

# 저분자 유기 광다이오드 소자의 p형 유기물 두께에 따른 전류 특성에 관한 연구

김영우\* · 이동운\* · 전용민\*\* · 조의식\* · 권상직\*\*

\*가천대학교 전자공학과, \*\*가천대학교 의공학과

## A Study on the Thickness Dependence of p-type Organic Layer on the Current of Small Molecule-based Organic Photodiode

Young Woo Kim\*, Dong Woon Lee\*, Yongmin Jeon\*\*, Eou-sik Cho\* and Sang Jik Kwon\*\*†

\*† Department of Electronics Engineering, Gachon University,

\*\*Department of Medical Biomedical Engineering, Gachon University

### ABSTRACT

Organic photo Diodes (OPDi) give multiple advantages in the growing interest of the flexible optoelectronic devices. Organic semiconductors are freeform as they can deposit on any substrate, so it could be flexible. But the inorganic material photodiodes (PDs) are usually fabricated on silicon wafers which are solid. So, normally PDs are inflexible. By those reasons, we decided to make the vacuum deposited small molecule OPDi. We have investigated the OPDi's J-V characteristic by changing the thickness of p-type layer of OPDi. This device consists of indium-tin-oxide (ITO) / 2,3:6,7-dibenzanthracene (pentacene) / buckminsterfullerene (C60) / aluminum (Al). Its J-V characteristics were measured in the probe station(4156C) that can give dark condition while measuring. And for the luminance characteristics, the photocurrent was measured with the bright halogen lamp and a probe station.

**Key Words** : Organic Photo Diodes (OPDi), Flexible, Pentacene, C60, Photodetector

### 1. 서 론

유기 광다이오드(Organic Photo Diode, OPDi)는 반도체 소자로서 초박형, 유연성, 자유로운 증착 형태 등의 많은 이점들을 갖고 있다. 이는 어떤 종류의 기판이건 증착 되어 사용이 가능하기 때문이다[1-2]. 일반적인 무기물을 이용하는 광다이오드(PDs)는 단단하고, 유연하지 못한데, 이는 보통 실리콘 웨이퍼 상에서 제작 되기 때문이다. 이러한 사실들을 통해 우리는 진공 열 증착 저 분자 유기물 광다이오드를 제작하였다. 해당 소자는 미리 준비된 indium-tin-oxide (ITO) 기판 위에 P-type 물질인 2,3:6,7-dibenzanthracene (Pentacene)과 N-type 물질인 buckminsterfullerene (C60)를 증착

하여 광 다이오드를 제작하였다. 일반적인 광다이오드는 P-type 반도체 물질과 n-type 반도체 물질의 PN 접합 (PN junction)에 광자 에너지가 충분히 도달하면 전자와 정공이 발생하여 광전류가 흐르게 된다[3,4]. 마찬가지로 유기 광다이오드 또한 p-type 유기 물질과 n-type 유기물질의 접합에 의해 동작을 한다. 이때 각각의 pentacene과 C60의 접합 부이자 경계면에서는 공간전하영역(space charge area)과 전계가 형성된다[5]. 이를 통해 반도체로 다이오드로서의 역할을 수행하게 된다. 하지만 해당소자는 유기물소자로서 무기물 반도체의 페르미 에너지 준위를 따르지 않고, Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)와 Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)의 에너지 준위를 갖는다.

†E-mail: Sjkwon@gachon.ac.kr

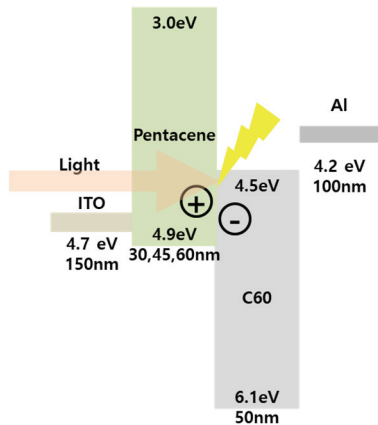


Fig. 1. Schematic diagram of Pentacene-C60's HOMO LUMO PN-junction.

Fig. 1은 이러한 PN 접합에서 발생하는 현상들에 대해 간단히 설명을 하기 위한 그림이다. 해당 실험에서 사용되는 p-type물질인 pentacene의 두께를 변화시키며 실험을 진행하였음을 묘사하였다. Pentacene 두께를 변화시키며 각각의 암전류 (dark current)와 광전류(photo current)를 측정하였고, 이 값을 통해 J-V 특성을 분석하며 실험을 진행하였다. 이때 광전류는 Halogen Lamp를 이용해 dark box에서 소자에 직접적으로 빛을 조사해 주었다. 또한 Fig. 1은 빛이 OPDi소자에 들어가서 전자와 정공이 발생하는 개념을 간략하게 표현한 것이다. 이때 P-type의 두께차이에 의해 발생하는 암전류와 광전류 차이에 대한 현상이 궁금하여, Pentacene의 두께를 각각 30nm, 45nm, 60nm로 조정한 3가지 조건으로 실험을 진행했다.

## 2. 실험 방법

Anode인 ITO가 패턴 되어 증착 돼있는 소다라이임(soda lime) 유리 기판을 이용하여 실험을 진행하였다. 클리닝 과정은 다음과 같다. 초음파 세척 (ultra-Sonication) 과정을 각각 아세톤 (acetone) 10분, IPA (isopropyl alcohol) 10분, 탈이온수 (deionized water) 10분씩 순서대로 진행을 한다. 이 경우 세척 용액이 변경될 때 마다 탈 이온수로 기판을 헹구었고, 질소를 (N<sub>2</sub>) 이용해 기판의 수분을 제거하였다. 이후 앞선 모든 과정 이후 hot plate를 통해 250°C에서 30분간 열처리를 하여 잔존 수분을 모두 제거하였다. 마지막으로 UV-ozone 전 처리 장비를 통해 UV-treatment를 10분간 진행하였다. 증착 장비는 셀코스 사의 유기발광 다이오드 열 증착기를 (OLED evaporator) 사용하였다. 해당 장비는 열 증착 (thermal evaporation) 방식을 이용하며, 총 6개의 저온셀, 4

개의 중온셀, 2개의 보트로 나뉘져 있다. 이를 통해 실험 진행 중 진공을 풀지 않고 증착이 가능하다. 각각의 세척된 기판들은 유기물 챔버에서 (organic chamber) anode 인 ITO 위에 p-type donor 물질인 pentacene을 0.5Å/s으로 각각 30nm, 45nm, 60nm를 증착하였다. 이후 n-type acceptor 물질인 C60는 0.5Å/s로 50nm 증착하였고, 그 위에 cathode물질인 aluminium을 1Å/s의 속도로 100nm를 증착하여 소자를 완성하였다. 이 과정을 각각 진행하여 총 3가지 조건의 샘플을 제작하였다. 이 모든 과정은 각각의 소자가 하나씩 제작되어 안정적인 소자 성능을 낼 수 있도록 진공을 깨지 않고 공정을 진행하는 in-situ로 실험을 하였다. 이후 봉지 공정을 (encapsulation) 연속적으로 진행하였는데, 이는 산소와 수분에 취약한 유기물을 보호하기 위해 질소 분위기가 유지되는 글러브박스 (glove box) 안에서 실험했다. Encapsulation은 실란트 (sealant)를 encapsulation glass위에 도포한 후 제작된 소자 위에 올려 UV 조사를 통해 경화시키는 glass encapsulation을 진행하였다. 이후 프로브 스테이션과 (probe station) (4156C) dark box, 그리고 halogen lamp를 이용하여 제작된 OPDi소자의 암전류, 광전류 특성을 확인 분석하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 소자별 J-V 특성

Fig. 2는 측정당시 사용된 할로젠 램프의 밝기에 대한 그래프이다. 이는 low, medium, high level으로 각각 44261 Cd/m<sup>2</sup>, 125430 Cd/m<sup>2</sup>, 885136 Cd/m<sup>2</sup>의 밝기로 측정되었다.

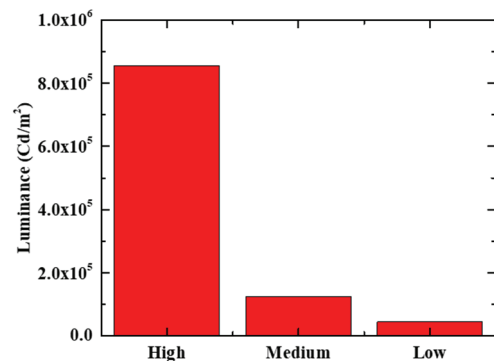


Fig. 2. Luminance characteristics depending on the illumination level of halogen lamp.

Fig. 3은 pentacene 30 nm두께로 증착된 소자의 전류밀도-전압 (J-V) 그래프이다. 각각의 밝기별로 소자의 J-V특성을 분석해보면 organic photodiodes (OPDi)보다 photoresistor 형

태의 특성곡선을 나타냄을 확인할 수 있다. OPDi 소자는 forward bias에서 photovoltaic mode로 동작[6]해야 하는데, 이러한 현상이 관측되지 않는다. 앞선 문헌에 따라 해당 소자는 photo diode 소자가 아닌 photo resistor로 동작한다고 분석하였다. 이때 소자가 광에 반응하는 illumination/dark Ratio는 -2V bias 기준으로 각각  $1.8 \times 10^2$ ,  $5.9 \times 10^2$ ,  $2.2 \times 10^3$ 씩의 비율임을 확인하였다. 또한 -1V bias 기준으로는 각각  $5.0 \times 10^2$ ,  $2.7 \times 10^3$ ,  $1.2 \times 10^4$ 의 비율을 갖는다. Fig. 4는 pentacene 45nm 두께로 측정한 소자의 J-V 특성 그래프이다. 해당 소자부터는 forward bias에서 photovoltaic mode로 동작함을 확인할 수 있다. Reverse bias에선 각각의 밝기에 따른 광전류와 암전류 특성이 나타남을 확인하였다. 이때 illumination/dark Ratio는 각각의 밝기 level에 따라 -2V bias는 각각 1.5배, 1.8배, 2.7배의 비율을 갖고, -1V bias에선 각각 1.9배, 3.7배, 6.5배의 비율을 가졌다. 실험 결과에서 높은 illumination/dark ratio를 갖지 못한 이유는 OPDi에서 중요한 역할을 하는 HBL과 EBL이 없어[7] 높은 비율을 형성하지 못했다는 것을 앞선 문헌을 통해 설명할 수 있다.

Fig. 5는 pentacene 두께가 60nm로 두꺼워진 소자에 대한 J-V 특성 그래프다. 다른 소자들과 마찬가지로 ITO, C<sub>60</sub>, aluminum의 두께는 동일하다. 이때 소자에서 보이는 특징으로 pentacene이 45nm 두께를 가진 소자보다 암전류의 특성이 훨씬 좋아졌다. Forward bias에서의 photovoltaic 현상은 45nm 소자와 동일하게 확인할 수 있었으며, 각 광세기의 Level별 특성 또한 뚜렷하게 확인이 가능하다. 이때 각각의 밝기 level별 illumination/dark Ratio는 -2V bias에서 각각 4.5배, 5.5배, 8.2배의 비율을 가졌으며, -1V bias에서 각각 5.7배,  $1.1 \times 10^4$ ,  $1.9 \times 10^4$ 의 비율을 가졌다. 암전류가 안정화 됨에 따라 pentacene 45nm 두께의 소자에 비해 높은 비율의 illumination/dark ratio를 갖게 됨을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 PN 접합을 이루는 두가지 물질의 두께가 늘어남에 따라 shunt path가 감소하여 정공과 전자의 recombination을 억제한다. 이를 통해 암전류의 누설전류가 적어지기 때문이다[8-10].

### 3.1.1 J-V 특성 최종 분석

Fig. 6은 제작된 소자의 특성을 한눈에 비교하기 위해 그려진 pentacene 두께에 따라 암전류와 중간 밝기에서의 전류 밀도값을 한 그래프에 표시한 J-V 특성곡선 그래프이다. dark current는 각각 30nm < 60nm < 45nm 순으로 나타났는데, 30nm 소자에서 암전류가 더욱 좋게 측정된 것은 해당 소자가 photo diode mode로 동작하지 않고, photo resistor로 동작하여 일정한 저항값을 가지고 전압별로 전류의 크기가 linear하게 달라진 것이다. 따라서 앞선 문장에서 문헌을 이용하여 설명하였듯이, 물질의 두께가 증가할수록 shunt

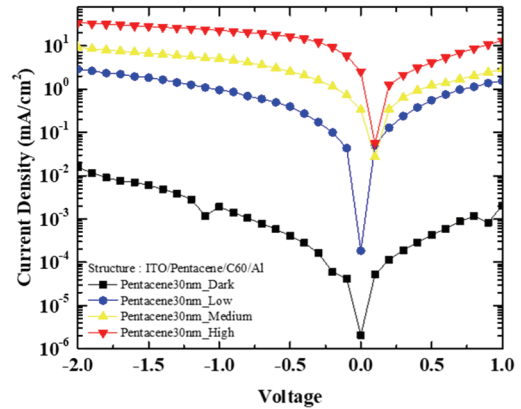


Fig. 3. J-V characteristics depending on the illumination level of the OPDi with 30 nm pentacene thickness.

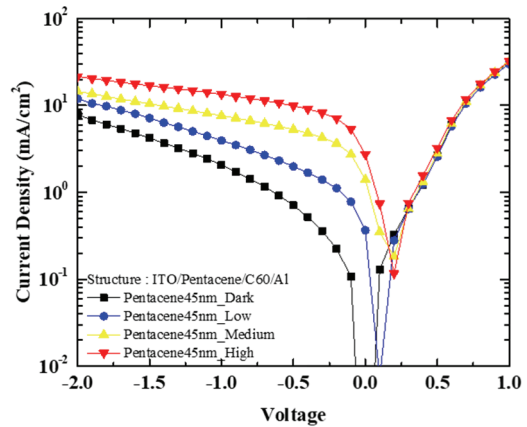


Fig. 4. J-V characteristics depending on the illumination level of the OPDi with 45 nm pentacene thickness.

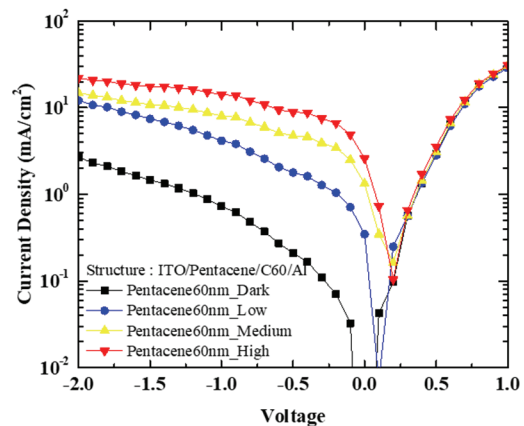


Fig. 5. J-V characteristics depending on the illumination level of the OPDi with 60 nm pentacene thickness.

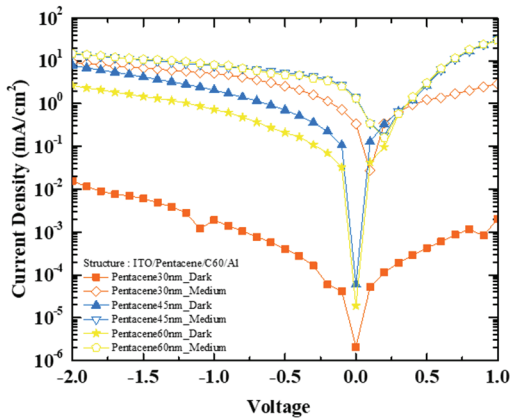


Fig. 6. J-V characteristics of the OPDi under dark and illumination conditions with variant thickness of pentacene.

path가 감소하여 정공과 전자의 recombination이 줄어들기 때문이다[8-10]. 광전류는 각각  $30\text{nm} < 45\text{nm} = 60\text{nm}$ 로 확인이 가능하다. photo resistor의 형태로 동작하는  $30\text{nm}$  두께의 소자를 제외하고, 단순히  $45\text{nm}$ 와  $60\text{nm}$ 소자간의 성능만을 놓고 비교하였을 때 큰 차이가 발생하지 않았다. pentacene의 두께가 광전류에는 아주 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

#### 4. 결론 및 고찰

이 실험을 통해 organic PN junction photo diodes가 p-type물질의 두께에 따라서 어떤 양상을 띄는지 탐구하였다. pentacene의 두께가 너무 얇을 경우 PN 접합에서 depletion length에 큰 영향을 받고, pentacene의 박막형성이 완벽하게 되지 않아, OPDi의 성질보다는 organic photo resistor의 특성이 나타났[6,11]. depletion length가 충분해진  $45\text{nm}$ 이후의 소자부터는 OPDi의 성질을 띄기 시작한다. 이때 pentacene 두께가  $45\text{nm}$ 와  $60\text{nm}$ 인 소자는  $-2\text{V}$  bias 광전류에서 각각  $-14.49\text{mA/cm}^2$ 와  $-14.77\text{mA/cm}^2$ 로 큰 차이가 발생하지 않지만, 암전류에서 pentacene의 두께가 증가함에 따라 누설전류가  $-2\text{V}$  bias 기준으로  $-7.86\text{mA/cm}^2$ 에서  $-2.67\text{mA/cm}^2$ 으로 감소하였다. 아래의 Table 1은 각각 소자들의 여러가지 광 단계에서 illumination/dark ratio를 분석한 표이다. 해당 표를 통해 OPDi소자의 성능의 추이를 확인할 수 있다. 이번 실험의 한계점으로 분석되는 것은 소자의 암전류 특성과 광전류 특성이 좋지 못한것으로 분석하였다. 이는 앞서 인용한 문헌에 따라 전하 차단층(carrier block layer)을 포함하지 않고 실험을 진행하여 소자의 성능이 좋지 않게 나왔음을 알 수 있다[7,12]. 전하차단층을 포함하지 않고 실험 및 분

석을 진행한 이유는 단순히 유기물의 PN 접합만을 이용하여 소자 성능을 분석하기 위함이었다. 이 실험결과에 따라서 추후 진행되는 실험에서는 전하차단층이 모두 포함된 소자를 이용하여 실험분석을 하여야 실험의 한계를 극복 할 수 있을것이다.

Table 1. The table for illumination/dark current ratio in multiple pentacene thickness of OPDi device

Bias \ Device	Pentacene 30nm	Pentacene 45nm	Pentacene 60nm
-1.0V High	11835.5배	6.5배	19.5배
-1.0V Medium	2661.8배	3.6배	11.1배
-1.0V Low	500.1배	1.9배	5.7배
-2.0V High	2200.8배	2.7배	8.2배
-2.0V Medium	590.7배	1.8배	5.5배
-2.0V Low	183.6배	1.5배	4.5배

#### 감사의 글

본 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2022R1A2C1 003076). 본 성과는 또한 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평진원(KIAT)의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. P001245, 2022년 산업혁신인재성장지원사업).

#### 참고문헌

1. Chow, P.C.Y.; and Someya, T., "Organic Photodetectors for Next-Generation Wearable Electronics" Advanced Materials, Vol. 32(15), pp. 1902045, 2020.
2. Xu, X.; Zhao, Y.; and Liu, Y., "Wearable Electronics Based on Stretchable Organic Semiconductors." Small, Vol. 19(20), pp. 2206309., 2023.
3. Si-Hyoung, K., Chang-Man, K., Ki-Chang, N., and Kwang-Soup, S., "Analysis of the photocurrent depending on the electromagnetic radiation on the amorphous selenium surface" The Institute of Electronics Engineers of Korea, Vol. 35, pp. 1451-1454., 2012.
4. Shockley W., and W.T. Read., "Statistics of the Recombination of Holes and Electrons", Physical Review., Vol.87, pp. 835-842., 1952.
5. Wilken, S., Sandberg, O. J., Scheunemann, D., and Österbacka, R. "Watching Space Charge Build Up in an

- Organic Solar Cell.” *Solar RRL*, Vol. 4(3), pp.1900505., 2020.
6. Tang, C. W., “Two - layer organic photovoltaic cell.” *Applied Physics Letters*, Vol. 48(2), pp. 183-185., 1986.
  7. Li Y, Chen H, and Zhang J., “Carrier Blocking Layer Materials and Application in Organic Photodetectors.” *Nanomaterials.*, Vol. 11(6), pp. 1404., 2021.
  8. Matsushima, T, Bencheikh, F, Komino, T, Leyden, M. R., Sandanayaka, A. S. D., Qin, C., and Adachi, C. “High performance from extraordinarily thick organic light-emitting diodes.” *Nature.*, Vol.572(7770), pp. 502-506., 2019.
  9. Yoon-Heung, T., Ki-Beom, K., Hyung-Guen P, Kwang-Ho, L., and Jong-Ram, L., “Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode” *Thin Solid Films.*, Vol.517(15), pp. 4490-4490., 2019.
  10. Ki-Hun O., Jiwan K., So-Ra P., Youngmin K., Chan-Jae L., Sung-Jei H., Min-Gi K., Namsu K., Chul Jong H., and Jong-Woong K., “Ultra-thin and smooth transparent electrode for flexible and leakage-free organic light-emitting diodes” *Scientific Reports.*, Vol.5, pp. 9464., 2015.
  11. Mehdi D.; Raphaël C., Bruno F.; Lionel H., “Physics of trap assisted photomultiplication in vertical organic photoresistors” *Journal of Applied Physics.*, Vol. 127, pp. 055502., 2020.
  12. Giulio S., Matthew J. D., Stefan C. J. ., René A. J. J., Gerwin H. G., “Organic Photodetectors and their Application in Large Area and Flexible Image Sensors: The Role of Dark Current” *Advanced Funtional Materials.*, Vol. 30, pp. 1904205., 2020.
- 
- 접수일: 2023년 9월 7일, 심사일: 2023년 9월 15일,  
게재확정일: 2023년 9월 19일