

Copper(II)-phthalocyanine을 이용한 유기 EL 소자의 정공 전송 특성

Hole transport properties of organic EL devices using a copper(II)-phthalocyanine

한우미, 임은주, 이정윤, 김명식, 이기진

(Woomi Han, Eunju Lim, Jung-yoon E, Myung-sik Kim, Kiejin Lee)

Abstract

We studied the electrical properties of Copper(II)-phthalocyanine (Cu-Pc) as a hole transport layer in organic light emitting devices(OLEDs). OLEDs were constructed with ITO/Cu-Pc/triphenyl-diamine (TPD)/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) + 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylamino styryl)-4H-pyran (DCM)/Al. It was consisted of a thin DCM in Alq₃ emission layer. We observed that the change of recombination zone was moved toward the cathode as the hole mobility increased due to the heat-treatment temperature of Cu-Pc layer increased.

Key Words : OLEDs, Cu-Pc, hole mobility, heat-treatment, recombination zone

1. 서론

1987년 Tang과 VanSlyke의 논문 발표이후 유기 EL의 연구가 활발히 진행되어 현재는 유기 EL의 박막화, 경량화의 장점을 이용한 휴대전화, PDA 등 휴대형 정보단말기의 상용화에 이르렀다.[1-2] 이를 위해 유기 EL 소자의 안정성과 효율을 높이기 위해 소자의 다층화 연구가 이루어져 고분자와 같은 재료에 대한 연구와 전극 재료 등에 대한 연구가 선행되어 졌다.[3-5] 그 중 Copper(II)-phthalocyanine (Cu-Pc)는 다층 소자의 정공 주입층으로 사용되어 유기 EL의 안정성과 수명의 향상은 물론 구동 전압을 낮추는 등의 역할을 했다.[6]

Cu-Pc는 열처리 온도에 따라 결정화 정도를 달리 하는데, 그로 인해 Cu-Pc 층을 지나는 전하의 이동

도가 달라지는 것에 주목하였다. 1996년에 Cu-Pc를 이용하여 field effect transistor (FET) 특성 연구에 대하여 발표된 Z. Bao 등의 논문에 의하면 열처리 온도가 높아짐에 따라 전하의 이동도가 증가하여 125 ~ 175 °C에서 0.01~0.02 cm²/Vs의 최대값을 갖는 것이 보고되었다.[7-8] 본 연구에서는 정공 주입층으로 사용되는 Cu-Pc를 열처리 온도에 따르는 결정화 특성을 이용하여 정공 주입층의 결정화 정도에 따라 재결합 영역을 다르게 조절 할 수 있는 유기 EL 소자를 제작하였다.

2. 실험

본 실험에서 제작한 유기 EL의 기본 구조는 그림 1과 같다. 소자 제작에 앞서 양극으로 사용되는 투명한 indium tin oxide (ITO)가 증착된 유리 기판은 HCl을 이용하여 패틴 하였고, 초음파 세척기를 이용하여 세척하였다. 모든 유기물 재료와 전극은 10⁻⁶ Torr 이하의 진공 상태에서 순차적으로 증착하였다. 증착한 층의 두께는 진동 수정 결정판이 연결된 모

* 서강대학교 물리학과
(서울시 마포구 신수동 서강대학교,
Fax: 02-715-8429
E-mail : klee@ccs.sogang.ac.kr)

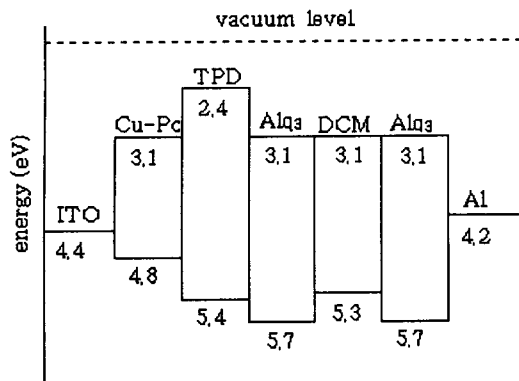


그림 1. 제작한 유기 EL 소자의 에너지 간격.
Fig 1. Energy level diagram of the OLED.

니터를 통해 조절하였다. 본 연구에서 정공 주입층으로 사용하는 Cu-Pc 층을 각각 상온, 50 °C, 100 °C로 미리 가열한 ITO 유리 기판 위에 증착하여 Cu-Pc 박막을 결정화하였다. 각 박막의 결정화 특성은 x-선 회절과 흡수도를 통하여 연구하였다. Cu-Pc 박막의 결정화에 따라 정공의 이동도가 증가하는데 이러한 특성을 이용하여 유기 EL 소자의 발광층에서의 재결합 영역을 변화시켰다. Cu-Pc 박막의 결정화에 따른 유기 EL 소자의 재결합 영역의 변화를 확인하기 위하여 온도에 따라 열처리한 Cu-Pc 각각의 박막 위에 발광층을 증착할 때 그림 2와 같이 540 nm의 녹색 발광영역을 가진 Alq₃ 발광층 안에 영역별로 10 Å의 DCM을 증착하였다. DCM의 발광영역은 620 nm로써 빨간색 계열의 발광 분광 특성을 갖는다. 모든 소자의 발광 면적은 5 × 5 mm로 알루미늄 전극을 패터닝 하여 제작하였다. 제작한 유기 EL의 발광 특성은 SpectraView 2000 (k-mac)을 이용하였고 전압-전류 특성은 Keithley 2000 디지털 다중계측기를 이용하여 측정하였다.

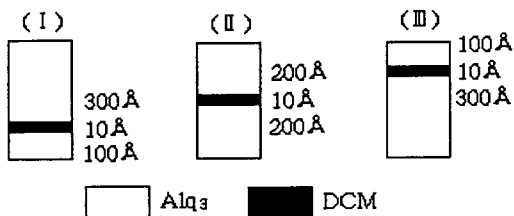


그림 2. Alq₃ 발광층에 도핑한 DCM 위치별 간략도.

Fig 2. Doped DCM-Alq₃ emission layer in each sample.

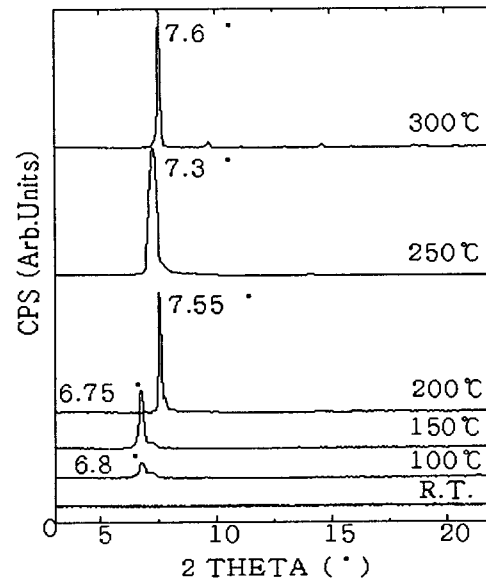


그림 3. 열처리 온도에 따른 Cu-Pc 박막의 X-선 회절 결과.

Fig 3. X-ray diffractions of Cu-Pc thin films at different annealing temperatures.

3. 결과 및 고찰

결정화에 따르는 물성 특성을 알아보기 위하여 Cu-Pc 박막의 열처리 조건에 따른 특성을 연구하였다. 그림 3은 열처리 조건을 변화시켜 제작한 Cu-Pc 박막의 x-선 회절 결과이다. 열처리 온도에 따라 나타나는 회절 피크의 변화가 관측되었다. 상온에서는 아무런 결정피크가 나타나지 않는 비정질 상태의 결정 특성을 보였으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 50 °C에서 200 °C까지 Cu-Pc 박막의 결정상태가 orthorhombic 결정 구조를 보였다. 열처리 온도를 250 °C 이상 증가시키면 monoclinic 결정 구조로 변함을 관측하였다. 이때 orthorhombic의 결정 구조는 $a = 25.92 \text{ \AA}$, $b = 3.79 \text{ \AA}$, $c = 23.92 \text{ \AA}$ 이고, monoclinic의 결정 구조는 $a=14.46 \text{ \AA}$, $b=4.98 \text{ \AA}$, $c=19.6 \text{ \AA}$, $\gamma=121.5^\circ$ 로 이 결과는 가열 온도가 높아질수록 c축의 결정 구조가 감소함을 관측하였다.[7-8]

그림 4는 발광층 Alq₃ 안에 위치별로 DCM층을 10 Å 증착한 각 소자들의 발광 분광 특성을 나타내었다. 그림 4(a)는 열처리를 하지 않은 Cu-Pc 박막을 정공 주입층으로 사용한 유기 EL 소자의 발광 특성이다. 이 경우 DCM의 위치를 그림 2의 (I)와

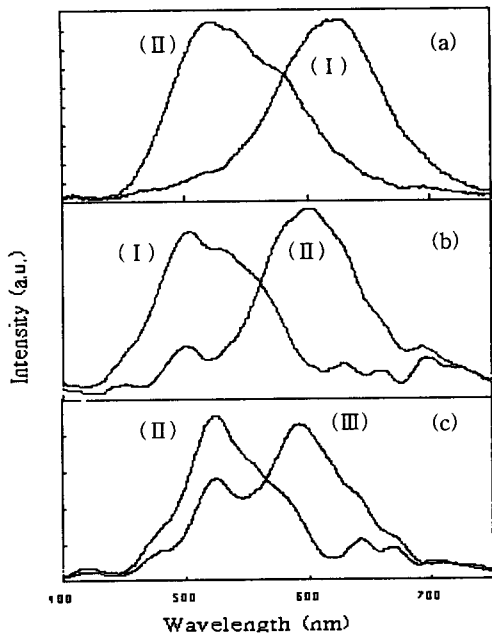


그림 4. 열처리 특성별로 제작한 각 OLEDs의 발광 분광 특성 (a) 상온, (b) 50 °C, (c) 100 °C.

Fig. 4. Electroluminescence of samples at different annealing temperatures (a) room temperature, (b) 50 °C and (c) 100 °C.

같이 제작한 소자의 경우 발광 영역은 620 nm로 관측되었고, 그림 2(II)와 같이 제작한 소자의 발광 영역은 520 nm로 관측되었다. 이 결과로부터 재결합 영역이 발광층의 앞부분에 형성되었음을 알 수 있다. 그림 4(b)는 기판을 50 °C 가열한 상태에서 Cu-Pc를 증착하여 유기 EL 소자를 제작한 것이다. 이 경우의 발광 분광 특성은 DCM층이 정공 전송층으로부터 그림 2의 (II)와 같이 200 Å 떨어진 곳에 위치한 소자에서만 빨간색 영역의 발광이 관측되었다. 따라서 정공의 이동도가 증가하여 재결합 영역이 발광층의 뒷부분으로 이동하였음을 알 수 있다. 같은 방법으로 100 °C에서 Cu-Pc를 증착하여 제작한 그림 4(c)의 경우 빨간색의 발광 특성이 DCM의 위치가 발광층 내에서 300 Å 떨어진 곳에서 관측되어 재결합 영역이 알루미늄 전극 근처까지 이동하였음을 알 수 있었다.

이 결과들을 종합하여 재결합 영역을 도식화 한 것은 그림 5와 같다. 그림 4의 관측 결과 기판의 온도를 증가시켜 Cu-Pc를 증착한 결과 열처리 온도가

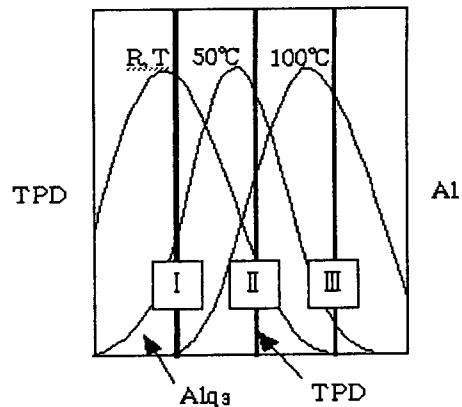


그림 5. 열처리 온도에 따른 재결합 영역의 도식도.

Fig. 5. The recombination zone of each samples at different annealing temperatures.

높아질수록 여기자의 재결합 영역이 발광층 앞부분에서 알루미늄 전극 쪽으로 이동한 것을 알 수 있었다. 따라서 Cu-Pc 박막 층으로부터 주입된 정공의 이동도가 증가하여 그림 5에서와 같은 재결합 영역 특성이 나타남을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 정공 주입층으로 사용한 Cu-Pc 박막의 열처리에 따른 정공 전송특성에 대해서 연구하였다. Cu-Pc 박막은 열처리 온도에 따라 결정화 정도가 달라져 Cu-Pc 층을 지나는 정공의 이동도가 증가하게 된다. 따라서 발광층에서 여기자의 재결합 영역이 이동한다. 그 결과는 발광층 내에 위치별로 DCM 층을 도핑하여 발광 파장에 따라 재결합 영역의 변화를 확인하였다. 실험 결과, Cu-Pc 박막 제작 시 열처리 온도가 증가함에 따라 정공의 이동도가 증가하여 여기자의 재결합 영역이 알루미늄 전극 쪽으로 이동하는 결과를 얻었다. 이러한 결과를 이용하여 재결합 영역을 선택할 수 있는 유기 EL을 제작하면 재결합 영역에 따라 발광 파장이 다른 소자를 얻을 수 있다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 지원하는 대학 기초 연구 지원 사업으로 수행

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* 51, pp.913-915, 1987.
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", *Appl. Phys. Lett.* 65, pp.3610-3616, 1989.
- [3] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", *J. J. Appl. Phys.* 27, pp.L269-L271, 1988.
- [4] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, "Enhances electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.* 70, pp.152-154, 1997.
- [5] F. Li, H. Tang, J. Anderegg and J. Shinar, "Fabrication and electroluminescence of double layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode", *Appl. Phys. Lett.* 70, pp.1233-1235, 1997.
- [6] S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", *Appl. Phys. Lett.* 69, pp.2160-2162, 1996.
- [7] J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Diametric structure of a copper phthalocyanine polymorph", *J. Phys. Chem.* 77, pp.477-481, 1973.
- [8] Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur, "Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine", *Appl. Phys. Lett.* 69, pp.3066-3068, 1996.