

TiO₂를 전자수송층으로 적용하고 PMMA 절연층을 삽입한 용액공정 기반 양자점 전계 발광 소자의 활용

김보미, 김정호, 김지완 

경기대학교 신소재공학과

Solution-Processed Quantum Dot Light-Emitting Diodes with TiO₂ Nanoparticles as an Electron Transport Layer and a PMMA Insulating Layer

Bomi Kim, Junggho Kim, and Jiwan Kim

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

(Received September 23, 2021; Revised October 13, 2021; Accepted October 13, 2021)

Abstract: We report highly efficient quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) with TiO₂ nanoparticles (NPs) as an alternative electron transport layer (ETL) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) as an insulating layer. TiO₂ NPs were applied as ETLs of inverted structured QLEDs and the effect of the addition of PMMA between ETL and emission layer (EML) on device characteristics was studied in detail. A thin PMMA layer supported to make the charge balance in the EML of QLEDs due to its insulating property, which limits electron injection effectively. Green QLEDs with a PMMA layer produced the maximum luminance of 112,488 cd/m² and a current efficiency of 25.92 cd/A. We expect the extended application of TiO₂ NPs as the electron transport layer in inverted structured QLEDs device in the near future.

Keywords: QLEDs, TiO₂, PMMA, ETL, Insulating layer

Colloidal quantum dots은 독특한 특성을 가진 수 나노미터 크기의 반도체 입자를 말한다. 양자점은 양자 제한 효과(quantum confinement effect)로 인해 입자의 크기에 따라 밴드 갭이 변화하여 방출 파장의 조절이 가능하게 된다 [1,2]. 또한, 양자점은 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 좁아 높은 색 순도와 색 재현성을 가지며, 넓은 흡수 파장과 높은 내부 양자효율 등의 장점을 가지고 있다. 특히 저렴한 용액 공정을 적용할 수 있기 때문에 다양한 광소자로서의 활용이 가능하다. 최근에는 양자

점 기반으로 하는 양자점 전계발광 소자(quantum dots light-emitting diodes, QLEDs)가 기존의 유기 발광 소자(organic light-emitting diode, OLEDs)를 이을 차세대 디스플레이 기술 후보로서 많은 연구가 진행되고 있다 [3].

현재 고효율을 내는 QLEDs에서는 전자 수송층(electron transport layer, ETL)으로 무기 ZnO NPs이 가장 널리 사용된다 [4]. ZnO NPs는 conduction band minimum (CBM) 준위가 발광층(emission layer, EML)의 CBM와 비슷하며 valence band maximum (VBM) 준위가 깊어 정공이 EML층을 지나 전자 수송층으로 이동하는 것을 효과적으로 제어한다. 하지만 ZnO NPs는 전자 이동도가 빠르기 때문에 EML 층에서 전하의 불균형을 초래하여 비방사성 Auger 재결합 가능성을 증가시켜 소자의 발광 특성이 떨어지는 문제가 발생한다. 또한 유기 용매에 분산 시 상온에

✉ Jiwan Kim, jiwank@kgu.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
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.

서 응집이 발생하는 상온 안정성 문제 또한 해결해야 한다.

최근 QLEDs의 ETL층으로 연구되고 있는 TiO_2 NPs는 CBM이 QDs와 유사하면서 ZnO NPs보다 전자 이동도가 낮고 화학적 안정성이 높다는 장점을 가지고 있다 [5,6]. 하지만 QLEDs에서 ETL층으로 TiO_2 NPs를 사용하는 경우 여전히 높은 전류밀도로 인해 낮은 전류효율을 가져 이에 대한 추가적인 연구가 여전히 필요하다 [7].

본 연구에서는 TiO_2 NPs 위에 절연체인 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 코팅하여 QLEDs 소자를 제작하였다. PMMA는 절연체로 EML층으로의 전자 주입 제한 효과를 통해 전류밀도를 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다. 용액공정을 통해 TiO_2 NPs 위에 PMMA를 연속적으로 적용하여 QLEDs 소자를 제작하고 향상된 발광특성을 확인하였다.

TiO_2 NPs는 isopropyl alcohol (IPA, 99.5%), titanium isopropoxide (TTIP, 95.0%), oleylamine (OLA, 70%) 및 증류수를 사용하여 합성하였다. TTIP를 IPA에 용해시킨 뒤 OLA를 첨가하여 교반한다. 그리고 TTIP 용액을 2-neck 플라스크에 넣은 후 IPA와 증류수를 섞은 용액을 넣어 준다. 그 후 100°C 에서 1시간 동안 열처리를 진행한 뒤 합성된 나노 입자를 원심 분리하였다. 분리된 나노 입자는 세척 및 잔여 불순물 제거를 위해 IPA에 용해되어 다시 한번 원심 분리하였다. 불순물이 제거된 TiO_2 NPs를 고운 분말 형태로 만든 후 소자를 제작하였다.

Inverted 구조의 QLEDs는 ITO/ TiO_2 /PMMA/QDs/CBP/ MoO_3 /Al로 제작되었다. 먼저 ITO glass를 IPA 용액과 DI water를 사용하여 각각 10분 동안 세척하고 물기를 제거하였다. 또한 기판을 친수성으로 만들어 주기 위해 UV-ozone 처리를 15분 동안 해주었다. Spin coating 방법으로 ITO glass 위에 TiO_2 를 3,000 rpm으로 60초 동안 코팅하고 100°C 에서 30분 동안 열처리하였다. PMMA는 아세톤에 분산시켜 농도와 rpm을 변수로 하여 코팅하고 70°C 에서 10분 열처리하였다. 발광층으로 사용한 Green QDs는 2,000 rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이후, CBP, MoO_3 및 Al은 thermal evaporation을 이용하여 각각 40 nm, 10 nm, 100 nm를 증착하였다. 위의 방법을 통해 제작된 QLEDs의 발광특성을 Keithley 2400 source meter와 Konica Minolta CS-2000을 사용하여 분석하였다.

Inverted 구조의 QLEDs는 정공 수송층(hole transport layer, HTL)과 EML층의 에너지 장벽이 감소하여 정공의 원활한 주입으로 전하 불균형을 줄일 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 inverted 구조의 QLEDs 소자를 제작하여 그림 1에 나타냈다. 하부전극으로는 ITO glass를 cathode로, 상부 전극으로는 Al을 anode로 사용하였다.

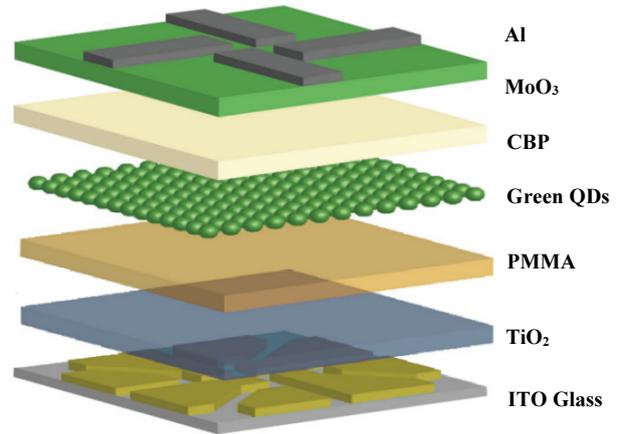


Fig. 1. A schematic of the QLEDs with TiO_2 NPs as an ETL and a PMMA as an insulating layer.

ITO glass에 주입된 전자를 발광층으로 전달해 주는 전자수송층은 TiO_2 NPs를 사용하였고, 전자의 주입을 억제하여 전류밀도를 낮추기 위한 절연층은 PMMA를 사용하였다. 발광 영역인 발광층은 green QDs를 사용하였다. TiO_2 NPs, PMMA 및 green QDs는 용액공정을 통하여 순차적으로 증착하였다.

Al에 주입된 정공을 발광층으로 전달해 주기 위한 정공 주입층(hole injection layer, HIL)은 MoO_3 를 사용하였고, 정공을 수송해 주기 위한 HTL층은 CBP를 사용하였다. MoO_3 , CBP 그리고 Al은 thermal evaporation 방법으로 증착하였다.

그림 2(a)에서 확인할 수 있듯이 ETL층과 EML층 간의 전자의 이동을 PMMA 절연층이 억제해 주는 역할을 한다. Inverted 구조의 QLEDs 소자는 TiO_2 NPs를 통해 전자가 주입되고 CBP를 통해 정공이 주입되어 EML층에서 만나 exciton을 형성하여 빛의 형태로 방출한다. 이때 PMMA 절연층을 통해 전자의 주입을 억제함에 따라 발광층에서의 전하의 균형이 이루어져 발광특성이 향상되고 또한 전류밀도를 낮추어 전류 효율을 개선할 수 있다. Peng 그룹의 연구에서 사용한 조건과 유사하기 때문에 PMMA 절연층의 두께는 약 5 nm 이하로 추정된다 [8].

전자수송층으로 TiO_2 NPs를 단일층으로 사용한 QLEDs 소자와 TiO_2 NPs 위에 PMMA가 코팅된 QLEDs 소자의 발광 파장 영역을 그림 2(b)에 나타내었다.

Parasite peak란 의도한 발광 파장 peak가 아닌 다른 minor peak를 의미하는데, 두 소자 모두 이러한 parasite peak가 발생하지 않은 것으로 보아 EML층에서 발광이 일어난 것으로 사료된다. 또한 PMMA 절연층을 삽입하여도 발광 파장 peak의 shift가 발생하지 않은 것을 확인할 수

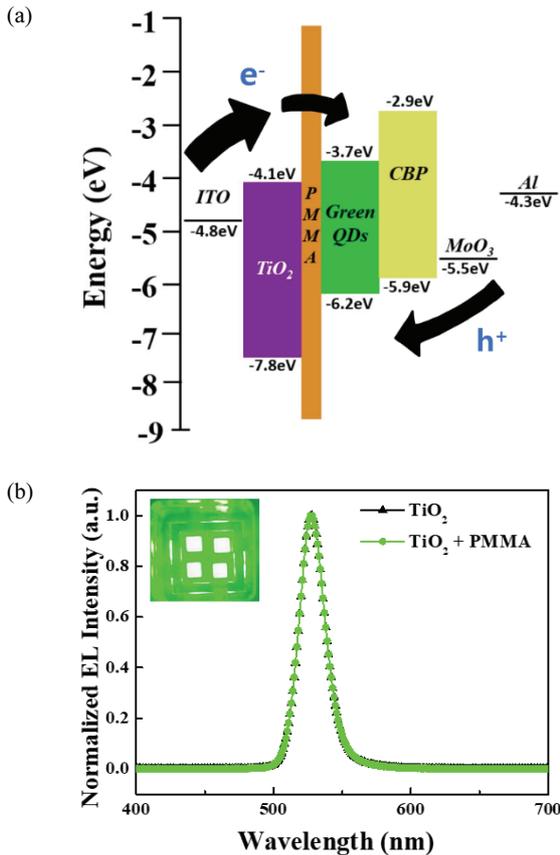


Fig. 2. (a) An energy band diagram of QLEDs using TiO₂ NPs as an ETL and a PMMA as an insulating layer and (b) normalized EL spectra of QLEDs with/without a PMMA insulating layer. The inset shows the green emission from 2.5 mm × 2.5 mm pixels.

있다. 삽입된 그림은 4개의 2.5 mm × 2.5 mm 픽셀에서 녹색 빛의 발광을 보여주는 소자 사진이다.

ETL층으로 TiO₂ NPs를 사용한 QLEDs 소자를 제작하였고 PMMA 절연층 유무에 따른 발광특성을 그림 3에 비교하였다. 그림 3(a)에서 PMMA 절연층이 있는 QLEDs 소자는 절연층이 없는 소자보다 전류 밀도가 감소하였다. 또한 최대 휘도는 63,460 cd/m²로 절연층이 없는 소자의 50,423 cd/m²보다 증가하였다. 그 결과 그림 3(b)에서 볼 수 있듯이 QLEDs 소자의 전류 효율은 PMMA 절연층이 없을 때보다 절연층이 존재할 때 13.67 cd/A에서 17.24 cd/A로 증가하였다.

앞의 실험 결과를 토대로 PMMA의 두께에 따라 전자 주입을 조절하는 효과가 있을 것으로 예상하여 농도와 spin coating 조건을 변수로 하여 실험을 진행하였다.

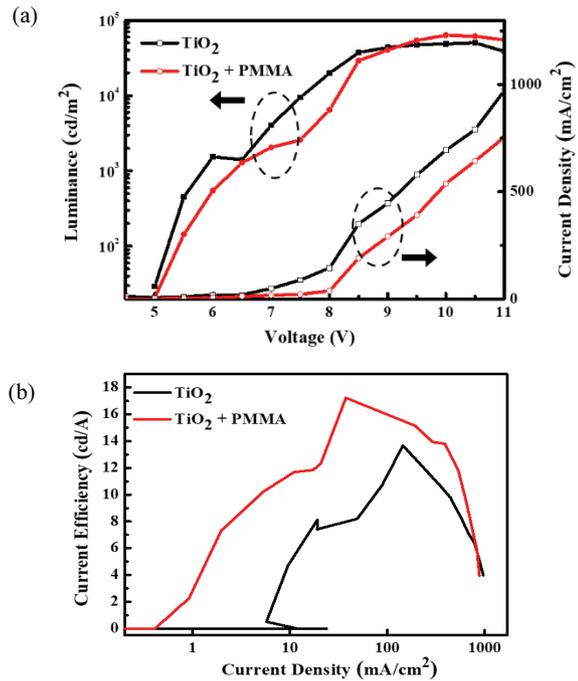


Fig. 3. Characteristics of (a) luminance-voltage-current density and (b) current efficiency with current density of the inverted QLEDs with/without a PMMA as an insulating layer.

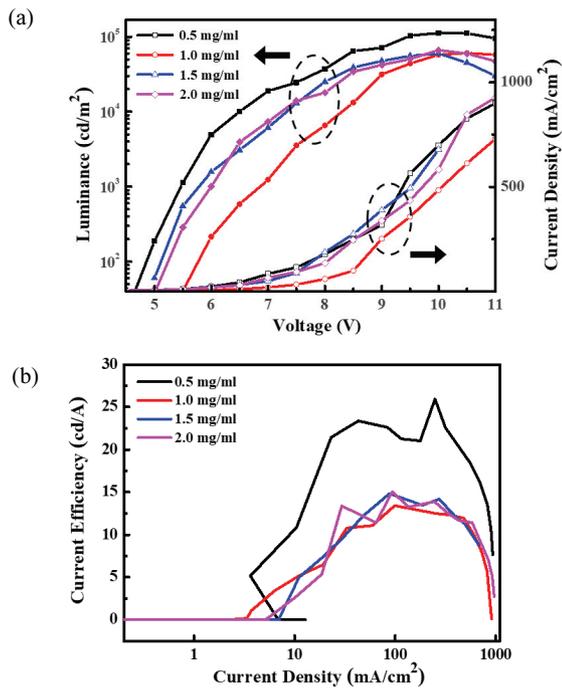


Fig. 4. Characteristics of (a) luminance-voltage-current density and (b) current efficiency with current density of the inverted QLEDs with various PMMA concentrations.

먼저 PMMA의 spin coating 조건을 4,000 rpm으로 고정한 뒤 농도를 조절하여 제작한 QLEDs의 발광특성을 그림 4에 나타냈다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 PMMA 농도가 높을 경우 전류밀도와 최고휘도가 더 낮아짐을 볼 수 있다. 그림 4의 결과처럼 0.5 mg/ml일 때 최고 휘도가 $112,488 \text{ cd/m}^2$, 전류 효율이 25.92 cd/A 로 최적의 농도 조건은 0.5 mg/ml로 확인할 수 있다.

PMMA의 농도를 0.5 mg/ml로 고정한 뒤 spin coating 조건에 따라 제작한 QLEDs의 발광특성을 그림 5에 나타냈다. 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 전류밀도는 3,000 rpm 일 때 가장 낮지만 최고 휘도 또한 $38,099 \text{ cd/m}^2$ 로 가장 낮았다. 그러므로 최적의 spin coating 조건은 4,000 rpm으로 휘도는 $112,488 \text{ cd/m}^2$, 전류 효율은 25.92 cd/A 로 확인할 수 있다. 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 PMMA 절연층의 두께가 두꺼워지면서 전자의 주입을 너무 억제하여 오히려 전류 효율이 낮아진다. 이에 따라 PMMA 농도가 높아질수록 오히려 전자의 주입이 너무 억제되어 QLEDs 소자의 발광 특성을 떨어뜨리고 4,000 rpm 이상의 spin coating의 조건은 두께가 얇아져 절연체의 역할을 수행하지 못하는 것으로 사료된다.

본 연구에서는 inverted 구조의 QLEDs에서 ETL층으로 TiO_2 NPs, 절연층으로 PMMA를 사용하여 소자를 제작하였다. TiO_2 NPs를 단일 ETL층으로 사용한 QLEDs 소자는 최고 휘도 $50,423 \text{ cd/m}^2$, 전류 효율은 13.67 cd/A 를 나타냈다. PMMA가 절연층의 역할을 하기 위해서는 농도와 spin coating 조건의 최적화가 필요하였다. 0.5 mg/ml부터 2.0 mg/ml까지 PMMA의 농도를 조절하여 실험하였고 또한, 3,000 rpm부터 6,000 rpm까지 PMMA의 spin coating 조건을 조절하며 실험하였다. PMMA의 농도와 spin coating 조건은 각 0.5 mg/ml, 4,000 rpm이 최적의 조건으로 최고 휘도는 $112,488 \text{ cd/m}^2$ 이고, 전류 효율은 25.92 cd/A 로 확인하였다. PMMA 절연층을 추가함에 따라 전자의 주입을 억제할 수 있어 전류 효율이 높아지고, 전하 불균형 또한 해소하여 최고 휘도가 증가한 것으로 사료된다.

결과적으로 PMMA 절연층을 삽입하여 QLEDs 소자의 높은 전류밀도를 완화시킴으로써 더 높은 효율을 달성하였고, 향후 전자 수송층의 새로운 대체 물질로서 TiO_2 NPs의 가능성을 제시하였다.

ORCID

Iwan Kim

<https://orcid.org/0000-0002-1727-5786>

감사의 글

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2021R1F1A1061248).

REFERENCES

- [1] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulović, *Nature*, **420**, 800 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature01217>]
- [2] H. Zhang, Q. Su, and S. Chen, *Nat. Commun.*, **11**, 2826 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16659-x>]
- [3] J. H. Im and Y. H. Choe, *Inf. Disp.*, **20**, 5 (2019). [DOI: <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201926838276291.page>]
- [4] B. H. Kang, J. S. Kim, J. S. Lee, S. W. Lee, G. Sai-Anand, H. M. Jeong, S. H. Lee, D. H. Kwon, and S. W. Kang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 7416 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10542>]
- [5] W. Han and H. H. Park, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **26**, 23 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.6117/kmepps.2019.26.1.0023>]
- [6] K. S. Cho, E. K. Lee, W. J. Joo, E. Jang, T. H. Kim, S. J. Lee, S. J.

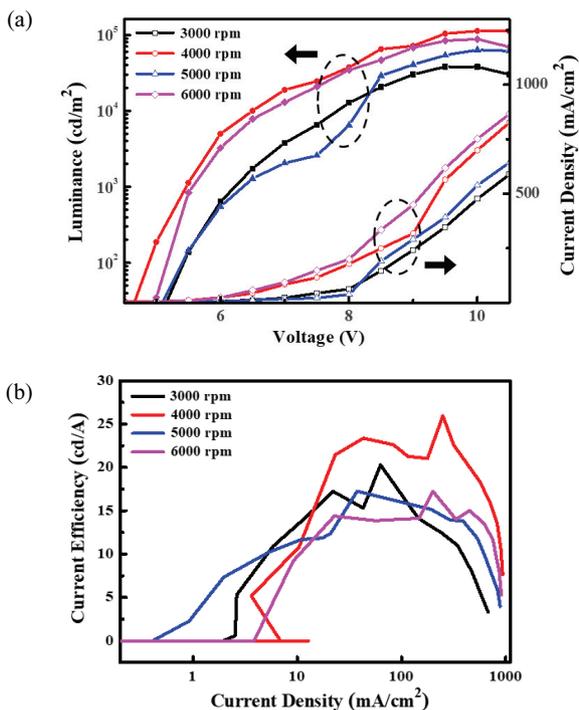


Fig. 5. Characteristics of (a) luminance-voltage-current density and (b) current efficiency with current density of the inverted QLEDs with various PMMA spin coating conditions.

- Kwon, J. Y. Han, B. K. Kim, B. L. Choi, and J. M. Kim, *Nat. Photonics*, **3**, 341 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2009.92>]
- [7] M. Kim, C. Yoon, and J. Kim, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **26**, 71 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.6117/kneps.2019.26.3.071>]
- [8] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, and X. Peng, *Nature*, **515**, 96 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13829>]