

Al₂O₃/Al 음극을 이용한 유기발광다이오드

서유석, 박 훈, 신동섭, 유희성, 채희백
순천향대학교 물리학과
e-mail : hbchae@sch.ac.kr

Organic Light Emitting Diodes with Al₂O₃/Al cathode

Yu-Suk Seo, Hoon Park, Dong-Seop Shin, Hee-Sung Yu,
Hee-Baik Chae
Dept. of Physics, Soonchunhyang University

요 약

전자수송층과 음극 사이에 Al₂O₃를 넣은 이중구조 음극을 갖는 유기발광다이오드를 제작하였다. 제작한 디바이스의 구조는 ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/Al₂O₃(0-1.5 nm)/Al(120 nm)로 Al₂O₃의 두께를 변화시켰다. Al₂O₃의 두께가 0.3 nm일 때는 터널링에 의해서 전자주입이 증가하여 전류와 휘도가 모두 좋아졌다. 반면에 Al₂O₃의 두께가 0.5 nm일 때는 전류는 감소하지만 정공과 전자의 비율이 더 좋아져서 전류효율이 크게 향상되었다. 또한 Al₂O₃는 엑시톤이 음극과의 계면에서 발광하지 않고 소멸하는 것을 막아주어서 휘도를 증가시켰다.

1. 서 론

1987년에 Tang과 Van Slyke[1]에 의해서 고효율과 저전압 동작특성을 갖는 유기발광다이오드가 소개된 이후에 차세대 디스플레이로 활용하기 위한 많은 연구가 이루어져왔다.

유기발광다이오드는 양극과 음극 사이에 다양한 구조의 유기물 층이 삽입된 구조를 갖는다. 디바이스에 전압을 인가하면 양극과 음극으로부터 각각 정공과 전자가 주입된다. 주입된 정공과 전자는 유기물 층을 이동한 후에 발광층에서 엑시톤(exciton)을 형성하고, 이 엑시톤의 일부가 발광 재결합을 한다. 따라서 동작전압을 낮추고 전하의 주입을 향상시키기 위해서 다양한 연구가 이루어졌다.

전자주입장벽은 음극의 일함수와 전자수송층 유기물의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)에 의해서 결정된다. 따라서 전자주입장벽을 낮추기 위해서는 Li, Ca, Mg 등과 같이 일함수(work function)가 낮은 금속을 사용하는 것이 좋다.[2-3] 그러나 이러한 금속들은 반응성이 매우 좋아서 불안

정하기 때문에 안정한 금속인 Al과 아주 얇은 부도체 전자주입층으로 구성된 이중구조 음극에 대해서 연구가 되어왔다.

전자주입층으로는 알칼리 금속과 할로젠 원소의 화합물(LiF[4-5], NaCl[6], CsCl[7], NaF[8] 등), 알칼리토 금속과 할로젠 원소의 화합물(MgF₂[9], CaF₂[10] 등), 금속산화막(Al₂O₃[11-12], MgO[13]), NaSt(sodium stearate)[14], PMMA(Poly Methyl Methacrylate)[15] 등이 있다. 이러한 전자주입층에 의해서 전자의 주입이 증가하는 것을 설명하는 메커니즘으로는 터널링[5, 11-12, 14-15], 전자수송층의 LUMO 레벨이 낮아지는 것[7-10, 16], band bending[4] 등이 있다.

본 연구에서는 전자주입층으로 두께가 다른 Al₂O₃을 사용했을 때 디바이스의 전류 및 발광 특성에 미치는 효과를 연구하였다.

2. 실험 방법

ITO 유리(삼성코닝, 두께는 180 nm, 면저항은 10

Ω/□)에 절연테이프를 붙이고 왕수(염산:질산=3:1) 증기에 노출하여 식각하는 방법으로 20 × 20 mm² 유리 기판에 폭이 2 mm인 ITO 라인 2개를 패터하였다. 패터된 ITO 유리는 크로르포름, 아세톤, 메틸알코올, 이소프로필 알코올 순서로 각각 60 °C 이상에서 15분 동안 초음파 세척하고, 질소 가스로 건조시켰다.

준비된 ITO 기판에 열 증발(thermal evaporation) 증착방법으로 5×10⁻⁶ Torr 이하에서 유기물과 금속을 증착하였다. 이때 박막의 두께는 QCM(Quartz Crystal Microbalance)을 이용하여 모니터링 하였다. 먼저 정공수송층인 NPB(N'-diphenyl-benzidine)와 전자수송층과 발광층의 역할을 하는 Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)를 0.2-0.4 Å/sec로 연속적으로 증착하였다. 그리고 Alq₃ 위에 Al을 증착하고 공기 중에 5분 동안 노출시켜서 Al₂O₃을 만들었다.[11-12, 16] 마지막으로 음극으로 사용하기 위해서 폭이 2 mm인 Al 라인을 ITO 라인과 수직으로 증착하였다. 따라서 유기발광다이오드의 발광면적은 2 × 2 mm²이었다. 이러한 과정을 통해서 우리는 ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/Al₂O₃(0, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 nm)/Al(120 nm) 구조의 디바이스들을 제작하였다.

제작된 유기발광다이오드의 전류-전압 특성은 전원-측정 장치(Keithley 236)로 측정하고, 동시에 휘도계(Minolta LS-100)로 보정한 포토다이오드를 이용하여 발광특성을 측정하였다. 모든 측정은 공기 중 상온에서 이루어졌다.

3. 결과 및 논의

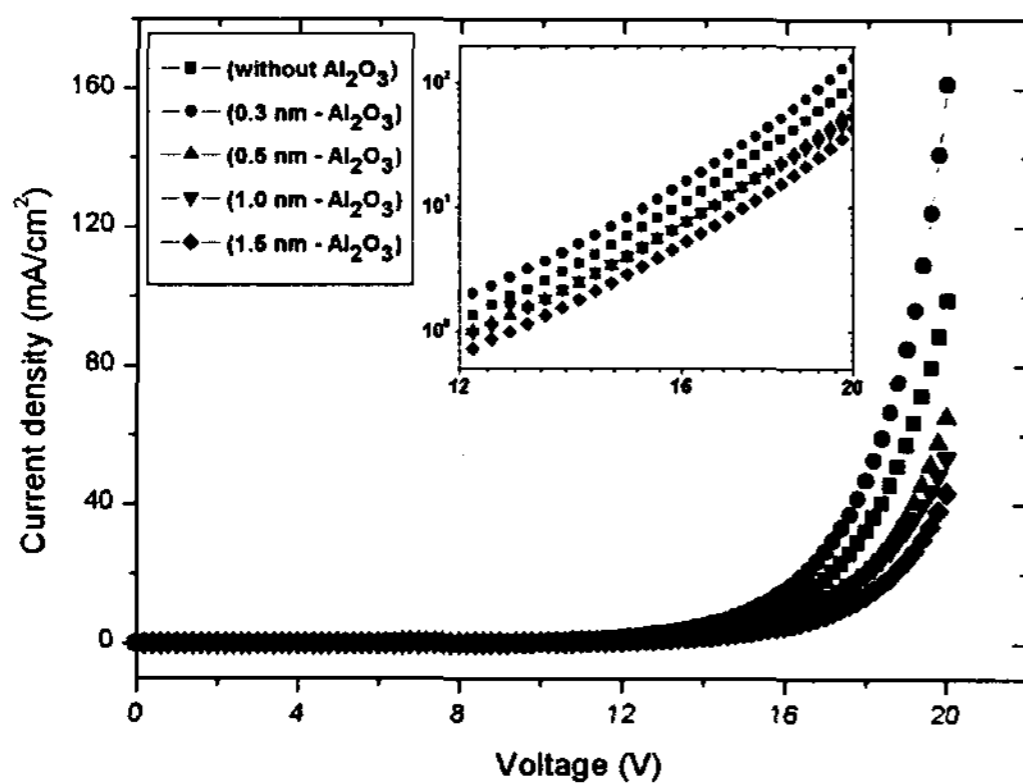


그림 1. 디바이스의 전류밀도-전압 그래프

그림 1의 전류밀도-전압 그래프에서 같은 동작전압일 때의 전류밀도를 비교하면 Al₂O₃의 두께가 0.3

nm일 때는 Al₂O₃가 없을 때에 비해서 크게 증가하는 반면에 Al₂O₃의 두께가 0.5 nm이상일 때는 오히려 감소하였다.

Al₂O₃가 0.3 nm일 때는 LUMO 레벨의 낮아짐과 터널링에 의하여 전자 주입이 향상되어 전류가 증가한 때문이고, Al₂O₃가 0.5 nm이상일 때는 오히려 전자주입장벽이 증가하거나 또는 정공의 흐름을 방해하여 전류가 감소하는 것으로 생각한다. 얇은 부도체 박막을 삽입함으로써 터널링 전류의 증가는 다른 그룹의 연구에서도 보고되고 있다. Al₂O₃, LiF, NaSt, PMMA와 같은 부도체를 전자수송층과 Al 음극 사이에 적당한 두께로 넣어주면 절연층에서의 전압강하 때문에 전자수송층의 LUMO와 Al의 페르미레벨이 재정렬하여 전자주입장벽이 낮아진다. 따라서 터널링에 의한 전자주입이 향상되어 전류가 증가하게 된다. 그러나 절연층이 너무 두꺼우면 절연층 자체에 의한 에너지 장벽이 증가하여 오히려 전자의 주입이 감소하게 된다.[5, 11-12, 14-15] 절연층을 전자주입층으로 사용한 유기발광 다이오드의 전류특성을 설명하는 또 다른 메커니즘들도 있다. 또한 Wang 등은 Alq₃/Al₂O₃/Al의 구조에 대해서 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)와 UPS(ultraviolet photoelectron spectroscopy) 분석을 했을 때 Alq₃의 LUMO가 0.4 eV 낮아져서 전자주입장벽이 낮아진다는 보고를 하였다.[16] 이와 같은 LUMO 레벨의 이동은 전자주입층으로 CsCl, NaF, MgF₂, CaF₂가 사용된 경우에도 보고가 되었다.[7-10] Kim 등은 MEH-PPV를 발광층으로 하는 디바이스에 PMMA를 전자주입층으로 사용했을 때 전자의 주입이 향상되는 것과 동시에 정공의 흐름을 방해한다는 설명을 하였다.[15]

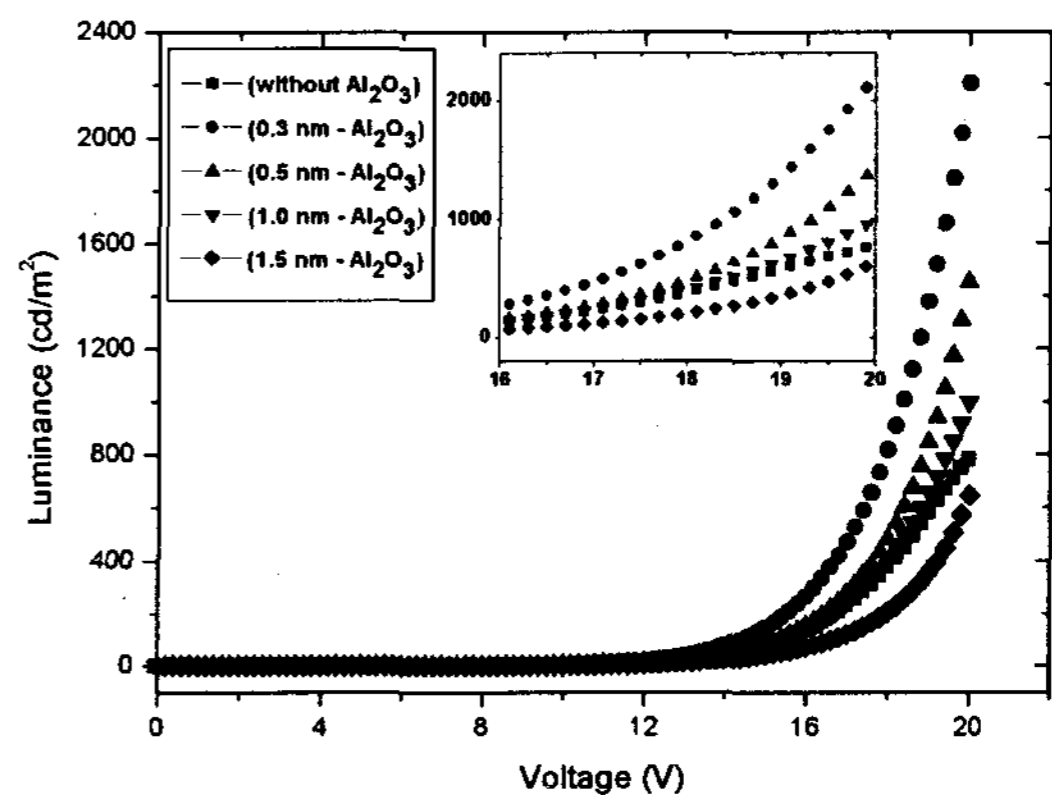


그림 2. 디바이스의 휘도-전압 그래프

그림 2의 휘도-전압의 그래프를 보면 Al_2O_3 가 0.3 nm일 때는 동일 전압에서 휘도가 크게 증가하고, 0.5와 1.0 nm일 때는 약간 증가하였다. Al_2O_3 가 0.3 nm일 때 증가하는 것은 전자주입이 좋아졌기 때문이다. 반면에 Al_2O_3 가 0.5 nm와 1.0 nm일 때는 전류는 감소하지만 휘도가 증가하였다. Tang 등은 발광층인 Alq_3 의 두께가 60 nm일 때, 정공과 전자가 재결합하는 영역은 정공수송층과 발광층의 계면으로부터 발광층으로 약 40 nm까지이고, 엑시톤의 확산길이는 20 nm라고 보고하였다.[17] 그러므로 발광층의 두께가 60 nm인 소자의 경우에 엑시톤의 일부가 Alq_3/Al 계면에서 발광하지 않고 소멸될 것이다. 화학적으로 안정한 Al_2O_3 는 이러한 현상을 막아주기 때문에 Al_2O_3 가 0.5와 1.0 nm일 때 전류는 감소하면서도 휘도는 증가한 것이다.[11-12]

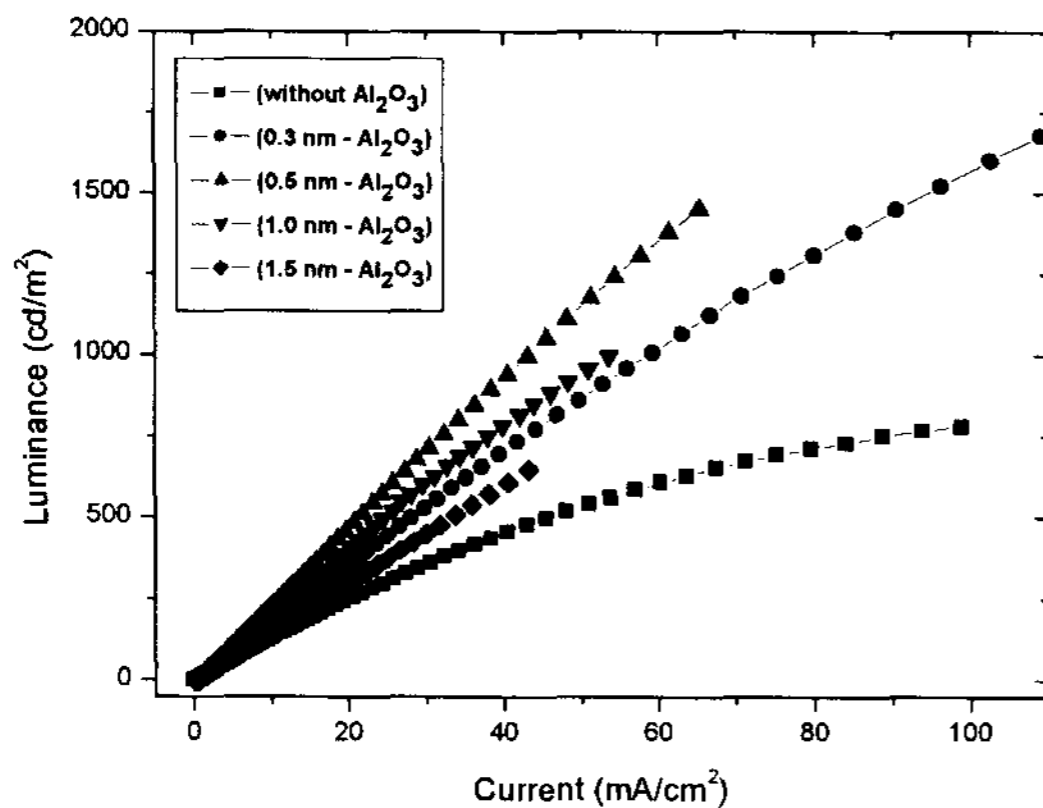


그림 3. 디바이스의 휘도-전류밀도 그래프

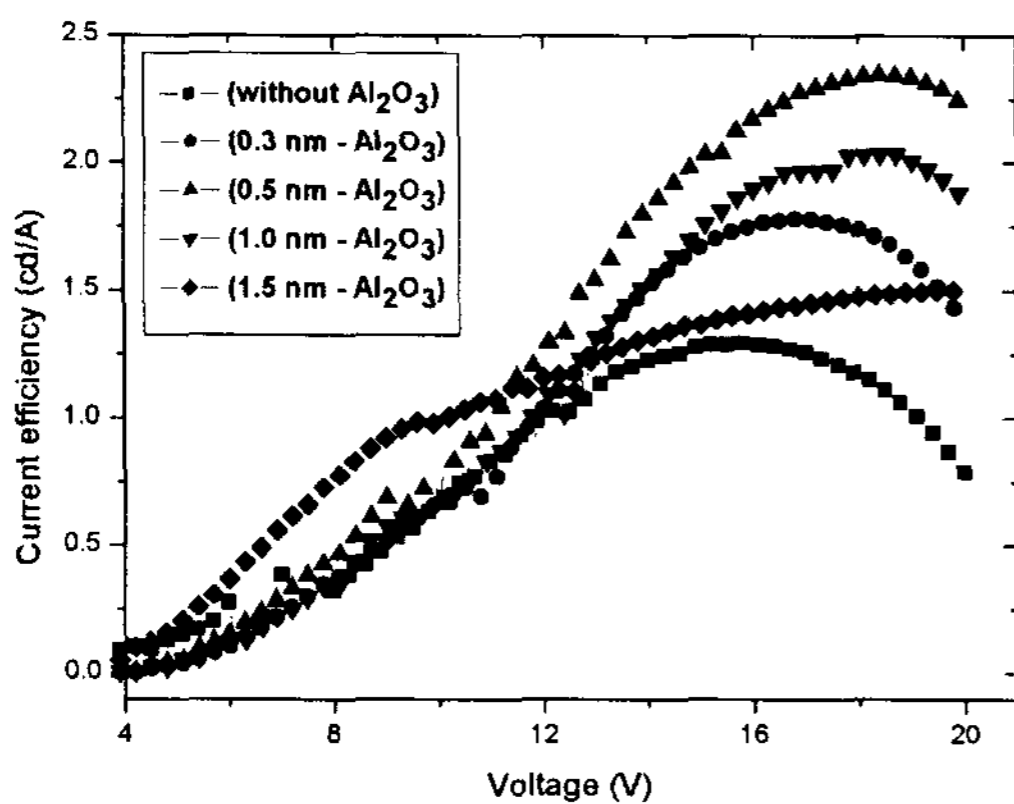


그림 4. 디바이스의 전류효율-전압 그래프

그림 3은 디바이스의 전류밀도에 따른 휘도의 변화를 나타낸 그래프이므로 기울기는 디바이스의 전류 효율을 의미한다. 그림3과 4를 보면 디바이스의

전류효율은 Al_2O_3 가 없을 때는 1.29 cd/A, 0.3 nm는 1.78 cd/A, 0.5 nm는 2.34 cd/A, 1.0 nm는 2.03 cd/A이다. Al_2O_3 를 사용한 경우에 모두 전류효율이 증가하였다. 전류특성은 Al_2O_3 가 0.3 nm일 때가 가장 좋았지만 전류효율은 오히려 Al_2O_3 가 0.5, 1.0 nm인 경우가 더 좋았다. 이것은 정공의 흐름을 방해하여 전공과 전자의 비율이 더 좋아지고, 엑시톤이 발광하지 않고 소멸되는 것을 막아주기 때문이다.

4. 결론

우리는 전자수송 및 발광층인 Alq_3 와 Al 음극사이에 두께가 다른 Al_2O_3 를 넣어서 디바이스의 특성을 측정하였다. Al_2O_3 는 Alq_3 의 LUMO 레벨을 낮추거나 터널링을 증가시켜서 전자주입을 향상시키는 동시에 정공의 흐름을 방해하는 효과를 보였다. 또한 Alq_3 와 Al 계면에서 엑시톤이 발광하지 않고 소멸되는 것을 막아주었다. 이러한 작용에 의해서 Al_2O_3 를 전자주입층으로 사용했을 때 디바이스의 효율이 크게 증가하였다.

참고문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. 51(12), 913-915, 1987
- [2] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys. 75(3), 1656-1666, 1989
- [3] M. Stoßel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, H. Neuner, D. Metzdorf, H.-H. Johannes, A. Winnacker, W. Kowalsky, "Electron injection and transport in 8-hydroxyquinoline aluminum", Synthetic Metals 111-112, 19-24, 2000
- [4] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett. 70(2), 152-154, 1997
- [5] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, "Highly efficient and bright

- organic electroluminescent devices with an aluminum cathode”, *Appl. Phys. Lett.* 71(13), 1762-1764, 1997
- [6] S. J. Kang, D. S. Park, S. Y. Kim, C. N. Whang, K. Jeong, and S. Im, “Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer”, *Appl. Phys. Lett.* 81(14), 2581-2583, 2002
- [7] Yeonjin Yi, Seong Jun Kang, Kwanghee Cho, Jong Mo Koo, Kyul Han, Kyongjin Park, Myungkeun Noh, Chung Nam Whang, and Kwangho Jeong, “Origin of the improved luminance-voltage characteristics and stability in organic light-emitting device using CsCl electron injection layer”, *Appl. Phys. Lett.* 86, 213502(1)-213502(3), 2005
- [8] J. Lee, Y. Park, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, and L.-M. Do “High efficiency organic light-emitting devices with Al/NaF cathode”, *Appl. Phys. Lett.* 82(2), 173-175, 2003
- [9] Y. Park, J. Lee, S. K. Lee, and D. Y. Kim, “Photoelectron spectroscopy study of the electronic structures of Al / MgF₂ / tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces”, *Appl. Phys. Lett.* 79(1), 105-107, 2001
- [10] J. Lee, Y. Park, S. K. Lee, E.-J. Cho, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, L.-M. Do, and T. Xyung “Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum-based organic light-emitting devices with Al/CaF₂ cathode: Performance enhancement and interface electronic structures”, *Appl. Phys. Lett.* 80(17), 3123-3125, 2002
- [11] F. Li, H. Tang, J. Andereg and J. Shinar, “Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode”, *Appl. Phys. Lett.* 70(10), 1233-1235, 1997
- [12] F. Li, H. Tang and J. Shinar, “Bright high efficiency blue organic light-emitting diodes with Al₂O₃/Al cathodes”, *Appl. Phys. Lett.* 71(18), 2560-2560, 1997
- [13] Ho Won Choi, Soo Young Kim, Woong-Kwon Kim, and Jong-Lam Lee, “Enhancement of electron injection in inverted top-emitting organic light-emitting diodes using an insulating magnesium oxide buffer layer”, *Appl. Phys. Lett.* 87, 082102(1)-082102(3), 2005
- [14] HJ. M. Zhao, Y. Q. Zhan, S. T. Zhang, X. J. Wang, Y. C. Zhou, Y. Wu, Z. J. Wang, X. M. Ding, and X. Y. Hou, “Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through insulating buffer”, *Appl. Phys. Lett.* 84(26), 5377-5379, 2004
- [15] Young-Eun Kim, Heuk Park, and Jang-Joo Kim, “Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films”, *Appl. Phys. Lett.* 69(5), 599-601, 1966
- [16] K. L. Wang, B. Lai, M. Lu, X. Zhou, L. S. Liao, X. M. Ding, X. Y. Hou and S. T. Lee, “Electronic structure and energy level alignment of Alq₃/Al₂O₃/Al and Alq₃/Al interfaces studied by ultraviolet photoemission spectroscopy”, *Thin Solid Films* 363, 178-181, 2000
- [17] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, “Electroluminescence of doped organic thin films”, *J. Appl. Phys.* 65(9), 3610-3616, 1989