

정공 수송층 변화에 따른 유기 발광 소자 특성

정 준, 김관식, 변두균, 김귀열*, 김태완**, 홍진웅
 광운대학교 전기공학과, 한국기술교육대학*, 홍익대학교**

Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with the Variation of Hole-Transporting Layer

J. Jeong, G. S. Kim, D. G. Byun, G. Y. Kim*, T. W. Kim**, and J. W. Hong

Kwangwoon University, Korea University of Technology and Education*, Hongik University**

Abstract- In this work, we have seen the effect of hole-transporting layer in organic light-emitting diodes using N,N'-biphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(TPD) and N,N'-biphenyl-N,N'-bis-(1-naphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(NPB).

NPB is regarded as a better hole transporting material than TPD, since it has a higher glass transition temperature(T_g). And current-voltage, luminance-voltage and external quantum efficiency of device were measured with the thickness variation of buffer layer using copper phthalocyanine(CuPc) and polytetrafluoroethylene (PTFE) at room temperature. We have obtained an improvement of External quantum efficiency when the CuPc 30[nm] and PTFE 1.0[nm] is used

1. 서 론

21세기에 들어서면서 휴대용 정보 통신 기기를 비롯한 미래형 전자 시스템들이 종래에 정해진 공간으로부터 휴대용(Potable) 개념으로 급속하게 전환되고 있으며, 이러한 전자 시스템을 실현하기 위해서는 얇고 가벼우며, 저전력 소모, 그리고 유연성 등이 강하게 요구되고 있다. 이에 적용될 전자 시스템 기술은 기존의 기술로부터 벗어난 독자적인 접근을 요구하고 있다. 본 논문에서 다루게 될 유기 전계 발광 디스플레이 소자는 기존의 기술을 대체할 차세대 디스플레이 기술에 부합하는 미래형 디스플레이 기술의 하나로 여겨지고 있다. 유기 발광 소자는 낮은 구동 전압과 자체발광, 유연성, 그리고 발광 물질의 선택에 따라 다양한 색상을 구현할 수 있기 때문에 흥미있는 연구 대상이 되고 있다. 유기 재료를 이용한 초기 발광 소자는 1963년 안트라센(anthracene) 단결정을 이용하여 Pope, Kallman, 그리고 Magnate에 의해서 연구되었다[1]. 안트라센은 두꺼운 결정으로 구성되어 있어 구동전압이 100[V]이상의 고전압을 필요로 하고, 소자의 전력 변환 효율은 0.1% 이하, 외부 양자 효율은 5% 이하의 발광효율을 나타내었다. 그 후 1987년에 Tang과 VanSlyke가 유기 발광 소자를 구현한 이후, 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다[2]. 유기 발광 소자는 양극으로부터는 정공(hole)이, 음극으로부터는 전자(electron)가 각각 주입되어 발광층에서 재결합하여 발광하게 된다. 소자의 효율은 발광 물질 내에 전하들의 재결합에 크게 의존한다[3].

정공 수송 물질로 사용된 aromatic amine 계열의 N,N'-biphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(TPD)는 정공 수송 특성이 우수하며 진공 열증착으로 박막을 형성할 수 있기 때문에 일반적으로 사용되고 있다[4]. 유기 발광 소자의 내구성은 높은 밀도의 전류로 인한 줄열(Joule heat)에 의해서 유기 박막의 형태상 변형을 야

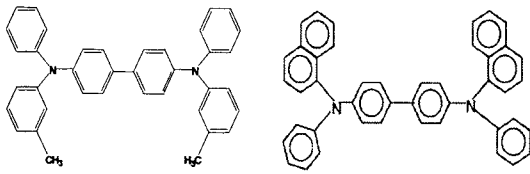
기하기 때문에 열적인 안정성과 밀접한 관계가 있다[5]. 동작할 때와 실용적인 용용을 위하여 매우 중요한 요소이다. 일반적인 TPD/Alq₃로 구성된 소자는 TPD의 낮은 유리전이 온도(T_g 60[°C])로 인하여 열적인 안정성이 제한되며, 유리전이온도 이상의 온도에서 TPD 층의 형태상의 변형이 보고되고 있다[6]. 본 연구에서는 유리전이 온도가 높은 N,N'-biphenyl-N,N'-bis-(1-naphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(NPB)(T_g 95[°C]) [7] 정공 수송 물질을 사용하여 소자를 제작하였다. 또한 소자의 효율을 향상시키기 위하여 버퍼층을 사용하였다. 버퍼층으로 사용되는 물질은 유기물과 무기물, 유기물과 전극사이에서 물질간의 계면 접촉 향상과 에너지 장벽의 조절 역할을 한다. 일반적으로 이용되는 전도성 정공 버퍼층인 Copper phthalocyanine(CuPc)[8]과 절연성 버퍼층인 Polytetrafluoroethylene (PTFE)을 사용하여 유기 발광 소자를 제작하여 버퍼층의 두께에 따른 유기발광 소자의 전압-전류-휘도(Voltage-Current Density- Luminance) 특성을 연구하였다.

2. 실험

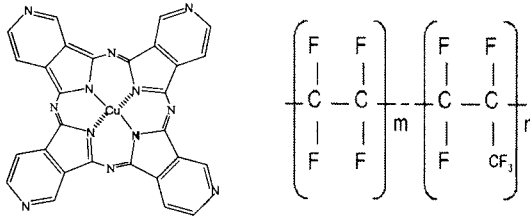
양(+) 전극으로는 삼성 코닝사의 ~15[Ω/□]의 표면 저항과 170nm 두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 다음과 같이 patterning하여 사용하였다. 폭이 5mm인 ITO 전극은 실온에서 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3 : 1의 부피비로 섞은 용액의 중기에 약 10~20분 정도 노출시켜 삭삭한다. 이때, ITO와 용액과의 거리는 약 2cm이며, patterning된 ITO를 흐르는 물에 세척한다. 그 후 ITO 기판의 세척 과정은 다음과 같다. 먼저 아세톤이나 클로로포름으로 50°C에서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

그림 1은 실험에 사용한 정공 수송물질 TPD, NPB와 정공 주입 버퍼층으로 사용된 CuPc, PTFE의 분자구조이고, 그림 2는 발광소자의 기본구조이다.

물질은 열 증착법을 이용하여 약 0.5~1[A/s]의 비율로 약 5×10⁻⁶[torr] 정도의 진공도에서 박막을 제작하였다. 알루미늄 전극은 5×10⁻⁶[torr]의 진공도에서 두께 150[nm]를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여 15[mm²]의 크기로 하였다. 본 실험에서 효율을 측정하기 위하여 실리콘 광 검출기를 소자의 전면과 놓고 인가전압에 따른 광전류와 직류 전류를 측정하였다. 광 전류는 소자에서 나오는 빛에 의해 흐르는 전류이므로 광자 수



TPD NPB
(a) Hole-transporting materials



CuPc PTFE
(b) Hole-injection materials

Fig. 1. Molecular structure of (a) TPD, NPB and (b) CuPc, PTFE

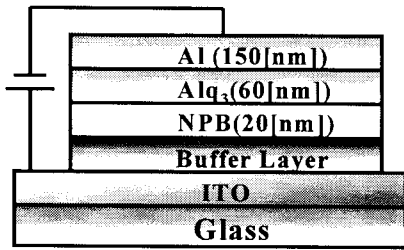


Fig. 2. Configuration of device

에 비례하게 되고, 소자에 흐르는 직류 전류는 전자 수에 비례하게 된다. 따라서 광 전류와 직류 전류를 이용하여 소자의 외부 양자 효율을 구할 수 있다. 측정 장비는 Keithley 236 source-measure unit와 Keithley 617 electrometer를 이용하였고, 기기 제어 프로그램은 Test Point 소프트웨어를 사용하여 자동화하였다.

3. 실험결과 및 고찰

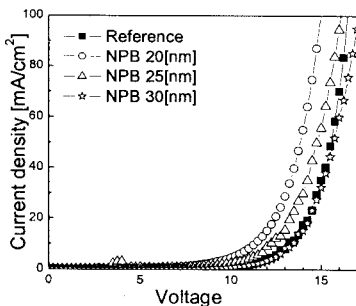


Fig. 3 Current density-voltage characteristics of EL device with the various NPB thickness at room temperature

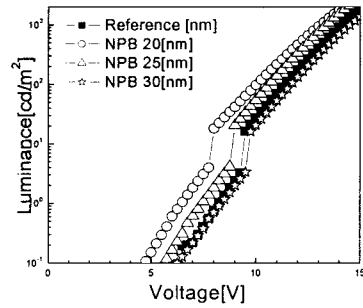


Fig. 4. Luminance-Voltage characteristics of EL device with the various NPB thickness at room temperature

그림 3과 그림 4는 상에서 측정한 NPB의 두께에 따른 ITO/NPB/Alq₃/Al과 ITO/TPD(40[nm])/Alq₃/Al(Reference) 소자의 전압-전류와 휘도-전압 특성을 보여주고 있다. 전압이 증가함에 따라, 전류밀도와 휘도가 증가하고 있으며, NPB의 두께가 감소할수록 휘도가 증가하며, NPB의 두께가 20[nm]가 될 때, 최대 발광 휘도를 보여주고 있다. 그리고 TPD와 비교하여 NPB의 두께가 20[nm]에서 동작전압이 5[V]이하로 낮아지며, 그리고 발광 휘도도 증가함을 확인할 수 있다. 이 현상은 에너지 준위로 설명될 수 있다. NPB를 이용하여 에너지 장벽과 정공의 주입을 원활하게 조절하여 발광층에서 재결합의 비율을 높여주는 것으로 사료된다.

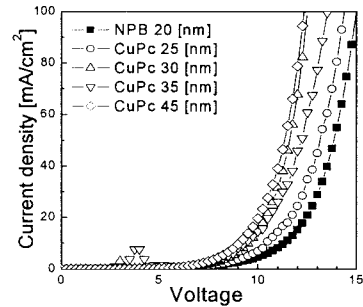


Fig. 5. Current density-voltage characteristics of EL device with the various CuPc thickness at room temperature

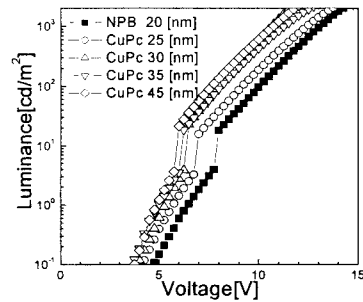


Fig. 6. Luminance-voltage characteristics of EL device with the various CuPc thickness at room temperature

그림 5와 그림 6은 25, 30, 35, 45[nm]의 CuPc 두께를 갖는 ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Al 소자와 ITO/NPB(20nm)/Alq₃/Al 소자의 비선형적 전압-전류 특성과 전압-휘도

특성을 보여주고 있다. CuPc의 두께가 증가할수록 전류 밀도와 발광 휘도가 증가함을 보여주며, 동작 전압도 4[V] 정도로 낮아짐을 확인할 수 있다. 이것은 CuPc 층이 정공을 발광층으로 주입하는데 기여한다는 것을 나타내고 있다. 그리고 전류 밀도가 휘도에 어떤 영향을 미치는지를 알기 위하여 그림 5와 6을 이용하여 소자의 외부 양자 효율을 계산하여 그림 9(a)에 나타내었다. 외부 양자 효율은 주입된 전하 운반자의 수와 소자 밖으로 방출된 광자의 수와 관계가 있다. 주된 전하 운반자의 수는 전류 밀도로부터 계산하였고 광자의 수는 소자의 휘도와 EL 스펙트럼에서 구하였다.

그림 9(a)는 CuPc의 두께에 따른 외부 양자 효율이다. 외부 양자 효율은 5[V]에서 증가하기 시작하여 11[V] 부근에서 최대 값을 나타내고 있다. 버퍼층이 없는 소자의 경우 최대효율은 약 0.38[%]인 반면에 CuPc 30[nm] 버퍼층을 갖는 소자는 약 0.49[%]의 최대 효율을 나타내었다. 즉, CuPc를 사용하여 최대 약 29[%]의 효율 향상을 가져왔다. 이러한 향상은 에너지 준위로 설명될 수 있다. CuPc를 이용하여 양극의 에너지 장벽을 조절함으로써 발광층에서 정공과 전자의 재결합되는 비율을 높여준 것으로 사료된다.

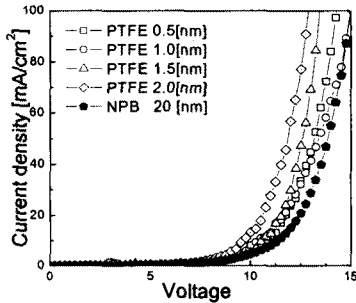


Fig.7. Current density-voltage characteristics of EL device with the various PTFE thickness at room temperature

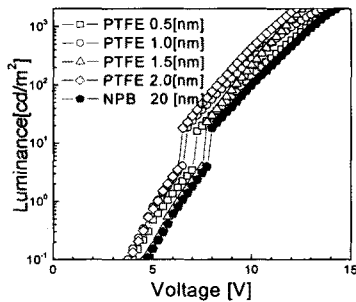


Fig. 8. Luminance-Voltage characteristics of EL device with the various PTFE thickness at room temperature

그림 7과 그림 8은 0.5, 1.0, 1.5, 2.0[nm]의 PTFE 두께를 갖는 ITO/PTFE/NPB/Alq₃/Al 소자와 ITO/NPB(20nm)/Alq₃/Al 소자의 비선형적 전압-전류 특성과 전압-휘도 특성을 보여주고 있다. PTFE의 두께가 증가할수록 전류 밀도와 발광 휘도가 증가하며, 동작 전압도 4[V] 정도로 낮아짐을 확인하였다. 이것은 PTFE층이 전공의 주입과 재결합 되는 비율을 적절하게 조절하여 주는 것으로 사료된다. 그리고 전류 밀도가 휘도에 어떤 영향을 미치는지를 알기 위하여 그림 7과 8을 이용하여 소자의 외부 양자 효율을 계산하여 그림 9(b)에 나타내었다. 그림 9(b)는 PTFE의 두께에 따른 외부

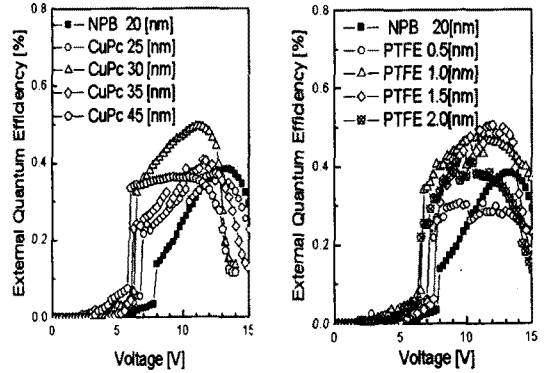


Fig. 9 External quantum efficiency of ITO/Buffer/NPB/Alq₃ /Al devices with the variation of CuPc and PTFE.

양자 효율이다. 외부 양자 효율은 5[V]에서 증가하기 시작하여 12[V] 부근에서 최대 값을 나타내고 있다. 버퍼층이 없는 소자의 경우 최대효율은 약 0.38[%]인 반면에 PTFE 1.5[nm] 버퍼층을 갖는 소자는 최대 약 0.5[%]의 효율을 나타내었다. 즉, PTFE를 사용하여 최대 약 30[%]의 효율 향상을 가져왔다. 그러나 PTFE의 두께를 2.0[nm]으로 증가시키면 정공의 주입을 막아주는 것뿐만 아니라, PTFE 내의 이동을 어렵게 하기 때문에 효율이 감소하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

ITO/buffer/NPB/Alq₃/Al 구조의 소자에서 정공 수송층으로 NPB층을 사용함으로써 에너지 장벽을 조절하여 소자의 효율을 높였으며, 이 소자에 버퍼층으로 전도성 버퍼층인 CuPc와 절연성 버퍼층인 PTFE를 사용함에 따른 전압-전류-휘도 특성을 관찰하였다.

CuPc 버퍼층을 사용함으로써 버퍼층이 없는 경우와 비교하여 약 29[%]의 효율 향상을 기대할 수 있었으며, PTFE 버퍼층을 사용함으로써 버퍼층이 없는 경우와 비교하여 약 30[%]의 효율 향상을 보여주었다. 이 실험의 결과로부터 버퍼층으로 사용한 CuPc와 PTFE의 최적 조건은 각각 30[nm]와 1.0[nm]라고 사료된다. 버퍼층을 사용함으로써 전류밀도를 낮추고 소자의 휘도 및 효율 향상을 기대할 수 있었으며, 적절한 두께의 버퍼층의 사용만이 가장 좋은 휘도와 양자 효율을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이는 버퍼층의 두께에 따라서, 정공의 주입을 원활하게 할 뿐만 아니라 조절하는 역할도 함을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, Thin Solid Films, 94, 171, 1982.
- [2] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, Appl. Phys.Lett.51,913,1987.
- [3] A. J. Makinan, I.G. Hill, R. Shashidhar, N.Nikolov, and Z. H. Kafafi, Appl. Phys. Lett, 79, 557, 2001
- [4] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett, 70, 1997.
- [5] C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, Appl. Phys. Lett., 66, 2679, 1995.
- [6] E. Han, L. Do, N. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 69, 878, 1996.
- [7] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, Y. Taga, IEEE Trans. Electron Devices, 44, 1239, 1997
- [8] C. Hosokawa, H. Higashi, and T. Kusumoto, Appl. Phys. Lett, 62, 3238, 1993