

CdSe/ZnS 나노입자를 이용한 전계발광소자의 특성 분석

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

Characterization of Electroluminescence Device by CdSe/ZnS Nanoparticles

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

서론

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.

현재 이러한 양자 효과를 가지는 나노 반도체 화합물을 합성하는 방법으로 크게 기상증착법을 이용한 자기조립법과 용액상에서 합성하는 방법이 있다. 후자의 경우, 제조 비용이 적게 들고, 합성 조건을 조절함으로써 입자의 크기를 조절할 수 있고, 크기 분포를 고르게 할 수 있다는 장점이 있어 최근 많이 이용되고 있다. 콜로이드를 이용한 나노 입자 합성법 중의 대표적인 시스템인 물과 oil 마이크로이멀션 시스템에서는 전구체의 농도와 원료물질의 몰 비율 $W=[H_2O]/[Surfactant]$ 가 크기를 조절하는 중요한 요소임이 알려져 있다.

본 연구에는 TOPD/TOP가 코팅된 CdSe/ZnS 나노입자를 고온 및 진공 조건에서 합성한 후 이를 이용하여 발광소자를 제조하여 발광특성을 알아본다. 이를 위해서 발광소자의 구성요소인 정공수송층과 전자수송층의 제조조건을 확립하고, 이를 이용하여 발광소자를 제조하였다. 그리고 제조된 발광소자를 이용하여 전압-전류 곡선을 측정하고, 이를 바탕으로 발광특성 결과를 분석하였다.

실험방법

(1) CdSe/ZnS 나노입자 합성 및 분석

10g 의 Trioctylphosphine 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)₂을 Tri-n-octylphosphine(TOP)에 녹여 준비시키고 Se를 TOP에 녹여 준비한다. 준비된 용액을 주사기를 사용해 TOPO가 들어가 안정화 되어있는 반응기에 넣고 온도를 200℃ 까지 올려 30분간 유지해 나노입자를 만든다. 이후 Zn(Et)₂와 TMS를 이용하여 ZnS 입자를 코팅한다.

(2) 발광소자의 각 층의 제조 조건 결정

정공수송층으로 TPD가 사용되었으며 제조방법을 스핀코팅을 이용하였다. 따라서 스핀코팅의 중요한 변수의 용액의 농도 및 스핀코팅 속도와 횟수를 조절하여 소자를 제작하고,

알파-스텝을 이용하여 두께를 측정하였다. 그리고 전자수송층으로는 Alq_3 를 증착법으로 제작하여 두께를 측정하였다

(3) 발광소자의 제작 및 특성 분석

발광소자를 제작하기 위해서 우선 ITO기판을 왕수를 이용하여 에칭하여 기본적인 구조를 제조하였다. 그 이후 아세톤과 2차 증류수, 톨루엔을 이용하여 세척하고, 앞의 실험과정에서 구한 적당한 제조조건인 TPD층을 적층하고 건조시킨다. 완전하게 건조된 후에 나노입자 용액을 스핀코팅으로 적층한 후 알루미늄 마스크를 이용하여 소자의 전극구조를 결정한다. 그 후 전자수송층을 증착하고, 알루미늄을 증착하여 전극을 구성하였다.

결과 및 토론

(1) 나노입자의 특성 분석

나노입자 합성시간을 20분, 40분, 60분으로 다양하게 했을 때 합성시간이 나노입자의 광학특성에 영향을 어떻게 미치는지 알아보기 위해서 흡광도를 측정해 보았다. 그림에서 보듯이 약 500nm 부근에서 매우 약한 흡광피크를 가짐을 확인할 수 있다. 이는 선행 연구결과에서 녹색의 발광을 가지면, 약 5nm정도의 크기를 가짐을 확인하였다.

Fig. 1-1에서 볼 수 있듯이 큰 변화는 찾아보기 힘들었다. 보다 정확한 관찰을 위해서 Fig. 1-2에서 그 부분을 확대해 보았다. 20분과 40분짜리는 그래프의 개형이 비슷할 뿐만 아니라 흡광도가 튀는 파장도 일정하지만 60분짜리는 미세하게 파장이 오른쪽으로 옮겨진 걸 확인할 수 있다. 합성시간이 나노입자의 크기에는 크게 영향을 주지는 않지만 합성시간이 길어지면 나노입자의 크기에 영향을 미친다는 걸 확인할 수 있다. 그러므로 나노입자의 합성시간은 40분 안쪽에서 진행하는 것이 우리가 원하는 크기의 나노입자를 만들 수 있단 결론을 얻을 수 있다.

(2) 전계발광소자의 제조조건 확립

대표적인 정공수송층으로 상용되는 TPD를 톨루엔에 함유량을 조절하여 용해시켜 스핀코팅으로 정공수송층을 적층하였다. 스핀코팅을 결정하기 위하여 스핀공정의 주요 변수인 rpm과 농도 및 코팅횟수에 따라 필름을 제조한 후 알파-스텝을 이용하여 필름의 두께 및 균일도를 측정하여 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2-1에서 보는 바와 같이 rpm이 증가할수록 필름의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 예상한 결과와 매우 다른 경향을 가지고 있는 것으로 이론적인 조사가 더 필요한 부분이라고 판단된다. 그리고 rpm이 증가할수록 필름의 균일도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2-2는 첨가된 TPD의 양에 따른 필름의 두께와 균일도를 측정한 결과이다. 그림에서 확인하듯이 첨가되는 양에 증가할수록 필름의 두께가 증가하고 균일도도 향상됨을 확인할 수 있다. Fig. 2-3은 코팅 횟수에 따른 필름의 두께와 균일도를 측정한 것으로 코팅횟수가 증가할수록 필름의 두께가 증가하고 균일도가 향상됨을 확인할 수 있다.

우리가 원하는 기판을 만들기 위해선 적당한 두께의 Alq_3 가 증착되어야 한다. 적당한 온도 범위와 그 온도에서의 deposition rate을 찾기 위해서 다양한 온도 범위에서 증착을 시켜보았는데 그 결과는 Fig. 3과 같다. 운전 온도가 355°C 이하에서는 deposition rate이 일정하지만 느린 걸 확인할 수 있다. 하지만 375°C 에선 적절한 반응 속도와 적당한 Alq_3 의 두께를 deposition할 수 있다고 생각하였다. 온도를 375°C로 고정시키고 deposition 속도와 두께를 측정해 Fig. 4-1과 같은 결과가 나왔다. 하지만 초기 20분간은 deposition 속도가 일정하지 않고 급격한 상승을 보이고 그 이후부터 rate이 일정하게 유지되고 있다. 이를 방지하기 위해서 screening을 하여 rate이 일정하게 유지되는 시간부터 deposition시키는 방법을 적용해 보았다. Fig. 4-2는 screening 방법을 통해서 얻은 결과다.

(3) 전계발광소자의 특성 분석

TPD, CdSe, TPD/CdSe(10), TPD/CdSe(5), TPD/CdSe(20) 을 소자에 입혀서 전압을 가했을 때 어떻게 전류가 흐르는지 살펴보았다. 전류와 전압의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 각각의 소자가 전압이 증가함에 따라 전류의 흐름이 일정한 기울기를 가지고 증가하는 걸 볼 수 있다. 그리고 전압이 증가함에 따라서 충분한 전류가 흐르는 것을 확인하였다. 하지만 전압과 전자의 관계가 거의 선형적인 관계를 가진다. 이는 발광층에서 충분한 엑시톤의 재결합이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 이를 개선하기 위해서 필름에 전자수송층인 Alq₃를 첨가하여 전자와 정공의 균형을 맞추는 실험을 진행하였다.

그래서 위의 용액에다 Alq₃를 첨가해서 전류와 전압의 관계를 Fig. 6으로 나타내 보았다. Alq₃만 입히고 측정하였을 때와 TPD/Alq₃ 혼합물을 소자에 입히고 측정했을 때는 전압이 증가하면 흐르는 전류의 양이 급격이 상승하는 걸 확인할 수 있다. 하지만 CdSe/Alq₃, TPD/CdSe(10)/Alq₃, TPD/CdSe(5)/Alq₃ 들은 필름의 전류가 거의 증가하지 않는다

결론

TOPO/TOP가 코팅된 CdSe/ZnS 나노입자는 고온 및 진공의 상태에서 성공적으로 합성된 것을 흡광도 측정을 통해서 확인하였다. 합성된 나노입자를 이용하여 발광소자를 측정하기 위해서 발광소자의 구성요소인 정공수송층과 전자수송층으로 TPD와 Alq₃를 사용하여 최적의 조건을 찾는 실험을 진행하였다. 1g TPD/ 50ml 톨루엔용액을 2000rpm으로 코팅한 결과가 최적의 두께와 균일도를 가짐을 확인하였다. 그리고 Alq₃의 경우에는 37 5°C에서 1시간의 스크린을 거친 경우에 안정적으로 증착되었다. 이 결과를 바탕으로 나노입자의 양과 소자의 구조를 변화하면서 소자를 제작하여 발광특성 및 I-V 곡선을 측정하였다. 이에 비해 Alq₃가 포함된 소자의 경우에는 전자와 정공의 균형이 맞아 발광성능이 우수하지만 전류가 낮았다.

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. Alivisatos, *Nature*, 404 (2000) 59.
- [3] T. Vossmeier, 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.

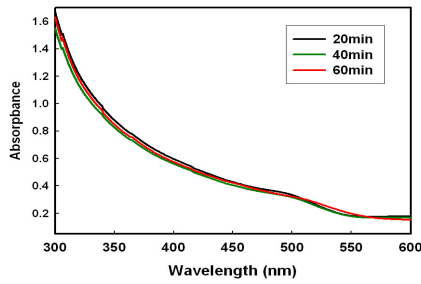


Fig. 1-1. Absorption by synthetic time of CdSe

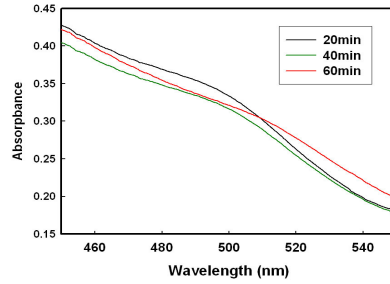


Fig. 1-2. Absorption about 500nm by synthetic time of CdSe

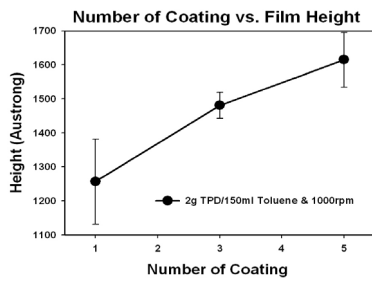


Fig. 2-1. Thickness and Distribution of TPD Film by rpm

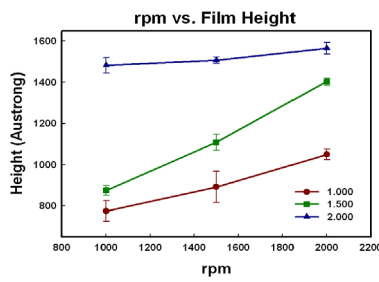


Fig. 2-2. Thickness and Distribution of TPD Film by Contents of TPD

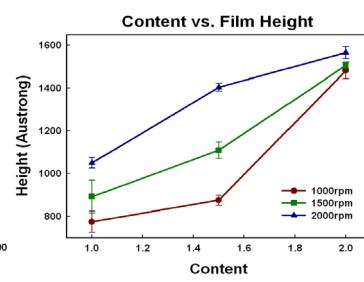


Fig. 2-3. Thickness and Distribution of TPD Film by Coating Times

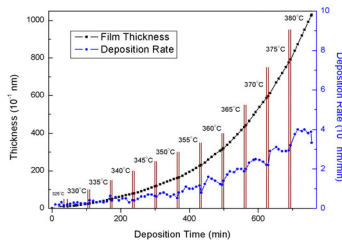


Fig. 3. Deposition Rate of Alq₃ by Temperature

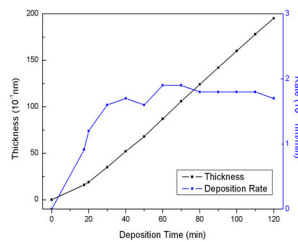


Fig. 4-1. Deposition Rate and Thickness of Alq₃ at 375°C

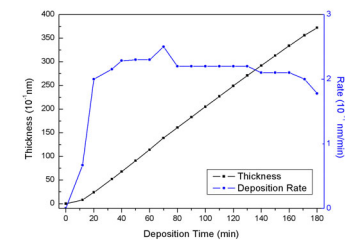


Fig. 4-2. Deposition Rate and Thickness of Alq₃ at 375°C by Screenig Process

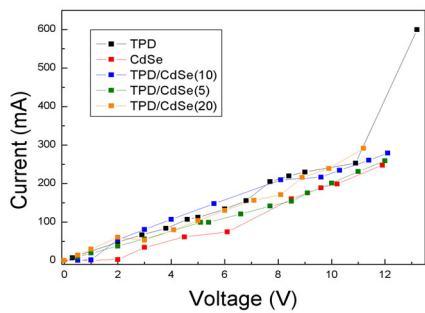


Fig 5. I-V Curve of Electroluminescence Devices without Alq₃

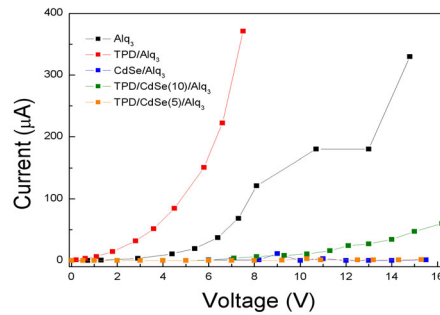


Fig. 6. I-V Curve of Electroluminescence Devices with Alq₃