



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](#)

공학박사 학위논문

확률론적 나노미세구조물을 이용한
OLED의 광추출효율 향상에 관한 연구

A study on light extraction efficiency enhancement
of OLED employing stochastic nano-structure

2016년 8월

서울대학교 대학원

전기·컴퓨터 공학부

박 우 영

확률론적 나노미세구조물을 이용한
OLED의 광추출효율 향상에 관한 연구
A study on light extraction efficiency enhancement
of OLED employing stochastic nano-structure

지도 교수 이 창 희

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함
2016년 8월

서울대학교 대학원
전기·컴퓨터 공학부
박 우 영

박우영의 공학박사 학위논문을 인준함
2016년 8월

위 원 장 홍 용 택 (인)

부위원장 이 창 희 (인)

위 원 황 기 응 (인)

위 원 정 윤 찬 (인)

위 원 곽 진 오 (인)

초 록

Organic light-emitting diodes (OLEDs)는 차세대 광원과 평판 디스플레이용으로 큰 관심을 받아오고 있다. 이는 OLED가 liquid crystal display (LCD)에 비하여 빠른 응답속도, 백라이트의 불필요, 에너지 효율, 낮은 구동 전압, 넓은 시야각면에서 장점을 가지고 있기 때문이다. 또한 organic layer는 저온 열증착 또는 스�핀코팅을 통하여 각 층을 쌓을 수 있기 때문에 플라스틱 기판과 결합하여 flexible 디스플레이로 구현이 용이하다는 장점이 있다. 게다가 높은 색 재현성은 고화질 텔레비전이나 휴대폰, 디지털 카메라, Tablet 컴퓨터 등에서 활용되어 시장에 출시되고 있다.

하지만 유리기판 위에 서로 다른 굴절률을 가지는 여러 레이어들이 겹겹이 쌓여있는 구조상의 특징으로 인하여 내부에서 생성된 photon이 wave-guided mode, substrate mode, surface plasmon polariton mode 등으로 소모되어 실제적으로는 약 20%의 outcoupling efficiency를 가지게 된다. 따라서 내부에서 손실되는 빛의 외부 추출을 증가시킬 수 있다면 OLED 소자의 광효율을 향상시킬 수 있는 것이다. 이 문제에 대하여 많은 연구가 있었고 그중 대표적인 것중에 하나가 미세구조물을 이용하여 Bragg scattering을 일으켜 소자 내부에서 생성된 photon을 외부로 발광시키는 것이다. 하지만 기존의 미세구조물들은 photolithography 공정이나 laser interference를 이용하여 주기구조물을 구현하였고 이들은 광 추출효율 개선에 괄목할만한 성과들을 보여주었으나 대부분의 방법들이 면적의 증가에 따라 공정비용이 치솟고 특정과장에서만 효과를 볼 수 있어 그 적용이 제한적이었으며 결정적으로 각도의존성이 심하여 특정 각도에서의 발광특성이 일그러져 실제 디스플레이나 광원에 적용되기에는 부적합한 면이 있었다.

그리하여 본 논문에서는 위에 나타난 문제점들을 해결하면서 동시에 고효율의 OLED소자를 구현할 수 있도록 플라즈마 공정으로 구현된

확률론적 미세구조물이 탑재시킨 OLED 소자를 제안하고자 한다. 여러가지 실험들을 진행하였으며 발광효율은 기존의 소자 대비 확률론적 미세구조물을 OLED 소자에 적용하였을 때 각각 30%~60%가량의 큰 폭으로 상승하였다. 발광효율의 상승 메커니즘 알아보기 위해 Classical ray optics와 Bragg 이론을 이용하였으며 이를 Full-wave optics simulation을 적용하여 분석하였다. Bottom-emitting OLED와 Top-emitting OLED에서 각각의 개별적인 실험결과들을 통해 본 연구에서 제시된 방법이 다양한 형태의 플랫폼에 사용될 수 있음을 잘 보여주고 있다. 본 논문에서 사용된 OLED 소자의 광추출 효율 향상 방법은 기존의 방법에 필요한 고가의 리소그라피와 같은 공정이 필요하지 않으면서 전체 면적에 대하여 1step으로 제작하기 때문에 uniformity가 보장되는 환경에서 제작할 경우 대면적의 적용에도 매우 적합하다. 따라서 본 논문에서 제시하는 컨셉은 OLED에 적용된다면 적은 비용을 소자의 효율을 크게 향상시키는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 플라즈마(plasma), surface plasmon polariton (SPP), 유기전기발광 다이오드(organic light-emitting diode), 전면발광형 유기전기발광 다이오드(top-emitting organic light-emitting diode), 확률론적 미세구조물(stochastic nano-structure), Bragg 이론(Bragg theory), 외부양자효율 (external quantum efficiency)

학 번 : 2012-30206

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 OLED 기초이론 및 소자의 동작원리	4
2.1 OLED의 발전역사.....	4
2.2 OLED의 기본원리.....	8
2.2.1 소자구조	8
2.2.2 동작원리	11
2.2.3 소자효율 계산	12
2.2.4 소자 안정성.....	15
2.3 OLED 기술동향.....	18
2.3.1 OLED 디스플레이 장점	18
2.3.2 Passive- vs active-matrix OLED 디스플레이.....	20
2.3.2.1 Passive-matrix OLED.....	20
2.3.2.2 Active-matrix OLED.....	23
2.3.3 OLED 전극의 전하 주입.....	27
2.3.3.1 전하 주입 배리어	27
2.3.3.2 전하 주입 메커니즘	31
2.3.3.3 양극에서의 전하 주입	33
2.3.3.4 음극에서의 전하 주입.....	43
2.4 OLED 기술동향.....	46
2.4.1 OLED의 내부전반사 효과	46
2.4.2 OLED의 Surface Plasmon Polariton.....	48
2.4.3 Periodic 구조를 이용한 광효율향상 방법	51
2.4.4 Random 구조를 이용한 광효율향상 방법.....	60
2.5 결론	65
제 3 장 TEOLED의 설계.....	66
3.1 TEOLED의 구성	66
3.2 TEOLED의 종류	70
3.2.1 TEOLED의 발광색깔에 따른 분류	70
3.2.1.1 Red, Green TEOLED.....	71
3.2.1.2 Blue TEOLED	73
3.2.2 TEOLED의 사용 음극에 따른 분류.....	78
3.3 TEOLED에 적용되는 마이크로캐비티 이론.....	79
3.3.1 Fabry-Perot Cavity.....	79
3.3.2 EL 스펙트럼	81
3.3.3 Full Width at Half-Maximum.....	82
3.4 TEOLED의 Outcoupling.....	84
3.4.1 SPP mode 파워 손실	84
3.5 결론	86

제 4 장 OLED의 시뮬레이션 모델링 및 계산	88
4.1 시뮬레이션의 목적	88
4.2 Maxwell's Equation을 이용한 다이폴 소스 모델링	88
4.3 FEM을 이용한 매트릭스화	92
4.4 FEM으로 구현된 다이폴 소스 simulation.....	100
4.5 FEM으로 구현된 OLED 소자 simulation	103
4.6 전극 표면에 주기적인 나노구조물이 삽입된 OLED 소자 simulation	116
4.7 확률론적, 불규칙적 요철의 나노구조물이 삽입된 OLED 소자 광효율	125
4.8 결론	129
제 5 장 열처리를 이용한 OLED 구현	130
5.1 열처리를 활용한 요철 공정법	130
5.2 공정완료된 소자의 표면물성분석	131
5.3 OLED 소자 제작 실험	148
5.3.1 OLED 소자 제작 챔버.....	148
5.3.2 Green Color TEOLED 소자 광학특성.....	152
5.3.3 Blue 및 Red Color TEOLED 소자 광학특성.....	161
5.4 OLED Lifetime	169
5.5 결론	170
제 6 장 Mask-free plasma etching을 이용한 OLED 구현 ...	171
6.1 Mask-free plasma etching 공정법	171
6.2 Mask-free plasma etching 처리를 이용한 TEOLED 소자 특성측정	187
6.3 Blue and Red TEOLED 소자 실험.....	198
6.4 결론	202
제 7장 결론	202
참고문헌	205
Abstract	214

표 목차

[표 2-1] Fluorescent RGB 물질의 성능	16
[표 2-2] Phosphorescent RGB 물질의 성능	17
[표 2-3] Passive vs Active Matrix.....	25
[표 4-1] Region Ω_k for $k=1,2,3,4$	99
[표 4-2] Inorganic과 organic semiconductor의 특징 비교.	110

그림 목차

[그림 2-1] OLED의 multi-layer 구조도와 organic layer의 molecular 구조.....	5
[그림 2-2(a)] PLED cell의 구성과 다양한 온도에서 photon energy에 따른 스펙트럼 분포결과.....	6
[그림 2-2(b)] 100%의 내부양자효율을 가지는 Single과 Triplet exciton 생성에 대한 도식도	6
[그림 2-3] Multi-layer의 OLED 소자구조 도식도.....	9
[그림 2-4] BEOLED와 TEOLED의 발광방식 비교 도식도... ..	10
[그림 2-5] OLED 소자의 동작 원리	12
[그림 2-6] OLED전하 재결합, exciton의 생성, 내부 및 외부 발광에 대한 도식도	13
[그림 2-7] (a) PMOLED 디스플레이의 도식도 [53] (b) 새도우 마스크를 겹겹히 쌓기위한 음극과 필라의 구성 [55]	21
[그림 2-8] OLED passive matrix 에서의 구동회로 도식도 ..	22
[그림 2-9] AMOLED 디스플레이의 도식도.....	23
[그림 2-10] 2개의 트랜지스터로 구성된 AMOLED 픽셀.....	24
[그림 2-11] Full-color OLED 디스플레이를 구현하는 방법 (a) Color filter를 사용하는 White OLED (b) RGB 발광체를 사용하는 OLED	26
[그림 2-12] Organic-금속 계면에서의 에너지 다이어그램 개념도 (a) dipole이 없는 경우 (b) dipole이 있는 경우 (c) organic과 금속의 UPS 스펙트럼	28
[그림 2-13] 금속과 공기 계면에서의 에너지밴드 다이어그램. [87].	30
[그림 2-14] 전기장의 인가로 인한 터널링 도식도.....	32
[그림 2-15] 표면 쌍극자 층에 의한 정전기 포텐셜의 변화 [95]	

.....	35
[그림 2-16] 산을 이용한 전극 표면 처리 방식에 따른 (a) 수소의 흡수와 (b) OH 흡수에 대한 포텐셜 에너지 변화에 대한 도식도 [96].	36
[그림 2-17] 금속/organic 계면에서의 에너지준위 도식도. (a) 비처리된 패널 (b) 쌍극자 층에 의해 배리어가 낮아진 경우 (c) 쌍극자 층에 의해 배리어가 높아진 경우	37
[그림 2-18] (a) HIL이 없는 OLED와 (b) P-도핑된 HIL이 있는 OLED의 에너지 준위 다이어그램 도식도	42
[그림 2-19] 3가지 OLED의 전류-전압 특성. 음극물질이 Al, MgAg, LiF/Al로 각각 구성되어 있음.	44
[그림 2-20] Multi-layer BEOLED 구조와 소자 내부에 생성되는 여러가지 mode의 optical ray 다이어그램. (Air mode, substrate mode, waveguided mode등) [148]	47
[그림 2-21] (a) Metal-dielectric 에서 여기된 SPP mode와 (b) 수직방향으로 exponentially decay하는 성질 [149]	48
[그림 2-22] (a) Kretchmann 과 (b) Otto configuration 으로 구현된 prism의 SPP extraction방법.	49
[그림 2-23] Grating을 이용한 SPP extraction. Wave vector가 pitch에 따라 증가 또는 감소한다.	50
[그림 2-24] SPP mode의 dispersion curve. k값이 작을 때 spp mode curve(red)는 photon curve(blue)로 접근하는 성질이 있다.	51
[그림 2-25] 2-D Photonic crystal을 유리기판과 ITO 사이에 삽입하여 OLED의 광추출효율을 올린 연구.	52
[그림 2-26] (a) 평면형 OLED 소자의 far-field intensity (b) Photonic crystal이 삽입된 소자의 far-field intensity.	53
[그림 2-27] Low-index grid를 이용하여 광효율을 올린 방법.	54
[그림 2-28] (a) Micro-patterning된 ITO와 그 위에 코팅된 PEDOT:PSS층. ITO opening pattern크기는 대략 3um이며 ITO line pattern까지 포함된 전체 길이는 총 6um이다. (b) 소자 내부에서 patterning된 ITO를 통하여 outcoupled되는 빛의 optical ray에 대한 개략도	55
[그림 2-29] Microlens array 필름을 이용한 OLED의 광효율향상법	56
[그림 2-30] (a)-(c) Corrugated photoresist의 AFM image. (d) Corrugated OLED의 schematic structure	57
[그림 2-31] (a)-(c) Dual periodic corrugation의 도식도 (d)-(f) 공정이 진행된 Photoresist의 AFM image (d) 1D-225nm	

(e)1D-325nm (f)2D-225 & 325nm.....	58
[그림 2-32] (a) Nanosphere etch를 이용한 방법 공정순서 (b) Nanosphere SEM image (c) Etching된 nanosphere (d) Nano-mesh가 형성된 ITO 표면.....	59
[그림 2-33] (a) ZrO ₂ /MgO층을 유리와 ITO 사이에 삽입하는 도식도 (b) ZrO ₂ /MgO 층으로 인하여 높아진 임계각 및 ray 도식도.....	60
[그림 2-34] Sand blasting으로 처리된 유리기판 표면사진 ...	61
[그림 2-35] (a) Nano-particle층의 SEM image (b) Nano-particle층이 삽입된 OLED의 도식도 (c) 실제 nano-particle층이 삽입된 OLED의 SEM image	62
[그림 2-36] (a) PDMS stamp의 AFM image (b) Stamp로 형성된 resin의 AFM image (c) PDMS stamp AFM image2 (d) OLED 소자구조 도식도.....	63
[그림 2-37] 열처리법으로 형성하는 random structure OLED 공정 도식도.....	64
[그림 2-38] Random scattering nano-particle을 이용하여 광효율을 높인 양방향 OLED의 소자 도식도 및 그 원리.....	65
[그림 3-1] (a) BEOLED (b) TEOLED (c) inverted TEOLED 들에 대한 도식도	67
[그림 3-2] (a) BEOLED의 개구율 (b) TEOLED의 개구율..	68
[그림 3-3] (a) inverted TEOLED 와 연결된 N-type transistor (b) TEOLED와 연결하는 P-type transistor.....	69
[그림 3-4] 여러 발광체 및 organic 물질의 분자 구조	72
[그림 3-5] 반투명 음극과 두께 조절 가능한 ITO 양극을 이용한 공진 모드와 캐비티 길이의 매칭.....	73
[그림 3-6] DPVBi (30 nm)/ Alq ₃ (20 nm)/Sm (11 nm)/Ag (12 nm)/BCP/air 의 적층 OLED 소자에서 BCP 두께에 따른 (a) 투과도 T와 (b) 반사도 R 특성 조사	75
[그림 3-7] BCP capping 층의 유무에 따른 각도별 EL 스펙트럼의 변화. (a) capping 층 없음 (b) capping 층 있음.....	76
[그림 3-8] Capping 된 Alq ₃ 두께에 따른 청색 TEOLED 에서의 EL 스펙트럼과 BEOLED EL 스펙트럼의 비교.....	77
[그림 3-9] Fabry-Perot 캐비티 구조.....	80
[그림 3-10] 캐비티 내에서의 (a) Wide-angle (b) 멀티빔 인터퍼런스.....	82
[그림 3-11] 수식 (3.7)을 이용해 적색 발광체에서의 공진 모드에 따른 EL 스펙트럼의 FWHM 변화	83
[그림 3-12] TEOLED 에서 475 nm 의 파장 대역에서 방사하는 in-plane wavevector 에 대한 파워스펙트럼 계산. 0.565 까지의	

in-plane wavevector 가 소자 내부를 탈출하여 far-field 로 방사한다. 손실 모드로는 TE0 모드와 surface plasmon polariton mode의 SPP1 과 SPP0 이다.....	85
[그림 4-1] 임의의 함수 H'_0 의 본래 형태(파란선)와 선형적으로 근사화시킨 형태의 함수 (붉은선)	94
[그림 4-2] 전체 시스템 도메인 Ω 에서 삼각형으로 구성된 grid	96
[그림 4-3] FEM 전체 도메인 Ω 도식도.....	97
[그림 4-4] 각 요소간 계면 도식도.....	98
[그림 4-5] 다이폴 소스를 시뮬레이션에 구현하는 과정	101
[그림 4-6] 공기중에서 다이폴 소스를 인가하여 구해낸 (a) 전기장 분포와 (b) 파워 분포	102
[그림 4-7] 다이폴 주변의 (a) 전기장과 (b) 자기장 분포도. (다이폴 위치=0)	103
[그림 4-8] OLED 각 층의 복소수굴절률 (a) Anode (b) HTL (c) EML (d) ETL (e) Cathode (f) CP	106
[그림 4-9] Ag, Al, Au의 두께에 따른 (a) 반사율 (b) 투과율 (c) 흡수율	107
[그림 4-10] TEOLED의 캐비티 길이에 따른 Spectrum 양상	108
[그림 4-11] HTL 두께에 따른 TEOLED 소자의 발광세기.....	110
[그림 4-12] ETL Cathode CP 층의 두께가 모두 고려된 소자 최적화에 관련된 파라미터 스테디.....	112
[그림 4-13] CAD Modelling 을 이용하여 구현된 OLED 소자	113
[그림 4-14] 3D CAD 모델링을 이용하여 구현된 OLED 소자. (a) side view (b) diagonal view.....	114
[그림 4-15] (a) 3D 모델링에 의한 3D 발광패턴 (b) 2D 시뮬레이션, 3D 시뮬레이션, 측정값의 angular emission 특성	116
[그림 4-16] SPP 모드에 대한 개념도.....	117
[그림 4-17] 각 요소들의 이격거리에 따른 파장과 반사각도를 나타낸 Bragg scattering 개념도.....	118
[그림 4-18] (a) 방사 파장이 520nm일 경우에 이격거리와 방사각도에 관한 관계도 (b) 이격거리와 방사 파장에 관한 관계도.....	119
[그림 4-19] Air-cone과 guided mode로 나뉘어지는 $k-\omega$ dispersion relation 도식도.....	120
[그림 4-20] (a) Planar한 타입의 TEOLED에서의 E-field distribution (b) Corrugate한 타입의 TEOLED에서의 E-field distribution	122

[그림 4-21] 요철의 높이가 50nm일 때 이격거리에 따른 outcoupling efficiency와 enhancement factor에 대한 그래프	123
[그림 4-22] 나노구조물의 높이에 따른 광추출효과	124
[그림 4-23] (a) Periodic, stochastic, random 나노구조물의 분포도 (b) RGB 개별색 소자에서 pitch에 따른 outcoupling efficiency (c) 나노구조물 분류에 따른 outcoupling efficiency	126
[그림 5-1] RTA 공정의 도식도	131
[그림 5-2] 물질의 응집화가 이루어지는 현상에 대한 개념도	131
[그림 5-3] 유리표면 위의 은박막의 응집화 과정	132
[그림 5-4] 스퍼터링 시간에 따른 은 박막 두께. Gas:Ar (20 sccm), 실온, 100w	133
[그림 5-5] 은 박막의 증착률에 대한 그래프	134
[그림 5-6] 은 13nm의 박막을 증착한 후 열처리 조건에 따른 표면 프로파일 (a) Ag13nm RTA650도30초 (b) Ag13nm RTA250도120초 (c) Ag13nm RTA250도180초 (d) Ag13nm RTA250도240초	136
[그림 5-7] Ag13nm 증착 후 RTA온도 250도에서의 시간에 따른 응집화된 island의 크기	139
[그림 5-8] (a) 고온 열처리로 인해 변형된 유리기판 도식도 (b) 유리기판 상의 ITO 코팅방법에 따른 면저항	140
[그림 5-9] Ag100w40초 증착 및 열처리 시간 변화에 따른 표면 profile SEM 이미지. (a) Ag100w40s RTA250도/120초 (b) Ag100w40s RTA250도/200초 (c) Ag100w40s RTA250도/300초	142
[그림 5-10] 증착시간과 열처리 시간 변화에 따른 표면 profile SEM 이미지 (a) Ag100w60s RTA250도/120초 (b) Ag100w60s RTA250도/200초 (c) Ag100w60s RTA250도/300초 (d) Ag100w80s RTA250도/120초	143
[그림 5-11] Ag100w20초 증착조건에서 온도에 따른 표면 profile parameter study (a) 650도30초 (b) 550도120초 (c) 450도120초 (d) 350도 120초 (e) 250도 120초	144
[그림 5-12] 온도 변화에 따른 은 island의 크기 경향성 조사 (a) 이격거리 (b) 지름 (c) 높이	145
[그림 5-13] 열처리 시간에 따른 은 island의 구조물 크기 변화에 대한 경향성 조사 (a) Ag100w30s RTA250d1min (b) Ag100w30s RTA250d2min (c) Ag100w30s RTA250d3min (d) Ag100w30s RTA250d5min	146
[그림 5-14] 열처리 시간에 따른 은 island 크기 변화에 대한 경향성 정리 그래프 (a) 이격거리 (b) 지름 (c) 높이	147

[그림 5-15] a) OLED 증착장비 (Thermal evaporator) 전체 사진 및 (b) 콘트롤 판넬 구성도.....	149
[그림 5-16] (a) Depo 챔버 구성 (b) Glass tray 및 증착 mask	159
[그림 5-17] Organic zone과 Metal zone 에서의 cell source 배열.....	151
[그림 5-18] (a) 평면형 구조의 TEOLED와 (b) 표면에 요철이 있는 형태의 TEOLED의 도식도	152
[그림 5-19] 각 층의 적층 단계에 따른 surface morphology. 첫 번째-은 박막의 열처리 후. 두 번째-하부전극을 도포한 후. 세 번째-유기물층과 상부전극을 도포한 후.....	153
[그림 5-20] 은박막 16nm의 증착조건을 이용하여 제작한 TEOLED 소자특성	154
[그림 5-21] 제작된 소자의 각도별 스펙트럼	155
[그림 5-22] Ag 박막 6nm, 8nm을 사용하였을 때의 소자특성 (a) J-V-L 특성 (b) Current Efficiency 특성 (c) 스펙트럼 특성.....	157
[그림 5-23] (a) 제작된 TEOLED 소자의 전류 특성 및 발광특성과 각도의존성, (b) 외부양자효율 (EQE) (c) Reference 소자의 각도별 스펙트럼 (d) 열처리된 소자의 각도별 스펙트럼.....	158
[그림 5-24] 주기구조를 사용하였을 때의 관측각도에 따른 스펙트럼 왜곡현상에 대한 (a) 계산값과 (b) 측정값 ([180]에서 인용)	159
[그림 5-25] 시뮬레이션과 실험값에서의 높이에 따른 광효율 경향성	161
[그림 5-26] Blue color TEOLED 소자특성 (a) J-V-L 특성 (b) 각도 의존성 (c) 외부양자효율 특성.....	162
[그림 5-27] Blue color TEOLED의 실험 조건과 관측각도에 따른 스펙트럼 특성	164
[그림 5-28] Red color TEOLED의 소자측정결과 (a) J-V-L 특성 (b) 각도의존성 특성 (c) 외부양자효율	166
[그림 5-29] Green color TEOLED의 수명특성.....	168
[그림 6-1] 스핀코팅 공정 도식도	171
[그림 6-2] 스핀코팅 후 경화된 PMMA 표면 profile의 AFM 이미지	172

[그림 6-3] (a) 식각 공정에 대한 도식도 및 (b) CCP 챔버의 구성.....	173
[그림 6-4] 플라즈마 방전이 일어난 CCP 챔버	174
[그림 6-5] (a) PMMA의 molecule chain 구성도와 (b) amorphous와 crystalline 상태가 공존하는 폴리머의 성질 ...	175
[그림 6-6] CCP 챔버에서의 시간의 변화에 따른 PMMA의 식각 결과. 공통조건 O ₂ :SF ₆ =5:10(sccm), 50mT, 100w-Pb, (a) 1m (b)2m (c) 2m30s (d)3m.....	177
[그림 6-7] 압력의 변화에 따른 PMMA 표면 식각결과. 공통조건: O ₂ :SF ₆ =5:10(sccm), 2min, 100w-Pb (a) 50mT (b) 70mT (c) 100mT.....	178
[그림 6-8] 시간의 변화에 따른 PMMA 구조물 크기 변화 (a) 높이 (b) 이격거리	179
[그림 6-9] (a) 80w (b) 100w (c) 120w (d) 150w (e) 200w	180
[그림 6-10] Bias power 변화에 따른 구조물의 (a) 이격거리와 (b) 높이. 공통조건 : O ₂ :SF ₆ =5:10, 50mT, 2min	181
[그림 6-11] O ₂ :SF ₆ 가스 조성비에 따른 표면 프로파일의 변화	182
[그림 6-12] 실제 소자제작에 투입될 표면 조건들 (a) 1분 (b) 2분. 공통조건 : O ₂ :SF ₆ =10:10(sccm), 100w-Pb, 50mT..	183
[그림 6-13] (a) Covalent bond 도식도와 (b) 실제 covalent bonding 되어있는 SiO ₂ 결합형태. (c) Van der Waals bond 도식도와 (d) 실제 Van der Waals bond 되어있는 organic 물질 결합형태	184
[그림 6-14] Corrugated OLED 소자 내부의 pillar의 높이에 따른 적층된 organic 물질 손상 비교도. [181]	186
[그림 6-15] 제작된 소자구조. (a) Reference 소자. (b) 폴리머 식각된 나노구조물이 삽입된 소자.	187
[그림 6-16] 폴리머 식각을 통한 공정법을 이용한 TEOLED 소자 특성 측정. 식각 공통조건-100w-Pb, O ₂ :SF ₆ =10:10(sccm), 50mT. 변인조건-시간 0m, 4m, 5m. (a) 소자의 J-V 특성 (b) 소자의 V-L 특성 (c) 소자의 current efficiency 특성 (d) 소자의 외부양자효율 특성.....	189
[그림 6-17] PENS 구조물 크기에 따른 TEOLED 소자형태 변화. (a) 평면형 (b) 낮은 크기의 구조물 삽입 (c) 높은 크기의 구조물 삽입 (d) Coverage 초과로 인하여 층 사이 빈틈이 생겨버린 예.....	191
[그림 6-18] (a) 최적화된 소자를 만들기 위한 PENS의 AFM image (b) 그 구조물을 바탕으로 얻어낸 pitch distribution.	193

[그림 6-19] 최적화된 PENS를 이용하여 제작된 TEOLED의 소자특성 (a) J-V-L 특성 (b) EQE 특성 (c) 각도의존성 특성 (d) Reference 소자의 스펙트럼 (e) PENS가 삽입된 소자의 스펙트럼 특성	194
[그림 6-20] Performance comparison 표.....	197
[그림 6-21] Blue TEOLED 소자결과 (a) J-V-L (b) Current Efficiency (c) EQE (d) Lifetime. (초기구동값: 100cd/m ² , Ref_J=0.5, Nano_j=0.45)	198
[그림 6-22] Red TEOLED 소자결과 (a) J-V-L (b) EQE (c) Lifetime	199

제 1 장 서 론

이 챕터의 목적은 OLED과 관련된 기본 지식과 기술들을 고찰하기 위한 것이다. 먼저 OLED가 과거에서부터 현재까지 어떻게 발전해왔는가에 대한 간략한 역사를 서술하고자 한다. 그리고 OLED의 기본 동작중에 적용되는 물리적 법칙과 소자구조, 그리고 동작원리, 소자효율, 신뢰성들에 관련된 정보들에 대하여 서술하고자 한다. OLED가 디스플레이에 적용되었을 때 가지는 장단점들에 대하여 서술하고자 한다. 그리고 전체적인 OLED 디스플레이 기술에 대하여 살펴보겠다.

Organic light-emitting diodes (OLEDs)는 차세대 광원과 평판 디스플레이용으로 큰 관심을 받아오고 있다. 이는 OLED가 liquid crystal display (LCD)에 비하여 빠른 응답속도, 백라이트의 불필요, 에너지 효율, 낮은 구동 전압, 넓은 시야각면에서 장점을 가지고 있기 때문이다. 또한 organic layer는 저온 열증착 또는 스핀코팅을 통하여 각 층을 쌓을 수 있기 때문에 플라스틱 기판과 결합하여 flexible 디스플레이로 구현이 용이하다는 장점이 있다. 게다가 높은 색 재현성은 고화질 텔레비전이나 휴대폰, 디지털 카메라, Tablet 컴퓨터 등에서 활용되어 시장에 출시되고 있다.

하지만 유리기판 위에 서로 다른 굴절률을 가지는 여러 레이어들이 겹겹이 쌓여있는 구조상의 특징으로 인하여 내부에서 생성된 photon이 wave-guided mode, substrate mode, surface plasmon polariton mode 등으로 소모되어 실제적으로는 약 20%의 outcoupling efficiency를 가지게 된다. 따라서 내부에서 손실되는 빛의 외부 추출을 증가시킬 수 있다면 OLED 소자의 광효율을 향상시킬 수 있는 것이다. 이 문제에 대하여 많은 연구가 있었고 그중 대표적인 것중에 하나가 미세구조물을 이용하여 Bragg scattering을 일으켜 소자 내부에서 생성된 photon을 외부로 발광시키는 것이다. 하지만 기존의 미세구조물들은 photolithography 공정이나 laser interference를 이용하여 주기구조물을 구현하였고 이들은 광 추출효율 개선에 괄목할만한 성과들을 보여주었으나 대부분의 방법들이 면적의 증가에 따라 공정비용이 치솟고

특정파장에서만 효과를 볼 수 있어 그 적용이 제한적이었으며 결정적으로 각도의존성이 심하여 특정 각도에서의 발광특성이 일그러져 실제 디스플레이나 광원에 적용되기에는 부적합한 면이 있었다.

먼저 2장과 3장에서는 기존에 발표되었던 여러 국내외 journal의 letter paper, full paper, review paper 등을 참고하였고 또 국내외 OLED에 관한 news magazine 및 석박사 학위논문들의 구성방식을 참고하여 서술하였다. 추가적으로 서울대학교 전기정보공학부 디스플레이공학 수업자료에서 사용되었던 자료들도 참고하여 2장과 3장을 서술하였으며 이들 내용들은 대부분 발표된지 5년이상 지난 자료들로 구성되어 있으며 OLED란 무엇인가에 대한 소개에 해당하는 것이다. 물론 OLED 소자의 발전과정을 소개하는 와중에 복잡한 물리적 원리에 대한 내용들도 서술되어 있으나 그와 관련된 세부적인 동작 메커니즘을 모두 설명하기에는 분량상 한계가 있어서 타 기술자료 및 학술발표등에서 사용되었던 내용들을 종합하여 소개하는 용도로 이용하는 목적임을 미리 밝혀둔다. 내용을 종합하는 과정에서 세부내용들에 대한 설명을 하는 곳에서는 최대한 많은 인용을 달고자 노력하였으며 이를 통하여 본 논문을 이해하는데 도움이 되었으면 한다. 4장에서는 시뮬레이션에 대한 내용들이 담겨있는데 4장 전반부에는 시뮬레이션에 사용된 finite element method 계산법을 적용하기 위한 기본적인 이론 내용들이 담겨있으며 4장 후반부에는 이를 이용하여 실제로 시뮬레이션이 어떻게 진행되었는가와 그에 대한 결과적인 내용들을 담아두었다. 그리하여 본 논문에서는 위에 나타난 문제점들을 해결하면서 동시에 고효율의 OLED소자를 구현할 수 있도록 플라즈마 공정으로 구현된 확률론적 미세구조물이 탑재시킨 OLED 소자를 5장과 6장에서 제안하고자 한다. 실제로 진행되었던 여러가지 실험들을 서술하였으며 발광효율은 기존의 소자 대비 확률론적 미세구조물을 OLED 소자에 적용하였을 때 각각 30%~60%가량의 큰 폭으로 상승하였다. 발광효율의 상승 메커니즘 알아보기 위해 Classical ray optics와 Bragg 이론을 이용하였으며 이를 Full-wave optics simulation을 적용하여 분석하였다. Bottom-emitting OLED와 Top-emitting OLED에서 각각의 개별적인 실험결과들을 통해 본 연구에서 제시된 방법이 다양한 형태의 플랫폼에 사용될 수 있음을 잘 보여주고 있다. 본 논문에서 사용된 OLED 소자의 광추출 효율

향상 방법은 기존의 방법에 필요한 고가의 리소그라피와 같은 공정이 필요하지 않으면서 전체 면적에 대하여 1step으로 제작하기 때문에 uniformity가 보장되는 환경에서 제작할 경우 대면적의 적용에도 매우 적합하다. 따라서 본 논문에서 제시하는 컨셉은 OLED에 적용된다면 적은 비용을 소자의 효율을 크게 향상시키는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 추후에 수십년이 지난 이후에도 본 학위논문을 다시 보았을 때 본 논문에 담겨있는 고민들이 박사학위자로서 추후의 기술발전에 조금이나마 밑거름이 되기를 희망하며 서술하고자 한다.

제 2 장 OLED 기초이론 및 소자의 동작 원리

2.1 OLED의 발전역사

1960년대 최초의 organic electroluminescence (EL)이 약 10um~20um의 두꺼운 organic crystal을 두 개의 전극에 샌드위치형식으로 구성되어 New York University에서 Pope에 의해 개발되었다 [1]. 그 후에 Helfrich와 Schneider에 의해서 1mm~5mm의 두꺼운 두께를 가지는 발광체 소자가 개발되었다 [2]. 하지만 이들 초창기의 발광소자들은 동작 전압이 100V 이상으로 매우 높았으며 양자효율은 아주 낮았다. 그리하여 연구가들과 산업적 적용에의 관심은 약 20년 후로 미뤄지게 되었다.

1987년에 코닥 회사에서 Tang과 Van Slyke에 의해서 최초로 2개층을 가지는 OLED 소자가 개발되었고 이는 그림 2-1에 나타나있다 [3]. 이 소자는 thermal evaporation을 통하여 증착이 되었는데 small-molecular의 물질인 (diamine & 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3)) 를 indium-tin-oxide (ITO)가 코팅된 유리기판위에 증착시킨 것이다. ITO는 하부전극으로 활용되었고 상부전극에는 magnesium (Mg)와 silver (Ag)을 10:1 비율로 합금시킨 것이다. 이 소자는 초창기 소자들에 비하여 10V 이하라는 매우 낮은 구동 전압을 가지고 있으며 1000cd/m^2 의 높은 광량을 내었다. 그리고 초기 소자들의 외부양자효율이 1/1000% 정도였던 것에 비하면 1%의 외부양자효율을 가지고 1.5lm/W 의 power efficiency를 가지는 등 괄목할 만한 발전을 이루었다. 2년 뒤인 1989년에 Tang, Van Slyke, Chen들은 소자 효율을 발광층의 도핑을 통하여 2배에서 3배정도 증가시켰다 [4]. 이러한 도핑법은 발광층에 사용되는 dopant를 변화시켜 발광색깔을 바꾸는데에도 가능하다.

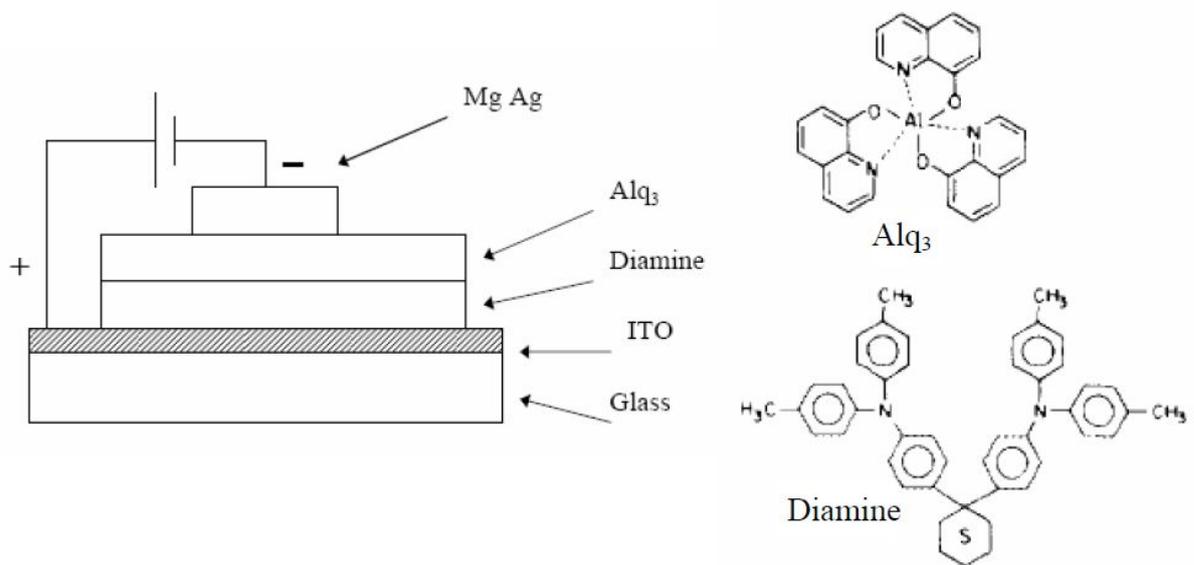


그림 2-1. OLED의 multi-layer 구조도와 organic layer의 molecular 구조

Small molecular 구조를 기반으로 한 OLED가 발표되지 얼마되지 않은 시점에, Cambridge University에서 1990년도에 polymer LED (PLED)를 합성된 고분자화합물인 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 를 이용하여 발표하였으며 이는 그림 2-2에 나타나 있다 [5]. 이 소자에서는 PPV 박막을 용액공정으로 구현되었으며 발광을 위한 구동부분은 이온빔 스퍼터링을 통한 높은 work function oxide (indium oxide)가 양극으로 사용되었고 음극에는 낮은 work function metal (aluminum)이 thermal evaporation으로 구성되었다. 소자의 EL 스펙트럼은 다양한 온도에서 측정되었으며 이는 그림 2-2(a)에 잘 나타나 있다. 이 소자의 양자효율은 약 0.05% 정도였다. 1991년에 Santa Barbara의 University of California에서 Braun과 Heeger가 합성된 polymer 물질의 일반적인 EL 구동특성에 대하여 정리한 바가 있다 [6]. Small molecule OLED가 thermal evaporation 공정으로 구현된 반면에 PLED에서의 polymer layer들은 스펀코팅이나 다른 용액공정으로 구현되었다.

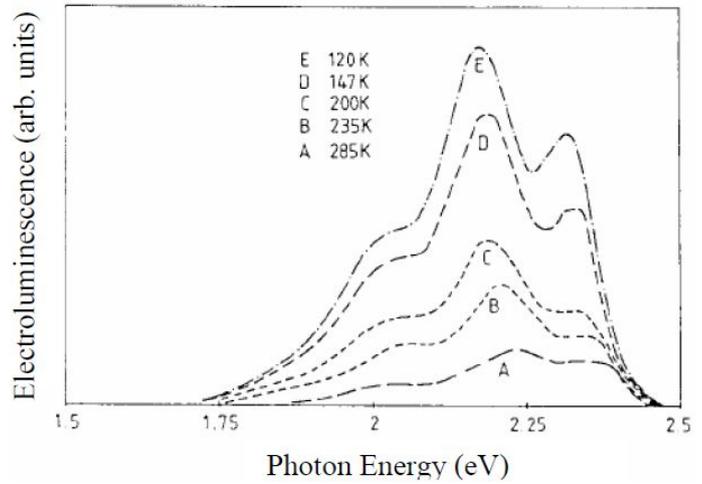
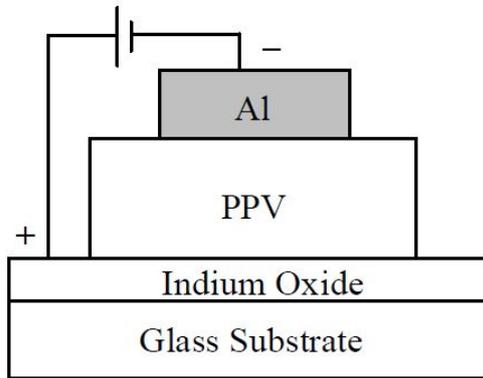


그림 2-2(a) PLED cell의 구성과 다양한 온도에서 photon energy에 따른 스펙트럼 분포결과.

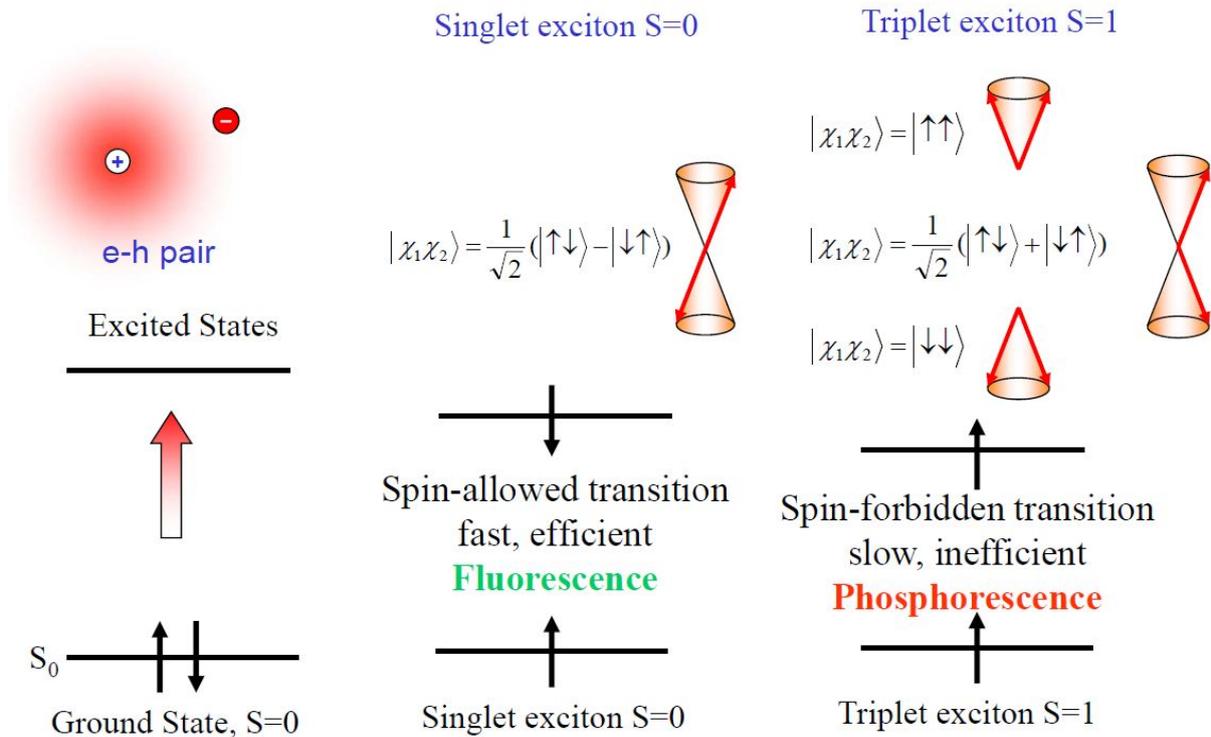


그림 2-2(b) 100%의 내부양자효율을 가지는 Single과 Triplet exciton 생성에 대한 도식도

그때 이후로 OLED는 학계와 산업계에서 엄청난 관심을 받으며 평판 디스플레이의 가능성 적용에 인정을 받으며 매우 활발히 연구되어왔다. 지난 20여년간 OLED 소자성능과 동작 안정성에 매우 큰 발전이 있어왔다. 소자성능을 발전시킨 괄목할만한 발전은 phosphorescent 발광 물질의 개발로 인한 것이다. 기존의 small-molecular OLED에서의 발광이 singlet exciton의 radiative decay로 인하여 내부양자효율이 약 25%에 그쳤었다. 하지만 phosphorescent 물질에서는 무거운 금속원자가 organic molecule에 들어감에 따라 spin-orbit 커플링 현상이 일어났고 이는 singlet과 triplet exciton 상태의 결합이 발생함으로 인해 사실상 100%의 exciton이 photon으로 재결합하게 된 것이다. 이를 활용한 내부양자효율이 100%를 가지는 phosphorescent OLED가 발표된 바 있으며 이는 그림 2-2(b)에 잘 나타나 있다 [7, 8]. 소자 효율을 올린 또다른 중요한 스텝은 p-i-n 구조를 구현한 것이다 [9, 10]. 이는 Dresden 대학의 Leo 그룹에서 제안된 것인데 phosphorescent 물질을 이 구조와 결합하면 120 lm/W의 power efficiency가 달성 가능하다 [11].

2.2 OLED의 기본 원리

2.2.1 소자 구조

OLED는 유리, 세라믹, 플라스틱 기판 위에 제작된다. OLED의 기본구조는 여러 organic layer들이 양극과 음극사이에 샌드위치형식으로 구성되어 있다. 1960 년대에 최초의 단층형 OLED가 발표된 이후와 코닥사에서 2개층 OLED가 발표 되고 나서 Small molecular OLED의 구조는 최적화를 위하여 점점 복잡해져 가 고 있다 [1-3]. 그리고 점점 더 많은 layer들이 추가되면서 소자의 효율과 안정 성이 높아져 가고 있다.

그림 2-3에는 일반적인 다층화된 구조의 OLED가 도식되어 있다. 양극과 음 극은 저항을 줄이기 위하여 고전도율의 금속을 사용하고 있으며 양극은 높은 정 공 주입 효율을 가지기 위하여 높은 work function (WF)의 금속이 사용되고 음 극에는 높은 전자 주입 효율을 가지기 위하여 낮은 WF를 가지는 금속이 사용된 다. 소자 내부에서 생성된 Photon을 공기중으로 발광시키기 위하여 적어도 하나 의 전극은 투명 또는 반투명하게 만든다. 정공주입층 (HIL)은 양극과 정공수송 층 (HTL) 사이의 계면에 위치하여 효과적인 정공주입이 가능토록 만든다. 그리 고 HTL은 높은 정공 이동도를 가져야 하며 전자가 양극에 도달하지 못하도록 막아야 한다. 발광층 (EML)은 photon이 발생하는 층으로 하나의 발광물질 또는 둘 이상의 발광물질을 혼합하여 만들게 되는데 EL 발광층에서는 charge가 만나 exciton 상태로 여기되는 곳이기도 하다. 전자 수송층 (ETL)과 전자 주입층 (EIL)은 각각 HTL과 HIL이 수행하는 기능을 전자에 대해서 동일하게 적용된다.

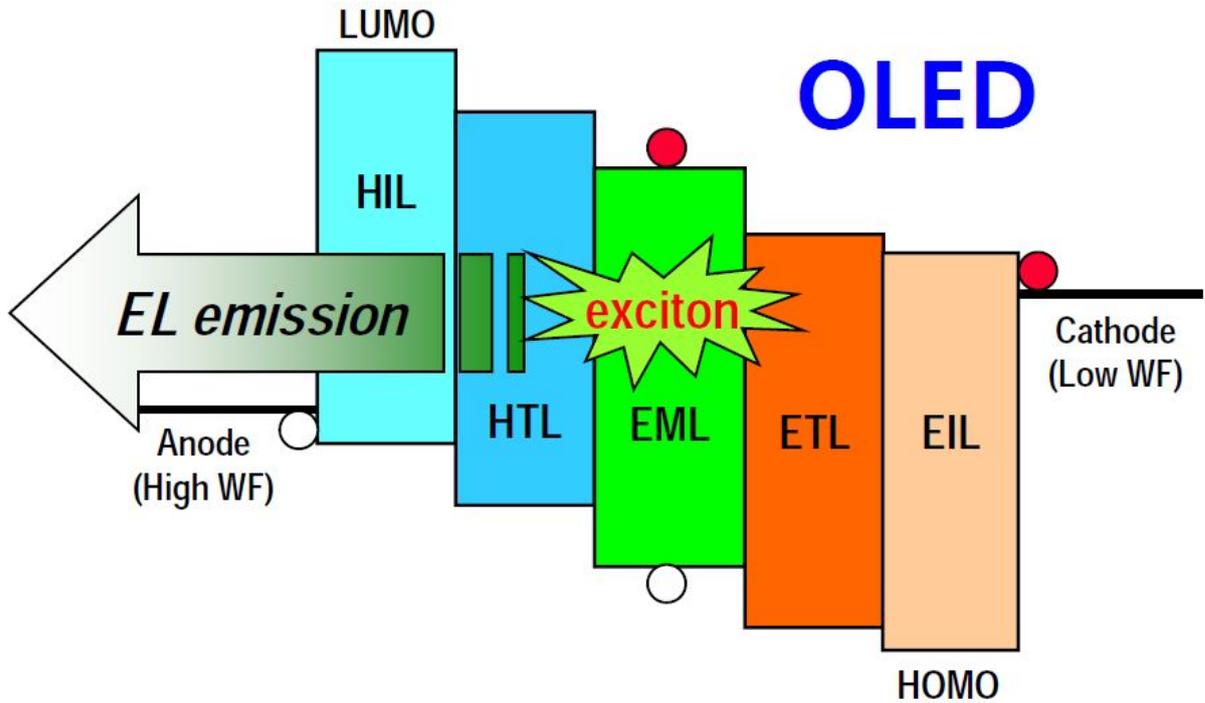


그림 2-3. Multi-layer의 OLED 소자구조 도식도

고성능 OLED 디스플레이를 만들기 위하여 Top-emitting OLED (TEOLED), inverted OLED (IOLED), stacked OLED (SOLED) 등 다양한 구조의 OLED 제작법이 제안되어 왔다. 기존의 Bottom-emitting OLED (BEOLED) 방식이 ITO가 코팅된 유리를 사용하여 하부양극을 구성하고 MgAg 같은 반사판 금속을 상부 음극으로 사용하였다면 TEOLED는 하부양극을 반사판 금속으로 배치시키고 상부음극을 반투명 또는 투명 전극으로 사용하였다 [12, 13]. 그렇게 되면 소자 내부에서 생성된 Photon은 그림 2-4와 같이 상부로 나가게 된다.

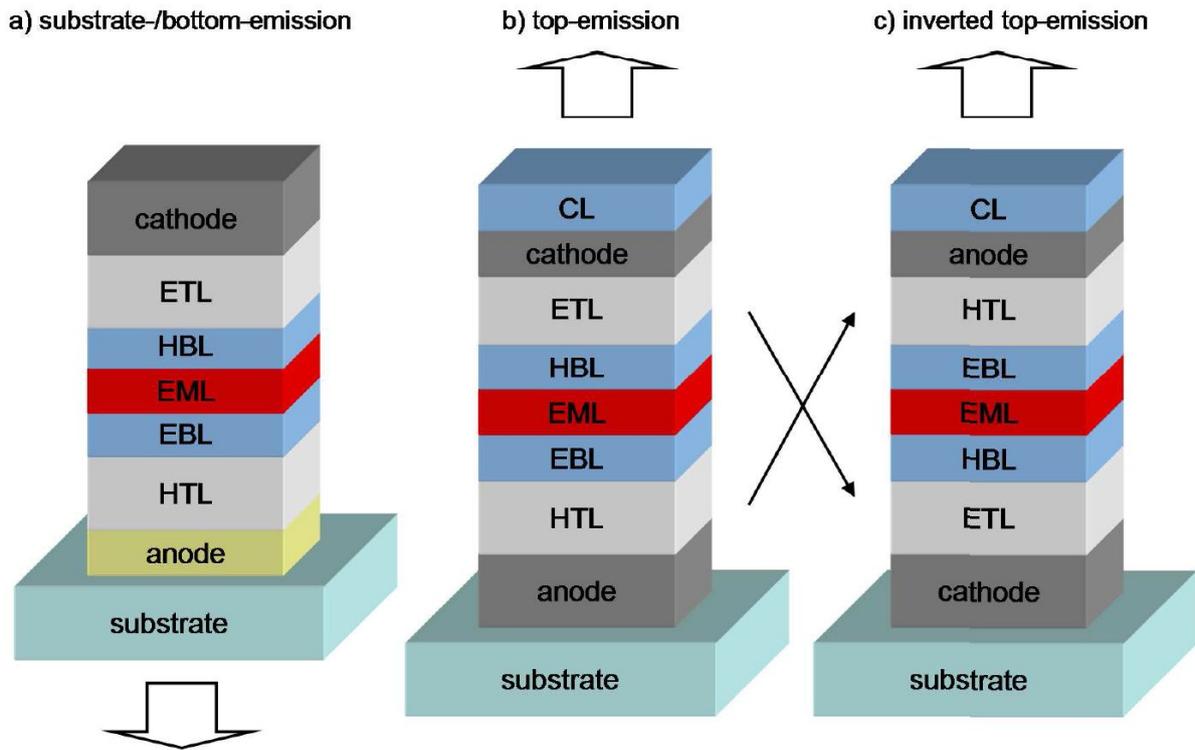


그림 2-4. BEOLED와 TEOLED의 발광방식 비교 도식도

TEOLED 구조는 active-matrix 디스플레이를 구현하기 위하여 실리콘 기판과 같은 불투명 기판의 사용이 가능한데 이로 인하여 on-chip 데이터나 스캔 드라이버 그리고 ultrahigh 픽셀 해상도 등을 구현하는데 용이하다. 추가적으로 TEOLED 디스플레이는 backplane circuit 배치가 가능하여 개구율을 약 70% 정도로 만들 수 있는데 이는 BEOLED의 개구율이 약 40%인 것에 비하여 매우 큰 장점이라고 할 수 있다. 그리고 상부 반투명전극과 하부 반사판 전극 사이에서 반사가 반복되며 마이크로캐비티 효과를 일으켜 BEOLED에 비하여 더 높은 색재현성과 발광효율을 가질 수 있다. IOLED는 하부에 음극을 두고 상부를 양극으로 쓰는 구조를 이야기하며 이는 그림 2-4의 3번째에 잘 나타나 있다. 이로 인하여 active-matrix 디스플레이에서

backplane 픽셀 구동장치는 n-type 트랜지스터의 사용이 가능하다. 일반적인 n-type 트랜지스터는 p-type 트랜지스터에 비하여 매우 높은 성능을 가지고 있다. 그리고 여러 개의 EML을 사용하는 SOLED의 경우에는 일반적인 OLED에 비하여 몇 배로 성능을 끌어올릴 수 있으나 그만큼 많은 전력과 재료가 소모된다는 단점이 있다 [15-18]. 이러한 이유로 인하여 SOLED의 발광효율은 대체적으로 EML의 개수에 비례하여 증가하는 경향이 있어 낮은 전류밀도에서도 높은 효율을 얻을 수 있다. SOLED의 또 다른 접근법은 여러 색깔의 EML을 삽입하여 백색을 고효율로 구현하는데 큰 장점이 있어 주목받는 OLED 연구분야중 하나이다 [19, 20].

2.2.2 동작 원리

OLED의 동작 원리는 그림 2-5에 나타난 바와 같이 다음과 같이 요약할 수 있다.

A. 전자와 정공 주입

전기장이 양극과 음극사이에 인가될 때에 정공과 전자는 각각 양극과 음극에서 organic 층으로 주입된다. 잘 매칭된 Fermi energy level을 가지는 HIL은 정공이 HTL의 highest occupied molecular orbital (HOMO)로 주입될 수 있도록 하며 전자가 ETL의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)로 주입될 수 있도록 도와준다.

B. 전자와 정공 수송

전자가 ETL로 들어가고 정공이 HTL로 들어가게 되면 그 둘은 각각 전기장의 인가에 의하여 ETL과 HTL을 통과하게 되어 EML로 도착하게 된다. 이때 ETL과 HTL은 효율적인 전하 수송을 위하여 높은 전하 이동도를 가지고 있다.

C. 전하 재결합과 발광

전하들이 유기 EML에서 만나게 되어 재결합하면 exciton을 형성하게 된다. 발광물질의 특성과 적당한 selection rule에 따라서 앞서 설명한 바와 같이

singlet fluorescence나 triplet phosphorescence 상태에서 photon이 되어 빛을 낸다. 생성된 photon은 투명 전극을 지나쳐 소자 밖으로 나와 발광하게 된다.

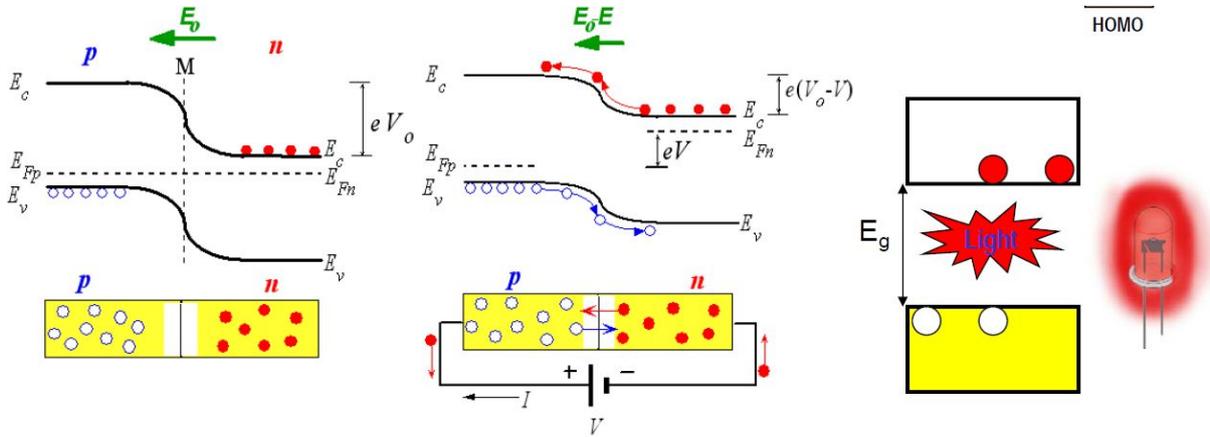


그림 2-5. OLED 소자의 동작 원리

2.2.3 소자 효율 계산

OLED 소자의 효율은 양자효율로 일반화 될 수 있으며 이는 전류효율 cd/A (η_L) 또는 파워효율 (η_p) lm/W 로 표기한다. 양자효율은 2개의 파라미터로 나타낼 수 있다. 첫번째는 외부양자효율 (η_{ext})이고 두번째는 내부양자효율 (η_{int})이다. 외부양자효율의 정의는 (방출된 photon의 개수/인가된 전하의 개수)이며 내부양자효율의 정의는 (생성된 exciton의 개수/인가된 전하의 개수)이다 [21]. 그리고 이러한 정의는 그림 2-6에 잘 나타나 있다.

$$\eta_{ext} = \eta_r \gamma \phi_f \eta_{coupling} = \eta_{int} \eta_{coupling} \quad (1.1)$$

η_r 은 정공과 전자가 재결합하여 exciton에 생성되는 비율을 이야기하며 이는 organic 층으로 주입된 (+)전하와 (-)전하 개수의 밸런스에 큰 관련이 있다. Organic 층에서 전하 재결합이나 exciton 생성비율을 높이기 위해서는 정공과 전자의 개수 밸런스를 맞춰야 할 뿐만 아니라 발광층 내에 주입된 정공과 전자가 머물러야만 한다. 단층 OLED 소자에서 전하 재결합 비율을 높이기 위해서는

오로지 전극/organic층 계면의 energy barrier를 조절하거나 정공/전자 이동도를 맞추는 수밖에 없다 [22-24]. Multilayer 구조를 사용하게 되면 각 organic/organic 계면에서 전하 재결합 비율을 높이기 위하여 전하 blocking function이 가능하게 된다 [25, 26].

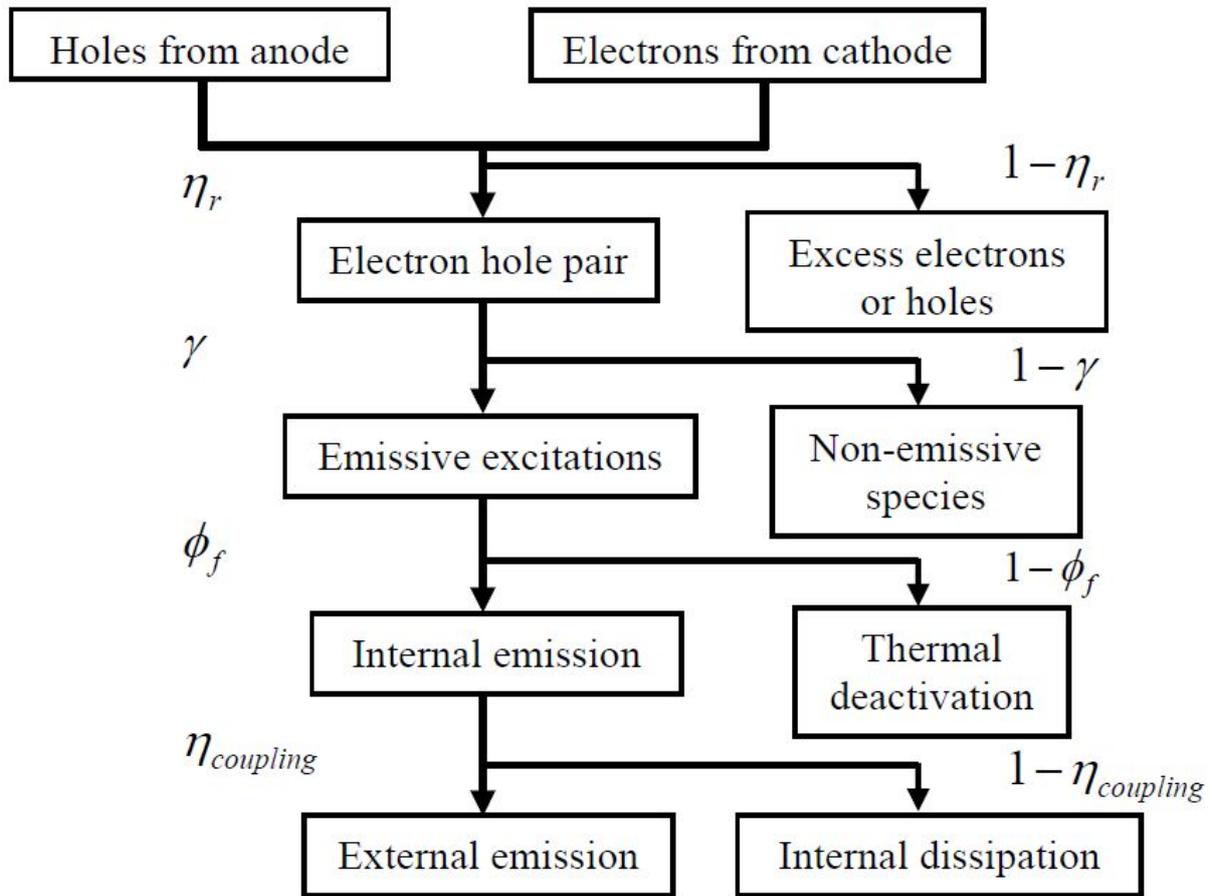


그림 2-6. OLED 전하 재결합, exciton의 생성, 내부 및 외부 발광에 대한 도식도

γ 는 발광하는 exciton의 비율을 나타낸다. Spin statistics에 따르면 spin-symmetric exciton이 S=1일 때 triplet으로써 3배의 값을 가지게 되고, spin-anti-symmetric exciton (S=0)일 때는 singlet으로써 1배의 값을 가지게 된다.

Exciton이 형성될 때에 singlet은 triplet이 매 3개 만들어질 때 형성되는데 singlet exciton은 spin 값이 보존되게 되고 fluorescence를 형성하는데 이는 ground state가 일반적으로 spin-anti-symmetric하기 때문이다. 그래서 fluorescent OLED 소자에서는 singlet excited state의 $\chi = 25\%$ 의 값을 갖는다 [27]. Polymer 물질들의 χ 값은 singlet excited state 보다 더 높은 값을 가지는 것으로 알려져 있다 [28]. 그럼에도 불구하고 triplet 발광체는 무거운 원자를 함유하고 있는데 이는 singlet exciton에 의한 fluorescent 소자에서 약 25%의 내부양자효율을 가짐에 비해 singlet에서 triplet 상태로 intersystem crossing을 통하여 전이되면 이를 통하여 100%에 가까운 내부양자효율을 가질 수 있는 것이다 [29, 30].

ϕ_f 는 방사하는 exciton의 비율을 나타내는 것이다. Exciton이 형성된다고 하여 항상 방사하는 것은 아니다. 일부 exciton들은 organic 물질 고유의 손실이나 exciton quenching mechanism으로 인하여 열에너지로 소모되기도 한다. 공기중으로 photon의 형태로 방사하는 exciton의 비율을 나타내는 photoluminescent efficiency의 정의는 (발광하는 photon의 개수/흡수된 photon의 개수)로 나타내며 이는 소자구조의 최적화에 의하여 100%가 될 수 있다. Exciton quenching은 재결합 지역을 금속 전극으로부터 멀리 배치하거나 exciton 산란을 막기위한 방법을 설치함으로써 가능해진다. 그렇게되면 ϕ_f 는 최적화된 소자에서 100%에 가까운 발광체로 동작할 수 있다.

$\eta_{coupling}$ 은 outcoupling efficiency를 이야기하는 것인데 이는 소자 외부로 방사하는 photon의 비율을 이야기 한다. Classical ray optics에 의하면 Snell의 법칙으로 인하여 서로 다른 굴절률을 가지는 layer가 겹겹히 쌓여 있을 때 입사각이 임계각보다 높은 각도를 가지게 되면 내부 전반사가 일어나서 생성된 photon이 소자 밖으로 방사하지 못하고 소멸하게 되는 것이다. 이상적인 전방향 방사형을 가정할 때 $\eta_{coupling}$ 은 $0.5/n^2$ 이며 [31, 32]이며 이때 n 은 organic 물질의 굴절률을 이야기 한다. Small-molecule 기반의 OLED는 dipole의 발광이 방향성을 가지고 있지 않고 $n=1.7$ 정도이므로 $\eta_{coupling}$ 은 약 17% 정도로 계산이 된다. 기존의 fluorescent OLED에서 최대 외부양자효율이 5% 정도였던

것을 감안하면 상당히 높은 수치이다. $\eta_{coupling}$ 비율을 높이기 위해 그 동안 많은 방법이 시도되어 왔고 그중 하나가 공기 계면에 요철을 이용하는 것이다. 표면을 거칠게 만들거나 [33,34] 기판 표면의 상태를 변화시켜 내부전반사 정도를 줄이거나 [35,36] 낮은 굴절률의 기판을 사용하는 것이다 [37, 38].

Current efficiency (η_L)은 cd/A 로 표시되며 디스플레이에서 OLED의 성능을 나타내는 편리한 지표이며 이는 luminance (L)과 Current density (J) (A/m^2)의 비율로 나타낼 수 있다. Power efficiency (η_p)은 lw/W 로 표시되며 이는 luminous power out과 electrical power input의 비율로 정의되며 다음의 수식으로 계산 가능하다.

$$\eta_p = \Phi \eta_{ext} \frac{\varepsilon_p}{qV} \quad (1.2)$$

여기서 V 는 동작전압, q 는 전하량, ε_p 는 발광하는 빛의 eV를 나타낸다. ε_p / qV 는 전기효율을 나타내며 Φ 는 $\Phi = \int \varphi(\lambda)P(\lambda)d\lambda / \int \varphi(\lambda)d\lambda$ 로 나타낼 수 있다. 전기효율은 보통 1보다 작은편인데 이는 qV 값이 열로 소모되기 때문이다. 전압은 전하가 주입할때의 에너지 배리어로 인하여 저하가 되며 이는 전하-정공의 재결합시 전기에너지의 소모의 결과로 나타난다. 고열 발광여기자의 thermal relaxation으로 인한 과도한 에너지가 저온여기자 상태로 되는 것이 전기효율을 1보다 낮추는 주요인이 되는 것이다. 최근에는 고전도율의 ETL/HTL로 인하여 OLED의 구동전압이 낮아지고 있으며 이는 ε_p / qV 값을 1에 가깝게 만드는 역할을 하고 있다. [39]

2.2.4 소자 안정성

최근에는 OLED 소자의 안정성이 상업화된 평판디스플레이에서 가장 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 이는 OLED가 첫 발광이후 광량이 50%로 떨어지기까지의 시간으로 보통 정의된다.

OLED의 성능감소는 구동조건과 보관환경에 의해 영향을 받으며 이는 동일 전류밀도를 기준으로 광량의 감소와 구동전압의 증가를 가져오게 된다. OLED의

성능감소를 분석하기 위하여 매우 많은 연구가 이루어졌었고 이는 크게 3가지 메커니즘이 작용하는 것으로 보고 있다 [40]. 흑점발생, 소자에러, 자연적인 저하등이다. 첫번째로 전극 성능저하는 습기와 산소 같은 자연환경에 영향을 받는다. 이는 흑점을 발생시키고 이는 발광면적의 손실을 일으켜 소자의 광량을 감소시킨다. [41-43]. 그러한 이유로 이러한 현상을 억제시키기 위하여 소자에 대한 encapsulation과 공정과정에서의 세심한 주의가 필요하다. 이는 사실상 해결된 문제점이고 두번째인 소자에러는 주로 organic layer의 결점에 의한 것이며 이는 전기적인 손실에 의한 누설전류를 일으켜 총광량의 감소를 가져온다 [44, 45]. 이들은 기판의 세척과 공정과정의 제어로 해결될 수 있는 것들이다. 소자에러는 온도변화에 의해서도 일어날 수 있다. Organic 물질은 온도변화에 의해 morphology가 바뀔 수 있으며 기계적인 압박을 일으킬 수 있다. 그러한 이유로 organic 물질의 열적 안정성을 높이면 이는 해결될 수 있는 문제이다. 세번째인 자연적인 성능저하는 긴 시간에 걸쳐서 근원적으로 광량이 줄어들어 발생하는 문제이다 [42]. Organic 층의 형태적인 불안정성 [46], 전하 축적 [47-49], 불순물 침투 [50, 51]등으로 설명될 수 있다. 이러한 근원적인 성능저하는 OLED의 상업화에서 키 이슈중에 하나이다.

표 2-1. Fluorescent RGB 물질의 성능 [52]

Color	CIE (x, y)	Efficiency (cd/A) @10mA/cm ²	Lifetime (hr) @L ₀ =1000cd/m ²
Blue	(0.13, 0.22)	8.7	23,000
Green	(0.29, 0.64)	20.5	100,000
Red	(0.67, 0.33)	11.4	>100,000

표 2-2. Phosphorescent RGB 물질의 성능 [53]

Color	CIE (x, y)	Efficiency (cd/A) @10mA/cm ²	Lifetime (hr) @L ₀ =1000cd/m ²	Initial Brightness (cd/m ²)
Blue	(0.16, 0.29)	21	3,000	500
Green	(0.33, 0.63)	37	40,000	1000
Red	(0.65, 0.35)	21	300,000	500

과거 수년동안 소자의 수명을 늘리기 위하여 organic이나 전극쪽에 새로운 물질을 많이 사용하여 왔으며 encapsulation 또한 여러가지 방법들이 시도되어 왔다. RGB 각 색깔에 따른 형광체의 수명은 표 2-1과 2-2에 잘 나타나 있다 [52, 53]. 표 2-1을 보면 실온상태에서 녹색과 적색은 10만시간 이상이지만 청색은 2.3만 시간 정도이다. 이는 RGB 각 컬러가 다른 수명을 갖고 있음을 의미하는데 이로 인하여 RGB OLED 디스플레이는 300cd/m²에서 약 1.8만 시간의 수명을 갖는다고 보고있다. Phosphorescent 물질에서는 일반적인 RGB 발광체의 수명이 표2.2와 같다. 표2.1과 비슷하게 녹색과 적색에 비해 청색의 수명이 낮다.

일반적인 디스플레이에서 휴대용을 제외하고 100cd/m²에서 2만시간의 수명을 요구하고 있다. 그렇지만 보통은 200-600cd/m²을 사용하므로 더 높은 수명이 요구된다. 지금까지 보고된 청색형광물질의 수명이 약 2만시간정도인데 이는 full color 디스플레이에 적용되기엔 아직 부족한 실정이며 좀더 안정적인 청색형광물질을 개발하는 것이 숙제로 남아있다.

2.3 OLED 기술동향

2.3.1 OLED 디스플레이 장점

디스플레이 기술의 상업화에서 cathode ray tube (CRT)는 100년이 넘었으며 [54] 오랫동안 디스플레이 산업을 지배해 왔다. 그렇지만 현재는 그 수요가 모바일로 옮겨가면서 더 가볍고 더 작으며 더 적은 전력소모를 요구하고 있다. Liquid crystal display (LCD), plasma display panel (PDP), LED기반의 electroluminescent display 등 많은 새로운 기술들이 평판디스플레이용 플랫폼으로 개발되어 왔다. CRT는 저중량과 적은 구동전력등으로 인해 LCD로 대체되었는데 이는 LCD가 전자시계, 휴대폰, 랩탑, 소형스크린등에 적용 가능하기 때문이었다. 비록 LCD가 휴대용 기기에 적용되는 디스플레이 시장을 열게 된 것은 사실이지만 주로 CRT가 점령하고 있었던 컴퓨터 모니터와 텔레비전 같은 기존 시장을 대체한 요인이 주요했다. 현재 LCD는 디스플레이 시장의 90% 이상을 점유하고 있으며 당분간 다른 기술이 LCD를 대체하긴 힘들 것으로 보고있다. 미래의 디스플레이 시장에서 LCD를 대체할 만한 기술이라 일컬어지는 OLED는 디스플레이 시장에서 많은 장점들을 가지고 있다.

- 가볍고 얇다

이는 OLED가 총합 200nm가 되지않는 얇는 organic 층이 양극과 음극 사이에 샌드위치 형식으로 구성된 형태이고 그 외 구동회로등의 기능성 층까지 합쳐도 0.5 um가 되지 않는다. OLED는 백라이트가 필요없고 자발광을 한다. 그러면 백플레인과 커버유리가 합쳐봐야 1mm가 되지 않는다. 그러한 결과 OLED 디스플레이는 도합 2mm가 되지 않는 얇은 디스플레이 구현이 가능하며 이는 LCD의 반 밖에 되지 않는 두께이다. 얇고 가볍고 형태에 구애받지 않기 때문에 flexible 구현이 쉽고 충격에도 큰 영향을 받지 않는다.

- 저전력 소모

OLED는 10V 이하의 저전압에서 구동하므로 LCD에 비해 저전력으로 구동가능하다. LCD의 대부분의 전력은 백라이트에서 소모된다. 이는

휴대폰과 같은 배터리 기반의 기기에서 특히 중요한 요소이다.

- 넓은 시야각

OLED의 광원은 전방향으로 uniform하게 발광하는 형태를 가지고 있어 시야각이 약 170도에 이른다.

- 빠른 응답속도

OLED 디스플레이는 LCD에 비하여 매우 빠른 응답속도를 가지고 있어서 LCD가 동영상 구동시 blur가 생길 수 있음에 비하여 OLED는 그러한 현상이 없다. 이 응답속도는 OLED가 LCD에 비하여 1천배 가량 빠른 것으로 조사되고 있다.

- 넓은 동작 온도

LCD는 액정의 물리적 운동에 의해 구동하므로 주변 온도에 따라 그 성질이 변해 그 밝기의 조절이 제대로 되지 않을 수 있으나 OLED는 내부의 organic층 자체에서 발광하는 형태이므로 온도변화에 상대적으로 안정적이다. 이는 많은 휴대용 기기나 outdoor 상품에서 중요하게 요구되는 덕목중 하나로써 특히 군사물품 적용에 적합하다. 진동, 충격, 압력에의 영향에 상당히 둔감하게 반응한다.

- 넓은 색재현성

OLED는 넓은 분포를 가지는 스펙트럼을 발광하므로 자연색에 가까운 색 재현이 가능하다

- 저단가

OLED 기술은 LCD 기술에 비하여 많은 가능성을 내포하고 있다. 특히 공정단계가 간단하여 공정단가가 저렴하나 아직 수율이 낮아 제품가격은 상대적으로 높은 편이다. 추후에 생산성마저 좋아지면 OLED가 LCD에 비해 가지는 여러가지 장점들로 인하여 제품단가도 낮아져 LCD 시장을 빠르게 대처할 것으로 보고있다.

하지만 OLED에서도 아직 해결해야 할 점들이 있다.

- 수명

OLED의 적색과 녹색 발광체의 수명은 10만시간 이상이지만 청색phosphorescence 발광체의 수명은 아직 3천시간 정도 뿐이다. 하지만

이는 기술의 발전에 따라 멀지 않은 미래에 극복 가능할 것으로 보고 있다.

- 제조

OLED의 공정 단계가 간단하지만 아직 제조 단가가 비싸다. 이는 OLED 생산 관련 인프라가 아직 충분히 확보되어 있지 않은 상태인데다 생산수율 또한 LCD에 비하여 낮기 때문이다. 하지만 이는 LCD 산업의 초창기에도 있었던 문제로 차차 기반시설의 발전에 따라 해결 가능한 점으로 보고 있다.

- 고도 안정성

- 잔상

2.3.2 Passive- vs active-matrix OLED 디스플레이

2.3.2.1 Passive-matrix OLED

그림 2-7 에 나타나 있듯이, PMOLED는 음극 선로, organic 층, 양극 선로로 구성되어 있다. 양극 선로는 음극 선로와 수직으로 배열되어 있다. 양극과 음극의 교차점은 빛이 발광하는 픽셀로 구성된다. 양극선로의 구성은 ITO를 PR을 포토 마스크로 사용하여 발전시킨다. 그렇지만 포토리소그래피로 음극을 만들기는 어렵다. 이는 organic 구성물아래에 있는 에칭이 손상을 받을 수 있기 때문이다. 음극 패턴을 만드는 가장 간단한 방법은 새도우마스크를 이용한 evaporation이다. 그렇지만 이 방법은 새밀한 패턴을 만들기에 어렵다. 그러므로 기술자는 organic 층을 만들기 전에 음극 패턴을 어떻게 새길지 고려하는 것이 중요하다. 새도우마스크 여러 개를 겹겹히 쌓는 방법이 inorganic 물질을 증착시키기 위해 보통 쓰이게 된다 [54]. Organic과 음극 물질들은 기판 위로 증착되고 그때 새도우 마스크로 음극 패턴을 새기게 되는 것이다. 그림 2-7(b)에서 볼수 있듯이 새도우마스크를 겹겹히 쌓는 방법은 기본 구조와 필라로 구성되어 있다. 필라는 개별적인 organic과 음극 패터닝을 위한 각 물질들이 들어있다. 인슐레이팅 층은 음극과 양극 사이에서 쇼트를 막기 위한 것이다.

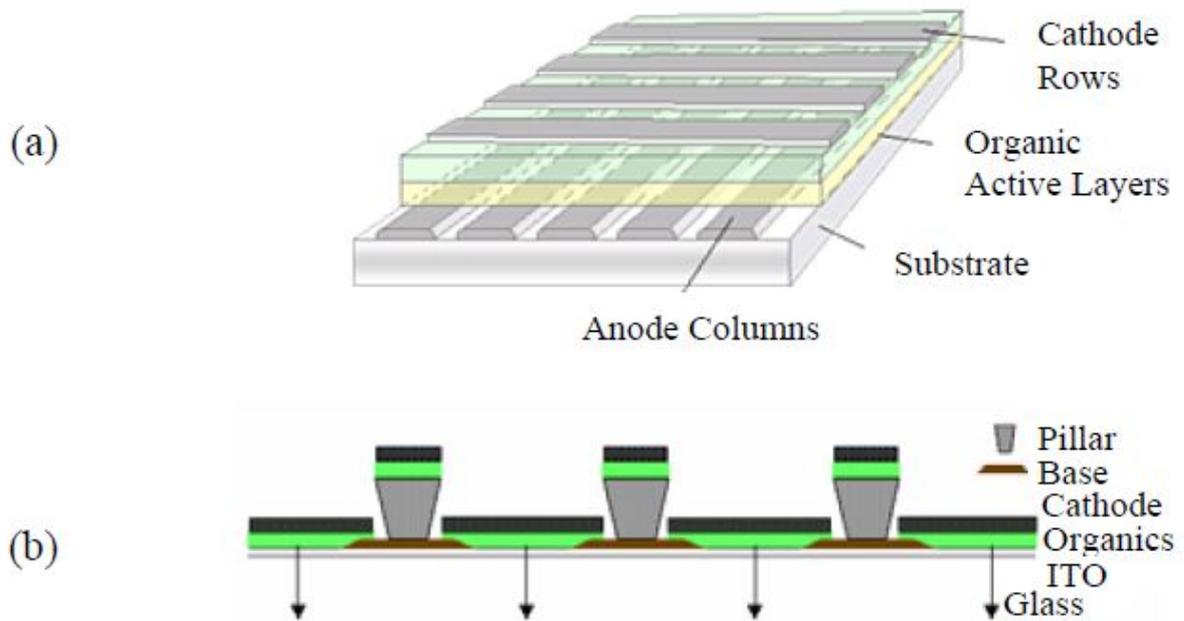


그림 2-7. (a) PMOLED 디스플레이의 도식도 [53] (b) 새도우마스크를
 겹겹히 쌓기위한 음극과 필라의 구성 [55]

PMOLED의 도식도는 그림 2-8에 나타나있다. 모든 양극에 전류원과 선로가 연결되어 있다. 음극선은 양극선과 전류원을 통하여 연결되어 있다. Passive 매트릭스 디스플레이는 각각의 픽셀을 제어하기 위한 스위칭이 불가능하다. 픽셀은 전극의 행과 열의 bias를 통하여 키고 끌수 있다. OLED의 광도는 소자에 인가된 전류의 양에 비례한다. 선택된 행을 따라서 흐르는 전류는 총 행의 개수에 비례한다. 예를들어 240개의 행이 선택되고 각 픽셀당 100cd/m²의 광량을 가진다면, 구동전압에서의 최대 광량 기대치는 24000 cd/m²이 된다. 이는 결과적으로 높은 전력 손실을 가져오고 높은 전류로 인하여 수명의 제한도 생긴다.

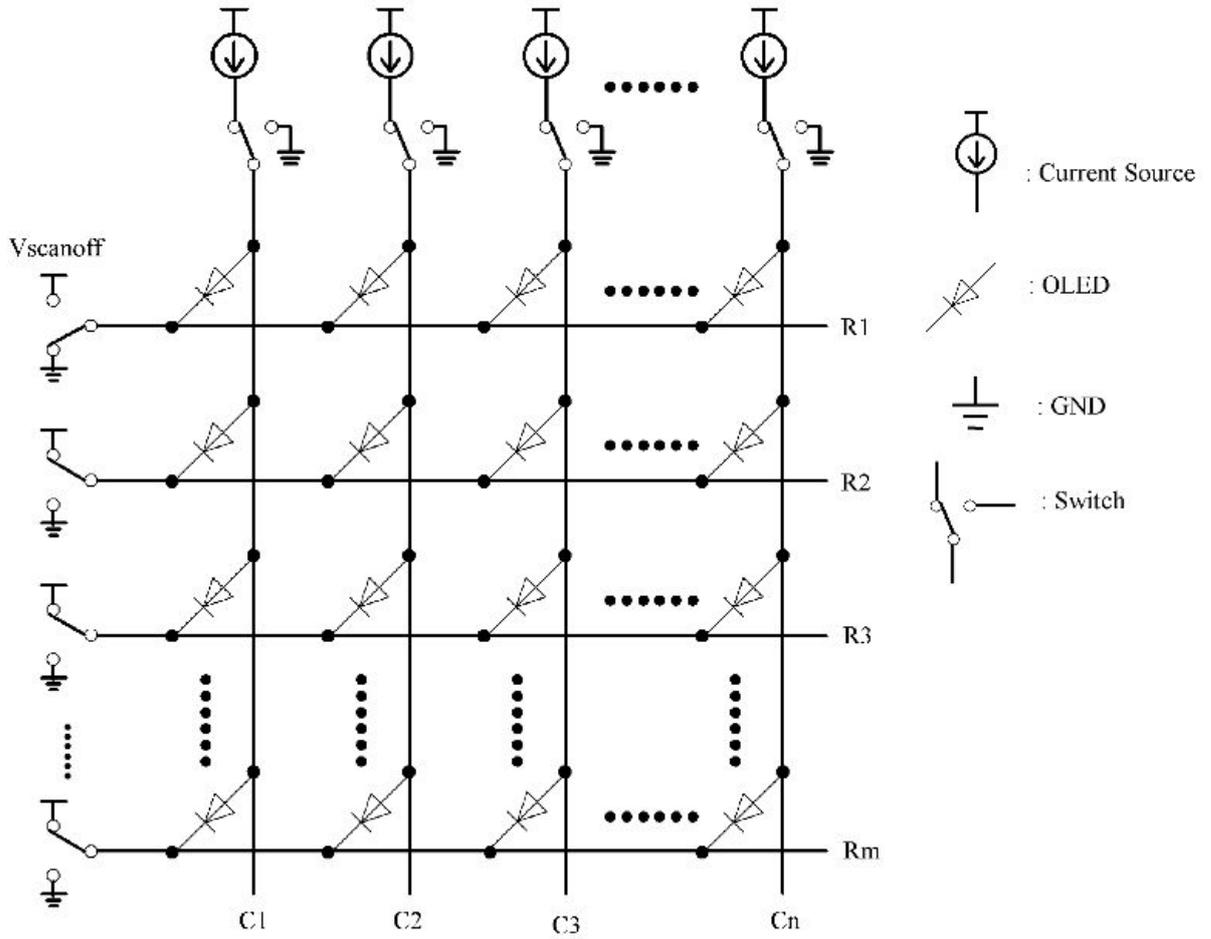


그림 2-8. OLED passive matrix 에서의 구동회로 도식도

2.3.2.2 Active-matrix OLED

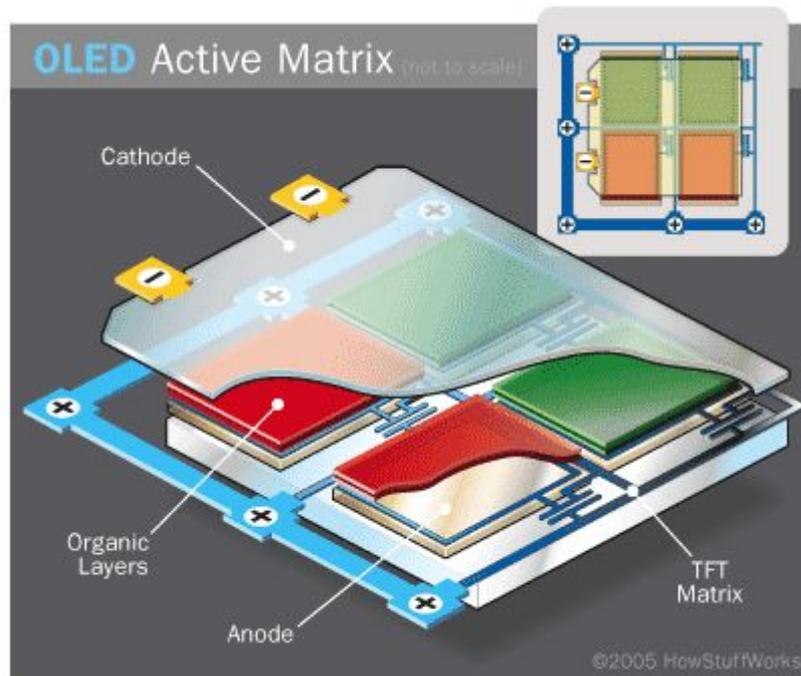


그림 2-9. AMOLED 디스플레이의 도식도

디스플레이 사이즈와 해상도가 올라감에 따라 passive matrix 방식은 전력 소모와 crosstalk 문제로 인하여 한계에 부딪치게 되었다. Passive matrix 방법의 대안으로 thin film transistor (TFT)를 활용하는 active matrix 방법이 떠올랐다 [56, 57]. 이는 passive matrix 방법에 비하여 crosstalk가 없고 저전력 소모되며 구동회로와의 결합이 용이한 장점이 있었다.

AMOLED 디스플레이는 OLED 픽셀을 TFT array를 이용하여 구성하는 것인데 각각의 픽셀은 그것의 전극과 TFT, 캐패시터등이 있으며 이는 그림 2-9에 나타나 있다. OLED의 상부에 active matrix 회로와 그에 필요한 전극이 있으며 이는 접지전극으로 활용된다. 그러한 소자에서 캐패시터는 한 프레임 동안의 정보를 저장하는 역할을 한다. 이러한 방법은 제작의 어려움에도 불구하고 이미 평판디스플레이 (FPD)에서 널리 쓰이고 있었으며 고해상도와 대형화에 꼭 필요한 기술로 인지되어 왔다.

AMOLED의 픽셀회로는 2개의 TFT와 1개의 캐패시터로 구성되어 있다 [58]. 그림 2-10에 나타나 있듯이 T1은 구동 TFT로 쓰이며 T2는 전류의 값을 제어한다. T2는 구동하는 동안 캐패시터에서 프레임시간 동안 전압을 가진다. T1이 동작하는 동안 데이터 신호인 V_{data} 는 T2에서의 V_{gs} 로부터 구동된다. T2가 saturation 상태에 이르면 전류인 I_{ds} 는 V_{gs} 에 비례하며 이는 OLED의 광량에도 비례한다. 동시에 V_{data} 는 T2와 연결된 캐패시터에 저장되며 이러한 이유로 프레임 시간동안 일정전류의 동작이 가능하다. 이러한 간단한 회로의 가장 큰 단점은 TFT 퍼포먼스의 비균일성이다. TFT에서 인접한 픽셀들 사이에서 광량의 차이를 발생 시킬 수 있으며 이는 디스플레이에서는 있어서는 안되는 것이다. 수많은 픽셀 회로들은 이것의 비균일도를 보정시키기위한 회로가 구성되어 있다 [59-61].

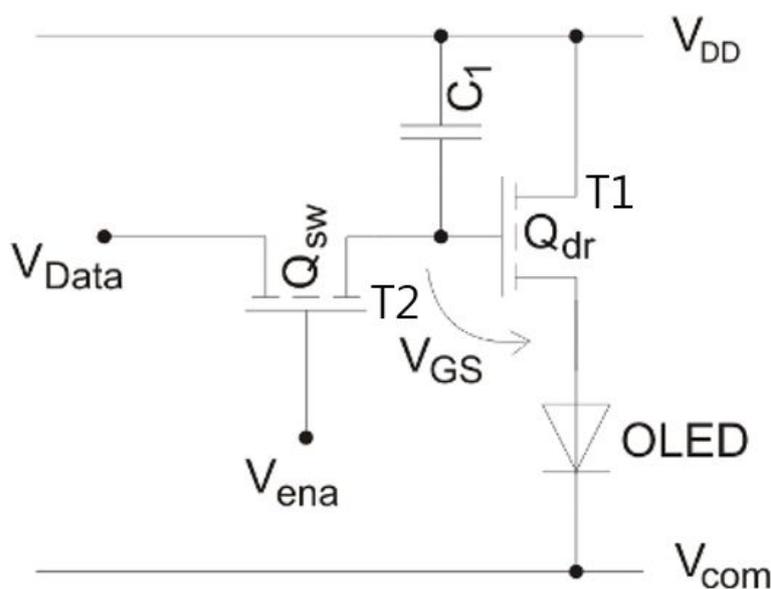


그림 2-10. 2개의 트랜지스터로 구성된 AMOLED 픽셀

AMOLED는 현재 amorphous silicon [62, 63]이나 polycrystalline silicon (poly-Si) [64, 65]로 만든다. A-Si 기반의 TFT는 디스플레이 전 영역에서 균일도가 좋다고 알려져 있다. 하지만 TFT의 전하이동도가 매우 낮으며 $1\text{cm}^2/\text{VS}$ 정도이다. Poly-Si 기반의 TFT는 a-Si와 반대되는 성향을 가지고 있는데 높은 전하 이동을 가지고 있고 ($70\sim 100\text{ cm}^2/\text{VS}$) 고해상도

디스플레이에 적용되기에 적합하다. A-Si 기반의 TFT에 비하여 poly-Si TFT는 더 높은 개구율을 만들어 동일 전력으로 더 높은 광량을 낼 수 있다. 게다가 픽셀의 충전시간이 줄어들면서 더 넓은 gray scale 범위를 가지고 있고 더 높은 video rate를 가진다. AMOLED와 PMOLED 중에 어떤 것이 더 적합한지는 그 용도에 따라 판단할 문제이다 [66].

표 2-3. Passive vs Active Matrix

Item	PMOLED	AMOLED
[공정]		
기술	포토리쏘그래피	a-Si/Poly-Si TFT
패턴	5 μ m	1 μ m
음극	패턴	균일
[성능]		
Crosstalk	역 바이어스	없음
전류밀도	120mA/cm ²	1mA/cm ²
전압	~10V	5V
효율	1/2 ~ 1/3	최대
안정성	성능저하 있음	거의 없음
크기	10in	TFT 백플레인 크기까지
[가격]		
	싼편	중간

최근에는 full-color OLED 디스플레이를 구현하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 크게 2가지 방법이 있는데 white OLED (WOLED)에서 color filter를 이용하는 방법이 있고 (그림 2-11(a)) [67] RGB 발광체를 이용하는 방법이 있다 (그림 2-11(b)) [68-72]. 먼저 color filter를 사용하는 WOLED에 대하여 알아보자면 이는 매우 넓은 발광 스펙트럼을 가지고 있으며 [73] 두 개 또는 그 이상의 다른 색깔을 가지는 발광체를 사용하게 된다 [74, 75]. 이러한 발광은 백색 백라이트를 이용하는 LCD 디스플레이 기술에서 오랫동안 사용되었던 방법을 이용한 것이다. Full-color 디스플레이를 이용하기 위하여 WOLED를 제작하고 그 위에 패터닝된 color-filter를 빛이 통과하게 만들어

원하는 색깔의 빛을 내도록 하는 것이다. 이는 organic 물질을 증착한 후 후처리 패터닝 공정을 필요로 하지 않기 때문에 공정 개수를 줄일 수 있지만 WOLED에서 발광하는 빛이 color filter를 통과하게 되면 광량이 줄어들어 power efficiency가 줄어드는 단점이 있다.



(a)

(b)

그림 2-11. Full-color OLED 디스플레이를 구현하는 방법 (a) Color filter를 사용하는 White OLED (b) RGB 발광체를 사용하는 OLED

이와는 반대로 full-color를 구현하기 위해 RGB 각각의 발광체를 이용하는 방법이 있다. 이는 새도우 마스크를 이용하여 각각의 발광체를 선택적으로 증착하여 만드는 방법이다 [76]. 이때 개구율은 80% 정도를 가지며 60cd/m² 기준으로 1.4W의 전력소모율을 가진다. 1999년에 Kodak과 Sanyo에서 2.4인치 full-color AMOLED를 RGB 발광체를 이용하여 발표한 바 있다 [77]. 이 디스플레이의 크기는 284x240 픽셀이 있었고 개구율은 25%였으며 150cd/m² 기준으로 0.4W의 전력소모율을 가지고 있었다.

RGB 발광체의 선택적인 증착은 정밀한 새도우마스크의 사용을 필요로 하며 이로 인하여 고효율의 OLED를 만들 수 있게 된다. 새도우마스크를 사용함에

있어서 수십 마이크로미터의 오차가 발생할 수 있어서 마스크를 유리패널에 align하는 것이 중요하며 허용오차를 넘어서면 안된다. 허용오차범위는 마스크 얼라인먼트와 새도잉등의 합에 의해 결정된다. 각 색깔의 정확한 지점에 증착시키는 것은 마스크를 사용할 때 중요하게 요구되는 덕목이다 [78]. 이러한 방법은 color filter로 인한 빛 손실이 없기 때문에 높은 luminous efficiency를 구현할 수 있지만 공정상의 어려움이 뒤따른다.

2.3.3 OLED 전극의 전하 주입

OLED 소자의 성능은 전극 특성과 전극에서 organic 매질로의 전하주입에 크게 의존한다. 그리고 대부분의 전극 물질의 전하 주입은 organic/전극의 에너지 배리어를 뛰어넘는 것이 필요하다. 높은 소자 성능을 구현하기 위해서는 전하 물질을 적절히 구현하여 효과적인 전하 주입을 위한 배리어를 낮추는 것이 필요하다. 본 섹션에서는 OLED의 전하의 역할과 전하 주입에 대한 내용을 논할 것이다.

2.3.3.1 전하 주입 배리어

전하/organic 계면에서 정공과 전자의 주입 배리어(ϕ_{bh} 와 ϕ_{be})는 highest occupied molecular orbit (HOMO)와 lowest unoccupied molecular orbit (LUMO)와 관련된 전하 Fermi 준위 (E_F)에 관한 것이다. 전하/organic 계면에서 공통된 진공준위 (E_{VAC})를 가정하고 ϕ_{bh} 은 organic 물질의 ionization potential (IP)과 전하 일함수 ϕ_m 의 차이이며 ϕ_{be} 는 일함수와 organic물질의 electron affinity (EA)간의 차이이다. IP와 E_F 는 ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS)에서 측정가능하며 EA값은 보통 IP값과 HOMO/LUMO의 차이로 구해낸다. 일반적으로 금속과 organic 물질의 계면에서 E_{VAC} 는 유효하지 않다 [79]. 고진공상태로 금속 표면에 증착된 organic 물질의 계면에서는 전하수송의 비방향성으로 인하여 dipole 층과 같이 간주할 수 있으며 전자 구름의 재배치, 화학적 재결합, 기타 전기적 전하의 재배치에 따라 결정된다

[80]. 이러한 dipole 형성으로 전기 포텐셜은 변화를 일으키며 이는 Δ 로 표기 가능하다. Δ 값은 dipole의 크기에 의해 결정된다.

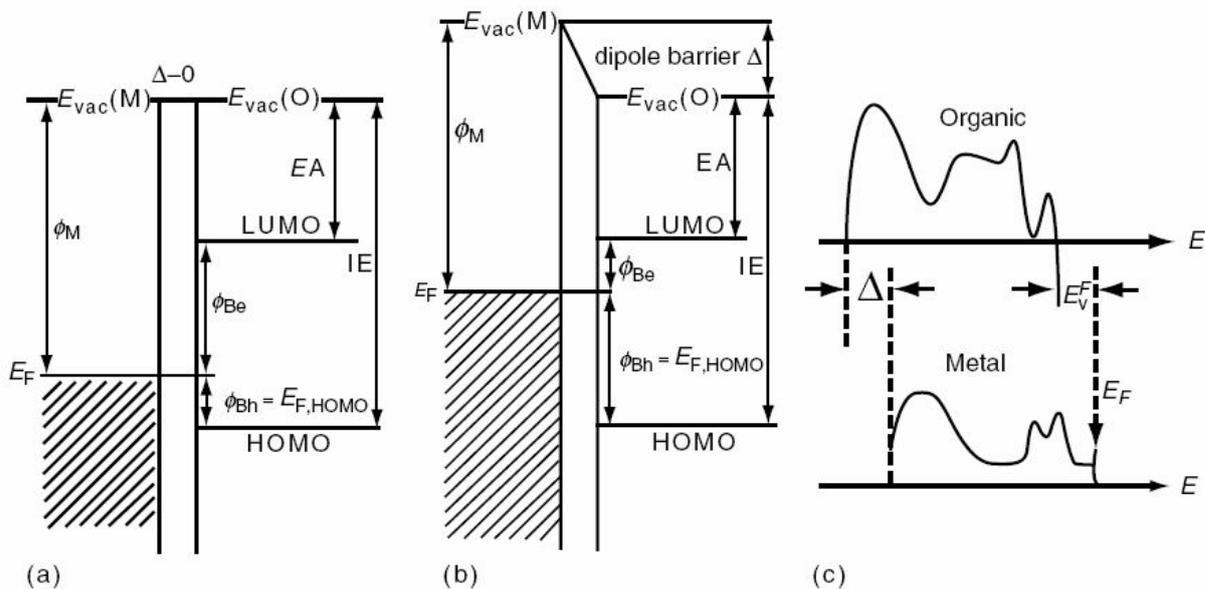


그림 2-12. Organic-금속 계면에서의 에너지 다이어그램 개념도 (a) dipole이 없는 경우 (b) dipole이 있는 경우 (c) organic과 금속의 UPS 스펙트럼

금속-organic 에너지 다이어그램 개념도가 그림 2-12(a)에 잘 나타나 있다. 본 그림에서의 전기적 구조에 따르면 진공준위는 $\Delta=0$ 에 위치해 있고 $\phi_{Bh} = IP - \phi_m$ 으로 표기할 수 있으며 $\phi_{Be} = \phi_m - EA$ 로 표기할 수 있다. 그림 2-12의 (b)에 따르면 ϕ_{Bh} 와 ϕ_{Be} 는 $IP - \phi_m + \Delta$ 와 $\phi_m - EA - \Delta$ 로 나타낼 수 있다. OLED에서 전하주입에서 이는 중요한 관계도를 나타낸 것이다. 일반적으로 에너지 준위는 organic 쪽에서의 정공과 금속쪽에서의 전자관계를 따른다. Dipole 개념은 Seki [81-83]에 의해 제안된 것이며 다른 그룹들도 이에 관련된

연구를 진행하였다 [84-86]. 금속-organic 계면에서의 에너지 준위는 UPS에 의해 $h\nu = 21$ 또는 40 eV로 결정된다. 실리콘 위에 금속을 먼저 증착한 후에 molecular beam evaporation을 통해 organic 물질을 증착한다. 그림 2-12(c)는 금속과 organic의 UPS 스펙트럼을 나타내고 있다. 금속에서 오른쪽의 cutoff는 Fermi edge를 나타내고 있으며 왼쪽의 cutoff는 진공준위를 나타내고 있다. Organic 물질의 증착하는 양을 늘림에 따라 금속에서의 발광량은 줄어들며 스펙트럼은 organic 물질쪽으로 변하게 된다. 오른쪽의 cutoff는 organic 물질의 HOMO를 나타내고 금속의 Fermi edge는 금속의 Fermi 준위에서의 HOMO 위치를 나타내는 것이며 이는 그림 2-12(b)에 나타나 있다. 왼편으로의 cutoff 이동은 진공준위를 낮추는 역할을 한다. 전하 주입 배리어는 바이어스를 인가함에 따라 전하의 image force에 의해 줄어들며 이는 그림 2-13에 나타나 있다 [87]. Image force는 carrier의 정전하 인력에 의한 결과이며 이는 전극/organic 계면에서의 거리 x 에 의해 결정되고 전극의 반대편 방향에서의 거리 x 에 동일한 포텐셜이 있다고 등가적으로 해석가능함을 의미한다. 이러한 image force는 다음의 식에 의해 결정된다.

$$F = \frac{-e^2}{4\pi(2x)^2 \varepsilon} = \frac{-e^2}{16\pi\varepsilon x^2} \quad (2.3)$$

그리고 포텐셜 에너지는

$$U = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon x^2} + eEx \quad (2.4)$$

Schottky 배리어의 크기는 낮아지며 이에 의해 $dU/dx=0$ 의 조건을 가질때

$$\Delta\phi_B = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon}} \quad (2.5)$$

여기서 ε 는 매질의 유전율을 이야기하며 이 값은 약 $\varepsilon \sim 3\varepsilon_0$ 값을 가진다.

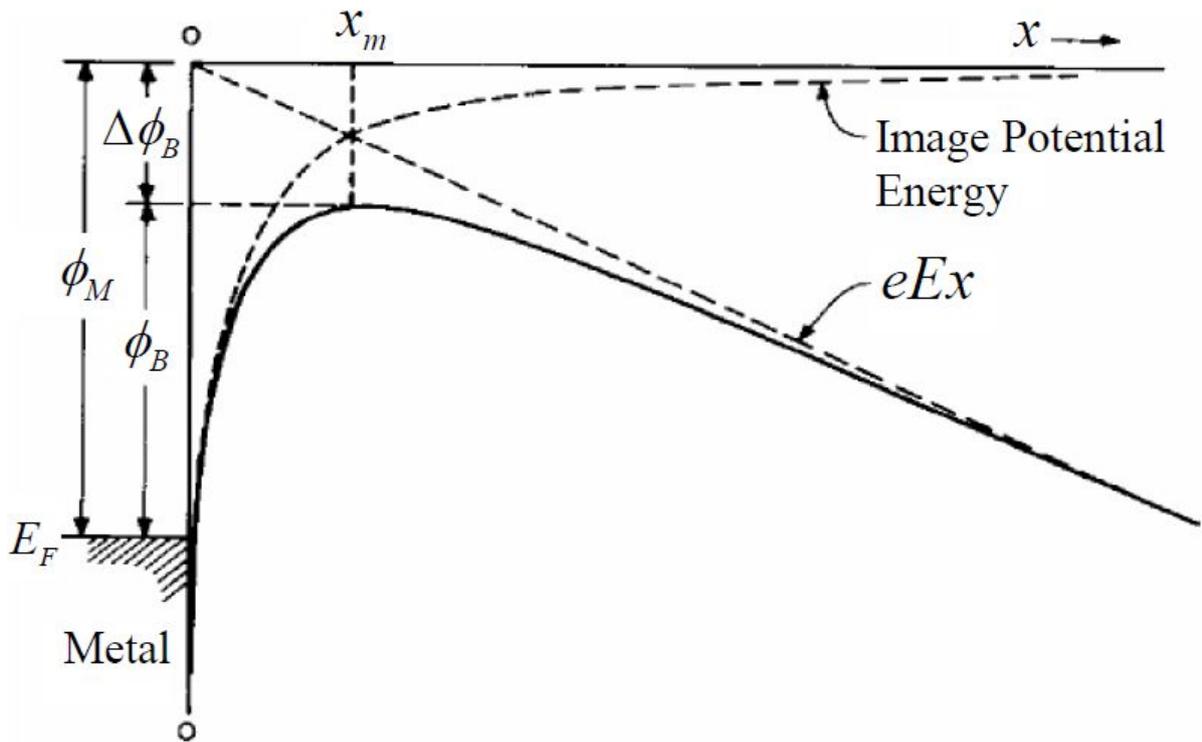


그림 2-13. 금속과 공기 계면에서의 에너지밴드 다이어그램. 금속의 일함수는 ϕ_m . 계면에 전기장이 인가되면 낮아진다. 이는 image force와 인가된 전기장의 결합 효과에 의한 것이다 [87].

일반적인 OLED 소자에서 만일 주입 배리어가 0.3eV 이하라면 상온에서 공간전하는 제한되며 결국 전극/organic 계면은 저항을 가지게 된다. 이러한 경우에서 전하는 organic 층으로 주입될 것이며 결과적으로 전류를 흐르게되며 높은 전류밀도를 가지는 것도 가능하다. 자유 전하의 밀도는 전기장 gradient를 일으키며 이는 전류밀도의 제한을 가져온다. Organic 층에 장애물이 없다고 가정하면 전하의 이동도는 필드영향으로부터 자유로울 것이고 space charge limited current (SCLC)는 Mott-Gurney식을 따를 것이다 [88].

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.6)$$

여기서 μ 는 전하의 이동도를 가리키며 V 는 인가된 전압, L 의 소자의 길이를 말한다.

주입 배리어가 0.3eV 이상이면 전극은 blocking 역할을 하게되고 전류 주입은 제한된다. 이러한 경우에는 주입된 전하는 훨씬 낮아지게 되고 결과적으로 injection limited current (ILC)가 SCLC보다 훨씬 작아지게 된다.

2.3.3.2 전하 주입 메커니즘

전극/organic 계면에서 전하 주입은 항상 thermionic emission과 Fowler-Nordheim (FN) 터널링으로 설명되어 왔다 [89].

Thermionic emission은 전자나 정공이 배리어를 넘어 발광하는 과정을 이야기한다. 이 과정에서 인가되는 힘은 열적 에너지로 이는 배리어보다 더 높은 에너지를 가질 때 통과가 가능하고 이때의 전류밀도 J_{TE} 는

$$J_{TE} = A^* T^2 \exp \left[-\frac{e(\phi_B - \Delta\phi_B)}{kT} \right] \quad (2.7)$$

여기서 A^* 는 Richardson 상수이다. FN 터널링은 양자역학 터널링이 배리어를 통과하는 것을 이야기하며 전자나 정공의 배리어를 넘어가는 터널링이 전기장의 인가로 이루어짐을 뜻한다. OLED 소자에서는 상당히 높은 Schottky 에너지 배리어로 전류-전압 특성이 높은 바이어스 상태에서 FN 터널링 함수를 가지며 그 관계식은 다음과 같다.

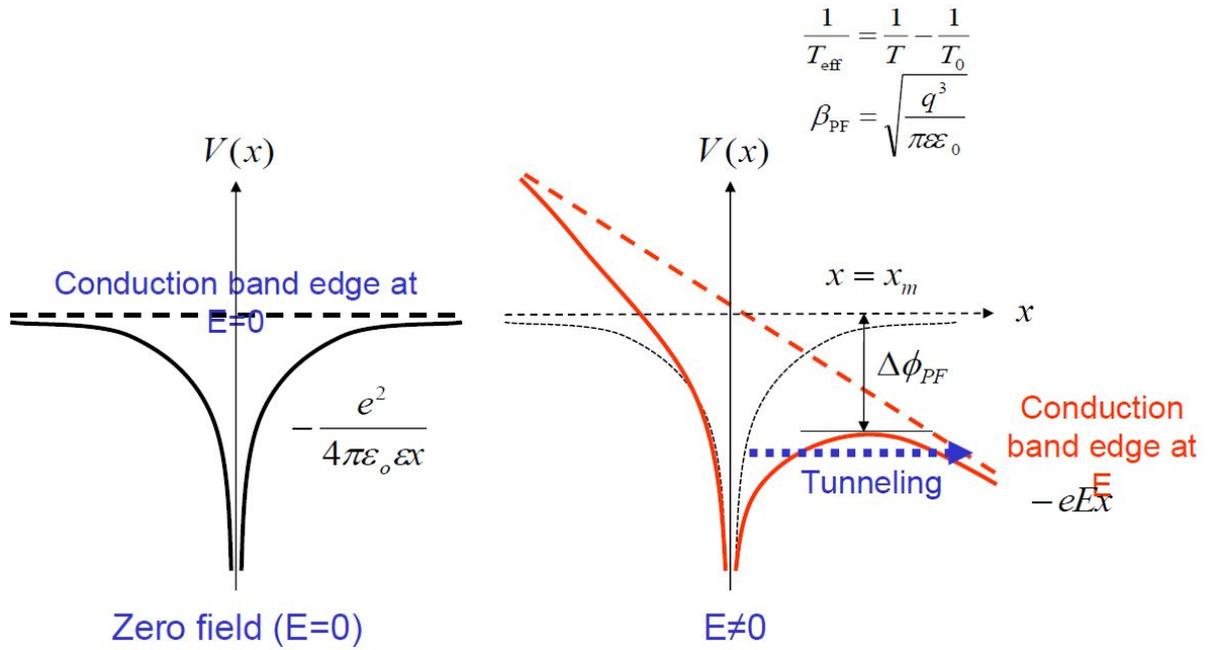


그림 2-14. 전기장의 인가로 인한 터널링 도식도

일반적인 Organic 물질의 낮은 전하 이동도로 인하여 주입된 전하는 전극으로 되돌아 오는 backflow 전류가 발생한다. Backflow 전류는 thermionic 발광 과정에서 시간의 진행에 따라 발생하는데 이는 organic 물질에 있던 전하들이 전극으로 다시 돌아가는 것을 이야기 한다. Backflow 전류는 전극에서의 전하 밀도에 비례하며 재결합 속도 v_r 로 나타낼 수 있다.

$$J_{BF} = v_r P(0) \quad (2.8)$$

유효 재결합속도 $v_r = A^* T^2 / q N_c$ 로 나타낼 수 있고 N_c 는 organic 물질 상태의 유효 밀도를 이야기하며 T는 절대온도를 가리킨다. 소자 전류는 인가된 전류를 backflow 전류로 빼면 구할 수 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$(J_{FN} + J_{TH}) - J_{BF} = J_D \quad (2.9)$$

2.3.3.3 양극에서의 전하주입

OLED에서 양극물질을 선택하는 것에는 여러가지 고려사항이 있다. 양극은 Bottom Emitting OLED (BEOLED)에서는 높은 투명도를 가져야하고 top-emitting OLED (TEOLED)에서는 높은 반사도를 가져야한다. 그리고 효과적인 정공 주입을 촉진시키기 위해서는 접촉 저항을 줄일 수 있는 높은 전기 전도도를 가져야 하며 좋은 열적 그리고 화학적 안정성을 지녀야 하며 4.1 eV 이상의 높은 일함수를 지녀야 한다.

OLED 소자에서 가장 일반적으로 쓰이는 양극 물질은 indium tin oxide (ITO)이다. ITO는 높은 전도도와 가시광선 영역에서 좋은 투명도를 가지는 n-type 반도체로서 높은 전하 밀도 ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)와 넓은 대역갭 (3.5~4.3)을 보여준다 [90]. ITO의 박막은 스퍼터링, chemical vapor deposition (CVD), sol-gel등 여러가지 방법으로 제작 가능하다. 이중 가장 일반적으로 쓰이는 것은 스퍼터링을 이용한 ITO 타겟으로부터의 증착이며 이때 (0-14% SnO_2 와 In_2O_3) 또는 In/Sn 합금이 사용된다. 여러 경우에서 그러한 증착은 200도 이상의 높은 온도에서의 가열 냉각이 필요하며 이는 높은 투명도와 ITO의 면저항을 줄이기 위한 것이다.

비록 ITO에 요구되는 여러가지 성질이 있으나 그 중 몇 가지 단점들도 존재한다. 가장 먼저 ITO는 상대적으로 높은 저항도를 가지고 있으며 이 값은 약 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이며 passive matrix OLED 디스플레이의 크기를 제한하는 요소이다. 그리고 표면의 화학적 반응은 유기물층으로의 이온 침투를 야기시킬 수 있으며 일함수가 4.5~4.8 eV로 낮은 편이어서 몇몇 물질로의 정공 주입을 어렵게 만들기도 한다. OLED에 사용 적합한 다른 투명 전도형 산화물로 indium-doped zinc oxide (IZO) [91], aluminum-doped zinc oxide (AZO) [92] 등이 있다. 그렇지만 이러한 것들은 ITO에 비하여 광학적인 투명도에서 떨어지며 전도도가 떨어지며, 낮은 일함수를 가지기도 한다.

은(Ag) ($\phi=4.6\text{eV}$)이나 알루미늄(Al) ($\phi=4.2\text{eV}$)의 경우에는 높은 반사도를 가지고 있어서 고효율의 TEOLED의 하부 반사 전극으로 사용되는 방법이

시도된 바 있다. 게다가 은은 가시광선에서 매우 낮은 흡수율을 가지고 있어서 BEOLED에서 ITO대신에 반투명 양극으로 사용되기도 하였다. 금속 양극은 매우 낮은 저항을 가진다. ITO의 스퍼터링 공정에 비하여 금속 양극의 증착은 매우 간단하고 고진공 챔버에서 열증착으로 쉽게 구현 가능하다. 그렇지만 금속 양극은 금속 원자들이 organic 층으로 쉽게 침투하여 소자의 성능을 저하시키고 효율도 감소시킨다.

위에서 서술한 바와 같이 OLED에서 양극에서의 정공주입 배리어는 전공 수송층의 HOMO 에너지 준위와 양극의 일함수의 차에 의해 결정된다. 기존의 양극 수송층 물질인 NPB의 경우 HOMO 에너지 준위는 약 5.5eV [93]으로 일반적으로 양극으로 사용되는 ITO나 알루미늄, 은등에 비해 매우 높은 일함수를 가지고 있어서 정공주입에 높은 에너지 배리어가 존재한다. 정공주입을 개선시키기 위해서는 주입 배리어를 낮추기 위한 방법들이 필요하다.

정공 주입 배리어를 낮추기 위한 하나의 방법으로 양극의 일함수를 낮추는 것이 있다. 고체 물질의 일함수는 그 표면의 정전기 상태에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 일함수 이동 $\Delta\phi$ 는 동일한 다이폴의 표면층에 의해서 결정되며 이는 표면에서의 정전기 포텐셜 변화 ΔV 에 결정되며 고전 정전기학을 이용하여 $\Delta\phi = -\Delta V = -eN \left(\frac{\mu_{mol}}{\epsilon_r \epsilon_0} \right)$ 로 유도 가능하며 여기서 N은 표면 밀도 계수이고 ϵ_r 은 매질의 유전율, μ_{mol} 은 표면에서의 분자 쌍극자에 해당한다 [94]. 그림 2-15는 표면쪽으로 쌍극자가 방향성을 갖춰 일함수가 줄어드는 현상을 나타내고 있다. 쌍극자의 방향이 반대로 되면 일함수가 증가하게 된다. 그러므로 ITO에서 쌍극자를 표면 바깥으로 향하게 하면 인공적인 쌍극자층이 형성되며 일함수를 조정할 수 있는 것이다. 산, self-assembled monolayer (SAM), 플라즈마등을 이용하여 적절하게 양극 표면을 처리하는 방법들이 있다.

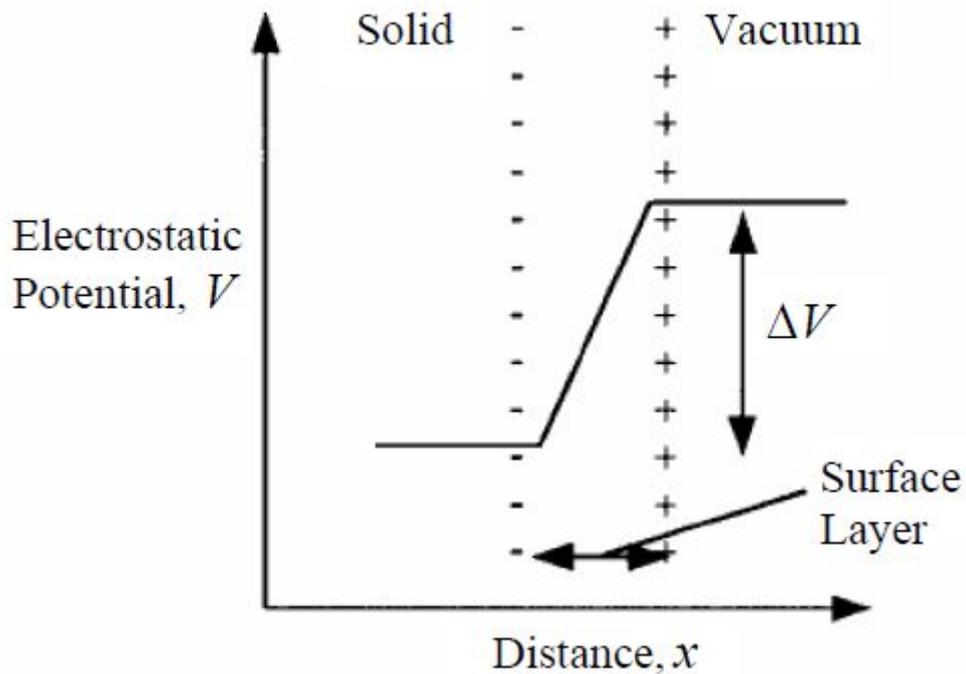


그림 2-15. 표면 쌍극자 층에 의한 정전기 포텐셜의 변화 [95]

A. 산

ITO에서 화학적 처리방법인 산을 이용하면 일함수에 큰 영향을 줄 수 있다는 사실들이 보고된 바 있다. 산 처리법은 ITO 표면을 씻지 않은 시료와 비교하여 일함수를 높일 수 있는 방법으로 알려져 있다 [96, 97]. 그 값의 변화는 phosphoric 산 (H_3PO_4)를 사용할 때 일함수 값의 변화 $\Delta\phi = 0.7\text{eV}$ 이며 이때 일함수 값은 낮아지는 쪽으로 변화한다. Tetrabutylammonium hydroxide ($N(C_4H_9)_4OH$)를 사용하게 되면 $\Delta\phi = -0.7\text{eV}$ 값을 가진다. 이러한 변화는 이중 이온 표면층의 증거로 볼 수 있다. 그림 2-16은 ITO 표면에서의 산 처리에 의한 일함수 변화 도식도를

나타내고 있다. 미네랄 산은 표면에 양성자를 입히며 남아있는 음이온은 흡수된 양이온의 윗단에 위치하여 표면 쌍극자를 일으킨다. 이러한 과정은 그림 2-16(a)에 진공 준위 이동으로 나타나 있다. 비슷하게 이것과 반대의 과정으로 hydroxyl 과 그것의 이온화된 층이 반대편에 형성되어 있다 (그림 2-16(b)). 또한 진공 준위 이동은 앞의 것과 반대로 이루어진다.

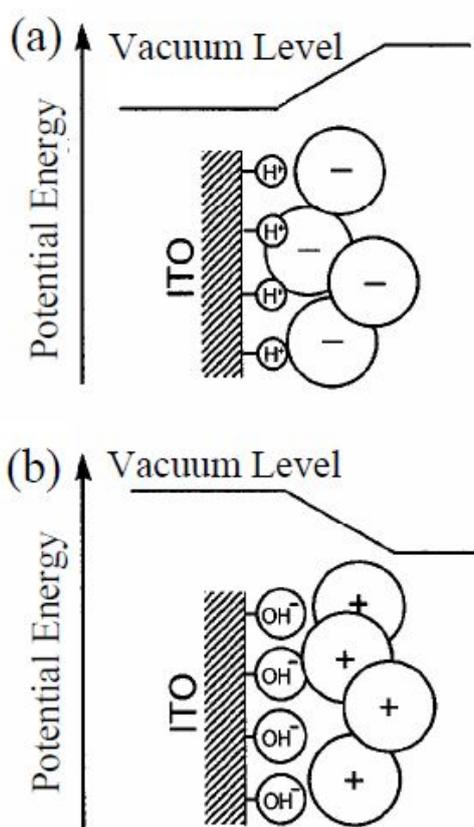


그림 2-16. 산을 이용한 전극 표면 처리 방식에 따른 (a) 수소의 흡수와 (b) OH 흡수에 대한 포텐셜 에너지 변화에 대한 도식도 [96].

그렇지만 산을 이용한 방법은 OLED에서 정공주입을 항상 늘려주진 못한다. 가령 NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)의 박막이 산 처리된 ITO 박막에 증착되면 진공 준위가 급격히 떨어진다 [98]. 갑작스러운 일함수의 감소는 NPB nitrogen에서 양성자가 ITO 표면에서 산에 흡착되어 나타난 결과이다. 이러한 반응에 의해 최초의 ITO 표면에 있던 쌍극자는 부분적으로 그 힘을 잃고 일함수의 감소를 가져오게 된 것이다. ITO 일함수의 튜닝은 $-SO_2Cl$, $-COCl$, $-PO_2Cl_2$ 등의 p-substitued benzene 그룹들의 화학적 표면 변화에 의해 야기된 것이다 [99].

B. Self Assembled Monolayer(SAM)

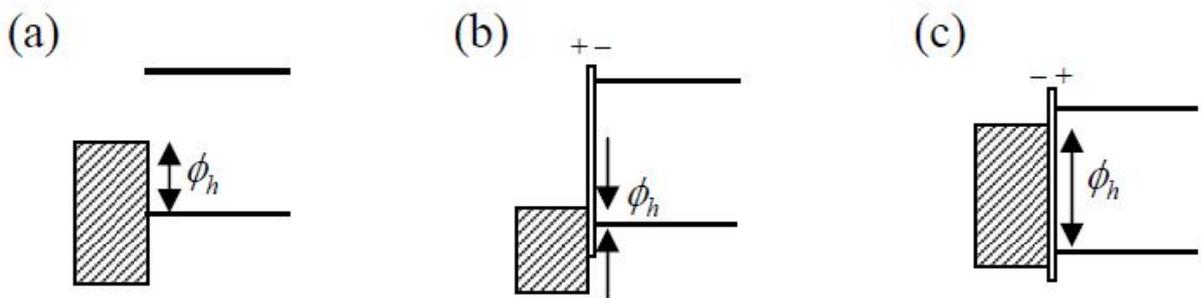


그림 2-17. 금속/organic 계면에서의 에너지준위 도식도. (a) 비처리된 패널 (b) 쌍극자 층에 의해 배리어가 낮아진 경우 (c) 쌍극자 층에 의해 배리어가 높아진 경우

정공주입은 전극과 organic 물질과의 에너지 배리어 관계를 처리하여 개선이 가능하며 이때 SAM을 이용할 수 있다. 금속/organic 계면의 에너지 준위 다이어그램의 도식도는 그림 2-17에 잘 나타나 있다. 그림 2-17(a)의 경우 금속/organic 계면에서의 비처리된 상태를 나타내는 것이다. 즉, 금속 표면에 SAM 쌍극자 층이 없는 것이다. 그림 2-17(b)에서는 쌍극자 층이 금속 표면으로 향해 있어 정공주입 배리어가 줄어든 것이고 그림 2-17(c)에서는 쌍극자의 방향성으로 인해 정공 주입 배리어가 높아진 상태는 보여주고 있다.

Campbell 과 그의 연구에 따르면 [100], Cu 전극에서 합성화된 전기 발광 고분자 poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] 가 2개의 합성된 thiol (HS(C₆H₄C₂)₂C₆H₄-F [F SAM] and HS(C₆H₄C₂)₂C₆H₄-H [H SAM]) 흡착에 따라 다양화되며 SAM을 Cu 표면에 형성하게 된다. Cu에 비하여 F SAM은 Cu 전극의 일함수를 0.3 eV 정도 올리는 방법이며 H SAM은 0.2 eV 정도 감소시키는 방법이다. 상황에 따라 F와 H SAM은 정공 주입 배리어를 0.3 eV ~ -0.2 eV로 각각 변화시킬 수 있다. 그 결과 Cu/polymer/Ca 구조를 가지는 소자에서 F SAM은 대체로 Cu 전극의 전류를 높이는 역할을 하며 H SAM 소자에서는 감소시키는 역할을 한다.

Appleyard는 SAM을 이용한 정공주입으로 ITO-TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl) N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) 계면에서의 에너지 배리어를 조정할 수 있음을 보여줬다 [101]. (4-nitrophenyl) phosphonic acid (4-NPPA) 같은 표면으로부터 바깥쪽으로 방향성을 가지는 쌍극자 분자를 이용하게 되면 인공적인 쌍극자 층이 형성되어 일함수를 0.3 eV 이상 끌어올릴 수 있다 [102]. 이러한 방법으로 ITO 양극을 가진 소자의 성능을 매우 끌어올릴 수 있다. Hatton은 ITO 코팅된 유리의 silylation 재생산을 위하여 small molecule chlorosilane을 이용하였다. Chlorosilane은 산화된 표면에 공유 결합을 통하여 점착하게 되고 그래서 silylate된 ITO 전극은 개선된 내구성을 지니게 된다. 그렇지만 SAM으로 구현된 원자력에 의한 평판 crystal과는 다르게, ITO-유리는 울퉁불퉁한 표면을 가지고 있어서 이동도가 제한되고 표면 위의 용액들의 순환이 방해받을 수 있어 큰 면적의 균질성을 얻기에 어려움이 있다.

C. 플라즈마 처리

OLED에서 ITO의 정공 주입 특성은 산소 플라즈마나 UV 오존을 이용하며 표면을 산화시켜 성능을 끌어올릴 수 있음이 밝혀졌다 [103]. 이는 전자 주입을 막는 배리어가 일함수의 증가로 인해 낮아졌기 때문이다. Mason과 그의 동료들이 발표한 연구에 의하면 산화 처리는 표면에 많은 산소를 노출시켜 산소 증가가 일함수 변화에 관련이 있음을 밝혀내었다. 일함수의 증가는 계면에서의 쌍극자의 존재로 인해 늘어난 것인데 이는 음이온화된 산소가 표면에 많아졌기 때문이다 [104]. Milliron은 표면의 산화는 $\text{Sn}^{\text{IV}}-\text{OH}$ 의 산화가 산소플라즈마 처리된 ITO의 일함수를 높였다고 발표하였다 [105]. 그렇지만 ITO 표면의 처리는 대기중에서 민감한 변화를 일으킨다. 표면 처리된 ITO가 많은 양의 음이온화된 산소를 가지고 있고 이는 수소와 결합하는 성질이 있다. 대기중에 장기적으로 노출되면 표면은 다시 습기와 수소-탄소 등을 재흡수하게 되고 결국 ITO 일함수의 값을 낮추게 된다. ITO의 CHF_3 나 CF_4 플라즈마 처리는 플라즈마 고분자화된 fluorocarbon 박막 (CF_x)를 ITO 표면에 입히게 되고 이는 정공 주입과 소자의 안정성을 매우 크게 개선시킨다 [106, 107]. 정공 주입의 개선은 에너지 준위 변화가 양극/organic 계면에서 이루어져 된 것이고 여기엔 인공적인 쌍극자 층이 음이온화된 fluorine의 형성이 기여하고 있다. 쌍극자 계면은 공기에 노출되더라도 상당히 안정적으로 동작하며 이는 ITO/ CF_x 양극이 대기중의 수증기에 대한 내성이 강하기 때문이다. 금속 양극 (Ag 또는 Au) 으로부터 정공 주입은 CHF_3 또는 CF_4 플라즈마 처리로 좋아질 수 있다 [108, 109].

표면 처리와는 다른 정공 주입을 개선시키기 위한 방법이 있는데 이는 나노미터 두께의 organic 중간층을 삽입하는 것이며 이를 hole injection layer (HIL) 또는 버퍼층이라고 정의할 수 있다. 이 층은 양극의 Fermi 준위와 HTL의 HOMO 준위 사이에 위치하고 있다. 이러한 사다리 형식의 층은 에너지 구조를 좀더 순차적으로 만듦으로써 개선된 정공 주입을 가능케 한다.

소자 안정성과 효율이 이로 인하여 매우 크게 개선될 수 있는데 여기에는 copper phthalocyanine (CuPc) 층을 ITO 양극과 HTL 사이에 위치시키는

것이며 이것은 정공 주입 개선효과가 소자 동작 조건에 따라 크게 변한다. Forsythe와 그의 동료들은 ITO 양극으로부터 NPB 정공 수송층으로의 정공 주입이 제한되어 있으며 정공 주입 효율은 CuPc 층의 두께가 0~30 nm로 늘림에 따라 점점 줄어드는 경향성을 확인한 바 있다 [110]. 소자 효율의 증가는 CuPc 층의 삽입으로 가능해진 것이나 이는 동시에 정공 주입 효율의 감소와 관계가 있어 재결합 지역에서의 정공과 전자 도착의 밸런스를 조절하는데 도움을 준다. Hill과 Kahn은 ITO/CuPc/TPD 계면의 UPS와 I-V 특성을 정공 전용 소자를 제작하여 특성을 관찰하여 본 결과 CuPc 층이 ITO 양극과 HTL층 사이에 위치하면 정공 주입을 증가시킬 수 있으며 이때 CuPc/TPD 배리어가 ITO/TPD 배리어보다 낮아야 한다 [111]. 그러므로 ITO의 일함수로부터 CuPc 중간층이 정공 주입을 개선시키는지 또는 감소시키는지 알 수 있게 된다. ITO의 일함수는 동작 조건에 따라 변하게 되고 이로부터 우리는 CuPc가 정공주입에 다양한 영향을 미칠 것임을 알 수 있다.

정공 주입을 촉진시키기 위하여 버퍼 층으로 널리 사용되는 것은 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene) (PEDOT/PSS) 인데 이는 전도성의 고분자 화합물로서 상대적으로 낮은 전기 전도도를 가지고 있으며 600 Ω/의 면저항 값을 지니고 있고 ITO보다 좀더 높은 일함수인 5.1 ± 0.1 eV값을 가진다 [112]. PEDOT/PSS는 ITO 위에 스프인 코팅이나 잉크젯 프린팅등으로 도포할 수 있다. PEDOT/PSS는 정공 주입층으로 사용되어 ITO 표면을 부드럽게 할 수 있으며 이로 인해 전기적인 쇼트의 가능성을 줄이며 시동 전압을 줄이고 동작 수명을 증가시킬 수 있다 [113]. PEDOT/PSS의 단점은 물질 자체의 산성도이며 그 값은 pH ~3 정도이다. 이는 ITO 표면이나 다른 코팅된 표면등을 부분적으로 부식시킬 수 있으며 이는 소자의 성능을 저하시켜 장기 동작의 안정성에 불안을 가져올 수 있는 요소이다.

많은 inorganic 물질이 정공 주입을 개선시키기 위한 중간 층으로 제안되어 왔다. 나노미터 두께의 높은 일함수를 가지는 금속 박막들 (platinum ($\phi = 5.7\text{eV}$), gold ($\phi = 5.1\text{eV}$), nickel ($\phi = 5.0\text{eV}$)) 등인데 이들은 ITO에 HIL로써 덮어져

있으며 이는 동작 전압의 감소나 정공 주입 전류량을 늘리는 역할을 한다. 그렇지만 전력 효율에서의 개선은 보이지 않는다. 많은 inorganic 반도체들은 NiO [114], CuO_x [115], MoO_x [116], WO₃ [117] VO_x [118] 들은 상대적으로 높은 일함수를 가지고 있어서 HIL의 역할을 훌륭히 수행한다. 동작전압이 큰 쪽으로 낮아지고 밝기또한 개선 된다. 소자성능의 향상은 정공 주입을 위한 에너지 배리어의 높이를 낮춰 가능해진 것이다.

Inorganic 인슐레이터인 SiO₂, SiO_xN_y, TiO₂ 등은 양극의 중간층으로 동작하여 전도성 금속이나 반도체들과는 다르게 동작한다 [118-120]. 매우 얇은 인슐레이터 중간층의 존재로 인하여 luminance 효율의 상승과 전하들의 밸런스를 개선에 기여할 수 있는데 이는 주입된 정공을 막고 HTL에서 양극으로의 균질한 점착을 가능케 한다. 게다가 적절한 두께로 정공 주입이 개선되고 터널링 가능성을 높이게 된다.

P-도핑된 HIL을 이용하면 정공주입을 늘릴 수 있다. 이는 그림 2-18에 에너지 다이어그램 도식도를 보면 알수 있는데 p-도핑된 HIL이 없는 OLED(a)와 p-도핑된 HIL이 있는 OLED(b)간에 p-도핑이 되어있지 않으면 전하는 양극/organic 계면에 형성된 배리어를 넘어야 한다. 반면에 p-도핑된 HIL이 있는 소자는 도핑된 층이 전극/organic 계면에서 매우 좁은 공간 전하층을 만들 것이며 이는 HTL의 HOMO와 전극의 Fermi 준위간의 상당한 에너지 배리어 차이가 존재하더라도 전기적 주입을 가능하게 한다. 전하는 매우 얇은 배리어를 통과할 수 있다.

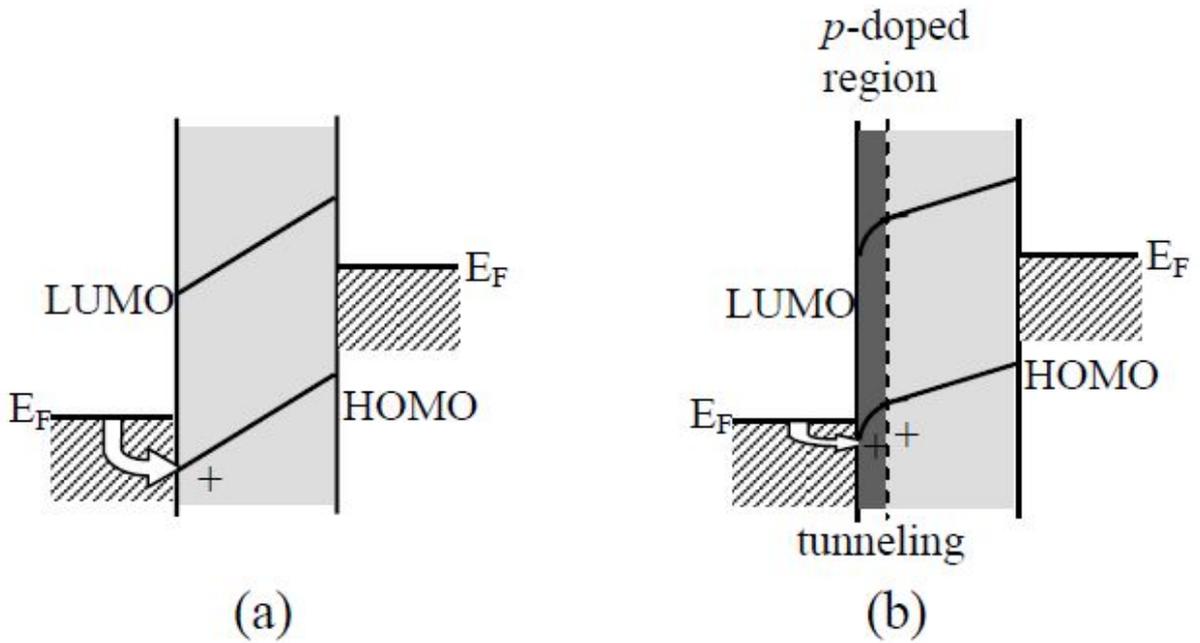


그림 2-18. (a) HIL이 없는 OLED와 (b) P-도핑된 HIL이 있는 OLED의 에너지 준위 다이어그램 도식도

도핑은 초기에는 PLED에서 먼저 사용되었으며 이는 polythiophene 같은 정공 주입 전도성 고분자화합물을 FeCl_3 [121], MEH-PPV [122] 같은 산화대행물을 요오드로 도핑한 것이다. 저분자 OLED는 p-도핑된 방향족 diamine 화합물을 이용하여 SbCl_5 -doped N,N'-bis(*m*-tolyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) thin film [123]이나 4,4',4''-tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine (TDATA) doped with a very strong electron acceptor TF-TCNQ [124] 같은 훌륭한 주입 물질을 만들 수 있다. 이러한 p-도핑된 HIL은 구동전압을 낮추고 소자 효율을 매우 개선시킬 수 있다.

최근에 p-도핑된 방향족 diamine 화합물들이 훌륭한 정공 주입 물질로 발표된 바 있는데 이는 4,4',4''-tris(N, N-diphenylamino)triphenylamine (TDATA) or 1, 4-benzenediamine, N-(3 methoxyphenyl)-N',N'-bis[4-

[(3-methoxyphenyl)phenylamino]phenyl]-N-phenyl (m-OMTDATA) doped with a very strong acceptor F4-TCNQ [124, 125] 같은 것이다. 다층화된 OLED인 [ITO/TF-TCNQ (2%):TDATA (100 nm)/TPD (10 nm)/Alq3 (65 nm)/LiF (1 nm)/Al] 는 100 cd/m^2 을 9.1 mA/cm^2 , 3.4 V로 매우 낮은 전류밀도와 전압을 보이고 있다.

2.3.3.4 음극에서의 전자주입

음극 물질이 되기 위한 일반적인 요구 사항은 다음과 같다. 높은 전기 전도도, 전자 주입을 촉진시키기 위한 낮은 일함수, 좋은 안정성, 높은 반사도 또는 TEOLED로 활용할 때 높은 투명도이다.

일반적으로 음극 물질은 순금속이나 합금을 사용한다. TEOLED에서는 ITO가 사용에 적합한 물질 중 하나이다 [126-131]. 분명히 낮은 일함수는 ETL 물질의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 준위로의 전자 주입을 쉽게 만든다. 그렇지만 낮은 일함수를 가지는 금속들 (K, Na, Li, Mg, Ca)등을 안좋은 부식 저항성을 가지고 organic 물질에 높은 화학적 반응성을 나타낸다. 그러한 이유로 낮은 일함수 합금이 사용되는데 Mg-Ag [132], Al-Li [133-135] 등이 음극으로 사용된다. Mg:Ag는 10:1의 부피비를 가지는 것이 일반적이며 낮은 일함수로 인해 전자 주입 음극으로 Alq₃위에 있다. Mg에 Ag를 더하는 것은 대기중에서 화학적 안정성을 높여주며 Alq₃ 로의 증착에서 sticking 계수를 높여준다. 이는 Li-도핑된 Al 음극이 개선된 전자주입과 내구성을 보여준 것보다도 일맥상통하는 것이다. 상업 소자의 관점에서 볼 때 반응성 금속을 완전히 제거하는 것은 큰 의미가 있다. 이러한 관점에서 순수한 Al 음극은 매우 필요하다. Al은 잘 알려진 전도성 금속 중 하나이며 실리콘과 결합된 회로에서 자주 사용되며 높은 부식 저항도를 가지고 있을 뿐 아니라 가시광선에서 높은

반사도를 보이고 있어 빛의 방출에 중요한 역할을 한다. 불행하게도 Al은 Alq₃ 기반의 소자에서 Mg_{0.9}Ag_{0.1}에 비하면 별로 좋지 않은데 이는 상대적으로 높은 일함수와 Al과 Alq₃ 간의 해로운 반응성 때문이다. 전자 주입을 ETL로 증진시키기 위해서 ETL/Al 계면에 인슐레이터를 삽입하거나 ETL은 도핑하는 방법등이 사용되고 있다.

Al 음극에서 전자 주입을 위해 극복하기 위한 중요한 진보는 0.1-1.0 nm의 매우 얇은 LiF 층을 Alq₃/Al 계면에 끼워넣어 구동전압과 luminescence efficiency를 이전의 MgAg 음극에 비해 크게 개선시킨 것이며 이는 그림 2-19에 나타나 있다 [136].

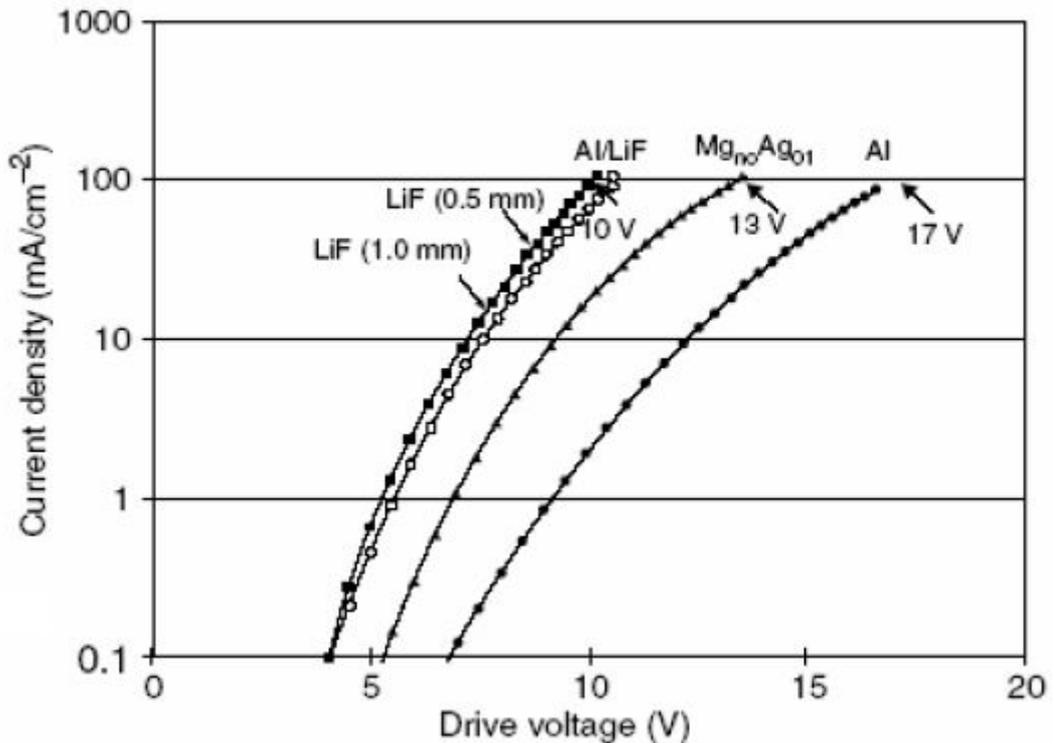


그림 2-19. 3가지 OLED의 전류-전압 특성. 음극물질이 Al, MgAg, LiF/Al로 각각 구성되어 있음.

LiF/Al 층은 MgAg [137]에 비하여 훨씬 안정적이며 실리콘 소자 공정과 양립하지 않는다. 그리고 UPS 측정에 의하면 일함수는 LiF-Al 계면에서 3.6~3.8 eV를 가지고 있으며 4.2 eV를 Al 계면에서 가지고 있다 [138]. 얇은 LiF 층은 에너지 배리어 높이를 약 0.4 eV정도 줄일 수 있다. 그러한 결과 EL 소자의 전류-전압 특성이 LiF를 Alq₃와 Al 사이에 삽입하여 매우 크게 올릴 수 있다. LiF/Al 복층 양극은 organic 물질에서 효과적인 전자 주입을 위하여 다양하게 사용되고 있다.

많은 다른 아칼리 복합물이 효과적인 전자 주입을 위해 Al 층을 덮는데 사용되고 있다. 0.3~1.0 nm로 전압 강하와 효율증가를 이루는 것으로 Li₂O, LiBO₂, K₂SiO₃, Cs₂CO₃ [139] 등이 보고된 바 있다. 이러한 복합물은 Li₂O, K₂O, Cs₂O 증착과 생산동안 Alq₃/Al 계면에서 분해된다고 알고 있다. 열증착되는 Li-Al과 비교하여 소자 성능은 좀더 재현성이 좋다. 이는 최적의 두께인 0.3~1.0 nm의 아칼리 금속 화합물 제작이 OLED에서 쉽게 조절가능하기 때문이다. 아칼리 금속 아세트산을 이용한 (CH₃COOM)을 이용하면 비슷한 효과를 관찰 가능하다. M=Li, Na, K, Rb, Cs [140] 등이 사용가능하다. 개선된 EL 특성의 물리적 이유는 현재로서는 확실하지 않으나 Alq₃/Al 계면에서 아칼리 금속 산화물의 분해 때문으로 보고 있다. 아칼리 금속 원자는 Al과 반응하여 더 낮은 일함수가 되며 이는 개선된 전자 주입을 야기시킨다. 그 결과 밸런스된 전하 주입과 더 높은 EL efficiency를 구현할 수 있는 것이다.

아칼리 복합물의 매우 얇은 중간층 사용에 더하여 1.2 nm 두께의 Al₂O₃ 를 Alq₃와 Al 사이에 위치시키는 것이 전자 주입과 luminance efficiency를 올리는데 효과가 있다는 연구가 보고된 바 있다 [141-143]. Al₂O₃ 는 화학적으로 안정하기 때문에 전자 터널링과 Alq₃/Al 계면에 자연적으로 존재하는 여기자-quenching 공백 상태의 제거에 기여한다. 또한 UPS 측정을 Al/ Al₂O₃ / Alq₃ 구조에서 실시하게 되는데 Alq₃ 와 Al 사이에 이를 위치 시켰다 [144]. 이때 Al 의 Fermi 준위와 Alq₃ 의 LUMO edge에서의 에너지 차이는 Al/ Al₂O₃

/ Alq₃ 구조에서 0.4 eV 이며 Al/Alq₃ 계면에서는 0.6 eV 이다. 따라서 Al₂O₃ 가 Al과 Alq₃ 사이에 위치하게 되면 전자 주입 배리어를 감소시킬 수 있어서 OLED에서 전자 주입을 개선시킬 수 있는 것이다.

Kido와 그의 동료들은 Li-도핑된 Alq₃ 층을 전자 주입층 (EIL)로 보고한 바 있는데 이는 Alq₃의 라디칼 음이온을 발생시켜 근복전인 음전하를 제공하여 소자 성능을 향상시키는 것이다 [145]. 아세트화 또는 벤조에이트 같은 Lithium 이 비슷한 메커니즘으로 전자 주입을 향상시킬 수 있는 것이다 [146].

P-도핑된 HIL과 비슷한 원리로 n-도핑된 EIL은 Pfeiffer와 그 동료들에 의해 연구되었다. P-도핑된 HIL과 n-도핑된 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) doped via coevaporation of Cs 금속을 EIL로 phosphorescent OLED (PHOLED) 소자에서 구현하니 전력 효율은 77 lm/W가 나왔고 EQE는 100 cd/m²에서 19.3%가 나왔고 시동전압은 2.65 V밖에 되지 않았다. 더 중요한 것은 고 광도에서 효율이 거의 떨어지지 않아 4000 cd/m²에서 약 50 lm/W의 전력효율값이 나왔다 [147]. 이러한 p-i-n 소자는 높은 전하 주입을 양쪽 전도체에서 도핑된 수송층으로 하며 낮은 전도층으로 하여 낮은 구동전압을 가져 기존의 도핑되지않은 OLED에 비해 매우 좋은 성능을 가질 수 있었다.

2.4 OLED의 Outcoupling Technique

2.4.1 OLED의 내부전반사 효과

OLED 소자에서 phosphorescent emitter의 개발로 internal quantum efficiency가 거의 100%를 달성한 이후 outcoupling efficiency 문제는 항상 화두가 되어왔다.

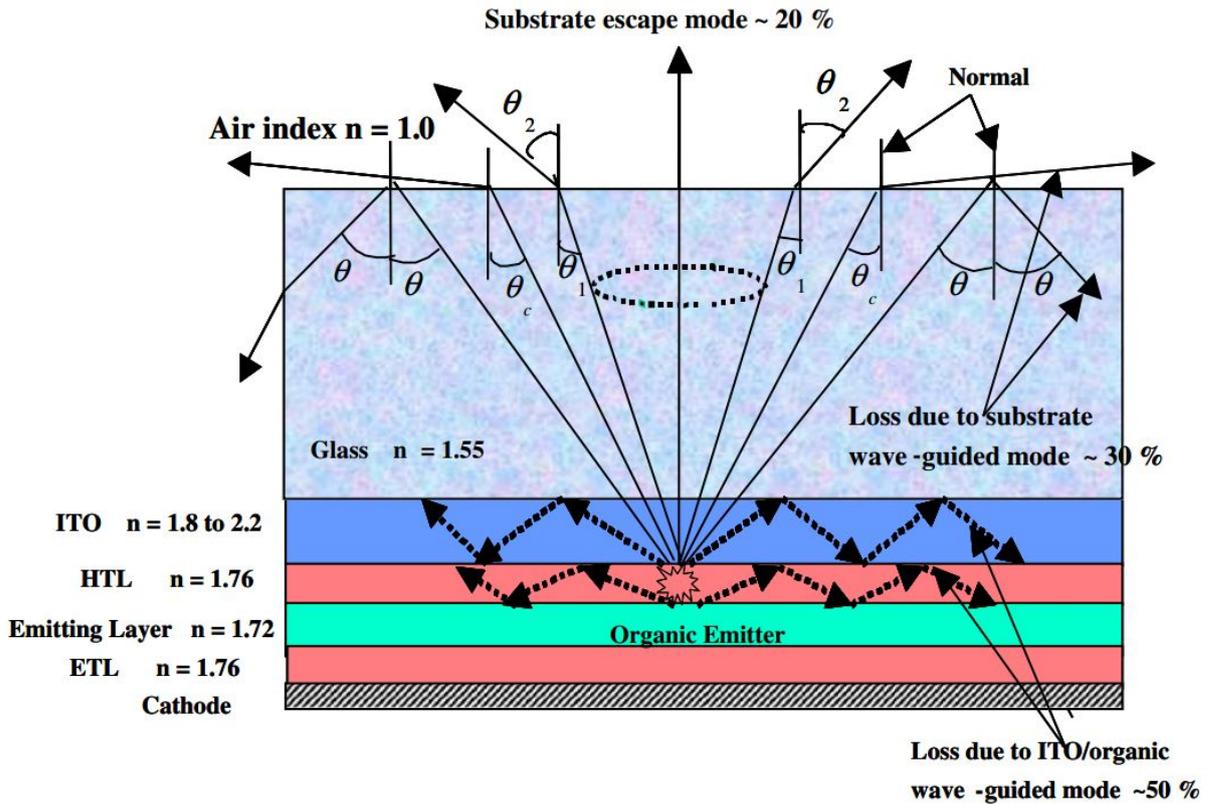


그림 2-20. Multi-layer BEOLED 구조와 소자 내부에 생성되는 여러가지 mode의 optical ray 다이어그램. (Air mode, substrate mode, waveguided mode등) [148]

그림 2-20을 보게 되면 소자 내부에서 생성된 OLED가 내부양자효율을 100% 달성했음에도 불구하고 outcoupling efficiency (η_{ext})는 여전히 매우 낮은 값이 한계로 지적되었다. OLED에 DC-전류를 인가하게되면 emitting layer에서 전방향으로 자체발광하게 되고 여러 형태의 mode로 존재하게 되는데 생성된 photon의 대부분은 위 그림과 같이 굴절률 차이로 인한 Snell의 법칙에 따라서 소자내부 전반사(Total Internal Reflection:TIR)하게 된다. 이는 생성된 빛이 임계각 이상으로 인가하게 될 경우 각 레이어들을 통과하지 못하고 반사되는 성질을 이야기하는 것이다. 내부전반사 효과는 유리기관에서의 substrate mode로 약 30%의 빛이 소멸되며 ITO-organic층에서의 wave-

guided mode로 약 50%의 빛이 소멸되어 실제 공기중으로 방사하는 빛은 약 20%에 지나지 않는다. 그리하여 많은 학자와 기술자들은 이를 해결하기 위하여 substrate modification, scattering medium, 렌즈어레이등 여러가지 방법들을 시도하였으며 이는 본 챕터의 후반부에 다루기로 하겠다.

2.4.2 OLED에서의 Surface Plasmon Polariton

OLED에서는 위에서 서술한 내부 전반사 외에도 surface plasmon polariton(SPP) mode가 큰 비중을 차지하고 있다. 특히 Bottom-emitting OLED보다 Top-emitting OLED에서는 SPP mode의 광손실은 훨씬 크며 그 비중은 최소 50% 이상으로 알려져 있다. SPP란, metal-dielectric이나 metal-air 계면에 나란한 방향으로 진행되는 surface wave를 말하며 그에 수직한 방향으로는 exponential 하게 감소하는 경향을 띤다.

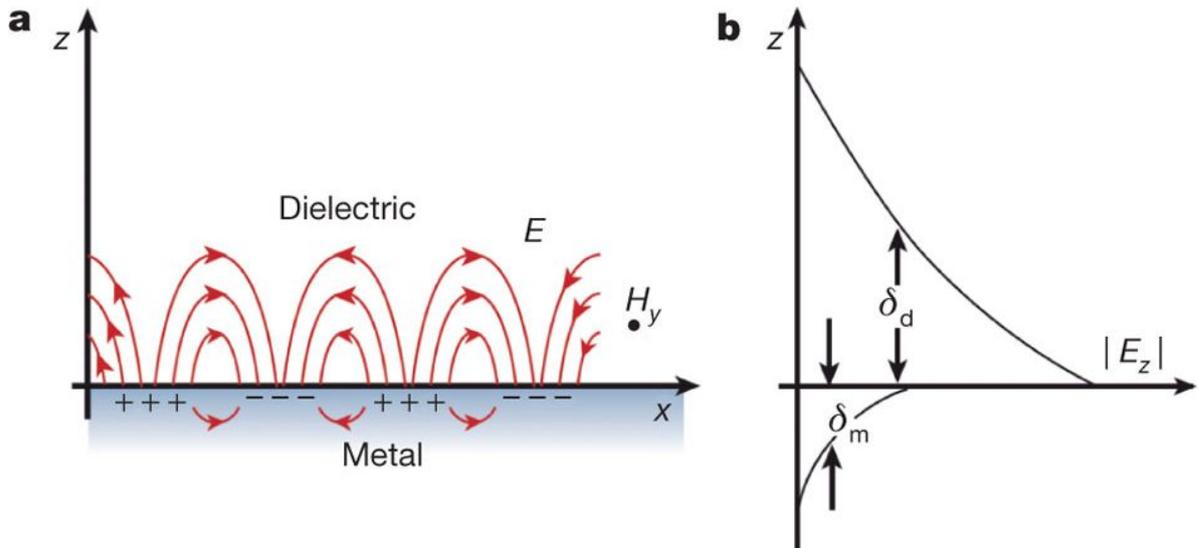


그림 2-21. (a) Metal-dielectric 에서 여기된 SPP mode와 (b) 수직방향으로 exponentially decay하는 성질 [149]

SPP mode는 electron이나 photon에 의하여 여기될 수 있다. 여기서

electron에 의한 SPP mode excitation은 plasma에서 다루는 것이므로 생략하겠고 본 학위논문에서 다루고자 하는 것은 photon excitation에 의한 SPP mode이다. 이때 photon과 SPP는 모두 같은 주파수와 momentum을 가져야 하지만 실제 free-space에서의 photon은 SPP 보다 작은 momentum을 갖는다. 왜냐하면 둘은 서로 다른 dispersion relation을 가지기 때문이다. 이러한 momentum mismatch는 SPP mode가 free-space photon으로 direct하게 coupling 되는 현상을 막는다. 같은 이유로 free-space photon이 SPP mode로 coupling 되는 현상도 막는다. 그럼에도 불구하고 SPP mode는 photon과 coupling을 할 수 있는데 이는 prism을 이용하여 momentum을 직접적으로 바꿔주거나 또는 grating을 이용하여 photon과 SPP wave vector의 momentum을 match시켜 주는 것이다. 그중에서 prism의 경우에는 Kretschmann configuration이나 Otto configuration을 이용하는 방법이며 이는 그림 2-22에 잘 나타나 있다. 그리고 Grating을 이용한 SPP mode extraction은 그림 2-23에 나타나 있으며 이는 surface roughness 효과에 대한 이해가 필요하다.

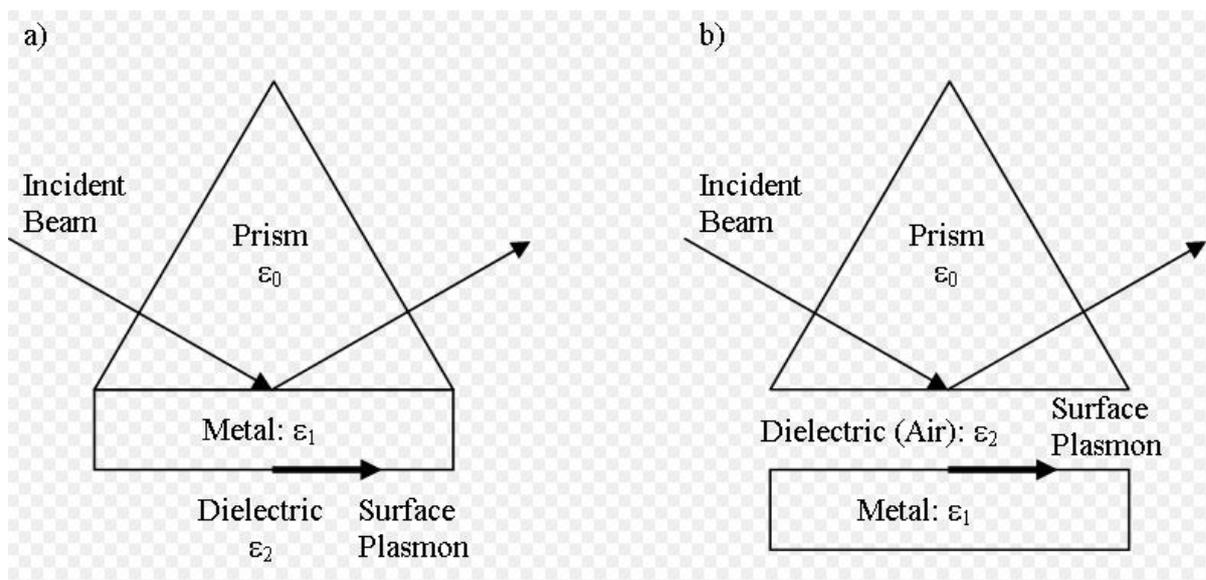


그림 2-22. (a) Kretschmann 과 (b) Otto configuration 으로 구현된 prism의 SPP extraction방법.

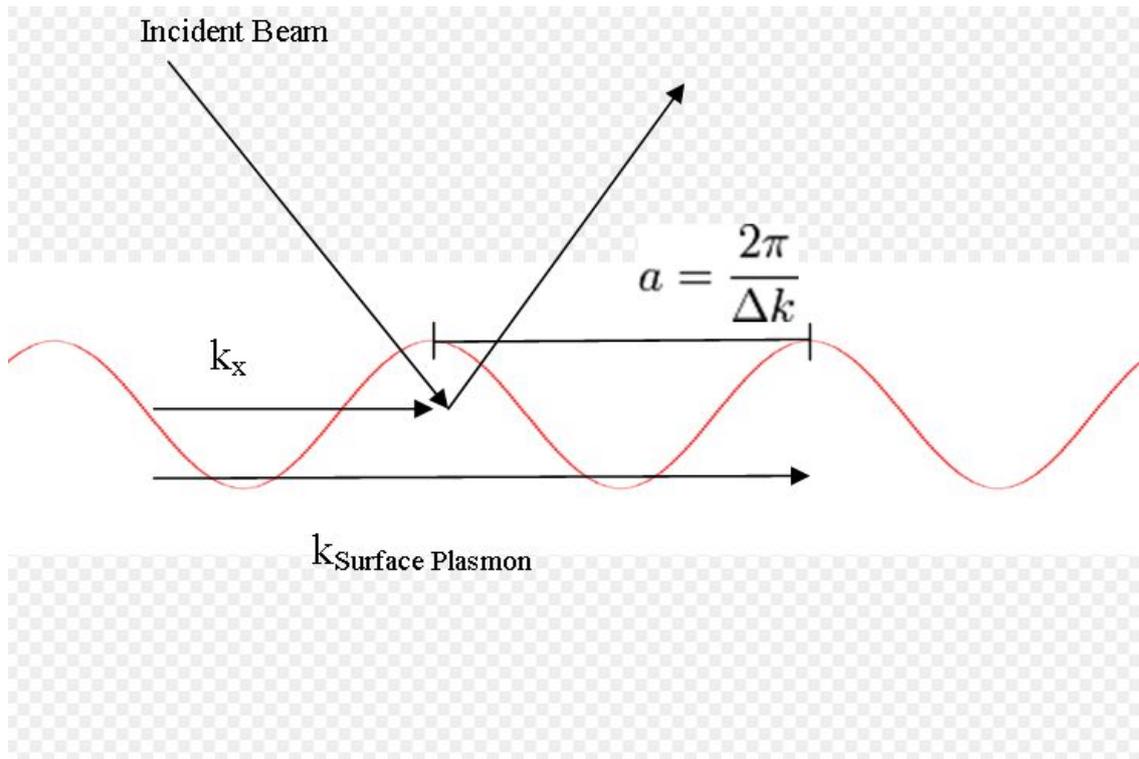


그림 2-23. Grating을 이용한 SPP extraction. Wave vector가 pitch에 따라 증가 또는 감소한다.

파동하는 electric field는 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$E = E_0 \exp[i(k_x x + k_z z - \omega t)] \quad (2.10)$$

이때 k 는 wave number를 나타내고 ω 는 wave frequency를 나타낸다. 그리고 이 식을 Maxwell's equation을 이용하여 풀고 두 물질 사이의 dielectric function을 적용하게되면 surface에서 진행되는 dispersion relation을 구할 수 있다.

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2}. \quad (2.11)$$

이때 위 식을 이용하여 dispersion relation을 그리게 되면 다음 그림과 같다.

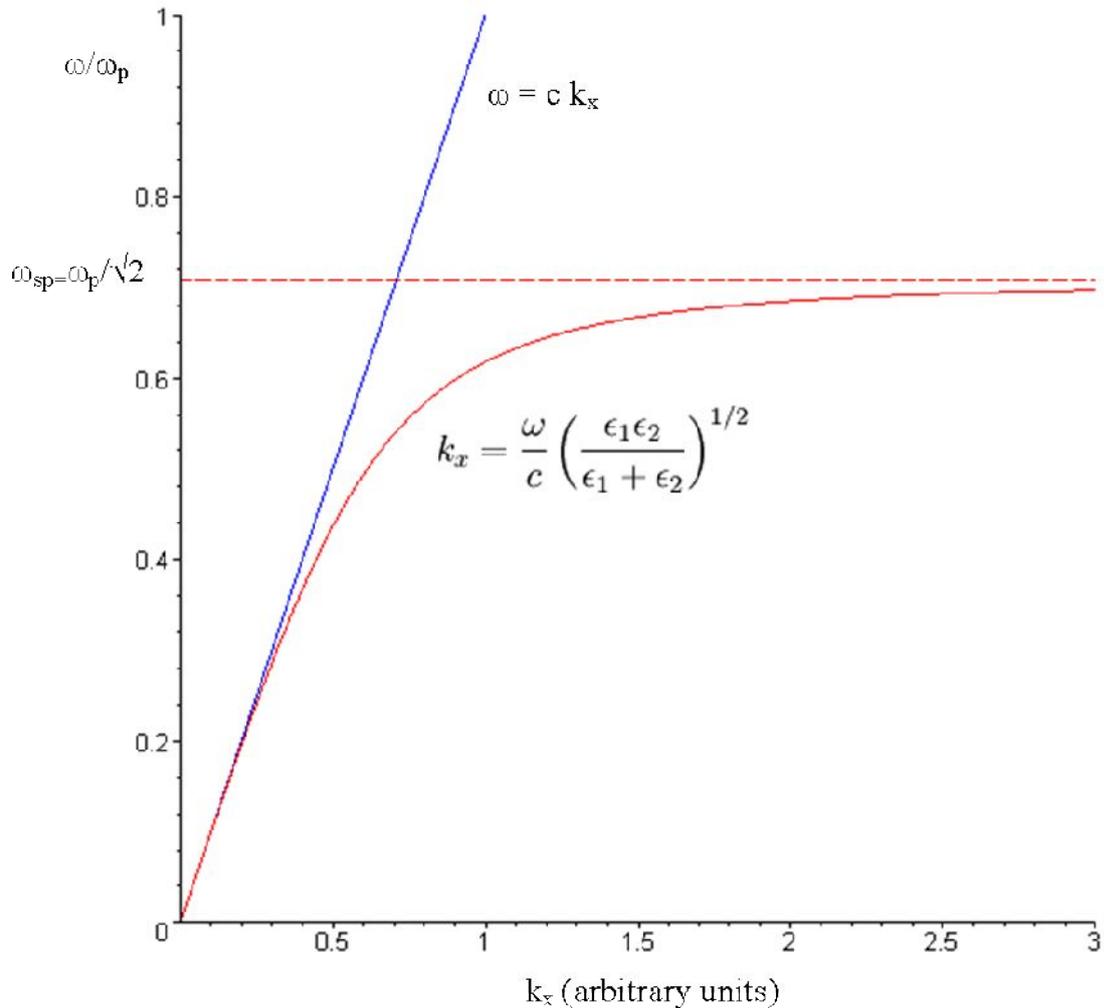


그림 2-24. SPP mode의 dispersion curve. k_x 값이 작을 때 spp mode curve(red)는 photon curve(blue)로 접근하는 성질이 있다.

2.4.3 Periodic 구조를 이용한 광효율향상 방법

본 챕터에서는 periodic 구조물을 이용하여 OLED의 광추출효율을 향상시켰던 방법들에 대하여 알아보도록 하겠다. 먼저 photonic crystal을 이용하는 방법이다. Photonic crystal이란 periodic optical nanostructure를 일컫는 것으로

photon의 운동에 영향을 미치는 역할을 한다. 1887년 영국의 물리학자 Lord Rayleigh가 dielectric stack에서 주기구조를 활용하여 1-D에서 photonic band-gap을 보여준 이래 1987년 Yablonovitch와 John이 periodic optical 구조를 이용하여 2D에서의 photonic band-gap을 보여주었고 현재에는 photonic crystal이라고 불리고 있으며 optical device에서 전 영역에 걸쳐 다양하게 쓰이고 있다. OLED에서는 2003년에서 이를 활용하여 광추출효율을 높인 구조가 발표되었으며 그 형태는 다음과 같으며 광효율은 50-80% 증가하였다 [150].

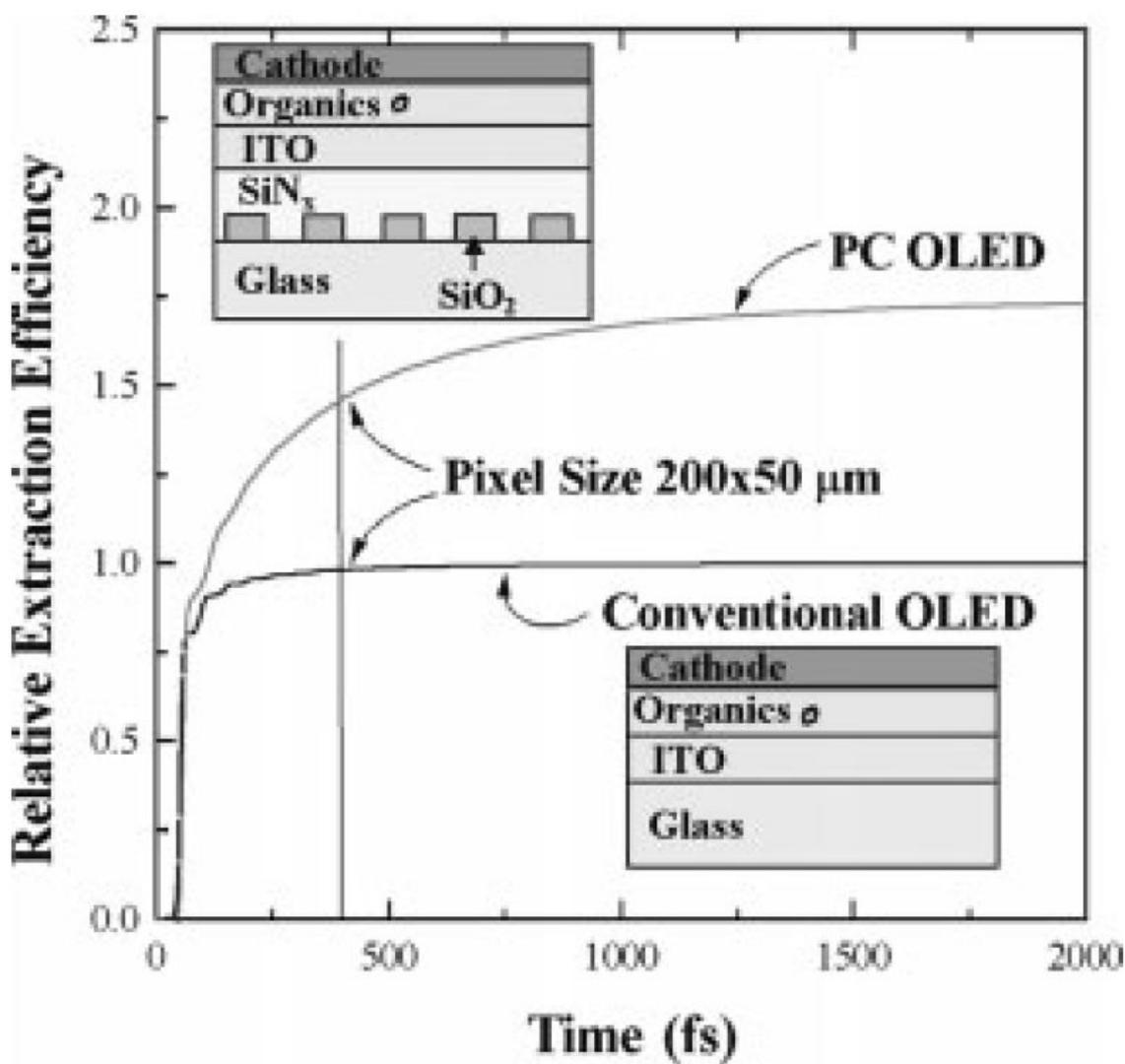


그림 2-25. 2-D Photonic crystal을 유리기판과 ITO 사이에 삽입하여 OLED의 광추출효율을 올린 연구.

하지만 2D far-field intensity를 보게되면 기존소자와 비교하여 photonic crystal이 삽입된 소자는 angular distortion 현상이 관찰되고 있다.

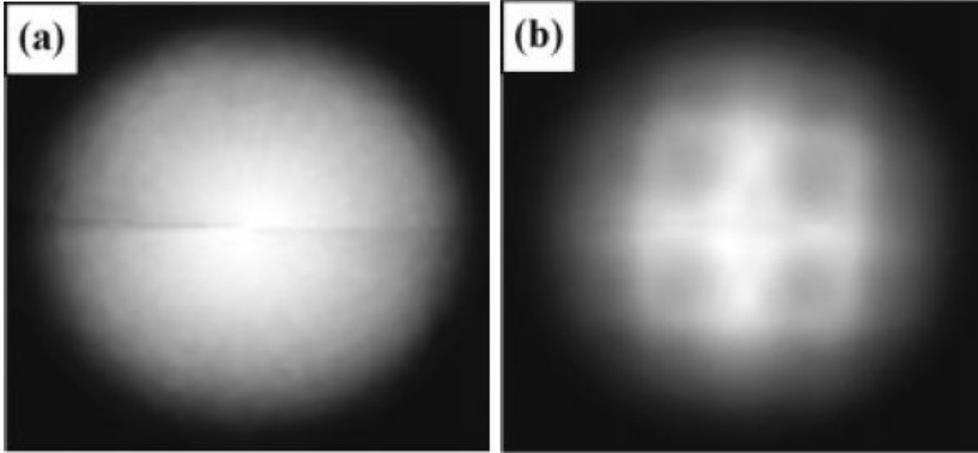


그림 2-26. (a) 평면형 OLED 소자의 far-field intensity (b) Photonic crystal이 삽입된 소자의 far-field intensity

다른 periodic 구조가 삽입된 예로 low-index grid를 활용한 것이 있었다. ITO와 organic층 사이에 micro-meter scale의 low-index grid층을 삽입하여 광효율을 올린 방법이다 [151]. 이론상으로 최대 2.2배의 효율상승을 가져올 수 있으며 본 소자에서는 실제로 약 30%의 광효율 향상을 이루어냈다. Microstructure를 사용하였기 때문에 상대적으로 angular distortion 현상이 덜 나타나지만 여전히 문제가 될 소지가 있으며 거기에 더하여 microstructure patterning 작업 자체가 면적이 늘어날수록 재료, 시간, 비용의 증가를 의미하기 때문에 실용화되기에는 어려움이 있었다.

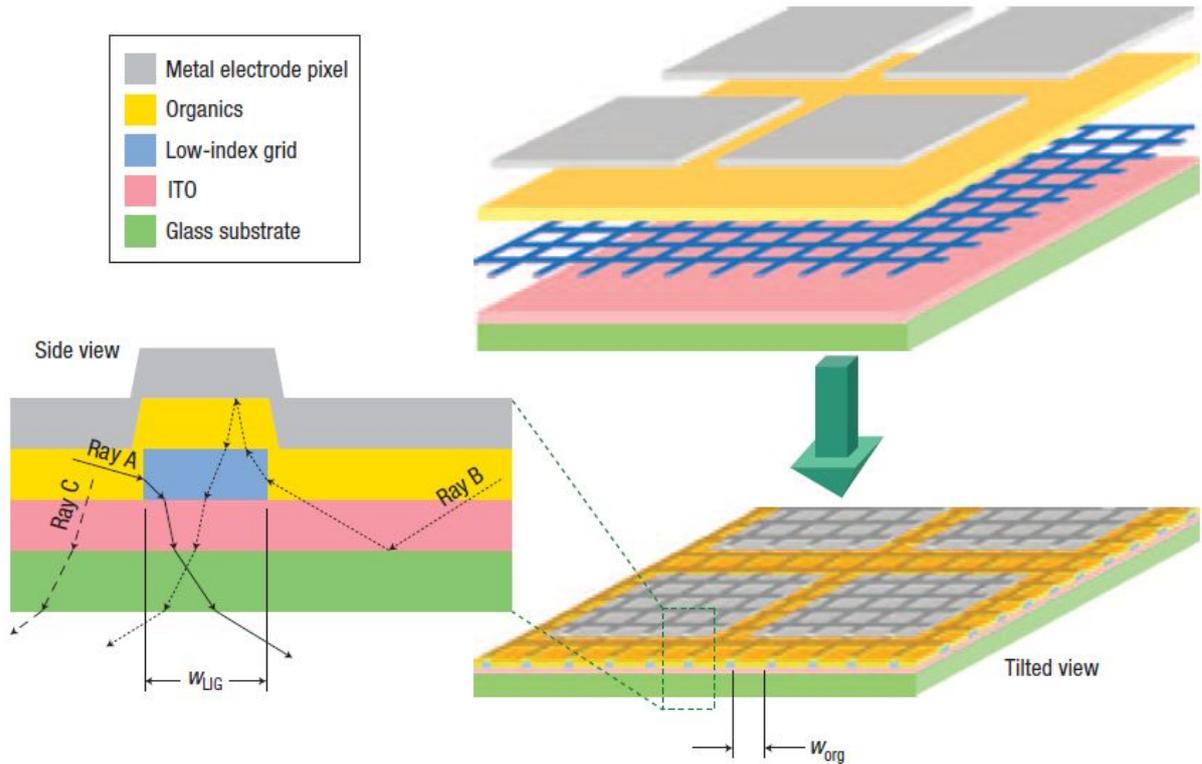


그림 2-27. Low-index grid를 이용하여 광효율을 올린 방법.

그리고 또 하나의 방법으로 conductive polymer를 이용하여 광효율을 올린 사례가 있었다. 이는 한때 ITO의 대체자로 연구가 진행되기도 하였던 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)층에 micro-patterning된 ITO층을 삽입하여 이를 optical path로 활용하는 방법이다 [152]. 이 방법을 사용할 경우 약 100%의 광효율 향상을 이룩하였으나 실제 사용된 소자의 광효율은 1%수준으로 매우낮아 적용된 기술이 최적화된 소자에서도 비슷한 효과를 낼 수 있을지에 대한 신뢰성에 의심이 되는 바이며 거기에 더하여 micro-patterning 작업은 photolithography 공정으로 진행된 것으로 이는 공정 면적의 증가가 비용의 증가로 이어지며 보통 12인치 웨이퍼 기준으로 서울대반도체공동연구소에서 진행할 시 100만원 이상의 비용이 소모되고 공정시간도 2시간 이상 소요되기 때문에 대량생산에 산업화시키기에는 어려움이 있다.

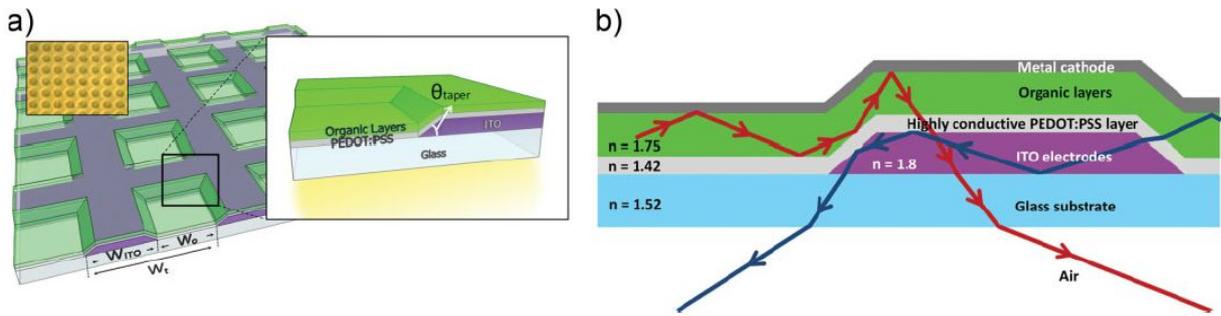


그림 2-28. (a) Micro-patter닝된 ITO와 그 위에 코팅된 PEDOT:PSS층. ITO opening pattern크기는 대략 $3\mu\text{m}$ 이며 ITO line pattern까지 포함된 전체 길이는 총 $6\mu\text{m}$ 이다. (b) 소자 내부에서 patter닝된 ITO를 통하여 outcoupled 되는 빛의 optical ray에 대한 개략도

이번에 소개하는 방법은 예전부터 유명했고 여러 용도의 optoelectronic device에서 많이 사용해왔던 방법으로 microlens array이다 [153]. 이는 유리기판에 microlens array 필름을 부착하여 만드는 것이며 확실한 광효율의 향상이 보장되었으며 광시야각에도 좋은 영향을 미친다. Microlens array 필름의 면적이 커질수록 공정가격또한 올라가며 거기에 더하여 때로는 그 필름의 두께가 $100\mu\text{m}$ 단위까지 두꺼워지기도 하여 encapsulation 공정 진행 시 공간상의 제약을 일으키기도 한다.

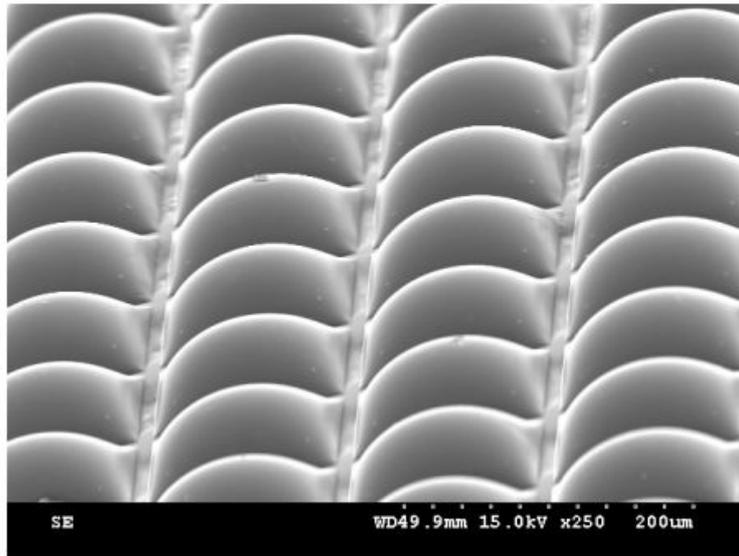


그림 2-29. Microlens array 필름을 이용한 OLED의 광효율향상법

광효율을 올리는 또다른 방법으로 Top-emitting OLED에서 photoresist를 하부전극과 유리기판 사이에 도포한 후 photolithography 공정으로 nano-patterning 작업을 하여 전체 소자구조에 주름진 굴곡을 만들어 grating에 의한 SPP mode extraction을 시키는 것이다 [153]. 하지만 이 방법의 경우 Bragg condition에 의하여 angular emission 특성과 angular spectrum을 관찰하게 되면 심각한 distortion이 발견되며 거기에 더하여 photolithography 공정의 본질적 문제점인 비용과 시간 문제를 발생시키는 치명적인 단점이 있다.

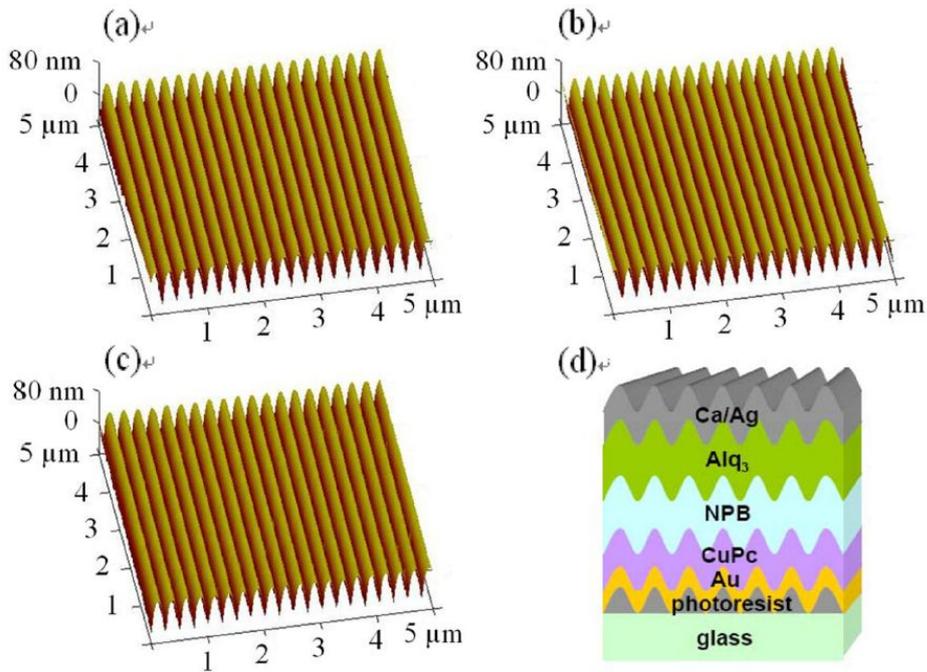


그림 2-30. (a)–(c) Corrugated photoresist의 AFM image. (d) Corrugated OLED의 schematic structure

위의 단점을 보완하기 위하여 같은 연구그룹에서 1D-corrugation이 아닌 2D-corrugation을 dual periodicity에서 구현한 바 있다 [154]. 이렇게 될 경우 1D-corrugation에서 발생하였던 angular emission과 spectrum에서의 distortion 현상과 더불어 color shift 현상 또한 최소화되면서 그간의 문제점으로 지적되어 왔었던 것들이 많이 해결되었다. 하지만 여전히 공정가격 및 시간의 문제는 치명적인 것이지만 하나의 pixel의 관점으로만 보았을 때 부작용을 최소화하고 장점을 극대화시켰다는 데에 의미를 둘 수 있겠다.

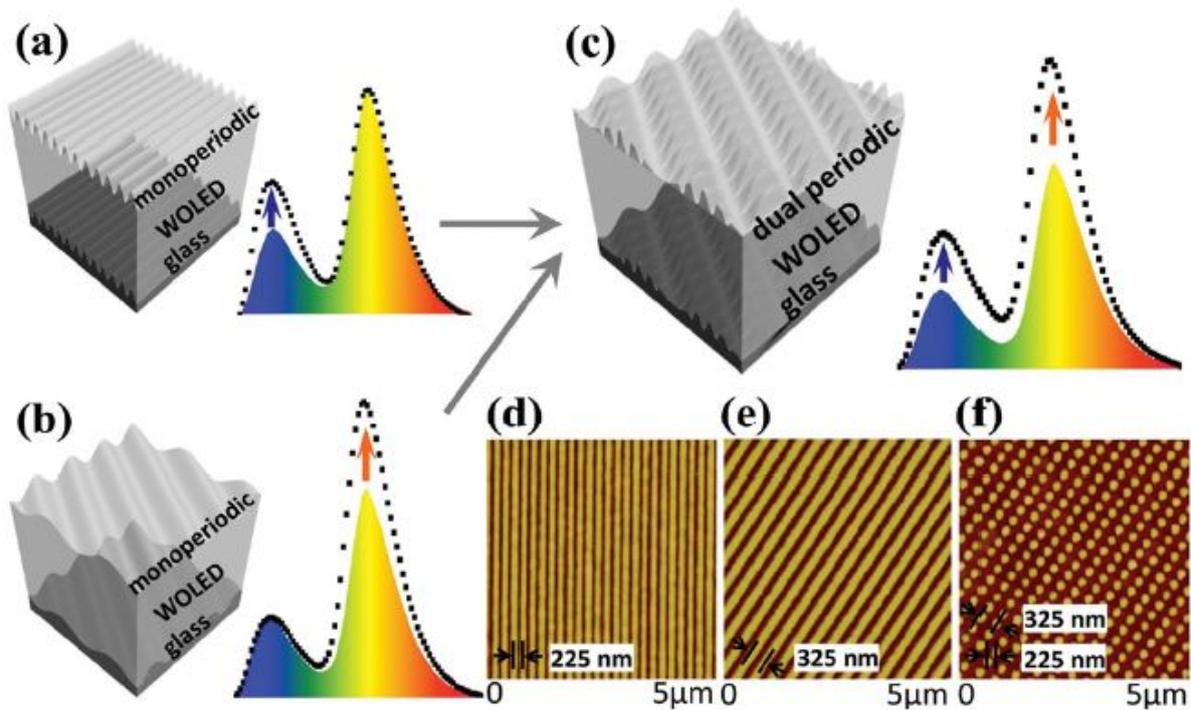


그림 2-31. (a)–(c) Dual periodic corrugation의 도식도 (d)–(f) 공정이 진행된 Photoresist의 AFM image (d) 1D-225nm (e) 1D-325nm (f) 2D-225 & 325nm.

OLED의 광효율을 향상시키기 위하여 사용되었던 periodic 구조로 다음은 기존에 보여주었던 photolithography 공정이 아니라 RIE etching을 활용한 방법이다 [155]. 이는 nanosphere를 이용하여 ITO를 주름진 형태로 만들고 그 위에 버퍼층으로 PEDOT:PSS층을 하부전극으로 사용하여 차례로 organic과 reflective metal을 증착하여 소자 내부구조를 주름진 형태로 만들고 waveguided mode 및 SPP mode를 extraction 시키고자 하는 컨셉이다. 광효율을 올리는 데에는 도움을 줄 수 있으나 nanosphere로 인한 spectrum distortion 현상을 피할 순 없고 이를 보완하기 위하여 microlens array 필름을 부착하는 방법으로 이를 해결하였다. 소자의 효율은 기본소자와 기술이 적용된 소자가 각각 21%, 25%로 약 20%의 광효율을 보여주었다.

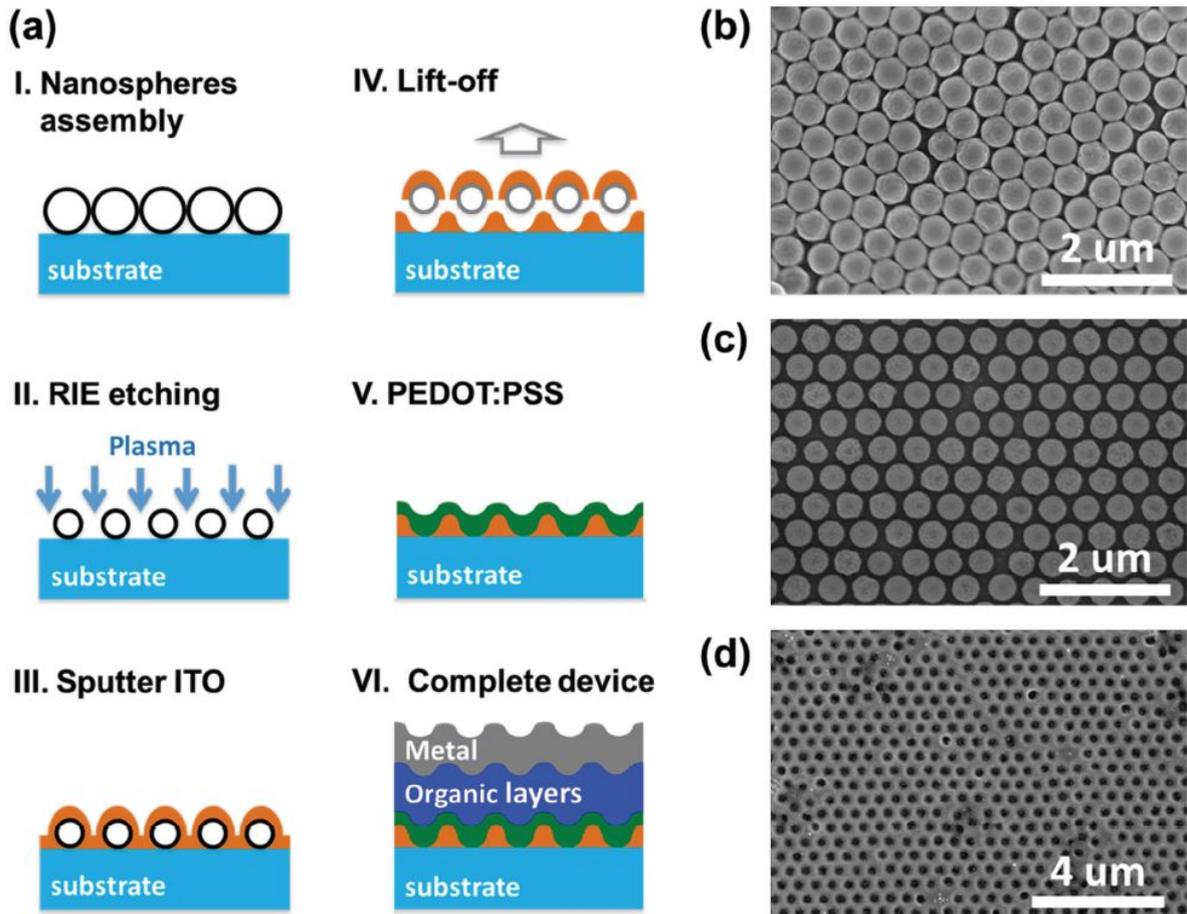


그림 2-32. (a) Nanosphere etch를 이용한 방법 공정순서 (b) Nanosphere SEM image (c) Etching된 nanosphere (d) Nano-mesh가 형성된 ITO 표면

이상으로 여러가지 periodic 구조를 활용한 OLED의 광추출효율 향상법에 대하여 알아보았다. 많은 경우 periodic 구조는 spectrum과 angular emission distortion 현상이 일어나 비록 광효율을 올릴 수 있었어도 그 side effect를 막을 수는 없었고 이를 해결하기 위하여 microlens array 필름을 부착하거나 또는 microstructure를 활용하였지만 이 또한 photolithography 공정의 사용으로 공정시간 및 비용상승 효과를 불러일으켰다. 그리하여 OLED의 핵심 application인 display에는 활용되기에 어려움이 있었으나 periodic 구조의 사용으로 인한 spectrum 과 angular emission의 directivity는 image sensor와 optical waveguide에서는 큰 문제가 되지 않으므로 그러한 부분으로의 활용에 주력할 수 있을 것이다.

2.4.4 Random 구조를 이용한 광효율향상 방법

이번 챕터에서는 random 구조를 이용한 OLED의 광효율향상 방법에 대하여 알아보려고 한다. 기본적인 광효율향상 메커니즘은 periodic 구조와 동일하며 다른 점이 있다면 공정으로 생성된 구조물이 periodic이 아니라 random 형식을 띄고 있다는 것이다. 먼저 refractive index modulation layer로 사용된 MgO/ZrO₂ 층을 이용한 방법이다. 이는 MgO와 ZrO₂ layer를 증착시 두 층의 증착시 나타나는 자연스러운 결정이 서로 맞물리면서 ITO와 유리기판의 굴절률 차이를 보완하는 작업을 하는 것이다. 이로 인하여 임계각의 크기를 키울수 52도에서 75도로 높일 수 있으며 약 35%의 광효율 향상을 이룩하였다 [156].

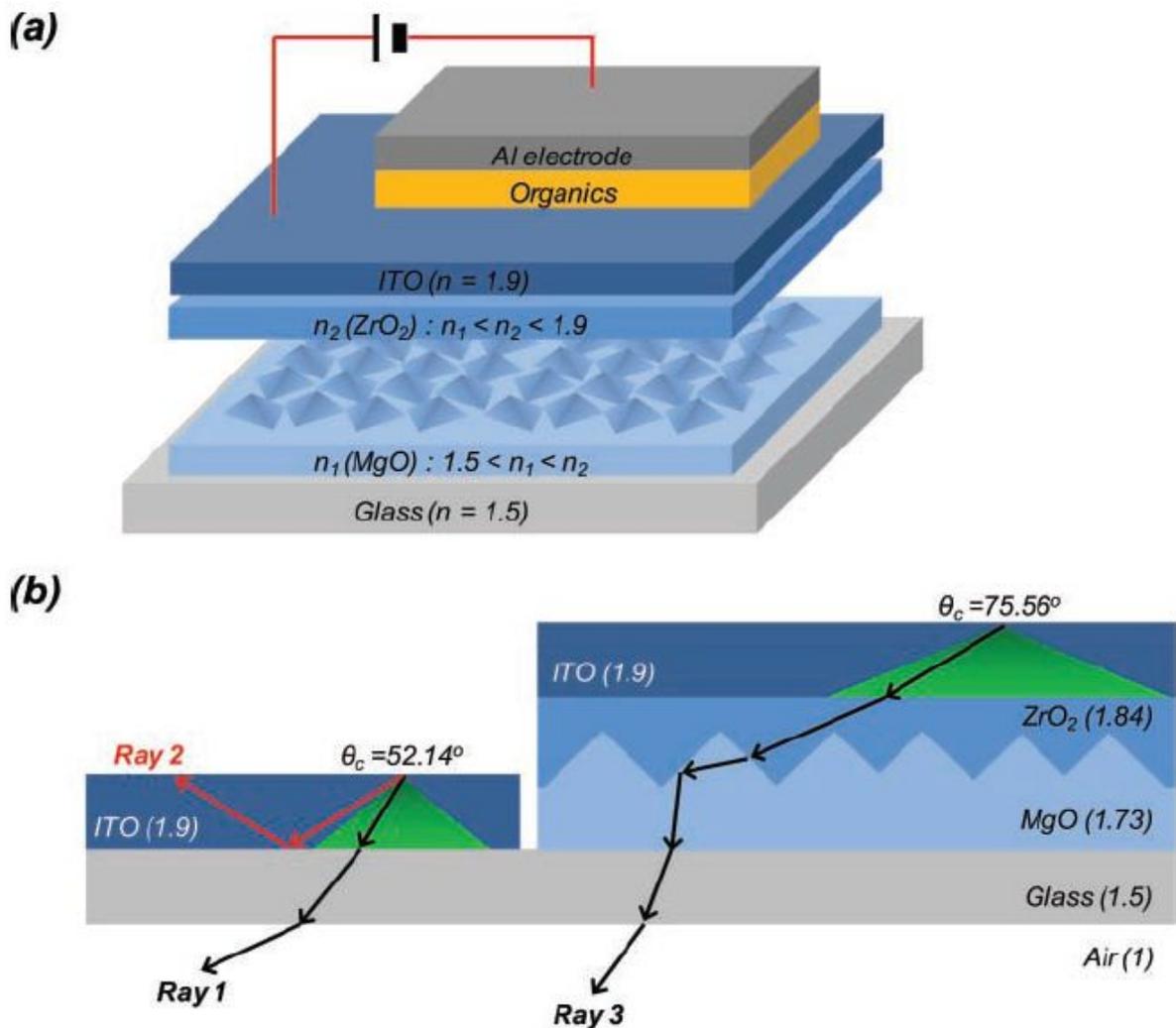


그림 2-33. (a) ZrO₂/MgO층을 유리와 ITO 사이에 삽입하는 도식도 (b)

ZrO₂/MgO 층으로 인하여 높아진 임계각 및 ray 도식도

이러한 방법을 사용하려면 300도 이상의 고온에서 e-beam 공정을 이용하여야 하며 현재 대부분의 OLED 장비가 e-beam이 아니라 thermal evaporator에서 사용해야 한다고 보았을 때 그 장비들의 호환성에 우려가 있는 바이며 설사 각 물질들을 다른 장비에서 사용이 가능하다 한들 ZrO₂/MgO의 투입한 재료와 시간 대비 광효율 증가도가 높지 않아 효과에 대하여 의심이 되는 바이다.

그 다음에 소개하는 방법은 sand blasting을 이용하는 것이다. 유리 표면 및 edge 부분에 sand blasting 처리로 표면을 굴곡지게 만들어 광효율을 상승시키는 방법으로 20%의 광효율 향상을 이룩하였으며 이는 공정가격도 싸지만 시간도 오래 걸리지 않는다는 장점이 있다 [157]. 하지만 작은 유리기관이 아닌 대형 유리의 sand blasting 적용은 쉬운 일이 아니며 거기에 더하여 유리 기관의 손상은 화질저하로 이어질 수 있는 부분이기에 이 공정사용에 신중이 기하여져야한다.

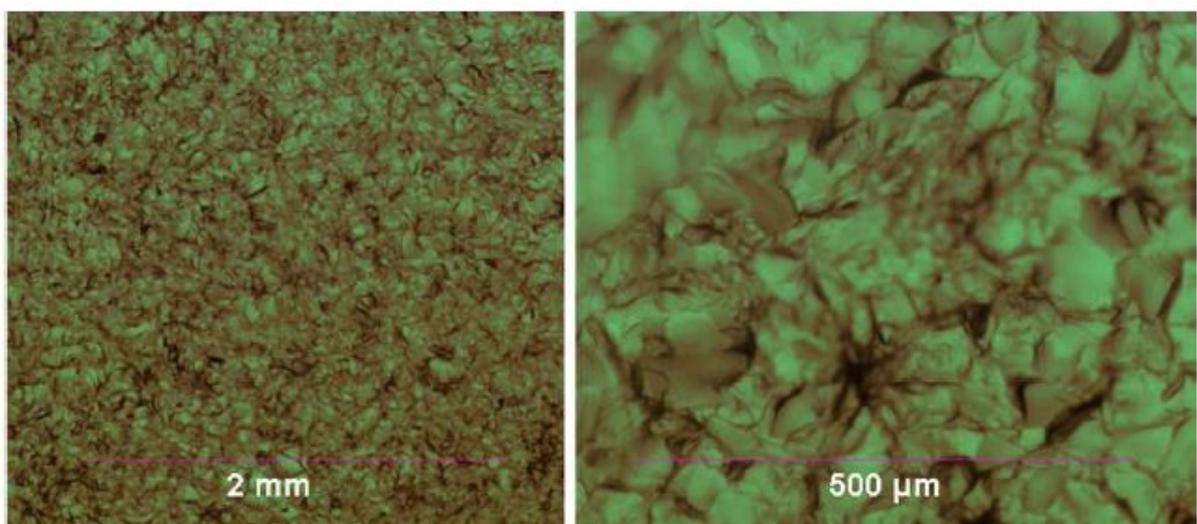


그림 2-34. Sand blasting으로 처리된 유리기관 표면사진

다음의 방법은 유리기판에 ITO를 코팅한 후 그 위에 organic layer를 증착하기 전 SiO₂ nano-particle을 삽입하여 산란층을 만들어 광효율을 올리는 방법이다. 이를 통하여 66%의 광효율 향상을 이룩하였다. 하지만 nano-particle은 haze 현상을 일으키는 대표적인 산란체로 lighting application에서는 좋은 방법이 될 수 있으나 display application에서는 화질저하로 이어질 수 있는 위험이 있다.

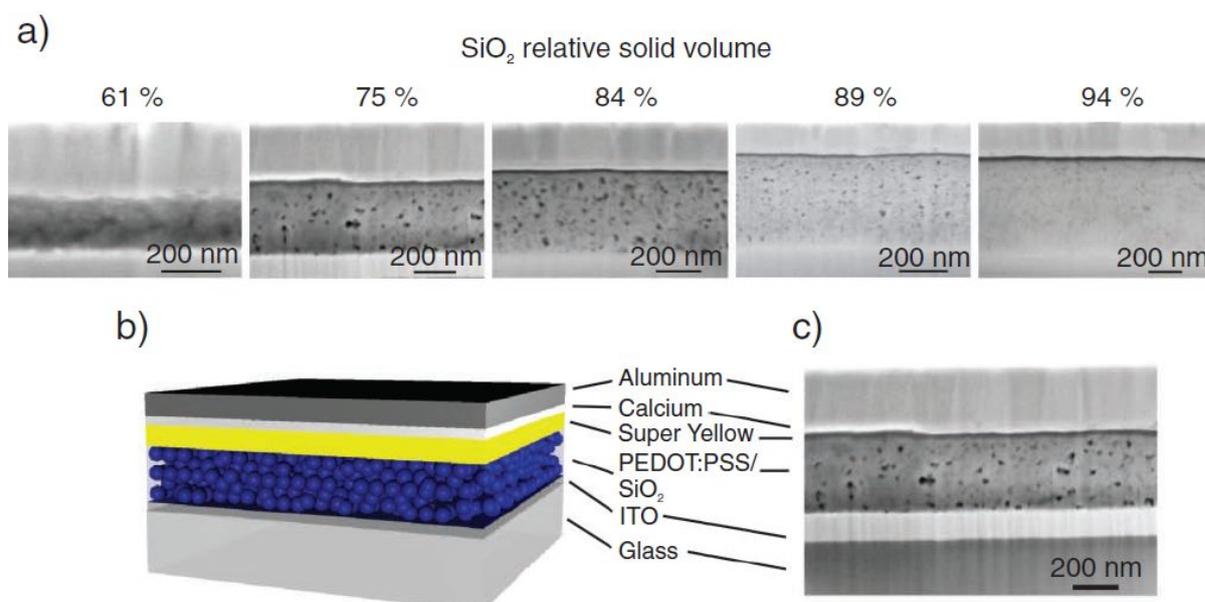


그림 2-35. (a) Nano-particle층의 SEM image (b) Nano-particle층이 삽입된 OLED의 도식도 (c) 실제 nano-particle층이 삽입된 OLED의 SEM image

이번에 소개할 random 구조물을 이용한 것은 열처리에 의한 texture layer를 이용한 것이다. 이는 유리 기판과 ITO사이에 resin을 넣고 이를 random texturing 되어있는 PDMS를 stamp하여 제작하는 방법으로 약 40%의 광효율 상승을 이룩하였다 [159]. 하지만 reference 소자의 효율이 1%정도로 매우 낮은 편이라 광효율상승 technique의 효과에 대하여 의심이 들 수 밖에 없는

점이 단점이다.

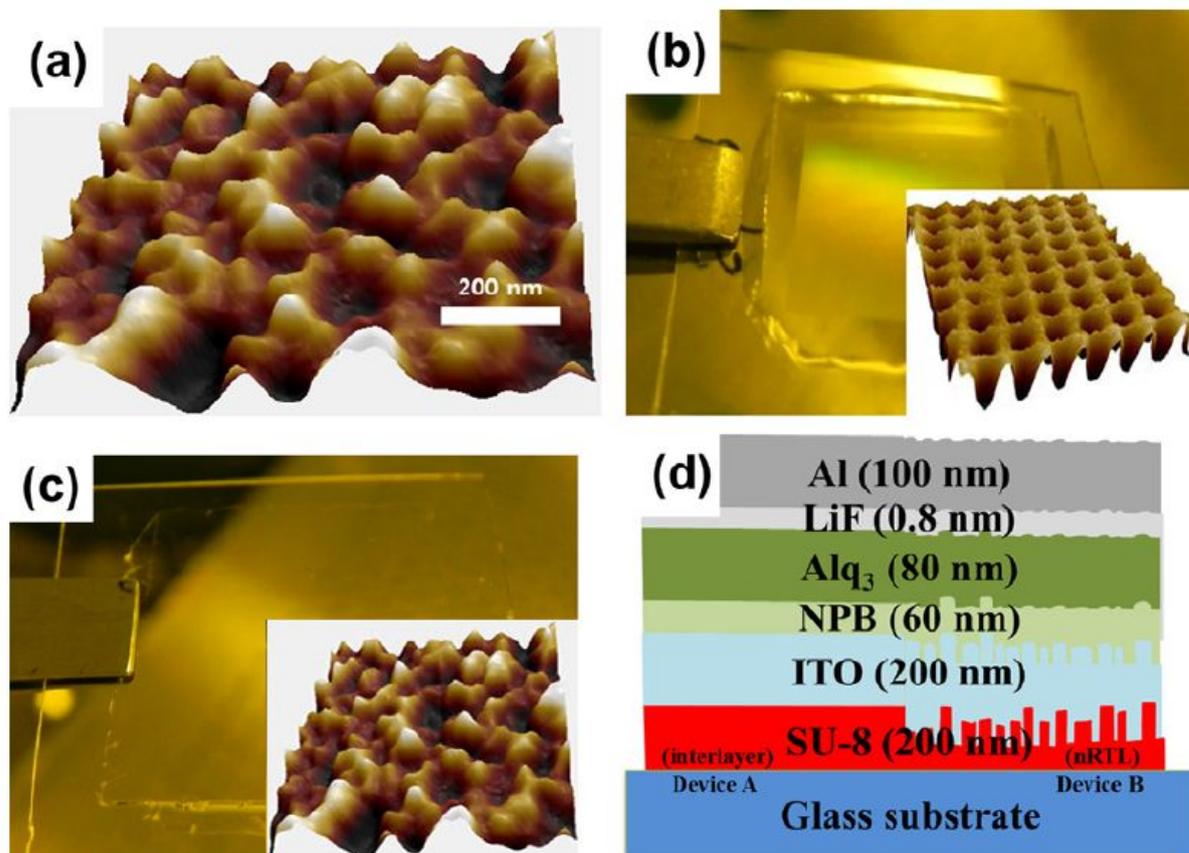


그림 2-33. (a) PDMS stamp의 AFM image (b) Stamp로 형성된 resin의 AFM image (c) PDMS stamp AFM image2 (d) OLED 소자구조 도식도

이번에 예시되는 random structure를 이용한 것은 바로 열처리법이다. Ag 박막의 열처리로 scattering layer를 만들고 이후 이를 마스크로 에치를 진행하여 소자내부 스캐터링 효과를 일으키는 것이며 비록 공정단계가

많긴하지만 대면적으로 적용되더라도 1-step으로 공정진행이 가능하고 약 50%의 높은 광추출효율 향상을 이룩하여 실용적인 면도 충분히 가능성이 있어보인다 [160].

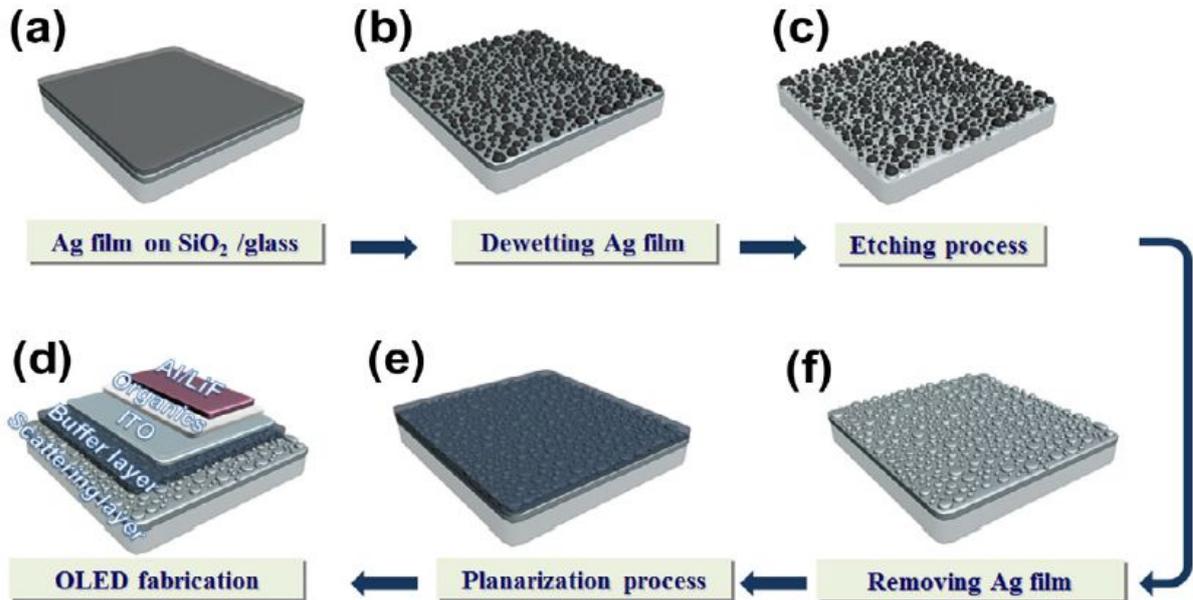


그림 2-37. 열처리법으로 형성하는 random structure OLED 공정 도식도

다음에 소개하는 것은 양방향 OLED의 광추출효율을 향상시키는 방법으로 소자 내부에 scattering nano-particle을 삽입하여 광효율을 올린 것으로 bottom 방향으로 약1.5배, top 방향으로 약2.1배의 효율향상을 가져왔다 [161]. 비록 haze가 70%이상으로 display application에 적용되기에 어려움이 있을 수 있으나 lighting application의 측면에서 보았을때에는 실용성이 높아보이는 방법이라 할 수 있겠다.

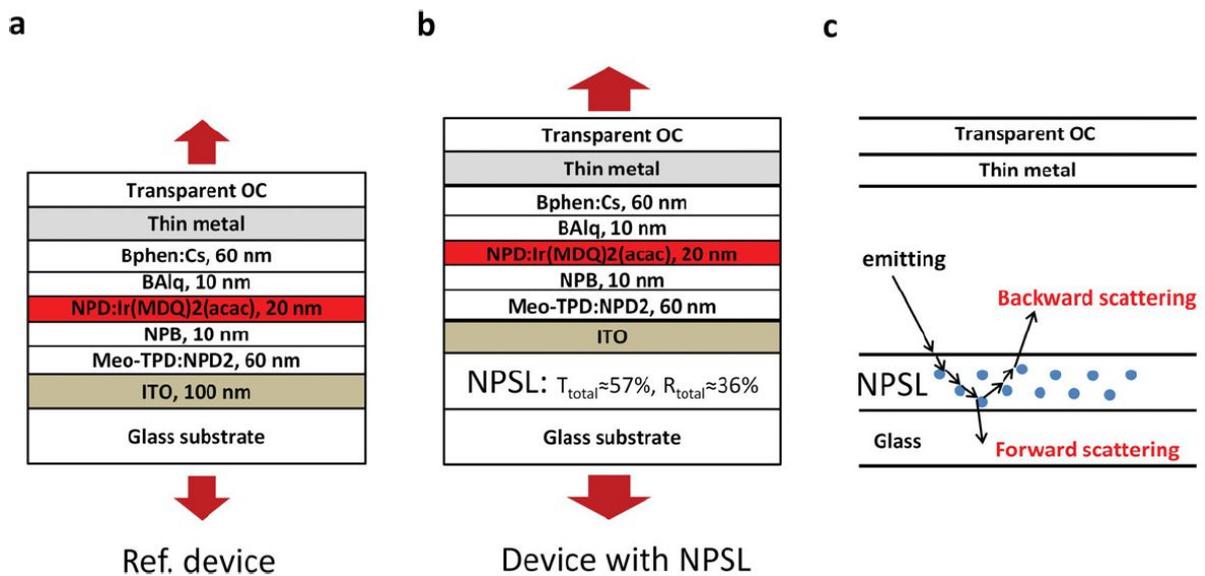


그림 2-35. Random scattering nano-particle를 이용하여 광효율을 높인 양방향 OLED의 소자 도식도 및 그 원리

여태까지 random structure를 이용하여 광효율을 올린 OLED의 기존 연구사례들을 살펴보면 periodic 구조에서 나타나는 color distortion이나 spectrum distortion 문제들이 거의 나타나지 않아 lighting application으로는 높은 장점을 가지고 있다. 하지만 여전히 random성이 너무 높아질 경우 과도한 scattering으로 인한 haze 문제는 해결해야 할 과제로 남아있으며 대면적에 적용시 공정 균일도를 이룩할 수 있을지에 대하여는 의문으로 남아있다. 하지만 pixel 단위 공정으로 보았을 때에는 좋은 결과들을 보여주고 있다고 판단된다.

2.5 결론

본 챕터에서는 OLED 소자를 설계시 고려해야 할 것들에 대해서 물성과 Fermi 에너지 준위와 관련된 내용들을 다뤄왔으며 이를 통해 초기 OLED 에 비해 어떠한 과정을 거쳐 현재와 같은 발전된 형태로 나아졌는지에 대해 논의하였다. 그 과정에서 양극과 음극에서의 전하주입에 대한 것이라던가 Outcoupling efficiency를 향상시키기 위한 기술들이 어떤 것이 있으며 그것이 어떻게 발전되어 왔는가에 대하여 다루었다. 다음 장에서는 차세대 OLED 의 플랫폼으로 여겨지는 Top-emitting OLED에 대하여 다루고자 한다.

제 3 장 TEOLED 의 설계

3.1 TEOLED의 구성

Helfrich 가 1965년 Organic 반도체를 이용하여 발광현상을 발표한 이후 1000V에 가까운 높은 구동 전압으로 인하여 20여년간 사람들에게 잊혀졌다가 1987년 Kodak의 Tang과 Vanslyke가 single crystal과 나노미터 두께의 박막을 이용하면 그 구동전압과 luminous 효율을 획기적으로 높일 수 있음을 알게 되어 그 이후 organic 물질을 이용한 발광 다이오드에 관한 연구가 매우 활발히 이루어졌으며 빠른 속도로 발전되어 왔다. 이는 박막을 사용함과 동시에 자체발광하는 특성으로 인하여 백라이트가 필요없어 flat panel display (FPD)에 구현하기 매우 적합한 형태이며 그와 동시에 높은 luminous 효율과 넓은 시야각, 가벼운 무게, 높은 색농도와 낮은 제작비용, 유연소자로의 적용 가능 등 수많은 장점을 가지고 있어 100여개 이상의 학술 단체 및 회사에서 OLED를 차세대 디스플레이 플랫폼으로 보고 발전시켜 왔다. 소형이나 중형 OLED는 디스플레이로 널리 사용되어 왔다. OLED는 반사판 전극과 투명전극을 어느 위치에 두는가에 따라 발광하는 방향이 달라지게 되고 여기서 빛이 기판을 통과하는 것이 아니라 기판 반대로 발광하는 형태를 top-emitting 방식이라 부르며 이것이 적용된 소자를 TEOLED라 한다. 2장과 중복되는 내용들을 최대한 배제한 채 3장에서는 TEOLED 에서 이슈가 되는 문제점들을 주로 다루고자 한다.

다층화된 OLED는 양극/HIL/HTL/electron blocking layer (EBL)/emitting layer (EML)/hole blocking layer (HBL)/ETL/EIL/음극 순으로 구성되어 있다. 본 논문에서 예시로 들게될 소자는 HIL과 HTL을 사용하여 양극에서의 정공 주입을 개선시켰으며 비슷하게 EIL과 ETL을 사용하여 음극에서의 전자 주입을 개선시킴과 동시에 전자 수송도 또한 강화시킨 것이다. 발광층인 EML은 정공과

전자들이 만나 재결합하기 위한 층이며 EBL과 HBL은 EML내에 정공과 전자들을 가둬 OLED의 효율을 높이기 위한 것이며 이에 대한 자세한 언급들은 2장에서 살펴본 바 있다.

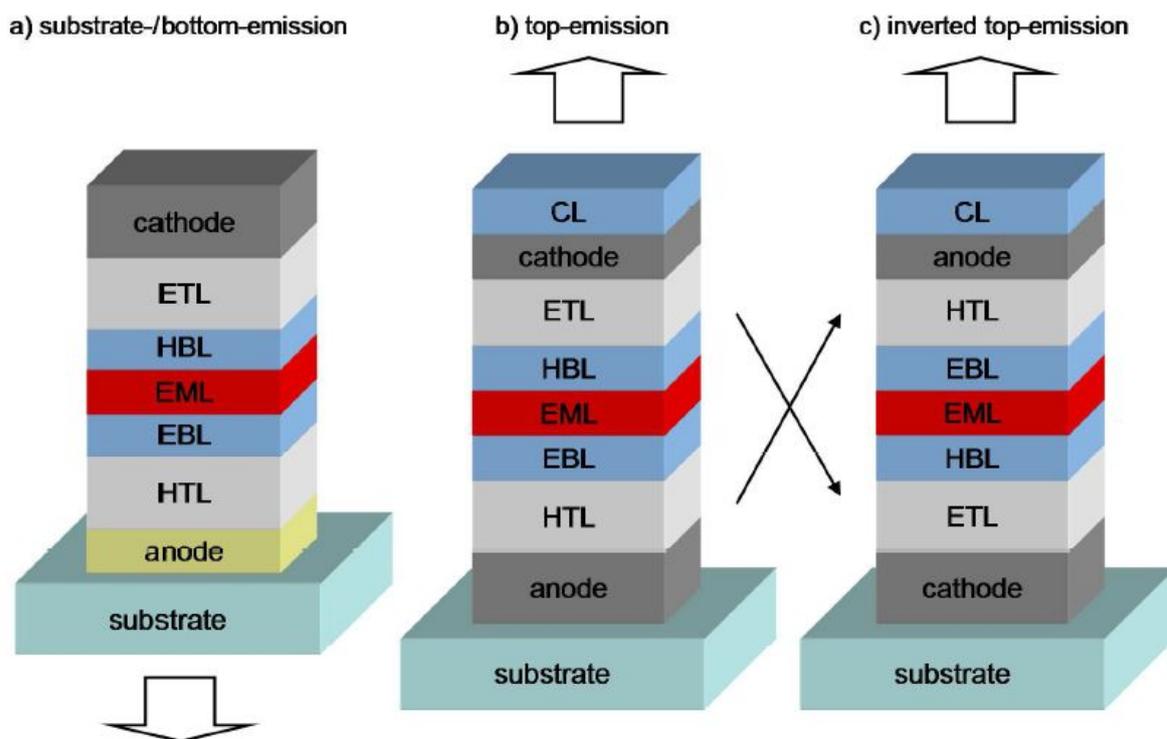


그림 3-1. (a) BEOLED (b) TEOLED (c) inverted TEOLED 들에 대한 도식도

AMOLED는 전류구동 소자로 대면적에서 각 픽셀에 균등한 전류를 인가하기 위하여 필수적인 회로구현 방식이다. 이를 위해서는 각 픽셀 하나당 thin film transistor (TFT)가 캐패시터와 함께 포함이 되어야 하는데 많은 수의 TFT를 기판에 사용하게 되면 어쩔 수 없이 개구율에 손상을 줄이게 되며 이는 일정 광도를 확보하기 위하여 개구율이 더 높은 픽셀에 비하여 더 많은 전류 밀도를 구동시켜야함을 의미한다. 하지만 TEOLED의 경우에는 TFT를 백플레인에 배치시킬 수 있기 때문에 TFT가 BEOLED에 비해 개구율에 상대적으로 영향을

주지않아 높은 개구율을 달성할 수 있으며 현재 그 수치는 BEOLED가 40%, TEOLED가 80% 정도로 2배 차이이다. 이는 TEOLED가 구동 전압을 줄이고도 BEOLED와 같은 광도를 얻을 수 있어 소자의 수명을 늘릴 수도 있는 것이다.

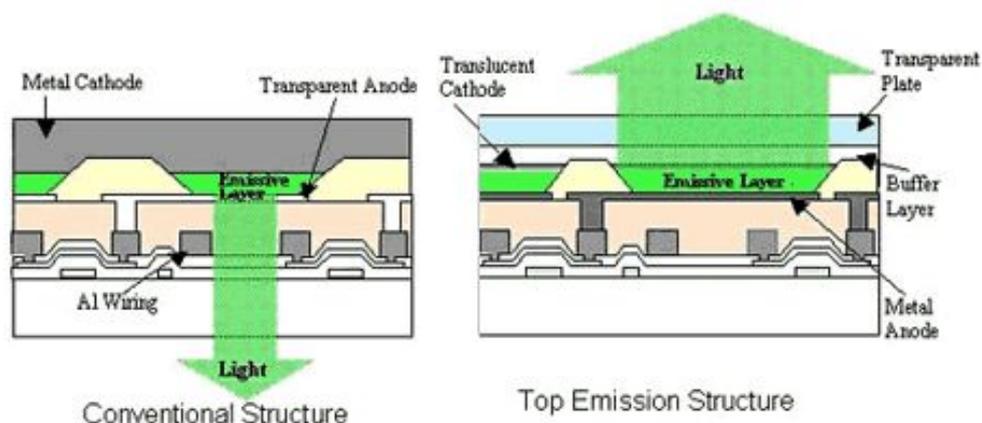


그림 3-2. (a) BEOLED의 개구율 (b) TEOLED의 개구율

TEOLED와 마찬가지로 inverted TEOLED가 있는데 이는 하부 반사전극을 음극으로 두고 상부 반투명 전극을 양극으로 두어 빛을 내는 방식이다. 이는 하부 반사 양극과 상부 반투명 음극과는 반대의 방식으로 구동회로의 구성도 달라져야 한다. 일반적인 TEOLED가 p-type transistor의 drain과 양극을 연결하는데 비하여 Inverted TEOLED는 n-type transistor와 음극을 연결하고 이는 그림 3-3에 나타나 있다.

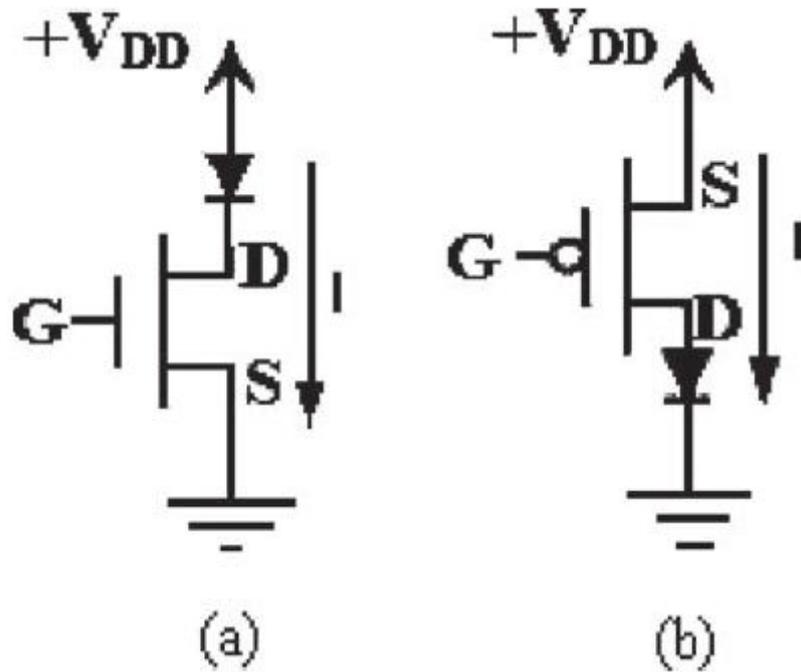


그림 3-3. (a) inverted TEOLED 와 연결된 N-type transistor (b) TEOLED와 연결하는 P-type transistor

일반적으로 inverted TEOLED는 전극형성의 변화로 인해 전기적, 광학적 특성의 성능저하가 있다 [162]. 그리하여 inverted TEOLED를 만드는데 있어서 최대의 과제는 고성능의 소자구조를 지님과 동시에 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향을 미치는 인자와 그 메커니즘을 조사하는 것이다.

3.2 TEOLED의 종류

3.2.1 TEOLED의 발광색깔에 따른 분류

3원색인 적색 (R), 녹색 (G), 청색 (B)의 결합에 따라 모든 색깔이 구현 가능함은 잘 알려져 있는 사실이다. RGB 발광은 백색광에서 color filter를 사용하여 얻는 방법이 있다. 지금까지 백색광은 LCD, PDP등 full color 디스플레이와 백색조명에서 가장 중요한 발광방식으로 인식되어 왔는데 이는 OLED 분야에서도 널리 연구되어온 분야이다. RGB TEOLED와 백색 TEOLED는 높은 밝기, 높은 luminous efficiency, 낮은 구동전압, 안정적인 시야각등의 기준에서 봤을 때 가장 완벽한 디스플레이 플랫폼으로 인정받고 있어서 최근에 전세계의 학자들과 공학자들이 매우 활발히 연구하고 있는 분야이다. 단색 또는 백색 TEOLED에 대한 설계 방법과 그와 관련된 내용들은 추후 논의하고자 한다.

TEOLED는 R, G, B의 기본 삼원색을 바탕으로 발광색을 형성한다. BEOLED와 비교하여 TEOLED는 마이크로캐비티 효과로 인하여 높은 색농도와 고효율을 가지기 위해서는 캐비티 길이나 반투명 음극, capping 층 등의 세심한 설계를 요한다.

초기 연구 단계에서 투명 금속이 반투명 음극으로 사용되어 왔다. 이러한 소자에서 마이크로 캐비티 효과는 상대적으로 미약했고 캐비티 길이 또한 공진모드를 만족시키지 않아도 되는 값이 사용 가능했다. 금속 음극의 경우에는 가시광선 영역에서 상대적으로 낮은 투과도로 인해 음극 표면 위에 capping 층을 증착시켰고 이는 빛의 반사와 투과에 미치는 영향에 관여하였으며, 적절한 두께를 가지는 capping 층은 투과되는 빛의 세기를 끌어올릴 수 있다. 그리하여 많은 연구자들이 TEOLED의 색농도와 광효율을 끌어올리기 위하여 두 전극간의 거리와 각 organic 층의 두께의 최적화에 관한 일들을 진행하였다.

3.2.1.1 Red, Green TEOLED

Parker와 그의 동료들은 poly[2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) 기반의 황색 발광 TEOLED를 발표한 바 있다 [167] (그림 3-4(a)). 이는 Ca (20nm) 또는 Au (10nm)의 고투명 음극이 사용되었고 마이크로캐비티 효과로 인해 MEH-PPV에서 황색 발광이 되었다. 비슷하게 bis[2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C 3'] iridium (acetylacetonate) 를 이용한 적색 발광체가 개발된 바 있다 (그림 3-4(b)). 캐비티 길이는 95에서 110 nm 사이를 사용하였으며 이는 적색 발광 공진모드를 만족시키지 않는다. 비슷하게 녹색 발광 TEOLED 에서 녹색발광 공진모드를 만족시키는 캐비티 길이를 사용하지 않고 수십 옴스트롱에서 고투과 특성을 가지는 Ca, Ag 음극과 여러 발광체를 사용된 바 있다 (그림 3-4).

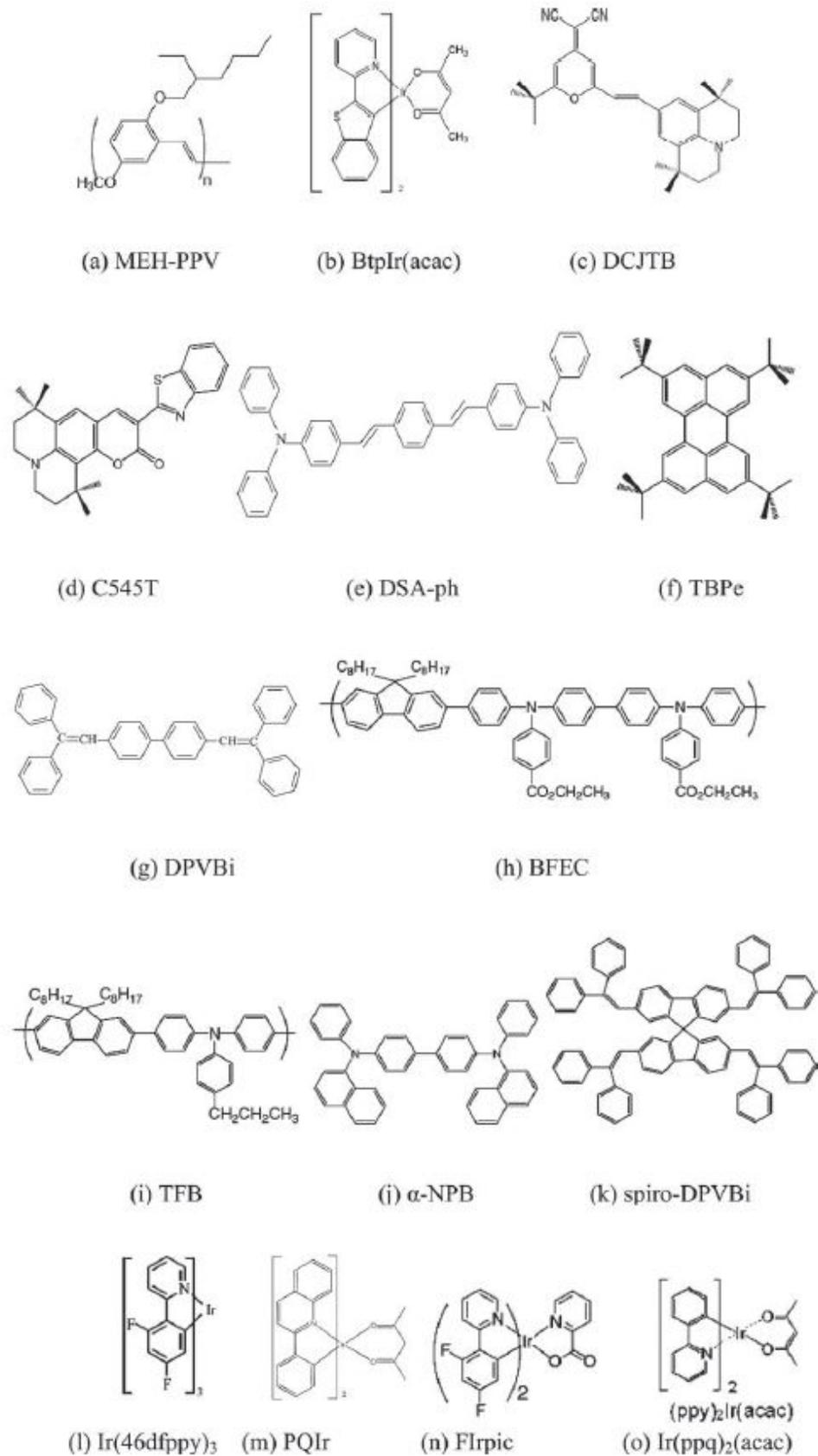


그림 3-4. 여러 발광체 및 organic 물질의 분자 구조

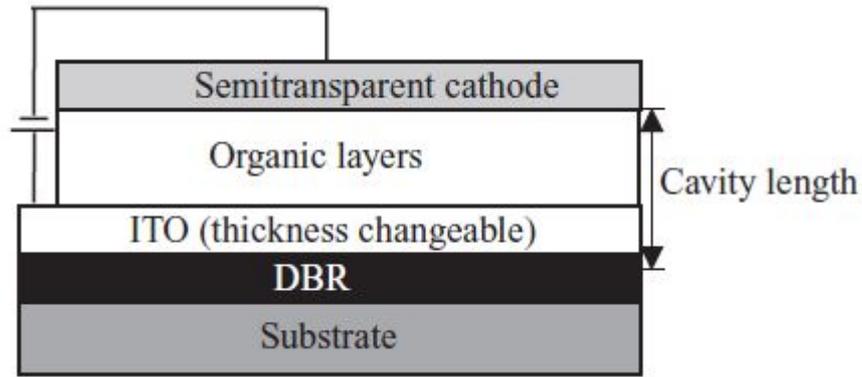


그림 3-5. 반투명 음극과 두께 조절 가능한 ITO 양극을 이용한 공진 모드와 캐비티 길이의 매칭

음극으로 널리 사용되는 Al 이나 Al/Ag 는 투과도가 높지 않다. 일반적으로 순수한 Red, Green 발광 TEOLED를 구현하기 위해서 공진 모드를 만족시키도록 두 전극사이의 캐비티 길이를 구현한다. 적색이나 녹색 발광을 만족시키는 캐비티 길이는 BEOLED 에서 사용되었던 두께와 비슷한 편이다. 그리하여 적색, 녹색 발광 TEOLED가 안정적인 EL 특성과 낮은 구동전압을 갖도록 설계하는 것은 크게 어렵지 않다. 다른 방법은 두 전극 사이의 길이를 공진 모드에 맞추기 위하여 ITO 양극을 사용하여 두께를 조절하는 방법이다 (그림 3-5). ITO 양극과 organic PPV 층의 두께를 각각 75 nm 정도가 되도록 조절하면 PPV 발광색이 녹색일지라도 실제 발광색은 적색이 나온다.

3.2.1.2 Blue TEOLED

서로 다른 캐비티 길이를 가지는 마이크로캐비티는 피크 파장과 발광 색을

조절할 수 있다. 일반적으로 0 mode의 캐비티 길이가 적색이나 녹색 발광이라면 organic 층 두께로 조절한다. 이러한 방법은 저 구동전압과 5-15 V 사이에서 안정적인 luminance를 얻을 수 있도록 해준다. 하지만 청색 발광의 피크 파장은 적색과 녹색 발광보다 훨씬 파장이 짧다. 이것은 0 mode나 1,2 higher mode의 청색 발광 캐비티 길이가 짧음을 의미한다. 청색 형광체인 4,4' -bis(2,2' -diphenylvinyl)-1,1' -biphenyl (DPVBi) (그림 3-4(g))를 사용하면 소자의 organic 층의 길이는 각각 0, 1, 2 공진 모드에서 73, 205, 337 nm 가 되어야 한다. 이때 organic 층의 굴절률은 1.76 으로 가정하였고 464 nm의 피크파장을 가진다고 가정한 것이다. 0 mode의 73 nm는 안정적인 EL 구동 특성을 얻기에는 소자 두께가 너무 얇다. 게다가 205와 337 nm는 낮은 구동전압을 얻기에는 소자 두께가 너무 두껍다. 청색 발광에서 적색이나 녹색 발광과 같은 구동 전압과 밝기를 얻기 위해서는 두께 조절 가능한 ITO나 HTL, capping 층등이 사용된다.

먼저 두께 조절 가능한 투명전극 사용에 대하여 얘기하면 이는 주로 ITO를 HTL로 사용하고 DBR을 반사판으로 사용하는 것이다. ITO의 높은 전도도와 높은 투과도로 인하여 이 층에서 발광된 빛에 대한 흡수가 거의 없고 구동 전압이 올라가지 않는다. 이러한 방법은 Commission International de l'Eclairage (CIE, 1931) 색좌표계에서 거의 순수한 청색 발광 (0.14, 0.08)을 얻는 것도 가능하다. 하지만 이 방법의 단점은 상대적으로 낮은 발광 효율을 보여주며 이는 근본적으로 청색 발광체의 넓은 EL 스펙트럼으로 인한 것이며 또한 full-color OLED 디스플레이에 적용하기에 복잡한 공정을 필요로 한다.

다른 방법으로는 HTL의 두께를 조절하는 것이 있다. 이는 BFEC, TFB, and α -NPB are the abbreviations for poly(9,9' -dioctylfluorene-co-bis-N,N' - (4-ethoxycarbonylphenyl)-bis-N,N' -phenyl-benzidine, poly(9,9' -dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine), and N,N' -diphenyl-N,N' -bis(1-naphthyl)-(1,1' -biphenyl)-4,4' -diamine 을 이용하는 것으로 이들의 분자구조는 그림 3-4(h)-(i)에 잘 나타나 있다. BFEC 나 TFB/NPB 등의 두께를 최적화하여 CIE 색좌표 (0.13-0.14, 0.05-0.06)을 얻었으며 높은 색 순도와 EL 성능을 얻어냈다. 또한 시작 전압이

3.2–3.7 V 로 이는 NPB의 높은 전하 이동도로 인한 것이다. TEOLED가 비록 높은 색농도와 효율을 내는데에 적합하지만 더 개선을 위해서는 수송층의 전하 이동도를 높여 더 높은 효율과 낮은 구동전압을 두꺼운 수송층에서도 유지할 수 있어야 한다.

TEOLED 에서 제시된 중요한 이슈 중에 하나는 capping 층을 이용한 것이다. 이는 적절한 두께의 organic 층을 음극 표면에 증착하여 반사도를 줄이고 투과도를 최대한 높이는 것이다. 게다가 이로 인해 마이크로캐비티 효과가 줄어들어 청색 발광의 정도가 늘어나는 것이다.

예를 들어 Chen 은 Sm (11 nm)/Ag (12 nm) 음극에서 BCP를 활용하여 T 를 증가시키고 R 을 줄였으며 이는 그림 3-6에 잘 나타나 있다 [168].

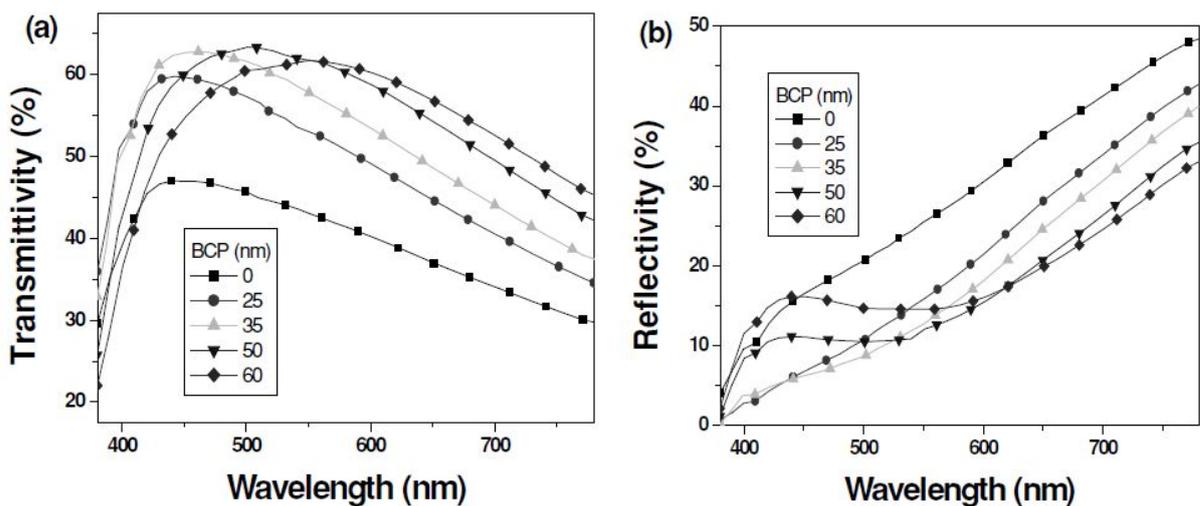


그림 3-6. DPVBi (30 nm)/ Alq₃ (20 nm)/Sm (11 nm)/Ag (12 nm)/BCP/air 의 적층 OLED 소자에서 BCP 두께에 따른 (a) 투과도 T와 (b) 반사도 R 특성 조사

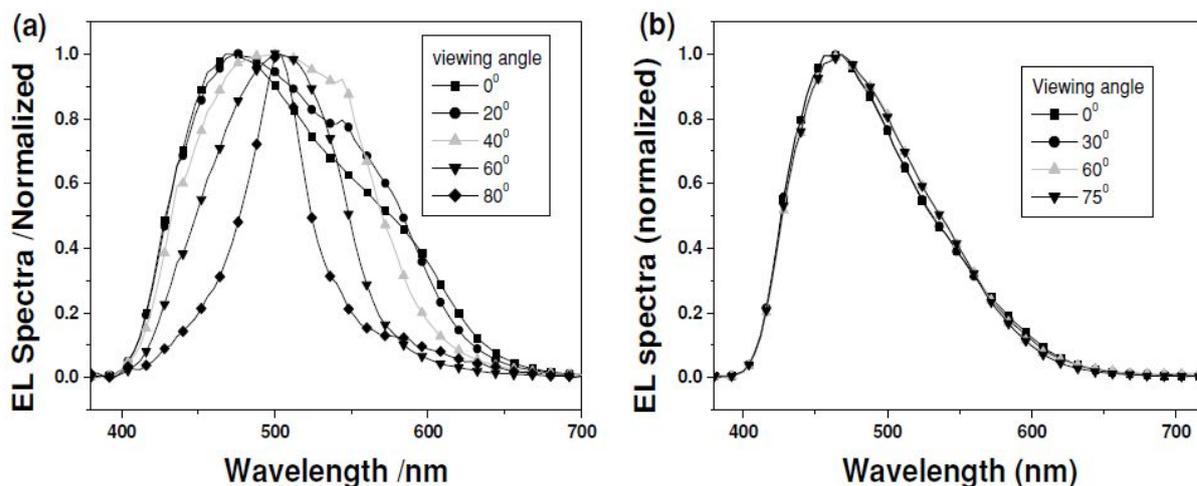


그림 3-7. BCP capping 층의 유무에 따른 각도별 EL 스펙트럼의 변화. (a) capping 층 없음 (b) capping 층 있음

DPVBi 발광체로 464 nm의 빛을 발광시킬 때 BCP 층의 두께를 35 nm로 최적화 시키면 투과도 T는 약 60%로 가장 높은 값을 가지며 R은 약 7%로 최저값을 가지게 된다. Multiple beam interference로 야기되는 마이크로캐비티 효과는 반사율이 줄어들수록 최소화된다. CIE 색좌표는 구동전압을 6 V에서 17 V로 늘림에 따라 (0.201, 0.263)에서 (0.173, 0.199)로 변화하였으며 이는 BEOLED에서의 (0.16, 0.16) 값과 거의 비슷한 수치이다. 게다가 multiple-beam interference가 BCP 층으로 인해 약해짐에 따라 시야각을 0도 ~ 75도로 늘림에 따라서 EL 스펙트럼이 안정적이며 (그림 3-7) 이는 상용화된 OLED 디스플레이에서 매우 중요한 요소이다. 이러한 방법은 마이크로캐비티 효과를 줄여주어 organic 층의 총 두께를 세밀하게 공진모드에 맞추지 않아도 괜찮도록 하여 대략 100 nm 근처로 만든다. 그리고 이는 적색과 녹색 발광 TEOLED에서도 적용이 가능하며 이 방법이 full color 디스플레이에 적용될 때에는 RGB 개별 색깔에 따른 ITO 두께 조절을 하지 않아도 되므로 복잡한 ITO 마스크 공정을 필요 없게 하였다. 청색 TEOLED에서 이러한 접근 방법은 소자 구조의 시야각을 늘리는 데에도 일조 하였다. 반사 양극과 발광층의 두께 최적화를

통하여 반사광과 본래 청색광의 constructive interference 를 통해 광효율을 증가시킬 수 있었다.

2009년에 Meng 은 음극 위에 증착된 capping 층의 존재로 인하여 청색 TEOLED 에서 위상변화가 일어남을 발표하였다 [169]. 이는 capping 층이 특정 두께를 가질때 위상변화가 최대화될 수 있다는 것이다. 청색 발광에서 최대 위상변화와 적절한 캐비티 길이의 결합이 필요하다. 이 방법의 단점은 위상변화의 범위가 유한하다는 것이다. 예를 들면 발광 파장의 캐비티 길이가 90 또는 100 nm 일때 약 20 nm의 위상변화를 일으키지만 캐비티 길이가 80 nm 일때에는 최대 위상 변화는 12 nm 이다. 그러한 이유로 총 organic 층의 두께는 청색광의 색농도 최대화를 위하여 감소되어야 한다는 것이다. 예를 들면 80 nm 두께의 캐비티 길이와 50-70 nm 두께의 Alq₃ 위상변화층은 발광파장 456 nm 의 순수 청색발광을 만들 수 있으나 EL 소자의 안정성 문제를 가져올 수 있다는 것이다. 그 논문에 따르면 90 nm 두께의 캐비티 길이와 Alq₃ 층의 다양한 두께에 따라 16 nm 의 최대 위상 변화를 Alq₃ 60 nm 두께에서 보여준 다는 것이다 (그림 3-8).

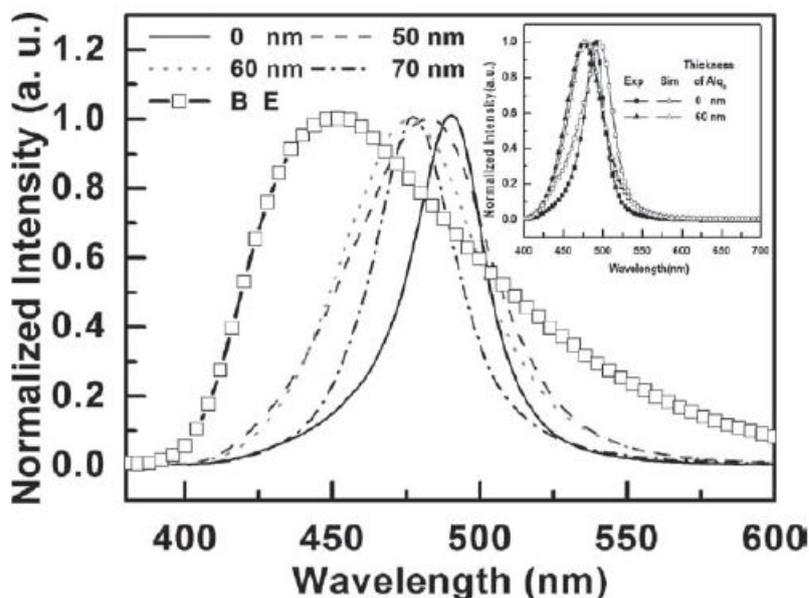


그림 3-8. Capping 된 Alq₃ 두께에 따른 청색 TEOLED 에서의 EL 스펙트럼과 BEOLED EL 스펙트럼의 비교.

3.2.2 TEOLED의 사용 음극에 따른 분류

크게 2가지로 나눌 수 있으며 금속 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 을 기반으로 하는 것과 금속을 기반으로 하는 음극 물질이고 이들은 지난 10여년간 개발되어 왔다. 그 둘의 가장 큰 차이는 전자는 높은 음극 투명도를 가지고 있는 반면에 후자는 후자는 낮은 빛 투과도를 가지고 있다. 즉, 금속 산화물로 만든 음극은 indium tin oxide (ITO), indium zinc oxide (IZO), indium oxide (IO)등이 있는데 가시광선 영역에서 투명하고 투과도가 80% 이상이고 금속 음극은 Mg:Ag, Ag, SM, Al등이 있고 반투명하며 투과도가 70% 이하이다.

ITO와 IZO, IO 등의 투명 전도 산화물은 보통 전류 자기 스퍼터링, RF 자기 스퍼터링, 이온빔등을 이용하여 증착한다. 기존의 스퍼터 증착 과정에서, 반사된 중성자, 고 에너지 γ 전자, 충전된 이온 같은 활동적인 파티클들은 organic 층의 표면에 손상을 가져오고 그것들의 높은 에너지가 organic 층으로 침투하기도 하였다. 투명 전도 산화물층의 증착과정에서 손상을 줄이기 위하여 투명 또는 반투명 전도성 중간층으로 MgAg, CuPc, Li, Al/CuPc, Al, Li-BCP, BPhen, LiF/Al등 여러가지 물질들이 TCO를 증착하기 전에 삽입되어 왔다. 비록 이러한 중간층이 TCO를 증착하는 동안 플라즈마 데미지를 줄여주는 역할을 하지만, organic 필름이 방사, 충전, 열에 매우 민감하기 때문에 이에 대한 손상을 완벽히 막는 것은 어렵다. 그리고 이들 중간층은 음극의 투과율 T를 낮추는 작용도 한다. 2006년 Kim과 그의 연구 동료들이 IZO 음극층을 증착시 플라즈마 데미지를 입히지 않는 방법을 발표한 바 있다 [163]. 이는 박스 음극 스퍼터링을 이용하는 것인데 TEOLED에서 낮은 손상으로 인해 1×10^{-5} mA/cm² 의 낮은 누설전류를 -6V 역바이어스에서 이룩한 바 있다.

TCO 음극과는 다르게 금속 음극을 TEOLED에서 사용하여 내부의 organic 층을 완벽히 플라즈마 데미지로부터 보호하는 방법이 있는데 이는 thermal evaporation 기술을 이용하여 상대적으로 낮은 온도가 필요하기 때문이다. 그 결과 TCO보다 낮은 투과도 T를 가졌음에도 불구하고 organic 층 보호를 위해

Al, Al/Ag, Ca, Ca/Mg, Ca/Ag, Mg:Ag, Sm, Sm/Ag, Sm/Au, Yb,/Au, Yb/Ag, Al/SiO:Al 등 여러가지 금속들이 TEOLED 음극으로 사용되었다. 게다가 금속의 높은 반사도는 TEOLED 내부에서 마이크로캐비티 효과를 일으켜 발광 파장, EL 스펙트럼, 시야각 등의 발광특성에 영향을 주기도 하였다. 자연적으로 light outcoupling 층을 이용하여 마이크로캐비티 효과를 줄이는 연구들이 많이 있었는데 이러한 예로 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq^3), TeO^2 , ZnSe, N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine (MeOTPD), poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 등이 있다.

3.3 마이크로캐비티 이론

3.3.1 Fabry-Pérot Cavity

평면형 마이크로캐비티 구조는 반사판 양극, 반투과형 음극, 둘 사이에 샌드위치된 organic 층으로 구성되어 있으며 이는 그림 3-9에 나타나 있다. 양극과 음극은 평행한 거울이며 Fabry-Perot 공진기를 형성하며 다음의 식을 만족시킨다 [164].

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sum_m 2n_m d_m \cos \theta_0 - \Phi_1(\lambda) - \Phi_2(\lambda) = k2\pi \quad (3.1)$$

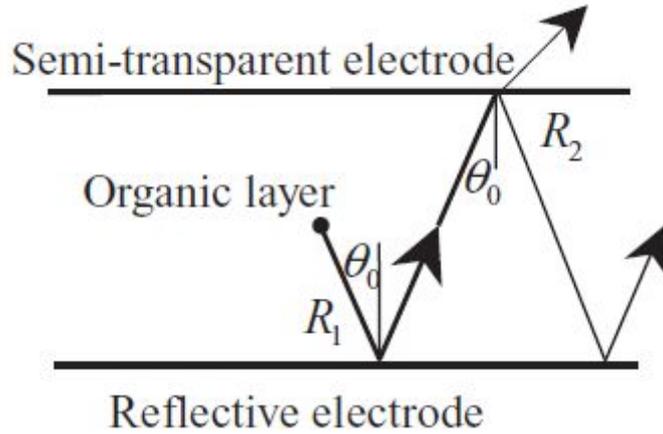


그림 3-9. Fabry-Perot 캐비티 구조

λ 는 발광 파장이며 n_m 과 d_m 은 m 번째 organic 층의 굴절률과 두께를 가리킨다. θ_0 는 표면과 수직을 기준으로한 소자 내부에서의 발광각도, $\Phi_1(\lambda)$ 와 $\Phi_2(\lambda)$ 는 각각 양극/organic 계면과 organic/음극 계면에서의 반사에 의한 위상변화를 나타낸다. k 는 모드번호를 가리킨다. $\Phi_1(\lambda)$ 와 $\Phi_2(\lambda)$ 는 금속전극을 사용하였을 때 식 (3.2)와 (3.3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\Phi_{1,2}(\lambda) = \arctan\left(\frac{2n_0 B \cos \theta_0}{n_0^2 \cos^2 \theta_0 - A^2 - B^2}\right) \quad (3.2)$$

$$\Phi_{1,2}(\lambda) = \arctan\left[\frac{2n_0 \cos \theta_0 (2N_m K_m A - B(N_m^2 - K_m^2))}{n_0^2 (A^2 + B^2) - \cos^2 \theta_0 (N_m^2 + K_m^2)}\right] \quad (3.3)$$

전극은 1/4 파장의 유전체 스택을 형성하고 위상변화 $\Phi_2(\lambda)$ 는 $2\pi(n_{aver} / \Delta n)$ 으로 표현 가능하다. 여기서 Δn 과 n_{aver} 은 유전체의 굴절률 차이와 평균 굴절률을 이야기 하는 것이다. 입사각 θ_0 는 p-편광으로 가정한 것인데 이는 p-편광과 s-편광의 0도에서 θ_0 까지의 각도는 완전히 다르게 계산되기 때문이다. 전극의 반사율 계산을 이용한 위상변화는 P 편광 기준으로

$$\eta_p = N / \cos \theta \quad (3.4)$$

$$R_p = \left(|r_p| e^{j\phi_p} \right)^2 = \left(\frac{\eta_{0p} - \eta_{1p}}{\eta_{0p} + \eta_{1p}} \right)^2 = \left(\frac{n_0 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_0} \right)^2 \quad (3.5)$$

S 편광 기준으로는

$$\eta_p = N \cos \theta \quad (3.4)$$

$$R_p = \left(|r_s| e^{j\phi_s} \right)^2 = \left(\frac{\eta_{0s} - \eta_{1s}}{\eta_{0s} + \eta_{1s}} \right)^2 = \left(\frac{n_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \right)^2 \quad (3.5)$$

이러한 수식들은 r_p 와 r_s 가 P파와 S파에 따라 파동의 반사에 대한 복소수 Fresnel 계수를 가지고 있음을 의미한다. R_p 와 R_s 는 에너지 반사 계수 또는 P파와 S파 반사율이라고 나타낸다. n_0 와 N_1 은 전극과 맞닿아있는 organic 층의 굴절률과 전극의 굴절률을 가리키며 이때 $N_1 = N_m - jK_m$ 으로 복소수 굴절률을 가지고 있으며 $N_1 \cos \theta_1 = A - jB$ 로 나타낼 수 있다. θ_0 와 θ_1 은 organic과 금속층 내부와 외부에서의 방사각도를 가리킨다.

3.3.2 EL 스펙트럼

정면 발광으로의 이론적인 스펙트럼은 다음과 같이 계산할 수 있다 [165].

$$\begin{aligned} & |E_{cav}(\lambda)|^2 \\ &= \frac{\frac{(1-R_2)}{i} \sum_i \left[1 + R_1 + 2\sqrt{R_1} \cos \left(\frac{4\pi z_i \cos \theta_0}{\lambda} + \Phi_1 \right) \right]}{1 + R_1 R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos \left(\frac{4\pi L \cos \theta_0}{\lambda} + \Phi_1 + \Phi_2 \right)} |E_{nc}(\lambda)|^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

z_i 는 금속 거울로부터 발광 다이폴까지의 거리, L 은 두 금속 전극 간의 거리등을 나타낸다.

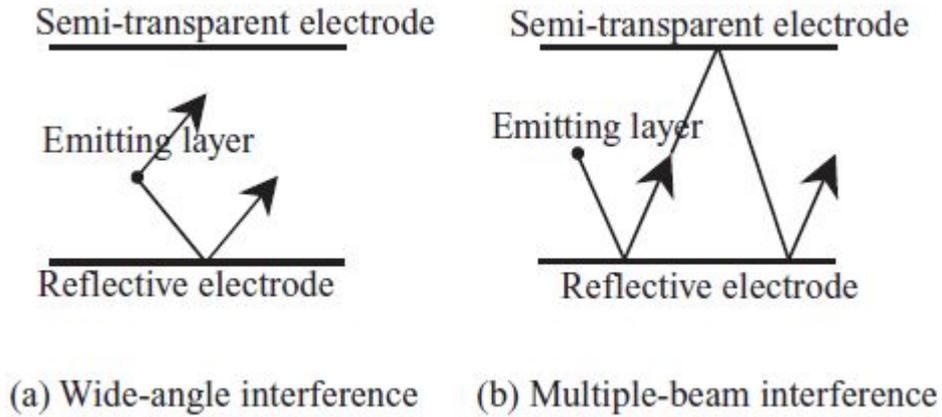


그림 3-10. 캐비티 내에서의 (a) Wide-angle (b) 멀티빔 인터퍼런스

3.3.3 Full Width at Half-Maximum

Full width at half-maximum (FWHM)은 다음과 같이 표현할 수 있다 [166].

$$\begin{aligned}
 FWHM &= \frac{\lambda^2}{2L_{eff}} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi^4 \sqrt{R_1 R_2}} \\
 &= \frac{\lambda^2}{2 \left(\sum_m n_m d_m \cos \theta_0 + \frac{|\Phi_1(\lambda)|}{4\pi} \lambda + \frac{|\Phi_1(\lambda)|}{4\pi} \lambda \right)} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi^4 \sqrt{R_1 R_2}} \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

스펙트럼의 폭이 좁아지는 현상은 마이크로캐비티 효과의 가장 일반적인 현상이다. 식 (3.7)에 의하면 피크 파장 λ 과 반사도 $R_1 R_2$ 들은 FWHM 효과가 많은 영향을 받음을 알 수 있다. 그리고 이 식에 의하면 FWHM은 분모에 있는 L 이 커질수록 그리고 발광 빛의 파장 λ 이 작아질수록 줄어드는 것을 알 수 있으며 이로부터 higher order 공진 모드를 사용한다던가 단파장의 빛일 수록 FWHM 값은 줄어듦을 예상할 수 있으며 수식 (3.7)을 이용한 시뮬레이션 계산 결과는 그림 3-11에 나타나 있다.

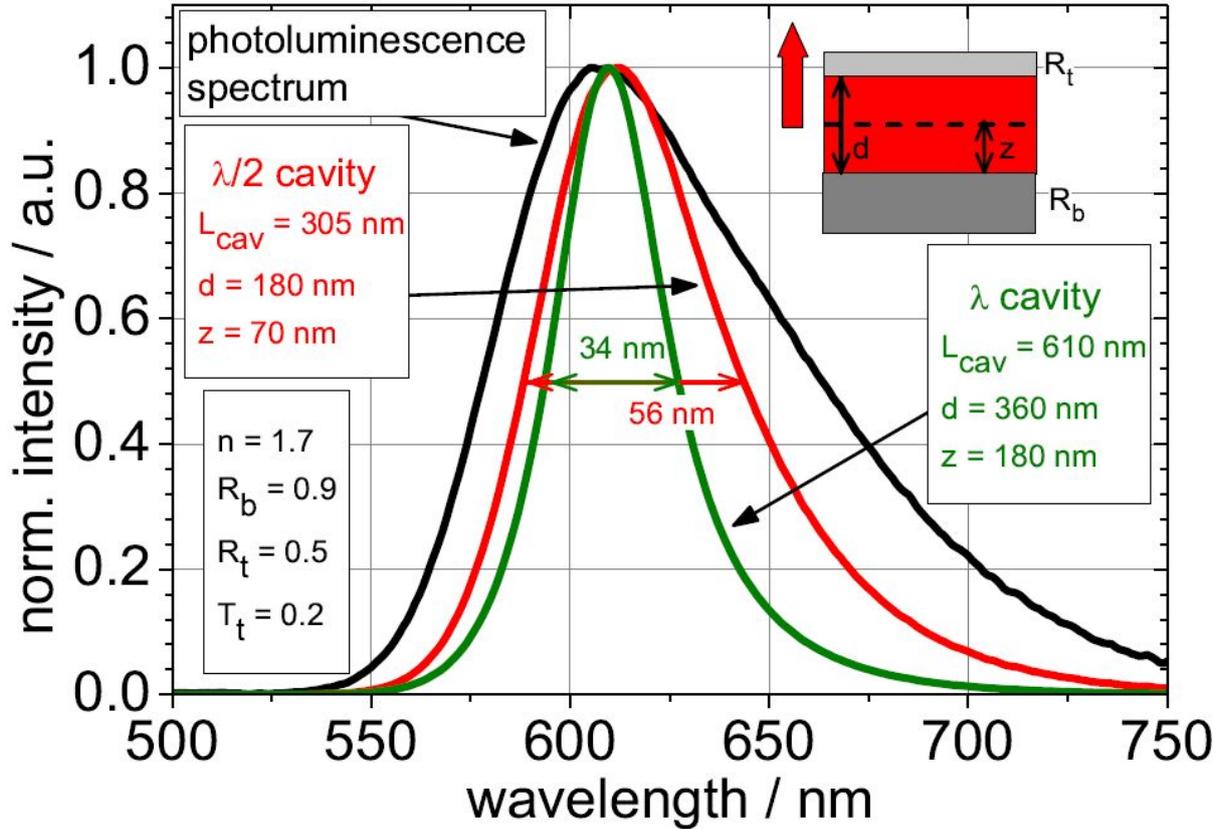


그림 3-11. 수식 (3.7)을 이용해 적색 발광체에서의 공진 모드에 따른 EL 스펙트럼의 FWHM 변화

3.3.4 발광 Enhancement 팩터 $G_{cav}(\lambda)$

마이크로캐비티 효과는 TEOLED에서 높은 반사도를 가지는 두 전극으로 인해 발생할 수 밖에 없고 광자의 상태를 재배치시켜 EL 스펙트럼을 더 날카롭게 만들거나 분자의 여기자 상태로의 전환 비율을 바꾼다. 공진 발광 enhancement 팩터인 $G_{cav}(\lambda)$ 는 캐비티에서 파장 λ 를 가지는 빛이 나오는 양에 대한 정리를 한 것이며 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$G_{cav}(\lambda) = \frac{\zeta \left(1 + \sqrt{R_1(\lambda)}\right)^2 \times (1 - R_2(\lambda)) \tau_{cav}}{2 \left(1 - \sqrt{R_1(\lambda)R_2(\lambda)}\right) \tau} \quad (3.8)$$

식 (3.8)에서 ζ 는 antinode enhancement 팩터이고 여기자가 antinode에 localize 될때 2의 값을 가지고 스탠딩 웨이브가 될 때 0의 값을 가진다. τ_{cav} 와

τ 는 molecular 여기자의 캐비티 내에서의 수명과 공기 중에서의 수명을 나타낸 것이다. R1과 R2는 각각 양극과 음극의 반사도를 나타낸 것이다.

3.4 TEOLED의 Outcoupling

3.4.1 SPP mode 파워 손실

Outcoupling에 관한 TEOLED 의 에너지 손실 메커니즘을 정량적으로 분석하기 위해서는 정교한 모델이 필요하다. 이는 다이폴 모멘트를 가지는 molecular 발광체를 액티브 층에 삽입시켜 파워 손실에 대한 비율을 모드 분석을 통해 알아내는 것이다. 다이폴에 의해 생성된 파워는 마이크로캐비티 내에서 다음과 같이 간략화될 수 있다 [170].

$$F = (1-q) + q \int_0^{\infty} K(u) du \quad (3.9)$$

$$q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (3.10)$$

q 는 내부양자효율이며 Γ_r 과 Γ_{nr} 은 방사와 비방사 감소계수다. u 는 wavevector 의 in-plane 성분을 나타낸다. $K(u)$ 는 단위 du 당 파워 손실을 가리킨다.

$$K = \frac{1}{3} K_{TMv} + \frac{2}{3} (K_{TMh} + K_{TEh}) \quad (3.11)$$

총 파워 밀도는 transverse magnetic (TM) wave의 K_{TMv} 의 수직 다이폴 성분과 transverse electric (TE) wave 성분의 K_{TMh} 와 K_{TEh} 의 수평 다이폴 성분의 커플링의 합으로 나타낼 수 있다. TEOLED 의 파워 손실 스펙트럼을 얻기 위해서는 일반적으로 nitrogen 이 채워진 캐비티를 유리 캡슐레이션 시켜서 far-field K_{out} 성분에 대한 것을 고려하면 된다. 이를 통해 우리는 외부양자효율 (EQE) 를 유도해 낼 수 있으며 이는 다음과 같이 표현된다.

$$EQE = \gamma \lambda \int_{\lambda} \frac{qF(\lambda)}{qF(\lambda) + 1 - q} \eta_{out}(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad (3.12)$$

로 표현가능하며 여기서 γ 는 전기적 효율, χ 는 singlet/triplet 상태에서 여기자 생성 비율, η_{out} 은 outcoupling 효율이며 EQE는 방사하는 분자 비율인 $I_0(\lambda)$ 은 보통 1로 놓는다.

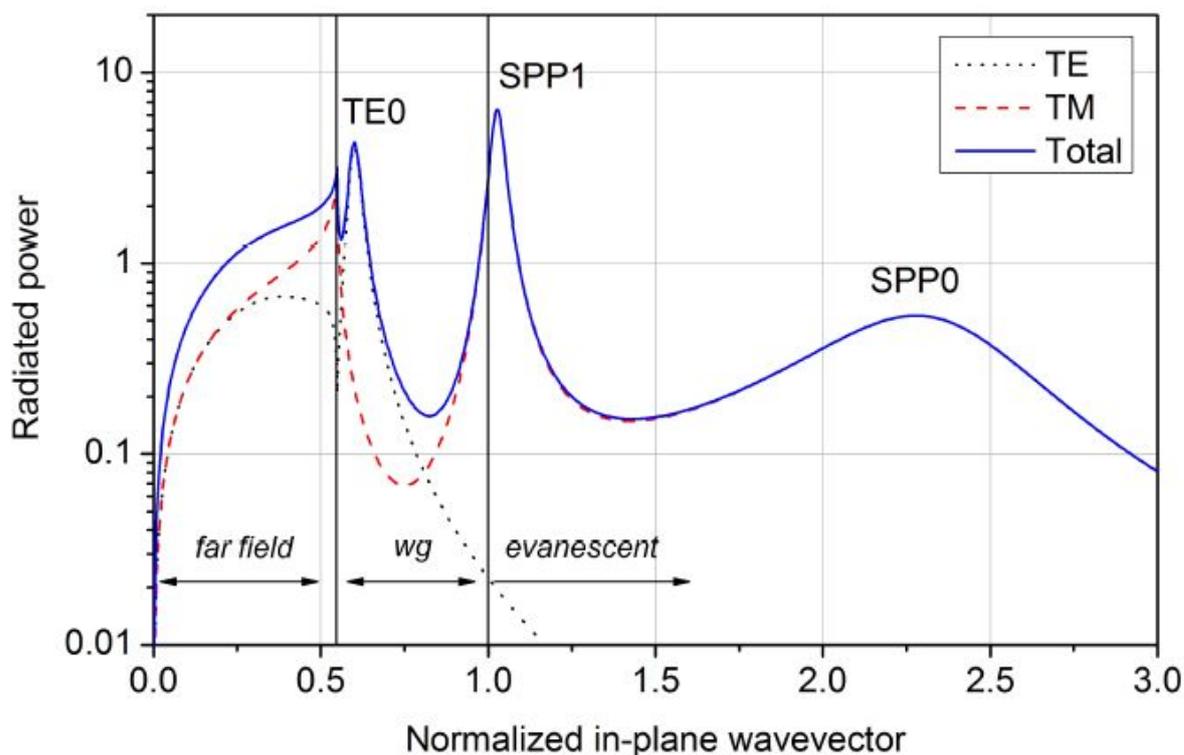


그림 3-12. TEOLED 에서 475 nm 의 파장 대역에서 방사하는 in-plane wavevector 에 대한 파워스펙트럼 계산. 0.565 까지의 in-plane wavevector 가 소자 내부를 탈출하여 far-field 로 방사한다. 손실 모드로는 TE0 모드와 surface plasmon polariton mode의 SPP1 과 SPP0 이다.

그림 3-12에는 in-plane wavevector 에서 각 모드에 따른 방사와 손실 파워 스펙트럼을 나타내었다 [171]. In-plane wavevector의 0.565 까지가 소자 외부로 방사한다. TE0 모드는 TE-편광 빛의 최대의 손실로 우리가 흔히

waveguide 모드라고 부른다. TM-편광된 빛은 surface plasmon polariton (SPP) 모드의 형태로 소모되며 이는 SPP1 모드와 SPP0 모드가 관찰된다. 실제의 outcoupling 효율은 25% 정도로 약 20%의 빛이 TE-polarized waveguide 모드로 손실되고 50% 정도의 빛이 TM-polarized SPP 모드로 손실되며 7%의 물질 자체의 손실로 소모된다. 600 nm 의 빛에서는 SPP 모드로 인한 손실이 전체 손실의 75% 정도를 차지한다. 그러한 이유로 고효율의 TEOLED 를 구현하기 위해서는 SPP 모드와 waveguide 모드를 추출하는 것이 필요하다.

3.5 결론

BEOLED 에 비해 더 높은 개구율로 인하여 TEOLED 는 차세대 OLED 기판 플랫폼으로 관심받고 있으며 이를 디스플레이 용도에 맞도록 TEOLED를 설계 하기 위해서는 광학과 관련된 마이크로캐비티 이론을 고려해야 하며 이에 대한 논의들이 본 논문에 수록되었다. 이상 여기까지 다루었던 1장에서 3장에 이르러 OLED 및 TEOLED의 기본적인 이론들에 대하여 알아보았으며 이들은 기존에 발표된 석박사 학위논문 및 국제외 news magazine, 그리고 국내외 journal 들에서의 review paper들과 서울대학교 전기정보공학부 디스플레이 공학 수업내용등을 바탕으로 종합하여 작성되었음을 미리 밝혀둔다. 1~3장에 이르는 내용들은 대부분 발표된지 5년이상지난 OLED 연구자 및 엔지니어들에겐 친숙하게 알고 있는 내용들이 주로 서술되어 있으므로 어떠한 새로운 학문적 성과에 대한 내용이나 기록은 없으며 기존 내용을 복습하며 OLED란 무엇인가에 대하여 알아보는 차원에서 구성한 것이었으므로 기존 자료들의 구성방식중에서 괜찮게 구성되었으면서 본 연구논문의 내용에 적절하다고 판단되는 부분들을 추려서 종합하는 방식으로 구성되었다. 교과서적인 기본적인 OLED

소자에 대한 서술이며 이러한 과정들을 통하여 OLED 소자가 최초로 발명되었을 때부터 현재 학교 연구소나 OLED 생산업체에서 reasonable하다고 여겨지는 성능까지 달성하게 된 과학적, 그리고 역사적 과정을 대략적으로 나타내었다. 이후 4장에서부터는 이렇게 발전되어왔던 OLED 소자의 성능을 더욱 끌어올리기 위해서는 waveguide 모드와 SPP 모드를 최대한 억제시키고 발광 모드로 전환시킬 필요가 있으며 이후 챕터에서는 시뮬레이션과 관련하여 이에 대한 내용들을 다루고자 한다.

제 4 장 OLED 의 시뮬레이션 모델링 및 계산

4.1 시뮬레이션의 목적

본 논문에서는 OLED 소자의 시뮬레이션 작업을 통해 광추출효율에 관한 예측 및 구동 메커니즘을 분석하기 위한 것이다. 공간에서 각각의 메쉬에 해당하는 개별적인 필드 분포를 Maxwell equation으로부터 유한요소법 (finite element method, FEM) 을 이용하여 주파수 도메인에서 매트릭스화 시켜 실제 소작을 제작하지 않고도 결과예측을 위한 것이다. 또한 기존의 평면형 OLED 소자 뿐만 아니라 광추출효율 증가를 위한 나노구조물이 있는 경우에도 시뮬레이션을 통해 필드 분포 및 에너지 추출 정도를 계산하여 가장 최적의 나노구조물 크기를 예측하는 데에도 도움을 줄 수 있다.

4.2 Maxwell' s Equation을 이용한 다이폴 소스 모델링

실제 OLED 소자를 시뮬레이션에 구성하기에 앞서 가장 간단한 경우인 공기중에서의 다이폴 소스를 모델링하려 한다. 이를 위해서 본 시뮬레이션은 Maxwell's equation을 직접적으로 이용하여 FEM 법으로 매트릭스화 시켰으며 그 기반이 되는 기본 수식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \vec{J} &= 0 \\
\nabla \cdot \vec{H} &= \vec{J} \\
\nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\
\nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\
\vec{B} &= \mu \vec{H} \\
\vec{J} &= \sigma \vec{E}
\end{aligned} \tag{4.1}$$

그리고 이를 이용하여 주파수 도메인에 대하여 Helmholtz's wave equation을 이용하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nabla \times \mu^{-1} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \omega^2 \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mathbf{J}(\mathbf{r}) \tag{4.2}$$

여기서 \mathbf{E} 는 time-harmonic 전기장을 말하며, \mathbf{J} 는 전류밀도, ϵ 과 μ 는 각각 복소수 유전율과 투자율을 가리킨다.

OLED 시뮬레이션에서 가장 큰 관심사는 광추출효율의 크기에 관한 것이다. 이는 방사된 파워 P_{rad} 와 기판 내에서 소멸되는 파워, 소스에서 인가되는 파워 총량 P_{tot} 간의 비율로 나타낼 수 있으며 이는 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{tot}} \tag{4.3}$$

더 정확하게 방사된 파워는 위쪽 반구 쪽으로 지나가는 파워 flux의 총량을 integration 시킨 값이며 이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{S_+} \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \mathbf{n} dS = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{S_+} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} |\mathbf{E}|^2 dS \tag{4.4}$$

여기서 S_+ 는 반지름 R 을 가지는 위쪽 반구를 가리키고 \mathbf{n} 은 수직방향 벡터를 나타낸다. 본 식은 기본적인 위쪽 반구를 향해 Poynting 벡터의 flux 총량을 나타낸다고 볼 수 있다.

발광하는 파워의 총량 P_{tot} 를 계산하기 위해서는 소스를 둘러싸는 도메인을 간략화시킬 필요가 있으며 여기서는 Ω 로 도식화하였다. 그러면 이 도메인 내에서 손실되는 에너지의 총량은 도메인 내부 바운더리 Ω 에서의 총 파워 flux를 계산하면 된다.

$$P_{tot} = \int_{\partial\Omega} \frac{1}{2} \text{Re}(\bar{\mathbf{E}} \times \mathbf{H}) dS + \int_{\Omega} \frac{1}{2} \bar{\mathbf{E}} \cdot \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E} dV \quad (4.5)$$

이 식은 전기장에 대한 선형 함수로 간략화 시킬 수 있으며 이는 Maxwell's equation 에서 전기장 \mathbf{E} 성분을 Ω 에 대하여 integrate 시키면 된다.

$$\int_{\Omega} \bar{\mathbf{E}} \cdot \nabla \times \boldsymbol{\mu}^{-1} \nabla \times \mathbf{E} - \omega^2 \bar{\mathbf{E}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} dV = i\omega \int_{\Omega} \bar{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{J} dV \quad (4.6)$$

그리고 이를 partially integrating 시키면

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \nabla \times \bar{\mathbf{E}} \cdot \boldsymbol{\mu}^{-1} \nabla \times \mathbf{E} - \omega^2 \bar{\mathbf{E}} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{E} dV - \\ & \int_{\partial\Omega} (\bar{\mathbf{E}} \times \boldsymbol{\mu}^{-1} \nabla \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} dS = i\omega \int_{\Omega} \bar{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{J} dV \end{aligned} \quad (4.7)$$

여기서 유전율의 허수 성분 $\text{Im}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \boldsymbol{\sigma} / \omega$ 으로 표현 가능하며 이를 소스의 파워총량에 대입하여 간략화 시키면 다음과 같다.

$$P_{tot} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \text{Re}(\bar{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{J}) dV \quad (4.8)$$

위치 \mathbf{r}' 에서의 다이폴 소스를 델타 분포로 모델링하면 $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 과 같이 나타낼 수 있고 여기서 다이폴 모멘트는 \mathbf{p} 로 나타내었다. \mathbf{E} 의 규칙성이 좋지는 않아서 다이렉트한 유한 요소 분리법으로 \mathbf{E} 를 계산하면 수렴시키는데 오래 걸린다. 이러한 수렴 작업을 최소화시키기 위하여 우리는 가감법을 적용하였다. 이는 singular electric field \mathbf{E}_s 와 다이폴 위치선에서의 \mathbf{E} 에 포함시키는 것이다. 이러한 근사법을 통해 계산 과정을 최소화하였고 다이폴 소스 또한 균질한다고 가정하여 Green's function으로 나타내었다.

$$\nabla \times \boldsymbol{\mu}_d^{-1} \nabla \times \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) - \omega^2 \boldsymbol{\varepsilon}_d \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = i\omega \mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.9)$$

다이폴 위치선에서의 물질의 유전율은 $\boldsymbol{\varepsilon}_d = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}')$ 로 나타내고 투자율은 $\boldsymbol{\mu}_d = \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}')$ 로 나타낸다. 전기장 \mathbf{E} 는 singular field \mathbf{E}_s 와 correction field \mathbf{E}_c 로 나타내며 이는 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_c$ 로 표현가능하다. Maxwell's equation의 wave equation form을 이용하면

$$\begin{aligned}
& \nabla \times \mu_d^{-1} \nabla \times (E_s + E_c)(r) - \omega^2 \varepsilon (E_s + E_c)(r) = \\
& \nabla \times \mu^{-1} \nabla \times E_c(r) - \omega^2 \varepsilon E_c(r) + \nabla \times \mu^{-1} \nabla \times E_s(r) - \omega^2 \varepsilon E_s(r) = \\
& \nabla \times \mu^{-1} \nabla \times E_c(r) - \omega^2 \varepsilon E_c(r) + \nabla \times (\mu^{-1} - \mu_d^{-1}) \nabla \times E_s(r) - \omega^2 (\varepsilon - \varepsilon_d) E_s(r) \\
& + \nabla \times \mu_d^{-1} \nabla \times E_s(r) - \omega^2 \varepsilon_d E_s(r) = i\omega \mathbf{p} \delta(r - r')
\end{aligned} \tag{4.10}$$

그리하여 singular source term은 서로 상쇄된다. Correction field \mathbf{E}_c 성분만 재정리하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\nabla \times \mu^{-1} \nabla \times E_c(r) - \omega^2 \varepsilon E_c(r) = -\nabla \times (\mu^{-1} - \mu_d^{-1}) \nabla \times E_s + \omega^2 (\varepsilon - \varepsilon_d) E_s \tag{4.11}$$

분석적으로 오항에서 다이폴 포지션에서의 근접한 곳의 성분은 거의 0이 된다. 그러므로 이 식에서 correction field E_c 성분은 유한요소의 정확한 계산에 잘 들어 맞는다.

여기서 주파수 도메인에 대해서 발광형태에 대하여 모델링을 하면 먼저 저장장의 time-harmonic 의 함수로 나타내게 된다.

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}(r, t) &= \text{Re}(E(r, \omega) e^{-i\omega t}) \\
H(r, t) &= \text{Re}(H(r, \omega) e^{-i\omega t})
\end{aligned} \tag{4.12}$$

소스 전류 \mathbf{J} 를 이용하면 관련 함수들은 다음과 같이 표현 가능하다.

$$\begin{aligned}
D(r, \omega) &= \varepsilon(r, \omega) E(r, \omega) \\
B(r, \omega) &= \mu(r, \omega) H(r, \omega) \\
J(r, \omega) &= \sigma(r, \omega) E(r, \omega) + J(r, \omega)
\end{aligned} \tag{4.13}$$

여기서 물질의 유전율은 ε , 투자율은 μ , 전기전도도는 σ 이다. $J(r, \omega)$ 는 전류밀도를 나타낸다. 그리고 이를 간략화시키기 위하여 우리는 \mathbf{J} 를 소스로 나타낼 것이고 복소수 유전율 $\varepsilon = \varepsilon + i\sigma / \omega$ 로 표현가능하다. Maxwell's equation 에서 전기장에 대하여 2차 계수로 나타내면 다음과 같다.

$$\nabla \times \mu^{-1} \nabla \times E(r) - \omega^2 \varepsilon E(r) = i\omega J(r) \tag{4.14}$$

OLED 시뮬레이션에서 가장 관심을 갖는 부분은 바로 광추출 효율에 관한 것이다. 이를 구하기 위하여 공기중으로 방사한 파워 P_{rad} 와 소스에서 방사된 전체 파워 P_{tot} 에 대한 비율로 나타낼 수 있다.

$$\eta_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{tot}} \quad (4.15)$$

여기서 더 나아가 방사된 파워는 위쪽 반구의 바운더리 조건을 지나가는 전체 파워 flux의 양을 integration 시킨 것으로 구할 수 있다.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{S_+} \frac{1}{2} \text{Re}(E \times H) n dS = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{S_+} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} |E|^2 dS \quad (4.16)$$

S_+ 는 위쪽 반구를 나타내며 R 은 반지름, n 은 벡터를 나타낸다. P_{tot} 를 구하기 위해서 우리는 소스가 포함된 계산 도메인 Ω 를 가정해야한다. 그러면 발광된 파워는 도메인 내부에 있는 파워와 boundary를 지나는 파워의 합으로 나타낼 수 있다.

$$P_{tot} = \int_{\partial\omega} \frac{1}{2} \text{Re}(E \times H) dS + \int_{\Omega} \frac{1}{2} E \sigma E dV \quad (4.17)$$

여기서 전기장을 선형화로 간략화 시키면 Maxwell's equation의 E 를 boundary Ω 에 대하여 integration 시켜야 하며 이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

4.3 FEM 을 이용한 매트릭스화

컴퓨터를 이용한 EM 계산법 중에선 method of momentum (MOM) [172] 과 spectral Lanczos decomposition method (SLDM) [173], rigorous coupled wave analysis (RCWA) [174], finite-difference time-domain (FDTD) [175] 등 여러방법들이 있는데 그중 본 연구에서는 기계 및 건축 공학에서 도입되어 현재 가장 일반적으로 쓰이는 시뮬레이션 방법 중 하나인 FEM [176] 을 사용하겠다.

FEM 은 수학적 문제에 대한 해답을 구하기 위한 numerical 한 방법이다. 이는 variational formulation, discretization strategy, solution algorithm, post-processing procedure 로 이루어져 있다. 여기서 discretization

strategy 는 (a) 유한 요소 메쉬의 생성 (b) 각 요소에 적용되는 기본 함수 (c) reference 요소의 메쉬에서 다른 메쉬로의 mapping 등이 있다. 이러한 discretization strategy 는 수학적 모델에 대한 정확한 값을 얻어내는데 큰 장점이 있다. Post-processing procedure는 유한 요소 해로부터 필요한 데이터에 뽑아내는 것이다. 본 과정에서는 에러값을 최소화하여 정확한 값을 뽑아내는 것이 중요하다.

유한 요소법에서 가장 간단한 상황에 대한 예시부터 살펴본 후 일반적 방법으로 나아가고자 한다. 먼저 P1이 1-dimensional 문제라고 봤을 때

$$P1: \begin{cases} u''(x) = f(x) \text{ in } (0, 1) \\ u(0) = u(1) = 0 \end{cases} \quad (4.18)$$

여기서 f 는 함수 u 의 x 에 대한 함수이고 u'' 은 u 를 x 에 대하여 이차미분한 형태이다.

P2 는 2-dimensional 문제이다.

$$P2: \begin{cases} u_{xx}(x, y) + u_{yy}(x, y) = f(x, y) \text{ in } \Omega \\ u = 0 \text{ on } \partial\Omega \end{cases} \quad (4.19)$$

여기서 Ω 는 (x, y) 평면상의 전체 시스템 도메인에서의 boundary를 이야기 하며 $\partial\Omega$ 는 x 와 y 에 대하여 2차 미분한 형태인 u_{xx} 와 u_{yy} 를 기리킨다. P1의 경우에는 미분없이 directly 해결이 가능하다. 하지만 이 방법은 boundary value problem (BVP)가 오직 1-D 상황일때만 적용 가능하며 2D나 3D 에서는 사용 불가능하다. 이러한 이유로 FEM은 P2로 일반화시킨다. P2 는 2가지 단계를 따르는데 먼저 원래의 바운더리를 weak form 으로 재구성한다. 2번째로 각각의 메쉬에 대하여 분리화 시켜서 weak form이 유한한 공간에서 분리화 된다. 이 단계들을 거쳐 그것의 BVP에 대하여 문제에 대한 해를 구하는 것이다. P1 에 대한 weak form은 $x=0$ 과 $x=1$ 일때의 함수 $v(x)$ 를 적용하여

$$\int_0^1 f(x)v(x)dx = \int_0^1 u''(x)v(x)dx \quad (4.20)$$

그리고 P2 에 대한 weak form을 구하면 이는 다음 식을 표현가능하다.

$$\int_{\Omega} f v ds = - \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v ds \equiv -\phi(u, v) \quad (4.21)$$

여기서 ∇ 는 gradient를 나타내고 \cdot 는 2D 평면상에서의 dot product를 나타낸다.

이후 2번째 단계인 분리화를 해야하는데 이는 무한한 차원을 선형 문제로 대체시키는 것이다.

$$\forall v \in H_0^1, -\phi(u, v) = \int f v \quad (4.22)$$

위 식에서의 함수 H_0^1 을 선형화시킨 형태는 그림 (4.1)로 표현된다.

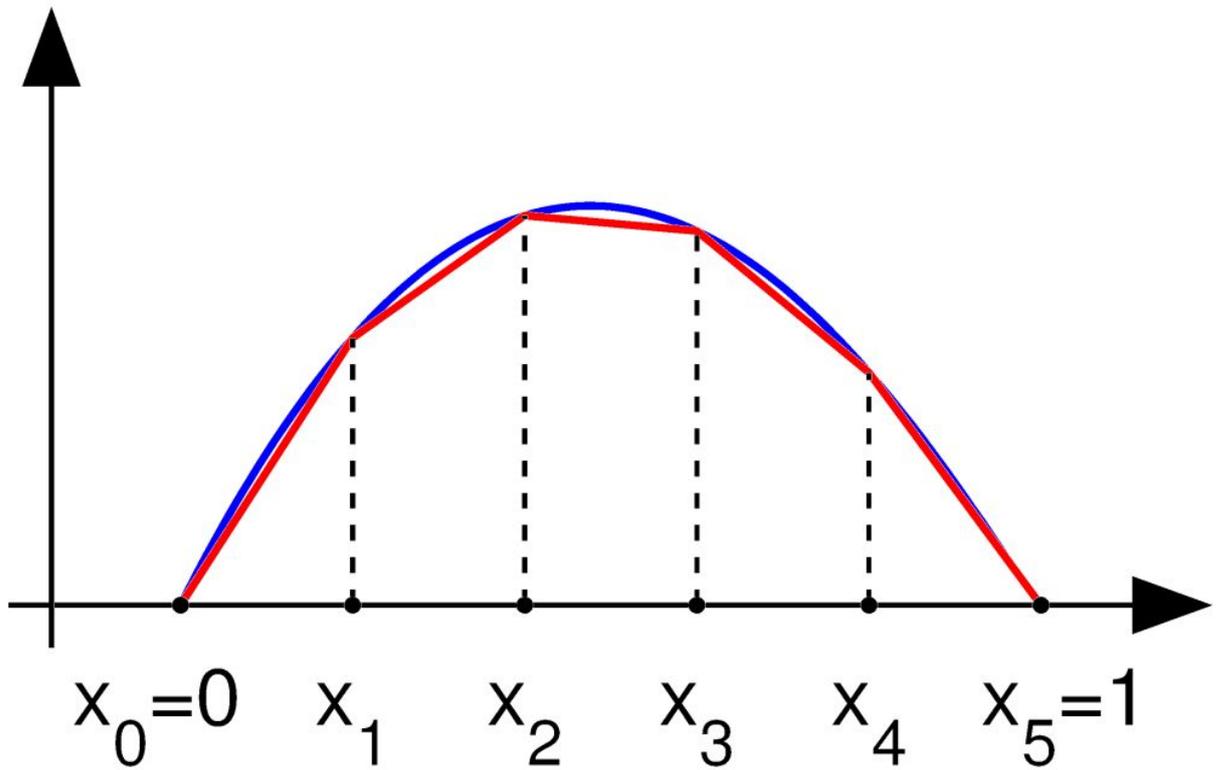


그림 4.1 임의의 함수 H_0^1 의 본래 형태(파란선)와 선형적으로 근사화시킨 형태의 함수 (붉은선)

Interval $(0, 1)$ 을 가정하고 x 에 대한 n 값을 선정하면 $0 = x_0 < x_1 < \dots < x_n < x_{n+1} = 1$ 로 표현가능하며 이를 V 로 정의한다.

$$V = \left\{ v : [0, 1] \rightarrow \mathfrak{R} : v \text{ is continuous, } v|_{[x^k, x^{k+1}]} \text{ is linear for } k = 0, \dots, n, \text{ and } v(0) = v(1) = 0 \right\}$$

그림 4.1에 나온 것과 같이 $x_0 = 0, x_{n+1} = 1$ 로 정의하며 함수 V 는 각 요소에 대한 값들을 따른다. 그렇지만 x 에 대한 나머지 값들은 각 부분들에 대하여 적분을 통해 구한다.

이후 이 문제에 대한 매트릭스화가 필요하며 이는

$$u(x) = \sum_{k=1}^n u_k v_k \text{ and } f(x) = \sum_{k=1}^n f_k v_k(x) \text{ 로 나타낼 수 있고 } v(x) = v_j(x) \text{ for } j = 1, \dots, n$$

으로 $-\sum_{k=1}^n u_k \phi(v_k, v_j) = \sum_{k=1}^n f_k \int v_k v_j dx$ for $j = 1, \dots, n$ 으로 볼 수 있다. 행렬 벡터를

u 와 f 로 표시하면 $(u_1, \dots, u_n)^t$ and $(f_1, \dots, f_n)^t$ 로 나타낼 수 있으며 이때

$L = (L_{ij})$ and $M = M(M_{ij})$. 여기서 L 과 M 매트릭스들의 성분은 $-Lu = Mf$ 로 재

구성할 수 있고 여기서 $f(x) = \sum_{k=1}^n f_k v_k(x)$ 로 볼 수 있다. 일반적으로 FEM은

다음과 같은 과정을 따르는데 먼저 시스템 도메인의 바운더리 Ω 를 설정하고 grid를 삼각형으로 구성하며 사각형이나 휘어진 폴리곤도 가능하고 이는 그림 4.2와 같이 표현할 수 있다.

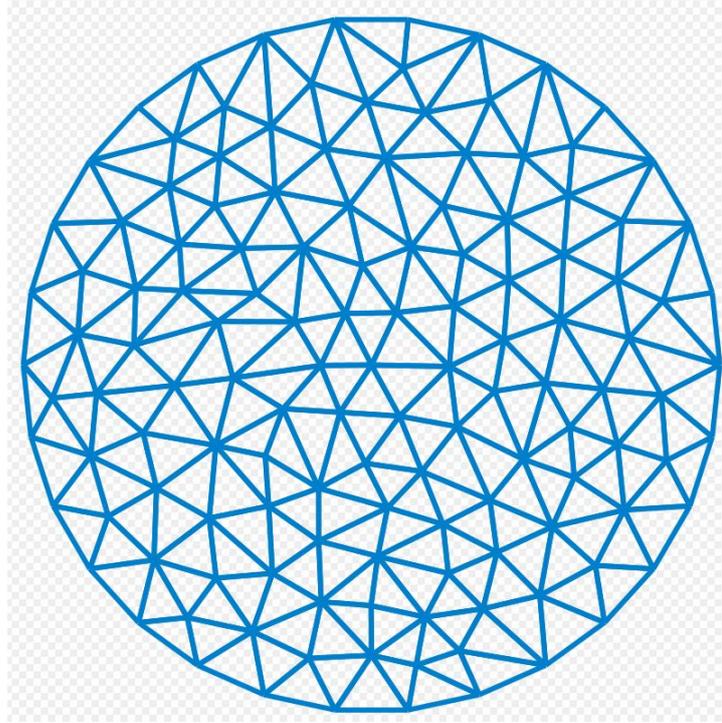


그림 4.2 전체 시스템 도메인 Ω 에서 삼각형으로 구성된 grid.

그 후 각 요소에 적용될 함수를 고르고 이를 선형함수로 변환하여 각 노드에 적용하여 요소들을 미분시킨 후 이들의 값을 integration을 통해 본래의 해를 구한다.

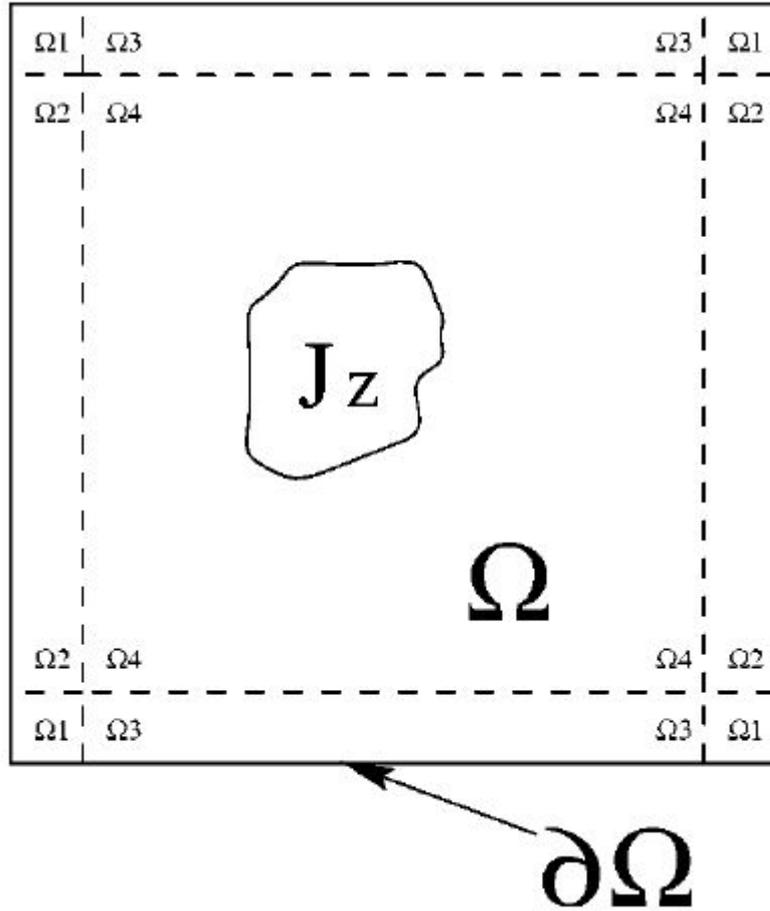


그림 4.3 FEM 전체 도메인 Ω 도식도

일반화된 2-D Helmholtz equation이 적용된 다이폴 소스 문제를 고려하면 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\mu_y} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{\mu_x} \frac{\partial}{\partial y} + \omega^2 \varepsilon_z \right) E_z = j\omega J_z \quad (4.23)$$

Angular 주파수는 ω 로 표기되며 전기 전류 소스는 J_z 로 표기된다. FEM 전체 도메인은 그림 4.3에 나타나 있으며 이는 Ω_k 의 $k=1, \dots, 4$ 로 최외곽에 존재하는 $\partial\Omega$ 는 perfect matched layer (PML)로 주어지며 이와 관련된 투자율 함수는 다음과 같다.

$$\mu_x = \frac{\alpha_y - j\frac{\beta_y}{\omega}}{\alpha_x - j\frac{\beta_x}{\omega}} \mu_0 \quad \mu_y = \frac{\alpha_x - j\frac{\beta_x}{\omega}}{\alpha_y - j\frac{\beta_y}{\omega}} \mu_0 \quad (4.24)$$

이고 유전율 함수는 다음과 같다.

$$\varepsilon_z = \left(\alpha_x - j\frac{\beta_x}{\omega} \right) \left(\alpha_y - j\frac{\beta_y}{\omega} \right) \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (4.25)$$

여기서 그림 4.4에 나온 각 요소의 계면에 따른 수식을 적용하면 다음과 같이 표현된다.

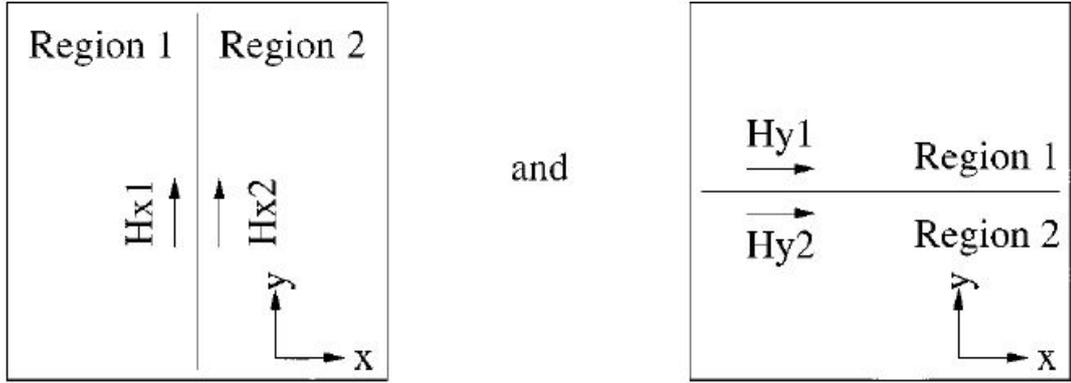


그림 4.4 각 요소간 계면 도식도

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_{x1}} \frac{\partial E_{z1}}{\partial y} &= -j\omega H_{x1} = -j\omega H_{x2} = \frac{1}{\mu_{x2}} \frac{\partial E_{z2}}{\partial y} \\ \frac{1}{\mu_{y1}} \frac{\partial E_{z1}}{\partial x} &= -j\omega H_{y1} = -j\omega H_{y2} = \frac{1}{\mu_{y2}} \frac{\partial E_{z2}}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.26)$$

위 식에 의해 모든 근접한 요소 계면에 있는 바운더리 성분은 서로 상쇄된다. $\phi_i = 0$ 에서 PML 이므로 $\int_{\partial\Omega} dl$ 는 0이 되고 식 4.23은 다음과 같이 정리된다.

$$\begin{aligned} \iint_{\Omega} C_1(\omega) \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_z}{\partial x} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} + C_2(\omega) \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_z}{\partial y} \frac{\partial \phi_i}{\partial y} \\ - C_3(\omega) \varepsilon_0 \varepsilon_r E_z \phi_i dS = - \iint_{\Omega} C_4(\omega) j J_z \phi_i dS \end{aligned} \quad (4.27)$$

여기서 $C_j(\omega)$ 는 $j=1,2,3,4$ 인 경우에 Ω_k 의 $k=1,2,3,4$ 도메인에서의 값이다.

식 4.27은 ω 에 대한 polynomial 차수에 의존한다. 게다가 E_z 는 FEM 기본 함수로 표현 가능하므로 $N \times N$ 매트릭스를 만들어 활용가능하며 최종적으로 식의 형태는 다음과 같다.

$$(B_0 + sB_1 + s^2B_2 + s^3B_3 + s^4B_4)x(s) = z_0 + sz_1 + s^2z_2 + s^3z_3 \quad (4.28)$$

표 4.1

$\alpha_x, \alpha_y, \beta_x, \beta_y, C_j(\omega)$ for $j=1,2,3,4$ for region Ω_k for $k=1,2,3,4$

	Ω_1	Ω_2	Ω_3	Ω_4
α_x	α	α	1	1
α_y	α	1	α	1
β_x	β	β	0	0
β_y	β	0	β	0
C_1	$\alpha\omega^2 - j\beta\omega$	ω^2	$\alpha^2\omega^2 - j2\alpha\beta\omega - \beta^2$	$\alpha\omega^2 - j\beta\omega$
C_2	$\alpha\omega^2 - j\beta\omega$	$\alpha^2\omega^2 - j2\alpha\beta\omega - \beta^2$	ω^2	$\alpha\omega^2 - j\beta\omega$
C_3	$\alpha\omega^4 - j3\alpha^2\beta\omega^3 - 3\alpha\beta^2\omega^2 + j\beta^3\omega$	$\alpha^2\omega^4 - j2\alpha\beta\omega^3 - \beta^2\omega^2$	$\alpha^2\omega^4 - j2\alpha\beta\omega^3 - \beta^2\omega^2$	$\alpha\omega^4 - j\beta\omega^3$
C_4	$\alpha\omega^3 - j\beta\omega^2$	$\alpha\omega^3 - j\beta\omega^2$	$\alpha\omega^3 - j\beta\omega^2$	$\alpha\omega^3 - j\beta\omega^2$

4.4 FEM 으로 구현된 다이폴 소스 simulation

실제 시뮬레이션에서 가장 간단한 환경을 구현 후 테스트하기 위해 homogeneous 한 air material 에서 다이폴 소스를 삽입하여 시뮬레이션에 적용해 보았다. 다이폴은 포인트 소스로 가정하였으며 그 점을 제외한 근처의 물질들 또한 air로 간주하였다. Singular field E_s 를 앞서 표현하였던 필드 형태로 방사한다고 가정하였다. RF 주파수 도메인 해석에서 다이폴은 electric current dipole moment 타입을 설정하였으며 1 mW 의 총 파워를 방사하는 것으로 설정하였다. Scattering field formulation을 사용하였으며 스캐터링 되는 부분의 cross-section 에 대한 부분은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \sigma_{sca} &= \text{intop1_surf} \\ &(-emw.RELPOAVX*nx+emw.RELPOAVY*ny+emw.relPoavz*nz) \end{aligned} \quad (4.29)$$

그리고 cross-section의 흡수되는 부분은 다음과 같이 계산된다.

$$\sigma_{abs} = 4 * \text{intop2_vol}(emw.Qh) \quad (4.30)$$

이러한 과정을 설명한 것이 그림 4.5에 나와 있다.

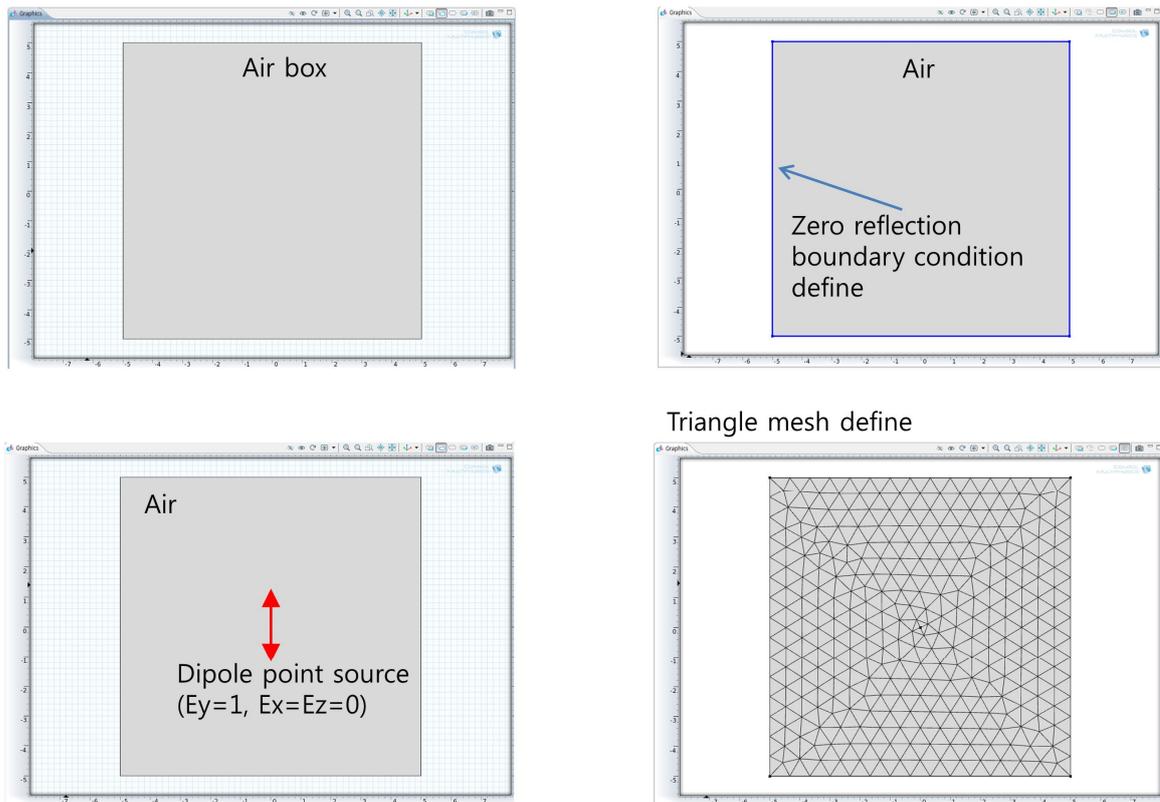
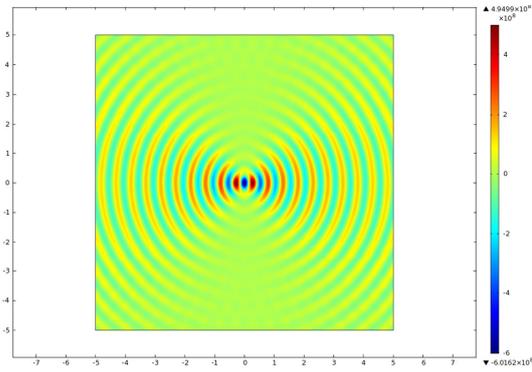
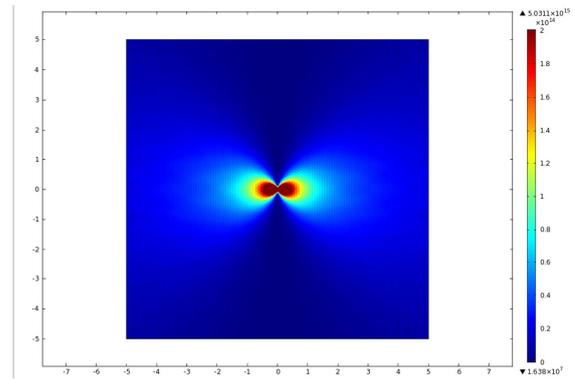


그림 4.5 다이폴 소스를 시뮬레이션에 구현하는 과정

본 과정은 여태까지 본 논문에 설명되어 왔던 시뮬레이션 환경 구현 방법과 동일하다. 먼저 유한한 크기를 가지는 전체 시스템 Ω 를 구현하고 이를 air material 로 설정하여 임의로 air box라 부른다. 그리고 최외곽의 바운더리를 zero reflection을 가지는 boundary condition 으로 규정하여 소스에서 생성되는 필드가 반사없이 외곽으로 무한히 나갈 수 있게끔 설정한다. 그리고 정사각형의 중심에 다이폴 소스 포인트를 설정하여 상하 방향으로 진동하도록 인가한다. 그 후 전체 시스템 도메인을 삼각형 모양을 가지는 유한요소 메쉬로 설정한 후 각 요소에 대하여 Maxwell's equation이 적용한 전체 시스템 도메인을 매트릭스화 시켜 원하는 해를 구하도록 한다. 이러한 과정을 거쳐 전체 도메인에 대한 전기장 분포와 파워 분포를 구하면 다음 그림 4.6과 같이 나타낼 수 있다.



(a)



(b)

그림 4.6 공기중에서 다이폴 소스를 인가하여 구해낸 (a) 전기장 분포와 (b) 파워 분포

위 그림을 보게 되면 상하 방향(y축 방향)으로 진동하는 다이폴 소스에 의해 좌우 방향(x축 방향)으로 퍼져 나가는 전기장과 좌우로 눌려진 형태의 오뚜기 모양을 하고 있는 파워 분포를 확인 할 수 있다. 이로부터 homogeneous한 air material에서 다이폴 소스가 제대로 구현되었음을 확인할 수가 있으며 소스 주변 near field를 관찰하기 위해 다이폴 소스를 기준으로 x축 방향의 cross section으로 잘라 전기장과 자기장의 세기를 관찰해 본 것이 그림 4.7에 나타나 있다.

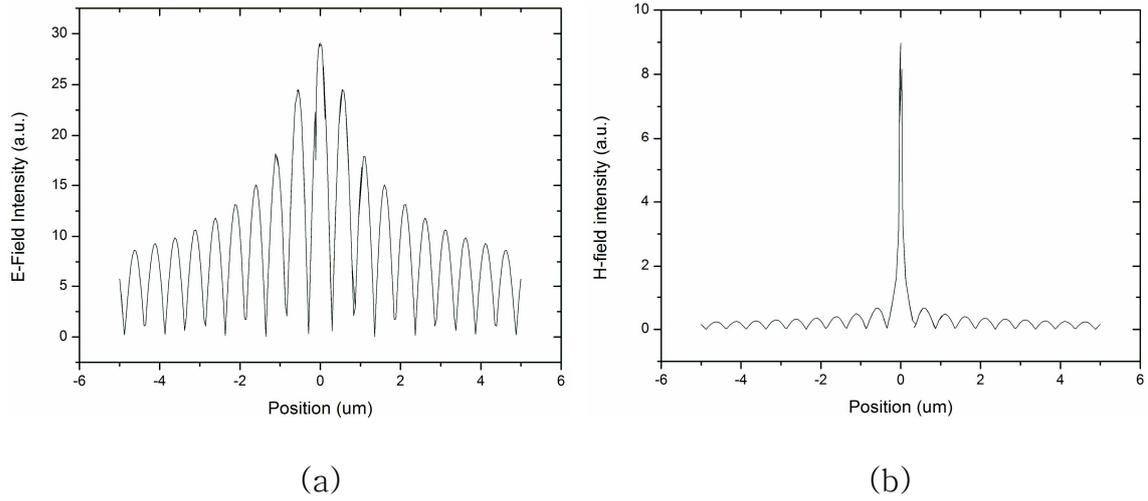
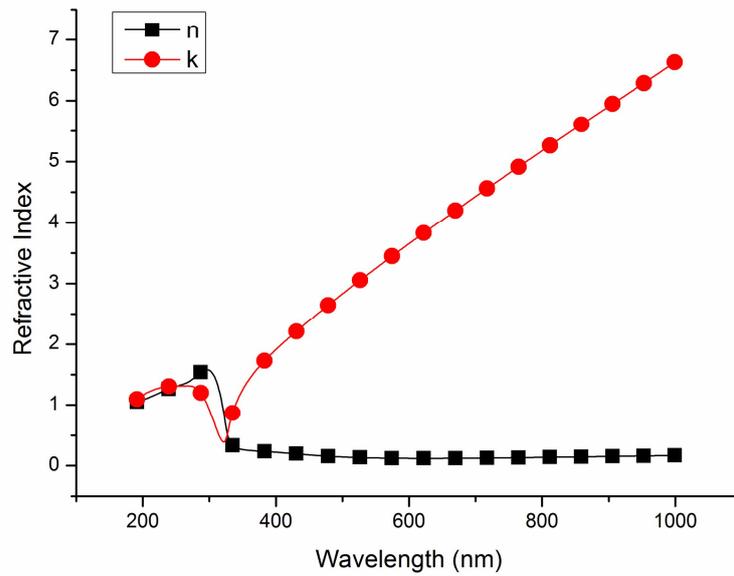
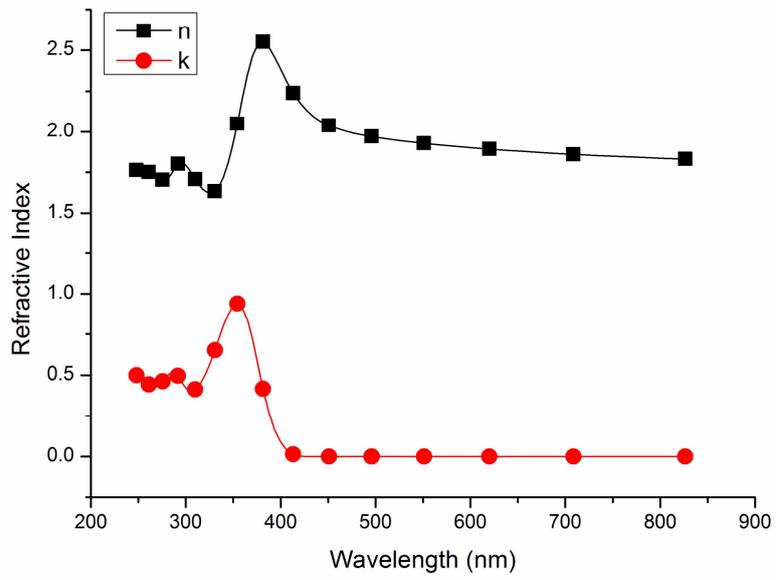


그림 4.7 다이폴 주변의 (a) 전기장과 (b) 자기장 분포도. (다이폴 위치=0)

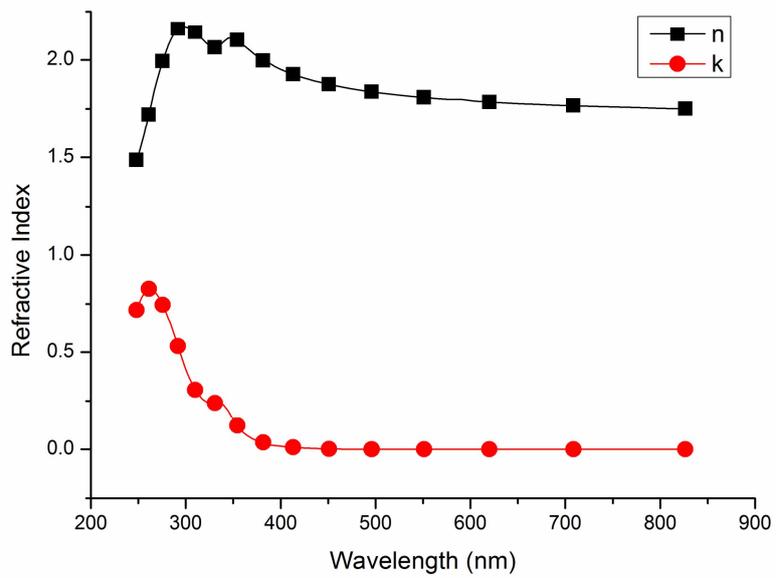
4.5 FEM 으로 구현된 OLED 소자 simulation



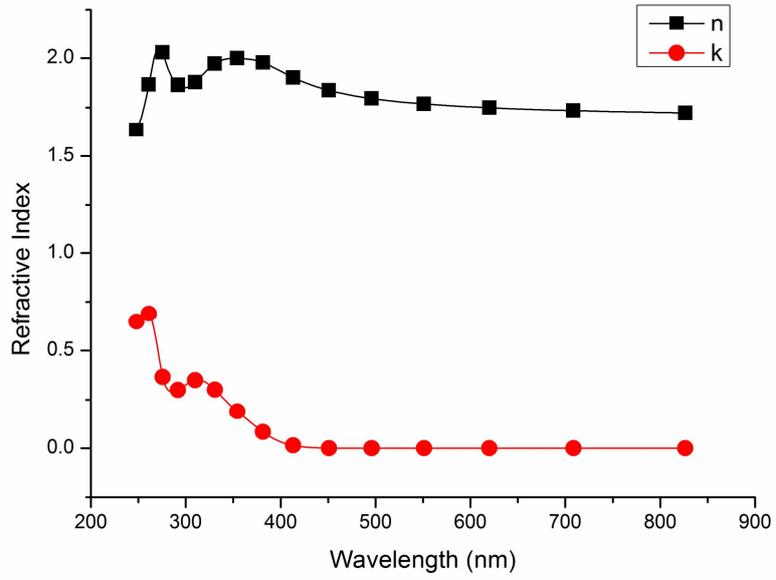
(a)



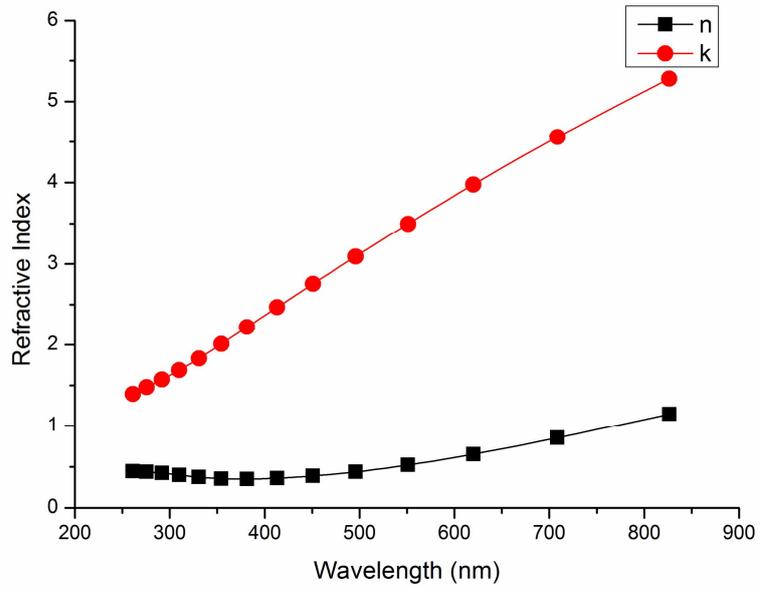
(b)



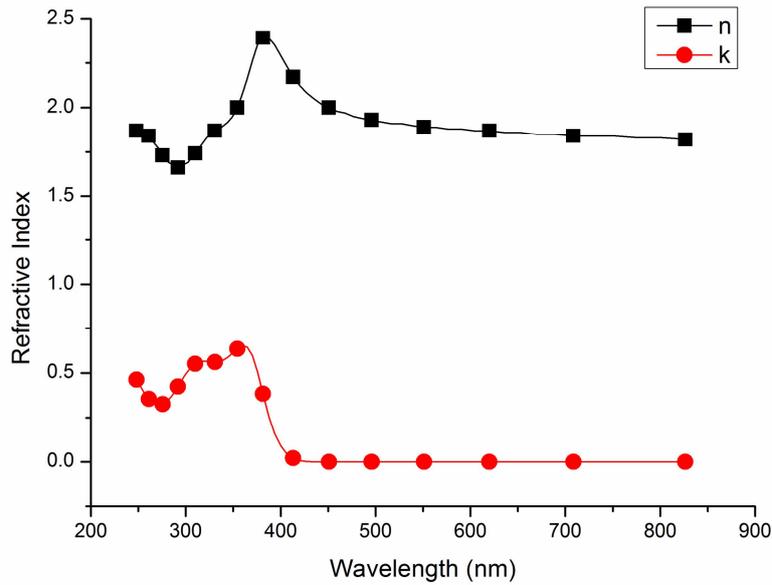
(c)



(d)



(e)



(f)

그림 4.8 OLED 각 층의 복소수굴절률 (a) Anode (b) HTL (c) EML (d) ETL (e) Cathode (f) CP

그림 4.8은 OLED 소자 내부에서 각 층의 복소수 굴절률을 나타내고 있다. (a) Anode (b) HTL (c) EML (d) ETL (e) Cathode (f) CP 등이며 여기서 금속층인 Al Anode와 Cathode는 높은 반사율을 가지는 층으로 k값이 높은 것을 알 수 있으며 anode의 경우 120nm의 두꺼운 두께를 증착하여 TEOLED 에서 반사전극판의 역할을 하게되며 Ag cathode는 수십 nm의 얇은 두께를 만들어 반투명 전극의 역할을 한다. 금속 전극으로 자주 사용되는 Ag, Al, Au의 박막 두께에 따른 투과율, 반사율, 흡수율에 관한 자료는 다음과 같다 [177].

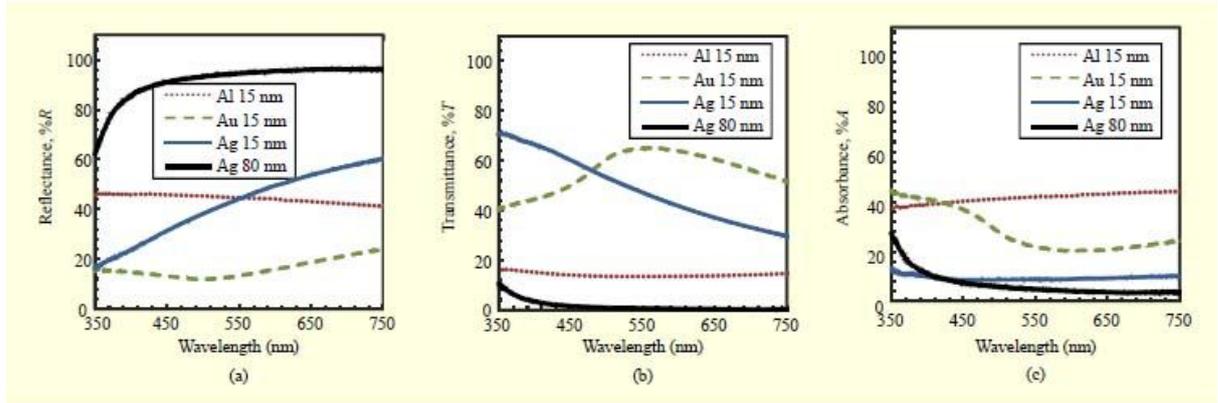


그림 4.9. Ag, Al, Au의 두께에 따른 (a) 반사율 (b) 투과율 (c) 흡수율

위 그래프를 보면 금속의 두께가 두꺼워 질수록 반사율이 크게 늘어나고 투과율이 줄어드는 경향성을 알 수 있다. 그리하여 하부 반사판에 Al을 120 nm의 두께로 증착하였고 상부 반투명전극은 적절한 두께로 설정해야 한다. 왜냐하면 Fabry-Perot resonator theory에 의하면 상부 반투명 전극의 반사율과 투과율의 관계에 따라 cavity의 방사하는 광량이 결정되기 때문이다.

$$(\lambda, \theta) = \frac{T_2 \left[1 + R_1 + 2\sqrt{R_1} \cos\left(\frac{4\pi L_1}{\lambda} - \phi_1\right) \right]}{\left(1 - \sqrt{R_1 R_2}\right)^2 + 4\sqrt{R_1 R_2} \sin^2\left(\frac{2\pi L}{\lambda} - \frac{\phi_1 + \phi_2}{2}\right)} I_0 \quad (4.31)$$

이에 대한 관계식은 식 4.31로 표현 가능하다. I_0 는 radiating molecule의 EL 세기를 나타내며 R_1 과 R_2 는 하부에 상부 전극의 반사율을 나타낸다. T_2 는 상부 전극의 투과율을 나타내며 ϕ_1 and ϕ_2 는 상부와 하부 반사판에 의한 위상변화를 나타낸다. L_1 과 L_2 는 반사판에서부터 광원까지의 거리와 전체 캐비티 두께를 나타내고 있다. 위의 관계식을 이용하여 TEOLED의 각 층들의 두께를 대략적으로 최적화하는 것이 가능하다. BEOLED와는 다르게 TEOLED에서 이러한 작업을 해야 하는 이유는 BEOLED에서는 앞서 이론 부분에서 이야기한 바와 같이 charge carrier balancing과 exciton confinement가 가장 중요한 것이지만 TEOLED에서는 이에 더하여 광학적인 요소까지 고려하여야 소자 성능의 최적화가 가능하다. 대략적인 소자 전체 길이는 한 파장으로 잡았다. 사실 광량의 측면

측면 볼 때 한 파장보다 반 파장으로 길이를 두는 것이 더 유리하지만 한 파장으로 설정한 이유는 소자의 길이가 길어질수록 Spectrum의 Full Width Half Maximum (FWHM)이 더 얇아지기 때문이다. 일반적으로 FWHM이 BEOLED에서는 100 nm정도, 반 파장 두께의 TEOLED에서는 60nm, 한 파장 두께의 TEOLED는 40nm 정도를 가지는 것으로 알려져 있으며 이러한 경향성은 그림 4.10에 잘 나타나 있다 [178]. Spectrum이 narrow 해진다는 것은 색순도가 높아진다는 것을 의미하며 이는 Full color를 구현하는 디스플레이에 적용하였을 때 더욱 적합하다는 것을 뜻한다. 높은 색순도는 BEOLED에 비하여 TEOLED가 가지는 강력한 장점 중에 하나이며 비슷한 이유로 Quantum-dot LED (QLED) 또한 높은 색순도로 인하여 최근에 주목받기 시작하는 디스플레이 플랫폼 중에 하나이다.

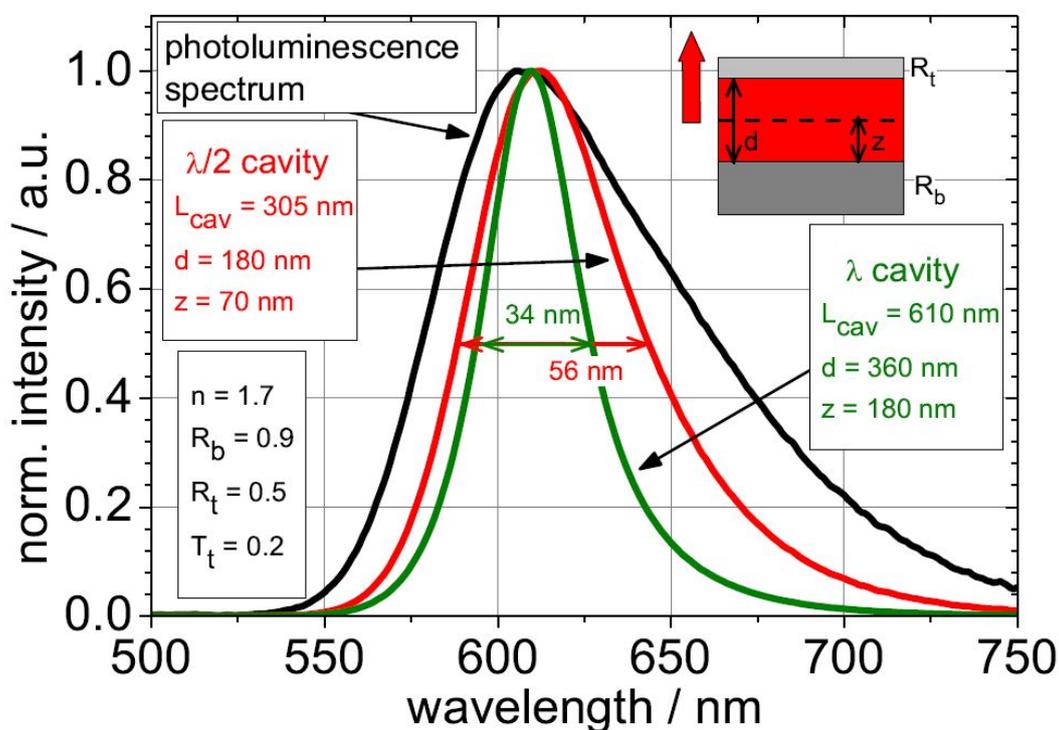


그림 4.10 TEOLED의 캐비티 길이에 따른 Spectrum 양상

그림 4.10에서 사용된 캐비티의 하부와 상부전극의 반사율은 각각 90%, 50%이

다. 상부전극의 투과율은 20%이다. 이때 캐비티의 길이가 반 파장의 배수가 되어야 하는 이유는 위상변화인 $\varphi_1 + \varphi_2 = n\pi$ 로 만들어 constructive interference를 달성하기 위해서이다. 이는 발광층 EML에서 발생된 photon이 캐비티 내부에서 진동할 때 그 위상이 서로 cancel out 시키는 부분을 최소화하고 동일 위상을 가져 그 파동이 상쇄되지 않도록 하기 위함이다. 하지만 이는 수직 각도에 한해서 해당되는 것이며 발광각도가 변할수록 위상이 변할 것이기 때문에 TEOLED는 Angular emission 특성의 왜곡이 심한 것으로 알려져 있다. 이를 최소화하기 위하여 금속 전극 위에 insulator를 두어 angular emission의 존성을 최소화 시키는 capping layer를 두는 것이다. 이에 대해서는 앞서 이론 부분에서 자세히 서술한 바가 있다.

Fabry-Perot resonator에 관하여 서술해주는 식 4.30에 나타난 변수들 중에서 가장 먼저 정해야 할 것은 반사판에서 광원까지의 길이이다. 여기서 EML 두께는 광학이 아닌 재료적인 측면에서 조사되어야 하는 부분이고 blue의 경우 15~30nm, green의 경우 25~45nm, red의 경우 35~55nm의 범위를 가지며 이는 각 발광층의 Host와 guest물질을 어떤 것을 썼느냐, 그리고 guest에 어떤 물질을 얼마나 doping 했느냐에 관한 부분인데 이미 본 연구에서 쓰인 green color 발광층의 최적두께는 40nm로 정해져 있으며 이는 삼성디스플레이의 도움을 받았다. 이제 중요한 L1의 길이를 정하는 것인데 exciton confinement를 최적화하기 위한 이 길이를 2/3 파장 길이 정도로 설정하였고 ETL 쪽 길이는 약 1/3 파장길이를 설정하였다. 이는 Fabry-Perot resonator 이론에 따른 것이기도 하지만 또 한편으로는 organic material의 transport mechanism을 고려한 것이기도 하다. Inorganic material의 charge transport가 band conduction에 의한 것이라 그 숫자가 높지만 organic material의 charge transport는 hopping에 의한 것이라 charge mobility에 민감하여 특히 어느 두께 이상이 될 경우 charge transport가 거의 일어나지 않게 된다. 이와 관련된 내용은 표 4.2에 inorganic과 organic semiconductor 비교에 잘 나타나 있다. 그런데 특히 HTL보다 ETL의 ETL의 charge mobility가 더 낮는데 ETL 두께가 50nm 이상으로 두꺼워지면 hopping 작용이 급격히 줄어들므로 HTL의 두께를 더 두껍게 설정하였고 이후 세부적인 두께는 광학 시뮬레이션을 통하여 조정하였다. 먼저

Anode는 반사판의 역할을 위하여 120nm로 설정하고 EML은 재료적인 측면에서 40nm로 고정되었으며 그 외 HTL은 2/3 파장길이정도, ETL은 1/3 파장길이 정도로 설정하여 HTL 두께에 따른 발광세기를 시뮬레이션 해 보았다.

표 4.2. Inorganic과 organic semiconductor의 특징 비교

Inorganic Semiconductor		Organic Semiconductor
Covalent (2 ~ 4 eV)	Interaction Energy	Weak Van der Waals ($10^{-3} \sim 10^{-2}$ eV)
Band	Transport Mechanism	Hopping
100 ~ 10,000	Mobility (cm^2/Vs), RT	$10^{-6} \sim 1$
$l \sim (100 \sim 1000) a_o$	Mean free path	$l \sim a_o = \text{lattice constant}$
$m_{\text{eff}} \leq m_e$	Effective mass	$m_{\text{eff}} = (10^2 \sim 10^3)m_e$, (Polaron)
Wannier-Mott	Exciton	Frenkel

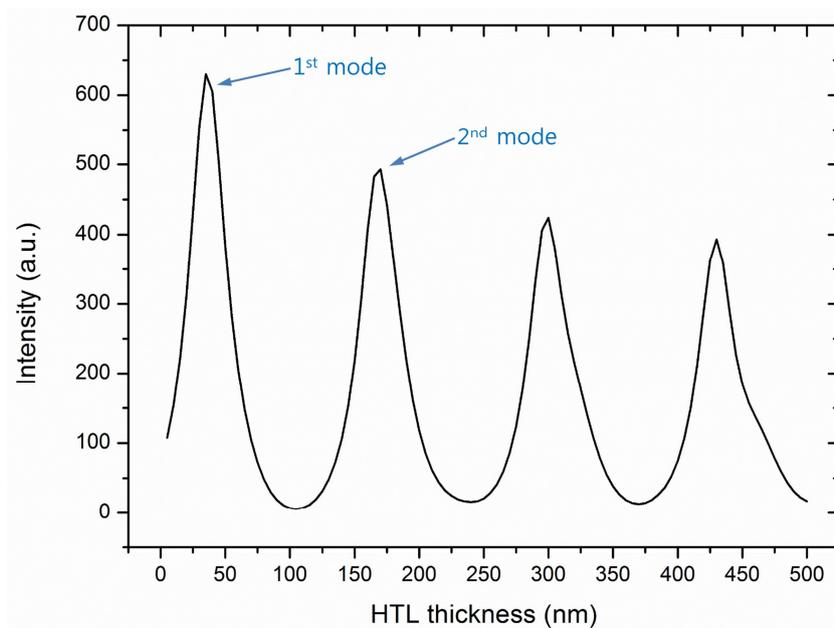


그림 4.11 HTL 두께에 따른 TEOLED 소자의 발광세기

위 그림 4.11을 보게되면 약 40nm에서 첫번째 peak가 뜨는 것을 알 수 있는데 이는 1/2 파장 캐비티를 형성하는 first mode이므로 제외한다. 그러면 2nd mode

를 만들기 위해서 그 다음 peak를 살펴보면 되는데 이는 약 HTL 두께가 150nm 정도인 것으로 확인 할 수 있다. 위 그림에서 확인할 수 있는 것은 공진 조건에서 가장 큰 값의 발광세기를 가지며 이때의 세기는 공진모드 차수가 올라갈수록 서서히 줄어드는 경향을 확인할 수 있다. 이는 공진모드 차수의 상승과 outcoupling efficiency 는 반대관계를 가지는 것을 나타내는 것이다.

HTL의 두께를 정했으면 그 다음에는 Cathode 와 ETL 그리고 CP 층의 두께를 결정해야 하는데 이 부분은 다소 trial and error에 의한 최적점 찾기 방법이 시행될 수 밖에 없다. 왜냐하면 cathode의 두께가 올라갈수록 반사율이 높아지면서 동시에 투과율이 낮아지는데 반사율이 무조건 낮거나 또는 무조건 높다고 해서 소자의 광추출 효과가 정해진 것이 아니라 어떤 특이점이 됐을 때 mirror effect 가 최적의 constructive interference 를 일으켜 최고의 광추출 효과를 내며 이로 인해 만일 상부전극이 흡수율이 0% 라고 가정했을 때 잘 설계된 TEOLED는 BEOLED에 비하여 더 높은 광추출효과를 가지게 되기 때문이다. 그리고 top contact의 최적 투과율과 반사율의 관계는 ETL의 두께에 의해서도 변화한다. 이는 Fabry-Perot resonator theory에 의해 전체 cavity length L_1 의 길이에 따라 광량이 변하는 것은 사실이나 이것 만으로는 전체 층의 길이를 세분화하여 구하는 것이 불가능하기 때문이다. 그리고 Fabry-Perot resonator theory는 CP 층을 고려하지 않았다. CP 층은 top metal 전극의 반사도를 줄여주고 투과도를 높이는 한편 흡수율까지 낮추어 각도의존성을 낮추는데 큰 공헌을 하기 때문이다. 그래서 이들 3가지층은 함께 고려될 수 밖에 없으며 이로 인해 HTL 층의 두께 찾는 것에 비하여 훨씬 많은 횟수의 시뮬레이션이 시도될 수 밖에 없다. 하지만 본 논문에서 그러한 과정을 일일이 열거하는 것은 엄청난 분량의 그래프 반복이 될 것이며 이에 대한 반복적인 작업을 모두 보여주는 것은 다소 비효율적이므로 최종적인 파라미터 스테디에 대한 부분만 첨부하자면 그림 4.12와 같다. 이 그림에서 보게되면 HTL은 170nm, EML은 40nm, ETL은 35nm, Cathode는 12nm, CP는 60nm이다. 가로축은 각 층의 두께를 나타내며 세로축은 그 두께에 따른 TEOLED 소자의 발광세기를 나타낸다.

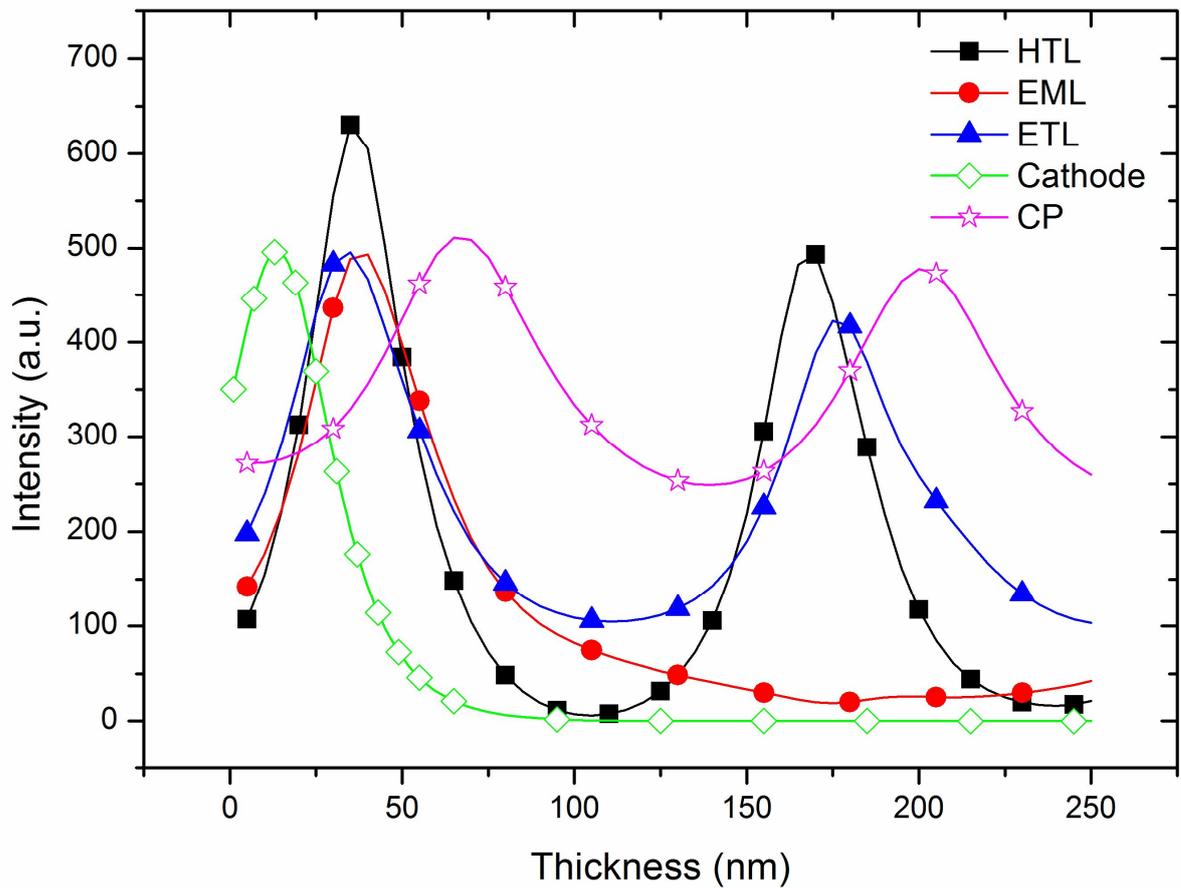


그림 4.12 ETL Cathode CP 층의 두께가 모두 고려된 소자 최적화에 관련된 파라미터 스터디

세로축의 값은 발광세기를 나타내는데 이 값을 구하는 방법은 그림 4.13에서 air domain 쪽에 있는 전체 pointing vector의 총량을 integration 시켜서 구한 것이다. 최외곽부는 전부 앞서 나왔던 PML로 설정하여 통과하는 모든 wave가 경계선에서 반사되지 않고 흡수되어 사라진다.

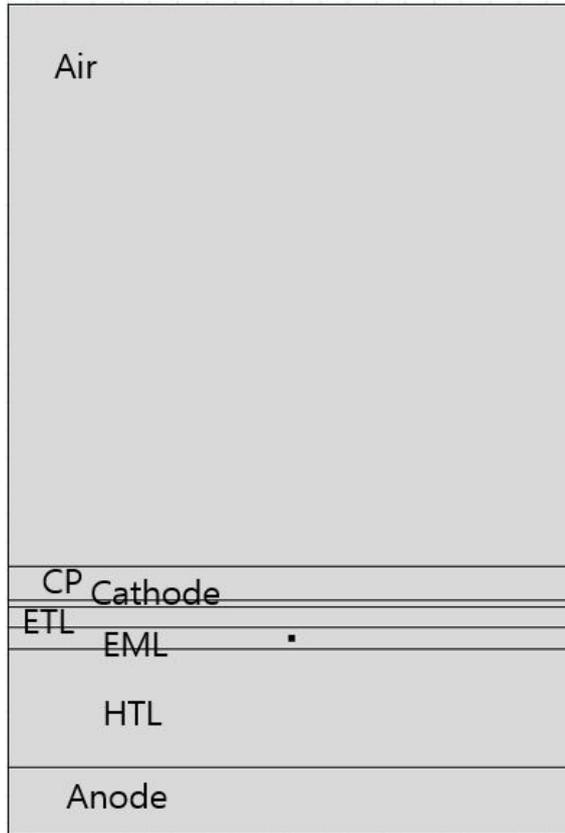


그림 4.13 CAD Modelling 을 이용하여 구현된 OLED 소자

엄밀히 얘기하자면 소자에서 공기중으로 발광된 빛의 총 광량을 알기 위해서는 air domain에 있는 poynting vector의 총합 뿐만 아니라 최외곽 boundary 를 통과하는 wave의 총합도 고려해야하지만 위 그림을 보게되면 air domain의 크기를 파장의 5배 이상의 길이와 높이를 갖도록 충분히 커다란 크기이므로 총량을 구하는데 일반적으로 위치에 따른 왜곡이 심한 near-field가 아닌 far-field조건이 파장의 5배정도이므로 위의 설정으로 충분히 far-field를 구현하였고 이로 인해 구한 총 광량값의 왜곡은 거의 없다고 보아도 무방하다. 또한 시뮬레이션을 함에 있어서 우리는 좀더 실제에 가까운 형태를 구현하기 위하여 2D 뿐만 아니라 3D 환경을 시뮬레이션에 구현하는 것을 목표로 하였으며 이를 시뮬레이션에 구현하는데에 성공하였다.

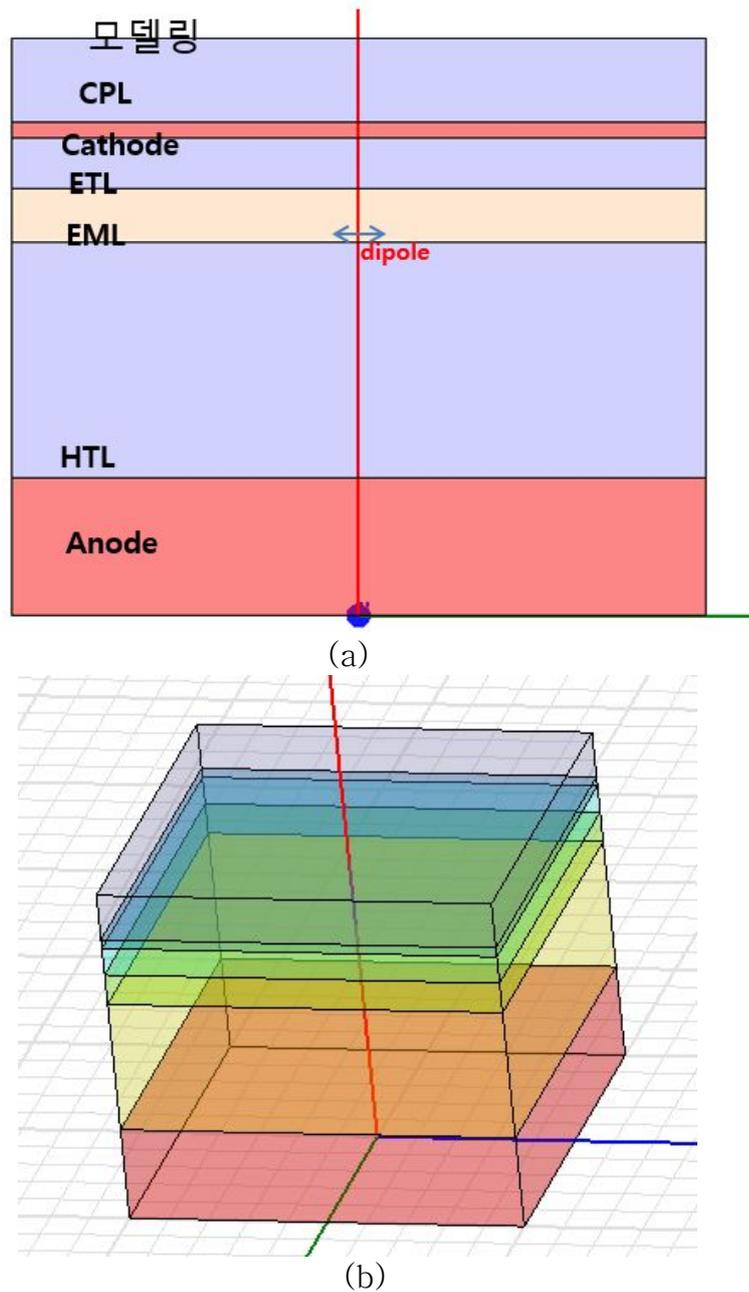


그림 4.14. 3D CAD 모델링을 이용하여 구현된 OLED 소자. (a) side view (b) diagonal view

각 층의 구분을 눈으로 구분하기 편하게 하기 위하여 각기 다른 색을 삽입하였으며 모든 물성값은 2D 시뮬레이션에서 사용하였던 것과 동일한 것을 적용하였다. 2D 시뮬레이션과 마찬가지로 최외곽 boundary condition은 PML로 두어 통과하는 모든 wave가 반사없이 흡수되도록 만들었다. Light source는 그림 4.14(a)에

표기하였듯이 EML층 내부에 수평방향으로 진동하는 point 다이폴소스를 삽입하였다. 그리고 이를 이용하여 2D와 3D 시뮬레이션 환경, 실제 측정값 3가지에 대한 Angular dependent emission 특성을 관찰해 보았다. 이는 그림 4.15에 잘 나타나 있다. 이 것을 관찰해보면 그림 4.15(a)에 있는 3D OLED 모델링한 것의 3D 발광 패턴이 나타나있고 붉은색일수록 광량이 많음을 의미하며 노랑색, 초록색을 거쳐 파랑색일수록 광량이 적음을 의미한다. 역시 수직방향인 z축으로 가장 강한 광량이 방사되고 있으며 side 방향으로 중간 정도의 광량이 나오고 있으며 하부전극쪽으로 미세한 side lobe들이 보이는데 이들은 그 값이 매우 작은 편이어서 무시가능한 수준이다. 그리고 4.15(b)를 보게되면 2D와 3D, 그리고 측정값에 대한 angular dependent emission 특성이 나타나 있는데 이를 보게되면 2D가 가장 넓은 분포를 가지며 그 다음에 3D 시뮬값이 좀더 좁고 측정값은 더욱 좁게 나타나는 것을 알 수 있다. 3개의 커브간에 확연한 차이가 나는 것은 아니지만 굳이 따져보자면 2D의 angular 값이 가장 넓게 나오는데 그러한 이유는 2D 시뮬레이션은 그 특성상 실제환경을 매우 단순하게 가상공간에 올려놓은 것이고 이로 인하여 실제적으로 고려해야할 요소들이 많이 빠진데 따른 것이다. 3D 시뮬레이션에서는 좀더 system domain을 2D 보다 더 작은 2~3파장 정도의 크기만으로 설정했음에도 불구하고 실제환경을 더욱 잘 구현하였기에 저러한 값이 나오게 되었다.

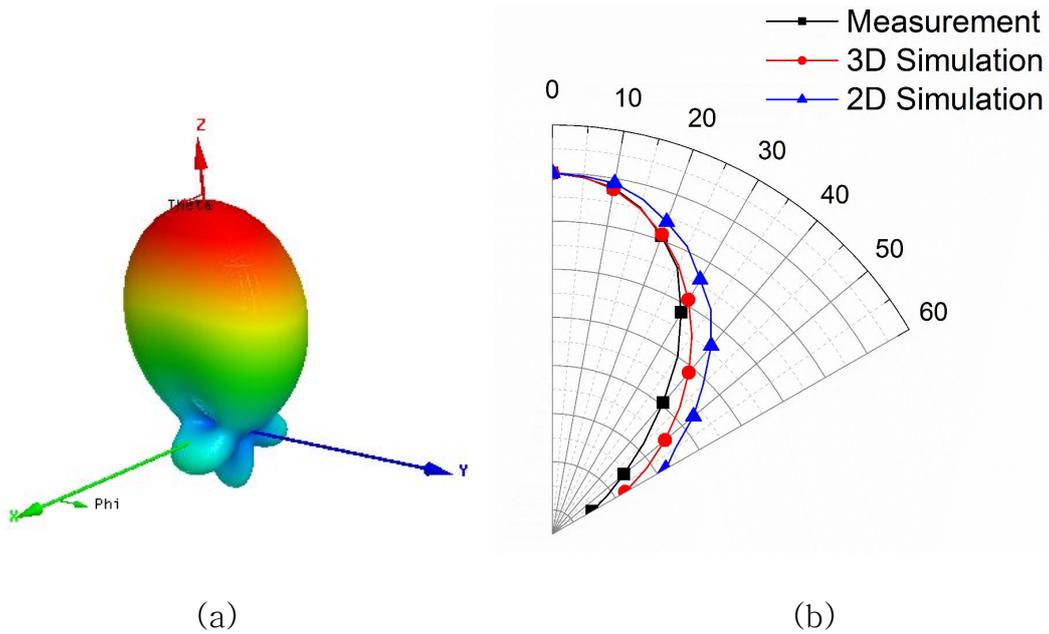


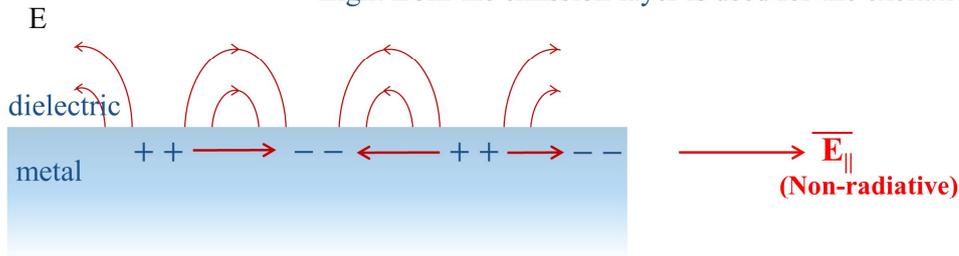
그림 4.15. (a) 3D 모델링에 의한 3D 발광패턴 (b) 2D 시뮬레이션, 3D 시뮬레이션, 측정값의 angular emission 특성

4.6 전극 표면에 주기적의 나노구조물이 삽입된 OLED 소자 simulation

지금까지는 Planar한 타입의 OLED 시뮬레이션에 대하여 알아보았고 이제부터는 전극에 요철이 있는 OLED 시뮬레이션에 대하여 알아보고자 한다. 표면에 요철을 주는 이유는 앞서 서술한 것처럼 OLED에서 생성된 exciton이 radiation 하기 위해서는 소자 밖으로 방출되어야 하는데 이것이 cavity 내부에서 waveguide mode로 trapped 되거나 전극과 유기물 사이에 나란한 방향으로 강한 에너지가 형성되는 SPP 모드로 trapped 되기 때문이다. SPP 모드란 계면을 따라서 강하게 형성되는 electromagnetic mode로 일종의 분극화 현상에 의해서 수평방향으로 진동하게 된다. 이 개념은 그림 4.16에 잘 나타나 있다.

SPP in flat metal surface → No vertical emission.

Light from the emission layer is used for the excitation of SPP



SPP in nano-structure metal surface → Vertical radiation of SPP mode by nano-structure

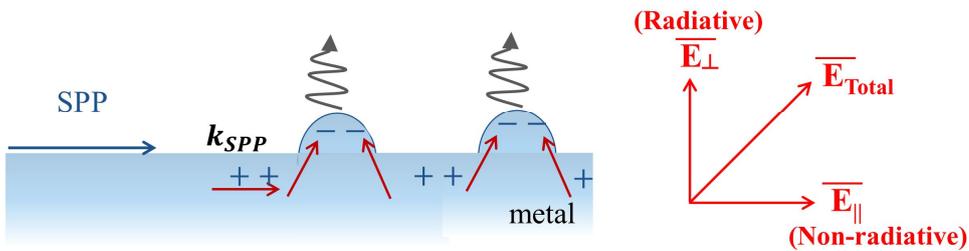


그림 4.16 SPP 모드에 대한 개념도

이렇게 형성된 SPP 모드는 수평으로 진동할 뿐 수직방향의 성분은 exponential 하게 줄어든다. SPP 모드에 대하여 자세히 풀어쓰자면 책 한권의 분량에 해당하므로 이에 대한 설명은 참고문헌으로 대체하고자 한다 [179]. 하지만 만일 그 계면이 수평하지 않고 그림 4.16의 아랫쪽과 같이 금속 표면에 요철이 있다면 EM wave의 진동은 수평한 성분 뿐만 아니라 수직한 성분도 발생하게 될 것이다. 본래 수평한 계면에서의 수평 진동성분은 발생된 exciton을 수직으로 방사시키는 것에 방해로 주는 요소이지만 표면에 요철이 있는 계면에서의 진동은 발생된 exciton을 수직으로 방사시키는 데에 도움을 주는 요소가 된다. 그리고 이 방사는 요철의 형태, 크기, 이격거리에 따라 그 방사량과 파장을 조절할 수 있으며 특히 파장의 경우 이격거리에 가장 큰 영향을 받는다. SPP 모드의 수직성분을 발생시키기 위한 파장과 이격거리에 대한 관계는 Bragg scattering theory를 이용하여 근사화 시킬 수 있다. 그림 4.17을 보면 파장과 이격거리, 그리고 각도에 대한 관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 Bragg equation으로 표현 가능

하다.

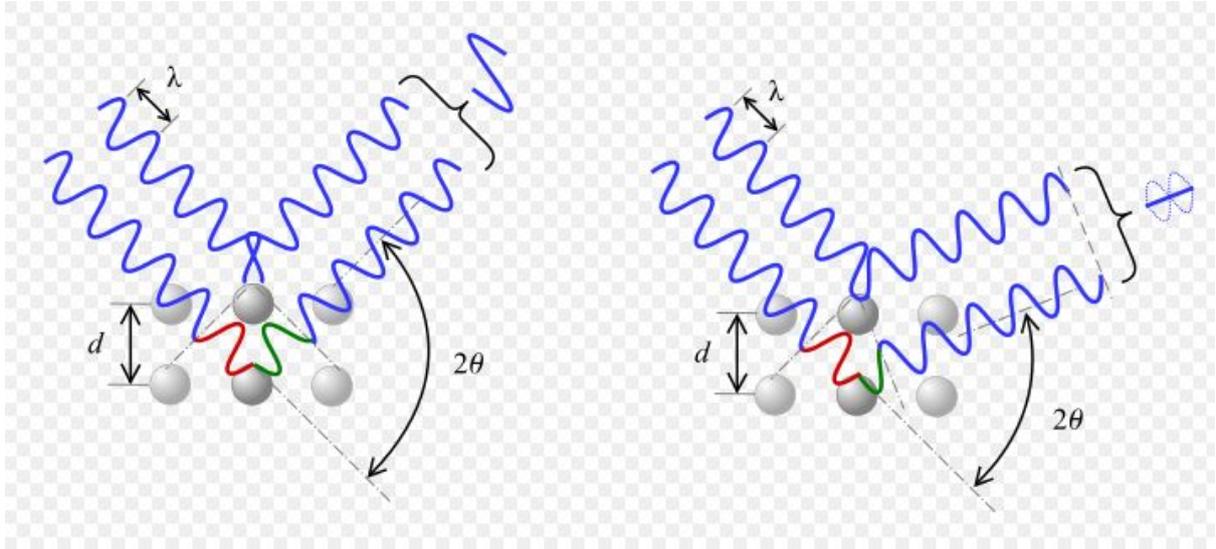


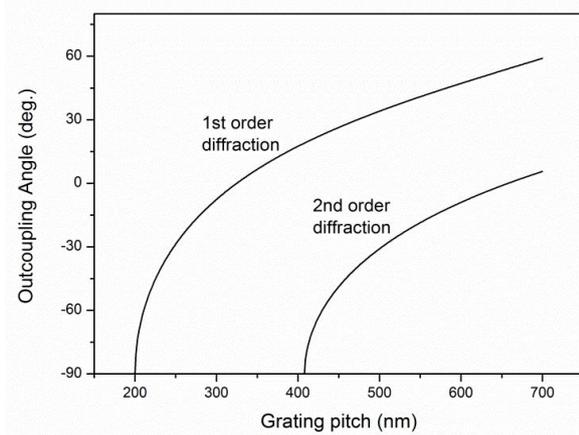
그림 4.17. 각 요소들의 이격거리에 따른 파장과 반사각도를 나타낸 Bragg scattering 개념도

Bragg theory는 비록 분자들의 배치에 따른 scattering 각도와 파장을 나타낸 것이지만 이는 SPP mode의 extraction을 설명하는 데에도 쓰일 수 있다.

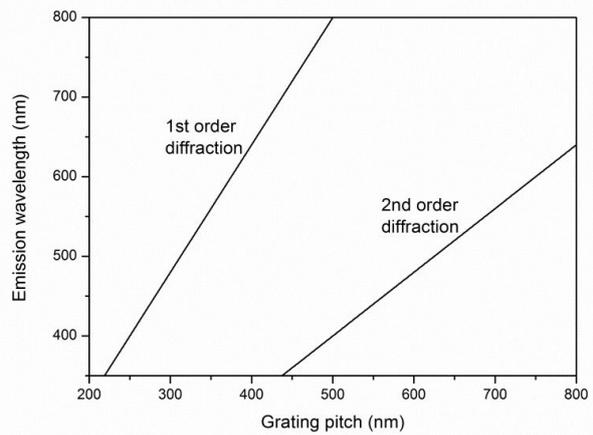
$$k = k_0 \sin \theta = k_{wg} \pm mG \quad (4.32)$$

$$\theta = (\lambda, \Lambda) = \arcsin \left[\text{Re}(n_{eff}) \pm m\lambda / \Lambda \right] \quad (4.33)$$

위 식에서 λ 는 파장을 나타내고 n_{eff} 는 유효굴절률을 나타낸다. m 은 스캐터링 모드넘버를 나타내고 G 는 grating vector로써 이와 관련하여 Λ 는 이격거리를 가리킨다. 그리고 θ 는 방사각도를 나타낸다. 이 식에 의하면 이격거리와 방사각도 및 파장에 대한 정리가 가능하며 또한 이격거리와 파장에 대해서도 정리가 가능하며 이는 그림 4.18에 나타내었다.



(a)



(b)

4.18. (a) 방사 파장이 520nm일 경우에 이격거리와 방사각도에 관한 관계도
 (b) 이격거리와 방사 파장에 관한 관계도

그림 4.18 (a)를 보게 되면 1st order diffraction은 약 200nm 부터 시작되며 약 300nm쯤이 되었을 때 0도의 방향(수직)으로 빛이 방사된다. 그리고 다시 300nm보다 이격거리가 커지게 되면 방사각도가 +방향으로 바뀌게 된다. 여기서 각도의 (+), (-)부호는 좌우를 나타내는 것이 아니라 단지 임의의 기호로 표기한 것으로 부호에 관계없이 0도가 아닐 경우에는 좌우 대칭형으로 방사가 이루어지게 된다. 이는 scattering은 (+)방향과 (-)방향간에 대칭성을 이루기 때문이다. 그리고 그림 4.18 (b)를 보게 되면 이격거리에 따른 수직방향으로의 방사 파장을 알 수 있는데 이 때 1st order diffraction은 약 300nm 일때 녹색에 해당하는 520nm의 파장에 부합하는 것을 그래프로부터 확인할 수 있으며 이격거리가 멀어질수록 방사파장의 값 또한 올라가는 경향성을 확인할 수 있다. 그리고 2nd order diffraction은 1st order diffraction보다 높은 값에서 시작하는 것을 확인할 수 있는데 일반적인 diffraction 경향이 그러하듯이 이 그래프에 적용된 higher order diffraction 이 약화되면서 실질적으로 1st order 보다 2nd order diffraction이 미치는 영향이 낮다. 이 두개의 그래프를 이용하여 우리가 유추해 볼 수 있는 것은 이격거리를 적절히 조정한다면 방사각도의 조절이 가능한 소자를 만들 수 있다는 것이며 실제로 빔스캐닝 안테나 또는 레이더등 또한 이와 유

사한 원리를 이용하여 구현되고 있다. 그리고 이격거리는 방사 파장에 관여함으로써 어떤 파장의 빛을 공기중으로 방사시키고 싶은 가에 대하여 얘기해보면 이격거리가 원하는 파장과 가까울수록 더 많은 량의 빛을 공기중으로 방사시킴을 알 수 있다. 하지만 소자 내부의 photon이 공기 중으로 실질적으로 방사되기 위해서는 free-space k-vector(=1) 보다 소자 내부의 effective k-vector의 값이 작아야 하는데 이러한 조건은 일반적으로 각 이격거리에 해당하는 파장의 값으로부터 멀어질수록 부합하는 양이 적게되며 이러한 이유로 이격거리에서 멀어 멀수록 방사 광량이 줄어드는 것이다. 이에 대한 설명은 그림 4.19에 나타나 있다. 이는 어떠한 에너지가 한 매체에서 다른 매체로 이동할 때 그 wave-number 값이 목적지에서의 wave-number 값보다 작아야 다른 매체로 이동할 수 있다는 것이며 특히 그 목적지가 air인 경우에는 free-space wave-number 관계가 적용되어 그림 4.19에서 보이는 바와 같이 air-cone 내부에 wave-number가 들어와야 공기중으로 방사할 수 있음을 나타내고 있는 것이다.

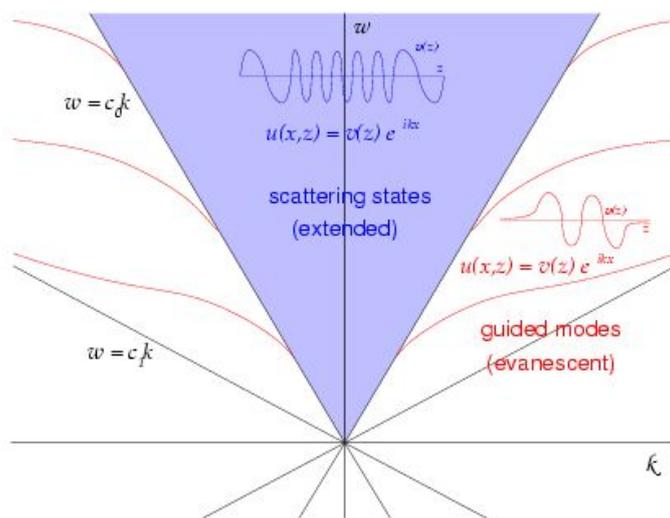


그림 4.19. Air-cone과 guided mode로 나뉘어지는 k- ω dispersion relation 도식도.

그림 4.19에서 air-cone 내부를 지나가는 dispersion curve의 양이 많아질수록 공기 중으로 방사하는 양이 많아지며 일반적으로 planar한 소자에서는 약 20%의 photon만이 air-cone 내부로 들어가는 것으로 알려져 있으며 이에 따라 공기중으로 방사하는 광량또한 약 20%정도이다. 그 외에 나머지 80%는 waveguide mode나 surface-plasmon mode로 손실된다. 각각의 모드에 대한 정량적인 분석 작업이 쉽지않은 일이므로 정확히 나타내긴 어려운 점이 있으나 Bottom-emitting OLED의 경우에는 waveguide mode 및 substrate mode 50%, surface-plasmon mode 30% 정도를 차지하며 Top-emitting OLED의 경우에는 waveguide mode 30%, surface-plasmon mode 50% 정도를 차지한다.

이제부터는 전극 표면에 실제로 요철을 삽입하여 그 광추출량이 얼마나 변하는지에 대하여 알아보려고 한다. 이를 위하여 실제 시뮬레이션 상에 요철을 구현하였고 이것이 어떠한 광량 변화를 일으키는지에 대하여 살펴보기로 하겠다. 이후 실험 챕터에서 나오게 되겠지만 실제 실험상에서는 확률론적 나노구조물을 이용하였으나 이를 시뮬레이션에서 구현하기에는 어려움이 많으므로 주기구조로 대체하여 시뮬레이션을 진행하였다.

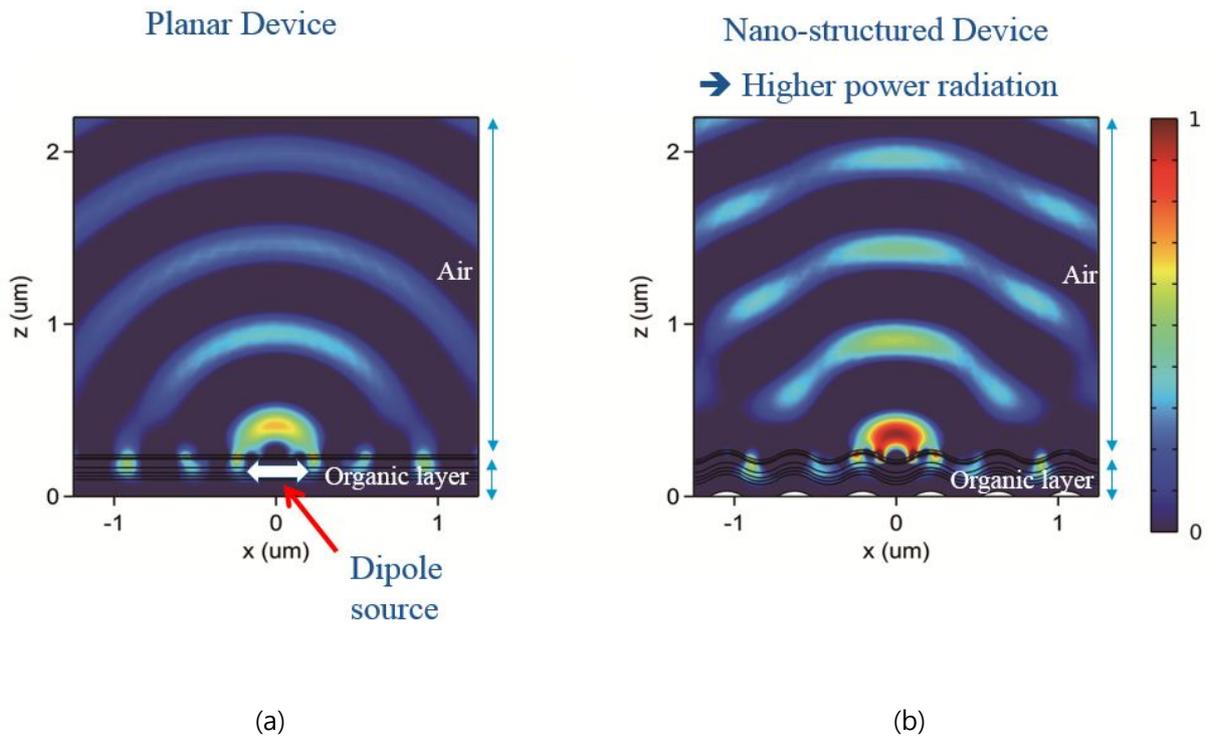


그림 4.20 (a) Planar한 타입의 TEOLED에서의 E-field distribution (b) Corrugate한 타입의 TEOLED에서의 E-field distribution

그림 4.20은 평면형 TEOLED와 요철형 TEOLED의 E-field distribution을 보여주고 있다. 두 그림에서 파랑색일수록 전기장의 세기가 약함을 의미하며 붉은 색일 수록 전기장의 세기가 강함을 의미한다. 그리고 두 그림에서의 전기장의 세기는 동일한 스케일로 normalization 되어있다. 그림 아래쪽에 겹겹히 쌓여있는 층이 TEOLED를 나타내며 상단의 넓게 분포되어 있는 곳이 공기를 나타낸다. 그림 (a)에 비하여 (b)에 분포되어 있는 공기에서의 전기장의 세기가 훨씬 더 강한 붉은색을 띄고 있는 것을 확인할 수 있으며 이를 통하여 공기중으로 더 많은 전기장이 방출되었고 이는 다시말하면 공기중에 방사된 poynting vector의 세기가 그림 (b)에서 더 강할 것이란 것을 쉽게 추측할 수 있다. 물론 본 그림에서는 표면의 요철을 실제 실험과 비슷한 형태로 구현하기 위해 둥그스름한 물결 형태로 만들었으나 그 모양이 입자 형태라면 ideal한 Bragg's scattering theory

에 점점 근접한 형태로 방사하게 된다. 지금 현재도 어느정도의 각도의존성을 보이고 있음을 본 그림에서 확인할 수 있다. 그렇다면 실제로 요철의 높이를 50nm로 고정시켰을 때 이격거리에 따른 방사량이 어떻게 되는가에 대하여 조사해볼 필요가 있는데 그에 대한 데이터는 그림 4.21에 정리하여 나타내었다.

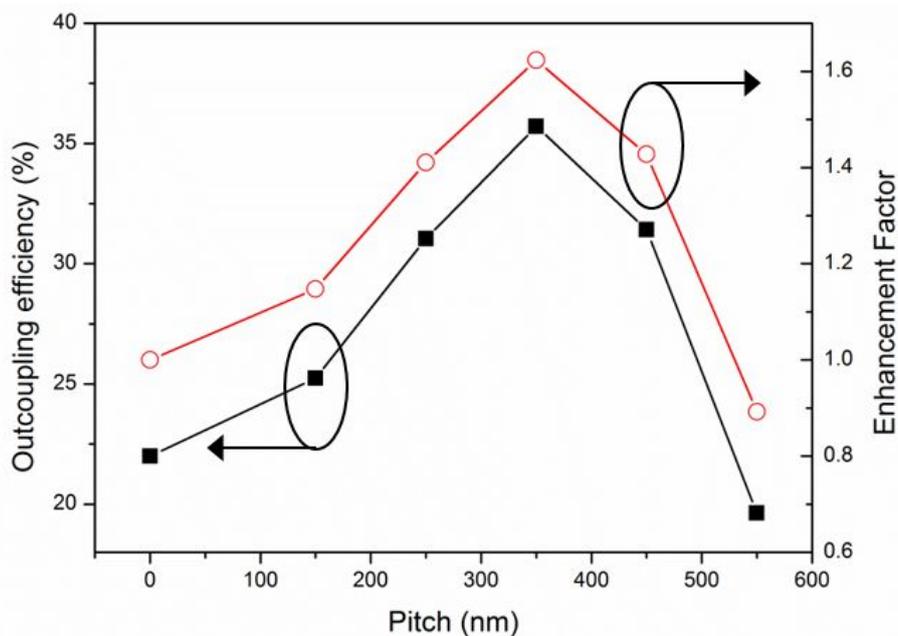


그림 4.21. 요철의 높이가 50nm일 때 이격거리에 따른 outcoupling efficiency 와 enhancement factor에 대한 그래프

그림 4.21을 보면 이격거리가 0nm일때를 평면형 구조라고 하였을 때 outcoupling efficiency는 약 22% 정도를 나타내며 350nm의 값에서 가장 큰 값인 35% 정도의 값을 나타낸다. 이는 enhancement factor를 평면형일때를 1로 두고 그에대한 비율을 계산하였을 때 350nm의 이격거리에서 약 1.6배의 값을 가짐을 알 수 있으며 실제 Bragg scattering equation에서 계산한 300nm에서의 최적값과 약간의 차이가 있으나 어느정도 허용가능 오차범위라 판단된다. 그리고 이론적인 Bragg scattering equation에 의한 계산결과보다 시뮬레이션에

의한 계산결과는 실제 소자에 적용되었을 때 후자가 더 높은 정확성을 가지리라고 보여진다.

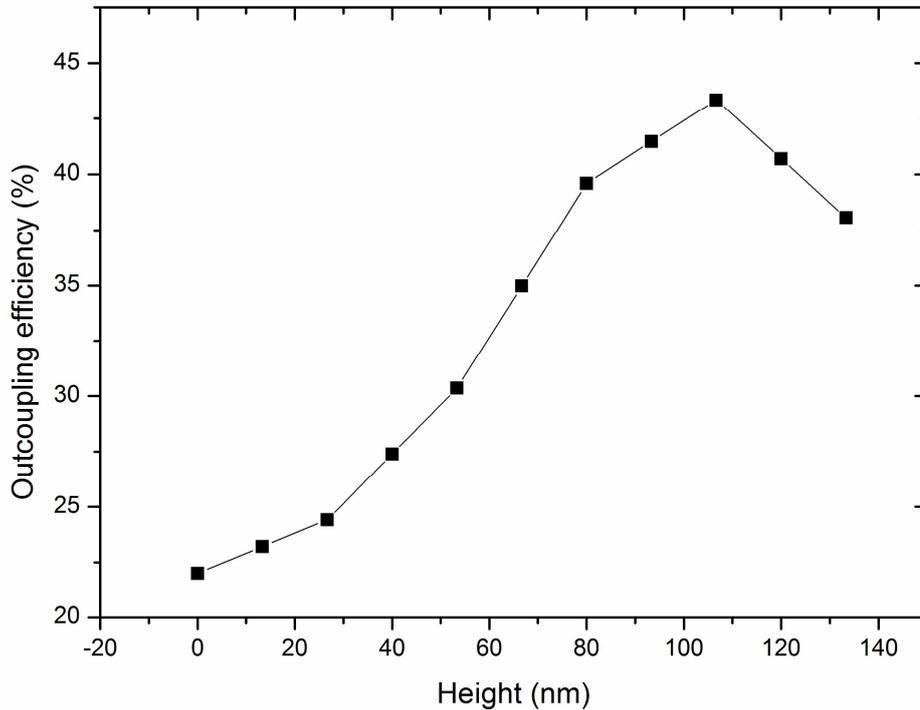


그림 4.22. 나노구조물의 높이에 따른 광추출효과

그림 4.22를 보면 나노구조물의 높이에 따라서 광추출효과가 어떠한지 조사를 하였다. X축이 나노구조물의 높이에 대한 것이며 Y축은 추출된 광량을 조사한 것이다. X축은 값을 0~140nm까지 변화하였고 Y축은 outcoupling efficiency (%)로 설정하였다. 이때 높이의 값이 무조건 높아질수록 광추출량이 늘어나는 것은 아니며 약 110nm에서 최적의 값을 띄는 것으로 판단되며 이를 평면형 구조에서의 광추출량 대비한 enhancement factor로 나타낸 시 약 2배의 값을 나타낸다. 구조물의 최적화를 통하여 이론적으로 OLED소자의 광량을 약 2.2배 높일 수 있

다는 것을 나타낸다. 즉, 녹색광 (520nm)의 추출을 위해서는 300~350nm의 이격거리, 110nm의 높이를 가지는 구조물을 형성하게되면 최적의 광추출효과를 가질 수 있음을 나타낸다고 할 수 있다.

4.7 확률론적, 불규칙적 요철의 나노구조물이 삽입된 OLED

소자의 광효율

본 학위논문에서는 확률론적 나노구조물에 관하여 실험을 진행하고 그와 관련된 실험결과를 보여주는 것이다. 따라서 본 시뮬레이션 작업을 진행하는 궁극적인 목표는 확률론적 나노구조물이 삽입된 소자의 결과예측을 하는 것에 있다. 하지만 확률론적 나노구조물을 시뮬레이션 상에서 구현하기에는 매우 어려우며 이는 pitch 또는 height 분포가 넓기 때문이다. 하지만 확률론적 나노구조물층의 각 pitch 또는 height에 해당하는 밀도함수와 해당 size가 적용된 소자의 outcoupling efficiency를 알 수 있다면 통계학적인 방법으로 소자의 outcoupling efficiency를 구할 수 있게 된다. 이는 일반적으로 Gaussian function에서의 밀도와 이에 해당하는 system output 값을 구할 때 사용되었던 방법으로 본 시뮬레이션에 적용되었다 [183].

$$n_{eff} = \sum_{j=t_1}^{t_2} a_j \eta_j \quad (4.34)$$

여기서 t_1 과 t_2 는 각각 distribution range를 의미하며 a_k 는 j 번째 지점에서의 distribution intensity, η_j 는 j 번째 지점에서의 outcoupling efficiency, η_{eff} 는 해당 structure의 최종적인 outcoupling efficiency를 의미한다.

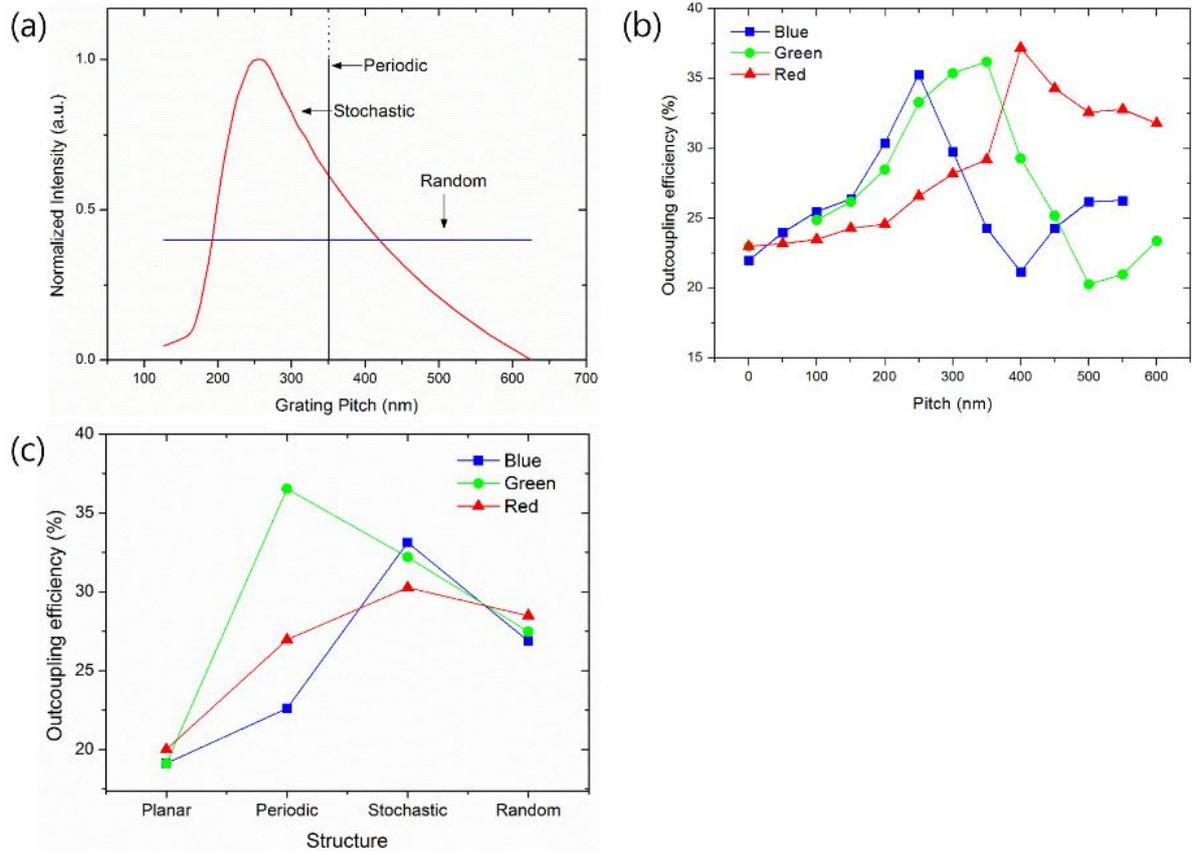


그림 4-23. (a) Periodic, stochastic, random 나노구조물의 분포도 (b) RGB 개별색 소자에서 pitch에 따른 outcoupling efficiency (c) 나노구조물 분류에 따른 outcoupling efficiency

여기서 그림 4-23(a)를 보게되면 각각의 periodic, stochastic, random 나노구조물의 종류에 따른 pitch의 밀도분포도를 확인할 수 있다. 이때 periodic 나노구조물은 350 nm에 위치하고 있으며 이때 green color device의 광효율을 최대화시킬 수 있는 수치인데 이는 Dirac delta 함수의 형태를 가지고 있다. Stochastic 나노구조물은 추후 5장에 나올 은 박막의 열처리를 통하여 얻어낸 AFM image를 Fast Fourier Transform (FFT) 과정을 거쳐서 얻어낸 실험값을 본 그래프에 삽입해 놓은 것이다. 함수의 형태는 quasi-Gaussian 함수 모양을 띄고있다. 랜덤 나노구조물은 전 영역에서 일정한 밀도의 분포를 가지고 있으며 3개의 curve

하단부의 면적은 전부 동일하게 설정하였다. 이렇게 되면 각 나노구조물의 형태에 따른 밀도의 총량은 같게 되는 것이다. 그리고 그림 4-23(b)에서는 RGB color device에서 각 pitch에 따른 outcoupling efficiency를 보여주고 있다. 높이가 50 nm 일때 RGB color device에서 outcoupling efficiency가 최대값을 가지는 곳은 적색(410nm), 녹색(350nm), 청색(250nm)이다. 이 그림에서 pitch가 0인 지점은 planar한 형태의 소자를 의미한다. 발광파장이 길어질수록 최적화된 pitch값도 같이 늘어나는 경향성을 보이고 있다. 그렇지만 최적화된 pitch값들은 시뮬레이션과 측정값 간에 차이가 있을 수 있는데 이는 시뮬레이션 상에서 구현된 소자는 multi-layer stack에서 완벽하게 표면이 완곡하고 각 층이 연속적이지만 실제 소자에서는 multi-layer의 계면에서 박막의 연속성이 step coverage 문제로 인하여 떨어질 수 있기 때문이다. 이러한 경향성은 특히 평면형 소자보다 나노구조물이 삽입된 소자에서 더욱 심해져서 SPP mode의 extraction 효과를 제한하거나 최적화된 pitch값의 변화를 가져오기도 한다. 그림 4-23(a)와 (b)를 이용하여 식(4.34)를 풀이하게 되면 그 결과는 각 나노구조물 종류에 따른 각 소자에서의 최종 outcoupling efficiency를 구할 수 있게된다. 그림 4-23(c)를 보게되면 RGB 모든 색깔의 평면형 소자에서는 상대적으로 낮은 광효율을 보이고 있는데 이는 waveguided mode와 SPP mode로 인한 photon trapped 현상 때문이다. Periodic 나노구조물의 경우에는 녹색소자의 경우 1.8배 정도의 가장 높은 효율증가도를 보이고 있으며 적색과 청색 소자는 상대적으로 낮은 광효율 증가도를 보이고 있는데 이는 periodic 나노구조물의 경우에는 특정 파장에서만 Bragg condition을 만족하기 때문이다. 그리고 랜덤 나노구조물의 경우에는 전 색깔에서 약 1.3배의 광효율 증가도를 보이고 있으며 이러한 전 색깔에서의 비슷한 증가율은 일정한 분포도에서 비롯된 것으로 판단된다. 확률론적 나노구조물의 경우에는 광효율 증가치가 청색과 녹색 소자가 랜덤과 주기구조물을 이용한 것들의 사이에 위치하고 있다. 이러한 결과로 볼 때 확률론적 나노구조물은 특정 파장에서 높은 수치의 광효율 증가도를 보여줄 뿐만 아니라 넓은 파장에서도 상당한 수치의 광효율 증가도를 보여준다. 이것이 의미하는 것은 확률론적 나노구조물이 특정 색깔의 소자뿐만 아니라 RGB 전 색깔의 소자에 적용되더라도 높은 광효율 증가치를 나타낼 수 있다는 것을 의미한다. 특히, 앞서

2.4장 OLED의 outcoupling technique에서 보여주었던 것과 같이 주기구조물이 적용된 소자의 경우에는 angular emission 특성이 왜곡되는 현상이 나타나 실제 display나 lighting에 적용되기에 무리가 있지만 확률론적 나노구조물은 이러한 현상이 없어서 큰 강점으로 볼 수 있다. 우리가 알기로는 OLED 소자의 광효율 계산에 있어서 밀도 분포의 통계적인 접근법을 통하여, 주기구조, 확률론적구조, 랜덤구조가 적용된 TEOLED 소자의 광효율을 색깔별로 계산해낼 수 있었다. 이와 같은 시뮬레이션 결과를 통해 본 본문에 적용된 확률론적 나노구조물을 적용하면 랜덤구조보다 광효율을 향상시킬 수 있다는 결론을 얻을 수 있는데, 이는 확률론적 나노구조의 경우 특정 pitch를 기준으로 나노구조들이 quasi-Gaussian distribution을 가짐으로 기준이 되는 특정 pitch에 대응되는 파장에서 월등히 높은 광추출효율을 얻을 수 있을뿐만 아니라 특정 pitch를 기준으로 정규 분포된 나노구조물을 통해 특정 파장 이외의 broad한 파장범위에서 전반적으로 광효율 향상을 이룩할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 접근법이 완벽한 결과를 얻어내는 데에는 다소 무리가 있을 수 있으나 전체적인 효율의 경향성 분석에는 새로운 관점을 제공한다고 여겨지며 확률론적 또는 랜덤구조의 더욱 정확한 광효율 계산법의 적용은 추후 과제로 남겨두고자 한다. 결론적으로 주기구조의 나노구조물을 적용하는 경우, 특정 파장에 대한 광추출 효과를 현저히 높일 수 있으나 특정 파장을 제외한 다른 파장 대역에서는 광추출 효과가 많이 떨어짐으로써 RGB full color의 색을 발광하는 디스플레이나 lighting에 적용하는 것은 한계가 있으며, 랜덤 구조의 나노 구조물을 적용하는 경우 다양한 파장 대역에 대하여 전반적으로 광추출 효과를 높일 수는 있으나 특정 파장에서 광추출효과를 이끌어낼때 주기적 구조의 나노구조물과 비교하여 랜덤의 나노구조물은 그 효과가 현저히 낮게 나타난다는 점을 알 수 있다.

4.8 결론

본 시뮬레이션 챕터를 통하여 Maxwell's equation으로부터 도출된 wave equation을 이용하여 이를 FEM법으로 매트릭스화 시켜 시뮬레이션을 적용할 수 있었고, 다시 이를 이용하여 소자의 두께, 광효율계산, 방사패턴 분석등의 작업을 진행할 수 있었다. 특히 나노구조물이 적용된 소자의 경우 그 나노구조물이 주기적 구조인지, 확률론적 구조인지, 랜덤 구조인지에 따라서 각 색깔에서 광효율을 분석할 수 있었으며 이를 통하여 주기적 구조의 나노구조물 특성과 랜덤구조의 나노구조물 특성을 결합하여 기준치로부터 quasi-Gaussian distribution 되어있는 확률론적 나노구조물을 제시함으로써, 주기적 구조의 나노구조물이 특정파장에서 매우 높은 광추출효과를 얻어낼 수 있는 이점과, 랜덤구조의 나노구조물이 넓은 파장대역에서 전반적으로 광추출효과를 높여지는 이점을 조합한 효과를 이룰 수 있게 되었다. 5장과 6장에서는 이러한 확률론적 나노구조물의 효과가 실제로 적용된 실험결과에 대하여 알아보하고자 한다.

제 5 장 열처리를 이용한 OLED 구현

5.1 열처리를 활용하는 요철 공정법

본 장에서는 열처리를 이용하여 실제 OLED 소자를 구현하는 과정 및 결과에 대하여 알아보고자 한다. 열처리란 rapid thermal annealing (RTA)을 지칭하는 단어로 이는 보통 반도체 공정에서 실리콘 웨이퍼에 1000도 이상으로 가열하는 방법으로 적용되는 것이다. 천천히 온도를 올려가며 가열하는 방식과 다르게 RTA는 순간적으로 목표치의 온도에 맞는 열을 가함으로써 물질내의 입자배열의 dislocation을 열을 이용하여 재정렬하여 charge transfer를 원활하게 시켜주기 위함이다. 이러한 열은 많고 강한 세기의 램프들이나 레이저를 한정된 지역에 밀집 배치하여 한정된 공간에 강하게 쏘아주는 방식으로 처리하고 있다. 그렇게 하면 열에너지가 서로 합산되어 1000도 이상의 고온의 열을 만들어낼 수 있다. 이러한 열 에너지는 챔버 내부에 있는 샘플의 표면에 인가됨으로써 원하는 표면 물성변화를 이끌어 낼 수 있다. 그 물성변화에는 주로 전기적 성질의 변화가 해당되며 또한 열 에너지로 인한 ion implanatation이나 dopant move등의 목적으로도 사용이 가능하다. 그림 5.1을 보게되면 RTA 공정 도식도에 대하여 나와있는데 그림에서 샘플은 chuck 위에 놓여져 있고 그 위의 램프에서 열 에너지를 인가하는 방식을 사용한다는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 RTA는 수분 이내의 길지않은 시간동안 공정을 진행하게 되며 각각의 램프는 동일한 세기로 고르게 분포되어 있어서 공정 uniformity 정도를 높이기 위한 용도로 설계되어 있다. 최근에는 열처리 공정을 이용하여 태양전지나 light-emitting diode (LED)에서 형광체나 이온 diffusion등의 작업을 통해 optical flux등을 조정하는 용도로도 사용되고 있다. 그리고 passivation 손상방지 목적으로도 사용되고 있는 추세이다.

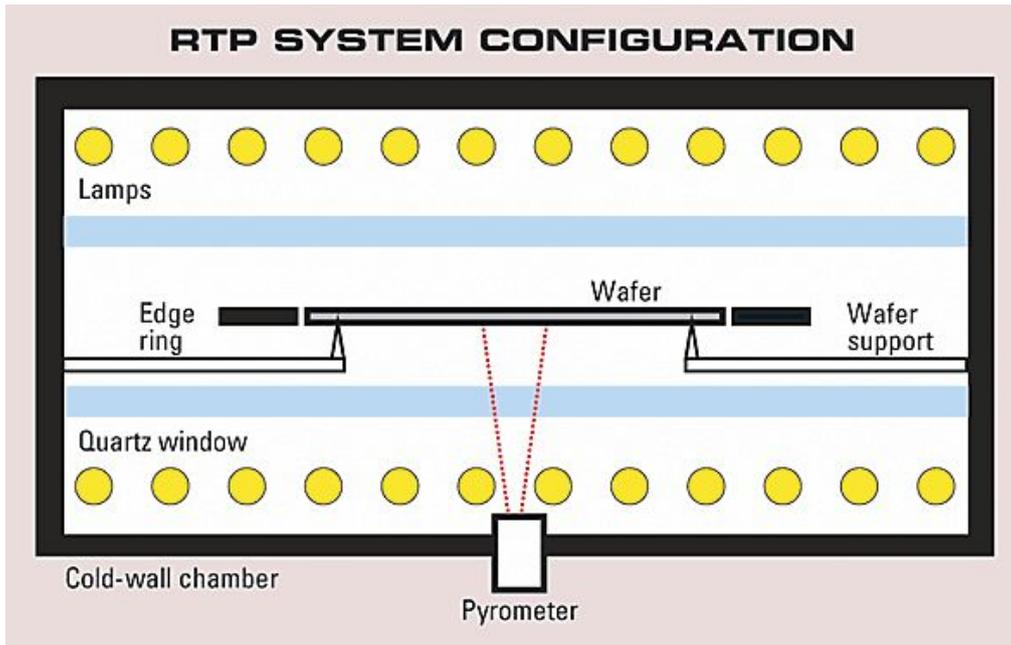


그림 5.1. RTA 공정의 도식도

5.2 공정 완료된 소자의 표면물성분석

열처리 공정을 본 실험에서 하는 이유는 유리표면에 island를 형성하기 위한 목적이다. 서로 다른 두 물질이 맞닿아있을 때 그 계면에는 표면 장력이라는 것이 존재하며 그와 별도로 물질 고유의 응집력이라는 것이 존재한다. 만일 물질에 열 에너지가 가해지게 되면 응집력은 열에너지의 영향을 받아 더욱 커지게 되며 이로 인하여 표면장력을 이기고 물질이 응집화를 이루게 되며 이때 응집화된 물질은 island의 형태를 가지게 된다. 특히 얇혀있는 물질의 두께가 나노스케일로 작아질수록 표면에 존재하는 표면자유에너지가 증가함과 함께 입자자표면의 곡률이 줄어들어 응집화가 더욱 잘 일어난다. 이는 일종의 화학적 작용이라 보아도 무방하면 일찍이 화학에서는 응집화에 대한 연구가 활발히 이루어진 바 있다. 그림 5.2는 이러한 응집화 현상에 대한 개념을 보여주고 있다.

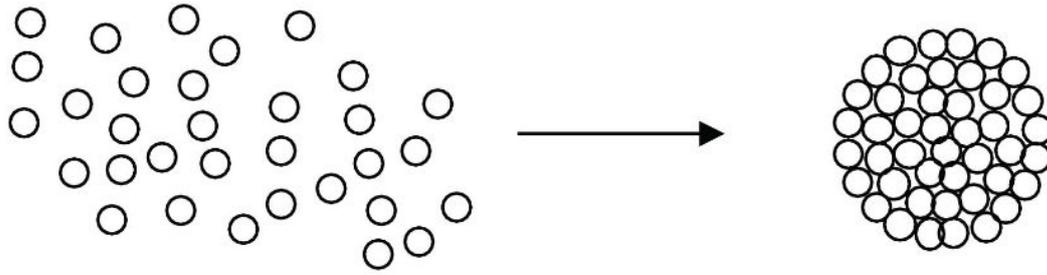


그림 5.2. 물질의 응집화가 이루어지는 현상에 대한 개념도

응집화는 일종의 넓은 면적에 흩어져 있는 물질이 화학적 반응에 의하여 뭉쳐진 상태라고 보면 될 것이다. 본 실험에서는 열에너지에 의한 화학적 반응으로 응집화를 시키며 이에 대한 과정은 다음과 같다.

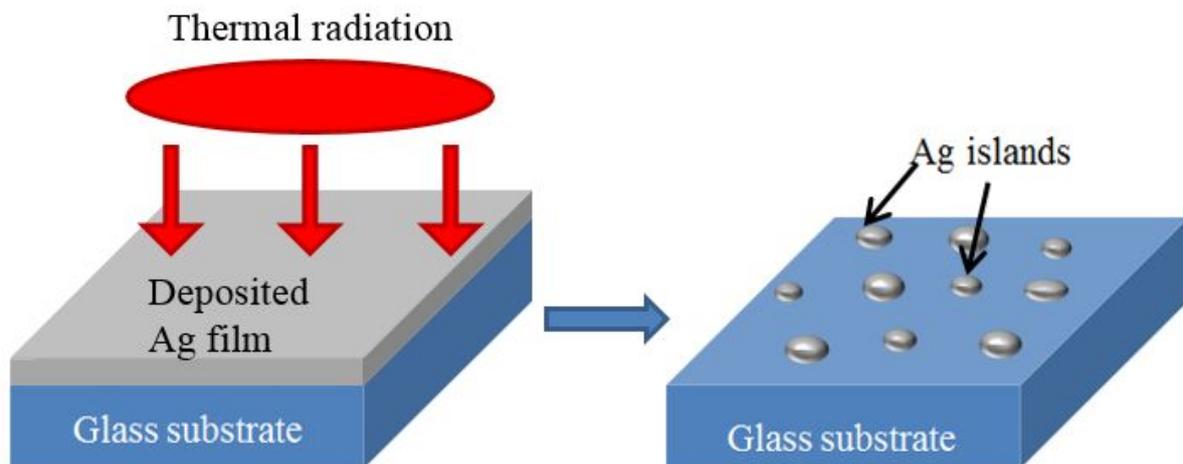


그림 5.3. 유리표면 위의 은박막의 응집화 과정

유리표면 위에 은 박막을 스퍼터링으로 증착한다. 이때 박막의 두께는 응집화 반응이 잘 이루어지도록 수nm 정도의 두께로 증착한다. 하지만 증착의 두께가 너무 얇으면 응집화가 이루어질 물질의 양이 부족하여 응집화되는 island의 크기가

너무 작아져 버리고 증착 두께가 너무 두꺼워질 경우 island의 크기가 커지며 이때 응집화를 하기 위한 높은 온도와 긴 시간이 필요하게 될 것임을 예측할 수 있다. 한편 이전 시뮬레이션 챕터에서 520nm의 녹색광을 방사하기 위한 나노구조물의 최적의 이격거리가 300~350nm라는 것을 계산에 의해 도출하였으므로 이러한 크기를 구현하기 위한 작업에 들어가기로 하였다. 먼저 열처리 시 은의 경우에는 일반적인 대부분의 금속들에 비하여 녹는점이 낮고 표면 장력 또한 낮은 편이다. 먼저 스퍼터링의 조건을 잡아보기로 하였다. 먼저 은박막 100nm 두께를 목표로 실험을 진행하였다.

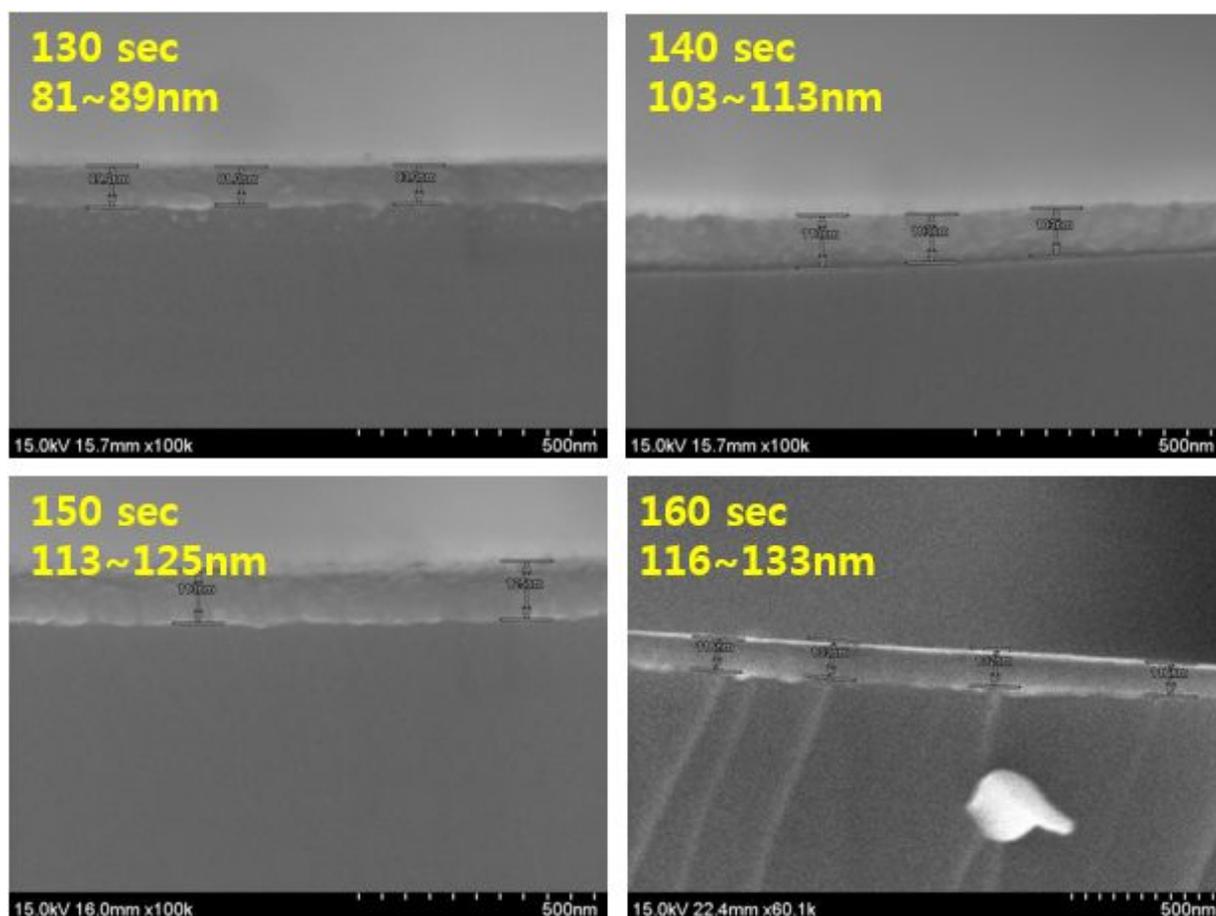


그림 5.4. 스퍼터링 시간에 따른 은 박막 두께. Gas:Ar (20 sccm), 실온, 100w

위 그림을 통해 알 수 있는 것은 약 140초의 시간에서 100nm의 은 박막이 증착되는 것을 알 수 있으며 이를 그래프화 시키면 그림 5.5와 같이 나타낼 수 있다.

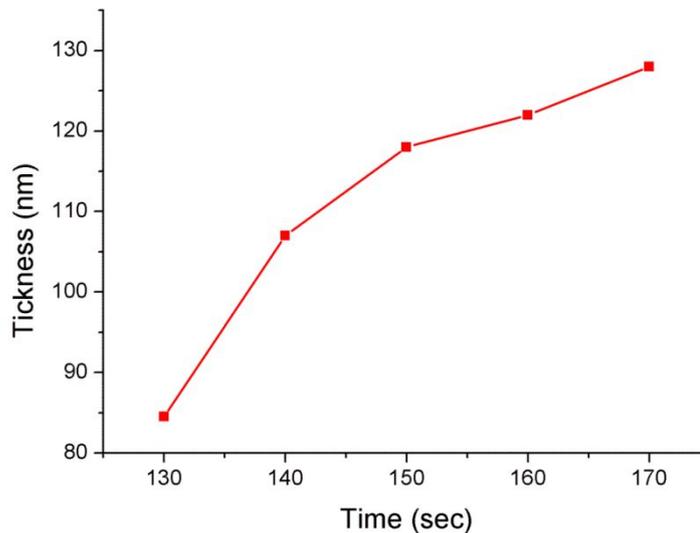
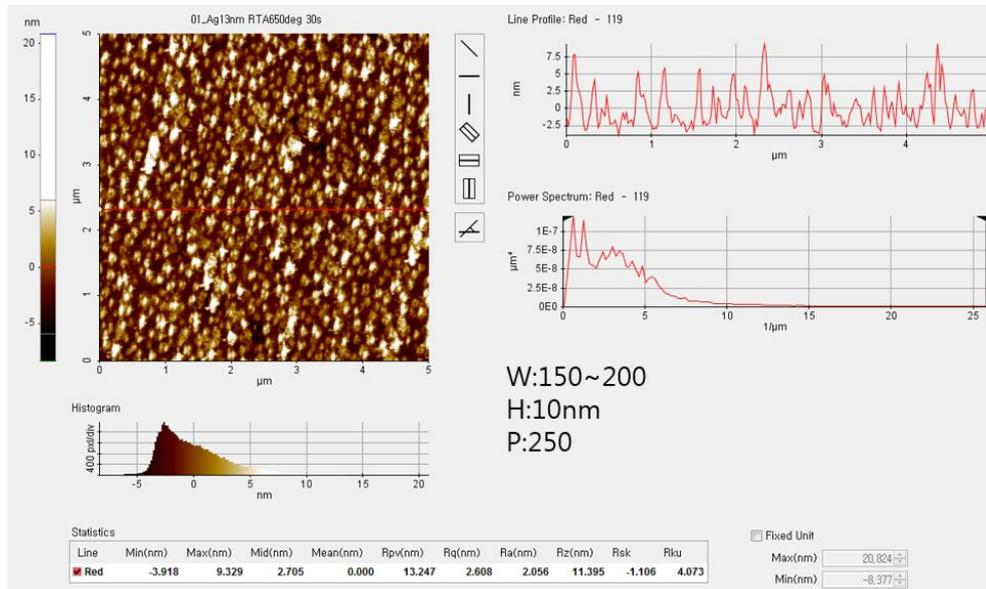


그림 5.5. 은 박막의 증착률에 대한 그래프

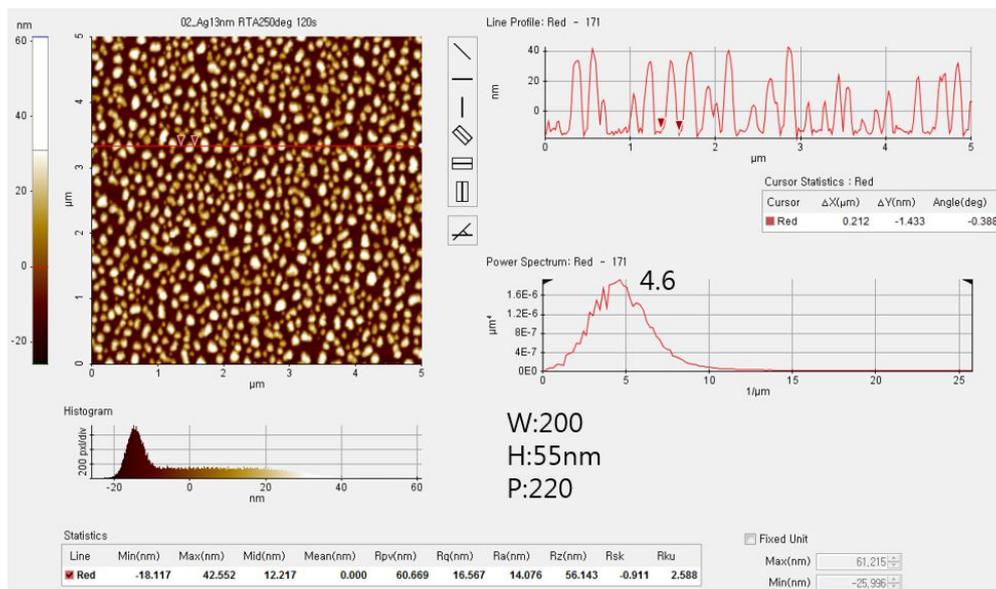
이를 바탕으로 은 박막의 두께는 시간에 대하여 선형적인 증가율을 나타내는 것을 확인할 수 있으며 이는 증착률이 시간의 변화에 따라 거의 일정함을 나타내는 것이다. 이를 외삽법을 적용해 본다면 10nm의 은박막을 증착하기 위해서는 위 실험에서 사용한 동일한 조건인 100w, 20sccm Ar 가스를 주입하고 14초의 증착시간을 가지면 된다는 것을 예측할 수 있다. 물론 증착 초기에는 일종의 cluster 형태로 되어있어 그것을 채우는 과정에서 박막의 두께가 다소 다를 수는 있으나 큰 차이는 있지 않을 것이다. 이제 실제로 나노사이즈 두께의 박막을 증착하여 열처리 실험을 진행해보기로 하겠다. 열처리를 통한 island 형성에 대한 실험변수는 총 3가지로 설정하였다. 첫번째는 증착시간, 두번째는 열처리온도, 세번째는 열처리시간이다. 이 3가지 파라미터의 조정을 통하여 원하는 사이즈의

island 이격거리와 높이를 가지도록 하는 것이 본 실험의 목적이다.

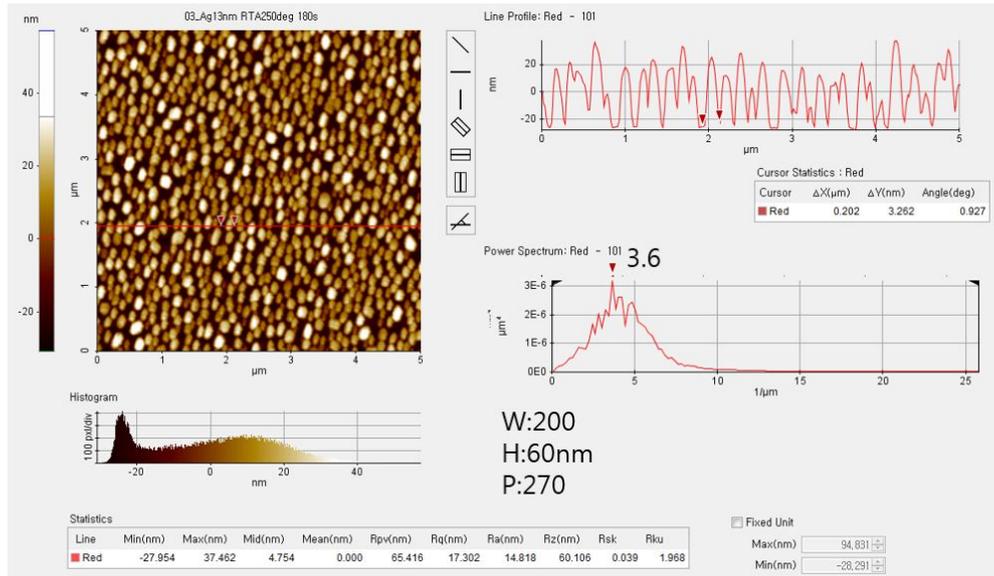
먼저 은 박막을 13nm를 증착한 후 열처리를 해보았다.



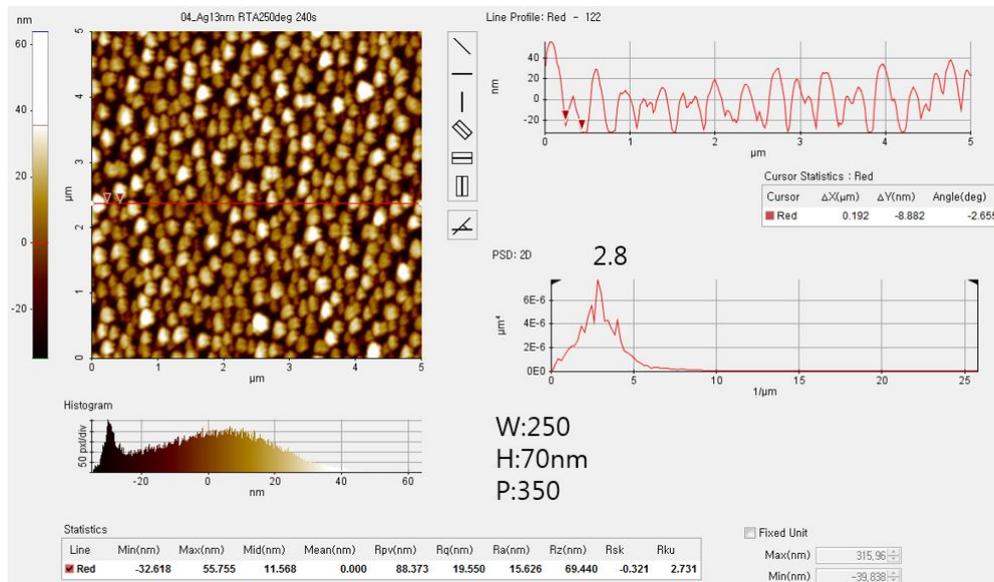
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 5.6. 은 13nm의 박막을 증착한 후 열처리 조건에 따른 표면 프로파일
 (a) Ag13nm RTA650도30초 (b) Ag13nm RTA250도120초 (c) Ag13nm RTA250도180초 (d) Ag13nm RTA250도240초

위 사진에서 왼쪽의 그림은 위에서 바라본 표면의 형태를 나타내며 오른쪽 상단의 Line profile은 표면에서 하나의 축을 정하여 선을그어 바라보았을 때 표면의 높낮이가 어떻게 형성되어 있는가를 나타내는 자료이다. Atomic force microscopy (AFM)이란 박막 표면을 관찰하는데 널리 사용되는 방법으로 이는

표면의 나노 또는 마이크로구조물이 있을 때 각 위치에서의 높낮이에 대한 데이터를 이용하여 여러가지 값을 얻을 수 있으며 이를 이용하면 간단하게 평균 높이에 대한 정보를 얻을 수 있다. 여기서 평균 높이는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$\bar{Z}(N,M) = \frac{1}{NM} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M z(x,y) \quad (5.1)$$

N과 M은 각각 x방향과 y방향으로의 그 높이에 대한 밀도를 나타낸다. 그리고 이를 x축 방향과 y축 방향에 대하여 평균치는 위 식과 같이 표현되는 것이다. 또한 power spectral density (PSD) 방법을 이용하여 AFM 데이터로부터 표면 morphology를 분석하는데 사용되고 있다. 여기서 우리가 알아보하고자 하는 것은 PSD 데이터에 대한 도출 과정 및 그 의미이다. 비록 표면 프로파일이나 root mean square (rms) 데이터로도 간단하게 구조물의 평균 높낮이등을 예측할 수 있지만 PSD 데이터를 이용하게되면 높낮이 뿐만 아니라 구조물의 이격거리나 거칠기 정도를 더욱 정확하게 도출하는데 이용 가능하다. 특히 본 실험에 의해 만들어진 구조물은 광학 시뮬레이션과 연계하여 원하는 최적의 높이와 이격거리, 그리고 구조물의 형태등을 모두 얻어내는 작업이기 때문에 PSD의 활용이 더욱 필요하다고 할 수 있다. 열처리 실험을 통해 얻어지는 island의 분포는 x축과 y축 두 축에 걸쳐 형태를 이루고 있으므로 이를 2D-PSD 데이터로 산출하는 작업이 필요하며 그 정의는 다음과 같다.

$$S(f_x, f_y) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \left\{ \int_{-1/2L}^{1/2L} dx \int_{-1/2L}^{1/2L} dy z(x,y) \exp[2\pi i(f_x x + f_y y)] \right\}^2$$

(5.2)

L은 총 스캔 길이를 이야기하며 x와 y축의 스캔길이는 동일하다고 가정한다. f_x 와 f_y 는 x방향과 y방향에 대한 공간적 밀도를 이야기한다. 엄밀히 말하면 식 (5.2)은 $z(x,y)$ 분포도에 관한 Fourier transform (FT)이라고 보기 어렵다. 왜냐하면 L의 길이가 실제 측정에선 한정된 값을 사용했으나 수식에서는 $L \rightarrow$ 무한대로 가정하고 수식을 풀었기 때문이다. 그래서 실질적으로는 x값과 y값을 한정된 숫자 N으로 나누어서 풀게되며 이는 $\Delta x, \Delta y = L/N$ 으로 볼 수 있다. 그렇게 되면 2D PSD는 다음과 같이 재정리 된다.

$$S(f_x, f_y) = \lim_{L \rightarrow \infty} L^2 \left\{ \frac{1}{N^2} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N \exp(2\pi i x_m f_x) \exp(2\pi i y_n f_y) \right\}^2 \quad (5.3)$$

여기서 $x_m = m \frac{L}{N}$, $y_n = n \frac{L}{N}$, 이며 f_x 와 f_y 는 discrete 범위에서 다음과 같이 나타내어 진다.

$$f_x, f_y = \frac{1}{L}, \frac{2}{L}, \dots, \frac{N}{2L} \quad (5.4)$$

위와 같은 PSD 정의에 의해서 표면 topography를 $S(f_x, f_y)$ 에 대한 값으로 정리하여 얻는 작업을 할 수 있으며 이 값에 대한 역수를 적용하면 분포의 조밀도를 나타내는 것으로 즉, 그 이격거리에 대한 정보를 얻을 수 있게 되는 것이다. 이러한 정보들을 바탕으로 그림 5.6의 각 표면사진으로부터 구한 평균 높이인 H 값과 평균 이격거리인 P값을 구하여 기록해 두었다. 그리고 이를 5.7에 그렸다. 그림 5.7을 보게되면 높이와 이격거리에 대한 2가지 정보가 실려있는데 시간이 120초, 180초, 240초로 늘어남에 따라 높이는 50~60nm로 큰 변화가 없으나 이격거리는 각각 220nm, 270nm, 320nm등 눈에 띄는 변화가 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 시간의 변화가 응집화과정에서 구조물의 높이를 높이진 않으나 시간이 오래될수록 은 물질에 열에너지가 많이 주입되어 이로부터 표면에너지가 늘어남에 따라 은 island의 압축과정이 진행되어 각 구조물간 이격거리가 멀어진 것으로 판단된다.

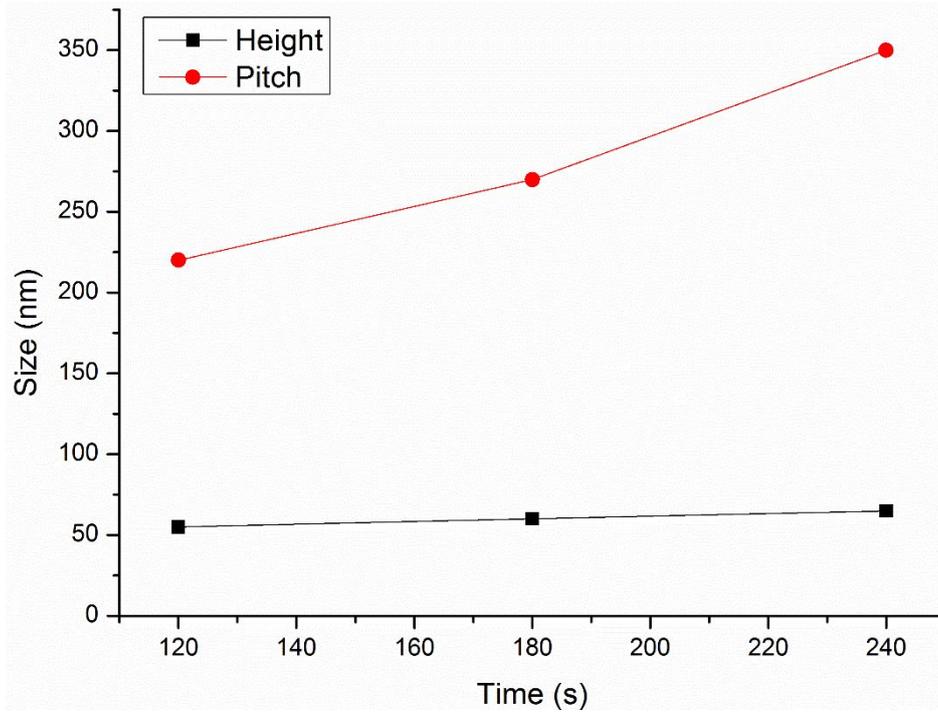
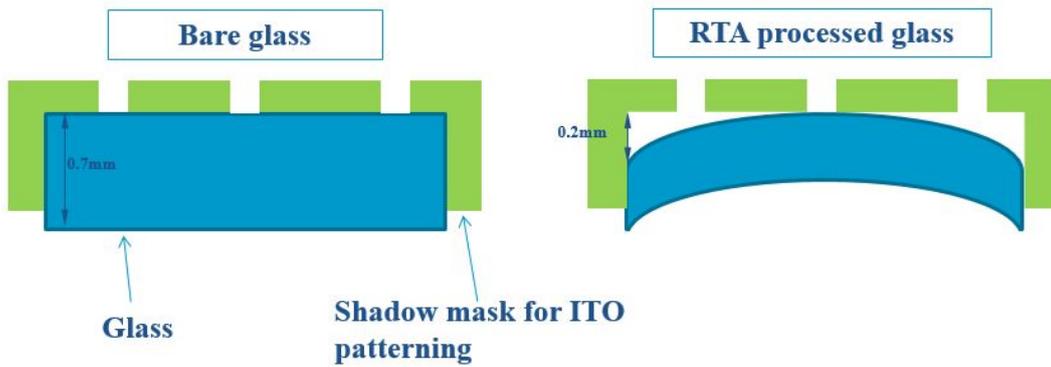


그림 5.7. Ag13nm 증착 후 RTA온도 250도에서의 시간에 따른 응집화된 island의 사이즈.

한편 은박막을 650도의 열처리를 이용하여 응집화시킨 기판의 경우에는 열에너지에 의해 은박막 뿐만 아니라 유리표면도 일종의 응집화현상이 일어나서 기판 변형이 발생하였다. 이는 그림 5.8(a)를 보게되면 650도의 열처리를 가한 유리 기판의 변형에 대한 도식도가 나타나 있다. 이 기판변형은 은박막이 열에너지에 의해 응집화되듯이 유리기판에서도 응집화현상이 일어난 것이다. 유리의 녹는점이 600도 정도임을 고려할 때 녹는점 이상의 열이 가하여져 발생한 현상으로 보인다. 이러한 유리기판 변형은 OLED 소자에 전기적으로 악영향을 미칠 수 있다.



(a)

종류	Ω/\square	
PDP ITO	17.5	Photo-lithography coated
Bare Glass ITO	34	Shadow mask coated
Nanostructure Glass ITO	65	Shadow mask coated

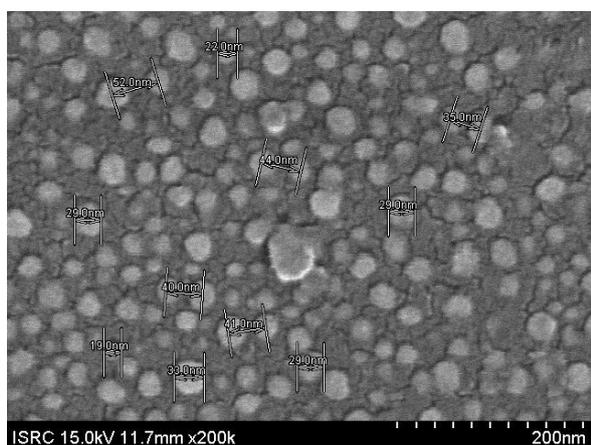
(b)

그림 5.8. (a) 고온 열처리로 인해 변형된 유리기판 도식도 (b) 유리기판 상의 ITO 코팅방법에 따른 면저항

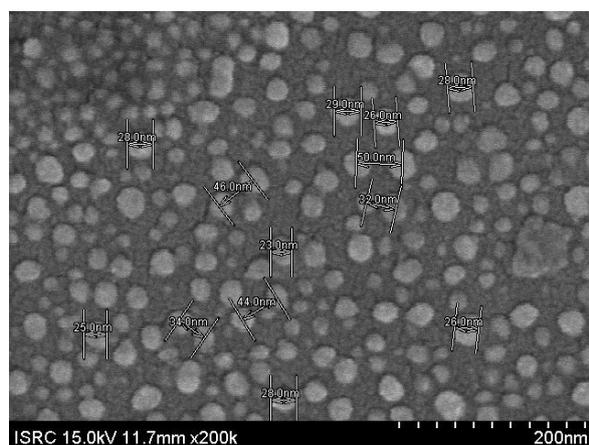
특히 그림 5.8(b)의 면저항 부분을 보게되면 PDP ITO의 경우 포토리쏘그래피로 코팅되었으며 17.5 ohm/sq 로 가장 낮은 값을 띄고 있으며 일반 유리에서 새도우마스크로 스퍼터링된 ITO의 면저항은 34 ohm/sq, 일반 유리에서 열처리후 새도우마스크로 스퍼터링된 ITO의 면저항은 65 ohm/sq로 매우 높아짐을 알 수 있다. 포토리쏘그래피보다 새도우마스크로 도포된 기판의 면저항이 더 높은 이유는 기판상에 탈착이 포토공정을 쓸 때 빈틈이 최소화되며 잘 탈착되기 때문이다. 그리고 면저항이 높아진다는 것은 소자의 전기적 관점에서 볼 때 구동에 필요한 전류의 양이 늘어남을 의미한다. 이는 leakage 전류의 발생정도를 높여 결국 소자 성능을 떨어뜨리는 중대한 원인이 될 수 있다.

온도에 따른 island 형태 및 크기 부분을 살펴보면 온도가 올라갈수록 이격거

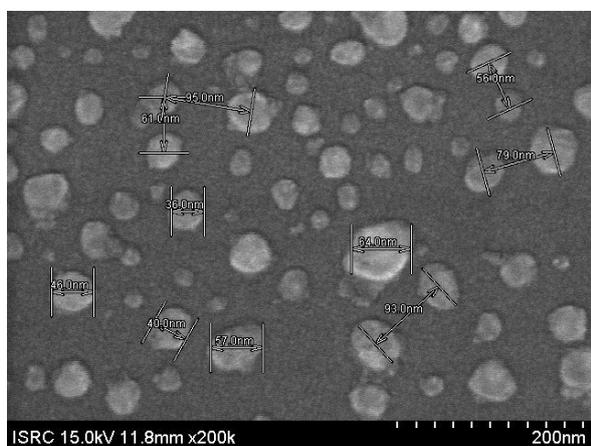
리 부분에서 차이가 나타나는 것으로 판단되며 시간의 변화에 의해서도 달라지는 것을 확인할 수 있다. 이를 좀더 자세히 분석하기 위하여 SEM사진도 같이 활용해보도록 하겠다. 먼저 250도일 때의 상태이다.



(a)



(b)

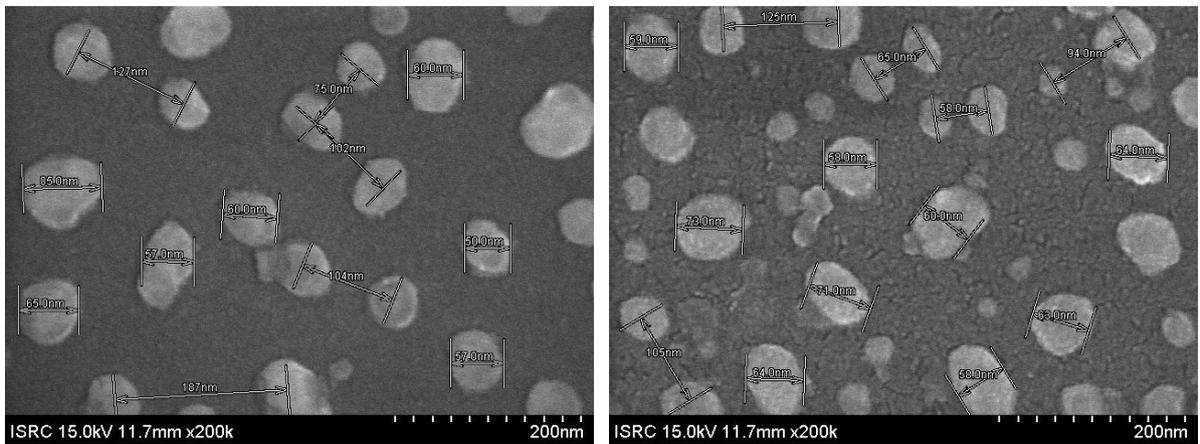


(c)

그림 5.9. Ag100w40초 증착 및 열처리 시간 변화에 따른 표면 profile SEM 이

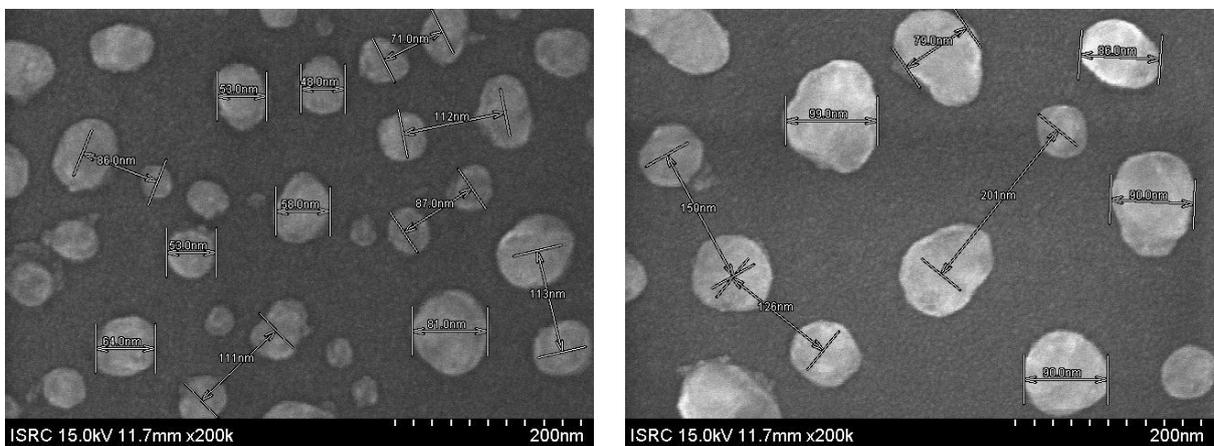
미지. (a) Ag100w40s RTA250도/120초 (b) Ag100w40s RTA250도/200초
(c) Ag100w40s RTA250도/300초

그림 5.9을 보게되면 은 박막은 스퍼터링에서 100w40초(~15nm)로 고정시켜 놓고 시간의 변화에 따른 표면변화를 관찰해 보았다. Top view로 촬영한 것이기에 구조물의 높이정보는 알 수 없으나 island의 크기와 이격거리에 대한 정보는 관찰가능하다. 그리고 증착시간을 늘린 후 표면에 생성된 island의 크기와 이격 거리는 그림 5.10에서는 5.9와 마찬가지로 열처리 시간 변화 및 증착시간 변화에 따른 표면 profile을 SEM 이미지로 관찰하였다.



(a)

(b)



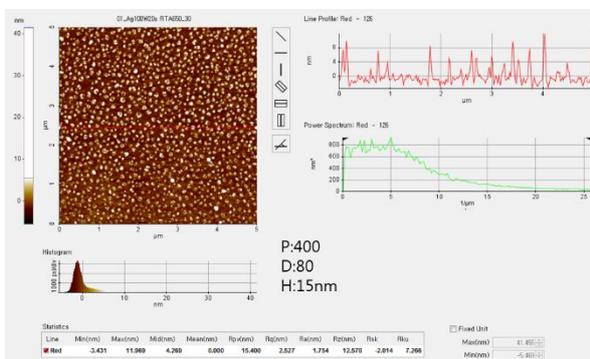
(c)

(d)

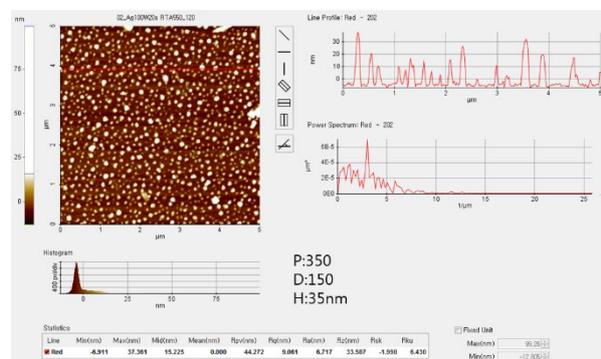
그림 5.10. 증착시간과 열처리 시간 변화에 따른 표면 profile SEM 이미지 (a)

Ag100w60s RTA250도/120초 (b) Ag100w60s RTA250도/200초 (c)
 Ag100w60s RTA250도/300초 (d) Ag100w80s RTA250도/120초

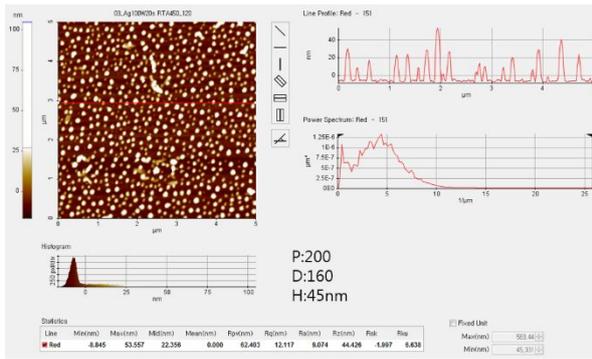
그림 5.10을 보면 60초를 증착하였을 때 시간이 늘어남에 따라 조금씩 이격거리가 길어짐을 확인할 수 있다. 그리고 40초를 증착한 조건보다 전체적인 island의 크기가 더욱 커졌다. 그림 5.10(d)는 80초의 증착시간을 가졌으며 이는 앞서 40초와 60초 증착조건에 비해 island의 크기와 이격거리가 더욱 커졌다. 결국 이로부터 유추해 낼 수 있는 것은 은 island의 크기와 이격거리에 가장 큰 영향을 미치는 것은 은박막 증착두께로 보는 것이 적절하다. 이는 은 박막의 두께가 두껍다는 것은 응집화될 수 있는 물질의 절대량이 늘어나 응집화되는 구조물의 크기도 전체적으로 커지는 것으로 판단된다. 또한 열처리 시간의 길어짐은 응집화되는 시간의 길어짐으로 이어져 이격거리의 변화에 영향을 주고 있다. 우리는 이를 바탕으로 은 island형성에 미치는 인자는 은박막의 두께에 이어 그 다음으로 열처리 온도 및 시간이라고 할 수 있다. 그래서 다음 그림 5.11은 AFM의 rms와 PSD 및 기타 기능을 이용하여 온도의 변화에 따른 표면에서의 은 island 평균 높이 및 이격거리에 대한 정보를 분석하였다.



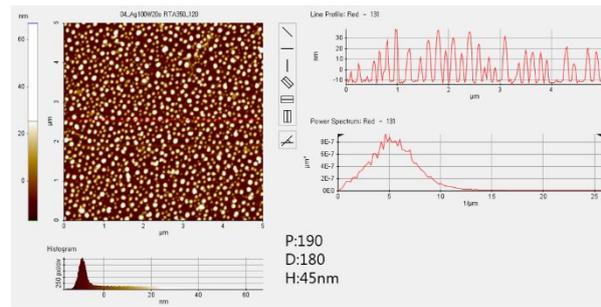
(a)



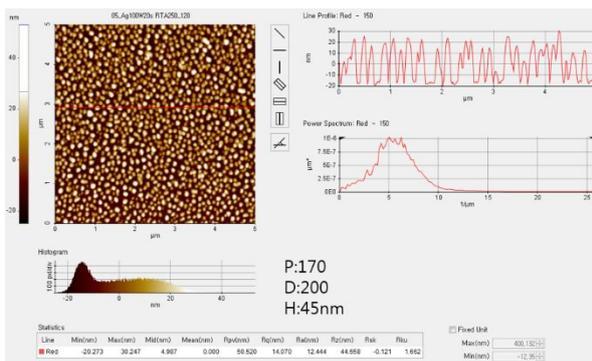
(b)



(c)



(d)

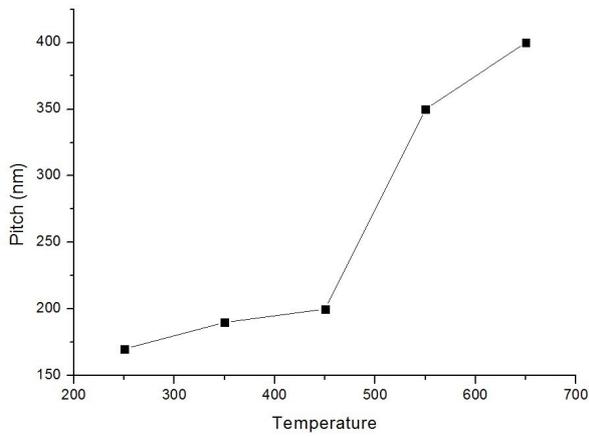


(e)

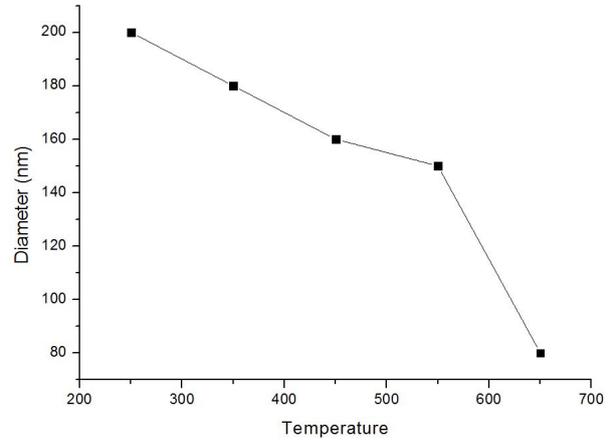
그림 5.11. Ag100w20초 증착조건에서 온도에 따른 표면 profile parameter study (a) 650도30초 (b) 550도120초 (c) 450도120초 (d) 350도 120초 (e) 250도 120초

그림 5.11을 보면 전체적으로 SEM 사진과 비슷한 경향성을 띄고있다. 이격거리 는 온도가 높아짐에 따라 조금씩 넓어지고 있으며 높이는 거의 비슷하나 550도 이상의 고온에서는 높이가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 은 박막이 일정온도 이상에서는 압축이 심하게 되어 크게 줄어들었기 때문으로 판단된다. 그리고 은 island의 지름은 마찬가지로 온도가 높아짐에 따라 줄어드는데 이 역시 이격거리 경향성과 마찬가지로 온도의 증가가 응집화 정도에 영향을 주면서 압축이 더 많이 진행되었기 때문으로 판단된다. 그림 5.12에는 이를 항목별로 나누어 조사해보았다. 온도에 따라 확실히 이격거리, 높이, 지름들이 변화하는 경향성을 보이고 있으며 이중 높이는 550도 이상에서 큰 변화를 보이며 그 이하의 온도에

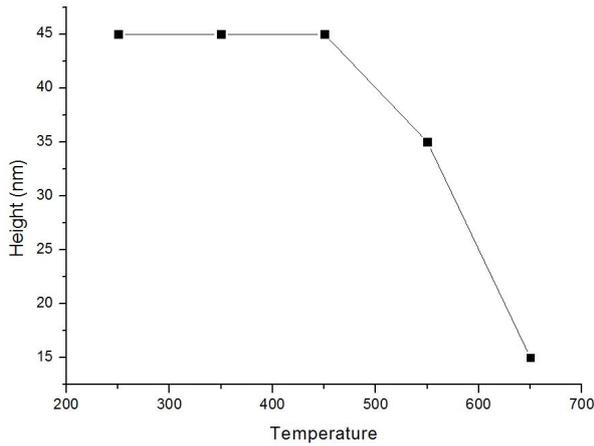
서는 온도변화에 따른 높이변화는 관찰되지 않는다. 온도에 따른 이러한 파라미터 분석을 통하여 우리가 원하는 높이와 이격거리를 가지는 구조물의 은 island 를 얻어낼 수 있으며 이를 바탕으로 소자 성능향상에 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 판단된다.



(a)



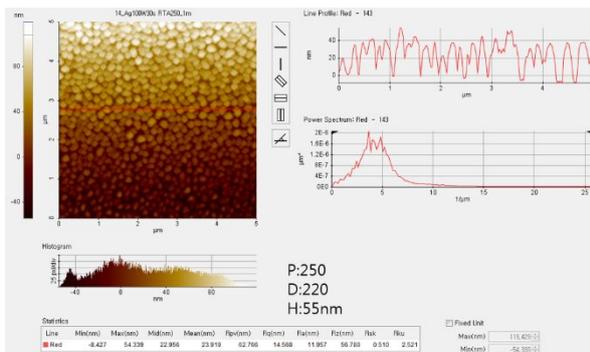
(b)



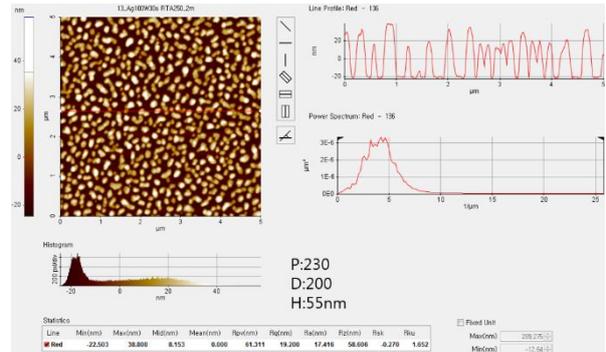
(c)

그림 5.12. 온도 변화에 따른 은 island의 크기 경향성 조사 (a) 이격거리 (b) 지름 (c) 높이

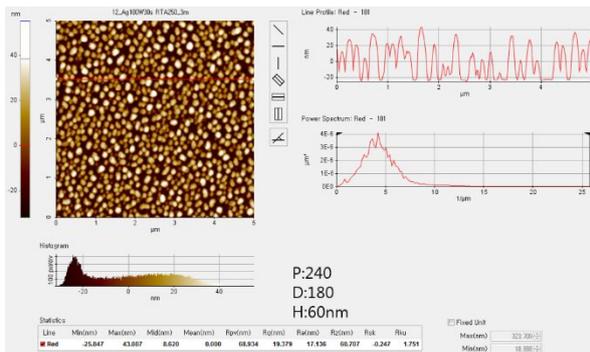
이번에는 열처리 시간에 따른 구조물 크기 변화에 대하여 알아보기로 하겠다. 열처리 시간이 길어진다는 것은 특정 열에너지의 인가 시간을 길게하여 그 전체 에너지의 양이 변화하게 될 것이다. 하지만 열에 노출되는 시간이 길어진다고 해서 일정한도가 충족되지 않으면 큰 의미가 없을 것으로 판단되므로 250도에서 시간의 변화에 따른 구조물 형태 변화에 대하여 관찰해 보기로 하겠다.



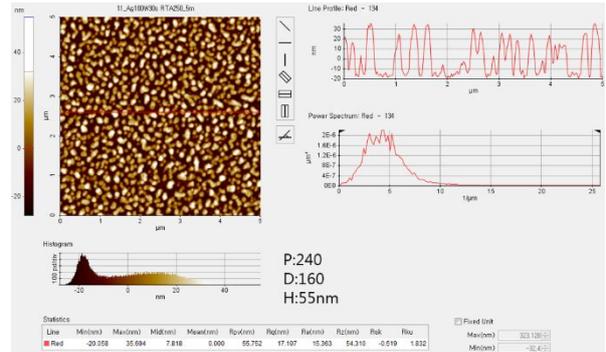
(a)



(b)



(c)

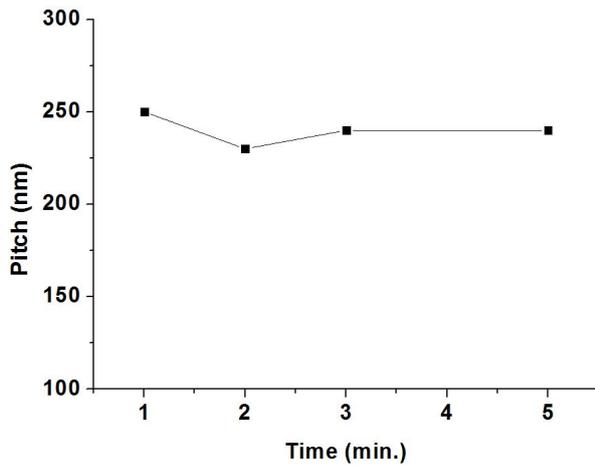


(d)

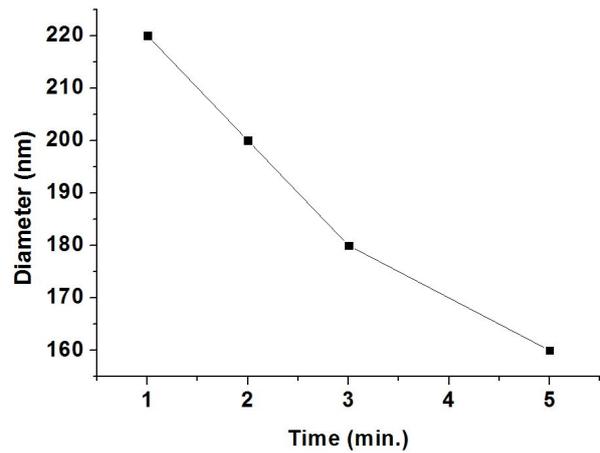
그림 5.13. 열처리 시간에 따른 은 island의 구조물 크기 변화에 대한 경향성 조사 (a) Ag100w30s RTA250d1min (b) Ag100w30s RTA250d2min (c) Ag100w30s RTA250d3min (d) Ag100w30s RTA250d5min

그림 5.13을 보게되면 은 박막의 증착조건은 스퍼터링 100W 30초에 Ar

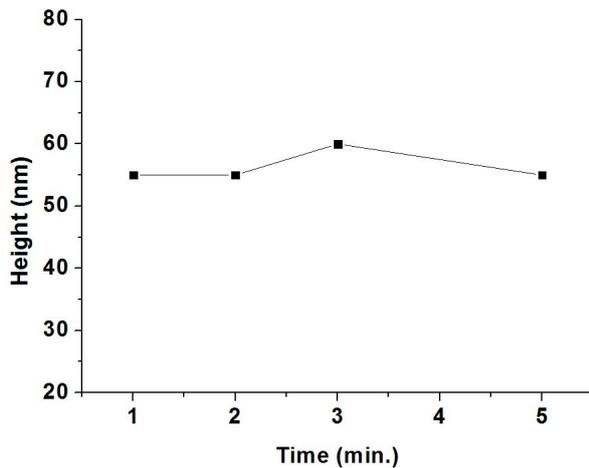
20sccm으로 고정시켜놓았으며 열처리 온도 또한 250도로 고정시켜 놓았다. 그리고 변화시킨 인자로는 열처리 시간을 각각 1분에서 5분까지 분 단위로 늘려보았다. 위를 보게되면 온도에 따른 뚜렷한 이격거리 변화가 보이지는 않으며 높이에 대한 변화도 뚜렷하게 관찰되지는 않는다. 다만 구조물의 지름이 시간이 지남에 따라 점점 줄어드는 것으로 관찰되며 이를 그림 5.14에 정리해 놓았다.



(a)



(b)



(c)

그림 5.14. 열처리 시간에 따른 은 island 크기 변화에 대한 경향성 정리 그래프
(a) 이격거리 (b) 지름 (c) 높이

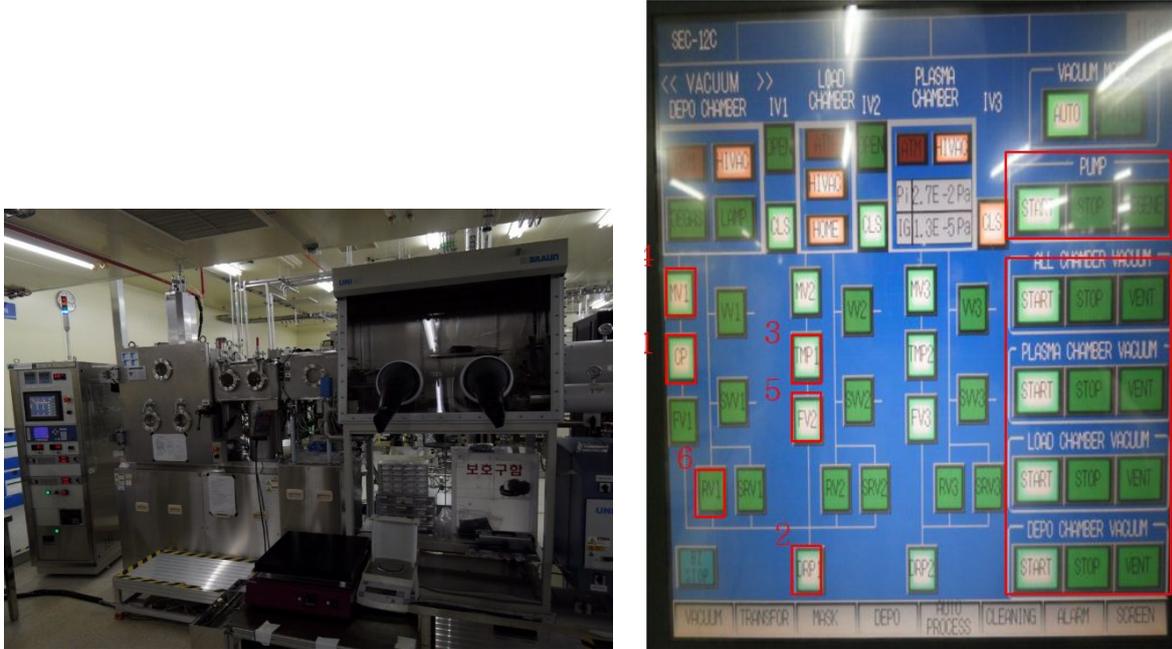
확실히 온도변화에 비하여 시간변화는 구조물에 미치는 영향이 적음을 알 수 있는데 이는 250도는 이전 온도 파라미터 스터디때 행하였던 650도에 비하면 저온으로 봐도 무방하며 게다가 은 박막은 200도 이상만 되면 응집화가 되는 것을 기대할 수 있기 때문에 낮은 온도로 인하여 그 물성변화가 적게 일어난 것으로 판단된다. 게다가 열에너지라는 것은 얼마나 많은 양의 에너지를 가하였냐도 중요하지만 화학적 반응이라는 관점에서 볼 때 짧은 시간일지라도 얼마나 높은 온도를 가하였냐 또한 물성변화를 일으키는데 중요한 요소로 작용하기에 이 같은 결과가 나온 것으로 판단된다. 이러한 관점에서 볼 때 650도의 온도에서 시간변화에 따른 구조물 크기변화를 관찰하면 확실한 경향성이 나타났다. 하지만 앞서 그림 5.8을 보게되면 너무 높은 온도를 가하게 되면 은박막의 변화 뿐만 아니라 유리 기판의 응집화 내지 변형을 불러일으키게 되고 이는 먼저항의 불필요한 상승으로 이어져 추후 제작하게될 OLED 소자 성능을 떨어뜨리는 원인으로 작용할 것이기에 고온에서의 상태변화에 대한 관찰은 불필요한 것으로 판단된다. 본 실험을 행하는 목적은 열처리를 통한 어떠한 구조물 형성 자체에 있는 것이 아니라 기판상에 있는 구조물을 이용하여 최적의 OLED 소자 성능을 내는 것이 목표이므로 이용의 관점에서 볼 때 이 같은 결과는 그래프를 통한 데이터 제시 대신에 텍스트 문서를 통한 분석으로 대체하고자 한다.

5.3 OLED 소자 제작 실험

5.3.1. OLED 소자 제작 챔버

본 장에서는 실제 소자를 제작하여 그것이 어떻게 나타났는지에 대하여 알아보고 이를 통하여 어떠한 실험 조건에서 가장 좋은 결과가 나타나는지에 대하여 알아보도록 하겠다. 먼저 소자의 제작은 thermal evaporator를 이용하여 이루어졌으며 제작과정에서 유기물 반도체 전공자이신 이창희 교수님 연구실 및 박사기

간 동안 연구과제를 진행한 삼성디스플레이사의 도움을 받았음을 알려드린다.

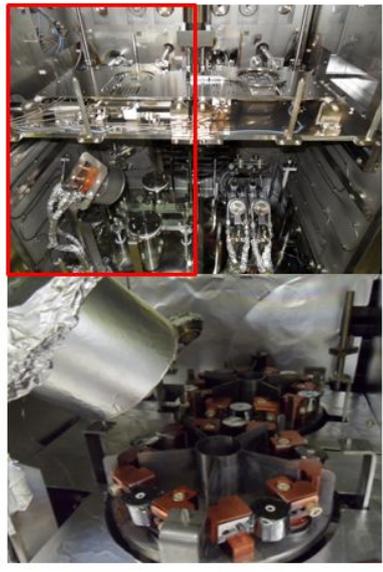


(a)

(b)

그림 5.15. (a) OLED 증착장비 (Thermal evaporator) 전체 사진 및 (b) 콘트롤 판넬 구성도

총 5개의 요소로 구성되어 있는데 왼쪽부터 컨트롤 판넬, Depo 챔버, PT 챔버, TM 챔버, Glove 박스 순으로 배열되어 있다. 여기서 컨트롤 판넬은 그림 5.15(b)에 나타나 있다. 더욱 많은 메뉴가 있으나 자세한 것은 생략하기로 하고 가장 자주 사용되는 펌프 콘트롤 화면을 보게 되면 Cryo pump, Dry pump, Turbo pump, Hi-vac valve, For line valve, Roughing line valve 등을 콘트롤 할 수 있는 것을 확인 가능하다.



<Turret>



<Crucible>



<Turret 사진>

(a)

Glass Tray

■ Size : 50X50 Glass



증착 Mask

■ Size : 50X50 Glass



Organic Mask



Metal Mask



(b)

그림 5.16. (a) Depo 챔버 구성 (b) Glass tray 및 증착 mask

Depo 챔버를 보게되면 Single sensor 2개와 12점 sensor 1개가 있으며 clucible 10개 로딩이 가능하다. 그리고 무기기관 1개가 있는데 2개 파워서플라이로 스위칭하여 사용하고 있다. 그림 5.15(b)를 보게되면 샘플을 로딩하기 위한 glass tray, 샘플에 각 물질별로 패턴을 입히기 위한 새도우마스크가 있음을 확인할 수 있으며 유기물과 메탈의 마스크가 각각 따로 존재한다는 것을 알 수 있다. 이는 메탈마스크를 따로 제작함으로써 소자가 완성된 후 전류를 인가하기 위한 bias line을 따로 빼기 위하여 만든 것이다. 그리고 메탈 부분은 anode와 cathode가 short를 방지하기 위하여 각기 다른 패턴으로 증착된다. 이중에서 유기물 부분은 OLED 소자 각 층마다 다른 물질을 진공을 깨뜨리지 않고 증착해야 하므로 그림 5.17에 보이는 바와 같이 Organic Zone에는 #1~#5까지 5개의 도가니가 있어 회전으로 물질의 종류를 정하며 셔터의 개폐여부에 따라 그 물질의 증착여부가 결정되게 된다. 그리고 Metal Zone에서는 RH1~RH4 까지 4개의 금속물질을 증착할 수 있으며 그 증착원리는 유기물과 동일하다. 그리고 이는 자동화된 컴퓨터 프로그램과 컨트롤 패널의 조작을 통하여 실제 증착이 이루어지게 된다. 셔터 개폐시 인가되는 파워의 양이 많으면 증착속도는 더 올라가게 되며 반대로 파워의 양을 줄이면 증착속도는 떨어지게 된다. 일반적으로 10~100옴스트롱/초 사이에서 증착속도를 결정하게 된다.

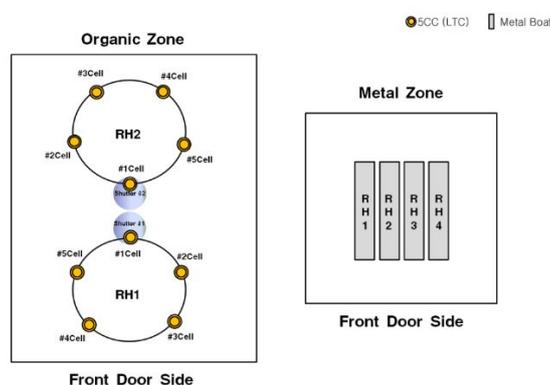


그림 5.17. Organic zone과 Metal zone 에서의 cell source 배열

5.3.2. Green Color TEOLED 소자 광학특성

지금부터 OLED 소자를 제작하여 광학특성을 살펴보기로 하겠다. 모두 TEOLED 방식으로 제작한 것들이며 그 구조는 다음 그림 5.18에 나온 것과 같다.

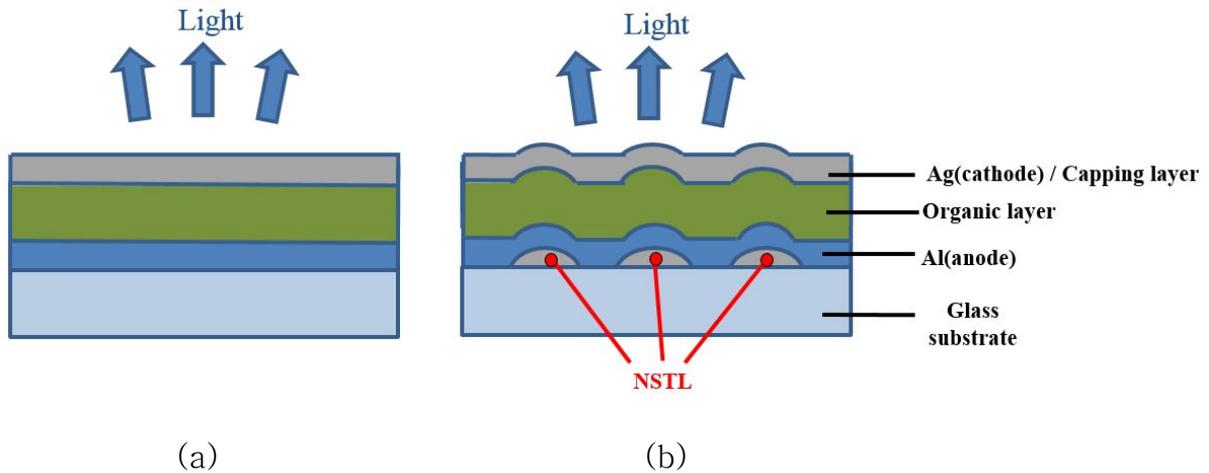


그림 5.18 (a) 평면형 구조의 TEOLED와 (b) 표면에 요철이 있는 형태의 TEOLED의 도식도

이를 보게되면 표면에 요철이 있는 TEOLED는 Nano-structure textured layer (NSTS)가 하부전극과 유리기판 사이에 위치하고 있어서 전체 소자구조를 주름지게 만들고 있다는 것을 알 수 있다. 이때 전장에서 study한 은 박막의 증착 및 열처리 조건에 따른 소자의 전기적, 광학적 특성들을 알아보기로 하겠다. 먼저 은 박막을 16nm로 증착하였을 때 열처리 2분 기준으로 높이는 60~150nm, 이격거리는 330nm 정도이며 이는 시뮬레이션 최적값의 높이 150nm, 이격거리 350nm와 상당히 유사한 사이즈를 가지는 것이다.

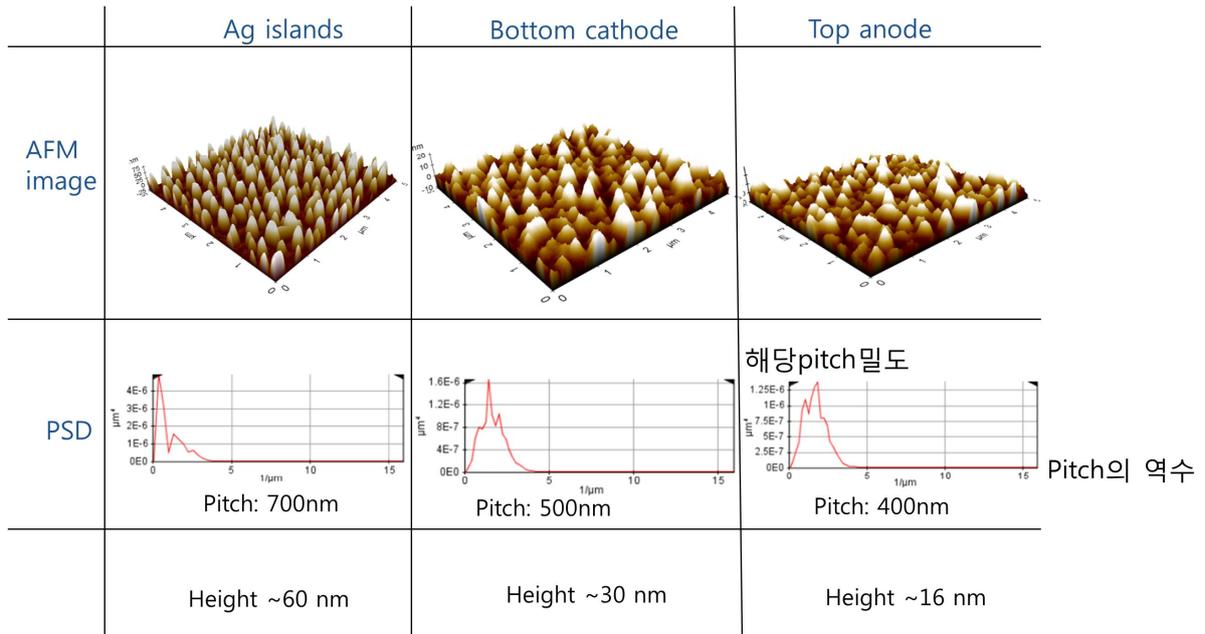


그림 5.19. 각 층의 적층 단계에 따른 surface morphology. 첫번째-은 박막의 열처리 후. 두번째-하부전극을 도포한 후. 세번째-유기물층과 상부전극을 도포한 후.

소자 제작 후 각층이 적층됨에 따라 어떠한 surface morphology를 가지고 있는지 조사할 필요가 있었고 이에 대하여 그림 5.19에 AFM사진으로 나타내 보았다. 총 3단계에 걸쳐서 조사를 진행하였고 첫번째는 유리기판에 도포된 은 박막의 열처리를 하여 생성된 나노구조물층의 표면상태에 대한 것이다. 이를 보게되면 약 700nm의 pitch값과 60nm의 높이값을 가지고 있다. 두번째 그림을 보게되면 나노구조물층 위에 하부전극을 도포한 후에 표면 상태를 조사한 것이다. 전체적으로 높이가 30nm로 이전 단계에 비하여 낮아져 있으며 pitch값은 500nm로 작아져 있다. 3번째 단계는 상부전극을 도포한 후에 측정된 surface morphology인데 평균 높이는 16nm를 가지고 있으며 pitch값은 약 400nm정도이다. 이는 2번째 단계보다 pitch값과 높이값이 전체적으로 작아진 경향성을 보이고 있다. 위 그림에서 PSD 그래프에서 x축은 pitch값의 역수값을 나타내고 y축은 해당 pitch값에서의 밀도를 나타낸다.

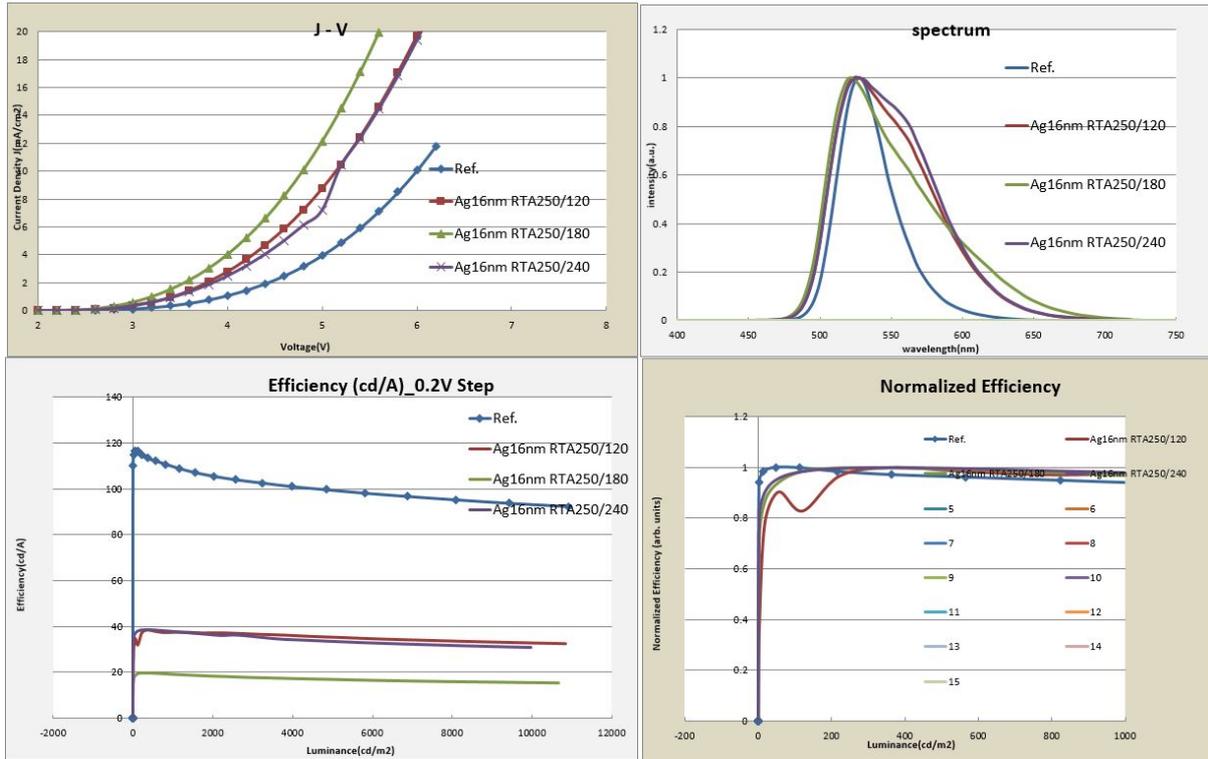


그림 5.20. 은박막 16nm의 증착조건을 이용하여 제작한 TEOLED 소자특성

위 그림을 보게되면 총 4가지 조건이 제시되어 있다. Reference소자가 첫번째이며 2번~4번 조건은 각각 은 박막 16nm를 공통으로 하고 열처리 온도 및 시간을 각각 250도 2분, 3분 4분으로 처리하였을 때이다. 이를 보게 되면 첫번째 그래프는 전압의 변화에 따른 전류밀도 특성을 보여주고 있는데 전체 소자들의 전류밀도가 Reference를 기준으로 열처리를 하였을 때 높게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 전극상의 요철로 인하여 전기장이 강하게 나타나게 되어 소자 내부에서 흐르는 leakage 전류가 많아지면서 나타나게 된 현상이다. 3분 조건에서는 특히나 높게 전류밀도가 나타나고 있는데 이는 실험상의 오차로 보이며 실제로는 2분과 4분 조건에서 전류밀도가 거의 겹치는 듯이 나타나는 것이 정상적인 범주안에 들어 있는 것으로 보인다. 시뮬레이션에서의 최적값이 실제 소자에서의 최적값으로 나타나지 않게된 현상이 나타나게 된 원인은 이후 뒷 챕터에서도 자세히 언급을 하게 되겠지만 나노구조물의 높이가 일정이상 높아지게 되면 multi-layered OLED의 step coverage의 범위를 벗어나게 되어 소자 내부에서

각 층의 계면이나 층 내부에 gap과 crack등이 생겨 전류가 제대로 전달되지 못하는 현상이 발생하여 비록 광학적 효과로 인해 luminance가 늘어났으나 그 이상으로 필요로하는 전류밀도가 증가하였기 때문이다. 두번째 그림을 보게되면 스펙트럼을 나타내고 있다. 이는 3번째 그림을 보면 확실히 나타나는데 전류효율에서 가장 중요한 파라미터는 Luminance / Current density로 표현되며 Current density가 높다는 것은 그만큼 전류효율이 떨어질 것이라는 것을 의미한다. 실제로 3번째 그림에서 Reference 를 제외한 나머지 열처리를 한 3가지 조건에서는 전부 전류밀도가 올라 갔으며 이로 인하여 전류효율이 많이 떨어지게 되었다. 이로부터 유추해낼 수 있는 것은 전류밀도를 높이는 인자가 무엇인가 하는 것이다. 이는 전극쪽의 표면의 굴곡이 높아지면서 면저항이 올라간 것이고 이는 곧 전류효율의 감소로 이어진 것이다.

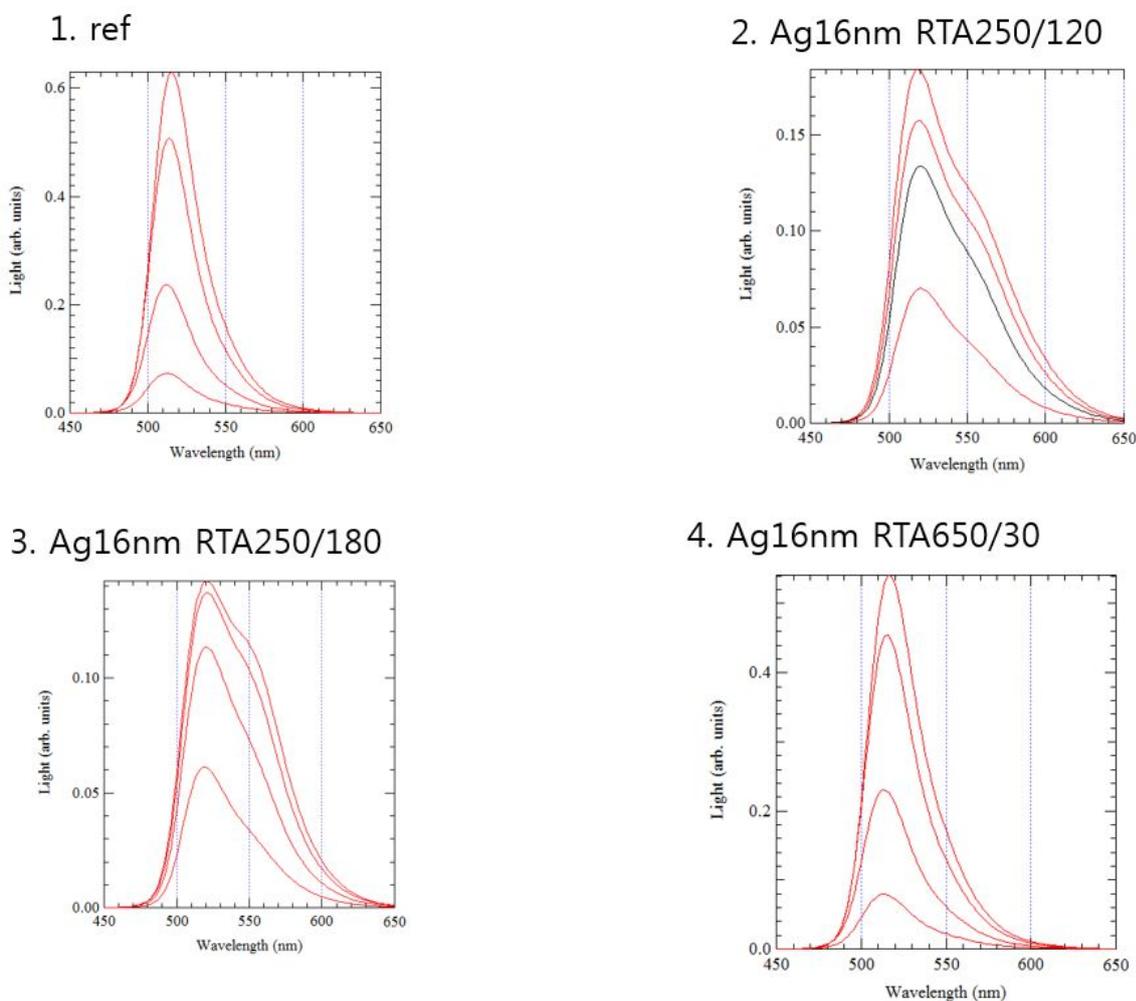
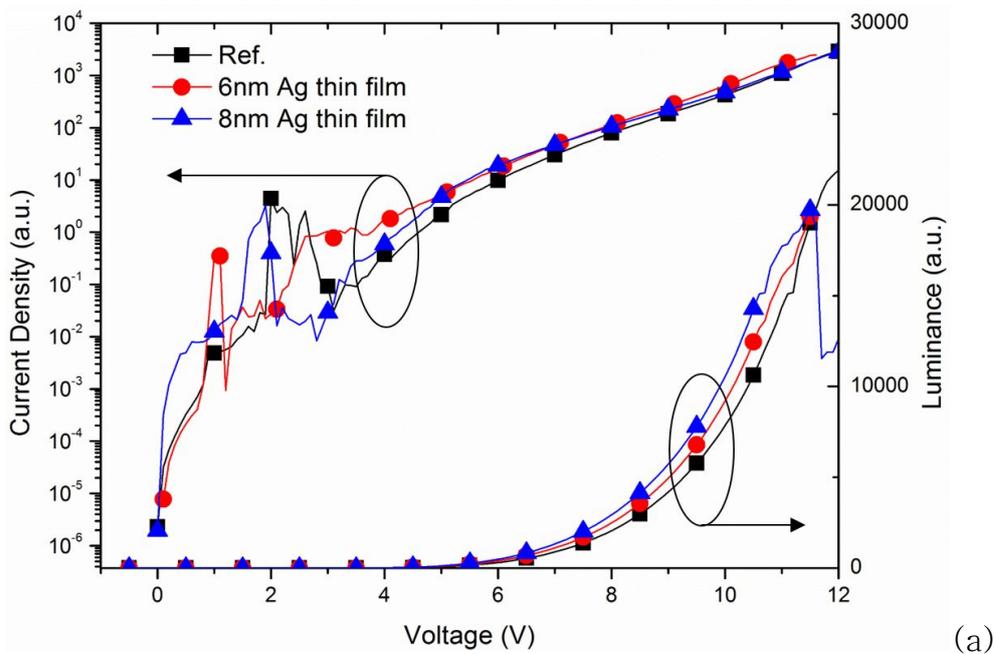


그림 5.21. 제작된 소자의 각도별 스펙트럼

그림 5.21을 보게되면 제작된 소자의 각도별 스펙트럼이 표시되어 있다. 각 그림에서 총 4개의 곡선이 있는데 최고점은 0도에서의 스펙트럼을 의미하며 그 값이 줄어들수록 각각 20도, 40도, 60도에서의 스펙트럼을 의미한다. 이 스펙트럼값은 Reference 소자는 굴곡 없이 정규분포형의 곡선이 형성되어 있음을 알 수 있고 나머지 조건들은 장파장 sholder가 나타나는 것으로 보아 다소 red shift 되었다고 할 수 있다. 우리는 앞서 열처리 조건에 따른 표면 morphology study에서 은박막의 두께가 증가할수록 표면에 생성되는 은 island의 평균 이격거리와 높이가 증가한다는 것을 알고 있으며 또한 그 이격거리는 시간의 증가에 따라서도 덩달아 증가한다는 사실을 알고 있다. 이를 통하여 우리가 할 수 있는 것은 은박막의 두께를 줄여서 SPP mode의 광추출효과가 단파장에서 나타나도록 함과 동시에 요철의 높이도 줄이도록 하여 전류밀도를 줄이는 한편 Luminance는 올릴 수 있도록 하여야 할 것이다. 이를 위해서 우리는 은 박막의 두께를 6nm, 8nm, 10nm 등으로 늘렸을 때의 소자특성을 살펴보기로 하겠다. 먼저 6nm와 8nm의 은 박막을 사용하였을 때의 소자특성부터 알아보겠다.



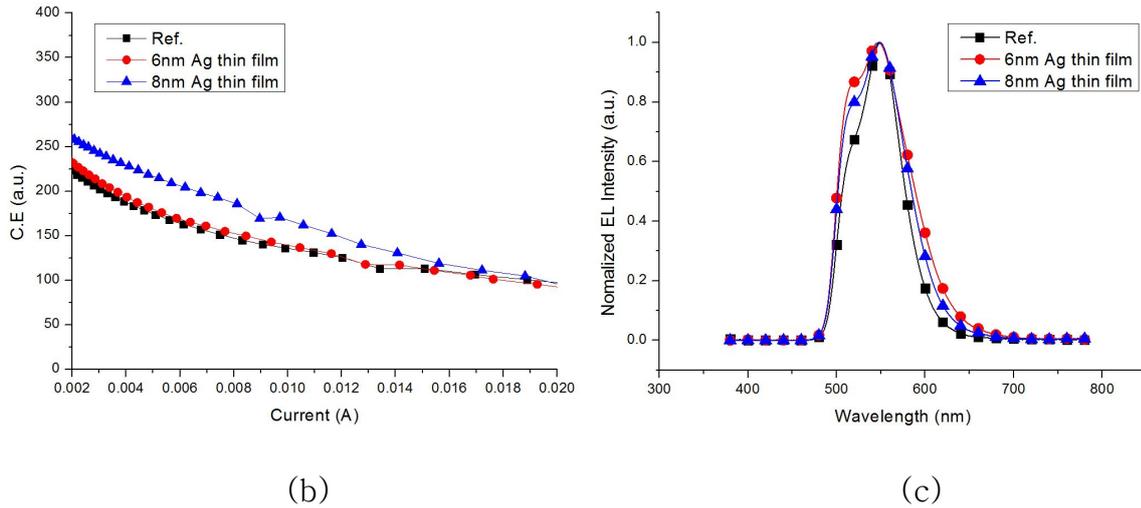


그림 5.22. Ag 박막 6nm, 8nm을 사용하였을 때의 소자특성 (a) J-V-L 특성 (b) Current Efficiency 특성 (c) 스펙트럼 특성

그림 5.22를 보게되면 은박막을 6nm, 8nm등을 사용하였을 때의 소자특성을 알 수 있는데 여기서 6nm와 8nm의 은박막을 사용하게 되면 약 5%~10%정도의 효율향상을 가져온다. 그리고 그림 5.21(c)에서 이들의 스펙트럼을 보게되면 은박막의 두께가 얇을수록 단파장 쪽에서 shoulder가 올라오는 것을 알 수 있으며 이로부터 요철의 평균 이격거리가 짧고 그 높이가 작을수록 단파장에서의 SPP mode extraction이 일어나는 것을 우리는 예상할 수 있다. 그래서 이들을 통하여 유추할 수 있는 것은 12nm의 두께에서 열처리를 250도 120초로 하였을 때 가장 최적화된 소자 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 은 박막의 두께가 6m 이하로 얇아지게 되면 차차 은 island의 크기가 줄어들면서 SPP mode의 extraction 효과가 점점 줄어들고 동시에 효과를 보는 파장 또한 520nm보다 짧아지게 되면서 오히려 효율이 감소하는 현상을 보이고 있는 까닭이다. 그리하여 본 논문에서는 가장 최적화된 소자인 8m의 은박막을 이용하여 250도 120초로 열처리한 소자의 특성에 대하여 살펴보기로 하겠다. 이 소자의 전기적, 광학적 특성들은 그림 5.22에 나타나 있다.

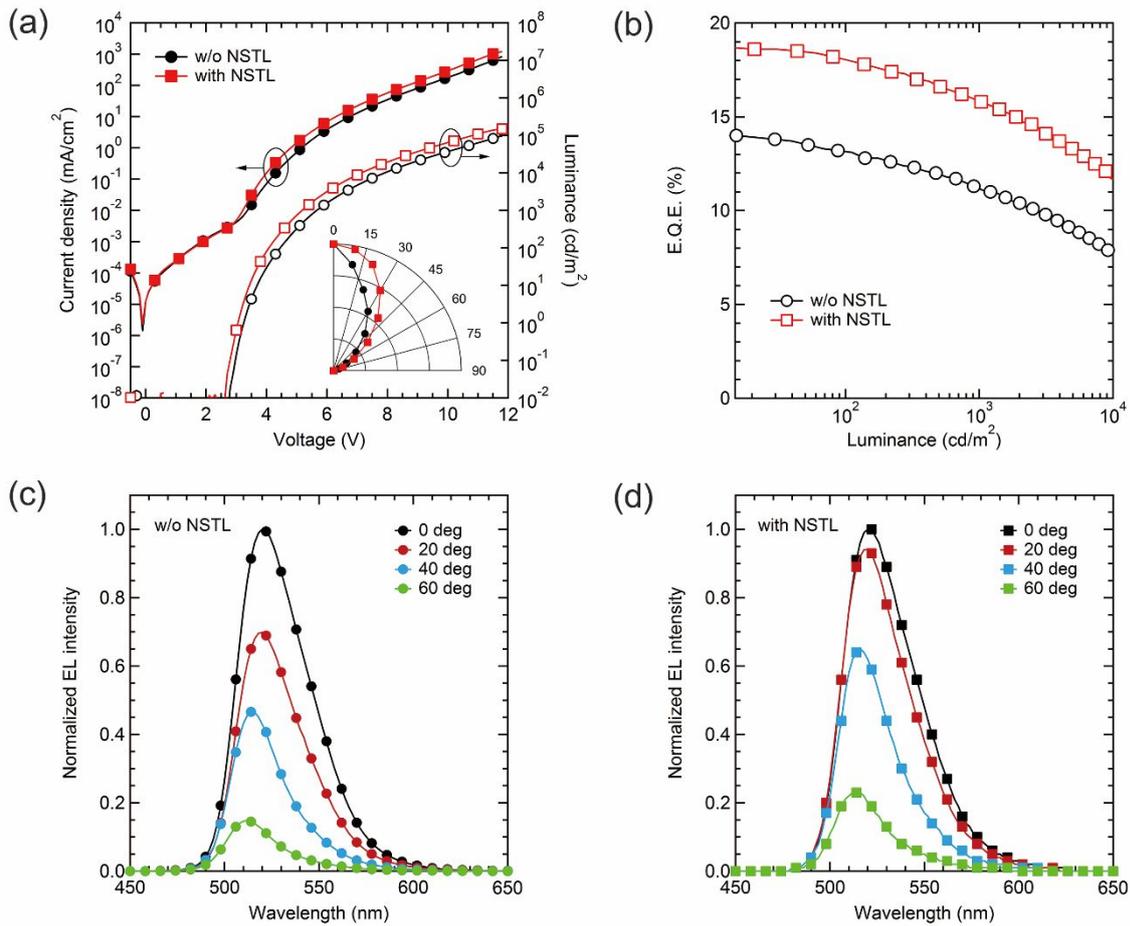


그림 5.23. (a) 제작된 TEOLED 소자의 전류 특성 및 발광특성과 각도의존성, (b) 외부양자효율 (EQE) (c) Reference 소자의 각도별 스펙트럼 (d) 열처리된 소자의 각도별 스펙트럼

먼저 그림 5.23(a)에는 소자의 전기적 특성인 J-V curve가 그려져 좌측 y축과 x축에 log scale로 그려져 있다. 이를 보게되면 소자가 negative bias voltage에서 turn-on 되기직전까지의 전압을 거치면서 전류밀도가 Reference 소자와 열처리된 소자간에 차이가 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이로 미루어보아 소자의 전기적 특성이 turn-off 상태에서 크게 나쁜점이 없음을 알 수 있다. 이제 turn-on 상태에서의 전류밀도를 살펴보게 되면 전극에서의 굴곡 때문에 요철이 있는 구조에서 다소 높은 전류밀도를 나타내는 것을 알 수 있으나 그것 이상으로 Luminance가 향상되었고 특히 각도의존성 그래프를 보게되면 reference 소자에

비하여 요철이 있는 소자가 훨씬 넓은 각도 의존성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 전극 표면의 요철의 이격거리가 주기구조가 아니라 확률론적 구조로 정규분포화 되어있기 때문에 주기구조를 활용한 소자는 그림 5.24에서와 같이 스펙트럼과 각도의존성이 왜곡되는 현상이 있는데 본 연구에서 제시하는 확률론적 구조물 또는 랜덤구조물등을 활용하면 이러한 스펙트럼이나 왜곡현상을 없앨 수 있다 [180].

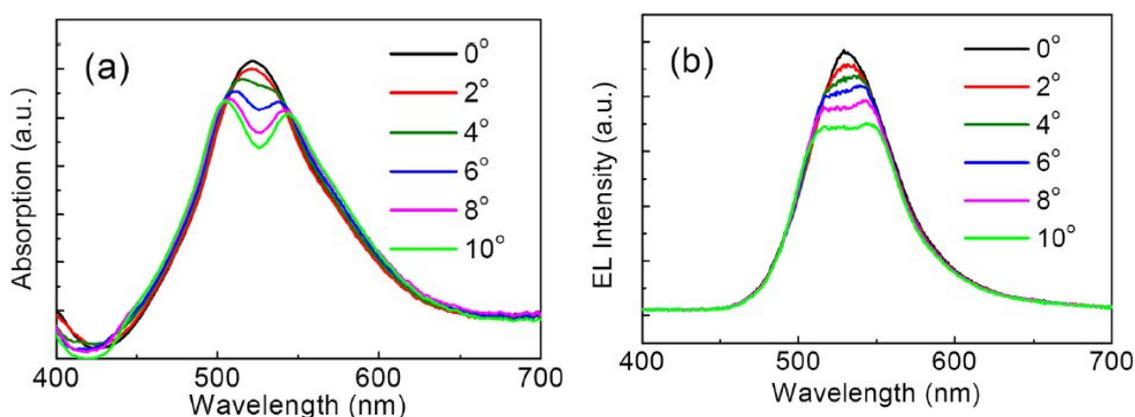


그림 5.24. 주기구조를 사용하였을 때의 관측각도에 따른 스펙트럼 왜곡현상에 대한 (a) 계산값과 (b) 측정값 ([180]에서 인용)

이는 기존의 주기구조물을 이용한 효율향상을 가져오는 소자들에 대비하여 본 연구에서 제시하는 확률론적 나노구조물이 가지는 커다란 장점 중에 하나이다. 그리하여 이들을 바탕으로 외부양자효율 EQE를 도출한 결과 Reference 소자에 비하여 은 island 요철이 있는 소자의 경우에는 33%의 효율향상을 가져왔다. 또한 스펙트럼을 살펴보게되면 관찰각도를 각각 0도, 20도, 40도, 60도로 높여감에 따라 스펙트럼을 살펴볼 수 있는데 그림 5.23 (c)의 reference 소자에 비하여 (d)의 나노구조물이 있는 소자가 최대값이 각도가 늘어남에 따라 천천히 줄어드는 것을 확인할 수 있으며 이는 각도의존성이 넓게 나타난다는 것을 입증하는 데이터라고 할 수 있겠다. 또한 스펙트럼이 두 데이터간에 일그러짐이 관찰이 되지 않는 것으로 보아 확률론적 나노구조물의 사용으로 인한 발광특성 왜곡이 스펙트럼에서도 관찰되지 않는다는 사실을 우리는 확인할 수 있다. 이는 실제 디스플레이

이 산업에 OLED 소자가 적용되기 위하여 단순히 효율 뿐만 아니라 여러 광학적인 특성 또한 고려되어야 하는데 본 소자의 광학적 특성은 실제 산업에 그대로 적용되더라도 문제가 없을 정도라고 봐도 무방하며 매우 실용적인 형태의 방법이라고 할 수 있다.

유리기판에 도포하는 은박막의 두께에 따라 열처리 후 생성되는 나노구조물층 island의 크기는 변화하게 되고 이에 따라서 누설전류등의 영향 정도가 바뀌게 된다. 이러한 누설전류가 생기는 원인은 생성되는 나노구조물층 island의 평균 높이가 높아질수록 그 위에 도포되는 전극 및 유기물층의 step coverage를 벗어나는 현상이 발생하게 되고 이로 인하여 multy-layered stack의 interface에 crack이나 gap등이 발생하여 전류주입에 어려움이 생길 수 있기 때문이다 [181]. 이러한 현상을 관찰하기 위하여 소자에 적용되는 island의 평균 높이에 따른 광효율의 측정값과 시뮬레이션값을 다음 그래프에 비교하였다. 그림 5.25을 보게되면 시뮬레이션에서 pitch를 350nm에서 고정시켰을때 최적의 광효율을 나타내는 높이값은 약 110nm이나 실제 소자에서는 50nm정도에서 최적의 광효율을 나타낸다. 이는 시뮬레이션에서의 최적값과 실제 소자에서의 최적값이 나노구조물층 island의 높이가 50nm 이상이 되면 그림 5.20(a)에서 확인할 수 있듯이 reference 소자에 비하여 나노구조물층이 삽입된 소자가 작동시 leakage 전류발생으로 인하여 필요로하는 전류밀도값이 올라가면서 오히려 광효율이 감소되는 현상을 나타내고 있는 것이다.

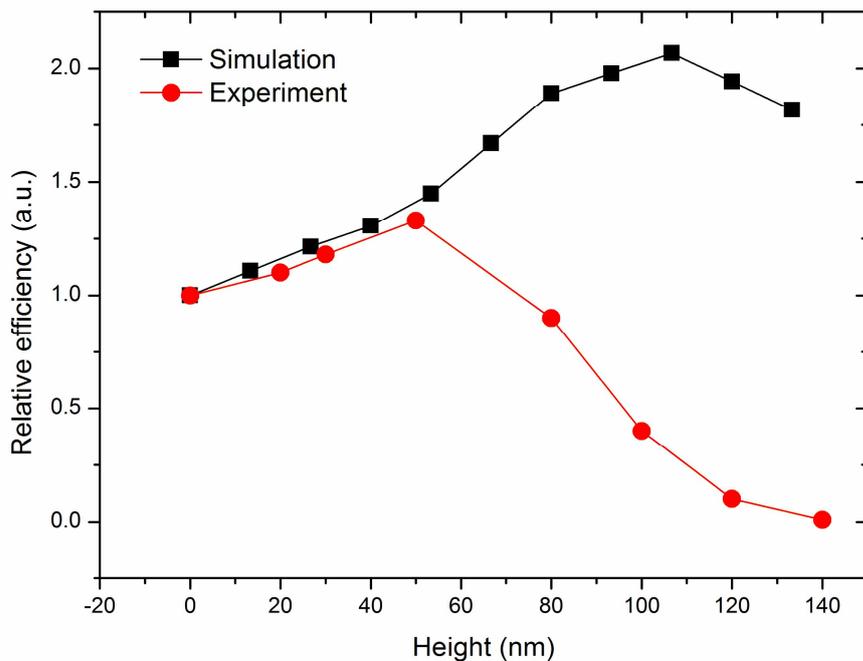


그림 5.25. 시뮬레이션과 실험값에서의 높이에 따른 광효율 경향성

5.3.3. Blue 및 Red Color TEOLED 소자 광학특성

여태까지 Green color TEOLED의 소자 특성을 살펴보았다면 지금부터는 Blue 및 Red color TEOLED의 소자특성을 살펴보기로 하겠다. 주기구조와 확률론적 구조의 가장 큰 차이는 바로 특정 파장에서만 효과가 있느냐와 넓은 파장에 걸쳐서 효과가 있는가이다. 물론 주기구조는 특정 파장을 타겟으로 하기 때문에 특정 파장에서 가장 큰 효율상승효과를 기대할 수 있지만 앞서 서술한 바와 같이 각도의존성이나 색깔에 대한 왜곡 현상이 일어나기에 실용성이 떨어진다고 할 수 있다. 그러나 확률론적구조물은 넓은 범위에 걸쳐 정규분포화된 이격거리, 높이, 폭 등을 가지는 나노구조물을 가지고 있으며 이는 넓은 파장의 범위에서 광학적인 효율향상 효과를 기대할 수 있으며 게다가 각도의존성 왜곡 또한 나타나지 않게 되는 장점이 있다. 그리하여 우리는 이를 확인해보고자 은 island를 사용하여 TEOLED를 제작하였고 이전 챕터에서 확인한 바 있는 green color TEOLED 뿐만 아니라 blue color, red color TEOLED 에서도 소자성능향상에 영향을 미치는지 알아보고자 다음 실험을 진행하게 되었다. 먼저 Blue color TEOLED에 대

해서 알아보려고 한다.

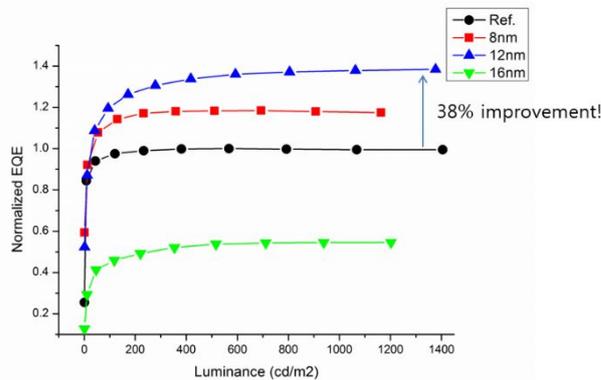
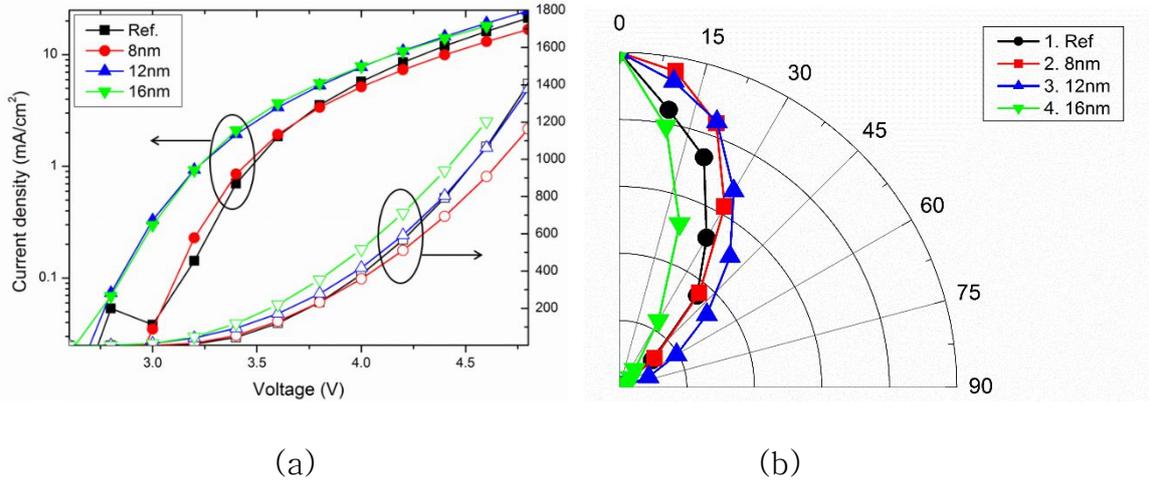


그림 5.26. Blue color TEOLED 소자특성 (a) J-V-L 특성 (b) 각도 의존성 (c) 외부양자효율 특성

먼저 그림 5.26(a)의 전류특성부터 살펴보기로 하겠다. 이를 보게되면 역시 요철의 크기가 커질수록 소자 내부의 electric field의 세기가 세지면서 전류밀도 또한 증가한다는 것이 여기서도 잘 나타난다. 요철의 크기 증가와 전류밀도의 증가의 상관관계를 보여주고 있는데 8nm, 12nm, 16nm로 박막 두께가 두꺼워짐에 따라 요철의 크기가 커지며 이에 따라 전류밀도 또한 Reference 소자에 비하여 증가하는 경향성이 확인된다. 그리고 luminance 부분을 살펴보게 되면 16nm일 때 가장 높은 값을 나타내고 12nm, 8nm로 줄어듦에 따라 휘도 또한 덩달아 감

소하고 있는데 이는 전류밀도의 증가에 의한 휘도증가가 원인이 되기도 하며 또한 구조물의 크기가 아직 완벽하게 최적화되지않아 나타나는 현상이기도 하다. 하지만 본 실험의 목적은 blue color TEOLED의 효율최적화가 아니라 green color TEOLED에서 적용되었던 두께의 박막이 blue 및 red color TEOLED에서도 동일하게 적용되었을 때 확률론적 나노구조물의 효과로 인하여 광효율이 증가할 것인지, 만약에 증가한다면 얼마만큼 증가할 것인지를 확인해보는 작업이기에 이러한 소자성능 확인을 하는 것이다. 그림 5.26(b)에는 각도 의존성 특성이 나타나 있는데 전체적으로 blue color TEOLED는 green color 소자에 비하여 다소 좁은 각도의존성 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그 비율은 약 green color 소자 대비 약 0.8배 정도의 solid angle factor를 가지는 것으로 확인된다. 여기서 12nm의 은 박막을 사용하였을 시 가장 넓게 나타나는 각도의존성 분포도를 보이고 있으며 이로 인하여 휘도 증가폭이 다소 적게 나타나더라도 소자의 최종 광효율인 외부양자효율의 증가폭을 좀더 올릴 수 있을 것으로 보이며 실제로 외부양자효율을 그림 (c)에 나타내었다. 16nm의 은 박막을 사용하였을 때에는 역시 green color TEOLED와 마찬가지로 소자의 효율이 절반 가까이 떨어졌으며 이는 광학적 최적화가 덜 되었음과 동시에 유리표면에 생성되는 요철의 높이가 50nm이상으로 커지게 되어 저항을 높이게 되면서 높은 전류밀도를 발생시키게 되었기 때문이다. 소자의 최종효율은 12nm의 은박막을 사용하였을 때 약 35%정도의 향상으로 가장 높은 향상폭을 보이고 있다. 이격거리의 측면에서 보았을 땐 8nm의 은박막을 사용하여 열처리를 하는 것이 더 알맞지만 그렇게 되면 생성되는 요철의 높이가 20nm이하로 너무 낮아져 SPP mode extraction 효과가 거의 나타나지 않게 됨에 따라 12nm 보다 다소 낮은 효율 향상폭을 가져온 것으로 판단된다. 이로써 우리가 알 수 있는 것은 소자의 광추출효율 향상을 위해서는 전기적 특성, 광학적 특성이 모두 고려되어야 하며 여기서 전기적 특성이란 전류밀도가 과도하게 높아져서 소자의 전류효율을 떨어뜨리는 현상이 최소화되어야 하며 동시에 광학적인 효과를 보기위하여 발광 파장에 적합한 효과를 가지기 위해 요철이 최적의 이격거리를 가져야함과 동시에 그 효과가 나타나기 위한 높이 또한 중요한 고려요소임을 알 수 있게 된다. 이에 대한 앞서 시뮬레이션 파트에서의 이론적 예측이 실제 실험결과값으로도 이어진 것을 확인하였

다고 볼 수 있다.

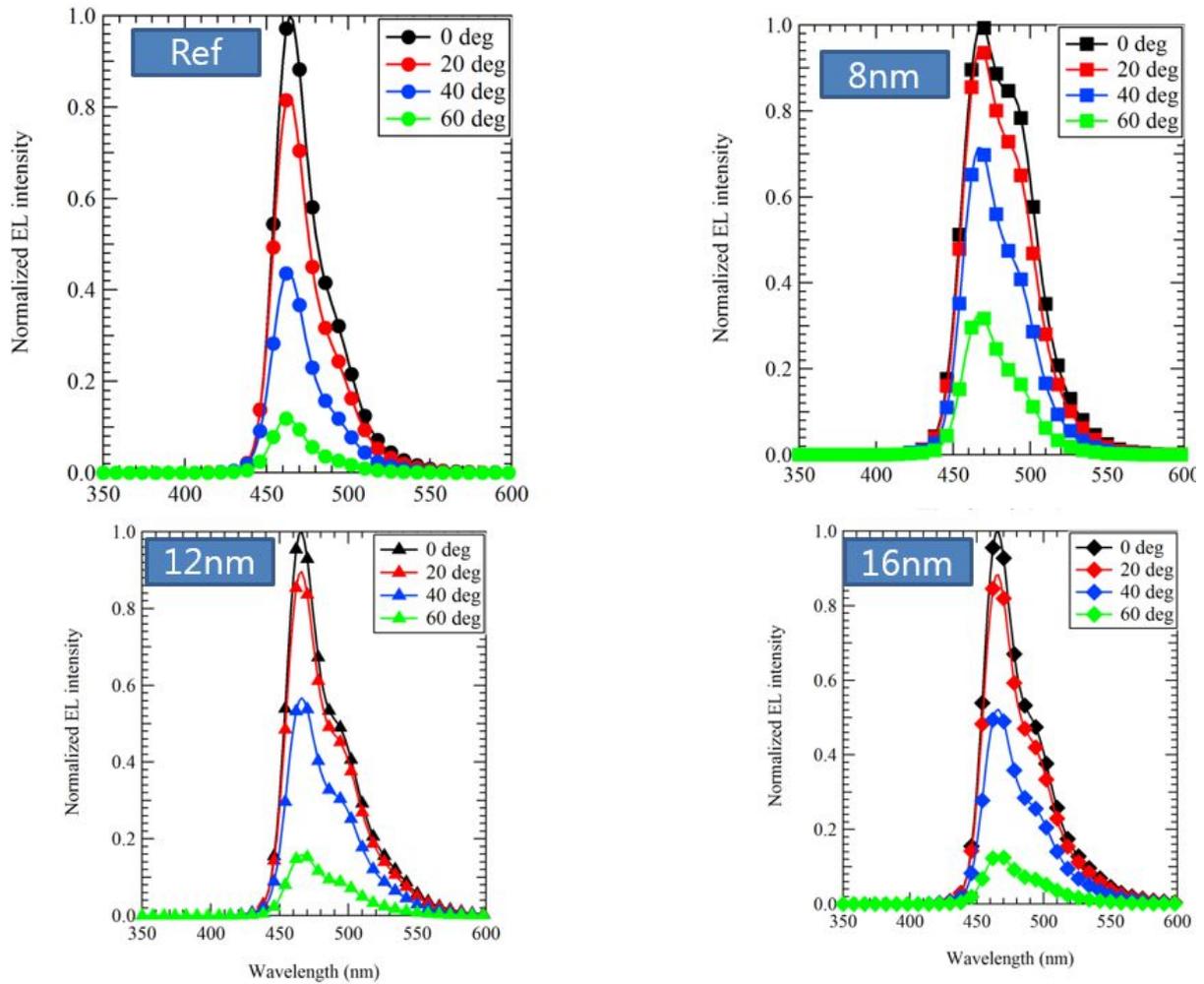
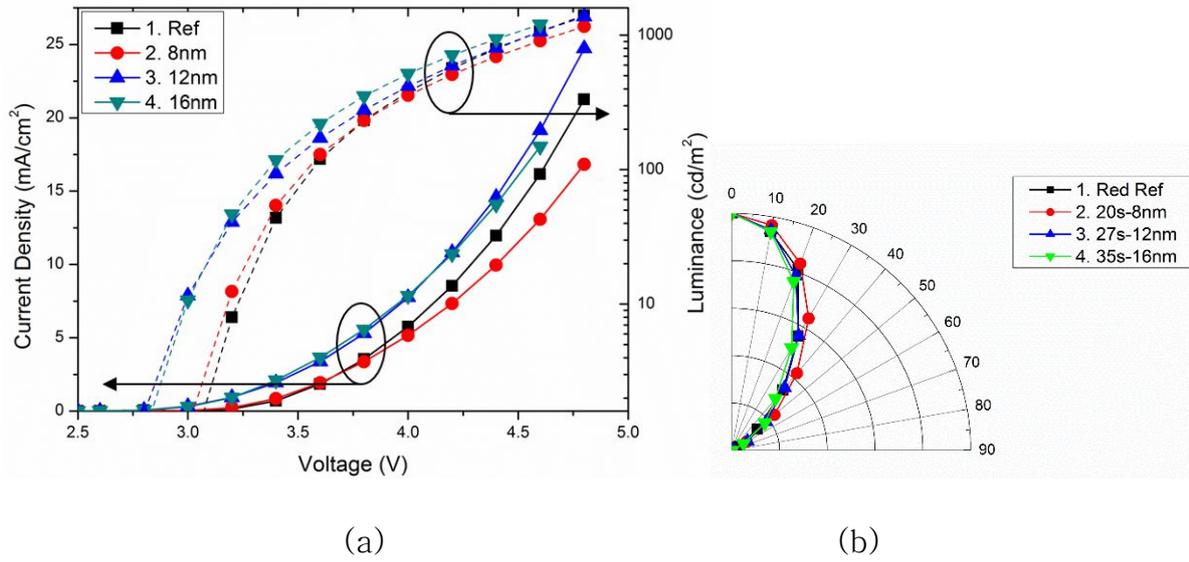


그림 5.27. Blue color TEOLED의 실험 조건과 관측각도에 따른 스펙트럼 특성

그림 5.27를 보게되면 blue color TEOLED의 은박막 형성 두께의 실험조건 변화에 따른 4가지 소자에 대한 스펙트럼 특성 결과를 정리해 놓았다. 그래프 내의 곡선은 각각 관측각도가 검정색(0도), 붉은색(20도), 파랑색(40도), 녹색(60도) 일 때의 스펙트럼을 나타내며 관측각도가 올라감에 따라 점점 스펙트럼의 최고값이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 여기서 알 수 있는 것은 green color TEOLED 소자와 마찬가지로 확률론적 나노구조물의 적용이 스펙트럼의 관측각도에 따른 변형을 불러일으키진 않았다는 것이다. 하지만 은 island가 생성된 표

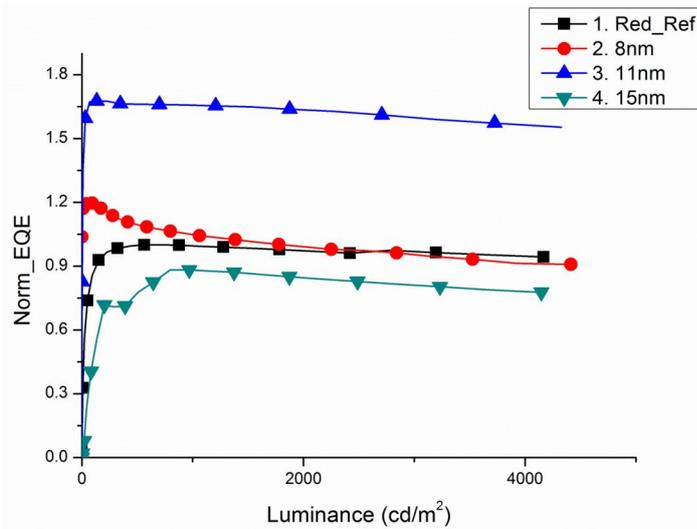
면의 이격거리가 extraction 시키는 SPP mode의 발광파장과 발광체의 발광파장과 완전히 일치하지는 않아서 다소 장파장 쪽에 shoulder가 올라와 있음을 알 수 있다. 하지만 이는 앞서 말했듯이 본 실험의 목적이 소자효율 최적화가 아니라 은박막 열처리 공정을 활용하여 구성된 확률론적 나노구조물의 광대역 파장에 대한 적용에 목적이 있으므로 본 실험결과를 확인하게 되었다. 8nm, 12nm, 16nm 전부 장파장 shoulder가 올라와 있고 이는 reference 소자에 비하여 color purity를 저해하는 요소로 작용할 것으로 판단된다. 이를 FWHM 파라미터의 관점에서 볼 때 일반적인 lighting이나 HD 해상도로의 적용에는 큰 문제가 없는 수치이나 추후 초고해상도인 UHD에 적용될 display의 관점에서 감안해 본다면 좀더 스펙트럼의 폭을 좁게 만들 필요는 있어 보인다.

지금부터는 red color TEOLED 소자에 대하여 알아보기로 하겠다. 앞서 blue color TEOLED와 마찬가지로 은 박막의 두께 변화에 따른 소자특성을 살펴보기로 하겠으며 이 실험 또한 소자 광추출효율의 최적화보다는 광대역 적용에 그 목적이 있음을 미리 밝혀두겠다. 각 실험에서 은 박막의 두께는 각각 0nm (ref.), 8nm, 12nm, 16nm로 늘어나도록 설정하였으며 열처리 공정 조건은 전부 250도 120초로 고정시켜 놓았다. 그에 따른 소자의 전기적 광학적 특성은 그림 5.25에 그래프로 표시해 두었다. 먼저 그림 5.28(a)에는 소자의 J-V 특성과 V-L 특성이 첨부되어 있다. J-V 특성을 먼저 살펴보게 되면 Reference를 기준으로 8nm일때는 전류밀도가 다소 낮게 나타나고 12nm, 16nm일때는 기준소자보다 전류밀도가 높게 나타난다.



(a)

(b)



(c)

그림 5.28. Red color TEOLED의 소자측정결과 (a) J-V-L 특성 (b) 각도의존성 특성 (c) 외부양자효율

전류밀도는 소자내부에 주입되는 electric field의 세기에 의해 결정되는 파라미터로 전류밀도는 주입된 hole의 개수와 electron의 charge balance가 제대로 이루어지지 않으면 앞서 1장에서 얘기했던바와 exciton quenching 현상이 일어나게 되어 hole-electron recombination process가 100% 가까운 수치로 이루어지는 것이 아니라 그 비율이 줄어들게 되는 것이다. 즉, 전류밀도의 증가는 일

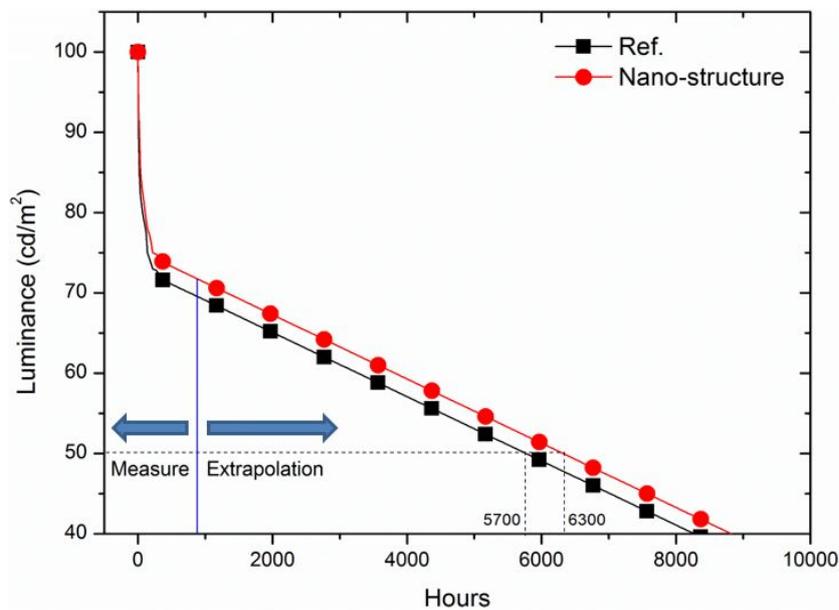
반적으로 hole-electron recombination 의 전체량을 늘리게 되면서 luminance 의 증가를 가져오지만 전류밀도의 증가량 만큼의 luminance 증가량을 보장하지는 못하며 오히려 떨어지기도 한다는 것이다. 그리하여 소자 내부의 지나친 electric-field의 증가는 오히려 지양되어야 하는 점이다. 반면에 전극 표면에 형성되어 있는 요철은 소자 내부의 electric-field의 증가에 기여함과 동시에 SPP mode extraction에도 기여하고 있으며 quenching 으로 인한 recombination rate roll-off 현상보다 SPP mode extraction 에 기여하여 광량의 증가가 더욱 많이 이루어져 전체적인 효율 증가를 가져오게 되는 것이다. 그 electric-field의 증가는 요철이 소자 내부에서 sinusoidal 한 peak와 valley 가 생성되어 소자 내부의 각 layer 간에 부분적인 두께감소를 불러일으키고 특히, 이 두께 감소는 두 전극간의 두께감소로도 이어져 소자내부의 electric-field의 증가로 나타난다. 그림 5.26(a)를 보게되면 8nm의 두께조건이 다소 낮게 형성되어 있는데 이는 하부전극을 만든 후 2주 정도의 상온 보관 후 나머지 organic 과 상부 전극등을 제작하게 되었는데 이로 인하여 하부전극과 organic 층 사이에 산화가 발생되었고 특히 8nm의 경우 산화량이 표면 굴곡으로 인하여 더 많아지게 되어 electric-field가 형성되어야 하는 곳에 산화박막층에 의한 insulator가 배치되어 있어 이와 같은 현상이 발생한 것으로 보인다. 이러한 결과에 의하여 전류밀도의 감소는 자연적으로 luminance의 감소로도 이어졌다. 이상적으로는 제작을 할 시에 모든 공정은 진공을 깨지 않은 상태에서 연속적으로 이루어져야 최상의 성능을 발휘할 수 있는 것인데 당시 제작 환경의 영향으로 인하여 하부전극과 그 윗 layer들의 공정 사이에 기간적인 지연이 있었으나 모든 소자에 동일한 조건이 적용되었기에 경향성 비교를 하는데에는 큰 무리가 없을 것으로 판단이 된다. 그리고 12nm, 16nm 은 박막을 사용하였을 경우에는 열처리 후 생성되는 은 island의 크기도 커지며 이는 곧 상부와 하부전극 간의 부분적인 거리감소에 더욱 큰 영향을 주게되어 산화막에 의한 electric-field 감소효과보다 부분적인 거리감소에 의한 electric-field 증가효과가 dominant 해지면서 전류밀도가 증가한 것으로 판단된다. 전류 밀도의 증가는 자연스럽게 소자에서 발광하는 luminance의 증가로도 이어졌는데 여기서 중요한 것은 전류밀도 대비 luminance가 얼마나 많이 방출되었는가이며 이는 수직 방향으로의 방출 뿐만 아니라 azimuthal 방향으

로의 방출량도 중요한 파라미터이기에 이를 모두 고려하기 위하여 그림 5.28(b)에 각도의존성 그래프를 표기해 두었다. 여태까지의 경향성으로 볼 때 확률론적 나노구조물을 사용하게 되면 각도의존성이 커지는 경향이 있었으나 red color TEOLED에서는 전체적으로 각도의존성 증가량이 blue color나 green color TEOLED에서의 각도의존성에 비해 다소 감소한 것이 사실이며 특히 16nm에서는 오히려 reference 소자보다 각도의존성이 낮게 나타난다. 일반적으로 TEOLED 소자에서 blue, green, red로 파장이 길어짐에 따라서 기본 평면형 소자의 각도의존성은 점점 넓어지게 되고 이러한 이유에 의해서 red color 에서는 기본소자의 각도의존성 값이 높은 편이라 확률론적 나노구조물이 삽입된 소자의 경우에 각도의존성 증가량이 낮거나 또는 오히려 조건에 따라서는 떨어지기도 하는 것으로 판단된다. 이러한 전류특성, 발광특성, 각도의존성 특성과 그 발광과장 등을 모두 고려하여 EQE를 구한 결과는 그림 5.28(c)에 나타나 있다. 8nm 은박막의 경우에는 기본소자에 비해 luminance가 줄어들긴 하였으나 전류밀도의 감소량이 더 커서 상대적으로 효율면에서는 증가가 나왔다. 하지만 하부전극과 organic 층 사이의 산화막의 영향 때문인지 high current에서는 점점 더 efficiency roll-off 현상이 보이고 있으며 이는 추후에 해결되어야 할 과제로 판단된다. 12nm의 은박막을 사용한 경우에는 전류밀도의 증가량에 비해 luminance의 증가량이 큰 폭으로 늘어났고 거기에 더하여 각도의존성 또한 기본소자에 비하여 더욱 넓어졌으므로 최종적인 EQE는 최대 60%정도까지 늘어나게 되었다. 16nm의 은박막을 사용한 소자는 역시 열처리 후 생성되는 은 island의 크기가 너무 커져서 소자내부에서 발생하는 electric-field의 세기가 세졌고 이로 인하여 전류밀도의 증가량이 너무 높아지면서 오히려 효율면에서는 감소하게 되었다. 역시 열처리 후 생성되는 은 island의 크기의 높이가 약 70nm 이상으로 너무 커지게 되면 비록 광학 시뮬레이션에서는 더욱 좋은 결과를 얻을진 몰라도 소자의 동작에는 오히려 악영향을 끼치는 것이 이번 실험에서 확인되었다.

본 5장에서는 green color 뿐만 아니라 blue color, red color TEOLED 소자에서 열처리를 통하여 각각의 효율을 올릴 수 있는 실험은 보여주었으며 그 최대치는 blue color 35%, green color 33%, red color 60%로 매우 높은 상승치를 보여주고 있으며 특히, 전극 표면에 주기적인 구조의 요철을 사용하였던 기존 연

구들이 스펙트럼이나 각도의존성, color purity 왜곡등의 문제가 발생하였던 것과는 다르게 본 실험은 어떠한 광학적 특성의 왜곡이 나타나지 않으면서 순수하게 광대역에서 효율 자체만을 높일 수 있었기에 추후 고효율 display 소자에 적용되기에 매우 높은 실용성이 있다고 판단되며 증가하는 전류밀도의 양을 줄이면서 luminance를 더욱 끌어올릴 수 있다면 소자의 추가적인 성능향상을 이룩할 수 있을 것으로 판단된다.

5.4 OLED Lifetime



Current (mA/cm ²)	$I_{ref}=0.52$	$I_{nano}=0.46$	$\Delta I=0.06$, $\%(\frac{nano}{ref} \cdot 100)=88$
Power (mW/cm ²)	$P_{ref}=2.34$	$P_{nano}=2.08$	$\Delta P=0.26$, $\%(\frac{nano}{ref} \cdot 100)=89$
Lifetime (hour)	$Life_{ref}=5700$	$Life_{nano}=6300$	$\Delta Life=600$, $\%(\frac{nano}{ref} \cdot 100)=110$
Luminance (cd/m ²) @1/2 lifetime of ref.	$L_{ref}=61.8$	$L_{nano}=64.2$	$\Delta L=0.04$, $\%(\frac{nano}{ref} \cdot 100)=104$
Efficiency (%) @1/2 lifetime of ref.	$\eta_{ref}=5.9$	$\eta_{ref}=8.7$	$\Delta \eta=2.8$, $\%(\frac{nano}{ref} \cdot 100)=147$

그림 5.29. Green color TEOLED의 수명특성

Organic material은 사용함에 따라 luminance가 자연적으로 감소하는 경향이 있다. 그래서 OLED 수명을 올리기 위해서는 material stability를 높여 lifetime(=1/2 luminance time)을 늘리는 방법이 dominant하지만 간접적으로 고효율의 소자를 저전류에서 구동시켜 소자수명을 늘리는 방법이 있다. 본 실험에서는 후자의 방법을 이용하여 수명을 늘린 현상을 보여주고 있는데 그림 5.29를 보게되면 Planar TEOLED에 비하여 Corrugated TEOLED의 초기 luminance를 100cd/m²으로 고정했을 때 current density는 ref.에 비해 nanostructure 소자가 12% 적은 값으로 구동되고 lifetime은 10%정도 높으며 이는 정면 luminance 값을 기준으로 측정한 것으로 angular emission을 고려하여 radiometric으로 고려하게 되면 그 값의 차이는 더욱 커질것으로 예상된다.

5.5 결론

본 챕터에서는 확률론적 나노구조물이 적용된 OLED 소자를 이용하여 trapped 되었던 photon을 추출하는 효과를 보여줌과 동시에 angular emission 특성 또한 전반적으로 넓게 나타나는 결과를 보여주었다. 이러한 확률론적 나노구조물은 은 박막의 열처리를 통하여 얻어낸 것으로 청색에서 40%, 녹색에서 32%, 적색에서 50~60%의 광효율 향상 결과를 보여주었으며 이는 공정과정이 전체 표면에서 1-step으로 이루어질 수 있는 것으로 대면적 디스플레이의 적용에도 매우 유리할 것으로 판단된다. 추가적으로 BEOLED에서의 nanostructure scattering은 haze가 큰 이슈로 작용되지만 nanostructure embedded TEOLED 소자에서는 haze가 발생하지 않는다.

제 6 장 Mask-free plasma etching을 이용한 OLED 구현

6.1 Mask-free plasma etching 공정법

본 장에서는 mask-free plasma etching을 이용하여 요철을 만드는 방법을 제시하고자 한다. 이는 폴리머 표면에 마스크를 사용하지 않고 바로 플라즈마 식각을 하여 표면에서의 식각 불균일도를 이용하여 요철이 형성되도록 하고 이를 소자에 적용하는 것이다. 먼저 사용하는 장비는 스펀코터로 그 구성은 다음과 같다.

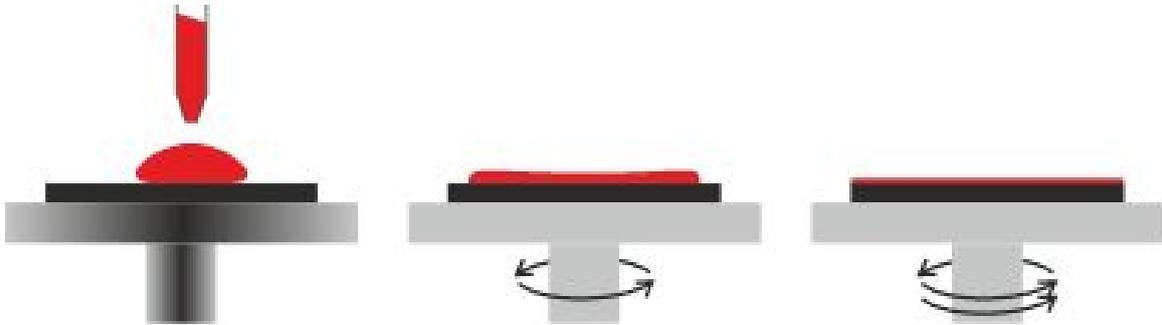


그림 6.1. 스펀코팅 공정 도식도

스핀코팅은 평면 기판상에 용액을 균일하게 도포시키기 위하여 사용하는 공정이다. 이는 일반적으로 소량의 코팅물질을 기판 상에 그림 6.1과 같이 뿌린 후 기판을 수백~수천 rpm 이상으로 빠르게 회전시키면 원심력에 의하여 물질이 기판 상에 퍼지게 되는 것이다. 이 때 회전시키는 기계를 우리는 스펀코터 또는 스피너라고 부른다. 회전은 용액이 기판 끝머리까지 퍼질 수 있도록 하며 그 회전 속도에 따라 박막의 두께가 결정된다. 그 두께는 용액의 점성과 기판종류에 따라

달라지긴 하지만 일반적으로 회전속도가 빠르고 공정시간이 길수록 박막의 두께는 얇아지게 된다. 본 실험에서는 용액으로 널리 쓰이는 폴리머 계열 물질 중 하나인 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 를 도포액으로 사용하였으며 유리기판 위에 박막의 두께 조절이 중요한 사항이 아니기에 보통 널리 쓰이는 코팅 recipe 인 500rpm5초와 2000rpm30초 2단계로 이루어진 공정을 적용하였다. 그 후 도포된 박막을 경화시키기 위하여 oven에서 soft baking을 위하여 80도 20분 조건을 사용하였고 연속적으로 hard baking을 위하여 120도 30분 조건을 사용하였다. 이때 도포가 넓은 영역에 걸쳐 균일하게 되었는지 확인해보기 위하여 AFM 표면 관찰을 하였고 그 결과는 그림 6.2와 같다.

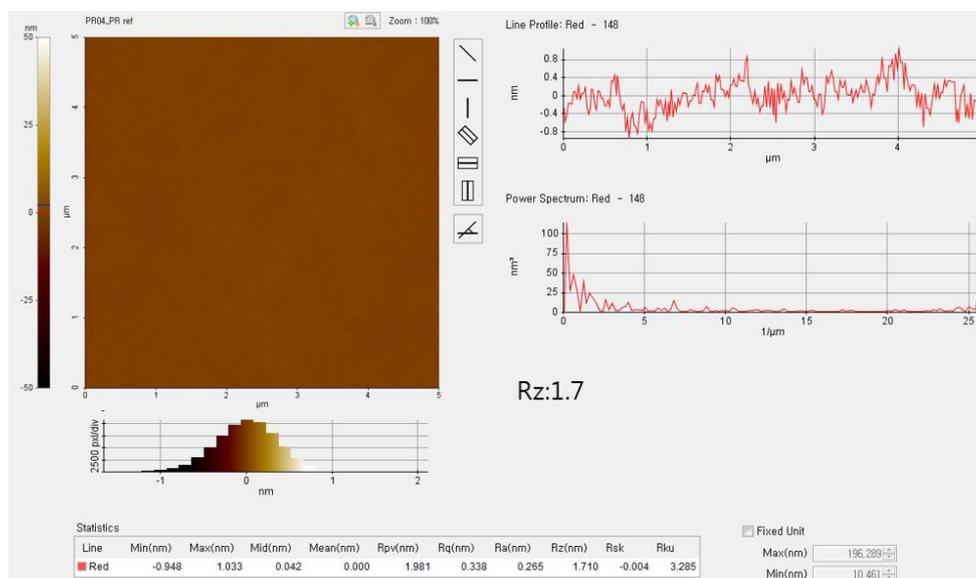


그림 6.2. 스핀코팅 후 경화된 PMMA 표면 profile의 AFM 이미지

그림 6.2를 관찰하게 되면 평균 구조물 높이는 1nm가 채 되지 않으며 surface roughness 를 나타내는 파라미터인 Ra도 약 0.3nm로 이 그림을 통하여 스핀코팅을 거친 PMMA 물질이 유리기판 전체에 매우 고르게 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다.

기판에 PMMA 가 제대로 도포되었다면 그 다음에 해야할 공정은 식각이다.

Dry etching 이라고 불리우며 이는 밀폐된 용기 내부에서 진공상태를 만들어 원하는 가스만 주입시킨 후 여기에 RF를 인가하여 플라즈마를 발생시키고 이 플라즈마가 운동하는 공간상에 PMMA를 두어 그 운동 에너지와 더불어 화학적 반응을 동시에 이용하여 물질의 식각을 진행하는 것이며 이는 capacitively coupled plasma (CCP) chamber에서 이루어 지는 것으로 그 공정 도식도 및 CCP 챔버 구성도는 다음 그림 6.3에 나타나 있다.

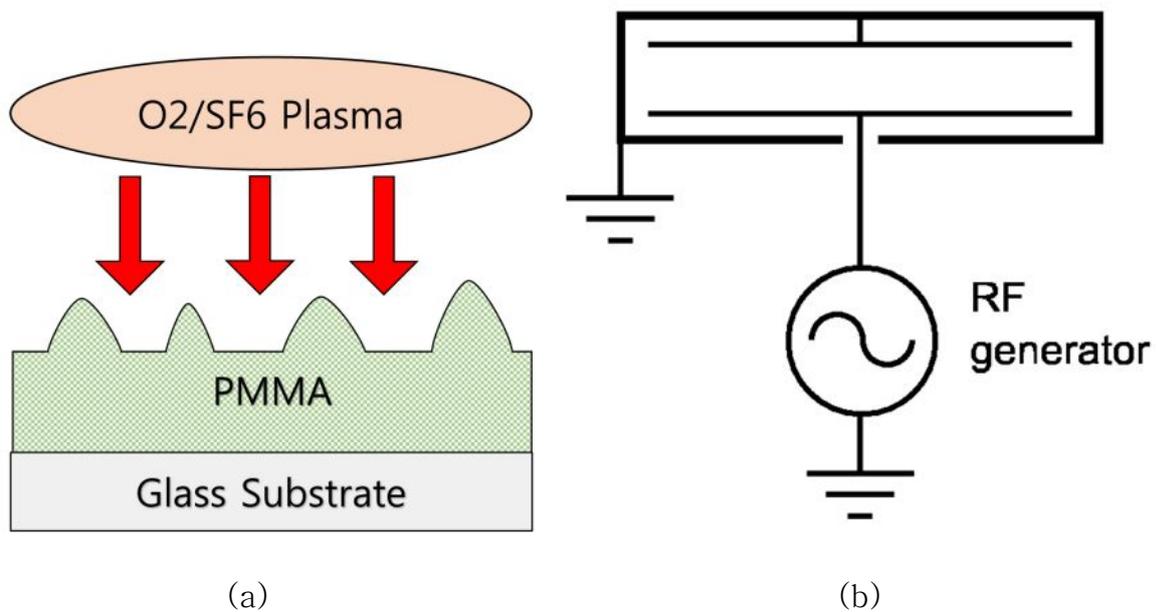


그림 6.3. (a) 식각 공정에 대한 도식도 및 (b) CCP 챔버의 구성

CCP 챔버는 위와 같이 윗 전극과 아랫전극의 두개의 plate로 구성되어 있으며 이는 플라즈마 소스로서 가장 많이 사용되는 타입중에 하나이다. 2개의 전극 사이에는 빈 공간이 있으며 이는 주로 radio-frequency (RF)에 의해 인가되며 가장 일반적으로 사용하는 주파수는 13.56 MHz이다. 2개의 전극 모두에 RF를 인가하는 방법이 있고 하나는 접지를 시키는 방법이 있는데 본 실험에서는 그림 6.1에 나오는 바와 같이 윗 전극은 접지를 시켰고 아랫전극에만 13.56 MHz의 고주파를 인가하였다. RF 소스와 챔버사이에는 인가된 파워가 모두 챔버 내부에 갈 수 있도록 전기적 매칭 회로가 삽입되어 있다. 두 개의 전극 사이에 전기장이

인가될 때 빈 공간에 있는 원자는 이온화된 입자와 전자로 나뉘어 진다. 여기서 가스 내부에 있는 전자는 RF field에 의해서 가속이 되며 그 힘에 의해 직접적으로 이온화되기도 하고 가스 원자들의 충돌이나 secondary electron 들에 의해서 간접적으로 이온화되기도 한다. 전기장이 충분히 강하다면 electron avalanche 현상이 일어나기도 하는데 이는 가스로 채워진 공간이 풍부한 자유전자들로 인하여 마치 전기적으로 도체와 같이 작용하는 것이다. 이는 동시에 여기된 원자들과 분자들의 발광을 동반하기도 하며 방전시 이러한 발광을 그림 6.4에서와 같이 눈으로 관찰이 가능하기도 하다.

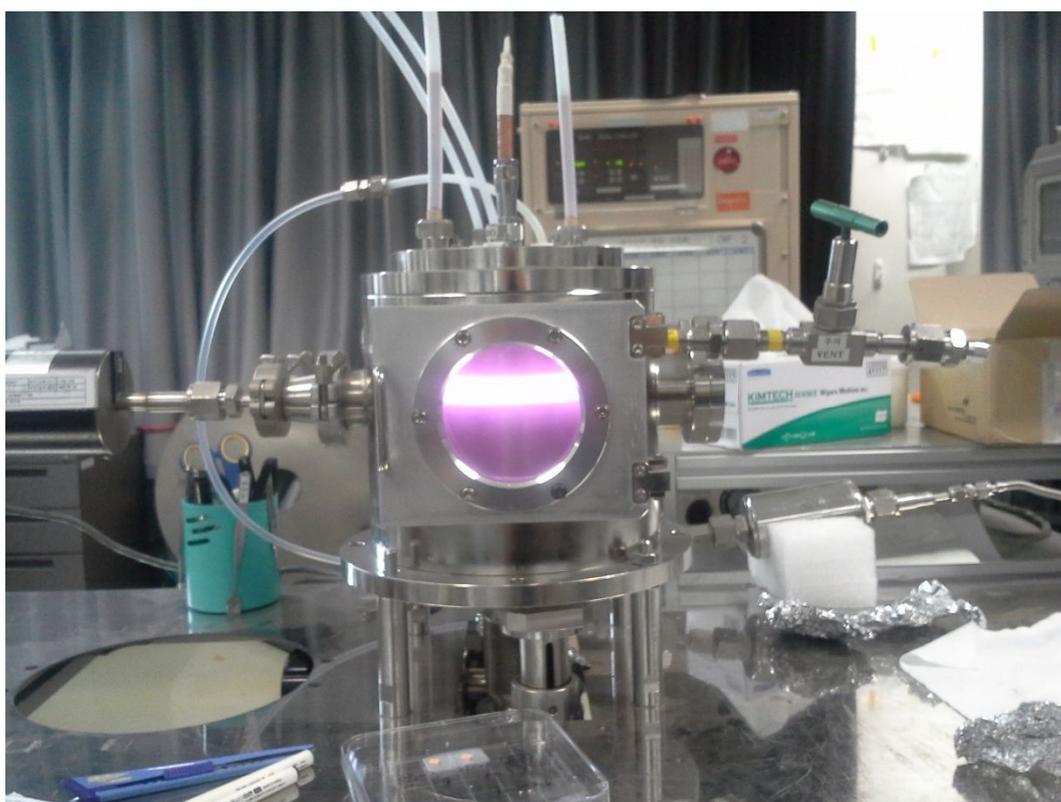


그림 6.4. 플라즈마 방전이 일어난 CCP 챔버

여기서 PMMA라 일컬어지는 폴리머 물질은 몇 개의 원자로 이루어진 것이 아니라 large molecule로 많은 subunit들로 구성되어 있다. 그 구성에 따라 가지는 성질도 천차 만별이며 우리 일상생활에서 폴리머는 더 이상 뭉개야 뭉개 수 없는 밀접한 관계를 가지고 있는데 본 실험에서 사용된 폴리머 역시 고분자 화합물로 PMMA 계열의 일반적인 용도는 박막으로 물성에 대한 보호 필름이나 photoresist 등으로 사용되기도 하며 이는 그림 6.5(a)에 나타나 있다.

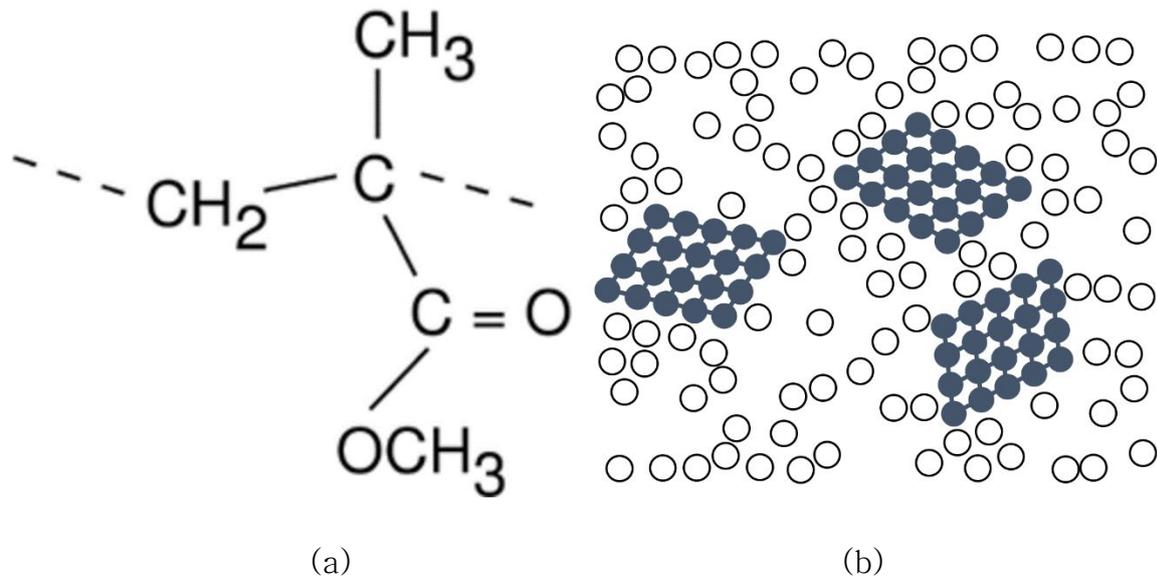
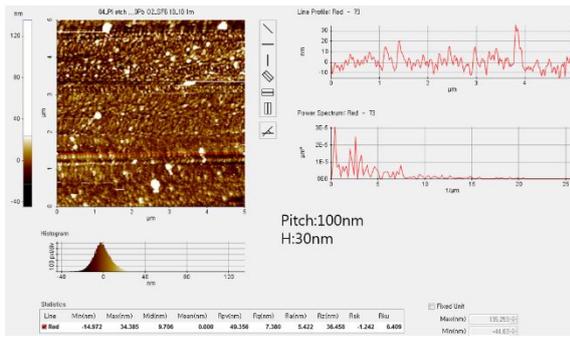


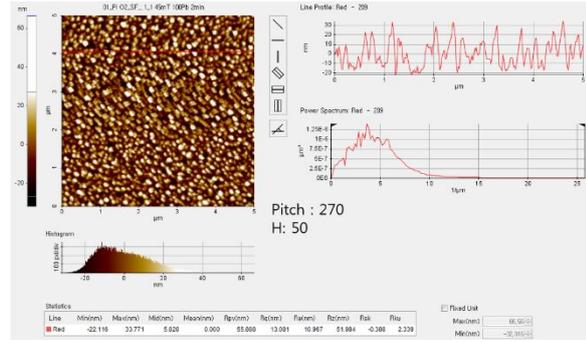
그림 6.5. (a) PMMA의 molecule chain 구성도와 (b) amorphous와 crystalline 상태가 공존하는 폴리머의 성질

폴리머는 단분자나 소수의 물질로 구성되어 있는 형태가 아닌 여러 개의 물질들이 chain 형식으로 반복적으로 연결되어 있는 형태로 구성되어 있는 탓에 그 연결이 강한 곳에서는 결정화가 이루어지며 이를 우리는 crystallization이라 부른다. 이들은 crystal 구조 형태를 띄고 있으며 그 결합력이 강하게 형성되어 있는 탓에 물성이 단단하다. 이들은 일반적으로 'fringed micelle' 모델이라고 불리는 crystal formation 의 이론을 따른다 [166]. 이는 그림 6.5(b)에 나타나 있다. 2D 폼으로 그려져 있는데 이는 잘 정렬된 crystalline 상태가 amorphous 상태와 함께 혼재되어 있는 것을 가리킨다. Crystal 상태는 국부적으로 폴리머가 nucleation point가 된 것이 bulk 상태로 확장되어 나가며 형성된다. 점점 더 이것이 커지게 되면 bulk 형태가 물성 전체가 되기도 하는데 이렇게 되기 위해서는 보통 외부에서 열에너지 같은 것이 폴리머 물질로 주입되어야 하기도 하며 이러한 과정에서는 조밀한 곳으로 폴리머 chain이 집중되기 때문에 보통 amorphous

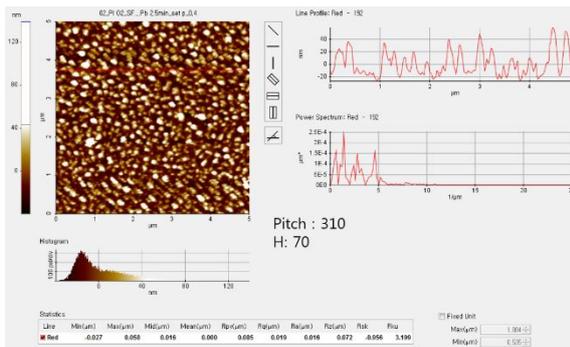
상태가 혼재되어 있을 때 보다 부피가 줄어들게 된다. 본 실험에서는 완벽한 amorphous 상태도 아니며 완벽한 crystalline 상태도 아닌 그 2개의 상태가 혼재되어 있는 물질을 이용하고자 한다. 이러한 목적에 부합하기 위하여 폴리머 물질은 스핀코팅을 통하여 오븐에서 baking 시킨 상태로 실험을 진행하는 것이다. PMMA는 carbon, oxide, hydrogen의 결합으로 구성되어 있기에 RF 플라즈마를 인가시킬 때 화학적 결합을 이용하게 되면 더욱 효과적으로 식각을 진행할 수 있게 된다. 이러한 목적을 위하여 본 실험에서는 sulfur와 fluorine이 혼재되어 있는 SF6 가스를 사용하기로 하였으며 그와 동시에 화학반응의 정량과 속도를 조절하기 위한 O2 가스를 같이 주입하였다. 그리고 CCP 챔버 내부에 RF를 인가하게 되면 주입된 O2/SF6 가스는 고주파의 electromagnetic wave에 의한 직접적인 진동, 진동하는 가스 분자들 간의 충돌, 그리고 secondary electron 에 의한 충돌등으로 인하여 이온과 전자들로 여기되며 이것으로 인하여 에너지가 안정화되려는 플랑크법칙 $E=h\nu$ 에 의하여 빛이 발산되며 플라즈마의 운동에너지와 전기적에너지는 기관상의 PMMA를 걷어내게 된다. 이때 걷어내는 과정에서 oxygen, fluorine, sulfur 등과 직접적으로 ion bombardment 하는 과정에 의해 제거되기도 하며 또는 PMMA 물질이 상기된 가스 이온들과의 화학적 결합에 의해서도 제거되기도 한다. 이는 일반적인 reactive-ion etching의 과정이며 보통 그 힘이 상부와 하부전극 사이를 진동하기 때문에 식각과정이 wet etching이 isotropic 한 것과는 다르게 본 식각 방법은 방향성을 가지고 있으며 anisotropic 하다. 이 과정에서 폴리머 물질은 상대적으로 단단한 crystalline 상태와 연한 amorphous 상태가 혼재되어 있는데 상대속도로 비교해 볼 때 단단한 crystalline 부위는 식각이 천천히 진행되며, 연한 amorphous 부위는 식각이 빠르게 진행된다. 이러한 물성의 불균일도는 국부적인 hard-mask 역할을 하게되어 실제로는 PR과 같은 마스크를 사용하지 않았지만 식각 결과에서는 마치 마스크를 사용한 것과 같이 표면의 불균일도를 유발하여 식각된 PMMA 표면에 요철을 형성하게 되는 것이다. 그리고 그 요철의 형태는 플라즈마 파라미터를 어떻게 사용하였는가에 따라서 그 결과가 달라질 것이다. 먼저 기본조건으로 O2:SF6=5:10(sccm), 50mT, 100W-Pb에서 시간의 변화에 따른 표면결과를 관찰하여 보았으며 이를 그림 6.6에 표기해 두었다.



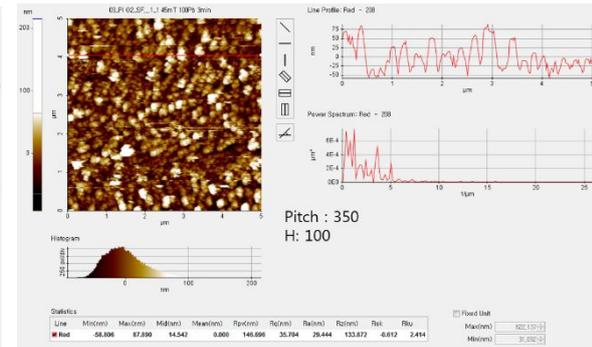
(a)



(b)



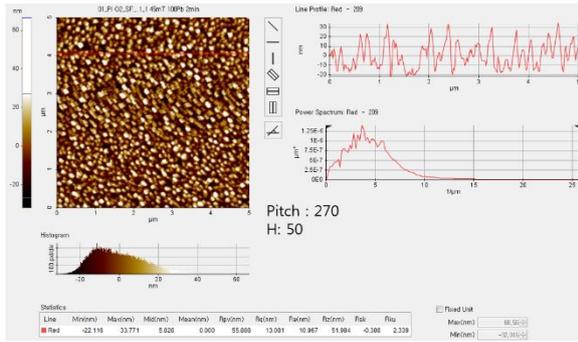
(c)



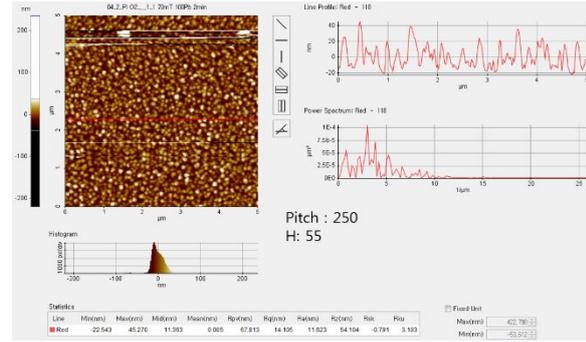
(d)

그림 6.6. CCP 챔버에서의 시간의 변화에 따른 PMMA의 식각결과. 공통조건 O2:SF6=5:10(sccm), 50mT, 100w-Pb, (a) 1m (b) 2m (c) 2m30s (d) 3m

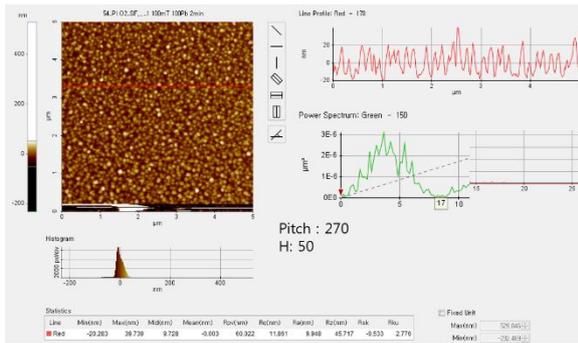
그림 6.6를 보게되면 시간이 증가함에 따라 평균적인 높이(height)와 이격거리(pitch)가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 구조물의 높이/이격거리=aspect ratio라고 정의할 때 그 aspect ratio가 크게 달라지지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 시간의 변화가 전체적인 구조물의 크기를 키울 수는 있으나 그 형태에는 큰 변화가 없다는 것을 의미한다. 그래서 구조물의 형태를 바꾸기 위해서는 시간이 아닌 다른 플라즈마 파라미터를 흔들어보아야 한다는 것을 알 수 있다. 이를 위하여 압력을 변화시켜 보면서 구조물이 어떻게 변하는가를 확인해 보았다.



(a)



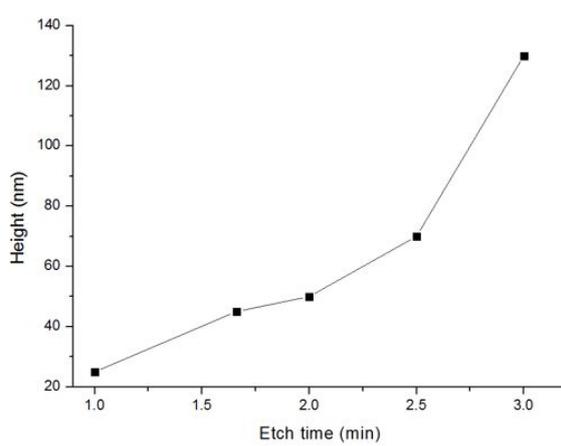
(b)



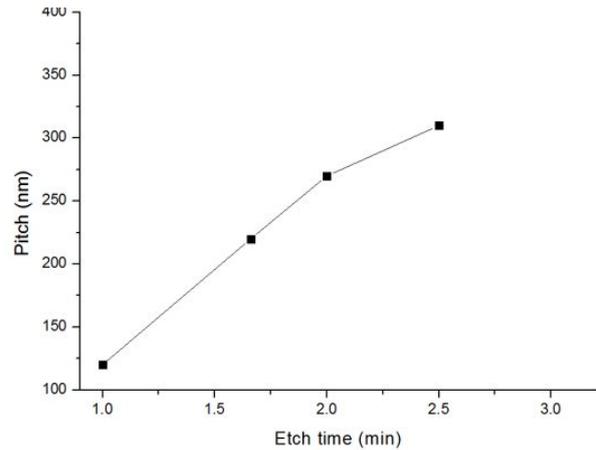
(c)

그림 6.7. 압력의 변화에 따른 PMMA 표면 식각결과. 공통조건: O₂:SF₆=5:10(sccm), 2min, 100w-Pb (a) 50mT (b) 70mT (c) 100mT

위 결과들을 보면 다소 조금의 차이는 있으나 전체적으로 형태와 크기 모두 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 압력의 변화가 구조물의 형태나 크기 모두에 영향을 거의 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 압력 변화 방법은 gate valve의 position control을 통해 가변한 것이다. 압력의 변화는 플라즈마 상태 내부에서 mean-free-path를 조정하게 되고 압력이 작을수록 mean-free-path가 길어져서 식각이 더 많이 진행될 것이라고 생각하였으나 예상한 것보다 그 변화는 적었다. 그리하여 다른 파라미터의 변화가 필요할 것으로 판단된다.



(a)

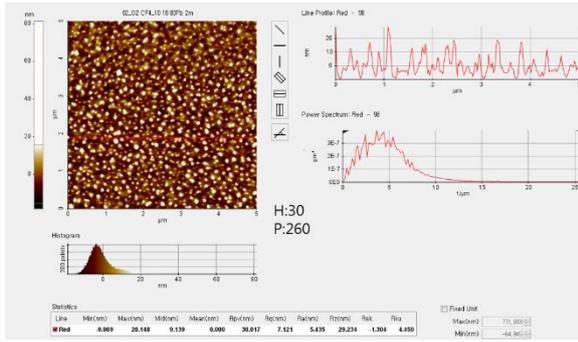


(b)

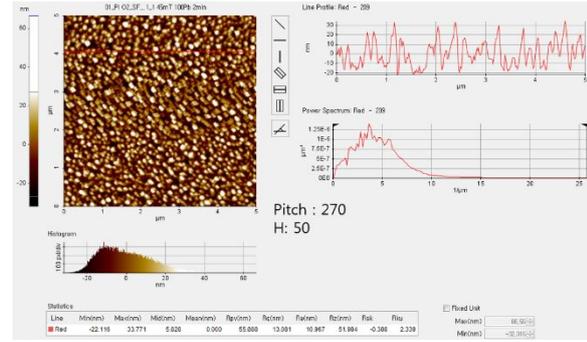
그림 6.8. 시간의 변화에 따른 PMMA 구조물 크기 변화 (a) 높이 (b) 이격거리

그림 6.8을 보게되면 앞서 실험하였던 것에 대하여 한눈에 알아볼 수 있도록 그래프에 그 결과를 정리해두었다. 시간이 늘어남에 따라 높이와 이격거리가 모두 직선형으로 늘어나는 것을 확인할 수 있으며 이는 추후 앞서 광학시뮬레이션 작업을 통하여 얻어낸 최적의 높이와 이격거리를 가지는 구조물을 찾는 데에 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다. 그때 구했던 최적의 높이는 약 150nm, 이격거리는 약 350nm 정도인데 실제 소자상에서 불필요한 전류밀도의 증가를 없애기 위하여 높이는 100nm 이하로 작아질 필요가 있다.

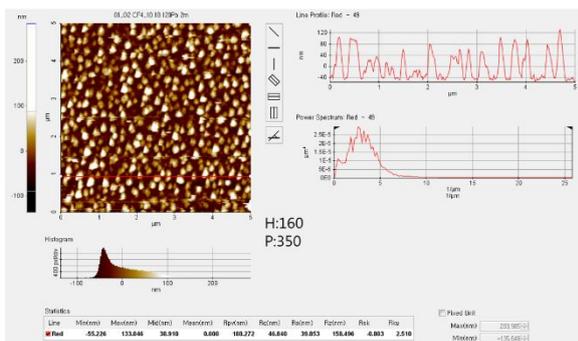
그리고 이번에는 인가하는 파워의 변화에 의해서도 관찰하였다. 파워의 변화가 의미하는 것은 일정한 시간동안 수직방향으로 더 강한 힘을 가하는 것을 의미하는 것으로 역시 시간의 변화와 마찬가지로 그 파워가 올라감에 따라서 식각정도가 더 많아질 것으로 기대되며 이를 다음 그림 6.9에 정리해보았다.



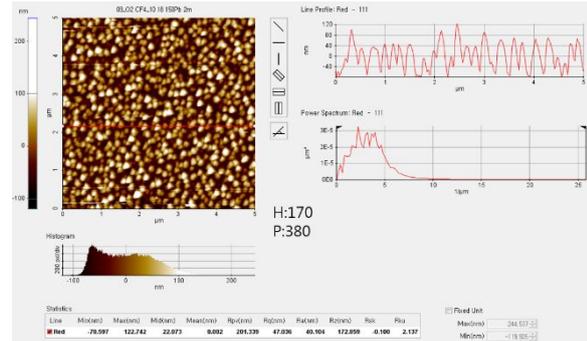
(a)



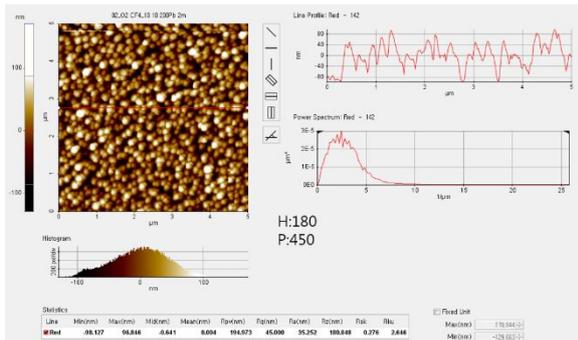
(b)



(c)



(d)



(e)

그림 6.9. (a) 80w (b) 100w (c) 120w (d) 150w (e) 200w

O₂:SF₆=5:10(sccm), 50mT, 2min으로 고정시킨채 Pb를 각가 80w, 100w, 120w, 150w, 200w로 변화시켜가며 표면이 어떻게 변화는지 관찰해보았다. 이를 보게되면 시간의 변화와 파워의 변화에 따른 표면 변화 경향은 세부적인 값의 차이는 있으나 그 방향성에서 유사한 면을 띄는 것을 알 수 있다. 즉, 구조물을

aspect ratio의 관점에서 보았을 때 파워가 증가함에 따라 이격거리와 피치가 같이 증가하는 추세를 보여주고 있는데 구조물의 aspect ratio는 거의 변하지 않는다는 점에 있다. 이러한 관점에서 볼 때 구조물의 형태를 결정하는 것은 압력은 구조물 자체의 변화에 거의 관여하지 못하며 시간, 파워는 구조물의 크기를 결정하는 파라미터이긴 하지만 높이와 이격거리 비율 조정에는 큰 영향이 없다는 것을 알 수 있다. 그리고 이를 정리하면 다음 그림 6.10과 같이 나타낼 수 있다.

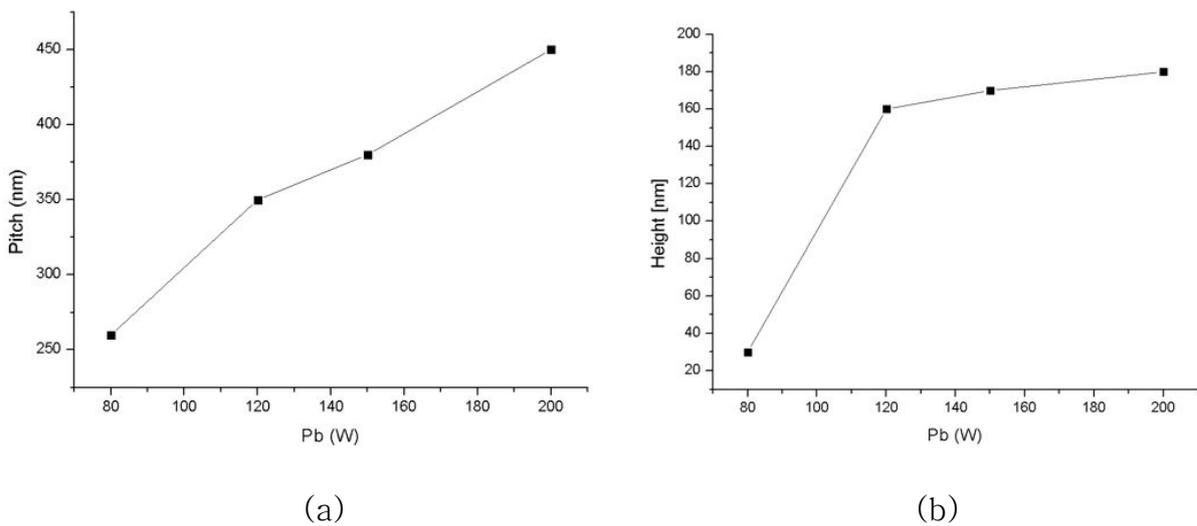
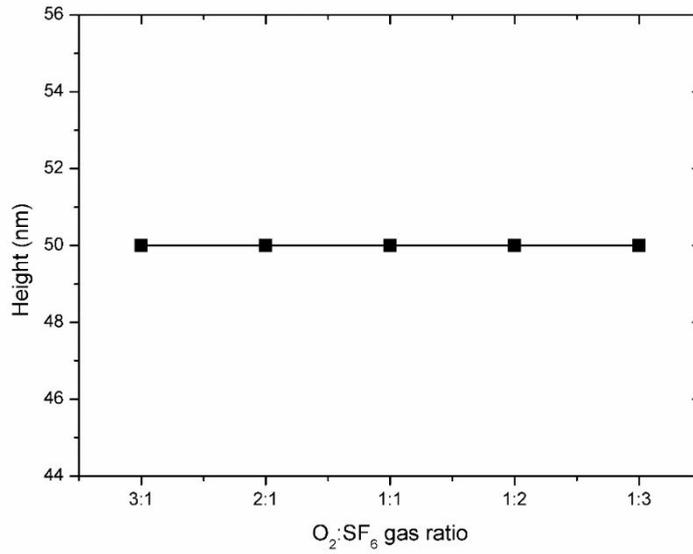
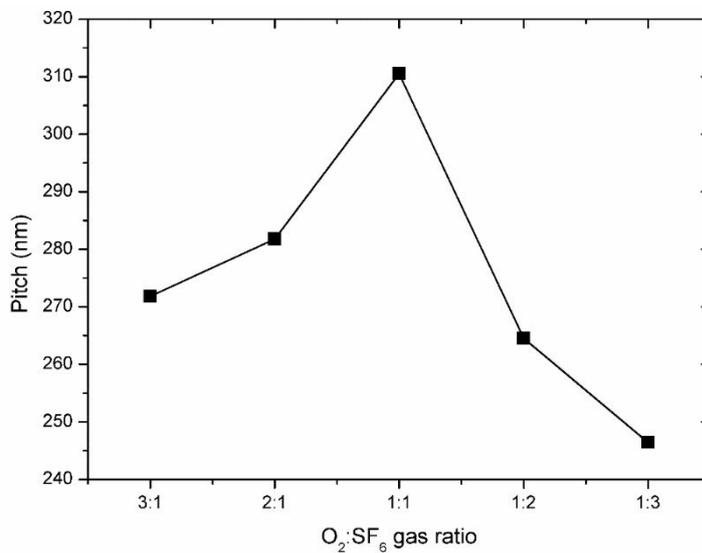


그림 6.10. Bias power 변화에 따른 구조물의 (a) 이격거리와 (b) 높이. 공통조건 : O₂:SF₆=5:10, 50mT, 2min

최적의 구조물 높이와 이격거리가 각각 150nm, 350nm라는 것을 볼 때 이는 다소 높이가 부족한 실정이므로 다른 조정작업이 필요하다. 그리하여 변화시킬 수 있는 파라미터는 가스이며 O₂와 SF₆의 비율조정을 통하여 구할 수 있다. 혼합 가스에서 SF₆의 함량이 어떻게 되는가에 따라서 화학적 반응정도가 달라질 것이며 이는 표면 profile의 변화에 확실한 영향을 줄 수 있을것으로 기대되는바 이와 같은 실험을 진행하였다.



(a)



(b)

그림 6.11. O₂:SF₆ 가스 조성비에 따른 표면 프로파일의 변화.

그림 6.11을 보게되면 O₂:SF₆ 혼합가스의 조성비에 따라서 구조물의 높이는 거의 변하지 않으면서 그 이격거리가 변하는 것을 확인할 수 있다. 여기서 그 이격거리는 1:1일 때 가장 높은 값을 띄고 이를 중심으로 점점 이격거리가 작아지는 것을 확인할 수 있는데 본 실험의 목적이 350nm의 이격거리를 확보하기 위한 것이라는 관점에서 볼 때 O₂/SF₆ 혼합가스의 비율이 1:1로 처리하는 것이 가장 적절해 보인다. 이러한 것들을 바탕으로 본 실험에서 구하고자 하는 최적의

높이와 이격거리를 구할 수 있었고 이제 이들 실험 내용들을 바탕으로 실제 소자 제작에 활용하고자 한다. 먼저 O₂/SF₆=10:10, 50mT, 100w-Pb 조건을 공통으로 하는 소자들의 SEM 사진 및 3D AFM 사진을 살펴보면 다음과 같다.

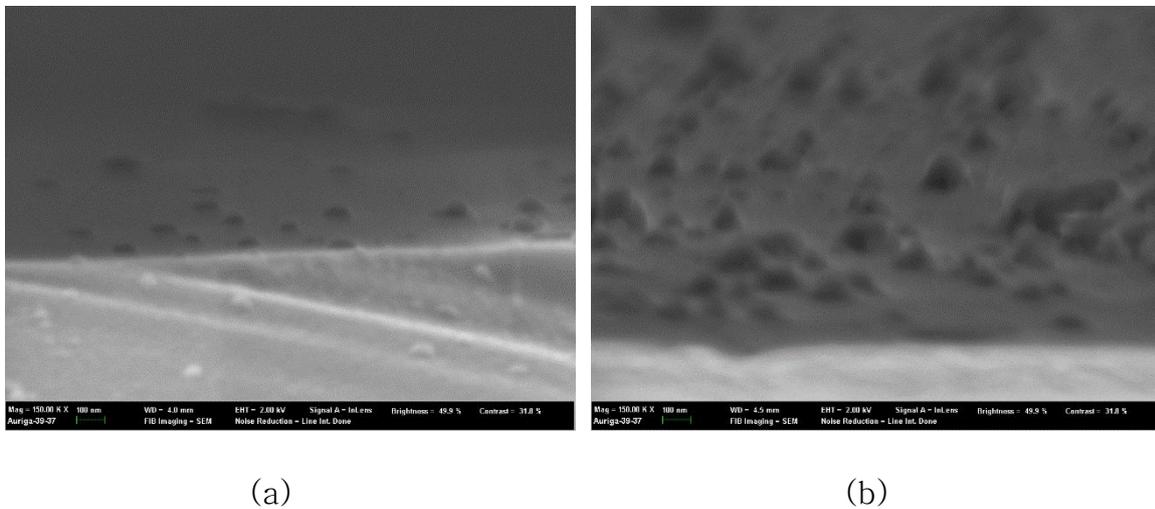


그림 6.12. 실제 소자제작에 투입될 표면 조건들 (a) 1분 (b) 2분. 공통조건 : O₂:SF₆=10:10(sccm), 100w-Pb, 50mT

위 그림을 보게되면 1분 조건에서는 표면에 생성된 요철의 크기가 매우 작아 육안으로 관찰이 힘들다는 것을 알 수 있으며 이는 그 높이가 50nm가 채 되지 않을 정도로 크기가 작기 때문인 것으로 판단된다. 2분 조건에서는 요철의 생성된 높이가 50~100nm 정도로 형성되어 있는 상당한 크기이며 이들의 형태 또한 반구형으로 소자제작 시 큰 무리가 없을 것으로 판단된다. 만일 PMMA 표면에 생성되는 요철의 형태가 삼각형이나 뾰족한 바늘형태라면 소자 내부에 crack이나 빈공간 발생등의 문제가 생길 우려가 높는데 이는 그 물성자체 때문이라고 할 수 있다. 일반적인 inorganic 물질이 covalent bond로 강하게 결합되어 있어 물성이 물리적 압력이나 충격변화에 내구성이 높은 반면에 organic 물질은 약한 van der Waals 결합으로 되어있어서 물성이 물리적 압력이나 충격변화에 약한 편이어서 일반적으로 inorganic 물질에 비하여 내구성이 약한 편이다. 이것이 의미하는 것은 organic 물질은 외부침투에 약하다는 것을 의미하며 이러한 이유로

인하여 습기에도 변질이 쉽게 일어나며 organic 박막층 내부에 빈틈이나 crack의 발생확률도 높다. 그림 6.13에 covalent bond와 van der Waals bond의 도식도를 나타내었다.

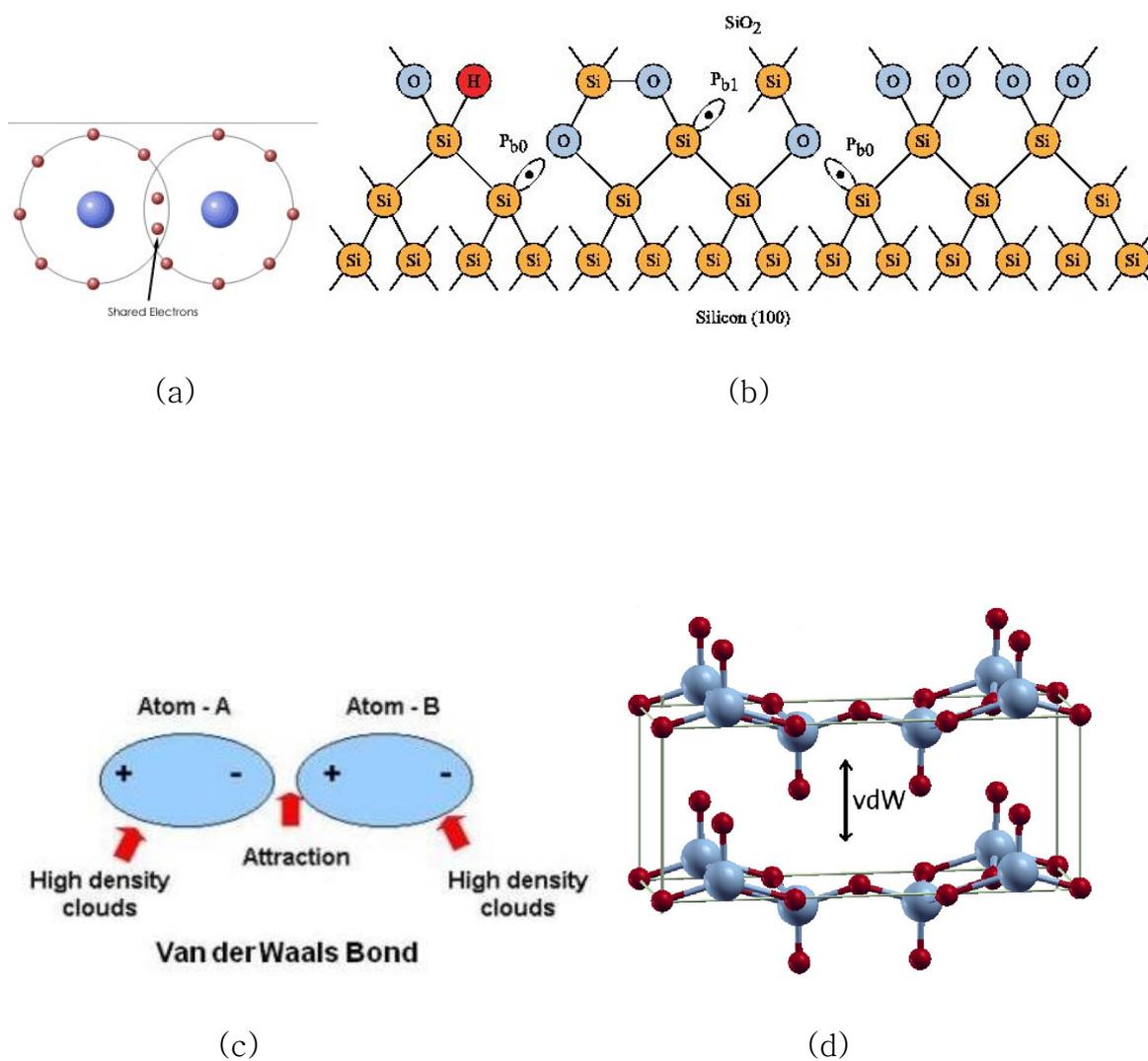


그림 6.13. (a) Covalent bond 도식도와 (b) 실제 covalent bonding 되어있는 SiO₂ 결합형태. (c) Van der Waals bond 도식도와 (d) 실제 Van der Waals bond 되어있는 organic 물질 결합형태

그림 6.13을 보면 covalent bonding과 Van der Waals bonding이 어떤 식으로 구성되어 있는가를 살펴볼 수 있다. Covalent bond란 화학결합 중 원자들이 전자를 공유하면서 생성되는 결합을 이르는 말이다. 무극성 공유결합으로 되어있기 때문에 전자의 쏠림 현상이 크지않다. 물 분자를 예로들면 수소원자와 산소원자가 각각 전자를 내놓아 전자쌍을 만들고 이 전자를 공유함으로써 결합되어 있는 형태이다. 특히 이러한 결합방식의 차이는 일반적으로 그 물질의 두께가 얇을수록 물성에서 더욱 큰 차이를 가져오며 그러한 이유로 인하여 Van der Waals bonding으로 구성되어 있는 TEOLED 내부의 박막으로 구성된 organic 물질은 요철로 인한 외부의 물리적 자극에 더욱 민감하게 반응한다. 요철의 구성으로 인한 organic 물질의 변형에 관한 연구가 발표된 적이 있으며 [181] 이는 그림 6.14에 삽입되어 있다.

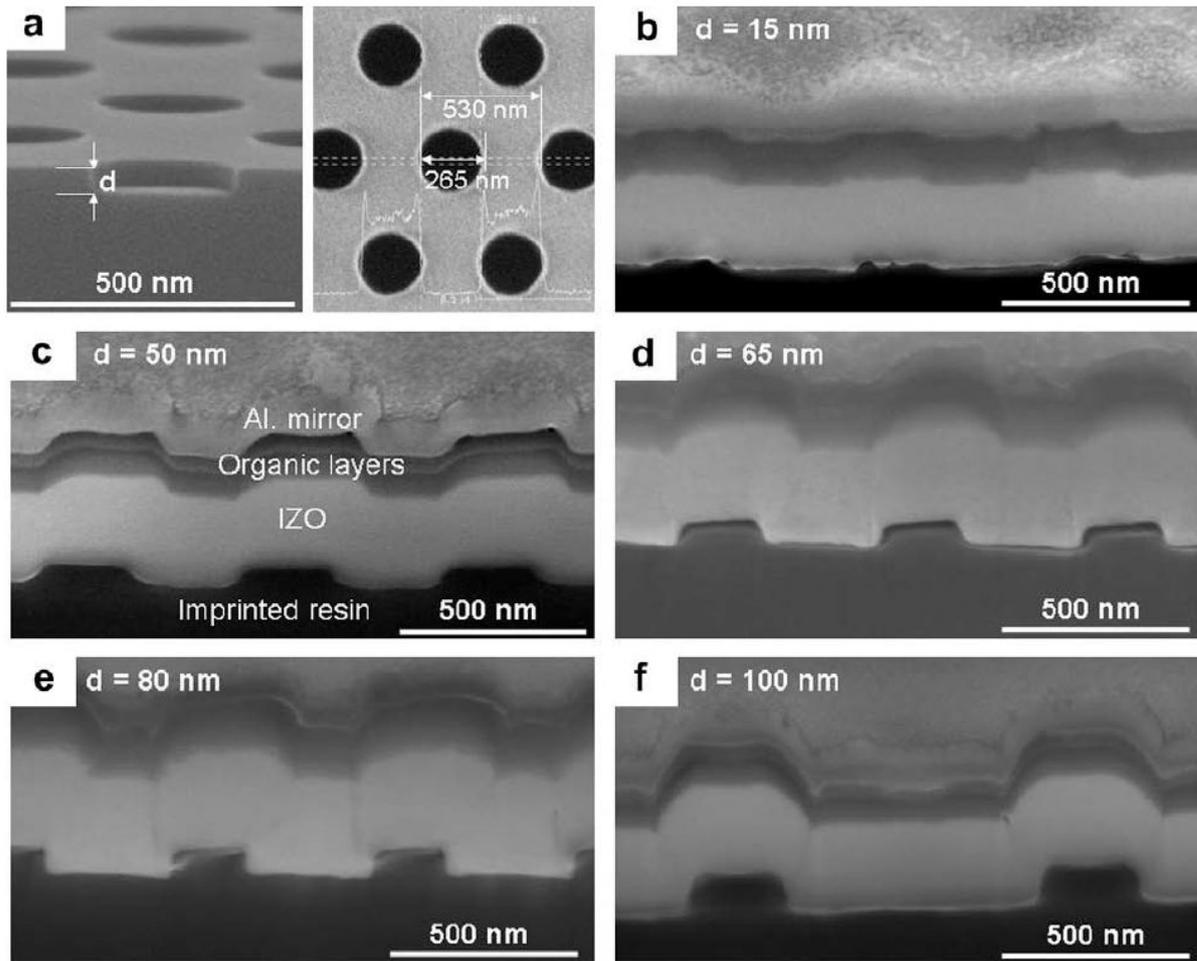


그림 6.12. Corrugated OLED 소자 내부의 pillar의 높이에 따른 적층된 organic 물질 손상 비교도. [181]

위 그림을 보게 되면 삽입된 pillar의 높이가 높아질수록 적층된 organic layer의 빈틈이나 crack 등의 정도가 커지는 것을 확인할 수 있고 이들은 긍정적인 광학적 효과 이상으로 전기적 특성에 부정적인 영향을 미치게 된다. 이러한 이유로 organic 물질에 요철을 이용하여 corrugation을 형성할 때에는 광학적인 특성과 전기적인 특성 모두에 대하여 유불리를 따져서 적당한 크기를 조율해야 한다. 그림에서는 15nm에서 100nm까지의 높이에 대하여 제시하였지만 만일 100nm 이상으로 삽입된 pillar의 높이가 커지게 된다면 그 organic layer에서의 손상 정도는 제시된 그림들에서보다 더욱 커지게 될 것이다. 이후 TEOLED 소자 성능 테스트에서는 이러한 점들을 고려하여 측정에 임할 것이다.

6.2 Mask-free plasma etching 처리를 이용한 TEOLED 특성측정

Mask-free plasma etching을 이용하면 PMMA가 어떠한 형태로 변하는지에 대하여 알아보았다. 이제는 이들 표면처리한 샘플들을 바탕으로 실제 TEOLED 소자제작에 적용하여 이들의 전기적, 광학적특성이 어떻게 되는지 알아보기로 하겠다. 먼저 소자구조에 대하여 살펴보자면 다음과 같다.

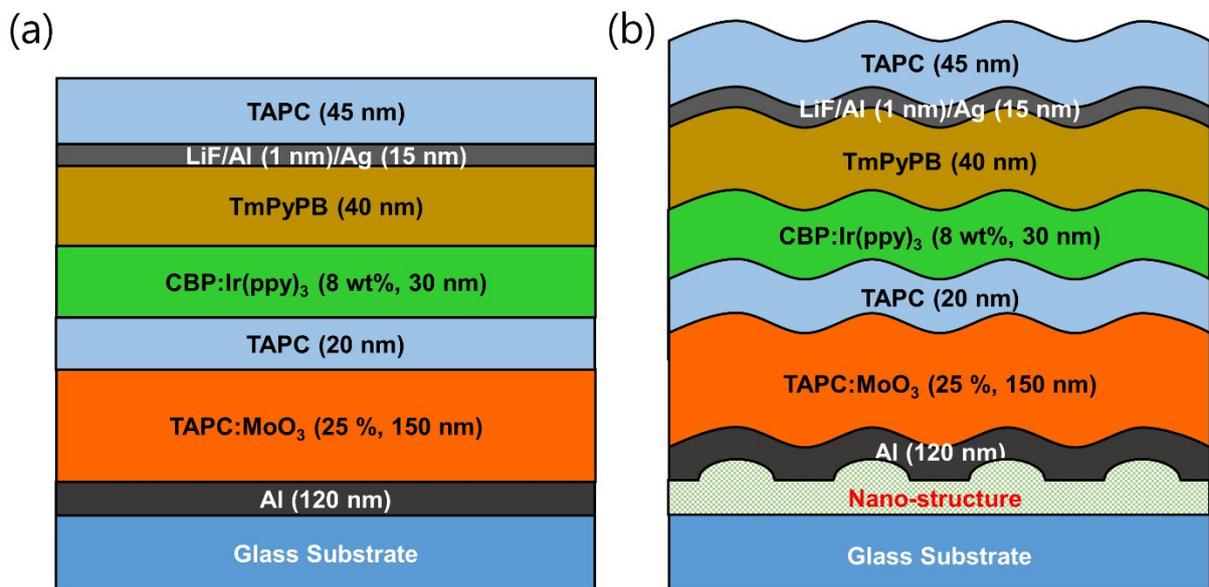
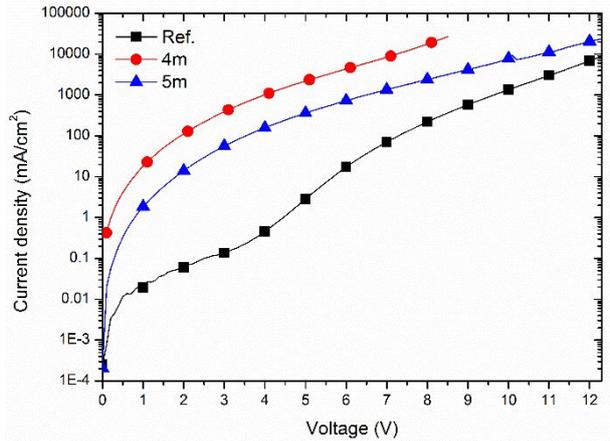


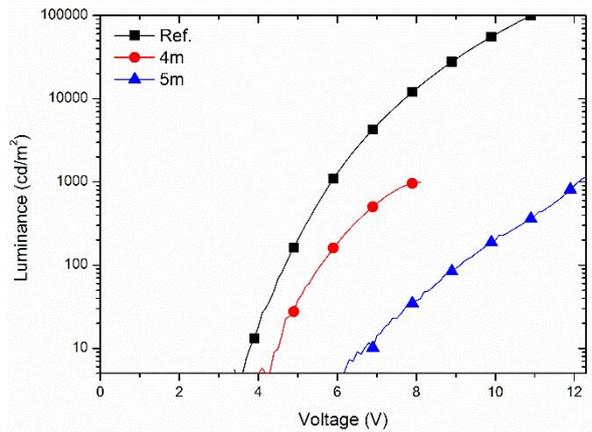
그림 6.15. 제작된 소자구조. (a) Reference 소자. (b) 폴리머 식각된 나노구조물이 삽입된 소자.

그림 6.15를 보게되면 2개의 소자구조가 나와있다. 첫번째는 reference 소자이며 두번째는 폴리머 식각된 나노구조물 (Polymer etched nano-structure, 이하 PENS) 이 있는 구조이다. 기본적으로는 열처리를 통한 Ag island 생성을 이

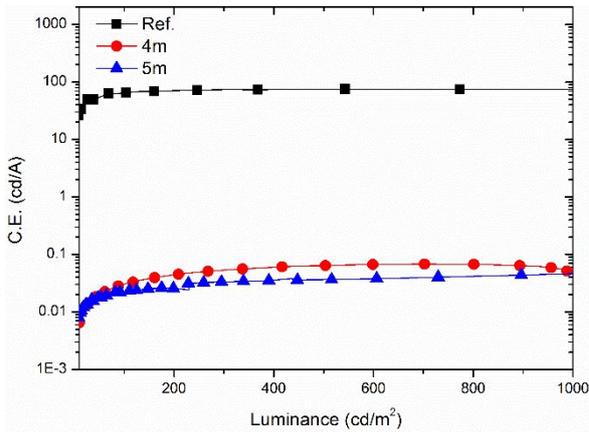
용한 광추출 방법과 비슷한 mechanism을 사용한다. 하지만 본 방법은 실온처리를 사용했기 때문에 공정처리 온도에 민감한 flexible display 에 적용될 때에 더 유리한 점이 있으며 특히 진공 공정을 사용했다는 점에서 TEOLED 소자를 제작하기 위한 타 진공공정들과 결합되었을 때 진공을 그대로 유지한 채 one-step으로 처리가능하다는 점이 큰 장점이라고 할 수 있다. 이는 대규모 공정을 하는 실제 산업계에 적용되더라도 큰 유리함이 있다고 할 수 있다. 물론 실제 산업현장에 적용되기 위해서는 넘어야할 산이 많이 있는 것은 사실이나 지금 현재 가지고 있는 특징만으로도 실용성이 매우 높다고 할 수 있다. 여기서 보게되면 전체 소자두께는 $1/2 \lambda_{\text{eff}}$ 가 아니라 $1 \lambda_{\text{eff}}$ 으로 되어 있는데 이는 1st mode가 아니라 2nd mode에서 소자를 공진시켜서 소자 두께가 길어질수록 나타나는 특징인 스펙트럼을 narrow 하게 만들 수 있어 FWHM 값이 작아지게되며 이는 색순도를 높일 수 있는 효과를 가져온다. 현재 디스플레이 시장에서 가장 main stream으로 쓰이는 LCD에 비하여 OLED가 가지는 큰 장점중에 하나가 색농도가 높다는 것이며 이를 더욱 높이기 위해 양자점 (quantum dot) 디스플레이도 연구되고 있는데 OLED에서도 2nd mode resonance의 TEOLED를 이용하면 스펙트럼을 양자점 못지않게 높일 수 있다. 그리고 ETL에 비하여 HTL의 두께가 더 두꺼운 것을 확인할 수 있는데 이는 유기물층은 conduction이 inorganic 물질의 band conduction이 아니라 hopping 작용으로 이루어지기 때문에 기본적으로 mobility가 높지 않은 편이며 거기에 더하여 일반적으로 ETL은 HTL에 비하여 그 mobility가 약 1/100 정도로 낮으므로 anode와 cathode로부터 공급되는 hole과 electron의 charge balance를 생각해보았을 때 HTL의 두께가 두꺼워야 양전하의 개수를 맞추기 용이해진다. HTL층의 charge tunneling 작용을 도우기 위하여 inorganic 물질 일부를 HTL 층 내에 doping하여 150 nm의 두꺼운 두께에서도 hole의 손실없이 EML로의 전달을 용이하게 만들었다. 앞 챕터에서 각 실험 조건에 따라 PMMA 표면에서 다양한 surface morphology를 얻을 수 있었는데 이들을 모두 실험에 투입해보았다. 실험에 투입된 4분과 5분 식각조건의 평균 높이와 이격거리는 각각 (4분-h=180nm, p:500nm) (5분-h:240nm, p:600nm)에 해당하는 값을 가진다.



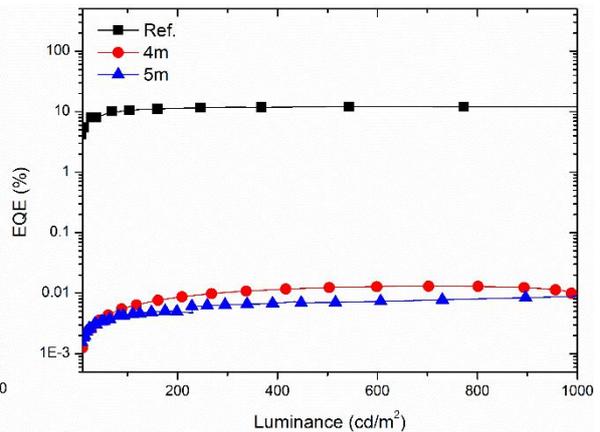
(a)



(b)



(c)



(d)

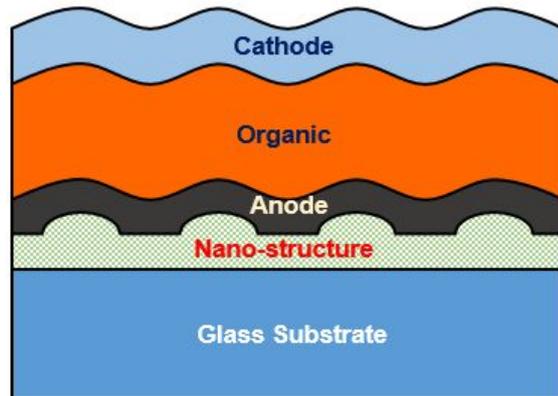
그림 6.16. 폴리머 식각을 통한 공정법을 이용한 TEOLED 소자 특성 측정. 식각 공통조건-100w-Pb, O₂:SF₆=10:10(sccm), 50mT. 변인조건-시간 0m, 4m, 5m. (a) 소자의 J-V 특성 (b) 소자의 V-L 특성 (c) 소자의 current efficiency 특성 (d) 소자의 외부양자효율 특성

그림 6.16을 보게되면 비교를 위한 reference 소자와 100w-Pb, O₂:SF₆=10:10(sccm), 50mT에서 각각 4분과 5분을 식각한 나노구조물이 삽입된 소자의 특성을 보여주고 있다. 먼저 해당 그림의 (a)를 보게되면 turn-on voltage를 약 3.7V로 보았을 때 turn-off 상태에서 reference 소자에 비하여 4

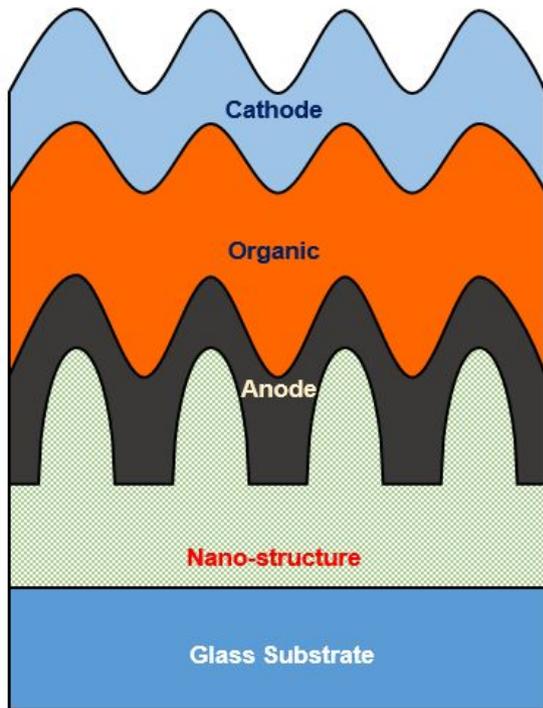
분 5분 식각한 소자들의 전류밀도는 1V를 기준으로 $10^2 \sim 10^3$ 정도 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 turn-on 되기전에 leakage current가 엄청나게 높음을 나타낸다. 만일 이들 전류가 높아지는 원인은 가장 직접적으로 식각된 나노구조물이 하부전극 아래에 삽입되면서 그에 의해 윗부분에 위치한 layer들이 전체적으로 sinusoidal peak와 valley를 발생시키고 이는 곧 부분적인 캐비티 길이를 짧게 만들면서 그 부분에서의 electric-field의 세기를 증가시킴과 동시에 전극과 유기층이 닿는 interface의 넓이를 넓혀서 더 많은 전류를 주입할 수 있도록 만든다 [181, 182]. 하지만 만일 계면에서의 굴곡 정도가 너무 심해 organic layer의 coverage를 벗어나게 버리면 그 계면에서 빈 공간이나 crack이 발생하게 될 것이고 이는 곧 소자 내부에서의 photon 생성 및 그 운동을 방해하게 되면서 illumination을 억제시키게 될 것이다. 앞 장의 식각된 PMMA 표면의 surface morphology study에 의하면 구조물의 크기는 공정시간이 길어질수록 그 높이와 이격거리가 올라간다고 하였는데 이러한 관점에서 보면 4분보다 5분일 때 전극과 organic layer의 interface 면적이 더 넓으면서 peak & valley가 더욱 커지면서 상부와 하부전극의 최소거리가 더욱 가까워서 전류밀도값이 올라가야 정상일 텐데 본 실험값을 보게되면 4분일 때가 오히려 전류밀도값이 더 높게 나오고 있다. 이는 4분일때에도 내부 crack이 발생하였으나 5분일때에는 내부 crack 정도가 너무 심해지면서 전극과 organic layer의 interface 에 빈 공간이 많아져서 실제적으로 맞닿게 되면 면적이 좁아졌으며 거기에 더하여 current path 또한 직선이 아닌 돌아서 가야하기에 실제적인 상부와 하부전극간의 current path가 길어지면서 소자내부의 electric-field가 낮아져서 생겨난 현상으로 판단된다. 이러한 가설을 정확하게 증명하기 위해서는 소자를 단면을 SEM 보다 더욱 정밀한 transmission electron microscopy (TEM) 관찰하는 것이 필요하나 TEM 촬영한 것이 없어서 현재는 J-V 그래프를 보고 위와 같이 판단하고 있는 바이다. 위 서술에 대한 도식도를 그림 6.17에 첨부해 두었다.



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 6.17. PENS 구조물 크기에 따른 TEOLED 소자형태 변화. (a) 평면형 (b) 낮은 크기의 구조물 삽입 (c) 높은 크기의 구조물 삽입 (d) Coverage 초과로 인하여 층 사이 빈틈이 생겨버린 예

그림 6.17의 (a), (b), (c)들은 각각 삽입된 나노구조물이 없는 케이스에서부터 점점 높아지는 경우를 보여주고 있으며 특히 (c)는 그 굴곡이 매우 심하다. 3가

지 케이스 중에서 평면형 구조일 때에 전극과 organic 층의 맞닿는 면이 가장 좁을 것이며 구조물의 크기가 클수록 organic과 electrode의 interface 넓이가 넓어질 것이다. 하지만 구조물의 크기가 너무 커지게 된다면 coverage를 감당하지 못하게 될 것이며 이로 인하여 (d)에서 보이는 장독대에 쌓인 눈이 끊어져 있어 빈 공간이 생긴 것과 같이 TEOLED 내부에 gap이나 crack등이 발생할 것이다. 이러한 gap이 커지게 된다면 아이러니하게도 삽입된 나노구조물이 크게 되더라도 오히려 계면 넓이를 감소시켜 결과적으로 소자내부에 주입되는 전류밀도의 양을 감소시키는 역할을 하게 된다.

그림 6.16(b)를 보게되면 TEOLED의 V-L 특성을 나타내고 있는데 4분과 5분 조건 모두 reference보다 낮게 나타나고 있다. TEOLED에서 illumination을 발생하기 위해서는 cathode로부터 주입되는 electron과 anode로부터 주입되는 hole이 EML층에서 만나 recombination하는 과정을 거쳐야하는데 눈이 온 장독대와 같이 organic층 중간에 crack이 발생하게 되면 제대로 된 recombination zone이 형성되지 못하고 이는 곧 광량의 감소로 이어지는 결과를 가져오는 것이다. 따라서 4분과 5분 조건 모두 광량이 매우 낮으며 사실상 fail 소자라고 볼 수 있다. 이는 그림 6.16(c)와 (d)에 나타난 device efficiency 그래프에서 더욱 확실하게 확인할 수 있는데 (c)의 전류효율과 (d)의 외부양자효율 모두 reference 소자에 비하여 1/100 정도로 매우 낮은 값을 보이고 있다. 결과적으로 소자가 정상적으로 동작하기 위해서는 우수한 광학적인 효과를 보이는 구조물을 만드는 것도 중요하지만 그 구조물이 소자동작에 악영향을 끼치지 않아야 한다는 점 또한 매우 중요한 사실이라고 할 수 있겠다. 이러한 실패를 바탕으로 가장 최적의 효과를 가지는 OLED 소자를 얻어낼 수 있었으며 이는 그림 6.18에 표기해두었다.

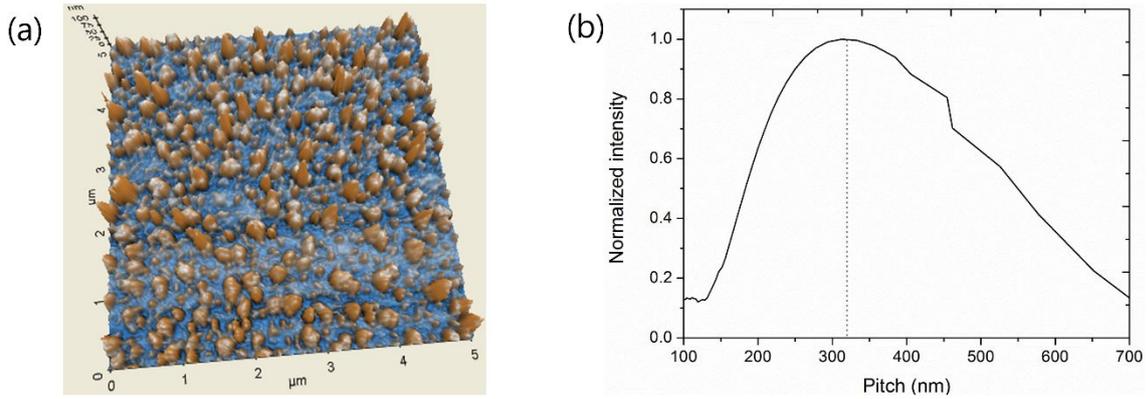


그림 6.18. (a) 최적화된 소자를 만들기 위한 PENS의 AFM image (b) 그 구조물을 바탕으로 얻어낸 pitch distribution

그림 6.18을 보게 되면 (a)에는 최적화된 소자를 만들기 위한 PENS의 AFM image를 그려놓았다. 이를 보게 되면 일정 수준의 불규칙성과 규칙성이 서로 혼재되어 있는 확률론적 나노구조물의 형태를 띠는 것을 알 수 있으며 이를 실제로 확인하기 위해 (b)에 그 이격거리에 대한 분포도를 그려보면 320nm를 중심으로 정규분포와 유사한 형태를 띄는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 PMMA 식각을 통해 얻은 최적의 표면이 일정 범위 내에서 크기를 나타낸다고 볼 수 있으며 그 값은 100~700nm의 이격거리 (pitch)와 50~100nm의 높이 (height)를 나타낸다. 그리고 그 분포의 최대값은 이격거리 320nm, 높이 70nm이다. 위에서 서술한 범위 밖의 값도 물론 분포되어 있긴 하지만 이들의 분포량은 많지 않으므로 무시해도 좋은 정도이다. 시뮬레이션 파트에서 Bragg scattering에 관한 기본 theory를 서술하면서 본 TEOLED 소자내에서 SPP mode가 extraction 되기 위한 최적의 pitch 및 height 값이 각각 350nm, 150nm가 된다고 서술한 바 있는데 그중에서 발광 파장 및 scattering angle에 dominant하게 관여하는 것은 pitch값인데 이는 열처리법에서 사용하였던 pitch 값인 약 250nm에 비하여 350nm에 훨씬 가까운 것으로 scattering 효과가 더욱 증대될 것으로 기대되는 바이며 실제로 그 효과가 나타나는지 확인하기 위하여 소자를 제작해 보았고 이에 대한 측정결과를 그림 6.19에 plot 하였다.

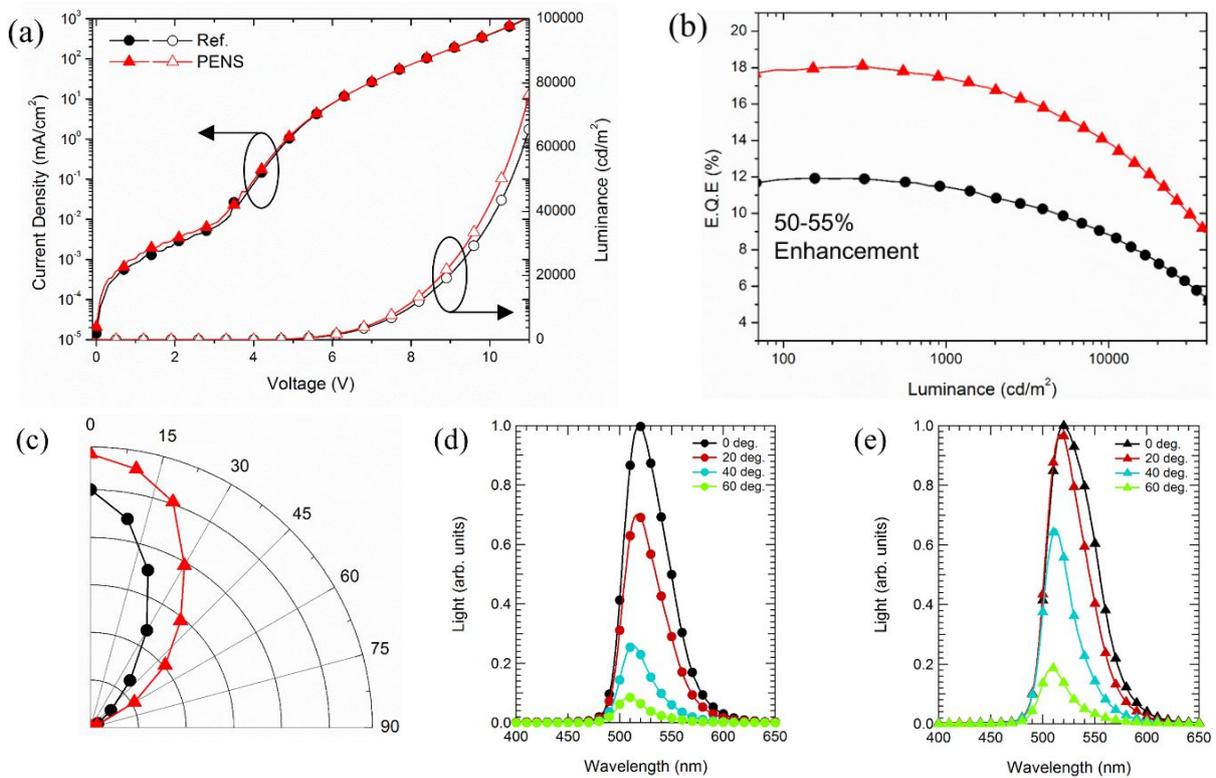
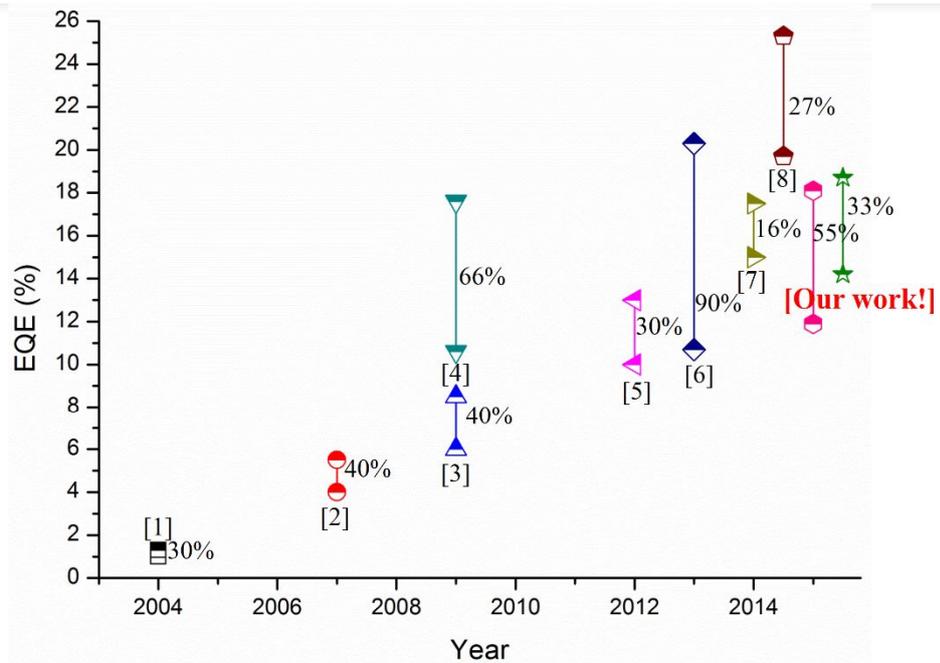


그림 6.19. 최적화된 PENS를 이용하여 제작된 TEOLED의 소자특성 (a) J-V-L 특성 (b) EQE 특성 (c) 각도의존성 특성 (d) Reference 소자의 스펙트럼 (e) PENS가 삽입된 소자의 스펙트럼 특성

그림 6.19에는 최적화된 PENS를 이용하여 제작된 TEOLED에 대한 소자특성을 나타내었다. 여기서 (a)를 보게되면 J-V-L 특성을 나타내고 있는데 이전 그림 6.16(a)에 나타났었던 J-V-L 특성과 다른 점은 turn-on voltage가 3.7V라고 보았을 때 그 이하의 전압에서 reference와 PENS 소자간에 눈에 띄는 전류 밀도의 차이는 보이지 않으며 거의 비슷해 보인다. 이는 두 소자의 전기적 특성이 거의 일치한다고 보아도 무방하다. 그리고 turn-on 이후에도 두 소자간에 전류특성 차이가 유효하게 나타나지 않는 것으로 보아 이는 최적화된 reference 소자가 PENS의 삽입으로 인한 전기적 특성에서 누설전류나 과전류가 흐르는 현상이 나타나지 않는 것은 PENS 내부의 peak & valley가 나타나는 sinusoidal 굴곡이 소자 내부의 multi-stacked layer에서 crack이나 빈 틈을 생성하진 않은 것으로 보인다. 그리고 luminance를 보게되면 reference 소자에 비하여 PENS

소자에서 유효한 luminance 상승이 보이는 것이 관찰된다. 이는 PENS가 전기적 특성의 side effect를 최소화시키면서 유의미한 광학적 효과를 내고 있다고 볼 수 있다. 하지만 이는 단지 정면에서의 광량을 측정한 것으로 실제 디스플레이에서 실용성이 있는가를 확인해보기 위해서는 각도의존성을 확인할 필요가 있다. 이를 (c)에서 확인가능하다. 본 측정은 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 실시되었으며 goniometer를 회전시켜가며 스펙트로미터에 도착하는 광량을 각도별로 확인한 것이다. 정면에서의 광량은 J-V-L에서 알 수 있다싶이 약 15%의 광량증가를 나타내고 있으며 각도를 돌려가며 측정한 결과 solid angle factor 기준으로 PENS가 삽입된 소자가 전체 상반구에서 약 35%정도의 증가를 보이고 있으며 이로 인하여 각도의존성이 넓어진 것을 확인할 수 있다. 여기서 중요한 사실은 일반적인 주기구조를 전극이나 공기계면에 사용하여 광량을 증가시키는 OLED의 기존 연구들은 특정 각도에서 방향성을 가지는 부작용이 있었다. 이러한 방향성은 만일 그 application이 방향성 조명이라던가 optical radar와 같은 곳에 사용된다면 긍정적인 효과라고 할 수 있으나 본 연구에서 타겟으로 사용하고자 하는 application은 디스플레이며 디스플레이 화면에서는 최대한 넓으면서 고르게 viewing angle을 가지도록 하는 것이 중요하므로 TEOLED의 중요한 약점 중에 하나인 좁은 viewing angle을 부작용 없이 해결하는 매우 좋은 특징이라고 할 수 있다. 기존의 TEOLED가 비록 좁은 스펙트럼으로 인한 BEOLED 대비 높은 color purity를 가짐과 동시에 aperture ratio가 30~40%:70~80%로 거의 2배에 달하는 커다란 장점을 가짐에도 불구하고 설계의 어려움과 더불어 좁은 viewing angle로 인하여 디스플레이로 활용되는 것을 막게되는 요소로 작용하였는데 본 연구에서 제시되는 부작용없는 넓은 시야각은 TEOLED의 산업적 활용도를 크게 높일 수 있다. 그리고 이들을 이용하여 외부양자효율을 계산한 결과가 (b)에 나타나 있다. x축을 luminance (cd/m^2)로 두었고 y축을 외부양자효율(%)로 표기해 두었다. 전 구간에서 약 50~55%의 외부양자효율 상승치를 보이고 있으며 quenching 현상으로 인한 efficiency roll-off 현상은 $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 까지 거의 없으나 그보다 높은 luminance에서는 quenching 으로 인한 efficiency roll-off가 보이고 있으며 특히 $10000\text{ cd}/\text{m}^2$ 이상에서는 그러한 현상이 뚜렷이 보이고 있다. 본 연구에서 사용된 TEOLED 소자는 저전류밀도에서의 최적화를 목표

로 설계되었기 때문에 고밀도전류에서 나타나는 quenching은 제대로 고려되지 않아서 나타난 현상이다. 그렇다하더라도 1000cd/m²의 휘도는 디스플레이나 실내조명은 물론이고 야외조명으로 사용되기에도 충분히 높은 수치이므로 이 소자의 실용성은 충분히 높다고 할 수 있다. (d)와 (e)에서는 각각 reference 소자와 PENS 소자의 스펙트럼을 보여주고 있다. 관측각도를 0도에서부터 20도, 40도, 60도로 높여가며 측정하였으며 peak wavelength를 보게되면 reference 소자는 516nm, PENS소자는 518nm로 두 소자의 peak wavelength 차이가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 PENS 소자에서의 sinusoidal 굴곡으로 인해 유효 cavity 두께가 부분적으로 얇아진 것으로 인한 emission wave shift 현상이 일어나지 않았다. 이는 PENS가 삽입된 소자에서 부분적으로 cavity 두께가 얇아진 곳도 있으나 반대급부적으로 cavity 두께가 두꺼워진 곳도 있어서 얇아진 곳과 두꺼워진 곳 간에 상쇄효과로 인하여 cavity 두께가 실질적으로 동일한 까닭이다. 그리고 스펙트럼의 폭을 나타내는 FWHM도 2개간에 미세한 수치로 PENS 소자에서 넓어진 경향성이 보이긴 하나 그러한 값의 차이가 5%가 넘지 않기 때문에 유의미하다고는 보기 힘들다. 결정적으로 각도별 스펙트럼값이 reference와 PENS 소자에서 그 형태가 동일하게 형성되어 있고 이는 다시말하면 각도별 색변질효과가 일어나지 않았다고 볼 수 있어 디스플레이에 적용되었을 때 관측 각도에 따른 색변질현상 또한 관찰되지 않을 것이라고 판단된다. 이러한 많은 증거들을 바탕으로 본 소자가 대단히 높은 수치의 효율상승폭을 보여줌과 동시에 실용성을 가지고 있어 현 산업계에 곧바로 적용되더라도 mass production으로 적용하기 위한 몇가지의 공정진행의 과제만 넘는다면 바로 상품화시켜도 큰 문제가 없을 것이라고 판단되는 바이다. 현재 TEOLED에서 전극 주위에 요철이 있는 나노구조물을 삽입하여 SPP mode를 extraction시키는 방법을 사용하는 방법이 몇가지가 발표된 바 있으나 본 방법은 그중에서도 여러 측면에서 볼 때 상당히 유의미한 연구성과라고 판단되는 바이다.



- [1] "TEOLED using praseodymium oxide coated platinum as hole injectors," IEEE Trans. Electron. Devices, 2004.
- [2] "Influences of resonant wavelength on performances of microcavity OLEDs," Applied Phys. Lett., 2007.
- [3] "Microcavity TEOLEDs integrated with diffusers for simultaneous enhancement of efficiencies and viewing characteristics," Applied Phys. Lett., 2009.
- [4] "High efficiency pin TEOLEDs with a nearly Lambertian emission pattern," Jour. Appl. Phys., 2009.
- [5] "Enhanced efficiency of OLEDs with metallic electrodes by integrating periodically corrugated structure," Applied Phys. Lett., 2012.
- [6] "Stacked inverted TEOLEDs on glass and flexible glass substrates," Org. Electron., 2013.
- [7] "Coherent mode coupling in highly efficient TEOLEDs on periodically corrugated substrates," Opt. Exp., 2014.
- [8] "High-performance TEOLEDs based on FDTD optical simulation," Org. Electron., 2014.

그림 6.20. Performance comparison 표.

그림 6.20에는 그동안의 TEOLED에서 광효율을 올리기 위하여 사용된 것과 그 상승폭 및 EQE의 절대수치를 표기해두었다. 본 그림에 사용된 기존연구들은 따로 인용표기를 하진 않았으며 그림 하부에 출처가 어디인지만 표기하였다. 년도가 진행됨에 따라 EQE의 절대수치가 전체적으로 상승하는 것을 알 수 있으며 이중에서 요철구조물을 사용하는 것이 [5]와 [7]로 이들은 우리 연구보다 상승폭이 낮고 주기구조물을 사용하였기 때문에 emission characteristics distortion 현상이 나타난다. 그 외에 나머지 인용연구들은 구조물이 아닌 내부 물질의 사용으로 인한 광효율상승법으로 6번은 발광층을 2개를 stack으로 쌓아 100% 가까운 효율상승효과를 가져왔으나 물질사용이 2배가 들고 공정시간도 동시에 2배가 소용된다. 8번은 발광층에 혼합물을 사용하여 광효율을 더욱 높인 방법이다. 이들 연구들로 미루어보면 각각의 연구성과들은 장점과 단점이 혼재하며 연구가 점점 진행됨에 따라 단점이 보완되고 장점이 극대화되는 쪽으로 흘러가고 있음을 알

수 있다.

6.3 Blue and Red TEOLED 소자 실험

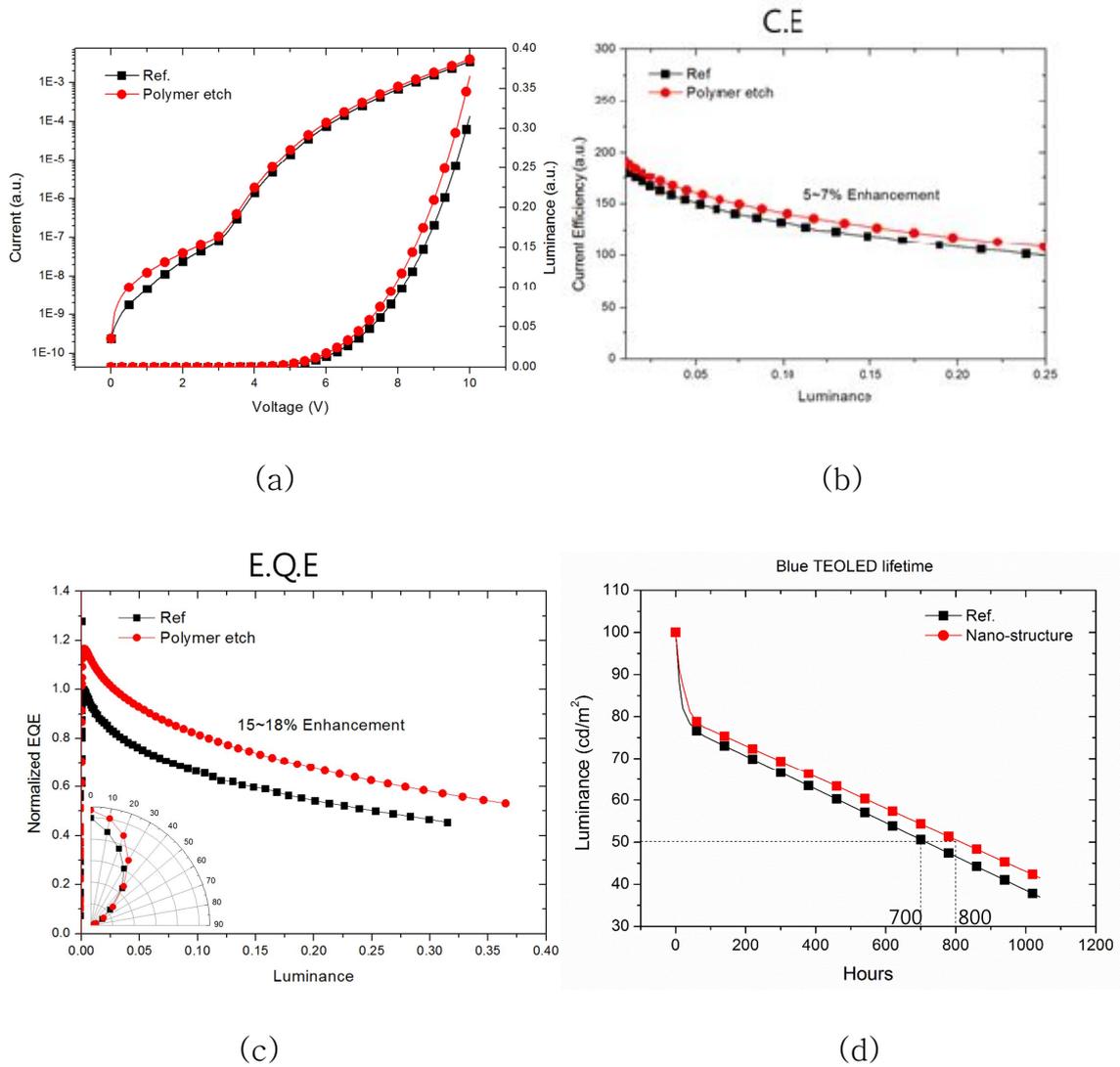
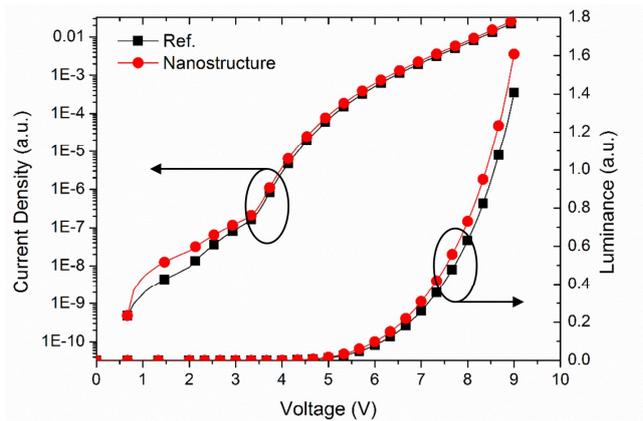


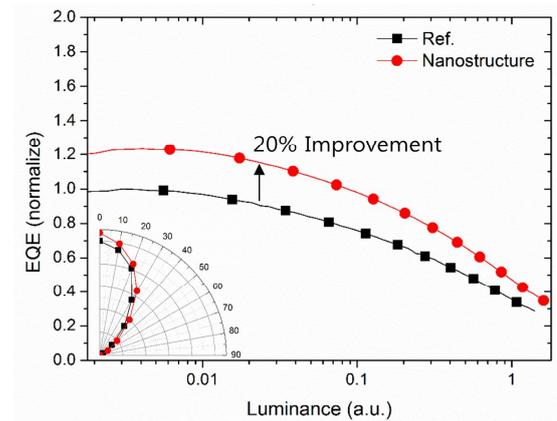
그림 6.21 Blue TEOLED 소자결과 (a) J-V-L (b) Current Efficiency (c) EQE (d) Lifetime. (초기구동값: 100cd/m², Ref_J=0.5, Nano_j=0.45)

열처리 공정과 마찬가지로 Mask-free etch를 이용해서도 RGB full color에서 광효율상승이 이루어지는지 알아보기 위하여 Green color뿐만 아니라 Blue와 Red color TEOLED 에서도 polymer etched nanostructure surface를 삽입하여

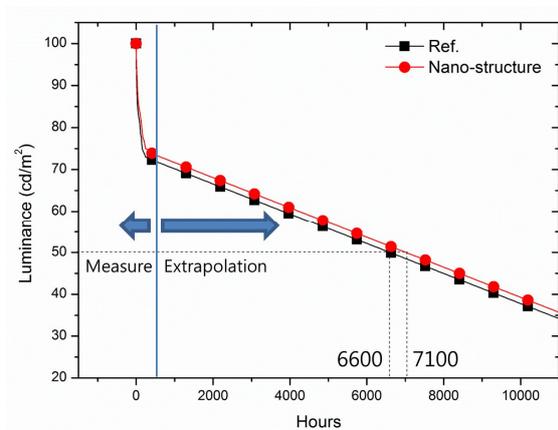
소자 성능을 알아보았다. 나노구조물을 만드는 플라즈마 식각 recipe는 Pb:100w, O₂:SF₆=10:10(sccm), Pressure:50mT, 1min이며 그림 6.21을 보면 (a) J-V-L, (b) current efficiency (c) EQE (d) lifetime 결과들을 볼 수 있는데 Blue color TEOLED에서 나노구조물을 삽입하였을 때 EQE값이 15~18% 늘어난 것을 확인할 수 있으며 angular distributio도 broad해졌으며 lifetime도 10~15%정도의 값이 상승한 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 6.22. Red TEOLED 소자결과 (a) J-V-L (b) EQE (c) Lifetime

위 그림 6.22를 보면 Red TEOLED 소자 결과도 확인할 수 있는데 J-V-L에서 보면 구동중에 leakage current가 거의 발생하지 않으면서 normalized EQE는 약 1.2배에 달하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 mask-free etch공정을 이용하여도 RGB full color에서 광효율을 상승할 수 있음을 확인할 수 있다. 그리고 소자의 수명 또한 초기 설정은 100cd/m²으로 동일하게 하였을 때 나노구조물이 삽입된 소자가 더 긴 수명을 가진다는 것을 확인할 수 있다. 이 때의 구동전압은 reference current density=0.4mA/cm², nanostructure current density=0.38mA/cm² 으로 5-10% 정도의 차이가 난다. 그래프를 보게되면 소자가 negative bias voltage에서 turn-on 되기직전까지의 전압을 거치면서 전류밀도가 Reference 소자와 열처리된 소자간에 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 소자의 전기적 특성에서 turn-off 상태에서 비록 양 소자간에 전류밀도 차이가 나는 것은 사실이나 소자 성능에 크게 영향을 미칠 정도의 leakage라고는 보기 힘들며 구동에 큰 문제가 없음을 알 수 있다. 이제 turn-on 상태에서의 전류밀도를 살펴보게 되면 전극에서의 굴곡 때문에 요철이 있는 구조에서 약간 높은 전류밀도를 나타내는 것을 알 수 있으나 그것 이상으로 Luminance가 향상되었고 특히 각도의존성 그래프를 보게되면 reference 소자에 비하여 요철이 있는 소자가 훨씬 넓은 각도 의존성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 전극 표면의 요철의 이격거리가 주기구조가 아니라 확률론적 구조로 정규분포화 되어있기 때문에 스펙트럼이나 각도의존성이 특정값에서 피크값을 띄는 것이 아니라 전체적으로 smooth한 형태를 나타내고 있다. 이는 상용화되는 디스플레이 패널에서 요구하는 스펙과도 상당한 유사성을 가지고 있어 그 산업화 적용 가능성을 엿볼 수 있다.

6.4 결론

6장에서는 확률론적 나노구조물을 열처리가 아닌 상온에서 플라즈마 공정을 이용하여 구현된 OLED 소자에 대한 실험 과정 및 그 결과가 담겨져 있다. 녹색 소자에서 실험을 진행하였고 최적화된 소자의 경우 약 55%의 광추출효율 향상 효과를 가져왔다. 최적화의 작업이 좀더 진행된다면 추가적인 효율 향상효과도 기대되는 바이며 소자 수명과 관련된 연구를 추후에 추가적으로 진행하고자 한다. 우리가 제시한 이러한 연구가 TEOLED에서 다른 연구자 또는 현업 엔지니어들에게 참고가 될만한 연구적 성과가 되길 희망해보며 OLED 분야에 대한 논문을 마치하고자 한다.

제 7 장 결 론

에디슨이 전기에너지를 이용해 빛을 내는 장치인 백열등을 개발한 이후 태양이 떠있지 않은 상태에서 활동이 햇불을 이용하던 시대보다 더욱 손쉬워졌다. 백열등은 그 효율이 좋아 현재까지도 텅스텐 필라멘트를 이용하여 전세계적으로 가장 널리 사용되는 광원이다. 이후 진공관 티비에 의한 CRT 티비가 발명되면서 디스플레이에 대한 관심이 많아졌고 특히 1990년대 이후 LCD와 PDP등의 평면형 티비가 상업화에 성공하면서 더 좋은 디스플레이 소스에 대한 관심도가 점점 더 커지게 되었다. LCD는 backlight 광원에서 나오는 빛을 액정의 움직임에 의해 제어하는 방식이다. 하지만 이는 동영상 재생에서 액정의 움직임이 필요한 이유로 인하여 응답속도의 한계가 있었고 이는 곧 끊김현상이 일어나게 되었다. 거기에 더하여 액정의 배열로 인하여 시야각이 제한되는 단점도 있었고 특히 컬러필터를 사용하여야 한다는 점은 공정횟수를 증가시키고 색순도의 한계점도 있었다. PDP는 대부분의 특성에서 LCD를 압도하였으나 그 효율면에 있어서 상업화된 PDP의 픽셀 파워효율이 대부분 10lm/w를 넘지 못했고 결국 이를 극복하는데 실패하여 역사의 뒤편길로 사라지게 되었다. PDP의 높은 화질 및 동화상 재생능력과 LCD가 가지는 고효율적인 면에 더하여 색순도 및 고명암비를 가진 새로운 디스플레이 소스의 필요성이 대두되었고 이에 대한 해결책으로 현재 궁극의 디스플레이에 가장 가깝다고 여겨지는 OLED가 1990년경 Kodak사에서 발표하면서 새로운 디스플레이 소스로 연구되었다. 이는 자체발광하기 때문에 LCD와는 다르게 자체적으로 발광과장을 조절하여 색변조가 가능하므로 LCD에서 요구되는 컬러필터나 백라이트광원이 필요없으며 전류구동으로 광량을 자체적으로 조절하기에 명암비가 이론상으로 무한대에 가까워 1억:1로 현재 약 1000~10000:1의 명암비를 가지는 LCD에 비하여 뚜렷한 장점을 가지고 있다. 특히 자체발광하는 특성은 LCD의 액정 같은 편광요소를 필요로 하지 않아 시야각에 있어서 전방향에 있어서 자유롭다. 거기에 더하여 미래 디스플레이는 투명이나 플렉서블 기기와의 결합이 중요해지는데 OLED는 Van der Waals 결합으로 이루어진 organic material을 사용하기에 절대적으로 그 어떤 디스플레이 광원보다 유리한 면을 가지고 있다.

하지만 OLED가 현재 장미빛 미래만을 가진 것은 아닌 이유가 바로 2가지 이유 때문이다. 첫째는 효율문제이다. OLED의 초기 EQE는 약 0.01% 정도로 매우 낮았으며 현재는 IQE를 phosphorescent luminescence를 이용하여 100% 가깝게 달성하였으나 아직도 outcoupling efficiency은 굴절률이 서로 다른 층이 stack되어 있는 이유로 내부전반사가 발생하여 20~30%정도 밖에 되지 않으며 IQE나 전류주입효율 등에서 아직 좀더 개선할 여지가 있는 것이 사실이다. 두번째는 수명문제이다. 이는 유기물이 가지는 근본적 물성으로 수분이나 gas와의 반응성이 높아 inorganic material들에 비하여 변질이 쉽게 일어나기 때문이다. 그러한 이유로 유기물 자체의 수명증가와 더불어 이들을 보호하기 위한 encapsulation 또한 OLED에서 중요한 연구분야 중 하나이다. 하지만 역시 가장 중요한 문제는 효율 문제로 효율이 높은 소자를 사용하게 되면 전류구동기기인 OLED의 전류를 낮추어 수명을 증가시킬 수 있다. OLED는 물성 자체의 변질도 있으나 총 사용전류에 따라 방사하는 광량이 감소하게 되는데 일반적인 디스플레이 용도로 사용하기에 충분한 100 cd/m²의 광량을 방사하기 위해 사용되는 전류량을 줄일 수 있다면 그만큼 수명또한 같이 늘어나게 되고 특히 미래는 에너지문제가 심각한 자원, 경제, 사회문제로 대두될 수 있는 만큼 이를 해결하기 위한 각계 각고의 노력이 요구되는 상황에서 OLED도 상업화에 성공하기 위해서는 효율을 현재보다 더욱 높여야 한다. 통상 20%의 EQE를 가지고 있다고 얘기하는데 이에 추가적으로 남은 80% 효율을 더욱 끌어올려 100% 발광효율에 가까운 소자로 만들기 위해서는 outcoupling efficiency 상승이 가장 핵심 기술이며 본 연구는 이를 높이기 위하여 stochastic nano-structure를 SPP mode extraction method를 제안하는 것이다.

광추출 효과면에서 보았을 때 periodic structure가 더욱 적절하나 이들은 디스플레이 광원으로 사용하기에 치명적 문제점인 spectrum 이나 angular emission characteristic distortion의 문제가 있다. 그러나 stochastic nano-structure는 이러한 distortion 현상이 전혀 발생하지 않고도 효율을 상승시킬 수 있다. 이러한 stochastic nano-structure를 구현하기 위한 방법으로 크게 2가지를 제안하고자 한다. 첫번째는 additive type으로 은 박막을 스퍼터링으로도포한 후 rapid thermal annealing을 통해 은 박막을 응집화시켜 island를

만들어 이를 하부전극과 유리기판 사이에 두어서 trapped 되었던 SPP mode를 vertical emission 시켜서 내부에서 소멸되었던 photon을 외부로 extraction 시키는 것이다. 두번째는 substrate type 으로 PMMA를 플라즈마 소스인 CCP 또는 ICP에서 적절한 혼합가스와 플라즈마 파라미터를 사용하여 원하는 크기의 높이와 이격거리를 가지는 구조물을 생성하는 것이다. 식각파라미터의 조절은 다양한 크기를 가지는 구조물의 생성이 가능하다. 이러한 구조물이 정말로 효과를 가지는지 실험을 진행하기에 앞서 FEM 기반의 시뮬레이션을 통하여 구조물의 배치와 크기에 따라서 electric-field distribution, power distribution, angular emission, outcoupling efficiency등 다양한 결과들을 미리 계산 가능하며 실제로 소자 내부에서 어떠한 현상이 일어나고 있는지에 대하여 필드분포 변화 및 phase variation에 따른 관찰을 통하여 메커니즘 분석이 가능하다. 그리고 실제로 소자를 OLED 소자를 제작하여 측정을 진행하였고 이는 시뮬레이션에서 예측한 결과와 유사한 경향성을 보여주고 있다. 시뮬레이션 결과를 통한 실험결과의 예측이 신뢰할만하다는 것을 의미하며 이 시뮬레이션은 다른 분야의 소자에서도 환경설정을 조금만 바꿔준다면 얼마든지 활용가능할 것으로 판단된다. 세계에서 가장 큰 OLED display를 활용하는 회사인 삼성디스플레이에서는 출고되는 스마트폰인 galaxy series에서 전부 OLED를 탑재하고 있으며 그 경쟁사인 LG Display에서는 현재 공격적으로 OLED TV시장을 개척하려고 노력하여 LCD가 장악한 디스플레이 시장에서 미래대체 자원으로 선점하려고 한다. 그러한 대형업체에서 사용되는 OLED는 현재 많은 이유로 단지 재료 최적화 및 소자구조 최적화에 치우쳐 연구개발을 진행하고 있고 실제적으로 IQE를 조금이라도 더욱 끌어올리기 위한 작업을 진행하고 있으나 100% EQE 달성에 핵심적 역할을 담당하게 될 outcoupling technique은 아직 대형업체에서 본격적으로 적용되지 않고 있다. 이에 따라 본 연구에서 제시된 방법은 저가에 대량생산 적용이 가능하며 그와 동시에 emission characteristic을 해치지 않으면서 1.5배 이상의 높은 enhancement factor를 가지는 outcoupling technique으로 산업화되기에는 넘어야 할 산이 많이 있으나 현재 대형업체에서의 OLED 제작에 활용가능성을 살펴본 것으로 판단되며 결론을 내리고자 한다.

참고 문헌

- [1] M. Pope, H. Kallman, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- [2] W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965).
- [3] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [4] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- [5] J. H. Burreghes, D. D. C. Bredly, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, and R. H. Friend, *Nature (London)*, **347**, 539 (1990).
- [6] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991).
- [7] Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, Mark E. Thompson, and Stephen R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001).
- [8] M. Ikaia, S. Tokitob, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 156 (2001).
- [9] J. S. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 139 (2002).
- [10] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, *J. Appl. Phys.* **95**, 5773 (2004).
- [11] <http://www.novaled.com>
- [12] G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2606 (1996).
- [13] P.E. Burrows, G. Gu, S.R. Forrest, E.P. Vicenzi, and T.X. Zhou, *J. Appl. Phys.* **87**, 3080 (2000).
- [14] V. Buiovic, P. Tian, P.E. Burrows, M.R. Gokhale, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2954 (1997).
- [15] P.E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *IEEE Trans. Electron. Devices* **44**, 1188 (1997).
- [16] P.E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu, and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 435 (1998).
- [17] T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kavamura, A. Yokoi, and J. Kido, *SID 03 Digest* **34**, 979 (2003).
- [18] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 167 (2004).
- [19] J.R. Sheats, *Science* **277**, 191 (1997).
- [20] H. Kanno, N. C. Giebink, Y. Sun, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 023503 (2006).
- [21] N. K. Patel, S. Cinà, and J. H. Burroughes, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron* **8**, 346 (2002).
- [22] G. G. Malliaras and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **83**, 5399 (1998).

- [23] P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg, J. N. Huiberts, H. C. F. Martens, and H. F. M. Scott, *J. Appl. Phys.* 85, 7426 (1999).
- [24] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef, and J. P. Ferraris, *J. Appl. Phys.* 86, 5767 (1999).
- [25] F. F. So and S. R. Forrest, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2646 (1991).
- [26] Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1871 (1993).
- [27] L. J. Rotheberg and A. J. Lovinger, *J. Mater. Res.* 11, 3174 (1996).
- [28] A. Kohler and J. Wilson, *Org. Electron.* 4, 179 (2003).
- [29] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* 395, 151 (1998).
- [30] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 90, 5048 (2001).
- [31] N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* 6, 491 (1994)
- [32] Y. Shi and Y. Yang, *J. Appl. Phys.* 87, 4254 (2000).
- [33] R. Windisch, P. Heremans, A. Knoloch, P. Kiesel, G. H. Döhler, B. Dutta, and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2256 (1999).
- [34] T. Yamasaki, K. Sumioka, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1243 (2000).
- [35] C. F. Madigan, M. H. Lu, and J. C. Strum, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1650 (2000).
- [36] G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Vendakesh, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Opt. Lett.* 22, 396 (1997).
- [37] T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano, and M. Yokoyama, *Adv. Mater.* 13, 1149 (2001).
- [38] B. J. Matterson, J. M. Lupton, A. F. Safonov, M. G. Salt, W. L. Barnes, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* 13, 123 (2001).
- [39] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer and K. Leo, *J. Appl. Phys.* 95, 5773 (2004).
- [40] H. Aziz and Z. D. Popovic, *Chem. Mater.* 16, 4522 (2004).
- [41] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2922 (1994).
- [42] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, and R. L. Moon, *J. Appl. Phys.* 80, 6002 (1996).
- [43] Y. Liew, H. Aziz, N. Hu, H. Chan, G. Xu, and Z. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2650 (2000).
- [44] H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. McElvain, J. N. Miller, R. L. Moon, D. B. Roitman, and J. R. Sheats, *ANTEC'97* 724, 1266 (1997).
- [45] Y. Kim, D. Choi, H. Lim, and C. S. Ha, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2200 (2003).

- [46] E. Han, L. Do, N. Yamamoto, and M. Fujihira, *Thin Solid Films* 273, 202 (1996).
- [47] D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, and R. H. Young, *J. Appl. Phys.* 93, 1108 (2003).
- [48] M. Matsumura, A. Ito, and Y. Miyamae, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1042 (1999).
- [49] S. Berleb, W. Brutting, and G. Paasch, *Org. Electron.* 1, 41 (2000).
- [50] S. T. Lee, Z. Q. Gao, and L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1404 (1999).
- [51] J. Shen, D. Wang, E. Langlois, W. A. Barrow, P. J. Green, C. W. Tang, and J. Shi, *Synth. Met.* 111–112, 233 (2000).
- [52] T. Arakane, M. Funahashi, H. Kuma, K. Fukuoka, K. Ikeda, H. Yamamoto, F. Moriwaki and C. Hosokawa, *SID 06 Digest*, 37 (2006).
- [53] <http://www.universaldisplay.com>
- [54] K. Nagayama, T. Yahagi, H. Nakada, T. Tohma, T. Watanabe, K. Yoshida, and S. Miyaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1555 (1997).
- [55] S.A. VanSlyke, M. Hettel, M. Boroson, D. Arnold, N. Armstrong, J. Andre, Y. Saito, H. Matsuki, H. Kanno, and H. Takahas, *IDRC*, C4 (2000).
- [56] Z. Kafafi, *Organic Electroluminescence*, Taylor & Francis Group, 2005.
- [57] G. Gu and Stephen R. Forrest, *IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron.* 4, 83 (1997).
- [58] R. M. A. Dawson, et al, *SID1998 Digest*, 11 (1998).
- [59] O. K. Kwon, *Asia Display/IMID2004 Workshop Proceeding*, 223 (2004).
- [60] S. H. Jung, W. J. Nam, and M. K. Han, *IEEE Electron Device Lett.* 25, 690 (2004).
- [61] T. Sasaoka, M. Sekiya, A. Yumoto, J. Yamada, T. Hirano, Y. Iwase, T. Yamada, T. Ishibashi, T. Mori, M. Asano, S. Tamura, and T. Urabe, *SID01 Digest*, 384 (2001).
- [62] J. J. Lih, C. F. Sung, C. H. Li, T. H. Hsiao and H. H. Lee, *Journal of SID*, 12, 367 (2004).
- [63] T. Tsujimura et al., *SID'03 Digest of Technical Papers*, 6 (2003).
- [64] G. Rajeswaran, M. Itoh, M. Boroson, S. Barry, T. K. Hatwar, and K. B. Kahen, *SID Symposium Digest* 31, 974 (2000).
- [65] S. H. Ju, S. H. Yu, J. H. Kwon, H. D. Kim, B. H. Kim, S. C. Kim, and H. K. Chung, *SID Symposium Digest* 33, 1096 (2002).
- [66] G. Mueller, *Electroluminescence I—semiconductors and semimetals* Vol. 64, Academic Press, San Diego, CA, 2000.
- [67] M. Arai, K. Nakaya, O. Onitsuka, T. Inoue, M. Codama, M. Tanaka, and H. Tanabe, *Synth. Met.* 91, 21 (1997).
- [68] C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, and T.

- Kusumoto, *Synth. Met.* 91, 3 (1997).
- [69] C. Hosokawa, M. Matsuura, M. Eida, K. Fukuoka, H. Tokailin, and T. Kusumoto, *SID Symposium Digest*, 29, 7 (1998).
- [70] Y. Fukuda, S. Miyaguchi, S. Ishizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, H. Kubota, T. Watanabe, H. Ochi, T. Sakamoto, M. Tsuchida, I. Ohshita, H. Nakada, and T. Tohma, *SID Symposium Digest*, 31, 430 (1999).
- [71] P.E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu, and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 73, 435 (1998).
- [72] P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulović, Z. Shen, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *IEEE Tran. Electron Devices*, 44, 1188 (1997).
- [73] Y. Hamada, T. Sano, H. Fuji, Y. Nishio, H. Takahashi, and K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L1339 (1996).
- [74] R. H. Jordon, A. Dodabalapur, M. Strukelj, and T. M. Miller, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1192 (1996).
- [75] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, 267, 1332 (1995).
- [76] Y. Yamagata, in: *Proceedings of the 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, Hamamatsu, Japan, 4–7 December 2000, 9 (2000).
- [77] A.D. Cropper, R.S. Cok, and R.D. Feldman, in: *Proceedings of the SPIE Conference on Organic Light-Emitting Materials and Devices IV*, San Diego, USA, 2001, 18 (2001).
- [78] G. Rajeswaran, M. Itoh, M. Boroson, S. Barry, T.K. Hatwar, K.B. Kahen, K. Yoneda, R. Yokoyama, T. Yamada, N. Komiya, H. Kanno, and H. Takahashi, *SID'00 Digest* 40, 1 (2000).
- [79] I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Y. Hu, *Appl. Phys. Lett.* 73, 662 (1998).
- [80] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* 8, 605 (1999).
- [81] Hung, L.S. and Chen, C.H., *Mater. Sci. Eng.* R39, 143 (2002).
- [82] H. Ishii, K. Seki, *IEEE Trans. Electron. Devices* 44, 1295 (1997).
- [83] H. Ishii, K. Sugiyama, K. Seki, *Proc. SPIE* 3148, 228 (1997).
- [84] C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 89, 449 (2001).
- [85] N.J. Watkins, L. Yan, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4384 (2002).
- [86] S.T. Lee, X.Y. Hou, M.G. Mason, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1593 (1998).
- [87] Sze SM, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd edn, New York, Wiley–Interscience, 1981.
- [88] N. F. Mott, and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, London, Oxford University Press, 1940.
- [89] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. A* 119, 173 (1928).

- [90] T. Nagamoto, Y. Maruta, and O. Omoto, *Thin Solid Films*, 192, 17 (1990).
- [91] W.J. Lee, Y.-K. Fang, J.-J. Ho, C.-Y. Chen, L.-H. Chiou, S.-J. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R.-Y. Tsai, D. Huang and F.C. Ho. *Solid State Electron.* 46, 477 (2002).
- [92] N.W. Schmidt, T.S. Totushek, W.A. Kimes, D.R. Callender, and J.R. Doyle, *J. Appl. Phys.* 94, 5514 (2003).
- [93] J. Staudigel, M. Stoßel, F. Steuber, and J. Simmerer, *J. Appl. Phys.* 86, 3895 (1999).
- [94] P.A. Cox, *The Electronic Structure & Chemistry of Solid*, Oxford, Oxford university Press, 1987.
- [95] S.F.J. Appleyard, S.R. Day, R.D. Pickford, and M.R. Willis, *J. Mater. Chem.* 10, 169 (2000).
- [96] F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, Q.T. Le, and Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 74, 880 (1999).
- [97] Q.T. Le, F. Nuesch, L.J. Rothberg, E.W. Forsythe, and Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1357 (1999).
- [98] Q.T. Le, E.W. Forsythe, F. Nuesch, L.J. Rothberg, L. Yan, Y. Gao, *Thin Solid Films* 363, 42 (2000).
- [99] C. Ganzorig, K.-J. Kwak, K. Yagi, and M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* 79, 272 (2001).
- [100] I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3528 (1997).
- [101] F. J. Appleyard, R. Day, D. Pickford, and R. Willis, *J. Mater. Chem.* 10, 169 (2000)
- [102] R.A. Hatton, S.R. Day, M.A. Chesters, and M.R. Willis, *Thin Solid Films* 394, 292 (2001).
- [103] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1348 (1997).
- [104] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, and M. Wang, *J. Appl. Phys.* 86, 1688 (1999).
- [105] D.J. Million, I.G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, *J. Appl. Phys.* 87, 572 (2000).
- [106] B. Choi, H. Yoon, H.H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 76, 412 (2000).
- [107] L.S. Hung, US Patent 6208077 (2001).
- [108] J. X. Tang, Y. Q. Li, L. R. Zheng, and L. S. Hung, *J. Appl. Phys.* 95, 4397 (2004).
- [109] H. Peng, X. Zhu, J. Sun, Z. Xie, S. Xie, M. Wong and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* 87, 173505 (2005).

- [110] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, and Y. Gao, *J. Phys. Chem. B* 104, 3948 (2000).
- [111] I.G. Hill, and A. Kahn, *J. Appl. Phys.* 86, 2116 (1999).
- [112] W.H. Kim, A.J. Makinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim, and Z.H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3844 (2002).
- [113] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W.J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1679 (1999).
- [114] I. M. Chan, T. Y. Hsu, and C. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1899 (2002).
- [115] W. Hu, K. Manabe, T. Furukawa, and M. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2640 (2002).
- [116] S. Tokito, K. Noda and Y. Taga, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29, 2750 (1996).
- [117] J. Li, M. Yahiro, K. Ishida, H. Yamada, and K. Matsushige, *Synth. Met.* 151, 141 (2005).
- [118] Z.B. Deng, X.M. Ding, S.T. Lee, and W.A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2227 (1999).
- [119] C.O. Poon, F.L. Wong, S.W. Tong, R.Q. Zhang, C.S. Lee, and S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1038 (2003).
- [120] Z. Zhang, Z. Deng, C. Liang, M. Zhang, and D. Xu, *Displays*, 24, 231 (2003).
- [121] D.B. Romero, M.Z. Schaer, B. Cesar, and B. Francois, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1659 (1995).
- [122] F. Huang, A.G. MacDiarmid, and B.R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2415 (1997).
- [123] C. Ganzorig, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* 77, 4211 (2000).
- [124] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* 78, 410 (2001).
- [125] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, *J. Appl. Phys.* 95, 5773 (2004).
- [126] G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2606 (1996).
- [127] P.E. Burrows, G. Gu, S.R. Forrest, E.P. Vicenzi, and T.X. Zhou, *J. Appl. Phys.* 87, 3080 (2000).
- [128] L.S. Hung, and J. Madathil, *Thin Solid Films* 410, 101 (2002).
- [129] G. Parthasarathy, P.E. Burrows, V. Khalfin, V.G. Kozlov, and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2138 (1998).
- [130] L.S. Hung, and C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3209 (1999).
- [131] G. Parthasarathy, C. Adachi, P.E. Burrows, and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2128 (2000).
- [132] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen, *J. Appl. Phys.* 65, 3610 (1989).

- [133] E.I. Haskal, A. Curioni, P.F. Seidler, and W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1151 (1997).
- [134] L.S. Hung, L.S. Liao, C.S. Lee, and S.T. Lee, *J. Appl. Phys.* 86, 4607 (1999).
- [135] L.S. Hung, *Thin Solid Films* 363, 47 (2000).
- [136] L.S. Hung, C.W. Tang, and M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70, 152 (1997).
- [137] G.E. Jabbour, V. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1762 (1997).
- [138] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2763 (1998).
- [139] T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, and M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron. Devices* 44, 1245 (1997).
- [140] C. Ganzorig, K. Suga, and M. Fujihira, *Mater. Sci. Eng. B* 85, 140 (2001).
- [141] F. Li, H. Tang, J. Anderegg, and J. Shina, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1233 (1997).
- [142] H. Tang, F. Li, and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2560 (1997).
- [143] Y. Kurosaka, N. Tada, Y. Ohmori, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L872 (1998).
- [144] K.L. Wang, B. Lai, M. Lu, X. Zhou, L.S. Liao, X.M. Ding, X.Y. Hou, and S.T. Lee, *Thin Solid Films* 363, 178 (2000).
- [145] J. Kido and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2866 (1998).
- [146] G. Chimed and F. Masamichi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1348 (1999).
- [147] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzych, and J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3911 (2004).
- [148] K. Saxena, V.K. Jain, D. S. Mehta, *Opt. Mater.*, 32, pp.221–233 (2009).
- [149] O. Benson, *Nature* 480, 193–199 (2011).
- [150] Y.R. Do, Y.C. Kim, Y.–W. Song, C.–O. Cho, H. Jeon, Y.–J. Lee, S.–H. Kim, and Y.–H. Lee, *Adv. Mater.*, 15, no.14, pp.1214–1218 (2003).
- [151] Y. Sun and S. R. Forrest, *Nat. Photon.*, vol. 2 pp.483–487 (2008).
- [152] T.–W. Koh, J.–M. Choi, S. Lee, and S. Yoo, *Adv. Mater.* 22, 1849–1853 (2010).
- [153] Y.–G. Bi, J. Feng, Y.–F. Li, Y. Jin, Y.–F. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* 100, 053304 (2012).
- [154] Y.–G. Bi, J. Feng, Y.–F. Li, X.–L. Zhang, Y.–F. Liu, and H.–B. Sun, *Adv. Mater.*, 25, 6969–6974 (2013).
- [155] C.–Y. Chen, W.–K. Lee, Y.–J. Chen, C.–Y. Lu, H. Y. Lin, and C.–C. Wu, *Adv. Mater.*, 27, 4883–4888 (2015).
- [156] K. Hong, H. K. Yu, I. Lee, K. Kim, S. Kim, and J.–L. Lee, *Adv. Mater.*, 22, 4890–4894 (2010).
- [157] S. Chen, H. S. Kwok, *Opt. Ex.*, vol.18, no.1 (2010)

- [158] B. Riedel, Y. Shen, J. Hauss, M. Aichholz, X. Tang, U. Lemmer, and M. Gerken, *Adv. Mater.*, **23**, 740–745 (2011).
- [159] S. J. Shin et al., *Org. Electron.* **14**, 187–192 (2013).
- [160] J.-W. Shin, et al., *Org. Electron.*, **15**, 196–202 (2014)
- [161] H.-W. Chang, *Laser Photonics Rev.* **7**, no.6, 1079–1087 (2013)
- [162] M. Pfeiffer , S. R. Forrest , X. Zhou , K. Leo , *Org. Electron.* **2003** , **4** , 21
- [163] H. K. Kim , K. S. Lee , J. H. Kwon , *Appl. Phys. Lett.* **2006** , **88** , 12103 .
- [164] B. Y. Jung , N. Y. Kim , C. Lee , C. K. Hwangbo , C. Seoul , *Appl. Optics* **2002** , **41** , 3312
- [165] S. J. Han, C. J. Huang, Z. H. Lu, *J. Appl. Phys.* **2005**, **97**, 93102.
- [166] J. Cao, X. Liu, M. A. Khan, W. Q. Zhu, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, S. H. Xu, *Curr. Appl. Phys.* **2007**, **7**, 300.
- [167] I. D. Parker, H. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, **64**, 1774.
- [168] S. Chen, X. Li, W. Huang, *Org. Electron.* **2008**, **9**, 1112.
- [169] Y. L. Meng, W. F. Xie, G. H. Xie, L. T. Zhang, Y. Zhao, J. Y. Hou, S. Y. Liu, *Opt. Express* **2009**, **17**, 5364.
- [170] W. L. Barnes, *J. of Mod. Opt.* **45**, 1998, 661–699.
- [171] P. Freitag, S. Reineke, S. Olthof, M. Furno, B. Lussem, and K. Leo, *Org. Electronics* **11**, 1676–1682 (2010).
- [172] K. O. Bowman and L. R. Shenton, 2092–2098, *Encyclopedia of statistical sciences*, Wiley (1998).
- [173] V. L. Druskin, L. A. Knizhnerman, and P. Lee, *Geophysics*, **64**(3), 701–706, (1999)
- [174] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 811–818 (1981).
- [175] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*, 3rd ed (2005).
- [176] J. N. Reddy, *An introduction to the Finite Element Method* (3rd ed) (2006).
- [177] K.-S et al., Thin metal electrodes for semitransparent organic photovoltaics, *ETRI Journal* (2013)
- [178] S. Hofmann, M. Thomschke, B. Lussem, and K. Leo, Top-emitting organic light-emitting diodes, *Opt. Express*, **19**, A1250, (2011).
- [179] R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos, *Handbook of surface plasmon resonance*, Royal society of chemistry, 2008.
- [180] R. L. Whistler, J. R. Daniel, Starch, 1978.
- [181] A. O. Altun et al., Corrugated organic light emitting diodes for enhanced light extraction, *Org. Electron.* **11** 711–716, 2010.
- [182] W. H. Koo et al., Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles, *Nat. Photon.* Vol. 4, Apr. 2010.

[183] B. Jorgensen, *Statistical properties of the generalized inverse Gaussian distribution* (Springer, 2012)

Abstract

Light extraction efficiency enhancement from OLED employing stochastic nano-structure fabricated with plasma treatment

Woo-Young Park

Department of Electrical and Computer Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have been studied intensively since Kodak company reported the first thin-film organic electroluminescent diodes in 1987. Currently, the development of OLEDs is being facilitated by broad applications contributing to the engineering of a next-generation display platform. The demands for thinner, lighter, higher colour purity, and higher luminous efficiency are constantly increasing, and the market for OLEDs is expected to expand in the future and reach \$16 billion in 2020 because of their superior display characteristics.

Top-emitting OLEDs (TEOLEDs) have been regarded as more promising candidates for lighting and display applications compared with bottom-emitting OLEDs because of their high efficiency, high colour purity, easy integration with backplane driving circuits, which provides a larger aperture

ratio of the display, and manufacturing schemes with flexible substrates. Moreover, pixels with a large aperture ratio lead to operational stability because of the lower current density required to emit a desired luminance. Unfortunately, in the top-emitting configuration, the combination of a highly reflective bottom electrode and a semi-transparent top electrode forms a Fabry-Perot resonator, resulting in strong microcavity effects, such as narrowed angular emission and colour shift occurrence. Thus, many researchers and industrial engineers have focused on controlling the microcavity effect, concerned with the tradeoff between angular emission characteristics and device efficiency in TEOLEDs. Although various methods for widening the angular emission characteristics and minimising colour shift in TEOLEDs has been demonstrated, inherent device efficiency has not been considered thoughtfully. Among device parameters, the low out-coupling efficiency (η_{out}) is regarded as the key factor restricting the luminous efficiency of OLEDs. The total external quantum efficiency (EQE) of an OLED can be obtained by the product of the internal quantum efficiency (IQE) and the out-coupling efficiency η_{out} . Although IQE values of nearly 100% have been achieved with well-designed phosphorescent dopants, the η_{out} values still remain below 20–30% if no provisions are applied for improvement, which results from the trapped photons within the devices as bound waveguide or surface plasmon polariton (SPP) modes. Many researchers have applied periodic structures to enhance the device efficiency. Previous reports of TEOLEDs using periodically corrugated structures have shown quite low overall device performance or small device efficiency enhancement factors. Furthermore, these devices suffer from the spectral change or distortion of angular emission characteristics because of the well-known Bragg scattering. Recently, various optoelectronic devices using quasi-periodically or stochastically distributed structures have been

demonstrated to enhance the device efficiency without degrading the emission characteristics, as the widely distributed structures are comparatively free from the particular wavelengths or angles of the Bragg condition.

In this paper, we demonstrate the introduction of a polymer etched nano-structure (PENS) into TEOLEDs to realise a corrugated device that is effective for light extraction enhancement, through the relief of microcavity mode and the cross coupling of the SPP mode associated with the electrodes and the air mode photons. The stochastically distributed structures can be realised using a mask-free plasma etching process for the poly(methyl methacrylate) (PMMA) layer. A capacitively coupled plasma (CCP) etch system has been used for texturing the surface of PMMA. Despite the numerous efforts made so far on texturing, there have been no previous studies reporting the use of mask-free plasma texturing in a TEOLED platform. By incorporating high performance TEOLEDs with optimised stochastic nanostructures, our device shows a 1.55-fold improvement in EQE compared with that of a reference device. In PENS-embedded devices, the angle resolved emission characteristics of TEOLEDs show no colour distortion and a wider angular distribution compared with those of planar devices.

Keywords : plasma, dry etching, organic material, stochastic nano-structure, rapid thermal annealing, capacitively coupled plasma, inductively coupled plasma, light-emitting diode

Student Number : 2012-30206