

유기발광 소자의 수송층 두께 변화에 따른 발광효율 연구

이정호

홍익대학교 전자공학과

Study of OLED luminescence efficiency by Hole Transport layer change

Jung-Ho Lee

Dept. of Electronic Eng., Hongik Univ., Seoul 121-791, Korea

E-mail ; phile71@passmail.to

Abstract

The studies on OLED(Organic Light-Emitting Diode) materials and structures have been researched in other to improve luminescence efficiency of OLED. Electrons and holes are injected into the devices, transported across the layer and recombine to form excitons. their profiles are sensitive to mobility velocity of electrons and holes. A suggested means of improving the efficiency of OLEDs would be to balance the injection of electrons and holes into light emission layer of the device.

In this paper, we demonstrate the difference of velocity between hole and electron by experiments, and compare with a data of simulation and experiment changing hole carrier transport layer thickness, so we get the optimal we improve luminescence efficiency. We improve understanding of the various luminescence efficiency through experiments and numerical analysis of luminescence efficiency in hole carrier transport layer's thickness.

Key Words : OLED(Organic Light-Emitting Diode)

1. 서론

OLED(Organic Light-Emitting Diode)의 발광 메카니즘(Emitting mechanism)은 전극으로부터 전자(electron)와 정공(hole)이 주입되고 주입된 전자와 정공들이 여기상태(Exciton state)를 거쳐 다시 재결합(recombination) 하는 것에 의해 발광되는 특징을 갖는 유기발광소자(Organic Light-Emitting Diode: OLED)는 얇은 박막과 넓은 시각도, 저전력 그리고 높은 발광 효율 등 수많은 장점으로 인하여 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다. 일반적인 유기EL 발광소자는 그림 1에서와 같이 유리기판에 ITO(Indium Tin Oxide)를 에노드(anode)로 사용하고 그 위에 유기물로 된 정공 주

입층(Hole Injection Layer ; HIL)과 정공 수송층(Hole Transport layer ; HTL)을 진공 증착 시킨 후 발광층을 삽입 시키고 그 위에 전자 수송층(Electron Transport Layer ; ETL)과 전자 주입층(Electron Injection Layer ; EIL)을 삽입시킨 후 Al 이나 Au, Ag 등과 같은 일함수가 낮은 금속을 캐소드(cathode) 전극으로 사용하는 기본 구조로 구성되어 있다. 이러한 유기발광소자(Organic Light - Emitting Diode: OLED)의 꾸준한 구조적 개선과 유기물 자체의 특성이 우수한 발광 물질 개발에 힘입어 상당부분의 유기발광소자에 대한 구조가 일반화되었다. 그러나 유기발광 소자가 가지는 에노드 전극으로 사용되는 ITO와 정공 주입층 그리고 금속 전극을 사용하는 캐소드와 전자

주입층에서의 수송자들의 진입장벽이 너무 높아 전자와 정공의 주입이 원활하지 않고 이를 개선하고자 하는 방법들이 꾸준히 제시되고 있다. 대표적인 개선 방법으로는 기본소자 구조에 정공 수송층과 전자 수송층을 넣어주어 에너지 장벽을 계단형으로 만들어 수송자들-전자와 정공-이 쉽게 장벽을 넘을 수 있도록 하였다. 그러나 이러한 방법도 유기발광소자의 전자 이동속도와 정공 이동속도가 서로 차이를 보이게 됨으로써 전압의 변화에 의해 발광층에서의 전자-정공 재결합이 원활히 생성되지 않게 되어 발광효율(Luminescence Efficiency)이 떨어지게 된다. 발광효율을 높이기 위해서는 캐리어 주입층(Carrier Injection Layer: CIL)과 캐리어 수송층(Carrier Transport Layer: CTL)에 의해 두 캐리어들의 이동속도의 밸런스를 맞추는 방법이 제시되어야 한다. 즉 정공 수송층의 두께 조절로 인해 빠른 이동도를 나타내는 정공의 속도를 늦추어 높은 전자-정공 쌍을 이룰 수 있도록 방법이 제시된다.

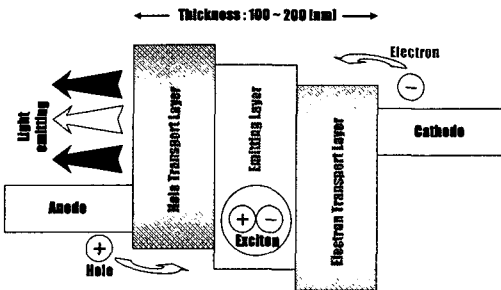


그림 1. 유기발광 기본소자의 구조.

유기발광소자의 기본적인 동작 메카니즘은 전극으로부터 전자와 정공이 주입되고 이들이 여기상태를 거쳐 다시 재결합하는 것에 의해 발광된다. 발광층을 중심으로 전자와 정공의 주입이 원활히 이루어지게 하기 위해 캐리어들의 이동이 쉽도록 일함수(Work Function)를 완만한 계단형으로 만들어 주게 되는데 이는 유기EL 발광소자의 정공 이동속도가 전자의 이동속도보다 빠르기 때문이다. 또한 캐소드쪽의 금속-유기물(Metal-Organic) 간의 계면에서의 주입되는 전자의 확산(Diffusion)을 방지하여야만 전자 주입효율(Electron Injection Efficiency)을 높일 수 있게 되고 발광효율

(Electron luminescence)도 높아지게 된다. 발광효율을 높이는 방법으로 제시되는 일반적인 방법은 앞서 밝힌바와 같이 정공의 이동도를 늦추어 발광층에서 전자와 정공 쌍을 효율적으로 재결합시켜 발광 효율을 높일 수 있다.

2. 실험

그림 2는 이 논문에서 제작하여 실험측정 한 유기EL 소자의 다층 박막 구조를 나타 내었다. 또한 그림 3은 시뮬레이션에 이용되는 금속의 일함수에너지 레벨을 나타내었다. 정공 주입층(HIL)과 정공 수송층은 총 두께를 50 [nm]로 제작하여 실험하고 이를 각각 10/20/30/40, 40/30/20/10의 두께로 만들어 이들을 측정 하여 결과를 도출 하였다. 홀 수송층(HTL)으로는 NPB를 사용하였고 홀 주입층(HIL)은 CuPc를 사용하였다. 발광층(Emitting Layer)으로는 Alq3를 40 [nm] 증착 시켜 기본 소자를 제작하였다. 여기에 캐소드로는 Al을 사용하였으며 애노드쪽에는 ITO를 사용하였다.

Work function	Measured Position
Sm 2.7	LUMO = 3.0
Ca 2.9	
Mg 3.6	Alq3
Al 4.2	
Ca 4.6	HOMO = 5.7
Au 5.2	
Pt 5.6	

그림 2. 발광층과 금속의 일함수.

유기발광소자는 ITO(Indium Tin Oxide)같은 투명 전극을 양극으로 사용하고 일함수(Work function)가 낮은 금속을 음극으로 사용한다. 양극으로 사용된 ITO의 일함수는 4.7 [eV]이고 음극으로 사용된 Al의 일함수는 4.2 [eV]이다. 챔버(Chamber)의 진공은 유기물과 무기물 진공 챔버에서 모두 5×10^{-8} [Torr] 맞추어 웨이퍼의 이동에 있어서 서로간의 진공 압력에 의해 발생하는 오차를 줄여 실험하였다. 또한 증착 속도는 0.1 ~ 0.2 [nm/s]로 균일하게 박막이 증착 되도록 실험하였다.

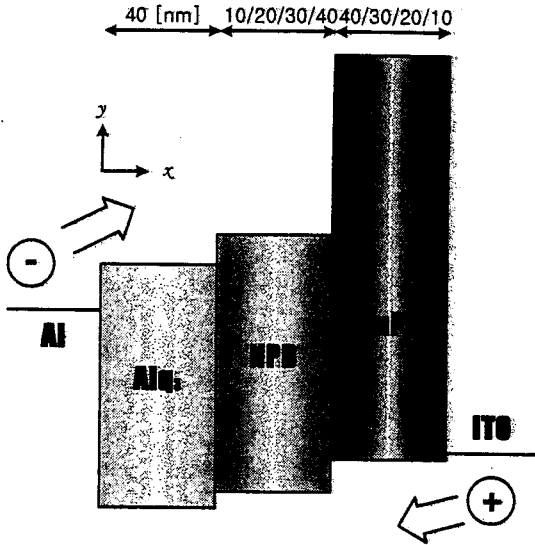


그림 3. 본 논문에서의 유기발광소자의 박막구조 구조 및 에너지 레벨.

3. 결과 및 고찰

실험은 정공 주입층과 정공 수송층의 두께를 각각 10/40, 20/30, 30/20, 40/10 [nm]로 만들어 전류밀도와 인가전압 특성과 발광효율을 각각 그림 4, 5에 각각 나타내었다.

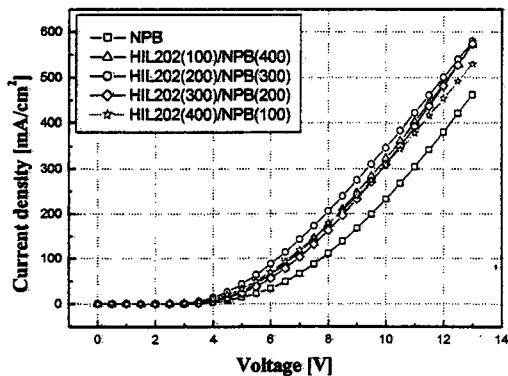


그림 4. 제작된 유기 EL소자의 전압-전류밀도 특성.

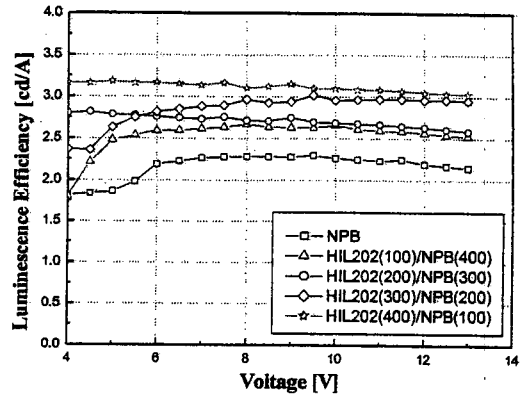


그림 5. 제작된 유기 EL소자의 발광효율-전압 특성.

그림 4에서 측정된 결과를 보듯 정공 수송층의 두께가 30 [nm] 일 때 가장 좋은 전압과 전류밀도의 특성이 나타남을 알 수 있었다. 이는 구조적으로 빠른 이동도를 가지는 정공이 정공의 주입층과 수송층의 두께 조절로 인해 전자와 정공의 쌍을 가장 효율적으로 만들 수 있었음을 알 수 있었다. 이러한 인가전압과 전류밀도의 차이로 인해 그림 5에서 살펴 볼 수 있듯이 유기발광소자의 박막두께 변화로 인해 발광 효율도 변하고 있음을 실험을 통해 알 수 있었다.

4. 시뮬레이션

최대 양자효율을 얻기 위해서는 모든 캐리어들이 재결합해야 한다. 이러한 재결합하는 캐리어의 비율을 알기 위해서는 전류 연속 방정식을 풀어야 한다. 정류 상태에서의 재결합 전류 J_r 은 연속방정식을 공간적으로 적분하여 얻을 수 있다.

$$J_r = \int_0^{L_e} qRdx = J_n(0) - J_n(L) = J_p(L) - J_p(0) \quad (1)$$

포아송 방정식(Poisson's Equation)과 전류 연속 방정식(Current Continuity Equation)을 이용해 다층 박막구조의 유기발광 소자의 특성들을 수학적으로 도출하기란 쉽지가 않다. 전극으로 사용된 Al 층과 Sn 층에서의 전자의 농도, 전계를 구해

좁으므로 양자 우물에 갇힌 전자들에 의해 이동도가 빨라짐을 설명하는 것이 가능하다. 전계가 가해지면 공간 전하 밀도가 변하게 되는데 이러한 전계는 아래 식으로부터 구할 수 있다.

$$E(x) = \frac{\rho}{\epsilon} \int_0^x [n(x) - N_0] dx \quad (2)$$

유기발광소자에서 전자와 정공의 이동은 시간 의존 continuity 방정식, 전류밀도에 대한 drift-diffusion 관계 그리고 Poisson 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn}{dt} - \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} - G + R = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dp}{dt} + \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} - G + R = 0 \quad (4)$$

전자와 정공의 농도를 각각 n 과 p, 전자와 정공의 생성과 재결합 비를 각각 G와 R로 두었다. 발광층에서 전자와 정공이 모두 재결합한다고 가정한다.

$$J_n = -q\mu_n \left[nE + \left(\frac{kT}{q} \right) \frac{dn}{dx} \right] \quad (5)$$

$$J_p = q\mu_p \left[pE + \left(\frac{kT}{q} \right) \frac{dp}{dx} \right] \quad (6)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi q}{\epsilon} (p - n) \quad (7)$$

여기서 n 과 p 는 전자와 정공의 밀도 J_n 과 J_p 는 전자와 정공의 전류밀도, G 와 R 은 캐리어의 생성과 결합 속도, μ_n 과 μ_p 는 전자와 정공의 이동도, q 는 전자의 전하량 E 는 전기장 ϵ 은 유기물의 유전상수, k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도를 나타낸다. 재결합 속도 $R = \gamma np$ 로 나타낼 수 있으며 재결합 상수 $\gamma = \frac{4\pi q \mu_{\max}}{\epsilon}$ 이고 여기에 사용된 μ_{\max} 는 μ_n 과 μ_p 중 큰 값을 사용하였다. 또한 생성 속도는 $G = \gamma n_e p_e$ 로 결정된다. 전체 전류밀도는 $J = J_n + J_p$ 이다. n_e 과 p_e 는 평형 상태에서 전자 밀도와 정공 밀도로 아래 식으로 표현된다. Maxwell-Boltzmann 통계에 의해 수송자의 평형상태에서의 밀도는 아래 두 식으로 주어진다.

$$n_e = n_0 e^{\frac{qV - \phi_s + \chi_c}{kT}} \quad (8)$$

$$p_e = n_0 e^{-\frac{qV - \phi_s + \chi_c + E_s}{kT}} \quad (9)$$

여기서 ϕ_n 과 ϕ_p 는 전자와 정공의 페르미 (Fermi) 준위를 의미하고 χ_c 는 소자의 전자 친화도를 나타내고 E_s 는 에너지 갭을 나타낸다. 여기서 Ψ 는 Quasi-equilibrium carrier density로 터널링을 고려하려면 barrier lowering을 고려하여야 하므로 아래 식으로 표현된다.

$$\Psi = \Phi - q\sqrt{\frac{qE}{\epsilon}} \quad (10)$$

여기에 사용된 E 는 전계(Electric Field [V/m])다. 또한 Φ 는 쇼트키(Schottky) 에너지 장벽을 나타낸다. 유기발광소자의 이동도는 전계의 함수로 표현되고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu = \mu_0 e^{\sqrt{\frac{E}{E_0}}} \quad (11)$$

여기서 μ_0 와 E_0 는 물질의 파라미터 값이다

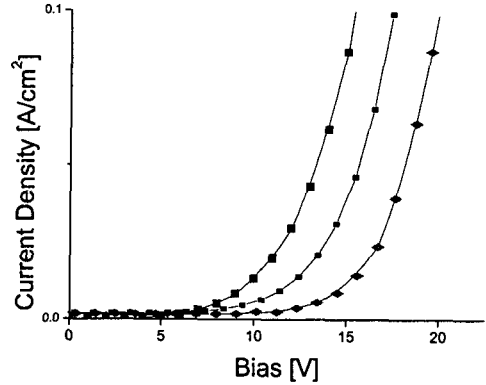


그림 6. 시뮬레이션에 의해 계산된 유기 EL소자의 발광효율-전압 특성.

5. 결론

실험 측정 결과와 시뮬레이션 결과에서 살펴 보듯이 적정 두께의 정공 수송층이 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 적정 두께의 정공 수송층은 발광 효율에도 영향을 줄 수 있었다. 적절한 두께 조절로 인해 발광효율을 높임으로 인해 높은 발광 효율이 요구되는 유기발광소자의 구조를 예측 할 수 있었다.

감사의 글

Phys. in press. (2003)

본 논문의 실험에 많은 도움을 주신 홍익대학교
분자전자 연구실과 그라셀(주)측에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Cambell, and D. L. Smith, J. Appl. Phys. NUM4, 87, 1974, (2000).
- [2] C. D. J. Blades and Alison B Walker, Synthetic Metals 111-112(2002) 335 - 340.
- [3] Alison B Walker A. Kambili and S. J. Martin, Journal of Physics(Feb 2002) R1 R52.
- [4] G. G. Malliaras and J. C. Scott, Journal of Applied Physics Vol 83, NUM 10(May 1998)
- [5] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Appl. phys. Lett. 51, 913 (1987)
- [6] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, C. H. Chen J. Appl. phys. Lett. 65, 3610 (1989)
- [7] P. S. Davids, Sh. M. Kogan. I. D. Parker, & D. L. Smith, Appl. phys. Lett. 69, 2270 (1996)
- [8] D. Braun & A. J. Heeger, Appl. phys. Lett. 58, 1982 (1991)
- [9] I. D. Parker, J. Appl. phys. 75, 1656 (1994)
- [10] I. H. Campbell, T. W. Hagler & D. L. Smith, Phys. Rev. Lett. 76, 1990 (1996)
- [11] D. M. Pay, J. Chem, Phys. 52, 2285 (1970)
- [12] G. G. Kepler, P. M. Besson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair V. S. Valencia & P. A. Cahill, Appl. Phys. Lett. 66, 3618 (1995)
- [13] Eckehard Scholl. Technical University Berlin, Nonlinear Spatio-Temporal Dynamics and Chaos in Semiconductors. (2001)
- [14] S. M. Sze, Bell Laboratories, Incorporated Murray Hill, New Jersey. Physics of Semiconductor Devices 2th. (1984)
- [15] J. H. Lee, N. G. Park, Y. S. Kim, C. H. Suh, J. H. Shim, Y. K. Kim, Current. Appl.