

Crucible Boat 홀 크기와 정공 수송층 증착속도에 따른 유기발광 다이오드의 전기적 특성

Electrical Properties of OLEDs due to the Hole-size of Crucible Boat and Deposition Rate of Hole Transport Layer

김원종¹, 신현택¹, 신종열², 홍진웅^{1,a}

(Weon-Jong Kim¹, Hyun-Teak Shin¹, Jong-Yeol Shin², and Jin-Woong Hong^{1,a})

Abstract

In the structure of ITO/N,N'-diphenyl-N,N' bis (3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)/tris (8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃)/Al device, we studied the efficiency improvement of organic light-emitting diodes due to variation of deposition rate of hole transport layer (TPD) materials using hole-size of crucible boat. The thickness of TPD and Alq₃ was manufactured 40 nm, 60 nm, respectively under a base pressure of 5×10⁻⁶ Torr using a thermal evaporation. The Alq₃ used for an electron-transport and emissive layer were evaporated to be at a deposition rate of 2.5 Å/s. When the deposition rate of TPD increased from 1.5 to 3.0 Å/s, we studied the efficiency improvement of TPD using the hole-size of crucible is 1.0 mm. When the deposition rate of TPD is 2.5 Å/s, we found that the average roughness is rather smoother, the luminous efficiency the external quantum efficiency is superior to the others. Compared to the two from the devices made with the deposition rate of TPD is 2.0 Å/s and 3.0 Å/s, the external quantum efficiency was improved by four-times and two-times, respectively.

Key Words : OLEDs, TPD deposition rate, Crucible boat hole-size, Average roughness, Luminance efficiency, External quantum efficiency

1. 서론

최근 세계 반도체 시장은 점차 포화되어 가는 반면에 새로운 디스플레이의 개발 및 실용화에 힘입어 디스플레이 시장은 반도체 시장을 앞지를 것이라는 전망도 나오고 있다. 이에 따라 언제 어디서나 많은 정보를 손쉽게 빠르게 얻을 필요성이 갈수록 증대하고 있기 때문에 멀티미디어용 고성능 평판표시소자(Flat pannel display)의 중요성이

점점 더 커지고 있다[1,2]. 현재 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 평판표시소자인 LCD(Liquid crystal display)는 경량 박형으로 전력소모가 작은 장점이 있어 평판 디스플레이로써 적용분야를 넓혀가고 있으며 앞으로도 지속적으로 시장에서의 강세를 유지하면서 성장할 것으로 예상된다. 그러나 LCD는 자체 발광소자가 아니라 별도의 광원을 필요로 하는 수동 소자이며 밝기, 대조(Contrast), 대면적화 그리고 시야각(Viewing angle)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[3-5]. 이러한 문제를 해결하는 값싸고 고품질의 새로운 평판표

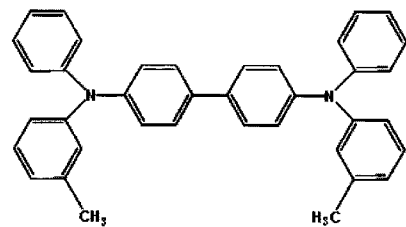
1. 광운대학교 전기응용연구소 (서울시 노원구 월계동 447-1)
2. 삼육대학교 카메라트로닉스학과
a. Corresponding Author : ealab@kw.ac.kr
접수일자 : 2008. 11. 13
1차 심사 : 2008. 12. 19
심사완료 : 2008. 12. 23

시 소자를 개발하려는 노력이 활발히 진행 중인데 그 중에서 차세대 디스플레이로 각광을 받기 시작한 것이 유기발광 다이오드 (OLEDs : organic light-emitting diodes)이다. OLEDs 디스플레이는 저 전압 구동, 높은 발광 효율, 넓은 시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있으며, 또한 온도변화의 영향이 적은 특성을 갖고 있다[6]. OLEDs는 양극과 음극 사이에 놓여 있는 유기 재료에 전계를 가하여 전기 에너지를 빛으로 바꾸는 소자이기 때문에 소자의 전하 주입과 수송 및 발광에 대한 메커니즘, 음 전극 물질, ITO의 Roughness에 대한 연구, 전극과 유기 박막사이의 계면 접촉과 버퍼 층에 관한 연구, 높은 효율을 갖는 유기 발광재료에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[7-10]. 최근에는 고 휘도 및 높은 대조, 풀 칼리화 기술을 개선하는 한편 그동안 약점으로 지적되어 온 소자의 수명연장 문제를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. 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 [11]. 따라서 본 논문에서는 Crucible boat에 캡을 만들어 홀 크기에 따라 정공수송물질인 TPD와 전자수송 및 발광물질로 주로 사용되는 Alq₃를 이용하여 각각의 최적에 Crucible boat의 홀 크기를 찾은 후에 TPD의 증착속도에 따른 유기발광 다이오드에 대한 효율 향상에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전기적 특성에 대한 연구한 결과를 소개한다.

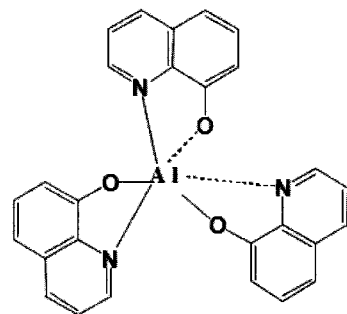
2. 실험

본 실험에서 사용한 유기 발광 소자는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)와 전자 수송 및 발광 물질로 주로 사용되고 있는 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃)를 그림 1(a)와 1(b)에 나타내었고, 소자의 기본구조와 증착보트에 사용되는 Crucible boat의 홀 크기 형태를 그림 2(a)와 2(b) 각각 나타내었다. 양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 약 15 Ω/□의 표면 저항과 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(HNO₃)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 세척한 후에 과산화수소수와 암모니아 2차 증류수를 부피비 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80 °C의 온도에서 1 h정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50 °C에서 약 20 min간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 알코올과 1차 증류수에서 각각 약 20 min 동안 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다. 증착 방법으로는 히터 전류를 조절하여 진공 열 증착법을 이용 5×10⁻⁶ Torr 정도의 진공도에서 일반적으로 사용되는 Pyrex 보트대신에 고온에서도 잘 견딜 수 있는 스테인레스강 재질로 제작한 Crucible boat를 만들어 보트의 캡에 hole 크기를 각각 0.8, 1.0, 1.5 mmφ 제작하여 먼저 Alq₃를 약 450 °C에서 각각의 Crucible boat의 홀 크기별로 증착하여 최적의 홀 크기가 1.0 mmφ를 찾은 후에 다시 2.5 Å/s 증착속도로 60 nm까지 증착하였다. 이에 대하여 Alq₃의 표면 거칠기에 따른 전기적 특성을 관찰한 후



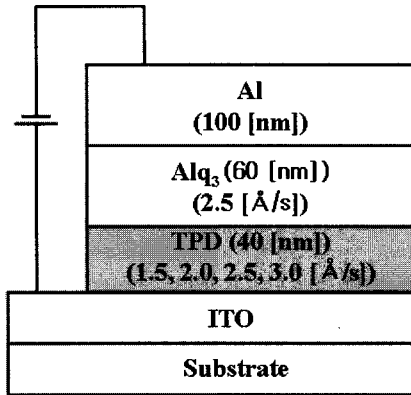
(a) TPD



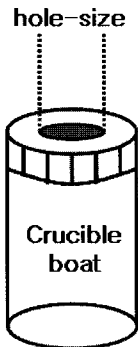
(b) Alq₃

그림 1. TPD(a)와 Alq₃(b)의 분자구조.

Fig. 1. Molecular structure of TPD and Alq₃.



(a) Device structure



(b) Hole-size of crucible boat

그림 2. OLEDs의 소자 구조 (a)와 Crucible boat의 홀 크기(b).

Fig. 2. Device structure of organic light-emitting diodes (a) and hole-size of crucible boat (b).

정공수송물질로 사용되는 TPD를 다시 hole 크기와 증착속도에 따라 증착한 후 표면 거칠기와 전기적 특성을 관찰하였다. 음전극도 5×10^{-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 가급적으로 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 TPD의 표면 거칠기를 AFM 사진들을 나타낸 것으로 사진에서 보면 거칠기 표면의 분포가 매우 불규칙적이고 일부분에서 요철이 증가함을 알 수 있었다. Crucible boat의 홀 크기에 따른 TPD의 평균 거칠기를 정리하면 표 1과 같다.

표 1. Crucible boat의 홀 크기에 따른 TPD의 평균 거칠기.

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

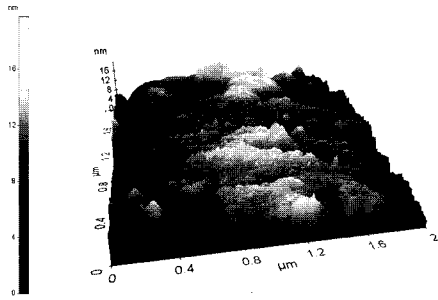
Hole-size of crucible boat [mm]	Average roughness [nm]
0.8	1.861
1.0	0.701
1.2	2.538

표 1에서와 같이 Crucible boat의 홀 크기가 1.0 mm일 때가 TPD의 평균 거칠기 0.701 nm임을 알 수 있었고, 다른 소자들에 비해 평균 거칠기가 평탄함을 확인할 수 있었다. 결국 Crucible boat 홀 크기가 1.0 mm일 때가 TPD의 규칙적인 표면을 만들 수 있고 요철의 분포가 고르게 나타남을 확인할 수 있다. 이 때가 균일한 표면 거칠기가 가지고 있으므로 효과적인 정공과 전자수송이 용이해 발광층에서 재결합하여 전반적인 효율 향상됨을 확인할 수 있다. 사진 2(a)~(d)는 Crucible boat의 홀 크기가 1.0 mm 상태에서 증착속도에 따른 TPD의 표면 거칠기를 AFM 사진들을 나타낸 것이다. 사진에서 보면 거칠기 표면의 분포가 매우 불규칙적이고 일부분에서 요철이 증가함을 알 수 있었다. 증착속도에 따른 TPD의 평균 거칠기를 정리하면 표 2와 같다. TPD의 증착속도가 2.5 Å/s

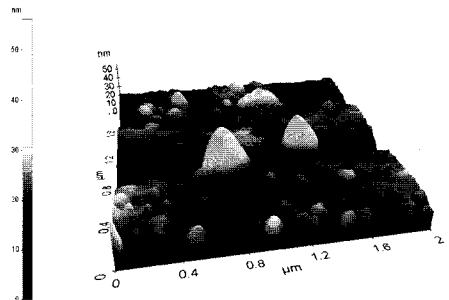
표 2. 증착속도에 따른 TPD의 평균 거칠기.

Table 2. Average roughness of TPD with the deposition rate.

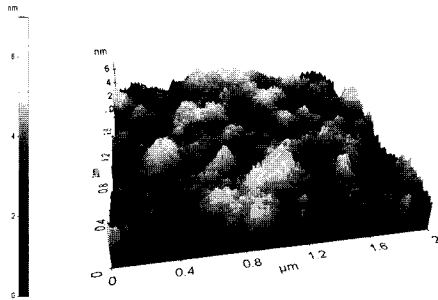
Deposition rate [Å/s]	Average roughness [nm]
1.5	3.368
2.0	4.079
2.5	0.701
3.0	5.278



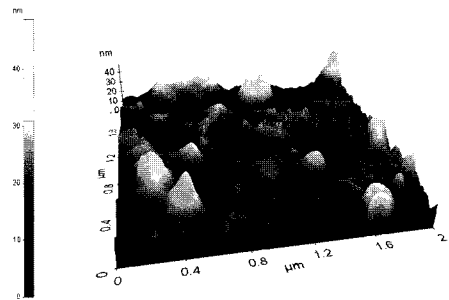
(a) 0.8 mm



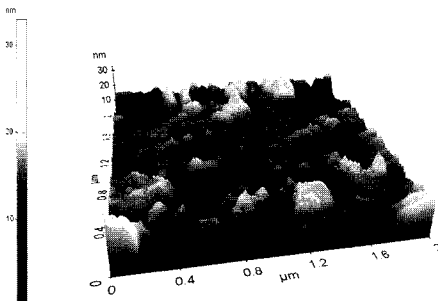
(a) 1.5 Å/s



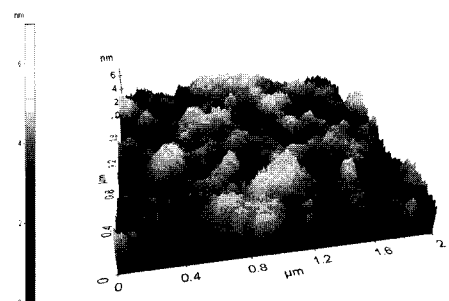
(b) 1.0 mm



(b) 2.0 Å/s



(c) 1.2 mm

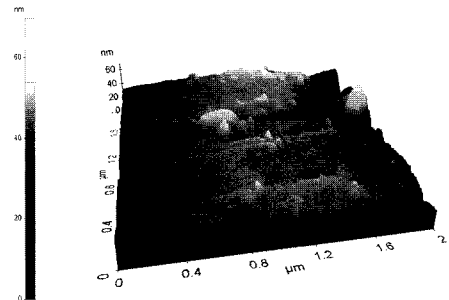


(c) 2.5 Å/s

사진 1. Crucible boat의 홀 크기에 따른 TPD의 거칠기.

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

일 때가 TPD의 평균 거칠기가 0.701 nm임을 확인할 수 있었고 전반적으로 증착속도에 따라 평균 거칠기가 변화함을 알 수 있었다. 그림 3은 증착속도에 따른 TPD의 전압과 전류밀도를 나타낸 그림이다. 인가전압의 증가에 따라 전류밀도는 각 소자들마다 차이는 있지만 약 4 V까지 급격히 증가하다가 약 4~9 V부근에서 부성영역을 나타남을 확인하였다.



(d) 3.0 Å/s

사진 2. 증착속도에 따른 TPD의 거칠기.

Photo 2. Roughness image of TPD with the deposition rate.

이 때 발광이 이루어짐을 알 수 있었고, 그 이후에는 전류밀도가 증가하다가 일정함을 확인하였다. 특히, TPD의 증착속도가 2.5 Å/s일 때가 전류 밀도값이 가장 적게 나타남을 확인 할 수 있었고, 이것은 증착속도에 따라 TPD 물질이 있는 발광층에서 정공과 전자들이 표면 거칠기에 따라 전하의 이동을 감소하는 것이 그 원인이라고 생각된다. 이 때 전류밀도와 전압특성 $J-V$ 는 Fowler-Nordheim 터널링 이론에 적용하여 이해할 수 있다[12,13].

전극으로부터의 터널링 이론은 전계 E 와 전위 장벽높이 ϕ 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 유효 질량, ϕ 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 4는 TPD의 증착속도에 따른 전류전압과 휘도특성이 나타낸 그림이다. TPD의 증착속도에 따라 휘도는 증착속도가 2.5 Å/s일 때가 최고 휘도 1620 cd/m²를 나타내었다. 그러나 TPD의 증착속도가 3.0 Å/s 이상

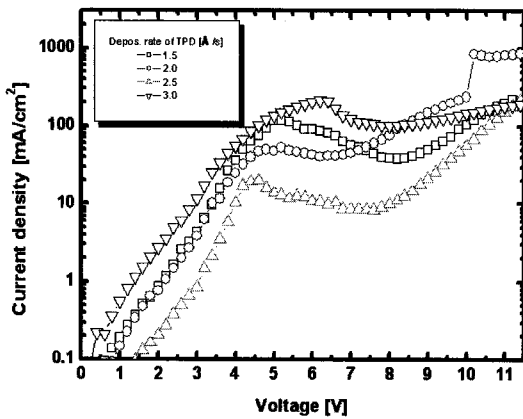


그림 3. 증착속도에 따른 TPD의 전압-전류밀도.
Fig. 3. Voltage-current density with the deposition rate of TPD.

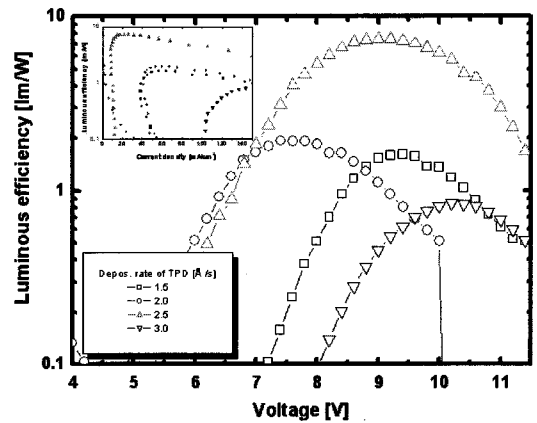


그림 5. 증착속도에 따른 TPD의 전압-휘도효율.
Fig. 5. Voltage-luminous efficiency with the deposition rate of TPD.

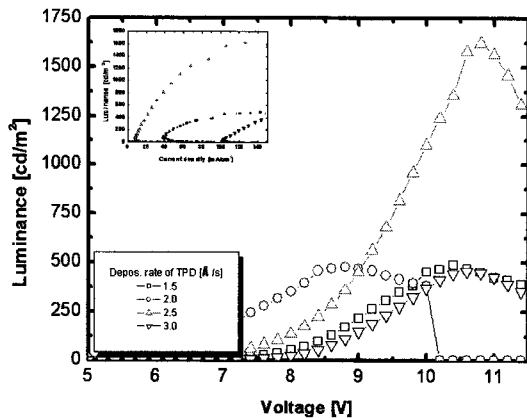


그림 4. 증착속도에 따른 TPD의 전압-휘도.
Fig. 4. Voltage-luminance with the deposition rate of TPD.

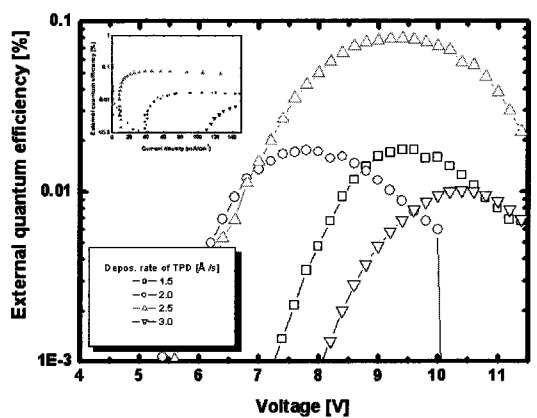


그림 6. 증착속도에 따른 TPD의 전압-외부양자효율.
Fig. 6. Voltage-external quantum efficiency with the deposition rate of TPD.

으로 증가하면 휘도는 점차로 감소하는데 이것은 표면 거칠기에 따라 물질이 변화되어서 발광층에서 정공과 전자들이 재결합하는 비율이 점차로 적어지기 때문으로 생각된다. TPD의 증착속도가 2.0 Å/s 와 3.0 Å/s 비교했을 때 최대 휘도에 대해서 각각 3.4배, 3.5배가 향상되었다. 유기발광 소자에서의 효과적인 주입 장벽은 양극의 페르미 준위와 정공 수송층의 HOMO (Highest occupied molecular orbital) 준위의 차이로 이는 식 (2)로 간단하게 설명될 수 있다.

$$t_c \approx \frac{\Delta E}{qF_0} \quad (2)$$

여기서 ΔE 는 정공 수송층과 발광층의 HOMO 준위의 차이를 나타내고, F_0 는 전계의 세기, q 는 기본 전하, t_c 는 주입 장벽을 나타낸다. 위의 식에서 알 수 있듯이 효율적인 주입 장벽은 전계의 세기에 반비례하고 HOMO 준위 차이에 비례하기 때문에 사료된다[14]. 그림 5는 TPD의 증착속도에 따른 전압과 발광효율특성이 나타낸 그림이고, 발광 효율은 식 (3)으로부터 구할 수 있다.

$$\eta = \pi L / JV \quad [\text{lm/W}] \quad (3)$$

여기서 휘도 L 은 발광면에서 수직으로 나오는 빛 cd/m^2 , J 는 전류밀도 mA/cm^2 , V 는 인가전압 V 를 의미한다. 따라서 발광효율은 휘도에 비례하고 전압 및 전류밀도에 반비례하기 때문에 인가전압이 증가함에 따라 발광이 증가하기 시작하여 7~11 V 부근까지 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. TPD의 증착속도가 2.5 Å/s일 때가 가장 큰 발광 효율 7.4 lm/W 나타내고 발광 개시 전압도 가장 낮아짐을 확인하였다. 그러나 TPD의 증착속도가 3.0 Å/s 이상으로 커지면 발광 효율들은 점차적으로 감소되고 발광 개시전압은 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 전류밀도의 증가에 따라 발광효율이 감소하는 것이다. TPD의

증착속도가 2.0 Å/s 과 3.0 Å/s 비교했을 때 최대 발광 효율은 각각 3.4배, 8.2배가 향상되었다. 그림 6은 TPD의 증착속도에 따른 전압과 외부 양자효율특성을 나타낸 그림이다. 인가전압의 증가에 따라 양자 효율은 각 소자들마다 차이는 있었지만 4~6 V까지 급격히 증가함을 알 수 있었고, 7~11 V사이에서 최대 발광효율을 나타내었다. 특히 TPD의 증착속도가 2.5 Å/s일 때가 0.08 %로 최고 양자 효율을 나타내었다. 이것은 증착속도가 증가하면 양극과 음극에서 주입된 정공과 전자들이 TPD의 증착속도가 2.5 Å/s일 때가 표 2에서 보는 바와 같이 평균 거칠기가 가장 낮아져 발광층으로 비교적 잘 전달되어 정공과 전자들의 재결합 비율이 상승되어 다른 소자들보다 높은 효율을 갖는 것으로 생각되어진다. TPD의 증착속도가 3.0 Å/s 이상으로 증가하면 홀 크기가 증가하면 양자 효율 값들이 점차적으로 감소하는 것을 확인하였고 또한 발광개시전압도 증가함을 확인하였다. TPD의 증착속도 2.0 Å/s과 3.0 Å/s 비교했을 때 최대 양자 효율에 대해서 각각 4배, 2배가 향상되었는데, 이것은 TPD의 증착속도에 따라 거칠도의 영향으로 표면이 불규칙하여 낮은 전압에서도 정공과 전자의 재결합이 먼저 이루어져 이후에 전압이 높아질수록 효율이 급격히 감소하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Crucible boat의 홀 크기와 정공 수송층(TPD) 증착속도에 따른 OLEDs의 전기적 특성과 효율 향상에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Crucible boat 캡의 홀 크기가 1.0 mmφ일 때 TPD의 평균 거칠기가 다른 소자의 것보다 훨씬 낮은 값을 확인하였다.
2. TPD의 증착속도와 전압에 따른 전류밀도는 TPD의 증착속도가 2.5 Å/s 일 때가 가장 우수한 특성을 얻었고, 그리고 TPD의 증착속도가 2.0 Å/s 과 3.0 Å/s를 비교했을 때, 휘도값은 3.4 배와 3.5 배로 각각 향상됨을 확인하였다.
3. TPD의 증착속도에 따른 전압의 발광효율 및 외부양자효율은 TPD의 증착속도가 2.5 Å/s 일 때가 가장 우수하였으며, TPD의 증착속도가 2.0 Å/s 과 3.0 Å/s을 비교했을 때 각각의 발광효율과 외부양자효율은 3.4 배, 8.2 배 그리고 4 배와 2 배가 향상됨을 확인 하였다.

따라서 적절한 Crucible의 홀 크기 선택과 증착 속도만이 OLEDs의 에너지 장벽을 낮추며, 더 나아가 전반적인 효율 개선에 기여하는 것으로 확인하였다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원 인력양성사업의 연구 결과입니다.

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] H. Mu, H. Shen, and D. Klotzkin, "Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq₃/Al organic luminescent diodes", *Solid-State Electronics*, Vol. 48, p. 2085, 2004.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] T. W. Choi and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [6] 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, No. C-7, p. 322, 2002.
- [7] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, p. 913, 1987.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 김원중, 홍진웅, "Crucible boat의 홀 크기에 따른 유기발광소자의 효율개선", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 6호, p. 569, 2008.
- [12] I. D. Parker, "Device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, p. 1656, 1994.
- [13] 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.
- [14] C. Qiu, H. Chen, and M. Wong, "Dependence of the current and power efficiencies of organic light-emitting diode on the thickness of the constituent organic layers", *IEEE T Electron Dev.*, Vol. 48, No. 9, p. 2131, 2001.