

論文 2000-37SD-12-3

초박막 CsF/Al 전극 두께에 따른 유기발광소자의 양자효율 개선 (An Improvement of Quantum Efficiency of the Organic Light Emitting Diodes with variable Ultrathin CsF/Al Electrodes)

盧柄奎*, 金仲淵*, 吳煥述*

(Byeong-Gyu Roh, Jung-Yeoun Kim, and Hwan-Sool Oh)

요 약

본 논문에서는 유리기판 위에 공액고분자 물질인 MEH-PPV를 스핀 코팅한 후 Al 전극 사이에 초박막의 CsF층을 진공증착으로 삽입한 유기발광소자를 제안하였다. 이러한 구조에서 CsF층은 음극을 통해 주입된 전자들이 원활히 발광층으로 전송되어 유기발광소자의 발광효율을 증대시켰다. 또한 CsF층의 두께변화를 2Å, 4Å, 8Å, 10Å, 20Å, 50Å, 75Å으로 변화를 주어 전류-전압-발광 특성을 조사하였다. 그리고 CsF/Al와 CsF/Au 및 Cs/Au 전극을 각각 진공증착하여 비교하였다. CsF층 두께가 4Å에서 양자효율이 0.6%로 최대값을 나타냈고 8Å 이상에선 효율이 감소하였지만 CsF층이 없는 순수한 Al전극층에서 효율이 0.01%인 것에 비해 높은 양자효율 값을 유지하였다.

Abstract

In this paper, we propose the organic light-emitting devices with vacuum evaporated ultrathin CsF layer between the Al electrode and conjugated polymer MEH-PPV which was spin coated. In this structure, the CsF layer will be well transferred the electron injection from the electrode to the emission layer MEH-PPV. Finally this structure enhances the emission efficiency of the organic light-emitting device. And we measured the I-V-L properties with the split of CsF thickness into the 2Å, 4Å, 8Å, 10Å, 20Å, 50Å, 75Å respectively. And also we evaporated CsF/Al, CsF/Au Cs/Au electrode respectively for the comparison. As the results, we obtained the maximum quantum efficiency 0.6% at 4Å CsF thickness and then at 8Å, it decreased a little but it's still better than pure Al electrode which has 0.01%.

I. 서론

유기발광소자는 C.W. Tang^[1]에 의해 처음 제시된

* 正會員, 建國大學校 電子·情報通信工學科

(Dept. of Electronics, Information & Communication Engineering Kon-Kuk University)

※ 이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 대학교수 해외파견 연구지원에 의하여 연구되었습니다. 그리고 본 실험에 많은 도움을 주신 코넬대학교의 George Malliaras 교수에게 감사드립니다.

接受日字: 2000年7月18日, 수정완료일: 2000年11月22日

후 많은 연구개발이 진행되어왔고 현재, 저전압구동, 박막형, 발광 및 빛의 균일성등의 장점으로 인해 차세대 평판디스플레이 소자로 대두되기 시작하였다. 그러나 아직까지 유기발광소자의 효율과 수명은 개선의 여지가 남아있다. 본 논문에서는 유기발광소자의 효율을 향상시키기 위하여 전극으로부터 캐리어의 주입효율을 원활하게 하기 위하여 음극전극인 Al 금속과 발광층인 MEH-PPV 유기물 사이에 초박막의 CsF층을 진공증착으로 삽입하였다. 물론 지금까지 유기단분자층 또는 고분자 발광층위에 초박막 LiF을 Al 음극전극을 증착하기전에 삽입하여 유기발광소자의 효율을 개선한 논문들은 많이 발표된바 있었다.^[2,3,4]

그러나 지금까지 Al과 다른 금속들에 비해 일함수가 낮은 CsF를 고분자인 MEH-PPV 위에 진공증착하여 양자효율을 개선한 방법을 발표한 논문은 없었다. 최근 코넬대학교와 IBM 연구소와의 공동연구로 이에 관해 좋은 결과를 얻은 바 있다.^[5]

따라서 본 연구에서는 초박막 CsF를 고분자인 발광층인 MEH-PPV와 Al 음극전극 사이에 진공증착하여 삽입한 후 두께변화를 주어 실험한 결과 발광층에 전자가 보다 원활히 주입되는 것을 전류-전압 특성에서 확인하였고 발광효율이 개선됨을 전압-발광 특성곡선에서 얻었다.

II. 실험방법

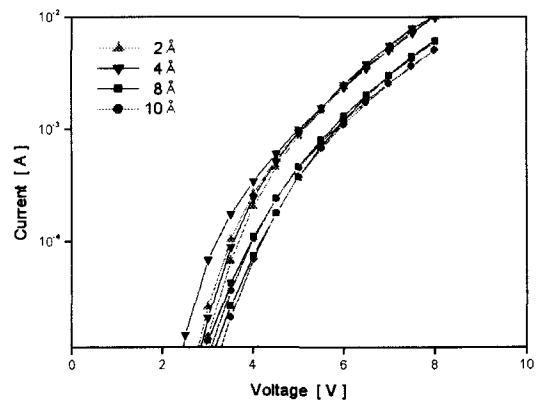
먼저 패터닝이 되어 있는 ITO가 입혀진 유리기판(주)코닝에 주문 제작하여 구입하였다. 이것을 초기 세척하기 위하여 먼저 시료를 중성세제와 탈이온수(D.I)로 세척한 후 초음파세척기에 2차례 각각 5분씩 세척한 후 10분간 탈이온수에 담겨 물을 흘려보냈다. 그리고 물기를 건조시킨 후 UV/Ozone Cleaner에 넣어 10분간 다시 건조시켰다. 이것을 스프인코팅과 진공증착하기 위하여 곧바로 산소와 습기가 1ppm 이하인 질소분위기인 glove box 안으로 이동하였다. 본 실험에서 스프인코팅으로 사용한 고분자이며 발광층인 MEH-PPV(Poly[2-methoxy,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene])는 IBM 연구소의 Campbell Scott 팀에서 합성하여 받은 것이며 스프인코팅시 두께가 1000 Å ~ 2000 Å 되도록 casting 하였다. 코팅된 MEH-PPM 박막은 glove box 내에 있는 진공증착기의 챔버안에 넣어서 고진공상태(진공도 <math><10^{-6}</math> mbar)에서 약 12시간동안 건조시켰다. in-situ 공정으로 진공도 <math><10^{-6}</math> mbar 이하에서 CsF와 Al을 차례로 진공증착하여 박막을 형성하였으며 여기서 새도우 마스크를 이용하여 시료당 3mm²의 발광영역의 면적이 6개인 다이오드를 제작하였다. 소스에서 타겟까지의 거리는 박막의 편평도(uniformity)가 우수하게 하기 위해 30cm로 하였다. 또한 CsF와 Al 박막은 연속공정으로 진행하여 습기와 산소와의 접촉을 최소화하였다. CsF의 증착률은 약 1 Å/sec이고 Al의 증착률은 5 Å/sec로 하였다. CsF의 두께는 2 Å, 4 Å, 8 Å, 10 Å, 20 Å, 50 Å, 75 Å 으로 증착하여 각각 변화를 주었고 여기서 Al의 두께는 200 Å으로 모두 고정하여 CsF층

의 두께변화에 따른 특성을 조사하였다. 이것을 비교하기 위하여 3종류의 전극구조인 Cs/Al과 CsF/Au 및 Cs/Au 음극전극을 진공증착하여 제작하였다. 측정에 사용된 장비는 Keithley 236 source measure unit이었고 발광 특성을 측정할 장비는 UDT S370이었으며 모두 glove box와 측정장비 및 컴퓨터를 광케이블로 연결하여 공기중의 산소, 수분 및 먼지를 최대한 차단상태에서 측정하였다. 제작된 시료들에 인가한 전압은 -8V에서 8V까지 인가하였고 재현성을 보기 위해 2번 측정하였다.

III. 측정결과 및 토의

MEH-PPV와 Al 전극 사이에 초박막인 CsF층을 삽입했을 경우 소자의 성능이 우수해짐을 확인하였고 이것은 Ganzorig 등이 발표한 LiF/Al 전극으로 형성된 유기발광소자와^[6] 유사한 결과를 얻었다. 그러나 Ganzorig의 논문에 의하면 순수한 Al 전극에서 동작 전압이 약 17V였고 LiF/Al 전극으로 형성된 소자의 동작전압은 약 12V인 것에 반하여 본 실험에서 얻은 CsF층을 삽입한 유기발광소자의 동작전압은 현저하게 낮은 약 3V에서 동작하였다. 이러한 원인은 Al 전극 밑에 삽입된 CsF 박막층이 음극의 일함수를 낮추어서 전자주입이 보다 용이하게 이루어졌기 때문이라 사료된다.

그림 1(a)는 CsF층의 두께가 2, 4, 8, 10 Å인 경우 전류-전압 특성곡선이며 (b)는 10, 20, 50, 75 Å인 경우 전류-전압 특성이며 (c)는 CsF층이 4 Å인 경우와 CsF층이 없는 순수한 Al 전극소자의 전류-전압 특성을 비교한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 CsF층이



(a)

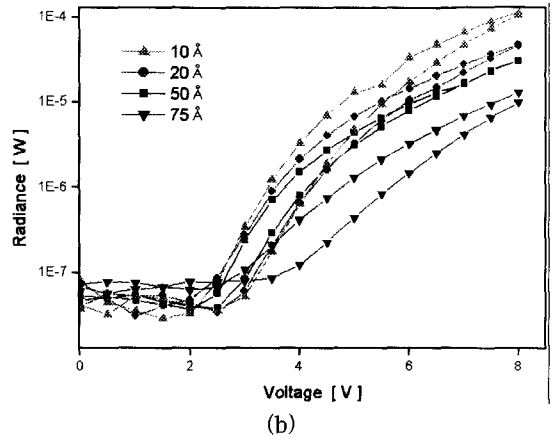
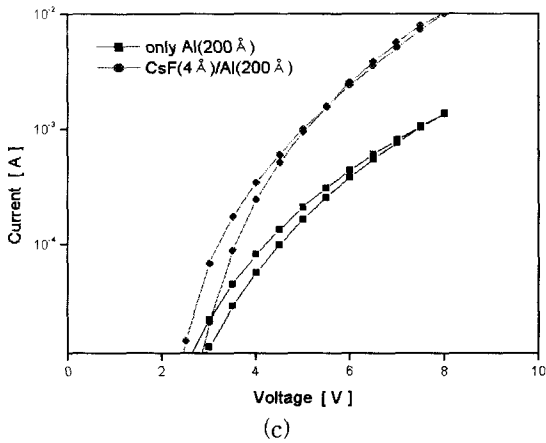
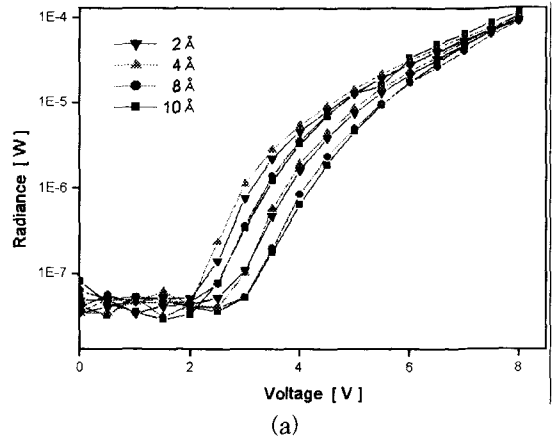
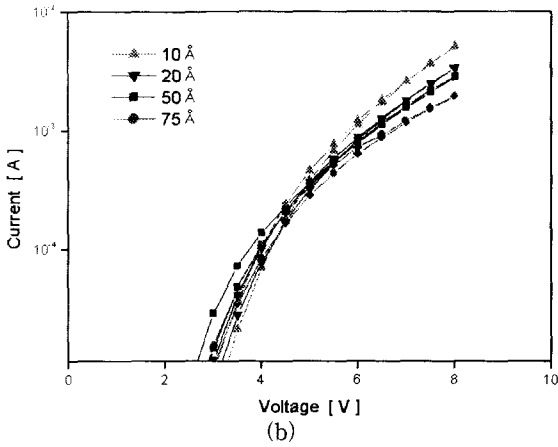


그림 1. CsF층의 두께에 따른 전류-전압 특성곡선: (a) 2, 4, 8, 10Å, (b) 10, 20, 50, 75Å, (c) 4Å CsF/Al과 Al전극 비교

Fig. 1. Current-voltage characteristics as CsF thickness: (a) 2, 4, 8, 10Å, (b) 10, 20, 50, 75Å, (c) comparison between 4Å CsF/Al and Al electrode.

삽입된 경우 매우 큰 전류가 흐름을 볼 수 있다.

그림 2(a)는 CsF층의 두께가 2, 4, 8, 10Å인 경우 전압-발광 특성곡선이며 (b)는 10, 20, 50, 75Å인 경우 전압-발광 곡선이며 (c)는 CsF층이 4Å인 경우와 CsF층이 없는 순수한 Al전극소자의 전압-발광 특성을 비교한 것이다. 여기서도 CsF층이 삽입된 경우가 매우 큰 광출력이 나타남을 볼 수 있으며 이것은 그림1에서의 전류-전압 특성 결과와 유사한 결과를 얻었다.

또한 그림 3(a)와 (b)는 각각 CsF층의 두께가 2, 4, 8, 10Å인 경우와 10, 20, 50, 75Å인 경우 발광효율값을 그림 1과 그림 2에서 측정된 값을 계산하여 구한 값을 나타내었다. 그림 3(c)는 4Å의 CsF층과 CsF층이 없는 순수한 Al 음극소자의 발광효율의 특

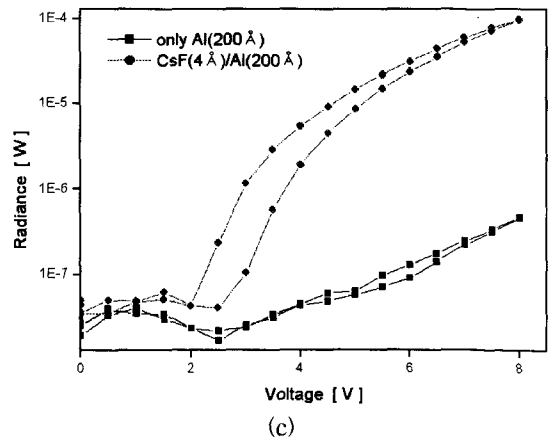


그림 2. CsF층의 두께에 따른 전압-발광 특성곡선: (a) 2, 4, 8, 10Å, (b) 10, 20, 50, 75Å, (c) 4Å CsF/Al과 Al전극 비교

Fig. 2. Voltage-radiance characteristics as CsF thickness: (a) 2, 4, 8, 10Å, (b) 10, 20, 50, 75Å, (c) comparison between 4Å CsF/Al and Al electrode.

성을 비교한 것이며 역시 CsF층이 삽입된 경우 매우 높은 발광효율 값을 나타냄을 알 수 있다.

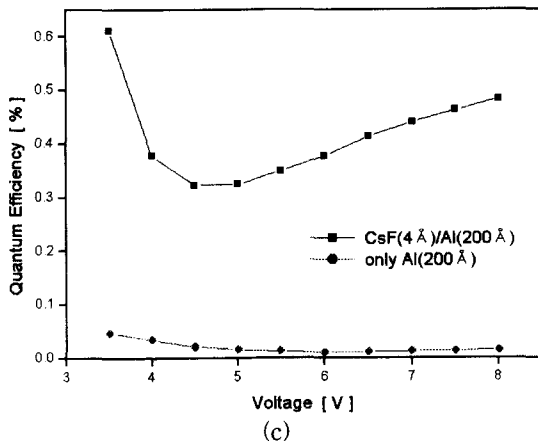
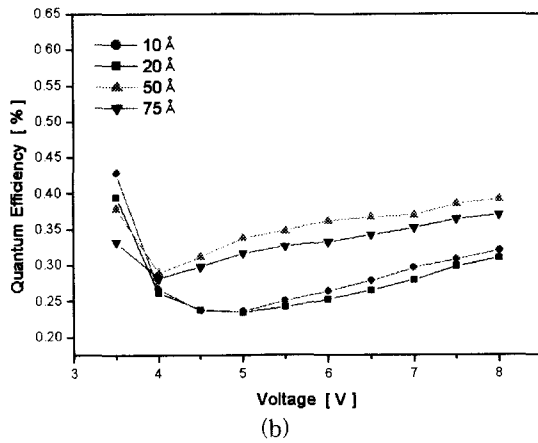
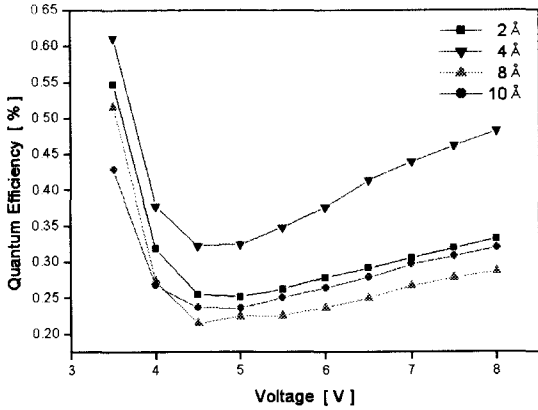


그림 3. CsF층의 두께에 따른 양자효율 특성:(a) 2, 4, 8, 10Å, (b) 10, 20, 50, 75Å, (c) 4Å CsF/Al과 Al전극 비교

Fig. 3. Quantum efficiency characteristics as CsF thickness : (a) 2, 4, 8, 10Å, (b) 10, 20, 50, 75 Å, (c) comparison between 4Å CsF/Al and Al electrode.

그림 4(a)는 CsF/Al의 두께변화에 따른 양자효율 값이며 이것을 비교하기 위하여 그림4(b)에 Cs/Al, CsF/Au, Cs/Au 음극전극을 갖는 유기발광소자의 양자효율 특성을 나타내었다.

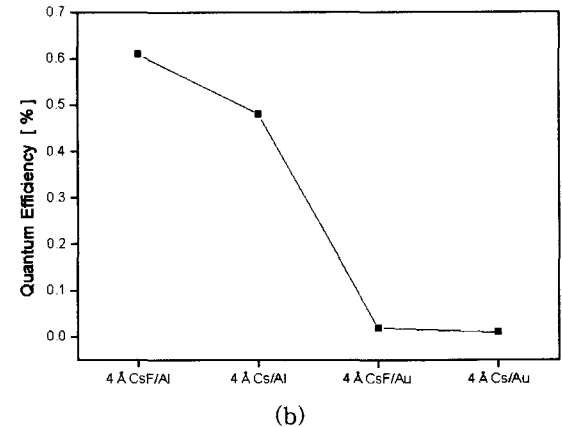
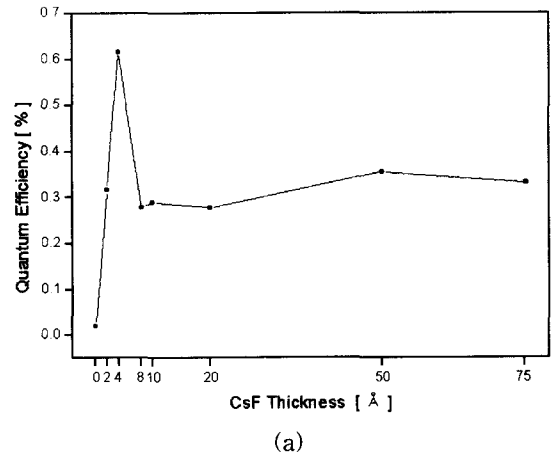


그림 4. (a) CsF층의 두께에 따른 양자효율, (b) CsF/Al층과 Cs/Al, CsF/Au, Cs/Au층과의 양자효율 특성 비교

Fig. 4. (a) Quantum efficiency as CsF layer thickness, (b) Quantum efficiency comparison CsF/Al layer with Cs/Al, CsF/Au, Cs/Au layers.

CsF층의 두께가 4Å에서 최대의 양자효율인 0.6%를 보이다가 다시 두께가 증가할수록 효율값이 감소함을 알 수 있다. 하지만 CsF층을 삽입하지 않은 순수한 Al전극층에 비해 현저히 높은 값을 보이고 있다. 이러한 특징은 CsF위에 Al을 증착할 경우 Al이 CsF를 해리시켜 AlF3가 되고 금속인 Cs를 내놓게 된다. 이러한 자유로운 Cs(일함수 1.9eV^[7])의 페르미

레벨은 MEH-PPV(일함수 $3.0\text{eV}^{[8]}$)의 LUMO위에 위치하게 되며 전자주입에 대해 오믹접촉(ohmic contact)을 형성하면서 MEH-PPV에 도핑되었기 때문이라 사료된다^[9]. 이러한 매커니즘은 Bharathan과 Yang이 Ca를 MEH-PPV에 도핑했을때도 일어난 것으로 보고한 바 있었다^[10]. 또한 Li을 Alq3에 도핑했을 때도 비슷한 현상이 일어나는 것으로 발표된바 있었다^[11]. 하지만 이러한 현상은 Au에서는 발생하지 않았다. 그리고 CsF/Al 구조전극은 비교하기 위하여 진공증착한 3가지 다른 전극구조들인 Cs/Al와 CsF/Au 및 Cs/Au 전극에 비하여 양자효율 값이 높게 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 유기발광소자의 효율을 향상시키기 위하여 공액 고분자인 MEH-PPV 발광층과 과 Al 음극전극사이에 초박막인 CsF층을 진공증착으로 삽입하여 전기적 광학적 특성을 조사하였다. CsF층 두께가 4Å에서 양자효율이 0.6%로 최대값을 나타냈고 8Å 이상에선 효율이 감소하였지만 CsF층이 없는 순수한 Al전극층에서 효율이 0.01%인 것에 비해 높은 양자효율 값을 유지하였다. 초박막인 CsF층을 삽입함으로써 CsF층이 없는 순수한 Al전극 소자보다 높은 양자효율이 나타난 것은 음극에서의 전자주입이 보다 양호하였기 때문이라 사료된다. 그 이유로서 전류-전압-발광 특성곡선에서 동일전압에서 CsF층이 삽입된 경우 더욱 큰 전류가 흐르는 것으로 추론할 수 있다. 이러한 원인은 CsF층위에 Al을 증착하였을 경우 CsF가 해리되어서 AlF3를 생성하고 남은 자유로운 Cs의 영향인 것으로 사료된다. 그리고 Cs/Al와 CsF/Au 및 Cs/Au 전극소자들에 비하여 보다 큰 양자효율값을 얻었으며 이러한 원인은 음극재료가 Au인 경우에는 해리되는 자유금속물질이 발생하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Organic Electroluminescent Diodes, Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, pp.913-915, 1987.
 [2] Jihyun Yoon, Jang-Joo Kim, Tae-Woo Lee

- and O-Ok Park, "Evidence of band bending observed by electroabsorption studies in polymer light emitting device with ionomer /Al or LiF/Al cathode", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 16, pp.2152-2154, 17 April 2000.
 [3] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, "Enhanced electron injection in Organic EL devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 2 p.152 Jan 1997.
 [4] Young-Eun Kim, Heuk Park, Jang-Joo Kim, "Enhanced quantum efficiency in polymer EL devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films", J. Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 5, p.29, July 1996.
 [5] P. Piromreun, Hwansool Oh, Y .Shen, J. Campbell Scott, P. J. Brock and George G. Malliaras, " The Role of CsF on electron injection into a conjugated polymer", submitted at may 12th 2000 in Appl. Phys. Lett.
 [6] Chimed Ganzorig and Masamichi Fujihira, "A Lithium Carboxylate Ultrathin Film on an Aluminum Cathode for Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescent Devices, Jpn." J. Appl. Phys. Vol. 38, pp.L1349, 1999.
 [7] W. H. Kohl, Handbook of materials and techniques for vacuum devices, New York: AIP Press, 1995.
 [8] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith and J. P. Ferraris, "Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structure", Phys. Rev. Lett., Vol. 76, pp. 1900-1903, 1996.
 [9] Pongpun Piromreun, HwanSool Oh, Yulong Shen, J. Campbell Scott, Phil J. Brock and George G. Malliaras "The role of CsF on electron injection into a conjugated polymer", Applied Physics Letters, Vol. 77, No. 15, pp.2403-2405, 2000.

[10] J. M. Bharathan and Y. Yang, "Polymer/metal interfaces and the performance of polymer light-emitting diode", *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, pp.3207-3211, 1998.

[11] J. Kido and T. Matsumoto, "Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer", *Applied Physics Letters*, Vol. 73, pp.2866-2868, 1998.

저 자 소개

盧 柄 奎(正會員) 第36卷 D編 第2號 參照
 현재 건국대학교 박사과정 수료



金 仲 淵(正會員)
 1988년 2월 건국대학교 전자공학과 학사. 1994년 2월 건국대학교 전자공학과 석사. 1999년 2월 건국대학교 전자공학과 박사 수료.
 현재 SK 텔레콤 중앙연구원 근무.

주관심분야는 Organic LED

吳 煥 述(正會員) 第36卷 D編 第2號 參照
 현재 건국대학교 공과대학 전자·정보통신공학과 교수