

유기발광소자의 결정구조에 따른 Photocurrent 발광효율특성 연구

Photocurrent multiplication process in OLEDs due to light irradiation and crystalline hole transporting layer.

임은주*, 이기진*, 한우미**, 이정윤*,
(Eunju Lim*, Kiejin Lee*, Woomi Han** and Jung-yoon E**)

Abstract

We report the electric properties of organic light emitting diodes (OLEDs) by controlling the carrier density according to the crystalline of copper(II) phthalocyanine(CuPc) and the irradiation light intensity. OLEDs were constructed with indium tin oxide (ITO)/ CuPc/ triphenyl-diamin (TPD)/ tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)/Al. The transport properties of OLEDs were changed by the heat-treatments of CuPc. The irradiation of red and blue light exciting CuPc, TPD and Alq3. And then we observed the carrier density of OLEDs.

Key Words : photocurrent, OLEDs, copper(II) phthalocyanine

1. 서 론¹⁾

유기물 발광소자(organic light emitting diodes, OLEDs)는 저전압 구동, 높은 발광효율, 넓은 시야각 그리고 빠른 응답속도등의 장점을 가지고 있어 고화질의 동영상 표현하는 평판디스플레이 기술 중의 하나로 제작화를 위한 기술개발이 활발히 진행되고 있다.^[1-2] 현재 연구에서 중요한 과제는 발광효율의 향상, 수명의 연장, 대면적 소자제작이다. 효율성 증대를 위해 발광 소자의 다층화를 적용한다.^[3-5]

정공수송층 물질로 쓰이는 copper(II) phthalocyanine^[6](CuPc)은 1927년 처음으로 등장하여 높은 hole 이동도 및 열적 안정성으로 많은 연구가 되고 있다.^[7-8]

정공 수송층으로 triphenyl-diamine(TPD) diam

ine 유도체를 사용한다. 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공 수송층-발광층 계면 여기자의 발생을 억제하기 위해서는 이온화 포텐셜이 정공 주입층과 발광층 사이에서 적절한 값을 갖는 것이 매우 중요하다.

정공의 이동도($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ Vcm}^{-1}\text{s}^{-1}$)는 전자의 이동도($10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ Vcm}^{-1}\text{s}^{-1}$)보다 크기 때문에 발광층 내에서 exciton의 형성 및 재결합이 양극의 근처에서 주로 발생한다. 이때 금속전극의 결합이 발광층으로 확산되면 비발광 소멸의 원인이 되어 재결합의 확률이 줄어들게 된다. 본 실험에선 발광층과 양극사이에 전자 수송층을 도입한 후 빛으로 조사(irradiation)하여 전자의 이동을 용이하게 하고 상대편 전극에서 이동되는 정공을 효과적으로 blocking하여 재결합이 발광층과 전자 수송층의 계면 주위에서 일어나게 함으로써 효율을 높이고자 하였다.

OLEDs의 전류-전압 특성을 개선하여 소자의 효율성을 높이기 위해 주 운반자인 정공 수송층 CuPc 박막의 결정화를 시도하였고 광원을 이용하여 광전류 증폭에 의한 발광 메커니즘을 알아 보

* 서강대학교 물리학과
(서울시 마포구 신수동 1번지)
Fax : 02-715-8429
E-mail : klee@ccs.sogang.ac.kr)
** 현대엘씨디디스플레이

았다.

2. 실험 방법

각 층의 유기물 박막은 $\sim 10^{-6}$ Torr에서 열 증착법을 이용하여 0.4 ~ 0.6 A/sec의 증착 속도로 제작하였다. 기판으로는 $20 \Omega/\text{cm}^2$ 의 면 저항을 갖는 ITO가 코팅된 유리 기판을 사용하였다. 양극(anode)은 염산 (HCl)을 이용하여 에칭하였고 이들의 세척은 toluene, isopropyl alcohol의 순서로 15분 동안 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후, 질소 가스 (N_2 gas)로 기판을 건조시켰다. 단층 박막의 제작시 그림 1 와 같이 제작하였고 각각의 유기물 두께는 150 nm으로 하였다. 유기물 발광 소자는 glass/ITO/CuPc/TPD/Alq₃/Al의 순서로 증착하였다. 단층 박막과 유기물 소자 제작시 CuPc의 기판 온도는 상온, 50, 150, 200, 300°C으로 하였고 기판 온도의 안정화를 위해 1시간 예열을 하였다. 소자는 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 크기로 제작 하였고 에칭한

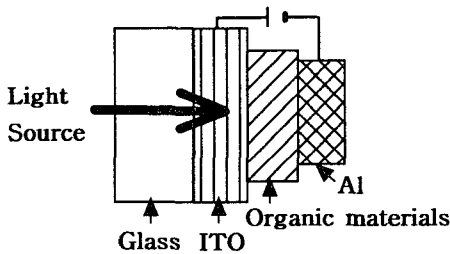


그림 1. ITO와 Al을 전극으로 하여 제작한 유기물 적층구조

Fig. 1. ITO electrode was negatively biased with respect to Al electrode. Structure of layer devices for small molecule devices

한쪽면의 크기는 $20 \times 5 \text{ mm}^2$ 로 하였다. 음극의 재료는 일함수가 4.3 eV인 Al 금속을 사용하였고 크기가 $2 \times 20 \text{ mm}^2$ 으로 미리 패턴화 된 마스크를 이용하여 증착하였다.

증착한 층의 두께와 증착 속도는 진동 수정 결정판이 연결된 모니터 (TM 100-Maxtek)를 통해 조절하였다.

유기물 각각의 구조적 분석을 위해 광흡수도 (absorption spectra)를 측정하였고, 흡수도 파장에

근거하여 이들 박막에 광을 조사하여 준 후 소자 내의 광전류 증폭율을 조사 하였다. 제작된 소자에 ultraviolet light (Xe lamp, 280 W)와 He-Ne laser (632.8 nm, 25 mW)을 광원으로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

정공 수송층(Hole Transport layer) 물질은 OLEDs 내에 소자의 효율을 결정짓는 주운반자의 역할을 한다. 그림 2는 CuPc의 온도에 따른 grain 성장과 에너지 띠 간격 변화를 보인 것이다. 상온에서 300 °C로 온도가 증가 할수록 수직축 방향으로 grain 성장이

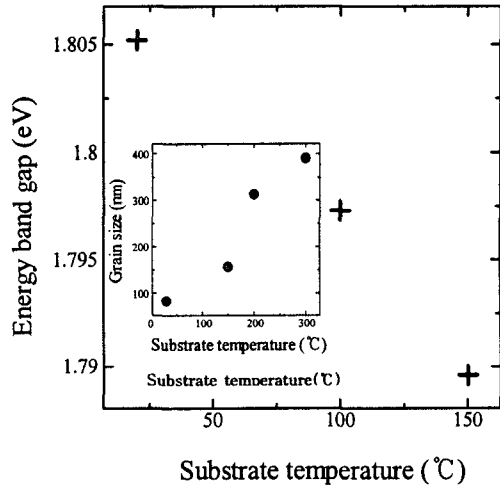


그림 2. CuPc 물질 증착시 기판 온도에 따른 에너지 띠 간격의 변화. 삽입한 그림은 온도에 따라 성장된 grain 크기

Fig. 2. Energy band gap of CuPc depending on substrate temperature. The insert shows grain size of CuPc vs. substrate temperature.

0~400 nm으로 이루어 졌다.

그림 3은 유기물 각 층의 파장에 따른 광전류 증폭율을 관찰한 것이다. 삽입한 그림은 CuPc의 광흡수 스펙트럼 결과이다. UV파장으로 조사하였을 때 전하를 들뜨게 하여 trap 준위를 효율적으로 채우는 파장은 전자 수송층 400 nm, 정공수송층의 경우 632.8 nm으로 나타났다.

그림 4는 상온에서 증착한 CuPc 박막에 광전류 증폭율이 가장 크게 나타난 632.8 nm을 CuPc 단층박

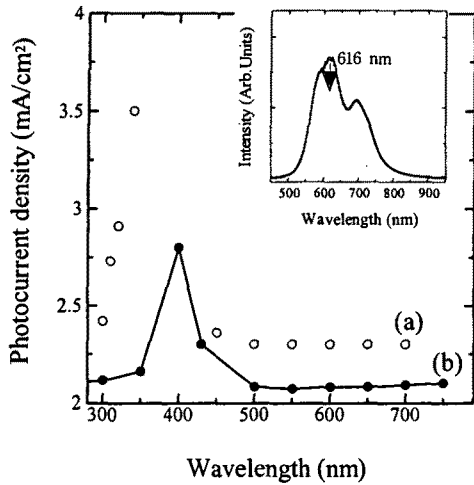


그림 3. CuPc 단층박막 (a) ITO/TPD/Al 와 (b) ITO/Alq₃/Al 의 광전류증폭특성 조사. 삽입된 그림은 CuPc의 흡수 스펙트럼

Fig. 3. Photocurrent multiplication rate on applied voltage for (a) ITO/TPD/Al and (b) ITO/ Alq₃/ Al with bias voltage. The insert shows a electro absorption spectra of CuPc

막에 조사한 것이다. 20 V에서 전류밀도를 비교하여 살펴보면 0.01에서 0.03 mA/cm²으로 광원 주사시 3배 증가하였다.

그림 5 및 그림 6은 상온 및 50 °C에서 CuPc를 증착하여 제작한 OLEDs의 전류-전압 특성을 관찰한 것이다. 400, 632.8, 그리고 400 과 632.8 nm 파장 광원을 ITO 면에서 조사하였다. 에너지 갭 3.1 eV 사이에 4.3 eV의 일함수를 가지는 알루미늄 금속에서 정공과 전자가 넘어야 할 장벽은 0.8 과 1.9 eV이다. 전자가 넘어야 할 큰 장벽을 400 nm의 광원 조사로 많은 양 전하를 생성하여 유기물과 금속계면 사이의 터널링 주입을 용이하게 하였고 trap 영역의 깊이를 변화시켜 효율성을 증대시킨 것이다. 632.8 nm의 파장으로 CuPc층의 들뜬 전하의 생성을 도와 주었지만 OLEDs의 재결합은 발광 영역 Alq₃에서 일어나는 것이기에 증폭율은 크지 않았다.

400과 632.8 nm파를 동시에 주입하여 이들의 광전류 증폭율을 조사하였다. CuPc를 상온 조건에서 제작한 것은 400 nm의 파에 의한 결과와 차이가 없는 것에 비해 50 °C에서 성장시켜 광전류 증폭

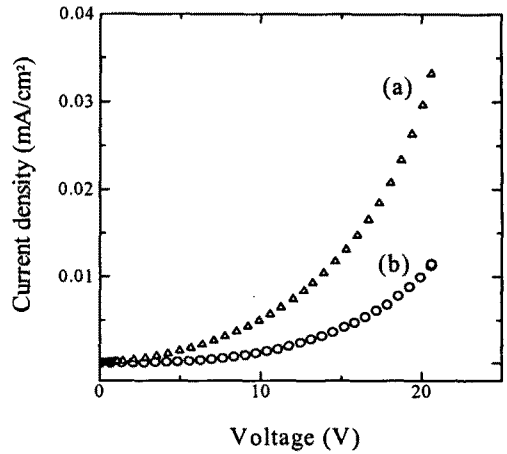


그림 4. (a) ITO/ CuPc / Al 박막의 전류 전압 특성 조사 (b) ITO/ CuPc / Al 박막에 632.8nm를 주사하여 광전류 특성 조사

Fig. 4. Typical current-voltage characteristics for ITO/CuPc/Al (a) with irradiation and (b) without irradiation. Monochromatic light of 632.8 nm was irradiation

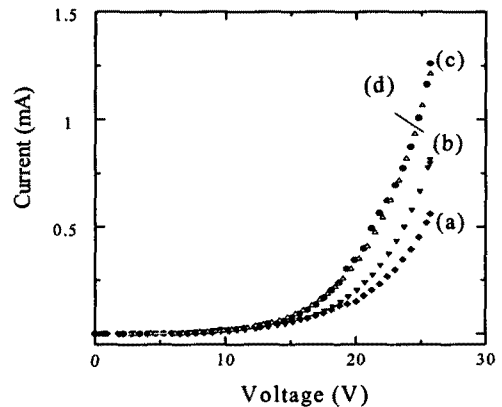


그림 5. 상온에서 증착한 CuPc를 삽입한 유기발광소자의 (a) 전류-전압 특성 조사 (b) 632.8nm (c) 400 nm 그리고 (d) 632.8와 400 nm를 주사하여 광전류 증폭을 조사.

Fig. 5. Typical current-voltage characteristics OLED (a) without irradiation with (b) Monochromatic light of 632.8 nm (c) 400 nm (d) 632.8 and 400 nm the CuPc layer prepared at room temperature.

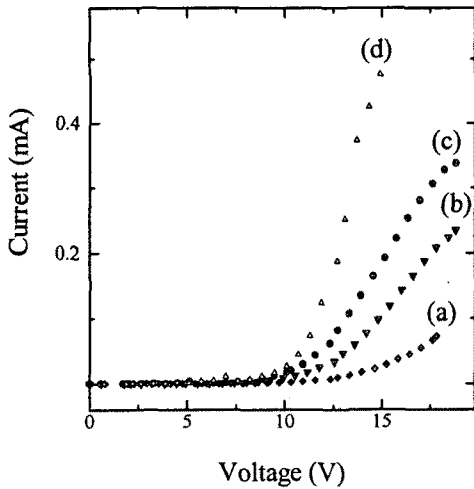


그림 6. 50 °C의 기판위에 증착한 CuPc를 OLEDs에 삽입한 후 (a) 전류-전압 특성 조사 (b) 632.8nm (c) 400 nm 그리고 (d) 632.8와 400 nm을 주사하여 광전류 증폭을 조사.

Fig. 6. (a) Typical current - voltage characteristics OLED (b)Monochromatic light of 632.8 nm (c) 400 nm (d) 632.8 and 400 nm the CuPc layer prepared at 50 °C.

을 살펴 보면 400 nm파장으로 조사한 경우와 비교시 효율의 증가를 알 수가 있었다. 이는 50 °C의 기판위에서 성장되어진 grain의 영향으로 OLEDs에서의 이동속도가 증가하여 광원에 의해 많은 수 생성 되어진 정공을 빠르게 발광 영역층으로 이동하여 주어 재결합과 연결시켜 주었기 때문이다.

4. 결론

OLEDs의 정공수송층 결정화와 각 유기물층에 광원을 조사하여 전하의 양과 구조적 변화에 의한 효율성을 개선할 수 있었다. 각 유기물층의 광전류 증폭과장을 관찰하였고 유기발광 소자내에서 전류 전압 특성이 개선됨을 관찰 할 수 있었다. 광원의 조사로 들뜬 전하를 물질 내에서 증가 할 수가 있었고, trap 준위와 터널링 주입의 구조적 특성 변화로 효율성을 개선시킨 소자 제작을 할 수가 있었다.

5. 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2001-000042-01) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1]. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund and W. R. Salaneck, Nature, Vol 397, p. 121, 1999.
- [2] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Sroeking, Science Vol 273, p. 884, 1996.
- [3]. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three layer structure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, p. 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., Vol. 70, p. 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., Vol. 70, p. 1233-1235, 1997.
- [6]. J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Diametric structure of a copper Phthalocyanine polymorph", J. Phys. Chem., Vol. 77, p. 477, 1973.
- [7]. M. Hiramoto, K. Nakayama, I. Sato, H. Kumaoka and M. Yokoyama, "Photocurrent multiplication phenomena at organic/metal and organic/organic interfaces", Thin Solid Films, Vol. 331, p. 71-75, 1998.
- [8]. 한우미, 임은주, 이정운, 김명식, 이기진, "정공 주입층 특성에 따른 발광층에서의 재결합 영역 변화", 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, No. 8, p. 675-678, 2001.