



공개특허 10-2020-0077048



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077048  
(43) 공개일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/02* (2006.01) *C09K 11/65* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01) *B82Y 20/00* (2017.01)  
*B82Y 40/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류  
*C09K 11/02* (2013.01)  
*C09K 11/65* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0166185  
(22) 출원일자 2018년12월20일  
심사청구일자 2018년12월20일

(71) 출원인  
한국과학기술원  
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자  
전석우  
대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원  
(구성동)

박민수  
대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원  
(구성동)

윤혜원  
대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원  
(구성동)

(74) 대리인  
박영우

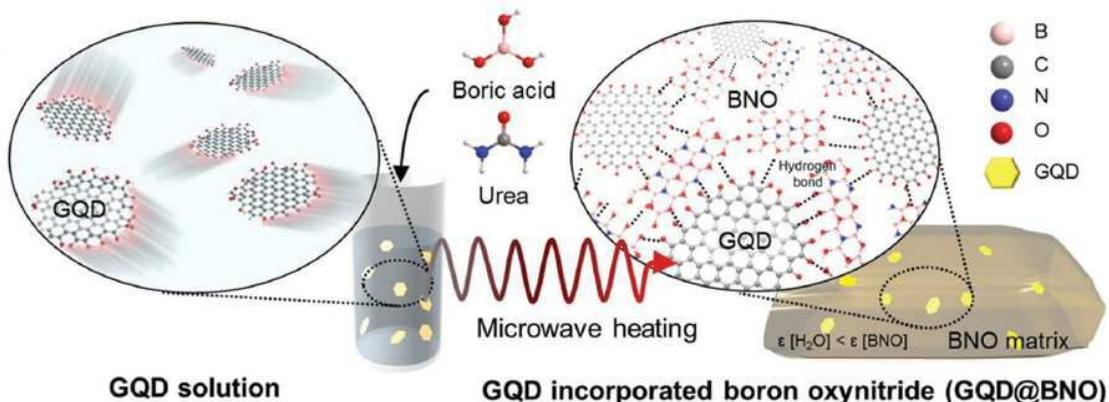
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 유전 매트릭스를 포함하는 그래핀 양자점 복합체, 이를 포함하는 전계발광 소자 및 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법

### (57) 요 약

개시된 그래핀 양자점 복합체는, 금속 산질화물을 포함하는 유전 매트릭스 및 상기 유전 매트릭스에 분산된 그래핀 양자점을 포함한다. 상기 그래핀 양자점 복합체는, 그래핀 양자점의 응집에 의한 소광 현상을 억제할 수 있으며, 그래핀 양자점의 양자 효율을 향상시킬 수 있다.

### 대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01L 51/502* (2013.01)

*B82Y 20/00* (2013.01)

*B82Y 40/00* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018017936

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 포항공과대학교 산학협력단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 소프트 광소자용 이차원 하이브리드 소재 기술 개발(2018)

기여율 1/1

주관기관 포항공과대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 산질화물을 포함하는 유전 매트릭스; 및  
상기 유전 매트릭스에 분산된 그래핀 양자점을 포함하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 산질화물은, 보론, 알루미늄, 금, 갈륨, 이트륨, 인듐, 스칸듐, 코발트, 이리듐, 루테늄, 크롬, 철, 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 실리콘, 텅스텐, 세륨, 오스뮴, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 또는 몰리브덴의 산질화물로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 산질화물은, 보론 산질화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 함량은 0.01 내지 1 중량%인 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점 복합체는 파우더 형태를 가지며, 평균 입경이  $100\mu\text{m}$  이하인 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점 복합체 내에서 인접하는 그래핀 양자점들의 간격은 4nm 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 그래핀 양자점은 표면에 결합된 카르보닐기( $\text{C=O}$ ) 또는 히드록시기( $-\text{OH}$ )를 갖는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체.

#### 청구항 8

그래핀 양자점, 질소 함유 수소화물 및 금속 수산화물을 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및  
상기 질소 함유 수소화물과 상기 금속 수산화물을 반응시켜 금속 산질화물을 포함하며, 상기 그래핀 양자점들이 분산된 유전 매트릭스를 형성하는 단계를 포함하는 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 질소 함유 수소화물은,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C=S}$ ,  $\text{C=Se}$  및  $\text{C}\equiv\text{N}$  중 적어도 하나의 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 질소 함유 수소화물은, 하이드로젠 시아나이드(Hydrogen cyanide), 소듐 시아나이드(Sodium cyanide), 포타슘 시아나이드(Potassium cyanide), 칼슘 시아나이드(Calcium cyanide), 수은 시아나이드(Mercury cyanide), 소듐 니트로프루시에이트(Sodium nitroprussiate), 아세토니트릴(Acetonitrile), 시아노젠 클로라이드(Cyanogen chloride), 시아노젠 브로마이드(Cyanogen bromide), 시아노젠 플루오라이드(Cyanogen fluoride), 카르보닐디아민(Carbonyldiamine), 카르보닐디이미다졸(Carbonyldiimidazole), 카르바모일 포스페

이트(Carbamoyl phosphate), 시안아마이드(Cyanamide), 소듐 디시안아마이드(Sodium dicyanamide), 말로노나트릴(Malononitrile), 발레로나트릴(Valeronitrile), 메틸 이소시아네이트(Methyl isocyanate), 메틸 시아노아크릴레이트(Methyl cyanoacrylate), 메틸 페로시아나이드(Methyl ferrocyanide), 에틸 이소시아네이트(Ethyl isocyanate), 에틸 시아노아크릴레이트(Ethyl cyanoacrylate), 에틸 페로시아나이드(Ethyl ferrocyanide), 프로필 이소시아네이트(Propyl isocyanate), 프로필 시아노아크릴레이트(Propyl cyanoacrylate), 프로필 페로시아나이드(Propyl ferrocyanide), 부틸 이소시아네이트(Butyl isocyanate), 부틸 시아노아크릴레이트(Butyl cyanoacrylate), 부틸 페로시아나이드(Butyl ferrocyanide), 펜틸 이소시아네이트(Pentyl isocyanate), 펜틸 시아노아크릴레이트(Pentyl cyanoacrylate), 펜틸 페로시아나이드(Pentyl ferrocyanide), 헥실 이소시아네이트(Hexyl isocyanate), 헥실 시아노아크릴레이트(Hexyl cyanoacrylate), 헥실 페로시아나이드(Hexyl ferrocyanide), 부틸 시아노아세테이트(Butyl cyanoacetate), 알릴 시아노아세테이트(Allyl cyanoacetate), 3-아미노크로톤나트릴(3-Aminocrotononitrile), 2-메틸부티론나트릴(2-Methylbutyronitrile), 2-메톡실 시아노아세테이트(2-Methoxyethyl cyanoacetate), 티오세미카르바자이드(Thiosemicarbazide), 디티오옥사아마이드(Dithioxamide), 티오아세트아마이드(Thioacetamide), 에틸 티오옥사메이트(Ethyl thioxamate), 2-메틸-2-티오세미카르바자이드(2-Methyl-3-thiosemicarbazide), 4-메틸-3-티오세미카르바자이드(4-Methyl-3-thiosemicarbazide), 2-시아노티오아세트아마이드(2-Cyanothioacetamide), 4,4-디메틸-3-티오세미카르바자이드(4,4-Dimethyl-3-thiosemicarbazide), 4-에틸-3-티오세미카르바자이드(4-Ethyl-3-thiosemicarbazide), 2-브로모티오벤자마이드(2-Bromo thiobenzamide), 3-브로모티오벤자마이드(3-Bromo thiobenzamide), 4-브로모티오벤자마이드(4-Bromo thiobenzamide), 4-클로로티오벤자마이드(4-Chlorothiobenzamide), 티오벤자마이드(Thiobenzamide), 4-메틸벤젠티오아마이드(4-Methylbenzenethioamide), 셀레노우레아(Selenourea), 셀레노포름아마이드(Selenoformamide), 셀레노아세트아마이드(Selenoacetamide), 셀레노벤자마이드(Selenobenzamide) 및 요소(Urea)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법.

## 청구항 11

제8항에 있어서, 상기 금속 수산화물은, 보론 수산화물(Boron hydroxide), 알루미늄 수산화물(Aluminum hydroxide), 금 수산화물(Gold hydroxide), 갈륨 수산화물(Gallium hydroxide), 이트륨 수산화물(Yttrium hydroxide), 인듐 수산화물(Indium hydroxide), 스칸듐 수산화물(Scandium hydroxide), 코발트 수산화물(Cobalt hydroxide), 이리듐 수산화물(Iridium hydroxide), 루테늄 수산화물(Ruthenium hydroxide), 크롬 수산화물(Chromium hydroxide), 철 수산화물(Iron hydroxide), 지르코늄 수산화물(Zirconium hydroxide), 티타늄 수산화물(Titanium hydroxide), 하프늄 수산화물(Hafnium hydroxide), 실리콘 수산화물(Silicon hydroxide), 텅스텐 수산화물(Tungsten hydroxide), 세륨 수산화물(Cerium hydroxide), 오스뮴 수산화물(Osmium hydroxide), 바나듐 수산화물(Vanadium hydroxide), 니오븀 수산화물(Niobium hydroxide), 탄탈륨 수산화물(Tantalum hydroxide) 및 몰리브덴 수산화물(Molybdenum hydroxide)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법.

## 청구항 12

제8항에 있어서, 상기 질소 함유 수소화물과 상기 금속 수산화물을 반응시키는 단계는, 전자파 처리, 가열(heating), 진공 열처리(vacuum heating) 또는 건조(drying)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법.

## 청구항 13

제8항에 있어서, 상기 그래핀 양자점 복합체를 분쇄하여 평균 입경이  $100\mu\text{m}$  이하인 파우더를 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법.

## 청구항 14

하부 전극;

상기 하부 전극과 이격된 상부 전극; 및

상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 배치되며, 그래핀 양자점 복합체를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 그래핀 양자점 복합체는,

금속 산질화물을 포함하는 유전 매트릭스; 및

상기 유전 매트릭스에 분산된 그래핀 양자점을 포함하는 것을 특징으로 하는 전계 발광 소자.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 금속 산질화물은, 보론 산질화물을 포함하고, 상기 그래핀 양자점 복합체 내에서 인접하는 그래핀 양자점들의 간격은 4nm 이상인 것을 특징으로 하는 전계 발광 소자.

### 청구항 16

제14항에 있어서, 상기 하부 전극 및 상기 상부 전극중 적어도 하나와 상기 발광층 사이에 배치되는 유전층을 더 포함하고, 상기 발광층은 교류 전계에 의해 발광하는 것을 특징으로 하는 전계 발광 소자.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 그래핀 양자점 복합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 유전 매트릭스를 포함하는 그래핀 양자점 복합체, 이를 포함하는 발광 소자 및 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002]

그래핀 양자점은 수에서 수십 나노미터 크기를 가지는 그래핀 유도체로서, top-down, bottom-up 등의 다양한 제조법에 따라 형성되는 밴드갭에 의해 독특한 발광 특성을 지니게 된다. 자외선-가시광선 영역에 걸친 넓은 발광 특성 외에도 광 퇴색에 대한 높은 저항성 및 높은 생체적합성으로 인하여, 종래의 독성 중금속 기반의 반도체 양자점을 대체하여 차세대 유연 디스플레이, 조명 산업 등에 활용 가능성이 높다.

[0003]

최근, 그래핀 양자점의 전계발광 (electroluminescence, EL) 구현을 위한 발광 소자 제작에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 종래의 전계발광 기술은, 주로 캐리어 주입 (carrier injection)에 의해 저전압 구동으로 전계발광을 구현하는 유기발광다이오드 (organic light-emitting diodes, OLEDs)에서 응용이 되고 있다.

[0004]

예를 들면, 비특허문헌 1은 청색 발광 그래핀 양자점을 활용한 OLEDs 기반의 전계발광 소자를 보고하고 있다.

[0005]

예를 들면, 비특허문헌 2는 표면 기능기화를 통한 밴드갭 조절에 의해 적, 주황, 녹색 발광 특성을 가지는 그래핀 양자점을 활용한 OLEDs 기반의 전계발광 소자를 보고하고 있다.

[0006]

예를 들면, 비특허문헌 3에서는 그래핀 산화 양자점이 OLEDs 발광층에 활용된 전계발광 소자에서의 전계발광 메커니즘에 대해 설명하고 있다.

[0007]

그러나, 그래핀 양자점을 호스트 재료와 함께 OLEDs의 발광층에 활용하여 제작한 소자의 성능은 기존의 유기 발광재료 또는 반도체 양자점을 활용한 소자에 비해 만족스럽지 못한 결과를 보이고 있다. 그 이유로는 발광층 내에서 그래핀 양자점끼리 응집되는 (aggregation) 현상으로 인해 전자 구조에 영향을 받아 광자의 재흡수 (photon re-absorption)에 의해 자체 소광 (self-quenching)되는 결과를 초래하기 때문이다. 구체적으로, 그래핀 기저면의  $\pi$ -conjugated 전자들의 상호작용으로 인하여, 인접한 그래핀 양자점끼리 재쌓임 (restacking) 효과가 일어나기 쉬우며, 결과적으로 응집 현상을 일으키게 된다. OLEDs 발광층에 도편트로 사용되는 형광체 분자의 응집 현상은, 균일한 박막 형성에 악영향을 미칠 뿐만 아니라, 발광층으로의 캐리어 전달 및 발광 재결합을 심각하게 저해하는 요소이다.

[0008]

또한, 그래핀 양자점 자체의 낮은 양자효율 (photoluminescence quantum yield, PL-QYs)도 전계발광 소자 적용 시 문제가 될 수 있다. 그래핀 양자점의 합성 방법, 표면 처리, 용매 환경에 따라 상이할 수 있지만, 통상적으로 유기 발광재료나 반도체 양자점 (PL-QYs: 80-90%)에 비해 현저히 낮은 양자 효율 (PL-QYs: 2-20%)을 가진다. 더욱이, 발광층 형성 시 발생하는 응집에 의한 소광 현상으로 인해 전계발광 소자의 성능에 상당한 악영향을 미칠 수 있다.

[0009]

이러한 그래핀 양자점의 응집을 막기 위하여 폴리비닐알콜(PVA)와 같은 고분자 (특허문헌 1) 및 셀룰로오스 나노파이버(cellulose nanofiber) (비특허문헌 4) 등의 매트릭스 물질을 활용하여 내부 분산성 향상을 통해 발광성 복합체를 제조한 연구가 보고되었으나, 여전히 낮은 양자효율이 낮고 (PL-QYs: ~12%), 그 응용이 down-converting 백색 발광을 위한 색 변환 필름에 한정되어 있다. 또한, 그래핀 양자점을 둘러싼 두꺼운 고분자 막

은 캐리어 주입을 저해하는 요소이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 1. 공개특허 10-2017-0012345

### 비특허문헌

- |                      |  |
|----------------------|--|
| [0011] (비)특허문헌 0001) | 1. Adv. Opt. Mater. 2014, 2, 11, 1016-1023 |
| (비)특허문헌 0002)        | 2. Sci. Rep. 2015, 5, 11032                |
| (비)특허문헌 0003)        | 3. Sci. Rep. 2016, 6, 24205                |
| (비)특허문헌 0004)        | 4. J. Mater. Chem. C 2015, 3, 3536         |

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 일 과제는, 그래핀 양자점의 소광 현상을 억제하고 양자효율을 향상시킬 수 있는, 유전 매트릭스를 포함하는 그래핀 양자점 복합체를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 과제는 상기 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 과제는 상기 그래핀 양자점 복합체를 포함하는 전계발광 소자를 제공하는 것이다.
- [0015] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급된 과제에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0016] 상술한 본 발명의 일 과제를 달성하기 위한 본 발명의 예시적인 실시예들에 따르면, 그래핀 양자점 복합체는, 금속 산질화물을 포함하는 유전 매트릭스 및 상기 유전 매트릭스에 분산된 그래핀 양자점을 포함한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법은, 그래핀 양자점, 질소 함유 수소화물 및 금속 수산화물을 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계, 및 상기 질소 함유 수소화물과 상기 금속 수산화물을 반응시켜 금속 산질화물을 포함하며, 상기 그래핀 양자점들이 분산된 유전 매트릭스를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 전계발광 소자는, 하부 전극, 상기 하부 전극과 이격된 상부 전극 및 상기 하부 전극과 상기 상부 전극 사이에 배치되며, 그래핀 양자점 복합체를 포함하는 발광층을 포함한다.

### 발명의 효과

- [0019] 상술한 바와 같이 본 발명의 예시적인 실시예들에 따르면, 그래핀 양자점의 응집에 의한 소광 현상을 억제할 수 있으며, 그래핀 양자점의 양자 효율을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 고전계 발광 소자의 발광 률질로 적용 가능한 안정성을 확보할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 복합체를 제조하는 방법의 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 복합체를 제조하는 방법을 도시한 모식도이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 전계 발광 소자의 단면도이다.
- 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 전계 발광 소자의 단면도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 조명 장치의 단면도이다.

도 5는 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체 파우더의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지 분산 스펙트럼(EDS)이다.

도 6은 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.24 중량%) 및 프리스틴 그래핀 양자점(Pristine GQD)의 라만 스펙트럼 그래프이다.

도 7은, (a)실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%) 및 그래핀 양자점 수용액(solution, 0.1mg/ml)의 발광 특성(양자 효율, PL-QY) 측정 그래프, (b)실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%), 그래핀 양자점 수용액 (GQD solution), 그래핀 양자점을 혼합하지 않고 제조한 매트릭스 물질 파우더(BNO) 및 그래핀 양자점 파우더(GQD powder)의 발광 스펙트럼, 및 (c)실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%) 및 그래핀 양자점 수용액(GQD solution)의 여기파장 (excitation wavelength)에 따른 정규화된 발광 스펙트럼을 도시한다.

도 8은, 그래핀 양자점 함량 (0, 0.002, 0.004, 0.008, 0.015, 0.031, 0.06, 0.122, 0.243, 0.486, 0.967 중량%)에 따른 실시예 1(GQD@BNO-S) 및 실시예 2(GQD@BNO-L)의 그래핀 양자점 복합체의 (a)흡광도, (b)절대 양자효율, (c)발광성/비발광성 감쇠율의 그래프를 도시한다.

도 9는 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%) 및 그래핀 양자점 수용액 (GQD solution)의 자외선 노광에 대한 상대 발광강도의 그래프이다.

도 10은 실시예 3의 전계 발광 소자의 인가 전압에 따른 발광 강도를 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 유전 매트릭스를 포함하는 그래핀 양자점 복합체, 이를 포함하는 발광 소자 및 그래핀 양자점 복합체의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0022] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 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 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

### 그래핀 양자점 복합체 및 그 제조 방법

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 복합체를 제조하는 방법의 순서도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 양자점 복합체를 제조하는 방법을 도시한 모식도이다.

[0026] 도 1 및 도 2를 참조하면, 그래핀 양자점(GQD)이 분산된 그래핀 양자점 용액(GQD solution)을 준비한다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 양자점은 그래핀 옥사이드로부터 얻어질 수 있다.

[0028] 예를 들어, 상기 그래핀 양자점은, a) 그라파이트와 금속염 수화물을 혼합하고 가열하여 금속 이온이 충간에 삽입된 그라파이트 충간 화합물을 제조하는 단계 및 b) 상기 그라파이트 충간 화합물로부터 삽입된 금속 이온을 제거하는 단계를 통해 얻어질 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 금속염 수화물은 알카리 금속염 또는 알카리 토금속염의 수화물을 포함할 수 있다.

- [0030] 예를 들어, 상기 알카리 금속염 또는 알카리 토금속염은, 알카리 금속 또는 알카리 토금속의 유기 카르복실산염, 알콕시염, 수산염, 페녹시염, 유기 셀론산염, 유기인산염, 셀론산염, 인산염, 탄산염, 할로겐염, 질산염 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 알카리 금속염 및 알카리 토금속염이 유기 카르복실산염, 알콕시염, 페녹시염, 유기 셀론산염, 유기 인산염 중에서 선택되는 어느 하나이상인 경우에 이들은 각각 지방족 탄화수소의 사슬, 방향족 탄화수소 고리, 또는 방향족 복소환기 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 관능기를 포함할 수 있다.
- [0032] 보다 구체적으로 본 발명에서 상기 금속염 수화물은 소듐아세테이트 3수화물(Sodium acetate trihydrate( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )), 소듐카보네이트 7수화물(Sodium carbonate heptahydrate( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )), 소듐 시트레이트 펜타하이드레이트 (Sodium citrate pentahydrate ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )), 소듐 오쏘포스페이트 도데카하이드레이트 (Sodium orthophosphate dodecahydrate( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘-소듐 타트레이트 데카하이드레이트 (Magnesium and sodium tartrate decahydrate( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )), 소듐 설페이트 데카하이드레이트 (Sodium sulfate decahydrate( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )), 포타슘-마그네슘 설페이트 헥사하이드레이트 (potassium and magnesium sulfate hexahydrate( $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 아세테이트 다이하이드레이트 (Calcium acetate dihydrate( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 카보네이트 헥사하이드레이트 (Calcium carbonate hexahydrate( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 클로라이드 헥사하이드레이트 (Calcium chloride hexahydrate( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 시트레이트 테트라하이드레이트 (Calcium citrate tetrahydrate( $\text{Ca}_3[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 락테이트 펜타하이드레이트 (Calcium lactate pentahydrate( $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 나이트레이트 트리하이드레이트 (Calcium nitrate trihydrate( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )), 칼슘 설페이트 다이하이드레이트 (Calcium sulfate dihydrate( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 아세테이트 테트라하이드레이트 (Magnesium acetate tetrahydrate( $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 카보네이트 펜타하이드레이트 (Magnesium carbonate pentahydrate( $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 아세테이트 트리하이드레이트 (Magnesium acetate trihydrate( $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트 (Magnesium nitrate hexahydrate( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 오쏘포스페이트 옥타하이드레이트 (Magnesium orthophosphate octahydrate( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 설페이트 헵타하이드레이트 (Magnesium sulfate heptahydrate( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )), 마그네슘 타트레이트 펜타하이드레이트 (Magnesium tartrate pentahydrate( $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )) 및 소듐 카보네이트 데카하이드레이트 (Sodium carbonate decahydrate( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ))에서 선택된 하나이상일 수 있다.
- [0033] 상기 혼합된 그라파이트와 금속염 수화물은 가열에 의해 균일하게 용융될 수 있다. 이를 위해, 상기 가열온도는 100 내지 400 °C에서 수행될 수 있고, 보다 바람직하게 150 내지 300 °C에서 수행될 수 있다.
- [0034] 예를 들어, 상기 그라파이트는 금속염 수화물에 대해 중량비가 1:1 ~ 10의 범위일 수 있고, 바람직하게는 1:1~5의 범위일 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 따르면, 상기 그라파이트 충간 화합물로부터 삽입된 금속 이온을 제거하기 위하여, 얻어진 그라파이트 충간 화합물을 금속 이온을 녹일 수 있는 용매에 분산시킬 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 포름아마이드, 디메틸설폐시드, 디메틸포름아마이드, 아세트산, 아세토니트릴, 메톡시 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 용매에 의해 금속이온이 용해되면, 그라파이트 충간 화합물이 여러 층으로 박편화되어 그래핀 양자점이 얻어질 수 있다.
- [0038] 이때, 선택적으로 상기 양자점 및 금속이온의 용해도를 향상시키기 위해 초음파공정을 추가적으로 도입할 수 있다.
- [0039] 상기 그래핀 양자점은 필요에 따라 용매에 재분산될 수 있다. 상기 분산 용매에 따라 상기 그래핀 양자점의 크

기를 조절함으로써, 밴드 캡을 조절할 수 있다.

[0040] 상기 분산 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로판올, 포름아마이드, 디메틸설폐시드, 디메틸포름아마이드, 아세트산, 아세토니트릴, 메톡시 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 그래핀 양자점은, 직경이 1 nm 내지 50 nm 일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 양자점은 2차원 향상의 플레이크일 수 있으며, 표면에 결합된 카르보닐기(C=O) 또는 히드록시기(-OH)를 가질 수 있다.

[0042] 다음으로, 상기 그래핀 양자점 용액과 유전 매트릭스 전구체를 혼합하여, 그래핀 양자점과 유전 매트릭스 전구체를 포함하는 혼합 용액을 준비한다(S10).

[0043] 일 실시예에 따르면, 상기 유전 매트릭스 전구체는, 질소를 포함하는 수소화물(hydride)과, 금속 수산화물을 포함할 수 있다.

[0044] 일 실시예에 따르면, 상기 질소 함유 수소화물은 C=O, C=S, C=Se 및 C≡N 중 적어도 하나의 결합을 포함할 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 질소 함유 수소화물은, 하이드로젠 시아나이드(Hydrogen cyanide), 소듐 시아나이드(Sodium cyanide), 포타슘 시아나이드(Potassium cyanide), 칼슘 시아나이드(Calcium cyanide), 수은 시아나이드(Mercury cyanide), 소듐 니트로프루시에이트(Sodium nitroprussiate), 아세토니트릴(Acetonitrile), 시아노젠 클로라이드(Cyanogen chloride), 시아노젠 브로마이드(Cyanogen bromide), 시아노젠 플루오라이드(Cyanogen fluoride), 카르보닐디아민(Carbonyldiamine), 카르보닐디이미다졸(Carbonyldimidazole), 카르바모일 포스페이트(Carbamoyl phosphate), 시안아마이드(Cyanamide), 소듐 디시안아마이드(Sodium dicyanamide), 말로노니트릴(Malononitrile), 발레로니트릴(Valeronitrile), 메틸 이소시아네이트(Methyl isocyanate), 메틸 시아노아크릴레이트(Methyl cyanoacrylate), 메틸 폐로시아나이드(Methyl ferrocyanide), 에틸 이소시아네이트(Ethyl isocyanate), 에틸 시아노아크릴레이트(Ethyl cyanoacrylate), 에틸 폐로시아나이드(Ethyl ferrocyanide), 프로필 이소시아네이트(Propyl isocyanate), 프로필 시아노아크릴레이트(Propyl cyanoacrylate), 프로필 폐로시아나이드(Propyl ferrocyanide), 부틸 이소시아네이트(Butyl isocyanate), 부틸 시아노아크릴레이트(Butyl cyanoacrylate), 부틸 폐로시아나이드(Butyl ferrocyanide), 펜틸 이소시아네이트(Pentyl isocyanate), 펜틸 시아노아크릴레이트(Pentyl cyanoacrylate), 펜틸 폐로시아나이드(Pentyl ferrocyanide), 헥실 이소시아네이트(Hexyl isocyanate), 헥실 시아노아크릴레이트(Hexyl cyanoacrylate), 헥실 폐로시아나이드(Hexyl ferrocyanide), 부틸 시아노아세테이트(Butyl cyanoacetate), 알릴 시아노아세테이트(Allyl cyanoacetate), 3-아미노크로톤니트릴(3-Aminocrotononitrile), 2-메틸부티론니트릴(2-Methylbutyronitrile), 2-메톡실 시아노아세테이트(2-Methoxyethyl cyanoacetate), 티오세미카르바자이드(Thiosemicarbazide), 디티오옥사아마이드(Dithioxamide), 티오아세트아마이드(Thioacetamide), 에틸 티오옥사메이트(Ethyl thioxamate), 2-메틸-2-티오세미카르바자이드(2-Methyl-3-thiosemicarbazide), 4-메틸-3-티오세미카르바자이드(4-Methyl-3-thiosemicarbazide), 2-시아노티오아세트아마이드(2-Cyanothioacetamide), 4,4-디메틸-3-티오세미카르바자이드(4,4-Dimethyl-3-thiosemicarbazide), 4-에틸-3-티오세미카르바자이드(4-Ethyl-3-thiosemicarbazide), 2-브로모티오벤자마이드(2-Bromo thiobenzamide), 3-브로모티오벤자마이드(3-Bromo thiobenzamide), 4-브로모티오벤자마이드(4-Bromo thiobenzamide), 4-클로로티오벤자마이드(4-Chlorothiobenzamide), 티오벤자마이드(Thiobenzamide), 4-메틸벤젠티오아마이드(4-Methylbenzenethioamide), 셀레노우레아(Selenourea), 셀레노포름아마이드(Selenoformamide), 셀레노아세트아마이드(Selenoacetamide), 셀레노벤자마이드(Selenobenzamide), 요소(Urea) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 수산화물은, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 전이 후금속, 준금속 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 수산화물은, 보론 수산화물(Boron hydroxide), 알루미늄 수산화물(Aluminum hydroxide), 금 수산화물(Gold hydroxide), 갈륨 수산화물(Gallium hydroxide), 이트륨 수산화물(Yttrium hydroxide), 인듐 수산화물(Indium hydroxide), 스칸듐 수산화물(Scandium hydroxide), 코발트 수산화물(Cobalt hydroxide), 이리듐 수산화물(Iridium hydroxide), 루테늄 수산화물(Ruthenium hydroxide), 크롬 수산화물(Chromium hydroxide), 철 수산화물(Iron hydroxide)과 같은 3가 금속 수산화물, 지르코늄 수산화물(Zirconium hydroxide), 티타늄 수산화물(Titanium hydroxide), 하프늄 수산화물(Hafnium hydroxide), 실리콘 수산화물(Silicon hydroxide), 텉스텐 수산화물(Tungsten hydroxide), 세륨 수산화물(Cerium hydroxide), 오스뮴 수산화물(Osmium hydroxide) 등과 같은 4가 금속 수산화물, 바나듐 수산화물(Vanadium hydroxide), 니

오븀 수산화물(Niobium hydroxide), 탄탈륨 수산화물(Tantalum hydroxide) 등과 같은 5가 금속 수산화물, 몰리브덴 수산화물(Molybdenum hydroxide) 등과 같은 6가 금속 수산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0047] 일 실시예에 따르면, 상기 질소 함유 수소화물은 요소( $(\text{NH}_3)_2\text{CO}$ )를 포함할 수 있고, 상기 금속 수산화물은 봉산(보론 수산화물,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )을 포함할 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따르면, 상기 질소 함유 수소화물과 상기 금속 수산화물의 용해를 촉진하기 위하여 상기 혼합 용액은 50°C 내지 60°C에서 예열될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 유전 매트릭스 전구체와 상기 그래핀 양자점은 균일하게 혼합하기 위하여, 교반(stirring), 자석 교반(magnetic Stirring), 초음파 처리(ultrasonication), 흔들기(shaking), 전란(vortexing) 등의 방법이 수행될 수 있다.

[0050] 다음으로, 상기 질소 함유 수소화물과 상기 금속 수산화물을 반응시켜 유전 매트릭스를 형성한다(S20). 예를 들어, 상기 질소 함유 수소화물과 상기 금속 수산화물을 가교 반응을 통해 상기 유전 매트릭스를 형성할 수 있다.

[0051] 일 실시예에 따르면, 상기 혼합 용액에 마이크로웨이브와 같은 전자파를 제공하여 열처리를 수행하면, 상기 질소 함유 수소화물이 분해되면서, 상기 금속 수산화물의 금속과 반응하여 질소-금속 결합이 형성될 수 있다. 이에 따라, 상기 유전 매트릭스는 금속 산질화물(Metal oxynitride)을 포함할 수 있다.

[0052] 예를 들어, 상기 금속 산질화물은, 보론, 알루미늄, 금, 갈륨, 이트륨, 인듐, 스칸듐, 코발트, 아리듐, 루테늄, 크롬, 철, 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 실리콘, 텅스텐, 세륨, 오스뮴, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 또는 몰리브덴의 산질화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 질소 함유 수소화물이 요소인 경우, 열처리에 의해 요소가 분해되면서, B-N 결합이 발생하여, 보론 산질화물(boron oxynitride, B<sub>x</sub>N)이 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 보론 산질화물은 터보스트래틱 보론 질화물(turbostratic boron nitride, t-BN)과 보론 산화물 (boric oxide, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 중간체일 수 있다. 또한, 상기 유전 매트릭스는 상기 전구체들로부터 유래된 탄소와 수소를 더 포함할 수 있다.

[0054] 상기 유전 매트릭스가 형성될 때, 상기 그래핀 양자점의 카르보닐기(C=O)와 상기 보론 산질화물 매트릭스(B<sub>x</sub>N matrix)의 히드록시기(-OH) 또는 상기 봉산의 히드록시기 사이에 수소 결합이 형성될 수 있다. 따라서, 유전 매트릭스가 형성되는 과정에서 그래핀 양자점의 π-π 상호작용이 억제됨으로서 응집되지 않고 분산을 유지할 수 있다. 또한, 마이크로 웨이브를 이용하면, 유전 매트릭스 전구체의 반응이 빠르게 이루어질 수 있으며, 이를 통해 그래핀 양자점의 응집을 더 억제할 수 있다.

[0055] 상기 유전 매트릭스 전구체의 반응을 위한 열처리는, 전자파 처리에 한정되지 않으며, 가열 (heating), 진공 열처리 (vacuum heating), 건조 (drying) 등의 방법이 이용될 수도 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 400°C 이하에서 수행될 수 있으며, 열처리 과정에서, 용매가 제거될 수도 있다.

[0056] 일 실시예에 따르면, 보론 산질화물 매트릭스 내에 삽입된 그래핀 양자점의 복합체(GQD@B<sub>x</sub>N)를 얻을 수 있다.

[0057] 전술한 것과 같이, 상기 복합체가 형성되는 과정에서, 상기 그래핀 양자점들의 간격이 유지될 수 있으며, 이에 따라 그래핀 양자점 응집에 의한 소광 현상이 억제될 수 있다.

[0058] 다음으로, 상기 그래핀 양자점 복합체의 파우더를 형성한다(S30).

[0059] 상기, 유전 매트릭스 전구체의 반응을 통해 얻어진 그래핀 양자점 복합체는, 벌크 형태를 갖거나, 균일하지 않은 크기를 가질 수 있다. 따라서, 상기 그래핀 양자점 복합체를 적절한 형태로 이용하기 위해서는 밀링 등을 통해 파우더를 형성하는 것이 바람직하다.

[0060] 예를 들어, 상기 그래핀 양자점 복합체는 건식 또는 습식 방법에 의해 분쇄될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 볼 밀링(ball-milling)이 이용될 수 있다. 볼 밀링은, 밀링 과정에서 고에너지를 제공하여 유전 매트릭스의 특성을 개선할 수 있으며, 공정 조건(회전수 등) 조절을 통해, 파우더의 크기 조절이 용이하다. 예를 들어, 상기 볼 밀링은 500~2,000 rpm의 회전 속도로 5분~30분 동안 수행될 수 있다.

[0061] 예를 들어, 상기 그래핀 양자점 복합체의 파우더의 직경은 100μm 이하일 수 있다. 바람직하게, 상기 그래핀 양자점 복합체의 파우더의 직경은 30μm 이하일 수 있으며, 보다 바람직하게는 20μm 이하일 수 있다. 상기 그래핀 양자점 복합체의 파우더 직경이 과도하게 큰 경우, 양자 효율이 저하될 수 있다.

- [0062] 상기 복합체 내에서 상기 그래핀 양자점의 함량은, 응집 억제 및 양자 효율 상승을 고려하여 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 양자점의 함량은, 0.001 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0063] 바람직하게, 상기 그래핀 양자점의 함량은 0.01 내지 1 중량%일 수 있으며, 보다 바람직하게, 0.01 내지 0.1 중량%일 수 있다. 상기 그래핀 양자점 함량이 과도한 경우, 응집이 발생하여 소광 현상이 나타나고, 양자 효율이 급격하게 저하될 수 있다. 상기 그래핀 양자점 함량이 과소한 경우, 발광 효율이 저하될 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 양자점의 함량은 0.01 중량% 내지 0.07 중량%일 수 있다.
- [0064] 상기 그래핀 양자점의 함량 및 유전 매트릭스의 종류에 따라, 상기 복합체 내에서, 그래핀 양자점들 사이의 간격이 조절될 수 있다. 바람직하게, 상기 그래핀 양자점들 사이의 간격은 4nm 이상일 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 유전 매트릭스를 구성하는 물질은, 밴드 캡을 가지며, 고분자보다 큰 굴절율(BN0의 경우 1.6 내지 1.8) 및 유전율을 갖는다. 따라서, 그래핀 양자점의 양자 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0066] 상기 그래핀 양자점 복합체는, 전계 발광 소자, 조명 기구, 플렉서블 표시 장치 등과 같은 다양한 전자 장치에 사용될 수 있다. 또한, 다른 광원으로부터 발생된 광의 파장을 변환하는 색 변환 필름에 이용될 수 있다.
- [0067] 전계 발광 소자
- [0068] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따른 전계 발광 소자의 단면도이다.
- [0069] 일 실시예에 따르면, 전계 발광 소자는, 베이스 기판(10), 상기 베이스 기판 위에 배치된 하부 전극(11), 상기 하부 전극 위에 배치된 하부 유전층(12), 상기 하부 유전층 위에 배치된 발광층(13), 상기 발광층 위에 배치된 상부 유전층(14), 상기 상부 유전층(14) 위에 배치된 상부 전극(15)을 포함할 수 있다.
- [0070] 예를 들어, 상기 베이스 기판(10)은 유리, 퀼츠, 플라스틱 등을 포함하는 투명 기판일 수 있다.
- [0071] 일 실시예에 따르면, 상기 하부 전극(11)은 투명한 도전성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 하부 전극(11)은, 인듐 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 인듐 아연 산화물, 인듐 주석 산화물 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 하부 전극(11)은 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리피롤(polypyrole) 등과 같은 전도성 고분자를 포함할 수도 있다.
- [0072] 상기 하부 유전층(12)은 투명도가 높은 유전 재료, 예를 들면, 시아노에틸 셀룰로오스 수지와 같은 시아노화 셀룰로오스 수지, 시아노에틸 플루란(cyanoethyl pullulan) 수지와 같은 시아노화 플루란 수지, 불화 비닐리덴 고무, 불화 비닐리덴계 공중합체 고무 수지, 시아노화 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 하부 유전층(12)은 필요에 따라 생략될 수도 있다.
- [0073] 상기 발광층(13)은 그래핀 양자점 복합체를 포함한다. 상기 그래핀 양자점 복합체는 유전 매트릭스에 삽입된 그래핀 양자점을 포함할 수 있다. 상기 그래핀 양자점 복합체의 구성은 기설명된 것과 동일하므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0074] 일 실시예에 따르면, 상기 발광층(13)은 바인더 수지를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 수지, 상기 그래핀 양자점 복합체의 파우더 및 용매를 포함하는 페이스트를 상기 하부 유전층(12) 위에 도포하고, 건조 등을 통해 용매를 제거함으로써, 상기 발광층(13)이 형성될 수 있다.
- [0075] 일 실시예에 따르면, 상기 발광층(13)은 그래핀 양자점 외에 다른 무기 양자점, 무기 형광체 등을 더 포함할 수도 있다.
- [0076] 일 실시예에 따르면, 상기 발광층(13) 내에서 상기 그래핀 양자점 복합체의 함량은 10 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 또한, 상기 발광층(13)은 청색광을 발광할 수 있다.
- [0077] 상기 바인더 수지는 비교적 높은 유전율을 갖는 전계 발광 소자용 바인더를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 바인더 수지는 시아노화 셀룰로오스 수지, 시아노화 플루란 수지, 불화 비닐리덴 고무, 불화 비닐리덴계 공중합체 고무 수지, 시아노화 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0078] 일 실시예에 따르면, 상기 상부 유전층(14)은, 티탄산바륨(BaTiO<sub>3</sub>)와 같은 높은 유전상수 값을 갖는 강유전 물질을 포함할 수 있다. 이러한 강유전 물질의 사용은 상기 발광층(30)에 가해지는 전계의 강도를 증가시켜 발광 효율을 증가시킬 수 있다. 상기 상부 유전층(14)은 필요에 따라 생략될 수도 있다.
- [0079] 일 실시예에 따르면, 상기 상부 전극(15)은, 금속, 예를 들어, 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 이리듐

(Ir), 알루미늄(A1) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따른 전계 발광 소자는 유전 매트릭스에 삽입된 그래핀 양자점의 복합체를 포함한다. 상기 그래핀 양자점 복합체 내에서 그래핀 양자점들 사이의 간격이 유지되어 소광 현상을 억제할 수 있으며, 유전 매트릭스를 이용함으로써, 고전계 타입의 교류 분산형 전계 발광 소자에 효과적으로 이용될 수 있다.

[0081] 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 전계 발광 소자의 단면도이다.

[0082] 일 실시예에 따르면, 전계 발광 소자는, 베이스 기판(20), 상기 베이스 기판(20) 위에 배치된 하부 전극(21), 상기 하부 전극 위에 배치된 발광층(23), 상기 발광층(23) 위에 배치된 상부 전극(25)을 포함할 수 있다. 상기 발광층(23)은, 유전 매트릭스에 삽입된 그래핀 양자점을 포함한다. 따라서, 상기 발광층(23)의 유전율이 증가할 수 있으며, 이에 따라 유전층이 생략될 수 있다.

[0083] 예시된 것과 같이, 본 발명에 따른 그래핀 양자점 복합체는, 교류 분산 전계발광 소자(AC powder electroluminescent device, ACPEL)에 적용될 수 있다.

[0084] 그러나, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 교류 박막 전계발광 소자(AC thin film electroluminescent device, ACTFEL), 발광 다이오드를 포함하는 저전계(low field) 타입의 전계발광 소자 등에도 적용이 가능하다.

#### 조명 장치

[0085] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 조명 장치의 단면도이다.

[0086] 일 실시예에 따르면, 조명 장치는, 광원(32), 도광 부재(34) 및 색 변환 부재(36)를 포함할 수 있다.

[0087] 일 실시예에 따르면, 상기 도광 부재(34)는 플레이트 형상을 가질 수 있으며, 상기 광원(32)은 상기 도광 부재(34)의 일 측에 배치될 수 있다.

[0088] 상기 광원(32)은 광을 생성하여, 상기 도광 부재(34)에 제공한다. 예를 들어, 상기 광원(32)은 발광 다이오드를 포함할 수 있으며, 청색광을 생성할 수 있다.

[0089] 상기 도광 부재(34)는, 상기 광원(32)으로부터 제공받은 광의 진행 방향을 상기 색 변환 부재(36)이 배치된 방향으로 변경시킬 수 있다. 도시하지 않았으나, 상기 도광 부재(34)의 하면에는 입사되는 광을 산란시키기 위하여 패턴이나 흠 등이 형성될 수 있다. 또한, 상기 도광 부재(34)의 하면에는 광을 반사하기 위한 반사 시트가 배치될 수도 있다.

[0090] 상기 도광 부재(34)는 가시광선 영역에서 광 투과율이 높은 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 도광 부재(34)는 PMMA(Polymethylmethacrylate)를 포함할 수 있다.

[0091] 상기 색 변환 부재(36)는, 상기 도광 부재(34)의 상면에 배치될 수 있다. 상기 색 변환 부재(36)는, 상기 도광 부재(34)의 상면과 접하거나 이격될 수 있다. 예를 들어, 상기 색 변환 부재(36)는, 필름 또는 시트 형태를 가질 수 있다.

[0092] 일 실시예에 따르면, 상기 색 변환 부재(36)는, 그래핀 양자점 복합체를 포함한다. 상기 그래핀 양자점 복합체는 유전 매트릭스에 삽입된 그래핀 양자점을 포함할 수 있다. 상기 그래핀 양자점 복합체의 구성은 기설명된 것과 동일하므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0093] 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 양자점 복합체는 파우더 형태일 수 있으며, 상기 색 변환 부재(36) 내에서, 분산될 수 있다. 예를 들어, 상기 색 변환 부재(36)는 바인더 수지를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 수지는 PET(PolyEthylene Terephthalate), PMMA, PC(Poly Carbonate), TAC(TriAcetate Cellulose) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0094] 예시된 것과 같이, 본 발명에 따른 그래핀 양자점 복합체는, 전계 발광 소자 외에도, 색 변환 부재, 상기 색 변환 부재를 포함하는 조명 장치, 상기 조명 장치를 포함하는 표시 장치 등에 적용될 수 있다.

[0095] 이하에서는 구체적인 실험 및 실시예를 참고하여 본 발명의 효과를 설명하기로 한다.

#### 합성예

[0096] 5 nm 크기를 가지는 그래핀 양자점 수용액에 봉산과 요소를 첨가하고, 55°C로 예열하여 용해하였다. 다음으로, 혼합 용액을 마이크로웨이브 열처리하여 BNO 매트릭스에 삽입된 그래핀 양자점의 복합체를 얻었다. 상기 봉산과

요소의 함량을 조절함에 따라, BNO 매트릭스 내 그래핀 양자점 함량이 0.002, 0.004, 0.008, 0.015, 0.031, 0.06, 0.122, 0.243, 0.486, 0.967 중량%인 샘플을 얻었다.

[0099] 실시예 1 - 파우더 제조

상기 그래핀 양자점 복합체를 2,000 rpm, 30분의 조건으로 볼 밀링을 진행하여 평균 입경이 약 20~30  $\mu\text{m}$ 인 그래핀 양자점 복합체 파우더를 얻었다.

[0101] 실시예 2 - 파우더 제조

상기 그래핀 양자점 복합체를 500 rpm, 30분의 조건으로 볼 밀링을 진행하여 평균 입경이 약 100  $\mu\text{m}$ 인 그래핀 양자점 복합체 파우더를 얻었다.

[0103] 실시예 3 - 전계 발광 소자 제조

유리 기판 위에, 하부 전극으로서, 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)을 150 nm의 두께로 코팅하였다. 상기 인듐 주석 산화물이 코팅된 기판의 면 저항 값은 약 20  $\Omega/\text{sq}$  이었다. 상기 하부 전극 위에, cyano 계열의 고유전성 고분자가 함유된 페이스트를 스크린 인쇄기를 이용하여 코팅하여 하부 유전층을 형성하였다.

다음으로, 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(그래핀 양자점 함량 0.06 중량%)를 EL 바인더(전계발광소자용 고유전성 바인더)와 3:7의 질량비로 혼합하여 2000 rpm 으로 5분간 교반시켜 균일하게 분산된 페이스트를 형성시킨 후, 스크린 인쇄기를 이용하여 상기 하부 유전층 위에 코팅하여 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 위에  $\text{BaTiO}_3$ 가 함유된 페이스트를 코팅하여, 상부 유전층을 형성하고, 상기 상부 유전층 위에 Ag 페이스트를 스크린 인쇄기를 이용하여 코팅하여 상부 전극을 형성하였다.

상기 페이스트들은 핸드 스크린 인쇄기를 통해 코팅되었으며, 코팅 후 잔류 용매 제거를 위한 열처리는 140°C에서 30분 동안 진행하였다.

[0108] 비교예 1 - 전계 발광 소자 제조

BNO 파우더를 EL 바인더와 3:7 의 질량비로 혼합하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0110] 비교예 2 - 전계 발광 소자 제조

프리스틴 그래핀 양자점을 EL 바인더와 3:7 의 질량비로 혼합하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 전계 발광 소자를 제조하였다.

도 5는 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체 파우더의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지 분산 스펙트럼(EDS)이다. 도 5를 참조하면, 얻어진 그래핀 양자점 복합체 파우더는 평균 입경이 약 20~30  $\mu\text{m}$ 이었으며, 삽입된 EDS 스펙트럼으로부터, (B, 28.7 at%), (C, 4.8 at%), (N, 15.1 at%), (O, 51.4%)의 원소 함량을 가짐을 알 수 있다.

도 6은 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.24 중량%) 및 프리스틴 그래핀 양자점(Pristine GQD)의 라만 스펙트럼 그라프이다. 도 6을 참조하면, 프리스틴 그래핀 양자점과 유사하게 그래핀 양자점 복합체의 라만 스펙트럼에서도  $1388.5 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1595.5 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 각각 Dピー크와 Gピー크가 나타났으며, D to G 비율 ( $I_D/I_G$ )도 0.791의 값을 갖는 것을 확인할 수 있다. 따라서, BNO 매트릭스와 복합화 과정에서 그래핀 양자점의 구조적 변형이나 분해가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

도 7은, (a)실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%) 및 그래핀 양자점 수용액(solution, 0.1mg/ml)의 발광 특성(양자 효율, PL-QY) 측정 그라프, (b)실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%), 그래핀 양자점 수용액 (GQD solution), 그래핀 양자점을 혼합하지 않고 제조한 매트릭스 물질 파우더(BNO) 및 그래핀 양자점 파우더(GQD powder)의 발광 스펙트럼, 및 (c)실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%) 및 그래핀 양자점 수용액(GQD solution)의 여기파장 (excitation wavelength)에 따른 정규화된 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 7을 참조하면, 그래핀 양자점 수용액 대비 그래핀 양자점 복합체 분말은 약 8배의 양자 효율을 갖는 것으로 측정되었으며, 이는 그래핀 양자점을 둘러싼 주위 환경의 유전율 차이에 의해 기대되는 차이보다 훨씬 크다. 따라서, BNO 매트릭스로부터 그래핀 양자점으로의 형광 에너지 전달에 의해 발광 특성을 더욱 향상되었음을 알 수

있다.

[0116] 또한, BNO 매트릭스의 효율적인 분산 안정화 작용을 통해, 그래핀 양자점 복합체의 발광 스펙트럼의 여기파장의존성이 그래핀 양자점 수용액과 비교하여 현저히 억제되었음을 알 수 있다.

[0117] 도 8은, 그래핀 양자점 함량 (0, 0.002, 0.004, 0.008, 0.015, 0.031, 0.06, 0.122, 0.243, 0.486, 0.967 중량%)에 따른 실시예 1(GQD@BNO-S) 및 실시예 2(GQD@BNO-L)의 그래핀 양자점 복합체의 (a)흡광도, (b)절대 양자효율, (c)발광성/비발광성 감쇠율의 그래프를 나타낸다.

[0118] 도 8을 참조하면, 매트릭스 내 그래핀 양자점 함량에 따라 모폴로지 및 광물리적 특성을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 그래핀 양자점이 0.01 중량% 미만인 경우, 전계 발광이 거의 관찰되지 않았으며, 0.1 중량%를 초과하는 경우, 응집 현상으로 인해 양자 효율이 급격하게 감소하였다. 따라서, 그래핀 양자점 복합체 분말의 크기에 따라 양자 효율 및 감쇠율이 달라짐을 알 수 있다.

[0119] 도 9는 실시예 1의 그래핀 양자점 복합체(GQD@BNO, 그래핀 양자점 함량 0.06 중량%) 및 그래핀 양자점 수용액(GQD solution)의 자외선 노광에 대한 상대 발광강도의 그래프이다.

[0120] 도 9를 참조하면, BNO 매트릭스 물질의 도입을 통해 그래핀 양자점의 광 안정성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

#### 전계 발광 및 유전 파괴 평가

[0122] 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2 전계 발광 소자를 구동하기 위하여 주파수는 10 kHz로 고정시킨 상태에서 전압을 10 V 간격으로 증가시켰다. 비교예 1의 경우, 전계 발광이 관찰되지 않았으며, 전압이 약 300V일 때 유전 파괴가 일어났다. 비교예 2의 경우, 일부 영역의 점상 발광이 있었으나, 전면 발광을 관찰되지 않았으며, 전압이 약 500V 일 때 유전 파괴가 일어났다.

[0123] 실시예 3의 경우, 600V 까지 유전 파괴 없이 전면 발광이 관측되었다. 도 10은 실시예 3의 전계 발광 소자의 인가 전압에 따른 발광 강도를 도시한 그래프이다.

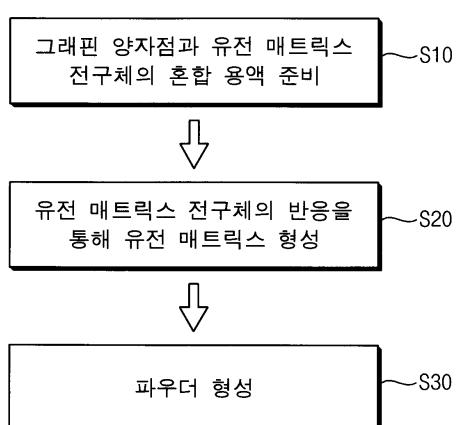
[0124] 상술한 바와 같이 본 발명의 예시적인 실시예들을 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

### 산업상 이용가능성

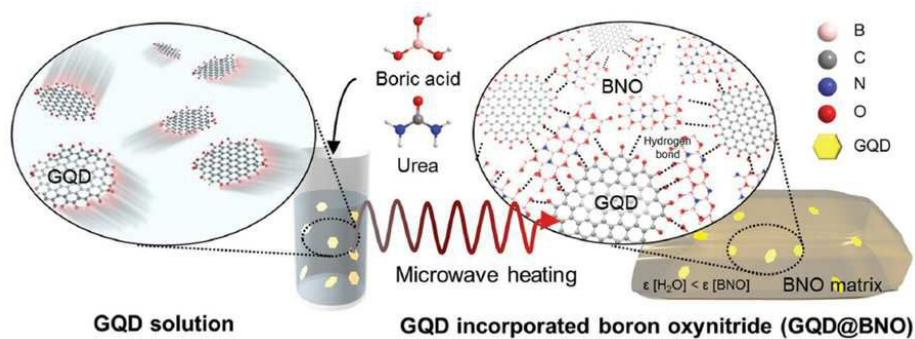
[0125] 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 그래핀 양자점 복합체는, 전계 발광 소자, 색변환 필름, 조명 기구, 플렉서블 표시 장치 등과 같은 다양한 전자 장치 및 광학 장치에 이용될 수 있다.

### 도면

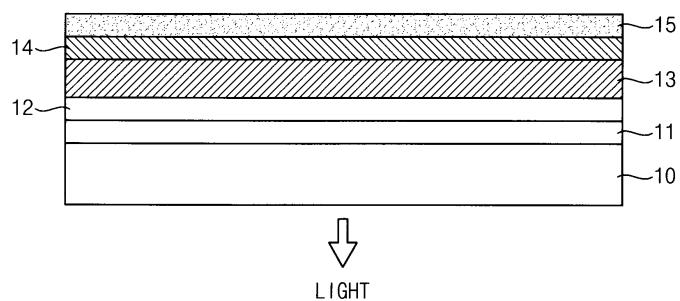
#### 도면1



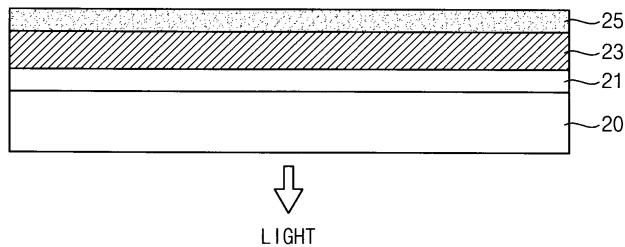
## 도면2



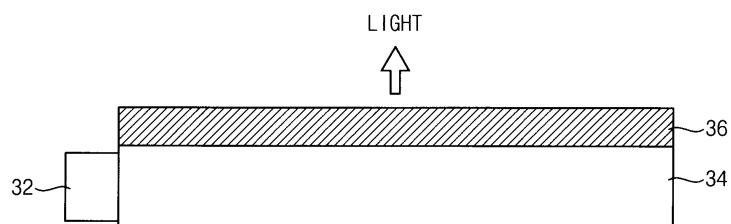
## 도면3a



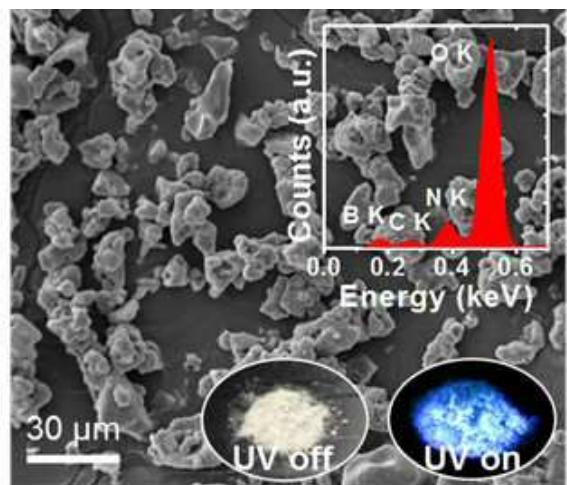
## 도면3b



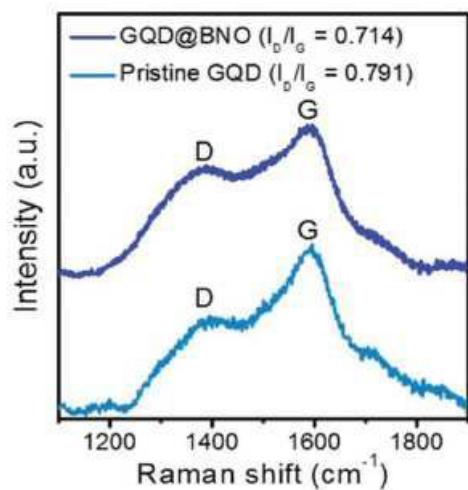
## 도면4



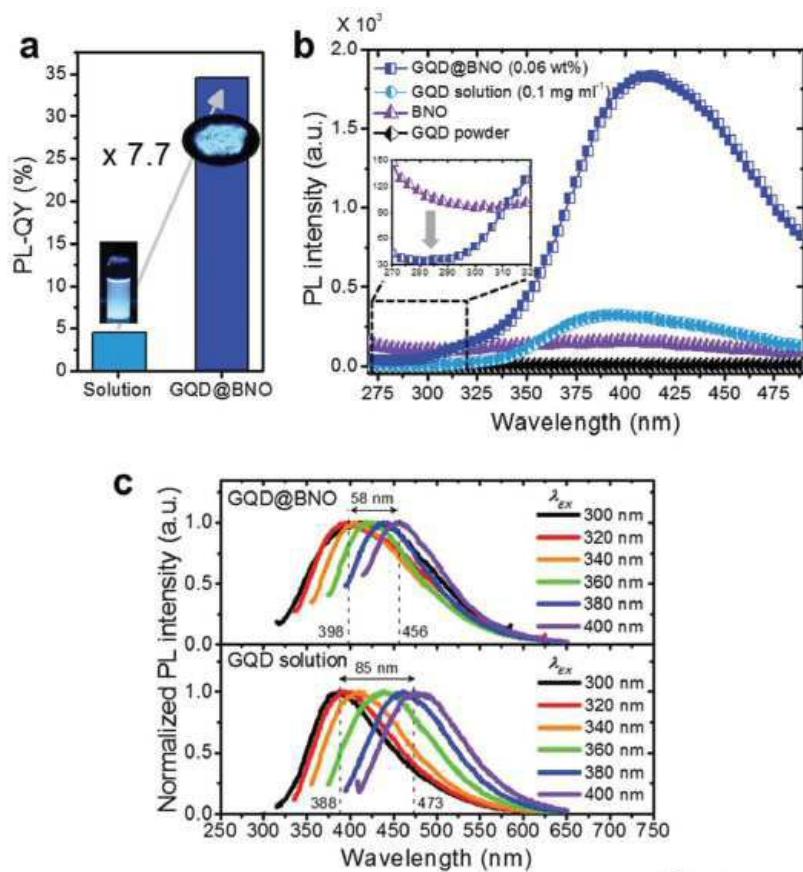
도면5



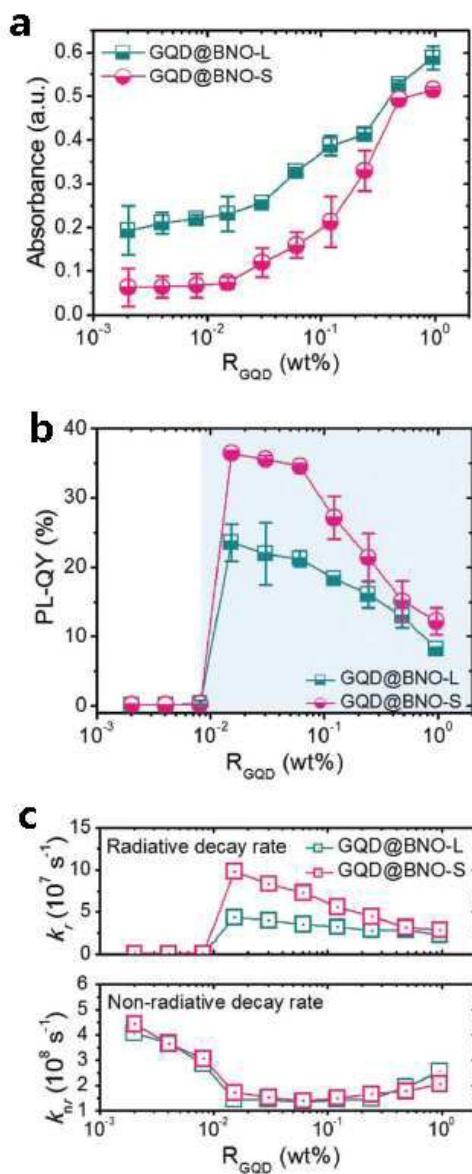
도면6



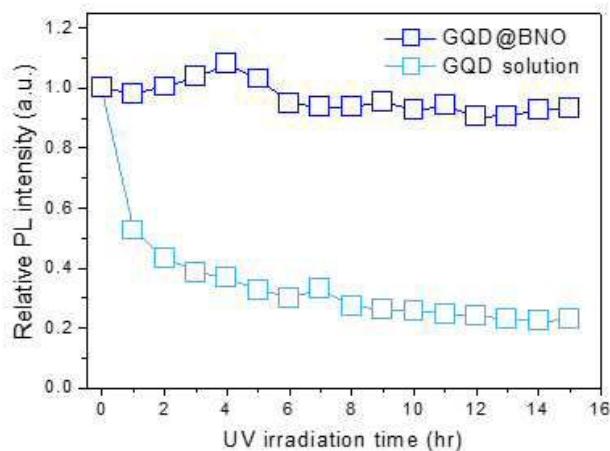
## 도면7



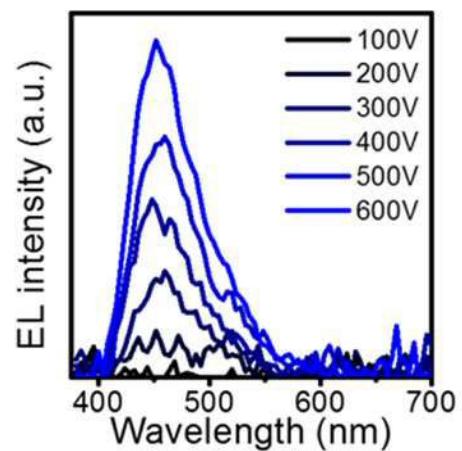
## 도면8



## 도면9



도면10



专利名称(译)	包括介电基质的石墨烯量子点复合材料,包括该介电基质的电致发光器件以及制造石墨烯量子点复合材料的方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020200077048A</a>	公开(公告)日	2020-06-30
申请号	KR1020180166185	申请日	2018-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	전석우 박민수 윤혜원		
发明人	전석우 박민수 윤혜원		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/65 H01L51/50 B82Y20/00 B82Y40/00		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/65 H01L51/502 B82Y20/00 B82Y40/00 H01L51/50		
代理人(译)	英西湖公园		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

### 摘要(译)

公开的石墨烯量子点复合材料包括包含金属氧氮化物的电介质基体和分散在该电介质基体中的石墨烯量子点。石墨烯量子点复合材料可以抑制由石墨烯量子点的聚集引起的猝灭,并且可以提高石墨烯量子点的量子效率。

