

2 친환경 양자점 전계발광소자의 현황

글_김태수 선임연구원 · 정성목 선임연구원 · 이수연 책임연구원 | 한국화학연구원 화학소재연구본부

1. 서론

4차 산업혁명의 영향으로 초고화질 및 새로운 폼팩터 디스플레이에 대한 요구가 증가하고 있다. 고휘도·고색순도 차세대 디스플레이를 구현하기 위해 다양한 발광층 후보물질들이 연구되고 있으며 그 중 양자점(quantum dots, QDs)이 가장 유망하다.

양자점은 양자 구속 효과(quantum confinement effect)에 의하여 양자화된 에너지 준위를 나타내며 양자점의 크기에 따라 밴드갭을 조절할 수 있고 가시광 영역에서 높은 발광효율과 좁은 발광 선폭을 가질 수 있다. 대표적인 양자점으로는 II-VI족 cadmium selenide (CdSe)가 있으며 이를 전계발광소자에 적용하는 연구가 활발히 진행되어왔다. 하지만 성숙한 기술 수준에도 불구하고 유럽의 유해물질

제한 지침(Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS)에 의해 Cd를 비롯하여 중금속 물질이 사용되는 디스플레이의 상용화는 불투명한 상황이다 [1].

따라서 무-중금속 친환경 양자점을 개발하여 환경 관련 이슈를 해결하려는 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 높은 발광 양자효율을 가지는 Cu 기반의 I-III-VI족 양자점이 개발되었고, 양이온 무질서도(cation disorder)에 의한 결정 결함 때문에 낮은 색 순도를 나타내는 문제점이 있어 이를 개선 중이다 [2]. 다른 친환경 양자점으로 III-V족 indium phosphide (InP)가 있다. InP 양자점은 기존 CdSe 양자점과 비슷한 발광 파장 영역을 커버할 수 있으며 높은 양자효율을 나타낼 수 있다. 다만, InP는 공유결합 특성을 나타내며 적절한 반응성을 가지는 전구체 종류가 적기 때문에 합성이 까다

롭고 크기가 일정한 입자를 형성하기 어렵다. 또한, 밴드갭이 상대적으로 좁아(벌크 밴드갭: 1.35 eV) 청색 발광을 위해서는 양자점을 2 nm 이하의 입자 크기로 합성해야 한다는 문제가 있다 [3,4].

본 기고에서는 InP 양자점의 이슈를 극복하여 성공적으로 전계발광소자에 적용한 최근 연구 동향과 더불어 청색 발광 친환경 양자점 및 전계발광소자에 대한 최근 연구 동향을 살펴보고자 한다.

2. 적색 InP 양자점과 전계발광소자

기본적으로 양자점의 발광 양자효율이 높고 발광 선폰이 좁아야 고성능의 전계발광소자를 기대할 수 있다. 이를 위해서는 양자점 코어의 크기가 일정해야 하고 코어와 외곽층이 섞여연광 구조(zinc blende structure)를 가지도록 단결정 층으로 성장해야 한다.

InP의 크기 균일도와 결정을 제어하여 발광 특성 최적화 및 near-unity 발광 양자효율을 달성한 연구가 보고되었다 [5]. 해당 연구에서는 코어 합성 시에 Ar degassing 을 충분히 진행하는 전략으로 상대적으로 크기가 균일한 InP 코어를 합성할 수 있었다. Ar degassing을 통해 indium myristate 복합전구체가 잘 형성되도록 유도하고 기존 In 전구체에서 desorption 된 acetic acid가 반응계 내에서 잘

제거되도록 한 것이다. 또한, 코어 형성 후 정제 과정을 추가하여 반응 시스템 내 In:P의 비율이 1:1 되도록 화학 양론(stoichiometry)을 조절하였다. 이 방법을 통하여 외곽층 형성 과정에서 In 양이온이 남아 외곽층 결정에 결합하는 것을 방지할 수 있었다. 단, 코어의 산화를 막기 위해 zinc selenide (ZnSe) 단분자층을 추가해준 후 정제하였다. 결과적으로, 개선된 방법으로 합성된 InP/ZnSe/zinc sulfide (ZnS) 양자점을 전계발광소자에 도입하여 12.2%의 EQE와 10,000 cd/m² 이상의 maximum brightness 값을 보고하였다 (그림 1).

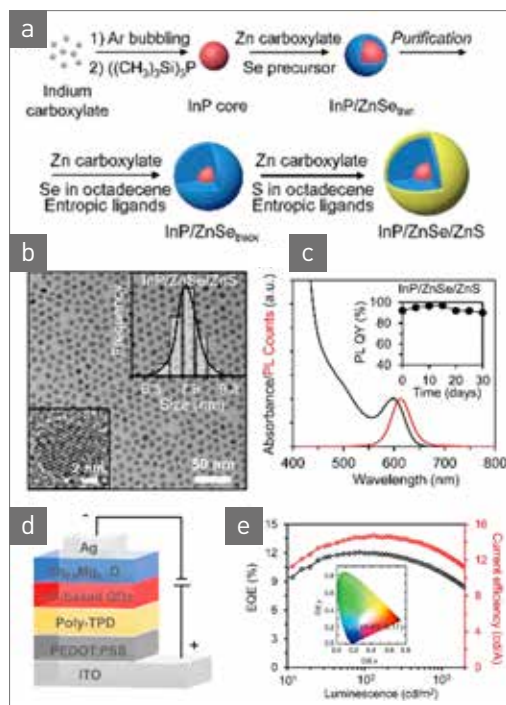


그림 1 ▶ (a) Stoichiometry-controlled synthesis scheme the InP/ZnSe/ZnS core/shell/shell QDs, (b) TEM image, and (c) PL and absorption spectra of the QDs, (d) Scheme of QLEDs, and (e) EQE and current efficiency versus luminance of the optimal device.

다음으로 보고된 연구에서는 크기가 작은 InP 코어 시드를 먼저 형성한 후 추가로 InP 성장시키는 방법으로 더욱 균질한 InP 코어를 개발할 수 있었다고 발표하였다 [6]. 기존의 P 전구체로 사용되는 tris (trimethylsilyl) phosphine ((TMS)₃P)는 높은 반응성을 가지고 있어서 균일한 입자를 만들 수 있는 nucleation and growth 합성 루트에 적합하지 않다고 알려져 있다. Growth 단계 진입 전에 P 전구체가 모두 소모되어 Ostwald ripening이 일어나기 때문이다. 합성을 한 단계로 추가하는 방법으로 nucleation and growth를 제어하여 균일한 코어를 합성할 수 있었다. 또한, 코어를 정제하였고, 정제 과정 중에 발생한 산화층을 제거하기 위하여 hydrofluoric acid 처리 후 외곽층을 형성하였다. 앞선 연구와 해당 연구 결과를 통하여 코어 정제 및 산화 방지 혹은 산화층 제거의 필요성을 알 수 있다. 중간층인 ZnSe를 형성할 때, 기존보다 반응온도를 올려 (340°C) 격자 불일치를 완화하고 균일한 구형의 입자를 만들었다. 이를 통하여 중간층의 두께를 더 두껍게 할 수 있었고 (3.6 nm), 최종적으로 합성된 InP/ZnSe/ZnS 양자점이 near-unity 발광 양자효율을 가진다고 보고하였다. 더하여, 최외곽층 리간드를 zinc oleate에서 짧은 saturated chain인 zinc caproate로 치환하여 발광층에 적용되었을 때 전하 수송을 원활하게 해주고자 하였다. 결과적으로, InP/ZnSe/ZnS 전계발광소자는 21.4%의 EQE와 100,000 cd/m²의 maximum brightness를 나타냈을 뿐만 아니라, 100 cd/m² 하에서 수명이 백만 시간인 것을 확인하였다 (그림 2).

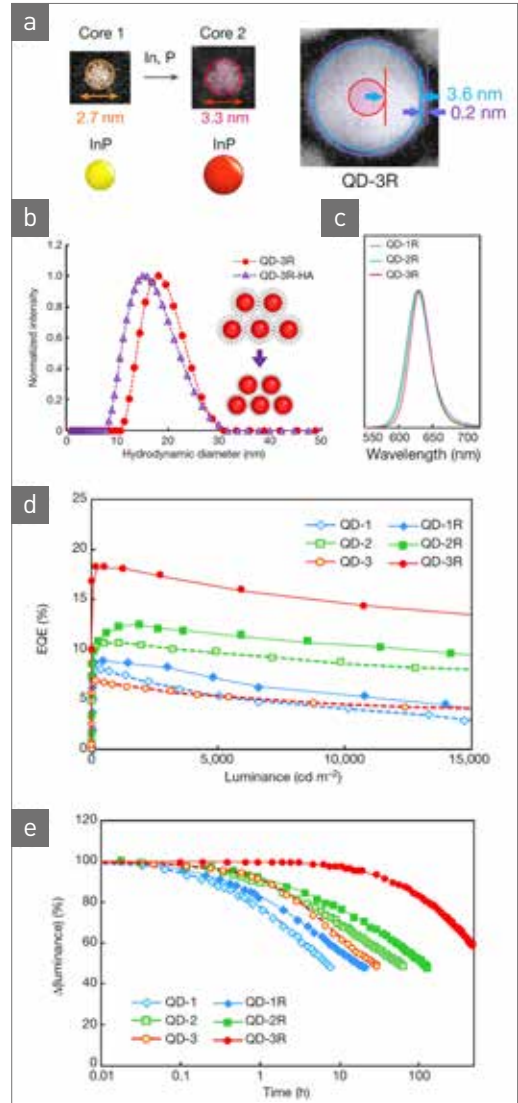


그림 2 ▶ (a) Morphology of InP/ZnSe/ZnS QDs, (b) Dynamic laser scattering spectra and (c) PL of the ligand-exchanged QDs, (d) EQE, and (e) lifetime measurements of the optimal device.

현재까지 연구결과를 토대로 lab scale의 적색 전계발광소자 구동에서는 효율과 안정성 모두 상용화 수준에 도달한 것을 알 수 있었다. (TMS)₃P와 hydrofluoric acid 등 인화성 물질을 안전하게 다룰 수 있는 합성 공정과 더불어

양자점 및 소자의 대량합성·제작과 같은 난관들이 해결된다면 머지않은 미래에 상업적 생산이 가능할 것으로 예상된다.

3. 녹색 InP 양자점과 전계발광소자

적색 친환경 양자점 전계발광소자는 InP 양자점의 발전과 함께 상용화 수준 직전까지 도달하였다. 그러나 아직까지 녹색 InP 양자점과 전계발광소자에 대한 연구는 미비한 상태다. 녹색을 발광하게 만들려면 InP의 밴드갭을 확장해야 하고 그러기 위해서는 코어 크기를 균일하게 감소시켜야 한다. 입자 크기의 제한 때문에 적색 InP 양자점처럼 코어를 추가로 성장시키는 방법도 사용하기 어렵다.

최근, 반응성이 낮은 P 전구체를 도입하여 InP 코어의 크기를 효과적으로 줄이고 녹색 전계발광소자로 적용한 연구가 발표되었다 [7]. 해당 연구에서는 (TMS)₃P보다 반응성이 낮은 tris(dimethylamino) phosphine ((DMA)₃P)를 P 전구체로 활용하여 InP 코어가 nucleation and growth 합성 루트를 따르도록 만들었다. 이러한 방법으로 코어 크기를 줄여서, 균일한 크기의 녹색 InP 코어를 합성할 수 있었다. 또한, 격자 불일치를 완화하기 위하여 코어와 ZnS 최외곽층 사이에 ZnSeS 중간층을 추가하였다. 이를 통하여 코어를 효과적으로 passivation 해주고 외곽층이 단결정

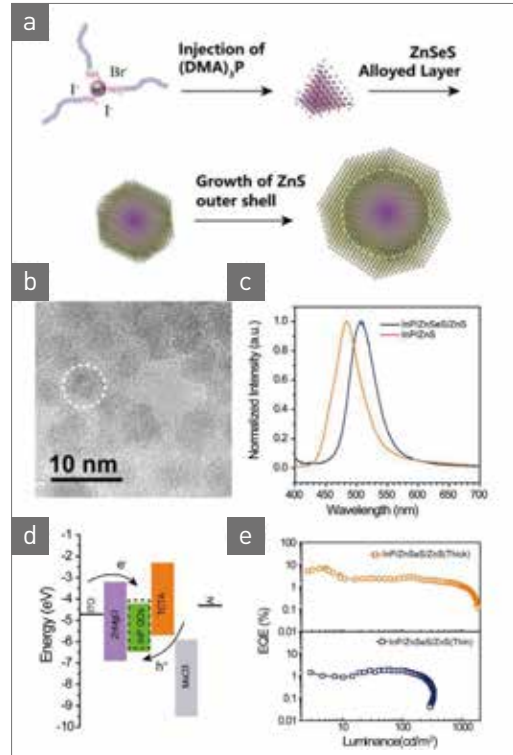


그림 3 ▶ (a) Schematic illustration for the synthesis of green InP/ZnSeS/ZnS QDs, (b) TEM image, (c) PL of the QDs, (d) Scheme of the InP/ZnSeS/ZnS QD-LEDs, and (e) EQE of the devices.

성장을 할 수 있도록 하였다. 결과적으로, 양자 발광효율이 95%이고 반치폭이 45 nm인 녹색 InP/ZnSeS/ZnS 양자점을 합성할 수 있었고, 7.06%의 EQE 값을 가지는 녹색 전계발광소자를 개발할 수 있었다 (그림 3).

적색 시스템과 비교하면 연구가 덜 진행되었어서 양자점 특성 및 전계발광소자의 효율이 아직은 낮은 상태이지만, 적색 시스템처럼 양자점 합성 및 리간드, 소자 공정 최적화를 거친다면 InP 기반의 녹색 전계발광소자도 곧 상용화 수준에 이를 것으로 예상된다.

4. 청색 친환경 양자점과 전계발광소자

4.1 InP 계열 청색 양자점 전계발광소자

녹색 InP 양자점과 같이 반응성이 낮은 (DMA)₃P 전구체를 활용하여 코어 크기를 줄이고 청색 발광을 할 수 있도록 시도한 연구가 발표되었다 [8]. 청색 발광 친환경 양자점을 합성하여 이를 전계발광소자까지 적용한 점에서 매우 의미 있는 연구이지만, 균일하게 입자 크기를 줄이는 것은 어려웠다. 해당 연구에서 합성된 InP/ZnS/ZnS 양자점은 입자 크기가 다소 불균일하였고 양자 발광효율도 45%로 낮았다. 결과적으로, 소자의 EQE 값도 1.7%로 적색 및 녹색에 비해 낮았다 (그림 4).

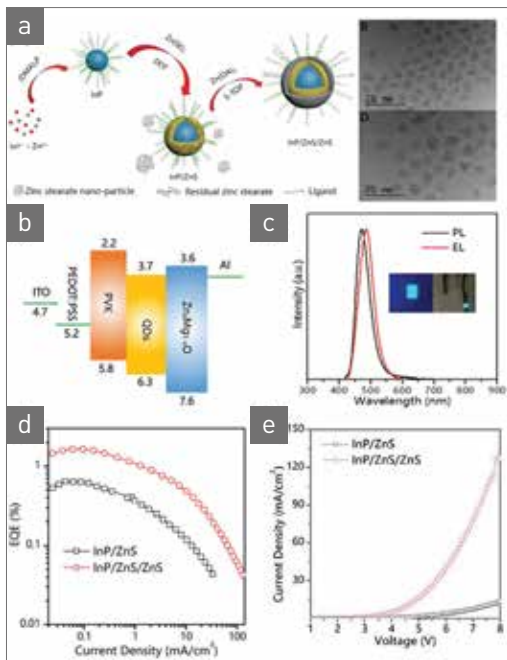


그림 4 ▶ (a) Schematic illustration for the synthesis of thick shell InP/ZnS/ZnS QDs and TEM image of the QDs, (b) Energy-band diagram, (c) PL and EL spectra, (d) EQE, and (e) current density of the InP/ZnS/ZnS QD-LEDs.

InP 코어 크기를 하향시키는 것에 한계를 느끼고 청색 발광을 위한 다른 방법을 연구하기 시작하였다. In보다 넓은 밴드갭을 가지는 gallium (Ga) 원자를 추가하여 밴드갭을 확장하고자 하는 연구가 그중 하나다. 이 전략에서는 코어 합성 시에 Ga 전구체를 추가하여 InGaP 양자점을 합성하고자 하였으나, In 전구체와 Ga 전구체의 반응성이 달라 InP/GaP 코어/셸 입자가 합성되는 문제점이 존재하였다.

이를 해결하고자 InP 코어를 형성한 후에 Ga 전구체를 추가하여 In을 Ga으로 치환하는 cation exchange 연구가 제시되었다 [9]. 해당 연구에서는 기존 cation exchange보다 낮은 반응 온도에서도 합성이 되도록 반응을 설계하였으며 ZnSeS/ZnS 외곽층 도입을 통하여, 465 nm의 PL peak을 가지면서 45 nm의 반치폭과 82%의 양자 발광효율을 보이는 InGaP/ZnSeS/ZnS 양자점을 개발할 수 있었다. 또한, 이를 청색 전계발광소자에 적용하여 2.5%의 EQE 값을

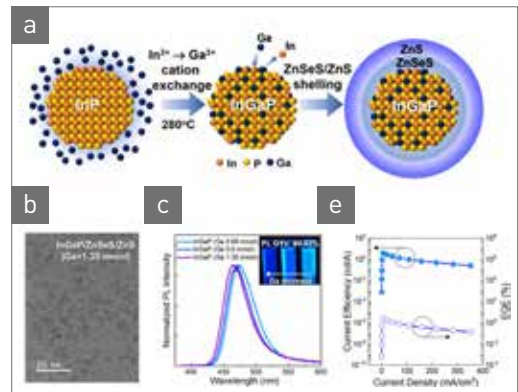


그림 5 ▶ (a) Schematic Illustration of Cation-Exchange-Based InGaP/ZnSeS/ZnS QDs, (b) TEM image and (c) PL spectra of the QDs, (d) Energy-band diagram of the ZnTeSe/ZnSe/ZnS QD-LEDs, (d) current efficiency and EQE of InGaP/ZnSeS/ZnS QD-LEDs.

얻을 수 있었다. 기존 InP 양자점보다는 발전된 수치이지만 다소 넓은 반치폭과 낮은 발광 양자효율 그리고 EQE 값은 더 개선될 필요가 있다 (그림 5).

4.2 청색 ZnSeTe 양자점 전계발광소자

InP 및 InGaP 기반의 청색 양자점에 개발이 낮은 진척도를 보이자 다른 양자점에 관한 연구도 함께 진행되었다. ZnSe 양자점은 근자외선 영역에서부터 짙은 청색 영역의 빛을 발광하는데, 파장대를 조금만 적색편이 시킬 수 있으면 청색 전계발광소자에 적용할 수 있다고 여겨졌다. 따라서, Se와 같은 족이면서 밴드갭이 좁은 tellurium (Te) 원자가 도입된 ZnSeTe 양자점 개발을 통해 밴드갭을 조절하고자 하는 노력이 진행되었다.

최근, 20.2%의 EQE와 88,900 cd/m²의 maximum brightness를 나타내면서 15,000시간 이상의 수명을 가지는 ZnSeTe/ZnSe/쿰 청색 전계발광소자가 개발되었다 [10]. 해당 연구에서는 코어의 리간드를 zinc oleate에서 zinc chloride (ZnCl₂)로 치환하는 방법으로 외곽층 형성 시 발생할 수 있는 stacking fault를 줄이고 결정면을 안정화하였다. 이는 기존의 길이가 긴 지방족 리간드에 의한 steric hindrance를 제거하여 가능하였다. 그뿐만 아니라, 최외곽층 리간드를 역시 zinc oleate에서 zinc chloride로 치환하여 발광 양자효율과 전계발광소자의 EQE를 향상시켰다. 양자점 용액 상에서 최외곽층 리간드를 ZnCl₂로 대부분 치환할 경우, 양자점 입자가 분산 안정성을

잃고 aggregation 된다. 이를 방지하기 위하여 liquid-phase ligand exchange로는 분산이 가능한 범위 내에서 ZnCl₂로 치환하고, 발광층 박막을 형성한 후에 ZnCl₂-아세톤 용액으로 씻어주는 solid-phase ligand exchange 방법을 채택하였다. ZnCl₂ 리간드는 Cl 음이온과 Zn 양이온이 최외곽층의 Zn 양이온과 S 음이온에 각각 결합하여 dangling defect을 줄이고 열안정성을 높여주는 효과가 있다. 그리고 양자점이 발광층에 적용되었을 때, 극히 짧은 리간드 길이가 전하 수송을 원활하게 해준다고 보고하였다 (그림 6).

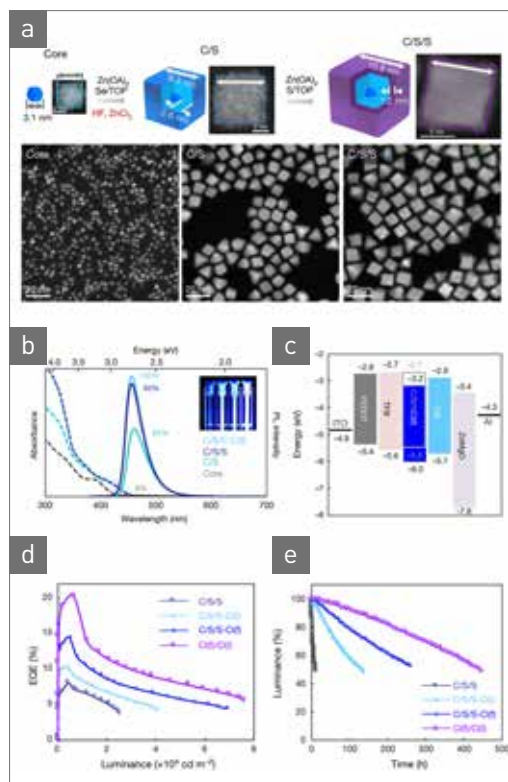


그림 6 ▶ (a) Schematic illustrations of ZnTeSe/ZnSe/ZnS QDs, with corresponding TEM images, (b) absorption and PL spectra of the QDs, (c) energy-band diagram of the ZnTeSe/ZnSe/ZnS QD-LEDs, (d) EQE, and (e) lifetime measurements of the optimal device.

5. 맺음말

지금까지 친환경 양자점을 기반으로 한 전계발광소자 연구 동향을 간략히 살펴보았다. 연구가 활발히 진행되어 Cd 계열의 양자점과 동일한 수준의 친환경 양자점 및 전계발광소자가 개발되고 있다. InP 양자점의 발전으로 적색과 녹색 전계발광소자가, ZnSeTe 양자점의 발전으로 청색 전계발광소자가 상용화 수준 직전까지 도달하였다. 친환경 양자점의 발광 양자효율과 전계발광소자의 EQE 및 수명을 높이기 위해서 몇 가지 전략을 추가로 수행

할 필요가 있음을 알 수 있었다. 1) 코어가 산화되는 것을 방지하거나 생성된 산화층을 제거해야 하고, 2) 잔류 코어 전구체를 제거한 후 외곽층을 형성해야 하고, 3) 최외곽층 뿐만 아니라 코어의 리간드 역시 길이가 짧은 것을 사용해야 하고, 4) 양이온과 음이온을 모두 passivation 해주는 리간드를 사용해야 한다는 것이다. 앞으로 다양한 친환경 양자점 소재 및 전계발광소자 공정을 연계하여 심화한 연구를 수행한다면 실용화가 곧 이루어질 것으로 기대한다. 🌱

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] H. Moon, C. Lee, W. Lee, J. Kim, and H. Chae, *Adv. Mater.*, 31, 1804294 (2019).
- [2] S. Y. Yoon, J. H. Kim, K. H. Kim, C. Y. Han, J. H. Jo, D. Y. Jo, S. Hong, J. Y. Hwang, Y. R. Do, and H. Yang, *Nano Energy*, 63, 103869 (2016).
- [3] S. Tamang, C. Lincheneau, Y. Hermans, S. Jeong and P. Reiss, *Chem. Mater.*, 28, 2491 (2016).
- [4] E. Jang, Y. Kim, Y. H. Won, H. Jang, and S. M. Choi, *ACS Energy Lett.*, 5, 1316 (2020).
- [5] Y. Li, X. Hou, X. Dai, Z. Yao, L. Lv, Y. Jin, and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 6448 (2019).
- [6] 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).
- [7] P. Liu, Y. Lou, S. Ding, W. Zhang, Z. Wu, H. Yang, B. Xu, K. Wang, and X. W. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2008453 (2021).
- [8] W. Zhang, S. Ding, W. Zhuang, D. Wu, P. Liu, X. Qu, H. Liu, H. Yang, Z. Wu, K. Wang, and X. W. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, 2005303 (2020).
- [9] K. H. Kim, J. H. Jo, D. Y. Jo, C. Y. Han, S. Y. Yoon, Y. Kim, Y. H. Kim, Y. H. Ko, S. W. Kim, C. Lee, and H. Yang, *Chem. Mater.*, 32, 3537 (2020).
- [10] 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).

저/자/약/력



성명	김태수	
학력	2011년	한국과학기술원 생명화학공학과 공학학사
	2018년	한국과학기술원 생명화학공학과 공학박사
경력	2018년 ~ 2020년	LG화학 석유화학연구소 책임연구원
	2020년 ~ 현재	한국화학연구원 화학소재연구본부 선임연구원



성명	정성목	
학력	2008년	연세대학교 화학공학과 공학학사
	2010년	포항공과대학교 화학공학과 공학석사
	2015년	서울대학교 화학공학과 공학박사
경력	2015년 ~ 2016년	한국과학기술연구원 박사 후 연구원
	2016년 ~ 현재	한국화학연구원 화학소재연구본부 선임연구원



성명	이수연	
학력	2005년	연세대학교 화학공학과 공학학사
	2007년	한국과학기술원 생명화학공학과 공학석사
	2011년	한국과학기술원 생명화학공학과 공학박사
경력	2012년 ~ 2014년	University of Pennsylvania 박사 후 연구원
	2014년 ~ 2021년	한국화학연구원 화학소재연구본부 선임연구원
	2021년 ~ 현재	한국화학연구원 화학소재연구본부 책임연구원