

다층구조를 갖는 유기박막의 발광 및 전자물성

이청학\*, 김정태, \*박복기, 박대희.  
원광대학교, 호원대학교

Electroluminescence and Electronic properties of multilayer organic Thin Film

Cheong-hak Lee, Jeong-tae Kim, Bok-kee Park, Dae-hee Park,  
Wonkwang University, Howon University.

Abstract - The TPD and the Alq<sub>3</sub> film are widely used as a hole transport layer and an emitter layer respectively, in organic electroluminescent(EL) device(ITO Glass/TPD/Alq<sub>3</sub>/metal). In this structure, we fabricated two models. Model(1) having ITO glass/Alq<sub>3</sub>/Al structure and model(2) having ITO Glass/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al structure were fabricated by the vacuum evaporation. The comparison between model(1) and model(2) was made about the absorbance, the wave length, the current-voltage characteristic and the  $\ln I - V^{(1/2)}$  characteristic respectively. Electroluminescence of green and wavelength of 510(nm) were observed in both model. We observed absorbance from 320(nm) to 430(nm) in Alq<sub>3</sub> material and from 250(nm) to 400(nm) in TPD material.

1. 서 론

사회는 다양한 Display 소자를 필요로 하게 되었고 지금까지의 Display는 CRT(Cathode Ray Tube), LCD(Liquid Crystal Display)등이 상업적으로 많이 이용되고 있다. 그러나 CRT는 고 전력을 요구하고 대 면적을 구현하기에는 부족하며 LCD는 자체발광이 아닌 백라이트 광원을 필요로 하기 때문에 PDP(Plasma Display Panel), LED(Light emitting diode), FED(Field Emission Display) 등은 많이 연구되어지고 있다. 그 중 기존 소자의 단점을 해결할 수 있는 LED가 최근에 많은 연구와 더불어 상업화가 이루어지고 있다. LED는 발광물질에 따라 유기 EL과 무기 EL로 나뉘어지는데, 무기 EL은 그 동안의 여러 문제점의 해결로 인하여 많은 사회적 응용이 기대되고 있다. 이러한 무기 EL과 더불어 발광 특성이 전압에 대해 비 선형적이며, 제조 공정이 단순하고, 필름상에 대 면적 칼라 표시의 가능성이 좋기 때문에 최근까지 연구가 되어지고 있는 유기 EL소자는 아직도 문제점을 많이 내포하고 있어서 아직까지는 연구단계에 있지만 우수한 발광물질이 개발되면

앞으로 많은 응용이 기대되는 분야이다.

유기 EL소자는 1987년 C.W Tang이 단광성의 Alq<sub>3</sub>와 diamine 유도체를 사용하여 10V이하에서 녹색 발광을 보인 이후로 최근까지 활발한 연구가 진행되고 있다<sup>(1)</sup>. 그러나 일반적으로 유기 EL소자는 무기 반도체 발광소자에 비해 아직까지는 수명이 짧고 발광 효율이 적다는 단점이 있다. 최근에 무기 반도체 LED를 능가하는 고분자가 개발되기도 하였지만<sup>(2)(3)(4)</sup> 아직도 상용화를 위해 많은 연구가 필요하다.

이번 연구에서는 진공 증착법을 이용하여 일반적으로 정공 수송체로 많이 쓰이고 있는 TPD와 녹색의 저분자 발광 물질로 자주 이용되는 Alq<sub>3</sub>를 이용하여 정공 수송층(HTL)의 유무에 따른 소자의 전기적 광학적 특성을 비교하여 TPD가 발광소자에 미치는 영향을 살펴보았다. 이를 통하여 발광소자의 제작에 많은 응용을 기대한다.

2. 본 론

2.1 소자의 제작 및 측정

본 실험에서 발광소자는 2가지 종류로 제작되었으며, 첫 번째 소자는 ITO Glass/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조로 제작하였고, 두 번째 소자는 다층구조를 가지는 ITO Glass/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al의 구조로 제작하였다. 소자의 구조는 그림 1.과 같다.

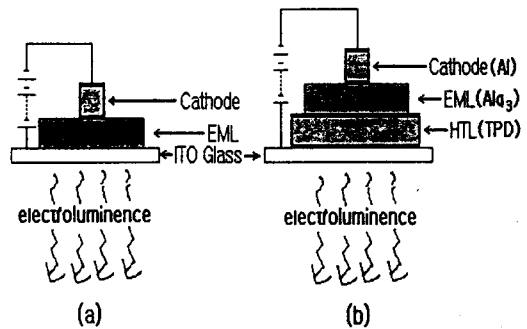


그림 1. 제작된 소자의 구조 (a) ITO Glass/Alq<sub>3</sub>/Al 구조 (b) ITO Glass/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 구조

Alq<sub>3</sub>는 Aldrich chem Co.의 시약을 사용하였고, TPD는 Tokyo Kasei Kogyo Co.의 시약을 사용하였다. 소자는 TPD (N, N'-diphenyl-N, N'-bis-(3-methylphenyl)-(1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine)과 Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinoline), aluminum)를 박막소자 제작에 자주 사용되고 있는 진공 증착법을 이용하여 제작하였다. 이때 Alq<sub>3</sub>는 두 소자 모두 150°C, 1.7×10<sup>-5</sup>torr의 동일한 조건에서 증착하였고, TPD는 150°C, 1.5×10<sup>-5</sup>torr의 조건에서 증착하였다.

음극전극은 일함수가 낮을수록 전류 주입효율이 우수하기 때문에 일함수가 4.0~4.5 정도이고 대기 중에 비교적 산화가 되지 않는 Al을 150°C, 1.8×10<sup>-5</sup>torr에서 성장시켰다.

제작된 소자에 사용된 시약의 Absorbance 측정을 위해서는 Alq<sub>3</sub>와 TPD를 각각 클로로포름(CHCl<sub>3</sub>)에 용해시켜서 HP사의 8452A로 측정하였고, I-V특성 곡선은 KEITHLEY K237(VSMU)를 이용하여 측정하였다.

Light source color 측정은 발광소자에 7~8V를 인가한 후 PSI사의 DRSRA 2000 SYSTEM을 이용하여 측정하였다.

## 2.2 실험 결과

그림 2.는 정공 수송층을 가지고 있는 소자와 정공 수송층을 가지고 있지 않은 소자의 전기전도 특성인 I-V특성을 나타내고 있다.

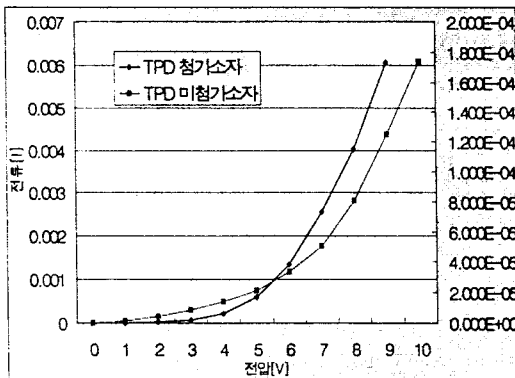


그림2. HTL(TPD)를 증착한 소자와 증착하지 않은 소자의 I-V특성

HTL(Hole transport layer)을 증착한 소자가 증착하지 않은 소자보다 전류가 30배 이상 더 많이 주입됨을 알 수 있으며, 실제 발광에서도 정공 수송층을 가지지 않은 소자보다 낮은 전압에서 발광을 한다는 것을 알 수 있었다. 실제 발광은 정공 수송층을 가지고 있는 소자가 7V에서 발광현상을 관찰할 수 있었

고, 정공 수송층을 가지고 있지 않은 소자는 8V이상에서 발광현상을 관찰할 수 있었다. 발광 스펙트럼은 정공 수송층을 증착하지 않은 소자는 이전 실험<sup>(5)</sup>에서 나타난 것과 동일한 파장인 510nm에서 발광하였고, 발광 세기도 이전실험과 거의 동일한 피크를 보였다. 또한 정공 수송층을 증착한 소자는 정공 수송층을 증착한 소자와 동일한 파장을 나타내었으나, 발광 강도에서 훨씬 우수함을 알 수 있었다.

음극전극과 전자 수송층의 계면은 쇼트키 접촉을 이루고 있기 때문에 발광층과 음극전극 사이의 계면에서 쇼트키 방출의 전자수송이 지배적이라고 할 수 있다<sup>(6)-(8)</sup>. 따라서 쇼트키 방출의 전류식 계산을 통하여  $\ln I$ 와  $V^{(1/2)}$ 가 선형 관계를 가짐을 알 수 있다.

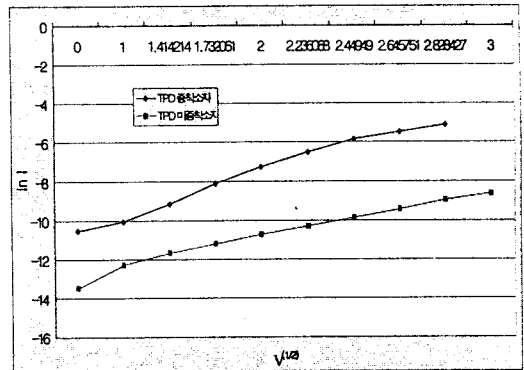


그림 3. 정공 수송층을 증착한 소자와 증착하지 않은 소자의  $\ln I$ 와  $V^{(1/2)}$ 특성

그림 3.은  $\ln I$ 와  $V^{(1/2)}$ 의 관계를 나타낸 것으로서 발광소자의 전류/전압 특성이 선형 관계를 가지므로 쇼트키 특성을 보임을 알 수 있다. 그러나 위 그림과 같이 실제 소자의  $\ln I$ 와  $V^{(1/2)}$ 특성은 이전실험<sup>(5)</sup>에서 보인 것보다 경사가 완만하고 비 선형적인 특성이 나타나 전류-전압 특성이 그리 좋지는 않았음을 알 수 있다. 또한 여기에서 정공 수송층을 증착한 소자가 정공 수송층을 증착하지 않은 소자보다 더 경사가 지고 보다 좋은 전류주입 특성을 가짐을 알 수 있다.

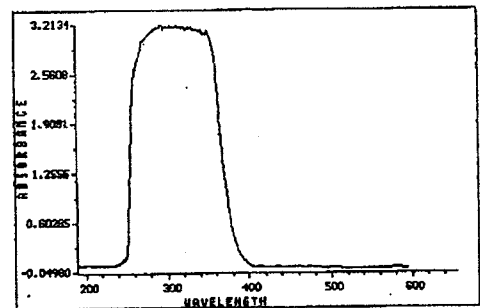


그림 4. 정공수송체로 사용된 TPD의 흡광도 특성

소자에 사용된 시약의 물성을 알아보기 위하여 전자 수송체이면서 발광층으로 쓰이는 Alq<sub>3</sub>의 흡광도는 이전 실험<sup>(5)</sup>과 같이 320~430(nm)의 범위에 있었으며, 정공 수송체로 사용된 TPD의 흡광도는 그림 4와 같았다.

그림 4.에서 볼 수 있듯이 TPD의 흡광도 범위는 250~400nm의 범위에 있음을 알 수 있다. 또한 정공 수송층이 증착된 소자와 증착되지 않은 소자 모두 510(nm)정도에서 녹색계열의 발광하였으며, 소자의 life time은 48시간 내외로 매우 짧았다.

### 3. 결론 및 토의

우리는 이 실험을 통하여 두 종류의 저분자 발광소자를 제작할 수 있었다. 정공 수송층인 TPD를 증착한 소자와 정공 수송층을 증착하지 않은 소자이다. 두 종류의 발광소자는 3(V) 내외에서 turn-on된다는 것을 알 수 있었으며, 발광소자의  $\ln I$ 와  $V^{(1/2)}$ 특성이 선형관계에 있음으로 쇼트키 특성을 가짐을 증명할 수 있었다.

정공 수송층을 증착한 소자가 정공 수송층을 증착하지 않은 소자보다 전류의 흐름이 원활하며 전자-정공의 재결합률이 높아 발광효율이 우수하다는 것을 I-V 특성을 통하여 알 수 있었다.

유기 박막 EL소자가 정류 특성을 보이는 이유는 발광소자의 에너지 밴드에 관계가 있다. 따라서 전자주입의 정류특성은 전극의 일함수가 낮을수록 전자의 전위장벽이 낮아져서 전자의 주입이 용이하게 되어 발광특성이 좋아진다. 발광 특성의 향상은 발광 휘도의 증가를 의미한다.

정공 수송층을 가지는 소자와 정공 수송층을 가지지 않는 소자는 모두 510(nm)의 파장을 가지는 녹색의 발광을 한다는 것을 알 수 있었으며, 정공 수송층을 가지고 있는 소자가 전기·전도 특성을 통하여 예상하였던 것과 같이 정공 수송체를 가지고 있지 않은 소자보다 발광 휘도가 우수하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 Alq<sub>3</sub>는 다른 발광물질에 비해 저분자 유기물질로서 열 안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층 내의 Joule 열 발생에 의해 분자의 재배열에 의한 소자의 파괴 등으로 효율 면이나 지속적인 발광 문제에서 단점을 지니고 있기 때문에 제조된 소자는 양자효율이 좋지 않아 휘도가 낮고 소자의 불안정으로 인해 수명이 길지 못하였다.

소자의 열화에 관해 알아보기 위해 전계를 가한 소자와 전계를 가하지 않은 소자의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 전계를 가하지 않은 소자는 10000배 이상에서도 별다른 현상을 관찰할 수 없었다. 그러나 전계를 가한 소자는 1.500배 사진에서 분자 덩어리와 같은 모습이 명확하게 관측되었다. 동일소자 내에서도

전계를 가한 부분과 전계를 가하지 않은 부분에서도 이러한 현상을 관찰할 수 있었다. 차후 이 현상에 관하여 연구할 예정이다.

### (참고 문헌)

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes," Appl. Phys. Lett. Vol. 51, no. 12, pp. 913-915, 1987
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes Nature 347, 539 1990
- [3] J. Kido, K. Hongawa, M. Kohda, K. Nagai and K. Okuyama, "Molecularly doped polymers as a hole transport layer in organic electroluminescent device," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, no. 7B, pp.960-962, 1992
- [4] J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama and K. Nagai, "Organic electroluminescent device based on molecularly doped polymers," Appl. Phys. Lett. Vol. 61, no. 7, pp.761-763, 1992
- [5] 이철학, 박대회, "Alq<sub>3</sub> 박막의 광학특성과 전계 의존성" 대한 전기학회 하계학술대회 논문집, 1998
- [6] C. Hosokawa, H. Higashi and T. Kusumoto, "Novel structure of organic electroluminescence cells with conjugated oligomers," Appl. Phys. Lett. Vol. 62, no. 25, pp.3238-3240, 1993
- [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmers, "Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities," Nature, Vol. 365, no. 14, pp.628-630, 1993
- [8] Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima and K. Yoshino, "Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescent diode," Appl. Phys. Lett. Vol. 62, no. 25, pp.3250-3252, 1993