

BCP의 증착 조건에 따른 광학적 특성 및 전도 기구에 미치는 영향

Influence of the Optical Characteristics and Conductive Mechanism depending on the Deposition Condition of BCP

김원종¹, 홍진웅^{1,a}

(Weon-Jong Kim¹ and Jin-Woong Hong^{1,a})

Abstract

In a triple-layered structure of ITO/N,N'-diph enyl-N,N'bis(3-methylphenyl)-1,1' - biphenyl-4,4'-diamine (TPD)/tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃)/(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP))/Al device, we have studied the electrical and optical characteristics of organic light-emitting diodes (OLEDs) depending on the deposition condition of BCP layer. Several different sizes of holes on boat and several different deposition rates were employed in evaporating the organic materials. And then, electrical properties of the organic light-emitting diodes were measured and the performance of the devices was analyzed. It was found that the hole-size of crucible boat and the evaporation rate affect on the surface roughness of BCP layer as well as the performance of the device. When the hole-size of crucible boat and the deposition rate of BCP are 1.2 mm and 1.0 Å/s, respectively, average surface roughness of BCP layer is lower and the efficiency of the device is higher than the ones made with other conditions. From the analysis of current density-luminance-voltage characteristics of a triple layered device, we divided the conductive mechanism by four region according to applied voltage. So we have obtained a coefficient of β_{ST} in schottky region is 3.85×10^{-24} , a coefficient of β_{PF} in Poole-Frenkel region is 7.35×10^{-24} , and a potential barrier of ϕ_{FN} in Fowler-Nordheim region is 0.39 eV.

Key Words : Schottky region, Poole-frenke region, Fowler-nordheim region, Conductive mechanism, BCP materials, Negative resistance, Surface roughness

1. 서 론

21세기에 들어오면서 정보통신의 발달로 정보화가 가속화 되면서, 디스플레이의 비중이 점차로 고화질 디스플레이로 옮겨가고 있는 추세이다[1,2]. 이에 부응하는 새로운 디스플레이 하나가 Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)이다. OLEDs는

전극으로부터 주입된 전자와 정공이 발광층에서 재결합하여 생성된 빛이 외부로 방출되는 소자이다. OLEDs는 LCD와 비교하여 자체 발광 소자이기 때문에 넓은 시야각, 높은 효율, 그리고 응답 속도가 빠르며, 또한 백라이트가 필요 없기 때문에 얇은 디스플레이와 전력 소비에 있어서 매우 우수한 장점을 가지고 있다[3]. 그러나 유기 발광 소자에서도 해결해야 할 몇 가지 문제점 있다. 소자의 전하 주입과 수송 및 발광에 대한 메커니즘, 음 전극 물질, ITO의 거칠기(roughness)에 대한 연구, 전극과 유기 박막사이의 계면 접촉과 버퍼층에 관한 연구, 높은 효율을 갖는 유기 발광재료 등, 이러한 문제점들을 해결하기 위한 연구가 활발

1. 광운대학교 전기응용연구소

(서울시 노원구 월계동 447-1)

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

접수일자 : 2009. 9. 28

1차 심사 : 2009. 10. 16

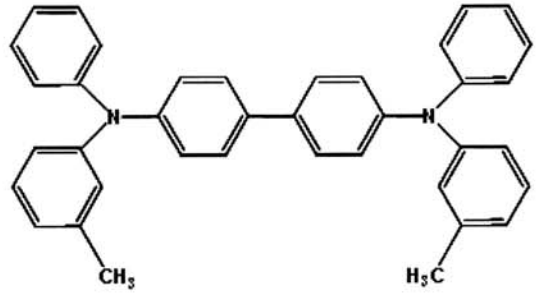
심사완료 : 2009. 10. 22

하게 이루어지고 있다[4,5]. 최근에는 고 휘도 및 높은 콘트라스트, 풀 컬러화 기술을 개선하는 한편 그동안 약점으로 지적되어 온 소자의 수명 연장 문제를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다.

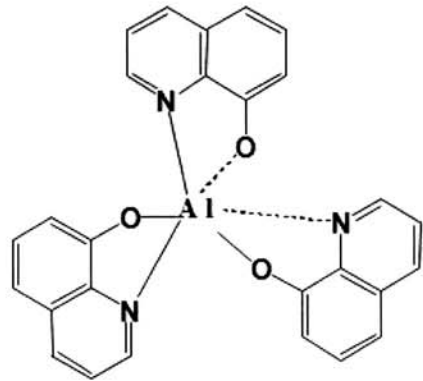
본 논문에서는 유기 발광 다이오드의 효율을 개선시키기 위하여 전자 수송 및 정공 블로킹 물질인 BCP의 표면 거칠기에 따른 유기 발광 다이오드의 광학적 특성을 바탕으로 전기전도 메커니즘에 대한 연구결과를 소개한다.

2. 실험

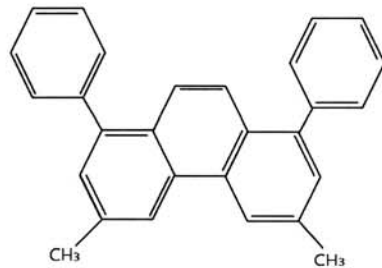
본 실험에서 사용한 유기 발광 소자는 정공 수송 물질로 사용한 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)발광 물질로 사용한 tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃),그리고 전자 수송 및 정공 블로킹 물질로 사용한(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl,10-phenanthroline (BCP)[6]를 그림 1(a), 1(b), 1(c)에 나타내었고, 소자의 구조는 그림 2에 나타내었다. 양(+) 전극으로는 S. Co의 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 HCl 과 HNO₃을 부피 3:1로 섞은 용액의 증기에 10~20 min 정도 노출시켜 식각하고, 식각된 ITO는 흐르는 물로 세척한 후, 아세톤이나 클로로포름으로 50℃에서 약 20 min 정도 초음파 세척한다. 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℃의 온도에서 1 h정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50℃에서 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 전압에서 0.23 A 전류를 조절하여 진공열 증착법을 이용하여 5×10⁻⁶ Torr 정도의 진공도에서 일반적으로 사용되는 내열 유리 보트 대신에 열전도 특성과 내화화성이 우수한 스테인레스강 재질로 이용하여 crucible boat를 제작하고 유기 재료인 TPD와 Alq₃ 를 최적의 hole 크기와 증착 속도를 사용하여 두께를 각각 40 nm와 60 nm로 증착하였다. 그리고 전자 수송 및 정공 블로킹 층으로 사용한 BCP는 증착 속도 1.0 Å/s 와 hole 크기 1.2 mm의 최적 증착 조건을 찾은 후에 5 nm



(a) TPD



(b) Alq₃



(c) BCP

그림 1. TPD(a), Alq₃(b), BCP(c)의 분자구조

Fig. 1. Molecular structure of TPD(a), Alq₃(b), and BCP(c).

두께로 시료를 제작하였다. 제작한 시료에 대하여 BCP의 표면 거칠기가 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 광학적 실험과 전기전도 메커니즘을 분석하였다.

Al 음전극도 5×10⁻⁶ Torr정도의 진공도에서 텅스텐 보트를 이용하여 초기 10 nm까지는 0.5~1.0 Å/s로 20 nm까지는 5 Å/s 이하로 증착하고, 그

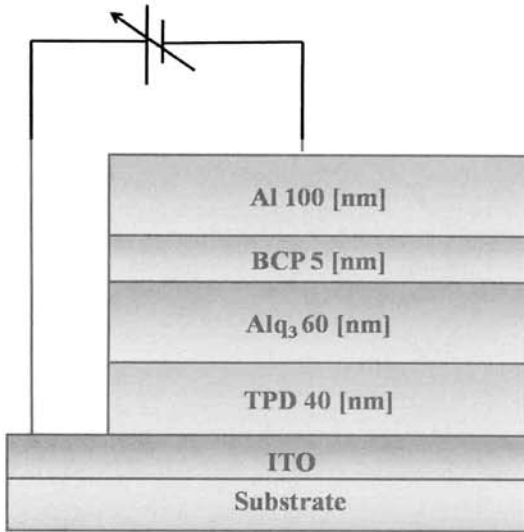
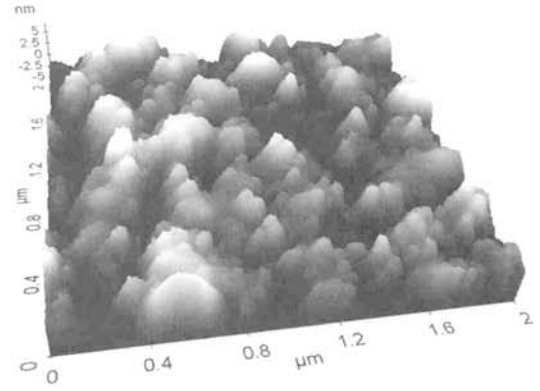


그림 2. OLEDs의 구조.
Fig. 2. Structure of OLEDs.

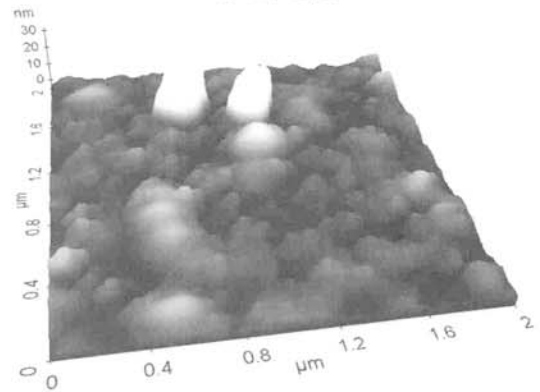
이후 15 Å/s 이하로 가급적으로 빠르게 두께 100 nm를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여 3×5 mm²의 크기로 제작하였다. 측정 장비는 소자의 전기적 특성을 확인하기 위하여 Keithley 2000 multimeter, 6517 electrometer, Si-photodiode를 사용하여 측정하였다. 모든 기기의 제어 프로그램은 Lab-view 소프트웨어를 이용하였고, 측정 결과 데이터의 분석은 Origin program을 이용하여 시뮬레이션 하였다.

3. 결과 및 고찰

전자 수송 및 정공 블로킹(blocking) 물질로 사용한 BCP에 crucible boat의 구멍 크기 1.2 mm 조건으로 증착 속도를 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 Å/s로 하여 제작한 BCP 박막의 평균 거칠기가 최고와 최저의 것을 사진 1(a)와 (b)에 나타내었다. 사진으로부터 표면 거칠기를 분석한 결과 증착 속도가 1.0 Å/s일 때 평균 거칠기가 1.550 nm임을 확인할 수 있었다. 이때 시료의 거칠기가 일정하므로 전계의 집중으로 인한 소자의 파괴를 줄일 수뿐만 아니라, 효과적인 전자 수송과 정공을 블로킹의 기여로 발광층에서 재결합하는 비율을 상대적으로 향상시킬 수 있으므로 다른 시료보다 외부 양자 효율이 우수함도 알 수 있다. z축 값을 표면 거칠기의 크기로 해서 증착 속도 1.0 Å/s를 기준



(a) 1.0 Å/s



(b) 2.0 Å/s

사진 1. 증착 속도에 따른 BCP 박막의 표면.
Photo 1. Surface morphology of BCP thin film made by several deposition rates.

으로 하면, 증착 속도 1.5 Å/s에서는 103%, 2.0 Å/s에서 145%로 표면 거칠기가 크게 상승되는 것을 확인하였다. 증착 속도에 따른 BCP 박막의 표면의 평균 거칠기를 정리하면 표 1과 같다. 그림 3은 BCP 소자의 증착 속도 변화에 따른 인가전압에

표 1. 증착 속도에 따른 BCP 박막의 거칠기.
Table 1. Roughness of BCP thin film made by several deposition rates.

Deposition rate [Å/s]	Average roughness [nm]
0.5	2.217
1.0	1.550
1.5	1.607
2.0	2.250

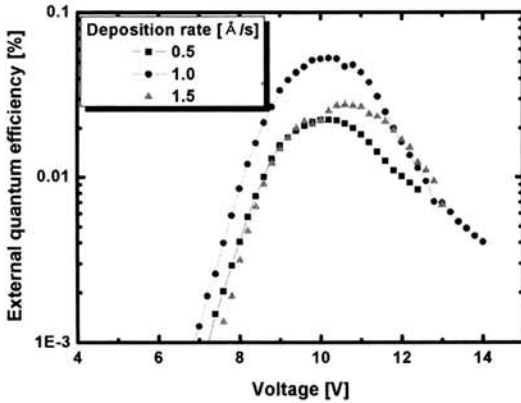
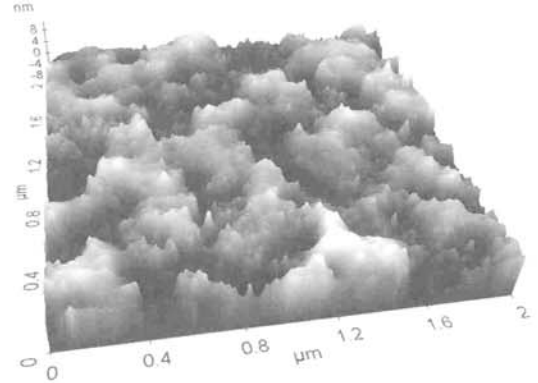


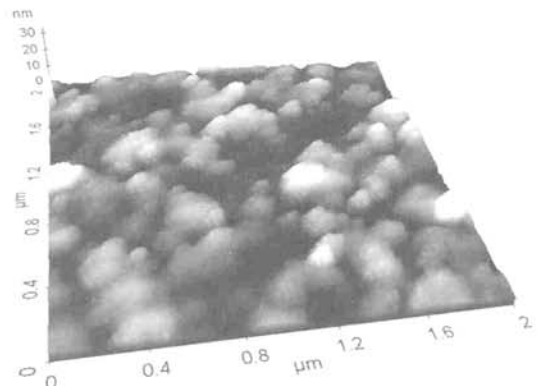
그림 3. 증착 속도에 따른 BCP 소자의 외부양자 효율-전압 특성.

Fig. 3. Characteristics of external quantum efficiency-voltage of BCP thin film with the deposition rate.

다른 외부 양자 효율 특성을 나타낸 것이며 모든 소자들이 7 V까지는 외부 양자 효율이 변화가 없다가 그 이후에서는 효율 값이 급격히 증가하였다. 소자의 전압이 약 10 V 부근에서 모든 소자들이 최고 외부 양자 효율을 나타내었고 특히 증착 속도가 1.0 Å/s일 때 최고 외부 양자 효율 0.05%를 얻었다. BCP 소자의 증착 속도 0.5 Å/s와 1.5 Å/s로 제작한 소자와 비교했을 때 외부 양자 효율은 각각 2.5 배와 1.7 배 각각 향상되었다. 이 같은 현상은 BCP의 최적 증착 조건으로 거칠기가 최소로 되어 인가전계가 일정하게 공급되기 때문에 이들의 기여로 효율이 상승되는 것으로 사료된다. 사진 2(a)와 (b)는 증착 속도 1.0 Å/s에서 crucible 구멍 크기를 각각 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 mm로 하여 실험한 결과, 제작한 박막의 표면 거칠기는 최고와 최저의 평균 거칠기만 나타내었다. 표면의 거칠기 분포는 구멍 크기에 따라 요철의 변화하는 것을 확인하였고 crucible 구멍 크기가 1.2 mm 일 때, 평균 거칠기는 1.342 nm를 나타내었다. BCP의 융점은 283℃이며, 이 온도에서 입자들이 증착되기 때문에 구멍 크기에 따라 증착이 다르게 되어 시료의 표면 거칠기가 다르게 된다. 구멍 크기 1.2 mm를 기준으로 보면 다른 시료에 비하여 평균 거칠기가 최소 115% 최대 153%로 개선됨을 확인하였고, 이 조건에서 제작한 시료의 평균 거칠기가 최소가 되므로 일부 두께가 얇은 부분의 전계의 집중에 의한 박막의 파괴를 줄일 수뿐만 아니라 균등 전계의 기여로 효과적인 전자 수송 과 정공이 음극 쪽으로



(a) 0.8 mm



(b) 1.2 mm

사진 2. Crucible 구멍크기에 따른 BCP 박막의 표면.

Photo 2. Surface morphology of BCP thin film made by several hole sizes of crucible.

이동하는 것을 억제하기 때문에 전반적으로 효율 향상에 기여된다. crucible 구멍 크기에 따라 제작한 BCP 박막의 평균 거칠기를 정리하면 표 2와 같다.

표 2. Crucible 구멍 크기에 따른 BCP 박막의 거칠기.

Table 2. Roughness of BCP thin film made by several hole sizes of crucible.

Hole-size of crucible boat [mm]	Average roughness [nm]
0.8	2.096
1.0	1.550
1.2	1.342
1.5	1.730

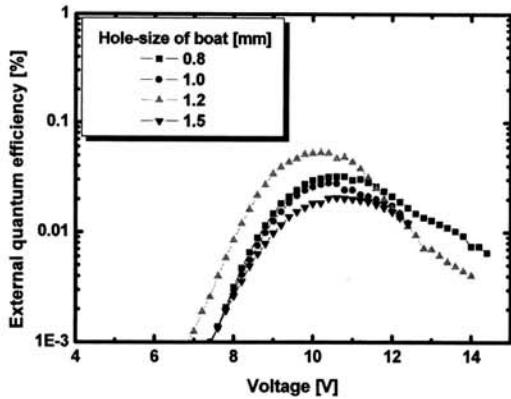


그림 4. Crucible 구멍 크기에 따른 BCP 소자의 외부양자효율-전압 특성.

Fig. 4. Characteristics of external quantum efficiency-voltage of BCP thin film with the hole-size of crucible.

그림 4는 crucible 구멍 크기에 따른 BCP 소자의 인가전압에 따른 외부 양자 효율 특성을 나타낸 것이다. 모든 소자들이 약 7 V 부근에서 발광 효율 값이 급격히 증가하다가 약 10 V 부근에서 최대 효율이 나타내었다. 특히 crucible 구멍 크기가 1.2 mm일 때 최대 외부 양자 효율 0.05% 나타내었고, crucible 구멍 크기 1.0 mm와 1.5 mm로 제작된 소자와 비교 했을 때 각각 2.5 배와 2.4배가 향상되었다. 이것은 BCP 소자가 발광층을 넘어 음극쪽으로 향하는 정공을 막을 수 있는 능력을 가지고 있고 시료의 표면의 거칠기에 의해 전자를 발광층으로 수송 역할을 충실히 수행하는 것으로 생각된다. 그림 5는 ITO/TPD/Alq₃/BCP/Al 3층 구조의 최적 조건에서 전자 수송 및 정공 블로킹 물질인 BCP의 전압에 따른 전도 전류와 휘도 특성을 나타낸 것으로 전도 전류 특성을 인가전압의 크기에 따라 4개의 전류 영역으로 나누어지며, 각각의 영역에서 전도 전류 밀도(J)를 휘도 특성(L)과 관련하여 메커니즘을 설명한다. 전도 전류 밀도 J 는 전압 초기 영역 전계 1.9×10^5 V/cm에서 제 I 영역을 식 (1)에서 사용한 쇼트키 주입 전도 이론에 적용하여 분석하였다.

$$J_{ST} = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_{ST} E^{1/2} - \phi_D}{kT}\right) \quad (1)$$

단, $\beta_{ST} = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 가 된다. 쇼트키 효과에 의한 전기 전도 특성을 $E^{1/2}$ 에 대한 $\ln J_{ST}$ 로 분석한

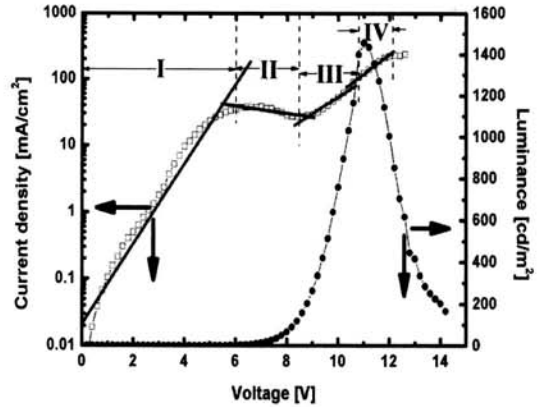


그림 5. 최적의 증착조건에 따른 BCP 박막의 $J-V-L$ 특성.

Fig. 5. $J-V-L$ characteristics of Alq₃ thin film with an optimal deposition condition.

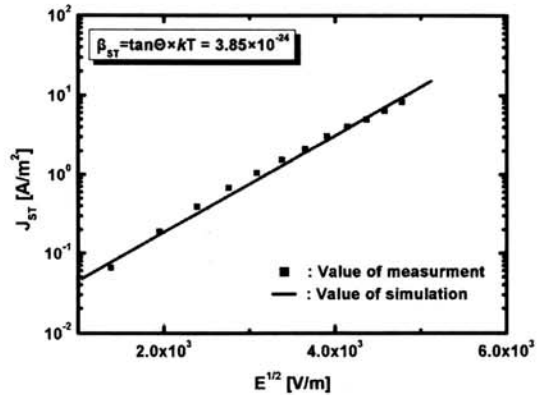


그림 6. 쇼트키 영역(region I)에서의 기울기.

Fig. 6. Slope on the schottky (region I).

직선의 기울기로부터 쇼트키 계수 $\beta_{ST} = 3.85 \times 10^{-24}$ 를 얻었으며 그리고 직선의 기울기는 인가전압의 3.95승에 비례하여 증가함을 확인하였고 이것을 그림 6에 나타내었다. 제 II 영역은 전계 6.7×10^5 V/cm에서 부정 특성 영역으로 부정 저항 기울기는 -2.08승에 비례하여 전류 밀도 J 가 감소하는 부정 특성이 나타남을 확인하였다. 이것은 쇼트키 효과로 주입된 전하의 기여로 캐리어의 거동을 방해하기 때문으로 전류가 감소되는 것으로 사료된다[6]. 그리고 이 영역부터 발광이 시작됨을 확인할 수 있었다. 제 III 영역은 전계 9.6×10^5 V/cm로 폴-프렌켈에 의한 전도 영역으로서 전기 전도 특성

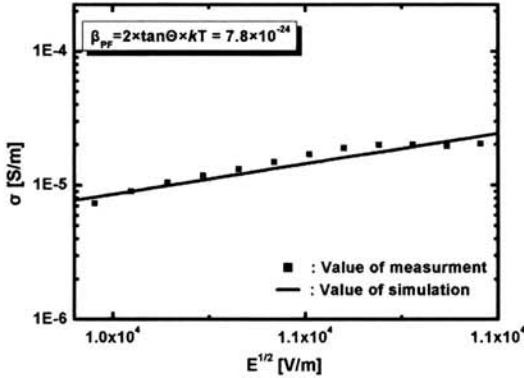


그림 7. 풀-프렌켈 영역(region III)에서의 기울기.
Fig. 7. Slope on the Poole-Frenkel (region III)

을 $E^{1/2}$ 에 대한 $\ln \sigma$ 를 나타낸 그림으로 직선의 기울기로부터 이 영역을 풀-프렌켈 효과에 의한 전도 전류 영역으로 식 (2)를 이용하여 $\beta_{PF} = 7.35 \times 10^{-24}$ 값을 얻었다.

$$\sigma = J_{PF}/E = \sigma_0 \exp(\beta_{PF} \sqrt{E}/2kT) \quad (2)$$

그리고 그림 7에서 기울기를 구한 β_{PF} 는 쇼트키 영역의 기울기에서 구한 β_{ST} 와의 관계에서 $\beta_{PF} = 1.91 \beta_{ST}$ 으로 거의 이론인 값 $\beta_{PF} = 2 \beta_{ST}$ 과 잘 일치되는 것을 확인하였으며, 따라서 전도메커니즘의 해석도 잘 일치됨을 확인할 수 있었다[8,9].

또한, 기울기는 인가전압의 4.38승에 비례함을 확인하였고 그림 7에 나타내었다.

제 IV 영역에서 전도 메커니즘을 조사하기 위하여 쇼트키 영역이상 영역을 파울러-노드하임에 의한 전도 영역으로 식 (3)을 이용하여 $1/E$ 에 대한 $\ln(J_{FN}/E^2)$ 로 나타낸 것이 그림 8과 같다. 이 영역은 인가전계 1.05×10^6 V/cm에서 매우 높은 인가전계로 전계의 세기가 크게 되면 실질적인 전위 장벽의 두께가 얇아지고 전극으로부터 시료 벌크 내로 터널링 효과의 기여로 캐리어의 주입이 용이해져서 파울러-노드하임의 전도 전류가 흐르는 것으로 사료된다[10,11].

$$J_{FN} = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (3)$$

여기서, A, B 는 전극과 유전체의 일함수 포함한 정수, E 는 인가전계($E = V/d$ 에서 V 는 인가전압 d 는 박막의 두께)이다.

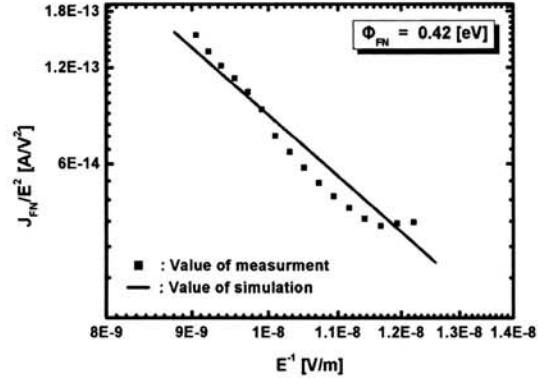


그림 8. 파울러-노드하임 영역(region IV)에서의 기울기.

Fig. 8. Slope on the Fowler-Nordheim (region IV).

파울러-노드 하임의 터널링 전류 J_{FN} 는 식 (3)을 이용하여 전위 장벽 $\phi_{FN} = 0.39$ eV 값을 얻었다. 또한 기울기는 인가전압의 0.97승에 비례함을 확인하였다.

4. 결론

전자 수송 및 정공 블로킹 층으로 사용한 BCP 증착 조건에 따른 유기 발광 다이오드의 광학적 특성 및 전도 기구에 대한 연구 결과는 다음과 같다. 최적의 BCP 증착 조건은 증착 속도와 crucible 구멍 크기는 각각 1.0 A/s와 1.2 mm 일 때 평균 거칠기가 가장 낮았음을 확인하였으며 또한 외부 양자 효율은 증착 속도에서는 0.5 A/s와 1.5 A/s로 제작된 소자와 비교했을 때 효율은 각각 2.5배와 1.7배가 향상되었고, crucible 구멍 크기는 1.0 mm와 1.5 mm와 비교했을 때 각각 2.5배와 2.4배가 향상되었다. 또한 최적의 조건으로 제작한 시료의 전도 특성을 4개의 영역으로 구분하여 분석한 결과 저전계 영역인 제 I 영역을 쇼트키 영역에서는 전계 1.9×10^5 V/cm에서 쇼트키 계수 $\beta_{ST} = 3.85 \times 10^{-24}$ 를 얻었으며, 제 II 영역인 부성 저항 영역은 전계 6.7×10^5 V/cm에서 부성 저항 기울기는 -2.08승에 비례함을 확인하였다. 제 III 영역인 풀-프렌켈 영역은 전계 9.6×10^5 V/cm에서 풀-프렌켈 계수 $\beta_{PF} = 7.35 \times 10^{-24}$, 그리고 고전계 영역인 제 IV 영역인 파울러-노드하임 영역에서 전계 1.05×10^6 V/cm에서 전위 장벽 $\phi_{FN} = 0.39$ eV 각각 얻었다. 그리고 실험에서 구한 기울기 β_{PF} 는 쇼트키 영역의 구한

β_{ST} 와의 관계에서 $\beta_{PF} = 1.91 \beta_{ST}$ 값으로 이론으로 제시된 값 $\beta_{PF} = 2 \beta_{ST}$ 과 잘 일치되는 것을 확인하였으며, 따라서 전도 메커니즘의 해석도 잘 일치됨을 확인할 수 있었다.

따라서 최적의 BCP 증착 조건만이 소자의 전도 물성 기구를 이용한 유기 발광 다이오드 소자 개발로 에너지 장벽을 낮출 수 있으며, 더 나아가 전반적인 효율 개선에 기여하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과입니다.

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, No. 3, 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, Issues 10-11, p. 2085, 2004.
- [3] Y. C. Oh, "Organic thin film transistor for liquid crystal display fabricated with poly 3-hexylthiophene active channel layer and NiOx electrodes", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 19, No. 12, p. 1140, 2006.
- [4] S.-F. Chen and C.-W. Wang, "Influence of the hole injection layer on the luminescent performance of organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 5, p. 765, 2004.
- [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, No. C-7, p. 322, 2002.
- [6] A. Toureille, "High-field conduction and oscillations in polymers", *J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 7, p. 2961, 1976.
- [7] A. Kawakami, K. Katsuki, R. C. Advincula, K. Tanaka, K. Ogino, and H. Usui, "Interface control by surface-initiated deposition polymerization and its application to organic light-emitting devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 47, No. 4, p. 3156, 2008.
- [8] M. Stolka, J. F. Yanus, and D. M. Pal, "Hole transport in solid solutions of a diamine in polycarbonate", *J. Phys. Chem.*, Vol. 88, No. 20, p. 4707, 1984.
- [9] S. Miyata and H. S. Nalwa, "Organic electroluminescent materials and devices", Gordon and Breach Publishers, p. 4, 1997.
- [10] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Blovic, D. M. Mccaty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, "Relationship between electro luminescence and current transport in organic hetero injection light-emitting devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, No. 10, p. 7991, 1996.
- [11] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, No. 3, p. 1658, 1994.