

유기발광 소자의 수송층 두께 변화에 따른 수치적 해석

Numerical Analysis of OLED Luminescence Efficiency by Hole Transport Layer Change

이정호^{1,a}
(Jung-Ho Lee^{1,a})

Abstract

The OLED research is gone for two directions. One is material development research, and another one is structural improvement part. All two are thing to heighten luminescence efficiency of OLED. In other to improve luminescence efficiency of OLED Electron - hole pairs must consist much more in the device. Their profiles are sensitive to mobility velocity of electrons and holes.

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 suggest improving the efficiency of OLEDs would be to balance the injection of electrons and holes into light emission layer of the device. And, we improve understanding of the various luminescence efficiency through experiments and numerical analysis of luminescence efficiency in variable hole carrier transport layer's thickness.

Key Words : OLED(organic light-emitting diode), Luminescence efficiency

1. 서론

OLED(organic light-emitting diode)의 발광 메카니즘(Emitting mechanism)은 캐소드와 애노드 전극으로부터 전자(electron)와 정공(hole)이 주입되고 주입된 전자와 정공들이 여기상태(Exciton state)를 거쳐 다시 재결합(recombination) 하게 될 때 빛을 발광하게 되는 원리이다[5]. 이러한 재결합에 의해 발광되는 특징을 갖는 유기발광소자(organic light-emitting diode: OLED)는 얇은 박막과 넓은 시각도, 저전력 그리고 높은 발광 효율 등 수많은 장점을 바탕으로 차세대 디스플레이 소자로 각광을 받고 있다. 일반적인 유기EL 발광소

자는 그림 1에서와 같이 유리기판에 ITO (Indium Thin Oxide)를 애노드(anode)로 사용하고 그 위에 유기물로 된 정공 주입층(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 Al이나 Au, Ag 등과 같은 일함수가 낮은 금속을 캐소드(cathode) 전극으로 사용하는 기본 구조로 구성되어 있다[6]. 이러한 유기전기발광소자의 꾸준한 구조적 개선 노력과 유기물 자체의 특성이 우수한 발광 물질 개발 연구에 힘입어 상당부분 유기전기발광소자의 구조가 일반화되었다. 그러나 유기발광 소자에 사용되는 애노드 전극의 ITO와 정공 주입층 부분 그리고 금속 전극을 사용하는 캐소드와 전자 주입층 부분에서의 전자와 정공 수송자들(electron or hole carrier)의 진입장벽이 너무 높아 수송자들의 주입이 원활하지 않아 발광효율이 떨어지게 되는데 이

1. 홍익대학교 전자공학과
(서울시 마포구 상수동 72-1)
a. Corresponding Author : phile71@passmail.to
접수일자 : 2004. 8. 17
1차 심사 : 2004. 11. 10
심사완료 : 2004. 11. 11

를 개선하고자 하는 방법들이 꾸준히 연구되고 있다. 대표적인 개선 방법으로는 기본소자 구조에 정공 수송층과 전자 수송층을 넣어주어 에너지 장벽을 완만한 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 이동속도 밸런스(balance)를 맞추는 방법이 제시되어야 한다. 즉 정공 수송층의 두께 조절로 인해 빠른 이동도를 나타내는 정공의 이동도를 늦추어 높은 전자-정공 쌍을 이룰 수 있는 방법이 제시되어야 한다.

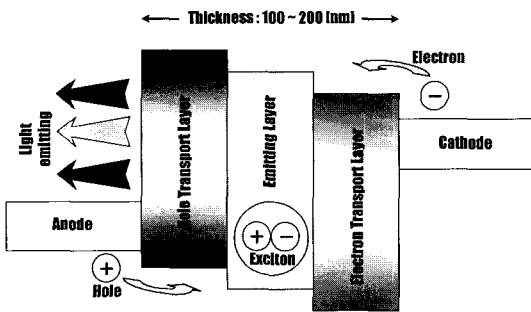


그림 1. 유기발광 기본소자의 구조.
Fig. 1. The basic structure of OLED.

이를 위해서는 발광층을 중심으로 전자와 정공의 움직임들을 살펴 볼 수 있는 모의실험이 불가피하다. 발광층을 중심으로 전자와 정공의 주입이 원활히 이루어지게 하기 위해 수송자들의 이동이 원활하도록 일함수(Work Function)를 완만한 계단형으로 만들어 주게 되면 다층 박막구조(Multi layer structure)가 되어 내부에서 발생하는 전자와 정공의 이동에 대한 예측 혹은 이해에 어려움이 발생한다. 이러한 다층박막구조 외에 캐소드쪽에서 금속-유기물(Metal-organic)간의 계면에 주입되는 전자의 확산(Diffusion)을 방지하는 방법도 전자 주입효율(Electron Injection Efficiency)을 높일 수 있다. 발광효율을 높이는 방법으로 제시되는 일반적인 방법은 앞서 밝힌바와 같이 정공의 이동도를

늦추어 발광층에서 전자와 정공 쌍을 효율적으로 재결합시켜 발광 효율을 높이는 것이다. 본 논문에서는 유기전기 발광소자의 내부에서 발생하는 전자와 정공의 움직임들을 모의실험으로 미리 예측하고 적절한 박막의 두께를 예상하여 이에 맞는 소자를 직접 제작해 서로를 비교하였다.

2. 실험

그림 2는 이 논문에서 제작하여 실험측정 한 유기전기소자의 다층 박막 구조에 주로 사용되는 캐소드 전극으로 사용되는 금속의 일함수를 시뮬레이션에 이용한 것과 실제 측정된 값을 비교하여 나타내었다. 그림 3은 본 논문 시뮬레이션에 이용된 박막 구조에서 각각의 일함수 에너지 레벨을 나타내었다. 정공 주입층(HIL)과 정공 수송층(HTL)은 총 두께를 50 nm로 제작하여 실험하고 이를 각각 10/20/30/40, 40/30/20/10의 두께로 만들어 이들을 측정하여 결과를 도출하였다. 정공 수송층으로는 NPB(N,N'-diphenyl-benzidine)를 사용하였고 정공 주입층에는 CuPc를 사용하였다.

Work function	Measured Position
Sm 2.7	LUMO = 3.0
Ca 2.9	
Mg 3.6	Ca, Sm, Mg 3.6
Al 4.2	Alq ₃ Al 4.0
Ca 4.6	Cu 4.6
Au 5.2	Au 5.2
Pt 5.6	HOMO = 5.7 Pt 5.6

그림 2. 발광층과 금속의 일함수.
Fig. 2. Work-function level of emitting layer and metal.

발광층(Emitting Layer)으로는 Alq₃를 40 nm 증착 시켜 기본 소자를 제작하였다. 여기에 캐소드로는 Al을 사용하였으며 에노드쪽에는 ITO를 사용하였다. 유기발광소자는 발광층에서 발광된 빛이 밖으로 방출되어지게 하기 위해 ITO(Indium Tin Oxide)같은 투명 전극을 양극으로 사용하여 정공의 주입을 돕고, 일함수(Work function)가 낮은 금속을 음극으로 사용하여 전자의 주입을 원활하도

록 제작한다. 양극으로 사용된 ITO의 일함수는 4.7 eV이고 음극으로 사용된 Al의 일함수는 4.2 eV이다. 챔버(Chamber)의 진공은 유기물과 무기물 진공 챔버에서 모두 5×10^{-6} Torr 맞추어 웨이퍼의 이동에 있어서 서로간의 진공 압력에 의해 발생하는 오차를 최대한 줄여 실험하였다. 또한 증착 속도는 0.1~0.2 nm/s로 균일하게 박막이 증착 되도록 실험하였다.

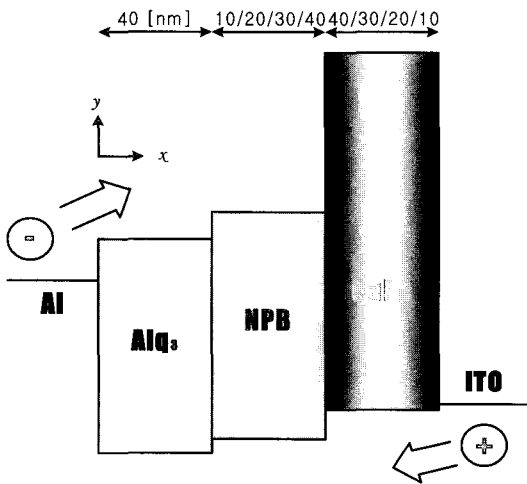


그림 3. 본 논문에서의 유기발광소자의 박막구조 구조 및 에너지 레벨.

Fig. 3. OLED thin deposition structure using this paper.

3. 실험결과

실험은 정공 주입층과 정공 수송층의 두께를 각각 10/40, 20/30, 30/20, 40/10 nm로 만들어 전류밀도와 인가전압 특성과 발광효율을 각각 그림 4, 5에 각각 나타내었다. 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 증명해 준다.

이러한 인가전압과 전류밀도의 차이로 인해 그림 5에서 살펴 볼 수 있듯이 유기발광소자의 박막 두께 변화로 인해 발광 효율도 변하고 있음을 실

험을 통해 알 수 있었다. 전자와 정공의 주입을 원활하게 해주기 위해서는 다층 박막이 불가피 하게 되는데 이렇게 되면 다층 박막으로 인해 턴온(Turn-ON)전압이 높아져 소자의 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 가능한 얇고 적절한 박막 두께를 조절해 주어야만 소자의 특성 면에서 효율적인 소자를 만들 수 있다.

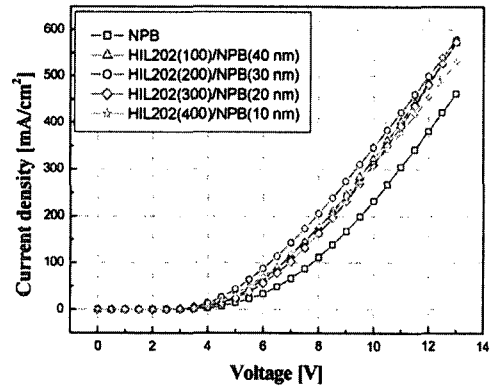


그림 4. 제작된 유기전기소자의 전압-전류밀도 특성.

Fig. 4. OLED device's current-applied voltage characteristics.

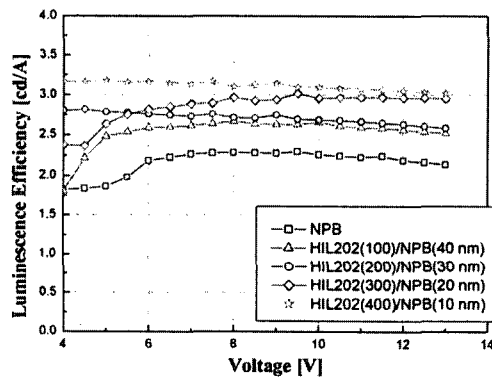


그림 5. 제작된 유기 EL소자의 발광효율-전압 특성.

Fig. 5. OLED device's luminescence efficiency-applied voltage.

실험에 사용된 박막 구조는 현재까지 유기전기 발광 소자 제작에 있어 가장 일반화된 구조를 적용하였다. 구조의 형태를 일반화시킨 이유는 모의

실험에서 제작된 소자와 특성을 비교하고자 한 것이다. 앞서 언급한 것처럼 구조적으로 가장 최적화된 홀 수송층의 두께가 있음을 알 수 있다. 앞으로 제작되는 소자에 대해 특성값을 높이기 위해서는 박막구조 내부에서 일어나는 정확한 발광 매카니즘에 대한 이해가 절실히 요구되어 진다.

4. 모의실험

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

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

포아송 방정식(Poisson's Equation)과 전류 연속 방정식(Current Continuity Equation)을 이용해 다중 박막구조의 유기발광 소자의 특성들을 수학적으로 도출하기란 쉽지가 않다. 따라서 전극으로 사용된 Al 층에서의 전자의 농도 및 전계를 구해 줌으로써 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[1,2].

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

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

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 n과 p는 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, q는 전자의 전하량 E 는 전기장 ϵ 은 유기물의 유전상수, k는 Boltzmann 상수, T는 온도를 나타낸다. 재결합 속도 $R = \gamma np$ 로 나타낼 수 있

으며 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-Boltzmann통계에 의해 수송자의 평형상태에서의 밀도는 아래 두 식으로 주어진다 [3,4].

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

$$p_e = n_0 e^{-\frac{qV - q\phi_p + \chi_c + E_g}{kT}} \quad (9)$$

여기서 ϕ_n 과 ϕ_p 는 전자와 정공의 페르미(Fermi) 준위를 의미하고 χ_c 는 소자의 전자 친화도를 나타내고 E_g 는 에너지 갭을 나타낸다. 여기서 Ψ 는 Quasi-equilibrium carrier density로 터널링을 고려하려면 barrier lowering을 고려하여야 하므로 아래 식으로 표현된다[7-9].

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

여기에 사용된 E 는 전계(Electric Field [V/m])이다. 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 6은 모의실험을 통해 도출된 결과를 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 케소드 금속 전극으로 들어온 전자 캐리어들과 에노드로 들어온 ITO 전극을 통한 정공 캐리어들의 원활한 주입을 통해 발광효율에 영향을 주게 된다. 또한 이러한 캐리어 주입을 원활하게 해주기 위해 다층 박막구조로 소자를 제작하게 되는데 이때 발광층의 두께가 두꺼울수록 발광 효율이 높아진다는 것이 일반적인 견해이다. 그러나 모의실험을 통해서도 발광 효율을 높이기 위한 최적화된 발광층의 두께가 있음을 알 수 있다.

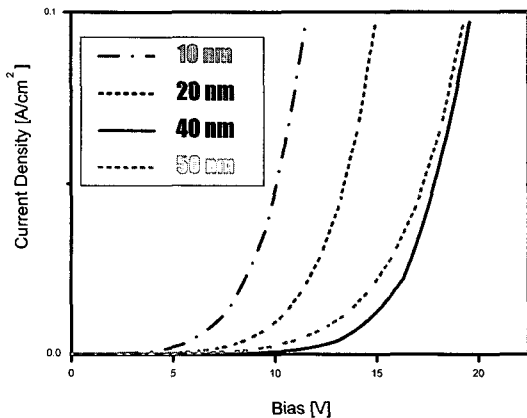


그림 6. 시뮬레이션에 의해 계산된 유기 EL소자의 발광효율-전압 특성.

Fig. 6. Simulation result of calculated OLED's luminescence efficiency-applied voltage.

5. 결과 및 토론

실험 측정 결과와 시뮬레이션 결과를 비교해 보면 이미 결과 값들을 살펴보았듯이 적정 두께의 정공 수송층이 있음을 알 수 있다. 이러한 적정 두께의 정공 수송층은 발광효율에도 영향을 줄 수 있다. 이러한 결과는 비유기물 반도체 소자의 발광 효율특성에서는 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 빠르게 나타나는 것이 일반적이지만 유기전기 발광소자에서는 오히려 정공의 이동도가

전자의 이동도보다 대략 1~2오더(order) 정도가 더 빠르기 때문에 최대 전자-정공 쌍의 도출을 위해서는 적절한 두께 조절이 필요하다는 것을 알 수 있다. 특히 다층 박막구조로 유기전기 발광소자를 제작 할 경우 정공 수송층의 두께 조절이 더욱 절실히 요구된다. 소자의 발광을 전압 구동 소자로 사용하고자 한다면 턴온(Turn-on) 전압에 맞는 적절한 정공 수송층을 미리 파악하고 소자를 제작하여야 한다. 최적화 된 정공 수송층의 두께로 인해 발광효율을 높일 수 있다. 현재 디스플레이 소자로 사용하고자 하는 유기전기 발광소자에 요구되는 발광 효율을 개선 할 수 있는 방법으로 정공 수송층의 박막두께 조절이 특성값 개선에 가장 쉽게 접근 할 수 있는 방법일 것이다. 결국 이러한 정공 수송층의 박막두께 조절로 최적화된 유기발광소자의 구조를 선예측 할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 (주)삼성전자(Sam-sung Electronic Inc)에서 지원한 연구 지원금으로 이루어 졌음을 알려 드립니다.

참고 문헌

- [1] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Cambell, and D. L. Smith, "Device model investigation of single layer organic light emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol. 87, No. 2, p. 833, 1998.
- [2] C. D. J. Blades and Alison B Walker, "Simulation of Organic Light Emitting Diodes", Synthetic Metals 111-112, p. 335, 2002.
- [3] Simon J. Martin, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, and Alison B Walker, "Modelling temperature-dependent current-voltage characteristics of an MEH-PPV organic light emitting device", J. Phys., Vol. 14, No. 42, p. 9925, 2002.
- [4] G. G. Malliaras and J. G. Scott, "Roles of injection and mobility in organic light emitting diodes", Appl. Phys., Vol. 83, No. 10, p. 5399, 1998.

- [5] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
- [6] E. M. Conwell and M. W. Wu, "Contact injection into polymer light-emitting diodes", Appl. phys. Lett., Vol. 70, No. 14, p. 1867, 1989.
- [7] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, "Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials", Appl. phys. Lett., Vol. 69, No. 15, p. 2270, 1996.
- [8] D. Braun and A. J. Heeger, "Visible light emission from semiconducting polymer diodes", Appl. phys. Lett., Vol. 58, No. 18, p. 1982, 1991.
- [9] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. phys., Vol. 75, No. 3, p. 1656, 1994.
- [10] 최종선, 박재훈, "Organic Thin Film Transistor의 기술현황", 전기전자재료학회논문지, 17권, 7호, p. 5, 2004.
- [11] 장웅상, 최준환, 윤호규, 이주원, 주병권, 김재경, "유기 박막트랜지스터(Organic TFT)의 유기 활성층 기술동향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 8호, p. 3, 2004.
- [12] S. M. Sze, "New Jersey. Physics of Semiconductor Devices 2th", 1984.
- [13] J. H. Lee, N. G. Park, Y. S. Kim, C. H. Suh, J. H. Shim, and Y. K. Kim, "Steady-state Analysis for Contact Barrier Effects in Metal/Organic/Metal Structure using Numerical Bipolar Transport Simulation", Current. Appl. Phys., C. Appl. phys, (in press), 2003.