

정공 주입 버퍼층 두께 변화에 따른 유기 발광 소자 특성

김원중 · 양재훈 · 김태완* · 홍진웅

광운대학교 · *홍익대학교

1. 서 론

21세기에 들어오면서 기술의 디지털 화, 소비의 고급화에 따라 LCD, PDP등 평판 디스플레이를 중심으로 세계 수요가 급팽창하고 있다. 또 디스플레이는 세계시장 확보를 위한 기술 개발 및 업체간 전략적 제휴 등 경쟁이 격화되고 있는 분야이다. 이에 따라 유기EL(OLED)은 기존의 기술을 대체할 차세대 디스플레이 기술에 부합하는 미래형 디스플레이 기술의 하나로 여겨지고 있다. 유기 발광 소자는 1987년 Tang과 Vanslyke가 Alq_3 를 이용하여 낮은 전압에서 녹색발광을 처음으로 구현한 이래, 높은 효율과 견고한 내구성을 지닌 발광 소자를 얻고자 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔으며¹⁾, 1990년대는 캠브리지 대학교 Friend가 Poly(phenylenevin-ylene)(PPV)를 이용하여 고분자 녹색발광을 처음으로 얻었다²⁾.

가장 적합한 디스플레이 소자는 천연색 구현, 낮은 동작전압, 긴 수명, 그리고 낮은 가격 등이 요구된다³⁾. 유기 발광 소자에서 빛이 나오는 기본 원리는 양(+)극으로부터 정공(hole)이 그리고 음(-)극으로부터 전자(electron)가 각각 주입되어 주입된 정공과 전자가 발광 층에서 재결합하여 발광을 하게 된다. 이들 운반자의 재결합은 분자나 엑시톤(exciton)을 형성하여 발광되거나 열적으로 비활성화 된다. 이와 같이 소자 효율은 발광 물질 내에 전자들의 재결합에 크게 의존한다.

유기발광소자는 디스플레이 소자로서 안정적인 동작 파라미터와 고 휘도, 높은 효율이 요구되는데 이러한 요소를 만족시키기 위해서 유기발광소자의 전하의 주입과 수송 및 발광에 대한 메커니즘, 음(-)전극 물질, ITO의 roughness에 대한 연구, 전극과 유기 박막 사이의 계면접촉과 buffer층에 관한 연구, 높은 효율을 갖는 유기 발광 재료에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 유기발광소자의 연구 분야에서 정공 주입 버퍼 층이 미치는 영향을 보기 위하여 비공액 고분자 물질인 poly(N-vinylcarbazole)(PVK)⁵⁾를 사용하여 유기발광소자를 제작하였고, 이전에 PVK 단층의 전기적인 물성을 관찰하였고, PVK 단일 박막의 두께에 따른 전압-전류 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 유기 발광 소자는 정공 수송 물질로서 N,N'-biphenyl-

N'N'-bis-(1-naphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine(NPB) 그리고 전자 수송과 발광 물질로서 ris(8-hydroxyzuinolato) aluminum(Alq₃) 를 사용하여 제작하였다. NPB 물질과 Alq₃ 는 TCI 사로부터 구매 하였다. 양(+)전극으로는 삼성 코닝사의 15[Ω/□]의 표면저항과 170[nm]두께의 인듐-주석-산화물(Indium-Tin-Oxide : ITO) 기판을 patterning하여 사용하였다. 그림1은 실험에 사용한 정공수송물질 NPB 와 전자 전달 물질인 동시에 발광 물질인 Alq₃분자구조와 정공 주입 버퍼층으로 사용된 PVK의 분자 구조이다.

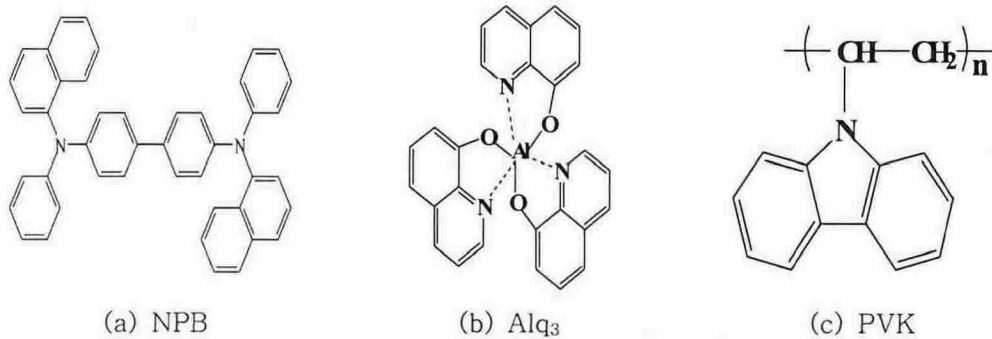


그림 1 NPB, Alq₃ 와 PVK의 분자구조

그림 2는 정공 주입 버퍼층의 영향을 조사하기 위하여 ITO/PVK/NPB/Alq₃/Al소자를 제작하였다. 정공주입 버퍼층 재료(Hole-injection buffer layer Materials)는 poly(N-vinylcarbazole)를 사용하였다. PVK 박막의 두께는 WON Co.의 spincoater를 사용하여 2000~6000[rpm]의 static-spin-casting법에 따라 ITO에 위에 10.5~13.5 [nm]의 두께로 제작하였다. ITO/PVK(10.5~13.5[nm])/NPB(20[nm])/Alq₃(60[nm])/Al 유기물질은 열 증착법을 이용하여 0.5~1[A/s]의 비율로 약 5×10⁻⁶[Torr] 정도의 진공도에서 박막을 제작하였으며, 음전극도 5×10⁻⁶[Torr]의 진공도에서 두께를 150[nm]를 연속적으로 증착하였다. 또한, 발광 면적은 마스크를 이용하여 3×5[mm]의 크기로 제작하였다. 본 실험에서 효율을 측정하기 위하여 실리콘 광 검출기를 소자의 전면에 놓고 인가전압에 따른 광전류를 측정하였고 Keithely 617 electrometer를 사용하여 직류 전류를 측정하였다. 광전류는 소자에서 나오는 빛에 의해 흐르는 전류이므로 광자 수에 비례하게 되고, 소자에 흐르는 직류 전류는 전자 수에 비례하게 된다. 따라서 광전류와 직류 전류를 이용하여 소자의 외부 양자 효율을 구할 수 있다. 측정 장비는 Keithley 236 source-measure unit. 617 electrometer, si-photodiode를 사용하여 측정 하였다.

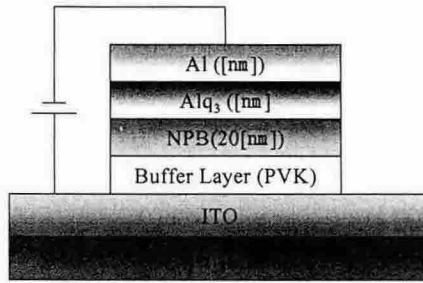


그림 2 유기발광소자의 구성

자외선/가시광선 (UV/visible absorption) 흡광도와 전기 발광 (EL) 특성은 HP 8452A spectrophotometer 와 Perkin Elmer LS50B (Xenon flash tube)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 본 실험에서 사용한 유기 물질의 자외선/가시광선 흡광도와 PL 스펙트럼에 대한 결과이다. 자외선/가시광선 흡광도의 결과를 보면 광흡수가 일어나기 시작하는 부분에서 그래프의 기울기가 급격하게 변함을 알 수 있다. 이는 물질내의 전자가 외부로부터 빛을 흡수하여 바닥상태에서 들뜬상태로 전하가 이동함을 의미한다. 그리고 전하가 흡수한 에너지 크기는 폴라론의 에너지 밴드 갭에 해당한다. 그림3(a) 와 (b)는 본 실험에서 사용한 발광물질인 Alq₃와 정공 수송물질인 NPB이며 그림3(c)는 버퍼 층으로 사용된 물질이다. 자외선-가시광선 흡광도/PL 스펙트럼을 보면 녹색 발광 물질인 Alq₃는 359[nm]/509[nm]에서 흡수 피크를 보이고 있음을 알 수 있으며, 정공수송물질은 NPB는 338, 321[nm]/450[nm]이고, 버퍼층으로 사용된 PVK는 300,332, 344[nm]/410[nm]에서 피크를 나타내고 있음을 대략적으로 알 수 있다.

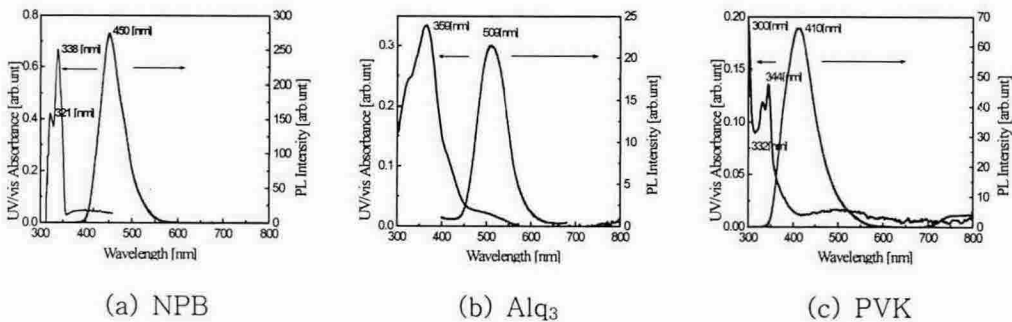
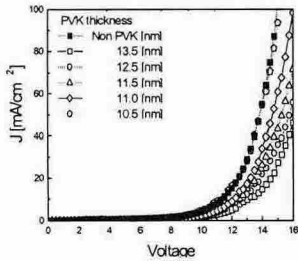


그림 3 유기물질의 자외선/가시광선 흡광도와 PL 스펙트럼

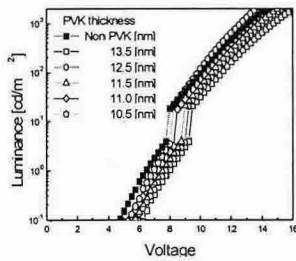
이와 같이 자외선-가시광선 흡광도를 측정하면 물질의 에너지 갭(Eg)을 알 수 있으며 Alq₃의 에너지 갭은 2.7[eV]이고, NPB는 3.0[eV],버퍼 층으로 사용된 PVK는 3.5[eV]이다. 표 1은 실험에 사용된 유기 물질에 대한 자외선/가시광선 흡광도와 PL스펙트럼 그리고 에너지 갭을 나타내고 있다.

표.1 유기 물질의 자외선/가시광선 흡광도와 PL 스펙트럼

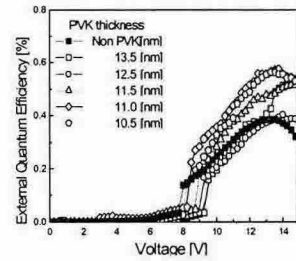
	λ_{peak} (흡수 피크) [nm]	λ_{peak} (PL) [nm]	이온화준위 (IP) [eV]	전자친화도 (EA) [eV]	에너지갭 (Eg) [eV]
Alq ₃	359	509	5.8	3.1	2.7
NPB	338,321	450	5.4	2.4	3.0
PVK	300,332,344	410	5.8	2.3	3.5



(a) Current density Voltage characteristics



(b) Luminance Voltage characteristics



(c) External quantum efficiency Voltage characteristic

그림 4. ITO/PVK/NPB/Alq₃/AL 소자의 전류-전압-휘도-효율(I-V-L-η)

그림4는 버퍼층 으로 PVK-(0.1[wt%]) 10.5-13.5[nm]의 두께를 갖는 ITO/ PVK/ NPB/ Alq₃/Al소자와 ITO/ NPB(20[nm]/ Alq₃(60[nm])/Al 소자의 전류-전압-휘도-효율(I-V-L-η) 특성을 나타내고 있다. 전압이 5[V] 이상 인가될 때에 전류밀도와 휘도가 증가하기 시작하고 발광이 나타난다. PVK의 두께가 증가할수록 전류밀도와 발광 휘도는 감소하는 반면, 두께가 증가할수록 발광 효율은 증가하다가 감소하는 경향을 보여준다. 이것은 PVK층이 정공의 주입을 적절히 막아 주어 발광층에서 재결합하는 비율이 높아지는 것으로 판단되며, 두께가 증가하면 PVK내의 이동을 어렵게 하는 것으로 판단된다. 그림 4(a)와 (b)를 이용하여 소자의 외부 양자 효율을 계산하여 그림 4(c)에 나타내었다.

그림 4(c)는 PVK의 두께에 따른 외부 양자 효율이다. 외부 양자 효율은 5[V]에서 증가하기 시작하여 13[V] 부근에서 최대값을 나타내고 있다.

버퍼층이 없는 소자의 경우 최대효율은 약 0.38[%]인 반면에 PVK 11.0[nm] 버퍼층을 갖는 소자는 최대 약 0.575[%]의 효율을 나타내었다. 즉, PVK를 사용하여 최대 약 51.3[%]의 효율 향상을 가져왔다. 그러나 PVK의 두께가 13.5[nm]로 증가되면 효율이 감소하는 것을 보여 주는데, 이것은 두께가 증가되면 정공의 주입을 막게되어 PVK내의 이동을 어렵게 하기 때문에 효율이 감소하는 것으로 판단된다. PVK 버퍼층을 사용함으로써 전류밀도를 낮추고 소자의 휘도 및 효율 향상을 기대할 수 있으나 적절한 PVK의 두께만이 가장 좋은 휘도 및 양자 효율을 얻을 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

ITO/PVK(10.5-13.5[nm])/NPB(20[nm])/Alq₃(60nm)/Al의 구조에서 UV-Vis 흡광도/PL 스펙트럼을 측정 한 결과 Alq₃는 359[nm]/509[nm], NPB는 338, 321[nm]/ 450[nm], PVK는 300, 332, 344[nm]/410 [nm]에서 각각 흡수 피크를 나타남을 확인하였고, 물질의 에너지 갭(E_g)는 Alq₃는 2.7[eV], NPB 3.0[eV], PVK는 3.5[eV]임을 확인하였다. 또한, PVK 버퍼층을 사용함으로써 버퍼층 없는 경우와 비교하여 최대 51.3[%] 효율향상을 가져왔으며, PVK의 두께가 13.5[nm]증가하면 효율이 감소하는 것이 확인되었는데 이것은 두께가 정공의 주입을 막게 되어 PVK내의 이동을 어렵게 하기 때문에 효율이 감소하는 것으로 판단된다. 이는 적절한 PVK의 두께만이 가장 좋은 휘도와 양자 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] C. W Tang and S. A VanSlyke, Appl. Phys.Lett,51,913,1987
- [2] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. C. Bradley, D. A. DosSantos, J.L.Bredas M.Logdlund, and W. R. Saraneck, Electroluminescence in conjugated polymer", Nature, Vol. 397, pp. 121-128,1999.
- [3] Ananth Dodabalapur, "Organic light emitting diodes", Solid State communications Vol. 102. p. 259, 1997s
- [4] N. C. Greenham and R. H. Friend "Semiconductor device physics of conjugated polymer ", Solid State Physics (Ed. S. H. Ehrenreich and F. Spaepen) Vol.49, p.1 1995.
- [5] A. Tsuchida, A. Nagata, M. Yamamoto, H. Fukui, M. Sawamoto and T. Higashimura, Macromolecules, 28, 1285, 1995