



## RF sputtering으로 증착된 ZnO 박막을 전자 수송층으로 사용한 양자점 발광 다이오드에 관한 연구

강명석 · 김지완\*

경기대학교 신소재공학과

### A Study on the ZnO Thin Film Deposited by RF Sputtering Method as an Electron Transport Layer in Quantum Dot Light-Emitting Diodes

Myoungsuk Kang and Jiwan Kim\*

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

**Abstract:** We report a highly efficient quantum dot light emitting diode (QLEDs) with a radio frequency (RF) sputtered ZnO thin film as an electron transport layer (ETL) instead of the conventional ZnO nanoparticles (NPs) by solution process. ZnO NPs have been used as a key material to improve the performance of QLEDs, but the charge imbalance in ZnO NPs resulting from fast electron injection, and their limited uniformity are significant disadvantages. In this study, ZnO layers were deposited by RF sputtering with various O<sub>2</sub> partial pressures. All of the ZnO films showed preferential growth along the (002) direction, smooth morphology, and good optical transmittance. To test their feasibility for QLEDs, we fabricated devices with RF sputtered ZnO layers as an ETL, which has the inverted structure of ITO/RF sputtered ZnO/QDs/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al. The optical/electrical characteristics of two devices, comprised of RF sputtered ZnO and ZnO NPs, were compared with each other. QLEDs with the sputtered ZnO ETL achieved a current efficiency of 11.32 cd/A, which was higher than the 8.23 cd/A of the QLEDs with ZnO NPs ETL. Next, to find the optimum ZnO thin film for highly efficient QLEDs, deposition conditions with various O<sub>2</sub> partial pressures were tested, and device performance was investigated. The maximum current efficiency was 13.33 cd/A when the ratio of Ar/O<sub>2</sub> was 4:3. Additional oxygen gas reduced the O vacancies in the ZnO thin film, which resulted in a decrease in electrical conductivity, thereby improving charge balance in the emission layer of the QLEDs. As a result, we provide a way to control the ZnO ETL properties and to improve device performance by controlling O<sub>2</sub> partial pressure.

(Received June 14 2021; Accepted July 9, 2021)

**Keywords:** Quantum dot, ZnO, RF sputtering, Electroluminescence

## 1. 서 론

콜로이드 양자점(colloidal quantum dots, QDs)은 반도체 나노 입자로 입자의 크기 조절을 통해 방출 파장의 조절이 가능하며 좁은 반치폭으로 인한 뛰어난 색순도, 그리고 유기물 계열의 발광 물질과 비교하였을 때 뒤쳐지지 않는 양자 효율로 인해 새로운 디스플레이 후보 물질로 떠오르고 있다 [1-3]. 특히 양자점 발광다이오드(quantum dot

light-emitting diodes, QLEDs)는 기존의 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes)와 유사한 구조를 가지고 있으면서도 유기물을 증착하기 위한 고진공 열 증착법을 사용하지 않고 용액 공정 방식의 스핀 코팅을 사용한다는 장점이 있다.

1994년에 최초의 QLEDs가 연구된 이후로, QLEDs의 성능을 개선하기 위해 QDs의 코어/셸 구조를 최적화하는 다양한 연구가 진행되었으며, 소자 내에서 전하의 균형을 맞추기 위한 다양한 소자 구조가 연구되어왔다 [4-7]. 특히 전자수송층(electron transport layer, ETL)과 발광층(emission layer, EML) 또는 정공수송층(hole transport layer, HTL)과 EML 사이에 polyethylenimine, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 중간층을 삽입

- 김지완: 교수, 강명석: 석사과정

\*Corresponding Author: Jiwan Kim

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

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

하는 등의 다양한 소자구조가 연구되고 있다 [8-10]. 현재 최대 외부 양자 효율(external quantum efficiency)이 20%가 넘는 Cd 계열 QDs 기반의 QLEDs를 보고되었으며 [6], 최근에는 Cd 계열의 QDs의 독성에 대한 환경 규제 때문에 InP, ZnTeSe 기반의 비 Cd 계열의 QDs를 사용한 뛰어난 성능을 가진 고효율 Cd-free QLED 또한 보고되고 있다 [11-13].

현재 효율적인 QLED는 ETL에 ZnO 기반 나노입자(nanoparticles, NPs)가 사용되고 있다. ZnO NPs는 적절한 에너지 밴드갭, 견고성 및 용액 가공성, 조절 가능한 전기 전도도로 인해 QLED의 핵심 재료로 사용되고 있다. ZnO NPs는 QLEDs의 비약적인 발전을 이끌었지만 ZnO NPs에 존재하는 산소 공공의 존재와 빠른 전자 이동도로 인해 EML에서의 전하 불균형은 아직도 해결해야 할 문제로 남아있다 [14-15].

RF sputtering 방식은 타겟 물질과 동일한 고품질 박막의 뛰어난 재생산성과 박막의 특성이 공정의 변수를 조절함에 따라 향상되며 증착 속도가 안정적인 장점이 있는 증착 방법으로 알려져 있다 [16]. RF sputtering 방식 역시 과거 QLEDs 연구에 응용되었지만 제작된 소자의 성능이 낮아 연구진들의 이목을 집중시키지 못하였다 [17].

본 논문에서는 RF sputtering 방식으로 산소 분압을 조절하여 증착된 ZnO 박막의 결정학적, 광학적, 전기적 특성을 분석하였다. ZnO 박막은 다결정을 갖는 ZnO NPs와 달리 단일 피크 wurzite 구조의 단결정을 가지는 것이 XRD 분석으로 확인되었으며, 80% 이상의 높은 투과도를 나타냈다. ITO 기판 위에 RF sputtering 방식에 의해 형성된 다양한 조건의 ZnO 박막을 ETL로 사용하여 역구조의 QLEDs를 제작해 전기적, 광학적 특성을 비교, 분석하였으며, ZnO NPs를 사용하여 제작된 QLEDs와도 특성을 비교하였다. 먼저, RF sputtering 방식으로 제작된 ZnO 박막을 기반으로 한 QLEDs는 ZnO NPs를 사용한 경우보다 휘도와 전류 효율에서 더 향상된 성능을 보였다. 또한 아르곤과 산소 가스의 비율을 조절하며 증착한 ZnO 박막 기반의 QLEDs는 산소 분압이 증가할수록 성능이 향상되는 경향을 보였다. 이는 RF sputtering 방식으로 제작된 ZnO 박막 내의 산소 공공이 산소 분압의 증가로 인해 감소해 전자의 이동이 억제되어 발광층에서 전자와 정공의 균형이 잘 맞기 때문으로 생각된다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 먼저 bare glass 기판을 사용하여 증착된

ZnO 박막의 두께를 시간별로 측정하였으며 이를 토대로 ZnO target의 RF sputtering 속도를 계산하였다. RF sputtering 조건은 기저 압력은  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr, 공정 압력은 10 mTorr, target 인가 전력을 100 W로, 아르곤과 산소의 총 유량은 35 sccm으로 고정하였으며 산소의 유량을 변화시키며 증착하였고 별도의 기판 열처리는 하지 않았다. 역구조의 QLEDs 제작을 위해 계산된 증착 속도를 토대로 ZnO 박막을 50 nm의 두께로 ITO위에 증착 하였다. 그 후 ITO glass를 IPA 및 증류수로 세척한 후 UV-Ozone 처리를 통해 기판의 표면을 처리한다. 그 다음 ITO glass 위에 스핀 코팅 방법으로 EML로 사용될 CdZnSeS@ZnS 구조의 녹색 QDs를 톨루엔에 분산시켜 농도 15 mg/ml로 설정하여 2000 rpm으로 20초 동안 코팅하였다. QDs를 코팅하는 과정에서 별도의 열처리 공정은 진행하지 않았으며, 열 증착법을 이용하여 HTL로 사용된 CBP, 정공 주입층(hole injection layer, HIL)으로 사용된 MoO<sub>3</sub> 및 상부 전극으로 Al을 각각 40 nm, 10 nm, 100 nm의 박막을 형성하였다. 또한 RF sputtering 방식으로 증착된 ZnO 박막과 비교하기 위하여 ZnO NPs의 경우 4000 rpm, 60초 코팅하였으며 그 외의 공정은 동일하게 제작하였다. RF sputtering으로 증착된 ZnO 박막의 결정상의 분석, 표면 특성 및 광학적 특성은 X-ray diffractometer (XRD, MiniFlex2, Rigaku), atomic force microscopy (AFM, PSIA XE-100), UV-Visible spectrometer (Optizen POP, KLab)을 이용하여 진행되었다. 제작된 QLEDs의 전기적-광학적 특성은 CS-2000 spectroradiometer (Konica Minolta)와 2400 소스 미터(Keithley)를 사용해 분석하였다.

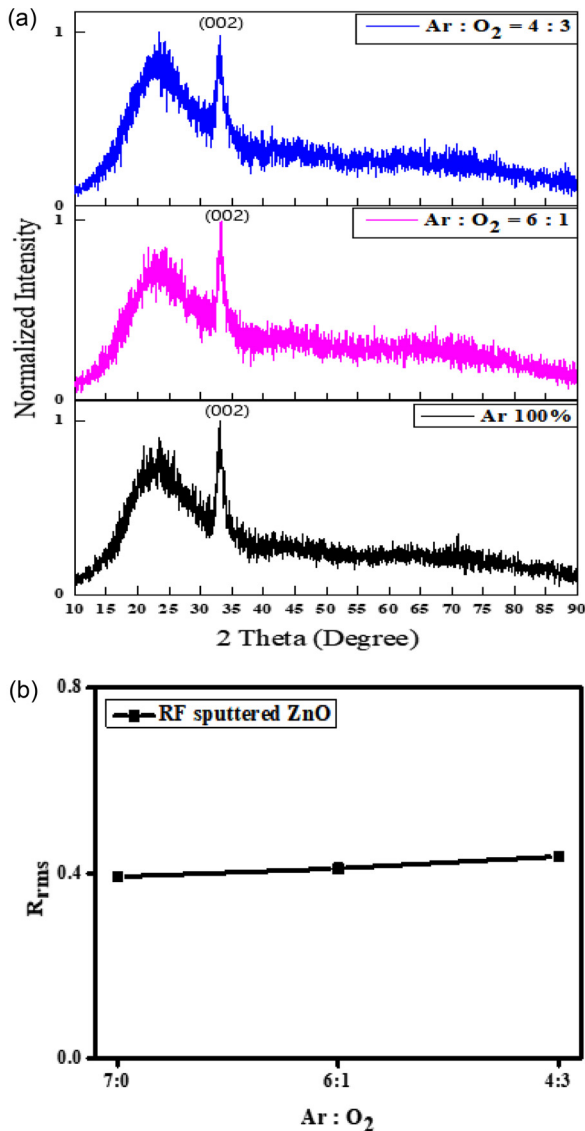
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 제작된 ZnO 박막의 특성 확인

RF sputtering 방식으로 다양한 아르곤과 산소의 비율에 따라 증착한 ZnO 박막의 XRD 패턴을 그림 1(a)에 나타냈다. 일반적으로 ZnO NPs의 경우 다수의 피크가 나타나는 결정상을 갖는 것으로 알려져 있지만 [18], RF sputtering 방법으로 증착한 ZnO 박막은 산소 비율에 상관없이 (002) 단일 피크를 갖는 wurzite 상이 형성된 것을 확인하였다 [19]. 또한 AFM을 이용한 표면 분석 결과를 보면 그림 1(b)에 나타난 것처럼, ZnO 박막은 산소의 비율에 의해 표면의 거칠기가 크게 변화하지 않으며 매우 평탄함을 확인하였다.

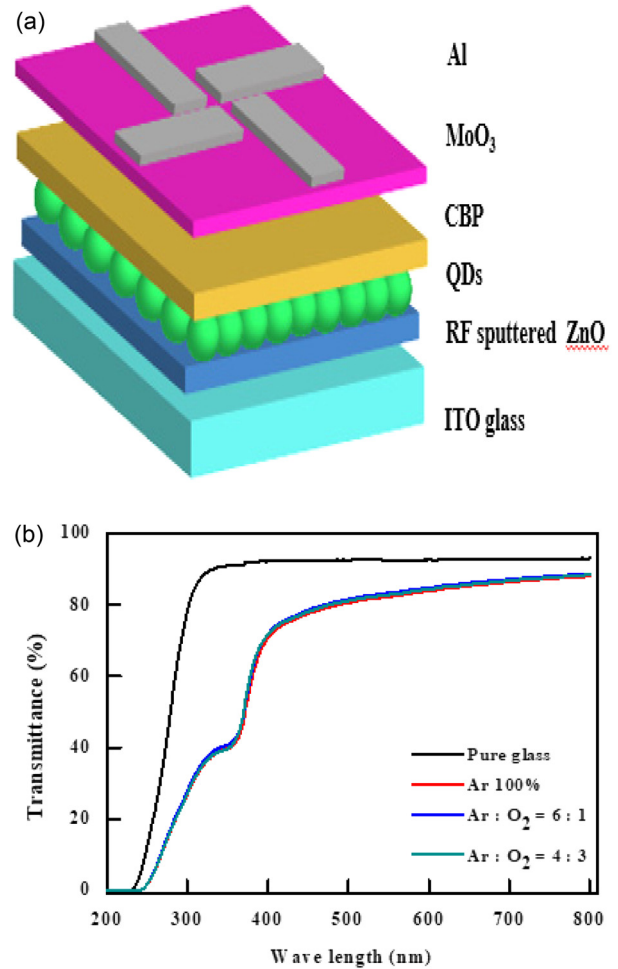
### 3.2 QLEDs 제작

그림 2(a)에 RF sputtering 방법으로 증착된 ZnO 박막



**Fig. 1.** (a) XRD patterns and (b) roughness of various sputtered ZnO thin films.

을 ETL로 사용한 QLEDs의 모식도를 나타냈다. QLEDs는 역구조로 제작되었으며, 하부 전극 ITO를 음극, 상부 전극 Al을 양극으로 사용하는 구조이다. ITO를 통해 주입된 전자는 ETL 역할을 하는 ZnO 층을 지나 발광 영역인 QDs 층으로 이동하며, Al을 통해 주입된 정공은 각각 HIL, HTL 역할을 하는 MoO<sub>3</sub>, CBP 층을 통과하며 발광층으로 이동한다. RF sputtering 방법으로 아르곤과 산소의 비율에 따라 증착한 ZnO 박막의 투과도를 그림 2(b)에 나타냈다. 투과도 측정 결과 ZnO 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과도를 나타냈다 [20]. ETL로 쓰인 ZnO 박막의 투과도가 중요한 이유는 제작된 역구조 QLEDs는 배



**Fig. 2.** (a) A schematic diagram of QLEDs with a sputtered ZnO thin film and (b) transmittance of sputtered ZnO thin films.

면 발광 방식으로 EML에서 발생한 빛이 하부의 ETL과 ITO 전극을 지나게 되기 때문이다. 따라서 높은 투과도의 ETL 물질 사용이 QLEDs 제작에 필수적이다.

### 3.3 ETL로 RF sputtered ZnO와 ZnO NPs을 사용한 QLEDs 성능 비교

용액공정으로 제작된 ZnO NPs은 QLED 소자 응용 연구에서 현재 ETL로 가장 많이 사용되고 있다. RF sputtering 방법으로 증착된 ZnO 박막과 ZnO NPs을 ETL로 사용하였을 때의 차이를 확인하기 위해 QLEDs를 제작해 비교하였다.

그림 3(a)에서 RF sputtered ZnO 박막을 사용한 QLEDs에서 전류 밀도는 감소하는 경향을 보이며, 그림 3(b)에서 최대 휘도가 45,306 cd/m<sup>2</sup>로 ZnO NPs의 32,233 cd/m<sup>2</sup>보다 증가하였다. 그림 3(c)에서는 RF sputtering 방법으로 증착된 ZnO 박막을 사용한 QLEDs의 전류 효율이 11.32

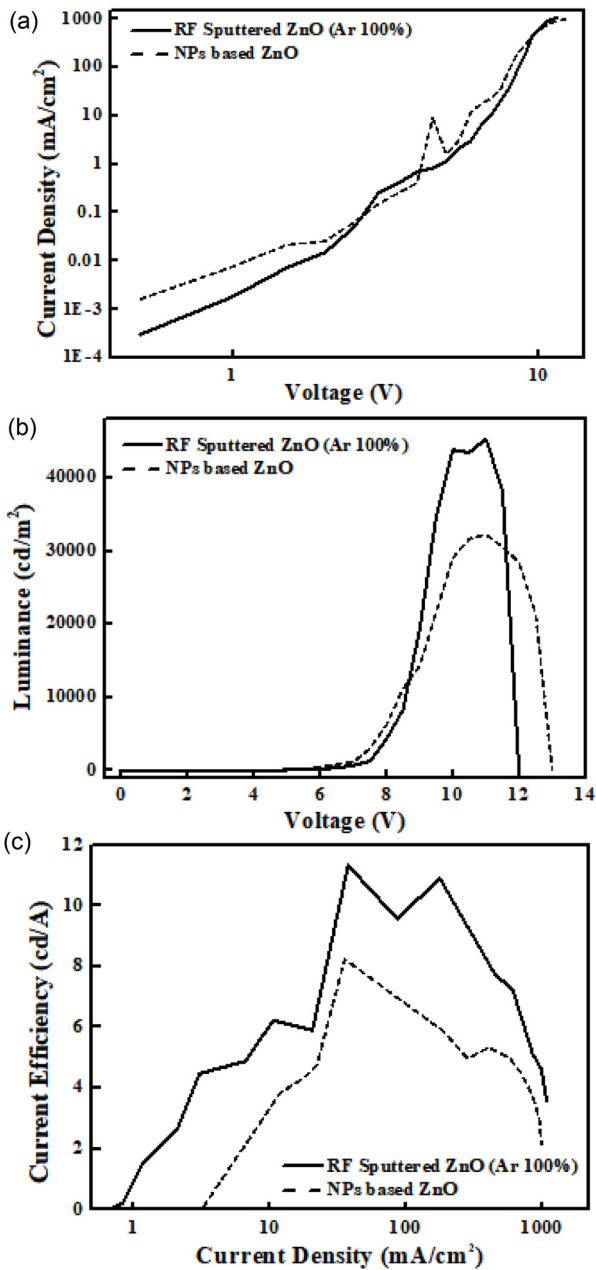


Fig. 3. Characteristics of (a) current density – voltage, (b) luminance – voltage and (C) current efficiency – voltage of QLEDs.

cd/A로 ZnO NPs의 8.23 cd/A보다 더 높게 측정되었다. 따라서, ZnO 박막이 ZnO NPs보다 전자의 이동을 억제해 전자와 정공의 전하 균형을 향상시켜 더 높은 전류 효율을 나타낸 것으로 생각된다.

### 3.4 다양한 Ar:O<sub>2</sub> 비율의 ZnO 박막을 사용한 QLEDs 성능 비교

RF sputtering 과정에서 총 유량은 고정시키고 아르곤과

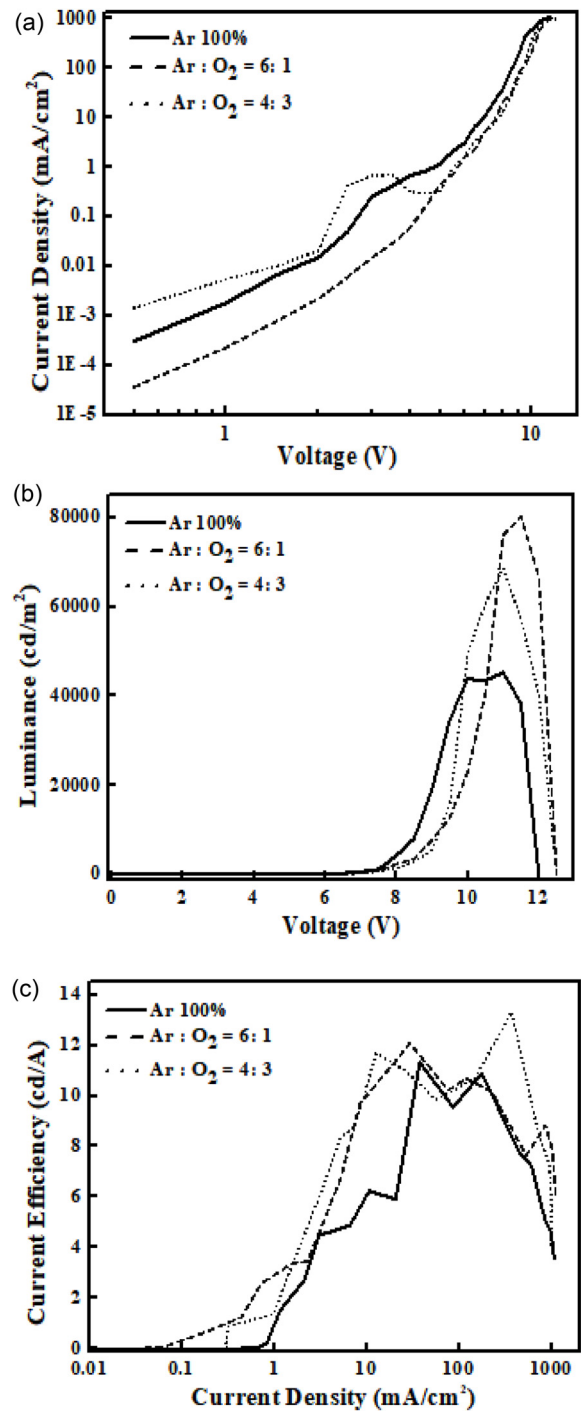


Fig. 4. Characteristics of (a) current density – voltage, (b) luminance – voltage and (C) current efficiency – voltage of QLEDs with various sputtered ZnO thin films.

산소의 비율을 변화시켜 ZnO 박막을 형성해 이를 ETL로 사용해 QLEDs를 제작해 그 결과를 그림 4에서 확인하였다. RF sputtering 과정에서 산소의 분압이 증가하는 ZnO

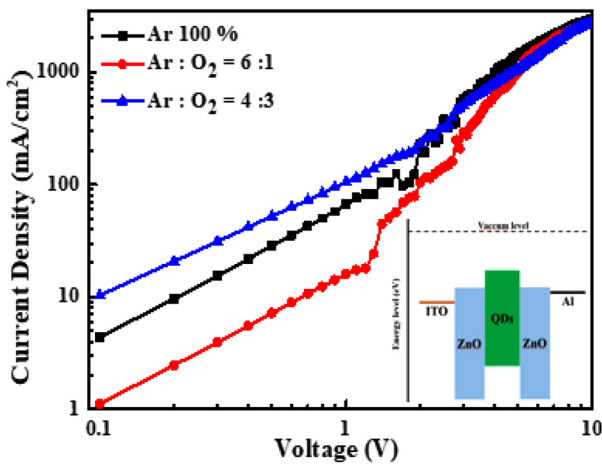


Fig. 5. Current density – voltage characteristic of electron - only devices with the structure of ITO/ sputtered ZnO thin films/QDs/ ZnO NPs/Al.

박막이 산소의 분압을 가하지 않은 ZnO 박막과 비교하여 Turn-on 전압인 4V 이후로 전류 밀도가 낮은 결과를 보여 주었다. Yudai Kamada 등은 RF sputtering 과정 중에 아르곤 가스만을 주입하게 되면 산소의 공공과 Zn 침입형 원자가 defect를 가지는 ZnO 박막이 생성되지만, 산소 가스를 아르곤 가스에 같이 주입하게 되면 생성되는 ZnO 박막 내부의 산소 공공의 형성을 억제할 수 있다고 보고하였다 [21]. 결과적으로 제한된 전자의 이동이 전자와 정공의 전하 불균형을 해소시켜 휘도와 전류효율의 상승을 일으킨다. 그러나 Turn-on 전압 이후의 전압 영역에서는 산소 분압의 차이가 전류 밀도에 크게 영향을 미치지 않았다. 아르곤과 산소의 비율이 6:1인 ZnO 박막을 사용한 QLEDs의 최대 휘도와 전류 효율이 각각 76,148 cd/m<sup>2</sup>, 12.10 cd/A이며, 아르곤과 산소의 비율이 4:3인 ZnO 박막을 사용한 QLEDs의 최대 휘도와 전류 효율은 각각 68,710 cd/m<sup>2</sup>, 13.33 cd/A이다.

그림 5는 다른 산소가스 분압 조건에서 RF sputtering 방법으로 증착한 ZnO 박막을 사용해 electron-only devices (EOD)를 제작하고, 전기적 특성의 차이를 비교하였다. EOD를 제작하는 과정에서 RF Sputtering 방법으로 QDs층과 Al 전극 사이에 ZnO 박막을 증착하면 QDs층이 플라즈마에 의해 손상을 입기 때문에 ZnO NPs를 코팅하여 ITO/ZnO/QDs/ZnO NPs/Al의 구조로 제작하였다. 아르곤과 산소의 비율이 6:1인 ZnO 박막의 EOD의 전류 밀도가 가장 낮게 측정되었다. 이러한 전류 밀도의 경향성은 소자 결과에서 예상한 대로 RF sputtering 과정에서 형성

된 ZnO 박막의 산소의 공공이 주입된 산소 가스로 인해 감소되어 전자의 이동이 억제되기 때문으로 보인다. 그러나 산소 가스의 주입의 증가와 전류 밀도의 감소는 완전히 비례하지 않으며 최적화되는 지점이 존재한다. 아르곤과 산소의 비율이 4:3인 ZnO 박막의 경우 6:1인 ZnO 박막의 전류 밀도보다 낮은 전압 영역에서는 높은 값을 보이나 Turn-on 전압 이후에는 다소 낮은 값을 나타낸다. 아르곤과 산소의 비율이 4:3인 ZnO 박막을 QLEDs 소자에 사용한 경우가 구동 영역에서 발광층에서 전하의 균형이 잘 맞아 전자와 정공의 재결합이 증가하게 되어 더 높은 전류 효율을 나타내는 것으로 사료된다. 이러한 결과를 통해 아르곤과 산소의 비율이 4:3인 조건이 최적화되는 지점이라고 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF sputtering 방식으로 ZnO 박막을 형성하고 형성된 ZnO 박막의 결정학적, 표면, 광학적 특성을 분석하였다. 이를 토대로 QLEDs를 제작하여 기존의 ZnO NPs방식과 비교하였다. 또한 아르곤과 산소 가스의 비율의 변화가 소자의 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 결과적으로 RF sputtering 방식으로 형성된 ZnO 박막의 QLEDs는 ZnO NPs 대비 약 1.5배의 휘도의 증가를 보여 주며, 전류 밀도가 낮아 전류 효율이 상승하였다. 또한 아르곤과 산소의 비율을 변화시켜 형성한 ZnO 박막의 QLEDs는 산소의 분압이 증가하는 경우 Turn-on 전압 이후로 전류 밀도가 감소하는 경향을 보였으며 이는 RF sputtering시 주입된 산소 가스로 인해 ZnO 박막의 산소 공공의 형성이 감소하여 전자의 이동이 제한되어 전자와 정공의 EML에서의 재결합이 향상된 효과로 보인다. 또한 EOD를 통해 주입되는 아르곤과 산소의 비율에 따른 ZnO 박막의 전기적 특성을 확인하였다. 본 연구를 통해 고효율 QLED소자 제작 시 RF sputtering으로 형성된 ZnO 박막의 ETL로써의 가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2021 학년도 경기대학교 대학원 연구원장학 생 장학금 지원에 의하여 수행되었음. 또한 산업통상자원부와 산업기술진흥원의 국제공동기술개발사업(P0011268)과 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2021R1F1A1061248).

## REFERENCES

1. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue and P. H. Holloway, *Nat. Photonics*, **5**, 534 (2011).
2. S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi and V. Bulovic, *Nature*, **420**, 800 (2002).
3. H. Zhang, S. Chen and X. W. Sun, *ACS Nano*, **12**, 697 (2018).
4. V. Colvin, M. Schlamp and A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
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. H. Zhang, Q. Su and S. Chen, *Nat. Commun.*, **11**, 2826 (2020).
8. H. Jin, H. Moon, W. Lee, H. Hwangbo, S. H. Yong, H. K. Chung and H. Chae, *RSC Adv.*, **9**, 11634 (2019).
9. 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).
10. Y. Sun, Y. Jiang, H. Peng, J. Wei, S. Zhang and S. Chen, *Nanoscale*, **9**, 8962 (2017).
11. 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).
12. T. Kim, K.-H. Kim, S. Kim, S.-M. Choi, H. Jang, H.-K. Seo, H. Lee, D.-Y. Chung and E. Jang, *Nature*, **586**, 385 (2020).
13. S. Kim, Jin-A Kim, Taehyung Kim, H. Chung, S. Park, S.-M. Choi, H.-M. Kim, D.-Y. Chung and E. Jang, *Chem. Mater.*, **32**, 12, 5200 (2020).
14. Q. Zhang, X. Gu, Q. Zhang, J. Jiang, X. Jin, F. Li, Z. Chen, F. Zhao, AND Q. Li, *Optical Materials Express*, **8**, 4, 909 (2018).
15. H. Zhang and S. Chen. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 2291 (2019).
16. W. Yang, Z. Liu, D.-L. Peng, F. Zhang, H. Huang, Y. Xie, Z. Wu, *Applied Surface Science* **255**, 5669 (2009).
17. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulovic and M. G. Bawebdi, *Nature photonics*, **2**, 247 (2008).
18. S. Oh and J. Kim, *Appl. Sci.*, **9**, 4539 (2019)
19. Y.-S. Kim, J.-Y. Choi, Y.-J. Park, S.-H. Choe, Y.-M. Kong, and D. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **57**, 324 (2019).
20. D. Kim, T. Lee, and D. Choi, *Korean J. Met. Mater.*, **57**, 795 (2019).
21. Y. Kamada, M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Kawaharamura, D. Wang, S. Shimakawa, C. Li, S. Fujita, T. Hirao, *Applied Surface Science*, **258** 695 (2011).