



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2023년 2월

석사학위 논문

이온성 액체를 이용하여 정제된
 Alq_3 가 OLED 소자 특성에 미치는 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 인 재

이온성 액체를 이용하여 정제된
Alq₃가 OLED 소자 특성에 미치는 영향

Effects of refined Alq₃ using ionic liquids on the characteristics
of OLED devices

2023년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 인 재

이온성 액체를 이용하여 정제된
 Alq_3 가 OLED 소자 특성에 미치는 영향

지도교수 신 동 찬

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2022년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 인 재

박인재의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이종국 (인)

위 원 조선대학교 교수 신동찬 (인)

위 원 조선대학교 교수 강현철 (인)

2022년 12월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	vii
LIST OF FIGURES	viii
ABSTRACT	xi
I 서 론	1
II 이론적 배경	3
A. 결정 성장 이론	3
B. 박막 성장 이론	8
C. 유기물 정제	12
D. OLED 소자 구동전압	16
E. OLED 소자 측정	23
III 실험과정	25
A. 소자제작	25
B. 측정	34

IV 결과 및 고찰	37
A. 실험 결과	37
V 결론	61
참고문헌	63

LIST OF TABLES

Table. 1 EOD(Electron Only Device) 소자 이동도 비교	57
Table. 2 Alq ₃ 정제 전/후 Material, Device characteristic	62

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Classification of nucleation mechanism in crystallization[1]	4
Fig. 2 Gibbs free energies of heterogeneous nucleation compared to homogenous nucleation	5
Fig. 3 Schematic showing the Equilibrium Crystal Shape according to Wulff construction with polar plot of surface energy γ [9]	7
Fig. 4 Thin film growth mechanism	9
Fig. 5 Different shapes of drops on a solid[23]	10
Fig. 6 Isomeric of Alq_3 [8,19]	13
Fig. 7 Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for α , β , γ , δ , and ϵ Alq_3 [14]	14
Fig. 8 [δ] 상 Alq_3 (a) TBR (b) JBR	15
Fig. 9 SCLC(Space charge limited current)	18
Fig. 10 I-V curve(log scale) sub-threshold swing	20
Fig. 11 OLED 소자 기본구조	22
Fig. 12 -V-L 장비 Radiation 분광[18]	24
Fig. 13 (a)Track System(SVS-001) (b)노광기-Micro SUSS MA-8	27
Fig. 14 Photo 기판 Patternig CAD	28

Fig. 15	Photo mask	
	(a) ITO pattern chrome mask (b) Insulator pattern chrome mask	29
Fig. 16	유기증착기 내부 구조	30
Fig. 17	유기증착기 개략도	32
Fig. 18	Charge balance in OLED	33
Fig. 19	I-V-L 측정 장비 개략도	35
Fig. 20	소자 발광 test	36
Fig. 21	I-V-L 측정	36
Fig. 22	정제 전 Alq ₃ [$\alpha + \beta$] (a) ABH (b) ABM	38
Fig. 23	정제 전 Alq ₃ [unknown] (c) ABL	38
Fig. 24	정제 후 Alq ₃ [δ] (a) ABMR (b) ABMR 단면	39
Fig. 25	정제 후 Alq ₃ [δ] (a) ABLR (b) ABLR 단면	39
Fig. 26	Differential scanning calorimetry(DSC) curve for Alq ₃	40
Fig. 27	Alq ₃ 순도-정제별 powder 상태에서 XRD data	42
Fig. 28	NPB 두께에 따른 I-V curve	42
Fig. 29	NPB 두께에 따른 I-V curve log scale	44

Fig. 30 BCP 두께에 따른 I-V curve 44

Fig. 31 BCP 두께에 따른 I-V curve log scale 46

Fig. 32 BCP ,NPB 두께에 따른 소자 특성 비교
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (3) luminance 48

Fig. 33 Alq₃ 순도별 소자 특성 비교
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (3) luminance 50

Fig. 34 Alq₃ 정제 전/후 소자 특성 비교(ABM-ABMR)
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (3) luminance 52

Fig. 35 Alq₃ 정제 전/후 소자 특성 비교(ABL-ABLR)
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (3) luminance 53

Fig. 36 Alq₃ 순도-정제별 소자 특성 비교
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (3) luminance 55

Fig. 37 EOD(Electron Only Device) 소자 전류밀도 비교 (실제소자) 57

Fig. 38 이동도 차이에 의한 EOD 소자 전류밀도 비교(시뮬레이션) 59

Fig. 39 이동도 차이와 트랩의 영향에 의한 EOD 소자 전류밀도 비교(시뮬레이션) 59

Abstract

Effects of refined Alq₃ using ionic liquids on the characteristics of OLED devices

In Jae Park

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Previous studies have reported that Alq₃, which is used as an OLED organic material, has excellent electron transport ability and excellent thermal stability, so it is used for ETL (Electron Transfer Layer) and EML (Emitting Material Layer). Alq₃ structurally contains two structural isomers and five crystalline phases, and the properties of the material change depending on each crystalline phase. The purification of Alq₃ is conventionally done by a sublimation purification method and has a high process temperature and low yield, so it is possible to purify it through multiple processes. On the other hand, purification using ionic liquid can exist as a liquid in a wide temperature range with high dissolvability of organic and metal compounds due to the high polarity of ionic liquid. However, it is difficult to use HPLC(High Performance Liquid Chromatography) method to verify the purity of Alq₃, so there is a problem to prove the purity improvement effect of Alq₃ purification using ionic liquid. Therefore, this study evaluated the purity improvement by comparing OLED device characteristics such as threshold voltage, maximum luminance, mobility, and sub-threshold swing.

The specific phase of the purified Alq₃ using ionic liquid is used in this study. The ionic liquid used was [C12mim][TFSI] and it was heat-treated by stirring with Alq₃, and then purified through filtration and constant temperature heat treatment. In particular, when the Alq₃ crystal phase is

purified using an ionic liquid, the phase tends to change over time in the order of $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ depending on the heat treatment time condition. Since it grows in the shape of a triangular pillar for γ phase and a hexagonal pillar for δ phase, it is possible to distinguish the phase through SEM observation.

Mobility was compared using an EOD (Electron Only Device) device structure without a transport layer. The structure of the EOD (Electron Only Device) device is ITO[150nm]/Alq3[25nm]/Al[150nm], and the Mott-Gurney equation is adapted using the I-V-L System measurement parameter, and the actual device data is compared with simulation. The purified Alq3 showed higher mobility.

The threshold voltage, maximum brightness, and SS (Sub-threshold swing) values were compared using a structure including a transport layer as ITO[150nm]/NPB[40nm]/Alq3[25nm]/BCP[10nm]/Liq[4nm]/Al[150nm]. The threshold voltage (I-V curve slope), maximum luminance, and SS (Sub-threshold Swing) values of the device using the purified Alq3 were improved due to reduced trap density.

This research confirmed that Alq3 purified using ionic liquid improved its purity and mobility through device characteristics evaluation, and it was determined that point defect caused by impurities decreased and the number of traps decreased. Compared to the sublimation refining method, the purification method using ionic liquid, which can significantly reduce the process cost, will be helpful in various research fields of OLED in the future.

Abstract

이온성 액체를 이용하여 정제된 Alq₃가 OLED 소자 특성에 미치는 영향

In Jae Park

Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

OLED 유기재료인 Alq₃는 전자 수송 능력이 탁월하고 열적 안정성이 우수해 ETL(Electron Transfer Layer) 및 EML(Emitting Material Layer)에 사용되는 물질이다. Alq₃는 구조적으로 두 가지 구조이성질체에(meridional, facial) 다섯 가지의 결정상을(α , β , γ , δ , ϵ) 포함하고 있으며 각 결정상에 따라 물질의 특성이 변화하는 특징이 있다. 이러한 Alq₃의 정제는 기존에 승화 정제법으로 정제되었으며 공정 온도가 높고 수율이 낮아 다회 공정이 필수적인 단점을 가지고 있으며, 특정상으로 정제에 어려움이 있다. 반면 이온성 액체를 이용한 정제는 저온 공정이 가능하고 단 1회 공정으로 높은 수율의 정제가 가능하며 간단한 변수의 조절을 통해 결정상으로의 정제가 가능하다는 장점이 있다. 하지만 유기물 순도 측정법인 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 측정에 어려움이 있어 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제에 따른 순도 개선 효과의 입증에 대한 문제점이 존재하였다. 이에 본 연구에서는 Alq₃의 이온성 액체를 이용해 정제된 Alq₃의 순도 개선을 정제 전/후 OLED 소자를 제작하여 소자 특성 평가를 통해 순도 개선의 연구를 진행하였다.

본 연구에서 사용한 Alq₃는 이온성 액체를 이용하여 δ 상으로 정제된 상태였다. 사용된 이온성 액체는 [C12mim][TFSI]이며 Alq₃와 교반하여 열처리해준 뒤 여과 및 정온건조를 거쳐 정제되었다. 특히 Alq₃의 결정상은 이온성 액체를 이용한 정제를 진행했을 시 결정상은 열처리 시간 조건에 따라 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 의 순서대로 경시 변화하는 경향이 있는데 이는 형상학적으로 γ 상에서 삼각기둥의 형태를, δ 상에서 육각기둥의 형태에서 성장하기 때문에 SEM 측정을 통해서도 형상학적으로 δ 상 구분이 가능하며, XRD 측정을 통해 최종적으로 상을 확인하였다. 전하 수송 층을 포함하지 않은 EOD(Electron Only Device) 소자 구조를 이용하여 이동도를 비교하였다. EOD 소자의 구조는 (ITO[150nm]/Alq₃[25nm]/Al[150nm])이며 I-V-L System 측정 parameter를 이용하여 Mott gurney equation을 계산하였고 이를 시뮬레이션을 통해 실제 소자 데이터와 비교해 봄으로써 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제가 순도 및 이동도의 개선이 나타남을 확인하였다. 전류-전압, SS값, 문턱전압을 평가하기 위하여 수송 층을 포함한 구조를 제

작하였다. (IT[150nm] /NPB[40nm]/Alq₃[25nm]/BCP[10nm]/LiQ[4nm]/Al[150nm]) 정제된 Alq₃를 사용한 경우 문턱전압 감소, 이동도 증가, SS값 감소 등의 특성이 향상되었음을 확인하였다.

본 연구를 통해 이온성 액체를 이용해 정제된 Alq₃를 이용하여 만든 소자의 이동도, 문턱전압, SS(Sub-threshold Swing) 값 등이 개선되었음을 확인하였으며 이는 순도의 개선으로 불순물에 의한 point defect가 줄어들고 trap의 수가 감소하였기 때문으로 판단하였다. 승화 정제법과 비교하여 공정비용이 큰 폭으로 줄어들 수 있는 이온성 액체를 이용한 정제법은 앞으로 OLED 다양한 연구 분야에 도움이 될 것이라 생각한다.

I 서론

OLED(Organic Light Emitting Diode) 디스플레이는 무한대에 가까운 명암비를 가져 선명한 컬러를 구현할 수 있고 빠른 응답속도를 가져 잔상이 없으며 시야각은 170도에 가까워 어느 방향에서 보아도 색상 왜곡이 없는 장점을 가지고 있다. 또한 투명하고 유연한 기판에도 적용이 가능하여 Flexible, wearable 형태의 디스플레이 적용도 가능하다. 최근 코로나를 겪으면서 재택근무, 원격수업 등 실내 체류 시간이 길어지며 IT 디바이스 수요의 증가로 패널의 수요가 크게 상승하였고 유튜브, 넷플릭스 등 OTT 서비스와 온라인강의 확대, 전시회 작품의 디스플레이화를 비롯해 다양한 영역에서의 수요가 지속해서 증가하고 있다. [7]

OLED 분야에서 device의 특성 향상을 위해서는 유기물 재료의 결정 모양, 결정 크기, 상(phase) 등의 제어에 대한 연구가 필요하다. OLED 유기물 중 전자 수송 능력이 좋고 열적 안정성이 높은 Alq₃는 구조적으로 두 가지 구조 이성질체와 다섯 가지 결정상이 존재한다. Alq₃는 분자구조에서 산소가 포함되어있는 PhenyI 고리가 HOMO level 역할을, 질소가 포함되어있는 Pyridyl 고리가 LUMO level 역할을 하며 각 치환기에 미치는 영향에 따라 물질의 특성이 변화하게 된다. 특히 Alq₃ [δ] 상은 unit cell 측면에서 격자상수, 결합각이 달라지며 인접 분자 간의 결합거리가 짧아져 전하 수송 측면에서 이점을 가지고 있으며 이는 전하 수송 이동도에 영향을 줄 수 있다. [21]

Alq₃ 정제법은 두 가지 이며 승화 정제법과 이온성 액체를 이용한 용액 정제법이 있다. 승화 정제법의 경우 기존의 정제법으로 고온에서의 공정 조건과 pump를 이용한 정제 방식으로 수율이 낮아 5회 정도 반복 공정이 필요하며 결정상으로 정제 시 공정 온도 범위가 좁아 결정상 정제에도 불리하다는 단점이 존재한다. 이에 반해 이온성 액체는 양이온과 음이온으로 구성된 염으로, 이용목적에 따라 양이온과 음이온을 변화시킬 수 있어 조합에 따라 1018개 이상의 이온성 액체를 제조할 수 있으며 “Designer solvent” 라고 불리기도 한다. 그리고 비휘발성, 비가연성, 열적 안정성과 이온 전도성을 지니고 있고 극성이 커 유기물과 무기 금속화합물에 대한 용해도가 높아 넓은 온도 범위에서 액체로 존재할 수 있어 낮은 온도에서 공정이 가능하다. 또한 이온성 액체를 이용한 이온 정제법은 비교적 간단한 변수(전압, 온도, 농도)의 조절을 통해 결정상에 따른 정제가 가능하여 기존의 승화 정제법보다 경제적이고 효율적인 정제가 가능한 정제법이다. 하지만 Alq₃는 일반적인 유기물 순도를 측정하는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)가 어려워 순도 개선에 대한 평가에 문제점이 존재하며 이에 대한 대안 평가 방법이 필요하다.

OLED 소자는 기본적으로 I-V-L 측정을 통해 전류밀도, 휘도, 색좌표, quantum efficiency, power efficiency 등의 측정이 가능하며 그래프 해석을 통해서 문턱전압 (V_{th} : Threshold voltage), SS(Sub-threshold Swing)값을 도출할 수 있다. 특히 SCLC(Space Charge Limited Current) (**Fig. 9**) 이론에 의하면 I-V curve를 통해 소자 내 trap의 영향을 예측할 수 있고 동일 구조의 소자를 제작하여 비교하였을 경우 물질의 종류에 따른 특성 변화 비교가 가능하다. 이러한 이론을 바탕으로 HPLC 측정이 어려운 Alq_3 의 순도 개선 효과를 OLED 소자 특성 평가를 통해 비교할 수 있다.

이온성 액체를 이용하여 정제된 Alq_3 는 기존 승화 정제법보다 낮은 공정 횟수로 정제가 가능하며 간단한 변수(전압, 농도, 온도)를 조절하여 결정상으로 정제가 가능해 기존 정제법인 승화 정제법을 대체할 정제법으로 기대가 된다. 하지만 Alq_3 의 순도를 확인하기 위한 HPLC 측정에 어려움이 있어 정제효과에 의한 순도개선의 확인에 어려움이 존재한다. 이에 이온성 액체를 이용하여 정제된 Alq_3 의 소자 제작을 통해 I-V-L 측정 데이터를 바탕으로 소자 특성을 비교하고 시뮬레이션을 통해 실제 소자에 trap 및 이동도에 미친 영향에 대해 평가하여 이온성 액체를 이용한 정제의 순도개선에 대한 타당성을 제시하려 한다.

II 이론적 배경

A. 결정 성장 이론

a. 핵생성 이론[1,24]

결정 핵생성에 대한 구분은 1차 핵생성(Primary nucleation)과 2차 핵생성(Secondary nucleation)으로 나뉘며 (Fig. 1)과 같이 세분화할 수 있다. 1차 핵생성과 2차 핵생성에 대한 구분의 기본 조건은 고체상이 용액 내에 존재하는지에 따라 나뉜다. 1차 핵생성(Primary nucleation)은 반응하는 위치에 따른 구분이 이루어지는데 용액 상에 불순물이 존재하지 않은 균일 순물질에서 상이 석출되며 동시다발적인 성장 하는 균일 핵생성과(homogenous nucleation), 결정화되는 물질이 불순물, 벽, 전위, 계면과 같은 구조적 불균일이 존재하는 곳에서 나타나는 불균일 핵생성(Heterogeneous nucleation)으로 나누어진다.

2차 핵생성의(Secondary nucleation) 경우에는 용액 내에 있는 고체 결정에 의해 결정핵이 생성되며 몇 가지 요인(Contact, Fracture, Shear, Attrition)의 영향을 받아 핵생성이 이루어진다. 2차 핵생성은(Secondary nucleation) 1차 핵생성에(Primary nucleation) 비해 낮은 과포화 상태로도 핵생성이 일어나며 일반적으로 2차 핵생성이(Secondary nucleation) 주로 일어나게 된다. 이러한 핵생성 조건을 자유에너지 변화로 설명할 수 있으며 식(1.1)으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad \dots\dots\dots \text{식 (1.1)}$$

식(1)은 핵생성이 진행될 때 표면과 체적에 대한 자유에너지 변화량을 나타낸 식으로 핵생성 과정에서 체적 감소에 따른 자유에너지 변화와 표면 자유에너지에 대한 식에서 계면 생성 시 에너지 소모에 따른 값에 대한 변화를 더해 전체 자유 에너지에 대한 변화량을 나타낸 것이다. 이 식에 대한 곡선 그래프는 (Fig. 2)와 같이 나타낼 수 있고 핵생성 시 두 반응에서 임계 반지름(r^*)까지 자유에너지가 증가하고 이후에는 감소하게 된다. 핵생성 단계에서는 처음 임계 반지름 전에 cluster 나 embryo 형태로 존재하며 임계 크기 이상으로 자라게 되면 전과 같은 개별 입자로 돌아가지 않으며 고유의 입자로 존재하게 된다. 이렇게 임계 반지름 이상의 크기로 커지게 되면 핵(nucleous)으로 존재하며 성장하여 결정을 이룰 수 있다.

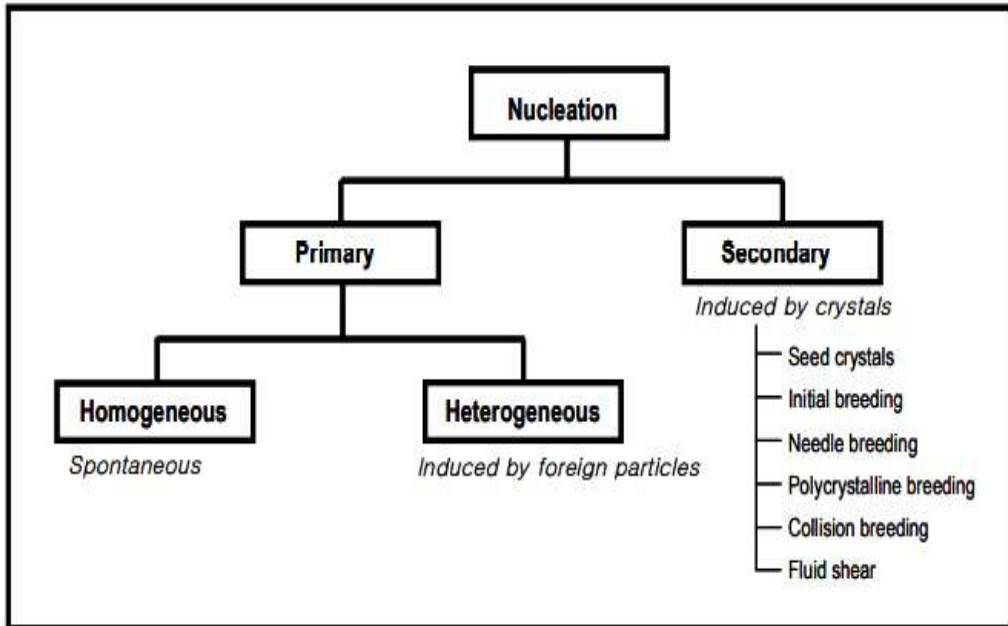


Fig. 1 Classification of nucleation mechanism in crystallization [1]

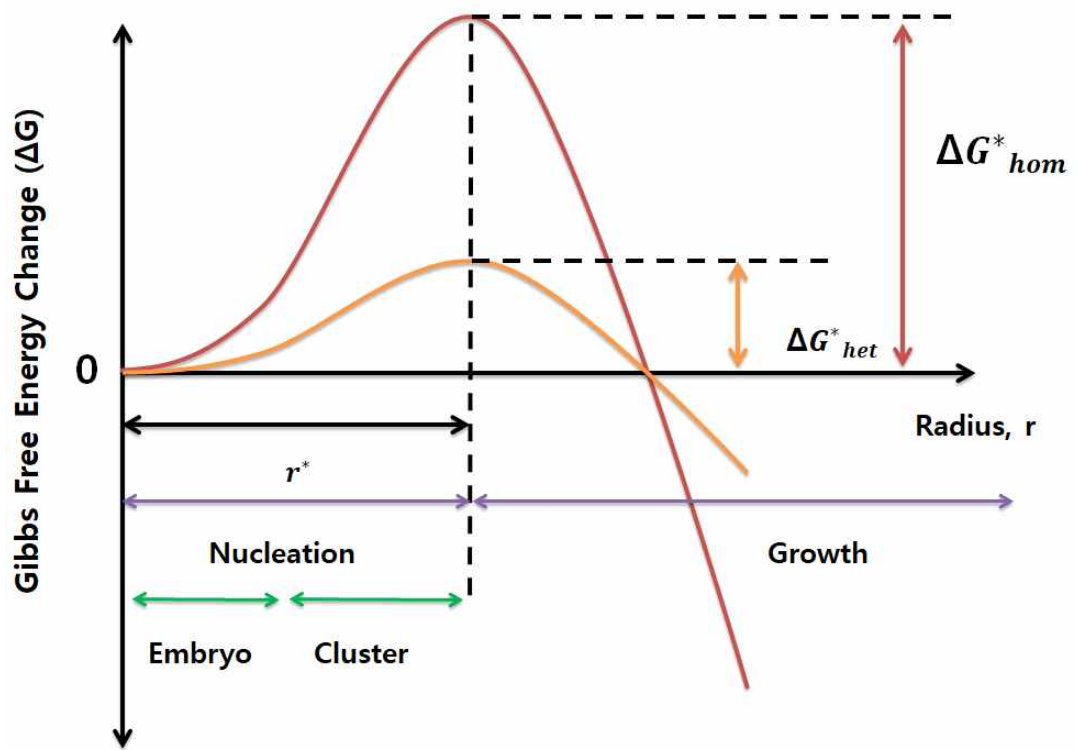


Fig. 2 Gibbs free energies of heterogeneous nucleation compared to homogenous nucleation

b. 평형과 성장 형태[5,9,20]

모든 결정은 열역학적 평형상태에서 평형 입자 모양(Equilibrium Crystal Shape)을 가진다. 평형 입자 모양은 계의 에너지를 최소 하는 형태로 형성되며 식(2.1)을 따른다.

$$\sum_{i=1}^N \gamma_i A_i \dots\dots\dots\text{식 (2.1)}$$

γ_i 는 결정면의 단위 면적당 계면에너지이며 A_i 는 해당 면적을 의미한다. 이 식에 따라 γ -plot, wulff-plot을 나타내면 (Fig. 3)과 같고 결정면에 따라 계면에너지를 중심으로부터 나타내어 γ -plot을 나타내고 중심으로부터 γ -plot 상의 한 점에서 수직인 면(Wulff plane)을 이루었을 때 wulff plot에 의해 최소로 둘러싸인 형태가 평형 입자 모양이 된다. 중심으로부터 계면이 멀어질수록 계면에너지가 커짐을 의미하고 γ -plot에서 계면에너지가 최소인 부분의 두 곡선이 만나는 부분의 cusp이 존재하는 곳에는 편평한 면이 나타나고 계면의 에너지가 최대일 때 선이나 cusp이 존재하면 평형 입자 모양에서 edge나 변이 나타나게 된다. 성장 형태는 각 방향에서의 에너지가 가장 낮은 면에 의해 결정되며 면의 성장률은 표면이 가지고 있는 구조에 의한 영향을 받는다. 특히 표면에서의 거칠기는 결정 성장 중 결정 표면에서의 흡착, 표면 위 확산, Kink (단단한매듭) 등에 의해 영향을 받게 되고 이러한 인자들이 증가하게 되면 결정에 이온 직접도가 높아지게 된다. 그 때문에 표면 거칠기는 성장 속도에 영향을 미치고 이를 변화시키거나 성장 부위의 충전으로 인해 성장 속도를 조절할 수 있다. 또한 입자의 shape은 포화도의 영향을 받는데 높은 포화도의 상태에서는 각 면에서 성장 속도가 비슷하며 등방위 적으로 성장하여 둥근 모양을 이루고 포화도가 낮은 상태에서는 성장 속도에 따라 다양한 형태의 성장을 이루게 된다.

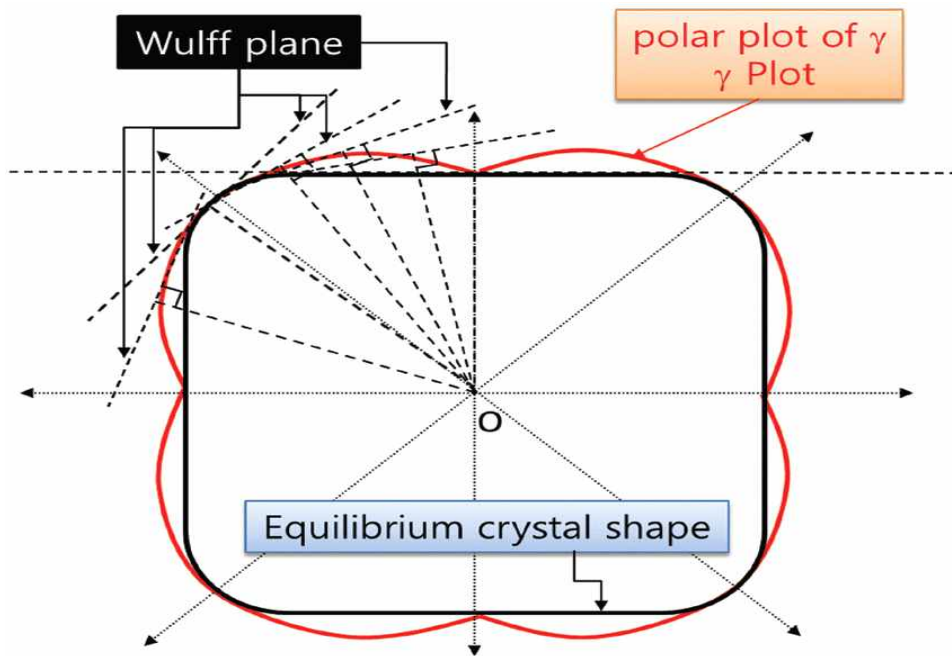


Fig. 3 Schematic showing the Equilibrium Crystal Shape according Wulff construction with polar plot of surface energy γ [9]

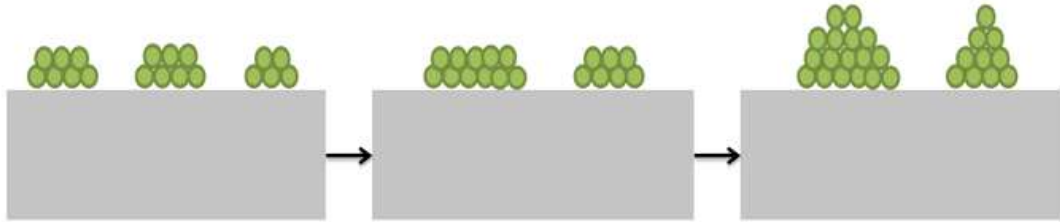
B. 박막 성장 이론

a. 박막 성장[24]

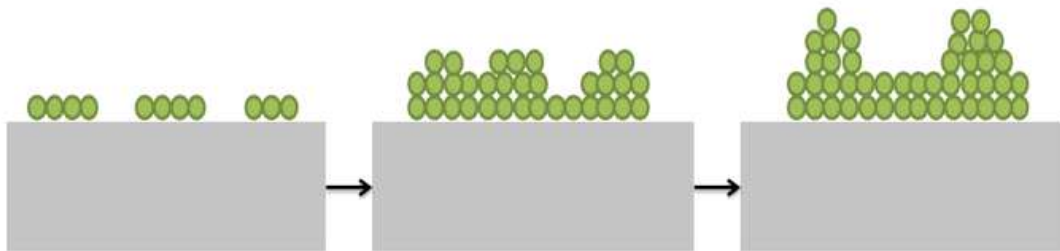
증착을 통해 유기물 박막을 형성할 때 초기 입자들은 기판표면에서 에너지 측면에서 안정한 자리를 찾아 이동 및 표면 확산하고 클러스터를 형성하여 점차 층을 이루며 증착이 된다. 박막의 성장은 기판의 계면에너지와 입자 사이의 계면에너지에 따라 세 가지로 구분되어 나타난다. 첫 번째로 Frank-van der Merwe 성장은 기판의 계면에너지 상태가 완전한 젖음 상태일 때 나타나며 입자들이 cluster 를 형성할 때 기판에서 표면 계면 에너지가 입자를 끌어당기는 계면에너지 보다 클 때 일어나 전체적으로 퍼진 형태로 증착이 되어 Layer-by-layer 형태의 성장이 이루어진다. 두 번째로는 Island 성장으로 기판에서의 계면에너지보다 입자 간 계면에너지가 더 강할 때 나타나며 가장 일반적인 박막 성장 형태이다. 세 번째 박막 성장은 Stranski-Krastanov 성장이며 앞선 두 가지 박막 성장이 모두 일어나는 형태이다. 처음에는 기판의 계면에너지가 크기 때문에 layer-by-layer 의 성장을 하다 박막의 두께가 두꺼워질수록 격자 불일치, 열적 응력, 기계적 응력 등에 의해 island 성장으로 바뀌어 성장하게 된다. 이렇게 Island 형태로 성장한 입자들은 기판 전체적인 부분에서 발생하여 개별 성장하다 coalescence stage 과정을 거쳐 박막을 형성을 이루게 된다. (Fig. 4)



(a) Frank-van der Merwe(Layer-by layer)



(b) Volmer-Weber(Island growth)



(c) Stranski-Krastanov(Layer plus island)

Fig. 4 Thin film growth mechanism

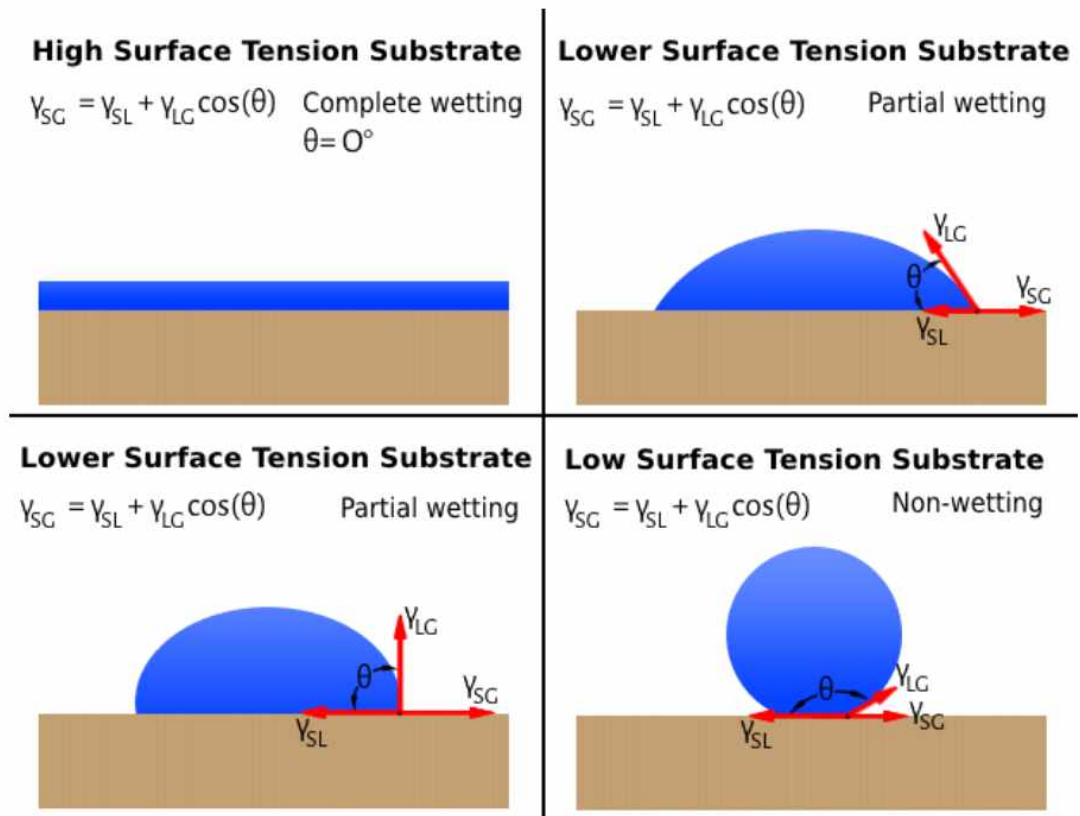


Fig. 5 Different shapes of drops on a solid [23]

b. ITO O₃ treatment[25]

OLED 분야에서 양극으로 사용되는 ITO는(Indium Thin Oxide) 투명하고 높은 전도성을 가지고 있어 현재까지도 가장 널리 사용되고 있는 전극 재료이다. ITO는 전처리 조건에 따라 유기물 층 계면에서의 전하 주입 과정에서 작동전압, 소자 수명, 소비전력 등에 영향을 준다. 자외선 세정이라 불리는 UV-O₃ treatment는 185nm, 254nm의 단파장 적외선을 사용하며 광 에너지가 산소 분자 결합에너지보다 높아 대기 중에 있는 산소, 수증기와 작용하여 O₃를 형성한다. 이렇게 형성된 O₃은 254nm 파장의 광이 분해하여 산화력이 높은 활성산소를 형성하여 일함수를 높여준다. 또한 UV-O₃ treatment는 254nm 파장의 광 에너지로 기판에 붙어있는 유기 오염물질(C-C, C-O, O-O, O-H)의 결합을 끊어 내거나 공기 중의 산소와 결합하여 O₃을 형성하는 연속적인 반응이 진행되며 애 라디칼을 형성하고 유기 오염물질과 반응하여 휘발성 물질인 H₂O, CO, CO₂로 변화하거나 애, -CHO, -COOH 등과 같은 친수성기로 변화하여 유기물 흡착에 영향을 미치게 된다.

C. 유기물 정제

a. 승화 정제법과 이온 정제법[11,20]

승화 정제법은 기존 유기물 정제법으로 물질에 섞인 불순물의 승화점이 차이 나는 것을 이용하여 불순물을 제거함으로써 순도를 높이는 정제방법이다. 하지만 온도를 변화시켜주며 설정 온도를 변화시켜주어야 하며 이는 다회 공정을 통해 정제해야 한다는 단점이 존재한다. 반면에 이온성 액체를 이용한 정제는 유기 양이온과 무기 음이온으로 이루어진 염으로 이루어져 100°C 이하의 용점을 가져 액상으로 존재할 수 있으며 1회의 공정으로 높은 수율의 정제가 가능하다. 또한 사용 목적에 따른 음이온과 양이온의 조합을 바꿔가며 설계할 수 있어 “Designer solvent”로 불리며 단일 장비로 자동화 공정이 가능해 제조 원가를 낮출 수 있는 정제법이다.

b. 이온정제법을 이용한 Alq₃ δ 상 정제[14, 15, 17, 20]

Alq₃는 두 가지 구조 이성질체와(facial, meridional) (**Fig. 6**) 다섯 가지 결정상(α , β , γ , δ , ϵ)을 가지고 있다. (**Fig. 7**) 각 이성질체와 결정상에 따라서 unit cell 측면에서 격자상수, 결합각이 변화하며 분자 간 결합거리가 달라져 전하 수송 이동도에 영향을 미치게 된다. 이에 Chosun univ S. Y. Park et al. 나노 광소재 연구실에서 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제 연구를 진행하였으며 이온성 액체와 Alq₃ 물질의 농도, 온도, 전압 등을 제어하여 특성상으로 정제가 가능해졌다. 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제는 열처리 조건에 따라 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 의 순서로 상이 경시 변화하며, 형상학적으로 β 상에서 γ 상으로 상변화시 삼각기둥의 형태로 성장하고 γ 상에서 δ 상으로 상변화 시 육각기둥의 형태로 성장하게 된다. (**Fig. 8**)

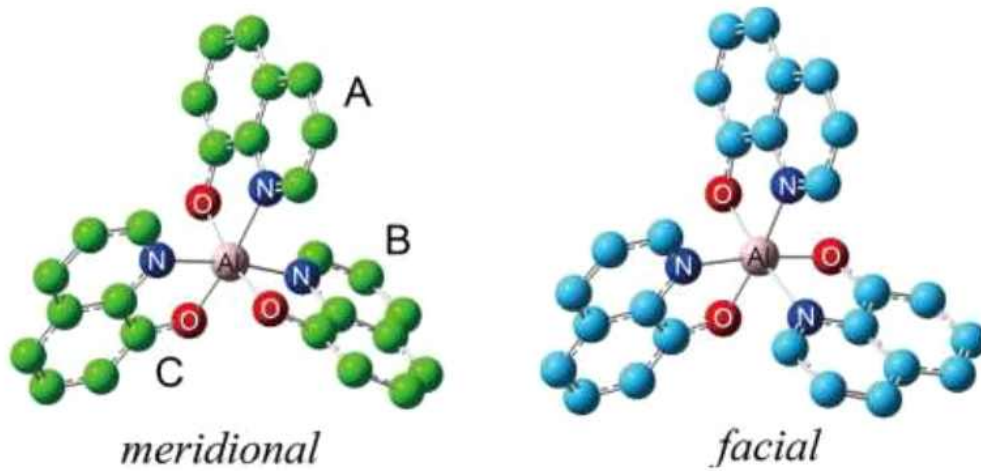


Fig 6. Isomeric of Alq₃ [20]

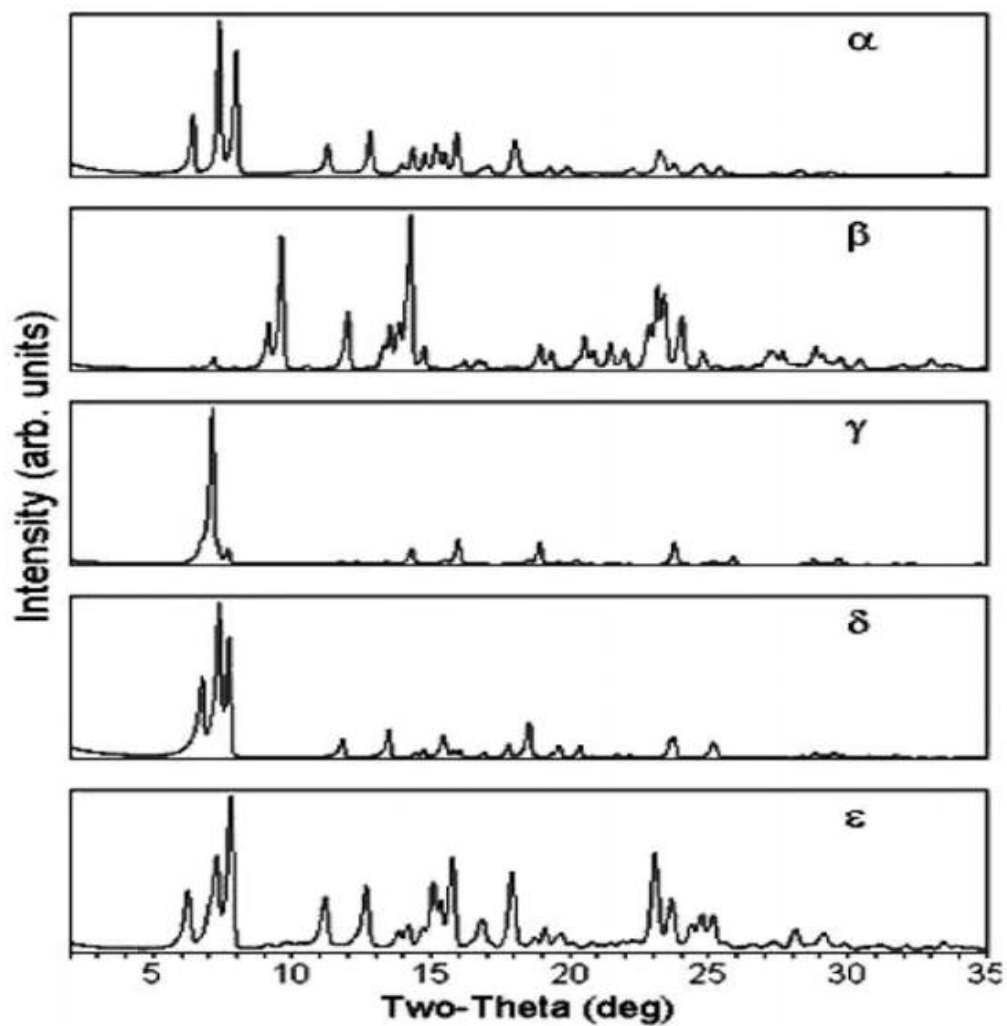


Fig. 7 Room-temperature X-ray powder diffraction patterns for α , β , γ , δ , and ε Alq_3 [14]

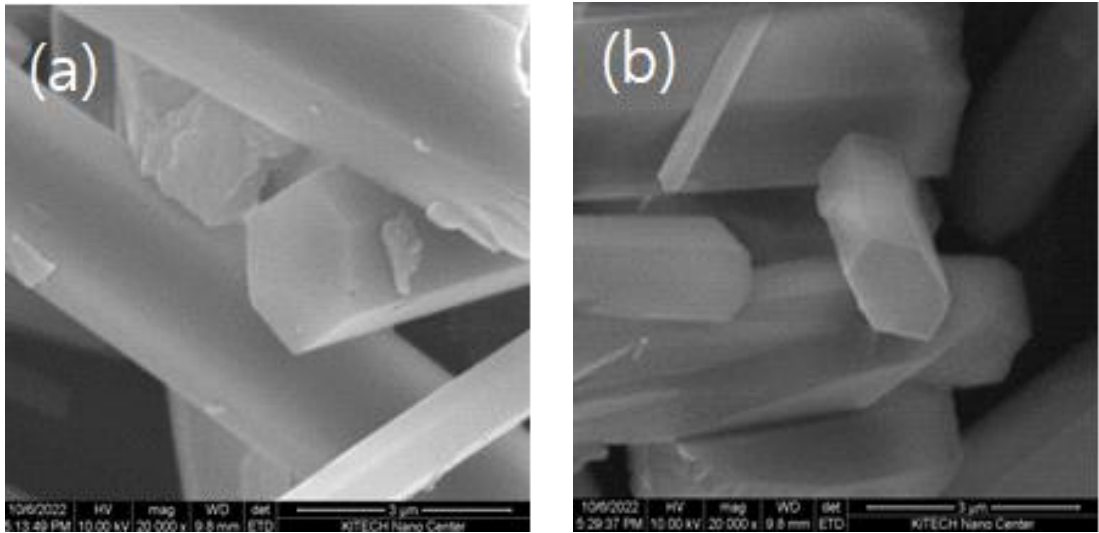


Fig. 8 [δ] 상 Alq₃
(a) ABMR (b) ABLR

D. OLED 소자 구동전압

a. SCLC(Space charge limited Current)[2,3]

유기 EL 소자는 순방향 전압이 가해졌을 때 양극(ITO)에서 유기층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) level 로 hole 이 주입되고 음극에서 유기층의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) level 로 전자가 주입되어 양 전극으로 이동하고(Hopping) EML(Emitting Material Layer) 층에서 엑시톤 형성 및 재결합하여 빛을 발광한다. 낮은 전압을 인가했을 때 초기 전하 주입의 과정에서 유기 박막층과 전극 사이에 열적으로 생성된 자유전하가 주입된 전하보다 주를 이루어 전류는 Ohmic 형태(전류-전압 정비례)로 증가하는 영역이 존재한다. 이후 소자 내 trap 이 존재하게 되면 주입된 전하들이 포획되어 제한받게 되는 영역이(trap limited SCLC) 존재하며 trap 에 전하가 다 채워져 trap 에 영향을 받지 않는 영역이(trap free SCLC) 존재한다. (trap free SCLC) (Fig. 9)

식(3.1) J 는 전류밀도, V 는 인가전압 ϵ 는 고체의 유전율, μ 는 전하 이동도, d 는 두께를 의미한다.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \dots\dots\dots \text{식 (3.1)}$$

SCLC(Space Charge Limited Current) 영역은 세 가지 경우(트랩이 없을 때, 낮은 트랩일 때, 깊은 트랩일 때)가 존재하며 유전완화시간 ($\tau = \frac{\epsilon}{en\mu}$), 전이시간 ($T_r = \frac{d^2}{\mu V_{tr}}$), 트랩의 준위에 따라 나누어진다. Ohmic 영역에서는 τ (유전완화시간) 보다 T_r (전이시간)이 짧은 상태로 다음과 같은 식(3.2)을 따른다.

$$J = qn_o\mu \frac{V_a}{d} (J \propto V_a) \dots\dots\dots \text{식 (3.2)}$$

Ohmic 영역에서는 주입된 전하가 열적으로 생성된 전하보다 적기 때문에 주입 전하에 영향을 많이 받는 SCLC(Space Charge Limited Current)가 아닌 ohmic current 가 흐르게 된다. 이후 주입된 전하가 증가하여 열적으로 생성된 전하보다 많아지면 주입 전자에 의해 전체 전류가 결정되고 Trap limited SCLC 가 흐르게 되며 τ (유전완화시간)이 T_r (전이시간)보다 짧아 열적인 전하 주입으로 relaxation 되지 않고 유전체를 통과하게 된다. 하지만 대부분의 유기물층에는 Fermi level 주변에 trap 이 존재하며 문턱전압 이하에서 이상적인 상태인 Trap-free SCLC 보다 낮은 전류특성을 가진다.

Trap filled limit voltage(V_{TFL}) 영역에서는 전류가 급격히 커지는데 이때의 소자 on/off switching 특성을 평가할 수 있다. 또한 순도의 영향을 받아 불순물이 많아 point defect 가 증가하면 전하 포획으로 전류증가량이 감소하여 I-V curve 의 기울기로 나타나게 되는데 이는 유기물의 순도의 영향에 의해 trap 의 변화가 생기게 되어 소자 특성으로 나타나게 됨을 의미한다.

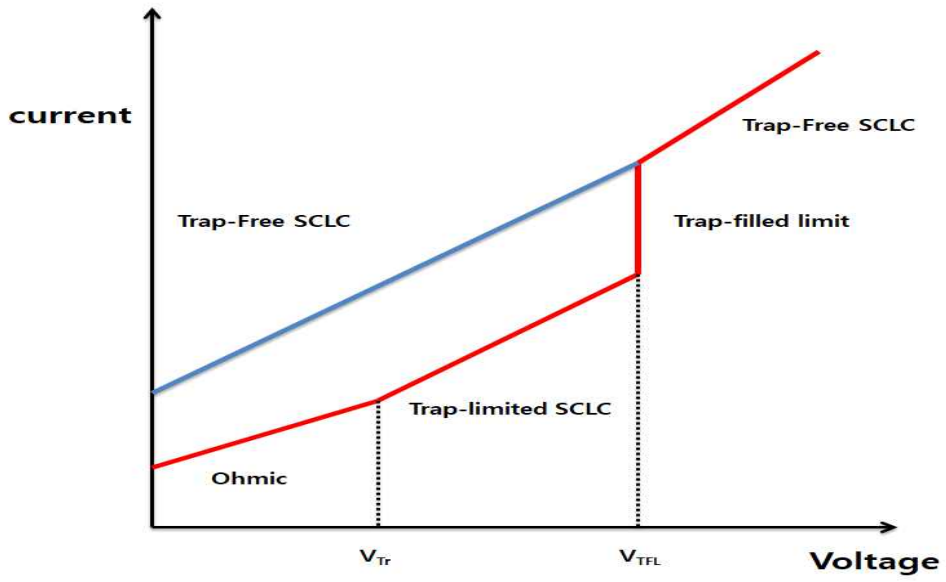


Fig. 9 SCLC(Space Charge Limited Current)

b. Sub-threshold Swing[4,6]

소자를 turn on 상태로 만드는데 필요한 최소의 전압을 문턱전압(V_{th} : Threshold voltage)이라 하며 이상적인 소자의 경우 문턱전압 보다 낮은 상태일 때 누설전류가 없고 off 상태로 존재한다. 하지만 실제 소자에서는 누설전류가 존재하며 전류가 흐르게 되는데 SS(Sub-threshold Swing) 으로 나타낼 수 있다. SS(Sub-threshold Swing) 값은 I-V curve log scale 그래프에서 인가전압에 대한 전류가 급격히 증가하는 영역의 기울기 역수를 취한 값으로 다음과 같이 나타내며 (**Fig. 10**), Current 의 증가가 10배가 되는데 필요한 인가전압을 나타낸다. 결과적으로 소자의 전기적 특성은 I-V curve 의 기울기가 클수록, SS(Sub-threshold Swing) 값이 작아질수록 소자 특성이 개선되었음을 판단 할 수 있다.

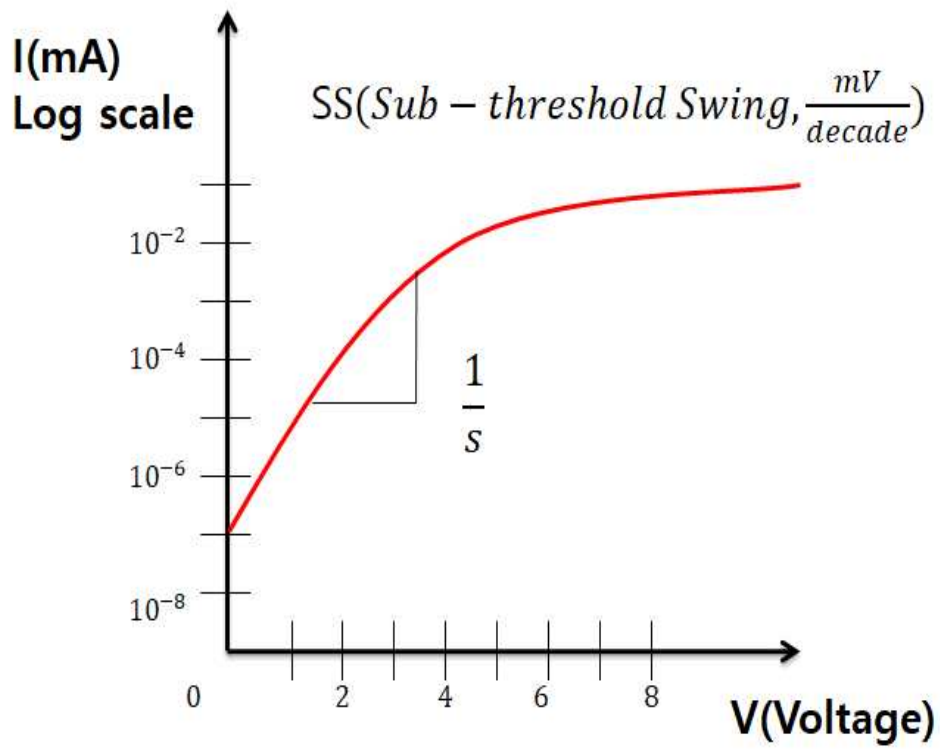


Fig. 10 I-V curve(log scale) sub-threshold swing

c. OLED 소자 각층의 역할과 Charge balance[8]

OLED 소자의 기본구조는 (Fig. 11)과 같으며 각 층별 소자 특성에 영향을 미치는 요소들이 존재한다. Anode의 경우 정공을 주입해주는 층으로 기본적으로 에너지 레벨이 높은 HIL(Hole Injection Layer)의 energy level step 차이를 줄이기 위해 높은 일함수의 물질이 필요하다. 현재 ITO(Indium Thin Oxide)가 가장 보편적으로 쓰이고 있으며 이후 증착되는 유기물을 증착하기 전 UV-O₃ treatment, O₂ plasma 전처리를 해주어 앞에 제시된 Anode에 요구되는 사항을 개선할 수 있다. HIL(Hole Injection Layer)은 유기물이 처음으로 증착되는 층이기 때문에 이후 증착되는 나머지 층에 대한 영향을 주며 정공의 mobility가 빠르므로 전체 전자 수송층 보다 두껍게 형성하여 전자-정공 결합이 EML(Emitting Material Layer)에서 잘 이루어질 수 있도록 해준다. HTL(Hole Transfer Layer)은 HIL(Hole Injection Layer)에서 주입된 정공의 수송을 돕기도 하며 때로는 전자를 막아주는 EBL(Electron Blocking Layer)역할도 한다. EML(Emissive Layer)는 주입된 전자와 정공이 만나 엑시톤을 형성하고 재결합하여 빛을 발광하는 층이다. 발광하는 빛은 R(Red), G(Green), B(Blue) 세 가지며 형광과 인광의 방식으로 여기된 전자의 상태에 따라 발광효율에 영향을 받는다. ETL(Electron Transfer Layer)과 EIL(Electron Injection Layer)은 전자의 수송과 주입을 도와주며 유기물 내에서 전자에 Mobility가 더 낮기 때문에 정공 수송 주입층 보다 얇은 두께로 증착한다. Cathode(Aluminum)는 전자를 주입해주는 층으로 일함수가 낮은 물질을 사용하여 형성한다. 이처럼 소자의 전체적인 구조는 양 끝의 전극과 중간에 유기물의 층 구조로 이루어져 있고 각 층에 사용되는 물질의 이동도에 따라 두께를 조절해주어 charge balance를 맞춰야 하고 이에 따라 구동전압 및 전기·광학적 효율에 영향을 미치게 된다.

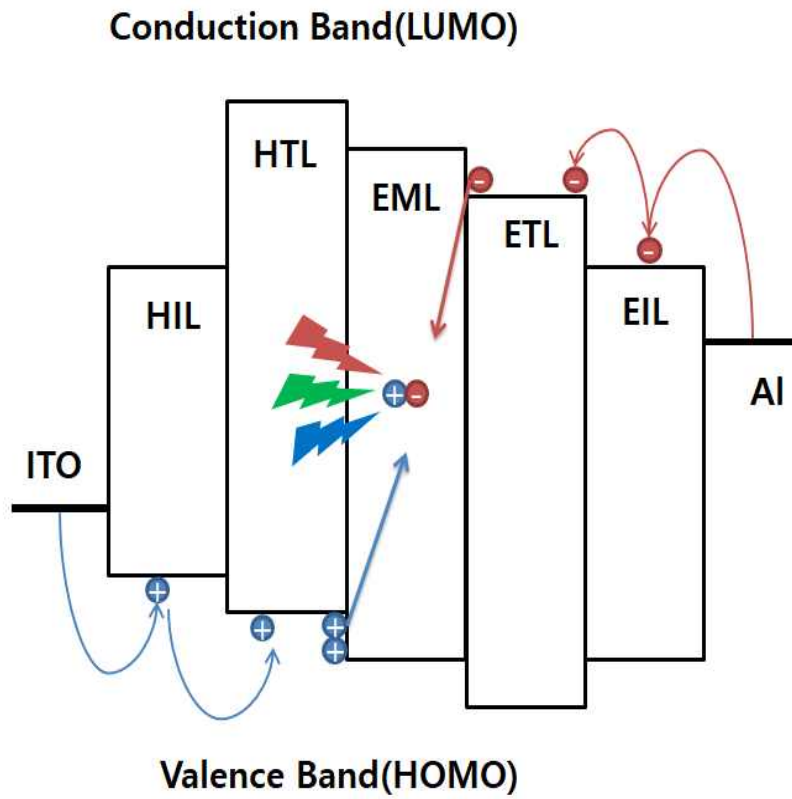


Fig. 11 OLED 소자 기본구조

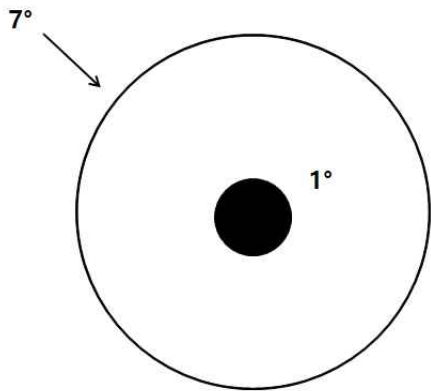
E. OLED 소자 측정

a. I-V-L 측정원리 [18]

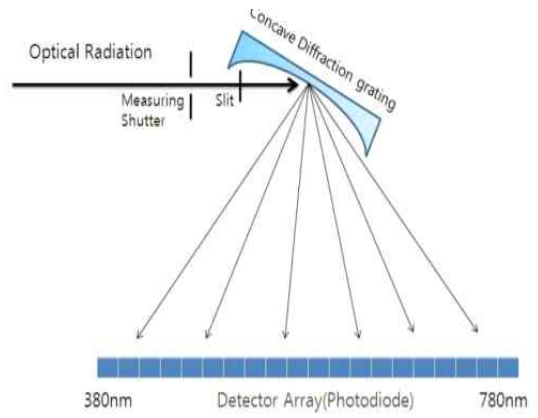
제작된 소자에 전압과 전류에 의한 발광 특성을 분석하기 위해 I-V-L system 을 통해 소자 특성 측정이 이루어진다. 측정 시 전압(Voltage), 전류(Current), 휘도(Luminance), 발광효율(lm/W, %) 및 색좌표와 발광 Spectrum 의 data 를 얻을 수 있다. 측정원리는 소자 발광 시 대물렌즈를 통해 빛이 들어가게 되고 Black Spot(1° aperture)을 통과한 복사광이 측정이 이루어진다. 이후 7° field of view 안의 나머지 빛은 부분적으로 second partially silvered mirror 에 반사되고, 이 에너지의 40% 정도는 Sync detector 에 투과되고 나머지는 대안렌즈 쪽으로 보내진다. 이후 복사광이 concave diffraction grating 에 도달하면 가시광 영역의 380~780nm 의 radiation 을 연속적으로 분광시켜 포토다이오드 위에 분광 된 Spectrum 으로 Focusing 하는 방식으로 측정이 이루어진다.

포토다이오드에 R(red), G(Green), B(Blue)의 파장 범위에서 수식을 통해 적분하여 X,Y,Z 값을 얻어낼 수 있고 이 값들을 통해 색좌표를 구해 Color 의 색상, 채도, 밝기 등의 벡터값 표현을 할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 X &= k \int_{380}^{780} C(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\
 Y &= k \int_{380}^{780} C(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \dots\dots\dots(식 4) \\
 Z &= k \int_{380}^{780} C(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}$$



(a)



(b)

Fig. 12 I-V-L 장비 Radiation 분광
 (a) 대물렌즈 (Aperture) , (b) 복사광의 분광

III 실험과정

A. 소자제작

a. 기판세척

소자 제작에 사용된 Glass 기판은 ITO(Indium Thin Oxide)가 150nm 증착되어있는 제품을 사용하였으며 면저항 $20\Omega/\square$ 이하 특성을 가지고 있다. 기존에 잔존해 있을 수 있는 ITO에 산화막 제거를 위해 KOH 용액에 40초간 처리해주고 초순수(D.I. Water; Deionized Water)로 QDR(Quick Drain and Rinse)공정을 5분 처리해준다. 이후 SRD(Spin Rinse Dryer)를 이용하여 12분 처리해주어 잔존 용매를 제거하였다.

b. 포토공정

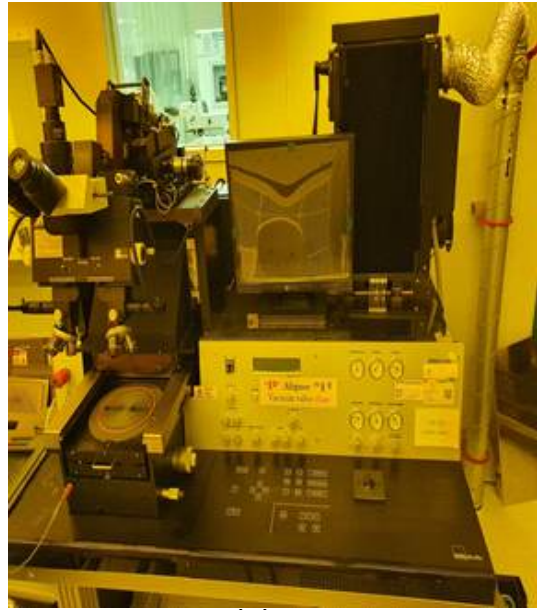
소자 제작에 사용될 기판은 하부 ITO patterning과 상부 발광영역 Insulator 형성 과정으로 진행된다. 우선 ITO patterning을 위해 Track System을 이용하여 PR(AZ GXR-601)을 800rpm으로 스팀코터를 이용하여 균일하게 도포하고 PR(Photo resist)의 잔존 용매 제거 및 경화를 위해 soft baking을 100초 해준다. Baking 처리가 끝난 기판은 노광기를 (Fig. 13) (Micro SUSS MA-8) 이용하여 UV를 5초간 조사해 PR(Photo resist)의 결합을 약하게 만들어준 뒤 현상액으로 결합을 끊어 제거해주고 초순수(D.I)를 이용하여 잔존 현상액을 제거한다. 이후 Patterning 하고자 하는 Photo resist가 ITO 위에 형성된 상태에서 습식 식각(Wet etching)을 45°C에서 90초 동안 처리해준다. 식각 공정 후 잔존 ITO가 있는지 저항 측정을 통해 확인 후 다음 공정을 진행한다. 식각공정을 통해 완전히 ITO patterning이 완료된 기판은 잔여 PR(Photo resist) 제거를 위해 PR strip station 장비로 80°C에서 12분 처리해준다. 이후 PR(Photo resist) 제거 후 QDR(Quick Drain Rinse), SRD(Spin Rinse Dryer) 공정을 반복해준 뒤 발광영역 우물을 만들어주기 위해 Insulator를 형성한다. PR을(Photo resist)(CP1010-14 Co. ZEOCOAT) 전과 같은 공정으로 도포 해주고 노광기를 이용하여 UV(7초) 조사(exposure) 및 현상(develop) 해준 뒤 초순수(D.I)로 세척 후 Oven에 200°C 1시간 처리하여 Insulator로 형성한 PR(Photo resist)을 경화시켜준다.

C.기판 전처리[25]

ITO 표면 전처리는 발광 계면에서의 전하 주입을 결정하는 중요한 공정이다. 때문에 OLED 소자 제작에 있어 기판의 다양한 전처리 방식이 사용되고 있고 이에 본 연구에서 박막 증착공정 전 UV-Ozone cleaner(AH1700)를 이용하여 30분간 처리했다. UV Ozone 처리는 일함수를 높이고 기판에 남아있는 유기물 제거에 효과가 있으며 표면에 접촉력을 향상해주는 역할을 한다.



(a)



(b)

Fig. 13 (a)Track System(SVS-001) (b)노광기-Micro SUSS MA-8

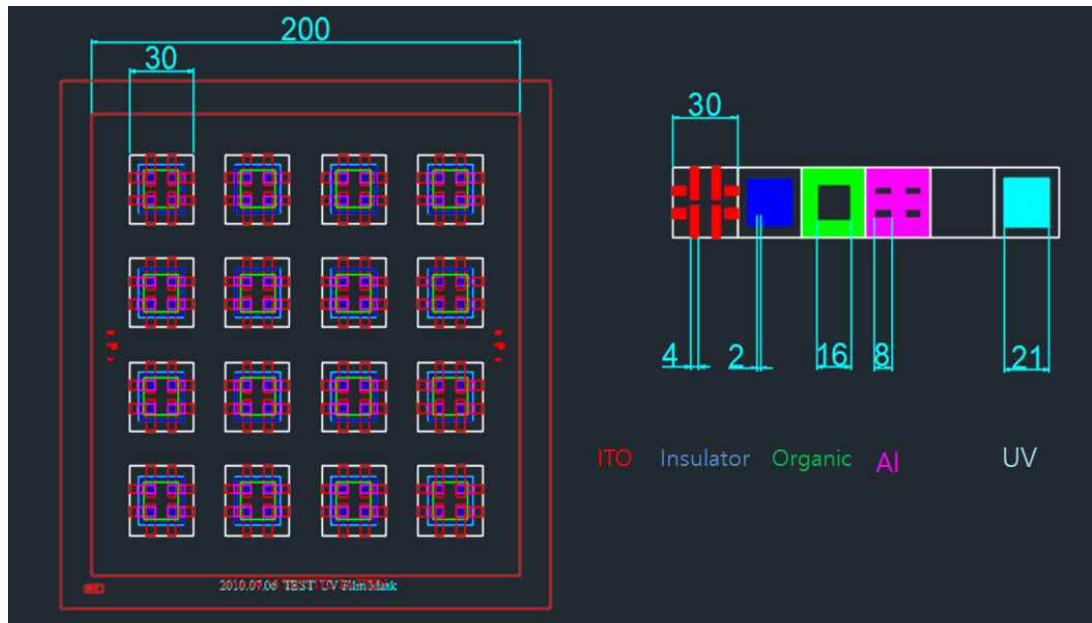
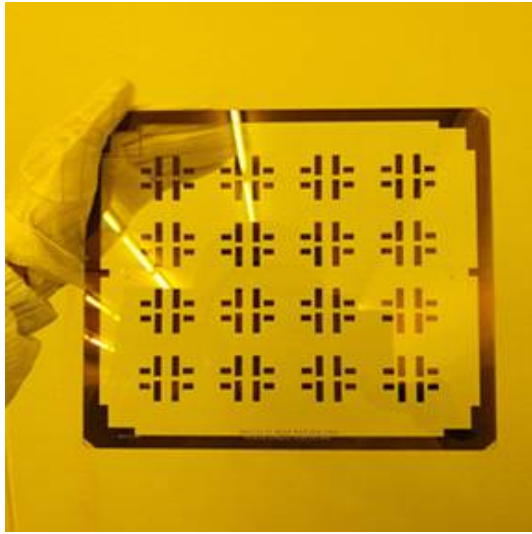
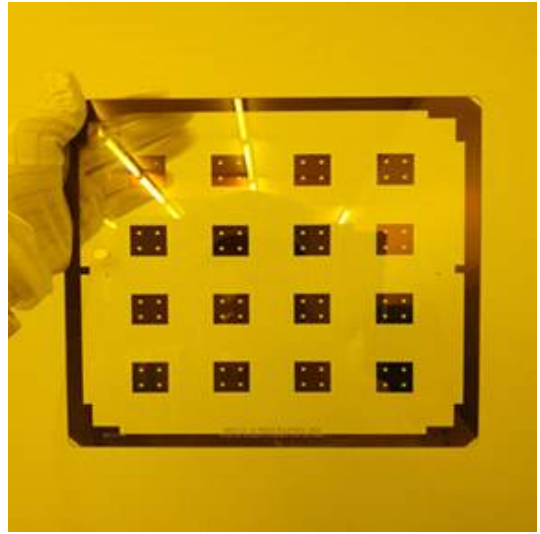


Fig. 14 Photo 기판 Patternig CAD



(a)



(b)

Fig. 15 Photo mask

(a) ITO pattern chrome mask (b) Insulator pattern chrome mask

d. 진공 증착[26,27]

유기물 재료는 열 증착법(Thermal Evaporation)을 이용하여 박막 형태로 증착한다. 열 증착법은 챔버 내부가 고진공으로 ($\sim 10^{-7}$ torr) 유지하기 위해 크라이오펌프(cryo pump)를 사용하였다. 크라이오펌프(cryo pump)는 기체분자를 극저온으로 냉각시켜 운동에너지를 저하 시켜 고진공상태를 유지한다. 유기 증착기의 구조는 다음과 같다. **(Fig. 16)** 유기물 증착 cell은 저온 Cell 6개, 중온 Cell 2개 그리고 전극을 증착할 수 있는 boat 1개로 구성되어있다. UV-O₃ cleaner 30분 처리된 photo patternig(ITO 150nm) 기판을 LL(Load Lock) Chamber에서 OC(Operating Chamber)로 이동 시킨 후 HTL(Hole Transport Layer) NPB를 1.0Å/sec 상태에서 40nm 증착시키고 EML(Emitting Material Layer) 에는 정제 전/후 Alq₃를 1.0Å/sec 25nm, ETL(Electron Transfer Layer) 에는 BCP를 1.0Å/sec 10nm 증착시켰고 전자의 주입을 돕기 위해 EIL 층에는 Liq를 0.5Å/sec 4nm 정도로 얇게 증착하였다. 전극 형성을 위한 Al(Aluminum) 증착은 유기물 증착보다 더 고온의 온도가 필요하며 Boat cell에서 공정이 진행된다. 전극을 증착하기 위해서 앞선 공정보다는 히터에서의 예열 시간이 더 오래 걸리며 단계적인 상승 과정이 필요하다. 전극은 Al pellet 상태에서 가열하였고 3.0Å/sec 150nm 형성하였다. 유기물과 전극의 두께와 증착 속도는 in situ 방식으로 수정진동자를 이용한 crystal Quartz sensor를 이용해서 측정하는데 증착과 동시에 display에 실시간 확인이 가능하다.

e. 봉지(Encapsulation)

수분과 산소에 취약하여 Dark spot이 생길 수 있고 발광 면적이 shrink 되기 때문에 유기물을 보호하며 소자의 수명을 늘리기 위해 encapsulation 공정은 매우 중요하다. 증착이 완료된 상태에서 진공도 10^{-7} torr OC(Operating Chamber)에서 진공도 10^{-3} torr LL(Load Lock) Chamber를 통해 비활성 기체인 Ar 으로 채워져 있는 Glove Box로 기판을 이동시켜준다. Encapsulation Zig에 Encap glass를 삽입 후 Resin을 encapsulation glass 테두리에 도포하고 기판의 증착면이 Encap glass의 홈이 파여 있는 부분을 향하게 접촉해준다. 이후 Resin이 발려있는 상태에서 기판과 encapsulation glass를 접촉시켜 움직이지 않게 고정한 후 push bar를 이용하여 사이에 공간이 생기는 것을 막아준다. 고정된 상태로 Encapsulation zig는 UV lamp에 2,000W로 130초 2회 공정 진행하여 Resin을 경화시킨다.

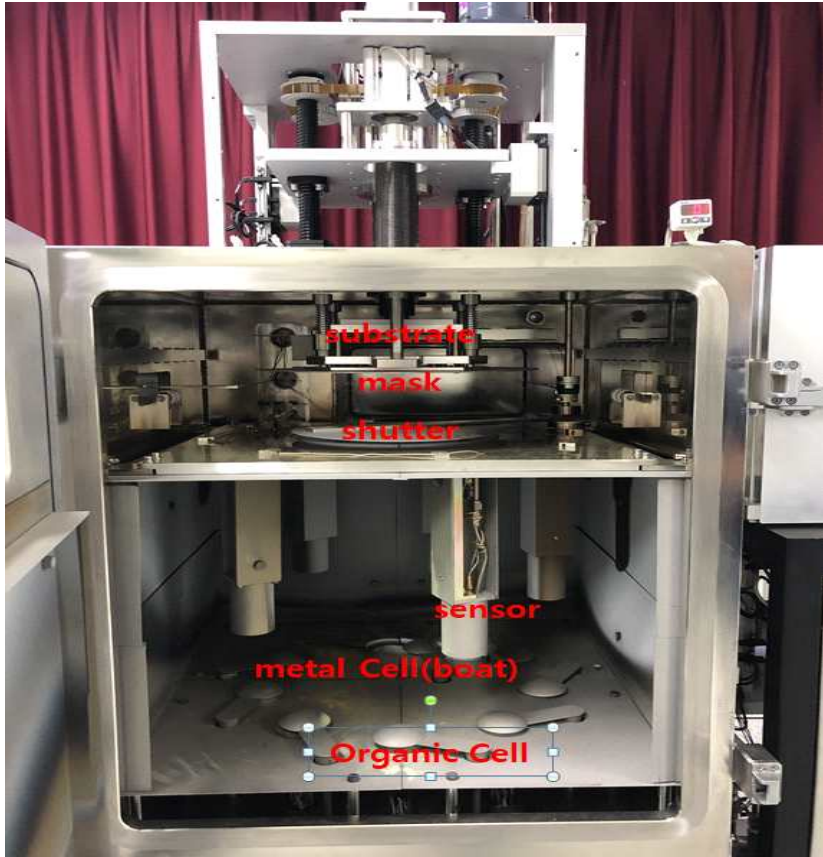


Fig. 16 유기증착기 내부 구조

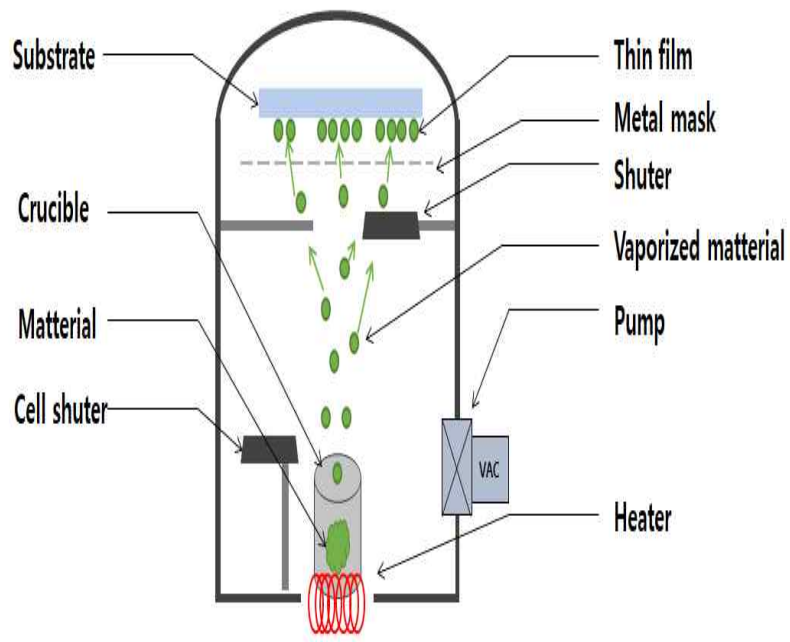


Fig. 17 유기증착기 개략도

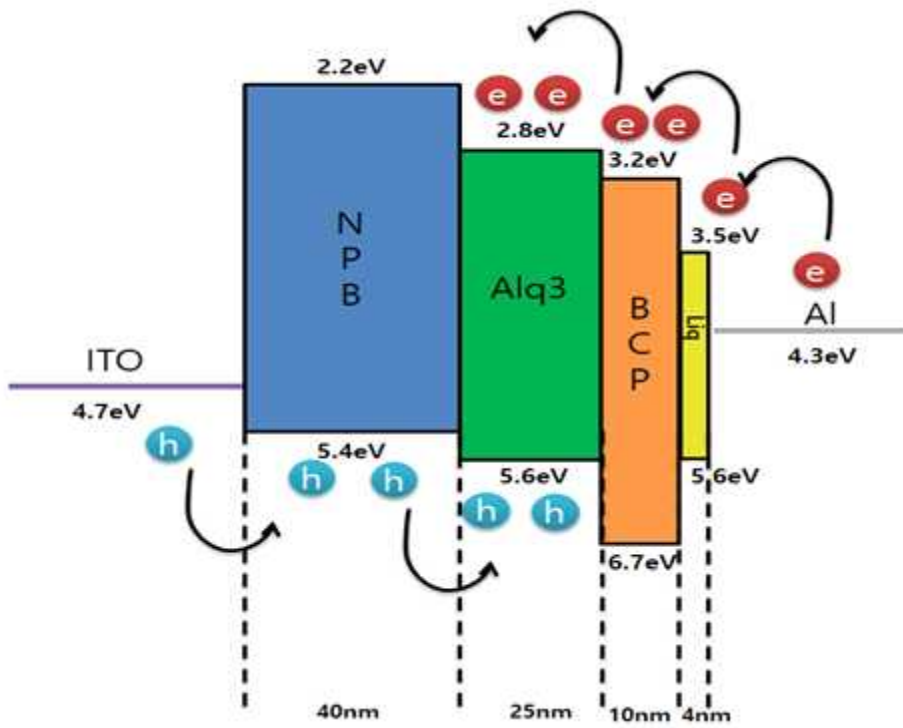


Fig. 18 Charge balance in OLED

B. 측정

a. I-V-L 측정 [18]

OLED 소자의 I-V-L 측정은 PC 제어가 되는 Power supply 인 (Source Measure Unit SMU)와 Spectroradiometer(CS-1000A), CCD Camera 를 사용하여 측정하였다. 측정 장비는 인가된 가변전압에 의한 전류, 휘도 데이터를 알 수 있으며 색좌표, Spectrum, 발광효율에 대한 데이터를 얻어 낼 수 있다. **(Fig. 19)** I-V-L System 개략도이다. 제작된 소자는 0~14V 이내의 범위에서 0.5V 간격으로 전압을 증가시키며 측정하였다.

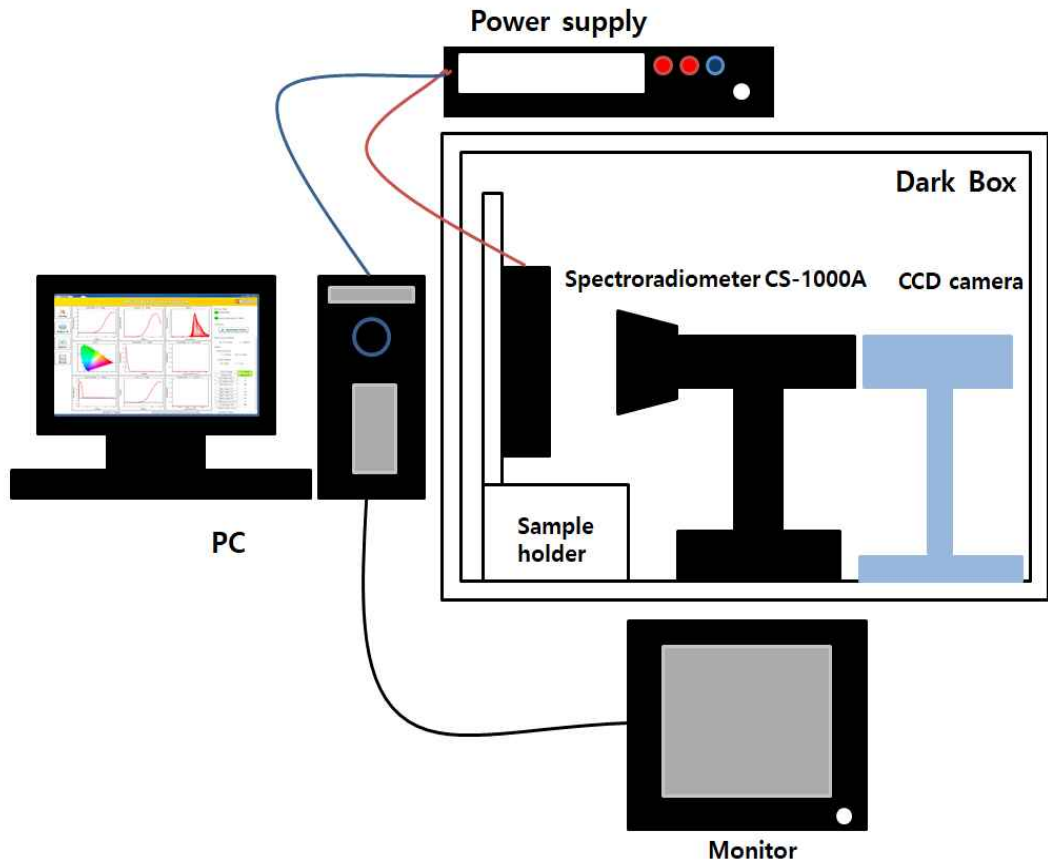


Fig. 19 I-V-L 측정 장비 개략도

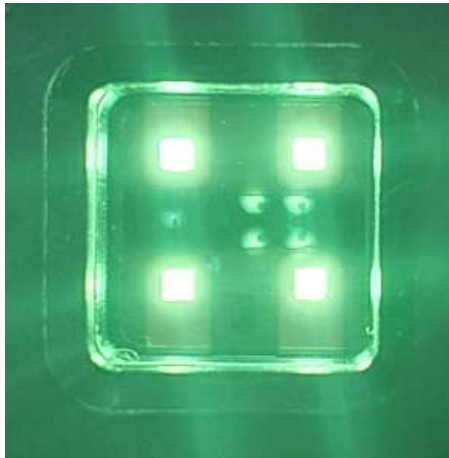


Fig. 20 소자 발광 test

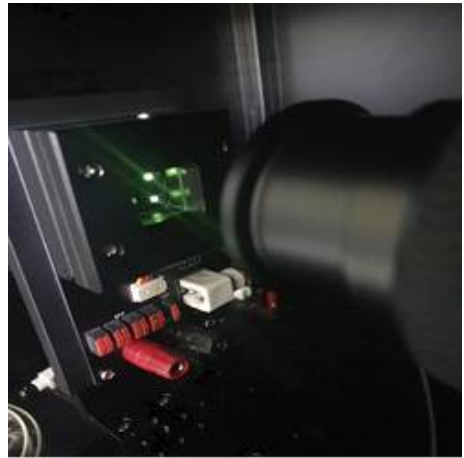


Fig. 21 I-V-L 측정

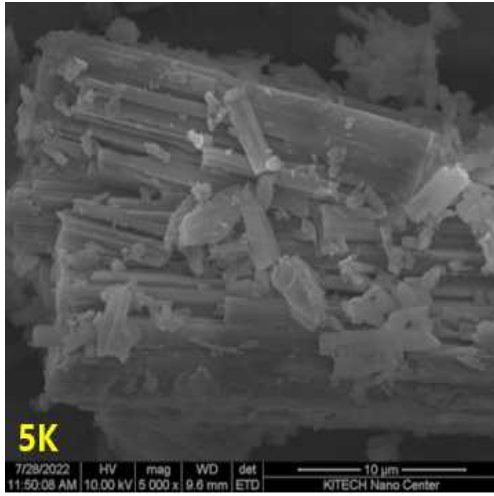
IV 결과 및 고찰

A. 실험결과

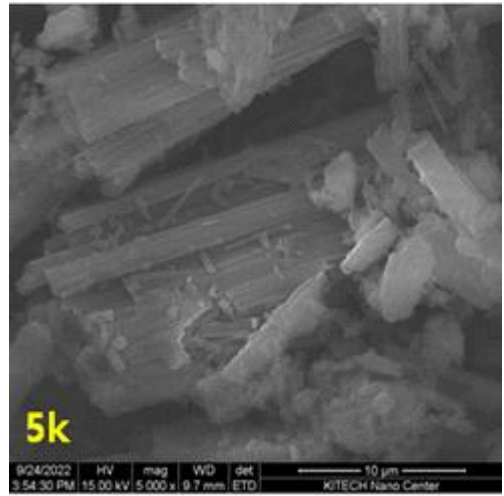
a. Alq₃ 순도-정제별 표면 특성 측정

1. Alq₃ 순도-정제별 SEM(powder)[20]

Alq₃는 결정상에 따라 표면 형상의 차이가 있다. 소자 제작에 사용된 Alq₃는 총 다섯 가지이며 결정상의 구분으로 나누면 세 가지의 형상 구분이 있다. 정제 전 ABH, ABM 물질은 $[\alpha + \beta]$ 상이며 기둥 모양이 뭉쳐있는 형태로 존재하며 ABL 물질은 기둥의 형태가 아닌 상태로 뭉쳐 존재한다. 이후 이온성 액체를 이용해 $[\delta]$ 상 정제과정을 거치면 기둥 모양이 개별적으로 성장한 형태로 존재하며 기둥의 단면은 육각형 형태를 이루는 특징이 있다. Chosun Univ. 나노 광소재 연구실의 선행 연구에 따르면 이온성 액체를 이용한 정제과정에서 $[\delta]$ 상으로 정제는 열처리 시간에 따라 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ 순서로 경시 변화하여 Alq₃ 표면 형상을 통한 결정상 구분이 가능하며 초기 결정상에 무관하게 최종적으로 $[\delta]$ 상을 얻을 수 있다는 것을 바탕으로 SEM 측정을 통해 δ 상 정제를 구분하였다. (Fig. 24), (Fig. 25)



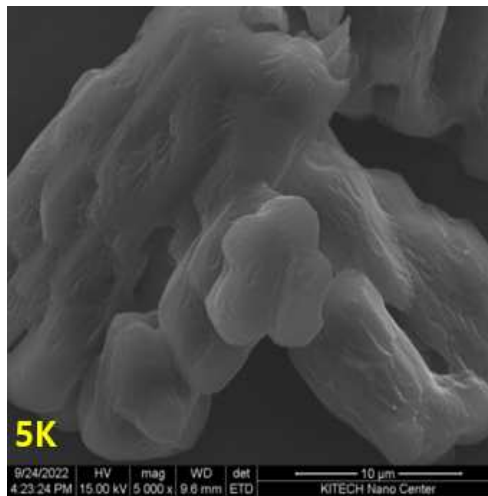
(a)



(b)

Fig. 22 정제 전 Alq₃ [α+β]

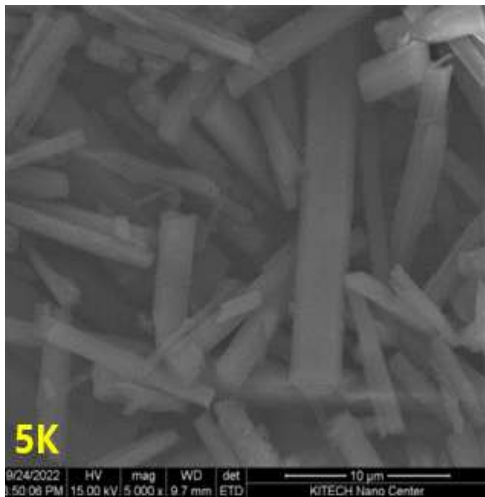
(a) ABH (b) ABM



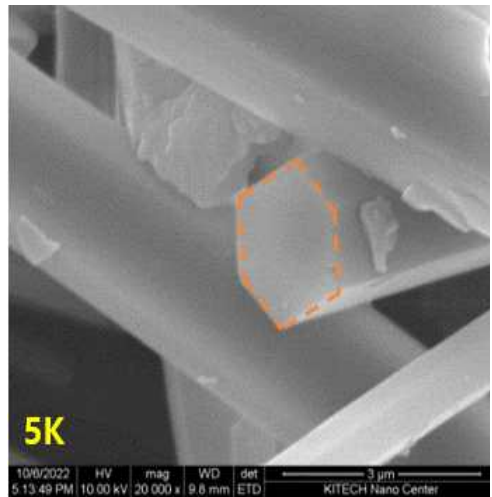
(c)

Fig. 23 정제 전 Alq₃ [unknown]

(c) ABL



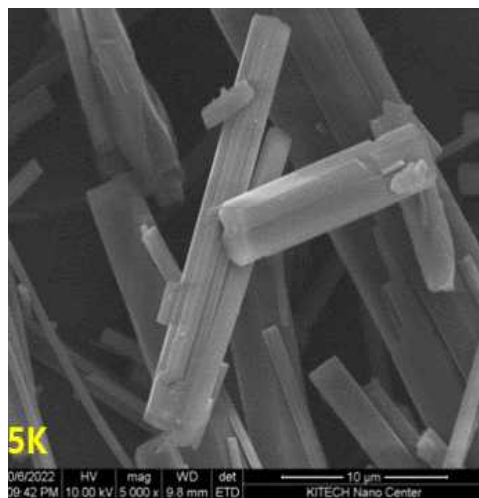
(a)



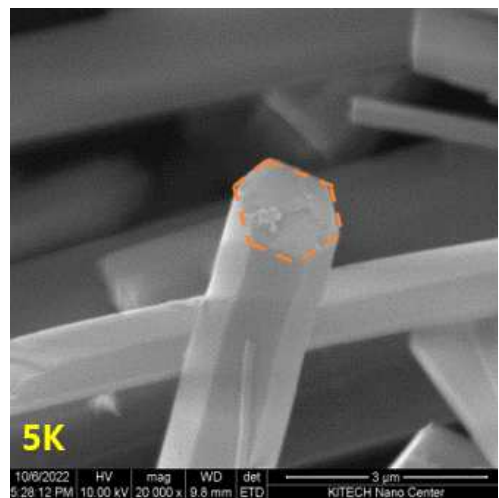
(b)

Fig. 24 정제 후 Alq_3 [δ]상

(a) ABMR (b) ABMR 단면



(a)



(b)

Fig. 25 정제 후 Alq_3 [δ]상

(a) AMLR (b) ABLR 단면

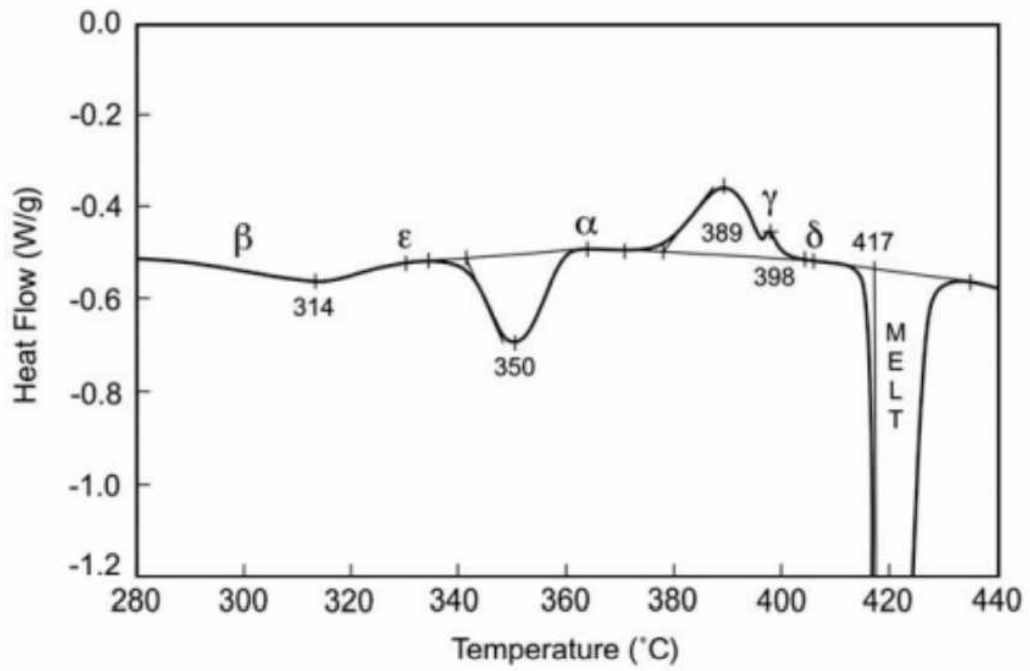


Fig. 26 Differential scanning calorimetry(DSC) curve for AlQ₃

2. Alq₃ 순도-정제별 XRD(powder)[14,20,21]

Alq₃의 순도와 정제 별 powder 상태에서 XRD 측정 결과 정제 전 물질인 ABH, ABM의 결정상은 [α+β] 혼합 상이며 ABL 물질은 [unknown] 상이다. Alq₃ XRD peak는 선행연구 Alq₃ peak data를 바탕으로 비교하였다. 이후 이온성 액체를 이용한 정제를 통해 얻어진 결정상은 [δ] 상이며 정제 전 초기 결정상인 [α+β], [unknown] 상 모두 동일 조건으로 정제 후 [δ] 상으로 정제가 확인되었다. (Fig. 27)

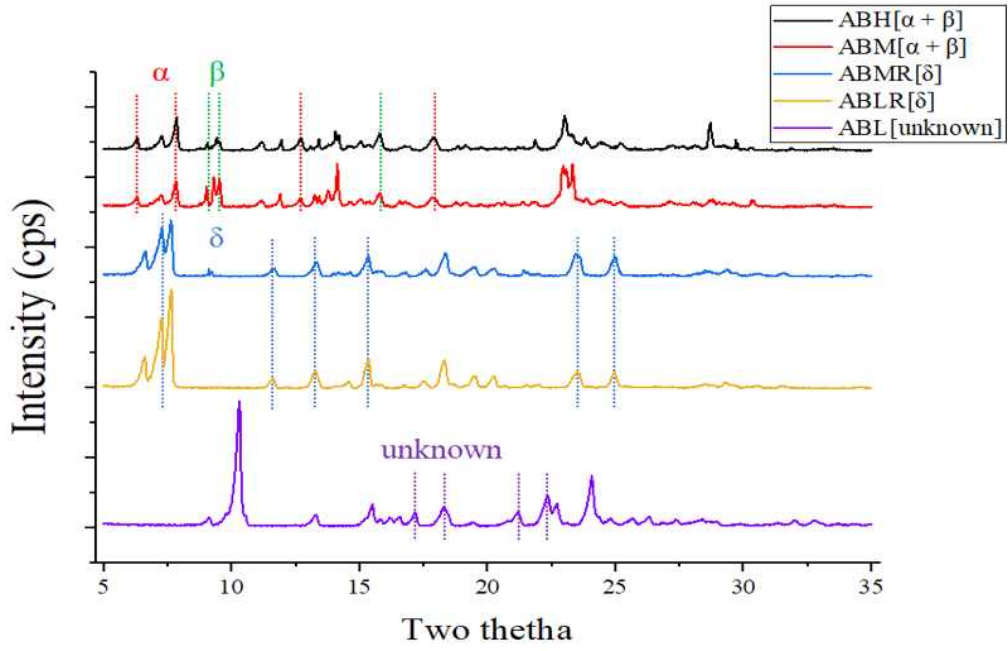


Fig. 27 Alq_3 순도-정제별 powder 상태에서 XRD data

b. OLED 소자 제작시 각 수송층 두께에 따른 소자 특성변화

1. NPB 두께에 따른 소자 특성 변화

OLED 소자는 전하 수송 층에 두께에 따라 전기·광학적 특성이 변화하는데 이는 Charge balance에 의해 결정된다. OLED 소자는 기본적으로 전극을 통해 정공과 전자가 주입되고 수송 층을 통해 EML에서 엑시톤이 형성되며 재결합에 의해 빛이 나오는 매커니즘을 따른다. 이때 모빌리티 측면에서 정공이 전자보다 빠르기 때문에 유기물을 통과하여 전하가 수송될 때 EML(Emitting material Layer)에서 엑시톤 형성을 돕기위해 HTL(Hole Transfer Layer)의 두께를 ETL(Electron Transfer Layer) 보다 두껍게 증착해 charge balance를 맞춰준다.

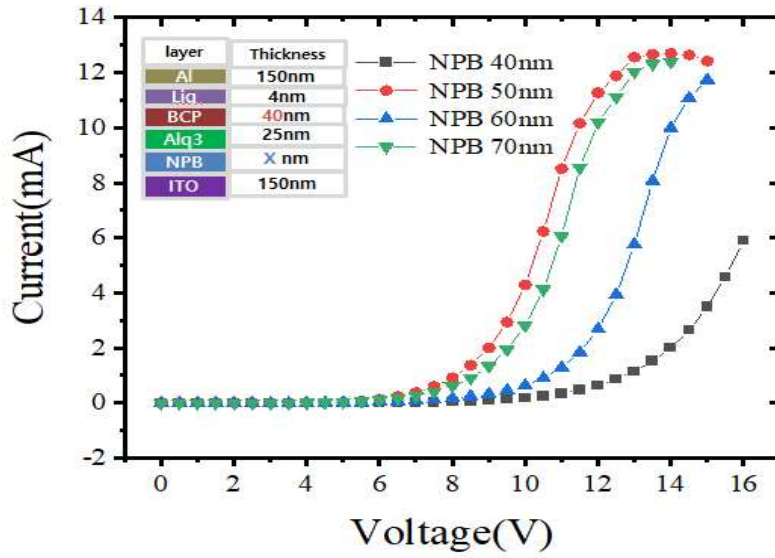


Fig. 28. NPB 두께에 따른 I-V curve

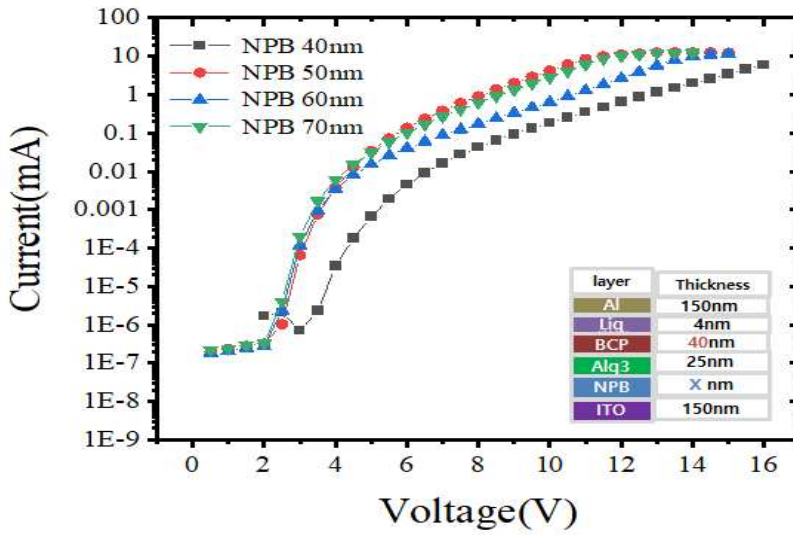


Fig. 29 NPB 두께에 따른 I-V curve log scale

2. BCP 두께에 따른 전류특성 변화

앞서 HTL(Hole Transfer Layer)인 NPB의 두께에 따른 전류특성 데이터를 바탕으로 NPB 두께는 50nm를 기준으로 잡았으며 BCP의 두께는 40nm보다 얇은 30nm부터 20, 15, 10nm로 줄여가며 소자를 제작하였다. 구조는 앞선 소자와 동일하며 BCP의 두께의 변화에 따라 제작되었다. BCP의 두께가 줄어들수록 전류특성이 증가하는 것으로 나타나며 BCP가 10nm 증착 시 소자 특성이 가장 우수하게 나타났다.

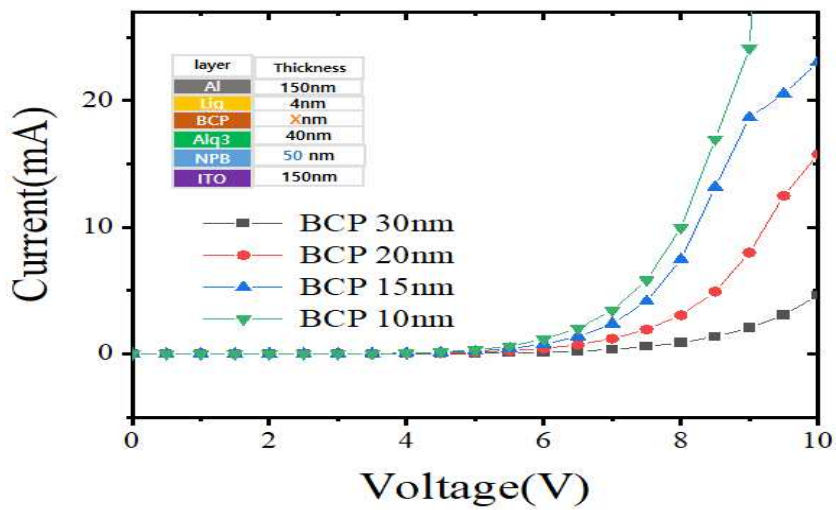


Fig. 30 BCP 두께에 따른 I-V curve

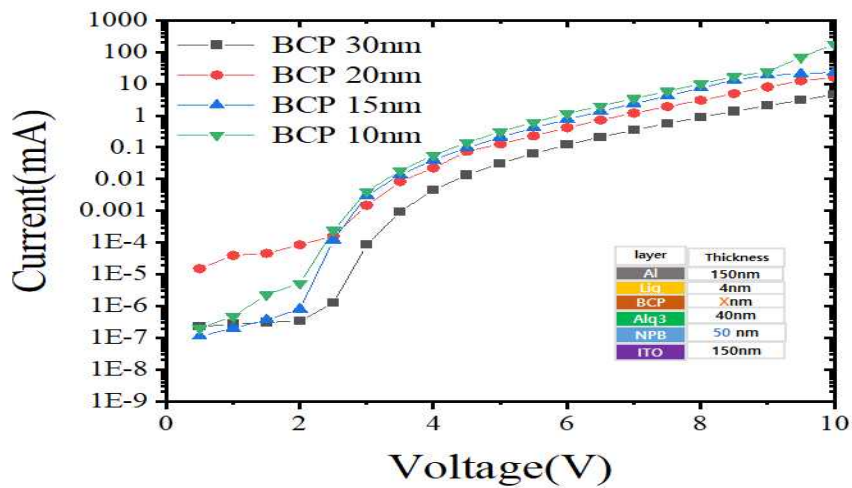
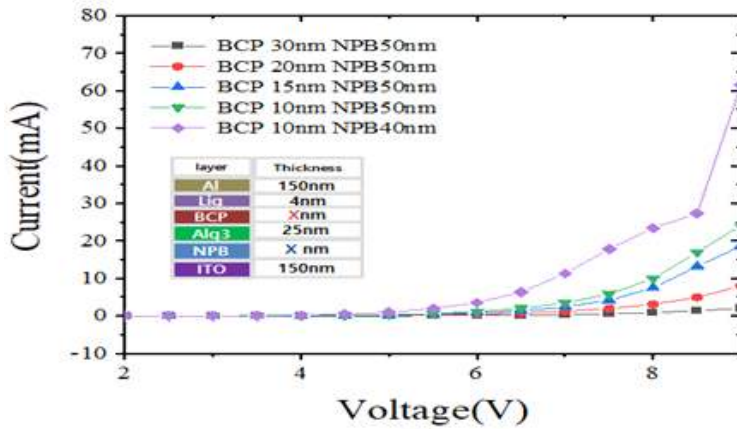


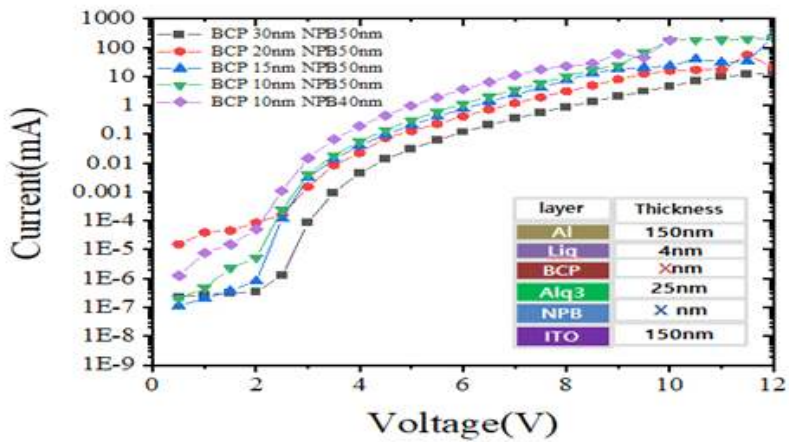
Fig. 31 BCP 두께에 따른 I-V curve log scale

3. NPB, BCP 두께 최적화에 따른 소자 특성 변화

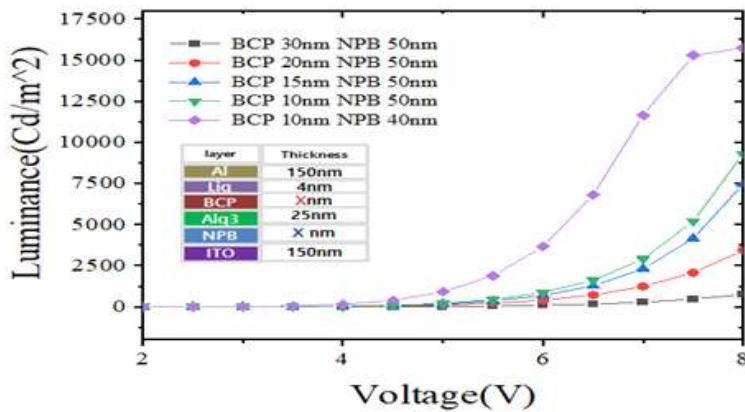
EML(Emitting Material Layer)을 제외한 수송 층의 두께에 따른 소자 특성은 NPB가 두꺼울수록 BCP가 얇을수록 개선되었다. 이는 전자와 홀의 이동도의 영향을 받는데 유기물층에서 홀의 이동도가 더 빠르므로 HTL(Hole Transfer Layer)인 NPB의 두께가 더 두껍게, 전자의 이동이 더 느리므로 ETL(Electron Transfer Layer)인 BCP 층이 더 얇게 증착해주어야 한다. 다음과 같은 charge balance를 고려하여 전하 수송 층의 두께는 NPB가 40nm에서, BCP가 10nm에서 최적 조건을 이루었고 이후 제작된 소자 구조에 사용하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 32 NPB, BCP 두께에 따른 소자 특성 비교
(a) I-V curve (b) I-V curve log scale (c) luminance

c. 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제 전/후 소자 특성

1. Alq₃ 순도에 따른 소자 특성 변화

Alq₃ 순도별 소자 특성을 비교해 보면 다음과 같은 특성 변화를 보여준다.(Fig. 33) EML(Emitting Material Layer)을 제외한 전하 수송 층의 구조는 같으며 Alq₃ 순도에 의한 차이는 문턱전압(V_{th}, threshold voltage), 최대휘도(Max luminance), I-V curve saturation 영역의 기울기 변화로 나타난다. 이는 SCLC(Space Charge Limited Current) 이론에서 순도의 차이에 의한 불순물이 point defect로 작용하여 trap의 영향이 미친 것으로, 전하가 수송될 때 trap이 존재하여 전하 포획에 의해 소자 특성 영향을 미친다. Trap이 많이 존재할수록 EML(Emitting Material Layer)에서 형성되는 엑시톤이 감소하며 trap filled SCLC 영역의 기울기 감소와 휘도 감소를 일으킨다. 때문에 ABH, ABM, ABL 물질 순도의 차이에 의해 순도가 감소할수록 문턱전압이 증가하고 I-V curve 기울기가 감소하며 최대 휘도의 값이 낮아지게 된다.

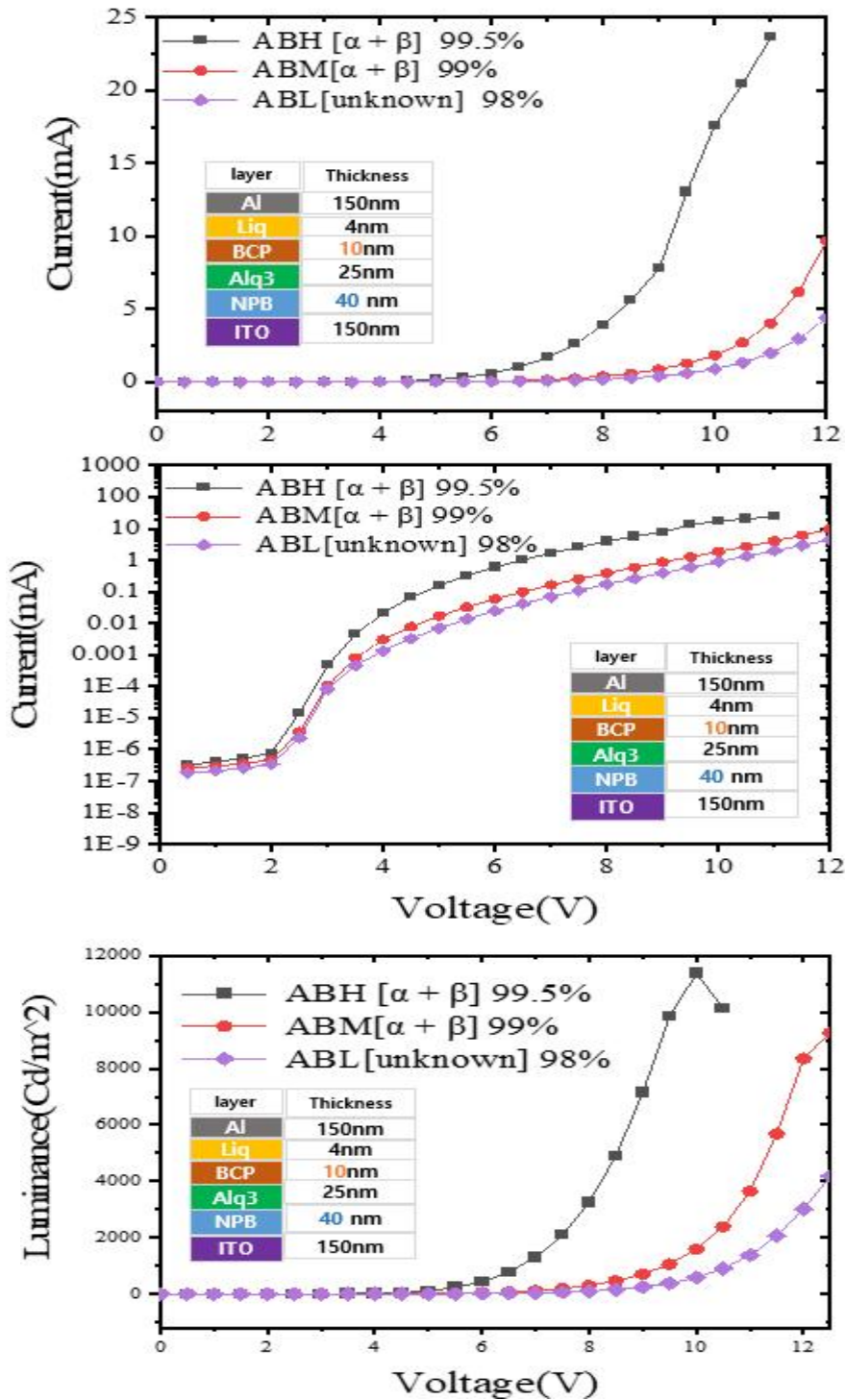


Fig. 33 Alq₃ 순도별 소자 특성 비교
(a) I-V curve (b) I-V curve log scale (c) luminance

2. ABM-ABMR, ABL-ABLR 정제 전/후 소자 특성 비교

[δ] 상으로 정제된 Alq_3 의 소자 특성을 비교하기 위해 전/후 물질인 [ABM-ABMR], [ABL-ABLR]의 소자를 제작하여 비교하였다. [ABM-ABMR], [ABL-ABLR] 소자 모두 정제 전보다 정제 후에 I-V curve의 기울기가 증가하였으며 문턱전압이 낮아지고 휘도 특성이 개선되었다. 이는 정제효과에 의한 순도의 개선과 unit cell 측면에서 격자상수, 결합각 변화 그리고 분자 간 결합거리의 차이에서 생기는 이동도 차이에 의한 결과로 판단된다.

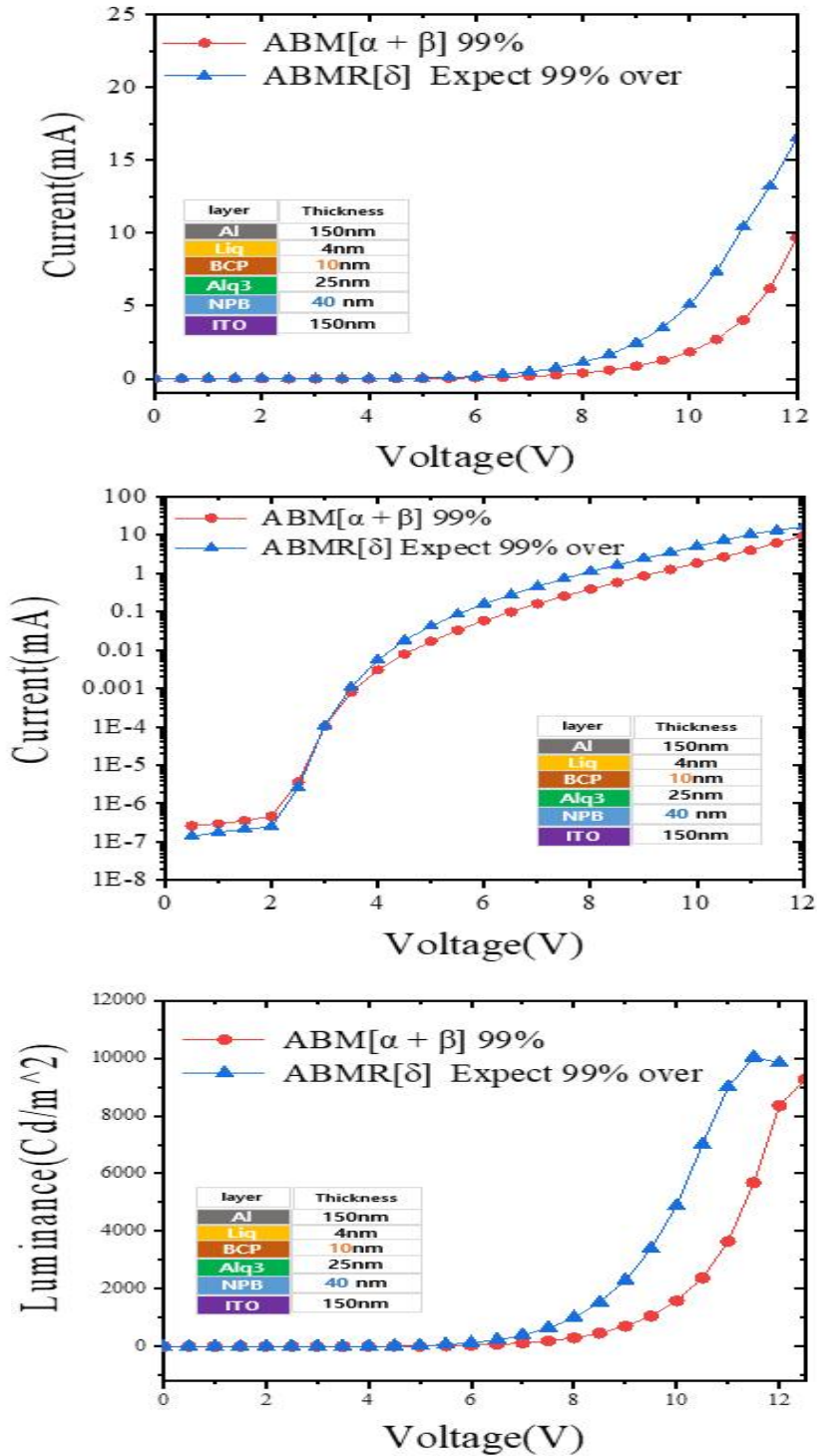


Fig. 34 Alq₃ 정제 전/후 소자 특성 비교(ABM-ABMR)
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (c) Luminance

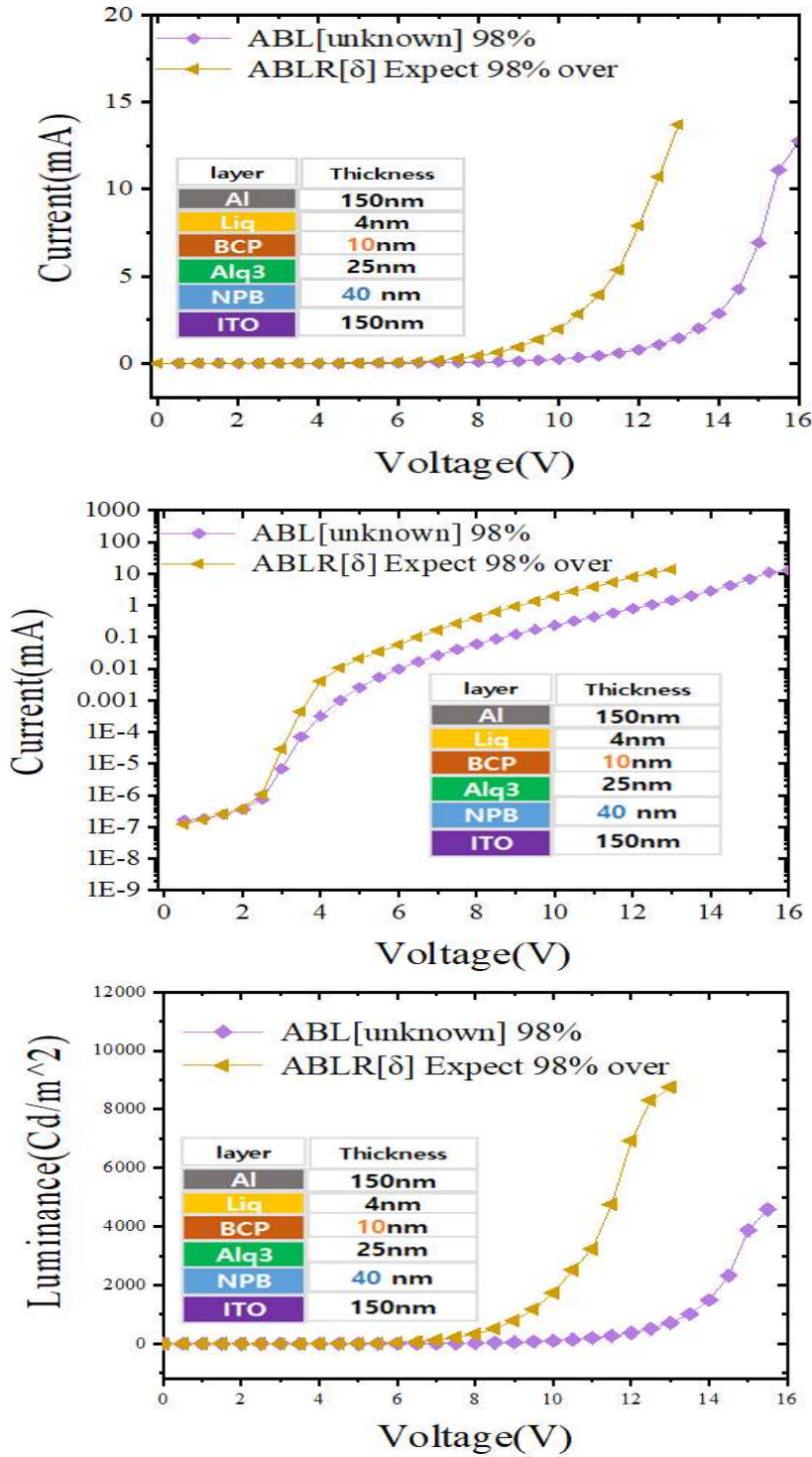


Fig. 35 Alq₃ 정제 전/후 소자 특성 비교(ABL-ABLR)
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (c) luminance

3. Alq₃ 순도와 정제 전/후 전체 소자 특성 비교

Alq₃의 순도와 정제에 따른 소자 특성을 비교해 보았을 때 우선적으로 순도에 대한 영향이 크게 나타났으며 정제에 따른 영향에 순도가 개선되는 것을 I-V curve 그래프에서 SCLC 이론 trap limited 영역 기울기를 통해 예측할 수 있다. 가장 낮은 순도인 98% ABL 물질은 정제 후(AMLR) 99% 수준의 ABM 소자 특성과 유사하였고 순도 99% Alq₃ ABM 물질 정제 후(ABMR) 소자 특성은 순도 99.5% ABH와 ABM 중간의 특성을 나타냈다.

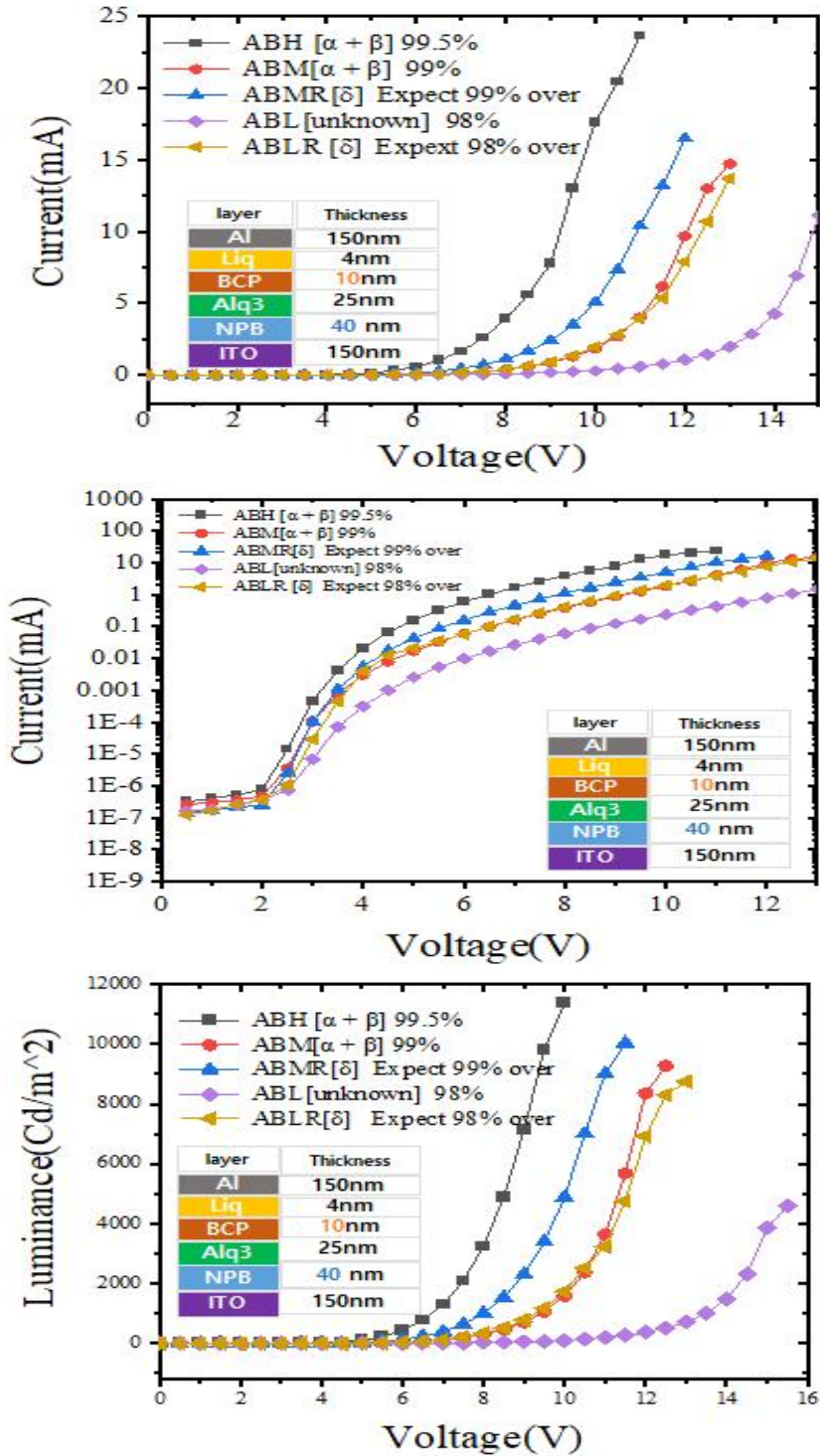


Fig. 36 Alq₃ 순도와 정제 전/후 전체 소자 특성 비교
 (a) I-V curve (b) I-V curve log scale (c) luminance

d. EOD(Electron Only Device)소자 Mobility 비교

정제 효과에 의한 순도개선 및 이동도의 변화를 확인하기 위하여 수송 층을 제외한 EOD(Electron Only Device) 소자를 제작하였고 I-V-L 측정을 통해 얻은 데이터를 식 (5.2)에 대입하여 계산 및 비교하였다.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \text{ (Mott gurney equation) } \dots\dots\dots\text{식 (5.1)}$$

$$\frac{8 \times L^3 \times J}{9 \times 3 \times 8.85 \times 10^{-14} \times V^2} = \mu (cm^2 / Vs) \dots\dots\dots\text{식 (5.2)}$$

Mott gurney equation에 대입된 값은 유기물 두께, 전류밀도, 전압이며 유기물 두께는 모든 소자가 동일하며 전압은 I-V curve에서 전류가 급격히 증가하는 구간인 문턱 전압과 그에 해당하는 전류밀도를 대입하여 계산하였다. **(Fig. 37)** 소자 전류밀도 비교 데이터를 보면 소자 특성의 차이는 I-V curve의 기울기로 나타나며 이는 trap의 영향인, 즉 순도의 차이를 의미한다. ABM-ABMR, ABL-ABLR 소자를 비교해 보았을 때 정제 전보다 I-V curve 기울기가 증가함에 따라 순도개선이 예측되며 이동도의 크기도 증가하는 것으로 나타났다. **(Table. 1)**

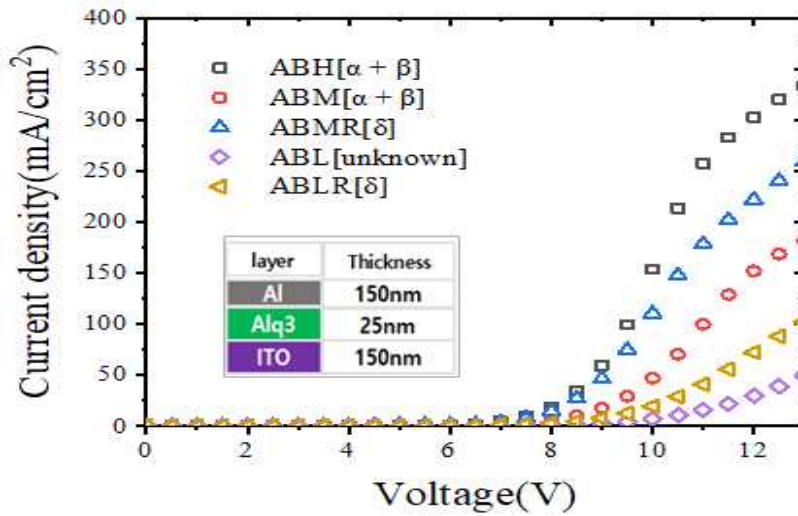


Fig. 37 EOD(Electron Only Device) 소자 전류밀도 비교 (실제소자)

Sample No.	Alq3	Voltage (V)	Current Density (mA/cm ²)	Electron mobility (cm ² /Vs)
1	ABH	8.68	44.14	3.0648E-07
2	ABM	9.3	24.8	1.5E-07
2-1	ABMR	8.5	27.12	1.9636E-07
3	ABL	10.78	13.68	6.1582E-08
3-1	ABLR	9.86	17.37	9.3465E-08

Table. 1 EOD(Electron Only Device) 소자 이동도 비교

e. 시뮬레이션

EOD(Electron Only Device) 소자 특성 평가를 통해 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제가 순도 및 이동도에 미친 영향을 분석하기 위해 시뮬레이션을 진행하여 비교해보았으며 시뮬레이션은 KITECH의 Dr. Tae Jun Ahn 도움으로 진행하였다. 우선 I-V-L 측정데이터를 바탕으로 식(5.2)에 대입하여 얻어진 이동도의 차이를 (**Table. 1**) 계산하여 시뮬레이션을 진행하였을 때 (**Fig. 38**) 이동도 차이에 의한 EOD 소자 전류밀도를 비교해보면, 앞서 (**Fig. 37**) 실제 소자 데이터와 같은 정제 전/후와 같은 경향성이 나타난다. 하지만 실제 소자와 차이가 있으며 문턱전압 이후 전압에서 I-V curve 기울기가 일정하게 나타나게 된다. 이는 소자 내에 존재하는 trap에 대해 고려하지 않은 결과이며 이후 trap에 대한 영향을 대입하여 시뮬레이션에 적용하여 확인한 결과 실제 소자와 같은 거동을 보였고 이를 통해 정제효과에 의해 순도 및 이동도가 개선되어 소자 특성에 영향을 미친 것으로 판단하였다.

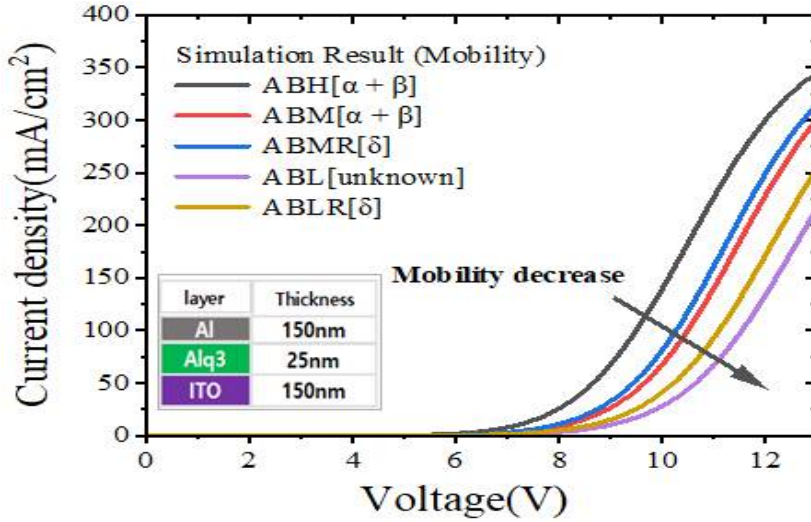


Fig. 38 이동도 차이에 의한 EOD 소자 전류밀도 비교(시뮬레이션)

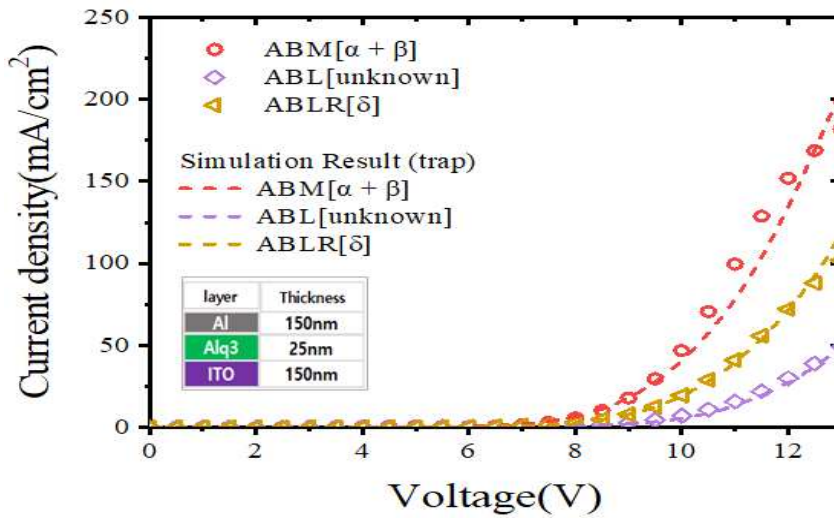


Fig. 39 이동도 차이와 트랩의 영향에 의한 EOD 소자 전류밀도 비교

f. Alq_3 순도와 정제에 전/후 SS(Threshold swing)값 비교

소자 switching 특성을 비교하기 위해 SS(Sub threshold-Swing) 값을 비교해 보았다. SS(Sub-threshold Swing) 값은 소자의 I-V curve 에서 기울기의 역수를 의미하며 전류가 10배 증가하는데 필요한 인가전압의 정도로 나타낸다. 제작된 소자의 I-V curve log scale 에서 전류가 가장 급격히 증가하는 영역에서 전류가 10배 증가하는 부분을 찾고 voltage 변화 값을 이용하여 계산하였다. (Table. 2)

V. 결론

본 연구에서는 이온성 액체를 이용하여 정제된 Alq₃가 OLED 소자 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 정제 전/후 Alq₃를 이용하여 OLED 소자를 제작하여 이동도(Mobility), 문턱 전압(V_{th}:Threshold voltage), 최대휘도(Max luminance), SS(Sub-threshold Swing) 값을 통해 특성 비교 및 평가하였다.

이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제에 대한 물질 구분은 SEM, XRD 측정을 통해 비교하였다. 정제에 대한 구분은 초기 결정상에 무관하게 동일 공정 조건으로 Alq₃ [δ] 상으로 정제가 가능하다는 것을 확인하였으며, 특히 Alq₃ [δ] 상은 단면이 육각 기둥의 모양으로 성장하기 때문에 정제 이후 형상학적으로 구분이 가능하였고 XRD peak를 비교해봄으로써 최종으로 확인하여 소자 제작에 사용하였다.

이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제효과를 소자 특성 평가를 통해 확인하였으며 소자구조는 EOD(Electron Only Device) 구조와(ITO[150nm]/Alq₃[25nm]/Al[150nm]) 전체 수송 층을 포함한 구조를(ITO[150nm]/NPB[40nm]/Alq₃[25nm]/BCP[10nm]/LiQ[4nm]/Al[150nm]) 이용하여 제작하였다. EOD(Electron Only Device) 소자의 I-V-L 측정데이터를 이용하여 Mott gurney equation에 대입하여 이동도를 비교하였으며 시뮬레이션을 통해 정제효과에 따라 순도와 이동도가 개선되었음을 확인하였다. 그리고 전하 수송 층을 포함한 전체 구조의 정제 전/후 소자 특성 비교 결과, 순도가 높을수록 문턱전압이(V_{th}: Threshold voltage) 낮아지고 최대휘도가(Max luminance) 증가하였으며 SS(Sub-threshold Swing) 값이 감소하였다. 이러한 소자 특성은 I-V curve를 통해서 재해석이 가능하며 정제 전/후 소자를 비교해 보았을 때 I-V curve 기울기를 통해 trap의 영향에 의한 비교가 가능하며 순도가 개선될수록 전하를 포획하는 trap의 수가 줄고 엑시톤 형성에 도움을 주었다는 것을 의미한다.

본 연구는 첫 번째로 HPLC 측정이 어려운 Alq₃의 순도 개선 효과를 소자 적용 시 나타나는 특성 변화를 통해 확인하였으며, 두 번째로 기존 정제법인 승화 정제법보다 효율적이고 경제적으로 정제가 가능한 이온성 액체를 이용한 이온 정제법이 소자에 적용되었을 때 특성 개선에 효과가 있음을 확인하였다. 이러한 연구를 바탕으로 앞으로의 OLED 유기물 정제 분야에 적용된다면 공정 단가를 크게 낮출 수 있으며 특정 결정상으로 정제를 통해 물질 특성 개선 측면에서 큰 도움이 될 것으로 생각한다.

Sample No.	Material characteristic			Device Characteristic			
	Alq3	Phase	Shape	Max luminance (Cd/m ²)	V _{th}	Sub threshold swing (mV/decade)	Electron Mobility (cm ² /Vs)
1	ABH	[$\alpha + \beta$]	column cluster	11370	7.5	320	3.0648E-07
2	ABM	[$\alpha + \beta$]	column cluster	9272	11.5	340	1.5E-07
2-1	ABMR	[δ]	Columns (Hexagonal)	10030(▲)	9.5(▼2.0)	300(▼)	1.9636E-07(▲)
3	ABL	[unknown]	Non-column	4584	13.5	460	6.1582E-08
3-1	ABLR	[δ]	Columns (Hexagonal)	8755(▲)	10(▼3.5)	360(▼)	9.3465E-08(▲)

Table. 2 이온성 액체를 이용한 Alq₃ 정제 전/후 Material, Device characteristic

참고 문헌

- [1] Jung, JongSun Study of kinetics for nucleation and growth of the GMP (guanosine-5'-monophosphate) using Drowning-out Crystallization 한밭대학교 산업공학 2009.02
- [2] Child, C. C. "Discharge From Hot Cao." Physical Review(Series I), vol. 32, no. 5, 1911, pp. 492-511
- [3] Lee ChangHee 유기 전기발광 소자의 동작원리 2001년 4월 국정보디스플레이학회지 제 2권 제2호
- [4] <https://e-funny.tistory.com/entry/24%EA%B0%95-MOSFET>
- [5] S.H. Park Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D. crystal growth of Alq₃ via sublimation purification and solution growth methods
- [6] <https://sshmyb.tistory.com/47>
- [7] Kim, Joohyeon A Study on the Displacement of Mobile OTT Video Services on Home TV Published : 2018.08.28 Volume 18 Issue 8 / Pages.434-445 / 2018
- [8] <https://bkict-ocw.knu.ac.kr/caster/file/lecture/596E0C69E9F48>
- [9] Kyoung-Seok Moon†, Grain Growth Control of Dielectric and Magnetic Ceramics Ceramist 2021;24(3):260-272.
- [10] DongWoon Lee*, Eou Sik Cho*, Jin-Wook Seong* and Sang Jik Kwon A Study on the Effects of Micro Cavity on the HTL Thicknesses on the Top Emission Organic Light Emitting Diode
- [11] Wasserscheid, P., and Welton, T., Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, 33-34(2008)
- [12] 이온성 액체의 반응성 및 전기화학적 특성 연구동향 Y. M. Son, J. S. Gang, , Tech-Isuue Emering S&T report (2005)
- [13] Hyunjoo Lee, Je Seung Lee, Byoung Sung Ahn, and Hoon Sik Kim Recation Media Research Center, Korea Insititue of Science and Technology, seoul 136-791, Korea Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul Korea (Received september 8, 2005) 130-701
- [14] M. Rajeswaran, T. N. Blanton, C. W. Tang, W. C. Lenhart, S. C. Switalski, D. J. Giesen, B. J. Antalek, T. D. Pawlik, D. Y. Kondakov, N. Zumbulyadis, and R. H.Young, Structural, thermal, and spectral characterization of the different

crystalline forms of Alq₃, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electro luminescent material in OLED technology, Polyhedron, 28, (2009)

[15] M. Cölle*, 1 and W. Brütting*Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq₃ Received 30 January 2004, revised 16 March 2004, accepted 17 March 2004 Published online 26 April 2004-

[16] Bingshe Xua, Hua Wanga, Yuying Haob, Zhixiang Gaob, Hefeng Zhoua Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material d-Alq₃ Available online 29 March 2006 Journal of Luminescence 122-123 (2007) 663-666

[17] Sunhee Hwang Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D. Crystal growth of methods Effect of charge on Alq₃ crystal growth in [C12mim][TFSI] solvent

[18] Youngmin Shin I-V-L 작동방법 이론 및 데이터 해석 방법 연구 DaeJin Univ. 2008.11.25.

[19]eter Wasserscheid, Tom Welton(Eds.), ionic liquids in synthesis(2nd Edition), WILEY-VCH (2007)

[20] S.H. Park Advisor: Prof. Dongchan Shin, Ph. D. crystal growth of Alq₃ via sublimation purification and solution growth methods

[21] S. Y. Park, Growth mechanism of Alq₃ via solution growth method with [C12mim][TFSI] ionic liquid, 조선대학교 대학원, (2018), 112

[22] M. Cölle, R. E. Dinnebier, and W. Brütting, The structure of the blue luminescent δ-phase of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq₃),0. (2002) 2908-2909.

[23] In this experiment you will explore the concepts of surface free energy, adhesion and wetting <https://www.tau.ac.il/~phchlab/>

[24] <https://marriott.tistory.com/m/130?category=423179>

[25] Doo-Seok Kim, Yoon-Ki Jang, and Young-Soo Kwon Study on Characteristic by ITO Surface Treatment and Cathode Change of Organic Light Emitting Diodes Journal of the Korean Institute of Electricl and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 12, p1143, December 2005.

[26] 김정택 Properties of Organic Thin Film and OLED Device with Various Deposition Temperatures DaeJin Univ.2008.12

[27] P. Justin Jesuraj, K. Jeganathan Surface defects impeded excitons in Alq₃ based hetero junction OLEDs Elsevier December 2012