

QLEDs 효율 및 안정성 향상을 위한 전하 수송 소재 개발 동향

김예진^{1,2} · 박수진^{1,2} · 이동구^{3†} · 이원호^{1,2†}

¹금오공과대학교 고분자공학과

²금오공과대학교 에너지공학융합전공

³경상국립대학교 반도체공학과

(2022년 02월 22일 접수, 2022년 04월 04일 수정, 2022년 04월 13일 채택)

Research Trend in the Development of Charge Transport Materials to Improve the Efficiency and Stability of QLEDs

Yejin Gim^{1,2}, Sujin Park^{1,2}, Donggu Lee^{3†}, Wonho Lee^{1,2†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Republic of Korea

²Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Republic of Korea

³Department of Semiconductor Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam 52828, Republic of Korea

(Received February 22, 2022; Revised April 04, 2022; Accepted April 13, 2022)

요약: 양자점은 수 나노미터 크기의 반도체 나노입자로 우수한 발광 특성 및 색순도, 간단한 밴드 갭 조절의 장점 때문에 이를 발광원으로 사용한 양자점 디스플레이가 차세대 디스플레이로 주목받고 있다. 하지만 전하 주입 불균형 문제로 인해서 소자의 효율 및 안정성에 큰 문제가 발생하고 이를 해결하기 위한 많은 연구가 진행되었다. 본 논문에서는 전자 및 정공 수송층에 중간층을 삽입하여 양자점 디스플레이의 발광과 수명 특성을 향상시킨 연구와 정공 수송층의 구조 변화를 통해서 정공 수송 능력을 향상시킨 연구들에 대해서 소개하고자 한다.

Abstract: Colloidal quantum dots (QDs) have gained attention for applications in quantum dot light emitting diodes (QLEDs) due to their high photoluminescence quantum yield, narrow emission spectra, and tunable bandgap. Nevertheless, non-radiative recombination induced by electron and hole imbalance deteriorates the device efficiency and stability. To overcome the problem, researchers have been trying to enhance hole transport properties of hole transporting layers (HTL) and/or slow down the electron injection in electron transport layer (ETL). Here, we summarize two approaches: i) development of interfacial materials between QD and ETL (or HTL); ii) engineering of HTL by blending or multi-layer approaches.

Keywords: Quantum dots, Quantum dot light emitting diodes (QLED), Interfacial materials, Charge transport, Electron transport layer, Hole transport layer

† Corresponding author: Wonho Lee (1holee@kumoh.ac.kr)
Donggu Lee (dglee@gnu.ac.kr)

1. 서론

QLED (Quantum dot light emitting diodes)는 발광원으로 양자점을 사용한 디스플레이를 말하며 OLED (Organic light emitting diodes)와 함께 차세대 디스플레이로 주목받고 있다. 양자점은 수 나노미터 크기의 반도체 나노입자로, 양자구속효과(Quantum confinement effect)를 이용하여 입자의 크기 조절만으로 색상 조절이 가능하며 색순도가 높고 유기물보다 안정하다는 장점이 있다. 하지만 현재 효율, 안정성, 공정의 문제로 양자점의 광발광(Photoluminescence, PL)을 이용한 디스플레이가 상용화된 상태이다. PL 기반의 QLED는 청색 백라이트를 양자점이 흡수하여 발광하는 성질을 이용하는 것으로, 궁극적으로는 양자점에 직접 전하를 주입하여 빛을 발광시키는 전계발광(Electroluminescence, EL) 방식의 QLED 연구 개발이 필수적이다.

1994년 Alivisatos 연구팀이 처음으로 CdSe 양자점 기반의 전계발광 소자를 구현하였고[1], 이를 시작으로 다양한 양자점 및 소자 구조 개선 연구가 진행되었다 [2-4]. 특히, 2011년 Holloway 연구팀은 유기물 정공 수송층(hole transport layer, HTL)과 산화아연(ZnO) 나노입자를 전자 수송층(electron transport layer, ETL)으로 사용하여 높은 효율을 갖는 QLED를 발표하였다[5]. 그 후 유기물 HTL/무기물 ETL을 사용한 하이브리드 타입의 QLED가 이상적인 소자 구조로 여겨지며 많은 연구가 이루어졌다. 하지만 전하 주입 불균형 문제가 여전히 해결되지 못한 상태로 남아있다.

QLED를 구동하는 방식은 두 가지로 나뉜다. PL의 경우 외부로부터 빛의 형태로 에너지가 주입되어 발광하는 방법이며, EL의 경우 양 전극에서 전자와 정공의 형태로 전기적 에너지가 주입되어 양자점 층에서 엑시톤이 재결합하며 발광하는 방법이다(Fig. 1a). 여기서 EL 타입의 경우 전하 주입 불균형의 문제로 인해 효율 및 안정성이 저하되는 문제가 나타난다. 전하 주입 불균형의 주된 원인으로는, 유기물 HTL의 Highest occupied molecular orbital (HOMO) 준위와 양자점 원자

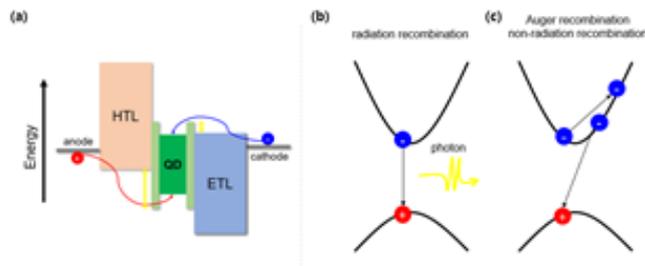


Figure 1. (a) An illustration of EL-QLEDs mechanism, (b) radiation recombination, and (c) Auger recombination.

가피(Valence band, VB) 준위가 이루는 에너지 장벽의 크기가 무기물 ETL의 Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 준위와 양자점 전도띠(Conduction band, CB) 준위의 에너지 장벽의 크기보다 크게 형성되어 정공 주입이 전자 주입에 비해 힘들다는 점이다. 추가로 무기물의 전하 수송 능력이 유기물보다 훨씬 뛰어나므로 전자가 정공에 비해 훨씬 과주입 되는 현상이 존재한다. 그 결과 과주입된 전자 때문에 오제재결합(Auger recombination)에 의한 비발광 재결합 현상이 일어나게 된다(Fig. 1b-c). 그러므로 HTL과 ETL의 전하 주입 균형을 맞추는 것이 중요하고, 이를 위해서 최근 진행된 다양한 연구를 소개하고자 한다.

2. 중간층 삽입에 의한 QLED 발광 및 수명 특성 향상

일반적으로 ETL의 전자 이동도가 HTL의 정공 이동도보다 빠르다. 그러므로 양자점에서의 전하 주입 균형을 맞추기 위해서 ETL로부터 양자점에서의 전자 수송 능력을 낮추거나 HTL로부터 양자점에서의 정공 수송 능력을 향상시키는 연구가 진행되었다. 이에 대한 연구를 크게 고분자 절연층과 금속 산화물로 나누어 소개하고자 한다.

2.1. 절연성 고분자

무기 ETL과 양자점 사이에 절연성 고분자 중간층을 삽입하면 고분자층의 높은 밴드갭으로 인해 전자의 과

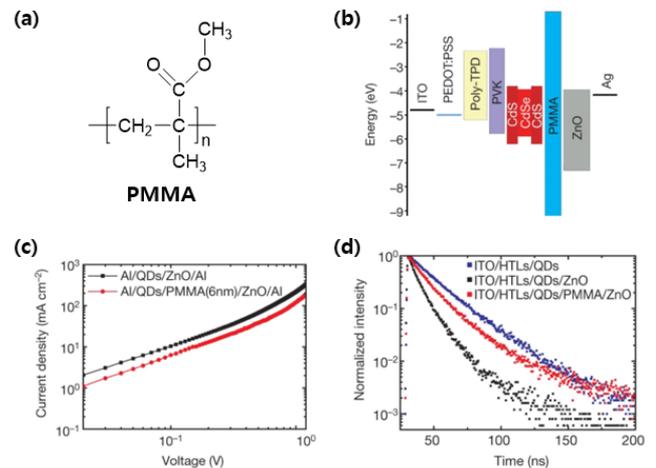


Figure 2. (a) Structure of PMMA. (b) energy band diagram of device. (c) Current density-voltage curves for the electron-only devices and (d) Time-resolved photoluminescence (TRPL) decay for the quantum dot films with different layers. Copyright 2014, Nature.

주입 문제를 해결할 수 있다. 이러한 고분자 삽입층은 용액 공정으로 이루어지므로 공정 비용 측면에서 큰 장점이 있다. 고분자 절연층을 삽입한 가장 대표적인 연구로, 2014년 Peng 연구팀은 ZnO ETL과 양자점 사이에 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 고분자를 도입한 연구를 보고했다(Fig. 2) [6]. PMMA의 두께가 6 nm일 때 최적화되었고 최대 외부양자효율(External quantum efficiency, EQE) 20.5%를 보였으며 이는 PMMA로 인해 ZnO ETL에서 양자점으로의 전자 주입 속도가 늦춰지면서 전하 주입 균형이 맞았기 때문이라 발표하였다. 휘도 100 cd/m²에서 100,000시간 이상의 수명을 예상할 수 있으므로 안정성이 매우 뛰어난 것을 알 수 있다. 하지만 PMMA의 두께가 6 nm 이상으로 두꺼워지면 절연 특성이 강하게 나타나 소자 전체 효율이 떨어지는 결과를 보였다. 따라서 절연 고분자의 최적 두께를 찾는 것이 중요함을 알 수 있다. 2017년 광정훈 교수 연구팀에서는 6 nm 두께의 poly(4-vinylpyridine) (PVPy)를 양자점과 ZnO ETL의 중간층으로 사용한 연구를 발표했다[7]. 다양한 분석을 통해 PVPy 중간층은 누설 전류를 막아주고 PVPy의 N 원자 비공유 전자쌍 때문에 ETL인 ZnO 표면의 에너지 레벨을 변화시켜주는 역할을 한다는 것을 밝혀냈다. 한편, PVPy와 달리 비공유 전자쌍을 갖지 않는 polystyrene (PS)를 도입한 경우에는 소자의 성능에 절연 특성만 보이면서 효율 향상이 이루어지지 않았다. 그러므로 모든 절연 고분자가 중간층으로 도입되었을 때 QLEDs 소자의 효율 향상에 도움이 되는 것은 아님을 알 수 있다.

2017년 채희엽 교수 연구팀에서는 poly[N, N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine] (poly-TPD) HTL과 양자점 사이의 중간층으로 polyethylenimine ethoxylate (PEIE)를 도입한 연구를 보고하였다(Fig. 3a-c) [8]. PEIE는 지방족 아민 그룹을 포함하고 있어 양자점 발광층과 표면 쌍극자를 형성, 양자점 발광층의 에너지 레벨을 약 0.6 eV 향상시키는 것을 관찰하였다. 그 결과 정공 주입 효율이 향상되어 전하 균형 문제가 개선되었다. 또한 PEIE는 전 과정 용액공정을 하여도 QD 발광층의 손상을 막아주는 강한 물리적 장벽 역할도 할 수 있다. PEIE를 도입한 연구에서도 두께가 중요하며, 최적화된 소자의 경우 15.5 nm로 EQE 15.6%를 달성할 수 있었다. 이와 유사하게 PEIE 대신 polyethylenimine (PEI)를 도입한 연구가 2020년 Wang 연구팀에 의해서 보고되었다(Fig. 3d-f) [9]. PEI도 PEIE와 마찬가지로 지방족 아민 그룹을 지니지만 반복 단위당 더 많은 아민 그룹이 존재하여 더 효율적인 표면 쌍극자 층을 형성할 수 있다. 5 nm의 PEI 중간층은 HTL인 polyvinylcarbazole (PVK)와 양자점 발광층 사이에 도입하게 되면 정공 주입 장벽이 감소될 뿐만 아니라 PEI의 아민 그룹이 QD의 표면 결함을 줄여 켄칭을 억제하는 현상을 관찰하였고, 그 결과 EQE 20.6%와 수명 8,253시간(휘도 100 cd/m²)을 예상할 수 있었다.

2021년 배완기 교수 연구팀에서는 산화니켈(NiO) HTL과 양자점에 분자 쌍극자를 사용하여 효율을 높인 연구를 발표했다[10]. 반대 극성을 가진 두 분자 쌍극자가 NiO와 양자점 각 표면에 부착되어 에너지 레벨을 변화시켜 균형 잡힌 전하 주입이 이루어져 소자 성능이 향상되었다.

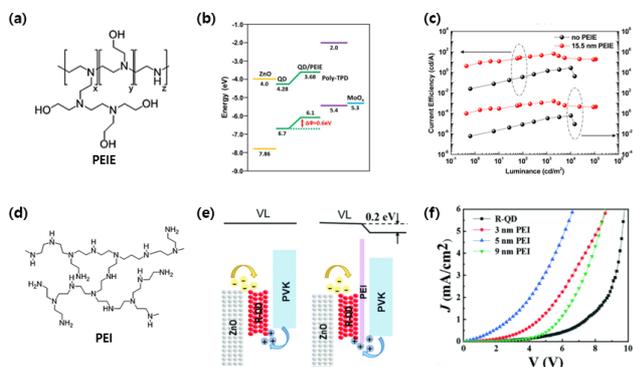


Figure 3. (a) Chemical structure of PEIE. (b) Proposed energy band diagram of inverted multilayered QLED showing a VBM upshift of QDs by 0.6 eV when 15.5 nm PEIE was applied and (c) current efficiency-EQE-luminance characteristics of those two devices. Copyright 2017, ACS Publications. (d) Chemical structure of PEI. (e) Schematic illustration of the energy graph and (f) current density- voltage curve of red QLED. Copyright 2020, Royal Society of Chemistry.

2.2. 금속 산화물(Metal Oxides)

절연성 고분자를 중간층으로 삽입하는 연구는 간단 하면서 효율적인 방법이지만 두께에 민감하기 때문에 일정 조건 이상 두꺼워지게 되면 절연 특성이 강하게 나타나 소자의 효율이 감소하는 문제점이 있다. 특히 두께가 10 nm 이내의 얇은 조건에서 최적화되므로 소자 재현성에 있어서 어려움이 생길 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 전도성을 갖는 금속 산화물을 중간층으로 이용한 연구가 진행되었다. 이는 절연 고분자를 이용할 때보다 두꺼운 두께로 제작해도 효율이 향상되는 결과를 보였다. 2019년 Jin 연구팀은 중간층으로 10 nm의 금속 킬레이트인 지르코늄 아세틸아세토네이트(Zr(acac)₄)를 사용한 것과 절연성 고분자인 PEIE를 사용한 것을 비교하여 중간층의 특성이 소자 성능에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구를 발표했다(Fig. 4) [11]. 낮은 일함수를 지니는 (Zr(acac)₄)를 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O ETL과 양자점의 중간층으로 도입하면 전자 주입은 원활하게

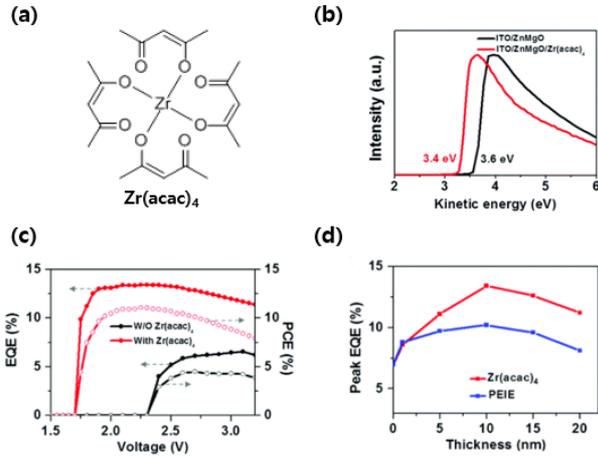


Figure 4. (a) Chemical structure of zirconium acetylacetonate ($Zr(acac)_4$). (b) UPS of ITO/ $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ and ITO/ $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/Zr(acac)_4$, showing the normalized secondary electron cutoff. (c) EQE and power conversion efficiency (PCE) versus voltage characteristics of the devices with the best efficiency and (d) comparison of $Zr(acac)_4$ and PEIE as interlayers for maximum EQEs with different thicknesses. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry.

하면서 ETL/양자점 계면에서의 엑시톤 쿨링을 억제하는 것이 밝혀졌다. 흥미롭게도 중간층으로 ($Zr(acac)_4$)를 사용한 것이 PEIE를 사용한 것보다 동일한 두께에서 더 우수한 성능을 보였다. 이는 중간층으로 전도성

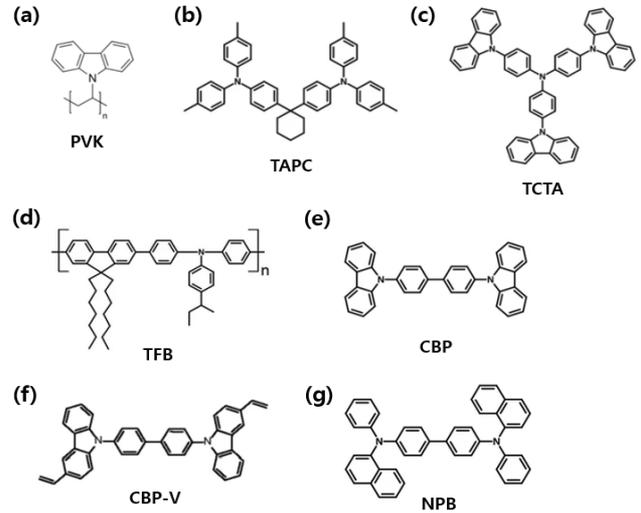


Figure 5. Chemical structures of HTL materials.

을 지니는 재료를 사용하면 절연 고분자를 사용하는 것보다 두께에 덜 민감하다는 것을 의미한다.

2019년 채희엽 교수 연구팀에서는 ZnO ETL과 양자점 사이에 atomic layer deposition (ALD) 공정을 통해 1.0 nm 두께의 Al_2O_3 중간층을 도입한 연구가 보고되었다[12]. ALD 공정은 원자 단위의 정밀한 두께 제어가 가능하며 산소와 수분에 약한 유기물을 사용하는 것보다 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다. Al_2O_3 중간층을 도입하지 않았을 때 수명 42시간에서 도입했을

Table 1. Device performances discussed in section 2

| | Device structure | QDs | V_{on} (V) | L_{max} (cd/m^2) | CE_{max} (cd/A) | PE_{max} (lm/W) | EQE_{max} (%) | Lifetime (h) (initial L @ 100 cd/m^2) | Ref. |
|--------------------|--|------------------------|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|--|------|
| Insulating Polymer | ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK/QDs/PMMA/ZnO/Ag | Red CdSe/CdS | 1.7 | 42,000 | - | - | 20.5 | >100,000 | 6 |
| | ITO/ZnO/PVPy/QDs/CBP/MoO ₃ /Al | Red CdSe/ZnCdS | 2.8 | >10,000 | 3.5 | >3 | - | - | 7 |
| | ITO/ZnO/QDs/PEIE/poly-TPD/MoO ₃ /Al | Green CdSe@ZnS/ZnS | 3.1 | 110,205 | 65.3 | 29.3 | 15.6 | - | 8 |
| | ITO/ZnO/QDs/PEI/PVK/PEDOT:PSS/Al | RGB CdSe/ZnS | 3.4 | 50,600 | 28.1 | - | 20.6 | 8,253 | 9 |
| | ITO/NiO/PF-BT/QDs-DMA-T/Zn _{0.85} Mg _{0.15} O/Al | Red CdSe/CdZnSe/ZnS | 2.6 | 77,200 | - | - | 6.5 | - | 10 |
| Metal Oxide | ITO/ $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/Zr(acac)_4$ /QDs/Spiro-NPB /HATCN/Al | Red CdSe/CdZnS | 1.8 | 10,800 | - | - | 13.4 | - | 11 |
| | ITO/ZnO/ Al_2O_3 /QDs/poly-TPD/MoO _x /Al | Green CdSe@ZnS/ZnS | <3.5 | 75,100 | 51.2 | - | 12.2 | 260 | 12 |
| | ITO/WO ₃ /PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnO/Al | Red CdSe/CdS/ZnS | - | 41,010 | 18.8 | 22.7 | 12.47 | 12,551 | 13 |

때 260시간으로 약 6배 향상된 결과를 얻었다. Al₂O₃ 중간층은 ZnO ETL에서 양자점으로서의 전자 차단 역할을 해 ZnO 나노입자에 의해 유도되는 오제재결합을 억제하여 소자의 누설 전류와 비발광 재결합을 줄였다.

2018년 Du 연구팀은 텅스텐 옥사이드(WO₃)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)의 구조를 지니는 무기물/유기물 이중층 정공 주입층(hole injection layer, HIL)을 사용한 연구를 발표했다[13]. WO₃는 용액공정으로 간단하게 박막을 형성할 수 있으며 PEDOT:PSS와의 에너지레벨이 계단식으로 형성되어 정공 주입이 원활하게 이루어진다. 또한 표면 거칠기와 누설 전류가 줄어들었기 때문에 작동 수명이 휘도 100 cd/m²에서 12,551시간을 예측할 수 있었고 효율 또한 증가했다.

3. HTL 층의 정공 수송 능력 향상

소자의 효율을 높이기 위해 ETL과 양자점 사이에 절연층을 사용하는 방법은 소자의 저항이 증가해 구동 전압이 커진다는 단점이 존재한다[14]. 따라서 ETL의 전자 주입 능력은 유지하면서 정공 주입 효율을 높이는 것이 이상적이다. 주로 사용되는 유기 반도체 기반의 HTL은 HIL 또는 양자점과의 HOMO 레벨 균형이 맞지 않거나 정공 이동도가 낮아서 효과적인 정공 주입이 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존 HTL 물질들의 구조를 blend하거나 다층구조 등을 도입하는 방법으로 정공 주입 능력을 높이는 연구가 진행되고 있다. 널리 사용되는 HTL의 구조를 Fig. 5에 요약하였다.

3.1. Blend HTL

이상적인 HTL은 양자점으로서의 정공 주입에 적절한 HOMO레벨을 지니면서 높은 정공 이동도를 지녀야 한다. 단일 물질로는 두 가지 특성을 동시에 구현하기 어려우므로, 정공 이동도가 느리지만 깊은 HOMO 레벨을 가진 물질(양자점의 VB와 에너지 준위가 유사한)과 얕은 HOMO 레벨을 지니지만 정공 이동도가 빠른 두 물질을 blend함으로써 정공 수송 능력을 높이려는 연구가 진행되고 있다.

2013년 채희엽 교수 연구팀은 HTL에 주로 사용되는 고분자인 poly(9-vinylcarbazole) (PVK), poly-TPD에 저분자 물질인 N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD), tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl) amine (TCTA), 4,4'-bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl (CBP)를 각각 blend해 정공 수송 능력을 향상시킨 HTL 구조에 대한 연구를 보고했다(Fig. 6) [15]. 각 blend HTL의 소자 성능 비교 실험을 진행했고, 그 결과 PVK와 TCTA를 blend한 HTL이 가장 우수한 정공 수송 능력을 보였다. PVK는 poly-TPD (~ -5.6 eV)에 비해 깊은 HOMO 레벨(~ -5.8 eV)을 가져 양자점으로서의 원활한 정공 주입이 이뤄질 수 있지만, 정공 이동도(2.5 × 10⁻⁶ cm²/V · s)가 낮은 단점이 존재한다. 따라서 정공 이동도가 빠른 저분자 물질을 blend해주어 정공 수송 능력을 향상시켰고, PVK 대비 TCTA를 20 wt% blend했을 때 약 1.3배 향상된 14 cd/A의 효율이 보고되었다. 이와 유사하게 2017년 Chen 연구팀은 PVK에 4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzamine] (TAPC)을 3 : 1 비율로 blend한 HTL구조를 보고

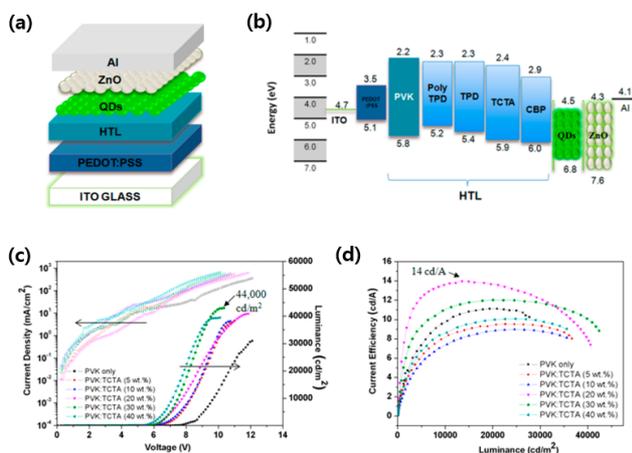


Figure 6. (a) Device schematic of QLED and (b) energy diagram of different HTL materials. (c) Current density-voltage-luminance (J-V-L) characteristics and (d) current efficiency characteristics. Copyright 2013, ACS Publications.

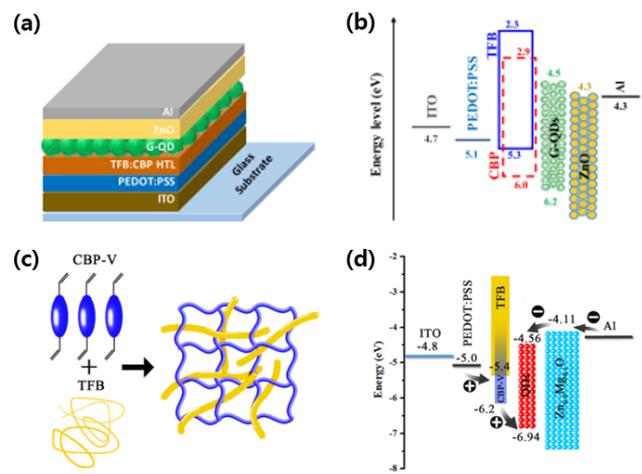


Figure 7. (a) Device schematic of QLED. (b) Energy diagram of QLED. Copyright 2020, IEEE. (c) Schematic of the cross-linking process of the blended HTL and (d) Energy diagram of QLED. Copyright 2020, ACS Publications.

했다[16]. TAPC는 TCTA보다 낮은 유리전이온도(T_g)를 가져 필름 표면 특성이 좋지 않은 단점이 있지만, TCTA보다 빠른 정공 이동도를 가져($1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) 이전 연구에 비해 향상된 26.2 cd/A의 효율을 보고했다.

2020년 Lei 연구팀은 효과적인 정공 주입을 위해 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)과 poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))] (TFB)을 blend해 HTL에 적용한 연구를 보고했다(Fig. 7a-b) [17]. 정공 이동도는 높지만 얇은 HOMO 레벨($\sim -5.4 \text{ eV}$)을 가지는 TFB에 깊은 HOMO 레벨($\sim -6.0 \text{ eV}$)을 가지는 CBP를 blend해주어 이상적인 HTL을 구현하였다. 또한, CBP 단독 사용 시 HIL로 사용되는 PEDOT:PSS 위에서 분자들이 과응집되어 불균일한 표면 특성을 보이게 되는데, TFB를 blend함에 따라 필름의 표면 특성이 향상되었다. 이를 통해 TFB를 단독으로 사용한 소자에 비해 CBP : TFB = 1 : 4 비율로 blend했을 때 21.6 cd/A로 1.3배 향상된 효율을 보고하였다. 2020년 Su 연구팀은 적층 과정에서 생길 수 있는 필름 손상 문제를 최소화하기 위해 열 가교 가능한 물질인 4,4'-bis(3-vinyl-9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (CBP-V)를 HTL로 도입했고, 정공 이동도가 높은 TFB를 blend해 높은 정공 수송 능력을 갖는 HTL을 보고했다(Fig. 7c-d) [18]. 추가적으로 거친 표면 특성을 가지는 CBP-V에 부드러운 표면 특성을 가지는 TFB를 blend하면서 HTL의 표면 특성이 향상되었다. 이를 통

해 22.3%의 매우 높은 EQE 값을 보고하였다.

3.2. 다층 구조 HTL (multi-layer HTL)

서로 다른 HOMO 레벨을 가지는 물질을 적층하여 계단 형태의 에너지 레벨을 형성하는 다층구조 HTL에 대한 연구가 blend HTL과 함께 다방면으로 연구가 진행되고 있다. Blend HTL 방법에 비해서 체계적인 정공 수송 특성 제어가 가능하지만 용액 공정 시 상부층을 형성하는 과정에서 사용되는 유기 용매에 의해 하부층이 손상될 수 있다는 어려움이 존재한다. 2018년 Wang 연구팀은 효율적인 정공 이동을 위해 서로 다른 HOMO 레벨을 가진 두 물질을 적층한 double layer HTL에 대한 연구를 보고했다[19]. 해당 구조에 사용된 물질은 TFB와 PVK로 두 물질의 HOMO 레벨이 계단형을 형성하면서 원활한 정공의 주입이 이뤄진다. 이를 통해 12.7%의 향상된 EQE를 보였으며, 문턱 전압 또한 단일 HTL을 사용할 때보다 감소된 모습을 보였다. 이와 유사하게 2021년 Xu 연구팀에 의해서도 TFB와 PVK를 사용한 double layer HTL에 대한 연구가 보고되었다[20]. 상부층 적층 시 발생하는 하부층 손상 문제를 해결하기 위해서 TFB가 용해되지 않으면서 PVK만 용해 가능한 orthogonal solvent DMF를 사용해 효율을 향상시켰다. 이를 통해 TFB, PVK 단일 HTL을 사용한 소자에 비해 각각 3배, 8배 향상된 EQE 13.7%를 보고하였다.

2020년 Aziz 연구팀은 HOMO 레벨이 다른 세 물질을 적층한 multi-layer HTL에 대한 연구를 보고했다(Fig. 8) [21]. 이 때 사용된 물질은 CBP, TCTA, N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (NBP)으로, 세 물질의 HOMO 레벨이 계단형을 형성하여 원활한 정공 주입이 이루어지고 기존 대비 18% 향상된 효율을 보고했다. 추가적으로 정공이 양자점과 HTL 사이에 축적되지 않고 각 HTL 간 계면으로 분산되면서 degradation을 줄임으로써 안정성이 향상되어 소자의 수명이 크게 향상되었다.

2020년 이동구 교수 연구팀에서는 유기HTL에 산화물 반도체인 MoO_3 를 중간층으로 삽입하여 유기 HTL/ MoO_3 /유기HTL의 multi-layer HTL 구조를 발표했다[22]. 단일 구조 HTL에 얇은 MoO_3 를 삽입해주어 정공의 전도도를 향상시켰으며, 이를 소자에 적용하여 전력 효율을 향상시켰다. 전력 효율과 전기적 안정성 향상으로 소자의 작동 수명이 크게 향상되었다.

2019년 배완기 교수 연구팀은 MoO_3 와 유기 HTL 사이에 얇은 fullerene (C_{60}) 중간층을 삽입한 구조를 보고했다[23]. 삽입된 C_{60} 중간층은 MoO_3 와 HTL 사이의 에너지 장벽을 줄이고, 터널링 장벽의 역할을 통해 누설되는 정공의 양을 줄여 소자의 효율을 향상시켰다. 추가적으로 MoO_3 와 HTL 사이의 계면 저항을 줄임

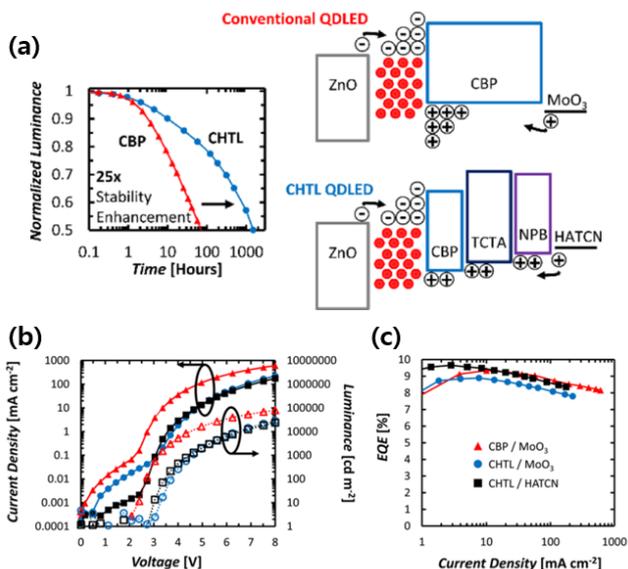


Figure 8. (a) Comparison of single and multi-layer HTL QLEDs for charge accumulation and device stability. (b) J-V-L characteristics and (c) EQE characteristics. Copyright 2020, ACS Publications.

로써 소자의 작동 안정성 또한 크게 향상되었다.

4. 결론

본 논문에서는 전자와 정공의 주입 속도를 조절하여 전하 균형을 맞추고자 한 연구들을 소개하였다. 첫 번째로 고분자 절연체 및 금속 산화물을 중간층으로 도입하는 방법을 살펴보고, 두 번째로는 유기 반도체로 이루어진 HTL의 정공 수송 능력을 향상시키는 방법에 대해서 소개하였다. 중간층을 삽입하는 연구는 주로 ETL의 전자 수송 능력을 감소시켜서 전자/정공 주입 균형을 맞추는 방향으로 이루어졌다. 하지만, 삽입층의 미세 두께 조절이 필수적이고 절연 특성에 의해서 구동 전압이 높아질 수 있는 단점이 존재하므로 이에 대한 개선 연구가 필요하다. 다음으로 유기 HTL의 경우에는 깊은 HOMO 레벨과 높은 정공 이동도를 가지는 것이 중요한데, 이를 위해서 blend HTL 및 다층 HTL 연구가 진행되었다. 두 연구 모두 깊은 HOMO 레벨을 지니는 물질과 높은 정공 이동도를 지니는 물질

을 선택하여 단일층으로 blend하거나 다층으로 쌓는 방법을 사용하였다. 이상적으로는 다층 구조의 HTL을 사용하여 정공 효율을 극대화시키는 것이 가능하지만, 용액 공정 시 하부층 손상이라는 문제점이 큰 걸림돌이 된다. 본 논문에서는 소개되지 않았지만, 유기 반도체의 분자 구조를 새롭게 디자인하여 용매 저항성이 높은 HTL을 개발하거나 가교를 하는 방법으로 공정 문제의 해결 가능성이 있다. EL 타입의 QLED가 상용화되기에는 아직 효율 및 안정성의 문제가 남아있으며, 특히 현재까지 진행된 우수한 연구들을 대면적 용액공정/양산화 과정에 어떻게 적용시킬지에 대한 연구가 집중적으로 진행되어야 한다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 대학 학술연구비로 지원되었음(2021년).

Table 2. Device performances discussed in section 3

| | Device structure | QDs | V _{on} (V) | L _{max} (cd/m ²) | CE _{max} (cd/A) | PE _{max} (lm/W) | EQE _{max} (%) | Lifetime (h) (initial L @ 100 cd/m ²) | μ _{hole} of HTLs (cm ² /V · s) | Ref. |
|-----------------|---|---|---------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|---|---|------|
| Blend HTL | ITO/PEDOT:PSS/PVK: TCTA/ QDs/ZnO NPs/Al | Green CdSe/ZnS | 5.5 | 40,900 | 14 | - | - | - | PVK 2.5 x 10 ⁻⁶ , TCTA 2.0 x 10 ⁻⁵ | 15 |
| | ITO/PEDOT:PSS/PVK: TAPC/QDs /ZnO NPs/Al | Green CdSe/ZnS | 3.3 | - | 26.2 | 19.2 | 6.2 | 4,000 | PVK 2.5 x 10 ⁻⁶ , TAPC 1.0 x 10 ⁻² | 16 |
| | ITO/PEDOT:PSS/TFB: CBP/ QDs/ZnO/Al | Green CdSeS@ZnS | - | 90,159 | 21.6 | 12.3 | - | - | CBP 1.0 x 10 ⁻³ , TFB 1.0 x 10 ⁻² | 17 |
| | ITO/PEDOT:PSS/TFB: CBP-V/QDs/Zn _{0.9} Mg _{0.1} O /Al | Red CdZnS/ZnS | 2.2 | - | 32.8 | 36.8 | 22.3 | - | CBP-V, TFB 1.0 x 10 ⁻² | 18 |
| Multi-layer HTL | ITO/PMAH/TFB/PVK/ red QDs/ZnO NPs/Al | Red CdSe/ZnS | 2.7 | 98,000 | 22.1 | - | 12.7 | - | PVK 2.5 x 10 ⁻⁶ , TFB 1.0 x 10 ⁻² | 19 |
| | ITO/PEDOT:PSS/TFB/ PVK/ QDs/ZnMgO/Al | Blue CdZnSeS/ZnS | 2.46 | 13,944 | 8.64 | - | 13.7 | - | PVK 2.5 x 10 ⁻⁶ , TFB 1.0 x 10 ⁻² | 20 |
| | ITO/ZnO/QDs/CBP/ TCTA/NPB/HATCN/Al | Red CdSe/ZnS | - | - | - | - | 11.1 | 864,000 | CBP 1.0 x 10 ⁻³ , TCTA 2.0 x 10 ⁻⁵ , NPB 6.0 x 10 ⁻⁴ | 21 |
| | ITO/Al-doped nO/PVPy/ QDs/TCTA/MoO ₃ /TCTA /MoO ₃ /Ag | Red CdSe/CdZnSe/ ZnSeS | - | 91,628 | 18.6 | 10.19 | 9.66 | - | TCTA 2.0 x 10 ⁻⁵ | 22 |
| | ITO/ZnO NPs/QDs/CBP/C ₆₀ /MoO _x /Al | Red CdSe /Zn _x Cd _{1-x} S | <2.0 | 10,700 | - | - | 6.7 | - | CBP 1.0 x 10 ⁻³ | 23 |

References

1. V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
2. J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K. -. Jen, D. S. Ginger, *Nano Letters*, **6**, 463 (2006).
3. Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li, *Nature Photonics*, **1**, 717 (2007).
4. M. Zorn, W. K. Bae, J. Kwak, H. Lee, C. Lee, R. Zentel, K. Char, *ACS Nano*, **3**, 1063 (2009).
5. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, P. H. Holloway, *Nature Photonics*, **5**, 543 (2011).
6. X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, X. Peng, *Nature*, **515**, 96 (2014).
7. J. Yun, J. Kim, H. Jang, K. J. Lee, J. H. Seo, B. J. Jung, G. Kim, J. Kwak, *Organic Electronics*, **50**, 82 (2017).
8. D. Kim, Y. Fu, S. Kim, W. Lee, K. Lee, H. K. Chung, H. Lee, H. Yang, H. Chae, *ACS Nano*, **11**, 1982 (2017).
9. Y. Cun, C. Mai, Y. Luo, L. Mu, J. Li, L. Cao, D. Yu. M. Li, B. Zhang, H. Li, J. Wang, *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 4264 (2020).
10. S. Rhee, D. Hahm, H. Seok, J. H. Chang, D. Jung, M. Park, E. Hwang, D. C. Lee, Y. Park, H. Kim, W. K. Bae, *ACS Nano*, **15**, 20332 (2021).
11. Y. Li, X. Dai, D. Chen, Y. Ye, Y. Gao, X. Peng, Y. Jin, *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 3154 (2019).
12. H. Jin, H. Moon, W. Lee, H. Hwangbo, S. H. Yong, H. K. Chung, H. Chae, *RSC Advances*, **9**, 11634 (2019).
13. L. Chen, S. Wang, D. Li, Y. Fang, H. Shen, L. Li, Z. Du, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 24232 (2018).
14. Q. Wu, F. Cao, H. Wang, J. Kou, Z. Zhang, X. Yang, *Advanced Science*, **7**, 2001760 (2020).
15. M. D. Ho, D. Kim, N. Kim, S. M. Cho, H. Chae, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 12369 (2013).
16. J. Pan, J. Chen, Q. Huang, L. Wang, W. Lei, *RSC Advances*, **7**, 43366 (2017).
17. Y. Zhao, L. Chen, J. Wu, X. Tan, Z. Xiong, Y. Lei, *IEEE Electron Device Letters*, **41**, 80 (2020).
18. P. Tang, L. Xie, X. Xiong, C. Wei, W. Zhao, M. Chen, J. Zhuang, W. Su, Z. Cui, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 13087 (2020).
19. Y. Liu, C. Jiang, C. Song, J. Wang, L. Mu, Z. He, Z. Zhong, Y. Cun, C. Mai, J. Wang, J. Peng, Y. Cao, *ACS Nano*, **12**, 1564 (2018).
20. J. Chen, D. Song, S. Zhao, B. Qiao, W. Zheng, Z. Xu, *Organic Electronics*, **94**, 106169 (2021).
21. T. Davidson-Hall, H. Aziz, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 16782 (2020).
22. J. H. Hwang, J. Kim, B. J. Kim, M. Park, Y. W. Kwon, M. An, D. Y. Shin, J. M. Jeon, J. Y. Kim, W. Lee, J. Lim, D. Lee, *Applied Surface Science*, **558**, 149944 (2021).
23. S. Rhee, J. H. Chang, D. Hahm, K. Kim, B. G. Jeong, H. J. Lee, J. Lim, K. Char, C. Lee, W. K. Bae, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 40252 (2019).