



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0038472  
 (43) 공개일자 2012년04월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 33/04* (2010.01) *B82B 3/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7003142
- (22) 출원일자(국제) 2010년07월07일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2012년02월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/041208
- (87) 국제공개번호 WO 2011/005859  
 국제공개일자 2011년01월13일
- (30) 우선권주장  
 61/223,445 2009년07월07일 미국(US)

- (71) 출원인  
 유니버시티 오브 플로리다 리서치 파운데이션, 인크.  
 미국 32611-5500 플로리다 게이네스빌 그린터 홀 223
- (72) 발명자  
 치안, 레이  
 미국, 플로리다 32607, 게이네스빌, 아파트. #47, 20번째 애버뉴, 4117 에스.더블유.  
 쟁, 잉  
 미국, 플로리다 32603, 게이네스빌, 아파트. 15, 283 코리 빌리지  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 허용록

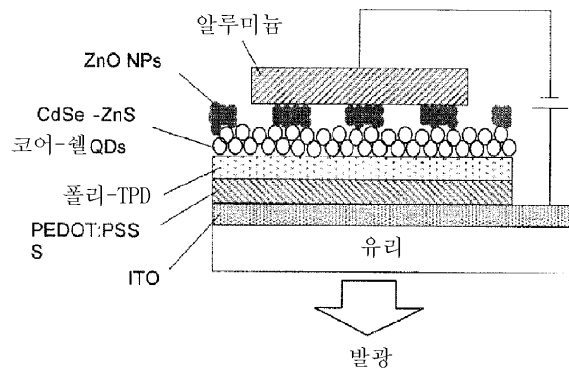
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **안정적이고 모든 용액에 처리 가능한 양자점 발광 다이오드**

**(57) 요약**

본 발명의 실시예는 전자 주입층 및 이동층이 무기 나노 입자(I-NP)를 포함하는 양자점 발광 다이오드(QD-LED)에 관한 것이다. I-NP의 이용은 종래의 유기물을 기반으로 하는 전자 주입층 및 이동층을 갖는 개선된 QD-LED를 발생하고, 이는 무기층을 형성하기 위해 화학 반응을 요구하지 않는다. 본 발명의 일 실시예에서, 정공 주입층 및 이동층은 나노 입자의 현탁액을 적층하는 단계 및 현탁 비히클을 제거하는 단계를 수반하는 상대적으로 저렴한 일련의 단계에 의해, 전체 장치가 무기 시스템의 안정성을 갖게 하고, QD-LED의 형성을 가능하게 하는 금속 산화물 나노 입자(MO-NP)일 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**쑤에, 지안깡**

미국, 플로리다 32605, 게이네스빌, 35번째  
테라스, 4227 엔.더블유.

**홀로웨이, 폴, 에이치.**

미국, 플로리다 32606, 게이네스빌, 143번째 스트  
리트, 3520 엔.더블유.

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

복수 개의 양자점(QD)을 포함하는 발광층; 및

복수 개의 무기 나노 입자(I-NP)를 포함하는 전자 주입층 및 이동층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드(QD-LED).

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 양자점들은 II족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정, III족 내지 V족 또는 IV족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정, CuInSe<sub>2</sub> 나노 결정, 금속 산화물 나노 입자, 코어-셸 구조 나노 결정, 희토류 원소 또는 전이 금속 원소로 도핑된 반도체 나노 결정, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 II족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdTe 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 III족 내지 V족 또는 IV족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정은 GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb; PbS, PbSe, PbTe 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노 입자는 ZnO, TiO<sub>2</sub> 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 코어-셸 구조 나노 결정은 CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, CdS/ZnSe, CdS/ZnS, ZnSe/ZnS, InP/ZnS, ZnO/MgO 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

### 청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 희토류 원소로 도핑된 반도체 나노 입자는 Eu, Er, Tb, Tm, Dy 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 무기 나노 입자는 도핑되지 않은 ZnO; Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Gd, Ge, In, Li 및/또는 Mg로 도핑된 ZnO; TiO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>; WO<sub>3</sub>; Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CdS; ZnSe; ZnS; 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광

다이오드.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 무기 나노 입자는 약 20 nm 미만의 평균 특성 직경(mean characteristic diameter)을 갖는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 양자점은 약 5 nm 미만의 평균 특성 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

저 일함수 전극 및 투명 고 일함수 전극을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

복수 개의 금속 산화물 나노 입자(MO-NP)를 포함하는 정공 주입층 및 이동층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 나노 입자는 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p-형 ZnO, p-형 GaN 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

상기 전자 주입층 및 이동층은 상기 저 일함수 전극과 상기 발광층 사이에 있고, 상기 정공 주입층 및 이동층은 상기 발광층과 상기 투명 고 일함수 전극 사이에 있는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 15**

제 12 항에 있어서,

상기 전자 주입층 및 이동층은 상기 고 일함수 투명 전극과 상기 발광층 사이에 있고, 상기 정공 주입층 및 이동층은 상기 발광층과 상기 저 일함수 전극 사이에 있는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 16**

제 11 항에 있어서,

상기 저 일함수 전극은 알루미늄; 마그네슘; 칼슘; 바륨; 또는 알루미늄으로 덮인 LiF, CsF 또는 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 이루어진 박층(thin layer)을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 17**

제 11 항에 있어서,

상기 투명 고 일함수 전극은 인듐-주석-산화물(ITO) 상에 폴리(퍼플루오로에틸렌퍼플루오로에테르술폰산)(PFSA)로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥실렌티오펜):폴리스티렌 술폰산(PEDOT:PSS) 또는 폴리티에노티오펜(PTT)을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 18**

제 11 항에 있어서,

상기 투명 고 일함수 전극은 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) 또는 탄소 나노 튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

상기 투명 고 일함수 전극은 폴리[(9,9-디옥틸플루오레닐-2,7-다일)-코-(4,4-(N-(4-sec-부틸페닐))디페닐아민)](TFB), 폴리(N,N'-bis(4-부틸페닐)-N,N'-bis(페닐)벤지딘)(폴리-TPD) 또는 폴리-n-비닐카바졸(PVK)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드.

**청구항 20**

양자점 발광 다이오드를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은:

전극을 제공하는 단계;

전자 주입층 및 이동층을 적층하는 단계;

복수 개의 양자점들을 포함하는 발광층을 적층하는 단계;

정공 주입층 및 이동층을 적층 하는 단계; 및

상기 양자점 발광 다이오드가 반대 전극으로 캡핑(capping)되는 단계를 포함하되, 상기 적층하는 단계들은 비-반응성 유체 적층법을 포함하고, 상기 전자 주입층 및 이동층은 I-NP를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

상기 무기 나노 입자는 도핑되지 않은 ZnO; Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Gd, Ge, In, Li 및/또는 Mg로 도핑된 ZnO; TiO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>; WO<sub>3</sub>; Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CdS; ZnSe; ZnS 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 22**

제 20 항에 있어서,

상기 전자 주입층 및 이동층을 적층하는 단계는 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 상기 무기 나노 입자의 현탁액을 상기 전극 표면 또는 상기 발광층 표면에 분무하는 단계 및 상기 무기 나노 입자의 적층된 현탁액에서 현탁 비히클을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 23**

제 20 항에 있어서,

상기 정공 주입층 및 이동층을 적층하는 단계는 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 금속 산화물 나노 입자의 현탁액을 상기 전극 표면 또는 상기 발광층 표면에 분무하는 단계 및 금속 산화물 나노 입자의 상기 적층된 현탁액에서 현탁 비히클을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서,

상기 금속 산화물 나노 입자는 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p-형 ZnO, p-형 GaN 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 25**

제 20 항에 있어서,

상기 정공 주입층 및 이동층을 적층하는 단계는 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 하나 이상의 무기 물질로 이루어진 용액을 상기 전극 표면 또는 상기 발광층 표면에 분무하는 단계 및 상기 무기 물질로 이루어진 적층된 용액에서 용매를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 26**

제 20 항에 있어서,

상기 정공 주입층 및 이동층을 적층하는 단계는 화학 기상 증착법, 스퍼터링법, 전자 빔 증착법 또는 진공 적층법을 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**청구항 27**

제 20 항에 있어서,

상기 적층하는 단계 각각은 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 용액 또는 현탁액을 분무하는 단계 및 차후에 상기 적층된 용액 또는 현탁액에서 용매 또는 현탁 비히클을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양자점 발광 다이오드의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 출원은 2009년 7월 7일에 출원한 미국 특허 가출원 제61/223,445에 대한 우선권의 이익을 주장하고, 임의의 도면, 표 또는 그림을 포함하여 이들의 전부는 본원에 참조로서 포함된다.

[0002] 본 발명은 항공교통업무보고기관(Air traffic services Reporting Office)에 의해 지원된 연구 프로젝트 승인 번호 제W911NF-07-1-0545호 및 미국 에너지부(Department Of Energy)에 의해 지원된 연구 프로젝트 승인 번호 제DE-FC26-06NT42855호는 정부의 지원을 받았다. 정부는 본 발명에 관하여 특정한 권리를 가진다.

**배경기술**

[0003] 발광 다이오드(LED)는 현대적인 디스플레이 기술에 점차적으로 사용된다. LED는 에너지 저소비, 긴 수명, 견고성, 작은 크기 및 빠른 전환을 포함하는 종래의 광원으로 많은 이점이 있다. LED는 종래의 광원에 비해서 비교적 고가이고, 정밀한 전류 및 열관리를 필요로 한다. 제작 비용은 매우 많이 들고, 일부 LED에 대해서는 재료 비용을 초과한다. 종래의 LED는 일반적으로 AlGaAs(적색), AlGaInP(오렌지색-노란색-녹색) 및 AlGaInN(녹색-청색)인 무기 화합물 반도체로 만들어지고, 이는 사용되는 반도체 화합물의 밴드 갭(band gap)에 따라 주파수의 단색광(monochromatic light)을 방출한다. 이러한 종래의 LED는 예를 들면, 백색광과 같은 혼합 색상의 광을 방출하지 않는다. 백색LED는 광원으로서 사용될 수 있고 색상 필터 기술이 있는 전체 색상 디스플레이를 생산할 수 있다. 백색광을 생산하는 하나의 방법은 각각의 LED를 혼합하여 3개의 기본 색상을 동시에 방출하게 하여 백색광을 생산하는 것이다. 또 다른 방법은 하기 접근법으로 인해 색상 제어가 제한될지라도 노란색 형광체를 이용하여 단색 청색광을 변환하거나, 다른 색상들을 방출하는 2개 이상의 형광체를 이용하여 UV광, LED로부터 광범위한 스펙트럼의 백색광까지를 변환하는 것이다. 유기 LED(OLED)는 비교적 저렴하게 제작되어 다양한 색상 및 백색광을 제공할 수도 있지만, 이는 유기 물질로 이루어지기 때문에 일반적으로 비교적 높은 전류 밀도 및 구동전압을 필요로 하여 OLED의 저하(특히 산소, 물 및 UV광자의 존재로 야기됨)를 촉진시키는 고 휘도(luminance)를 달성하므로 OLED는 일반적으로 발광층과 같은 무기 장치에 비해서 효율성 및 수명의 측면에서 결함이 있다.

[0004] 양자점 발광 다이오드(QD-LED)는 디스플레이 및 광원을 위해 개발되고 있다. 무기 양자점 광 방출체는 OLED 및 다른 발광 다이오드에 대해 몇 가지 이점을 가지는데, 이는 안정성, 용액 처리성 및 우수한 색상 순도를 포함한

다. 양자점(QD)은 벌크 엑시톤 Bohr 반경보다 작은 반경을 갖는 나노 크기의 반도체 결정체이다. 모든 3차원에서 전자 및 정공의 양자 구속(confinement)은 결정 크기의 감소로 QD의 효과적인 밴드 갭에 증가를 유도하고, 여기서 광흡수 및 양자점의 방출은 점(Dot)의 크기가 감소함에 따라 높은 에너지(청색 이동)로 이동한다. 예를 들면, 오직 CdSe QD는 QD의 크기에 따라 임의의 단색 가시 색상에서 광을 방출할 수 있고, 백색광을 방출하는 QD-LED를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0005] 최근의 QD-LED는 효율적인 전자 이동 및 주입을 위한 유기 물질 및 반응 금속의 몇 개의 층을 채용한다. 유기 물의 사용으로 QD-LED의 일부 이점은 상쇄되고 QD-LED의 상업화는 어렵게 된다. 예를 들면, Sun 등에 의한 문헌[Nature Photonics, 2007년, 1, 717]에는 전자 이동층으로서 트리스(8-히드록스퀴놀린)알루미늄(Alq3)을 이용하고, 전자 주입층으로서 칼슘을 이용하여 효율적인 QD-LED 색상을 얻는 것이 개시되어 있다. 불행히도, 장시간의 안정성은 유기층의 저하 및 반응 금속의 산화로 인해 충분하지 못하다. 장치의 제작은 고가의 진공 적층 방법을 필요로 한다. 대부분의 QD-LED에 대해서, QD-발광층 및 유기 전자 이동층 사이의 유기-무기 접점에서 결함이 발생할 수 있고, 이는 QD-발광층으로 부족한 전자 주입을 유도한다. Caruge 등에 의한 문헌[Nature Photonics, 2008년, 2, 247]에는 우수한 장시간의 안정성을 갖는 완전 무기 QD-LED가 개시되어 있다. 그러나, 전자 이동층은 복잡하고 고가의 진공 스퍼터 적층 방법을 통해 제작된다.

[0006] Cho 등에 의한 미국 특허 출원 공개 제2009/0039764호에는 유기 박막 대신 지속적으로 무기 박막을 사용하여 전자 이동층을 구성하는 QD-LED가 개시되어 있다. 무기 박막은 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 및 분무 단계와 같은 경제적인 비용의 용액 코팅 처리에 이어서 화학 반응, 졸-겔 처리에 의해 무기 박막을 형성한 후에, 상기 광 방출층 상에 적층된다. 모든 무기 QD-LED 또는 고가의 처리 단계 또는 반응 처리에 의한 층 형성을 필요로 하지 않는 무기 전자 이동층을 가진 하나 이상의 장치의 제조가 바람직하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 안정적이고 모든 용액에 처리 가능한 양자점 발광 다이오드를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명의 실시예는 복수 개의 양자점(QD)을 갖는 발광층; 및 복수 개의 무기 나노 입자(I-NP)를 갖는 전자 주입층 및 이동층을 포함하는 양자점 발광 다이오드(QD-LED)에 관한 것이다. QD는: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgTe 또는 이들의 조합과 같은 II족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정; GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb와 같은 III족 내지 V족 또는 IV족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정; PbS, PbSe, PbTe 또는 이들의 임의의 조합; CuInSe<sub>2</sub> 나노 결정; ZnO, TiO<sub>2</sub> 또는 이들의 조합과 같은 금속 산화물 나노 입자; CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, CdS/ZnSe, CdS/ZnS, ZnSe/ZnS, InP/ZnS ZnO/MgO 또는 이들의 임의의 조합과 같은 코어-셸 구조의 나노 결정일 수 있다. 반도체 나노 입자는 Eu, Er, Tb, Tm, Dy과 같은 희토류 원소 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑(dope)되거나 도핑되지 않거나, 또는 Mn, Cu, Ag과 같은 전이 금속 원소 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑될 수 있다. I-NP는: 도핑되지 않은 ZnO; Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Gd, Ge, In, Li 및/또는 Mg로 도핑된 ZnO; TiO<sub>2</sub>; SnO<sub>2</sub>; WO<sub>3</sub>; Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CdS; ZnSe; ZnS; 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. I-NP는 약 20 nm 미만의 평균 특성 직경(mean characteristic diameter)을 갖고, 5 nm 미만의 특성 직경을 가질 수 있다. 또한, QD-LED는 NiO, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p-형 ZnO, p-형 GaN 또는 이들의 임의의 조합과 같은 복수 개의 금속 산화물 나노 입자(MO-NP)를 포함하는 정공 주입층 및 이동층을 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 실시예는 전극의 제공 단계, I-NP를 포함하는 전자 주입층 및 이동층의 적층 단계, 복수 개의 QD를 포함하는 발광층의 적층 단계, 정공 주입층 및 이동층의 적층 단계, 반대 전극으로 QD-LED의 캡핑(cap)하는 단계를 수반하는 상기 QD-LED의 제조 방법에 관한 것이다. 각각의 적층 단계는 비-반응성 유체 적층 방법을 수반한다. 전자 주입층 및 이동층의 적층은 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 I-NP의 현탁액을 전극 표면 또는 발광층 표면에 분무하는 단계 및 차후에 적층된 현탁액에서 임의의 현탁 비히클을 제거하는 단계에 의해 수행될 수 있다. 정공 주입층 및 이동층의 적층은 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 MO-NP의 현탁액을 전극 표면 또는 발광층 표면에 분무하는 단계 및 적층된 현탁액에서 임의의 현탁 비히클을 제거하는 단계에 의해 수행될 수 있다. 정공 주입층 및 이동층의 적층은 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 하나 이상의 무기 물질의 용액을 전극 표면 또는 발광층 표면에 분무하는 단계 및 상기 무기 물질로 이루어진 적층된 용액에서 용매를 제거하는 단계에 의해 수행될 수 있다. 대안적으로, 정공 주입층 및 이동층의 적

층은 화학 기상 증착법, 스퍼터링법, 전자 빔 증착법 또는 진공 적층법을 수반할 수 있다. 본 발명의 실시예에서, 각각의 적층 단계는 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 또는 용액 또는 현탁액을 분무하는 단계 및 차후에 용매 또는 적층된 용액 또는 현탁액에서 현탁 비히클을 제거하는 단계를 수반할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0010] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나노 입자 복합재 전자 주입층을 가진 QD-LED의 구조를 도시한다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 도 1과 같이 설계된 QD-LED로서, 각각의 녹색, 청색 및 오렌지색의 QD-LED에 대한 전기 발광 스펙트럼을 도시한다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 녹색(삼각형), 청색(사각형) 및 오렌지색(원)의 QD-LED에 대한 전류 밀도를 밝기(우-수직축) 및 외부 양자 효율(좌-수직축)에 대하여 플롯(plot)한 것을 도시한다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 전자 이동(삼각형)으로서 ZnO NP를 가진 녹색 QD-LED 및 전자 이동층(사각형)으로서 BCP/Alq3/LiF를 가진 종래의 녹색 QD-LED에 대한 전류 밀도를 밝기(우-수직축) 및 외부 양자 효율(좌-수직축)에 대하여 대조하여 플롯한 것을 도시한다.
- 도 5는 도 4의 2개의 QD-LED의 겹쳐진 전기 발광 스펙트럼을 도시한다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 나노 입자 복합재 전자 이동층 및 나노 입자 복합재 진공 이동층을 가진 모든 무기 QD-LED(QD-ILED)의 개략적인 구조를 도시한다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 정공 이동층이 NiO(삼각형) 및 MoO<sub>3</sub>(사각형)인 무기 나노 입자 QD-ILED에 대한 전류 밀도를 밝기(우-수직축) 및 양자 효율(좌-수직축)에 대하여 플롯한 것을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0011] 본 발명의 실시예는 전자 이동층이 나노 입자 복합재 무기 물질을 포함하는 양자점 발광 다이오드(QD-LED)에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 일부 실시예에서 정공 이동층은 나노 입자 복합재 무기 물질을 포함한다. 신규 QD-LED는 현재의 QD-LED의 장치 안정성에 대한 결점을 극복한다.
- [0012] 본 발명의 실시예는 나노 입자층의 적층 후에 반응 단계를 요구하지 않는 유체 처리를 채용하는 신규 QD-LED를 제작하는 방법에 관한 것이다. 상기 신규 처리는 기상 증착법과 같은 다른 방법에 비해 제작 비용을 줄일 수 있고, 물질이 층과 동시에 형성되는 경우, 온도, 압력, 화학량론, 촉매 수준 또는 반응 불순물의 불일치로 인한 다양한 반응 공정을 발생할 수 있는 다양성으로부터 자유롭게 제작을 할 수 있게 한다.
- [0013] 도 1은 전자 주입층 및 이동층으로서 ZnO 나노 입자(NP)의 불연속층을 이용하여 본 발명의 실시예에 따른 QD-LED를 도시한다. 전자는 Al 캐소드로부터 수용되고, 상기 ZnO NP층으로부터 QD 방출층으로 주입되고, 이는 CdSe-ZnS 코어-셸 NP로서 예시적인 실시예로 도시된다. 실시예에서, 정공 주입층 및 이동층은 폴리(에틸렌디옥시테티오펜) 상의 폴리[N,N-bis(4-부틸페닐)-N,N-bis(페닐)벤지딘](폴리-TPD): 유리 기판 상에 지지된 인듐-주석-산화물(ITO) 유리 애노드 상의 폴리스티렌 설피네이트 PEDOT:PSS로서 도시된다. 코어-셸 NP CdSe-ZnS 발광층은 다중의 단분산된 단일 크기의 NP로서 제공될 수 있다. 예를 들면, 3개의 다른 색상으로 방출하는 3개의 다른 크기의 NP로 이루어진 CdSe-ZnS NP는, 혼합되어 백색광을 방출할 수 있는 LED를 형성할 수 있다.
- [0014] 도 2는 도 1에 설명된 바와 같이 적합한 QD를 가지고 3가지 다른 색상의 방출을 보이도록 구성된 3가지 색상의 QD-LED의 전기 발광 스펙트럼(전체 폭의 반최대(FWHM)가 20 nm 내지 40 nm인 좁은 형상(narrow shape)을 갖는 청색, 녹색 및 오렌지색)을 도시한다. 도 3에 도시된 바와 같이, QD-LED 최대 휘도 및 QD-LED의 3개 파장에 대해서 관찰된 외부 양자 효율은 2,248 cd/m<sup>2</sup>이고, 0.17%의 청색에 대해서; 68,139 cd/m<sup>2</sup>, 1.83%의 녹색에 대해서; 9,440 cd/m<sup>2</sup>, 0.65%의 오렌지색에 대한 것이다.
- [0015] 도 3의 실험 장치에 있어서, 유기 또는 무기 물질로 조성된 QD-LED의 모든 활성층은 유체 공정을 이용하여 적층될 수 있다. 녹색 ZnO를 기반으로 하는 장치의 밝기는 장치를 피복하지 않은 글러브 박스(glove box) 내에서 40 mA/cm<sup>2</sup>로 지속적 작동시킨 후에 300 cd/m<sup>2</sup>에서 600 cd/m<sup>2</sup>로 증가했다. 이러한 시간-의존성 밝기 효과는 이러한 QD로부터의 광발광 연구에서 관찰되어 왔고, 이러한 현상은 표면 부동화 공정으로부터 기인될 수 있다는 것을 시사한다.
- [0016] 본 발명의 실시예에 따른 실험용 녹색 및 오렌지색 QD-LED에 있어서, 최대 발광 값(luminous value) 및 외부 양



자 효율 값은 종래의 QD-LED에 대해 보고된 최대 발광 값 및 외부 양자 효율 값을 초과한다. 종래의 QD-LED는 진공 열 증착법을 이용하여 서열에 적층된 정공 블로킹 및 전자 주입층/이동층으로서 (2,9-디메틸-4,7-디-페닐-1,10-페난트론)/((트리스(8-히드록시-퀴놀레이트)알루미늄)/리튬플루오라이드(BCP/Alq3/LiF) 구조를 갖는다. 이와 대조적으로, 본 발명의 신규 ZnO NP 전자 주입층 및 이동층은 스핀 코팅 기술을 이용하여 적층된다. 도 4에 도시된 바와 같이, ZnO를 기반으로 하는 녹색 장치는 도 5에 도시된 종래의 장치보다 10배 큰 효율을 보이고, 또한 색상 순도도 우수하다. 종래의 장치에 비해서 나노 입자 복합재 ZnO를 기반으로 하는 장치에서 10배를 초과하는 향상은 나노 입자 복합재 ZnO층에 의한 효율적인 전자 주입 및 이동에 의한 것이다.

[0017] 완전히 유체 처리 가능한 QD-무기 발광 다이오드(QD-LED)는 도 6에 도시되고, 여기서 전자 주입층 및 이동층은 ZnO NP로 조성되고, 정공 주입층 및 이동층은 NiO 또는 MoO<sub>3</sub> NP로 조성된다. 도 7은 실험용 NiO 및 MnO<sub>3</sub>을 기반으로 하는 장치의 휘도-전압 특성을 도시하고, 여기서 최대 밝기 값인 180 cd/m<sup>2</sup> 및 26 cd/m<sup>2</sup>가 각각 달성된다. 2개 QD-ILED의 최대 전류 효율은 약 0.2 cd/A로서 유사하고, 이를 도 7에 도시한다.

[0018] 애노드는 유리 또는 심지어 폴리머일 수 있는 투명 기관 상에 형성될 수 있다. 상기 애노드는 인듐-주석-산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 인듐 구리 산화물(ICO), Cd:ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F:SnO<sub>2</sub>, In:SnO<sub>2</sub>, Ga:ZnO 및 Al:ZnO를 포함하는 도핑되거나 도핑되지 않은 산화물일 수 있지만, 이에 제한되지 않고 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 및 이리듐(Ir) 또는 혼합된 탄소 나노튜브를 포함하는 금속층일 수 있다. 애노드는 연속막일 수 있고, 또는 패터닝되거나 임의의 방식으로 분포될 수 있는 마이크로 와이어 또는 나노 와이어로 구성될 수 있다.

[0019] 정공 주입층 및 이동층은 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 및 물질로 이루어진 용액 또는 현탁액을 분무하는 단계 및 차후에 층을 형성하기 위해 적층될 물질로부터 증발되거나 그렇지 않으면 제거될 수 있는 일반적으로 유기 액체, 물 또는 액체의 혼합물인 현탁 비히클을 제거하는 단계와 같은 유체를 기반으로 하는 방법에 의해 상기 애노드 또는 QD 발광층 상에 적층될 수 있다. 도 1에 도시한 장치에 있어서, 상기 적층된 물질은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT:PSS), 폴리-N-비닐카바졸, 폴리페닐렌-비닐렌, 폴리파라페닐렌, 폴리메타크릴레이트 유도체, 폴리(9,9-옥틸플루오렌), 폴리(스피로-플루오렌), TPD, NPB, 트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌-코-N-(4-부틸페닐)디페닐아민(TFB), 폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MEH-PPV) 및 폴리[2-메톡시-5-(3',7'-디메틸옥틸옥시)-1,4-페닐렌비닐렌](MDMO-PPV) 또는 테트라플루오로-테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)로 도핑된 상기 언급된 임의의 폴리머를 포함하는 유기 폴리머일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 정공 이동층의 두께는 약 10 nm 내지 약 200 nm일 수 있다.

[0020] 도 6에 도시된 장치의 신규 입자 복합재 정공 이동층은 NiO, MoO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 p-형 ZnO와 같은 나노 입자 복합재 금속 산화물(MO-NP); MoS<sub>2</sub> 또는 p-형 GaN과 같은 비-산화 등가물(equivalent) 또는 이들의 임의의 조합일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 나노 입자 복합재 정공 이동층은 10 nm 내지 약 100 nm일 수 있고, 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계, 나노 입자의 현탁액을 상기 애노드 또는 발광층 상에 분무하는 단계 및 차후에 나노 입자 복합재 층을 형성하기 위하여 유기 액체, 물 또는 액체의 조합과 같은 액체 현탁 비히클을 증발 또는 다른 수단으로 제거하는 단계와 같은 유체를 기반으로 하는 방법에 의해 애노드 또는 QD발광층 상에 적층될 수 있다.

[0021] QD 발광층은 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe 및 HgTe과 같은 II족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정; GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs 및 InSb와 같은 III족 내지 V족 또는 IV족 내지 VI족 화합물 반도체 나노 결정; PbS, PbSe 및 PbTe; CuInSe<sub>2</sub>; ZnO, TiO<sub>2</sub>와 같은 금속 산화물 나노 입자; 또는 CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS, CdS/ZnSe, CdS/ZnS, ZnSe/ZnS, InP/ZnS 및 ZnO/MgO와 같은 코어-셸 구조 나노 입자; Eu, Er, Tb, Tm 및/또는 Dy와 같은 희토류 원소로 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있는 반도체 나노 결정 및/또는 Mn, Cu, Ag와 같은 전이 금속 원소로 도핑되는 반도체 나노 결정 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 양자 점 발광층은 두께가 약 5 nm 내지 약 25 nm인 것이 바람직하고, 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계 및 QD의 현탁액을 분무하는 단계 및 액체 현탁 비히클을 제거하는 단계와 같은 유체를 기반으로 하는 방법에 의해 정공 또는 전자 이동층 상에 적층되어 QD 발광층을 형성할 수 있다.

[0022] 신규 입자 복합재 전자 주입층 및 이동층은 0.001 중량% 내지 99.999 중량%의 도펀트(dopant) 농도를 갖는 Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Gd, Ge, In, Li 및/또는 Mg로 도핑되거나 도핑되지 않은 ZnO; TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, ZnSe, ZnS 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는 무기 나노 입자(I-NP)이다. 상기

층의 나노 입자는 약 20 nm 미만, 바람직하게는 5 nm 미만의 평균 특성 직경을 가질 수 있다. 상기 층은 5 nm 내지 약 200 nm 미만의 두께를 갖고, 스핀 코팅 단계, 프린팅 단계, 캐스팅 단계, I-NP의 현탁액을 분무하는 단계 및 차후에 입자 복합재 전자 주입층 및 이동층에 남아있는 현탁 비히클을 제거하는 단계와 같은 방법에 의해 캐소드 또는 QD 발광층 상에 형성될 수 있다. 상기 현탁 비히클은 유기 액체, 물 또는 액체의 조합일 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시예에 따른 캐소드는 ITO, Ca, Ba, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, BaF<sub>2</sub>/Al, BaF<sub>2</sub>/Ca/Al, Al, Mg, CsF/Al, CsCO<sub>3</sub>/Al, Au:Mg 또는 Ag:Mg일 수 있다. 상기 막의 두께는 약 50 nm 내지 약 300 nm일 수 있다.

[0024] 요약하자면, QD-LED 장치 구조 모두는 모든 용액에서 처리 가능한 우수한 이점을 가지고, 이는 QD-LED의 제작 비용을 현저하게 감소시킨다. 또한, 유기층의 부분적 또는 완전한 제거는 긴 수명을 유도할 것이다. 장치 구조의 상기 2개 형태의 최적화는 훨씬 더 우수한 성능을 야기할 수 있다.

[0025] 방법 및 물질

[0026] ZnO, NiO 및 MoO<sub>3</sub>과 같은 금속 산화물의 나노 입자는 고온 용액법, 콜로이드 용액법 또는 졸-겔법을 포함하는 다수의 기술에 의해 합성될 수 있다. ZnO에 대한 일반적인 졸-겔 처리에 있어서, 나노 입자는 에탄올(0.55M) 중에 용해된 테트라메틸암모늄히드록시드의 화학량을 DMSO 중에 용해된 30 ml의 0.1 M 아연아세테이트 이수화물에 적하하여 첨가한 후, 실온에서 1시간 동안 교반함으로써 합성했다. 1:3 용적 비율의 헵탄/에탄올로 수회 세정한 후, ZnO 나노 입자를 순수 에탄올에 분산시켰다.

[0027] QLED의 활성층에 대한 양자점은 고온 용액법 또는 콜로이드 용액법을 포함하는 다수의 기술에 의해 합성될 수 있다. 524 nm(녹색)에서 방출 피크를 갖는 CdSe/ZnS 양자점의 일반적인 고온 용액 합성에 있어서, 50 ml 플라스크 내에서 0.1 mmol의 CdO 및 4 mmol의 아연아세테이트를 5 ml의 올레산과 혼합하고, 150°C로 가열하고 30분 동안 탈기했다. 이어서, 15 ml의 1-옥타데센을 반응 플라스크 내에 주입하고 300°C로 가열시키며, 이와 동시에 반응 용기를 순수하고 건조한 질소 하에 두었다. 300°C의 온도에서, 2 ml의 트리옥틸포르파인에 용해시킨 0.2 mmol의 Se 및 3 mmol의 S를 상기 용기 내로 신속하게 주입시킨다. 10분 후에, 0.5 ml의 1-옥타데센을 상기 반응기에 도입하여 양자점을 부동태화했고, 상기 반응기의 온도를 실온으로 낮추었다. 정제 후에, 얻은 CdSe/ZnS 양자점을 톨루엔에 분산시켰다

[0028] ITO/PEDOT:PSS/폴리[-bis(4-부틸페닐)-bis(페닐)벤지딘](폴리-TPD)/양자점 방출층/도핑되거나 도핑되지 않은 ZnO 나노 입자층/Al로 이루어진 장치 구조를 가진 QD-LED에 대한 일반적인 제작 공정을 하기 방식으로 제작할 수 있다. ITO 투명 전극을 가진 유리 기판을 초순수(de-ionized water), 아세톤 및 이소프로판올로 연속적으로 세척한 후 UV-오존 처리를 행했다. PEDOT:PSS(Baytron AI 4083)을 ITO층 상부에 스핀 코팅한 후, 공기 중에서 150°C에서 베이킹했다. 폴리-TPD를 2,000 rpm으로 클로로벤젠 용액으로부터 PEDOT:PSS층 위로 스핀 코팅하고, 30분 동안 질소 내 110°C에서 어니일링했다. 양자점 방출층을 500 rpm 내지 600 rpm 사이의 다양한 속도로 5 mg/ml 내지 20 mg/ml의 농도인 톨루엔 용액으로부터 스핀 코팅하여 폴리-TPD층 상에 적층했다. 도핑되거나 도핑되지 않은 ZnO 나노 입자를 에탄올에 분산시키고, 양자점층 상에서 4,000 rpm으로 스핀 코팅하여 40 nm의 층 두께를 제공한다. 이어서, 조립된 장치를 질소 내 60°C에서 30분 동안 어니일링한 후, Al캐소드 적층을 위해 진공 챔버로 적재했다.

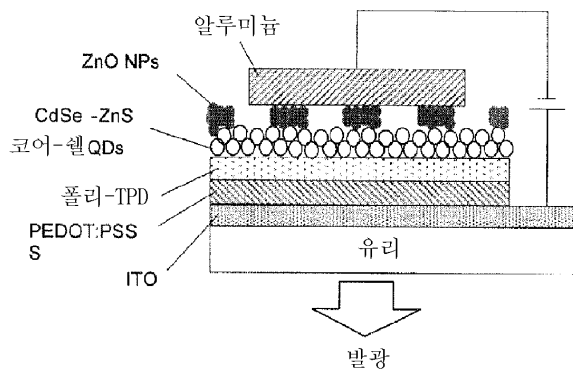
[0029] ITO/MoO<sub>3</sub> 또는 NiO 나노 입자층/양자점 방출층/도핑되거나 도핑되지 않은 ZnO 나노 입자층/Al로 이루어진 구조를 가진 일반적인 QD-ILED를 하기와 같이 제작했다. ITO층을 가진 유리 기판을 상기에 언급한 QD-LED 제조 방법과 동일한 방식인, MoO<sub>3</sub> 또는 NiO를 500 rpm 내지 4,000 rpm 사이의 다양한 속도로 약 10 mg/ml 내지 50 mg/ml의 농도인 에탄올 용액으로부터 ITO층 위로 스핀 코팅함으로써 제조했다. 부분적으로 조립된 장치를 공기 중에서 30분 동안 실온 내지 500°C 사이의 온도에서 어니일링시킨 후, 상기 언급한 방식으로 양자점/ZnO 나노 입자/Al층을 연속적으로 적층한다.

[0030] 본원에서 언급되거나 인용된 모든 특허, 특허 출원서, 가출원 및 공개문헌은 이들의 모든 도면 및 표를 포함하여 이들의 전부가 참조로서 포함되고, 이들은 본원의 명백한 교시와 모순되지 않는다.

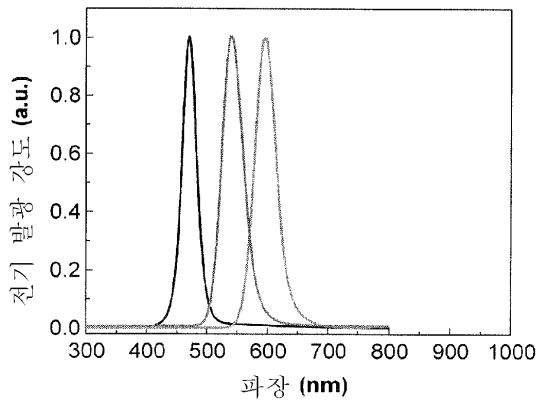
[0031] 본원에서 설명되는 예 및 실시예는 설명의 목적으로만 제공되는 것이고, 이들의 다양한 수정 또는 약간의 변화는 당해 분야의 통상의 기술자에게 시사될 것이고, 본 출원의 범위 및 사상 내에 포함된다.

도면

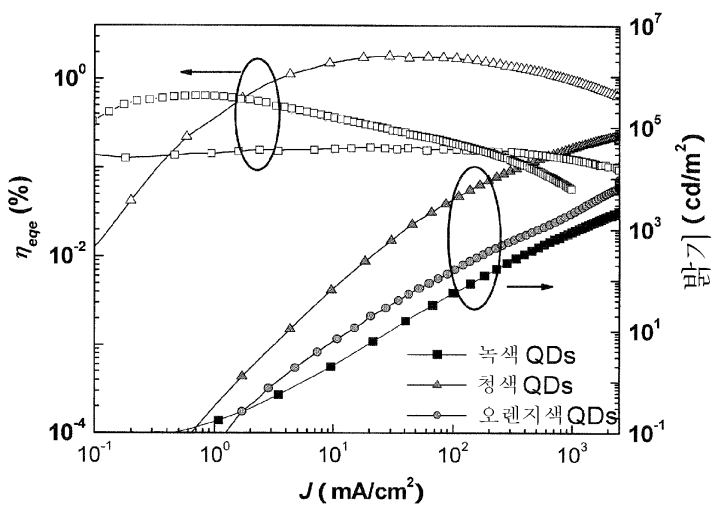
도면1



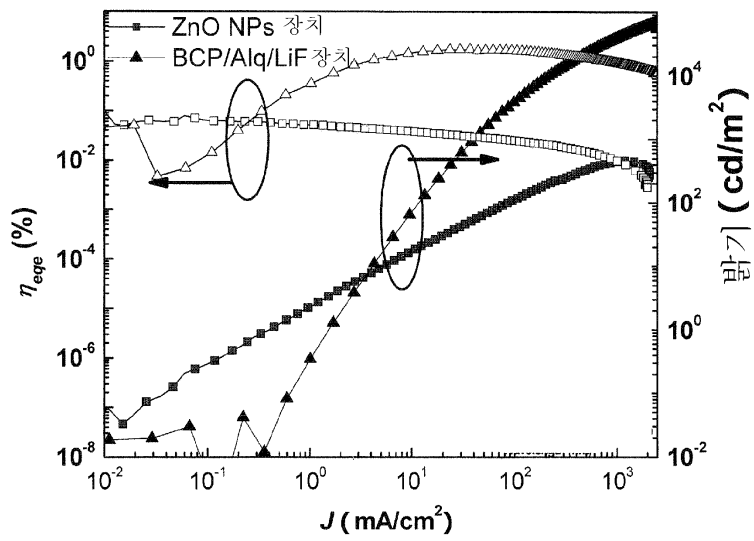
도면2



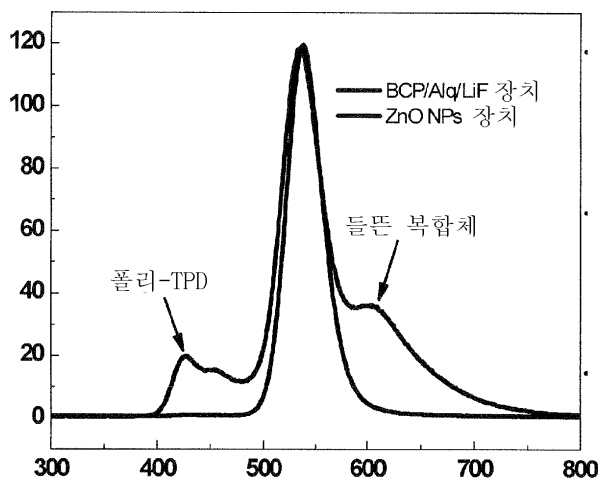
도면3



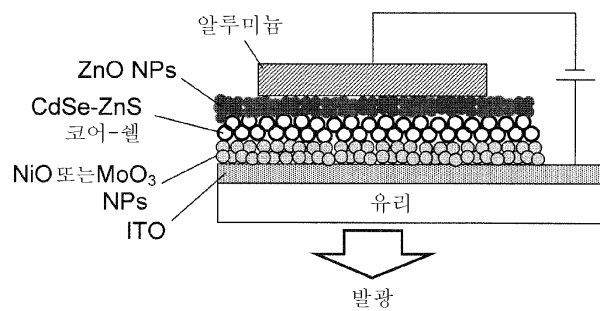
도면4



도면5



도면6



도면7

