

용액공정 기반 SnO₂와 TiO₂를 이중 전자수송층으로 적용한 양자점 전계 발광소자의 특성비교 연구

신승철 · 김수현 · 장승훈 · 김지완[†]

경기대학교 신소재공학과

A Comparison Study on Quantum Dots Light Emitting Diodes Using SnO₂ and TiO₂ Nanoparticles as Solution Processed Double Electron Transport Layers

Seungchul Shin, Suhyeon Kim, Seunghun Jang, and Jiwan Kim[†]

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

(Received August 24, 2020: Corrected September 17, 2020: Accepted September 22, 2020)

초 록: 본 연구에서는 SnO₂ nanoparticles (NPs) 위에 TiO₂ NPs를 코팅하여 Quantum Dots Light Emitting Diodes (QLEDs)를 제작하였다. TiO₂ NPs는 SnO₂ NPs보다 conduction band minimum (CBM) 준위가 낮다. 따라서 SnO₂ 층과 발광층의 CBM 준위 사이에 위치해 에너지 장벽을 감소시키고, 전자의 이동을 원활하게 할 것으로 예상하였다. QLEDs는 inverted 구조로 제작되었으며, SnO₂ 단일층을 사용한 경우보다 발광 특성이 향상된 것을 확인하였다. 이중 전자수송층을 적용한 이번 연구를 통해 SnO₂를 QLEDs에 전자수송층으로 적용할 수 있을 것으로 기대한다.

Abstract: In this study, the inverted structured electroluminescence (EL) devices were fabricated with double electron transport layers (ETLs). The conduction band minimum (CBM) of TiO₂ NPs is lower than SnO₂ NPs. Therefore, it is expected that inserting TiO₂ NPs between the SnO₂ layer and the emission layer (EML) will reduce the energy barrier and transport electrons smoothly. The quantum dot light emitting diodes (QLEDs) with double ETLs showed the enhanced emission characteristics than those with only SnO₂ layer. Keywords: SnO₂ NPs, TiO₂ NPs, Quantum dots, Electron transport layer.

Keywords: SnO₂ NPs, TiO₂ NPs, Quantum dots, Electron transport layer

1. 서 론

Colloidal quantum dots (QDs)은 독특한 전기적, 광학적 특성을 갖는 수 나노미터 크기의 반도체 입자를 말한다. 양자점은 반도체 내부에서 전자와 정공이 전자기력 인력에 의해 서로 결합하여 exciton을 형성한다. 이때 전자와 정공이 이루는 거리를 Bohr exciton radius라 하며 이 거리에 따라 전도대와 가전자대의 에너지 갭이 결정된다. 양자점의 입자의 크기가 Bohr exciton radius보다 줄어들면 전자와 정공이 특정 지역에 국한되어 다른 성질이 나타나는데 이를 양자 제한 효과라고 한다.¹⁾ 이로 인해 양자점은 입자 크기 조절을 통하여 원하는 색을 나타내는 독특한 특성을 가지고 있다. 다른 장점으로는 밴드갭 이상의 영역 내에서 폭넓게 빛을 흡수하고 반치폭(Full-

Width at Half Maximum, FWHM)이 매우 좁기 때문에 색 순도가 우수하다는 점이다.²⁾ 이러한 양자점을 발광층으로 사용한 quantum dots light-emitting diodes (QLEDs)는 차세대 디스플레이 기술로 주목받고 있으며, 지난 십 수년간 다양한 전하수송층을 적용하여 QLEDs의 휘도 및 전류 효율을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 양자점을 디스플레이에 적용하는 방식은 광발광(Photoluminescence, PL)과 전계발광(Electroluminescence, EL)으로 나뉜다. 그 중 전계발광은 양자점을 전기적 에너지로 여기시켜 빛을 발광시키는 방식이다. 전계발광 소자의 경우 양극과 음극에서 주입된 정공과 전자가 발광층으로 이동하여 만나 exciton을 형성하고, 생성된 exciton이 안정한 상태가 되면서 에너지를 빛의 형태로 방출한다.

현재 양자점 소자에서 전자수송층(Electron Transport

[†]Corresponding author
E-mail: jiwank@kyonggi.ac.kr

© 2020, 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.

Layer, ETL)으로 가장 널리 쓰이는 물질은 ZnO nanoparticles (NPs)이다. ZnO NPs는 전자 이동도가 빠르며 conduction band minimum (CBM) 준위가 발광층 (Emission Layer, EML)의 CBM 준위와 비슷하여 전자주입 장벽이 낮아 ETL로 적합하기 때문이다. 최근 QLEDs의 ZnO외에 전자수송층으로 연구되고 있는 물질로는 SnO₂ NPs가 있다. SnO₂는 전자이동도가 ZnO와 비슷하다는 장점을 가지고 있지만 발광층과의 에너지 장벽이 ZnO에 비해 상대적으로 높고, 표면결합에서의 exciton quenching은 QLEDs의 발광특성을 저하시킨다는 단점을 가지고 있다.³⁻⁵⁾

본 연구에서는 QLEDs 소자의 성능을 보다 향상시키기 위해 SnO₂ NPs 위에 TiO₂ NPs를 코팅하여 inverted 구조를 가지는 소자를 제작하였다. Inverted 구조는 발광층에 hole 주입이 원활하여 standard 구조에 비해 잉여전자의 발생율이 낮다는 장점을 가지고 있다. TiO₂ NPs는 SnO₂ NPs보다 CBM 준위가 낮다. 그로인해 SnO₂ 층과 발광층의 CBM 준위 사이에 위치해 에너지 장벽을 감소시키고, 전자의 이동을 원활하게 할 것으로 예상된다.

2. 실험방법

먼저 TiO₂ NPs는 titanium iso-propoxide, oleylamine을 isopropyl alcohol (IPA) 용매로 사용하여 제작하였으며 제작한 용액은 수 분 동안 교반하였다. 그 후 IPA와 증류수를 섞어주었다. 그 후 에탄올에 분산 시킨 용액을 13,000 rpm, 10분 동안 원심분리 하였다. 불순물을 제거한 TiO₂ NPs를 사용하여 소자를 제작하였다.⁶⁻⁸⁾ SnO₂ NPs는 tin chloride pentahydrate 증류수에 분산시키고 그 용액에 sodium carbonate를 증류수에 용해시킨 물질을 첨가해주고 30분 교반시켜준다. 그 후 에탄올에 분산 시킨 용액을 13,000 rpm, 10분 동안 원심분리 하였다. 불순물을 제거한 SnO₂ NPs를 사용하여 소자를 제작하였다.⁹⁻¹⁰⁾

Inverted 구조 양자점 전계발광 소자는 ITO/(SnO₂/TiO₂)/QDs/CBP/MoO₃/Al의 구조로 제작되었다. ITO 기판을 IPA, deionized water를 이용해 세척하고 물기를 제거한 후 세척된 기판을 용액공정을 위하여 15분간 UV-ozone 처리한다. ETL인 SnO₂와 TiO₂는 rpm을 변수로 하여 각각 180°C, 150°C에서 30분간 열처리하여 형성한다. 발광층은 QDs를 2,000 rpm, 20초 코팅하여 형성한다. 이후 CBP 40 nm, MoO₃ 10 nm, Al 100 nm를 thermal evaporator를 이용하여 각각 증착한다. 전자주입을 확인하기 위해서 Electron Only Device (EOD)는 ITO/(SnO₂/TiO₂)/QDs/Al 구조로 제작하였다.

위의 방법을 통해 제조된 소자들의 발광특성을 분석하기 위해 Keithley 2400 소스 측정 장치와 Konica Minolta CS-2000 분광방사휘도계를 통해 J-V-L 특성 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 inverted 구조의 QLED 소자를 제작하여 Fig. 1에 나타내었다. 발광방식은 bottom emission을 택하였으며, 전자를 공급시켜 주는 하부전극으로는 ITO가 패터화된 glass를 사용하였다. 전자를 전달해주는 전자수송층은 SnO₂와 TiO₂를 사용하였으며, 전자와 정공이 만나 발광하는 발광층은 green QDs를 사용하였다. 전자수송층과 발광층은 용액공정으로 ITO glass 위에 순차적으로 스펀 코팅을 하였다. 정공을 공급해주는 상부전극은 Al, 정공을 주입해주는 정공주입층(Hole Injection Layer, HIL)은 MoO₃, 정공을 수송해주는 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL)은 CBP를 사용하였다.

정공수송층, 정공주입층, 상부전극은 thermal evaporator를 통하여 스펀 코팅한 소자 위에 순차적으로 증착하였다.

Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 ETL과 EML간의 전자주입 장벽을 TiO₂를 삽입함으로써 낮추었다. 이를 통해 ETL을 SnO₂단일로 사용하였을 때 보다 발광층으로의 보다 전자의 이동이 원활해진다. 기존 OLED에서 사용되는 유기 전하수송물질들은 산소와 수분에 취약하지만 산화물인 SnO₂는 안정성 면에서 무기 전하수송층으로서의 장점을 가질 것으로 기대할 수 있다. Standard구조 대신 inverted 구조를 사용하므로, SnO₂ NPs를 통해 전자가 주입되고 CBP를 통해서 정공이 주입된다. 또한 TiO₂ NPs는 효과적으로 전자를 주입하면서 EML에서 ETL로 넘어오는 정공을 차단할 수 있다. SnO₂/TiO₂ 이중 전자수송층으로 사용한 소자의 발광 파장대를 Fig. 2(b)에 나타내었다. Parasite peak이 발견되지 않은 것을 통해 전하균형이 발광층에서 형성되었다고 사료된다.

SnO₂를 단일 전자수송층으로 사용한 소자와 SnO₂와 TiO₂를 이중 전자수송층으로 사용한 소자의 발광특성은 Fig. 3에 비교 및 분석하였다.

Fig. 3(a)에서 단일 ETL을 사용한 소자의 휘도는 63585 cd/m²로 측정되었으나, 이중 ETL을 사용한 소자의 휘도는 80873 cd/m²로 증가함을 보였다. Fig. 3(b)에서는 단일 ETL 대신 이중 ETL을 사용할 경우 소자의 전류효율이

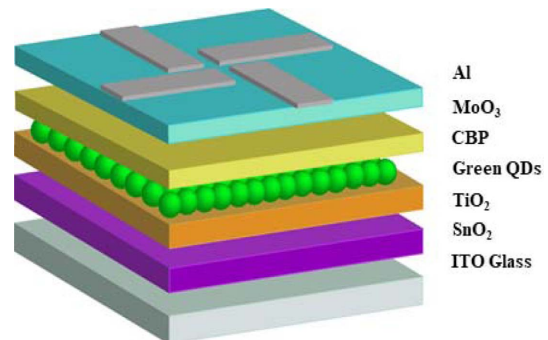


Fig. 1. A schematic device structure of the QLEDs with double ETLs.

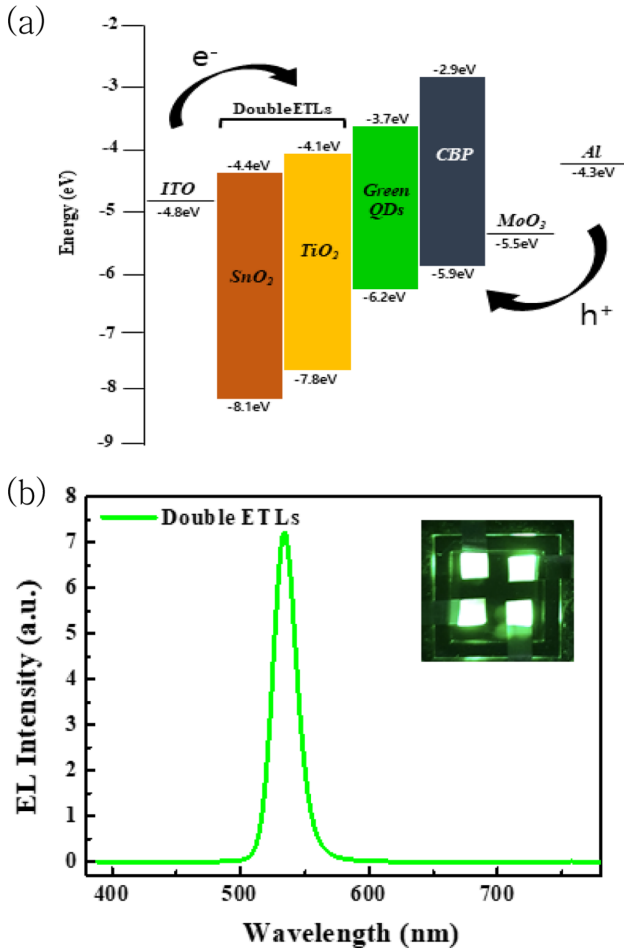


Fig. 2. (a) Energy band diagram and (b) green emission of QLEDs with double ETLs.

11 cd/A에서 20.24 cd/A로 증가함을 확인할 수 있었다. 이중 전자수송층을 사용했을 때 EML로의 전자의 이동 변화를 확인하기 위해서 EOD를 제작하고 단일 전자수송층을 사용한 EOD와 비교하였다. Fig. 4에서 단일 전자수송층보다 이중 전자수송층을 사용한 소자의 전류밀도가 더 높음을 확인하였고, 이는 높은 휘도의 원인인 것으로 생각되어진다. 앞의 실험에서 이중층의 두께가 두꺼워 전자의 이동에 영향을 미칠 것으로 사료되어 SnO₂의 증착속도를 3,000 rpm에서 4,000 rpm으로 조절하여 두께를 8 nm에서 5 nm로 감소시켜 실험을 진행하였다. 그 결과 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 최고 휘도는 73656 cd/m²와 65898 cd/m², 전류효율은 17.16 cd/A와 17.28 cd/A로 비슷하게 나타남을 확인하였다. SnO₂를 4,000 rpm으로 고정한 후, TiO₂의 증착속도를 2,000 rpm에서 2,500 rpm으로 조절하여 두께를 10 nm에서 9 nm로 감소시킨 결과 휘도는 65,898 cd/m²에서 108,202 cd/m²로 증가하였고 전류효율은 17.28 cd/A에서 28.17 cd/A로 증가함을 확인하였다. 연구결과 SnO₂와 TiO₂를 이중 전자수송층으로 사용한 소자에서 SnO₂의 두께보다 TiO₂의 두께가 발광특성에 더 영향을 미치는 것으로 사료된다.

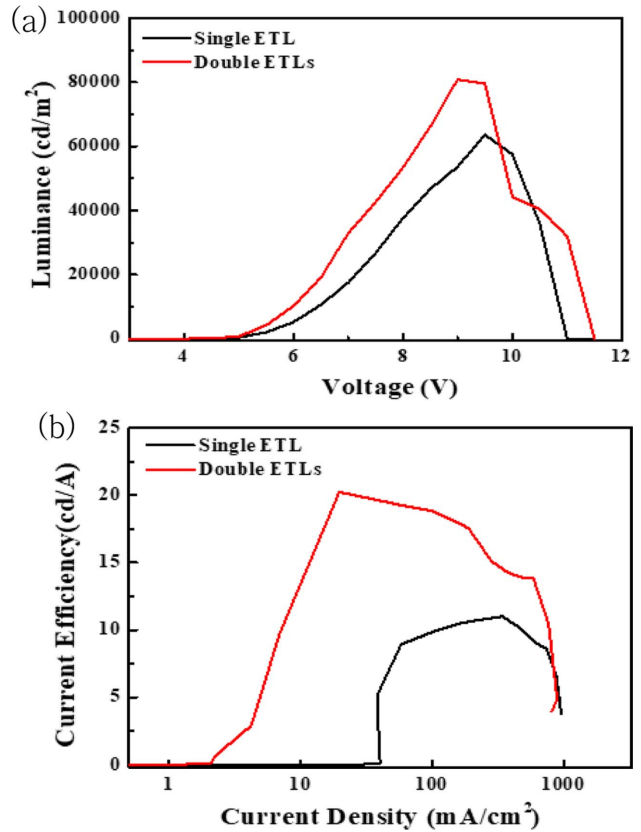


Fig. 3. J-V characteristics in (a) luminance with applied voltage and (b) current efficiency with current density of QLEDs with single or double ETLs

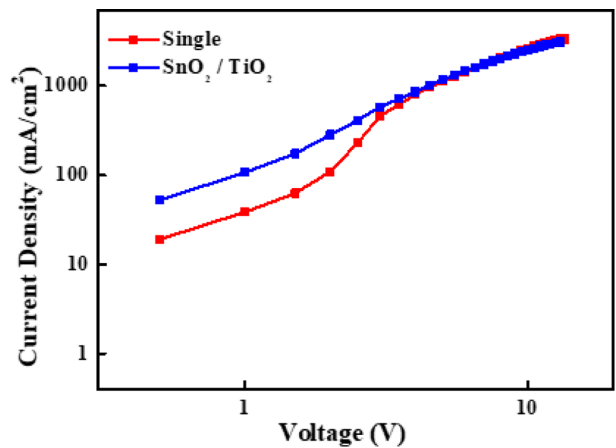


Fig. 4. J-V characteristics of electron-only devices (ITO/ETL/QDs/Al).

5. 결 론

본 연구에서는 SnO₂와 TiO₂를 이중 전자수송층으로 갖는 Inverted 구조의 양자점 전계발광 소자를 제작하였다. SnO₂를 단일 전자수송층으로 사용한 소자는 63,585 cd/m²의 최고휘도와 11 cd/A의 최고 전류효율을 나타냈으며, 이중 전자수송층을 사용한 소자의 최고 휘도 80,873 cd/m², 최고 전류효율 20.24 cd/A 로 나타났다. 이 결과는

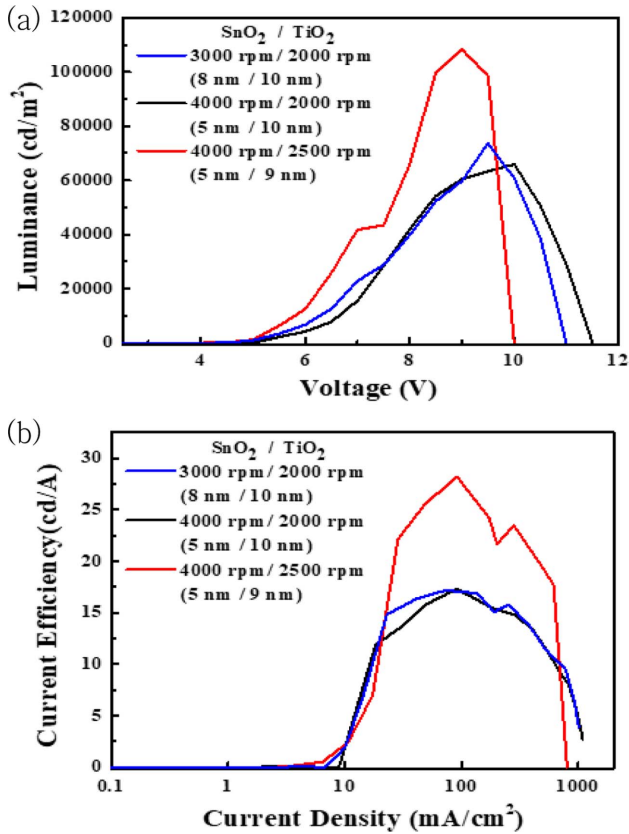


Fig. 5. J-V-L characteristics in (a) luminance with applied voltage and (b) current efficiency with current density of QLEDs with double ETLs.

TiO₂ 층을 추가함에 따라 QD EML로의 전자의 원활한 이동 때문인 것으로 사료된다.

증착속도를 통한 SnO₂, TiO₂의 두께조절실험 결과 SnO₂의 두께를 8 nm에서 5 nm로 조절하였을 때 최고휘도 73,656 cd/m², 최고 전류효율 17.16 cd/A이 나타났다. 그에 반해 TiO₂의 두께를 10 nm에서 9 nm로 조절하였을 때 최고휘도 108,202 cd/m², 최고 전류효율 28.17 cd/A로 가장 높은 값을 나타냈다. 이러한 결과는 TiO₂의 두께가 SnO₂의 두께보다 소자의 발광특성에 더 많은 영향을 주는 것으로 보여 진다.

SnO₂ 위에 TiO₂를 도핑하는 경우 표면의 pin-hole과 기공 같은 결함을 줄여 표면에서의 비방사성 발광인 exciton quenching을 줄여준다는 기존의 연구결과를 참고하였을 때 추가적으로 ETL/EML 계면을 면밀히 조사하는 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

This research was financially supported by ITECH R&D program of MOTIE/KEIT (project No. 20004978) and World Class 300 Project R&D grant (No. S2434857) by Korea Small and Medium Business Administration.

References

1. M. Y. Ha, "A study on the electrical and optical properties of QLEDs using ZnO nanoparticles electron transport layer", in Ph.D. Thesis, pp.1-146, Soonchunhyang University, Chungcheongnam-do (2019).
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", *Optical Materials Express*, 2(5), 594 (2012).
3. K. H. Lee, C. Y. Han, H. D. Kang, H. Ko, C. Lee, J. Lee, N. S. Myoung, S. Y. Yim, and H. Yang, "Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer", *ACS Nano*, 9(11), 10941 (2015).
4. M. Hu, L. Zhang, S. She, J. Wu, X. Zhou, X. Li, D. Wang, J. Miao, G. Mi, H. Chen, Y. Tian, B. Xu, and C. Cheng, "Electron Transporting Bilayer of SnO₂ and TiO₂ Nanocolloid Enables Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells", *Sol. RRL*, 4, 1900331 (2020).
5. S. Song, G. Kang, L. Pyeon, C. Lim, G.-Y. Lee, T. Park, and J. Choi, "Systematically Optimized Bilayered Electron Transport Layer for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells ($\eta = 21.1\%$)", *ACS Energy Lett.*, 2, 2667 (2017).
6. W. Han and H. H. Park, "The Effect of Crystallinity on the Photoluminescence of TiO₂ Nanoparticles", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 26(1), 23 (2019).
7. 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", *Nature Photonics*, 3, 341 (2009).
8. M. B. Kim, C. G. Yoon, and J. W. Kim, "A Comparison Study on Various Quantum Dots Light Emitting Diodes Using TiO₂ Nanoparticles as Inorganic Electron Transport Layer", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 26(3), 71 (2019).
9. F. Gu, S. F. Wang, C. F. Song, M. K. Lü, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, "Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, 372, 451 (2003).
10. M. Aziz, S. S. Abbas, and W. R. W. Baharom, "Size-controlled synthesis of SnO₂ nano particles by sol-gel method", *Materials Letters*, 91, 31 (2013).