



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

금속산화물을 이용한 양자점 발광 다이오드에
대한 연구



2017년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

김 대 한

공 학 석 사 학 위 논 문

금속산화물을 이용한 양자점 발광 다이오드에
대한 연구

지도교수 김 종 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

김 대 한

김대한의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월



위원장	공학박사	조병권	인
위원	이학박사	김용현	인
위원	이학박사	김종수	인

<제목 차례>

국문 요약.....	i
ABSTRACT.....	v
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	5
제 1 절 양자점.....	5
1.1 양자점의 정의와 구조적 특징.....	5
1.2 양자구속효과 (Quantum Confinement Effect).....	9
제 2 절 Metal Oxide.....	15
제 3 절 RF Magnetron Sputter.....	17
제 4 절 전계발광소자.....	19
4.1 전계발광소자의 구조와 동작 원리.....	19
4.2 전계발광소자의 효율.....	22
제 III 장 실 험.....	25
제 1 절 QD-LEDs 소자 제작.....	25
1.1 RF Magnetron Sputter를 이용하여 ITO 증착.....	27
1.2 ITO 기판 세정 및 UV 오존 처리 공정.....	29
1.3 Spin-Coating.....	30
1.4 정공 주입층 박막 공정 - WO ₃ 나노분쇄법.....	31
1.5 정공 주입층 박막 공정 - WO ₃ Sol-gel법.....	32
1.6 정공 주입층 박막 공정 - MoO ₃ 나노분쇄법.....	33
1.7 정공 주입층 박막 공정 - MoO ₃ Sol-gel법.....	34
1.8 정공 수송층 박막 공정 - PVK.....	35
1.9 발광층 박막 공정 - Quantum Dot.....	36
1.10 전자 주입층 박막 공정 - ZnO.....	36
1.11 진공 열 증착 공정을 통한 Al 형성.....	37
제 2 절 QD-LEDs 소자의 특성 평가.....	39

제 IV장 결과 및 고찰	40
제 1절 Quantum Dot의 광학적 특성	40
제 2절 PL과 EL 파장의 Shift	41
제 3절 WO ₃ 를 이용한 QD-LEDs 소자의 특성	44
3.1 QD-LEDs 소자의 외형 이미지	44
3.2 QD-LEDs 소자의 AFM 특성	45
3.3 QD-LEDs 소자의 FE-SEM 특성	46
3.4 QD-LEDs 소자의 전기적 특성	47
제 4절 MoO ₃ 를 이용한 QD-LEDs 소자의 특성	50
4.1 QD-LEDs 소자의 외형 이미지	50
4.2 QD-LEDs 소자의 AFM 특성	51
4.3 QD-LEDs 소자의 FE-SEM 특성	52
4.4 QD-LEDs 소자의 전기적 특성	53
제 5절 QD-LEDs 소자의 수명 평가	56
제 V 장 결 론	58
제 VI 장 참고 문헌	59
감사의 글	65

<표 차례>

[표. 1] QLED와 OLED 비교.....	4
[표. 2] 금속산화물 밴드 갭 비교.....	16
[표. 3] Quantum Dot 특성.....	40
[표. 4] PL / EL 특성 비교.....	41
[표. 5] PL / EL 특성 비교.....	42
[표. 6] WO ₃ 제작법에 따른 QD-LEDs 소자의 전기적 특성.....	49
[표. 7] MoO ₃ 제작법에 따른 QD-LEDs 소자의 전기적 특성.....	55
[표. 8] 각 조건별 휘도 비교.....	56



<그림 차례>

[그림. 1.1] Quantum Dot 크기와 종류에 따른 다양한 색 구현.....	3
[그림. 2.1] Core-Shell Quantum Dot의 구조.....	6
[그림. 2.2] Single-Shell 구조의 형태와 에너지 밴드 다이어그램.....	7
[그림. 2.3] Multi-Shell 구조의 형태와 에너지 밴드 다이어그램.....	8
[그림. 2.4] Quantum Dot 크기에 따른 밴드 갭 크기 변화.....	9
[그림. 2.5] 차원 변화에 따른 반도체 물질의 상태 밀도 변화.....	11
[그림. 2.6] 금속과 반도체 클러스터의 에너지 밴드 변화.....	12
[그림. 2.7] 보어 반경과 양자 구속 효과.....	14
[그림. 2.8] Sputtering 원리.....	17
[그림. 2.9] RF Magnetron Sputter 개략도.....	18
[그림. 2.10] OLED 소자의 구조 및 발광원리.....	20
[그림. 2.11] QLED 소자의 구조 및 발광원리.....	13
[그림. 3.1] QD-LEDs 소자 제작 과정.....	26
[그림. 3.2] RF Magnetron Sputter.....	28
[그림. 3.3] UV 오존 처리기.....	29
[그림. 3.4] Spin Coating 과정.....	30
[그림. 3.5] WO ₃ 분쇄 과정.....	31
[그림. 3.6] WO ₃ Sol-gel 합성 과정.....	32
[그림. 3.7] MoO ₃ 분쇄 과정.....	33
[그림. 3.8] MoO ₃ Sol-gel 합성 과정.....	34
[그림. 3.9] PVK 분자 구조.....	35
[그림. 3.10] ZnO 합성 과정.....	36
[그림. 3.11] 진공 열 증착 모식도.....	37
[그림. 3.12] QD-LEDs 소자의 구조.....	38
[그림. 3.13] QD-LEDs 소자의 에너지 밴드갭 다이어그램.....	38
[그림. 4.1] Quantum Dot Emission / Absorption Spectra.....	40

[그림. 4.2] WO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 PL / EL	41
[그림. 4.3] MoO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 PL / EL	42
[그림. 4.4] WO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 외형 이미지	44
[그림. 4.5] WO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 AFM	45
[그림. 4.6] WO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 FE-SEM	46
[그림.4.7] WO ₃ (나노분쇄)를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 J-V-L	47
[그림.4.8] WO ₃ (Sol-gel)를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 J-V-L	48
[그림. 4.9] MoO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 외형 이미지	50
[그림. 4.10] MoO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 AFM	51
[그림. 4.11] MoO ₃ 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 FE-SEM	52
[그림.4.12] MoO ₃ (나노분쇄)를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 J-V-L	53
[그림.4.13] MoO ₃ (Sol-gel)를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 J-V-L	54
[그림. 4.14] QD-LEDs 소자의 수명 평가	57

국문 요약

금속 산화물을 이용한 양자점 발광 다이오드에 대한 연구

김 대 한

부 경 대 학 교 대 학 원 융합디스플레이공학과

요 약

본 연구에서는 금속 산화물인 WO_3 와 MoO_3 을 나노분쇄, Sol-gel법을 이용해 CdSe/CdS/ZnS 양자점 발광재료(Quantum Dot)로 QD-LEDs (Quantum-dot light-emitting diodes) 소자를 제작하였다. 소자의 구조는 ITO (Indium-tin-oxide) / WO_3 (Tungsten oxide), MoO_3 (Molybdenum oxide) / PVK (Poly-9(vinylcarbazole)) / Quantum Dot (QD) / ZnO (Zinc Oxide) / Al (Aluminum)으로 양극 (Anode), 정공 주입층 (Hole injection layer, HIL), 정공 수송층 (Hole transport layer, HTL), 발광층 (Light emission layer, EML), 전자 주입층 (Electron injection layer, EIL), 그리고 음극 (Cathode)순으로 적층되어 있으며 양극과 음극을 제외한 나머지 층들은 용액 공정으로 형성 하였다. 나노분쇄법과 Sol-gel 법으로 제작한 WO_3 와 MoO_3 로 구성된 소자들의 전기적, 광학적 특성을 비교 해 보았는데, 적색 계열의 약 620 nm의 주 파장 스펙트럼, 반치폭은 약 30 nm 인 것을 확인 하였고, 전류(J)-전압(V)-휘도(L) 그래프를 통해 WO_3 나노분쇄법과 Sol-gel법으로 제작된 소자의 특성은 350, 400 cd/m^2 휘도와 0.4 ,0.4 cd/A 효율 특성을 보이며 외부양자효율 (External quantum efficiency, EQE) 약 0.15, 0.3 %로 나오는 것을 알 수 있었고 MoO_3 나노분쇄법과 Sol-gel법은 160, 210 cd/m^2 휘도와 0.5, 0.05 cd/A 효율 특성을 보이며 외부 양자효율 (External quantum efficiency, EQE) 약 0.03 ,0.4 %로 나오는 것을 확인 하였다.

핵심 되는 말 : 양자점, 나노 분쇄법, 금속 산화물, 양자점 발광 다이오드

A study on Quantum Dot light emitting diodes using metal oxide.

Kim Dae Han

Department of Display Science and Engineering,
The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, QD-LEDs (Quantum Dot light emitting diodes) device were prepared by CdSe/CdS/ZnS Quantum dot and metal oxides materials (WO_3 , MoO_3) using nano milling and sol-gel methods. The structures of device are ITO (Indium-tin-oxide) / WO_3 (Tungsten oxide), MoO_3 (Molybdenum oxide) / PVK (Poly-9(vinylcarbazole) / Quantum Dot (QD) / ZnO (Zinc Oxide) / Al (Aluminum). Each of layers are consist of Anode, HIL (Hole injection layer), HTL (Hole transport layer), EML (Light emission layer), EIL (Electron injection layer) and Cathode. We compared electrical and optical properties of devices composed of WO_3 and MoO_3 , that fabricated nano-milling, sol-gel methods. It was confirmed that primary wavelength spectrum of approximately 620 nm (red series) and half width were about 30 nm. Thought current (J) - voltage (V) - luminance (L) graphs, that devices fabricated WO_3 nano-milling, sol-gel methods showed 350, 400 cd/m^2 luminance and 0.4, 0.4 cd/A , efficiency characteristics and 0.15 %, 0.3 % external quantum efficiency (EQE). Also MoO_3 nano-milling, sol-gel methods showed 160, 210 cd/m^2 luminance and 0.4, 0.4 cd/A , efficiency characteristics and 0.03 %, 0.4 % external quantum efficiency (EQE).

keyword : Quantum Dot, Nano-milling, Metal oxides, Quantum Dot light emitting diodes

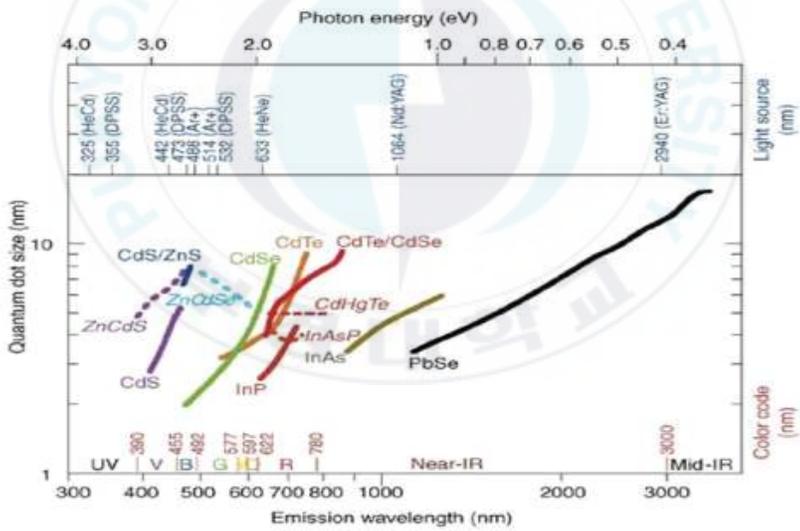
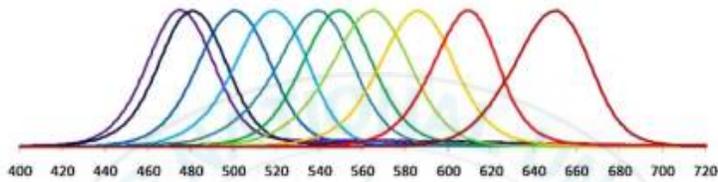
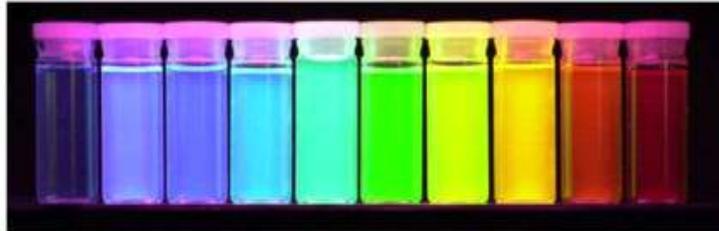
제 I 장 서 론

오늘 날 정보통신기술의 급격한 발달로 언제 어디서나 대용량, 고품위 정보의 교류가 요구되는 유비쿼터스 사회가 도래함에 따라 디스플레이는 인간과 컴퓨터를 연결하는 인터페이스로서의 중요도가 더욱 더 증가하고 있다. 뿐만 아니라 인간은 정보를 취할 때 시각에 70%, 청각에 20% 정도를 의존한다고 한다. 이중에서 정보의 70%를 받아들이는 시각적 정보 전달매체인 디스플레이 기술은 정보화 사회 구현의 핵심기술로 등장하였다. 1900년대 초 CRT (Cathode ray tube)를 시작으로 LCD (Liquid crystal display), PDP (Plasma display panel), LED (Light emitting diode), FED (Field emission display), OLED (Organic light emitting diode) 등 다양한 평판 디스플레이 (Flat panel display, FPD)가 개발되어 나왔는데 그 중 최근 차세대 디스플레이로 OLED가 주목 받고 있다. OLED는 저전압에서 구동이 가능하며 LCD두께의 1/3 수준으로 초박형이라는 장점을 갖는다. 또한 시야각이 넓으며 응답속도가 LCD보다 약 1,000배 빠르다는 등 LCD에서 문제로 지적되는 결점을 해결할 수 있으며 백라이트를 가지는 LCD와 달리 소자 자체가 스스로 빛을 내는 자체 발광형으로 어두운 곳이나 외부의 빛이 들어 올 때도 시인성이 좋고 눈에 대한 자극이 적으며 컬러의 표시 범위가 넓고 휘도가 좋다. 게다가 다른 디스플레이에 비해 중형 이하에서 TFT-LCD와 동등하거나 혹은 그 이상의 화질을 가질 수 있다는 점과 제조공정이 단순하여 향후 가격 경쟁에서 매우 유리하는 특징이 많은 디스플레이이다.

하지만 OLED는 소자를 구성하는 유기물로 인해 소자의 산화, 흑점 등으로 인한 낮은 발광 효율, 대면적화 부적합, 고 휘도 구현의 한계 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 OLED의 단점을 개선하기 위해 발광층에 유기물을 대신하여 양자점(Quantum Dot, QD)를 적용한 LED 일명 QD-LEDs(Quantum Dot light emitting diodes)연구가 진행되고 있다.

양자점은 양자구속효과 (Quantum confinement effect)에 의해 단일 물질의 크기의 조절로 약 460 nm ~650 nm의 가시광선 영역 전체의 색을 구현할 수 있으며[1] 발광 스펙트럼의 FWHM (Full width at half maximum) < 30 nm로 OLED 발광 스펙트럼 FWHM < 50 nm 보다 작으므로 높은 색 재현성을 가지고 있어 선명한 단색광이 나온다. 또한 양자점은 콜로이드 상태이기 때문에 Ink-jet printing, Spin-coating, Deep-coating 등의 저비용의 용액공정 방식으로 사용될 수 있어 LED 발광재료 뿐만 아니라, 태양전지 [2-4], 트랜지스터, 등 광 전자 소자에 다양하게 적용이 가능하다. 본 연구에서는 QD-LEDs의 전기적, 광학적 특성을 알아보기 위해 기존의 OLED의 구조에서 발광층에 사용되는 유기물 대신 적색 발광하는 CdSe/CdS/ZnS 양자점으로 대체 하였고, 금속산화물 물질인 WO_3 , MoO_3 를 기존의 널리 알려진 Sol-gel법으로 제작 하고 비교군으로 나노 분쇄법으로도 제작하여 정공 주입층을 형성 후 양극과 음극을 제외한 나머지 소자의 각 층들을 용액공정 방식으로 소자를 제작하여 전류(J)-전압(V)- 휘도(L)를 통해 특성을 알아보았다.

Small $\xrightarrow{\text{Particle Size}}$ Large



[그림. 1] Quantum Dot 크기와 종류에 따른 다양한 색 구현 [5]

	QLED	OLED
효율	낮음	높음
색 재현성	우수함	상대적으로 낮음
반치폭	좁다 (FWHM < 30 nm)	넓다 (FWHM < 50 ~ 100 nm)
공정과정	용액 공정을 기본으로 함	용액공정, 진공 용착
대면적화	가능함	가능함
비용	저 비용	고 비용
안정성	좋음	수분, 산소에 취약
Flexible Display	가능함	가능함

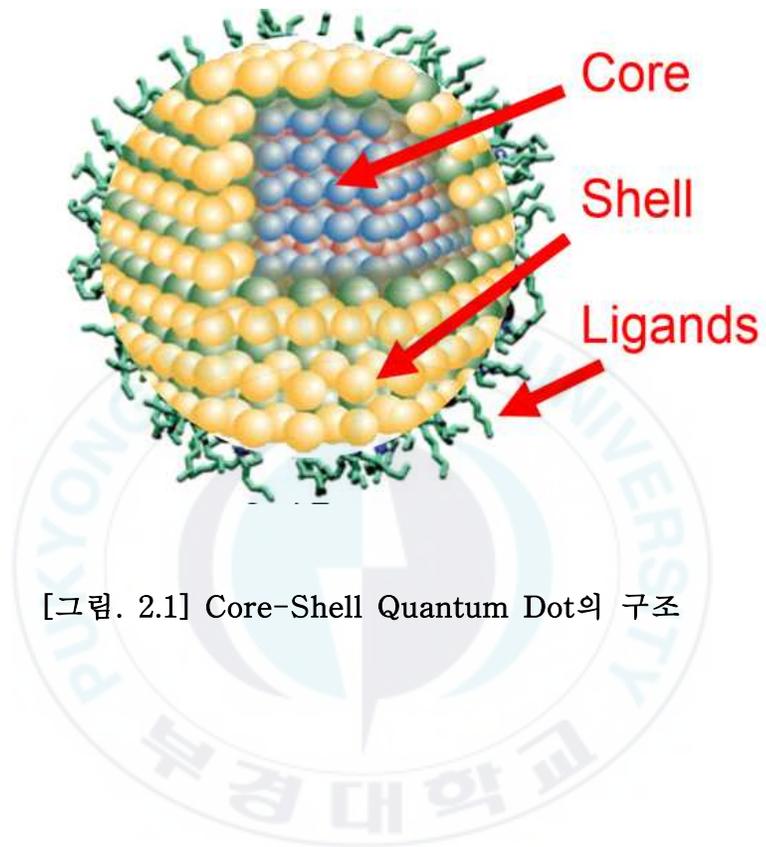
[표. 1] QLED 와 OLED 비교

제 II 장 이 론

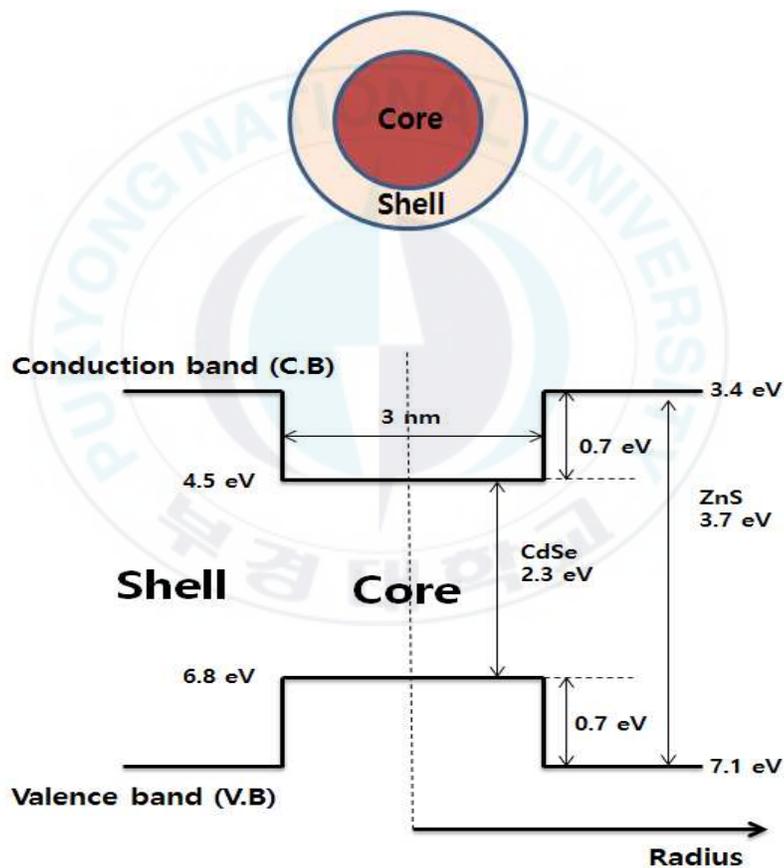
제 1 절 양자점(Quantum Dot)

1.1 양자점의 정의와 구조적 특징

양자점 (Quantum Dot)이란 지름이 수 나노미터 이하의 반도체 결정물질로 전기, 광학적 성질이 벌크결정물질과 다른 매우 작은 입자이다. 1970년대 에너지 위기 극복을 위해 태양전지를 연구하는 과정에서 컬럼비아대 벨 루이스 브루스 교수와 러시아의 알렉세이 아키모프 박사에 의해 콜로이드 상태의 양자점을 처음 발견하였고, 그 이후 예일대 마크리드 교수가 이 반도체 결정을 Quantum Dot 이라 불렀다. 1993년 MIT 모운지 바웬디 교수가 효율적인 나노 합성법을 개발한 이래로 카드뮴(Cd), 인듐(In), 납(Pb)등 다양한 재료를 이용하여 양자점에 대한 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 양자점은 II-IV 계열(CdSe, CdTe, CdS 등), III-V 계열 (InP, InAs 등)의 반도체 입자 코어(Core)를 중심으로 주로 ZnS 등으로 둘러싸인 셸(Shell)로 구성되며 수용액상에 분산시키기 위해 코팅된 고분자 물질의 리간드(Ligands)로 구성되어 있다.

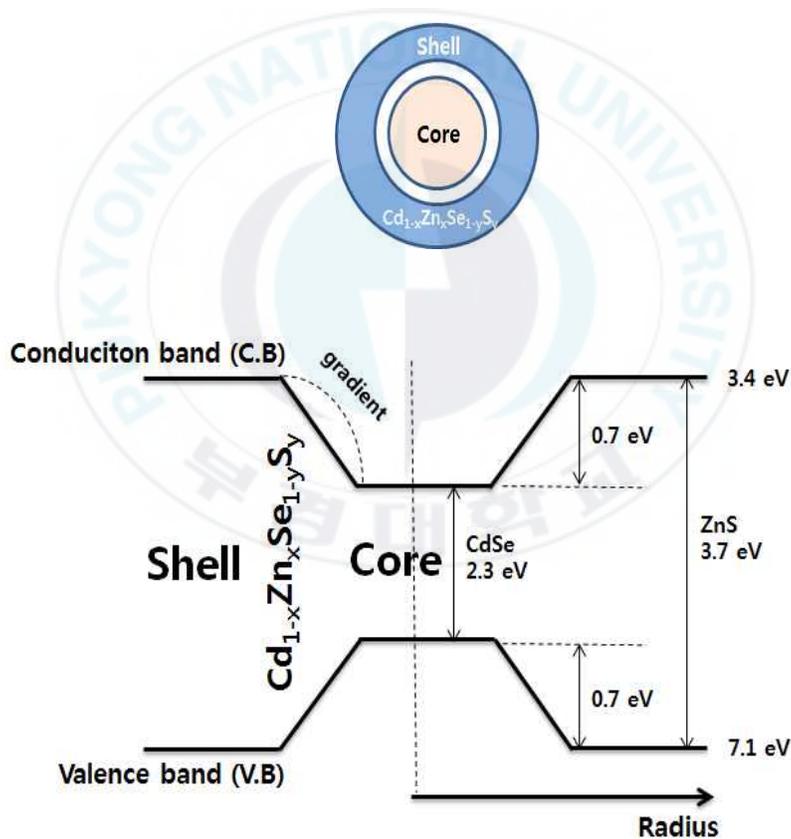


[그림 2.2] 는 Single-Shell 구조를 가지는 양자점의 형태와 에너지 밴드 다이어그램이다. Shell의 두께가 커지면 커질수록 화학적인 안정성도 커지지만 어느 정도의 크기 이상이 되면 양자효율이 감소한다. 이러한 양상은 Core, Shell 각 간의 계면 접촉 간의 격자 불일치로 발생하는 Shell의 결함에 기인한다. [6]



[그림. 2.2] Single-Shell 구조의 형태와 에너지 밴드 다이어그램

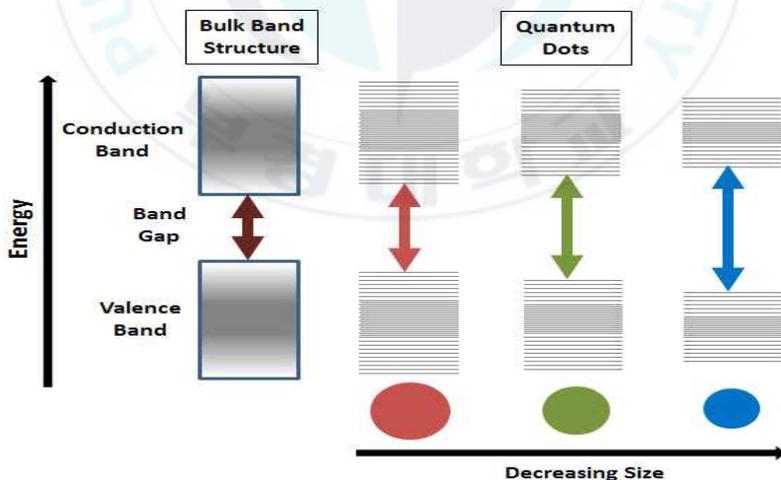
반면 [그림 2.3]과 같은 Multi-Shell 구조를 가지는 양자점인 경우 Single-Shell 구조에서 나타는 격자 불일치를 최소화시키기 위해 Core와 Shell의 점진적인 형성을 가지게 하였다. 격자 불일치를 최소화시킴에 따라 Shell의 두께가 어느 정도 이상의 크기로 커져도 구조적으로 안정성이 증가하여 Core 내의 전자와 정공의 양자구속이 용이하게 되어 재결합 할 확률이 높아져 내부 양자 효율을 높일 수 있게 된다.



[그림. 2.3] Multi-Shell 구조의 형태와 에너지 밴드 다이어그램

1.2 양자구속효과 (Quantum Confinement Effect)

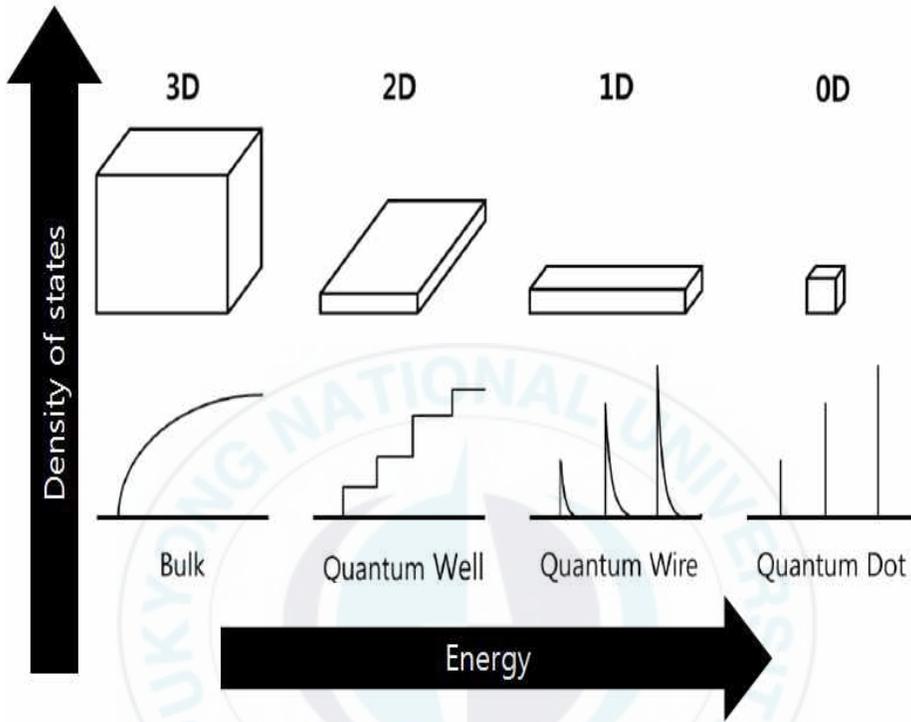
양자구속효과 (Quantum confinement effect)는 그림 2.4와 같이 입자가 크기가 나노 사이즈 (~10nm)까지 감소함에 최고준위 점유 분자궤도(Highest occupied molecular orbital, HOMO)와 최저준위 비점유 분자궤도 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 사이의 간격이 증가하는[7,8] 즉 밴드갭 (Band gap ; E_g)이 증가되는 물리적 현상이다.[9-11] 나노 사이즈까지로 감소된 입자는 전자 에너지 밀도가 불연속적인 원자 또는 분자와 연속적인 에너지 밀도를 가지는 벌크 입자의 중간체 이므로 나노 입자의 전기, 광학적 성질은 원자 또는 분자와 벌크 입자의 성질과는 다른 성질이 나타난다. 이러한 특성은 어떤 고체 물질에서도 나타날 수 있지만 반도체 물질의 경우 더욱 잘 나타난다.



[그림. 2.4] Quantum Dot 크기에 따른 밴드 갭 크기 변화

양자구속효과에서 물질의 차원은 드브로이(Debroglie)의 물질파 파장 또는 페르미(Fermi)파장, 전자의 평균 자유 경로(Mean free path)등에 의해 전자의 공간적인 운동이 제한을 받는 크기로 결정된다.

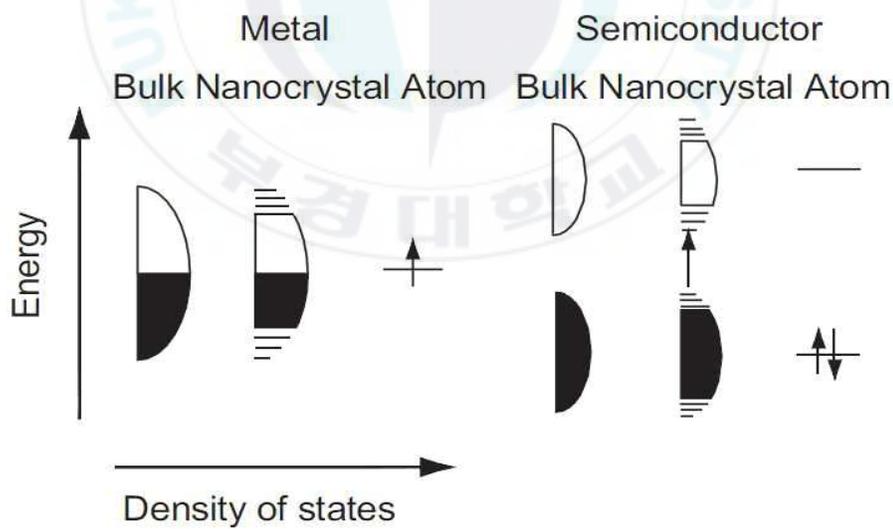
[그림 2.5]를 살펴보면 반도체 내에서 전도대(Conduction band, CB)에 있는 전자들과 가전자대(Valance band, VB) 내에 있는 정공들은 공간적으로 X, Y, Z 축의 세 방향으로 아무런 제약 없이 자유롭게 이동하고 있는데 이러한 반도체의 상태를 벌크(Bulk)상태 라고 하며 3차원 시스템 (Three-dimensional system, 3D) 이라고 한다. 그러나 공간상에서 X, Y, Z 축의 세 방향 중 한 방향에 대해 전자와 정공에 대한 운동을 나노미터 크기 정도로 제약을 주면 그 방향으로의 전자와 정공의 운동은 자유롭지 못하게 되고 그 방향으로 양자화 효과를 느끼게 되어 에너지가 불연속적인 값을 가지게 된다. 그러나 나머지 두 방향으로서는 여전히 자유롭게 이동할 수가 있는데 이러한 상태를 양자우물 (quantum well)이라 하며 2차원 시스템(Two-dimensional system, 2D) 이라 한다. 2차원 구조와 같은 방법으로 나머지 다른 한 방향도 제약을 주면 전자와 정공은 두 방향으로의 양자화 효과를 느끼게 되어 제약을 준 두 방향으로의 에너지 또한 불연속적인 값을 가지게 된다. 이러한 상태를 양자선 (Quantum wire)이라 하며 1차원 시스템 (One-dimensional system, 1D) 라고 한다. 1차원, 2차원 구조 같은 경우 한 방향 또는 두 방향으로의 에너지가 양자화 되어 있지만 양자화가 되지 않은 나머지 한 방향에 대해서는 전자와 정공이 자유롭게 움직일 수 있으며, 에너지는 여전히 연속적인 값을 가진다. 하지만 남아있는 나머지 한 방향마저도 위의 2경우와 같이 제약을 준다면, 전자와 정공이 모든 방향으로 양자화 효과를 가지며 에너지 역시 모든 방향에 대해 불연속적인 값을 가진 게 된다. 이와 같은 상태를 양자점 (Quantum Dot) 이라고 한다.[12]



[그림. 2.5] 차원 변화에 따른 반도체 물질의 상태 밀도 변화 [13]

양자구속효과는 일반적인 고체 물질에서도 나타나지만 금속, 절연체 물질 결정 보다 반도체 나노 결정일 경우 그 특징이 더욱 뚜렷하게 보인다. [그림 2.6] 을 보면 금속의 경우 페르미 준위 (Fermi level)가 에너지 밴드의 중앙에 위치를 하게 되는데 금속 결정의 크기가 줄어들수록 광학 및 전기적 성질을 나타내는 HOMO와 LUMO 간의 에너지 준위 변화가 매우 작아 벌크 결정과 거의 유사한 성질을 타나낸다.

반면에 반도체의 나노결정 같은 경우 페르미준위가 전도대 (CB)와 가전자대 (VB) 사이에 위치하는데 밴드의 모서리가 불연속적인 에너지로 분리되어 밴드 갭 에너지가 커지게 된다. 그 결과 반도체의 나노결정은 금속과는 다른 독특한 광학 및 전기적 성질을 가진다.[13]



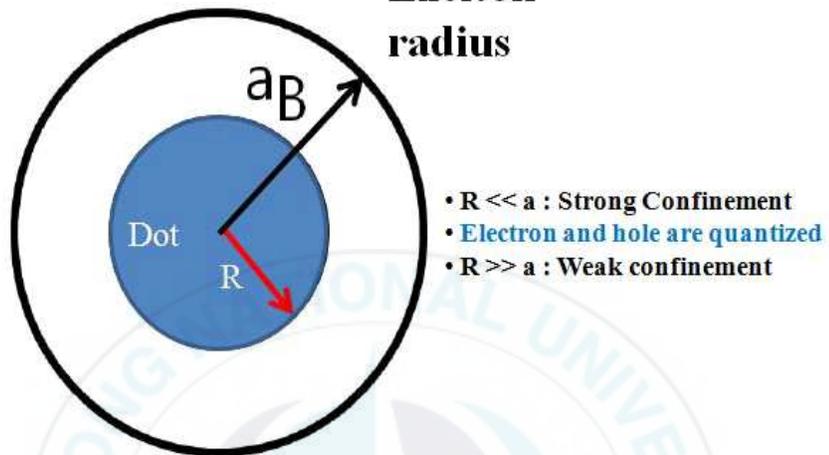
[그림. 2.6] 금속과 반도체 클러스터의 에너지 밴드 변화 [13]

또한 반도체 나노입자에서 전자의 여기상태는 정전기적 힘으로 구속되어 있는 전자-정공쌍인 엑시톤(Exciton)으로 표현된다. 이 엑시톤이 가지는 최소 에너지에 해당하는 반지름을 보어 반경(Bohr radius) 라고 하는데, 반도체 나노입자의 지름이 보어 반경에 근접하게 되면 양자제한 효과가 시작되며, 나노입자의 광학적 성질도 변하게 된다. 엑시톤의 Bohr 반경에 관한 수식을 다음과 같이 표현 하였다.[14]

$$a_B = \frac{h^2 \epsilon}{4\pi^2 e^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

여기서는 ϵ 는 유전상수, h 는 플랑크 상수, e 는 전자의 전하량이며, 이는 전자 (m_e)와 정공 (m_h)의 유효질량 (Effective mass)을 의미한다. 반도체의 경우 유전상수가 크고 유효 질량이 작기 때문에 크기가 10 nm 이하가 되면 양자효과가 나타나게 된다. 그림 2.7과 같이 엑시톤의 보어반경에 근접한다면, 전자와 정공의 움직임은 나노입자의 크기 안에서 공간적으로 제한을 받게 된다. 생성된 전자와 정공의 결합체인 엑시톤은 이러한 작은 공간인 양자점 안에서 물리적 제약을 받게 되고 보어반경보다 물질의 반경이 작으면 작을수록 강한 제한이 일어나게 되고 이에 따라서 양자제한 효과가 강하게 일어남에 따라서 벌크물질과 다른 광학적, 물리적 특성을 보인다.

Exciton radius



[그림. 2.7] 보어 반경과 양자 구속 효과 [15]

제 2절 Metal Oxide

근래에는 QLED 와 OLED 소자에 정공 주입층 (Hole injection layer, HIL) / 정공 수송층 (Hole transport layer, HTL), 전자 주입층 (Electron injection layer, EIL) / 전자 수송층 (Electron transport layer, ETL) 에 MoOx (Molybdenum oxide), WOx (Tungsten oxide), NiO (Nickel oxide) V₂O₅ (Vanadium oxide), ZnO (Zinc oxide), AZO (Aluminium zinc oxide), CuOx (Copper oxide) 등과 같은 n-type, p-type 금속산화물을 이용한 연구가 각광 받고 있다. [16] 금속산화물 같은 경우 산소, 수증기 분위기 내에서 안정성을 가지고 있으며, 밴드갭이 상당히 크고 적절한 도펀트 (Dopant)로 전도성을 조절하기가 쉽다.[17,18]

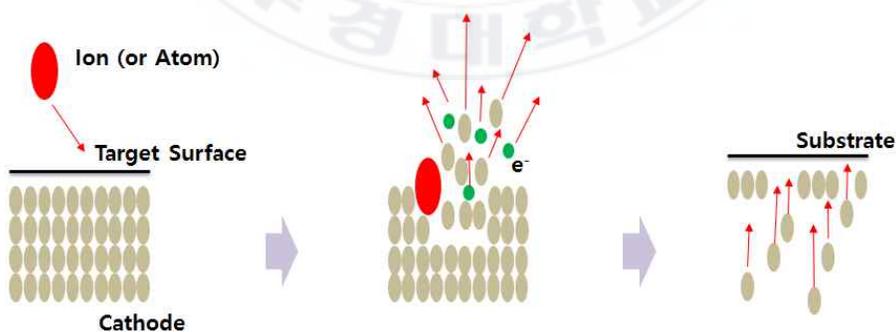
n-type 금속산화물 같은 경우 전자 이동도가 빠르며 HOMO level이 깊어 양극에서 인가된 정공이 음극 쪽으로 넘어가는 것을 막아주며, 반대로 p-type 금속산화물의 경우에는 정공 이동도가 빠르며 LUMO level이 낮기 때문에 음극을 통해 인가된 전자가 양극 쪽으로 넘어가는 것을 막아주는 역할을 한다. 일반적으로는 진공증착을 통해서 금속산화물 박막을 형성하는 경우가 많은데 이러한 과정은 많은 비용과 시간이 소요되어 본 연구에서는 금속산화물 물질 WO₃, MoO₃ 물질을 나노 분쇄와 Sol-gel 방법을 통해 용액을 준비 후 용액공정 과정으로 정공 주입층을 형성 하였다.

Characteristics	Materials	HOMO (eV)	LUMO (eV)
n-type	ZnO	7.5	4.2
	AZO	7.6	4.4
	V ₂ O ₅	7.5	4.5
	TiO _x	8.1	4.4
p-type	NiO _x	5.4	1.8
	WO _x	5.1	1.6
	MoO _x	5.3	2.3
	CuO _x	5.3	2.8

[표. 2] 금속산화물 밴드갭 비교

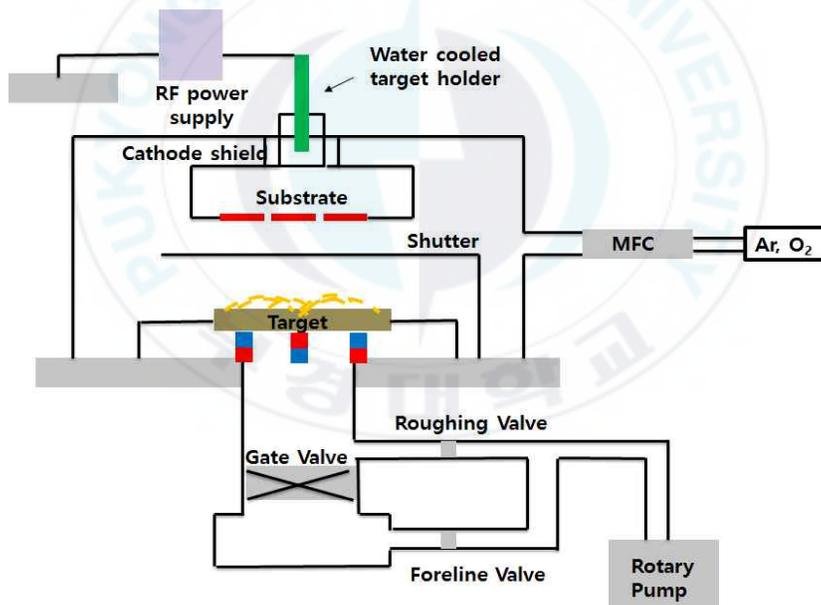
제 3절 RF Magnetron Sputter

박막을 형성하는 방법은 크게 물리적으로 증착하는 PVD (Physical vapor deposition) 방식과 화학적으로 증착하는 CVD (Chemical vapor deposition) 방식으로 구분이 된다. 각 방식에는 장, 단점이 있는데 그 중 PVD 방식은 원하는 금속 물체에 가해진 에너지가 운동에너지로 변하여 물질이 이동, 기판에 쌓여 박막을 형성하는 방법이다. 본 연구에서는 이러한 PVD 방식으로, PVD 방식 중 스퍼터링 (Sputtering) 방식을 이용한 RF Magnetron Sputtering 방법을 이용해 연구를 진행 하였다. 스퍼터링 (Sputtering) 현상은 1852년 Grove에 의하여 처음 발견 되었으며 현재는 박막을 형성하는데 널리 쓰이는 방법 중에 하나이다. 진공 증착법의 일종으로 높은 에너지를 가진 입자들이 Target 표면에 조사하여 Target 표면의 원자들은 조사된 입자들과 탄성 또는 비탄성으로 충돌하여 Target을 구성하는 원자들이 표면에서 방출되는 현상을 말한다.



[그림. 2.8] Sputtering 원리

RF Sputtering 방식 같은 경우 Oscillating power source를 사용하여 절연체 재료도 스퍼터링이 가능하고 낮은 압력에서 작업이 되기 때문에 DC Sputtering 보다 많이 쓰이지만 단점으로는 절연체 Target이 열 전도성이 좋지 않아 증착 속도가 제한되어 박막 형성 속도가 느려 상업적 이용 면에서 어려움이 있다. 그래서 이러한 단점을 보완하기 위해 건 (gun)에 마그네트론을 설치하여 이온화를 일으키는 고에너지 전자들이 타겟 근방에서 회전 운동을 일으키게 하고 그와 동시에 전자를 기판 표면 근처에 구속하여 이온화율을 높여 증착 속도와 증착막의 품질이 향상된다.



[그림. 2.9] RF Magnetron Sputter 개략도

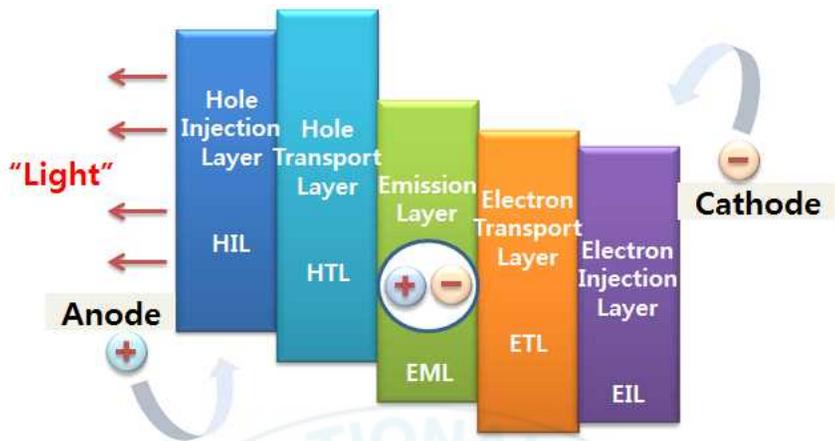
제 4절 전계발광소자

4.1 전계발광소자의 구조와 동작 원리

양자점 전계발광소자의 구조와 동작원리는 기존의 OLED와 거의 유사하다. OLED는 기본적으로 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 음극으로 소자가 형성된다.

OLED는 양극과 음극 사이에 유기발광 재료가 박막으로 형성되는데 양극에서 정공 주입층의 가전자대(혹은 HOMO)로 주입된 정공 (Hole)은 유기발광재료 사이를 이동하여 정공 수송층을 통과한 후, 발광층으로 진행하고, 동시에 전자 (Electron)는 음극에서 전자 주입층으로 주입하여 전자 수송층을 통과한 후에 발광층의 전도대 (혹은 LUMO)로 전자가 이동한다. 따라서 발광층에서는 전자와 정공이 만나 결합하게 되는데, 이를 재결합 (Recombination)이라 하며, 재결합한 전자-정공 쌍 (Pair)은 정전기력에 의해 여기자 (Excitation)로 형성되는데 이 때 여기자가 낮은 에너지로 재결합하면서 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상이다.[19,20]

양극 전극은 일반적으로 투명전도막인 ITO (Indium thin oxide), IZO(Indium zinc oxide)등의 일함수가 큰 금속산화물을 사용한다. 음극 전극으로는 일함수가 낮은 리튬(Li) 및 칼슘(Ca) 등과 같은 금속 또는 알루미늄(Al), 구리(Cu) 및 은(Ag) 등과 같은 일함수가 약간 높으나, 안정하고 증착이 용이한 금속을 사용하기도 한다.



[그림. 2.12] OLED 소자의 구조 및 발광원리



[그림. 2.13] QLED 소자의 구조 및 발광원리

[그림 2.9] 와 같이 구성된 QD-LEDs 소자는 발광층인 EML층에 쓰인 유기물을 대신해서 무기물인 양자점을 사용하여 발광한다. 기존의 OLED 발광원리와 크게 다르지 않다. 먼저 형성된 전극을 통해 순방향 바이어스를 인가하여 전하를 주입 시킨 후 각 계면을 통해 통과한 전하가 인접한 양자점으로 Hopping을 통해 반대편 전극으로 이동한다. 이 때 양자점의 코어내로 주입된 전하는 여기자를 형성하게 되고 이 여기자들이 소멸할 때의 여기 에너지가 빛으로 변환되어 발광된다. [21,22]



4.2 전계발광소자의 효율

전계 발광 소자의 발광효율은 크게 내부 양자 효율, 외부 양자 효율, 전류 효율 이 3 가지의 특성을 살펴보아야 한다. 먼저 양자 효율이란 물질 중에서 광자 또는 전자가 다른 에너지의 광자 또는 전자로 변환되는 비율을 의미하는데 특히 광자로 변환되는 경우에는 발광 효율이라고 한다. 일반적으로 전계 발광 소자의 양자효율이라 부르는 양은 바로 외부 양자효율을 의미한다.

1) 내부 양자 효율 (Internal quantum efficiency, IQE)

내부 양자 효율은 외부 전극으로부터 주입된 반송자 즉 전자와 정공의 수에 대하여 내부에서 발생한 광자 수로 나타내어진다. 아래의 수식은 소자의 내부 양자효율을 나타내었다.

$$n_i = n_{injection} \times n_{recombination} \times n_{fluorescence}$$

n-injection은 외부 전극으로부터 주입된 전자와 정공 (반송자)이 유효하게 재결합에 의해 소비되는 정도를 말하며, n-recombination은 소자 내에서 형성된 여기자 수에 대해 생성 될 일중항 여기자 수의 비를 나타내며 마지막으로 일중항 여기자 수에 의해 발광에 소요된 여기자 수의 비를 n-fluorescence로 나타낸다. 이러한 이유로 유효한 전자와 정공의 재결합을 하여 n-injection의 값을 높이기 위해서는 다층구조를 적용해야 한다.[23]

2) 외부양자효율 (External quantum efficiency, EQE)

외부양자효율은 소자에서 방출되는 광자의 수와 관련이 있다. 보통 소자 내에서 발생하는 빛은 결정 내부에서 흡수되고나 반사되어 다시 감소하기 때문에 보통 외부 양자효율은 내부 양자효율보다 매우 낮다. 이처럼 발광층 으로부터 방출되는 빛의 세기는 발광층을 구성하는 물질의 굴절률 n 에 의해 결정되며 아래와 같은 수식으로 외부 양자 효율을 나타낼 수 있다.

$$n_{externaloutput} = \frac{n_i}{2n^2}$$

실제 소자의 측정되는 효율을 계산할 경우 전류밀도와 발생하는 빛의 세기와의 관계에 의해서 결정되는 것으로 아래와 같은 수식으로 표현된다.

$$n_{ext} = \frac{\pi L e}{K_m h c J}$$

여기서 J 는 전류밀도, L 은 휘도, h 는 플랑크 상수, e 는 전하상수, c 는 광속도, K_m 은 최대 시감도이다. 이 수식을 이용하여 소자의 전류(J)-전압(V)-휘도(L)를 통해 측정된 수치를 대입하여 소자의 외부 양자효율을 계산 할 수 있다. [24]

3) 전류 효율

전류 효율은 소자의 단위 전류 밀도에 대한 휘도의 값으로 계산 가능하며 수식은 아래에 나타내었다.

$$E[cd/A] = \frac{L[cd/m^2]}{J[A/m^2]}$$

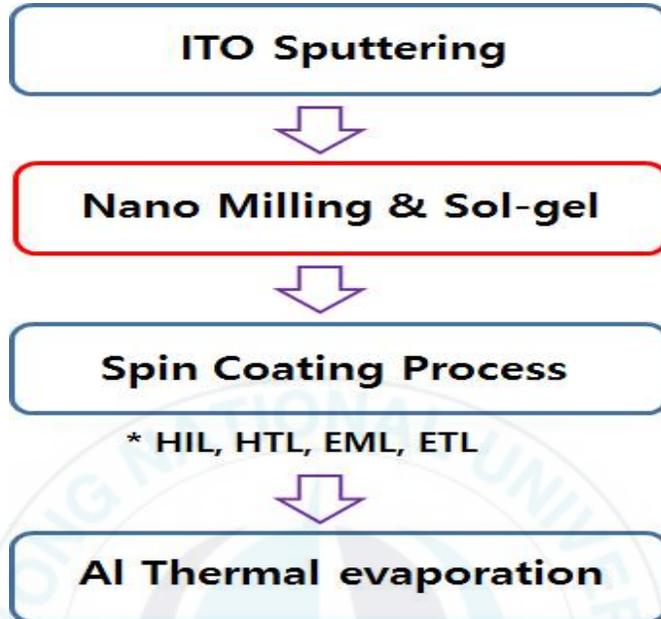
이 수식에서 E는 전류효율을 나타내며, J는 전류밀도 L은 휘도를 나타낸다. 전류효율은 전적으로 구동전압에 의존하기 때문에 소자의 효율을 높이기 위해서는 저 전압과 낮은 전류 밀도에서 높은 휘도 값을 가져야 한다. 전계 발광 소자에서 전류효율은 많은 변수가 발생할 수 있기 때문에 중요한 문제로 여겨지고 있다.[25]

제 III장 실험

제 1절 QD-LEDs 소자 제작

본 연구에서는 CdSe/CdS/ZnS 코어, 셸을 가진 무기 양자점 물질을 기존의 OLED 발광층을 구성하는 유기물 대신 대체하여 QD-LEDs 소자를 제작하였다. 효율적인 캐리어의 주입과 전송을 위해서 Anode는 RF Magnetron Sputter를 이용해 ITO를 증착 하였고, 정공 주입층은 금속산화물 물질인 WO_3 와 MoO_3 를 사용하고, 정공 수송층은 PVK (Poly(N-vinylcarbazole))를 이용 하였으며, 발광층은 Toluene에 용해된 CdSe/CdS/ZnS 양자점을 사용하였다. 전자 주입층은 무기물인 ZnO, Cathode는 Al를 이용하여 소자를 구성하였다.

본 장에서는 QD-LEDs 제작 과정에서 기판에 투명전극인 ITO 증착, 기판의 세정과정 및 오존 전처리 방법과 용액 공정 방법으로 이루어진 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층 코팅 방법, 마지막으로 진공 열 증착 (Thermal evaporation) 방법으로 음극을 형성하는 방법을 기술하였다.

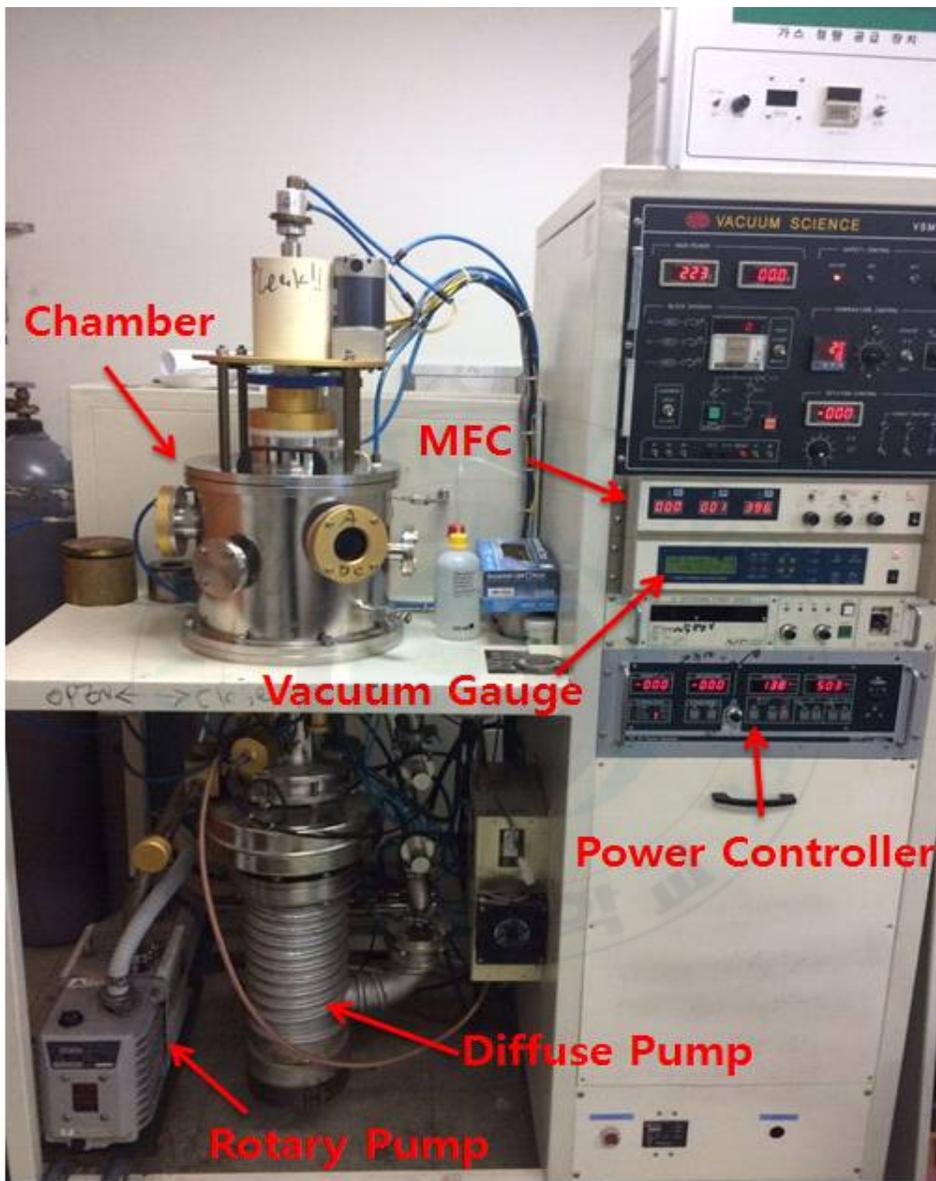


[그림. 3.1] QD-LEDs 소자 제작 과정

1.1 RF Magnetron Sputter를 이용하여 ITO 증착

Anode로 쓰이는 ITO는 PVD 방식의 RF Magnetron Sputtering법을 이용하여 증착하였다. 먼저 [그림 3.2]의 연구에 쓰인 Sputter의 외관이다. 먼저 실험하기에 앞서 챔버 (Chamber) 내부에 남아있는 수분과 이물질 등을 아세톤, IPA를 이용하여 닦은 후 로터리 펌프 (Rotary pump)로 남아 있는 물질들을 배출시킨다. 그 후 ITO Target (Indium Oxide (95 wt%) : Tin Dioxide (5 wt%), 직경 5 cm, 두께 3 cm, LTS Research) 에서 10 cm 정도의 거리 내에 증착할 기판을 설치한다. 설치 후 로터리 펌프 로 1.0×10^{-3} Torr의 저 진공 분위기를 형성 후 확산펌프(Diffusion pump)로 30분 정도 예열을 한 후 1.2×10^{-6} Torr의 고 진공 상태 될 때 까지 기다린 후 증착하기에 앞서 먼저 10 분간 불순물 제거를 위한 Pre-Sputtering을 실시한다.

Pre-Sputtering을 마친 후 아르곤 가스 (Ar, 순도 4N)와 산소 가스 (O_2 , 4N)를 MFC 제어기로 50 sccm, 1 sccm 으로 조절 하여 5.0×10^{-2} Torr의 진공도가 유지되도록 한다. 진공도가 유지되는 것을 확인 한 후 RF Power를 100 W 로 설정 한 후 임피던스 매칭으로 Reflect Power를 5 W 이하로 줄인 후 40 분간 Sputtering 을 진행하였다.



[그림. 3.2] RF Magnetron Sputter

1.2 ITO 기판 세정 및 UV 오존 처리 공정

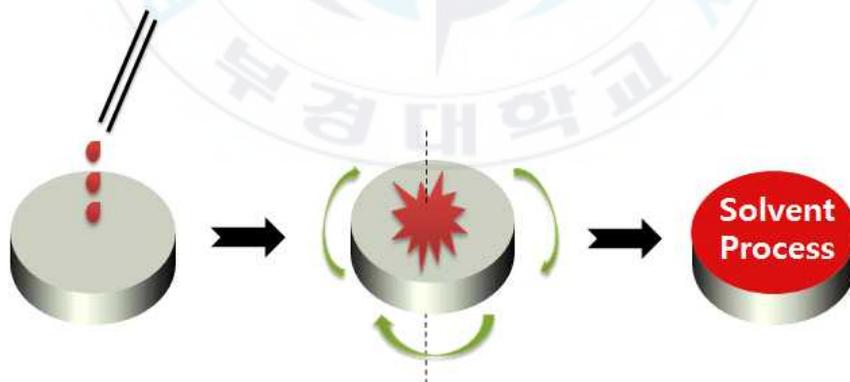
RF Sputter를 이용하여 Anode에 15 mm × 15 mm 크기 의 ITO를 증착 한 후 ITO 기판을 세정하고 UV 오존 처리를 진행하게 되었다. 세정공정을 하는 이유는 기판 표면 위에 남아있는 유기물질, 미립 물질 등의 불순물은 증착된 유기물의 변형 각, 물질의 계면 특성 저하 등 형성된 박막의 특성에 큰 영향을 미쳐 소자의 수명단축, 발광효율 저하 등의 원인이 되므로 세정공정은 중요하다. 세정공정은 아세톤 (Aceton), 에탄올 (Ethanol), IPA (Isopropyl alcohol) 순으로 각각 10 분씩 초음파 세척기에서 세척을 한 후 N₂ gas를 이용하여 건조한 후 UV 오존기에 100 W 로 1 시간 처리를 하였다.



[그림. 3.3] UV 오존 처리기

1.3 Spin-Coating

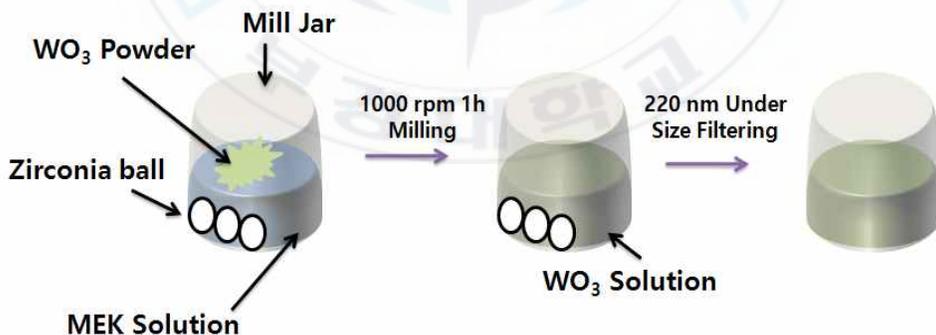
Cathode를 제외한 정공 주입층 (HIL), 정공 수송층 (HTL), 발광층 (EML), 전자 주입층 (EIL)은 낮은 공정 가격으로 다양한 분야에 많이 사용되고 있는 스피코팅(Spin-coating) 방식을 사용하였다. 스피코팅이란 물질이 용해된 용액을 도포한 다음 기판을 고속으로 회전시켜서 기판에 균일하게 도포한 후에 용매를 증발 시켜서 박막을 얻는 공정이다. 이 공정에서는 용액의 점도, 기판의 회전 속도, 용액의 농도 등에 따라서 박막의 두께가 결정된다. 다만 이 공정은 용매의 증발속도, 주위의 환경 영향 등에 민감하기 때문에 많은 통제를 하여야 한다. 스피코팅 공정은 공정 시간이 짧고 적은 양의 용액을 사용한다는 장점이 있지만, 용액 중 상당수가 버려진다는 점과 연속적인 공정이 불가능하다는 점, 그리고 공장 규모의 대규모 공정에는 적합하지 않다는 점 등의 단점이 있다.



[그림. 3.4] Spin Coating 과정

1.4 정공 주입층 박막 공정 - WO₃ 나노분쇄법

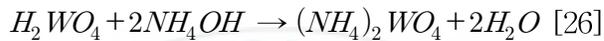
본 연구에서는 QD-LEDs 소자를 제작과정에서 정공 주입층의 금속산화물의 종류에 따른, 그리고 용액방법의 차이에 따른 소자의 특성을 알아보았다. 먼저 WO₃ (Tungsten Oxide, 시그마 알드리치, 순도 99.5%)를 이용하였는데 정공 주입층에서의 표면 평탄화를 위해 나노 사이즈로 나노 분쇄하였다. WO₃ 나노 분쇄를 위해 WO₃ powder를 MEK (Methyl ethyl ketone) 용매에 용해시킨 후 지르코니아 볼(Zirconia ball) 0.5 mm과 함께 각 1 : 1 : 5 의 질량비로 혼합 후 유성볼밀(Planetary mill, Fritsch) 1000 rpm으로 1시간 동안 분쇄하였다. 220 메쉬(mesh)를 이용하여 지르코니아 볼을 거른 후 220 nm 사이즈 필터에 통과 시켜 나노 사이즈의 WO₃가 분산된 용액을 준비하여 3000 rpm / 30 sec 조건으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 한 후 150°C로 30분으로 열처리 하였다.



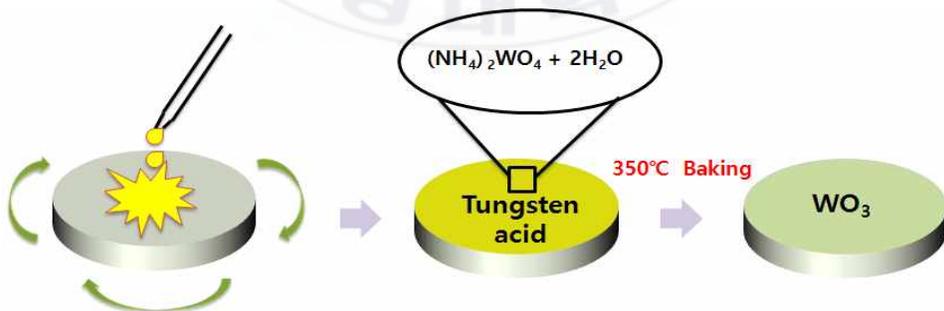
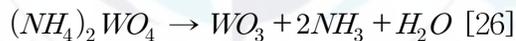
[그림. 3.5] WO₃ 분쇄 과정

1.5 정공 주입층 박막 공정 - WO₃ Sol-gel법

WO₃ 용액을 Sol-gel 방법으로 만들기 위해 H₂WO₄ Powder(Tungsten acid, 시그마 알드리치, 순도 99.99%)를 NH₄OH (Ammonium hydroxide, Junsei Chemical, 28%)에 용해 시켜 제조한다. 80℃에 12 시간동안 반응을 시키면 용액의 색이 무색에서 연한 노란색을 띤다.



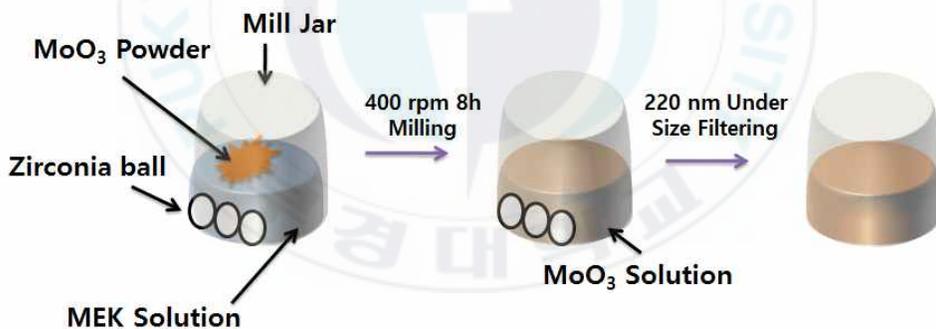
위와 같은 공정으로 제조한 용액을 220 nm 필터로 거른 후 3000 rpm / 30 sec 조건으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅한 기판 위에는 (NH₄)₂WO₄ + 2H₂O의 물질이 남아 있는데 이를 350 ℃ 의 온도에서 30 분 이상 가열하면 WO₃ + 2NH₃ + H₂O에서 순수한 WO₃ 만 남는다.



[그림. 3.6] WO₃ Sol-gel 합성 과정

1.6 정공 주입층 박막 공정 - MoO₃ 나노분쇄법

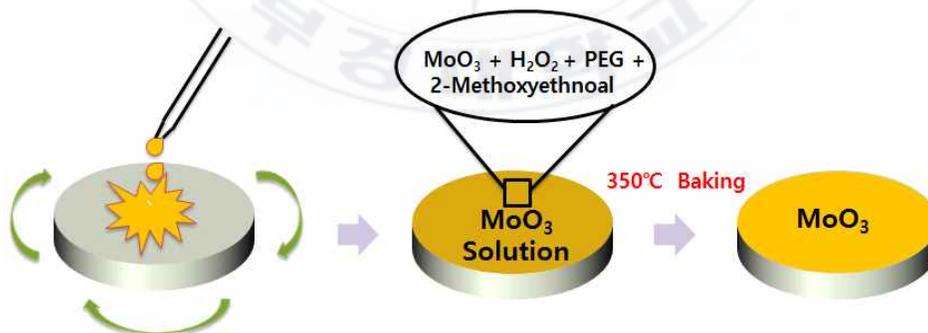
MoO₃ (Molybdenum Oxide, 시그마 알드리치, 순도 99.5%)를 이용하였는데 정공 주입층에서의 표면 평탄화를 위해 나노 사이즈로 나노 분쇄하였다. 조건의 앞의 WO₃ 나노 분쇄 조건과 동일하게 하였다. MoO₃ powder를 MEK (Methyl ethyl ketone) 용매에 용해시킨 후 지르코니아 볼(Zirconia ball) 0.5mm과 함께 각 1 : 1 : 5 의 질량비로 혼합 후 유성볼밀 400 rpm으로 8 시간 동안 분쇄하였다. 220 메쉬(mesh)를 이용하여 지르코니아 볼을 거른 후 220 nm 사이즈 필터에 통과 시켜 나노 사이즈의 MoO₃가 분산된 용액을 준비하여 3000 rpm / 30 sec 조건으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 한 후 150 °C로 30분으로 열처리 하였다.



[그림. 3.7] MoO₃ 분쇄 과정

1.7 정공 주입층 박막 공정 - MoO₃ Sol-gel법

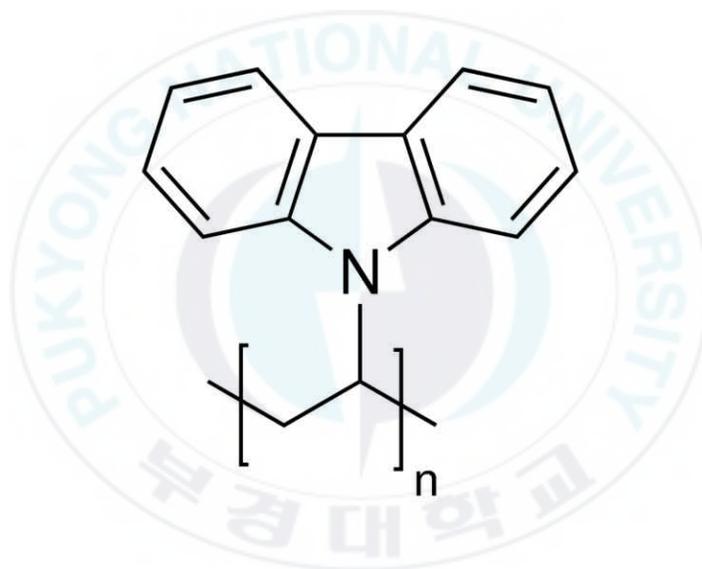
MoO₃ 용액을 Sol-gel 방법으로 만들기 위해 MoO₃ Powder (Molybdenum Oxide, 시그마 알드리치, 순도 99.99%)를 H₂O₂ (Hydrogen peroxide, 시그마 알드리치, 35%)에 용해 시켜 제조한다. 80°C에 2시간동안 반응을 시키면 용액의 색이 무색에서 진한 노란색을 띤다. 이 용액의 과산화수소에 남아 있는 여분의 활성산소를 제거하기 위해 상온에서 24시간 동안 식힌다. 식힌 용액의 점도를 추가하여 균일한 박막을 형성하기 위해 PEG (Polyethylene glycol, 시그마 알드리치)를 첨가한 후 70°C에 30분 반응시킨 후 마지막으로 2-Methoxyethanol (시그마 알드리치, 99.8%) 추가로 넣고 60°C에 30분 반응시킨 후 24시간 동안 식힌다. 이때 H₂O₂ 와 PEG와 2-Methoxyethanol은 부피비로 1 : 0.25 : 1.25의 비율로 넣었다.[27-29] 위와 같은 공정으로 제조한 용액을 220 nm 필터로 거른 후 3000 rpm / 30 sec 조건으로 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅 한 후 350°C로 30분으로 열처리 하였다.



[그림. 3.8] MoO₃ Sol-gel 합성 과정

1.8 정공 수송층 박막 공정 - PVK

정공 수송층 (HTL)은 PVK (Poly(9-vinylcarbazole, OSM, 1.2g/ml)을 클로로벤젠 (Chlorobenzene)에 질량비 1 : 100 비율로 용해시킨 후 60°C에서 1시간 동안 교반(Stirring) 한 후 PVDF (Polyvinylidene fluoride) 재질의 220 nm 필터로 불순물을 거른 후 1500 rpm / 30 sec 조건으로 스핀코팅 후 120°C로 10분 열처리 하였다.



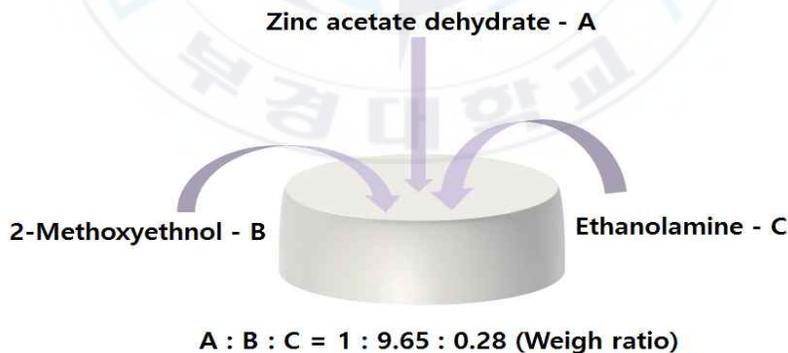
[그림. 3.9] PVK 분자 구조

1.9 발광층 박막 공정 - Quantum Dot

정공주입, 수송층을 적층 한 후 톨루엔 용매로 구성된 적색 CdSe/CdS/ZnS 양자점 (에코플러스 20 mg/ml) 을 사용하여 1500 rpm / 45 sec 조건으로 스펀코팅 후 120℃로 10분 열처리로 발광층 (EML)을 적층 하였다.

1.10 전자 주입층 박막 공정 - ZnO

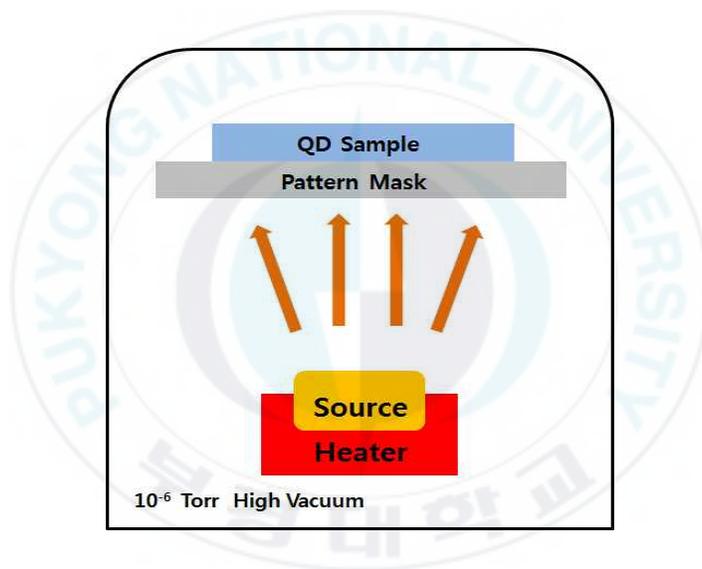
마지막으로 발광층까지 적층한 소자에 전자 주입층으로 Zinc acetate dihydrate (시그마 알드리치, 99.99%)를 2-methoxyethanol (시그마 알드리치, 99.8%) 와 Ethanolamine (시그마 알드리치, 99.5%) 용액에 각각 1 : 9.65 : 0.28 의 질량비로 용해시킨 후 60℃에서 24 시간 교반 시킨 ZnO 용액을 3000 rpm / 60 sec 조건으로 스펀코팅 후 120℃에 10분 열처리 하였다.



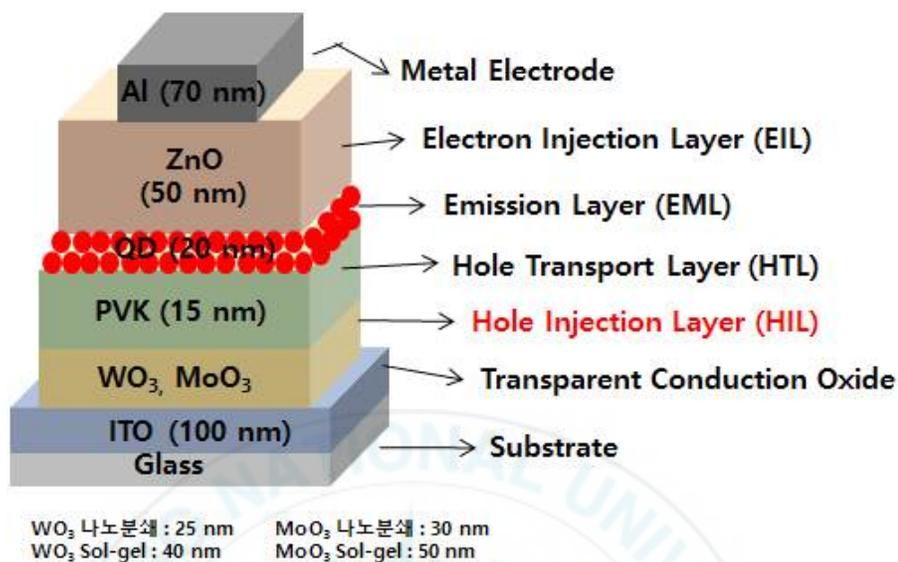
[그림. 3.10] ZnO 합성 과정

1.11 진공 열 증착 공정을 통한 Al 형성

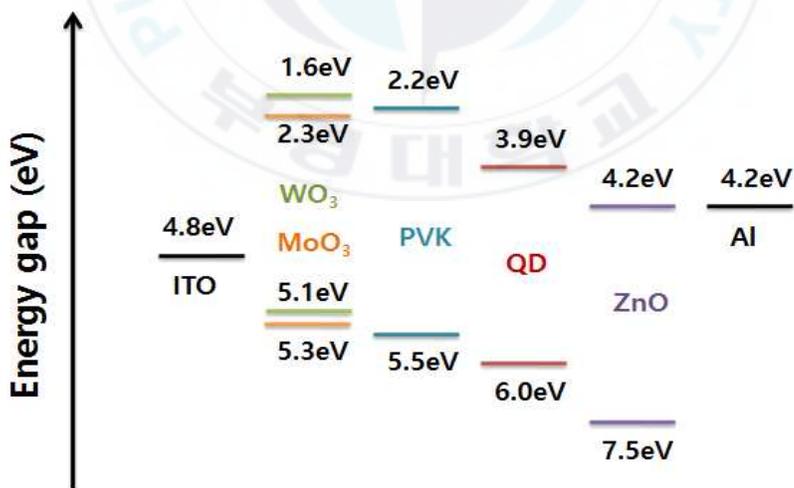
Cathode로 쓰이는 Al은 열 증착법을 이용하여 형성한다. 먼저 전자 주입층 까지 적층한 기판에 임의의 모양을 가진 마스크를 씌운 후 열 증착기에 넣고 로터리 펌프 (rotary pump)로 1.0×10^{-3} Torr의 저 진공 분위기를 형성 후 확산펌프(Diffusion pump)로 30분 정도 예열을 한 후 1.2×10^{-6} Torr의 고 진공 상태로 만들어 약 100 nm 두께의 Al를 증착한다.



[그림. 3.11] 진공 열 증착 모식도 및 장비



[그림. 3.12] QD-LEDs 소자의 구조



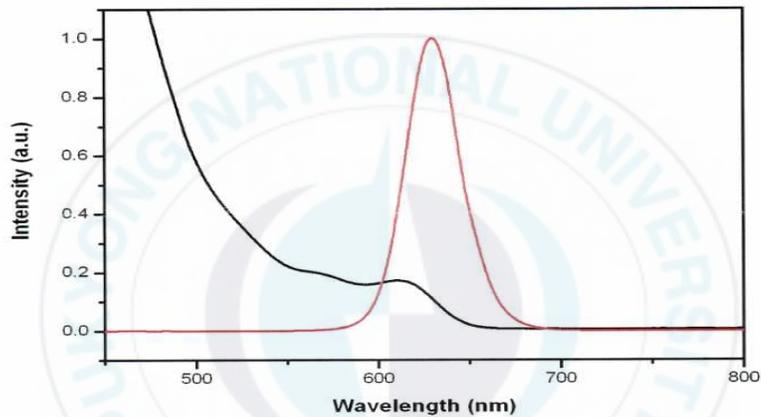
[그림. 3.13] QD-LEDs 소자의 에너지 밴드갭 다이어그램

제 2절 QD-LEDs 소자의 특성 평가

본 연구에서 양극을 제외하고 용액 공정을 통해서 적층한 QD-LEDs 소자를 제작 후 광학 및 전기적 특성을 측정하기에 앞서 최대한의 변수를 없애기 위해 외부의 빛이 들어오지 않는 암실에서 소자를 측정하였다. 소자를 구성하는 각 층의 표면 두께를 α -step (Tencor α -step 500)으로 대략적인 두께를 알아보고 표면의 거칠기를 AFM (Atomic force microscope, OLYMPUS(Japan), AX70, BX40-3232HO2)을 통해 알아보았다. 그 후 정확한 금속산화물을 이용한 정공 주입층의 표면 상태를 알아보기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL(Japan), EM-2100F)으로 정확한 상태를 알 수 있었다. 그리고 Keithley 2400 Source meter (디지털 멀티미터, Tektronix)로 소자에 인가할 전압의 범위와 단계를 설정하여 인가하면 소자에서 빛을 발광을 하게 된다. 이 때 발광하는 빛을 CS-2000 (분광 광도계, Spectroradiometer, Minolta)으로 측정하여 소자의 광학적 특성을 분석하였고, 디지털 멀티미터기로 교정이 된 포토다이오드 (Photo diode)에 흐르는 전류를 휘도로 환산하여 인가된 전압의 값과 소자에 흐르는 전류 값을 동시에 측정하여 전류(J)-전압(V)-휘도(L) 값을 얻어 분석하였다.

제 IV장 결과 및 고찰

제 1절 Quantum Dot의 광학적 특성

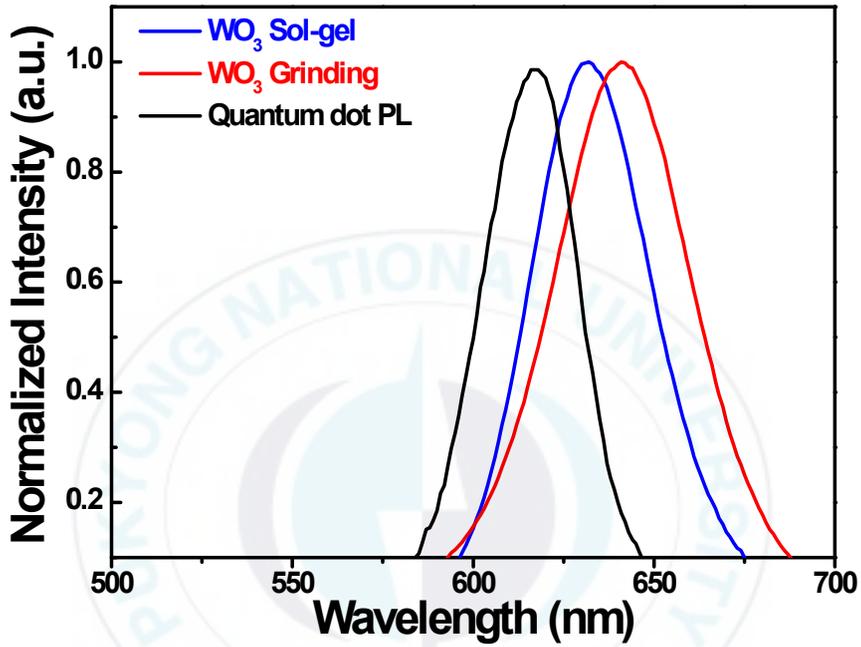


[그림. 4.1] Quantum Dot Emission / Absorbtion Spectra

Form	Solution (Toluene)
Emission Peak	625 nm
Absorbtion Peak	612 nm
Typical FWHM	< 35 nm
Concentration	20 mg/ml
Quantum Yield	> 80 %

[표 3] Quantum Dot 특성

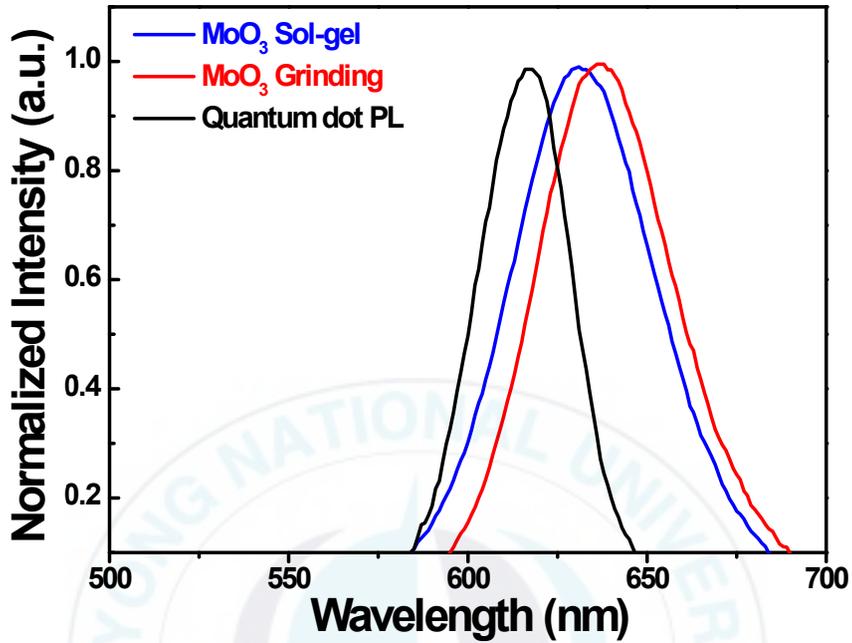
제 2절 PL과 EL 파장의 Shift



[그림. 4.2] WO₃를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 PL / EL

	PL	나노분쇄EL	Sol-gel EL
Peak	625 nm	640 nm	630 nm
FWHM	31 nm	45 nm	42 nm

[표 4] PL / EL 특성 비교



[그림. 4.3] MoO₃를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 PL / EL

	PL	나노분쇄EL	Sol-gel EL
Peak	625 nm	640 nm	629 nm
FWHM	31 nm	45 nm	42 nm

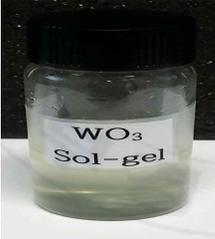
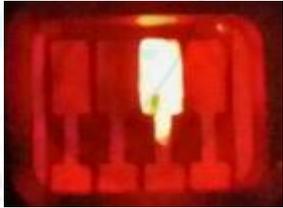
[표 5] PL / EL 특성 비교

본 연구에서 사용된 CdSe/CdS/ZnS 양자점을 이용하여 QD-LEDs 소자를 제작하여 연구에 쓰인 양자점의 Peak를 제작된 소자의 PL Peak 와 EL Peak와 비교하여 살펴보았다. [그림 4.2, 4.3]을 살펴보면 PL Peak는 625 nm 인데 Sol-gel 법과 나노 분쇄 법으로 제작 된 소자는 각각 630 nm, 640 nm로 나타났다. 약 5, 15 nm 정도 적색천이를 하였는데 이는 두 가지의 이유로 설명 할 수 있다. 먼저 큰 밴드 갭 에너지에서 작은 밴드 갭 에너지로의 흡수로 인한 Energy transfer에 의한 천이이다. 발광층을 제작 시 양자점의 크기가 모두 동일하게 제작하기에는 큰 어려움이 있어 작은 크기의 나노 입자 에너지가 상대적으로 큰 나노 입자에 흡수되어 결과적으로 상대적으로 큰 나노 입자들의 밴드갭 에너지만 남게 되어 적색 천이 현상이 생기는 것이다.

두 번째로는 QD-LEDs 소자의 발광원리는 전압이 인가 될 때 Quantum Dot core 내에 주입된 정공과 전자가 재결합을 통해 발광하는데, PL 같은 경우 Quantum Dot을 구성하고 있는 core 내 전자들에 에너지를 가하면 전자들이 여기 된 후 천이하면서 바로 발광을 한다. 그러나 EL은 임의로 인가전압을 가해 전자와 정공을 주입 후 재결합이 되어 지는데 상대적으로 core 내에서 relaxation time이 길어져 적색 천이가 일어나게 된다.

제 3절 WO₃를 이용한 QD-LEDs 소자의 특성

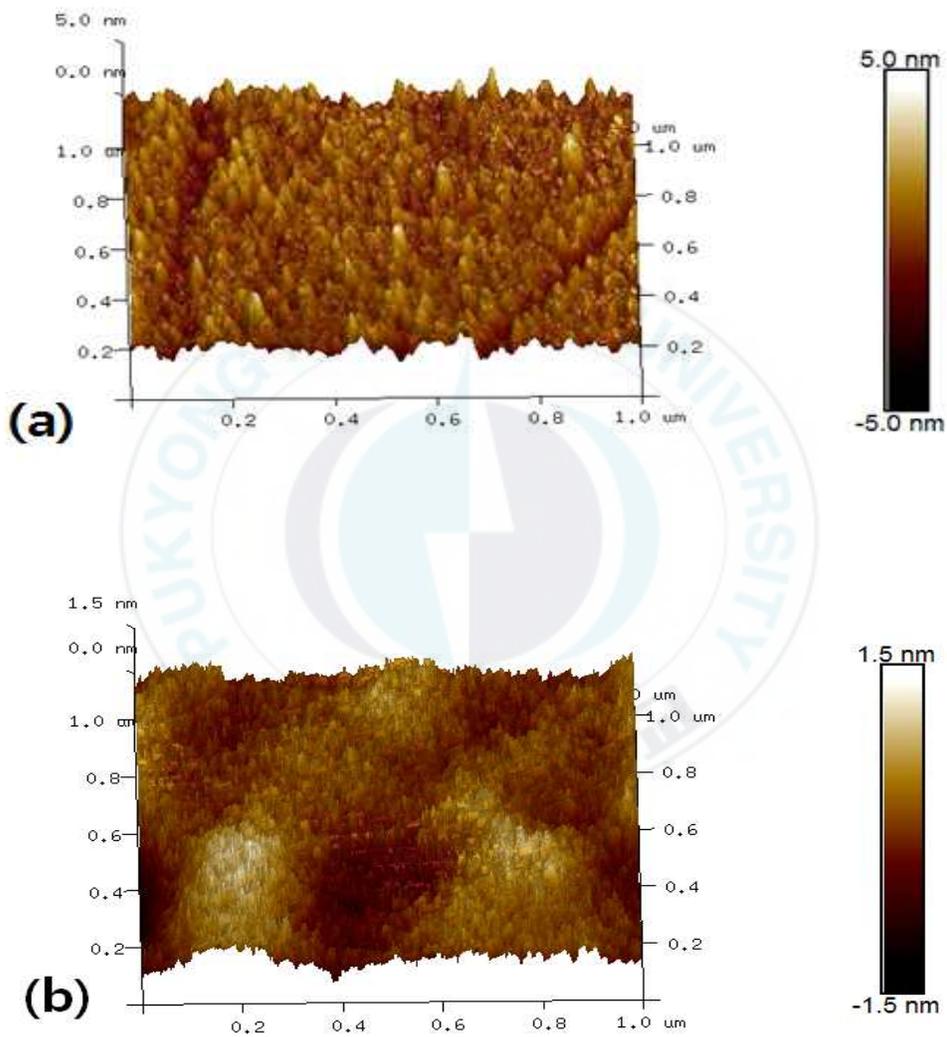
3.1 QD-LEDs 소자의 외형 이미지

	Solution	光
나노분쇄 법		
Sol-gel 법		

[그림. 4.4] WO₃를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 외형 이미지

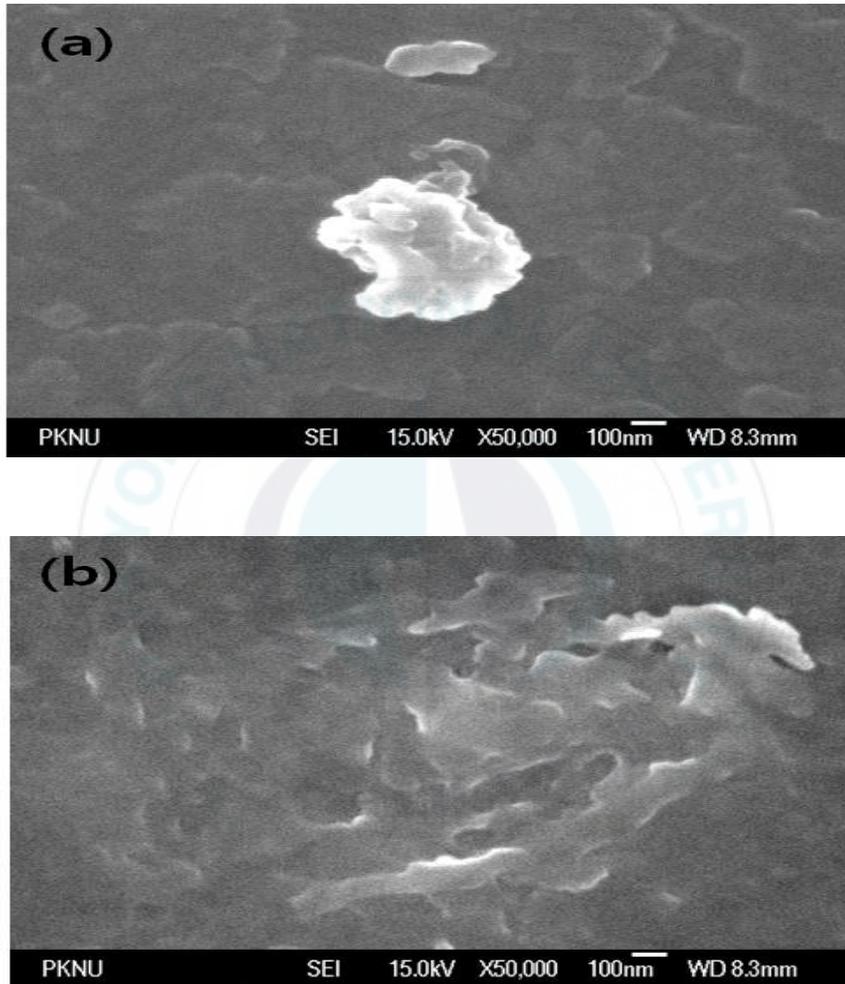
[그림. 4.4]은 왼쪽에서부터 연구에 사용된 나노분쇄와 Sol-gel법으로 만들어진 WO₃ 용액, 적층 후 완성된 소자, 소자의 발광 이미지를 나타낸다.

3.2 QD-LEDs 소자의 AFM 특성



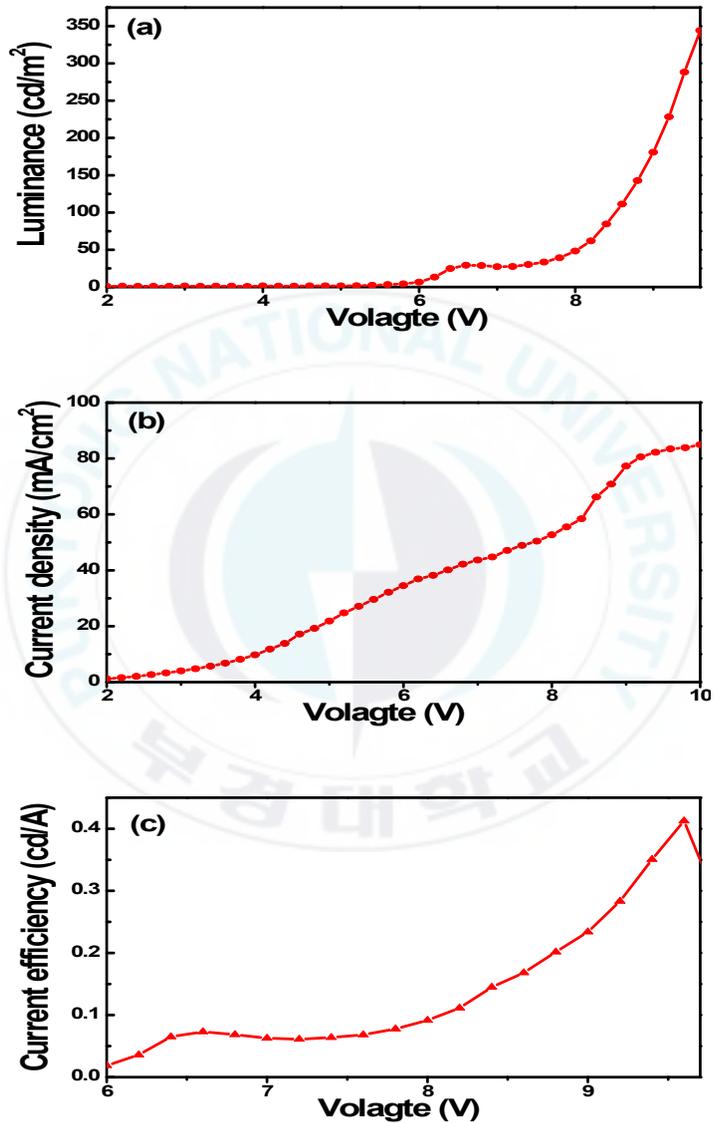
[그림. 4.5] WO_3 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 AFM
(a) 나노 분쇄법 (b) Sol-gel 법

3.3 QD-LEDs 소자의 FE-SEM 특성

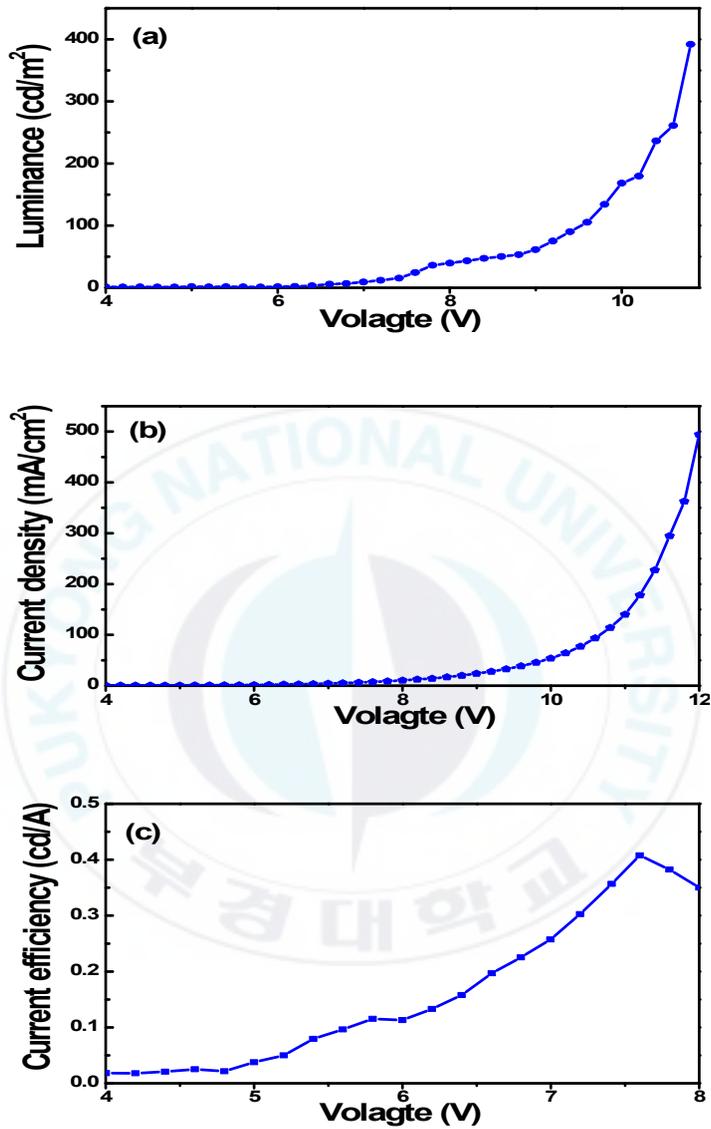


[그림. 4.6] WO_3 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 FE-SEM
(a) 나노 분쇄법 (b) Sol-gel 법

3.4 QD-LEDs 소자의 광학적, 전기적 특성 분석



[그림. 4.7] WO₃ (나노분쇄)를 HIL로 사용한 QD-LEDs
(a) Luminance (b) Current density (c) Current efficiency



[그림. 4.8] WO₃ (Sol-gel)를 HIL로 사용한 QD-LEDs
 (a) Luminance (b) Current density (c) Current efficiency

HIL 재료인 WO_3 를 나노 분쇄법과 Sol-gel 법으로 제작하여 QD-LEDs 소자를 제작 하였다. 먼저 [그림 4.4]는 WO_3 를 나노 분쇄법으로 제작한 소자의 전기적 특성을 J(전류밀도) - V(전압) - L(휘도) 그래프를 통해 알아보았다. 6 V 내외에서부터 소자가 발광하다가 8 V부터 급격히 휘도가 올라 가장 높은 휘도 특성인 약 350 cd/m^2 를 보이고, 효율 특성은 약 0.4 cd/A를 보였다.

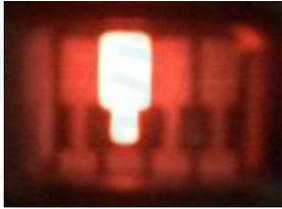
[그림 4.5] 같은 경우 WO_3 를 Sol-gel 법으로 제작한 소자의 전기적 특성을 J(전류밀도) - V(전압) - L(휘도) 그래프를 통해 알아보았다. 7 V 내외에서부터 소자가 발광하다가 9 V부터 급격히 휘도가 올라 가장 높은 휘도 특성인 약 400 cd/m^2 를 보이고, 효율 특성은 약 0.4 cd/A를 보였다. WO_3 제작법에 따라 비교를 해 볼 시 약 50 cd/m^2 의 휘도 차이를 보여 비슷한 휘도 값에, 같은 효율 특성 값을 보이는 반면, 전류밀도 같은 경우 상대적으로 Sol-gel법이 나노 분쇄법 보다 높은 것으로 보였다.

	Turn on Voltage	Luminance (cd/m^2)	Current efficiency (cd/A)	EQE (%)
나노분쇄법	6 V	350 cd/m^2	0.4 cd/A	0.15
Sol-gel법	7 V	400 cd/m^2	0.4 cd/A	0.3

[표 6] WO_3 제작법에 따른 QD-LEDs 소자의 전기적 특성

제 4절 MoO_3 를 이용한 QD-LEDs 소자의 특성

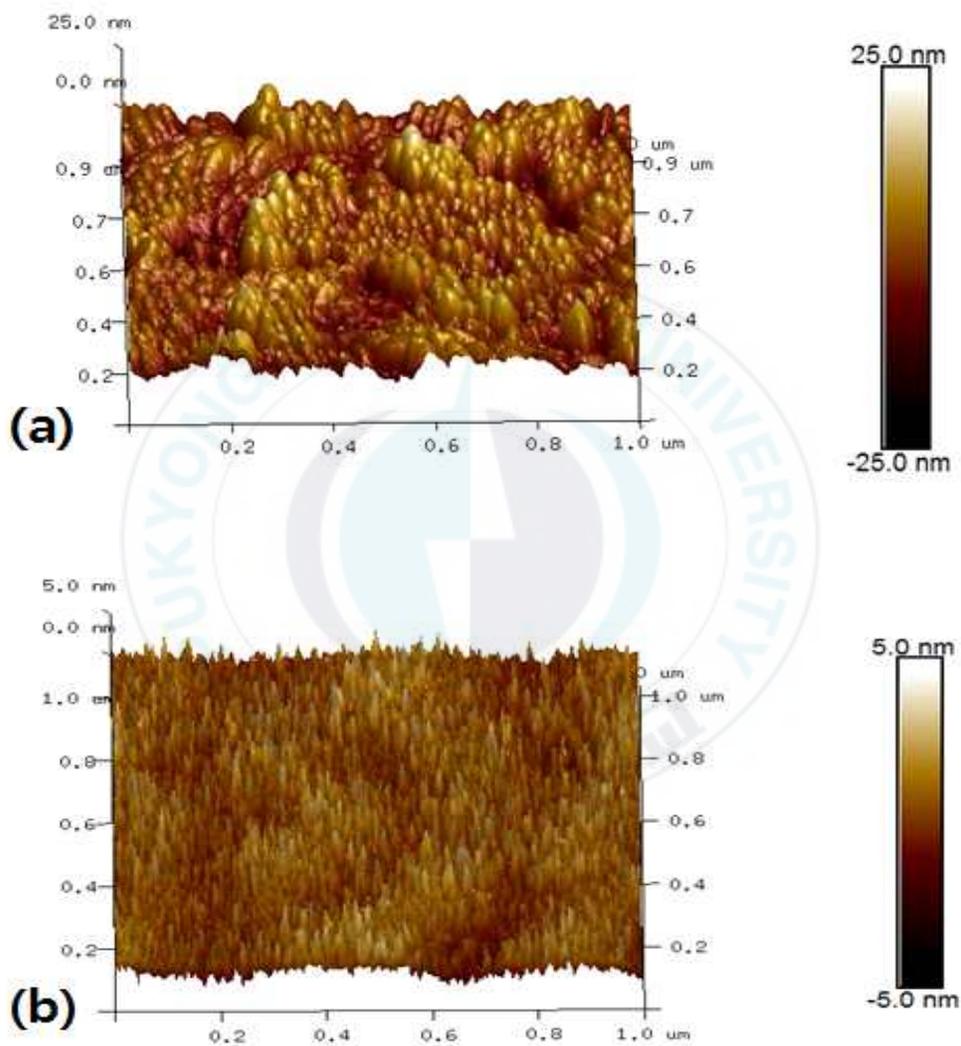
4.1 QD-LEDs 소자의 외형 이미지

	Solution	光
나노분쇄 법		
Sol-gel 법		

[그림. 4.9] MoO_3 를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 외형 이미지

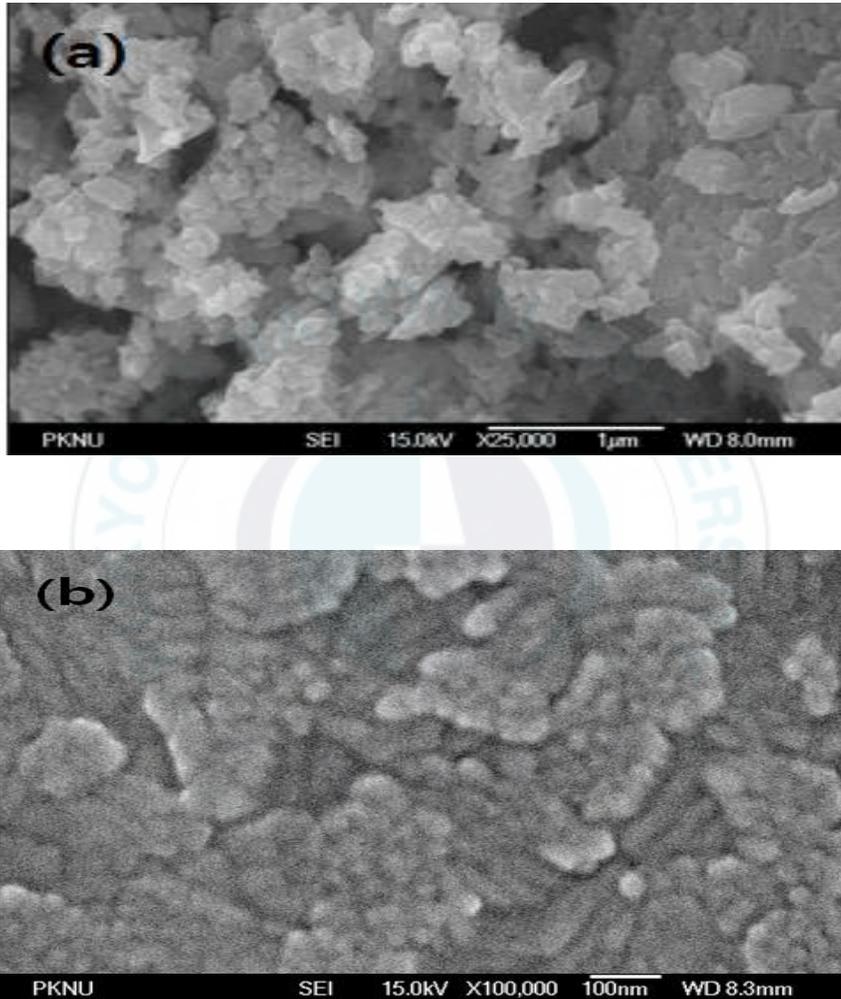
[그림. 4.9]은 왼쪽에서부터 연구에 사용된 나노분쇄와 Sol-gel법으로 만들어진 MoO_3 용액, 적층 후 완성된 소자, 소자의 발광 이미지를 나타낸다.

4.2 QD-LEDs 소자의 AFM 특성



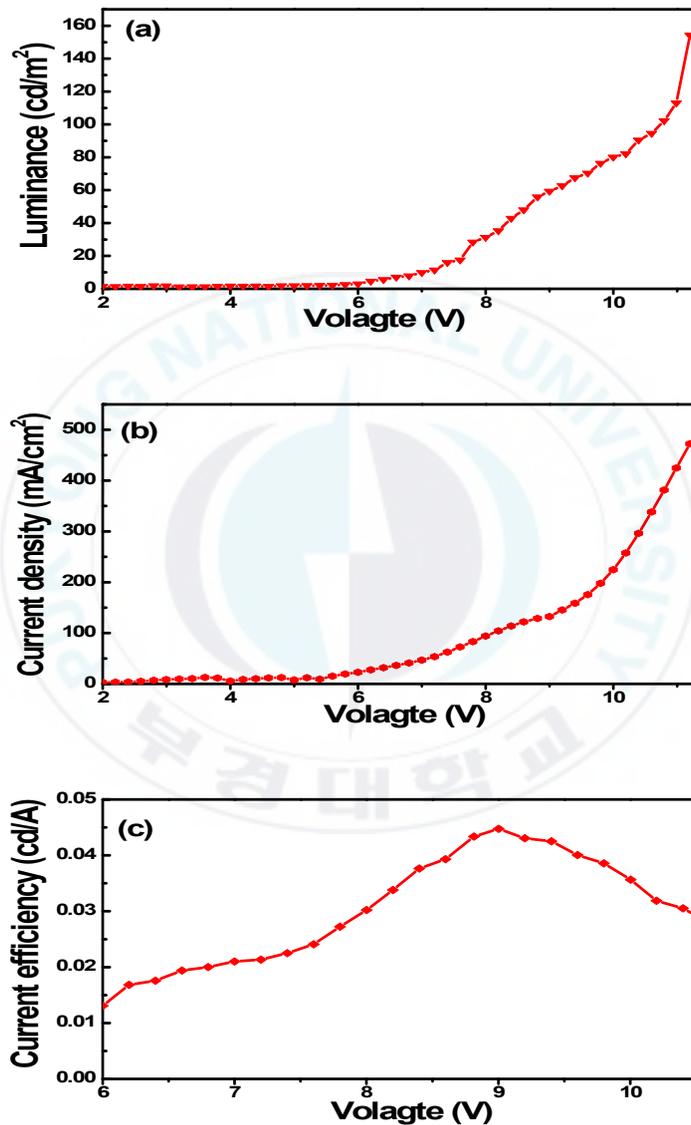
[그림. 4.10] MoO₃를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 AFM
(a) 나노 분쇄법 (b) Sol-gel 법

4.3 QD-LEDs 소자의 FE-SEM 특성

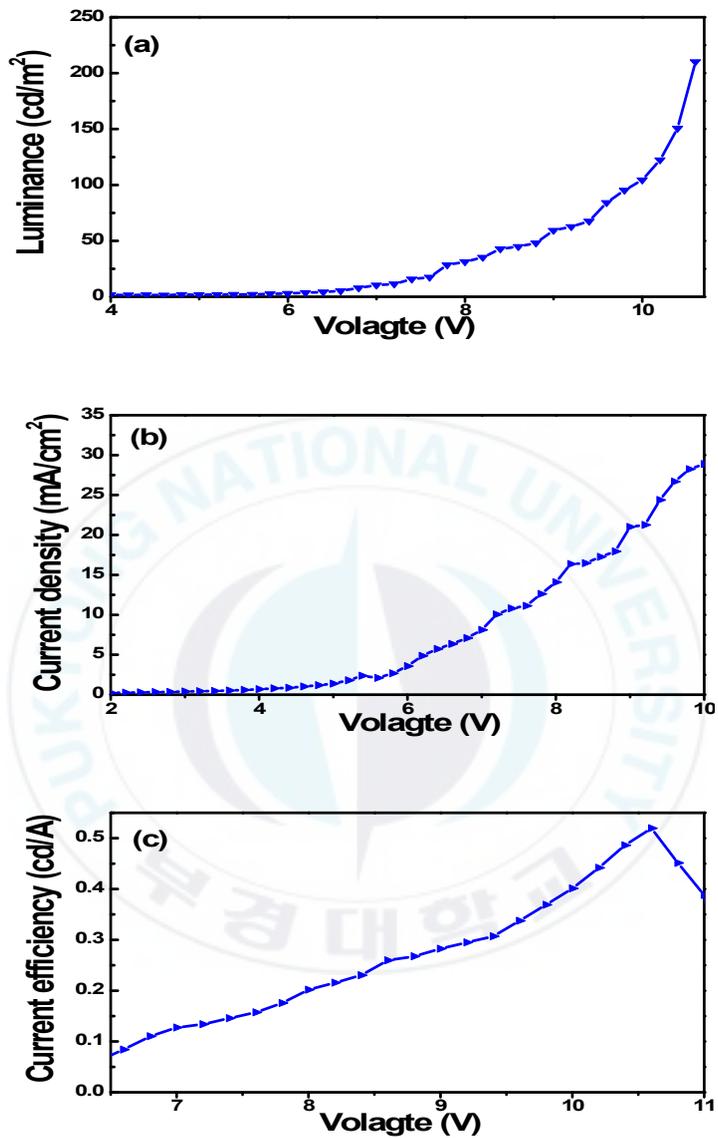


[그림. 4.11] MoO₃를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의 FE-SEM
(a) 나노 분쇄법 (b) Sol-gel 법

4.4 QD-LEDs 소자의 광학적, 전기적 특성 분석



[그림. 4.12] MoO₃ (나노분쇄)를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의
(a) Luminance (b) Current density (c) Current efficiency



[그림. 4.13] MoO₃ (Sol-gel)를 HIL로 사용한 QD-LEDs 소자의
 (a) Luminance (b) Current density (c) Current efficiency

또 다른 HIL 재료인 MoO₃를 나노 분쇄법과 Sol-gel 법으로 제작하여 QD-LEDs 소자를 제작 하였다. 먼저 [그림 4.10]는 MoO₃를 나노 분쇄법으로 제작한 소자의 전기적 특성을 J(전류밀도) - V(전압) - L(휘도) 그래프를 통해 알아보았다. 6 V 내외에서부터 소자가 발광하다가 8 V부터 급격히 휘도가 올라 가장 높은 휘도 특성인 약 150 cd/m² 를 보이고, 효율 특성은 약 0.05 cd/A를 보였다. [그림 4.11] 같은 경우 MoO₃를 Sol-gel 법으로 제작한 소자의 전기적 특성을 J(전류밀도) - V(전압) - L(휘도) 그래프를 통해 알아보았다.

6 V 내외에서부터 소자가 발광하다가 9 V부터 급격히 휘도가 올라 가장 높은 휘도 특성인 약 210 cd/m² 를 보이고, 효율 특성은 약 0.5 cd/A를 보였다. MoO₃ 제작법에 따라 비교를 해 볼 시 약 60 cd/m² 의 휘도 차이를 보이며 비슷한 휘도 값을 보였다. 하지만 나노 분쇄법 같은 경우 낮은 휘도 값에 높은 전류밀도 특성을 보여 효율특성이 낮은 반면, Sol-gel 법 경우 비슷한 휘도 값에 낮은 전류밀도 특성을 보여 나노분쇄법보다 상대적으로 높은 효율 특성이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

	Turn on Voltage	Luminance (cd/m ²)	Current efficiency (cd/A)	EQE (%)
나노분쇄법	6 V	150 cd/m ²	0.05 cd/A	0.03
Sol-gel법	6 V	210 cd/m ²	0.5 cd/A	0.4

[표 7] MoO₃ 제작법에 따른 QD-LEDs 소자의 전기적 특성

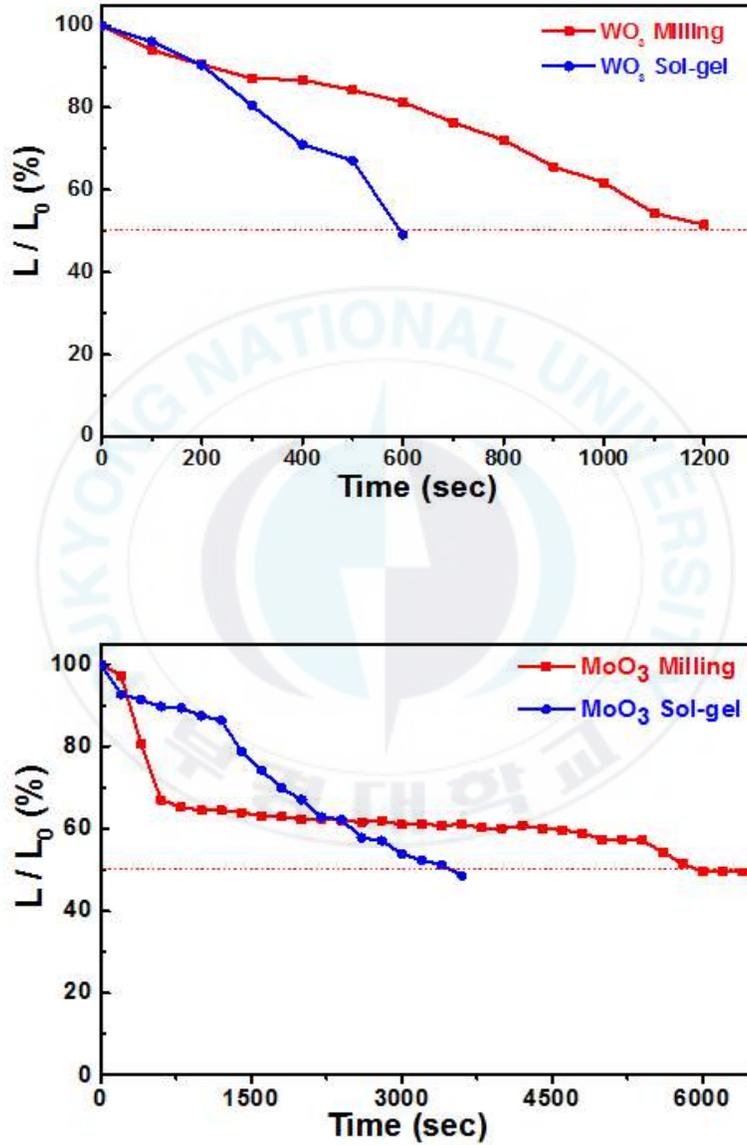
제 5절 QD-LEDs 소자의 수명 평가

본 연구에서 제작한 QD-LEDs 소자의 수명을 알기위해 초기 휘도 값을 측정한 후 전류를 일정하게 인가하면서 시간에 따른 휘도가 초기 휘도의 1/2 되는 값이 나올 때 까지를 수명으로 정하여 측정 하였다.

	소자 구성	초기 휘도값 (L_0)	1/2 휘도값 (L)	Life time (sec)
WO_3	나노분쇄	350 cd/m^2	175 cd/m^2	1200
	Sol-gel	400 cd/m^2	200 cd/m^2	600
MoO_3	나노분쇄	150 cd/m^2	75 cd/m^2	6000
	Sol-gel	210 cd/m^2	105 cd/m^2	3700

[표 8] 각 조건별 휘도 비교

여기서 L_0 값은 초기 휘도 값, L은 초기 휘도 값의 1/2 되는 값이며 휘도 값을 초기 값 대비 감소함에 따른 비율을 [그림 4.14]와 같이 나타내었다.



[그림. 4.14] QD-LEDs 소자의 수명 평가

제 V 장 결 론

본 연구에서는 금속 산화물 물질인 WO_3 , MoO_3 를 나노 분쇄법과 Sol-gel 법으로 제작 후 QD-LEDs 소자에 적용시켜 특성을 살펴보았다. WO_3 경우 나노 분쇄와 Sol-gel 법으로 제작한 소자의 휘도가 350, 400 cd/m^2 , 효율 특성은 0.4 cd/A 로 동일, EQE는 0.15 %, 0.3 %로 각각 나타났다. MoO_3 경우 나노 분쇄와 Sol-gel 법으로 제작한 소자의 휘도가 150, 210 cd/m^2 , 효율 특성은 0.05, 0.5 cd/A , EQE는 0.03 %, 0.4 %로 각각 나타났다. 다른 보고서들에 기록된 특성들에 비해 현저히 떨어지는 것을 살펴 볼 수 있었는데, 이는 PVK와 ZnO의 정공, 전자 이동도의 차이, 정공 주입층을 구성하고 있는 WO_3 , MoO_3 의 입자상태, 표면 상태의 거칠기 등에 의해 Quantum Dot에 제대로 주입이 되지 않아 재결합 확률이 낮아져 이러한 결과가 나온 것으로 사료된다. 전기적 특성과 더불어 신뢰도 평가를 살펴보면 나노 분쇄법으로 제작한 소자가 Sol-gel 법으로 제작한 소자보다 2 배 가량 Lifetime이 긴 것을 알 수 있었다. 이러한 특성들을 정리를 하면 나노 분쇄법과 Sol-gel 법이 큰 차이가 없었으며 오히려 소자의 Lifetime에서는 나노 분쇄법이 더 좋은 것을 확인하였다. 전류효율과, 외부양자효율의 단점을 개선하면 나노 분쇄법으로 제작한 금속 산화물을 이용한 QD-LEDs 소자를 제작 시 비용 대비, 재료 제작 시간 등을 절감할 수 있는 것으로 나타났고 나아가 상용화시 시간, 비용 대비 고 효율적으로 생산 가능 한 것으로 추정된다.

제 VI 장 참고 문헌

- [1] Polina O. Anikeeva, Jonathan E. Halpert, Mounqi G. Bawendi and Vladimir Bulovic (2009), Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum, *Nano. Letters*, 9(7)
- [2] V. Wood, M. Panzer, J. Chen, M. Bradley, J. Halpert, M. Bawendi and V. Bulovic (2009), Inkjet-Printed Quantum Dot - Polymer Composites for Full-Color AC-Driven Displays, *Advanced Materials*, 21
- [3] T. Kim, K. Cho, E. Lee, S. Lee, J. Chae, J. Kim, D. Kim, J. Kwon, G. Amaratunga, S. Lee, B. Choi, Y. Kuk, J. Kim and K. Kim (2011), Full-colour Quantum Dot displays fabricated by transfer printing, *Nature. Photonics*, 5
- [4] K. Cho, E. K. Lee, W. Joo, E. Jang, T. Kim, S. J. Lee, S. Kwon, J. Y. Han, B. Kim, B. L. Choi, and J. M. Kim (2009), High-performance crosslinked colloidal quantum-dot lightemitting diodes, *Nature. Photonics*, 3
- [5] H. S. Hong, K. S. Park, C. G. Lee, B. S. Kima, L. S. Kang and Y. H. Jin (2012), Present Status and Future Prospect of Quantum Dot Technology, *Jounal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 19(6)

- [6] Wan Ki Bae, KooKheon Char, Hyuck Hur and Seonghoon Lee (2008), Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients, *Chemistry of Materials*, 20(2)
- [7] C.B.Murray,C.R.Kagan,M.G.Bawendi (2000), Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Annual Review of Materials Science*, 30
- [8] W.Cai,S.Zhu,X.piao (2001), Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-Containing Extractants, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(6).
- [9] D. Myers, (1991), *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, WILEY-VCH
- [10] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides (1995), Polymer Microstructures Formed by Molding in Capillaries, *nature*, 376
- [11] A. Adamson and A.Gast (1997), *Physical Chemistry of Surfaces*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons
- [12] Cao, Y.W. and Banin, U (2000), Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores, *Journal of The American Chemical Society*, 122(40)

- [13] A. Alivisatos (1996), Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, A Division of The American Chemical Society, 271(5251)
- [14] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner, and M. G. Bawendi (2000), Photoconductivity in CdSe Quantum Dot solids, Journal of Physical Review B, 62(4)
- [15] 김요한. (2011) 투명 양자점 OLED 소자의 특성 향상에 관한 연구, 석사 학위 논문, 단국대학교
- [16] H. M. Kim and J. Jang (2016) N- and P-type Metal-Oxides for Quantum Dot Light Emitting Diodes, SID 2016 DIGEST, 48-2
- [17] B. R. Lee, S. Lee, J. H. Park, E. D. Jung, J. C. Yu, Y. S. Nam, J. Heo, J.-Y. Kim, B.-S. Kim, and M. H. Song (2015). Aminebased Interfacial Molecules for Inverted Polymer-based optoelectronic Devices Advanced Materials. 27
- [18] J. Wang, V. Ibarra, D. Barrera, L. Xu, Y.-J. Lee, and J. W. P. Hsu, (2015) Solution Synthesized p-Type Copper Gallium Oxide Nanoplates as Hole Transport Layer for Organic Photovoltaic Devices, The Journal of Physical. Chemistry Letters. 6(6)

- [19] J. Kalinowski, M. Cocchi, P. DiMarco, W. Stampor, G. Giro, and V. Fattori, (2000), Impact of high electric fields on the charge recombination process in organic light emitting diodes, *Journal of Physical D : Applied Physics*, 33(19)
- [20] N. R. Armstrong, R. M. Wightman, and E. M. Gross (2001), Light-emitting electro chemical processes, *Annual .Review Physical Chemistry*, 52
- [21] 김진성 (2003), 유기 발광 소자의 퇴화에 관한 연구, 중앙대학교 화학공학 석사 학위논문
- [22] 김현기 (2009), 용액공정을 위한 인광 이리듬의 합성과 전기발광 특성 연구, 홍익대학교 석사학위논문
- [23] P. Blom, and M DeJong (1998), Electrical Characterization of polymer light-emitting diodes, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 4(1)
- [24] L. Spanbel (2006), Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings : A survey, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39(1)
- [25] Sakuratami, Y.,Sazuki ,H.,Watanabe and Miyata, S, *SeniGakkui Symp ,Preprints ,S-411997.*

[26] V. V. Ganbavle, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure (2015), Effect of substrate temperature on the properties of sprayed WO₃ thin films using peroxotungstic acid and ammonium tungstate: A comparative study, Journal of Electronic Materials, 44(3).

[27] Y. Kurusu (1980), Thermal Behavior of a New Type Molybdenum Oxide Obtained by Oxidation of Molybdenum Powder of Molybdenum Trioxide with Hydrogen Peroxide, The Chemical Society of Japan, 54

[28] S. Yuan lin, C. Ming wang, K. Sheng kao, Y. Chung chen, and C. Chin liu, (2010), Electrochromic properties of MoO₃ thin films derived by a sol-gel process, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 53(1)

[29] Q. Fu, J. Chen, C. Shi, and D. Ma (2013), Room-Temperature Sol-Gel Derived Molybdenum Oxide Thin Films for Efficient and Stable Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes, Applied Materials Interfaces, 5(13)