

MEH-PPV를 이용한 유기전기발광소자의 전기적 특성

Electrical characteristics of MEH-PPV thin films for light-emitting diodes

이상윤 홍익대학교 전자전기공학부
이광연 홍익대학교 화학공학과
이한성 홍익대학교 전자전기공학부
김영관 홍익대학교 화학공학과
신동명 홍익대학교 화학공학과
손병청 홍익대학교 화학공학과
김정수 홍익대학교 전자전기공학부

Sang-youn Lee School of Electronic and Electrical Eng., Hong-Ik Univ.
Kwang-yun Lee Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Hang-sung Lee School of Electronic and Electrical Eng., Hong-Ik Univ.
Young-kwan Kim Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Dong-myoung Shin Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Byoung-chung Sohn Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Jung-soo Kim School of Electronic and Electrical Eng., Hong-Ik Univ.

Abstract

Organic-based electroluminescent devices have attracted lots of interests because of their possible application as large-area flat panel display. In this study, current-voltage (I-V) characteristics of MEH-PPV thin films was investigated using various metal as a top electrode, where MEH-PPV thin films were prepared on ITO substrate by spin coating method and various metal such as Al, Ag, In, MgIn was deposited on MEH-PPV thin films as a top electrode.

Key Words(중요 용어) : electroluminescent devices, I-V characteristics.

1. 서론

Polymer 전기발광소자(Electroluminescence Devices : ELDs)중 지금까지 많이 연구된 바 있는 PPV와 그의 유도체는 spin coating에 의해 대면적화가 가능하고 넓은 온도영역에 걸쳐 morphology가 안정적이며 거의 재결정화(recrystallise)가 되지 않는다. 또한 제작비용이 저렴하며 polymer의 화학적 구조의 변화

를 통해 발광 색깔과 전도특성을 바꿀 수 있다는 장점이 있다.[1]

conjugated polymer ELDs의 I-V특성은 polymer와 전극간의 전위장벽의 높이(bending offset)에 따른 전자와 정공이 터널링현상에 의해 지배된다는 보고가 있다.[2] 이러한 경우 정공에 의한 전류는 공간 전하 제한 전류(space charge limited current : SCLCs)

에 의해 지배되며 전자에 의한 전류는 trap의 존재와 분포에 의해 제한된다.[3, 4]

본 연구에서는 I-V특성을 통해 polymer ELDs에 carrier주입과 전도과정에 대하여 알아보려고 하였다.

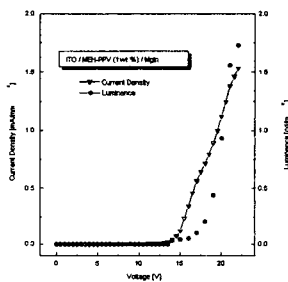
2. 실험

제작된 소자는 indium-tin-oxide(ITO)가 coating된 glass substrate(30Ω/□)위에 MEH-PPV를 spin coating하고 상부전극으로서 MgIn, In, Ag, Al를 각각 사용하였다.

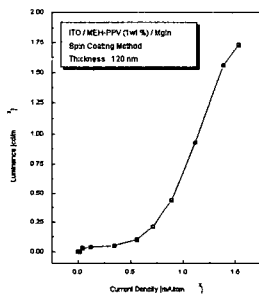
MEH-PPV는 chloroform에 약 1wt%로 녹였으며 2μm의 filter를 사용하여 filtration하였다. 상부전극으로 사용된 금속은 약 5×10⁻⁵ Torr에서 진공증착하였다.

I-V특성과 두께, luminance 측정 장비는 각각 Keithley 238, α-step 200 profilometer, Minolta chromameter CS100를 사용하였다.

3. 결과 및 토의



(a) 전압과 전류밀도, luminance의 관계.



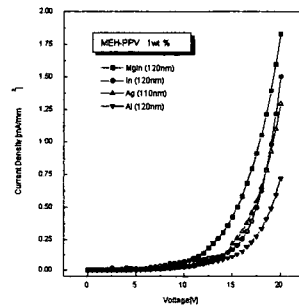
(b) 전류밀도와 luminance의 관계.

그림 1. MEH-PPV 소자의 전압과 전류밀도, luminance의 관계

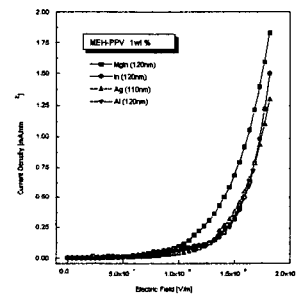
EL발광의 강도(intensity)와 EL소자에 흐르는 전류 밀도의 관계를 알아보기 위하여 전류 밀도와 luminance 실

험을 하였다. 측정 결과 EL소자에 흐르는 전류 밀도와 EL emission강도는 거의 비례적으로 나타났다. 그림 1의 (a)를 보면 전압이 약 12V가 되면 전류 밀도가 급격히 증가하고 이러한 전류 밀도의 증가로 인해 luminance가 증가함을 알 수 있다. 그림 1의 (b)는 전류 밀도와 luminance의 관계인데 turn on이 되는 0.5mA/mm² 이상의 전류 밀도에서는 전류 밀도가 선형적으로 증가한다.

p-n접합(junction) 형태의 소자나 쇼트키 장벽(Schottky barrier)의 소자는 반도체 band gap과 같거나 그것보다 다소 작은 전압에서 구동되지만 polymer EL소자는 그것의 band gap보다 좀 더 높은 전압에서 빛을 발산하기 시작한다. 이것은 일반적인 소자가 band bending mechanism에 의해 구동되는데 반해 polymer EL소자는 tunneling모델에 의해 구동되기 때문이다. 또한 이러한 tunneling모델을 통한 소자 해석이 실험 데이터를 분석하는데 더 정확하다.[2]



(a) 전압에 대한 전류밀도



(b) 전계에 대한 전류밀도

그림 2. 상부전극의 종류에 따른 turn on voltage.

주입되는 전자에 대한 상부 전극의 효과를 알아보기 위해 낮은 일함수(work function)를 갖는 MgIn(Mg :

3.7eV)과 이보다 높은 일함수를 갖는 In(4.1eV), Ag(4.2eV), Al(4.3eV) 등의 금속을 이용해 상부전극을 제작하였다. 그림 2 는 이러한 상부전극의 효과를 보여 준다. Mg를 직접 사용하지 않고 합금 형태로 사용한 것은 Mg가 공기 중에서 빠른 산화를 보이므로 이것을 막아주기 위해서이다.

그림 2의 (a)는 MEH-PPV의 두께가 거의 120nm로 일정하게 제작된 박막에 MgIn, In, Ag, Al을 상부 전극(cathode)으로 사용하여 제작된 EL 셀의 전압에 대한 전류 밀도 그래프로서, MgIn전극 EL셀이 약 10V에서 turn on되며 나머지 금속인 In, Ag, Al 전극의 EL셀은 조금씩 차이는 있지만 약 16V에서 turn on 됨을 알 수 있다. 이것은 상부 전극의 일함수가 감소하게 되면 MEH-PPV의 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)준위와 상부 전극의 페르미(Fermi) 에너지 사이의 전위 장벽의 높이 (bending offset)가 감소하여 전자가 전도(transport)되거나 터널링 될 확률이 높아져 그 만큼 turn on되는 전압이 낮아진다고 설명할 수 있다.

그림 2의 (b)는 전압을 전계의 세기로 변환한 데이터로서 MgIn상부 전극의 경우 turn on되는 전계가 $8 \times 10^7 \text{V/m}$ 으로 나머지 금속의 turn on전계인 $1.25 \times 10^8 \text{V/m}$ 보다 낮음을 알 수 있다.

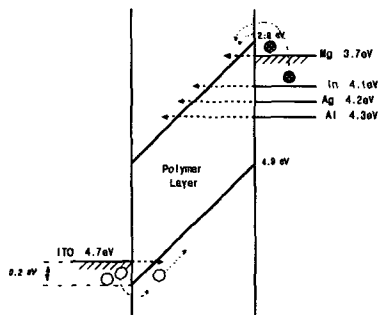
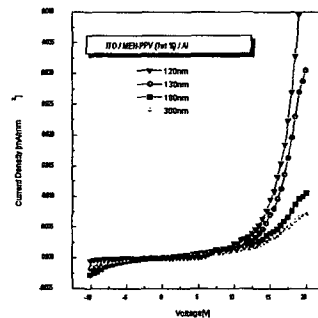


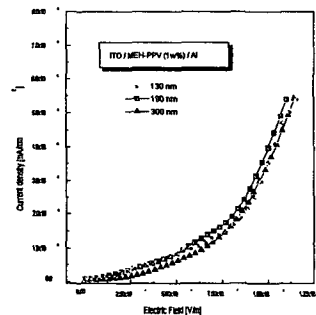
그림 3. 순방향 전압(forward bias)일 때의 MEH-PPV의 Band Diagram과 금속 전극(cathode)의 일함수.

그림 3은 상부 전극의 일함수에 따른 전도와 터널링 현상을 모식화한 것으로서 일함수가 가장 작은 Mg전극일 경우 전자의 polymer 주입이 더 용이하게 됨을 알 수 있다. 보통 유기물내의 majority carrier는 전자보다 이동도(mobility)가 빠른 정공이 된다. 따라서 전자와 정공의 재결합으로 인한 빛을 이용하는 EL소자는 전자의 주입을 얼마나 잘 해주냐가 이동도가 빠른 정공과의 재결합을 위한 관건이 된다. 그림 3에서 보이는 것처럼 ITO의 Fermi준위와 MEH-PPV의 HOMO(Highest Occupied

Molecular Orbital)의 일함수 차이는 0.2eV이므로 약간의 에너지만 주어도 정공은 장벽(barrier)를 넘어 상부 전극 쪽으로의 이동이 가능하다. 그러나 가장 일함수가 낮은 Mg를 고려하더라도 MEH-PPV의 LUMO 준위와의 일함수 차이는 1.1eV가 된다. 그러므로 효과적인 발광을 위해서는 전자의 주입을 좋게 해주어야 하며, 그렇게 하기 위해서는 낮은 일함수의 금속을 사용하는 것이 효과적이다.



(a) 전압과 전류밀도.



(b) 전계와 전류밀도

그림 4 MEH-PPV 박막의 두께에 따른 소자 특성.

일반적인 반도체 다이오드와 MEH-PPV소자(EL소자) 간의 구동 메커니즘의 차이에 대하여 더 자세히 알아보기 위하여 polymer 층의 두께를 각각 120nm, 130nm, 190nm, 300nm로 다르게 하여 소자를 제작하였다. 그림 4의 (a)에서 보이는 것처럼 두께가 얇을수록 구동 전압(operation voltage)이 낮아짐을 알 수 있었다. 그러나 그림 4의 (b)를 보면 모두 같은 전계에서 구동됨을 알 수 있다. 이것은 EL소자가 전압에 의존하는 일반적인 소자

특성(Ohmic, Schottky 등)과 다르게 전계에 의존한다는 것이며[5,6], 정공과 전자가 각각 또는 함께 polymer층과 전극 사이의 전위 장벽을 터널링 모델을 통해 주입된다는 것을 의미한다 즉, Schottky Diode는 공핍층(depletion layer)의 존재와 majority carrier에 의해 I-V특성이 결정되지만, EL소자는 minority carrier주입에 의해 I-V특성이 결정되는 것이다. 따라서 EL소자에 있어서 상부 전극 종류와 전자 주입 층(electron injecting layer)삽입과 MIS(Metal Insulator semiconductor)구조 도입은 EL소자의 효율을 높일 수 있는 방법이다[1]

터널링은 상부 전극으로 부터의 전자 주입과 하부 전극(ITO)으로 부터의 정공 주입이 polymer내로 주입되는 전류를 활성화시키며, 지수 함수적인 형태를 가지고 소자에 흐르는 공간 전하 제한 전류 (space charge limited currents : SCLCs)에 의한 것으로 볼 수 있다.

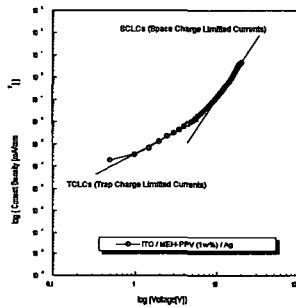


그림 5. MEH-PPV 소자의 SCLCs.

공간 전하 제한 전류(이하 SCLCs)란 전극이 bulk 지역(여기선 polymer 층)에서 전도(transport)되거나 재결합(recombination)되는 carrier보다 훨씬 많은 carrier를 주입할 수 있는 능력을 갖을 때 발생한다. 즉 전극에 의해서 carrier가 지수 함수적으로 주입되는 것을 말한다. SCLCs 상태에서는 I-V특성이 trap의 존재와 trap의 분포, 그리고 trap의 에너지적 깊이(depth)에 의존한다. 더욱 중요한 것은 전도에 있어서 한 종류의 carrier가 우세한지, 양쪽 전극에서 carrier 주입이 되는지의 여부이다.

일반적인 EL 소자는 저전압에서는 Schottky Diode 처럼 동작되며, 고 전압에서는 SCLCs에 의해 구동된다. 예를 들어 ITO/ MEH-PPV/ Al (Ca) 소자는 p-type Schottky diode에 대응한 이동도를 갖는데, 공핍층의 존재에 의하여 저전압에서는 전하의 전도

와 주입 과정이 Schottky junction에 크게 의존하며, 고전압에서는 이러한 junction이 SCLCs로 바뀌어 전하의 주입이 polymer층의 trap의 분포와 polymer층의 전하 전도 능력, 그리고 주입 전극의 종류에 크게 의존하게 된다[1].

그림 5는 제작된 ITO/ MEH-PPV/ Ag 소자의 저전압에서의 TFLCs(Trap charge Limited Currents) 현상과 고 전압에서의 SCLCs 현상을 나타낸 것이다.

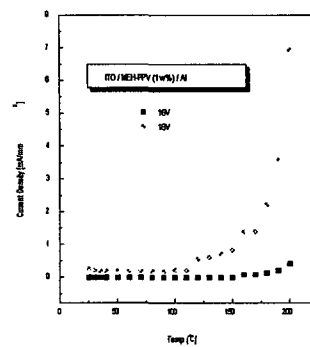


그림 6. 온도에 대한 I-V 특성.

더 자세한 분석을 위해 10°C의 온도 변화마다 I-V 특성을 측정하여 16V와 18V때의 전류 밀도 값을 기록한 것이 그림 6 이다. 그림 6 을 보면, 100°C 이하에서는 16V와 18V 모두 전류 밀도 값의 변화가 거의 없었으며 120°C 이상에서 18V때의 전류 밀도 값이 증가하기 시작하여 200°C의 경우 7mA/mm² 까지 증가했다. 이것은 고 전압영역에서도 온도가 100°C 이상일 경우 열전자(thermoelectron)에 의해 전류가 증가할 수 있음을 말해준다. 그러나 일반적인 EL 소자는 100°C 이하에서 구동되므로 열전자에 의한 전류 주입보다는 앞에서 언급한 터널링 현상에 의한 전류 주입이 우세할 것으로 보인다.

그림 6 이 보여주듯이 제작된 MEH-PPV EL 소자는 100°C 이하에서는 열전자에 의한 carrier 주입에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이러한 전계의 의존적이며 온도에는 거의 영향을 받지 않는 EL 소자에 터널링 과정을 적용시켜 보자.

Fowler-Nordheim의 터널링 공식은

$$I = F^2 \exp\left(\frac{-k}{F}\right)$$

이다.

여기서, I는 전류이며, F는 전계, 그리고 k는 barrier

의 형태에 의존하는 파라메터(parameter)이다.

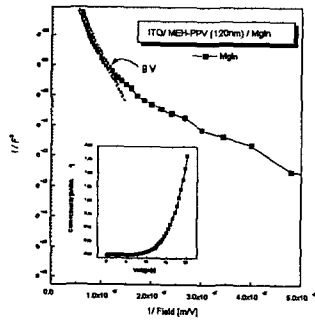


그림 7. 고전계 영역에서의 tunneling 현상.

그림 7 은 120nm의 polymer 두께를 갖는 ITO/MEH-PPV/ MgIn 소자의 $1/F$ 에 대한 $1/F^2$ 의 그래프를 나타낸 것이다. 예측한 것과 마찬가지로 실험 데이터와 Fowler-Nordheim 공식에 대입하여 구한 값(직선 부분)이 고전압에서 잘 맞음을 알 수 있다. 저전압 부분에서 데이터와 구한 값이 일치하지 않는 것은 약간의 열전자가 전류치를 증가시킨 것으로 생각되어진다[2].

참고 문헌

1. SEIZO MIYATA and HARI SINGH NALWA, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES, p75, Gordon and Breach Publishers, (1997)
2. I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1657 (1994)
3. P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, C.T.H.F. Liedenbaum, and J.J.M. Vleggaar, Synthetic Metals, 85 , 1287-1288 , (1997)
4. Scott et al. J. Appl. Phys., Vol. 79, No.5, 2746. (1996)
5. D. Broun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58, 1982 (1991)
6. J. C. Scott, S. Karg, and S. A. Carter, J. Appl. Phys., 82 (3), 1454 (1997)