

열플라즈마 공정에 의한 Si 나노입자를 적용한 QDs-OLED의 제조

최승혁, 김종성*
 경원대학교 화학공학과
 (jskim@kyungwon.ac.kr*)

Fabrication of QDs-OLED cell using Si nano particles via Thermal Plasma Process

Seung Hyuk Choi, Jong Sung Kim*
 Department of Chemical Engineering, Kyungwon University
 (jskim@kyungwon.ac.kr*)

서론

나노입자는 광소자 및 전자소자의 재료로서 많은 연구가 진행중에 있다. 반도체 나노입자는 크기에 의해 결정되는 전자 에너지 준위 밀도의 변화에 의한 발광성을 지닌다고 보고되고 있으며 이러한 현상을 양자 크기 효과(Quantum dots effects)¹⁻⁴라 한다. 대부분의 연구들은 direct gap을 갖는 CdSe, CdTe, ZnSe 등의 II-VI, III-V 물질과⁵⁻⁶ indirect gap을 갖는 Si,⁷ Ge⁸ 등의 물질로 이루어지고 있으며 양자성 물질들의 발광원인이 아직 완벽히 밝혀지지 않은 상태이나 대체로 양자 구속 효과(quantum confinement effect)⁹와 발광성 결함 센터(radiative defect centers)¹⁰에 대한 연구가 가장 큰 설득력을 얻고 있다. 본 연구에서는 Quantum dots 물질중 쉽게 응용할 수 있는 Si 나노입자를 flat panel display의 차세대 기술로 인지되고 있는 OLED(Organic Light Emitting Device)에 적용한 실험을 하였다. 열플라즈마 공법에 의해 제조된 다양한 크기의 Si 나노입자를 Si/SiO₂ core and shell 구조로 만든 후 유기물 사이에 혼입하여 EL 구조를 구성했으며 입자의 크기와 열처리에 대한 QDs-OLED의 발광효율 특성을 조사하였다.

본론

Si 입자의 제조방법에는 anodization,¹¹ aerosol reaction,¹² 그리고 pulsed laser ablation¹³ 등의 여러방법이 있으며 그 중에서도 gas to particle conversion 인 thermal plasma process (TPP)^{7,14-15}가 가장 효과적으로 이용되고 있다. Fig 1. 은 TPP의 schematic을 보여주며 feed gas는 SiH₄(50% He)을 사용하였고 Ar 분위기에서 발생하는 플라즈마의 열에 의한 SiH₄의 분해를 통해 cooling water로 냉각되는 chamber, 포집기에서 Si 나노입자를 얻을 수 있었다.

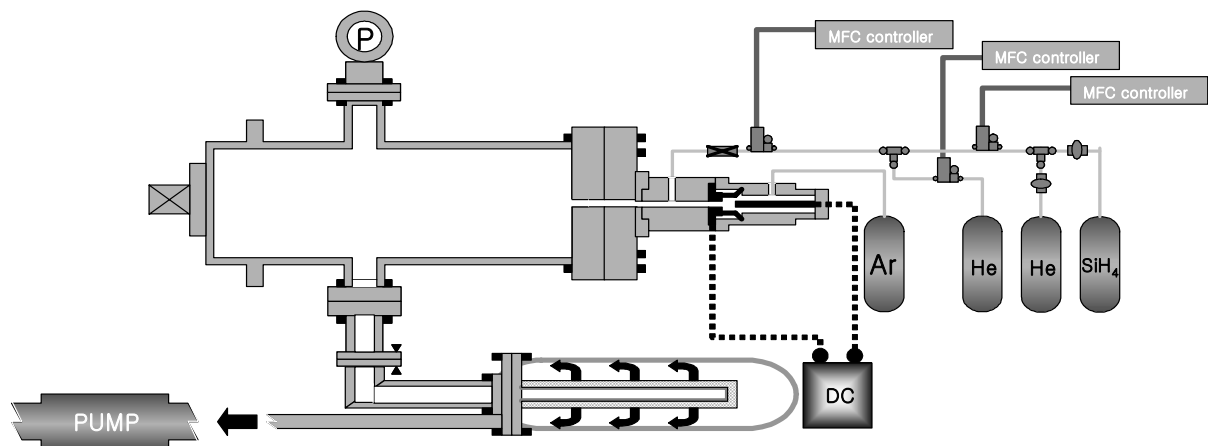


Fig 1. 열플라즈마 나노입자 제조장치의 모식도.

Si의 산화방지와 응집을 고려하여 solvent상에서 즉시 보관하였고 ELS-8000(Photal)과 DLS(BIC)로 사이즈를 측정하였으며 FESEM를 통해 이미지를 관찰하였다. 공정변수가 될 수 있는 power, gas flow rate, gas concentration, 그리고 pressure등의 다양한 조건에 따른 입자크기의 영향에 대해 조사하였다.

Table 1. 공정 조건에 따른 입자 사이즈

Process	Sample	Power (Intensity)	Vacuum (mTorr)	SiH ₄ (Sccm)	He (Sccm)	Ar (SPM)	Time (SEC)	Size (nm)
1	1	200	300	150	0	13	30	475
	2	250						403
	3	350						230
2	1	220	250	200	200	13	30	220
	2			100		11		211
	3			50		11		201
3	1	180	200	50	450	10	120	173
	2		350					127
	3		500					115

power의 변화에 따른 사이즈의 영향을 조사하기 위해 다른 공정변수들을 일정하게 유지시키고 intensity를 증가시켰을 경우 입자의 크기는 작게 관찰되었으며 마찬가지로 같은 조건에서 SiH₄의 flow rate가 감소할수록 입자의 크기 또한 작게 나타났다. 진공도의 영향은 고진공도 일수록 사이즈가 크게 나오는 것으로 조사되었다. Fig 2. 는 입자의 sem image를 보여주는데 size analysis보다는 작은 25-50nm 정도의 결정이 관찰되었으며 이는 결정들이 포집되는 과정에서 응집이 일어났다는 것을 알수 있다. 또한 얻어진 Si의 순도 및 구성물질을 알기 위해 EDX와 XRD(Rigaku)를 분석한 결과 XRD pattern은 전형적인 Si peak를 나타내었으며 EDX의 경우 O₂의 조성이 10% 이내로 존재하는 것으로 보아 입자의 산화가 진행됐다는 것을 알수 있다. 나노 사이즈의 Si 입자의 결정성을 알아보기 위해 열처리에 따른 peak변화를 조사하였으며 Fig 3의 XRD pattern 은 열처리 온도가 증가함에 따라 peak의 intensity도 증가하는 것을 볼수 있다.

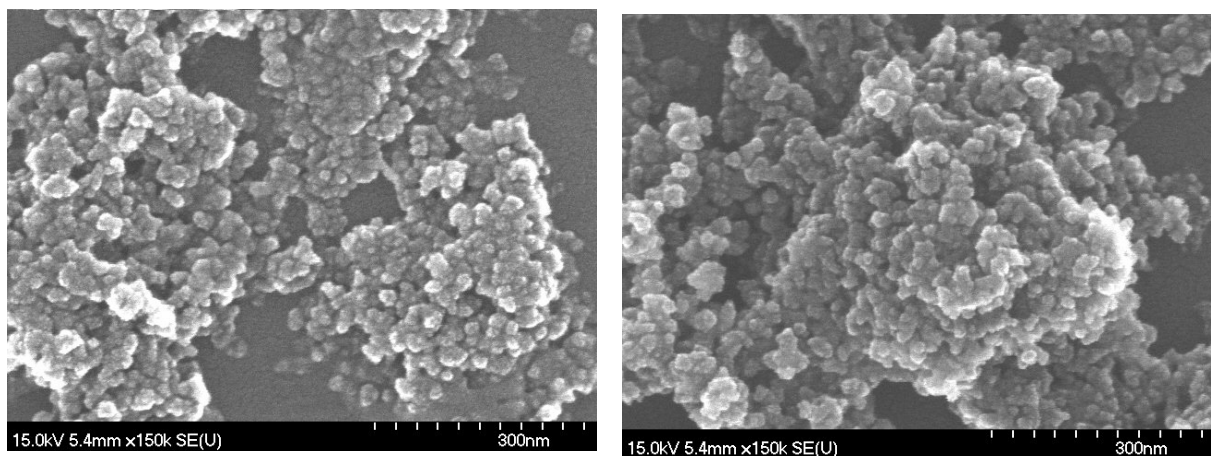


Fig 2. Si 입자의 Sem Image

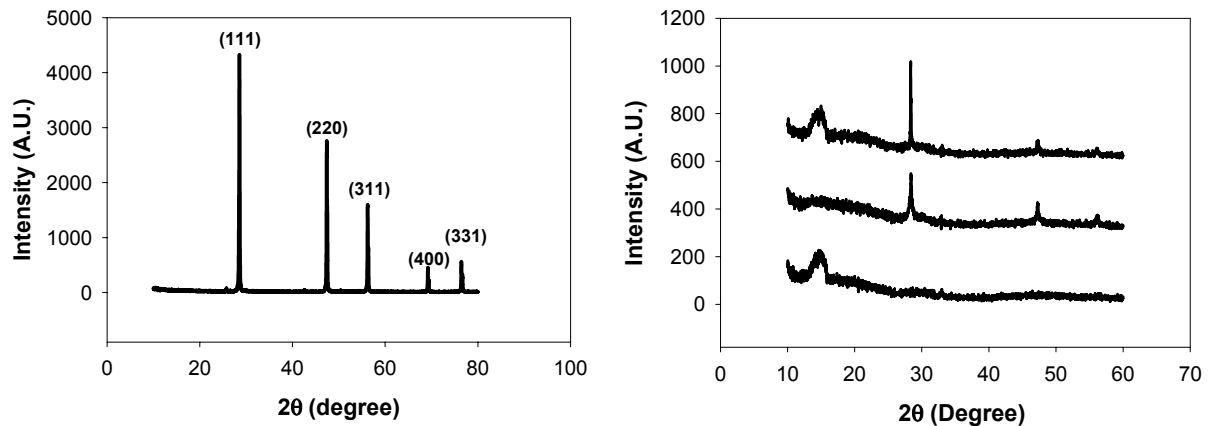


Fig 3. XRD pattern

Fig 3의 (A)는 Si의 전형적인 peak이며 (B)는 각각 상온과, 400°C, 600°C에서 열처리 하였때의 peak를 나타내며 111면의 intensity가 다른 peak에 비해서 뚜렷한 변화를 나타내었다. 제조된 나노입자를 유기 EL 층에 적용하여 QD-EL cell을 제작하였다. ITO-glass를 etching하여 하부 전극막을 구성하고 그위에 각각 Hole Transport Layer (HTL)와 Emitting layer (EML), Electron Transport Layer (ETL), 그리고 상부 전극막을 차례로 적층하여 EL cell을 제조하였다. 제조된 cell을 Keithly I-V measurement system과 CS-100(Minolta)을 사용하여 전류-전극 특성과 휘도 특성을 조사하였다.

결론

열플라즈마 공법을 이용하여 Si 나노 입자를 제조하였다. 제조된 나노입자의 크기는 SiH_4 gas의 flow rate와 인가 전압 및 압력에 따라 변화되었다. 제조된 Si 입자를 SEM사진과 EDX로 분석한 결과 포집된 과정에서 강한 응집이 일어남을 알 수 있었고, O_2 의 함량이 10% 이하로 표면에서 산화과정이 일어나 Si-SiO₂의 core-shell 구조가 형성됨을 알 수 있었다. 제조된 입자는 열처리에 따라 amorphous 상태에서 결정질로 변하는 것을 확인할 수 있었고, 제조된 나노입자를 유기EL cell의 발광층에 분산하여 QDs-OLED 소자를 제조 하였다.

참고문헌

- [1] A. Henglein, Chem. Rev. 1989, 89, 1861-1873.
- [2] M. L. Steigerwald, L. B. Brus, Annu. Rev. Mater. Sci. 1989, 19, 471-495.
- [3] Y. Wang, N. Herron, J. Phys. Chem. 1991, 95, 525-532.
- [4] L. Brus, J. Phys. Chem. 1994, 98, 3575-3581.
- [5] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8706-8715.
- [6] D. Heitmann, J. P. Kotthaus, Physics Today 1993, 56-63.
- [7] S. Furukawa and T. Miyasato, Phys. Rev. B38, 5726 (1988).
- [8] S. Hayashi, M. Fujii, and K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1464 (1989).
- [9] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, J. of Lumin. Vol, P. 217. 1999.

- [10] L. N. Dinh, L. L Chase, M. Ballooch, W. J. Siekhaus, F. Wooten, Phys. Rev. B, Vol. 54, P.5029.
- [11] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
- [12] K. A. Litau, P. J. Szajowski, A. J. Muller, A. R. Kortan, J. Phys. Chem. 97, 1225 (1993).
- [13] R. Okada, S. Lijima, Appl. Phys. Lett. 58, 1662 (1991).
- [14] J. J. Wu, R. C. Fragen, J. Appl. Phys. 61, 1365 (1987).
- [15] H. Tagagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri, Appy. Phys. Lett. 56, 2379 (1990).