



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

발광층에 분산된 Dielectric Particle의 표면상태에 따른 OLED의 발광 특성



부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

김 수 진

공 학 석 사 학 위 논 문

발광층에 분산된 Dielectric Particle의 표면상태에 따른 OLED의 발광 특성

지도교수 정 용 석

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

김 수 진

김수진의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 2월 26일



위 원 장	공학박사	오 정 수	인
위 원	이학박사	김 종 수	인
위 원	공학박사	정 용 석	인

목 차

목차.....	i
그림 목차.....	iii
Abstract.....	iv
I. 서론.....	1
II. 배경이론.....	5
제 1절 OLED의 구조.....	5
제 2절 OLED의 구동원리.....	7
2-1. 전하 주입 (Charge carrier injection).....	7
2-2. 전하 이동 (Charge carrier transport).....	9
2-3. 여기자 생성 (Exciton formation).....	10
2-4. 발광 (Exciton decay).....	11
제 3절 Dielectric particle BaTiO ₃ 의 특성.....	14
III. 실험과정.....	15
제 1절. Device 제작.....	15
1-1. 사용된 재료.....	15

1-2. Solution 제작.....	17
1-3. 전극 전처리 공정.....	18
1-4. 박막 형성.....	19
제 2절. Device의 특성평가.....	22
2-1. FE-SEM과 EDS를 이용한 BaTiO ₃ 의 상태 및 분포 확인.....	22
2-2. 교반시간에 따른 J-V-L 특성 확인.....	22
IV. 결과 및 고찰.....	24
제 1절. BaTiO ₃ 의 상태 및 분포.....	24
제 2절. 교반시간에 따른 J-V-L 특성.....	28
V. 결 론.....	37
VI. 참고문헌.....	39

그림 목차

그림 1. OLED의 기본 구조.....	6
그림 2. OLED의 Band diagram.....	8
그림 3. OLED의 Multi layer 구조.....	11
그림 4. Jablonski diagram.....	13
그림 5. PFO의 분자구조.....	16
그림 6. BaTiO ₃ 의 FE-SEM 사진.....	17
그림 7. 식각된 ITO glass.....	19
그림 8. 완성된 OLED 시편.....	21
그림 9. 교반시간별 BaTiO ₃ 의 표면상태.....	25
그림 10. BaTiO ₃ 가 분산된 발광층의 EDS 성분분석 결과.....	27
그림 11. 발광층에 분산된 BaTiO ₃ 의 기대효과.....	29
그림 12. 인가전압에 따른 전류 특성.....	31
그림 13. 인가전압에 따른 발광 특성.....	33
그림 14. 25V에서 시편별 스펙트럼.....	36
그림 15. 제작된 시편의 동작사진 BaTiO ₃ (a)미첨가, (b)첨가.....	36

Surface States of Dielectric Particle Embedded in Emission Layer and Luminescence Characteristics of OLED

Su Jin Kim

Department of Display Science & Engineering,
The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

For similar effect of plasmon, we used space charge by embedded dielectric particle. The difference of the surface charge distribution might be changed because of the charge injection and device operating characteristics. So, we created certain scratches on the surface of embedded dielectric particles and used these to control the surface charge distribution. We prepared three solutions which has different stirring time of BaTiO₃. The dopant BaTiO₃'s stirring time were 6hours, 9hours and 12hours. Single layer of ITO/BaTiO₃@PFO/Al device was made by using this solution. We measured applied voltage versus current and luminescence characteristics. The stirring time much longer, even the BaTiO₃ particle has been grinded. At that time, grinded BaTiO₃ particles were recombination each other and particles size was growth. Consequently, Dielectric particle's effect will not occur. For this reason, the selection of a suitable stirring time is necessary. The luminescence characteristics were much better and we could observe an increasing green band. This effect appeared by PFO excimer and trap assisted recombination's improvement of embedded BaTiO₃. Just embedding BaTiO₃ in PFO layer, color conversion effect that blue + green was observed. If we use these improvements in current & luminescence characteristics and color conversion effects, it expected to be helpful for study of White OLED.

I. 서 론

정보화 사회라 할 수 있는 최근 우리 사회는 디스플레이 산업의 영향력이 커지고 있다. 이 중에서도 평판 디스플레이는 정보화 시대의 중요한 정보전달 매체로써 사용되고 있다. IT 관련 산업의 발달로 TV, 스마트폰, 모니터 등 정보전달 매체 중 평판 디스플레이가 사용되지 않는 곳은 찾아보기 힘들 정도이다.

평판 디스플레이 중에서도 LCD(Liquid Crystal Display)는 휴대의 간편성, 경량화, 저전력 구동 등의 장점을 내세워 급속도로 성장하였다. 뒤이어 차세대 평판 디스플레이라 불리는 OLED(Organic Light Emitting Diode)는 다양한 장점들을 앞세워 LCD의 존재를 위협하는 경쟁자로 떠오르고 있다. 다수의 OLED TV가 시중에 판매 중에 있으며, 날이 갈수록 가격을 낮추며 경쟁력을 높여가고 있다.

OLED는 백라이트 등 별도의 광원을 필요 없는 자체 발광소자로, 저전압 구동, 높은 휘도와 효율, 빠른 응답 속도, 광시야각 등의 많은 장점이 있고, 무엇보다 초박형의 제작이 가능하고, 휘어지는 디스플레이의 제작이 가능하다는 점에 있어 관련 연구가 활발히 진행 중이다.

그러나 디스플레이에 사용되기 위해서는 대면적을 필요로 하는데 발광층의 박막 형성과정에서 대면적으로 갈 경우 균일한 발광층을 만들기 힘들기 때문에 수율 면에서 매우 불안정하다. 또한, 산소와 공기에 취약하다는 약점 때문에 봉지 공정이 매우 중요시되고 그에 따른 수명 역시 많이 불안정하고, 발광 효율 등의 문제를 지니고 있어 높은 가격으로 경쟁력이 많이 떨어지는 상황이다. 이러한 문제는 반도체 조명산업에서도 비슷하게 나타난다. 조명산업 같은 경우는 White OLED의 개발, 색온도의 조정, 밝기 문제 등도 함께 겪고 있다.

OLED는 electroluminescence(EL)를 이용하는 대표적인 전류 구동 소자이기 때문에 전하 주입 특성의 개선으로 효율을 증가시킬 수 있다. 기본적인 전극만을 사용하지 않고 전자와 정공의 주입층이나 수송층을 추가하여 다층구조를 만드는 방식이 있다 [1-2]. 또는 유전성 박막을 이용해 전극 계면에서 주입을 돕는 방법이 있다[3]. 이 밖에도 nanocluster에 의한 plasmon 효과를 이용하는 것도 가능하다[4].

효율 개선의 목적 이외에도 flexible device를 만들기 위해 현재 가장 많이 사용하는 투명전극인 ITO(Indium Tin Oxide)를 사용하지 않고 silver nanowire나 graphene 등의 투명전극을 쓰거나, 그리드 전극을 이용한 연구도 많이 진행되고 있다

[5-6].

본 연구에서는 OLED의 발광에 있어 가장 중요한 전하의 주입을 개선하기 위한 목적으로 실험을 진행하였다. 단층구조의 소자에서 주로 실험이 진행되었고, 단층구조에서 발광효율을 개선하기 위해 발광층에 다른 입자를 분산시키는 방법을 사용했다. 그리고 결과를 확인하기 위하여 OLED의 발광에 있어 주된 역할을 하는 전류 전압 특성을 중심으로 측정을 진행하였다.

발광층 내부에서 소자의 효율에 영향을 줄 수 있는 방법 중 하나는 nanocluster를 이용한 plasmon 효과의 이용이다[4]. 발광층 내의 nanocluster는 표면에서 plasmon을 형성하여 전하의 주입과 이동에 영향을 미쳐 전류 특성을 좋아지게 만든다. 이와 유사한 역할을 수행 가능한 것이 발광층에 포함된 dielectric particle의 표면 scratch에 의한 영향이다. Dielectric particle은 표면 scratch를 통해 발광층 내의 전하 불균일 분포를 만들어 전하의 주입과 이동에 영향을 미치게 된다. 그뿐만 아니라 표면 scratch는 발광층 내에 deformation과 enhanced disorder를 만들게 되고, 이 영향으로 다수의 trap을 생성하게 된다.

두 입자 중 본 실험에서는 dielectric particle의 특성변화를 변수로 하여 실험을 진행하였다. Dielectric particle의 표면

scratch의 정도에 의해 발광층 내의 전하 불균일 분포나 이동과 주입의 변화가 나타나기 때문에 scratch의 정도를 조절해 그로 인한 변화를 관찰하고자 하였다. 실험 과정 중 polymer와 용매의 교반과정을 거치는데 이때 dielectric particle의 교반시간을 조절하는 방법을 이용하여 scratch의 정도를 조절하여 다양한 소자를 제작하고, 제작된 소자의 전류 전압 특성과 발광 특성에 대해 알아보았다.



II. 배경이론

제 1절 OLED의 구조

OLED는 그림 1과 같이 Substrate 위로 양극(Anode)과 음극(Cathode) 사이에 유기물로 구성된 발광층(Emission Layer)이 존재하는 샌드위치 구조를 가진다.

두 전극 사이에 발광층이 존재하는 구조이기 때문에 하나의 전극을 통해 빛이 나와야 하므로 반드시 투명한 전극이 하나 필요하다. 투명 전극으로 많이 사용되는 ITO는 일함수가 크며 정공의 공급이 쉬우므로 OLED에서 anode로 많이 사용된다 [7]. 그 외에도 silver nanowire나 graphene 등 다양한 투명전극을 이용한 연구가 진행되고 있다[8].

이와 반대로 cathode에는 일함수가 작고, 전자의 공급이 쉬운 알칼리금속(Ca, Al 등)이 많이 사용된다. Cathode의 전극들은 효율 높이기 위해 알칼리 금속과 전도성이 뛰어난 금속의 조합 (Ca/Al, Mg/Ag, Ca/Ag 등)으로도 많이 사용된다[9-10].

Emission layer를 구성하는 유기물은 OLED의 발광 색을 결

정하는 중요한 역할을 하는데, 이 발광 색은 유기물의 energy gap의 크기에 의해 결정된다. 이에 대한 내용은 ‘제 2절 OLED의 구동원리’에서 자세히 설명하도록 하겠다.

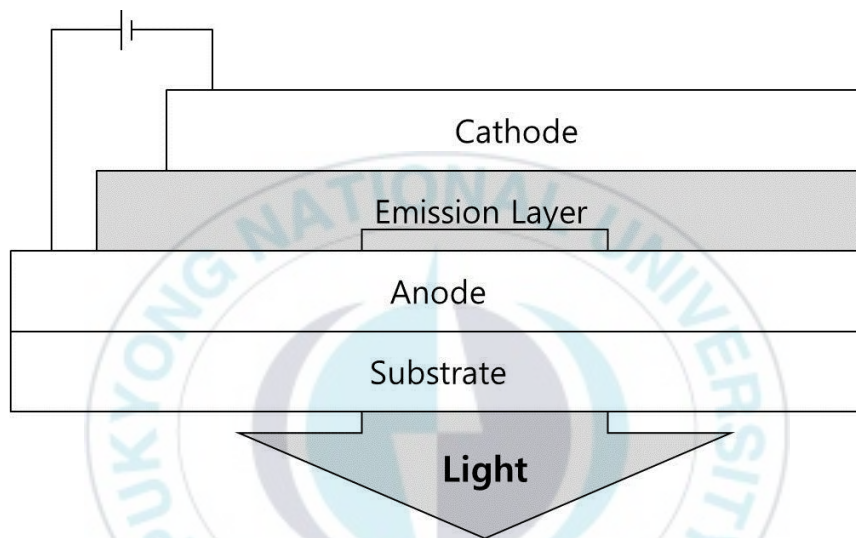


그림 1. OLED의 기본 구조

제 2절 OLED의 구동원리

OLED의 구동원리는 전하의 주입, 이동, 여기자 생성 및 발광 소멸 단계로 구분할 수 있다.

2-1. 전하 주입 (Charge carrier injection)

그림 2에서 볼 수 있듯이 유기물과 전극 사이에는 전위 장벽이 존재한다. 이 전위 장벽을 넘어 전하의 주입이 일어나기 위해서는 양 극에 순방향 바이어스를 가해주어야 한다. 순방향의 외부전계에 의하여 cathode에서 유기물의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 negative charge인 전자(Electron)의 주입이 일어나고, anode에서는 유기물의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)로 positive charge인 정공(Hole)의 주입이 일어난다.

전계에 의해 전극의 자유 전하들은 계면으로 이동하고 에너지가 증가하게 되는데, 이 에너지가 전위 장벽을 넘기에 충분한 에너지가 되면 발광층으로 주입되게 된다. 주입된 전하는 유기물을 따라 이동해야 하지만, 유기물의 전도도는 전극에 비해 매우 낮기 때문에 주입 후 바로 이동하지 못하고 경계면에 쌓이

게 된다. 경계면에 존재하는 전하들은 다음에 주입되는 전하들을 방해하게 되고, 이들의 존재는 경계면을 기준으로 유기물 쪽으로 얇고 높은 전위 장벽의 형태로 나타나게 된다. 새로운 전위 장벽이 형성된 이후의 주입은 tunneling 현상으로 설명할 수 있고, 이를 Fowler-Nordheim Tunneling이라 한다[11].

그림 2는 본 연구에 실제 사용한 재료들이 만드는 band diagram이다.

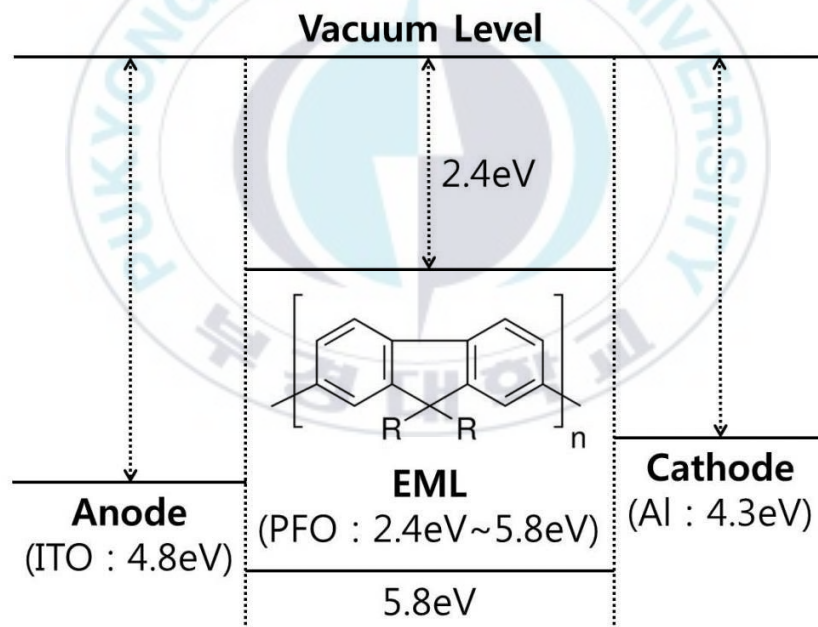


그림 2. OLED의 Band diagram

2-2. 전하 이동 (Charge carrier transport)

대부분의 유기물은 전도도를 가지지 않는다고 알려져 있다. 그러나 발광소자로 사용 가능한 유기물의 경우는 전자구름을 공유하고 있어 자유전자의 이동이 가능하다. 유기물이 전도도를 가진다 하더라도 금속에 비하면 매우 낮은 전도도이기 때문에 전하가 주입되면 유기물과 전극의 경계면에서 축적 된다. 축적된 전하들은 전위차에 의해 내부 전계를 발생시키고 이와 더불어 외부 바이어스에 의해 전하의 이동이 일어나고, 이때 전하의 이동을 SCLC(Space Charge Limit Current)라 한다.

유기물 내부를 이동하기 시작한 전하의 일부는 비정질 상태인 유기물에 생성된 trap에 속박되기도 한다. Trap에의 속박이 끝나면 본격적으로 전류의 흐름이 나타나는데, 이때 전하의 이동을 TCLC(Trap Charge Limit Current)라 한다.

이러한 전자의 이동은 대부분 전자구름의 겹침에 의해 나타나고, 겹침이 나타나지 않는 경우에는 hopping mechanism에 의해 전자의 이동이 일어난다. 순간적으로 에너지 상태가 높아진 전자가 하나의 구름에서 튀어 올라 외부 바이어스의 영향으로 일정한 방향으로 이동하여 다른 전자구름으로 들어가는 현상을 hopping이라 하고, 이는 비정질 상태의 유기물에서의 이동을

가능하게 하는 mechanism이다.

2-3. 여기자 생성 (Exciton formation)

여기자(Exciton)의 생성은 LUMO를 따라 이동하던 전자와 HOMO를 따라 이동하던 정공이 Coulomb's force에 의해 짝을 이룬 상태를 말한다. 여기자는 스핀 상태에 따라 일중항(Singlet, S)과 삼중항(Triplet, T)으로 구분하고, 그 생성 비율은 S:T=1:3 으로 알려져 있다.

여기자의 생성 확률은 발광층으로 주입된 전자와 정공의 밀도와 비율에 의존하게 되는데, 그림 3과 같이 다층구조를 이용하여 전자와 정공의 주입량과 그 비율을 조절하여 효율을 높이는 연구도 진행 중에 있다[12-13].

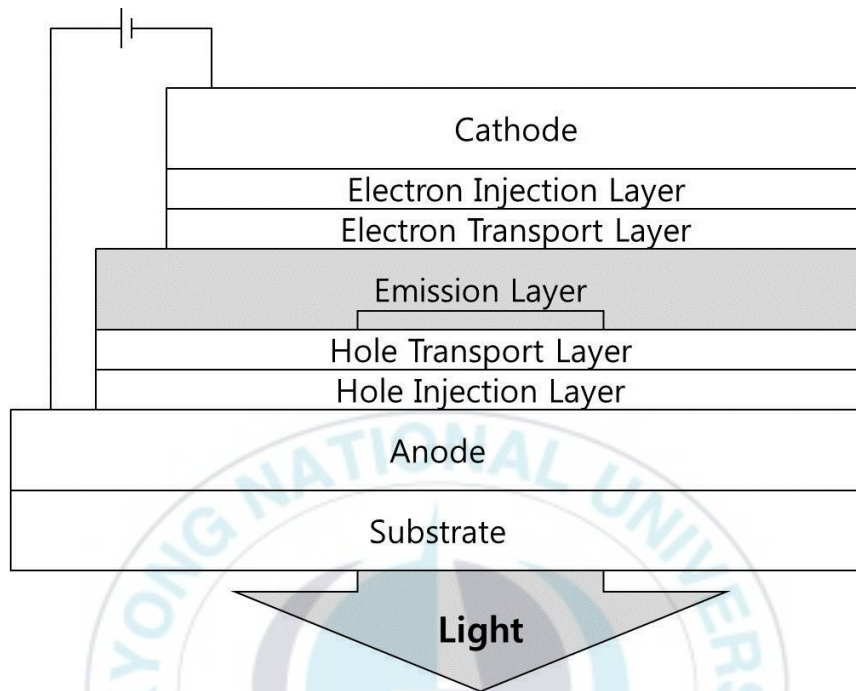


그림 3. OLED의 Multi layer 구조

2-4. 발광 (Exciton decay)

생성된 여기자는 LUMO와 HOMO만큼의 에너지 차이 즉 발광층의 energy gap만큼 혹은 그와 비슷한 에너지 차이를 가진 상태이다. 이 여기자가 재결합하면서 소멸하면 두 가지 형태로 에너지를 방출하는데, 하나는 열적 진동(Phonon)이고, 다른 하나는 빛(Photon)의 형태이다. OLED에서 필요한 에너지의 형태

는 빛이기 때문에 빛의 형태로 방출되는 경우 위주로 살펴보겠다.

여기자는 일중항과 삼중항 두 상태로 존재하는데, 양자역학의 선택규칙(Selection rule)에 의해 일중항 여기자는 에너지를 방출하며 바닥상태로 천이하는 것이 가능하고, 이러한 발광 형태를 형광(Fluorescence)이라 한다. 형광 발광의 경우 여기자의 수명이 짧아 즉시 발광하고, 에너지의 손실이 없어 energy gap과 유사하거나 그 이상의 에너지를 방출한다.

삼중항은 전자 교환을 통해 일중항이 된 후 발광에 참여할 수 있다. 이는 여기자의 충돌에 의해 전자 교환이 일어난 후의 스핀 상태가 일중항인 경우 발광이 가능하게 된다. 전자 교환이 일어날 때까지 시간과 에너지가 소모되어 최초의 형광 발광보다 작은 에너지의 발광을 하게 된다.

그 외에도 삼중항 여기자가 빛 에너지를 방출하며 바로 바닥상태로 천이하는 경우는 거의 없지만, 간혹 나타나는데, 이를 인광(Phosphorescence)이라 한다.

이렇게 OLED의 발광에서는 25%에 해당하는 여기자만이 사용되고 있다. 그래서 최근에는 나머지 75%의 여기자를 사용하여 효율을 높이기 위해서 형광/인광 하이브리드 소자에 대한 연구가 활발히 진행 중이다[14].

그림 4는 Jablonski diagram으로 일중항과 삼중항 사이에서 일어날 수 있는 광자가 방출되는 두 가지 주요현상을 간단히 정리한 그림이다.

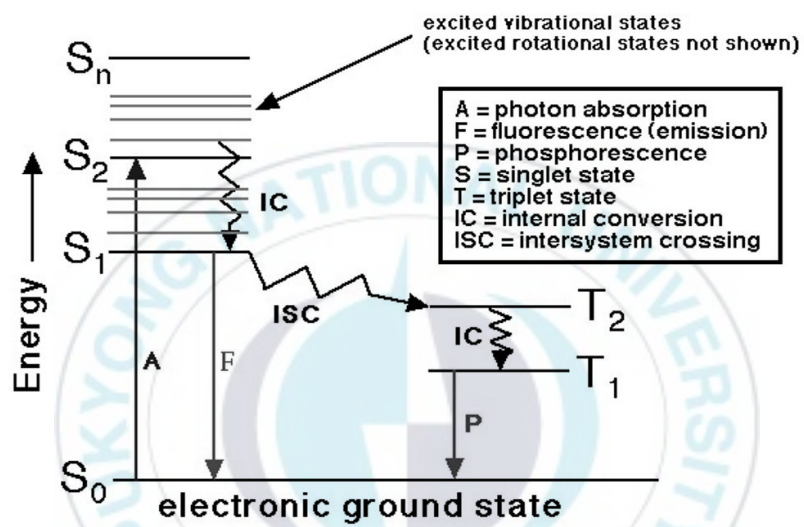


그림 4. Jablonski diagram

제 3절 Dielectric particle BaTiO₃의 특성

유전체는 주로 부도체로 분류하고, 전기적으로는 중성을 띠는데 전계가 가해지면 분극현상을 일으킨다. 유전체는 유전율이라는 특성을 가지게 되고, 이는 1987년 패러데이의 극판 사이의 부도체의 종류에 따라 용량비가 달라지는 실험에 의해 처음 발견되어 지금까지 사용되고 있다.

일반적으로 전계에 의해 생긴 분극은 전계가 사라진 후에도 유지가 되는데, 이 중에서도 이미 생성되어 있던 자발 분극이 외부 전계에 의해 반전된 상태에서 전계가 사라지더라도 대전된 분극을 유지하는 특성을 가진 물질을 강유전체라 부른다.

그중에서도 결정 구조가 간단하고, 단단한 결합을 가지며, 습도에 강해 변질의 우려가 없고, 유독 물질이 포함되지 않아 안전한 BaTiO₃를 본 연구에 사용하였다.

Ⅲ. 실험과정

제 1절. Device 제작

1-1. 사용된 재료

실험에서 사용된 소자는 OLED의 가장 단순한 구조인 단층구조의 ITO/Polymer/Al 구조로 제작하였다.

Anode의 재료는 일반적으로 많이 사용하는 투명전극인 ITO를 사용하였다. 실험에 사용한 ITO glass는 면 저항이 $30\Omega/\text{sq}$ 이고, 두께가 0.7 μm 인 대면적의 glass를 원하는 크기인 $21\text{mm}\times 19\text{mm}$ 의 크기로 절단하여 사용하였다.

Cathode의 재료로는 전극으로서의 가장 기본적인 특성을 제공 가능하고, 사용하기 쉬운 순도 99.999%의 Al을 사용하였다.

발광층(Emission Layer)의 유기물로는 Blue 발광을 하는 Polyfluorene계 고분자 중 Sigma Aldrich사의 전도성 고분자 Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)(PFO)을 구매하여 사용하였다. 분자량은 약 58,000 정도이고, 용액상태에서 최대흡수 파장(λ_{max} Absorption)은 365nm, 최대발광 파장(λ_{max}

Emission)은 417nm이다. 분자 구조는 아래 그림 5와 같다.

발광층에 첨가할 dielectric particle로는 백색을 띠어 발광과정에 있어 큰 영향을 미치지 않고, PFO의 최대발광 파장에서 광학적 특성을 나타내지 않는 BaTiO₃를 선택하였다. BaTiO₃ 역시 Sigma Aldrich사의 제품을 구매하여 사용하였으며, 입자의 크기는 80nm 이하이고, 유전상수 150의 특성을 지닌다. 그림 6은 BaTiO₃의 모습을 FE-SEM을 이용해 촬영한 사진이다.

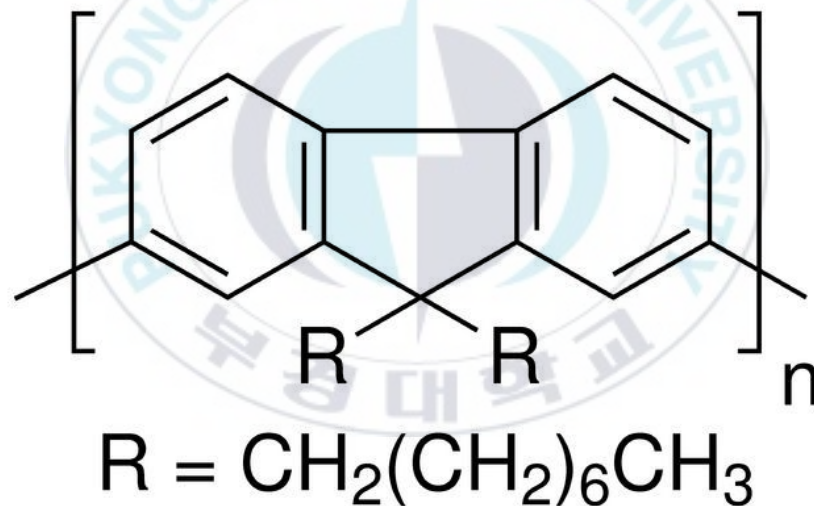


그림 5. PFO의 분자구조

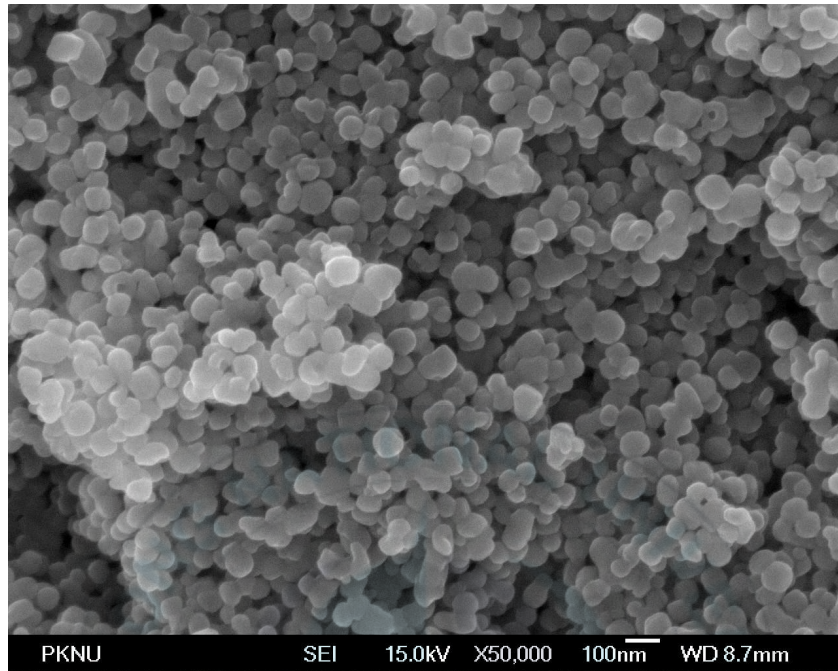


그림 6. BaTiO₃의 FE-SEM 사진

1-2. Solution 제작

실험에 사용된 BaTiO₃가 첨가된 PFO solution은 polymer로 Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)(PFO)을 시약 급의 Chloroform 용매에 녹여 제작하였다. Chloroform에 PFO를 1wt%에 해당하는 양만큼 녹여 사용하였고, 첨가물인 BaTiO₃를 PFO 대비 10wt% 중량비로 혼합하여 solution을 제작하였다.

첨가한 BaTiO₃는 용매의 양 대비 0.1wt% 이다.

이와 같은 비율의 solution을 3종류 제작하고, BaTiO₃의 교반 시간을 각각 6시간, 9시간, 12시간으로 차이를 두어 제작하였다.

이때 PFO와 Chloroform의 전체 교반시간을 일정하게 유지하여야 하므로 전체 교반시간은 12시간으로 동일하게 하고, 교반 도중에 BaTiO₃를 첨가하여 실제 BaTiO₃의 교반시간만 차이 나게 하였다.

1-3. 전극 전처리 공정

21mm×19mm로 절단된 ITO glass를 다시 필요한 ITO만을 남기기 위해 Wet etching법을 사용하였다. 긴 면의 좌우를 각각 4mm씩 7분간 염산을 이용해 식각하여 필요한 크기인 21mm×11mm의 ITO만을 남겼다. 이러한 과정은 양 전극에 전압을 인가하는 과정에서 cathode와 anode가 겹쳐져 발생하는 문제를 예방하기 위해 진행하였다. 에칭 후 시편의 모양은 그림 7과 같다.

에칭을 마친 ITO glass는 초음파 세척기를 이용하여 세척을 진행하였다. 처음에 Acetone으로 10분간 세척 후 면봉으로 문

질러 표면의 유기물이나 particle 등을 제거하였고, Isopropyl Alcohol과 D.I Water 순으로 각각 10분간 초음파 세척하여 세척을 마무리하였다. 세척한 시편을 N_2 가스로 건조 후 Van Der Pauw법을 이용해 면저항을 측정해본 결과 $30\Omega/sq$ 의 면저항을 나타내었다.

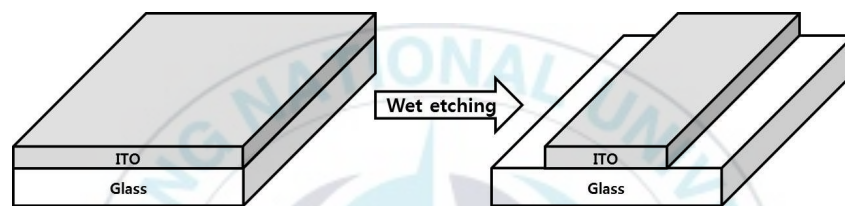


그림 7. 식각된 ITO glass

1-4. 박막 형성

고분자 발광층은 스핀 코팅 방법을 이용하였고, 상부 전극 Cathode는 진공 열 증착 방식(Thermal evaporation)을 이용해 Al 박막을 형성하였다.

우선 세척하여 준비한 ITO glass를 N_2 가스를 이용해 건조시키고 스핀 코터에 위치시켜 스핀 코팅을 실시하였다. 이 과정에서 스핀 코터의 동작 속도와 시간에 따라 박막의 두께가 다르게 나타날 수 있기 때문에 항상 일정한 속도와 시간인

2,500rpm, 30sec에서 코팅을 실시하였다. 이렇게 코팅된 발광층은 FE-SEM을 이용해 단면 촬영을 해본 결과 120~140nm의 두께를 나타냈다. 발광층의 두께에 따라 전도특성의 차이로 균일한 품질을 내지 못할 수 있기 때문에 스핀코팅 과정에서 층의 두께가 일정하게 만들어지도록 주의하였다.

스핀 코팅과정을 거치고 나면 발광층이 공기 중에 노출되어 있는 상태라 산화 반응과 가수분해반응에 의해 손상될 수 있기 때문에 바로 초고순도 N_2 분위기의 Glove-box로 이동시켰다. Glove-box 내에서 스핀코팅 과정에서 발광층 내에 남아 있을 수 있는 잔여 용매인 Chloroform을 제거하기 위해 75℃의 hot plate 위에서 1시간 동안의 건조과정을 거쳤다.

건조를 마친 시편은 Glove-box 내에 설치된 진공 증착기를 이용해 진공 열 증착 방식을 통해 Al Cathode를 형성하였다. middle 10^{-6} torr의 진공도에서 80A의 전류를 인가한 상태에서 증착을 진행하였고, 발광층과 같이 FE-SEM을 이용한 단층 촬영 결과 130nm 정도의 두께를 가지는 Al 박막이 형성되었다. 최종 소자의 모양은 그림 8과 같다.

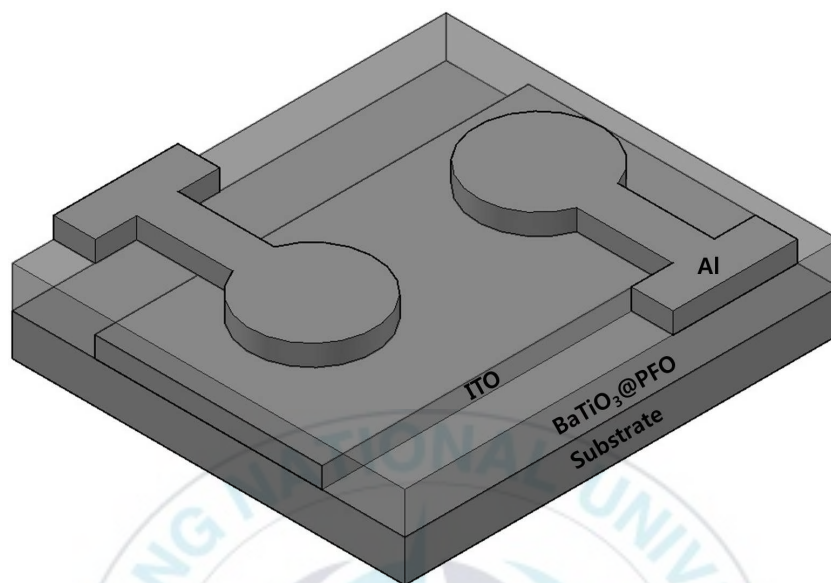


그림 8. 완성된 OLED 시편

제 2절. Device의 특성평가

2-1. FE-SEM과 EDS를 이용한 BaTiO₃의 상태 및 분포 확인

교반과정에서 BaTiO₃의 표면 scratch로 인한 변화를 눈으로 확인하기 위하여 원하는 시간만큼 교반을 실시한 BaTiO₃를 따로 분리해 내어 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용해 표면 상태를 확인해 보았다.

또한, BaTiO₃의 분포에 의해 전류의 흐름이 좋아지고, dielectric particle 주변으로의 trapping 효과에 의해 발광 특성 변화를 가져온다고 예상하였기 때문에 실제 BaTiO₃의 분포를 확인하기 위해 FE-SEM과 연계하여 사용하는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 BaTiO₃가 발광층에 어떻게 분포하고 있는지를 확인하였다.

2-2. 교반시간에 따른 J-V-L 특성 확인

교반시간이 다른 solution으로부터 제작된 각 OLED 시편들의

전류 전압 특성을 KEITHLEY 2400 Sourcemeter를 사용하여 알아보았다. 제작한 시편에 0V에서 25V 범위의 전압을 순차적으로 인가하여 OLED가 나타내는 전류 전압 특성을 확인하였다. 인가전압의 상승간격을 2sec당 0.1V로 하여 일시적으로 강한 전류가 흘러 두 전극이 short 되지 않도록 주의 하였다. 이러한 주의를 통해 최대한 많은 횟수의 측정을 진행하였고, 신뢰도를 높이려 노력하였다.

전류 전압 특성과 동시에 각 조건에서의 발광 특성인 luminescence를 측정하기 위해 Minolta 사의 CS-2000 Photoradiometer를 사용하여 매 0.5V마다 발광 특성의 측정을 진행하였다. Luminescence의 측정은 주변광이 완전히 차단된 암실 분위기에서 진행되었고, 각 OLED시편과 CS-2000의 거리는 CS-2000의 최소 초점거리인 0.5m에 고정하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

제 1절. BaTiO₃의 상태 및 분포

그림 9는 nanocluster에 의한 plasmon 효과와 유사한 영향력을 지니도록 만들기 위해 dielectric particle에 표면 scratch를 만든 BaTiO₃의 교반 후의 상태를 FE-SEM을 이용해 촬영한 것이다. 교반시간이 길어질수록((a)→(d)) 교반 전에 80nm로 균일하던 BaTiO₃의 크기가 불균일해지고, 각 BaTiO₃의 입자별 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있다.

교반 전인 그림 9의 (a)와 같은 상태의 균일한 크기를 가지는 BaTiO₃는 교반이 진행됨에 따라 표면 scratch가 증가하고, 분쇄의 가능성도 나타나게 된다. BaTiO₃의 분쇄가 일어나면 불완전 결합이 외부로 드러나게 되어 분쇄된 BaTiO₃간의 재결합이 일어나 입자의 크기가 증가하게 된다. 이는 BaTiO₃의 전체 표면적을 감소시키는 결과를 나타내게 된다.

6시간의 교반시간을 거친 그림 9의 (b)를 보면 교반 전의 BaTiO₃와 비슷한 모양을 나타낸다. 이는 BaTiO₃ 표면에 얇은 scratch가 생기는 정도의 결과를 나타낸 것으로 생각된다.

그림 9의 (c)는 9시간의 교반시간을 거친 BaTiO_3 로 (b)의 BaTiO_3 에 비해 긴 교반시간으로 깊은 scratch가 다수 발생하고, 일부에서 분쇄도 나타날 것으로 판단된다.

12시간의 교반시간을 거치게 되면 그림 9의 (d)와 같이 교반전의 모습을 거의 유지하지 못하게 된다. BaTiO_3 의 표면에 깊은 scratch가 생성되지만, 분쇄와 재결합에 의해 그 수는 많이 줄어든 상태일 것으로 생각된다.

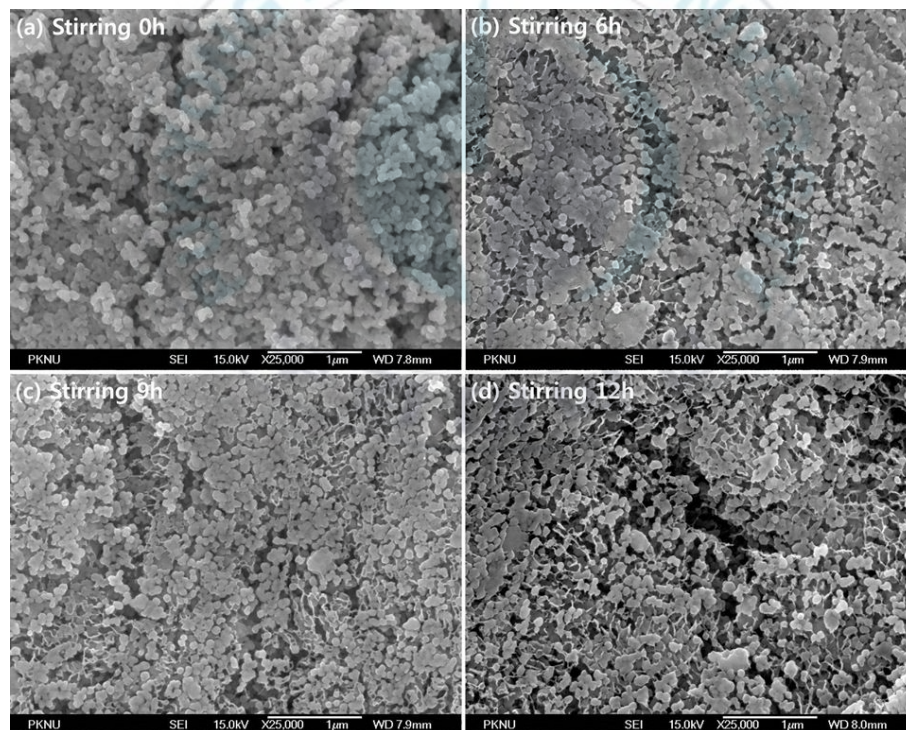


그림 9. 교반시간별 BaTiO_3 의 표면상태

발광층 내의 BaTiO_3 의 존재를 확인하기 위해 FE-SEM과 연계하여 사용하는 EDS를 이용해 촬영을 실시하였다.

EDS의 원리는 다음과 같다. 시료에 가속된 전자를 충돌시키면 2차 전자가 튀어나오는데, 전자가 빠져나간 빈자리는 열역학적으로 에너지를 낮추기 위해서 상위 궤도의 전자가 천이되며 채워진다. 이때 두 궤도 사이의 에너지 차이만큼 X-ray 형태의 에너지로 방출되고, 이 에너지 크기는 물질의 특성이므로 측정을 통해 시료의 정성분석이 가능하게 된다.

EDS 촬영 결과인 그림 10은 12시간의 교반시간을 거친 시편의 사진이다. (a)의 경우 밝게 표시된 BaTiO_3 가 있다고 예상되는 부분(Spectrum 1)을 성분 분석한 결과로 삽입된 표를 보면 Ba와 Ti의 성분비가 나타나고, 아래의 스펙트럼에서도 Ba와 Ti에 해당하는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 반대로 (b)에서는 BaTiO_3 가 없다고 예상되는 부분(Spectrum 2)의 성분을 분석한 결과로, Ba와 Ti의 성분비가 0인 것을 볼 수 있고, 아래의 스펙트럼에서도 피크가 관찰되지 않았다. 밝게 표시된 부분들이 비교적 고르게 분포되어 있지만, 우측 상단에 강하게 응집되어 덩어리진 모습을 보이기도 한다. 이는 앞에서 언급했던 분쇄된 BaTiO_3 의 응집에 의한 모습으로 생각된다.

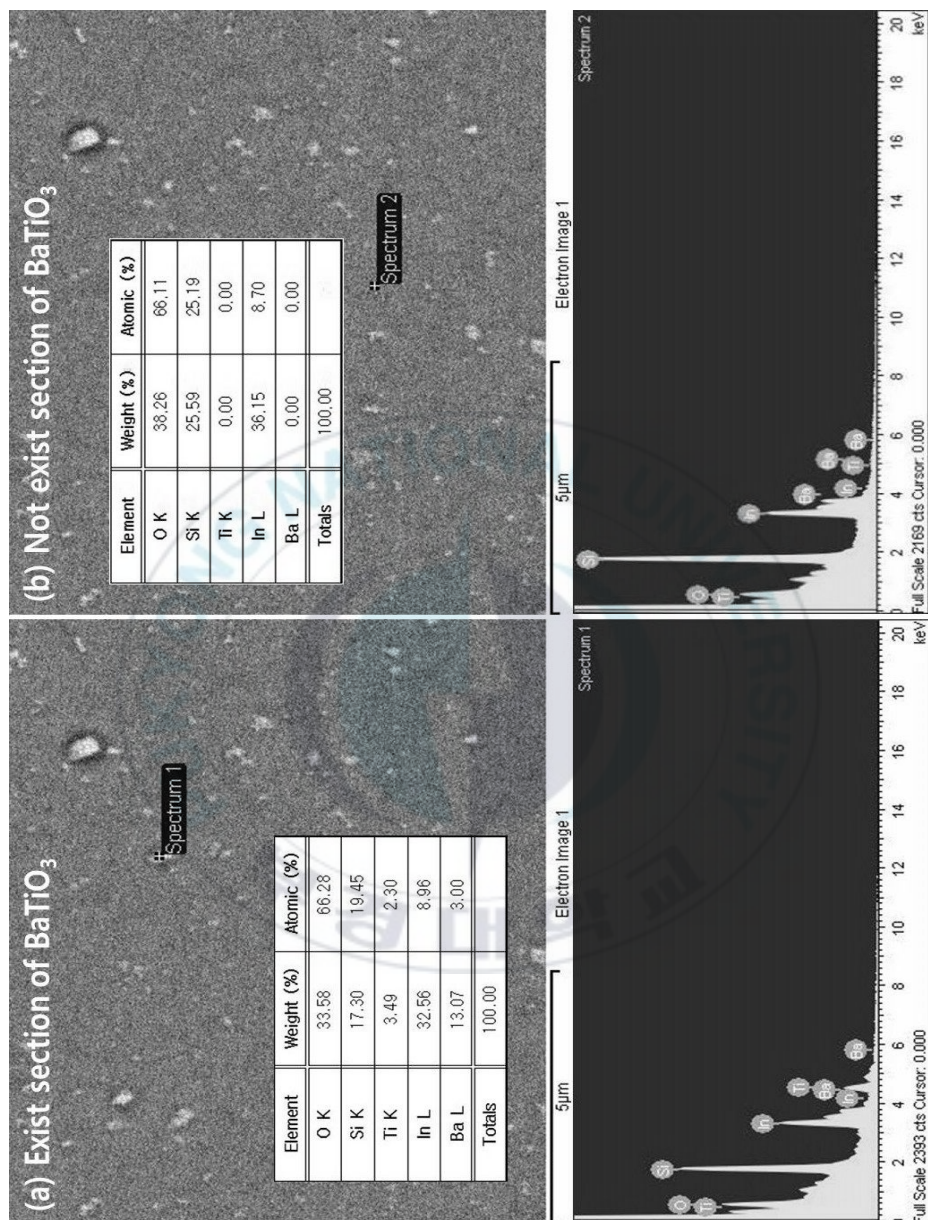


그림 10. BaTiO₃가 분산된 발광층의 EDS 성분분석 결과

제 2절. 교반시간에 따른 J-V-L 특성

발광층 내에 BaTiO_3 의 존재는 EDS의 측정을 통해 확인하였고, 이제는 BaTiO_3 의 기대효과와 실제 시편에서 어떤 영향을 나타내는지 실험을 통해 확인하였다.

그림 11은 발광층 내에 분포하는 BaTiO_3 의 기대효과를 그림으로 나타낸 것이다. 양쪽 전극에 전압이 가해지는 경우 BaTiO_3 는 내부 분극을 나타내게 되고, 분극을 가진 BaTiO_3 는 전하의 주입과 이동에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 분극에 의해 전하에 대한 인력이 생겨 전하의 주입 장벽이 낮아져 주입이 원활하게 되고, 주입 후에는 BaTiO_3 주변으로 전하들이 모여 표면을 따라 이동하게 될 것으로 생각된다. 이는 넓은 면적에 퍼져 낮게 나타나는 전하의 재결합 효율을 BaTiO_3 주변이라는 일정한 구역에 집중시켜 재결합 효율을 높일 것으로 생각된다. 이러한 기대효과를 모두 충족한다면 전류특성 뿐만 아니라 발광특성에서의 개선도 기대해 볼 수 있을 것이다.

그러나 실제로는 교반과정에서 발생하는 BaTiO_3 표면의 scratch가 trap으로 작용하여 전류의 흐름을 방해하는 역할도 하게 된다.

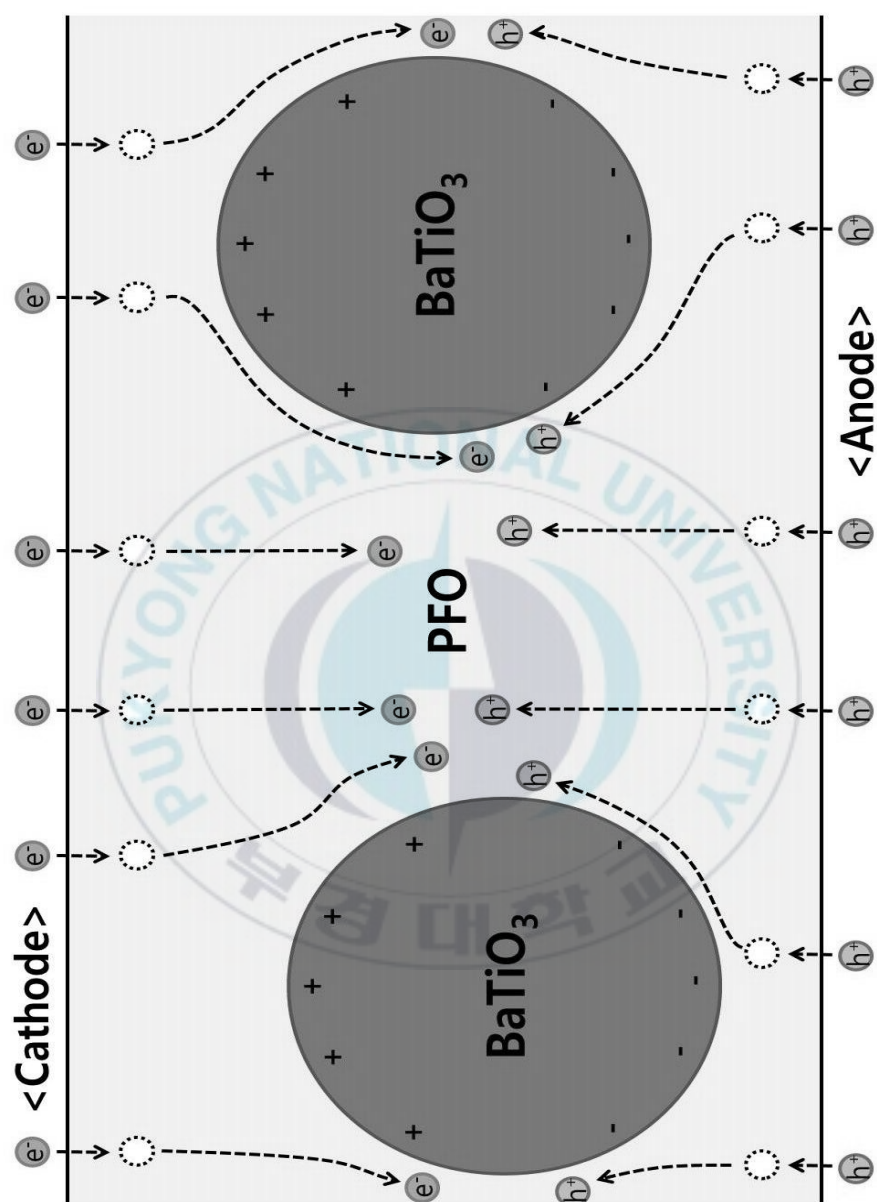


그림 11. 발광층에 분산된 BaTiO_3 의 기대효과

그림 12는 0V에서 25V 범위에서 인가전압을 2초당 0.1V씩 일정 간격으로 증가시키며 측정을 진행한 결과인데, 그림에서는 전류밀도의 차이가 주로 나타나는 15V에서 25V까지의 전류밀도 위주로 나타내었다.

전류밀도의 관찰시 앞의 FE-SEM을 통한 표면상태 관찰의 결과가 많은 영향을 미치게 된다. 6시간의 교반시간을 거친 시편의 전류밀도를 살펴보면 표면에 얇은 scratch가 존재하여 trap의 영향이 다른 시편들에 비해 적게 나타나고, 모든 구간에서 비교적 높은 전류의 흐름을 나타낸 것으로 판단된다.

9시간의 시편은 깊은 scratch에 의해 trap의 크기도 커지게 되고, 전류 흐름의 방해가 크게 나타내게 된다. 따라서 다른 시편들에 비해 낮은 전류밀도를 나타내게 된다. 그러나 20V 이상의 인가전압이 가해지면 trap release에 의해 trap에 갇혀있던 전자가 튀어나오게 된다. 저전압 구동에서의 주된 전류의 흐름이 정공이라면 20V이상의 구간에서는 두 전하가 모두 전류의 흐름을 나타내게 되는 것이다. 이 때문에 전류의 흐름이 급격히 좋아지고, 이는 이후 발광특성에도 영향을 미치게 된다.

12시간의 시편은 9시간의 시편과 비슷한 크기의 scratch를 가질 것으로 예상되지만, 분쇄와 응집에 의해 그 수가 적어 9시간의 시편에 비해 높은 전류의 흐름을 나타내는 것으로 생각된다.

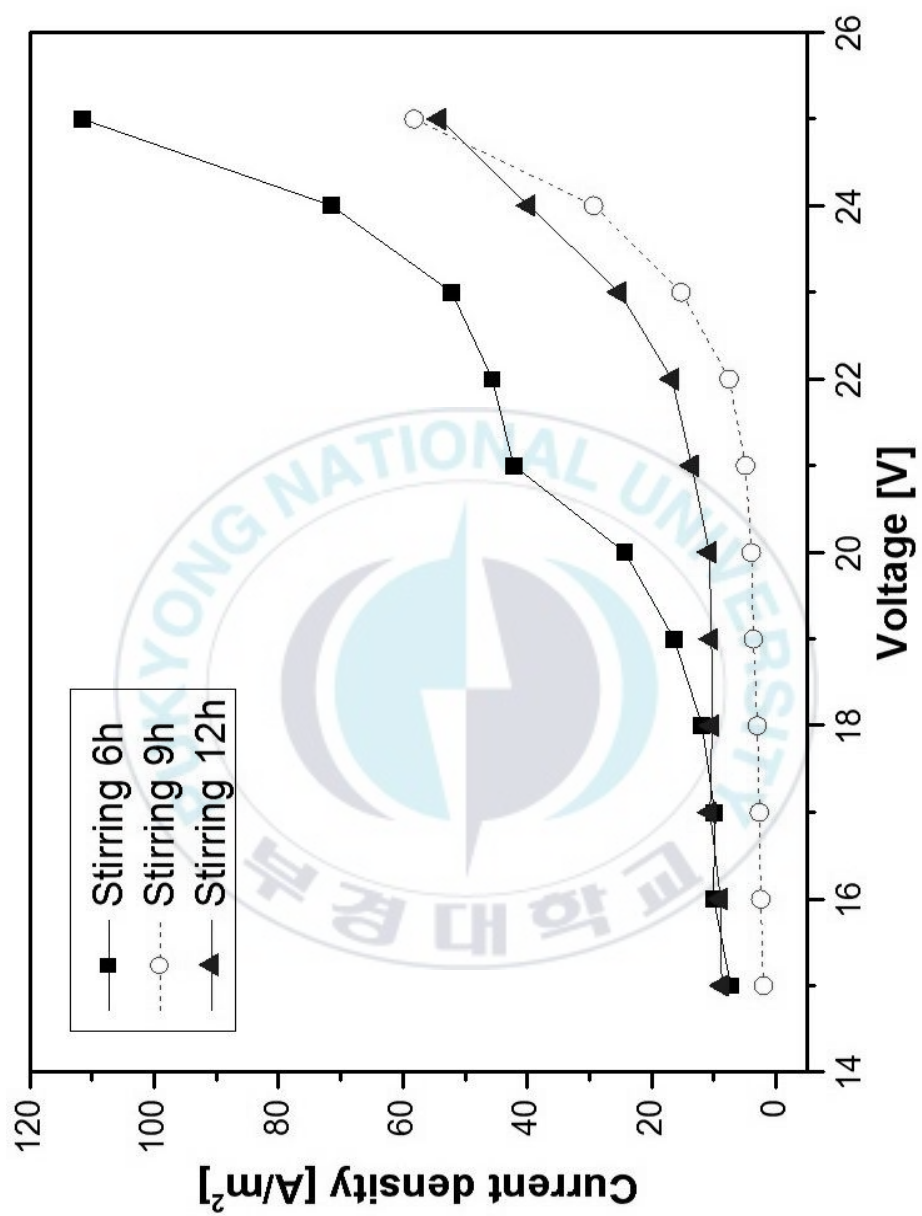


그림 12. 인가전압에 따른 전류 특성

Electroluminescence 현상을 통해 발광하는 OLED에서 전류 특성과 발광특성이 반대로 나타나는 것이 이상할 수 있지만, OLED의 발광 효율이 전자·정공의 비율과 발광 소멸을 하는 exciton의 비율에 큰 영향을 받기 때문에 설명 가능하다.

가장 좋은 발광특성을 나타내는 9시간의 시편을 살펴보면 20V 이전에는 6시간의 시편에 비해 낮은 발광효율을 나타낸다. 그러나 20V를 넘어서면서부터 발광 특성이 급격히 좋아지는데, 이는 앞의 전류특성으로 설명이 가능하다. 낮은 인가전압 구간에서 trap에 의한 전자의 부족으로 정공에 의한 전류가 주가 되다가, 20V라는 일정 인가전압을 넘어서면서부터 trap release에 의해 전자가 trap으로부터 빠져나오게 된다. 이때 trap에서 빠져나온 전자들이 주변에 흐르고 있던 정공들과 재결합하여 발광 소멸하게 되고, 이때부터 급격한 밝기의 증가를 보이게 된다. 이는 비슷한 trap을 지닌 12시간 시편에서도 나타나지만 trap의 수의 차이에 의해 다른 결과를 보이게 된다.

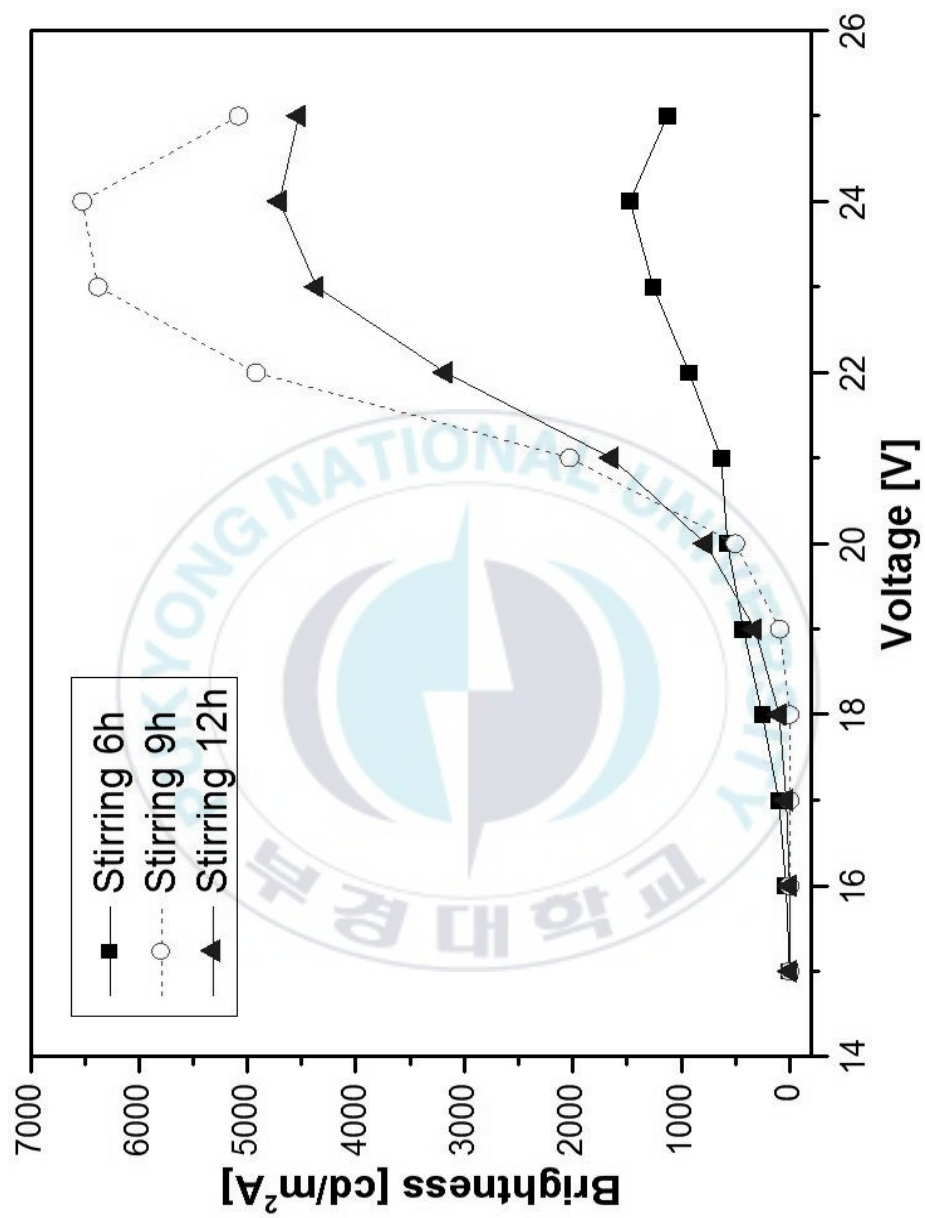


그림 13. 인가전압에 따른 발광 특성

위와 같은 밝기의 변화를 spectrum으로 나타낸 것이 그림 12이다. 25V에서 각 시편의 밝기 spectrum은 가장 밝은 9시간 시편의 spectrum이 나머지 두 spectrum보다 모든 구간에서 큰 모양을 나타낸다.

전체적인 spectrum을 살펴보면 PFO의 main peak인 blue 대역에서 가장 밝은 밝기를 나타내고, 완만하지만 green 대역에서 sub peak을 보인다. 이는 PFO의 물질 특성인 온전한 blue 대역의 빛이 아닌 추가적인 발광 특성이라 할 수 있다. 특히 12시간의 시편에서는 blue 대역이 감소하고 green 대역이 많이 증가한 모습을 보이는데, 이는 2가지 정도의 원인을 생각할 수 있다.

첫 번째는 증가된 표면 scratch에 의해 발생한 trap assisted recombination의 영향이다. BaTiO₃ 표면에 생긴 많은 수의 scratch는 발광층 내에서 다수의 deformation과 enhanced disorder를 생성하는 원인이 된다. 이로 인해 BaTiO₃의 첨가는 발광층 내의 trap의 밀도를 증가시키는 역할을 하게 되고, 이로 인해 trap assisted recombination이 증가하게 되는 것이다 [15].

두 번째는 PFO의 excimer에 의한 발광이다. Excimer는 PFO base 소자의 발광 과정에서 main peak인 blue 대역의 빛 중

PFO의 energy gap보다 큰 에너지의 빛을 다시 PFO가 흡수하여 HOMO에 위치한 안정한 전자 쌍 중 하나의 전자를 LUMO로 여기 시켜서 생성된다. 이 excimer는 형광 발광을 하고, main peak에 비해 낮은 에너지의 발광 소멸을 하게 된다. PFO의 경우는 그 색이 green에 가깝게 나타난다[16-17]. 이 green 대역으로 알려진 파장이 그림 12의 sub peak와 거의 일치한다.

두 원인에 의해 sub peak이 나타난다고 예상되지만, 정확한 원인은 알 수 없었다. 그러나 12시간의 시편에서 blue 대역 대비 green 대역이 차지하는 비율이 다른 시편들에 비해 높은 것으로 보이는데, 이를 보면 12시간의 시편에서 표면 scratch 효과에 의해 발광층의 trap 비율이 증가되었고, 이로 인해 trap assisted recombination이 증가 된 것으로 생각된다.

그림 13은 실제 제작된 소자의 발광색을 비교하기 위하여 BaTiO₃가 첨가되지 않은 소자(a)와 BaTiO₃가 첨가된 소자(b)의 동작사진을 나타낸 것이다. BaTiO₃가 첨가되지 않은 시편의 CIE 좌표값은 x=0.2321, y=0.2856으로 blue의 발광을 나타내었고, BaTiO₃가 첨가된 시편의 CIE 좌표값은 x=0.2782, y=0.3287로 blue+ green에 가까운 발광을 나타내었다.

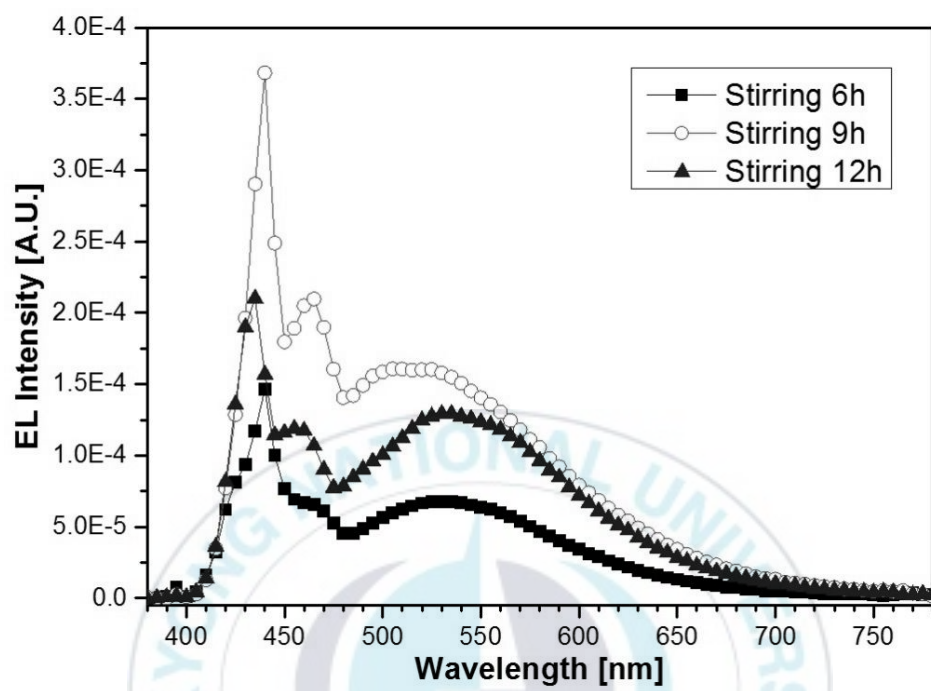


그림 14. 25V에서 시편별 스펙트럼

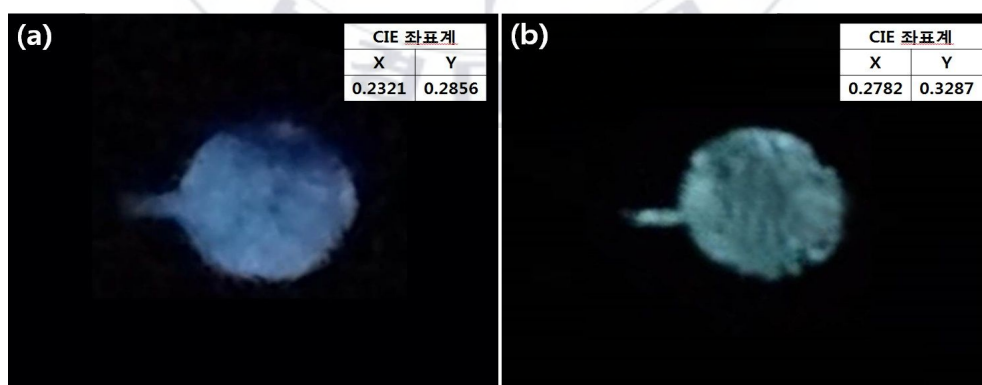


그림 15. 시편의 동작사진, BaTiO₃ (a)미첨가, (b)첨가

V. 결 론

발광층에 포함된 dielectric particle인 BaTiO_3 의 교반시간에 따른 표면 scratch의 변화가 OLED 소자에 미치는 영향을 알아보기 위해 OLED의 가장 기본적인 단층구조의 ITO/ BaTiO_3 @PFO/Al 소자를 제작하였다.

발광층에 사용되는 solution의 교반은 PFO와 chloroform의 교반시간을 일정하게 유지하기 위해 동시에 교반을 시작하고, BaTiO_3 의 투입 시간을 다르게 하여 BaTiO_3 의 교반시간을 조절하였다. BaTiO_3 의 교반시간은 각각 6시간, 9시간, 12시간으로 차이를 두고 제작하였다.

교반시간이 길어질수록, 응집 방지를 위해 코팅해놓은 BaTiO_3 의 표면에 scratch가 생겨 코팅이 벗겨질 확률이 높아진다. 교반시간이 더 길어질 경우 BaTiO_3 입자는 scratch가 생기는 정도를 벗어나 분쇄 확률이 생길 수도 있다. BaTiO_3 의 분쇄가 일어나면 불완전 결합이 표면으로 드러나게 되고, 분쇄된 입자들이 재결합하여 불완전 결합의 숫자가 오히려 줄어들어 입자가 더 커질 뿐만 아니라 dielectric particle을 통한 기대 효과도 나타내지 못하게 될 것이다. 이러한 이유로 적절한 교반시간의

선택이 필요할 것으로 생각된다.

발광 스펙트럼의 변화를 관찰하면 PFO의 excimer에 의한 green 대역의 발광이 발생하고, BaTiO₃ 첨가에 의한 trap assisted recombination이 만드는 green 대역의 발광 증가가 교반시간이 증가됨에 따라 강해지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 blue 대역만 발광하던 특성에서 blue 대역과 green 대역이 함께 발광하는 blue+green의 color conversion 효과를 가져왔다. 이 부분을 잘 활용한다면 dielectric particle의 첨가만으로 전류 특성의 개선뿐만 아니라 동시에 color conversion 효과를 기대할 수 있다. 이러한 기대효과는 이후 이어질 단층 구조의 높은 색 재현율을 가지는 White OLED의 구현에 있어 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] Huang, F., Niu, Y. H., Zhang, Y., Ka, J. W., Liu, M. S., Jen, A. K. Y., A conjugated, neutral surfactant as electron-injection material for high-efficiency polymer light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 19, 2010-2014 (2007).
- [2] Adachi, C., Nagai, K., Tamoto, N., Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 66 (20), 15 May, 2679-2681 (1995).
- [3] Ihm, K., Kang, T. H., Kim, K. J., Hwang, C. C., Park, Y. J., Lee, K. B., Kim, B., Jeon, C. H., Park, C. Y., Kim, K., Tak, Y. H., Band bending of LiF/Alq3 interface in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2949-2951 (2003).
- [4] Kumar, A., Srivastava, R., Tyagi, P., Mehta, D. S.,

Kamalasanan, M. N., Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon, *Org. Electron.* 13, 159–165 (2012).

[5] Seo, T. H., Kim, B. K., Shin, G. U., Lee, C., Kim, M. J., Kim H., Suh, E. K., Graphene-silver nanowire hybrid structure as a transparent and current spreading electrode in ultraviolet light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 103, 051105(1)–051105(5) (2013).

[6] Park, J., Kim, M., Shin, J. B., Choi, K. C., Transparent chromatic electrode using the mixture of silver nanowire and silver nanoprism, *Current Appl. Phys.* 14, 1005–1009 (2014).

[7] H. Kim, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices, *appl. phys. lett.* 74, 3444–3446 (1999)

- [8] Rana, K., Singh, J., Jong, J. H., A graphene-based transparent electrode for use in flexible optoelectronic devices, *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* 2(15), 2646–2656 (2014).
- [9] Zou, Y., Deng, Z., Xu, D., Lu, Z., Yin, Y., Du, H., Chen, Z., Wang, Y., Enhanced brightness of organic light-emitting diodes based on Mg:Ag cathode using alkali metal chlorides as an electron injection layer, *J. of Luminescence*, 132, 414–417 (2012).
- [10] Wakimoto, T., Fukuda, Y., Nagayama, K., Yokoi, A., Nakada, H., Tsuchida, M., Organic EL Cells Using Alkaline Metal Compounds as Electron Injection Materials, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44, 8, 1245–1248 (1997).
- [11] Fowler, R. H., Nordheim, L. W., Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 119(781), 173–181,

(1928).

- [12] Qiao, X., Tao, Y., Wang, Q., Ma, D., Yang, C., Wang, L., Qin, J., Wang, F., Controlling charge balance and exciton recombination by bipolar host in single-layer organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.*, 108, 034508 (2010).
- [13] Jang, J. S., Park, S.H., Kim D. H., Kim, T. W., Effect of charge balance on the carrier trapping mechanisms of organic Light-Emitting Devices with a 5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacene Emission Layer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 583, 159–169 (2013).
- [14] Sun, N., Wang, Q., Zhao, Y., Chen, Y., Yang, D., Zhao, F., Chen, J., Ma, D., High-performance hybrid white organic light-emitting devices without interlayer between fluorescent and phosphorescent emissive regions, *Adv. Mater.* 26, 1617–1621 (2014).

- [15] List, E. J. W., Guentner, R., Scanducci de Freitas, P., Scherf, U., The effect of keto defect sites on the emission properties of Polyfluorene-type materials, *Adv. Mater.* 14, No. 5, March 4, 374-378 (2002).
- [16] Kulkarni, A. P., Jenekhe, S. A., Blue Light-Emitting Diodes with Good Spectral Stability Based on Blends of Poly(9,9-dioctylfluorene): Interplay between Morphology, Photophysics, and Device Performance, *Macromolecules*, 36, 5285-5296 (2003)
- [17] Neher, D., Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 1365 (2001).