

양자점 기반 차세대 발광다이오드 기술

<https://doi.org/10.5757/vacmac.4.4.14>

허수빈, 강성준

Quantum-dots light emitting diodes for a next generation display

Subeen Heo, Seong Jun Kang

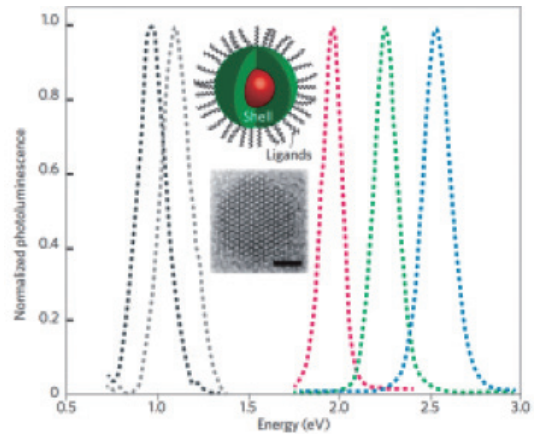
Recently, quantum-dots light emitting diodes (QLEDs) are considered as a next-generation display due to the superior luminescence behaviors, photo stability and narrow spectral emission bandwidth. Moreover, the emission color of QLEDs can be easily controlled by changing the dimension of quantum dots (QDs). A flexible display based on QLEDs can be achieved using low-cost solution process, such as a printing technology. Therefore, QLEDs are expected as a next generation display. In this document, recent progresses in QDs technology will be introduced.

서론

양자점(Quantum-dots)은 양자구속효과에 의해 다양한 band gap을 구현할 수 있는 반도체 소재로서, 최근 반도체 및 디스플레이 산업에서 핵심 소재로 주목받고 있다. 양자점은 여러 종류의 반도체 소재와 조합하여 코어 구조 또는 셸을 갖는 코어/셸 구조등으로 형성이 가능하며, 그 용도에 따라 양자점 내부의 전자구조를 조절할 수 있다. 대표적으로 Type I 구조를 갖는 양자점의 경우 셸의 밴드갭이 코어의 밴드갭보다 큰 구조로 구성되어있으며, 전자와 홀이 코어에 구속되는 효과가 크다. 이는 양자

점이 exciton으로 재결합하는 확률을 증가시켜 발광 다이오드 개발에 적합하다. 반면 Type II 양자점의 경우, 코어와 셸의 계면 전자구조가 전자와 홀을 코어에서 셸로 내보내려는 특성을 갖고있어, 전자와 홀을 분리시켜 전자를 추출하는데 유리하므로, 태양전지와 같은 광전자 소자 개발에 적합한 양자점이다.

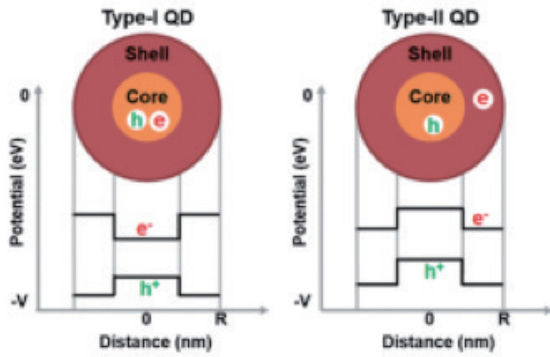
이러한 양자점의 특성을 먼저 보인 것은 나노 크기의 금속 황화물 입자의 수용액에서이다. 하지만 결정의 질이 좋지 않고, 크기에 따른 분포가 크며, 낮은 발광 특성을 지녔기 때문에 실제 발광소자로서 활용이 어려웠다. 이



[Fig. 1] PL spectra for CdSe-ZnS and PbS-CdS core-shell colloidal QDs [1].

<저자 약력>

- 허수빈 저자는 경희대학교 공과대학 정보전자신소재공학과 4학년에 재학중이다. (subeenheo817@gmail.com)
- 강성준 교수는 한국표준과학연구원 선임연구원으로 경희대학교 공과대학 정보전자신소재공학과 부교수로 재직중이다. (junkang@khu.ac.kr)



[Fig. 2] Energy level diagram of type-I and type-II QDs [2].

후, 양자점의 표면을 CdS와 셸 소재로 둘러싸서 안정성을 높이는 연구가 진행되었으며, 높은 밴드갭을 갖는 셸과 작은 밴드갭을 가지는 코어 구조를 갖는 양자점이 개발되었다.

최근에는 더 나아가, 다중 셸 구조, 또는 연속적인 밴드 구조를 갖는 양자점이 개발되고 있으며, 다양한 방법으로 생산하는 단계에 이르렀다.

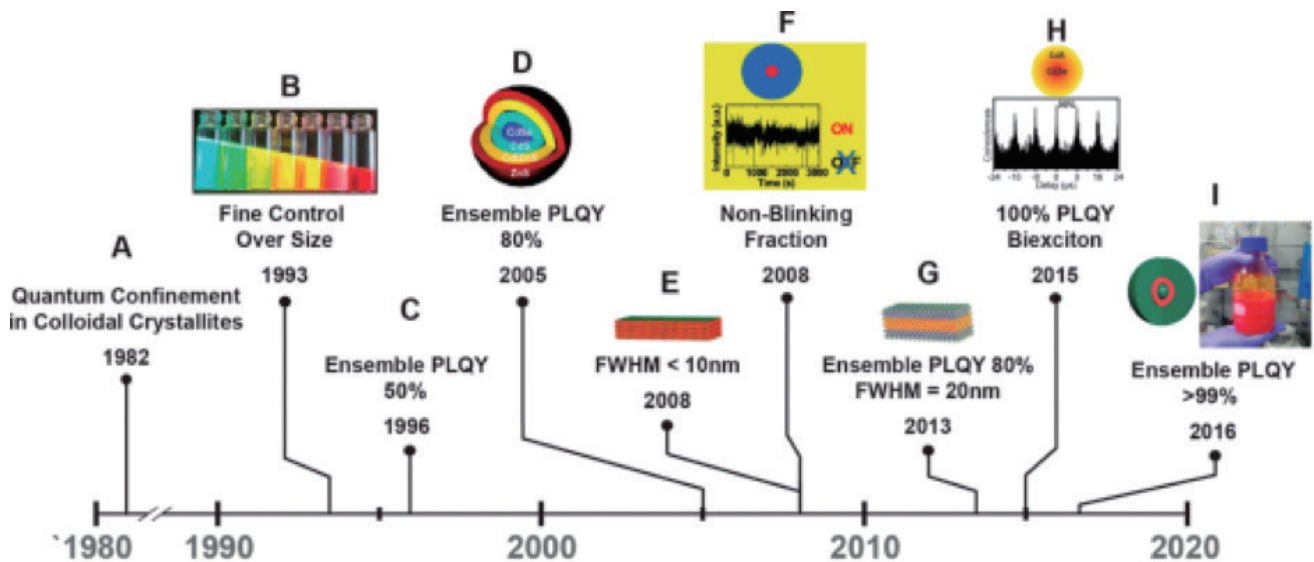
양자점 합성법

대표적인 CdSe계의 양자점은 용액상으로 합성하는 방법이 대부분이다. Cd과 Se의 전구체인 유기금속화합물을 고온의 용매속에 주입하여 열분해를 시킨다. Cd과 Se 이온 농도가 특정한 결정 생성 농도가 되면 CdSe 결정의 핵

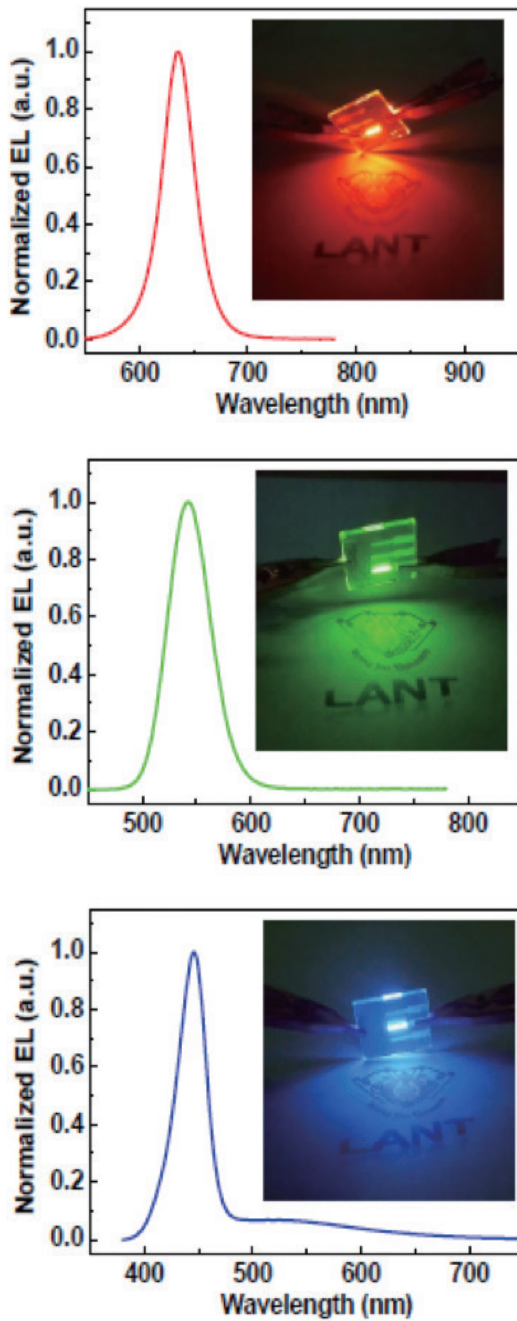
이 생성되며, 생성 분위기 조절을 통해 CdSe 결정의 크기와 조성을 제어할 수 있다. 일반적으로 나노 결정의 성장 시간이 증가하면, 양자점의 크기가 증가하고 양자점의 형광 색이 청색에서 적색으로 바뀌며, 흡수 스펙트럼이 장파장으로 이동하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 양자점 구속효과에 의해, 큰 양자점은 넓은 밴드갭을 갖는 특성을 갖기 때문이다. 용액상의 양자점은 결정 표면이 불완전하여 원자 결합이 끊어진 상태인 dangling bond가 매우 많은 상태이며, 이는 양자점의 발광효율, 색순도 등의 특성을 감소시킨다. 이를 해결하기 위하여 최근에는 양자점 표면에 organic ligand를 붙이거나 밴드갭이 큰 반도체 소재를 감싸는 코어/셸 구조를 선호한다. 최근 응용소자에 사용되는 대부분의 양자점은 코어/셸/리간드 구조를 갖고 있으며, 이는 용액 공정상에서도 많은 장점을 지니고 있다. 최근에는 다양한 글로벌 기업에서 이와 같은 양자점을 대량으로 생산하는 단계에 이르렀으며, 관련 산업과 발 맞추어가고 있다. 대표적인 양자점 생산 기업으로는 미국의 QD vision, Nanosys 및 Dow Chemical등이 있다.

양자점을 활용한 발광 다이오드 개발

양자점의 우수한 발광 특성을 이용한 디스플레이 및 조명 관련 연구가 활발하게 진행되고 있다. 양자점을 디스플레이에 적용하는 방법은 크게 두가지로 LED로 양자점을

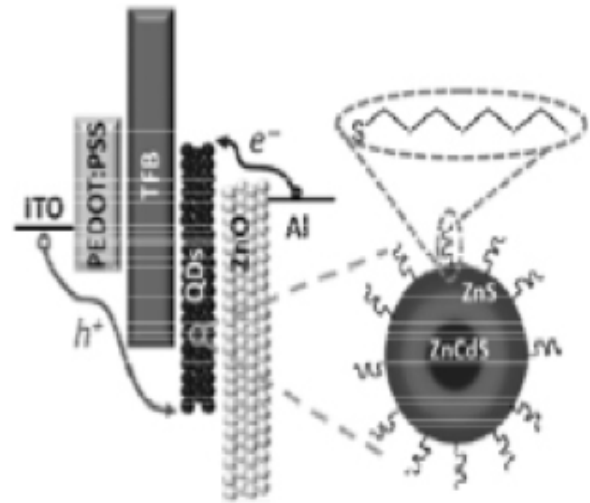


[Fig. 3] QDs research timeline [3].



[Fig. 4] Full color QLEDs demonstration [4].

여기서 빛을 내는 형광, 그리고 전계를 가해 전자와 홀을 주입하여 발광시키는 방법이 있다. 최초의 양자점 발광 다이오드에 관한 논문은 1994년 Nature를 통해 발표되었으며, 구동전압이 4 V이고 당시 만들어진 소자는 전압의 크기에 따라 색이 변화하는 특성을 지녔다. 그 후 양자점을 사용한 발광 다이오드에 관한 연구가 활발히 진행되었고, 현재는 Full color display가 가능한 수준에 이르



[Fig. 5] Conventional QLEDs structure [5].

렀다.

기본적인 QLEDs의 구조는 ITO를 anode로 사용하고, 홀 주입층 및 수송층이 있으며, 발광소재인 양자점이 위치한다. 양자점 위로는 전자 수송층 및 주입층 그리고 cathode가 있다. 이와 같은 구조를 conventional 구조라고 하며, QLEDs에 있어 가장 기본적인 소자 구조이다. ITO anode를 통하여 소자 내부로 홀을 주입하며, 이러한 효율을 증가시키기 위하여 홀 주입층 및 수송층이 활용된다. 또한 cathode에서는 전자를 소자 내부로 주입하며, 주입 효율을 증가시키기 위해 전자 주입층 및 수송층이 활용된다. 이렇게 주입된 전자와 홀은 양자점 내부에서 exciton을 형성하며 양자점의 밴드갭에 해당되는 에너지를 빛으로 방출하게된다. 특히 코어/셸 구조를 갖는 양자점을 활용할 경우, 코어와 셸의 계면 전자구조에 의해 exciton의 형성 비율이 증가할 수 있으며, 발광 효율이 좋아진다.

Conventional 구조의 QLEDs의 경우 적절한 홀 주입층 소재가 부족하여, 많은 경우 Inverted 구조의 QLEDs를 개발하고 있다. 특히, 대표적으로 Conventional 구조의 QLEDs에서 사용하는 PEDOT:PSS의 경우 ITO 투명전극을 부식시키는 문제가 있어, 이를 피하기 위한 Inverted 구조의 소자가 활발하게 연구되고 있다. Inverted QLEDs 소자의 경우, ITO를 cathode로 사용한다는 점에서 기존 Conventional 구조의 소자와 차이 점이 있다. 이 경우, 상대적으로 inorganic 기반의 전자 주입층을 활용할 수 있기 때문에, ITO전극위에

PEDOT:PSS를 접합시키지 않아도 된다는 점이 강점이 다. 그러나 궁극적으로는 Conventional구조의 QLEDs가 효율이 높게 제작 되고, 디스플레이 적용시 여러 장점을 갖기 때문에, PEDOT:PSS를 대체할 수 있는 홀 주입층 소재 개발이 필요한 상황이다.

Conventional구조의 QLEDs에 적용할 수 있는 inorganic기반의 홀 주입층 관련 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 최근에는 vanadium oxide를 기반으로하는 새로운 홀 주입층이 연구 개발되었다. Vanadium oxide의 경우, 높은 투과도를 갖으며, PEDOT:PSS 과 같이 ITO를 부식시키는 문제가 없으며, inorganic 기반의 소재이므로 안정성이 매우 뛰어나다. 특히, vanadium oxide를 적용한 QLEDs의 경우 최대 발광 특성이 ~50,000 cd/m²로 기존 PEDOT:PSS를 적용한 소자보다 우수하다. 특히 산화물 기반의 소재이므로, 유기물이 없는 QLEDs소자 제작이 가능하다는 점에서 안정성이 뛰어나다. 실제로 vanadium oxide를 적용한 QLEDs의 life time이 매우 증가하는 것을 볼 수 있다 [4].

양자점을 디스플레이로 적용하기 위한 도전

양자점 발광 다이오드를 디스플레이 산업에 적용하려는 산업계의 노력이 시작되었다. 유기 발광 다이오드에 비해 색순도가 높고 안정성이 뛰어난 장점이 있지만, 전하 수송층으로 사용되는 유기물층을 대체할 수 있는 기술 개발이 중요한 이슈로 부각되고 있다. 기존에는 이를 피하기 위해 inverted구조의 QLEDs 연구를 많이 하였으나, 현재는 conventional QLEDs 구조에서도 활용할 수 있는 inorganic기반 전하 주입/수송층 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 최근 의미있는 결과들이 보고되기 시작하였다. 또한, QLEDs는 기본적으로 용액공정이 가능해야한다는 점에서 새로운 소자 제작 공정과 관련된 연구도 활발하게 진행중이다. 특히 청색/녹색/적색 양자점을 패터닝하는 기술과 관련된 다양한 공정이 시도되고 있으며, 관련 기술은 주로 산업계에서 개발 중이다.

맺음말

양자점을 기반으로하는 디스플레이 기술은 차세대 디스플레이 소자로서 주목받고 있는 기술이다. 최근의 연구 동향 등을 살펴볼때, 가까운 미래에 완성된 양자점 발광

다이오드 디스플레이가 시장에 나올 것으로 기대되고 있다. 특히 국내의 산업체 및 중국의 기업에서 양자점 발광 다이오드를 적용한 디스플레이를 구현하고 있으며, 의미 있는 발표를 학계 및 산업계에 보고하고 있다. 국내에서도 더 많은 관심과 투자가 필요하며, 차세대 기술로 관심을 갖고 지켜볼 만하다.

References

- [1] Shirasaki, Y., Supran, G. J., Bawendi, M. G., & Bulović, V. Nature Photonics, 7(1), 13-23. (2013)
- [2] Pisanic li, T. R., Zhang, Y., & Wang, T. H. Analyst, 139(12), 2968-2981. (2014)
- [3] Owen, J., & Brus, L. Journal of the American Chemical Society, 139(32), 10939-10943. (2017)
- [4] S. M. Lee, D. Shin, N. Cho, Y. Yi, S. J. Kang, Current Applied Physics 17, 442 (2017)
- [5] H. Shen, W. Cao, N. T. Shenwmon, C. Yang, L. Li, J. Xue, Nano Lett. 15, 1211 (2015)