TiO₂ 나노입자를 전자 수송층으로 사용한 양자점 발광다이오드의 용액 안정성 연구

김문본 · 김지완*

경기대학교 신소재공학과

A Study on the Stability of TiO₂ Nanoparticles as an Electron Transport Layer in Quantum Dot Light-Emitting Diodes

Moonbon Kim and Jiwan Kim*

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

Abstract: We report highly efficient and robust quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) with Li-doped TiO₂ nanoparticles (NPs) as an electron transport layer (ETL). As core materials, ZnO-based inorganic NPs can enhance the performance of QLEDs due to their suitable energy level and solution processability. However, their fast electron mobility and instability in organic solvents are two main obstacles to practical display applications. The colloidal stability of TiO₂ NPs in ethanol was confirmed after three day-storage, while ZnO NPs showed severe agglomeration. Inverted structure QLEDs using 3% Li-doped TiO₂ NP were successfully fabricated and their optical/electrical properties were investigated. With 3% Li-doped TiO₂ NPs, the charge balance in the emitting layer of the QLEDs was improved, which resulted in a maximum luminance of 159,840 cd/m² and external quantum efficiency (EQE) of 9.12%. These results were comparable to the performance of QLEDs with commonly used ZnO NPs. Moreover, the QLEDs with the Li-doped TiO₂ NPs showed more stable characteristics than those with ZnO NPs after 7 days in ambient conditions. The EQE of the QLEDs with Li-doped TiO₂ NPs was reduced by only 4.9%. These results indicate that Li-doped TiO₂ NPs show great promise for use as a solution based inorganic ETL for QLEDs.

(Received March 23, 2021; Accepted April 16, 2021)

Keywords: quantum dot, TiO₂, nanoparticles, QLED

1. 서 론

콜로이달 양자점(colloidal quantum dots, QDs)은 반도체 나노 입자로 방출 파장의 조절이 가능하며 뛰어난 색 순도 및 높은 양자 효율로 인해 차세대 디스플레이의 후보 물질로 부상했다 [1-3]. QDs의 용액 적용성은 양자점 발광 다이오드(quantum dot light-emitting diodes, QLEDs)의 제조에서 더 매력적이다. 왜냐하면 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes)에 필수적인 기존의 고진공 증착 시스템 없이 발광층(emitting layer, EML)을 형성할 수 있기 때문이다. 1994년에 최초의 QLEDs가 연구된 이

후로, QLEDs의 효율과 밝기를 개선하기 위해 개선된 코어/셸 구조의 QDs와 전하 균형을 맞추기 위한 다양한 소자구조가 연구되었다 [4-7].

효율적인 QLED를 제작하기 위해 다양한 QDs가 사용되었지만, 일반적인 특징은 전자 수송층(electron transport layer, ETL)에 ZnO 기반 나노입자(nanoparticles, NPs)를 사용하는 것이다. ZnO 기반 NPs는 적절한 에너지 수준, 견고성 및 용액 가공성으로 인해 QLED의 성능을 획기적으로 향상시키는 핵심 재료이다. 2019년에 적색, 녹색 및 청색 파장에 대해 각각 21.6%, 22.9%, 8.05%의 최대 외부 양자 효율(external quantum efficiency, EQE)을 가진 QLEDs를 보고되었으며, 최근에는 InP 기반 QDs를 사용한 뛰어난 성능을 가진 고효율 Cd-free QLED도 보고되었다 [6,8]. ZnO NPs는 QLEDs의 비약적인 발전을 이끌었으나, 극복해야 할 장애물이 여전히 남아있다. ZnO NPs의 빠른

- 김문본: 석사과정, 김지완: 교수

*Corresponding Author: Jiwan Kim

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

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

전자 이동도는 EML에서 전하 불균형을 발생시키는 주요 원인이며, 이는 비 방사성 Auger 재결합 가능성을 증가시킨다. 따라서 빠른 전자 수송을 제어하기 위해 ETL과 EML 사이에 얇은 버퍼층을 적용시키는 방법이 보고되었다 [9]. 그러나 이 경우 이를 위한 고진공 증착 공정이 추가된다는 단점이 있다. 특히, ZnO NPs는 상온에서 유기 용매 안에서 빠르게 응집되며 [10,11], 이로 인해 특성이 저하되고 소자의 효율을 크게 감소되는 문제가 있다.

TiO₂ NPs는 전도대 최소값(conduction band minimum, CBM)이 QDs와 유사하고 ZnO NPs와 비교하여 전자 이동도가 낮기 때문에 새로운 ETL 물질로써 고려될 수 있다 [12,13]. 이러한 이유로 과거 QLEDs 연구에 ETL로써 사용되었으나, 소자의 초기 성능이 낮아 연구진들의 이목을 집중시키지 못하였다. 그러나 최근 페로브스카이트 기반 태양전지나 발광소자에 TiO₂ NPs를 이용한 사례가 보고되고 있다 [14,15].

본 논문에서는 Li이 도핑된 TiO₂ NPs를 합성하고 ETL로 사용하여 역구조의 고효율 QLEDs를 제작하였다. TiO₂ NPs는 ZnO NPs와 달리 유기 용매에서 응집이 발생하지 않았고, 시간이 지나도 소자의 QLEDs의 효율을 감소시키지 않았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 먼저 ZnO NPs와 TiO₂ NPs의 유기 용매 내에서의 안정성을 비교하였다. 두 용액을 합성한 직후와 3일 간 상온에 방치하였을 때의 변화 및 이를 QLEDs에 적용했을 때의 특성 변화를 관찰하였다. 역구조의 QLEDs 제작을 위해 먼저 ITO glass를 IPA 및 증류수 및 UV-Ozone 처리를 통해 세척한다. 이후 ITO glass 위에 스핀 코팅 방법으로 ETL로 사용될 Li이 도핑된 TiO₂ NPs를 1000 rpm으로 60초 동안 코팅한 뒤, CdZnSeS/ZnS 구조의 녹색 QDs를 2000 rpm으로 20초 동안 코팅하였다. 이 때, 별도의 열처리 공정은 진행하지 않았으며, 나머지 정공 수송층(hole transport layer, HTL)으로 사용된 CBP, 정공 주입층(hole injection layer, HIL)으로 사용된 MoO₃ 및 상부 전극으로 Al은 열증착법을 이용하여 각각 50 nm, 10 nm, 100 nm의 박막을 형성하였다. ZnO NPs의 경우 4000 rpm, 60초 코팅하며 그 외의 공정은 동일하게 제작하였다. 제작한 QLEDs의 광학적 특성을 CS-2000 (Konica Minolta)와 2400 소스미터(Keithley)를 사용하여 분석하였고, 합성된 결정상의 분석은 X-ray diffractometer (XRD, MiniFlex2, Rigaku)를 이용하여 진행되었다.

(a)

(b)

(c)

Fig. 1. Change of solutions after (a) 1 hour and (b) 3 days and (c) optical transmittance from ZnO NPs and TiO₂ NPs.

3. 결과 및 고찰

3.1 용액 안정성

ZnO NPs 및 TiO₂ NPs를 합성하여 에탄올에 분산시킨 뒤 시간에 따른 용액의 변화를 관찰하고 그림 1에 나타내었다. 분산 후 1시간이 지났을 때, 두 물질 모두 여전히 잘 분산되어 투명한 모습을 보였다. 반면 용액을 상온에서 3일 간 방치하였을 때, TiO₂ NPs 용액은 여전히 투명함을 유지한 반면, ZnO NPs 용액은 ZnO NPs 입자들의 응집이 발생해 눈에 띄게 변색되었다. 그림 1(c)에서 TiO₂ NPs 용액은 3일 이후에도 투과도의 변화가 거의 없음을

Fig. 2. (a) XRD peaks of TiO₂ NPs according to Li dopants and (b) a schematic diagram of QLEDs.

확인할 수 있다.

3.2 QLEDs의 제작 및 특성 비교

금속 이온이 도핑된 무기 나노입자가 QLEDs 소자내에서 에너지 레벨 조절을 통해 더 높은 효율을 달성했다는 보고가 있다 [16]. 따라서 Li를 3% 도핑한 TiO₂ NPs를 사용하였고, 먼저 도핑에 따른 결정성의 변화 여부를 확인하였다. 그림 2(a)에서 보면 Li의 도핑 유무에 관계없이 anatase 상 TiO₂임을 확인하였다. 그림 2(b)에 Li이 3% 도핑된 TiO₂ NPs를 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 TiO₂ 층을 지나 발광 영역인 QDs 층으로 이동하며, Al을 통해 주입된 정공은 각각 HIL, HTL 역할을 하는 MoO₃, CBP 층

Fig. 3. Characteristics of (a) luminance-voltage-current density and (b) current efficiency-voltage-EQE of QLEDs using TiO₂ NPs and Li-doped TiO₂ NPs as ETL.

을 지나 발광층으로 이동한다.

TiO₂ NPs에 Li를 도핑했을 때의 효과를 확인하기 위해 QLEDs를 제작하고 특성을 비교하였다. 그림 3(a)는 Li-doped TiO₂ NPs를 사용한 QLEDs에서 전류 밀도는 감소하였으나, 최대 휘도는 159,840 cd/m²로 pristine TiO₂ NPs의 153,665 cd/m²보다 오히려 증가하였다. 그 결과 그림 3(b)에 나타나듯이 Li-doped TiO₂ NPs를 사용한 QLEDs의 EQE가 9.12%로 pristine TiO₂ NPs의 8.09%보다 더 높게 측정되었다. TiO₂ NPs에 Li를 도핑했을 경우, 박막에 미칠 수 있는 영향은 전자 이동도 변화와 에너지 레벨의 변화가 있다. 먼저 Li 이온 도핑 여부에 따른 TiO₂ 박막의 전자 이동도를 비교했을 때, 전자 이동도의 차이는 거의 없었다. Ultraviolet photoelectron spectroscopy 측정에 의한 에너지레벨 측정에서는 도핑량에 따른 CBM의 상승이 확인되었고, 이로 인해 ITO로부터 전자를 주입하기 위한 에너지 장벽이 증가한다 [17]. 에너지 장벽의 증가는 전자의 주입을 억제하게 되고, 발광층에서 정공과의 전하 불균형을 감소시켜 효율 증가와 직접적으로 연관된다.

Fig. 4. Characteristics of (a) luminance-voltage-current density and (b) current efficiency-voltage-EQE of QLEDs using Li-doped TiO₂ NPs and ZnO NPs as ETL.

3.3 TiO₂ NPs와 ZnO NPs의 비교

Li-doped TiO₂ NPs와 ZnO NPs를 에탄올에 분산시킨 뒤 1 시간이 지난 용액을 이용하여 각각 QLEDs를 제작하고 비교하여 그림 4에 나타내었다. Li-doped TiO₂ NPs를 사용했을 때, ZnO NPs와 비교하여 전류 밀도가 높은 결과를 보여주었다. ZnO NPs를 사용한 QLEDs의 최대 휘도와 EQE는 각각 118,211 cd/m², 9.30%이며, Li-doped TiO₂ NPs를 사용한 QLEDs는 최대 휘도와 EQE가 각각 159,840 cd/m², 9.12%이다.

투명하게 분산이 잘 된 용액을 사용한 경우, Li-doped TiO₂ 및 ZnO NPs를 사용한 QLEDs 모두 9% 이상의 높은 EQE를 나타내었다. 이후 상온에서 3일, 7일간 방치한 동일 용액을 사용하여 QLEDs를 제작하고 EQE의 감소폭을 비교하였다.

그림 5는 각 용액을 상온에서 1시간, 3일, 7일간 방치한 용액을 사용하여 제작한 QLEDs의 EQE 변화를 보여준다. pristine TiO₂ NPs와 Li-doped TiO₂ NPs 용액을 상온에

Fig. 5. Changes in EQE of QLEDs using pristine TiO₂, Li-doped TiO₂ or ZnO NPs as an ETL.

서 7일간 방치한 경우, EQE는 각각 초기 대비 3.5%, 4.9%만 감소하였다. 반면 유기 용매에서 빠르게 응집되는 것으로 알려진 ZnO NPs의 경우, 상온에서 용액을 방치한 시간에 따라 EQE의 감소폭이 42.3%까지 크게 증가하였다. 이러한 결과는 응집된 입자들로 인하여 형성된 박막의 특성이 저하되었기 때문으로 생각된다. 콜로이드 상태의 ZnO NPs의 안정성은 표면의 acetate 그룹에 의존하는 것으로 알려져 있다. [18] 시간이 지남에 따라 유기 용매속에서 표면의 acetate 그룹의 양이 줄어들기 때문에 빠르게 안정성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO NPs 및 TiO₂ NPs를 합성하여 에탄올에 분산시킨 뒤, 물질의 용액 내 안정성이 소자에도 영향을 미치는지 분석하였다. 연구 결과 상온에서 용액이 빠르게 변색되며 안정성이 떨어지는 모습을 보인 ZnO NPs는 초기 대비 약 42%라는 효율의 감소를 보여주었다. 반면 시간이 지나도 투명함을 유지하며 우수한 안정성을 보여준 TiO₂ NPs의 경우 ZnO NPs에 비해 효율의 감소가 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 용액 내 안정성이 소자에 직접적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 2019학년도 경기대학교 학술연구비(신진연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

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, *J. Inf. Disp.*, **20**, 169 (2019).
8. 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).
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 (2018).
10. D. Sun, M. Wong, L. Sun, Y. Li, N. Miyatake, and H.-J. Sue, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **43**, 237 (2007).
11. D. Cao, S. Gong, X. Shu, D. Zhu, and S. Liang, *Nanoscale Res. Lett.* **14**, 210 (2019).
12. H.-S. Kim, J.-Y. Lee, and S.-J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 438 (2019).
13. T. P. Chou, Q. Zhang, G. E. Fryxell, and G. Cao, *Adv. Mater.* **19**, 2588 (2007).
14. 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).
15. Q. Khan, A. Subramanian, G. Yu, K. Maaz, D. Li, R. Sagar, K. Chen, W. Lei, B. Shabbir, and Y. Zhang, *Nanoscale*, **11**, 5021 (2019).
16. J.-H. Kim, C.-Y. Han, K.-H. Lee, K.-S. An, W. Song, J. Kim, M. S. Oh, Y. R. Do, and H. Yang, *Chem. Mater.* **27**, 197 (2015).
17. 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).
18. S. Sakohara, M. Ishida, and M. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10169 (1998).