

## Crucible Boat의 홀 크기에 따른 유기발광소자의 효율 개선

### Efficiency Improvement of OLEDs depending on the Hole-size of Crucible Boat

김원종<sup>1,a</sup>, 홍진웅<sup>1</sup>

(Weon-Jong Kim<sup>1,a</sup> and Jin-Woong Hong<sup>1</sup>)

#### Abstract

In the device structure of ITO/tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)/Al device, we investigated the efficiency improvement of organic light-emitting diodes (OLEDs) depending on the hole-size of crucible boat. The device was manufactured using a thermal evaporation under the base pressure of  $5 \times 10^{-6}$  Torr. The Alq<sub>3</sub> organics were evaporated to be 100 nm thick at a deposition rate of 1.5 Å/s, and in order to investigate the optimal surface roughness of Alq<sub>3</sub>, the Alq<sub>3</sub> was thermally evaporated to be 0.8 mm, 1.0 mm, and 1.5 mm as a hole-size of the boat, respectively. We found that luminance and external quantum efficiency are superior when the hole-size of the boat is 1.0 mm. The external quantum efficiency of the device made with the hole-size of 1.0 mm boat were improved by a factor of ten compared to the devices made with the hole-size of non boat.

**Key Words** : Efficiency improvement, Hole-size of crucible boat, Average roughness, Luminance, External quantum efficiency, OLEDs

#### 1. 서론

전자 디바이스는 정보화 사회의 진전 및 사회생활의 고도화 따라, 정보를 인간에게 전달하는 인간(man)-기계(machine)-인터페이스(interface)라고 할 수 있고, 여러분의 주위에서 흔히 볼 수 있는 TV, PC 모니터와 휴대 전화의 표시부 등 현대 사회에서는 필수적이다. 특히 언제, 어디서나 필요한 정보를 얻을 수 있는 '유비쿼터스(Ubiquitous) 사회'로 진입함에 따라 그 중요성은 더욱 커지고 있다. 현대 사회의 요구는 무겁고 두꺼운 CRT로부터 유효한 공간에 편리성과 휴대성이 뛰어난 평판 디스플레이로 바뀌는 경향이 있다[1]. 이러한 평판 디스플레이 중 특히 LCD는 경량 박형으로 전력소모가 작은 장점이 있어 CRT를 대체할 평판 디스플레이

레이로써 적용분야를 넓혀가고 있으며 앞으로 지속적으로 시장에서의 강세를 유지하면서 성장할 것으로 예상된다. 그러나 LCD는 자체 발광소자가 아니라 별도의 광원을 필요로 하는 수광 소자이며 밝기, 대비(Contrast), 시야각(Viewing angle), 그리고 대면적화 등에 기술적 한계가 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 디스플레이를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발하게 전개되고 있으며, 더 나아가 얇고 가벼우면서 구부릴 수 있는 플렉시블 디스플레이(Flexible display)를 원하고 있다[2-4]. 이러한 문제를 해결하는 값싸고 고품질의 새로운 평판표시 소자를 개발하려는 노력이 활발히 진행 중인데 그 중에서 차세대 디스플레이로 각광을 받기 시작한 것이 유기 발광 다이오드(OLEDs: organic light-emitting diodes)이다. OLEDs 디스플레이는 저 전압 구동, 높은 발광 효율, 넓은 시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있다[5]. OLEDs는 양극과 음극 사이에 놓여 있는 유기 재료에 전계를 가하여 전기 에너지를 빛으로 바꾸는 소자이기 때문에 소자의 전자 주입과 수송 및 발광에 대한 메커니즘, 음 전극

1. 광운대학교 전기응용연구실

(서울시 노원구 월계동 447-1)

a. Corresponding Author : ealab@kw.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 11

1차 심사 : 2008. 5. 12

2차 심사 : 2008. 5. 21

심사완료 : 2008. 5. 23

물질, ITO의 Roughness에 대한 연구, 전극과 유기 박막사이의 계면 접촉과 버퍼 층에 관한 연구, 높은 효율을 갖는 유기 발광재료에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[6-9]. 그러나 기존의 대부분은 Crucible의 캡이 없는 보트를 이용하여 유기물을 증착하여 OLEDs의 소자를 개발하고 있으며 이에 대하여 캡의 홀(hole) 크기에 따라 표면 거칠기가 다르게 되어 OLEDs의 효율성능에 크게 좌우된다. 따라서 본 논문에서는 Crucible boat에 캡을 만들어 hole 크기에 따라 발광물질인 Alq<sub>3</sub>를 이용하여 유기발광 다이오드에 대한 효율 향상에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전기적 특성에 대한 연구 결과를 소개한다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 유기 발광 소자는 전자 수송과 발광 물질로 주로 사용되고 있는 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)를 그림 1(a)에 나타내었고, 소자의 기본구조와 Crucible boat의 홀 크기 형태를 그림 1(b), 그림 1(c)에 각각 나타내었다. 양(+) 전극으로는 S사의 약 15 Ω/□의 표면저항과 170 nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 Patterning하여 사용하였다. 폭이 5 mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 10~20 min 정도 노출시켜 식각한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2 cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에서 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50 °C에서 약 20 min 정도 초음파 세척하고, 그런 후에 과산화수소수(hydrogen peroxide):암모니아(ammonia):2차 증류수(de-ionized water)를 부피비 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80 °C의 온도에서 1 h 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50 °C에서 약 20 min간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 알코올(alcohol)과 1차 증류수에서 각각 약 20 min 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다. 증착 방법으로는 110 V, 0.23 A 전류를 조절하여 진공 열 증착법을 이용하여 5×10<sup>-6</sup> Torr정도의 진공도에서 보편적으로 사용되는 Crucible의 캡이 없는 보트대신에 고온에서도 잘 견딜 수 있는 Crucible boat에 캡을 만들어 캡에 hole 크기를 각각 0.8, 1.0, 1.5 mm 제작하여

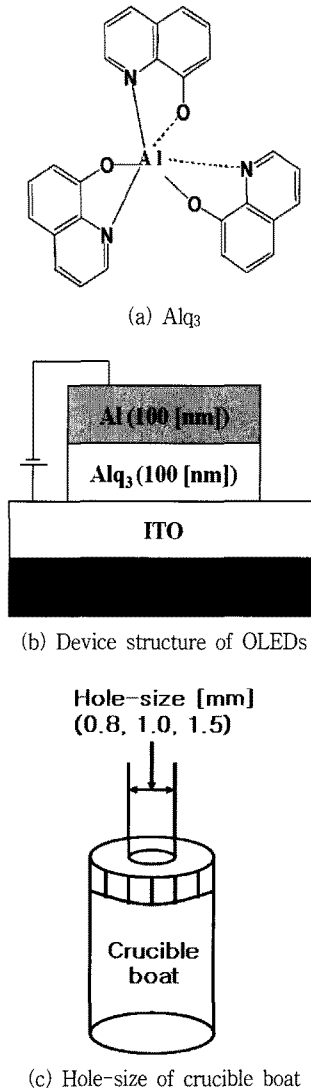


그림 1. 전자수송 및 발광 물질의 분자구조 (a), OLEDs의 소자 구조 (b), Crucible boat의 홀 크기(c).

Fig. 1. Molecular structure of electron transport and emitting material (a), Device structure of organic light-emitting diodes (b) and Hole-size of crucible boat (c).

Alq<sub>3</sub>를 약 450 °C에서 1.5 A/s 증착속도로 100 nm까지 증착하였으며, 이에 대하여 Alq<sub>3</sub>의 표면 거칠기에 따른 전기적 특성을 관찰하였다. 음전극

도  $5 \times 10^{-6}$  Torr 정도의 진공도에서 텅스텐 보트를 이용하여 초기 10 nm까지는 0.5~1.0 Å/s로 20 nm까지는 5 Å/s 이하로 증착하고, 그 이후 15 Å/s 이하로 가급적 빠르게 두께 100 nm를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여  $3 \times 5 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작하였다. 측정 장비는 표면의 거칠기를 확인하기 위하여 Atomic force microscopy (AFM), 소자의 전기적 특성을 확인하기 위하여 Keithley 2000 multimeter, 6517 electrometer, Si-photodiode를 사용하여 측정하였다. 모든 기기의 제어 프로그램은 Lab-view 소프트웨어를 이용하여 시료를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

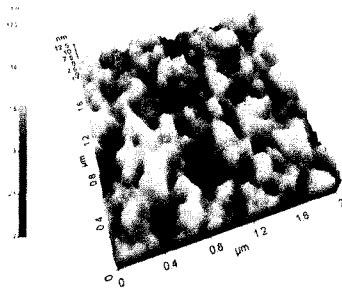
사진 1(a)~(c)는 Crucible boat의 홀 크기에 따른 AFM 사진들을 나타낸 것으로 사진에서 보편 거칠기 표면의 분포가 매우 불규칙적이고 일부분에서 요철이 증가함을 알 수 있었다. Crucible boat의 홀 크기에 따른 평균 거칠기를 정리하면 표 1과 같다.

표 1. Crucible boat의 홀 크기에 따른 평균 거칠기.

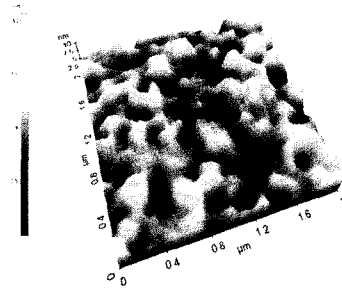
Table 1. Average roughness with the hole-size of crucible boat.

Hole-size of crucible boat	Average roughness
0.8 mm	1.197 nm
1.0 mm	1.035 nm
1.5 mm	1.159 nm

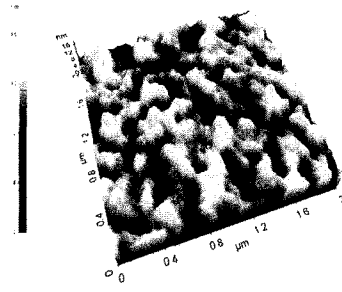
표 1에서와 같이 Crucible boat의 홀 크기가 1.0 mm일 때가 평균 거칠기 1.035 nm임을 알 수 있었고, 다른 소자들에 비해 평균 거칠기가 평탄함을 확인할 수 있다. 결국 Crucible boat 홀 크기가 1.0 mm일 때가 규칙적인 표면을 만들 수 있고 요철의 분포가 고르게 나타남을 확인할 수 있다. 이때가 균일한 표면 거칠기가 가지고 있으므로 효과적인 정공과 전자수송이 용이해 발광층에서 재결합하여 전반적인 효율 향상됨을 확인할 수 있다. 그림 2는 Crucible boat의 홀 크기에 따른 전압과 전류 밀도를 나타낸 그림이다. 인가전압의 증가에 따라



(a) 0.8 mm



(b) 1.0 mm



(c) 1.5 mm

사진 1. Crucible boat의 홀 크기에 따른 거칠기.

Photo 1. Roughness image with the hole-size of crucible boat.

전류밀도는 각 소자들마다 차이는 있지만 약 2 V 까지 급격히 증가하다가 약 4~7 V부근에서 부성 영역을 나타내었다. 이때 발광이 이루어짐을 알 수 있었고, 그 이후에는 전류밀도가 일정함을 확인하였다. 특히, Crucible boat의 홀 크기가 1.0 mm일 때가 전류 밀도값이 가장 적게 나타남을 확인할 수 있었고, 이것은 Crucible boat의 홀 크기에 따라 Alq<sub>3</sub> 물질이 있는 발광층에서 정공과 전자들이 표면 거칠기에 따라 전하의 이동을 감소하는 것이 그 원인이라고 생각된다. 이 때 전류 밀도와 전압특성

$J-V$ 는 Fowler-Nordheim 터널링 이론에 적용하여 이해할 수 있다[10,11]. 전극으로부터의 터널링 이론은 전계  $E$ 와 전위 장벽높이  $\phi$ 의 작용으로 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$J \propto E^2 \exp[-8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}(3qhE)^{-1}] \quad (1)$$

여기서,  $m^*$ 는 전자와 정공의 효율적인 질량,  $\phi$ 는 전위 장벽 높이,  $E$ 는 전계( $E=V/d$ 에서  $V$ 는 인가 전압,  $d$ 는 박막의 두께)이다. 즉, 유기물의 두께가 일정하다고 하면 전류밀도  $J$ 는 인가전압인  $V$ 에 의존한다. 그림 3은 Crucible boat의 홀 크기에 따른 전류밀도와 휘도특성이 나타낸 그림이다.

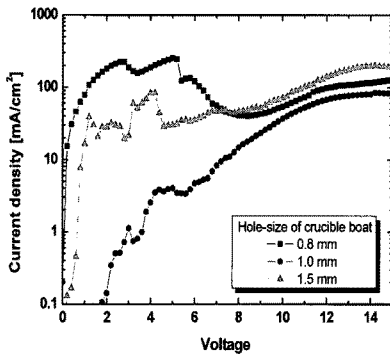


그림 2. Crucible boat홀 크기에 따른 전압-전류 밀도.

Fig. 2. Voltage-current density with the hole-size of crucible boat.

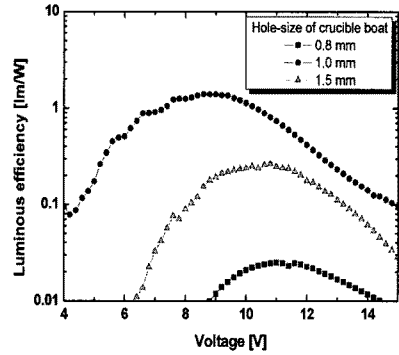


그림 4. Crucible boat홀 크기에 따른 전압-발광 효율.

Fig. 4. Voltage-luminous efficiency with the hole-size of crucible boat.

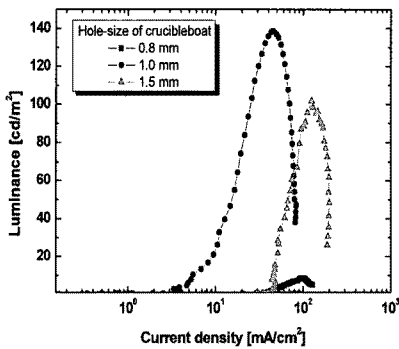


그림 3. Crucible boat홀 크기에 따른 전류밀도-휘도.

Fig. 3. Current density-luminance with the hole-size of crucible boat.

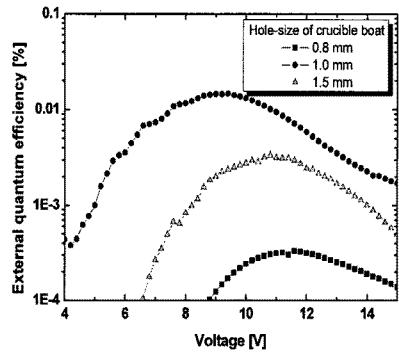


그림 5. Crucible boat홀 크기에 따른 전압-외부 양자효율.

Fig. 5. Voltage-external quantum efficiency with the hole-size of crucible boat.

Crucible boat의 홀 크기에 따라 휘도는 홀 크기가 1.0 mm일 때가 최고 휘도 138 cd/m<sup>2</sup>를 나타내었고, 또한 전류 밀도값들도 Crucible boat의 홀 크기 0.8 mm, 1.5 mm 비해 최대 발광 전압에 대해서 각각 112, 170 %가 감소되었다. 이것은 표면 거칠기에 따라 물성이 변화되어서 발광층에서 정공과 전자들의 재결합 비율이 점차로 적어지기 때문으로 생각되어진다. 그림 4는 Crucible boat의 홀 크기에 따른 전압과 발광효율특성이 나타낸 그림이고, 발광 효율은 식 (2)로 부터 구할 수 있다.

$$\eta = \pi L / JV \quad [\text{lm/W}] \quad (2)$$

여기서 휘도  $L$ 은 발광면에서 수직으로 나오는 빛 cd/m<sup>2</sup>,  $J$ 는 전류밀도 mA/cm<sup>2</sup>,  $V$ 는 인가전압  $V$ 를 의미한다. 따라서 발광효율은 휘도에 비례하고 전압 및 전류밀도에 반비례하기 때문에 인가전압이 증가함에 따라 발광이 증가하기 시작하여 9 V에서 11 V부근에서 최대값을 나타내다가 그 후에서부터는 감소하게 된다. 이것은 전압의 증가에 따라 휘도는 크게 증가하기 않는 반면에 전압은 선형적으로 증가하게 되어 결국 전압 증가에 따른 효율은 감소하게 되는 것이다. Crucible의 홀 크기가 1.0 mm일 때가 가장 큰 휘도 효율 1.4 lm/W 나타내고 발광개시 전압도 가장 낮아짐을 확인하였다. 그러나 Crucible의 홀 크기가 1.5 mm 이상으로 커지면 휘도 효율들은 점차적으로 감소되고 발광 개시 전압도 커지는 것을 확인하였다. 이것은 전자 이동도는 정공 이동도에 비해 전계의 증가에 따라 급격히 증가하는데 높은 전류 밀도에서는 전자들의 대부분이 재결합을 하기 전에 활성 영역을 넘어버린다. 이러한 이유로 일정한 전압이상에서는 전류 밀도의 증가에 따라 발광효율이 감소하는 것이다. 그림 5는 Crucible boat의 홀 크기에 따른 외부 양자효율을 나타낸 그림이다. 인가전압의 증가에 따라 양자 효율은 각 소자들마다 차이는 있었지만 4~6 V까지 급격히 증가함을 알 수 있었고, 9~11 V사이에서 최대 효율을 나타내었다. 특히 Crucible의 boat 홀 크기가 1.0 mm일 때가 0.02 %로 최고 양자 효율값을 나타내고 또한 발광 개시전압도 가장 적어짐을 확인하였다. 그러나 그 이상의 Crucible boat의 홀 크기가 증가하면 양자 효율 값이 감소하는데, 이것은 양극과 음극에서 주입된 정공과 전자들이 Crucible boat의 홀 크기가 1.0 mm일 때 표 1에서 보는 바와 같이 평균 거칠기가 가장 낮아져 발광층으로 비교적 잘 전달되어 정공과

전자들의 재결합 비율이 상승되어 다른 소자보다 높은 효율을 갖는 것으로 사료된다.

그림 6은 Crucible boat의 홀 캡 없는 것과 boat의 캡 홀 크기가 1.0 mm인 것의 외부양자 효율만 비교한 그림이다. 홀 캡 없는 Crucible boat의 양자효율은 0.002 %인 반면에 Crucible boat의 캡의 홀 크기가 1.0 mm일 때 외부양자효율은 0.02 %임을 확인하였다. 따라서 외부양자효율이 10배 향상되었는데, 이것은 증착표면이 boat의 홀 크기에 따라 거침도의 영향으로 표면이 불규칙하여 낮은 전압에서도 정공과 전자의 재결합이 먼저 이루어져 이후에 전압이 상승할수록 효율이 급격히 감소하는 것으로 사료된다.

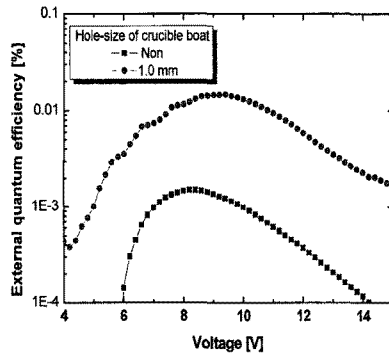


그림 6. Crucible boat 홀 크기에 따른 외부 양자 효율 비교.

Fig. 6. Compare to the external quantum efficiency with the hole-size of crucible boat.

#### 4. 결론

Crucible boat의 홀 크기에 따른 OLEDs의 전기적 특성과 효율 향상에 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Crucible boat의 캡에 홀 크기가 1.0 mm일 때 전류 밀도값은 다른 소자들보다 가장 낮은 값을 나타냈으며, 또한 휘도, 휘도 효율, 외부 양자 효율값들도 가장 우수한 특성을 가진다는 것을 확인하였다.

2. 전류밀도에 따른 휘도는 Crucible boat의 캡에 홀 크기가 1.0 mm일 때, 다른 소자 Crucible

boat의 캡에 홀 크기 0.8 mm, 1.5 mm 비해 최대 발광 전압에 대해서 각각 전류 밀도값은 112, 170 %로 감소되었다.

3. Crucible boat의 캡에 홀 크기가 1.0 mm와 Crucible boat의 홀 캡 크기가 없는 것과 비교한 결과 외부양자효율은 10배로 향상됨을 확인하였다.

따라서 적절한 Crucible의 홀 크기 선택으로 OLEDs의 에너지 장벽을 낮추며, 더 나아가 전반적인 효율을 증가시키고 구동 전압도 낮춤에 기여하는 것으로 확인하였다.

### 참고 문헌

- [1] G. B. Blanchet, Y. L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, and C. R. Fincher, "Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics", Appl. Phys. Lett., Vol. 82, p. 463, 2003.
- [2] W. J. Kim, J. H. Yang, T. Y. Kim, J. Jeong, Y. H. Lee, H. Y. Park, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Efficiency improvement of organic light-emitting diodes depending on thickness of hole injection materials", Trans. EEM, Vol. 6, No. 5, p. 233, 2005.
- [3] Y. H. Lee, W. J. Kim, T. Y. Kim, J. Jeong, H. D. Park, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Electrical characteristics and efficiency of organic light-emitting diodes depending on hole-injection layer", Curr. Appl. Phys., Vol. 7, p. 409, 2007.
- [4] T. W. Choi and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [5] S. K. Kim, J. W. Hong, and T. W. Kim, "Current voltage characteristics of organic light emitting diodes with a variation of temperature", Trans. KIEE., Vol. 51-C-7, 2002.
- [6] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
- [7] W. J. Kim, Y. H. Lee, J. H. Yang, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Electrical characteristics and luminous efficiency of OLEDs depending on the hole injection layer", ME&D-16, p. 85, 2005.
- [8] W. J. Kim, Y. H. Lee, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Dependence of efficiency improvement and operating-voltage reduction of OLEDs on thickness variation in the PTFE hole-injection layer", J. Korean Phys. Soc., Vol. 51, No. 3, p. 1007, 2007.
- [9] Y. H. Lee, W. J. Kim, T. Y. Kim, T. W. Kim, and J. W. Hong, "Electrical and optical characteristics of organic light-emitting diodes for various thickness of the PTFE Layer", J. Korean Phys. Soc., Vol. 51, No. 3, p. 1016, 2007.
- [10] I. D. Parker, "Device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol. 75, p. 1656, 1994.
- [11] Y. Qiu and D. Q. Zhang, "Dependence of the performance of the organic electro luminescent devices upon the deposition rate of organic thin films", Synth. Metals., Vol. 110, p. 241, 2000.