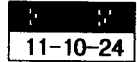


유기발광소자의 막두께 및 음극전극의 변화에 따른 발광특성



EL Properties of the Organic Light-Emitting-Diode with Various Thickness and Cathode Electrode

김형권*, 이덕출**

(Hyeong-Gweon Kim, Duck-Chool Lee)

Abstract

We prepared Organic LED with a two layer structure by vacuum evaporation. The diode consisted of hole transfer layer (thickness of 30, 50, 70 nm) and electron transfer layer (thickness of 70, 50, 30 nm) material, which was N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methyl phenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine(TPD) and tris(8-hydroxy quinoline) aluminum(Alq3), respectively. We investigated EL properties of the LED with various thickness and cathode electrode. The best results were obtained when thickness of the electron layer is equal to that of emission layer and when AlLi alloy was used as a cathode. The EL intensity, luminance and efficiency of organic LED with equal of layer thick were improved seven, three and two times, respectively. Alq3 was ionized by carrier injection from cathode and could produce excitons. After electron-hole pairs were formed by combination of the electrons and holes at the emission layer, Alq3 layer emitted light.

Key Words(중요 용어) : EL Property(발광특성), Organic LED(유기발광소자)

1. 서 론

유기발광소자는 형광성 유기화합물을 전기적으로 여기시켜 발광하는 자체발광형소자이다. 이 소자는 10 V이하의 직류전압인가에서 발광이 가능한 것으로 고휘도, 고속응답, 넓은 시야각, 면 발광 또한 박막형태로 다색발광이 가능하다는 특징을 갖고 있다. 이 같은 유기발광소자는 다른 디스플레이에는 없는 특징을 갖고 있어 칼라디스플레이로의 응용이 기대

되어왔다.

유기발광현상은 1963¹⁾년부터 알려져 왔지만, 1987년 Tang등이 유기초박막을 2층으로 하여 10 V이하의 직류전압인가 하에서 1000 cd/m²이상의 고휘도를 갖는 발광소자를 발표한 이후 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 기본적인 2층형 구조에 정공주입층, 전자주입층등을 삽입한다든가, 발광층에 색소를 도포하여 다양한 색을 발광시키거나, 휘도와 효율을 향상시키는 연구²⁾를 행하고 있다. 또한 필요한 발광특성을 가지면서 효율이 좋은 재료를 개발하는 연구도 계속 진행되고 있다.

전극으로부터 캐리어의 주입 효율을 향상시키는 연구도 중요한 연구중의 하나로 음극전극으로서 MgAg³⁾, LiF/Al⁴⁾등의 음극전극을 사용하여 효율을

* : 나고야대학 공학부 전기공학과

** : 인하대학교 공대 전기공학과

(인천시 남구 용현동 253, Fax : 032-863-5822

E-mail : g9741112@inhavision.inha.ac.kr)

1998년 5월 20일 접수, 1998년 7월 27일 심사완료

향상시키고 있다.

본 논문에서는 소자의 각 정공운송층과 발광층의 두께를 변화시켜 최적의 발광구조를 조사하고, 음극 전극을 일함수가 낮은 전극으로 바꾸어 발광특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험 및 측정 방법

2.1 시편의 작성

유기발광소자는 발열원으로 할로겐램프를 사용하여 진공증착법에 의해 제조하였다. 증착층의 진공도는 1×10^{-6} Torr였다. $30 \Omega/\square$ 의 저항율을 갖는 ITO (Indium-Tin-Oxide)를 전자빔증착법에 의해 형성한 기판을 사용하였으며, 이때의 전극면적은 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 로 하였다.

정공운송층재료와 발광층재료는 각각 방향족 디아민유도체(TPD: N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine)와 알루미늄퀴놀리 착체(Alq3: tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)를 사용하였다. TPD와 Alq3는 수정진동자막두께 측정장치를 이용하여 0.2 nm/sec의 증착속도로 증착하였다. 음극금속으로서는 Al와 AlLi합금을 사용하였다. 그림 1에 사용한 시료의 화학구조와 작성시편의 구조를 나타내었다.

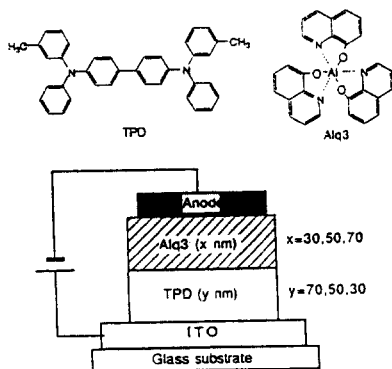


그림 1. 시료의 분자구조 및 시편의 구조
Fig. 1. The chemical structure of used materials and the structure of OLED devices

2.2 측정방법

전류-전압-휘도특성은 source measure unit (SMU ; Keithley, model 238)과 휘도계(TOPCON,

BM-8)를 사용하여 측정하였다. 측정시스템은 퍼스널컴퓨터(PC)와 SMU를 GP-IB인터페이스를 통해 전압을 인가하면서 전류를 측정하였으며, 동시에 휘도계를 RS-232C에 의해 PC와 연결하여 전류, 전압 그리고 휘도를 동시에 측정하였다. 인가전압의 전압 상승율은 0.5V/0.5sec이었다.

전계발광스펙트라의 측정에는 멀티광검출기(HAMAMA TSU, PMA-10)를 이용하였다. 측정시스템은 분광기와 멀티채널검출기를 일체화한 분광기헤드(M4197)와 컨트롤러(C4196)로 구성하였다. 조작은 PC의 키보드로 행하였으며, 전압 및 전류의 인가는 SMU를 수동으로 조절하였다. 모든 측정은 진공중(3×10^{-3} Torr)에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 2층형 소자의 운송층의 두께 의존성

그림 2에 전류밀도 10 mA/cm^2 을 인가한 경우의 정공운송층(HTL)과 전자운송층(ETL)의 두께를 변화시킨 경우의 유기 전계발광(EL)소자의 EL스펙트라를 나타내었다. 여기서 소자의 전체 두께는 100 nm으로 일정하게 하였다. 정공운송층으로는 TPD를 사용하였으며, 각각 30, 50, 70 nm의 두께로 하였다.

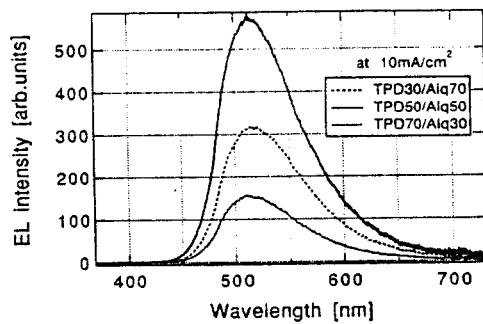


그림 2. 전류밀도 10 mA/cm^2 를 인가한 경우, EL스펙트라의 정공운송층(TPD)과 발광층(Alq3) 두께 의존성

Fig. 2. The thickness between hole transfer layer (TPD) and emission layer(Alq3) dependence of EL spectra at current density 10 mA/cm^2

전자운송층(발광층)은 Alq3를 사용하였으며, 두께는 각각 70, 50, 30nm로 하였다. 이들 세 소자는 Alq3에 의한 발광파이크인 510nm부근의 피이크 파장을 갖는 녹색발광을 나타내었다. HTL과 ETL의 두께가 각각 50nm로 같은 소자에서는 각 운송층의 두께가 다른 소자보다 EL강도가 큰 것을 알 수 있다. 이것은 2층막 구조를 갖는 유기 EL소자는 재결합에 필요한 캐리어의 주입을 효율 좋게 하기 위한 구조로서 정공운송과 전자운송이 균형을 이루는 것이 높은 EL강도를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 즉 TPD와 Alq3를 이용하여 EL소자를 작성할 때 전압분배에 의해 HTL과 ETL의 캐리어 이동의 균형이 맞아야 함을 알 수 있다. 또한 두께가 다른 소자에서 HTL이 70nm, ETL이 30nm인 소자보다, HTL이 30nm, ETL이 70nm인 소자가 EL강도가 컸다. 이것은 주입된 정공이 10mA/cm²의 전류밀도에서는 HTL이 30nm인 소자가 70nm인 소자보다 ETL까지 보다 쉽게 도달하여 재결합이 더 많아진 것으로 생각할 수 있다.

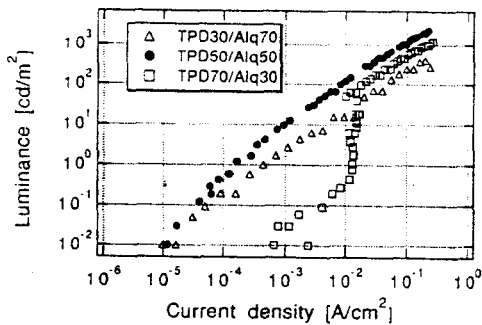


그림 3. 전류밀도에 따른 휘도의 정공운송층(TPD)과 발광층(Alq3) 두께의존성

Fig. 3. The thickness between hole transfer layer (TPD) and emission layer(Alq3) dependence of luminance as a function of the current density.

그림 3에는 두께의 변화에 따른 전류밀도 대 휘도의 특성을 나타내었다.

먼저 10 mA/cm²이하의 휘도에서 보면 발광이 관측된 문턱전류치는 HTL이 얇은 시료가 3.2×10⁻³ A/m²(0.048 cd/m²)으로 가장 낮았으며, 두꺼워지면 문턱전류치는 증가하였다.

그러나 발광이 된 후에는 HTL과 ETL의 두께가

다른 시료보다 같은 시료가 가장 높은 휘도를 보이고 있다. 또한 10 mA/cm²이상의 전류밀도에서 HTL의 두께가 30 nm인 시료보다 HTL의 두께가 70 nm인 시료가 더 높은 휘도를 나타낸다. 이것은 HTL이 70 nm인 시료가 낮은 전류에서는 정공의 운송이 어렵지만 전류가 증가하면서 정공의 운송이 증가한다고 생각할 수 있다. 또한, 낮은 전류의 경우에는 정공운송에 관계하여 불안정한 발광을 보이지만 높은 전류에서는 정공의 운송이 원활해지는 것으로 운송된 정공이 ETL에서 전자와 재결합하여 발광한다는 것을 알 수 있다.

ITO/TPD(x)/Alq3(y)/Al의 시료에 있어서 전류밀도에 따른 발광효율을 그림 4에 나타낸다. 이때 x=30, 50, 70 nm, y=70, 50, 30 nm이었다. EL효율 η은 다음 식에 의해 평가하였다.⁷⁾

$$\eta = \pi \cdot L / V \cdot J$$

여기서 η는 효율 [lm/W], L은 휘도 [cd/m²], V는 인가전압 [V] 그리고 J는 전류밀도 [A/m²]이다.

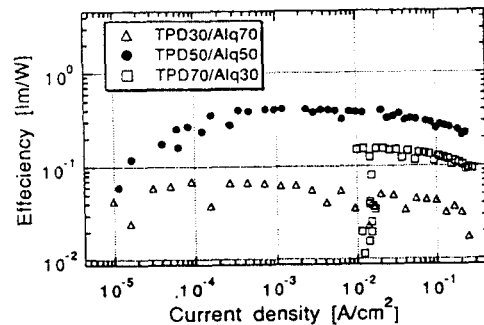


그림 4. 전류밀도에 따른 효율의 정공운송층(TPD)과 발광층(Alq3) 두께 의존성

Fig. 4. The thickness between hole transfer layer(TPD) and emission layer(Alq3) dependence of efficiency as a function of the current density

EL효율은 휘도에 비례하는 것으로 x=50 nm, y=50 nm인 시료가 0.32~0.48 lm/W로 가장 높은 효율을 보였다. 효율을 좀더 개선하기 위해서는 전자주입과 정공주입을 증가시켜 구동전류 및 전압을 저감시켜야 한다. 정공주입의 증가는 ITO전극과 TPD층 사이의 이온화 포텐셜이 낮은 정공주입층을 설계하는 것에 의해 가능하다.⁵⁾ 또한 전자주입의 증가는 일함수가 낮은 금속을 이용하거나 또는 정공

주입층과 같은 전자주입층을 이용하면 가능하다.⁶⁾ 최근에는 LiF⁴⁾ 등의 무기재료를 음극과 유기층의 계면층에 증착하는 것에 의해 용이한 전자주입이 가능한 것이 보고 되고 있다.

소자전체의 두께를 100nm으로 일정하게 하고 HTL과 ETL의 두께를 변화시킨 각소자의 전류밀도에 인가전압특성을 그림 5에 나타내었다.

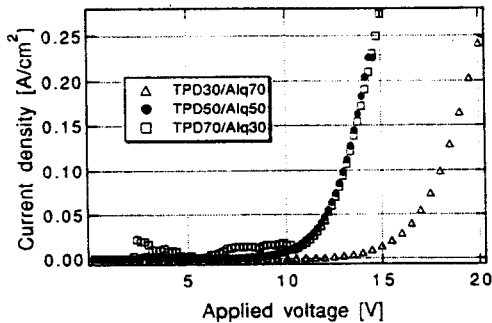


그림 5. 전류밀도 대 인가전압특성의 정공운송층 (TPD)과 발광층(Alq3) 두께 의존성

Fig. 5. The thickness between hole transfer layer(TPD) and emission layer(Alq3) dependence of the current density vs. applied voltage Al or AILi as anode

10 V이상에서 HTL과 ETL의 두께가 같은 소자와 HTL과 ETL이 각각 70 nm, 30 nm인 시료는 비슷한 전류밀도의 경향을 나타내지만 HTL보다 ETL이 두꺼운 시료는 전류가 흐르기 어렵다.

10 V이하에서 불안정한 전류를 나타내고 있는데, 이와 같은 현상의 원인은 ITO와 TPD의 결합면에 있어서 나타나는 현상으로 아직 명확한 해석은 되어 있지 않지만, 정공주입에 따른 영향이라고 볼 수 있다.

3-2. 2층형 소자의 발광특성 고찰

ITO 및 Al, AILi의 일함수, TPD 그리고 Alq3의 HOMO·LUMO준위를 그림 6에 나타내었다. 전극의 일함수와 유기재료의 이온화 포텐셜은 이연계기(주)(일본)의 대기 분위기형 적외선 분광장치 AC-1을 이용하여 측정하였다. 그림에서 보면 Al보다 AILi전극이 전자주입이 용이함을 알 수 있다. 또한 일단 ITO측에서 1 eV의 장벽을 넘어 주입된 정공의 경우는 TPD에서 Alq3로 0.26 eV의 장벽을 넘으면 되므로 이동이 쉬울 것이라는 것을 알 수 있다.

HTL과 ETL의 두께를 다르게 했을 경우보다 50 nm로 같은 두께의 시료가 EL강도, 휘도, 효율이 더 컸던 것으로 이는 전압분배에 의해 TPD에 의해 운송되어 온 정공과 Alq3에 의해 이동되어 온 전자가 재결합될 확률이 더 많아진 것으로 생각할 수 있다.

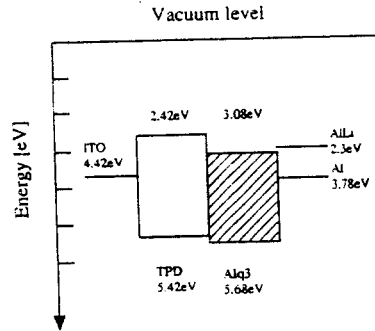


그림 6. ITO/TPD/Alq3/Al, AILi의 에너지 다이어그램

Fig. 6. The energy diagram of ITO/TPD/Alq3/Al, AILi

음극을 Al에서 AILi으로 바꾸어 측정한 결과에서 같은 전류밀도에서 AILi음극을 사용한 경우가 정공 밀도에 대해서 전자밀도의 비가 상승하였음을 알 수 있다. 따라서 전자의 운송보다는 정공의 운송이 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있으며, 시료가 SH-A형⁹⁾의 형태로 발광할 것이라는 것을 나타내고 있다. 따라서 본 시료는 EL강도와 휘도 특성에서도 알 수 있듯이 정공전류가 전 전류를 차지하는 경우라고 생각된다.

본 시료의 발광은 전자주입의 증가에 의해 EL강도, 휘도 및 효율이 증가하고 있으므로 주입된 전자에 의해 호스트재료가 이온화 되면서 여기자를 생성하고, 그것이 재결합하면서 발광한다고 설명할 수 있다.

3-3 음극금속의 영향

그림 7에 Al와 AILi함금을 음극전극으로 사용한 시료에서 25 mA/cm²의 전류에 대해서 EL스펙트라를 나타내었다. 이때 시료의 두께는 100nm이었다. 그림에서 보면 512nm부근의 Alq3의 EL피크가 보이는데, AILi을 사용한 시료의 EL강도가 Al을 사용한 시료보다 7배정도 큼을 알 수 있다. 반도체에서

재결합 확률은 정공밀도와 전자밀도의 곱에 비례하므로 EL강도의 증가는 전자주입의 증가에 따라 Alq3분자의 재결합확률의 증가에 기인하는 것으로 직접적으로는 전류밀도가 같더라도 발광영역에 있어서 정공밀도와 전류밀도의 비가 음극금속을 변화시키는 것에 의해 다르게 되기 때문이다. 특히 정공 전류가 전전류를 차지하는 경우에는 EL강도와 효율은 전자전류의 크기에 크게 의존하게 된다.⁷⁾

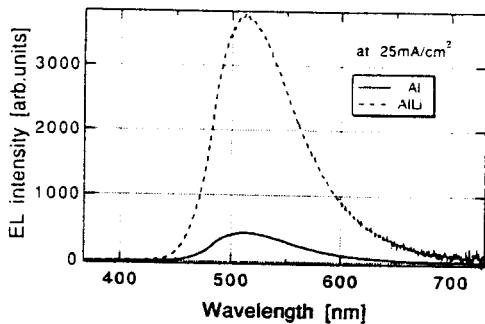


그림 7. 음극금속으로 Al과 AILi를 이용한 시편의 EL스펙트럼(전류밀도 25mA/cm²)
Fig. 7. EL spectra of specimen used Al or AILi as cathode(at current density 25mA/cm²)

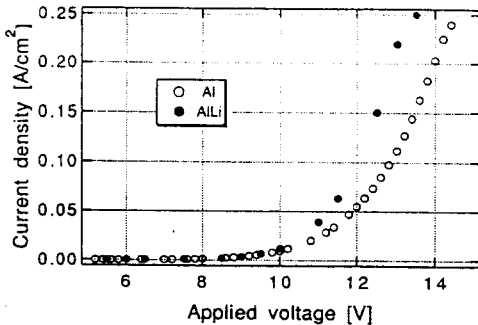


그림 8. 전류밀도 대 인가전압특성의 Al과 AILi음극 의존성
Fig. 8. The Al or AILi anode dependence of current density vs. applied voltage.

유기재료는 본질적으로 절연체이기 때문에 전극으로부터 캐리어의 주입이 없다면 발광이 관측될 만큼의 충분한 캐리어밀도를 갖고 있지 않다. 따라서 적층형 유기EL소자는 정공주입의 향상을 목적으로

로 시작한 것으로, 전극에서 캐리어의 주입은 EL발광효율의 향상에 중요하게 작용할 것으로 생각된다. 일함수 3.78 eV의 Al를 일함수 2.9 eV⁸⁾의 AILi합금으로 바꾼후 음극전극의 영향을 조사하기 위해 그림 8에 전류밀도 대 인가전압특성을 나타내었다. 이때 사용된 소자는 HTL과 ETL이 50nm로 두께가 같은 소자를 이용하였다. 음극전극으로서 Al를 사용한 소자보다 AILi합금을 사용한 소자인 경우 전류가 흐르기 쉬운 것을 알 수 있다. 따라서 AILi합금의 사용으로 캐리어 주입이 향상되었음을 알 수 있다.

소자의 HTL과 ETL를 50nm로 두께를 같게 하고 음극전극으로 Al를 사용한 소자와 AILi를 사용한 소자에 있어서의 전류밀도에 따른 휘도 특성을 그림 9에 나타내었다.

0.1A/m²의 전류밀도에서 음극전극으로 Al을 사용한 경우에는 1200cd/m², AILi를 사용한 경우는 3200cd/m²로 약 3배 정도의 휘도가 증가하였음을 알 수 있다.

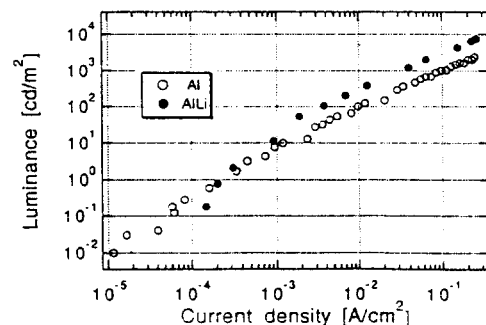


그림 9. 전류밀도 대 휘도특성의 Al과 AILi 음극 의존성
Fig. 9. The Al or AILi anode dependence of current density vs. luminance.

음극금속으로 Al과 AILi합금을 사용한 소자에 있어서 전류밀도에 따른 EL효율을 그림 10에 나타내었다.

먼저 Al전극을 사용한 소자에서는 10⁻⁴~10⁻¹ A/m²의 전류밀도에서 효율이 0.32~0.49 lm/W이고, AILi합금전극을 사용한 소자에서는 10⁻³~10⁻¹ A/m²의 전류밀도에서 1.1~0.8 lm/W의 EL효율을 나타내어 휘도와 마찬가지로 2배 이상 향상되었음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

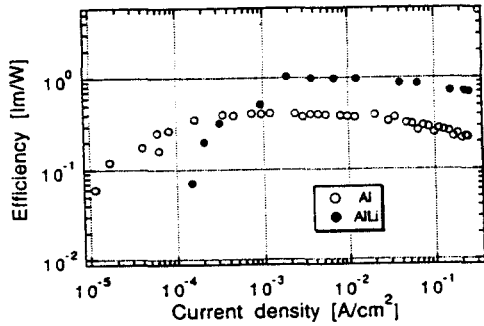


그림 10. 전류밀도 대 EL효율특성의 Al과 AlLi 음극의존성

Fig. 10. The Al or AlLi anode dependence of current density vs. EL efficiency

4. 결 론

본 연구에서는 진공증착법에 의해 2층형 유기발광소자를 제작하여 각층의 두께의 변화에 따른 특성과 음극금속 의존성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소자의 구조가 50 nm로 같을때가 EL특성이 가장 좋은 것으로 캐리어의 균형을 맞추어야 함을 알았다.
2. 음극금속을 일함수가 낮은 AlLi으로 바꾼 시편에서 EL강도는 7배정도, 휘도는 100 mA/cm²의 전류밀도에서 3200 cd/m²로 3배정도 증가, 효율은 1.1 lm/W으로 2배이상 증가하여 전자주입에 의해 EL특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.
3. EL특성에서 알 수 있듯이 정공전류가 전 전류를 차지하는 경우라고 생각되며, 전자주입의 증가에 의해 EL강도, 휘도 및 효율이 증가하고 있으므로 주입된 전자에 의해 호스트 재료가 이온화 되면서 여기자를 생성하고, 그것이 재결합하면서 발광한다고 설명할 수 있었다.

1. M.Pope, H.P.Kallmann and P.Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystal", J. Chem. Phys., 38,(1962) 2042
2. C.W.Tang, S.A.VanSlyke and C.H.Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., 65(1989) 3610
3. C.W.Tang, S.A.VanSlyke, "Organic Electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913
4. L.S.Hung, C.W.Tang and M.G.Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 152
5. Y.Shirota, Y. Kuwabara, H.Inaba, T.Wakimoto, H.Nakada, Y.Yonemoto, S.Kawai, and K.Imai, "Multilayered organic Electroluminescent device using a novel stsrburst molecule,4,4',4"-tris(3-methylphenylphenyl-amino) trisphenylamine, as a hole transport material", Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 807
6. C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui and S.Saito, "Organic Electroluminescent Device with a Three-Layer Structure", Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L713
7. H.G.Kim, T.Mori and T.Mizutani and D.C. Lee, "Electroluminescent Properties of Organic Light-Emitting-diode Doped with Squarylium Dye", Trans. IEE of Japan, 118-E,(1998) 223
8. R.Murayama, S.Kawami, T.Wakimoto, H.Sato, H.Nakada, T.Namiki and K.Imai, "Organic EL devices doped with a quinacridon derivative shoeing higher brightness and luminescent efficiency", Jpn. Soc. Appl. Phys.(The 54th Autumn Meeting)(1993) 1127
9. C.Adachi, T.Tsutsui and S.Saito,"Organic Thin-Film Electroluminescent Device", JAPAN DISPLAY, (1989) 708