

유기발광소자(OLED)의 전기전도메커니즘에 대한 고찰

이원재^{**†}

^{**†}가천대학교 전자공학과

Study on the Electrical Conduction Mechanism of Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)

Won Jae Lee^{**†}

^{**†} Department of Electronic Engineering, Gachon University

ABSTRACT

Organic light emitting devices have attracted the attention of many people because of their high potential for self-emission and flexible display devices. However, due to limitations in device efficiency and lifetime, partial commercialization is underway. In this paper, we have investigated the electrical conduction mechanism of the organic light emitting device by the temperature and the thickness of the light emitting layer through the current - voltage characteristics with respect to the conduction mechanism directly affecting the efficiency and lifetime of the organic light emitting device. Through the study, it was found that the conduction in the low electric field region is caused by the movement of the heat excited charge in the ohmic region and the tunneling of the electric charge due to the high electric field in the high electric field region.

Key Words : Organic Light Emitting Devices, Electrical Conduction Mechanism, Ohmic Region, Tunneling Region

1. 서 론

최근 정보화 사회로의 이동으로 인하여 많은 IT용 기기들이 등장하면서 정보화란 단지 정보의 나열만을 의미하는 것이 아니라 정보화를 통해 새로운 가치를 창조하는 기능을 추가하여 고부가가치의 산업으로 재창조되었다. 그에 따라 정보를 활용하기 위한 도구로서 여러 부가 기능들이 새로운 주요 산업으로 자리 잡게 되었는데, 그 중 가장 중심적인 역할을 하는 것이 바로 디스플레이 분야이다. 그 중에서도 유기발광소자는 넓은 시야 저렴한 제조비용, 낮은 발광전압 등으로 CRT, LCD의 뒤를 이을 차세대 디스플레이로 각광을 받고 있다. 1987년 Tang [1]의 유기발광소자 개발이래, 1989년 Friend 등[2]의 고분자를 이용한 유기발광소자를 개발하면서 유기발광소자는 유연한 디스플레이로

서 그 가능성을 인정받게 되었다. 이후 낮은 효율과 짧은 수명이라는 단점을 극복하기 위해 소자의 구조가 HIL-HIL-EIL-EIL 등 다양한 층을 형성한 소자의 개발로 이어졌고, 현재는 상당한 효율과 수명을 갖게 되었다[3-5].

유기발광소자는 양전극과 음전극에서 주입된 정공과 전자가 유기물 내에서 재결합하면서 빛 에너지를 방출하는 메커니즘을 가지고 있다. 이때유기물 내에서 전자와 정공의 주입 및 이동 과정은 유기발광소자의 효율과 수명을 결정하는 중요한 변수가 된다. 또한 유기발광소자 내에서의 전하주입현상은 낮은 전계와 높은 전계에서 다른 메커니즘을 가지고 있다. 낮은 전계에서는 쇼트키 효과에 의한 밴드의 구부러짐 현상에 의해 에너지 장벽이 낮아져 전하의 주입과 이동이 이루어지고, 높은 전계에서는 밴드의 구부러짐이 더욱 심해지고, 에너지 장벽이 얇아져 터널링 효과에 의해 전하가 주입되는 것으로 알려져 있다.

[†]E-mail: wjlee@gachon.ac.kr

유기발광소자에서의 전기전도 기구는 전계의 증가에 따라 Ohmic-SCLC(Space Charge Limited Current)-TCLC(Trap Charge Limited Current) 영역으로 나눌 수 있으며, Ohmic영역에서는 전자가 에너지 장벽을 넘지 못하여 전하의 주입이 일어나지 못하고 발광층 내의 결함이나 시료제작 과정에서 주입된 불순물에 의해 이온의 이동이 일어나게 된다. 그리고 SCLC영역에서는 전극으로부터 주입된 전하가 벌크내의 이동 전하보다 커지게 되고, 충분히 높지 않은 전계로 인하여 전하이 이동이 제한되어 주입되는 전류를 제한하는 공간전하제한전류 영역으로 해석할 수 있다. 또 높은 전계 영역에서 터널링에 의하여 주입되는 전류가 급격히 증가하는 영역을 트랩전하제한전류 영역으로 해석할 수 있다.

본 연구에서는 유기발광소자의 전기전도현상을 전류-전압특성 곡선을 이용하여 온도별 두께별 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 ITO는 면저항 15 Ω/\square , 두께 170 nm의 삼성 코닝사 제품을 사용하였다. 먼저 ITO 기판을 $20 \times 20 \text{ cm}^2$ 으로 절단하여 5 mm의 양전극으로 사용할 부분을 테이핑하고 나머지 부분은 HCl : HNO₃를 적당한 비율로 혼합, 증기에 노출시켜 패틴 형성을 하였다.

세척은 증류수(distilled deionized water): 암모니아수(ammonia water): 과산화수소수(hydrogen peroxide-H₂O₂)를 혼합한 용액에 넣고 약 80 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 이후 클로로포름 > 알콜 > 증류수 순으로 각각 20분, 50 °C에서 초음파 세척기에서 세척을 진행하였다. 세척이 끝난 후에는 질소건으로 소자를 건조시켰다. 실험에서 전압은 $\pm 100 \text{ V}$ 까지 인가해줄 수 있는 Keithley 617을 사용하였고, 전압은 0.25 V 단위로 인가하여 측정하였다. 전압에 의해 발광하는 소자의 광은 Keithley 236 장비를 이용하여 측정하였다. 소자가 발광되는 발광면에서 각각 6.3 cm의 위치에서 Si-photodiode를 이용하여 측정하였고, 발광 면적은 15mm²이었다.

3. 실험 결과

유기발광소자에 전압을 인가하면 소자 양단의 양극과 음극에서 전자와 정공이 주입된다. 하지만 낮은 전압에서는 주입된 전하($I_{injection}$)보다 소자 내 불순물이나 결함에 의해 발생된 전하의 이동 (I_{bulk})이 주류를 이룬다. 따라서 소자에 나타난 전류 밀도는

$$J = en\mu F = enu \frac{V}{d} = \sigma F \quad (1)$$

이 되고, 전류 밀도와 전압의 관계를 살펴보면 $J \propto V$ 의 비례 관계를 갖는다. 여기서 J 는 전류밀도, e , n 은 각각 전자와 정공의 밀도, μ 는 이동도, F 는 전계, d 는 소자의 두께, V 는 전압을 말한다.

더 고전압이 인가되면 전류는 주입된 전하와 벌크 내의 전하가 평형 ($I_{injection} = I_{bulk}$)을 거쳐 주입된 전하 ($I_{injection} > I_{bulk}$)가 지배적이 되고, 벌크 내 전류(I_{bulk})보다 주입된 전류 ($I_{injection}$)가 주류를 이루면서 전류의 양이 지수적으로 증가하기 시작한다. 하지만 주입된 전류는 벌크 내 트랩에 포획되고 이들 포획된 전하에 의해 주입되는 전하가 제한 받게 된다. 이 영역을 SCLC (space charge-limited current) 영역이라 한다.

또 주입 전류에 대한 SCLC는 트랩이 없는 경우, 낮은 트랩의 경우, 깊은 트랩의 경우 등 세 가지 경우로 분류된다. 이때 전류밀도는 주입된 전하를 제한하는 공간전하전류영역이 되는데,

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

이 된다. 여기서 $\log J$ 는 $\log V$ 에 대해 직선적으로 표시되어 J V 의 관계가 됨을 알 수 있다.

또한, $J_{ohm} = J_{SCLC}$ 가 되는 지점은 Ohmic 영역에서 SCLC 영역으로 넘어가는 전이 전압으로,

$$J_{ohm} = J_{SCLC} \quad (3)$$

$$en\mu \frac{V_{tr}}{d} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V_{tr}^2}{d^2} \quad (4)$$

$$V_{tr} = \frac{9}{8} \frac{end^2}{\varepsilon} \quad (5)$$

이 된다. 여기서 식 (5)는 다음과 같이 변환할 수 있다.

$$\tau = \frac{\varepsilon}{en\mu} \quad (6)$$

$$T_r = \frac{d^2}{\mu V_{tr}} \quad (7)$$

여기서 τ 는 유전 완화 시간이고 T_r 은 전이 시간이다.

$T_r = \tau$ 가 되면 Ohmic 영역에서 SCLC 영역으로 전이가 일어날 때, 캐리어의 전이 시간 $T_r = d^2/\mu V_{tr}$ 이 유전 완화 시간과 같다는 것을 의미한다.

만약 T_t 이 τ 보다 작다면, 즉 $T_t < \tau$ 라면, 주입된 전하가 열적으로 활성화된 전하보다 지배적이 되고, 이것은 주입된 전하가 소자를 통과하는 시간이 열적으로 활성화된 전하의 완화시간보다 짧게 되기 때문이다.

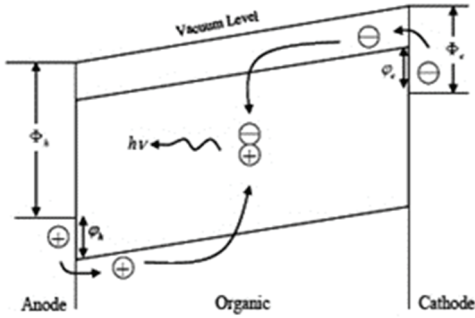


Fig. 1. Luminance mechanism of OLED.

반대로 $T_t > \tau$ 라면 전류는 주입된 전하의 이동보다 열적으로 여기된 전하가 지배적이 되므로 옴 전도가 일어나게 된다.

깊은 트랩과 낮은 트랩의 정의는 주입 전위에 따라서 구별하게 된다.

인가 전압이 증가하면 전자 정상 상태 페르미 준위 (ESSFL)는 전도대 쪽으로 에너지 갭이 이동하게 된다. ESSFL이 트랩 준위 양단으로 이동하게 될 때, 초기에는 낮은 트랩의 영향이 크게 나타나고 전류가 감소함에 따라 깊은 트랩의 영향이 크게 나타난다. 따라서 모든 주입된 전하는 전도대에서 나타나게 되고 전류는 트랩이 없는 곡선으로 빠르게 이동하게 된다. 이 때의 전압을 트랩 충전만 제한 전압(trap-filled-limited voltage: V_{TFL})이라 한다.

트랩 충전만 제한 전압, V_{TFL} 은 다음과 같이 주어진다.

$$V_{TFL} \cong \frac{eN_t d^2}{k} \quad (8)$$

이상에서와 같이 트랩이 낮은 트랩 준위에 있는 것은 아니며, 공간 전하 제한 전류 법칙은 트랩 분포에 의존한다.

소자에 강한 전계가 인가되면 다량의 전하가 소자로 주입되고, 주입된 전하는 아주 빠른 속도로 트랩을 채우고, 지수함수적인 전류의 증가를 보인다. 여기서 전체 트랩 밀도를 N_t 라 하고, 특성화 에너지를 E_t 라 하면,

$$H_t(E) = \frac{N_t}{E_t} \exp\left(\frac{E - E_C}{E_t}\right) \quad (9)$$

가 된다.

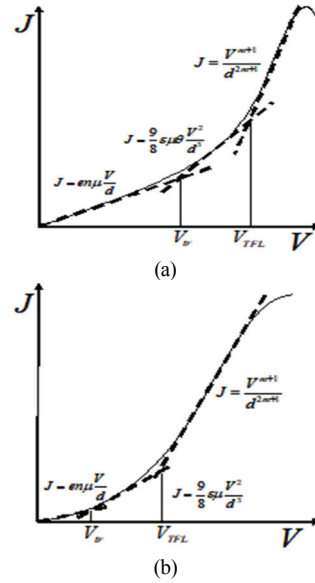


Fig. 2. Region of the SCLC (a) Low trap (b) Deep Trap.

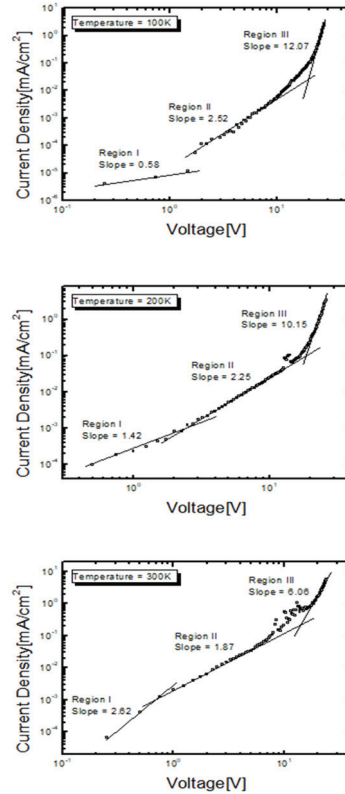


Fig. 3. I-V characteristics of ITO/Alq₃(60nm)/Al; 100K, 200K, and 300K.

이 영역을 TCLC(trap charge-limited current)라 하며, 트랩의 분포에 따라 m 으로 표현된다.

$$J_{TCLC} = N_c \mu q \left[\frac{\epsilon_r \epsilon_0 m}{N_t q (m+1)} \right]^m \left[\frac{2m+1}{m+1} \right]^{m+1} \left[\frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \right] \quad (10)$$

여기서 μ 는 캐리어의 이동도, N_c 는 전도대의 상태 밀도, E_c 는 특성화 에너지, k 는 볼츠만 상수이고, T 는 절대 온도이다.

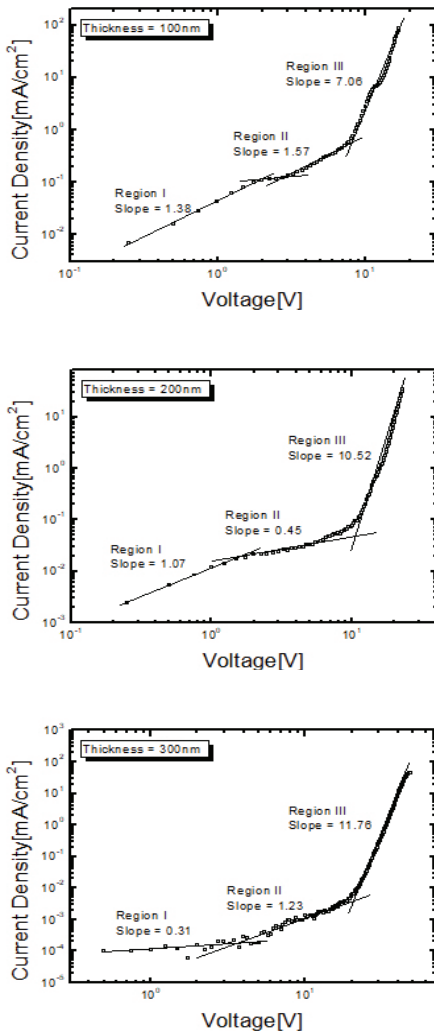


Fig. 4. I-V characteristics of ITO/Alq₃(60nm)/Al; 100nm, 200nm, and 300nm.

$$E_c = kT_c = k \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \quad (11)$$

Fig 3은 ITO/Alq₃/Al의 구조를 가진 유기발광소자의 전류-전압 특성을 온도별(100K, 200K, 300K)로 나타낸 그림이다. 그림에서 V_{tr} 은 각각 (a) 1.5V, (b) 2.5V, (c) 0.6V로 나타났고, V_{TFL} 은 12V로 거의 일정하게 나타났다. 이는 터널링이 온도에 독립적인 것을 알 수 있었다. 또한 온도의 증가에 따라 음영역에서의 전류밀도의 기울기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 온도 증가는 음영역에서 온도의 증가에 따라 시료 내부에 열적으로 여기된 전하의 이동이 증가한다는 것으로 사료된다.

Fig 4는 발광층의 두께에 따른 시료의 V_{tr} 과 V_{TFL} 을 살펴보았다. V_{tr} 은 각각 (a) 3V, (b) 2V로 나타났고, (c)의 경우는 발광층의 두께가 두꺼워 시료의 전계가 낮아져 전도가 일어나기 어렵게 된 것으로 생각된다. 이는 기울기가 점차 낮아지는 것으로 확인할 수 있다. 또한 V_{TFL} 은 각각 (a) 9V, (b) 10V, (c) 12V로 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 이를 전계의 강도로 환산하게 되면 각각 (a) 9×10^7 , (b) 5×10^7 , (c) 4×10^7 [V/m]로 비슷함을 알 수 있다.

4. 결 론

ITO/Alq₃/Al 구조의 유기발광소자의 전류-전압 특성에 따른 전기전도 메커니즘을 온도 및 발광층의 두께 변화에 따라 살펴보았다. 온도 변화에 따라 음영역에서의 전류가 증가하여 열적으로 여기된 전하의 이동 있음을 알 수 있었으며, 터널링이 일어나는 V_{tr} 은 12V로 일정한 것을 알 수 있었다. 또한 발광층 두께에 따른 전류-전압특성 곡선을 살펴보면 온도변화에 따른 시료의 발광층 두께(60nm)보다 두꺼운 발광층을 가진 시료의 전류-전압곡선과 다르게 깊은 트랩일 때의 경우와 일치하는 결과를 얻었다.

참고문헌

1. C.W. Tang and S.A. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 51, No. 12, pp. 913-915, 1987.
2. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A.R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, Vol. 347, pp. 539, 1990.
3. I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris, "The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 15, 1998.

4. J. Laubender, L. Chkoda, M. Sokolowski, and E. Umbach, "The influence of oxygen and air on the characteristics of organic light emitting devices studied by in vacuo measurements", *Synth. Metals*, Vol. 111-112, pp.373, 2000.
 5. F. T. Reis, D. Mencaraglia, S. Ould Saad, I. Seguy, M. Oukachmih, P. Jolinat, and P. Destruel, "Electrical characterization of ITO/CuPc/Al diodes using temperature dependent capacitance spectroscopy and I-V measurements", *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 338-340, pp. 599, 2004.
 6. C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse "Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs)", *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 373, pp. 49-82, 2018.
-
- 접수일: 2018년 10월 19일, 심사일: 2018년 12월 13일,
게재확정일: 2018년 12월 18일