

ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/Al 구조의 유기 발광 소자에서 온도 변화에 따른 전기적 특성 연구

정동희*, 김상걸*, 오현석*, 홍진웅*, 이준웅**, 김태완***
광운대학교*, 한국전기전자재료학회**, 홍익대학교***

Temperature-dependent Electrical Properties in organic light-emitting diodes of ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/Al structure

Dong-Hoe Chung*, Sang-Keol Kim*, Hyun-Seok Oh*, Jin-Woong Hong*, Joon-Ung Lee**, Tae-Wan Kim***
Kwangwoon University*, KIEEME**, Hongik University***

Abstract

We have studied conduction mechanism that is interpreted in terms of space charge limited current (SCLC) region and tunneling region. The OLEDs are based on the molecular compounds, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) as a hole transport, tris(8-hydroxyquinolinoline) aluminum(III) (Alq₃) as an electron injection and transport and emitting layer, copper phthalocyanine (CuPc) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and poly(vinylcarbazole) (PVK) as a buffer layer respectively. Al was used as cathode. We manufactured reference structure that has in ITO/TPD/Alq₃/Al. Buffer layer effects were compared to reference structure. And we have analyzed out luminance efficiency-voltage characteristics in ITO/Buffer layer/TPD/Alq₃/Al with buffer-layer materials.

Key Words : organic light-emitting diodes, buffer layer, current-voltage characteristics, efficiency

1. 서론

Tang과 Van Slyke가 처음으로 유기 발광 소자를 설명한 이후로 유기 발광 물질은 디스플레이 소자로서 특별한 주목을 받아왔다.[1,2] 최적의 디스플레이 소자는 고휘도, 높은 효율, 넓은 색깔 범위, 낮은 동작 전압, 긴 수명, 안정적인 동작 파라미터, 그리고 낮은 가격 등이 요구된다[3,4].

본 연구에서는 OLEDs 소자를 이중 구조와 버퍼층을 이용한 다층 구조로 각각 제작하여 버퍼층의 영향을 비교 분석하였다. 일반적으로 다층 구조는 quenching현상을 감소시키고, 캐리어의 평형을 증가시켜 정공과 전자의 재결합 가능성을 증가시킨다[5]. 다층 구조의 가장 큰 장점은 발광층, 수송층, 그리고 주입층을 각각 분리하여 효율을 증가시킬 수 있다.

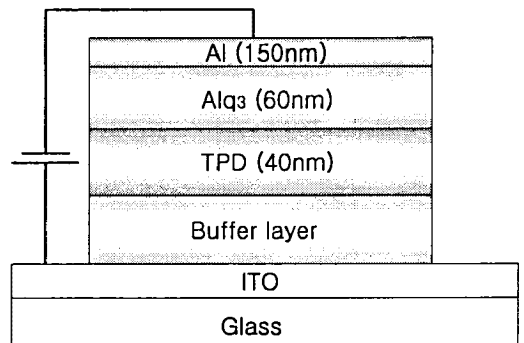


그림 1. 유기 발광 소자의 구조.
Fig. 1. Device structure of organic light-emitting diodes.

그림 1은 본 실험에서 사용한 소자의 구조를 나타내고 있다. 기본 구조로써 ITO/TPD/Alq₃/Al 구조 소자를 제작하였다. 이러한 기본 구조에 서로 다른 세 가지 버퍼층 유기 물질 (즉, CuPc, PEDOT:PSS, PVK)을 이용하여 소자를 제작하였다. 소자 구조는 다음과 같이 4종류 제작하였다.

- ① ITO/TPD/Alq₃/Al
- ② ITO/CuPc(35nm)/TPD/Alq₃/Al
- ③ ITO/PEDOT:PSS(35.2nm)/TPD/Alq₃/Al
- ④ ITO/PVK(8.6nm)/TPD/Alq₃/Al

4 종류의 소자를 각각 10K에서 300K까지의 온도 변화에 따른 전도 현상을 알아보고 발광 효율을 비교 분석하여 보았다.

2. 실험

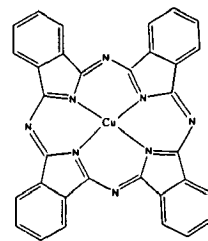
양극(anode) 전극으로 사용한 인듐-주석-산화물 (Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판은 삼성 코닝사의 제품을 사용하였다. ITO의 표면 저항은 15Ω/□이고 두께는 170nm이다. ITO는 염산과 질산을 3:1의 부피 비로 혼합한 증기를 사용하여 약 10~20분 정도 patterning하였다.

정공 수송층인 TPD와 전자 수송 및 발광층인 Alq₃는 5×10⁻⁶ torr 진공도에서 각각 40nm와 60nm로 열증착하였다. 일반적으로 유기물에 전자를 잘 주입하는 음전극(cathode)으로는 일함수가 낮은 칼슘(calcium) 또는 마그네슘(magnesium)과 같은 물질이 있으나 산소와 습도에 민감하므로 Al을 사용하였다. Al은 150nm의 두께로 열증착하였다. 발광 면적은 양극인 ITO와 음전극인 Al의 너비를 조절하여 15mm²의 크기로 만들었다. CuPc는 5×10⁻⁶ torr 진공도에서 35nm로 열증착 하였다. PEDOT:PSS와 PVK(0.1wt%)은 6000rpm에서 스펀 코팅하였으며 두께는 각각 35.2nm와 8.6nm이다.

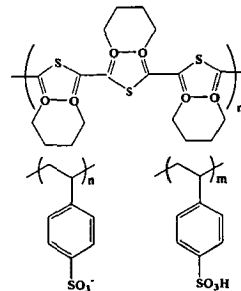
그림 2는 버퍼층으로 사용된 유기물의 분자 구조를 나타내고 있으며 그림 3은 실험에 사용한 유기물의 에너지 준위를 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

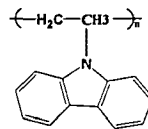
유기물 층 내의 전도 메커니즘은 옴(Ohm) 영역, 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역 또는 터널링 영역 등으로 구분할 수 있다[6].



(a) CuPc



(b) PEDOT:PSS



(c) PVK

그림 2. 버퍼층 유기물의 분자 구조.

Fig 2. Molecular structures of buffer-layer organic materials.

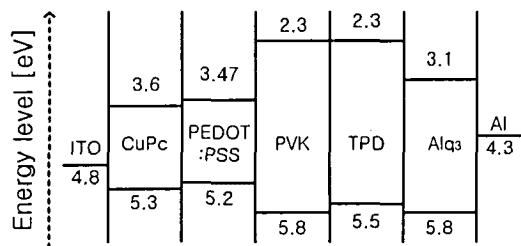


그림 3. 유기물의 에너지 준위.

Fig. 3. Energy level diagram of organic material.

공간 전하 제한 전류가 지배적인 전압과 전류에 따른 관계 수식을 정리하면 다음과 같다.

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

여기서, ϵ 은 유기물의 유전율, d 는 박막 두께, μ 는 전하 운반자의 이동도, V 는 인가 전압, θ 는

$$\theta = \frac{n}{n+n_t} \quad \text{또는} \quad \theta = \frac{p}{p+p_t} \quad (2)$$

이다. 한편,

$$j \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (3)$$

식(3)은 고전계 영역에 대하여 전류와 전압의 관계를 나타낸다. 이러한 고전계 영역은 온도 범위 따라서 tunneling 전도 메카니즘 또는 hopping 전도 메카니즘으로 설명이 가능하다.

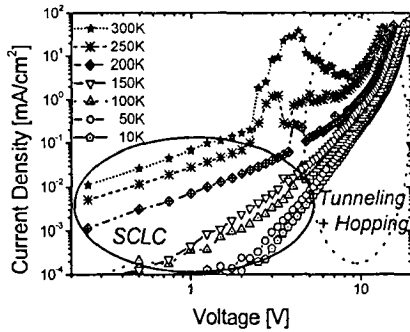


그림 4. ITO/TPD/Alq₃/Al구조의 전도 메카니즘
Fig. 4. Conduction mechanism of ITO/TPD/Alq₃/Al structure device.

그림 4는 식 (1)과 (3)을 이용하여 ITO/TPD/Alq₃/Al구조 소자의 전도 메카니즘을 분석하였다. 전압-전류 특성을 이용하여 $m=1$ 인 저전계 영역 즉, 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역과 $m \geq 5$ 인 고전계 영역으로 분리할 수 있다. 그리고 고전계 영역에 대하여

$$E_c = kT_c = k \frac{\partial m}{\partial T^{-1}} \quad (4)$$

여기서 $m \equiv \frac{T_c}{T}$; $E_c \equiv kT_c$ (k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도)이다. 이와 같이 온도에 따라 $j(V)$ 를 측정하면, $m(T)$ 곡선을 그릴 수 있고 이로부터 특성화 에너지 E_c 값을 결정할 수 있다. 그림 5는 온도에 따른 지수 m 을 나타내고 있다.

고전계 영역에서 그림 5의 지수 m 이 300K에서 150K까지의 온도 변화의 역함수에 비례함을 알 수 있고, 150K에서 10K까지는 비례 관계가 성립하지 않음을 알 수 있다. 따라서 300K에서 150K까지는 호핑 모델이 주된 전도 메카니즘이고 150K에서 10K까지는 터널링 모델이 주된 전도 메카니즘임을 알 수 있다. 표 1은 식 (4)와 그림5에서 구한 특성화 에너지를 나타내고 있다. 특성화 에너지는 버퍼층 유기 물질이 PEDOT:PSS인 경우가 가장 작고 PVK가 가장 크게 나타났다.

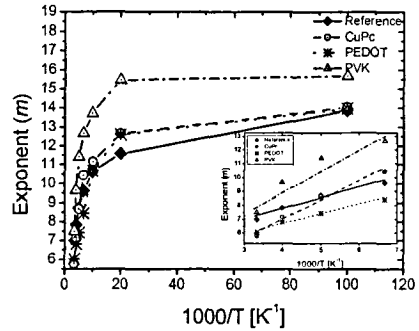


그림 5. 온도 변화에 따른 지수 m .

Fig. 5. Exponent m with temperature variation

표 1. ITO/Buffer-layer/TPD/Alq₃/Al 구조 소자의 특성화 에너지

Table 1. Characteristic energy of ITO/ Buffer-layer/TPD/Alq₃/Al structure device.

구분	No Buffer	CuPc	PEDOT:PSS	PVK
E_c	0.0876eV	0.121eV	0.061eV	0.1267eV

디스플레이 응용에서는 발광 효율(Luminous Efficiency)이 유용한 측정 방법이다. 따라서 이층 구조인 ITO/TPD/Alq₃/Al와 다층 구조인 ITO/Buffer-layer/TPD/Alq₃/Al의 발광 효율을 비교 분석하였다.

발광 효율은 $\eta = \pi L / JV$ [lm/W]로 나타낸다. 여기서 L 은 휘도 [cd/m^2], J 는 전류 밀도 [A/m^2], 그리고 V 는 전압 [V]을 각각 나타낸다. 그림 6은 300 [cd/m^2]에서 온도 변화에 따른

발광 효율을 나타내고 있다[7]. 버퍼층을 사용한 다층 구조 소자가 기본 소자로 사용한 이층 소자 구조보다 모두 발광 효율이 높게 분석되었다. ITO/TPD/Alq₃/Al인 기본 소자를 기준으로, CuPc를 버퍼층으로 사용한 경우가 기본 소자보다 약 17%, PVK인 경우 약 52%, 그리고 PEDOT:PSS의 경우 약 120%의 발광 효율의 향상이 있는 것으로 분석되었다. 온도 변화에 대해서는 모든 소자가 250K에서 발광 효율이 가장 크게 나타났다. 이러한 이유는 유기 물질의 전기적 상태 변화 온도가 250K 부근에 있기 때문이다.

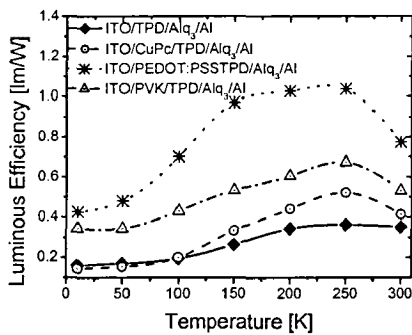


그림 6. ITO/TPD/Alq₃/Al구조의 발광효율 특성.

Fig. 6. Luminous Efficiency-Voltage characteristics in ITO/Buffer-layer/TPD/Alq₃/Al structure

표 2. 300 [cd/m²]에서의 발광 효율 [lm/W]

Table 2. Luminance Efficiency in 300 [cd/m²]

구분	No Buffer	CuPc	PEDOT:PSS	PVK
250K	0.36	0.52	1.04	0.673
300K	0.35	0.41	0.77	0.532

4. 결론

유기물 층의 전도 현상을 전압-전류 특성에 따라서 저전계 영역인 공간 전하 제한 전류(SCLC) 영역과 고전계 영역으로 분류하였다. 고전계 영역은 150K를 기준으로 온도 변화에 따라서 호핑 모델 전도 메커니즘과 터널링 모델 전도 메커니즘으로

분석하였다. 이로부터 각각의 구조에 대하여 특성화 에너지를 구하여 보았다.

기본 구조인 이층 구조보다 버퍼층을 이용한 다층 구조가 발광 효율이 훨씬 우수하였다. 또한, ITO/Buffer-layer/TPD/Alq₃/Al 구조를 이용하여 버퍼층에 사용하는 유기물의 종류에 따라서 발광 효율을 알아보았다. 발광 효율은 모든 구조가 250K에서 최대를 나타냈다. 또한 버퍼층 유기물로는 PEDOT:PSS가 가장 큰 발광 효율을 나타냄을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent Diodes", Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, "Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers", Nature 347, 539 (1990).
- [3] Ananth Dodabalapur, "Organic Light Emitting Diodes", Solid State Communications 102, 259 (1997)
- [4] N. C. Greenham and R. H. Friend, "Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymer", in Solid State Physics (Ed.s H. Ehrenreich and F. Spaepen) 49, pp. 1-149, 1995.
- [5] Yakovlev, Yu.O., Zolin, V.F., 1997, "Principles of material selection for thin-film organic light-emitting diodes", Synthetic metals, 91, pp. 205-206.
- [6] Ma Dongge and I.A. Hummelgen, J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 6, 3181 (1999)
- [7] Hisayoshi Fujikawa, Masahiko Ishii, Shizuo Tokito, and Yasunori Taga, "ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES USING TRIPHENYLAMINE BASED HOLE TRANSPORTING MATERIALS", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 621 ©2000 Materials Research Society.