

양자점 발광다이오드

Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes

김태호 | Tae-Ho Kim

Frontier Research Lab, Samsung Advanced Institute of Technology,
97, Samsung2-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-712 Korea
E-mail: taehokim77@gmail.com

1. 서론

전기적으로 또는 광학적으로 여기되고 발광할 수 있는 콜로이드 양자점은 높은 색순도, 발광효율, 넓은 색재현성과 더불어 사이즈에 따라 에너지 밴드갭과 컬러를 제어할 수 있는 이점 등으로 차세대 light-emitting diode(LED)의 발광물질로 많은 연구가 진행되어 왔다. 게다가 용액공정상의 이점도 가지고 있어 저비용, 대면적으로 정보표시소자의 제작을 가능하게 한다. 본 고에서는 콜로이드 양자점을 이용한 전기발광 다이오드에 관한 최근 연구 사례들과, 이를 풀컬러 디스플레이에 응용하기 위해 개발되고 있는 process들에 대해서 고찰하고, backlight unit으로 사용되는 양자점을 이용한 white LED 연구 동향들에 대해 기술하고자 한다. CdSe 기반의 양자점은 합성 시 사이즈를 제어함에 따라 다양한 visible 영역의 발광스펙트럼을 얻을 수 있는 장점이 있어서 LED의 발광재료로 많이 쓰이고 있으며, PbS, PbSe, CdTe 와 같은 작은 bandgap의 양자점들은 근적외선 영역까지도 발광스펙트럼을 가지므로 IR-emitter 로 사용되기도 한다. 양자점은 CdSe와 같은 core 표면에 CdS나 ZnS와 같은 shell을 단일막 혹은 이중막으로 씌워 응용 목적에 맞게 core/shell 혹은 core/double shell 등의 형태로 합성하여 사용한다. LED에서는 organic LED와 마찬가지로 음극, 양극으로부터 주입된 전자와 정공이 각각 전자수송층과 정공수송층을 거쳐 발광층인 양자점 내에서 만나 exciton을 형성하고, radiative decay를 통해 exciton들이 energy와 photon을 방출하게 된다. 전기발광 다이오드에서는 전하를 주입시켜 exciton을 생성해야 하므로, 주로 양자구속 효과(quantum confinement effect)를 일으켜 양자점 내에 전자와 정공의 recombination 확률을 높여주기 위하여 core/shell 또는 double shell 구조의 양자점을 액티브 층에 이용한다. 이러한 구조의 양자점들은 표면을 화학적으로 안정화시키고 분산도를 높이기 위해서 oleic acid, trioctylphosphine, trioctylamine, trioctylphosphine oxide 등의 유기 리간드에 의해 둘러싸여 있고, dot 들의 균일한 사이즈로 인해 그림 1에서와 같이 full width at half maximum이 30~40 nm 정도로 색순도가 아주 우수하며 색의 표현범위가 기존의 표시소자에 비해 넓다.

2. 양자점 Light-Emitting Devices

1990년대부터 2000년대 초반에는 정공수송특성을 갖는 고분자 매트릭스에 양자점을 분산시키거나 전

Author



김태호

2000 한양대학교 화학공학과 (학사)
2002 한양대학교 화학공학과 (석사)
2006 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2006-2008 University of Illinois at Urbana-Champaign(UIUC)
재료공학과, Rogers group, Post-Doc.
2008-현재 삼성종합기술원, 전문연구원

자수송층없이 정공수송층 위에 양자점 다층막을 형성시킨 LED 구조에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁵ 2000년대에 MIT의 Bawendi 그룹에서 유기물질 또는 고분자와의 상분리에 의해 양자점 단일막을 발광층으로 이용한 LED를 발표한 이래,^{6,7} thermally polymerized 정공수송층을 이용해 정공수송층과 양자점막의 다층박막구조 LED를 제작하는 등,⁸ 합성기술의 발전과 LED 소자구조의 최적화공정이 이루어져 최근에는 양자점 LED가 기존 OLED를 대체할 수준으로까지 소자의 performance가 향상되었다.^{9,10} 양자점은 절연특성을 가지는 유기 aliphatic 리간드들에 둘러싸여 있기 때문에 전자와 정공의 양자점 내로의 주입이 어려워져 단일층을 발광층으로 사용하는 연구가 2000년대 초기에 진행되었으나, 소자의 구조 및 각 층의 종류와 전자 정공의 모빌리티에 따라 최적의 두께가 다를 수 있음이 실험적으로 밝혀지면서, CdSe 코어에 ZnS 셸 또는 CdS/ZnS 셸 양자점이 poly-TPD와 Alq₃사이에 위치한 구조에서는 최적의 양자점 두께가 15 nm 내외라는 것을 발표하였다.¹¹ 실제로 TFB와 TiO₂를 정공과 전자수송층으로 사용하는 하이브리드 LED구조의 경우는 소자특성이 최대가 되는 최적의 양자점 두께가 35 nm 내외이다.¹²

양자점은 organic light-emitting 물질에 비해 photo oxidation에 강한 장점이 있기 때문에 dot 표면의 defect을 없애도록 합성이 이루어진다면 LED의 높은 안전성도 기대할 수 있다. 따라서 그림 2에서와 같이 정공수송층으

로 쓰이는 고분자층과 전자수송층을 각각 NiO와 ZnO:SnO₂와 같은 무기산화막으로 대체하여 encap-free한 양자점 LED를 제작하여 1,950 cd/m², 0.09%에 해당하는 휘도와 효율을 얻었다.¹³ 최근에는 양자점의 표면을 둘러싸고 있는 유기 리간드까지 무기물질이나 atomic layer로 대체하여 all 무기 구조의 LED를 개발하려는 연구가 진행되고 있다.

전자수송층에 sol-gel 법으로 형성된 TiO₂ 막을 사용하고 crosslinking공정을 통해 양자점들간의 인터파티클 간격을 감소시켜 전자의 주입과 이동을 원활하게 하여 양자점 발광다이오드의 특성을 기존에 비해 크게 향상시킨 연구가 보고되었다.¹² Crosslinking공정에 의해 양자점막의 에너지밴드 전체가 0.6 eV정도 vacuum level로 쉬프트하는 것이 확인되었고, 에너지 배리어가 낮아져 정공수송층으로부터 정공의 주입이 원활히 일어나 전하 밸런스가 좋아진 점도 소자의 성능을 크게 향상시켰다(그림 3).¹²

일반적으로 양자점은 상대적으로 사이즈가 큰 red-emissive QD(quantum dot) 보다는 사이즈가 작은 blue-emissive QD가 합성 시 표면에 defect들이 생기기 쉽고, 정확한 blue에 해당하는 단파장 영역의 스펙트럼을 얻기가 어렵고, blue QD의 발광특성이 red나 green QD에 비해 좋지 않기 때문에 blue QD-LED의 특성이 red, green monochromatic device에 비해 좋지 않다. 그러나 그림 4에서 보는 바와 같이 CdS/ZnS나 ZnCdS/ZnS와 같은 물질을 사용하여 red

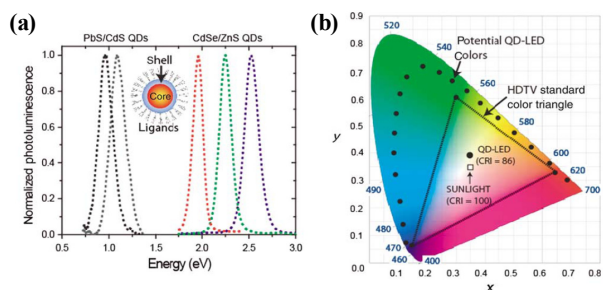


그림 1. (a) 양자점의 광발광 스펙트럼, (b) 양자점 LED의 색차표.

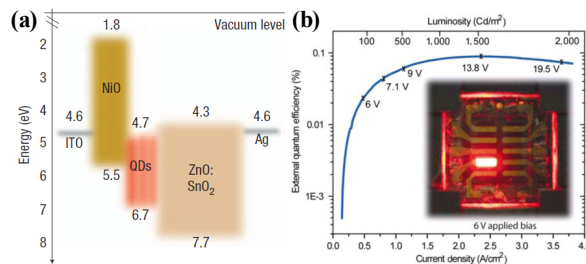


그림 2. (a) 무기수송층 양자점 LED의 에너지밴드 다이어그램, (b) 전류밀도에 따른 외부양자효율과 휘도.

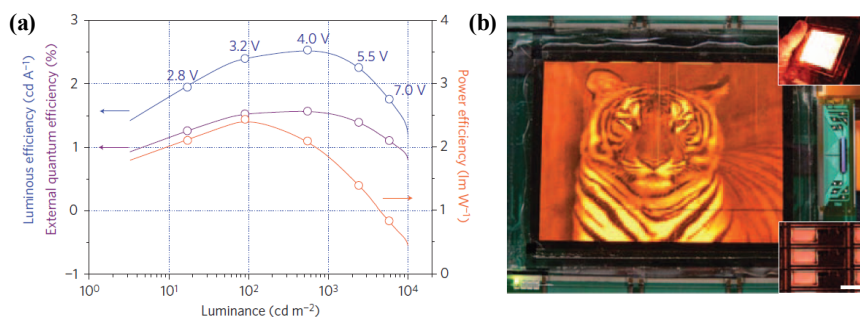


그림 3. (a) Crosslinked 양자점 막을 이용하여 제작한 발광소자의 효율과 (b) 휘도 특성과 4인치 AM구동 디스플레이에 적용한 사진.

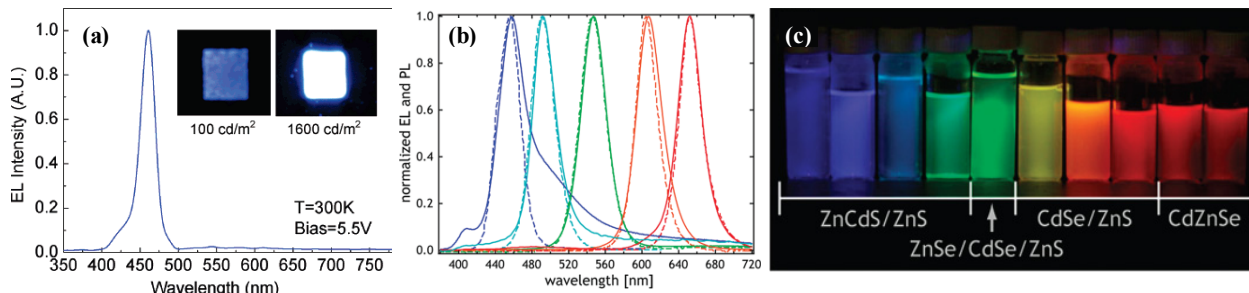


그림 4. (a) CdS/ZnS 양자점 blue LED의 EL 스펙트럼, (b) 청색~적색 각 파장의 양자점 LED의 EL 스펙트럼, (c) 양자점 type에 따른 양자점 용액의 광발광 사진.

green과 비슷한 사이클로도 blue emission을 낼 수 있는 양자점을 합성한 결과 발광파장이 460 nm에 해당하는 발광특성이 우수한 blue 양자점을 얻을 수 있었다.^{14,15} Blue 양자점의 발광특성이 좋아짐에 따라 red, green과 함께 pixel을 구성하여 full-color display로 적용할 수 있는 가능성이 열리게 되었다.

3. 패터닝을 위한 프로세싱과 Full-Color Display

용액공정으로 제작되는 콜로이드 양자점 막은 서로 다른 사이즈의 양자점들을 선택적으로 패터닝하는 것이 어렵다. 증착방식이나 광리소그래피 작업이 불가능하기 때문에, 지금까지 여러가지 다른 방식에서의 패터닝에 관한 연구가 진행되어 왔다. mist deposition에 의한 양자점 패터닝이 시도되었고, 이는 liquid precursor들을 이용하여 분사방식에 의해 상온과 상압에서도 새도우 마스크를 통해 패터닝할 수 있는 기술이었다. 노즐을 통해 나오는 mist droplet에 직접적인 전기장을 인가하여 용액의 분사를 가속화할 수 있었고, 스프레이 코팅방식보다 droplet 사이즈가 작기 때문에 얇은 박막도 제작할 수 있는 장점이 보고되었다.¹⁶ 그러나 패터닝할 수 있는 크기가 수백 마이크로 이상이고 양자점 막 바로 옆에 다음 막을 인접하게 패터닝할 수 없는 등 해상도가 낮은 문제가 있다.

양자점 막을 패터닝하는 다른 방식으로 잉크젯 프린팅이 보고되었고, 녹색과 적색 양자점 막을 UV-LED 위에 프린팅하여 양자점 패터닝을 광학적으로 여기 및 발광시켰

다.¹⁷ 잉크젯 프린팅 방식은 대면적으로 패터닝이 가능한 장점이 있지만, 드롭된 양자점 용액이 증발할 때 커피스테인과 같은 얼룩이 형성될 수 있고 미세 패터닝을 할 수 없는 어려움이 있다. 그리고 유니폼한 박막을 위해서는 잉크를 개발해야 하는데 이때 첨가되는 surfactant들이 액티브층에 남아있으면 전기발광소자의 특성을 저해하는 불순물로 작용할 수 있다. 그림 5는 각각 mist deposition과 잉크젯 프린팅으로 패터닝된 양자점 막을 보여준다.

또 다른 패터닝방식으로 그림 6에서와 같이 PDMS와 같은 소프트 몰드에 직접 양자점 용액을 발라 리시버 기판에 전사하는 컨택 프린팅이 제시되었다.¹⁸ 이러한 방식에서 주의해야 할 점은 양자점을 분산시킬 때 사용되는 유기솔벤트가 직접 탄성체고무 스탬프에 닿을 때 탄성체가 swelling되는 문제가 발생하는데, 솔벤트가 증발하는 과정 중에 tensile stress가 작용하여 수많은 크랙들이 발생하며 양자점들의 ordering이 무너지게 된다. Bawendi 그룹에서는 parylene-C를 PDMS 스탬프에 증착하고 그 위에 양자점 용액을 바르는 방식으로 이 문제를 해결하고자 하였으나, parylene-C 막이 워낙 얇기 때문에 swelling을 완전히 피할 수는 없고, 전사할 때 PDMS의 표면에너지가 낮아 양자점과 함께 parylene-C도 device stack 위에 전사될 가능성이 많다. 이러한 표면처리물질 또한 전기발광소자에서 전하의 흐름을 방해해 디바이스 퍼포먼스를 저해하는 불순물로 작용할 우려가 있다. PDMS 스탬프의 swelling을 막고자 SU8을 보호층으로 사용하여 전사하는 연구도 진행되었지만, 이는 스탬프의 표면에너지를 높이고 점탄

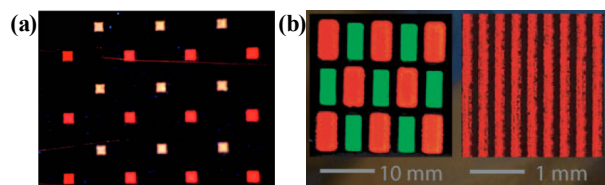


그림 5. (a) Mist fabrication에 의해 패터닝된 양자점의 광발광 이미지, (b) Inkjet 프린팅에 의해 패터닝된 양자점의 광발광 이미지.

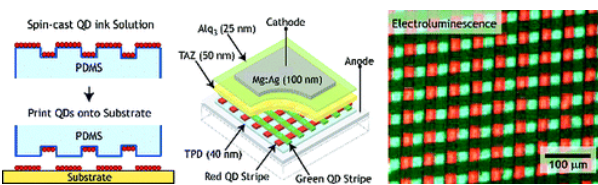


그림 6. Contact printing 방식에 의해 패터닝된 적색과 녹색 양자점을 이용해 제작한 LED와 EL 발광 이미지.

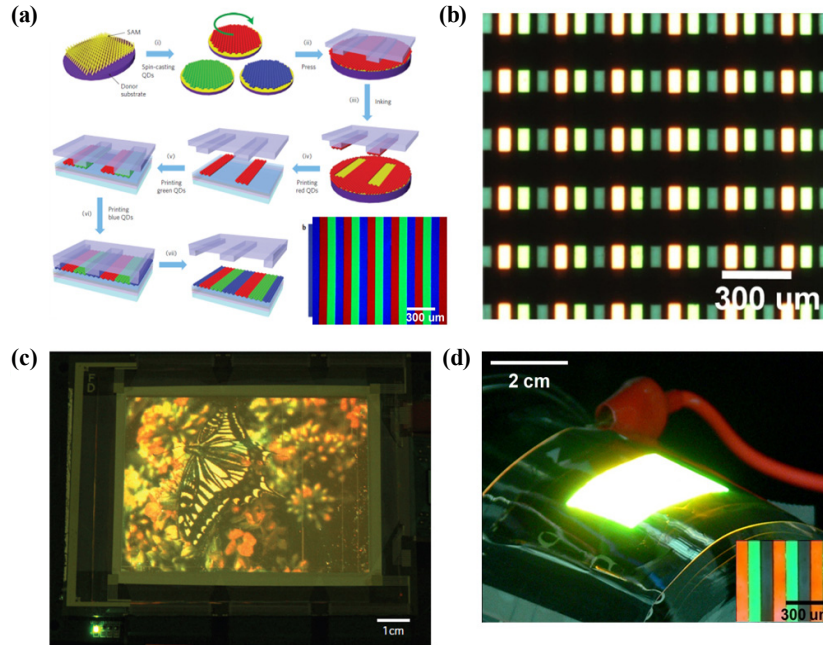


그림 7. (a) Transfer printing 공정에 의한 RGB 양자점 patterning, (b) RGB pixel에서의 동시 EL발광 이미지, (c) 4인치 풀컬러 양자점 디스플레이 (active-matrix구동), (d) 플렉서블 풀컬러 양자점 LED.

성 특성을 잃어버리게 하여 양자점 막이 디바이스 기판으로 전사될 때 스탬프로부터 잘 떨어지지 않아 프린팅 yield가 낮아진다.¹⁹ 이러한 문제들로 인해 컨택 프린팅 방식으로는 균일한 양자점 박막이 대면적으로 패터닝된 사례가 보고되지 않았고, 훌륭한 LED 특성을 기대하기 어렵다.

최근에는 pick-and-place 방식에 기반한 transfer printing 기술이 개발되어 위에서 언급한 문제들을 해결할 뿐만 아니라 세계 최초로 청색, 녹색, 적색 양자점들을 패터닝하여 대면적의 full-color 디스플레이를 제작, active-matrix 방식으로 구동하는데 성공하였다.²⁰ 대면적의 실리콘 웨이퍼 위에 자기조립모노층을 형성시켜 표면에 에너지를 크게 낮추고, 그 위에 코팅된 건조된 양자점 막을 마이크로구조의 PDMS 스탬프를 사용하여 픽업한 뒤 정확한 얼라인먼트로 픽셀 위에 transfer하였다. 양자점 막이 스탬프에 붙거나 떨어지는 메카니즘은 kinetic control에 의해 정해지는데, 스탬프의 점탄성 성질에 의해 양자점과 탄성체의 접착강도는 기판에서 떼 때의 속도에 비례한다. 따라서 자기조립층에 의한 표면개질 외에도, 픽업 시에는 빠른 속도로, 기판 위에 프린팅 시에는 느린 속도로 스탬프를 들어올림으로써 모든 스텝에서의 transfer yield를 100%에 도달하게 하였다. Transfer printing 후에는 정공수송층과의 계면의 전기 저항을 낮추기 위해 열처리를 하였다. Transfer printing 방식의 장점은 다른 물질이 첨가되지 않은 순수 양자점 박막을 어떠한 패턴 형태로도 여러 기판

위에 전사할 수 있으며, 나노패터닝까지도 가능하고, 반복적인 스탬핑 작업으로 저비용, 대면적 패터닝이 가능하다는 데 있다. 그리고 transfer 시 가해주는 압력에 따라 모폴로지를 변화시켜 고밀도 네트워크 구조의 양자점 막을 제조하는 것이 가능해, 디바이스 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 그림 7은 transfer printing에 의해 RGB 양자점을 패터닝하는 방법과 이를 이용해 제작한 풀컬러 디스플레이와 플렉서블 LED의 이미지를 보여준다.

4. White QD-LEDs

양자점을 이용한 백색광 LED에의 응용에 관한 연구는 색선명도와 양자점 BLU 특유의 위머화이트 발광 특성을 디스플레이 산업 및 조명 산업에 이용하고자 하는 노력과 결부되어 2000년대 중반부터 활발히 진행되어 오고 있다. 그림 8에서 보여주듯이 RGB 양자점을 단순히 블렌드한

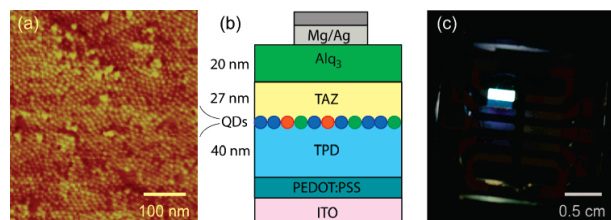


그림 8. RGB 블렌드 양자점 층(1.1 monolayer)의 모폴로지와 백색 발광 다이오드 이미지.

모노층을 전자수송층과 정공수송층 사이에 위치시키는 방법으로 백색전기발광소자를 제작하였고, 0.36%의 외부양자효율에 87의 CRI를 달성하였다.²¹ 또 다른 연구에서는 RGB 양자점 블렌드 다층막을 유기 정공수송층 위에 컨택 프린팅 방식으로 전사하여 0.48 cd/A의 효율과 (0.37, 0.45)에 해당하는 CIE 좌표를 얻었다.¹⁹ 그러나 서로다른 양자점들을 단순 블렌드한 시스템에서는 블루나 그린으로부터 그린과 레드로의 에너지 전달을 원하는 방향으로 제어하지 못하여 완벽한 백색광을 재현하는 데 어려움이 있다. 서로 다른 밴드갭의 양자점들을 multilayer로 적층하는 방법으로는 양자점의 표면이 NH_3^+ 와 COO^- 와 같은 전하를 띠도록 표면개질한 뒤 layer-by-layer assembly방법에 의해 적층하는 방식이 있다. 이 방법으로 양자점 모노층을 원하는 위치에 적층하여 recombination zone을 센싱하거나 적층구조의 조합에 따라 multi-color LED를 구현하였다.²² 서로 다른 양자점 모노층을 transfer printing에 의해 적층하게 되면 액티브 층 중에서도 주로 발광이 일어나는 recombination zone에 원하는 파장대의 양자점을 위치시킬 수가 있고, 적층 순서 및 적층된 조합에 의해 각 양자점들 간에 일어나는 에너지 전달도 계면에서만 일어나도록 제어하거나 에너지전달의 정도를 변화시키는 등 화이트 밸런스를 맞추는 작업이 더 용이해지게 된다.

5. 결론

지금까지 양자점을 이용한 발광다이오드를 LED의 구조와 종류, 그리고 막을 프로세싱하는 방식 등에 의해 최근까지의 관련 연구 동향을 살펴보았다. 양자점은 높은 색순도와 색재현 범위가 넓은 장점 등으로 발광소자에의 응용에 활발히 연구가 진행되어 오고 있으며, 최근에는 카드뮴이 없는 환경친화적 양자점의 합성과 발광특성에 관한 연구가 진행되고 있으므로, 양자점 발광 다이오드는 향후 차세대 디스플레이와 조명시장을 선점할 가능성이 높다. 여기에 서로 다른 양자점이나 다른 기능성 나노재료들을 선택적으로 프로세싱하는 기술이나 모노레이어 수준의 박막으로 적층시킬 수 있는 기술이 개발된다면 각종 발광 다이오드나 다양한 형태의 새로운 종류의 디바이스 구현에도 충분히 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**,

354 (1994).
 2. B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, and M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995).
 3. B. O. Dabbousi, L. H. Radzilowski, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7965 (1998).
 4. N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, and U. Banin, *Science*, **295**, 1506 (2002).
 5. S. Coe, W.-K. Woo, J. Steckel, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Org. Electron.*, **4**, 123 (2003).
 6. S. Coe, W.-K. Woo, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nature*, **420**, 800 (2002).
 7. S. Coe, J. S. Steckel, W.-K. Woo, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1117 (2005).
 8. J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I.-K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K.-Y. Jen, and D. S. Ginger, *Nano Lett.*, **6**, 463 (2006).
 9. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, *Nature 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, and S. Lee, *Nano Lett.*, **12**, 2362 (2012).
 11. Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, and Y. Li, *Nature Photon.*, **1**, 717 (2007).
 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, *Nature Photon.*, **3**, 341 (2009).
 13. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulovic, and M. G. Bawendi, *Nature Photon.*, **2**, 247 (2008).
 14. Z. Tan, F. Zhang, T. Zhu, and J. Xu, *Nano Lett.*, **7**, 3803 (2007).
 15. P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Nano Lett.*, **9**, 2532 (2009).
 16. T. Zhu, K. Shanmugasundaram, S. C. Price, J. Ruzyllo, F. Zhang, J. Xu, S. E. Mohny, Q. Zhang, and A. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 023111 (2008).
 17. V. Wood, M. J. Panzer, J. Chen, M. S. Bradley, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Adv. Mater.*, **21**, 2151 (2009).
 18. L. Kim, P. O. Anikeeva, S. A. Coe, J. S. Steckel, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Nano Lett.*, **8**, 4513 (2008).
 19. A. Rizzo, M. Mazzeo, M. Biasiucci, R. Cingolani, and G. Gigli, *Small*, **4**, 2143 (2008).
 20. T.-H. Kim, K.-S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. Chae, J. W. Kim, D. H. Kim, J.-Y. Kwon, G. Amaratunga, S. Y. Lee, B. L. Choi, Y. Kuk, J. M. Kim, and K. Kim, *Nature Photon.*, **5**, 176 (2011).
 21. P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Nano Lett.*, **7**, 2196 (2007).
 22. W. K. Bae, J. Kwak, J. Lim, D. Lee, M. K. Nam, K. Char, C. Lee, and S. Lee, *Nano Lett.*, **10**, 2368 (2010).