유연인쇄전자학술지, 2024년 6월, 제3권 제1호, pp. 29-45
Journal of Flexible & Printed Electronics, June 2024, Vol. 3, Issue 1, pp. 29-45
Received 2024-05-29, Revised 2024-06-03, Accepted 2024-06-30
https://doi.org/10.56767/jfpe.2024.3.1.29
eISSN: 2951-2174

REVIEW

양자점 디스플레이 분야에서의 원자층증착법 응용

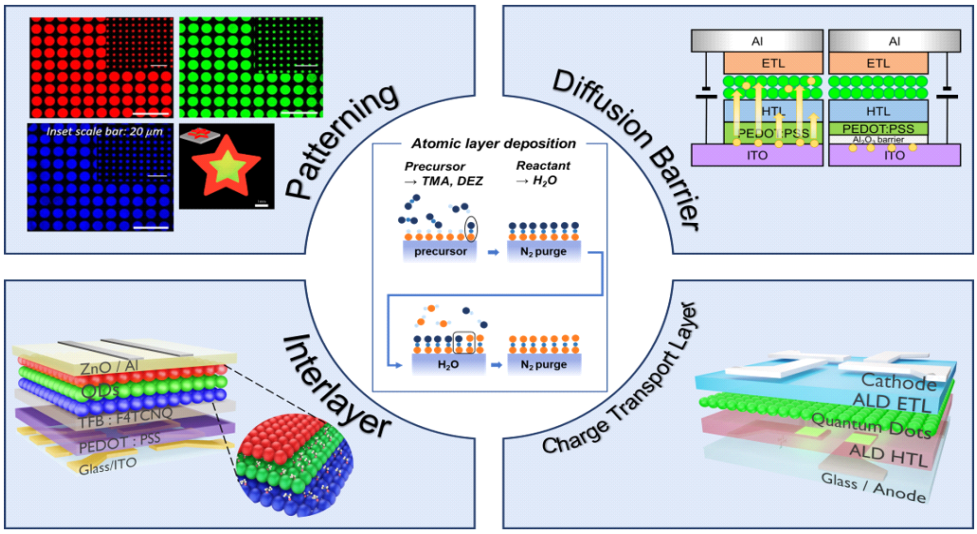
김민석[1,2], 이효근[1], 조성용[1,2*]

[1]한양대학교 ERICA 나노광전자학과, [2]한양대학교 ERICA BK21 FOUR ERICE-ACE Center

Application of Atomic Layer Deposition in the Quantum Dot Display

Min Seok Kim[1,2], Hyo Geun Lee[1], Seong-Yong Cho[1,2*]

[1]Department of Photonics and Nanoelectronics, Hanyang University ERICA, Ansan, Korea
[2]BK21 FOUR ERICA-ACE Center, Hanyang University ERICA, Ansan, Korea



ABSTRACT

Atomic layer deposition (ALD) is gaining traction in the semiconductor industry due to its ability to meet the demands of high aspect ratios and densities. This is attributed to its excellent step coverage and uniformity, which are based on the self-limiting deposition process. Its applications have expanded to include various components such as memory device capacitors, gate oxides, metal barriers, and charge transport channels. Moreover, ALD is being explored for diverse purposes not only within the semiconductor field but also in displays and optoelectronics. This review aims to explore the versatility of ALD deposition methods, widely utilized in the semiconductor industry, and their potential applications in the display and optoelectronics sectors. Additionally, we present future prospects for ALD applications in display based on current approaches.

Key Words: Atomic layer deposition, Display, Quantum dots, QD-LEDs, Photodetectors

*Correspondence: seongyongcho@hanyang.ac.kr

1. 서론

원자층증착법(atomic layer deposition, ALD)은 일반적으로 증착하고자 하는 전구체(precursor)와 반응물(reactant)을 교대로 주입하여 화학적으로 기판 상에서 물질의 흡착(chemisorption)을 유도하여 자기제한적(self-limiting) 증착을 진행하는 공정이다[1]. 일반적인 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)과 비교하여 반응하는 기체들을 주입한 이후에 표면에 흡착된 분자들을 제외하고는 제거(purge)하는 과정이 있어 증착 속도가 현저히 느린 단점이 있음에도 불구하고, 스텝 커버리지(step coverage)가 높고 균일하게 박막이 형성되는 특성 때문에 많이 활용되고 있다[1-2]. 최근, 반도체 메모리소자의 고유전체 커패시터와 로직 소자의 게이트, 전하 이동 채널 등 다양한 분야에 이용되고 있으며, 그 쓰임새가 점차 확장되고 있는 추세다[3-6].

최근 ALD는 반도체 분야뿐 아니라, 디스플레이 분야에서도 다양한 용도로 활용하고자 시도되고 있다. 특히, 디스플레이 소자의 박막봉지(thin film encapsulation) 공정에서 많은 관심을 받았으며, 이는 수분이나 산소가 침투하지 않는 치밀한 박막 형성 메커니즘에 기인한다[7].

본 총설에서는 여러 디스플레이 분야 중에서도 최근 양자점(quantum dot, QD) 자발광 소자 분야에서 ALD를 활용한 여러 응용 분야에 대해 소개하고자 한다. 초기에는 표면의 결함을 부동화(passivation)시키거나 물질의 확산을 방지하고 얇은 부도체 박막을 형성하여 전하의 흐름을 조절하는 정도의 단순한 역할을 수행하였다[8-10]. 하지만 최근 연구 결과들에 의하면 QD는 표면에 유기물 리간드(organic ligand)가 결합되어 있는 구조로 되어 있고, ALD에서 활용하는 여러 전구체 물질들이 QD 표면에서 반응하는 정도가 매우 상이한 것으로 알려졌다[11,12]. 이를 통해, 기상에서의 ALD 전구체와 QD 리간드와의 복합적인 반응이 예상됨을 알 수 있고, 이를 통해 다양한 응용이 가능함을 확인할 수 있다. 예를 들어, 초박막의 ALD ZnO를 QD 표면 위에 증착하여 용매에 대한 저항성을 부여하고 패터닝(patterning) 공정을 진행하는 접근과 산화물 전하수송층(charge transport layer, CTL)을 제작하는 공정 등이 가능할 것이다[13,14]. 본 총설에서는 기존 반도체 분야에서 많이 활용되는 ALD 증착 방식이 디스플레이 및 광전소자 분야에서도 다양하게 응용될 수 있는 예들에 대해 살펴보고자 한다. 또한, 기존의 접근법을 바탕으로 추후 관심을 받는 디스플레이 분야에서의 ALD 응용에 대해 전망을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1. ALD 박막 봉지

앞서 언급한 바와 같이 ALD가 봉지공정에 주목받게 된 이유는 열, 수분, 산소에 취약한 유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED)의 플렉서블, 스트레쳐블, 투명 폼팩터(form factor)가 요구됐기 때문이다[15,16]. 유기 소재를 사용하는 OLED는 작동 중 재료에 주입되는 전하의 이동과 이를 통한 엑시톤의 재결합에 의해 발광이 이루어진다. 이때 소자 내에 침투한 수분, 산소에 의해 전극이 산화되고, 유기 분자와 쉽게 반응하여 재료의 전하 수송 및 발광 특성을 저하시킨다. 이로 인해 디스플레이 화소(pixel)에 암점(dark spot)이 형성되거나, 수축(shrinkage) 등의 열화로 성능, 수명이 제한된다[17,18]. 이런 문제를 방지하기 위해서는 10^{-6} g/m^2·day 이하의 수증기 투과도(water-vapor transmission rate, WVTR)와 10^{-4} cc O_2/m^2·day 이하의 산소투과도(oxygen transmission rate, OTR)가 요구된다. 이와 더불어 플렉서블, 스트레쳐블 디스플레이에서는 봉지재의 유연성과 더불어 투명 디스플레이를 위한 높은 투과율 및 외부 자외선에 대한 안정성

또한 필요하다. 기존 사용되던 유리를 이용한 봉지는 수분, 산소 차단 능력은 우수하지만, 유리의 취성으로 인해 플렉서블 디스플레이에 적합하지 않고, 흡습제(getter)를 넣을 경우, 전면발광 소자 제작 시 픽셀 면적이 감소한다는 제한이 있다. 유기 필름을 사용하면 유연성은 확보할 수 있지만, 기체차단 능력이 낮아 디스플레이 수명에 한계가 발생한다.

봉지막의 성능은 박막의 밀도와 밀접한 관계를 갖는다. 박막에 형성된 결정립계는 기체의 침투 경로가 되어 성능을 악화시킨다. 또한 박막이 최대한 얇을수록 탄성변형(elastic strain)과 균열(crack)의 영향이 최소화된다[19]. ALD는 자기제한효과를 통해 원자층 단위의 정교한 두께 조절이 가능하고, 얇고 치밀한 박막으로 유연성과 기체 차단 특성을 모두 확보할 수 있다. 또한 고반응성 전구체의 순차적인 표면화학반응은 상대적으로 낮은 온도에서 공정이 가능하게 하고 열에 의한 손상을 최소화할 수 있다.

DuPont R&D연구진은 polyethylenenaphthalate (PEN) 기판 위에 증착한 ALD Al_2O_3 기체 확산 방지막의 투습성 연구를 진행하였다[20]. 25 nm Al_2O_3 박막을 사용함으로써 1.7×10^{-5} g/m^2·day (38℃, 85% RH), 6.5×10^{-5} g/m^2·day (60℃, 85% RH)의 WVTR 특성을 나타냈다. 120℃의 낮은 온도에서 Al_2O_3 박막을 제작하여 저온 봉지 공정의 가능성을 보여줬지만, 고분자 PEN 기판을 함께 사용하였고, OLED에서 요구되는 WVTR 수준에 미치지 못한다는 한계가 있다.

Princeton 대학교 연구진은 Al_2O_3와 ZrO_2를 ALD로 반복 적층한 nanolaminate (NL) 구조의 봉지막을 OLED 소자 봉지에 사용하여 단일 ALD Al_2O_3 박막 대비 봉지 효과를 향상시켰다(Fig. 1(a))[21]. Fig. 1(b)와 같이 수 nm의 서로 다른 박막을 교대로 적층한 NL 구조는 박막 내 미세 공극(micro void)과 나노 결정(nanocrystal)의 형성을 억제한다. 결과적으로 미세 공극 또는 결정립계의 형성과 연결을 통한 투습을 효과적으로 막을 수 있다[19]. 또한 ZrO_2 층은 Al_2O_3의 수분에 의한 부식을 방해하며, 두 층의 계면에서 형성된 ZrAlxOy-aluminate 상은 각 물질보다 높은 밀도와 열역학적으로 안정한 특성으로 봉지 효과를 상승시킴을 확인했다[22]. 이러한 특성을 통해 NL 봉지막은 3.2×10^{-4} g/m^2·day (80℃, 80% RH), 이론적으로 계산했을 때 상온에서 8×10^{-7} g/m^2·day 의 매우 낮은 WVTR 값으로 단일 봉지막 대비 우수한 안정성과 높은 수명을 얻을 수 있음을 확인했다(Fig. 1(c) 및 Fig. 1(d)).

이와 같이 ALD는 저온에서 균일하고 치밀한 박막 제작이 가능하고, 박막 두께 조절이 용이한 이점으로 봉지 공정 기술로써 디스플레이뿐만 아니라 다양한 어플리케이션에서의 활용이 기대된다.

2.2. ALD 삽입층 활용

QD이란, 엑시톤 보어 반경(exciton Bohr radius)보다 작은 수~수십 nm 크기를 갖는 반도체 결정 입자이

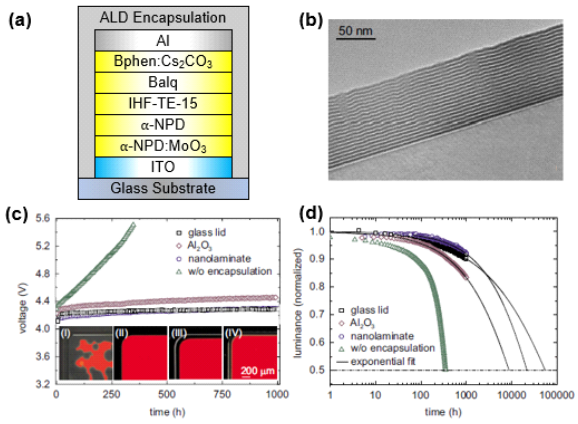


Fig. 1. (a) Schematic of OLED device setup with ALD encapsulation, (b) Cross sectional TEM images of NL structure grown of a Si/SiO_2 substrate at 80°C, (c) Voltage-time and, (d) luminance-time characteristics of Al_2O_3, NL encapsulated OLED. Reproduced with permission from [21]. Copyright 2009, AIP Publishing.

다. QD는 양자제한효과(quantum confinement effect)로 인해 크기, 형태에 따라 전기적, 광학적 특성을 제어할 수 있다. 크기 조절을 통해 다양한 발광 파장을 얻을 수 있고, 좁은 반치폭(full width at half-maximum, FWHM)으로 높은 색순도를 갖는 장점이 있어 차세대 자발광 디스플레이 분야에서 핵심 소재로 주목받고 있다.

QD를 이용한 디스플레이는 광 에너지를 가해 QD 고유의 파장을 방출하는 광발광(photoluminescence, PL) 방식과, 외부 전기 에너지를 가해 발광하는 전계발광(electroluminescence, EL) 방식으로 나눌 수 있다. PL 방식 디스플레이는 에너지가 큰 청색 LED를 백라이트 유닛(back light unit, BLU)으로 사용하여 QD 색변환층을 통해 최종 색을 구현한다. EL 방식 디스플레이는 양 전극에서 전달된 전자와 정공이 CTL을 거쳐 발광층(emission layer, EML)으로 이동, 엑시톤의 발광재결합(radiative recombination)을 통해 색을 구현한다.

QD-LED(quantum dot light-emitting diode)는 OLED와 유사한 구조를 갖지만, EML로 QD를 사용하기 때문에 더 밝고 넓은 색 영역을 구현할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 우수한 전기적, 광학적 특성에도 불구하고, 낮은 효율과 수명으로 인해 EL 방식을 사용하는 소자의 상용화가 제한되고 있다. 낮은 효율의 원인으로는 금속 이온의 확산 및 침투[23], 전자와 정공의 EML로의 주입 불균형, QD와 금속 산화물 CTL 계면 엑시톤 소광(exciton quenching), 오제 재결합(Auger recombination) 등이 있다[24]. 이러한 문제들로 인해 QD-LED의 제한된 효율, 수명을 ALD 적용을 통해 개선한 사례에 대해 소개하고자 한다.

2.2.1. ALD 금속 이온 확산방지막

QD EML 하부에 유기 정공주입층(hole injection layer, HIL), 정공수송층(hole transport layer, HTL) 상부에 금속 산화물 전자수송층(electron transport layer, ETL)을 사용하는 conventional hybrid 구조 QD-LED는 양극에서 EML로의 금속 이온 확산으로 엑시톤 소광이 일어나 소자의 효율과 수명이 저하된다[23]. HIL로 흔히 사용되는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)는 황을 포함하는 산성 물질이기 때문에 하부 투명 전극인 산화 인듐-주석 (ITO)을 식각(etching)시킨다. 이때 생성된 금속 이온은 QD-LED 동작 시 가해주는 강한 전기장에 의해 QD EML로 확산하고 소자에 악영향을 끼친다[25]. 세종대학교 연구진은 이러한 문제를 해결하기 위해 ITO와 PEDOT:PSS 사이에 매우 얇은 ALD Al_2O_3를 확산 방지막으로 사용하여 ITO의 식각과 금속 이온의 확산을 막고 소자의 효율과 수명을 개선하였다(Fig. 2(a)~Fig. 2(c))[9].

큰 밴드갭(bandgap)과 깊은 가전도대 최대값(valence band maximum, VBM)을 갖는 Al_2O_3는 carrier blocking layer로 적합하다[26]. Conventional 구조 QD-LED에서 사용되는 유기 HIL, HTL은 일반적으로 사용되는 ZnO ETL의 전자 이동도 대비 낮은 정공 이동도를 갖는다[27]. 따라서 전하 주입 균형을 위해 밴드

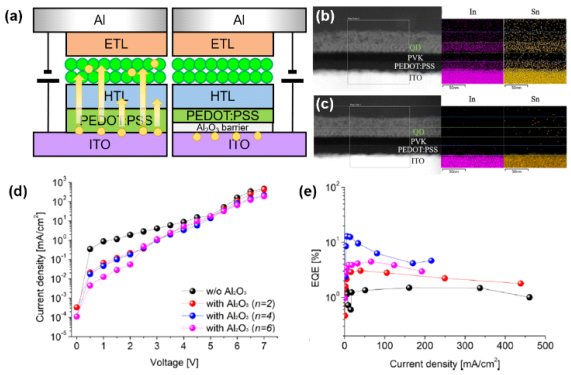


Fig. 2. (a) Schematic diagram of QD-LEDs without and with ALD Al_2O_3 barrier layer, EDS mappings obtained after device operation for QD-LEDs without (b) and with (c), (d) current density-voltage and (e) EQE-current density plots of QD-LEDs. Reproduced with permission from [9]. Copyright 2019, American Chemical Society.

갭이 큰 Al_2O_3는 정공 주입을 억제하지 않고 터널링(tunneling)이 가능한 얇은 두께로 증착되어야 한다.

ALD Al_2O_3 확산방지막 두께에 따른 QD-LED 성능 측정 결과, 절연층인 Al_2O_3가 정공 주입을 억제해 방지막을 사용한 모든 소자의 전류 밀도가 감소하였다(Fig. 2(d)). 그럼에도 불구하고, ALD Al_2O_3 증착 4 사이클을 진행한 소자의 최대 휘도(luminance) 39,410 cd/m^2 (@ 7 V), 최대 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)는 12.89%로 방지막을 사용하지 않은 소자 대비 최대 휘도는 2배 이상, EQE는 8배 증가하여 효과적인 효율 향상을 보였다(Fig. 2(e)). 이때 6 사이클을 진행한 경우에는 Al_2O_3가 두꺼워지면서 정공 주입 감소 및 전하 주입 불균형으로 인해 효율이 감소하였다. 에너지 분산 X-선 분광법(energy- dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 통해 동작된 소자 내 금속 이온 확산을 분석한 결과 Al_2O_3 확산 방지막을 사용했을 때는 QD EML에서 금속 이온의 신호가 발생하지 않았지만, 사용하지 않은 경우, 음극으로의 확산이 진행되어 신호가 발생했다(Fig. 2(b) 및 Fig. 2(c)). 또한 최대 휘도에서 5분간 동작시킨 소자 내 QD EML의 시분해 형광 측정(time-resolved PL, TR-PL) 결과, 확산 방지막 (n=4) 사용 시 QD의 PL 수명이 6.4 ns에서 7.5 ns로 증가했음을 통하여 ITO 위 ALD로 증착된 Al_2O_3에 의해 PEDOT:PSS에 의한 ITO 식각과 금속 이온 확산이 제한되어 이로 인한 엑시톤 소광이 억제되었음을 확인하였다. 결과적으로 1,000 cd/m^2 수준에서 기존 대비 최대 약 13배 이상 수명을 개선하였다.

2.2.2. ALD 절연 삽입층 활용

QD-LED의 효율과 안정성의 주된 감소 원인은 비발광 프로세스인 오제 재결합에 의존한다고 보고되었다[28]. 오제 재결합은 광 여기 또는 전하 주입을 통해 형성된 엑시톤이 재결합하는 과정에서 생성된 에너지가 포톤(photon)의 형태로 방출되어 발광하지 않고, 포논(phonon)의 형태로 주위 전하에 전달, 여기, 완화 과정을 통해 열 에너지 등으로 방출되는 엑시톤 소광 메커니즘이다. 오제 재결합으로 인해 발생한 엑시톤 소광은 소자 효율 감소 및 roll-off 유발과 수명을 단축시킨다.

일반적으로 hybrid QD-LED에서 ZnO ETL의 상대적으로 높은 전자 이동도로 인해 전자, 정공 주입 불균형이 일어난다. 이때 전자의 과도한 주입으로 QD에 전자가 정공보다 많아지면 negative trion으로 인해 오제 재결합이 활성화된다[29]. 성균관대 연구진은 전하 불균형으로 인한 문제를 해결하기 위해 Fig. 3(a)의 inverted hybrid QD-LED의 ZnO ETL 상부에 Al_2O_3를 ALD로 수 nm 증착하여 박막 표면 균일성을 제어하였고, 과도한 전자의 주입을 조절했으며, ZnO와 QD 계면에서 엑시톤 소광을 억제하여 소자의 성능을 대폭 개선하였다[10].

ALD Al_2O_3 박막은 ITO 기판 위에 코팅된 ETL ZnO 박막 상부에 플라즈마(plasma)를 이용한 공간 분해 ALD(spatially-resolved ALD)로 증착하였다. 공간 분해 ALD는 전구체와 반응체가 pulse 되는 공간이 물리적으로 분리되어 있는 ALD로, 연속적인 기체 공급 단계로 인해 길어지는 공정 시간을 공간을 분리를 통해 효과적으로 단축시킬 수 있는 ALD이다[30]. 이때 plasma를 사용하게 되면 반응체를 활성화시켜 기판에 미리 흡착된 전구체와의 반응이 촉진되고, 따라서 저온에서 공정이 가능하다는 장점이 있다[31].

QD-LED 소자에서 QD EML의 균일도는 효율과 안정성에 영향을 준다[32]. ZnO ETL박막 표면 제곱근 평균 (root-mean square, RMS) 거칠기 값은 Al_2O_3를 증착하지 않았을 때 1.66 nm에서 1 nm 증착 시 0.66 nm, 2 nm 증착 시 0.71 nm로 절반 이상 감소한다. 해당 연구에서는 형성된 매끄러운 표면과 QD의 매끄러운 증착으로 소자의 누설 전류가 감소한다고 설명하였다[33]. Fig. 3(b)의 ALD Al_2O_3 박막의 두께에 따른

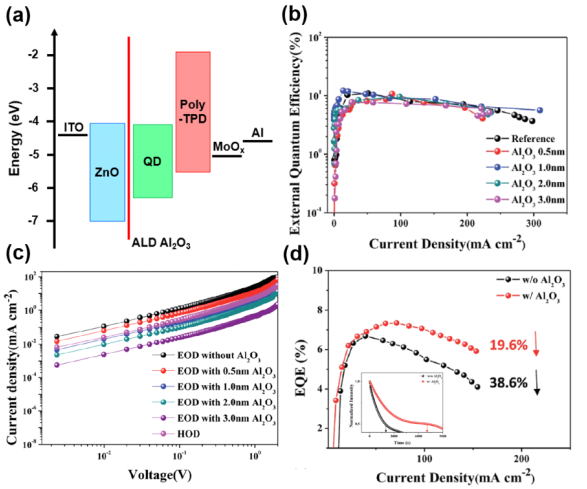


Fig. 3. (a) Band energy level diagram, (b) EQE-current density plots of QD-LED with different ALD Al_2O_3 layer thickness, (c) current density of EODs and (d) efficiency roll-off and lifetime (inset) of QD-LEDs with and without ALD Al_2O_3 layer. Reproduced with permission from [10]. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry, under the Open Access Publishing Agreement.

QD-LED 소자 성능 측정 결과, 소자의 발광 전압은 삽입층의 유무에 상관없이 유사하지만, 삽입층의 두께가 두꺼워질수록 발광 전압 이전(<3.5 V)에서 전류 밀도가 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 박막이 두꺼울수록 밴드갭이 큰 Al_2O_3에 의해 절연 특성이 강해지기 때문으로 설명하였으며, 단일 전하 소자인 electron-only device(EOD)와 동일한 경향으로 전자 주입이 억제됨을 알 수 있다(Fig. 3(c)). 결과적으로 사용된 구조에서 Al_2O_3 1 nm 삽입층을 사용해 전하 주입 균형을 이루어 기본 소자 대비 개선된 소자 성능을 보였다(Fig. 3(d)).

2.2.3. 무기물 HTL/QD 계면 소광 억제

현재 가장 높은 효율의 QD-LED는 hybrid 구조이다. 하지만, 유기물 CTL은 수분, 산소, 열에 취약하고, 높은 전류밀도에서 안정성이 낮아 수명이 제한된다[34]. 또한 유기물의 외부 용매에 대한 저항성 부재로 다층 박막화가 어려워 공정 측면에서도 많은 제약이 발생하며[35], 이러한 문제들을 극복해야 QD-LED의 조명 및 디스플레이 등 상용화 단계로 나아갈 수 있다.

Jilin 대학교 연구진은 기존 유기 HIL, HTL이 아닌 p-형 금속 산화물인 NiO를 HTL로 사용하여 QD-LED를 제작했다[36]. NiO는 대표적인 p-형 산화물 반도체 재료로 큰 밴드갭을 갖지만, 자연적으로 형성된 Ni 공공(vacancy) 등에 의해 p-형 전도 특성을 띤다[37]. 무기물인 NiO는 용매에 대한 저항성과 높은 투과도, 안정성 등의 장점으로 인해 QD-LED의 HTL로 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만, 산화물 반도체 특성상 표면에 존재하는 자유 전하와 결함은 QD의 엑시톤 소광을 일으켜 성능 저하를 유발한다. 연구진은 이러한 문제를 해결하기 위해 NiO와 QD EML 계면에 Al_2O_3를 ALD로 매우 얇게 증착하여 두 층을 물리적으로 분리시키고, 엑시톤 소광을 억제했다.

표면 엑시톤 소광 사이트인 NiO(OH)는 소자 내 QD EML의 발광 성능을 제한한다[38]. ALD Al_2O_3 삽입층 증착 후 X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 통해 표면 NiO(OH) 비율이 감소함을 알 수 있다(Fig. 4(a) 및 Fig. 4(b)). 이와 동일하게 TR-PL 측정에서 엑시톤의 수명이 증가해 NiO/QD 계면 상태를 개선했음을 알 수 있다. 또한 Al_2O_3 증착 후 NiO의 표면 거칠기 감소로 상부에 증착되는 QD에 균일한 계면이 제공됨을 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM) 분석을 통해 확인했다.

Fig. 4(c)에 제시된 구조로 제작한 QD-LED 소자에서 ALD Al_2O_3 삽입층이 두꺼워질수록 전류밀도는 감소, 발광 전압은 증가하였다. 이는 Al_2O_3의 절연 특성에 기인한다. 반면 효율은 삽입층을 사용할 때 기본 소자 대비 증가함을 볼 수 있다. 연구진은 이러한 결과를 정공 주입은 감소하지만 표면에서 엑시톤 소광 억제에

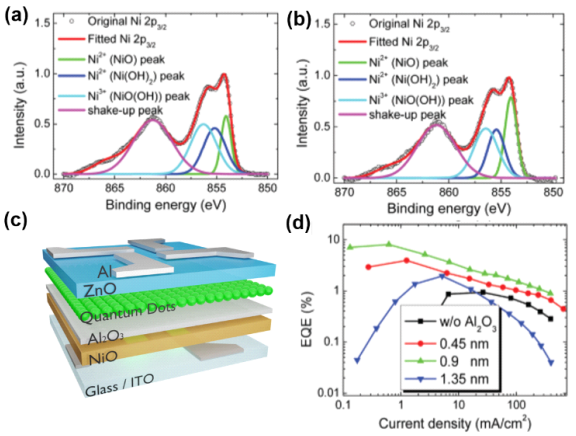


Fig. 4. XPS spectra of (a) NiO and (b) NiO/Al_2O_3 thin film, (c) Schematic diagram of all-inorganic QD-LED, (d) current density-EQE plots of QD-LED with various ALD Al_2O_3 thickness. Reproduced with permission from [36]. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry, under the Open Access Publishing Agreement.

대한 영향이 크기 때문으로 설명하였으며, 결과적으로 0.9 nm 두께에서 기본 소자 대비 8배 향상된 최대 EQE를 보였다(Fig. 4(d)).

2.2.4. ALD 전구체를 이용한 리간드 가교결합

Cambridge 대학교 연구진은 용액공정으로 코팅한 페로브스카이트 나노결정(perovskite nanocrystal)에 ALD 를 이용한 표면 기상 반응을 진행했다[39].

페로브스카이트 나노결정에 흔히 사용하는 긴 사슬 리간드인 oleic acid, oleylamine은 유기 용매에 대한 저항성 부재로 인해 기 형성된 페로브스카이트 박막 위에 용액 공정으로 상부 CTL을 코팅할 수 없다. 따라서 용매 저항성을 부여하기 위해서 상대적으로 짧은 diamine, dithiol 등으로 리간드 교환(ligand exchange)을 진행한다. 하지만, 짧은 리간드는 박막에 균열을 형성하여 소자 제작 시 션트(shunt)로 인한 누설전류가 발생한다[40]. 또한 nanocrystal 사이 간격이 짧아지면서 Forster resonant energy transfer(FRET) 현상에 의해 발광 특성이 저하된다[41].

연구진은 상온에서 페로브스카이트 나노결정 박막 표면에 ALD를 이용하여 알루미늄 전구체인 trimethylaluminum(TMA)을 분사했다. 이후 공기에 노출되었을 때 나노결정 사이에 Al_2O_3 네트워크(network)가 형성되어 박막에 용매 저항성이 부여되었음을 전자 에너지 손실 분광법(electron energy loss spectroscopy, EELS)의 Al, O 원소 분포 맵핑(mapping)과 실제 박막의 wash-off 테스트를 통해 확인했다(Fig. 5(a) 및 Fig. 5(b)). 이는 단순한 박막 표면 처리가 아닌 표면 리간드와 TMA의 기상 화학 반응으로, 리간드 교환과 다르게 리간드의 가교결합(ligand cross-linking)이 이루어져 나노결정 간 간격, 배열이 크게 달라지지 않고 전기적 특성이 유지되는 결과를 보여주었다. 또한 TMA 처리 후 PL 스펙트럼이 유지되어 광학적 특성이 변하지 않음을 확인하였다.

TMA 처리 후 $CsPbI_3$ 나노결정 박막 표면 결함의

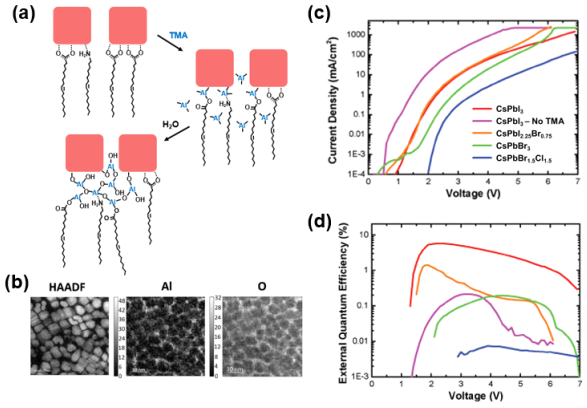


Fig. 5. (a) Schematic of the TMA crosslinking process, (b) aluminum, and oxygen elemental maps by EELS spectrum images and high angle annular dark field(HAADF) image of TMA-treated perovskite nanocrystals, (c) current density-voltage and (d) EQE-voltage plots of PeLED. Reproduced with permission from [39]. Copyright 2016, Wiley-VCH GmbH, under the Open Access Publishing Agreement.

부동화로 인해 PL quantum efficiency(PLQE)가 증가했으며, 형성된 용매 저항성에 의해 페로브스카이트 발광 다이오드(perovskite light-emitting diode) 소자 제작 간 상부 HTL 증착 시 공극(void) 형성을 막아 기본 소재 대비 낮은 누설 전류와 50배 높은 EQE의 소자를 제작해 ALD의 표면 기상 반응 적용 가능성을 보여주었다(Fig. 5(c) 및 Fig. 5(d)).

2.2.5. ALD 삽입층의 QD 부동화

명지대학교 연구진은 standard QD-LED에서 QD 박막에 직접적인 ALD ZnO 삽입층을 형성하여 과도한 전자 주입을 억제하고 소자 성능과 수명을 개선했다[42].

연구진은 일반적으로 전하 주입 억제를 위해 삽입층으로 사용되는 Al_2O_3 ALD와 ETL로 사용되는 ZnO 나노입자(nanoparticles, NPs)와 동형인 ALD ZnO를 CdZnSeS/ZnS QD 박막 상부에 증착하여 QD의 PL이 ALD Al_2O_3에 의해서는 감소하지만, ALD ZnO의 경우 증가하는 것을 확인했다(Fig. 6(a)). 선행 연구에 따르면 ZnS 쉘(shell)로 구성\된 CdSe QD에 ALD를 이용하여 diethylzinc(DEZ) 처리 시 PL 감소, 이후 H_2O 노출 시 회복되지만[43], TMA 처리하게 될 경우, QD의 PL이 크게 감소한다. 이는 ZnS 표면에 흡착된 TMA에 의해 Zn이 식각되었기 때문으로 X선 형광분석(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF), XPS 분석을 통해 예상하였다[44]. 연구진은 XPS 분석을 통해 ALD ZnO 공정 초기에 증가하지 않던 Zn-S 결합 비율이 50 사이클 이후에서 증가하는 결과를 통해 QD 표면 결함이 DEZ에 의해 부동화 되어 광 특성이 향상되었다고 설명했다. 또한 DEZ 노출 시 QD 리간드와 DEZ의 가교결합으로 인해 QD 박막에 용매 저항성이 부여되었다고 설명하였다[45].

ALD Al_2O_3 삽입층을 사용하지 않은 QD-LED 소자에서 QD EML과 ZnO ETL 사이 ZnO ALD 사이클을 변수로 효율을 비교한 결과, 20 사이클에서 최대 휘도

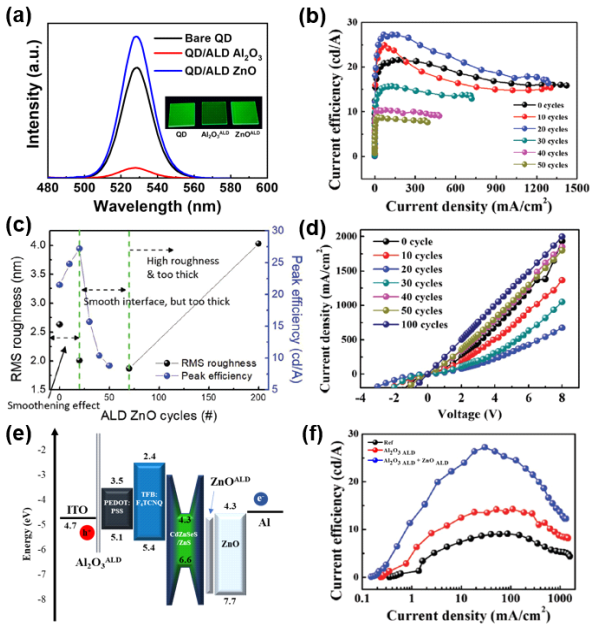


Fig. 6. (a) PL spectra of QD film and after depositing 20 cycles of ALD Al_2O_3, ZnO, (b) current efficiency, (c) RMS roughness and peak efficiencies of QD-LEDs as a function of ALD ZnO cycles, (d) current density versus voltage of EOD devices with various cycles of ALD ZnO interlayer, (e) electronic band diagram of a QD-LED with ALD interlayers, (f) current efficiency of QD-LEDs as a function of current density. Reproduced with permission from [42]. Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH.

(270,000 cd/m^2)와 최대 전류 효율(27 cd/A)을 확인할 수 있다. 이후 사이클이 증가할수록 전류 밀도가 억제되고, 휘도와 효율이 감소하는 결과를 보였다(Fig. 6(b)).

Fig. 6(c)에서 QD 박막은 2.63 nm의 RMS 표면 거칠기 값을 갖는다. 이때 ALD ZnO를 증착하면 70 사이클까지 거칠기(1.87 nm)가 감소하고 이후에는 증가하는 경향을 볼 수 있다. QD EML과 ETL 사이 전자 이동을 억제하기 위한 삽입층이 사용될 경우, 균일한 전하 수송을 위해서 매끄러운 표면이 요구된다. 디스플레이 소자에서 불균일한 계면 상태는 누설전류와 화

소 내 암점 형성을 유도해 효율에 영향을 끼친다[23]. 자기제한효과를 바탕으로 한 ALD는 불균일한 QD 박막 표면에 균일한 전구체 흡착과 증착을 제공하고, 결과적으로 QD EML의 표면 균일성을 개선하여 소자 효율이 향상된다고 설명하였다.

얇은 ALD ZnO 삽입층에 의한 전자 주입 억제를 확인하기 위하여 QD, ETL 계면 ZnO ALD의 사이클을 변수로 EOD 전류밀도를 측정하였다(Fig. 6(d)). 20 사이클까지 억제되던 전류밀도는 이후 점진적으로 증가하였으며, 이때 전압에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과를 특정 사이클 이상에서 ALD ZnO가 QD 박막 내로 침투(infiltration)하여 상하부의 저항 접촉(ohmic contact)이 형성되었기 때문으로 설명했다. QD-LED 소자에서는 이러한 저항 접촉 영향이 발견되지 않는데, 이는 HTL의 높은 전도대 최소값(conduction band minimum, CBM)으로 인해 전자의 양극으로 이동이 제한되기 때문이다(Fig. 6(e)). 결과적으로 20 사이클의 ALD ZnO 삽입층을 사용해 EML로의 전하 주입 균형을 향상시켜 소자 효율을 개선했다. 또한 ALD Al_2O_3 금속 이온 확산 방지막을 추가하여 기본 소자 대비 2배 이상 증가한 최대 휘도(160,000 cd/m^2)와 3배 이상 증가한 전류 효율(28 cd/A), 약 3배의 반감 수명 증가(61.5 hr @L_0=5,000 cd/m^2)가 가능함을 보여주었다 (Fig. 6(f)).

2.2.6. ALD 삽입층을 이용한 QD 적층

QD의 높은 발광 효율로 고휘도 red(R), green(G), blue(B) QD-LED 제작과 동시에 RGB를 혼합하여 white QD-LED를 구현하는 여러 연구가 진행되었다. 하지만, QD를 혼합할 경우 무작위로 혼합된 QD에서 FRET가 발생하는 문제가 있으며, 심각한 적색 발광 위주의 스펙트럼을 형성한다[47]. 이러한 문제를 해결하기 위해서 서로 다른 밴드갭을 갖는 QD를 물리적으로 분리하여 QD간 에너지 전이(energy transfer)가 발생하지 않도록 해야 한다. 전하 생성층(charge generation layer)을 각 QD EML 사이에 삽입한 탠덤(tandem) 구조 white QD-LED가 연구되었지만[48], 높은 구동전압과 복잡한 구조로 인해 한계가 존재한다. 명지대학교 연구진은 ALD ZnO 삽입층을 이용하여 용액 공정 시 용매에 의한 하부 QD의 손상 없이 R, G, B QD의 적층(stack)을 통해 white QD-LED를 구현하였다(Fig. 7(a))[49]. DEZ와 QD 리간드의 기상 화학반응을 통해 QD 박막에 용매 저항성을 부여했으며, 적층을 통해 서로 다른 밴드갭의 QD를 물리적으로 분리하여 FRET현상을 효과적으로 억제했다. 또한 적층 순서 조절을 통한 엑시톤 재결합 영역(recombination zone)의 조정으로 효과적인 white QD-LED를 성공적으로 구현했다(Fig. 7(b)).

2.3. ALD의 QD 패터닝 적용

최근 증강현실(augmented reality, AR), 가상현실(virtual reality, VR) 기술의 상용화에 따라 고해상도

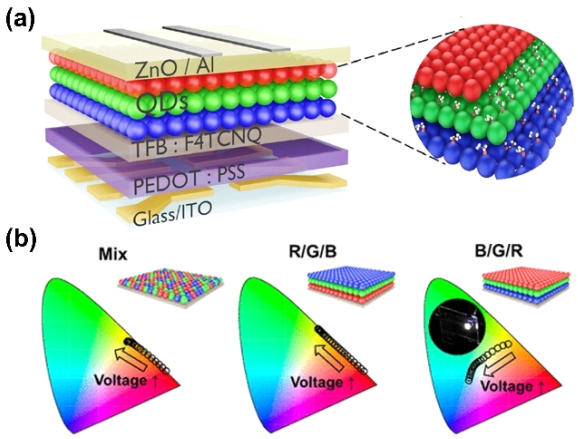


Fig. 7. (a) Schematic image of RGB stacked white QD-LED using ALD ZnO passivation layer, (b) CIE gamut of mixed, R/G/B stacked, and B/G/R stacked QD-LED. Reproduced with permission from [49]. Copyright 2023, American Chemical Society.

디스플레이에 대한 요구가 증가하고 있다. 스마트폰, 태블릿PC, TV 등의 디스플레이는 약 100~500 ppi (pixel per inch) 정도의 해상도가 요구되지만, 사람의 눈과 매우 가깝게 위치해야 하는 AR/VR 디스플레이의 경우 3,000~6,000 ppi의 높은 해상도 사양이 필요하다. 따라서 픽셀을 형성하는 초고해상도 패터닝 기술에 대한 관심이 증가하고 있다.

증발법(evaporation)으로 화소 형성이 가능한 OLED와 다르게 QD는 용액에 분산되어 있어 고해상도 QD 디스플레이 제작을 위해서 다른 패터닝 방법이 필요하다. 현재 QD 디스플레이의 패터닝 기술은 크게 잉크젯 프린팅(inkjet printing)[50,51], 전사 프린팅(transfer printing)[52,53], 포토리소그래피(photolithograpy)[54]가 있다. 이중 포토리소그래피는 반도체 공정에 주로 사용되는 공정으로 감광제(photoresist, PR)을 이용하여 고해상도 패턴 형성이 가능하다는 장점이 있다. 하지만, QD 박막은 공정 중 PR, 현상액(developer) 등에 의해 손상되는 문제가 존재한다[54]. 이는 QD 리간드에 의한 유기 용매에 대한 저항성의 부재에서 비롯된다. PR을 사용하지 않고 광 감응 유기분자의 첨가로 리간드 가교결합을 형성해 용해도 차이로 패터닝하는 기술이 개발되었지만[55], 첨가되는 유기 분자에 의해 QD의 색변환 효율(color conversion efficiency)이 저하되고, LED 소자에서 전하 주입을 방해하는 한계가 있다.

명지대학교 및 한양대학교 ERICA 연구진은 ALD를 이용하여 QD 표면에 DEZ 처리를 진행하고, DEZ와 리간드의 기상 화학 반응을 통해 QD 박막에 용매 저항성을 부여하여, PR 및 유기 용매에 의한 데미지 없이 패터닝을 진행하였다. 표면 DEZ 처리 후 패터닝 시 QD 코어 물질과 상관없이 PL 특성 저하를 방지할 수 있어 3,000 ppi 이상의 고해상도 패턴 형성 및 멀티컬러 패턴(800 ppi)을 구현하였다(Fig. 8(a)~Fig. 8(c)). 또한 EL 소자에 적용하여 멀티컬러 QD-LED의 상용화에 대한 가능성을 보여주었다[13,56,57].

2.4. ALD로 증착한 전하수송층의 적용

ALD를 CTL 사이 삽입층으로만 사용하는 것이 아닌 CTL 자체로 사용하고자 하는 연구도 QD를 이용한 광 검출기(photodetector)와 태양전지(solar cell) 분야에서 폭 넓게 연구되고 있으며, 곧 QD 디스플레이에도 적용이 될 수 있으리라 기대된다.

일반적으로 QD에서 빛을 흡수하여 전하를 생성하

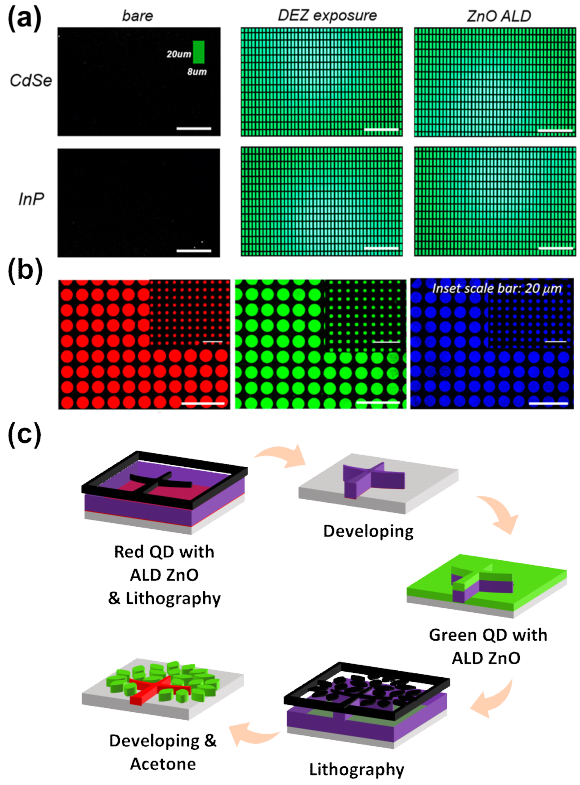


Fig. 8. (a) Images of various types of QD film with DEZ exposure and ALD ZnO compared with a bare QD film, (b) high resolution patterns of red, green, blue color by direct photolithography. Reproduced with permission from [13]. Copyright 2021, American Chemical Society. (c) schematic images of the multicolor QD patterning process with repeated steps of photolithograpy. Reproduced with permission from [57]. Copyright 2023, American Chemical Society.

고 수송하는데 있어 QD와 ETL, HTL간의 이종 접합 구조(heterostructure)가 널리 사용되고 있다. 이 때, ETL로 사용되는 ZnO NPs는 높은 전자 이동도와 n-형 전도성, 넓은 밴드갭으로 인한 정공 차단의 장점 및 전자 친화력으로 널리 연구되고 있는 물질이다. 하지만 이러한 ZnO NPs의 경우, 넓은 표면적으로 인한 과도한 산소 흡착과 높은 결함 밀도(trap density)로 인해 성능의 저하가 일어난다. 따라서 높은 광추출 효율을 유지하기 위해서는 자외선(ultraviolet, UV)의 연속적인 노출을 통해 흡착된 산소를 제거해주는 과정이 필요하다(Fig. 9(a)).

하지만 적외선광검출기(infrared photodetector, IR-PD)에서는 UV 조명의 유지가 불가능하다는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 Toronto대학교 연구진은 UV 활성화가 필요 없는 ALD ETL 기반 IR-PD의 연구 결과를 보고하였다[58]. ALD ZnO와 ZnO NPs의 결정면을 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 계산을 통해 분석한 결과, ZnO NPs가 ALD에 비해 산소 친화력이 높은 결정면의 결함 밀도가 높게 나타났다. ALD ZnO의 경우, 우르자이트(wurtzite) 구조로의 성장에서 $(10\bar{1}0)$ 결정면을 따라 성장하게 된다. 하지만 ZnO NPs의 경우, 구의 형태를 띄기 때문에 다양한 결정면이 노출되게 되며 상대적으로 $(10\bar{1}1)$과 $(10\bar{1}2)$면의 비율이 늘어나게 된다. 두 결정면은 $(10\bar{1}0)$면에 비해 전기적으로 중성을 띄며 산소와의 결합 에너지가 10배 더 낮아 산소 흡착 경향이 적기 때문에 UV 활성화의 필요성이 사라지게 된다. 이러한 ALD를 이용한 ETL을 사용하여 825 nm의 광원에서 기존의 IR-PD보다 낮은 $\sim 2.00\times10^{-4}$ mA/cm^{2}의 암전류(dark current) 및 70%의 EQE를 달성했으며 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.

또한 solar cell에서도 ALD를 통해 ETL을 증착하고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다. 한국과학기술원 연구진은 기존의 졸-젤(sol-gel) 방식의 ZnO 증착 대신

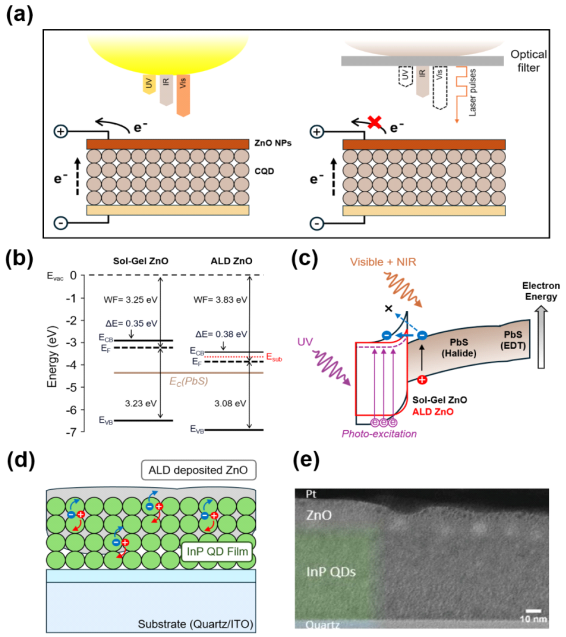


Fig. 9. (a) Schematic of solar cell and PD applications of the devices investigated by UV wavelength. Reproduced with permission from [58]. Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH, under the Open Access Publishing Agreement. (b) band structures for sol–gel ZnO and ALD-ZnO along with CBM of PbS QD, (c) schematic description of energy band diagram under light illumination for both cases. Reproduced with permission from [59]. Copyright 2021, American Chemical Society. (d) schematic of an InP QD film infilled with ZnO to form a type II heterojunction, (e) cross-sectional TEM image showing over-coated InP QDs. Reproduced with permission from [14]. Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH, under the Open Access Publishing Agreement.

ALD를 활용하여 PbS QD를 활용한 태양전지에서 더 높은 성능을 이끌어냈다[59]. 기존 sol-gel 방식의 ZnO의 경우, PbS QD보다 높은 CBM을 가져 빛을 흡수하여 전하가 생성된 PbS QD에서 전자 추출이 어렵다. 하지만 ALD로 증착한 ZnO의 경우, sol-gel 방식의 ZnO보다 낮은 CBM으로 인해 낮은 에너지 장벽을 통한 추출이 용이해진다(Fig. 9(b)). 또한 ALD ZnO는

sol-gel ZnO보다 낮은 산소 공공 결함 밀도를 갖는다. 이는 온도에 따른 커패시턴스에서 ALD가 sol-gel 방식보다 결함에 의한 경계 주파수(demarcation frequency)의 이동이 적은 것을 통해 확인하였다. 또한 낮은 산소 공공 밀도와 더불어 ALD의 더 많은 hydroxyl group에 의해 서브 밴드갭(sub-bandgap)이 형성되며, 광 도핑(doping)이 쉽게 이루어져 개방회로 전압(open circuit voltage, V_{OC})의 손실이 감소하고 더 낮은 에너지 장벽을 형성하여 태양전지의 광 전류(light current)와 수명을 향상시킨다(Fig. 9(c)). 연구진들은 이러한 ALD ZnO를 통해 35 mA/cm^{2}의 광전류 밀도(light current density)를 달성하였다.

ALD는 높은 종횡비(aspect ratio)의 구조를 균일하게 증착할 수 있는 장점을 이용하여 QD의 표면 부동화와 봉지를 동시에 진행한 연구 사례들도 있다. QD의 경우, 부피 대비 높은 표면적 비율을 가지고 있기 때문에 산화되기 쉬우며 광열분해(photothermal degradation)가 발생한다. 이를 방지하기 위해 ALD봉지를 QD 전 면적에 진행하며 ETL을 함께 증착하는 연구들이 진행되어 왔다[60,61]. Delft University of Tech. 연구진은 ALD ZnO를 InP QD에 증착하여 Type-II 이종접합(heterojunction)을 형성함과 동시에 산화를 막아주는 봉지막으로 사용하는 연구 결과를 보고하였다(Fig. 9(d) 및 Fig. 9(e))[14]. QD 표면 증착에 있어 공정을 진행할 때 열에 의한 소광을 막아주어야 하며, 진공 기반 증착을 하며 표면 종(surface species)의 증발로 인한 손상을 방지해야 한다. 연구진은 저온에서 질소의 흐름만을 이용해 챔버를 purge하는 상압 ALD (ambient pressure ALD, AP-ALD)를 사용하여 QD의 봉지와 ETL 증착을 진행하였다. 이를 통해 흡수된 광자 흡수선량(fluence) 대비 전하 이동도를 약 0.1~0.8 cm^2/V·s까지 높이고, ZnO 사이의 전하 분리와 QD 박막 안정성을 향상시켰다. InP QD를 사용한 태양전지 소자에서 36%의 fill factor(FF)를 나타냈으며 PbS QD의 경우 38%, CdTe QD의 경우 40%의 FF를 나타냈다. 따라서 연구진들은 위의 연구를 통해 ALD를 통한 ETL 및 봉지 통합 태양전지의 가능성을 보여주었다.

3. 결론 및 전망

본 총설인 디스플레이 및 광전소자에서 ALD의 응용 사례에 대해 논의하였다. ALD는 다양한 온도범위에서 자기제한반응을 바탕으로 치밀하고 균일한 박막 형성이 가능하고, 옹스트롬 단위의 정교한 두께 조절이 가능하다. 이러한 장점을 통해 OLED 소자의 봉지막, QLED의 이온 확산방지막 및 전하 주입 조절을 위한 삽입층, 광전소자의 CTL으로의 적용이 가능함을 소개하였다. 뿐만 아니라 ALD를 이용한 박막 증착을 넘어 전구체와의 기상 화학 반응으로 QD 박막에 용매 저항성, 부동화 효과를 부여하여 소자 성능을 개선하고, 포토리소그래피 공정을 가능하게 한다. 나아가 다양한 전구체와 QD의 기상 화학 반응 메커니즘 규명, 초주기(supercycle)법을 이용한 다성분계 박막 적용에 대한 연구가 진행된다면, 디스플레이, 광전소자 분야에서 ALD의 활용 범위가 확대될 것으로 기대한다. 이러한 기대와 더불어 ALD의 다른 증착법 대비 긴 공정 시간과 제한된 금속-유기물 전구체 종류 등 존재하는 문제점에 대한 해결책이 강구된다면 차세대 디스플레이, 광전소자에서 상업적인 활용 또한 가능할 것으로 기대된다.

ACKNOWLEDGEMENTS

Author Contributions

MSK, HGL, SYC drafted the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This work was supported by the National Research

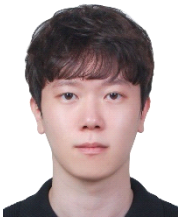
Foundation (NRF) grant funded by Korea Government (MSIT) (No. NRF-2024-00411892). This research is also a product of the “Leaders in Industry-university Cooperation 3.0” Project, supported by the Ministry of Education and National Research Foundation of Korea.

Declarations of Competing Interests

The authors declare that they have no competing interests.

AUTHORS

김민석
2018～2024년: 명지대학교 신소재공학과 학사
2024～현재: 한양대학교 나노광전자학과 석사과정
[관심분야] 원자층증착법, QD 디스플레이, 전하 수송층



이효근
2017～2023년: 명지대학교 신소재공학학사
2023～현재: 한양대학교 나노광전자학과 석사과정
[관심분야] 원자층증착법, QD 디스플레이, 전하 수송층

조성용
2005～2009년: 서울대학교 재료공학부 학사
2009～2015년: 서울대학교 재료공학부 박사
2015～2017년: University of Illinois at Urbana-Champaign, Postdoc
2018～2022년: 명지대학교 신소재공학과 조교수 및 부교수
2023년～현재: 한양대학교 나노광전자학과 부교수
[관심분야] 원자층증착법 등 반도체공정, QD 디스플레이, 패터닝, 광전소자 응용

REFERENCES

[1] Suntola, T. Atomic Layer Epitaxy. Thin Solid Films. 1992, 216 (1), 84-89.

[2] Gordon, R. G.; Hausmann, D.; Kim, E.; Shepard, J. A. Kinetic Model for Step Coverage by Atomic Layer Deposition in Narrow Holes or Trenches. Chem. Vap. Dep. 2003, 9 (2), 73-78.

[3] Kim, J.; Kim, B. S.; Lee, A. J.; Han, D. H.; Hwang, J. H.; Kim, Y. et al. Y-Doped HfO_2 Deposited by Atomic Layer Deposition Using a Cocktail Precursor for DRAM Capacitor Dielectric Application. Ceram. Int. 2022, 48 (3), 3236-3242.

[4] Cheema, S. S.; Shanker, N.; Wang, L. C.; Hsu, C. H.; Hsu, S. L.; Liao, Y. H. et al. Ultrathin Ferroic HfO_2-ZrO_2 Superlattice Gate Stack for Advanced Transistors. Nature. 2022, 604 (7904), 65-71.

[5] Vos, M. F. J.; Chopra, S. N.; Verheijen, M. A.; Ekerdt, J. G.; Agarwal, S.; Kessels, W. M. M. et al. Area-Selective Deposition of Ruthenium by Combining Atomic Layer Deposition and Selective Etching. Chem. of Mater. 2019, 31 (11), 3878-3882.

[6] Li, Q.; Wang, S.; Li, Z.; Hu, X.; Liu, Y.; Yu, J. et al. High-Performance Ferroelectric Field-Effect Transistors with Ultra-Thin Indium Tin Oxide Channels for Flexible and Transparent Electronics. Nature Commun. 2024, 15 (1), 1-9.

[7] Choi, D. W.; Kim, S. J.; Lee, J. H.; Chung, K. B.; Park, J. S. A Study of Thin Film Encapsulation on Polymer Substrate Using Low Temperature Hybrid ZnO/Al_2O_3 Layers Atomic Layer Deposition. Current Appl. Phys. 2012, 12 (SUPPL. 2), S19-S23.

[8] Bose, R.; Dangerfield, A.; Rupich, S. M.; Guo, T.;

Zheng, Y.; Kwon, S. et al. Engineering Multilayered Nanocrystal Solids with Enhanced Optical Properties Using Metal Oxides for Photonic Applications. ACS Appl. Nano. Mater. 2018, 1 (12), 6782-6789.

[9] Yoon, S. H.; Gwak, D.; Kim, H. H.; Woo, H. J.; Cho, J.; Choi, J. W. et al. Insertion of an Inorganic Barrier Layer as a Method of Improving the Performance of Quantum Dot Light-Emitting Diodes. ACS Photonics. 2019, 6 (3), 743-748.

[10] Jin, H.; Moon, H.; Lee, W.; Hwangbo, H.; Yong, S. H.; Chung, H. K. et al. Charge Balance Control of Quantum Dot Light Emitting Diodes with Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide Interlayers. RSC Adv. 2019, 9 (21), 11634-11640.

[11] Segura Lecina, O.; Hope, M. A.; Venkatesh, A.; Björgvinsdóttir, S.; Rossi, K.; Loiudice, A. et al. Colloidal-ALD-Grown Hybrid Shells Nucleate via a Ligand-Precursor Complex. J. Am. Chem. Soc. 2022, 144 (9), 3998-4008.

[12] Segura Lecina, O.; Newton, M. A.; Green, P. B.; Albertini, P. P.; Leemans, J.; Marshall, K. P. et al. Surface Chemistry Dictates the Enhancement of Luminescence and Stability of InP QDs upon C-ALD ZnO Hybrid Shell Growth. JACS Au. 2023, 3 (11), 3066-3075.

[13] Kim, G. H.; Lee, J.; Lee, J. Y.; Han, J.; Choi, Y.; Kang, C. J. et al. High-Resolution Colloidal Quantum Dot Film Photolithography via Atomic Layer Deposition of ZnO. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021, 13 (36), 43075-43084.

[14] Crisp, R. W.; Hashemi, F. S. M.; Alkemade, J.; Kirkwood, N.; Grimaldi, G.; Kinge, S. et al. Atomic Layer Deposition of ZnO on InP Quantum Dot Films for Charge Separation, Stabilization, and Solar Cell Formation. Adv. Mater. Interfaces. 2020, 7 (4), 1901600.

[15] Ghosh, A. P.; Gerenser, L. J.; Jarman, C. M.; Fornalik, J. E. Thin-Film Encapsulation of Organic Light-Emitting Devices. Appl. Phys. Lett. 2005, 86 (22), 223503.

[16] Kang, K. S.; Jeong, S. Y.; Jeong, E. G.; Choi, K. C. Reliable High Temperature, High Humidity Flexible Thin Film Encapsulation Using Al_2O_3/MgO Nanolaminates for Flexible OLEDs. Nano Res. 2020, 13 (10), 2716-2725.

[17] Van De Weijer, P.; Lu, K.; Janssen, R. R.; De Winter, S. H. P. M.; Akkerman, H. B. Mechanism of the Operational Effect of Black Spot Growth in OLEDs. Org. Electron. 2016, 37, 155-162.

[18] Liao, L. S.; Tang, C. W. Moisture Exposure to Different Layers in Organic Light-Emitting Diodes and the Effect on Electroluminescence Characteristics. J. Appl. Phys. 2008, 104 (4), 44501.

[19] Meyer, J.; Schmidt, H.; Kowalsky, W.; Riedl, T.; Kahn, A. The Origin of Low Water Vapor Transmission Rates through Al_2O_3 / ZrO_2 Nanolaminate Gas-Diffusion Barriers Grown by Atomic Layer Deposition. Appl. Phys. Lett. 2010, 96 (24), 243308.

[20] Carcia, P. F.; McLean, R. S.; Reilly, M. H.; Groner, M. D.; George, S. M. Ca Test of Al_2O_3 Gas Diffusion Barriers Grown by Atomic Layer Deposition on Polymers. Appl. Phys. Lett. 2006, 89 (3), 31915.

[21] Meyer, J.; Schneidenbach, D.; Winkler, T.; Hamwi, S.; Weimann, T.; Hinze, P. et al. Reliable Thin Film Encapsulation for Organic Light Emitting

Diodes Grown by Low-Temperature Atomic Layer Deposition. Appl. Phys. Lett. 2009, 94 (23), 233305.

[22] Meyer, J.; Görrn, P.; Bertram, F.; Hamwi, S.; Winkler, T.; Johannes, H. H. et al. Al_2O_3/ZrO_2 Nanolaminates as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers-A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics. Adv. Mater. 2009, 21 (18), 1845-1849.

[23] Scholz, S.; Kondakov, D.; Lüssem, B.; Leo, K. Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. Chem. Rev. 2015, 115 (16), 8449-8503.

[24] Khan, Q.; Subramanian, A.; Ahmed, I.; Khan, M.; Nathan, A.; Wang, G. et al. Overcoming the Electroluminescence Efficiency Limitations in Quantum-Dot Light-Emitting Diodes. Adv. Opt. Mater. 2019, 7 (20), 1900695.

[25] Sharma, A.; Andersson, G.; Lewis, D. A. Role of Humidity on Indium and Tin Migration in Organic Photovoltaic Devices. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13 (10), 4381-4387.

[26] Afanas'ev, V. V.; Houssa, M.; Stesmans, A.; Heyns, M. M. Band Alignments in Metal-Oxide-Silicon Structures with Atomic-Layer Deposited Al_2O_3 and ZrO_2. J. Appl. Phys. 2002, 91 (5), 3079-3084.

[27] Dai, X.; Zhang, Z.; Jin, Y.; Niu, Y.; Cao, H.; Liang, X. et al. Solution-Processed, High-Performance Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots. Nature. 2014, 515 (7525), 96-99.

[28] Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots. Sci. 2000, 287 (5455), 1011-1014.

[29] Chang, J. H.; Park, P.; Jung, H.; Jeong, B. G.; Hahm, D.; Nagamine, G. et al. Unraveling the Origin of Operational Instability of Quantum Dot Based Light-Emitting Diodes. ACS Nano. 2018, 12 (10), 10231-10239.

[30] Yong, S. H.; Kim, S. J.; Cho, S. M.; Chae, H. Spatially-Resolved Remote Plasma Atomic Layer Deposition Process for Moisture Barrier Al_2O_3 Films. J. Korean. Phys. Soc. 2018, 73 (1), 45-52.

[31] Gebhard, M.; Mai, L.; Banko, L.; Mitschker, F.; Hoppe, C.; Jaritz, M. et al. PEALD of SiO_2 and Al_2O_3 Thin Films on Polypropylene: Investigations of the Film Growth at the Interface, Stress, and Gas Barrier Properties of Dyads. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018, 10 (8), 7422-7434.

[32] Choi, J. H.; Kim, J.; Oh, S. J.; Kim, D.; Kim, Y. H.; Chae, H. et al. Optical and Electrical Properties of ZnO Nanocrystal Thin Films Passivated by Atomic Layer Deposited Al_2O_3. Metals and Materials International 2016, 22 (4), 723-729.

[33] Kim, H. M.; Youn, J. H.; Seo, G. J.; Jang, J. Inverted Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with Solution-Processed Aluminium- Zinc Oxide as a Cathode Buffer. J. Mater. Chem. C. 2013, 1 (8), 1567-1573.

[34] Yang, X.; Zhang, Z. H.; Ding, T.; Wang, N.; Chen, G.; Dang, C. et al. High-Efficiency All-Inorganic Full-Colour Quantum Dot Light-Emitting Diodes. Nano Energy 2018, 46, 229-233.

[35] Zou, Y.; Ban, M.; Cui, W.; Huang, Q.; Wu, C.; Liu, J. et al. A General Solvent Selection Strategy for Solution Processed Quantum Dots Targeting High Performance Light-Emitting Diode. Adv. Funct. Mater. 2017, 27 (1), 1603325.

[36] Ji, W.; Shen, H.; Zhang, H.; Kang, Z.; Zhang, H. Over 800% Efficiency Enhancement of All-Inorganic Quantum-Dot Light Emitting Diodes with an Ultrathin Alumina Passivating Layer. Nanoscale. 2018, 10 (23), 11103-11109.

[37] Sato, H.; Minami, T.; Takata, S.; Yamada, T. Transparent Conducting P-Type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. Thin Solid Films. 1993, 236 (1-2), 27-31.

[38] Liu, S.; Ho, S.; Chen, Y.; So, F. Passivation of Metal Oxide Surfaces for High-Performance Organic and Hybrid Optoelectronic Devices. Chem. of Mater. 2015, 27 (7), 2532-2539.

[39] Li, G.; Rivarola, F. W. R.; Davis, N. J. L. K.; Bai, S.; Jellicoe, T. C.; De La Peña, F. et al. Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method. Adv. Mater. 2016, 28 (18), 3528-3534.

[40] Tang, J.; Kemp, K. W.; Hoogland, S.; Jeong, K. S.; Liu, H.; Levina, L. et al. Colloidal-Quantum-Dot Photovoltaics Using Atomic-Ligand Passivation. Nature Mater. 2011, 10 (10), 765-771.

[41] Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Nirmal, M.; Bawendi, M. G. Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids. Phys. Rev. Lett. 1996, 76 (9), 1517.

[42] Kim, G. H.; Noh, K.; Han, J.; Kim, M.; Oh, N.; Lee, W. et al. Enhanced Brightness and Device Lifetime of Quantum Dot Light-Emitting Diodes by Atomic Layer Deposition. Adv. Mater. Interfaces 2020, 7 (12), 2000343.

[43] Pourret, A.; Guyot-Sionnest, P.; Elam, J. W. Atomic Layer Deposition of ZnO in Quantum Dot Thin Films. Adv. Mater. 2009, 21 (2), 232-235.

[44] Devloo-Casier, K.; Geiregat, P.; Ludwig, K. F.; Van Stiphout, K.; Vantomme, A.; Hens, Z. et al. A Case Study of ALD Encapsulation of Quantum Dots: Embedding Supported CdSe/CdS/ZnS Quantum Dots in a ZnO Matrix. J. Phys. Chem. C. 2016, 120 (32), 18039-18045.

[45] Morrell, M. V.; He, X.; Luo, G.; Thind, A. S.; White, T. A.; Hachtel, J. A. et al. Significantly Enhanced Emission Stability of $CsPbBr_3$ Nanocrystals via Chemically Induced Fusion Growth for Optoelectronic Devices. ACS Appl. Nano Mater. 2018, 1 (11), 6091-6098.

[46] Kim, S. H.; Sher, P. H.; Hahn, Y. B.; Smith, J. M. Luminescence from Single CdSe Nanocrystals Embedded in ZnO Thin Films Using Atomic Layer Deposition. Nanotech. 2008, 19 (36), 365202.

[47] Lee, K. H.; Han, C. Y.; Kang, H. D.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J. et al. Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer. ACS Nano. 2015, 9 (11), 10941-10949.

[48] Jiang, C.; Zou, J.; Liu, Y.; Song, C.; He, Z.; Zhong, Z. et al. Fully Solution-Processed Tandem White Quantum-Dot Light-Emitting Diode with an External Quantum Efficiency Exceeding 25%. ACS Nano. 2018, 12 (6), 6040-6049.

[49] Kim, E. A.; Lee, J. Y.; Han, J.; Kang, H. G.; Kim, M.; Lim, J. et al. Facile Synthesis of Multicolored Stacked Quantum Dot Films for Efficient White Light Emission. ACS Appl. Nano Mater. 2023, 6 (13), 11455-11464.

[50] Jia, S.; Tang, H.; Ma, J.; Ding, S.; Qu, X.; Xu, B. et al. High Performance Inkjet-Printed Quantum-

Dot Light-Emitting Diodes with High Operational Stability. Adv. Opt. Mater. 2021, 9 (22), 2101069.

[51] Yang, J.; Choi, M. K.; Yang, U. J.; Kim, S. Y.; Kim, Y. S.; Kim, J. H. et al. Toward Full-Color Electroluminescent Quantum Dot Displays. Nano Lett. 2021, 21 (1), 26-33.

[52] Choi, M. K.; Yang, J.; Kang, K.; Kim, D. C.; Choi, C.; Park, C. et al. Wearable Red-Green-Blue Quantum Dot Light-Emitting Diode Array Using High-Resolution Intaglio Transfer Printing. Nature Commun. 2015, 6 (1), 7149.

[53] Kim, S. Y.; Kwon, J. I.; Song, H. H.; Lee, G. H.; Yu, W. S.; Li, S. et al. Effects of the Surface Ligands of Quantum Dots on the Intaglio Transfer Printing Process. Appl. Surf. Sci. 2023, 610, 155579.

[54] Jun, S.; Jang, E.; Park, J.; Kim, J. Photopatterned Semiconductor Nanocrystals and Their Electroluminescence from Hybrid Light-Emitting Devices. Langmuir. 2006, 22 (6), 2407-2410.

[55] Yang, J.; Hahm, D.; Kim, K.; Rhee, S.; Lee, M.; Kim, S. et al. High-Resolution Patterning of Colloidal Quantum Dots via Non-Destructive, Light-Driven Ligand Crosslinking. Nature Commun. 2020, 11 (1), 2874.

[56] Lee, J. Y.; Kim, E. A.; Han, J.; Choi, Y. H.; Hahm, D.; Kang, C. J. et al. Nondestructive Direct Photolithography for Patterning Quantum Dot Films by Atomic Layer Deposition of ZnO. Adv. Mater. Interfaces. 2022, 9 (22), 2200835.

[57] Lee, J. Y.; Kim, E. A.; Choi, Y.; Han, J.; Hahm, D.; Shin, D. et al. High-Resolution Multicolor Patterning of InP Quantum Dot Films by Atomic Layer Deposition of ZnO. ACS Photonics. 2023, 10 (8), 2598-2607.

[58] Parmar, D. H.; Pina, J. M.; Zhu, T.; Vafaie, M.; Atan, O.; Biondi, M. et al. Controlled Crystal Plane Orientations in the ZnO Transport Layer Enable High-Responsivity, Low-Dark-Current Infrared Photodetectors. Adv. Mater. 2022, 34 (17), 2200321.

[59] Jo, H.; Kim, J. K.; Kim, J.; Seong, T. Y.; Son, H. J.; Jeong, J. H. et al. Unprecedentedly Large Photocurrents in Colloidal PbS Quantum-Dot Solar Cells Enabled by Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide Electron Buffer Layer. ACS Appl. Energy Mater. 2021, 4 (12), 13776-13784.

[60] Liu, Y.; Gibbs, M.; Perkins, C. L.; Tolentino, J.; Zarghami, M. H.; Bustamante, J. et al. Robust, Functional Nanocrystal Solids by Infilling with Atomic Layer Deposition. Nano Lett. 2011, 11 (12), 5349-5355.

[61] Jiang, C.; Cao, K.; Zhou, B.; Wen, Y.; Shan, B.; Chen, R. Atomic Scale Composite Oxides Infiltration to Quantum Dot Photodetector with Ultralow Dark Current. ACS Appl. Electron. Mater. 2020, 2 (1), 155-162.