

온도 변화에 따른 유기 전기 발광 소자의 전압-전류 특성

論 文
51C-7-8

Current-Voltage Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with a Variation of Temperature

金相杰* · 洪眞雄** · 金泰玩***
(Sang-Keol Kim · Jin-Woong Hong · Tae-Wan Kim)

Abstract - Temperature-dependent current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes(OLEDs) were studied in a device structure of ITO/TPD/Alq₃/Al to understand conduction mechanism. The current-voltage characteristics were measured in the temperature range of 8K ~ 300K. We analyzed an electrical conduction mechanism of the OLEDs using space-charge-limited current(SCLC) and Fowler-Nordheim tunneling. In the temperature range above 150K, the conduction mechanism could be explained by space charge limited current from the inversely proportional temperature dependence of exponent m . The characteristic trap energy is found to be about 0.15eV. At low temperatures below 150K, the Fowler-Nordheim tunneling conduction mechanism is dominant. We have obtained a zero field barrier height to be about 0.6~0.8eV.

Key Words : Organic Light-Emitting Diodes, Space-Charge-Limited Current, Fowler-Nordheim tunneling

1. 서 론

기존의 무기 발광 소자는 구동 전압이 교류 200V 이상이 필요하고, 소자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고 특히, 청색 발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 반면에, 유기 발광 소자는 낮은 구동 전압과 자체 발광, 유연성과 발광 물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있기 때문에, 흥미있는 연구 대상이 되고 있다. 유기 재료를 이용한 초기 발광 소자는 Pope 등이 1963년에 안트라센(anthracene) 단결정을 이용하여 시도하였다[1]. 안트라센을 이용한 소자는 두껍고 100V 이상의 높은 구동 전압이 필요하며, 소자의 전력 변환 효율은 0.1% 이하, 외부 양자 효율은 5% 이하를 나타내었다. 그후, 1987년에 Tang과 VanSlyke가 Alq₃를 이용하여 낮은 전압에서 유기 발광 소자를 구현한 이래, 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[2].

효율적인 소자를 구현하기 위하여 중요한 요소인 전하 주입, 수송 및 재결합을 제어하기 위한 전기 전도 기구에 대한 관심이 날로 증대되고 있다[2,3]. 유기 발광 소자에서 빛이 나오는 기본 원리는 양(+)극으로부터 정공(hole)이 그리고 음극으로부터는 전자가 각각 주입되어, 주입된 정공과 전자

가 발광층에서 재결합하여 발광을 하게 된다. 따라서 유기 발광 소자에서의 발광 현상과 정류 작용은 전극과 유기 재료 사이의 전위 장벽 때문에 생긴다고 할 수 있다.

유기 발광 소자의 기본적인 구조는 그림 1과 같이 크게 다섯 단계로 구분이 된다. 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)으로 구분된다[4].

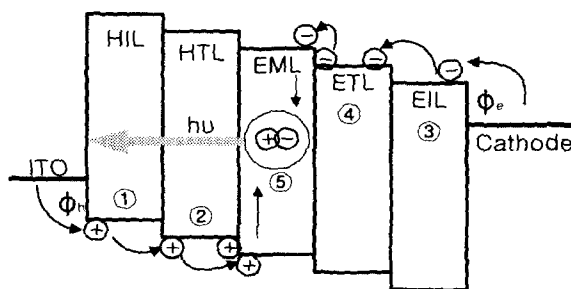


그림 1 다층 구조 유기 발광 소자의 발광 메커니즘.
Fig. 1 Emissive mechanism of multilayer organic light-emitting diodes.

정공 및 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

* 正 會 員 : 光云大 工大 電氣工學科 博士課程
** 正 會 員 : 光云大 工大 電氣工學科 教授 · 工博
*** 正 會 員 : 弘益大 工大 基礎科學科 副教授 · 里博
接受日字 : 1998年 5月 8日
最終完了 : 1998年 6月 15日

향상시켜 정공의 주입과 수송을 원활하게 한다. 전자 수송층 역시 음(-) 전극으로 정공이 흘러 들어가지 않도록 막아 주며 음(-) 전극으로부터 주입된 전자를 발광층으로 이동시킨다. 대표적인 정공 수송층으로는 TPD, HTM₂, TTB, NPB 등이 있으며 전자 수송층으로 사용되는 유기 물질은 Alq₃, PBD, BeBq₂ 등이 있다.

유기 발광 소자에서 중요한 관점 중의 하나는 소자 내의 전류 흐름을 제어하는 메커니즘을 이해하는 것이다[4,5]. 유기 발광 소자에서 전류의 흐름은 전하 주입, 전하 수송 및 운반자들의 재결합에 의해 결정되며, 이 전류에 영향을 주는 것으로는 공간 전하 제한 전류와 주입 제한 전류가 있다. I. D. Parker 등은[6] 전하 주입이 고분자층과 양극 또는 음극 간의 계면에서 에너지 장벽을 통과하는 터널링으로 제한된다는 것을 보였다. 양쪽 계면 중 더 작은 에너지 장벽이 다수 전하 운반자의 주입 비율을 결정한다. 내부 전계의 측정은 전자 또는 정공 주입에 대한 에너지 장벽이 전극 일함수와 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 또는 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)간의 차이에 의존한다는 것을 보여준다[6]. 그러나 낮은 장벽을 갖는 다이오드에서 전류 흐름이 트랩 분포를 갖는 유기 반도체내 공간 전하 형성을 통한 벌크 제한임을 보여주는 결과도 있다[7-9]. 그러나 이러한 메커니즘은 아직까지 논쟁의 여지가 남아 있다[10].

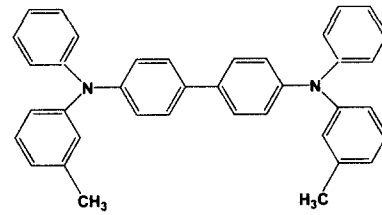
본 논문에서는 유기 발광 소자의 전기 전도 기구에 대해 이해하고자 8K에서 300K까지의 온도 변화를 주어 온도에 따른 전압-전류 특성을 연구하였다.

2. 실험

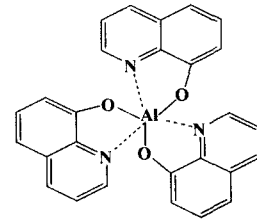
양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 ~15Ω/□의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3:1의 부피비로 섞은 용액의 증기에 약 10~20분 정도 노출시켜 식각한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50℃에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한다. 그런 후에 과산화수소수:암모니아수:2차 증류수를 부피비로 1:1:5의 비율로 섞은 용액 속에 기판을 넣고 약 80℃의 온도에서 1시간 정도 가열하고, 다시 아세톤이나 클로로포름에 기판을 넣고 50℃에서 약 20분간 초음파 세척을 한다. 그리고 마지막으로 1차 증류수에서 약 20분 정도 초음파 세척을 한 후, 질소 가스로 건조시킨다.

그림 2는 소자에 사용한 TPD와 Alq₃의 분자 구조 및 소자의 구조이다. 본 연구에서는 정공 전달 물질로 잘 알려진 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD, MW: 516.67)와 전자 전달 물질인 동시에 발광 물질인 8-hydroxyquinoline aluminum(Alq₃, MW: 459.44)를 사용하여 소자를 제작하였다. TPD와 Alq₃는 TCI로부터 구입하였다. 이때 TPD와 Alq₃의 박막 두께는 각각 40nm와 60nm로 약 0.5~1Å/s의 비율로 약 1×10⁶ torr 정도의 진공도에서 연속적으로 증착하였고, 알루미늄 전극은

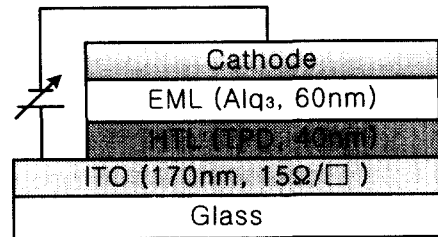
5×10⁶ torr의 진공도에서 두께 150nm를 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 사용하여 15mm²의 크기로 하였다.



(a) TPD



(b) Alq₃



(c) device

그림 2 (a) TPD, (b) Alq₃의 분자 구조 및 (c) 소자 구조.
Fig. 2 Molecular structure of (a) TPD, (b) Alq₃, and (c) device structure.

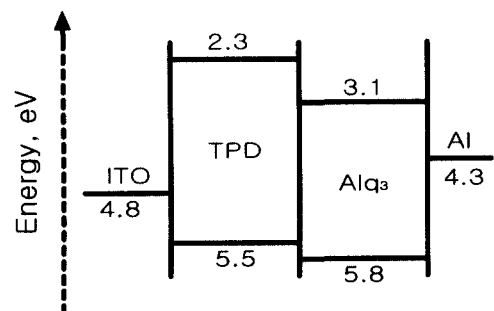


그림 3 ITO/TPD/Alq₃/Al 소자의 에너지 준위.

Fig. 3 Energy level diagram of ITO/TPD/Alq₃/Al device.

그림 3은 ITO/TPD/Alq₃/Al의 에너지 준위이며, 효율적인 유기 발광 소자를 제작하려면 발광 물질의 이온화 에너지와 전자 친화도를 알아야 한다. 진공 준위에서 HOMO 및 LUMO까지의 에너지를 각각 이온화 준위와 전자 친화도라고 한다. 이 값을 측정함으로써 물질의 에너지 준위를 얻을

수 있다. 이온화 에너지와 전자 친화도의 측정 방법은 분광학적 방법과 전기 화학적 방법이 있으나 여기서는 전기 화학적 방법을 사용하여 측정한 값이다. 그림에서 보면 음극(AI)쪽 에너지 장벽이 1.2 eV이며 양극(ITO)쪽이 0.7 eV임을 알 수 있다. 이러한 경우 정공에 의한 전류가 지배적일 것으로 예상되며, 발광은 Alq₃ 층으로부터 생성된다.

유기 발광 소자의 전압-전류(I-V) 특성은 8K~300K의 온도 범위에서 Keithley 236 source-measure unit, 617 electrometer 그리고 Si-photodiode를 이용하여 진공하에서 측정하였고, 자외선/가시광선 흡광도(UV/visible absorption)와 전기 발광(EL) 특성은 HP 8452A Spectrophotometer와 Perkin Elmer LS 50B(Xenon flash tube)를 이용하여 측정하였다. 그림 4는 온도에 따른 실험을 위한 장치의 블록선도를 보여준다.

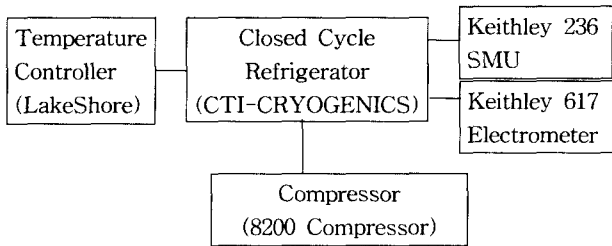


그림 4 실험 장치의 블록선도.
Fig. 4 Block diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 Alq₃의 UV/visible 흡광도와 ITO/TPD/Alq₃/Al 소자에서의 EL 스펙트럼이다.

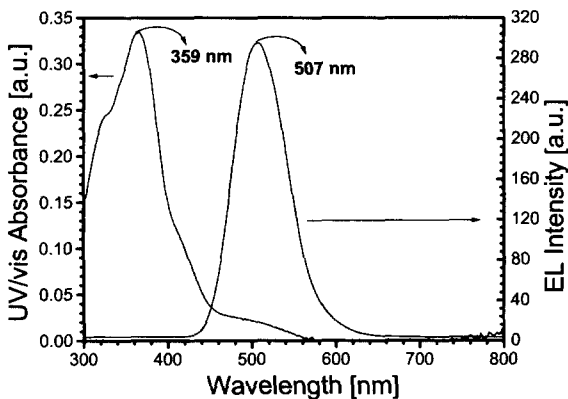


그림 5 Alq₃의 UV/visible 흡광도와 ITO/TPD/Alq₃/Al의 EL 스펙트럼.
Fig. 5 UV/visible absorption of Alq₃ and electroluminescent spectrum of ITO/TPD/Alq₃/Al device.

Alq₃의 UV/visible 흡광도에서 λ_{peak}=359nm이며, EL 스펙트럼에서 λ_{peak}=507 nm이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Alq₃는 녹색 발광을 한다.

유기 발광 소자에서의 전기 전도 기구를 이해하기 위하여 온도에 따른 전압-전류 특성을 조사하였다. 그림 6은 8K~300K의 온도 범위에서 측정한 전압-전류의 log-log plot이다. 약 150K 이하의 영역에서는 전압-전류 특성의 차이가 거의 없는 반면에, 그 이상의 온도에서는 전류의 변화가 10 배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 유기 발광 소자에서 전압-전류 특성은 10V 이상의 고 전계 영역에서는 지수 함수 관계를 보여준다. 또한, 그림 6의 전압-전류 특성은 높은 인가 전압에서 강한 지수 함수 관계를 보이고 있다. Burrows 등[7]은 Alq₃ 발광층을 갖는 유기 발광 소자에서 전류는 Alq₃ 내 전자의 트랩 제한 수송에 의해 제어되고, 전압에 대한 지수 함수 의존성(식 (5))을 보인다고 보고하였다.

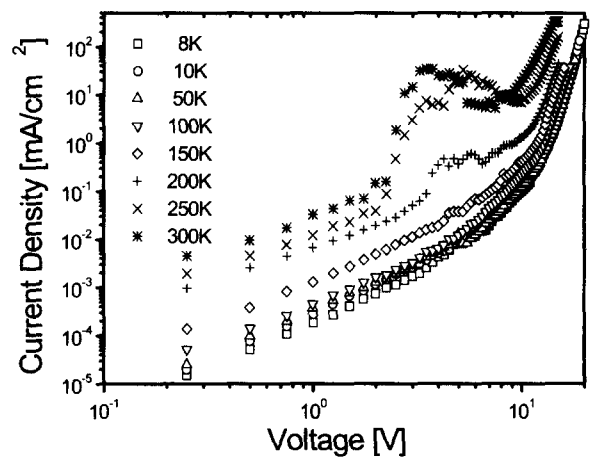


그림 6 ITO/TPD/Alq₃/Al 소자의 온도에 따른 전압-전류 특성
Fig. 6 Current-voltage characteristics of ITO/TPD/Alq₃/Al device as a function of temperature.

유기물층 내부에 전하 트랩이 없을 때, 공간 전하 제한 전류(space charge limited current)의 전류 밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다[9,11].

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

여기서 ε는 유기물의 유전율, d는 박막 두께, μ는 전하 운반자의 이동도, 그리고 V는 인가 전압이다. 만일 트랩(single discrete 에너지 준위를 갖는)이 유기물층에 존재한다면, 이 표현은 다음과 같이 변형되어야 한다.

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

여기서

$$\theta = \frac{n}{n + n_t} \text{ 또는 } \theta = \frac{p}{p + p_t} \tag{3}$$

으로 각각 전자 및 정공에 대한 것이다(n은 자유 전자의

밀도, n_t 는 트랩 전자의 밀도, p 는 자유 정공의 밀도, 그리고 p_t 는 트랩 정공의 밀도이다.

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.

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

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

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

여기서 $m = \frac{T_t}{T}$ 이고 $E_t = k_B T_t$ (k_B 는 볼츠만 상수이고 T 는 절대온도)이다.

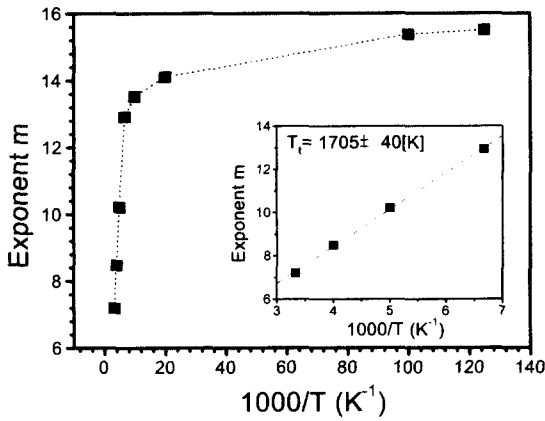


그림 7 TPD/Alq₃에 대한 1/T의 함수로 나타낸 지수 m .
Fig. 7 Exponent m represented as a function of $1/T$ for TPD/Alq₃.

트랩 분포에 의한 전하 이동 모형은 식 (5)와 같은 전압-전류 특성이 예측되며, 이를 본 실험 결과에 적용하였다. 전하 트랩에 의한 공간 제한 전류는 음성 집축을 가지고 있는 유기 발광 소자에서만 관측되며 전자 주입은 전극에 제한 받지 않는다. 그러므로 높은 온도에서의 지수 함수 의존성은 소자에 흐르는 전류가 주입 전류보다 벌크 제한에 의한 것임을 의미한다. 각각의 온도에서 지수 m 값을 구하여 그림 7에 나타내었다. 트랩 분포에 의한 공간 전하 제한 전류 모형에서 예상되는 바와 같이, 그림 7의 내부에 있는 150K 이상의 온도에서 지수 m 은 절대 온도 T 의 역함수에 비례함을 알 수 있다. 또한 상온 부근에서의 $m=7\sim 8$ 로 Burrows [7]와 Hung 등[11]에 의한 값과 유사하다. $E_t = k_B T_t$ 관계로부터 약 0.15eV의 트랩 에너지 특성을 얻었다.

전하 주입에 대한 터널링 기구는 전류가 온도에 무관하고

전계에 의존한다는 것을 의미한다[6]. 온도에 따른 전압-전류 특성의 변화가 적은 150K 이하에서는 앞에서 설명한 모형이 잘 맞지 않으므로, 다음 식과 같은 Fowler-Nordheim(FN) 터널링 모형을 도입하였고, 이 모형으로부터 전극과 유기물 계면에 형성된 전위 장벽을 구할 수 있다.

$$I \propto F^2 e^{-k/F} \quad (6)$$

여기서 I 는 터널링 전류이고 F 는 전계 그리고 k 는 장벽 모양에 의존하는 변수이다[6]. 만일, 주입된 전하가 삼각형 모양의 장벽을 통해 터널링한다고 가정하면, 식 (6)에서 주어진 상수 k 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k = \frac{8\pi(2m^*)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3qh} \quad (7)$$

여기서 φ 는 에너지 장벽, q 는 전하량, h 는 플랑크 상수 그리고 m^* 는 전하 운반자의 유효 질량이다.

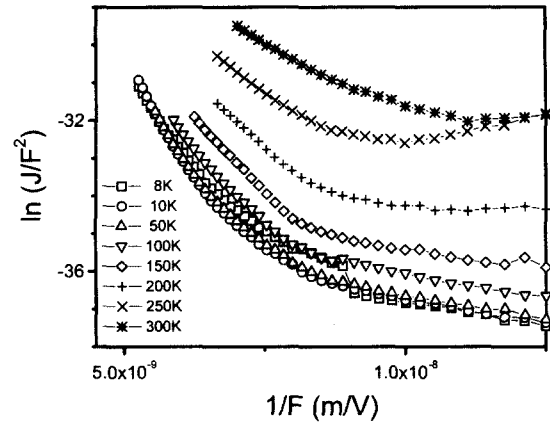


그림 8 Fowler-Nordheim 플롯.
Fig. 8 Plot of Fowler-Nordheim.

그림 8은 그림 6에 있는 전압-전류 관계를 $\ln(J/F^2)$ 대 $1/F$ 의 Fowler-Nordheim plot으로 나타낸 것이다. 예상대로 고전계 영역에서는 터널링에 의한 전류가 선형에 가깝게 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 고전계에서의 비선형성은 줄열에 의한 소자의 열화와 일련의 저항 때문에 발생하고, 저전계에서는 열전자 방출이 전류에 기여하기 때문이라고 여겨진다[6]. 에너지 장벽 높이는 고 전계 영역에서 식 (6)과 (7)을 이용하여 얻을 수 있다. 유효 전위 장벽은 식 (8)에서와 같이 전계에 의존하고, 이를 이용하여 0 전계에서의 장벽 φ_0 를 구할 수 있다[12].

$$\varphi = \varphi_0 - q\sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon}} F^{1/2} \quad (8)$$

여기서 ϵ 는 유기물의 유전율이다. 그림 9은 그림 6의 전압-전류 특성을 식 (6)~(8)을 이용한 FN 분석으로부터 계산된 0 전계에서의 장벽 φ_0 를 나타낸 것이다. 온도에 따른 φ_0

는 약 0.6~0.8eV이다. 그림 2에서 ITO와 TPD, Alq₃와 Al 사이의 0 전계에서의 장벽 높이 ϕ_0 는 각각 0.7eV와 1.2eV이다. 측정된 장벽 높이 ϕ_0 (0.6~0.8eV)는 ITO 일함수와 TPD의 HOMO 준위 사이의 에너지 차이라고 여겨진다. 따라서, 터널링 기구를 통해 ITO/TPD 계면으로부터 주입된 정공들이 다수 운반자가 됨을 알 수 있다.

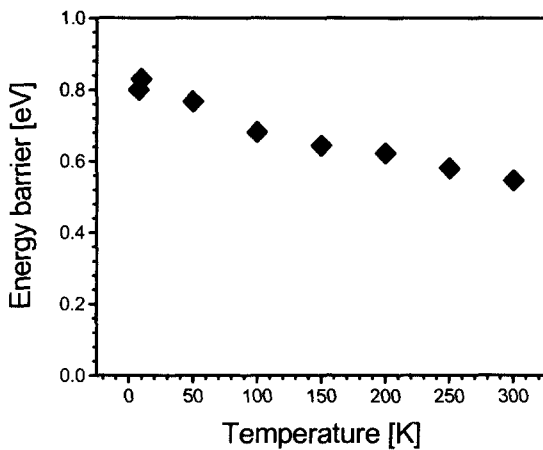


그림 9 온도에 따른 에너지 장벽 ϕ .
Fig. 9 Energy barrier ϕ with temperature.

4. 결 론

전자 전달 물질이며 발광 물질인 Alq₃, 정공 물질인 TPD를 이용하여 제작한 유기 발광 소자의 전압-전류 특성을 8K~300K의 온도 변화에 따라 측정하였다. 약 150K 이하의 영역에서는 전압-전류 특성의 차이가 거의 없는 반면에, 그 이상의 온도에서는 전류의 변화가 10배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 유기 발광 소자에서 전압-전류 특성은 10V 이상의 고전계 영역에서는 지수 함수 관계를 보여준다. 150K 이상의 온도에서 지수 m 은 절대 온도 T 의 역함수에 비례함을 알 수 있었고, 이것은 $j \propto V^{m+1}$ 의 지수 함수를 만족하였다. 또한 $E_t = k_B T_i$ 관계로부터 약 0.15eV의 트랩 에너지 특성을 얻었다. 그리고 FN 분석으로부터 계산된 0 전계에서의 장벽 ϕ_0 는 약 0.6~0.8eV 정도로서, 이는 ITO 일함수와 TPD의 HOMO 준위 사이의 에너지 차이라고 여겨진다. 따라서, 터널링 기구를 통해 ITO/TPD 계면으로부터 주입된 정공들이 다수 운반자임을 알 수 있었다. 또한 음전극의 변화(LiF/Al, LiAl, Ca/Al)에 대한 연구는 계속 진행 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 산업자원부 지원 과제(고효율 고분자 EL 재료의 개발)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, "Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films", *Thin Solid Films*, Vol. 94, pp. 171, 1982.
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, pp. 913-915, 1987.
- [3] C. Adachi, T. Tsutsuni and S. Saito, "Blue light-emitting organic electroluminescent devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, pp. 799-801, 1990.
- [4] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman and A. Stocking, "Organic Electroluminescent Devices", *Science*, Vol. 273, pp. 884-888, 1996.
- [5] 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, "Electroluminescence in conjugated Polymer", *Nature*, Vol. 397, pp. 121-128, 1999.
- [6] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, pp. 1658-1666, 1994.
- [7] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, "Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, pp. 7991-8006, 1996.
- [8] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong and J. J. M. Vleggaar, "Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, pp. 3308-3310, 1996.
- [9] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley and D. G. Lidzey, "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, pp. 6326-6342, 1997.
- [10] Wolfgang Brutting, Stefan Berleb, Anton G. Muckl, "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials", *Organic Electronics*, Vol. 2, pp. 1-36, 2001.
- [11] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, pp. 152-154, 1997.
- [12] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, "Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly(paraphenylene)s", *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, pp. 934-939, 1996.

저 자 소 개



김 상 결 (金 相 杰)

1996년 광운대 전기공학과 졸업. 1998년
동 대학원 전기공학과 졸업(공석) 1998
년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 02-940-5145

Fax : 02-915-4630

E-mail : okaysk@hanmail.net



홍 진 응 (洪 眞 雄)

1982년 한양대 전기공학과 졸업. 1987년
광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박).
1989년~현재 광운대 전기공학과 교수.

Tel : 02-940-5145

Fax : 02-615-4630

E-mail : ealab@daisy.kwangwoon.ac.kr



김 태 완 (金 泰 玩)

1981년 연세대 물리학과 졸업. 1983년 동
대학원 물리학과 졸업. 1990년 UCLA
물리학과 졸업 (이박). 1991년~현재
홍익대 기초과학과 부교수.

Tel : 02-320-1626

Fax : 02-3142-0335

E-mail : taekim@wow.hongik.ac.kr