

논문 95-4-4-02

## 2층 구조 유기 박막 EL 소자의 전기-광학적특성

김민수, 박세광

## Electro-optical characterization of heterostructure organic electroluminescent devices

Minsoo Kim and Sekwang Park

## 요 약

유기 박막 electroluminescent(EL) 소자를 제작하여 전극의 일함수에 따른 출력휘도의 의존성과 휘도-전압 특성을 측정하였다. 제작된 소자의 구조는 Indium-Tin-Oxide(ITO)/정공수송층/발광층(전자수송층)/금속전극이며, 정공수송층으로는 PMMA+TPD(0.5 wt%)와 측쇄 액정 고분자 매트릭스인 MC homopolymer+TPD(0.005 wt%)와 (MC/MMA)copolymer+TPD(0.005 wt%)을 사용하였으며, 발광층은 Alq<sub>3</sub>을, 금속전극으로는 Ca, Mg, Mg:Ag(10:1)와 Al을 사용하였다. 출력특성이 전압에 따른 정류특성을 가짐을 보였으며, 소자의 문턱전압은 5볼트이고, 출력 휘도는 10 볼트에서 700 Cd/m<sup>2</sup>이상의 휘도를 보였다.

## Abstract

Organic thin film electroluminescent(EL) cells were fabricated. Their output characteristics and luminance versus voltage characteristics were measured with different work function metal electrodes. The EL structure was Indium-Tin-Oxide(ITO)/hole transport layer/emission layer(electron transport layer)/metal electrode. PMMA+TPD(0.5 wt%), MC homopolymer+TPD(0.005 wt%) and (MC/MMA) copolymer+TPD(0.005 wt%) were used as hole transport layer. Ca, Mg, Mg:Ag(10:1) and Al were used as metal electrode. I-V output showed exponential feature, and the threshold voltage of 5 volts and the luminance of over 700 Cd/m<sup>2</sup> at 10 volts were observed.

## 1. 서론

최근 인간과 기기와의 정보교환에 시각표시기가 많이 사용되며 또한 이에 대한 여러가지 개선의 요구가 증대되고 있다. 현재까지는 주로 Cathode Ray

Tube(CRT) 브라운관이 각광을 받고 있었으나 이는 크기 및 무게등의 제약으로 경량이며 박막형인 평판 표시기로 대체되고 있다. 대표적인 평판 표시기로는 Liquid Crystal Display(LCD)가 있다. 그러나 뒷면 편향판과 칼라 필터등의 투과형 표시를 위해 충분한 휘도의 전력이 높은 후 광원이 필요하다. 또한 LCD는 시야각에 대한 의존성이 높아 CRT를 대체하기에는 문제점이 있다. 따라서 저전압 저전력에서 시야각을 해결할 수 있는 소자가 요구 되어지고 EL은 이러한 요구에 부합된다. EL에는 크게 유기 EL 소자와 무기 EL 소자가 있으며 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비해서 다음과 같은 장점이 있다.

경북대학교 전기공학과  
(Department of Electrical Engineering Kyungpook National University)

<접수일자 : 1995년 7월 1일>

\* 본 논문은 1994년도 교육부지원 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어 졌음.

- 1) 약 10 볼트 이하의 저 전압에 의해서 발광될 수 있고,
  - 2) 전압에 대한 발광특성이 매우 비선형성이고,
  - 3) 제조공정이 간단하며,
  - 4) 필름상의 대면적 칼라 표시의 가능성 등이 있다.
- 이와 같은 이유 때문에 다방면으로 유기 EL 소자의 연구 개발이 전개되고 있다.

유기 박막 EL 소자는 1987년 C. W. Tang 등이 단광성의 tri(8-quinolinolato)aluminium(III)(Alq<sub>3</sub>)와 정공전도성의 diamine 유도체를 사용하여 10 볼트이하의 적류 저 전압에서 1000 Cd/m<sup>2</sup>이상인 녹색광의 발광휘도를 가진 2층구조의 소자를 제조공정이 간단한 진공증착법으로 제작하여 유기 박막 EL 소자의 연구를 활발히 하게하는 초석을 만들었다<sup>[1-3]</sup>. 또한 1992년 Jungi Kido는 유기물인 정공수송층의 결정화를 개선하려는 노력으로 고분자 매트릭스층(PMMA)에 정공수송재료인 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)을 분산시켜 수명의 장기화를 도모하는 방법을 제시하였다<sup>[4-5]</sup>.

본 논문에서는 양극/정공수송층/발광층(전자수송층)/음극전극 2층 구조의 유기 EL 소자를 제작하였다. 정공수송층으로는 고분자 매트릭스인 Poly(methylmethacrylate) (PMMA)와 액정의 성질을 이용한 측쇄 액정 고분자 매트릭스인 4-[ω-(2-methylpropenyloxy)hexyloxy]-4'-cyanobiphenyl (MC) homopolymer와 (MC/methylmethacrylate(MMA))copolymer을 사용하여 정공수송체인 TPD을 고분자 매트릭스에 분산시켜 정공수송층을 구성하였다. 발광층으로는 Alq<sub>3</sub>를 사용하였으며, 금속전극으로는 Ca, Mg, Mg:Ag(10:1), Al등 일함수가 다른 것들을 사용하였다.

또한 유기 박막 EL 소자에 관하여 이론적 고찰 및 전극의 일함수에 따른 의존성, 휘도-전류특성 및 휘도-전압 특성등을 조사하였다.

## II. 본론

### II-1. 실험방법

#### (1) 정공수송층

30Ω/□의 면저항을 가진 Indium-Tin-Oxide(ITO) 유리를 2.5cm×2.5cm의 크기로 자른후 NaOH 35 wt%의 수용액에 약 20 볼트의 직류전압을 인가하여 전기분해로 ITO의 패턴을 행하고 아세톤, 메탄올 그리고

Isopropyl alcohol:DI water(1:1)에 각각 5분간 초음파 세정을 하였다. 그리고 (polymer matrix + TPD)/dichloroethane(DCE) 용액 0.005 wt%을 ITO 유리위에 고르게 떨어뜨리거나, 혹은 스펀코팅의 속도를 1차 1000 rpm, 2차 2000 rpm으로 고르게 막을 형성하여 30℃에서 8시간이상 충분히 용매를 증발시켜 정공수송층의 박막을 만들었다. 사용되어진 polymer 구조를 그림 1에 나타내었다.

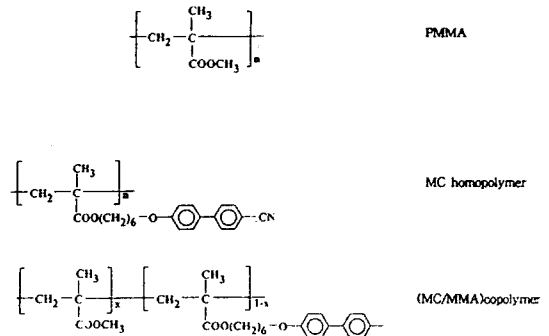


그림 1. 고분자 매트릭스의 구조.  
Fig. 1. The structure of polymer matrices.

#### (2) 발광층 및 전극

발광층은 진공증착기(Thermal Evaporator System KVT-420, Korea Vacuum Co.)를 사용하여 발광물질로 잘 알려진 Alq<sub>3</sub>(Tokyo Kasei Co.)를 성장속도 3~5 Å/sec, 500Å 정도의 두께로 구성하였으며, 음극전극으로는 Ca, Mg, Al를 E-beam으로 1.5×10<sup>-5</sup> torr에서 진공증착하였으며 Mg:Ag(10:1)는 저항가열법으로 공증착하였다. 그림 2에 제작된 유기 박막 EL 소자의 구조를 나타내었다.

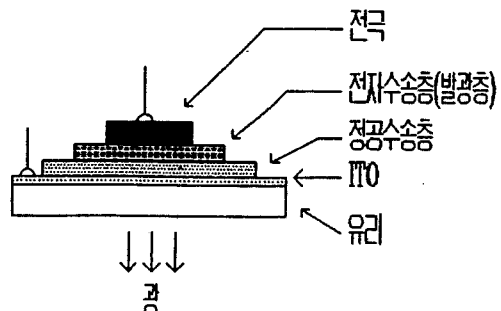


그림 2. 유기 박막 EL 소자의 구조.  
Fig. 2. The structure of an organic thin film EL cell.

(3) 측정

제작된 소자에 펄스(1kHz, 50% duty cycle)의 구형과 전원을 인가하여 상온과 질소분위기하에서 휘도 측정기(LS-100, Minolta Co.)로서 전압에 따른 휘도 및 전류를 측정하였고, EL소자의 구성성분인 발광층(Alq<sub>3</sub>)과 정공수송층(TPD)를 Fluorescence Spectrometer RF - 500(Shimadzu Co.)으로써 각각의 Photo-Luminescence (PL) 스펙트럼을 측정하였다. 제작된 EL 소자는 Electroluminescence Spectrometer (Korea Atago Co.)을 이용하여 EL 스펙트럼을 측정하였다.

II-2. 실험결과 및 토의

발광층과 정공수송층의 PL 스펙트럼과 제작된 소자의 EL 스펙트럼에 대한 것을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서는 발광층의 PL 스펙트럼과 제작된 EL 소자의 EL 스펙트럼이 유사함을 알 수있다. 이 결과는 주입된 전하의 재결합이 대부분 발광층에서 이루어진다는 것을 의미한다.

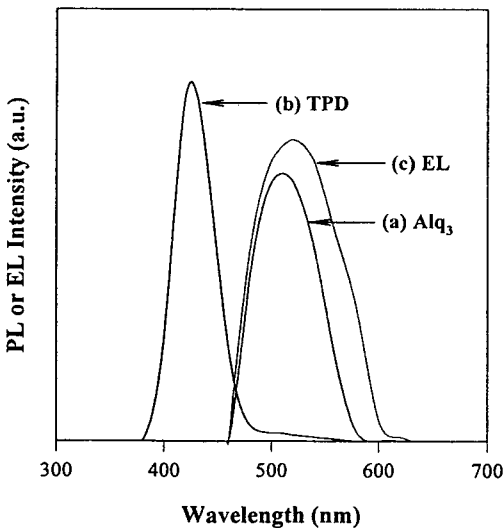


그림 3. 유기 물질의 PL 스펙트럼(실선) 과 제작된 EL 소자의 EL 스펙트럼(점선)  
a) Alq<sub>3</sub>의 PL 스펙트럼, b) TPD의 PL 스펙트럼, c) 제작된 EL 소자의 EL 스펙트럼.

Fig. 3. The PL spectrum (solid line) of organic material and the EL spectrum (dotted line) of an organic EL cell a) PL spectrum of Alq<sub>3</sub>, b) PL spectrum of TPD, c) EL spectrum of organic EL cell fabricated.

따라서 유기 박막 EL 소자에서의 발광은 그림 4에서와 같이 전극에서 유기층으로의 전하주입을 하고 주입된 전하는 유기층을 이동하여 전자와 정공은 발광층에서 재결합을 하게 된다. 또한 여기자의 생성과 여기 상태에서 기저상태로 천이하는 과정에서 발광을 나타내는 기본 동작 메카니즘을 따른다<sup>[6-11]</sup>.

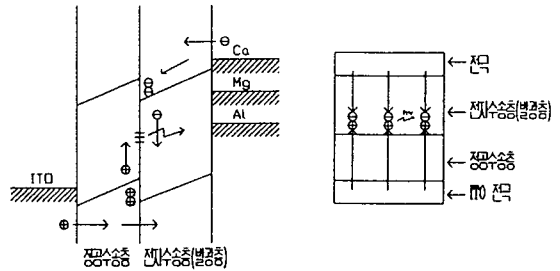


그림 4. EL 소자의 에너지 밴드 다이어그램과 발광 메카니즘.

Fig. 4. The energy band diagram and mechanism of luminescence of an organic EL device.

그림 5에는 전류-전압특성이 약 5 볼트의 문턱전압을 가지는 정류특성을 보이고 있다. 그림 6에서는 휘도-전압특성이 약 5 볼트의 문턱전압을 가진 정류특성을 보이고 있다.

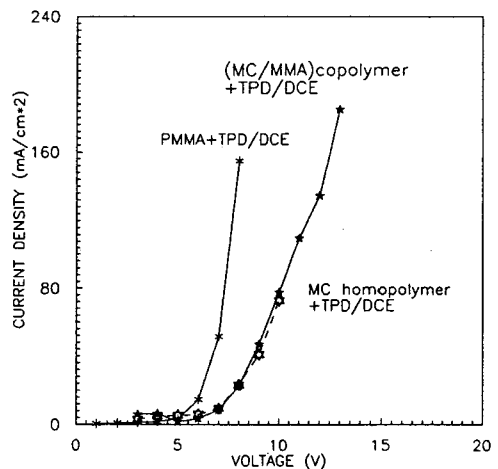


그림 5. 정공수송층의 종류에 따른 전류-전압의 정류특성곡선.

Fig. 5. The dependence of current-voltage(I-V) characteristics on the hole transport layers.

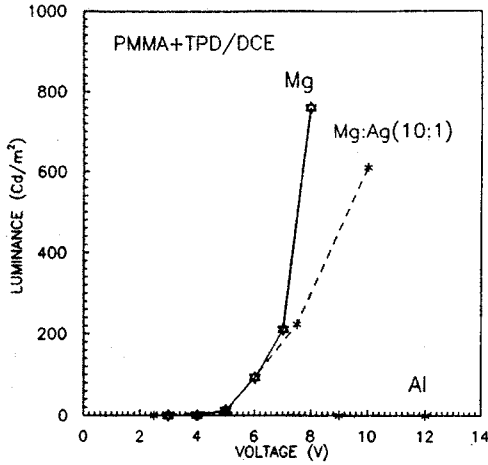


그림 6. 금속 일함수에 따른 휘도-전압의 정류특성 곡선.

Fig. 6. The dependence of luminance-voltage characteristics on the metal work functions.

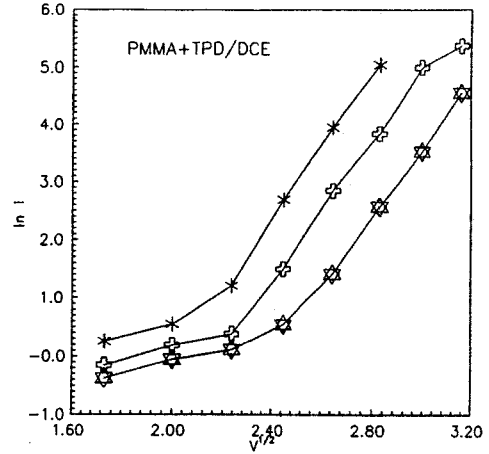


그림 7. 제작된 EL 소자의 쇼트키특성.

Fig. 7. The schottky characteristics of a fabricated organic EL cell.

그림 5와 그림 6에서처럼 유기 박막 EL 소자가 정류특성을 보이는 이유는 그림 4에 보여진 에너지 밴드 다이어그램을 보면 쉽게 해석될 수 있다. 전하의 주입에 관련된 점에서 정공수송층과 ITO 유리와의 접촉은 저항성접촉으로, 전자수송층과 음극전극과의 접촉은 정류성접촉(쇼트키접촉)을 이루고 있다고 생각할 수 있다 [13~15]. 따라서 전하주입의 정류특성은 양극/정공수송층의 계면에 주입되어지는 정공에 의해서 보다는 발광층/음극전극 사이의 계면에서의 쇼트키방출의 전자 수송 과정이 더욱 지배적이라 볼 수있다. 그러므로 전하의 주입에 관한 전류식은 다음 식(1)의 쇼트키 방출식으로 표현된다.

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-q(\psi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT}\right) \quad (1)$$

여기에서  $\psi_B$ : 전위장벽, E: 인가전계, q: 전하, k: 볼츠만 상수, T: 온도, A: Richardson정수,  $\epsilon$ : 전자 수송층의 유전율 이다.

식(1)은 상온에서의 전류식이므로 간략히 하면 다음과 같다.

$$I \propto \exp(b\sqrt{V})$$

$$\ln I \propto b\sqrt{V} \quad (2)$$

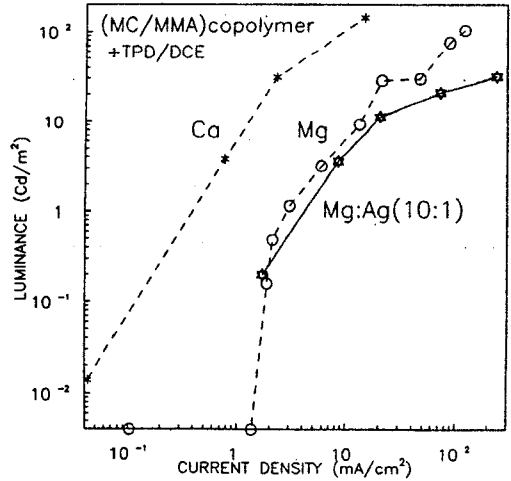


그림 8. 금속 일함수의 종류에 따른 휘도-전류특성 곡선.

Fig. 8. The dependence of luminance-current characteristics on the metal work functions

여기에서 V: 인가전압, b: 일정상수 이다.

그림 7에서 보인것과 같이 식(2)의  $\ln I$  와  $\sqrt{V}$ 의 선형관계가 성립하며 또한 그림 6과 그림 8을 보면 식(1)에서 보인 것과 같이 전극의 일함수가 낮아수록 전자의 전위장벽이 낮아져서 전자의 주입이 용이하여 발광휘도가 증가한다. 그림 8은 주입전류와 휘도의 관

계가 선형적으로 비례함을 보이며 금속의 일함수가 낮을수록 전하의 주입효율이 증가함을 알 수 있다.

특히 음극에 있어서 일함수가 작은 금속을 전극으로 사용하여야 전자의 주입이 용이하나 일함수가 작은 금속(Mg:3.7eV, Ca:2.9eV)은 일반적으로 대기중에서 불안정한 경향이 있어 소자의 제작에 있어서 산화현상이 현저히 나타난다. 이와같은 금속전극의 불안정한 문제는 소자의 수명을 단기화하는 요인이 된다. 또한 소자의 수명 단기화에는 금속전극의 산화에 의한 문제 외에 유기층의 결정화 역시 영향을 미친다. 따라서, 유기 박막 EL 소자의 저 전압에서 장기 수명을 가지며 높은 휘도를 얻기 위해서는 음극재료의 선정 및 유기 물질의 선정이 중요하다.

### III. 결론

약 5 볼트에서 10 볼트사이에서 700 Cd/m<sup>2</sup>이상의 높은 휘도를 가진 연한 초록색 발광의 유기 박막 EL 소자를 PMMA 와 측쇄 액정 고분자 매트릭스인 MC homopolymer, MC copolymer의 매트릭스에 정공수송제 TPD를 0.005 wt%의 농도로 분산시켜 이 용액을 ITO 유리에 떨어뜨려서 스핀코팅 혹은 도포하여 정공수송층을 형성하였고 발광층과 음극전극을 진공증착법을 사용하여 소자를 제작하였다. 제작된 유기 박막 EL 소자는 출력휘도-전압 및 출력전류-전압의 특성이 약 5 볼트의 저전압에서 문턱전압을 가지는 쇼트키 정류 특성을 보였으며 휘도와 전류는 선형관계를 가졌다. 특히 제작된 EL 소자의 높은 발광휘도를 저 전압에서 이루기 위해서는 전하의 주입이 용이하여야 한다. 따라서 음극전극에서의 전하주입을 많이하기 위해서 일함수가 낮은 금속을 음극전극으로 선정하여야 한다. 그러나 일함수가 낮은 금속들은 특히 Ca, Mg은 대기중에서의 불안정한 경향이 있어 EL 소자의 수명의 단기화를 일으키는 요인이 됨을 알 수 있었다.

이상의 실험을 통해 측쇄 액정 고분자 물질을 사용하여 2층구조를 가진 유기 박막 EL 소자의 재현성이 있는 제조공정으로 개선하였으며 10볼트이하의 저전압에서 높은 휘도의 정류특성을 가진 EL 소자를 개발하였다. 다만 수명에 있어서 아직까지는 미흡한 실정이나 LCD의 후 광원 및 표시소자로서의 사용 가능성이 높은 것을 확인할 수 있었다.

### IV. 참고문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, no. 12, pp.913-915, 1987
- [2] C. W. Tang, S. A. Vanslyke and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films," *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, no. 9, pp.3610-3616, 1989
- [3] J. Littman and P. Martic, "Efficient organic electroluminescent device using a single bipolar carrier transport layer," *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, no. 5, pp.1957-1960, 1992
- [4] J. Kido, K. Hongawa, M. Kohda, K. Nagai and K. Okuyama, "Molecularly doped polymers as a hole transport layer in organic electroluminescent devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, no. 7B, pp.960-962, 1992
- [5] J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama and K. Nagai, "Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 61, no. 7, pp.761-763, 1992
- [6] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Electroluminescence in organic films with three-layer structure," *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, no. 2, pp.269-271, 1988
- [7] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, "Organic electroluminescent device with a three-layer structure," *J. Appl. Phys.*, Vol. 27, no. 4, pp.713-715, 1988
- [8] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, no. 15, pp.1489-1491, 1989
- [9] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, "Confinement of charge carriers and molecular excitons within 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 57, no. 6, pp.531-533, 1990
- [10] M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, "Double-heterostructure electroluminescent

- device with cyanine-dye bimolecular layer as an emitter," CHEMICAL PHYSICS LETTERS, Vol. 178, no. 5,6, pp.488-490, 1991
- [11] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, "Blue-light-emitting organic electroluminescent device with oxadiazole dimer dyes as an emitter," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, no. 6A, pp.1812-1816, 1992
- [12] 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
- [13] 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
- [14] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend and N. C. Greenham, "Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement," Appl. Phys. Lett, Vol. 61, no. 23, pp.2793-2795, 1992
- [15] 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.

---

 著 者 紹 介
 

---



김민수

1971년 12월 9일생. 1993년 경북대 전기공학과 졸업(공학사). 1994년 ~ 현재 동 대학원 석사과정 재학 중. 주관심분야: 유기 박막 EL 소자 및 마이크로머시닝.

박세광

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-04, p.41 참조.  
현재 경북대학교 전기공학과 부교수.