

단색 OLEDs 패널 제작을 위한 PLD 공정 개발

장석원*, 김창교*, 유홍진**, 홍진수***
 *순천향대학교 정보기술공학부
 **순천향대학교 신소재화학공학부
 ***순천향대학교 수학적물리학과

Development of PLD processes for the mono color OLEDs panel

S. W. Jang*, C. K. Kim*, H. J. Yoo**, C. S. Hong***

Division of Information Technology Engineering and Soonchunhyang University
 Division of Material and Chemical Engineering
 Division of Mathematics and Computational Physics

Abstract - This paper study on OLEDs(Organic Light Emitting Diodes) panel using PLD(Pulsed Laser Deposition) method. Deposition of organic was used Q-stitched Nd/YAG laser in 355 nm and reduced organic pellet for PLD method. Organic morphology was measured AFM(Atomic Forced Microscope) and emitting efficiency was measured luminance meter.

양자효율은 0.003 %을 얻었다[6].

2. 본 론

2.1 OLEDs panel 제작을 위한 유기물 재료

OLEDs의 재료는 크게 두가지로 분류된다. 첫 번째는 spin coating을 이용하는 고분자 재료이며, 두 번째는 열 증착기 및 PLD를 이용하는 저분자 재료이다. 저분자 재료들은 고체 상태에서의 형광 양자수율이 커야하고, 전자(electron)와 정공(hole)의 이동도가 높아야 하고, 진공증착시 쉽게 분해되지 않아야 하며, 균일한 박막을

1. 서 론

CRT(Cathode Ray Tube)를 이용한 디스플레이 기술은 평판 디스플레이 FPD(Flat Panel Display)로 진보되고 있다. FPD의 종류로는 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), OLEDs(Organic Light Emitting Diodes) 등이 개발 되어 상용화가 이루어졌다 [1,2]. LCD의 경우 경량, 박형에 소비 전력 또한 적어 많은 분야에서 적용되고 있으나, LCD는 별도의 광원이 필요한 수광 소자이며 밝기, contrast, 시야각 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 차세대 FPD 기술로서는 OLEDs가 각광을 받고 있다. OLEDs는 저전압 구동, 경량, 박형, 자기발광, 광시야각 및 빠른 응답시간등의 장점을 가지고 있다. OLEDs의 개발은 1963년 Pope등에 의해 고체 상태의 유기 재료인 anthracene 단결정으로부터 처음 발견되었으며 [3] 이러한 연구로부터 유기물에서의 전하주입, 재결합, 여기자 생성, 발광등의 기초적인 메커니즘에 관해 이해 할 수 있었으나, 소자의 효율이나 수명은 매우 짧았다. 그 후 1987년 Tang과 Slyke가 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq₃와 TPD라는 이중층 저분자 유기물 박막을 제작하여 효율과 안정성이 개선된 녹색 발광 현상을 발견하는 기념비적인 업적을 발표 하였다[4]. 현재 OLEDs의 가장 큰 문제점은 소자의 수명 연장이다. 디스플레이로서 소자의 수명은 적어도 70,000시간 정도는 되어야 한다. 그러나 일반적으로 OLEDs의 Red는 30,000시간 내외이며, Green은 10,000 시간, Blue는 10,000 시간이다 [2]. 지금까지의 단분자 OLEDs 제작 방법은 Thermal Evaporator System을 이용하였다. 본 논문에서는 저분자 OLEDs panel의 성능 향상 및 수명 개선의 목적으로 열증착법이 아닌 PLD(Pulsed Laser Deposition)법을 적용하였다. 레이저 증착법은 대부분의 경우 타겟의 결정구조나 화학구조를 변화시키지 않고 기판 위에 필름을 형성할 수 있다. PLD로 얻은 최초의 고분자 필름은 1998년 Hansen과 Robitaille에 의해 만들어졌으며, 증착된 필름의 화학구조는 타겟 물질과 크게 다르지 않다는 사실을 알게되었다[5]. 그리고 1999년 Farrar과 Contoret는 Alq₃와 Al을 PLD방법으로 증착 Luminance는 8 cd/m²,

2.1.1 정공 수송층(Hole Transport Layer)

정공 수송층(HTL)으로는 일반적으로 방향족 amine 계열의 유도체가 사용되는데, 대표적인 정공 수송층 물질은 TPD이다. TPD는 사진 감광제로 개발되었으나 이온화 에너지가 5.5 eV에 불과하고 증착된 thin film의 정공 이동도가 10⁻³ cm²/V.s로 높아서 정공 수송층으로 적용되고 있는 경우도 있다 [1].

2.1.2 전자 수송층(Electron Transport Layer)

전자 수송층(ETL)으로는 Alq₃가 전자 친화성과 전자를 주입하는 음극 전극과 접촉성도 우수해 가장 널리 사용되고 있다. Alq₃이외에도 1,3,4-oxadiazole 유도체와 1,2,4-triazole(TAZ)유도체가 전자 수송층으로 사용된다. 특히 TAZ은 이온화 에너지가 5.9 eV로 높고 정공 주입을 막는 기능이 강해 주목을 받고 있다

2.2 OLEDs의 발광 메커니즘 및 구조

2.2.1 OLEDs의 발광

전극의 양단에 전압이 인가되면 양극에서는 정공이 정공 수송층(HTL)으로 주입되고, 정공은 전자 수송층(ETL)으로 이동하는데, 경계면에서는 두 층의 이온화 전위차가 작기 때문에 정공은 ETL로 주입된다. 음극에서는 전자가 ETL로 주입되어 HTL과의 경계면으로 이동을 하지만, HTL과 ETL의 전자 친화력이 크기 때문에 전자는 HTL로 주입되지는 못하고, 정공과 전자는 두 층의 경계면에서 재결합을 한다. 재결합 시 여기자가 생기게 되고, 이 여기자가 유기 물질 내에서 확산하여 유기 EL 소자는 발광하게 된다 [14,16].

2.2.2 OLEDs의 구조

일반적으로 OLEDs의 소자는 유기 발광체를 포함한 유기 재료가 전극 사이에 놓여 있는 구조이다. 크게 발광 방향에 의해 두 가지로 구별이 되는데, 첫 번째는 음극 방향으로 빛이 발광되는 top emission 또는 surface emission 방식, 두 번째는 bottom emission 방식으로

구별이 되어진다. Fig 1은 본 논문에서 제작된 bottom emission 방식의 OLEDs panel의 모습이다.

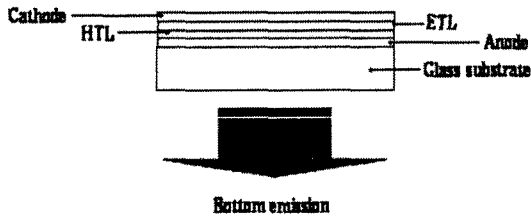


Fig 1. Bottom emission panel

2.3 OLEDs의 제작 및 실험

2.3.1 OLEDs의 제작 공정

OLEDs를 제작하기 위하여 anode는 ITO, HTL은 TPD, ETL은 Alq3, cathode는 Al을 사용하였다.

2.3.2 Anode and separator 공정

본 논문에서 사용된 ITO의 특성은 $30 \Omega/\square$ 의 저항, 170 nm의 두께, 450 nm - 650 nm에서 약 80%의 투과율을 갖는 것을 선택하였다[16]. ITO의 pattern을 위해서 Positive PR을 이용하여 photo lithography 공정을 하여 크기 1 mm의 pattern을 1 mm의 간격으로 제작하였다. 이렇게 제작된 ITO pattern과 교차 되도록 separator를 Negative PR을 이용하여 제작 하였다. Fig 2는 제작된 ITO 및 separator의 모습이다.

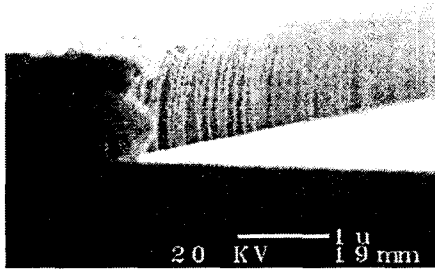


Fig 2. Image of ITO pattern and separator

2.3.3 HTL(Hole Transport Layer) 공정

식각된 ITO pattern 위에 shadow mask를 이용하여 N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'diamine(TPD)를 PLD(Pulsed Laser Deposition)법을 이용하여 40 nm 증착하였다. 표 1은 TPD 증착을 위한 PLD 조건이다.

Table 1. Condition of PLD for TPD deposition

	TPD	TPD
AMP voltage	250	250
Fluence	7.5 mJ/cm ²	7.5 mJ/cm ²
Time	104 sec	128 sec
Thickness	40 nm	60 nm

Fig 3은 AFM을 이용한 TPD의 표면 morphology이다. 전체 측정 범위는 10 μm 이며, 면적에 대한 Rq의 값은 2.4 nm이다.

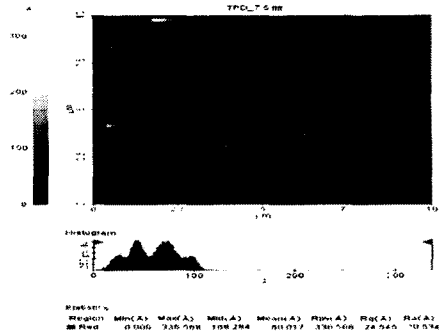


Fig 3. AFM image of TPD surface morphology (Fluence 7.5 mJ/cm²)

2.3.4 ETL(Electron Transport Layer) 공정

ETL로 사용되어진 유기물은 tris-8-hydroxyquinine aluminum(Alq3)이다. Alq3는 전자 친화성과 전자를 주입하는 cathode와의 접착성이 우수하다. 표 2는 Alq3를 증착한 PLD 조건이다.

Table 2. Condition of PLD for Alq3 deposition

	Alq3	Alq3
AMP voltage	430	430
Fluence	17.5 mJ/cm ²	17.5 mJ/cm ²
Time	144 sec	105 sec
Thickness	60 nm	40 nm

Fig 4는 AFM을 이용한 Alq3의 표면 morphology이다. 전체 측정 범위는 30 μm 이며, 면적에 대한 Rq의 값은 1.2 nm이다.

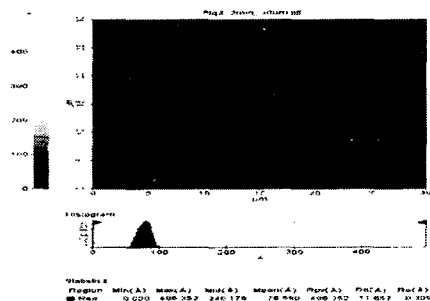


Fig 4. AFM image of Alq3 surface morphology (Fluence 17.5 mJ/cm²)

2.3.5 Cathode 공정

Cathode는 일함수가 작은 Al을 사용하였다. Al의 증착은 PLD법이 아닌 일반적인 Thermal Evaporation를 사용하였다. Al의 두께는 100 nm이며, 두께 측정을 위하여 QCM(Quartz Crystal Microbalance)을 이용하였으며, Al의 증착 속도는 1 Å/sec였다. TPD, Alq3의 증착과 마찬가지로 pattern이 없는 shadow mask를 사용하였는데, 단색 발광을 위한 마스크의 경우 pattern이 없어도 큰 문제가 되지 않았다. 이는 separator가 격벽으로서 작용을 하여 pixel과 pixel 사이의 절연막을 형성하였기 때문이다. Fig 5는 OLEDs panel 제작 공정도

이다.

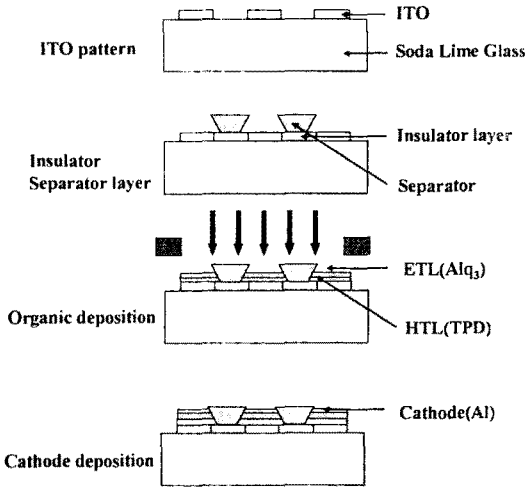


Fig 5. Schematic of OLEDs panel

2.4.1 Current-Voltage-Luminance Characteristics

Fig 6는 I-V 특성 곡선이다. 전류밀도의 크기를 측정하였다.

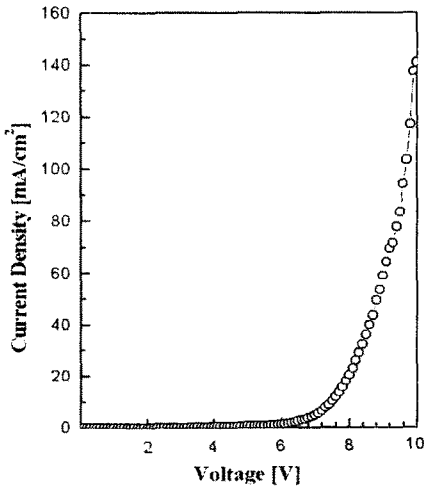


Fig 6. Current density-Voltage characteristics

Fig 7는 L-V 특성 곡선이다. 그림에서 보는 바와 같이 최대 luminance는 26 cd/m²이다. 인가전압에 따른 luminance의 변화를 살펴보면, Fig 4의 I-V 특성과 같은 6.2 V에서 luminance가 증가하기 시작한다. 이 6.2 V가 본 논문에서 제작한 OLEDs panel의 turn on voltage라는 것을 보여준다.

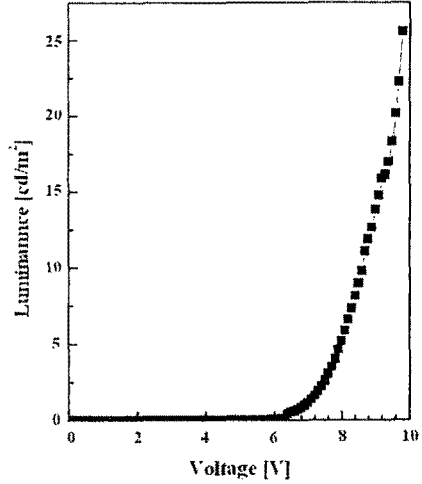


Fig 7. Luminance-Voltage characteristics

Fig 8은 PLD법을 이용하여 유기물을 증착한 후의 유기물 pellet의 형상이다. Threshold fluence의 값에서 증착을 한다면, 유기물 pellet의 소모량이 적기 때문에 유기물의 교체 주기가 길어질 수 있다. 이는 앞으로의 OLEDs 산업에서 PLD법이 유용하게 사용 되어질 수 있는 장점 중 하나이다.

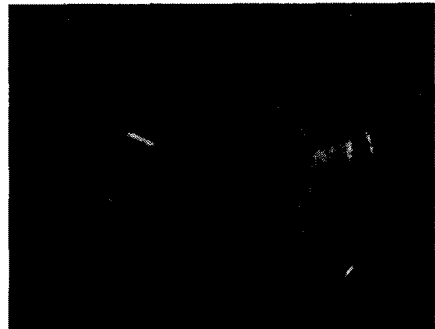


Fig 8. Image of used organic pellet

3. 결 론

PLD법으로 제작된 OLEDs panel의 I-V 특성을 관찰하기 전에 SCLC(Space Charge Limited Current) 과정을 거쳤다. SCLC는 제작된 panel에 1차로 양쪽 전극에 전압을 걸어주면 순간적으로 많은 전류가 흐른다. 이것은 panel내의 trap이 있어서 전하가 이 trap을 채우기 위해 많은 전류가 흐르는 것이다. 2차로 전압을 걸어주면 1차 때에 trap을 채워준 전하로 인해 적은 양의 전류가 흐르면서 1차 때에 채우지 못한 trap을 채우게 된다. 이렇게 전압을 걸어주는 횟수를 늘려주면 panel내의 trap을 다 채우게 된다. 이러한 SCLC 과정이 끝나면 측정하고자 하는 OLEDs panel의 turn on voltage를 측정할 수 있다. 본 논문에서 사용된 OLEDs panel의 경우 turn on voltage가 6.2 V 였다. 일반적으로 panel내의 유기물의 전계 두께는 100 nm 이다. 특히 Alq₃의 두께가 두꺼워지면, 재결합에 쓰여질 전자들이 낮은 전압에서 HTL과 ETL의 경계면으로 흐르지 못 한다. 낮은 전압에서 전자

를 잘 흐르게 하기 위해서는 우선 Alq₃의 두께가 50~60 nm로 조절해야 한다. 다른 방법으로는 cathode를 Al 보다 일함수가 작은 금속을 사용하여야 할 것이다. 그러나, 제작된 panel의 turn on voltage가 6.2 V 라는 것은 PLD 법을 이용한 유기물의 증착이 정확하게 이루어 졌다는 것을 의미한다. 또한 panel의 최대 luminance는 26 cd/m²였다. 성능이 뛰어난 panel을 제작하기 위해서는 ITO pattern의 wet etching 시 cleaning 및 전처리 문제의 개선, 유기물 및 cathode 증착 시 진공의 유지, panel 제작 후 encapsulation 공정 개발 등이 이루어 져야 할 것이다. table 3은 제작된 panel의 특성을 보여주고 있다.

Table 3. Characteristics of OLEDs panel using PLD method

Laser wave	355 nm	
Fluence	TPD	7.5 mJ/cm ²
	Alq ₃	17.5 mJ/cm ²
Luminance	26 cd/m ²	
Turn on voltage	6.2 V	
Panel thickness	TPD	40 nm
	Alq ₃	60 nm
	Al	100 nm

[참 고 문 헌]

- [1] Christophe Py, Marie D'Iorio, Ye Tao, John Stapledon, Paul Marshall, "A passive matrix addressed organic electroluminescent display using a stack of insulators as row separators", *Synthetic Metals*, 113, 155-159, 2000.
- [2] Xinju yang, Yongxin Tand, Ming Yu, Qizong Qin, "Pulsed laser deposition of aluminum tris-8-hydroxyquinoline thin films", *Thin Solid Films*, 358, 187-190, 2000.
- [3] L.D. Wang, H.S. Kwok, "Pulsed laser deposition of organic thin films", *Thin Solid Films*, 363, 58-60, 2000.
- [4] E. Gyorgy, I.N. Mihailescu, M. Kompitsas, A. Giannoudakos, "Deposition of particulate-free thin films by two synchronised laser sources; effects of ambient gas pressure and laser fluence", *Thin Solid Films*, 446, 178-183, 2004.
- [5] A. Heep, N. von Malm, R. Schmechel, H. von Seggern, "Effects of process parameters on trap distributions in organic semiconductors", *Synthetic Metals*, 138, 201-207, 2003.