

무기 전자 수송층으로 TiO₂ 나노입자를 사용한 다양한 양자점 전계발광 소자의 특성 비교 연구

김문본 · 윤창기 · 김지완[†]

경기대학교 신소재공학과

A Comparison Study on Various Quantum Dots Light Emitting Diodes Using TiO₂ Nanoparticles as Inorganic Electron Transport Layer

Moonbon Kim, Changgi Yoon, and Jiwan Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon 16227, Korea

(Received September 2, 2019; Corrected September 19, 2019; Accepted September 27, 2019)

초 록: 본 연구는 발광층으로의 전자 주입을 억제하기 위해 ZnO 나노입자보다 낮은 전자 이동도를 갖는 TiO₂ 나노입자를 무기 전자 수송층으로 사용하여 standard와 inverted 두 가지 구조의 양자점 전계발광 소자를 제작하고 그 특성을 비교하였다. Standard 구조의 소자에서는 전류 밀도가 낮은 것에 비해 inverted 구조의 소자에서는 전류 밀도가 매우 높은 것을 확인하였다. 휘도의 경우 inverted 구조의 소자가 standard 구조의 소자보다 더 높았지만 높은 전류 밀도로 인해 낮은 전류 효율을 나타냈다. 또한 전류 밀도가 높은 만큼 구동 전압이 높았으며, 방출 파장 스펙트럼에서 적색 편이를 확인하였다. Standard 구조의 소자에서 나타난 낮은 전류 밀도를 통해, TiO₂ 나노입자가 양자점 전계발광 소자에서 전자 주입을 억제할 수 있는 가능성을 확인하였다.

Abstract: In this study, we fabricated two standard and inverted quantum dot light emitting diodes (QLEDs) using TiO₂ nanoparticles (NPs) with lower electron mobility than ZnO NPs as inorganic electron transport layer to suppress electron injection into the emitting layer. Current density was much higher for the inverted QLEDs than the standard ones. The inverted QLEDs were brighter, but showed low current efficiency due to the high current density. In addition, as the current density was higher, the driving voltage was higher, and the red shift was confirmed in the emission wavelength spectrum. The low current density in the standard structured devices showed that the possibility that TiO₂ NPs could suppress the electron injection in the QLEDs.

Keywords: TiO₂ NPs, Quantum dots, Electron transport layer

1. 서 론

양자점 나노입자는 수 나노미터 크기의 반도체 입자를 말하며, 콜로이드 형태로 용액에 분산시킬 수 있다. 양자점 나노입자는 크기가 보어 반경 미만으로 작아지면 양자제한효과가 나타나고 밴드갭을 조절해 원하는 파장의 색을 방출할 수 있으며 용액 공정이 가능하다는 장점이 있다. 또한 좁은 반치폭으로 인해 높은 색순도를 갖는다. 이러한 점에서 양자점 나노입자는 지난 수십 년간 디스플레이의 응용이 연구되어 왔다.¹⁻³⁾

전계발광이란 외부 전압으로 인해 양극과 음극에서 주

입된 정공과 전자가 발광층에서 결합해 엑시톤을 형성하고 빛을 방출하는 것을 말한다. 양자점 전계발광 소자의 발광 효율을 높이기 위해서 정공과 전자를 각각 발광층으로 수송하는 정공 수송층과 전자 수송층의 에너지 밴드 준위가 발광층의 에너지 밴드 준위와 서로 비슷해야 한다.

현재 양자점 전계발광 소자에서 전자 수송층으로 가장 널리 쓰이는 물질은 ZnO 나노입자이다. ZnO 나노입자의 경우 lowest unoccupied molecular orbital 준위가 양자점 나노입자와 비슷한 수준이며 highest occupied molecular orbital 준위가 깊어 정공이 발광층을 지나 전자 수송층으

[†]Corresponding author

E-mail: jiwank@kyonggi.ac.kr

© 2019, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 이동하는 것을 효과적으로 제어한다.⁴⁾ 하지만 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 빠르기 때문에 엑시톤을 형성하지 못한 전자가 발광층에 축적된다. 이런 현상으로 인해 효율이 떨어지는 문제가 발생하므로 발광층으로 주입되는 전자와 정공의 균형이 매우 중요하다. 전자와 정공의 균형된 주입을 위하여 발광층-전자 수송층 사이에 새로운 층을 삽입하여 전자의 주입 속도를 늦추거나 ZnMgO와 같이 도핑을 통해 밴드갭을 조절하여 주입 속도를 늦추는 방법이 연구되고 있다.⁵⁻⁸⁾

이번 연구에서는 위와 같은 방법이 아닌 전자 이동도가 낮은 물질을 선택하여 전자의 주입 속도를 늦추고자 하였다. TiO₂는 독성이 없으며 화학적 안정성이 있고 높은 이방성을 갖는 재료로써 다양한 분야에서 사용되는 물질이다.⁹⁾ 또한 TiO₂ 나노입자는 여러 분야에서 전자 수송층으로 사용되어왔으며, ZnO 나노입자보다 전자 이동도가 느린 특징이 있다.¹⁰⁻¹²⁾ TiO₂ 나노입자는 DuPont社の Tyzor 131 Organic Titanate를 희석하여 사용하였으며 standard 구조와 inverted 구조의 소자를 각각 제작하여 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

Standard 구조 양자점 전계발광 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/TiO₂/Al 형태이며 Al을 제외한 모든 물질들은 스핀 코팅 방법을 사용하였다. 먼저, ITO 기판을 IPA, deionized water를 이용해 세척하고 물기를 제거한다. 이후 세척된 기판을 15분간 UV-ozone 처리한다. 정공 주입층은 PEDOT:PSS를 3,000 rpm, 35초 동안 코팅하고 180 °C에서 30분간 열처리하여 형성한다. 정공 수송층은 TFB를 2,000 rpm, 35초 동안 코팅하고 150 °C에서 30분간 열처리하여 형성한다. 발광층은 양자점 나노입자를 2,000 rpm, 5초 코팅하여 형성한다. 전자 수송층은 TiO₂ 나노입자를 3,000 rpm, 60초 코팅하여 형성한다. 마지막으로 Al을 thermal evaporator를 이용하여 100 nm 증착한다.

Inverted 구조의 경우 세척된 ITO 기판 위에 바로 전자 수송층이 위치하며 정공 수송층 CBP, 정공 주입층 MoO₃도 Al과 같이 thermal evaporator를 이용하여 증착한다. 세척된 ITO 기판 위에 전자 수송층은 TiO₂ 나노입자를 3,000 rpm, 60초 코팅하여 형성한다. 발광층은 양자점 나노입자를 2,000 rpm, 5초 코팅하여 형성한다. 이후 CBP 40 nm, MoO₃ 10 nm, Al 100 nm를 thermal evaporator를 이용하여 각각 증착한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작한 소자의 구조를 Fig. 1에 간단하게 나타내었다. Standard 구조는 ITO glass를 양극, Al을 음극으로 사용한다. 정공은 아래쪽에서, 전자는 위쪽에서

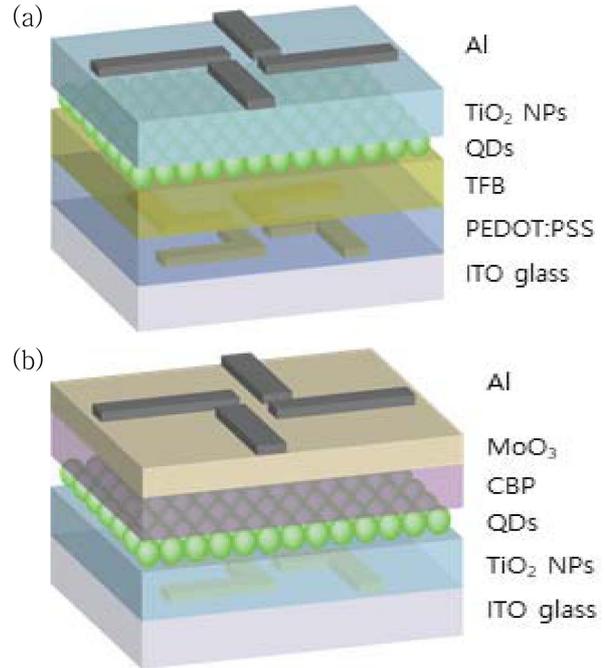


Fig. 1. Cross-sectional structures of (a) standard and (b) inverted QLEDs.

발광층으로 이동하는 구조이며, Standard 구조의 특징은 모든 층이 용액 공정으로 형성되며 Al 층만 thermal evaporation 방법으로 형성되는 것이다. Inverted 구조는 반대로 ITO glass를 음극, Al을 양극으로 사용한다. 따라서 standard 구조와는 반대로 전자는 아래쪽에서, 정공은 위쪽에서 발광층으로 이동한다. 또한 TiO₂ 나노입자와 양자점 나노입자는 용액 공정으로 형성되며 CBP, MoO₃, Al 층은 thermal evaporation 방법으로 형성된다.

1%와 2%, 두 가지 농도로 희석한 Tyzor 131 Organic Titanate 제품을 전자 수송층으로 사용하여, standard 구조의 양자점 전계발광 소자를 제작하고 그 특성을 Fig. 2에서 비교하였다. Fig. 2(a)에서 두 소자의 최대 전류밀도는 약 10 mA/cm² 정도로 낮은 것을 확인하였다. 또한 두 소자 모두 약 5.5 V 이후 전류 밀도가 증가하지 않았다. Fig. 2(b)에서 1% 용액을 사용한 소자의 휘도는 365 cd/m², 2% 용액을 사용한 소자의 휘도는 416 cd/m²로 2% 용액을 사용했을 때 더 높았다. 효율은 1% 용액의 소자가 6.87 cd/A, 2% 용액의 소자가 4.85 cd/A로 1% 용액을 사용한 소자에서 더 높았다.

효율이 더 높게 나온 1% TiO₂ 나노입자 용액을 사용하여 standard와 inverted 구조의 두 가지 다른 양자점 전계발광 소자를 제작하여 특성을 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. standard 구조의 소자와 비교했을 때 inverted 구조의 소자에서는 발광층-정공 수송층간의 에너지 장벽은 감소하였으며 정공의 이동이 원활해져 Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 전류 밀도가 매우 높은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 엑시톤 형성이 활발해져 standard 구조와 달리 높은 전압에서도 계속해서 전류 밀도가 증가하였다. 휘

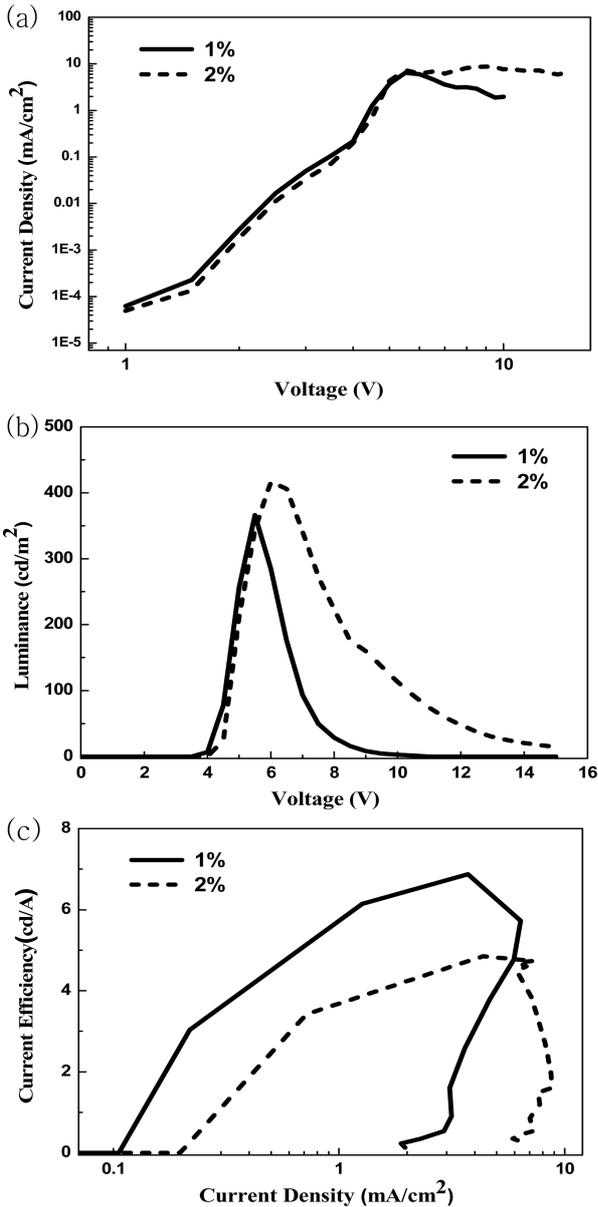


Fig. 2. Characteristics of (a) current density-voltage, (b) luminance-voltage and (c) current density-current efficiency of standard structured QLEDs.

도 역시 높은 전류로 인해 1,048 cd/m²으로 standard 구조 소자의 365 cd/m²보다 더 높게 나타났다. 전류 밀도의 증가에 따라 휘도도 계속해서 증가함에 따라 최대 휘도의 전압은 inverted 구조에서 더 높은 것을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 3(c)에서 확인할 수 있듯이 휘도에 비해 전류 밀도가 매우 높아 전류 효율은 0.24 cd/A였으며, standard 구조 소자의 6.87 cd/A보다 매우 낮은 것을 확인하였다.

Figure 4는 standard 구조와 inverted 구조의 양자점 전계발광 소자가 방출하는 빛의 파장 영역대를 보여준다. 각각의 소자가 방출하는 파장의 peak 차이는 8 nm로 나타났다. 동일한 양자점 나노입자를 사용하였음에도 inverted 구조 소자의 경우 가해지는 전압이 높아 적색 편이가 발생했음을 알 수 있다.¹¹⁾

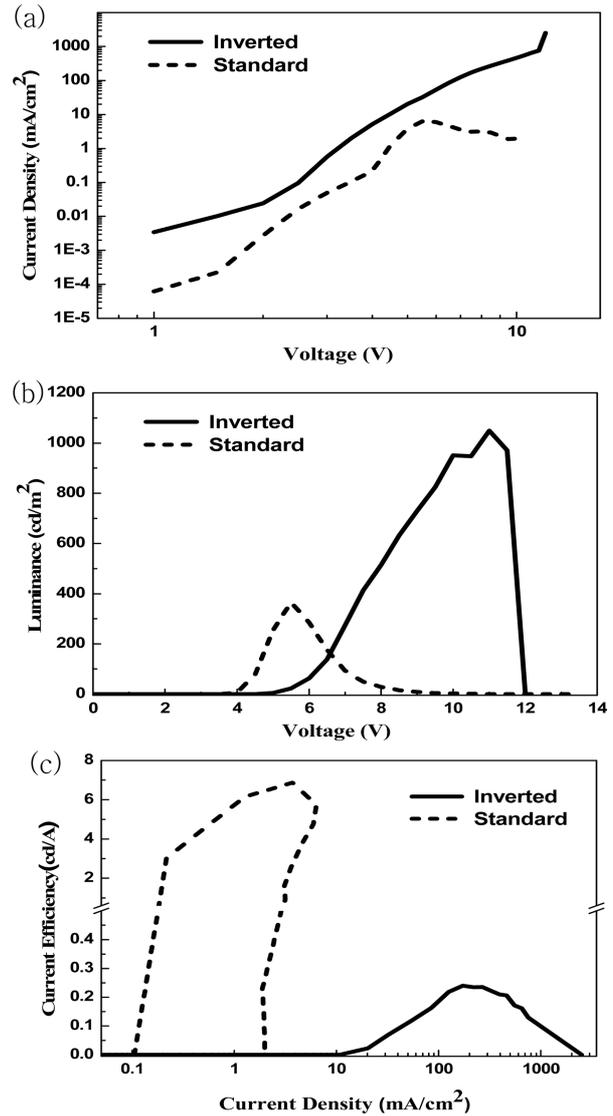


Fig. 3. Characteristics of (a) current density-voltage, (b) luminance-voltage and (c) current density-current efficiency of standard and inverted structured QLEDs.

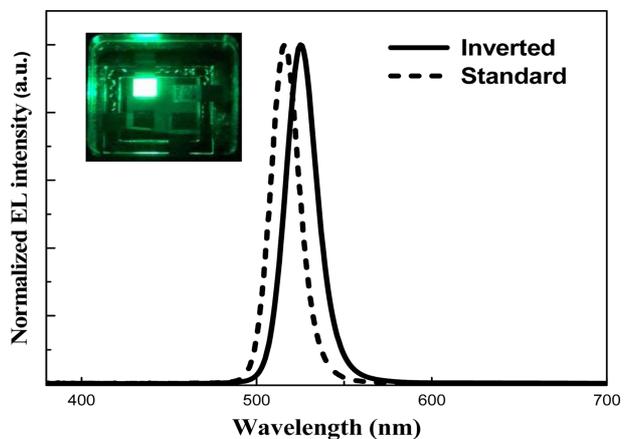


Fig. 4. EL spectra of standard and inverted structured of QLEDs. The inset shows the green emission from 2.5 mm × 2.5 mm pixels.

4. 결 론

본 연구는 TiO₂ 나노입자를 전자 수송층으로 사용하여 standard 및 inverted 구조의 양자점 전계발광 소자를 제작하여 특성을 확인하였다. 두 소자의 방출 파장은 8 nm의 차이를 보였으며 inverted 구조의 소자에서 높은 전류 밀도와 함께 최고 휘도 1,048 cd/m², 최고 효율 0.24 cd/A로 나타났다. Standard 구조의 소자에서는 최고 휘도 365 cd/m², 최고 효율 6.87 cd/A였으며, 휘도가 낮음에도 낮은 전류 밀도로 인해 더 높은 효율을 나타냈다. 이러한 결과는 낮은 전자 이동도를 갖는 TiO₂ 나노입자가 양자점 전계발광 소자의 무기 전자 수송층으로 응용될 수 있는 가능성을 보여준다.

감사의 글

This work was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF), funded by the Ministry of Science and ICT (2017R1A2B4012274).

References

1. V. Colivn, M. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semi-conducting polymer", *Nature*, 370, 354 (1994).
2. J. Lim, W. K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, and K. Char, "Perspective on synthesis, device structures, and printing processes for quantum dot displays", *Opt. Mater. Express.*, 2, 594, (2012).
3. K. H. Lee, J. H. Lee, W. S. Song, Ko, C. Lee, J. H. Lee, and H. Yang, "Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices", *ACS Nano*, 7, 7295, (2013).
4. K. M. Kang, Y. Wang, M. Kim, H. S. Lee, and H. H. Park, "The Structural, Electrical, and Optical Properties of ZnO Ultra-thin Films Dependent on Film Thickness", *J. Microelectron Packag. Soc.*, 26(2), 15 (2019).
5. S. Wang, Y. Guo, D. Feng, L. Chen, Y. Fang, H. Shen, and Z. Du, "Bandgap tunable Zn_{1-x}Mg_xO thin films as electron transport layer for high performance quantum dot light-emitting diodes", *J. Mater. Chem. C.*, 5, 4724 (2017).
6. X. Jin, C. Chang, W. Zhao, S. Huang, X. Gu, Q. Zhang, F. Li, Y. Zhang, and Q. Li, "Balancing the electron and hole transfer for efficient quantum dot light-emitting diodes by employing a versatile organic electron blocking layer", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 10, 15803 (2018).
7. L. Wang, J. Pan, J. Qian, W. Lei, Y. Wu, W. Zhang, D. K. Goto, and J. Chen, "A highly efficient white quantum dot light-emitting diode employing magnesium doped zinc oxide as the electron transport layer based on bilayered quantum dot layers", *J. Mater. Chem. C.*, 6(30), 8099 (2018).
8. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, "Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures", *Nat. Photonics.*, 5, 543 (2011).
9. W. Han, and H. H. Park, "The Effect of Crystallinity on the Photoluminescence of TiO₂ Nanoparticles", *J. Microelectron Packag. Soc.*, 26(1), 23 (2019).
10. J. Pan, J. Chen, Q. Huang, Q. Khan, X. Liu, Z. Tao, Z. Zhang, W. Lei, and A. Nathan, "Size tunable ZnO nanoparticles to enhance electron injection in solution processed QLEDs", *ACS Photonics*, 3, 215 (2016).
11. X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, and X. Peng, "Solution-processed, highperformance light-emitting diodes based on quantum dots", *Nature*, 515, 96 (2014).
12. K.-S. Cho, E. K. Lee, W.-J. Joo, E. Jang, T.-H. Kim, S. J. Lee, S.-J. Kwon, J. Y. Han, B.-K. Kim, B. L. Choi, and J. M. Kim, "High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes", *Nat. Photonics.*, 3, 341 (2009).
13. L. Yan, J. Y. Zhang, Y. Cui, and Y. Qiao, "Voltage-dependent electroluminescence from colloidal CdSeZnS quantum dots", *Appl. Phys. Lett.*, 91, 243114 (2007).