

InP/ZnSe/ZnS 양자점을 이용한 QD-LED의 전기 및 광학적 특성

최재건¹, 문대규^{1,a}

¹ 순천향대학교 신소재공학과

Electrical and Optical Characteristics of QD-LEDs Using InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot

Jae-Geon Choi¹ and Dae-Gyu Moon^{1,a}

¹ Department of Materials Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

(Received December 9, 2013; Revised February 13, 2014; Accepted February 18, 2014)

Abstract: We have developed quantum dot light emitting diodes (QD-LEDs) using a InP/ZnSe/ZnS multi-shell QD emission layer. The hybrid structure of organic hole transport layer/QD/organic electron transport layer was used for fabricating QD-LEDs. Poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) (poly-TPD) and tris[2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl]borane (3TPYMB) molecules were used as hole-transporting and electron-transporting layers, respectively. The emission, current efficiency, and driving characteristics of QD-LEDs with 50, 65 nm thick 3TPYMB layers were investigated. The QD-LED with a 50 nm thick 3TPYMB layer exhibited a maximum current efficiency of 1.3 cd/A.

Keywords: Quantum dot, QD-LED, InP/ZnSe/ZnS, Poly-TPD, 3TPYMB

1. 서론

전기적 또는 광학적 여기에 의해 반도체 재료 내에서 형성된 여기자 (exciton)의 보어 반경 (Bohr radius) 보다 반도체 나노입자의 크기가 작게 되면 강한 양자제한 효과 (quantum confinement effect)가 나타나며, 이러한 범위의 입자 크기를 갖는 반도체 나노입자를 양자점 (quantum dot) 재료라고 한다 [1]. 콜로이드 형태의 양자점 재료는 입자 크기와 재료의 조성에 따라 밴드갭이 변하여 발광 색이 변하며, 발광 파장의 폭 (spectral bandwidth)이 좁고 응답 속도

가 빠르며 용액 공정에 의해 단일층 또는 다층의 양자점 박막 형성이 가능하다 [2]. 따라서 이를 이용한 양자점 LED (quantum dot light emitting diode, QD-LED)는 색순도가 좋고 색재현성이 우수하며 동영상 특성이 좋은 대면적 고해상도 디스플레이의 구현이 가능하여 많은 연구가 진행되고 있다 [3,4]. QD-LED용 양자점 발광재료로 양자효율이 높고 안정성이 우수한 II-VI족 화합물 반도체가 주로 사용되고 있으며, 특히 CdSe/ZnS, CdZnS/ZnS 등의 Cd를 코어 재료로 사용하는 코어-셸 (core-shell) 구조의 양자점 재료는 PL (photoluminescence) 양자효율이 높아 광범위하게 연구되고 있다 [5,6]. 하지만 양자점의 코어 구성 성분이 환경 및 인체에 유해한 Cd으로 되어 있어, Cd이 없는 III-V족 반도체 양자점 재료 및 이를 이용한 LED 소자에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [7]. InP는 대표적인 III-V족 반도체 양자점 재료

a. Corresponding author; dgmoon@sch.ac.kr

로서 환경 및 인체에 유해하지 않으며 CdSe 기반의 양자점 재료와 유사한 발광 영역을 나타내기 때문에 CdSe 기반의 양자점 재료를 대체할 수 있는 가능성이 높다 [7]. 하지만 대부분의 연구가 양자점 재료 개발에 집중되고 있으며, 아직까지 InP 기반의 양자점 재료를 이용한 QD-LED에 대한 연구는 많지 않다.

본 논문에서는 InP 기반의 multi-shell 양자점 재료를 이용하여 QD LED를 제작하였다. 정공의 주입 및 수송 특성을 향상시키기 위해 정공 이동 특성이 우수하며 톨루엔 용액에 건디는 poly(4-butylphenyl-diphenyl-amine) (poly-TPD)를 사용하였으며, 발광층 재료로 InP/ZnSe/ZnS multi-shell 양자점 재료를 사용하였다. Multi-shell 구조의 양자점 재료는 기존의 core-shell 구조에 비해 PL (photoluminescence) 양자효율이 높은 장점이 있다. 또한, 전자의 수송 특성을 향상시키기 위해 전자 이동도가 우수하며 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 준위가 작은 tris-[2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl]borane (3TPYMB)을 사용하였다. 스핀 코팅에 의해 형성된 poly-TPD 박막 상에 톨루엔에 녹인 InP/ZnSe/ZnS 양자점 재료를 스핀 코팅함에 의해 양자점 발광층을 형성한 후 3TPYMB 전자 수송층을 진공 증착하여 QD LED를 제작하였다. 3TPYMB의 두께는 전자와 정공의 주입 특성을 변화시켜 발광 특성 및 효율 특성에 영향을 미치므로 3TPYMB의 두께를 달리하여 제작된 QD-LED의 효율, 발광 특성, 구동 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

ITO (indium tin oxide)가 코팅된 유리 기판을 이용하여 QD-LED를 제작하였다. ITO의 면저항은 약 10 ohm/sq.이었다. 사진 식각 (photo-lithography) 공정을 이용하여 QD-LED의 양극 ITO 패턴을 형성하였다. ITO 패턴이 형성된 기판을 acetone, isopropyl alcohol, methanol을 이용하여 각각 5분, 7분, 5분 동안 세정한 후 산소 플라즈마를 이용하여 ITO 표면을 세정하였다. ITO 패턴을 세정한 후 스핀 코팅 방식으로 poly-TPD와 InP/ZnSe/ZnS 양자점 발광층을 코팅하였다. Poly-TPD 층의 형성을 위하여 클로로벤젠에 poly-TPD를 녹인 후 3,000 rpm으로 5초 동안 스핀 코팅하였다. Poly-TPD 층의 두께는 약 60 nm였다. InP/ZnSe/ZnS 양자점 발광층의 형성을 위하여 톨루엔에

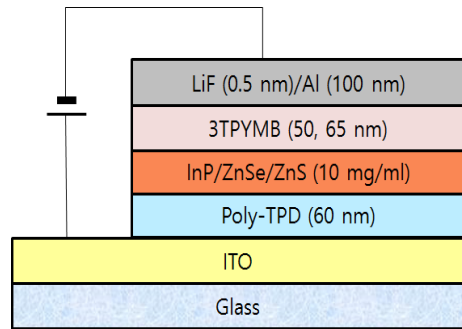


Fig. 1. Device structure of fabricated QD-LED with a InP/ZnSe/ZnS QD emission layer.

녹인 InP/ZnSe/ZnS 양자점 용액을 3,000 rpm으로 5초 동안 스핀 코팅하였다. 톨루엔 용액에서 InP/ZnSe/ZnS 양자점의 농도를 10 mg/ml로 하였다. 이 후 두께 50 nm와 65 nm의 3TPYMB 층을 진공 증착에 의해 형성한 후 0.5 nm의 LiF와 100 nm의 Al을 순차적으로 진공 증착하여 QD-LED를 완성하였다. 제작된 QD-LED의 구조를 그림 1에 나타내었다. 유기물과 금속 음극을 증착하기 위한 진공도는 약 10^{-6} Torr이었으며, 3TPYMB 층과 Al의 증착 속도는 각각 0.1 및 1 nm/s로 유지시켰다. 제작된 QD-LED는 전압에 따른 전류 밀도와 휘도, 효율 특성 측정을 위해 Keithley 2400 소스/미터, 포토다이오드를 이용하였으며, EL (electroluminescence) 스펙트럼 측정을 위해 CS1000 spectroradiometer를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 두께 50 nm의 3TPYMB를 이용하여 제작한 InP/ZnSe/ZnS multi-shell QD-LED의 구동전압에 따른 EL 스펙트럼을 나타내었다. 소자 구조는 ITO/poly-TPD (60 nm)/QD/3TPYMB (55 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)이다. 톨루엔 용매에 녹아있는 양자점 발광 재료의 농도를 10 mg/ml로 하여 스핀 코팅하였다. 양자점 발광 재료의 농도가 10 mg/ml 보다 작으면 양자점 발광층이 균일하게 형성되지 않았다. 스펙트럼에서 보는 바와 같이 588 nm에서 강한 EL 피크를 볼 수 있으며 이는 InP/ZnSe/ZnS 양자점 발광재료로 인한 피크이다. 또한 파장 430 nm에서 약한 EL 피크를 볼 수 있으며 이는 poly-TPD의 발광 피크에 해당한다 [8]. 그림 2에 삽입된 350~550

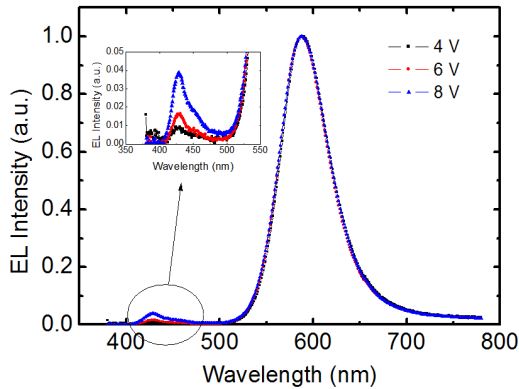


Fig. 2. EL spectra measured at several voltages for the QD-LED with a 50 nm 3TPYMB layer.

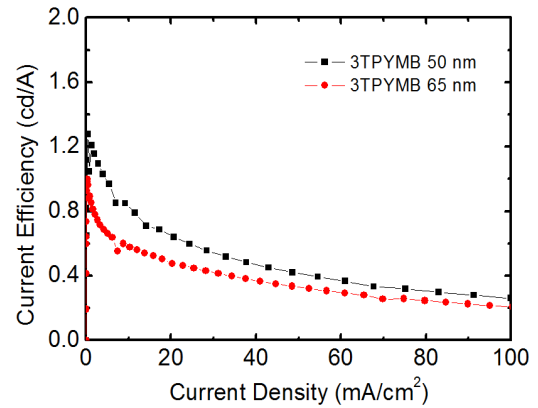


Fig. 4. Current efficiency curves as a function of current density for the QD-LEDs with 50 and 65 nm thick 3TPYMB layers.

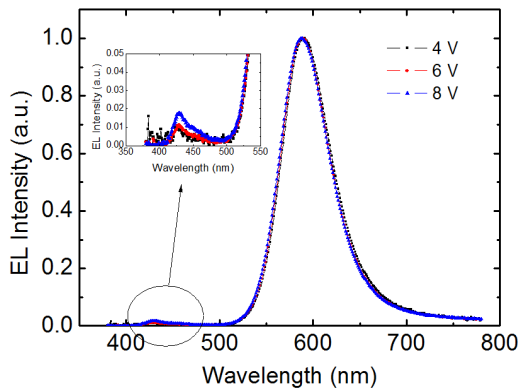


Fig. 3. EL spectra measured at several voltages for the QD-LED with a 65 nm 3TPYMB layer.

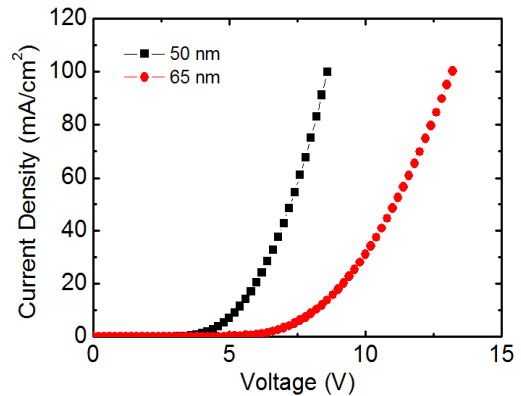


Fig. 5. Current density curves as a function of voltage for the QD-LEDs with 50 and 65 nm thick 3TPYMB layers.

nm 영역에서의 EL 발광 피크에서 보는 바와 같이 poly-TPD에서의 발광은 구동전압이 증가함에 따라 증가하며 이는 구동전압이 증가함에 따라 poly-TPD에서 전자와 정공의 재결합이 증가하는 것을 의미한다. 또한, poly-TPD에서 전자와 정공의 재결합은 음극에서 주입된 전자가 양자점 발광 층에서 재결합하지 않고 통과하는 것을 의미한다. 따라서 그림으로부터 구동전압이 증가함에 따라 양자점 발광층에서 재결합되지 않고 통과하는 전자의 개수가 증가하며, InP/ZnSe/ZnS 양자점 발광층으로 정공의 주입이 상대적으로 어려움을 알 수 있다.

그림 3은 두께 60 nm의 3TPYMB를 이용하여 제작한 InP/ZnSe/ZnS multi-shell QD-LED의 구동전압에 따른 EL 스펙트럼을 나타내었다.

그림 2와 마찬가지로 588 nm에서 InP/ZnSe/ZnS 양자점에 의해 발광 및 430 nm에서 poly-TPD에서의 발광으로 인한 약한 EL 피크를 볼 수 있다. 그림 3에 삽입된 350~550 nm 영역의 EL 스펙트럼에서 보는 바와 같이 3TPYMB 층의 두께를 65 nm로 증가시키면 poly-TPD로부터의 EL 피크가 그림 2의 두께 50 nm의 3TPYMB 소자에 비해 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 InP/ZnSe/ZnS 양자점 발광층에서 재결합하지 않고 통과하는 전자의 개수가 감소하여 poly-TPD에서의 재결합이 감소함을 의미한다. 위의 결과로부터 InP/ZnSe/ZnS QD-LED는 양자점 발광층으로 주입되는 정공이 재결합을 좌우함을 알 수 있다.

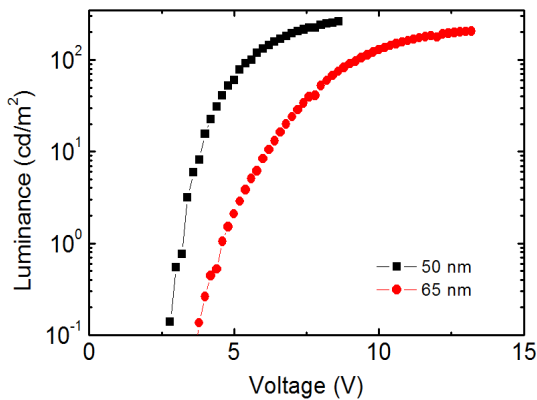


Fig. 6. Luminance curves as a function of voltage for the QD-LEDs with 50 and 65 nm thick 3TPYMB layers.

그림 4는 전자수송 재료인 3TPYMB 층의 두께를 50, 65 nm로 하여 제작한 InP/ZnSe/ZnS QD-LED의 전류 밀도에 따른 전류 효율을 나타낸 것이다. 3TPYMB 층의 두께가 50 nm인 소자의 경우 최대 전류 효율은 1.3 cd/A였으며, 두께가 65 nm인 소자는 1.0 cd/A의 최대 전류 효율을 나타내었다. 또한 소자의 전류 효율은 전류 밀도가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 전류 효율의 급격한 감소는 양자점 내에서 생성된 여기자의 에너지가 쌍을 이루지 않는 전하로 전달됨에 의해 소멸되는 Auger 재결합으로 인한 것으로 판단된다 [9]. 그림에서 보는 바와 같이 3TPYMB의 두께를 50 nm에서 65 nm로 증가시키면 전류 효율이 약간 감소한다. QD-LED에서 전류 효율은 재결합되는 전자와 정공의 비율, 재결합되어 형성된 여기자의 스핀 허용 전이 (spin allowed transition) 비율, 여기자 손실 비율, 양자점 발광층의 PL 양자 효율, 외부로 빠져 나오는 여기자의 비율 등에 의해 결정되며, 스핀허용 전이 비율은 거의 1로 알려져 있다 [2]. 본 실험에서 사용된 InP/ZnSe/ZnS 양자점 발광 재료의 PL 양자효율은 약 40%였으며 이는 3TPYMB의 두께에 따라 변하지 않는다. 여기자 손실 비율과 소자 내부에서 생성된 빛의 외부 방출 특성 또한 3TPYMB의 두께에 따라 크게 달라지지 않으므로 3TPYMB 두께 변화는 주로 전자와 정공의 재결합 효율에 영향을 미친다. 따라서 3TPYMB의 두께를 50 nm에서 65 nm로 증가시키면 주입되는 전자와 정공의 비율이 감소됨으로 인해 전류 효율이 감소하는 것으로 판단된다.

그림 5는 전자수송 재료인 3TPYMB 층의 두께를 50, 65 nm로 하여 제작한 InP/ZnSe/ZnS QD-LED의 전압에 따른 전류 밀도를 나타낸 것이다. 3TPYMB의 두께를 50 nm에서 65 nm로 증가시키면 같은 전류 밀도를 얻기 위한 구동 전압이 증가한다. 예를 들어, 50 nm 3TPYMB 소자의 경우 20 mA/cm²의 전류 밀도를 얻기 위하여 6.0 V의 전압이 필요하나, 65 nm 3TPYMB 소자의 경우 같은 전류 밀도를 얻기 위하여 9.2 V가 필요하다. 본 실험의 QD-LED 구조에서 전자수송층으로 사용된 3TPYMB의 전자 이동도는 약 10⁻⁵ cm²/Vs인 반면 정공수송층으로 사용된 poly-TPD의 정공이동도는 2×10⁻⁴ cm²/Vs로, 3TPYMB의 전자 이동도가 poly-TPD의 정공 이동도에 비해 10배 이상 작다 [10,11]. 따라서 QD-LED에 가해진 전압은 3TPYMB에 더욱 많이 분포되며 이에 의해 QD-LED의 전압에 따른 전류밀도는 3TPYMB의 두께에 따라 변화폭이 큰 것으로 판단된다.

그림 6은 3TPYMB 층의 두께를 50, 65 nm로 하여 제작한 InP/ZnSe/ZnS QD-LED의 구동전압에 따른 휘도를 나타낸 것이다. 3TPYMB의 두께가 50 nm인 소자의 경우 발광 개시전압 (1 cd/m²의 휘도를 얻기 위한 전압, turn on voltage)이 3.2 V이며, 100 cd/m²의 휘도를 얻기 위한 전압은 5.6 V이다. 3TPYMB 층의 두께가 65 nm인 소자의 경우 발광 개시전압은 4.6 V이며 100 cd/m²의 휘도를 얻기 위한 전압은 9.5 V로 3TPYMB의 두께가 50 nm인 소자에 비해 구동전압이 높다. QD-LED의 최대 휘도는 50 nm 3TPYMB 소자의 경우 270 cd/m²였으며 65 nm 3TPYMB 소자의 경우 205 cd/m²로, 아직까지 최대 휘도가 높지 않으나 재료의 PL 양자효율 향상, 전하 재결합 특성 향상 등을 통하여 향상될 수 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 정공수송층으로 poly-TPD, 전자수송층으로 3TPYMB, 발광층으로 Cd를 사용하지 않은 InP/ZnSe/ZnS multi-shell 구조의 양자점 발광재료를 사용하여 QD-LED를 제작하고 3TPYMB의 두께를 50, 65 nm로 변화시켜 발광, 효율 및 구동 특성을 조사하였다. QD-LED는 양자점 발광층으로부터 강한 EL 피크를 나타내었으며 poly-TPD로부터 약한 EL 피크를 나타내었다. 3TPYMB의 두께가 50 nm인 QD-LED의 경우, 전류 최대 효율은 1.3 cd/A였으며

QD-LED의 1 cd/m^2 의 휘도를 얻기 위한 발광 개시 전압은 3.2 V, 100 cd/m^2 에서의 구동전압은 5.6 V였다. 3TPYMB의 두께가 65 nm로 증가하면 전자와 정공의 재결합 비율이 감소되어 QD-LED의 최대 전류 효율이 1.0 cd/A 로 감소하며, poly-TPD에 비해 전하 이동도가 낮은 3TPYMB 층에 인가되는 전압의 비율이 높아 개시전압이 4.6 V로 증가하며 100 cd/m^2 의 휘도를 위한 구동전압 또한 9.5 V로 증가하였다.

REFERENCES

- [1] J. Lim, W. K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, and K. Char, *Opt. Mater. Express*, **5**, 594 (2012).
- [2] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Nat. Photonics*, **7**, 13 (2013).
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schiamp, and A. P. Allvisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
- [4] T. H. Kim, K. S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. C. J. W. Kim, D. H. Kim, J. Y. Kwon, G. Amaratunga, S. Y. Lee, B. L. Choi, Y. Kuk, J. M. Kim, and K. Kim, *Nat. Photonics*, **5**, 176 (2011).
- [5] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulvic, *Nature*, **420**, 800 (2002).
- [6] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basche, and A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7480 (2005).
- [7] M. J. Anc, N. L. Pickett, N. C. Gresty, J. A. Harris, and K. C. Mishra, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, R3071 (2013).
- [8] Y. Zhang, C. Xie, H. Su, J. Liu, S. Pickering, Y. Wang, W. W. Yu, J. Wnag, Y. Wang, J. Hahm, N. Dellas, S. E. Mohny, and J. Xu, *Nano Lett.*, **11**, 329 (2011).
- [9] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi, *Science*, **287**, 1011 (2000).
- [10] D. Tanaka, T. Takeda, T. Chiba, S. Watanabe, and J. Kido, *Chem. Lett.*, **36**, 262 (2007).
- [11] W. Zhu, S. Xiao, and I. Shih, *Appl. Surf. Sci.*, **221**, 358 (2004).