



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월08일
(11) 등록번호 10-1916904
(24) 등록일자 2018년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 33/06 (2010.01) H01L 33/18 (2010.01)
H01L 33/40 (2010.01) H01L 33/50 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01L 33/06 (2013.01)
H01L 33/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0015374

(22) 출원일자 2017년02월03일

심사청구일자 2017년02월03일

(65) 공개번호 10-2018-0090475

(43) 공개일자 2018년08월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160118988 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

홍영준

경기도 용인시 기흥구 언남로29번길 40 101동 501호 (용인구성효성빌라)

박영란

서울특별시 서대문구 연희로37안길 9-16 A동 101호 (홍은동, 우민텍스빌)

(74) 대리인

이수열

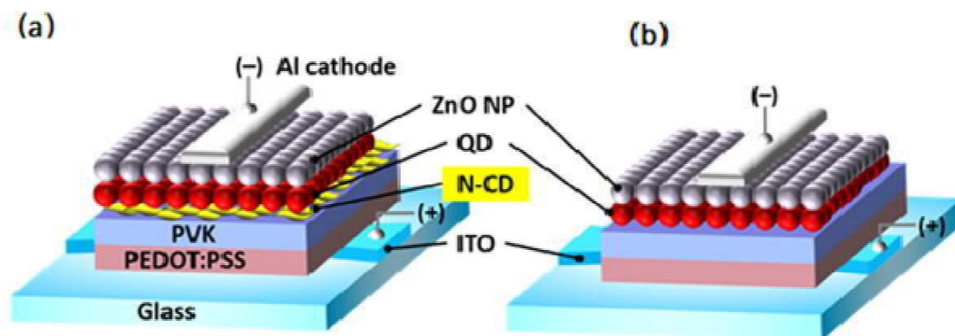
심사관 : 윤난영

(54) 발명의 명칭 그래핀 양자점 중간층을 포함하는 전자 소자 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 위치하는 정공수송층; 상기 정공수송층 상에 위치하고, 그래핀 양자점(N-CD)을 포함하는 단수 또는 복수의 중간층; 상기 중간층 상에 위치하고, 양자점(QD)을 포함하고, 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층; 상기 변환층 상에 위치하는 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상에 위치하는 제2 전극;을 포함하는 전자소자에 관한 것으로서, 중간층의 선택적 밴드갭과 일함수 제어를 통해 계면간 에너지 장벽을 낮추고 형광공명에너지전달이 함께 일어나도록 하는 활성층 제조방법과 하나의 활성층을 이용하여 발광층 혹은 광전변환층에서 전하의 이동과 에너지 흡수가 용이한 전자 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 33/40 (2013.01)

H01L 33/50 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120067158 A*

KR1020150078108 A*

KR1020160093429 A

KR1020130111483 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03931518

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 반도체 나노선 기반의 플렉서블 마이크로 정보표시소자 제조

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0020207

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 그래핀 나노복합구조 및 전자소자 연구

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2010.09.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 위치하는 정공수송층;

상기 정공수송층 상에 위치하고, 그래핀 양자점(N-CD)을 포함하는 단수 또는복수의 중간층;

상기 중간층 상에 위치하고, 양자점(QD)을 포함하고, 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층;

상기 변환층 상에 위치하는 전자수송층; 및

상기 전자수송층 상에 위치하는 제2 전극;을 포함하고,

상기 중간층이 에너지 도너의 역할을 하고, 상기 변환층이 상기 에너지의 엑셉터 역할을 하며, 상기 중간층의 발광 파장 대역의 중심 피크와 상기 변환층의 흡수 파장 대역의 중심피크의 사이의 파장 차이가 1 내지 300 nm 이고, 상기 발광 파장 대역과 상기 흡수 파장 대역이 서로 겹쳐짐으로서 상기 중간층의 상기 에너지가 상기 변환층에 전달되는 것인, 전자소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그래핀 양자점(N-CD)은 질소, 붕소, 산소 및 불소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소가 도핑된 그래핀 양자점(N-CD)인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그래핀 양자점(N-CD)이 질소, 붕소, 산소 및 불소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 갖는 기능을 포함하는 그래핀 양자점(N-CD)인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래핀 양자점(N-CD)은 크기가 0.5 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중간층은 두께가 1 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 중간층은 표면 조도가 0.1 내지 5 nm인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 중간층은 발광대역이 이중원소가 도핑된 그래핀 양자점의 크기에 따라 200 nm 내지 1800 nm 파장범위를 갖는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 중간층은 발광대역이 그래핀 양자점의 기능기에 따라 200 nm 내지 1800 nm 파장범위를 갖는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 중간층과 상기 변환층 간의 거리가 10 nm이하인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 양자점(QD)이 Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C, P, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, $CdSe_xS_{1-x}$ ($0 < x < 1$), CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CdZnS, $CuInS_2$, Cu_2SnS_3 , CuBr, CuI, Si_3N_4 , Ge_3N_4 , Al_2O_3 , $(Al, Ga, In)_2(S, Se, Te)_3$, CIGS($CuIn_xGa_{1-x}Se_2$, $0 < x < 1$), CGS($CuGaSe_2$), $(ZnS)_y(Cu_xSn_{1-x}S_2)_{1-y}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 및 이들 반도체들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 양자점(QD)이 코어/셸 나노구조체 또는 합금 나노구조체이고,

상기 코어/셸 나노구조체 또는 합금 나노구조체가 각각 독립적으로 CdSe/CdZnS, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe/ZnS, CdSe/CdS($Zn_{1-y}Cd_y$)S/ZnS, CdSe/CdS/ZnCdS/ZnS, InP/ZnS, InP/Ga/ZnS, InP/ZnSe/ZnS, PbSe/PbS, CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdTe/CdS, CdTe/ZnS, $CuInS_2/ZnS$ 또는 Cu_2SnS_3/ZnS 인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 양자점이 코어/셸 나노구조체이고,

상기 코어/셸 나노구조체가 상기 양자점(QD)이 셀렌화카드뮴(CdSe)을 포함하는 코어와, 상기 코어의 표면 중 적어도 일부를 덮는 황화아연카드뮴(CdZnS)을 포함하는 셸을 포함하는 CdSe/CdZnS 코어/셸 나노구조체인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 정공수송층이 PVK(poly-n-vinylcarbazole)를 포함하고, 상기 전자수송층이 산화아연(ZnO)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 전자소자가

상기 제1 전극 상에 에 위치하는 PEDOT:PSS(폴리에틸렌-디옥시티오펜:폴리스티렌-술포네이트)를 포함하는 정공

주입층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 전자소자가 발광소자 또는 광전변환소자인 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 17

제1 전극을 형성하는 단계;

상기 제1 전극 상에 PVK(poly-n-vinylcarbazole 폴리-비닐카바졸)를 포함하는 정공수송층을 형성하는 단계;

상기 정공수송층 상에 N-CD(질소 도핑된 그래핀 양자점)을 포함하는 중간층을 형성하는 단계;

상기 중간층 상에 셀렌화카드뮴과 황화아연카드뮴을 포함하는 나노 구조체를 포함하는 변환층을 형성하는 단계;

상기 변환층 상에 산화아연을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계; 및

상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 변환층이 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층이고,

상기 중간층이 에너지 도너의 역할을 하고, 상기 변환층이 상기 에너지의 엑셉터 역할을 하며, 상기 중간층의 발광 파장 대역의 중심 피크와 상기 변환층의 흡수 파장 대역의 중심피크의 사이의 파장 차이가 1 내지 300 nm 이고, 상기 발광 파장 대역과 상기 흡수 파장 대역이 서로 겹쳐짐으로서 상기 중간층의 상기 에너지가 상기 변환층에 전달되는 것인, 전자 소자의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 전자 소자의 제조방법이,

제1 전극을 형성하는 단계 후에 상기 제1 전극 상에 PEDOT:PSS를 포함하는 정공주입층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소자의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 전자소자의 제조방법이,

상기 제1 전극을 형성하는 단계 전에, 기판을 제공하는 단계;를 추가로 포함하고,

상기 제2 전극을 형성하는 단계 후에, 상기 기판을 분리하는 단계; 및 상기 제1 전극의 표면을 플라즈마 처리, 자외선 오존 처리 또는 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE) 처리하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 양자점 중간층을 포함하는 전자 소자 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 중간층의 선택적 밴드갭과 일함수 제어를 통해 계면간 에너지 장벽을 낮추고 형광광명에너지전달이 함께 일어나도록 하는 활성층 제조방법과 하나의 활성층을 이용하여 발광층 혹은 광전변환층에서 전하의 이동과 에너지 흡수가 용이한 전자 소자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 소자는 두 개의 반대 전극과 그 사이에 존재하는 다층의 반도체적 성질을 갖는 유기물 및 무기물 박막들과

발광층으로 구성되어 있다. 이와 같은 구성의 발광소자는 양자점 혹은 유기물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상, 즉 발광현상을 이용한다. 구체적으로, 양극과 음극 사이에 발광층을 위치시킨 구조에 있어서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이때, 상기 발광소자에서 전자와 정공의 주입이 균형을 이루지 않는 경우에는 어느 한쪽 전하의 흐름이 더 많아지고, 그 전하는 상대적으로 적은 상대전하와 만나지 않고 소자를 통과하게 되는 경우가 많이 생겨 소자의 효율을 떨어뜨린다. 따라서, 최대의 효율을 끌어내고자 하는 소자의 경우 전하를 전달하거나 blocking할 수 있는 물질을 보조층으로 발광층과 전극 사이에 넣어 재결합 하지 않고 통과하는 전하를 막아주어야 한다.

[0003] 또한, 상기 발광소자의 보조층을 박막으로 형성하거나 제거하면, 발광층과 전극 (예를 들면, 양극 또는 음극) 사이의 전하 이동거리가 감소되게 되는데, 그 결과 발광층 중 엑시톤 소멸 (exciton quenching) 현상이 발생하게 된다. 특히 이 접점부분에 가장 많은 결함이 있어 quenching site로 작용한다. 즉, 정공주입층, 정공수송층 및 전자수송층 등의 보조층은 발광층 중 엑시톤 소멸 현상을 방지하는 역할도 할 수 있다.

[0004] 상기와 같은 발광 소자에서는 발광층에서 생성된 빛이 광 투과성 전극을 통하여 방출하게 되며, 발광소자는 통상 전면 발광(top emission), 후면 발광(bottom emission) 및 양면 발광형으로 분류할 수 있다. 전면 또는 후면 발광형의 경우는 두 개의 전극 중 하나가 광 투과성 전극이어야 하며, 양면 발광형의 경우는 두 개의 전극이 모두 광투과성 전극이어야 한다.

[0005] 그러나, ITO 양극으로 사용한 발광소자의 경우, 발광층과 ITO 전극 사이의 계면에 높은 쇼트키 장벽(schottky barrier)을 형성하여 원활한 정공 주입이 어렵다는 단점이 있다. 따라서 정공주입층 내지 정공수송층의 보조층을 형성하여 발광층으로 정공의 효과적인 전달을 형성시키고 있으나 상대적으로 큰 양자점의 가전자대역 최대 에너지(VBM) 준위로 인해 정공의 전달이 효과적이지 못하다.

[0006] 광전변환소자인 태양전지는 광전변환층에 빛을 쏘이면 전자가 생성되는 광기전력효과를 이용하여 태양광을 직접 전기로 변환시키는 반도체 소자이다. 유기전계발광소자, 양자점 발광소자와 박막형 태양전지는 그 구조가 유사하다. 이때 발광소자와 태양전지에는 한 쌍의 전극층을 포함한 발광층 내지 광전변환층 등의 각각의 층들 간에 에너지 준위를 고려하여 각층을 이루는 적합한 재료를 선택하여야 한다. 만약 에너지 준위를 고려하지 않은 경우 큰 에너지장벽으로 전하이동도가 낮아지므로 발광소자의 경우는 발광효율이 낮아지고, 태양전지의 경우는 발전효율이 낮아지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 목적은 선택적 밴드갭과 일함수 조절이 용이한 중간층을 정공수송층과 발광층 혹은 광전변환층 사이의 중간층으로 이용하여 발광층과 정공수송층 사이의 에너지장벽의 높이를 낮춘 발광 소자 또는 광전변환층과 정공수송층 사이의 에너지장벽의 높이를 낮춘 태양전지와 같은 광전변환소자를 제공하는 것이다.

[0008] 또한 본 발명의 다른 목적은 중간층 내부에서 비복사 방식으로 소멸하는 전자-정공 결합에너지를 에너지 손실 없이 발광층 혹은 광전변환층으로 전달하는 형광공명에너지전달(FRET) 현상을 결합시킴으로써 효율을 극대화시키는 발광소자 내지 광전변환소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 위치하는 정공수송층; 상기 정공수송층 상에 위치하고, 그래핀 양자점(N-CD)을 포함하는 단수 또는 복수의 중간층; 상기 중간층 상에 위치하고, 양자점(QD)을 포함하고, 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층; 상기 변환층 상에 위치하는 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상에 위치하는 제2 전극;을 포함하는 전자소자가 제공된다.

[0010] 또한 상기 그래핀 양자점(N-CD)은 질소, 붕소, 산소 및 불소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소가 도핑된 그래핀 양자점(N-CD)일 수 있다.

[0011] 또한 상기 그래핀 양자점(N-CD)이 질소, 붕소, 산소 및 불소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 갖는 기능기를 포함하는 그래핀 양자점(N-CD)일 수 있다.

- [0012] 또한 상기 그래핀 양자점(N-CD)은 크기가 0.5 내지 50nm일 수 있다.
- [0013] 또한 상기 중간층은 두께가 1 내지 200 nm일 수 있다.
- [0014] 또한 상기 중간층은 표면 조도가 0.1 내지 5 nm일 수 있다.
- [0015] 또한 상기 중간층은 발광대역이 이중원소가 도핑된 그래핀 양자점의 크기에 따라 200 nm 내지 1800 nm 파장범위를 갖는 것일 수 있다.
- [0016] 또한 상기 중간층은 발광대역이 그래핀 양자점의 기능기에 따라 200 nm 내지 1800 nm 파장범위를 갖는 것일 수 있다.
- [0017] 또한 상기 중간층과 상기 변환층 간의 거리가 10 nm이하일 수 있다.
- [0018] 또한 상기 중간층이 에너지 도너의 역할을 하고, 상기 변환층이 상기 에너지의 엑셉터 역할을 하며, 상기 중간층의 발광 파장 대역의 중심 피크와 상기 변환층의 흡수 파장 대역의 중심피크의 사이의 거리가 1 내지 300 nm 이고, 상기 발광 파장 대역과 상기 흡수 파장 대역이 서로 겹침으로서 상기 중간층의 상기 에너지가 상기 변환층에 전달될 수 있다.
- [0019] 또한 상기 양자점(QD)이 Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C, P, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, $CdSe_xS_{1-x}$ ($0 < x < 1$), CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CdZnS, CuInS₂, Cu₂SnS₃, CuBr, CuI, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al₂O₃, (Al, Ga, In)₂ (S, Se, Te)₃, CIGS(CuIn_xGa_(1-x)Se₂, $0 < x < 1$), CGS(CuGaSe₂), (ZnS)_y(Cu_xSn_{1-x}S₂)_{1-y} ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 및 이들 반도체들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0020] 또한 상기 양자점(QD)이 코어/셸 나노구조체 또는 합금 나노구조체이고, 상기 코어/셸 나노구조체 또는 합금 나노구조체가 각각 독립적으로 CdSe/CdZnS, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe/ZnS, CdSe/CdS(Zn_{1-y}Cd_y)S/ZnS, CdSe/CdS/ZnCdS/ZnS, InP/ZnS, InP/Ga/ZnS, InP/ZnSe/ZnS, PbSe/PbS, CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdTe/CdS, CdTe/ZnS, CuInS₂/ZnS 또는 Cu₂SnS₃/ZnS일 수 있다.
- [0021] 또한 상기 양자점이 코어/셸 나노구조체이고, 상기 코어/셸 나노구조체가 상기 양자점(QD)이 셀렌화카드뮴(CdSe)을 포함하는 코어와, 상기 코어의 표면 중 적어도 일부를 덮는 황화아연카드뮴(CdZnS)을 포함하는 셸을 포함하는 CdSe/CdZnS 코어/셸 나노구조체일 수 있다.
- [0022] 또한 상기 정공수송층이 PVK(poly-n-vinylcarbazole)를 포함하고, 상기 전자수송층이 산화아연(ZnO)을 포함할 수 있다.
- [0023] 또한 상기 전자소자가 상기 제1 전극 상에 에 위치하는 PEDOT:PSS(폴리에틸렌-디옥시티오펜:폴리스티렌-술포네이트)를 포함하는 정공주입층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0024] 또한 상기 전자소자가 발광소자(전광변환소자) 또는 광전변환소자일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면, 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 PVK(poly-n-vinylcarbazole 폴리-비닐카바졸)를 포함하는 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 N-CD(질소 도핑된 그래핀 양자점)을 포함하는 중간층을 형성하는 단계; 상기 중간층 상에 셀렌화카드뮴과 황화아연카드뮴을 포함하는 나노 구조체를 포함하는 변환층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 산화아연을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 변환층이 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층인 전자소자의 제조 방법이 제공된다.
- [0026] 또한 상기 전자소자의 제조방법이, 제1 전극을 형성하는 단계 후에 상기 제1 전극 상에 PEDOT:PSS를 포함하는 정공주입층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0027] 또한 상기 전자소자의 제조방법이, 상기 제1 전극을 형성하는 단계 전에, 기판을 제공하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 제2 전극을 형성하는 단계 후에, 상기 기판을 분리하는 단계 및 상기 제1 전극의 표면을 플라즈마 처리, 자외선 오존 처리 또는 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE) 처리하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 전자소자는 정공수송층과 발광층 사이에 중간층을 삽입하여 정공수송층과 발광층 또는 정공수송층과 광전변환층 사이의 계면 에너지장벽의 높이를 낮출 수 있다.
- [0029] 본 발명의 전자소자는 삽입된 중간층이 내부에서 비복사 방식으로 소멸하는 전자-정공 결합에너지를 에너지 손실 없이 발광층으로 전달하는 형광공명에너지전달 (FRET) 현상이 일어나는 활성층의 역할을 할 수 있으므로 활성층은 발광층 또는 광전변환층에서 재방출 또는 재흡수를 용이하게 할 수 있다.
- [0030] 따라서, 본 발명의 전자소자는 발광소자의 발광효율 내지 광전변환소자인 태양전지의 에너지변환효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1에서 (a)는 본 발명의 실시예 1(type A)에 따른 발광소자의 사시도이고, (b)는 비교예 1(type B)에 따른 양자점 발광소자의 개략적인 사시도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 양자점 발광소자의 개략적인 사시도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 질소 도핑된 그래핀 양자점의(N-CD) TEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 N-CD의 크기 분포를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 N-CD를 포함하는 중간층(N-CD 중간층)의 Raman 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 N-CD 중간층의 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 N-CD 중간층의 전체 XPS 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 N-CD 중간층의 N 1s XPS 스펙트럼이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양자점 발광소자의 전압 대 전류밀도 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양자점 발광소자의 로그전압-로그전류밀도 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양자점 발광소자의 전압 대 휘도 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양자점 발광소자의 전압 대 발광효율 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양자점 발광소자의 전계발광 그래프와 전계발광 사진이다.
- 도 14는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양자점 발광소자의 LED 색좌표 그래프이다.
- 도 15는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 정공전용소자 (hole only device)와 전자전용소자(electron only device)의 전압 대 전류밀도 그래프이다.
- 도 16은 본 발명의 실시예 1에 따른 N-CD 중간층의 발광 스펙트럼과 흡수 스펙트럼이다.
- 도 17은 본 발명에 따른 N-CD 중간층, QD를 포함하는 발광층(QD 발광층), QD 발광층/N-CD 중간층(이중층)의 발광스펙트럼이다.
- 도 18은 본 발명에 따른 N-CD를 포함하는 중간층의 발광스펙트럼과 QD를 포함하는 발광층의 흡수 스펙트럼이다.
- 도 19는 본 발명에 따른 N-CD층의 두께변화에 따른 QD/N-CD 이중층에서의 QD PL 발광크기변화와 양자점발광소자의 발광효율 변화 그래프이다.
- 도 20은 본 발명에 따른 N-CD 중간층, QD 발광층, QD 발광층/N-CD 중간층 이중층에 대해 622 nm 여기 파장에서의 시간분해능 광발광 스펙트럼 (TR-PL) 그래프이다.
- 도 21은 본 발명에 따른 N-CD 중간층, QD 발광층/N-CD 중간층 이중층에 대해 490 nm 여기 파장에서의 시간분해능 광발광 스펙트럼 (TR-PL) 그래프이다.
- 도 22는 본 발명에 따른 N-CD/PVK/PEDOT:PSS/ITO 다중층의 자외선 광전자 분석법에 의한 이차전자 컷오프와 VBM 가장자리의 에너지 준위 그래프이다.
- 도 23은 본 발명에 따른 PVK/PEDOT:PSS/ITO 다중층의 자외선 광전자 분석법에 의한 이차전자 컷오프와 HOMO 가장자리의 에너지 준위 그래프이다.

도 24는 본 발명에 따른 N-CD 중간층의 가전자대의 자외선 광전자 분석이다.

도 25는 본 발명에 따른 도너(N-CD)와 억셉터(QD) 사이의 수소결합을 매개로 형광공명에너지전달 (FRET) 현상을 나타내는 도식도이다.

도 26은 본 발명에 따른 QD의 발광과 N-CD와 QD 사이의 FRET 과정을 통해 QD의 재발광을 보여주는 에너지 준위 다이어그램이다.

도 27은 본 발명에 따른 도 22 내지 도 23에서 실시예 1의 데이터로부터 이끌어 낸 에너지 준위 다이어그램이다.

도 28은 본 발명에 따른 도 23에서 비교예 1의 데이터로부터 이끌어 낸 에너지 준위 다이어그램이다.

도 29는 본 발명에 따른 실시예 1의 발광소자가 FRET 과정을 통해 N-CD 중간층의 발광 파장 대역과 QD 발광층의 흡수 파장 대역이 서로 겹침으로서 N-CD 중간층의 에너지가 전광변환층인 QD 발광층에 전달되는 조건을 도식화한 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0033] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0034] 또한, 어떤 구성요소가 "다른 구성요소 상에", "다른 구성요소 상에 형성되어" 또는 "다른 구성요소 상에 적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0035] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 본 발명에 따른 전자소자는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 위치하는 정공수송층; 상기 정공수송층 상에 위치하고, 질소 도핑된 그래핀 양자점(N-CD)을 포함하는 단수 또는 복수의 중간층; 상기 중간층 상에 위치하고, 양자점(QD)을 포함하고, 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층; 상기 변환층 상에 위치하는 전자수송층; 및 상기 전자수송층 상에 위치하는 제2 전극;을 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 정공주입층의 가전자대의 크기는 ITO 일함수보다 크고 정공수송층보다 작은 것을 사용하는 것이 바람직하고, 정공수송층의 가전자대의 크기는 발광층보다 작은 것이 효과적이다.
- [0038] 본 발명에 따른 중간층의 가전자대 크기는 정공수송층보다 크고 발광층보다 작은 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 따른 전자주입층의 전자대의 크기는 음극 일함수 보다 낮고 전자수송층보다 큰 것을 사용하는 것이 바람직하고, 전자수송층의 전자대의 크기는 발광층보다 큰 것이 효과적이다.
- [0040] 본 발명에 따른 중간층은 에너지 도너(donor)로 하고 상기 발광층은 에너지 억셉터(acceptor)의 역할을 하는 FRET 현상을 일으키기 위해 도너의 광발광 대역과 억셉터의 광흡수 대역이 겹쳐지는 것이 효과적이고, 본 발명에 따른 도너와 억셉터 사이의 거리는 10 nm 이내로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따른 양자점 발광소자는 양극으로 사용하기 위한 ITO와 음극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 중간층, 양자점 발광층, 전자수송층을 형성할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 실시예에 따른 양자점 발광소자는 양극으로 사용하기 위한 ITO와 음극 사이에 고분자 유기물로 이루

어진 정공주입층과 정공수송층, 무기물질인 중간층과 전자수송층과 전자주입층을 형성할 수 있다.

- [0043] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 양자점 발광소자는 양극으로 사용하기 위한 ITO와 음극 사이에 형성되는 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층의 소재로서 고분자, 저분자, 무기 양자점, 무기물질, 무기 나노구조를 사용할 수 있다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 발광 소자의 개략적인 단면도이다. 도 1의 실시예 1(type A) 발광 소자의 구조는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 발광 소자의 구조를 다른 형태로도 변형할 수 있다.
- [0045] 도 1에 도시한 바와 같이, 비교예 1(type B) 발광 소자에 중간층이 삽입된 type A 발광 소자는 기관, 제1 전극, 정공주입층, 정공수송층, 중간층, 발광층, 전자수송층 및 제2 전극을 포함한다. 한편, 발광 소자는 도 1에 도시한 구성요소 이외에 다른 구성요소들을 더 포함할 수 있다.
- [0046] 기관은 잘 휘어지는 플라스틱으로 제조할 수 있다. 또한, 기관은 기계적 강도, 열적 안정성 및 방수성이 우수한 유리 또는 사파이어(Al_2O_3)로도 제조할 수 있다.
- [0047] 제1 전극은 기관 위에 위치한다. 제1 전극이 애노드(anode)인 경우, 제1 전극은 정공 주입이 용이하도록 상대적으로 높은 일함수를 갖는 물질로 제조할 수 있다. 예를 들면, 제1 전극은 ITO(indium tin oxide, 인듐 틴 옥사이드)로 제조할 수 있으며, 광을 투과시킬 수 있다. 또는, 제1 전극은 투명하고 우수한 도전성을 가지는, 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2) 또는 산화아연(ZnO) 등으로 제조할 수 있다.
- [0048] 제1 전극은 서로 다른 2 종류의 물질을 포함하여 2층 구조로 형성할 수 있다. 제1 전극은 전도성 소재를 스핀 코팅(spin coating)하거나 스퍼터링(sputtering)하여 형성할 수 있다. 한편, 레이저 리프트 오프(laser lift off, LLO) 공정 등을 이용해 기관을 떼어낸 후, 제1 전극의 표면을 플라즈마 처리, 자외선 오존 처리 또는 반응성 이온 에칭(reactive ion etching, RIE) 처리할 수도 있다.
- [0049] 정공주입층은 제1 전극 위에 위치한다. 정공주입층은 스핀 코팅, 진공 증착법(vacuum plating) 및 레이저 전사법(laser induced thermal imaging) 등으로 제조할 수 있다. 정공주입층이 진공 증착법으로 제조되는 경우, 증착 온도는 100 내지 500 , 진공도는 10^{-8} torr 내지 10^{-3} torr, 증착 속도는 0.01 Å/sec 내지 약 100 Å/sec 정도로 하여 증착 조건을 조절할 수 있다. 정공주입층으로 사용될 소재와 그 열적 특성 등에 따라 증착 조건을 다르게 조절할 수 있다.
- [0050] 정공주입층은 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물 또는 아민 유도체류인 4,4',4"-트리(N-카바조일)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스 (3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등을 포함할 수 있다. 또한, 정공주입층은 도전성 용해 물질인 PANI:DBSA(폴리아닐린:도데실벤젠설폰산, Dodecylbenzenesulfonic acid) 또는 PEDOT:PSS(폴리에틸렌-디옥시티오펜:폴리스티렌-술포네이트, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene sulfonate), PANI:CSA (폴리아닐린:캄페르설폰산, Polyaniline:Camphor sulfonic acid) 등의 물질을 포함할 수도 있다. 바람직하게는, 정공주입층은 PEDOT:PSS를 포함할 수 있다.
- [0051] 정공수송층은 정공주입층 위에 위치한다. 정공수송층은 스핀 코팅 등의 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 정공수송층은 중간층과 동일한 소재인 N-CD를 포함할 수 있다. 한편, 정공수송층은 트리페닐아민(triphenylamine) 또는 카바졸 유도체(carbazole derivative)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공수송층은 N-페닐카바졸 (N-phenylcarbazole) 또는 PVK(poly-n-vinylcarbazole 폴리-비닐카바졸) 등을 더 포함할 수 있다. 좀더 바람직하게는, 정공수송층은 PVK를 포함할 수 있다.
- [0052] 중간층은 정공수송층 위에 위치한다. 중간층 물질은 바텀업(bottom-up) 방식과 탑다운(top-down) 방식으로 제조할 수 있다. 중간층은 스핀 코팅 등의 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 이 경우, 코팅 속도는 1000 rpm 내지 5000 rpm로 조절하고, 열처리 온도는 80 내지 200 로 조절하여 코팅 조건을 설정할 수 있다. 중간층이 함유한 화합물 및 열적 특성 등에 따라 코팅 조건을 다르게 조절할 수 있다.
- [0053] 중간층은 정공수송층과 발광층 사이에 위치하고, 질소 도핑된 그래핀 양자점 (N-CD)를 포함한다. 중간층의 N-CD는 N 이외에 B(붕소) 내지 O(산소) 내지 F(불소) 등으로 치환할 수 있고 질소 내지 산소가 포함된 기능기(functional group)를 포함할 수 있다. 중간층은 정공을 정공수송층으로부터 발광층으로 효율적으로 전달한다. 제1 전극에서 생성된 정공은 정공주입층, 정공수송층 및 중간층을 지나 발광층에 도달하여 전자와 결합해 발광한다.

- [0054] 일반적으로, 정공 에너지 장벽이 높기 때문에 발광 효율이 좋지 않으므로, 중간층을 이용하여 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 한편, 제1 전극을 ITO 전극으로 사용하는 경우, 제1 전극과 발광층 사이의 계면에 쇼트키 장벽(schottky barrier)이 형성된다. 그 결과, 제1 전극에서 생성된 정공이 발광층까지 원활하게 도달하기 어렵다. 따라서, 중간층을 정공수송층과 발광층 사이에 형성하여 쇼트키 장벽을 조절하여 정공 주입률 및 발광 소자의 발광 효율을 높일 수 있다. 좀더 구체적으로, 도 27을 사용하여 이를 좀더 상세하게 설명한다.
- [0055] 도 27 내지 28은 도 1의 실시예 1(type A) 내지 비교예 1(type B) 발광 소자의 에너지 준위 다이어그램을 개략적으로 나타낸다. 도 27 내지 28에서 좌측에서 우측 방향으로 각 층들이 적층되어 있으므로, 이는 도 1에서 하부 방향으로부터 상부 방향으로와 일치한다.
- [0056] 도 27 내지 28에 도시한 바와 같이, 정공(h^+)은 좌측에서 우측으로 이동하고, 전자(e^-)는 우측에서 좌측으로 이동하며 상호 만나서 발광한다. 여기서, 정공(h^+)과 전자(e^-)를 잘 이동시키기 위해서는 각 구성요소의 밴드갭들이 컨포멀하게 형성될 필요가 있다. 즉, 에너지 준위 장벽이 존재하지 않고, 각 구성요소들의 밴드갭들이 비슷하게 형성되어야 정공(h^+)이 잘 이송될 수 있다. 그러나 도 27의 좌측에서 3번째 위치한 PVK로 된 정공수송층과 발광층 사이에는 에너지 준위 장벽이 존재하므로 이를 컨포멀하게 만들도록 그 사이에 N-CD로 된 중간층을 형성한다. 그 결과, 발광 소자의 각 층의 에너지 준위가 컨포멀하게 되므로, 정공이 잘 전달될 수 있다.
- [0057] 도 26에 도시한 바와 같이, 발광층에서 용이하게 전자-정공 재결합이 일어나지 않은 일부 과잉전자가 중간층으로 전하이동을 하여 중간층에서 전자-정공재결합의 에너지가 억제된 발광층으로 전달됨으로써 누설전류가 감소되는 보완적면과 전자-정공의 재결합으로 인한 재방출 효과가 발생할 수 있다. 이때 중간층이 양자점인 경우, 양자점의 사이즈 조절과 표면상태에 따라 다른 파장의 빛을 방출 할 수 있으므로 방출파장대역의 에너지를 발광층이 효과적으로 재흡수 한 후에 재방출함으로써 발광소자의 전체 효율을 높일 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따르면, 중간층(도너, N-CD)과 발광층(억셉터, QD) 사이의 FRET 현상을 이용한다. 제어된 특정 파장대의 빛을 방출하는 도너(중간층)와 도너로부터 방출되는 에너지와 공명을 일으켜 에너지를 흡수할 수 있는 억셉터(발광층)가 소정의 거리 이내로 근접하면, 도너에서 방출된 에너지가 도너로부터 억셉터로 비복사 전달된다. 그 결과, 도너(중간층)으로부터 에너지를 전달받은 억셉터(발광층)는 전달받은 에너지에 의하여 전자가 여기된다. 이와 관련하여, FRET 현상은 도너와 억셉터간의 거리가 통상 약 10 nm 이내일 때 일어나며, 도너의 방출 스펙트럼과 억셉터의 흡수 스펙트럼이 겹칠수록 잘 일어나는 특징을 갖는다.
- [0059] 다시 도 1로 되돌아가면, 중간층의 두께는 1 nm 내지 200 nm일 수 있다. 바람직하게는, 중간층의 두께는 2 nm 내지 10 nm일 수 있다. 만약, 중간층의 두께가 너무 크거나 너무 작은 경우, 에너지 준위를 컨포멀하게 형성하기 어렵고, 쇼트키 장벽으로 인해 정공의 전도 효율이 저하될 수 있다. 따라서 중간층의 두께를 전술한 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 그리고 중간층의 표면 조도는 0.1 nm 내지 5 nm일 수 있다. 표면 조도가 너무 낮은 경우, 중간층의 제조 공정이 복잡해져서 제조가 어렵다. 또한, 표면 조도가 너무 높은 경우, 정공 이송 효율이 저하된다. 따라서 표면 조도를 전술한 범위로 조절한다.
- [0060] 발광층은 정공수송층 위에 위치한다. 발광층은 형광 호스트(fluorescent host), 인광 호스트(phosphorescent host), 형광 도펀트(fluorescent dopant) 및 인광 도펀트(phosphorescent dopant) 등을 포함할 수 있다. 발광층이 인광 도펀트를 포함하는 경우, 정공수송층과 발광층 사이에 정공 블록킹층이 더 형성될 수 있다. 정공 블록킹층은 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하여 발광층에서 정공과 전자가 잘 만나도록 하여 발광 효율을 더욱 향상시킨다.
- [0061] 발광층은 셀렌화카드뮴(CdSe)과 황화아연카드뮴(CdZnS)을 포함한 단일 코어(core) 구조체로 형성될 수 있다. 이와는 달리, 발광층을 코어셸 구조체로도 형성할 수 있다. 즉, 코어는 셀렌화카드뮴으로 제조하고, 이를 둘러싸는 셸은 황화아연카드뮴으로 제조할 수 있다. 한편, 셸을 다시 둘러싸는 반구형 셸 구조체를 형성할 수도 있다. 발광층이 코어셸 구조체인 경우, 각각 코어와 셸을 이루는 재료의 특성을 모두 가질 수 있으므로, 복합적인 기능을 가지는 구조체를 형성할 수 있다. 발광층은 임프린팅법(imprinting method), 고분자 물질의 회합 상분리법(associative phase separation), 또는 에어로졸을 이용한 자기조립방법(aerosol-assisted self-assembly)으로 제조할 수 있다.
- [0062] 전자수송층은 발광층 위에 위치한다. 전자수송층은 전자 수송성의 금속 유기 화합물과 전자 수송성의 유기 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 전자 수송층은 ZnO 및 TiO_2 를 포함할 수 있다. 전자수송층은 전자 수송성의 유기 화합물을 공증착(code position)하여 제조할 수 있다. 전자수송층의 상부에는 전자주입층을 형성

하여 제2 전극에 주입된 전자를 효율적으로 이송할 수 있다.

- [0063] 제2 전극은 상대적으로 낮은 일함수를 갖는 물질로 제조할 수 있다. 예를 들면, 제2 전극을 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In) 또는 마그네슘-은(Mg-Ag) 등으로 제조할 수 있다. 바람직하게는, 제2 전극을 알루미늄으로 제조할 수 있다. 또는, 발광 소자를 전면 발광형으로 제조하는 경우, 제2 전극을 ITO 또는 IZO(indium zinc oxide, 인듐 아연 산화물)로 제조할 수 있다.
- [0065] 도 2는 본 발명의 제3 실시예에 따른 발광 소자를 개략적으로 나타낸다. 도 2의 발광 소자는 도 1의 발광 소자와 유사하므로, 동일한 부분에는 동일한 도면 부호를 사용하며, 동일한 부분에 대해서는 편의상 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0066] 도 2에 도시한 바와 같이, 발광 소자는 기판, 제1 전극, 정공주입층, 정공수송층, 제1 중간층, 제2 중간층, 발광층, 전자수송층 및 제2 전극을 포함한다. 이외에, 발광 소자는 도 2에 도시한 층들 이외에 다른 층들을 더 포함할 수 있다.
- [0067] 정공수송층은 정공주입층 위에 위치한다. 정공수송층은 스핀 코팅 등의 방법으로 제조할 수 있다. 정공수송층은 카바졸 유도체(carbazole derivative)를 포함할 수 있다. 또는, 정공수송층은 N-페닐카바졸 (N-phenylcarbazole), PVK(poly-n-vinylcarbazole 폴리-비닐카바졸) 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 정공수송층은 PVK를 포함할 수 있다.
- [0068] 정공수송층 위에는 제1 중간층이 위치하고, 제1 중간층 위에는 제2 중간층이 위치한다. 즉, 중간층은 정공수송층과 발광층 사이에 위치하고, 정공을 발광층까지 효율적으로 이동시켜서 정공 이송 효율을 높인다. 좀더 상세하게는, 중간층이 정공 에너지 준위를 조절하여 발광층과의 에너지 장벽 높이를 낮춰서 정공 이송 효율을 향상시키고 동시에 제어된 중간층의 에너지적 특성을 발광층에 전달하는 FRET 현상을 결합시켜 발광효율을 극대화시킬 수 있다. 한편, 제2 중간층은 제1 중간층과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 전자소자의 제조방법은, 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 PVK(poly-n-vinylcarbazole 폴리-비닐카바졸)를 포함하는 정공수송층을 형성하는 단계; 상기 정공수송층 상에 N-CD(질소 도핑된 그래핀 양자점)를 포함하는 중간층을 형성하는 단계; 상기 중간층 상에 셀렌화카드뮴과 황화아연카드뮴을 포함하는 나노 구조체를 포함하는 변환층을 형성하는 단계; 상기 발광층 상에 산화아연을 포함하는 전자수송층을 형성하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 변환층이 전광변환층(발광층) 및 광전변환층으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 변환층일 수 있다.
- [0070] 이하에서는 실시예를 사용하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다. 이러한 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] [실시예]
- [0072] 제조예 1: N-CD의 제조
- [0073] 에탄올아민 (ethanolamine, 3mL)과 산화제인 과산화수소수(H_2O_2 , 4.5mL)를 2:3 부피비율로 200 120분간 carbonization 과정을 거쳐서 바텀업 (bottom-up) 방법으로 질소 도핑된 그래핀(N-CD)를 제조하였다. 합성 과정 동안, 과산화수소수를 부가적으로 넣은 후에 에탄올아민은 밝은 노랑으로 바뀌었고 마침내 어떤 침전물도 없는 질은겔 형태로 진행하였다. 다음과정에서 질은 콜로이드 N-CD는 1:80의 비율로 2차증류수와 2-methoxyethanol 섞은 용매에 잘 분산시켰다. N-CD 박막층은 제작된 분산용액으로 스핀코터를 이용하여 제작하였다.
- [0074] 제조예 2: QD
- [0075] QD Solution사의 Nanodot-HE100 모델을 구입하여 사용하였다. octadecylamine 리간드가 달려있는 CdSe/CdZnS 코어셸 양자점을 톨루엔에 $25mg\ 10mL^{-1}$ 로 분산하여 사용하였다.
- [0076] 실시예 1
- [0077] 180 nm 두께의 패터닝 된 ITO/glass 위에 전극을 제외한 각층을 용액방식 스핀코팅 제작방법으로 $2.0 \times 2.0\ mm^2$ 의 발광지역을 가진 type A의 발광소자를 제조하였다.
- [0078] 도 1과 같이 패터닝 된 ITO/glass 위에 PVK/PEDOT:PSS 헤테로 접합이 되도록 스핀코팅 하였다. PEDOT:PSS, PVK, 및 N-CD는 각각 3000 rpm 1분, 3000 rpm 1분, 및 2000 rpm 30초간 회전속도로 기판 위에 스핀코팅하였고

각각 190 30분, 180 1시간, 및 동안 150 30분 대기 중에서 열처리하였다.

[0079] 스핀코팅 전에 PEDOT:PSS, PVK, 및 N-CD 용액들은 모두 polyvinylidene difluoride filter (mean pore size: 0.45 μm)로 필터링하였다. octadecylamine 리간드가 달려있는 CdSe/CdZnS 코어셸 양자점은 전자수송층들의 (N-CD/PVK/PEDOT:PSS) 헤테로 접합위에 1000rpm 30초동안 스핀코팅을 실시하였다. 에탄올에 분산된 ZnO 나노파티클은 발광층(QD)위에 스핀코팅하였고 125 대기 중에서 열처리하였다.

[0080] 캐소드 전극인 Al 전극은 쉘도우 마스크를 사용하여 열증착방법으로 패터닝을 하였다. ITO, PEDOT:PSS, PVK, N-CD, QD, ZnO, 그리고 Al 박막층의 두께는 각각 180, 30, 22, 4, 15, 그리고 30 nm로 제어하였고 SEM과 TEM으로 확인하였다. 전극증착을 제외한 모든 스핀코팅과정은 공기 중에서 (20-24 and 10-30 % 습도) 실시하였다. 대기 중에서 소자의 성능저하를 막기 위해 유리커버 UV 경화 에폭시 레진으로 소자 위에 접착시켰다.

[0081] 실시예 2

[0082] 도 2를 참고하면, 중간층을 1번 형성하여 N-CD 단일층을 적층한 것 대신에 중간층을 2번 형성하여 N-CD 이중층을 적층한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중간층이 2번 적층된 발광소자를 제조하였다.

[0083] 비교예 1

[0084] 중간층인 N-CD층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 TYPE B의 발광소자를 제조하였다.

[0085] 시험예

[0086] 조직 관찰 실험

[0087] 도 3은 본 발명에 따른 질소 도핑된 그래핀 양자점의(N-CD) TEM 이미지이다. N-CD는 작은 형태로 균일한 크기로 성장하였음을 알 수 있다. 도 3의 TEM 이미지를 토대로 본 발명에 따른 N-CD의 직경분포 그래프를 도 4에 나타내었다. N-CD의 평균직경분포인 $4.0 \pm 2.5 \text{ nm}$ 로 평균치 \pm 표준편차의 일정한 직경이 관찰되었다.

[0088] N-CD의 분광 특성 관찰 실험

[0089] 도 5는 본 발명에 따른 N-CD 단일층의 Raman 스펙트럼이다. 그래핀 양자점은 무질서도를 나타내는 D 밴드와 결정성을 나타내는 G 밴드를 가지고 있다. N-CD 경우, D 와 G 밴드는 230 와 110 cm^{-1} 의 반치폭을 지닌 1370 와 1580 cm^{-1} 에서 나타났고, 각 피크들의 G에 대한 D의 강도비(I_D/I_G)는 0.89이었다. 이 결과는 문헌에 보고된 성장시킨 그래핀 양자점의 결과와 비슷한 값을 지니고 있음을 알 수 있다.

[0091] 도 6은 본 발명에 따른 N-CD 단일층의 FT-IR 스펙트럼이다. 1116 cm^{-1} 과 1654 cm^{-1} 는 각각 그래파틱 탄소에 대한 $\text{sp}^3\text{C-C}$ 결합과 $\text{sp}^2\text{C=C}$ 결합에 의한 피크이다. 질소(N) 도핑 되었기 때문에 $2200\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 밴드는 C=N (sp^1) 결합의 스트레칭, 1116 cm^{-1} 과 1654 cm^{-1} 은 각각 $\text{sp}^3\text{C-N}$ 결합과 $\text{sp}^2\text{C=N}$ 결합의 비대칭적 스트레칭에 의한 피크이다. $3100\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 넓은 흡수 밴드는 N-CD에서 H 사이를 경유한 분자 사이의 상호작용에 관련된 인접 피크의 앙상블이다. 특별히, $3100\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ 과 $3300\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ 의 흡수밴드 지역은 N-H 결합의 대칭적 스트레칭과 비대칭적 스트레칭에 의한 진동모드 영역이다. 부가적으로, 1116 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} , 과 1384 (그리고 1437) cm^{-1} 는 각각 첫 번째 아민에서 C-N 결합 스트레칭, 두 번째 아민에서 N-H의 평면상 밴딩, 그리고 세 번째 아민에서의 N-H의 평면상 밴딩에 의한 것으로 주어진다. 1690 cm^{-1} 에서 흡수피크의 솔더 부근은 아마이드 카르보닐 (C=O) 스트레칭에 의한 결과이다. C=O와 N-H에 관련된 흡수피크는 N-CD내에서 첫 번째 아미노 기능기와 두 번째 아미노 기능기의[O=C-NH-] 존재를 가리킨다. 용액기반 성장 과정에서 N 원자들이 다양한 화학적 형태로 CD 내부로 포함되어짐을 알 수 있다. 그 동안에, $2800\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ 부근은 -C-CH₃과 =CH 결합의 스트레칭 과 1437 cm^{-1} CH₂의 대칭적 밴딩, 1078 cm^{-1} 의 피크는 잠정적으로 에폭시 혹은 알콕시 그룹의 C-O 스트레칭 혹은 그래핀 시트에서 산소가 치환되는 결과와 같은 아틸 이더 (C-O-C) 대칭적 스트레칭에 관련된 피크로 해석한다. FT-IR 분석은 N-CD가 에탄올아민과 산화제 사이의 가교반응을 경유한 중합과정에 의해 잘 형성되었음을 말해주고 있다.

[0092] 도 7은 N-CD 내의 원소종류, 원소성분의 양, 그리고 화학적 결합상태를 보여주는 N-CD 단일층의 전체 XPS 스펙

트럼이다. 284.5 eV, 400.1 eV, 그리고 532.1 eV의 피크들은 각각 C 1s, N 1s, 그리고 O 1s를 나타내고 각 원소들은 C 64 at.%, N 17 at.%, 그리고 O 19 at.%의 농도로 존재함을 관찰하였다. 발명자가 만든 N-CD는 산소가 풍부하게 포함된 N-CD임에도 불구하고 N 함량이 보고된 질소 도핑된 그래핀 나노구조체들 보다 많이 도핑되어 있음이 주목할 만하다.

[0093] 도 8은 N-CD내에 포함되어 있는 N의 화학적 결합상태를 자세히 분석하기 위해 N-CD 단일층의 N 1s XPS 스펙트럼을 다중 피크 분리한 그래프이다. 도 2(e)에서와 같이 N-CD에서는 398.3 eV (pyridinic N, C=N-C, 13.7 at.%), 400.3 eV (pyrrolic N), 401.4 eV (quaternary N) 등 3개와 아민 (-NH-, -NH₂), 카보나이트릴 (-C=N), 혹은 아마이드 기능기(-N-C=O-)의 존재에 대응되는 399.5 eV (46.9 at.%) 1개의 XPS peak가 관찰되었다. XPS 결과로부터 N은 원자 불순물의 치환형태 그리고 N- 관련 기능기의 형태로 CD내에 포함되어 있음을 알 수 있다.

[0094] 전류 밀도 변화 및 누설 전류값 측정 실험

[0095] 도 9는 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 전압 대 전류밀도 그래프이다.

[0096] 실시예 1(type A) 와 비교예 1(type B) 소자는 각각 전기적 문턱전압이 2.2 V 와 2.9 V를 가진 정류특성을 나타내고 있다. 특히, type A 소자는 전기적 문턱전압 이상에서 높은 전류밀도를 보여주고 type B 소자보다 문턱전압 이하에서 작은 누설 전류 값이 존재함을 보여준다.

[0097] 로그 전압 변화에 따른 로그 전류밀도 측정 실험

[0098] 도 10은 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 로그전압-로그전류밀도 그래프이다. 양자점 발광소자에서 로그전압-로그전류밀도 특성은 세 가지 영역으로 분류할 수 있다. 첫 번째는 옴믹 전도 영역 (JV), 두 번째는 약 0.5 V부터 3 V까지 영역에서 트랩-리미트 전도 (JV^m , $m>2$), 마지막으로 큰 전압영역에서의 공간전하 리미트 전도 영역 (JV^2)이다. 옴믹 전도 영역에서, N-CD 층을 삽입한 실시예 1(type A) 소자의 전류밀도는 역방향 바이어스 상태에서조차도 양자점 발광소자의 누설전류가 줄어드는 효과로 비교예 1(type B) 소자의 전류밀도보다 100배 이상의 크기만큼 작음을 관찰할 수 있다. 트랩 리미트 전도지역에서 type A 소자에 대한 전압-전류밀도의 기울기는 type B 소자의 기울기보다 가파른 기울기를 가지고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 문턱전압 이상에서 N-CD 박막 삽입을 통하여 type A 소자구조의 향상된 정공 수송 역할에 기인한 것으로 추정할 수 있다.

[0099] 전압 변화에 따른 휘도 측정 실험

[0100] 도 11은 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 전압 대 휘도 그래프이다.

[0101] 실시예 1(type A) 와 비교예 1(type B) 소자의 최대 휘도는 전압 6 V와 5.0 V에서 각각 3,500 와 20 cd m⁻¹의 값으로 측정되었다.

[0102] 전압 변화에 따른 발광효율 측정 실험

[0103] 도 12는 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 전압 대 발광효율 그래프이다.

[0104] 실시예 1(type A) 소자가 전압 6 V에서 0.6 cd A⁻¹의 최대 발광효율 가지고 있는 동안에 비교예 1(type B) 소자의 최대 발광효율은 3.5 V에서 0.04 cd A⁻¹을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0105] type A 소자의 전기적 특성과 전계발광 특성 결과는 향상된 복사 재결합을 일으키기 위해 정공 주입 및 수송을 강화시키는 N-CD 층을 삽입함으로 양자점 발광층에서 전자-정공 주입의 균형을 이루고 있음을 의미한다.

[0106] 파장에 따른 전계 발광과 광발광 측정 실험

[0107] 도 13은 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 전계발광 그래프와 전계발광 사진이다. 실시예 1(type A) 와 비교예 1(type B) 소자의 전계발광 스펙트라 결과는 양자점층에서 전자-정공의 복사 재결합의 결과로서 모두 622 nm의 파장에서 전계발광 피크가 관찰됨을 보여주고 있다. 특히, N-CD 중간층을 삽입했음에도 불구하고 type A 소자는 6.0 V의 전압인가로부터 전계발광 세기가 type B 소자보다 800배 더 큰 것을 알 수 있다.

[0108] 전압 변화에 따른 색좌표 측정 실험

[0109] 도 14는 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 LED 색좌표 그래프이다.

[0110] 발광소자의 색좌표 결과를 따르면, 2 V 3 V의 저전압을 인가할 때 비교예 1(type B) 소자는 (0.45, 0.35) 좌

표의 오렌지 레드 발광을 보이고 있는 반면, 전압인가가 증가할수록 (0.66, 0.33) 좌표를 나타내는 레드 발광으로 발광색이 이동함을 보인다. 반면에, 실시예 1(type A) 소자는 2 V ~ 8 V의 전압 변화에 따라 단파장 붉은색 발광인 색좌표인 (0.66, 0.33) \pm (0.02, 0.01)로 평균치 \pm 표준편차의 일정한 좌표계를 나타내고 있다. 이 결과는 type B 소자보다 type A 소자가 넓은 구동 전압 범위에서 강한 레드 전계발광이 일어남을 의미한다.

[0111] 정공전용소자와 전자전용소자의 전압 변화에 따른 전류밀도 측정 실험

[0112] 도 9 내지 도 15의 결과와 같이, N-CD 중간층 삽입으로 다이오드 특성과 발광전류효율이 향상된 점을 미루어 볼 때, N-CD 중간층이 삽입된 고효율 실시예 1(type A) 발광 소자는 정공 전도 능력과 N-CD 중간층이 삽입된 발광 소자의 전자구조에 의한 결과로 추정된 바, type A 발광 소자 향상된 전기적 특성의 명확한 원인을 위해 실시예 1(type A)과 비교예 1(type B)의 양자점 발광 소자에 관련된 Au/N-CD/PVK/PEDOT:PSS/ITO와 Au/PVK/PEDOT:PSS/ITO의 정공전용소자를 제작하였다. 도 15는 본 발명에 따른 type A와 type B 양자점 발광 소자의 정공 주입과 수송 능력을 조사하기 위한 Au/정공수송층/정공주입층/ITO 구조의 정공전용소자의 전압 대 전류밀도 그래프이다. Au 전극과 정공수송층 PVK 사이에 큰 정공수송 장벽으로 인해 전자의 주입을 방해함으로 전압 대 전류밀도 측정을 통해 정공주입과 수송능력을 관찰할 수 있다. 도 15의 type A의 정공전용소자는 도 9의 양자점 발광소자 type A와 같이 0 V ~ 1 V의 낮은 바이어스 전압지역에서 작은 전류밀도를 보이고, 높은 전압상태에서는 큰 전류밀도의 전기적 특성이 있음을 알 수 있다. 반면, 정공전용소자 type B의 낮은 전압에서는 비교적 큰 전류 밀도가 측정되었고, 전압이 커짐에 따라 전류 밀도가 점점 작게 측정되었다. 즉, 발광 소자에 N-CD 삽입층을 형성하여 턴온 전압 이상에서 type A 양자점 발광소자의 전류 밀도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 높은 정공 전도 능력에 기여함을 의미한다.

[0113] 도 15의 2 V ~ 7 V 범위의 전압영역에서, 정공전용소자보다 전자전용소자에서 큰 전류밀도가 측정되었다. 이는 N-CD의 삽입한 type A 정공전용소자에서 전자와 정공의 불균형이 여전히 존재하고 있지만, type B 정공전용소자와 비교하였을 때 전자와 정공의 균형이 개선되었음을 의미한다.

[0114] 단일층과 이중층의 광학적 특성 측정 실험

[0115] QD 단일층, N-CD 단일층, QD/N-CD 이중층의 광발광 스펙트럼과 흡수 스펙트럼 분석을 통해 실시예 1(type A)와 비교예 1(type B) QD-LEDs의 광학적 특성을 살펴보았다.

[0116] 도 16은 본 발명에 따른 N-CD 단일층의 광발광 스펙트럼과 흡수 스펙트럼이다. 흡수 스펙트럼은 450 nm 위쪽으로 긴 테일과 함께 230 nm, 280 nm, 360 nm 3가지 흡수전이(transition) 특성을 포함하는 광대역으로 나타났다. 360 nm의 솔더 피크가 C=O 결합의 $n-\pi^*$ 전이에 의해 야기되는 피크인데 대해서 230 nm의 흡수 피크는 아로마틱 C=C 결합의 $\pi-\pi^*$ 전이를 의미한다. 특별히 280 nm의 흡수 솔더 피크는 CD 안에 N 도핑과 관련된 전이의 결과이다. 긴 테일은 CD 표면의 다른 기능기들에 의해 비롯된 흡수전이 특성이다. N-CD 단일층의 광발광 스펙트럼은 우세한 발광 밴드인 505 nm 그리고 420 nm와 590 nm의 두 솔더 밴드로 관찰되었다. 근자외선 420 nm 부근의 솔더 밴드는 C=C 결합에서 π 전자들의 국부적인 전이와 sp^2 구조를 지닌 비육각형의 탄소링에서 전자 전이에 기인한다. 505 nm와 590 nm의 가시영역 발광밴드는 각각 N과 관련된 기능기들과 다양한 N-CD 크기들에 의한 양자구속효과와 함께 연합된 재결합으로 설명한다.

[0117] 도 17은 본 발명에 따른 N-CD 단일층, QD 단일층, QD/N-CD 이중층들의 광발광 스펙트럼으로 622 nm에서 QD 단일층과 QD/N-CD 이중층은 강한 발광이 나타나지만, N-CD 단일층에서는 발광이 보이지 않았다. 이중층에서 N-CD 층에 개입하지 않고, QD층의 광발광 스펙트럼에서는 어떤 전계발광의 청색이동(blueshift)도 관찰되지 않았다. 두드러지게, QD/N-CD 이중층의 발광스펙트럼 강도는 QD 단일층에 대한 광발광 스펙트럼 강도에 비해 특징적으로 3배 정도 강함을 관찰할 수 있는데 이것은 QD-LEDs의 전계발광 강도에서도 비슷한 경향이 관찰되었다(도 11 - 도 13). 이와 같은 결과들은 N-CD 중간층이 QD층의 발광을 활성화시키는 것을 의미한다.

[0118] 도 18은 본 발명에 따른 N-CD 중간층의 광발광 스펙트럼과 QD 발광층의 흡수 스펙트럼 결과로서, QD/N-CD 이중층의 향상된 발광에 대해서 N-CD층의 역할을 조사하기 위해 실시하였다. 도 18에서 빨강체크로 되어있는 영역을 보는 바와 같이, 우리는 FRET 과정의 결과인 QD층의 향상된 PL 방출은 두 스펙트럼의 중복지역 안의 N-CD층의 발광에 상응하는 에너지가 QD/N-CD 이중층구조 내부의 QD 층으로의 흡수로 인해 나타나는 것으로 예상할 수 있다. 만약, QD 발광의 증대가 N-CD로부터 복사성 에너지 전달에 (radiative energy transfer) 의한 것이라면, QD의 광발광 강도는 오직 N-CD의 발광으로부터 흡수된 양만큼만 증대되어야 한다. 그러나, 도 17에서 본 바와 같이, 광발광 강도는 비복사성 FRET 과정을 가리키는 QD/N-CD 이중층 제작에 의해 두드러지게 향상되었다.

[0119] 도 19는 본 발명에 따른 N-CD층의 두께변화에 따라 QD/N-CD (억셉터/도너) 이중층에서 QD발광지역의 PL 발광크

기변화와 양자점발광소자의 발광효율 변화를 정리한 그래프이다. N-CD의 두께변화가 FRET 효율증대에 밀접한 영향을 끼치고 있음을 관찰하였다. 특히, 박막코팅의 특수한 환경하에서 균일한 박막의 도포와 관련되어 4 nm의 두께를 가진 N-CD 중간층의 경우 PL과 발광효율 모두 FRET 효과의 최적의 상태임을 확인하였고 그 이하 두께에서는 표면층 도포의 불균일함으로 인해 최적 상태의 결과가 관찰되지 않았다. 10 nm이상의 N-CD 중간층 두께에서는 이중층에서 PL의 경우 도너-억셉터간의 상호작용으로 인한 FRET가 도너-도너간의 상호작용과 상쇄되기 때문에 PL의 증대가 사라지게 됨을 관찰하였다. 양자점 발광소자 발광효율의 경우도 PL 경우와 마찬가지로 설명된다. 결국 발광소자내에서 N-CD의 역할은 FRET의 영향에 따른 비복사성 에너지 전달의 역할은 사라지고 정공수송층의 역할만이 존재하게 된다.

[0120] 단일층과 이중층의 시간분해능 광학적 특성 측정 실험

[0121] 622 nm의 레드(red) 발광이 비복사 방식의 에너지 전달에 의한 현상이 아닌 복사 방식의 에너지 전달 즉, 단순한 형광체 동작만으로도 가능하게 되는데, 이를 명확하게 구분하기 위해서 N-CD 단일층, QD 단일층, QD/N-CD 이중층에 대한 시간분해능 광발광 스펙트럼 (time-resolved photoluminescence, TR-PL) 측정을 실시하였다. 도 20 내지 도 21은 본 발명에 따른 N-CD 단일층, QD 단일층, QD/N-CD 이중층에 대해 각각 622 nm와 590 nm 여기 파장에서의 TR-PL 측정된 것으로 각각 QD 단일층과 N-CD 단일층의 발광 피크 파장에 (도 16, 도 17) 대한 각 층들의 특성을 보여준다. 만약 도 20에서의 622 nm 레드 발광이 QD에 의한 단순 발광현상이라면 TR-PL 측정에서 감쇠시상수(decay time)는 변화가 없는 것으로 알려져 있다. 그러나, 도 20에서 나타난 바와 같이 QD/N-CD 이중층에서 622 nm 대역의 QD층 발광 감쇠시상수는 20.8 ns로 QD 단일층만의 감쇠시상수 20.0 ns보다 증가하는 반면, 도 20에서 나타난 바와 같이 QD/N-CD 이중층에서 490 nm 대역의 N-CD 발광 감쇠시상수 4.6 ns는 N-CD 단일층만의 감쇠시상수 5.3 ns보다 감소함을 알 수가 있는데 이는 존재하는 QD층 내의 전자-전공이 복사방식뿐만 아니라 N-CD 층으로부터의 비복사 방식으로도 에너지가 전달됨을 의미한다. 도 20 내지 도 21의 발광 감쇠에 관한 스펙트럼은 이중 지수 모델 피팅법을 이용하여 수치적으로 분석하여 표1에 요약 하였다. 아래 식은 이중 지수 모델에 관한 식이다. I , t , W , τ 는 각각 정규화된 발광 강도, 여기 후의 시간, 계수의 진폭, 감쇠 시상수이다.

표 1

[0122]

	N-CD	QD/N-CD		QD
	$\lambda = 490 \text{ nm}$	490 nm	622 nm	622 nm
$W_1 (\%)$	70.0	75.0	50	53.8
$\tau_1 (\text{ns})$	2.8	2.4	14.6	14.3
$W_2 (\%)$	30.0	25.0	50.0	46.2
$\tau_2 (\text{ns})$	11.1	11.1	27.0	26.7
$\langle \tau \rangle (\text{ns})$	5.3	4.6	20.8	20.0

[0123]

도 21에서 QD/N-CD 이중층 내에서 에너지 도너(donor) N-CD층의 캐리어가 억셉터(acceptor) QD층으로 여기에너지 전달의 결과로 소멸되기 때문에 이중층의 광발광이 N-CD 단일층의 광발광보다 빠르게 사라지는 결과로부터 QD/N-CD 이중층과 N-CD 단일층의 감쇠 시상수 값들을 이용하여 FRET 효율이 0.13으로 계산되었고 이 값은 다른 문헌에서의 FRET 효율값 ($\xi \sim 0.10-0.90$) 비교될 수 있는 범위 안에 속해 있음을 알 수 있다.

[0124]

결합 에너지에 따른 컷오프 측정 실험과 결합 에너지에 따른 HOMO(VBM) 에너지 준위 측정 실험

[0125]

발광소자에서 정공 전도 능력은 발광소자의 전자구조에 강하게 관련된 것이라 사료되어 UPS 측정을 통해서 발광소자의 전자구조와 전자 구조적 에너지 준위의 정렬을 분석하였다. 도 22는 본 발명에 따른 N-CD/PVK/PEDOT:PSS/ITO 다중층의 자외선 광전자 분석법에 의한 이차전자 컷오프와 VBM 가장자리의 에너지 준위 그래프이다. 도 21의 이차전자 컷오프는 아래로 향하는 컷오프 커브와 백그라운드와 두 접선을 외삽하여 결정한다. 일함수는 자외선소스의 광전자에너지 ($\text{He I}, h\nu = 21.22 \text{ eV}$)로 부터 이차전자 컷오프 위치를 빼는 것으로 평가한다($\Phi = h\nu - |E_{\text{cutoff}} - E_{\text{Fermi}}|$). 계면쌍극자(Δ)는 전극위의 유기박막과 전극의 일함수 차이로 표현된다($\Delta = \Phi - \Phi'$). 최고준위 점유분자궤도(HOMO), 최전준위 비점유분자궤도(LUMO), 전도대역 최소에너지(CBM), 가전자대역 최대에너지(VBM), 페르미에너지(E_F), 정공주입장벽(Δh), 이온화에너지(IE), 전자친화도(EA)와 함께 측정된 Φ 와 계산된 Δ 값은 도 27 내지 도 28의 에너지 준위 다이어그램에서 나타내었다.

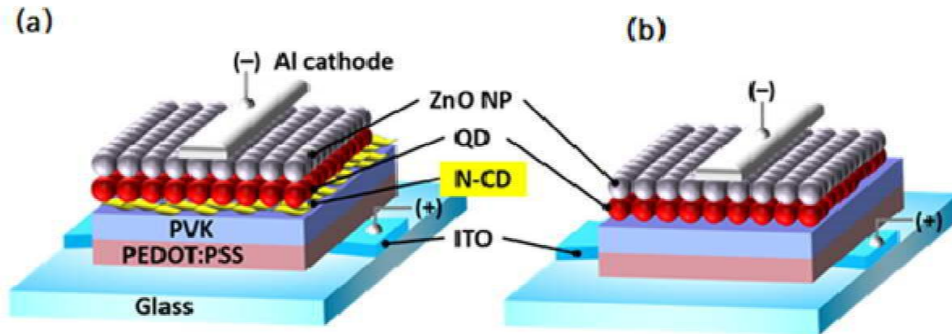
- [0126] 도 22에서 본 바와 같이, 16.20 eV의 이차전자 컷오프로부터 N-CD 일함수는 5.02 eV로 계산됨을 알 수 있다. 또한, 삽입된 VBM 가장자리의 에너지 준위 그래프에서 N-CD의 VBM 가장자리는 EF에 대해서 -1.14 eV로 측정되었다. 그러므로, N-CD의 이온화 에너지는 6.16 eV로 계산되었다.
- [0127] 도 23은 본 발명에 따른 양자점 발광소자의 N-CD 중간층을 제외한 정공주입층/정공수송층의 이차전자 컷오프와 HOMO 에너지 준위 그래프이다. 각각 (i) ITO, (ii) PEDOT:PSS/ITO, (iii) PVK/PEDOT:PSS/ITO를 나타낸다. (iii)에서 본 바와 같이 PVK의 HOMO 가장자리는 EF에 대해서 -0.45 eV로 측정되었다. 이 수치는 PEDOT:PSS와 PVK 사이의 정공 주입 장벽값을 의미한다.
- [0128] 도 24는 도 21에서 EF 근처의 N-CD에 대한 VBM 에너지 준위를 확대한 그래프이다. 4.5 eV, 7.1 eV, 그리고 9.5 eV 영역에서 각각의 피크가 관찰된 것은 CD내부에 질소(N)가 도핑됨으로 전자구조가 변형됨을 보여주는 증거이다. 도핑되지 않은 그래핀의 전자구조의 경우 3.0 eV과 7.8 eV 에너지 영역에서 피크가 관찰된다. 본 도 23의 7.8 eV에서 관찰된 피크는 도핑되지 않은 그래핀 성질의 그래파틱 구조적 상태가 나타난 것이고 N이 도핑됨으로서 탄소간에 컨จู게이트 파이결합을 나타내는 3.0 eV이 관찰되지 않았다. 이 결과는 그래핀 양자점인 CD 물질에 N 도핑 되었다는 도 8의 XPS 분석을 뒷받침해주는 그래프이다.
- [0129] FRET 메커니즘
- [0130] FRET가 일어나기 위한 두 가지 주요조건은 (i) 도 18의 결과와 같은 도너(donor)의 발광과 엑셉터(acceptor)의 흡수 스펙트럼 사이의 중첩된 스펙트럼 영역과 (ii) 계면사이의 쌍극자-쌍극자 상호작용을 가능하게 하는 Forster 반경(~1-10nm)내의 도너-엑셉터간의 거리로서 FRET 현상을 이용한 LED 소자를 제작하기 위해서는 에너지 도너 역할을 하는 활성층과 에너지 엑셉터 역할을 하는 발광층 사이의 거리가 수 나노미터 이내로 근접해야 한다.
- [0131] 도 25는 본 발명에 따른 N-CD와 QD 사이의 수소결합을 매개로 형광공명에너지전달 (FRET) 현상을 나타내는 모식도이다. QD층과 N-CD층 사이의 거리는 약 5 nm로서 이 거리는 QD 층의 옥타텍실아민 리간드와 N-CD 층의 N(혹은 O) 관련된 기능기 사이의 수소결합으로부터 상호보완적인 쌍극자-쌍극자 상호작용이 야기될 수 있다. QD/N-CD의 시스템에서 FRET 효율이 0.5 일때 Forster 반경(R_0)은 5.4 nm로 평가되었다. 따라서, QD와 N-CD간의 거리인 5 nm는 효율적인 FRET 과정을 위한 R_0 값 5.4 nm 안에 잘 매치됨으로서 FRET 발생의 두 번째 조건도 성립되었음을 보여준다. 부가적으로 FRET 비율은 $2.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 으로 다른 문헌의 값과 비교될 수 있는 범위 안에 속해 있음을 알 수 있었다.
- [0132] 도 26은 본 발명에 따른 실시예 1(type A) QD-LED에서 QD의 발광과 N-CD와 QD 사이의 FRET 과정을 통해 QD의 재발광을 보여주는 에너지 준위 다이어그램 모식도이다. 일반적으로 전류주입은 (1) 전하수송과 (2) QD 층의 전계발광으로 이루어진다. 상대적으로 정공수송층 헤테로접합의 낮은 전도도를 유발하는 파인 전자들은(1)' 낮은 전자차단 장벽높이와 함께 QD/N-CD 계면을 가로질러서 넘쳐흐르게 되고, 이들 여기상태의 전자들은 (3) 복사성 혹은 비복사성 재결합을 하게 되고 이때 비복사성 재결합이 발생할 경우 (4) FRET 통하여 에너지를 소모하기 위한 기회를 가진다. 그 다음으로, (5) FRET를 매개로 여기가 되고 (6) QD 발광층에서 복사성 재결합 즉 전계발광을 유도하게 된다.
- [0133] 발광 소자의 에너지준위 다이어그램
- [0134] 도 27 내지 도 28은 본 발명에 따른 도 22 내지 도 23에서 실시예 1(type A) 소자와 비교예 1(type B) 소자의 데이터로부터 이끌어 낸 에너지 준위 다이어그램 모식도이다.
- [0135] N-CD 중간층 삽입은 정공수송층 PVK와 발광층 QD 사이의 정공 수송 장벽을 줄여주는 효과가 있다. 실시예로 정공수송층 PVK와 발광층 QD 사이에 N-CD를 삽입함으로 정공 수송 장벽이 정공수송층 PVK와 발광층 QD의 1.45 eV에서 N-CD 중간층과 발광층 QD 사이의 0.76 eV로 줄어드는 것을 관찰할 수 있다.
- [0136] 도 29는 본 발명에 따른 실시예 1의 발광소자가 FRET 과정을 통해 N-CD 중간층의 발광 파장 대역과 QD 발광층의 흡수 파장 대역이 서로 겹쳐짐으로서 중간층의 에너지가 전광변환층인 QD 발광층에 전달되는 조건을 도식화하여 보여주었다. 도 18과 같이 상기 중간층이 에너지 도너의 역할을 하고, 상기 변환층이 상기 에너지의 엑셉터 역할을 하며, 상기 중간층의 발광 파장 대역의 중심 피크와 상기 변환층의 흡수 파장 대역의 중심피크의 사이의 파장 차이가 1 내지 300 nm이고, 상기 발광 파장 대역과 상기 흡수 파장 대역이 서로 겹쳐짐으로서 상기 중간층의 상기 에너지가 상기 변환층에 전달되는 조건을 만족하게 된다.

[0137] 따라서, N-CD 중간층이 삽입된 고효율 type A 발광 소자는 오직 FRET 현상에 의한 결과뿐만이 아니라, 전극으로부터 정공이동층과 정공수송층간의 정공 전도 능력과 N-CD 중간층이 삽입됨으로 정공수송층과 발광층 사이의 계면 에너지 장벽이 낮아지는 전자구조 변화에 의해서 나타난 결과임을 알 수 있다.

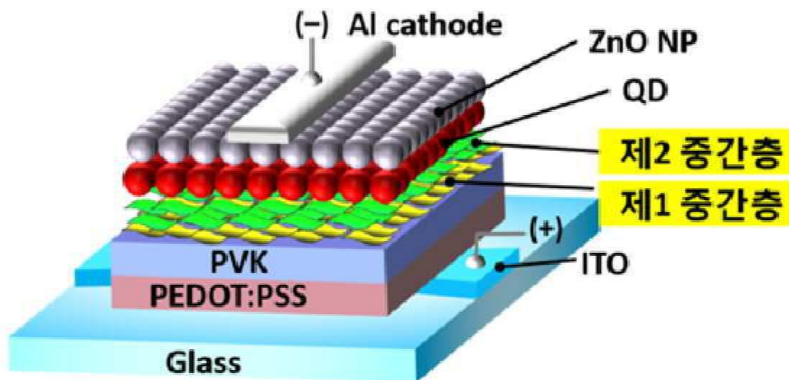
[0138] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

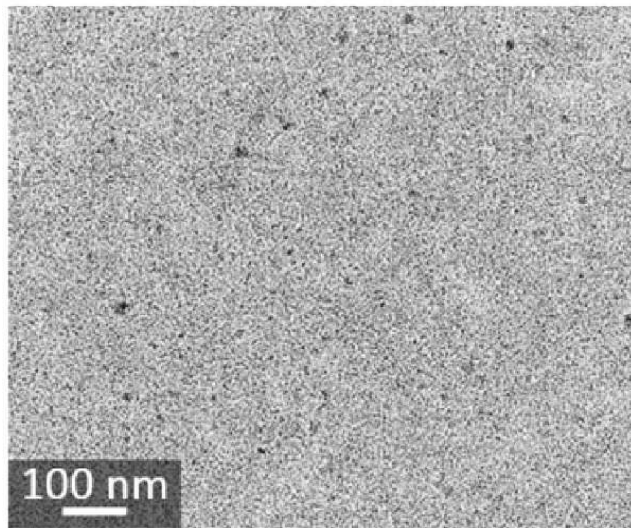
도면1



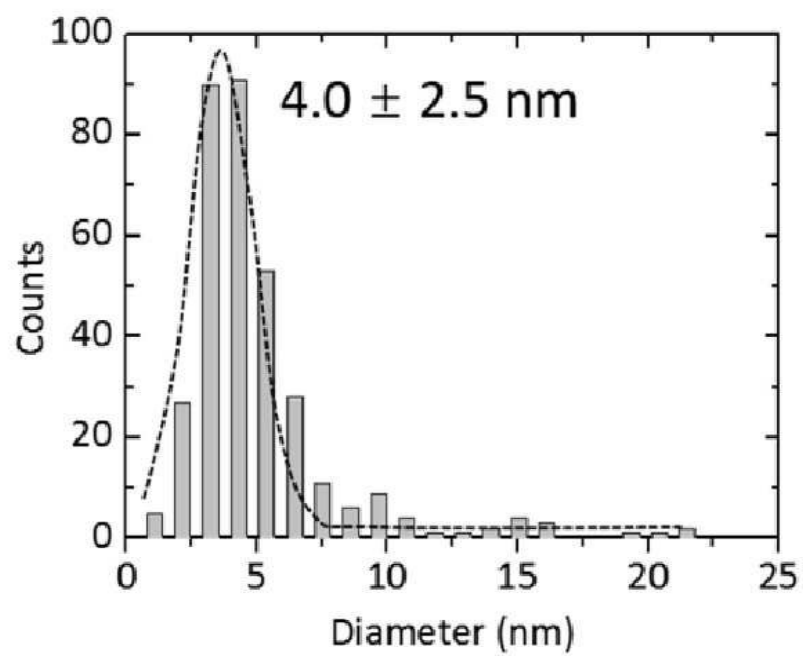
도면2



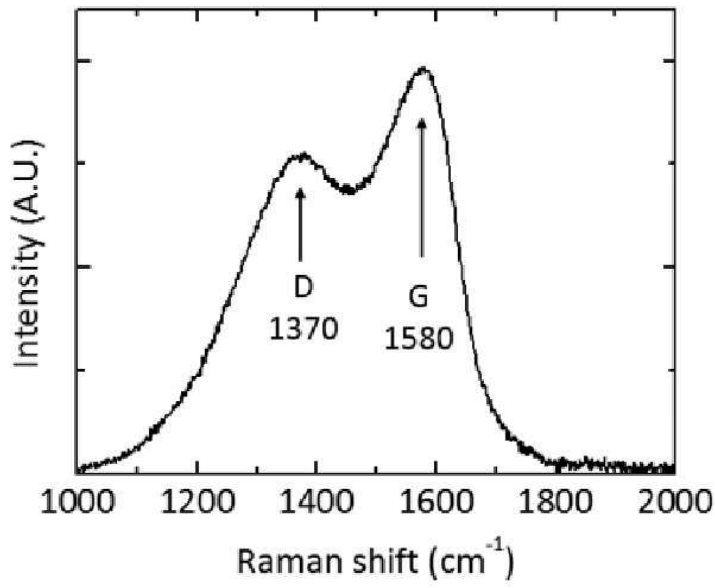
도면3



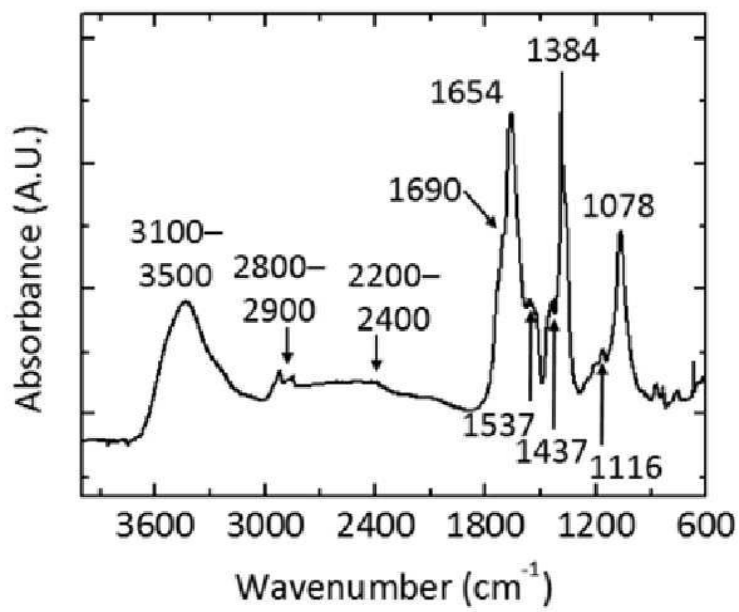
도면4



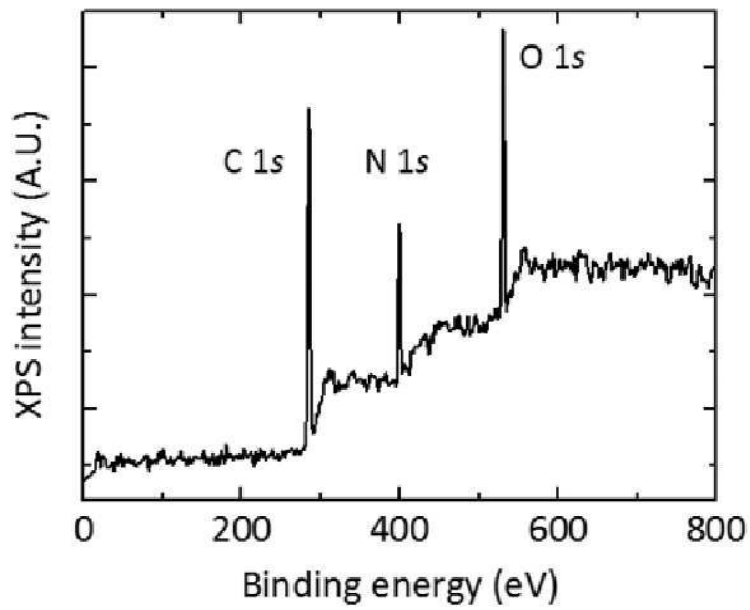
도면5



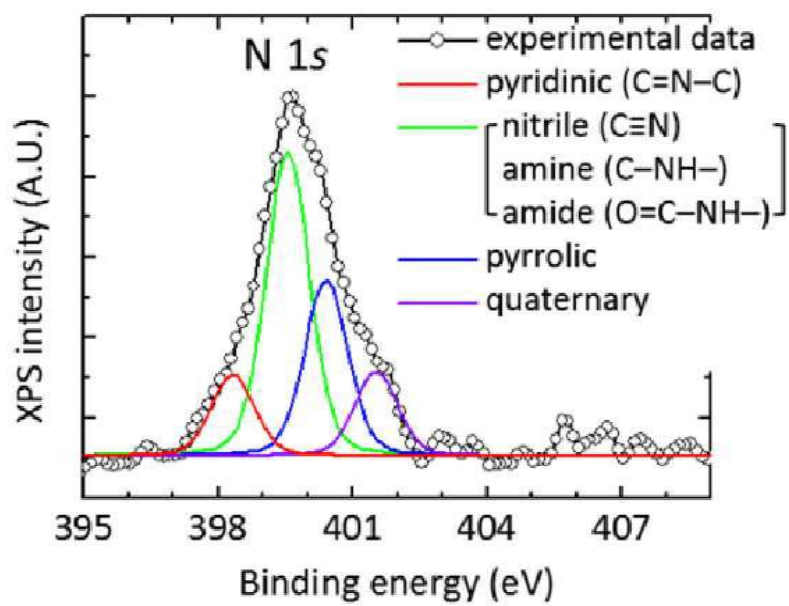
도면6



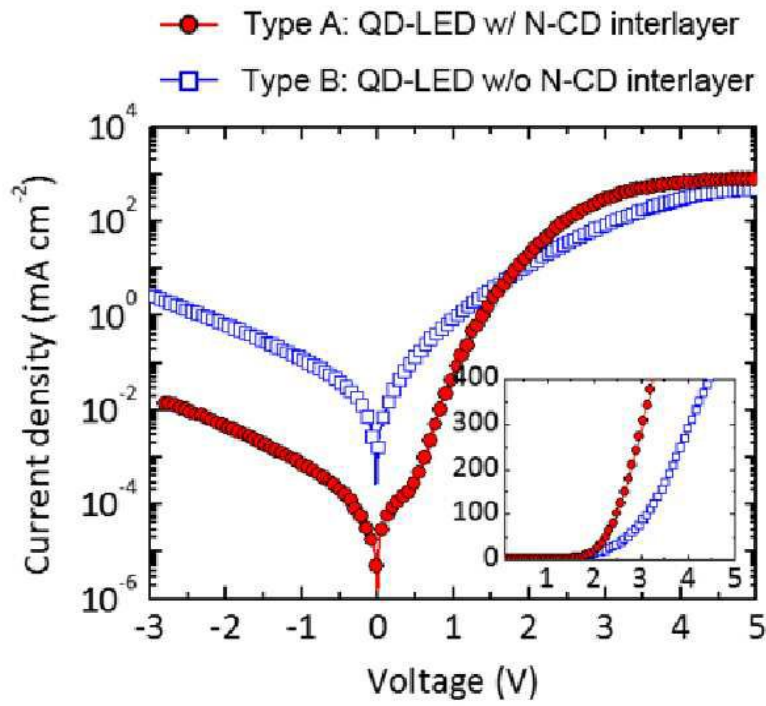
도면7



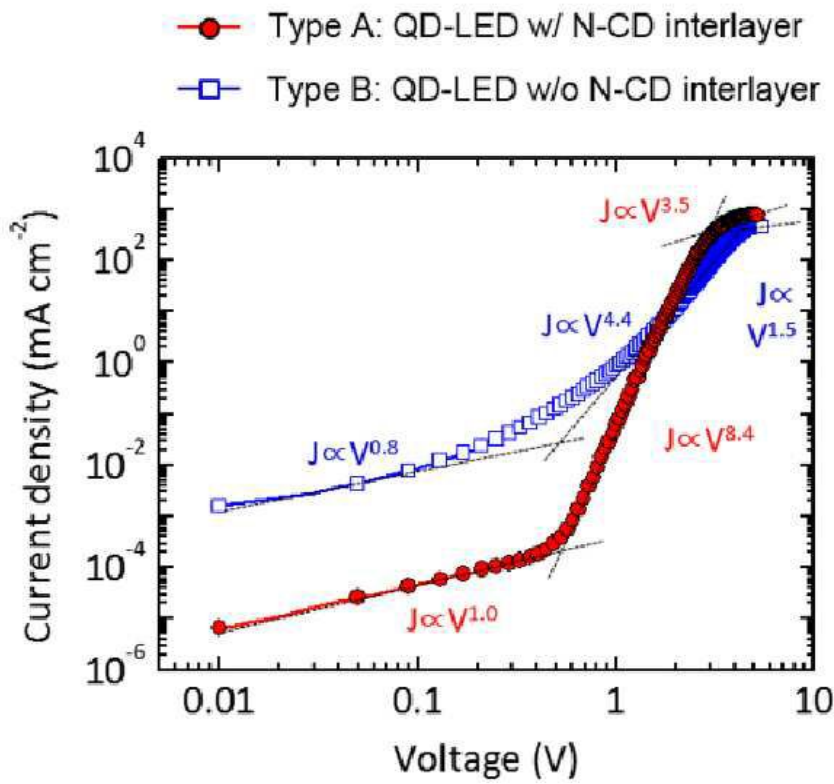
도면8



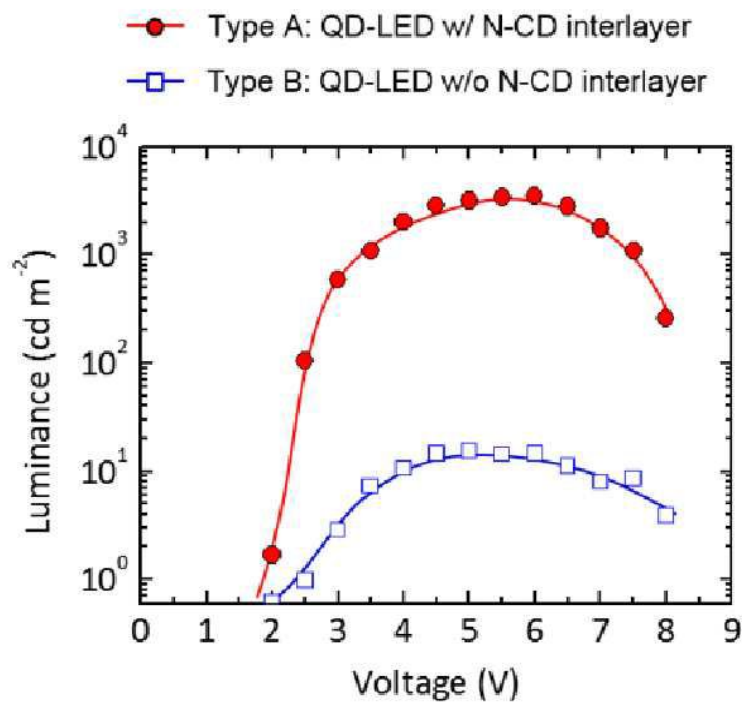
도면9



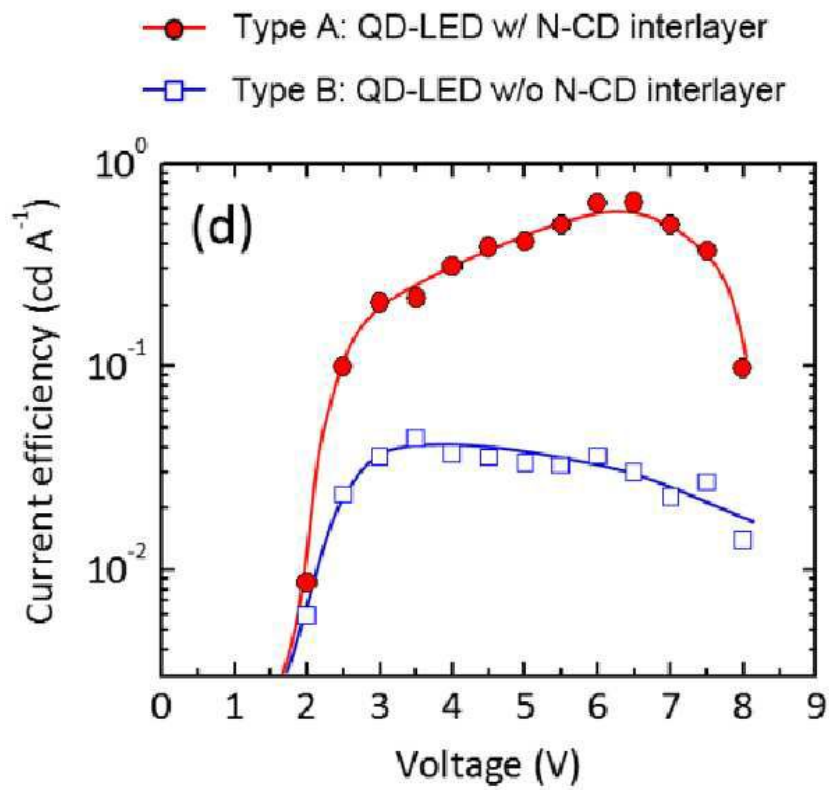
도면10



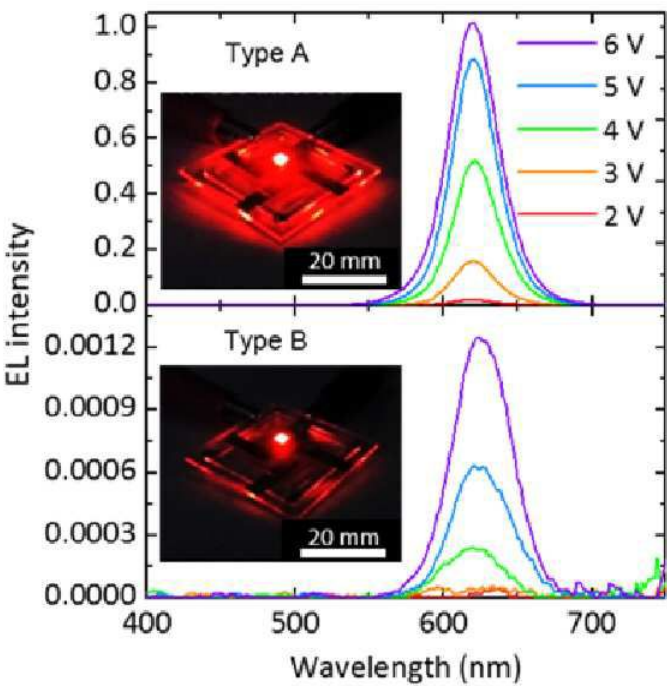
도면11



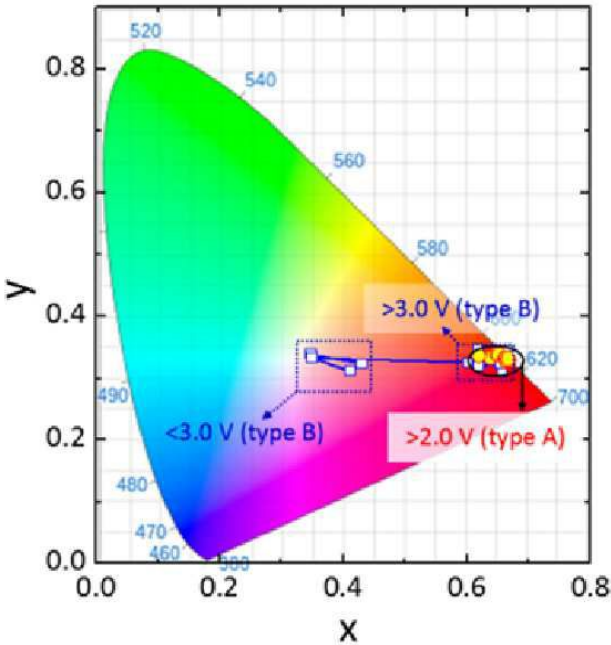
도면12



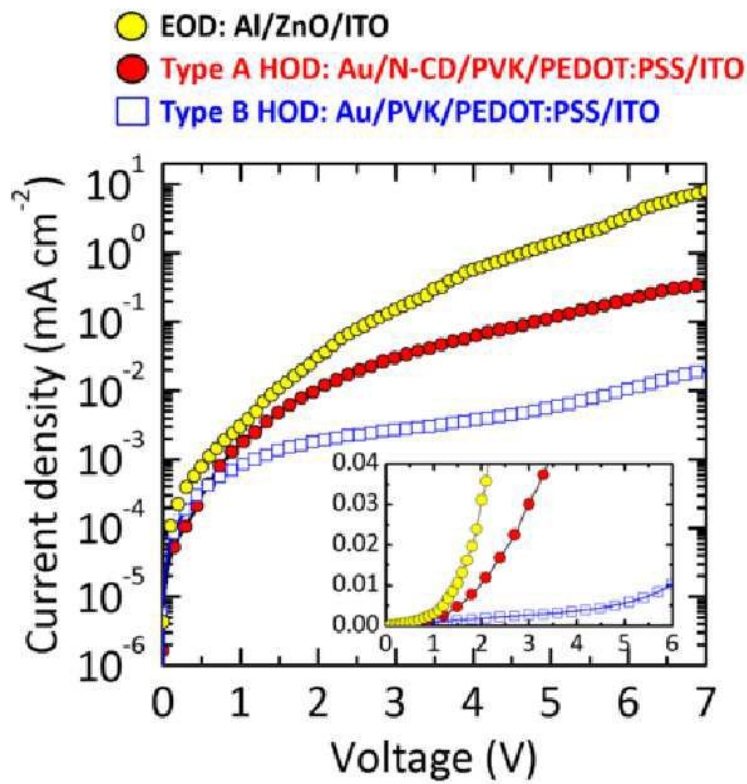
도면13



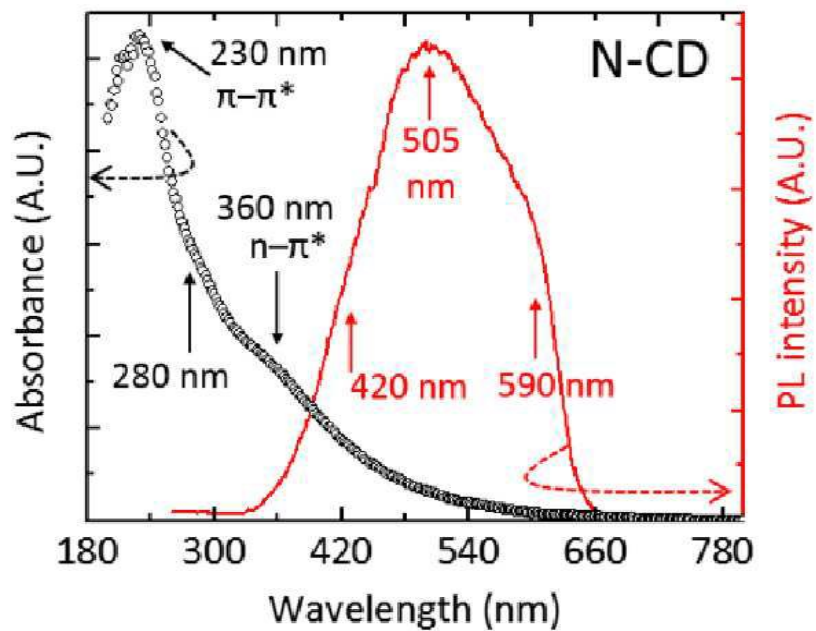
도면14



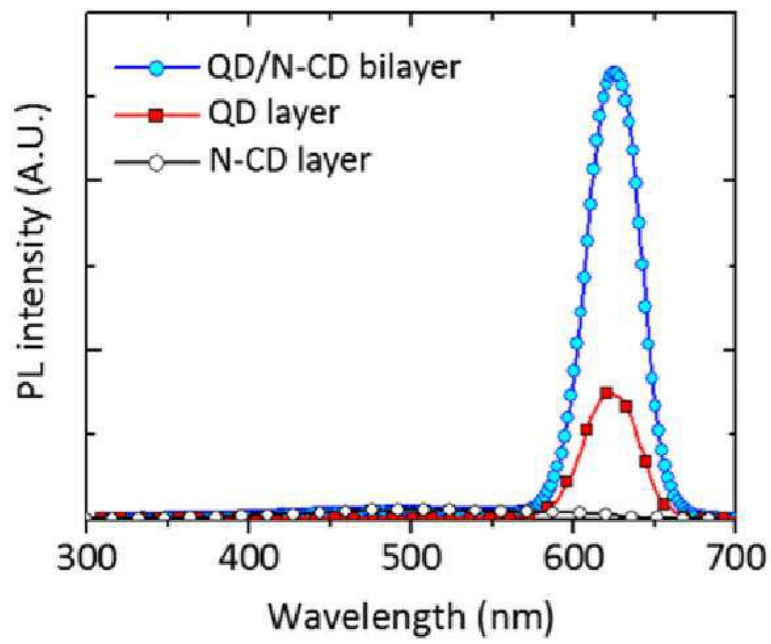
도면15



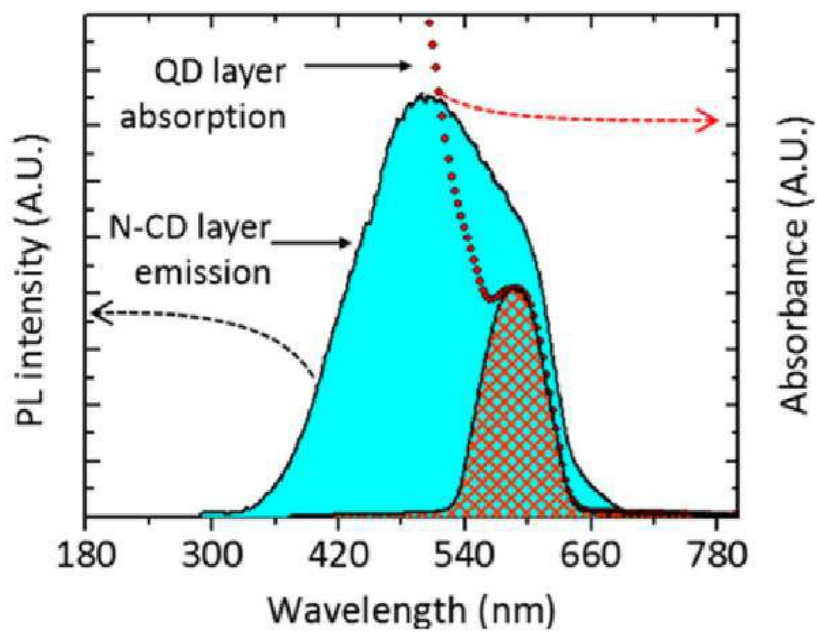
도면16



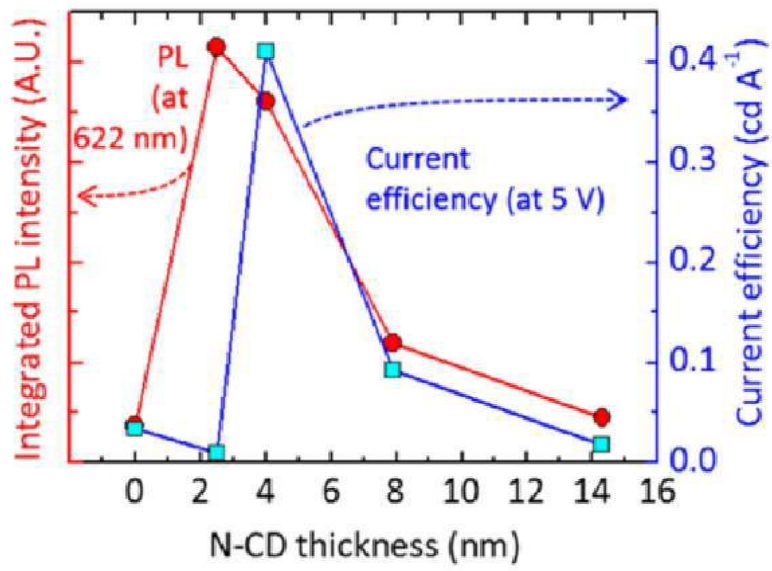
도면17



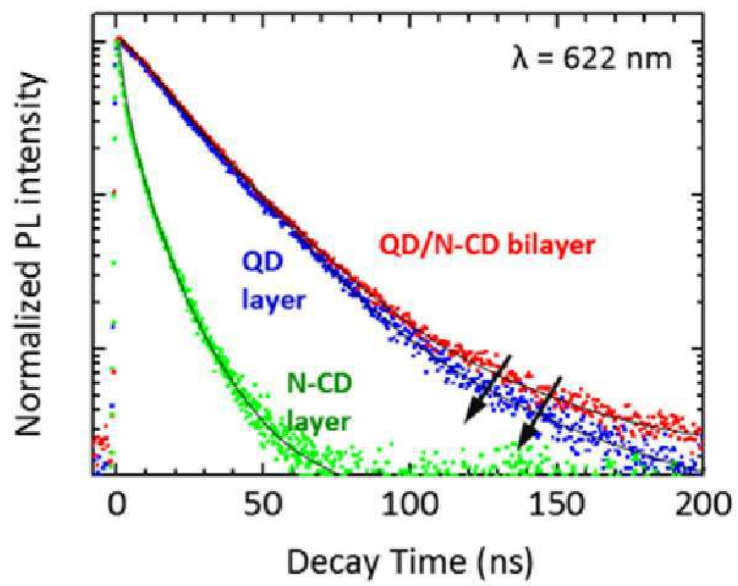
도면18



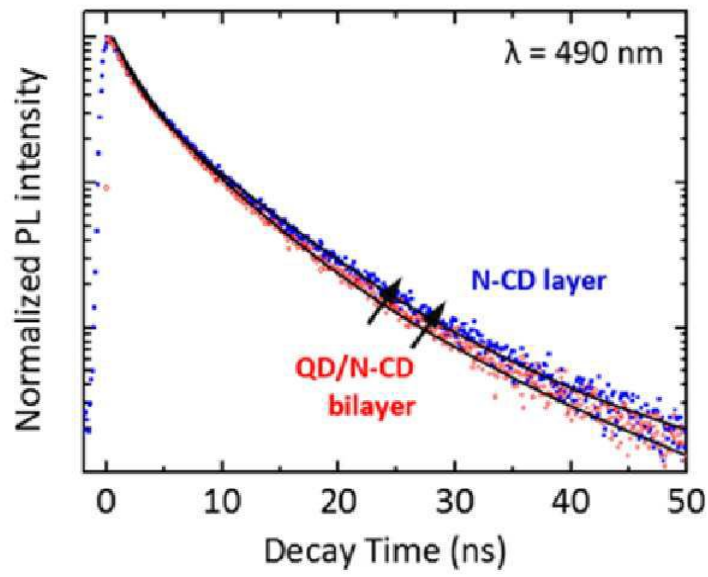
도면19



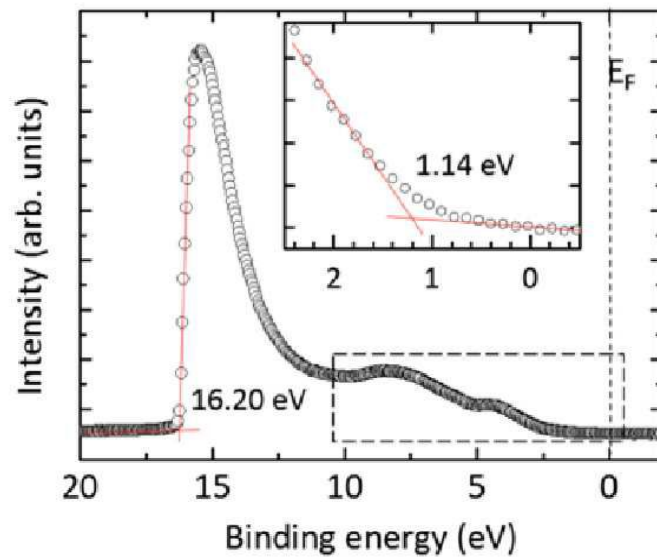
도면20



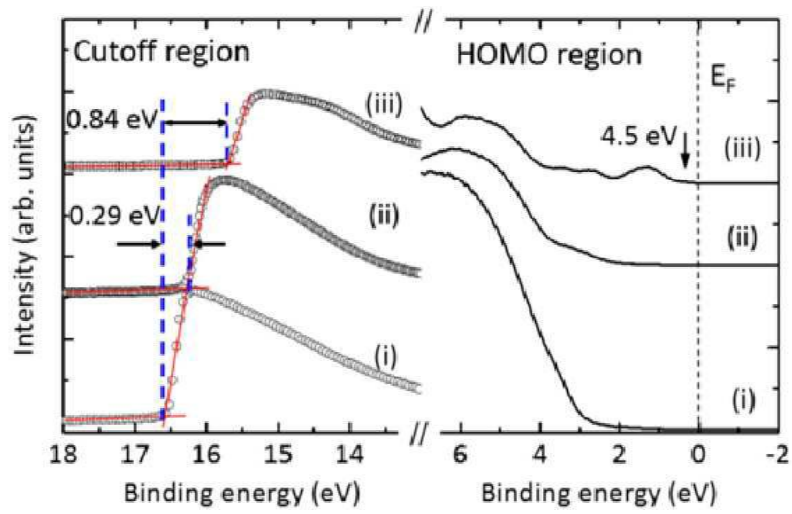
도면21



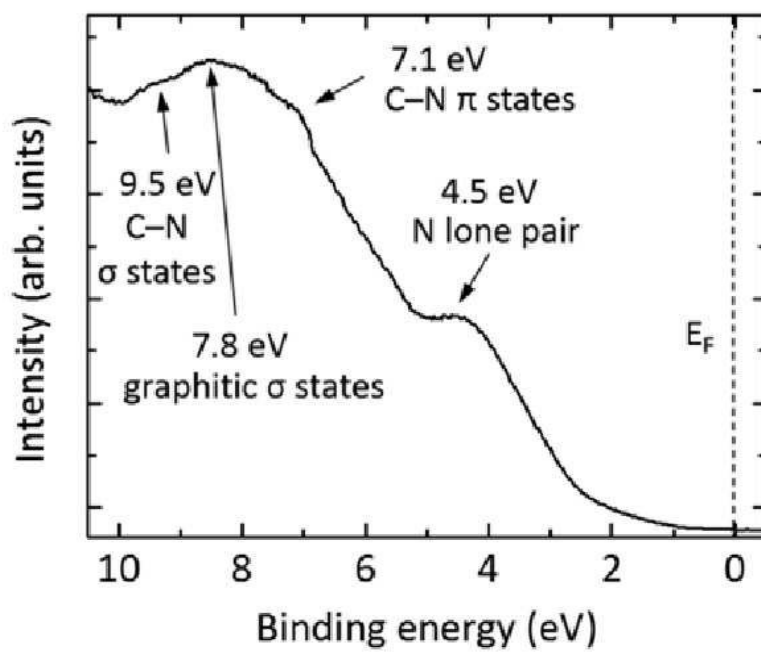
도면22



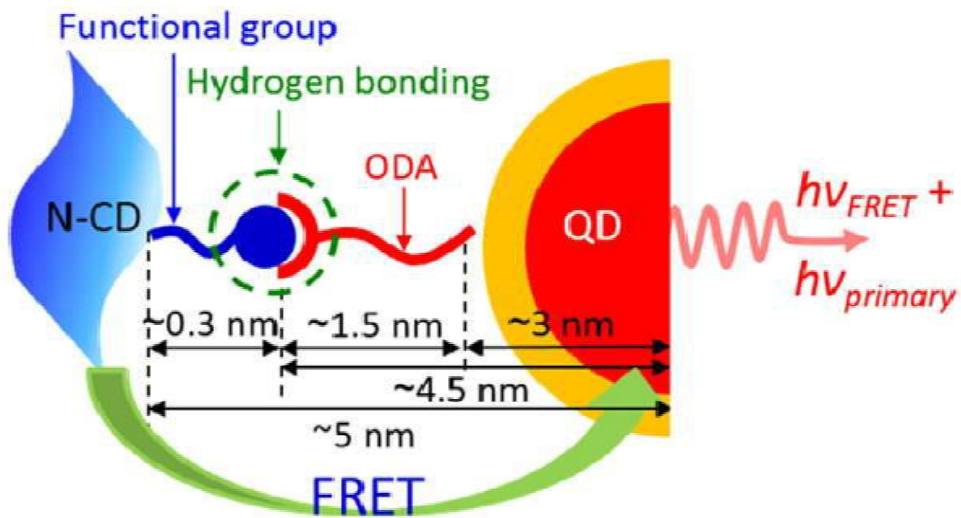
도면23



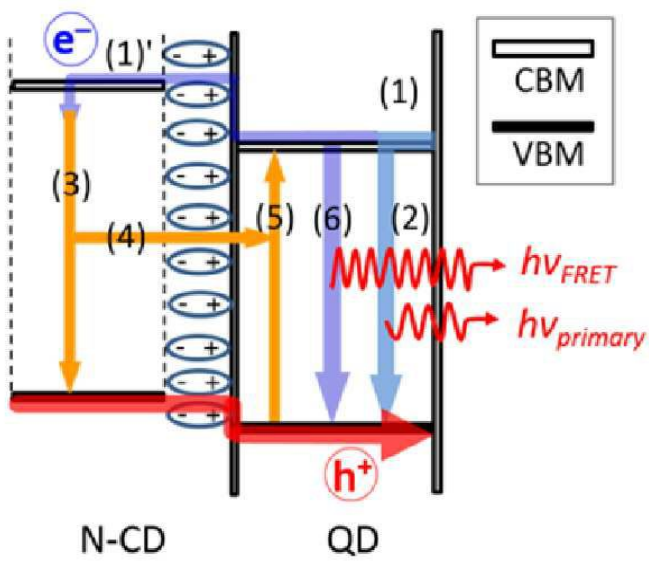
도면24



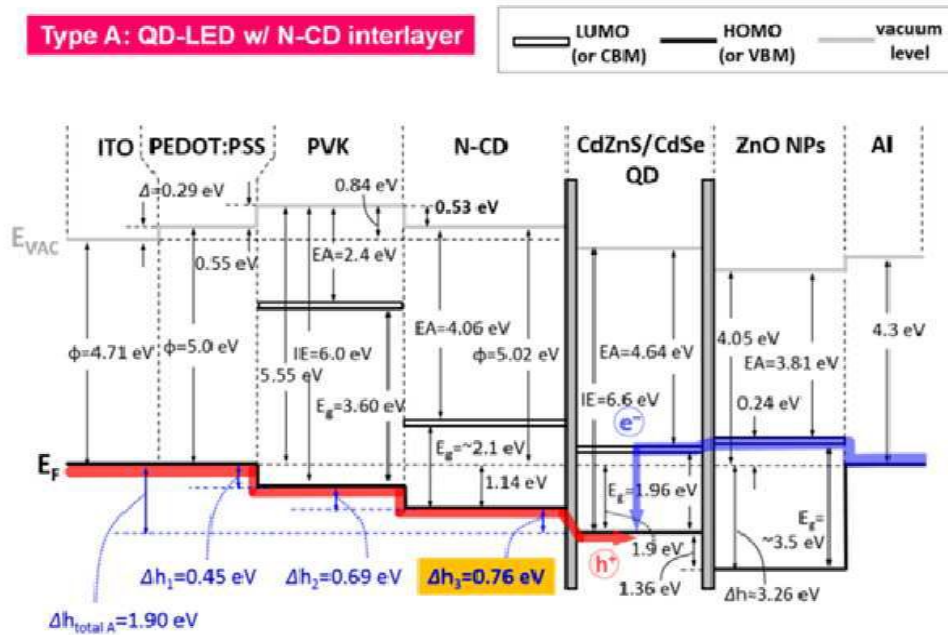
도면25



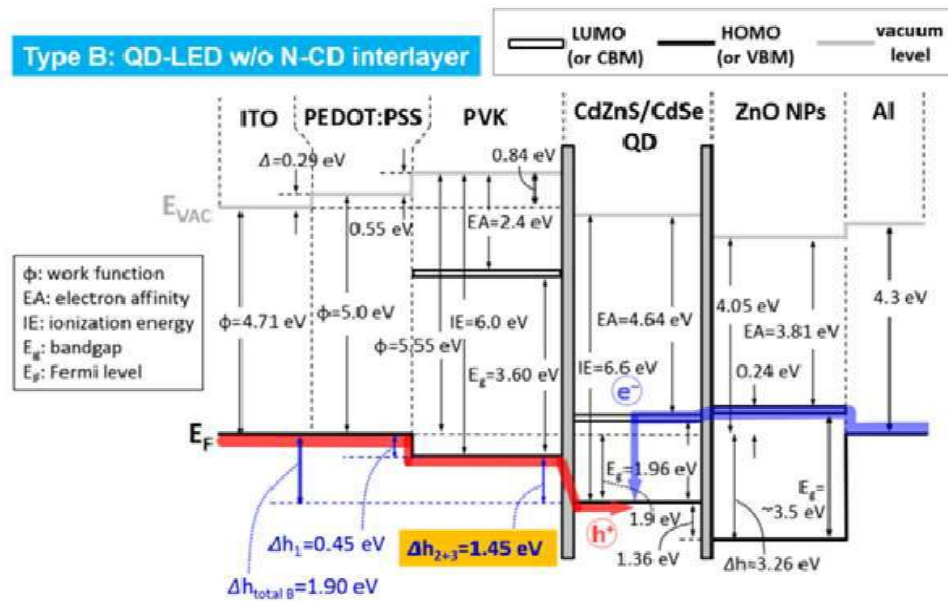
도면26



도면27



도면28



도면29

