CdSe/ZnS 나노입자를 이용한 유무기 발광소자의 특성

박관휘, 유홍정, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Characterization of Hybrid Electroluminescence Device using CdSe/ZnS Nanoparticles

Kwanhwi Park, Hong Jeong Yu, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서 론

나노미터의 크기를 가지는 금속 반도체 화합물은 그 물리화학적인 성질과 광전자 성질이 기존의 마이크로미터 크기의 입자와는 전혀 다른 특성을 보인다**[1]**. 지난 수년 동안 반도체화합물의 이러한 성질로 인하여 반도체화합물에 관한 연구가 관심을 끌고 있다.[2] 최근 들어서 나노 반도체 화합물에 대한 관심으로 화합물의 성장 메카니즘 규명[3] 뿐 아니라 반도체화합물의 성질을 이용한 분자회로, 광전소자 및 센서 등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다. [4] CdSe,[5] CdS[6]나 CdTe[7], 그리고 ZnS[8] 같은 II-VI족 화합물은 벌크일 경우 에너지 갭이 근적외선 영역에 해당하나, 크기가 작아짐에 따라 에너지 갭의 증가와 양자효과로 인해 가시광선 영역의 에너지 갭을 갖는 것으로 알려져 있어 가시광선 영역의 광소자의 소재로 사용될 수 있다. 본 연구는 II-VI 족 반도체 나노입자의 분자형태의 전구체에 의한 방법에서 주로 사용되는 용매는 TOPO를 이용하여 TOPD/TOP가 코팅된 CdSe/ZnS 나노입자를 이용하여 유무기 복합구조의 발광소자를 제조하여 발광특성을 분석하였다. 이를 위해서 발광층으로 사용되는 나노입자의 코팅 조건을 조절하여 발광소자를 제조하였다. 그리고 제조된 발광소자를 이용하여 발광특성 결과를 분석하였다.

실험방법

(1) CdSe/ZnS 나노입자 합성 및 분석

10g의 Trioctylphosophine oxide(TOPO)를 반응기에 넣고 1torr 에서 열을 가해 200℃까지 올린다. 그 후 열을 더 가해 300℃에서 안정화 시킨다. core 부분이 될 CdSe의 전도체들을 준비한다. 먼저 $Cd(Ac)_2$을 Tri-n-octylphosphine(TOP)에 녹여 준비시키고 Se을 TOP에 녹여 준비한다. 준비된 용액을 주사기를 사용해 TOPO가 들어가 안전화 되어있는 반응기에 넣고 온도를 200℃ 까지 올려 30분간 유지해 나노입자를 만든다. 이후 $Zn(Et)_2$와 TMS를 이용하여 ZnS 입자를 코팅한다.

(2) 발광소자 제작

발광소자를 제작하기 위해서 우선 ITO기판을 왕수를 이용하여 에칭하여 기본적이 구조를 제조한 후에 아세톤과 2차 증류수, 톨루엔을 이용하여 세척하여 준비한다. 발광소자를 제조하는 첫 번째 방법으로 0.2g TPD/50ml Chloroform용액 0.4ml와 나노입자를 Chloroform에 분산시킨 용액을 스핀코팅을 이용하여 TPD/나노입자층을 적층한 후 전자수송층과 알루미늄을 증착하여 전극을 구성하였다. 또 다른 발광소자 제조방법은 고분자-나노 복합 발광층구조의 발광소자를 제조하는 방법으로 준비된 ITO기판에 PEDOT:PSS를 코팅한 후에 발광층으로 나노입자와 PVK를 코팅한 후 전자수송층과 알루미늄을 증착하여 전극을 구성하였다.

결과 및 토론

Figure 1과 2는 코팅하는 방법에 따른 TPD/나노입자 필름의 표면이미지를 나타낸 것이다. 그림을 통해 확인할 수 있듯이 TPD를 코팅한 후에 나노입자를 코팅하는 2단계의

방법으로 코팅한 필름의 표면에 비하여 동시에 코팅한 필름의 균일도가 훨씬 우수한 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 지난 실험을 통하여 1단계로 코팅한 필름의 발광성능이 훨씬 우수하므로 1단계로 코팅하여 발광소자를 제조하도록 결정하였다.

Table 1은 나노입자의 농도에 따른 발광소자의 발광세기를 비교한 것이다. 나노입자의 농도가 증가하면서 발광소자의 발광세기는 증가하지만, 6ml 나노입자 용액/50ml Chloroform 상태에서 최대값을 가지며 그 이상으로 농도가 증가할 경우에는 나노입자의 발광세기가 감소하는 것을 확인하였다. 이런 고농도의 나노입자용액조건에서 발광세기를 향상시키는 방법으로 5ml 나노입자 용액/50ml Chloroform이상의 조건에서는 코팅되는 용액의 양을 0.1ml와 0.2ml로 조절하여 발광소자를 제조하고 특성을 분석한 것이 Table 2이다. Table 2를 통해서 확인할 수 있듯이 고농도에서 코팅액의 양이 감소하면서 발광전압과 세기가 증가하였다.

Table 1과 같은 조건에서 제조된 발광소자의 I-V 곡선을 분석한 것이 Figure 3으로 저농도의 나노입자 용액을 사용한 경우에는 I-V 곡선이 선형에 가깝게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이에 비하여 최대의 발광세기를 가지는 6ml 나노입자 용액/50ml Chloroform를 이용하여 나노입자를 제조한 경우에는 전압이 증가하면서 전류가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이보다 고농도인 8ml 나노입자 용액/50ml Chloroform에서는 전압에 비하여 매우 낮은 전류가 흐르는 것을 확인할 수 있으며 이는 Table 1에서 확인할 수 있듯이 발광시작 전압이 상대적으로 크게 증가하는 결과와 동일하다.

Table 3은 6ml 나노입자 용액/50ml Chloroform을 발광층으로 스핀코팅한 후에 전자수송층(ETL)인 Alq_3의 두께를 조절하여 제조된 발광소자의 발광특성을 분석한 결과이다. Table 3에서 확인할 수 있듯이 Alq_3의 두께가 30~40nm의 영역에서는 발광소자의 큰 영향을 주지 않지만 15nm로 두께를 줄이면 발광세기가 매우 약해진다. 이 결과는 전자수송층(ETL)인 Alq_3의 두께를 조절하여 제조된 발광소자의 I-V 곡선을 분석한 Figure 4의 결과와 동일하다. Figure 4에서도 Alq_3의 두께가 30~40nm의 영역에서는 I-V 곡선의 형태에 큰 영향이 없지만, Alq_3의 두께가 15nm인 경우에는 전압이 증가하면서 전류가 선형적으로 증가하게 되는 것을 확인할 수 있다.

앞에서 기술한 실험결과를 바탕으로 최적조건에서 발광소자를 제작하여 발광세기 및 발광이미지를 분석한 결과가 Figure 5이다. 발광소자 제조의 최적조건으로 나노입자 용액의 조건은 6ml 나노입자 용액/50ml Chloroform을 0.1ml를 사용하며 전자수송층인 Alq_3의 두께는 40nm로 고정하였다. 그리고 선행 연구를 통해서 정공수송층 물질인 TPD의 조건은 0.2g TPD/50ml Chloroform용액 0.4ml를 나노입자와 함께 스핀코팅하며, 스핀코팅 속도는 3000rpm으로 고정하였다. 그리고 전극으로 사용한 알루미늄의 두께는 200nm로 결정하였다. Figure 5에서 확인할 수 있듯이 초기에는 전압이 증가해도 발광세기에 큰 변화가 나타나지 않지만, 6V 부근에서부터 전압이 증가하면서 발광세기가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이 결과는 Figure 3의 나노입자의 농도에 따른 발광소자의 I-V 곡선결과와 비슷하다. 발광소자는 10V에서 1148cd/m^2에 도달하게 되었으며 11V까지 계속 증가하다가 산화하면서 발광이 소멸되었다.

Table 4는 나노입자와 유기발광물질인 PVK를 사용하여 발광소자를 제조한 것으로 나노입자와 PVK를 단독으로 발광층으로 사용한 것에 비하여 나노입자와 PVK를 동시에 발광층으로 사용한 경우에 발광소자의 발광세기가 향상된 것을 확인할 있었다.

결 론

결정성이 우수한 분자형태의 전구체를 이용하여 TOPO가 코팅된 CdSe/ZnS 나노입자를 합성한 후에 나노입자를 코팅하여 발광소자를 제조하고 발광소자의 성능을 향상시키는 연구를 진행하였다. 코팅되는 나노입자의 농도가 증가하면서 발광소자의 발광 시작전압

이 높아지며 발광세기가 향상하다가 6ml NPs/50ml Chloroform에서 최대치를 가지고 그 이후에 급격하게 감소하였다. 그리고 고농도에서 코팅액의 양이 감소하면서 발광전압과 세기가 향상시켰다. 또한 Alq_3 두께에 따른 발광소자 제조를 통해서 발광소자의 최적두께를30~40nm로 결정하였다. 그리고 선행 연구를 통해 얻은 최적 결과를 통해 발광소자를 제조하여 10V에서 1148cd/m^2에 도달하였다. 나노입자와 유기발광물질인 PVK를 사용한 발광소자 제조에 관해 연구를 통해 동시에 사용할 경우 발광세기가 향상됨을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소저감 및 처리개발기술)의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

[1] A.P. Alivisatos, *Science*, *271 (*1996) 933.E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, *Science,* 277 (1997) 1971.

[2] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatons*, Nature,*404 (2000) 59.

[3] T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmiiller, and H. Weller, *J. Phys. Chem.,* 98 (1994) 7665.

[4] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C.; Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, 272 (1996) 1924.

[5] D. V. Talapin, S. K. Poznyak, N. P. Gaponik, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *Physica E,* 14 (2002) 237.

[6] C. Petit, P. Lixon, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem., 1990, 94,* 1598.

[7] Mingyuan Gao, Stefan Kirstein, and Helmuth Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8360.

[8] Y. Zhang, X. Wang, D. G. Fu, J. Q. Cheng, Y. C. Shen, J. Z. Liu, Z. H. Lu, J. *Phys. Chem. Solids,* 62 (2001) 903.

Table 1. Emission Properties of EL Device by Concentration of Nanopartices

	2ml	4ml	6ml	8ml
발광시작 전압	4.3	5.1	5.6	7.9
발광소멸 전압	17.3	16.9	16.9	15.1
발광세기 (10V)	20cd/m^2 수준	50~100cd/m^2	1100cd/m^2 수준	20cd/m^2 수준

Table 2. Emission Properties of EL Device by Coating Volume of Nanopartices

	코팅액 부피 : 0.1ml			코팅액 부피 : 0.2ml		
나노입자 첨가량	5 ml	6 ml	7 ml	5 ml	6 ml	7 ml
발광시작전압	4.5	5.0	5.7	5.5	5.3	6.1
발광세기(@10V)	600~700 cd/m^2	1100 cd/m^2 수준	600~700 cd/m^2	150~200 cd/m^2	150~200 cd/m^2	250~300 cd/m^2

Table 3. Emission Properties of EL Device by Thickness of ETL(Alq_3)

	15nm	30nm	40nm
발광시작 전압	5.2	5.8	5.6
발광소멸 전압	17.4	16.8	16.9
발광세기 (10V)	50~100 cd/m^2	1100cd/m^2 수준	1100cd/m^2 수준

Table 4. Emission Properties of EL Device by Materials of Emission Layer

	1	2	3	4
발광층	PVK * 0.5ml	QDs * 0.5ml	PVK * 0.5ml QDs * 0.5ml	PVK * 0.5ml QDs * 0.5ml
발광시작 전압	4.6	5.3	6.5	6.7
발광세기 (10V)	150~200cd/m^2	50~100cd/m^2	600~700cd/m^2	600~700cd/m^2

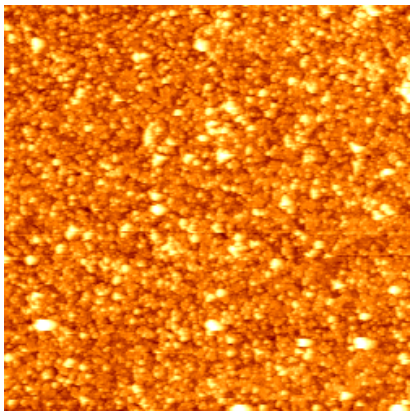

Figure 1. AFM Image of ITO/TPD/CdSe-ZnS Film Coated 1 Step

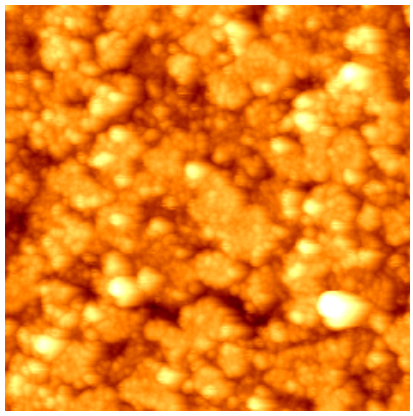

Figure 2. AFM Image of ITO/TPD/CdSe-ZnS Film Coated 2 Step

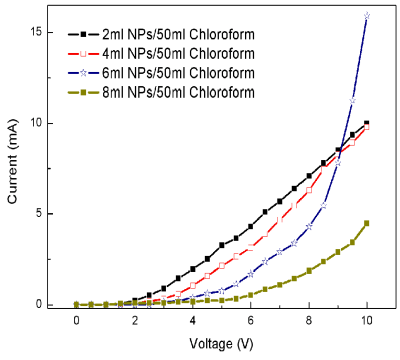

Figure 3. I-V Curve of EL Device by Concentration of Nanopartices

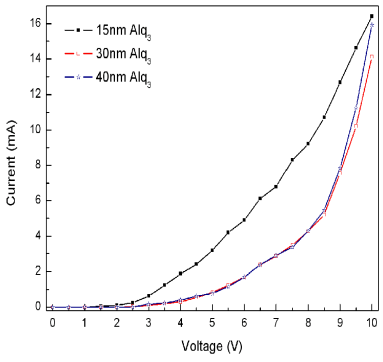

Figure 4. I-V Curve of EL Device by Thickness of ETL(Alq_3)

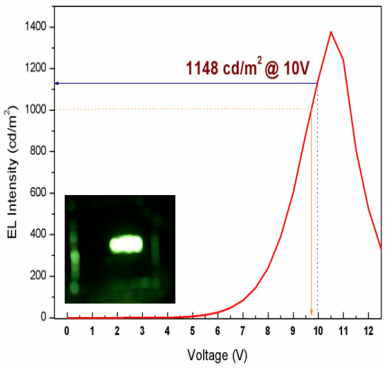

Figure 5. Emission Image and EL Spectra of ITO/ TPD/CdSe-ZnS/Alq_3/Al Device