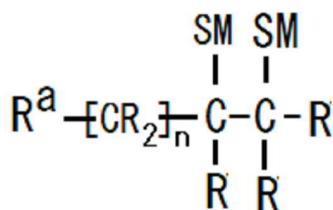
- [0099] R은 수소 또는 1가의 금속 (예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속)이고,
 [0100] k1은 0 또는 1 이상의 정수이고
 [0101] k2는 1 또는 2 이되, k2 가 2 인 경우 Y1는 직접결합이고 2개의 상기 SR 잔기는 각각 L1 잔기에서 인접한 2개의 탄소 원자에 각각 결합되어 있고,
 [0102] k1 와 k2 의 합은 L1 의 원자가를 넘지 않는다.

[0103] 상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은, 카르복시산 잔기를 포함하지 않을 수 있다. 상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염은 하기 화학식 1-1, 화학식 1-2, 또는 화학식 1-3 으로 표현될 수 있다.

[0104] [화학식 1]

[0105] $R^a-L-(CRR)_nSM$

[0106] [화학식 1-2]



[0107]

[0108] [화학식 1-3]

[0109] RRNCSSM

[0110] 여기서,

[0111] R^a 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C24의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기에서 선택되고, R은 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고, n은 0 또는 1 내지 15의 정수이고, L은 직접결합, 설포닐($-SO_2-$), 카르보닐(CO), 에테르($-O-$), 설파이드($-S-$), 설폭사이드($-SO-$), 에스테르($-C(=O)O-$), 아마이드($-C(=O)NR-$)(여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10의 알킬기임), 치환 또는 비치환의 C1 내지 C10 알킬렌, 치환 또는 비치환의 C1 내지 C10 알케닐렌, 또는 이들의 조합이고, M은, 수소 또는 1가 금속, 예를 들어 리튬, 나트륨(Na), 칼륨 등의 1족 원소, 또는 이들의 조합이다.

[0112] 일구현예에서, 화학식 1-1의 R^a 는 알콕시기 (예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 등), 히드록시기, 또는 이들의 조합으로 치환된 C1 내지 C24 알킬 또는 C2 내지 C24 알케닐기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 화학식 1-1의 L은 치환 또는 비치환의 C2 내지 C10 알킬렌 또는 치환 또는 비치환의 C3 내지 C10 알케닐렌일 수 있으며, 여기서 하나 이상의 메틸렌은 설포닐($-S(=O)_2-$), 카보닐 ($-C(=O)-$), 에테르 ($-O-$), 설파이드 ($-S-$), 설폭사이드 ($-S(=O)-$), 에스테르($-C(=O)O-$), 아마이드 ($-C(=O)NR-$) (여기서 R은 수소 또는 C1 내지 C10 알킬), 또는 이들의 조합으로 대체될 수 있다.

[0113] 상기 티올계 유기 리간드는, C1 내지 C40 (예컨대, C2 내지 C18)의 치환 또는 비치환 알킬티올 화합물, C2 내지 C40 (예컨대, C2 내지 C18)의 머캅토 카르복시산 화합물, C2 내지 C40 (예컨대, C2 내지 C18)의 머캅토 카르복시산 알킬에스테르 화합물, C1 내지 C40 (예컨대, C2 내지 C18)의 알킬기를 포함하는 디티오카바메이트 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0114] 상기 티올계 유기 리간드 또는 그의 염(13)의 구체적인 예로는 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; 이들의 SH의 수소가 1가 금속으로 치환된 염 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0115] 상기 티올계 유기 리간드는, 부탄티올, 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 옥탄티올, 노난티올, 데칸티올, 운데칸티올, 도데칸티올, 옥타데칸티올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄티올, 3-메톡시부틸 3-머캅토프로피오네이트, 3-메톡

시부틸머캅토아세테이트, 티오글리콜산, 3-머캅토프로피온산, 티오프로닌, 2-머캅토프로피온산, 2-머캅토프로피오네이트, 2-머캅토포에탄올, 시스테인, 1-티오글리세롤, 머캅토숙신산, L-시스테인, 디히드로리포익산, 2-(디메틸아미노)에탄티올, 5-머캅토메틸테트라졸, 2,3-디머캅토-1-프로판올, 글루타티온, m(PEG)-SH, 디알킬(예컨대, 디에틸)디티오카바메이트 또는 그의 염(예컨대, 디알킬디티오카바메이트), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0116] 상기 다가 금속 화합물(15)은 Zn, In, Ga, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, Au, Hg, Tl 및 이들의 조합에서 선택되는 2가 이상의 금속을 함유하는 화합물을 포함한다. 상기 다가 금속 화합물은 유기 금속 화합물, 유기 금속 염, 무기 금속 염 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[0117] 상기 다가 금속 화합물(15)은 금속 할로겐화물, 금속 알킬, 금속 아세테이트 등의 금속 카르복실레이트, 금속 아크릴레이트, 금속 메타크릴레이트, 금속 디알킬디티오카바메이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속 할로겐화물로는 금속 염화물, 금속 브롬화물, 금속 요오드화물 등이 사용될 수 있다.

[0118] 상기 다가 금속 화합물(15)은 염화 아연, 염화 인듐, 염화 카드뮴, 염화 알루미늄, 염화 철, 염화 망간 등 금속 염화물; 디에틸아연, 디프로필아연, 디부틸아연, 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄 등 금속 알킬; 아연 카르복실레이트, 예를 들어 아연 아세테이트, 아연 아크릴레이트, 아연 디에틸디티오카바메이트, 인듐 아세테이트 등과 같은 유기 금속 화합물 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[0119] 상기 다가 금속 화합물은, 금속할로겐화물 및/또는 비교적 짧은 유기 작용기를 가지는 유기 금속 화합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 다가 금속 화합물은, 화학식 2로 나타내어지는 화합물을 포함할 수 있다:

[0120] [화학식 2]

[0121] MA_n

[0122] 여기서, M 은, Mg, Ca, Sc, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ba, Au, Hg, 또는 Tl 이고, n 은 M의 가수에 따라 결정되는 2 이상의 정수이고, A는 각각 독립적으로 탄소수 11 미만(예컨대, 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하)의 유기 작용기(organic group, 예컨대, 하이드로카빌기, 에스테르기, 또는 이들의 조합), 할로젠, 또는 이들의 조합이다.

[0123] 일구현예에서, 상기 다가 금속 화합물은, 상기 양자점의 상기 표면에 존재하는 금속과 동일한 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양자점의 최외각층이 아연을 포함하는 경우, 상기 화학식 2에서, M은 아연일 수 있다.

[0124] 일구현예에서, 상기 화학식 2의 A는 2 내지 5개의 탄소원자를 포함하는 유기 작용기(organic functional group) 또는 할로젠 포함기를 포함할 수 있다. 상기 화학식 2의 A는, C2 내지 C5 의 하이드로카빌기(e.g., 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 등), RCOO- 또는 ROCO- (여기서, R 은 C1 내지 C4 의 하이드로카빌기), 할로젠(e.g., 불소, 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I)), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0125] 일구현예에서, 상기 다가 금속 화합물은, 금속 아세테이트, 금속 프로피오네이트, 금속 부티레이트, 금속(메타)아크릴레이트 등의 금속 유기염, 금속 염화물, 금속 브롬화물, 금속 요오드화물 등 할로겐화 금속, 알킬화 금속, 아릴화금속 등 하이드로카빌 금속, 하이드로카빌 금속 할라이드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일구현예에서, 상기 다가 금속 화합물은, 염화 아연, 염화 인듐, 염화 카드뮴, 염화 알루미늄, 염화 철, 염화 망간 등 금속 염화물; 디에틸아연, 디프로필아연, 디부틸아연, 트리에틸알루미늄, 트리부틸알루미늄 등 금속 알킬; 금속 카르복실레이트, 예를 들어 아연 아세테이트, 아연 아크릴레이트, 인듐 아세테이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일구현예에서, 상기 다가 금속 화합물은, 아연 아세테이트, 아연 프로피오네이트, 아연 부티레이트, 아연(메타)아크릴레이트, 염화아연, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0126] 탄소개수 11 개 이상의 유기 금속 리간드는, 양자점 표면 패시베이션에 사용 시 유기 잔기의 입체 장애로 인해 충분한 패시베이션을 제공하지 못할 수 있다. 이와 대조적으로, 탄소 사슬이 비교적 짧은 금속 리간드는, 양자점 표면을 효율적으로 패시베이션하여 양자점의 발광 효율을 증가시킬 수 있다고 생각된다. 한편, 금속 리간드만으로 패시베이션된 양자점들 또는 탄소 개수 11 이상의 금속 리간드를 표면에 포함하는 양자점들은, 매트릭스를 위한 매질과 혼합되었을 때, 조성물의 점도를 급격히 증가시킬 수 있거나 혹은 조성물의 겔화를 가져와, 소자 제작 등을 위해 필요한 공정성을 제공하지 못할 수 있다. 일구현예에 따른 양자점의 경우, 제1 리간드에 부가하여 티올 기반의 제2 리간드가 표면에 함께 결합되어 향상된 발광 효율 및 필요한 공정성이 동시에 구현될 수 있다.

- [0127] 유기티올 리간드와 다가금속 화합물의 비율은 효율적인 패시베이션을 위해 선택할 수 있다. 상기 다가 금속 화합물(15)은 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15) 총량에 대하여 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 예를 들어 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 또는 약 15 중량% 내지 45 중량%의 함량으로 존재할 수 있다. 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)은 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15) 총량에 대하여 약 90 중량% 내지 약 10 중량%, 예를 들어, 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 또는 약 55 중량% 내지 85 중량%의 함량으로 존재할 수 있다. 상기 범위에서 양자점(10)의 정공 수송성과 양자 효율을 우수하게 개선할 수 있다.
- [0128] 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)을 포함하는 리간드의 총량은 양자점(10) 총량에 대하여 약 0.1 중량% 이상, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상이고 약 30 중량% 이하, 20 중량% 이하, 예를 들어, 19 중량% 이하, 18 중량% 이하, 17 중량% 이하, 16 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 또는 약 10 중량% 이하일 수 있다. 상기 범위에서 양자점의 양자 효율을 개선시킬 수 있다.
- [0129] 일구현예에 따른 양자점에서는 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)이 표면의 더 많은 부위를 효율적으로 (예를 들어, 치밀하게) 패시베이션할 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)이, 양자점 표면에 존재하는 금속 원소 (예컨대, 아연 등) 또는 비금속 원소 (예컨대, 황 또는 셀레늄 등)에 각각 결합될 수 있어 더 많은 부위가 패시베이션될 수 있다. 또, 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15) 간의 상호 작용이 가능하여 최소화된 입체 장애 하에 패시베이션이 이루어질 수 있다. 또, 표면 교환된 양자점은 더 많은 매질에 향상된 상용성(compatibility)를 나타낼 수 있어 효율 저하를 억제하면서 이들 매질에 분산될 수 있어 향상된 공정성을 제공한다.
- [0130] 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)과 다가 금속 화합물(15)을 제1 유기 리간드로 포함하는 양자점(10)은 $RC(=O)OH$, $RC(=O)OM'$, RNH_2 , R_2NH , R_3N , R_3PO , R_3P , ROH , $RP(=O)(OH)_2$, $R_2P(=O)OH$, (여기서, R은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C5 내지 C24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C24의 알케닐기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기에서 선택되고 M'은 1가 금속, 예를 들어 Na 등의 1족 원소임), 고분자 유기 리간드 및 이들의 조합에서 선택되는 제2 유기 리간드를 더 포함할 수 있다. 일구현예에서, 상기 양자점은, 양자점의 총 중량을 기준으로, 상기 제2 유기 리간드 (예컨대, 올레산 등 탄소수 10 이상의 모노카르복시산 화합물)의 함량이 5 중량% 미만, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하일 수 있다.
- [0131] 상기 제2 유기 리간드의 구체적인 예로는
- [0132] 메탄산, 에탄산, 프로판산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 도데칸산, 헥사데칸산, 옥타데칸산, 올레인산, 벤조산 등의 카르복시산 화합물 또는 이들의 에스테르 화합물; 메탄 아민, 에탄 아민, 프로판 아민, 부탄 아민, 펜틸 아민, 헥실 아민, 옥틸 아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실 아민, 헥사데실 아민, 옥타데실 아민, 디메틸 아민, 디에틸 아민, 디프로필 아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 등의 아민류;
- [0133] 메틸 포스핀, 에틸 포스핀, 프로필 포스핀, 부틸 포스핀, 펜틸 포스핀, 옥틸포스핀, 디옥틸 포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 등의 포스핀 화합물;
- [0134] 메틸 포스핀 옥사이드, 에틸 포스핀 옥사이드, 프로필 포스핀 옥사이드, 부틸 포스핀 옥사이드, 펜틸 포스핀옥사이드, 트리부틸포스핀옥사이드, 옥틸포스핀 옥사이드, 디옥틸 포스핀옥사이드, 트리옥틸포스핀옥사이드 등의 포스핀 옥사이드 화합물;
- [0135] 다이 페닐 포스핀, 트리 페닐 포스핀 화합물 또는 그의 옥사이드 화합물;
- [0136] 헥실포스핀산, 옥틸포스핀산, 도데칸포스핀산, 테트라데칸포스핀산, 헥사데칸포스핀산, 옥타데칸포스핀산 등 C5 내지 C20의 알킬 포스핀산(alkyl phosphonic acid) 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0137] 진술한 양자점(10)은 반도체 나노결정 용액에 상기 티올계 유기 리간드 또는 이의 염(13)을 제공할 수 있는 화합물과 다가 금속 화합물(15)을 첨가한 후 교반하여 표면 교환에 의해 얻을 수 있다. 예를 들어, 일구현예에 따른 상기 양자점은, (예컨대, 화학적 습식 방법에 의해 얻어지는) 표면에 배워된 유기 리간드를 가지는 콜로이드형 반도체 나노결정을, 상기 티올계 유기 리간드 및 다가 금속 화합물로 표면 교환 (surface exchange) 함에 의해 제조될 수 있다. 일구현예에서, 표면 교환 반응은, 온도 및 반응 시간의 측면에서 비교적 온화한 조건 하에 수행될 수 있다. 상기 표면 교환은, 유기 용매 중에서, 다가 금속 화합물 및 티올계 유기 리간드 화합물과 양자

점을 소정의 조건 하에 접촉시킴에 의해 달성될 수 있다.

- [0138] 상기 유기 용매는, 클로로포름, 디클로로에탄, 등의 할로겐화 (염소화) 탄화수소, 톨루엔, 자일렌 등 탄소수 6 내지 40개의 치환 또는 미치환 방향족 탄화수소, 시클로헥산, 시클로헥실아세테이트 등 탄소수 3 내지 40의 치환 또는 미치환의 지환족 탄화수소, 에탄올 등 C1 내지 C10의 알코올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0139] 상기 양자점, 상기 다가 금속 화합물, 및 상기 티올 화합물에 대한 구체적 내용은 전술한 바와 같다. 표면 교환의 조건은 특별히 제한되지 않으며, 양자점, 티올 리간드, 및 다가 금속 화합물의 종류에 따라 적절히 선택할 수 있다. 일구현예에서, 표면 교환 온도는, 90도씨 이하, 80도씨 이하, 70도씨 이하, 또는 심지어 65도씨 이하일 수 있다. 비교적 낮은 온도에서 양자점의 표면 교환이 이루어질 수 있어 양자점의 발광물성에 부정적 영향을 주지 않으면서 표면 교환된 양자점을 제공할 수 있다. 일 구현예에서, 표면 교환 온도는, 실온 이상, 예컨대, 20도씨 이상, 30도씨 이상, 40도씨 이상, 또는 50도씨 이상일 수 있다. 예를 들어, 표면 교환 온도는, 40도씨 내지 70도씨의 범위일 수 있다. 표면 교환은, 10분 이상, 예를 들어, 20분 이상, 30분 이상, 40분 이상, 또는 50분 이상의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0140] 유기 용매 내에서 양자점의 농도는 적절히 선택할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 유기 용매 1 mL 당 양자점 함량은, 0.001 g 이상, 예를 들어, 0.01 g 이상, 0.5 g 이상일 수 있다. 유기 용매 1 mL 당 양자점 함량은, 3 g 이하, 예를 들어, 2g 이하일 수 있다.
- [0141] 표면 교환 반응에서 사용되는 다가 금속 화합물의 함량은, 양자점 함량 대비, 5 mol eq. 이상 (다시 말해, 양자점 1개 당 화합물 분자 5개 이상), 예를 들어, 10 mol eq. 이상, 15 mol eq. 이상, 20 mol eq. 이상, 30 mol eq. 이상, 40 mol eq. 이상, 50 mol eq. 이상, 60 mol eq. 이상, 70 mol eq. 이상, 80 mol eq. 이상, 90 mol eq. 이상, 또는 100 mol eq. 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 다가 금속 화합물의 함량은, 양자점 함량 대비, 1500 mol eq. 이하, 예를 들어, 1000 mol eq. 이하, 900 mol eq. 이하, 800 mol eq. 이하, 700 mol eq. 이하, 600 mol eq. 이하, 500 mol eq. 이하, 400 mol eq. 이하, 300 mol eq. 이하, 또는 250 mol eq. 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0142] 표면 교환 반응에서 사용되는 티올 유기 리간드의 함량은, 양자점 함량 대비, 20 mol eq. 이상, 예를 들어, 40 mol eq. 이상, 50 mol eq. 이상, 60 mol eq. 이상, 70 mol eq. 이상, 80 mol eq. 이상, 90 mol eq. 이상, 또는 100 mol eq. 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 티올 화합물의 함량은, 양자점 함량 대비, 6000 mol eq. 이하, 예를 들어, 5000 mol eq., 4000 mol eq. 이하, 3000 mol eq. 이하, 2000 mol eq. 이하, 1000 mol eq. 이하, 900 mol eq. 이하, 800 mol eq. 이하, 700 mol eq. 이하, 600 mol eq. 이하, 500 mol eq. 이하, 또는 400 mol eq. 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0143] 표면 교환 반응에서 사용되는 다가금속 화합물 및 티올 유기 리간드 간의 비율은 적절히 선택할 수 있다. 일구현예에서, 안정된 리간드 치환을 위해 다가 금속 화합물은 적절한 양으로 (예컨대, 티올 화합물 보다 적은 몰 함량으로) 사용될 수 있다. 예를 들어, 다가 금속 화합물 1몰 당 티올 화합물의 사용량은 0.1몰 이상, 예컨대, 0.5몰 이상, 1몰 이상, 1몰 초과, 2몰 이상, 3몰 이상, 4몰 이상, 5몰 이상, 6몰 이상, 7몰 이상, 8몰 이상, 9몰 이상, 또는 10몰 또는 그 이상일 수 있다. 일구현예에서, 다가 금속 화합물에 대한 티올 화합물의 함량은, 다가금속 화합물 1 mol 당 1 내지 10 mol eq. 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0144] 표면 교환된 양자점은, 표면 교환 전에 비해 향상된 매질 분산성을 나타낼 수 있다. 표면 교환된 양자점을 위한 비용매는 이러한 분산성 변화를 감안하여 선택할 수 있다. 일구현예에서, 표면 교환된 양자점은, 헥산 등 탄화수소 용매를 비용매로 사용하여 회수될 수 있다.
- [0145] 일구현예에 따른 양자점은, (리간드 치환되기 전의) 합성된 양자점 및 유기 용매를 포함한 분산액을 제조하고 이를 도포하여 도막을 형성한 후 티올계 유기 리간드 또는 이의 염과 다가 금속 화합물을 함유하는 용액에 상기 도막을 침지(접촉)하여 리간드 치환함으로써 제조할 수도 있다. 상기 유기 용매는 전술한 바와 같다. 상기 도막을 침지하는 공정은 약 20 °C 내지 약 100 °C, 예를 들어 약 20 °C 내지 약 90 °C, 약 20 °C 내지 약 80 °C, 약 30 °C 내지 약 50 °C 또는 약 40 °C 내지 약 50 °C의 범위에서 실시할 수 있다.
- [0146] 상기 양자점(10)은 향상된 정공 수송성 및 향상된 양자 효율을 나타낼 수 있어 발광소자 (예컨대, 전계 발광 소자)의 발광층 내에 포함될 경우 전자-정공의 밸런스(balance)를 개선할 수 있고 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 양자점을 포함한 전자 소자는, 소자 저항이 감소하여 턴온 전압(turn on voltage)이 낮아지므로 소자의 전력효율을 향상시킬 수 있다.

- [0147] 상기 양자점이 발광 소자에 사용될 경우 전자-정공의 밸런스의 개선에 대하여 도 2a 및 2b를 참조하여 설명한다. 도 2a 및 2b는 상기 양자점을 포함하는 발광 소자의 에너지 준위를 개략적으로 보여주는 도면이다.
- [0148] 도 2a 및 2b에서의 에너지 준위는 진공 준위(vacuum level, VL)을 기준으로 한 에너지 준위(eV)를 나타내며, 일함수는 페르미 준위에 존재하는 전하를 진공 준위로 옮기는데 필요한 에너지를 의미한다. 각 층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위는 "H"로 표현하고 각 층의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위는 "L"로 표현한다.
- [0149] 도 2a 및 2b의 발광 소자는 제1 전극(21), 정공 수송층(22), 발광층(23), 전자 수송층(24) 및 제2 전극(25)를 포함한다.
- [0150] 도 2a 및 2b에서 제1 전극(ITO)에서 정공이 주입되어 정공 수송층의 HOMO(22H)를 통과하여 발광층의 HOMO(23H)에 도달하고 제2 전극(AI)에서 전자가 주입되어 전자수송층(24L)을 거쳐 발광층의 LUMO(23L)에 도달하여 발광층에서 재결합한다. 종래의 양자점은 HOMO(23H)의 에너지 준위가 낮아서정공이 이동하기 어려운 경향이 있다. 그러나 상기 구현예에 따라 개질된(modified) 리간드를 포함하는 양자점은 발광층의 HOMO(23H)의 에너지 준위를 조절하여 (예컨대, 증가시켜) 정공의 수송성을 향상시킬 수 있다.
- [0151] 일구현예에 따른 발광소자에서, 전술한 양자점, 예컨대 복수개의 전술한 양자점을 포함하는 발광층은 서로 마주 보는 애노드와 캐소드에 배치된다.
- [0152] 일구현예에서, 투명 기판 상에 배치된애노드는 금속 산화물 기반의 투명 전극 (예컨대, ITO)을 포함할 수 있고, 캐소드는 소정의 (예컨대, 비교적 낮은) 일함수의 금속 (Mg, Al 등)을 포함할 수 있다. 예를 들어, TFB 및/또는 PVK가 정공 수송층으로서, 그리고/혹은 PEDOT:PSS 및/또는 p형 금속 산화물 등이 정공 주입층으로서 상기 투명 전극과 발광층 사이에 배치될 수 있다. 전자 보조층 (예컨대, 전자 수송층 등)이 양자점 발광층과 캐소드 사이에 배치될 수 있다(참조: 도 3)
- [0153] 다른 구현예에서 발광 장치는 inverted 구조를 가질 수 있다. 여기서, 투명 기판 상에 배치된 캐소드가 금속 산화물 기반의 투명 전극 (예컨대, ITO, FTO)을 포함할 수 있고, 상기 애노드가 소정의 (예컨대, 비교적 높은) 일함수를 가진 금속 (Au, Ag)을 포함할 수 있다. 예를 들어, n형 금속 산화물 (ZnO) 등이 전자 보조층 (예컨대, 전자 수송층)으로서 상기 캐소드와 발광층 사이에 배치될 수 있다. 금속 애노드와 양자점 발광층 사이에는, 정공 보조층 (예컨대, TFB 및/또는 PVK를 포함한 정공 수송층 그리고/혹은 MoO₃ 또는 다른 p 형 금속 산화물을 포함한 정공 주입층)으로 배치될 수 있다. (참조: 도 4)
- [0154] 이하에서는 상기 발광 소자와 이를 포함하는 표시 장치에 대하여 도 5과 도 6을 참조하여 상세하게 설명한다. 도 5는 일 구현예에 따른 발광 소자의 단면도이고, 도 6은 일 구현예에 따른 표시 장치를 나타내는 단면도이다. 도 6에 도시한 표시 장치(200)의 구조는 구동 박막 트랜지스터와 발광 소자를 나타내어 설명하고 있으나, 표시 장치의 구조에는 스위칭 박막 트랜지스터, 신호선 등이 포함될 수 있다.
- [0155] 도 5를 참조하면, 비제한적인 일 구현예에 따른 발광 소자(100)는 제1 전극(160), 정공 보조층(172), 발광층(173), 전자 보조 (예컨대, 수송)층(174) 및 제2 전극(180)이 순서대로 적층된 구조이다. 후술할 도 6의 발광 소자층(170)은 도 5의 정공 보조층(172), 발광층(173) 및 전자 수송층(174)을 포함한다.
- [0156] 제1 전극(160)이 애노드(anode)일 경우에는 정공 주입이 용이하도록 높은 일 함수를 갖는 물질을 포함할 수 있다.
- [0157] 비제한적인 일 실시예에 따른 제1 전극(160)은 투명 전극으로, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 아연 주석 산화물(ZTO), 구리 인듐 산화물(CIO), 구리 아연 산화물(CZO), 갈륨 아연 산화물(GZO), 알루미늄 아연 산화물(AZO), 주석 산화물(SnO₂), 아연 산화물(ZnO) 또는 이들의 조합과 같은 도전성 산화물, 칼슘(Ca), 이테르븀(Yb), 알루미늄(Al), 은(Ag), 마그네슘(Mg)과 같은 금속, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등의 전도성 탄소, 또는 PEDOT:PSS와 같은 전도성 폴리머를 사용하여, 예컨대 얇은 두께로 형성될 수 있다.
- [0158] 또한, 제1 전극(160)은 이에 한정되지 않으며, 2층 이상의 적층 구조로 형성될 수도 있다.
- [0159] 정공 보조층(172)은 제1 전극(160)과 발광층(173) 사이에 위치할 수 있다. 이때 정공 보조층(172)은 제1 전극(160)으로부터 발광층(173)으로의 정공의 주입을 용이하게 하는 정공 주입층 및/또는 정공의 수송을 용이하게 하는 정공 수송층일 수 있다.

- [0160] 또한 상기 정공 보조층(172)는 전자의 이동을 저지하는 전자 차단층도 포함할 수 있다.
- [0161] 상기 정공 수송층 및/또는 정공 주입층은 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), 4,4'-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)페닐시클로헥산 (TAPC) 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0162] 한편 도 5에서는 정공 보조층(172)을 단일층으로 형성된 구조인 것으로 도시하였으나, 이에 한정되지 않고 정공 보조층(172)은 2층 이상이 적층된 복수층으로 형성될 수도 있다.
- [0163] 정공 보조층의 에너지 준위와 종래 기술의 양자점을 포함하는 발광층 간의 에너지 준위 배열이 부적절하여 (예컨대, 이들간의 갭이 너무 커서)정공 수송층으로부터 발광층으로의 발광층으로의 정공 주입이 원활하지 않을 수 있다. 그러나 상기 구성을 가지는 양자점을 사용하면 이러한 에너지 준위의 차이를 조절하여 정공 수송층으로부터 발광층으로 정공을 용이하게 주입할 수 있도록 한다.
- [0164] 이렇게 정공의 주입이 원활히 이루어질 경우, 발광층(173)에서 결합되는 전자와 정공 간의 밸런스가 개선될 수 있고, 발광 소자(100)의 안정성 및 발광 효율이 우수해질 수 있다.
- [0165] 다음, 정공 보조층(172) 위에 발광층(173)이 위치한다. 발광층(173)은 상기 양자점을 포함한다. 예를 들어, 발광층(173)은 청색, 녹색 또는 적색과 같은 기본색 또는 이들을 조합하는 색을 표시할 수 있다. 상기 발광층은 양자점을 용매에 분산시킨 분산액을 스핀 코팅, 잉크젯 또는 스프레이 코팅 등의 방법으로 도포한 후 건조하여 형성할 수 있다. 상기 발광층은 약 5 nm 이상, 예컨대, 약 10 nm 내지 100 nm, 예를 들어 약 10 nm 내지 약 50 nm 또는 약 15 nm 내지 약 30 nm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0166] 상기 발광층(173) 위에 전자 보조층(174)이 위치할 수 있다. 전자 보조층(174)은 제2 전극(180)과 발광층(173) 사이에 위치할 수 있다. 이때 전자 보조층(174)은 제2 전극(180)으로부터 발광층(173)으로의 전자의 주입을 용이하게 하는 전자 주입층 및/또는 전자의 수송을 용이하게 하는 전자 수송층일 수 있다.
- [0167] 또한 상기 전자 보조층(174)는 정공의 이동을 저지하는 정공 차단층도 포함할 수 있다.
- [0168] 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 및 이들의 조합에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0169] 상기 정공 차단층은 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.
- [0170] 도 5에서 전자 보조층(174)을 단일층으로 형성된 구조로 도시하였으나, 이에 한정되지 않고 전자 보조층(174)은 2층 이상이 적층된 복수층을 포함할 수 있다.
- [0171] 전자 보조층(174) 위에는 제2 전극(180)이 위치한다. 일 구현예에 따른 발광 소자는 제1 전극(160)이 애노드(anode)이고, 제2 전극(180)은 캐소드(cathode)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 제1 전극(160)이 캐소드이고, 제2 전극(180)이 애노드일 수 있다.
- [0172] 제2 전극(180) 역시 투명 전극으로, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 아연 주석 산화물(ZTO), 구리 인듐 산화물(CIO), 구리 아연 산화물(CZO), 갈륨 아연 산화물(GZO), 알루미늄 아연 산화물(AZO), 주석 산화물(SnO₂), 아연 산화물(ZnO) 또는 이들의 조합과 같은 도전성 산화물, 칼슘(Ca), 이테르븀(Yb), 알루미늄(Al), 은(Ag), 마그네슘(Mg)과 같은 금속 및 금속 합금, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등의 전도성 탄소 또는 PEDOT:PSS와 같은 전도성 폴리머를 사용하여 얇은 두께로 형성될 수 있다.

- [0173] 이하에서는 전술한 발광 소자를 포함하는 표시 장치에 대해 도 6을 참조하여 설명한다.
- [0174] 도 6을 참조하면, 기관(123) 위에 버퍼층(126)이 위치할 수 있다. 버퍼층(126)은 불순물의 침투를 방지하며, 기관(123) 표면을 평탄화할 수 있다.
- [0175] 버퍼층(126) 위에 반도체층(137)이 위치한다. 반도체층(137)은 다결정 규소막으로 형성된다.
- [0176] 반도체층(137)은 불순물이 도핑되지 않은 채널 영역(135), 채널 영역(135)의 양 옆으로 위치하는 소스 영역(134) 및 드레인 영역(136)을 포함하고, 소스 영역(134) 및 드레인 영역(136) 각각은 도핑될 수 있다. 여기서, 도핑되는 이온 불순물은 박막 트랜지스터의 종류에 따라 달라질 수 있다.
- [0177] 반도체층(137) 위에 게이트 절연막(127)이 위치하고, 게이트 절연막(127) 위에 게이트 전극(133)을 포함하는 게이트 배선이 위치한다. 이때 게이트 전극(133)은 반도체층(137)의 일부, 특히 채널 영역(135)과 중첩하도록 위치한다.
- [0178] 게이트 절연막(127) 및 게이트 전극(133) 위에 층간 절연막(128)이 위치한다. 게이트 절연막(127)과 층간 절연막(128)은 반도체층(137)의 소스 영역(134) 및 드레인 영역(136)과 중첩하는 제1 접촉 구멍(122a) 및 제2 접촉 구멍(122b)을 가진다.
- [0179] 층간 절연막(128) 위에 소스 전극(131) 및 드레인 전극(132)을 포함하는 데이터 배선이 위치한다.
- [0180] 소스 전극(131) 및 드레인 전극(132)은 각각 층간 절연막(128) 및 게이트 절연막(127)에 형성된 제1 접촉 구멍(122a) 및 제2 접촉 구멍(122b)을 통해 반도체층(137)의 소스 영역(134) 및 드레인 영역(136)과 전기적으로 연결된다.
- [0181] 전술한 반도체층(137), 게이트 전극(133), 소스 전극(131) 및 드레인 전극(132)은 박막 트랜지스터(130)를 이루며, 박막 트랜지스터(130)의 구성은 전술한 예에 한정되지 않고, 당해 기술 분야의 전문가가 용이하게 실시할 수 있는 공지된 구성으로 다양하게 변경 가능하다.
- [0182] 다음, 층간 절연막(128) 및 데이터 배선 위에 평탄화막(124)이 위치한다. 평탄화막(124)은 그 위에 위치하는 발광 소자의 발광 효율을 높이기 위해 단차를 없애는 역할을 한다.
- [0183] 평탄화막(124)은 드레인 전극(132)과 중첩하는 제3 접촉 구멍(122c)을 가질 수 있다.
- [0184] 여기에서, 일 실시예는 전술한 구조에 한정되는 것은 아니며, 경우에 따라 평탄화막(124)과 층간 절연막(128) 중 하나는 생략될 수도 있다.
- [0185] 다음, 평탄화막(124) 위에 발광 소자(100)에 포함되는 제1 전극(160)이 위치한다. 제1 전극(160)은 화소 전극일 수 있다. 제1 전극(160)은 평탄화막(124)의 제3 접촉 구멍(122c)을 통해 드레인 전극(132)과 연결된다.
- [0186] 평탄화막(124) 위에 제1 전극(160)과 중첩하는 개구부를 가지는 화소 정의막(125)이 위치한다. 화소 정의막(125)이 가지는 개구부마다 발광 소자층(170)이 위치할 수 있다. 즉, 화소 정의막(125)에 의해 각각의 발광 소자층(170)이 위치하는 화소 영역이 정의될 수 있다.
- [0187] 제1 전극(160) 위에 발광 소자층(170)이 위치한다. 발광 소자층(170)은 도 5를 참조하여 설명한 바와 같이 정공 보조층(172), 발광층(173) 및 전자 보조층(174)을 포함할 수 있으며, 전술한 구성요소와 동일한 바, 이하에서는 설명을 생략한다.
- [0188] 그리고, 발광 소자층(170) 위에 제2 전극(180)이 위치한다. 제2 전극(180)은 공통 전극일 수 있다. 이러한 제1 전극(160), 발광 소자층(170) 및 제2 전극(180)은 발광 소자(100)를 이룬다.
- [0189] 제1 전극(160) 및 제2 전극(180)은 각각 투명한 도전성 물질로 형성되거나 반투과형 또는 반사형 도전성 물질로 형성될 수 있다. 제1 전극(160) 및 제2 전극(180)을 형성하는 물질의 종류에 따라, 표시 장치는 전면 발광형, 배면 발광형 또는 양면 발광형이 될 수 있다.
- [0190] 제2 전극(180) 위에 제2 전극(180)을 보호하는 덮개막(190)이 위치한다.
- [0191] 그리고, 덮개막(190) 위에 박막 봉지층(121)이 위치한다. 박막 봉지층(121)은 기관(123) 위에 위치하는 발광 소자(100)와 회로부(미도시)를 외부로부터 밀봉시켜 보호한다.
- [0192] 박막 봉지층(121)은 서로 하나씩 교대로 적층되는 유기 봉지막(121a, 121c)과 무기 봉지막(121b, 121d)을 포함한다. 도 2에서는 일례로 2개의 유기 봉지막(121a, 121c)과 2개의 무기 봉지막(121b, 121d)이 하나씩 교대로 적

층되어 박막 봉지층(121)을 구성하는 경우를 도시하였으나, 이에 한정되지 않으며, 박막 봉지층(121)의 구조는 필요에 따라 다양하게 변형 가능하다.

[0193] 이하 실시예를 통하여 상술한 구현예의 소자를 더 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0194] **실시예**

[0195] 분석 방법

[0196] [1] Photoluminescence 분석

[0197] Hitachi F-7000 스펙트로미터를 이용하여 조사 파장 458 nm에서 (red QD의 경우, 532 nm 에서) 제조된 양자점의 광발광(photoluminescence: PL) 스펙트럼을 얻는다.

[0198] [2] 양자점의 양자 효율(Quantum Yield)

[0199] 양자 효율은 샘플로부터 광 발광으로서 방출된 광자의 개수를 샘플에 의해 흡수된 광자의 개수로 나눈 것이다. 양자점 분산액에 대하여 HAMAMATSU-Quantaurus-QY, C11347 (제조사: 하마마츠 주식회사)를 사용하여 양자 효율은 측정한다.

[0200] [3] 열중량 분석

[0201] 열중량 분석기 (TA Q5000 (Q5000IR) TA instruments 사 제조) 를 이용하여 양자점의 열중량 분석을 수행한다.

[0202] [4] XPS 분석

[0203] Physical Electronics 의 Quantum 2000기기를 사용하여 가속전압:0.5~15keV, 300W, 최소분석영역: 200 um x 200 um, Sputter rate: 0.1nm/min. 의 조건으로 XPS 원소 분석을 수행한다

[0204] [5] Electroluminescence 분석

[0205] a current-voltage (IV) tester 2635B manufactured by Keithley Co., Ltd. 및 CS-2000A of Konica Minolta Co., Ltd 를 사용하여 전계 발광 스펙트럼을 얻는다.

[0206] [6] Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

[0207] Agilent 7890A GC system manufactured by Agilent Technologies Co. Ltd 를 사용하여 가스크로마토그래피 질량 분광 분석을 수행한다.

[0208] [양자점 제조]

[0209] **참조예 1:**

[0210] **[1] InP 코어의 제조**

[0211] 인듐 아세테이트(indium acetate) 0.4 mmol, 팔미트산(palmitic acid) 1.2 mmol 및 트리옥틸아민(trioctylamine) 10 mL를 반응기에 넣고 진공 하에 120℃로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소로 전환한다. 280℃로 가열한 후, 트리스(트리메틸실릴)포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine, TMS3P) 0.2 mmol 용액을 신속히 주입하고, 소정의 시간동안 반응을 진행한다. 최종 용액을 상온(24 ℃)으로 신속하게 식힌 다음 아세톤을 넣어 침전을 잡고 원심 분리하여 얻은 침전물을 톨루엔에 분산시킨다.

[0213] **[2] 적색광 발광의 InP/ZnSeS 코어/셸 양자점 제조**

[0214] 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.9 mmol, 올레산(oleic acid) 1.8 mmol 및 트리옥틸아민(trioctylamine) 10 mL를 반응기에 넣고 120℃에서 10분간 진공 처리한다. 질소로 반응 플라스크 안을 치환한 후 280℃로 승온한다. 위에서 제조한 InP 코어의 톨루엔 분산액(OD=optical density of 1st excitonic absorption, OD=0.45)을 신속히 넣고, Se/TOP 0.6 mmol와 S/TOP 2.0 mmol을 넣고 120분 반응시켜 반응 용액(Crude)을 얻는다. 반응 종료 후, 상온(24 ℃)으로 신속하게 식힌 반응 용액에 에탄올을 넣어 침전을 형성하고, 이를 원심 분리에 의해 분리하여 톨루엔 또는 클로로포름에 재분산시킨다. 제조된 InP/ZnSeS 양자점의 PL 발광 중심 피크는 630 nm 이고 PL QY는 60% 임을 확인한다.

[0216] **참조예 2:**

[0217] **[1] InZnP 코어의 제조**

[0218] 인듐 아세테이트(indium acetate) 0.6 mmol, 팔미트산(palmitic acid) 1.8 mmol, 아연 올레이트(zinc oleate) 0.3 mmol 및 트리옥틸아민(trioctylamine) 10 mL를 반응기에 넣고 진공 하에 120℃로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소로 전환한다. 280℃로 가열한 후, 트리스(트리메틸실릴)포스핀(tris(trimethylsilyl)phosphine, TMS3P) 0.3 mmol 용액을 신속히 주입하고, 반응시켜 반응 용액을 얻는다. 상온(24 ℃)으로 신속하게 식힌 반응 용액에 아세톤을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전물을 톨루엔에 분산시킨다.

[0219] **[2] 녹색광 발광의 InZnP/ZnSeS 코어/셸 양자점 제조**

[0220] 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.9 mmol, 올레산(oleic acid) 1.8 mmol 및 트리옥틸아민(trioctylamine) 10 mL를 반응기에 넣고 120℃에서 10분간 진공 처리한다. 질소로 반응 플라스크 안을 치환한 후 280℃로 승온한다. 위에서 제조한 InZnP 코어의 톨루엔 분산액(OD=optical density of 1st excitonic absorption, OD=0.45)을 신속히 넣고, Se/TOP 0.6 mmol와 S/TOP 2.0 mmol을 넣고 120분 반응시켜 반응 용액(Crude)을 얻는다. 반응 종료 후, 상온(24 ℃)으로 신속하게 식힌 반응 용액에 에탄올을 넣어 침전을 형성하고, 이를 원심 분리에 의해 분리하여 톨루엔 또는 클로로포름에 재분산시킨다. 제조된 InZnP/ZnSeS 양자점의 PL 발광 중심 피크는 530 nm 이고 PL QY 는 60% 임을 확인한다.

[0222] **참조예 3:**

[0223] **[1] ZnSe 기반의 코어의 제조**

[0224] 셀레늄을 트리옥틸포스핀 (TOP)에 분산시켜 2M 의 Se/TOP stock solution 을 얻는다. 400 mL의 반응 플라스크 내에 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.125 mmol 및 팔미트산 (palmitic acid) 0.25 mmol를 포함하는 트리옥틸아민 용액을 준비한다. 상기 용액을 진공 하에 120도씨로 가열한다. 1시간 후 반응기 내 분위기를 질소로 전환한다.

[0225] 300도씨로 가열한 후 위에서 준비한 Se/TOP stock solution 을 신속히 주입하고 1시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 반응액을 상온으로 식히고 아세톤을 넣고 원심 분리하여 얻은 침전물을 톨루엔에 분산시킨다.

[0226] **[2] 청색광 발광의 ZnSe 계 코어/ZnSeS 셸 (이하, ZnSe/ZnSeS) 양자점 제조**

[0227] 아연 아세테이트(zinc acetate) 0.9 mmol, 올레산(oleic acid) 1.8 mmol 및 트리옥틸아민(trioctylamine) 10 mL를 반응기에 넣고 120℃에서 10분간 진공 처리한다. 질소로 반응 플라스크 안을 치환한 후 280℃로 승온한다. 위에서 제조한 ZnSe 코어의 톨루엔 분산액(OD=optical density of 1st excitonic absorption, OD=0.45)을 10초 이내에 넣고, Se/TOP 0.6 mmol와 S/TOP 2.0 mmol을 넣고 120분 반응시켜 반응 용액(Crude)을 얻는다. 반응 종료 후, 상온(24 ℃)으로 신속하게 식힌 반응 용액에 에탄올을 넣어 침전을 형성하고, 이를 원심 분리에 의해 분리하여 시클로헥산에 재분산시켜 ZnSe/ZnSeS 양자점을 제조한다. 제조된 양자점의 PL 발광 중심 피크는 대략 450 nm 이고 PL QY 는 60% 임을 확인한다.

[0229] **제조 실시예 1: ZA-DDT 치환 RQD 및 GQD 합성 및 특성 분석**

[0230] [1] 참조예 1에서 얻은 InP/ZnSeS 적색 발광 양자점 (RQD) 분산액 또는 참조예 2에서 얻은 InZnP/ZnSeS 녹색 발광 양자점 (GQD) 분산액 100g (양자점 함량: 1.5 그램) 에 아연 아크릴레이트 (ZA) 0.2 g과 도데칸티올(DDT) 1.4 g을 첨가하여 반응 용액을 얻는다. 얻어진 반응 용액은 40 ℃에서 30분간 교반한다.

[0231] 교반 후, 상기 반응용액에 비용매를 추가하여 양자점을 침전시킨 후, 원심분리하여 아연 아크릴레이트 및 도데칸티올이 표면 교환된 양자점 (이하, ZA-DDT RQD 및 ZA-DDT GQD) 을 얻는다. 얻어진 ZA-DDT RQD 및 ZA-DDT GQD 는 각각 클로로포름에 재분산시킨다.

[0232] [2] 얻어진 ZA-DDT RQD 및 ZA-DDT GQD 에 대하여 열중량 분석 및 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) 를 수행한다. 그 결과, 합성된 양자점의 원래 표면 리간드인 올레산의 대부분이 아연 아크릴레이트 및 도데

칸티올로 치환되었음을 확인한다.

[0234] **제조 실시예 2: ZnCl-OT 치환 RQD 및 GQD 합성 및 특성 분석**

[0235] [1] 아연아크릴레이트 대신 염화아연($ZnCl_2$, 이하 $ZnCl$), DDT 대신 옥탄티올(OT)을 사용하는 것을 제외하고는 제조 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 치환 반응을 수행하여 염화아연 및 OT 가 표면치환된 양자점(이하, $ZnCl$ -OT RQD 및 $ZnCl$ -OT GQD)을 얻는다. 얻어진 표면 교환된 양자점은 클로로포름에 재분산시킨다.

[0236] [2] 얻어진 $ZnCl$ -OT RQD 및 $ZnCl$ -OT GQD 에 대하여 열중량 분석 및 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) 를 수행한다. 그 결과, 염화아연 및 옥탄티올로 표면 치환되었음을 확인한다.

[0238] **제조 실시예 3: ZA-DDT 치환 BQD 합성 및 특성 분석**

[0239] [1] 참조예 3에서 얻은 $ZnSe/ZnSeS$ BQD 분산액 100g (양자점 함량: 1.5 그램) 에 아연 아크릴레이트 (ZA) 0.2 g과 도데칸티올(DDT) 1.4 g을 첨가하여 반응 용액을 얻는다. 얻어진 반응 용액은 40 °C에서 30분간 교반한다.

[0240] 교반 후, 상기 반응용액에 비용매를 부가하여 양자점을 침전시킨 후, 원심분리하여 아연 아크릴레이트 및 도데칸티올이 표면 교환된 양자점 (이하, ZA-DDT BQD) 을 얻는다. 얻어진 ZA-DDT BQD 는 각각 클로로포름에 재분산시킨다.

[0241] [2] 얻어진 ZA-DDT BQD 에 대하여 열중량 분석 및 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) 를 수행한다. 그 결과, 아연 아크릴레이트 및 도데칸티올로 표면 치환되었음을 확인한다.

[0243] **제조 실시예 4: $ZnCl$ + OT 치환 BQD**

[0244] [1] 아연아크릴레이트 대신 염화아연($ZnCl_2$, 이하 $ZnCl$), DDT 대신 옥탄티올(OT)을 사용하는 것을 제외하고는 제조 실시예 3과 동일한 방법으로 염화아연 및 OT 가 표면치환된 양자점(이하, $ZnCl$ -OT BQD)을 얻는다. 얻어진 표면 교환된 양자점은 클로로포름에 재분산시킨다.

[0245] [2] 얻어진 $ZnCl$ -OT BQD 에 대하여 열중량 분석 및 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) 를 수행한다. 그 결과, 양자점 표면의 리간드 즉, 올레산이 염화아연 및 옥탄티올로 표면 치환되었음을 확인한다.

[0247] **제조 실시예 5-1: $ZnCl$ -DDT 치환 BQD-1**

[0248] [1] 아연아크릴레이트 대신 염화아연($ZnCl$)을 사용하고 제외하고는 제조 실시예 3과 동일한 방법으로 염화아연 및 DDT 가 표면치환된 양자점(이하, $ZnCl$ -DDT BQD-1)을 얻는다. 얻어진 표면 교환된 양자점은 클로로포름에 재분산시킨다.

[0249] [2] 얻어진 $ZnCl$ -DDT BQD-1 에 대하여 열중량 분석 및 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) 를 수행한다. 그 결과, 양자점 표면의 리간드 즉, 올레산이 염화아연 및 도데칸티올로 표면 치환되었음을 확인한다.

[0251] **제조 실시예 5-2: $ZnCl$ -DDT 치환 BQD-2**

[0252] [1] 아연아크릴레이트 대신 염화아연($ZnCl_2$)을 사용하고, 표면 치환 공정을 2회 수행하는 것을 제외하고는 제조 실시예 3과 동일한 방법으로 염화아연 및 DDT 가 표면 치환된 양자점(이하, $ZnCl$ -DDT BQD-2)을 얻는다. 얻어진 표면 교환된 양자점은 클로로포름에 재분산시킨다.

[0253] [2] 얻어진 $ZnCl$ -DDT BQD-2 에 대하여 열중량 분석 및 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) 를 수행한다. 그 결과, 양자점 표면의 리간드 즉, 올레산이 염화아연 및 도데칸티올로 표면 치환되었음을 확인한다.

[0254] [3] 제조된 양자점 ($ZnCl$ -DDT BQD-2) 의 PLQY를 측정한 결과 90% 임을 확인한다.

[0256] **제조 비교예 1: DDT 치환 RQD**

[0257] 참조예 1에서 얻은 InP/ZnSeS 분산액 100g에 도데칸티올 2 g을 첨가하여 반응 용액을 얻는다. 얻어진 반응 용액은 40 °C에서 30분간 교반한다.

[0258] 교반 후, 상기 반응용액에 비용매를 부가하여 양자점을 침전시킨 후, 원심분리하여 도데칸티올로 표면 교환된 양자점 (이하, DDT RQD) 을 얻는다. 얻어진 DDT RQD 는 각각 클로로포름에 재분산시킨다.

[0259] **제조 비교예 2: DDT 치환 BQD**

[0260] 참조예 3에서 얻은 ZnSe/ZnSeS 분산액 100g에 도데칸티올 2 g을 첨가하여 반응 용액을 얻는 것을 제외하고는, 제조 비교예 1과 동일한 방식으로 도데칸티올로 표면 교환된 양자점 (이하, DDT BQD) 을 얻는다. 얻어진 DDT BQD 는 각각 클로로포름에 재분산시킨다.

[0261] **제조 비교예 3: OT 치환 BQD**

[0262] 참조예 3에서 얻은 ZnSe/ZnSeS 분산액 100g에 옥탄티올 2 g을 첨가하여 반응 용액을 얻는 것을 제외하고는, 제조 비교예 1과 동일한 방식으로 옥탄티올로 표면 교환된 양자점 (이하, OT BQD) 을 얻는다. 얻어진 OT BQD 는 각각 클로로포름에 재분산시킨다.

[0264] **실험예 1: 시클로헥산 내 분산 시 안정성 I**

[0265] 참조예 1의 양자점 및 제조 실시예 1에서 얻은 표면 치환된 양자점을 분리하여 각각 시클로헥산에 분산시켜 양자점 분산액 A 및 양자점 분산액 B를 준비한다.

[0266] 참조예 1의 양자점 클로로포름 분산액 (crude 용액)의 PL 양자 수율(PLQY)에 대하여, 양자점 분산액 A (OA-RQD 함유) 와 양자점 분산액 B (ZA-DDT RQD 함유) 의 PLQY 의 상대적 비율을 측정하고 이를 도 7에 나타낸다. 도 7의 결과로부터 표면 치환된 양자점을 포함한 양자점 분산액 B는, crude 용액 및 양자점 분산액 A에 비해 각각 24% 및 28% 더 높아진 양자 효율을 나타낼 수 있음을 확인한다.

[0268] **실험예 2: 시클로헥산 내 분산 시 안정성 II**

[0269] 참조예 3의 양자점과 제조 실시예 5-1의 표면 처리된 양자점을 시클로헥산에 분산시킨 분산액을 준비한다. 준비된 분산액을 실온에서 공기 중에 방치하면서, 양자 수율의 변화를 관찰한다. 그 결과를 도 8에 나타낸다. 도 8의 결과로부터, 실시예의 표면 교환된 양자점은 향상된 안정성을 가질 수 있음을 확인한다.

[0271] **실험예 3: XPS 분석**

[0272] 참조예 3의 양자점, 제조 실시예 4의 양자점, 및 비교예 3의 양자점에 대하여 XPS 분석을 수행하고 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0273]

	S2p	C12p	Zn2p3
OA 참조예 3	5.35	-	11.85
OT 비교예 3	6.38	-	11.03
ZnCl2_P_OT 제조 실시예 4	7.97	2.9	14.94

[0274] 표 1의 결과로부터, 염화 아연 및 옥탄티올의 치환에 의해 양자점에서 아연, 황, 및 염소의 비율이 증가함을 확인한다.

[0276] **실험예 4: TGA 분석**

- [0277] 참조예 3의 양자점 및 제조 실시예 5-1의 양자점에 대하여 열중량 분석을 수행하고 그 결과를 도 9 및 도 10에 나타낸다.
- [0278] 도 9 및 도 10의 결과로부터, 표면 리간드가 올레산으로부터 염화 아연 및 도데칸티올로 치환되며, 이에 따라 유기물 함량이 변화할 수 있음을 확인한다. 제조 실시예 5-1의 양자점은, 400도씨 이상의 온도에서 올레산의 분해로 인한 피크가 현저히 감소하고, 300-350도씨에서 티올 등의 분해로 인한 피크가 현저해 증가함을 확인한다. 이러한 결과는, 제조 실시예 5-1의 양자점에 포함된 올레산의 함량이 양자점 총 중량에 대하여 1 중량% 이하임을 시사할 수 있다.
- [0280] **[발광 소자 제작]**
- [0281] **비교예 1:**
- [0282] 참조예 1에서 제조한 양자점 (OA-RQD)을 사용하여 발광 소자를 제작한다. 기판 상에 ITO (캐소드)를 증착하고, 그 위에 전자 수송층으로 ZnO층을 형성한다. 발광층은 참조예 1에서 얻은 양자점 용액을 스핀코팅 방법으로 도포하여 15 nm의 두께로 형성한다.
- [0283] 상기 발광층 상에 정공 수송층 및 정공 주입층으로서, TFB 층 및 PEDOT:PSS 층을 스핀코팅 방법으로 도포하여 각각 형성한다. 형성된 PEDOT:PSS 층 상에 Ag 전극을 증착하여 발광 소자를 얻는다.
- [0285] **비교예 2:**
- [0286] 참조예 1에서 제조한 양자점 (OA-RQD) 대신, 제조 비교예 1에서 제조된 양자점 (DDT RQD)을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.
- [0288] **실시예 1:**
- [0289] 참조예 1에서 제조한 양자점 (OA-RQD) 대신, 제조 실시예 1에서 제조된 양자점 (ZA-DDT RQD)을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.
- [0291] **비교예 3:** ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD layer /ET204:Liq; Liq/Al
- [0292] 참조예 3에서 제조한 양자점 (OA-BQD)을 사용하여 발광 소자를 제작한다. 기판 상에 ITO (애노드)를 증착하고, 그 위에 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층 (HTL)로서 PEDOT:PSS 층 및 TFB 층을 습식코팅 방법에 의해 형성한다. 발광층은 실시예 5에서 얻은 양자점 용액을 스핀코팅 방법으로 도포하여 15 nm의 두께로 형성한다.
- [0293] 상기 발광층 상에 전자 수송층으로 ET204 (8-(4-(4,6-di(naphthalen-2-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)quinolone):Liq 층 및 Liq 층을 증착 방법으로 형성한다. 형성된 전자 수송층 상에 Al 전극(캐소드)을 증착한다.
- [0295] **실시예 2:**
- [0296] 참조예 3에서 제조한 양자점 (OA-BQD) 대신, 제조 실시예 5-1에서 제조된 양자점 (ZnCl-DDT BQD-1)을 사용한 것을 제외하고 비교예 3과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.
- [0298] **실시예 3:**
- [0299] 참조예 3에서 제조한 양자점 (OA-BQD) 대신, 제조 실시예 5-2에서 제조된 양자점 (ZnCl-DDT BQD-2)을 사용한 것을 제외하고 비교예 3과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.

- [0301] **실시예 4:**
- [0302] 참조예 3에서 제조한 양자점 (OA-BQD) 대신, 제조 실시예 4에서 제조된 양자점 (ZnCl-OT BQD)을 사용한 것을 제외하고 비교예 3과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.
- [0304] **실시예 5:**
- [0305] 참조예 3에서 제조한 양자점 (OA-BQD) 대신, 제조 실시예 1에서 제조된 양자점 (ZA-DDT BQD)을 사용한 것을 제외하고 비교예 3과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.
- [0307] **비교예 4:**
- [0308] 참조예 3에서 제조한 양자점 (OA-BQD) 대신, 제조 비교예 2에서 제조된 양자점 (DDT BQD)을 사용한 것을 제외하고 비교예 3과 동일한 방법으로 발광 소자를 제작한다.
- [0310] **참조예 4: hole only device (HOD)**
- [0311] HOD (ITO/PEDOT:PSS/QD발광층/ PEDOT:PSS/Ag)를 하기 방법으로 제작한다. ITO pattern된 기판을 자외선-오존 (UVO) 표면 처리를 한다. PEDOT:PSS 층을 40nm가량의 두께로 스핀 코팅하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 양자점 분산액을 35~40nm 두께로 스핀코팅하여 발광층을 형성하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 정공 수송층으로서, PEDOT:PSS 층을 40 nm 의 두께로 스핀코팅하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 마스크 하에서 은 (Ag)을 열증착하여 전극을 형성한다. 밀봉 수지/유리를 이용하여 소자를 밀봉한다.
- [0313] **참조예 5: electron only device (EOD)**
- [0314] EOD (ITO/ZnO/QD 발광층/ET204:Liq/Ag) 를 하기 방법으로 제작한다. ITO pattern된 기판을 UVO 표면 처리를 한다. ZnO 층 (전자 수송층)을 40nm가량의 두께로 스핀 코팅한다. 양자점 분산액을 35~40nm 두께로 스핀코팅하여 발광층을 형성하고 열처리하여 잔존 유기물 제거한다. 상기 발광층 상에 전자 수송층으로서, ET204:Liq 층을 40 nm 의 두께로 증착 형성한다. 마스크 하에서 은(Ag)을 상기 ET204:Liq 층 상에 열증착하여 전극을 형성한다. 밀봉 수지/유리를 이용하여 소자를 밀봉한다.
- [0315] **[발광 소자 의 물성 평가]**
- [0316] **실험예 5:**
- [0317] 비교예 1, 비교예 2, 및 실시예 1에서 제조한 발광 소자를 전압(0~7V)을 인가하면서 소자의 발광 물성 (전류 효율 및 전류-전압 특성)을 측정한다. 그 결과를 도 11 및 도 12에 나타낸다.
- [0318] 도 11로부터, 실시예 1의 발광 소자는 비교예 1 및 비교예 2의 소자에 비해 현저히 향상된 전류 밀도를 나타낼 수 있음을 확인한다. 도 12로부터 실시예 1의 발광 소자는 비교예 1 의 소자에 비해 현저히 낮아진 turn on 전압을 가질 수 있음을 확인한다.
- [0320] **실험예 6:**
- [0321] 비교예 3 및 실시예 3에서 제조한 발광 소자를 전압(0~7V)을 가하면서 발광물성 (max EQE, EQE at 100 nit, V (at 5mVA), 최대 휘도) 을 측정한다. 측정 결과를 표 2에 정리한다.

표 2

구분	용액PL QY	EQE(Max.)	EQE (100nit)	V(at 5mA)	Max.휘도
비교예 3	60%	1.1%	0.8%	4.8	약1000nits
실시예 3	90%	6.0%	6.0%	3.7	약2000nits

- [0323] nit: Cd/m²
- [0324] 표 2의 결과로부터, 실시예 3의 소자는 표면 교환되지 않은 양자점을 포함하는 비교예 3의 발광 소자에 비해 현저히 향상된 전계 발광물성을 나타낼 수 있음을 확인한다.
- [0326] **실험예 7:**
- [0327] 참조예 1에서 제조한 양자점 (InP/ZnSeS RQD), 제조 비교예 1에서 제조한 양자점 (DDT-RQD), 및 제조 실시예 1에서 제조한 양자점 (ZA-DDT RQD)을 각각 사용하여 참조예 4에 기재된 방법에 따라 HOD를 제작한다. 제조된 HOD들에 대하여 5V의 전압을 인가하면서 전류 밀도를 측정하고 그 결과를 도 13에 나타낸다. 도 13의 결과로부터, 제조 실시예 1의 표면 처리된 양자점은 현저히 향상된 hole transport 특성을 나타낼 수 있음을 확인한다.
- [0328] **실험예 8:**
- [0329] [1] 참조예 3에서 제조한 양자점 (ZnSe/ZnSeS BQD), 및 제조 실시예 5-1에서 제조한 양자점 (ZnCl-DDT BQD-1)을 각각 사용하여 참조예 4에 기재된 방법에 따라 HOD를 제작한다.
- [0330] 제조된 HOD들에 대하여 5V의 전압을 인가하면서 전류 밀도를 측정하고 그 결과를 도 14에 나타낸다. 도 14의 결과로부터, 제조 실시예 5-1의 표면 처리된 양자점은 현저히 증가된 hole transport 특성을 가짐을 확인한다.
- [0331] [2] 참조예 3에서 제조한 양자점 (ZnSe/ZnSeS BQD), 및 제조 실시예 5-1에서 제조한 양자점 (ZnCl-DDT BQD-1)을 각각 사용하여 참조예 5에 기재된 방법에 따라 EOD를 제작한다.
- [0332] 제조된 EOD들에 대하여 5V의 전압을 인가하면서 전류 밀도를 측정하고 그 결과를 도 15에 나타낸다. 도 15의 결과로부터, 제조 실시예 5-1의 표면 처리된 양자점은 현저히 감소된 electron transfer 특성을 가짐을 확인한다.
- [0333] [3] HT 및 ET에 대한 상기 결과는, 제조 실시예 5-1에서 제조한 표면 교환된 양자점은 전계 발광 소자에서 전자-정공 밸런스 향상에 기여할 수 있음을 시사한다.
- [0334] **실험예 9:**
- [0335] 참조예 3의 QD (OA-BQD)를 포함한 비교예 3의 소자 및 제조실시예 5-1의 QD (ZnCl-DDT BQD-1)을 포함한 실시예 2의 소자를 소정의 전류 밀도에서 구동시켜 전계 발광 스펙트럼을 얻는다. 그 결과를 도 16에 나타낸다. 도 16의 결과로부터, 비교예 3의 소자는 정공수송층(TFB)과 양자점의 계면에서 발생하는 전자-정공 재결합에 의한 발광이 있는 반면, 실시예 2의 소자는 정공수송층(TFB)과 양자점의 계면에서 발생하는 전자-정공 재결합에 의한 발광 현상이 없음을 확인한다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 리간드 치환에 의해 전자 및 정공의 재결합 위치가 양자점 내부로 이동하여 양자점 발광만 일어나는 것으로 생각된다.
- [0337] **실험예 10: 소자 수명 평가**
- [0338] 소자의 수명 평가(lifetime evaluation)을 비교예 3 및 실시예 2의 소자들에 대하여 하기 방식으로 수행한다. 소자를 압조건 하의 지그(jig) 내에 위치시키고 100 nit의 초기 휘도를 달성할 수 있는 정전류를, 포토다이오드 및 IV 테스터가 장착된 상기 소자에 인가한다. 상기 포토다이오드 및 IV 테스터를 사용하여, 시간 경과에 따른 소자의 휘도(즉, 광전류) 및 전압에서의 변화를 관찰하고 그 결과를 도 17 및 도 18에 각각 나타낸다.
- [0339] 도 17 및 도 18의 결과는, 실시예 2의 소자가 비교예 3의 소자에 비해 향상된 안정성을 나타낼 수 있음을 확인한다.
- [0341] **실험예 11: HOMO level 측정**
- [0342] [1] 제조 실시예 4의 양자점 (ZnCl-OT BQD)과 제조 비교예 3의 양자점 (OT-BQD)에 대하여 대기압 photoelectron spectrometer AC3 (manufactured by Riken Keiki Co., Ltd.)를 이용하여 HOMO level을 측정한다. 그 결과, 제조 실시예 4의 양자점 (ZnCl-OT BQD)의 HOMO level은 5.7 eV 이상을 나타내는 반면, 제조 비

교예 3의 경우 5.3 eV를 나타냄을 확인한다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니지만, 실시예의 소자에서 양자점이 조절된 HOMO level 을 가지게 됨에 따라 injection 효율이 향상될 수 있으며, 이는 소자의 EL 물성 향상으로 이어질 수 있다고 생각한다.

[0344] [2] 제조 실시예 5-1의 양자점 (ZnCl-DDT BQD-1) 과 참조예 3의 양자점 (OA-BQD)에 대하여 대기압 photoelectron spectrometer AC3 (manufactured by Riken Keiki Co., Ltd.)를 이용하여 HOMO 를 측정한다. 그 결과, 제조 실시예 5-1의 양자점 (ZnCl-DDT BQD-1) 의 HOMO는 5.9 eV 이상을 나타내는 반면, 참조예 3의 양자점 (OA-BQD)의 경우 약 5.4 eV를 나타냄을 확인한다.

[0346] 실험예 12: 소자의 전계 발광 물성 평가

[0347] 비교예 4, 실시예 2, 및 실시예 4에서 제조한 발광 소자를 전압(0~7V)을 가하면서 발광물성 (max EQE, EQE at 100 nit, V (at 5mVA), 최대 휘도) 을 측정한다. 비교예 4의 발광 소자의 전계 발광 물성에 대한 실시예 2 및 실시예 4의 발광 소자의 전계 발광 물성의 상대적 비율을 표 3에 정리한다.

표 3

구분	표면 리간드	Max. EQE 상대 비율 (%)	V @ 5mA의 상대 비율(%)	휘도 @ 5mA 의 상대 비율(%)
비교예 4	DDT only	100%	100%	100%
실시예 2	ZnCl2 + DDT 1회 표면 치환	254%	78%	462%
실시예 5	ZA + DDT	95%	80%	168%

[0349] 표 3의 결과로부터 실시예의 발광소자는 비교예의 소자에 비해 향상된 전계 발광 물성을 나타낼 수 있음을 확인한다.

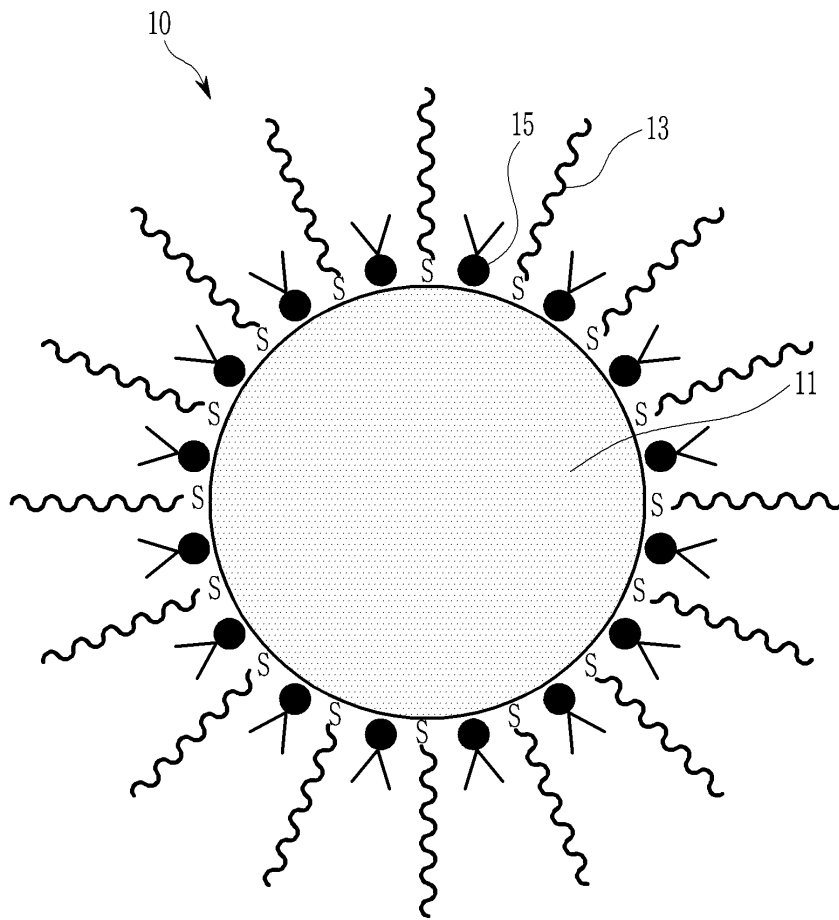
[0350] 이상에서 발명의 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

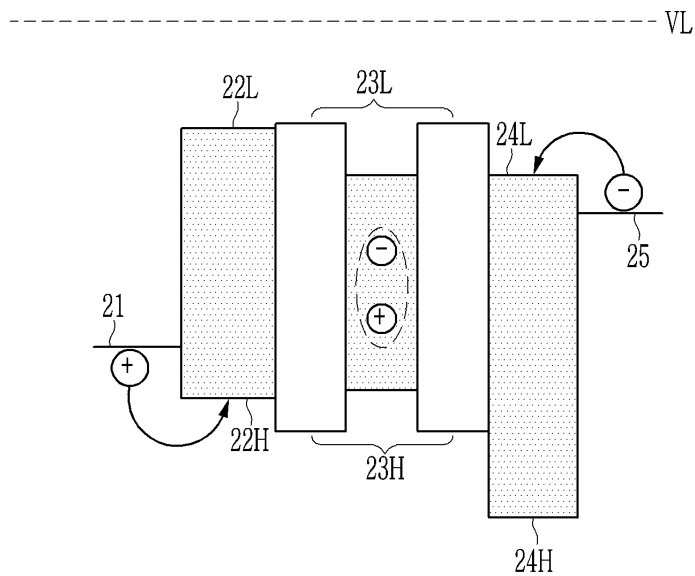
[0351] 10: 양자점 11: 반도체 나노결정
13: 티올계 유기 리간드 또는 이의 염 15: 다가 금속 화합물
100: 발광 소자 123: 기판
200: 표시 장치 130: 박막 트랜지스터
160: 제1 전극 172: 정공 보조층
173: 발광층 174: 전자 보조층
180: 제2 전극

도면

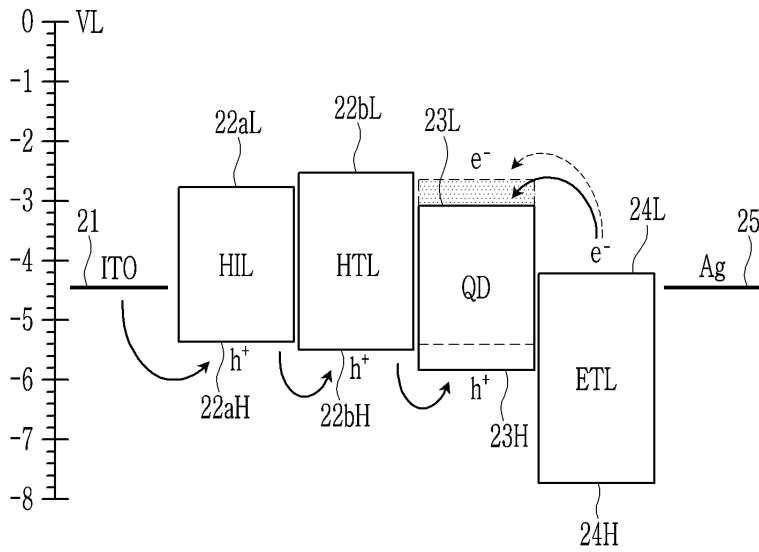
도면1



도면2a



도면2b



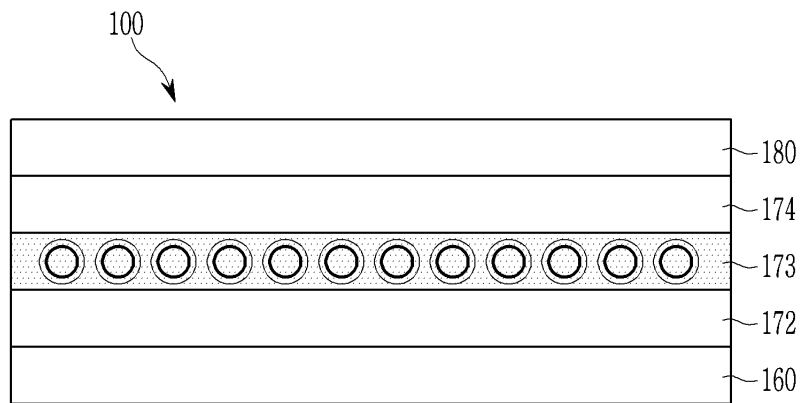
도면3

캐소드 (e.g., Al 등)
전자 보조층 (e.g., ETL)
양자점 발광층
정공 보조층 (e.g., HTL)
투명 전극(e.g., ITO) 애노드
투명기판

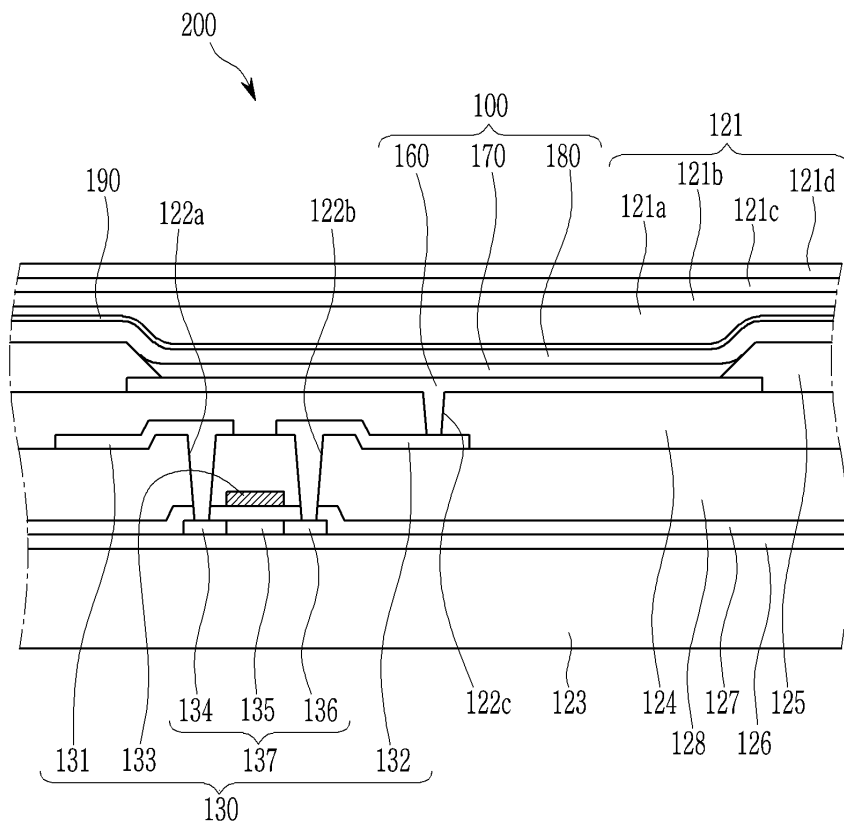
도면4

애노드 (e.g., Ag 등)
정공 보조층 (e.g., HTL)
양자점 발광층
전자 보조층 (e.g., ETL)
투명 전극(e.g., ITO) 캐소드
투명기판

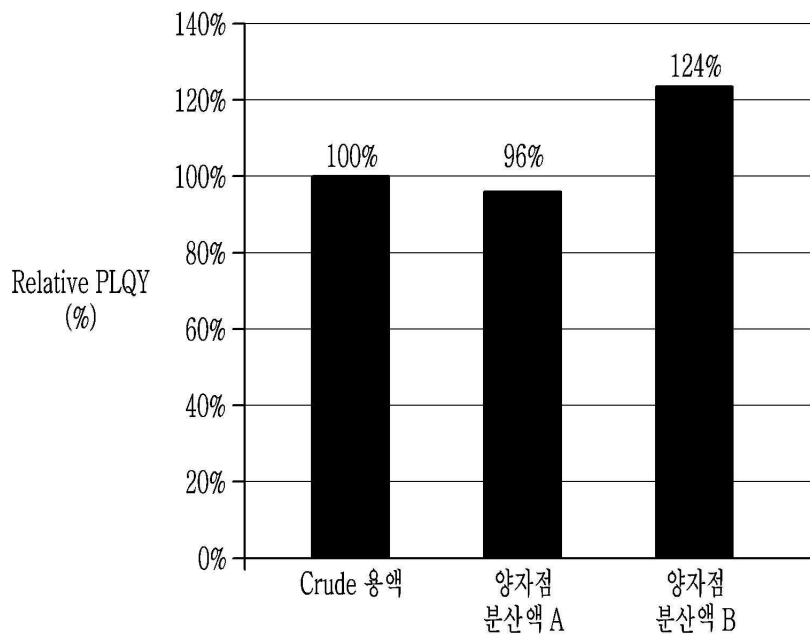
도면5



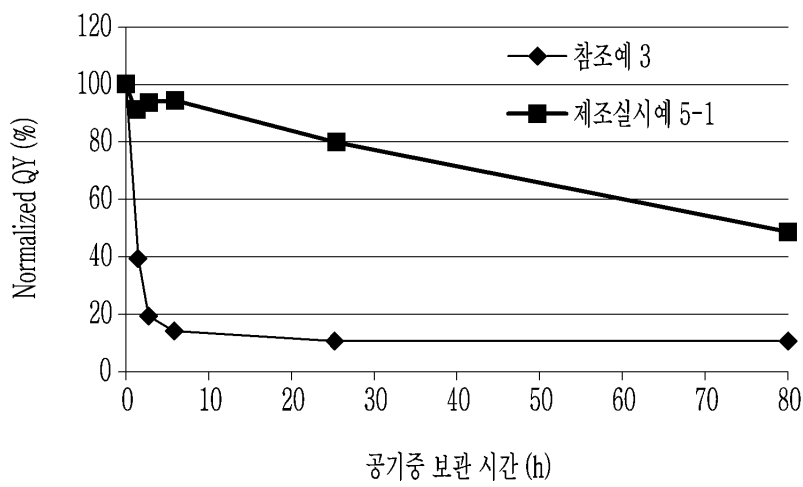
도면6



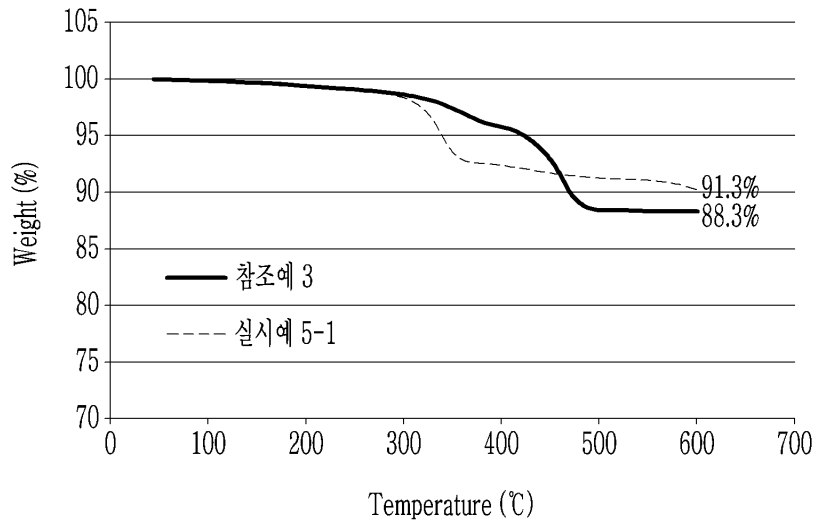
도면7



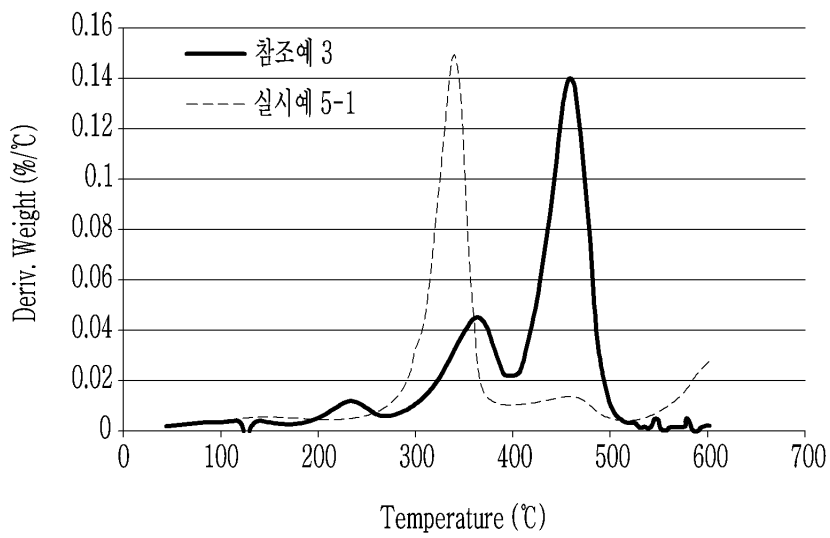
도면8



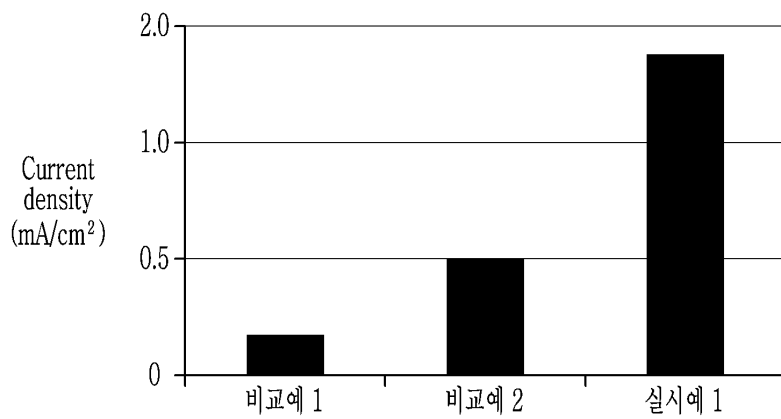
도면9



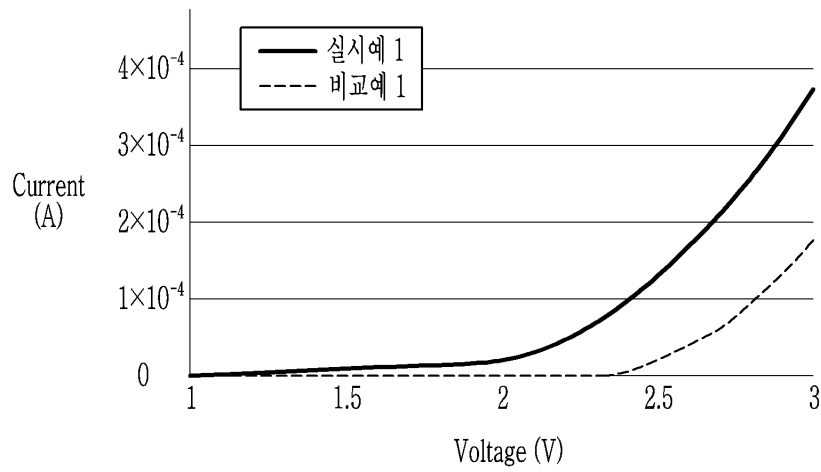
도면10



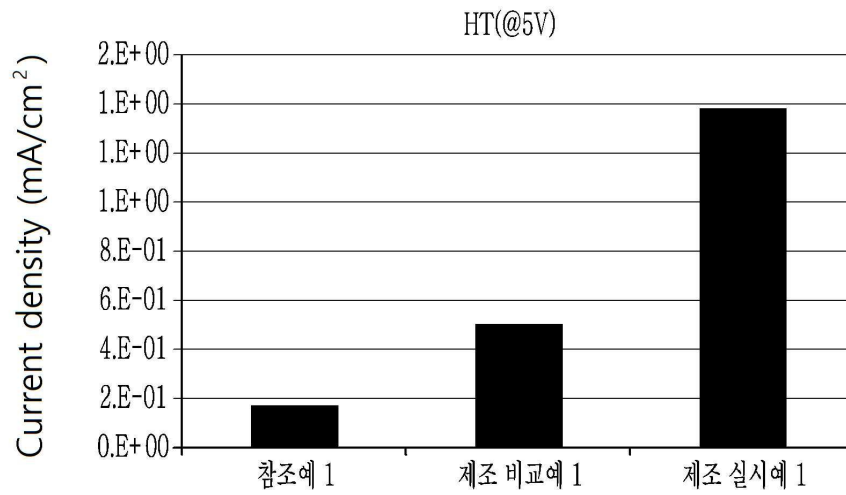
도면11



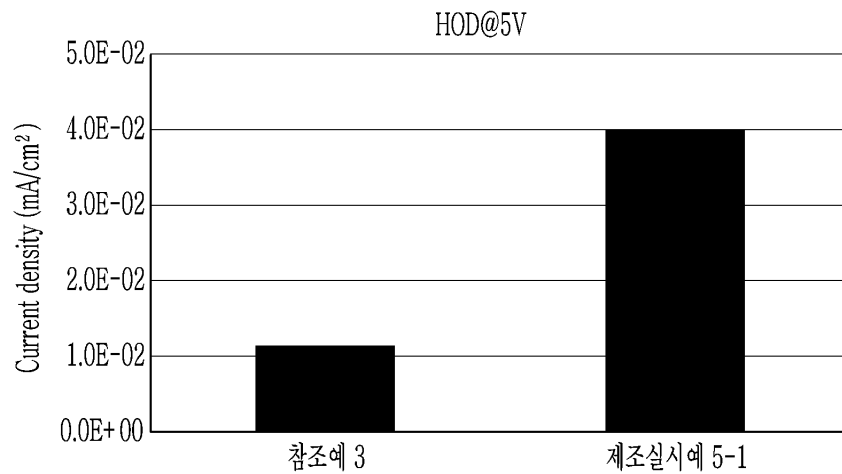
도면12



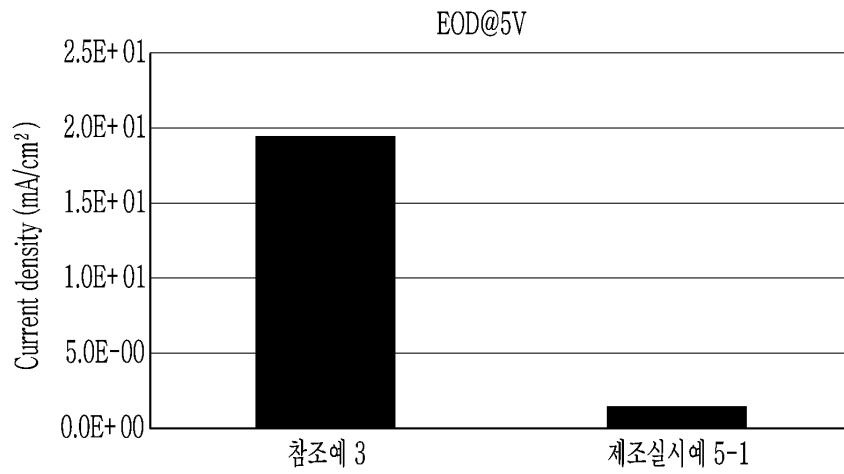
도면13



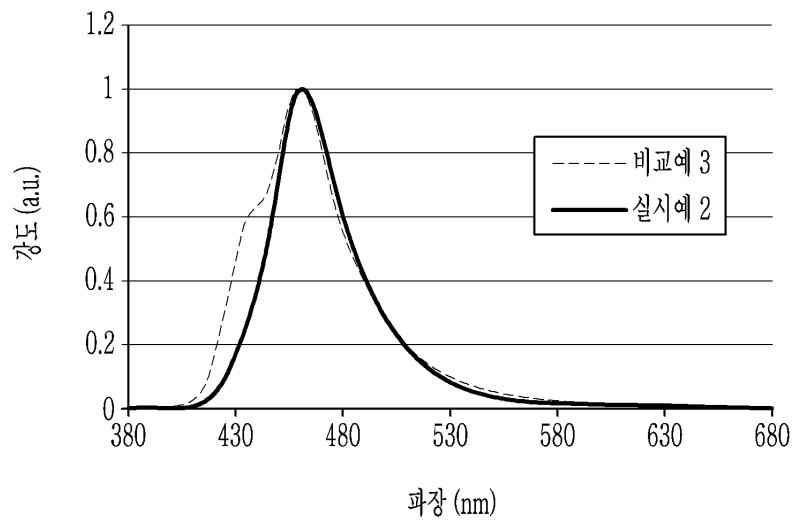
도면14



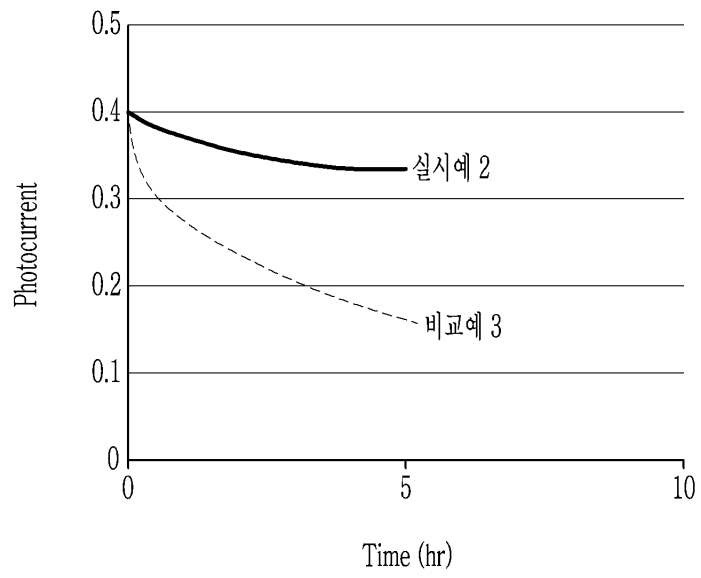
도면15



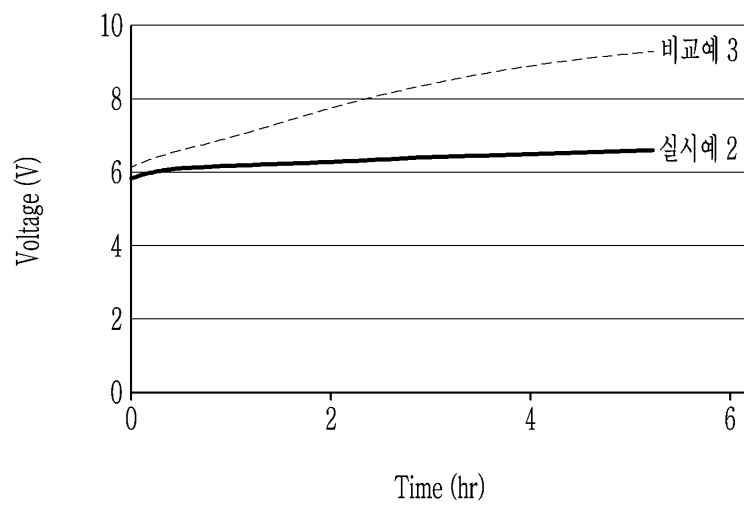
도면16



도면17



도면18



专利名称(译)	一种发光装置，包括量子点和显示装置		
公开(公告)号	KR1020180059363A	公开(公告)日	2018-06-04
申请号	KR1020170156712	申请日	2017-11-22
[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	CHO OUL 조얼 AHN JOOYEON 안주연 JANG EUN JOO 장은주 CHUNG DAE YOUNG 정대영 KANG HYUN A 강현아 KIM TAEHYUNG 김태형 WOO YUN SUNG 우윤성 LEE JEONG HEE 이정희 JUN SHIN AE 전신애		
发明人	조얼 안주연 장은주 정대영 강현아 김태형 우윤성 이정희 전신애		
IPC分类号	C09K11/06 C08L25/14 C08L33/08 C08L33/14 C08L35/06 C08L101/00 G02F1/13 H01L33/06 H01L51/00 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	B32B9/00 B32B9/04 B32B17/06 B32B27/06 B32B27/28 B32B27/308 B32B27/34 B32B27/36 B32B27/365 B32B33/00 B32B38/00 B32B38/164 B32B2038/0052 B32B2255/10 B32B2255/26 B32B2305/55 B32B2307/42 B32B2315/08 B32B2333/12 B32B2367/00 B32B2369/00 B32B2377/00 B32B2379/08 B32B2383/00 B32B2457/202 B82Y20/00 C07C391/00 C07F3/003 C09K11/02 C09K11/883 G02F1/1336 G02F2001/133614 G03F7/004 G03F7/027 H01L51/0077 H01L51/502 H01L51/56 H01L2251/301 C09K11/025 C09K11/06 C09K11/703 C09K2211/188 H05B33/14 Y10S977/774 Y10S977/783 Y10S977/818 Y10S977/824 Y10S977/892 Y10S977/896 Y10S977/95 Y10T428/1036 Y10T428/1041 B82Y40/00 G02B6/005 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0092 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5088		
优先权	1020160158704 2016-11-25 KR 1020160174971 2016-12-20 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

其中配体选自Zn，In，Ga，Mg，Ca，Sc，Sn，Ti，V，Cr，Mn一种量子点，包括含有选自Fe，Co，Ni，Cu，Sr，Y，Zr，Nb，Mo，Ba，Au，Hg的金属的多价金属化合物，提供一种显示装置。

