

TiO₂ 나노입자를 혼합 발광층으로 사용한 장수명 양자점 발광다이오드

윤창기 · 김지완*

경기대학교 신소재공학과

Stable Quantum Dot Light-Emitting Diodes Employing TiO₂ Nanoparticles as a Mixed Emission Layer

Changgi Yoon and Jiwan Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Republic of Korea

Abstract: Colloidal quantum dots (QDs) have attractive optical and electrical characteristics for various applications in the display industry. They have superb properties including color tunability, which is achieved by controlling the particle size and solution processes used for quantum dot light-emitting diodes (QLEDs). Here we demonstrate high efficiency QLEDs that consist of a mixed layer of TiO₂ nanoparticles (NPs) and QDs. ZnO is the key material responsible for the promising results of the electroluminescence devices, which exhibited well-matched energy levels and robustness. In this report, Li-doped TiO₂ NPs were synthesized under ambient conditions as an alternative electron transport layer (ETL) for QLEDs. A stable mixture of TiO₂ NPs and QDs was prepared in chlorobenzene and then applied to QLEDs without a conventional ETL. QLEDs with such a simplified structure produce a maximum luminance of 123,311 cd/m² with a current efficiency of 40.5 cd/A. These results are comparable to those of conventional QLEDs. Additionally, the predicted T₅₀ at 100 cd/m² was 1,420 h, based on the T₅₀ at 1,600 cd/m². These clearly indicate not only the promising results of the TiO₂ NPs as an inorganic ETL, but also the remarkable performance of the simplified device with less layers. The reduction in fabrication steps using this solution-based process is also advantageous for next-generation display technology.

(Received 1 September, 2022; Accepted 11 October, 2022)

Keywords: quantum dot, TiO₂, QLED, a mixed layer

1. INTRODUCTION

콜로이드 양자점 (colloidal quantum dots, QDs)은 발광 파장이 입자의 크기에 따라 조절이 가능하며 뛰어난 색순도를 나타내는 반도체 나노 입자이다. 특히 최근 양자점 발광다이오드 (quantum dot light-emitting diodes, QLEDs)의 성능은 유기 발광 다이오드 (organic light-emitting diodes, OLEDs)과 비견될 만하며, 용액공정을 통한 고효율 소자 제작이 가능하므로 차세대 조명 및 디스플레이의 후보 물질로 각광받고 있다 [1-3]. 최근까지 QLEDs의 가장 중요한 성능 수치인 효율과 휘도를 개선하기 위해 다양한

구조의 QDs와 전하 균형을 맞추기 위한 여러가지 전하 수송층 물질들에 대한 연구가 진행되고 있다 [4-7].

효율적인 QLEDs를 제작하기 위해 전자 수송층 (electron transport layer, ETL)으로 가장 많이 사용되는 것은 ZnO 나노입자 (nanoparticles, NPs)이다. ZnO NPs은 용액 공정이 가능할 뿐 아니라 QD 발광층 (emitting layer, EML)과 잘 맞는 에너지 레벨로 인해 QLED의 성능을 비약적으로 향상시켰다. 최근에는 최대 외부 양자 효율이 적, 녹 및 청색에 대해 모두 20% 이상의 가진 QLEDs이 보고되었다 [6, 7]. ZnO NPs은 이러한 QLEDs의 발전에 큰 공헌을 했으나, 디스플레이 양산 공정에 적용되기 위해서는 여전히 극복해야할 문제들이 남아있다. ZnO NPs의 빠른 전자 이동도는 EML에서 전하 불균형을 발생시키는 주요 원인 중 하나이며, 상온에서 응집되는 특성이 있으므로 냉장 보관이 필수적이다 [8, 9]. 또한 연속적인 용액공정의

- 김지완: 교수, 윤창기: 대학원생

*Corresponding Author: Jiwan Kim

[Tel: +82-31-249-1308, E-mail: jiwank@kgu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

로 인해 하부층이 유기 용매에 공격을 받는 문제로 이로 인해 소자의 효율이 저하되는 문제가 있다.

TiO₂ NPs는 전도대 최소값(conduction band minimum, CBM)이 QDs와 거의 비슷하고 ZnO NPs와 비교하여 조금 낮은 전자 이동도를 보이기 때문에 EML에서 전하 균형을 맞출 수 있으므로, 새로운 ETL 물질의 후보가 될 수 있다. 따라서, 최근 페로브스카이트를 활용한 태양전지나 광전소자에 TiO₂ NPs를 이용한 연구들이 있다 [10-12].

본 논문에서는 Li이 5% 도핑된 TiO₂ NPs를 합성하고 이를 QD EML과 혼합하여 ETL이 없는 역구조의 QLEDs를 제작하였다. QDs과 TiO₂ NPs의 혼합층은 유기 용매에서 응집이 발생하지 않았으며, 이를 적용한 QLED 소자는 고성능, 장수명의 발광특성을 보였다. 또한 독립적인 ETL이 필요하지 않아서, 소자 제작 공정과 경제적인 면에서 큰 장점이 있다.

2. EXPERIMENTAL

Li이 도핑된 TiO₂ NPs의 합성은 이전 논문에 자세히 설명되어 있다 [13]. 간단히 요약하면, 3 ml (10 mmol)의 titanium iso-propoxide, 5 ml의 oleylamine, 그리고 0.5 mmol of lithium hydroxide monohydrate를 isopropyl alcohol (IPA) 용매에 녹인다. Deionized water와 IPA의 혼합 용매에 100°C에서 1시간 stirring해 준 후, 13000 rpm의 centrifugation을 통해 TiO₂ NPs를 얻을 수 있다. EML로 사용될 TiO₂ NPs과 녹색 QDs의 혼합 용액은 chlorobenzene에 준비되었으며, 그 과정은 그림 1에 간략히 설명되었다.

역구조의 QLEDs 제작을 위해 먼저 ITO glass를 IPA 및 증류수 및 UV-Ozone 처리를 통해 세척한다. 이후 ITO glass 위에 TiO₂ NPs와 CdZnSeS@ZnS QDs를

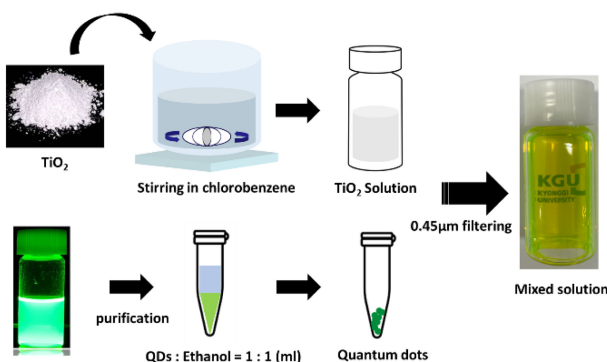


Fig. 1. A preparation of a mixed emission layer (TiO₂ NPs + QDs in chlorobenzene) for QLEDs.

chlorobenzene에 용해한 혼합용액을 스핀 코팅 방법으로 700 rpm으로 60초 동안 코팅하였다. 이후 추가적인 열처리 공정 없이, 정공 수송층 (hole transport layer, HTL)은 CBP, 정공 주입층 (hole injection layer, HIL)은 MoO₃ 및 상부 전극은 Aluminum을 열증착법으로 박막을 형성하였다. 소자의 성능 비교를 위해 TiO₂ NPs를 ETL로 사용하는 QLEDs의 경우 TiO₂ NP를 1000 rpm에서 60초 동안 코팅한 뒤, QDs를 2000 rpm으로 20초 동안 코팅하였으며, 다른 공정은 동일하게 진행하였다. 투과도는 UV-Vis spectroscopy (Optizen POP, K-Lab), 제작한 QLEDs의 단면은 고배율 투과전자현미경 (JEM-2100F, JEOL)을 통해 분석하였다. 또한 소자의 광학적 특성을 CS-2000 spectroradiometer (Konica Minolta)와 2400 source meter (Keithley)을 사용하여 분석하였으며, 소자의 수명은 OLED 수명측정시스템 (M6000, McScience)을 사용하여 측정하였다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

TiO₂ NPs과 QDs를 chlorobenzene에 분산한 용액의 투과도를 QDs만 분산한 용액의 투과도와 비교하였다. 먼저 두 물질을 섞은 용액에서 멍침 현상이나 가라앉은 물질을 볼 수 없었으며 상온에서 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 그림 1에 보이는 혼합용액은 안정된 상태로 상온에서 7일이 지난 후에 촬영한 것이다. 녹색 QDs를 사용했으므로, 녹색보다 짧은 파장에서 높은 흡광 특성 때문에 낮은 투과도를 확인할 수 있었고, TiO₂ NPs과 섞은 이후에 투과도에서 작은 감소만을 확인할 수 있었다. 이는

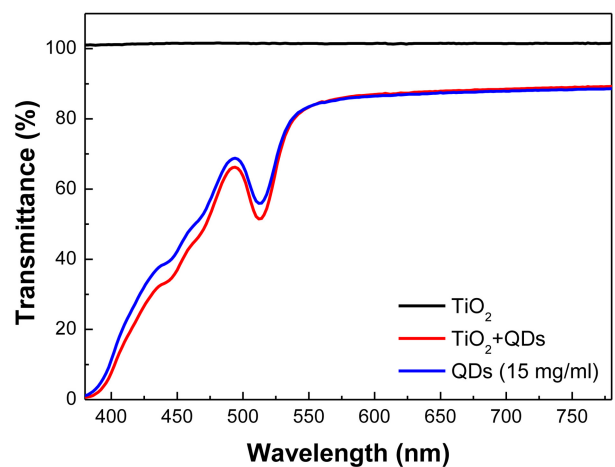


Fig. 2. Optical transmittances from TiO₂ NP, TiO₂ NP+QDs, and QDs in chlorobenzene.

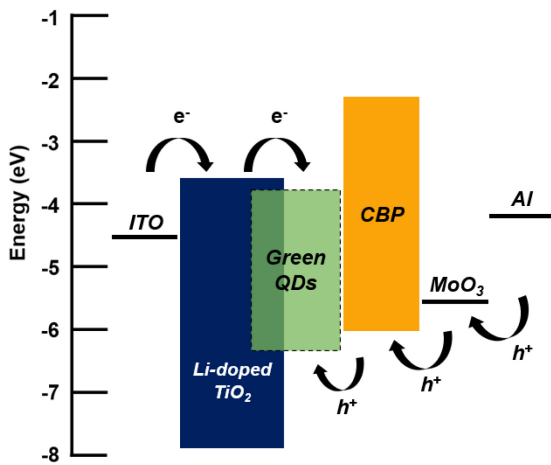
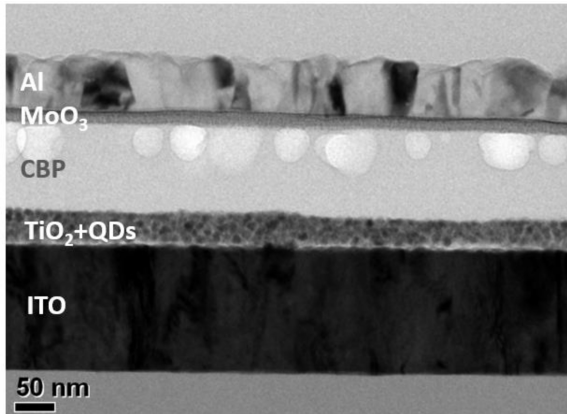


Fig. 3. A cross-sectional TEM image and energy band structure of QLEDs with a mixed layer of Li-doped TiO_2 NPs and QDs.

나노입자의 산란에 의한 특성변화로 사료된다.

그림 3은 TiO_2 NPs과 QDs를 혼합 발광층으로 사용한 ETL이 없는 QLEDs 소자의 단면 사진이며, 소자구조는 ITO/ TiO_2 +QDs (50 nm)/CBP (100 nm)/ MoO_3 (10 nm)/Al (80 nm) 이다. ITO 위에 직접 코팅된 혼합층은 상분리 없이 안정된 하나의 층으로 관찰되었다. 역구조 QLEDs 소자의 에너지밴드 모식도에 사용된 TiO_2 의 밴드갭, CBM, valence band maximum (VBM) 값은 이전 연구결과에서 참고하였으며 [13], 하부 전극 ITO를 음극으로 사용하는 역구조이다. ITO를 통해 주입된 전자는 TiO_2 과 QDs의 혼합층으로 이동하며, 상부전극을 통해 주입된 정공은 HIL 역할을 하는 MoO_3 , HTL 역할을 하는 CBP 층을 지나 발광층으로 이동한다. TiO_2 과 QDs의 CBM이 비슷한 값을 가지기 때문에 전자의 이동이 잘 이루어지며, TiO_2 의 낮은 VBM은 정공이 발광층 영역에 머물도록 도와준다.

TiO_2 NPs과 QDs 혼합층을 가지는 소자의 성능을 비교

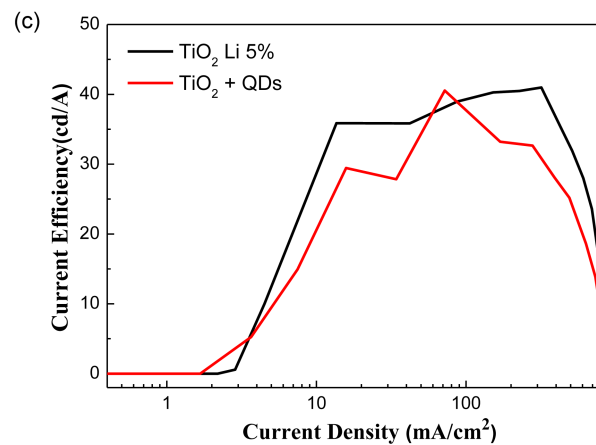
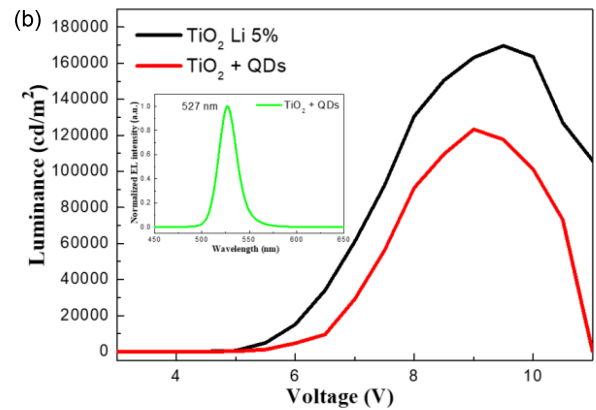
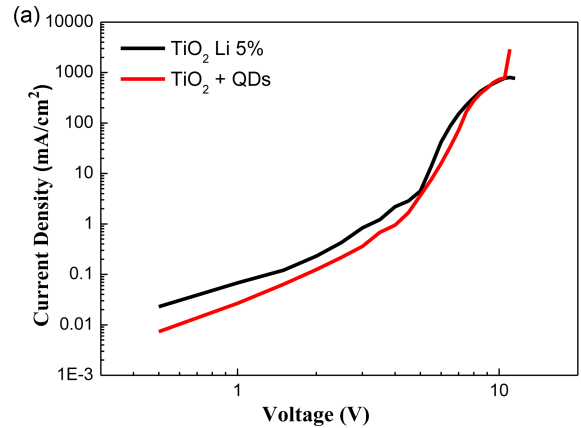


Fig. 4. Characteristics of (a) current density-voltage, (b) luminance-voltage (inset: EL spectrum of QLEDs with a mixed layer) and (c) current efficiency-voltage of QLEDs with a mixed layer of Li-doped TiO_2 NPs and QDs.

하기 위해서 TiO_2 NPs을 ETL로 가지는 일반적인 역구조의 QLEDs를 제작하고 특성을 비교하였다. 그림 4(a)에서 혼합층을 적용한 QLEDs에서 전류 밀도는 거의 모든 영역에서 감소하였으나, 그림 4(b)에서 보듯 최대 휘도는 123,311 cd/m^2 로 TiO_2 NPs의 169,790 cd/m^2 보다 조금 감

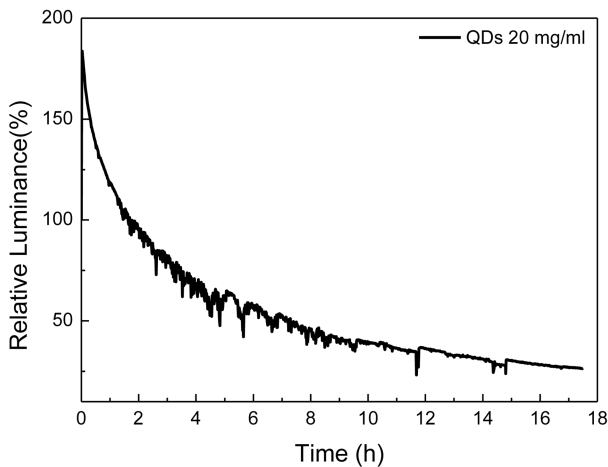


Fig. 5. Lifetime measurement of QLEDs with a mixed layer of Li-doped TiO_2 NPs and QDs.

소하였다. 그 결과 그림 4(c)에 나타나듯이 혼합층을 사용한 QLEDs의 전류 효율은 40.5 cd/A 로 TiO_2 NPs의 40.98 cd/A 와 큰 차이가 없다. 또한 혼합층을 사용한 소자의 electroluminescence spectrum을 확인해 보면 다른 물질로부터의 parasite peak이 관찰되지 않았다. 먼저 Li doped TiO_2 NPs를 ETL로 사용한 소자 성능은 널리 사용되는 ZnO ETL을 QLEDs 소자에 적용한 결과와 비슷한 수준이다. 이는 Li를 TiO_2 에 도핑했을 경우, CBM의 상승으로 인해 ITO로부터 전자를 주입을 방해하는 에너지 장벽이 상승하고, 전자의 주입이 억제되어, 발광층에서 정공과의 전하 불균형을 감소되기 때문이다 [13].

TiO_2 NPs과 QDs 혼합층을 가지는 소자의 안정성을 확인하기 위해 가속수명 실험을 진행하고 그림 5에 나타났다. 발광소자의 수명 및 안정성 실험은 일반적으로 100 cd/m^2 의 밝기에서 초기 휘도가 50%로 감소했을 때까지 걸리는 시간을 측정한다. 하지만 측정시간이 지나치게 긴 경우에 높은 밝기에서의 시간을 측정하고 100 cd/m^2 의 밝기로 환산하는 방식을 사용한다. 따라서 TiO_2 NPs과 QDs 혼합층을 가지는 역구조 QLED 소자의 수명안정성은 $1,600 \text{ cd/m}^2$ 의 밝기에서 가속수명법으로 측정되었다. 아래 그림 5에서 T_{50} 가속수명은 7.3 시간으로 100 cd/m^2 의 밝기로 환산하면 1,420 시간이다. ETL이 없는 혼합층을 가지는 단순화된 소자구조에서 나타난 수명 결과이므로 큰 의미가 있고 생각되며, 향후 추가 연구를 통해 개선될 수 있다.

용액공정을 통한 디스플레이용 발광소자 제작은 차세대 디스플레이 기술로써 각광받아 왔지만, 용액공정에서 피할 수 없는 하부층의 부분적 용해와 불균일한 계면은 용액공정의 양산공정 도입의 걸림돌이 되어왔다. 본 논문에서 시

도된 소자구조는 ETL과 QD 발광층의 혼합층을 적용하고 독립적인 ETL을 사용하지 않았다. 필수적으로 생각되어진 ETL층을 적용하지 않음으로 제작 공정을 단순화하면서도 소자 성능의 감소는 거의 없으므로 실용적인 디스플레이 적용 기술이라고 할 수 있다. 추가적으로, 용액공정을 더 고도화한 잉크젯 프린팅 기술을 이용한 디스플레이 제작 기술이 본격적으로 적용된다면 더욱 유용한 소자 제작 기술이 될 수 있을 것이다.

4. CONCLUSIONS

본 연구에서는 Li이 도핑된 TiO_2 NPs를 합성한후 QD와 같이 chlorobenzene에 용해한 혼합용액을 제조하였다. 이후에 제조된 혼합용액을 이용하여 ETL이 없는 역구조의 QLED 소자를 제작하고 그 성능과 소자 안정성을 분석하였다. TiO_2 NPs과 QD 혼합 용액을 적용한 소자의 경우 휘도 $123,311 \text{ cd/m}^2$ 와 전류 효율 40.5 cd/A 로 TiO_2 NPs를 ETL로 사용한 소자와 비교하였을 때 거의 차이가 없었으며, 안정적인 소자 수명을 보여줬다. 용액공정에서 한층을 제외했는데도 불구하고 비슷한 성능을 보이는 소자 제작 기술은 경제적으로 큰 의미가 있으며, 향후 차세대 디스플레이 잉크젯 기술에 적용될 경우 QD 발광소자의 실용화에 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 2020학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구 과제) 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

1. V. Colvin, M. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
2. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, *Nat. Photonics*, **5**, 534 (2011).
3. S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature*, **420**, 800 (2002).
4. H. Zhang, S. Chen, and X. W. Sun, *ACS Nano*, **12**, 697 (2018).
5. Y. X. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titiv, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, and L. Qian, *Nat. Photonics*, **9**, 259 (2015).
6. H. Shen, Q. Gao, Y. Zhang, Y. Lin, Q. Lin, Z. Li, L. Chen, Z. Zeng, X. Li, S. Wang, Z. Du, L. S. Li, and Z. Zhang, *Nat.*

- Photonics*, 13, 192 (2019).
7. Y.-H. Won, O. Cho, T. Kim, D.-Y. Chung, T. Kim, H. Chung, H. Jang, J. Lee, D. Kim, and E. Jang, *Nature*, **575**, 634 (2019).
 8. D. Sun, M. Wong, L. Sun, Y. Li, N. Miyatake, and H.-J. Sue, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **43**, 237 (2007).
 9. D. Cao, S. Gong, X. Shu, D. Zhu, and S. Liang, *Nanoscale Res. Lett.*, **14**, 210 (2019).
 10. M. Kim and J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 476 (2021).
 11. D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, and S. F. Liu, *Nat. Commun.*, **9**, 3239 (2018).
 12. H. Lee, K. Kim, and O. Song, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 59 (2020).
 13. M. Kim, N. Lee, J. H. Yang, C. W. Han, H.-M. Kim, W. Han, H.-H. Park, H. Yang, and J. Kim, *Nanoscale*, **13**, 2838 (2021).