

도핑한 음극을 이용한 유기전기발광소자의 전자주입 특성에 관한 연구

곽윤희, 이용수, 박재훈, 이종혁, 홍성진, 강창현, 김연주, 최종선
*홍익대학교 전기정보제어공학과

A STUDY ON ELECTRON INJECTION CHARACTERISTICS WITH DOPED CATHODES OF ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES

Yun-Hee Kwak, Yong-Soo Lee, Jae-Hoon Park, Jong-Hyuk Lee, Sung-Jin Hong, Chang-Heon Kang, Yeon-Ju Kim, and Jong-Sun Choi

Dept. of Electrical Information and control Eng., Hongik Univ.

Abstract - Multi-layer organic electroluminescent(EL) devices with Al-Csf composite as a cathode were fabricated. This device provides low driving voltage and high quantum efficiency. CsF is evaporated onto and diffuse into electron transport layer, Alq₃. The Fermi level of Alq₃ moves towards the LUMO level.

또한, 유기물이 증착된 이후에 음극전극이 성막 되는 동안 Cs이 유기물로 침투할 것이라는 예상을 실험적으로 증명하기 위해 electron-only 소자를 만들어 보았다. 유기물 위에 전극이 증착될 때와 전극 위에 유기물이 증착될 때는 비교하기 위해 그림2와 같은 소자를 제작하였다.

1. 서 론

유기전기발광소자는 박막형태의 소자 제작이 가능하며, 시야각이 넓으며, 높은 발광효율을 가진다.^[1] 높은 효율을 가지는 전기발광소자를 만들기 위해서는 음극에서의 전자 주입을 용이하게 하여 구동 전압을 낮추는 방법을 사용하게 된다.^{[2],[3]} 일함수가 낮은 물질을 음극에 사용하면 유기물대로 전자 주입이 용이하나, 대기중에서 높은 반응성 때문에 소자의 안정성이 떨어지는 결과를 받게된다.^{[1],[4]} 따라서 화학적으로 안정하면서 전자주입이 용이한 음극전극이 필요하다. Li을 방법이 많이 사용되고 있는데, 이것은 두께의 변화에 민감하여 재현성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.^[4] 본 연구에서는 Li과 같은 음극과 전자수송층 계면에 삽입하는 알칼리 금속인 Cs를 음극전극으로 쓰인 Al에 도핑하여 전기적 및 광학적으로 좋은 특성을 가지는 유기전기발광소자를 제작할 수 있음을 보여주고 있다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

전기 발광 소자의 양극은 ITO를 사용하였고 음극은 1×10^{-6} Torr 이하의 진공도에서 진공 증착한 Al 또는 Al-CsF를 사용하였다. 모든 유기물 박막은 ITO기판 위에 1×10^{-6} Torr 이하의 진공 조건에서 열증착하였으며, 정공 수송층(hole transport layer : HTL)으로 TPD (N,N'-diphenyl-N, N-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine)를 전자 수송(electron transport layer : ETL) 및 발광층(emission layer : EML)으로 Alq₃ (8-tris-hydroxyquinoline)를 각각 500Å 두께로 성막하였다. 유기물층을 성막한 후 음극전극으로 Al과 Al-CsF를 1000Å 두께로 성막하였다. 그림1, 2는 본 연구에서 사용한 소자의 구조이다. TPD는 0.8~1.2A/s, Alq₃는 1.0~1.5A/s, Al은 8~12A/s, CsF는 0.1A/s 의 속도로 성막했다.

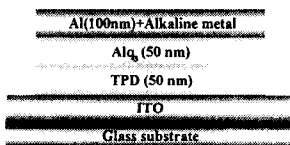


그림 1. 제작된 유기전기발광 소자의 구조.

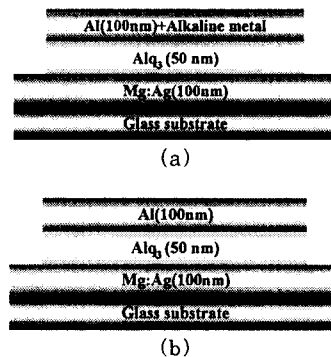


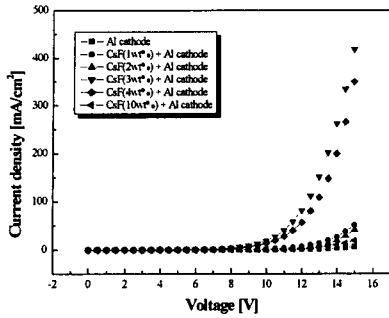
그림 2. 제작된 electron-only 소자의 구조 (a) Al+CsF(3wt%)를 음극으로 사용한 소자 (b) Al을 음극으로 사용한 소자.

진공 증착법으로 제작한 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 Keithly 238 electrometer를 사용하였고, 유기물과 전극의 두께 측정을 위해 α -step profiler와 ellipsometry를 이용하였다. 이상의 모든 실험은 대기 중에서 측정한 것이다.

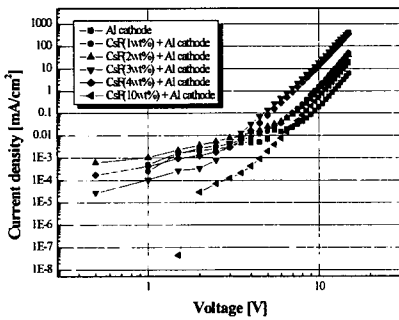
2.2 실험 결과

2.2.1 CsF 질량비 변화에 따른 전기적 광학적 특성 변화

다른 질량비를 가지는 상부전극을 사용하여 소자를 제작하였을 때 나타나는 전기적 특성 변화를 알아보기 위해 각각 0~4, 10wt% 의 음극을 사용한 소자를 제작하였다. J-V특성을 그림 3에 나타내었다. 도핑한 음극 전극을 이용한 소자가 도핑하지 않은 소자보다 좋은 전류밀도를 나타내는 것을 볼 수 있고, 또한 turn-on 전압도 도핑한 소자의 도핑량에 따라 변화하며 도핑하지 않은 소자보다 낮은 것을 볼 수 있다. CsF와 Al이 열증착 되는 동안 $3CsF + Al \rightarrow AlF_3 + 3Cs^-$ 반응이 일어나고 이때 생성된 Cs⁻이 Al이 열증착 되는 동안 혹은 그 이후에 Alq₃내로 확산해 들어가 $Cs^- \rightarrow Cs + e^-$ 로 분해되면서 자유전자를 유기물 내에 전달해 주게 되고, 이 자유 전자 때문에 유기물 내 Fermi준위가 변화하여 유기물과 전극 사이에 ohmic접촉을 형성하기 때문인 것으로 보인다.^[5]



(a)



(b)

그림 3. CsF 도핑 농도에 따른 유기 전기 발광 소자의 전류 밀도 - 전압 특성 곡선 (a), 전류밀도 - 전압 특성 곡선 (b).

그림 4에 나타난 휘도 특성 또한 전류밀도-전압 특성과 같은 양상을 보이면서 CsF의 양이 3wt%일 때 가장 좋은 특성을 보인다. 도핑을 한 음극전극을 사용하게 되면 전류밀도가 증가하면서 전자-정공쌍이 형성될 확률이 높아져서 생성된 포톤의 양이 증가하기 때문에 더 좋은 휘도 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 또한 CsF의 양이 3wt% 이상 증가할 때 오히려 특성이 좋지 못한 것은 CsF가 절연체이기 때문에 일정량 Alq3 내로 확산해 들어가고 남은 CsF가 Al 내에서 구조적 트랩으로 작용해 전자의 주입이 원활하지 못해 생기는 현상으로 볼 수 있다. 즉 CsF양이 Al의 3wt% 일 때, 확산해 들어가는 Cs이 포화된다고 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서 진행한 범위인 10wt% 내에서는 특성이 좋아지는 정도의 차이는 보이지만 Al 음극보다는 도핑한 음극 전극이 더 좋은 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

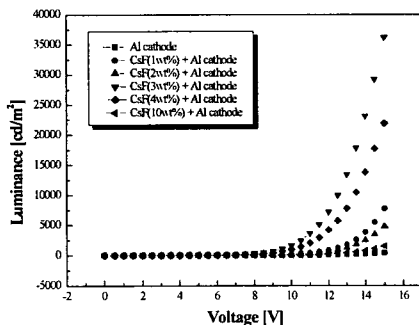


그림 4. 제작된 소자의 휘도 특성 곡선.

그림 5의 양자효율을 살펴보면 음극을 CsF로 3, 4wt% 도핑한 소자의 경우가 가장 좋으며, 도핑한 소자가 도핑하지 않은 소자보다 전반적으로 좋은 효율 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 양자효율은 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$\eta_q = \frac{N}{C} \frac{Q_0}{N} \frac{Q}{Q_0}$$

위 식에서 N 은 전자-정공쌍의 수, C 는 전하를 띄는 캐리어의 수, Q_0 는 소자 내에서 생성되는 광자의 수, Q 는 발광되는 광자의 수를 나타낸다.

전류밀도-전압 특성과 휘도 특성과 달리 4wt% 도핑한 소자에서 가장 좋은 특성을 나타내는 것은 위 식에 의해 전류밀도와 휘도와와의 관계를 생각해 보면 알 수 있다. 주입된 캐리어에 비해 빛이 나오는 양이 4wt% 도핑한 소자가 더 우수해 양자효율이 4wt% 도핑했을 때 최고치를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

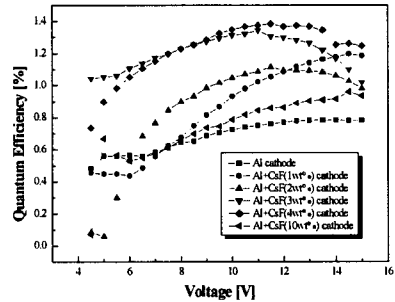


그림 5. 제작된 소자의 양자 효율.

2.2.2 electron-only 소자를 통한 전기적 특성

그림 6은 양극전극을 Mg:Ag로 갈게 하고 음극전극을 Al과 Al+CsF(3wt%)로 달리 하였을 때 전류 밀도를 나타낸 그래프이다. Cs이 유기물 내로 침투한 후 ohmic접촉을 이루는 특성 때문에 10V에서 Al-CsF 음극을 사용한 소자가 Al 음극을 사용한 소자보다 30배 정도의 높은 전류 밀도를 보였다. 위에 제작된 소자에서도 양극전극은 Mg:Ag로 같은 구조를 사용했기 때문에, CsF의 양에 따라 증가한 전류량은 음극전극 쪽의 전자의 영향에 의해 지배적으로 변화했을 것으로 생각된다.

$$V_a = \frac{q d^2 H_b'}{\epsilon} \left(\frac{n_0}{N_c} \right)^{1/2} \left(\frac{l+1}{l} \right) (l+1)^{2l+1} l^{-1/2}$$

위 식에서 H_b' 는 Alq3 트랩의 수, n_0 는 Alq3의 평형상태에서 전자의 수를 나타내며 그 값은 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, N_c 는 Alq3 전도대의 상태밀도로 그 값은 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 각각 가정하고 계산하였다.

위의 식을 통해 얻어진 트랩의 수는 Al 전극을 이용한 소자의 경우 $3.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Al+CsF(3wt%) 전극을 이용한 소자의 경우 $8.66 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 로 나타나 Cs이온이 Alq3내로 확산하여 Cs원자가 트랩부분을 채워 전자의 진행을 돕고 Cs에 있던 전자를 Alq3층에 전달한다는 가설을 뒷받침 해주고 있다.¹⁵⁾

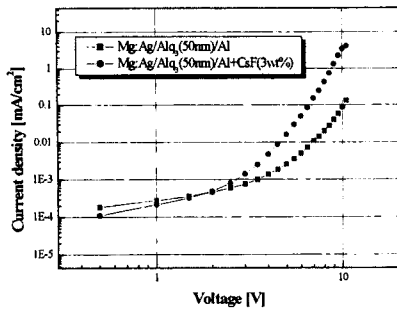


그림 6. 제작된 electron-only 소자에서 전류밀도-전압 특성 곡선.

3. 결 론

본 연구에서는 유기전기발광소자에서 전기적·광학적 특성을 향상시키기 위해 전자주입을 원활하게 하는 방법의 하나로 도핑한 음극을 사용한 소자를 제작해 전류밀도-전압, 휘도, 효율 등의 특성을 조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

도핑한 음극을 사용한 유기전기발광소자는 구동전압, 휘도 특성, 효율 면에서 도핑하지 않은 소자보다 좋은 특성을 보였다. 그 중에서도 3wt%로 도핑했을 때 가장 좋은 특성을 나타냈으며, 전류 밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 $10,000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 휘도 값을 나타냈다. 이것은 도핑된 CsF가 증착되는 동안 Al과 반응해 AlF_3 와 Cs를 형성하고, 화학적으로 반응성이 좋은 알칼리 금속인 Cs이 유기물내로 확산해 자유전자를 유기물에 전달해 유기물과 음극전극 사이에 ohmic접촉이 이루어져 전자의 주입이 원활해 진 결과로 볼 수 있다. 또한 전자를 제공하고 남은 Cs원자 구조적으로 유기물 내 트랩을 감소시키는 역할을 하여 유기물 내에서 캐리어의 이동을 향상시키는 효과를 가져왔다. 이러한 이유로 같은 전압에서 높은 전류밀도와 높은 휘도 값을 나타냈고, 이것은 소자 내에서 빛으로 소멸되는 전자-정공쌍의 생성확률을 높이고 결국 소자의 효율을 향상시키는 결과를 가져왔다.

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음. (KRF-99-E000169)

(참 고 문 헌)

- [1] Takeo Wakimoto, Yoshinori Fukuda, Kenichi Nagayama, IEEE 44, 8, 1997.
- [2] I. D. Parker, J. Appl. Physics 75, 1656, 1994.
- [3] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason Appl. Phys. Lett. 70, 13, 1997.
- [4] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, and N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett. 73, 9, 1998.
- [5] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S. R. Forrest J. Appl. Physics, 89, 9, 2001.