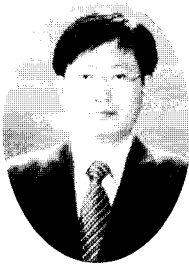


## 유기 발광 소자에서의 전기 전도 기구



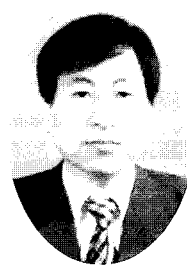
정 동 회  
(광운대 전기공학과 박사)



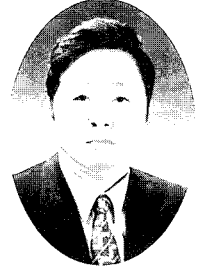
김 상 결  
(광운대 전기공학과 박사)



정 택 군  
(홍익대 물리학과 석사)



김 태 완  
(홍익대 물리학과 교수)



이 준 응  
(KIEEME 명예회장)

### 1. 서론

유기 발광 소자는 디스플레이 영역의 응용 가능성 때문에 많은 흥미를 유발시키고 있으며 특히, 낮은 구동 전압과 자체 발광, 유연성과 발광 물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있다. 유기 재료를 이용한 초기 발광 소자는 1963년 안트라센(anthracene) 단결정을 이용하여 Pope, Kallmann, 그리고 Magnante에 의하여 시도되었다[1]. 안트라센은 두꺼운 결정으로 구성되어 있어 구동전압이 100V 이상의 고전압을 필요로 하고, 소자의 전력 변환 효율은 0.1% 이하, 외부 양자 효율은 약 5% 이하의 발광효율을 나타냈다. 그 후, 1987년에 Tang과 VanSlyke가 유기 발광 소자를 구현한 이래, 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[2].

유기 발광 소자에서의 효율적인 발광을 관찰한 이후 전기적으로 중요한 요소인 전하 주입, 수송 및 발광을 제어하기 위한 전도 기구에 대한 관심이 날로 증대되고 있다[2,3]. 응용분야로써, 유기 EL은 위성 방송과 HDTV 그리고 3차원 영상 처리 기술의 발달로 디스플레이 소자로 각광을 받을 것으로 예상되고 있다. 현재 연구되고 있는 OLEDs는 디스플레이 소자로써 CRT, PDP, LCD, FED등을 대체할 수 있는 미래의 소자로 유력시 되고 있다[4].

한편, 유기 EL과 무기 EL은 발광 메커니즘이 서로 다르다. 무기 EL에서는 고전압에 의하여 가속되어진 내부의 전자가 분산된 결정 속의 천이 금속을 충돌 여기시켜서 발광을 일으킨다. 그러나 유기 EL에서는 양극으로부터 정공(hole)이 주입되고 음극으로부터 전자가 주입된다. 주입된 정공과 전자는 발광층에서 재결합하여 발광을 일으키게 된다. 따라서 유기 EL에서의 발광 현상과 정류 작용은 전극과 유기 재료 사이의 전위 장벽 때문에 생긴다고 할 수 있다.

그림 1은 다층 구조 유기 전기 발광 소자의 발광 메커니즘을 나타내고 있다. 유기 EL의 기본적인 구조는 그림 1과 같이 크게 다섯 단계로 구분이 된다[4].

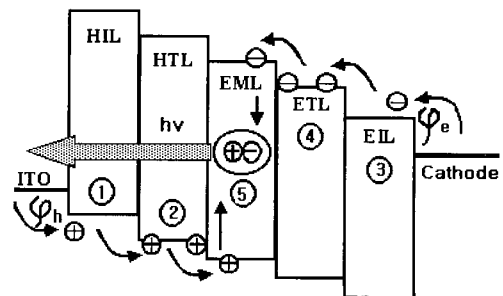


그림 1. 다층 구조 유기 전기 발광 소자의 발광 메커니즘.

- ① 정공 주입층 (Hole Injection Layer : HIL)
- ② 정공 수송층 (Hole Transport Layer : HTL)
- ③ 전자 주입층 (Electron Injection Layer : EIL)
- ④ 전자 수송층 (Electron Transport Layer : ETL)
- ⑤ 발광층 (Emission Layer : EML)

정공, 전자 수송층은 발광층에 정공과 전자를 효율적으로 주입시키기 위하여 도입되는 층이다. 정공 수송층은 정공을 수송하는 능력 뿐만 아니라 전자를 막아주는 역할도 하며 전자가 정공과 재결합하지 않고 반대쪽 전극으로 이동하는 것을 막아주어 발광층 내에서 재결합이 일어나도록 하는 역할도 한다. 그리고 양(+) 전극과 접촉하여 계면 특성을 향상시켜 정공의 주입과 수송을 원활하게 한다. 전자 수송층 역시 음(-) 전극으로 정공이 흘러 들어가지 않도록 막아주며 음(-) 전극으로부터 주입된 전자를 발광층으로 이동시킨다. 대표적인 정공 수송층으로는 TPD, HTM<sub>2</sub>, TTB, NPB 등이 있으며 전자 수송층으로 사용되는 유기 물질은 Alq<sub>3</sub>, PBD, BeBq<sub>2</sub> 등이 있다.

고분자를 기초로 한 유기 발광 소자에서 고전계 영역의 전압-전류 특성은 전극에서 유기물 층의 HOMO/LUMO로 주입되는 정공과 전자의 터널링으로[5], 공간 전하는 낮은 전계 영역에서 두드러지는 것으로 해석해 왔다. 반면에 전류 주입에 대하여 유기 발광 소자의 전압-전류 특성을 잘 설명할 수 있는 광범위한 트랩 분포를 갖는 절연체 내의 공간 전하 제한 전류를 포함하는 간단한 모델이 제안되어 왔다[6].

그림 2는 유기 전기 발광 소자의 에너지 띠 모형을 나타낸 것으로 두 종류의 전위 장벽이 존재한다. 하나는 양극과 유기물층 간의 정공 주입 전위 장벽( $\phi_h$ )이고 다른 하나는 음극과 유기물층 간의 전자 주입 전위 장벽( $\phi_e$ )이다. 두 전위 장벽의 차이가 분명하다고 가정하면 (즉  $\phi_h \gg \phi_e$  또는  $\phi_e \gg \phi_h$  라고 하면), 둘 중에서 낮은 장벽 높이가 전압-전류(I-V) 특성을 제어하고, 반면에 큰 전위 장벽은 소자의 효율에 영향을 미친다[7].

여기서는

- (1) 에너지 띠 이론을 이용하여 정공 수송과 전자 수송을 구분하고 전위 장벽에 대한 영향을 살펴본다.
- (2) 음(-) 전극에 따른 전위 장벽을 살펴보고 터널링 전류의 전위 장벽을 알아본다.
- (3) 또한 전계변화에 따른 전도 메커니즘을 알아보기로 한다.

## 2. 다수 운반자와 소수 운반자

### 2.1. 정공 주입 다수 운반자

그림 2에서 양극과 유기물층(HOMO) 간의 장벽의 높이가 음극과 유기물층(LUMO) 간의 장벽 높이보다 현저히 낮으면 ( $\phi_h \ll \phi_e$ ), 정공 주입 다수 운반자로 구분하고, 음극과 유기물층(LUMO) 간의 장벽 높이가 양극과 유기물층(HOMO) 간

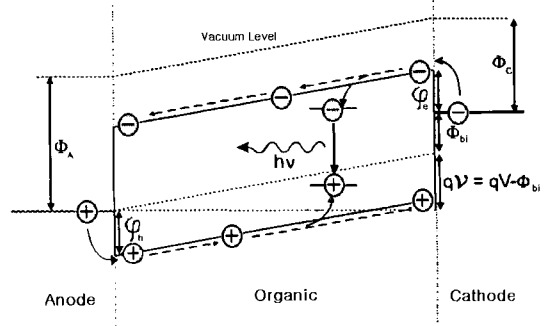


그림 2. 전압 V 인가시 유기 전기 발광 소자의 에너지 띠 모형(7).

의 장벽 높이보다 낮으면 ( $\phi_e \ll \phi_h$ ) 전자 주입 다수 운반자로 구분할 수 있다[8].

Parker 등은[8] 소자의 기본 구조를 ITO/MEH-PPV/Ca로 하면서 Ca(2.9eV)보다 일함수가 큰 In(4.2eV), Al(4.3eV), Ag(4.6eV), Cu(4.7eV), 또는 Au(5.2eV)와 같은 금속으로 소자를 제작하였다(그림 3 참조). 이 경우 ITO 양극과 유기물층 사이의 전위 장벽( $\phi_h$ )이 약 0.2 eV가 되고 음극과 유기물층 사이는 1eV 이상의 차이가 나는 것으로 에너지 띠 이론에 기초하여 알 수 있다. 그림 3의 그래프에서 음(-) 전극변화에 따른 일함수의 변화에도 불구하고 전압-전류(I-V)의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 ITO/MEH-PPV 사이의 정공 주입이 전류를 제어하는 것으로 이해할 수 있다.

### 2.2. 전자 주입 다수 운반자

에너지 띠 이론에 기초하여 다수 운반자가 전자인 경우를 고

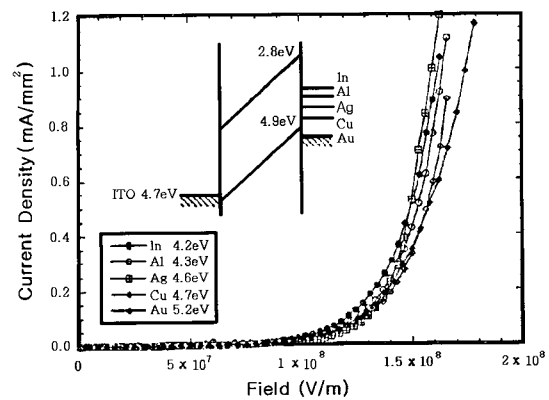


그림 3. 정공 주입 다수 운반자의 전압-전류(I-V)특성(8)

러하자. Parker 등은(8) 소자의 구조를 ITO/MEH-PPV/Ca에서 ITO 대신에 더 낮은 일함수를 가진 금속 Ca(2.9eV), Nd(3.2eV), Mg(3.7eV)로 대체하여 소자의 구조를 만들었다(그림 4 참조). 이 경우 양극과 유기물층(HOMO) 사이에 큰 전위 장벽( $\phi_b$ )이 존재하므로 정공 주입 소수 운반자가 되고 음극과 유기물층(LUMO) 사이에 작은 전위 장벽( $\phi_c$ )이 존재하므로 전자 주입 다수 운반자가 된다(8).

그림 4에서 Mg/MEH-PPV/Ca와 Nd/MEH-PPV/Ca 소자의 전압-전류(I-V) 곡선에서, 두 소자의 Mg와 Nd의 일함수 차이가 0.5 eV이지만 정공 주입은 이들 소자의 전압-전류(I-V) 특성을 결정하는 역할을 하지 못한다. 전류는 Ca에서 주입된 전자 주입 다수 운반자에 의하여 지배된다.

### 3. 전기 전도 기구

유기물층의 전도 메커니즘은 두 금속 전극 사이에 얇은 유기물층을 삽입하여 만들어진 전극/유기물층/전극 구조의 전압-전류(I-V) 측정하므로써 구분 할 수 있다. 전극/유기물층/전극 구조를 통한 전하 수송은 전극 제한 과정 또는 벌크 제한 과정이다. 유기물층 내의 전도 메커니즘은 (1) Ohmic 영역 (2) 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역 (3) 터널링 영역으로 구분할 수 있다.

#### 3.1. Ohmic 영역

그림 5는 Cu/고분자/Al 소자의 전압-전류(I-V) 특성을 나타내고 있으며 (a) 영역이 Ohmic영역에 속한다. 이러한 Ohmic 영역은 아주 작은 범위에서 나타나고, 전류가  $10^{-8}$  A

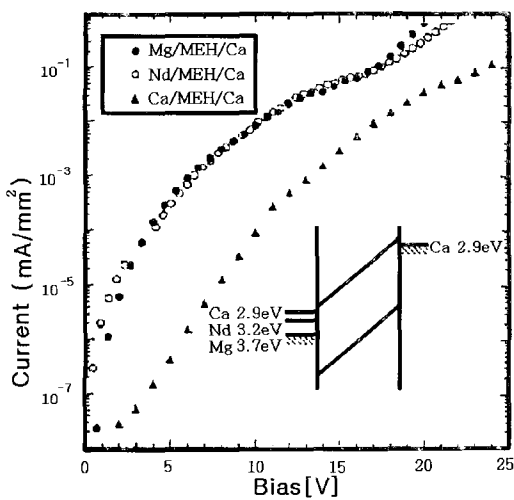


그림 4. 전자 주입 다수 운반자 소자의 전압-전류(I-V) 특성(8).

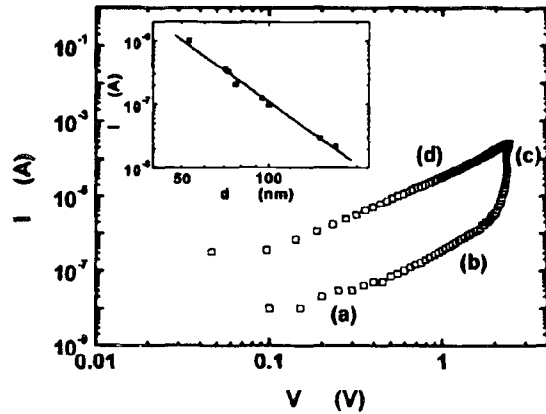


그림 5. Cu/polymer/Al 소자의 전압-전류(I-V) 특성(9).

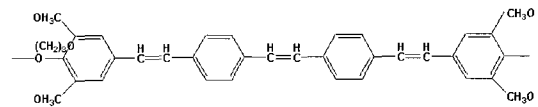


그림 6. 고분자의 분자 구조(1,8-octanedioxy-2,6-dimethoxy-1, 4-phenylene-1, 2-ethynylene-1, 4-phenylene-1, 2-ethynylene-1, 4-phenylene-1, 2-ethynylene-3, 5-dimethoxy-1, 4-phenylene)(9).

이하 영역에서 일어나는 전도 과정이다(9).

그림 6은 그림 5에 사용된 고분자의 분자 구조를 나타내고 있다.

#### 3.2. 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역

유기물층 내부에 전하 트랩이 없을 때, 공간 전하 제한 전류(SCLC)의 전류 밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다(9,11).

여기서,  $\epsilon$ 는 유기물의 유전율,  $d$ 는 박막 두께,  $\mu$ 는 전하 운반자의 이동도, 그리고  $V$ 는 인가 전압이다.

만일 트랩(single discrete 에너지 준위를 갖는)이 유기물층에 존재한다면, 이 표현은 다음과 같이 변형되어야 한다.

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

여기에서

으로 각각 전자 및 정공에 대한 것이다( $n$ 은 자유 전자의 밀

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

도,  $n_t$ 는 트랩된 전자의 밀도,  $p$ 는 자유 정공의 밀도, 그리고  $p_t$ 는 트랩된 정공의 밀도이다).

$$\theta = \frac{n}{n+n_t} \quad \text{또는} \quad \theta = \frac{p}{p+p_t} \quad (3)$$

비결정형 물질은 single discrete 에너지 준위로 설명되지 못한다. 이 경우, 트랩(국재화된 상태) 밀도는 다음 식과 같이 금지대 폭 내의 에너지  $E$ 에서 지수 함수 분포 형태로 나타난다.

$$h(E) = \frac{N_t}{E_c} \exp\left(-\frac{E}{E_c}\right) \quad (4)$$

여기서,  $N_t$ 는 트랩 중심 밀도이고  $E_c$ 는 특성 에너지이다. 이 경우, 전류 밀도  $j(V)$ 는 다음과 같다[12].

$$j \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (5)$$

여기서,  $m \equiv \frac{T_c}{T}$ ;  $E_c \equiv kT_c$  ( $k$ 는 볼츠만 상수이고  $T$ 는 절대온도)이다.

$$E_c = kT_c = k \frac{m}{T} \quad (6)$$

이와 같이 온도에 따라  $j(V)$ 를 측정하면,  $m(T)$  곡선을 그릴 수 있고 이로부터  $E_c$  값을 결정할 수 있다.

식 (1), (2) 및 (5)의 유도 방정식은 에너지 띠 모형에서 주입된 운반자의 거동을 취급하는데 이용할 수 있다. 비결정형 물질인 경우, 전자적 상태 밀도에 대한 비국재화된 상태의 기여가 필수적이다. 이 경우, 식 (4)에서 트랩 분포의 트랩 에너지 준위는 이동도 edge를 기준으로 하여 측정한다. 또한, 식 (1), (2) 및 (5)는 수송이 분산되지 않고 이동도가 전계와 무관하다는 것을 전제로 하였다. 무질서한 분자 배열을 갖는 유리 와 고분자에서, 전계에 의존하는 이동도를 예상할 수 있다. 사실 전계에 약하게 의존하는 이동도는 time-of-flight 실험 방법에 의해 확인되고 있다.

휘도를 기준으로  $1 \text{ cd/m}^2$  이하인 전류를 dark 전류,  $1 \text{ cd/m}^2$  이상의 전류를 EL 전류로 분류한다. 식 (1)은 dark 전류가 나타나는 범위에서 공간 전하 제한 전류 (SCLC) 영역이 존재한다. 이 범위는 저전압에서 나타나게 된다. Kusano 등이 터널링을 연구하기 이전에는 주로, 공간 전하 제한 전류 (SCLC)로 운반자에 대한 연구를 하였다[9].

Ma Dongge 등은[9] 식 (1), (2) 그리고 (5)에 기초한 에너지 띠 모형을 이용한 운반자의 전압-전류(I-V) 거동을 설명하였다. 그림 5는 전압 방향에 따른 전류 특성을 나타낸 것으로 (a), (b) 및 (c) 영역은 전압 상승에 따른 전류 특성이고, (d) 영역은 전압 하강에 따른 전류 특성이다. (a) 영역은  $j \propto V$ 인 Ohmic 거동을 보여주고, (b)와 (d) 영역은  $j \propto V^2$ 인 SCLC 영역을 그리고 삼입도는  $V=1V$ 일 때의 두께에 따른

전류 곡선을 나타낸다. 그러나 (b) 영역은 trap이 존재하는 경우의 SCLC 영역을 나타내는 반면에 (d) 영역은 트랩이 채워지고 난 후의 SCLC 영역을 나타낸다.

### 3.3 터널링 영역

정공 또는 전자의 터널링에 관하여 Fowler-Nordheim 터널링 이론을 정리하면 다음과 같다[8].

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-B}{E}\right) \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{I}{E^2}\right) \propto \left(\frac{-B}{E}\right) \quad (8)$$

여기서  $I$ 는 전류,  $E$ 는 전계의 세기,  $B$ 는 장벽의 모양에 의존하는 변수이다. 식 (8)에서  $\ln(I/E^2)$  vs  $1/E$ 의 그래프가 음(-)의 기울기를 가지면 터널링 영역으로 구분하고, 다음과 같이 장벽 높이를 구할 수 있다.

만약 전자나 정공이 유기물층 계면에서 삼각형 장벽을 통과하여 터널링한다고 가정하면, 식(7)과 (8)에서 상수  $B$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$B = \frac{8\pi\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3qh} \quad (9)$$

$$\phi^{3/2} = \frac{3qhB}{8\pi\sqrt{2m^*}} \quad (10)$$

여기서,  $\phi$ 는 장벽의 높이,  $q$ 는 전하량,  $h$ 는 플랑크 상수, 그리고  $m^*$ 는 유기물 층에서의 정공 또는 전자의 유효 질량이다.

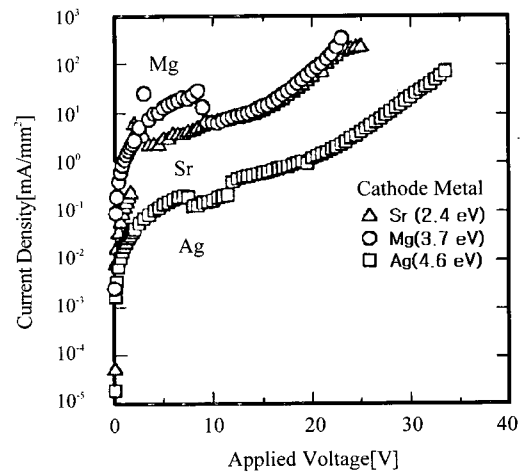


그림 7. EL 소자에서 음(-)전극변화에 따른 전압-전류(I-V) 특성[10].

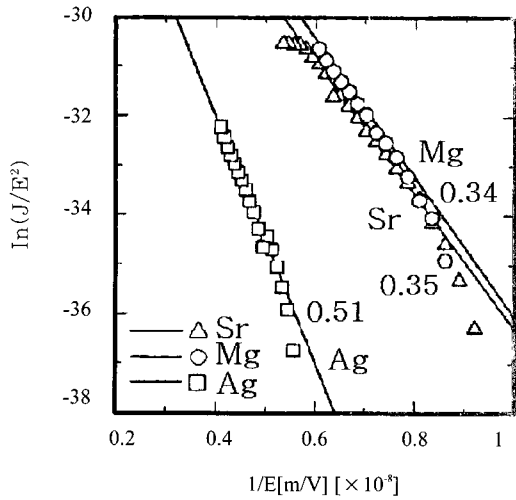


그림 8. Fowler-Nordheim 분석 그래프(10).

식 (10)을 이용하여 정공 또는 전자의 터널링에 대한 장벽 높이를 계산할 수 있다.

공간 전하 제한 전류 영역과 터널링 영역은 각각 dark 전류와 EL 전류에 의하여 주로 구분할 수 있다. Kawakami 등은 [10] PVCz 이중층 EL 소자를 이용하여 측정된 전압-전류(I-V) 특성을 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 전압-전류(I-V) 특성은 전류 밀도에 의존하는 두 가지 부분으로 나누어 볼 수 있다. 전류 모드를 분리하는 15V 이상의 고전압 영역 부분에서, 유사한 전압-전류 의존성은 Sr, Mg 음극 전극을 갖는 소자로부터 얻어진다. 그렇지만, Ag 음극을 갖는 소자의 전압-전류(I-V) 특성은 다른 금속과는 구별된다. 공간 전하 제한 전류에 대한 분석으로부터, PVCz에서 이동도는  $10^7 \sim 10^6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 범위 내에 있다. 운반자의 전계 의존성은  $j \propto V^{1.1}$ 와  $j \propto V^{1.3}$  특성으로 저전압 영역에서 관찰되며, Ohmic 전류 ( $j \propto V$ )와 트랩 제한 전류 ( $j \propto V^{1.5}$ )는 초-고진공 하에서 만들어진 금속 전극변화에 따른 소자에 대하여 저전압하에서 전압-전류 의존성의 분석에 대하여 필요하다. 터널링은 장벽 높이 분석의 온도 의존성으로부터 입증할 수 있기 때문이다.

그림 8은 Sr(2.4eV), Mg(3.7eV), 그리고 Ag(4.6eV) 등의 음극 전극을 갖는 PVCz 이중층 EL 소자에 대한 전압-전류(I-V) 특성을 이용하여 Fowler-Nordheim 분석 그래프를 나타내고 있다[10]. Sr 또는 Mg 음극을 갖는 소자에 대하여 0.34-0.35 eV와 Ag에 대한 소자에서 0.51eV의 전위 장벽 ( $\phi_b$ ) 값을 얻었다. 따라서, 작은 일함수를 갖는 소자는 큰

표 1. 정공 주입 다수 운반자 소자에 대한 Fowler-Nordheim 분석에서 얻은 장벽 높이를 계산한 결과(8).

소자의 구조	장벽 높이 (eV)
ITO/MEH-PPV/In	0.21-0.23
ITO/MEH-PPV/Ag	0.28-0.33
ITO/MEH-PPV/Al	0.22-0.24
ITO/MEH-PPV/Cu	0.22-0.26
ITO/MEH-PPV/Au	0.19-0.22

일함수를 갖는 소자보다 더 낮은 장벽 높이( $\phi_b$ )를 갖는다. 또한 Ag의 휘도는 다른 금속의 1/2 정도에 불과하다.

Sr, Mg 그리고 Ag 금속을 사용한 그림 8의 Fowler-Nordheim 분석의 결과로부터 음전극 변화에 따른 PVCz 이중층 EL 소자에 대한 장벽 높이는 일함수 의존성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

그림 3에서 모든 소자의 동작 전압은  $5 \times 10^4 \text{ V/m}$  부근으로 전계 의존성의 거동을 나타내는 터널링이 일어난다(8). 터널링에 의한 전위 장벽 높이는 표 1과 같이 0.2 - 0.3eV의 일정한 장벽의 높이를 나타낸다. 이것은 다수 운반자가 정공 주입이고 소수 운반자가 전자 주입임을 보여준다.

#### 4. 결론

에너지 띠 모형에 기초하여 금속과 유기물층 간의 전위 장벽과 이에 따른 다수 운반자와 소수 운반자를 분류하였다. 또한 유기물 층 내부의 전도 현상을 수식과 실험적인 데이터를 통하여 전도 영역을 (1) Ohmic 영역 ( $j \propto V$ ), (2) 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역 ( $j \propto V^2$ ) 그리고 (3) 터널링 영역으로 분류하고 장벽 높이를 계산한 결과 0.2-0.3eV임을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, Thin Solid Films, Vol. 94, p. 171, 1982.
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987.
- [3] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, p. 713, 1989.
- [4] 베스 (BES) (<http://www.smenergy.co.kr>)
- [5] M. A. Abkowitz, H. A. Mizex, and J. S. Facci, Appl. Physics. Lett., Vol. 66, p. 1288, 1995.

- [6] P. E. Burrows, Z. Shen, F. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. Thompson, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 1991, 1996
- [7] W. Brutting et al., Organic Electronics, Vol. 2, p. 1, 2001.
- [8] I. D. Parker, J. Appl. Phys., Vol. 75, No. 3, p. 1658, 1994.
- [9] Ma Dongge and I. A. Hummelgen, J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 6, p. 3181, 1999.
- [10] Shinji Kawakami, Masahiko Kitagawa, and Hiroyuki Kusano, Thin Solid Films, Vol. 363, p. 17, 2000.
- [11] M. A. Lampert, Phys. Rev., Vol. 103, p. 1648, 1956.
- [12] P. Mark and W. Helfrich, J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 205, 1962.

## 저 자 약 력

### 성명 : 정 동 회

#### ❖ 학 력

- 1990년      충남대 전기공학교육과 공학사
- 1998년      광운대 대학원 전기공학과 공학석사
- 현재         광운대 대학원 전기공학과 박사과정

#### ❖ 연구분야

- 유기 EL 소자의 전기 전도 현상 연구

### 성명 : 김 상 결

#### ❖ 학 력

- 1996년      광운대 전기공학과 공학사
- 1998년      광운대 대학원 전기공학과 공학석사
- 2000년      광운대 대학원 전기공학과 박사과정 수료

#### ❖ 연구분야

- 유기전기발광소자의 전기적·광학적 특성 및 발광효율

### 성명 : 정 택 군

#### ❖ 학 력

- 1996년      한양대 물리학과 학사
- 2001년      홍익대 대학원 물리학과 석사

#### ❖ 연구분야

- 유기 전기 발광 소자의 물리 전기 광학 특성

### 성명 : 김 태 완

#### ❖ 학 력

- 1981년 2월   연세대 물리학과 이학사
- 1983년 2월   연세대 대학원 물리학과 이학석사
- 1990년 1월   Univ.of Calif., Los Angeles. 이학박사

#### ❖ 경 력

- 1991년 3월 - 현재   홍익대학 물리학과 교수
- 2001년 1월 - 12월   한국전기전자재료학회 학술위원장
- 현재             한국전기전자재료학회 편집위원장

#### ❖ 연구분야

- 유기 발광 소자의 물리적 특성

### 성명 : 이 준 응

#### ❖ 학 력

- 1964년      한양대 전기공학과 공학사
- 1970년      한양대 대학원 전기공학과 공학석사
- 1979년      프랑스 Univ. Montpellier 공학박사

#### ❖ 경 력

- 2000년      한국전기전자재료학회 회장
- 현재         한국전기전자재료학회 명예회장