

## ZnO 박막 전자수송층의 공기 노출에 의한 양자점 발광다이오드의 특성 변화

서은용<sup>1</sup> · 이경재<sup>1</sup> · 황정하<sup>2</sup> · 김동현<sup>1</sup> · 임재훈<sup>2,3</sup> · 이동구<sup>1,+</sup>

### Effect of Air Exposure on ZnO Thin Film for Electron Transport Layer of Quantum Dot Light-Emitting Diode

Eunyong Seo<sup>1</sup>, Kyungjae Lee<sup>1</sup>, Jeong Ha Hwang<sup>2</sup>, Dong Hyun Kim<sup>1</sup>, Jaehoon Lim<sup>2,3</sup>, and Donggu Lee<sup>1,+</sup>

#### Abstract

We investigated the electrical characteristics of ZnO nanoparticles (NPs) with air exposure that is a widely used electron transport layer for quantum dot light-emitting diodes (QLEDs). Upon air exposure, we observed changes in the density of states (DOS) of the trap levels of ZnO NPs. In particular, with air exposure, the concentration of deep trap energy levels in ZnO NPs decreased and electron mobility significantly improved. Consequently, the air-exposed ZnO reduced leakage current by approximately one order of magnitude and enhanced the external quantum efficiency at the low driving voltage region of the QLED. In addition, based on the excellent conductivity properties, high-brightness QLEDs could be achieved.

**Keywords:** Air exposure, ZnO, Quantum dot light-emitting diode (QLED), Electron transport layer (ETL), Trap energy distribution

#### 1. 서 론

최신 스마트 디바이스에서 디스플레이는 입력과 출력을 동시에 수행하는 핵심 부품이다. 디스플레이 산업이 액정 디스플레이 (liquid crystal display, LCD) 에서 유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED) 디스플레이로 전환됨[1-3]에 따라 스마트 디바이스의 새로운 폼팩터(form factor)가 가능해지며, 이를 기반으로 다양한 형태의 스마트 디바이스가 출시되고 있다.

최근에는 콜로이드 양자점의 우수한 광학적 특성을 활용하는 양자점 발광 다이오드(quantum dot light-emitting diode, QLED)

를 기반으로 실감 디스플레이를 구현하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

콜로이드 양자점은 입자의 크기를 조정하여 밴드갭(band gap)을 조절할 수 있고, 에너지 준위가 양자화되어 있어 좁은 반치폭(full width at half maximum, FWHM)과 높은 양자효율(photoluminescence quantum yield, PLQY)을 가져 순수한 색상을 구현할 수 있는 차세대 디스플레이 소재로 주목받고 있다. 최근에는 고효율의 양자점 합성법, 균형 있는 전자와 정공 주입 제어를 QLED 소자 구조 등 수많은 연구를 통해 단위 QLED 소자의 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)이 20% 이상의 결과를 보고 하여, OLED의 성능에 필적하는 효율과 높은 밝기를 입증하였다[4-6]. 하지만, 아직까지는 QLED 소자의 낮은 구동 안정성으로 인해 상업적 양산화에 어려움이 있다[7].

현재 구동안정성에 영향을 끼치는 요인 중 하나로 QLED의 전자전달층(electron transport layer, ETL) 소재인 Zinc oxide (ZnO)의 안정성 문제가 있다. ZnO는 높은 전자 이동도(electron mobility), 적절한 에너지 레벨, 쉬운 박막 증착 공정 등을 장점으로 가져 고효율의 QLED 소자의 ETL로 널리 적용되었으며, 나노 입자 (nanoparticle, NP)[8], 졸겔(sol-gel)법[9] 등의 방법을 이용해 적용되고 있다.

하지만, ZnO 기반 소재의 경우 공정 환경에 따라서 물질의 특성 변화가 심한데, 대표적으로 UV, 산소, 수분 노출에 대한 연구가 보고된 바 있다[10-14]. 2009년 Jean-Jacques Delaunay

<sup>1</sup> 경상국립대학교 반도체공학과(Department of Semiconductor Engineering) 405-320, Gyeongsang National University, 501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52828, Republic of Korea

<sup>2</sup> 성균관대학교 에너지공학과(Department of Energy Science and Technology)

Centre for Artificial Atoms, Sungkyunkwan University (SKKU) 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

<sup>3</sup> 성균관대학교 에너지과학기술원 (SIEST) Sungkyunkwan University 2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

<sup>+</sup> Corresponding author: dglee@gnu.ac.kr

(Received: Nov. 13, 2023, Revised: Nov. 20, 2023, Accepted: Nov. 22, 2023)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구진에서는 ZnO 나노 와이어(nanowire)의 광전도도가 수분함량에 따라 변화하는 것을 관찰하였다. 이러한 현상의 원인으로 낮은 습도환경에서는 전자가 흡착된 산소분자에 의해 잡힌 전자 (trapped electron)로 표면에 공핍층(depletion layer)를 형성하여 광전도도를 저해시키는 반면, 높은 습도환경에서는 물 분자가 ZnO 나노와이어의 표면에 산소 분자의 흡착을 방해하여 이러한 공핍층 형성이 억제되어 높은 광전도도를 보고하였다[10]. 2019년 Sai-Wing Tsang 연구진에서는 ZnO NP에 질소 또는 산소 분자 노출 시, 분자의 흡착에 의해 전하전달상태(charge transfer state, CT state)가 유도되고 이는 ZnO NP의 대역발광(band emission)을 감소시키며, 질소 분자가 흡착된 경우 비발광성 전하 전달 상태(non-radiative charge transfer state)를 형성하는 반면, 산소 분자가 흡착되면 발광성 전하 전달 상태를 형성하여 가시광영역에서의 발광 현상을 보임을 확인하였다[11]. 또한 2020년도 Song Chen 연구진에서는 ZnO NP의 표면 OH결합을 유도하기 위해 수분이 풍부한 환경에서 ZnO 박막을 형성하였을 때, 질소에서 공정한 소자에 비해 더 안정적이며 높은 효율의 소자를 가질 수 있다는 것을 보고하였다[12]. 2021년 Artur Podhorodecki 연구진에서는 ZnMgO NP의 공기 노출 시, 산소 흡착에 의한 ZnMgO의 전자 트랩 준위(trap state)가 형성되어 전자전달특성이 늦춰지는데, 결과적으로 전자와 정공의 주입균형이 향상되고, QLED 소자의 정공 누설이 줄어들어 EQE가 2배 이상 향상되는 것을 보고하였다[13].

본 논문에서는 ZnO NP ETL의 공기 노출이 전기적 특성 변화에 미치는 영향을 분석하기위해 질소 분위기의 글러브 박스에서 박막을 형성하고, 이후 50% 이하의 습도의 대기에 노출시켜 그에 따른 EOD(electron only device)와 QLED 소자의 전기적 특성 변화를 분석하였다. ZnO NP의 박막의 짧은 동안의 공기 노출 시, ZnO 박막의 전도도 증가, 깊은 트랩 에너지준위 (deep trap energy level)의 감소, QLED소자의 누설전류 감소 및 EQE 증가 등 긍정적 효과가 있었으나, 장기간의 노출 시에는 깊은 트랩 에너지준위가 다시 증가하여 QLED 소자의 EQE가 감소하는 특성을 보였다. 따라서 적당한 공기 노출은 ZnO의 표면 특성을 안정화 시켜 QLED소자의 특성을 개선할 수 있다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 ZnO 제작 방법

Zinc acetate를 메탄올(methanol)에 용해시켜 산화제로 메탄올에 희석된 potassium을 교반하며 반응시킨다. 이후 원심분리기를 이용하여 상층액과 침전물을 분리하였으며 이후 ethanolamine을 리간드로 결합시켰다. 추가적으로, ethanolamine을 zinc acetate dehydrate와 1:1의 몰 농도로 섞어주었다. 20 mg/ml의 농도로 에탄올(ethanol)에 분산시켰다.

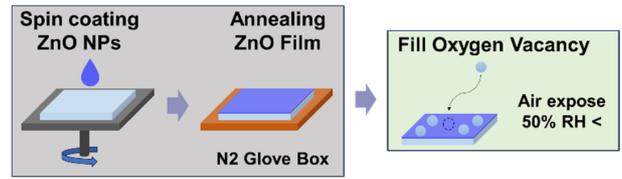


Fig. 1. The schematic method for air exposure on ZnO film.

### 2.2 Hole-only device (HOD) 소자 제작

HOD 소자는 Indium-Tin-Oxide(ITO)기판 상부에 제작을 진행하였다. ITO 기판을 acetone, isopropyl alcohol, deionized water로 각각 10분 동안 초음파 세정을 진행한 후 100 °C 오븐에서 30분간 건조하였다. 그 이후 기판과 정공주입층의 계면 에너지를 줄여 주기 위해 ITO 기판 표면에 UV-Ozone을 10분간 처리한 후 공정을 진행하였다. 이후 기판을 진공 열증착기로 옮겨 MoO<sub>3</sub> 20 nm, TCTA 100 nm, MoO<sub>3</sub> 20 nm를 증착하였다. 이후 음극형성을 위해 Ag 80 nm를 증착하였다. 진공 열증착 시 챔버 내부 진공도는 5×10<sup>-7</sup> Torr 이하에서 진행하였다.

### 2.3 Electron-only device (EOD) 소자 제작

EOD 소자는 HOD소자와 동일한 세정 과정을 거친 ITO 기판을 사용하였다. ZnO NPs 박막은 질소분위기의 글러브 박스에서 30 mg/mL의 ZnO NP 분산액을 스핀 코팅하여 형성하였으며, spinning rate는 2000 rpm으로 45초 동안 진행하였다. 형성된 박막은 핫플레이트(hot plate)에서 250 °C의 온도로 30분간 열처리를 진행하였다. 두꺼운 박막 형성을 위해 동일한 조건으로 박막 코팅을 한 번 더 진행하였다. 최종적으로 형성된 ZnO 박막의 두께는 200 nm이다. Fig. 1과 같이 글러브박스에서 스핀코팅 공정 이후 공기 노출을 위해 50% 이하의 습도를 가지는 실온 환경 챔버에 1시간 및 1일 동안 보관하였다. 이후, 음극형성을 위해 기판을 진공챔버로 옮겨 Ag를 80 nm 증착하였다. 진공 열증착 시 챔버 내부 진공도는 5×10<sup>-7</sup> Torr 이하에서 진행되었다.

### 2.4 공기 노출된 ETL층을 활용한 QLED 소자 제작

QLED 소자 구조는 Fig. 2와 같이 ITO/ZnO (40 nm)/QD(20 nm) /TCTA (50 nm)/MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Ag (80 nm)의 구조로 제작되었다. 소자 제작은 먼저 세정 된 ITO 기판 상부에 ETL 형성을 위해 ZnO NPs 용액을 질소 글러브 박스 안에서 spinning rate, 2000 rpm으로 45초 동안 스핀코팅하였다. 형성된 박막은 핫 플레이트에서 250 °C에서 30분간 열처리 한 뒤, 공기노출을 위해 50% 이하의 습도를 가지는 실온 환경 챔버에 보관하였다. 이후, 발광층 형성을 위해 기판은 다시 글러브박스로 이동하여 InP QD용액을 스핀코팅하였다. Red InP QD 용액은 (주

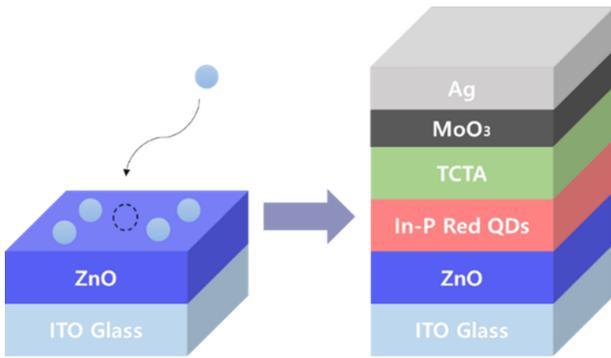


Fig. 2. The QLED structure using ZnO film with air exposure.

유니암에서 구매하였고, 8 mg/mL의 농도로 octane에 분산하여, 3000 rpm으로 45초간 spin coating 진행하였다.

EML 박막 형성 이후 핫플레이트에서 120 °C, 30분간 건조하였다. 이후, 기관을 진공 열증착기로 이동하여 정공전달층(HTL, hole transport layer)으로 TCTA, 정공주입층(HIL, hole injection layer)으로 MoO<sub>3</sub>, 음극으로 Ag를 연속적으로 증착하였다. 진공 열 증착 시 챔버 내부 진공도는 5×10<sup>-7</sup> Torr 이하에서 진행되었다.

### 2.5 박막 특성 및 소자 분석

ZnO NPs박막의 두께 측정은 Nanoview사의 3D Surface Profiler인 NV-1800을 사용하였다.

제작된 HOD, EOD, QLED 소자의 면적은 2.24 mm<sup>2</sup> 이고, 전류밀도-전압 (*J-V*) 분석은 Keithley2400을 사용하였고, 휘도 및 발광 스펙트럼 분석은 Photo Research사의 PR-655를 사용하였다. 모든 소자는 제작 후 질소 분위기의 글러브 박스 내부에서 유리캡과 에폭시 레진을 사용해 봉지(encapsulation)한 뒤 전기적 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ZnO NP ETL의 공기 노출이 전기적 특성 변화에 미치는 영향을 분석하기 위해 ETL박막을 글러브 박스에서 형성한 뒤, 50% 이하의 습도를 가지는 대기에 노출시켰고, 노출 시간에 따른 EOD와 QLED 소자를 제작하여 전기적 특성 변화를 분석하였다.

### 3.1 HOD 및 EOD 소자분석

먼저 ETL과 HTL의 전하 이동도 특성을 비교하기 위해 ITO/MoO<sub>3</sub> (20 nm)/TCTA (100 nm)/MoO<sub>3</sub> (20 nm)/Ag (80 nm)구조의 HOD와 ITO/ZnO (200 nm)/Ag (80 nm)구조의 EOD를 제작하여 *J-V*특성을 측정하였다(Fig. 3).

일반적으로 낮은 전하이동도를 가지는 유기반도체 및 나노입

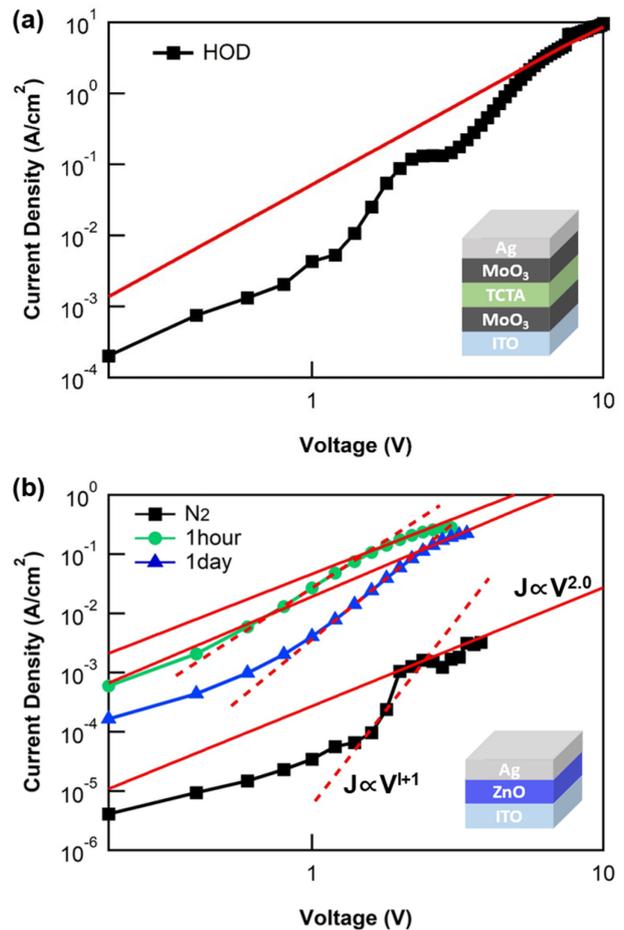


Fig. 3. (a) Current density-voltage characteristics of hole only device (HOD) and (b) electron only device (EOD) with various air exposure time. The red solid lines denote  $J \propto V^2$  fitting line for extracting SCLC mobility and the red dashed lines denote  $J \propto V^{l+1}$  fitting line for extracting characteristic temperature ( $T_c$ ) of exponential trap distribution.

자 반도체의 단일 캐리어 장치(unipolar device)의 *J-V* 특성은 세 가지 영역의 구분된 특성을 보인다. 먼저 낮은 전압에서  $J \propto V$  특성을 가지는 Ohmic영역과 중간 전압영역에서는  $J \propto V^{l+1}$  특성( $l+1 > 2$ )을 보이는 trap-limited space-charge-limited current (TL-SCLC)영역, 높은 전압영역에서는  $J \propto V^2$  특성을 가지는 trap free space-charge-limited current (TF-SCLC) 영역으로 구분된다[15-18]. TF-SCLC영역에서의 *J-V* 특성은 다음과 같으며,

$$J = \frac{8}{9} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

*d*는 박막의 두께,  $\epsilon_0$ 는 진공유전율,  $\epsilon_r$ 은 재료의 상대유전율이다. 식 (1)을 바탕으로 TF-SCLC영역의 *J-V*특성으로 추출된 TCTA의 정공이동도는 2.95×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/V·s의 값을 가졌다. 공기에 노출되지 않은 ZnO의 전하이동도는 2.75×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/V·s의 값을 가

졌으나, 공기 노출 이후 전자이동도는 2승 이상 크게 증가하였다. 다만, 1일 노출한 소자에서는 1시간 노출한 소자에 비해 소폭 감소하는 경향을 보여, 1시간 노출된 ZnO의 전자이동도가  $3.56 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 가장 높은 특성을 보였다(Table 1). 이때, 이동도 계산을 위해 적용한 TCTA와 ZnO의 상대유전율( $\epsilon_r$ )은 2.87[19]과 10.4[20]를 사용하였다.

QLED의 발광효율 향상을 위해서는 전자와 정공의 주입 균형이 잘 맞아야 하며, 이는 ETL과 HTL의 전자와 정공의 이동도가 유사할수록 균형이 잘 맞다고 할 수 있다. 따라서 공기 노출에 의한 전자이동도 향상은 TCTA의 정공이동도와 유사한 수준으로 향상되기 때문에 QLED적용 시 더 우수한 양자효율을 가질 것으로 예상된다.

TL-SCLC 영역의  $J$ - $V$  특성은 트랩 준위의 상태 밀도(density of state, DOS)함수에 따라 달라진다. 트랩 준위의 DOS,  $D_t(E)$ 가 다음과 같은 exponential distribution을 가진다고 가정하자.

$$D_t(E) = \frac{N_t}{kT_c} e^{-E/kT_c} \tag{2}$$

여기서,  $N_t$ 는 전체 트랩 준위의 농도,  $T_c$ 는 트랩 준위의 DOS의 분포 형태를 결정짓는 특성 온도(characteristic temperature)이며, 일반적으로 측정 온도보다 높은 값을 가진다.

이와 같은 경우, TL-SCLC영역의  $J$ - $V$  특성은 다음과 같이 표현할 수 있다[15].

$$J = N_0 \mu q^{1-l} \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r l}{N_t (l+1)} \right)^{l+1} \left( \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \right) \tag{3}$$

여기서,  $q$ 는 기본 전하(elementary charge),  $N_0$ 는 전도대 역의 유효상태밀도 함수로  $2.94 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 을 적용하였다[21]. 그리고,  $l = T_c/T$ 이다.

TL-SCLC영역에서 TF-SCLC영역으로 전환되는 지점의 전압을  $V_{t-c}$ 라 하면, 식(1)과 식(3)으로부터  $N_t$ 를 다음과 같이 계산할 수 있다.

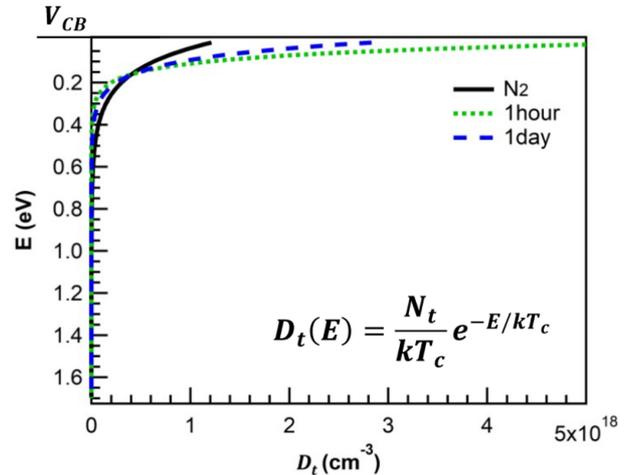
$$N_t = \frac{l}{l+1} \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_{t-c}}{q d^2} \right)^{\frac{l-1}{l}} \left[ \frac{8 N_0 (2l+1)}{9 (l+1)} \right]^{\frac{l+1}{l}} \tag{4}$$

따라서 트랩 준위의 DOS에 따라  $J$ - $V$  특성이 크게 바뀌는 것을 알 수 있고, ZnO의 공기 노출에 따른 EOD 소자의  $J$ - $V$  특성 변화는 공기 노출에 의한 ZnO의 트랩 준위 DOS가 변했다고 해석할 수 있다. Fig. 3의  $J$ - $V$ 곡선으로부터 추출한  $l$ 과  $V_{t-c}$  및 계산된  $N_t$  값은 Table 1에 정리하였다. ZnO 트랩 준위의  $N_t$ 의 경우 공기 노출 시간이 증가할 수록 증가하는 경향을 보였으나, 트랩 준위의 DOS분포는 공기 노출 시간에 따라 차이를 보였다.

Fig. 4는 EOD소자의  $J$ - $V$  특성에서 추출한  $l$ 과  $V_{t-c}$ 로부터 계산된 공기 노출 시간별 ZnO의 트랩 준위의 exponential DOS를 보여준다. ZnO 박막의 공기 노출 시, 깊은 에너지 준위를 가지는 트랩의 농도가 노출하지 않은 ZnO에 비해 감소하는 반면,

**Table 1.** Extracted electron mobility,  $l+1$ ,  $V_{t-c}$  and total trap density ( $N_t$ ) of ZnO thin films with various air exposure time.

Air exposure time	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )	$l+1$	$V_{t-c}$ (V)	$N_t$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$N_2$ (No exposure)	$2.75 \times 10^{-6}$	6.29	1.8	$11.79 \times 10^{17}$
1 hour	$3.56 \times 10^{-4}$	3.16	1.4	$3.93 \times 10^{17}$
1 day	$1.48 \times 10^{-4}$	4.04	1.5	$2.52 \times 10^{17}$



**Fig. 4.** Exponential trap DOS of ZnO NP with various air exposure time.

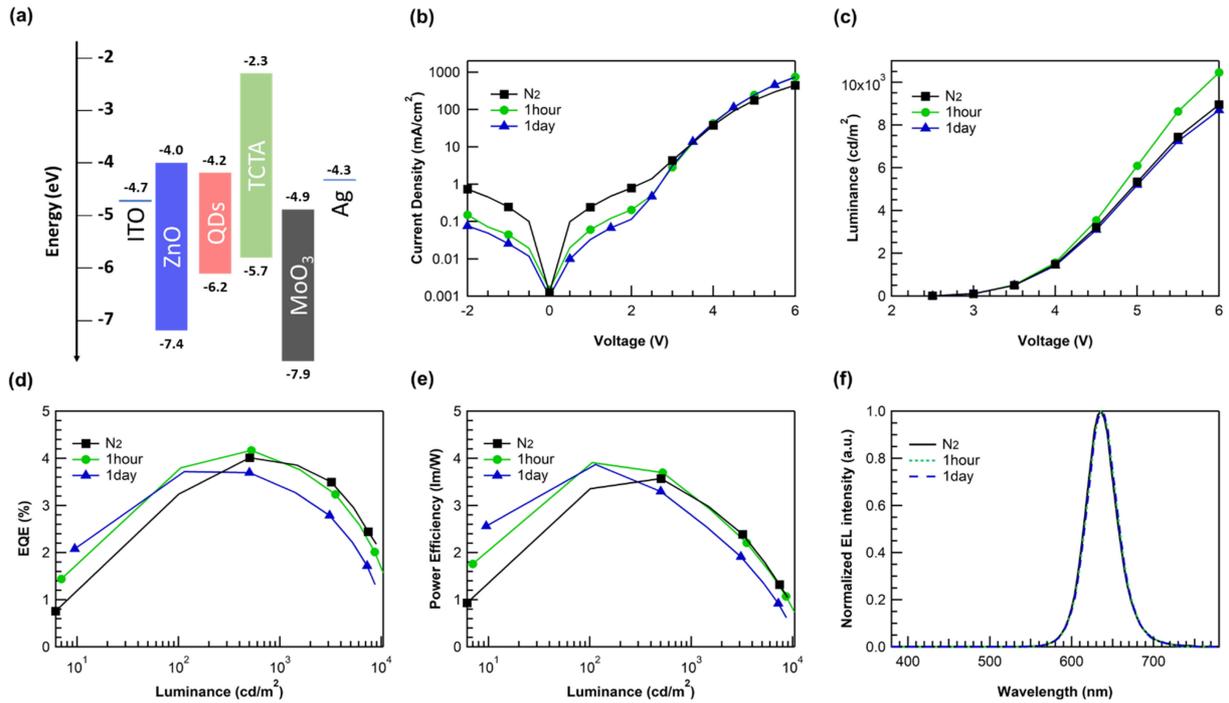
낮은 에너지 준위를 가지는 트랩의 농도가 증가하였다. 그리고 1시간동안 공기 노출한 ZnO 박막에 비해 1일 노출한 박막의 경우에는 깊은 에너지준위를 가지는 트랩의 농도가 오히려 다시 증가하였다.

일반적으로 깊은 트랩 에너지 준위의 경우 트랩 된 전하의 수명이 길어 전하 전달 특성을 저해시킨다. 깊은 에너지 준위의 트랩 농도가 증가할수록 EOD소자의 전류 밀도 감소를 유발하고, EOD소자의 SCLC분석을 통한 전자이동도 추출 방식은 TF-SCLC 영역에서의 전류 밀도가 감소하면 계산된 이동도 또한 감소된다. 따라서  $N_t$ 보다는 깊은 에너지 준위의 트랩 농도가 전류밀도 및 전하이동도에 영향을 주는 요인으로 생각된다.

최근 보고된 문헌에 의하면 ZnO의 공기 노출 시 공기 중에 함유된 수분에 의해 ZnO-OH 결합이 증가하는 현상이 관찰되었다[12]. 이러한 ZnO 나노입자의 표면의 OH 결합이 깊은 트랩 에너지 준위를 안정화 (passivation)시켜 전자이동도가 향상되었을 것으로 생각된다.

### 3.2 QLED 소자 특성 분석

ZnO의 공기 노출에 따른 트랩 준위의 변화가 QLED소자에 미치는 영향을 분석하기 위해 ZnO를 ETL로 활용한 일반적인



**Fig. 5.** (a) Energy band diagram of QLED. (b) Current density ( $J$ )–voltage ( $V$ ), (c) luminance ( $L$ )– $V$ , (d) EQE– $L$ , (e) power efficiency– $L$  and (f) normalized EL spectra of QLEDs with various air exposure time of ZnO NP films.

QLED소자 구조인 ITO/ZnO (40 nm)/red InP QDs (20 nm)/TCTA (50 nm)/ MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Ag (80 nm)의 구조로 소자를 제작하였다[22]. Fig. 5(a)에서는 제작된 QLED의 에너지 밴드 구조도를 나타낸다.

ZnO의 공기 노출에 의해 QLED소자의  $J$ - $V$ 곡선에서 주목할 점은 3V이하의 턴온 전압 (turn on voltage) 전 영역에서 누설 전류가 1승정도 감소된 것이다 (Fig. 5(b)). 낮은 전압에서의 누설 전류는 소자의 불안정성을 향상시키고, 초기 외부양자효율 (external quantum efficiency, EQE)의 감소를 유발하기 때문에 낮은 누설전류 특성을 가지는 QLED를 제작하는 것이 중요하다. Fig 5(d),(e)에서 나타나듯이 공기 노출된 ZnO 적용 소자의 누설전류의 감소로 낮은 휘도에서 EQE와 전력효율(power efficiency, PE)이 향상됨을 알 수 있다. 이는 ZnO 박막의 공기 노출에 의해 깊은 에너지 준위를 가지는 트랩의 농도가 감소하여, SRH 재결합(Shockley-Read-Hall recombination)과 같은 전자 누설 경로가 억제되기 때문으로 생각할 수 있다.

또한, ZnO를 1시간 공기 노출 한 소자에서 가장 높은 휘도 값을 가졌는데 (Fig. 5(c)), 이는 앞서 EOD 분석을 통해 확인한 바와 같이 1시간 공기노출 된 ZnO 박막의 전자이동도가 가장 높아 발광층으로 주입되는 전류량이 크기 때문이다. 다만, 1일 노출한 소자에서도 고전압에서 유사한 전류밀도를 가졌으나, EQE 특성이 낮아 최대 휘도가 감소되었다. QLED의 EQE의 경우 양자점의 PLQY 특성 외에도 양자점 발광층 주위의 계면 준

**Table 2.** Summary of QLED performance with various air exposure time of ZnO NP films

Air exposure time	$L_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$EQE_{max}$ (%)	$CE_{max}$ (cd/A)	$PE_{max}$ (lm/W)
N <sub>2</sub> (No exposure)	8,953	4.01	3.97	3.56
1 hour	10,460	4.16	4.11	3.90
1 day	8,695	3.71	3.69	3.86

위에 의한 엑시톤 (exciton) 소멸 (quenching), 양자점으로 주입 되는 전자와 정공의 균형 등 다양한 요인에 의해 영향을 받게 된다. 만일 전자와 정공의 주입 불균형이 발생하면, 비발광성 재결합인 오제 재결합(Auger recombination)이 발생할 확률이 증가하기 때문에 효율이 감소하게 된다[23].

Fig. 5(f)는 6V의 구동전압에서 발생하는 전계발광 (electroluminescence, EL) 스펙트럼이다. 최대 EL 파장은 636 nm 으로 모든 소자에서 동일한 특성을 가졌고, 이는 ZnO의 공기 노출에 의한 트랩 준위 DOS 변화는 양자점 발광층의 에너지 준위에는 큰 영향을 주지 않았음을 의미한다.

결과적으로 ZnO NP의 1시간 공기 노출을 적용한 QLED에서 가장 우수한 성능을 보여, 1시간 공기 노출 시 ZnO NP의 표면 안정화가 가장 이상적으로 이루어지는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 QLED구조에서 ETL로 널리 사용되고 있는 ZnO NPs의 50%이하의 습도를 가지는 공기에 노출에 의한 전기적 특성 변화에 대한 연구를 진행하였다. 공기 노출 시, ZnO NP의 트랩 준위의 DOS가 바뀌는 것을 확인하였다. 특히 ZnO NP의 깊은 에너지 준위를 가지는 트랩의 농도가 감소하여, 전자이동도를 크게 향상시킬 수 있었고, QLED에 적용 시 누설 전류를 1승 정도 저감할 수 있어 낮은 전압에서의 소자 효율을 상승 할 수 있었고, 우수한 전도도 특성을 바탕으로 고휘도의 QLED를 제작할 수 있었다.

본 연구를 바탕으로 ZnO NP의 표면 제어 및 안정성 향상을 위한 연구에 실마리가 되었으면 한다. 다만 공기 노출 방법의 경우 소자 제작 시 공정 제어가 어려우며, 다양한 변수에 노출 될 수 있어 보다 신뢰성이 높은 ZnO NP 후처리 기술 개발이 필요하다. 우수한 전기·광학적 특성을 가진 ZnO 소재의 안정성이 개선된다면, QLED소자의 양산화뿐만 아니라 다양한 광전자 소자에서도 ZnO의 활용도가 높아질 것으로 기대한다.

#### 감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1F1A1062675). 이 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술기획평가원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20016195). 또한, 본 결과물은 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다.

#### REFERENCES

- [1] B. Li, Z. Yang, W. Gong, X. Chen, D. W. Bruce, S. Wang, H. Ma, Y. Liu, W. Zhu, Z. Chi, and Y. Wang, "Intramolecular Through-Space Charge Transfer Based TADF-Active Multifunctional Emitters for High Efficiency Solution-Processed OLED", *Adv. Optical Mater.*, Vol. 9, No. 5, p. 2100180, 2021.
- [2] K.-H. Kim, S. Lee, C.-K. Moon, S.-Y. Kim, Y.-S. Park, J.-H. Lee, J. W. Lee, J. Huh, Y. You, and J.-J. Kim, "Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes", *Nat. Commun.*, Vol. 5, p. 4769, 2014.
- [3] S.-Y. Kim, W.-I. Jeong, C. Mayr, Y.-S. Park, K.-H. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, W. Brütting, and J.-J. Kim, "Organic Light-Emitting Diodes with 30% External Quantum Efficiency Based on a Horizontally Oriented Emitter", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 23, No. 31, pp. 3896-3900, 2013.
- [4] J. Song, O. Wang, H. Shen, Q. Lin, Z. Li, L. Wang, X. Zhang, and L. S. Li, "Over 30% External Quantum Efficiency Light-Emitting Diodes by Engineering Quantum Dot-Assisted Energy Level Match for Hole Transport Layer", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 29, No. 33 p. 1808377, 2019.
- [5] X. Li, Q. Lin, J. Song, H. Shen, H. Zhang, L. S. Li, X. Li, and Z. Du, "Quantum-Dot Light-Emitting Diodes for Outdoor Displays with High Stability at High Brightness", *Adv. Optical Mater.*, Vol. 8, No.2, p. 1901145, 2020.
- [6] F. Wang, Q. Hua, Q. Lin, F. Zhang, F. Chen, H. Zhang, X. Zhu, X. Xue, X. Xu, H. Shen, H. Zhang, and W. Ji, "High-Performance Blue Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Alleviating Electron Trapping", *Adv. Optical Mater.*, Vol. 10, No. 13, p. 2200319, 2022.
- [7] K. P. Acharya, A. Titov, J. Hyvonen, C. Wang, J. Tokarz, and P. H. Holloway, "High efficiency quantum dot light emitting diodes from positive aging", *Nanoscale*, Vol. 9, pp. 14451-14457, 2017.
- [8] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, "Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures", *Nat. Photonics*, Vol. 5, No.9, pp. 543-548, 2011.
- [9] Y. Q. Liu, D. D. Zhang, H. X. Wei, Q. D. Ou, Y. Q. Li, and J. X. Tang, "Highly efficient quantum-dot light emitting diodes with sol-gel ZnO electron contact", *Opt. Mater. Express*, Vol. 7, No.7, pp. 2161-2167, 2017.
- [10] Y. Li, F. D. Valle, M. Simonnet, I. Yamada, and J.-J. Delaunay, "Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, No.2, p. 023110, 2009.
- [11] Y. Ma, T.-W. Choi, S. H. Cheung, Y. Cheng, X. Xu, Y.-M. Xie, H.-W. Li, M. Li, H. Luo, W. Zhang, S. K. So, S. Chen, and S.-W. Tsang, "Charge transfer-induced photoluminescence in ZnO nanoparticles", *Nanoscale*, Vol. 11, No.18, pp. 8736-8743, 2019.
- [12] W. Zhang, X. Chen, Y. Ma, Z. Xu, L. Wu, Y. Yang, S. Tsang, and S. Chen, "Positive aging effect of ZnO nanoparticles induced by surface stabilization", *J. Phys. Chem*, Vol. 11, No.15, pp. 5863-5870, 2020.
- [13] M. Chrzanowski, G. Zatyrb, P. Sitarek, and A. Podhoro-decki, "Effect of air exposure of ZnMgO nanoparticle electron transport layer on efficiency of quantum-dot light-emitting diodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 13, No.17, pp. 20305-20312, 2021.
- [14] Z. Chen, Z. Qin, S. Su, and S. Chen, "The influence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the optoelectronic properties of inverted quantum-dot light-emitting diodes", *Nano Res.*, Vol. 14, pp. 4140-4145, 2021.
- [15] P. Mark and W. Helfrich, "Space-charge-limited currents in organic crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No.1, pp. 205-215, 1962.
- [16] S. K. Kim, H. Yang, and Y. S. Kim, "Control of carrier injection and transport in quantum dot light emitting diodes (QLEDs) via modulating Schottky injection barrier and carrier mobility", *J. Appl. Phys.*, Vol. 126, No. 18, p. 185702, 2019.
- [17] S. K. Kim and Y. S. Kim, "Charge carrier injection and transport in QLED layer with dynamic equilibrium of trapping/de-trapping carriers", *J. Appl. Phys.*, Vol. 126, No. 3, p.

035704, 2019.

- [18] Y. Ye, J. Wang, Y. Qiu, J. Liu, B. Ye, Z. Yang, Z. Gong, L. Xu, Y. Zhou, Q. Huang, Z. Shen, W. Wu, S. Ju, L. Yu, Y. Fu, F. Li, and T. Guo, "Ultra-low EQE roll-off and marvelous efficiency perovskite quantum-dots light-emitting-diodes achieved by ligand passivation", *Nano Energy*, Vol. 90, p. 106583, 2021.
- [19] P. Yu, X. Zhu, J. Bai, H. Zhang, and W. Ji, "Calibrating the Hole Mobility Measurements Implemented by Transient Electroluminescence Technology", *ACS Appl. Mater.*, Vol. 14, No. 46, pp. 52253-52261, 2022.
- [20] N. H. Langton and D. Matthews, "The dielectric constant of zinc oxide over a range of frequencies", *J. Appl. Phys.*, Vol. 9, No. 11, p. 453, 1958.
- [21] J. Park, Y. S. Rim, P. Senanayake, J. Wu, and D. Streit, "Electrical defect state distribution in single crystal ZnO Schottky barrier diodes", *Coatings*, Vol. 10, No. 3, p. 206, 2020.
- [22] J. Kwak, W. K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D. Y. Yoon, K. Char, S. Lee and C. Lee, "Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure", *Nano Lett.*, Vol. 12, No. 5, pp. 2362-2366, 2012.
- [23] W. K. Bae, Y.-S. Park, J. Lim, D. Lee, L. A. Padilha, H. McDaniel, I. Robel, C. Lee, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, "Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes", *Nat. Comm.*, Vol. 4, p. 2661, 2013.