

고효율 양자점 발광다이오드를 위한 전자/정공 수송층 연구 동향

Research Trend of Electron/Hole Transport Layers for High Efficiency Quantum-Dot Light-Emitting Diodes

남수지 | Sooji Nam

Realistic Display Research Group, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI)
218, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
E-mail: sjnam15@etri.re.kr

1. 서론

양자점(quantum dot, QD)은 나노미터 사이즈의 반도체 입자로, 이때 사이즈가 보어의 엑시톤 반경보다 작으면 전자의 움직임에 제약을 받게 되어 에너지 준위가 불연속적인 값을 갖게 되는데 이를 양자 구속효과라 한다.¹ 양자점은 양자 구속효과에 의해 크기, 모양, 조성에 따라 전기적, 광학적 특성이 달라지기 때문에 발광다이오드(light emitting diode, LED), 광센서, 태양전지 등 다양한 광전자 소자에 이용되고 있다.^{2,4} 특히, 사이즈에 따라 발광 파장을 제어할 수 있고, 좁은 반치폭에 의해 색순도 및 색재현성이 우수하기 때문에 디스플레이 소자에서 많이 활용되고 있다.⁵ 최근 상업화에 성공한 QLED라는 상품명의 TV는 LCD 백플레인의 LED내 형광물질을 양자점으로 대체하여 LCD의 단점인 색재현성을 크게 향상시켰다. 이것은 양자점의 광발광(photo-luminescence, PL) 특성을 활용한 것이며, 최근에는 양자점 자체를 발광층으로 사용하는 전계발광(electro-luminescence, EL) 타입의 소자(QD-LEDs)에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다.⁶⁻¹⁰

고효율의 QD-LEDs를 제조하기 위해서는 높은 양자 효율을 갖는 양자점을 합성하는 것이 매우 중요하다. QD-LEDs에서 양자점은 코어(core)와 셸(shell)로 이루어지며, 코어는 실제 발광이 일어나는 부분으로 코어의 사이즈가 발광 파장을 결정한다. 셸은 코어를 감싸는 형태로 코어의 산화를 방지하고, 코어 표면의 트랩을 줄임으로써 양자점의 안정성 및 양자 효율을 향상시키는 역할을 한다. 따라서 양자점의 양자 효율을 향상시키기 위해 셸의 두께나 조성을 조절하는 방법이 많이 시도되고 있고,^{11,12} 전자와 정공의 주입이나 추출을 용이하게 하기 위해 코어를 중심으로 서로 다른 셸을 이중접합한 막대구조의 양자점을 도입하는 등 다양한 방법이 보고되고 있다.¹³ Cd과 Se로 대표되는 II-VI족 양자점은 현재 양자 효율이 100%에 근접할 정도로 뛰어난 성능을 보이며,¹⁴ 최근에는 중금속인 Cd을 대체하기 위해 InP와 같은 III-V족 양자점이 활발히 개발되고 있다.¹⁵

한편, 양자 효율이 높은 양자점의 개발과 더불어 EL 타입의 QD-LEDs는 효율 향상을 위해 최적화된 소자 구조에 대한 연구가 필수적이다. 그림 1에서와 같이 일반적으로 QD-LEDs는 양극과 음극 두 전극 사이에 정공이 주입되어 이동할 수 있는 정공 주입층(hole injection layer, HIL)과 정공 수송층(hole transport layer, HTL), 정공과 전자가 만나서 실제로 빛을 발광하는 발광층(emissive layer, EML), 전자가 이동할 수 있는 전자 수송층(electron transport layer, ETL)으로 이루어져 있으며 이는 유기발광다이오드(OLED)의 소자구조와 동일하다. 음극 위에 ETL을 먼저

Author



남수지

2006 포항공과대학교 화학공학과 (학사)
2012 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2015 Univ. of Illinois at Urbana Champaign (Post-doc.)
2015-현재 한국전자통신연구원 선임연구원

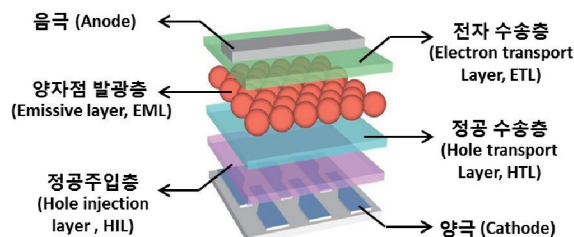


그림 1. EL 탑입 QD-LEDs의 소자 구조.

형성하고 EML, HTL, HIL, 그리고 양극의 순서로 구성된 소자의 경우는 inverted QD-LEDs라 한다. 이때, HTL과 ETL을 통합하여 전하 수송층(charge transport layers, CTLs)이라고 하며, CTLs의 종류에 따라 일반적으로 크게 4개 유형으로 소자를 구분할 수 있다.¹⁶ 사용하는 CTLs에 따라 EL 특성이 크게 달라지기 때문에 양자점 합성 뿐만 아니라 새로운 CTLs에 대한 연구는 필수적이다.

본 특집에서는 CTLs에 따른 QD-LEDs 소자를 분류하고, 이중 현재 가장 높은 효율을 보이는 유기물 HTL과 무기물 ETL 구조의 QD-LEDs 연구 동향 및 문제점과 향후 연구 방향에 대해 간단히 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 CTLs에 따른 QD-LEDs 소자의 분류

서론에서 언급한 것처럼, QD-LEDs는 CTLs의 종류에 따라 다음과 같이 크게 4개 유형으로 분류할 수 있다(그림 2).

Type I: 유기물 HTL/양자점 EML

Type II: 유기물 HTL/양자점 EML/유기물 ETL

Type III: 무기물 HTL/양자점 EML/무기물 ETL

Type IV: 유기물 HTL/양자점 EML/무기물 ETL

1990년대 초기 QD-LEDs는 주로 고분자 HTL위에 양자점을 코팅하거나 전도성 고분자에 양자점을 composite 형태로 섞는 Type I 유형이 주로 연구 되었으며,^{17,18} 이후 2000년대 초반에는 OLED에서 사용하는 유기물 HTL과 ETL 사이에 얇은 양자점층을 코팅하여 소자를 구성하는 Type II 유형이 보고 되었다.¹⁹ Type II 소자의 경우 초기에는 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)이 0.5%로 OLED의 EQE에 비해 매우 낮은 수준이었으나, 최근에는 극성 고분자(polar polymer)를 ETL로 도입하여 EQE 6.1%의 결과가 보고 되기도 하였다.²⁰ 또한, Type-II QD-LEDs의 유기물 CTLs를 모두 무기물 CTLs로 대체 하여 대기중에서 소자의 안정성을 향상시키려는 시도가 지속적으로 보고되고 있다 (Type III).²¹⁻²⁴ 2000년대 후반에는, 유기물 HTL과 무기물 ETL 구조의 Type IV가 보고되면서 QD-LEDs의 성능이 비약적으

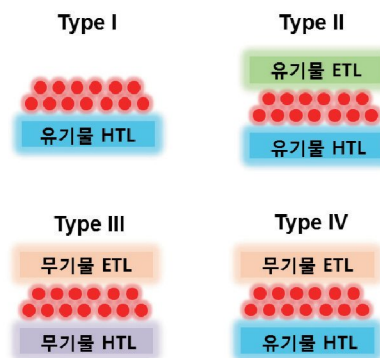


그림 2. CTLs 종류에 따른 QD-LEDs 구분.

로 향상되었고, 이후 경쟁적으로 다양한 연구 그룹에서 최고 EQE 값을 발표하면서 본격적인 QD-LEDs의 효율 경쟁이 시작되었다.^{7-10,25,26} Type IV 구조의 CTLs 조합이 현재 보고된 QD-LEDs에서 가장 높은 효율을 보이고 있지만, p형 반도체 특성을 보이는 유기물 HTL과 n형 반도체 특성을 보이는 무기물 ETL의 전하 이동도 차이 때문에 정공과 전하의 불균형한 주입이 발생할 수 밖에 없고 이는 소자의 효율을 떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서, 균형 있는 전하 주입을 통해 소자의 성능을 더욱 향상시키기 위한 방법으로 다양한 유기물 HTL과 무기물 ETL에 대한 연구가 보고되고 있으며 이러한 연구 동향을 2.2와 2.3절에 간략하게 소개하고자 한다.

2.2 유기물 HTL 연구 동향

일반적으로 정공이 이동하는 유기물 HTL의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 레벨과 양자점 EML의 valence band의 에너지 차이는 전자가 이동하는 무기물 ETL과 양자점 EML의 conduction band 에너지 차이보다 크고, 소재 자체의 전기 전도도 차이가 존재하기 때문에 정공과 전하의 주입에 불균형이 발생할 수 밖에 없다.²⁷ 따라서, 최근 높은 효율을 보이는 Type IV 구조의 QD-LEDs는 전하 불균형, 특히 낮은 정공 주입 효율을 해결하기 위해 HTL에서 다양한 소재에 대한 아이디어가 보고되고 있다.

2014년 발표된 *Nature*지 논문에서는²⁵ 정공의 효율적인 이동을 위해 HTL로 HOMO 레벨이 서로 다른 고분자 [Poly (N,N9-bis(4-butylphenyl)-N,N9-bis(phenyl)-benzidine) (poly-TPD)와 poly(9-vinylcarbazole) (PVK)]를 적층하여 계단 형태의 에너지 레벨을 도입한 연구를 보고하고 있다. 또한, 양자점과 ETL 층 사이에 아주 얇은 고분자 절연층을 삽입하는 방법으로 전하의 이동을 억제함으로써 최적화된 정공과 전자 균형 있는 주입을 유도하여 20.1%의 매우 높은 EQE 값을 보고하였다(그림 3).

2015년 *ACS Nano*지에 보고된 논문에서는⁷ poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,40-(N-(4-butylphenyl)di

phenylamine)] (TFB)를 p형 공액 고분자(conjugated polymer)의 도판트 소재인 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ)로 도핑하여 HTL의 전기 전도도를 높이고, HOMO 에너지 레벨을 낮추어 정공 주입 효율을 향상시키는 방법을 제안 하였다. F₄TCNQ로 도핑된 TFB 필름은 양자점층을 코팅할 때 사용하는 용매에 대해서도 안정한 특성을 보였다. 또한, 전자와 정공의 주입을 용이하게 하기 위해 이중 이종접합 막대구조의 양자점(double-heterojunction nanorod, DHNR)을 도입하여 기존 구형 모양의 코어/셸 양자점을 사용한 소자보다 전자와 정공의 주입 효율을 더욱더 향상시켰다(그림 4).

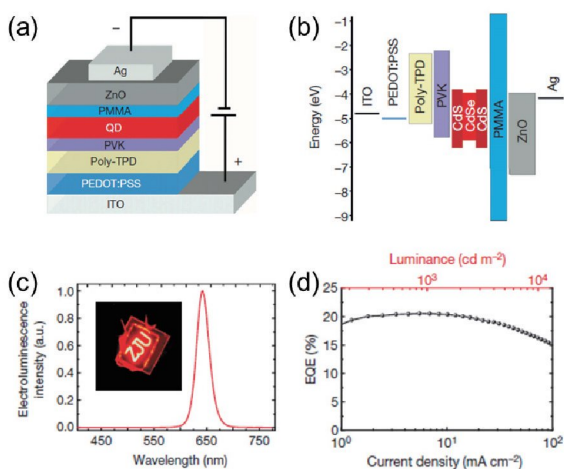


그림 3. 양자점 EML과 ZnO ETL 사이에 얇은 고분자 절연층을 삽입한 QD-LEDs 소자의 (a) 모식도, (b)에너지 밴드 다이어그램, (c) EL 특성 및 발광 소자 사진, (d)전류 밀도 및 밝기에 따른 EQE 그래프.²⁵

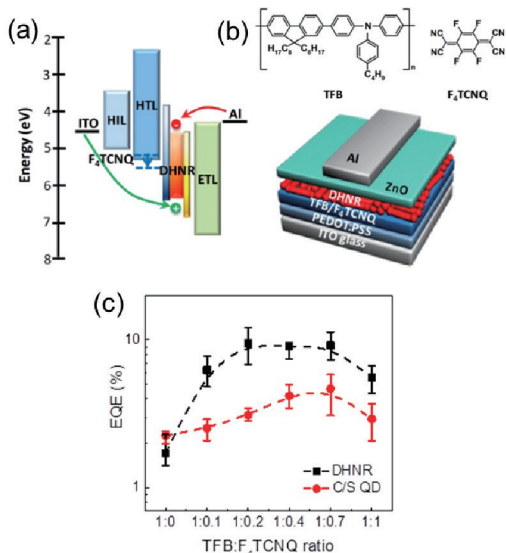


그림 4. 유기물 HTL인 TFB 고분자를 F₄TCNQ로 도핑하고, 이중 이종접합 나노막대 양자점(DHNR)을 도입하여 전자와 정공의 주입 효율을 향상시킨 QD-LEDs 소자의 (a) 에너지 밴드 다이어그램, (b) 모식도 및 HTL 소재로 사용한 TFB와 F₄TCNQ의 화학 구조식, (c) F₄TCNQ도핑 비율에 따른 EQE 효율 그래프.⁷

2017년에는 inverted QD-LEDs 에서 양자점 EML과 유기물 HTL인 poly-TPD층 사이에 polyethylenimine ethoxylated (PEIE) 층을 삽입하여 양자점의 에너지 레벨을 조절함으로써 정공 주입 효율을 향상시키는 연구가 보고되었다.²⁸ 지방족 아민 그룹을 포함하는 PEIE는 보통 전극 표면에서 쌍극자(dipole) 형성을 유도하여 전극의 일함수를 조절하는 물질로 알려져 있다. 이 논문에서는 PEIE를 양자점 표면에 코팅하여 양자점의 valence band를 제어하고, poly-TPD의 용매로부터 양자점 EML을 보호하고자 하였다. 이를 통해, 정공 주입 효율이 향상되어 15.6%의 높은 EQE 값을 보고하였다(그림 5).

2.3 무기물 ETL 연구 동향

최근 논문 동향을 보면 Type IV 소자에서 HTL에 대한 개발과 더불어 무기물 ETL에 대한 연구가 많이 보고되고 있다. ETL 소재는 주로 ZnO 반도체가 많이 사용되는데, 최근 논문에서는 ZnO를 도핑하여 전기적 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행 중이다.

2017년에 보고된 논문에서는²⁹ HTL로 PVK 고분자를 사용하였고, ETL과 관련된 연구로 Ga 이온을 이용하여 ZnO를 도핑한 결과를 보고하고 있다. 이때 Ga 이온의 도핑 비율에 따라 ZnO의 에너지 레벨과 전기 전도도를 제어할 수 있고, 8%의 비율로 도핑한 조건에서 도핑하지 않은 ZnO에 비해 전자의 주입 효율이 좋아지고, 양자점과 ZnO의 interface에서 엑시톤이 분리되는 현상이 현저히 줄어들어 소자의 효율이 크게 향상됨을 보고하였다(그림 6).

2018년에는 위에서 소개한 논문 내용과 비슷한 개념으로 ZnO ETL을 Al과 Mg으로 각각 도핑하여 ZnO의 에너지 레

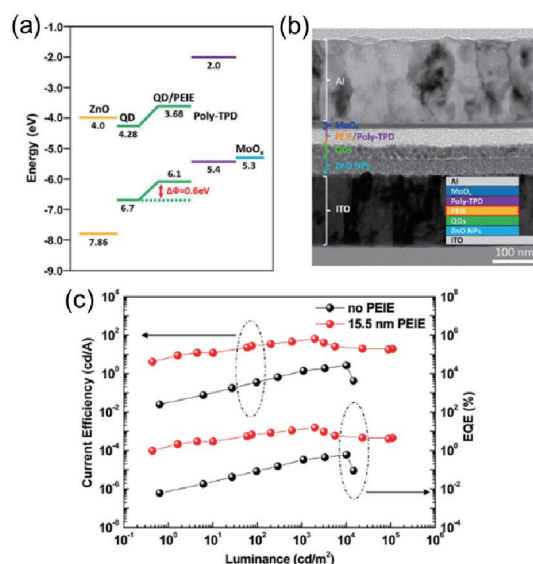


그림 5. Inverted QD-LEDs에서 양자점 EML과 poly-TPD HTL사이에 PEIE를 코팅하여 정공 주입 효율을 향상시킨 소자의 (a) 에너지 밴드 다이어그램, (b) 소자 단면 이미지, (c) 밝기에 따른 EQE 및 전류 효율 그래프.²⁸

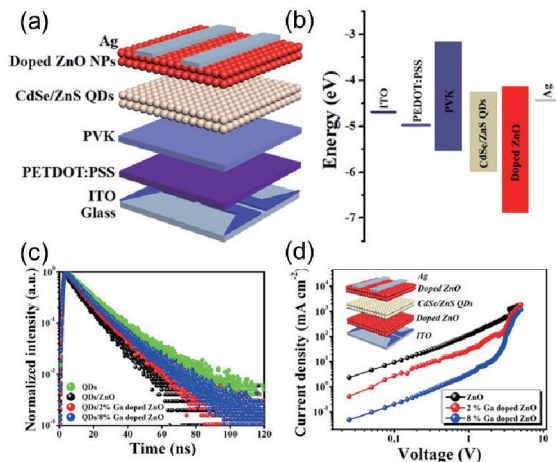


그림 6. QD-LEDs에서 ZnO ETL을 Ga 이온으로 도핑하여 전자 주입 효율을 향상시킨 소자의 (a) 구조 모식도, (b) 에너지 밴드 다이어그램, (c) ZnO의 도핑 비율에 따른 양자점 필름의 time-resolved PL dynamics, (d) ZnO의 도핑 비율에 따른 ETL 필름의 전류밀도 그래프.²⁹

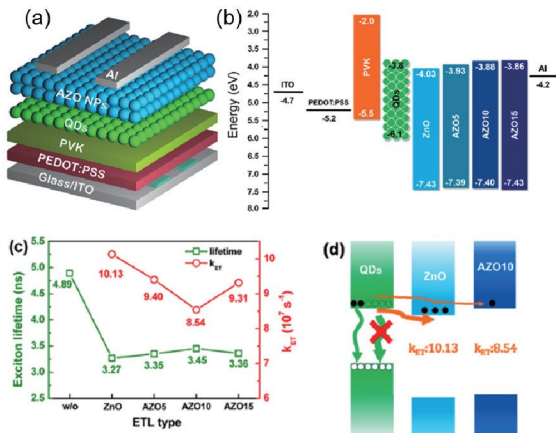


그림 7. ZnO ETL을 Al 으로 도핑하여 전자 주입 효율을 향상시킨 QD-LEDs 소자의 (a) 구조 모식도, (b) 에너지 밴드 다이어그램, (c,d) ZnO의 Al 도핑 비율에 따른 양자점 필름의 상대적인 엑시톤 수명 및 전자 이동 속도.³⁰

벨을 제어하여 전자 주입 효율을 높이고, 엑시톤의 수명이 늘어나 QD-LEDs 소자의 효율을 향상시킨 결과가 보고되었다 (그림 7).^{30,31}

2.4 Type IV 구조 QD-LEDs의 문제점

QD-LEDs은 높은 양자 효율을 갖는 양자점의 합성 기술과 더불어 다양한 CTLs의 개발을 통해 성능이 크게 개선될 수 있다. 2.2와 2.3 파트에서 유기물 HTL과 무기물 ETL의 조합을 사용함으로써 QD-LEDs 소자의 효율을 향상시킨 연구 결과를 소개하였다. 하지만, Type IV 구조의 QD-LEDs 소자는 매우 높은 효율을 보임에도 불구하고, 소자를 대기중에서 지속적으로 동작시켰을 때 대기 안정성이 크게 떨어진다는 단점이 있다. 특히, QD-LEDs의 대기 안정성을 떨어뜨리는 원인이 유기물 HTL의 산화에 의한 것이라는 연구 결과가 보

고 되었고,³² 이러한 문제는 QD-LEDs 소자의 지속적인 발전과 상업화를 위해서 꼭 해결되어야 할 것이다. 소자적인 측면에서 정공과 전자의 주입 균형이 잘 이루어 질수록 안정성이 개선되기 때문에, 유기물 HTL과 무기물 ETL의 균형 있는 개발이 필수적이며, 상대적으로 산화에 안정적인 무기물 HTL을 개발 하거나 보호막층을 도입하는 것이 대안이 될 수 있을 것이다.

3. 결론

본 특집에서는 EL타입의 QD-LEDs 소자의 구조와 CTLs에 따른 소자의 분류 및 연구 동향에 대해 소개하였다. QD-LEDs 소자는 높은 양자 효율을 갖는 양자점의 합성뿐만 아니라 최적화된 전자와 정공의 주입을 위한 CTLs의 개발이 필수적이다. 현재, 여러 가지 유기물 HTL과 무기물 ETL을 도입하여 높은 효율의 QD-LEDs가 보고되고 있지만, 유기물 HTL의 산화로 인해 대기중 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 앞으로 이러한 이슈를 해결할 수 있는 다양한 CTLs 소재가 개발되면 QD-LEDs의 상업화에 한 단계 나아갈 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2612 (1994).
2. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
3. G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nature*, **442**, 180 (2006).
4. O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, and M. C. Beard, *Science*, **334**, 1530 (2011).
5. J. Yang, M. K. Choi, D.-H. Kim, and T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **28**, 1176 (2016).
6. N. Oh, B. H. Kim, S.-Y. Cho, S. Nam, S. P. Rogers, Y. Jiang, J. C. Flanagan, Y. Zhai, J.-H. Kim, J. Lee, Y. Yu, Y. K. Cho, G. Hur, J. Zhang, P. Trefonas, J. A. Rogers, and M. Shim, *Science*, **355**, 616 (2017).
7. S. Nam, N. Oh, Y. Zhai, and M. Shim, *ACS Nano*, **9**, 878 (2015).
8. B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. C.-Sullivan, and P. T. Kazlas, *Nat. Photon.*, **7**, 407 (2013).
9. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, *Nat. Photon.*, **5**, 543 (2011).
10. J. Kwak, W. K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D. Y. Yoon, K. Char, S. Lee, and C. Lee, *Nano Lett.*, **12**, 2362 (2012).
11. B. N. Pal, Y. Ghosh, S. Brovelli, R. Laocharoensuk, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, *Nano Lett.*, **12**, 331 (2012).

12. J. Lim, B. G. Jeong, M. Park, J. K. Kim, J. M. Pietryga, Y.-S. Park, V. I. Klimov, C. Lee, D. C. Lee, and W. K. Bae, *Adv. Mater.*, **26**, 8034 (2014).
13. N. Oh, S. Nam, Y. Zhai, K. Deshpande, P. Trefonas, and M. Shim, *Nat. Commun.*, **5**, 3642 (2014).
14. M. Nasilowski, P. Spinicelli, G. Patriarche, and B. Dubertret, *Nano Lett.*, **15**, 3953 (2015).
15. J. Lim, M. Park, W. K. Bae, D. Lee, S. Lee, C. Lee, and K. Char, *ACS Nano*, **7**, 9019 (2013).
16. Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nat. Photon.*, **7**, 13 (2013).
17. M. C. Schlamp, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.*, **82**, 5837 (1997).
18. H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7965 (1998).
19. S. Coe, W.-K. Woo, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nature*, **420**, 800 (2002).
20. A. Castelli, F. Meinardi, M. Pasini, F. Galeotti, V. Pinchetti, M. Lorenzon, L. Manna, I. Moreels, U. Giovanella, and S. Brovelli, *Nano Lett.*, **15**, 5455 (2015).
21. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulović, and M. G. Bawendi, *Nat. Photon.*, **2**, 247 (2008).
22. W. Ji, S. Liu, H. Zhang, R. Wang, W. Xie, and H. Zhang, *ACS Photon.*, **4**, 1271 (2017).
23. J. S. Bendall, M. Paderi, F. Ghigliotti, N. Li Pira, V. Lambertini, V. Lesnyak, N. Gaponik, G. Visimberga, A. Eychmüller, C. M. S. Torres, M. E. Welland, C. Gieck, and L. Marchese, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3298 (2010).
24. X. Yang, Z.-H. Zhang, T. Ding, N. Wang, Gu. Chen, C. Dang, H. V. Demir, X. W. Sun, *Nano Energy*, **46**, 229 (2018).
25. X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, and X. Peng, *Nature*, **515**, 96 (2014).
26. Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, and L. Qian, *Nat. Photon.*, **9**, 259 (2015).
27. Y. Jiang, S.-Y. Cho, and M. Shim, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 2618 (2018).
28. D. Kim, Y. Fu, S. Kim, W. Lee, K.-H. Lee, H. K. Chung, H.-J. Lee, H. Yang, and H. Chae, *ACS Nano*, **11**, 1982 (2017).
29. S. Cao, J. Zheng, J. Zhao, Z. Yang, C. Li, X. Guan, W. Yang, M. Shang, and T. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 15605 (2017).
30. Y. Sun, W. Wang, H. Zhang, Q. Su, J. Wei, P. Liu, S. Chen, and S. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 18902 (2018).
31. Z. Zhang, Y. Ye, C. Pu, Y. Deng, X. Dai, X. Chen, D. Chen, X. Zheng, Y. Gao, W. Fang, X. Peng, and Y. Jin, *Adv. Mater.*, **30**, 1801387 (2018).
32. S.-Y. Cho, N. Oh, S. Nam, Y. Jiang, and M. Shim, *Nanoscale*, **9**, 6103 (2017).